

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/10

H05B 33/14 C09K 11/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01805026.3

[43] 公开日 2003 年 3 月 5 日

[11] 公开号 CN 1401204A

[22] 申请日 2001.12.14 [21] 申请号 01805026.3

[30] 优先权

[32] 2000.12.20 [33] JP [31] 387823/2000

[32] 2001.3.12 [33] JP [31] 68611/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/10966 2001.12.14

[87] 国际公布 WO02/51212 日 2002.6.27

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.14

[71] 申请人 大赛璐化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 北口透 蒲原茂树

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

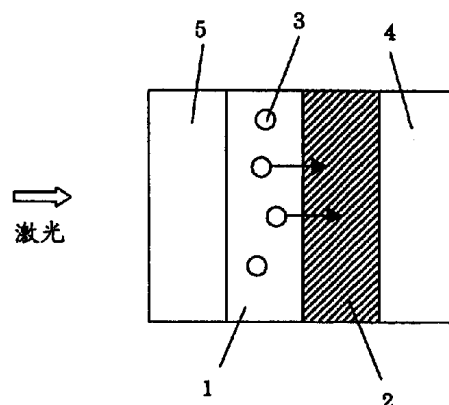
代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称 有机电致发光元件用的材料及其制造方法

[57] 摘要

一种制造有机电致发光元件用材料的方法，该方法包括照射激光，向具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能的目标 2 中，注入构成源极 1 的形成发光中心的化合物 3，形成发光中心。该方法，至少相对目标，使激光作相对移动进行照射，在规定图案中形成发光中心。也可使相互接触的源极和目标相对于激光移动，在规定的图案中形成发光中心。而且，通过照射激光的干涉光，在目标中与上述干涉光的干涉图案相对应的区域内，形成发光中心也行。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种有机电致发光元件用材料的制造方法，该法是通过照射激光，向具有电子迁移功能和空穴迁移功能的至少1种功能的目标中，注入构成源极的形成发光中心的化合物，制造具有发光中心的有机电致发光元件用材料的方法：

(1)至少相对于目标，使激光作相对移动照射，在规定的图案中形成发光中心，或者(2)通过照射激光的干涉光，在目标中与上述干涉光的干涉图案相对应的区域内形成发光中心。

2、根据权利要求1中所述的制造方法，在其方法(1)中，使相互接触的源极和目标对激光移动，在规定的图案中形成发光中心。

3、根据权利要求1中所述的制造方法，在其方法(1)中，通过波导照射激光。

4、根据权利要求1中所述的制造方法，在其方法(1)中，使用光纤照射激光。

5、根据权利要求1中所述的制造方法，在其方法(1)中，相对于目标，使激光作相对移动进行照射，同时，相对激光使源极移动，形成发光中心。

6、根据权利要求1中所述的制造方法，在其方法(2)中，将来自同一光源的激光分割成数条光路，利用光路差进行干涉。

7、根据权利要求6中所述的制造方法，其中，将激光导入空穴或狭缝进行干涉。

8、根据权利要求6中所述的制造方法，其中，经过使激光反射的数条反射路径进行干涉。

9、根据权利要求1中所述的制造方法，其中，以源极的耐磨阈值以下的强度照射激光。

10、根据权利要求1中所述的制造方法，其中，激光是脉冲激光。

11、根据权利要求10中所述的制造方法，其中，在方法(1)中，与脉冲周期同步，使激光相对目标作相对移动。

12、根据权利要求1中所述的制造方法，其中，目标是有机高分子。

13、根据权利要求1中所述的制造方法，其中，目标是由具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能的化合物，和具有能形成被膜的有

机高分子所构成。

14、根据权利要求 13 中所述的制造方法，其中，化合物是从具有电子迁移功能的噁二唑衍生物和具有空穴迁移功能的芳香族三级胺类中选出的至少一种化合物。

5 15、一种利用权利要求 1 中所述的方法制得的有机电致发光元件用材料。

16、一种有机电致发光元件，其中，由一对电极，和介于该对电极之间的权利要求 15 中所述的有机电致发光元件用材料所构成。

10 17、根据权利要求 16 中所述的有机电致发光元件，其中，在一对电极之间，介入由权利要求 12 中所述的有机电致发光元件用材料构成的单层。

有机电致发光元件用的材料 及其制造方法

5

技术领域

本发明是关于通过使用激光的分子注入法，注入形成发光中心化合物，制造有机电致发光元件用材料的方法，和用此方法制得有机电致发光元件用的材料，以及使用该有机电致发光元件用材料的有机电致发光元件。

10

技术背景

以前，根据使用的材料，将电致发光元件(以下有时称作 EL 元件)分成无机 EL 元件和有机 EL 元件。使用无机荧光体分子的无机 EL 元件，一部分已得到实际应用，用于钟表的背照光等方面。而有机 EL 元件与有机 EL 元件相比，在高辉度、高效率、以及高速应答性等方面更为优良，所以，期待它的实用化。

电致发光元件是由具有电子迁移功能、空穴迁移功能、又具有形成发光中心功能的化合物所构成。作为其构造，据报导有仅一层就完全具备上述功能的单层型、不同层具备各个功能的多层型等。其发光原理可认为是，由一对电极注入的电子或空穴，在发光层内进行再结合，生成激子，该激子激发构成发光层中发光材料的分子。

作为构成各层的化合物，可使用发光效率高的低分子量化合物和物理强度高的高分子化合物等。使用低分子量化合物时，可利用蒸镀法成膜，而使用高分子化合物时，多数情况是利用溶液涂布法成膜。

在特开平 8-96959 号公报和特开平 9-63770 号公报中，公开了一种具有单发光层的有机 EL 元件，该单发光层是在具有电子迁移功能和空穴移动功能的高分子粘合剂中分散数种荧光色素所形成。据报导，这些有机 EL 元件，各发光化合物单独发光，作为整体呈现白色光。与多层构造的有机 EL 元件相比，其发光强度难以降低。

这些有机 EL 元件，是把高分子粘合剂和荧光色素在特定的溶剂中分散，涂在基板上的溶液涂布法成膜，所以，难以形成精细的图案，特别是

多色图案(全色化)。

作为形成多色图案的方法,报导有滤色器法和转换法、T.R.Hebner 等人的喷墨法(Appl.Phys.Lett, 72, 5(1998), p.519)、城户等人提出的光漂白法等。

