

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成 27 年 3 月 12 日 (2015.3.12)

【公表番号】特表 2009-533251 (P2009-533251A)

【公表日】平成 21 年 9 月 17 日 (2009.9.17)

【年通号数】公開・登録公報 2009-037

【出願番号】特願 2009-505432 (P2009-505432)

【国際特許分類】

B 3 2 B 27/16 (2006.01)

H 0 5 B 33/10 (2006.01)

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

【F I】

B 3 2 B 27/16

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/14 A

【誤訳訂正書】

【提出日】平成 27 年 1 月 27 日 (2015.1.27)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【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 の層上に、エーテルセグメントおよびフルオロエーテルセグメントを含むマクロモノマーの主鎖を有する化合物から選択されるフッ素化マクロモノマーよりなる群から選択される反応性界面活性組成物をコーティングして、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コーティング層を形成するステップと、
 前記コーティング層を放射線に露光するステップであって、前記放射線がパターンで適用され、前記反応性界面活性組成物の暴露領域および非暴露領域を形成するステップと、
 反応性界面活性組成物の暴露領域または非暴露領域のいずれかの反応性界面活性組成物を除去するステップと、
 前記除去ステップで反応性界面活性組成物が除去された領域に第 2 の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 2】

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 3】

前記反応性界面活性組成物が前記第 1 の層の上に前記第 1 の層とは異なる層としてコーティングされることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

液体で処理することによって前記除去ステップで前記反応性界面活性組成物が除去されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

加熱することによって前記除去ステップで前記反応性界面活性組成物が除去されること

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除去ステップで前記反応性界面活性組成物が除去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】

電極の上に配置された第 1 の有機活性層と、反応性界面活性組成物を含むパターン化された層と、第 2 の有機活性層とを含み、前記反応性界面活性組成物はエーテルセグメントおよびフルオロエーテルセグメントを含むマクロモノマーの主鎖を有する化合物から選択されるフッ素化マクロモノマーよりなる群から選択され、前記反応性界面活性組成物を含むパターン化された層は第 1 の有機活性層上にあり、第 2 の有機活性層は、前記反応性界面活性組成物を含むパターン化された層によって形成された領域の内側に閉じ込められていることを特徴とする有機電子デバイス。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【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

【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。

【0002】

本出願は、2006年4月10日に提出された米国特許出願第 11 / 401151 号明細書の優先権を主張する。

【背景技術】

【0003】

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。

【0004】

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 DVD 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、フルカラー、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。

【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性が生じた。

【0006】

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

構造体、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。閉じ込め構造体は、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。効率的に閉じ込めを行うためには、これらの構造体が、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。これらの構造体内に発光インクが印刷される場合、そのインクが構造体の上部表面を濡らし、そのためその構造体付近でインクを含めた構造体全体の厚さの均一性が低下する。したがって、構造体を発光「ピクセル」領域の外側に移動させる必要があり、それによってデバイスの動作中ににおける厚さの不均一性は不可視化される。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。実用的な閉じ込め構造体は、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。

【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。

【0008】

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体（ピクセルのウェル、チャネル）の CF_4 -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2004-0094768号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2004-0102577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03/063555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03/008424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12】国際公開第01/41512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（Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology）、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】

【0010】

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、

前記第 1 の層上に、エーテルセグメントおよびフルオロエーテルセグメントを含むマクロモノマーの主鎖を有する化合物から選択されるフッ素化マクロモノマーよりなる群から選択される反応性界面活性組成物をコーティングして、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コーティング層を形成するステップと、

前記コーティング層を放射線に露光するステップであって、前記放射線がパターンで適用され、前記反応性界面活性組成物の暴露領域および非暴露領域を形成するステップと、
反応性界面活性組成物の暴露領域または非暴露領域のいずれかの反応性界面活性組成物を除去するステップと、

前記除去ステップで反応性界面活性組成物が除去された領域に第 2 の層を形成するステップとを含む方法を提供する。

【0012】

上記方法では、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。更に、上記方法では、前記反応性界面活性組成物が前記第 1 の層の上に前記第 1 の層とは異なる層としてコーティングされることを特徴とする。更に、上記方法では、液体で処理することによって前記除去ステップで前記反応性界面活性組成物が除去されることを特徴とする。更に、上記方法では、加熱することによって前記除去ステップで前記反応性界面活性組成物が除去されることを特徴とする。更に、上記方法では、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除去ステップで前記反応性界面活性組成物が除去されることを特徴とする。

