(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월06일
(11) 등록번호 10-2019465
(24) 등록일자 2019년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 27/3211 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7015268
(22) 출원일자(국제) 2013년12월09일
심사청구일자 2018년10월05일
(85) 번역문제출일자 2015년06월09일
(65) 공개번호 10-2015-0093694
(43) 공개일자 2015년08월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/073822
(87) 국제공개번호 WO 2014/093200
국제공개일자 2014년06월19일
(30) 우선권주장
61/736,698 2012년12월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100094475 A*
WO2012109609 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
페니모어, 아담
미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 아베이 로드 704
콘다코브, 데니스
미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 엘더 드라이브 2155
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **적층된 층을 제조하기 위한 방법 및 재료, 및 이를 사용하여 제조된 소자**

(57) 요 약

플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하며, 제1 표면 에너지를 갖는 제1 층을 형성하는 단계;

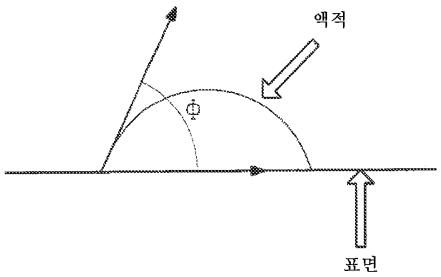
제1 층을 방향족 아민 화합물을 포함하는 프라이밍 층으로 처리하는 단계;

활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 위에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함하여, 제1 층 위에 적층된 제2 층을 형성하는 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 27/322 (2013.01)
H01L 51/0003 (2013.01)
H01L 51/0014 (2013.01)
H01L 51/0039 (2013.01)
H01L 51/0043 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
(72) 발명자
맥카라, 스티브
미국 19734 델라웨어주 타운센드 로그 야드 레인 150
샤트, 프랭크
미국 19806 델라웨어주 윌밍톤 델라웨어 애비뉴 2407

명 세 서

청구범위

청구항 1

플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 - ;

제1 층을 방향족 아민 화합물을 포함하는 프라이밍 층(priming layer)으로 처리하는 단계;

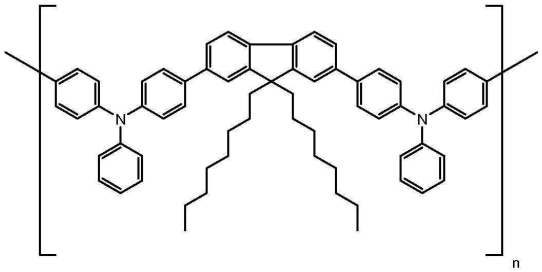
활성화 방사(activating radiation)를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로(patternwise) 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된(patterned) 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 - ; 및

제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 상에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 프라이밍 층 내에는 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없고,

상기 방향족 아민 화합물은 하기 화학식의 구조를 포함하는,



제1 층 위에 적층된(contained) 제2 층을 형성하는 방법.

청구항 2

전극 위에 제1 유기 활성 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 유기 활성 층은 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하고, 상기 제1 유기 활성 층은 제1 표면 에너지를 가짐 - ;

제1 유기 활성 층을 방향족 아민 화합물을 포함하는 프라이밍 층으로 처리하는 단계;

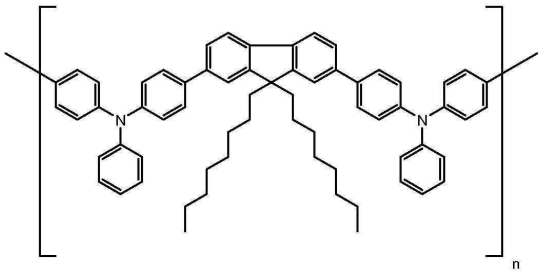
활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 - ; 및

제1 유기 활성 층 상의 프라이밍 층의 패턴 상에 액체 침착에 의해 제2 유기 활성 층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 프라이밍 층 내에는 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없고,

상기 방향족 아민 화합물은 하기 화학식의 구조를 포함하는,



전극, 제1 유기 활성 층, 및 제2 유기 활성 층을 위에 갖는 지지체를 포함하는 유기 전자 소자의 제조 방법.

청구항 3

플루오르화된 재료를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 - ;

제1 층 상에 중간 층을 형성하는 단계 - 상기 중간 층은 광개시제를 포함함 - ;

중간 층 상에 방향족 아민 화합물을 포함하는 프라이밍 층을 형성하는 단계;

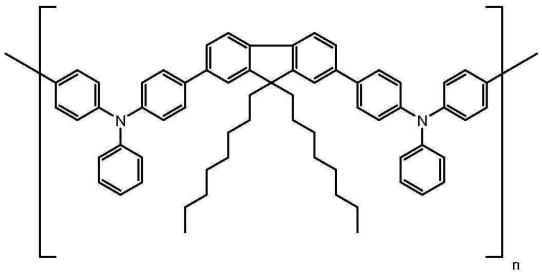
활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 - ; 및

제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 상에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 프라이밍 층 내에는 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없고,

상기 방향족 아민 화합물은 하기 화학식의 구조를 포함하는,



제1 층 위에 적층된 제2 층을 형성하는 방법.

청구항 4

전극 위에 제1 유기 활성 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 유기 활성 층은 플루오르화된 재료를 포함하고, 상기 제1 유기 활성 층은 제1 표면 에너지를 가짐 - ;

제1 유기 활성 층 상에 중간 층을 형성하는 단계 - 상기 중간 층은 광개시제를 포함함 - ;

중간 층 상에 방향족 아민 화합물을 포함하는 프라이밍 층을 형성하는 단계;

활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

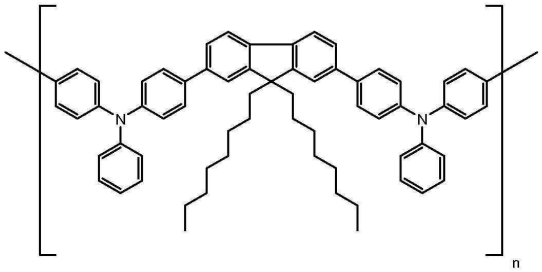
프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 - ; 및

제1 유기 활성 층 상의 프라이밍 층의 패턴 상에 액체 침착에 의해 제2 유기 활성 층을 형성하는 단계를 포함하

고,

상기 프라이밍 층 내에는 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없고,

상기 방향족 아민 화합물은 하기 화학식의 구조를 포함하는,



전극, 제1 유기 활성 층, 및 제2 유기 활성 층을 위에 갖는 지지체를 포함하는 유기 전자 소자의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 광개시제가 광산 발생제(photoacid generator)인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 광개시제가 자유 라디칼 발생제(free radical generator)인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 광개시제가 오늄 염(onium salt)인 방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원 데이터

[0002] 본 출원은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된, 2012년 12월 13일자로 출원된 미국 가출원 제61/736,698호로부터 35 U.S.C. § 119(e) 하에 우선권을 주장한다.

[0003] 배경 정보

[0004] 본 발명은 일반적으로 전자 소자(electronic device)의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그 방법에 의해 제조된 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 유기 활성 재료를 이용하는 전자 소자는 많은 다양한 종류의 전자 장비 내에 존재한다. 그러한 소자에서는, 유기 활성 층이 2개의 전극 사이에 개재된다.

[0006] 전자 소자의 한 유형은 유기 발광 다이오드(OLED)이다. OLED는 그의 높은 전력 변환 효율 및 낮은 가공 비용으로 인해 디스플레이 응용에 대해 유망하다. 그러한 디스플레이는 휴대 전화, 개인 휴대용 정보 단말기, 핸드헬드(handheld) 개인용 컴퓨터, 및 DVD 플레이어를 포함한, 배터리 전원식 휴대용 전자 장치에 대해 특히 유망하다. 이러한 응용들은 낮은 전력 소비에 더하여, 높은 정보 용량, 풀 컬러(full color), 및 빠른 비디오 속도 응답 시간을 갖는 디스플레이를 요구한다.

[0007] 풀-컬러 OLED의 생산에 있어서의 현재의 연구는 컬러 픽셀(pixel)을 생산하기 위한 비용 효율적이며 처리량이 높은 공정의 개발을 지향한다. 액체 가공에 의한 단색 디스플레이의 제조에 대해, 스핀 코팅 공정이 널리 채택되어 왔다(예를 들어, 문헌[David Braun and Alan J. Heeger, Appl. Phys. Letters 58, 1982 (1991)] 참조).

그러나, 풀 컬러 디스플레이의 제조는 단색 디스플레이의 제조에 사용되는 절차에 대한 소정의 수정을 필요로 한다. 예를 들어, 풀 컬러 이미지를 가진 디스플레이를 제조하기 위해서, 각 디스플레이 픽셀은 3개의 서브픽셀(subpixel)로 분할되며, 각 서브픽셀은 적색, 녹색 및 청색의 3원 표시 색상 중 하나를 발광한다. 풀-컬러 픽셀의 3개의 서브픽셀로의 이러한 분할은 액체 유색 재료(즉, 잉크)의 퍼짐 및 색 혼합을 방지하기 위해 현재의 공정을 수정할 필요성을 초래하였다.

[0008] 잉크 적층(ink containment)을 제공하기 위한 몇 가지 방법이 문헌에 기재되어 있다. 이는 적층 구조물, 표면 장력 불연속부, 및 이들 둘 모두의 조합에 기초한다. 구속 구조물은 퍼짐에 대한 기하학적 장애물: 픽셀 웰(well), 뱅크(bank) 등이다. 효과적이기 위해서, 이러한 구조물은 침착된 재료의 습윤 두께와 견줄 만하게 커야 한다. 발광(emissive) 잉크가 이러한 구조물 내로 인쇄되는 경우, 잉크는 구조물 표면 상에서 습윤화되므로, 구조물 부근에서 두께 균일성이 감소된다. 그러므로, 구조물은 불균일부가 동작 시에 보이지 않도록 발광 "픽셀" 영역 외부로 이동되어야 한다. 디스플레이(특히, 고해상도 디스플레이) 상의 제한된 공간으로 인해, 이는 픽셀의 가용 발광 영역을 감소시킨다. 실제적인 적층 구조물은 전하 주입 및 수송 층들의 연속 층들을 침착시킬 때 일반적으로 품질에 부정적인 영향을 미친다. 결과적으로, 모든 층들이 인쇄되어야 한다.

[0009] 또한, 표면 장력 불연속부는 표면 장력이 낮은 재료로 인쇄되거나 증착된 영역이 있는 경우에 얻어진다. 이러한 표면 장력이 낮은 재료는 일반적으로 픽셀 영역 내에 제1 유기 활성 층을 인쇄하거나 코팅하기 전에 적용되어야 한다. 일반적으로, 이러한 처리의 사용은 연속적인 비발광(non-emissive) 층들을 코팅할 때 품질에 영향을 주며, 따라서 모든 층들이 인쇄되어야 한다.

[0010] 2가지 잉크 적층 기술의 조합의 일례는 포토레지스트 뱅크 구조물(픽셀 웰, 채널)의 CF_4-플라즈마 처리이다. 일반적으로, 활성 층들 모두가 픽셀 영역 내에서 인쇄되어야 한다.

[0011] 모든 이러한 적층 방법은 연속적인 코팅을 방해한다는 결점을 갖는다. 하나 이상의 층들의 연속적인 코팅은 수율을 높이고 장비 비용을 낮출 수 있으므로 바람직하다. 그러므로, 전자 소자를 형성하기 위한 개선된 방법에 대한 필요성이 존재한다.

[0012] 요약

[0013] 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0014] 제1 층을 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층(priming layer)으로 처리하는 단계;

[0015] 활성화 방사(activating radiation)를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로(patternwise) 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0016] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 패턴화된(patterned) 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0017] 제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 위에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함하여, 제1 층 위에 적층된(contained) 제2 층을 형성하는 방법을 제공한다.

[0018] 플루오르화된 재료를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0019] 제1 층 상에 중간 층을 형성하는 단계 - 상기 중간 층은 광개시제를 포함함 -;

[0020] 중간 층 상에 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층을 형성하는 단계;

[0021] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0022] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0023] 제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 상에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함하여, 제1 층 위에 적층된 제2 층을 형성하는 방법을 추가로 제공한다.

[0024] 상기 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 특허청구범위에 정의된 바와

같은 본 발명을 제한하지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0025] 실시 형태는, 본 명세서에 제시되는 개념의 이해를 돕기 위해 수반되는 도면에서 설명된다.

도 1은 접촉각을 예시하는 그림을 포함한다.

도 2는 유기 전자 소자의 예시를 포함한다.

도 3은 프라이밍 층을 갖는 유기 전자 소자의 부분의 예시를 포함한다.

당업자는 도면의 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시되어 있으며 반드시 축척에 맞게 그려진 것은 아니라는 것을 인식한다. 예를 들어, 도면 내의 대상들 중 일부의 치수는 실시 형태의 이해를 증진시키는 것을 돕기 위해 다른 대상에 비해 과장될 수도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0027] 제1 층을 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층으로 처리하는 단계;

[0028] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0029] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0030] 제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 위에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함하여, 제1 층 위에 적층된 제2 층을 형성하는 방법 I이 제공된다.

[0031] 플루오르화된 재료를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0032] 제1 층 상에 중간 층을 형성하는 단계 - 상기 중간 층은 광개시제를 포함함 -;

[0033] 중간 층 상에 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층을 형성하는 단계;

[0034] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0035] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0036] 제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 상에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함하여, 제1 층 위에 적층된 제2 층을 형성하는 방법 II 또한 제공된다.

[0037] 많은 측면 및 실시 형태가 위에서 설명되었으며, 이는 단지 예시적인 것으로, 제한적지 않다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 태양 및 실시 형태가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해한다.

[0038] 실시 형태들 중 임의의 하나 이상의 기타 특징 및 이익이 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 특허청구범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설, 이어서, 방법 I, 방법 II, 유기 전자 소자, 및 마지막으로 실시예를 다룬다.

[0039] 1. 용어의 정의 및 해설

[0040] 이하에 기술되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 일부 용어를 정의 또는 해설하기로 한다.

[0041] 층 또는 재료를 지칭할 때 "활성"이라는 용어는, 전자 특성 또는 전자 방사 특성을 나타내는 층 또는 재료를 의미하고자 한다. 전자 소자에서, 활성 재료는 소자의 동작을 전자적으로 촉진시킨다. 활성 재료의 예에는 전자 또는 정공일 수 있는 전하를 전도, 주입, 수송, 또는 차단하는 재료와, 방사선을 받을 때, 방사선을 방출하거나 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타내는 재료가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 비활성 재료의 예에는 평탄화 재료, 절연 재료, 및 환경 장벽 재료가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0042] 화합물 또는 기에 관련될 때 "방향족"이라는 용어는 비편재화된 파이 전자(delocalized pi electron)를 갖는 적어도 하나의 불포화 사이클릭 기를 포함하는 유기 화합물 또는 기를 의미하고자 한다. 방향족 사이클릭 기는 4n + 2 파이 원자를 가지며 본질적으로 평면형이다. 이 용어는 탄소 및 수소 원자만을 갖는 방향족 화합물 및 기, 및 사이클릭 기 내의 하나 이상의 탄소 원자가 다른 원자, 예를 들어 질소, 산소, 황 등에 의해 대체된 헤테로방향족 화합물 및 기 모두를 포괄하고자 한다.

[0043] "방향족 아민 화합물"이라는 용어는 적어도 하나의 방향족 기에 직접 결합된 적어도 하나의 아미노 질소를 갖는 화합물을 의미하고자 한다. "아미노 질소"라는 용어는 고립 전자 쌍을 갖는 질소 원자를 의미하고자 한다. 방향족 아민 화합물은 NR_3(여기서, R은 H, D, 알킬, 또는 아릴이고, 하나 이상의 R은 아릴임)으로서 표현될 수 있는 하나 이상의 아미노 기를 포함한다.

[0044] "아릴"이라는 용어는 방향족 화합물로부터 유도된 기를 의미하고자 한다. 이 용어는 하나를 초과하는 부착 지점을 갖는 "아릴렌"을 포함하고자 한다. 유사하게, "페닐"이라는 용어는 "페닐렌"을 포괄하고자 하며, "나프틸"은 "나프틸렌" 등을 포괄하고자 한다.

