



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0143627  
 (43) 공개일자 2013년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01L 51/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7019095  
 (22) 출원일자(국제) 2011년12월20일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2013년07월19일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/066316  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/088194  
 국제공개일자 2012년06월28일  
 (30) 우선권주장  
 61/425,381 2010년12월21일 미국(US)

(71) 출원인  
 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
 마아캣트 스트리트 1007  
 (72) 발명자  
 체스터필드, 레이드, 존  
 미국 19806 델라웨어주 월밍톤 러버링 애비뉴  
 1817  
 랑, 찰스, 디.  
 미국 93117 캘리포니아주 글레타 스토우 캐년 로  
 드 6203  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 김영, 양영준, 양영환

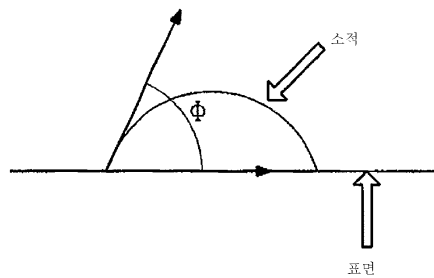
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **유기 전기활성 재료 침적용 액체 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 저 표면 에너지 층 상에 전기활성 재료의 개선된 액체 침적용 조성물을 제공한다. 이 액체 조성물은 액체 매질 중에 적어도 하나의 유기 전기활성 재료를 포함한다. 이 액체 매질은 (a) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 20부피%의 제 1 용매 및 (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 1부피%의 액체 유기 첨가제를 포함한다. 액체 매질은 기초층에 고정되며, 이는 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정되는 바와 같다. 제 1 용매는 기초층 상에서 수축하며, 이는 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정되는 바와 같다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**사리아, 헨리, 제이.**

미국 93117 캘리포니아주 이슬라 비스타 수에노 로  
드 #2 6651

**스쿨라손, 히알티**

미국 93427 캘리포니아주 부엘톤 블루 블로섬 웨이  
546

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

기초층 상에의 액체 침적을 위한 액체 조성물로서, 여기에서 액체 조성물은 액체 매질 중에 적어도 하나의 유기 전기활성 재료를 포함하고, 여기에서 액체 매질은 (a) 제 1 표면 장력 및 제 1 증기압을 갖는, 이 액체 매질의 총 부피를 기준으로 적어도 20부피%의, 제 1 용매 및 (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 1부피%의 액체 유기 첨가제를 포함하며, 여기에서 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정시, 액체 매질은 기초층에 고정되어 있고, 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정시, 순형태의 제 1 용매는 기초층 상에서 수축되어 있는 것인 조성물.

### 청구항 2

기초층 상에의 액체 침적을 위한 액체 조성물로서, 여기에서 액체 조성물은 액체 매질 중에 적어도 하나의 유기 전기활성 재료를 포함하고, 여기에서 액체 매질은 (a) 유기 전기활성 재료를 용해 또는 분산시키고, 제 1 표면 장력 및 제 1 증기압을 갖는, 이 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 20부피%의 제 1 용매 및 (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 1부피%의 액체 유기 첨가제를 포함하며, 여기에서 순형태의 첨가제는 기초층을 손상시킬 수 있는 것인 조성물.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 액체 유기 첨가제는, 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 1 내지 20부피%의 수준으로 존재하는 조성물.

### 청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, (c) 제 1 표면 장력보다 낮은 제 2의 표면 장력을 갖는, 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 5 내지 70부피%의 제 2 용매를 추가로 포함하는 조성물.

### 청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, (d) 제 1 증기압보다 낮은 제 3의 증기압을 갖는, 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 0.5 내지 10부피%의 제 3 용매를 추가로 포함하는 조성물.

### 청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 기초층은 플루오르화 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함하는 조성물.

### 청구항 7

제 6항에 있어서, 전기활성 재료는 정공 수송 재료인 조성물.

### 청구항 8

제 7항에 있어서, 정공 수송 재료는 트리아릴아민 작용기를 갖는 소분자, 올리고머 또는 중합체인 조성물.

### 청구항 9

제 8항에 있어서, 제 1 용매는 방향족 에테르인 조성물.

### 청구항 10

제 8항 또는 제 9항에 있어서, 첨가제가 다이메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 피리딘, 또는 프로필렌 카보네이트인 조성물.

### 청구항 11

제 8항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 제 2 용매를 추가로 포함하며, 여기에서 제 2 용매는 메시틸렌, 데칸, 1-부탄올, 및 프로필렌 글리콜 프로필 에테르인 조성물.

**청구항 12**

제 8항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 제 3 용매를 추가로 포함하며, 여기에서 제 3 용매는 시클로헥실 벤젠 또는 다이벤질에테르인 조성물.

**청구항 13**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 전기활성 재료는 전기 전도성 중합체 및 플루오르화 산 중합체를 포함하는 조성물.

**청구항 14**

제 13항에 있어서, 전기 전도성 중합체가 플루오르화 산 중합체로 도핑된 조성물.

**청구항 15**

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 제 1 용매는 물인 조성물.

**청구항 16**

제 13항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 기초층은 정공 수송 재료를 포함하는 조성물.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 관련 출원 데이터

[0002] 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 조항 하에, 2010년 6월 17일자로 출원된, 미국 가출원 제 61/425,381호를 우선권으로서 주장하며, 이는 그 전체가 본 명세서에 참고로서 통합된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 유기 전기활성 재료 침적용 액체 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 조성물은 유기 재료를 저표면 에너지 표면 상에 침적시키는데 유용하다.

[0004] 배경 정보

[0005] 유기 전자 디바이스는 산업에서 중요한 역할을 한다. 예로서, 유기 발광 다이오드 (OLEDs)는, 그의 높은 전원 전환 효율 및 낮은 가공 비용으로 인하여, 디스플레이 적용분야에서 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 응용은 낮은 전력 소비에 더하여, 높은 정보 용량, 풀 컬러(full color), 및 빠른 비디오 속도 반응 시간을 갖는 디스플레이를 요구한다.

[0006] OLED는 전형적으로, 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 배열된 전기활성 층을 포함한다. 각 전기활성 층은 디스플레이의 전체 성능에 영향을 미친다. 따라서, OLED를 포함하는 디스플레이 제조시, 각 전기활성 층은 적당한 기초(underlying) 표면 상에 제어된 방식으로 조심스럽게 침적된다.

[0007] 이러한 디스플레이의 제조에서 전기활성 층의 한 비용-효율적인 침적 방법은 용액 침적이다. 용액 침적은 다양한 공지 기술, 예컨대 슬롯 다이(slot die) 또는 스핀 코팅, 잉크-젯 및 노즐 인쇄 등을 이용해서, 용액으로부터 층을 침적시키는 것을 전형적으로 포함한다. 유기 전자 디바이스의 제조 동안, 디바이스를 만들기 위해 용액 가공 기술을 이용해서 유기 재료 층을 형성하는 것은 도전과제를 만들 수 있다. 이와같이, 현재 연구자들의 관심을 끌고 있는 한 분야는 최적 용액 침적 성질을 위한 용매의 동정으로, 이는 차례로 OLED 디스플레이를 포함하는 디바이스의 비용-효율적인 생산이라는 결과를 초래한다.

[0008] 요약

[0009] 기초층 상에의 액체 침적을 위한 액체 조성물이 제공되며, 여기에서 액체 조성물은 적어도 하나의 유기 전기화학 재료 및 적어도 하나의 액체 매질을 포함하고, 여기에서 상기 액체 매질은 (a) 이 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 20부피%의 제 1 용매 및 (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 1부피%의 액체 유기 첨가제를 포함하며, 여기에서 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정시, 액체 매질은 기초층에 고정되고, 상기 시험에 의해 결정시, 순형태(neat form)의 제 1 용매는 기초층 상에서 수축(retract)되어 있다.

- [0010] 기초층 상에의 액체 침적을 위한 액체 조성물이 제공되며, 여기에서 액체 조성물은 적어도 하나의 유기 전기활성 재료 및 액체 매질을 포함하고, 여기에서 액체 매질은 (a) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 20부피%의 제 1 용매 및 (b) 적어도 1부피%의 액체 유기 첨가제를 포함하고, 여기에서 순형태의 액체 첨가제는 기초층을 손상시킬 수 있다.
- [0011] (c) 제 1 용매보다 낮은 표면장력을 갖는 5-70부피%의 제 2 용매를 더욱 포함하는 상기 액체 조성물들 중 임의의 것도 제공된다.
- [0012] (d) 제 1 용매보다 낮은 증기압을 갖는 0.5-10부피%의 제 3 용매를 더욱 포함하는 상기 액체 조성물들 중 임의의 것도 제공된다.
- [0013] 상기의 일반적인 설명 및 하기의 상세한 설명은 단지 예시적이고 설명적이며, 첨부된 청구의 범위에서 한정되는 본 발명을 제한하지 않는다.

**도면의 간단한 설명**

[0014] 첨부 도면은 본 명세서에 나타낸 개념들에 대한 이해를 향상시키기 위하여 포함시켰다.

<도 1>

도 1은 접촉각을 예시하는 그림을 포함한다.

<도 2>

도 2는 전진 및 후퇴 접촉각의 예시를 포함한다.

<도 3>

도 3은 시간에 따른 접촉각의 그래프를 포함한다.

<도 4>

도 4는 유기 전자 디바이스의 일례의 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 실시양태의 이해를 증진시키는 것을 돕기 위해 다른 대상에 비해 과장될 수도 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 많은 태양 및 실시양태가 위에서 설명되었으며, 이는 단지 예시적이며 제한하지 않는다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련자는 다른 양태 및 실시예가 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 가능함을 이해할 것이다.

[0016] 실시양태들 중 임의의 하나 이상의 기타 특징 및 이익이 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용 및 특허청구 범위로부터 명백해질 것이다. 상세한 설명은 먼저 용어의 정의 및 해설을 설명하고, 이어서 동적 후퇴 접촉각 시험, 액체 조성물, 전자 디바이스, 및 실시예를 설명한다.

[0017] 1. 용어의 정의 및 해설

[0018] 본 명세서에 사용된 것과 같은, "전하 수송"이라는 용어는, 층, 재료, 부재(member), 또는 구조물을 지칭하는 경우, 그러한 층, 재료, 부재 또는 구조물이 비교적 효과적이면서 적은 전하 손실로, 그 층, 재료, 부재 또는 구조물의 두께를 통한 전하의 이동을 촉진시키는 것을 의미하고자 하는 것이다. 정공 수송 재료는 양전하를 촉진시키며; 전자 수송 재료는 음전하를 촉진시킨다. 광활성 재료도 전하 수송 성질을 어느정도 가질 수 있지만, "전하, 정공, 또는 전자 수송 층, 재료, 부재, 또는 구조물"이라는 용어는 그의 일차적인 기능이 발광 또는 수광인 층, 재료, 부재 또는 구조물을 포함하고자 하는 것은 아니다.

