(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104838513 B
(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201380063207.7
(22)申请日 2013.12.09
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104838513 A
(43)申请公布日 2015.08.12
(30)优先权数据
61/736,698 2012.12.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/073822 2013.12.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/093200 EN 2014.06.19
(73)专利权人 E.I.内穆尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 A·费尼莫尔 D·康达考弗 S·麦凯拉 F·查特
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 樊云飞 江磊
(51)Int.Cl.
H01L 51/00(2006.01)
H01L 51/56(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)
(56)对比文件
CN 1864280 A,2006.11.15,全文.
CN 1849717 A,2006.10.18,全文.
审查员 谈浩琪

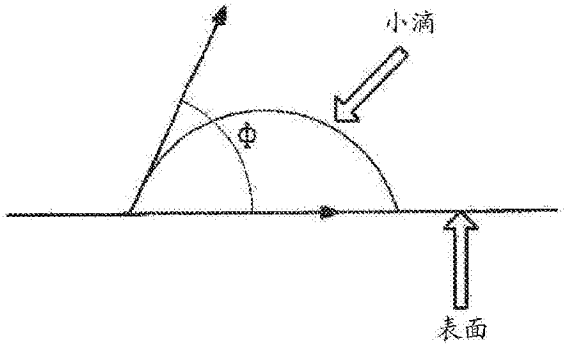
权利要求书2页 说明书34页 附图1页

(54)发明名称

用于制备内含层的方法和材料以及由其制成的设备

(57)摘要

本发明提供一种用于在第一层之上形成内含的第二层的方法，所述方法包括以下步骤：形成第一层，所述第一层包含氟化材料和光引发剂，并具有第一表面能；用底漆层处理所述第一层，所述底漆层包含芳族胺化合物；使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；使所述底漆层显影以从未暴露区域有效地除去所述底漆层，产生具有图案化底漆层的第一层，其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能；以及通过液相沉积在所述第一层的图案化底漆层上形成第二层。



CN 104838513 B

1.一种用于在第一层之上形成内含的第二层的方法,所述方法包括:

形成包含氟化材料和光引发剂的第一层,所述第一层具有第一表面能,其中所述含氟化材料不存在常规可聚合或可交联基团,所述光引发剂为二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐;

用底漆层处理所述第一层,所述底漆层基本上由芳族胺化合物组成;

使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射,产生暴露区域和未暴露区域;

使所述底漆层显影以从所述未暴露区域有效地除去所述底漆层,产生其上具有图案化底漆层的第一层,其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能;以及

通过液相沉积在所述第一层上的图案化底漆层上形成第二层。

2.一种用于制备有机电子设备的方法,所述设备包括其上具有电极、第一有机活性层和第二有机活性层的载体,所述方法包括:

在所述电极之上形成所述第一有机活性层,所述第一有机活性层包含氟化材料和光引发剂,并且所述第一有机活性层具有第一表面能,其中所述含氟化材料不存在常规可聚合或可交联基团,所述光引发剂为二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐;

用基本上由芳族胺化合物组成的底漆层处理所述第一有机活性层;

使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射,产生暴露区域和未暴露区域;

使所述底漆层显影以从所述未暴露区域有效地除去所述底漆层,产生具有图案化底漆层的第一层,其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能;以及

通过液相沉积在所述第一有机活性层上的底漆层的图案上形成第二有机活性层。

3.一种用于在第一层之上形成内含的第二层的方法,所述方法包括:

形成包含氟化材料的第一层,所述第一层具有第一表面能,其中所述含氟化材料不存在常规可聚合或可交联基团;

在所述第一层上形成中间层,所述中间层包含光引发剂,所述光引发剂为二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐;

在所述中间层上形成基本上由芳族胺化合物组成的底漆层;

使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射,产生暴露区域和未暴露区域;

使所述底漆层显影以从所述未暴露区域有效地除去所述底漆层和所述中间层,产生其上具有图案化底漆层的第一层,其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能;以及

通过液相沉积在所述第一层上的图案化底漆层上形成第二层。

4.一种用于制备有机电子设备的方法,所述设备包括其上具有电极、第一有机活性层和第二有机活性层的载体,所述方法包括:

在所述电极之上形成第一有机活性层,所述第一有机活性层包含氟化材料,并且所述第一有机活性层具有第一表面能,其中所述含氟化材料不存在常规可聚合或可交联基团;

在所述第一有机活性层上形成中间层,所述中间层基本上由光引发剂组成;

在所述中间层上形成基本上由芳族胺化合物组成的底漆层;

使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射,产生暴露区域和未暴露区域;

使所述底漆层显影以有效地从所述未暴露区域中除去所述底漆层和所述中间层,产生具有图案化底漆层的第一层,其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能;以及

通过液相沉积在所述第一有机活性层上的底漆层的图案上形成第二有机活性层。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述活性辐射具有大于300nm的波长。

用于制备内含层的方法和材料以及由其制成的设备

[0001] 相关申请资料

[0002] 本专利申请根据35 U.S.C.§119(e)要求2012年12月13日提交的美国临时申请61/736,698的优先权，所述文献全文以引用方式并入本文。

背景技术

技术领域

[0003] 一般来讲，本公开涉及用于制备电子设备的方法。其还涉及由所述方法制成的设备。

[0004] 相关领域的描述

[0005] 利用有机活性材料的电子设备存在于许多不同类型的电子设备中。在此类设备中，有机活性层置于两个电极之间。

[0006] 一种类型的电子设备为有机发光二极管(OLED)。OLED由于其高功率转换效率和低加工成本而适用于显示器应用。此类显示器尤其适用于电池供电的便携式电子设备，包括移动电话、个人数字助理、手持式个人电脑、以及DVD播放机。这些应用要求显示器具有高信息量、全彩、以及快速的视频速率响应时间，此外还具有低功耗。

[0007] 全彩OLED的制备的当前研究指向开发高性价比的，高通量的彩色像素制备方法。就通过液体处理制造单色显示器而言，旋涂法已经被广泛应用(参见，例如，David Braun和Alan J.Heeger,Appl.Phys.Letters 58,1982(1991))。然而，制造全彩显示器需要对用于制造单色显示器的程序进行某些修改。例如，为制造具有全彩图像的显示器，将每个显示器像素分成三个子像素，其各自发射三个主显示器颜色(红色、绿色和蓝色)中的一种。这种全彩像素分成三个子像素导致需要对当前方法进行改性以防止液体着色材料(即油墨)扩散和颜色混合。

[0008] 用于提供油墨内含的多种方法在文献中有所描述。这些方法是基于内含结构、表面张力不连续性和上述两者的组合的。内含结构是防止扩散的几何障碍物：像素阱、像素堤等。为了有效，这些结构必须大，相当于沉积材料的湿厚度。当将发光油墨印刷到这些结构中时，其润湿到结构表面上，从而所述结构附近的厚度均匀性降低。因此，所述结构必须移动到发光“像素”区之外，使得不均匀性在操作中不可见。由于显示器(尤其是高分辨率显示器)上的有限空间，这减少了可用的像素发光面积。当沉积连续的电荷注入层和传输层时，实际的内含结构一般对质量具有负面影响。因此，必须印刷所有层。

[0009] 此外，当存在低表面张力材料的印刷区域或气相沉积区域时，获得表面张力不连续性。这些低表面张力材料一般必须在像素区中印刷或涂覆第一有机活性层之前来施加。一般来讲，在涂覆连续不发光层时，使用这些处理影响质量，所以必须印刷所有的层。

[0010] 两种油墨内含技术的组合的示例为光致抗蚀剂岸结构(像素阱、像素槽)的CF_4-等离子处理。一般来讲，所有的活性层必须印刷在像素区中。

[0011] 所有这些内含方法均具有阻碍连续涂覆的缺点。期望一个或多个层的连续涂覆，

因为其可导致更高的收率和更低的设备成本。因此，需要改善用于形成电子设备的方法。

发明内容

[0012] 本发明提供一种用于在第一层之上形成内含的第二层的方法，所述方法包括：

[0013] 形成包含氟化材料和光引发剂的第一层，所述第一层具有第一表面能；

[0014] 用底漆层处理所述第一层，所述底漆层基本上由芳族胺化合物组成；

[0015] 使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0016] 使所述底漆层显影以从未暴露区域有效地除去所述底漆层，产生其上具有图案化底漆层的第一层，其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能；以及

[0017] 通过在所述第一层的图案化底漆层上液相沉积而形成第二层。

[0018] 本发明还提供了一种用于在第一层之上形成内含的第二层的方法，所述方法包括：

[0019] 形成包含氟化材料的第一层，所述第一层具有第一表面能；

[0020] 在所述第一层上形成中间层，所述中间层包含光引发剂；

[0021] 在所述中间层上形成基本上由芳族胺化合物组成的底漆层；

[0022] 使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0023] 使所述底漆层显影以从未暴露区域有效地除去所述底漆层和中间层，产生其上具有图案化底漆层的第一层，其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能；以及

[0024] 通过在所述第一层的图案化底漆层上液相沉积而形成第二层。

[0025] 以上综述和以下具体实施方式仅是示例性的和说明性的而不是对本发明限制性的，本发明受所附权利要求限定。

附图说明

[0026] 附图中示出了实施例，以改善对如本文所提出的概念的理解。

[0027] 图1包括示出接触角的图。

[0028] 图2包括有机电子设备的示意图。

[0029] 图3包括具有底漆层的有机电子设备的部分的示意图。

[0030] 技术人员理解，图中的物体是以简洁明了的方式示出的，并且不一定按比例绘制。例如，图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能被放大，以帮助改善对实施例的理解。

具体实施方式

[0031] 本发明提供用于在第一层之上形成内含的第二层的方法I，所述方法I包括：

[0032] 形成包含氟化材料和光引发剂的第一层，所述第一层具有第一表面能；

[0033] 用底漆层处理所述第一层，所述底漆层基本上由芳族胺化合物组成；

[0034] 使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0035] 使所述底漆层显影以从未暴露区域有效地除去所述底漆层，产生其上具有图案化底漆层的第一层，其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能；以及

[0036] 通过在所述第一层的图案化底漆层上液相沉积而形成第二层。

[0037] 本发明还提供用于在第一层之上形成内含的第二层的方法II，所述方法II包括：

[0038] 形成包含氟化材料的第一层，所述第一层具有第一表面能；

[0039] 在所述第一层上形成中间层，所述中间层包含光引发剂；

[0040] 在所述中间层上形成基本上由芳族胺化合物组成的底漆层；

[0041] 使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0042] 使所述底漆层显影以从未暴露区域有效地除去所述底漆层和中间层，产生其上具有图案化底漆层的第一层，其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能；以及

[0043] 通过在所述第一层的图案化底漆层上液相沉积而形成第二层。

[0044] 上文已描述了许多方面和实施例，并且仅为示例性的而非限制性的。在阅读本说明书后，技术人员应认识到，在不脱离本发明范围的情况下，其它方面和实施例也是可能的。

[0045] 根据以下具体实施方式和权利要求书，任何一个或多个实施例的其它特征和有益效果将显而易见。具体实施方式首先提出了术语的定义和阐明，之后是方法I、方法II、有机电子设备和最终实例。

[0046] 1.术语的定义和阐明

[0047] 在提出下述实施例的详情之前，定义或阐明一些术语。

[0048] 当涉及层或材料时，术语“活性”旨在表示表现出电子或电辐射特性的层或材料。在电子设备中，活性材料电子性地有利于所述设备的操作。活性材料的示例包括但不限于传导、注入、传输或阻挡电荷的材料，其中电荷可为电子或空穴；以及发射辐射或在接收辐射时表现出电子-空穴对的浓度变化的材料。非活性材料的示例包括但不限于平面化材料、绝缘材料以及环境防护材料。

[0049] 在涉及化合物或基团时，术语“芳族”旨在表示包含至少一个具有离域π电子的不饱和环状基团的有机化合物或基团。芳环基团具有4n+2个π电子并且基本上是平面的。术语旨在涵盖仅具有碳和氢原子的芳族化合物和基团，和其中环状基团内碳原子中的一个或多个已被另一个原子如氮、氧、硫等取代的杂芳族化合物和基团。

[0050] 术语“芳族胺化合物”旨在表示具有至少一个直接键合到至少一个芳族基团的氨基氮的化合物。术语“氨基氮”旨在表示具有孤对电子的氮原子。芳族胺化合物包括至少一个氨基基团，所述氨基基团可表示为NR_3，其中R为H、D、烷基或芳基并且至少一个R为芳基。

[0051] 术语“芳基”旨在表示衍生自芳族化合物的基团。所述术语旨在包括具有多于一个附接点的“亚芳基”基团。相似地，术语“苯基”旨在涵盖“亚苯基”，“萘基”旨在涵盖“亚萘基”等。

[0052] 当涉及层时，术语“内含”旨在表示在印刷所述层时，它不会显著扩散超出其所沉积的区域之外，然而在不被内含的情况下，自然趋势会超出所述沉积区域。具有“化学内含”的层由表面能效应而被内含。具有“物理内含”的层由物理阻隔结构而被内含。层可通过化学内含和物理内含的组合而被内含。

[0053] 术语“显影”和“显像”是指暴露于辐射的材料区域和未暴露于辐射的区域之间的物理差异，以及暴露区域或未暴露区域的移除。

[0054] 术语“电极”旨在表示在电子部件内被构造成传输载体的构件或结构。例如，电极

可为阳极、阴极、电容器电极、栅电极等。电极可以包括晶体管、电容器、电阻器、电感器、二极管、电子部件、电源、或它们的任何组合中的一部分。

[0055] 当涉及有机化合物时，术语“氟化的”旨在表示化合物中一个或多个与碳键合的氢原子被氟取代。该术语涵盖部分氟化和全氟化材料。

[0056] 如本文所述，当涉及层、材料、构件或结构时，术语“空穴传输”旨在表示此类层、材料、构件或结构有利于正电荷以相对效率和小的电荷损失穿过此类层、材料、构件或结构的厚度进行迁移。

[0057] 术语“层”与术语“膜”可互换使用，并且是指覆盖所期望区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可大如整个装置，或者小如诸如实际视觉显示的特定功能区域，或者小如单个子像素。层和膜可由任何常规的沉积技术形成，包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续的技术)、以及热转移。层可为高度图案化的或可为整体并且是未图案化的。

