

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報** (A) (11)特許出願公開番号

特開2002-30283

(P2002-30283A)

(43)公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード ⁸ (参考)
C 0 9 K 11/06	602	C 0 9 K 11/06	602 3 K 0 0 7
	635		635
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	B

審査請求 有 請求項の数 150 L (全 8 数)

(21)出願番号 特願2000-215991(P2000-215991)

(22)出願日 平成12年7月17日(2000.7.17)

(71)出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地
(72)発明者 北口 透
神奈川県横浜市戸塚区平戸3丁目20番1-40
1
(72)発明者 蒲原 茂樹
兵庫県姫路市余部区上余部500-426
(72)発明者 福村 裕史
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住
宅2-203
(74)代理人 100090686
弁理士 鍬田 充生

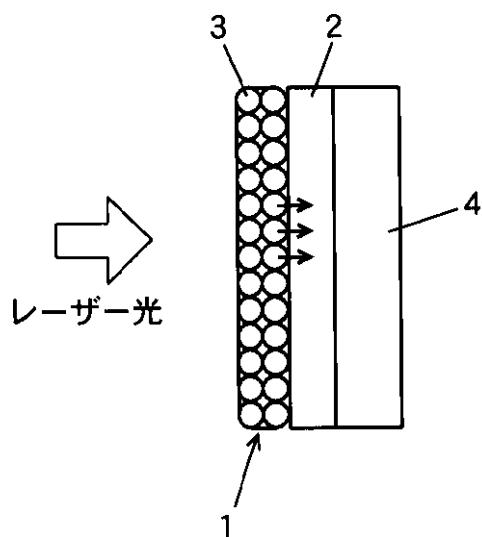
最終頁に続く

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

(57)【要約】

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

【解決手段】レーザー光を吸収可能な発光中心形成化合物単独のソース(1)と、レーザー光が透過可能であり、かつ電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲット(2)とを接触させ、レーザー光をソース(1)側から照射し、発光中心形成化合物(3)をターゲット(2)内に注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光を吸収可能な発光中心形成化合物単独のソース(A)と、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲット(B)とを接触させ、ソースのアブレーション閾値以下の強度のレーザー光を、ソース(A)側又はターゲット(B)側から照射し、発光中心形成化合物をターゲット(B)内に注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法。

【請求項2】 ソース(A)が、発光中心形成化合物で形成されたフィルムである請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ソース(A)が、基板上に形成された発光中心形成化合物の被膜である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 ソース(A)が、ターゲット(B)上に形成された発光中心形成化合物の被膜である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料がフィルムである請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 レーザー光がパルスレーザー光である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 パルスレーザー光のパルス幅が、10ps～10μsである請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 レーザービーム径が1μm～100mmである請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】 ターゲットが、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する有機高分子である請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 有機高分子が、ポリ-N-ビニルカルバゾール、又はN-ビニルカルバゾールを主成分として含む共重合体である請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 ターゲットが、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する化合物と、被膜形成能を有する有機高分子とで構成されている請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】 化合物が、電子輸送機能を有するオキサジアゾール誘導体及びホール輸送機能を有する芳香族第3級アミン類から選択された少なくとも1種の化合物である請求項11記載の製造方法。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の方法により得られた有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項14】 一対の電極と、この一対の電極間に介在する請求項13記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料とで構成された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】 一対の電極間に、請求項14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料で構成された單

層が介在している請求項14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

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

【0002】

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

るため、その実用化が期待されている。

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

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

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

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

【0007】多色パターニング方法としては、カラーフィルター法や色変換法、T.R.Hebnerらのインクジェット法(*Appl.Phys.Lett.72,5(1998)p.519*)、城戸らによる

フォトプリーチング法などが報告されている。
【0008】しかし、カラーフィルター法や色変換法では、発光層のパターニングを必要としないという利点があるものの、フィルターを通すため変換効率が低下する。インクジェット法においては、インクジェットにより形成されたパターンは、中心が高くなる円錐型であり、表面の平滑性に劣るため、均一に電極を形成するのが困難である。また、断面パターンは四角形が理想とされるが、インクジェット法では円形となる。さらに、パターンの大きさが、乾燥条件や溶液の濃度に大きく依存する。フォトプリーチング法では、UV酸化により蛍光を失う特殊な発光中心化合物のみが使用可能であり、表現できる色が制限される。

