(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
H05B 33/10

(11) 공개번호 특2002-0077484
(43) 공개일자 2002년10월11일

(21) 출원번호 10-2002-7010799
(22) 출원일자 2002년08월19일
번역문 제출일자 2002년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/10966
(86) 국제출원출원일자 2001년12월14일
(87) 국제공개번호 WO 2002/51212
(87) 국제공개일자 2002년06월27일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00387823 2000년12월20일 일본(JP)
JP-P-2001-00068611 2001년03월12일 일본(JP)

(71) 출원인 다이셀 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 590 오사까후 사까이시 뎃뽀쪼 1 반지

(72) 발명자 기따구찌,도루
일본244-0802가나가와껭요꼬하마시도쯔까꾸히라도3쪼메20방1-401
감바라,시게끼
일본671-1212효고껭히메지시가쯔하라꾸가쯔하라쪼49-18

(74) 대리인 주성민
위혜숙

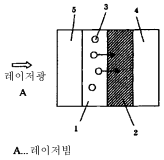
심사청구 : 없음

(54) 유기 전기발광 소자용 재료 및 그의 제조 방법

요약

레이저광을 조사하여, 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개이상 기능을 갖는 타겟 (2)에, 소스 (1)을 구성하는 발광 중심 형성 화합물 (3)을 주입하여, 발광 중심을 갖는 유기 전기발광 소자용 재료를 제조한다. 이 방법은 레이저광을 적어도 타겟에 대하여 상대적으로 이동시켜 조사하여, 소정의 패턴에 발광 중심을 형성한다. 또한, 상호 접촉한 소스와 타겟을 레이저광에 대하여 이동시키고, 소정의 패턴에 발광 중심을 형성할 수 있다. 또한, 레이저광의 간섭광을 조사함으로써 타겟 중, 상기 간섭 광의 간섭 패턴에 대응한 영역에 발광 중심을 형성시킬 수 있다.

대표도



색인어

유기 전기발광 소자, 발광 중심 형성 화합물, 레이저광, 타겟, 옥사디아졸 유도체

명세서

기술분야

본 발명은 레이저를 사용한 분자 주입에 의해 발광 중심 형성 화합물을 주입하여 유기 전기발광 소자용 재료를 제조하는 방법, 및 그 방법에 의해 얻어진 유기 전기발광 소자용 재료, 및 그 유기 전기발광 소자용 재료를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

종래, 전기발광 소자 (이하, EL 소자라 할 경우가 있다)는 사용하는 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 분류되어 있다. 무기 형광체 분자를 사용하는 무기 EL 소자는 일부 실용화되고 있고, 시계의 후광(back light) 등에 사용되고 있다. 한편, 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 고휘도, 고효율 및 고속 응답성 등의 점에서 우수하기 때문에, 그 실용화가 기대되고 있다.

전기발광 소자는 전자 수송 기능, 홀 수송 기능, 그리고 발광 중심 형성 기능을 갖는 화합물로 구성되어 있다. 그 구조로서는 1개의 층이 상기 기능을 모두 구비한 단층 타입, 다른 층이 각 기능을 구비하고 있는 다층 타입 등이 보고되고 있다. 그 발광 원리는 한 쌍의 전극으로부터 주입된 전자 또는 홀이 발광층 내에서 재결합하여 여기자를 생성하고, 그것이 발광층을 구성하는 발광 재료 분자를 여기하는 것에 의한다고 생각되고 있다.

각 층을 구성하는 화합물로서는 발광 효율이 높은 저분자량 화합물이나 물리적 강도가 높은 고분자 화합물 등이 사용되고 있다. 저분자량 화합물을 사용한 경우 증착법에 의해 막 형성을 행하는데 비하여, 고분자 화합물의 경우에는 용액 도포에 의해 막 형성을 행할 경우가 많다.

일본 특허 공개 평 8-96959호 공보 및 일본 특허 공개 평 9-63770호 공보에는 전자 수송 기능과 홀 수송 기능을 갖는 고분자 결합제 중에, 복수 종의 형광 색소를 분산시켜 이루어지는 단층 발광층을 구비한 유기 EL 소자가 개시되어 있다. 이러한 유기 EL 소자는 각 발광 화합물이 단독으로 발광하여 전체적으로 백색 광을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 또한, 다층 구조의 유기 EL 소자와 비교하여, 그 발광 강도가 저하되기 어렵다.

이러한 유기 EL 소자는 특정한 용매에 고분자 결합제와 형광 색소를 분산시켜 기판에 도포하는 용액 도포법에 의해 막 형성을 행하기 때문에 미세한 패터닝, 특히, 다색 패터닝 (풀 칼라화)이 곤란하다.

다색 패터닝 방법으로서는 칼라 필터법이나 색 변환법, T. R. 헤브너(Hebner) 등의 잉크 제트법 (APPl. Phys. Lett. 72, 5 (1998) p. 519), 기도 (城戶) 등의 광표백법(photobleaching method) 등이 보고되고 있다.

그러나 칼라 필터법이나 색 변환법으로서는 발광층의 패터닝을 필요로 하지 않는다는 이점이 있지만 필터를 통과시키기 위해 변환 효율이 저하된다. 잉크 제트법에 있어서는 잉크 제트에 의해 형성된 패턴은 중심이 높아지는 원추형이고 표면의 평활성이 떨어지기 때문에 균일한 전극을 형성하는 것이 곤란하다. 또한, 단면 패턴은 사각 형태가 이상이지만 잉크 제트법으로서는 원형이 된다. 또한, 패턴의 크기가 건조 조건이나 용액의 농도에 크게 의존한다. 광표백법으로서는 UV 산화에 의해 형광을 잃는 특수한 발광 중심 화합물만이 사용 가능하여, 표현할 수 있는 색이 제한된다.

이와 같이, 종래의 용액 도포에 의한 제막법으로서는 물리적 강도가 높은 고분자 화합물의 사용이 가능하지만 미세한 패터닝이 곤란하다. 또한, 상기 패터닝방법에 있어서도, 사용할 수 있는 화합물이 제한될 뿐만 아니라, 유기 EL 소자에 적합한 표면 평활성을 구비한 필름을 얻을 수 없다.

또한, 분자 주입법으로서, 일본 특허 공개 평 6-297457호 공보에는 기능성 재료 또는 기능성 재료를 포함하는 고체 재료 (A)와 기능성 성분이 주입되는 고체재료 (B)를 대치시키고 이들에 펄스 레이저를 조사함으로써 기능성 성분을 고체 재료 (B)에 주입하는 방법이 개시되고 있다. 이 문헌에는 레이저의 조사 위치를 조정함으로써 기능성 성분의 주입 위치를 제어할 수 있다는 것이 기재되어 있다.

또한, 일본 특허 공개 평 8-106006호 공보에는 유기 고분자 화합물 중에 펄스 레이저광을 흡수할 수 있는 색소가 분산된 소스 필름과, 펄스 레이저가 투과할 수 있는 유기 고분자 화합물로 이루어지는 타겟 필름을 밀착시켜, 소스 필름의 융삭(ablation) 임계치 이하의 강도로 펄스 레이저광을 타겟 필름 측에서 조사하여 색소를 타겟 필름 안에 주입하는 방법이 개시되어 있다. 이 문헌에는 분자 주입법이 표시용 칼라 필터 제조 등으로 이용할 수 있다는 것이 기재되어 있다. 또한, 이 문헌에는 레이저의 스폿 위치나 소스 필름과 타겟 필름을 이동시켜 화상을 형성할 수 있다는 것이 기재되어 있고, 실시예에서는 시료를 평행 이동시켜 직선형의 상을 형성시키고 있다.

