

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-500653
(P2005-500653A)

(43) 公表日 平成17年1月6日(2005.1.6)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10	H05B 33/10	3K007
C08F 36/00	C08F 36/00	4J100
C09K 11/06	C09K 11/06 680	
H05B 33/14	C09K 11/06 690	
	H05B 33/14 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 100 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-521064 (P2003-521064)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成14年8月15日 (2002.8.15)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月16日 (2004.2.16)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/026043	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02003/017732		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成15年2月27日 (2003.2.27)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	09/931, 598		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成13年8月16日 (2001.8.16)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	10/208, 910	(74) 代理人	100098486
(32) 優先日	平成14年7月30日 (2002.7.30)		弁理士 加藤 憲一
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電気活性材料が内部に配置された重合性非晶質母材のパターン化方法および材料

(57) 【要約】

有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法において、転写層がドナー基材上に溶液塗布される。前記転写層が、発光材料が内部に配置された重合性非晶質母材を含む。次に、前記転写層が、受容体上に選択的にパターン化される。次に、重合性非晶質母材が重合される。パターン化方法の例には、レーザー熱転写またはサーマルヘッド転写などがある。方法および関連材料を用いて、例えば、有機エレクトロルミネセンス素子を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であって、
 発光材料が内部に配置された重合性非晶質母材を含む転写層をドナー基材上に溶液塗布する工程と、
 前記転写層の一部分を受容体を選択的に熱転写する工程と、
 前記受容体に転写された前記転写層の前記一部分の前記重合性非晶質母材を重合させる工程と、を含む方法。

【請求項 2】

光 - 熱変換層を前記ドナー基材上に形成する工程を更に含み、前記転写層を前記受容体を選択的に熱転写する工程が、前記光 - 熱変換層を画像形成輻射線で選択的に照射し、前記画像形成輻射線を熱に変換する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

少なくとも 1 つの付加的な転写層を前記基材上に形成する工程を更に含み、前記転写層を前記受容体を選択的に熱転写する工程が、前記転写層および前記少なくとも 1 つの付加的な転写層を前記受容体を選択的に熱転写する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記発光材料が発光ポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記発光材料が燐光材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記重合性非晶質母材が、非晶質母材形成ベース構造および前記ベース構造に結合した少なくとも 2 つの重合性部分を有する少なくとも 1 つの重合性非晶質母材形成化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記重合性部分が独立して、ビニル、ペルフルオロビニルエーテル、アジド、ペンタジエニル、アルキニル、(メタ)アクリレート、フェニルアルキニル、イソシアナト、およびベンゾシクロブタン部分から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

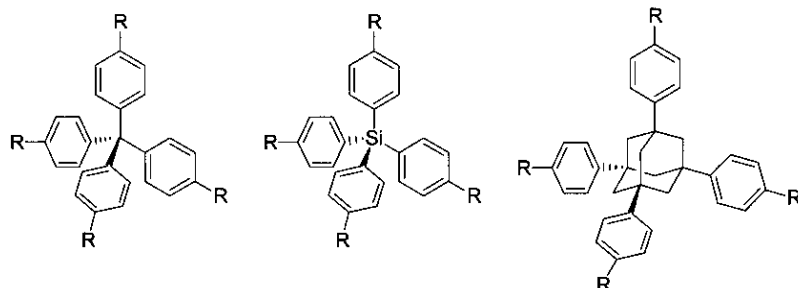
前記ベース構造が dendrimer を含む、請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記ベース構造が、

【化 1】



40

から選択され、上式中、各 R が独立して、アルケニル、アルケニレン、アリール、アリーレン、ヘテロアリール、およびヘテロアリーレンから選択された少なくとも 1 つの官能基を含む置換基である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

50

前記重合工程が、前記受容体に転写された前記転写層の前記一部分の前記重合性非晶質母材を熱重合させる工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記転写層が架橋剤を更に含み、前記重合工程が、前記受容体に転写された前記転写層の前記一部分の、前記重合性非晶質母材および前記架橋剤を重合させる工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記発光材料が重合性発光化合物を含み、前記重合工程が、前記受容体に転写された前記転写層の前記一部分の、前記重合性非晶質母材および前記重合性発光化合物を重合させる工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