[0019] "접촉각"이라는 용어는 도 1에 나타낸 각도  $\Phi$ 를 의미하고자 한다. 액체 매질의 소적(droplet)에 대해, 각도  $\Phi$ 는 표면의 평면과 소적의 외측 가장자리로부터 표면으로의 선의 교차에 의해 정의된다. 나아가, 각도  $\Phi$ 는 소적이 적용된 후 표면 상에서 평형 위치에 도달된 후에 측정되며, 즉 "정적 접촉각"이다. 다양한 제조자들에게 의해 만들어진 접촉각을 측정할 수 있는 장치가 있다.

[0020] "습윤제거(dewet)"라는 용어 및 이의 다른 동사 변형 형태들은, 기초층 상에서의 그의 원래 커버리지(coverage)

e)로부터 액체 필름의 수축을 의미한다.

- [0021] "분산"이라는 용어는 미세 입자들의 현탁액을 포함하는 연속적인 액체 매질을 의미한다.
- [0022] 층 또는 재료를 지칭할 때, 용어 "전기활성"은 전자 특성 또는 전자-방사 특성을 나타내는 층 또는 재료를 의미하고자 하는 것이다. 전자 디바이스에서, 전기활성 재료는 디바이스의 작동을 전자적으로 촉진한다. 전기활성 재료의 예에는 전자 또는 정공일 수 있는 전하를 전도, 주입, 수송, 또는 차단하는 재료와, 방사선을 받을 때 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타내거나 방사선을 방출하는 재료가 포함되나 이에 한정되지 않는다. 불활성 재료들의 예들은 이에 제한되지 않지만, 절연 재료 및 환경 차단 재료를 포함한다.
- [0023] "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호 교환 가능하게 사용되고, 원하는 영역을 덮는 코팅을 말한다. 이 용어는 크기에 의해 제한되지 않는다. 상기 영역은 전체 디바이스만큼 크거나, 실제 시각 디스플레이와 같은 특정 기능 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착, 액체 침적 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전사를 포함한, 임의의 종래의 침적 기술에 의해 형성될 수 있다.
- [0024] "액체 조성물"이라는 용어는 재료가 균질하게 분포된 액체 매질을 의미하고자 한다. 일부 실시양태에서, 재료는 액체 매질 중에 용해되어 용액을 형성한다. 일부 실시양태에서, 재료는 액체 매질 중에 분산되어 분산액을 형성한다. 일부 실시양태에서, 재료는 액체 매질 중에 현탁되어 현탁액 또는 에멀전을 형성한다.
- [0025] "액체 매질"이라는 용어는 액체 재료를 의미하고자 하는 것이며, 순수한 (pure) 액체 또는 둘 이상의 액체의 조합일 수 있다. 액체 매질은 하나 이상의 액체가 존재하는지에 관계없이 사용된다.
- [0026] 액체 지칭시 "순형태"라는 용어는 그 액체가 다른 어떤 것과도 혼합되지 않은 것임을 의미하고자 한다.
- [0027] "광활성"이라는 용어는 (예컨대 발광 다이오드 또는 화학 전지에서와 같이) 인가 전압에 의하여 활성화된 경우 빛을 방출하는 재료, 또는 (예컨대 광검출기 또는 광전지와 같이) 방사 에너지에 반응하여, 인가된 바이어스 전압의 이용 또는 이용 없이 신호를 생성하는 재료를 의미하고자 한다.
- [0028] 코팅된 액체 조성물에 적용되는, 용어 "고정(pin)" 또는 "고정하는(pinning)" 및 다른 동사 변형 형태는, 코팅된 후 그리고 건조 과정 동안 코팅된 액체 조성물의 가장자리가 실질적으로 수축되지 않는 상태를 의미한다.
- [0029] "용매"라는 용어는 실온에서 액체인 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 실온이라 함은, 약 20°C를 의미한다.
- [0030] "표면 에너지"라는 용어는 재료로부터 표면의 단위 면적을 생성하는 데 필요한 에너지이다. 표면 에너지의 특징은 소정의 표면 장력을 갖는 액체 재료가 충분히 더욱 낮은 표면 에너지를 갖는 표면을 습윤시키지 못한다는 것이다. 상대 표면 에너지를 결정하는 한 방법은 상이한 재료의 층 위에서의 소정의 액체의 접촉각을 비교하는 것이다. 접촉각이 높을수록, 재료의 표면 에너지 및 습윤화(wetting) 능력은 더욱 낮다.
- [0031] "표면 장력"이라는 용어는 다인/센티미터(dyne/cm)로 측정되는 바와 같은 액체에서의 응집력을 의미하며, 액체의 표면 에너지를 지칭하는데 사용된다. 액체의 표면 장력이 감소하면, 그 액체는 더욱 쉽게 표면 상에 퍼진다.
- [0032] "증기압"이라는 용어는 액체 위의 증기의 평형압을 지칭한다. 일부 경우들에서, 증기압은 밀폐 용기 중에서 측정된다. 일부 경우들에서, 증기압은 개방된 계(open system)에서 측정된 증발율로부터 추론될 수 있다.
- [0033] 코팅된 액체에 적용되는 경우, "습윤 (wet)" 또는 "습윤화"라는 용어 및 그의 동사 변형 형태는, 코팅될 표면 위에서 액체가 퍼지는 것을 지칭한다. 액체는 자발적으로 습윤시켜 0에 근접하는 접촉각을 갖는 박막을 형성하거나, 또는 유한한 접촉각으로 부분적으로 습윤시킬 수 있다. 실용적인 관점에서, 약 10-20도의 접촉각으로 부분적으로 습윤시키는 액체는, 표면을 습윤시키는 것으로 여겨질 수 있다. 현저히 더 높은 접촉각을 갖는 액체는 코팅 또는 인쇄 공정에 의하여 강제적으로 코팅된 필름을 형성할 수 있지만, 이들은 전형적으로 코팅의 가장자리 또는 핀홀(pinhole) 가장자리에서 수축된다. 이러한 액체는 실용적인 관점에서 표면을 습윤시키지 않는다. 이는 예로서, 문헌 [P-G. de Gennes et al, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearl, Waves*, Springer Science & Business Media (2004)]에서 설명된 바와 같다.
- [0034] 달리 정의되지 않으면, 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 실시양태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체적으로 참고로 본 명세서에 통합된다. 상충되는 경우에는, 정의를 포함한 본 명세서가 좌우할

것이다. 게다가, 재료, 방법 및 실시예는 단지 예시적인 것이며, 한정하고자 하는 것이 아니다.

- [0035] 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.
- [0036] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "함유하다", "함유하는", "포함하다", "포함하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다. 본 명세서에 개시된 요지의 대안적 실시양태는 소정의 특징부 또는 요소로 본질적으로 이루어지는 것으로서 설명되는데, 이 실시양태에서는 실시양태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부 또는 요소가 실시양태 내에 존재하지 않는다. 본 명세서에 기재된 요지의 추가적인 대안적 실시양태는 소정의 특징부 또는 요소로 이루어지는 것으로서 기재되며, 여기에서 실시양태 또는 그의 비실질적인 변형에서, 특이적으로 언급 또는 기재되는 특징부 또는 요소만이 제시된다.
- [0037] 더욱이, 달리 표현되어 언급되지 않는 한, "또는"은 포함적인 의미이고 제한적인 의미가 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).
- [0038] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 발명의 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 사용된다. 이는 단순히 편의상 본 발명의 일반적인 의미를 제공하도록 사용된다. 이러한 기재는 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 이해되어야 하고, 단수형은 그가 달리 의미하는 것이 명백하지 않으면 복수를 또한 포함한다.
- [0039] 2. 동적 후퇴 접촉각 시험
- [0040] 전자 디바이스의 생산시, 진공 코팅 공정에 의하여 층들을 적용하는 것에 대비하여, 비용 절감을 위하여 액체 침적에 의하여 가능한 한 많은 층을 적용하는 것이 바람직할 수 있다. 액체 침적 기술에는, 이에 제한되지는 않지만, 스핀 코팅, 그라비아 코팅 및 인쇄, 롤 코팅, 커튼 코팅, 딥 코팅, 슬롯-다이 코팅, 닥터 블레이드 (doctor blade) 코팅, 분무 코팅, 연속 노즐 코팅, 잉크젯 인쇄, 및 스크린 인쇄가 포함된다.
- [0041] 일부 실시양태에서, 액체 조성물은 기초층 상에 적용되며, 여기에서 액체 조성물은 기초층의 표면 에너지보다 현저히 더 높은 표면 장력을 갖는다. 액체 조성물이 적용되는 층은 본 명세서에서 "기초층"으로서 지칭된다. 일부 실시양태에서, 기초층은 매우 낮은 표면 에너지를 갖는다. 일부 실시양태에서, 액체 조성물은 매우 높은 표면 장력을 갖는다. 이들 중 어느 한 경우에서, 표면 에너지에서의 차이가 존재한다.
- [0042] 초래되는 두 가지 습윤화 문제가 있을 수 있다:
- [0043] 1) 기초층 상에서의 액체 조성물의 초기 습윤화;
- [0044] 2) 표면 장력 또는 건조 스트레스로 인한 원하지 않는 형태로, 액체 조성물에 의한 습윤제거.
- [0045] 초기 습윤화 또는 퍼짐은 적어도 두 가지 방법으로 달성될 수 있다. 첫째로, 액체 매질은 층 위에서 자발적으로 퍼지도록, 충분히 낮은 표면 장력을 갖는 것으로 선택될 수 있다. 두번째로, 표면 장력이 충분히 낮은 경우, 액체 조성물은 액체 침적 공정에 의하여 퍼질 수 있다.
- [0046] 많은 바람직한 전기활성 재료는, 원하는 기초층 상에서 자발적으로 퍼지는 용매 중에 용해되거나 또는 분산되지 않는 것으로 발견된다. 일부 경우에서, 자발적으로 퍼지는 용매 중의 분산액으로서 조성물을 조제하는 것이 가능하다. 일부 경우에서, 분산액을 조제하는 것은 바람직하지 않다. 분산액 제조는, 성분들을 분산시키는데 격렬한 혼합이 요구되는 경우, 용액을 제조하는 것보다 비용이 더욱 많이 들 수 있다. 분산액은 적절한 저장 수명 및 안정성을 제공하기 위하여, 추가비용이 부가되는, 계면활성제 또는 분산제 중합체를 필요로 할 수 있다. 디바이스 수행능 또는 수명에 대한 영향을 피하기 위하여, 최종 전자 디바이스로부터 (예로서, 베이킹에 의하여) 계면활성제 및 분산제를 제거하는 것이 요구될 수 있다.
- [0047] 따라서, 일부 실시양태에서, 액체 조성물은 용액으로서 조제된다.
- [0048] 일부 실시양태에서, 초기 퍼짐은 그 안에 전기활성 재료가 균일하게 분포된 제 1 용매를 이용하고, 낮은 표면 장력을 갖는 용매를 첨가하여 개선될 수 있다. 이는 액체 조성물의 전체 표면 장력을 감소시키는 역할을 한다. 그러나, 용매들의 이러한 조합은 여전히 기초층을 적절하게 습윤시킬 수 없으며, 습윤화를 개선시키기 위하여

액체 침적 공정이 필요할 수 있다.

