

(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 - 170667

(P2002 - 170667A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

| (51) Int.Cl ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|--------------------------|------|---------------|-----------------|
| H 0 5 B 33/10 | | H 0 5 B 33/10 | 3 K 0 0 7 |
| C 0 8 J 3/24 | CER | C 0 8 J 3/24 | CER Z 4 F 0 7 0 |
| | CEZ | | CEZ Z |
| C 0 9 K 11/06 | 680 | C 0 9 K 11/06 | 680 |
| 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 12 O L (全 29数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000 - 365976(P2000 - 365976)

(22)出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 奥中 正昭

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式

会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 井上 隆史

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式

会社日立製作所生産技術研究所内

(74)代理人 100084032

弁理士 三品 岩男 (外1名)

最終頁に続く

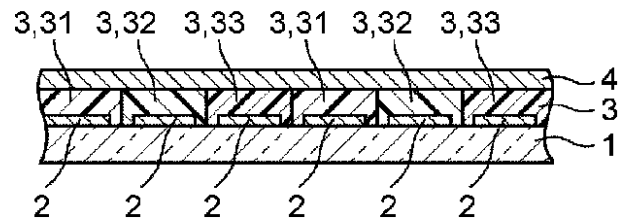
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、その製造方法及び画像表示装置

(57)【要約】

【課題】空气中で、容易に精度よく微細パターンの発光層を形成する。

【解決手段】高分子化合物を成膜し、マスクを介して光照射して架橋させることにより所定のパターンに硬化させて発光層 3 1 ~ 3 3 を形成する。光架橋は、シナモイル基、シナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2 , 5 - ジメトキシスチルベン残基、チミン残基、スチルピリジニウム残基、 - フェニルマレイミド残基、アントラセン残基及び2 - ピロン残基、又は、芳香族ビスアジドにより行うことが望ましい。

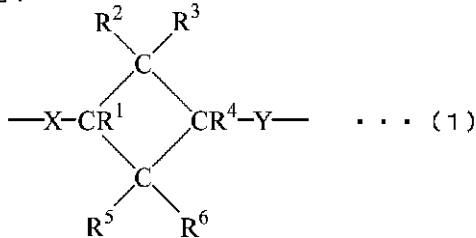
図 1



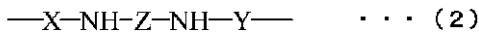
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)又は(2)により表わされる2価の有機基により架橋された高分子化合物を含む発光層を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



【化2】



(ただし、X、Y、Zはそれぞれ、アリル基、アリアル基、アルキレン基、アルキル基、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうちの少なくとも1種を含む2価の有機基であり、R¹~R⁶はそれぞれ、アリル基、アリアル基、アルキレン基、アルキル基、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも1種を含む1価の有機基又は水素原子である。)

【請求項2】上記高分子化合物は、シンナモイル基、シンナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2,5-ジメトキシスチルベン残基、チミン残基、スチルピリジニウム残基、フェニルマレイミド残基、アントラセン残基及び2-ピロン残基のうちの少なくとも

【請求項3】上記高分子化合物は、芳香族ビスアジドにより架橋されていることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】上記発光層は、第1の色の発光材料からなる第1の発光パターンと、第2の色の発光材料からなる第2の発光パターンと、第3の色の発光材料からなる第3の発光パターンとを含み、

*上記第1の色の発光材料、上記第2の色の発光材料及び上記第3の色の発光材料の少なくともいずれかが、上記高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

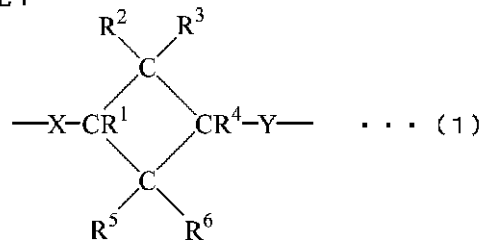
【請求項5】上記第1の発光パターン、上記第2の発光パターン及び上記第3の発光パターンのうちの少なくともいずれかが、電子輸送層及びホール輸送層の少なくともいずれかを兼ねていることを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 【請求項6】第1の色の発光材料を含むホール輸送層をさらに備え、上記発光層は、ホールの輸送を阻害するホールブロック材料からなるホールブロックパターンと、第2の色の発光材料からなる第2の発光パターンと、第3の色の発光材料からなる第3の発光パターンとを含み、上記ホールブロック材料と、第2の色の発光材料と、第3の色の発光材料とのうちの少なくともいずれかは、上記高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】上記第2の発光パターン及び上記第3の発光パターンの少なくともいずれかが、電子輸送層を兼ねていることを特徴とする請求項6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】下記構造式(1)により表わされる2価の有機基により架橋された高分子化合物を含むホール輸送層を備えることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



(ただし、X及びYはそれぞれ下記構造式(3)~(5)のいずれかにより表わされる2価の有機基であり、

【化3】

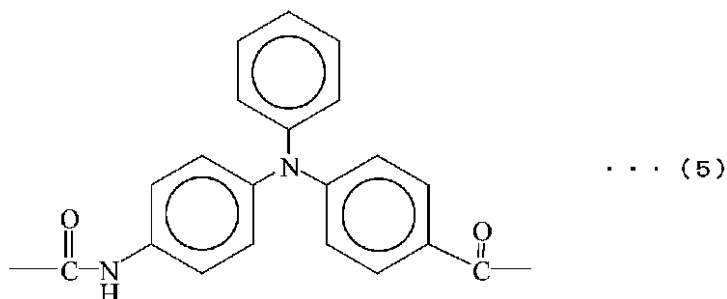
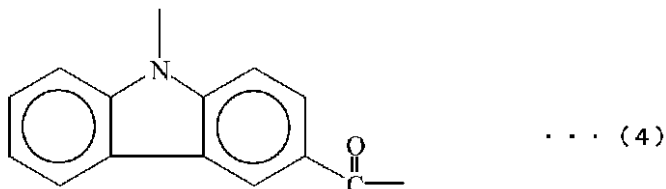
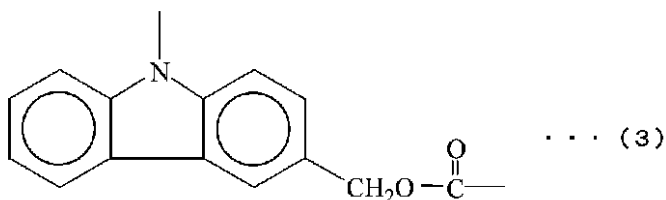
20

30

* 40

化3

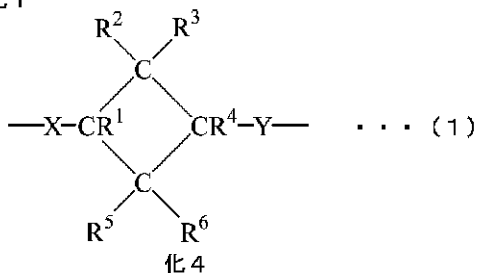
(3)
3



R¹, R², R⁴及びR⁵はそれぞれ水素原子であり、R³及びR⁶はそれぞれフェニル基である。)

【請求項9】下記構造式(1)により表わされる2価の有機基により架橋された高分子化合物を含む電子輸送層を備えることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

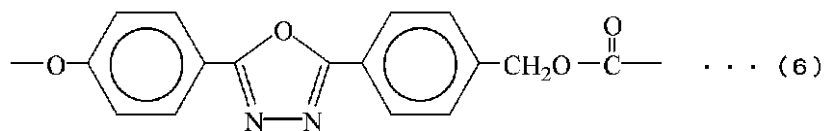


* (ただし、X及びYはそれぞれ下記構造式(6)により表わされる2価の有機基であり、

【化4】

*

10



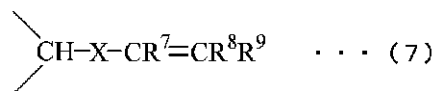
R¹, R², R⁴及びR⁵はそれぞれ水素原子であり、R³及びR⁶はそれぞれフェニル基である。)

【請求項10】請求項1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えることを特徴とする画像表示装置。

【請求項11】下記一般式(7)により表わされる2価の有機基を有する高分子化合物を含む高分子化合物組成物を成膜し、露光させ、現像することにより、所定のパ

ターンの発光層を形成する工程を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【化5】



(ただし、Xはアリル基、アリール基、アルキレン基、アルキル基、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも1種を含む2価の有機基であり、R⁷~R⁹はそれぞれ、アリル基、アリール基、アルキレン基、アルキル基、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも1種を含む1価の有機基又は水素原子である。)

【請求項12】下記一般式(8)により表わされる2価の有機基を有する高分子化合物と、ビスアジド化合物とを含む高分子化合物組成物を成膜し、露光させ、現像することにより、所定のパターンの発光層を形成する工程を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【化6】



(ただし、Wはアリル基、アリール基、アルキレン基、アルキル基、アミド基、エステル基、ニトリル基、カルボニル基、カルバゾール基及びフルオレン基のうち少なくとも1種を含む1価の有機基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(Electro luminescence: EL)素子と、その製造方法と、該素子を備える表示装置とに関する。

【0002】

【従来の技術】ノート型パーソナルコンピュータ、PDA(Personal Digital Assistant)、モバイルコンピュータ、携帯情報端末、携帯電話等では、フラットパネルディスプレイとして液晶ディスプレイが主に使用されている。また、近年デスクトップ型パーソナルコンピュータ用モニターにも、CRT(Cathode ray tube)ディスプレイに替わって液晶ディスプレイが使用される割合が増加している。

【0003】しかし、液晶ディスプレイには、応答速度が十分でない、バックライト方式では消費電力が大きい、反射型方式では輝度・コントラストが低い、視野角特性に劣る等の問題がある。この液晶ディスプレイに替わるフラットパネルディスプレイとしては、PDP(プラズマディスプレイパネル)、FED(フィールドエミッションディスプレイ)が挙げられるが、これらにもまた、消費電力が大きい、薄くできない、重いといった問題がある。

【0004】そこで、液晶ディスプレイ、PDP、FEDなど他のフラットパネルディスプレイにおける上述の問題点を一挙に解消できるディスプレイとして、有機ELディスプレイが提案されている(例えば、C. W. Tang 他著、Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987))。この有機

ELディスプレイは、液晶ディスプレイより応答速度が非常に速い、自発光により表示するため視野角特性が優れる、必要なガラス基板が1枚のみであるため液晶ディスプレイの半分の薄型化が可能である、したがって重量が軽い、バックライトを用いた液晶より低消費電力である等、数々の優れた性質を有することから、21世紀のディスプレイの本命として期待されている。

【0005】有機ELディスプレイは、発光材料に有機化合物を用いる有機EL素子を発光素子として用いる。有機EL素子は、基板上に陽極、発光層及び陰極がこの順で積層された構造となっており、必要に応じて、陽極と発光層の間にホール輸送層、陰極と発光層との間に電子輸送層が設けられる。この有機EL素子によるカラー表示には、3原色ドットマトリックスによるフルカラー表示と、多色エリアカラー表示とがあるが、いずれの場合も、所定のパターンの発光層を形成する必要がある。このカラー表示用発光層の形成方法には、つぎの(1)~(4)が知られている。

【0006】(1)赤、青、緑の各EL発光性低分子材料を別々に3回マスク蒸着する方法

(2)有機EL青色発光を、色変換層を用いて赤色、緑色に変換する方法

(3)赤、青、緑の各EL発光性高分子材料の溶液を、インクジェット塗布法によりそれぞれ塗布して、3原色材料を塗り分ける方法

(4)白色有機EL光バックライトとカラーフィルタとを組み合わせて用いる方法

【0007】しかし、(1)のマスク蒸着法は生産性が劣り、コスト高になる。また、真空中装置内でのマスク位置合わせが必要であり、基板の中心部と周辺部で分子の飛来角度及び距離が異なるため、均一な膜形成が困難である。さらに、真空蒸着装置内での発塵により欠陥が発生するという問題がある。

【0008】また、(2)の色変換法は、EL発光性高分子材料からなる有機EL層以外に色変換層が必要であり、工程が多くなってしまいう問題に加えて、色変換時のロスにより発光効率が低下するという問題もある。

【0009】(3)のインクジェット法は、EL発光性高分子材料のドットを分離するためにダムが必要となるため、開口率が低下することから、実効的に輝度が低下してしまう。さらに、全面一括塗布ができないためタクトが長くなり、特に多数個取りの大面积基板の場合にコスト高になってしまう。また、インク及びプリンタヘッドの品質保持に問題がある。

【0010】(4)の白色有機EL光バックライトとカラーフィルタとを組み合わせた方法は、有機EL光の利用効率が極めて悪くなり消費電力が大きくなってしま

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、特開平11-8069号公報では、光硬化性アクリル樹脂を用いた有機EL素子の製造方法が提案されている。この方法は、光硬化性のアクリル樹脂に有機EL材料を添加した感光性樹脂組成物を基板上に成膜した後、所定のパターンマスクを介して露光させ、現像して所定のパターンの発光層、ホール輸送層及び/又は電子輸送層を形成するものである。

【0012】この方法によれば、RGB (Red Green Blue) の各色について簡便にパターンニングすることができる。しかし、アクリル樹脂は、硬化時の雰囲気中に酸素が含まれていると、その影響により表面が硬化し難い。特に100nm程度の薄膜により発光層を形成する必要がある有機EL素子の製造においては、空気中での硬化速度が極めて遅いため、アルゴン、窒素などの不活性雰囲気中で露光させる必要があり、これが素子の量産化に際して障害となる。また、感光性材料として液体を用いるため、感光性材料とマスクとの間にギャップを設ける必要があり、精密な露光を行うことができない。