ドナーシートであって、

基材と、

前記基材上に配置され、重合性非晶質母材および前記母材に配置された発光材料を含む転写層と、を含み、前記転写層が、前記ドナーシートから隣接して配置された受容体を選択的に熱転写され得るドナーシート。

【請求項 1 4】

前記基材と前記転写層との間に配置された光 - 熱変換層を更に含む、請求項 1 3 に記載のドナーシート。

【請求項 1 5】

前記発光材料が発光ポリマーを含む、請求項 1 3 に記載のドナーシート。

20

【請求項 1 6】

前記発光材料が燐光材料を含む、請求項 1 3 に記載のドナーシート。

【請求項 1 7】

前記重合性非晶質母材が、非晶質母材形成ベース構造および前記ベース構造に結合した少なくとも 2 つの重合性部分を有する少なくとも 1 つの重合性非晶質母材形成化合物を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記重合性部分が独立して、ビニル、ペルフルオロビニルエーテル、アジド、ペンタジエニル、アルキニル、(メタ)アクリレート、フェニルアルキニル、イソシアナト、およびベンゾシクロブタン部分から選択される、請求項 1 7 に記載のドナーシート。

30

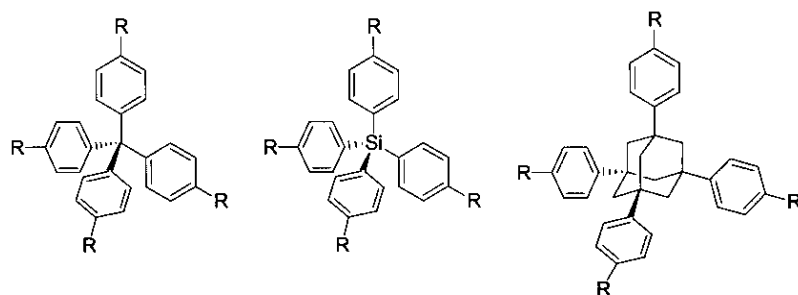
【請求項 1 9】

前記ベース構造が dendrimer を含む、請求項 1 7 に記載のドナーシート。

【請求項 2 0】

前記ベース構造が、

【化 2】



40

から選択され、上式中、各 R が独立して、アルケニル、アルケニレン、アリール、アリーレン、ヘテロアリール、およびヘテロアリーレンから選択された少なくとも 1 個の官能基

50

を含む置換基である、請求項 17 に記載のドナーシート。

【請求項 21】

第 1 の電極と、

第 2 の電極と、

前記第 1 および第 2 の電極の間に配置され、発光材料が内部に配置された重合有機母材を含む発光層と、を含む、エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 22】

前記発光材料が、前記母材中で重合された発光化合物を含む、請求項 21 に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 23】

前記発光材料が発光ポリマーを含む、請求項 21 に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項 24】

前記発光材料が燐光材料を含む、請求項 21 に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

材料をドナーシートから受像基板にパターンの通り熱転写することが、多種多様な用途のために提案されている。例えば、材料を選択的に熱転写して、電子表示および他の素子に有用な要素を形成することができる。具体的には、カラーフィルター、黒色母材、スペーサ、偏光子、導電層、トランジスタ、燐光材料、および有機エレクトロルミネセンス材料の選択的な熱転写が、すべて提案されている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0002】

本発明は、重合性非晶質母材を前記母材に配置された発光材料など、電気活性材料でパターン化するための材料および方法、並びに前記材料および方法を用いて形成された素子に関する。本発明の 1 つの実施態様は、有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法を含める。転写層が、ドナー基材上に配置される（例えば、溶液塗布される）。転写層は、発光材料が内部に配置された重合性非晶質母材を含む。転写層の一部分が、受容体に選択的に熱転写される。次に、受容体に転写された転写層の一部分の重合性非晶質母材が重合される。任意に、発光材料または発光材料の成分もまた重合性であり、重合性非晶質母材と重合する。

【0003】

別の実施態様は、基材および転写層を備えるドナーシートである。転写層は、重合性非晶質母材および前記母材に配置された発光材料を含む。転写層を、ドナーシートから、隣接して配置された受容体に選択的に熱転写することができる。ドナーシートはまた、光-熱変換層、中間層、下層、または 1 つ以上の付加的な転写層などの他の層を含むことができる。

