

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4926858号
(P4926858)

(45) 発行日 平成24年5月9日 (2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日 (2012.2.17)

(51) Int.Cl.

F I

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/10

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

A

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/14

Z

H05B 33/02 (2006.01)

H05B 33/02

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-176415 (P2007-176415)
 (22) 出願日 平成19年7月4日 (2007.7.4)
 (65) 公開番号 特開2009-16175 (P2009-16175A)
 (43) 公開日 平成21年1月22日 (2009.1.22)
 審査請求日 平成22年2月17日 (2010.2.17)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目2番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 多田 宏
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 転写材料、パターン膜の形成方法および発光素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体素子の転写法によるパターンニングに用いられる転写材料であって、型基板上にリソグラフィ法によりパターン形成された樹脂層、スパッタ法、CVD法または蒸着法により形成された無機酸化物層、および転写層としての有機電界発光素子の有機発光層を有することを特徴とする転写材料。

【請求項 2】

前記無機酸化物層および前記転写層の間に離型剤を含む離型層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の転写材料。

【請求項 3】

前記無機酸化物層が金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の転写材料。

【請求項 4】

前記金属酸化物が SiO_2 であることを特徴とする請求項 3 に記載の転写材料。

【請求項 5】

前記無機酸化物層の表面が酸素プラズマによる親水化処理されていることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

【請求項 6】

前記離型剤が含フッ素化合物またはシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 2 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

10

20

【請求項 7】

前記型基板がガラスであることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の転写材料。

【請求項 8】

少なくとも型基板上にリソグラフィ法によりパターン形成された樹脂層、スパッタ法、CVD法または蒸着法により形成された無機酸化物層、および転写層としての有機電界発光素子の有機発光層を有する転写材料を半導体素子基板に圧着する工程、および該半導体素子基板より該転写材料を除荷して前記有機発光層を前記半導体素子基板に転写する工程を有する半導体素子のパターン膜の形成方法。

【請求項 9】

前記半導体素子基板の被転写面に凹凸構造を有することを特徴とする請求項 8 に記載の半導体素子のパターン膜の形成方法。

【請求項 10】

前記凹凸構造が電極および絶縁層の少なくとも一方で形成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の半導体素子のパターン膜の形成方法。

【請求項 11】

少なくとも型基板上にリソグラフィ法によりパターン形成された樹脂層、スパッタ法、CVD法または蒸着法により形成された無機酸化物層、および転写層としての有機電界発光素子の有機発光層を有する転写材料を発光素子基板に圧着する工程、および該発光素子基板より該転写材料を除荷して前記有機発光層を前記発光素子基板に転写する工程を有する有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 12】

前記発光素子基板が可撓性基板であることを特徴とする請求項 11 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、転写法による半導体素子のパターンニング方法、それに用いられる転写材料に関する。さらに、該半導体素子が有機発光素子または無機発光素子である発光素子であって、転写法によるパターンニング方法を用いた半導体素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶やエレクトロルミネッセンス(Electro Luminescence: EL)技術等の進歩により、平面薄型画像表示装置(Flat Panel Display: FPD)が実用化されている。特に、電流を通じることによって励起され発光する薄膜材料を用いた発光素子は、携帯電話ディスプレイ、パーソナルデジタルアシスタント(PDA)、コンピュータディスプレイ、自動車の情報ディスプレイ、TVモニター、あるいは一般照明を含む広い分野で、デバイスの薄型化、軽量化、小型化、および省電力のなどが期待されている。特に、有機発光材料を用いた有機電界発光素子(以後、「有機EL素子」と記載する場合がある)は、低電圧で高輝度の発光が得られることから期待が大きい。

【0003】

一方、これら FPD のより一層の薄型化、軽量化、耐破損性の向上、および大面積化を求めて、ガラス基板の代わりに軽量で可撓性のある樹脂基板を用いる試みも行われている。

【0004】

一方、FPD の高精細化が求められた。高精細化のためには、有機 EL 素子の画素を精細にすることと共に、大面積の FPD を効率よく生産する製造方法も求められている。

高精細の画素を形成する手段として、従来、マスキングして蒸着によるパターンニング法、オフセット印刷方法、凹凸版による転写法、インクジェット法などが開示されている。

10

20

30

40

50

蒸着によるパターンニング方法は蒸着材料が限定されること、また大面積の製造適性に欠ける問題がある。オフセット印刷法は単層でかつ薄層には適するが複数層の構成および厚みの厚いパターンニングには不向きである。インクジェット法ではインク化し得る材料に制約があるなどの問題があった。凹凸版による転写法は、改良された手段が提案され、例えば、所定のパターンニング情報に従って凹凸パターン化された金型にパーフロロ化合物を含む離型層とその上に転写層を設けた転写材料を用いて半導体素子基板に圧着してパターンニングする方法が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照。）。パターンニング材料によって、パターン化される半導体素子基板の構成が異なる。例えば、半導体素子が有機発光素子で、発光層をパターン化する場合、素子基板は基板上に電極および正孔注入層、正孔輸送層、もしくは電子注入層、電子輸送層などの有機層を有し、その上に転写材料を転写する必要がある。有機層は応力により変形するために、圧着条件によっては、金型のエッジ部と中央部で圧力が均一に負荷されず、中央部が転写されないか、転写量が少なくなる現象を生じる。特に可撓性基板を用いた半導体素子の場合、可撓性基板として用いられるプラスチックフィルムが応力変形するために、さらにその現象が強くなり、中央部が殆ど転写されない問題が生じる。さらに、大面積に転写する場合、問題はより深刻になる。転写材料を転写する装置の応力の分布を金型のエッジ部と中央部で予め調整することにより実質的圧力が均一にすることも不可能ではない。しかしながら、転写する基板の面積が異なったり、基板材料およびその構成によって応力変形が常に一定とは限らないため、その都度調整することは多大な労力と時間を要する。また、ガラスによる凸版はパターンエッジ部の面取りが不十分であると、半導体基板に損傷を与える問題があった。