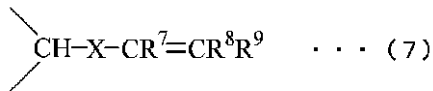
【0013】そこで本発明は、空気中で硬化させることができ、容易に精度よく微細パターンの発光層を形成することのできる有機EL素子の製造方法と、該方法により製造することのできる有機EL素子と、該素子を備える画像表示装置とを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明では、(a) 下記一般式(7)により表わされる2価の有機基を有する高分子化合物を含む高分子化合物組成物、及び/又は、(b) 下記一般式(8)により表わされる2価の有機基を有する高分子化合物と、ピ30
 スアジド化合物とを含む高分子化合物組成物を成膜し、露光させ、現像することにより、所定のパターンの発光層を形成する工程を備える有機EL素子の製造方法が提供される。

【0015】

【化5】
 化5



【0016】(ただし、Xはアリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、アルキレン基(好ましくは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうちの少なくとも1種を含む2価の有機基であり、R⁷~R⁹はそれぞれ、アリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基な50

ど)、アルキレン基(好ましくは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも1種を含む1価の有機基又は水素原子である。)

【0017】

【化6】
 化6

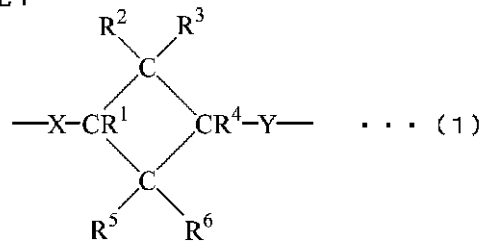


【0018】(ただし、Wはアリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、アルキレン基(好ましくは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基、カルボニル基、カルバゾール基及びフルオレン基のうちの少なくとも1種を含む1価の有機基である。)

【0019】また、本発明では、本発明では、下記一般式(1)又は(2)により表わされる2価の有機基により架橋された高分子化合物を含む発光層を備える有機EL素子と、該有機EL素子を備える画像表示装置とが提供される。なお、本発明の有機EL素子において、発光層は、ホール輸送層又は電子輸送層としての機能を兼ね備えていてもよい。

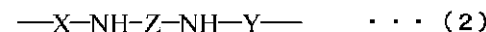
【0020】

【化1】
 化1



【0021】

【化2】
 化2



【0022】ここで、X、Y、Zはそれぞれ、アリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、アルキレン基(好ましくは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうちの少なくとも1種を含む2価の有機基である。また、R¹~R⁶はそれぞれ、アリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、アルキレン基(好まし

くは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも1種を含む1価の有機基又は水素原子である。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明では、すでに重合して高分子化合物になっている状態で成膜し、これを露光させることにより架橋させて硬化させる。このため、空气中で硬化させることができる。また、成膜に用いる組成物の粘性が高く、容易に精度よく微細パターンを形成するこ

【0024】A. 光架橋前の感光性組成物

(a) 高分子化合物(バインダ高分子)

光架橋前の高分子化合物(バインダ高分子)としては、光架橋基を有するか、光架橋剤による光架橋が可能であれば、その主鎖骨格は特に限定されるものではないが、

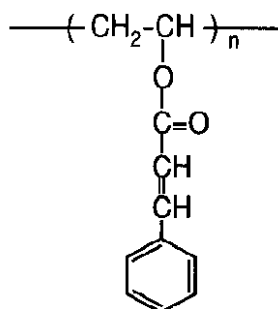
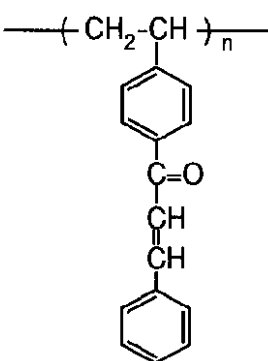
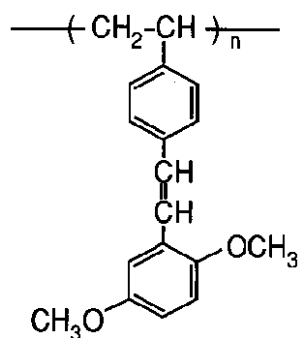
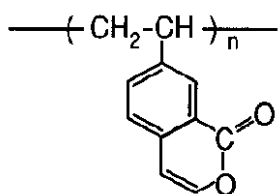
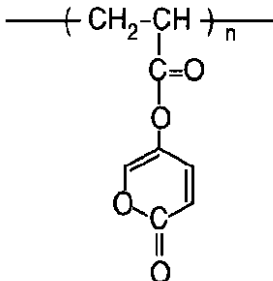
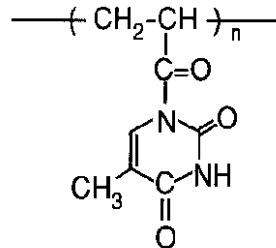
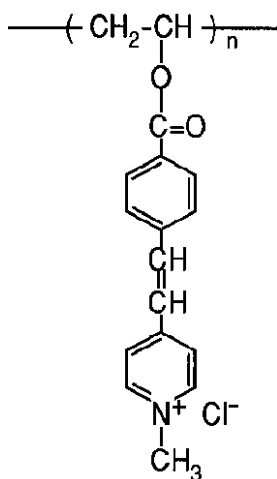
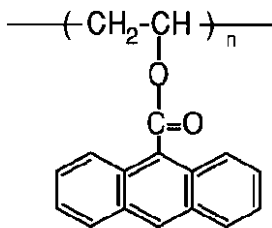
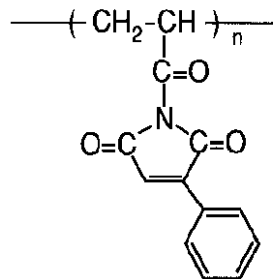
例えば、ポリビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。その重合度も、10~200nm程度の薄膜が形成可能であれば特に限定されるものではなく、必要な膜特性等に応じて適宜決定することができるが、通常、重量平均分子量は10,000~2,000,000とすることが好ましい。

【0025】バインダ高分子は、シンナモイル基、シンナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2,5-ジメトキシスチルベン残基、チミン残基、スチルピリジニウム残基、-フェニルマレイミド残基、アントラセン残基及び2-ピロン残基のうちの少なくともいずれかの光架橋基を備えていることが望ましく、例えば、つぎのような繰り返し単位を有するものが挙げられる。なお、nは任意の整数である。

【0026】

【化7】

化7

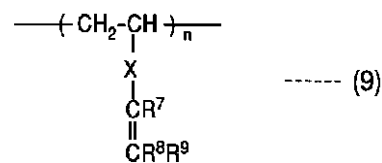
シンナモイル基含有光架橋性高分子
(ポリビニルシンナマート)カルボン基含有
光架橋性高分子2,5-ジメトキシスチルベン
残基含有光架橋性高分子イソクマリン残基含有
光架橋性高分子ピロン残基含有
光架橋性高分子チミン残基含有
光架橋性高分子スチリルピリジニウム残基含有
光架橋性高分子アントラセン残基含有
光架橋性高分子 α -フェニルマレイミド残基含有
光架橋性高分子

【0027】このような光架橋基を有するバインダ高分子としては、例えば下記一般式(9)の繰り返し単位を有するポリビニル樹脂が挙げられる。このように、バインダ高分子が分子中に光架橋基を備えている場合、別途光架橋剤を配合する必要がないため、好ましい。

【0028】

【化8】

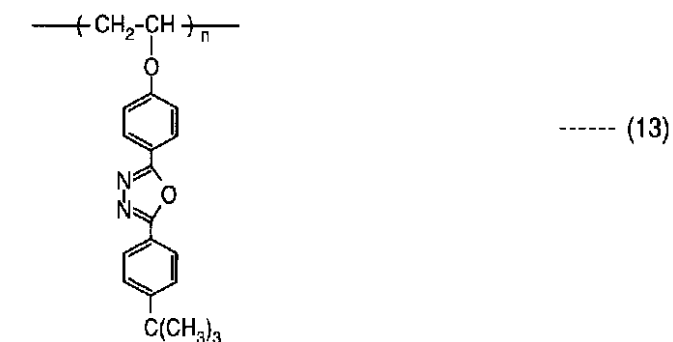
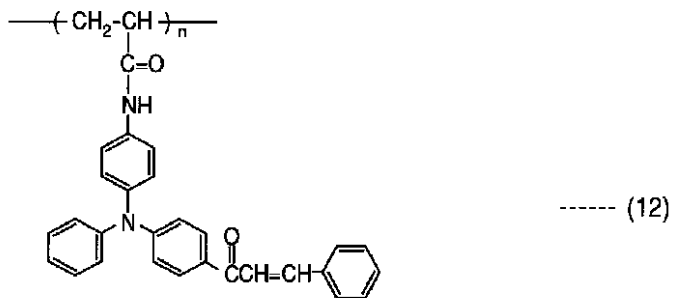
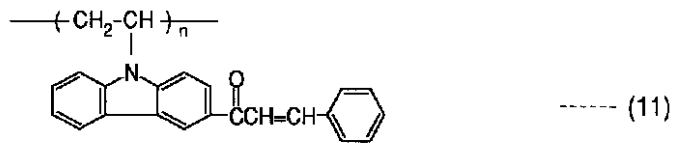
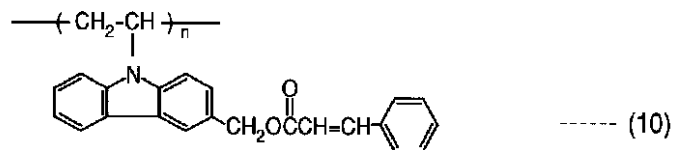
化8



【0029】一般式(9)において、Xはアリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、

アルキレン基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10）、アルキル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10）、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも 1 種を含む 2 価の有機基であり、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ、アリル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 10）、アリール基（例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など）、アルキレン基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10）、アルキル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10）、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも 1 種を含む 1 価の有機基又は水素原子である。また、 n は整数である。

119



【0032】光架橋剤を用いる場合のバインダ高分子（架橋前）は、アリル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 10）、アリール基（例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など）、アルキレン基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10）、アルキル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10）、アミド基、エステル基、ニトリル基、カルボニル基、カルバゾール基及び/又はフルオレン基を備えることが望ましい。このような高分子としては、例

*【0030】また、バインダ高分子が分子中に蛍光基及び/又はキャリア輸送基を備えていれば、別途蛍光剤やキャリア輸送性低分子を配合する必要がないため、好ましい。このような機能性のバインダ高分子としては、例えば、下記構造式（10）~（12）の繰り返し単位を有する光架橋性ホール輸送性高分子や、構造式（13）の繰り返し単位を有する光架橋性電子輸送性高分子が挙げられる。なお、 n は整数である。

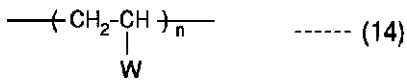
【0031】

【化9】

えば、下記一般式（14）に示すポリビニル樹脂が挙げられる。

【0033】

【化10】



【0034】一般式(14)において、Wはアリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、アルキレン基(好ましくは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基、カルボニル基、カルバゾール基及びフルオレン基のうちの少なくとも1種を含む1価の有機基である。また、nは整数である。

【0035】(b)光架橋剤
 バインダ高分子が上述の光架橋基を備えていない場合、感光性組成物は光架橋剤を含むことが望ましい。光架橋剤としては、芳香族ビスアジドが好適である。

【0036】光架橋剤の配合量は、バインダ高分子100重量部に対して、5~50重量部とすることが好ましく、10~30重量部とすることが特に好ましい。配合量が5重量部未満では、光架橋反応が不十分となる場合があり、50重量部より多いと発光性又はキャリア輸送性が不十分になる場合がある。

【0037】(c)機能材料
 本発明に用いる感光性組成物は、発光層、電子輸送層、ホール輸送層のいずれの形成にも用いることができる。

【0038】感光性組成物を感光層の形成に用いる場合は、組成物中に蛍光色素を配合する。この蛍光色素の配合量は、バインダ高分子100重量部に対して、0.1~10重量部とすることが好ましく、0.5~4重量部とすることが特に好ましい。配合量が0.1重量部未満では発光強度が低く、配合量が10重量部より多い場合も、濃度消光を起こし発光強度が低くなる。

【0039】感光性組成物をホール輸送層又は電子輸送層の形成に用いる場合、高分子化合物自体がホール輸送性又は電子輸送性を備えていないときは、ホール輸送性低分子又は電子輸送性低分子を配合することにより、これらの機能を付与することができる。ホール輸送性低分子及び電子輸送性低分子の配合量は、バインダ高分子100重量部に対して、それぞれ5~120重量部とすることが好ましく、50~80重量部とすることが特に好ましい。配合量が5重量部未満ではキャリア輸送性が不十分な場合があり、120重量部より多いと、成膜性が十分でない場合がある。

【0040】(d)光架橋開始剤
 光照射により効率よく架橋反応を起こさせるため、感光性組成物には光架橋開始剤を配合することができる。この光架橋開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ミヒラケトン、アゾイソブチロニトリ

ル、8-クロロチオキサントン等を使用することができる。また、通常の写真レジストに用いられている多くの光ラジカル発生剤も、光架橋開始剤として使用可能である。

【0041】光架橋開始剤の配合量は、バインダ高分子100重量部に対して、1~40重量部とすることが好ましく、5~20重量部とすることが特に好ましい。配合量が1重量部未満では、光架橋反応の進行が不十分な場合があり、40重量部を超えると、発光性又はキャリア輸送性が不十分になる場合がある。

【0042】(e)溶媒
 溶媒は、架橋前のバインダ高分子等、感光性組成物に配合される各成分を溶解できるものであれば特に制限はないが、印刷法により塗布する場合には、沸点が比較的高く、溶解性に優れるN-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、及びこれらの混合溶媒が好適である。

【0043】溶媒100重量部に対するバインダ高分子の配合量は、1~30重量部とすることが好ましい。スピン塗布又は印刷法のいずれの方法で成膜する場合も、バインダ高分子の配合量が1重量部未満では、厚い膜を形成することが困難であり、30重量部を超えると、200nm以下の薄膜を形成することが困難である。