- 5 然而,在滤色器法和色转换法中,虽然具有不需要形成发光层图案的优点,但通过滤色器会降低转换效率。在喷墨法中,利用喷墨形成的图案,由于呈中心增高的圆锥型,表面平滑性低劣,所以,难以形成均匀电极·断面图案以长方形最为理想,但喷墨法却形成图形。另外,图案的大小主要依赖于干燥条件和溶液浓度。在光漂白法中,利用 UV 氧化会失去荧光,
- 10 因而只能使用特殊的发光中心化合物,并且呈现的颜色受到限制。

同样,在以前的利用溶液涂布法制膜时,虽然可使用物理强度高的高分子化合物,但难以形成细微的图案。在上述形成图案的方法中,不仅可使用的化合物受到限制,而且也不能获得 具有适于有机 EL 元件表面平滑性的薄膜。

- 15 作为分子注入法,在特开平 6-297457 号公报中公开了一种注入方法,即,将功能性材料或含有功能性材料的固体材料(A)与注入了功能性成分的固体材料(B)相对置,对它们照射脉冲激光,使功能性成分注入到固体材料(B)中的方法。该文献中还记载了通过调整激光的照射位置,控制功能性成分的注入位置。

- 20 在特开平 8-106006 号公报中公开了一种注入方法,即,将有机高分子化合物中分散了可吸收脉冲激光色素的源极薄膜与由可透过脉冲激光的有机高分子化合物形成的目标薄膜紧密接合,以源极薄膜的耐磨阈值以下的强度,从目标薄膜一侧照射脉冲激光,使色素注入到目标薄膜内的方法。此文献中还记载了分子注入法可用于制作显示滤色器等。该文献中还记载了使目标薄膜与激光点位置和源极薄膜作相对移动,形成图像,在实施例
- 25 中平行移动试料,形成直线状图像。

- 在特开平 2000-150158 号公报中公开了一种制造有机电致发光元件用材料的方法,即,使含有可吸收激光的形成发光中心的化合物源极,与具有电子迁移功能和/或空穴迁移功能的目标相接触,以源极的耐磨阈值以下的
- 30 强度照射脉冲激光,使形成发光中心的化合物注入目标内。该文献中还记载了介入光掩膜,照射激光,可任意设定图案形状。

因此,本发明的目的是提供一种使用高分子化合物作 EL 元件用材料时,可形成细微图案,而且,可简便有效地注入形成发光中心化合物的有机 EL 元件用材料(特别是有机 EL 元件用薄膜)和其制造方法,以及用此方法得到的有机 EL 元件用材料。

- 5 本发明的另一目的是提供一种表面平滑性优良的,与电极的接触性良好的有机 EL 元件用材料以及使用该材料的有机 EL 元件。

发明的公开

- 10 本发明者们为完成上述课题,经过深入研究,结果发现,在使用形成发光中心的化合物构成源极的分子注入法中,(1)使激光对于目标作相对运动,将形成发光中心的化合物注入目标中的方法,或者,(2)利用激光的干涉光,将形成发光中心的化合物注入目标中的方法,可简单有效地形成细微图案,至此完成本发明。

- 15 即,本发明有机 EL 元件用材料的制造方法,是照射激光,使构成源极的形成发光中心的化合物,注入具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能的目标中,制造具有发光中心的有机电致发光元件用材料的方法:(1)至少对目标作相对移动,照射激光,在规定的目标中形成发光中心,或者(2)通过照射激光的干涉光,在目标内,与上述干涉光的干涉图案相对应的区域内形成发光中心。

- 20 在上述方法(1)中,也可使相互接触的源极和目标相对激光移动,在规定的图案中形成发光中心。既可通过波导照射激光,也可使用光纤照射激光。在对目标作相对移动照射激光的同时使源极对激光移动,也可形成发光中心。激光既可以是脉冲激光,也可与脉冲周期同步使激光对目标作相对移动。

- 25 上述方法(2)中,也可将来自同一光源的激光分割成数条光路,利用光路差产生干涉光。例如,既可把激光导入空穴和狭缝产生干涉,也可经过使激光反射的数条反射路产生干涉。

- 30 在上述方法(1)和(2)中,也可以以源极的耐磨阈值以下的强度照射激光。激光也可以是脉冲激光。目标也可以是有机高分子。目标可以是由具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少 1 种功能的化合物,和具有能形成被膜的有机高分子构成。上述化合物可以是具有电子迁移功能的噻二唑衍

生物和/或具有空穴迁移功能的芳香族三级胺类。

本发明也包括利用上述制造方法得到的有机 EL 元件用材料，及使用了该有机 EL 元件用材料的有机 EL 元件。

5 附图的简单说明

图 1 是注入形成发光中心化合物方法之一例的方法(1)简要说明图。

图 2 是注入形成发光中心化合物方法又一例的方法(2)简要说明图。

图 3 是表示本发明有机电致发光元件之一例(单层构造)的简要断面图。

图 4 是表示本发明有机电致发光元件另一例(多层构造)的简要断面图。

10 图 5 是表示本发明有机电致发光元件又一例(多层构造)的简要断面图。

图 6 是表示本发明有机电致发光元件再一例(多层构造)的简要断面图。

图 7 是本发明方法(1)中的另一制造方法的简要说明图。

实施发明的最佳方案

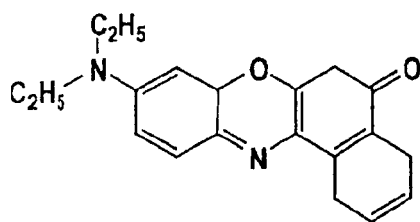
15 [源极(A)]

源极，至少要含有形成发光中心的化合物，形成发光中心的化合物可单独构成，或者由形成发光中心的化合物和粘合剂构成。

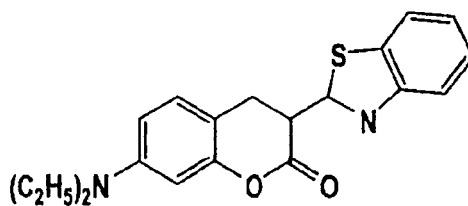
(形成发光中心化合物)