[0058] 术语“液体组合物”旨在表示材料溶于其中形成溶液的液体介质、材料分散于其中形成分散体的液体介质、或材料悬浮于其中形成悬浮液或乳液的液体介质。

[0059] 术语“液体介质”旨在表示液体材料，其包括纯液体、液体的组合、溶液、分散体、悬浮液和乳液。无论是存在一种还是多种溶剂，均使用液体介质。

[0060] 术语“有机电子设备”旨在表示包括一个或多个有机半导体层或材料的设备。有机电子设备包括但不限于：(1)将电能转换成辐射的装置(例如发光二极管、发光二极管显示器、二极管激光器、或发光面板)，(2)使用电子方法检测信号的装置(例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、红外(“IR”)检测器、或生物传感器)，(3)将辐射转换成电能的装置(例如光伏装置或太阳能电池)，(4)包括一个或多个电子部件，所述电子部件包括一个或多个有机半导体层的装置(例如晶体管或二极管)；或项(1)至(4)中装置的任意组合。

[0061] 术语“光敏”是指当通过所施加的电压激活时发射光(如在发光二极管或化学电池中)，或者响应于辐射能并且在或不在所施加的偏压下生成信号(如在光电探测器或光伏电池中)的材料或层。

[0062] 术语“光引发剂”旨在表示当暴露于活性辐射时，产生反应性物质的化合物或化合物的组合。术语“活性辐射”是指具有光引发剂对其敏感的波长，并且在所述波长下光引发剂产生反应性物质的辐射。

[0063] 术语“可聚合基团或交联基团”是指反应以形成连接的重复单元的链或网络的基团或基团的组合。术语“常规可聚合或可交联基团”是指通常已知进行此类反应的基团或基团的组合。常规可聚合或可交联基团类型的示例包括烯属基团、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、硅氧烷、环醚、环烯烃、炔属基团、氰酸酯基团、1-苯并-3,4-环丁烷等。

[0064] 术语“辐射”和“放射”是指以任何形式增加能量，包括呈任何形式的热量、整个电磁光谱、或亚原子粒子，而不论此类辐射是呈光、波、还是粒子的形式。

[0065] 术语“表面能”是由材料产生单位面积表面所需的能量。表面能的特性在于具有给定表面能的液体材料将不润湿具有足够低的表面能的表面。具有低表面能的层比具有较高表面能的层更难润湿。

[0066] 如本文所用，术语“在...之上”不一定表示层、构件或结构是紧邻或接触另一层、构件或结构。可能存在附加的居间层、构件或结构。

[0067] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”，或者其任何其他变型旨在包括非排他的包括。例如，包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其它要素。

[0068] 类似地，在本文主题的实施例被阐述或描述为由某些特征或元素组成或由某些特征或元素构成时，除了明确阐述或描述的那些之外，一个或多个特征或元素也可存在于实施例中。

[0069] 所公开的主题的一个可供选择的实施例被描述为基本上由某些特征或元素组成，其中将会实质上改变操作原理或实施例的特别特性的实施例特征或元素不存在于其中。

[0070] 所述主题的另外可供选择的实施例被描述为基本上由某些特征或元素组成，在所述实施例或其非本质变型中，仅存在所具体阐述或描述的特征或元素。

[0071] 此外，除非有相反的明确说明，“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，以下任何一个均表示满足条件A或B：A是真的(或存在的)且B是假的(或不存在的)、A是假的(或不存在的)且B是真的(或存在的)、以及A和B都是真的(或存在的)。

[0072] 同样，采用“一个”或“一种”的使用来描述本文所描述的元素和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围给出一般意义。该描述应被理解为包括一个或至少一个，并且除非明显地另有所指，单数还包括复数。

[0073] 对应于元素周期表内的列的族序号使用如“CRC Handbook of Chemistry and Physics”，第81版(2000-2001)中可见的“新命名法”公约。

[0074] 除非另有定义，本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中普通技术人员通常所理解的相同含义。尽管与本文所述的那些类似或等同的方法和材料可用于本发明实施例的实践或测试中，但合适的方法和材料描述于下文。如发生矛盾，以本说明书及其所包括的定义为准。此外，材料、方法和实例仅是例证性的，并且不旨在为限制性的。

[0075] 本文未描述的有关具体材料、加工活动和电路的许多细节是常规的，并且可在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏和半导体构件领域内的教科书和其它来源中找到。

[0076] 2.方法I

[0077] 方法I包括：

[0078] 形成包含氟化材料和光引发剂的第一层，所述第一层具有第一表面能；

[0079] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的显著特性的组分的情况下，用基本上由芳族胺化合物组成的底漆层处理第一层；

[0080] 将所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0081] 使所述底漆层显影以从未暴露区域有效地除去所述底漆层，产生其上具有图案化底漆层的第一层，其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能；并且

[0082] 通过液相沉积在所述第一层的图案化底漆层上形成第二层。

[0083] 在上述方法的一些实施例中，在第一层中不存在具有常规可聚合或可交联基团的材料。所述第一层包含氟化材料和光引发剂，其中不存在常规可聚合或可交联基团。

[0084] 在上述方法的一些实施例中，在底漆层中不存在具有常规可聚合或可交联基团的材料。底漆层基本上由芳族胺化合物组成，其中不存在常规可聚合或可交联基团，并且其中不存在可实质上改变操作原理或底漆层显著特性的其它组分。

[0085] 在上述方法的一些实施例中，在第一层或底漆层中不存在具有常规可聚合或可交

联基团的材料。已发现，聚合或交联反应不完全消除此类基团的存在，并且这些剩余的基团可对电子设备的性能具有不利影响。令人惊讶且意外的是，在上述方法中，在不存在常规可聚合或可交联基团的情况下，可将底漆层暴露并显影以形成经暴露的材料的图案。当暴露于辐射时，底漆层中的材料反应，从而相对于未暴露的底漆层，变得较不易从下面的第一层中移除。该变化足以使得经暴露和未暴露的区域具有物理差异并显影。

[0086] a.氟化材料

[0087] 氟化材料的组成没有特别限制，只要第一层的表面能低于底漆层的表面能即可。

[0088] 在一些实施例中，氟化材料选自部分氟化或全氟化的烃、碳氟化合物衍生物、含氟芳族化合物、含氟聚合物、以及氟化酸。

[0089] 在一些实施例中，氟化材料为经CF_4等离子体处理的材料。在一些实施例中，经CF_4等离子体处理的材料为有机材料。

[0090] 在一些实施例中，氟化材料为氟化酸聚合物。

[0091] 在一些实施例中，氟化材料为掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物。

[0092] 在一些实施例中，氟化材料不具有常规可聚合或可交联基团。

[0093] b.光引发剂

[0094] 光引发剂是当暴露于活性辐射时，产生反应性物质的化合物或化合物的组合。反应性物质的示例包括但不限于自由基、酸和碱。如本文所用，术语“酸”和“碱”两者均涵盖Bronsted酸和碱以及Lewis酸和碱。

[0095] 产生自由基的光引发剂为人们所熟知并且充分综述于例如Chem.Rev.1993,93(1)，第435-448页中。此类光引发剂的示例性类型包括但不限于：卤素化合物，诸如α-卤代苯乙酮；偶氮化合物；芳族羰基化合物，诸如安息香醚、缩酮、苯乙酮、o-酰化肟酮以及酰基膦氧化物；六芳基双咪唑；过氧化物和过氧化酯；酮和醌；噻吨酮；香豆素酮；和9-苯基吖啶。

[0096] 产生酸的光引发剂为人们所熟知并且充分综述于例如Pure Appl.Chem.1992,64，第1239-48页，和Prog.Polym.Sci.,1996,21，第1-45页中。此类光引发剂的示例性类型包括但不限于：鎓化合物，诸如芳基重氮化合物、三芳基锍化合物、三芳基硒化合物和二芳基碘鎓化合物；磺酸的衍生物，诸如磺酸的邻硝基苄基酯、α-磺酰基氧基酮、N-羟基-酰胺磺酸酯、N-羟基亚胺磺酸酯和亚氨基磺酸酯；以及卤代化合物，诸如三氯甲基-1,3,5-三嗪和三氯甲基环己二烯酮。

[0097] 产生碱的光引发剂为人们所熟知并且充分综述于例如Pure Appl.Chem.1992,64，第1239-48页，Prog.Polym.Sci.,1996,21，第1-45页，和Prog.Polym.Sci.,34(2009)，第194-209页中。此类光引发剂的示例性类型包括但不限于：氨基甲酸酯；O-酰基肟；季铵盐；磺酰胺；甲酰胺；尼非地平；茂金属；胺酰亚胺；α-氨基酮；脒前体以及芳族脲。

[0098] 在一些实施例中，光引发剂产生多于一种类型的反应性物质。在一些实施例中，光引发剂产生自由基和酸。

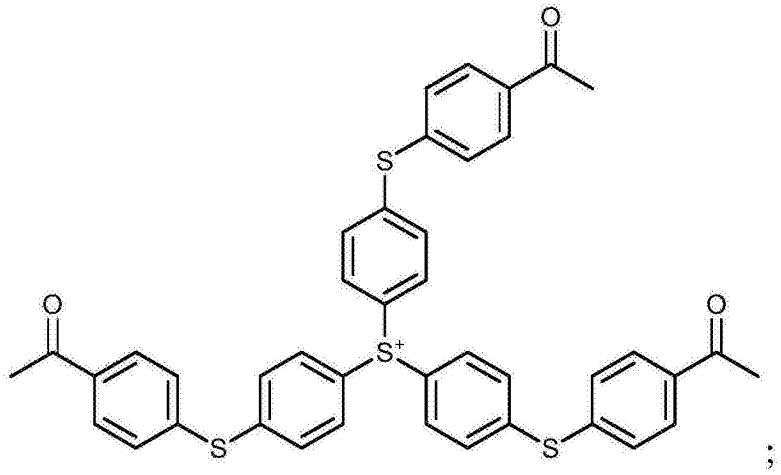
[0099] 在一些实施例中，光引发剂为鎓盐。

[0100] 在一些实施例中，光引发剂为二芳基碘鎓盐和三芳基硫鎓盐。

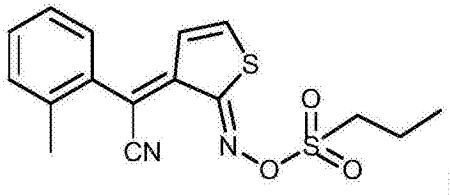
[0101] 在一些实施例中，光引发剂为自由基产生剂。

[0102] 在一些实施例中，活性辐射具有大于300nm的波长。对大于300nm的波长敏感的一

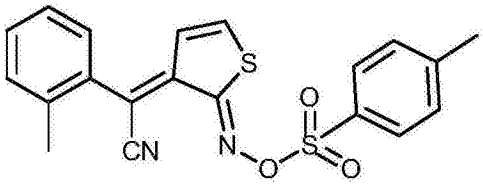
些示例性光引发剂包括但不限于噻吨-9-酮；菲醌；与2-羟基-2-甲基苯丙酮组合的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物；4-(二甲氨基)二苯酮；二苯并环庚烯酮；4,4'-双(二甲氨基)二苯酮；樟脑醌；2-氯噻吨-9-酮；2-苄基-2-(二甲氨基)-4'-吗啉苯基丁酮；4,4'-双(二乙氨基)二苯酮；苯三羰基铬；2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪；1,4-二氢-2,6-二甲基-4-(2-硝基苯基)-3,5-吡啶二羧酸二甲基酯；双(环己基磺酰基)重氮甲烷；双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷；三苯基锍三氟甲烷磺酸酯；三苯基锍九氟丁磺酸酯；二苯基-4-甲基苯基锍三氟甲磺酸盐；二苯基-2,4,6-三甲基苯基锍对甲苯磺酸酯；双(4-叔丁基苯基)碘鎓九氟丁磺酸酯；以下物质的硼酸盐或甲基化物盐：

[0103] 

;

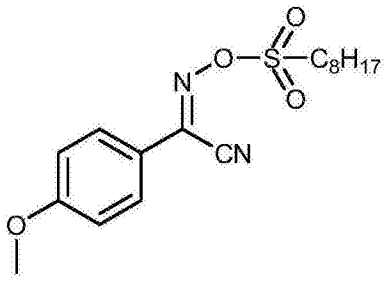


;

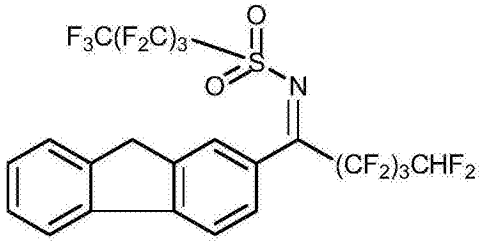


;

[0104]



；和



。

[0105] 这些光引发剂中的许多可商购获得。

[0106] 光引发剂以有效量存在。这是指存在足够的光引发剂，使得通过活性辐射产生的活性物质将反应以允许显影，如下文所讨论的。应当理解，光引发剂的溶解度可能是一个因素。基于所述底漆层的总重量计，光引发剂一般以0.001重量％至10.0重量％；在一些实施例中，0.005重量％至2.0重量％的量存在。

[0107] c.第一层组合物

[0108] 在一些实施例中，第一层包含氟化酸聚合物和光引发剂。在一些实施例中，第一层基本上由氟化酸聚合物和光引发剂组成，其中不存在可实质上改变操作原理或第一层的特别特性的组分。

[0109] 在一些实施例中，第一层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物和光引发剂。在一些实施例中，第一层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物和光引发剂组成，其中不存在可实质上改变操作原理或第一层的特别特性的组分。

[0110] 在一些实施例中，第一层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物、光引发剂和无机纳米颗粒。在一些实施例中，第一层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物、光引发剂和无机纳米颗粒组成，其中不存在可实质上改变操作原理或第一层的特别特性的组分。

[0111] 在一些实施例中，第一层包含氟化酸聚合物，掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合

物和光引发剂。在一些实施例中，第一层基本上由氟化酸聚合物、掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合物和光引发剂组成，其中不存在可实质上改变操作原理或第一层的显著特性的组分。

[0112] 在一些实施例中，第一层包含氟化酸聚合物、掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合物、光引发剂和无机纳米颗粒。在一些实施例中，第一层基本上由氟化酸聚合物、掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合物、光引发剂和无机纳米颗粒组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或第一层的特别特性的组分。

[0113] 上述实施例中的任一个或多个可与氟化材料的实施例中的任一个或多个以及光引发剂的上述实施例中的任一个或多个组合，只要它们不互相排斥即可。例如，其中氟化材料是掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物的实施例可与其中光引发剂为产生自由基的光引发剂的实施例组合。这还可与其中第一层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物、光引发剂和无机纳米颗粒组成的实施例组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施例而言同样适用。技术人员将理解哪些实施例互相排斥，并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施例的组合。