【0044】B.硬化条件
 光架橋させるために用いられる光源及び波長は特に制限されるものではなく、用いる感光性材料の感光波長と光源波長とが一致し、要求される硬化度に必要十分な光量が照射できるよう、適宜選択することができる。

【0045】光架橋させるための光源として、例えば、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどが使用できる。

【0046】また、架橋のための露光量は、通常、50~500mJ/cm²で光架橋が可能であり、500~3000mJ/cm²とすることが望ましい。露光量が少ない場合には架橋密度が小さすぎることがあり、露光量が多いと蛍光色素の光反応などの副反応が起こる場合があるため、使用する光架橋剤、光架橋開始剤、光架橋基の種類及び濃度に応じて、適宜調整することが望ましい。

【0047】C.光架橋後の高分子化合物(バインダ高分子)
 光架橋後の高分子化合物(バインダ高分子)としては、光架橋基又は光架橋剤により架橋されていれば、その主鎖骨格は特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。その重合度も、10~200nm程度の薄膜が形成可能であれば特に限定されるものではなく、必要な膜特性等に応じて適宜決定することができる。

【0048】本発明の発光層(及び、必要に応じて電子

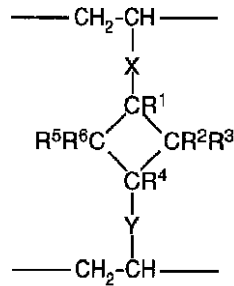
輸送層及び/ホール輸送層)に含まれる高分子化合物(バインダ高分子)は、シナモイル基、シナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2,5-ジメトキシスチルベン残基、チミン残基、スチルピリジニウム残基、 α -フェニルマレイミド残基、アントラセン残基及び2-ピロン残基のうちの少なくともいずれかの光架橋基により架橋されているか、光架橋剤(好ましくは*

化11

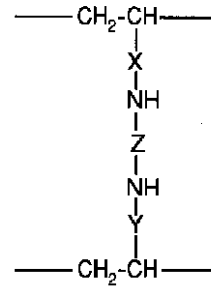
*芳香族ビスアジド)により架橋されていることが望ましい。このような高分子としては、例えば、下記一般式(15)又は(16)により表わされる繰り返し単位を有するポリビニル樹脂が挙げられる。

【0049】

【化11】



(15)



(16)

【0050】ここで、X、Y、Zはそれぞれ、アリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、アルキレン基(好ましくは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうちの少なくとも1種を含む2個の有機基である。また、R¹~R⁶はそれぞれ、アリル基(好ましくは、炭素数2~10)、アリール基(例えば、フェニル基、フェニレン基などのベンゼン環残基など)、アルキレン基(好ましくは、炭素数1~10)、アルキル基(好ましくは、炭素数1~10)、アミド基、エステル基、ニトリル基及びカルボニル基のうち少なくとも1種を含む1個の有機基又は水素原子である。また、nは整数である。

【0051】本発明に用いるバインダー高分子の例として、例えばアジド基、シナモイル基、シナミリデン基、アクリル基、メタクリル基、カルコン基等の感光基を有するポリビニルカルバゾール系、ポリアルキルフルオレン系、ポリトリフェニルアミン系、可溶性ポリフェニレンビニレン、トリアゾール系高分子、オキサジアゾール系高分子等を、図36に示すように、これらの感光基を介して光架橋させた架橋高分子が挙げられる。

【0052】また、本発明では、バインダー高分子として、図37に示すように、上に例示したような感光基を複数有する低分子と、これらの感光基を複数有する高分子とを光架橋させた高分子を用いることもできる。

【0053】さらに、上に例示した感光基を複数有する蛍光色素と、これらの感光基を複数有する高分子とを光架橋させた高分子(図38)を用いて発光層を形成して

もよい。

【0054】これらの材料は、光照射により線状高分子が架橋してネットワークを形成し、溶剤に不溶となる。

【0055】D. 発光層

本発明の有機EL素子では、発光層の少なくとも一部が感光性組成物の硬化物からなる。すなわち、発光層が青色発光材料からなる青色発光層(パターン)と、赤色発光材料からなる赤色発光層(パターン)と、緑色発光材料からなる緑色発光層(パターン)とを含む場合、青色発光材料、赤色発光材料及び緑色発光材料の少なくともいずれかが、一般式(1)又は(2)の有機基により架橋された高分子化合物を含む。ここで、発光層(又はその一部)が、電子輸送層及びホール輸送層の少なくともいずれかを兼ねるようにしてもよい。本明細書では、発光性ホール輸送層及び発光性電子輸送層もまた、発光層に含まれる。

【0056】発光層にホール輸送性を付与させる場合には、ホール輸送性の高分子材料又は低分子材料を添加し、電子輸送性を付与させる場合には電子輸送性の高分子材料又は低分子材料を添加すればよい。添加された上記低分子材料は光架橋した高分子のネットワークに取り込まれるため後工程で容易には溶解しない。また、分子内にホール輸送性又は電子輸送性を有する官能基を備える高分子を用いてもよい。

【0057】発光効率及び発光色の改善のため、発光層に蛍光色素をドーピングしてもよい。蛍光色素をドーピングする方法として、感光基を置換基として有する色素を用いることができる。また、感光基を持たない蛍光色素を上述の感光性組成物に単に混合して用いてもよい。このよう

30

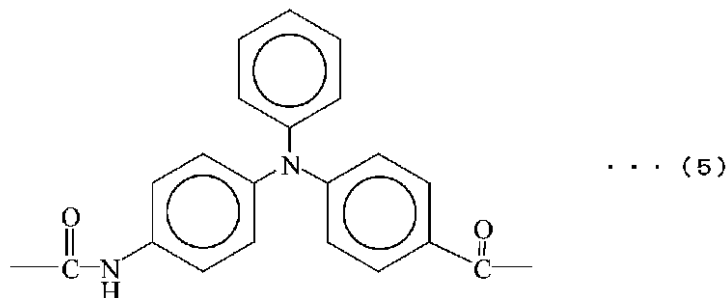
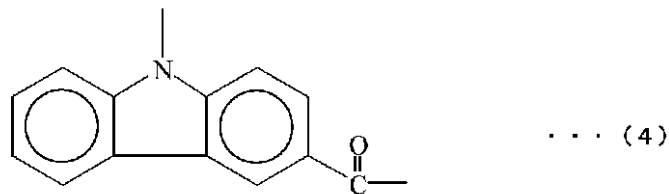
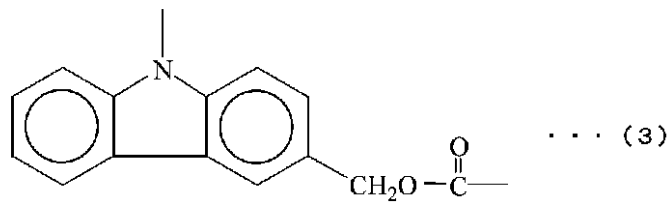
40

50

にしても、ドーピングされた蛍光色素は、光架橋した高分子のネットワークに取り込まれるため、後工程で容易には溶解しない。ドーピング蛍光色素の例として、クマリン系色素、スチリル系色素、メロシアニン系色素、オキソノール系色素、ナイルレッド、ルブレン、ペリレン等を挙げることができる。

【0058】また、本発明の有機EL素子では、第1の色（例えば青色）の発光材料を含むホール輸送層をさらに設け、発光層が、ホールの輸送を阻害するホールブロック材料からなるホールブロックパターンと、第2の色（例えば赤色）の発光材料からなる第1の発光パターンと、第3の色（例えば緑色）の発光材料からなる第2の発光パターンとを含むように構成することもできる。この場合、ホールブロック材料と、第2の色の発光材料と、第3の色の発光材料との少なくともいずれかが、一般式(1)又は(2)の有機基により架橋された高分子化合物を含む。ここで、第2及び第3の色の発光パターンのうち少なくともいずれかが、電子輸送層を兼ねるようにしてもよい。

化3



【0063】 R^1 , R^2 , R^4 及び R^5 をそれぞれ水素原子とし、 R^3 及び R^6 をそれぞれフェニル基とするとき、上記構造式(1)により表わされる2価の有機基により架橋された高分子化合物を含むホール輸送層を備えることが望ましい。この高分子化合物は、光硬化性とホール輸送性を兼ね備えるため、特に発光層の少なくとも一部がホール輸送性を兼ね備える場合に、当該ホール輸送性を有

*【0059】第1の色（例えば青色）の発光性ホール輸送層材料には、架橋したポリビニルカルバゾール系高分子、ポリアルキルフルオレン系高分子、ポリトリフェニルアミン系高分子などバンドギャップの大きい発光性材料を用いることができる。また、感光性組成物にホール輸送性低分子材料と青色発光性低分子材料とを混合して用いてもよい。混合されたこれら低分子材料は、光架橋した高分子のネットワークに取り込まれるため後工程で容易には溶解しない。

【0060】また、ホールブロック層を形成するためにはホールブロック性を示す分子が結合された架橋性高分子を用いるか、又は、ホールブロック性を示す分子を架橋高分子に混合すればよい。

【0061】本発明の有機EL素子は、X及びYをそれぞれ下記構造式(3)~(5)のいずれかにより表わされる2価の有機基とし、

【0062】

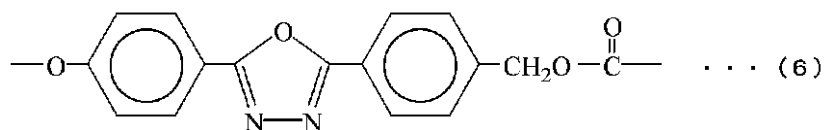
【化3】

する発光層（兼ホール輸送層）を形成のに好適である。

【0064】また、本発明の有機EL素子は、X及びYをそれぞれ下記構造式(6)により表わされる2価の有機基とし、

【0065】

【化4】



【0066】 R^1 , R^2 , R^4 及び R^5 をそれぞれ水素原子とし、 R^3 及び R^6 をそれぞれフェニル基とすると、上記構造式(1)により表わされる2価の有機基により架橋された高分子化合物を含む電子輸送層を備えることが望ましい。この高分子化合物は、光硬化性と電子輸送性とを兼ね備えるため、特に発光層の少なくとも一部が電子輸送性を兼ね備える場合に、当該電子輸送性を有する発光層(兼電子輸送層)を形成するのに好適である。

【0067】E.有機EL素子

本発明の有機EL素子は、少なくとも発光層が、上述の感光性組成物の硬化物からなる。感光層に加えて、さらに、電子輸送層及びホール輸送層の一方又は両方が、上述の感光性組成物の硬化物からなっている。

【0068】本発明の有機EL素子の構造例を、図1に示す。図1は構造断面の一部を示したものである。最もシンプルな有機EL素子の構造では、ガラス基板1上の透明導電膜からなる陽極2の上に発光層3が形成され、さらにマグネシウム銀合金、アルミニウムリチウム合金等からなる陰極4が形成されている。この場合、発光層3は陽極2から注入されたホールを輸送する性質と陰極4から注入された電子を輸送する性質とを兼ね備えている。注入されたホールと電子とは、発光層3内の発光性分子内で再結合し、その過程で蛍光が発光される。

【0069】RGBフルカラー表示素子では、発光層3は、図1に示すように、赤色発光層31、青色発光層32、緑色発光層33により構成される。また、多色エリアカラー表示素子では、図2に示すように、ロゴやアイコンのエリアごとに、各発光層31~33がパターンニングされる。本発明では、これらの発光層31~33を、架橋高分子又は架橋高分子を含む組成物で構成することにより、容易に微細なパターンニングができる。

【0070】本発明の有機EL素子の、別の構造例を図3に示す。この構造例では、発光層3とホール輸送性層5とが分離され、有機2層構造となっている。すなわち、発光層3と陽極2との間にホール輸送層5が設けられている。この構造では、発光層3は発光性と電子輸送性とを兼ね備えているが、必ずしもホールを輸送する性質を有する必要はない。陽極2から注入されたホールは、ホール輸送層5を通過して発光層3に到達し、陰極4から注入された電子は、発光層3内を輸送される。これにより、ホールと電子とが発光層3内で再結合し、生じたエネルギーにより発光が起こる。なお、ホール輸送層5には、発光層3の下地となるため、発光層3を形成する際に用いられる溶剤に不溶の高分子を含む材料が用いら

れる。これには、本発明において用いられる感光性組成物の硬化物のように、架橋可能な高分子を硬化させたものが好適であるが、非架橋の溶剤不溶性高分子を含む材料も使用することができる。

【0071】本発明の有機EL素子の、別の構造例を図4に示す。この構造例では、発光層3と電子輸送性層6とが分離され、有機2層構造となっている。すなわち、発光層3と陰極4との間に電子輸送層6が設けられている。この構造では、発光層3は発光性とホール輸送性とを兼ね備えているが、必ずしも電子を輸送する性質を有する必要はない。陰極4から注入された電子は、電子輸送層6を通過して発光層3へ輸送され、陽極2から注入されたホールは発光層3内を輸送される。これにより、ホールと電子とが発光層3内で再結合し、生じたエネルギーにより発光が起こる。電子輸送層6には、低分子、非架橋高分子、架橋高分子のいずれの材料も使用できるが、低分子材料あるいは非架橋高分子を用いるより、本発明で用いられる感光性組成物の硬化物のような架橋高分子を用いたほうが、電子輸送層材料のガラス転移温度(Tg)が高くなり、素子の長期動作安定性が向上するため好ましい。

【0072】このように、発光層3とホール輸送層5/電子輸送層6を分離した機能分離構造とすることで、より発光効率を向上させることができる。

【0073】本発明の有機EL素子の、別の構造例を図5に示す。この構造例では、発光層3とホール輸送層5と電子輸送性層6とが分離された有機3層構造となっている。すなわち、基材1、陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6、陰極4が、この順で積層されている。この場合には、発光層3のホール移動度及び電子移動度は、必ずしも輸送層ほど大きい必要はない。

