(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6371304号
(P6371304)

(45)発行日　平成30年8月8日(2018.8.8)　(24)登録日　平成30年7月20日(2018.7.20)

(51)Int.Cl.　　F I
H05B 33/10 (2006.01)　　H05B 33/10
H01L 51/50 (2006.01)　　H05B 33/14 A
H05B 33/22 D

請求項の数 7　(全 52 頁)

(21)出願番号　特願2015-547447 (P2015-547447)
(86)(22)出願日　平成25年12月9日 (2013.12.9)
(65)公表番号　特表2016-506039 (P2016-506039A)
(43)公表日　平成28年2月25日 (2016.2.25)
(86)国際出願番号　PCT/US2013/073822
(87)国際公開番号　WO2014/093200
(87)国際公開日　平成26年6月19日 (2014.6.19)
審査請求日　平成28年9月15日 (2016.9.15)
(31)優先権主張番号　61/736,698
(32)優先日　平成24年12月13日 (2012.12.13)
(33)優先権主張国　米国 (US)

早期審査対象出願

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０５．ウィルミントン．センターロード９７４．ピー・オー・ボックス２９１５．チェスナット・ラン・プラザ
(74)代理人　110001243
特許業務法人　谷・阿部特許事務所
(72)発明者　アダム　フェンニモア
アメリカ合衆国　１９８０８　デラウェア州　ウィルミントン　アビー　ロード　７０４

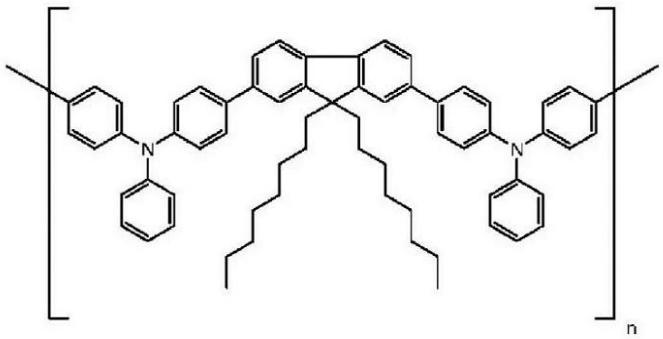
最終頁に続く

(54)【発明の名称】閉じ込め層およびそれを使って製造されるデバイスを製造するための方法および材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１層の上への閉じ込め第２層の形成方法であって、前記方法が、
フッ素化材料および光開始剤を含んでなる前記第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；
芳香族アミン化合物を含む下塗り層で前記第１層を処理する工程と；
活性化放射線で前記下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
前記下塗り層を現像して前記下塗り層を前記非露光部から効果的に除去し、その上にパターン化下塗り層を有する第１層をもたらす工程であって、前記パターン化下塗り層が前記第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
前記第１層上の前記パターン化下塗り層上に液相堆積によって前記第２層を形成する工程と
を含み、
重合性または架橋性基を有する物質は前記第１層および前記下塗り層中になく、
前記芳香族アミン化合物は下記に示される式を有する、

【化１】

ポリマーA2



方法。

【請求項２】

電極、第１有機活性層、および第２有機活性層をその上に有する支持体を含んでなる有機電子デバイスの製造方法であって、前記方法が、

前記第１有機活性層を前記電極の上に形成する工程であって、前記第１有機活性層がフッ素化材料および光開始剤を含んでなり、前記第１有機活性層が第１表面エネルギーを有する工程と；

芳香族アミン化合物を含む下塗り層で前記第１有機活性層を処理する工程と；

活性化放射線で前記下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；

前記下塗り層を現像して前記下塗り層を前記非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層を有する第１有機活性層をもたらす工程であって、前記パターン化下塗り層が前記第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；

前記第１有機活性層上の下塗り層の前記パターン上に液相堆積によって前記第２有機活性層を形成する工程と

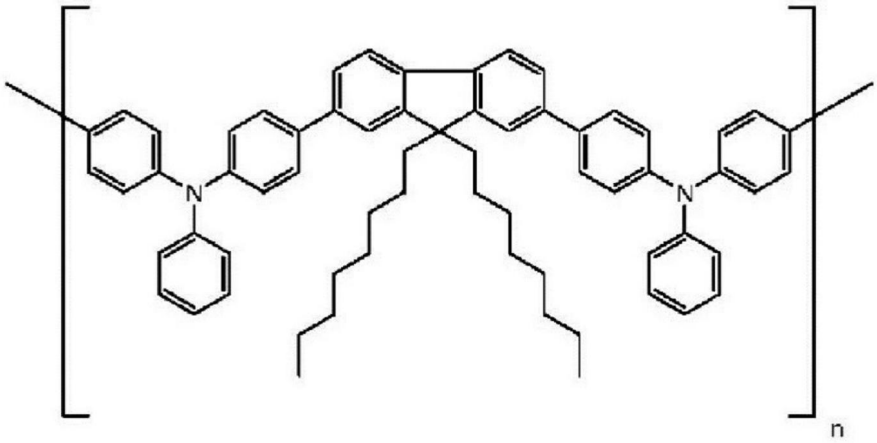
を含み、

重合性または架橋性基を有する物質は前記第１有機活性層および前記下塗り層中になく、

前記芳香族アミン化合物は下記に示される式を有する、

【化６】

ポリマーA2



方法。

【請求項３】

第１層の上への閉じ込め第２層の形成方法であって、前記方法が、

フッ素化材料を含んでなる前記第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；

前記第１層上に中間層を形成する工程であって、前記中間層が光開始剤を含んでなる工程と；

芳香族アミン化合物を含む下塗り層を前記中間層上に形成する工程と；

活性化放射線で前記下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；

前記下塗り層を現像して前記下塗り層および前記中間層を前記非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層をその上に有する第１層をもたらす工程であって、前記パターン化下塗り層が前記第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；

前記第１層上の前記パターン化下塗り層上に液相堆積によって前記第２層を形成する工程と

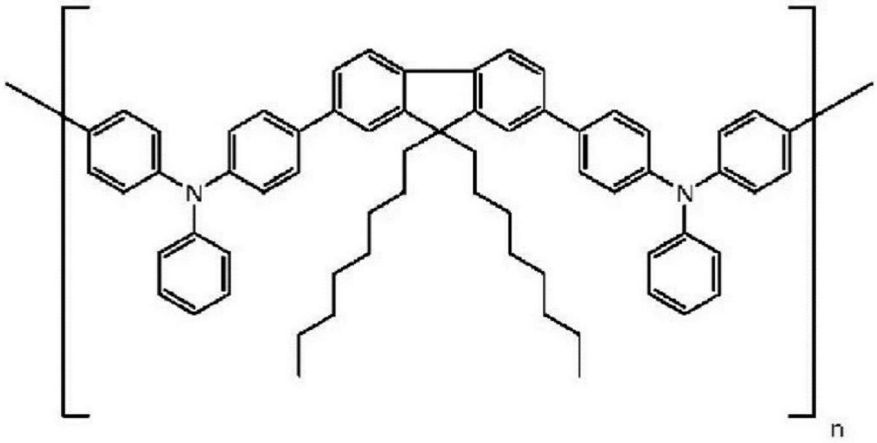
を含み、

重合性または架橋性基を有する物質は前記第１層および前記下塗り層中になく、

前記芳香族アミン化合物は下記に示される式を有する、

【化１１】

ポリマーA2



方法。

【請求項４】

電極、第１有機活性層、および第２有機活性層をその上に有する支持体を含んでなる有機電子デバイスの製造方法であって、前記方法が、

前記第１有機活性層を前記電極の上に形成する工程であって、前記第１有機活性層がフッ素化材料を含んでなり、前記第１有機活性層が第１表面エネルギーを有する工程と；

前記第１有機活性層上に中間層を形成する工程であって、前記中間層が光開始剤からなる工程と；

芳香族アミン化合物を含む下塗り層を前記中間層上に形成する工程と；

活性化放射線で前記下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；

前記下塗り層を現像して前記下塗り層および前記中間層を前記非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層を有する第１有機活性層をもたらす工程であって、前記パターン化下塗り層が前記第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；

前記第１有機活性層上の下塗り層の前記パターン上に液相堆積によって前記第２有機活性層を形成する工程と

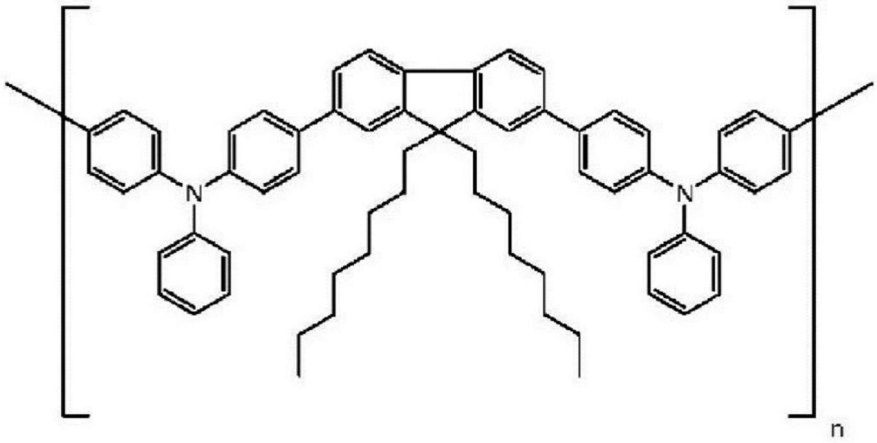
を含み、

重合性または架橋性基を有する物質は前記第１有機活性層および前記下塗り層中になく、

前記芳香族アミン化合物は下記に示される式を有する、

【化１６】

ポリマーA2



方法。

【請求項５】

前記光開始剤が光酸発生剤である、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。

【請求項６】

前記光開始剤がフリーラジカル発生剤である、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。

【請求項７】

前記光開始剤がオニウム塩である、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願の相互参照

本願は、米国特許法第１１９条（ｅ）項の下、その全体を本明細書に参照により援用される、２０１２年１２月１３日出願の米国仮特許出願第６１／７３６，６９８号明細書の優先権を主張するものである。

【０００２】

本開示は一般に、電子デバイスの製造方法に関する。それはさらに、本方法によって製造されるデバイスに関する。

【背景技術】

【０００３】

有機活性材料を利用した電子デバイスは、多くの異なる種類の電子装置中に存在する。そのようなデバイスにおいて、有機活性層は２つの電気接触層の間に挟まれている。

【０００４】

電子デバイスの一種類は、有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）である。ＯＬＥＤは、それらの高い電力変換効率および低い加工コストのためにディスプレイ用途に有望である。そのようなディスプレイは、携帯電話、電子手帳、ノートパソコン、およびＤＶＤプレーヤーなどの、バッテリー動力源の携帯用電子デバイスにとりわけ有望である。これらの用途は、低い電力消費に加えて高い情報量、フルカラー、および速いビデオ速度応答時間のディスプレイを必要とする。

【０００５】

フルカラーＯＬＥＤの製造における最近の研究は、カラーピクセルを製造するためのコ

スト効果的な、高処理能力の方法の開発に向けられている。液体処理による単色ディスプレイの製造のためには、スピンコーティング法が広く採用されてきた（たとえば、Ｄａｖｉｄ Ｂｒａｕｎ ａｎｄ Ａｌａｎ Ｊ．Ｈｅｅｇｅｒ，Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔｅｒｓ ５８，１９８２（１９９１）を参照されたい）。しかし、フルカラーディスプレイの製造は、単色ディスプレイの製造に用いられる手順の特定の修正を必要とする。たとえば、フルカラー画像のディスプレイを製造するために、各ディスプレイピクセルは、それぞれがディスプレイ３原色、赤、緑、および青の１つを発する、３つのサブピクセルに分割される。３つのサブピクセルへのフルカラーピクセルのこの分割は、液体着色材料（すなわち、インク）の拡散および色混合を防ぐために現行法を修正することが必要となる。

【０００６】

インク閉じ込めを提供するための幾つかの方法が文献に記載されている。これらは、閉じ込め構造、表面張力の不連続性、および両方の組み合わせをベースとしている。閉じ込め構造は、拡散に対する幾何学的障害：ピクセルウェル、バンクなどである。有効であるためにこれらの構造は、大きく、堆積材料の湿潤厚さに匹敵するものでなければならない。放射性インクがこれらの構造へ印刷される場合、それは構造表面上をぬらし、それゆえ厚さの一様性は、この構造の近くで低下する。それ故この構造は放射「ピクセル」領域の外側に移動しなければならず、したがって非一様性は、作動中には目に見えない。ディスプレイ（とりわけ高解像度ディスプレイ）上の制限されたスペースのために、これは、ピクセルの利用可能な放射領域を減少させる。実際の閉じ込め構造は一般に、電荷注入層および電荷輸送層の連続層を堆積する場合に品質に悪影響を及ぼす。その結果、層はすべて印刷されなければならない。

【０００７】

さらに、表面張力の不連続性は、低い表面張力材料の印刷領域か蒸着領域かのどちらかが存在する場合に得られる。これらの低い表面張力材料は一般に、第１有機活性層をピクセル領域に印刷するかまたはコートする前に適用されなければならない。一般にこれらの処理の使用は、連続的な非放射層をコートする場合に品質に影響を及ぼし、したがって層はすべて印刷されなければならない。

【０００８】

２つのインク閉じ込め技術の組み合わせの例は、フォトレジストバンク構造（ピクセルウェル、チャネル）のCF_4－プラズマ処理である。一般に、活性層のすべては、ピクセル領域に印刷されなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

すべてのこれらの閉じ込め方法は、連続コーティングを妨げるという欠点を有する。１つまたは複数の層の連続コーティングは、それがより高い収率およびより低い設備コストをもたらすことができるので望ましい。それ故、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】

【００１０】

第１層の上への閉じ込め第２層の形成方法であって、前記方法が、

フッ素化材料および光開始剤を含んでなる第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；

本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層で第１層を処理する工程と；

活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；

下塗り層を現像して下塗り層を非露光部から効果的に除去し、その上にパターン化下塗り層を有する第１層をもたらす工程であって、パターン化下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；

第１層上のパターン化下塗り層上に液相堆積によって第２層を形成する工程と
を含んでなる方法が提供される。
【００１１】
第１層の上への閉じ込め第２層の形成方法であって、前記方法が、
フッ素化材料を含んでなる第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；
第１層上に中間層を形成する工程であって、前記中間層が光開始剤を含んでなる工程と；
本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層を中間層上に形成する工程と；
活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を現像して下塗り層および中間層を非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層をその上に有する第１層をもたらす工程であって、パターン化下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
第１層上のパターン化下塗り層上に液相堆積によって第２層を形成する工程と
を含んでなる方法がさらに提供される。
【００１２】
前述の概要および以下の詳細な説明は、例示的および説明的なものであるにすぎず、添付の特許請求の範囲に定義されるような、本発明を限定するものではない。
【００１３】
実施形態は、本明細書において提示されるような概念の理解を向上させるために添付図に例示される。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】接触角を例示する図である。
【図２】有機電子デバイスの図である。
【図３】下塗り層を有する有機電子デバイスの一部の図である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
当業者には、図面中の物体が、平易かつ明快にするために例示されており、必ずしも縮尺通りに描かれているわけではないことが分かる。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は他の物体と比べて拡大されている場合がある。
【００１６】
第１層の上への閉じ込め第２層を形成するためのプロセスＩであって、プロセスＩが、
フッ素化材料および光開始剤を含んでなる第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；
本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層で第１層を処理する工程と；
活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を現像して下塗り層を非露光部から効果的に除去し、その上にパターン化下塗り層を有する第１層をもたらす工程であって、パターン化下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
第１層上のパターン化下塗り層上に液相堆積によって第２層を形成する工程と
を含んでなる方法が提供される。
【００１７】
第１層の上への閉じ込め第２層を形成するためのプロセスＩＩであって、プロセスＩＩが、
フッ素化を含んでなる第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；

第１層上に中間層を形成する工程であって、前記中間層が光開始剤を含んでなる工程と；
本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層を中間層上に形成する工程と；
活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を現像して下塗り層および中間層を非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層をその上に有する第１層をもたらす工程であって、パターン化下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
第１層上のパターン化下塗り層上に液相堆積によって第２層を形成する工程と
を含んでなる方法がまた提供される。

【００１８】
多くの態様および実施形態が上に説明されてきたが、これらは単に例示的なもので、非限定的なものである。本明細書を読めば、当業者には、その他の態様および実施形態が本発明の範囲から逸脱することなく可能であることが分かるであろう。

【００１９】
いずれか１つまたは複数の実施形態のその他の特徴および利益は、以下の詳細な説明から、および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。この詳細な説明では、最初に、用語の定義および説明を扱い、続いて、プロセスＩ、プロセスＩＩ，有機電子デバイス、最後に、実施例を扱う。