[0114] 第一层的厚度将随其最终功能而改变。

[0115] 在一些实施例中，第一层具有在5-500nm范围内的厚度。在一些实施例中，第一层具有在10-200nm范围内的厚度。在一些实施例中，第一层具有在20-100nm范围内的厚度。

[0116] d.芳族胺

[0117] 芳族胺化合物具有至少一个芳族胺基团。如本文所用，术语“芳族胺基团”旨在包括咔唑基团。

[0118] 芳族胺化合物可被取代。在一些实施例中，取代基选自D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷以及它们的氘代类似物。

[0119] 在一些实施例中，芳族胺化合物不具有常规的可聚合或可交联基团。

[0120] 在一些实施例中，芳族胺化合物具有两个或更多个芳族胺基团。

[0121] 在一些实施例中，每个氨基氮键合到至少两个芳族基团上。

[0122] 在一些实施例中，每个氨基氮键合到至少三个芳族基团上。

[0123] 不存在对芳族胺化合物类型的特别限制。芳族胺化合物可以为小分子、二聚体、星形分子、树枝状体、低聚物或聚合物，其中术语“聚合物”包括均聚合物和共聚物。

[0124] 在一些实施例中，芳族胺为具有小于200的分子量的小分子。

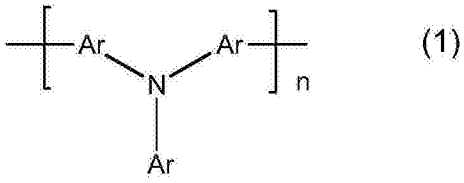
[0125] 在一些实施例中，芳族胺为具有五个或更多个重复单元的聚合物。

[0126] 在一些实施例中，芳族胺是氘代的。术语“氘代”旨在表示至少一个氢(“H”)已被氘(“D”)取代。术语“氘代类似物”是指其中一个或多个可用氢已被氘取代的化合物或基团的结构类似物。在氘代化合物或氘代类似物中，氘以自然丰度水平的至少100倍存在。

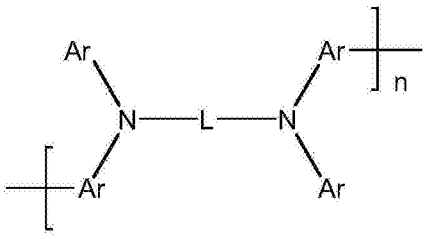
[0127] 在一些实施例中，芳族胺为至少10％氘代的。所谓“氘代％”或“氘化％”是指氘核与质子加氘核的总和的比率，以百分比表示。在一些实施例中，芳族胺为至少20％氘代的；在一些实施例中，是至少30％氘代的；在一些实施例中，是至少40％氘代的；在一些实施例中，是至少50％氘代的；在一些实施例中，是至少60％氘代的；在一些实施例中，是至少70％氘代的；在一些实施例中，是至少80％氘代的；在一些实施例中，是至少90％氘代的；在一些实施例中，是至少100％氘代的。

[0128] 在一些实施例中，芳族胺为空穴传输材料。具有空穴传输特性的芳族胺是广泛已知的。此类材料已经综述于例如Macromol.Mater.Eng，2002，287，442-461中，并且已经公开于美国专利5,061,569；5,728,801；5,929,194；6,309,763；7,402,701和7,772,360；公布的美国专利申请2003/0118866；2004/0189190；和2005/0209422；以及公布的PCT专利申请WO2008/024378；WO2008/024379；WO2008/150940；和WO2009/067419中。

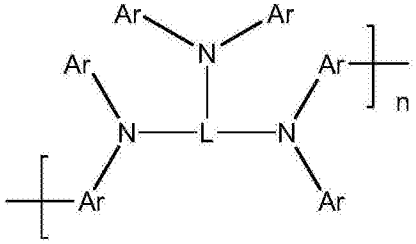
[0129] 在一些实施例中，芳族胺具有以下所示通式之一。



(1)

[0130]


(2)



(3)

[0131] 其中：

[0132] Ar在每次出现时是相同或不同的，并且为芳基基团或氘代芳基基团；

[0133] L为连接基；并且

[0134] n为大于0的整数。

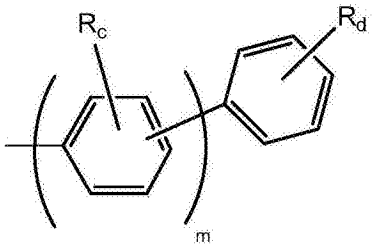
[0135] 在一些实施例中，具有式(1)-(3)之一的化合物为非聚合的并且n＝1。在这种情况下，不存在连接到末端Ar基团的附加基团。

[0136] 在一些实施例中，具有式(1)-(3)之一的化合物为二聚体并且n＝2。

[0137] 在一些实施例中，具有式(1)-(3)之一的化合物为低聚的并且n＝3-5。

[0138] 在一些实施例中，具有式(1)-(3)之一的化合物为聚合的并且n＝6-10^6。

[0139] 在式(1)-(3)的一些实施例中，Ar选自苯基、萘基、蒽基、苯基萘基、萘基苯基、它们的取代类似物、它们的氘代类似物、它们的取代的氘代类似物、以及具有式(a)的基团

[0140]


(a)

[0141] 其中：

[0142] R在每次出现时是相同或不同的，并且选自D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷、二芳基氨基以及它们的氘代类似物，或者相邻R基团可接合在一起以形成稠合的5元或6元芳族或脂族环；

[0143] c在每次出现时相同或不同，并且为0-4的整数；

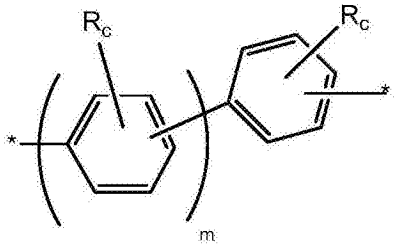
[0144] d为0-5的整数；并且

[0145] m为1至5的整数。

[0146] 在一些实施例中，取代基选自D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷、二芳基氨基、以及它们的氘代类似物。

[0147] 在式(2)-(3)的一些实施例中，L选自多环芳族基团、通过单键接合的两个或更多个多环芳族基团、它们的取代类似物、它们的氘代类似物以及它们的取代氘代类似物。

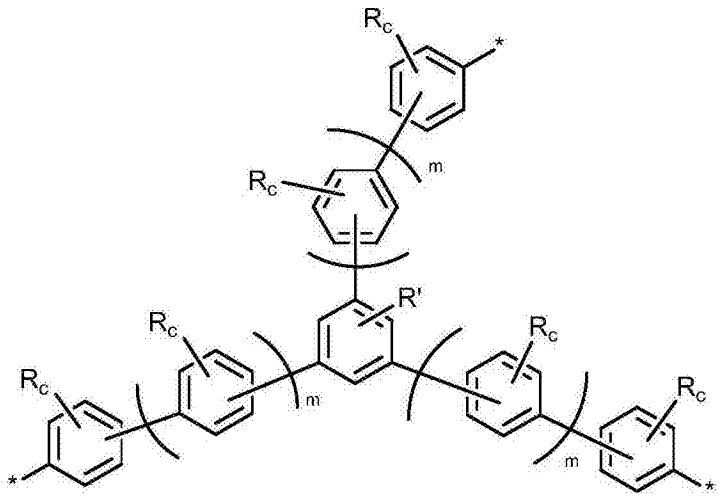
[0148] 在式(2)的一些实施例中，L选自苯基、萘基、蒽基、联苯基、联萘基、蒽基、二蒽基、它们的取代类似物、它们的氘代类似物、它们的取代的氘代类似物、以及具有式(b)的基团

[0149] 

(b)

[0150] 其中R、c和m如对式(a)所定义的，并且星号指示对式(2)中氨基氮的附接点。

[0151] 在式(3)的一些实施例中，L选自苯基、萘基、蒽基、联苯基、联萘基、蒽基、二蒽基、它们的取代类似物、它们的氘代类似物、它们的取代的氘代类似物、以及具有式(c)的基团

[0152] 

(c)

[0153] 其中R、c和m如对于式(a)所定义的，其中m在每次出现时可为相同或不同的，星号指示对式(3)中氨基氮的附接点，并且R'指示0-3个氘取代基。

[0154] 在式(2)的一些实施例中，L具有式(d)。

[0155] Ar'——L'——Ar' (d)

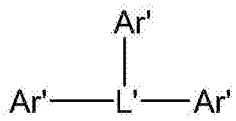
[0156] 其中

[0157] Ar'在每次出现时是相同或不同的，并选自单键和芳基基团；并且

[0158] L'选自O、S、烷基、甲硅烷基、螺基团、金刚烷基基团、二环环己基、它们的取代类似

物、它们的氘代类似物、它们的取代的氘代类似物、以及它们的组合。

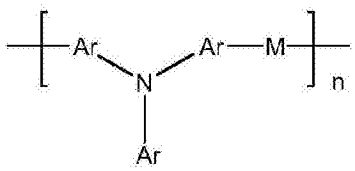
[0159] 在式(3)的一些实施例中，L具有式(e)。

[0160] 

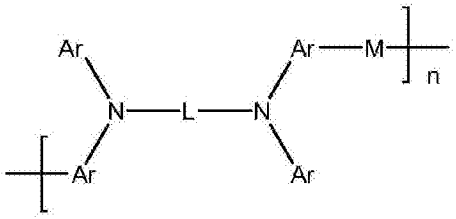
(e)

[0161] 其中Ar'和L'如上文对于式(d)所限定的。

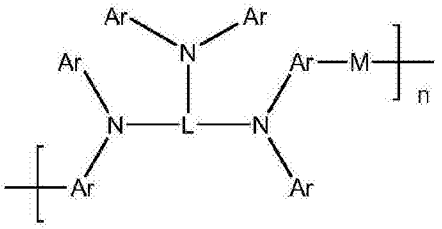
[0162] 在一些实施例中，芳族胺为包括其它重复单元的聚合物。在一些实施例中，芳族胺具有式(4)至(9)之一。



(4)

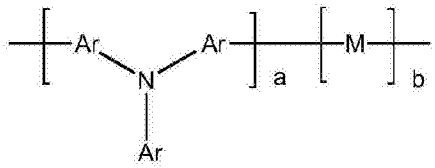


(5)

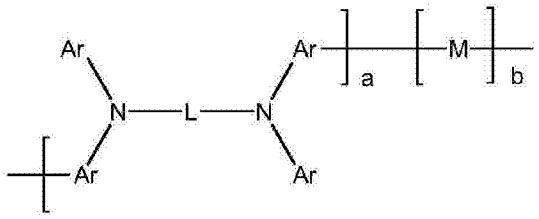


(6)

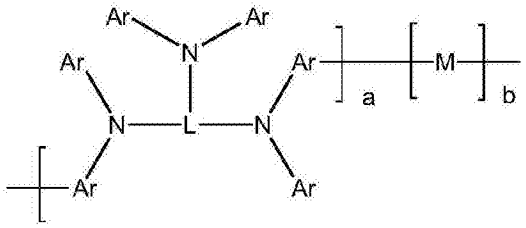
[0163]



(7)



(8)



(9)

[0164] 其中Ar、L和n如上文所限定，M在每次出现时为相同或不同的并且为芳族基团，并且a和b表示相对摩尔分数，使得a+b＝1。

[0165] 在一些实施例中，M选自芴、咔唑、N-杂环、二苯并呋喃、二苯并吡喃、二苯并噻吩以及它们的氘代类似物。

[0166] 在一些实施例中，a等于或大于约0.5；在一些实施例中，等于或大于约0.7。

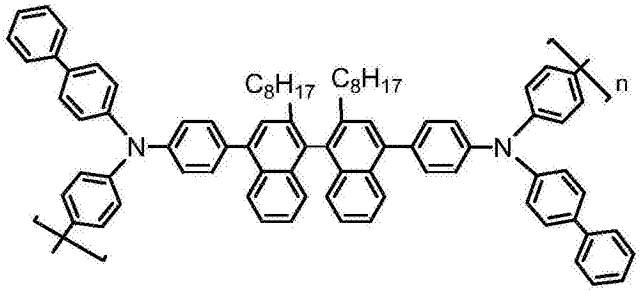
[0167] 在一些实施例中，芳族胺包括以非平面构型连接的共轭部分。此类材料已描述于公布的PCT专利申请WO 2009/067419中。

[0168] 一些示例性小分子芳族胺包括但不限于4,4',4"-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯胺(TDATA)；4,4',4"-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)-三苯胺(MTDATA)；N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD)；1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)；N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)二苯基]-4,4'-二胺(ETPD)；四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)；α-苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)；三苯胺(TPA)；双[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-二苯基)-4,4'-二胺(TTB)；以及N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双-(苯基)联苯胺(α-NPB)。

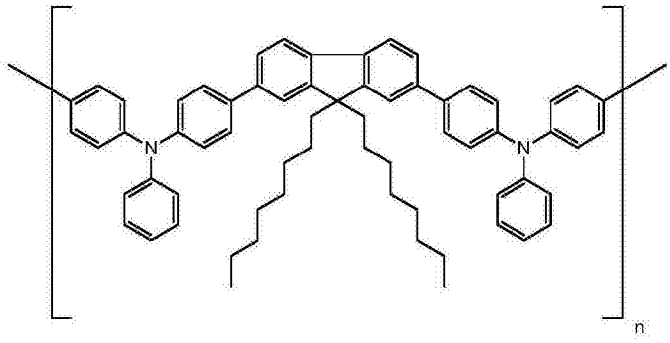
[0169] 在一些实施例中，芳族胺化合物选自：聚合三芳基胺、聚咔唑、具有以非平面构型连接的共轭部分的聚合三芳基胺、芴和三芳基胺的共聚物、它们的氘代类似物、以及它们的组合。

[0170] 一些示例性聚合芳族胺化合物包括但不限于下文所示的聚合物。

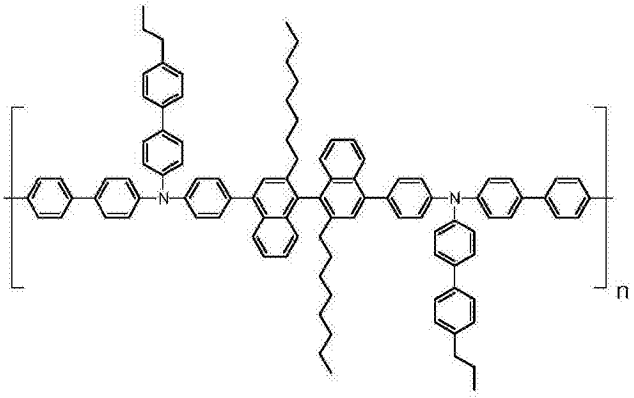
聚合物 A1

[0171] 

