

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-18994

(P2007-18994A)

(43) 公開日 平成19年1月25日(2007.1.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	3K007
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	5C094
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	5G435
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26 Z	
G09F 9/00 (2006.01)	G09F 9/00 338	
審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-276240 (P2005-276240)	(71) 出願人	000002004
(22) 出願日	平成17年9月22日 (2005. 9. 22)		昭和電工株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2004-278158 (P2004-278158)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(32) 優先日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)	(74) 代理人	100081994
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 鈴木 俊一郎
(31) 優先権主張番号	特願2005-166848 (P2005-166848)	(74) 代理人	100103218
(32) 優先日	平成17年6月7日 (2005. 6. 7)		弁理士 牧村 浩次
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	福地 隆
			千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
			電工株式会社研究開発センター内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 パターニング方法、成膜方法、エレクトロルミネッセンス素子の製造方法、エレクトロルミネッセンス素子および電界発光表示装置

(57) 【要約】

【課題】

精細度が高く、製造コストが低いEL素子および電界発光表示装置を提供すること。

【解決手段】

(a) 基板と、
 (b) 該基板上の一部に形成された、光触媒を含有する光触媒層と、
 (c) 該基板(a)と該光触媒層(b)とを備える基材の上表面に形成された、該光触媒の作用により分解され得るパターニング層と
 を備える基材を露光することにより、該光触媒層上の該パターニング層(c)を分解除去し、該光触媒層の上表面の少なくとも一部を露出させるパターニング工程を含むことを特徴とするパターニング方法、該パターニング方法を用いた成膜方法、該成膜方法を用いたEL素子の製造方法、ならびに該製造方法により得られるEL素子および電界発光表示装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 基板と、
 (b) 該基板上の一部に形成された、光触媒を含有する光触媒層と、
 (c) 該基板 (a) と該光触媒層 (b) とを備える基材の上表面に形成された、該光触媒の作用により分解され得るパターンニング層と
 を備える基材を露光することにより、該光触媒層 (b) 上の該パターンニング層 (c) を分解除去し、該光触媒層 (b) の上表面の少なくとも一部を露出させるパターンニング工程を含むことを特徴とするパターンニング方法。

【請求項 2】

前記パターンニング層 (c) が、前記露光によって気体状分解物質のみを生成することを特徴とする請求項 1 に記載のパターンニング方法。

【請求項 3】

前記露光が、前記光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーの電磁波の照射であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のパターンニング方法。

【請求項 4】

前記露光が、紫外光を含む電磁波、紫外光および可視光を含む電磁波、または紫外光およびマイクロ波を含む電磁波の照射により行われることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のパターンニング方法。

【請求項 5】

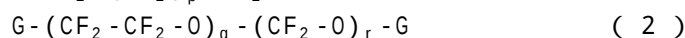
(i) 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のパターンニング方法によりパターン形成する工程、および
 (ii) 前記の露出した光触媒層 (b) の上表面に液状材料を付着させ、次いで硬化させて、所望の膜 (d) を形成する工程
 を含むことを特徴とする成膜方法。

【請求項 6】

前記液状材料に対する前記光触媒層 (b) の上表面の濡れ性が、前記液状材料に対する前記パターンニング層 (c) の表面の濡れ性よりも大きいことを特徴とする請求項 5 に記載の成膜方法。

【請求項 7】

前記パターンニング層 (c) が、常温で液体であり且つ下記一般式 (1) ~ (4) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む材料からなることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の成膜方法；



(式 (1) ~ (4) において、G はそれぞれ独立に F、 CH_2-OH 、 $CH(OH)-CH_2-OH$ 、 $COOH$ 、 NH_2 またはベンゾジオキソール基を示す。p は 0 ~ 500 の整数であり、q および r はそれぞれ独立に 0 ~ 100 の整数であり、s は 1 ~ 200 の整数であり、t および u はそれぞれ独立に 0 ~ 100 の整数である。)。

【請求項 8】

前記液状材料を、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、インクジェット法、印刷法および転写法からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の方法により付着させることを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 9】

前記膜形成工程 (ii) の後に、残存するパターンニング層 (c) を除去する工程 (iii) を含むことを特徴とする、請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 10】

前記工程 (iii) において、前記パターンニング層 (c) を溶解可能な溶剤を、残存する

10

20

30

40

50

パターンニング層(c)に接触させることによりパターンニング層(c)を除去することを特徴とする請求項9に記載の成膜方法。

【請求項11】

基板上に、前記光触媒層(b)としての下電極と、前記膜(d)としての発光層と、上電極とがこの順序で形成された構造を備えるEL素子の製造方法であって、

該発光層を請求項5～10のいずれかに記載の成膜方法によって形成することを特徴とするEL素子の製造方法。

【請求項12】

前記下電極が、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、および、インジウムとスズとの複合酸化物(ITO)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む材料からなることを特徴とする請求項11に記載のEL素子の製造方法。

10

【請求項13】

前記液状材料を、インクジェット法により付着させることを特徴とする請求項11または12に記載のEL素子の製造方法。

【請求項14】

蒸着法、スパッタ法、および印刷法からなる群から選ばれる少なくとも1種類の方法により前記上電極を形成することを特徴とする、請求項11～13のいずれかに記載のEL素子の製造方法。

【請求項15】

請求項11～14のいずれかに記載の製造方法によって製造されることを特徴とするEL素子。

20

【請求項16】

前記基板の上表面に凹部があり、該凹部の上方に前記下電極、前記発光層および前記上電極がこの順序で形成された構造を備えることを特徴とする請求項15に記載のEL素子。

【請求項17】

請求項15または16に記載のEL素子を備えることを特徴とする電界発光表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、パターンニング方法、成膜方法、エレクトロルミネッセンス(以下「EL」とも記す。)素子の製造方法、EL素子および電界発光表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光表示装置は、多数のEL素子(電界発光体)から成っている。このEL素子のうち、たとえば有機EL素子は、その一例としては、ガラス等の透明基板上にITO等からなる透明な下電極(陽極)が形成され、その上に発光層(正孔輸送層、有機EL層、電子輸送層等を積層した構造をまとめて発光層と称することがある。また、正孔輸送層および電子輸送層のいずれか一方または両方が存在しない場合がある。)が形成され、更にその上にアルミニウム-リチウム合金、銀-マグネシウム合金または銀-カルシウム合金等からなる上電極(陰極)が形成された構造を有している。電界発光表示装置は、このようなEL素子を多数配列して形成され、入力信号に従って適切なEL素子を発光させることにより、任意の画像を表示させている。また、赤(R)、緑(G)、青(B)色を発光する微小なEL素子を多数配列し、各々の素子の発光強度を調節することにより多くの色を表示させている。

40

【0003】

より精細な画像を表示させたり、より多くの色を表示させるためには、各々のEL素子をより微細にして多数配列する必要がある。一般に微細な素子を形成する方法としては、フォトリソグラフィーが利用されるが、EL材料のパターンニングに関しては、主として有

50

機 E L 材料の化学的安定性の観点から、フォトリソグラフィーを利用することは出来ない。

【 0 0 0 4 】

E L 材料のパターニング方法としては、例えば特許第 1 5 2 6 0 2 6 号公報 (特許文献 1) には E L 材料をメタルマスクを介して蒸着して成膜する方法が記載されている。しかしながらこの方法では、R、G、Bの各色毎に蒸着を繰り返す必要がある上、E L 材料の利用効率も 1 % 以下と低い。また、特にメタルマスクを精度良く位置合わせすることが困難なことから、微細な E L 画素を多数配列するには限界がある。したがって、精細度は 1 2 0 p p i (単画素 : 2 1 0 μ m $\times$ 7 0 μ m) 程度が限界であり、高精細度の目安と考えられる精細度 2 0 0 p p i は実現不可能である。さらに、メタルマスクの熱膨張の観点から、一辺が 3 0 0 m m を越えるような大型の基板への適用が困難である。また、高価な蒸着装置が必要であることや、小型の E L 表示装置についても多面取りに限界があることから製造コストが高つく。