【００２０】
１．用語の定義および説明
以下に説明される実施形態の詳細を扱う前に、一部の用語が定義または説明される。

【００２１】
用語「活性な」は、層または材料に言及する場合、電子特性または電気放射特性を示す層または材料を意味することを意図している。電子デバイスにおいて、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、電荷が電子か正孔かのどちらかであり得る、電荷を導く、注入する、輸送する、または遮断する材料、および放射線を受け取る場合に放射線を発するかまたは電子－正孔ペアの濃度の変化を示す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】
用語「芳香族」は、それが化合物または基に言及する場合、非局在化パイ電子を有する少なくとも１つの不飽和環状基を含んでなる有機化合物または基を意味することを意図している。芳香族環状基は４ｎ＋２ｐｉの電子を有し、本質的に平面的である。この用語は、炭素および水素原子のみを有する芳香族化合物および基、ならびに環状基内の１つまたは複数の炭素原子が窒素、酸素、硫黄などの、別の原子で置換されているヘテロ芳香族化合物および基の両方を包含することを意図している。

【００２３】
用語「芳香族アミン化合物」は、少なくとも１つのアミノ窒素が少なくとも１つの芳香族基に直接結合した化合物を意味することを意図している。用語「アミノ窒素」は、孤立電子対を持った窒素原子を意味することを意図している。芳香族アミン化合物は、少なくとも１つのアミノ基を含み、それは、NR_3（ここで、Ｒは、Ｈ、Ｄ、アルキルまたはアリールであり、少なくとも１つのＲはアリールである）として表すことができる。

【００２４】
用語「アリール」は、芳香族化合物に由来する基を意味することを意図している。この用語は、２つ以上の結合のポイントを有する「アリーレン」基を含むことを意図している。同様に、用語「フェニル」は、「フェニレン」を包含することを意図しており、「ナフチル」は、「ナフチレン」を包含することを意図している、などである。

【００２５】
用語「閉じ込められた（ｃｏｎｔａｉｎｅｄ）」は、層に言及する場合、層が印刷され

るときに、それが閉じ込められていない場合には拡散するという自然の傾向があるにもかかわらず、それが堆積している領域を越えて有意に拡散しないことを意味することを意図している。「化学的閉じ込め」では、層は、表面エネルギー効果によって閉じ込められる。「物理的閉じ込め」では、層は、物理的障壁構造によって閉じ込められる。層は、化学的閉じ込めと物理的閉じ込めとの組み合わせによって閉じ込められてもよい。

【００２６】

用語「現像すること」および「現像」は、放射線に露光された材料の領域と放射線に露光されなかった領域との間の物理的差別化、および露光領域か非露光領域かのどちらかの除去を意味する。

【００２７】

用語「電極」は、電子構成要素内でキャリアを輸送するために配置構成された部材または構造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、キャパシタ電極、ゲート電極などであってもよい。電極は、トランジスタ、キャパシタ、抵抗器、インダクタ、ダイオード、電子部品、電力供給装置、またはそれらの任意の組み合わせの一部を含んでもよい。

【００２８】

用語「フッ素化された」は、有機化合物に言及する場合、化合物において炭素に結合した水素元素の１つまたは複数がフッ素で置換さ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、部分的におよび完全にフッ素化された物質を包含する。

【００２９】

用語「正孔輸送」は、層、材料、部材、または構造体に言及する場合、相対的効率および電荷の小さい損失で層、材料、部材、または構造体の厚さを通る正電荷の移動を容易にするような層、材料、部材、または構造体を意味することを意図している。

【００３０】

用語「層」は、用語「フィルム」と同じ意味で用いられ、所望の領域を覆うコーティングを意味する。この用語はサイズによって限定されない。この領域は、全体デバイスほどに大きいかもしくは実視覚表示などの特異的な機能領域ほどに小さい、または単一サブピクセルほどに小さいものであり得る。層およびフィルムは、蒸着、液相堆積（連続および不連続技術）、ならびに熱転写などの、任意の従来型堆積技術によって形成することができる。層は、高度にパターン化されていてもよいし、または全体的で、パターン化されていなくてもよい。

【００３１】

用語「液体組成物」は、材料が溶解して溶液を形成している液体媒体、材料が分散して分散液を形成している液体媒体、または材料が懸濁して懸濁液もしくはエマルジョンを形成している液体媒体を意味することを意図している。

【００３２】

用語「液体媒体」は、純液体、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つまたは複数の溶剤が存在するかどうかにかかわらず使用される。

【００３３】

用語「有機電子デバイス」は、１つまたは複数の有機半導体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）電子的過程を用い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、光スイッチ、光トランジスタ、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、光起電力デバイスまたは太陽電池）、（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を含むデバイス（たとえば、トランジスタまたはダイオード）、または項目（１）～（４）のデバイスの任意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。

【００３４】
用語「光活性な」は、印加電圧によって活性化されるときに発光する（発光ダイオードもしくは化学セルなどの）または放射エネルギーに応答し、印加バイアス電圧を使用してまたは使用せずに信号を発生する（光検出器もしくは光起電力セルにおけるなどの）材料もしくは層に関する。
【００３５】
用語「光開始剤」は、活性化放射線に露光された場合に、反応性化学種を発生させる化合物または化合物の組み合わせを意味することを意図している。用語「活性化放射線」は、光開始剤がその波長に敏感であり、光開始剤がその波長で反応性化学種を発生させる波長を有する放射線を意味する。
【００３６】
用語「重合性基または架橋性基」は、反応して連結された繰り返し単位の鎖または網状構造を形成する、基、または基の組み合わせを意味する。用語「従来型の重合性または架橋性基」は、そのような反応を受けることが典型的に知られている、基、または基の組み合わせを意味する。従来型の重合性または架橋性基の種類の例としては、オレフィン基、アクリレート、メタクリレート、ビニルエーテル、シロキサン、環状エーテル、シクロアルケン、アセチレン基、シアネート基、１－ベンゾ－３，４－シクロブタンなどが挙げられる。
【００３７】
用語「放射する」および「放射」は、そのような放射が光線、波動、または粒子の形態にあるかどうかにかかわらず、任意の形態の熱、全体電磁スペルトル、または原子を構成する粒子などの、任意の形態のエネルギーを加えることを意味する。
【００３８】
用語「表面エネルギー」は、材料から単位面積の表面を生成するために必要とされるエネルギーである。表面エネルギーの特徴は、所与の表面エネルギーの液体材料が、十分により低い表面エネルギーの表面をぬらさないことである。低い表面エネルギーの層は、より高い表面エネルギーの層よりもぬらすのがより困難である。
【００３９】
本明細書において使用される場合、用語「の上に」は、層、部材、または構造が別の層、部材、または構造に直接隣接しているかまたは接触していることを必ずしも意味しない。追加の、介在する層、部材または構造が存在してもよい。
【００４０】
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」、「含有する」、「含有すること」またはそれらの他の任意の変形は、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んでなるプロセス、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ないかまたは固有のものでもない他の要素を含むことができる。
【００４１】
同様に、本明細書の主題の実施形態が、ある種の特徴または要素からなる、またはある種の特徴または要素によってもしくはそれらから構成されると記述されるかまたは記載される場合、明確に記述されるかまたは記載されるものに加えて１つまたは複数の特徴または要素が実施形態の中に存在してもよい。
【００４２】
本明細書の開示される主題の代わりの実施形態は、本質的にある種の特徴または要素からなると記載され、その実施形態においては、動作の原理または実施形態の際立った特性を実質的に変えるであろう特徴または要素はその中に存在しない。
【００４３】
本明細書の記載される主題のさらなる代わりの実施形態は、ある種の特徴または要素からなると記載され、その実施形態においては、またはその実体のない変形においては、具

体的に記述されたまたは記載された特徴または要素のみが存在する。

【００４４】

さらに、それとは反対を明記されない限り、「または」は、包含的な「または」を意味し、排他的な「または」を意味するものではない。たとえば、条件ＡまたはＢは、Ａが真であり（または存在し）Ｂが偽である（または存在しない）、Ａが偽であり（または存在せず）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つによって満たされる。

【００４５】

また、本明細書に記載される要素および成分を説明するために「ａ」または「ａｎ」も使用されている。これは便宜的に、かつ、本発明の範囲の一般的な意味を与えるために行われているにすぎない。この記述は、１つまたは少なくとも１つを含むと読まれるべきであり、それがそうでないことを意味することが明らでない限り単数形は複数形も含んでいる。

【００４６】

元素の周期表中の縦列に対応する族の番号は、ＣＲＣ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ，８１版（２０００－２００１）に見られるような「新表記法（Ｎｅｗ　Ｎｏｔａｔｉｏｎ）」の規則を使用している。

【００４７】

特に定義しない限り、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、本発明が属する技術分野の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に類似のまたは同等の方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験に使用することができるが、好適な方法および材料は以下に記載される。矛盾が生じた場合には、定義を含む、本明細書が優先される。さらに、材料、方法、および実施例は、例示的なものであるにすぎず、限定的であることを意図していない。

【００４８】

本明細書に記載されていない範囲の、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、有機発光ダイオードディスプレイ、光検出器、光電池、および半導体部材の技術分野内の教科書およびその他の情報源中に見ることができる。

【００４９】

２．プロセスＩ

プロセスＩは、

フッ素化材料および光開始剤を含んでなる第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；

動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層で第１層を処理する工程と；

活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；

下塗り層を現像して下塗り層を非露光部から効果的に除去し、その上にパターン化下塗り層を有する第１層をもたらす工程であって、パターン化下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；

第１層上のパターン化下塗り層上に液相堆積によって第２層を形成する工程と

を含んでなる。

【００５０】

上記方法のある実施形態においては、従来型の重合性または架橋性基を有する物質は第１層中にない。第１層は、フッ素化材料および光開始剤を含んでなり、ここで、従来型の重合性または架橋性基は存在しない。

【００５１】

上記方法のある実施形態においては、従来型の重合性または架橋性基を有する物質は下塗り層中にない。下塗り層は、本質的に芳香族アミン化合物からなり、ここで、従来型の重合性または架橋性基は存在せず、かつ、動作の原理または下塗り層の際立った特性を実

質的に変えるであろう他の構成要素は存在しない。

【００５２】

上記方法のある実施形態においては、従来型の重合性または架橋性基を有する物質は第１層または下塗り層中にない。重合または架橋反応がそのような基の存在を完全にはなくさず、これらの残った基が電子デバイスの性能に悪影響を及ぼし得ることは分かっている。驚くべきことにかつ予想外にも、上記方法において、下塗り層は、従来型の重合性または架橋性基の不在下に、露光し、現像して被露光材料のパターンを形成することができる。放射線に露光された場合に、下塗り層中の材料は反応して、非露光下塗り層と比べて、下にある第１層から除去されることが少なくなる。この変化は、露光部と非露光部との物理的差別化および現像を可能にするのに十分である。

【００５３】

ａ．フッ素化材料

フッ素化材料の組成は、第１層の表面エネルギーが下塗り層のそれよりも低い限り、特に限定されるものではない。

【００５４】

ある実施形態においては、フッ素化材料は、部分的におよび完全にフッ素化された炭化水素、フルオロカーボン誘導体、フルオロ芳香族化合物、フルオロポリマー、およびフッ素化酸からなる群から選択される。

【００５５】

ある実施形態においては、フッ素化材料はCF_4プラズマ－処理材料である。ある実施形態においては、CF_4プラズマ－処理材料は有機である。

【００５６】

ある実施形態においては、フッ素化材料はフッ素化酸ポリマーである。

【００５７】

ある実施形態においては、フッ素化材料は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーである。

【００５８】

ある実施形態においては、フッ素化材料は、従来型の重合性または架橋性基を持たない。

【００５９】

ｂ．光開始剤

光開始剤は、活性化放射線に露光された場合に反応性化学種を発生させる化合物または化合物の組み合わせである。反応性化学種の例としては、フリーラジカル、酸、および塩基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本明細書において使用される場合、用語「酸」および「塩基」は、ブレンステッド酸および塩基ならびにルイス酸および塩基を両方とも包含する。

【００６０】

フリーラジカルを発生させる光開始剤はよく知られており、たとえば、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．１９９３，９３（１），ｐｐ．４３５－４４８におけるように、広範囲にわたってレビューされている。そのような光開始剤の例示的な種類としては、アルファ－ハロアセトフェノンなどの、ハロゲン化合物；アゾ化合物；ベンゾインエーテル、ケタール、アセトフェノン類、ｏ－アシル化オキシミノケトン、およびアシルホスフィンオキシドなどの、芳香族カルボニル化合物；ヘキサアリールビスイミダゾロール；過酸化物およびペルオキシエステル；ケトンおよびキノン；チオキサントン；ケトクマリン；ならびに９－フェニルアクリジンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００６１】

酸を発生させる光開始剤はよく知られており、たとえば、Ｐｕｒｅ　Ａｐｐｌ．Ｃｈｅｍ．１９９２，６４，ｐｐ．１２３９－４８、およびＰｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．１９９６，２１，ｐｐ．１－４５におけるように、広範囲にわたってレビューされている。そのような光開始剤の例示的な種類としては、アリールジアゾニウム化合物、トリアリー

ルスルホニウム化合物、トリアリールセレニウム化合物およびジアリールヨードニウム化合物などの、オニウム化合物；スルホン酸のｏ－ニトロベンジルエステル、アルファ－スルホニルオキシケトン、Ｎ－ヒドロキシ－アミドスルホネート、Ｎ－ヒドロキシイミンスルホネート、およびイミノ－スルホネートなどの、スルホン酸の誘導体；ならびにトリクロロメチル－１，３，５－トリアジンおよびトリクロロメチルシクロヘキサジエノンなどの、ハロゲン化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。

【００６２】

塩基を発生させる光開始剤はよく知られており、たとえば、Ｐｕｒｅ Ａｐｐｌ．Ｃｈｅｍ．１９９２，６４，ｐｐ．１２３９－４８、Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．１９９６，２１，ｐｐ．１－４５、およびＰｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．３４（２００９）ｐｐ．１９４－２０９におけるように、広範囲にわたってレビューされている。そのような光開始剤の例示的な種類としては、カルバメート；Ｏ－アシルオキシム；第四級アンモニウム塩；スルホンアミド；ホルムアミド類；ニフェジピン；メタロセン；アミンイミド；アルファ－アミノケトン；アミジン前駆体；および芳香族ウレアが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００６３】

ある実施形態においては、光開始剤は、２種類以上の反応性化学種を発生させる。ある実施形態においては、光開始剤は、フリーラジカルおよび酸を発生させる。

【００６４】

ある実施形態においては、光開始剤はオニウム塩である。

【００６５】

ある実施形態においては、光開始剤は、ジアリールヨードニウム塩またはトリアリールスルホニウム塩である。

【００６６】

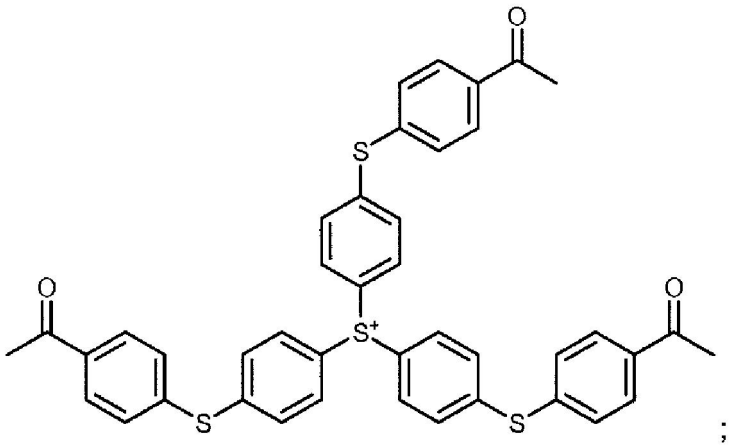
ある実施形態においては、光開始剤はフリーラジカル発生剤である。

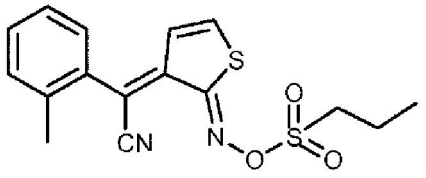
【００６７】

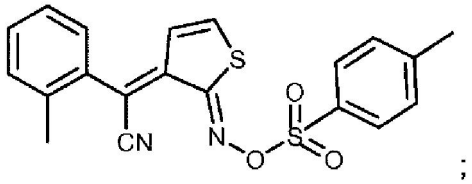
ある実施形態においては、活性化放射線は、３００ｎｍよりも大きい波長を有する。３００ｎｍよりも大きい波長に敏感であるいくつかの例示的な光開始剤としては、チオキサンテン－９－オン；フェナントレンキノン；２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノンと組み合わせたジフェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド；４－（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン；ジベンゾスベレノン；４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン；カンファーキノン；２－クロロチオキサンテン－９－オン；２－ベンジル－２－（ジメチルアミノ）－４’－モルホリノブチロフェノン；４，４’－ビックス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン；ベンゼン－トリカルボニルクロム；２－（４－メトキシスチリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン；３，５－ピリジンジカルボン酸、１，４－ジヒドロ－２，６－ジメチル－４－（２－ニトロフェニル）－、ジメチルエステル；ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン；ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン；トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート；トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニル－４－メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート；ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート；ビス（４－第三ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート；