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

【0010】なお、分子注入法として、特開平6-297457号公報には、機能性材料又は機能性材料を含む固体材料(A)と機能性成分が注入される固体材料(B)とを対置させ、これらにパルスレーザーを照射することにより、機能性成分を固体材料(B)に注入する方法が開示されている。また、特開平8-106006号公報には、有機高分子化合物中にパルスレーザー光を吸収し得る色素が分散されたソースフィルムと、パルスレーザーが透過し得る有機高分子化合物からなるターゲットフィルムとを密着させて、ソースフィルムのアブレーション閾値以下の強度でパルスレーザー光をターゲットフィルム側から照射して色素をターゲットフィルム内に注入する方法が開示されている。この文献には、分子注入法が表示用カラーフィルター作成などに利用できることが記載されている。

【0011】また、WO00/13470号には、レーザー光を吸収可能な発光中心形成化合物を含むソースと、電子輸送機能及び/又はホール輸送機能を有するターゲットとを接触させて、ソースのアブレーション閾値以下の強度でパルスレーザー光を照射して発光中心形成化合物をターゲット内に注入し、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法が開示されている。この文献では、前記ソースが、被膜形成能を有するバインダーと、前記バインダー100重量部に対して、0.1~30重量部程度の発光中心形成化合物とで構成されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、EL素子用材料として高分子化合物を使用する場合であっても微細パターニングが可能で、かつ効率よく発光中心形成化合物を注入できる有機EL素子用材料(特

に有機EL素子用フィルム)およびその製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、表面平滑性に優れ、電極との接触性が良好な有機EL素子用材料およびそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、発光中心形成化合物で形成されたソースを用いる分子注入法によれば、効率よく有機EL素子用材料を得ることができるとともに、微細パターニングが可能であることを見いだし、本発明を完成した。

【0015】すなわち、本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、レーザー光を吸収可能な発光中心形成化合物単独のソース(A)と、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲット(B)とを接触させ、ソースのアブレーション閾値以下の強度のレーザー光を、ソース(A)側又はターゲット(B)側から照射し、ソース(A)中の発光中心形成化合物をターゲット(B)内に注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する。ソースは、フィルム状であってもよく、基板又はターゲット上に形成された発光中心形成化合物の被膜であってもよい。また、ターゲット上にソースを直接形成してもよい。ターゲットは、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する有機高分子(例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールなど)であってもよく、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する化合物と、被膜形成能を有する有機高分子とで構成されていてもよい。

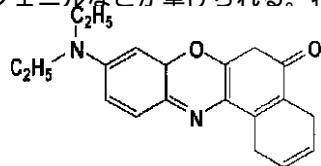
【0016】有機EL素子用材料は、フィルムの形態であってもよい。レーザー光は、パルスレーザー光であり、そのパルス幅が、10ps~10μsであってもよい。また、レーザービーム径は1μm~100mmであってもよい。

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

【0018】

【発明の実施の形態】[ソース(A)]ソースは、レーザー光を吸収可能な発光中心形成化合物単独で形成されている。発光中心形成化合物としては、有機EL素子用の発光中心としての機能を有し、レーザー光を吸収し得る化合物が使用できる。また、発光中心形成化合物は、単独でソースを形成するため、通常、被膜形成能を有する。このような化合物としては、例えば、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾイル)-チオフェン、ナイルレッド、クマリン6、クマリン7などのクマリン類、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン、キナク

リドンなどの酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環化合物；ルブレン、ペリレンなどの縮合多環式炭化水素；1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)、1,4-ビス(2-(4-エチルフェニル)エチニル)ベンゼン、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニルなどが挙げられる。特



ナイルレッド

【0021】ナイルレッドの発光波長は、580 nm(赤色発光)、クマリン6の発光波長は490 nm(緑色発光)である。

【0022】これらの発光中心形成化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0023】ソースは、通常、フィルムの形態で使用される。また、ソースは、基板又はターゲット上に形成された前記発光中心形成化合物の被膜であってもよい。基板としては、レーザー光を透過可能な程度に透明であればよく、例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板、あるいはポリエチル、ポリスチレン、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂(ポリビニルアセタールなど)、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなどが挙げられる。