【0074】このように、発光層3とホール輸送層5及び/又は電子輸送層6とを分離した機能分離構造とすることで、より発光効率を向上させることができる。

【0075】また、本発明の有機EL素子は、図6に示すように、陽極2からのホール注入効率をよくするために陽極2とホール輸送層5との間にホール注入層7を設けてもよい。本発明の有機EL素子は、図7に示すように、陰極4と電子輸送層6との間にバッファ層8を設けてもよく、図8に示すように、隣接するドット間での電流リークを防止するために隣接ドットを絶縁物9で電気的に分離してもよい。

【0076】また、図9に示すRGB3原色ドットマトリクス型フルカラー表示素子のように、陽極2のうちの

1 / 3 について各電極 2 をそれぞれ覆うように赤色発光層 3 1 を設けて赤色画素とし、他の 1 / 3 について各電極 2 をそれぞれ覆うように青色発光層 3 2 を設けて青色画素とし、残った 1 / 3 の電極 2 と、各発光層 3 1 , 3 2 とを覆うように、緑色発光層 3 3 を設けて、発光層 3 1 , 3 2 に覆われていない部分を緑色画素とするように構成してもよい。なお、発光層 3 1 ~ 3 3 の発光色は、ここに示したものに限定されるものではなく、RGB の 3 色の中から、それぞれ任意に選択することができる。

【0077】この例において、各発光層 3 1 , 3 2 を覆う発光層 3 3 は、架橋高分子を含む材料であることは必ずしも必要ではない。発光層 3 3 は電場発光性ととも、ホールと電子とを輸送する性質をも持っている。発光層 3 1 及び発光層 3 2 は、それぞれ電場発光性ととも、ホールを輸送する性質をも持っているが、電子を輸送する性質は必ずしも必要ではない。ただし、これらの層 3 1 , 3 2 も電子輸送性を有するほうが好ましい。

【0078】発光層 3 1 及び 3 2 には、電子は発光層 3 3 を経由して注入される。注入されたホールと電子とは、発光層 3 における発光性分子内で再結合する。この過程で、蛍光が放射される。この図 9 に示した構成は、図 1 に示した構成に比べて、発光層 3 3 をパターンニングする必要がないため製造工数が少ないというメリットがある。

【0079】なお、エリアカラー表示素子では、発光色が RGB の 3 色である必要はなく、例えば画素を 5 色にすることもできる。この場合も、図 9 に示した例と同様、4 色の発光層だけをパターンニングし、残りの 1 色の発光層は表示部全面に成膜することにより、少ない工程数で多くの色の画素を得ることができる。

【0080】このように、一つの発光層 3 3 を、他の発光層 3 1 , 3 2 を覆うように全体に成膜する場合も、上述の場合と同様に、図 1 0 及び 1 2 に示すように発光層 3 と陽極 2 との間にホール輸送性層 5 を設けてもよく、図 1 1 及び 1 2 に示すように発光層 3 と陰極 4 との間に電子輸送層 6 を設けてもよい。また、図 1 3 に示すように陽極 2 とホール輸送層 5 との間にホール注入層 7 を設けてもよく、図 1 4 に示すように陰極 4 と電子輸送層 6 との間にバッファ層 8 を設けてもよく、図 1 5 に示すように、隣接する画素の間に絶縁物 9 を設けてもよい。

【0081】また、図 1 6 に示す RGB 3 原色ドットマトリクス型フルカラー表示素子のように、基板 1 の陽極 2 が設けられた面の全体に、陽極 2 を覆うように青色発光性ホール輸送層 5 0 を設け、この青色発光層兼ホール輸送層 5 0 表面の、陽極 2 に対応する位置に、赤色発光層 3 1、緑色発光層 3 3 及びホールブロック層 3 4 を設けるよう構成してもよい。上述の図 1、図 9 の場合と同様、この構成も、RGB 3 原色ドットマトリクス型フルカラー表示素子だけでなく、多色エリアカラー表示素子に適用できる。

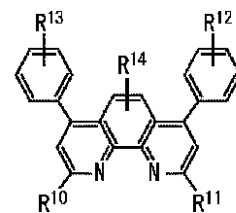
*【0082】この有機 EL 素子では、陽極 2 から注入されたホールは、青色発光性ホール輸送層 5 0 を経由して赤色発光層 3 1 及び緑色発光層 3 3 に注入され、発光層 3 1 , 3 3 内の発光原子団内で再結合する。この過程で、赤色及び緑色が放射される。

【0083】これに対して、青色の放射は、青色発光性ホール輸送層 5 0 において起こる。図 1 7 に示すように、陽極 2 から注入されたホールは、青色発光性ホール輸送層 5 0 を経由してホールブロック層 3 4 との界面近傍まで輸送される。しかし、ホールブロック層 3 4 はイオン化ポテンシャルが大きいので、ホールはホールブロック層 3 4 に注入されることはない。一方、陰極から注入された電子は、電子輸送層 6 とホールブロック層 3 4 とを經由して青色発光性ホール輸送層 5 0 に注入される。ホールと電子との再結合は、青色発光性ホール輸送層 5 0 内で起こり青色の光が放射される。

【0084】なお、このようなホールブロック層 3 4 の機能が作用するためには、イオン化ポテンシャルが 6 . 0 e V 以上であることが必要である。ホールブロック層 3 4 がない場合には、図 1 8 に示すように、陽極 2 から注入されたホールは、青色発光性ホール輸送層 5 0 を經由して電子輸送層 6 に注入されるが、電子輸送層 6 には発光性の原子団がないため、界面近傍で失活して熱エネルギーとなる。

【0085】ホールブロック層 3 4 には、下記一般式 (1 7) により表わされるフェナントロリン系材料を含む材料を使用することができる。

【0086】
【化 1 2】
化 1 2



----- (17)

【0087】ここで、R¹⁰ ~ R¹⁴ は、それぞれ、無置換又はシアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、ジメチルアミノ基等の置換基を有するアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基である。これらの分子は、青色発光性ホール輸送層よりイオン化ポテンシャルが大きいという特徴がありホール輸送がここでシャットアウトされる (図 1 7) 。

【0088】本発明では、赤色発光層 3 1、緑色発光層 3 3 及びホールブロック層 3 4 の少なくともいずれかが、上述の感光性組成物の硬化物からなり、すべてが当該硬化物からなることが望ましい。また、この例では、青色発光層がホール輸送層を兼ねているが、赤色、緑色のいずれの発光層がホール輸送層を兼ねるようにしても

よい。

【0089】このホールブロック層34を用いる構成においても、図12に示した場合と同様、赤色発光層31及びホールブロック層34を、それぞれが一つの陽極2を覆うように設け、電子輸送性を有する緑色発光層33aを、この赤色発光層31及びホールブロック層34を覆うように、ホール輸送層50上全体に成膜してもよい(図19)。このようにすれば、図16に示した例に比べて、緑色発光層33をパターン化する必要がないため、工程数を削減できる。また、図20に示すように、電子輸送性を有する赤色発光層31aを、緑色発光層31及びホールブロック層34を覆うように、ホール輸送層50上全体に成膜してもよい。さらに、電子輸送性発光層31a、33aと陰極4との間に電子輸送層6を設けてもよい(図21、図22)。

【0090】このホールブロック層34を設ける構成においても、図1及び図9に示した例と同様、図23に示すように、陽極2とホール輸送層50との間にホール注入層7を設けてもよく、図24に示すように陰極4と電子輸送層6との間にバッファ層8を設けてもよく、図25に示すように、隣接する画素の間に絶縁物9を設けてもよい。

【0091】F.有機EL素子の製造方法

本発明の製造方法では、発光層が感光性組成物により形成される。さらに、ホール輸送層及び/又は電子輸送層を感光性組成物により形成してもよい。感光性組成物によりこれらの層を形成する場合、まず、感光性組成物を成膜(塗布など)し、これを必要に応じて乾燥させた後、露光・現像して所定のパターンを形成する。

【0092】感光性組成物の成膜は、例えば、スピン塗布法、印刷法などにより行うことができる。組成物の使用量が少なくすむ点では、印刷法が好ましい。スピン塗布により塗膜を基板全面に形成した場合には、実装が容易になるため、フォトマスクを用い、取出し電極の外部接続端子部には光が照射されないようにして露光した後、この部分は現像除去することが望ましい。

【0093】また、あらかじめ感光性組成物を自己支持性のフィルム状に成形しておき、これを貼付することにより成膜してもよい。さらに、あらかじめ支持シート表面に感光性組成物の薄膜を形成しておき、これを成膜する箇所に貼付した後、支持シートを剥離させることにより、感光性組成物を成膜することもできる。

【0094】ホール輸送層及び電子輸送層を形成する場合には、取出し電極の外部接続端子部を除いた部分のみに材料組成物をパターン印刷し、フォトマスクを用いずに全面光照射して架橋不溶化する方法が、生産性が高い。

【0095】つぎに、本発明の有機EL素子を製造方法の例について、図26を用いて説明する。まず、透明電極(陽極)パターン2が形成されたガラス基板1上に、

3原色のうちから任意に選ばれた第1の色を発光する感光性材料(光照射により架橋反応を起こす性質を有する材料を含む発光層材料溶液)を塗布して発光層材料塗膜10を形成する(図26(a))。

【0096】必要に応じて塗膜10を乾燥させたのち、フォトマスク11の開口部20を介して光を照射する(図26(b))。露光した発光層材料塗膜10では、バインダー高分子の一分子内の複数箇所で高分子鎖間の架橋が起こり、露光部は溶剤に不溶となる。露光後に溶剤で未露光部を溶剤で除去することにより架橋高分子を含む第1の発光層パターン31が形成される(図26(c))。この発光層パターン形成工程を、3回繰り返すことにより、3色の発光層31~33が形成される(図26(c)~(e))。この際、すでに形成した1色目の発光層31は架橋高分子であるため、2色目、3色目の形成プロセスで用いる溶剤類に溶解することはない。

【0097】最後に陰極4を形成して、フルカラー表示が可能なRGBの3原色ドットマトリックスフルカラー表示素子を形成する。なお、陰極はパッシブ駆動の場合には陽極と直交するストライプ状に形成する。TFTによるアクティブ駆動の場合にはパターン化は不要である。

【0098】工程数より発光効率を優先させる場合には、図27に示すように、陽極2の形成後、第1の発光材料10を成膜する前に、ホール輸送層用感光性材料51を成膜し(図27(a))、必要に応じて乾燥させた後、これを露光させて硬化させることにより(図27(b))ホール輸送層5を形成し(図27(c))、この表面に、図26(a)~(f)と同様にして発光層31~33及び陰極4を形成してもよい(図27(d)~(i))。

【0099】ホール輸送層は後工程の発光層形成に使用する溶剤類に溶解しないことが必要であるが、この例では、光照射により架橋性高分子を光架橋させることで、ホール輸送層を不溶化している。なお、熱硬化樹脂などの溶剤不溶性高分子をホール輸送層に用いる場合には光架橋は必ずしも必要はない。例えば、ポリフェニレンビニレンなどの溶剤不溶性高分子をホール輸送層に用いる場合には、光架橋は必ずしも必要はなく、ポリフェニレンビニレン前駆体を表示部にパターン印刷し、加熱により硬化させてポリフェニレンビニレン膜を形成する。

【0100】なお、この例におけるホール輸送層5のように、下層の全面に成膜する場合、塗布方法には、印刷塗布法、スピン塗布法などが使用できる。印刷塗布の場合には端子部を除いたエリアに塗布し全面に光照射して光架橋させる。スピン塗布の場合には基板全面に塗布してフォトマスクを用いて光照射して端子部塗膜は光架橋させず現像で塗膜は除去する。

【0101】一方、工程数を優先させる場合には、図2

6(a)~(d)又は図27(a)~(g)と同様にし
て第1及び第2の発光層31, 32を形成した後、図
28(a)又は図29(a)に示すように、第3の発光層
33を、発光層31, 32及び露出した陽極2を覆うよ
うに全面に形成し、この第3の発光層33表面に陰極を
形成するようにしてもよい(図28(b)、図29
(b))。

【0102】この発光層33を形成する第1の方法は、
3色目の色を発光する性質と、電子及びホールを輸送す
る性質とを有し、かつ光照射により架橋反応を起こす性
質を有する材料を含む発光層材料用材料の溶液(感光性
組成物)を塗布して発光層材料塗膜を形成し、必要に応
じて塗膜を乾燥したのち、フォトマスクを介して表示エ
リアのみに光を照射して硬化させ、ついで溶剤で端子部
等の未露光部を溶剤で除去することにより架橋高分子を
含む第3の発光層33を形成する方法である。

【0103】発光層33を形成する第2の方法は、この
感光性組成物を印刷法により表示部のみに成膜し、必要
に応じて塗膜を乾燥したのち光を塗膜全面に照射するこ
とにより架橋高分子を含む第3の発光層33を形成する
方法である。

【0104】発光層33を形成する第3の方法は、第3
の色を発光する性質と、電子及びホールを輸送する性質
とを有する材料を含む発光層形成用材料を、印刷法で表
示部のみに成膜し、必要に応じて塗膜を乾燥することに
より架橋高分子を含まない第3の発光層33を形成する
方法である。

【0105】発光層33を形成する第4の方法は、第3
の色を発光する性質と、電子及びホールを輸送する性質
とを有する材料を含む低分子発光材料を表示部のみにマ
スク蒸着法で成膜して、架橋高分子を含まない第3の発
光層33を形成する方法である。

【0106】なお、このようにして全面を覆う第3の発
光層33形成した後(図30(a))、その表面に電子
輸送層6を形成した後(図30(b))、陰極4を形成
してもよい(図30(c))。また、図26(a)~
(e)と同様にし発光層31~33を形成した後、こ
の表面に電子輸送層6を形成し(図31(a))、陰極
4を形成してもよい(図31(b))。