[0045] 층을 말할 때 "적층된"이라는 용어는 층이 인쇄될 때, 층이 적층되지 않았다면 그러했을 원래의 경향에도 불구하고, 층이 그것이 침착되는 영역을 상당히 넘어서 퍼지지 않는 것을 의미하고자 한다. "화학적 적층"에서 층은 표면 에너지 효과에 의해 적층된다. "물리적 적층"에서" 층은 물리적 장벽 구조물에 의해 적층된다. 층은 화학적 적층 및 물리적 적층의 조합에 의해 적층될 수 있다.

[0046] "현상하는" 및 "현상" 이라는 용어는 방사선에 노출된 재료의 영역과 방사선에 노출되지 않은 영역 사이의 물리적 차별화, 및 노출 영역 또는 비노출 영역의 제거를 말한다.

[0047] "전극"이라는 용어는 전자 구성요소 내에서 캐리어(carrier)를 수송하도록 구성된 부재 또는 구조물을 의미하고자 한다. 예를 들어, 전극은 애노드, 캐소드, 커패시터 전극, 게이트 전극 등일 수 있다. 전극은 트랜지스터, 커패시터, 저항기, 인덕터, 다이오드, 전자 구성요소, 전원, 또는 이들의 임의의 조합의 일부를 포함할 수 있다.

[0048] 유기 화합물을 지칭할 때 "플루오르화된"이라는 용어는, 화합물 내의 탄소에 결합된 수소 원자 중 하나 이상이 불소에 의해 대체되었음을 의미하고자 한다. 이 용어는 부분적으로 그리고 완전히 플루오르화된 재료를 망라한다.

[0049] 층, 재료, 부재, 또는 구조물을 지칭할 때 "정공 수송"이라는 용어는, 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조물이 상대적으로 효율적으로 그리고 적은 전하 손실로 이러한 층, 재료, 부재, 또는 구조물의 두께를 통한 양전하의 이동을 용이하게 함을 의미하고자 한다.

[0050] "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호 교환 가능하게 사용되고, 원하는 영역을 덮는 코팅을 말한다. 이 용어는 크기에 의해 제한되지 않는다. 상기 영역은 전체 소자만큼 크거나, 실제 시각 디스플레이와 같은 특정 작용 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착, 액체 침착(연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 포함한, 임의의 종래의 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 층은 고도로 패턴화될 수 있거나 또는 전체적이며 비패턴화될 수 있다.

[0051] 용어 "액체 조성물"은 재료가 그 안에 용해되어 용액을 형성하는 액체 매질, 재료가 그 안에 분산되어 분산액을 형성하는 액체 매질, 또는 재료가 그 안에 현탁되어 현탁액 또는 에멀젼을 형성하는 액체 매질을 의미하고자 한다.

[0052] "액체 매질"이라는 용어는 순수한 액체, 액체들의 조합, 용액, 분산액, 현탁액, 및 에멀젼을 포함한, 액체 재료를 의미하고자 한다. 액체 매질은 하나 이상의 용매가 존재하는지에 상관없이 사용된다.

[0053] "유기 전자 소자"라는 용어는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 한다. 유기 전자 소자는 (1) 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 소자(예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저, 또는 조명 패널), (2)전자 공정을 사용하여 신호를 검출하는 소자(예를 들어, 광검출기, 광전도 셀, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, 적외선("IR") 검출기, 또는 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 변환하는 소자(예를 들어, 광기전 소자 또는 태양 전지), (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드), 또는 항목 (1) 내지 (4)의 소자들의 임의의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0054] "광활성"이라는 용어는, (발광 다이오드 또는 화학 전지에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화될 때 광을 방출하거나 (광검출기 또는 광전지에서와 같이) 방사 에너지에 응답하고 인가된 바이어스 전압의 존재 또는 부재하에 신호를 발생시키는 재료 또는 층을 지칭한다.

[0055] "광개시제"라는 용어는, 활성화 방사에 노출될 때 반응성 종을 발생시키는 화합물 또는 화합물의 조합을 의미하고자 한다. "활성화 방사"라는 용어는, 광개시제가 민감하고 광개시제가 반응성 종을 발생시키는 파장을 갖는 방사를 지칭한다.

[0056] "중합가능한 기 또는 가교결합 기"라는 용어는, 반응하여 연결된 반복 단위의 사슬 또는 네트워크를 형성한다고 공지된 기, 또는 기의 조합을 지칭한다. "관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기"라는 용어는, 전형적으로 이러한 반응을 하는 것으로 공지된 기, 또는 기의 조합을 지칭한다. 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기의 유형의 예에는 올레핀 기, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 실록산, 사이클릭 에테르, 사이클로알켄, 아세틸렌 기, 시아네이트 기, 1-벤조-3,4-사이클로부탄 등이 포함된다.

[0057] "방사하는" 및 "방사"라는 용어들은, 이러한 방사가 선, 파, 또는 입자의 형태인지와 관계없이, 임의의 형태의 열, 전체적인 전자기 스펙트럼, 또는 아원자 입자를 포함하는 임의의 형태의 에너지를 첨가하는 것을 지칭한다.

[0058] "표면 에너지"라는 용어는 재료로부터 단위 면적의 표면을 생성하기 위해 요구되는 에너지이다. 표면 에너지의 특징은, 주어진 표면 에너지를 가진 액체 재료가 충분히 더 낮은 표면 에너지를 가진 표면을 습윤시키지 않을 것이라는 것이다. 낮은 표면 에너지를 갖는 층은 더 높은 표면 에너지를 갖는 층보다 습윤되는 것이 더 어렵다.

[0059] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "~위에(over)"라는 용어는 층, 부재, 또는 구조물이 다른 층, 부재, 또는 구조물에 바로 인접하거나 접촉해 있는 것을 반드시 의미하지는 않는다. 추가의 개재 층, 부재 또는 구조물이 있을 수 있다.

[0060] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "포함하다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는다", "갖는", "포함하고 있다", "포함하고 있는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 배타적이지 않은 포함을 커버하고자 한다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 기구는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 기구에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다.

[0061] 유사하게, 본 발명의 주제의 실시 형태가 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지거나 이에 의해 또는 이로 구성되는 것으로서 기재되거나 설명된 경우, 명백하게 기재되거나 설명된 것에 더하여 하나 이상의 특징부 또는 요소가 실시 형태에 존재할 수 있다.

[0062] 본 명세서에 개시된 요지의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 설명되는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 실시 형태 내에 존재하지 않는다.

[0063] 본 명세서에 기재된 요지의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로서 기재되는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 크지 않은 변형예에서는 구체적으로 언급되거나 기재된 특징부 또는 요소만이 존재한다.

[0064] 더욱이, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 배타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), A 및 B가 모두가 참 (또는 존재함)이다.

[0065] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 이용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기술은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0066] 원소의 주기율표 내의 컬럼(column)에 상응하는 족(group) 번호는 문헌[*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition (2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기"(New Notation) 규정을 사용한다.

[0067] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의

숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함하여 본 명세서가 우선할 것이다. 또한 재료, 방법, 및 실시예는 단지 예시적인 것이며 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0068] 본 명세서에 기술되지 않는 범위까지, 구체적인 재료, 가공 행위 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 관용적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광전지 및 반도체 부재 기술 분야의 교재 및 기타 출처에서 확인할 수 있다.

[0069] 2. 방법 I

[0070] 방법 I은,

[0071] 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0072] 제1 층을 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층으로 처리하며, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0073] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0074] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0075] 제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 위에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0076] 상기 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 층 내에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없다. 제1 층은 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하며, 여기에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기가 존재하지 않는다.

[0077] 상기 방법의 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층 내에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없다. 프라이밍 층은 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기가 존재하지 않고, 여기에는 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0078] 상기 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 층 또는 프라이밍 층 내에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없다. 중합 반응 또는 가교결합 반응이 이러한 기의 존재를 완전히 제거하는 것은 아니며, 이들 잔류하는 기는 전자 소자의 성능에 유해한 효과를 가질 수 있음이 확인되었다. 의외로, 그리고 예상 외로, 상기 방법에서, 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기의 부재 하에, 프라이밍 층을 노출시키고 현상하여 노출 재료의 패턴을 형성할 수 있다. 방사선에 노출되는 경우, 프라이밍 층 내의 재료가 반응하여 비노출 프라이밍 층에 비해서, 기저의 제1 층으로부터 덜 제거될 수 있게 된다. 이러한 변화는 노출 영역 및 비노출 영역의 물리적 차별화 및 현상을 허용하기에 충분하다.

[0079] a. 플루오르화된 재료

[0080] 플루오르화된 재료의 조성은, 제1 층의 표면 에너지가 프라이밍 층의 표면 에너지보다 더 낮은 한 특별히 제한되지 않는다.

[0081] 일부 실시 형태에서, 플루오르화된 재료는 부분적으로- 및 완전히-플루오르화된 탄화수소, 플루오로카본 유도체, 플루오로방향족 화합물, 플루오로중합체, 및 플루오르화된 산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0082] 일부 실시 형태에서, 플루오르화된 재료는 CF_4 플라즈마-처리된 재료이다. 일부 실시 형태에서, CF_4 플라즈마-처리된 재료는 유기물이다.

[0083] 일부 실시 형태에서, 플루오르화된 재료는 플루오르화된 산 중합체이다.

[0084] 일부 실시 형태에서, 플루오르화된 재료는 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체이다.

[0085] 일부 실시 형태에서, 플루오르화된 재료에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기가 없다.

[0086] b. 광개시제

[0087] 광개시제는 활성화 방사에 노출될 때 반응성 종을 발생시키는 화합물 또는 화합물의 조합이다. 반응성 종의 예에는 자유 라디칼, 산 및 염기가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "산" 및 "염기"라는 용어는 브론스테드(Bronsted) 산 및 염기 그리고 루이스(Lewis) 산 및 염기를 포괄한다.

[0088] 자유 라디칼을 발생시키는 광개시제는 널리 공지되어 있으며, 예를 들어, 문헌 [Chem. Rev. 1993, 93(1), pp. 435-448]에 광범위하게 검토되어 있다. 이러한 광개시제의 예시적인 유형에는 할로겐 화합물, 예컨대 알파-할로아세토페논; 아조 화합물; 방향족 카르보닐 화합물, 예컨대 벤조인 에테르, 케탈, 아세토페논, o-아실화 옥스이미노케톤, 및 아실포스핀 옥사이드; 헥사아릴비스이미다졸; 퍼옥사이드 및 퍼옥시에스테르; 케톤 및 퀴논; 티옥산톤; 케토쿠마린; 및 9-페닐아크리딘이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다

[0089] 산을 발생시키는 광개시제는 널리 공지되어 있으며, 예를 들어, 문헌 [Pure Appl. Chem. 1992, 64, pp. 1239-48], 및 [Prog. Polym. Sci. 1996, 21, pp. 1-45]에 광범위하게 검토되어 있다. 이러한 광개시제의 예시적인 유형에는 오늄 화합물, 예컨대 아릴다이아조늄 화합물, 트라이아릴설포늄 화합물, 트라이아릴셀레늄 화합물 및 다이아릴요오도늄 화합물; 설폰산의 유도체, 예컨대 설폰산의 o-니트로벤질 에스테르, 알파-설포닐옥시케톤, N-하이드록시-아미드 설포네이트, N-하이드록시이민 설포네이트, 및 이미노-설포네이트; 및 할로겐화 화합물, 예컨대 트라이클로로메틸-1,3,5-트라이아진 및 트라이클로로메틸 사이클로헥사다이에논이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0090] 염기를 발생시키는 광개시제는 널리 공지되어 있으며, 예를 들어, 문헌 [Pure Appl. Chem. 1992, 64, pp. 1239-48], [Prog. Polym. Sci. 1996, 21, pp. 1-45], 및 [Prog. Polym. Sci. 34 (2009) pp. 194-209]에 광범위하게 검토되어 있다. 이러한 광개시제의 예시적인 유형에는 카르바메이트; O-아실옥심; 4차 암모늄 염; 설폰아미드; 포름아미드; 니페디핀; 메탈로센; 아민이미드; 알파-아미노케톤; 아미딘 전구체; 및 방향족 우레아가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

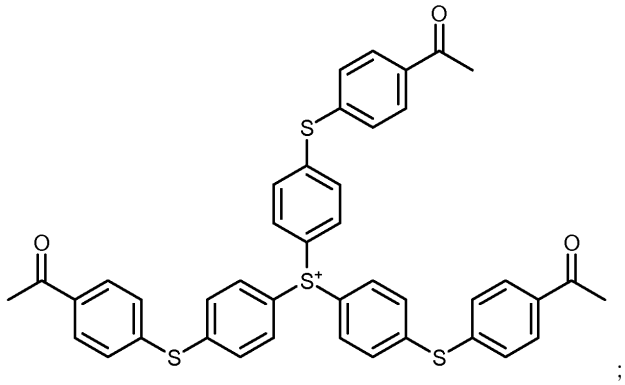
[0091] 일부 실시 형태에서, 광개시제는 한 종류 초과의 반응성 종을 발생시킨다. 일부 실시 형태에서, 광개시제는 자유 라디칼 및 산을 발생시킨다.

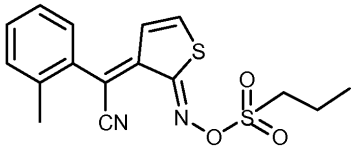
[0092] 일부 실시 형태에서, 광개시제는 오늄 염이다.

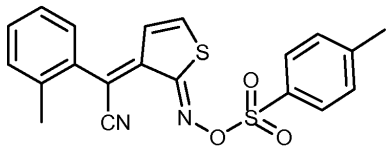
[0093] 일부 실시 형태에서, 광개시제는 다이아릴요오디오늄 염 또는 트라이아릴설포늄 염이다.

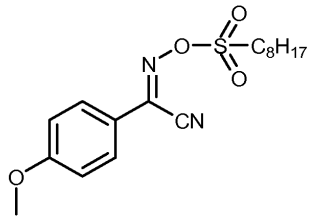
[0094] 일부 실시 형태에서, 광개시제는 자유 라디칼 발생제이다.

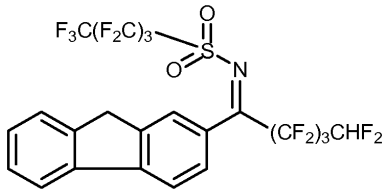
[0095] 일부 실시 형태에서, 활성화 방사의 파장은 300 nm 초과이다. 300 nm를 초과하는 파장에 감응성인 일부 예시적인 광개시제에는 티옥산텐-9-온; 페난트렌퀴논; 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논과 조합된 다이페닐(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드; 4-(다이메틸아미노)벤조페논; 다이벤조수베레논; 4,4'-비스(다이메틸아미노)벤조페논; 캄포르퀴논; 2-클로로티옥산텐-9-온; 2-벤질-2-(다이메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논; 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논; 벤젠-트라이카르보닐크로뮴; 2-(4-메톡시스티릴)-4,6-비스(트라이클로로메틸)-1,3,5-트라이아진; 3,5-피리딘다이카르복실산,1,4-다이하이드로-2,6-다이메틸-4-(2-니트로페닐)-,다이메틸 에스테르; 비스(사이클로헥실설포닐)다이아조메탄; 비스(p-톨루엔설포닐)다이아조메탄; 트라이페닐설포늄 트라이플루오로메탄 설포네이트; 트라이페닐설포늄 노나플루오로부탄설포네이트; 다이페닐-4-메틸페닐설포늄 트라이플루오로메탄설포네이트; 다이페닐-2,4,6-트라이메틸페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트; 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 노나플루오로부탄설포네이트;

[0096]  ;

[0097]  ;

[0098]  ;

[0099]  ; 및

[0100]  의 보레이트 또는 메타이드 염이 포함되나 이로 제한되지 않는다. 이들 광개시제 중 다수가 구매가능하다.

[0101] 광개시제는 유효량으로 존재한다. 이는, 하기 논의된 바와 같이, 활성화 방사에 의해 발생되는 활성 종이 반응하여 현상을 가능하게 하도록 충분한 광개시제가 존재함을 의미한다. 광개시제의 용해도가 인자일 수 있다는 것이 이해될 것이다. 광개시제는 일반적으로 프라이밍 층의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 10.0 중량%의 양으로; 일부 실시 형태에서는, 0.005% 내지 2.0%의 양으로 존재한다.

[0102] c. 제1 층 조성물

[0103] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체 및 광개시제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체 및 광개시제로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소가 존재하지 않는다.

[0104] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체 및 광개시제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체 및 광개시제로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소가 존재하지 않는다.