- [0049] 스�핀 코팅은, 퍼짐이 건조와 동시에 달성되는 액체 침적 공정이다. 이러한 공정은 허용가능한 코팅을 달성할 수 있다. 그러나, 이는 현재, 실험실에서만 실용적인 것으로, 디스플레이 및 조명 패널이 큰 유리 기관, 연속 플라스틱 필름, 비-평면 물체 등 위에서 제조되는 생산에서는 실용적이지 않다. 생산 공정에서, 액체 조성물은 코팅 (예로서, 슬롯 코팅, 롤 코팅, 분무 코팅), 또는 인쇄 (예로서, 잉크 젯 인쇄, 연속 노즐 인쇄)에 의하여 적용된다. 이들 기술들 중 일부는 충분한 관성(inertia)을 갖는 유체를 적용함으로써 기초층 상에 액체가 강제로 퍼지도록 할 수 있다. 다른 기술들은 액체가 코팅 적용기 (예로서, 슬롯 다이, 롤)와 기초층 사이에서 표면 장력에 의하여 유지되는 소위 코팅 비드(coating bead)의 형성에 의존한다. 코팅 비드는 안정한 형태로 액체 조성물을 적용하는 것을 가능하게 한다.
- [0050] 이들 인쇄 및 코팅공정은, 작동 파라미터 (온도, 기재 위의 공기 유속, 유속, 헤드 속도(head speed), 기재까지의 갭(gap), 적용된 소적의 근접(proximity), 그라비아 셀(cell) 디자인, 다이 립 (die lip) 디자인, 등), 유체 성질 (표면 장력, 점도, 용매 증발속도, 등), 및 표면과의 상호 작용과 같은 많은 인자들에 따라, 원하는 초기 액체 침적을 형성할 수 있거나 또는 형성할 수 없다. 최종 형태는 액체에 의하여 덮힌 영역, 및 두께 프로파일에 의하여 결정된다. 두께 프로파일은 건조 동안 변화될 것이다. 액체 커버리지의 범위(extent)만이 본 명세서에서 고려될 것이다.
- [0051] 원하는 커버리지의 예는 코팅에 의한 연속적이고, 균일한 시트, 인쇄에 의한 구별된 영역 및 선, 등이다. 모든 경우에서, 원하는 형태는 종종 다이 슬롯 개구, 그라비아 롤 상에서의 셀 패턴, 플렉소그래피(flexographic) 플레이트 상에서의 융기된(raised) 도트들의 패턴, 리소그래피(lithographic) 플레이트 상에서의 습식 및 비습식 패치들의 패턴, 분무 코팅 적용기에 의해 표시된 영역 (마스크에 의하여 한정될 수 있는 영역), 잉크젯 인쇄에 의하여 적용된 드롭 패턴, 물리적 또는 표면 장력 경계에 의해 한정되는 픽셀 영역 등에 의하여 한정되는 원하는 범위를 유체가 가질 것을 필요로 한다.
- [0052] 액체 침적법이 액체를 원하는 형태로 적용하는데 성공적이라면, 이제 상기 나타낸 두번째 습윤화 문제가 해결되어야만 한다: 유체는, 표면 장력으로 인한, 또는 건조 스트레스로 인한 바람직하지 않은 양을 수축하지 않아야만 한다. 즉, 유체는 원하는 커버리지를 유지하여야만 하고, 습윤제거되지 않아야 한다.
- [0053] 실시에서, 두번째 습윤화 문제, 즉 수축 문제가 더욱 해결하기 어렵다. 많은 액체 조성물은 성공적으로 코팅되어 원하는 커버리지를 갖는 균일한 습윤 필름을 제조할 수 있다. 그러나, 일부 액체 조성물은, 일단 침적되면, 그 후 기초층 표면과의 상호작용으로 인하여 가장자리에서 수축된다. 이러한 상호작용은 액체 조성물의 표면 장력/기초층의 표면 에너지에서의 미스매치(mismatch)인 것으로 종종 생각되며, 여기에서 액체 표면 장력은 기초층 표면 에너지에 대하여 지나치게 높다.
- [0054] 보다 적은 수축을 일으킬 수 있는 재료를 평가하기 위한 신속한 스크리닝 시험을 개발하는 것이 요구되었다. 표면에서 액체의 접촉각 (CA)은 표면과의 상호작용, 퍼짐 또는 수축 경향 등에 대한 정보를 제공할 수 있다. 정적 접촉각은 평형에서 힘의 균형에 대한 정보를 제공한다. 전진 및 후퇴 접촉각은 액체와 표면간의 상호작용에 대한 추가 정보를 제공하며, 이는 종종 액체 운동의 스틱-슬립(slick-slip) 성질의 관찰, 접촉각 이력현상(hysteresis)의 측정, 후퇴 접촉각의 경우 액체가 표면 상에 "고정"되는 능력에 의하여 제공된다.
- [0055] 후퇴 접촉각의 결정을 위한 표준 시험 방법은 표면 상에서 정착성(sessile) 액적으로부터 액체를 회수하는 것이다. 이러한 방법은 예로서 레임-하트(Ramé-Hart)에 의해 설명된 바 있다. 상기 연구는 액체 상과 고체 상간의 계면 영역을 증가시키지 않으면서 허용되는 최대 부피까지 동적으로, 액체에 부피를 가하는 것을 요구한다. 결과로 생성된 접촉각은 전진각으로서 지칭되며, 이는 도 2에 예시된 바와 같다. 부피는 그 후 액적으로부터 제거된다. 고체/액체 계면을 감소시키지 않고 제거될 수 있는 최대 부피에 도달되면, 결과로서 생성된 접촉각을 측정한다. 이 각은 후진각이며, 이는 도 2에 예시된 바와 같다. 전진각에서 후진각을 빼면, 그 결과는 접촉각 이력현상으로 명명된다. 이력현상은 표면 위상을 특징화하고, 오염, 표면 화학 이종성 및 표면 처리, 계면활성제 및 기타 용질의 효과를 정량하는 것을 도울 수 있다. 전진각 및 후진각은 레임-하트 기울임 베이스 옵션(tilting base option)을 이용하여 측정될 수도 있다.
- [0056] 표준 시험에서, 액체는 바늘을 통하여 표면으로부터 회수된다. 또다른 방법은 소적이 표면을 "미끄러져" 내려가도록 하고, 앞과 뒷부분의 접촉 영역에서 각각 전진 및 후퇴 접촉각을 측정하는 것이다. 액적 미끄러짐 기술은 몇가지 단점을 갖는다: 액적은 중력이 그 움직임을 유도하기에 충분히 커야만 하고; 액적 운동을 제어 및 재현하는 것이 어려운데; 액적 형태 분석을 위한 영상 캡처는 보다 큰 움직이는 액적에서 더욱 어렵다.

- [0057] 상기 시험은 고정 거동을 적절하게 예측할 수 없는 것으로 밝혀졌다. 레임-하트 절차에서, 액체는 표면장력에 의하여 바늘에 부착된다. 바늘의 존재는 액체가 자연적으로 후퇴하는 것을 방지한다. 추가적으로, 단지 소량의 액체-약 20-30  $\mu\text{l}$  -만이, 고해상도 비디오 시스템을 이용하여 그 형태를 캡처 및 분석하기에 충분히 작게 액적을 유지하면서, 액적에 첨가될 수 있다.
- [0058] 설명된 표준 전진 및 후퇴 접촉각 시험은, 액적에 (액적으로부터) 실질적인 양의 액체를 첨가 (제거)하고, 그 결과 생성된 액적 형태의 접촉각을 휴지시에 또는 움직이는 동안 측정함에 의해 종종 변형된다.
- [0059] 상기 시험은 재현가능한 전진 및 후퇴 접촉각을 종종 제공할 수 있지만, 본 발명자들은 코팅 결과와 외관 사이의 상관관계를 발견하지는 못하였다. 시험은 예측가능하지 않았다.
- [0060] 동적 후퇴 접촉각 시험을 개발하여 상기 결합들을 다루었다. 모든 시험들은 레임-하트 모델 500 측각기 상에서 수행되었다. 비디오 녹화를 시험 동안 캡처하고, 제공된 DropImage 소프트웨어를 사용하여 결과를 분석하였다.
- [0061] 동적 후퇴 접촉각 시험은 다음 단계를 가졌다.
- [0062] 1) 바늘을 비디오 디스플레이에서 처음에 보여주고, 영상 캡처 및 분석에 이용된 커서 설정을 허용하도록 작은 액적을 적용한다. 일부 실시양태에서, 작은 액적은 1-5  $\mu\text{l}$ 이고; 일부 실시양태에서, 2  $\mu\text{l}$ 이다.
- [0063] 2) 바늘을 카메라 밖으로 이동시켜 비디오 상에서 액적에 대한 더 많은 영역을 제공한다. 최초 액적의 가장자리 여전히 가시적이고; 이는 영상 분석 소프트웨어가 신뢰성있게 시작하는 것을 명백히 필요로 한다. 데이터 수집은 고속으로 초기화된다. 일부 실시양태에서, 그 속도는 0.2 초/지점이다.
- [0064] 3) 많은 부피의 유체가 바늘로부터 분출된다. 일부 실시양태에서, 부피는 100-200  $\mu\text{l}$ ; 일부 실시양태에서, 부피는 150-200  $\mu\text{l}$ ; 일부 실시양태에서, 부피는 150  $\mu\text{l}$ 이다. 액체 메니스커스의 그림자는 비디오 영역을 가로질러 이동한다. 이러한 다량의 액체가 적용되는 경우, 자유 표면은 상당히 넓으며, 작은 물결 또는 진동이 정적 액체의 자유 표면 상에서 종종 보일 수 있는데, 이는 바늘의 존재에 의한 영향을 덜 받는다는 것을 암시한다. 액적은 충분히 커서, 바늘의 습윤화가 액적 가장자리의 자유로운 수축을 방지하지 않는다.
- [0065] 4) 액적의 충전 직후, 펌프를 역회전시키고, 펌프가 액체를 회수함에 따라 급속하게 표면에서 흘러 없어진다. 액체의 그림자는 비디오 스크린을 가로질러 그 진행방향이 역전된다. 이러한 급속한 수축은 액체 코팅의 가장자리에서의 수축을 모사한 것으로, 큰 액적 부피는 바늘의 습윤화에 관계없이 액적 가장자리가 그 위치를 조절하는 것을 가능하게 한다.
- [0066] 일부 실시양태에서, 시험은 단계 1에서 최초 액적 2  $\mu\text{l}$ 를 이용하여 수행된다; 단계 2에서 0.2 초/지점의 데이터 수집 속도; 및 단계 3에서 150  $\mu\text{l}$ 의 최대 부피 주입.
- [0067] 비디오 출력은 시간에 따른 후퇴 접촉각을 보여준다. 결과는 액체가 액적이 배수됨에 따라 표면 상에서 수축되는지 또는 가장자리에서 고정되는지의 여부를 명확하게 보여준다. 액체가 표면에서 수축되는 경우, 후퇴 접촉각은 시간에 따라 본질적으로 상수값이다. 액체가 고정되는 경우, 영상 분석 소프트웨어는 접촉각의 매우 낮은 값으로의 현저한 감소를 보고하며, 이후 데이터는 신뢰성이 없게 된다.
- [0068] 이것이 도 3에 예시되어 있다. 선 A는 표면으로부터 수축하는 액체로부터의 결과를 보여준다. 후퇴 접촉각이 높고 시간에 안정하다. 선 B는 표면의 가장자리에서 고정된 액체로부터의 결과를 보여준다. 후퇴 접촉각이 낮고 감소한다.
- [0069] 때때로, DropImage 소프트웨어에 의하여 결정된 후퇴 접촉각은, 액체가 표면 상에 고정됨을 제안한다. 액적 수축 비디오를 검사함으로써 이를 확인하는 것이 필요하다. 이 소프트웨어는, 액체의 점도가 약 10 센티포아즈 초과인 경우 신뢰성이 덜하다.
- [0070] 동적 후퇴 접촉각 시험은 어떤 액체 조성물이 소정의 표면 상에 고정되고, 따라서 표면을 효과적으로 코팅할 것인지를 결정하는 신속하고 효과적인 방법이다.
- [0071] 3. 액체 조성물
- [0072] 액체 조성물은 기초층 상에서의 액체 침적을 위해 제공된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "...상에서의 침적"은 액체 조성물이 기초층 상에 직접 침적되어 접촉하고 있음을 의미하고자 한다.
- [0073] 액체 조성물은 적어도 하나의 유기 전기활성 재료 및 액체 매질을 포함한다. 액체 매질은 (a) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 20부피%의 제 1 용매 및 (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 1부피%의 액