【0107】これらの場合、電子輸送層6の形成工程
は、有機層形成の最終工程である。したがって電子輸送
層6は溶剤に不溶であることは必ずしも必要ではないの
で、低分子材料及び線状高分子材料を使用してもよい。
したがって、材料選択の範囲がたいへん広くなり、発光
効率、寿命、色純度の優れた材料を選択できるメリッ
トがある。低分子材料を用いる場合は、真空蒸着法で形
成する。線状高分子材料の場合には溶液塗布法で形成す
る。しかし、低分子材料あるいは線状高分子材料を用い
るより、感光性組成物の硬化物である光架橋高分子を用
いたほうが、材料のガラス転移温度(Tg)が高くなり

素子の長期動作安定性が向上するため好ましい。

【0108】高分子材料を含む溶液を用いて塗布法で電
子輸送層5を形成する場合、下地の発光層33は、上述
の第1の方法により成膜することが望ましい。この方法
によれば、光照射により架橋反応を起こす性質を有する
材料を用いて成膜し、露光させて形成しているため、発
光層33が架橋高分子を含み、溶剤に不要化している。
したがって、この表面に電子輸送層5を形成する際に、
溶剤に溶解してしまうことがない。

【0109】また、図32に示すように、青色発光性ホ
ール輸送層50とホールブロック層34とを備える有機
EL素子を製造することもできる。すなわち、陽極2の
形成後、第1の発光材料10を成膜する前に、青色発光
性のホール輸送層用感光性組成物50を成膜し(図32
(a))、必要に応じて乾燥させた後、この表面に、図
27(d)~(g)と同様にし発光層31, 33を形
成する(図32(b)~(f))。次に、ホール輸送を
ブロックする性質と電子輸送性と光照射により架橋反
応を起こす性質とを兼備する感光性材料を含むホールブ
ロック層形成用感光性組成物の溶液を用いて、発光層3
1, 33と同様にホールブロック層34を所定のパター
ンで画素部に形成し(図32(g))、この表面に陰極
4を形成する(図32(g))。

【0110】なお、青色発光性ホール輸送層50の形成
方法には、つぎの2つがあり、そのさらに表面に膜を形
成する場合には、形成に用いる材料や成膜方法(青色発
光性ホール輸送層50を侵す溶剤の使用の有無など)に
応じて、適宜選択することができる。

【0111】第1の方法は、青色を発光する性質とホ
ールを輸送する性質を有し、かつ光照射により架橋反
応を起こす性質を有する材料を含む青色発光性ホール輸
送層形成用材料の溶液を塗布して青色発光性ホール輸
送層形成用材料塗膜を形成し、必要に応じて塗膜を乾
燥したのち、フォトマスクを介して表示エリアのみに光
を照射し、ついで溶剤で端子部等の未露光部を溶剤で
除去することにより架橋高分子を含む青色発光性ホール
輸送層を形成する方法である。

【0112】青色発光性ホール輸送層を形成する第2
の方法は、青色を発光する性質とホールを輸送する性質
を有し、かつ光照射により架橋反応を起こす性質を有
する材料を含む青色発光性ホール輸送層形成用材料の
溶液を印刷法で表示部のみに成膜し、必要に応じて塗
膜を乾燥したのち、光を塗膜全面に照射することによ
り架橋高分子を含む青色発光性ホール輸送層を形成す
る方法である。

【0113】なお、緑色発光層33として、電子輸送
性を有する材料を用い、図33に示すように、赤色発
光層31及びホールブロック層34と、露出した青色発
光性ホール輸送層50とを覆うように、緑色発光層33
aを形成し(図33(a))、この表面に陰極4を形成す
る。

こともできる(図33(b))。

【0114】この場合、緑色発光性電子輸送層形成工程は有機層形成の最終工程である。したがって緑色発光性電子輸送層が溶剤に不溶であることは必ずしも必要ではない。したがって、この緑色発光層33aの形成には、低分子材料及び非架橋高分子材料を使用してもよい。低分子材料の場合には真空蒸着法により形成することができ、非架橋高分子材料の場合には溶液塗布法により形成することができる。しかし、低分子材料又は非架橋高分子材料を用いるより、架橋高分子を用いたほうが材料のガラス転移温度(Tg)が高くなり素子の長期動作安定性が向上するため好ましい。

【0115】なお、図22に示した、発光層3が青色発光性ホール輸送層50、緑色発光層33、ホールブロック層34及び赤色発光性電子輸送層31aからなる有機EL素子も、発光材料を適宜選択することにより、同様のプロセスで製造できる。

【0116】電子輸送性能を向上させるため緑色発光性電子輸送層33aと陰極4との間に電子輸送層6を形成する場合は、図32(a)~(e)及び図33(a)と同様にして緑色発光層33aを形成した後、表示領域全面の画素部表面に、図34(a)に示すように電子輸送層6を形成し、図34(b)に示すように陰極4を形成すればよい。

【0117】以上述べたように、本発明のRGBフルカラー有機EL素子の製造方法は、フォトリソグラフ加工で感光層の少なくとも一部をパターンニングするものであり、従来の低分子マスク蒸着法、インクジェットプリンティング法より精細度のよいRGBパターンを簡便な製法で製造することができる。

【0118】なお、以上の例は、RGBの3原色発光層パターンを有するフルカラー表示有機EL素子を製造する場合のプロセスであるが、発光層のパターンを変更すれば、多色エリアカラー表示素子にも適用可能である。RGBの3原色発光層ロゴを有する多色エリアカラー表示有機EL素子を製造するプロセスの例を、図35に示す。

【0119】まず、透明電極(陽極)パターン2が形成されたガラス基板1上に、任意に選ばれた第1の色の感光性組成物(第1の色を発光し、かつ光照射により架橋反応を起こす性質を有する材料を含む発光層材料溶液)を塗布して、発光層材料塗膜40を形成する(図35(a))。必要に応じて塗膜40を乾燥させたのち、フォトマスクを介して光を照射する。露光された発光層材料塗膜40では、バインダー高分子-分子内の複数箇所

で架橋高分子を含む発光層パターン15が形成される(図35(b))。

【0120】同様にして2~4色目の発光パターン16~18を順次形成する(図35(c)~(f))。この際、すでに形成されている発光パターンは架橋高分子により不溶化されているため、2色目以降の発光パターン形成プロセスで用いる溶剤類に溶解することはない。最後に、各発光パターン15~18上に陰極4を形成し、多色エリアカラー表示可能な有機EL素子が得られる。

【0121】なお、多色エリアカラー表示有機EL素子は、感光パターン15~18の形成に際して、感光性組成物をパターン印刷してもよい。このようにすれば、フォトマスクを介することなく全面に露光させて硬化させることができるため、現像工程が不要であり、上述の方法よりさらに簡便に素子を製造することができる。この方法は、比較的粗いパターンの場合に極めて有効である。

【0122】以上述べたように本発明により、3原色ドットマトリックスフルカラー表示、エリアカラー表示の可能な有機EL素子を簡便に作製できる。なお、以上の例ではカラー表示用有機EL素子について述べたが、単色表示の有機EL素子も、本発明による方法で容易に作製することができ、本発明に含まれる。また、上述のドットマトリックスとエリア表示(ロゴなど)との双方を含む有機EL素子も、本発明の方法で容易に製造できる。

【0123】

【実施例】つぎに、本発明の有機EL素子及びその製造方法を、実施例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

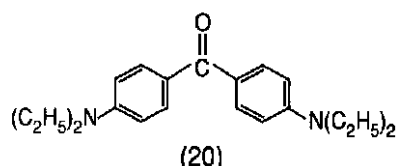
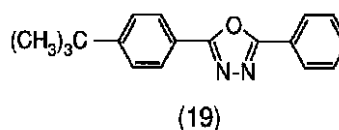
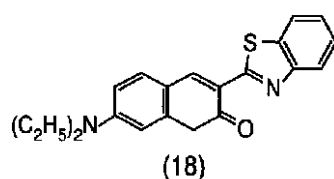
【0124】<実施例1>厚さ0.7mm、大きさ25×25mmのガラス基板1の、表裏一方の面の全体に、厚さ200nm、シート抵抗15WのITO(Indium Tin Oxide)膜をEB(Electron Beam)蒸着法により形成した。このITO膜をエッチング加工して、図14に示すように、幅1.0mm、長さ25mm、間隔1.0mmの9本のストライプ19を形成した。

【0125】次に、表面を酸素プラズマ処理した後、緑色発光層形成用の感光性組成物を3000rpmでスピコートし、80℃で30分間乾燥した。なお、緑色発光層形成用の感光性組成物は、バインダー高分子0.55gと、構造式(18)に示すクマリン6を0.05gと、構造式(19)に示すオキサジアゾール誘導体0.35gと、構造式(20)に示すミヒラケトン0.1gと、N-メチルピロリドン10gとからなる。

【0126】

【化13】

化13



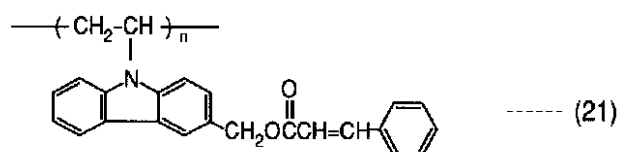
【0127】本実施例では、バインダー高分子として、構造式(21)に示す繰り返し単位と、構造式(22)に示す繰り返し単位とのランダム共重合体、すなわち、分子中の一部のカルバゾール基がシナモイル基で置換されたポリビニルカルバゾールを用いた。式(21)、(22)においてn及びmはそれぞれ1以上の整数であ

化14

*り、共重合比はn:m=1:1、重量平均分子量は160,000である。以下、この共重合体を単にポリビニルカルバゾール誘導体と呼ぶ。

【0128】

【化14】



【0129】このポリビニルカルバゾール誘導体は、陽極から注入されたホールを輸送する。また、オキサジアゾール誘導体は、陰極から注入された電子を輸送する。クマリン6は、注入されたホールと電子とを再結合させ、緑色発光させるためのものである。

【0130】次に、この感光性組成物膜に、幅2.0mm、長さ12mm、間隔4.0mmの3本の開口部20を設けた石英製フォトマスク21(図40)を介して紫外線を照射した。このとき、ITOストライプ19の中心線とフォトマスク開口部20の中心線とが一致するようにマスク21を配置した。光源には露光強度が45mW/cm²の高圧水銀ランプを用い、60秒間露光させ、全露光量を2700mJとした。続いて、これをN-メチルピロリドンに1分間浸漬して非露光部の塗膜を現像除去し、アセトンでリンスした後、80℃で30分間乾燥した。

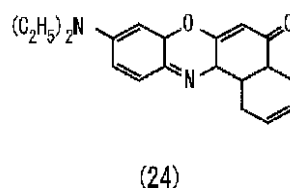
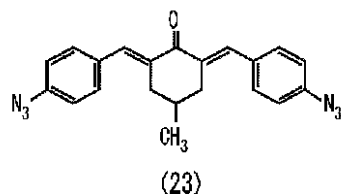
【0131】これらの工程により、図41、図42に示す緑色発光層ストライプ33が形成できた。なお、図42は図41におけるA-A'間の断面図である。形成された発光層33は、シナモイル基で架橋されたポリビニルカルバゾールのネットワーク内にクマリン6とオキサジアゾール誘導体とが閉じ込められた構造になっており、以下の後工程で溶剤に溶解しない。

【0132】次に、ポリビニルカルバゾール誘導体0.55g及びオキサジアゾール誘導体0.35gと、構造式(23)の芳香族ビスアジド0.15gと、構造式(24)のナイルレッド0.05gと、N-メチルピロリドン10gとからなる赤色発光層形成用の感光性組成物を、3000rpmでスピコートした。ナイルレッドは赤色発光のための蛍光色素ドーパントである。

【0133】

【化15】

化15

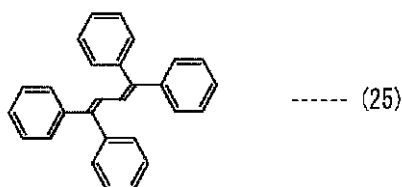


【0134】緑色発光層ストライプ形成に用いたフォトマスクを、緑色発光層形成時より2mm平行移動した位置に配置して、緑色発光層形成工程と同様に露光・現像して、赤色発光層31を形成した(図43)。形成した赤色発光層31は、緑色発光層33の場合と同様、シナモイル基で架橋されたポリビニルカルバゾールのネットワーク内にナイルレッドとオキサジアゾール誘導体が閉じ込められた構造になっており、以下の後工程で溶剤に溶解しない。

【0135】次に、ポリビニルカルバゾール誘導体0.55g及びオキサジアゾール誘導体0.35gと、構造式(25)の1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン0.02gと、ミヒラケトン0.1gと、N-メチルピロリドン10gとからなる青色発光層形成用の感光性組成物を用い、上述の各工程と同様に塗布、露光、現像して、青色発光層32を形成した。

【0136】

【化16】

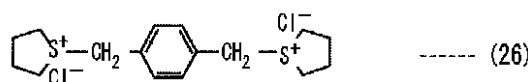


【0137】形成した発光層は、シナモイル基で架橋されたポリビニルカルバゾールのネットワーク内に、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンとオキサジアゾール誘導体とが閉じ込められた構造になっている。

【0138】ポリビニルカルバゾール誘導体は、陽極から注入されたホールを輸送し、キサジアゾール誘導体は、陰極から注入された電子を輸送し、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンは、注入されたホールと電子とを再結合させ、青色発光させるためのものである。

【0139】以上により、図44及び図45に示すよう

化17



【0146】次いで、窒素雰囲気下において250

に、緑、赤、青の3色からなるストライプパターン31~33を備えたパネルが得られた。図45は、図44におけるB-B'間の断面図である。各発光層31~33の厚さは100nmであった。次に、16×25mmの開口部を持つ蒸着マスクを用いて共蒸着法でMg/Ag(1/10)からなる厚さ200nmの陰極4を形成した。