20 作为形成发光中心的化合物，可使用具有作为有机 EL 元件用的发光中心化合物的功能，能吸收激光的化合物，特别是可使用由电子和/或空穴(空穴)激发进行发光的化合物。作为形成发光中心的化合物，例如，可以举出 2，5-二(5-叔丁基-2-苯并噁唑基)-噻吩等二(C₁₋₆ 烷基-苯并噁唑基)噻吩、尼罗红、香豆素 6、香豆素 7 等香豆素类、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对-二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃等 4-(二氰基 C₁₋₄ 亚烷基)-2- C₁₋₄ 烷基-6-(对-二 C₁₋₄ 烷基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃、喹酮等含有氧原子、氮原子和硫原子中
25 至少 1 种杂原子的杂环化合物；红荧烯、茈等缩合多环烃；1，1，4，4-四苯基-1，3-丁二烯(TPB)等四 C₆₋₁₂ 芳基-1，3-丁二烯；1，4-二(2-(4-乙基苯基)乙炔基)苯等二(2-(4- C₁₋₄ 烷基苯基)C₂₋₄ 炔基)苯；4，4'-二(2，2'-二苯基乙烯基)联苯等二(2，2'-二 C₆₋₁₂ 芳基苯基)联苯等。其中，优选的是尼罗红、
30 香豆素 6。

尼罗红和香豆素 6 的结构如下



尼罗红



香豆素 6

尼罗红的发光波长为 580nm(发红色光)、香豆素 6 的发光波长为 490nm(发绿色光)。

这些形成发光中心的化合物可单独使用, 或 2 种以上组合使用。

10 (粘合剂)

作为粘合剂可使用通常具有能形成皮膜的树脂(热塑性树脂、热固性树脂)。

作为热塑性树脂, 例如, 可以举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚丁烯等烯烃系树脂; 聚苯乙烯、橡胶改性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等苯乙烯系树脂; 丙烯酸系树脂[(甲基)丙烯酸系单体(例如, (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸 C₁₋₆ 烷基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等(甲基)丙烯酸羟 C₂₋₄ 烷基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈等)的单独或共聚物, 上述(甲基)丙烯酸系单体与共聚性单体(例如, 苯乙烯等芳香族乙烯单体等)的共聚物(甲基甲基丙烯酸酯-苯乙烯共聚物等)]; 聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物等乙醇系聚合物、聚氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚偏氯乙烯、聚醋酸乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚乙烯乙酰等乙烯系树脂; 6-尼龙、6, 6-尼龙、6, 10-尼龙、6, 12-尼龙等聚酰胺系树脂; 聚酯树脂[例如, 聚亚烷基对苯二甲酸酯(聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯等)、聚亚烷基萘二甲酸酯等亚烷基丙烯酸酯系树脂或亚烷基丙烯酸酯共聚酯树脂]; 氟系树脂; 聚碳酸酯; 聚缩醛; 聚苯基醚; 聚亚苯基硫化物; 聚醚砜; 聚醚酮; 热塑性聚酰亚胺; 热塑性聚氨酯; 降冰片烯系聚合物等。

作为热固性树脂, 有酚树脂、氨基树脂(尿素树脂、密胺树脂等)、热固性丙烯酸树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、二烯丙基丁酸酯树脂、环氧树脂、硅酮树脂等。

这些粘合剂可单独使用，或二种以上组合使用。

源极中的形成发光中心化合物的含量，没有特殊限制，为 0.1~100 重量%，优选 1~90 重量%，更优选 5~80 重量%。由形成发光中心化合物和粘合剂构成源极时，形成发光中心化合物的含量，没有特殊限制，例如，

- 5 对于 100 重量份粘合剂，为 0.1~60 重量份，优选为 1~30 重量份，更优选为 3~20 重量份。

源极，通常以薄膜形态使用。另外，源极也可以是在基板或目标上形成的、由上述形成发光中心的单独化合物构成的被膜，或形成发光中心的化合物和粘合剂构成的被膜。作为基板，从源极侧照射激光时，是可透过
10 激光的透明状，例如可以举出钠玻璃、无碱玻璃、石英玻璃等玻璃板，或聚酯、聚苯乙烯、丙烯酸系树脂、乙烯系树脂(聚乙烯缩醛等)、聚砒、聚醚砒等高分子片或薄膜等。

源极膜的制造方法，没有特殊限制，例如可以举出惯用的方法(例如，蒸镀法(真空蒸镀法等)等干法、旋转涂布法、浸渍涂布法、模具涂布法等使用溶剂的湿式涂布法等)等。也可利用惯用的膜制造方法(例如，流延法、挤压法等)形成薄膜。
15

在用于形成源极被膜(涂膜)的涂布剂(涂布液)中，根据需要也可使用溶剂(例如，水；甲醇、乙醇等醇类；醋酸乙酯、醋酸异丁酯等酯类；丙酮、甲乙酮等酮类；甲苯等芳香族烃类；环己烷等脂环式烃类；氯仿、氯苯等
20 卤代烃类；醚类；赛璐索类；卡必醇类等)等。薄膜(或被膜)的厚度没有限制，为 0.01~50 μm ，优选 0.1~30 μm ，更优选 0.5~20 μm 。

虽然源极不能在图案中形成，但它本身可形成规定的图案，根据需要，可把基板(基质材料)或目标上形成图案的被膜，用作源极，例如，含有形成发光中心化合物的薄膜或片，利用冲切等方法形成图案，得到源极。作为
25 基板，最好是能透过激光的，透明的，例如，钠玻璃、无碱玻璃、石英玻璃等玻璃，或聚酯、聚苯乙烯、丙烯酸系树脂、乙烯系树脂(聚乙烯缩醛等)、聚砒、聚醚砒等高分子片或膜等。

在形成源极图案时，作为图案可根据用途适当选择，例如，可以是一维图案[点状(点状)、线状(如平行线、随意线、格子状等)]、二维图案[平面形状(如圆状、椭圆状、三角形、正方形等多角形状、星状等)]中的任一种。
30 作为在基板上形成规定图案的方法，例如利用筛网印刷等印刷法、喷墨法、

熔融转印法或热转印法，与蒙版组合进行的蒸镀法(升华印刷法)在基板或目标上形成规定的图案。

[目标(B)]

- 5 目标具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能，对此没有特殊限制，可以是(I)具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能的树脂，或(II)在不具有电子迁移功能和空穴迁移功能的树脂上，赋与电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能的树脂组合物。作为(I)和(II)中使用的树脂，最好是具有能形成被膜的树脂(粘合剂)。在从目标一侧射入激光时，
10 目标可透过激光。