【0013】

電極の上に配置された第 1 の有機活性層と、反応性界面活性組成物を含むパターン化された層と、第 2 の有機活性層とを含み、前記反応性界面活性組成物はエーテルセグメントおよびフルオロエーテルセグメントを含むマクロモノマーの主鎖を有する化合物から選択されるフッ素化マクロモノマーよりなる群から選択され、前記反応性界面活性組成物を含むパターン化された層は第 1 の有機活性層上にあり、第 2 の有機活性層は、前記反応性界面活性組成物を含むパターン化された層によって形成された領域の内側に閉じ込められていることを特徴とする有機電子デバイスを提供する。

【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】

本発明は、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、

前記第 1 の層上に、エーテルセグメントおよびフルオロエーテルセグメントを含むマクロモノマーの主鎖を有する化合物から選択されるフッ素化マクロモノマーよりなる群から選択される反応性界面活性組成物をコーティングして、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コーティング層を形成するステップと、

前記コーティング層を放射線に露光するステップであって、前記放射線がパターンで適用され、前記反応性界面活性組成物の暴露領域および非暴露領域を形成するステップと、

反応性界面活性組成物の暴露領域または非暴露領域のいずれかの反応性界面活性組成物を除去するステップと、

前記除去ステップで反応性界面活性組成物が除去された領域に第２の層を形成するステップとを含む方法を提供する。

【００１８】

上述した発明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体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、電子部品内のキャリアを移送するように構成された部材、構造体、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、あるいは、その層上に塗布されて、その層よりも表面エネルギーが低い層を形成する組成物であること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形態の組成物、材料が分散して分散液を形成する液体形態の組成物、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形態の組成物を意味することを意図している。「液体形態の組成物」は、溶媒または担体流体を加えなくても液体である組成物、すなわち、その凝固温度よりも高温における組成物を意味することを意図している。

【0032】

用語「液体閉じ込め構造体」は、ワークピースの内部または上の構造体であって、そのような1つまたは複数の構造体が、それ自体または集合的に、ワークピース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体を意味することを意図している。液体閉じ込め構造体としては、カソードセパレータまたはウェル構造体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 (over)」は、ある層、部材、または構造体が、別の層、部材、または構造体の直上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、または構造体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」、「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、または装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されるわけではなく、そのようなプロセス、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。

【0036】

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。

【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】

（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中の材料の少なくとも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組成物の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、あるいは、その層上に塗布されて、その層よりも表面エネルギーが低い層を形成する。

【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、脱離性（liftability）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、脱離性（liftability）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。

【0043】

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。

【 0 0 4 4 】

R S A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、フォトリソ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。

【 0 0 4 5 】

一実施形態においては、R S A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、R S Aは、放射線に露光すると、硬化する、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、R S Aは、放射線重合性基を有する材料から実質的になる。このような基の例としては、オレフィン、アクリレート、メタクリレート、およびビニルエーテルが挙げられるが、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、R S A材料は、架橋を生じさせることができる2つ以上の重合性基を有する。一実施形態においては、R S A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、R S Aは、200～300 nmの範囲内の波長を有する深UV線に露光すると主鎖が分解する少なくとも1つのポリマーから実質的になる。このような分解が生じるポリマーの例としては、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリケトン、ポリスルホン、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 0 4 6 】

一実施形態においては、R S A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、R S Aの全重量を基準にして、一般に0.001%～10.0%の量で存在する。

【 0 0 4 7 】

一実施形態においては、R S Aは、放射線に露光すると、硬化する、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。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ものであってもよい。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、アリアルケトン類、過酸化物、ペイミダゾール類、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、ベンゾイルシクロヘキサノール、メチルチオフェニルホルキノケトン類、ホルキノフェニルアミノケトン類、ハロゲンアセトフェノン類、オキシスルホンケトン類、スルホンケトン類、オキシスルホンケトン類、スルホンケトン類、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。

【 0 0 4 8 】

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】

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ものであってもよい。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。例えば、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。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ってもよい。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)8857A、およびシグマ-アルドリッチ・カンパニー(Sigma-Aldrich Co.)(ミズーリ州セントルイス(St. Louis, MO))より入手可能なアクリル酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-ヘンエイコサフルオロドデシル($H_2C=CHCO_2CH_2CH_2(CF_2)_9CF_3$)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【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5000を超える。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】

