

(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 - 270370

(P2002 - 270370A)

(43)公開日 平成14年9月20日(2002.9.20)

(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
33/14		33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 9 数)

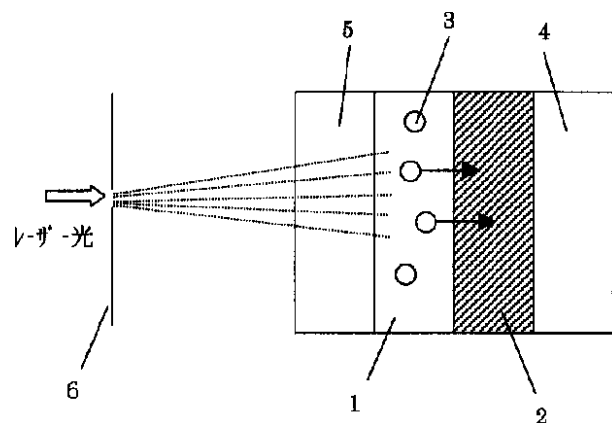
(21)出願番号	特願2001 - 68611(P2001 - 68611)	(71)出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22)出願日	平成13年3月12日(2001.3.12)	(72)発明者	北口 透 神奈川県横浜市戸塚区平戸3丁目20番1 - 40 1
		(72)発明者	蒲原 茂樹 兵庫県姫路市余部区上余部500 - 426
		(74)代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
		Fターム (参考)	3K007 AB00 AB04 AB18 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00 FA01

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

(57)【要約】

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

【解決手段】 レーザー光を照射して、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲット2に、ソースを構成する発光中心形成化合物3を注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する。この方法は、レーザー光の干渉光を照射することにより、ターゲットのうち、前記干渉パターンに対応した領域に発光中心を形成させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光を照射して、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲットに、ソースを構成する発光中心形成化合物を注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法であって、レーザー光の干渉光を照射することにより、ターゲットのうち、前記干渉パターンに対応した領域に発光中心を形成させる製造方法。

【請求項2】 同一光源からのレーザー光を複数の光路に分割し、光路差により干渉させる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 レーザー光を、ホール又はスリットに導いて干渉させる請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 レーザー光を反射させる複数の反射路を経て干渉させる請求項2記載の製造方法。

【請求項5】 ソースのアブレーション閾値以下の強度でレーザー光を照射する請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 レーザー光がパルスレーザー光である請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 ターゲットが、有機高分子である請求項1記載の製造方法。

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

【請求項9】 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8記載の製造方法。

【請求項10】 請求項1記載の方法により得られた有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項11】 一対の電極と、この一対の電極間に介在する請求項10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12】 一対の電極間に、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料で構成された単層が介在している請求項11記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

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

【0002】

【従来の技術】従来、エレクトロルミネッセンス素子

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

【0012】特開2000-150158号公報には、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。この文献に、フォトマスクを介在させてレーザー光を照射し、パターン形状を自由に設定できることが記載されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、EL素子用材料として高分子化合物を使用する場合であっても微細パターンングが可能で、かつ簡便に効率よくパターンングできる有機EL素子用材料(特に有機EL素子用フィルム)の製造方法及びこの方法により得られた有機EL素子用材料を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、表面平滑性に優れ、電極との接触性が良好な有機EL素子用材料およびそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、発光中心形成化合物で

構成されたソースを用いる分子注入法において、レーザー光の干渉光を利用してターゲットに発光中心形成化合物を注入すると、微細なパターンングが簡単に効率よく行えることを見だし、本発明を完成した。

【0016】すなわち、本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、レーザー光を照射して、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有するターゲットに、ソースを構成する発光中心形成化合物を注入して、発光中心を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を製造する方法であって、レーザー光の干渉光を照射することにより、ターゲットのうち、前記干渉パターンに対応した領域に発光中心を形成させる。また、同一光源からのレーザー光を、複数の光路に分割し、光路差により干渉させてもよい。例えば、レーザー光をホールやスリットに導いて干渉させてもよく、レーザー光を反射させる複数の反射路を経て干渉させてもよい。ソースのアブレーション閾値以下の強度でレーザー光を照射してもよい。レーザー光はパルスレーザー光であってもよい。ターゲットは、有機高分子であってもよい。ターゲットは、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する化合物と、被膜形成能を有する有機高分子とで構成されていてもよい。前記化合物が、電子輸送機能を有するオキサジアゾール誘導体及び/又はホール輸送機能を有する芳香族第3級アミン類であってもよい。