[0105] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 광개시제, 및 무기 나노입자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 광개시제, 및 무기

나노입자로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소가 존재하지 않는다.

[0106] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체, 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 및 광개시제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체, 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 및 광개시제로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소가 존재하지 않는다.

[0107] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체, 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 광개시제, 및 무기 나노입자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체, 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 광개시제, 및 무기 나노입자로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소가 존재하지 않는다.

[0108] 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상은, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 플루오르화된 재료에 대한 실시 형태 중 임의의 하나 이상 및 광개시제에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상과 조합될 수 있다. 예를 들어, 플루오르화된 재료가 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체인 실시 형태를, 광개시제가 자유 라디칼을 발생시키는 것인 실시 형태와 조합할 수 있다. 이는 제1 층이 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 광개시제, 및 무기 나노입자로 본질적으로 이루어지는 실시 형태와 추가로 조합될 수 있다. 상기에 논의된 상호 배타적이지 않은 다른 실시 형태에 대해서도 동일하게 적용된다. 당업자는 실시 형태가 상호 배타적이지 않은 것을 이해할 것이고, 따라서 본 출원에 의해 고려된 실시 형태의 조합을 쉽게 결정할 수 있을 것이다.

[0109] 제1 층의 두께는 그의 궁극적인 작용에 따라 변동될 것이다.

[0110] 일부 실시 형태에서, 제1 층의 두께는 5 내지 500 ㎚의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 제1 층의 두께는 10 내지 200 ㎚의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 제1 층의 두께는 20 내지 100 ㎚의 범위이다.

[0111] d. 방향족 아민

[0112] 방향족 아민 화합물은 적어도 하나의 방향족 아민 기를 갖는다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "방향족 아민 기"라는 용어는 카르바졸 기를 포함하고자 한다.

[0113] 방향족 아민 화합물은 치환될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 치환체는 D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 및 이의 중수소화 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0114] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민 화합물은 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖지 않는다.

[0115] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민 화합물은 2개 이상의 방향족 아민 기를 갖는다.

[0116] 일부 실시 형태에서, 각각의 아미노 질소는 적어도 2개의 방향족 기에 결합된다.

[0117] 일부 실시 형태에서, 각각의 아미노 질소는 3개의 방향족 기에 결합된다.

[0118] 방향족 아민에 대한 화합물의 유형에는 특별히 제한이 없다. 방향족 아민 화합물은 소분자, 이량체, 별형 분자, 덴드리머(dendrimer), 올리고머 또는 중합체일 수 있고, 여기서 "중합체"는 단독중합체 및 공중합체를 포함한다.

[0119] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 분자량이 200 미만인 소분자이다.

[0120] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 5개 이상의 반복 단위를 갖는 중합체이다.

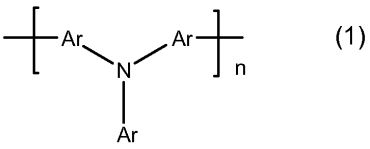
[0121] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 중수소화된다. "중수소화"라는 용어는 적어도 하나의 수소 ("H")가 중수소 ("D")에 의해 대체된 것을 의미하고자 한다. "중수소화 유사체"라는 용어는 하나 이상의 이용가능한 수소가 중수소로 대체된 화합물 또는 기의 구조적 유사체를 지칭한다. 중수소화된 화합물 또는 중수소화된 유사체에서, 중수소는 자연 존재비 수준의 적어도 100 배로 존재한다.

[0122] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 적어도 10%가 중수소화된다. "중수소화된 %" 또는 "중수소화 %"는 양성자 + 중수소의 합에 대한 중수소의 비율을 의미하며, 백분율로서 표현된다. 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 적어도 20% 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 적어도 30% 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 적어도 40% 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 적어도 50% 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 적어도 60% 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 적어도 70% 중수소화되며; 일부 실시 형태에서는, 적어도 80% 중수소화되고; 일부

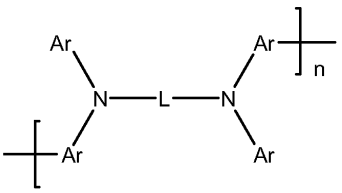
실시 형태에서는, 적어도 90% 중수소화되고; 일부 실시 형태에서는, 100% 중수소화된다.

[0123] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 정공 수송 재료이다. 정공 수송 특성을 갖는 방향족 아민은 널리 공지되어 있다. 이러한 재료는, 예를 들어, 문헌 [Macromol. Mater. Eng, 2002, 287, 442-461]에 검토되어 있고, 예를 들어, 미국 특허 제5,061,569호; 제5,728,801호; 제5,929,194호; 제6,309,763호; 제7,402,701호 및 제7,772,360호; 공개된 미국 특허 출원 제2003/0118866호; 제2004/0189190호; 및 제2005/0209422호; 및 공개된 PCT 특허 출원 제WO2008/024378호; 제WO2008/024379호; 제WO2008/150940호; 및 제WO2009/067419호에 개시되어 있다.

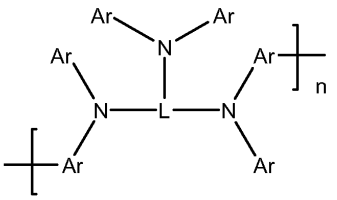
[0124] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 하기에 나타낸 일반 화학식 중 하나를 갖는다.

[0125] 

(1)

[0126] 

(2)

[0127] 

(3)

[0128] (여기서,

[0129] Ar은 각각의 경우에 동일하거나 상이하고, 아릴 기 또는 중수소화 아릴 기이며;

[0130] L은 연결 기이고;

[0131] n은 0을 초과하는 정수임).

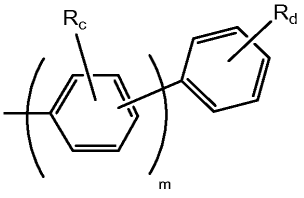
[0132] 일부 실시 형태에서, 화학식 (1) 내지 (3) 중 하나를 갖는 화합물은 비-중합체성이고, n = 1이다. 이 경우, 말단 Ar 기에는 추가의 기가 연결되지 않는다.

[0133] 일부 실시 형태에서, 화학식 (1) 내지 (3) 중 하나를 갖는 화합물은 이량체이고, n = 2이다.

[0134] 일부 실시 형태에서, 화학식 (1) 내지 (3) 중 하나를 갖는 화합물은 올리고머성이고, n = 3 내지 5이다.

[0135] 일부 실시 형태에서, 화학식 (1) 내지 (3) 중 하나를 갖는 화합물은 중합체성이고, n = 6 내지 10^6이다.

[0136] 화학식 (1) 내지 (3)의 일부 실시 형태에서, Ar은 페닐, 나프틸, 안트릴, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 그의 치환된 유사체, 그의 중수소화 유사체, 그의 치환된 중소수화 유사체 및 화학식 (a)를 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0137] 

(a)

[0138] (여기서,

[0139] R은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 다이아릴아미노, 및 그의 중수소화 유사체로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 인접한 R 기는 함께 융합된 5- 또는 6-원의 방향족 또는 지방족 고리를 형성할 수 있고;

[0140] c는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며 0 내지 4의 정수이고;

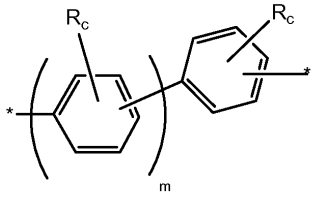
[0141] d는 0 내지 5의 정수이고;

[0142] m은 1 내지 5의 정수임).

[0143] 일부 실시 형태에서, 치환기는 D, 알킬, 알콕시, 실릴, 실록산, 다이아릴아미노, 및 그의 중수소화 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0144] 화학식 (2) 내지 (3)의 일부 실시 형태에서, L은 폴리사이클릭 방향족 기, 단일 결합에 의해 연결된 2개 이상의 폴리사이클릭 방향족 기, 그의 치환된 유사체, 그의 중수소화 유사체, 및 그의 치환된 중수소화 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0145] 화학식 (2)의 일부 실시 형태에서, L은 페닐, 나프틸, 안트릴, 바이페닐, 바이나프틸, 안트릴, 바이안트릴, 그의 치환된 유사체, 그의 중수소화 유사체, 그의 치환된 중수소화 유사체, 및 화학식 (b)를 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

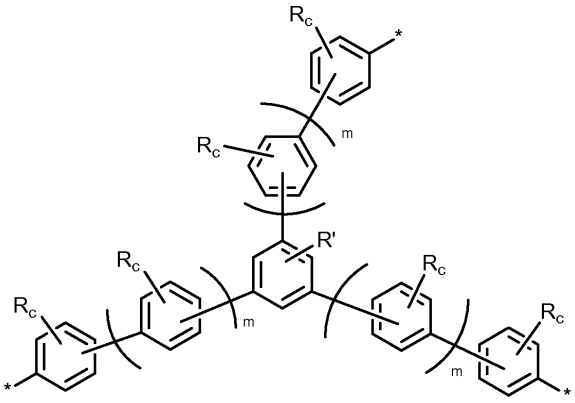


(b)

[0146]

[0147] (여기서, R, c, 및 m은 화학식 (a)에 대해서 정의된 바와 같고, 별표는 화학식 (2) 내의 아미노 질소에 대한 부착 지점을 나타냄)

[0148] 화학식 (3)의 일부 실시 형태에서, L은 페닐, 나프틸, 안트릴, 바이페닐, 바이나프틸, 안트릴, 바이안트릴, 그의 치환된 유사체, 그의 중수소화 유사체, 그의 치환된 중수소화 유사체, 화학식 (c)를 갖는 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.



(c)

[0149]

[0150] (여기서, R, c, 및 m은 화학식 (a)에 대해서 정의된 바와 같고, 여기서, m은 각각의 경우에 동일하거나 상이할 수 있고, 별표는 화학식 (3) 내의 아미노 질소에 대한 부착 지점을 나타내고, R'는 0 내지 3개의 중수소 치환체를 나타냄)

[0151] 화학식 (2)의 일부 실시 형태에서, L은 화학식 (d)를 갖는다.

Ar'—L'—Ar' (d)

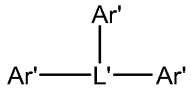
[0152]

[0153] 여기서,

[0154] Ar'는 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 단일 결합 및 아릴 기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0155] L'는 O, S, 알킬, 실릴, 스피로 기, 아다만틸 기, 바이사이클릭 사이클로헥실, 그의 치환된 유사체, 그의 중수소화 유사체, 그의 치환된 중수소화 유사체, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨)

[0156] 화학식 (3)의 일부 실시 형태에서, L은 화학식 (e)를 갖는다.

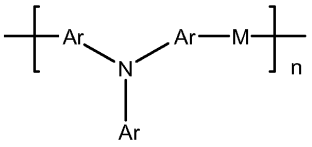


(e)

[0157]

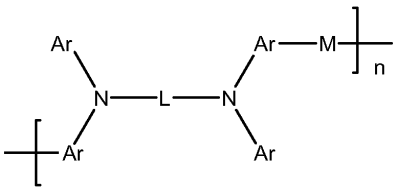
[0158] (여기서, Ar' 및 L'는 화학식 (d)에 대해서 상기에 정의된 바와 같음)

[0159] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 다른 반복 단위를 포함하는 중합체이다. 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 화학식 (4) 내지 (9) 중 하나를 갖는다.



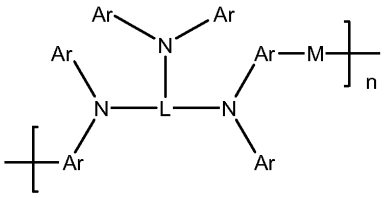
(4)

[0160]



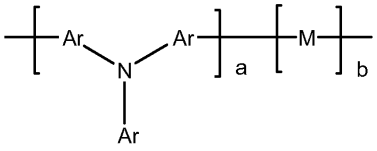
(5)

[0161]



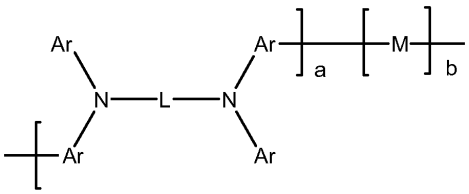
(6)

[0162]



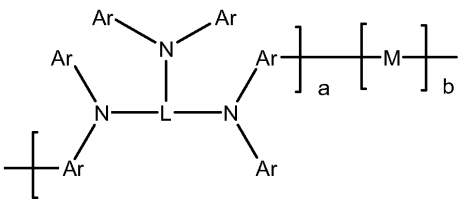
(7)

[0163]



(8)

[0164]



(9)

[0165]

[0166] (여기서, Ar, L, 및 n은 상기에 정의된 바와 같고, M은 각각의 경우에 동일하거나 상이하며, 방향족 기이고, a 및 b는 a + b = 1인 상대 몰 분율을 나타냄)

[0167] 일부 실시 형태에서, M은 플루오렌, 카르바졸, N-헤테로사이클릭, 다이벤조푸란, 다이벤조피란, 다이벤조티오펜, 및 그의 중수소화 유사체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0168] 일부 실시 형태에서, a는 약 0.5 이상이고; 일부 실시 형태에서는, 약 0.7 이상이다.

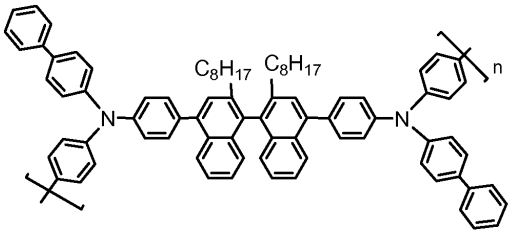
[0169] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민은 비-평면 형상으로 연결된 공액 모이어티를 포함한다. 이러한 재료는 공개된 PCT 출원 제WO 2009/067419호에 기재되어 있다.

[0170] 일부 예시적인 소분자 방향족 아민에는 4,4',4"-트리스(N,N-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민(TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민(MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민(TPD); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로헥산(TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민(ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA); α-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌(TPS); 트라이페닐아민(TPA); 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄(DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TTB); 및 N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘(α-NPB)이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0171] 일부 실시 형태에서, 방향족 아민 화합물은 중합체성 트라이아릴아민, 폴리카르바졸, 비-평면 형상으로 연결된 공액 모이어티를 갖는 중합체성 트라이아릴아민, 플루오렌 및 트라이아릴아민의 공중합체, 그의 중수소화 유사체, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

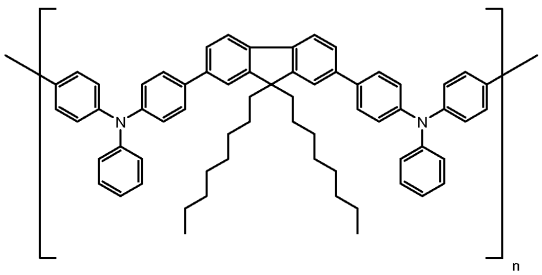
[0172] 일부 예시적인 중합체성 방향족 아민 화합물에는 하기에 도시된 중합체가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0173] 중합체 A1



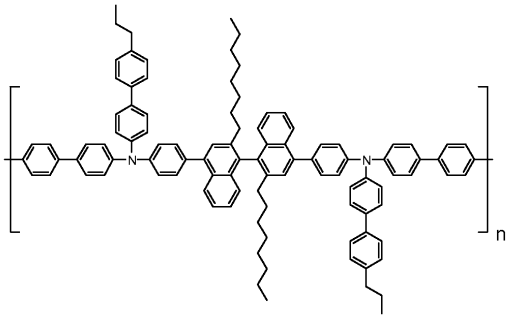
[0174]

[0175] 중합체 A2



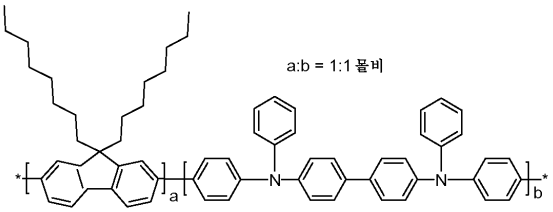
[0176]

[0177] 중합체 A3



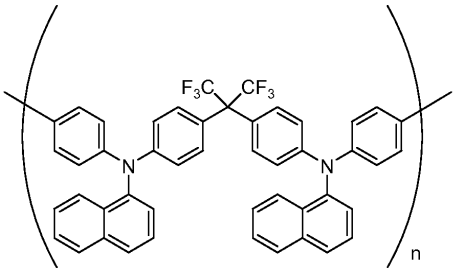
[0178]

[0179] 중합체 A4



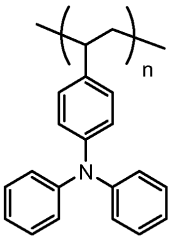
[0180]

[0181] 중합체 A5



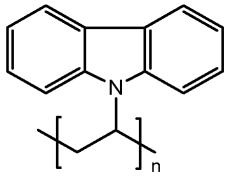
[0182]

[0183] 중합체 A6



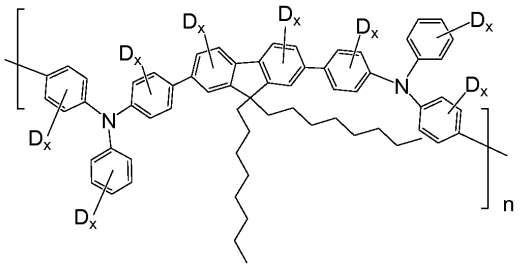
[0184]

[0185] 중합체 A7



[0186]

[0187] 중합체 A8



[0188]

[0189] x는 0 내지 5이며 Σ(x) = 10 내지 32임)

[0190] 일부 실시 형태에서, 상기 중합체는 2종 이상의 상이한 이성체로 구성된다.