체 유기 첨가제를 포함하고, 여기에서 액체 매질은 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정되는 바와 같이 기초층 상에 고정되고, 제 1 용매는 시험에 의해 결정되는 바와 같이 기초층 상에 고정되지 않는다.

- [0074] 전기활성 재료의 정확한 성질은 의도되는 용도에 따라 달라질 것이다. 일부 실시양태에서, 재료는 유기 발광 다이오드 디바이스 또는 광전지에 사용된다. 이들 디바이스에 사용될 수 있는 전기활성 재료의 예는, 이에 제한되지는 않지만, 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 광활성 재료, 광활성 재료 및 호스트 재료, 및 전자 수송 재료를 포함한다.
- [0075] 동적 후퇴 접촉각 시험은, 상기 나타난 제 2 습윤화 문제인, 액체 매질이 수축되고 습윤제거되는지의 여부를 결정한다. 제 1 습윤화 문제는 액체 침적법의 선택에 의하여 다루어진다. 몇몇 침적법은 다른 것들에 비해 표면 에너지 차이에 대해 더욱 민감하며, 액체 조성물이 퍼지도록 강제하는 데는 덜 효과적이다. 따라서, 성공적인 침적 및 필름 형성을 위하여, 액체 매질은 원하는 액체 침적법에 의하여 적용되는 경우, 원하는 형태로 기초층을 덮어야만 한다. 액체 침적법들의 예는 상기 설명되었다.
- [0076] 액체 매질은, 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 적어도 20부피%의 제 1 용매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 액체 매질은 적어도 30부피%; 일부 실시양태에서, 적어도 40부피%; 일부 실시양태에서, 적어도 50부피%; 일부 실시양태에서, 적어도 60부피%; 일부 실시양태에서, 적어도 70부피%; 일부 실시양태에서, 적어도 80부피%; 일부 실시양태에서, 적어도 90부피%; 일부 실시양태에서, 적어도 95부피%의 제 1 용매를 포함한다.
- [0077] 제 1 용매는, 순형태로 시험되는 경우 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정되는 바와 같이, 수축되고 기초층 상에 고정되지 않는 것이다. 따라서, 전기화학 재료와 제 1 용매만을 갖는 액체 조성물은 수축 없이 기초층을 코팅하지 않을 것이다.
- [0078] 제 1 용매는 그 안에 전기활성 재료가 균일하게 분포될 수 있는 것이다.
- [0079] 일부 실시양태에서, 전기활성 재료는 제 1 용매에 의해 용해되어 용액을 형성한다. 일부 실시양태에서, 제 1 용매는 충분한 전기활성 재료를 용해시켜서 적어도 0.1% 중량/부피 용액; 일부 실시양태에서, 적어도 1.0% 중량/부피 용액; 일부 실시양태에서, 적어도 3.0% 중량/부피 용액; 일부 실시양태에서, 적어도 5.0% 중량/부피 용액을 형성한다. 일부 실시양태에서, 제 1 용매는 유기 용매이다.
- [0080] 일부 실시양태에서, 전기활성 재료는 제 1 용매 중에 분산되어 분산액을 형성한다. 이는, 전기활성 재료의 분산액은 제 1 용매 중에서 형성될 수 있으며, 시간이 지남에 따라 침전없이 안정하다는 것을 의미한다. 일부 실시양태에서, 분산액은 적어도 24 시간 동안 안정하다. 일부 실시양태에서, 분산 용매는 물 또는 유기 용매이다.
- [0081] 일부 실시양태에서, 전기활성 재료는 제 1 용매 중에 현탁되어 현탁액 또는 에멀전을 형성한다.
- [0082] 제 1 용매는 원하는 액체 침적법에 적당한 다른 성질을 가져야만 한다. 제 1 용매는 침적된 조성물이 적당한 시간 내에 건조될 수 있도록 하는 증기압을 가져야만 한다. 증기압은, 침적 동안 증발하여, 침적 적용기 상에 침적된 전기활성 재료가 남게되도록 너무 높아서는 안된다. 이는 결점 형성을 방지하기 위하여 잔여물을 세척하여 제거하거나 또는 잔여물을 기계적으로 닦아내는 것을 필요로 한다. 일부 실시양태에서, 제 1 용매는 300 Pa 미만; 일부 실시양태에서, 200 Pa 미만의 제 1 증기압을 갖는다.
- [0083] 제 1 용매는 제 1 표면 장력, 제 1 증기압, 및 제 1 점도를 갖는다.
- [0084] 기초층이 저 표면 에너지를 갖는 경우, 제 1 용매는 기초층의 습윤화를 과도하게 어렵게 만들 정도로 너무 높지는 않은 표면 장력을 갖는 것이 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 제 1 용매는 50 다인/cm 미만; 일부 실시양태에서, 40 다인/cm 미만의 제 1 표면 장력을 갖는다.
- [0085] 액체 유기 첨가제는 액체 침적 공정을 촉진하기 위하여 제 1 용매에 첨가된다. 액체 유기 첨가제는 제 1 용매 중에 용해되거나 또는 제 1 용매와 혼화가능하다. 제 1 용매와 액체 유기 첨가제의 조합 결과, 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 결정된 바와 같이, 기초층 상에 고정되는 조성물이 생성된다.
- [0086] 액체 유기 첨가제의 조성물은 기초층, 제 1 용매 및 전기활성 재료의 조성에 따라 달라질 것이다. 어떤 첨가제가 효과적인지의 여부는 첨가제 중 전기활성 재료의 용해도, 첨가제의 증기압, 표면 장력, 또는 점도에 의하여 예측될 수 없지만, 그보다는 동적 후퇴 접촉각 시험에 의하여 결정될 수 있다.
- [0087] 액체 유기 첨가제는, 액체 매질의 총 부피에 기초하여, 적어도 1부피%의 수준으로 존재한다. 액체 유기 첨가제의 양에 대한 상한치는 동적 후퇴 접촉각 시험에 의해 제한되지 않는다. 액체 유기 첨가제가 더욱 첨가될수록,

액체 매질은 기초층 상에 대한 고정을 지속할 것이다. 그러나, 다른 성질들이 고려될 필요가 있다. 더욱 높은 어떤 농도에서, 액체 유기 첨가제는 기초층을 공격하여, 유기 전기활성 재료가 용액 또는 분산액으로부터 나오도록 하거나, 다르게는 유기 전기활성 재료에 좋지않은 영향을 미칠 수 있다. 일부 실시양태에서, 액체 유기 첨가제는 1-20부피%; 일부 실시양태에서, 1-10부피%; 일부 실시양태에서, 3-10부피%; 일부 실시양태에서, 3-5부피%의 수준으로 존재한다.