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

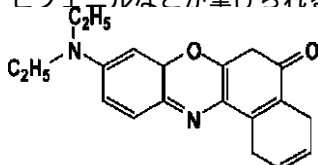
【0018】

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

【0019】[発光中心形成化合物]発光中心形成化合物としては、有機EL素子用の発光中心化合物としての機能を有し、レーザー光を吸収し得る化合物、特に電子及び/又はホール(正孔)によって励起されて発光する化合物が使用できる。発光中心形成化合物としては、例えば、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾイル)-チオフェンなどのビス(C₁₋₆アルキル-ベンゾオキサゾイル)チオフェン、ナイルレッド、クマリン6、クマリン7などのクマリン類、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピランなどの4-(ジシアノC₁₋₄アルキレン)-2-C₁₋₄アルキル-6-(p-ジC₁₋₄アルキルアミノステリル)-4H-ピラン、キナクリドンなどの酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環化合物;ルブレン、ペリレンなどの縮合多環式炭化水素;1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)などの

5

テトラC₆₋₁₂アリール-1,3-ブタジエン; 1,4-ビス(2-(4-エチルフェニル)エチニル)ベンゼンなどのビス(2-(4-C₁₋₄アルキルフェニル)C₂₋₄アルキニル)ベンゼン; 4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ピフェニルなどのビス(2,2'-ジC₆₋₁₂アリールビニル)ピフェニルなどが挙げられる。



ナイルレッド

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

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

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

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

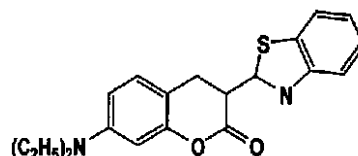
6

特に、これらの中でナイルレッド、クマリン6が好ましい。

【0020】ナイルレッドとクマリン6の構造を以下に示す。

【0021】

【化1】



クマリン6

エニレンスルフィド; ポリエーテルスルホン; ポリエーテルケトン; 熱可塑性ポリイミド; 熱可塑性ポリウレタン; ノルボルネン系ポリマーなどが挙げられる。

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

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

【0028】ソースを、発光中心形成化合物とバインダーとで構成する場合、発光中心形成化合物の含有量は、特に制限されないが、例えば、バインダー100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは3~20重量部程度である。

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

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

【0031】ソース被膜(塗膜)を形成するためのコーティング剤(塗布液)には、必要により、溶媒(例えば、水; メタノール、エタノールなどのアルコール類; 酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類; アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類; トルエンなど

の芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；エーテル類；セロソルブ類；カルピトール類など）などを使用してもよい。フィルム（又は被膜）の厚みは、特に制限されないが、0.1～50 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。

【0032】[ターゲット(B)]ターゲットは、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有していれば、特に制限されず、(I)電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する樹脂、又は(II)電子輸送機能およびホール輸送機能を備えていない樹脂に、電子輸送機能およびホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を付与した樹脂組成物であってもよい。(I)及び(II)に使用される樹脂としては、被膜形成能を有する樹脂（バインダー）が好ましい。また、ターゲット側からレーザー光を入射する場合、ターゲットはレーザー光を透過可能である。