[0191] 프라이밍 층의 두께는 이의 궁극적인 작용에 따라 변동될 것이다.

[0192] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 두께가 0.1 내지 500 nm 범위이다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 두께가 1 내지 200 nm 범위이다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 두께가 5 내지 50 nm 범위이다.

[0193] e. 방법 단계

[0194] 방법 I에서는, 제1 층을 형성하고, 제1 층 위에 프라이밍 층을 형성하고, 프라이밍 층을 패턴식으로 활성화 방사에 노출시키고, 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하여, 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성한다.

[0195] "효과적으로 제거하다" 및 "효과적 제거"라는 용어는, 비노출 영역에서 프라이밍 층이 본질적으로 완전히 제거됨을 의미한다. 프라이밍 층이 효과적으로 제거된 영역은 프라이밍 재료가 존재하는 않는 것처럼 작용한다. 또한, 노출 영역에서 프라이밍 층을 부분적으로 제거하여, 프라이밍 층의 잔류하는 패턴이 원래의 프라이밍 층보다 얇아지도록 할 수 있다. 프라이밍 층의 패턴은 제1 층의 표면 에너지보다 더 높은 표면 에너지를 갖는다. 제2 층은 제1 층 상의 프라이밍 층의 패턴 위에 그리고 바로 그 상에 액체 침착에 의해 형성된다.

[0196] 상대 표면 에너지를 결정하는 한 방법은, 제1 유기 층 상에서의 주어진 액체의 접촉각을 노출 및 현상 후의 프라이밍 층 (이하 "현상된 프라이밍 층"으로 지칭함) 상에서의 동일한 액체의 접촉각에 비교하는 것이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "접촉각"이라는 용어는 도 1에 도시된 각도 Φ를 의미하고자 한다. 액체 매질의 소적(droplet)에 대해, 각도 Φ는 표면의 평면과 소적의 외측 가장자리로부터 표면으로의 선의 교차에 의해 정의된다. 더욱이, 각도 Φ는 소적이 적용된 후 표면 상에서 평형 위치에 도달한 후 측정되며, 즉, "정적 접촉각"이다. 접촉각은 표면 에너지가 감소됨에 따라 증가된다. 다양한 제조업자가 접촉각을 측정할 수 있는 장비를 제조한다.

[0197] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 메틸 벤조에이트를 사용할 경우 접촉각이 40° 를 초과하며; 일부 실시 형태에서는, 50° 를 초과하고; 일부 실시 형태에서는, 60° 를 초과하며; 일부 실시 형태에서는, 70° 를 초과한다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층의 아니솔에 대한 접촉각은 30° 미만이고; 일부 실시 형태에서는, 20° 미만이며; 일부 실시 형태에서는, 10° 미만이다. 일부 실시 형태에서는, 주어진 용매에 대하여, 현상된 프라이밍 층과의 접촉각이 제1 층과의 접촉각보다 적어도 20° 낮고; 일부 실시 형태에서는, 주어진 용매에 대하여, 현상된 프라이밍 층과의 접촉각이 제1 층과의 접촉각보다 적어도 30° 낮고; 일부 실시 형태에서는, 주어진 용매에 대하여, 현상된 프라이밍 층과의 접촉각이 제1 층과의 접촉각보다 적어도 40° 낮다.

[0198] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 기재 상에 침착된다. 제1 층은 패턴화되거나 비패턴화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 전자 소자 내의 유기 활성 층이다.

[0199] 제1 층은 증착 기술, 액체 침착 기술, 및 열 전사 기술을 포함한 임의의 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 액체 침착 기술에 의해 침착되고, 이어서 건조된다. 이 경우에, 제1 층의 재료는 액체 매질 중에 용해되거나 분산된다. 액체 침착 방법은 연속적이거나 불연속적일 수 있다. 액체 침착 기술에는 스핀 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅(curtain coating), 딥 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅, 연속식 노즐 코팅, 잉크 젯 인쇄, 그라비어 인쇄(gravure printing), 플렉소그래피 인쇄(flexographic printing) 및 스크린 인쇄가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 실시 형태에서, 제1

층은 연속식 액체 침착 기술에 의해 침착된다. 건조 단계는 제1 재료 및 임의의 하부 재료가 손상되지 않는 한 실온 또는 승온에서 일어날 수 있다.

[0200] 이어서, 제1 층은 프라이밍 층으로 처리된다. 이는, 프라이밍 재료가 제1 층 위에 그리고 그와 직접 접촉해서 적용되어 프라이밍 층을 형성함을 의미한다.

[0201] 프라이밍 층은 임의의 공지 침착 공정에 의해 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 이를 용매에 첨가하지 않고 적용된다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 증착에 의해 적용된다.

[0202] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 응축 공정에 의해 적용된다. 프라이밍 층이 증기상으로부터의 응축에 의해 적용되고, 증기 응축 중에 표면 층 온도가 너무 높은 경우, 프라이밍 층은 유기 기재 표면의 기공 또는 자유 체적 내로 이동할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유기 기재는 기재 재료의 유리 전이 온도 또는 용융 온도 미만의 온도에서 유지된다. 온도는 유동 액체 또는 기체로 냉각되는 표면 상에 제1 층을 놓는 것과 같은 임의의 공지 기술에 의해 유지될 수 있다.

[0203] 일부 실시 형태에서는, 응축 단계 전에 임시 지지체에 프라이밍 층을 적용하여 프라이밍 층의 균일한 코팅을 형성시킨다. 이는 액체 침착, 증착 및 열 전사를 포함하는 임의의 침착 방법에 의해 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 연속식 액체 침착 기술에 의해 임시 지지체 상에 침착된다. 프라이밍 층의 침착을 위한 액체 매질의 선정은 프라이밍 층 자체의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다. 일부 실시 형태에서, 재료는 스핀 코팅에 의해 침착된다. 이어서, 코팅된 임시 지지체는 응축 단계를 위한 증기를 형성하는 가열을 위한 공급원으로서 사용된다.

[0204] 프라이밍 층의 적용은 연속식 또는 배치식(batch) 공정을 이용하여 달성할 수 있다. 예를 들어, 배치식 공정에서는, 하나 이상의 소자가 프라이밍 층으로 동시에 코팅되고, 이어서 방사선의 공급원에 동시에 노출될 것이다. 연속식 공정에서는, 벨트 또는 다른 운송 장치 상에서 이동하는 소자가 스테이션을 통과할 때 소자가 프라이밍 층으로 순차적으로 코팅되고 이어서 계속해서 스테이션을 지나서 순차적으로 방사선의 공급원에 노출될 것이다. 공정의 일부분은 연속식인 한편 공정의 다른 일부분은 배치식일 수 있다.

[0205] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 재료는 실온에서 액체이고, 제1 층 위에 액체 침착에 의해 적용된다. 액체 프라이밍 재료는 필름-형성성이거나, 제1 층의 표면 상에 흡수 또는 흡착될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 액체 프라이밍 재료는 제1 층 위에 제2 층을 형성하기 위해서 그의 용융점 미만의 온도로 냉각된다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 재료는 실온에서 액체가 아니고, 그의 용융점을 초과하는 온도로 가열되며, 제1 층 상에 침착되고, 실온으로 냉각되어, 제1 층 위에 제2 층을 형성한다. 액체 침착에 있어서, 상기 방법 중 임의의 방법이 사용될 수 있다.

[0206] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 제2 액체 조성물로부터 침착된다. 상기에 기재된 바와 같이 액체 침착 방법은 연속식 또는 불연속식일 수 있다. 일부 실시 형태에서는, 연속식 액체 침착 방법을 사용하여 프라이밍 액체 조성물을 침착시킨다. 프라이밍 층의 침착을 위한 액체 매질의 선정은 프라이밍 재료 자체의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

[0207] 프라이밍 층이 형성된 후에, 그것을 활성화 방사에 노출시킨다. 이 단계에서 다른 층 중 하나 이상 또한 방사에 노출될 수 있다. 사용되는 방사선의 유형은 상기 논의된 바와 같이 프라이밍 층의 감도에 따라 달라질 것이다. 노출은 패턴식일 것이다. 본 명세서에 사용되는 용어 "패턴식으로"는 재료 또는 층의 선택된 부분만이 노출됨을 나타낸다. 패턴 방식의 노출은 임의의 공지된 이미지형성 기술을 사용하여 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 패턴은 마스크를 통해 노출시킴으로써 달성된다. 일부 실시 형태에서, 패턴은 선택된 부분만을 점방식 레이저(rastered laser)로 노출시킴으로써 달성된다. 노출 시간은 사용되는 프라이밍 층의 특정 화학적 성질에 따라 수 초 내지 수 분의 범위일 수 있다. 레이저가 사용될 때, 레이저의 출력에 따라, 훨씬 더 짧은 노출 시간이 각각의 개별 영역에 대해 사용된다. 노출 단계는 재료의 감도에 따라, 공기 또는 불활성 분위기 내에서 수행될 수 있다.

[0208] 일부 실시 형태에서, 방사는 파장이 300 내지 450 nm의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 노출을 위해서 중간-압력 수은 증기 램프를 사용하는 것이 통상적이다. 노출은 광개시제의 감도에 따라서 365 nm (I-라인), 405 nm (H-라인) 또는 436 nm (G-라인)에서 수행될 수 있다. 큰 소자, 예컨대 큰 포맷(format) 디스플레이 기판의 경우, 이러한 파장을 위해서 리소그래피 툴이 사용가능하지만, 리소그래피 툴은 원자외선(deep UV)에서의 더 짧은 파장에 대해서는 사용가능하지 않다.

[0209] 일부 실시 형태에서, 노출 단계는 기판을 통해서 수행한다. 흥미있는 기판, 특히 유리는 300 nm 미만의 파장에

대해서 이를 가능하게 하기에 충분히 투과성인 것은 아니다. 따라서, 본 명세서에 기재된 방법의 일부 실시 형태에서, 기재를 통해 노출시키고 버스 라인(bus line) 및 다른 소자 구조체를 사용하여 빌트-인 노출 마스크를 형성하여 패턴화를 제공할 수 있다.

[0210] 프라이밍 층이 디스플레이 기재를 통해 노출되는 경우, 픽셀 둘레의 불투명한 영역이 자가-정렬(self-aligning) 광 마스크로서 작용하여, 별개의 광 마스크 및 복잡하고 고가인 마스크 정렬기(aligner)의 필요성을 제거한다. 노출되는 영역을 규정하는 불투명한 경계는 추가적인 설계 고려사항을 요구할 수 있다. 예를 들어, 불투명한 특징부, 예컨대 버스 라인, 트랜지스터 등의 일반적이거나 또는 편리한 위치는 추가적인 불투명한 특징부에 의해 조정되거나 또는 증가되는 것이 필요할 수 있다. (예를 들어, 버스 라인과 캐소드 층 간의 전류 유동을 방지하기 위해서) 유기 층을 사용하여 디스플레이 회로를 피복하는 경우, 유기 층은 UV-흡수 재료(예를 들어, 충전제)를 함유하여 이것이 유기 층을 통해 통과할 때 광이 산란하는 것을 방지하는 이점을 가질 수 있다.

[0211] 패턴 방식으로 방사선에 노출시킨 후에, 프라이밍 층을 현상한다. 현상은 임의의 공지 기술에 의해 달성될 수 있다. 이러한 기술은 포토레지스트 및 인쇄 기술에 광범위하게 사용되어 왔다. 현상 기술의 예는, 열의 적용(증발), 액체 매질을 이용한 처리(세정), 흡수제 재료를 이용한 처리(블로팅(blotting)), 점착성 재료를 이용한 처리 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 현상 단계는 비노출 영역에서의 프라이밍 층의 효과적인 제거를 야기한다. 그러면 프라이밍 층은 노출 영역에 잔류한다. 프라이밍 층은 또한, 노출 영역에서 부분적으로 제거될 수 있으나, 프라이밍 재료의 노출 영역과 제1 층의 커버되지 않은 비노출 영역 사이의 습윤성 차이가 존재하도록 충분한 양이 잔류해야 한다.

[0212] 일부 실시 형태에서, 방사에 대한 프라이밍 층의 노출은 용매 내에서의 프라이밍 층의 용해성 또는 분산성의 변화를 유발한다. 이 경우에, 현상은 습식 현상 처리에 의해 달성될 수 있다. 이 처리는 통상적으로 한 유형의 영역을 용해시키거나 분산시키거나 박리시키는 용매로 세정하는 단계를 포함한다.

[0213] 일부 실시 형태에서, 방사에 대한 프라이밍 층의 노출은, 노출 영역에서 프라이밍 층의 휘발성을 변화시키는 반응을 유발한다. 이 경우에, 현상은 열적 현상 처리에 의해 달성될 수 있다. 이 처리는, 더 휘발성인 재료의 휘발 또는 승화 온도보다 높고 재료가 열적으로 반응하는 온도보다 낮은 온도로 가열하는 단계를 포함한다.

[0214] 일부 실시 형태에서, 방사에 대한 프라이밍 층의 노출은 재료가 용융되거나 연화되거나 유동하는 온도의 변화를 유발한다. 이 경우에, 현상은 건식 현상 처리에 의해 달성될 수 있다. 건식 현상 처리는 요소의 최외측 표면을 흡수성 표면과 접촉시켜서 더 연성인 부분을 흡수하거나 위킹(wicking)하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 건식 현상은 잔류 영역의 특성에 추가로 영향을 주지 않는 한, 승온에서 실행될 수 있다.

[0215] 현상 단계는, 잔류하는 프라이밍 층의 영역, 및 기저의 제1 층이 노출된 영역을 유발한다. 일부 실시 형태에서, 노출된 영역(uncovered areas) 및 패턴화된 프라이밍 층에 대한 주어진 용매를 이용한 접촉각의 차이는 20° 이상이고; 일부 실시 형태에서는, 30° 이상이며; 일부 실시 형태에서는, 40° 이상이다.

[0216] 이어서, 제2 층은 액체 침착에 의해 제1 층 상의 프라이밍 재료의 현상된 패턴 위에 그리고 바로 그 상에 적용된다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 전자 소자 내의 제2 유기 활성 층이다.

[0217] 제2 층은 임의의 액체 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 액체 매질 내에 용해되거나 분산된 제2 재료를 포함하는 액체 조성물은 현상된 프라이밍 층의 패턴 위에 적용되고, 건조되어, 제2 층을 형성한다. 액체 조성물은 제1 층의 표면 에너지보다 크지만 현상된 프라이밍 층의 표면 에너지와 대략 동일하거나 더 낮은 표면 에너지를 갖도록 선택된다. 따라서, 액체 조성물은 현상된 프라이밍 층을 습윤시킬 것이나, 프라이밍 층이 제거된 영역 내의 제1 층으로부터는 반발될 것이다. 액체는 커버되지 않은 제1 층 영역 상에 퍼질 수 있으나, 탈습윤되고, 현상된 프라이밍 층의 패턴에 적층될 것이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 상기에 기재된 바와 같이 연속식 액체 침착 기술에 의해 적용된다.

