

(19)日本国特許庁（J P）

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002－190386

(P2002－190386A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
B 0 1 J 19/12		B 0 1 J 19/12	B 4 G 0 7 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 10数)

(21)出願番号 特願2000－387823(P2000－387823)

(22)出願日 平成12年12月20日(2000.12.20)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 北口 透

神奈川県横浜市戸塚区平戸3丁目20番1－40
1

(72)発明者 蒲原 茂樹

兵庫県姫路市余部区上余部500－426

(74)代理人 100090686

弁理士 鋤田 充生

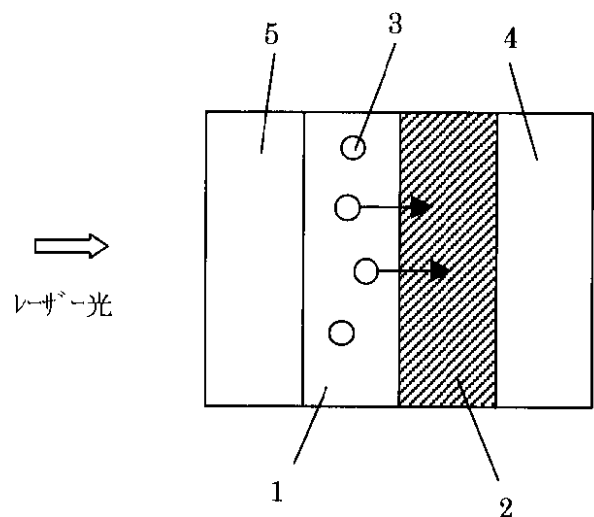
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 微細なパターニングが可能な有機E L素子用材料およびその製造方法、ならびにそれらを用いた有機E L素子を提供する。

【解決手段】 レーザー光を照射して、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲット2に、ソース1を構成する発光中心形成化合物3を注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する。この方法は、レーザー光を少なくともターゲットに対して相対的に移動させて照射し、所定のパターンに発光中心を形成する。また、互いに接触したソースとターゲットとをレーザー光に対して移動させて、所定のパターンに発光中心を形成してもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光を照射して、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲットに、ソースを構成する発光中心形成化合物を注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法であって、レーザー光を少なくともターゲットに対して相対的に移動させて照射し、所定のパターンに発光中心を形成する製造方法。

【請求項2】 互いに接触したソースとターゲットとをレーザー光に対して移動させて、所定のパターンに発光中心を形成する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 導波路を介して、レーザー光を照射する請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 光ファイバを用いて、レーザー光を照射する請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 レーザー光をターゲットに対して相対的に移動させて照射するとともに、レーザー光に対してソースを移動させて、発光中心を形成する請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 ソースのアブレーション閾値以下の強度でレーザー光を照射する請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 レーザー光がパルスレーザー光である請求項1記載の製造方法。

【請求項8】 パルス周期に同期させて、レーザー光をターゲットに対して相対的に移動させる請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 ターゲットが、有機高分子である請求項1記載の製造方法。

【請求項10】 ターゲットが、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する化合物と、被膜形成能を有する有機高分子とで構成されている請求項1記載の製造方法。

【請求項11】 化合物が、電子輸送機能を有するオキサジアゾール誘導体及びホール輸送機能を有する芳香族第3級アミン類から選択された少なくとも1種の化合物である請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 請求項1記載の方法により得られた有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項13】 一対の電極と、この一対の電極間に介在する請求項12記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料とで構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】 一対の電極間に、請求項12記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料で構成された単層が介在している請求項13記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザーを用いた

分子注入により、発光中心形成化合物を注入して有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法、およびその方法により得られた有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、ならびにその有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、エレクトロルミネッセンス素子（以下、EL素子という場合がある）は、使用する材料により無機EL素子と有機EL素子とに分類されている。無機蛍光体分子を使用する無機EL素子は、一部実用化されており、時計のバックライトなどに使用されている。一方、有機EL素子は、無機EL素子に比べ、高輝度、高効率、ならびに高速応答性などの点で優れているため、その実用化が期待されている。

【0003】 エレクトロルミネッセンス素子は、電子輸送機能、ホール輸送機能、そして発光中心形成機能を有する化合物によって構成されている。その構造としては、1つの層が上記機能を全て備えた単層タイプ、異なる層が各機能を備えている多層タイプなどが報告されている。その発光原理は、一対の電極から注入された電子またはホールが発光層内で再結合して励起子を生成し、それが発光層を構成する発光材料分子を励起することに基づくと考えられている。

【0004】 各層を構成する化合物としては、発光効率の高い低分子量化合物や物理的強度が高い高分子化合物などが使用されている。低分子量化合物を使用した場合、蒸着法により膜形成を行うのに対し、高分子化合物の場合には、溶液塗布により膜形成を行う場合が多い。

【0005】 特開平8-96959号公報および特開平9-63770号公報には、電子輸送機能とホール輸送機能とを有する高分子バインダー中に、複数種の蛍光色素を分散させてなる単層発光層を備えた有機EL素子が開示されている。これらの有機EL素子は、各発光化合物が単独で発光し、全体として白色光を呈することが報告されている。また、多層構造の有機EL素子に比べ、その発光強度が低下し難い。

【0006】 これらの有機EL素子は、特定の溶媒に、高分子バインダーと蛍光色素とを分散させて基板に塗布する溶液塗布法により膜形成を行うため、微細なパターンニング、特に、多色パターンニング（フルカラー化）が困難である。

