

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5339678号
(P5339678)

(45) 発行日 平成25年11月13日 (2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日 (2013.8.16)

(51) Int. Cl.	F I
B05D 5/00 (2006.01)	B05D 5/00 Z
B05D 5/12 (2006.01)	B05D 5/12 Z
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 303E
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10

請求項の数 2 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2006-528165 (P2006-528165)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年9月22日 (2004.9.22)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2007-506547 (P2007-506547A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成19年3月22日 (2007.3.22)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/031246		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02005/031889		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成17年4月7日 (2005.4.7)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成19年9月25日 (2007.9.25)		7
(31) 優先権主張番号	10/669,403	(74) 代理人	110001243
(32) 優先日	平成15年9月24日 (2003.9.24)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 復代理人	100133721
前置審査			弁理士 主代 静義
		(74) 復代理人	100110869
			弁理士 岩崎 利昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性材料を活性表面上に塗布する方法およびかかる方法によって製造される装置

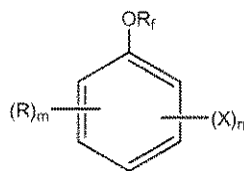
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性表面上に活性層を形成する方法であって、

a) 以下の構造を有するフッ化液体溶媒からなる液体媒体を選択するステップと、

【化 1】



10

式中、

R は、C 1 ~ C 1 0 アルキル、C 1 ~ C 1 0 アルコキシ、または C 1 ~ C 1 0 オキシアルキルであり、

R f は、C 1 ~ C 1 0 フッ素化アルキル、C 1 ~ C 1 0 フッ素化アルケニル、C 1 ~ C 1 0 フッ素化オキシアルキル、または C 1 ~ C 1 0 フッ素化オキシアルケニルであり、

X は、H、F、Cl、Br、C 1 ~ C 1 0 アルキル、C 1 ~ C 1 0 アルコキシ、C 1 ~ C 1 0 オキシアルキル、C 1 ~ C 1 0 フッ素化アルキル、C 1 ~ C 1 0 フッ素化アルケニル、C 1 ~ C 1 0 フッ素化オキシアルキル、または C 1 ~ C 1 0 フッ素化オキシアルケニ

20

ルであり、

mは0～5であり、

nは0～5であり、

m + nは5以下であり、

b)以下の群からなる活性材料を1以上選択するステップと、

i)導電性および半導体材料、

ii)エレクトロルミネセンス、光ルミネセンス、および/または感光性を示す材料、

iii)バッファ材料、または電荷(電子または正孔)輸送材料、及び

iv)それらの混合物、

c)前記活性材料を液体溶媒中で分散して分散された活性材料組成物を形成するステップと、

d)電極、バッファ層、光活性の層、および電荷輸送(電子または正孔)層からなる群から活性層または活性表面を選択するステップと、

e)前記分散された活性材料組成物を前記活性表面上に堆積するステップであって、前記分散された活性材料組成物の前記活性表面上での接触角が約40°以下であることを特徴とする方法。

【請求項2】

前記液体媒体がフッ素化アリールエーテルである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電子装置用の活性材料を活性表面上に塗布する方法、および、かかる方法を使用して堆積された活性材料を有する電子装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電子装置は、工業において重要な役割を果たす。例えば、有機発光ダイオード(OLED)は、それらの高い電力変換効率および少ない処理費用のため、ディスプレイ用途に将来性がある。かかるディスプレイは、特に、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、携帯型パーソナルコンピュータ、およびDVDプレーヤを含めて、電池で動く可搬式の電子装置に将来性がある。これらの用途では、小さい電力原単位に加えて、大きい情報量、フルカラー、および速いビデオ速度応答時間を有するディスプレイが要求される。

【0003】

OLEDは、典型的にはアノードとカソードの間に配置される有機エレクトロルミネセンス性(EL)材料層を含む。他の有機電子装置と同様に、OLEDは、バッファ層および電荷輸送層などの他の活性材料を含む場合がある。EL材料は、蛍光色素および有機金属錯体などの小分子材料、または、共役高分子およびオリゴマーなどの高分子材料とすることができる。ELまたは活性材料層のそれぞれが、ディスプレイの性能全体に寄与する。したがって、OLED、および、EL材料などのそれぞれの活性材料層を含むディスプレイなどの有機電子装置を製造するとき、下にある適切な表面上に制御されたやり方で活性材料を堆積することが非常に望ましいはずである。

【0004】

EL材料は、液体媒体からOLEDに塗布することができる。液体媒体中の有機EL材料の堆積は、スピン被覆などの連続的方法、または、インクジェット印刷などの断続的な方法を使用して実行できる。この堆積方法では、装置が動作中のときの電流漏れまたは短絡を回避するために、所望領域への完全な被覆を得なければならない。現在研究者が注目している一つの領域は、液体媒体から、有機ELおよび他の活性材料を正確かつ最適に堆積する方法の確認であり、それにより、OLEDディスプレイを含む装置の経済的な製造に結びつく。

【0005】

10

20

30

40

50

【特許文献１】[本願特許出願人の参照番号UC-0223]

【特許文献２】[本願特許出願人の参照番号UC-0688]

【特許文献３】欧州特許出願公開第1 0 2 6 1 5 2 A 1号明細書

【特許文献４】米国特許第3, 2 8 2, 8 7 5号明細書

【特許文献５】米国特許第4, 3 5 8, 5 4 5号明細書

【特許文献６】米国特許第4, 9 4 0, 5 2 5号明細書

【特許文献７】国際公開第0 2 / 0 2 7 1 4号パンフレット

【特許文献８】米国特許出願公開第2 0 0 1 / 0 0 1 9 7 8 2号明細書

【特許文献９】欧州特許出願公開第1 1 9 1 6 1 2号明細書

【特許文献１０】国際公開第0 2 / 1 5 6 4 5号パンフレット

10

【特許文献１１】欧州特許出願公開第1 1 9 1 6 1 4号明細書

【特許文献１２】英国特許第1, 3 2 0, 6 4 8号明細書

【非特許文献１】フェアリング(F e i r i n g)らの「高分子(M a c r o m o l e c u l e s)」、1991年、24、5487~5488頁

【非特許文献２】Y. ワング(W a n g)著「カーク-オスマーの化学技術百科事典(K i r k - O t h m e r E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y)」第4版、第18巻、837~860頁、1996年

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

一実施形態では、本発明は、活性表面上に活性材料層を形成する方法を提供し、前記方法は、

少なくとも１種の液体媒体および少なくとも１種の有機活性材料を含む液体組成物を選択するステップと、

活性表面を選択するステップと、

液体組成物を活性表面上に堆積するステップと

を含み、表面に対する液体組成物の接触角が40°以下である。

【0007】

別の実施形態では、

第１の表面張力を有する活性表面を選択するステップと、

30

表面を処理して処理された表面を得るステップであって、処理された表面が第２の表面張力を有し、かつ、第２の表面張力が第１の表面張力より大きいステップと、

液体媒体が、少なくとも１種の液体媒体および少なくとも１種の活性材料を含む液体組成物を選択するステップであって、液体媒体は、選択された活性表面の第１の表面張力より大きい表面張力を有するステップと、

前記液体組成物を、処理した活性表面上に堆積するステップと
を含むステップを使用して、活性層が活性表面上に形成される。

【0008】

本発明はさらに、少なくとも２つの活性層を有する有機電子装置を提供し、少なくとも１つの活性層が、本発明方法の少なくとも１回の実施を使用して堆積された活性材料を含む。

40

【0009】

本発明のその他の実施形態は、以下の発明を実施するための詳細な説明に記載される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

液体媒体から表面上への活性材料の堆積において、表面に対する液体媒体の接触角が40度以下であるとき、堆積される材料の被覆率が改善されることが判明した。一実施形態では、接触角は35度以下である。別の実施形態では、接触角は20度以下である。

【0011】

本明細書で使用されるとき、用語「活性材料」は、電氣的活性または光活性である材料

50

を意味するものとする。電氣的活性材料としては、導電性および半導体材料が挙げられる。用語「光活性」は、エレクトロルミネセンス、光ルミネセンス、および/または感光性を示す適宜の材料を指す。加えて、かかる材料は、バッファ材料、電荷（電子または正孔）輸送材料、または電極とすることができる。活性材料の混合物も使用可能である。

【0012】

本明細書で使用されるとき、用語「接触角」は、図1に示した角度を意味するものとする。液滴の液体媒体の場合、角度は、表面の平面と、液滴の外側端部から表面までの線との交差度によって定義される。さらに、角度は、加えた後の液滴が表面に対する平衡位置に達した後、すなわち「静的接触角」が測定される。様々な製造業者が、接触角を測定できる装置を製造している。

10

【0013】

本明細書で使用されるとき、用語「液体媒体」は、主に液体であり、溶液、分散液、エマルジョン等を包含する材料を意味するものとする。

【0014】

本明細書で使用されるとき、用語「活性表面」または「活性層」は、設計した通りの装置の働きをするために特に必要となる有機電子装置の一部を意味するものとする。有機電子装置におけるかかる表面は、電極、バッファ層、電氣的活性または光活性の層、電荷輸送（電子または正孔）層を含む層、あるいは、ある場合には、その電気絶縁性（insulative）特性のために有機電子装置内に配置される材料とすることができる。表面は、実質的に平面の場合があり、いくつかの非平面の構造要素を有する場合がある。表面は、曲面状などの実質的に非平面の場合がある。