[0218] 본 발명에 제공된 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 층 및 제2 층은 유기 활성 층이다. 제1 유기 활성 층은 제1 전극 위에 형성되고, 프라이밍 층은 제1 유기 활성 층 위에 형성되고, 방사선에 노출되고 현상되어, 현상된 프라이밍 층의 패턴을 형성하고, 제2 유기 활성 층은 제1 유기 활성 층 상의 현상된 프라이밍 층 위에 형성되어, 이는 프라이밍 층 위에만 그리고 이와 동일한 패턴으로 존재한다.

[0219] 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 제1 유기 활성 재료 및 제1 액체 매질을 포함하는 제1 액체 조성물의 액체 침착에 의해 형성된다. 액체 조성물은 제1 전극층 위에 침착된 다음 건조되어, 층을 형성한다. 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 연속식 액체 침착 방법에 의해 형성된다. 이러한 방법은 수율을 높이고 장비

비용을 낮출 수 있다.

[0220] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 제2 액체 매질 중에 프라이밍 재료를 포함하는 제2 액체 조성물의 액체 침착에 의해 형성된다. 제2 액체 매질은, 그것이 제1 층을 손상시키지 않는 한, 제1 액체 매질과 동일하거나 상이할 수 있다. 상기에 기재된 바와 같이 액체 침착 방법은 연속식 또는 불연속식일 수 있다. 일부 실시 형태에서는, 연속식 액체 침착 방법을 사용하여 프라이밍 액체 조성물을 침착시킨다.

[0221] 일부 실시 형태에서, 제2 유기 활성 층은 제2 유기 활성 재료 및 제3 액체 매질을 포함하는 제3 액체 조성물의 액체 침착에 의해 형성된다. 제3 액체 매질은, 그것이 제1 층 또는 현상된 프라이밍 층을 손상시키지 않는 한, 제1 및 제2 액체 매질과 동일하거나 상이할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 유기 활성 층은 잉크 젯 인쇄 및 연속 노즐 인쇄로 이루어진 군으로부터 선택된 인쇄 방법에 의해 형성된다.

[0222] 일부 실시 형태에서, 제3 층은 제2 층 위에 적용되어, 이는 제2 층 위에만 그리고 이와 동일한 패턴으로 존재한다. 제3 층은 제2 층에 대해 상기에서 기재된 공정 중 임의의 공정에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제3 층은 액체 침착 기술에 의해 적용된다. 일부 실시 형태에서, 제3 유기 활성 층은 잉크젯 인쇄 및 연속 노즐 인쇄로 이루어진 군으로부터 선택되는 인쇄 방법에 의해 형성된다.

[0223] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 재료는 제2 유기 활성 재료와 동일하다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 재료는 제2 유기 활성 재료와 상이하다.

[0224] 현상된 프라이밍 층의 두께는 재료의 궁극적인 최종 용도에 따라 다를 수 있다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층의 두께는 0.1 내지 250 nm 범위이다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층의 두께는 10 내지 100 nm 범위이고; 일부 실시 형태에서는 15 내지 50 nm 범위이다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층은 두께가 10 nm 미만이다. 일부 실시 형태에서, 두께는 0.1 내지 5 nm 범위이고; 일부 실시 형태에서는 0.5 내지 3 nm이다.

[0225] 방법에서, 임의의 단계에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상은, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 임의의 다른 단계에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상과 조합될 수 있다.

[0226] 방법에서, 제1 층에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상은, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 프라이밍 층에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상과 조합될 수 있다.

[0227] 또한, 이러한 방법 단계의 조합 중 임의의 것은, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 제1 층에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상 및 프라이밍 층에 대한 실시 형태 중 임의의 하나 이상과 함께 사용될 수 있다.

[0228] 당업자는 실시 형태가 상호 배타적이지 않은 것을 이해할 것이고, 따라서 본 출원에 의해 고려되지 않은 실시 형태의 조합을 쉽게 결정할 수 있을 것이다.

[0229] 3. 방법 II

[0230] 방법 II는,

[0231] 플루오르화된 재료를 포함하는 제1 층을 형성하는 단계 - 상기 제1 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0232] 제1 층 상에 중간 층을 형성하는 단계 - 상기 중간 층은 광개시제를 포함함 -;

[0233] 중간 층을 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층으로 처리하며, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0234] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0235] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성하는 단계 - 상기 패턴화된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0236] 제1 층 상의 패턴화된 프라이밍 층 상에 액체 침착에 의해 제2 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0237] 상기 방법에서는, 프라이밍 층이 활성화 방사에 노출될 때 프라이밍 층 내의 재료가 반응하여 비노출 프라이밍 층에 비해 기저의 제1 층으로부터 덜 제거가능하게 된다. 이러한 변화는 노출 영역 및 비노출 영역의 물리적 차별화 및 현상을 허용하기에 충분하다.

[0238] 일부 실시 형태에서, 제1 층 내에는 상기 정의된 바와 같은 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는

재료가 없다. 제1 층은 플루오르화된 재료를 포함하며, 여기에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기가 존재하지 않는다.

[0239] 일부 실시 형태에서, 중간 층 내에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없다. 중간 층은 광개시제를 포함하며, 여기에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기가 존재하지 않는다.

[0240] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층 내에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없다. 프라이밍 층은 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기가 존재하지 않고, 여기에는 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0241] 일부 실시 형태에서, 제1 층, 중간 층, 또는 프라이밍 층 내에는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖는 재료가 없다. 의외로, 그리고 예상 외로, 상기 방법에서, 제1 층, 중간 층, 또는 프라이밍 층 중 임의의 것 내에 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기의 부재 하에, 프라이밍 층을 노출시키고 현상하여 노출 재료의 패턴을 형성할 수 있다.

[0242] a. 제1 층

[0243] 제1 층은 플루오르화된 재료를 포함한다. 상기 논의된 플루오르화된 재료 중 임의의 것을 이 층에 사용할 수 있다.

[0244] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0245] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 전도성 중합체 및 플루오르화된 산 중합체를 포함한다.

[0246] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0247] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체 및 무기 나노입자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 및 무기 나노입자로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0248] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체와 혼합된 플루오르화된 산 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체와 혼합된 플루오르화된 산 중합체로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0249] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체와 혼합된 플루오르화된 산 중합체를 포함하고, 무기 나노입자를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 플루오르화된 산 중합체, 비-플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체, 및 무기 나노입자로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 제1 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0250] 제1 층의 두께는 방법 I에 대해 상기 논의된 바와 같다.

[0251] b. 중간 층

[0252] 중간 층은 광개시제를 포함한다. 상기 논의된 광개시제 중 임의의 것을 이 층에 사용할 수 있다.

[0253] 일부 실시 형태에서, 중간 층은 광개시제로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 중간 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0254] 일부 실시 형태에서, 중간 층은 광개시제 및 결합제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 결합제는 필름-형성 재료이다. 결합제가 층의 원하는 특성 및 궁극적으로 의도된 용도에 유해한 영향을 주지 않는 한, 결합제에 대한 특별한 제한은 없다.

[0255] 일부 실시 형태에서, 결합제는 소분자 재료이다. 일부 실시 형태에서, 결합제는 소분자 방향족 아민이다.

[0256] 일부 실시 형태에서, 결합제는 중합체성 재료이다.

[0257] 일부 실시 형태에서, 결합제는 비-전도성 중합체이다. 일부 실시 형태에서, 결합제는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 및 폴리에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0258] 일부 실시 형태에서, 결합제는 전도성 중합체이다. 일부 실시 형태에서, 결합제는 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤, 용융 폴리사이클릭 방향족 중합체, 그의 치환된 유도체, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0259] 일부 실시 형태에서, 중간 층은 광개시제 및 결합제로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 중간 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0260] 일부 실시 형태에서, 중간 층의 두께는 1 내지 500 nm의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 중간 층의 두께는 5 내지 200 nm의 범위이다. 일부 실시 형태에서, 중간 층의 두께는 10 내지 50 nm의 범위이다.

[0261] 광개시제는 일반적으로 중간 층의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 내지 10.0 중량%의 양으로; 일부 실시 형태에서는 0.005 중량% 내지 2.0 중량%의 양으로 존재한다.

[0262] c. 프라이밍 층

[0263] 프라이밍 층은 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다. 상기 논의된 방향족 아민 중 임의의 것을 이 층에 사용할 수 있다.

[0264] 프라이밍 층의 두께는 방법 I에 대해 상기 논의된 바와 같다.

[0265] d. 방법 단계

[0266] 방법 II에서는, 제1 층을 형성하고, 제1 층 위에 중간 층을 형성하고, 중간 층 위에 프라이밍 층을 형성하고, 프라이밍 층을 패턴식으로 방사에 노출시키고, 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여, 패턴화된 프라이밍 층을 위에 갖는 제1 층을 생성한다. "효과적으로 제거하다" 및 "효과적 제거"라는 용어는, 비노출 영역에서 프라이밍 층 및 중간 층이 본질적으로 완전히 제거됨을 의미한다. 프라이밍 층 및 중간 층이 효과적으로 제거되는 영역은 프라이밍 재료 또는 중간 층 재료가 존재하지 않는 것처럼 작용한다. 프라이밍 층은 또한, 완전히 제거되지 않고 노출 영역에서 부분적으로 제거될 수 있다. 따라서 잔류하는 프라이밍 층의 패턴은 원래의 프라이밍 층보다 더 얇을 수 있다. 프라이밍 층의 패턴은 제1 층의 표면 에너지보다 더 높은 표면 에너지를 갖는다. 제2 층은 제1 층 상의 프라이밍 층의 패턴 위에 그리고 바로 그 상에 액체 침착에 의해 형성된다.

[0267] 상기 논의된 바와 같이 주어진 액체를 사용하여 접촉각을 비교함으로써 상대 표면 에너지를 결정할 수 있다.

[0268] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 메틸 벤조에이트를 사용할 경우 접촉각이 40° 를 초과하며; 일부 실시 형태에서는, 50° 를 초과하고; 일부 실시 형태에서는, 60° 를 초과하며; 일부 실시 형태에서는, 70° 를 초과한다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층의 아니솔에 대한 접촉각은 30° 미만이고; 일부 실시 형태에서는, 20° 미만이며; 일부 실시 형태에서는, 10° 미만이다. 일부 실시 형태에서는, 주어진 용매에 대하여, 현상된 프라이밍 층과의 접촉각이 제1 층과의 접촉각보다 적어도 20° 낮고; 일부 실시 형태에서는, 주어진 용매에 대하여, 현상된 프라이밍 층과의 접촉각이 제1 층과의 접촉각보다 적어도 30° 낮고; 일부 실시 형태에서는, 주어진 용매에 대하여, 현상된 프라이밍 층과의 접촉각이 제1 층과의 접촉각보다 적어도 40° 낮다.

[0269] 일부 실시 형태에서, 제1 층은 기재 상에 침착된다. 제1 층은 패턴화되거나 비패턴화될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 전자 소자 내의 유기 활성 층이다.

[0270] 제1 층은 증착 기술, 액체 침착 기술, 및 열 전사 기술을 포함한 임의의 침착 기술에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 액체 침착 기술에 의해 침착되고, 이어서 건조된다. 이 경우에, 제1 층의 재료는 액체 매질 중에 용해되거나 분산된다. 액체 침착 방법은 연속적이거나 불연속적일 수 있다. 액체 침착 기술에는 스핀 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅(curtain coating), 딥 코팅(dip coating), 슬롯-다이 코팅(slot-die coating), 분무 코팅, 연속식 노즐 코팅, 잉크 젯 인쇄, 그라비어 인쇄(gravure printing), 플렉소그래피 인쇄(flexographic printing) 및 스크린 인쇄가 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 실시 형태에서, 제1 층은 연속식 액체 침착 기술에 의해 침착된다. 건조 단계는 제1 재료 및 임의의 하부 재료가 손상되지 않는 한 실온 또는 승온에서 일어날 수 있다.

[0271] 이어서, 제1 층 상에 중간 층을 형성한다. 중간 층은 임의의 공지 침착 방법에 의해 적용될 수 있다.

[0272] 일부 실시 형태에서, 중간 층은 이를 용매에 첨가하지 않고 적용된다. 일부 실시 형태에서, 중간 층은 증착에 의해 적용된다.

[0273] 일부 실시 형태에서, 중간 층의 재료는 실온에서 액체이며, 액체 침착에 의해 제1 층 위에 적용된다.

[0274] 일부 실시 형태에서, 중간 층의 재료는 제2 액체 조성물로부터 침착된다. 상기에 기재된 바와 같이 액체 침착 방법은 연속식 또는 불연속식일 수 있다. 일부 실시 형태에서는, 연속식 액체 침착 방법을 사용하여 중간 층 액체 조성물을 침착시킨다. 중간 층의 침착을 위한 액체 매질의 선정은 중간 층 재료 자체의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

[0275] 이어서, 중간 층을 프라이밍 층으로 처리한다. 이는, 프라이밍 재료가 제1 층 위에 그리고 그와 직접 접촉해서 적용되어 프라이밍 층을 형성함을 의미한다.

[0276] 방법 I에 대해 상기 논의된 바와 같이 프라이밍 층을 사용하는 처리를 실행할 수 있다.

[0277] 프라이밍 층이 형성된 후에, 방법 I에 대해 상기 논의된 바와 같이 그것을 방사에 노출시킨다.

[0278] 패턴식으로 방사에 노출시킨 후에, 방법 I에 대해 상기 논의된 바와 같이 프라이밍 층을 현상한다. 현상 단계는 비노출 영역에서 프라이밍 층을 제거하며, 또한 그들 영역에서 중간 층을 제거한다. 프라이밍 층은 노출 영역에 잔류한다. 프라이밍 층은 또한, 노출 영역에서 부분적으로 제거될 수 있으나, 프라이밍 재료의 노출 영역과 제1 층의 커버되지 않은 비노출 영역 사이의 습윤성 차이가 존재하도록 충분한 양이 잔류해야 한다.

[0279] 현상 단계는, 잔류하는 프라이밍 층의 영역, 및 기저의 제1 층이 노출된 영역을 유발한다. 일부 실시 형태에서, 노출된 영역(uncovered areas) 및 패턴화된 프라이밍 층에 대한 주어진 용매를 사용하는 접촉각의 차이는 20° 이상이고; 일부 실시 형태에서는, 30° 이상이며; 일부 실시 형태에서는, 40° 이상이다.

[0280] 이어서, 제2 층은 액체 침착에 의해 제1 층 상의 프라이밍 재료의 현상된 패턴 위에 그리고 바로 그 상에 적용된다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 전자 소자 내의 제2 유기 활성 층이다.

[0281] 제2 층은 임의의 액체 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 액체 매질 내에 용해되거나 분산된 제2 재료를 포함하는 액체 조성물은 현상된 프라이밍 층의 패턴 위에 적용되고, 건조되어, 제2 층을 형성한다. 액체 조성물은 제1 층의 표면 에너지보다 크지만 현상된 프라이밍 층의 표면 에너지와 대략 동일하거나 더 낮은 표면 에너지를 갖도록 선택된다. 따라서, 액체 조성물은 현상된 프라이밍 층을 습윤시킬 것이나, 프라이밍 층이 제거된 영역 내의 제1 층으로부터는 반발될 것이다. 액체는 커버되지 않은 제1 층 영역 상에 퍼질 수 있으나, 탈습윤되고, 현상된 프라이밍 층의 패턴에 적층될 것이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층은 상기에 기재된 바와 같이 연속식 액체 침착 기술에 의해 적용된다.

[0282] 본 발명에 제공된 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 층 및 제2 층은 유기 활성 층이다. 제1 유기 활성 층은 제1 전극 위에 형성되고, 프라이밍 층은 제1 유기 활성 층 위에 형성되고, 방사선에 노출되고 현상되어, 현상된 프라이밍 층의 패턴을 형성하고, 제2 유기 활성 층은 제1 유기 활성 층 상의 현상된 프라이밍 층 위에 형성되어, 이는 프라이밍 층 위에만 그리고 이와 동일한 패턴으로 존재한다.

[0283] 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 제1 유기 활성 재료 및 제1 액체 매질을 포함하는 제1 액체 조성물의 액체 침착에 의해 형성된다. 액체 조성물은 제1 전극층 위에 침착된 다음 건조되어, 층을 형성한다. 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 연속식 액체 침착 방법에 의해 형성된다. 이러한 방법은 수율을 높이고 장비 비용을 낮출 수 있다.