- 作为上述具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能的树脂(I)，例如，可以举出聚亚苯基亚乙烯基类[例如，聚亚苯基亚乙烯基、聚(2,5-二甲氧基亚苯基亚乙烯基)、聚亚萘基亚乙烯基等具有置换基(C_{1-10} 烷基等)的 C_{6-12} 亚芳基亚乙烯基的单独或共聚物]；聚亚苯基类(特别是聚对亚苯基类)[例如，聚对亚苯基、聚 2,5-二甲氧基对亚苯基等具有置换基(C_{1-10} 烷基等)的亚苯基单独或共聚物]；聚噻吩类[聚(3-烷基噻吩)等聚 C_{1-20} 烷基噻吩类、聚(3-环己基噻吩)等聚 C_{3-20} 环己基噻吩类、聚(3-(4-正己基苯基)噻吩)等具有置换基(C_{1-10} 烷基)的 C_{6-20} 芳基噻吩类的单独或共聚物]；聚 C_{1-20} 烷基苄等聚苄类；聚-N-乙烯基咔唑(PVK)、聚-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯、聚(N-(对-二苯基氨基)苯基甲基丙烯酰胺)、聚(N,N'-二苯基)-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二氨基甲基丙烯酰胺(PTPDMA)、聚-4-(5-苯基-1,3,4-噁二唑)苯乙烯等在主链或侧链上具有空穴迁移功能和电子迁移功能基中选择至少1种功能基的乙烯系聚合物；聚甲基苯基硅烷等聚 C_{1-4} 烷基苯基硅烷；在侧链或主链上具有芳香胺衍生物的聚合物；或它们的共聚物等。这些树脂可单独使用，或二种以上组合使用。作为优选的目标，可以举出含有以聚-N-乙烯基咔唑或N-乙烯基咔唑为主成分(50重量%以上，优选60~98重量%)的共聚物、在侧链或主链上具有芳香胺衍生物的聚合物等。
25

- PVK 是非晶质，耐热性优良(玻璃化转变温度 T_g : 224℃)。上述 PVK 的聚合度没有特殊限制，例如，为 200~5000(例如 300~3000)、优选 500~
30 2000(例如 500~1500)。

而且，根据需要，在上述树脂(I)上也可赋与电子迁移功能或空穴迁

移功能。

作为具有电子迁移功能的化合物，例如，可以举出噁二唑衍生物[例如，2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、2,5-二(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)、1,3-二[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑]苯(BPOB)、5 1,3,5-三[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑]苯(TPOB)、1,3,5-三[5-(1-萘基)-1,3,4-噁二唑]苯(TNOB)等具有置换基的C₆₋₂₀芳基的噁二唑衍生物]；二苯醌类[例如，3,5,3',5'-四-叔丁基二苯醌等具有置换基(C₁₋₁₀烷基等)的二苯醌类；1,2,3,4,5-五苯基-1,3-环戊二烯(PPCP)；三(8-喹啉醇基)铝(Ⅲ)络合物、二(苯并喹啉醇基)铍络合物、三(10-羟苯[h]喹啉醇基)铍络合物等喹啉酸络合物。PBD 最好。

作为具有空穴迁移功能的化合物，例如有 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPD)、1,1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷、N,N,N',N'-四(3-甲基苯基)-1,3-二氨基苯(PDA)、4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(间-MTDATA)、4,4',4''-三(1-萘基苯基氨基)三苯基胺(1-TNATA)、4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺(2-TNATA)、4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、1,3,5-三[4-(3-甲基苯基苯基氨基)苯基]苯(间-MTDAPB)、三苯基胺等芳香族三级胺类；酞菁类等。

上述化合物可单独使用,或二种以上组合使用。这些化合物中，由电子 20 和/或空穴激发发光的化合物可用作形成发光中心的化合物。

树脂(I)(例如 PVK)中所含的上述成分的比率,可在不损害作为有机 EL 元件用材料功能的范围内选择，例如，对于 100 重量份树脂(I)为 10~300 重量份，最好 20~200 重量份。

目标，在由树脂(I)和上述化合物构成时，在下述的有机 EL 元件中， 25 可形成单层结构，不仅能提高发光效率，而且在经济方面也很有益。

作为树脂组合物(Ⅱ)中使用的树脂，没有特殊限定，例如，可使用上述所示具有能形成被膜的各种粘合剂(热塑性树脂和热固性树脂等)也可给这些树脂赋予电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能。作为能赋予电子迁移功能和/或空穴迁移功能所用的化合物，可以举出与上述相同的化合物。 30 物。

具有电子迁移功能或空穴迁移功能的化合物添加量，对于 100 重量份

粘合剂树脂，为 10~300 重量份(例如 10~200 重量份)，最好 20~100 重量份(例如 20~80 重量份)。

也可将上述树脂(I)和树脂组合物(II)组合使用，还可赋予电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能。

- 5 对目标的形态没有特殊限制，通常以薄膜形态使用。目标可以采用和上述源极相同的方法形成，但通常是在上述示例的基板上形成。

[有机 EL 元件用材料的制造方法(分子注入法)]

- 10 本发明有机 EL 元件用材料的制造方法，是照射激光，将源极中的形成发光中心的化合物注入到上述目标中的方法，(1)至少使激光相对于目标作相对移动，藉此，在规定的图案中使发光中心形成，或者(2)照射激光的干涉光，目标中与上述干涉光的干涉图案相对应的区域中，形成发光中心。激光可以从(A)源极侧或目标侧(B)照射。通常使用薄膜作为目标，制造有机 EL 元件用膜。也可使目标和源极接触。

- 15 作为本发明中使用的激光，因所用形成发光中心化合物的种类的不同而异，例如，具有波长 190~1100nm 的振荡波长的激光，使用脉冲激光时，例如，频率数为 0.5~50Hz，最好为 0.5~30Hz。脉冲宽度因激光波长不同而异，为 10ps~10 μ s(例如 10ps~1 μ s)，最好为 50ps~100ns(例如 100ps~50ns)左右。脉冲宽度越短，越能抑制形成发光中心化合物的分解等，难以
20 受到损伤。