20

【0015】

本明細書で使用されるとき、用語「連続的な堆積」は、それによって表面が、利用できる表面全体にわたり覆われる堆積方法を意味するものとする。この用語は、これらに限定されないが、スピン被覆、グラビア被覆、カーテン被覆、浸漬被覆、およびスロット-ダイ被覆を包含する。

【0016】

本明細書で使用されるとき、用語「断続的な堆積」は、それによって表面が、増加的にパターン状に覆われる堆積方法を意味するものとする。この用語は、これらに限定されないが、インクジェット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、および熱転写法などの方法を包含する。

30

【0017】

本明細書で使用されるとき、用語「アルキル」は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ヘキシル等を含めて、1~約10個の炭素原子を有する1価の直鎖もしくは分岐鎖炭化水素基を指す。

【0018】

本明細書で使用されるとき、「アルコキシ」は、-O-アルキル-部分を指し、アルキルは上記定義の通りである。

【0019】

本明細書で使用されるとき、「オキシアルキル」は、アルキル部分のうちの少なくとも1個の-CH₂-単位が酸素原子によって置換されたアルキル部分を指す。

40

【0020】

本明細書で使用されるとき、「アルケニル」は、2~約10個の炭素原子を有し、かつ、1つもしくは複数の炭素-炭素二重結合を有する直鎖もしくは分岐鎖ヒドロカルビル基を指す。

【0021】

本明細書で使用されるとき、「オキシアルケニル」は、アルケニル部分の少なくとも1個の-CH₂-単位が酸素原子によって置換されたアルケニル部分を指す。

【0022】

本明細書で使用されるとき、「フッ素化」は、アルキル、アルケニル、オキシアルキル

50

、またはオキシアルケニルを記載するのに使用されるとき、アルキル、アルケニル、オキシアルキル、またはオキシアルケニル部分の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されていることを意味する。

【0023】

本明細書で使用されるとき、「ペルフルオロ化」は、あらゆる水素原子がフッ素原子で置換されているアルキル、アルケニル、オキシアルキル、またはオキシアルケニル部分を指す。

【0024】

本明細書で使用されるとき、用語「 R_f 」は、ペルフルオロ化基を指す。

【0025】

IUPACナンバリング方法が全体にわたり使用され、周期表の族に左から右に1~18と番号をつけられる(「化学および物理学のCRCハンドブック(CRC Handbook of Chemistry and Physics)」第81版、2000年)。

【0026】

本明細書で使用されるとき、用語「含む(comprises、comprising)」、「含む(includes、including)」、「有する(has、having)」、またはこれらの他のいかなる変形形態も、非排他的な包含を網羅するものとする。例えば、列挙した構成要素を含むプロセス、方法、物品、または装置は、必ずしもそれらの構成要素だけに限定されず、そのようなプロセス、方法、物品、または装置に対して明示的に列挙してない、あるいは固有の他の構成要素も含むことができる。さらに、それとは反対に明白に述べない限り、「または」は、非排他的な「または」を指し、排他的論理和を指さない。例えば、「条件AまたはB」は、次のうちの任意の一つによって満たされる：Aは真であり(または存在する)かつBは偽である(または存在しない)、Aは偽であり(または存在しない)かつBは真である(または存在する)、AかつBの両方が真である(または存在する)。

【0027】

また、「a」または「an」の使用は、本発明の構成要素および構成部品を記載するために使用される。これは、単に便宜のために、および、本発明の一般的な意味を与えるためになされるだけである。この記載は、1つまたは少なくとも1つを含むと読むべきであり、それが違うことを意味することが明らかでない限り、単数は複数も含む。

【0028】

用語「有機電子装置」は、1つもしくは複数の半導体層または材料を含む装置を意味するものとする。有機電子装置には以下が含まれる。(1)電気エネルギーを電磁波に変える装置(例えば発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、またはダイオードレーザ)、(2)電子的プロセスを介して信号を検出する装置(例えば、光検出器(例えば光伝導セル、フォトレジスタ、光スイッチ、フォトトランジスタ、光電管)、IR検出器)、(3)電磁波を電気エネルギーに変える装置(例えば光起電力装置または太陽電池)、および、(4)1つまたは複数の有機半導体層が含まれる1つまたは複数の電子部品を含む装置(例えばトランジスタまたはダイオード)。

【0029】

本明細書で使用されるとき、用語「液体媒体」および「液体組成物」は、主に液体であり、溶液、分散液、懸濁液、エマルジョン等を包含する材料を意味するものとする。

【0030】

特に他に定義がない限り、本明細書で使用される全ての技術および科学用語は、本発明が属する分野の当業者が普通に理解するものと同じ意味を有する。本明細書に記載したものと類似または同等な方法および材料を、本発明の実施または試験に使用できるが、適切な方法および材料が後述される。本明細書で述べる全ての刊行物、特許出願、特許、および他の引用文献は、引用によりその全体が組み込まれたものとする。矛盾がある場合、定義を含めて、本明細書が優先する。加えて、材料、方法、および実施例は単なる例示であ

10

20

30

40

50

り、限定することを意図するものではない。

【 0 0 3 1 】

一般に、液体媒体が、所与の表面上に約 40° より大きい接触角を有する場合、これは、液体媒体の表面張力が、表面の表面張力に対して大きすぎるためである。したがって、液体媒体の表面張力を低下させるか、または表面の表面張力を増大させるかのいずれかによって、所望の接触角を得ることができる。

【 0 0 3 2 】

一実施形態では、少なくとも 1 種の活性材料および少なくとも 1 種の液体媒体を含む液体組成物の所望の接触角は、活性表面に堆積したとき、液体媒体が適切な小さい比表面張力を有するように、液体媒体または液体媒体の組合せを選択することによって達成できる。液体組成物中において使用される液体媒体または液体媒体の組合せは、活性材料が均一に塗布できるように、活性材料との十分な相溶性を有するべきである。一般に、活性材料は、液体媒体または液体媒体の組合せに溶解、分散、エマルジョン化、または懸濁される。許容可能な液体媒体は、有機電子装置の製造において塗布するまで、懸濁液、溶液、またはそのエマルジョン化され分散された状態でかかる材料を保持するため、活性材料と相溶でなければならない。本発明用の有用な溶剤としては、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、アルキルベンゼン、シクロヘキサン、アミド、ケトン (key tones)、ラクトン、(環状、線状、または分岐) アルカン、エーテル、アルコール、環状エーテル、ニトリル、スルホキシド、およびこれらの混合物が挙げられる。活性材料または活性表面が水に対して敏感でない場合、液体媒体中に水も使用可能である。

【 0 0 3 3 】

一実施形態では、表面に対する液体媒体の所望の接触角は、表面張力を低下させる追加の材料を液体媒体に加えることによって達成できる。一般に、フルオロ (fluoro) 界面活性剤を含めて、界面活性剤の添加により、表面張力が低下する。

【 0 0 3 4 】

一実施形態では、活性表面に対する液体媒体の所望の接触角は、表面張力を増大させる少なくとも 1 つの処理を用いて活性表面を処理することによって達成できる。酸化処理が使用可能である。処理の例としては、これらに限定されないが、化学エッチング、電気化学的還元、大気圧放電、例えばコロナ放電、プラズマエッチング、イオンビーム衝撃、電子ビーム衝撃、レーザアブレーション、金属芽晶作用、および光化学的改質が挙げられる。表面の表面張力は、より大きい表面張力を有する薄い接着層を加えることによって処理することもできる。かかる接着層の例としては、これらに限定されないが、金属酸化物および親水性高分子が挙げられる。一般に、適切に薄い層として塗布できて、かつ、活性表面層の表面張力より大きい表面張力を有する適宜の有機物質が、接着層に使用するのに適する場合がある。活性表面処理の組合せが使用可能であり、あるいは、活性表面処理と、活性材料用に適切な液体媒体の選択との組合せが、活性表面に堆積させるべく所望される。

【 0 0 3 5 】

本発明はさらに、電子装置におけるその用途に関して記載される。但し、それはかかる用途に限定されない。

【 0 0 3 6 】

図 2 は、有機発光ダイオード (OLED) ディスプレイ 100 の例示的な電子装置であり、それは、2 つの電気接触層間に配置される光活性層を含む。電子装置 100 は、光活性層 130 とアノード層 110 の間に配置される正孔輸送層 120 を含む。任意選択の電子輸送層 140 は、光活性層 130 とカソード層 150 の間に配置される。装置 100 の用途に応じて、光活性層 130 は、(例えば発光ダイオードまたは発光電気化学電池において) 印加電圧によって活性化される発光層とすることができ、(例えば光検出器において) 放射エネルギーに応答し、かつ、印加されるバイアス電圧の有無にかかわらず信号を生成する材料層とすることができる。光検出器の例としては、マルコス (Markus)、ジョン (John) 著「電子回路および原子核工学辞書 (Electronics a

10

20

30

40

50

nd Nucleonics Dictionary)」470および476、マグローヒル(McGraw-Hill)社、1966年に記載されているような、光伝導セル、フォトレジスタ、光スイッチ、フォトランジスタ、光電管、および光起電力電池が挙げられる。装置は、システム、駆動方法、およびユーティリティーモードに関して限定されない。