10

【 0 0 0 5 】

特許第 3 0 3 6 4 3 6 号公報 (特許文献 2) には、E L 材料を含む溶液をインクジェット法により微小液滴として吐出して所定の位置に着弾させ、成膜する方法が記載されている。この方法では、E L 材料を含む液滴を所定の位置に着弾させ、隣接する画素形成位置に混入させないようにする必要があるため、特に液滴の着弾位置精度の観点から微細な E L 画素を多数配列するには限界がある。したがって、精細度は 1 4 0 p p i (単画素 : 1 8 0 μ m $\times$ 6 0 μ m) 程度が限界であり、蒸着法と同様に精細度 2 0 0 p p i は実現不可能である。さらに、着弾した液滴をその位置に保持するための隔壁を隣接画素間に設ける必要があるため、E L 素子の製造コストが高つく。

20

【 0 0 0 6 】

特開 2 0 0 2 - 2 3 1 4 4 6 号公報 (特許文献 3) には、電極の上に光触媒層を形成し、この光触媒層上に光分解有機層を形成して、パターン露光を行い、光触媒の作用によりこの光分解有機層を分解してパターン形成を行い、こうして形成されたパターン部に E L 層を形成する E L 素子の製造方法が記載されている。しかしながらこの方法は、基板の全面に光触媒層が形成されているため、露光の際にフォトマスク等を用いることが必須であると共に、フォトマスクを通過した照射光の回折によりパターニング精度が劣る場合がある。

30

【 0 0 0 7 】

特開 2 0 0 4 - 2 4 6 0 2 7 号公報 (特許文献 4) には、基板の被処理面に撥液膜を形成する工程と、撥液膜の一部を除去して親液部を形成するパターニング工程と、親液部に液状材料を充填して所望の膜を形成する工程を具備する成膜方法が開示されており、パターニング工程において電子線露光を施すことで、露光の高精度化が図られている。

【 特許文献 1 】 特許第 1 5 2 6 0 2 6 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 3 0 3 6 4 3 6 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 2 3 1 4 4 6 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 4 - 2 4 6 0 2 7 号公報

【 発明の開示 】

40

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、所望のパターン形状を、高精度で、しかも簡易に低コストで形成する方法を提供することを目的とする。

また本発明は、所望のパターン形状を有する膜を、高精度で、しかも簡易に、低コストで形成する方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、精細度の高い E L 素子、およびこのような E L 素子を簡易に低コストで製造する方法、ならびにこのような E L 素子を用いた電界発光表示装置を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本発明は以下の〔1〕～〔17〕に関する。

【0011】

〔1〕

(a) 基板と、
 (b) 該基板上の一部に形成された、光触媒を含有する光触媒層と、
 (c) 該基板(a)と該光触媒層(b)とを備える基材の上表面に形成された、該光触媒の作用により分解され得るパターンニング層と
 を備える基材を露光することにより、該光触媒層(b)上の該パターンニング層(c)を分解除去し、該光触媒層(b)の上表面の少なくとも一部を露出させるパターンニング工程を含むことを特徴とするパターンニング方法。

10

【0012】

〔2〕 前記パターンニング層(c)が、前記露光によって気体状分解物質のみを生成することを特徴とする上記〔1〕に記載のパターンニング方法。

【0013】

〔3〕 前記露光が、前記光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーの電磁波の照射であることを特徴とする、上記〔1〕または〔2〕に記載のパターンニング方法。

【0014】

〔4〕 前記露光が、紫外光を含む電磁波、紫外光および可視光を含む電磁波、または紫外光およびマイクロ波を含む電磁波の照射により行われることを特徴とする上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のパターンニング方法。

20

【0015】

〔5〕

(i) 上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のパターンニング方法によりパターン形成する工程、および
 (ii) 前記の露出した光触媒層(b)の上表面に液状材料を付着させ、次いで硬化させて、所望の膜(d)を形成する工程
 を含むことを特徴とする成膜方法。

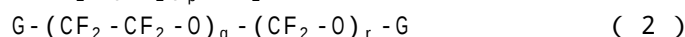
30

【0016】

〔6〕 前記液状材料に対する前記光触媒層(b)の上表面の濡れ性が、前記液状材料に対する前記パターンニング層(c)の表面の濡れ性よりも大きいことを特徴とする上記〔5〕に記載の成膜方法。

【0017】

〔7〕 前記パターンニング層(c)が、常温で液体であり且つ下記一般式(1)～(4)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む材料からなることを特徴とする、上記〔5〕または〔6〕に記載の成膜方法；



40

(式(1)～(4)において、Gはそれぞれ独立にF、 CH_2-OH 、 $CH(OH)-CH_2-OH$ 、 $COOH$ 、 NH_2 またはベンゾジオキソール基を示す。pは0～500の整数であり、qおよびrはそれぞれ独立に0～100の整数であり、sは1～200の整数であり、tおよびuはそれぞれ独立に0～100の整数である。)

【0018】

〔8〕 前記液状材料を、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、インクジェット法、印刷法、転写法からなる群から選ばれる少なくとも1種の方法により付着させることを特徴とする上記〔5〕～〔7〕のいずれかに記載の成膜方法。

50

【 0 0 1 9 】

[9] 前記膜形成工程 (ii) の後に、残存するパターンニング層 (c) を除去する工程 (iii) を含むことを特徴とする、上記 [5] ~ [8] のいずれかに記載の成膜方法。

【 0 0 2 0 】

[1 0] 前記工程 (iii) において、前記パターンニング層 (c) を溶解可能な溶剤を、残存するパターンニング層 (c) に接触させることによりパターンニング層 (c) を除去することを特徴とする上記 [9] に記載の成膜方法。

【 0 0 2 1 】

[1 1] 基板上に、前記光触媒層 (b) としての下電極と、前記膜 (d) としての発光層と、上電極とがこの順序で形成された構造を備える E L 素子の製造方法であって、
該発光層を上記 [5] ~ [1 0] のいずれかに記載の成膜方法によって形成することを特徴とする E L 素子の製造方法。

10

【 0 0 2 2 】

[1 2] 前記下電極が、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、およびインジウムとスズとの複合酸化物 (I T O) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む材料からなることを特徴とする上記 [1 1] に記載の E L 素子の製造方法。

【 0 0 2 3 】

[1 3] 前記液状材料を、インクジェット法により付着させることを特徴とする上記 [1 1] または [1 2] に記載の E L 素子の製造方法。

【 0 0 2 4 】

[1 4] 蒸着法、スパッタ法、および印刷法からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の方法により前記上電極を形成することを特徴とする、上記 [1 1] ~ [1 3] のいずれかに記載の E L 素子の製造方法。

20

【 0 0 2 5 】

[1 5] 上記 [1 1] ~ [1 4] のいずれかに記載の製造方法によって製造されることを特徴とする E L 素子。

【 0 0 2 6 】

[1 6] 前記基板の上表面に凹部があり、該凹部の上方に前記下電極、前記発光層および前記上電極がこの順序で形成された構造を備えることを特徴とする上記 [1 5] に記載の E L 素子。

30

【 0 0 2 7 】

[1 7] 上記 [1 5] または [1 6] に記載の E L 素子を備えることを特徴とする電界発光表示装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 8 】

本発明のパターンニング方法によれば、所望のパターン形状を、高精度で、しかも簡易に低コストで形成することができる。

本発明の成膜方法によれば、所望のパターン形状を有する層 (膜) を、高い精細度で、しかも低いコストで形成することができる。

【 0 0 2 9 】

また、本発明の E L 素子の製造方法によれば、発光層を蒸着法や従来のインクジェット法で製造する場合と比較して、高精細度で低コストの E L 素子および電界発光表示装置を製造することが出来る。また、本発明の E L 素子の製造方法によれば、従来のインクジェット法において必須であった画素間の隔壁も必要ない。さらに、蒸着装置等の高価なパターンニング用装置は不要である。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 0 】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【 パターンニング方法 】

本発明のパターンニング方法は、

50

(a) 基板と、
(b) 該基板上の一部に形成された、光触媒を含有する光触媒層と、
(c) 該基板(a)と該光触媒層(b)とを備える基材の上表面に形成された、該光触媒の作用により分解され得るパターンニング層と
を備える基材を露光することにより、該光触媒層(b)上の該パターンニング層(c)を分解除去し、該光触媒層(b)の上表面の少なくとも一部を露出させるパターンニング工程を含んでいる。