- 作为激光光源，例如有气体激光[ArF 激基缔合物激光(193nm)、KrF 激基缔合物激光(248 nm)、XeCl 激基缔合物激光(308 nm)、XeF 激基缔合物激光(351 nm)、氮激光(337nm)]，色素激光(氮激光、激基缔合物激光、或 YAG 激光激发 300~1000nm)，固体激光[(Nd: YAG 激发，半导体激光
25 激发等)；红宝石激光(694nm)、半导体激光(650~980nm)、可调谐二极管激光(630~1550nm)、钛蓝宝石激光(Nd: YAG 激发、345~500nm、690~1000nm)、Nd: YAG 激光(FHG: 266 nm、THG: 354 nm、SHG: 532 nm、基本波: 1064 nm)]等。

- 30 本发明的制造方法中，以源极(即，形成发光中心化合物或粘合剂)的耐磨阈值以下的强度，照射激光，藉此可有效地将形成发光中心的化合物注入目标中。通过调整激光的强度、波长、照射次数等，可控制注入量。

源极(A)的耐磨阈值,因构成源极的形成发光中心化合物种类的不同而异,激光的波长取决于脉冲宽度。因此,本发明中,将耐磨阈值定义如下。

使用与本发明中所用的相同的源极和激光,向源极照射1次闪光的激光,用接触型表面形状测定装置(例如,SLOAN社制,DEKTAK30

5 30ST)观察该源极时,在激光照射表面上,把引起照射表面中50nm以上形状变化的最小激光强度(mJ/cm^2),定义为本发明中的耐磨阈值。

以下利用附图对本发明有机EL元件用材料(特别是有机EL元件

用薄膜)的制造方法进行说明。图1是表示上述方法(1)中制造方法的简
要图,图2是表示本发明上述方法(2)中制造方法的简要图。图中示出了源
10 极1、目标2、形成发光中心化合物3、目标侧的基板4、源极侧基板5、空
穴6。

图1中,首先,将基板5上形成的源极1与基板4上形成的目标2接
触或贴紧,从源极1一侧,相对于目标作相对移动地照射源极的耐磨阈值
以下强度的激光。这样,吸收了激光的形成发光中心的化合物具有了很高
15 的平移能量,从而未分解地注入到目标2中,得到有机EL元件用的材料(特
别是薄膜)。

图2中,首先,将基板5上形成的源极1与基板4上形成的目标2接
触或贴紧,从源极1一侧,照射低于源极耐磨阈值以下强度的激光,通过
将其导入空穴6引起干涉。这样吸收了激光干涉光的形成发光中心化合物
20 具有了很高的平移能量,未分解地原样注入到目标2中与上述干涉光的干
涉图案相对应的区域内,得到有机EL元件用材料(特别是薄膜)。

上述方法(1)和(2)中,照射次数,通常为1~200次,优选的1~150次,
更优选1~100次左右(例如5~50次)。另外,也可从目标一侧照射激光。
源极也可在目标上作为表面层直接形成。目标上形成的源极,在注入形成
25 发光中心的化合物后,可以目标上除掉。另外,源极也可以在表面层去除
或剥离时形成。

作为使用的基板,最好是透明的,可透过激光的,例如,可使用上述
示出的基板(石英玻璃等玻璃板、高分子片或膜等)。基板,既可以原样使用
形成源极或目标薄膜时使用的基板,也可以重新制作。

30 在本发明的制造有机EL元件用材料的方法中,激光束的断面形状,
没有特殊限制,可以是圆状、椭圆状、多角形状(三角形、四角形等)等。激

光的平均束面积没有特殊限制，可根据要求在很宽的范围内选择。例如， $0.01 \sim 5000 \mu\text{m}^2$ ，优选 $0.1 \sim 4000 \mu\text{m}^2$ ，更优选 $1 \sim 3000 \mu\text{m}^2$ 。在上述方法(1)中，可将激光束面积缩小到所要求的大小，扫描规定的图形，藉此，也可形成图案，或者加大激光束的面积，使用预先在图案中形成的源极，或通过光掩膜相对地扫描激光，藉此，也将规定区域内形成发光中心的化合物注入目标内。

也可使用具有不同的形成发光中心化合物的数个源极。例如，使用在可见光域内发光的化合物(发黄、红、绿或蓝等光的化合物)，可得到所要求的发光色。另外在上述方法(2)中，使用数个源极，也可将红、绿、蓝等发光色进行排列(例如，纵线条、三角形排列、正方形排列等)形成对应的干涉条纹。因此，根据本发明，可得到具有多色多彩形状图案的有机 EL 元件用材料。

上述方法(1)中的特色，是至少相对于目标使激光作相对移动，将源极中形成发光中心的化合物注入到具有规定图案的目标中。在该方法(1)中，使源极和目标相互接触来确定位置，源极和目标既可相伴移动，也可相对目标使源极作相对移动。源极和目标相互接触时，激光的照射，例如可采用以下任一方法，即，(1-1)相对于源极和目标使激光光路移动的方法；(1-2)相对于激光的光路使源极和目标移动的方法。这些方法中，激光的光路，不仅只是激光光源的相对移动；(1-3)也可利用控制光路的装置进行移动。

作为(1-3)控制光路的方法，可以举出利用物理的或物理光学装置(例如，光纤、反射镜(全反射镜、半反射镜等)、透镜(集光透镜等)、偏向棱镜等光学元件(或光学部件)或它们的组合装置)的方法；利用电光学装置(例如向电光学结晶(双折射结晶)施加电压等)，使波导的光线光路移动的方法；利用超声波的方法等。作为利用超声波的方法，例如，将水、硫属元素系玻璃质、 $\text{PbMoO}_4 \sim \text{TeO}_2$ 、Ge、 $\text{LiNbO}_3 \sim \text{GaP}$ 等结晶材料作为介质，通过压电薄膜转换器(例如， LiNbO_3 和 ZnO 等压电元件)等，向该介质施加电压，藉此，对介质产生超声波，使波导移动。

在上述物理的或物理光学的方法中，当利用光纤使激光光路移动时，可降低激光的传输损失，有效且简便地形成细微图案。

在上述方法(1)中，不仅只是直线的，至少相对于目标，使激光作 2 维的相对移动。因此，可有效地将源极的形成发光中心化合物注入具有规定

图案的目标中，形成2维图案的发光中心。

例如，使源极和目标接触，使目标面或源极面向上，固定在沿X-Y轴方向移动的台面上，并设置传感器，检测从上述目标(或源极)的基准位置向X轴和Y轴方向的变位，对上述传感器的检测信号作出应答，使上述台面
5 沿X轴和Y轴方向进行移动，藉此很容易进行高精度的位置确定，同时可形成2维的细微图案。还有，根据需要，设置贮存上述图案数据的存储器，以及设置对上述图案信号作出应答，使激光和/或台面移动的控制器，藉此，可简便地进行图案形成。