- [0088] 일부 실시양태에서, 액체 유기 첨가제는, 그의 순형태로 기초층을 손상시킬 수 있는 액체이다. "손상"이라 함은, 액체가 기초층에 결함을 일으킬 수 있음을 의미한다. 일부 실시양태에서, 순형태의 액체 유기 첨가제는 기초층을 용해시키거나 또는 팽윤시킬 수 있다. 이는 기초층을 순액체 유기 첨가제로 처리한 후 결과로서 생성된 층의 표면을 시각적으로 검사함으로써 결정될 수 있다. 기초층이 액체 유기 첨가제에 의하여 손상된다면, 표면은 시각적 결함을 가질 것이다. 일부 경우에서, 표면은 물결모양(rippled)일 것이고; 일부 경우에서, 표면은 얽은 자국(pitted)이 있을 것이다.
- [0089] 일부 실시양태에서, 액체 매질은 (c), 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 제 1 용매보다 더 낮은 표면장력을 갖는 제 2 용매를 5-70부피% 더 포함한다. 일부 실시양태에서, 제 2 용매는 10-60부피%; 일부 실시양태에서, 30-60부피%의 수준으로 존재한다.
- [0090] 일부 실시양태에서, 제 2 용매는 유기 용매이다. 일부 실시양태에서, 제 2 용매는 액체 조성물의 표면 장력 및 전진 접촉각을 감소시킨다. 따라서, 제 2 용매는, 원하는 액체 침적법에 의하여 적용된 경우, 기초층을 원하는 형태로 덮도록 기초층의 습윤화를 촉진할 수 있다.
- [0091] 제 2 용매는 전기활성 재료를 용해시킬 수 있거나 또는 용해시킬 수 없다. 그러나, 제 2 용매는 제 1 용매와 혼화성일 수 있고, 전기활성 재료가 용액으로부터 침전되도록 유발하지 않는다. 제 2 용매는 액체 유기 첨가제와 혼화성일 수도 있다.
- [0092] 일부 실시양태에서, 액체 매질은 (d) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 0.5-10부피%의 제 3 용매를 더 포함한다. 제 3 용매는 제 1 용매의 제 1 증기압보다 더 낮은 제 3의 증기압을 갖는다. 일부 실시양태에서, 제 3 증기압은 40 Pa 미만; 일부 실시양태에서, 30 Pa 미만; 일부 실시양태에서, 20 Pa 미만; 일부 실시양태에서, 10 Pa 미만이다. 일부 실시양태에서, 제 3 용매는 유기 용매이다.
- [0093] 일부 실시양태에서, 액체 조성물이 용액인 경우, 제 3 용매는 유기 전기활성 재료를 용해시킬 수 있는 용매이다. 일부 실시양태에서, 제 3 용매는 액체 조성물 중에서 가장 마지막으로 증발되어 없어지는 재료인 것으로 선택되어, 건조 공정 종료시까지 용액 중 고체를 유지한다. 추가적으로, 일부 실시양태에서, 제 3 용매는 용액 잔여물이 액체 침적 장치 상에서 경화되는 것을 방지하는 것을 돕는다.
- [0094] 당업자는 액체 침적물의 허용가능한 건조를 달성하기 위하여 용매 및 첨가제를 선택하는데 있어 많은 인자들이 고려되어야 함을 인지할 것이다. 예로서, 표면 장력, 점도 및 증기압의 특정 조합은, 건조 동안 액체 조성물이 변화함에 따른 표면 장력의 기울기에 의해 일어난 원치않는 유체 이동을 일으킬 수 있다 (소위, 마란고니 흐름 (Marangoni flows)). 이러한 유형의 결점을 언급하는 것이 본 발명의 목적인 것은 명백히 아니다. 이러한 측면에서 유용한 지침은 예로서, 문헌 [T.C. Patton, *Paint Flow and Pigment Dispersion*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, 1979]에서 찾을 수 있다.
- [0095] 일부 실시양태에서, 액체 조성물이 분산액, 현탁액 또는 에멀전인 경우, 제 3 용매는 유기 전기활성 재료를 분산된 형태, 현탁액 형태 또는 에멀전 형태로 유지할 수 있는 용매이다. 일부 실시양태에서, 제 3 용매는 용액 잔여물이 액체 침적 장치 상에서 경화되는 것을 줄이거나 또는 방지하는 작용을 할 수 있다.
- [0096] 일부 실시양태에서, 액체 매질은 본질적으로 (a) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 90-99부피%의 제 1 용매 및 (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 1-10부피%의 액체 유기 첨가제로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 액체 매질은 본질적으로 (a) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 1 용매, (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 1-10부피%의 액체 유기 첨가제, 및 (c) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 2 용매로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 액체 매질은 본질적으로 (a) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 1 용매, (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 3-5부피%의 액체 유기 첨가제, 및 (c) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 2 용매로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 액체 매질은 본질적으로 (a) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 1 용매, (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 1-10부피%의 액체 유기 첨가제, (c) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 2 용매, 및 (d) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 0.5-10부피%의 제 3 용매로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 액체 매질은 본질적으로 (a) 액

체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 1 용매, (b) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 3-5부피%의 액체 유기 첨가제, (c) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 40-60부피%의 제 2 용매, 및 (d) 액체 매질의 총 부피를 기준으로, 1-3부피%의 제 3 용매로 이루어진다.

[0097] 일부 실시양태에서, 실시양태들이 서로 배타적이지 아닌 한, 상기 실시양태들의 임의의 조합이 존재할 수 있다.

[0098] 4. 전자 디바이스

[0099] 일부 실시양태에서, 본 명세서에서 설명된 액체 조성물은 유기 전자 디바이스에서 하나 이상의 층의 액체 침적에 유용하다.

[0100] "유기 전자 디바이스"라는 용어는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 디바이스를 의미하고자 한다. 유기 전자 디바이스는 이에 제한되지는 않지만 하기를 포함한다: (1) 전기 에너지를 방사선으로 전환시키는 디바이스 (예로서, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저 또는 조명 패널), (2) 전자 공정을 통해 신호를 검출하는 디바이스 (예로서, 광검출기, 광전도성 전지, 포토레지스터(photoresistor), 광스위치, 광트랜지스터, 광전관(phototube), 적외선 ("IR") 검출기, 또는 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 전환시키는 디바이스 (예로서, 광기전 디바이스 또는 태양 전지), 및 (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 성분을 포함하는 장치 (예로서, 트랜지스터 또는 다이오드). 디바이스라는 용어는 메모리 저장 디바이스, 정전기방지 필름, 바이오센서, 전기변색(electrochromic) 디바이스, 고체 전해질 커패시터, 재충전성 배터리와 같은 에너지 저장 디바이스, 및 전자기 차폐 적용을 위한 코팅 재료도 포함한다.

[0101] 도 4는 예시적인 전자 디바이스, 유기 발광 다이오드 (OLED) 디스플레이로, 이는 2 개의 전기 접촉 층 사이에 배치된 적어도 2개의 유기 전기활성 층을 포함한다. 전자 디바이스(100)는 애노드 층(110)으로부터 광활성 층(140) 내로의 정공의 주입을 촉진하기 위한 하나 이상의 층(120, 130)을 포함한다. 일반적으로, 2개의 층들이 존재하는 경우, 애노드에 인접한 층(120)은 정공 주입 층으로 명명된다. 광활성 층에 인접한 층(130)은 정공 수송 층으로 불린다. 선택적인 전자 수송 층(150)은 광활성 층(140)과 캐소드 층(160) 사이에 위치된다. 유기 층들 (120) 내지 (150)은 개별적으로 그리고 집합적으로 디바이스의 유기 전기활성 층을 지칭한다. 디바이스(100)의 적용에 따라, 광활성층 (140)은 인가된 전압에 의하여 활성화되는 발광층 (예컨대, 발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지), 및 방사 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압을 이용하거나 또는 이용하지 않고 신호를 생성하는 재료의 층 (예컨대, 광검출기 또는 광전지)일 수 있다. 다색성 디바이스의 경우, 광활성층 (140)은 둘 이상의 상이한 색상의 상이한 영역들로 이루어진다. 디바이스는 시스템, 구동 방법, 및 이용 모드에 대해 제한되지 않는다. 프라이밍 층은 이 도해에서는 나타내지 않는다.

[0102] 디바이스 내의 층은 이러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 만들어질 수 있다. 디바이스는 애노드 층(110) 또는 캐소드 층(160)에 인접할 수 있는 (도시되지 않은) 지지체 또는 기판을 포함할 수 있다. 통상의 구조에서, 지지체는 애노드에 인접한다. 통상의 구조의 경우, 디바이스는 애노드 층을 먼저 적용한 후, 층 (120), (130), (140), (150), 및 (160)을 이 순서대로 적용하여 형성될 것이다. 반전된 구조에서, 지지체는 캐소드에 인접한다. 반전된 구조에서, 디바이스는 캐소드 층을 먼저 적용한 후, 층 (150), (140), (130), (120), 및 (110)을 이 순서대로 적용하여 형성될 것이다. 더 빈번하게, 지지체는 애노드 층(110)에 인접한다. 지지체는 가요성 또는 강성, 유기 또는 무기일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 가요성 유기 필름이 지지체로서 사용된다.

[0103] 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 명세서에 사용되는 바와 같이, 문구 "혼합 산화물"은 2족 원소 또는 12족, 13족 또는 14족 원소로부터 선택된 둘 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 말한다. 애노드 층(110)을 위한 물질의 일부 비한정적인 구체적 예는 인듐-주석-산화물("ITO"), 알루미늄-주석-산화물, 알루미늄-아연-산화물, 금, 은, 구리 및 니켈을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 애노드는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 또는 폴리피롤과 같은 유기 재료를 또한 포함할 수 있다.

[0104] 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 e-빔 증발 및 저항 증발을 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.

- [0105] 보통, 애노드 층(110)은 리소그래피 작업 중에 패터닝된다. 패터닝은 원하는 대로 변할 수 있다. 층들은 예를 들어 제1 전기 접촉 층 재료를 도포하기 전에 제1 가요성 복합 장벽 구조물 상에 패터닝된 마스크 또는 레지스트를 위치시킴으로써 패터닝으로 형성될 수 있다. 대안적으로, 층들은 (전면 침적(blanket deposit)으로도 불리는) 전체 층으로서 도포되고, 이후에 예를 들어 패터닝된 레지스트 층 및 습식 화학 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패터닝될 수 있다. 당해 기술 분야에서 잘 알려진 다른 패터닝 공정도 또한 사용될 수 있다. 전자 디바이스가 어레이 내에 위치되면, 애노드 층(110)은 전형적으로 실질적으로 동일한 방향으로 연장되는 길이를 갖는 실질적으로 평행한 스트립들로 형성된다.
- [0106] 정공 주입 층(120)은 정공의 광활성층 내로의 주입을 촉진하고, 디바이스 내에서의 단락을 방지하기 위한 애노드 표면을 평면화하는 기능을 한다. 정공 주입 재료는 중합체, 올리고머, 또는 소분자일 수 있으며, 용액, 분산물, 현탁액, 에멀전, 콜로이드 혼합물, 또는 다른 조성물의 형태일 수 있다.
- [0107] 정공 주입 층은 양성자성 산(protonic acid)으로 종종 도핑되는, 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시드 오픈(PEDOT)과 같은 중합체성 재료로 형성될 수 있다. 양성자성 산은 예를 들어 폴리(스티렌설포산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산) 등일 수 있다. 정공 주입 층(120)은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아폴 발렌-테트라시아노퀴노다이메탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은 전자 전달 화합물 등을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 정공 주입 층 (120)은 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 중합체성 산의 분산액으로 제조된다.
- [0108] 일부 실시양태에서, 정공 주입 층은 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 정공 주입 층은 본질적으로, 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 정공 주입 층은 본질적으로, 무기 나노입자 및 플루오르화된 산 중합체로 도핑된 전도성 중합체로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 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. 그러한 재료는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2004/0102577호, 제2004/0127637호, 제2005/0205860호, 및 PCT 출원 공개 WO 2009/018009호에 기재되어 있다.
- [0109] 정공 주입 층(120)은 임의의 침적 기술에 의해 적용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 정공 주입 층은 상기 기재된 것과 같이, 용액 침적법에 의하여 적용된다. 일부 실시양태에서, 정공 주입 층은 연속 용액 침적법에 의하여 적용된다.
- [0110] 층(130)은 정공 수송 재료를 포함한다. 정공 수송 층에 대한 정공 수송 재료의 예는, 예로서 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]사이클로hex산(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-다이페닐아미노 스티렌 (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 프탈로시아닌. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시디옥센), 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.
- [0111] 일부 실시양태에서, 정공 수송 층은 정공 수송 중합체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 정공 수송 중합체는 다이스티릴아릴 화합물이다. 일부 실시양태에서, 아릴 기는 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 갖는다. 일부 실시양태에서, 아릴기는 아센이다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "아센"이라는 용어는 둘 이상의 오르토-융합된 벤젠 고리를 직선의 선형 배열로 함유하는 탄화수소 부모 성분을 지칭한다.