【0031】

なお本明細書においては、基板および基板上に形成された層などからなる構造体を「基材」ということがある。たとえば、基板と光触媒層とからなる構造体を「基材」ということがあり、基板と下電極と発光層とからなる構造体を「基材」ということがある。 10

【0032】

(a) 基板；

基板(a)は、その表面に光触媒層を形成可能であること以外に制約はなく、目的に応じて適宜選択される。たとえば、光透過性が求められる場合には、ガラス、プラスチック、シリコン等の透明材料が選択され、可撓性が求められる場合には樹脂材料等が選択される。

【0033】

前記基板の面積には特に制限はないが、後で詳述する本発明の成膜方法によれば、一辺がたとえば300mmを超えるような大面積の基板上であっても、高い位置精度でEL素子を形成することができる。 20

【0034】

前記基板の厚みにも特に制限はなく、目的に応じて適宜設定できる。

(b) 光触媒層；

光触媒層(b)は前記基板上の一部に形成される。前記基板とこの光触媒層との間には、必要に応じて他の層が形成されていてもよい。

【0035】

前記光触媒層(b)は光触媒を含む材料からなり、この光触媒を光照射により活性化させると、その近傍の物質を分解することができる。

この光触媒としては、たとえば酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムとスズとの複合酸化物($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (ITO))、チタン酸ストロンチウム、酸化タンゲステン、酸化ビスマス、酸化鉄などの半導体光触媒を挙げることができる。 30

【0036】

前記光触媒層(b)は、前記基板(a)上の一部の領域に形成されており、前記基板(a)上の全面を覆うようには形成されていない。前記基板(a)上に前記光触媒層(b)のパターンが形成されていると、後述するように、フォトリソを介することなく、この光触媒層(b)のパターン形状と同様の形状のパターンを、パターンニング層(c)に形成することができる。

【0037】

前記光触媒層(b)のパターン形状には特に制限はなく、所望の形状のパターンを形成することができ、たとえば200ppi以上の精細度のパターンを形成してもよい。前記光触媒層のパターンニングは公知の方法によって行うことができる。 40

【0038】

前記光触媒層の膜厚については、特に制限はなく、適宜設定されるが、薄すぎると均一な膜の形成が困難になる場合があるため、その下限値は好ましくは1nm、さらに好ましくは10nmである。また、本発明のパターンニング方法を用いて、後述するEL素子を製造する場合には、この膜厚が大きすぎると下電極から発光層への電荷の注入が困難になる場合があるため、膜厚の上限値は好ましくは1000nm、さらに好ましくは200nmである。

【0039】

前記光触媒層の表面粗さについても、特に制限はなく、適宜設定される。

(c) パターニング層；

パターニング層(c)は、前記基板(a)と前記光触媒層(b)とを備える基材の上表面に形成される。このパターニング層(c)は前記光触媒層(b)の上表面と接している。一方、このパターニング層(c)は前記基板(a)とは必ずしも接していなくてもよく、これらの間に前記光触媒層(b)以外の層が形成されていてもよい。

【0040】

前記パターニング層(c)は、前記光触媒層(b)の中に含まれる前記光触媒を光照射によって活性化させると、その作用によって分解され得る。前記パターニング層(c)は、分解された際に、気体状分解物質のみを生成する化合物のみからなることが好ましい。前記パターニング層(c)がこのような化合物のみからなれば、分解物質が残留しないため、パターニング工程の後にこの分解物質を洗浄する必要がない。

10

【0041】

前記パターニング層(c)の膜厚は、特に制限は無いが、0.3~5nmであると好ましく、1~3nmであるとさらに好ましい。膜厚が0.3nmよりも大きいと均一な膜を形成することができ、膜厚が5nmよりも小さいとパターニング層(c)を十分に光分解することができる。

【0042】

前記パターニング層(c)の形成方法としては、特に制限はなく、たとえばスピンコート法、ディップ法、蒸着法等を挙げることができる。

20

本発明のパターニング方法においては、前記基板(a)と前記光触媒層(b)と前記パターニング層(c)とを備える基材を露光することにより、該光触媒層の上表面の該パターニング層(c)が分解除去され、該光触媒層(b)の上表面の少なくとも一部が露出する。

【0043】

この露光に用いられる光(電磁波)は、前記光触媒のバンドギャップに相当するエネルギー以上のエネルギーを有していればよく、その強度、照射角度、照射時間、周波数は適宜設定することができる。また、前記電磁波と同時に、前記光触媒のバンドギャップに相当するエネルギー以下のエネルギーを有する電磁波を照射しても良い。前記電磁波の照射態様としては、たとえば紫外光を含む電磁波の照射、紫外光および可視光を含む電磁波の照射、紫外光およびマイクロ波を含む電磁波の照射などが挙げられる。

30

【0044】

露光によって、前記光触媒層(b)にまで到達した電磁波が前記光触媒を活性化させ、その作用によって前記パターニング層(c)は分解される。具体的には、前記光触媒層(b)の光触媒としての作用により電子およびホールが生成し、前記光触媒層(b)上の前記パターニング層(c)が分解される。

【0045】

したがって、前記露光によって前記光触媒層(b)上の前記パターニング層(c)のみが分解除去され、それ以外の領域にある前記パターニング層(c)、すなわち前記光触媒層(b)上以外の領域に形成された前記パターニング層(c)は、分解されない。

40

【0046】

このようにして、前記パターニング層(c)には、前記光触媒層(b)の上表面の少なくとも一部が露出した領域(以下「露出部」ともいう。)が形成される。

本発明のパターニング方法によれば、フォトリソグラフィを用いずに基材を露光する場合であっても、このように前記光触媒層(b)上の前記パターニング層(c)のみが分解されるため、前記パターニング層(c)に、前記光触媒層(b)のパターン形状と同様のパターン形状を高精度に形成することができる。また、困難なフォトリソグラフィの位置合わせを行う必要がないので、パターニングを簡略化でき、パターニングに要するコストを低減させることもできる。

【0047】

50

また、露光の際にフォトリソマスクを用いる場合には、照射された電磁波の回折によってフォトリソマスクの影の部分、すなわち前記光触媒層（b）上以外の領域が露光されても、この影の部分のパターニング層（c）は分解されないため、パターン形状の解像度が低下することがない。また、フォトリソマスクの位置合わせの精度を高くする必要もないので、パターニングを簡略化でき、パターニングに要するコストを低減させることもできる。

【0048】

[成膜方法]

本発明の成膜方法は、上述した本発明のパターニング方法によりパターン形成する工程（i）（以下「パターニング工程（i）」ともいう。）、および前記の露出した光触媒層（b）の上表面に液状材料を付着させ、次いで硬化させて、所望の膜（d）を形成する工程（ii）（以下「膜形成工程（ii）」ともいう。）を含んでいる。 10

【0049】

本発明の成膜方法においては、前記パターニング層（c）は、上述したような光触媒の作用により分解される性質（光分解性）に加えて、さらに撥液性（撥水撥油性）を兼ね備えていることが好ましい。また前記パターニング層（c）は、分解された際に、気体状分解物質のみを生成することが好ましい。なお本明細書において「撥液性（撥水撥油性）を有する」とは、後述する液状材料に対する前記パターニング層（c）の表面の濡れ性が、その液状材料に対する前記光触媒層（b）の上表面の濡れ性よりも小さいことを意味する。

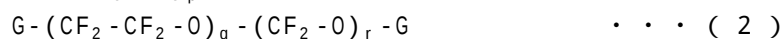
【0050】

前記パターニング層（c）が撥液性を有していると、前記の露出した光触媒層（b）の上表面（露出部）に液状材料を付着させる際に、この露出部近傍の前記パターニング層（c）表面に液状材料がはみ出したとしても、このはみ出した液状材料は前記露出部に自発的に凝集するため、液状材料を付着させる位置を厳密に制御しなくとも所望の位置に膜（d）を形成することができる。換言すると、前記光触媒層（b）の表面および前記パターニング層（c）の表面の濡れ性の差を利用して所望の膜が形成される。したがって、所望の材料からなる膜（d）のパターン形状を、高い精細度で、簡易に、低いコストで形成することができる。 20