使用脉冲激光作为激光时，使与脉冲周期同步，利用上述方法，至少
10 相对于目标使激光作相对移动时，可使目标和激光相对位移，有效地将形成发光中心化合物注入目标内。在此方法中，虽然可相对于激光使目标移动，但多数情况是与脉冲同步地控制激光或激光光路。

而且，在本发明中，至少相对于目标，使激光作相对移动，也可使源极对激光进行移动。还有，对源极的同一部位反复照射激光时，形成发光
15 中心的化合物被消耗，发光中心不能有效形成。这种情况下，使激光相对于目标作相对移动进行照射，同时，相对激光使源极作相对移动，可有效而且高效率地将发光中心形成化合物注入目标内。

例如，也可有效形成发光色不同的数个发光中心(例如全色发光

光中心)。根据上述方法(1)，在源极上，由各形成发光中心的化合物构
20 成的数个区域、例如，由形成黄色发光中心化合物构成的区域，由形成红色发光中心化合物构成的区域、由形成蓝色发光中心化合物构成的区域。当使用这样的源极时，相对于激光和/或目标，使源极在X轴方向和/或Y轴方向上作相对移动，藉此使用一个源极，就可形成不同发光色的数个发光中心。

25 图7是表示上述方法(1)中另一制造方法的简要图。在该例中，相对于目标，使激光的光路(光源或导波)在纵向和/或横向上移动，使激光照射到源极的由绿色形成发光中心化合物构成的区域上，在目标上形成绿色发光中心后，再相对激光使源极移动，接着，使激光照射由形成红色发光中心化合物构成的区域，在目标上形成红色发光中心。同样在目标上形成蓝色
30 发光中心，藉此可制造出全色发光的有机EL元件材料。另外，在此方法中，通过源极，相对于目标，一边使脉冲激光沿纵向和/或横向扫描，一边进行

照射,也可使源极 1 和目标 2 在激光照射部位相互接触。还可利用输送机
构使源极 1 沿 X 轴和/或 Y 轴移动。

这样,使源极相对于激光作移动时,使用单一的源极,也可形成发光
色形成的数个发光中心,同时,也不会白白地使用形成发光中心的化合物,
5 由于有效地注入形成发光中心的化合物,所以在费用上也是经济的。另外,
也可以采用不定长度的膜等形成源极,使用这样的膜时,可连续制造形成
发光中心化合物。

上述方法(2)的特色是利用了激光的高干涉性(相干性),通过激光的干
涉光,可在目标中与上述干涉光的干涉图案相对应的区域内形成发光中心。
10 干涉中也包括衍射(根据惠更斯原理,认为是细波(二次波)的干涉)(《激光基
础与实验》,松平维石著,共立出版株式会社发行,第 11 版,54 页)。

在上述方法(2)中,将来自同一光源的激光分割成数个光路,利用这种
光路差产生激光的干涉。作为使激光干涉的方法,并不限于图 2 所示的使
用空穴的方法,例如,还可使用如下任何方法,即,(2-1)将激光导入空穴
15 或狭缝进行干涉的方法;(2-2)使激光经过数个可反射的反射路径进行干涉
的方法。

在空穴或狭缝中,狭缝宽度(空穴时是空穴的平均直径)没有特殊限制,
为 0.01~100mm,优选 0.1~10mm、更优选 0.5~5mm(例如

0.5~3mm)。空穴的形状没有特殊限定,可以是圆状、椭圆状、多角形
20 状(三角形、四角形等)等。空穴的形状为非圆状时,所说的平均直径系指外
接圆的半径直径。

空穴和狭缝,可以是单一的空穴或狭缝,也可以分别使用数个(例如,双狭
缝等)。还可以将空穴和狭缝组合使用。导入空穴或狭缝的激光,利用光路
差形成干涉(在使用一个空穴或狭缝时,形成衍射),产生干涉条纹(或衍射
25 条纹)。

在上述(2-2)方法中,为了反射激光,通常使用镜子(例如,半透镜、反
射镜)。特别是使用半透镜,可简单地使透过光和反射光产生光路差。例如,
从激光的入射方向往以规定的倾斜角度配置的半透镜上入射激光,一部分
激光透过,其余的激光,相对于激光入射方向的直行方向被反射。使上述
30 透过光入射到与上述半透镜保持规定间距的第 1 反射镜上。另一方面,使
上述反射光,入射到与上述距离不同间距的第 2 反射镜上。这样通过第 1

和第2反射镜反射，经过不同的反射路径的激光，再次入射到上述半透镜上，使得到的激光入射到目标上，由光路差引起干涉。另外，若调整上述透镜和反射镜的距离，可得到所要求的干涉图案。

上述半透镜和反射镜可使用1个或数个。为了使激光有效地入射到半透镜上，也可通过透镜(望远镜透镜等)等，使激光变成平行光束，入射到半透镜上。

在这种方法(2-1)或(2-2)中，通过适当选择空穴直径或狭缝宽度、镜子的位置等，改变光路差，可调整干涉条纹的间距和干涉条纹的形状，而不必通过掩膜等，就能得到所要求的干涉图案(干涉条纹)。特别是将空穴直径和狭缝宽度减小到激光的波长程度时，可得到细微间距的干涉条纹，很容易形成发光中心化合物的细微图案。而且，干涉条纹，通常由于是中心能量达到最高的同心圆状(对称形)图案，所以，可调整形成发光中心化合物的注入量。

根据本发明的制造方法，注入的形成发光中心化合物，不是以分散或扩散的形态，而是以分级型注入(即，注入到目标内的深度为均匀的矩形形态)目标中。其深度，随形成发光中心化合物和目标的种类，或激光强度等而不同，例如，为10~300nm、优选为15~200nm、更优选为20~100nm左右。若在耐磨阈值以下进行照射，不会降低有机EL元件用材料表面的平滑性，并能有效地注入形成发光中心化合物。

20

[有机电致发光元件]

本发明的有机电致发光元件，是由用上述方法得到的有机EL元件用材料(特别是由注入了形成发光中心化合物的目标膜构成的发光层)和一对电极所构成。

25 作为阳极，可使用通过真空蒸镀法等形成的透明电极(例如，铟-锡-氧化物(ITO)电极)等，作为阴极，可使用功函数小的高导电性金属(例如，镁、锂、铝或银等)。使用镁作为阴极时，为了提高与有机EL元件用膜的粘接性，也可与少量(如1~10重量%)的银共同蒸镀。