【0033】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、ポリフェニレンピニレン類[例えば、ポリフェニレンピニレン、ポリ(2,5-ジメトキシフェニレンピニレン)、ポリナフタレンピニレンなどの置換基(C₁₋₁₀アルコキシ基など)を有していてもよいC₆₋₁₂アリーレンピニレンの単独又は共重合体]；ポリフェニレン類（特に、ポリパラフェニレン類）[例えば、ポリパラフェニレン、ポリ(2,5-ジメトキシパラフェニレンなどの置換基(C₁₋₁₀アルコキシ基など)を有していてもよいフェニレンの単独又は共重合体]；ポリチオフェン類[ポリ(3-アルキルチオフェン)などのポリ(C₁₋₂₀アルキルチオフェン類、ポリ(3-シクロヘキシルチオフェン)などのポリ(C₃₋₂₀シクロアルキルチオフェン類、ポリ(3-(4-n-ヘキシルフェニル)チオフェン)などの置換基(C₁₋₁₀アルキル基)を有していてもよいC₆₋₂₀アリールチオフェン類の単独又は共重合体]；ポリ(C₁₋₂₀アルキルフルオレンなどのポリフルオレン類；ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)、ポリ-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン、ポリ(N-(p-ジフェニルアミノ)フェニルメタクリルアミド)、ポリ(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミノメタクリルアミド)(PTPDMA)、ポリ-4-(5-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール)スチレンなどの主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び電子輸送機能基から選択された少なくとも1種の機能基を有するビニル系重合体；ポリメチルフェニルシランなどのポリ(C₁₋₄アルキルフェニルシラン)；芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体；またはこれらの共重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、単独

で又は二種以上組み合わせ使用してもよい。好ましいターゲットとしては、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はN-ビニルカルバゾールを主成分(50重量%以上、好ましくは60～98重量%程度)として含む共重合体、芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体などが挙げられる。

【0034】PVKは、非晶質で、耐熱性に優れている(ガラス転移温度T_g:224)。上記PVKの重合度は、特に制限されないが、例えば、200～5000(例えば、300～3000)、好ましくは500～2000(例えば、500～1500)程度である。

【0035】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。

【0036】電子輸送機能を有する化合物としては、例えば、オキサジアゾール誘導体[例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(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-オキサジアゾール]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)などの置換基を有していてもよいC₆₋₂₀アリール基を有するオキサジアゾール誘導体]；ジフェノキノン類[例えば、3,5,3',5'-テトラキス-tert-ブチルジフェノキノンなどの置換基(C₁₋₁₀アルキル基など)を有していてもよいジフェノキノン類；1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン(PPCP)；トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム錯体などのキノリン酸錯体が挙げられる。特に、PBDが好ましい。

【0037】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。

【0038】前記化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。なお、これらの化合物のうち、電子及び/又はホールにより励起されて発光する化合物は、発光中心形成化合物として使用してもよい。

【0039】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。

【0040】ターゲットが、樹脂(I)と前記化合物とで構成されている場合、後述する有機EL素子において、単層構造が可能となり、発光効率が向上するばかりか、経済的にも有利である。

【0041】樹脂組成物(II)で使用される樹脂としては、特に制限されないが、例えば、前記例示の被膜形成能を有する種々のバインダー(熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂など)が使用できる。これらの樹脂に、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち少なくとも1つの機能を付与してもよい。電子輸送機能及び/又はホール輸送機能を付与するために使用される化合物としては、上記と同様の化合物が挙げられる。

【0042】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。

【0043】また、上記樹脂(I)および樹脂組成物(II)を組み合わせ使用してもよく、さらに、電子輸送機能およびホール輸送機能のうち少なくとも1つの機能を付与してもよい。

【0044】なお、ターゲットの形態は、特に制限されないが、通常、フィルム形態で使用される。また、ターゲットは、前記ソースと同様の方法で形成され、通常、前記例示の基板上に形成される。

【0045】[有機EL素子用材料の製造方法(分子注入法)]本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、レーザー光を照射して、前記ターゲットに、ソース中の発光中心形成化合物を注入する方法であり、レーザー光の干渉光を照射することにより、ターゲットのうち、前記干渉パターンに対応した領域に発光中心を形成させる。レーザー光は、ソース(A)側又はターゲット(B)側から照射してもよい。ターゲットとしては、通常、フィルムを用い、有機EL素子用フィルムを製造する。また、ターゲットとソースは接触していてもよい。

【0046】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。

【0047】レーザー光源としては、例えば、気体レーザー[ArFエキシマーレーザー(193nm)、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。