【0051】

このような、光分解性および撥液性を兼ね備え、しかも光触媒の作用により気体状分解物質のみを生成するパターニング層（c）の材料（パターニング層（c）を形成する化合物）としては、具体的にはフルオロカーボンの主鎖とする化合物（以下「PFPE」ともいう。）を挙げることができ、この中でも常温、たとえば25℃で液体であり、かつ以下の式（1）～（4）のいずれかで表される化合物が好ましい。 30

【0052】



式（1）～（4）において、Gはそれぞれ独立にF、CH₂-OH、CH(OH)-CH₂-OH、COOH、NH₂ またはベンゾジオキソール基を示す。 40

【0053】

pは0～500の整数であり、好ましくは2～400の整数、さらに好ましくは10～100の整数である。

qおよびrはそれぞれ独立に0～100の整数であり、好ましくは2～100の整数である、さらに好ましくは5～80の整数である。

【0054】

sは1～200の整数であり、好ましくは2～160の整数であり、さらに好ましくは5～100の整数である。

tおよびuはそれぞれ独立に0～100の整数であり、好ましくは2～100の整数で 50

あり、さらに好ましくは 10 ~ 80 の整数である。

【0055】

p が 500 を超えると、q が 100 を超えると、r が 100 を超えると、s が 200 を超えると、t が 100 を超えると、および u が 100 を超えると、それぞれの場合において、成膜性が悪化して良好な膜が得られないことがある。

【0056】

また、これらの化合物の分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比； M_w / M_n ）は、好ましくは 1.1 ~ 3.5、さらに好ましくは 1.6 ~ 2.5 である。

【0057】

なお本明細書において、PFPE の分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値であり、特に断りのない限り、GPC の測定条件は以下のとおりである。

【0058】

装置名：東ソー製 HLC8020型

カラム：Ultra Styragel

103A&5×102A（Waters 社製）

移動相：フロン113（ $CF_2ClCFCl_2$ ）

流速：1.0ml/min

検出器：RI（示差屈折率計）

温度：35

試料量：500 μ l

試料濃度：0.1wt%（フロン113）

上記式（1）～（4）で表される化合物は、撥液性が極めて高く、後述する膜（d）形成用の液状材料が、水のような極性の高い液体であっても、ベンゼンのような非極性の溶媒であっても、高い撥液性を発揮する。また、これらの化合物は成膜性が良好なので、これらの化合物を用いれば、極めて薄く（たとえば膜厚 0.3 nm）、欠陥がなく、かつ連続的な膜（パターンニング層（c））を形成することができる。

【0059】

（ii）膜形成工程；

膜形成工程（ii）においては、前記の露出した光触媒層（b）の上表面（露出部）に液体材料を付着させ、次いで硬化させることにより所望の膜（d）が形成される。

【0060】

液状材料は、所望の膜（d）を形成し得る材料を、適当な溶媒に溶解させることにより調製できる。この溶媒は、前記光触媒層（b）および撥液性を有する前記パターンニング層（c）（以下「撥液層」ともいう。）を溶解させるものでなければ、適宜選択することができる。

【0061】

前記露出部への液状材料の付着方法としては、たとえばスピンコート法、ディップ法、スプレー法、インクジェット法（以下「微小ノズル噴射法」ともいう。）、印刷法、転写法などを挙げることができる。

【0062】

（iii）パターンニング層除去工程；

本発明の成膜方法においては、膜形成工程（ii）の後に、残存するパターンニング層（c）を除去するパターンニング層除去工程（iii）を設けてもよい。残存するパターンニング層（c）は、前記パターンニング層（c）を溶解可能な溶剤を、残存するパターンニング層（c）に接触させることにより除去することができる。具体的には、パターンニング層（c）を溶解し得る有機溶剤に基材を浸漬する方法、パターンニング層（c）を溶解し得る有機溶剤を基材に滴下してスピン洗浄する方法などを挙げることができる。前記有機溶剤としては、たとえばパーフルオロオクタンなどを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

[E L 素子の製造方法]

本発明の E L 素子の製造方法は、基板 (a) 上に、前記光触媒層 (b) としての下電極と、前記膜 (d) としての発光層と、上電極とがこの順序で形成された構造を備える E L 素子の製造方法であって、該発光層を上述した本発明の成膜方法によって形成する工程を含んでいる。すなわち、該発光層は上述した本発明の成膜方法によって製造される。

【 0 0 6 4 】

すなわち、本発明の E L 素子の製造方法においては、

(i) 基板 (a) と、

該基板 (a) 上の一部に形成された下電極と、

該基板 (a) と該下電極とを備える基材の上表面に形成された、該下電極の光触媒作用により分解され得る前記パターンニング層 (c) とを備える基材を露光することにより、該下電極上の前記パターンニング層 (c) を分解除去し、該下電極の上表面の少なくとも一部を露出させる工程、および

(ii) 前記の露出した下電極の上表面に液状の発光層形成用材料を付着させ、次いで硬化させて、発光層を形成する工程を含む成膜方法により、発光層が形成される。

【 0 0 6 5 】

本発明の E L 素子の製造方法によれば、従来の蒸着法やインクジェット法よりも、高精細度 (たとえば 2 0 0 p p i) で、しかも低いコストで E L 素子を製造することができる。また、基板の一辺が 3 0 0 m m を超えるような大型 E L 素子を、高精細度かつ低コストで提供することができる。

【 0 0 6 6 】

本発明の E L 素子の製造方法によれば、特にアクティブマトリクス型の有機 E L 素子を好適に提供することができる。

以下、有機 E L 素子の製造方法を例にさらに説明する。

【 0 0 6 7 】

まず、E L 素子を駆動させるための回路および下電極が形成された基板の上表面、すなわち、基板 (a) と、該基板 (a) 上の一部に形成された下電極とを備える基材の上表面に、撥液性を有するパターンニング層 (c) を形成する。

【 0 0 6 8 】

この下電極 (陽極) は、光触媒を含んでおり、前記光触媒層 (b) として機能する。この光触媒としては、酸化チタン、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化スズ (SnO_2) およびインジウムとスズとの複合酸化物 (I T O) などが挙げられ、これらの中ではインジウムとスズとの複合酸化物 (I T O) が好ましい。また、前記下電極は、透明または半透明、好ましくは透明である。

【 0 0 6 9 】

前記の撥液性を有するパターンニング層 (c) は、フルオロカーボンの主鎖とする化合物、特に前記式 (1) ~ (4) のいずれかで表される化合物のみからなる撥液層であることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

この基板 (a) と下電極とパターンニング層 (c) とを備える基材を露光すると、前記下電極が半導体光触媒として作用し、電子とホールとが生成され、前記下電極上のパターンニング層のみが分解除去される。パターンニング層は、分解により、好ましくは気体状分解物のみを生成し、下電極上から消滅する。こうして撥液性のパターンニング層に、親液部 (下電極の上表面が露出した領域) が形成される。

【 0 0 7 1 】

この親液部に、発光層形成用の液状材料を付着させ、次いで乾燥させて発光層を成膜する。前記発光層は、有機 E L 層のみからなる単層型であってもよく、有機 E L 層と正孔輸送層または電子輸送層とからなる 2 層型でもよく、正孔輸送層、有機 E L 層および電子輸

10

20

30

40

50

送層などからなる多層型であってもよい。各層を構成する材料の種類や膜厚は、目的に応じて適宜設定することができる。

【0072】

前記発光層が有機EL層のみからなる単層型の場合には、前記露出部に有機EL層形成用の液状材料を付着させ、次いで硬化させることにより、発光層が形成される。

また、前記発光層が、たとえば正孔輸送層および有機EL層からなる2層型の場合には、前記露出部に正孔輸送層形成用の液状材料を付着させ、次いで硬化させて正孔輸送層を形成し、この正孔輸送層の上表面に有機EL層を形成することにより、発光層が形成される。

【0073】

正孔輸送層形成材料としては、ジアミン（たとえば、TPD（N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン））、フェニレンジアミン、オリゴアミン、スピロアミン、デンドリマーアミンなどが挙げられる。