[0284] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 제2 액체 매질 중에 프라이밍 재료를 포함하는 제2 액체 조성물의 액체 침착에 의해 형성된다. 제2 액체 매질은, 그것이 제1 층을 손상시키지 않는 한, 제1 액체 매질과 동일하거나 상이할 수 있다. 상기에 기재된 바와 같이 액체 침착 방법은 연속식 또는 불연속식일 수 있다. 일부 실시 형태에서는, 연속식 액체 침착 방법을 사용하여 프라이밍 액체 조성물을 침착시킨다.

[0285] 일부 실시 형태에서, 제2 유기 활성 층은 제2 유기 활성 재료 및 제3 액체 매질을 포함하는 제3 액체 조성물의 액체 침착에 의해 형성된다. 제3 액체 매질은, 그것이 제1 층 또는 현상된 프라이밍 층을 손상시키지 않는 한, 제1 및 제2 액체 매질과 동일하거나 상이할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 유기 활성 층은 잉크 젯 인쇄 및 연속 노즐 인쇄로 이루어진 군으로부터 선택된 인쇄 방법에 의해 형성된다.

[0286] 일부 실시 형태에서, 제3 층은 제2 층 위에 적용되어, 이는 제2 층 위에만 그리고 이와 동일한 패턴으로 존재한다. 제3 층은 제2 층에 대해 상기에서 기재된 공정 중 임의의 공정에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제3 층은 액체 침착 기술에 의해 적용된다. 일부 실시 형태에서, 제3 유기 활성 층은 잉크젯 인쇄 및 연속 노즐 인쇄로 이루어진 군으로부터 선택되는 인쇄 방법에 의해 형성된다.

[0287] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 재료는 제2 유기 활성 재료와 동일하다. 일부 실시 형태에서, 프라이밍 재료는 제2 유기 활성 재료와 상이하다.

[0288] 현상된 프라이밍 층의 두께는 재료의 궁극적인 최종 용도에 따라 다를 수 있다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층의 두께는 0.1 내지 250 nm 범위이다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층의 두께는 10 내지 100 nm 범위이고; 일부 실시 형태에서는 15 내지 50 nm 범위이다. 일부 실시 형태에서, 현상된 프라이밍 층은 두께가 10 nm 미만이다. 일부 실시 형태에서, 두께는 0.1 내지 5 nm 범위이고; 일부 실시 형태에서는 0.5 내지 3 nm이다.

[0289] 방법에서, 임의의 단계에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상은, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 임의의 다른 단계에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상과 조합될 수 있다.

[0290] 방법에서, 제1 층에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상은, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 중간 층에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상 및 프라이밍 층에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상과 조합될 수 있다.

[0291] 추가로, 이들 방법 단계의 조합 중 임의의 것은, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 제1 층에 대한 상기 실시 형태 중 임의의 하나 이상 및 중간 층에 대한 실시 형태 중 임의의 하나 이상 및 프라이밍 층에 대한 실시 형태 중 임의의 하나 이상과 함께 사용될 수 있다.

[0292] 당업자는 실시 형태가 상호 배타적이지 않은 것을 이해할 것이고, 따라서 본 출원에 의해 고려되지 않은 실시 형태의 조합을 쉽게 결정할 수 있을 것이다.

[0293] 4. 유기 전자 소자

[0294] 방법 I 및 방법 II 양자 모두를 전자 소자에서의 응용의 관점에서 추가로 기재할 것이나, 본 방법이 이러한 응용으로 제한되는 것은 아니다. 하기의 논의에서, "방법" 및 "신규 방법"이라는 용어는, 명시적으로 달리 언급되지 않는 한, 방법 I 및 방법 II 양자 모두를 지칭한다.

[0295] 도 2는 2개의 전기 접촉 층 사이에 위치하는 2개 이상의 유기 활성 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이인 예시적인 전자 소자이다. 전자 소자(100)는 애노드 층(110)으로부터 광활성 층(140) 내로의 정공의 주입을 촉진하기 위한 하나 이상의 층(120, 130)을 포함한다. 일반적으로, 2개의 층이 존재할 때, 애노드에 인접한 층(120)은 정공 주입 층이라고 불리고 때로는 완충 층이라고 불리기도 한다. 광활성 층에 인접한 층(130)은 정공 수송 층으로 불린다. 선택적인 전자 수송 층(150)이 광활성 층(140)과 캐소드 층(160) 사이에 위치된다. 유기 층(120 내지 150)은 개별적으로 그리고 집합적으로 소자의 유기 활성 층으로 지칭된다. 소자(100)의 적용에 따라, 광활성 층(140)은 인가된 전압에 의하여 활성화되는 발광층 (예컨대, 발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지) 또는 방사 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압을 이용하거나 또는 이용하지 않고 신호를 생성하는 재료의 층 (예컨대, 광검출기 또는 광전지)일 수 있다. 소자는 시스템, 구동 방법, 및 이용 모드에 대해 제한되지 않는다. 프라이밍 층은 이 다이어그램에 제시되지 않는다.

[0296] 다색 소자를 위해, 광활성 층(140)은 적어도 3개의 상이한 색상의 상이한 영역들로 구성된다. 상이한 색상의 영역들은 별개의 착색 영역들을 인쇄함으로써 형성될 수 있다. 대안적으로, 이는 전체 층을 형성하고, 상이한 색상을 갖는 발광 재료를 이용하여 층의 상이한 영역들을 도핑함으로써 달성될 수 있다. 이러한 공정은 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004-0094768 호에 설명되어 있다.

[0297] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에서 설명되는 새로운 방법은 소자 내의 임의의 연속된 쌍의 유기 층들에 대해 사용될 수 있는데, 여기서 제2 층은 특정 영역 내에 적층된다.

[0298] 방법 I의 경우: 제1 유기 활성 층 및 제2 유기 활성 층이 위에 위치되어 있는 전극을 포함하는 유기 전자 소자를 제조하는 방법은,

[0299] 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하는 제1 유기 활성 층을 전극 위에 형성하는 단계 - 상기 제1 유기 활성 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0300] 제1 유기 활성 층을 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층으로 처리하며, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0301] 프라이밍 층을 패턴식으로 방사선에 노출시켜 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0302] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 제거하여 프라이밍 층의 패턴을 갖는 제1 활성 유기 층을 생성하는 단계 - 상기 프라이밍 층의 패턴은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0303] 제1 유기 활성 층 상의 프라이밍 층의 패턴 위에 액체 침착에 의해 제2 유기 활성 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0304] 방법 II의 경우: 제1 유기 활성 층 및 제2 유기 활성 층이 위에 위치되어 있는 전극을 포함하는 유기 전자 소자를 제조하는 방법은,

[0305] 플루오르화된 재료를 포함하는 제1 유기 활성 층을 전극 위에 형성하는 단계 - 상기 제1 유기 활성 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0306] 광개시제를 포함하는 중간 층을 제1 유기 활성 층 위에 형성하는 단계;

[0307] 제1 중간 층을 방향족 아민 화합물로 본질적으로 이루어진 프라이밍 층으로 처리하며, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0308] 프라이밍 층을 패턴식으로 방사선에 노출시켜 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0309] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 제거하여, 프라이밍 층의 패턴을 갖는 제1 활성 유기 층을 생성하는 단계 - 상기 프라이밍 층의 패턴은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0310] 제1 유기 활성 층 상의 프라이밍 층의 패턴 위에 액체 침착에 의해 제2 유기 활성 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0311] 신규 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 정공 주입 층(120)이고, 제2 유기 활성 층은 정공 수송 층(130)이다. 애노드 층으로 시작하여 소자를 제작하는 방법 I에 대한 일부 실시 형태에서는, 프라이밍 층을 정공 주입 층(120)에 적용하고 정공 수송 층(130)을 적용하기 전에 노출시키고 현상한다. 애노드 층으로 시작하여 소자를 제작하는 방법 II에 대한 일부 실시 형태에서는, 중간 층을 정공 주입 층(120)에 적용한 후, 프라이밍 층을 적용하고, 정공 수송 층(130)을 적용하기 전에 이를 노출시키고 현상한다.

[0312] 신규 방법의 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 정공 주입 층(120)이고, 제2 유기 활성 층은 광활성 층(140)이다. 애노드 층으로 시작하여 소자를 제작하는 방법 I에 대한 일부 실시 형태에서는, 프라이밍 층을 정공 주입 층(120)에 적용하고 광활성 층(140)을 적용하기 전에 노출시키고 현상한다. 애노드 층으로 시작하여 소자를 제작하는 방법 II에 대한 일부 실시 형태에서는, 중간 층을 정공 주입 층(120)에 적용한 후, 프라이밍 층을 적용하고, 광활성 층(140)을 적용하기 전에 이를 노출시키고 현상한다.

[0313] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다.

[0314] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함하며, 무기 나노입자를 추가로 포함한다.

[0315] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 정공 주입 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0316] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체 및 무기 나노입자로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 정공 주입 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0317] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 비-플루오르화된 중합체성 산으로 도핑된 전도성 중합체와 혼합된 플루오르화된 산 중합체를 포함한다.

[0318] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 비-플루오르화된 중합체성 산으로 도핑된 전도성 중합체와 혼합된 플루오

르화된 산 중합체를 포함하고, 무기 나노입자를 추가로 포함한다.

[0319] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체 및 비-플루오르화된 중합체성 산으로 도핑된 전도성 중합체로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 정공 주입 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0320] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체, 비-플루오르화된 중합체성 산으로 도핑된 전도성 중합체, 및 무기 나노입자로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 정공 주입 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 다른 구성요소가 존재하지 않는다.

[0321] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층(120)은 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 중합체성 산의 분산액으로부터 제조된다. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개된 미국 특허 출원 제US 2004/0102577호, 제US 2004/0127637호, 제US 2005/0205860호, 및 공개된 PCT 출원 제WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0322] 방법 I의 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 정공 주입 층(120)이고, 제2 유기 활성 층은 광활성 층(140)이다. 이러한 실시 형태에서, 프라이밍 층은 층(130)이고, 이것이 또한 정공 수송 층으로서 작용하도록 하는 두께로 적용된다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층(120)은 상기에 참고된 바와 같이 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 중합체성 산의 분산액으로부터 제조된다.

[0323] 방법 II의 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 정공 주입 층(120)이고, 제2 유기 활성 층은 광활성 층(140)이다. 이러한 실시 형태에서, 프라이밍 층은 층(130)이고, 이것이 또한 정공 수송 층으로서 작용하도록 하는 두께로 적용된다. 중간 층(도시하지 않음)은 정공 주입 층(120)과 프라이밍 층(130) 사이에 존재한다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층(120)은 상기에 참고된 바와 같이 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 중합체성 산의 분산액으로부터 제조된다.

[0324] 소자 내의 층은 이러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 만들어질 수 있다. 소자는 애노드 층(110) 또는 캐소드 층(150)에 인접할 수 있는 (도시되지 않은) 지지체 또는 기판을 포함할 수 있다. 더 빈번하게, 지지체는 애노드 층(110)에 인접한다. 지지체는 가요성 또는 강성(rigid), 유기 또는 무기일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 가요성 유기 필름이 지지체로서 사용된다. 애노드 층(110)은 캐소드 층(160)에 비해 정공을 주입하는 데 있어서 더 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유하는 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba), 11족 원소, 4족, 5족 및 6족 원소, 및 8족 내지 10족 전이 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드층(110)이 광투과성이 되게 하려면, 12, 13 및 14족 원소의 혼합 산화물, 예를 들어 인듐-주석-산화물을 사용할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 구문 "혼합 산화물"은 2족 원소 또는 12, 13 또는 14족 원소로부터 선택된 2개 이상의 상이한 양이온을 가진 산화물을 지칭한다. 애노드 층(110)을 위한 재료의 일부 비한정적인 구체적 예는 인듐-주석-산화물("ITO"), 알루미늄-주석-산화물, 알루미늄-아연-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 애노드는 또한 폴리아닐린, 폴리티오펜, 또는 폴리피롤과 같은 유기 재료를 포함할 수 있다.

[0325] 애노드 층(110)은 화학 또는 물리 증착 공정 또는 스핀-캐스트(spin-cast) 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학 증착은 플라즈마 화학 증착("PECVD") 또는 유기 금속 화학 증착("MOCVD")으로서 수행될 수 있다. 물리 증착은 이온 빔 스퍼터링을 포함한 모든 형태의 스퍼터링뿐만 아니라 전자-빔 증발 및 저항 증발(resistance evaporation)을 포함할 수 있다. 특정 형태의 물리 증착은 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리 증착("IMP-PVD")을 포함한다. 이러한 증착 기술은 반도체 제조 분야 내에서 잘 알려져 있다.

[0326] 보통, 애노드 층(110)은 리소그래피 작업 중에 패턴화된다. 패턴은 원하는 대로 변동될 수 있다. 예를 들어, 제1 전기 접촉 층 재료의 적용 전에, 제1 가요성 복합 장벽 구조물 상에 패턴화된 마스크 또는 레지스트(resist)를 위치시킴으로써, 층을 패턴식으로 형성할 수 있다. 대안적으로, 층들은 (전면 침적(blanket deposit)으로도 불리는) 전체 층으로서 도포되고, 이후에 예를 들어 패턴화된 레지스트 층 및 습식 화학 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패턴화될 수 있다. 본 기술 분야에 잘 알려져 있는 다른 패턴화 공정이 또한 사용될 수 있다. 전자 소자가 어레이 내에 위치되면, 애노드 층(110)은 전형적으로 실질적으로 동일한 방향으로 연

장되는 길이를 갖는 실질적으로 평행한 스트립들로 형성된다.

[0327] 정공 주입 층(120)은 발광 층 내로의 정공의 주입을 촉진시키고, 소자 내에서 단락을 방지하기 위해 애노드 표면을 평탄화시키는 작용을 한다. 정공 주입 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있으며, 용액, 분산물, 현탁액, 에멀젼, 콜로이드 혼합물, 또는 다른 조성물의 형태일 수 있다.

[0328] 정공 주입 층은 상기에 논의된 바와 같이 전도성 중합체 및 플루오르화된 산으로 형성될 수 있다. 또한, 정공 주입 층은 비-플루오르화된 프로톤산으로 도핑된 중합체성 재료, 예컨대 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT)을 포함한다. 양성자성 산은 예를 들어 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등일 수 있다. 정공 주입 층(120)은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아풀발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은 전하 전달 화합물 등을 포함할 수 있다.

[0329] 정공 주입 층(120)은 임의의 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 상기에 기재된 바와 같이 용액 침착 방법에 의해 적용된다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 연속식 액체 침착 방법에 의해 적용된다.

[0330] 층(130)은 정공 수송 재료를 포함한다. 정공 수송 층을 위한 정공 수송 재료의 예는, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 소분자 및 중합체 둘 다 사용할 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4"-트리스(N,N-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민(TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민(MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민(TPD); 4, 4'-비스(카르바졸-9-일)바이페닐 (CBP); 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠 (mCP); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로헥산(TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민(ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA); α-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌(TPS); p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존(DEH); 트라이페닐아민(TPA); 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP); 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린(PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄(DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘(α-NPB); 및 포피린성 화합물, 예를 들어 구리 프탈로시아닌을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시티오펜), 폴리아닐린 및 폴리피롤을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 전술된 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 또한 얻을 수 있다.

[0331] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 정공 수송 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 중합체는 다이스티릴아릴 화합물이다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 아릴 기는 아센이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "아센"이라는 용어는 2개 이상의 오르토-융합된 벤젠 고리를 직선형 배열로 함유하는 탄화수소 부모 구성요소를 지칭한다.

[0332] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 중합체는 아릴아민 중합체이다. 일부 실시 형태에서, 이것은 플루오렌 및 아릴아민 단량체의 공중합체이다.

[0333] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 중합체는 가교결합가능한 기를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 가교결합은 열처리 및/또는 UV 또는 가시 방사선 노출에 의해 성취될 수 있다. 가교결합성 기의 예에는 비닐, 아크릴레이트, 퍼플루오로비닐에테르, 1-벤조-3,4-사이클로부탄, 실록산, 및 메틸 에스테르가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 가교결합성 중합체는 용액 처리 OLED의 제작에서 이점을 가질 수 있다. 침적 후에 불용성 필름으로 변환될 수 있는 층을 형성하기 위하여 가용성 중합체성 재료를 적용하는 것은 층 용해 문제가 없는 다층 용액-가공된 OLED 소자의 제작을 허용할 수 있다.