【0024】ソースフィルムの製造方法は、特に制限されず、慣用の方法(例えば、蒸着法(真空蒸着法など)などの乾式法、スピンドルコーティング、ディップコーティング、ダイコーティング、ドリッピングコーティングなどの溶媒を使用する湿式コーティング法など)などが挙げられる。なお、発光中心形成化合物が、フィルム形成能を有する場合には、慣用のフィルム製造方法(例えば、流延法など)によりフィルムを形成してもよい。

【0025】ソース被膜(塗膜)を形成するためのコーティング剤(塗布液)には、必要により、溶媒(例えば、水；メタノール、エタノールなどのアルコール類；酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類；アセトニン、メチルエチルケトンなどのケトン類；トルエンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；エーテル類；セロソルブ類；カルビトル類など)を使用してもよい。フィルム(又は被膜)の厚みは、特に制限されないが、0.1~50 μm、好ましくは0.5~30 μm、さらに好ましくは1~20 μm程度であってもよい。

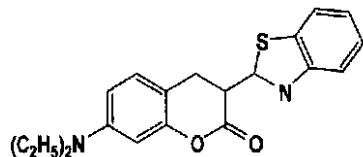
【0026】[ターゲット(B)]ターゲットは、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1

に、これらの中でナイルレッド、クマリン6が好ましい。

【0019】ナイルレッドとクマリン6の構造を以下に示す。

【0020】

【化1】



クマリン6

つの機能を有していれば、特に制限されず、(I)電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する樹脂、又は(II)電子輸送機能およびホール輸送機能を備えていない樹脂に、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を付与した樹脂組成物であってもよい。(I)及び(II)に使用される樹脂としては、被膜形成能を有する樹脂(有機高分子)が好ましい。また、ターゲット側からレーザー光を入射する場合、ターゲットはレーザー光を透過可能である。なお、ターゲットの形態は、特に制限されないが、通常、フィルムの形態で使用される。

【0027】前記電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する樹脂(I)としては、例えば、ポリフェニレンビニレン、ポリ2,5-ジメトキシフェニレンビニレン、ポリナフタレンビニレンなどのポリフェニレンビニレン類；ポリパラフェニレン、ポリ2,5-ジメトキシパラフェニレンなどのポリフェニレン類(特に、ポリパラフェニレン類)；ポリ(3-アルキルチオフェン)などのポリアルキルチオフェン類、ポリ(3-シクロヘキシルチオフェン)などのポリシクロアルキルチオフェン類、ポリ(3-(4-n-ヘキシルフェニル)チオフェン)などのポリアリールチオフェン類；ポリアルキルフルオレンなどのポリフルオレン類；ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)、ポリ-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン、ポリ(N-(p-ジフェニルアミノ)フェニルメタクリルアミド)、ポリ(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミノメタクリルアミド)(PTPDMA)、ポリ-4-(5-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール)スチレンなどの主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び電子輸送機能基から選択された少なくとも1種の機能基を有するビニル系重合体；ポリメチルフェニルシラン；芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体；またはこれらの共重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。好ましいターゲットとしては、ポリ-N-ビニル

カルバゾール又はN-ビニルカルバゾールを主成分として含む共重合体、芳香族アミン誘導体などが挙げられる。

【0028】PVKは、非晶質で、耐熱性に優れている(ガラス転移温度Tg: 224)。上記PVKの重合度は、特に制限されないが、例えば、200~5000(例えば、300~3000)、好ましくは500~2000(例えば、500~1500)程度である。

【0029】さらに、必要に応じて、上記樹脂(I)に電子輸送機能又はホール輸送機能を付与してもよい。

【0030】電子輸送機能を有する化合物としては、例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)、1,3-ビス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]ベンゼン(BPOB)、1,3,5-トリス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアオール]ベンゼン(TPOB)、1,3,5-トリス[5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール]ベンゼン(TNOB)などのオキサジアゾール誘導体；3,5,3',5'-テトラキス-tert-ブチルジフェノキノンなどのジフェノキノン類；1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロヘキサンジエン(PPCP)；トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリラート)ベリリウム錯体などのキノリン酸錯体が挙げられる。特に、PBDがほしい。