【0004】

更に別の実施態様は、第 1 の電極、第 2 の電極、および前記第 1 および第 2 の電極の間に配置された発光層を有するエレクトロルミネセンス素子である。発光層は、発光材料が内部に配置された、重合有機母材を含む。

【0005】

本発明は、添付した図面と併せて本発明の様々な実施態様の以下の詳細な説明によって、より完全に理解することができる。

【0006】

本発明は様々な変更および代替形態が可能であるが、それらの特定のものが図面の例によって示され、詳細に記載される。しかしながら、本発明は、記載された特定の実施態様に限定されないことは、理解されるはずである。反対に、本発明は、本発明の精神および範囲内にあるすべての改良、同等物および代替物に及ぶものとする。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明は、重合性非晶質母材を前記母材に配置された電気活性材料で熱パターン化するための材料および方法を考察する。かかる方法および材料を用いて、電気活性有機材料、特に、発光ポリマーまたは他の発光分子を含む有機電子素子および表示などの素子を形成することができる。製造できる有機電子素子の例には、有機トランジスタ、太陽電池、有機発光ダイオード(OLED)などの有機エレクトロルミネセンス(OEL)素子などがある。更に、これらの材料および方法はまた、非感熱印刷、パターン化の他、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、およびフォトリソグラフィパターン化などの転写方法に有用な場合がある。

10

【0008】

用語「活性」または「電気活性」は、有機電子素子中の層または材料を指すために用いられるとき、素子の動作中に機能する、例えば、電荷キャリア(例えば、電子または正孔)を伝導するかまたは半伝導し、光を生じ、素子構造体の電子的性質を増強するかまたは調整する層または材料を示す。用語「非活性」は、上に記載したような機能に直接に寄与しないが、有機電子素子の組立または製造または機能性にいくらか間接的に寄与することがある材料または層を指す。

【0009】

有機エレクトロルミネセンス(OEL)表示または素子は、有機発光材料を備えるエレクトロルミネセンス表示または素子を指し、その発光材料には、小分子(SM)発光体(例えば、非ポリマー発光体)、SMドープトポリマー、発光ポリマー(LEP)、ドープトLEP、混合LEP、または別の有機発光材料などがあり、単独で提供されるか、またはOEL表示または素子内で機能性または非機能性である何れかの他の有機または無機材料と共に適用される。

20

【0010】

R. H. フレンドら著(「共役ポリマーのエレクトロルミネセンス(“Electroluminescence in Conjugated Polymers”)」Nature、397、1999年、121)には、一方の電極から電子を、他方の電極から正孔を注入すること、反対電荷をもつキャリアの捕捉(いわゆる再結合)、およびこの再結合プロセスによって生み出された励起電子-正孔状態(励起子)の放射減衰を含めて、エ

30

【0011】

OEL素子の材料は小分子(SM)、または事実上、ポリマーであってもよい。SM材料には、電荷輸送性、電荷ブロッキング性、半導電性、およびエレクトロルミネセンス有機および有機金属化合物などがある。概して、SM材料は、真空蒸着または蒸発させられて素子中に薄い層を形成することができる。実施において、所与の材料が一般に所望の電荷輸送およびエレクトロルミネセンスの性質の両方を有するわけではないので、典型的には、SMの多層が効率的なOELを製造するために用いられる。

【0012】

LEP材料は典型的には、溶液処理のために好ましくは十分なフィルム形成性質を有する共役ポリマーまたはオリゴマー分子である。通常、LEP材料を利用するには、LEP材料の溶剤溶液を基板上に流延し、溶剤を蒸発させ、それによってポリマーフィルムを残す。LEPフィルムを形成する他の方法には、インクジェット噴射および押出塗布などがある。あるいは、LEPを、前駆種の反応によって基板上に*in situ*形成することができる。効率的なLEPランプは、1、2以上の有機層で構成されている。

40

【0013】

OELはまた、1つ以上の分子ガラスで製造することができる。分子ガラスは、有機系、低モル質量の非晶質フィルム形成化合物を説明するために用いられる用語である。J. V. グラズレビシウス(J. V. Grazulevicius)、P. ストロリーグル(P. Strohrriegl)著、「電荷輸送ポリマーおよび分子ガラス(“Charge