【0007】 多色パターンニング方法としては、カラーフィルター法や色変換法、T.R.Hebnerらのインクジェット法(Appl. Phys. Lett. 72, 5 (1998) p. 519)、城戸らによるフォトリソ法などが報告されている。

【0008】 しかし、カラーフィルター法や色変換法では、発光層のパターンニングを必要としないという利点があるものの、フィルターを通すため変換効率が低下する。インクジェット法においては、インクジェットによ

り形成されたパターンは、中心が高くなる円錐型であり、表面の平滑性に劣るため、均一に電極を形成するのが困難である。また、断面パターンは四角形が理想とされるが、インクジェット法では円形となる。さらに、パターンの大きさが、乾燥条件や溶液の濃度に大きく依存する。フォトリソ法では、UV酸化により蛍光を失う特殊な発光中心化合物のみが使用可能であり、表現できる色が制限される。

【0009】このように、従来の溶液塗布による製膜法では、物理的強度の高い高分子化合物の使用が可能であるが、微細なパターンニングが困難である。また、上記のパターンニング方法においても、使用できる化合物が制限されるばかりか、有機EL素子に適した表面平滑性を備えたフィルムを得ることができない。

【0010】なお、分子注入法として、特開平6-297457号公報には、機能性材料又は機能性材料を含む固体材料(A)と機能性成分が注入される固体材料(B)とを対置させ、これらにパルスレーザーを照射することにより、機能性成分を固体材料(B)に注入する方法が開示されている。この文献には、レーザーの照射位置を調整することによって、機能性成分の注入位置をコントロールできることが記載されている。

【0011】また、特開平8-106006号公報には、有機高分子化合物中にパルスレーザー光を吸収し得る色素が分散されたソースフィルムと、パルスレーザーが透過し得る有機高分子化合物からなるターゲットフィルムとを密着させて、ソースフィルムのアブレーション閾値以下の強度でパルスレーザー光をターゲットフィルム側から照射して色素をターゲットフィルム内に注入する方法が開示されている。この文献には、分子注入法が表示用カラーフィルター作成などに利用できることが記載されている。また、この文献には、レーザーのスポット位置やソースフィルムとターゲットフィルムを移動させて画像を形成できることが記載されており、実施例では試料を平行移動させて直線状の像を形成させている。

【0012】WO00/13470号には、レーザー光を吸収可能な発光中心形成化合物を含むソースと、電子輸送機能及び／又はホール輸送機能を有するターゲットとを接触させて、ソースのアブレーション閾値以下の強度でパルスレーザー光を照射して発光中心形成化合物をターゲット内に注入し、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法が開示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、EL素子用材料として高分子化合物を使用する場合であっても微細パターンニングが可能で、かつ簡便に効率よく発光中心形成化合物を注入できる有機EL素子用材料(特に有機EL素子用フィルム)およびその製造方法を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、表面平滑性に優れ、

電極との接触性が良好な有機EL素子用材料およびそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、発光中心形成化合物で構成されたソースを用いる分子注入法において、レーザー光をターゲットに対して相対的に移動させることによって、微細なパターンニングが簡単に効率よく行えることを見だし、本発明を完成した。

【0016】すなわち、本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、レーザー光を照射して、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲットに、ソースを構成する発光中心形成化合物を注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法であって、レーザー光を少なくともターゲットに対して相対的に移動させて照射し、所定のパターンに発光中心を形成する。また、互いに接触したソースとターゲットとをレーザー光に対して移動させて、所定のパターンに発光中心を形成してもよい。導波路を介して、レーザー光を照射してもよい。光ファイバを用いて、レーザー光を照射してもよい。レーザー光をターゲットに対して相対的に移動させて照射するとともに、レーザー光に対してソースを移動させて、発光中心を形成してもよい。ソースのアブレーション閾値以下の強度でレーザー光を照射してもよい。レーザー光はパルスレーザー光であってもよく、パルス周期に同期させて、レーザー光をターゲットに対して相対的に移動させてもよい。ターゲットは、有機高分子であってもよい。ターゲットは、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する化合物と、被膜形成能を有する有機高分子とで構成されていてもよい。前記化合物が、電子輸送機能を有するオキサジアゾール誘導体及び／又はホール輸送機能を有する芳香族第3級アミン類であってもよい。

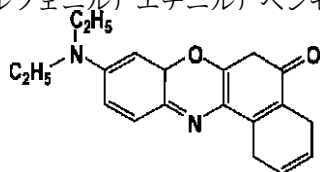
【0017】本発明には、上記製造方法により得られた有機EL素子用材料、およびその有機EL素子用材料を用いた有機EL素子も含まれる。

【0018】

【発明の実施の形態】[ソース(A)]ソースは、少なくとも発光中心形成化合物を含んでいればよく、発光中心形成化合物単独又は発光中心形成化合物とバインダーとで構成されていてもよい。

【0019】[発光中心形成化合物]発光中心形成化合物としては、有機EL素子用の発光中心化合物としての機能を有し、レーザー光を吸収し得る化合物、特に電子及び／又はホール(正孔)によって励起されて発光する化合物が使用できる。発光中心形成化合物としては、例えば、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾイル)-チオフェンなどのビス(C₁-6アルキル-ベンゾオキサゾイル)チオフェン、ナイルレッド、クマ