【0048】本発明の製造方法では、ソース(すなわち、発光中心形成化合物又はバインダー)のアブレーション閾値以下の強度で、レーザー光を照射することにより、発光中心形成化合物を効率よく、ターゲットに注入できる。なお、レーザーの強度、波長、照射回数などを調整することにより、注入量をコントロールできる。

【0049】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。

【0050】本発明で使用するソースおよびレーザーと同一のものを使用して、ソースにレーザー光を1ショット照射し、そのソースを接触型の表面形状測定装置(例えば、SLOAN社製、DEKTAK3030ST)で観察したとき、レーザー光照射表面に、50nm以上の形状変化が起こり得る照射表面での最小のレーザー光強度(mJ/cm²)を、本発明におけるアブレーション閾値と定義する。

【0051】以下、図面を用いて本発明の有機EL素子用材料(特に、有機EL素子用フィルム)の製造方法を説明する。図1は、本発明の製造方法を示す概略図である。ソース1、ターゲット2、発光中心形成化合物3、ターゲット側の基板4、ソース側の基板5、ホール6を示す。

【0052】まず、基板5上に形成されたソース1と、

基板4上に形成されたターゲット2とを接触又は密着させ、ソース1側から、ソースのアブレーション閾値以下の強度のレーザー光をホール6に導いて干渉させて照射する。そして、レーザー光の干渉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のうち、前記干渉パターンに対応する領域に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。

【0053】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、5~50回)程度である。また、レーザー光を、ターゲット側から照射してもよい。なお、ソースは、ターゲット上に表面層として直接形成させてもよい。ターゲット上に形成されたソースは、発光中心形成化合物を注入後、ターゲットから取り除くことができる。また、ソースは、除去又は剥離可能な表面層で形成されていてもよい。

【0054】使用する基板としては、レーザー光を透過可能な程度に透明であればよく、例えば、前記例示の基板(石英ガラスなどのガラス板、高分子シートまたはフィルムなど)が使用できる。基板は、ソース又はターゲットフィルムを形成する際に使用した基板をそのまま使用してもよく、新たに作製してもよい。

【0055】本発明の有機EL素子用材料を製造する方法において、レーザービームの断面形状は、特に制限されず、円状、楕円状、多角形状(三角形、四角形など)などであってもよい。レーザーの平均ビーム面積は、特に制限されず、目的に応じて広い範囲から選択できる。例えば、 $0.01 \sim 5000 \mu\text{m}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 4000 \mu\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 3000 \mu\text{m}^2$ 程度である。

【0056】また、異なる発光中心形成化合物を有する複数のソースを使用してもよい。例えば、可視光域で発光可能な化合物(黄、赤、緑又は青などの発光が可能な化合物)を使用すれば、所望の発光色を得ることができる。また、複数のソースを用いて、干渉縞に対応するように、赤、緑、青などの発光色を配列(例えば、縦ストライプ、デルタ配列、正方配列など)させることも可能である。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。

【0057】本発明の特色は、レーザー光の高い干渉性(コヒーレンス)を利用し、レーザー光の干渉光により、ターゲットのうち、前記干渉パターンに対応した領域に発光中心を形成させる点にある。なお、「干渉」には、回折(ホイヘンスの原理による小波(二次波)の干渉であると考えられる)も含まれる(「レーザーの基礎と実験」、松平維石著、共立出版株式会社発行、第11版、54頁)。

【0058】この方法において、レーザー光の干渉は、

同一光源からのレーザー光を複数の光路に分割し、この光路差によって生じさせることができる。レーザー光を干渉させる方法としては、図1のようなホールを用いる方法に限らず、例えば、(1)レーザー光をホール又はスリットに導いて干渉させる方法、(2)レーザー光を反射可能な複数の反射路を経て干渉させる方法のいずれであってもよい。

【0059】ホール又はスリットにおいて、スリット幅(ホールの場合は、ホールの平均直径)は、特に制限されず、 $0.01 \sim 100 \text{mm}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{mm}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 5 \text{mm}$ (例えば、 $0.5 \sim 3 \text{mm}$)程度である。なお、ホールの形状は、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。ホールの形状が非円状の場合、平均直径とは、外接円の平均径を表す。