- [0112] 일부 실시양태에서, 정공 수송 중합체는 아릴아민 중합체이다. 일부 실시양태에서, 이것은 플루오렌 및 아릴아민 단량체의 공중합체이다.
- [0113] 일부 실시양태에서, 중합체는 가교결합성 기를 갖는다. 일부 실시양태에서, 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 디바이스의 제작을 허용할 수 있다.
- [0114] 가교결합성 중합체의 예는, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제 2005/0184287 호 및 PCT 출원 공개 제 WO 2005/052027 호에서 찾아볼 수 있다.
- [0115] 일부 실시양태에서, 정공 수송 층은 9,9-다이알킬플루오렌과 트라이페닐아민의 공중합체인 중합체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 4,4'-비스(다이페닐아미노)바이페닐의 공중합체이다. 일부 실시양태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 TPB의 공중합체이다. 일부 실시양태에서, 중합체는 9,9-다이알킬플루오렌과 NPB의 공중합체이다. 일부 실시양태에서, 공중합체는 (비닐페닐)다이페닐아민 및 9,9-다이스티릴플루오렌 또는 9,9-다이(비닐벤질)플루오렌으로부터 선택되는 제 3 공단량체로 제조된다. 일부 실시양태에서, 정공 수송 층은 비-평면 배치로 연결되는 공액된 부분을 갖는 트리아릴아민을 포함하는 물질을 포함한다. 그러한 물질은 단량체성 또는 중합체성일 수 있다. 그러한 물질의 예는 예를 들어, PCT 출원 공개 제 WO 2009/067419 호에 기재되어 있다.
- [0116] 일부 실시양태에서, 정공 수송 층은 p-도판트, 예를 들어, 테트라플루오로테트라시아노퀴노다디메탄 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실릭-3,4,9,10-다이언하이드라이드로 도핑된다.
- [0117] 정공 수송 층(130)은 임의의 침적 기술에 의해 적용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 정공 수송 층은 상기 기재된 것과 같은 용액 침적법에 의하여 적용된다. 일부 실시양태에서, 정공 수송 층은 연속 용액 침적법에 의하여 적용된다.
- [0118] 디바이스의 응용에 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 실시양태에서, 광활성 재료는 유기 전기발광 ("EL") 재료이다. 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체 및 그의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는 임의의 EL 재료를 디바이스에 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예는, 크리센, 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 안트라센, 티아다디아졸, 그의 유도체, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq3)과 같은 금속 킬레이트 (metal chelated) 옥사노이드 화합물과, 사이클로메탈화(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전기발광 화합물, 예를 들어 미국 특허 제6,670,645호(Petrov 등) 및 공개된 PCT 출원 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 페닐피리딘, 페닐퀴놀린 또는 페닐피리미딘 리간드와 이리듐의 착물, 및 예를 들어 공개된 PCT 출원 WO 03/008424호, WO 03/091688호 및 WO 03/040257호에 기술된 유기금속 착물, 및 그의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 일부 경우에, 소분자 형광 또는 유기금속 재료는 가공 및/또는 전자 특성을 개선하기 위하여 호스트 재료와 함께 도판트로서 침적된다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 그 공중합체, 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0119] 광활성 층(140)은 임의의 침적 기술에 의해 적용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 광활성층은 상기 기재된 것과 같은 용액 침적법에 의하여 적용된다. 일부 실시양태에서, 광활성층은 연속 용액 침적법에 의하여 적용된다.
- [0120] 임의의 층(150)은 전자 수송을 촉진시킬 뿐만 아니라, 또한 층 계면에서의 여기 급락(quenching of the exciton)을 방지하는 격납층(confinement layer) 또는 완충층의 역할을 하는 둘 모두의 기능을 할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 층은 전자 이동성을 증진하고 여기자 켄칭을 감소시킨다. 임의의 전자 수송 층(150)에 사용할 수 있는 전자 수송 재료의 예에는, 금속 퀴놀레이트 유도체, 예컨대 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트)알루미늄(AIQ), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(p-페닐페놀레이트) 알루미늄(BAIQ), 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이트)하프늄(HfQ) 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이트)지르코늄(ZrQ); 및 아졸 화합물, 예컨대 2-(4-바이페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사다디아졸 (PBD), 3-(4-바이페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트라

이아졸 (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 혼합물이 포함되지만, 이로 제한되는 것은 아니다. 일부 실시양태에서, 전자 수송 층은 n-도판트를 추가로 포함한다. N-도판트 재료는 주지되어 있다. n-도판트는, 1족 및 2족 금속; 1족 및 2족 금속 염, 예를 들어 LiF, CsF, 및 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 1족 및 2족 금속 유기 화합물, 예를 들어 Li 퀴놀레이트; 및 분자 n-도판트, 예를 들어 류코 염료, 금속 착물, 예를 들어 W<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub>(여기서 hpp=1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도-[1,2-a]-피리미딘임) 및 코발토센, 테트라티아나프타센, 비스(에틸렌다이티오)테트라티아폴발렌, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼, 및 이량체, 올리고머, 중합체, 헤테로사이클릭 라디칼 또는 다이라디칼의 폴리사이클 및 다이스포로 화합물을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

- [0121] 전자 수송 층(150)은 일반적으로 화학 또는 물리적 증착 공정에 의하여 형성된다.
- [0122] 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. 작동 전압을 낮추기 위해서, Li-포함 유기금속 화합물, LiF, Li<sub>2</sub>O, Cs-포함 유기금속 화합물, CsF, Cs<sub>2</sub>O, 및 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 또한 유기 층과 캐소드 층 사이에 침적될 수 있다. 이러한 층은 전자 주입 층으로 지칭할 수 있다.
- [0123] 캐소드 층(160)은 보통은 화학 또는 물리 증착 공정에 의해 형성된다.
- [0124] 일부 실시양태에서, 추가의 층(들)이 유기 전자 디바이스 내에 존재할 수 있다. 각각의 기능 층은 하나 초과와 층으로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다.
- [0125] 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 정공 주입 층 바로 위에 존재한다. 프라이밍 층은 정공 주입층의 표면 에너지보다 더 높은 표면 에너지를 갖는 패턴된 층이다. 프라이밍 층은 화학물질 격납 층으로서의 역할을 한다. 격납된(contained) 이라는 용어는, 층을 지칭하는 경우, 층이 액체 침적에 의하여 인가시, 격납되지 않았다면 퍼지는 본성을 가짐에도 불구하고, 침적된 영역을 현저히 넘어서 퍼지지 않는 것을 의미하고자 하는 것이다. 화학적 격납 에서, 층은 표면 에너지 효과에 의해 격납된다. 정공 수송 층은, 정공 주입 층 상의 프라이밍 층의 패턴 위 및 패턴 상에서의 액체 침적에 의하여 형성된다. 프라이밍 층은 PCT 출원 WO 2011-014216으로서 공개된 계류 특허 출원에 기재되어 있다.
- [0126] 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 방사에 노광시 기초 영역과 반응한다. 이 반응의 정확한 메커니즘은 사용되는 재료에 따라 달라질 것이다. 방사에 노광된 후에, 적합한 현상 처리에 의해 비노광 영역에서 프라이밍 층이 효과적으로 제거된다. 일부 실시양태에서는, 비노광 영역에서만 프라이밍 층이 제거된다. 일부 실시양태에서는, 노광 영역에서도 프라이밍 층이 부분적으로 제거되어 이들 영역에 더 얇은 층이 남는다. 일부 실시양태에서, 노광 영역에 잔류하는 프라이밍 층은 두께가 50 Å 미만이다. 일부 실시양태에서, 노광 영역에 잔류하는 프라이밍 층은 두께가 본질적으로 단일층이다.
- [0127] 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 정공 수송 재료를 포함한다. 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 트리아릴아민, 카르바졸, 플루오렌, 그의 중합체, 그의 공중합체, 그의 중수소화 유사체, 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 재료를 포함한다. 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 중합체성 트리아릴아민, 폴리카르바졸, 폴리플루오렌, 비-평면 구성으로 연결된 공액 부분을 가진 중합체성 트리아릴아민, 플루오렌과 트리아릴아민의 공중합체, 그의 중수소화 유사체, 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 재료를 포함한다. 일부 실시양태에서, 중합체성 재료는 가교결합성이다. 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 전자 수송 재료를 포함한다. 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 금속 퀴놀레이트 옥시노이드 화합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 금속 퀴놀레이트 유도체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 프라이밍 층은 트리스(8-하이드록시퀴놀레이트)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)(p-페닐페놀레이트) 알루미늄, 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이트)하프늄, 및 테트라키스-(8-하이드록시퀴놀레이트)지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료를 포함한다. 일부 실시양태에서, 프라이밍층은 본질적으로 중합체성 트리아릴아민, 폴리카바졸, 폴리플루오렌, 그의 공중합체, 및 금속 퀴놀레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 이루어진다.
- [0128] 일부 실시양태에서, 상이한 층들은 하기 범위의 두께를 갖는다: 애노드 (110), 100-5000 Å, 일부 실시양태에

서, 100-2000 Å; 정공 주입 층 (120), 50-2500 Å, 일부 실시양태에서, 200-1000 Å; 정공 수송 층 (130), 50-2500 Å, 일부 실시양태에서, 200-1000 Å; 광활성층 (140), 10-2000 Å, 일부 실시양태에서, 100-1000 Å; 전자 수송 층 (150), 50-2000 Å, 일부 실시양태에서, 100-1000 Å; 캐소드 (160), 200-10000 Å, 일부 실시양태에서, 300-5000 Å. 층 두께의 원하는 비율은 사용된 재료의 정확한 성질에 따라 달라질 것이다.