일본 특허 공개 2000-150158호 공보에는 레이저광을 흡수 가능한 발광 중심형성 화합물을 포함하는 소스와, 전자 수송 기능 및(또는) 홀 수송 기능을 갖는 타겟을 접촉시키고 소스의 융삭 임계치 이하의 강도로 펄스 레이저광을 조사하여 발광 중심 형성 화합물을 타겟 내에 주입하여, 유기 전기발광 소자용 재료를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 문헌에 포토마스크를 개재시켜 레이저광을 조사하고, 패턴 형상을 자유롭게 설정할 수 있다는 것이 기재되어 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 EL 소자용 재료로서 고분자 화합물을 사용하는 경우이어도 미세 패터닝이 가능하고, 또한 간편히 효율적으로 발광 중심 형성 화합물을 주입할 수 있는 유기 EL 소자용 재료 (특히 유기 EL 소자용 필름) 및 그의 제조 방법 및 이 방법에 의해 얻어진 유기 EL 소자용 재료를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 표면 평활성이 우수하고, 전극과의 접촉성이 양호한 유기 EL 소자용 재료 및 그것을 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토의 결과, 발광 중심 형성 화합물로 구성된 소스를 이용하는 분자 주입법에 있어서, (1) 레이저광을 타겟에 대하여 상대적으로 이동시키고 타겟에 발광 중심 형성 화합물을 주입하는 방법, 또는 (2) 레이저의 간섭 광을 이용하여 타겟에 발광 중심 형성 화합물을 주입하는 방법에 의해서, 미세한 패터닝이 간단하고 효율적으로 행할 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법은 레이저광을 조사하고, 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개 이상의 기능을 갖는 타겟에 소스를 구성하는 발광 중심 형성 화합물을 주입하여, 발광 중심을 갖는 유기 전기발광 소자용 재료를 제조하는 방법으로서, (1) 레이저광을 적어도 타겟에 대하여 상대적으로 이동시켜 조사하여, 소정의 패턴에 발광 중심을 형성하거나 또는 (2) 레이저광의 간섭 광을 조사함으로써 타겟 중, 상기 간섭 광의 간섭 패턴에 대응한 영역에 발광 중심을 형성한다.

상기 방법 (1)에 있어서, 상호 접촉한 소스와 타겟을 레이저광에 대하여 이동시켜, 소정의 패턴에 발광 중심을 형성할 수 있다. 또한, 도파로를 통해 레이저광을 조사할 수 있고, 광섬유를 사용하여, 레이저광을 조사할 수 있다. 또한, 레이저광을 타겟에 대하여 상대적으로 이동시켜 조사함과 동시에 레이저광에 대하여 소스를 이동시켜 발광 중심을 형성할 수도 있다. 레이저광은 펄스 레이저광일 수 있으며, 펄스 주기에 동기시켜, 레이저광을 타겟에 대하여 상대적으로 이동시킬 수도 있다.

상기 방법 (2)에 있어서, 동일 광원으로부터의 레이저광을 복수의 광로로 분할하여 광로차에 의해 간섭 광을 생성시킬 수 있다. 예를 들면, 레이저광을 홀이나 슬릿에 유도하여 간섭시킬 수 있고, 레이저광을 반사시키는 복수의 반사로를 지나서 간섭시킬 수도 있다.

상기 방법 (1) 및 (2)에 있어서, 소스의 융삭 임계치 이하의 강도로 레이저광을 조사할 수도 있다. 레이저광은 펄스 레이저광일 수 있다. 타겟은 유기 고분자일 수도 있다. 타겟은 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개 이상의 기능을 갖는 화합물과, 피막 형성능을 갖는 유기 고분자로 구성될 수 있다. 상기 화합물이 전자 수송 기능을 갖는 옥사디아졸 유도체 및(또는) 홀 수송 기능을 갖는 방향족 3차 아민류일 수 있다.

본 발명에는 상기 제조 방법에 의해 얻어진 유기 EL 소자용 재료 및 그 유기 EL 소자용 재료를 이용한 유기 EL 소자도 포함된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 발광 중심 형성 화합물을 주입하는 방법의 한 예인 방법 (1)을 설명하기 위한 개략도.

도 2는 발광 중심 형성 화합물을 주입하는 방법의 다른 예인 방법 (2)를 설명하기 위한 개략도.

도 3은 본 발명의 유기 전기발광 소자의 한 예 (단층 구조)를 표시하는 개략 단면도.

도 4는 본 발명의 유기 전기발광 소자의 다른 예 (다층 구조)를 표시하는 개략 단면도.

도 5는 본 발명의 유기 전기발광 소자의 또 다른 예 (다층 구조)를 표시하는 개략 단면도.

도 6은 본 발명의 유기 전기발광 소자의 별도의 예 (다층 구조)를 표시하는 개략 단면도.

도 7은 본 발명의 방법 (1)에서의 다른 제조 방법을 설명하기 위한 개략도.

< 발명을 실시하기 위한 최량의 형태>

[소스(A)]

소스는 적어도 발광 중심 형성 화합물을 포함하고 있으면 되며, 발광 중심 형성 화합물 단독으로 구성되거나 또는 발광 중심 형성 화합물과 결합제로 구성될 수도 있다.

(발광 중심 형성 화합물)

발광 중심 형성 화합물로서는 유기 EL 소자용의 발광 중심 화합물로서의 기능을 가지고, 레이저광을 흡수할 수 있는 화합물, 특히 전자 및(또는) 홀 (정공)에 의해서 여기되어 발광하는 화합물을 사용할 수 있다. 발광 중심 형성 화합물로서는 예를 들면 2,5-비스(5-tert-부틸-2-벤즈옥사조일)-티오펜 등의 비스(C_{1-6} 알킬-벤즈옥사조일)티오펜, 나일 레드, 쿠마린 6, 쿠마린 7 등의 쿠마린류, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란 등의 4-(디시아노C_{1-4} 알킬렌)-2-C_{1-4} 알킬-6-(p-디C_{1-4} 알킬아미노스티릴)-4H-피란, 퀴나크리돈 등의 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 복소환 화합물; 루브렌, 페릴렌 등의 축합 다환식 탄화수소; 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔 (TPB) 등의 테트라C_{6-12} 아릴-1,3-부타디엔; 1,4-비스(2-(4-에틸페닐)에티닐)벤젠 등의 비스(2-(4-C_{1-4} 알킬페닐)C_{2-4} 알키닐)벤젠; 4,4'-비스(2,2'-디페닐비닐)비페닐 등의 비스(2,2'-디C_{6-12} 아릴비닐)비페닐 등을 들 수 있다. 특히, 이들 중에서 나일 레드, 쿠마린 6이 바람직하다.

나일 레드와 쿠마린 6의 구조를 이하에 나타낸다.

나일 레드쿠마린 6

나일 레드의 발광 파장은 580 nm (적색 발광)이고, 쿠마린 6의 발광 파장은 490 nm (녹색 발광)이다.

이들 발광 중심 형성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수도 있다.

(결합제)

결합제로서는 통상 피막 형성능을 갖는 수지 (열가소성 수지, 열경화성 수지)가 사용할 수 있다.

열가소성 수지로서는 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부텐 등의 올레핀계 수지; 폴리스티렌, 고무 변성 폴리스티렌 (HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 등의 스티렌계 수지; 아크릴계 수지 [(메트)아크릴계 단량체 (예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트 등의 C_{1-6} 알킬 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등의 히드록시C_{2-4} 알킬 (메트)아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, (메트)아크릴로니트릴 등)의 단독 또는 공중합체, 상기 (메트)아크릴레이트계 단량체와 공중합성 단량체 (예를 들면, 스티렌 등의 방향족 비닐 단량체 등)과의 공중합체 (메틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체 등)]; 폴리비닐 알코올, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 등의 비닐 알코올계 중합체, 폴리염화비닐, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐리덴, 폴리아세트산비닐, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐아세틸 등의 비닐계 수지; 6-나일론, 6,6-나일론, 6,10-나일론, 6,12-나일론 등의 폴리아미드계 수지; 폴리에스테르 수지 [예를 들면, 폴리알킬렌 테레프탈레이트 (폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등), 폴리알킬렌 나프탈레이트 등의 알킬렌 아릴레이트계 수지 또는 알킬렌 아릴레이트 코폴리에스테르 수지]; 불소계 수지; 폴리카르보네이트: 폴리아세탈; 폴리페닐렌 에테르; 폴리페닐렌 술피드; 폴리에테르 술폰: 폴리에테르 케톤; 열가소성 폴리이미드; 열가소성 폴리우레탄; 노르보르넨계 중합체 등을 들 수 있다.