RSAは、開裂可能な側鎖を有するオリゴマー材料またはポリマー材料であってもよく、これらの側鎖を有する材料は、側鎖を有さない材料とは異なる表面エネルギーを有する

フィルムを形成する。例えば、RSAは非フッ素化主鎖と、部分フッ素化または完全フッ素化側鎖とを有する。これらの主鎖を有するRSAからは、これらの主鎖を有さないRSAから作製したフィルムよりも低い表面エネルギーを有するフィルムが形成される。たとえば、このRSAを第1の層に適用し、あるパターンで放射線に露光して側鎖を開裂させ現像することによって、側鎖を除去することができる。これによって、放射線に露光し側鎖が除去された領域の高い表面エネルギーと、側鎖が残留する非露光領域の低い表面エネルギーとのパターンが生じる。一例では、側鎖は熱的に不安定であり、赤外レーザーなどを使用して加熱すると開裂する。この場合、赤外線の露光と同時に現像が起こりうる。あるいは現像は、真空の使用または溶媒処理によって行うことができる。ある場合には、UV線に露光することによって側鎖を開裂させることができる。前述の赤外系と同様に、現像は、放射線への露光と同時に行うこともできるし、真空の使用または溶媒処理によっても行うことができる。

【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50 未満の厚さとなる。ある実施形態においては、露光領域中に残留する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。

【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】

RSA処理が、第1の有機活性層の形成と同時に行われてもよい。例えば、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形成される。

【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塗布される。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の層の上に塗布される。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】

ある場合には、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層を形成する第2のステップとを含む。犠牲層は、どのような現象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、現象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、レーザーで選択部分のみを露光することによって形成される。露光時間は、使用されるR

S A 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、空气中または不活性雰囲気中で行うことができる。

【 0 0 6 9 】

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、R S A 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。一実施形態においては、加熱温度は150 未満である。

【 0 0 7 0 】

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R S A の露光領域とR S A の未露光領域とが得られる。

【 0 0 7 1 】

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、R S A の露光領域または未露光領域のいずれかのR S A 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、フォトリソ技術分野において周知である。

【 0 0 7 2 】

一実施形態においては、R S A を放射線に露光することによって、R S A 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、R S A の露光領域が不溶化し、溶媒で処理するとR S A の未露光領域が除去される。

【 0 0 7 3 】

一実施形態においては、R S A を可視光線またはUV線に露光することによって、露光領域中のR S A 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で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R S A 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。

【 0 0 7 4 】

一実施形態においては、R S A 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。

【 0 0 7 5 】

R S A でコーティングした後、放射線に露光される。R S A で覆われた表面はコーティング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R S A の一部が除去される場合には、R S A によって覆われている第1の層の領域は、R S A 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。

【 0 0 7 6 】

相対表面エネルギーの測定方法の1つは、R S A 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の層が形成される。第2の層は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2の層は液相堆積技術によって形成される。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の層上に塗布され、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塗布される。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塗布される。

【0079】

別の例では、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形成される。

【0080】

一例として、第1の層が液体閉じ込め構造体の上に形成されてもよい。完全な閉じ込めには不十分な構造体であるが、印刷された層の厚さの均一性をなお調整できる構造体を使用することが望ましい場合がある。この場合、厚さ調節構造体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することも望ましい。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。

【0081】

例えば、第1の層が、いわゆるバンク構造体の上に形成される。バンク構造体は、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。バンク構造体は、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/または下にある構成要素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構成要素としては、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体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体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、RSA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、あるいはフォトリソパターンを介した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。

【0084】

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のコーティングが行われる。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が塗布される。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100～3000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)

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ピング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）に塗布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の直前に形成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を形成する前に、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を形成する前に、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の直前に形成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を形成する前に、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塗布される。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、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として有用である。アノード層１１０は、カソード層１６０よりも正孔の注入が効率的な電極である。アノードは、金属、混合金属、合金、金属酸化物、または混合酸化物を含有する材料を含むことができる。好適な材料としては、第２族元素（すなわち、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ）、第１１族元素、第４族、第５族、および第６族の元素、ならびに第８～１０族の遷移元素の混合酸化物が挙げられる。アノード層１１０を光透過性にするためには、インジウム・スズ酸化物などの第１２族、第１３族、および第１４族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、語句「混合酸化物」は、第２族元素、あるいは第１２族、第１３族、または第１４族の元素から選択される２つ以上の異なる陽イオンを有する酸化物を意味する。アノード層１１０の材料の一部の非限定的な具体例としては、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が、これらに限定されるものではない。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形成する前に、第1の可撓性複合障壁構造体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、全体の層として形成し（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ブ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形成することができる。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形成される。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形成される。