【0031】ホール輸送機能を有する化合物としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(NPD)、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ(3-メチルフェニル)-1,3-ジアミノベンゼン(PDA)、4,4',4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)、4,4',4"-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、4,4',4"-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、1,3,5-トリス[4-(3-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(m-MTDAPB)、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン類；フタロシアニン類などが挙げられる。

【0032】前記化合物は、単独で又は二種以上組み合

わせて使用してもよい。なお、これらの化合物は、発光中心形成化合物として使用してもよい。

【0033】樹脂(I)(例えば、PVK)中に含まれる上記成分の割合は、有機EL素子用材料としての機能を損なわない範囲で選択でき、例えば、樹脂(I)100重量部に対して、10~300重量部、好ましくは20~200重量部程度である。

【0034】ターゲットが、樹脂(I)と前記化合物とで構成されている場合、後述する有機EL素子において、10単層構造が可能となり、発光効率が向上するばかりか、経済的にも有利である。

【0035】樹脂組成物(II)で使用される樹脂としては、特に制限されないが、例えば、被膜形成能を有する種々のバインダー(熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂など)が使用できる。これらの樹脂に、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち少なくとも1つの機能を付与してもよい。電子輸送機能及び/又はホール輸送機能を付与するために使用される化合物としては、上記と同様の化合物が挙げられる。

【0036】バインダーとしては、例えば、熱可塑性樹脂[例えば、アクリル系樹脂[ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系単量体の単独または共重合体、メチルメタクリレート-スチレン共重合体などの(メタ)アクリレート系単量体と共重合性単量体との共重合体、ポリアクリロニトリルなど]；ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩

化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系樹脂；6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロンなどのポリアミド系樹脂；ポリアルキレンテレフタレート(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリアルキレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPSなど)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などのスチレン系樹脂；フッ素系樹脂；ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；熱可塑性ポリイミド；熱可塑性ポリウレタン；ノルボルネン系ポリマーなど]、熱硬化性樹脂[例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂など]が挙げられる。これらのバインダーは、単独でまたは二種以上組合させて使用してもよい。

【0037】電子輸送機能またはホール輸送機能を有する化合物の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して、10～300重量部（例えば、10～200重量部）、好ましくは20～100重量部（例えば、20～80重量部）程度である。

【0038】また、上記樹脂(I)および樹脂組成物(II)を組み合わせて使用してもよく、さらに、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち少なくとも1つの機能を付与してもよい。

【0039】[有機EL素子用材料の製造方法（分子注入法）]本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、レーザー光を吸収可能な発光中心形成化合物単独のソース(A)と、ターゲット(B)とを接触させ、レーザー光をソース(A)側又はターゲット(B)側から照射し、ソース(A)中の発光中心形成化合物をターゲット(B)内に注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する。ターゲットとしては、通常、フィルムを用い、有機EL素子用フィルムを製造する。

【0040】本発明に使用されるレーザー光としては、使用する発光中心形成化合物の種類によって異なるが、例えば、波長として190～1100nmの範囲の発振波長を有するレーザー光が挙げられる。パルスレーザー光を使用した場合、周波数は、例えば、0.5～50Hz、好ましくは0.5～30Hz程度である。また、パルス幅は、レーザー光の波長などによって異なるが、10ps～10μs（例えば、10ps～1μs）、好ましくは50ps～100ns（例えば、100ps～50ns）程度である。パルス幅が短いほど、発光中心形成化合物の分解などを抑制でき、損傷を受け難い。

【0041】レーザー光源としては、例えば、ArFエキシマーレーザー（193nm）、KrFエキシマーレーザー（248nm）、XeClエキシマーレーザー（308nm）、XeFエキシマーレーザー（351nm）、窒素レーザー（337nm）、色素レーザー（窒素レーザー、エキシマーレーザー、あるいはYAGレーザー励起、300～1000nm）、固体レーザー（Nd:YAG励起、半導体レーザー励起など）、ルビーレーザー（694nm）、半導体レーザー（650～980nm）、チューナブルダイオードレーザー（630～1550nm）、チタンサファイアレーザー（Nd:YAG励起、345～500nm、690～1000nm）、Nd:YAGレーザー（FHG:266nm、THG:354nm、SHG:532nm、基本波:1064nm）などが挙げられる。