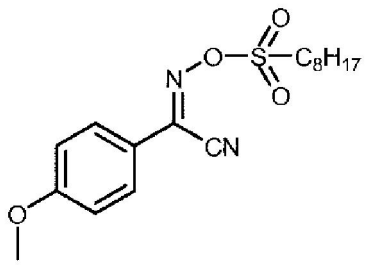
【００６８】

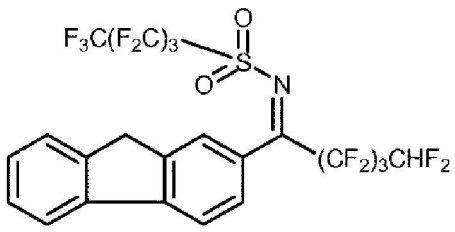
【化１】


;


;


;


；および



【００６９】
のボレートまたはメチド塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの光開始剤の多くは商業的に入手可能である。

【００７０】
光開始剤は有効量で存在する。これによって、活性化放射線によって発生した活性化学種が、以下に考察されるように、反応して現像を可能にするような十分な光開始剤が存在

することを意味する。光開始剤の溶解性がファクターである可能性があることは理解されるであろう。光開始剤は一般に、下塗り層の総重量を基準として、０．００１重量％～１０．０重量％；ある実施形態においては、０．００５重量％～２．０重量％の量で存在する。

【００７１】

ｃ．第１層組成物

ある実施形態においては、第１層は、フッ素化酸ポリマーおよび光開始剤を含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーおよび光開始剤からなる。

【００７２】

ある実施形態においては、第１層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーおよび光開始剤を含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーおよび光開始剤からなる。

【００７３】

ある実施形態においては、第１層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、光開始剤、および無機ナノ粒子を含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、光開始剤、および無機ナノ粒子からなる。

【００７４】

ある実施形態においては、第１層は、フッ素化酸ポリマー、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、および光開始剤を含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマー、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、および光開始剤からなる。

【００７５】

ある実施形態においては、第１層は、フッ素化酸ポリマー、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、光開始剤、および無機ナノ粒子を含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマー、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、光開始剤、および無機ナノ粒子からなる。

【００７６】

いずれか１つまたは複数の上の実施形態は、それらが互いに排他的でない限り、フッ素化材料についてのいずれか１つまたは複数の実施形態および光開始剤についてのいずれか１つまたは複数の上の実施形態と組み合わせることができる。たとえば、フッ素化材料が、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーである実施形態は、光開始剤がフリーラジカルを発生させるものである実施形態と組み合わせることができる。これは、第１層が本質的に、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、光開始剤、および無機ナノ粒子からなる実施形態とさらに組み合わせることができる。同じことは、上に考察された他の互いに非排他的な実施形態についても当てはまる。当業者は、どの実施形態が互いに排他的であるかを理解し、したがって本出願によって熟慮されている実施形態の組み合わせを決定することが容易にできるであろう。

【００７７】

第１層の厚さは、その究極的な機能と共に変わるであろう。

【００７８】

ある実施形態においては、第１層は、５～５００ｎｍの範囲の厚さを有する。ある実施形態においては、第１層は、１０～２００ｎｍの範囲の厚さを有する。ある実施形態においては、第１層は、２０～１００ｎｍの範囲の厚さを有する。

【００７９】
ｄ．芳香族アミン
芳香族アミン化合物は、少なくとも１つの芳香族アミン基を有する。本明細書において使用される場合、用語「芳香族アミン基」は、カルバゾール基を含むことを意図している。
【００８０】
芳香族アミン化合物は置換されていることができる。ある実施形態においては、置換基は、Ｄ、アルキル、アルコキシ、シリル、シロキサン、およびそれらの重水素化類似体からなる群から選択される。
【００８１】
ある実施形態においては、芳香族アミン化合物は従来の重合性基も架橋性基も有しない。
【００８２】
ある実施形態においては、芳香族アミン化合物は２つ以上の芳香族アミン基を有する。
【００８３】
ある実施形態においては、各アミノ窒素は少なくとも２つの芳香族基と結合している。
【００８４】
ある実施形態においては、各アミノ窒素は３つの芳香族基と結合している。
【００８５】
芳香族アミンについての化合物の種類に関して特定の制限はない。芳香族アミン化合物は、小分子、ダイマー、星形分子、デンドリマー、オリゴマー、またはポリマーであることができ、ここで用語「ポリマー」には、ホモポリマーおよびコポリマーが含まれる。
【００８６】
ある実施形態においては、芳香族アミンは、２００未満の分子量を有する小分子である。
【００８７】
ある実施形態においては、芳香族アミンは、５つ以上の繰り返し単位を有するポリマーである。
【００８８】
ある実施形態においては、芳香族アミンは重水素化されている。用語「重水素化されている」は、少なくとも１つの水素（「Ｈ」）が重水素（「Ｄ」）で置換されていることを意味することを意図している。用語「重水素化類似体」は、１つまたは複数の利用可能な水素が重水素で置換されている化合物または基の構造類似体を意味する。重水素化化合物または重水素化類似体において、重水素は、天然存在度レベルの少なくとも１００倍レベルで存在する。
【００８９】
ある実施形態においては、芳香族アミンは少なくとも１０％重水素化されている。「％重水素化されている」または「％重水素化」とは、百分率として表される、デューテロン対プロトンプラスデューテロンの合計の比を意味する。ある実施形態においては、芳香族アミンは、少なくとも２０％重水素化されており；ある実施形態においては、少なくとも３０％重水素化されており；ある実施形態においては、少なくとも４０％重水素化されており；ある実施形態においては、少なくとも５０％重水素化されており；ある実施形態においては、少なくとも６０％重水素化されており；ある実施形態においては、少なくとも７０％重水素化されており；ある実施形態においては、少なくとも８０％重水素化されており；ある実施形態においては、少なくとも９０％重水素化されており；ある実施形態においては、１００％重水素化されている。
【００９０】
ある実施形態においては、芳香族アミンは正孔輸送材料である。正孔輸送特性を有する芳香族アミンは広く知られている。そのような物質は、たとえば、Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｍａｔｅｒ．Ｅｎｇ，２００２，２８７，４４２－４６１にレビューされており、たとえば

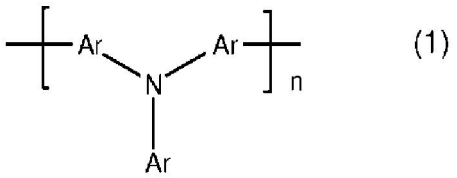
、米国特許第５，０６１，５６９号明細書；同第５，７２８，８０１号明細書；同第５，９２９，１９４号明細書；同第６，３０９，７６３号明細書；同第７，４０２，７０１号明細書および同第７，７７２，３６０号明細書；米国特許出願公開第２００３／０１１８８６６号明細書；同第２００４／０１８９１９０号明細書；および同第２００５／０２０９４２２号明細書；ならびにＰＣＴ出願国際公開第２００８／０２４３７８号パンフレット；国際公開第２００８／０２４３７９号パンフレット；国際公開第２００８／１５０９４０号パンフレット；および国際公開第２００９／０６７４１９号パンフレットに開示されている。

【００９１】

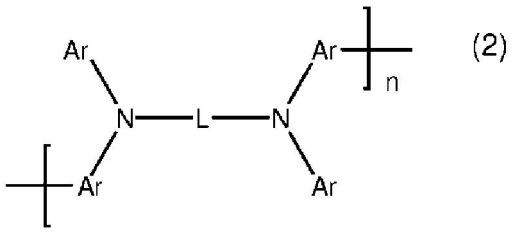
ある実施形態においては、芳香族アミンは、下に示される一般式の１つを有する。

【００９２】

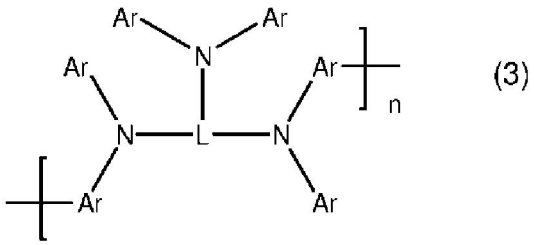
【化２】



(1)



(2)



(3)

【００９３】

（式中：

Ａｒは、それぞれ同じもしくは異なるものであり、アリール基または重水素化アリール基であり；

Ｌは、連結基であり；

ｎは、０よりも大きい整数である）。

【００９４】

ある実施形態においては、式（１）～（３）の１つを有する化合物は非ポリマーであり、ｎ＝１である。この場合には、末端Ａｒ基に連結した追加の基はない。

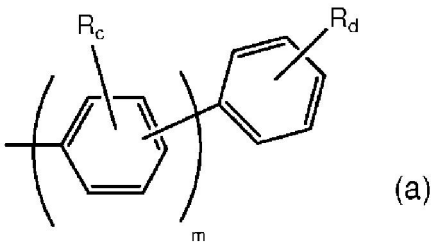
【００９５】

ある実施形態においては、式（１）～（３）の１つを有する化合物はダイマーであり、ｎ＝２である。

【００９６】

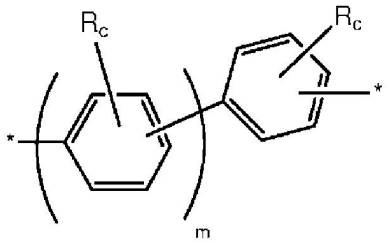
ある実施形態においては、式（１）～（３）の１つを有する化合物はオリゴマーであり

、ｎ＝３～５である。
【００９７】
ある実施形態においては、式（１）～（３）の１つを有する化合物はポリマーであり、ｎ＝６～１０^{6}である。
【００９８】
式（１）～（３）のある実施形態においては、Ａｒは、フェニル、ナフチル、アントリル、フェニルナフチル、ナフチルフェニル、それらの置換類似体、それらの重水素化類似体、それらの置換された重水素化類似体、および式（ａ）
【００９９】
【化３】



(a)

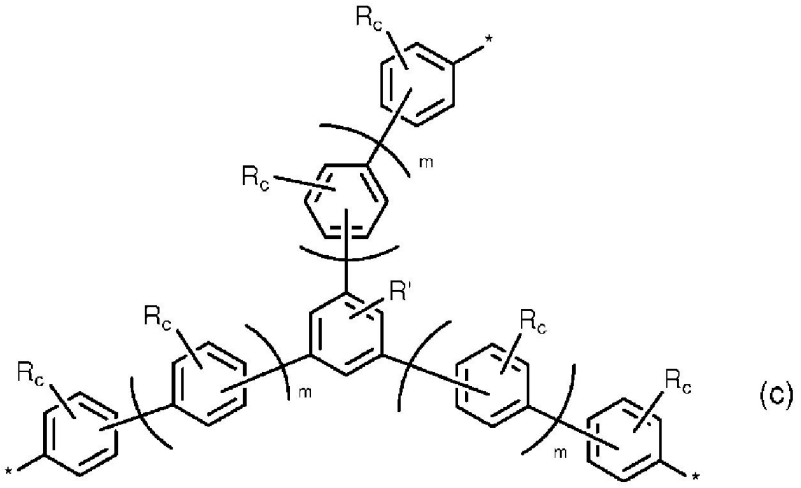
【０１００】
（式中：
Ｒは、それぞれ同じもしくは異なるものであり、Ｄ、アルキル、アルコキシ、シリル、シロキサン、ジアリールアミノ、およびそれらの重水素化類似体からなる群から選択されるか、または隣接Ｒ基は、一緒に結合して縮合５もしくは６員環芳香族もしくは脂環式環を形成することができ；
ｃは、それぞれ同じもしくは異なるものであり、０～４の整数であり；
ｄは、０～５の整数であり；
ｍは、１～５の整数である）
を有する基からなる群から選択される。
【０１０１】
ある実施形態においては、置換基は、Ｄ、アルキル、アルコキシ、シリル、シロキサン、ジアリールアミノ、およびそれらの重水素化類似体からなる群から選択される。
【０１０２】
式（２）～（３）のある実施形態においては、Ｌは、多環式芳香族基、単結合で接合された２つ以上の多環式芳香族基、それらの置換類似体、それらの重水素化類似体、およびそれらの置換された重水素化類似体からなる群から選択される。
【０１０３】
式（２）のある実施形態においては、Ｌは、フェニル、ナフチル、アントリル、ビフェニル、ビナフチル、アントリル、ビアントリル、それらの置換類似体、それらの重水素化類似体、それらの置換された重水素化類似体、および式（ｂ）
【０１０４】
【化４】



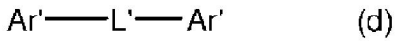
(b)

【０１０５】

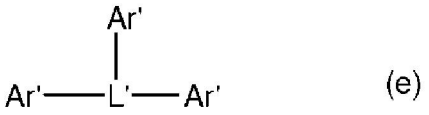
（式中、Ｒ、ｃ、およびｍは、式（ａ）について定義された通りであり、星印は式（２）におけるアミノ窒素への結合のポイントを示す）
を有する基からなる群から選択される。
【０１０６】
式（３）のある実施形態においては、Ｌは、フェニル、ナフチル、アントリル、ビフェニル、ビナフチル、アントリル、ビアントリル、それらの置換類似体、それらの重水素化類似体、それらの置換された重水素化類似体、および式（ｃ）
【０１０７】
【化５】



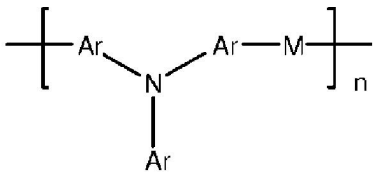
【０１０８】
（式中、Ｒ、ｃ、およびｍは、式（ａ）について定義された通りであり、ここで、ｍは、それぞれ同じもしくは異なるものであり得るし、星印は式（３）におけるアミノ窒素への結合のポイントを示し、Ｒ’は、０～３つの重水素置換基を示す）
を有する基からなる群から選択される。
【０１０９】
式（２）のある実施形態においては、Ｌは式（ｄ）を有する。
【０１１０】
【化６】



【０１１１】
（式中、
Ａｒ’は、それぞれ同じもしくは異なるものであり、単結合およびアリール基からなる群から選択され；
Ｌ’は、Ｏ、Ｓ、アルキル、シリル、スピロ基、アダマンチル基、二環式シクロヘキシル、それらの置換類似体、それらの重水素化類似体、それらの置換された重水素化類似体、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される）。
【０１１２】
式（３）のある実施形態においては、Ｌは式（ｅ）を有する。
【０１１３】
【化７】



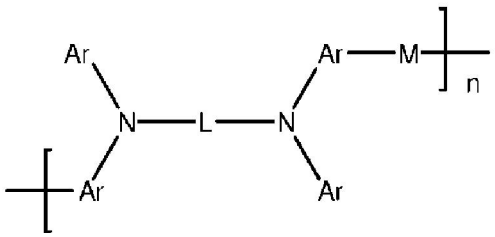
【０１１４】
（式中、Ａｒ’およびＬ’は、式（ｄ）について上に定義された通りである）。
【０１１５】
ある実施形態においては、芳香族アミンは、他の繰り返し単位を含むポリマーである。ある実施形態においては、芳香族アミンは、式（４）～（９）の１つを有する。
【０１１６】
【化８】

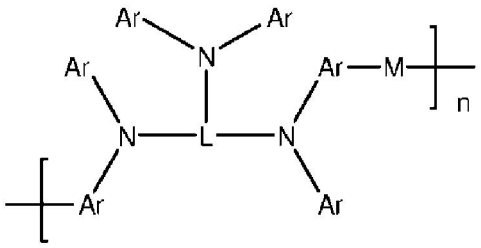


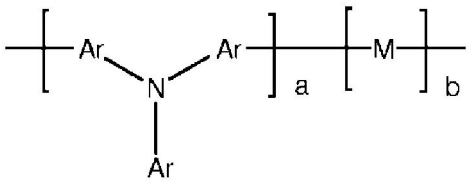
(4)

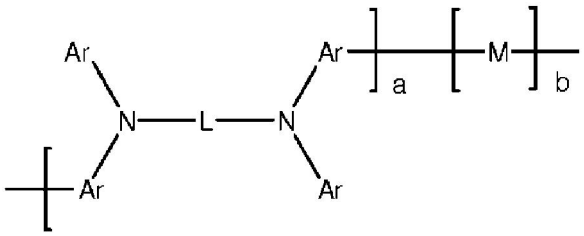
【０１１７】

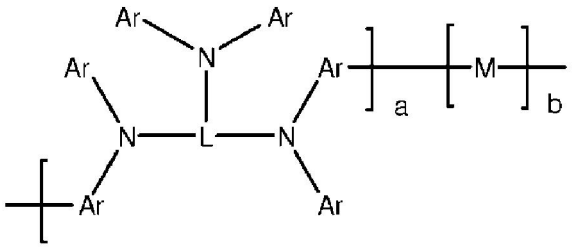
【化９】


(5)


(6)


(7)


(8)


(9)

【０１１８】
（式中、Ａｒ、Ｌ、およびｎは、上に定義された通りであり、Ｍは、それぞれ同じもしくは異なるものであり、芳香族基であり、ａおよびｂは、ａ＋ｂ＝１であるような、相対的モル分率を表す）。
【０１１９】