【0074】

有機EL層形成材料としては、発光材料であれば、アントラセン系、アミン系、スチリル系、シロール系、アゾール系、ポリフェニル系、金属錯体系の材料などが挙げられ、

ドーパントであれば、ジシアノメチレンピラン系、ジシアノ系、フェノキサゾン系、チオキサテン系、ルブレン系、スチリル系、クマリン系、キナクリドン系、縮合多環芳香環系、重金属錯体系（たとえば、[6-(4-ビフェニル)-2,4-ヘキサジジオナート]ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)）の材料などが挙げられる。

【0075】

有機EL層形成材料の具体例としては、ポリ(N-ビニルカルバゾール-co-[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオナート]ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)) (poly(VCz-co-IrPA))とポリフェニルビフェニルオキサジアゾール(polyPBD)との混合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール-co-[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオナート]ビス(3,5-ジフルオロ-2-フェニルピリジン)イリジウム(III)) (poly(VCz-co-IrPAF₂))とpolyPBDとの混合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール-co-[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオナート]ビス(3,3',5,5'-テトラフルオロ-2-フェニルピリジン)イリジウム(III)) (poly(VCz-co-IrPAF₄))とpolyPBDとの混合物などが挙げられる。これらの混合物における各成分のモル比は、モノマー単位に換算して、

poly(VCz-co-IrPA) : polyPBDは、好ましくは0.33 ~ 3 : 1、さらに好ましくは1 : 1であり、

poly(VCz-co-IrPAF₂) : polyPBDは、好ましくは0.33 ~ 3 : 1、さらに好ましくは1 : 1であり、

poly(VCz-co-IrPAF₄) : polyPBDは、好ましくは0.33 ~ 3 : 1、さらに好ましくは1 : 1である。

【0076】

電子輸送層形成材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)、2-(ビフェニル)-5-(4-ブチルフェニル)-1,3,5-オキサジアゾールなどが挙げられる。

【0077】

発光層形成用の液状材料は、スピンコート法、ディップ法、スプレー法またはインクジェット法等の方法により、前記親液部に付着される。この際に、前記親液部近傍のパターニング層(c)上に液状材料が接触したとしても、前記パターニング層(c)は強い撥液性(撥水撥油性)を有するために、発光層を形成するための液状材料が水溶液であっても、トルエンやキシレンなどの油性溶液であっても、パターニング層(c)上の液状材料はパターニング層(c)から自発的に排除され、前記親液部に流れ込む。したがって、液状材料の付着位置の厳密な制御は不要であり、さらには、隣接する発光層形成位置を仕切る隔壁も不要である。したがって、発光層のパターン形状を、高精細度で、簡易に、しかも低コストで形成することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

この基材を乾燥させることにより下電極上に発光層が形成される。

こうして形成された発光層の上に上電極（陰極）を形成すると、E L素子が形成される。

【 0 0 7 9 】

前記上電極（陰極）を形成し得る材料としては、たとえばアルミニウム - リチウム合金、銀 - マグネシウム合金、銀 - カルシウム合金などを挙げることができる。

前記上電極の膜厚に特に制限はなく、適宜設定することができる。

【 0 0 8 0 】

前記上電極の形成方法としては、特に制限はなく、たとえば蒸着法、印刷法、スパッタ法などを挙げることができる。 10

本発明のE L素子の製造方法においては、1回の露光によって下電極の上表面の全領域を露出させ、その露出部に発光層を形成してもよく、このような方法によるE L素子の製造プロセスの一例を図1に示す。

【 0 0 8 1 】

また、パターンニング層を形成し、露光により特定色の発光層形成領域のみを露出させ、その露出部に特定色の発光層を形成し、残存するパターンニング層を除去する工程を、赤色、緑色、青色について繰り返してもよく、このような方法によるE L素子の製造プロセスの一例を図2に示す。この製造プロセスでは、特定色の発光層形成領域のみを露光するためにフォトリソグラフィが用いられるが、フォトリソグラフィの精度は、この発光層形成領域以外の下 20

【 0 0 8 2 】

前記露出部への液状材料の付着方法がインクジェット法であれば、液滴の着弾位置を高い精度で制御できるため、液状材料の付着位置ごとに各色（赤色、緑色、青色）を高精度でかつ容易に塗り分けられる点で好ましい。

【 0 0 8 3 】

〔 E L素子 〕

本発明のE L素子、特にアクティブマトリクス型の有機E L素子は、基板と、該基板上に形成された下電極と、該下電極の上表面に形成された発光層と、該発光層上に形成された上電極とを備えており、上述した本発明のE L素子の製造方法によって製造される。 30

【 0 0 8 4 】

本発明のE L素子は上述した本発明のE L素子の製造方法によって製造されるため、高精細度（たとえば、200 p p i以上）であり、しかも製造が簡易で、そのコストも低い。

【 0 0 8 5 】

前記基板の上表面には、凹部があると共に、該凹部上に前記下電極、前記発光層および前記上電極が形成されていてもよい。この凹部の深さは、たとえば0.5 ~ 3 μ mである。

【 0 0 8 6 】

〔 電界発光表示装置 〕

本発明の電界発光表示装置は、上述した本発明のE L素子を備えている。したがって、本発明の電界発光表示装置は、上述した本発明のE L素子と同様の効果を奏する。 40

【 0 0 8 7 】

このような電界発光表示装置としては、具体的には携帯電話機、移動体情報端末、時計、パソコン、ワープロ、ゲーム機などの表示部等を挙げることができる。

〔 実施例 〕

以下に、アクティブマトリクス・下面発光型E L素子を備えるE L表示装置の製造方法の一例を述べることにより本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 8 】

なお、以下の実施例では、

赤色高分子 E L 層形成材料として、ポリ(N-ビニルカルバゾール-co-[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジオナート]ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)) (poly(VCz-co-IrPA)) と polyPBD との混合物 (以下「赤色 E L 材料」ともいう。) を、

緑色高分子 E L 層形成材料として、ポリ(N-ビニルカルバゾール-co-[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジオナート]ビス(3,5-ジフルオロ-2-フェニルピリジン)イリジウム(III)) (poly(VCz-co-IrPAF₂)) と polyPBD との混合物 (以下「緑色 E L 材料」ともいう。) を、

青色高分子 E L 層形成材料として、ポリ(N-ビニルカルバゾール-co-[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジオナート]ビス(3,3',5,5'-テトラフルオロ-2-フェニルピリジン)イリジウム(III)) (poly(VCz-co-IrPAF₄)) と polyPBD との混合物 (以下「青色 E L 材料」ともいう。) を

用いた。

【0089】

[実施例 1]

< ディップ法および転写法により発光層の成膜 >

図 3 を参照しながら説明する。

【0090】

アクティブマトリクス型 E L 素子を駆動させるための回路および I T O 下電極 101 (61.0 μm × 37.3 μm、厚さ 0.1 μm) を多数配置 (電極間隔は電極の長辺方向 66.0 μm、短辺方向 5 μm) した、下電極パターンが形成されたガラス基板 102 (500 mm × 500 mm、厚さ 0.7 mm) の上面の全体に (すなわち、基板の露出面および下電極パターン表面に。以下も同様。)、パターンニング層用材料として G-CF₂-(CF₂)_p-CF₂-G [G=F、かつ p=0~500 である分子の混合物、製品名: デムナム S P (ダイキン工業 (株) 製)] (以下「P F P E 1」ともいう。) を用いて、蒸着法により、P F P E 1 からなり膜厚 2 nm のパターンニング層 (P F P E 1 層) 103 を形成した。この基材の全面に、P F P E 1 膜側から、フォトマスクを用いずに、中心波長 290 nm の UV 光 (70 mW / cm²) を 5 分間照射した。P F P E 1 膜 103 は、I T O 下電極 101 上の領域のみが分解して消失し、I T O 表面 104 が露出した。

【0091】

次に、ディップ法により正孔輸送層 105 を成膜した。すなわち、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェンとポチスチレンスルフォネートとの共重合体 (以下「P E D T - P S S」ともいう。) の水溶液 (濃度: 1.0 重量%) 500 ml を溶液槽に入れて、この中に前記の基材を浸漬した後、この基材を垂直に 10 mm / 分の速度で引き上げたところ、I T O 表面 104 にのみ P E D T - P S S 水溶液が付着した。この基材を減圧下 150 で 1 時間乾燥させ、I T O 表面 104 の上に、P E D T - P S S からなり、膜厚 50 nm の正孔輸送層 105 を形成した。