【0042】本発明の製造方法では、ソース（すなわち、発光中心形成化合物）のアブレーション閾値以下の強度で、レーザー光を照射することにより、発光中心形成化合物を効率よく、ターゲットに注入できる。なお、レーザーの強度、波長、照射回数などを調整することにより、注入量をコントロールできる。

【0043】ソース(A)のアブレーション閾値は、ソースを構成する発光中心形成化合物の種類によって異なる。また、レーザー光の波長、パルス幅にも依存する。従って、本発明においては、アブレーション閾値を以下のように定義する。

【0044】本発明で使用するソースおよびレーザーと同一のものを使用して、ソースにレーザー光を1ショット照射し、そのソースを接触型の表面形状測定装置（例えば、SLOAN社製、DEKTAK3030ST）で観察したとき、レーザー光照射表面に、50nm以上の形状変化が起り得る照射表面での最小のレーザー光強度（mJ/cm²）を、本発明におけるアブレーション閾値と定義する。

【0045】以下、図面を用いて本発明の有機EL素子用材料（特に、有機EL素子用フィルム）の製造方法を説明する。図1は、本発明の1つの実施態様を示す図である。ソース（1）、ターゲット（2）、発光中心形成化合物（3）、ターゲット側の基板（4）を示す。

【0046】まず、ソース（1）と、基板（4）上に形成されたターゲット（2）とを接触又は密着させ、ソース（1）側から、ソース（発光中心形成化合物）のアブレーション閾値以下の強度のレーザー光を照射する。照射回数は、通常、1～200回、好ましくは1～150回、さらに好ましくは1～100回（例えば、5～100回）程度である。レーザー光を吸収した発光中心形成化合物が、高い並進エネルギーを有し、ターゲット（2）へ未分解のまま注入され、有機EL素子用材料（特にフィルム）が得られる。また、レーザー光を、ターゲット側から照射してもよい。なお、ソースは、ターゲット上に表面層として直接形成させ也好い。ターゲット上に形成されたソースは、発光中心形成化合物を注入後、ターゲットから容易に取り除くことができる。

【0047】使用する基板としては、レーザー光を透過可能な程度に透明であればよく、例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板、あるいはポリエステル、ポリスチレン、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂（例えば、ポリビニルアセタールなど）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなどが挙げられる。フレキシブルな有機EL素子を作製する場合には、高分子フィルムが好ましい。

【0048】本発明の有機EL素子用材料を製造する方法において、レーザーの平均ビーム径は、特に制限されず、目的に応じて広い範囲から選択できる。例えば、円換算で、1μm～100mm（例えば、5μm～50mm）、好ましくは10μm～10mm（例えば、10μm～1mm）、さらに好ましくは50μm～1mm程度である。レーザーのビーム径を上記範囲から適宜選択することにより、微細なパターニングが可能である。また、レーザービームの断面形状は、特に制限されず、円状、楕円状、多角形状（三角形、四角形など）などであ

ってもよい。レーザービームの断面形状が非円状の場合、平均ビーム径とは、内接円の平均径を表す。また、異なる発光中心形成化合物を有する複数のソースを使用してもよい。例えば、赤、緑又は青の発光中心形成化合物を使用すれば、色選択が容易に行える。従って、本発明によれば、多色で多彩な形状のパターンを有する有機EL素子用材料を得ることができる。

【0049】本発明の製造方法によれば、注入された発光中心形成化合物は、ターゲット中に、分散又は拡散した形態ではなく、ステップ型（すなわち、ターゲット内に注入された深さが均一な矩形の形態）で注入できる。その深さは、発光中心形成化合物やターゲットの種類、またはレーザー強度などにより異なるが、例えば、10 nm～300 nm、好ましくは15 nm～200 nm、さらに好ましくは20 nm～100 nm程度である。また、アプレーション閾値以下の照射であるため、有機EL素子用材料表面の平滑性を低下させることなく、発光中心形成化合物を効率よく注入できる。