【 0 0 0 5 】

従って、転写法により、均一に転写層を形成し得る転写材料またはパターンニング方法が求められた。

【 0 0 0 6 】

一方、リソグラフィー法によりレジストパターンを形成する方法は、種々の目的でパターンを形成する手段として知られている。例えば、ガラス基板上にフォトレジスト法により形成された凸パターンを有する凸版で、基板とレジストの中間層または凸パターンの表面を金属または金属酸化物により補強した凸版が開示されている（例えば、特許文献 3 参照。）。該凸版は、厚膜パターンを形成するための凹版の元型として利用されるものであって、凹版の元型として硬い構造物が要求される。転写によるパターンニングとは無関係である。また、ガラス基板上にフォトエッチング法により凹パターンを形成し、該凹部に樹脂を含む有機物を埋め込みこれを被転写面に重ねて加熱および加圧処理して有機物を転写する凹版転写法が開示されている（例えば、特許文献 4 参照。）。しかしながら、凹版による転写では、高密度での精細なパターンの形成が困難であった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 8 3 3 5 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 3 5 1 6 9 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 4 6 2 4 9 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 4 - 3 1 1 1 1 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、転写法による半導体素子の転写材料およびそれを用いたパターンニング方法を提供することにある。さらに、該半導体素子が有機発光素子または無機発光素子である発光素子であって、転写法によるパターンニング方法を用いた半導体素子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の上記課題は下記的手段によって解決された。

< 1 > 半導体素子の転写法によるパターンニングに用いられる転写材料であって、型基板上にリソグラフィー法によりパターン形成された樹脂層、スパッタ法、CVD法または蒸

10

20

30

40

50

着法により形成された無機酸化物層、および転写層としての有機電界発光素子の有機発光層を有することを特徴とする転写材料。

< 2 > 前記無機酸化物層および前記転写層の間に離型剤を含む離型層を有することを特徴とする< 1 >に記載の転写材料。

< 3 > 前記無機酸化物層が金属酸化物を含有することを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の転写材料。

< 4 > 前記金属酸化物が SiO_2 であることを特徴とする< 3 >に記載の転写材料。

< 5 > 前記無機酸化物層の表面が酸素プラズマによる親水化処理されていることを特徴とする< 1 >～< 4 >のいずれか1項に記載の転写材料。

< 6 > 前記離型剤が含フッ素化合物またはシランカップリング剤であることを特徴とする< 2 >～< 5 >のいずれか1項に記載の転写材料。

< 7 > 前記型基板がガラスであることを特徴とする< 1 >～< 6 >のいずれか1項に記載の転写材料。

< 8 > 少なくとも型基板上にリソグラフィ法によりパターン形成された樹脂層、スパッタ法、CVD法または蒸着法により形成された無機酸化物層、および転写層としての有機電界発光素子の有機発光層を有する転写材料を半導体素子基板に圧着する工程、および該半導体素子基板より該転写材料を除荷して前記有機発光層を前記半導体素子基板に転写する工程を有する半導体素子のパターン膜の形成方法。

< 9 > 前記半導体素子基板の被転写面に凹凸構造を有することを特徴とする< 8 >に記載の半導体素子のパターン膜の形成方法。

< 10 > 前記凹凸構造が電極および絶縁層の少なくとも一方で形成されていることを特徴とする< 9 >に記載の半導体素子のパターン膜の形成方法。

< 11 > 少なくとも型基板上にリソグラフィ法によりパターン形成された樹脂層、スパッタ法、CVD法または蒸着法により形成された無機酸化物層、および転写層としての有機電界発光素子の有機発光層を有する転写材料を発光素子基板に圧着する工程、および該発光素子基板より該転写材料を除荷して前記有機発光層を前記発光素子基板に転写する工程を有する発光素子の製造方法。

< 12 > 前記発光素子基板が可撓性基板であることを特徴とする< 11 >に記載の発光素子の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、転写法による半導体素子の転写材料およびそれを用いたパターンニング方法が提供される。さらに、該半導体素子が有機発光素子または無機発光素子である発光素子であって、転写法によるパターンニング方法を用いた半導体素子の製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