【0092】

次いで、有機 E L 層として赤色高分子 E L 層 106、緑色高分子 E L 層 107 および青色高分子 E L 層 108 を、転写法により成膜した。

すなわち、まず波長 830 nm に吸収極大を持つプラスチックフィルムの片面に、前記赤色 E L 材料からなる膜 (以下「赤色 E L 膜」ともいう。) を膜厚が 50 nm となるように形成し、このプラスチックフィルムの赤色 E L 膜面を基板上の赤色 E L 素子形成領域の P E D T - P S S 層表面に密着させ、P E D T - P S S 層に対してプラスチックフィルム側からレーザー光 (830 nm、10 mW) を 1 画素当たり 0.001 秒間照射し、プラスチックフィルム表面の赤色 E L 膜を P E D T - P S S 層上に転写した。次いで、波長 830 nm に吸収極大を持つプラスチックフィルムの片面に、前記緑色 E L 材料からなる膜 (以下「緑色 E L 膜」ともいう。) を膜厚が 50 nm となるように形成し、このプラスチックフィルムの緑色 E L 膜面を、基板上の緑色 E L 素子形成領域の P E D T - P S S 層表面に密着させ、前記同様の条件で緑色 E L 膜を P E D T - P S S 層上に転写

した。さらに、波長 830 nm に吸収極大を持つプラスチックフィルムの片面に、前記青色 EL 材料からなる膜（以下「青色 EL 膜」ともいう。）を膜厚が 50 nm となるように形成し、このプラスチックフィルムの青色 EL 膜面を、基板上の青色 EL 素子形成領域の PEDT - PSS 層表面に密着させ、前記同様の条件で青色 EL 膜を PEDT - PSS 層上に転写した。次いで、この基材を窒素雰囲気にて減圧下 80 で 1 時間乾燥させ、膜厚がそれぞれ 50 nm である赤色 EL 層 106、緑色 EL 層 107 および青色 EL 層 108 を成膜した。

【0093】

続いて、これらの各 EL 層上に、銀 - カルシウム合金からなり膜厚が 100 nm である上電極層（陰電極層）109 を、スパッタ法により成膜して、EL 素子を形成した。

10

[実施例 2 - 1]

< インクジェット法（微小ノズル噴射法）による発光層の成膜 >

実施例 1 と同様の ITO 下電極を有するガラス基板の上面の全体に、パターンニング層用材料として $G-(CF_2-CF_2-O)_q-(CF_2-O)_r-G$ [$G=CH_2-OH$, $q=0\sim 100$, かつ $r=0\sim 100$ である分子の混合物、製品名：フォンブリン Z - DOL（イタリア・モンテジソン社製）]（以下「PFPE2」ともいう。）のパーフルオロオクタン溶液（濃度：0.024%）20 ml をスポイトで基材上に滴下した後、この基材を 1000 rpm で高速回転させ、100 で 1 時間乾燥させ、PFPE2 からなる膜厚 2 nm のパターンニング層を形成した。この基材の全面に、フォトマスクを用いずに、PFPE2 膜側から中心波長 340 nm の UV ($70 mW/cm^2$) を 30 分間照射した。PFPE2 は、ITO 下電極 101 上の領域のみ分解して消失し、ITO 下電極表面 104 が露出した。

20

【0094】

次に、微小ノズル噴射法により正孔輸送層 105 を成膜した。すなわち、PEDT - PSS の水溶液（濃度：1.0 重量%）を、露出した ITO 表面 104 に、市販のインクジェットプリンタを用いてその微小ノズルから噴射し、この基材を減圧下 150 で 1 時間乾燥させ、膜厚 50 nm の正孔輸送層 105 を成膜した。

【0095】

なお、PEDT - PSS の水溶液の液滴の着弾位置の精密な制御は行わなかったため、液滴は塗布すべき領域（以下「塗布領域」ともいう。）の周辺にも着弾したが、これらの液滴は自発的に塗布領域へ移動した。

30

【0096】

次いで、有機 EL 層として赤色高分子 EL 層 106、緑色高分子 EL 層 107 および青色高分子 EL 層 108 を成膜した。

すなわち、前記赤色 EL 材料のテトラリン溶液（濃度：1.0 重量%）を、微小ノズルから、基板上的赤色 EL 素子形成領域の PEDT - PSS 層表面に噴射した。次いで、前記緑色 EL 材料のテトラリン溶液（濃度：1.0 重量%）を、微小ノズルから、基板上的緑色 EL 素子形成領域の PEDT - PSS 層表面に噴射した。前記青色 EL 材料のテトラリン溶液（濃度：1.0 重量%）を、微小ノズルから、基板上的青色 EL 素子形成領域の PEDT - PSS 層表面に噴射した。次いでこの基材を、窒素雰囲気にて減圧下 80 で 1 時間乾燥させ、膜厚がそれぞれ 50 nm である赤色 EL 層 106、緑色 EL 層 107 および青色 EL 層 108 を形成した。

40

【0097】

なお、赤色 EL 材料のテトラリン溶液、緑色 EL 材料のテトラリン溶液および青色 EL 材料のテトラリン溶液のそれぞれについても、噴射の際に液滴の着弾位置の精密な制御は行わなかったため、液滴は塗布領域の周辺にも着弾したが、これらの液滴は自発的に塗布領域へ移動した。

【0098】

続いて、これらの各 EL 層上に、マグネシウム - 銀合金からなり膜厚が 100 nm である陰電極層 109 を、蒸着法により成膜して、EL 素子を形成した。

[実施例 2 - 2]

50

パターンニング層用材料として $G-(CF_2-CF_2-O)_q-(CF_2-O)_r-G$ 〔 G =ベンゾジオキソール基、 $q=0\sim 100$ 、かつ $r=0\sim 100$ である分子の混合物、製品名：フォンプリンAM2001（イタリア・モンテジソン社製）〕を用いた以外は実施例2-1と同様に、EL素子を製造した。

【0099】

[実施例3-1]

< スプレー法および印刷法による発光層の成膜 >

実施例1と同様のITO下電極を有するガラス基板の上面の全体に、パターンニング層用材料として $G-(CF_2-CF_2-O)_s-G$ 〔 $G=COOH$ 、かつ $s=1\sim 200$ である分子の混合物、製品名：デムナムSA（ダイキン工業（株）製）〕（以下「PFPE3」ともいう。）のパーフルオロオクタン溶液（濃度：0.024%）20mlをスポイトで基材上に滴下した後、この基材を1000rpmで高速回転させ、100で1時間乾燥させ、PFPE3からなる膜厚2nmのパターンニング層を形成した。この基材の全面に、フォトマスクを用いずに、PFPE3膜側から中心波長340nmのUV（70mW/cm²）を15分間照射した。PFPE3は、ITO下電極101上の領域のみ分解して消失し、ITO下電極表面104が露出した。

【0100】

次に、スプレー法により正孔輸送層105を成膜した。すなわち、PEDT-PSSの水溶液（濃度：1.0重量%）を、この基材の上面に対してスプレーノズルから霧状に噴射した後、この基材を1000rpmで高速回転させてITO下電極表面104が露出した部分以外の領域にあるPEDT-PSS水溶液を除去し、150で1時間乾燥させて、膜厚50nmの正孔輸送層105を成膜した。

【0101】

次いで、有機EL層として赤色高分子EL層106、緑色高分子EL層107および青色高分子EL層108を、印刷法により成膜した。

すなわち、前記赤色EL材料をテトラメチルベンゼンに溶解させて濃度が5.5重量%の赤色ELインクを調製し、基板上の赤色EL素子形成領域のPEDT-PSS層表面に対してのみ赤色ELインクを透過させるようなスクリーンをこの基材に当て、スクリーンの上から赤色ELインクを印刷した。この基材を、窒素雰囲気にて減圧下100で2時間乾燥させ、膜厚50nmである赤色EL層106を形成した。同様に、PEDT-PSS層表面の所定の領域に、それぞれ膜厚が50nmである緑色EL層107および青色EL層108を形成した。