【0050】さらに、ソースが発光中心形成化合物単独で形成されているため、レーザーの照射回数又はエネルギーが小さくても、効率（エネルギー効率）よく発光中心形成化合物を注入できる。さらに、バインダーと発光中心形成化合物とで構成されたソースに比べ、溶剤に可溶である顔料が使用可能であるとともに、レーザー注入後も未注入の発光中心形成化合物が残存するため、ソースを繰り返し使用することができ、コスト的に有利である。また、ターゲット上に直接ソースを形成し、ソース側からレーザーを照射すれば、発光中心形成化合物に直接レーザー光を照射でき、エネルギー効率がよい。

【0051】[有機エレクトロルミネッセンス素子]本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記方法により得られた有機EL素子用材料（特に、発光中心形成化合物が注入されたターゲットフィルムで構成された発光層）と、一対の電極から構成されている。

【0052】陽極としては、真空蒸着法などにより形成された透明電極（例えば、インジウム-すず-酸化物（ITO）電極）などが使用され、陰極としては、仕事関数の小さい高導電性金属（例えば、マグネシウム、リチウム、アルミニウム又は銀など）が使用される。陰極としてマグネシウムを使用する場合には、有機EL素子用フィルムとの接着性を向上させるために、少量（例えば、1～10重量%）の銀と共に蒸着させてもよい。

【0053】発光層が、電子輸送機能およびホール輸送機能を有する場合、本発明の有機EL素子は、単層構造が可能である。また、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち、いずれかの機能を具備していない場合や、各機能を向上させる場合には、その機能を有する層を、従来の蒸着法や溶液塗布法などにより積層させてもよい。これらの層は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。有機EL素子の構造は、例えば、図2

～5に示される単層または多層構造が可能である。

【0054】すなわち、図2に示すように、基板(10)上に陽極(11)が形成され、その上に発光層(12)、陰極(13)が順に積層した有機EL素子、図3に示すように、基板(20)上に陽極(21)が形成され、その上にホール輸送層(24)、発光層(22)、陰極(23)が順に積層した有機EL素子であってもよい。さらに、図4に示すように、基板(30)上に陽極(31)が形成され、その上に発光層(32)、電子輸送層(35)、陰極(33)が順に積層した有機EL素子、図5に示すように、基板(40)上に陽極(41)が形成され、その上にホール輸送層(44)、発光層(42)、電子輸送層(45)、陰極(43)が順に積層した有機EL素子であってもよい。

【0055】有機EL素子を構成する各層の膜厚は、特に制限されないが、10 nm～1 μm（例えば、10～500 nm）、好ましくは30～300 nm、さらに好ましくは30～200 nm、特に0.1～1 μm程度である。フィルムを用いた場合、フィルムの膜厚は、上記と同様の範囲から選択できる。

【0056】なお、基板としては、前記例示の基板、例えば、レーザー光を透過可能な程度に透明な基板（例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板など、あるいはポリエチル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなど）が使用できる。フレキシブルな有機EL素子を作製する場合には、高分子フィルムが好ましい。基板は、分子注入の際に使用した基板をそのまま使用してもよく、新たに作製してもよい。

【0057】本発明の方法によれば、有機EL素子において、従来、高分子化合物を使用した有機EL素子で困難であった微細な多色パターニングが可能である。さらに、本発明の有機EL素子用材料（特に、有機EL素子用フィルム）は、表面平滑性に優れているため、電極との接着性が良く、さらに、発光中心形成化合物がステップ型に注入されているため、電圧を印加したときに電圧ムラなどが生じないばかりか、精度よく、所望のパターンを形成できる。

【0058】

【発明の効果】本発明では、発光中心形成化合物単独のソースを用いることにより、効率よく分子注入が行えるとともに、有機EL素子材料として高分子化合物を使用する場合であっても、高精度の微細な多色パターニングが可能である。さらに、発光中心形成化合物のアプレーション閾値以下の強度でレーザー光の照射を行うため、有機EL素子用材料の平滑性を低下させることなく、発光中心形成化合物を均一に注入できる。従って、本発明の有機EL素子用材料を使用すれば、電極との密着性に優れ、均一に電圧を印加できるとともに、高精度のパターンを形成できる。