1. 転写材料

本発明に於ける転写材料は、型基板上にリソグラフィ法により凸パターンが形成された樹脂層、無機酸化物層および転写層を有し、該転写材料を半導体基板に圧着すると該パターンに従って転写層が半導体基板上に転写される。本発明に於いては、凸パターンが樹脂により形成されているので、金属あるいはガラスで構成されている場合と比べて半導体基板に圧着しても半導体基板を損傷させることがない。さらに、半導体基板に多少の凹凸があっても十分な圧力で圧着して基板の凹凸に応じて転写材料の樹脂層が変形し得るので、均一に転写層を転写することができる。

好ましくは、前記無機酸化物層および前記転写層の間に離型剤を含む離型層を有する。

好ましくは、前記離型剤が含フッ素化合物またはシランカップリング剤である。

好ましくは、前記無機酸化物層が金属酸化物を含有する。好ましくは、前記金属酸化物が SiO_2 である。

好ましくは、前記無機酸化物層の表面が酸素プラズマによる親水化処理されている。

好ましくは、前記転写層が有機電界発光素子の発光層である。

好ましくは、前記型基板がガラスである。

【0011】

1) 型基板

型基板の材質としては、ガラス、金属、高分子樹脂、半導体、絶縁体又はそれらの複合体を挙げることができる。好ましい型基板材料はガラス又は金属材料であり、より好ましくはガラスである。

【0012】

2) 樹脂層

本発明に於いては、型基板上にリソグラフィー法により樹脂パターンが形成される。

本発明に於ける樹脂層は、厚みが50nm以上20μm以下のポリマー層であれば、特に限定される物ではない。好ましくは、厚みが100nm以上10μm以下である。

【0013】

フォトリソグリスとして、従来のフォトリソグラフィプロセスで用いられているポジ型のノボラック系、ネガ型の感光性環化ゴム系、化学増幅型のレジスト等を使用することができる。

【0014】

ポジ型ノボラック系レジストは、フェノールホルムアルデヒド樹脂（ノボラック樹脂）にジアゾナフトキノン等の感光剤を配合した組成をもつ。ジアゾナフトキノンには、多価ヒドロキシベンゾフェノンとノボラック樹脂のジアゾナフトキノンエステル、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロインダン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサオールを骨格とするジアゾナフトキノン、フェノールフタレインを骨格とするジアゾナフトキノン等がある。

【0015】

ノボラック系レジスト膜を露光させると露光部がアルカリ可溶性に、非露光部が難溶性になるので、露光後のアルカリ水溶液で現像される。ノボラック樹脂としては、感度、解像度、耐熱性にバランスの採れたレジスト膜を形成する上から低分子量成分（150～500）と高分子量成分（>500）を配合したタンデム型が好ましい。

【0016】

ネガ型感光性環化ゴム系レジストとしては、たとえば天然ゴム又は合成ゴムを四塩化スズ等で処理して環状構造を高分子中に取り込んだ環化ゴムに感光剤として芳香族ビスアジドを配合したレジストが使用される。代表的な芳香族ビスアジドに、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノンがある。ネガ型感光性環化ゴム系のレジスト膜を露光すると、露光部で架橋反応が起こり不溶性網目構造となり、ネガ型のレジストパターンが形成される。

【0017】

化学増幅型レジストには、酸触媒反応性官能基をもつポリマー及び酸発生剤の2成分系と、ベースポリマー、酸触媒反応性官能基をもつ物質及び酸発生剤の3成分系がある。酸触媒反応性官能基をもつポリマーには、エポキシ基を有するメタクリル酸エステルとヒドロキシシスチレンの共重合体、求電子置換反応によりベンジルカチオン誘導体を生じるポリマー、ポリフタルアルデヒド、シリコンを導入したポリフタルアルデヒド、ポリカーボネート、ポリホルマール、アルコキシピリミジン誘導体を含むポリマー等がある。酸発生剤には、オニウム塩、ジアゾニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩等のイオン性酸発生剤、ハロゲン化フェノール、トリス(トリハロゲン化メチル)-s-トリアジン誘導体、ハロゲン化フェノール誘導体等のノニオン性酸発生剤、2-ニトロベンジルアルコールのスルホン酸エステル、2-ニトロベンジルスルホネート、9,10-エトキシアントラセン-2-スルホネート、フェノール誘導体のスルホン酸エステル等の酸エステル型酸発生剤等がある。酸触媒反応性官能基をもつ物質には、ジフェニルシランジオール、カルピノール等がある。3成分系のベースポリマーとしては、代表的なものにポリヒドロキシシスチレンがある。必要に応じ、ヘキサメチロールメラミン、エポキ

10

20

30

40

50

シ化合物等の架橋剤やビスフェノールフタレイン A , クレゾールフタレイン等を骨格分子とする溶解阻害剤を添加してもよい。

【 0 0 1 8 】

化学増幅型レジストでできたレジスト膜を露光すると光化学反応によって酸が生成し、後続する P E B (熱処理工程) でポリマー中の反応性官能基又は反応性官能物質が反応する。この反応による物性変化を利用し、レジストパターンが形成される。何れのレジスト材料を用いる場合でも、露光後に不要部分を除去することにより、ベーク後に絶縁膜となる所定パターンのレジスト膜が形成される。