열경화성 수지로서는 페놀 수지, 아미노 수지 (요소 수지, 멜라민 수지 등),열경화성 아크릴 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 디알릴 프탈레이트수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.

이들 결합제는 단독으로 또는 이종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

소스 중의 발광 중심 형성 화합물의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 0.1 내지 100 중량%, 바람직하게는 1 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 80 중량% 정도이다. 또한, 소스를 발광 중심 형성 화합물과 결합제로 구성하는 경우, 발광 중심 형성 화합물의 함유량은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 결합제 100 중량부에 대하여 0.1 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부, 더욱 바람직하게는 3 내지 20 중량부 정도이다.

소스는 통상 필름의 형태로 사용된다. 또한, 소스는 기판 또는 타겟 상에 형성된 상기 발광 중심 형성 화합물 단독 또는 발광 중심 형성 화합물과 결합제의 피막일 수 있다. 기판으로서는 소스측에서 레이저광을 조사할 경우, 레이저광을 투과 가능한 정도로 투명할 수 있고, 예를 들면 소다 유리, 무알칼리 유리, 석영 유리 등의 유리판, 또는 폴리에스테르, 폴리스티렌, 아크릴계 수지, 비닐계 수지 (폴리비닐 아세탈 등), 폴리술폰, 폴리에테르 술폰 등의 고분자 시트 또는 필름 등을 들 수 있다.

소스 필름의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 관용의 방법 (예를 들면, 증착법 (진공 증착법 등) 등의 건식법, 스핀 코팅, 딥 코팅, 다이 코팅 등의 용매를 사용하는 습식 코팅법 등) 등을 들 수 있다. 또한, 관용의 필름 제조 방법 (예를 들면, 유연법, 압출법 등)에 의해 필름 형성할 수도 있다.

소스 피막 (도포막)을 형성하기 위한 코팅제 (도포액)에는 필요에 따라 용매 (예를 들면, 물; 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 아세트산 에틸, 아세트산 이소부틸 등의 에스테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류; 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류; 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소류; 클로로포름, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 에테르류; 셀로솔브류; 카르비톨류 등) 등을 사용할 수 있다. 필름 (또는 피막)의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 0.01 내지 50 ㎛, 바람직하게는 0.1 내지 30 ㎛, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 ㎛ 정도일 수 있다.

또한, 소스는 패턴에 형성되어 있지 않아도 좋지만, 그 자체가 소정의 패턴에 형성될 수 있고, 기판 (기재) 또는 타겟 상에 필요에 따라 패턴을 형성한 피막을 소스로서 이용할 수 있다. 예를 들면, 발광 중심 형성 화합물을 포함하는 필름 또는 시트를 펀칭 등의 방법에 의해 패턴 형성하고, 소스를 얻을 수 있다. 또한, 기판으로서는 레이저광을 투과 가능한 정도로 투명할 수 있고, 예를 들면 소다 유리, 무알칼리 유리, 석영 유리 등의 유리판, 또는 폴리에스테르, 폴리스티렌, 아크릴계 수지, 비닐계 수지 (폴리비닐 아세탈 등), 폴리술폰, 폴리에테르술폰 등의 고분자 시트 또는 필름 등을 들 수 있다.

소스의 패턴에 형성할 경우, 패턴으로서는 원하는 용도에 따라서 선택되고, 예를 들면 1차원 패턴 [도트형 (점형), 선형 (예를 들면, 평행선, 랜덤, 격자형 등)], 2차원 패턴 [평면형상 (예를 들면, 원형, 타원형, 삼각형, 사각 형태 등의 다각형상, 별형 등)]의 어느 것이어도 좋다. 기판 상에 소정의 패턴을 형성하는 방법으로서는 예를 들면 스크린 인쇄 등의 인쇄, 잉크 제트법, 용융 전사 또는 열전사법, 마스킹과 조합하여 행해지는 증착법 (승화 인쇄)에 의해 기판 또는 타겟상에 소정의 패턴을 형성할 수 있다.

[타겟 (B)]

타겟은 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개 이상의 기능을 갖고 있으면, 특별히 제한되지 않고, (Ⅰ) 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개 이상의 기능을 갖는 수지, 또는 (Ⅱ) 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능을 구비하지 않은 수지에 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개이상의 기능을 부여한 수지 조성물일 수 있다. (I) 및 (Ⅱ)에 사용되는 수지로서는 피막 형성능을 갖는 수지 (결합제)가 바람직하다. 또한, 타겟측에서 레이저광을 입사하는 경우, 타겟은 레이저광이 투과 가능하다.

상기 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개 이상의 기능을 갖는 수지 (I)로서는 예를 들면 폴리페닐렌비닐렌류 [예를 들면, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(2,5-디메톡시페닐렌비닐렌), 폴리나프탈렌비닐렌 등의 치환기 (C_{1-10} 알콕시기 등)을 가질 수 있는 C_{6-12} 아릴렌비닐렌의 단독 또는 공중합체]; 폴리페닐렌류 (특히, 폴리파라페닐렌류) [예를 들면, 폴리파라페닐렌, 폴리-2,5-디메톡시파라페닐렌등의 치환기 (C_{1-10} 알콕시기 등)을 가질 수 있는 페닐렌의 단독 또는 공중합체]; 폴리티오펜류[폴리(3-알킬티오펜) 등의 폴리C_{1-20} 알킬티오펜류, 폴리(3-시클로헥실티오펜) 등의 폴리C_{3-20} 시클로알킬티오펜류, 폴리(3-(4-n-헥실페닐)티오펜) 등의 치환기(C_{1-10} 알킬기)를 가질 수 있는 C_{6-20} 아릴티오펜류의 단독 또는 공중합체]; 폴리C_{1-20} 알킬플루오렌 등의 폴리플루오렌류; 폴리-N-비닐카르바졸 (PVK), 폴리-4-N,N-디페닐아미노스티렌, 폴리(N-(p-디페닐아미노)페닐메타크릴아미드), 폴리(N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아미노메타크릴아미드)(PTPDMA), 폴리-4-(5-나프틸-1,3,4-옥사디아졸)스티렌 등의 주쇄 또는 측쇄에 홀 수송 기능기 및 전자 수송 기능기로부터 선택된 1종 이상의 기능기를 갖는 비닐계 중합체; 폴리메틸페닐실란 등의 폴리C_{1-4} 알킬페닐실란; 방향족 아민 유도체를 측쇄 또는 주쇄에 갖는 중합체; 또는 이들 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 수지는 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 바람직한 타겟으로서는 폴리-N-비닐카르바졸 또는 N-비닐카르바졸을 주성분 (50 중량% 이상, 바람직하게는 60 내지 98 중량% 정도)로 포함하는 공중합체, 방향족 아민 유도체를 측쇄 또는 주쇄에 갖는 중합체등을 들 수 있다.

PVK는 비정질이고, 내열성이 우수하다 (유리 전이 온도 Tg: 224 ℃). 상기 PVK의 중합도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 200 내지 5000 (예를 들면, 300내지 3000), 바람직하게는 500 내지 2000 (예를 들면, 500 내지 1500) 정도이다.

또한, 필요에 따라 상기 수지 (I)에 전자 수송 기능 또는 홀 수송 기능을 부여할 수 있다.