【0060】なお、ホール及びスリットは、単一のホール又はスリットであってもよく、それぞれ複数個(例えば、ダブルスリットなど)で使用してもよい。また、ホール及びスリットを組み合わせ使用してもよい。ホール又はスリットに導かれたレーザー光は、光路差により干渉(単一のホール又はスリットを使用した場合には、回折)し、干渉縞(又は回折縞)ができる。

【0061】前記(2)の方法において、レーザー光を反射させるためには、通常、鏡(例えば、半透鏡、反射鏡)が使用される。特に、半透鏡を使用すれば、透過光と反射光との光路差を簡単に生じさせることができる。例えば、レーザー光の入射方向から所定角度傾けて配置した半透鏡にレーザー光を入射させ、一部のレーザー光を透過させ、残りのレーザー光は、レーザー光の入射方向に対して直行方向に反射させる。前記透過光を、前記半透鏡から所定距離で離間した第1の反射鏡に入射させる。一方、前記反射光は、前記距離とは異なる距離で離間した第2の反射鏡に入射させる。そして、第1及び第2の反射鏡により反射され、異なる反射路を経たレーザー光を、再び前記半透鏡に入射させて得られたレーザー光をターゲットに入射させると、光路差により干渉が起こる。また、前記透過鏡と反射鏡との距離を調整すれば、所望の干渉パターンを得ることができる。

【0062】なお、前記半透鏡及び反射鏡は、1又は複数個使用してもよい。なお、レーザー光を半透鏡に効率よく入射させるため、レンズ(テレメーターレンズなど)などを通して、レーザー光を平行光束にし、半透鏡に入射させてもよい。

【0063】このような方法(1)又は(2)では、ホール径又はスリット幅、鏡の位置などを適宜選択し、光路差を変化させることによって、干渉縞の間隔や干渉縞の形状を調整でき、マスクなどを介さず、所望の干渉パターン(干渉縞)を得ることができる。特に、ホール径やスリット幅をレーザー光の波長程度まで小さくすると、微細な間隔の干渉縞を得ることができ、発光中心形

成化合物の微細パターニングが容易に行える。さらに、干渉縞は、通常、中心のエネルギーが最も高くなる同心円状(対称形)のパターンであるため、発光中心形成化合物の注入量を調整できる。

【0064】また、本発明の製造方法によれば、注入された発光中心形成化合物は、ターゲット中に、分散又は拡散した形態ではなく、ステップ型(すなわち、ターゲット内に注入された深さが均一な矩形の形態)で注入できる。その深さは、発光中心形成化合物やターゲットの種類、またはレーザー強度などにより異なるが、例えば、10nm~300nm、好ましくは15nm~200nm、さらに好ましくは20nm~100nm程度である。また、アブレーション閾値以下の照射であれば、有機EL素子用材料表面の平滑性を低下させることなく、発光中心形成化合物を効率よく注入できる。

【0065】[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。

【0066】陽極としては、真空蒸着法などにより形成された透明電極(例えば、インジウム-スズ-酸化物(ITO)電極)などが使用され、陰極としては、仕事関数の小さい高導電性金属(例えば、マグネシウム、リチウム、アルミニウム又は銀など)が使用される。陰極としてマグネシウムを使用する場合には、有機EL素子用フィルムとの接着性を向上させるために、少量(例えば、1~10重量%)の銀と共蒸着させてもよい。

【0067】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。

【0068】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。

【0069】有機EL素子を構成する各層の膜厚は、特に制限されないが、10nm~1μm(例えば、10~

500nm)、好ましくは30~300nm、さらに好ましくは30~200nm、特に0.1~1μm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。

【0070】なお、基板としては、前記例示の基板、例えば、レーザー光を透過可能な程度に透明な基板(例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板など、あるいはポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなど)が使用できる。フレキシブルな有機EL素子を作製する場合には、高分子フィルムが好ましい。基板は、分子注入の際に使用した基板をそのまま使用してもよく、新たに作製してもよい。