ある実施形態においては、Ｍは、フルオレン、カルバゾール、Ｎ－複素環、ジベンゾフラン、ジベンゾピラン、ジベンゾチオフェン、およびそれらの重水素化類似体からなる群から選択される。

【０１２０】

ある実施形態においては、ａは、約０．５以上であり、ある実施形態においては、約０．７以上である。

【０１２１】

ある実施形態においては、芳香族アミンは、非平面立体配置で連結されている共役部分を含む。そのような物質は、ＰＣＴ出願国際公開第２００９／０６７４１９号パンフレットに記載されている。

【０１２２】

幾つかの例示的な小分子芳香族アミンとしては、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）；α－フェニル－４－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチレン（ＴＰＳ）；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）；１，２－トランス－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）；および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（α－ＮＰＢ）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【０１２３】

ある実施形態においては、芳香族アミン化合物は、ポリマートリアリールアミン、ポリカルバゾール、非平面立体配置で連結されている共役部分を有するポリマートリアリールアミン、フルオレンとトリアリールアミンとのコポリマー、それらの重水素化類似体、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【０１２４】

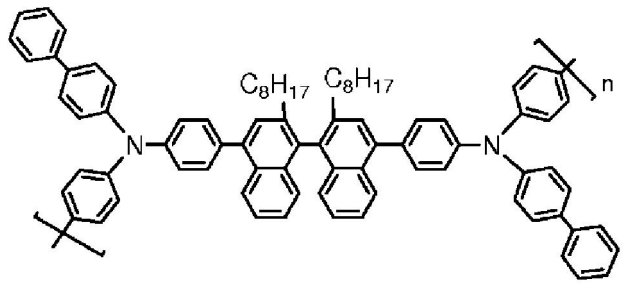
幾つかの例示的なポリマー芳香族アミン化合物としては、下に示されるポリマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

ポリマーＡ１

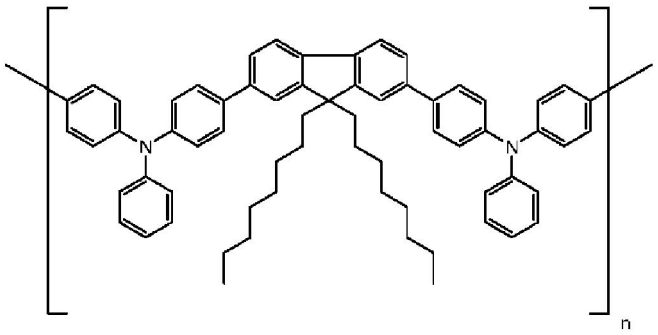
【０１２５】

【化１０】

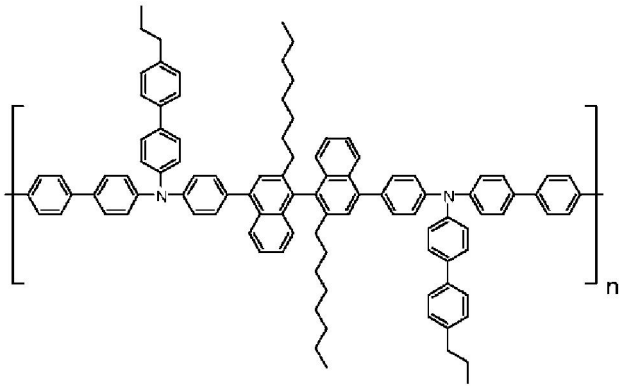
ポリマーA1



ポリマーA2



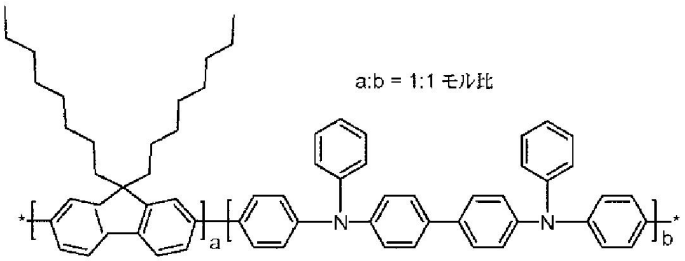
ポリマーA3



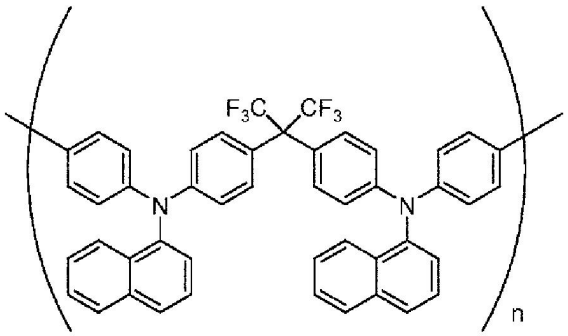
【０１２６】

【化１１】

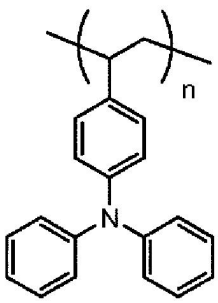
ポリマー A4



ポリマー A5



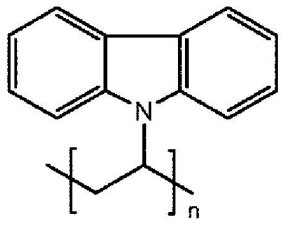
ポリマー A6



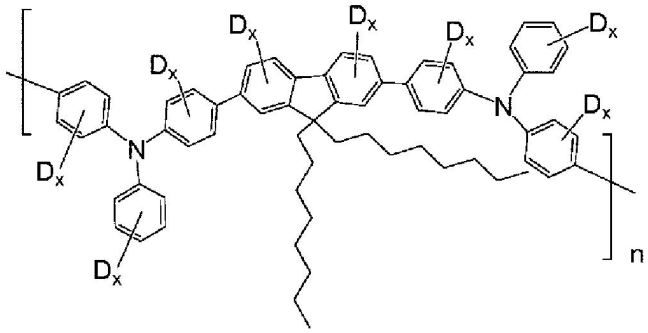
【０１２７】

【化１２】

ポリマー A7



ポリマー A8



xは0～5であり、Σ(x)＝10～32である

【０１２８】
ある実施形態においては、上のポリマーは、２つ以上の異なる異性体で構成される。
【０１２９】
下塗り層の厚さは、その究極的な機能と共に変わるであろう。
【０１３０】
ある実施形態においては、下塗り層は、０．１～５００ｎｍの範囲の厚さを有する。ある実施形態においては、下塗り層は、１～２００ｎｍの範囲の厚さを有する。ある実施形態においては、下塗り層は、５～５０ｎｍの範囲の厚さを有する。
【０１３１】
ｅ．プロセス工程
プロセスＩにおいて、第１層が形成され、下塗り層が第１層の上に形成され、下塗り層がパターンで活性化放射線に露光され、下塗り層を非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層をその上に有する第１層をもたらすために下塗り層が現像される。
【０１３２】
用語「効果的に除去する」および「効果的な除去」とは、下塗り層が非露光部において本質的に完全に除去されることを意味する。下塗り層が効果的に除去されている領域は、下塗り材料が存在しないかのように機能する。下塗り層はまた、露光部において部分的に除去されてもよく、その結果下塗り層の残ったパターンは、元の下塗り層よりも薄い可能性がある。下塗り層のパターンは、第１層の表面エネルギーよりも高い表面エネルギーを有する。第２層は、第１層上の下塗り層のパターンの上におよび直接パターン上に液相堆積によって形成される。
【０１３３】
相対的な表面エネルギーを測定する一方法は、第１有機層上の所与の液体の接触角を、

露光および現像後の下塗り層（本明細書で以下「現像された下塗り層」と言われる）上の同じ液体の接触角と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Φを意味することを意図している。液体媒体の液滴については、角度Φ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で定義される。さらに、角度Φは、適用された後に液滴が表面上で平衡位置に達した後に測定される、すなわち「静的接触角」である。接触角は、低下する表面エネルギーとともに増加する。様々な製造業者が接触角を測定できる機器を製造している。

【０１３４】

ある実施形態においては、第１層は、４０°よりも大きい；ある実施形態においては、５０°よりも大きい；ある実施形態においては、６０°よりも大きい；ある実施形態においては、７０°よりも大きい安息香酸メチルとの接触角を有する。ある実施形態においては、現像された下塗り層は、３０°未満の；ある実施形態においては、２０°未満の；ある実施形態においては、１０°未満のアニソールとの接触角を有する。ある実施形態においては、所与の溶剤について、現像された下塗り層との接触角は、第１層との接触角よりも少なくとも２０°低く；ある実施形態においては、所与の溶剤について、現像された下塗り層との接触角は、第１層との接触角よりも少なくとも３０°低く；ある実施形態においては、所与の溶剤について、現像された下塗り層との接触角は、第１層との接触角よりも少なくとも４０°低い。

【０１３５】

ある実施形態においては、第１層は、基材上に堆積されている。第１層は、パターン化するまたは非パターン化であり得る。ある実施形態においては、第１層は、電子デバイスにおける有機活性層である。

【０１３６】

第１層は、蒸着技術、液相堆積技術、および熱転写技術などの、任意の堆積技術によって形成することができる。ある実施形態においては、第１層は、液相堆積技術、続いて、乾燥によって堆積される。この場合には、第１層の材料は、液体媒体に溶解されるかまたは分散される。液相堆積法は、連続法または不連続法であってもよい。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、連続ノズルコーティング、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。ある実施形態においては、第１層は、連続液相堆積技術によって堆積される。乾燥工程は、第１材料および任意の下にある材料が損傷されない限り、室温でまたは高温で行うことができる。

【０１３７】

第１層は次に、下塗り層で処理される。これによって、下塗り材料が下塗り層を形成するために第１層の上におよび第１層と直接接触して適用されることを意味する。

【０１３８】

下塗り層は、任意の公知の堆積プロセスによって適用することができる。ある実施形態においては、下塗り層は、それを溶剤に加えることなく適用される。ある実施形態においては、下塗り層は蒸着によって適用される。

【０１３９】

ある実施形態においては、下塗り層は、凝縮プロセスによって適用される。下塗り層が気相からの凝縮によって適用され、表面層温度が蒸気凝縮中に余りにも高い場合には、下塗り層は、有機基材表面の気孔または自由体積中へ移行することができる。ある実施形態においては、有機基材は、基材材料のガラス転移温度または融点より下の温度に維持される。温度は、流れる液体または気体で冷却されている表面上に第１層を置くことなどの、あらゆる公知の技術によって維持することができる。

【０１４０】

ある実施形態においては、下塗り層は、下塗り層の一様なコーティングを形成するために、凝縮工程の前に一時的な支持体に適用される。これは、液相堆積、蒸着、および熱転

写などの、任意の堆積法によって成し遂げることができる。ある実施形態においては、下塗り層は、連続液相堆積技術によって一時的な支持体上に堆積される。下塗り層を堆積するための液体媒体の選択は、下塗り材料それ自体の厳密な性質に依存するであろう。ある実施形態においては、この材料は、スピンコーティングによって堆積される。コートされた一時的な支持体は次に、凝縮工程向けの蒸気を形成するための加熱源として使用される。

【０１４１】

下塗り層の適用は、連続プロセスか回分プロセスかのどちらかを利用して成し遂げることができる。たとえば、回分プロセスにおいては、１つまたは複数のデバイスが下塗り層で同時にコートされ、次に放射線源に同時に露光されるであろう。連続プロセスにおいては、ベルトまたはその他のコンベヤー装置上で運搬されるデバイスがステーションを通過し、そのときそれらが下塗り層で連続してコートされ、次にステーションを通過し続け、そこでそれらは、放射源に連続して露光される。このプロセスの一部は、連続的であってもよいが、このプロセスのその他の部分は回分式であってもよい。

【０１４２】

ある実施形態においては、下塗り材料は、室温で液体であり、第１層の上に液相堆積によって適用される。液体下塗り材料は、フィルム形成性であっても、第１層の表面上へ吸収されても、吸着されてもよい。ある実施形態においては、液体下塗り材料は、第１層の上に第２層を形成するためにその融点よりも下の温度に冷却される。ある実施形態においては、下塗り材料は、室温で液体ではなく、その融点よりも上の温度に加熱され、第１層上に堆積され、第１層の上に第２層を形成するために室温に冷却される。液相堆積のために、上に記載された方法のどれが用いられてもよい。

【０１４３】

ある実施形態においては、下塗り層は、第２液体組成物から堆積される。液相堆積法は、上に記載されたような、連続法または不連続法であり得る。ある実施形態においては、下塗り液体組成物は、連続液相堆積法を用いて堆積される。下塗り層を堆積するための液体媒体の選択は、下塗り材料それ自体の厳密な性質に依存するであろう。

【０１４４】

下塗り層が形成された後に、それは活性化放射線に露光される。他の層の１つまたは複数もこのステップにおいて活性化放射線に露光されてもよい。使用される放射線の種類は、上に考察されたような下塗り層の感受性に依存する。露光はパターン様である。本明細書において使用される場合、用語「パターン様」は、材料または層の選択された部分のみが露光されることを示す。パターン様露光は、任意の公知の画像形成技術を用いて達成することができる。ある実施形態においては、パターンは、マスクを通して露光することによって達成される。ある実施形態においては、パターンは、選択部分のみをラスターレーザーで露光することによって達成される。露光の時間は、使用される下塗り層の具体的な化学性質に依存して、数秒～数分の範囲であり得る。レーザーが使用される場合、はるかにより短い露光時間が、レーザーの出力に依存して、各個々の領域について用いられる。露光工程は、材料の感受性に依存して、空気中でまたは不活性雰囲気中で実施することができる。

【０１４５】

ある実施形態においては、放射線は、３００～４５０ｎｍの範囲の波長を有する。ある実施形態においては、露光のために中圧水銀灯を用いることが便利である。露光は、光開始剤の感受性に依存して、３６５ｎｍ（Ｉ線）で、４０５ｎｍ（Ｈ線）でまたは４３６ｎｍ（Ｇ線）で実施することができる。リソグラフィーツールは深ＵＶにおけるより短い波長のためには利用可能ではないが、大きいフォーマットディスプレイ基材向けなどの、大きいデバイス向けには、リソグラフィーツールがこれらの波長のために利用可能である。

【０１４６】

ある実施形態においては、露光工程は、基材を通して行われる。対象となる基材、および特にガラスは、３００ｎｍ未満の波長についてこれを可能にするのに十分に透過性では

ない。したがって、本明細書に記載されるプロセスのいくつかの実施形態において、ビルトイン露光マスクを形成してパターン化を提供するために基材を通して露光することならびにバスラインおよび他のデバイス構造を用いることは可能である。

【０１４７】

下塗り層がディスプレイ基材を通して露光される場合には、ピクセル周りの不透明領域が自己整合フォトマスクとして働き、別個のフォトマスクおよび複雑な、かつ高価なマスクアライナの必要性を排除する。露光を受ける領域を画定する不透明境界は、追加の設計配慮を必要とすることもある。たとえば、バスライン、トランジスタなどの不透明特徴の正常なまたは便利な位置は、追加の不透明特徴によって調整されるか、または増補される必要があることもある。有機層が（たとえば、バスラインとカソード層との間の電流フローを防ぐために）ディスプレイ回路を覆うために使用される場合、有機層は、光が有機層を通過するときに光が散乱するのを防ぐためのＵＶ吸収材料（たとえば、充填剤）を含有することから恩恵を受けることもある。

【０１４８】

放射線へのパターン様露光後に、下塗り層は現像される。現像は、任意の公知の技術によって成し遂げることができる。そのような技術は、フォトレジストおよび印刷技術分野において広く用いられてきた。現像技術の例としては、熱の適用（蒸発）、液体媒体での処理（洗浄）、吸収剤材料での処理（吸い取り法）、粘着性材料での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。現像工程は、露光部における下塗り層の効果的な除去をもたらす。下塗り層はそのとき露光部においては残る。下塗り層はまた、露光部においても部分的に除去される可能性があるが、下塗り材料の露光部と第１層の非露光部および露出部との間の湿潤性の差が存在するために十分に残らなければならない

【０１４９】

ある実施形態においては、放射線への下塗り層の露光は、溶剤への下塗り層の溶解性または分散性の変化をもたらす。この場合には、現像は、湿式現像処理によって成し遂げることができる。この処理は通常、１種類の領域を溶解させる、分散させるまたは離昇する溶剤での洗浄を含む。

【０１５０】

ある実施形態においては、放射線への下塗り層の露光は、露光部における下塗り層の揮発度を変化させる反応をもたらす。この場合には、現像は、熱現像処理によって成し遂げることができる。この処理は、より揮発性の材料の揮発温度または昇華温度より上の、かつ材料が熱的に反応性である温度より下の温度に加熱することを含む。

【０１５１】

ある実施形態においては、放射線への下塗り層の露光は、この材料が溶融する、軟化するまたは流れる温度の変化をもたらす。この場合には、現像は、乾式現像処理によって成し遂げることができる。乾式現像処理は、この要素の最外面を吸収剤表面と接触させてより柔らかい部分を吸収するかまたは吸い上げることを含むことができる。この乾式現像は、それが残る領域の特性にさらに影響を及ぼさない限り、高温で実施することができる。