전자 수송 기능을 갖는 화합물로서는 예를 들면 옥사디아졸 유도체 [예를 들면, 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD), 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸(BND), 1,3-비스[5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸]벤젠(BPOB), 1,3,5-트리스[5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸]벤젠(TPOB), 1,3,5-트리스[5-(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸]벤젠(TNOB) 등의 치환기를 가질 수 있는 C_{6-20} 아릴기를 갖는 옥사디아졸 유도체]; 디페노퀴논류 [예를 들면, 3,5,3',5'-테트라키스-tert-부틸디페노퀴논 등의 치환기 (C_{1-10} 알킬기 등)를 가질 수 있는 디페노퀴논류]; 1,2,3,4,5-펜타페닐-1,3-시클로펜타디엔 (PPCP); 트리스(8-퀴놀리노레이토)알루미늄(III) 착체, 비스(벤조퀴놀리노레이토)베릴륨 착체, 트리스(10-히드록시벤조[h]퀴놀리레이토)베릴륨 착체 등의 퀴놀린산 착체를 들 수 있다. 특히 PBD가 바람직하다.

홀 수송 기능을 갖는 화합물로서는 예를 들면 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (TPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (NPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로헥산, N,N,N',N'-테트라(3-메틸페닐)-1,3-디아미노벤젠(PDA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민(1-TNATA), 4,4',4"-트리스(2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민(2-TNATA), 4,4',4"-트리(N-카르바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 1,3,5-트리스[4-(3-메틸페닐페닐아미노)페닐]벤젠 (m-MTDAPB), 트리페닐아민 등의 방향족 3차 아민류; 프탈로시아닌류 등을 들 수 있다.

상기 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 이들 화합물 중, 전자 및(또는) 홀에 의해 여기되어 발광하는 화합물은 발광 중심 형성 화합물로서 사용할 수 있다.

수지 (I) (예를 들면, PVK) 중에 포함되는 상기 성분의 비율은 유기 EL 소자용 재료로서의 기능을 손상시키지 않은 범위에서 선택할 수 있고, 예를 들면 수지 (I) 100 중량부에 대하여 10 내지 300 중량부, 바람직하게는 20 내지 200 중량부 정도이다.

타겟이 수지 (I)와 상기 화합물로 구성되어 있는 경우, 후술하는 유기 EL 소자에 있어서, 단층 구조가 가능해져, 발광 효율이 향상될 뿐만 아니라, 경제적으로도 유리하다.

수지 조성물 (II)에서 사용되는 수지로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 상기 예시의 피막 형성능을 갖는 여러 가지의 결합제 (열가소성 수지나 열경화성수지 등)을 사용할 수 있다. 이들 수지에 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능 중 1개 이상의 기능을 부여할 수 있다. 전자 수송 기능 및(또는) 홀 수송 기능을 부여하기 위해서 사용되는 화합물로서는 상기와 마찬가지의 화합물을 들 수 있다.

전자 수송 기능 또는 홀 수송 기능을 갖는 화합물의 첨가량은 결합제 수지 100 중량부에 대하여 10 내지 300 중량부 (예를 들면, 10 내지 200 중량부), 바람직하게는 20 내지 100 중량부 (예를 들면, 20 내지 80 중량부) 정도이다.

또한, 상기 수지(I) 및 수지 조성물 (II)를 조합하여 사용할 수도 있고, 또한 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능 중 1개 이상의 기능을 부여할 수도 있다.

또한, 타겟의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 통상 필름의 형태로 사용된다. 또한, 타겟은 상기 소스와 마찬가지의 방법으로 형성되고, 통상 상기 예시의 기판 상에 형성된다.

[유기 EL 소자용 재료의 제조 방법 (분자 주입법)]

본 발명의 유기 EL 소자용 재료의 제조 방법은 레이저광을 조사하고, 상기 타겟에 소스 중의 발광 중심 형성 화합물을 주입하는 방법이고, (1) 레이저광을 적어도 타겟에 대하여 상대적으로 이동시키므로써 소정의 패턴에 발광 중심을 형성하거나, 또는 (2) 레이저광의 간섭 광을 조사함으로써 타겟 중, 상기 간섭 광의 간섭패턴에 대응한 영역에 발광 중심을 형성한다. 레이저광은 소스 (A)측 또는 타겟 (B)측에서 조사할 수 있다. 타겟으로서는 통상 필름을 사용하고 유기 EL 소자용 필름을 제조한다. 또한, 타겟과 소스는 접촉할 수 있다.

본 발명에 사용되는 레이저광으로서는 사용하는 발광 중심 형성 화합물의 종류에 따라서도 다르지만, 예를 들면 파장으로서 190 내지 110O nm의 범위의 발진 파장을 갖는 레이저광을 들 수 있다. 펄스 레이저광을 사용한 경우, 주파수는 예를 들면 0.5 내지 50 Hz, 바람직하게는 0.5 내지 30 Hz 정도이다. 또한, 펄스 폭은 레이저광의 파장 등에 따라서도 다르지만, 10 ps 내지 10 μs (예를 들면, 10 ps 내지 1 μs), 바람직하게는 50 ps 내지 100 ns (예를 들면, 100 ps 내지 50 ns) 정도이다. 펄스 폭이 짧을수록 발광 중심 형성 화합물의 분해 등을 억제할 수 있고, 손상을 받고 어렵다.

레이저광원으로서는 예를 들면 기체 레이저 [ArF 엑시머 레이저 (193 nm), KrF 엑시머 레이저 (248 nm), XeCl 엑시머 레이저 (308 nm), XeF 엑시머 레이저 (351 nm), 질소 레이저 (337 nm)], 색소 레이저 (질소 레이저, 엑시머 레이저, 또는 YAG 레이저 여기, 300 내지 1000 nm), 고체 레이저 [(Nd: YAG 여기, 반도체 레이저 여기 등); 루비 레이저 (694 nm), 반도체 레이저 (650 내지 980 nm), 튜너블다이오드 레이저 (630 내지 1550 nm), 티탄 사파이어 레이저 (Nd: YAG여기, 345 내지 500 nm, 690 내지 1000 nm), Nd: YAG 레이저 (FHG: 266 nm, THG: 354 nm, SHG: 532 nm, 기본파: 1064 nm)] 등을 들 수 있다.

본 발명의 제조 방법으로서는 소스 (즉, 발광 중심 형성 화합물 또는 결합제)의 융삭 임계치 이하의 강도로 레이저광을 조사함으로써 발광 중심 형성 화합물을 효율적으로 타겟에 주입할 수 있다. 또한, 레이저의 강도, 파장, 조사 횟수 등을 조정함으로써 주입량을 제어할 수 있다.

소스 (A)의 융삭 임계치는 소스를 구성하는 발광 중심 형성 화합물의 종류에 따라서도 다르다. 또한, 레이저광의 파장, 펄스 폭에도 의존한다. 따라서 본 발명에 있어서는 융삭 임계치를 이하와 같이 정의한다.

본 발명에서 사용하는 소스 및 레이저와 동일한 것을 사용하고 소스에 레이저광을 1 쇼트 조사하여, 그 소스를 접촉형의 표면 형상 측정 장치 (예를 들면, SLOAN사 제조, DEKTAK 3030ST)로 관찰하였을 때, 레이저광 조사 표면에 50 nm 이상의 형상 변화가 발생될 수 있는 조사 표면에서의 최소의 레이저광 강도 (mJ/cm^2)를 본 발명에 있어서의 융삭 임계치라 정의한다.

이하, 도면을 사용하여 본 발명의 유기 EL 소자용 재료 (특히, 유기 EL 소자용 필름)의 제조 방법을 설명한다. 도 1은 본 발명의 상기 방법 (1)에서의 제조 방법을 나타낸 개략도이고, 도 2는 본 발명의 상기 방법 (2)에서의 제조 방법을 나타낸 개략도이다. 도면에서, 소스 (1), 타겟 (2), 발광 중심 형성 화합물 (3), 타겟측의 기판 (4), 소스측의 기판 (5), 홀 (6)을 나타낸다.

도 1에 있어서, 우선, 기판 (5) 상에 형성된 소스 (1)과, 기판 (4) 상에 형성된 타겟 (2)를 접촉 또는 밀착시키고, 소스 (1) 측에서, 소스의 융삭 임계치 이하의 강도의 레이저광을 타겟에 대하여 상대적으로 이동시켜 조사한다. 그리고 레이저광을 흡수한 발광 중심 형성 화합물이 높은 병진 에너지를 가지고, 타겟 (2)로 분해시킴없이 주입되어 유기 EL 소자용 재료 (특히 필름)가 얻어진다.