【0071】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。

【0072】

【発明の効果】本発明では、レーザー光の高い干渉性を利用し、レーザーの干渉光により干渉パターンに対応した領域に発光中心を形成できる。干渉パターンは、ホール径又はスリット幅などを適宜選択することによって、所望の形状及び間隔に調整できるため、微細なパターニングが簡便に行える。

【0073】

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

【0074】実施例1

(ソースフィルムの作製)5重量%のクマリン6(日本感光色素(株)製)を含むポリブチルメタクリレート(アルドリッチ社製、分子量 3.4×10^5)をクロロベンゼンに溶解し、スピコート法により石英基板上に塗布し、2μmのソースフィルムを作製した。

【0075】(ターゲットフィルムの作製)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(株)製)500mgと、電子輸送機能を有する2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD;アルドリッチ社製)500mgを1,2-ジクロロエタン10mLに溶解した。一方、ガラス基板上にインジウム-スズ-酸化物(ITO)被膜を形成させた。このITO被膜上に上記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、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。

【0076】上記のようにして得られた2つのフィルムを接触させた試料を作製し、ターゲット基板側から、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、ビーム直径1.8mm）を直径1mmのピンホールを通して10回照射した。

【0077】分子注入したターゲットフィルムに、厚み200nmのAl/Li電極層（高純度化学（株）製、Li含量0.78重量%）を真空蒸着法により作製し、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。上記有機エレクトロルミネッセンス素子のITO電極を陽極、Al/Li電極層を陰極として、大気中で両電極間に直流電場を印加して発光させた。電圧は約18Vより発光が確認できた。発光形状はYAGレーザー光がピンホールを通過した時に発生した光干渉の形状を反映し、同心円状に緑色の発光リングパターンが確認できた。分子注入していない部分は、PVKの青色発光が確認され、分子注入した部分はクマリン6の緑色発光が確認できた。

【図面の簡単な説明】

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

*【図2】図2は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の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。

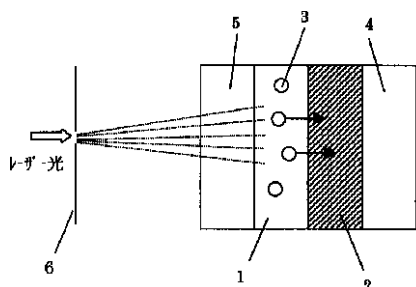
【図4】図4は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のさらに他の例（多層構造）を示す概略断面図である。

【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。

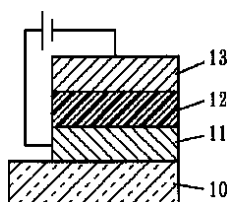
【符号の説明】

- 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, 5...基板
- 6...ホール
- 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

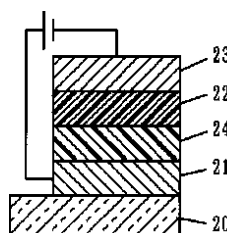
【図1】



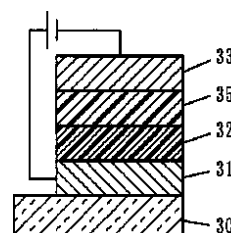
【図2】



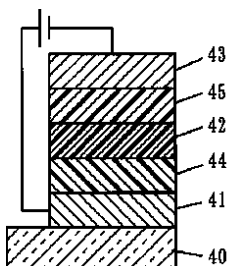
【図3】



【図4】



【図5】



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	JP2002270370A	公开(公告)日	2002-09-20
申请号	JP2001068611	申请日	2001-03-12
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	大赛璐化学工业有限公司		
[标]发明人	北口透 蒲原茂樹		
发明人	北口透 蒲原茂樹		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC25 3K107/CC35 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/FF06 3K107/GG14 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够精细图案化的有机EL元件材料，其制造方法以及使用该材料的有机EL元件。通过用激光束照射以具有发光中心，将形成源的发光中心形成化合物(3)注入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材(2)中。制造用于有机电致发光器件的材料。在该方法中，可以通过照射激光的干涉光，在与干涉图案对应的靶的区域中形成发光中心。