[0334] 가교결합성 중합체의 예는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2005/0184287호 및 국제특허 공개 제WO 2005/052027호에서 찾아볼 수 있다.

[0335] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 중합체는 관용적인 중합가능하거나 가교결합가능한 기를 갖지 않는다.

[0336] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 9,9-다이알킬플루오렌과 트라이페닐아민의 공중합체인 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 4,4'-비스(다이페닐아미노)바이페닐의 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 TPB의 공중합체이다. 일부 실시 형태에서, 중합체는

9,9-다이알킬플루오렌과 NPB의 공중합체이다.

[0337] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 비-평면 형상으로 연결된 공액 모이어티를 갖는 트라이아릴아민을 포함하는 재료를 포함한다. 그러한 재료는 단량체성 또는 중합체성일 수 있다. 그러한 재료의 예는 예를 들어, PCT 출원 공개 제WO 2009/067419호에 기재되어 있다.

[0338] 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 p-도판트, 예를 들어, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다이메탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드로 도핑된다.

[0339] 정공 수송 층(130)은 임의의 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 상기에 기재된 바와 같이 용액 침착 방법에 의해 적용된다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 층은 연속식 용액 침착 방법에 의해 적용된다.

[0340] 소자의 적용에 따라, 광활성 층(140)은 (발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내에서와 같이) 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광 층, 또는 방사 에너지에 반응하여 (광검출기 내에서와 같이) 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 재료의 층일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광활성 재료는 유기 전계발광 ("EL") 재료이다. 소분자 유기 형광 화합물, 발광성(luminescent) 금속 착물, 공액 중합체 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는 임의의 EL 재료가 소자에 사용될 수 있다. 형광 화합물의 예는, 크리센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 안트라센, 티아다이아졸, 그의 유도체, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 발광 금속 착물의 예에는 금속 킬레이트화된 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄 (Alq3); 사이클로메탈화(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예를 들어 미국 특허 제6,670,645 호 및 공개된 PCT 출원 제WO 03/063555호 및 제WO 2004/016710호에 개시된 페닐피리딘, 페닐퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드와 이리듐의 착물, 및 예를 들어 공개된 PCT 출원 제WO 03/008424호, 제WO 03/091688호 및 제WO 03/040257호에 기술된 유기금속 착물, 및 그의 혼합물을 포함하나 이로 제한되지 않는다. 일부 경우에, 소분자 형광 또는 유기금속 재료는 가공 및/또는 전자 특성을 개선하기 위하여 호스트 재료와 함께 도판트로서 침착된다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 그 공중합체, 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0341] 광활성 층(140)은 임의의 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 상기에 기재된 바와 같이 용액 침착 방법에 의해 적용된다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 액체 침착 방법에 의해 적용된다.

[0342] 선택적인 층(150)은 전자 수송을 촉진시킬 뿐만 아니라, 또한 층 계면에서의 여기자의 소광(quenching of the exciton)을 방지하는 적층층(confinement layer) 또는 완충 층의 역할을 하는 둘 모두의 작용을 할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 증진하고 여기자 소광을 감소시킨다. 임의의 전자 수송 층(150)에 사용할 수 있는 전자 수송 재료의 예에는, 금속 퀴놀레이트 유도체, 예컨대 트리스(8-하이드록시퀴놀레이토)알루미늄(AlQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(p-페닐페놀레이토) 알루미늄(BAlq), 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이토)하프늄(HfQ) 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이토)지르코늄(ZrQ); 및 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸 (PBD), 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트라이아졸 (TAZ) 및 1,3,5-트라이(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI); 퀴녹살린 유도체, 예를 들어 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살린; 페난트롤린, 예컨대 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DPA) 및 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA) 및 그의 혼합물을 포함하는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전자 수송 층은 n-도판트를 추가로 포함한다. N-도판트 재료는 주지되어 있다. N-도판트에는, 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속 염, 예를 들어 LiF, CsF, 및 Cs_2CO_3; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예를 들어 Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도판트, 예를 들어 류코 염료, 금속 착물, 예를 들어 $W_2(hpp)_2$(여기서 hpp=1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도-[1,2-a]-피리미딘임) 및 코발토센, 테트라티아나프타센, 비스(에틸렌다이티오)테트라티아풀발렌, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼, 및 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼의 이량체, 올리고머, 중합체, 다이스피로 화합물, 및 폴리사이클이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0343] 전자 수송 층(150)은 화학적 또는 물리적 증착 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0344] 캐소드(160)는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드는 애노드보다 낮은 일 함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드를 위한 재료는 1족의 알칼리 금속(예를 들어, Li, Cs), 2족(알칼리 토류) 금속, 12족 금속(희토류 원소 및 란탄족 및 악티늄족 원소 포함)으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 재료와 더불어 그의 조합을 사용할 수

있다. Li-함유 유기금속 화합물, LiF, Li_2O, Cs-함유 유기금속 화합물, CsF, Cs_2O, 및 $Cs2CO_3$를 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침착시켜 작동 전압을 낮출 수 있다. 이것은 전자 주입 층으로서 지칭될 수 있다.

[0345] 캐소드 층(160)은 보통은 화학 또는 물리 증착 공정에 의해 형성된다.

[0346] 일부 실시 형태에서, 추가의 층(들)이 유기 소자 존재할 수 있다.

[0347] 각각의 작용 층은 하나 초과의 층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.

[0348] 일부 실시 형태에서, 상이한 층은 하기 범위의 두께를 가진다: 애노드(110), 100-5000 Å, 일부 실시 형태에서, 100-2000 Å; 정공 주입 층(120), 50-2500 Å, 일부 실시 형태에서, 200-1000 Å; 정공 수송 층(130), 50-2500 Å, 일부 실시 형태에서, 200-1000 Å; 발광 층(140), 10-2000 Å, 일부 실시 형태에서 100-1000 Å; 전자 수송 층(150), 50-2000 Å, 일부 실시 형태에서, 100-1000 Å; 캐소드(160), 200-10000 Å, 일부 실시 형태에서, 300-5000 Å. 층 두께의 원하는 비율은 사용된 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

[0349] 일부 실시 형태에서, 전극 위에 위치된 제1 유기 활성 층 및 제2 유기 활성 층을 포함하고, 추가로 패턴화된 프라이밍 층을 제1 및 제2 유기 활성 층 사이에 포함하는 유기 전자 소자가 제공되며, 여기서, 상기 제2 유기 활성 층은 프라이밍 층이 존재하는 영역에서만 존재한다. 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 전도성 중합체 및 플루오르화된 산 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제2 유기 활성 층은 정공 수송 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 제1 유기 활성 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 본질적으로 이루어지고, 제2 유기 활성 층은 정공 수송 재료로 본질적으로 이루어진다.

[0350] 방법 I에 대한 일부 실시 형태에서는,

[0351] 지지체 상에 애노드를 제공하는 단계;

[0352] 애노드 위에 정공 주입 층을 형성하며, 상기 정공 주입 층은 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하고, 상기 정공 주입 층은 제1 표면 에너지를 갖는 단계;

[0353] 정공 주입 층 상에 프라이밍 층을 직접 형성하며, 상기 프라이밍 층은 방향족 아민으로 본질적으로 이루어지고, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0354] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0355] 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하기 위해 프라이밍 층을 현상하여, 현상된 프라이밍 층의 패턴을 정공 주입 층 상에 생성시키며, 상기 현상된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 갖는 단계; 및

[0356] 프라이밍 층의 현상된 패턴 상에 액체 침착에 의해 정공 수송 층을 형성하는 단계를 포함하는, 애노드, 정공 주입 층, 및 정공 수송 층을 순서대로 위에 갖는 지지체를 포함하는 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0357] 이를 도 3에 개략적으로 나타낸다. 소자(200)는 기재 상에 애노드(210)를 갖는다(도시되지 않음). 애노드 상에 정공 주입 층(220)이 존재한다. 현상된 프라이밍 층은 225로서 제시된다. 정공 주입 층(220)의 표면 에너지는 프라이밍 층(225)의 표면 에너지보다 더 낮다. 정공 수송 층(230)이 프라이밍 층 및 정공 주입 층 위에 침착되는 경우, 이는 정공 주입 층의 낮은 에너지 표면을 습윤시키지 않고 프라이밍 층의 패턴 위에만 잔류한다.

[0358] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 지지체를 통해서 노출된다.

[0359] 방법 II에 대한 일부 실시 형태에서는,

[0360] 정공 주입 층을 애노드 위에 형성하는 단계 - 상기 정공 주입 층은 플루오르화된 재료를 포함하며 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0361] 정공 주입 층 상에 중간 층을 형성하는 단계 - 상기 중간 층은 광개시제를 포함함 -;

[0362] 중간 층 상에 프라이밍 층을 직접 형성하며, 상기 프라이밍 층은 방향족 아민으로 본질적으로 이루어지고, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0363] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0364] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여, 정공 주입 층 상

에 현상된 프라이밍 층의 패턴을 생성하는 단계 - 상기 현상된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0365] 프라이밍 층의 현상된 패턴 상에 액체 침착에 의해 정공 수송 층을 형성하는 단계를 포함하는, 애노드, 정공 주입 층, 및 정공 수송 층을 위에 갖는 지지체를 포함하는 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0366] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 지지체를 통해서 노출된다.

[0367] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 본질적으로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 본질적으로, 무기 나노입자 및 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 이루어진다. 일부 실시 형태에서, 무기 나노입자는 규소 산화물, 티타늄 산화물, 지르코늄 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 바나듐 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 사마륨 산화물, 이트륨 산화물, 세슘 산화물, 구리(II) 산화물(cupric oxide), 주석(IV) 산화물(stannic oxide), 안티몬 산화물, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 제7,250,461호, 공개된 미국 특허 출원 제US 2004/0102577호, 제US 2004/0127637호, 제US 2005/0205860호, 및 공개된 PCT 출원 제WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0368] 일부 실시 형태에서, 본 방법은 액체 침착에 의해 정공 수송 층 상에 광활성 층을 형성하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 광활성 도판트 및 하나 이상의 호스트 재료를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 광활성 층은 잉크젯 인쇄 및 연속식 노즐 인쇄로 이루어진 군으로부터 선택된 액체 침착 기술에 의해 형성된다.

[0369] 방법 I의 일부 실시 형태에서는,

[0370] 애노드 위에 정공 주입 층을 형성하며, 상기 정공 주입 층은 플루오르화된 재료 및 광개시제를 포함하고, 상기 정공 주입 층은 제1 표면 에너지를 갖는 단계;

[0371] 정공 주입 층 상에 프라이밍 층을 직접 형성하며, 상기 프라이밍 층은 방향족 아민으로 본질적으로 이루어지고, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0372] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0373] 비노출 영역으로부터 프라이밍 층을 효과적으로 제거하기 위해 프라이밍 층을 현상하여, 현상된 프라이밍 층의 패턴을 정공 주입 층 상에 생성시키며, 상기 현상된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 갖는 단계; 및

[0374] 프라이밍 층의 현상된 패턴 상에 액체 침착에 의해 광활성 층을 형성하는 단계를 포함하는, 정공 주입 층, 프라이밍 층, 및 광활성 층을 위에 갖는 애노드를 포함하는 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0375] 이러한 실시 형태에서, 프라이밍 층은 정공 수송 층으로서 작용하고, 광활성 층은 프라이밍 층 상에 직접 적용되거나 프라이밍 층과 접촉된다. 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 상기에 기재된 바와 같이 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다.

[0376] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 지지체를 통해서 노출된다.

[0377] 방법 II의 일부 실시 형태에서는,

[0378] 애노드 위에 정공 주입 층을 형성하는 단계 - 상기 정공 주입 층은 플루오르화된 재료를 포함하고, 상기 정공 주입 층은 제1 표면 에너지를 가짐 -;

[0379] 중간 층을 정공 주입 층 위에 형성하는 단계 - 상기 중간 층은 광개시제를 포함함 -;

[0380] 중간 층 상에 프라이밍 층을 직접 형성하며, 상기 프라이밍 층은 방향족 아민으로 본질적으로 이루어지고, 여기서 프라이밍 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소는 존재하지 않는 단계;

[0381] 활성화 방사를 사용하여 프라이밍 층을 패턴식으로 노출시켜, 노출 영역 및 비노출 영역을 생성하는 단계;

[0382] 프라이밍 층을 현상하여 비노출 영역으로부터 프라이밍 층 및 중간 층을 효과적으로 제거하여, 정공 주입 층 상에 현상된 프라이밍 층의 패턴을 생성하는 단계 - 상기 현상된 프라이밍 층은 제1 표면 에너지보다 더 높은 제2 표면 에너지를 가짐 -; 및

[0383] 프라이밍 층의 현상된 패턴 상에 액체 침착에 의해 광활성 층을 형성하는 단계를 포함하는, 정공 주입 층, 중간 층, 프라이밍 층, 및 광활성 층을 위에 갖는 애노드를 포함하는 유기 전자 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0384] 이들 실시 형태에서, 프라이밍 층은 정공 수송 층으로서 작용하고, 광활성 층은 프라이밍 층 상에 직접 적용되고 프라이밍 층과 접촉된다.

[0385] 일부 실시 형태에서, 정공 주입 층은 상기에 기재된 바와 같이 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다.

[0386] 일부 실시 형태에서, 중간 층은 광개시제로 본질적으로 이루어지며, 여기에는 중간 층의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 구성요소가 존재하지 않는다.

[0387] 일부 실시 형태에서, 프라이밍 층은 지지체를 통해서 노출된다.

[0388] 방법의 임의의 실시 형태, 특정 실시 형태, 특정 실시예 및 상기에 논의된 실시 형태의 조합을, 이들이 상호 배타적이지 않는 한, 전자 소자의 형성 방법에 사용할 수 있다.

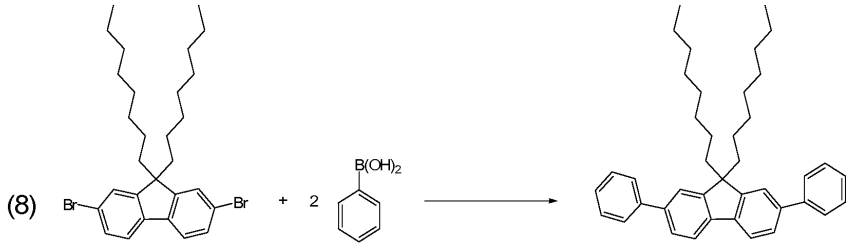
[0389] 실시예

[0390] 본 명세서에 기재된 개념을 하기 실시예에 추가로 설명할 것인데, 하기 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

[0391] 합성예 1

[0392] 방향족 아민 중합체 A2를 하기와 같이 제조할 수 있다.

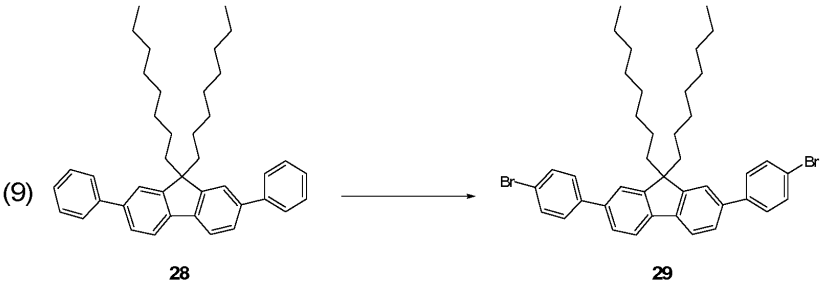
[0393] (a) 화합물 2의 합성



[0394]

[0395] 질소 분위기 하에서, 250 mL 둥근 바닥에 9,9-다이옥틸-2,7-다이브로모플루오렌(25.0 g, 45.58 mmol), 페닐보론산(12.23 g, 100.28 mmol), $Pd_2(dba)_3$(0.42 g, 0.46 mmol), P^tBu_3(0.22 g, 1.09 mmol), 및 100 mL 톨루엔을 투입하였다. 반응 혼합물을 5 분 동안 교반한 후에 KF(8.74 g, 150.43 mmol)를 2 분량으로 첨가하고, 생성된 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 혼합물을 500 mL THF로 희석하여 실리카 및 셀라이트의 플러그를 통해 여과하고 여액으로부터 휘발 성분을 감압 하에 제거하였다. 헥산을 용리액으로 사용하는 실리카 겔 상의 플래시 컬럼 크로마토그래피로 황색 오일을 정제하였다. 생성물은 백색 고체로서 80.0%(19.8 g)로 수득되었다. NMR 분석에 의해 재료는 상기에 제공된 구조를 갖는 화합물 2로 나타났다.