도 2에 있어서, 우선, 기판 (5) 상에 형성된 소스 (1)과, 기판 (4) 상에 형성된 타겟 (2)를 접촉 또는 밀착시키고, 소스 (1) 측에서, 소스의 융삭 임계치 이하의 강도의 레이저광을 홀 (6)으로 유도하여 간섭시켜 조사한다. 그리고 레이저광의 간섭 광을 흡수한 발광 중심 형성 화합물이, 높은 병진 에너지를 가지고 타겟 (2) 중, 상기 간섭 광의 간섭 패턴에 대응하는 영역에 분해시킴없이 주입되어 유기 EL 소자용 재료 (특히 필름)가 얻어진다.

상기 방법 (1) 및 (2)에 있어서, 조사 횟수는 통상 1 내지 200 회, 바람직하게는 1 내지 150 회, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 회 (예를 들면, 5 내지 50 회) 정도이다. 또한, 레이저광을 타겟측에서 조사할 수도 있다. 또한, 소스는 타겟 상에 표면층으로서 직접 형성시킬 수 있다. 타겟 상에 형성된 소스는 발광 중심 형성 화합물을 주입한 후, 타겟으로부터 제거할 수 있다. 또한, 소스는 제거 또는 박리 가능한 표면층으로 형성될 수 있다.

사용하는 기판으로서는 레이저광을 투과 가능한 정도로 투명할 수 있고, 예를 들면, 상기 예시의 기판 (석영 유리 등의 유리판, 고분자 시트 또는 필름 등)을 사용할 수 있다. 기판은 소스 또는 타겟 필름을 형성할 때에 사용한 기판을 그대로 사용할 수 있고, 새롭게 제작할 수도 있다.

본 발명의 유기 EL 소자용 재료를 제조하는 방법에 있어서 레이저빔의 단면형상은 특별히 제한되지 않고, 원형, 타원형, 다각형상 (삼각형, 사각 형태 등) 등일 수 있다. 레이저의 평균 빔 면적은 특별히 제한되지 않고, 목적에 따라 넓은 범위에서 선택할 수 있다. 예를 들면, 0.01 내지 5000 μm^2, 바람직하게는 0.1 내지 4000 μm^2, 더욱 바람직하게는 1 내지 3000 μm^2 정도이다. 또한, 상기 방법 (1)에서 레이저광의 빔 면적을 원하는 크기로 집중하여, 소정의 패턴을 주사함으로써 패턴을 형성할 수 있고, 레이저광의 빔 면적을 크게 하여, 미리 패턴에 형성된 소스를 이용하거나 또는 포토마스크를 개재시켜 레이저광을 상대적으로 주사함으로써 소정의 영역에 발광 중심 형성 화합물을 타겟 안에 주입할 수 있다.

또한, 다른 발광 중심 형성 화합물을 갖는 복수의 소스를 사용할 수 있다. 예를 들면, 가시광역에서 발광 가능한 화합물 (황색, 적색, 녹색 또는 청색 등의 발광이 가능한 화합물)을 사용하면 원하는 발광색을 얻을 수 있다. 또한, 상기 방법 (2)에 있어서, 복수의 소스를 이용하여 간섭 무늬에 대응하도록 적색, 녹색, 청색 등의 발광색을 배열 (예를 들면, 세로 스트라이프, 델타 배열, 정방 배열 등)시킬 수도 있다. 따라서 본 발명에 따르면 다색으로 다채로운 형상의 패턴을 갖는 유기 EL 소자용 재료를 얻을 수 있다.

상기 방법 (1)에 있어서의 특색은 적어도 타겟에 대하여 레이저광을 상대적으로 이동시키고 소스의 발광 중심 형성 화합물을 타겟에 소정의 패턴으로 주입하는 점에 있다. 이 방법 (1)에 있어서, 소스 및 타겟은 서로 접촉하여 위치 결정되고, 소스 및 타겟은 동반하여 이동할 수 있고, 타겟에 대하여 소스가 상대적으로 이동 가능할 수 있다. 소스 및 타겟이 서로 접촉하고 있는 경우, 레이저광의 조사는 예를 들면 (1-1) 소스 및 타겟에 대하여 레이저광의 광로를 이동시키는 방법, (1-2) 레이저광의 광로에 대하여 소스 및 타겟을 이동시키는 방법 중 어느 것이어도 좋다. 또한, 이들 방법에 있

어서 레이저광의 광로는 레이저광원이 상대적인 이동 뿐만 아니라, (1-3) 광로를 제어하기 위한 수단에 의해 이동 가능하다.

(1-3) 광로를 제어하기 위한 수단으로서는 물리적 또는 물리광학적 수단 (예를 들면, 광섬유, 반사경 (전반사 미러, 하프 미러 등), 렌즈 (집광 렌즈 등),편향 프리즘 등의 광학 소자 (또는 광학 부재) 또는 이들을 조합시킨 수단)을 이용하는 방법, 전기광학적 수단 (예를 들면, 전기 광학 결정 (복굴절 결정)에의 전압 인가 등)을 이용하여 도파로의 광선의 광로를 이동시키는 방법, 초음파를 이용하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 초음파를 이용하는 방법으로서는 예를 들면 물, 칼코게나이드계 유리질, $PbMoO_4$, TeO_2, Ge, $LiNbO_3$, GaP 등의 결정 재료를 매질로 하여, 이 매질에 압전 박막 트랜스듀서 (예를 들면, $LiNbO_3$이나 ZnO 등의 압전 소자) 등을 통해 전압을 인가함으로써 매질에 초음파를 발생시켜 도파로를 이동시킬 수 있다.

상기 물리적 또는 물리광학적 수단에 있어서, 광섬유를 이용하여 레이저광의 광로를 이동시키면 레이저광의 전파 손실을 저감시킬 수 있고 효율적이고, 또한 미세한 패터닝을 간편하게 행할 수 있다.

또한, 상기 방법 (1)로서는 직선적 뿐만 아니라, 적어도 타겟에 대하여 레이저광을 상대적으로 2차원적으로 이동 가능하다. 그 때문에 소스의 발광 중심 형성 화합물을 타겟에 원하는 패턴으로 효율적으로 주입하고, 2차원 패턴으로 발광 중심을 형성할 수 있다.

예를 들면, 소스 및 타겟을 접촉시키고 타겟면 또는 소스면을 위로 하여, X-Y 축 방향으로 이동 가능한 테이블에 고정하고, 상기 타겟 (또는 소스)의 기준 위치에서의 X축 및 Y축 방향으로의 변위를 검출하는 센서를 설치하여 상기 센서의 검출 신호에 응답하여, 상기 테이블을 X축 및 Y축 방향으로 이동시키므로써 고도의 위치 결정을 쉽게 할 수 있음과 동시에 2차원의 미세 패터닝이 가능하다. 또한, 필요에 따라, 상기 패턴의 데이터를 기억한 메모리와, 상기 패턴 신호에 응답하여 레이저 및(또는) 테이블을 이동시키는 컨트롤러를 설치하므로써 간편하게 패터닝할 수 있다.

레이저광으로서 펄스 레이저를 사용하는 경우에는 펄스 주기에 동기시켜 상기 방법에 의해 적어도 타겟에 대하여 레이저광을 상대적으로 이동시키면 타겟과 레이저광을 상대적으로 시프트시키고 발광 중심 형성 화합물을 타겟 내로 효율적으로 주입할 수 있다. 이 방법에 있어서 레이저광에 대하여 타겟을 이동시킬 수 있지만 통상 펄스 주기에 동기시켜 레이저광 또는 레이저광의 광로를 제어할 경우가 많다.