聚合物 A2

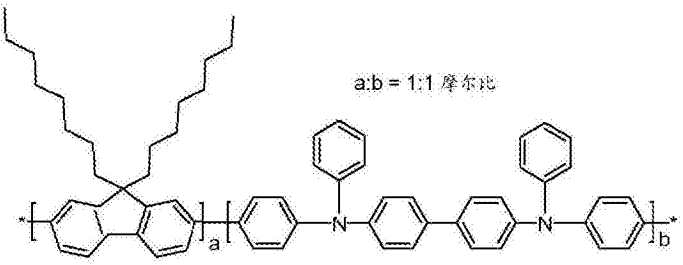


聚合物 A3

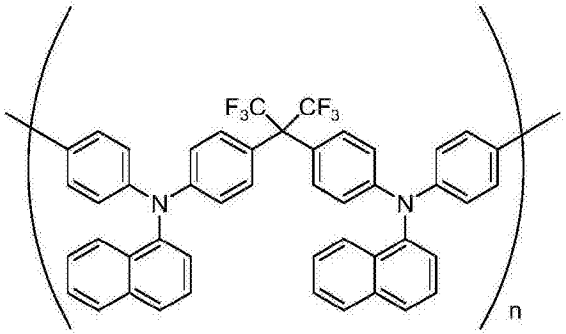


[0172]

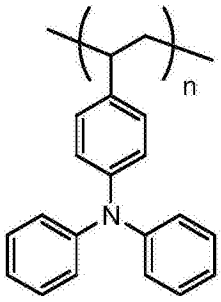
聚合物 A4



聚合物 A5

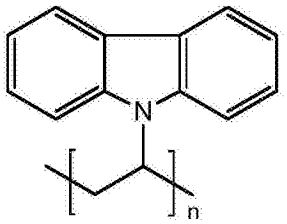


聚合物 A6

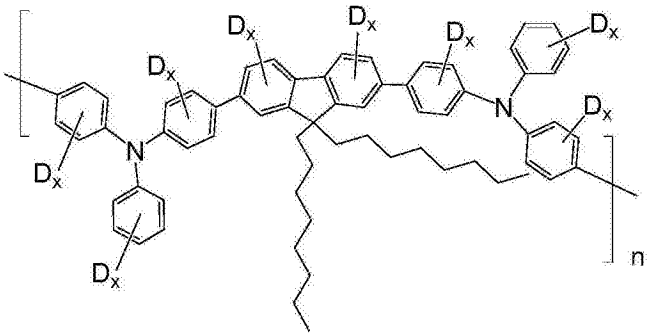


聚合物 A7

[0173]



聚合物 A8



[0174] x为0-5并且Σ(x)＝10-32

[0175] 在一些实施例中，上述聚合物由两种或更多种不同的异构体构成。

[0176] 底漆层的厚度将随其最终功能而改变。

[0177] 在一些实施例中，底漆层具有在0.1-500nm范围内的厚度。在一些实施例中，底漆层具有在1-200nm范围内的厚度。在一些实施例中，底漆层具有在5-50nm范围内的厚度。

[0178] e.工艺步骤

[0179] 在方法I中，形成第一层，在所述第一层之上形成底漆层，将所述底漆层以图案形式暴露于活化辐射，将所述底漆层显影以从未暴露区域有效移除底漆层，产生其上具有图案化底漆层的第一层。

[0180] 所谓术语“有效去除”和“可有效去除”是指未暴露区域中的底漆层基本上被完全去除。有效去除底漆层的区域，好像不存在底漆材料那样起作用。也可部分地去除暴露区域中的底漆层，使得底漆层剩余的图案比原底漆层薄。底漆层图案具有高于第一层的表面能的表面能。第二层通过在第一层的底漆层的图案之上液相沉积来形成和在第一层的底漆层图案上直接形成。

[0181] 测定相对表面能的一种方法是将给定液体在第一有机层上的接触角与同一液体于暴露并显影后在底漆层(下文称为“显影底漆层”)上的接触角进行比较。如本文所用，术

语“接触角”旨在表示图1中所示的角度Φ。就液体介质的小滴而言，角度Φ由表面平面与从小滴外边缘到表面的直线两者的相交来限定。此外，角度Φ在小滴被施加后在表面上达到平衡定位后测量，即“静态接触角”。所述接触角随表面能的降低而增加。许多制造商都在制造能够测量接触角的设备。

[0182] 在一些实施例中，第一层与苯甲醚的接触角大于40°；在一些实施例中，大于50°；在一些实施例中，大于60°；在一些实施例中，大于70°。在一些实施例中，显影的底漆层与苯甲醚的接触角小于30°；在一些实施例中，小于20°；在一些实施例中，小于10°。在一些实施例中，给定溶剂与显影底漆层的接触角比与第一层的接触角小至少20°；在一些实施例中，给定溶剂与显影底漆层的接触角比与第一层的接触角小至少30°；在一些实施例中，给定溶剂与显影底漆层的接触角比与第一层的接触角小至少40°。

[0183] 在一些实施例中，第一层沉积在基板上。第一层可为图案化或未图案化的。在一些实施例中，第一层为电子设备中的有机活性层。

[0184] 第一层可通过任何沉积技术形成，包括气相沉积技术、液相沉积技术和热转移技术。在一些实施例中，第一层通过液相沉积技术沉积，之后进行干燥。在这种情况下，第一层的材料溶解或分散于液体介质中。液相沉积法可为连续或不连续的。液相沉积技术包括但不限于旋涂、辊涂、幕涂、浸涂、槽模涂布、喷涂、连续喷涂、喷墨印刷、照相凹版印刷、柔性版印刷以及丝网印刷。在一些实施例中，第一层通过连续液相沉积技术沉积。干燥步骤可在室温或升高的温度下进行，只要所述第一材料和任何下层材料未被破坏即可。

[0185] 然后用底漆层处理第一层。由此，这是指将底漆材料施加到第一层之上或直接接触第一层以形成底漆层。

[0186] 底漆层可通过任何已知的沉积方法来施加。在一些实施例中，在不将其加入溶剂中的情况下施加底漆层。在一些实施例中，底漆层通过气相沉积来施加。

[0187] 在一些实施例中，底漆层通过冷凝法来施加。如果底漆层通过由气相冷凝来施加，则表面层温度在气相冷凝期间太高，底漆层可迁移到有机基板表面的孔或自由体积中。在一些实施例中，有机基板维持在低于基板材料的玻璃化转变温度或熔融温度的温度。所述温度可通过任何已知的技术来维持，诸如将第一层放置在用流动液体或气体冷却的表面上。

[0188] 在一些实施例中，在冷凝步骤之前，将底漆层施加到临时载体上，以形成底漆层的均匀涂层。这可通过任何沉积法来实现，包括液相沉积、气相沉积或热转移。在一些实施例中，底漆层通过连续液相沉积技术沉积在临时载体上。用于沉积底漆层的液体介质的选择将取决于底漆层本身的确切性质。在一些实施例中，材料通过旋涂来沉积。然后将涂覆的临时载体用作源用于加热，以形成用于冷凝步骤的蒸汽。

[0189] 底漆层的施用可利用连续或分批工序来完成。例如，在分批工序中，一个或多个设备可同时用底漆层涂覆，然后同时暴露于辐射源。在连续工序中，在皮带或其它输送设备上传递的设备可通过用底漆层将其顺序涂覆的工位，然后连续通过使其顺序暴露于辐射源的工位。所述工序的部分可为连续的，然而所述工序的其它部分可为分批的。

[0190] 在一些实施例中，底漆材料在室温下为液体，并且可通过液相沉积施加在第一层之上。液体底漆材料可以是成膜的，或其可被吸收或吸收到第一层的表面上。在一些实施例中，可将液体底漆材料冷却至低于其熔点的温度，以便在第一层之上形成第二层。在一些实

施例中，底漆材料在室温下不是液体，并将其加热至高于其熔点的温度，沉积在第一层上，并冷却至室温以在第一层之上形成第二层。就液相沉积而言，可使用上述方法中的任一种。

[0191] 在一些实施例中，底漆层由第二液体组合物沉积。液体沉积方法可为连续或不连续的，如上所述。在一些实施例中，使用连续液相沉积法来沉积底漆液体组合物。用于沉积底漆层的液体介质的选择将取决于底漆材料本身的确切性质。

[0192] 在形成底漆层之后，使其暴露于活性辐射。在该步骤中，其它层中的一个或多个也可暴露于辐射。所用的辐射类型将取决于底漆层的敏感性，如上文所讨论的。暴露以图案形式进行。如本文所用，术语“以图案形式”是指仅使材料或层的所选择的部分是暴露的。以图案形式暴露可使用任何已知的成像技术来实现。在一些实施例中，通过经由掩模暴露来获得图案。在一个实施例中，通过仅使所选部分暴露于光栅激光器，来获得图案。暴露时间可在数秒至数分钟范围内，这取决于所用底漆层的特定化学性质。如果使用激光器，则用于每个单独区域的暴露时间要短得多，这取决于激光器的功率。暴露步骤可在空气或惰性气氛中进行，这取决于材料的敏感性。

[0193] 在一些实施例中，辐射具有在300至450nm范围内的波长。在一些实施例中，便于使用中压水银蒸汽灯来暴露。所述暴露可在365nm(I-线)、405nm(H线)或436nm(G线)下进行，这取决于光引发剂的敏感性。就大型设备而言，诸如就大幅面显示器基板而言，平版印刷工具可用于这些波长，然而平版印刷工具不适用于深紫外中的较短波长。

[0194] 在一些实施例中，暴露步骤通过基板进行。受关注的基板，具体地讲玻璃，不充分透射，从而使得其可用于小于300nm的波长。因此，在本文所述方法的一些实施例中，可通过基板暴露并使用总线线路和其它设备架构以形成内置暴露掩模从而提供图案。

[0195] 当底漆层通过显示基板暴露时，围绕像素的不透明区域充当自对准光掩模，从而消除了对单独的光掩模以及复杂其昂贵的掩模对准器的需要。限定接收暴露的区域的不透明边界可需要附加的设计考虑。例如，可能需要通过附加的不透明特征结构调整或增大不透明特征结构如总线线路、晶体管等的正常或便利的位置。如果使用有机层覆盖显示器电路(例如，阻止总线线路和阴极层之间的电流)，则有机层可由于包含紫外吸收材料(例如填料)而获得有益效果，以防止光在其穿过有机层时散射。

[0196] 在以图案形式暴露于辐射之后，使底漆层显影。显影可通过任何已知的技术来实现。此类技术可充分用于光致抗蚀剂和印刷领域中。显影技术的示例包括但不限于施用热(蒸发)、用液体介质处理(洗涤)、用吸收材料处理(吸墨)、用粘性材料处理等。显影步骤导致未暴露区域中的底漆层的有效去除。然后，底漆层保留在暴露区域中。底漆层还可在暴露区域中部分地除去，但必须充分保留，以便在底漆材料的暴露区域与第一层的未暴露和未覆盖区之间存在可润湿性差异。

[0197] 在一些实施例中，底漆层暴露于辐射导致底漆层在溶剂中的溶解度和分散性的变化。在这种情况下，显影可通过湿法显影处理来实现。该处理通常涉及用溶剂洗涤，所述溶剂溶解、分散或移除一种类型的区域。

[0198] 在一些实施例中，底漆层暴露于辐射导致反应，所述反应改变暴露区域中底漆层的挥发性。在这种情况下，显影可通过热显影处理来实现。所述处理涉及加热至高于更易挥发物质的挥发或升华温度的温度，并低于所述物质热反应温度的温度。

[0199] 在一些实施例中，底漆层暴露于辐射导致材料熔融、软化或流动温度的变化。在这

种情况下，显影可通过干法显影处理来实现。干法显影处理可包括使元件的最外表面接触吸收剂表面，以将更软的部分吸收或芯吸掉。干法显影可在升高的温度下进行，只要其不进一步影响剩余区域的特性即可。

[0200] 显影步骤产生保留底漆层的区域，和其中下方第一层未被覆盖的区域。在一些实施例中，给定溶剂对图案化底漆层和未覆盖区域的接触角差值为至少20°；在一些实施例中为至少40°；在一些实施例中为至少30°。

[0201] 然后将第二层通过液相沉积施加在第一层上的底漆材料的显影图案之上或直接施加在第一层上的底漆材料的显影图案上。在一些实施例中，第二层为电子设备中的第二有机活性层。

[0202] 第二层可通过任何液相沉积技术来施加。将包含溶于或分散于液体介质中的第二材料的液体组合物施加在显影的底漆层的图案之上，并干燥以形成第二层。选择液体组合物以具有表面能，所述表面能大于第一层的表面能，但与显影的底漆层的表面能大致相同或小于显影的底漆层的表面能。因此，液体组合物将可润湿显影的底漆层，但在已除去底漆层的区域中，将排斥第一层。所述液体将扩散到未覆盖的第一层区域上，但其将脱湿并被包含于显影底漆层的图案中。在一些实施例中，第二层通过连续液相沉积技术施加，如上所述。

[0203] 在本文所提供的方法的一些实施例中，第一和第二层为有机活性层。第一有机活性层在第一电极之上形成，底漆层在所述第一有机活性层之上形成，暴露于辐射并显影以形成显影底漆层的图案，并且第二有机活性层在所述第一有机活性层上的显影底漆层之上形成，使得其仅存在于底漆层之上，并且具有与所述底漆层相同的图案。

[0204] 在一些实施例中，通过第一液体组合物的液相沉积形成第一有机活性层，所述第一液体组合物包含第一有机活性材料和第一液体介质。在第一电极层之上沉积液体组合物，然后使其干燥以形成层。在一些实施例中，第一有机活性层通过连续液相沉积法形成。此类方法可导致更高的收率和更低的设备成本。

[0205] 在一些实施例中，通过第二液体组合物的液相沉积形成底漆层，所述第二液体组合物包含第二液体介质中的底漆材料。所述第二液体介质可与第一液体介质相同或不同，只要其不损坏第一层即可。液体沉积方法可为连续或不连续的，如上所述。在一些实施例中，使用连续液相沉积法来沉积底漆液体组合物。

[0206] 在一些实施例中，通过第三液体组合物的液相沉积形成第二有机活性层，所述第三液体组合物包含第二有机活性材料和第三液体介质。所述第三液体介质可与第一和第二液体介质相同或不同，只要其不损坏第一层或显影底漆层即可。在一些实施例中，所述第二有机活性层通过印刷法形成，所述印刷法选自喷墨印刷和连续喷墨印刷