【 0 0 1 9 】

3) 無機酸化物層

無機酸化物層に用いられる無機酸化物としては、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 ZrO_2 などの金属酸化物、あるいは SiON など一部窒素原子を含む金属酸化物を用いることができる。中でも、 SiO_2 、 SiO が離型材との密着性に優れることから好ましい。

無機酸化物層はスパッタ法、CVD法により形成することができる。

【 0 0 2 0 】

4) 離型層

離型層は、金型より転写層が均一に離れて半導体基板に転写するのを補助する層である。パターンが微細になるほど転写される転写材料の単一の面積が小さくなり、剥離力が小さくなるために、補助手段としての離型層が重要は機能を果たす。

離型層の材料としては、分子間凝集力の小さいポリマー若しくはオリゴマーが用いられ、例えば、フロロカーボンポリマーやオリゴマーを挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

これらのフロロカーボン化合物およびその他のフロロカーボン化合物の具体例およびそれらの合成方法は、特開 2 0 0 2 - 2 8 3 3 5 4、および同 2 0 0 4 - 3 5 1 6 9 3 に記載されていて、それらに記載されている化合物を本発明に於いても有効に利用することができる。

【 0 0 2 2 】

本発明に於ける離型層は、好ましくは、洗浄された金型の上にこれらのポリマーの溶液を塗布法もしくは浸漬法により設けることができる。

【 0 0 2 3 】

5) 転写層

本発明に於ける転写層は、半導体素子においてパターンニングされるいかなる層であっても良い。例えば、電界発光素子の場合、発光層および電極である。

本発明に於いては、好ましくは有機 E L 素子の有機発光層である。

本発明に用いることの出来る発光層および電極については、後述する。

【 0 0 2 4 】

6) 層構成

本発明の転写材料は、型基板の上に、少なくともパターン化された樹脂層、無機酸化物層および転写層を有する。好ましくは、前記無機酸化物層と前記転写層との間に離型層を有する。

図 1 は、本発明の転写材料の構成を示す模式図である。転写材料 1 0 は、型基板 1 1 の上にパターン化された樹脂層 1 2 を有し、該樹脂層 1 2 が凸版を形成している。この上に蒸着法等の手段により無機酸化物層 1 3、離型層 1 4、および転写層 1 5 が設けられる。凸版方式により転写に利用されるのは転写層 1 5 であるが、これらの層を設置する手段からの制約により、凹部にも無機酸化物層 2 3、離型層 2 4、および転写層 2 5 が形成されるが、これらは転写には無関係である。

図 2 は従来の金型凸版転写材料による転写工程の概念図である。金型の凸部に転写層 6 2 を有する転写材料 6 0 を有機 E L 基板を重ね合わせて加熱および圧着する。有機 E L 基板 5 0 は基板 5 1 上に I T O 電極 5 2 を有し、又電極の端部には絶縁層 5 4 を有し、それらの厚みによって表面は平坦ではなく、凹凸を有する。従って、転写材料 6 0 と有機 E L

10

20

30

40

50

基板 50 との圧着が均一に行うことが出来ず、図 3 に示すように転写欠落部分 100 を生じる。また、転写欠落を無くすために圧着圧力を高くしすぎると、電極 52 および絶縁層 54 に損傷を与え、発光不良、絶縁不良によるショートなどの故障を生じる。

図 4 は本発明による転写材料によって転写された有機 EL 基板を示す模式図である。本発明に於いては、転写材料の凸版部が樹脂により形成され、さらにその上に無機酸化物層および転写層を有するため、圧着した際に、十分な圧力を印可し有機 EL 基板の凹凸の吸収して転写材料と有機 EL 基板とが隙間無く重ね合わせても有機 EL 基板上の例えば電極や絶縁層に損傷を与えることなく、また、転写層にも損傷を与えることなく、転写欠落部分を生じることなく均一な転写層を形成することが出来る。

【0025】

10

7) 転写法

転写材料と半導体素子基板とを重ね合わせ、圧着し、転写層材料のガラス転移点もしくは熔融温度よりも高い温度に加熱した後に該転写材料と半導体素子基板の重ね合わせ状態より解放することにより転写層が転写される。従って、加熱温度は転写材料により異なるが、一般に室温～150 である。圧着は、圧力 0.05 MPa～20 MPa 程度である。

【0026】

2. 有機 EL 素子

本発明の有機 EL 素子は基板上に陰極と陽極を有し、両電極の間に有機発光層（以下、単に「発光層」と称する場合がある。）を含む有機化合物層を有する。発光素子の性質上、陽極及び陰極のうち少なくとも一方の電極は、透明であることが好ましい。

20

【0027】

本発明における有機化合物層の積層の態様としては、陽極側から、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の順に積層されている態様が好ましい。更に、正孔輸送層と発光層との間、又は、発光層と電子輸送層との間には、電荷ブロック層等を有していてもよい。陽極と正孔輸送層との間に、正孔注入層を有してもよく、陰極と電子輸送層との間には、電子注入層を有してもよい。尚、各層は複数の二次層に分かれていてもよい。

【0028】

次に、本発明の発光材料を構成する要素について、詳細に説明する。

【0029】

30

< 基板 >

本発明で使用する基板としては、有機化合物層から発せられる光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。その具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム（YSZ）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の有機材料が挙げられる。

例えば、基板としてガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合には、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