【0037】

本発明方法は、装置の層のいずれかを他層の上に塗布するのに使用可能である。一実施形態では、本発明方法を使用して、光活性層130が正孔注入層120に塗布される。

【0038】

正孔注入層120は、通常導電性高分子であり、アノードから光活性層の中への正孔注入を促進する。正孔注入層はまた、正孔輸送層、バッファ層と呼ぶこともあり、または、二層アノードの一部として特徴づけられる場合がある。正孔注入層として使用される典型的な導電性高分子としては、ポリアニリン、および、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDT)などのポリジオキシチオフェンが挙げられる。

【0039】

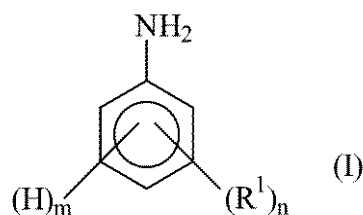
一実施形態は、正孔注入層を有する有機電子装置であり、それは、同時係属出願の米国特許公報(特許文献1)に記載されているようなポリアニリン(「PANI」)およびコロイド形成高分子酸、同時係属出願の米国特許公報(特許文献2)に記載されているようなポリチオフェンおよびコロイド形成高分子酸、並びにポリジオキシチオフェンおよびコロイド形成高分子酸を含んでなり、その上に、本発明方法を使用して活性材料が堆積される。

【0040】

ポリアニリンは、一般に以下の式Iを有するアニリンモノマーから形成される。

【0041】

【化1】



【0042】

式Iにおいて、

$n + m = 5$ を条件として、

n は、0 ~ 4 の整数であり、

m は1 ~ 5 の整数であり、

R^1 は、現れる度に同じかまたは異なるように独立して選択され、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキチオ、アリーロキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または、1つもしくは複数のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノ、またはエポキシ部分で置換されたアルキルから選択され、あるいは、適宜の2つの R^1 基が一緒になってアルキレンまたはアルケニレン鎖を形成し、3、4、5、6、または7員の芳香族または脂環式の環を完成させる場合があり、その環は、場合により1個もしくは複数の2価の窒素、硫黄、または酸素原子を含むことができる。

【 0 0 4 3 】

P A n i と共に使用するのを企図したコロイド形成高分子酸は、水に不溶性であり、水性媒体の中に分散したときコロイドを形成する。高分子酸は、通常約 10,000 ~ 約 4,000,000 の範囲の分子量を有する。一実施形態では、高分子酸は、約 100,000 ~ 約 2,000,000 の分子量を有する。コロイド粒径は、一般に 2 ナノメートル (nm) ~ 約 140 nm の範囲にある。一実施形態では、コロイドは、2 nm ~ 約 30 nm の粒径を有する。水に分散したときコロイドを形成する高分子酸はどれも使用するのに適する。その他の許容可能な高分子酸としては、高分子スルホン酸を有する混合物を含めて、高分子スルホン酸、高分子リン酸、高分子カルボン酸、高分子アクリル酸、およびこれらの混合物が挙げられる。高分子スルホン酸は、フッ素化が可能であり、それには、ペ

10

【 0 0 4 4 】

「高度フッ素化」は、高分子中のハロゲンおよび水素原子の総数の少なくとも約 50 % がフッ素原子であることを意味し、それは、一実施形態では少なくとも約 75 %、別の実施形態では少なくとも約 90 % である。別の実施形態では、高分子はペルフルオロ化されている。用語「スルホナート官能基」は、スルホン酸基またはスルホン酸基の塩のいずれかを指し、一実施形態ではアルカリ金属またはアンモニウムの塩である。官能基は、式 -SO₃X によって表され、式中、X は、「カウンタイオン」としても知られているカチオンである。X は、H、Li、Na、K、または N(R₁)(R₂)(R₃)(R₄) である場合があり、R₁、R₂、R₃、および R₄ は、同じかまたは異なり、一実施形態では、H、CH₃、または C₂H₅ である。一実施形態では、X は H であり、その場合高分子は「酸性の形」とであると言われる。X は、Ca⁺⁺ および Al⁺⁺⁺ などのイオンとして表されるように、多価である場合もある。多価のカウンタイオンの場合、一般に Mⁿ⁺ として表され、カウンタイオンあたりのスルホナート官能基の数は、原子価「n」に等しいことは当業者に明らかである。

20

【 0 0 4 5 】

そのような F S A 高分子は、骨格鎖に結合した繰り返し側鎖を有する高分子骨格鎖を含んでなり、その側鎖はカチオン交換基を所持している。高分子には、ホモポリマーまたは 2 種以上のモノマーの共重合体が含まれる。共重合体は、通常、非官能性モノマーと、カチオン交換基またはその前駆体を所持する第 2 のモノマー、例えばフッ化スルホニル基 (-SO₂F) とから形成され、それは、その後スルホナート官能基に加水分解することができる。例えば、第 1 のフッ素化ビニルモノマーと、フッ化スルホニル基 (-SO₂F) を有する第 2 のフッ素化ビニルモノマーとの共重合体を使用できる。考えられる第 1 のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリジン、三フッ化エチレン、クロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル)、およびこれらの組合せが挙げられる。TFE が好ましい第 1 のモノマーである。

30

【 0 0 4 6 】

考えられる第 2 のモノマーとしては、スルホナート官能基または前駆体基を有するフッ素化ビニルエーテルが挙げられ、それは高分子中に所望の側鎖を提供することができる。その他のモノマーも、エチレン、プロピレン、および R-CH=CH₂ (式中、R は 1 ~ 10 個の炭素原子のペルフルオロ化アルキル基である) を含めて、必要に応じて、これら高分子の中に導入することができる。この高分子は、本明細書ではランダム共重合体と称されるタイプとすることができ、それは、重合によって製造される共重合体であり、高分子鎖に沿うモノマー単位の分布が、それらの相対濃度および相対反応性と一致するように、モノマーの相対濃度ができるだけ一定に保持される。少しだけランダムな共重合体は、重合の過程においてモノマーの相対濃度を变化させることによって製造されるが、これも使用可能である。(特許文献 3) に開示されているものなどの、ブロック共重合体と呼

40

50

ばれるタイプの高分子も使用可能である。

【 0 0 4 7 】

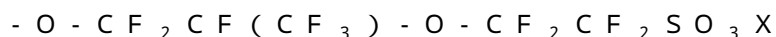
この目的用のその他の F S A 高分子としては、ペルフルオロ化されたものを含めて、式

$$-(O-CF_2CFR_f)_a-O-CF_2CFR'_fSO_3X$$
 によって表される高度フッ素化炭素骨格鎖および側鎖が挙げられ、式中、 R_f および R'_f は、独立して F、Cl、または 1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル基から選択され、 $a = 0, 1$ 、または 2 であり、X は、H、Li、Na、K、または $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ であり、 R_1, R_2, R_3 、および R_4 は、同じかまたは異なり、一実施形態では、H、 CH_3 、または C_2H_5 である。別の実施形態では、X は H である。上述の通り、X は多価の場合もある。

10

【 0 0 4 8 】

好ましい F S A 高分子としては、例えば、米国特許公報（特許文献 4）、米国特許公報（特許文献 5）、および米国特許公報（特許文献 6）に開示されている高分子が挙げられる。好ましい F S A 高分子の例は、式



によって表されるペルフルオロカーボン骨格鎖および側鎖を含んでなり、式中、X は、上記定義の通りある。このタイプの F S A 高分子は、米国特許公報（特許文献 4）に開示されており、テトラフルオロエチレン（TFE）と、ペルフルオロ化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、すなわちペルフルオロ（3，6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド）（PDMOF）とを共重合して、続けてフッ化スルホニル基の加水分解によってスルホン酸基に転化し、必要に応じてイオン交換してそれらを所望のイオン形態に転化することによって、製造することができる。米国特許公報（特許文献 5）および米国特許公報（特許文献 6）に開示されているタイプの好ましい高分子の例は、側鎖 $-O-CF_2CF_2SO_3X$ を有し、式中、X は、上記定義の通りある。この高分子は、テトラフルオロエチレン（TFE）と、ペルフルオロ化ビニルエーテル $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ 、すなわちペルフルオロ（3-オキサ-4-ペンテンスルホニルフルオリド）（POPF）との共重合、続けて加水分解、および必要に応じてさらにイオン交換によって、製造することができる。

20

【 0 0 4 9 】

本発明に使用するための F S A 高分子は、約 33 未満のイオン交換比を有する。この出願では、「イオン交換比」または「IXR」は、カチオン交換基に対する高分子骨格鎖中の炭素原子数として定義される。約 33 未満の範囲内において、IXR は、特定の用途に所望通りに変化させることができる。大部分の高分子の場合、IXR は、約 3 ~ 約 33 であり、一実施形態では約 8 ~ 約 23 である。

30

【 0 0 5 0 】

高分子のカチオン交換容量は、多くの場合当量（EW）によって表される。本出願において、当量（EW）は、1 当量の水酸化ナトリウムを中和するのに必要になる酸性の形をした高分子の重量と定義される。高分子がペルフルオロカーボン骨格鎖を有し、側鎖が $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$ （またはこれらの塩）であるスルホナート高分子の場合、約 8 ~ 約 23 の IXR に対応する当量の範囲は、約 750 EW ~ 約 1500 EW である。この高分子の場合の IXR は、式： $50IXR + 344 = EW$ を使用して当量に関係付けることができる。同じ IXR の範囲が、米国特許公報（特許文献 5）および米国特許公報（特許文献 6）に開示されているスルホナート高分子、例えば側鎖 $-O-CF_2CF_2SO_3H$ （またはこれらの塩）を有する高分子の場合にも使用されるが、カチオン交換基を含むモノマー単位の分子量がより小さいため、当量は幾分小さい。約 8 ~ 約 23 の好ましい範囲の IXR の場合、対応する当量の範囲は、約 575 EW ~ 約 1325 EW である。この高分子の場合の IXR は、式： $50IXR + 178 = EW$ を使用して当量に関係付けることができる。