【０１５２】

現像工程は、残っている下塗り層の領域と下にある第１層が覆われていない領域とをもたらす。ある実施形態においては、パターン化下塗り層と覆われていない領域とについての所与の溶剤との接触角の差は少なくとも２０°；ある実施形態においては、少なくとも３０°；ある実施形態においては、少なくとも４０°である。

【０１５３】

第２層が次に、第１層上の下塗り層の現像されたパターンの表面上に直接液相堆積によって適用される。ある実施形態においては、この第２層は、電子デバイスにおける第２有機活性層である。

【０１５４】

第２層は、任意の液相堆積技術によって適用することができる。液体媒体中に溶解されたまたは分散された第２材料を含んでなる液体組成物が、現像された下塗り層のパターン

の上に適用され、乾燥されて第２層を形成する。液体組成物は、第１層の表面エネルギーよりも大きいが、現像された下塗り層の表面エネルギーとほぼ同じものまたはそれ未満である表面エネルギーを有するように選択される。こうして、液体組成物は現像された下塗り層をぬらすが、下塗り層が除去された領域の第１層からははじかれるであろう。この液体は、露出された第１層領域上へ拡散する可能性があるが、それはディウェッティングし、現像された下塗り層のパターンに閉じ込められるであろう。ある実施形態においては、第２層は、上に記載されたような、連続液相堆積技術によって適用される。

【０１５５】

本明細書において提供されるプロセスのある実施形態においては、第１層および第２層は有機活性層である。第１有機活性層は第１電極の上に形成され、下塗り層は、この第１有機活性層の上に形成され、現像された下塗り層のパターンを形成するために放射線に露光され、かつ現像され、第２有機活性層は、それが下塗り層と同じパターンの上におよびパターンの中にのみ存在するように、第１有機活性層上の現像された下塗り層の上に形成される。

【０１５６】

ある実施形態においては、第１有機活性層は、第１有機活性材料および第１液体媒体を含んでなる第１液体組成物の液相堆積によって形成される。この液体組成物は、第１電極層の上に堆積され、次に層を形成するために乾燥させられる。ある実施形態においては、第１有機活性層は、連続液相堆積法によって形成される。そのような方法は、より高い収率およびより低い設備コストをもたらすことができる。

【０１５７】

ある実施形態においては、下塗り層は、下塗り材料を第２液体媒体中に含んでなる第２液体組成物の液相堆積によって形成される。第２液体媒体は、それが第１層を損傷しない限り、第１液体媒体と同じものまたはそれとは異なるものであり得る。液相堆積法は、上に記載されたような、連続法または不連続法であり得る。一実施形態においては、下塗り液体組成物は、連続液相堆積法を用いて堆積される。

【０１５８】

ある実施形態においては、第２有機活性層は、第２有機活性材料および第３液体媒体を含んでなる第３液体組成物の液相堆積によって形成される。第３液体媒体は、それが第１層または現像された下塗り層を損傷しない限り、第１および第２液体媒体と同じものまたはそれらとは異なるものであり得る。ある実施形態においては、第２有機活性層は、インクジェット印刷および連続ノズル印刷からなる群から選択される印刷法によって形成される。

【０１５９】

ある実施形態においては、第３層は、それが第２層の上にだけ、かつ第２層と同じパターンで存在するように、第２層の上に適用される。第３層は、第２層について上に記載された方法のいずれかによって適用することができる。ある実施形態においては、第３層は、液相堆積技術によって適用される。ある実施形態においては、第３有機活性層は、インクジェット印刷および連続ノズル印刷からなる群から選択される印刷法によって形成される。

【０１６０】

ある実施形態においては、下塗り材料は、第２有機活性材料と同じものである。ある実施形態においては、下塗り材料は、第２有機活性材料とは異なるものである。

【０１６１】

現像された下塗り層の厚さは、材料の究極的な最終用途に依存することができる。ある実施形態においては、現像された下塗り層の厚さは、０．１～２５０ｎｍの範囲にある。ある実施形態においては、現像された下塗り層の厚さは、１０～１００ｎｍの範囲に；ある実施形態においては、１５～５０ｎｍの範囲にある。ある実施形態においては、現像された下塗り層の厚さは、厚さが１０ｎｍ未満である。ある実施形態においては、厚さは、０．１～５ｎｍの範囲に；ある実施形態においては、０．５～３ｎｍの範囲にある。

【０１６２】
本プロセスにおいては、いずれか１つまたは複数の任意の工程についての上の実施形態は、それらが互いに排他的でない限り、いずれか１つまたは複数の他の工程のいずれかについての上の実施形態と組み合わせることができる。
【０１６３】
本プロセスにおいては、いずれか１つまたは複数の第１層についての上の実施形態は、それらが互いに排他的でない限り、いずれか１つまたは複数の下塗り層についての上の実施形態と組み合わせることができる。
【０１６４】
さらに、プロセス工程のこれらの組み合わせのどれも、それらが互いに排他的でない限り、いずれか１つまたは複数の第１層についての上の実施形態およびいずれか１つまたは複数の下塗り層についての実施形態で用いることができる。
【０１６５】
当業者は、どの実施形態が互いに排他的であるかを理解し、したがって本出願によって熟慮されている実施形態の組み合わせを決定することが容易にできるであろう。
【０１６６】
３．プロセスＩＩ
プロセスＩＩは、
フッ素化材料を含んでなる第１層を形成する工程であって、前記第１層が第１表面エネルギーを有する工程と；
第１層上に中間層を形成する工程であって、前記中間層が光開始剤を含んでなる工程と；
動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層で中間層を処理する工程と；
活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を現像して下塗り層および中間層を非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層をその上に有する第１層をもたらす工程であって、パターン化下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
第１層上のパターン化下塗り層上に液相堆積によって第２層を形成する工程と
を含んでなる。
【０１６７】
上記方法において、下塗り層が活性化放射線に露光される場合に、下塗り層中の材料は反応して、非露光下塗り層と比べて、下にある第１層から除去されることが少なくなる。この変化は、露光部と非露光部との物理的差別化および現像を可能にするのに十分である。
【０１６８】
ある実施形態においては、上に定義されたような、従来型の重合性または架橋性基を有する材料は第１層中にない。第１層は、従来型の重合性または架橋性基が存在しない、フッ素化材料を含んでなる。
【０１６９】
ある実施形態においては、従来型の重合性または架橋性基を有する材料は中間層中にない。中間層は、従来型の重合性または架橋性基が存在しない、光開始剤を含んでなる。
【０１７０】
ある実施形態においては、従来型の重合性または架橋性基を有する材料は下塗り層中にない。下塗り層は本質的に、従来型の重合性または架橋性基が存在せず、かつ、動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、芳香族アミン化合物からなる。
【０１７１】
ある実施形態においては、従来型の重合性または架橋性基を有する材料は、第１層、中

間層または下塗り層中にない。驚くべきことにかつ予想外にも、上記方法において、下塗り層は、第１層、中間層または下塗り層中の従来型の重合性または架橋性基の不在下に、露光し、現像して被露光材料のパターンを形成することができる。

【０１７２】

ａ．第１層

第１層は、フッ素化材料を含んでなる。上に考察されたフッ素化材料のいずれかを、この層に使用することができる。

【０１７３】

ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーからなる。

【０１７４】

ある実施形態においては、第１層は、導電性ポリマーおよびフッ素化酸ポリマーを含んでなる。

【０１７５】

ある実施形態においては、第１層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーからなる。

【０１７６】

ある実施形態においては、第１層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、および無機ナノ粒子を含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、および無機ナノ粒子からなる。

【０１７７】

ある実施形態においては、第１層は、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーとの混合でフッ素化酸ポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーとの混合でフッ素化酸ポリマーからなる。

【０１７８】

ある実施形態においては、第１層は、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーとの混合でフッ素化酸ポリマーを含んでなり、無機ナノ粒子をさらに含んでなる。ある実施形態においては、第１層は本質的に、動作の原理または第１層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマー、非フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマー、および無機ナノ粒子からなる。

【０１７９】

第１層の厚さは、プロセスＩについて上に考察された通りである。

【０１８０】

ｂ．中間層

中間層は、光開始剤を含んでなる。上に考察された光開始剤のいずれかを、この層に使用することができる。

【０１８１】

ある実施形態においては、中間層は本質的に、動作の原理または中間層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、光開始剤からなる。

【０１８２】

ある実施形態においては、中間層は、光開始剤およびバインダーを含んでなる。ある実施形態においては、バインダーはフィルム形成性材料である。バインダーがこの層および究極的な意図される用途の所望の特性に悪影響を及ぼさない限り、バインダーについて特定の制限はない。

【０１８３】

ある実施形態においては、バインダーは小分子材料である。ある実施形態においては、バインダーは小分子芳香族アミンである。

【０１８４】

ある実施形態においては、バインダーはポリマー材料である。

【０１８５】

ある実施形態においては、バインダーは非導電性ポリマーである。ある実施形態においては、バインダーは、アクリレート、メタクリレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、およびポリエーテルからなる群から選択される。

【０１８６】

ある実施形態においては、バインダーは導電性ポリマーである。ある実施形態においては、バインダーは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、縮合多環芳香族ポリマー、それらの置換誘導体、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【０１８７】

ある実施形態においては、中間層は本質的に、動作の原理または中間層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、光開始剤およびバインダーからなる。

【０１８８】

ある実施形態においては、中間層は、１～５００ｎｍの範囲の厚さを有する。ある実施形態においては、中間層は、５～２００ｎｍの範囲の厚さを有する。ある実施形態においては、中間層は、１０～５０ｎｍの範囲の厚さを有する。

【０１８９】

光開始剤は一般に、中間層の総重量を基準として、０．００１重量％～１０．０重量％；ある実施形態においては、０．００５重量％～２．０重量％の量で存在する。

【０１９０】

ｃ．下塗り層

下塗り層は本質的に、動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、芳香族アミン化合物からなる。上に考察された芳香族アミンのいずれかを、この層に使用することができる。

【０１９１】

下塗り層の厚さは、プロセスＩについて上に考察された通りである。

【０１９２】

ｄ．プロセス工程

プロセスＩＩにおいて、第１層が形成され、中間層が第１層の上に形成され、下塗り層が中間層の上に形成され、下塗り層がパターンで放射線に露光され、下塗り層および中間層を非露光部から効果的に除去し、パターン化下塗り層をその上に有する第１層をもたらすために下塗り層が現像される。用語「効果的に除去する」および「効果的な除去」とは、下塗り層および中間層が非露光部において本質的に完全に除去されることを意味する。下塗り層および中間層が効果的に除去されている領域は、下塗り材料または中間層が存在しないかのように機能する。下塗り層はまた、露光部において部分的に除去されてもよいが、完全には除去されなくてもよい。こうして、下塗り層の残ったパターンは、元の下塗り層よりも薄い可能性がある。下塗り層のパターンは、第１層の表面エネルギーよりも高い表面エネルギーを有する。第２層は、第１層上の下塗り層のパターンの上におよび直接パターン上に液相堆積によって形成される。

【０１９３】

相対的な表面エネルギーは、上に考察されたような所与の液体との接触角を比較することによって測定することができる。

【０１９４】

ある実施形態においては、第１層は、４０°よりも大きい；ある実施形態においては、５０°よりも大きい；ある実施形態においては、６０°よりも大きい；ある実施形態においては、７０°よりも大きい安息香酸メチルとの接触角を有する。ある実施形態において

は、現像された下塗り層は、３０°未満の；ある実施形態においては、２０°未満の；ある実施形態においては、１０°未満のアニソールとの接触角を有する。ある実施形態においては、所与の溶剤について、現像された下塗り層との接触角は、第１層との接触角よりも少なくとも２０°低く；ある実施形態においては、所与の溶剤について、現像された下塗り層との接触角は、第１層との接触角よりも少なくとも３０°低く；ある実施形態においては、所与の溶剤について、現像された下塗り層との接触角は、第１層との接触角よりも少なくとも４０°低い。

【０１９５】

ある実施形態においては、第１層は、基材上に堆積される。第１層は、パターン化することができるかまたは非パターン化であり得る。ある実施形態においては、第１層は、電子デバイスにおける有機活性層である。

【０１９６】

第１層は、蒸着技術、液相堆積技術、および熱転写技術などの、任意の堆積技術によって形成することができる。ある実施形態においては、第１層は、液相堆積技術、続いて、乾燥によって堆積される。この場合には、第１層の材料は、液体媒体に溶解されるかまたは分散される。液相堆積法は、連続法または不連続法であってもよい。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、スロットーダイコーティング、スプレーコーティング、連続ノズルコーティング、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。ある実施形態においては、第１層は、連続液相堆積技術によって堆積される。乾燥工程は、第１材料および任意の下にある材料が損傷されない限り、室温でまたは高温で行うことができる。

【０１９７】

中間層が次に、第１層上に形成される。中間層は、任意の公知の堆積法によって適用することができる。

【０１９８】

ある実施形態においては、中間層は、それを溶剤に加えることなく適用される。ある実施形態においては、中間層は蒸着によって適用される。

【０１９９】

ある実施形態においては、中間層の材料は、室温で液体であり、第１層の上に液相堆積によって適用される。

【０２００】

ある実施形態においては、中間層の材料は第２液体組成物から堆積される。液相堆積法は、上に記載されたような、連続法または不連続法であり得る。ある実施形態においては、中間層液体組成物は、連続液相堆積法を用いて堆積される。中間層を堆積するための液体媒体の選択は、中間層材料それ自体の厳密な性質に依存するであろう。

【０２０１】

中間層は次に、下塗り層で処理される。これによって、下塗り材料が、下塗り層を形成するために第１層の上におよび第１層と直接接触して適用されることを意味する。

【０２０２】

下塗り層での処理は、プロセスＩについて上に考察されたように実施することができる。

【０２０３】

下塗り層が形成された後に、それは、プロセスＩについて上に考察されたように、放射線に露光される。

【０２０４】

放射線へのパターン様露光後に、下塗り層は、プロセスＩについて上に考察されたように現像される。現像工程は、非露光部において下塗り層を除去し、かつまたそれらの領域において中間層を除去する。下塗り層は、露光部においては残る。下塗り層はまた、露光部においても部分的に除去される可能性があるが、下塗り材料の露光部と第１層の非露光

部および覆われていない領域との間の湿潤性の差が存在するために十分に残らなければならない。

【０２０５】

現像工程は、残っている下塗り層の領域と下にある第１層が覆われていない領域とをもたらす。ある実施形態においては、パターン化下塗り層と覆われていない領域とについての所与の溶剤との接触角の差は少なくとも２０°；ある実施形態においては、少なくとも３０°；ある実施形態においては、少なくとも４０°である。

【０２０６】

第２層は次に、第１層上の下塗り層の現像されたパターンの上におよび直接パターン上に液相堆積によって適用される。ある実施形態においては、この第２層は、電子デバイスにおける第２有機活性層である。

【０２０７】

第２層は、任意の液相堆積技術によって適用することができる。液体媒体中に溶解されたまたは分散された第２材料を含んでなる液体組成物が、第２層を形成するために現像された下塗り層のパターンの上に適用され、乾燥される。液体組成物は、第１層の表面エネルギーよりも大きいが、現像された下塗り層の表面エネルギーとほぼ同じものまたはそれ未満である表面エネルギーを有するように選択される。こうして、液体組成物は、現像された下塗り層をぬらすが、下塗り層が除去された領域の第１層からははじかれるであろう。この液体は、覆われていない第１層領域上へ広がる可能性があるが、それはディウェッティングし、現像された下塗り層のパターンに閉じ込められるであろう。ある実施形態においては、第２層は、上に記載されたような、連続液相堆積技術によって適用される。

【０２０８】

本明細書において提供される方法のある実施形態においては、第１層および第２層は有機活性層である。第１有機活性層は第１電極の上に形成され、下塗り層は、第１有機活性層の上に形成され、現像された下塗り層のパターンを形成するために放射線に露光され、現像され、第２有機活性層は、それが下塗り層と同じパターンの上におよびパターンの中にのみ存在するように、第１有機活性層上の現像された下塗り層の上に形成される。

【０２０９】

ある実施形態においては、第１有機活性層は、第１有機活性材料および第１液体媒体を含んでなる第１液体組成物の液相堆積によって形成される。この液体組成物は、第１電極層の上に堆積され、次に層を形成するために乾燥させられる。ある実施形態においては、第１有機活性層は、連続液相堆積法によって形成される。そのような方法は、より高い収率およびより低い設備コストをもたらし得る。

【０２１０】

ある実施形態においては、下塗り層は、下塗り材料を第２液体媒体中に含んでなる第２液体組成物の液相堆積によって形成される。第２液体媒体は、それが第１層を損傷しない限り、第１液体媒体と同じものまたはそれとは異なるものであり得る。液相堆積法は、上に記載されたような、連続法または不連続法であり得る。ある実施形態においては、下塗り液体組成物は、連続液相堆積法を用いて堆積される。

【０２１１】

ある実施形態においては、第２有機活性層は、第２有機活性材料および第３液体媒体を含んでなる第３液体組成物の液相堆積によって形成される。第３液体媒体は、それが第１層または現像された下塗り層を損傷しない限り、第１および第２液体媒体と同じものまたはそれらとは異なるものであり得る。ある実施形態においては、第２有機活性層は、インクジェット印刷および連続ノズル印刷からなる群から選択される印刷法によって形成される。