또한, 본 발명에서는 적어도 타겟에 대하여 레이저광을 상대적으로 이동시킬 수 있고, 소스는 레이저광에 대하여 이동시킬 수 있다. 또한, 소스의 동일 부위에 레이저광을 반복 조사하면 발광 중심 형성 화합물이 소비되고, 발광 중심을 유효하게 형성할 수 없게 된다. 이러한 경우, 레이저광을 타겟에 대하여 상대적으로 이동시켜 조사함과 함께, 레이저광에 대하여 상대적으로 소스를 이동시키면 발광 중심 형성 화합물을 유효하고, 또한 효율적으로 타겟으로 주입할 수 있다.

예를 들면, 발광색이 다른 복수의 발광 중심 (예를 들면, 풀 칼라의 발광 중심)을 효율적으로 형성할 수 있다. 상기 방법 (1)에 따르면 소스에, 각 발광 중심형성 화합물로 구성된 복수의 영역, 예를 들면 황색 발광 중심 형성 화합물로 구성된 영역, 적색 발광 중심 형성 화합물로 구성된 영역, 청색 발광 중심 형성 화합물로 구성된 영역을 형성할 수도 있다. 이들 소스를 사용하면 레이저광 및(또는) 타겟에 대하여 소스를 상대적으로 X축 방향 및(또는) Y축 방향으로 이동시키므로써 단일 소스를 사용하고 발광색이 다른 복수의 발광 중심을 형성할 수 있다.

도 7은 상기 방법 (1)에 있어서의 다른 제조 방법을 나타낸 개략도이다. 이 예로서는 레이저광의 광로 (광원 또는 도파)를 타겟에 대하여 세로 방향 및(또는)가로 방향으로 이동시키고 레이저광을 소스의 녹색의 발광 중심 형성 화합물로 구성된 영역에 조사하여 녹색의 발광 중심을 타겟으로 형성한 후, 소스를 레이저광에 대하여 이동시키고 계속해서 레이저광을 적색 발광 중심 형성 화합물로 구성된 영역에 조사하여, 적색의 발광 중심을 타겟에 형성한다. 또한, 동일하게 하

여 청색의 발광 중심을 타겟에 형성함으로써 풀 칼라로 발광 가능한 유기 EL 소자 재료를 제조할 수 있다. 또한, 이 방법으로서는 소스를 통해, 타겟에 대하여 펄스 레이저를 세로 방향 및(또는) 가로 방향으로 주사하면서 조사하고, 소스 (1)과 타겟 (2)와는 레이저광의 조사 부위에서 서로 접촉 가능하다. 또한, 소스 (1)은 보내기 기구에 의해 X축 및(또는) Y축 방향으로 이동 가능하다.

이와 같이, 소스를 레이저광에 대하여 이동시키면 단일의 소스를 사용하여 발광색이 다른 복수의 발광 중심을 형성할 수 있음과 동시에, 발광 중심 형성 화합물을 낭비 없이 사용할 수 있고, 효율적으로 발광 중심 형성 화합물을 주입할 수 있기 때문에 비용적으로도 유리하다. 또한, 소스는 부정한 길이의 필름 등으로 형성될 수 있고, 이들 필름을 사용하면 연속적으로 발광 중심 형성 화합물을 제조할 수 있다.

상기 방법 (2)에 있어서의 특색은 레이저광이 높은 간섭성 (코히렌스(coherence))을 이용하여, 레이저광의 간섭 광에 의해, 타겟 중, 상기 간섭 광의 간섭 패턴에 대응한 영역에 발광 중심을 형성시킨다는 점에 있다. 또한, 「간섭」에는 회절 (호이겐스의 원리에 의한 소파 (2차파)의 간섭이라고 생각된다)도 포함된다 (「레이저의 기초와 실험」, 마쯔다이라(松平維石) 저, 교리쓰 슛판 가부시끼가이샤 발행, 제11판, 54 쪽).

상기 방법 (2)에 있어서, 레이저광의 간섭은 동일 광원으로부터의 레이저광을 복수의 광로로 분할하고, 이 광로차에 의해서 발생시킬 수 있다. 레이저광을 간섭시키는 방법으로서는 도 2와 같은 홀을 사용하는 방법에 제한하지 않고, 예를 들면 (2-1) 레이저광을 홀 또는 슬릿으로 유도하여 간섭시키는 방법, (2-2) 레이저광을 반사 가능한 복수의 반사로를 지나서 간섭시키는 방법 중 어떤 방법일 수 있다.

홀 또는 슬릿에 있어서, 슬릿 폭 (홀의 경우는 홀의 평균 직경)은 특별히 제한되지 않고, 0.01 내지 100 mm, 바람직하게는 0.1 내지 10 mm, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 mm (예를 들면, 0.5 내지 3 mm)정도이다. 또 홀의 형상은 특별히 제한되지 않고, 원형, 타원형, 다각 형상 (삼각형, 사각 형태 등) 등일 수 있다. 홀의 형상이 비원형인 경우, 평균 직경이란 외접원의 평균 직경을 나타낸다.

또한, 홀 및 슬릿은 단일 홀 또는 슬릿일 수 있고 각각 복수개 (예를 들면, 더블 슬릿 등)으로 사용할 수 있다. 또한, 홀 및 슬릿을 조합하여 사용할 수 있다. 홀 또는 슬릿에 유도된 레이저광은 광로차에 의해 간섭 (단일의 홀 또는 슬릿을 사용한 경우에는 회절)하고 간섭 무늬 (또는 회절 무늬)이 생긴다.

상기 (2-2)의 방법에 있어서 레이저광을 반사시키기 위해서는 통상 거울 (예를 들면, 반투경, 반사경)이 사용된다. 특히, 반투경을 사용하면 투과광과 반사광과의 광로차를 간단히 발생시킬 수 있다. 예를 들면, 레이저광의 입사 방향에서 소정 각도로 기울여 배치한 반투경에 레이저광을 입사시켜 일부의 레이저광을 투과시키고, 남은 레이저광은 레이저광의 입사 방향에 대하여 직행 방향으로 반사시킨다. 상기 투과 광을 상기 반투경으로부터 소정 거리로 이격한 제1의 반사경에 입사시킨다. 한편, 상기 반사광은 상기 거리와는 다른 거리에서 이격한 제2의 반사경에 입사된다. 그리고 제1 및 제2의 반사경에 의해 반사되고, 다른 반사로를 거친 레이저광을 다시 상기 반사경으로 입사시켜 얻어진 레이저광을 타겟에 입사시키면 광로차에 의해 간섭이 발생한다. 또한, 상기 투과경과 반사경의 거리를 조정하면 원하는 간섭 패턴을 얻을 수 있다.

또한, 상기 반투경에 및 반사경은 1 또는 복수개 사용할 수 있다. 또 레이저광을 반투경에 효율적으로 입사시키기 위해, 렌즈 (텔레미터 렌즈 등) 등을 통해 레이저광을 평행 광속으로 하고, 반투경에 입사시킬 수 있다.

이러한 방법 (2-1) 또는 (2-2)로서는 홀 직경 또는 슬릿 폭, 거울의 위치 등을 적절하게 선택하고, 광로차를 변화시킴으로써 간섭 무늬의 간격이나 간섭 무늬의 형상을 조정할 수 있고, 마스크 등을 통하지 않고, 원하는 간섭 패턴 (간섭 무늬)을 얻을 수 있다. 특히, 홀 직경이나 슬릿 폭을 레이저광의 파장 정도까지 작게 하면 미세한 간격의 간섭 무늬를 얻을 수 있고 발광 중심 형성 화합물의 미세 패터닝을 용이하게 행할 수 있다. 또한, 간섭 무늬는 통상 중심의 에너지가 가장 높아지는 동심원형 (대칭 형태)의 패턴이기 때문에 발광 중심 형성 화합물의 주입량을 조정할 수 있다.

또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면 주입된 발광 중심 형성 화합물은 타겟 중에 분산 또는 확산한 형태가 아니고, 스텝형 (즉, 타겟 안에 주입된 깊이가 균일한 구형의 형태)로 주입할 수 있다. 그 깊이는 발광 중심 형성 화합물이나 타겟의 종류, 또는 레이저 강도 등에 따라 다르지만, 예를 들면 10 내지 300 nm, 바람직하게는 15 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 20 내지 100 nm 정도이다. 또한, 융삭 임계치 이하의 조사이면, 유기 EL 소자용 재료 표면의 평활성을 저하시키는 일 없이, 발광 중심 형성 화합물을 효율적으로 주입시킬 수 있다.