リン6、クマリン7などのクマリン類、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランなどの4-(ジシアノC₁₋₄アルキレン)-2-C₁₋₄アルキル-6-(p-ジC₁₋₄アルキルアミノスチリル)-4H-ピラン、キナクリドンなどの酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環化合物；ルブレン、ペリレンなどの縮合多環式炭化水素；1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン (TPB) などのテトラC₆₋₁₂アリール-1, 3-ブタジエン；1, 4-ビス(2-(4-エチルフェニル)エチニル)ベンゼン*



ナイルレッド

【0022】ナイルレッドの発光波長は、580nm (赤色発光)、クマリン6の発光波長は490nm (緑色発光) である。

【0023】これらの発光中心形成化合物は、単独で又は2種以上組み合わせ使用してもよい。

【0024】[バインダー] バインダーとしては、通常、皮膜形成能を有する樹脂(熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂)が使用できる。

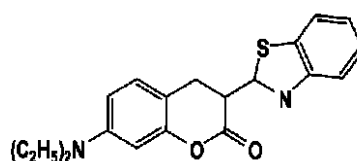
【0025】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテンなどのオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエ- 30 スチレン共重合体などのスチレン系樹脂；アクリル系樹脂〔(メタ)アクリル系単量体(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどのC₁₋₆アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシC₂₋₄アルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリルなど)の単独または共重合体、前記(メタ)アクリレート系単量体と共重合性単量体(例えば、スチレンなどの芳香族ビニル単量体など)との共重合体(メチルメタクリレート-スチレン共重合体など)〕；ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセチルなどのビニル系樹脂；6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロンなどのポリアミド系樹脂；ポリエステル樹脂〔例えば、ポリアルキレンテレフタレー 50

*などのビス(2-(4-C₁₋₄アルキルフェニル)C₂₋₄アルキニル)ベンゼン；4, 4'-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)ビフェニルなどのビス(2, 2'-ジC₆₋₁₂アリールビニル)ビフェニルなどが挙げられる。特に、これらの中でナイルレッド、クマリン6が好ましい。

【0020】ナイルレッドとクマリン6の構造を以下に示す。

【0021】

【化1】



クマリン6

ト(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリアルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレート系樹脂又はアルキレンアリレートコポリエステル樹脂〕；フッ素系樹脂；ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；熱可塑性ポリイミド；熱可塑性ポリウレタン；ノルボルネン系ポリマーなどが挙げられる。

【0026】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、アミノ樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂など)、熱硬化性アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0027】これらのバインダーは、単独でまたは二種以上組み合わせ使用してもよい。

【0028】ソース中の発光中心形成化合物の含有量は、特に制限されず、0.1~100重量%、好ましくは1~90重量%、さらに好ましくは5~80重量%程度である。また、ソースを発光中心形成化合物とバインダーとで構成する場合、発光中心形成化合物の含有量は、特に制限されないが、例えば、バインダー100重量部に対して、0.1~60重量部、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは3~20重量部程度である。

【0029】ソースは、通常、フィルムの形態で使用される。また、ソースは、基板又はターゲット上に形成された前記発光中心形成化合物単独又は発光中心形成化合物とバインダーとの被膜であってもよい。基板としては、ソース側からレーザー光を照射する場合、レーザー光を透過可能な程度に透明であればよく、例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板、あるいはポリエステル、ポリスチレン、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂(ポリビニルアセタールなど)、ポ

リスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなどが挙げられる。

【0030】ソースフィルムの製造方法は、特に制限されず、慣用の方法（例えば、蒸着法（真空蒸着法など）などの乾式法、スピコーティング、ディップコーティング、ダイコーティングなどの溶媒を使用する湿式コーティング法など）などが挙げられる。なお、慣用のフィルム製造方法（例えば、流延法、押出法など）によりフィルムを形成してもよい。

【0031】ソース被膜（塗膜）を形成するためのコーティング剤（塗布液）には、必要により、溶媒（例えば、水；メタノール、エタノールなどのアルコール類；酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；トルエンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；エーテル類；セロソルブ類；カルピトール類など）などを使用してもよい。フィルム（又は被膜）の厚みは、特に制限されないが、0.01～50 μm 、好ましくは0.1～30 μm 、さらに好ましくは0.5～20 μm 程度であってもよい。

【0032】また、ソースは、パターンに形成されていなくてもよいが、それ自身が所定のパターンに形成されていてもよく、基板（基材）又はターゲット上に、必要によりパターンを形成した被膜をソースとして用いてもよい。例えば、発光中心形成化合物を含むフィルム又はシートを打ち抜きなどの方法によりパターン形成し、ソースを得てもよい。また、基板としては、レーザー光を透過可能な程度に透明であればよく、例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板、あるいはポリエステル、ポリスチレン、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂（ポリビニルアセタールなど）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなどが挙げられる。

【0033】ソースのパターンに形成する場合、パターンとしては、所望の用途に応じて選択され、例えば、一次元パターン〔ドット状（点状）、線状（例えば、平行線、ランダム、格子状など）〕、二次元パターン〔平面形状（例えば、円状、楕円状、三角形、四角形などの多角形状、星型など）〕のいずれであってもよい。基板上に所定のパターンを形成する方法としては、例えば、スクリーン印刷などの印刷、インクジェット法、溶融転写又は熱転写法、マスキングと組み合わせて行われる蒸着法（昇華印刷）により基板又はターゲット上に所定のパターンを形成できる。