【０２１２】

ある実施形態においては、第３層は、それが第２層の上にだけ、かつ第２層と同じパターンで存在するように、第２層の上に適用される。第３層は、第２層について上に記載された方法のいずれかによって適用することができる。ある実施形態においては、第３層は

、液相堆積技術によって適用される。ある実施形態においては、第３有機活性層は、インクジェット印刷および連続ノズル印刷からなる群から選択される印刷法によって形成される。

【０２１３】

ある実施形態においては、下塗り材料は、第２有機活性材料と同じものである。ある実施形態においては、下塗り材料は、第２有機活性材料とは異なるものである。

【０２１４】

現像された下塗り層の厚さは、材料の究極的な最終用途に依存することができる。ある実施形態においては、現像された下塗り層の厚さは、０．１～２５０ｎｍの範囲にある。ある実施形態においては、現像された下塗り層の厚さは、１０～１００ｎｍの範囲に；ある実施形態においては、１５～５０ｎｍの範囲にある。ある実施形態においては、現像された下塗り層は、厚さが１０ｎｍ未満である。ある実施形態においては、厚さは、０．１～５ｎｍの範囲に；ある実施形態においては、０．５～３ｎｍの範囲にある。

【０２１５】

本方法においては、任意の工程についてのいずれか１つまたは複数の上の実施形態は、それらが互いに排他的でない限り、他の工程のいずれかについてのいずれか１つまたは複数の上の実施形態と組み合わせることができる。

【０２１６】

本方法においては、第１層についてのいずれか１つまたは複数の上の実施形態は、それらが互いに排他的でない限り、中間層についてのいずれか１つまたは複数の上の実施形態および下塗り層についてのいずれか１つまたは複数の上の実施形態と組み合わせることができる。

【０２１７】

さらに、プロセス工程のこれらの組み合わせのいずれも、それらが互いに排他的でない限り、第１層についてのいずれか１つまたは複数の上の実施形態および中間層についてのいずれか１つまたは複数の実施形態および下塗り層についてのいずれか１つまたは複数の実施形態で用いることができる。

【０２１８】

当業者は、どの実施形態が互いに排他的であるかを理解し、したがって本出願によって熟慮されている実施形態の組み合わせを決定することが容易にできるであろう。

【０２１９】

４．有機電子デバイス

プロセスＩおよびプロセスＩＩは両方とも、電子デバイスにおけるその適用の観点からさらに説明されるが、本方法はそのような適用に限定されない。以下の考察において、用語「本方法」および「本新規方法」は、特に明確に述べない限り、プロセスＩおよびプロセスＩＩの両方を意味する。

【０２２０】

図２は、２つの電気接触層の間に置かれた少なくとも２つの有機活性層を含む、例示的な電子デバイス、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への正孔の注入を促進する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、アノードに隣接した層１２０は正孔注入層と呼ばれ、緩衝層と呼ばれることもある。光活性層に隣接した層１３０は正孔輸送層と呼ばれる。任意選択の電子輸送層１５０は、光活性層１４０とカソード層１６０との間に置かれる。有機層１２０～１５０は、個々におよびまとめてデバイスの有機活性層と言われる。デバイス１００の用途に依存して、光活性層１４０は、印加電圧によって活性化される発光層（発光ダイオードまたは発光電気化学セル中など）、または放射エネルギーに応答し、かつ印加バイアス電圧を使用してまたは使用せずに信号を発生する材料の層（光検出器または光活性セル中など）であり得る。このデバイスは、システム、駆動方法、および実用性モードに関して限定されない。下塗り層はこの図では示されていない。

【０２２１】
マルチカラーデバイスのためには、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、別個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、それは、全体の層を形成し、かつ層の異なる領域を異なる色の放射性材料でドープすることによって成し遂げることができる。そのような方法は、たとえば、米国特許出願公開第２００４－００９４７６８号明細書に記載されている。
【０２２２】
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層が特定の領域に閉じ込められている、デバイスにおける任意の連続ペアの有機層のために用いることができる。
【０２２３】
プロセスＩについて：
フッ素化材料および光開始剤を含んでなる第１有機活性層を形成する工程であって、前記第１有機活性層が電極より高い第１表面エネルギーを有する工程と；
動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層で第１有機活性層を処理する工程と；
放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を現像して下塗り層を非露光部から除去し、下塗り層のパターンを有する第１活性有機層をもたらす工程であって、下塗り層のパターンが第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
第１有機活性層上の下塗り層のパターン上に液相堆積によって第２有機活性層を形成する工程と
を含んでなる、第１有機活性層および第２有機活性層をその上に配置している電極を含んでなる有機電子デバイスの製造方法。
【０２２４】
プロセスＩＩについて：
フッ素化材料を含んでなる第１有機活性層を形成する工程であって、前記第１有機活性層が電極より高い第１表面エネルギーを有する工程と；
第１有機活性層上に光開始剤を含んでなる中間層を形成する工程と；
動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミン化合物からなる下塗り層で第１中間層を処理する工程と；
放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を現像して下塗り層および中間層を非露光部から除去し、下塗り層のパターンを有する第１活性有機層をもたらす工程であって、下塗り層のパターンが第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
第１有機活性層上の下塗り層のパターン上に液相堆積によって第２有機活性層を形成する工程と
を含んでなる、第１有機活性層および第２有機活性層をその上に配置している電極を含んでなる有機電子デバイスの製造方法。
【０２２５】
本新規方法のある実施形態においては、第１有機活性層は正孔注入層１２０であり、第２有機活性層は正孔輸送層１３０である。デバイスがアノード層で始まって構築される、プロセスＩについてのある実施形態においては、下塗り層は、正孔輸送層１３０を適用する前に正孔注入層１２０に適用され、露光され、現像される。デバイスがアノード層で始まって構築される、プロセスＩＩについてのある実施形態においては、中間層は正孔注入層１２０に適用され、続いて下塗り層が適用され、下塗り層は、正孔輸送層１３０を適用する前に露光され、現像される。
【０２２６】
本新規方法のある実施形態においては、第１有機活性層は正孔注入層１２０であり、第

２有機活性層は光活性層１４０である。デバイスがアノード層で始まって構築される、プロセスＩについてのある実施形態においては、下塗り層は、光活性層１４０を適用する前に正孔注入層１２０に適用され、露光され、現像される。デバイスがアノード層で始まって構築される、プロセスＩＩについてのある実施形態においては、中間層は正孔注入層１２０に適用され、続いて下塗り層が適用され、下塗り層は、光活性層１４０を適用する前に露光され、現像される。

【０２２７】

ある実施形態においては、正孔注入層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなる。

【０２２８】

ある実施形態においては、正孔注入層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなり、無機ナノ粒子をさらに含んでなる。

【０２２９】

ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、動作の原理または正孔注入層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーからなる。

【０２３０】

ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、動作の原理または正孔注入層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーおよび無機ナノ粒子からなる。

【０２３１】

ある実施形態においては、正孔注入層は、非フッ素化ポリマー酸でドープされた導電性ポリマーとの混合でフッ素化酸ポリマーを含んでなる。

【０２３２】

ある実施形態においては、正孔注入層は、非フッ素化ポリマー酸でドープされた導電性ポリマーとの混合でフッ素化酸ポリマーを含んでなり、無機ナノ粒子をさらに含んでなる。

【０２３３】

ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、動作の原理または正孔注入層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマーおよび非フッ素化ポリマー酸でドープされた導電性ポリマーからなる。

【０２３４】

ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、動作の原理または正孔注入層の際立った特性を実質的に変えるであろう他の構成要素が存在しない、フッ素化酸ポリマー、非フッ素化ポリマー酸でドープされた導電性ポリマー、および無機ナノ粒子からなる。

【０２３５】

ある実施形態においては、正孔注入層１２０は、導電性ポリマーおよびコロイド形成性ポリマー酸の分散液から製造される。そのような材料は、たとえば、米国特許出願公開第２００４／０１０２５７７号明細書、同第２００４／０１２７６３７号明細書、同第２００５／０２０５８６０号明細書、およびＰＣＴ出願国際公開第２００９／０１８００９号パンフレットに記載されている。

【０２３６】

プロセスＩのある実施形態においては、第１有機活性層は正孔注入層１２０であり、第２有機活性層は光活性層１４０である。この実施形態においては、下塗り層は、層１３０であり、それがまた正孔輸送層としても機能するような厚さで適用される。ある実施形態においては、正孔注入層はフッ素化材料を含んでなる。ある実施形態においては、正孔注入層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーからなる。ある実施形態においては、正孔注入層１２０は、上記のように、導電性ポリマーおよびコロイド形成性ポリマー酸の分散液から製造される。

【０２３７】
プロセスＩＩのある実施形態においては、第１有機活性層は正孔注入層１２０であり、第２有機活性層は光活性層１４０である。この実施形態においては、下塗り層は、層１３０であり、それが正孔輸送層としても機能するような厚さで適用される。示されていない、中間層は、正孔注入層１２０と下塗り層１３０との間にある。ある実施形態においては、正孔注入層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーからなる。ある実施形態においては、正孔注入層１２０は、上記のように、導電性ポリマーおよびコロイド形成性ポリマー酸の分散液から製造される。
【０２３８】
デバイスにおけるこれらの層は、そのような層に有用であることが知られている任意の材料製であり得る。本発明のデバイスは、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材（図示せず）を含んでもよい。ほとんどの場合に、支持体はアノード層１１０に隣接している。支持体は、可撓性であることも剛性であることも、有機であることも無機であることもできる。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使用される。アノード層１１０は、カソード層１６０と比較して正孔を注入するためにより効率的である電極である。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、２族元素（すなわち、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ）の混合酸化物、１１族元素、４族、５族、および６族の元素、ならびに８～１０族の遷移元素が挙げられる。アノード層１１０が光透過性であるべきである場合には、インジウム・スズ酸化物などの１２族、１３族、および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、２族元素または１２族、１３族、または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用の材料の幾つか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、アルミニウム・亜鉛酸化物、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。アノードはまた、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含んでなることができる。
【０２３９】
アノード層１１０は、化学蒸着法もしくは物理蒸着法また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任意の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、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、半導体製造分野においては周知である。
【０２４０】
通常、アノード層１１０は、リソグラフ操作中にパターン化される。このパターンは、要望通りに変わってもよい。これらの層は、たとえば、パターン化マスクまたはレジストを、第１電気接触層材料を適用する前に第１可撓性複合材料バリア構造上に置くことによってパターンで形成することができる。あるいは、これらの層は、全体の層として適用することができ（ブランケット堆積とも呼ばれる）、続いて、たとえば、パターン化されたレジスト層と湿式化学エッチングまたはドライエッチング技術とを使用してパターン化することができる。当技術分野において周知である他のパターン化方法を使用することもできる。電子デバイスが配列内に置かれる場合、アノード層１１０は典型的には、実質的に同じ方向に伸びる長さを有する実質的に平行のストリップに成形される。
【０２４１】
正孔注入層１２０は、放射層への正孔の注入を促進する、およびアノード表面を平坦化してデバイスにおけるショートを防ぐ機能を果たす。正孔注入材料は、ポリマー、オリゴマー、または小分子であってもよく、溶液、分散液、懸濁液、エマルジョン、コロイド状

混合物、またはその他の組成物の形態にあってもよい。

【０２４２】

正孔注入層は、上に考察されたように、導電性ポリマーおよびフッ素化酸で形成することができる。さらに、正孔注入層は、非フッ素化プロトン酸でドープされたポリアニリン（ＰＡＮＩ）またはポリエチレンジオキシチオフェン（ＰＥＤＯＴ）などの、ポリマー材料を含んでなることができる。これらのプロトン酸は、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）などであり得る。正孔注入層１２０は、銅フタロシアニンおよび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、電荷移動化合物などを含んでなることができる。

【０２４３】

正孔注入層１２０は、任意の堆積技術によって適用することができる。ある実施形態においては、正孔注入層は、上に記載されたような、溶液堆積法によって適用される。ある実施形態においては、正孔注入層は、連続液体堆積法によって適用される。

【０２４４】

層１３０は、正孔輸送材料を含んでなる。正孔輸送層用の正孔輸送材料の例は、たとえば、Ｙ．Ｗａｎｇ，Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｆｏｕｒｔｈ　Ｅｄｉｔｉｏｎ，Ｖｏｌ．１８，ｐ．８３７－８６０，１９９６にまとめられている。正孔輸送小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）；４、４’－ビス（カルバゾール－９－イル）ビフェニル（ＣＢＰ）；１，３－ビス（カルバゾール－９－イル）ベンゼン（ｍＣＰ）；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）；α－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－トランス－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（α－ＮＰＢ）；および、銅フタロシアニンなどの、ポルフィリン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。上述のものなどの正孔輸送分子をポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマーへドープすることによって正孔輸送ポリマーを得ることもまた可能である。

【０２４５】

ある実施形態においては、正孔輸送層は正孔輸送ポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、正孔輸送ポリマーはジスチリルアリール化合物である。ある実施形態においては、このアリール基は２つ以上の縮合芳香環を有する。ある実施形態においては、このアリール基はアセンである。用語「アセン」は、本明細書において使用される場合、２つ以上のオルト縮合ベンゼン環を真っ直ぐの線状配置で含有する炭化水素親成分を意味する

。
【０２４６】
ある実施形態においては、正孔輸送ポリマーはアリールアミンポリマーである。ある実施形態においては、それは、フルオレンモノマーとアリールアミンモノマーとのコポリマーである。
【０２４７】
ある実施形態においては、この正孔輸送ポリマーは架橋性基を有する。ある実施形態においては、架橋は、熱処理および／またはＵＶ線もしくは可視光への露光によって成し遂げることができる。架橋性基の例としては、ビニル、アクリレート、パーフルオロビニルエーテル、１－ベンゾ－３，４－シクロブタン、シロキサン、およびメチルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。架橋性ポリマーは、溶液法ＯＬＥＤの製造において利点を有することができる。堆積の後に不溶性フィルムへ変換することができる層を形成するための可溶性ポリマー材料の適用は、層溶解問題なしの多層溶液処理ＯＬＥＤデバイスの製造を可能にすることができる。
【０２４８】
架橋性ポリマーの例は、たとえば、米国特許出願公開第２００５／０１８４２８７号明細書およびＰＣＴ出願国際公開第２００５／０５２０２７号パンフレットに見いだすことができる。
【０２４９】
ある実施形態においては、正孔輸送ポリマーは、従来の重合性基も架橋性基も有しない。
【０２５０】
ある実施形態においては、正孔輸送層は、９，９－ジアルキルフルオレンとトリフェニルアミンとのコポリマーであるポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、このポリマーは、９，９－ジアルキルフルオレンと４，４’－ビス（ジフェニルアミノ）ビフェニルとのコポリマーである。ある実施形態においては、このポリマーは、９，９－ジアルキルフルオレンとＴＰＢとのコポリマーである。ある実施形態においては、このポリマーは、９，９－ジアルキルフルオレンとＮＰＢとのコポリマーである。
【０２５１】
ある実施形態においては、正孔輸送層は、非平面立体配置で連結されている共役部分を有するトリアリールアミンを含んでなる材料を含んでなる。そのような材料は、モノマーまたはポリマーであり得る。そのような材料の例は、たとえば、ＰＣＴ出願国際公開第２００９／０６７４１９号パンフレットに記載されている。
【０２５２】
ある実施形態においては、正孔輸送層は、テトラフルオロテトラシアノキノジメタンおよびペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸－３，４，９，１０二無水物などの、ｐ－ドーパントでドープされている。
【０２５３】
正孔輸送層１３０は、任意の堆積技術によって適用することができる。ある実施形態においては、正孔輸送層は、上に記載されたような、溶液堆積法によって適用される。ある実施形態においては、正孔輸送層は、連続溶液堆積法によって適用される。
【０２５４】
デバイスの用途に依存して、光活性層１４０は、印加電圧によって活性化される発光層（発光ダイオードまたは発光電気化学セル中など）、放射エネルギーに応答し、かつ印加バイアス電圧を使用してまたは使用せずに信号を発生する材料の層（光検出器中など）であり得る。ある実施形態においては、光活性材料は、有機エレクトロルミネセンス（「ＥＬ」）材料である。小分子有機蛍光性化合物、発光性金属錯体、共役ポリマー、およびそれらの混合物を含むが、これらに限定されない、任意のＥＬ材料を本発明のデバイスに使用することができる。蛍光性化合物の例としては、クリセン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、アントラセン、チアジアゾール、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。発光性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（Ａｌｑ３）などの、金属キレート化オキシノイド化合物；Ｐｅｔｒｏｖらの米国特許第６，６７０，６４５号明細書ならびにＰＣＴ出願国際公開第０３／０６３５５５号パンフレットおよび国際公開第２００４／０１６７１０号パンフレットに開示されてい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、ＰＣＴ出願国際公開第０３／００８４２４号パンフレット、国際公開第０３／０９１６８８号パンフレット、および国際公開第０３／０４０２５７号パンフレットに記載されている有機金属錯体、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。ある場合には、小分子蛍光性材料または有機金属材料が、加工特性および／または電子特性を向上させるためにホスト材料とともにドーパントとして堆積される。共役ポリマーの例としては、ポリ（フェニレンビニレン）、ポリフルオレン、ポリ（スピロビフルオレン）、ポリチオフェン、ポリ（ｐ－フェニレン）、それらのコポリマー、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【０２５５】