[0207] 在一些实施例中，将第三层施加在第二层之上，使得其仅在第二层之上存在并具有与第二层相同的图案。第三层可通过上文对第二层所述方法中的任一种来施加。在一些实施例中，第三层可通过液相沉积技术来施加。在一些实施例中，所述第三有机活性层通过印刷法形成，所述印刷法选自喷墨印刷和连续喷墨印刷

[0208] 在一些实施例中，底漆材料与第二有机活性材料相同。在一些实施例中，底漆材料与第二有机活性材料不同。

[0209] 显影底漆层的厚度可取决于材料的最终用途。在一些实施例中，显影底漆层的厚

度在0.1-250nm的范围内。在一些实施例中，显影底漆层的厚度在10-100nm的范围内；在一些实施例中，为15-50nm。在一些实施例中，显影底漆层的厚度小于10nm。在一些实施例中，所述厚度在0.1-5nm的范围内；在一些实施例中为0.5-3nm。

[0210] 在所述方法中，任何步骤的上述实施例中的任一个或多个可与任何其它步骤的上述实施例中的任一个或多个组合，只要它们不互相排斥即可。

[0211] 在所述方法中，第一层的上述实施例中的任一个或多个可与底漆层的上述实施例中的任一个或多个组合，只要它们不互相排斥即可。

[0212] 此外，工艺步骤的这些组合中的任一个可与第一层的上述实施例中的任一个或多个以及底漆层的实施例中的任一个或多个一起使用，只要它们不互相排斥即可。

[0213] 技术人员将理解哪些实施例互相排斥，并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施例的组合。

[0214] 3.方法II

[0215] 方法II包括：

[0216] 形成包含氟化材料的第一层，所述第一层具有第一表面能；

[0217] 在所述第一层上形成中间层，所述中间层包含光引发剂；

[0218] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的组分的情况下，用基本上由芳族胺化合物组成的底漆层处理中间层；

[0219] 将所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0220] 使所述底漆层显影以从未暴露区域有效地除去所述底漆层和中间层，产生其上具有图案化底漆层的第一层，其中所述图案化底漆层具有高于所述第一表面能的第二表面能；并且

[0221] 通过液相沉积在所述第一层的图案化底漆层上形成第二层。

[0222] 在上述方法中，当底漆层暴露于活性辐射时，底漆层中的材料反应，从而相对于未暴露的底漆层，从下方第一层中除去变得较不容易。该变化足以使得暴露区域和未暴露区域具有物理差异并显影。

[0223] 在一些实施例中，在第一层中不存在具有如上所定义的常规可聚合或可交联基团的材料。所述第一层包含氟化材料，其中不存在常规可聚合或可交联基团。

[0224] 在一些实施例中，在中间层中不存在具有常规可聚合或可交联基团的材料。所述中间层包含光引发剂，其中不存在常规可聚合或可交联基团。

[0225] 在一些实施例中，在底漆层中不存在具有常规可聚合或可交联基团的材料。底漆层基本上由芳族胺化合物组成，其中不存在常规可聚合或可交联基团，并且其中不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的其它组分。

[0226] 在一些实施例中，在第一层、中间层或底漆层中不存在具有常规可聚合或可交联基团的材料。令人惊奇且意外的是，在上述方法中，在第一层、中间层或底漆层中的任一个不存在常规可聚合或可交联基团的情况下，底漆层可暴露并显影以形成经暴露材料的图案。

[0227] a.第一层

[0228] 所述第一层包含氟化材料。上文所讨论的氟化材料中的任一种均可用于该层中。

[0229] 在一些实施例中，第一层基本上由氟化酸聚合物组成，其中不存在可实质上改变

操作原理或第一层的特别特性的其它组分。

[0230] 在一些实施例中，第一层包含导电聚合物和氟化酸聚合物。

[0231] 在一些实施例中，第一层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物。在一些实施例中，第一层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物组成，其中不存在可实质上改变操作原理或第一层的特别特性的其它组分。

[0232] 在一些实施例中，第一层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物和无机纳米颗粒。在一些实施例中，第一层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物和无机纳米颗粒组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或第一层的特别特性的其它组分。

[0233] 在一些实施例中，第一层包含氟化酸聚合物与掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合物的混合物。在一些实施例中，第一层基本上由氟化酸聚合物与掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合物的混合物组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或第一层的特别特性的其它组分。

[0234] 在一些实施例中，第一层包含氟化酸聚合物与掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合物的混合物，并且还包含无机纳米颗粒。在一些实施例中，第一层基本上由氟化酸聚合物、掺杂有非氟化酸聚合物的导电聚合物和无机纳米颗粒组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或第一层的特别特性的其它组分。

[0235] 第一层的厚度如上文对于方法I所讨论的。

[0236] b.中间层

[0237] 中间层包含光引发剂。上文所讨论的光引发剂中的任一种均可用于该层。

[0238] 在一些实施例中，中间层基本上由光引发剂组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或中间层的特别特性的其它组分。

[0239] 在一些实施例中，中间层包含光引发剂和粘合剂。在一些实施例中，粘合剂为成膜材料。不存在对粘合剂的特别限制，只要其不会不利地影响所述层所期望的特性以及最终预期用途即可。

[0240] 在一些实施例中，粘合剂为小分子材料。在一些实施例中，粘合剂为小分子芳族胺。

[0241] 在一些实施例中，粘合剂为聚合物材料。

[0242] 在一些实施例中，粘合剂为非导电聚合物。在一些实施例中，粘合剂选自：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯和聚醚。

[0243] 在一些实施例中，粘合剂为导电聚合物。在一些实施例中，粘合剂选自聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯、稠合的多环芳族聚合物、它们的取代衍生物、以及它们的组合。

[0244] 在一些实施例中，中间层基本上由光引发剂和粘合剂组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或中间层的特别特性的其它组分。

[0245] 在一些实施例中，中间层具有在1-500nm范围内的厚度。在一些实施例中，中间层具有在5-200nm范围内的厚度。在一些实施例中，中间层具有在10-50nm范围内的厚度。

[0246] 基于所述中间层的总重量计，光引发剂的含量一般为0.001％至10.0重量％；在一些实施例中，0.005％至2.0重量％。

[0247] c.底漆层

[0248] 底漆层基本上由芳族胺化合物组成，其中不存在可实质上改变操作原理或底漆层

的特别特性的其它组分。上文所讨论的芳族胺中的任一种均可用于该层中。

[0249] 底漆层的厚度如上文对于方法I所讨论的。

[0250] d.工艺步骤

[0251] 在方法II中，形成第一层，在所述第一层之上形成中间层，在所述中间层之上形成底漆层，使所述底漆层以图案形式暴露于辐射，使所述底漆层显影以从未暴露区域有效移除底漆层和中间层，产生其上具有图案化底漆层的第一层。术语“有效去除”和“可有效去除”是指未暴露区域中的底漆层和中间层基本上被完全去除。有效去除底漆层和中间层的区域，好像不存在底漆材料和中间层材料那样起作用。还可在经暴露区域中部分除去底漆层，但不完全去除。因此，剩余的底漆层图案可薄于原底漆层。底漆层图案具有高于第一层表面能的表面能。第二层通过液相沉积在第一层的底漆层图案之上来形成以及在第一层的底漆层图案上直接形成。

[0252] 相对表面能可通过将与给定液体的接触角进行比较来测定，如上文所讨论的。

[0253] 在一些实施例中，第一层与苯甲醚的接触角大于40°；在一些实施例中，大于50°；在一些实施例中，大于60°；在一些实施例中，大于70°。在一些实施例中，显影的底漆层与苯甲醚的接触角小于30°；在一些实施例中，小于20°；在一些实施例中，小于10°。在一些实施例中，给定溶剂与显影底漆层的接触角比与第一层的接触角小至少20°；在一些实施例中，给定溶剂与显影底漆层的接触角比与第一层的接触角小至少30°；在一些实施例中，给定溶剂与显影底漆层的接触角比与第一层的接触角小至少40°。

[0254] 在一些实施例中，第一层沉积在基板上。第一层可以图案化或未图案化。在一些实施例中，第一层为电子设备中的有机活性层。

[0255] 第一层可通过任何沉积技术形成，包括气相沉积技术、液相沉积技术和热转移技术。在一些实施例中，第一层通过液相沉积技术沉积，之后进行干燥。在这种情况下，第一层的材料溶解或分散于液体介质中。液相沉积法可以为连续或不连续的。液相沉积技术包括但不限于旋涂、辊涂、幕涂、浸涂、槽模涂布、喷涂、连续喷涂、喷墨印刷、照相凹版印刷、柔性版印刷以及丝网印刷。在一些实施例中，第一层通过连续液相沉积技术沉积。干燥步骤可在室温下或升高的温度下进行，只要所述第一材料和任何下层材料未被破坏即可。

[0256] 然后可在第一层上形成中间层。中间层可通过任何已知的沉积方法施加。

[0257] 在一些实施例中，在不将其加入溶剂中的情况下施加中间层。在一些实施例中，中间层通过气相沉积施加。

[0258] 在一些实施例中，中间层的材料在室温下是液体，并通过液相沉积而施加在第一层之上。

[0259] 在一些实施例中，中间层材料由第二液体组合物来沉积。液体沉积方法可以为连续或不连续的，如上所述。在一些实施例中，使用连续液相沉积法来沉积中间层液体组合物。用于沉积中间层的液体介质的选择将取决于中间层材料本身的确切性质。

[0260] 然后用底漆层处理中间层。由此，这是指将底漆材料施加到第一层之上或直接接触第一层以形成底漆层。

[0261] 用底漆层进行处理可如上文对于方法I所讨论地进行。

[0262] 在形成底漆层之后，使其暴露于辐射，如上文对于方法I所讨论的。

[0263] 在以图案形式暴露于辐射之后，如上文对于方法I所讨论的，使底漆层显影。显影

步骤除去未暴露区域中的底漆层，并且还除去那些区域中的中间层。底漆层保留在暴露区域中。底漆层还可在暴露区域中部分地除去，但必须充分保留，以便在底漆材料的暴露区域与第一层的未暴露和未覆盖区之间存在可润湿性差异。

[0264] 显影步骤产生保留底漆层的区域，和其中下方第一层未被覆盖的区域。在一些实施例中，给定溶剂对图案化底漆层和未覆盖区域的接触角差值为至少20°；在一些实施例中为至少30°；在一些实施例中为至少40°。

[0265] 然后将第二层通过液相沉积施加在第一层上的底漆材料的显影图案之上或直接施加在第一层上的底漆材料的显影图案上。在一些实施例中，第二层为电子设备中的第二有机活性层。

[0266] 第二层可通过任何液相沉积技术来施加。将包含溶于或分散于液体介质中的第二材料的液体组合物施加在显影的底漆层的图案之上，并干燥以形成第二层。选择液体组合物以具有表面能，所述表面能大于第一层的表面能，但与显影的底漆层的表面能大致相同或小于显影的底漆层的表面能。因此，液体组合物可润湿显影的底漆层，但在已除去底漆层的区域中，将排斥第一层。所述液体将扩散到未覆盖的第一层区域上，但其将脱湿并被包含于显影底漆层的图案中。在一些实施例中，第二层通过连续液相沉积技术施加，如上所述。

[0267] 在本文所提供的方法的一些实施例中，第一和第二层为有机活性层。第一有机活性层在第一电极之上形成，底漆层在所述第一有机活性层之上形成，暴露于辐射并显影以形成显影底漆层的图案，并且第二有机活性层在所述第一有机活性层上的显影底漆层之上形成，使得其仅存在于底漆层之上，并且具有与所述底漆层相同的图案。

[0268] 在一些实施例中，通过第一液体组合物的液相沉积而形成第一有机活性层，所述第一液体组合物包含第一有机活性材料和第一液体介质。在第一电极层之上沉积液体组合物，然后使其干燥以形成层。在一些实施例中，第一有机活性层通过连续液相沉积法形成。此类方法可导致更高的收率和更低的设备成本。

[0269] 在一些实施例中，通过第二液体组合物的液相沉积形成底漆层，所述第二液体组合物包含第二液体介质中的底漆材料。所述第二液体介质可与第一液体介质相同或不同，只要其不损坏第一层即可。液体沉积方法可以为连续或不连续的，如上所述。在一些实施例中，使用连续液相沉积法来沉积底漆液体组合物。

[0270] 在一些实施例中，通过第三液体组合物的液相沉积形成第二有机活性层，所述第三液体组合物包含第二有机活性材料和第三液体介质。所述第三液体介质可与第一和第二液体介质相同或不同，只要其不损坏第一层或显影底漆层即可。在一些实施例中，所述第二有机活性层通过印刷法形成，所述印刷法选自喷墨印刷和连续喷墨印刷

[0271] 在一些实施例中，将第三层施加在第二层之上，使得其仅在第二层上存在并具有与第二层相同的图案。第三层可通过上文对第二层所述方法中的任一种来施加。在一些实施例中，第三层可通过液相沉积技术来施加。在一些实施例中，所述第三有机活性层通过印刷法形成，所述印刷法选自喷墨印刷和连续喷墨印刷。

[0272] 在一些实施例中，底漆材料与第二有机活性材料相同。在一些实施例中，底漆材料与第二有机活性材料不同。

[0273] 显影底漆层的厚度可取决于材料的最终用途。在一些实施例中，显影底漆层厚度在0.1-250nm的范围内。在一些实施例中，显影底漆层厚度在10-100nm的范围内；在一些实

施例中，为15-50nm。在一些实施例中，显影底漆层厚度小于10nm。在一些实施例中，所述厚度在0.1-5nm的范围内；在一些实施例中为0.5-3nm。

[0274] 在所述方法中，任何步骤的上述实施例中的任一个或多个可与任何其它步骤的上述实施例中的任一个或多个组合，只要它们不互相排斥即可。

[0275] 在所述方法中，第一层的上述实施例中的任一个或多个可与中间层的上述实施例中的任一个或多个以及底漆层的上述实施例中的任一个或多个组合，只要它们不互相排斥即可。

[0276] 此外，工艺步骤的这些组合中的任一个可与第一层的上述实施例中的任一个或多个和中间层的实施例中的任一个或多个以及底漆层的实施例中的任一个或多个一起使用，只要它们不互相排斥即可。

[0277] 技术人员将理解哪些实施例互相排斥，并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施例的组合。

[0278] 4.有机电子设备

[0279] 方法I和方法II两者均将根据电子设备的应用来进一步描述，但所述方法不限于此类应用。在以下讨论中，术语“方法”和“新方法”是指方法I和方法II两者，除非另有明确说明。