[0396] (b) 화합물 3의 합성

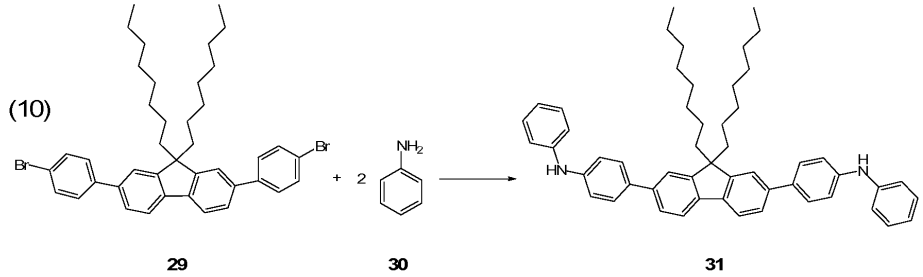


[0397]

[0398] 응축기 및 적하 깔때기가 장착된 250 mL 3-구 둥근 바닥 플라스크를 N_2로 30분 동안 플러싱하였다. 9,9-다이옥

틸-2,7-다이페닐플루오렌(19.8 g, 36.48 mmol)을 첨가하고, 100 mL의 다이클로로메탄에 용해시켰다. 투명한 용액을 -10℃로 냉각시키고, 20 mL의 다이클로로메탄 중의 브롬(12.24 g, 76.60 mmol) 용액을 적가하였다. 혼합물을 1 시간 동안 0℃에서 교반한 후에 실온으로 가온되도록 하고 밤새 교반하였다. 100 mL의 10% $Na_2S_2O_3$ 수용액을 첨가하고, 반응 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 유기 층을 추출하였고, 수 층을 100 mL의 다이클로로메탄으로 3회 세척하였다. 유기 층을 합하여 Na_2SO_4로 건조시키고 여과하여 농축 건조시켰다. 생성된 오일에 아세톤을 첨가하여 백색 침전을 수득하였다. 여과 및 건조 시에 백색 분말이 수득되었다(13.3 g, 52.2%). NMR 분석에 의해 재료는 상기에 주어진 구조를 갖는 화합물 3으로 나타났다.

[0399] (c) 화합물 4의 합성

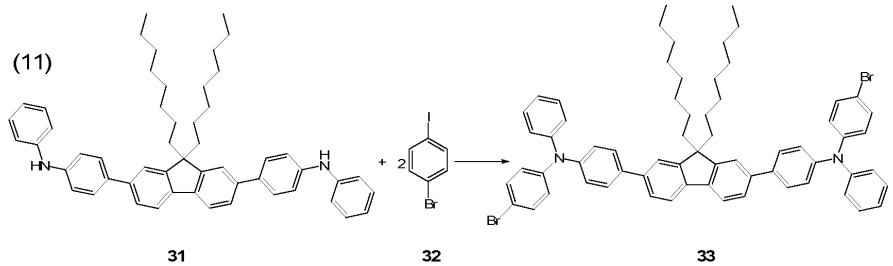


29 30 31

[0400]

[0401] 질소 분위기 하에서, 250 mL 둥근 바닥에 화합물 3(13.1 g, 18.70 mmol), 아닐린(3.66 g, 39.27 mmol), $Pd_2(dba)_3$(0.34 g, 0.37 mmol), P^tBu_3(0.15 g, 0.75 mmol), 및 100 mL의 톨루엔을 투입하였다. 반응 혼합물을 10 분 동안 교반한 후에 NaO^tBu(3.68 g, 38.33 mmol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 1 일 동안 교반하였다. 생성된 반응 혼합물을 3 L의 톨루엔으로 희석하고 실리카 및 셀라이트의 플러그를 통해 여과하였다. 휘발성분을 증발시켜 수득한 어두운 갈색 오일을 1:10의 에틸 아세테이트:헥산의 혼합물을 용리액으로 사용하는 실리카 겔 상의 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물은 연황색 분말로서 50.2%(6.8 g)로 수득되었다. NMR 분석에 의해 재료는 상기에 제공된 구조를 갖는 화합물 4로 나타났다.

[0402] (d) 화합물 5의 합성

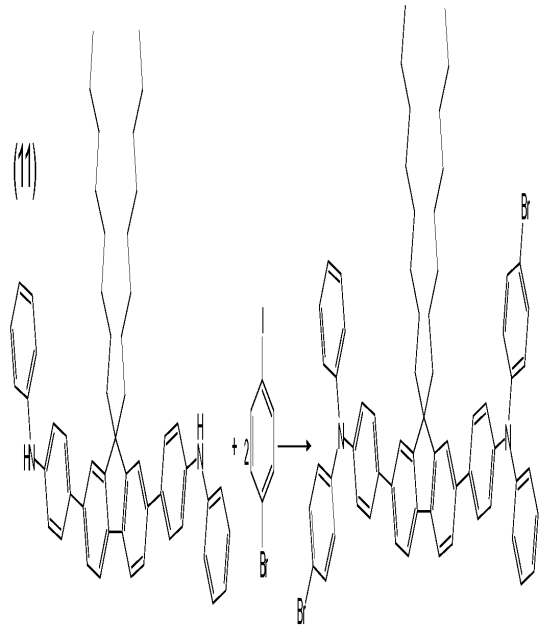


31 32 33

[0403]

[0404] 응축기가 장착된 250 mL 3-구 둥근 바닥 플라스크에서, 화합물 4(4.00 g, 5.52 mmol), 1-브로모-4-요오도벤젠(4.68 g, 16.55 mmol), $Pd_2(dba)_3$(0.30 g, 0.33 mmol), 및 DPPF(0.37 g, 0.66 mmol)를 80 mL의 톨루엔과 조합하였다. 생성된 혼합물을 10분 동안 교반하였다. NaO^tBu(1.17 g, 12.14 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 80℃로 4 일 동안 가열하였다. 생성된 반응 혼합물을 1 L의 톨루엔 및 1 L의 THF로 희석하고 실리카 및 셀라이트의 플러그를 통해 여과하여 불용성 염을 제거하였다. 휘발 성분의 증발시에 생성된 갈색 오일을 1:10의 다이클로로메탄:헥산 혼합물을 용리액로 사용하는 실리카 겔 상의 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 건조 후에 황색 분말이 수득되었다(4.8 g, 84.8%). NMR 분석에 의해 재료는 상기에 제공된 구조를 갖는 화합물 5로 나타났다.

[0405] (e) 중합



[0406] 31 32 33

[0407] 비스(1,5-사이클로옥타다이엔)-니켈-(0)(0.833 g, 3.03 mmol)을 2,2'-바이피리딜(0.473 g, 3.03 mmol) 및 1,5-사이클로옥타다이엔(0.328 g, 3.03 mmol)의 N,N-다이메틸포름아미드(무수, 6 mL) 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 60 C로 30분 동안 가열하였다. 이어서, 화합물 5(1.553 g, 1.50 mmol)의 톨루엔(무수, 24 mL) 용액을 교반되는 촉매 혼합물에 신속하게 첨가하였다. 혼합물을 60 C에서 7 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 이것을 격렬히 교반하면서 250 mL 메탄올에 서서히 부었고 하룻밤 교반하였다. 15 mL의 진한 HCl의 첨가가 뒤따랐고, 1 시간 동안 교반하였다. 침전물을 여과한 다음 50 mL의 톨루엔에 첨가하였고, 500 mL의 메탄올에 서서히 부었다. 생성된 연한 황색 침전물을 1 시간 동안 교반한 다음 여과로 단리하였다. 크로마토그래피(실리카, 톨루엔) 및 에틸 아세테이트로부터의 침전에 의해 고체를 추가로 정제하였다. 생성된 재료를 진공 하에 건조한 후, 연한 황색 중합체를 82% 수율 (1.08 g)로 단리하였다. GPC (THF, 실온): Mn = 148,427; Mw = 477,886; Mw/Mn = 3.25. 재료는 방향족 아민 중합체 A2로서 확인되었다.

[0408] 추가 재료는 하기를 포함한다:

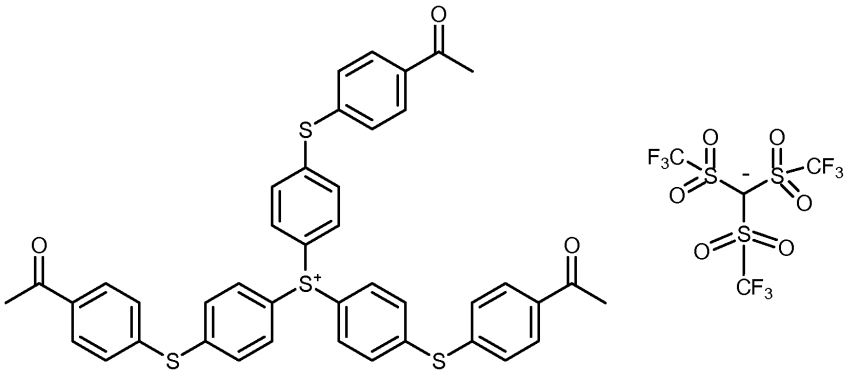
[0409] HIJ-1, 이것은 중합체성의 플루오르화된 설폰산으로 도핑된 전기 전도성 중합체이다. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개된 미국 특허 출원 제US 2004/0102577호, 제US 2004/0127637호, 제US 2005/0205860호, 및 공개된 PCT 출원 제WO 2009/018009호에 기재되어 있다.

[0410] Ph-1, 이것은 미도리-카가쿠(Midori-Kagaku)로부터 구입한 광개시제 트라이페닐설포늄 트라이플루오로메탄설폰(CAS 66003-78-9)이다.

[0411] Ph-2, 이것은 미도리-카가쿠로부터 구입한 광개시제 트라이페닐설포늄 논플루오로부탄설포네이트(CAS 144317-44-2)이다.

[0412] Ph-3, 이것은 미도리-카가쿠로부터 구입한 광개시제 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄 논플루오로부탄설포네이트(CAS 194999-85-4)이다.

[0413] Ph-4, 이것은 BASF로부터 구입한 하기에 도시된 광개시제이다.



[0414]

[0415] D-1, 이것은 청색 방출을 갖는 다이아릴아미노 크라이센 화합물이다. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개된 PCT 출원 제WO2010035364호에 기재되어 있다.

[0416] 호스트-1, 이것은 중수소화 다이아릴안트라센 호스트 화합물이다. 이러한 재료는, 예를 들어, 공개된 PCT 출원 제WO2010099534호에 기재되어 있다.

[0417] ET-1, 이것은 퀴놀레이트 화합물이다.

[0418] 실시예 1 내지 실시예 5

[0419] 이들 실시예는, 방법 I을 사용하는 경우에 접촉각의 변화를 예시한다.

[0420] 제1 층은 광개시제를 함유하는 HIJ-1이다. 프라이밍 층은 제1 층 위의 액체 침착, 노출, 및 액체를 사용하는 처리에 의한 현상에 의해 형성된다. 프라이밍 재료는 방향족 아민 A2로 이루어졌다. 광개시제, 양, 및 노출의 수준은 변동되었다.

[0421] 광개시제를 함유하는 HIJ-1(5.65% 고체)의 수성 분산액을 유리 기재 상에 50 nm의 두께로 스핀-코팅함으로써 시험 쿠폰을 제조하였다. 140℃에서 7분 동안 베이킹함으로써 이 층을 건조시켰다. 프라이밍 재료 A2의 톨루엔 용액을 건조된 HIJ-1 층 상에 스핀 코팅하여 20 nm 층을 형성함으로써 프라이밍 층을 형성하였다. 건조된 층을 마스크를 통해 하기에 표시된 선량으로 365 nm 방사에 노출시켰다. 노출 후, 아니솔로 분무하고, 이어서 질소로 건조함으로써 프라이밍 층을 현상하였다. 메틸 벤조에이트 한 방울을 표면 상에 놓고, 고니오미터(goniometer) (크뤼스(Krüss) DSA-10)를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 재료, 노출 및 결과의 요약을 표 1에 제공한다. 표에서, "노출"은 현상 후 방사선에 노출된 영역 내의 프라이밍 층의 영역을 지칭하고, "비노출"은 현상 후 비노출 영역을 지칭한다.

[0422] [표 1]

시험 시편 결과

실시예	광개시제	수준 (% w/v)	노출 (mJ/cm^2)	메틸 벤조에이트를 사용하는 접촉각	
				노출	비노출
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°

[0423]

[0424] 수준은 HIJ-1 분산액 내의 광개시제의 수준이다.

[0425] 표 1로부터, 메틸 벤조에이트를 사용할 때 노출 영역이 훨씬 더 습윤성임을 알 수 있다. 노출 영역과 비노출 영역 사이의 습윤성의 차이는 화학적 적층을 제공할 수 있다.

[0426] 실시예 10

[0427] 본 실시예는 방법 II를 사용하는 경우에 접촉각의 변화를 예시한다.

[0428] HIJ-1(5.65 중량% 고체)의 수성 분산액을 유리 기재 상에 50 nm의 두께로 스핀-코팅함으로써 시험 쿠폰을 제조하였다. HIJ-1 층 내에는 광개시제가 존재하지 않았다. 140℃에서 7분 동안 베이킹함으로써 층을 건조시켰다. Ph-6(0.1 중량%)의 사이클로펜타논 용액을 건조된 HIJ-1 층 위에 스핀-코팅함으로써 중간 층을 형성하였다. 중합체 A2(0.4 중량%)의 톨루엔 용액을 중간 층 위에 스핀 코팅하였다. 이를 100 mJ/㎠의 365 nm 방사에 노출시켰다. 노출 후에, 먼저 아니솔로 헹군 후에 사이클로펜타논으로 헹굼으로써 층을 현상하였다. 노출 영역 및 비노출 영역에 대한 접촉각을 상기에 기재된 바와 같이 측정하였다.

[0429] 노출 영역: 접촉각 < 6°

[0430] 비노출 영역: 접촉각 = 30°

[0431] 노출 영역은 비노출 영역보다 훨씬 더 습윤성이었다.

[0432] 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.

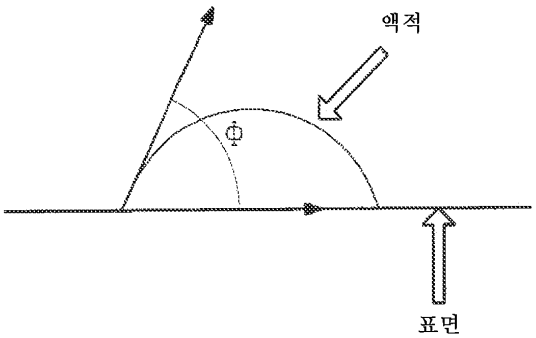
[0433] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시 형태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 아래의 특허청구범위에서 설명되는 바와 같은 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해한다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적이라기보다 예시적인 의미로 간주되어야 하며, 그러한 모든 변형은 본 발명의 범주 내에 포함시키고자 한다.

[0434] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시 형태에 관해 전술되었다. 그러나, 이득, 이점, 문제에 대한 해결책, 그리고 임의의 이득, 이점, 또는 해결책을 발생시키거나 더 명확해지게 할 수 있는 임의의 특징부(들)는 임의의 또는 모든 특허청구범위의 매우 중요하거나, 요구되거나, 필수적인 특징부로서 해석되어서는 안 된다.

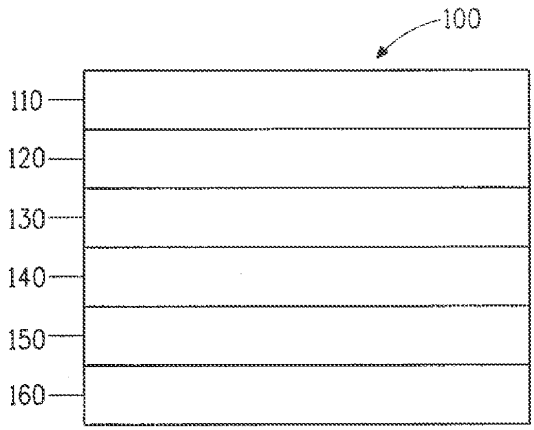
[0435] 소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시 형태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 또한, 범위로 기술된 값들의 언급은 그 범위 내의 각각의 값 그리고 모든 값을 포함한다.

도면

도면1



도면2



도면3