【0140】以上により得られた有機EL素子を図46、図47に示す。なお、図47は図46におけるC-C'間の断面図である。ITOを陽極2としMg/Agを陰極4とし、直流電源を用いてこの素子に10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0141】<実施例2>実施例1と同じ形状のITOパターン2付きガラス基板1を、酸素プラズマ処理したのち、ホール輸送層形成用の感光性組成物をフレキソ印刷法で画素部全面に成膜し、80で30分間乾燥させた。なお、本実施例では、ホール輸送層形成用感光性組成物として、ポリビニルカルバゾール誘導体0.35gと、ミヒラケトン0.1gと、N-メチルピロリドン10gとからなる組成物を用いた。

【0142】次いで、露光強度45nW/cm²の高圧水銀ランプを用いて紫外線を塗膜全面に60秒間照射した。このとき全露光量は2700mJとした。これにより、厚さ50nmのホール輸送層が形成された。

【0143】次に実施例1と同様にして緑色、赤色、青色の3色のストライプ状発光層31~33及び陰極4を形成し、有機EL素子を得た。この素子に10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状の発光が見られた。

【0144】<実施例3>実施例1と同じ形状のITOパターン2付きガラス基板1を酸素プラズマ処理した後、構造式(26)のポリフェニレンビレン前駆体0.3gと、ブチルセロソルブ10gとからなる溶液を用い、フレキソ印刷法で画素部に成膜した。

【0145】

【化17】

1時間加熱処理して、この塗膜をポリフェニレンビレン

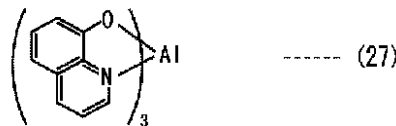
ンからなるホール輸送層に変換した。厚さは50nmであった。続いて、実施例1と同様にして緑色、赤色、青色の3色のストライプ状発光層31~33及び陰極4を形成し、有機EL素子を得た。この素子に10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0147】<実施例4>本実施例では、緑色発光層用感光性組成物として、前述の構造式(22)により表わされるポリビニルカルバゾール(重量平均分子量1,100,000)0.55gと、構造式(23)の芳香族ビスアジド0.15gと、クマリン6を0.05gと、構造式(19)のオキサジアゾール誘導体0.35gと、N-メチルピロリドン10gとからなる溶液を用いた。

【0148】また、赤色発光層形成用感光性組成物としては、構造式(22)のポリビニルカルバゾール0.55gと、構造式(23)の芳香族ビスアジド0.15gと、ナイルレッド0.05gと、構造式(19)のオキサジアゾール誘導体0.35gと、N-メチルピロリドン10gとからなる溶液を用いた。

【0149】青色発光層形成用感光性組成物としては、構造式(22)のポリビニルカルバゾール0.55gと、構造式(23)の芳香族ビスアジド0.15gと、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン*

化18



【0154】次に、実施例1と同様にして陰極を形成し、有機EL素子を得た。この素子に10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0155】<実施例6>実施例2と同様にして、架橋高分子からなるホール輸送層と、架橋高分子と色素と電子輸送材料とホール輸送材料とからなるストライプ状3原色発光層を形成した。

【0156】次に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムの薄膜からなる、厚さ30nmの電子輸送層を、真空蒸着法により形成した後、実施例1と同様にして陰極を形成して、有機EL素子を得た。この素子に10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0157】<実施例7>厚さ0.7mm、大きさ50x50mmのガラス基板1に、厚さ200nm、シート抵抗15WのITO膜を全面にEB蒸着法で形成した。このITO膜を、図35(a)に示すように、ロゴ形状にパターンニングした。

【0158】この基板の表面を酸素プラズマ処理した

*0.02gと、構造式(19)のオキサジアゾール誘導体0.35gと、N-メチルピロリドン10gとからなる溶液を用いた。

【0150】これらの発光層形成用感光性組成物を用いた他は実施例1と同様にして、ガラス基板1上に、陽極2、緑色、赤色、青色の3色のストライプ状発光層31~33及び陰極4が積層された有機EL素子を作製した。得られた素子に、10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0151】<実施例5>実施例2と同様にして、架橋高分子からなるホール輸送層と、架橋高分子と色素と電子輸送材料とホール輸送材料とからなるストライプ状3原色発光層を形成した。

【0152】次に、ポリメチルメタクリレート(重量平均分子量230,000)0.6gと、構造式(23)に示す芳香族ビスアジド0.35gと、構造式(27)に示すトリス(8-キノリノラト)アルミニウム0.3gと、N-メチルピロリドン10gとからなる電子輸送層形成用感光性組成物を、フレキソ印刷法により基板中央部にパターン印刷した後、乾燥処理をして、厚さ30nmの電子輸送層を形成した。

【0153】

【化18】

後、実施例1と同様の緑色発光層形成用感光性組成物40を、3000rpmでスピコートし、80で30分間乾燥した。ついで、この文字「O」部及び文字「D」部を含む部分に紫外線を照射し、現像して緑色発光層を形成した。さらに、実施例1と同様の赤色発光層形成用感光性組成物を3000rpmでスピコートし、80で30分間乾燥させた後、文字「L」部を含む部分に紫外線を照射し、現像して赤色発光層を形成した。続いて、実施例1と同様の青色発光層形成用感光性組成物を3000rpmでスピコートし、80で30分間乾燥させた後、文字「E」部を含む部分に紫外線を照射し、現像して青色発光層を形成した。

【0159】なお、感光性組成物膜を露光させる際の光源には、露光強度45nW/cm²の高圧水銀ランプを用い、60秒間露光させて、全露光量は2700mJとした。また、現像は、N-メチルピロリドンに1分間浸漬して非炉高部の塗膜を除去した後、アセトンでリンスし、80で30分間乾燥することにより行った。

【0160】次に、このロゴを含む部分に、実施例6と同様の電子輸送層形成用感光性組成物を、フレキソ印刷

法によりパターン印刷した後、80 で30分間乾燥させて、厚さ30nmの電子輸送層を形成した。続いて、蒸着マスクを用い、共蒸着法でMg/Ag(1/10)からなる厚さ200nmの陰極を形成し、有機EL素子を得た。

【0161】この素子に、ITOを陽極としMg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、文字「O」部と文字「D」部が緑色に、文字「L」部が赤色に、文字「E」部が青色に発光した。

【0162】<実施例8>実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。ただし、図48に示すように、緑色発光層33及び赤色発光層31の厚さは50nmとし、青色発光層32の厚さは100nmとした。また、青色発光層32の露光には、16×25mmの開口部を持つ石英製フォトマスクを用いた。これにより、図48に示すように、緑色発光層33及び赤色発光層31を覆うように青色発光層32が形成された。図48におけるD-D'間の断面を図49に示す。

【0163】実施例1と同様にして陰極4を形成し、図50に示す有機EL素子を得た。図50におけるE-E'間の断面を図51に示す。得られた素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0164】<実施例9>各発光層31~33の厚さと、青色発光層の露光マスクとを実施例8と同様にした以外は、実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子に、10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0165】<実施例10>各発光層31~33の厚さと、青色発光層の露光マスクとを実施例8と同様にした以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子に、10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0166】<実施例11>各発光層31~33の厚さと、青色発光層の露光マスクとを実施例8と同様にした以外は、実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子に、10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0167】<実施例12>各発光層31~33の厚さと、青色発光層の露光マスクとを実施例8と同様にし、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムの代わりに構造式(19)のオキサジアゾール誘導体0.35gを用いた以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子に、10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0168】<実施例13>各発光層31~33の厚さと、青色発光層の露光マスクとを実施例8と同様にした以外は、実施例6と同様にして有機EL素子を作製し

た。得られた素子に、10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0169】<実施例14>実施例1と同様にしてITOストライプ2を形成したガラス基板1の表面を酸素プラズマ処理した後、ポリビニルカルバゾール誘導体0.55gと、ミヒラケトン0.05gと、N-メチルピロリドン10gとからなる青色発光性ホール輸送層形成用感光性組成物を、3000rpmでスピコートし、80で30分間乾燥させた。

【0170】得られた塗膜に、16×25mmの開口部を持つ石英製フォトマスクを介して紫外線を照射した。光源には45mW/cm²の高圧水銀ランプを用い、60秒間露光させて、全露光量を2700mJとした。次に、N-メチルピロリドンに1分間浸漬して非露光部の塗膜を現像除去し、アセトンでリンスした後、80で30分間乾燥させた。これにより、基板の画素形成領域全面に、膜厚80nmの青色発光性ホール輸送層50が形成された(図32(a))。

【0171】ポリビニルカルバゾール誘導体は、陽極から注入されたホールを輸送するとともに、電子とホールとの再結合過程で青色発光させるためのものである。得られた青色発光性ホール輸送層は、ポリビニルカルバゾール誘導体が架橋した構造になっており、以下の後工程で溶剤に溶解しない。

【0172】この青色発光性ホール輸送層50表面に、ポリビニルカルバゾール誘導体0.55gと、実施例1で用いたものと同様のオキサジアゾール誘導体0.35gと、ナイルレッド0.05gと、ミヒラケトン0.05gと、N-メチルピロリドン10gとからなる赤色発光層形成用感光性組成物を用い、実施例1と同様にして膜厚80nmの赤色発光層31を形成した(図32(b)~(d))。

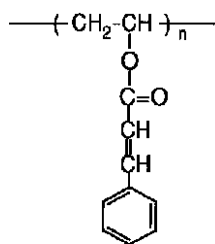
【0173】次に、ポリビニルカルバゾール誘導体0.55gと、実施例1で用いたものと同様のオキサジアゾール誘導体0.35gと、クマリン6を0.05gと、ミヒラケトン0.05gと、N-メチルピロリドン10gとからなる緑色発光層形成用感光性組成物を用い、実施例1と同様にして、膜厚80nmの緑色発光層33を形成した(図32(e))。

【0174】続いて、構造式(28)のポリビニルシンナマート0.5gと、構造式(29)のバソクプロイン0.15gと、実施例1と同様のオキサジアゾール誘導体0.25gと、ミヒラケトン0.1gと、N-メチルピロリドン10gとからなるホールブロック層形成用感光性組成物を、赤色及び緑色発光層を形成したホール輸送層表面に3000rpmでスピコートし、80で30分間乾燥させた。オキサジアゾール誘導体は陰極から注入された電子を輸送し、バソクプロインはホール輸送をシャットアウトするためのものである。

【0175】

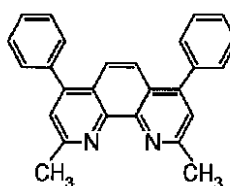
【化19】

化19



(28)

40



(29)

【0176】(ただし、式(28)においてnは整数である。)

フォトマスクを緑色発光層形成位置から2mm平行移動した位置に配置し、上述の発光層の形成と同様にして塗膜を露光させ、現像して、膜厚80nmのホールブロック層34を形成した(図32(f))。

【0177】得られたホールブロック層34では、発光層の場合と同様、シンナモイル基で架橋されたポリビニルカルバゾールのネットワーク内にバソクプロインとオキサジアゾール誘導体とが閉じ込められた構造になっており、以下の後工程で溶剤に溶解しない。

【0178】次に、構造式(30)に示すポリメチルメタクリレート0.6gと、実施例1と同様の芳香族ピスアジド0.15g及びオキサジアゾール誘導体0.35gと、N-メチルピロリドン10gとからなる電子輸送層形成用感光性組成物を、フレキソ印刷法により基板中央部にパターン印刷した後、上述の発光層の場合と同様の露光条件で、紫外線を全面に照射して厚さ50nmの電子輸送層6を形成した。

【0179】

【化20】

化20



【0180】(ただし、式(30)においてnは整数である。)

最後に、実施例1と同様にして陰極4を形成し、図32(g)に示す有機EL素子を得た。この素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極とし、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0181】<実施例15>青色発光性ホール輸送層形成用感光性組成物に1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン0.02gを配合し、ミヒラケトンの配合量を0.1gとした以外は、実施例14と同様に

して、ガラス基板表面にITO電極、青色発光性ホール輸送層、赤色発光層、緑色発光層、ホールブロック層、電子輸送層及び陰極を形成して、有機EL素子を得た。この素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0182】<実施例16>実施例14と同様にして、ガラス基板上にITO電極、青色発光性ホール輸送層、緑色発光層、赤色発光層、ホールブロック層、電子輸送層及び陰極を形成し、有機EL素子を得た。ただし、電子輸送層形成用感光性組成物としては、ポリメチルメタクリレート0.6gと、実施例1で用いたものと同様のオキサジアゾール誘導体0.35gと、N-メチルピロリドン10gとからなる溶液を用いた。

【0183】得られた素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0184】<実施例17>実施例14と同様にして、ガラス基板上にITO電極、青色発光性ホール輸送層、緑色発光層、赤色発光層、ホールブロック層、電子輸送層及び陰極を形成し、有機EL素子を得た。ただし、電子輸送層(厚さ50nm)は、16×25mmの開口部を持つ蒸着マスクを用いて、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを真空蒸着させて形成した。

【0185】得られた素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0186】<実施例18>緑色発光層を形成しない以外は実施例14と同様にして、図33(a)に示すように、基板1上にITO電極2、青色発光性ホール輸送層50、赤色発光層31及びホールブロック層34を形成した。

【0187】次に、16×25mmの開口部を持つ蒸着マスクを用いて、形成された有機層上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムからなる厚さ100nmの緑色発光性電子輸送層33aを真空蒸着法で形成した

後、実施例14と同様にして陰極4を形成し、有機EL素子を得た。

【0188】得られた素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0189】<実施例19>実施例18と同様にして、緑色発光性電子輸送層33aを備える有機EL素子を作製した。ただし、緑色発光性電子輸送層33aは、ポリメチルメタクリレート0.6gと、構造式(23)に示す芳香族ビスアジド0.15gと、クマリン6を0.05gと、実施例1で用いたものと同様のオキサジアゾール誘導体0.35gと、N-メチルピロリドン10gとからなる緑色発光性電子輸送層形成用感光性組成物を、フレキシ印刷法で基板中央部にパターン印刷した後、他の発光層と同様の条件で露光・現像して形成した。