40

【 0 0 5 1 】

50

F S A 高分子の水性分散液は、本願特許出願人（ウィルミントン（W i l m i n g t o n ）、デラウェア州）からナフィオン（N a f i o n ）（登録商標）分散液として市販されている。

【 0 0 5 2 】

導電性ポリアニリンは、通常、アニリンまたは置換アニリンモノマーを、水溶性コロイド形成高分子酸の分散液中において、過硫酸アンモニウム（A P S ）、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等などの酸化剤の存在下に酸化的に重合させることによって調製される。この水性分散液は、少なくとも、ポリアニリンの暗緑色染料塩基と塩基 / 酸の塩を形成するのに十分な適切なコロイド形成高分子酸を含み、酸 / 塩基の塩形成により、ポリアニリンが導電性になる。この重合はまた、共分散した液体、例えばアルコールと、H C l などの共酸（c o - a c i d ）の存在下に行うことができる。

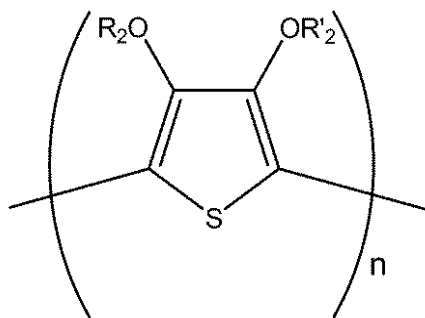
10

【 0 0 5 3 】

電子装置において有用なポリジオキシチオフエンは、通常次の構造を有する。

【 0 0 5 4 】

【 化 2 】



20

【 0 0 5 5 】

式中、

R_2 および R_2' は、それぞれが独立して水素、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキルから選択され、

30

あるいは、 R_1 および R_1' が一緒になって1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン鎖を形成し、それは、場合により1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキルまたは芳香族基、または1, 2 - シクロヘキシレンラジカルによって置換されていてもよく、

n は、約6より大きい。

【 0 0 5 6 】

特定の実施形態では、 R_2 および R_2' が一緒になって1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン鎖を形成する。別の実施形態では、ポリジオキシチオフエンは、ポリ（3, 4 - エチレンジオキシチオフエン（「P E D O T」））である。

【 0 0 5 7 】

ポリチオフエンが使用されるとき、その構造は、上記「 $R_2 O$ 」および「 $O R_2'$ 」基を R_2 および R_2' で置換したものである。

40

【 0 0 5 8 】

ポリチオペンが使用されるとき、その構造は、上記「 $R_2 O$ 」および「 $O R_2'$ 」を置換したものが R_2 および R_2' である。

【 0 0 5 9 】

コロイドを形成する高分子酸は、上記した通りである。

【 0 0 6 0 】

導電性ポリチオフエンおよびポリジオキシチオフエンは、一般に、水含有高分子酸コロイドの存在下に、チオペンおよびジオキシチオフエンモノマーを酸化的に重合させること

50

によって調製される。通常、ポリチオフェン、ジオキシチオフェンモノマーが、重合触媒、酸化剤、およびその中に分散したコロイド高分子酸微粒子を含む水性分散液に加えられる。共酸および共分散した溶剤も使用可能である。

【0061】

OLED用の層130の活性材料としては、これらに限定されないが、蛍光色素、蛍光性およびリン光性金属錯体、共役ポリマー、およびこれらの混合物を含めて、既知のエレクトロルミネセンス性材料全てを挙げることができる。蛍光色素の例としては、これらに限定されないが、ピレン、ペリレン、ルブレン、その誘導体、およびこれらの混合物が挙げられる。金属錯体の例としては、これらに限定されないが、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq_3)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(特許文献7)に開示されているような、フェニルピリジン、フェニルキノリン、またはフェニルピリミジン配位子を有するイリジウム錯体など、並びに例えば米国特許公報(特許文献8)、(特許文献9)、(特許文献10)、および(特許文献11)に記載されている有機金属錯体などの、シクロメタル化(cyclometallated)イリジウムおよび白金エレクトロルミネセンス性化合物; 並びに、これらの混合物が挙げられる。共役ポリマーの例としては、これらに限定されないが、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)、これらの共重合体、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0062】

特定のOLEDの製造において、光活性高分子は、通常キシレンまたはトルエンなどの溶剤に溶解され、従来の溶液被覆技術によって正孔注入層に塗布される。しかし、これら光活性高分子の溶液のフッ素化正孔注入層上での接触角は、一般に約 40° より大きく、溶液は表面に十分に濡れない。したがって、上記溶液から光活性高分子を塗布すると、表面の不十分な濡れの故に、空隙を有するフィルムが得られる可能性がある。

【0063】

本発明の一実施形態では、この問題点は、液体媒体が塗布されるべき活性表面に作用するのに適切な表面張力を有する液体媒体中に、活性材料を分散することによって克服される。任意の特定の活性表面に対して適切な表面張力を有する液体媒体を選択することに加えて、活性表面はまた、その表面張力が増大するように活性表面層を処理するか、または、接着層を活性表面層に塗布するかのいずれか、あるいは、この両方の処理の組合せによって、その表面張力が増大するように処理することができる。比表面張力は、接触角によって示される。より小さい接触角が、増大した表面張力を示す。

【0064】

活性表面層が、活性材料の正確または最適な堆積が不可能になる表面張力を有するとき、例えば、活性表面がフッ素化材料を含むとき、本発明の一実施形態では、少なくとも1種のフッ素化液体を含む液体媒体中に、活性材料を分散することになる。得られる分散された活性材料組成物は、次いで、活性表面上に分散された組成物の接触角が 40° 以下であるという条件で、所望の活性表面上に堆積される。

【0065】

活性表面層がフッ素化材料を含むとき、本発明の一実施形態では、少なくとも1種のフッ素化液体を含む液体媒体中に、かかる活性表面に堆積されるべき活性材料を含んでなる液体組成物を使用することになる。本発明に使用されるフッ素化液体媒体は、単独でまたは他の液体と組み合わせて使用することが可能であり、他の液体がフッ素化されていても、フッ素化されてなくてもよい。本発明においてフッ素化液体媒体の混合物が使用されるとき、フッ素化液体媒体は、約5~約95体積%とすることができ、一実施形態では、50%以下のフッ素化液体媒体である。光活性材料を溶解、懸濁、分散、または乳化して、液体組成物を作成することができ、フッ素化液体または液体の組合せを含んでなる液体媒体は、組成物がフィルムを形成する範囲で選択される。適切なフッ素化液体の例としては、これらに限定されないが、トリフルオロメチルベンゼン、1,3-ビス(トリフルオロメチルベンゼン)、トリフルオロメトキシベンゼン、および表1に提供される他のもの、

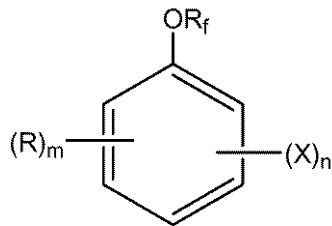
並びに、これらの混合物が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

一実施形態では、フッ素化液体媒体は、次の構造を有する化合物である。

【 0 0 6 7 】

【 化 3 】



10

【 0 0 6 8 】

式中、

R は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、または $C_1 \sim C_{10}$ オキシアルキルであり、

R_f は、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルケニル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルキル、または $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルケニルであり、

X は、H、F、Cl、Br、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{10}$ オキシアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルケニル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルキル、または $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルケニルであり、

m は 0 ~ 5 であり、

n は 0 ~ 5 であり、m + n は 5 以下である。

【 0 0 6 9 】

他の実施形態では、R および X は、それぞれが独立して $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシである。

【 0 0 7 0 】

特定の他の実施形態では、 R_f は、例えば $-CF_2CF_2H$ などの $C_1 \sim C_3$ フッ素化アルキルである。

【 0 0 7 1 】

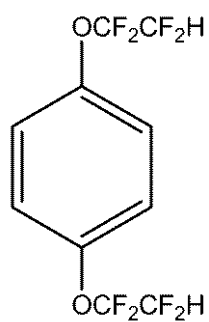
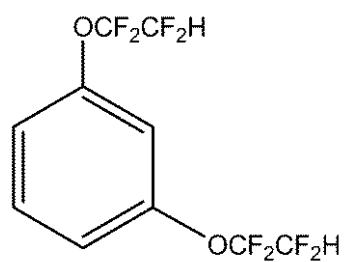
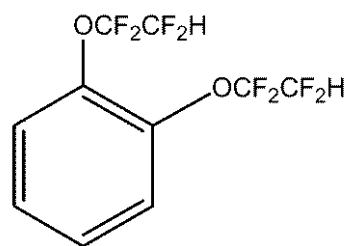
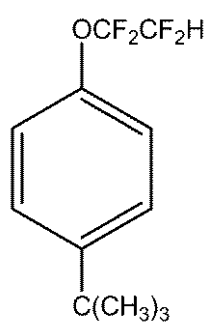
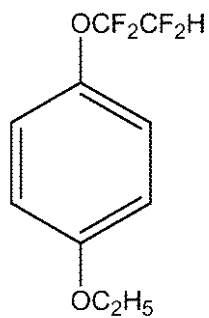
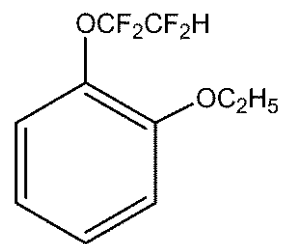
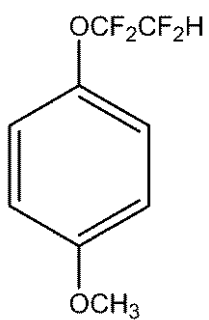
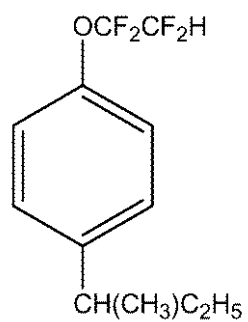
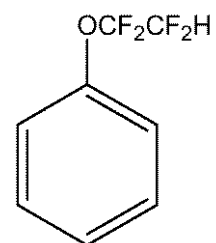
本発明の実施において使用することを企図した例示的なフッ素化アリールエーテルとしては、これらに限定されないが、以下が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