30 发光层，在具有电子迁移功能和空穴迁移功能时，本发明的有机EL元件可以是单层构造。在不具备电子迁移功能和空穴迁移功能中的任何一种功能的场合，或在提高各种功能的场合，也可利用以前的蒸镀法或溶液

涂布法等层合上具有该功能的层。这些层既可以是低分子化合物，也可以是高分子化合物。有机 EL 元件的构造，例如，可以是图 3~6 所示的单层或多层构造。

即,如图 3 所示,在基板 10 上形成阳极 11、在其上依次层合上发光层 12、
5 阴极 13 的有机 EL 元件;如图 4 所示,在基板 20 上形成阳极 21,在其上依次层合上空穴迁移层 24、发光层 22、阴极 23 的有机 EL 元件。而且,如图 5 所示,在基板 30 上形成阳极 31,在其上依次层合上发光层 32、电子迁移层 35、阴极 33 的有机 EL 元件;如图 6 所示,在基板 40 上形成阳极 41,在其上依次层合上空穴迁移层 44、发光层 42、电子迁移层 45、阴极 43 的
10 有机 EL 元件。

构成有机 EL 元件的各层膜厚,没有特殊限制,为 10nm~1 μ m(例如,10~500nm),优选 30~300nm、更优选 30~200nm、尤其优选 50~200nm。使用薄膜时,薄膜厚度可从上述相同的范围内选择。

作为基板,可使用上述所示基板,例如,可透过激光的透明基板(例如,
15 钠玻璃、无碱玻璃、石英玻璃等玻璃板,或者,聚酯、聚砷、聚醚砷等高分子片或膜等)。在制作弹性的有机 EL 元件时,最好是高分子薄膜。基板,分子注入时使用的基板可原样使用,也可重新制作。

根据本发明的方法,在有机 EL 元件中,采用以前使用的高分子化合物的有机 EL 元件难以形成细微多色图案。而且,本发明的有机 EL 元件用
20 材料(特别是有机 EL 元件用薄膜),由于表面平滑性优良,与电极的接合性很好,还有,以逐级型注入形成发光中心的化合物,所以施加电压时,不仅不产生电压偏差,而且能以高精度形成所要求的图案。

工业上的应用可能性

25 本发明中,通过至少使激光对目标作相对移动,可高精度的确定位置,并能简便地形成细微图案,同时,如果采用光学纤维等,则可以形成高精度的细微图案。另外,至少使激光对目标作相对移动,同时对激光使源极移动,藉此,可有效地注入形成发光中心化合物。

本发明中,利用激光的高干涉性,通过激光的干涉光,可在与干涉图
30 案相对应的区域内形成发光中心。通过适当选择空穴直径或狭缝宽度等,可调整干涉图案所要求的形状及间距,并能简便地形成细微图案。

实施例

以下根据实施例详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例所限定。

实施例 1

5 (源极膜的制造)

将含有 5 重量%香豆素 6(日本感光色素(株)制)的聚甲基丙烯酸丁酯(アルドリッチ社制，分子量 3.4×10^5)溶解在氯苯中，利用旋转涂布法，在石英基板上制作 $1 \mu\text{m}$ 厚的膜。

(目标膜的制造)

- 10 将具有空穴迁移功能的聚-N-乙烯基咔唑(PVK：关东化学(株)制)500mg，和具有电子迁移功能的 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD：アルドリッチ社制)500mg，溶解在 1,2-二氯乙烷 10mL 中。另一方面，在玻璃基板上形成铟-锡-氧化物(ITO)被膜。使用上述 1,2-二氯乙烷溶液，利用浸渍涂布法，在 ITO 被膜上，制作膜厚 100nm 的具有电子空
- 15 穴迁移功能的目标膜。

(分子注入)

- 将上述得到的源极膜和目标膜相接触，使目标膜面向上，固定在可沿 X 轴和 Y 轴方向移动的台面上，使用可发射激光束面积 20mm^2 、脉冲宽度 10ns 的 XeF 激基缔合物激光(波长 351nm)的激光加工装置，使上述台面相对激光在 X-Y 轴方向上移动，在 20mm^2 的图案中注入形成发光中心合物。
- 20

(有机 EL 元件)

在分子注入的目标膜(试料 1)上，利用真空蒸镀法，制作厚度 20nm 的 Al/Li 电极(高纯度化学(株)制，Li 含量为 0.78 重量)，得到有机 EL 元件 1。

- 25 将上述有机 EL 元件的 ITO 电极作阳极，将 Al/Li 电极层作阴极，在大气中，向两电极间施加直流电场，使其发光。可确认有机 EL 元件 1，由约 18V 电压即可发光。在注入了香豆素 6 的区域内，可确认香豆素 6 发绿色光，在上述区域以外的部分中，可确认 PVK 发蓝色光。

实施例 2

(源极的制作)

- 30 将含有 5 重量%香豆素 6(日本感光色素(株)制)的聚甲基丙烯酸丁酯(アルドリッチ社制，分子量 3.4×10^5)溶解在氯苯中，利用旋转涂布法涂布在

石英基板上，制作成 $2\mu\text{m}$ 的源极膜。

(目标膜的制作)

和实施例 1 同样制作目标膜。

(分子注入)

- 5 使上述得到的 2 个膜接触，制成试料，从目标基板一侧，通过直径 1mm 的针孔，照射 10 次 YAG 激光的 3 倍波(波长 355nm，脉冲宽 3ns，每单位面积的照射能量为 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 束直径 1.8mm)。

(有机 EL 元件)

- 10 利用真空蒸镀法，在注入分子的目标膜上制作厚度 20nm 的 Al/Li 电极层(高纯度化学(株)制，Li 含量 0.78 重量%)，得到有机电致发光元件。将上述有机电致发光元件的 ITO 电极作为阳极、将 Al/Li 电极层作为阴极，在大气中，向两电极间施加直流电场，使其发光。可以确认利用约 18V 电压即可发光。可以确认反映 YAG 激光通过针孔时产生的光干涉形状为以同心圆状发出绿色光环图案。没有分子注入部分，可确认发出 PVK 的蓝色光，
- 15 而分子注入部分，可确认发出香豆素 6 的绿色光。