【0190】得られた素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0191】<実施例20>実施例19と同様にして、基板上にITO電極、青色発光性ホール輸送層、赤色発光層、ホールブロック層、緑色発光性電子輸送層を形成した。

【0192】次に、図34(a)に示すように、緑色発光性電子輸送層33a表面に、芳香族ビスアジドの配合量を0.35gとした他は実施例14と同様にして電子輸送層6を形成した後、実施例14と同様にして陰極を形成し、図34(b)に示す有機EL素子を得た。

【0193】得られた素子に、ITOを陽極とし、Mg/Agを陰極として、直流電源を用いて10Vの電圧を印加したところ、緑色、赤色、青色の3色がストライプ状に発光した。

【0194】

【発明の効果】本発明によれば、感光性樹脂組成物が空气中の露光で容易に硬化するため、低コストで大量の素子を量産することができる。また、感光性樹脂組成物の粘性が高いため、成膜した樹脂組成物とマスクとの間にギャップを設ける必要がなく、精密露光が可能である。したがって、精度よく微細なパターンのホール輸送層、発光層及び/又は電子輸送層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の例を示す斜視図である。

【図3】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図4】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図5】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図6】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図7】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図8】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図9】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図10】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図11】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図12】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図13】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図14】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図15】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図16】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図17】ホールブロック層の機能を示す説明図である。

【図18】発光性ホール輸送層の機能を示す説明図である。

【図19】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図20】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図21】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図22】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図23】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図24】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図25】本発明の有機EL素子の構造例を示す部分断面図である。

【図26】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図27】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図28】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図29】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図30】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図31】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図32】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図33】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図34】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図35】本発明の有機EL素子の製造工程例を示す説明図である。

【図36】感光基により架橋した高分子を示す模式図である。

【図37】感光基により架橋された高分子及び低分子を示す模式図である。

【図38】感光基により架橋された高分子及び蛍光色素を示す模式図である。

【図39】ストライプ状のITO電極を形成したガラス基板を示す斜視図である。

【図40】実施例において使用される露光マスクを示す斜視図である。

【図41】緑色発光層が形成された状態の基板を示す斜視図である。

【図42】緑色発光層が形成された状態の基板を示す断面図である。

【図43】赤色及び緑色の発光層が形成された状態の基板を示す断面図である。

*【図44】3色の発光層が形成された状態の基板を示す斜視図である。

【図45】3色の発光層が形成された状態の基板を示す断面図である。

【図46】実施例1において作製した有機EL素子の斜視図である。

【図47】実施例1において作製した有機EL素子の断面図である。

10 【図48】実施例8における陰極形成前の基板を示す斜視図である。

【図49】実施例8における陰極形成前の基板を示す断面図である。

【図50】実施例8において作製した有機EL素子の斜視図である。

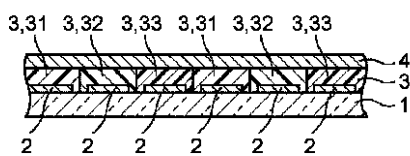
【図51】実施例8において作製した有機EL素子の断面図である。

【符号の説明】

- 1：ガラス基板、2：陽極、3：発光層、4：陰極、
- 5：ホール輸送層、6：電子輸送層、7：ホール注入層、8：バッファ層、9：絶縁物、10：発光層材料塗膜、11：フォトマスク、15；第1色目の発光層、16；第2色目の発光層、17；第3色目の発光層、18；第4色目の発光層、19：ITOストライプ、20：開口部、31：赤色発光層、31a：赤色発光性電子輸送層、32：青色発光層、33：緑色発光層、33a：緑色発光性電子輸送層、40：赤色発光層形成用感光性組成物塗膜、50：青色発光性ホール輸送層、51：ホール輸送層形成用感光性組成物塗膜。