40

【0030】

基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、基板の形状としては、板状であることが好ましい。基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。

【0031】

基板は、無色透明であっても、有色透明であってもよいが、有機発光層から発せられる光を散乱又は減衰等させることがない点で、無色透明であることが好ましい。

50

【 0 0 3 2 】

基板には、その表面又は裏面に透湿防止層（ガスバリア層）を設けることができる。

透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

熱可塑性基板を用いる場合には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明においては特に可撓性基板が好ましく用いられる。可撓性基板に用いる材料としては、透過率の高い有機プラスチックフィルムが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等のプラスチックフィルムを用いることができる。また、フィルム状プラスチック基板には、絶縁性が不十分の場合は絶縁層、水分や酸素の透過を防止するためのガスバリア層、フィルム状プラスチック基板の平坦性や電極や活性層との密着性を向上するためのアンダーコート層等を備えることも好ましい。

【 0 0 3 4 】

ここで、可撓性基板の厚みは、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。これは、可撓性基板の厚みを $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満とした場合には、基板自体が十分な平坦性を保持することが難しいためである。また、可撓性基板の厚みを $500\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚くした場合には、基板自体を自由に曲げることが困難になる、すなわち基板自体の可撓性が乏しくなるためである。

【 0 0 3 5 】

< 陽極 >

陽極は、通常、有機化合物層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。

【 0 0 3 6 】

陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物が好適に挙げられる。陽極材料の具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からはITOが好ましい。

【 0 0 3 7 】

陽極は、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式などの中から、陽極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って、前記基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料として、ITOを選択する場合には、陽極の形成は、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。

【 0 0 3 8 】

本発明の有機電界発光素子において、陽極の形成位置としては特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができる。が、前記基板上に形成されるのが好ましい。この場合、陽極は、基板における一方の表面の全部に形成されていてもよく、そ

の一部に形成されていてもよい。

【0039】

なお、陽極を形成する際のパターニングとしては、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

【0040】

陽極の厚みとしては、陽極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常、 $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、 $50\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

10

【0041】

陽極の抵抗値としては、 $10^3\text{ }\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2\text{ }\Omega/\square$ 以下がより好ましい。陽極が透明である場合は、無色透明であっても、有色透明であってもよい。透明陽極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、 60% 以上が好ましく、 70% 以上がより好ましい。

【0042】

なお、透明陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊(1999)に詳述があり、ここに記載される事項を本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、ITO又はIZOを使用し、 150°C 以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

20

【0043】

<陰極>

陰極は、通常、有機化合物層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

【0044】

陰極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。具体例としてはアルカリ金属(たとえば、Li、Na、K、Cs等)、アルカリ土類金属(たとえばMg、Ca等)、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

30

【0045】

これらの中でも、陰極を構成する材料としては、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと $0.01 \sim 10$ 質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物(例えば、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金など)をいう。

40

【0046】

なお、陰極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されており、これらの広報に記載の材料は、本発明においても適用することができる。

【0047】

陰極の形成方法については、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式などの中から、前記した陰極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って形成することができる。例えば、陰極の材料として、金属等を選択する場合には、その1種又

50

は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行うことができる。

【0048】

陰極を形成するに際してのパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

【0049】

本発明において、陰極形成位置は特に制限はなく、有機化合物層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

また、陰極と前記有機化合物層との間に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を0.1～5nmの厚みで挿入してもよい。この誘電体層は、一種の電子注入層と見ることもできる。誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0050】

陰極の厚みは、陰極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～5μm程度であり、50nm～1μmが好ましい。

また、陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、陰極の材料を1～10nmの厚さに薄く成膜し、更にITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

【0051】

<有機化合物層>

本発明における有機化合物層について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、発光層を含む少なくとも一層の有機化合物層を有しており、有機発光層以外の他の有機化合物層としては、前述したごとく、正孔輸送層、電子輸送層、電荷ブロック層、正孔注入層、電子注入層等の各層が挙げられる。

【0052】

- 有機発光層 -

有機発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層、又は正孔輸送層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層、又は電子輸送層から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

本発明における発光層は、発光材料のみで構成されていても良く、ホスト材料と発光材料の混合層とした構成でも良い。発光材料は蛍光発光材料でも燐光発光材料であっても良く、ドーパントは1種であっても2種以上であっても良い。ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は1種であっても2種以上であっても良く、例えば、電子輸送性のホスト材料とホール輸送性のホスト材料を混合した構成が挙げられる。さらに、発光層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料を含んでいても良い。

また、発光層は1層であっても2層以上であってもよく、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

【0053】

本発明に使用できる蛍光発光材料の例としては、例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体などの化合物等が挙げられる。

【0054】

また、本発明に使用できる燐光発光材料は、例えば、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体が挙げられる。

遷移金属原子としては、特に限定されないが、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金である。

ランタノイド原子としては、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジウム、ユーロピウム、及びガドリニウムが好ましい。

10

【0055】

錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson 等著, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press 社 1987 年発行、H. Yersin 著, 「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag 社 1987 年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社 1982 年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

具体的な配位子としては、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ビピリジル、フェナントロリンなど）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトンなど）、カルボン酸配位子（例えば、酢酸配位子など）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよいし、また、2 つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