20

30

【化 4】

**A****B****C****D****F****G****I****K****L**

10

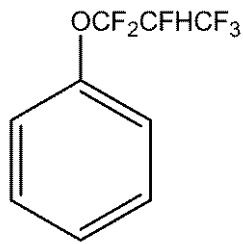
20

30

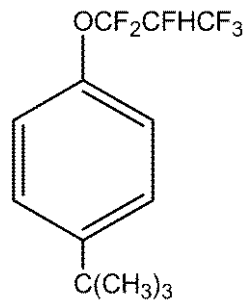
40

【 0 0 7 3 】

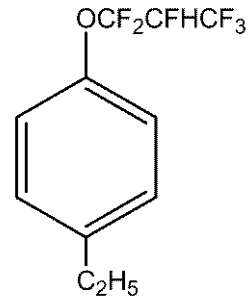
【化 5】



M



N



O

10

【 0 0 7 4 】

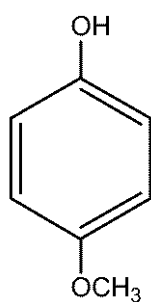
このタイプのフッ素化液体は、当業者に周知の様々な方法によって調製することができる。例えば、アリール - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテルは、(特許文献 12)(1973)に報告されている手順を使用して、以下のスキーム 1 に示されるよう

20

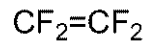
【 0 0 7 5 】

【化 6】

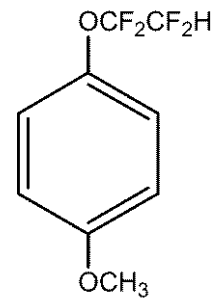
スキーム 1



+

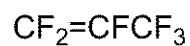


KOH

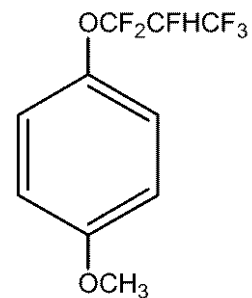
H₂O/溶剤

30

+



KOH

H₂O/溶剤

40

【 0 0 7 6 】

スキーム 1 は、塩基触媒の存在下に、フェノールと適切なフッ素化オレフィンの間の反

50

応を示し、対応するフッ素化アリールエーテルが得られる。上記概説した反応では、 C_2 および C_3 フッ素化オレフィン、すなわちテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンそれぞれが使用されるが、しかし、任意の $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オレフィンが、新規なフッ素化アリールエーテルの調製において使用するのに適することが理解されよう。アリール - 1, 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルエーテルの M、N、および O は、塩基の存在下にフェノール化合物と、テトラフルオロエチレンの代わりのヘキサフルオロプロペンとを反応させることによって同様に調製される。この場合、単離された製造物が、6 ~ 8 % の不飽和材料 [$CF_3CF=CFOAr$] を含み、副生物として反応物中に形成されることを強調しておかなければならない。スキーム 1 に示した反応は、通常、例えば水、水 / アセトニトリル等の極性溶媒または極性溶媒混合物中で行われる。この反応は、通常、少なくとも約 80 ° の温度で約 10 ~ 15 時間行われる。反応条件およびポリフッ素化アリールエーテルの沸点は、実施例 1 の表 1 に示す。

10

【0077】

本発明の一実施形態では、有機電子装置は、別の活性材料の層を受け入れることができる表面を有し、かつ、第 1 の表面張力を有する第 1 の活性材料層を含んでなり、第 1 の活性材料層の表面 (aka、活性表面を有する) を、その表面張力を増大させるために処理し、前記処理方法が、

活性表面を処理して、第 2 の表面張力を有する処理された活性表面を形成するステップであって、第 2 の表面張力が第 1 の表面張力より大きいステップと、

液体媒体中に活性材料の液体組成物を作成するステップと、

20

液体組成物を、処理した活性表面上に堆積するステップと、を含む。

【0078】

一実施形態では、処理した活性表面に対する液体組成物の接触角は 40 ° 以下である。

【0079】

活性表面は、多数の方法およびこれらの組合せによって処理することができる。かかる処理方法としては、(非特許文献 1) に記載されているような、化学エッチング、電気化学的還元、コロナ放電、プラズマエッチング、イオンビーム衝撃、電子ビーム衝撃、レーザアブレーション、光化学的処理、およびこれらの組合せが挙げられる。この処理には、低圧力のガスをを用いたプラズマエッチングをさらに含むことができる。一実施形態では、プラズマガスは、 NH_3 、 NH_3 / Ar 、 He 、および Ar 、並びにこれらの混合物から選択されるガスを含む。一実施形態では、プラズマ圧力は 10 トール未満である。別の実施形態では、プラズマ圧力はほぼ大気圧 (760 トール) である。

30

【0080】

活性表面はまた、表面張力を増大させるため接着層を塗布することによって処理することができる。接着層は、光活性材料を含む液体組成物が、この材料が活性表面の機能 (例えば導電率、電荷輸送性能) に悪影響を与えない限り、表面を濡らすことにならなければならないように大きい表面張力を有する任意の材料を含み得る。

【0081】

加えて、上記処理のどれも、組み合わせて使用することができる。接着層は、有機層または無機層とすることができる。Alq3 などの金属キレート化オキシノイド化合物も使用可能である。

40

【0082】

一実施形態では、接着層は、少なくとも 1 種の正孔輸送材料を含む。使用可能な正孔輸送材料の例は、例えば (非特許文献 2) にまとめられている。正孔輸送小分子および高分子の両方ともが使用可能である。正孔輸送小分子の例としては、これらに限定されないが、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 (TAPC)、N, N' - ビス (4 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) [1, 1' - (3, 3' - ジメチル) ビフェニル] - 4, 4

50

’ - ジアミン (E T P D)、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 (P D A)、a - 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 (T P A)、ビス [4 - (N , N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル] (4 - メチルフェニル) メタン (M P M P)、1 - フェニル - 3 - [p - (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 P R または D E A S P)、1 , 2 - トランス - ビス (9 H - 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 (T T B)、および銅フタロシアニンなどのポルフィリン化合物、並びにこれらの組合せが挙げられる。

10

【 0 0 8 3 】

正孔輸送小分子は、フッ素化正孔注入層の上に蒸着することができ、または、それらは、ポリスチレン、ポリカーボネート、またはポリビニルカルバゾールなどのフィルム形成高分子材料と組み合わせて、液体堆積によって塗布することができる。正孔輸送高分子の例としては、これらに限定されないが、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(スチレンスルホン酸)(「PSSA」)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)(「PAAMPSA」)等の高分子酸との錯体化ポリアニリン；PSSAおよびPAAMPSAなどの高分子酸と錯体化されたポリ(3,4-エチレンドキシチオフエン)などのポリ(ジオキシチオフエン)；並びに、これらの混合物が挙げられる。

20

【 0 0 8 4 】

高分子材料は、それらを液体中に分散または懸濁することによって、および従来の堆積技術を使用して、塗布することができる。一実施形態では、液体組成物から、処理すべき活性表面層上に接着層を塗布するために、液体組成物は、スピン被覆などの強制的延展方法によって塗布される。

【 0 0 8 5 】

無機質接着層は、銀などの金属またはアルミナなどの金属酸化物、およびこれらの組合せとすることができ、これは、酸化物の直接蒸着によって、あるいは、金属の蒸着、続けて空気または酸素プラズマ中の酸化によって塗布される。2つ以上の接着層が有用である場合があること、およびそれぞれの層において異なる材料が使用可能であることが企図されている。

30

【 0 0 8 6 】

一般に、接着層は非常に薄い。一実施形態では、接着層(または層の組合せ)は100 nm未満である。一実施形態では、接着層は10 nm未満である。一般に、正孔輸送特性を有しない材料を含む接着層は、もっと薄い。一実施形態では、これら非正孔輸送の活性材料層は5 nm未満である。