光活性層１４０は、任意の堆積技術によって適用することができる。ある実施形態においては、光活性層は、上に記載されたような、溶液堆積法によって適用される。ある実施形態においては、光活性層は、連続液体堆積法によって適用される。

【０２５６】

任意選択の層１５０は、電子輸送を促進する、およびまた緩衝層または層界面での励起子の消光を防止するための閉じ込め層として役立つという両方の機能を果たすことができる。好ましくは、この層は、電子の移動を促進し、かつ、励起子の消光を減少させる。任意選択の電子輸送層１５０に使用することができる電子輸送材料の例としては、トリス（８－ヒドロキシキノラト）アルミニウム（ＡｌＱ）、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（ｐ－フェニルフェノラト）アルミニウム（ＢＡｌｑ）、テトラキス－（８－ヒドロキシキノラト）ハフニウム（ＨｆＱ）およびテトラキス－（８－ヒドロキシキノラト）ジルコニウム（ＺｒＱ）などの金属キノレート誘導体などの、金属キレート化オキシノイド化合物；ならびに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）、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）、および１，３，５－トリ（フェニル－２－ベンズイミダゾール）ベンゼン（ＴＰＢＩ）などのアゾール化合物；２，３－ビス（４－フルオロフェニル）キノキサリンなどのキノキサリン誘導体；４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＤＰＡ）および２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＤＤＰＡ）などのフェナントロリン類；ならびにそれらの混合物が挙げられる。ある実施形態においては、電子輸送層は、ｎ－ドーパントをさらに含んでなる。ｎ－ドーパント材料は周知である。ｎ－ドーパントとしては、１族および２族金属；ＬｉＦ、ＣｓＦ、およびCs_2CO_3などの、１族および２族金属塩；Ｌｉキノレートなどの、１族および２族金属有機化合物；ならびにロイコ染料などの、分子ｎ－ドーパント、$W_2(hpp)_4$（ここで、ｈｐｐ＝１，３，４，６，７，８－ヘキサヒドロ－２Ｈ－ピリミド－［１，２－ａ］－ピリミジンである）およびコバルトセンなどの、金属錯体、テトラチアナフタセン、ビス（エチレンジチオ）テトラチアフルバレン、複素環ラジカルまたはジラジカル、ならびに複素環ラジカルまたはジラジカルのダイマー、オリゴマー、ポリマー、ジスピロ化合物および多環化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【０２５７】

電子輸送層１５０は通常、化学蒸着法または物理蒸着法によって形成され得る。

【０２５８】

カソード１６０は、電子または負電荷キャリアを注入するために特に有効である電極である。カソードは、アノードよりも低い仕事関数を有する任意の金属または非金属であり

得る。カソード用の材料は、１族のアルカリ金属（たとえば、Ｌｉ、Ｃｓ）、２族（アルカリ土類）金属、希土類元素およびランタニドなどの、１２族金属、およびアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよびマグネシウム、ならびに組み合わせなどの材料を使用することができる。Ｌｉ含有有機金属化合物、ＬｉＦ、Li_2O、Ｃｓ含有有機金属化合物、ＣｓＦ、Cs_2O、およびCs_2CO_3をまた、作動電圧を低くするために有機層とカソード層との間に堆積することができる。この層は電子注入層と言われてもよい。

【０２５９】

カソード層１６０は通常、化学蒸着法または物理蒸着法によって形成される。

【０２６０】

ある実施形態においては、追加の層が有機電子デバイス内に存在してもよい。

【０２６１】

各機能性層を２つ以上の層で構成できることは理解される。

【０２６２】

ある実施形態においては、異なる層は以下の範囲の厚さを有する：アノード１１０、１００～５０００Å、ある実施形態においては、１００～２０００Å；正孔注入層１２０、５０～２５００Å、ある実施形態においては２００～１０００Å；正孔輸送層１３０、５０～２５００Å、ある実施形態においては２００～１０００Å；放射層１４０、１０～２０００Å、ある実施形態においては１００～１０００Å；電子輸送層１５０、５０～２０００Å、ある実施形態においては１００～１０００Å；カソード１６０、２００～１０００００Å、ある実施形態においては３００～５０００Å。層の厚さの望ましい比は、使用される材料の厳密な性質に依存するであろう。

【０２６３】

ある実施形態においては、電極の上に置かれた第１有機活性層および第２有機活性層を含んでなり、かつ第１有機活性層と第２有機活性層との間にパターン化下塗り層をさらに含んでなる有機電子デバイスであって、前記第２有機活性層が、下塗り層が存在する領域のみに存在するデバイスが提供される。ある実施形態においては、第１有機活性層は、導電性ポリマーおよびフッ素化酸ポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、第２有機活性層は、正孔輸送材料を含んでなる。ある実施形態においては、第１有機活性層は本質的に、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーからなり、第２有機活性層は本質的に、正孔輸送材料からなる。

【０２６４】

プロセスＩについてのある実施形態においては、順に、アノード、正孔注入層、および正孔輸送層をその上に有する支持体を含んでなる有機電子デバイスの製造方法であって、前記方法が、

支持体上にアノードを提供する工程と；

アノードの上に正孔注入層を形成する工程であって、前記正孔注入層がフッ素化材料および光開始剤を含んでなり、前記正孔注入層が第１表面エネルギーを有する工程と；

正孔注入層上に直接下塗り層を形成する工程であって、前記下塗り層が、動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミンからなる工程と；

活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；

下塗り層を現像して下塗り層を非露光部から効果的に除去し、展開された下塗り層のパターンを正孔注入層上にもたらす工程であって、前記展開された下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；

下塗り層の展開されたパターン上に液相堆積によって正孔輸送層を形成する工程と

を含んでなる方法が提供される。

【０２６５】

これは、図３に概略的に示される。デバイス２００は、基材（図示せず）上にアノード

２１０を有する。アノード上に正孔注入層２２０がある。展開された下塗り層は２２５として示される。正孔注入層２２０の表面エネルギーは、下塗り層２２５の表面エネルギーよりも小さい。正孔輸送層２３０が下塗り層および正孔注入層の上に堆積される場合、それは、正孔注入層の低エネルギー表面をぬらさず、下塗り層のパターンの上にのみ残る。

【０２６６】

ある実施形態においては、下塗り層は、支持体を通して露光される。

【０２６７】

プロセスＩＩについてのある実施形態においては、アノード、正孔注入層、および正孔輸送層をその上に有する支持体を含んでなる有機電子デバイスの製造方法であって、前記方法が、

アノードの上に正孔注入層を形成する工程であって、前記正孔注入層がフッ素化材料を含んでなり、第１表面エネルギーを有する工程と；

正孔注入層上に中間層を形成する工程であって、前記中間層が光開始剤を含んでなる工程と；

中間層上に直接下塗り層を形成する工程であって、前記下塗り層が、動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミンからなる工程と；

活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；

下塗り層を展開して下塗り層および中間層を非露光部から効果的に除去し、展開された下塗り層のパターンを正孔注入層上にもたらす工程であって、前記展開された下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；

下塗り層の展開されたパターン上に液相堆積によって正孔輸送層を形成する工程と

を含んでなる方法が提供される。

【０２６８】

ある実施形態においては、下塗り層は、支持体を通して露光される。

【０２６９】

ある実施形態においては、正孔注入層は、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなる。ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーからなる。ある実施形態においては、正孔注入層は本質的に、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーおよび無機ナノ粒子からなる。ある実施形態においては、これらの無機ナノ粒子は、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、三酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化サマリウム、酸化イットリウム、酸化セシウム、酸化第二銅、酸化第二スズ、酸化アンチモン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。そのような材料は、たとえば、米国特許第７，２５０，４６１号明細書、米国特許出願公開第２００４／０１０２５７７号明細書、同第２００４／０１２７６３７号明細書、同第２００５／０２０５８６０号明細書、およびＰＣＴ出願国際公開第２００９／０１８００９号パンフレットに記載されている。

【０２７０】

ある実施形態においては、本方法は、正孔輸送層上に液相堆積によって光活性層を形成する工程をさらに含んでなる。ある実施形態においては、この光活性層は、光活性ドーパントおよび１つまたは複数のホスト材料を含んでなる。ある実施形態においては、この光活性層は、インクジェット印刷および連続ノズル印刷からなる群から選択される液相堆積技術によって形成される。

【０２７１】

プロセスＩのある実施形態においては、正孔注入層、下塗り層、および光活性層をその上に有するアノードを含んでなる有機電子デバイスの製造方法であって、前記方法が、

アノードの上に正孔注入層を形成する工程であって、前記正孔注入層がフッ素化材料および光開始剤を含んでなり、前記正孔注入層が第１表面エネルギーを有する工程と；

正孔注入層上に直接下塗り層を形成する工程であって、前記下塗り層が、動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミンからなる工程と；
活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を展開して下塗り層を非露光部から効果的に除去し、展開された下塗り層のパターンを正孔注入層上にもたらす工程であって、前記展開された下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
下塗り層の展開されたパターン上に液相堆積によって光活性層を形成する工程と
を含んでなる方法が提供される。

【０２７２】
この実施形態においては、下塗り層は正孔輸送層として機能し、光活性層は、下塗り層上に、下塗り層と接触して直接適用される。ある実施形態においては、正孔注入層は、上に記載されたように、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなる。

【０２７３】
ある実施形態においては、下塗り層は、支持体を通して露光される。

【０２７４】
プロセスＩＩのある実施形態においては、正孔注入層、中間層、下塗り層、および光活性層をその上に有するアノードを含んでなる有機電子デバイスの製造方法であって、前記方法が、
アノードの上に正孔注入層を形成する工程であって、前記正孔注入層がフッ素化材料を含んでなり、前記正孔注入層が第１表面エネルギーを有する工程と；
正孔注入層上に中間層を形成する工程であって、前記中間層が光開始剤を含んでなる工程と；
中間層上に直接下塗り層を形成する工程であって、前記下塗り層が、動作の原理または下塗り層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、本質的に芳香族アミンからなる工程と；
活性化放射線で下塗り層をパターン様に露光し、露光部と非露光部とをもたらす工程と；
下塗り層を展開して下塗り層および中間層を非露光部から効果的に除去し、展開された下塗り層のパターンを正孔注入層上にもたらす工程であって、前記展開された下塗り層が第１表面エネルギーよりも高い第２表面エネルギーを有する工程と；
下塗り層の展開されたパターン上に液相堆積によって光活性層を形成する工程と
を含んでなる方法が提供される。

【０２７５】
これらの実施形態においては、下塗り層は正孔輸送層として機能し、光活性層は、下塗り層上に、下塗り層と接触して直接適用される。

【０２７６】
ある実施形態においては、正孔注入層は、上に記載されたように、フッ素化酸ポリマーでドープされた導電性ポリマーを含んでなる。

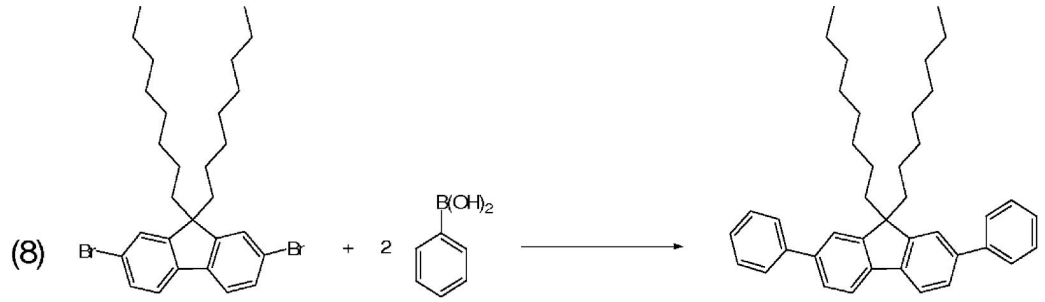
【０２７７】
ある実施形態においては、中間層は本質的に、動作の原理または中間層の際立った特性を実質的に変えるであろう構成要素が存在しない、光開始剤からなる。

【０２７８】
ある実施形態においては、下塗り層は、持体を通して露光される。

【０２７９】
本方法の実施形態、特定の実施形態、具体例、および上に考察された実施形態の組み合わせのどれも、それらが互いに排他的でない限り、電子デバイスの形成方法に用いることができる。

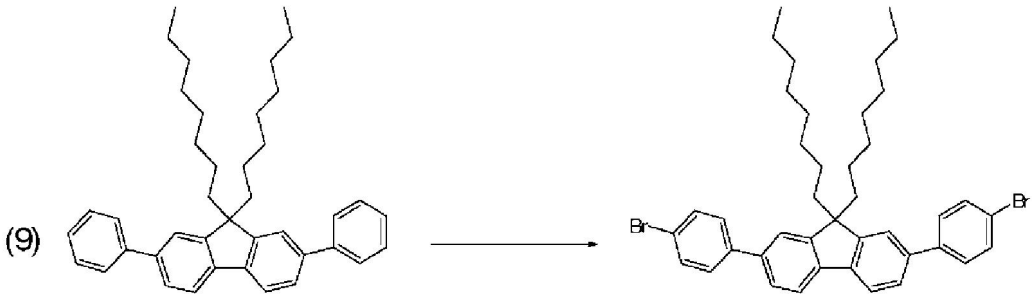
【実施例】

【０２８０】
本明細書に記載される概念は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定しない、以下の実施例でさらに説明される。
【０２８１】
合成実施例１
芳香族アミンポリマーＡ２は、次の通り製造することができる。
（ａ）化合物２の合成
【０２８２】
【化１３】



26 27 28

【０２８３】
窒素の雰囲気下に、２５０ｍＬの丸底に、９，９－ジオクチル－２，７－ジブロモフルオレン（２５．０ｇ、４５．５８ミリモル）、フェニルボロン酸（１２．２３ｇ、１００．２８ミリモル）、$Pd_2(dba)_3$（０．４２ｇ、０．４６ミリモル）、P^tBu_3（０．２２ｇ、１．０９ミリモル）および１００ｍＬのトルエンを装入した。反応混合物を５分間攪拌し、その後ＫＦ（８．７４ｇ、１５０．４３ミリモル）を２つに分けて加え、生じた溶液を一晩室温で攪拌した。混合物を５００ｍＬのＴＨＦで希釈し、シリカおよびセライトの詰め物を通して濾過し、揮発分を減圧下に濾液から除去した。黄色オイルを、ヘキサンを溶離液として使用するシリカゲルでのフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製した。生成物を８０．０％（１９．８ｇ）で白色固体として得た。ＮＭＲによる分析は、この物質が上に与えられた構造を有する化合物２であることを示した。
【０２８４】
（ｂ）化合物３の合成
【０２８５】
【化１４】



28 29

【０２８６】
冷却器および滴下漏斗を備えた、２５０ｍＬの３口丸底フラスコを、３０分間N_2でフラッシュした。９，９－ジオクチル－２，７－ジフェニルフルオレン（１９．８ｇ、３６．４８ミリモル）を加え、１００ｍＬのジクロロメタンに溶解させた。無色透明の溶液を－１０℃に冷却し、２０ｍＬのジクロロメタン中の臭素（１２．２４ｇ、７６．６０ミリモル）の溶液を滴加した。混合物を０℃で１時間攪拌し、次に室温に温まるに任せ、一晩

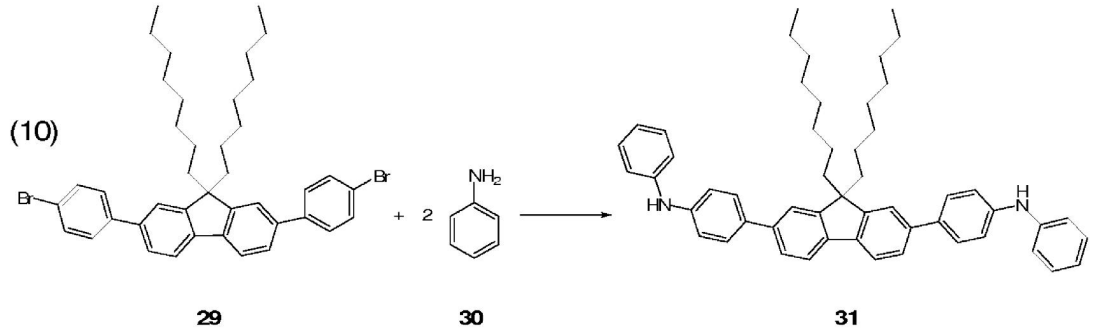
撹拌した。１００ｍＬの水性１０％$Na_2S_2O_3$溶液を加え、反応混合物を１時間撹拌した。有機層を抽出し、水層を１００ｍＬのジクロロメタンで３回洗浄した。合わせた有機層をNa_2SO_4で乾燥させ、濾過し、濃縮乾固した。生じたオイルへのアセトンの添加は、沈澱白色物を与えた。濾過および乾燥すると、白色粉末が得られた（１３．３ｇ、５２．２％）。ＮＭＲによる分析は、この物質が上に与えられた構造を有する化合物３であることを示した。