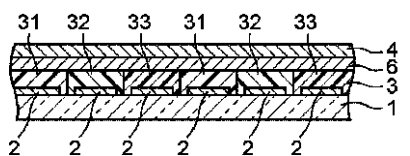
【図1】

図 1



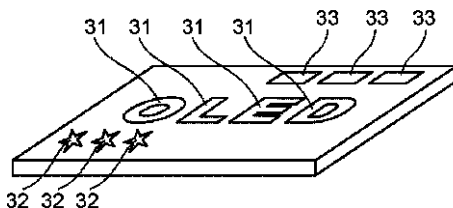
【図4】

図 4



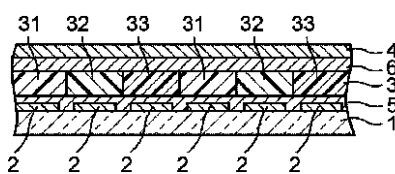
【図2】

図 2



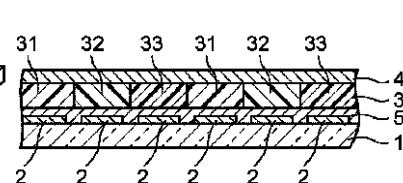
【図5】

図 5



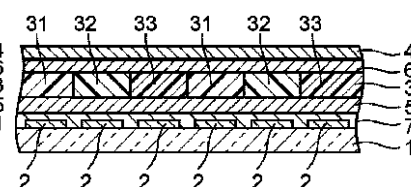
【図3】

図 3



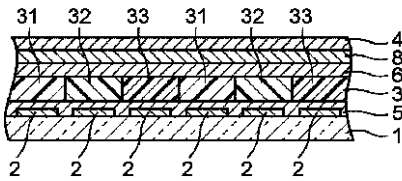
【図6】

図 6



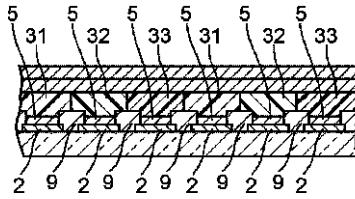
【図7】

図7



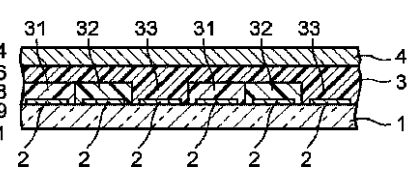
【図8】

図8



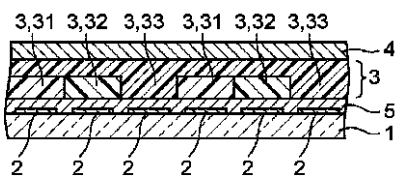
【図9】

図9



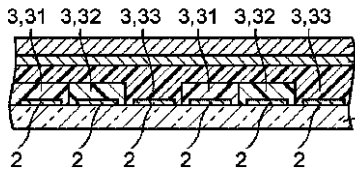
【図10】

図10



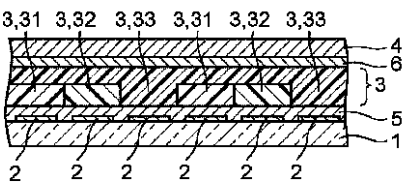
【図11】

図11



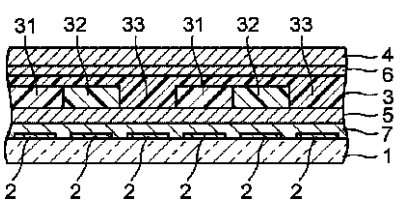
【図12】

図12



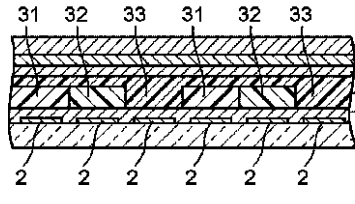
【図13】

図13



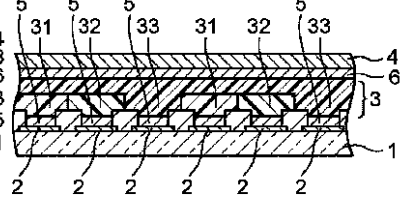
【図14】

図14



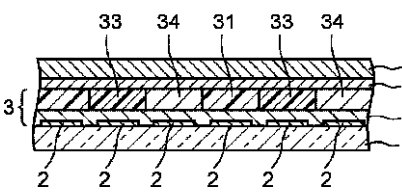
【図15】

図15



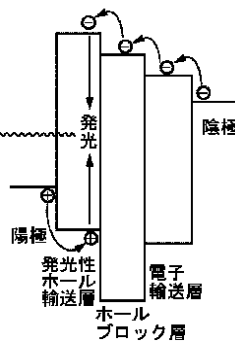
【図16】

図16



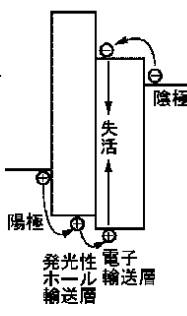
【図17】

図17



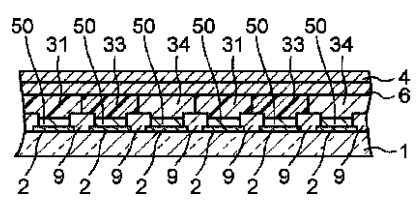
【図18】

図18



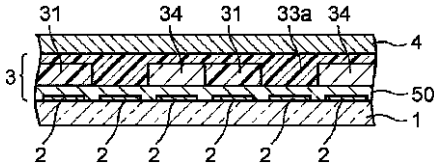
【図25】

図25



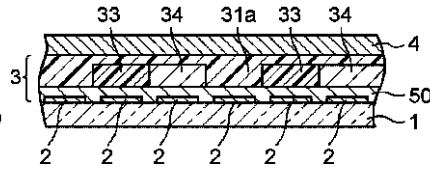
【図19】

図 19



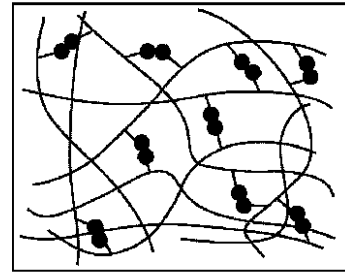
【図20】

図 20



【図36】

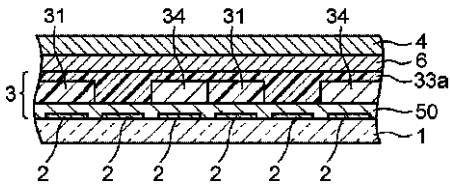
図 36



● : 高分子に結合した感光基

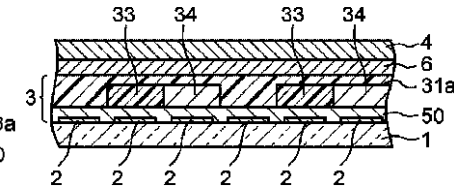
【図21】

図 21



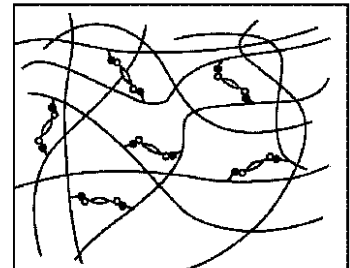
【図22】

図 22



【図37】

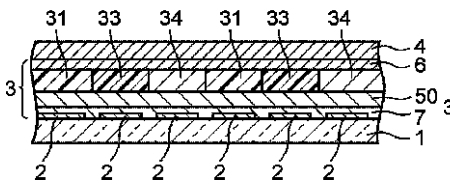
図 37



● : 高分子に結合した感光基
○ : 低分子に結合した感光基

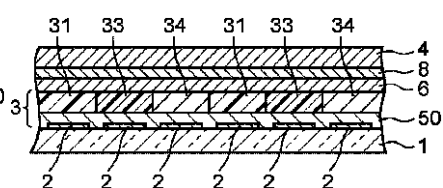
【図23】

図 23



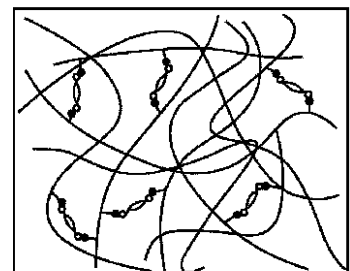
【図24】

図 24



【図38】

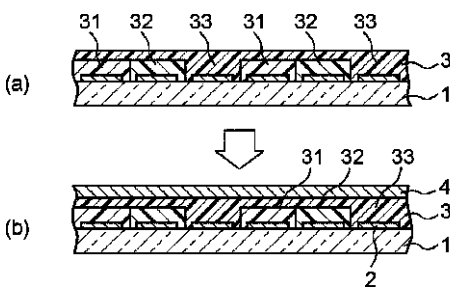
図 38



● : 高分子に結合した感光基
↔ : 感光基を有する蛍光色素

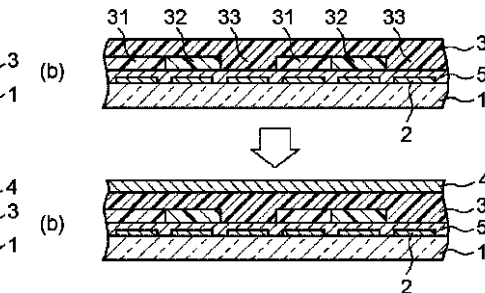
【図28】

図 28



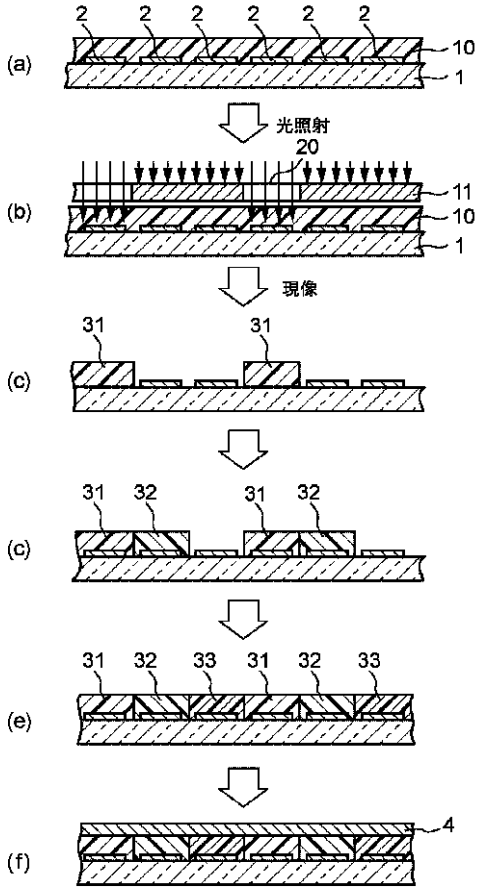
【図29】

図 29



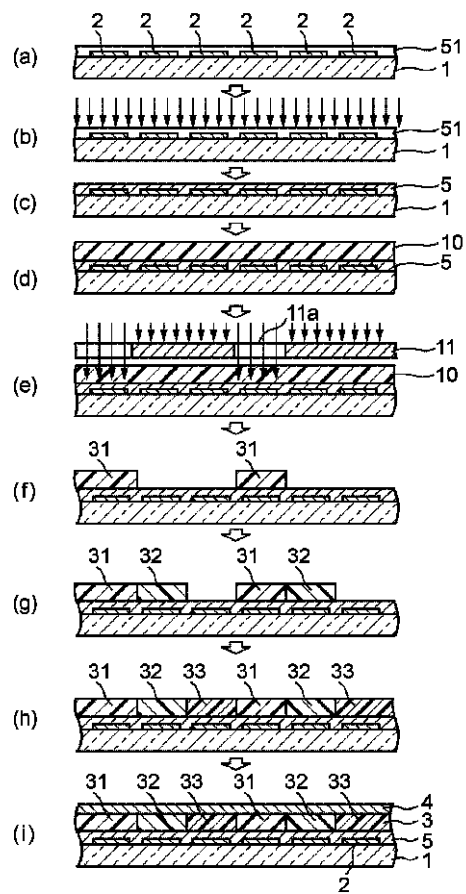
【圖26】

圖 26



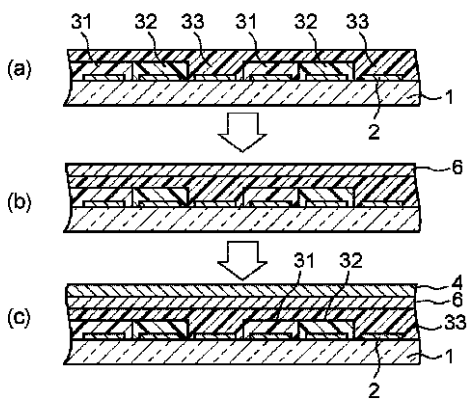
【圖27】

圖 27



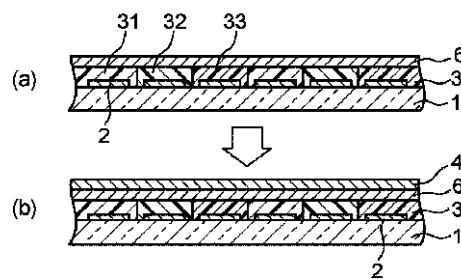
【圖30】

圖 30



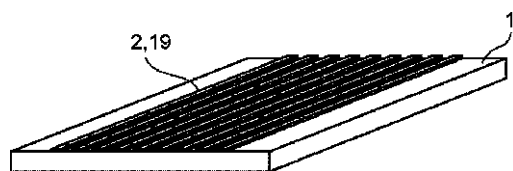
【圖31】

圖 31



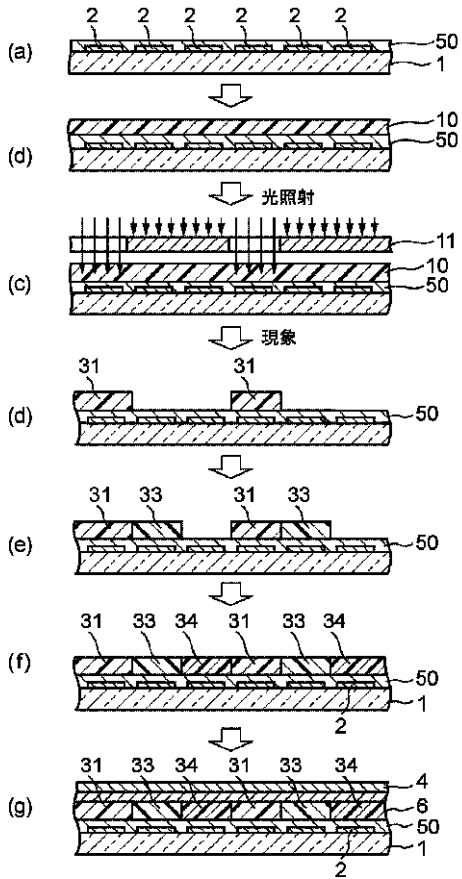
【圖39】

圖 39



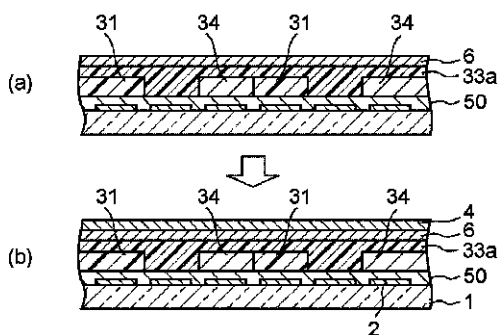
【図32】

図32



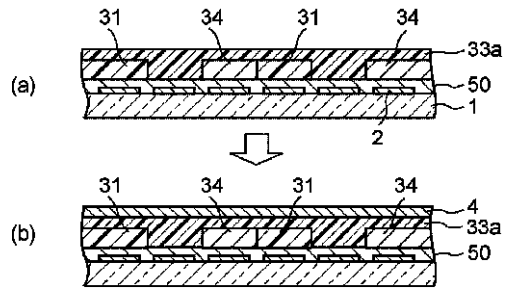
【図34】

図34



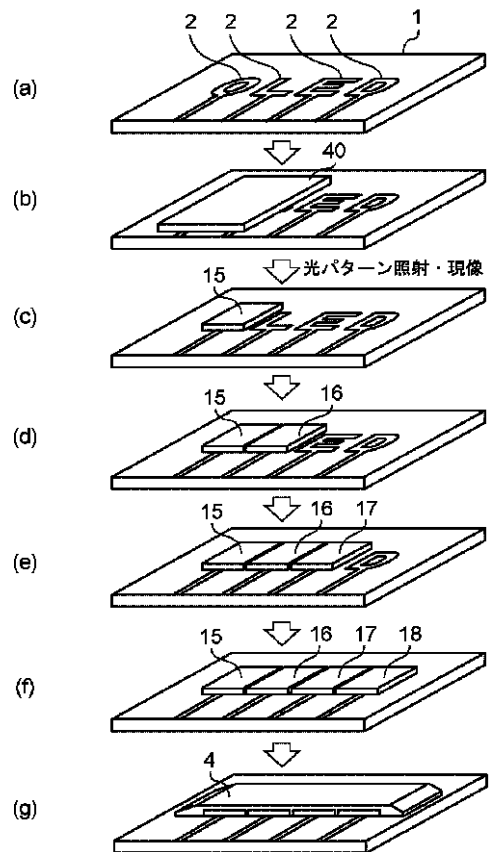
【図33】

図33



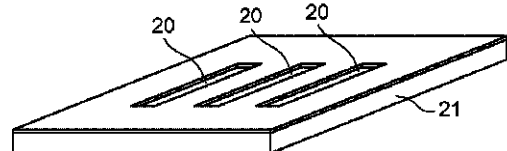
【図35】

図35



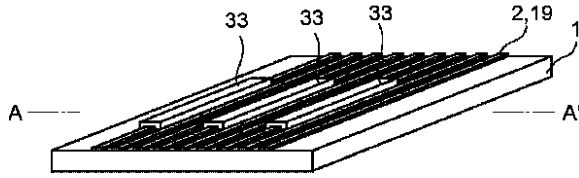
【図40】

図40



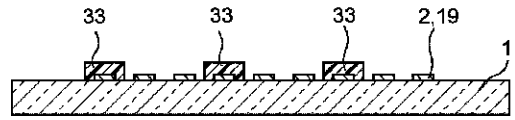
【図41】

図41



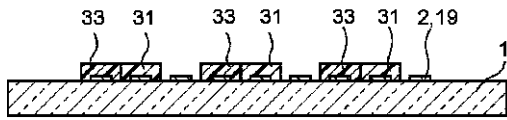
【図42】

図42



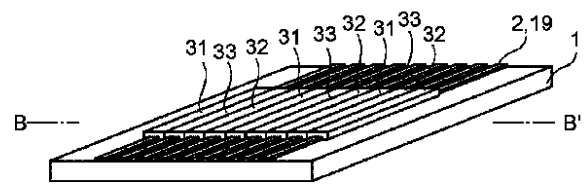
【図43】

図43



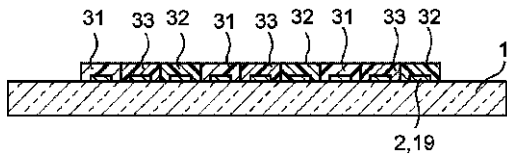
【図44】

図44



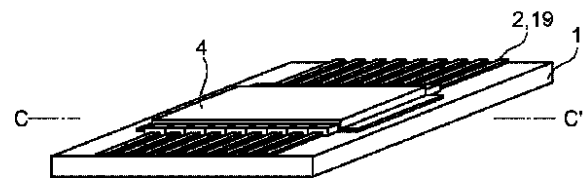
【図45】

図45



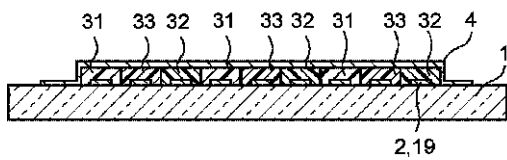
【図46】

図46



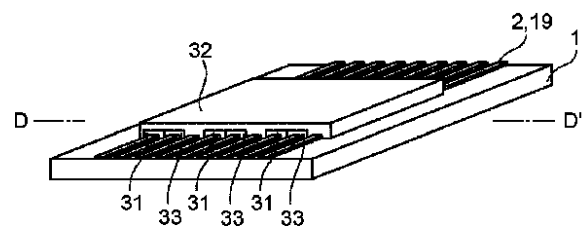
【図47】

図47



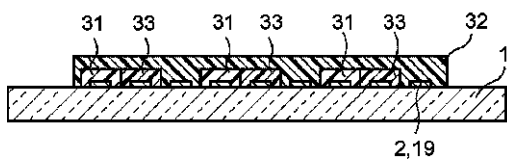
【図48】

図48



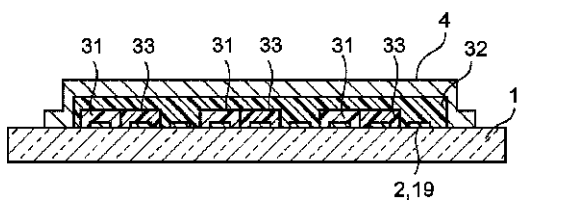
【図49】

図49



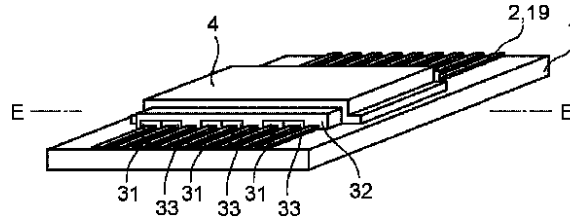
【図51】

図51



【図50】

図 50



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

テ-マコード(参考)

B

D

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

(72)発明者 長江 慶治

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
製作所ディスプレイグループ内

(72)発明者 森 祐二

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立
製作所ディスプレイグループ内

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB18 BA06 CA01 CB01

DA01 DB03 EB00 FA01

4F070 AA72 AB17 AC45 AE08 GA04

GC09

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机电致发光元件，制造该元件的方法 | | |
| 公开(公告)号 | JP2002170667A | 公开(公告)日 | 2002-06-14 |
| 申请号 | JP2000365976 | 申请日 | 2000-11-30 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 株式会社日立制作所 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 株式会社日立制作所 | | |
| [标]发明人 | 奥中正昭 井上隆史 長江慶治 森祐二 | | |
| 发明人 | 奥中 正昭 井上 隆史 長江 慶治 森 祐二 | | |
| IPC分类号 | H05B33/10 C08G61/04 C08J3/24 C09K11/06 H01L27/00 H01L27/32 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22 C08L101/00 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0042 C08G61/04 H01L27/32 H01L51/0015 H01L51/004 H01L51/005 Y10S428/917 | | |
| FI分类号 | H05B33/10 C08J3/24.CER.Z C08J3/24.CEZ.Z C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C08L101/00 C08J3/24.ZCE.R C08J3/24.ZCE.Z | | |
| F-TERM分类号 | 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 4F070/AA72 4F070/AB17 4F070/AC45 4F070/AE08 4F070/GA04 4F070/GC09 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC35 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD62 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/GG12 3K107/GG28 | | |
| 其他公开文献 | JP2002170667A5 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

要解决的问题：在大气中容易且精确地形成精细图案的发光层。解决方案：通过由聚合物化合物形成膜，并通过掩模将光照射在它们上并将它们桥接，使它们以给定的图案硬化，从而形成发光层31至33。理想的是用肉桂酰基，肉桂基，查尔酮基，异香豆素残基，2,5-二甲氧基二苯乙烯残基，胸腺嘧啶残基，苯乙烯基吡啶鎓残基， α -苯基马来酰亚胺残基，葱残基和2-吡喃酮残基，或双偶氮化物进行光桥联。芳香族化合物

图 1