【 0 0 8 7 】

装置中の他の層は、かかる層中で有用であると知られている任意の材料から製造できる。装置は、アノード層110またはカソード層150と隣接することができる支持体または基板(図示せず)を含む場合がある。ほとんどの場合、支持体はアノード層110に隣接する。支持体は、可撓性または剛性、有機質または無機質とすることができ、一般に、ガラスまたは可撓性有機フィルムが、支持体として使用される。アノード層110は、カソード層150と比較して、正孔を注入するのにより効率のよい電極である。アノードは、金属、合金、金属酸化物、または混合酸化物を含む材料を含むことができる。適切な材料としては、第2族元素(すなわちBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)の混合酸化物、第11族元素、第4、5、および6族の元素、並びに第8~10族遷移元素が挙げられる。アノード層110を光透過性にすべき場合、インジウム-スズ-酸化物などの第12、13、および14族元素の混合酸化物が使用可能である。本明細書で使用されるとき、句「混合酸化物」は、第2族元素、あるいは第12、13、または14族元素から選択される2種以上の異なるカチオンを有する酸化物を指す。アノード層110用の

40

50

いくつかの限定されない具体的な材料の例としては、これらに限定されないが、インジウム - スズ - 酸化物 (「ITO」)、アルミニウム - スズ - 酸化物、金、銀、銅、およびニッケルが挙げられる。アノードは、ポリアニリン、ポリチオフェン、またはポリピロールなどの有機材料をさらに含むことができる。IUPACナンバリング方法が全体にわたり使用され、周期表の族に左から右に1~18と番号をつけられる (「化学および物理学のCRCハンドブック (CRC Handbook of Chemistry and Physics)」第81版、2000年)。

【0088】

アノード層110は、化学または物理的蒸着プロセス、またはスピン - キャスト方法によって形成できる。化学蒸着は、プラズマ加速化学蒸着法 (「PECVD」) または有機金属化学蒸着 (「MOCVD」) として行うことができる。物理蒸着には、イオンビームスパッタリング、並びに、e - ビーム蒸着および抵抗蒸着を含めて、スパッタリングの全ての形態を含むことができる。物理蒸着の特定の形態としては、rf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、半導体製造技術の範囲内ではよく知られている。

10

【0089】

通常、アノード層110は、リトグラフ操作の際パターン化される。パターンは、所望通りに変化させることができる。この層は、例えば、第1の電気接触層材料を塗布する前に、パターン化したマスクまたはレジストを、第1の可撓性複合バリヤー構造体上に位置決めすることにより、パターンに形成できる。あるいは、この層は、全体の層として塗布 (ブランケット堆積とも呼ばれる) することができ、その後、例えば、パターン化したレジスト層、および湿式化学またはドライエッチング技術を使用してパターン化される。当技術分野ではよく知られているパターン化するためのその他の方法も使用できる。電子装置がアレイ内に配置されるとき、アノード層110は、通常、実質的に同じ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の中に形成される。

20

【0090】

任意選択の層140は、電子注入 / 輸送の両方を促進する働きをすることができ、層界面における消光反応を防ぐ閉込め層としての機能も果たすことができる。より詳しくは、層140は、電子移動度を向上させ、かつ、それがないと層130と150が直接接触する場合の消光反応の可能性を低減することができる。任意選択の層140用の材料の例としては、これらに限定されないが、金属キレート化オキシノイド化合物 (例えば Alq_3 等) ; フェナントロリンに基づく化合物 (例えば、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (「DDPA」)、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (「DPA」) 等) ; アゾール化合物 (例えば、2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (「PBD」等)、3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (「TAZ」等)) ; 他の類似化合物 ; または、これらの任意の1つもしくは複数の組合せが挙げられる。あるいは、任意選択の層140は無機質でもよく、BaO、LiF、Li₂O等を含んでもよい。

30

【0091】

カソード150は、電子または負電荷キャリアを注入するのに特に効率のよい電極である。カソード層150は、第1の電気接触層 (この場合はアノード層110) より小さい仕事関数を有する任意の金属または非金属とすることができる。本明細書で使用されるとき、用語「小さい仕事関数」は、約4.4 eV以下の仕事関数を有する材料を意味するものとする。本明細書で使用されるとき、「大きい仕事関数」は、少なくとも約4.4 eVの仕事関数を有する材料を意味するものとする。

40

【0092】

カソード層用の材料は、第1族のアルカリ金属 (例えばLi、Na、K、Rb、Cs)、第2族の金属 (例えばMg、Ca、Ba等)、第12族金属、ランタニド (例えばCe、Sm、Eu等)、およびアクチニド (例えばTh、U等) から選択できる。アルミニウ

50

ム、インジウム、イットリウム、およびこれらの組合せなどの材料も使用可能である。カソード層 150 用材料の特定の限定されない例としては、これらに限定されないが、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユーロビウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、並びに、これらの合金および組合せが挙げられる。

【0093】

カソード層 150 は、通常、化学または物理的蒸着プロセスによって形成される。

【0094】

他の実施形態では、有機電子装置内に追加の層が存在できる。

【0095】

様々な層は、任意の適切な厚さを有することができる。無機アノード層 110 は、通常約 500 nm 以下、例えば約 10 ~ 200 nm であり、バッファ層 120 は、通常約 250 nm 以下、例えば約 50 ~ 200 nm であり、EL 層 130 は、通常約 1000 nm 以下、例えば約 50 ~ 80 nm であり、任意選択の層 140 は、通常約 100 nm 以下、例えば約 20 ~ 80 nm であり、カソード層 150 は、通常約 100 nm 以下、例えば約 1 ~ 50 nm である。アノード層 110 またはカソード層 150 が、少なくとも一部の光を透過させる必要がある場合、かかる層の厚さは約 100 nm を超えることができない。

【0096】

電子装置の用途に応じて、EL 層 130 は、(発光ダイオードなどにおいて)信号によって活性化される発光層、あるいは、(検出器またはポルタ電池などの)印加される電位の有無にかかわらず放射エネルギーに応答し、信号を生成する材料層とすることができる。放射エネルギーに応答できる電子装置の例は、光伝導セル、フォトレジスタ、光スイッチ、バイオセンサ、フォトランジスタ、および光電管、並びに、光起電力電池から選択される。この明細書を読んだ後、当業者ならそれらの特定の用途に適切な材料を選択できるであろう。

【0097】

さて、本発明は、以下の限定されない実施例を参照することにより、より詳細に記載されるだろう。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 活性表面上に活性層を形成する方法であって、

少なくとも 1 種の液体媒体および少なくとも 1 種の活性材料を含む液体組成物を選択するステップと、

活性表面を選択するステップと、

液体組成物を前記活性表面上に堆積するステップと

を含み、前記活性表面に対する前記液体組成物の接触角が約 40° 以下であることを特徴とする方法。

[2] 前記組成物を堆積するステップが、断続的であることを特徴とする、[1]に記載の方法。

[3] 前記堆積するステップが、インクジェット印刷、スクリーン印刷、および熱転写から選択される方法によって行われることを特徴とする、[1]に記載の方法。

[4] 活性表面上に活性材料層を形成する方法であって、

第 1 の表面張力を有する活性表面を選択するステップと、

前記活性表面を処理して処理された表面を得るステップであって、前記処理された表面が第 2 の表面張力を有し、かつ、前記第 2 の表面張力が前記第 1 の表面張力より大きいステップと、

液体媒体が、少なくとも 1 種の液体媒体および少なくとも 1 種の活性材料を含む液体組成物を選択するステップであって、前記液体媒体は、選択された活性表面の前記第 1 の表面張力より大きい表面張力を有するステップと、

前記組成物を、前記処理された表面上に堆積するステップとを含むことを特徴とする方法。

[5] 前記活性表面が、化学エッチング、電気化学的還元、コロナ放電、プラズマエッ

10

20

30

40

50

チング、イオンビーム処理、電子照射処理、レーザアブレーション、光化学的処理、少なくとも１種の接着層の塗布、およびこれらの組合せを含む処理のうちの少なくとも１つによって処理されることを特徴とする、〔４〕に記載の方法。

〔６〕 前記処理された活性表面に対する前記液体組成物の接触角が、 40° 以下であることを特徴とする、〔４〕に記載の方法。

〔７〕 接着層が、金属、金属酸化物、金属錯体、親水性有機材料、およびこれらの組合せから選択される少なくとも１種の材料を含むことを特徴とする、〔５〕に記載の方法。

〔８〕 接着層が、シリカ、アルミナ、金属フタロシアニン、および金属キレート化オキシノイド化合物、並びにこれらの混合物から選択される少なくとも１種の材料を含むことを特徴とする、〔５〕に記載の方法。

〔９〕 活性表面上に活性材料層を形成する方法であって、
フッ素化材料を含む活性表面を選択するステップと、
少なくとも１種の液体媒体および少なくとも１種の活性材料を含む液体組成物を選択するステップと、

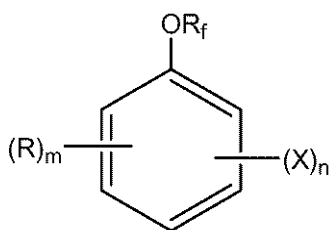
前記活性表面上に前記液体組成物を堆積するステップと
を含み、前記組成物液体が少なくとも１種のフッ素化合物を含むことを特徴とする方法。

〔１０〕 前記液体媒体が、フッ素化合物であることを特徴とする、〔９〕に記載の方法。

〔１１〕 前記活性表面が、フッ素化高分子スルホン酸と組み合わせられるポリアニリン、フッ素化高分子スルホン酸と組み合わせられるポリチオフェン、フッ素化高分子スルホン酸と組み合わせられるポリ（ジオキシチオフェン）、並びにこれらの混合物から選択される材料を含むことを特徴とする、〔１０〕に記載の方法。