[0280] 图2为示例性电子设备，有机发光二极管(OLED)显示器，其包括定位在两个电接触层之间的至少两个有机电活性层。电子设备100包括一个或多个层120和130以有利于将空穴从阳极层110注入到光敏层140中。一般来讲，当存在两个层时，邻近阳极的层120被称为空穴注入层，有时称为缓冲层。邻近光敏层的层130被称为空穴传输层。任选的电子传输层150位于光敏层140和阴极层160之间。有机层120至150单独称为以及统称为设备的有机活性层。根据设备100的应用，光敏层140可为通过所施加的电压而激活的发光层(如在发光二极管或发光电化学电池中)，或者其还可为响应辐射能并在施加偏压或不施加偏压的情况下产生信号的材料层(如在光电探测器或光伏电池中)。所述设备并不限于系统、驱动方法、以及应用模式。该图中未示出底漆层。

[0281] 就多色装置而言，光敏层140由至少三种不同颜色的不同区域构成。不同颜色的区域可通过印刷单独的着色区来形成。另选地，这可以通过形成整体层，并用不同颜色的发光材料掺杂所述层的不同区域来实现。此类方法已例如在公布的美国专利申请2004-0094768中有所描述。

[0282] 在一些实施例中，本文所述的新方法可用于设备中任何连续的有机层对，其中第二层将被内含在特定区域中。

[0283] 就方法I而言：用于制造包含电极的有机电子设备的方法，所述电极具有定位于其之上的第一有机活性层和第二有机活性层，所述方法包括：

[0284] 在所述电极之上形成第一有机活性层，所述第一有机活性层包含氟化材料和光引发剂，所述第一有机活性层具有第一表面能；

[0285] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的组分的情况下，用基本上由芳族胺化合物组成的底漆层处理第一有机活性层；

[0286] 使所述底漆层以图案形式暴露于辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0287] 使所述底漆层显影以从未暴露区域中除去所述底漆层，产生具有底漆层的图案的

第一有机活性层，其中所述底漆层的图案具有高于所述第一表面能的第二表面能；并且

[0288] 通过液相沉积在所述第一有机活性层上的底漆层的图案上形成第二有机活性层。

[0289] 就方法II而言：用于制造包含电极的有机电子设备的方法，所述电极具有定位于其之上的第一有机活性层和第二有机活性层，所述方法包括：

[0290] 在所述电极之上形成第一有机活性层，所述第一有机活性层包含氟化材料，所述第一有机活性层具有第一表面能；

[0291] 在所述第一有机活性层之上形成中间层，所述中间层包含光引发剂；

[0292] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的组分的情况下，用基本上由芳族胺化合物组成的底漆层处理第一中间层；

[0293] 使所述底漆层以图案形式暴露于辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0294] 使所述底漆层显影以从未暴露区域中除去所述底漆层和中间层，产生具有底漆层的图案的第一活性有机层，其中所述底漆层的图案具有高于所述第一表面能的第二表面能；并且

[0295] 通过液相沉积在所述第一有机活性层上的底漆层的图案上形成第二有机活性层。

[0296] 在新方法的一些实施例中，第一有机活性层为空穴注入层120并且第二有机活性层为空穴传输层130。在方法I的一些实施例中，其中由阳极层开始构造设备，在施加空穴传输层130之前，将底漆层施加到空穴注入层120上并使其暴露和显影。在方法II的一些实施例中，其中由阳极层开始构造设备，在施加空穴传输层130之前，将中间层施加到空穴注入层120上，之后施加底漆层，并使其暴露和显影。

[0297] 在新方法的一些实施例中，第一有机活性层为空穴注入层120并且第二有机活性层为光敏层140。在方法I的一些实施例中，其中由阳极层开始构造设备，在施加光敏140之前，将底漆层施加到空穴注入层120上并使其暴露和显影。在方法II的一些实施例中，其中由阳极层开始构造设备，在施加光敏层140之前，将中间层施加到空穴注入层120上，之后施加底漆层，并使其暴露和显影。

[0298] 在一些实施例中，所述空穴注入层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物。

[0299] 在一些实施例中，所述空穴注入层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物并且还包含无机纳米颗粒。

[0300] 在一些实施例中，空穴注入层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或空穴注入层的特别特性的其它组分。

[0301] 在一些实施例中，空穴注入层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物和无机纳米颗粒组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或空穴注入层的特别特性的其它组分。

[0302] 在一些实施例中，空穴注入层包含氟化酸聚合物与掺杂有非氟化聚合酸的导电聚合物的混合物。

[0303] 在一些实施例中，空穴注入层包含氟化酸聚合物与掺杂有非氟化聚合酸的导电聚合物的混合物，并且还包含无机纳米颗粒。

[0304] 在一些实施例中，空穴注入层基本上由氟化酸聚合物和掺杂有非氟化聚合酸的导电聚合物组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或空穴注入层的特别特性的其它组分。

[0305] 在一些实施例中，空穴注入层基本上由氟化酸聚合物、掺杂有非氟化聚合酸的导电聚合物以及无机纳米颗粒组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或空穴注入层的特别特性的其它组分。

[0306] 在一些实施例中，空穴注入层120由导电聚合物和成胶聚合酸的分散体制成。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请US2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860和公布的PCT专利申请WO 2009/018009中。

[0307] 在方法I的一些实施例中，第一有机活性层为空穴注入层120并且第二有机活性层为光敏层140。在该实施例中，底漆层为层130，并且以使得其还用作空穴传输层的厚度来施加。在一些实施例中，空穴注入层包含氟化材料。在一些实施例中，所述空穴注入层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物。在一些实施例中，所述空穴注入层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物组成。在一些实施例中，空穴注入层120由导电聚合物和成胶聚合酸的分散体制成，如上文所提及的。

[0308] 在方法II的一些实施例中，第一有机活性层为空穴注入层120并且第二有机活性层为光敏层140。在该实施例中，底漆层为层130，并且以使得其还用作空穴传输层的厚度来施加。在空穴注入层120和底漆层130之间未示出中间层。在一些实施例中，空穴注入层包含氟化材料。在一些实施例中，所述空穴注入层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物。在一些实施例中，所述空穴注入层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物组成。在一些实施例中，空穴注入层120由导电聚合物和成胶聚合酸的分散体制成，如上文所提及的。

[0309] 设备中的层可由已知可用于此类层的任何材料制成。设备可包括载体或基板(未示出)，其可邻近阳极层110或阴极层150。最常见的是，载体邻近阳极层110。载体可为柔性的或刚性的、有机的或无机的。一般来讲，将玻璃或柔性有机膜用作载体。阳极层110为与阴极层160相比对注入空穴更有效的电极。阳极可包含材料，所述材料包括金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合氧化物。合适的材料包括第2族元素(即Be、Mg、Ca、Sr、Ba)、第11族元素、第4、5和6族元素、以及第8-10族过渡元素的混合氧化物。如果阳极层110要为透光的，则可使用第12、13和14族元素的混合氧化物，如氧化铟锡。如本文所用，短语“混合氧化物”是指具有选自第2族元素或第12、13或14族元素的两种或更多种不同阳离子的氧化物。用于阳极层110的材料的一些非限制性具体示例包括但不限于氧化铟锡(“ITO”)、氧化铝锡、氧化铝锌、金、银、铜、以及镍。阳极还可包含有机材料，如聚苯胺、聚噻吩、或聚吡咯。

[0310] 可通过化学或物理气相沉积方法或旋铸法来形成阳极层110。化学气相沉积可包括等离子体增强化学气相沉积(“PECVD”)或金属有机化学气相沉积(“MOCVD”)。物理气相沉积可包括所有形式的溅射(包括离子束溅射)，以及电子束蒸发和电阻蒸发。物理气相沉积的具体形式包括射频磁控溅射和电感耦合等离子体物理气相沉积(“IMP-PVD”)。这些沉积技术在半导体制造领域是熟知的。

[0311] 通常，在平版印刷操作期间将阳极层110图案化。图案可根据需要而变化。层可通过例如以下方法形成图案：在施加第一电接触层材料之前，将图案化掩模或抗蚀剂定位在第一柔性复合材料阻隔结构上。作为另外一种选择，可以整体层(还被称为席状沉积)的形式施加层，随后使用例如图案化抗蚀剂层和湿化学或干蚀刻技术将其图案化。还可使用本领域熟知的其它图案化方法。当将电子装置定位在阵列内时，通常将阳极层110形成为基本平行的条带，这些条带具有以基本上相同的方向延伸的长度。

[0312] 空穴注入层120起到有利于空穴注入到发射层中的作用，并且起到平坦化阳极表面以防止在设备中短路的作用。空穴注入材料可为聚合物、低聚物、或小分子，并且可为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物、或其它组合物的形式。

[0313] 空穴注入层可由导电聚合物和氟化酸形成，如上所讨论的。此外，空穴注入层可包含聚合物材料，诸如聚苯胺(PANI)或掺杂有非氟化质子酸的聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)。质子酸可为例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。空穴注入层120可包含电荷转移化合物等，如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0314] 空穴注入层120可通过任何沉积技术来施加。在一些实施例中，所述空穴注入层通过如上所述的溶液沉积方法来施加。在一些实施例中，所述空穴注入层通过连续液相沉积方法来施加。

[0315] 层130包含空穴传输材料。用于空穴传输层的空穴传输材料的示例已概述于例如1996年Y.Wang的“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”，第四版，第18卷，第837-860页中。空穴传输小分子和空穴传输聚合物均可被使用。常用的空穴传输分子包括但不限于：4,4',4"-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯胺(TDATA)；4,4',4"-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)-三苯胺(MTDATA)；N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD)；4,4'-双(咔唑-9-基)二苯基(CBP)；1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP)；1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)；N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)二苯基]-4,4'-二胺(ETPD)；四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)；α-苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)；对-(二乙氨基)苯甲醛二苯腙(DEH)；三苯胺(TPA)；双[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1-苯基-3-[对-(二乙氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙氨基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)；1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-二苯基)-4,4'-二胺(TTB)；N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双-(苯基)联苯胺(α-NPB)；以及卟啉化合物，如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物包括但不限于聚乙烯咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚(二氧噻吩)、聚苯胺、以及聚吡咯。还可通过将空穴传输分子诸如上文提及的那些掺杂到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中，来获得空穴传输聚合物。

[0316] 在一些实施例中，所述空穴传输层包含空穴传输聚合物。在一些实施例中，空穴传输聚合物为二苯乙烯基芳基化合物。在一些实施例中，所述芳基具有两个或更多个稠合的芳环。在一些实施例中，芳基基团为并苯。如本文所用，术语“并苯”是指含两个或更多个以直线排列的邻位稠合苯环的烃母组分。

[0317] 在一些实施例中，所述空穴传输聚合物为芳胺聚合物。在一些实施例中，其为芴与芳胺单体的共聚物。

[0318] 在一些实施例中，空穴传输聚合物具有可交联基团。在一些实施例中，可通过热处理和/或暴露于紫外线或可见光辐射来完成交联。可交联基团的示例包括但不限于乙烯基、丙烯酸酯、全氟乙烯醚、1-苯并-3,4-环丁烷、硅氧烷、以及甲酯。可交联聚合物在溶液方法OLED的制造中可具有优势。施用可溶性聚合材料以形成在沉积后可转化成不溶性膜的层，这可在无层溶解问题存在的情况下制造多层溶液方法OLED器件。

[0319] 可交联聚合物的示例可见于例如已公布的美国专利申请2005/0184287和已公布的PCT专利申请WO 2005/052027中。

[0320] 在一些实施例中，空穴传输聚合物不具有常规的可聚合或可交联基团。

[0321] 在一些实施例中，所述空穴传输层包含聚合物，该聚合物为9,9-二烷基芴与三苯胺的共聚物。在一些实施例中，所述聚合物为9,9-二烷基芴与4,4'-双(二苯基氨基)联苯基的共聚物。在一些实施例中，所述聚合物为9,9-二烷基芴和TPB的共聚物。在一些实施例中，所述聚合物为9,9-二烷基芴和NPB的共聚物。

[0322] 在一些实施例中，空穴传输层包含以下材料，所述材料包含具有共轭部分的三芳基胺，所述共轭部分以非平面构型连接。此类材料可为单体或聚合物。此类材料的示例已描述于例如公布的PCT专利申请WO 2009/067419中。

[0323] 在一些实施例中，所述空穴传输层掺杂有p型掺杂剂，如四氟四氰基喹啉并二甲烷和苝-3,4,9,10-四羧基-3,4,9,10-二酸酐。

[0324] 可通过任何沉积技术来施加空穴传输层130。在一些实施例中，所述空穴传输层通过如上所述的溶液沉积方法来施加。在一些实施例中，所述空穴传输层通过连续溶液沉积方法来施加。

[0325] 根据设备的应用，光敏层140可为通过所施加的电压激活的发光层(如在发光二极管或发光电化学电池中)，响应辐射能并且在施加偏压或不施加偏压的情况下产生信号(如在光电探测器中)的材料层。在一些实施例中，所述光敏材料为有机电致发光(“EL”)材料。任何EL材料均可用于该设备，所述材料包括但不限于小分子有机荧光化合物、发光金属络合物、共轭聚合物、以及它们的混合物。荧光化合物的示例包括但不限于屈、芘、苝、红荧烯、香豆素、蒽、噻二唑、它们的衍生物、以及它们的混合物。发光金属络合物的示例包括但不限于金属螯合的8-羟基喹啉化合物，如三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)；环金属化铱和铂电致发光化合物，诸如在Petrov等人的美国专利6,670,645以及公布的PCT专利申请WO 03/063555和WO 2004/016710中所公开的铱与苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配体的络合物，以及在例如公布的PCT专利申请WO 03/008424、WO 03/091688、和WO 03/040257中所述的有机金属络合物，以及它们的混合物。在一些情况下，小分子荧光或有机金属材料作为掺杂剂与基质材料一起涂镀，以改善加工特性和/或电特性。共轭聚合物的示例包括但不限于聚(苯撑乙烯)、聚芴、聚(螺二芴)、聚噻吩、聚(对亚苯基)、它们的共聚物、以及它们的混合物。