[유기 전기발광 소자]

본 발명의 유기 전기발광 소자는 상기 방법에 의해 얻어진 유기 EL 소자용 재료 (특히, 발광 중심 형성 화합물이 주입된 타겟 필름으로 구성된 발광층)과, 한 쌍의 전극으로 구성되어 있다.

양극으로서는 진공 증착법 등에 의해 형성된 투명 전극 (예를 들면, 인듐-주석-산화물 (ITO) 전극) 등이 사용되고, 음극으로서는 일 함수(work function)가 작은 고도전성 금속 (예를 들면, 마그네슘, 리튬, 알루미늄 또는 은 등)이 사용된다. 음극으로서 마그네슘을 사용하는 경우에는 유기 EL 소자용 필름의 접착성을 향상시키기 위해서 소량 (예를 들면, 1 내지 10 중량%)의 은과 공증착시킬 수 있다.

발광층이 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능을 갖는 경우, 본 발명의 유기 EL 소자는 단층 구조가 가능하다. 또한, 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능 중 어느 하나의 기능을 구비하지 않은 경우나 각 기능을 향상시킬 경우에는 그 기능을 갖는 층을 종래의 증착법이나 용액 도포법 등에 의해 적층시킬 수 있다. 이들 층은 저분자 화합물만이어도, 고분자 화합물이어도 좋다. 유기 EL 소자의 구조는 예를 들면 도 3 내지 6에 표시되는 단층 또는 다층 구조가 가능하다.

즉, 도 3에 도시한 바와 같이, 기판 (10) 상에 양극 (11)이 형성되고, 그 위에 발광층 (12), 음극 (13)이 순서대로 적층된 유기 EL 소자, 도 4에 도시한 바와 같이, 기판 (20) 상에 양극 (21)이 형성되고, 그 위에 홀 수송층 (24), 발광층 (22),음극 (23)이 순서대로 적층된 유기 EL 소자일 수 있다. 또한, 도 5에 도시한 바와 같이, 기판 (30) 상에 양극 (31)이 형성되고, 그 위에 발광층 (32), 전자 수송층 (35), 음극 (33)이 순서대로 적층된 유기 EL 소자, 도 6에 도시한 바와 같이, 기판 (40) 상에 양극 (41)이 형성되고, 그 위에 홀 수송층 (44), 발광층 (42), 전자 수송층 (45), 음극 (43)이 순서대로 적층된 유기 EL 소자일 수 있다.

유기 EL 소자를 구성하는 각 층의 막 두께는 특히 제한되지 않지만 10 nm 내지 1 ㎛ (예를 들면, 10 내지 500 nm), 바람직하게는 30 내지 300 nm, 더욱 바람직하게는 30 내지 200 nm, 특히 50 내지 200 nm 정도이다. 필름을 이용하는 경우, 필름의 막 두께는 상기와 마찬가지의 범위에서 선택할 수 있다.

또한, 기판으로서는 상기 예시의 기판, 예를 들면 레이저광을 투과 가능한 정도에 투명한 기판 (예를 들면, 소다 유리, 무알칼리 유리, 석영 유리 등의 유리판 등, 또는 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰 등의 고분자 시트 또는 필름 등)을 사용할 수 있다. 플랙서블한 유기 EL 소자를 제작하는 경우에는 고분자 필름이 바람직하다. 기판은 분자 주입시에 사용한 기판을 그대로 사용할 수 있고, 새롭게 제작할 수도 있다.

본 발명의 방법에 따르면, 유기 EL 소자에 있어서, 종래, 고분자 화합물을 사용한 유기 EL 소자로 곤란하던 미세한 다색 패터닝이 가능하다. 또한, 본 발명의 유기 EL 소자용 재료 (특히, 유기 EL 소자용 필름)은 표면 평활성이 우수하기 때문에, 전극과의 접착성이 좋고, 또한 발광 중심 형성 화합물이 스텝형에 주입되어 있기 때문에 전압을 인가하였을 때 불규칙한 전압 등이 생기지 않을 뿐만 아니라 정밀하고, 원하는 패턴을 형성할 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명에서는 레이저광을 적어도 타겟에 대하여 상대적으로 이동시키므로써 고도의 위치 결정이 가능하고, 미세한 패터닝을 간편하게 행할 수 있음과 동시에, 광섬유 등을 이용하면 고정밀도로 미세한 패터닝이 가능하다. 또한, 레이저광을 적어도 타겟에 대하여 상대적으로 이동시킴과 동시에, 레이저광에 대하여 소스를 이동시키므로써 효율적으로 발광 중심 형성 화합물을 주입할 수 있다.

또한, 본 발명에서는 레이저광이 높은 간섭성을 사용하고, 레이저의 간섭 광에 의해 간섭 패턴에 대응한 영역에 발광 중심을 형성할 수 있다. 간섭 패턴은 홀 직경 또는 슬릿폭 등을 적절하게 선택함으로써 원하는 형상 및 간격으로 조정할 수 있기 때문에 미세한 패터닝을 간편하게 행할 수 있다.

실시예

이하에, 실시예에 의하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만 본 발명은 이러한 실시예에 의해 한정되는 것이 아니다.

< 실시예 1>

(소스 필름의 제조)

5 중량%의 쿠마린 6 (닛뽄 강꼬 시끼소(주) 제조)을 포함하는 폴리부틸메타크릴레이트 (알드리치사 제조, 분자량 3.4×10^5)를 클로로벤젠에 용해하고 스핀 코팅법에 의해, 석영 기판 상에 두께 1 ㎛의 막을 제작하였다.

(타겟 필름의 제조)

홀 수송 기능을 갖는 폴리-N-비닐카르바졸 (PVK: 간토 가가꾸(주) 제조) 500 mg과 전자 수송 기능을 갖는 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD:알드리치사 제조) 500 mg을 1,2-디클로로에탄 10 mL에 용해하였다. 한편 유리 기판 상에 인듐-주석-산화물 (ITO) 피막을 형성시켰다. 상기 1,2-디클로로에탄 용액을 사용하여 딥 코팅법에 의해, ITO 피막 상에 막 두께 100 nm의 전자·홀 수송 기능을 갖는 타겟 필름을 제작하였다.

(분자 주입)

상기한 바와 같이하여 얻어진 소스 필름과 타겟 필름을 접촉시켜 X축 및 Y축방향으로 이동 가능한 테이블에 타겟 필름면을 위로 하여 고정하고, 빔 면적 20 mm^2으로, 펄스 폭 10 ns의 XeF 엑시머 레이저 (파장 351 nm)을 발진 가능한 레이저 가공 장치를 이용하여, 상기 테이블을 레이저광에 대하여 X-Y축 방향으로 이동시켜 20 mm^2의 패턴에 발광 중심 형성 화합물을 주입하였다.

(유기 EL 소자)

분자 주입한 타겟 필름 (시료 1)에, 두께 200 nm의 Al/Li 전극 (고쥰도 가가꾸(주)제조, Li 함유량 0.78 중량%)을 진공 증착법에 의해 제작하고 유기 EL 소자 1을 얻었다.

상기 유기 EL 소자의 ITO 전극을 양극, Al/Li 전극층을 음극으로서, 대기 중에서 양 전극 사이에 직류 전계를 인가하여 발광시켰다. 유기 EL 소자 1은 전압 약 18V에서 발광을 확인할 수 있었다. 쿠마린 6을 주입한 영역에서는 쿠마린 6의 녹색 발광이 확인되었다. 상기 영역 이외의 부분에서는 PVK의 청색 발광을 확인할 수 있었다.