50

- Transporting Polymers and Molecular Glasses”)」、Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices、H. S. ナルワ (H. S. Nalwa) 編、10、2001年、233に記載されているような正孔輸送、電子輸送、二極分子ガラスが周知である。分子ガラスの溶解度は、多層電子構造を通常に製造する方法を制限することがある。例えば、分子ガラスの正孔輸送層の上に発光ポリマー層を溶液塗布することは、2層の材料が同じ溶剤に可溶性である場合、可能でないことがある。例えば、溶液塗布した正孔輸送層および蒸着した発光層および電子輸送層を有する素子が、以前、形成されている。

【0014】

素子構造体の例として、図1は、素子層110および基材120を備えるOEL表示または素子100を示す。他の何れかの適した表示成分もまた、表示100と共に備えてもよい。任意に、電子表示、素子、またはランプと共に使用するのに適した付加的な光学要素または他の素子を、任意の要素130によって示すように表示100と視認者位置140との間に設けることができる。

【0015】

図示した実施態様と同様ないくつかの実施態様において、素子層110は、視認者の位置140の方向に基材を通して発光する1つ以上のOEL素子を備える。視認者の位置140は、それが実際の人間の観察者、スクリーン、光学成分、電子素子等の何れであることを問わず放射された光の所期の行先を示すために一般的に用いられる。他の実施態様において(図示しない)、素子層110が、基材120と視認者の位置140との間に配置される。基材120が素子層110によって放射された光を透過するとき、および透明な導電性電極が素子の発光層と基材との間に素子内に配置されるとき、図1に示した素子配置(「下面発光型」と呼ばれる)が用いられてもよい。基材120が素子層によって放射された光を透過または透過しない時および基材と素子の発光層との間に配置された電極が素子によって放射された光を透過しない時に逆配置(「上面発光型」と呼ばれる)が用いられてもよい。

【0016】

素子層110は、何れかの適した方法で配列された1つ以上のOEL素子を備えることができる。例えば、ランプの適用において(例えば、液晶表示(LCD)モジュールのバックライト)、素子層110が、所期の全バックライト領域にわたる単一のOEL素子を構成する。あるいは、他のランプの適用において、素子層110が、同時に作動され得る複数の近接して隔置された素子を構成することができる。例えば、相対的に小さく且つ近接して隔置された赤色、緑色、および青色の発光体を共通電極間にパターン化することができ、発光体が作動される時に素子層110が白色光を放射するように見える。バックライトの適用の他の配置もまた考えられる。

【0017】

直視型または他の表示の適用において、素子層110が、同一または異なった色を放射する複数の独立してアドレス可能なOEL素子を備えることが望ましい場合がある。各素子は、ピクセル化した表示(例えば、高解像度表示)の別個のピクセルまたは別個のサブピクセル、セグメント化表示(例えば、低情報内容表示)の別個のセグメントまたはサブセグメント、または別個のアイコン、アイコンの一部分、またはアイコン用のランプ(例えば、インジケータの適用)を示す。

【0018】

少なくともいくつかの場合、OEL素子は、カソードとアノードの間に挟まれた1つ以上の適した有機材料の薄い層を備える。作動されるとき、電子がカソードから有機層中に注入され、正孔がアノードから有機層中に注入される。注入された電荷が反対電荷をもつ電極の方向に移動するとき、それらは再結合して、一般に励起子と称される電子-正孔対を形成することができる。励起子が一般に形成される素子の領域は、再結合領域と称することができる。これらの励起子、または励起状態の種は、基底状態に減衰する時に光の形で

10

20

30

40

50

エネルギーを放射することができる。

【0019】

正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、正孔ブロッキング層、電子ブロッキング層、バッファ層などの他の層もまた、OEL素子中に存在することができる。更に、光ルミネセンス材料がOEL素子の発光層または他の層に存在し、例えば、エレクトロルミネセンス材料によって放射された光の色を別の色に変換することができる。これらおよび他のかかる層および材料を用いて、層状OEL素子の電子的性質および挙動を変化させるかまたは調整し、例えば、所望の電流/電圧レスポンス、所望の素子効率、所望の色、所望の輝度等を達成することができる。