[0129] 일부 실시양태에서, 정공 주입 층은 플루오르화 설펜산 중합체로 도핑된(doped) 전도성 중합체를 포함한다. 이러한 재료는 예로서, 공개된 U.S. 특허 출원 2004-0102577, 2004-0127637, 및 2005-0205860 및 공개된 PCT 출원 WO 2009/018009에 기재되어 있다. 이들 정공 주입 층은 매우 낮은 표면 에너지를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 명세서에 기재된 액체 조성물은 플루오르화 설펜산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함하는 정공 주입 층인 기초층 위에서의 액체 침적에 유용하다. 이는 디바이스가 통상의 구조를 갖는 경우 유용할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 전기활성 재료는 정공 수송 재료이다. 일부 실시양태에서, 정공 수송 재료는 침적되어 정공 수송 층을 형성한다. 일부 실시양태에서, 정공 수송 재료는 침적되어 프라이밍 층을 형성한다. 일부 실시양태에서, 전기활성 재료는 전자 수송 재료이고, 침적되어 프라이밍 층을 형성한다. 제 1 용매, 첨가제 및 임의의 제 2 및 제 3 용매에 대한 정확한 선택은 침적되는 전기활성 재료의 구성에 따라 달라질 것이다. 특정 화합물 또는 관련 부류의 화합물에 적합한 용매는 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다.

[0130] 적합한 부류 용매들은, 이에 제한되지는 않지만, 다음을 포함한다: 지방족 탄화수소 (예컨대, 데칸 및 헥사데칸), 할로겐화 탄화수소(예컨대, 염화메틸렌, 클로로폼, 클로로벤젠, 및 퍼플루오로헥탄), 방향족 탄화수소 (예컨대, 비치환된 및 알킬-치환 및 알콕시-치환된 톨루엔 및 자일렌), 방향족 에테르 (예컨대, 아니솔 및 다이벤질 에테르), 헤테로방향족 (예컨대, 피리딘), 극성 용매 (테트라하이드로피란( THF ), 다이메틸아세트아미드 ( DMAC ) 및 N-메틸 피롤리돈 ( NMP ), 에스테르 (예컨대, 에틸 아세테이트 및 프로필렌 카르보네이트), 알코올 및 글리콜 (예컨대, 아이소프로판올 및 에틸렌 글리콜), 글리콜 에테르 및 유도체 (예컨대, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트), 및 케톤(예컨대, 사이클로헥산논 및 다이이소부틸 케톤).

[0131] 상기 기재된 액체 조성물을 이용하는 몇몇 디바이스 실시양태에서, 기초층은 플루오르화 설펜산 중합체로 도핑된 전도성 중합체를 포함하고, 액체 조성물 중 전기활성 재료는 트리아릴아민 작용성을 갖는 소분자, 올리고머, 또는 중합체인 정공 수송 재료이다. 트리아릴아민 작용성 이라 함은, 재료가 정공 수송 성질을 갖는 하나 이상의 트리아릴아민기를 갖는 것을 의미한다. 액체 조성물에 적합한 제 1 용매의 일부 예들은 이에 제한되지는 않지만, 방향족 에테르, 예컨대 4-메틸아니솔 및 3,4-다이메틸아니솔을 포함한다. 첨가제들의 일부 예들은 이에 제한되지는 않지만, DMAC, NMP, 피리딘, 및 프로필렌 카르보네이트를 포함한다. 제 2 용매의 일부 예들은 이에 제한되지는 않지만, 메시틸렌, 데칸, 1-부탄올, 및 프로필렌 글리콜 프로필렌 에테르를 포함한다. 제 3 용매의 일부 예들은 이에 제한되지는 않지만, 사이클로헥실벤젠 및 다이벤질 에테르를 포함한다.

[0132] 일부 디바이스 실시양태에서, 본 명세서에 기재된 액체 조성물은 플루오르화 설펜산 중합체로 도핑된 전기 전도체인 전기활성 재료의 액체 침적에 유용하다. 일부 실시양태에서, 디바이스가 반전된 구조를 갖는 경우, 전기활성 재료는 침적되어 정공 수송 재료를 포함하는 기초층 위에서 정공 주입 층을 형성한다. 일부 실시양태에서, 액체 조성물은 제 1 용매 중 플루오르화 설펜산 중합체로 도핑된 전기 전도성 중합체의 분산액을 포함한다. 일부 실시양태에서, 제 1 용매는 물이다. 물은 대부분의 정공 수송 재료 층의 표면 에너지에 비하여 매우 높은 표면 장력을 갖는다.

[0133] 실시예

[0134] 본 명세서에 기재된 개념을 하기 실시예에 추가로 설명할 것인데, 하기 실시예는 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

[0135] 재료

[0136] HIL-1은 정공 주입 층이며, 플루오르화 설펜산 중합체로 도핑된 전도성 중합체의 수성 분산액으로부터 형성되었다. 그러한 재료는 예로서, 공개 특허 출원 2004-0102577, 2004-0127637, 및 2005--0205860 및 공개된 PCT 출원 WO 2009-018009에 기재되어 있다.

[0137] HT-1은 정공 수송 재료로, 트리아릴아민 중합체이다. 그러한 재료는, 예를 들어, 국제 특허 공개 WO 2009/067419호에 기재되어 있다.

[0138] 실시예 1

- [0139] 본 실시예는 저 표면 에너지 층 상에서 용매의 수축을 결정하기 위한 동적 후퇴 접촉각 ( DRCA ) 시험의 이용을 예시한다.
- [0140] HIL-1 층은 유리 기판 상에 수성 분산액을 슬롯 코팅함으로써 형성하였다. HIL-1 층을 각 시험 전에 적어도 1 분 동안 70℃에서 베이킹하였다.
- [0141] 순용매를 HIL-1 표면 상에서의 수축에 대하여 시험하였다. 각 액체의 150-200  $\mu$ l 액적을 HIL-1 층에 동적으로 적용하고, 공칭 100  $\mu$ m 직경의 주사기 바늘을 이용하여 표면에서 회수하였다. DropImage Pro 소프트웨어가 있는 레임-하트 모델 500 측각기 상에서 측정치를 수득하였다. 데이터 지점을 0.2 초 간격으로 수집하였다. 수축은 비디오 녹화를 검사하여 결정하였다.
- [0142] 결과는 하기의 표 1에 주어진다.

**표 1**

순용매 결과

| 순용매                   | 표면 장력 | 증기압    | HIL-1 상에서의 DRCA 결과 |
|-----------------------|-------|--------|--------------------|
| 1,2-다이메톡시벤젠           | 27.9  | 1170.1 | 고정됨                |
| 1,2-프로판다이올            | 35.5  | 17.2   | 고정됨                |
| 1,3-프로판다이올            | 45.7  | 5.8    | 고정됨                |
| 1,4-시네올(cineole)      |       | 223.3  | 고정됨                |
| 1-부탄올                 | 24.4  | 900.8  | 고정됨                |
| 2-에틸헥실 아세테이트          | 26.7  | 42.2   | 고정됨                |
| 다이이소부틸 케톤             | 22.8  | 224.4  | 고정됨                |
| 다이메틸설폭사이드             | 42.9  | 80.2   | 고정됨                |
| 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르     | 28.8  | 37.3   | 고정됨                |
| 에틸렌 글리콜               | 48.0  | 11.8   | 고정됨                |
| N,N-다이메틸아세트아미드        | 33.1  | 266.6  | 고정됨                |
| N-메틸 피롤리돈             | 42.2  | 46.0   | 고정됨                |
| 프로필렌 카르보네이트           | 41.1  | 6.6    | 고정됨                |
| 프로필렌 글리콜 메틸 에테르       | 27.9  | 1608.7 | 고정됨                |
| 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 | 28.9  | 373.3  | 고정됨                |
| 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르    | 27.3  | 379.7  | 고정됨                |
| 프로필렌 글리콜 페닐 에테르       | 38.1  | 25.2   | 고정됨                |
| 피리딘                   | 36.7  | 2771.7 | 고정됨                |
| 피롤                    | 37.0  | 1096.5 | 고정됨                |
| 테트라하이드로피란             |       |        | 고정됨                |
| 1,2-다이메틸벤젠            |       |        | 수축됨                |
| 1,3,5-트라이메틸벤젠         | 28.0  | 336.9  | 수축됨                |
| 1,4-다이메틸벤젠            | 27.9  | 1170.1 | 수축됨                |
| 1-메톡시나프탈렌             |       |        | 수축됨                |
| 1-페닐옥탄                | 30.1  | 1.5    | 수축됨                |
| 3,4-다이메틸 아니솔          | 27.0  | 47.8   | 수축됨                |

[0143]

|                  |      |       |     |
|------------------|------|-------|-----|
| 4-메틸 아니솔         | 32.0 | 152.0 | 수축됨 |
| 아니솔              | 27.0 | 47.8  | 수축됨 |
| 사이클로헥실벤젠         | 34.6 | 6.8   | 수축됨 |
| 데칸               | 22.4 | 181.0 | 수축됨 |
| 다이벤질 에테르         | 39.8 | 0.1   | 수축됨 |
| 다이에틸 프탈레이트       |      |       | 수축됨 |
| 다이에틸벤젠 (혼합 이성질체) |      |       | 수축됨 |
| 다이메틸 프탈레이트       |      |       | 수축됨 |
| 헥사데칸             | 27.1 | 0.2   | 수축됨 |
| 메틸 벤조에이트         |      |       | 수축됨 |

[0144]

표면 장력은 다인/cm 단위이다; 증기압은 Pa 단위이다.

[0145]

상기 결과로부터 표면 장력 및 고정 간에 어떤 상관관계도 없음을 알 수 있다.

[0146]

실시예 2

[0147]

본 실시예는 용매가 기초층을 공격하는지의 여부를 결정하기 위한 시험을 예시한다.

[0148]

고정된 용매는 HIL-1 표면을 공격 또는 공격하지 않을 수 있다. HIL-1 표면의 공격은 원하지 않는 층 혼합 및/또는 HIL 두께 균일성의 손상을 일으킬 수 있다.

[0149]

용매의 각 300  $\mu$ l 액적을 HIL-1 표면에 약 5분 동안 적용하고, 그 후 주사기 및/또는 위킹(wicking)을 통하여 제거하였다. 표면을 70°C 핫 플레이트 상에서 적어도 5분 동안 건조시키고, 결합에 대하여 시각적으로 검사하였다.

[0150]

결과가 하기의 표 2에 주어진다.