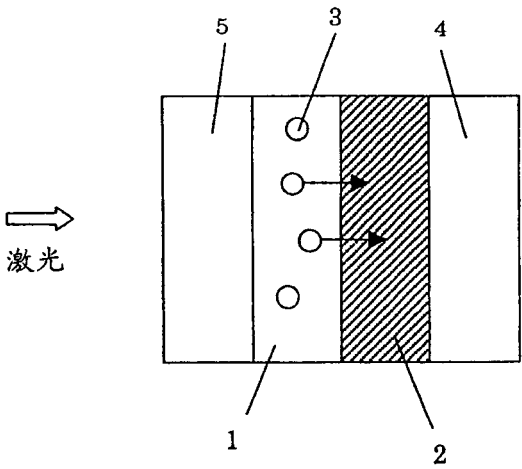


图 1

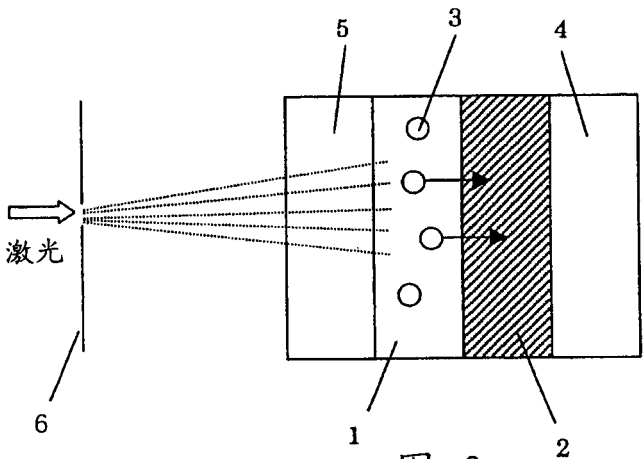


图 2

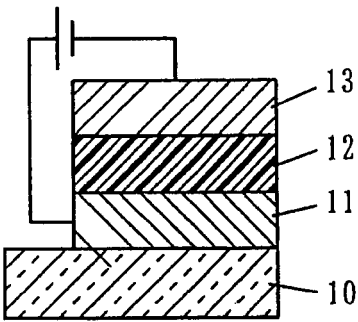


图 3

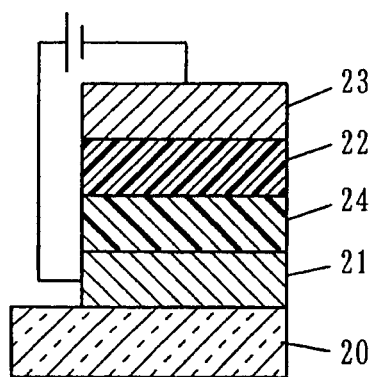


图 4

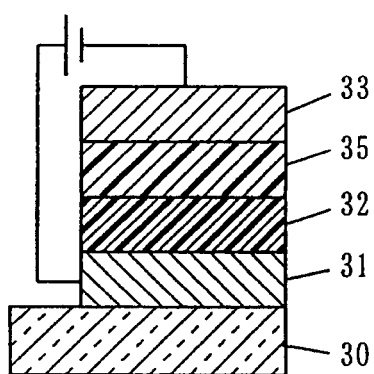


图 5

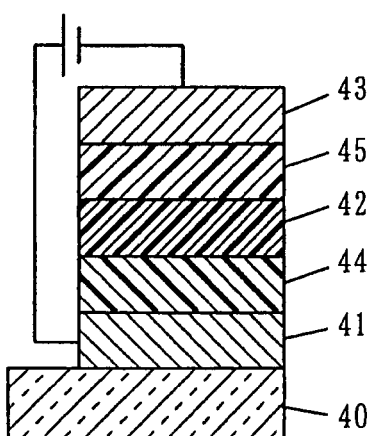


图 6

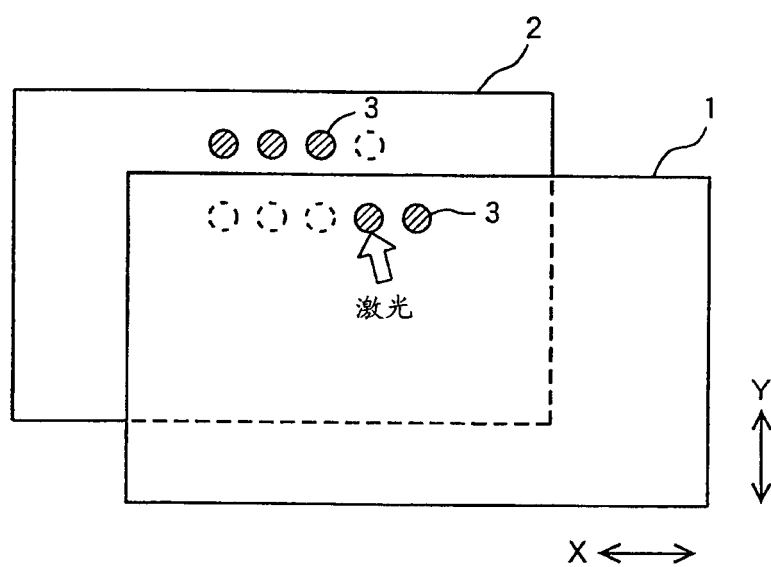


图 7

专利名称(译)	有机电致发光元件用的材料及其制造方法		
公开(公告)号	CN1401204A	公开(公告)日	2003-03-05
申请号	CN01805026.3	申请日	2001-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业株式会社		
[标]发明人	北口透 蒲原茂树		
发明人	北口透 蒲原茂树		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/14 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5036 H01L51/005 H01L51/0009 H01L51/0062 H01L51/5048 H01L51/5012		
优先权	2000387823 2000-12-20 JP 2001068611 2001-03-12 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种制造有机电致发光元件用材料的方法，该法包括照射激光，向具有电子迁移功能和空穴迁移功能中至少一种功能的目标2中，注入构成源极1的形成发光中心的化合物3，形成发光中心。该方法，至少相对目标，使激光作相对移动进行照射，在规定图案中形成发光中心。也可使相互接触的源极和目标相对于激光移动，在规定的图案中形成发光中心。而且，通过照射激光的干涉光，在目标中与上述干涉光的干涉图案相对应的区域内，形成发光中心也行。