【0034】[ターゲット(B)]ターゲットは、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有していれば、特に制限されず、(I)電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する樹脂、又は (II)電子輸送機能およ

びホール輸送機能を備えていない樹脂に、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を付与した樹脂組成物であってもよい。(I)及び(I')に使用される樹脂としては、被膜形成能を有する樹脂（バインダー）が好ましい。また、ターゲット側からレーザー光を入射する場合、ターゲットはレーザー光を透過可能である。

【0035】前記電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する樹脂(I)としては、例えば、ポリフェニレンビニレン類〔例えば、ポリフェニレンビニレン、ポリ(2,5-ジメトキシフェニレンビニレン)、ポリナフタレンビニレンなどの置換基(C_{1-10} アルコキシ基など)を有していてもよい C_{6-12} アリーレンビニレンの単独又は共重合体〕；ポリフェニレン類（特に、ポリパラフェニレン類）〔例えば、ポリパラフェニレン、ポリ(2,5-ジメトキシパラフェニレンなどの置換基(C_{1-10} アルコキシ基など)を有していてもよいフェニレンの単独又は共重合体〕；ポリチオフェン類〔ポリ(3-アルキルチオフェン)などのポリ C_{1-20} アルキルチオフェン類、ポリ(3-シクロヘキシルチオフェン)などのポリ C_{3-20} シクロアルキルチオフェン類、ポリ(3-(4-n-ヘキシルフェニル)チオフェン)などの置換基(C_{1-10} アルキル基)を有していてもよい C_{6-20} アリールチオフェン類の単独又は共重合体〕；ポリ C_{1-20} アルキルフルオレンなどのポリフルオレン類；ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)、ポリ-4-N, N-ジフェニルアミノスチレン、ポリ(N-(p-ジフェニルアミノ)フェニルメタクリルアミド)、ポリ(N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミノメタクリルアミド)(PTPDMA)、ポリ-4-(5-ナフチル-1, 3, 4-オキサジアゾール)スチレンなどの主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び電子輸送機能基から選択された少なくとも1種の機能基を有するビニル系重合体；ポリメチルフェニルシランなどのポリ C_{1-4} アルキルフェニルシラン；芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体；またはこれらの共重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。好ましいターゲットとしては、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はN-ビニルカルバゾールを主成分(50重量%以上、好ましくは60～98重量%程度)として含む共重合体、芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体などが挙げられる。

【0036】PVKは、非晶質で、耐熱性に優れている（ガラス転移温度 T_g : 224℃）。上記PVKの重合度は、特に制限されないが、例えば、200～5000（例えば、300～3000）、好ましくは500～2000（例えば、500～1500）程度である。

【0037】さらに、必要に応じて、上記樹脂(I)に電

子輸送機能又はホール輸送機能を付与してもよい。

【0038】電子輸送機能を有する化合物としては、例えば、オキサジアゾール誘導体 [例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (PBD)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (BN D)、1, 3-ビス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]ベンゼン (BPO B)、1, 3, 5-トリス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]ベンゼン (TP 10 OB)、1, 3, 5-トリス[5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]ベンゼン (TNOB) などの置換基を有していてもよいC₆₋₂₀アリール基を有するオキサジアゾール誘導体]；ジフェノキノン類 [例えば、3, 5, 3', 5'-テトラキス-tert-ブチルジフェノキノンなどの置換基 (C₁₋₁₀アルキル基など) を有していてもよいジフェノキノン類；1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエン (PPCP)；トリス(8-キノリノラト)アルミニウム (III)錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯 20 体、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム錯体などのキノリン酸錯体が挙げられる。特に、PBDが好ましい。

【0039】ホール輸送機能を有する化合物としては、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (TPD)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (NPD)、1, 1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン、N, N, N', 30 N'-テトラ(3-メチルフェニル)-1, 3-ジアミノベンゼン (PDA)、4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (m-MTDATA)、4, 4', 4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (1-TNATA)、4, 4', 4"-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (2-TNATA)、4, 4', 4"-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン (TCTA)、1, 3, 5-トリス[4-(3-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]ベ 40 ンゼン (m-MTDAPB)、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン類；フタロシアニン類などが挙げられる。

【0040】前記化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。なお、これらの化合物のうち、電子及び／又はホールにより励起され発光する化合物は、発光中心形成化合物として使用してもよい。

【0041】樹脂(I) (例えば、PVK)中に含まれる上記成分の割合は、有機EL素子用材料としての機能を損なわない範囲で選択でき、例えば、樹脂(I)100重量 50

部に対して、10~300重量部、好ましくは20~200重量部程度である。

【0042】ターゲットが、樹脂(I)と前記化合物とで構成されている場合、後述する有機EL素子において、単層構造が可能となり、発光効率が向上するばかりか、経済的にも有利である。

【0043】樹脂組成物(II)で使用される樹脂としては、特に制限されないが、例えば、前記例示の被膜形成能を有する種々のバインダー (熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂など) が使用できる。これらの樹脂に、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち少なくとも1つの機能を付与してもよい。電子輸送機能及び／又はホール輸送機能を付与するために使用される化合物としては、上記と同様の化合物が挙げられる。

【0044】電子輸送機能またはホール輸送機能を有する化合物の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して、10~300重量部 (例えば、10~200重量部)、好ましくは20~100重量部 (例えば、20~80重量部) 程度である。