20

【0056】

燐光発光材料は、発光層中に、0.1 ~ 40 質量%含有されることが好ましく、0.5 ~ 20 質量%含有されることがより好ましい。

【0057】

また、本発明における発光層に含有されるホスト材料としては、例えば、カルバゾール骨格を有するもの、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するもの及びアリールシラン骨格を有するものや、後述の正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層の項で例示されている材料が挙げられる。

30

【0058】

発光層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、1 nm ~ 500 nm であるのが好ましく、5 nm ~ 200 nm であるのがより好ましく、10 nm ~ 100 nm であるのが更に好ましい。

【0059】

本発明における転写法によるパターンニングに用いる発光材料は、特に限定されるものではないが多座金属錯体を発光材料に用いるのが好ましい。多座金属錯体は既に公知の材料を使用することができる。

40

【0060】

- 正孔注入層、正孔輸送層 -

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。正孔注入層、正孔輸送層は、具体的には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボル

50

フィリン系化合物、有機シラン誘導体、カーボン、フェニルアゾールやフェニルアジンを配位子に有するIr錯体に代表される各種金属錯体等を含有する層であることが好ましい。

正孔注入層、正孔輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

正孔輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~200nmであるのが更に好ましい。また、正孔注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.5nm~200nmであるのがより好ましく、1nm~200nmであるのが更に好ましい。

正孔注入層、正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

10

【0061】

- 電子注入層、電子輸送層 -

電子注入層、電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。電子注入層、電子輸送層は、具体的には、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、等を含有する層であることが好ましい。

20

【0062】

電子注入層、電子輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

電子輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.2nm~100nmであるのがより好ましく、0.5nm~50nmであるのが更に好ましい。

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

30

【0063】

- 正孔ブロック層 -

正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として、正孔ブロック層を設けることができる。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、BALq等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、BCP等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる。

正孔ブロック層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。

40

正孔ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0064】

< 保護層 >

本発明において、有機EL素子全体は、保護層によって保護されていてもよい。

保護層に含まれる材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。

その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、SiN_x、SiN_xO_y等の金属窒化物、M

50

g F_2 、 Li F 、 Al F_3 、 Ca F_2 等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0065】

保護層の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法を適用できる。

10

【0066】

<封止>

さらに、本発明の有機電界発光素子は、封止容器を用いて素子全体を封止してもよい。

また、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を封入してもよい。水分吸収剤としては、特に限定されることはないが、例えば、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等を挙げることができる。不活性液体としては、特に限定されることはないが、例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類が挙げられる。

20

【0067】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～15ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

本発明の有機電界発光素子の駆動方法については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号の各公報、特許第2784615号、米国特許5828429号、同6023308号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

30

【0068】

3. 無機電界発光素子

無機電界発光素子は、電極間に配置した高誘電率を有する酸化物からなる第1及び第2絶縁膜、それら絶縁膜の間に挟持された硫化物からなる発光層等の機能層を含む。絶縁層としては、五酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、等の材料を用いることができる。発光層としては、硫化亜鉛（ ZnS ）、硫化カルシウム（ CaS ）、硫化ストロンチウム（ SrS ）、バリウムチオアルミネート（ BaAl_2S_4 ）、等の材料を発光層の母体材料に用い、発光中心としてマンガン（ Mn ）、等の遷移金属元素やユーロピウム（ Eu ）、セリウム（ Ce ）、テルビウム（ Tb ）、等の希土類元素を微量含有したものをを用いることができる。

40

【0069】

（応用）

本発明の有機EL表示装置は、携帯電話ディスプレイ、パーソナルデジタルアシスタント（PDA）、コンピュータディスプレイ、自動車の情報ディスプレイ、TVモニター、あるいは一般照明を含む広い分野で幅広い分野で応用される。

【実施例】

50

【0070】

以下に、本発明の有機EL表示装置について、実施例により説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0071】

実施例1

1. 転写材料の作製

1) 本発明の転写材料の形成

25mm×25mmの大きさの厚み7mmガラス板を型基板として、その上にフォトリソグリスとしてフォトリソグリスOFPR-800(東京応化工業(株)製)を用いて、400μm×800μm、深さ15μm、ピッチ3mmの樹脂パターンを形成した。

10

【0072】

この上に、順に、下記の無機酸化物層、離型層、および有機EL発光層を設けて、本発明による転写材料1を作製した。

【0073】

<無機酸化物層>

酸化ケイ素SiO₂を蒸着した(厚み200nm)。

【0074】

<離型層>

フッ素化合物の離型材として、ダイキン工業社製のオブツールDSXを用いて、無機酸化物層(SiO₂層)の表面に厚み3nmの離型層を設けた。

20

【0075】

<有機EL層>

発光層: 4,4'-di-(N-carbazole)-biphenyl(CBPと略記する)およびTris(1-phenylisoquinoline)Iridium(III)(Ir(ppy)₃と略記する)をIr(ppy)₃がCBPに対して5質量%となるように共蒸着した。厚みは30nmであった。

正孔輸送層: N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(α-NPDと略記する)を厚み10nmに蒸着した。