〔１２〕 前記液体媒体が、次の構造を有する化合物から選択される少なくとも１種の化合物を含み、

【化２】



式中、

Rは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、または $C_1 \sim C_{10}$ オキシアルキルであり、

R_f は、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルケニル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルキル、または $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルケニルであり、

Xは、H、F、Cl、Br、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{10}$ オキシアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルケニル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルキル、または $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルケニルであり、

mは0～5であり、

nは0～5であり、 $m + n$ は5以下であることを特徴とする、〔１１〕に記載の方法。

〔１３〕 前記液体媒体が、化合物A～O、

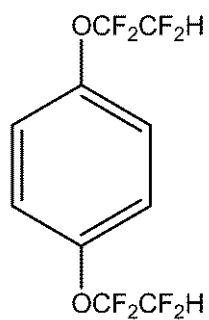
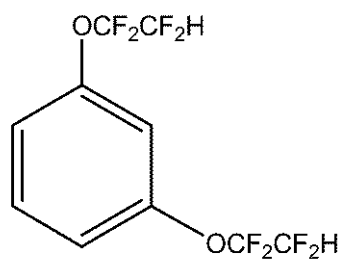
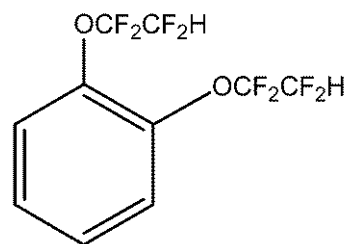
10

20

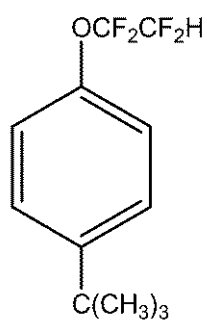
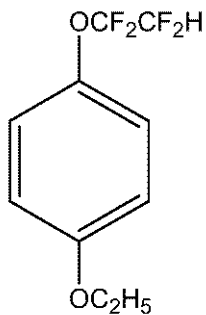
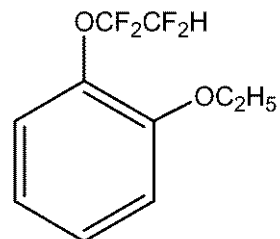
30

40

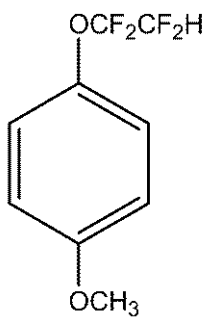
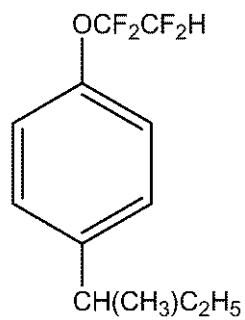
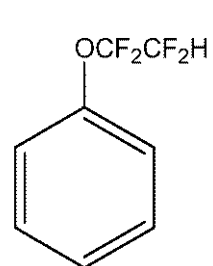
【化 3】

**A****B****C**

10

**D****F****G**

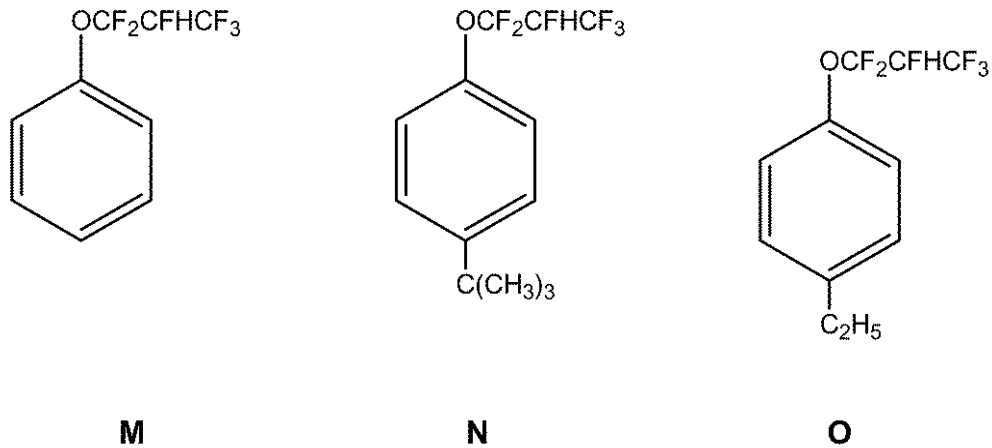
20

**I****K****L**

30

40

【化 4】



10

およびこれらの混合物から選択される材料を含むことを特徴とする、[1 2] に記載の方法。

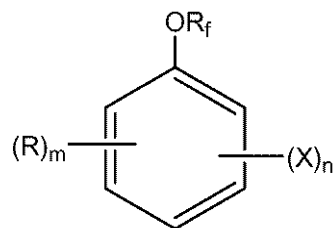
20

[1 4] 前記活性材料が、エレクトロルミネセンス性であることを特徴とする、[1 0] に記載の方法。

[1 5] 表面上に活性材料を堆積するための組成物であって、前記組成物が、前記活性材料と、

次の構造を有する化合物から選択される少なくとも 1 種の材料とを含み、

【化 5】



30

式中、

R は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、または $C_1 \sim C_{10}$ オキシアルキルであり、

R_f は、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルケニル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルキル、または $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルケニルであり、

40

X は、H、F、Cl、Br、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{10}$ オキシアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化アルケニル、 $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルキル、または $C_1 \sim C_{10}$ フッ素化オキシアルケニルであり、

m は 0 ~ 5 であり、

n は 0 ~ 5 であり、 $m + n$ は 5 以下である

ことを特徴とする組成物。

[1 6] 少なくとも 1 つの第 1 の活性層と、少なくとも 1 種の活性材料を含む少なくとも 1 つの第 2 の活性層とを含む有機電子装置であって、

(a) 前記第 2 の活性層中の前記活性材料が、約 40° 以下の前記第 1 の層との接触角

50

を有する液体組成物から、前記第 1 の活性層上に堆積されること、または、

(b) 活性表面を有する少なくとも 1 つの第 1 の活性層を、処理後のその表面張力が、処理前のその表面より大きくなるように処理し、液体組成物が、選択された活性表面の第 1 の表面張力より大きい表面張力を有する少なくとも 1 種の液体媒体と、少なくとも 1 種の活性材料とを含み、

前記液体組成物を、前記第 1 の活性層の前記処理された活性表面上に堆積すること、あるいは、

(c) (a) および (b) の両方が、同じ第 1 の活性層上または異なる第 1 の活性層上で実施されること

を特徴とする有機電子装置。

10

[17] 少なくとも 1 つの第 1 の活性層と、少なくとも 1 種の活性材料を含む少なくとも 1 つの第 2 の活性層とを含む有機電子装置であって、

前記第 1 の活性層が、フッ素化材料を含み、および

前記第 2 の活性層の前記活性材料が、少なくとも 1 種のフッ素化合物を含む液体組成物から、前記第 1 の活性層上に堆積されることを特徴とする有機電子装置。

[18] 前記第 1 の活性層が、フッ素化高分子スルホン酸と組み合わせられるポリアニリン、フッ素化スルホン酸と組み合わせられるポリチオフェン、フッ素化高分子スルホン酸と組み合わせられるポリ(ジオキシチオフェン)、およびこれらの混合物から選択される材料を含むことを特徴とする、[17] または [16] に記載の電子装置。

20

[19] 少なくとも 1 種の活性材料が、光活性であることを特徴とする、[16] または [17] に記載の電子装置。

[20] 前記活性材料が、断続的な方法によって堆積されることを特徴とする、[16] または [17] に記載の電子装置。

[21] 前記装置が、電気エネルギーを電磁波に変換する装置、電子的プロセスを介して信号を検出する装置、電磁波を電気エネルギーに変換する装置、または、1 つもしくは複数の有機半導体層を含む 1 つもしくは複数の電子部品を含む装置から選択されることを特徴とする、[16] または [17] に記載の有機電子装置。

【実施例】

【0098】

30

(実施例 1)

この実施例には、小さい表面張力を有する新規なフッ素化アリールエーテルを調製するための典型的なプロトコルが記載される。アリールエーテルは、光活性材料を分散させ、それらをフッ素化正孔注入層に塗布するのに使用可能である。

【0099】

400 mL のハステロイ振とう管に、水、アセトニトリル(acetonitrile)、および KOH の混合物を仕込み、次いで - 50 °C まで冷却した。この管を排気し、フッ素化オレフィン(表 1 に示した実施例では、フッ素化オレフィンは、テトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンのいずれかであり、本願特許出願人から商業的に入手できる)を投入し、80 ~ 150 °C の温度で 1 ~ 14 時間保持した。次いで、反応混合物を、水(500 ~ 600 mL)を用いて希釈し、CH₂Cl₂(100 mL)で抽出した。分離後、10%の NaOH 溶液(500 mL × 3)を用いて有機質の層を洗浄し、MgSO₄上で乾燥させた。真空下で溶剤を除去し、減圧下で液体残分を蒸留した。表 1 に、本発明による 13 種のフッ素化アリールエーテルを製造するのに使用した実験データを示す。