【０２８７】

（ｃ）化合物４の合成

【０２８８】

【化１５】



29 30 31

【０２８９】

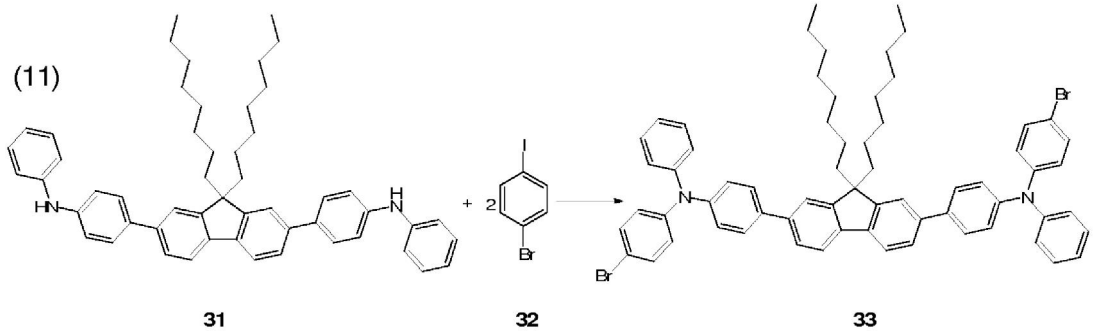
窒素の雰囲気下に、２５０ｍＬの丸底に、３（１３．１ｇ、１８．７０ミリモル）、アニリン（３．６６ｇ、３９．２７ミリモル）、$Pd_2(dba)_3$（０．３４ｇ、０．３７ミリモル）、P^tBu_3（０．１５ｇ、０．７５ミリモル）および１００ｍＬのトルエンを装入した。反応混合物を１０分間撹拌し、その後NaO^tBu（３．６８ｇ、３８．３３ミリモル）を加え、反応混合物を室温で１日間撹拌した。生じた反応混合物を３Ｌのトルエンで希釈し、シリカおよびセライトの詰め物を通して濾過した。揮発分を蒸発させるとすぐに、得られた暗褐色オイルを１：１０の酢酸エチル：ヘキサンの混合物を溶離液として使用するシリカゲルでのフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製した。生成物を５０．２％（６．８ｇ）で淡黄色粉末として得た。ＮＭＲによる分析は、この物質が上に与えられた構造を有する化合物４であることを示した。

【０２９０】

（ｄ）化合物５の合成

【０２９１】

【化１６】



31 32 33

【０２９２】

冷却器を備えた２５０ｍＬの３口丸底フラスコ中で、４（４．００ｇ、５．５２ミリモル）、１－ブロモ－４－ヨードベンゼン（４．６８ｇ、１６．５５ミリモル）、$Pd_2(dba)_3$（０．３０ｇ、０．３３ミリモル）およびＤＰＰＦ（０．３７ｇ、０．６６ミリモル）を８０ｍＬのトルエンと組み合わせた。得られた混合物を１０分間撹拌した。Ｎ

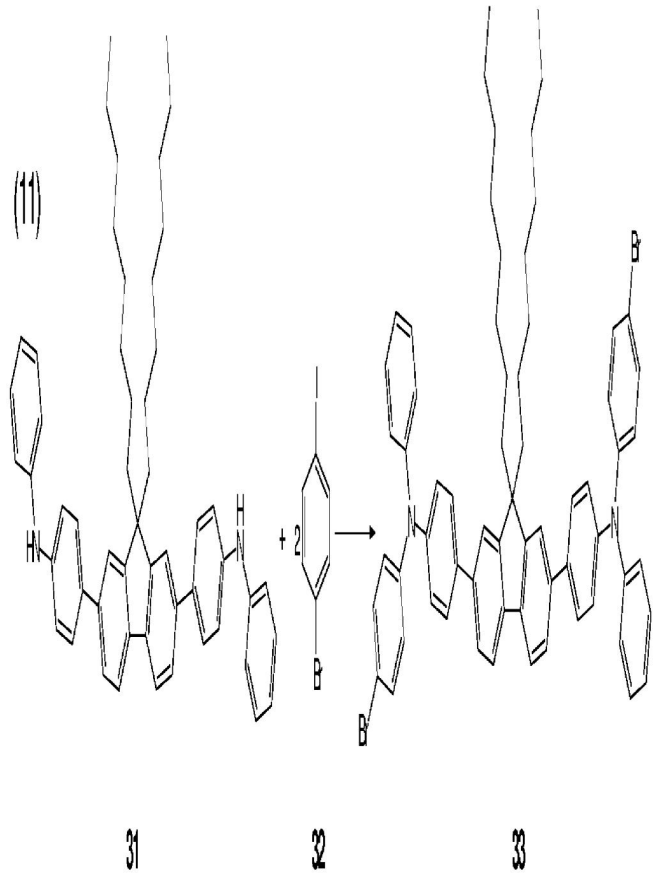
ａO^{t}Ｂｕ（１．１７ｇ、１２．１４ミリモル）を加え、混合物を８０℃に４日間加熱した。生じた反応混合物を１Ｌのトルエンおよび１ＬのＴＨＦで希釈し、シリカおよびセライトの詰め物を通して濾過して不溶性塩を除去した。揮発分を蒸発させるとすぐに、生じた茶色オイルを１：１０のジクロロメタン：ヘキサンの混合物を溶離液として使用するシリカゲルでのフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製した。乾燥後に黄色粉末を得た（４．８ｇ、８４．８％）。ＮＭＲによる分析は、この物質が上に与えられた構造を有する化合物５であることを示した。

【０２９３】

（ｅ）重合

【０２９４】

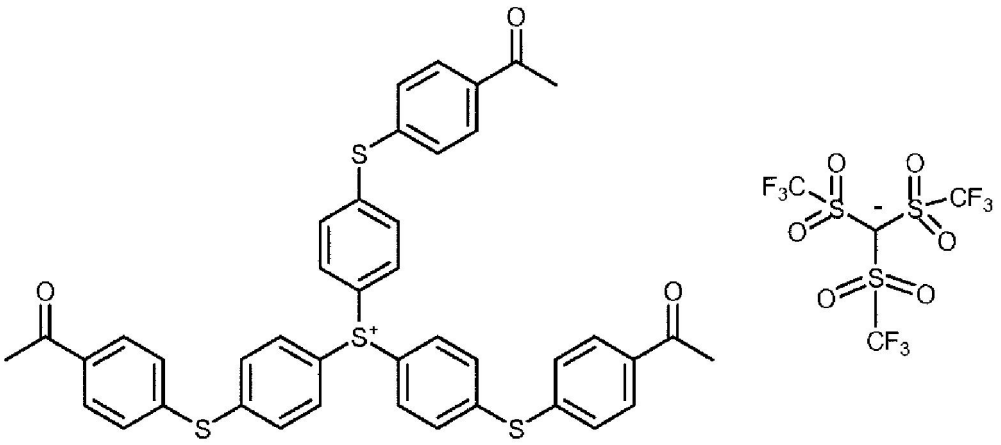
【化１７】



【０２９５】

ビス（１，５－シクロオクタジエン）－ニッケル－（０）（０．８３３ｇ、３．０３ミリモル）をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（無水、６ｍＬ）溶液　２，２’－ビピリジル（０．４７３ｇ、３．０３ミリモル）および１，５－シクロオクタジエン（０．３２８ｇ、３．０３ミリモル）に加えた。生じた混合物を３０分間６０℃に加熱した。トルエン（無水、２４ｍＬ）溶液　化合物５（１．５５３ｇ、１．５０ミリモル）を次に攪拌中の触媒混合物に迅速に加えた。混合物を６０℃で７時間攪拌した。反応混合物が室温まで冷えた後、それを、２５０ｍＬのメタノール中へ激しく攪拌しながら、ゆっくり注ぎ、一晩攪拌した。続いて、１５ｍＬの濃ＨＣｌの添加および１時間の攪拌を行った。沈澱物を濾過し、次に５０ｍＬのトルエンに加え、５００ｍＬのメタノール中へゆっくり注いだ。生じた淡黄色沈澱物を１時間攪拌し、次に濾過によって単離した。この固体をクロマトグラフィー（シリカ、トルエン）および酢酸エチルからの沈澱によってさらに精製した。生じた物質を真空下に乾燥させた後、淡黄色ポリマーを８２％収率（１．０８ｇ）で単離した。ＧＰＣ（ＴＨＦ、室温）：Ｍｎ＝１４８，４２７；Ｍｗ＝４７７，８８６；Ｍｗ／Ｍｎ＝３．２５。これらの物質は芳香族アミンポリマーＡ２と確認された。

【０２９６】
追加の原材料としては：
ポリマーフッ素化スルホン酸でドープされた導電性ポリマーである、ＨＩＪ－１。そのような物質は、たとえば、米国特許出願公開第２００４／０１０２５７７号明細書、同第２００４／０１２７６３７号明細書、同第２００５／０２０５８６０号明細書、およびＰＣＴ出願国際公開第２００９／０１８００９号パンフレットに記載されている。
【０２９７】
みどり化学から購入された、光開始剤トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート（ＣＡＳ　６６００３－７８－９）である、Ｐｈ－１。
【０２９８】
みどり化学から購入された、光開始剤トリフェニルスルホニウムノンフルオロブタンスルホネート（ＣＡＳ　１４４３１７－４４－２）である、Ｐｈ－２。
【０２９９】
みどり化学から購入された、光開始剤ビス（４－第三ブチルフェニル）ヨードニウムノンフルオロブタンスルホネート（ＣＡＳ　１９４９９９－８５－４）である、Ｐｈ－３。
【０３００】
ＢＡＳＦから購入された、下に示される光開始剤である、Ｐｈ－４。
【０３０１】
【化１８】



【０３０２】
青色発光を有するジアリールアミノクリセン化合物である、Ｄ－１。そのような物質は、たとえば、ＰＣＴ出願国際公開第２０１００３５３６４号パンフレットに記載されている。
【０３０３】
重水素化ジアリールアントラセンホスト化合物である、ホスト－１。そのような物質は、たとえば、ＰＣＴ出願国際公開第２０１００９９５３４号パンフレットに記載されている。
【０３０４】
金属キノレート錯体である、ＥＴ－１
が挙げられる。
【０３０５】
実施例１～５
これらの実施例は、プロセスＩが用いられる場合に、接触角の変化を例示する。
【０３０６】
第１層は、光開始剤を含有するＨＩＪ－１である。下塗り層を、第１層の上への液相堆

積によって形成し、露光し、液体での処理によって展開する。下塗り材料は、芳香族アミンＡ２からなった。光開始剤、量、および露光のレベルを変えた。

【０３０７】

試験クーポンは、光開始剤を含有するＨＩＪ－１の水性分散液（５．６５％固形分）をガラス基材上へ５０ｎｍの厚さまでスピンコートすることによって調製した。この層を、１４０℃で７分間ベーキングすることによって乾燥させた。下塗り層を、２０ｎｍ層を形成するために、下塗り材料Ａ２のトルエン溶液を乾燥したＨＩＪ層上へスピンコートすることによって形成した。乾燥した層を、下に示される線量で３６５ｎｍ放射線にマスクを通して露光した。露光後に、下塗り層を、アニソールを吹き付けることによって展開し、次に窒素で乾燥させた。安息香酸メチルの一滴を表面上へ施し、接触角を、ゴニオメーター（Ｋｒｕｅｓｓ　ＤＳＡ－１０）を用いて測定した。材料、露光および結果のまとめを表１に示す。この表において、「露光部」は、展開後の放射線に露光された領域における下塗り層の領域を意味し、「非露光部」は、展開後の非露光部を意味する。

【０３０８】

【表１】

表1.試験クーポン結果

実施例	光開始剤	レベル (% w/v)	露光 ($mJ/cm^{2)}$	安息香酸メチルとの接触角	
				露光部	非露光部
1	Ph-1	1.0	50	<6°	52°
2	Ph-1	0.5	50	24°	53°
3	Ph-1	0.25	50	35°	51°
4	Ph-2	1.0	50	20°	51°
5	Ph-2	1.0	200	18°	50°
6	Ph-3	1.0	50	25°	50°
7	Ph-3	1.0	200	14°	48°
8	Ph-4	1.0	50	30°	53°
9	Ph-4	1.0	200	27°	52°

レベルは、HIJ-1分散液中の光開始剤のレベルである。

【０３０９】

表１から、露光部は安息香酸メチルではるかにより湿潤性であることを理解することができる。露光部と非露光部との間の湿潤性の差は、化学的閉じ込めを提供することができる。

【０３１０】

実施例１０

この実施例は、プロセスＩＩが用いられる場合に、接触角の変化を例示する。

【０３１１】

試験クーポンは、ＨＩＪ－１の水性分散液（５．６５％固形分）をガラス基材上へ５０ｎｍの厚さまでスピンコートすることによって調製した。光開始剤は、ＨＩＪ－１層中に存在しなかった。この層を、１４０℃で７分間ベーキングすることによって乾燥させた。中間層を、Ｐｈ－６（０．１重量％）のシクロペンタノン溶液を乾燥したＨＩＪ層の上へ

スピンコートすることによって形成した。ポリマーＡ２（０．４重量％）のトルエン溶液を、中間層の上にスピンコートした。これを、１００ｍＪ／ｃｍ^{2}の３６５ｎｍ放射線に露光した。露光後に、この層を、最初にアニソールで、次にシクロペンタノンでリンスすることによって展開した。露光部および非露光部についての接触角を、上に記載されたように測定した。

【０３１２】

露光部：接触角＜６°

非露光部：接触角＝３０°

露光部は、非露光部よりもはるかにより湿潤性である。

【０３１３】

説明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。

【０３１４】

以上の明細書において、具体的な実施形態に関して本発明の概念を説明してきた。しかし、当業者には、以下の特許請求の範囲に記載されるような本発明の範囲から逸脱することなく種々の修正および変更が行われ得ることが分かるだろう。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見なすべきであり、すべてのそのような修正形態は本発明の範囲内に含まれることを意図している。

【０３１５】

特定の実施形態に関して、利益、その他の利点、および問題に対する解決法を以上に記載してきた。しかし、これらの利益、利点、問題の解決法、およびなんらかの利益、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任意の特徴は、特許請求の範囲のいずれかまたはすべての決定的に重要な、必要な、または本質的な特徴であるとして解釈されるべきではない。

【０３１６】

明確にするために、別々の実施形態の状況において本明細書に記載されているある種の特徴はまた、１つの実施形態の中で組み合わせて提供されてもよいことが理解されるべきである。逆に、簡潔にするために、１つの実施形態の状況において記載される種々の特徴はまた、別々にまたは任意の副次的な組み合わせで提供されてもよい。さらに、範囲で述べられる数値の言及には、当該範囲内のそれぞれの値およびすべての値が含まれる。

【図１】

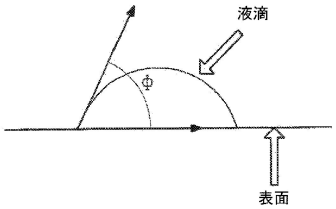


FIG. 1

【図２】

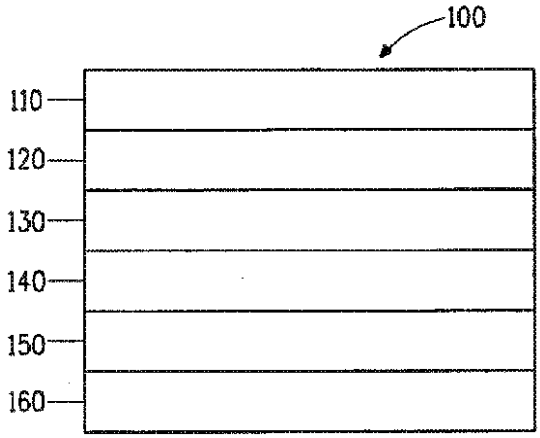


FIG. 2

【図３】

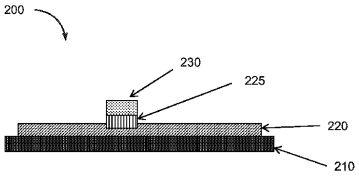


FIG. 3

フロントページの続き

(72)発明者　デニス　コンダコフ
アメリカ合衆国　１９８０８　デラウェア州　ウィルミントン　エルダー　ドライブ　２１５５
(72)発明者　スティーブ　マクカラ
アメリカ合衆国　１９７３４　デラウェア州　タウンセンド　ログ　ヤード　レーン　１５０
(72)発明者　フランク　シャット
アメリカ合衆国　１９８０６　デラウェア州　ウィルミントン　デラウェア　アベニュー　２４０７

審査官　野尻　悠平

(56)参考文献　特表２０１２－５１３６８８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５０１３８９（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３４８５６８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２４１１６０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／０２４３７８（WO，Ａ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
Ｈ０５Ｂ　３３／１０
Ｈ０１Ｌ　５１／５０