【0045】また、上記樹脂(I)および樹脂組成物(II)を組み合わせ使用してもよく、さらに、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち少なくとも1つの機能を付与してもよい。

【0046】なお、ターゲットの形態は、特に制限されないが、通常、フィルムの形態で使用される。また、ターゲットは、前記ソースと同様の方法で形成され、通常、前記例示の基板上に形成される。

【0047】[有機EL素子用材料の製造方法 (分子注入法)]本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、レーザー光を照射して、前記ターゲットに、ソース中の発光中心形成化合物を注入する方法であり、レーザー光を少なくともターゲットに対して相対的に移動させることによって、所定のパターンに発光中心を形成する。レーザー光は、ソース(A)側又はターゲット(B)側から照射してもよい。ターゲットとしては、通常、フィルムを用い、有機EL素子用フィルムを製造する。また、ターゲットとソースは接触していてもよい。

【0048】本発明に使用されるレーザー光としては、使用する発光中心形成化合物の種類によって異なるが、例えば、波長として190~1100nmの範囲の発振波長を有するレーザー光が挙げられる。パルスレーザー光を使用した場合、周波数は、例えば、0.5~50Hz、好ましくは0.5~30Hz程度である。また、パルス幅は、レーザー光の波長などによって異なるが、10ps~10μs (例えば、10ps~1μs)、好ましくは50ps~100ns (例えば、100ps~50ns) 程度である。パルス幅が短いほど、発光中心形成化合物の分解などを抑制でき、損傷を受け難い。

【0049】レーザー光源としては、例えば、気体レーザー [ArFエキシマーレーザー (193nm)、Kr

Fエキシマーレーザー(248nm)、XeClエキシマーレーザー(308nm)、XeFエキシマーレーザー(351nm)、窒素レーザー(337nm)、色素レーザー(窒素レーザー、エキシマーレーザー、あるいはYAGレーザー励起、300~1000nm)、固体レーザー[(Nd:YAG励起、半導体レーザー励起など);ルビーレーザー(694nm)、半導体レーザー(650~980nm)、チューナブルダイオードレーザー(630~1550nm)、チタンサファイアレーザー(Nd:YAG励起、345~500nm、690~1000nm)、Nd:YAGレーザー(FHG:266nm、THG:354nm、SHG:532nm、基本波:1064nm)]などが挙げられる。

【0050】本発明の製造方法では、ソース(すなわち、発光中心形成化合物又はバインダー)のアブレーション閾値以下の強度で、レーザー光を照射することにより、発光中心形成化合物を効率よく、ターゲットに注入できる。なお、レーザーの強度、波長、照射回数などを調整することにより、注入量をコントロールできる。

【0051】ソース(A)のアブレーション閾値は、ソースを構成する発光中心形成化合物の種類によって異なる。また、レーザー光の波長、パルス幅にも依存する。従って、本発明においては、アブレーション閾値を以下のように定義する。

【0052】本発明で使用するソースおよびレーザーと同一のものを使用して、ソースにレーザー光を1ショット照射し、そのソースを接触型の表面形状測定装置(例えば、SLOAN社製、DEKTAK3030ST)で観察したとき、レーザー光照射表面に、50nm以上の形状変化が起こり得る照射表面での最小のレーザー光強度(mJ/cm^2)を、本発明におけるアブレーション閾値と定義する。

【0053】以下、図面を用いて本発明の有機EL素子用材料(特に、有機EL素子用フィルム)の製造方法を説明する。図1は、本発明の製造方法を示す概略図である。ソース(1)、ターゲット(2)、発光中心形成化合物(3)、ターゲット側の基板(4)、ソース側の基板(5)を示す。

【0054】まず、基板(5)上に形成されたソース(1)と、基板(4)上に形成されたターゲット(2)とを接触又は密着させ、ソース(1)側から、ソースのアブレーション閾値以下の強度のレーザー光をターゲットに対して相対的に移動させて照射する。そして、レーザー光を吸収した発光中心形成化合物が、高い並進エネルギーを有し、ターゲット(2)へ未分解のまま注入され、有機EL素子用材料(特にフィルム)が得られる。

【0055】照射回数は、通常、1~200回、好ましくは1~150回、さらに好ましくは1~100回(例えば、5~100回)程度である。また、レーザー光を、ターゲット側から照射してもよい。なお、ソースは、ターゲット上に表面層として直接形成させてもよ

い。ターゲット上に形成されたソースは、発光中心形成化合物を注入後、ターゲットから取り除くことができる。また、ソースは、除去又は剥離可能な表面層で形成されていてもよい。

【0056】使用する基板としては、レーザー光を透過可能な程度に透明であればよく、例えば、前記例示の基板(石英ガラスなどのガラス板、高分子シートまたはフィルムなど)が使用できる。基板は、ソース又はターゲットフィルムを形成する際に使用した基板をそのまま使用してもよく、新たに作製してもよい。

【0057】本発明の有機EL素子用材料を製造する方法において、レーザービームの断面形状は、特に制限されず、円状、楕円状、多角形状(三角形、四角形など)などであってもよい。レーザーの平均ビーム面積は、特に制限されず、目的に応じて広い範囲から選択できる。例えば、 $0.01 \sim 5000 \mu\text{m}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 4000 \mu\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 3000 \mu\text{m}^2$ 程度である。なお、レーザー光のビーム面積を所望の大きさに絞り、所定のパターンを走査することによってパターンを形成してもよく、レーザー光のビーム面積を大きくし、予めパターンに形成されたソースを用いたり、又はフォトマスクを介在させてレーザー光を相対的に走査することにより、所定の領域に発光中心形成化合物をターゲット内に注入してもよい。