40

【0100】

【表 1】

表 1

		フェノール/ オレフィン (mol)	触媒 (mol)	CH ₃ CN/ 水(mL)	温度 (°C)	時間 (h)	収率 (%)	B.P.(°C)/ mmHg
1	A	0.2/0.5	KOH (0.17)	50/100	130	14	70	80~81/ 10
2	B	0.2/0.5	KOH (0.17)	50/100	130	14	77	43~44/ 0.17
3	C	0.2/0.5	KOH (0.17)	50/100	130	14	81	39~40/ 0.1
4	D	0.4/0.5	KOH (0.17)	50/100	150	14	77	46~47/ 0.14
5	E	0.5/0.5	KOH (0.17)	50/100	150	14	68	18~22/ 0.8
6	F	0.4/0.5	KOH (0.17)	50/100	150	14	66	80~81/ 12
7	G	0.4/0.5	KOH (0.17)	50/100	150	14	45	24~25/ 0.1
8	I	0.4/0.5	KOH (0.17)	50/100	150	14	33	40/ 0.1
9	K	0.4/0.5	KOH (0.17)	50/100	150	14	53	42~44/ 0.1
10	L	0.5/0.5	KOH (0.17)	50/100	150	14	68	19~22/ 0.1
11	M	0.5/0.5	KOH (0.17)	50/100	80	12	76	54~55/ 12
12	N	0.2/0.2	KOH (0.17)	50/100	80	12	69	52/ 0.2
13	O	0.2/0.2	KOH (0.08)	50/100	80	12	63	38~40/ 0.5

【0101】

(実施例2)

この実施例は、(上記)フッ素化高分子スルホン酸を含む小さい表面張力の活性表面(フィルム)上におけるフッ素化溶剤(混合物)の接触角の測定を例示する。

【0102】

小さい表面張力のFSAフィルムは、この組成物の約2.8重量%水性分散液を、インジウムスズ酸化物(ガラス)基板(アプライドフィルム(Applied Films)から購入)の上に、800rpmでスピン被覆することによって形成した。真空中、90で0.5時間乾燥させた後、得られたフィルムは、原子間力顕微鏡を用いた分析から判断して、厚さ80nm、平均粗度<2nmと測定された。

【0103】

接触角の分析は、ウェーハ表面分析システムを使用して活性層上で行い、ASTプロダクツ社(AST Products, Inc.)製VCA 3000S接触角分析計装置を使用した。それぞれの実験毎に、3滴の液体媒体(溶剤)を、マイクロシリンジを使用して高分子フィルム上に置き、5秒以内に表面に対するその平衡位置に到達した。この時点で静的接触角の測定値をとった。それぞれの場合、フィルム上の新しい場所で4~6個の測定値を取り、平均をとって最終値を得た。スクリーニングしたフッ素化溶剤(混合物

）を、FSA高分子フィルム上のそれらの接触角と共に表2に列挙した。非フッ素化（fluorinated）（より大きい表面張力）標準として1-フェニルヘキサン（アルドリッチケミカル社（Aldrich Chemical Co.））を使用し、FSAフィルム上のその静的接触角は52度であった。

【0104】

【表2】

表2

化合物	供給業者/ノート#	FSAフィルムに対する接触角(度)(+/-2度)
1-フェニルヘキサン	アルドリッチ	52
トリフルオロメチルベンゼン(TFMB)	アルドリッチ	25
TFMB/1-フェニルヘキサン(1:1)		
TFMB/1-フェニルヘキサン(1:2)		
1,4-ビス(テトラフルオロエトキシ)ベンゼン		38
トリフルオロメチルベンゼン	アルドリッチ	15
4-OMe-テトラフルオロエトキシベンゼン	105028-121-2	49
4-Et-テトラフルオロエトキシベンゼン	E105028-141A	37
2-Et-テトラフルオロエトキシベンゼン	E105028-141	40
テトラフルオロエトキシベンゼン	105028-122-2,3	40
1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン	アルドリッチ	5
1,3-ビス(テトラフルオロエトキシ)ベンゼン	E105028-101-2	37
1,2-ビス(テトラフルオロエトキシ)ベンゼン	E105028-131-2,3	37
4-sec-Bu-テトラフルオロエトキシベンゼン	E105028-142A-3	41
4-tert-Bu-テトラフルオロエトキシベンゼン	E105028-142-2	42
2-エトキシ-テトラフルオロエトキシベンゼン	E105028-143-2	49
ヘキサフルオロプロピルオキシベンゼン	E106451-12-2	27

【0105】

（実施例3）

この実施例は、FSA含有高分子活性表面を、プラズマガスに暴露して、活性表面を化学的に改質し、それによってフィルムの表面張力を増大させる使用方法を例示する。かかる改質により、活性表面の標準の芳香族性被覆溶剤との濡れ性が改良される。

【0106】

ITO上にFSA含有フィルムをスピン被覆し、得られた厚さを、実施例2に記載したように定めた。スピン被覆変数を制御することによって、80～200nmのフィルム厚さに調節した。この時点で、このフィルムを、プラズマサーム（PlasmaTherm）プラズマガス生成チャンバ中に置いた。この装置を使用するプラズマ曝露プロトコルは、次の通りである。（1）チャンバを、1e-5トルまでポンプで排気し、次いで、不活性ガスでパージし、残留空気を除去する、（2）次いで、フィルムを、約400ミリの全圧力、55、特定の電力設定、および曝露時間で、プラズマ混合ガスに暴露する、（3）最後に、チャンバを排気し、得られた改質フィルムについて、接触角（標準の液体媒体として100%の1-フェニルヘキサンを使用し、実施例2に記載したように測定した）およびX線光電子分光分析で調べた。様々な混合ガス、プラズマ電力、様々な厚さのFSA含有高分子フィルムへの曝露時間を使用して、この手順を繰り返した。使用した混合ガス、得られた接触角、およびフィルム厚さを表3にまとめた。

【0107】

【表 3】

表 3

処理	接触角	フィルム厚さ
処理なし	52.4°	2000 Å
HMD	51.0°	2000 Å
He, 25W, 1分	14.1°	2000 Å
He/NH ₃ , 25W, 1分	7.9°	2000 Å
He/N ₂ /NH ₃ , 25W, 1分	13.5°	2000 Å
He, 10W, 1分	8.5°	2000 Å
He, 15W, 1分	8.4°	2000 Å
He, 25W, 1分	11.9°	2000 Å
He/NH ₃ , 10W, 1分	9.4°	2000 Å
He/NH ₃ , 15W, 1分	11.3°	2000 Å
He/NH ₃ , 25W, 1分	13.1°	2000 Å
He, 7W, 1分	16.2°	2000 Å
He/NH ₃ , 7W, 1分	13.9°	2000 Å
He/NH ₃ , 0W, 1分	51.1°	2000 Å
He, 10W, 5秒	52.3°	2000 Å
He, 10W, 10秒	50.7°	2000 Å
He, 10W, 15秒	47.6°	2000 Å
He, 10W, 30秒	40.6°	2000 Å
He/NH ₃ , 10W, 5秒	49.7°	750 Å
He/NH ₃ , 10W, 10秒	45.9°	750 Å
He/NH ₃ , 10W, 15秒	43.5°	750 Å
He/NH ₃ , 10W, 30秒	31.7°	750 Å
UV-オゾン、5秒	53.9°	750 Å
UV-オゾン、15秒	53.9°	750 Å
UV-オゾン、30秒	54°	750 Å

10

20

30

【0108】

(実施例4)

この実施例は、一般的な芳香族性被覆溶剤とその濡れ性を改善するため、FSA含有活性表面(フィルム)上の薄い接着層の使用方法を例示する。FSA含有フィルムは、実施例2～3に記載したように調製した。全てのフィルム厚さは200ナノメートルであった。次いで、サンプルを、加熱蒸発チャンバ中に配置し、圧力を 2×10^{-7} トルに下げた。この時点で、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(AlQ、アルドリッチ)または銅(フタロシアニン)(アルドリッチ)のいずれかを、FSA含有フィルムの上に特定の厚さまで加熱蒸着した。チャンバを排気し、得られた二層フィルムを接触角分析により調べた。使用した様々な接着層厚さ、および、標準の液体媒体として100%の1-フェニルヘキサンを用いて得られた接触角を表4にまとめた。

40

【0109】

【表 4】

表 4

接着層タイプ	接着層厚さ(Å)	接触角
AlQ3	0	52
AlQ3	10	34
AlQ3	25	24
AlQ3	50	10
CuPc	0	52
CuPc	10	50
CuPc	25	40
CuPc	50	4
CuPc	100	4
CuPc	250	4

10

【図面の簡単な説明】

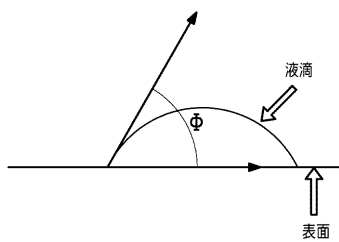
【 0 1 1 0 】

【図 1】接触角を例示する図である。

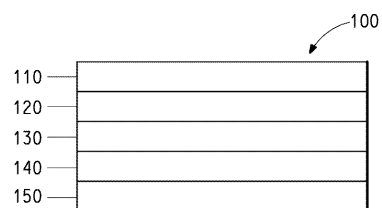
【図 2】例示的な電子装置である。

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィヤチェスラフ アレキサンドロビッチ ペトロフ
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン カッパ コート 2
- (72)発明者 ダニエル デイヴィッド 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 ウェストクリフ ロード 730

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 国際公開第03/019694(WO, A1)
特開2003-80694(JP, A)
特開2003-41192(JP, A)
特開2001-81394(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| B05D | 7/00 - 7/26 |
| H05B | 33/00 - 33/28 |