【0102】

続いて、これらの各EL層上に、リチウム-アルミニウム合金からなり膜厚が100nmである陰電極層109を、蒸着法により成膜して、EL素子を形成した。

[実施例3-2]

パターンニング層用材料として $G-(CF(CF_3)-CF_2-O)_q-(CF(CF_3)-O)_r-G$ 〔 $G=NH_2$ 、 $q=0\sim 100$ 、かつ $r=0\sim 100$ である分子の混合物、製品名：クライトックスSX（アメリカ・デュポン社製）〕を用いた以外は実施例3-1と同様に、EL素子を製造した。

【0103】

[実施例4]

< ディップ法および転写法による発光層の成膜 >

図4を参照しながら説明する。

【0104】

まず、ITO下電極201が多数配置され、実施例1と同様のパターンが形成されたガラス基板202の上面の全体に、パターンニング層用材料である $G-(CF(CF_3)-CF_2-O)_t-(CF(CF_3)-O)_u-G$ 〔 $G=CH_2-OH$ 、 $t=0\sim 100$ 、かつ $u=0\sim 100$ である分子の混合物、製品名：クライトックスGX（アメリカ・デュポン社製）〕（以下「PFPE4」ともいう。）のパーフルオロオクタン溶液（濃度：0.024%）20mlをスポイトで基材上に滴下した後、この基材を1000rpmで高速回転させ、100で1時間乾燥させ、PFPE4からな

10

20

30

40

50

る膜厚 2 nm のパターンニング層 (PFPE 4 層) を形成した。この基材の全面に、フォトリソマスクを用いて、PFPE 4 層側から、中心波長 290 nm、長波長端 400 nm である紫外～可視領域の光線 ($70 \text{ mW} / \text{cm}^2$) を 5 分間照射し、赤色 EL 素子形成領域のみ露光させた。PFPE 4 層は、ITO 下電極 201 上の赤色 EL 素子形成領域のみが分解して消失し、ITO 下電極表面が露出した。

【0105】

次に、露出した ITO 下電極表面に、ディップ法により正孔輸送層 (PEDT-SS 層) 203 を成膜した。すなわち、0.5 重量% の PEDT-SS 水溶液 100 ml を溶液槽に入れて、この中に前記の基材を浸漬した後、この基材を垂直に 10 mm / 分の速度で引き上げ、膜厚 10 nm の正孔輸送層 203 を成膜した。

10

【0106】

次いで、有機 EL 層として赤色高分子 EL 層 204 を、転写法により成膜した。

すなわち、波長 830 nm に吸収極大を持つプラスチックフィルムの片面に、前記赤色 EL 材料からなる膜 (以下「赤色 EL 膜」ともいう。) を膜厚が 20 nm となるように形成し、このプラスチックフィルムの赤色 EL 膜面を基板上の PEDT-SS 層 204 に密着させ、PEDT-SS 層に対してプラスチックフィルム側からレーザー光 (830 nm、10 mW) を 1 画素当たり 0.1 秒間照射し、プラスチックフィルム表面の赤色 EL 膜を PEDT-SS 層上に転写し、60℃ で 1 時間乾燥させ、膜厚 20 nm の赤色高分子 EL 層 204 を形成した。その後、この基材全面にパーフルオロオクタンを接触させながら、この基材を 10 分間洗浄し、残存する PFPE 4 層を除去した。

20

【0107】

次に、以下のように緑色高分子 EL 層 205 を成膜した。まず、前記赤色高分子 EL 層 204 が形成された基材上の全面を覆うように、PFPE 4 のパーフルオロオクタン溶液 (濃度: 0.024%) 20 ml をスポイトで基材上に滴下した後、赤色高分子 EL 層 204 の成膜時と同様の条件でスピンコート法により膜厚 2 nm のパターンニング層 (PFPE 4 層) を形成した。この基材の全面に、フォトリソマスクを用いて、PFPE 4 層側から、中心波長 290 nm、長波長端 400 nm である紫外～可視領域の光線 ($70 \text{ mW} / \text{cm}^2$) を 5 分間照射し、緑色 EL 素子形成領域のみ露光させた。PFPE 4 層は、ITO 下電極 201 上の緑色 EL 素子形成領域のみが分解して消失し、ITO 下電極表面が露出した。

30

【0108】

次に、赤色高分子 EL 層 204 の成膜時と同様の条件で膜厚 10 nm の正孔輸送層 203 を成膜した。

次いで、有機 EL 材料として前記緑色 EL 材料を用いたこと以外は赤色高分子 EL 層 204 の成膜時と同様の条件で、緑色 EL 素子形成領域に膜厚 20 nm の緑色高分子 EL 層 205 を形成した。その後、この基材全面にパーフルオロオクタンを接触させながら、この基材を 10 分間洗浄し、残存する PFPE 4 層を除去した。

【0109】

次に、以下のように青色高分子 EL 層 206 を成膜した。まず、前記赤色高分子 EL 層 204 および前記緑色高分子 EL 層 205 が形成された基材上の全面を覆うように、PFPE 4 のパーフルオロオクタン溶液 (濃度: 0.024%) 20 ml をスポイトで基材上に滴下した後、赤色高分子 EL 層 204 の成膜時と同様の条件でスピンコート法により膜厚 2 nm のパターンニング層 (PFPE 4 層) を形成した。この基材の全面に、フォトリソマスクを用いて、PFPE 4 層側から、中心波長 290 nm、長波長端 400 nm である紫外～可視領域の光線 ($70 \text{ mW} / \text{cm}^2$) を 5 分間照射し、青色 EL 素子形成領域のみ露光させた。PFPE 4 層は、ITO 下電極 201 上の青色 EL 素子形成領域のみが分解して消失し、ITO 下電極表面が露出した。

40

【0110】

次に、赤色高分子 EL 層 204 の成膜時と同様の条件で膜厚 10 nm の正孔輸送層 203 を成膜した。

50

次いで、有機 E L 材料として前記青色 E L 材料を用いたこと以外は赤色高分子 E L 層 204 の成膜時と同様の条件で、青色 E L 素子形成領域に膜厚 20 nm の青色高分子 E L 層 206 を形成した。その後、この基材全面にパーフルオロオクタンを接触させながら、この基材を 10 分間洗浄し、残存する P F P E 4 層を除去した。

【0111】

続いて、これらの各 E L 層上に、銀 - カルシウム合金からなり膜厚が 100 nm である陰電極層 207 を、スパッタ法により成膜して、E L 素子を形成した。

[実施例 5]

< ディップ法および転写法による発光層の成膜 >

図 5 を参照しながら説明する。

10

【0112】

アクティブマトリクス型 E L 素子を駆動させるための回路および I T O 下電極 301 ($61.0 \mu\text{m} \times 37.3 \mu\text{m}$ 、厚さ $0.1 \mu\text{m}$) を多数配置 (電極間隔は電極の長辺方向 $66.0 \mu\text{m}$ 、短辺方向 $5 \mu\text{m}$) した下電極パターンが形成されたガラス基板 302 上に、以下のように発光層を成膜した。なお、この基板 302 上表面には、I T O 電極のパターン形状と同様のパターンの凹部 ($61.0 \mu\text{m} \times 37.3 \mu\text{m}$ 、深さ $2 \mu\text{m}$) が存在し、I T O 電極はそれぞれこの凹部の領域に形成されている。

【0113】

まず、パターンニング層用材料として $G-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_p-(\text{CF}_2-\text{O})_q-G$ ($G=\text{COOH}$ 、 $p=0 \sim 100$ 、かつ $q=0 \sim 100$ である分子の混合物、製品名：フォンブリン D I A C (イタリア・モンテジソン社製)) (以下「P F P E 5」という。) を用いて、スピンコート法によりパターンニング層 (P F P E 5 層) を成膜した。すなわち、P F P E 5 のパーフルオロオクタン溶液 (濃度： 0.01%) 5 ml をスポイトで基材上に滴下した後、この基材を 1000 rpm で高速回転させ、 60°C で 1 時間乾燥させ、P F P E 5 からなる膜厚 2 nm のパターンニング層を成膜した。