**표 2**

표면 결합

| 순용매                   | HIL-1 결합 |
|-----------------------|----------|
| 1,2-다이메톡시벤젠           | 없음       |
| 1,2-프로판다이올            | 있음       |
| 1,3-프로판다이올            | 있음       |
| 1,4-시네올               | 있음       |
| 1-부탄올                 | 없음       |
| 2-에틸헥실 아세테이트          | 있음       |
| 아이소부틸 케톤              | 없음       |
| 다이메틸설폭사이드             | 있음       |
| 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르     | 없음       |
| 에틸렌 글리콜               | 있음       |
| N,N-다이메틸아세트아미드        | 있음       |
| N-메틸 피롤리돈             | 있음       |
| 프로필렌 카르보네이트           | 있음       |
| 프로필렌 글리콜 메틸 에테르       | 있음       |
| 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 | 없음       |
| 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르    | 있음       |
| 프로필렌 글리콜 페닐 에테르       | 없음       |
| 피리딘                   | 있음       |
| 피롤                    | 있음       |
| 테트라하이드로피란             | 있음       |

[0151]

[0152]

실시예 3

- [0153] 본 실시예는 용매가 기초층을 공격하는지의 여부를 결정하기 위한 시험을 예시한다.
- [0154] 실시예 2의 절차를 반복하여 수축된 용매를 시험하였다. 결과는 표 3에 주어진다.

**표 3**

| 표면 결함 | 순용매              | HIL-1 결함 |
|-------|------------------|----------|
|       | 1,2-다이메틸벤젠       | 없음       |
|       | 1,3,5-트라이메틸벤젠    | 없음       |
|       | 1-메톡시나프탈렌        | 없음       |
|       | 1-페닐옥탄           | 없음       |
|       | 3,4-다이메틸 아니솔     | 없음       |
|       | 4-메틸 아니솔         | 없음       |
|       | 아니솔              | 없음       |
|       | 사이클로헥실벤젠         | 없음       |
|       | 테칸               | 없음       |
|       | 다이벤질 에테르         | 없음       |
|       | 다이에틸 프탈레이트       | 없음       |
|       | 다이에틸벤젠 (혼합 이성질체) | 없음       |
|       | 다이메틸 프탈레이트       | 없음       |
|       | 헥사데칸             | 없음       |
|       | 메틸 벤조에이트         | 없음       |

- [0155]
- [0156] HIL-1 결함을 일으키지 않는 것으로서 상기 열거된 용매들 중, 몇몇은 HIL-1 상에 코팅하고자 했던 충분한 농도 (용매의 부피 중 0.5 중량% 중합체)의 HT-1을 용해시키는 것으로 발견되었다. 이들 중, 4-메틸 아니솔은 액체 침적 공정에 대해 실용적인 증기압을 갖는 것으로서 선택되었다.
- [0157] 실시예 4
- [0158] 본 실시예는 실용적인 코팅 조성물을 위한 액체 매질의 조제를 예시한다. 액체 매질은 제 1 용매 및 액체 유기 첨가제를 포함한다.
- [0159] 4-메틸 아니솔 ( 4MA )이 HT-1에 대한 제 1 용매로서 선택되었다. 4MA는 HIL-1 표면을 공격하지 않으며, 충분히 낮은 증기압을 가져서 정상의 액체 침적 작동 동안 코팅 적용기 상에서 말라버리거나 및/또는 잔여물을 남기지 않았다.
- [0160] 잠재적인 액체 유기 첨가제로서 시험될 액체 3%를 포함하는, 97부피% 4MA의 액체 매질을 제조하였다. 이 농도는 스크리닝을 촉진하는 것으로 선택되었으며, 다른 농도도 허용가능하다. 시험되는 첨가제는, HIL 상에서 수축되지 않은 용매들로, 이러한 비-수축 용매가 HIL을 공격하는지의 여부는 관계없다.
- [0161] 이들 액체 매질은 실시예 1 에 기재된 바와 같은 동적 후퇴 접촉각 시험을 이용하여 실시하였다. 결과가 하기의 표 4에 주어진다.

**표 4**

액체 매질 결과

| 4MA 중 3 부피/부피% 첨가제    | HIL-1 에 대한 DRCA 결과 |
|-----------------------|--------------------|
| 1,2-다이메톡시벤젠           | 수축됨                |
| 1,2-프로판다이올            | 비혼화성               |
| 1,3-프로판다이올            | 비혼화성               |
| 1,4-시네올               | 수축됨                |
| 1-부탄올                 | 수축됨                |
| 2-에틸헥실 아세테이트          | 수축됨                |
| 다이이소부틸 케톤             | 수축됨                |
| 다이메틸설폭사이드             | 수축됨                |
| 다이프로필렌 글리콜 메틸 에테르     | 수축됨                |
| 에틸렌 글리콜               | 비혼화성               |
| N,N-다이메틸아세트아미드        | 수축됨                |
| N-메틸 피롤리돈 (NMP)       | 고정됨                |
| 프로필렌 카르보네이트           | 고정됨                |
| 프로필렌 글리콜 메틸 에테르       | 수축됨                |
| 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 | 수축됨                |

[0162]

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르 | 수축됨 |
| 프로필렌 글리콜 페닐 에테르    | 수축됨 |
| 피리딘                | 고정됨 |
| 피롤                 | 수축됨 |
| 테트라하이드로피란          | 수축됨 |

[0163]

[0164] 상기 리스트의 첨가제들 중, NMP, 프로필렌 카르보네이트, 및 피리딘은 4MA와의 배합물로 3% 수준으로 사용된 경우 액체 유기 첨가제로서 좋은 후보였다. 다른 용매 및 배합물은 상이한 수준에서 허용가능할 수 있다.

[0165] 실시예 5

[0166] 본 실시예는 HIL-1 상에서 전기활성 재료로서 정공 수송 재료를 갖는 액체 조성물의 조제를 예시한다

[0167] 액체 매질 부피에 대하여 0.5중량%의 HT-1를 포함하는 액체 조성물을 표 5의 조제비를 이용하여 제조하였다. 액체 조성물을 실시예 1에 기재된 바와 같은, 동적 후퇴 접촉각에 의하여 HIL 표면 상에 대한 수축에 대하여 시험하였다. 액체 조성물도, 닥터 블레이드 (Elcometer 자동화 닥터 블레이드 코팅기, 코팅 속도 설정=3; 닥터 블레이드 갭 약 25-50 μm)를 이용하여, HIL-1 표면 위에 코팅되었다. 결과가 하기의 표 5에 주어진다.

**표 5**

액체 조성물 결과

| 용매 배합물 (부피 %) |      |     |     | DCRA | 닥터 블레이드 코팅                      |
|---------------|------|-----|-----|------|---------------------------------|
| 4MA           | MES. | NMP | CHB |      |                                 |
| 99            | 0    | 1   | 0   | 수축됨  | 허용가능하지 않음- 코팅을 형성할 수 없었음        |
| 50            | 50   | 0   | 0   | 수축됨  | 허용가능하지 않음- 코팅 형성하였으나, 가장자리가 수축됨 |
| 49.5          | 49.5 | 3.0 | 0.0 | 고정됨  | 허용가능한 코팅, 가장자리에서의 수축 없음         |
| 48.0          | 48.0 | 3.0 | 1.0 | 고정됨  | 허용가능한 코팅, 가장자리에서의 수축 없음         |

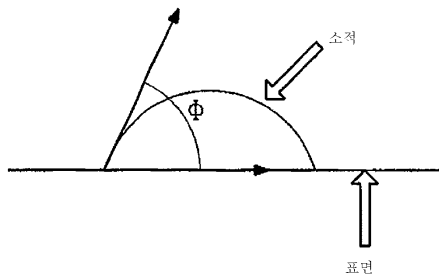
4MA = 4-메틸 아니솔  
 MES. = 메시틸렌 = 1,3,5 트라이메틸벤젠  
 NMP = N-메틸 피롤리돈  
 CHB = 사이클로헥실벤젠  
 DCRA = DCRA 결과

[0168]

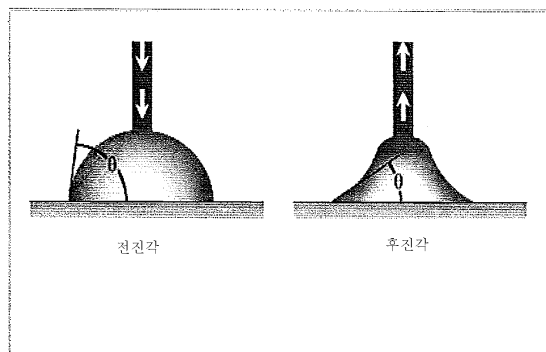
- [0169] 동적 후퇴 접촉각 시험에서 고정된 액체 조성물이 닥터 블레이드 코팅에 의하여 성공적으로 침적되었음을 표 5로부터 알 수 있다. 동적 후퇴 접촉각 시험으로부터의 예측을 확인하였다.
- [0170] 전반적인 설명 또는 실시예에서 전술된 모든 작용이 요구되지는 않으며, 특정 작용의 일부가 요구되지 않을 수 있고, 설명된 것에 더하여 하나 이상의 추가의 작용이 수행될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 작용들이 나열된 순서는 반드시 그들이 수행되는 순서는 아니다.
- [0171] 상기 명세서에서, 개념들이 특정 실시양태를 참조하여 설명되었다. 그러나, 당업자는 이하의 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.
- [0172] 이득, 다른 이점, 및 문제에 대한 해결책이 특정 실시양태에 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.
- [0173] 소정 특징부가 명확함을 위해 별개의 실시양태들과 관련하여 본 명세서에서 설명되고, 단일 실시양태와 조합하여 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시양태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 하위 조합으로 또한 제공될 수 있다. 또한, 범위로 기술된 값의 언급은 그 범위 내의 각각의 값 그리고 모든 값을 포함한다.

**도면**

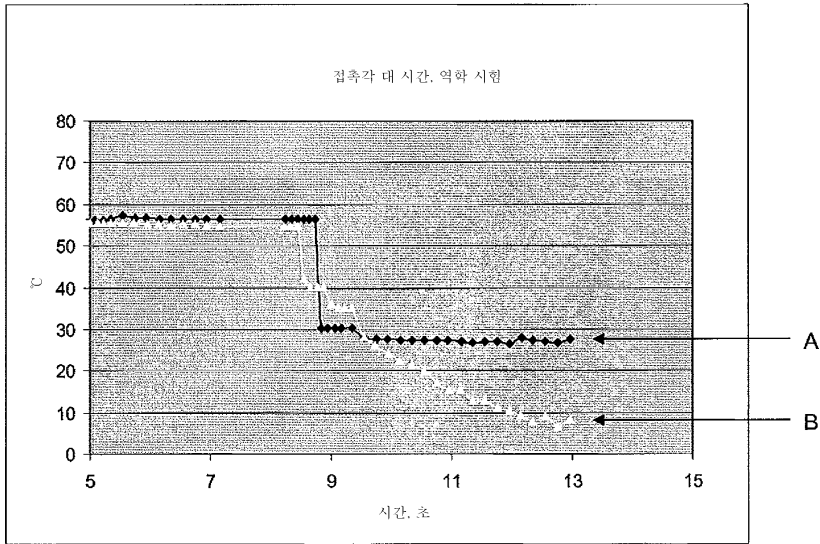
**도면1**



**도면2**



도면3



도면4