[0326] 光敏层140可通过任何沉积技术来施加。在一些实施例中，所述光敏层通过如上所述的溶液沉积方法来施加。在一些实施例中，所述光敏层通过液相沉积法来施加。

[0327] 任选的层150不仅可起到有利于电子传输的作用，还可起到用作缓冲层或限制层的作用，以防止层界面处的电子空穴对的淬灭。优选地，该层促进电子移动并且减少电子空穴对的淬灭。可用于任选的电子传输层150的电子传输材料的示例包括但不限于金属螯合的8-羟基喹啉化合物，包括金属喹啉衍生物诸如三(8-羟基喹啉)铝(Alq)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基苯酚)铝(BAlq)、四(8-羟基喹啉)铪(HfQ)和四(8-羟基喹啉)锆(ZrQ)；和唑化合物诸如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、和1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹喔啉衍生物诸如2,3-双(4-氟苯基)喹喔啉；菲咯啉诸如4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA)；以及它们的混合物。在一些实施例中，所述电子传输层还包含n-掺杂剂。n-掺杂剂材料为熟知的。n-掺杂剂包括但不限于第1族和第2族金属；第1族和第2族金属盐，如LiF、CsF和Cs_2CO_3；第1族和第2族金属有机化合物，如Li喹啉；

以及分子n-掺杂剂，如无色染料、金属络合物，如$W_2(hpp)_4$（其中hpp＝1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并-[1,2-a]-嘧啶）和二茂钴、四硫杂萘并萘、双（亚乙基二硫基）四硫富瓦烯、杂环基团或杂环二基、以及杂环基团或杂环二基的二聚体、低聚物、聚合物、二螺化合物和多环。

[0328] 电子传输层150可通过化学或物理气相沉积方法来形成。

[0329] 阴极160为用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可为具有比阳极的功函更低的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自第1族的碱金属（例如Li、Cs）、第2族（碱土）金属、第12族金属，包括稀土元素和镧系、以及锕系。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钐和镁、以及组合的材料。含锂的有机金属化合物LiF、Li_2O，含铯的有机金属化合物CsF、Cs_2O和Cs_2CO_3还可沉积在有机层与阴极层之间以降低操作电压。这可被称为电子注入层。

[0330] 阴极层160通常通过化学或物理气相沉积方法来形成。

[0331] 在一些实施例中，有机电子设备内可存在一个或多个附加层。

[0332] 应当理解，每个功能层可由多于一个层构成。

[0333] 在一些实施例中，不同的层具有以下厚度范围：阳极110，100- 5000Å，在一些实施例中100-2000Å；空穴注入层120，50-2500Å，在一些实施例中 200-1000Å；空穴传输层130，50-2500Å，在一些实施例中 200- 1000Å；发射层140，10-2000Å，在一些实施例中100-1000Å；电子传输层150，50-2000Å，在一些实施例中 100-1000Å；阴极160，200-10000Å，在一些实施例中300-5000Å。层厚度期望的比率将取决于所用的材料的确切性能。

[0334] 在一些实施例中，提供了有机电子设备，所述有机电子设备包括定位在电极之上的第一有机活性层和第二有机活性层，并且还包括介于所述第一有机活性层和第二有机活性层之间的图案化底漆层，其中所述第二有机活性层仅存在于所述底漆层存在的区域中。在一些实施例中，第一有机活性层包含导电聚合物和氟化酸聚合物。在一些实施例中，第二有机活性层包含空穴传输材料。在一些实施例中，所述第一有机活性层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物组成，并且所述第二有机活性层基本上由空穴传输材料组成

[0335] 在方法I的一些实施例中，提供用于制备有机电子设备的方法，所述有机电子设备包括其上依次具有阳极、空穴注入层和空穴传输层的载体，所述方法包括：

[0336] 在载体上提供阳极；

[0337] 在阳极之上形成空穴注入层，所述空穴注入层包含氟化材料和光引发剂，所述空穴注入层具有第一表面能；

[0338] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的组分的情况下，在所述空穴注入层上直接形成底漆层，所述底漆层基本上由芳族胺组成；

[0339] 使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0340] 使所述底漆层显影，以从未暴露区域有效除去底漆层，在空穴注入层上产生显影底漆层的图案，所述显影底漆层具有高于第一表面能的第二表面能，并且

[0341] 通过液相沉积在底漆层的显影图案上形成空穴传输层。

[0342] 这在图3中示意性地示出。设备200在基板上具有阳极210（未示出）。阳极上为空穴注入层220。显影的底漆层显示为225。空穴注入层220的表面能小于底漆层225的表面能。当

空穴传输层230沉积在底漆层和空穴注入层之上时，其不润湿低表面能的空穴注入层，并且仅保留在底漆层的图案之上。

[0343] 在一些实施例中，底漆层通过载体暴露。

[0344] 在方法II的一些实施例中，提供用于制备有机电子设备的方法，所述有机电子设备包括其上具有阳极、空穴注入层和空穴传输层的载体，所述方法包括：

[0345] 在阳极之上形成空穴注入层，所述空穴注入层包含氟化材料并具有第一表面能；

[0346] 在所述空穴注入层上形成中间层，所述中间层包含光引发剂；

[0347] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的组分的情况下，在所述中间层上直接形成底漆层，所述底漆层基本上由芳族胺组成；

[0348] 使所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0349] 使所述底漆层显影，以从未暴露区域有效除去底漆层和中间，在空穴注入层上产生显影底漆层的图案，所述显影底漆层具有高于第一表面能的第二表面能，并且

[0350] 通过液相沉积在底漆层的显影图案上形成空穴传输层。

[0351] 在一些实施例中，底漆层通过载体暴露。

[0352] 在一些实施例中，所述空穴注入层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物。在一些实施例中，所述空穴注入层基本上由掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物组成。在一些实施例中，所述空穴注入层基本上由掺杂有氟化酸聚合物和无机纳米颗粒的导电聚合物组成。在一些实施例中，所述无机纳米颗粒选自氧化硅、氧化钛、氧化锆、三氧化钼、氧化钒、氧化铝、氧化锌、氧化钐、氧化钇、氧化铈、氧化铜、氧化锡、氧化锑、以及它们的组合。此类材料描述于例如美国专利7,250,461、公布的美国专利申请US 2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860和公布的PCT专利申请WO 2009/018009中。

[0353] 在一些实施例中，所述方法还包括通过液相沉积在空穴传输层上形成光敏层。在一些实施例中，所述光敏层包含光敏掺杂剂和一种或多种宿主材料。在一些实施例中，所述光敏层通过液相沉积技术形成，所述液相沉积技术选自喷墨印刷和连续喷墨印刷

[0354] 在方法I的一些实施例中，提供用于制备有机电子设备的方法，所述有机电子设备包括其上具有空穴注入层、底漆层和光敏层的阳极，所述方法包括：

[0355] 在阳极之上形成空穴注入层，所述空穴注入层包含氟化材料和光引发剂，所述空穴注入层具有第一表面能；

[0356] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的组分的情况下，在所述空穴注入层上直接形成底漆层，所述底漆层基本上由芳族胺组成；

[0357] 将所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0358] 使所述底漆层显影，以从未暴露区域有效除去底漆层，在空穴注入层上产生显影底漆层的图案，所述显影底漆层具有高于第一表面能的第二表面能，并且

[0359] 通过液相沉积在底漆层的显影图案上形成光敏层。

[0360] 在该实施例中，底漆层用作空穴传输层，并且将光敏层直接施加在底漆层上并接触底漆层。在一些实施例中，所述空穴注入层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物，如上所述。

[0361] 在一些实施例中，底漆层通过载体暴露。

[0362] 在方法II的一些实施例中，提供用于制备有机电子设备的方法，所述有机电子设

备包括其上具有空穴注入层、中间层、底漆层和光敏层的阳极，所述方法包括：

[0363] 在阳极之上形成空穴注入层，所述空穴注入层包含氟化材料，所述空穴注入层具有第一表面能；

[0364] 在所述空穴注入层之上形成中间层，所述中间层包含光引发剂；

[0365] 在不存在可实质上改变操作原理或底漆层的特别特性的组分的情况下，在所述中间层上直接形成底漆层，所述底漆层基本上由芳族胺组成；

[0366] 将所述底漆层以图案形式暴露于活性辐射，产生暴露区域和未暴露区域；

[0367] 使所述底漆层显影，以从未暴露区域有效除去底漆层和中间层，在空穴注入层上产生显影底漆层的图案，所述显影底漆层具有高于第一表面能的第二表面能；并且

[0368] 通过液相沉积在底漆层的显影图案上形成光敏层。

[0369] 在这些实施例中，底漆层用作空穴传输层，并且将光敏层直接施加在底漆层上并接触底漆层。

[0370] 在一些实施例中，所述空穴注入层包含掺杂有氟化酸聚合物的导电聚合物，如上所述。

[0371] 在一些实施例中，中间层基本上由光引发剂组成，其中不存在可实质上改变操作的原理或中间层的特别特性的组分。

[0372] 在一些实施例中，底漆层通过载体暴露。

[0373] 所述方法的任何实施例、具体实施例和具体实例、以及上述实施例的组合均可用于形成电子设备的方法，只要其不互相排斥即可。

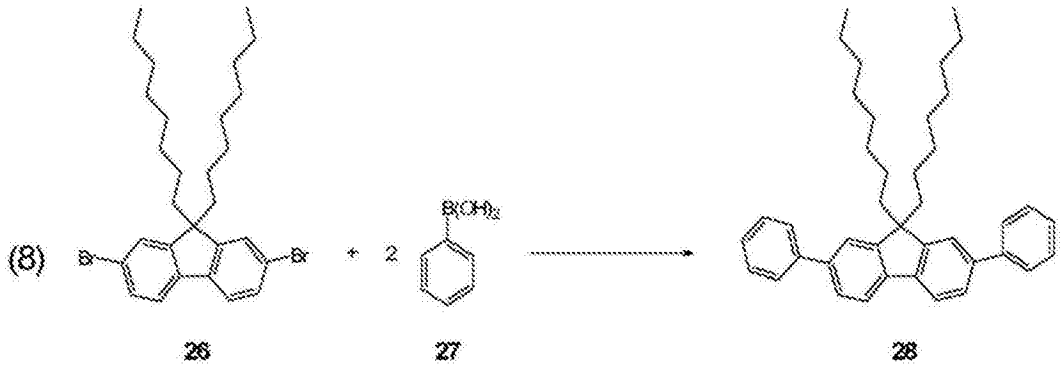
[0374] 实例

[0375] 本文所述的概念将在以下实例中进一步描述，所述实例不限制权利要求书中所述的本发明的范围。

[0376] 合成实例1

[0377] 可如下制备芳族胺聚合物A2。

[0378] (a)化合物2的合成

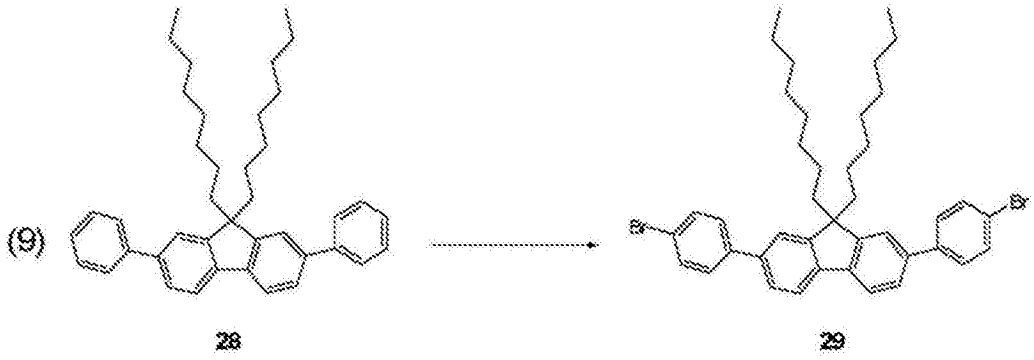
[0379] 

[0380] 在氮气气氛下，将250mL圆底烧瓶装入9,9-二辛基-2,7-二溴芴(25.0g,45.58mmol)、苯基硼酸(12.23g,100.28mmol)、$Pd_2(dba)_3$(0.42g,0.46mmol)、P^tBu_3(0.22g,1.09mmol)和100mL甲苯。将反应混合物搅拌五分钟，之后分两部分加入KF(8.74g,150.43mmol)，并将所得的溶液在室温下搅拌过夜。将混合物用500mL THF稀释，并通过二氧化硅和硅藻土塞过滤，并在减压在从滤液中除去挥发物。通过在硅胶上快速柱层析，使用己烷作为洗脱液，将黄色油纯化。获得80.0%(19.8g)白色固体形式的产物。通过NMR分析指示

材料为具有上文所给出结构的化合物2。

[0381] (b)化合物3的合成

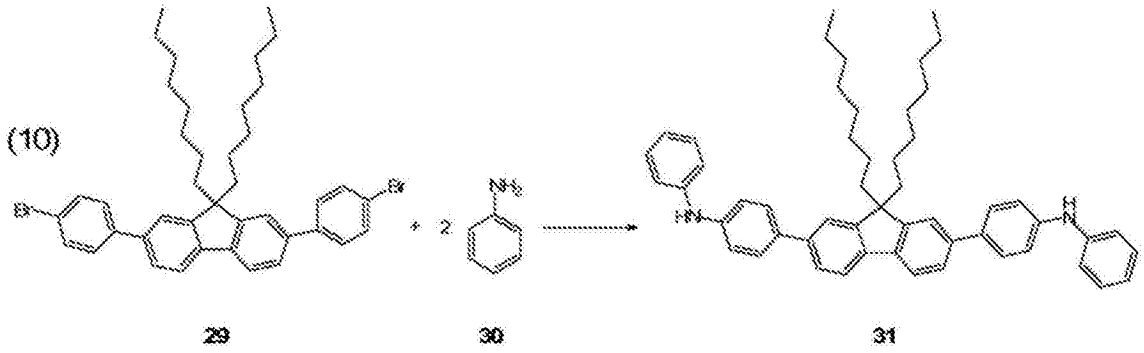
[0382]



[0383] 将配备有冷凝器和滴液漏斗的250mL三颈圆底烧瓶用N_2吹扫30分钟。加入9,9-二辛基-2,7-二苯基芴(19.8g,36.48mmol)并溶于100mL二氯甲烷中。将澄清溶液冷却至-10℃,并滴加溴(12.24g,76.60mmol)的20mL二氯甲烷溶液。将所述混合物在0℃下搅拌一小时,然后使其加热至室温并搅拌过夜。加入100mL的10%$Na_2S_2O_3$水溶液,并将反应混合物搅拌一小时。萃取有机层,并将水层用100mL二氯甲烷洗涤三次。将合并的有机层用Na_2SO_4干燥、过滤并浓缩至干燥。向所得的油中加入丙酮以产生白色沉淀。在过滤和干燥时,获得白色粉末(13.3g,52.2%)。通过NMR分析指示材料为具有上文所给出结构的化合物3。