【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（TDATA）；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（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'-ジアミン（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（TPS）；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（DEH）；トリフェニルアミン（TPA）；ビス〔4-（N,N-ジエチルアミノ）-2-メチルフェニル〕（4-メチルフェニル）メタン（MPMP）；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（PPR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（DCZB）；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ブ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形成することができる。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形成される。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形成される。

【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(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、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(Thompson)らによる米国特許公報(特許文献10)、ならびにバローズ(Burrows)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)、ポリチオフエン、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。

【0103】

光活性層140は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、光活性層は、前述のような溶液堆積法によって形成される。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形成される。

【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、 Alq_3 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(「DDPA」)、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(「DPA」)など)；アゾール化合物(たとえば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-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」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_2O 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 . 4 e V 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 . 4 e V 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 110 は通常約 500 nm 以下、たとえば約 10 ~ 200 nm であり；緩衝層 120 および正孔輸送層 130 はそれぞれ通常約 250 nm 以下、たとえば約 50 ~ 200 nm であり；光活性層 140 は通常約 1000 nm 以下、たとえば約 50 ~ 80 nm であり；任意選択の層 150 は通常約 100 nm 以下、たとえば約 20 ~ 80 nm であり；カソード層 160 は通常約 100 nm 以下、たとえば約 1 ~ 50 nm である。アノード層 110 またはカソード層 160 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 100 nm 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】

（参考例 1）

実施例 1 では、第 1 の層の形成と同時にに行われる 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 Co., Ltd., 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 2：95% の材料 A と、RSA 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（Zonyl）（登録商標）8857A）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气中 130°C 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、窒素雰囲気コンベクションオープン中200℃で30分間熱硬化させた。アニソール中において、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を比較した。RSAを含有するコーティング2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（Zonyl）（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】

（参考例2）

実施例2では、第1の層の形成後のRSAのコーティングを示す。この第1の層は有機活性層である。

【0117】

材料Aのコーティングをガラススライド上に作製し、窒素雰囲気コンベクションオープン中200℃で30分間硬化させた。RSAとしてのフッ素化アクリレートモノマー（本願特許出願人のゾニル（Zonyl）（登録商標）TA-N）の溶液を、硬化した材料Aの表面上にスピンコーティングした。このRSA溶液は、ヘキサフルオロプロポキシベンゼン中に固形分が約20%であった。このRSAを、ホットプレート上で空気中130℃で加熱することによって硬化させた。未硬化のRSAは、ペトリ皿中のトリフルオロトルエンに15分間浸漬することによって洗い落とし、空気中周囲温度で乾燥させた。未コーティングの硬化した材料Aの接触角は、アニソールを使用して測定すると約9度であった。この未コーティングの硬化した材料Aの接触角は、表面をトリフルオロトルエンで単純に洗浄した（RSAコーティングを有さない）場合の実験誤差の範囲内と同じであった。この接触角は、材料A上にRSAをコーティングし、オープン中でRSAを反応させることなくトリフルオロトルエンで洗い落としした場合の実験誤差の範囲内と同じであった。オープンで硬化させたRSA表面の接触角は27度であった。これは、このRSAが、下にある表面のエネルギーに悪影響を与えることなく塗布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のコーティングを示す。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 interferometric profiler）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（Å）であった。このRSAを空気中で化学線（紫外線）（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分間浸漬することによって洗い落とした。RSAが化学線（紫外線）に露光した領域上のアニソールの接触角は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、このことは未露光の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可能なことを示している。RSAを有さない材料Aのコーティングを化学線に露光しても、接触角は変化しなかった。このことは、化学線（紫外線）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RSAのコーティングを示す。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によってパターンを形成して、210で示される幅約90ミクロンおよびライン間の間隔10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211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(Zonyl)(登録商標)TA-Nのコーティング230を形成し、空气中で乾燥させた。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365～404nmの範囲内である光源からの放射線を露光し、露光領域が、ITO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、ITO上の材料Aで覆われた領域211と、およびガラス上の材料Aで覆われた領域220とを示している。アニソール中に、BH119およびBH215(どちらも出光(Idemitsu))を8:92の比率で含み、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0.08mmであり、連続した印刷線が形成された。RSA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でコーティング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のコーティングを示す。

【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(Zonyl)(登録商標)TA-NのRSAコーティングを上塗りした。このRSAコーティングに最大約4J/cm²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40～45度まで変化した。露光を空気中に行っても不活性雰囲気中に行っても、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のコーティングを示し、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气中で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。U

V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。UV線に露光していないRSAコーティング上のアニソールの接触角は10度であった。これは、UV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、露光領域に残留し、接触角が約55度であり、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】

【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。