【0058】また、異なる発光中心形成化合物を有する複数のソースを使用してもよい。例えば、可視光域で発光可能な化合物(黄、赤、緑又は青などの発光が可能な化合物)を使用すれば、所望の発光色を得ることができる。従って、本発明によれば、多色で多彩な形状のパターンを有する有機EL素子用材料を得ることができる。

【0059】本発明の特色は、少なくともターゲットに対してレーザー光を相対的に移動させて、ソースの発光中心形成化合物をターゲットに所定のパターンで注入する点にある。この方法において、ソースおよびターゲットは互いに接触して位置決めされ、ソースおよびターゲットは同伴して移動してもよく、ターゲットに対してソースが相対的に移動可能であってもよい。ソースおよびターゲットが互いに接触している場合、レーザー光の照射は、例えば、(1)ソース及びターゲットに対してレーザー光の光路を移動させる方法、(2)レーザー光の光路に対してソース及びターゲットを移動させる方法のいずれであってもよい。さらに、これらの方法において、レーザー光の光路は、レーザー光源の相対的な移動のみならず、(3)光路を制御するための手段により移動可能である。

【0060】(3)光路を制御するための手段としては、物理的又は物理光学的手段(例えば、光ファイバ、反射鏡(全反射ミラー、ハーフミラーなど)、レンズ(集光レンズなど)、偏向プリズムなどの光学素子(又は光学部材)又はこれらの組合せた手段)を利用する方

法、電気光学的手段（例えば、電気光学結晶（複屈折結晶）への電圧印加など）を利用して導波路の光線の光路を移動させる方法、超音波を利用する方法などが挙げられる。なお、超音波を利用する方法としては、例えば、水、カルコゲナイド系ガラス質、 PbMoO_4 、 TeO_2 、 Ge 、 LiNbO_3 、 GaP などの結晶材料を媒質とし、この媒質に圧電薄膜トランスジューサ（例えば、 LiNbO_3 や ZnO などの圧電素子）などを介して電圧を印加することによって媒質に超音波を発生させて導波路を移動させることができる。

【0061】前記物理的又は物理光学的手段において、光ファイバを利用してレーザー光の光路を移動させると、レーザー光の伝搬損失を低減でき、効率よく、しかも微細なパターンニングを簡便に行うことができる。

【0062】なお、本発明の方法では、直線的だけでなく、少なくともターゲットに対してレーザー光を相対的に二次元的に移動可能である。そのため、ソースの発光中心形成化合物をターゲットに所望のパターンで効率よく注入し、二次元パターンで発光中心を形成できる。

【0063】例えば、ソース及びターゲットを接触させて、ターゲット面又はソース面を上にして、X-Y軸方向に移動可能なテーブルに固定し、前記ターゲット（又はソース）の基準位置からのX軸及びY軸方向への変位を検出するセンサを設け、前記センサの検出信号に応答して、前記テーブルをX軸及びY軸方向に移動させることにより、高度な位置決めが容易に行えたとともに、二次元の微細パターンニングが可能である。なお、必要により、前記パターンのデータを記憶したメモリと、前記パターン信号に応答してレーザー及び／又はテーブルを移動させるコントローラとを設けることにより、簡便にパ

ターニングを行うことができる。

【0064】レーザー光としてパルスレーザーを使用する場合には、パルス周期に同期させて、前記方法により少なくともターゲットに対してレーザー光を相対的に移動させると、ターゲットとレーザー光とを相対的にシフトさせて発光中心形成化合物をターゲット内に効率よく注入できる。この方法において、レーザー光に対してターゲットを移動させてもよいが、通常、パルス周期に同期させてレーザー光又はレーザー光の光路を制御する場合が多い。

【0065】さらに、本発明では、少なくともターゲットに対してレーザー光を相対的に移動させればよく、ソースはレーザー光に対して移動させてもよい。なお、ソースの同一部位にレーザー光を繰り返し照射すると、発光中心形成化合物が消費され、発光中心を有効に形成できなくなる。このような場合、レーザー光をターゲットに対して相対的に移動させて照射するとともに、レーザー光に対して相対的にソースを移動させると、発光中心形成化合物を有効かつ効率よくターゲットに注入できる。

【0066】例えば、発光色の異なる複数の発光中心（例えば、フルカラーの発光中心）を効率よく形成することもできる。本発明によれば、ソースに、各発光中心形成化合物で構成された複数の領域、例えば、黄色発光中心形成化合物で構成された領域、赤色発光中心形成化合物で構成された領域、青色発光中心形成化合物で構成された領域を形成してもよい。このようなソースを用いると、レーザー光及び／又はターゲットに対してソースを相対的にX軸方向及び／又はY軸方向に移動させることにより、単一のソースを用いて、発光色の異なる複数の発光中心を形成できる。