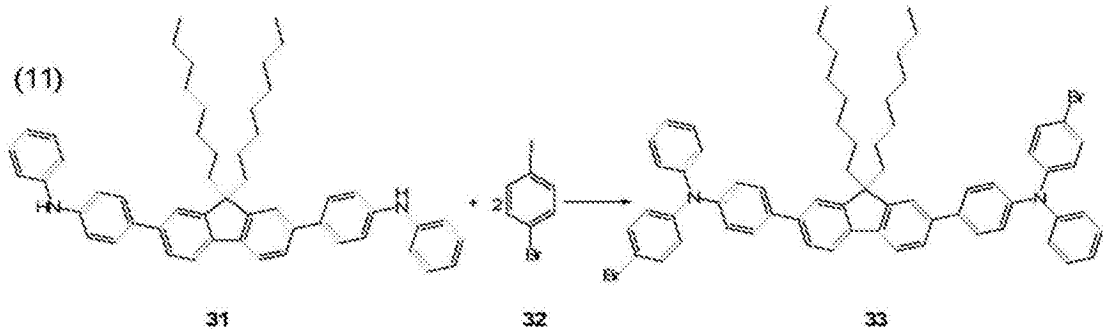
[0384] (c)化合物4的合成

[0385]



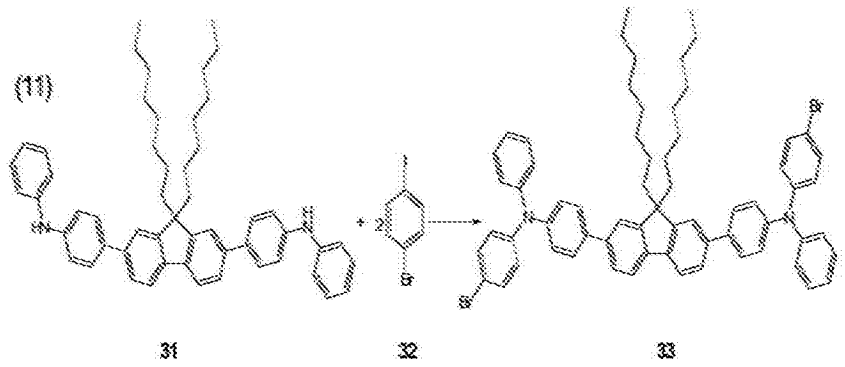
[0386] 在氮气气氛下,将250mL圆底烧瓶装入3(13.1g,18.70mmol)、苯胺(3.66g,39.27mmol)、$Pd_2(dba)_3$(0.34g,0.37mmol)、P^tBu_3(0.15g,0.75mmol)和100mL甲苯。将反应混合物搅拌10min,此后加入NaO^tBu(3.68g,38.33mmol),并将反应混合物在室温下搅拌一天。用3L甲苯稀释所得的反应混合物,并通过二氧化硅和硅藻土塞过滤。在蒸发挥发物时,通过在硅胶上快速柱层析,使用1:10乙酸乙酯:己烷的混合物作为洗脱剂,将获得的深棕色油纯化。获得50.2%(6.8g)的淡黄色粉末形式的产物。通过NMR分析指示材料为具有上文所给出结构的化合物4。

[0387] (d)化合物5的合成

[0388] 

[0389] 在配备有冷凝器的250mL三颈圆底烧瓶中，将4(4.00g,5.52mmol)、1-溴-4-碘苯(4.68g,16.55mmol)、$Pd_2(dba)_3$(0.30g,0.33mmol)与DPPF(0.37g,0.66mmol)与80mL甲苯混合。将所得的混合物搅拌10min。加入NaO^tBu(1.17g,12.14mmol)，并将混合物加热至80℃并持续四天。将所得的反应混合物用1L甲苯和1L THF稀释，通过二氧化硅和硅藻土塞过滤以除去不溶性盐。在蒸发挥发物时，通过在硅胶上快速柱层析，使用1:10的二氯甲烷:己烷的混合物作为洗脱剂，将获得的棕色油纯化。在干燥之后，获得黄色粉末(4.8g,84.8%)。通过NMR分析指示材料为具有上文所给出结构的化合物5。

[0390] (e)聚合

[0391] 

[0392] 将双(1,5-环辛二烯)-镍-(0)(0.833g,3.03mmol)加入2,2'-吡啶(0.473g,3.03mmol)和1,5-环辛二烯(0.328g,3.03mmol)的N,N-二甲基甲酰胺(无水的,6mL)溶液中。将所得的混合物加热至60C并持续30min。然后将化合物5(1.553g,1.50mmol)的甲苯(无水的,24mL)溶液快速加入搅拌的催化剂混合物中。将混合物在60C下搅拌七小时。然后，将反应混合物冷却至室温，将其缓慢倒入剧烈搅拌下的250mL甲醇中，并搅拌过夜。之后，加入15mL浓HCl并搅拌一小时。过滤沉淀，然后加入50mL甲苯，并缓慢倒入500mL甲醇中。将所得的浅黄色沉淀搅拌一小时，然后通过过滤分离。固体通过柱层析(硅胶，甲苯)和从乙酸乙酯中沉淀来进一步纯化。在将所得的材料在真空下干燥之后，分离浅黄色聚合物，其具有82%收率(1.08g)。GPC(THF，室温)：Mn＝148,427；Mw＝477,886；Mw/Mn＝3.25。所得的材料被确认为芳族胺聚合物A2。

[0393] 附加的材料包括：

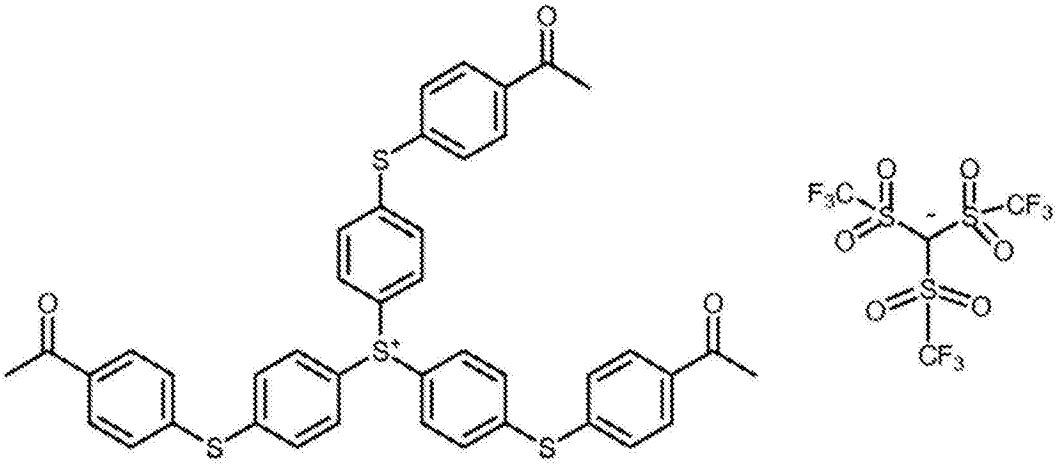
[0394] HIJ-1，其为掺杂有聚合氟化磺酸的导电聚合物。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请US 2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860和公布的PCT专利申请WO2009/018009中。

[0395] Ph-1，其为光引发剂，三苯基锍三氟甲烷砜(CAS 66003-78-9)，购自Midori-Kagaku。

[0396] Ph-2，其为光引发剂，三苯基锍九氟丁烷砜(CAS 144317-44-2)，购自Midori-Kagaku。

[0397] Ph-3，其为光引发剂，双(4-叔丁基苯基)碘鎓九氟丁烷砜(CAS 194999-85-4)，购自Midori-Kagaku。

[0398] Ph-4，其为下文所示的光引发剂，购自BASF。

[0399] 

[0400] D-1，其为发蓝光的二芳基胺芘化合物。此类材料已描述于例如公布的PCT专利申请WO2010035364中。

[0401] 宿主-1，其为氘代二芳基蒽宿主化合物。此类材料已描述于例如公布的PCT专利申请WO2010099534中。

[0402] ET-1，其为喹啉盐化合物。

[0403] 实例1-5

[0404] 这些实例示出当使用方法I时，接触角的变化。

[0405] 第一层为包含光引发剂的HIJ-1。通过液相沉积在第一层之上形成底漆层，使其暴露，并通过用液体处理来显影。底漆材料由芳族胺A2组成。光引发剂、其含量、和暴露程度有差异。

[0406] 测试块通过将包含光引发剂的HIJ-1(5.65％固体)的含水分散体旋涂在玻璃基板上至50nm厚度来制备。该层通过在140℃下焙烧7分钟来干燥。底漆层通过将底漆材料A2的甲苯溶液旋涂到干燥的HIJ-1层上，以形成20nm层来形成。将干燥的层通过掩模暴露于具有下文指示的剂量的365nm辐射。在暴露之后，通过用苯甲醚喷涂使底漆层显影，然后用氮气干燥。将一滴苯甲酸甲酯分散到表面上，并使用测角计(Krüss DSA-100)测量接触角。材料、暴露和结果的综述在表1中给出。在表中，“暴露”是指在显影之后暴露于辐射的区域中的底漆层区域，并且“未暴露”是指显影后的未暴露区域。

[0407] 表1：测试块结果

[0408]

实例	光引发剂	含量（% w/v）	暴露（mJ/cm^2）	与苯甲酸甲酯的接触角	
				经暴露的	未暴露的
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°

[0409] 含量是HIJ-1分散体中光引发剂的含量。

[0410] 从表1中可见，暴露区域更容易用苯甲酸甲酯润湿。暴露区域和未暴露区域之间的可润湿性差异可提供化学内含。

[0411] 实例10

[0412] 该实例示出当使用方法II时，接触角的变化。

[0413] 测试块通过将HIJ-1(5.65重量%固体)的含水分散体旋涂到玻璃基板上至50nm厚度来制备。在HIJ-1层中不存在光引发剂。所述层通过在140℃下焙烧7分钟来干燥。通过将Ph-6(0.1重量%)的环戊酮溶液旋涂到干燥的HIJ-1层之上来形成中间层。将聚合物A2(0.4重量%)的甲苯溶液旋涂到中间层之上。将其暴露于100mJ/cm^{2}的365nm辐射。暴露之后，通过首先用苯甲醚冲洗，然后用环戊酮冲洗使该层显影。如上所述测量暴露和未暴露区域的接触角。

[0414] 暴露区域：接触角<6°

[0415] 未暴露区域：接触角＝30°

[0416] 暴露区域比未暴露区域更易润湿得多。

[0417] 应注意的是，并不是所有的上文一般性描述或实例中所描述的活动都是必需的，一部分具体活动不是必需的，并且除了所描述的那些以外，还可执行一个或多个另外的活动。此外，所列活动的顺序不必为它们执行的顺序。

[0418] 在前述说明书中，已参考具体的实施例描述了不同概念。然而，本领域中普通技术人员认识到，在不脱离以下权利要求中所示出的本发明范围的情况下可作出多种改变和变型。因此，说明书和图应被认为是例证性而非限制性意义的，并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0419] 上文已针对具体的实例描述了有益效果、其它优点和问题的解决方案。然而，有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何一个或多个特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0420] 应当认识到，为清楚起见，本文单独实施例的上下文中所描述的某些特征也可在单个实施例中以组合形式提供。反之，为简明起见，在单个实施例的上下文中所描述的各种特征也可单独或以任何子组合提供。此外，范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

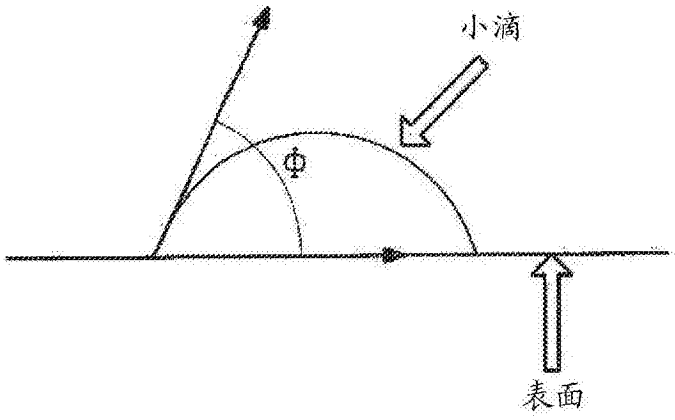


图1

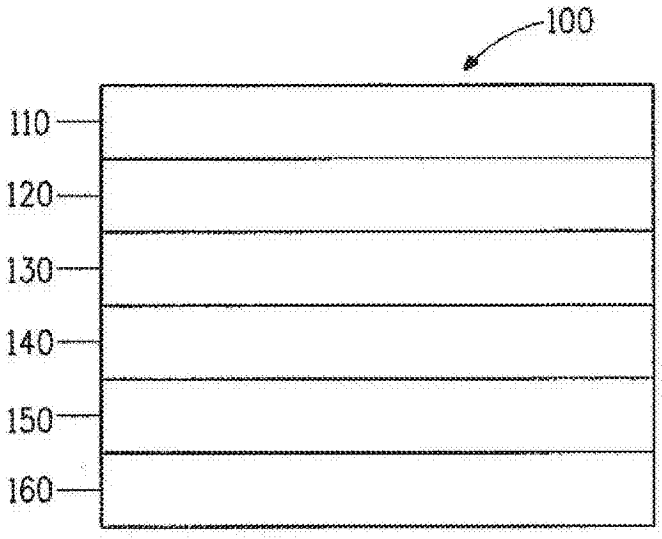


图2

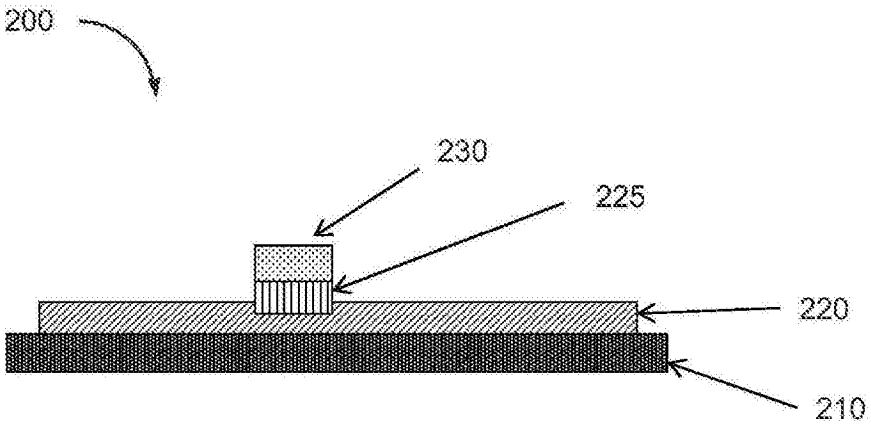


图3