【0076】

2) その他の本発明による転写材料の作製

30

転写材料1に於ける無機酸化物層の厚み、離型層を有しない転写材料を作製した。

転写材料2: 転写材料1に於いて、無機酸化物層の厚みを100nmとした。

転写材料3: 転写材料1に於いて、離型層を除いた。

【0077】

3) 比較の転写材料Aの形成

転写材料1において、パターン化された樹脂層を用いずに、代わりにガラス基板をフォトリソグリス法により凸版パターンを形成した。凸部の高さは転写材料1と同じに調整した。その上に転写材料1と同様に離型層および有機EL発光層を設けて、比較の転写材料Aを作製した。

4) その他の比較の転写材料の作製

40

比較の転写材料B: 転写材料1に於いて、無機酸化物層及び離型層を有しない転写材料を作製した。

比較の転写材料C: 転写材料1に於いて、無機酸化物層を有しない転写材料を作製した。

【0078】

【表 1】

転写材料	型基板	凸版	無機酸化物層	離型層
本発明の転写材料1	ガラス	樹脂	SiO ₂ /200nm	オフツールDSX
本発明の転写材料2	ガラス	樹脂	SiO ₂ /100nm	オフツールDSX
本発明の転写材料3	ガラス	樹脂	SiO ₂ /200nm	無し
比較の転写材料A	ガラス	ガラス	無し	オフツールDSX
比較の転写材料B	ガラス	樹脂	無し	無し
比較の転写材料C	ガラス	樹脂	無し	オフツールDSX

10

【0079】

2. 有機EL素子の作製

1) 基板絶縁膜形成

5×5インチの大きさのポリエチレンナフタレート（PENと略称する）フィルム上に、SiONをスパッタリングにより500nmに蒸着し、基板絶縁膜を形成した。

【0080】

スパッタリング条件：RFマグネトロンスパッタリング装置を用いて、ターゲットとしてSi₃N₄を用いて、RFパワー400W、スパッタリングガス流量Ar/O₂=12.0/3.0sccmで行った。

20

【0081】

2) 陽極形成

上記基板を洗浄後、酸化インジウム錫（ITOと略記）をスパッタリングにより40nmに成膜した。次にフォトレジストを塗布し、その上にフォトマスクを重ね、それを通して露光し、加熱により未露光部を硬化させ、続くアルカリ現像液による処理により未硬化のレジストを除去した。次にエッチング液を作用させ、硬化フォトレジストで被覆されていない部分の電極部を溶解し除去した。最後にフォトレジストを剥離してパターンニングされた陽極が形成された。

【0082】

ITOスパッタリング条件：RFマグネトロンスパッタ装置を用いて、DCパワー400W、スパッタリングガス流量Ar=12.0sccmで行った。

30

【0083】

フォトレジスト塗布条件：フォトレジストOFPR-800（東京応化（株）製）をスピンコート4000rpm50secにより塗布した。プリベーク条件：80、20min。

露光条件：5sec.（超高圧水銀ランプのg線、100mJ/cm²相当）

現像条件

現像液NMD-3（東京応化（株）製）：30sec.（浸漬）+30sec.（攪拌）

リンス：純水超音波洗浄、1min.2回

40

ポストベーク：120、30min.

エッチング条件：エッチング液、シュウ酸

レジスト剥離条件：剥離液-104（東京応化（株）製）、5min.（浸漬）2回

回

洗浄：IPA超音波で5min.2回、純水超音波洗浄を5min.

乾燥：N₂ブローおよび120でベーク1h。

【0084】

3) 正孔注入層、正孔輸送層の形成

<正孔注入層>

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-

50

T N A T A と略記する) を抵抗加熱真空蒸着により厚み 1 4 0 n m に蒸着した。

【 0 0 8 5 】

< 正孔輸送層 >

N , N ' - ジナフチル - N , N ' - ジフェニル - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 , 4 ' - ジアミン (α - N P D と略記する) を抵抗加熱真空蒸着により厚み 1 0 n m に蒸着した。

【 0 0 8 6 】

4) 転写法による発光層の形成

先に作製した本発明による転写材料もしくは比較の転写材料と上記各層を設置した可撓性フィルム基板とを転写層を有する面と正孔輸送層を有する面とが相対するように重ね合わせ、下記条件で圧着した。圧着後、フィルムを引きはがした。

圧力：圧力を 1 . 8 M P a 、 0 . 8 M P a 、 0 . 3 M P a と変えて圧着した。

温度および圧着時間：室温で 1 5 秒

【 0 0 8 7 】

5) 電子輸送層、電子注入層

下記層を順次、抵抗加熱真空蒸着法により中間層の上に設けた。

電子輸送層：トリス (8 - ヒドロキシキノニナート) アルミニウム (A l q 3 と略記する) 、厚み 2 0 n m 。

電子注入層：L i F、厚み 1 n m 。

【 0 0 8 8 】

6) 陰極形成

抵抗加熱真空蒸着法により A l を厚み 2 0 0 n m に蒸着し、陰極を形成した。

【 0 0 8 9 】

7) 封止工程

有機 E L 素子を設けた T F T 基板上に、封止膜として 2 μ m の S i N _x 膜をプラズマ C V D (P E C V D) により成膜した。さらに、封止膜の上に、保護フィルム (P E N フィルムの S i O N を 5 0 n m 蒸着したもの) を熱硬化型エポキシ樹脂接着剤により接着 (9 0 , 3 h .) した。