【0067】図6は、本発明の他の製造方法を示す概略図である。この例では、レーザー光の光路（光源又は導波）をターゲットに対して縦方向及び／又は横方向に移動させて、レーザー光をソースの緑色の発光中心形成化合物で構成された領域に照射して、緑色の発光中心をターゲットに形成した後、ソースをレーザー光に対して移動させ、次いでレーザー光を赤色発光中心形成化合物で構成された領域に照射し、赤色の発光中心をターゲットに形成する。さらに、同様にして青色の発光中心をターゲットに形成することによって、フルカラーで発光可能な有機EL素子材料を製造できる。また、この方法では、ソースを介して、ターゲットに対してパルスレーザーを縦方向及び／又は横方向に走査しながら照射しており、ソース1とターゲット2とはレーザー光の照射部位で互いに接触可能である。なお、ソース1は送り機構によりX軸及び／又はY軸方向に移動可能である。

【0068】このように、ソースをレーザー光に対して移動させると、単一のソースを用いて、発光色の異なる複数の発光中心を形成できるとともに、発光中心形成化合物を無駄なく使用でき、効率よく発光中心形成化合物を注入できるのでコスト的にも有利である。また、ソースは不定長のフィルムなどで形成されていてもよく、このようなフィルムを使用すると、連続的に発光中心形成化合物を製造できる。

【0069】また、本発明の製造方法によれば、注入された発光中心形成化合物は、ターゲット中に、分散又は拡散した形態ではなく、ステップ型（すなわち、ターゲット内に注入された深さが均一な矩形の形態）で注入できる。その深さは、発光中心形成化合物やターゲットの種類、またはレーザー強度などにより異なるが、例えば、10～300nm、好ましくは15～200nm、さらに好ましくは20～100nm程度である。また、アブレーション閾値以下の照射であれば、有機EL素子用材料表面の平滑性を低下させることなく、発光中心形成化合物を効率よく注入できる。

【0070】[有機エレクトロルミネッセンス素子]本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記方法により得られた有機EL素子用材料（特に、発光中心形成化合物が注入されたターゲットフィルムで構成された発

光層)と、一対の電極から構成されている。

【0071】陽極としては、真空蒸着法などにより形成された透明電極(例えば、インジウムスズ酸化物(ITO)電極)などが使用され、陰極としては、仕事関数の小さい高導電性金属(例えば、マグネシウム、リチウム、アルミニウム又は銀など)が使用される。陰極としてマグネシウムを使用する場合には、有機EL素子用フィルムとの接着性を向上させるために、少量(例えば、1~10重量%)の銀と共蒸着させてもよい。

【0072】発光層が、電子輸送機能およびホール輸送機能を有する場合、本発明の有機EL素子は、単層構造が可能である。また、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち、いずれかの機能を具備していない場合や、各機能を向上させる場合には、その機能を有する層を、従来の蒸着法や溶液塗布法などにより積層させてもよい。これらの層は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。有機EL素子の構造は、例えば、図2~5に示される単層または多層構造が可能である。

【0073】すなわち、図2に示すように、基板(10)上に陽極(11)が形成され、その上に発光層(12)、陰極(13)が順に積層した有機EL素子、図3に示すように、基板(20)上に陽極(21)が形成され、その上にホール輸送層(24)、発光層(22)、陰極(23)が順に積層した有機EL素子であってもよい。さらに、図4に示すように、基板(30)上に陽極(31)が形成され、その上に発光層(32)、電子輸送層(35)、陰極(33)が順に積層した有機EL素子、図5に示すように、基板(40)上に陽極(41)が形成され、その上にホール輸送層(44)、発光層(42)、電子輸送層(45)、陰極(43)が順に積層した有機EL素子であってもよい。

【0074】有機EL素子を構成する各層の膜厚は、特に制限されないが、10nm~1μm(例えば、10~500nm)、好ましくは30~300nm、さらに好ましくは30~200nm、特に50~200nm程度である。フィルムを用いた場合、フィルムの膜厚は、上記と同様の範囲から選択できる。

【0075】なお、基板としては、前記例示の基板、例えば、レーザー光を透過可能な程度に透明な基板(例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板など、あるいはポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなど)が使用できる。フレキシブルな有機EL素子を作製する場合には、高分子フィルムが好ましい。基板は、分子注入の際に使用した基板をそのまま使用してもよく、新たに作製してもよい。

【0076】本発明の方法によれば、有機EL素子において、従来、高分子化合物を使用した有機EL素子で困難であった微細な多色パターンニングが可能である。さらに、本発明の有機EL素子用材料(特に、有機EL素子用フィルム)は、表面平滑性に優れているため、電極との接着性が良く、さらに、発光中心形成化合物がステッ

プ型に注入されているため、電圧を印加したときに電圧ムラなどが生じないばかりか、精度よく、所望のパターンを形成できる。

【0077】

【発明の効果】本発明では、レーザー光を少なくともターゲットに対して相対的に移動させることによって、高度な位置決めが可能であり、微細なパターンニングが簡便に行えらるとともに、光ファイバなどを利用すれば、高精度で微細なパターンニングが可能である。また、レーザー光を少なくともターゲットに対して相対的に移動させるとともに、レーザー光に対してソースを移動させることにより、効率よく発光中心形成化合物を注入できる。