20

【0114】

この基材に、フォトリソマスクを用いて、P F P E 5 膜側から、紫外光およびマイクロ波 (24.5 GHz) を 1 分間照射し、赤色 E L 層形成領域のみ露光させた。P F P E 5 層は、I T O 下電極 301 上の赤色 E L 層形成領域のみが分解して消失し、I T O 下電極表面が露出した。

30

【0115】

次いで、実施例 4 と同様の方法で、露出した I T O 下電極表面に、正孔輸送層 (P E D T - P S S 層) 303、ならびに赤色高分子 E L 層 304 を成膜した。その後、この基材全面にパーフルオロオクタンを接触させながら、この基材を 10 分間洗浄し、残存する P F P E 5 層を除去した。

【0116】

さらに、赤色高分子 E L 層 304 の成膜方法と同様の方法により、緑色 E L 層形成領域に正孔輸送層および緑色高分子 E L 層を形成し、残存する P F P E 5 層を除去した。次いで、赤色高分子 E L 層 304 の成膜方法と同様の方法により、青色 E L 層形成領域に正孔輸送層および青色高分子 E L 層を形成し、残存する P F P E 5 層を除去した。

40

【0117】

続いて、これらの各 E L 層上に、銀 - カルシウム合金からなり膜厚が 100 nm である陰電極層 305 を、スパッタ法により成膜して、E L 素子を形成した。

[実施例 6]

< ディップ法および転写法による発光層の成膜 >

パターンニング層用材料として $G-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_s-G$ [$G=\text{COOH}$ 、かつ $s=1 \sim 200$ である分子の混合物、製品名：デムナム S A (ダイキン工業 (株) 製)] (以下「P F P E 6」ともいう。) を用いた以外は実施例 5 と同様にして、E L 素子を形成した。

【0118】

上記実施例 1 ~ 6 において製造された E L 素子は、いずれも精細度が 200 ppi と高

50

く、開口率は50%であった。

【産業上の利用可能性】

【0119】

本発明のパターニング方法、成膜方法によれば、EL素子などを、高い精細度で、簡易に、低いコストで製造することができる。本発明のEL素子は精細度が高く、しかも簡易に、低いコストで製造できるので、携帯電話機、移動体情報端末、時計、パソコン、ワープロ、ゲーム機などの表示部などの電界発光表示装置を好適に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】図1は、本発明のEL素子の製造方法の一例を示す。

10

【図2】図2は、本発明のEL素子の製造方法の一例を示す。

【図3】図3は、実施例1により製造された電界発光素子の構成を示す模式図である。

【図4】図4は、実施例4により製造された電界発光素子の構成を示す模式図である。

【図5】図5は、実施例5および6により製造された電界発光素子の構成を示す模式図である。

【符号の説明】

【0121】

101・・・ITO下電極

102・・・ガラス基板

103・・・撥液層

20

104・・・ITO下電極表面

105・・・正孔輸送層(PEDT-PSS層)

106・・・赤色高分子EL層

107・・・緑色高分子EL層

108・・・青色高分子EL層

109・・・陰電極層

201・・・ITO下電極

202・・・ガラス基板

203・・・正孔輸送層(PEDT-PSS層)

204・・・赤色高分子EL層

30

205・・・緑色高分子EL層

206・・・青色高分子EL層

207・・・陰電極層

301・・・ITO下電極

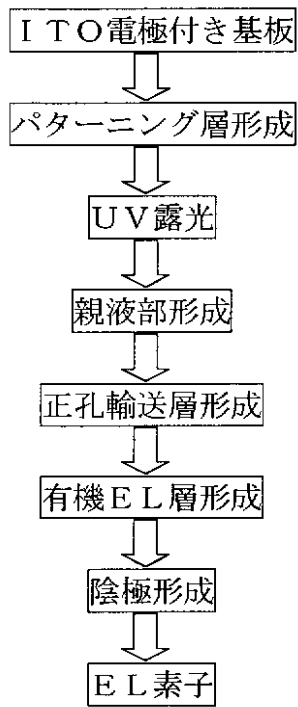
302・・・ガラス基板

303・・・正孔輸送層(PEDT-PSS層)

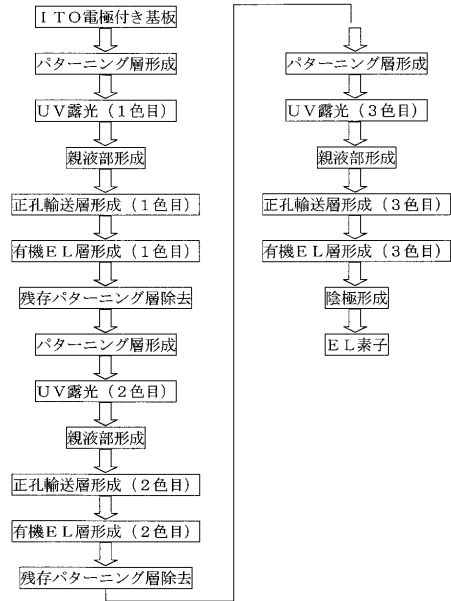
304・・・赤色高分子EL層

305・・・陰電極層

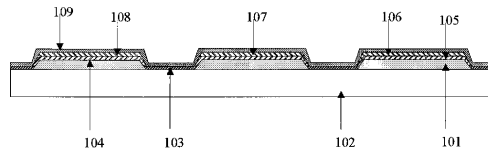
【図 1】



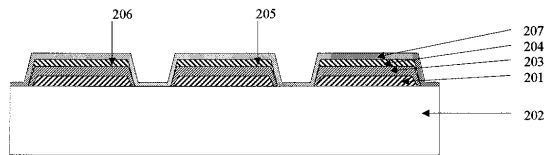
【図 2】



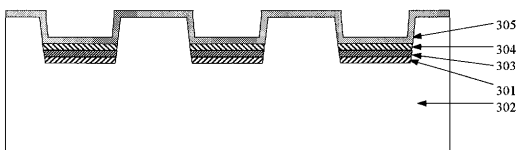
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 9 F 9/30 (2006.01)

G 0 9 F 9/30 3 6 5 Z

H 0 1 L 27/32 (2006.01)

F ターム(参考) 3K007 AB18 BA06 CA00 CB00 DB03 FA01

5C094 AA02 AA05 AA43 AA44 AA46 BA27 FB01 FB20 GB10

5G435 AA17 BB05 KK05 KK10

专利名称(译)	图案化方法，成膜方法，电致发光元件制造方法，电致发光元件和电致发光显示装置		
公开(公告)号	JP2007018994A	公开(公告)日	2007-01-25
申请号	JP2005276240	申请日	2005-09-22
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	福地隆		
发明人	福地 隆		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H05B33/02 H05B33/26 G09F9/00 G09F9/30 H01L27/32		
CPC分类号	G03F7/0002 B82Y10/00 B82Y40/00 H01L51/0018 H01L51/56		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/02 H05B33/26.Z G09F9/00.338 G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/CA00 3K007/CB00 3K007/DB03 3K007/FA01 5C094/AA02 5C094/AA05 5C094/AA43 5C094/AA44 5C094/AA46 5C094/BA27 5C094/FB01 5C094/FB20 5C094/GB10 5G435/AA17 5G435/BB05 5G435/KK05 5G435/KK10 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC35 3K107/CC45 3K107/DD46 3K107/DD46X 3K107/DD46Y 3K107/FF19 3K107/GG04 3K107/GG05 3K107/GG06 3K107/GG07 3K107/GG08 3K107/GG11 3K107/GG24 3K107/GG28		
代理人(译)	鈴木 俊一郎 鈴木 亨		
优先权	2004278158 2004-09-24 JP 2005166848 2005-06-07 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：以低制造成本提供高精度的EL元件和电致发光显示装置。
 ŽSOLUTION：图案化工艺包括将基底暴露于光的图案化步骤，该基底包括：(a)基底，(b)在基底的一部分上形成并包含光催化剂的光催化层，和(c)图案化层形成在包括基板(a)和光催化层(b)的基底的上表面上，并且图案形成层可通过光催化剂的作用分解；由此，光催化层(c)上的图案层被分解并除去，从而暴露出光催化层的上表面的至少一部分。提供使用图案化工艺的膜形成工艺，使用膜形成工艺的EL元件制造工艺，通过制造工艺获得的EL元件，以及电致发光显示装置。Ž

【 図 1 】