【0059】

【実施例】実施例1

(ソースの調製)メタノールにクマリン6(日本感光色素(株)製)を溶解し、石英基板上にスピンドローラーにより成膜し、ソースフィルムを調製した。

(ターゲットフィルムの調製)ホール輸送機能を有するポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK:関東化学社製)500mgと、電子輸送機能を有する2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD:アルドリッヂ社製)500mgを、1,2-ジクロロエタン10mLに溶解した。一方、ガラス基板上にインジウム-すず-酸化物(ITO)被膜を形成させた。上記の1,2-ジクロロエタン溶液を用いてディップコーティング法により、ITO被膜上に膜厚100nmの電子・ホール輸送機能を有するターゲットフィルムを作製した。

(分子注入)上記のようにして得られたソースとターゲットフィルムとを接触させた試料を作製し、ターゲットフィルムの基板側から、ビーム直径1.8mmのYAGレーザーの3倍波(波長355nm、パルス幅3ns、単位面積あたりの照射エネルギー20mJ/cm²)を100回照射した(試料1)。レーザーの単位面積あたりの照射エネルギーを30mJ/cm²、照射回数を5回にする以外は、試料1と同様にして試料2を得た。さらに、レーザーの単位面積あたりの照射エネルギーを30mJ/cm²、照射回数を10回とする以外は、試料1と同様にして試料3を得た。

(有機EL素子)分子注入したターゲットフィルム(試料1~3)に、厚み200nmのAl/Li電極(高純度化学(株)製、Li含有量0.78重量%)を真空蒸着法により作製し、有機EL素子1~3を得た。

【0060】上記有機EL素子のITO電極を陽極、A*30

*1/Li電極層を陰極として、大気中で両電極間に直流電場を印加して発光させた。有機EL素子1~3のいずれも、電圧約18Vより発光が確認できた。クマリン6を注入した領域では、クマリン6の緑色発光が確認された。前記領域以外の部分ではPVKの青色発光が確認できた。

【図面の簡単な説明】

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

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

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

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

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

【符号の説明】

1...ソース

2...ターゲットフィルム

3...発光中心形成化合物

4...基板

10, 20, 30, 40...基板

11, 21, 31, 41...陽極

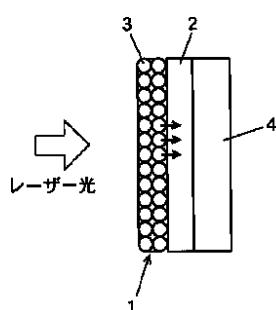
12, 22, 32, 42...発光層

13, 23, 33, 43...陰極

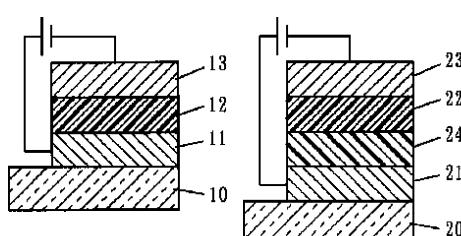
24, 44...ホール輸送層

35, 45...電子輸送層

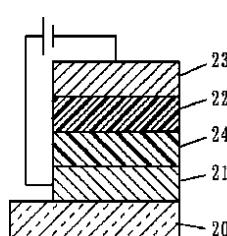
【図1】



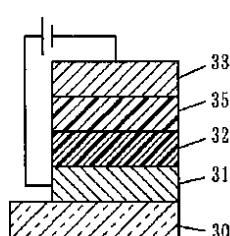
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

フロントページの続き

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料及其制造方法		
公开(公告)号	JP2002030283A	公开(公告)日	2002-01-31
申请号	JP2000215991	申请日	2000-07-17
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业有限公司		
[标]发明人	北口透 蒲原茂樹 福村裕史		
发明人	北口 透 蒲原 茂樹 福村 裕史		
IPC分类号	H05B33/10 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.602 C09K11/06.635 H05B33/10 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB15 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/DC00 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/CC25 3K107/CC33 3K107/CC35 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD63 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF15 3K107/GG09 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决问题：提供一种能够精细图案化的有机EL元件材料，其制造方法以及使用该材料的有机EL元件。仅能够吸收激光的发射中心形成化合物的源(1)和能够透射激光并且具有选自电子传输功能和空穴传输功能中的至少一种功能的靶(2)(与2)接触，从光源(1)侧照射激光，将形成发光中心的化合物(3)注入到靶(2)中，制造具有发光中心的有机电致发光元件。。