【0078】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0079】実施例1

(ソースフィルムの調製) 5重量%のクマリン6(日本感光色素(株)製)を含むポリブチルメタクリレート(アルドリッチ社製、分子量 3.4×10^5)をクロロベンゼンに溶解し、スピンコーティング法により、石英基板上に厚さ1μmの膜を作製した。(ターゲットフィルムの調製) ホール輸送機能を有するポリ-N-ビニルカルbazool(PVK: 関東化学社製)500mgと、電子輸送機能を有する2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD: アルドリッチ社製)500mgを、1,2-ジクロロエタン10mLに溶解した。一方、ガラス基板上にインジウムスズ酸化物(ITO)被膜を形成させた。上記の1,2-ジクロロエタン溶液を用いてディップコーティング法により、ITO被膜上に膜厚100nmの電子・ホール輸送機能を有するターゲットフィルムを作製した。

(分子注入) 上記のようにして得られたソースフィルムとターゲットフィルムとを接触させ、X軸及びY軸方向に移動可能なテーブルに、ターゲットフィルム面を上にして固定し、ビーム面積20mm²で、パルス幅10nsのXeFエキシマーレーザー(波長351nm)を発振可能なレーザー加工装置を用い、前記テーブルをレーザー光に対してX-Y軸方向に移動させて、20mm²のパターンに発光中心形成化合物を注入した。

(有機EL素子) 分子注入したターゲットフィルム(試料1)に、厚み200nmのAl/Li電極(高純度化学(株)製、Li含有量0.78重量%)を真空蒸着法により作製し、有機EL素子1を得た。

【0080】上記有機EL素子のITO電極を陽極、Al/Li電極層を陰極として、大気中で両電極間に直流電場を印加して発光させた。有機EL素子1は、電圧約18Vより発光が確認できた。クマリン6を注入した領域では、クマリン6の緑色発光が確認された。前記領域

以外の部分ではP V Kの青色発光が確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、発光中心形成化合物を注入する方法を説明するための概略図である。

【図2】図2は、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の1例（単層構造）を示す概略断面図である。

【図3】図3は、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の他の例（多層構造）を示す概略断面図である。

【図4】図4は、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子のさらに他の例（多層構造）を示す概略断面図である。

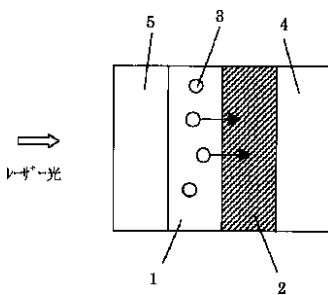
【図5】図5は、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の別の例（多層構造）を示す概略断面図である。*

*【図6】図6は、本発明の他の製造方法を説明するための概略図である。

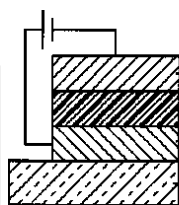
【符号の説明】

- 1…ソース
- 2…ターゲットフィルム
- 3…発光中心形成化合物
- 4, 5…基板
- 10, 20, 30, 40…基板
- 11, 21, 31, 41…陽極
- 12, 22, 32, 42…発光層
- 13, 23, 33, 43…陰極
- 24, 44…ホール輸送層
- 35, 45…電子輸送層

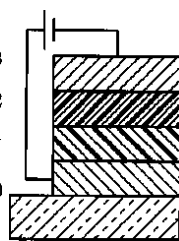
【図1】



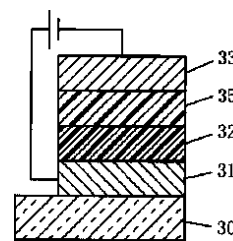
【図2】



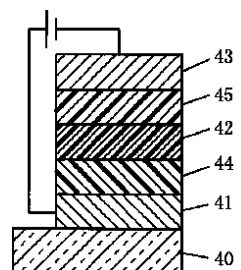
【図3】



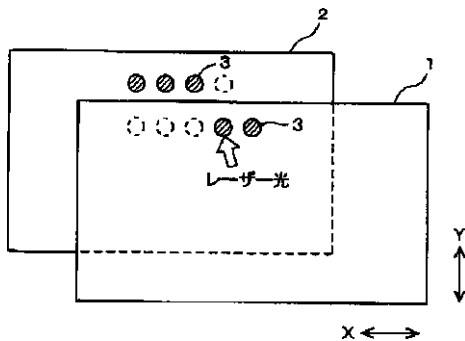
【図4】



【図5】



【図6】



专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料及其制造方法		
公开(公告)号	JP2002190386A	公开(公告)日	2002-07-05
申请号	JP2000387823	申请日	2000-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业有限公司		
[标]发明人	北口透 蒲原茂樹		
发明人	北口 透 蒲原 茂樹		
IPC分类号	H05B33/10 B01J19/12 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0013 H01L51/0042 H01L51/005 H01L51/0071 H01L51/0073 H01L51/5036 H01L51/5048 H01L2251/308		
FI分类号	H05B33/10 B01J19/12.B H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB15 3K007/AB18 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/DC00 3K007/ /EB00 3K007/FA01 4G075/AA30 4G075/AA62 4G075/BB03 4G075/BB05 4G075/BD14 4G075/CA36 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC35 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/ /DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/GG09 3K107/GG14 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够精细图案化的有机EL元件材料，其制造方法以及使用该材料的有机EL元件。 解决方案：通过照射激光束，将构成光源1的形成发光中心的化合物3注入具有至少一种选自电子传输功能和空穴传输功能的靶材2中，从而形成发光中心。 制造具有以上所述的有机电致发光元件材料。 在该方法中，在相对于至少目标移动的同时照射激光束，以预定图案形成发射中心。 另外，彼此接触的源和靶可以相对于激光移动以形成预定图案的发射中心。