< 실시예 2>

(소스 필름의 제작)

5 중량%의 쿠마린 6 (닛뽄 강꼬 시끼소(주) 제조)을 포함하는 폴리부틸메타크릴레이트 (알드리치사 제조, 분자량 3.4×10^5)를 클로로벤젠에 용해하고 스핀 코팅법에 의해 석영 기판 상에 도포하여 2 ㎛의 소스 필름을 제작하였다.

(타겟 필름의 제작)

실시예 1과 마찬가지로 타겟 필름을 제작하였다.

(분자 주입)

상기한 바와 같이하여 얻어진 2개의 필름을 접촉시킨 시료를 제작하고, 타겟 기판측에서, YAG 레이저의 3 배파 (파장 355 nm, 펄스 폭 3 ns, 단위 면적당의 조사 에너지 20 mJ/cm ^{2}, 빔 직경 1.8 mm)를 직경 1 mm의 핀 홀을 통해서 10 회 조사하였다.

(유기 EL 소자)

분자 주입한 타겟 필름에 두께 200 nm의 Al/Li 전극층 (고쥰도 가가꾸(주) 제조, Li 함량 0.78 중량%)을 진공 증착법에 의해 제작하고, 유기 전기발광 소자를 얻었다. 상기 유기 전기발광 소자의 ITO 전극을 양극, Al/Li 전극층을 음극으로서 대기 중에서 양 전극 사이에 직류 전장을 인가하여 발광시켰다. 전압 약 18V에서 발광을 확인할 수 있었다. 발광 형상은 YAG 레이저광이 핀홀을 통과했을 때 발생한 광간섭의 형상을 반영하고, 동심 원형으로 녹색의 발광 링 패턴을 확인할 수 있었다. 분자 주입하지 않은 부분은 PVK의 청색 발광이 확인되고, 분자 주입한 부분은 쿠마린 6의 녹색 발광을 확인할 수 있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

레이저광을 조사하여, 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개 이상의 기능을 갖는 타겟에, 소스를 구성하는 발광 중심 형성 화합물을 주입하는 것을 포함하며, (1) 레이저광을 적어도 타겟에 대하여 상대적으로 이동시켜 조사하여, 소정의 패턴에 발광 중심을 형성하거나, 또는 (2) 레이저광의 간섭 광을 조사함으로써, 타겟 중 상기 간섭 광의 간섭 패턴에 대응한 영역에 발광 중심을 형성하는 것을 특징으로 하는, 발광 중심을 갖는 유기 전기발광 소자용 재료의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 방법 (1)에서, 상호 접촉한 소스와 타겟을 레이저광에 대하여 이동시키고 소정의 패턴에 발광 중심을 형성하는 제조 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 방법 (1)에서, 도파로를 통해 레이저광을 조사하는 제조 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 방법 (1)에서, 광섬유를 사용하여, 레이저광을 조사하는 제조 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 방법 (1)에서, 레이저광을 타겟에 대하여 상대적으로 이동시켜 조사함과 함께, 레이저광에 대하여 소스를 이동시켜 발광 중심을 형성하는 제조 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 방법 (2)에서, 동일 광원으로부터의 레이저광을 복수의 광로로 분할하고 광로차에 의해 간섭시키는 제조 방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 레이저광을 홀 또는 슬릿에 유도하여 간섭시키는 제조 방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 레이저광을 반사시키는 복수의 반사로를 지나서 간섭시키는 제조 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 소스의 융삭 임계치 이하의 강도로 레이저광을 조사하는 제조 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 레이저광이 펄스 레이저광인 제조 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 방법 (1)에서, 펄스 주기에 동기시켜, 레이저광을 타겟에 대하여 상대적으로 이동시키는 제조 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 타겟이 유기 고분자인 제조 방법.

청구항 13.

제1항에 있어서, 타겟이 전자 수송 기능 및 홀 수송 기능으로부터 선택된 1개 이상의 기능을 갖는 화합물과, 피막 형성능을 갖는 유기 고분자로 구성되어 있는 것인 제조 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 화합물이 전자 수송 기능을 갖는 옥사디아졸 유도체 및 홀 수송 기능을 갖는 방향족 3차 아민류로부터 선택된 1종 이상의 화합물인 제조 방법.

청구항 15.

제1항에 기재된 방법에 의해 얻어진 유기 전기발광 소자용 재료.

청구항 16.

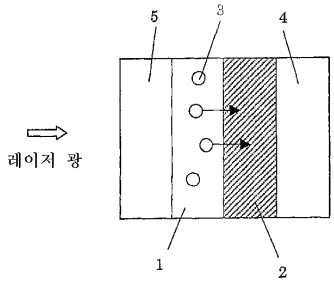
한 쌍의 전극과, 이 한 쌍의 전극 사이에 개재하는 제15항에 기재된 유기 전기발광 소자용 재료로 구성된 유기 전기발광 소자.

청구항 17.

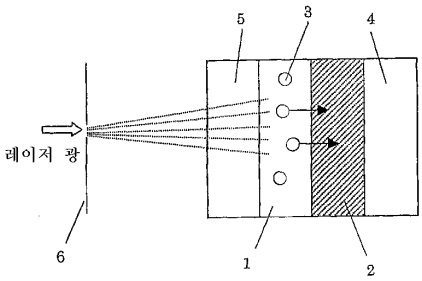
제16항에 있어서, 한 쌍의 전극 사이에, 제12항 기재의 유기 전기발광 소자용 재료로 구성된 단층이 개재되어 있는 유기 전기발광 소자.

도면

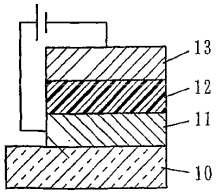
도면 1



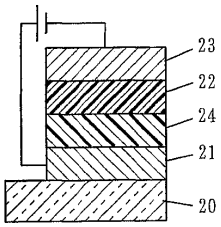
도면 2



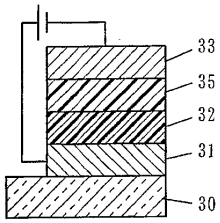
도면 3



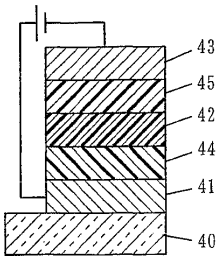
도면 4



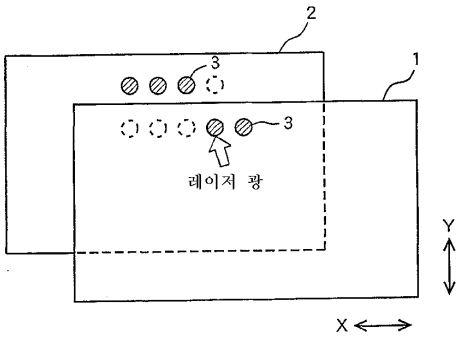
도면 5



도면 6



도면 7



专利名称(译)	有机电致发光器件的材料及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020020077484A	公开(公告)日	2002-10-11
申请号	KR1020027010799	申请日	2001-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司 大赛璐公司		
申请(专利权)人(译)	주식회사다이셀		
当前申请(专利权)人(译)	주식회사다이셀		
[标]发明人	KITAGUCHI TORU 기따구찌도루 KAMBARA SHIGEKI 감바라시게끼		
发明人	기따구찌,도루 감바라,시게끼		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0009 H01L51/005 H01L51/0062 H01L51/5012 H01L51/5036 H01L51/5048		
代理人(译)	CHU，晟敏		
优先权	2000387823 2000-12-20 JP 2001068611 2001-03-12 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在具有从电子传输功能上的空穴传输功能中选择的功能的目标（2）中，1照射激光，具有发光中心的有机电致发光器件的材料形成包含源的发光中心形成化合物（3）（ 1）注射制造。该方法是相对于激光至少在目标周围移动，以预定图案形成发光中心。而且，相互接触的光源和目标围绕激光移动。可以在预定图案上形成发光中心。此外，可以在与目标中的相干光的干涉图案对应的区域中形成发光中心，照射激光的相干光。有机电致发光器件，发光中心形成化合物，激光，靶，恶二唑衍生物。