【 0 0 9 0 】

3 . 有機 E L 素子の性能

1) 評価条件

< 転写の均一性 >

得られた有機 E L 素子に U V 光を照射し、その発光の均一性を目視により評価し、下記にランク分けした。

○：均一に転写した。

：一部の凹凸の或る箇所に転写欠落があった。

×：平坦部でも転写欠落があった。

【 0 0 9 1 】

< 電極の損傷 >

電流を印可して、発光強度、駆動電圧を測定し、電極の損傷度を評価した。

○：発光輝度が正常であり、駆動電圧も正常であった。

：輝度の低下、もしくは駆動電圧が上昇した。

×：発光しない領域があった。

【 0 0 9 2 】

2) 結果

得られた結果を表 2 に示した。

本発明の有機 E L 素子は、発光がムラなく均一であり、また電極破壊も発生せず転写が均一に電極等に損傷を与えずに行われたことを裏付けた。一方、比較の有機 E L 素子は、転写欠落が発生し、特にガラス凸版では電極破壊が発生した。

【 0 0 9 3 】

【表 2】

転写材料	転写の均一性			電極損傷
	1.8MPa	0.8MPa	0.3MPa	
本発明の転写材料1	○	○	○	○
本発明の転写材料2	○	○	○	○
本発明の転写材料3	○	○	○	○
比較の転写材料A	△	△	△	×
比較の転写材料B	×	×	×	○
比較の転写材料C	×	×	×	○

10

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】本発明の転写材料の構成を示す断面の模式図である。

【図2】従来の転写材料による転写工程の模式図である。

【図3】従来の転写材料による転写で形成された転写層の模式図である。

【図4】本発明の転写材料による転写で形成された転写層の模式図である。

【符号の説明】

【0095】

20

10：転写材料

11：型基板

12：樹脂層

13、23：無機酸化物層

14、24：離型層

15、25：転写層

50：有機EL基板

51：基板

52：電極（ITO）

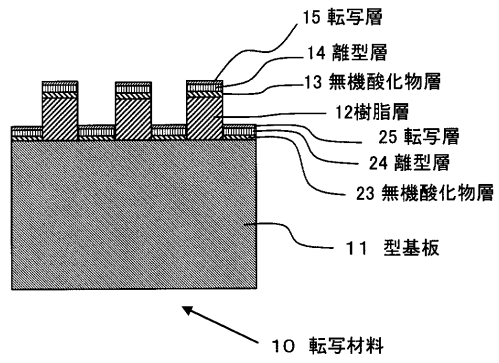
54：絶縁層

30

60：金型転写材料

62：転写層

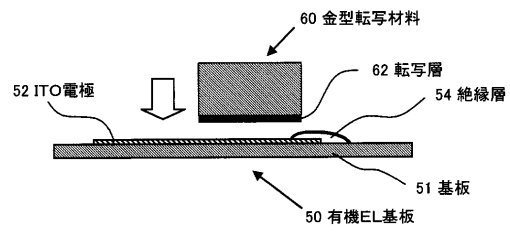
【図 1】



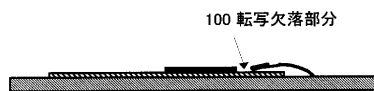
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 飛田 勉

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

審査官 東松 修太郎

(56)参考文献 特開2007-112128(JP,A)

特開2005-216686(JP,A)

特開2005-222751(JP,A)

特開2006-216563(JP,A)

特開2002-190388(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

H05B 33/00 - 33/28

专利名称(译)	转印材料，形成图案膜的方法和制造发光元件的方法		
公开(公告)号	JP4926858B2	公开(公告)日	2012-05-09
申请号	JP2007176415	申请日	2007-07-04
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	多田宏 飛田勉		
发明人	多田 宏 飛田 勉		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/02		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/14.Z H05B33/02		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/AA05 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB08 3K107/CC35 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD17 3K107/GG09 3K107/GG24		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
其他公开文献	JP2009016175A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种通过转移方法的半导体元件的转移材料和使用该转移材料的图案化方法。本发明的另一个目的是提供一种制造半导体器件的方法，其中半导体器件是有机发光器件或无机发光器件，并且使用通过转移法的图案化方法。一种用于通过转移方法图案化半导体元件的转移材料，包括树脂层，无机氧化物层和通过光刻法在模塑基板上图案化的转移层。，形成图案化膜的方法和制造发光器件的方法。【选择图表】无

転写材料	型基板	凸版	無機酸化物層	離型層
本発明の転写材料1	ガラス	樹脂	SiO ₂ /200nm	オフツールDSX
本発明の転写材料2	ガラス	樹脂	SiO ₂ /100nm	オフツールDSX
本発明の転写材料3	ガラス	樹脂	SiO ₂ /200nm	無し
比較の転写材料A	ガラス	ガラス	無し	オフツールDSX
比較の転写材料B	ガラス	樹脂	無し	無し
比較の転写材料C	ガラス	樹脂	無し	オフツールDSX