【0020】

図4A~4Fは、異なったOEL素子の配置の例を示す。各配置が、基材250、アノード252、およびカソード254を備える。図4C~4Fの配置はまた、正孔輸送層258を備え、図4Bおよび4D~4Fの配置は、電子輸送層260を備える。これらの層はそれぞれ、アノードから正孔を、またはカソードから電子を伝導する。各配置はまた、本発明による重合有機母材に配置された1つ以上の発光ポリマーまたは他の発光分子(例えば、小分子の発光化合物)などの発光材料を含む発光層256a、256b、256cを備える。発光層256aが正孔輸送材料を備え、発光層256bが電子輸送材料を備え、発光層256cが正孔輸送材料および電子輸送材料の両方を備える。いくつかの実施態様において、正孔輸送材料または電子輸送材料は、発光ポリマーまたは他の発光分子を含む重合有機母材形成材料である。他の実施態様において、別個の重合有機母材材料が用いられる。更に、発光層256a、256b、256c中の正孔輸送材料または電子輸送材料が、それぞれ、正孔輸送層258または電子輸送層260に用いられた材料と同一または異なっているもよい。

10

20

【0021】

概して、発光材料と、非晶質母材を形成することができる重合性有機材料とを配合することによって、重合有機母材を形成する。重合性非晶質母材形成材料は、例えば、重合性部分を有する1種以上の非晶質母材形成化合物を含むことができる。任意に、重合性部分と反応することができる架橋剤もまた、含むことができる。発光材料(または発光材料の、1種以上の成分、例えば、1種以上の発光ポリマーまたは小分子)は、重合性非晶質母材形成材料と任意に重合することができる。この組成物はまた、任意に、例えば、バインダー、正孔輸送材料、電子輸送材料、および半導電材料などの他の重合性または不活性(例えば、非重合性)材料(不活性ポリマーを含める)を含むことができる。

30

【0022】

この組成物は典型的には、転写層としてドナーシート上に配置され、発光材料が内部に配置された重合性非晶質母材を形成する。次に、転写層(任意に、1つ以上の他の転写層を有する)を、下に記載したように、ドナーシートから受容体に選択的に熱転写する。次に、重合性非晶質母材形成材料を、転写後に重合させ、重合有機母材を形成することができる。

【0023】

OEL素子のアノード252およびカソード254は典型的には、金属、合金、金属化合物、金属酸化物、導電性セラミックス、導電性分散系、および導電性ポリマー、例えば、金、白金、パラジウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、窒化チタン、インジウムスズ酸化物(ITO)、フッ素スズ酸化物(FTO)、およびポリアニリンなどの導電材料を用いて形成される。アノード252およびカソード254は導電材料の単一層であるか、または多層を含むことができる。例えば、アノードまたはカソードが、アルミニウム層と金の層、カルシウム層とアルミニウム層、アルミニウム層とフッ化リチウム層、または金属層と導電性有機層を備えてもよい。

40

【0024】

正孔輸送層258は、アノードから前記素子への正孔の注入、および再結合領域の方向へのそれらの移動を容易にする。正孔輸送層258は更に、電子の、アノード252への移

50

行のバリアの働きをすることができる。正孔輸送層 258 は、例えば、N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス(フェニル)ベンジジン(TPDとしても周知である)またはN, N' - ビス(3 - ナフタレン - 2 - イル) - N, N' - ビス(フェニル)ベンジジン(NPB)などのジアミン誘導体、または、4, 4', 4'' - トリス(N, N - ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン(TDATA)または4, 4', 4'' - トリス(N - 3 - メチルフェニル - N - フェニルアミノ)トリフェニルアミン(mTDATA)などのトリアリールアミン誘導体、を含むことができる。他の例には、銅フタロシアニン(CuPC)、1, 3, 5 - トリス(4 - ジフェニルアミノフェニル)ベンゼン(TDAPB)の他、H. フジカワ(H. Fujikawa)ら著、Synthetic Metals、91、161(1997年)、シロタ(Shirota)、J. Mater. Chem.、10、1、(2000年)およびJ. V. グラズレビシウス(J. V. Grazulevicius)、P. ストロリーグル(P. Stroehriegl)著、「電荷輸送ポリマーおよび分子ガラス(“Charge - Transporting Polymers and Molecular Glasses”）」、Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices、H. S. ナルワ(H. S. Nalwa)編、10、233 ~ 274(2001年)に記載されているような他の化合物がある。

10

20

30

40

50

【0025】

電子輸送層 260 は、電子の注入およびそれらの、再結合領域の方向への移動を容易にする。正孔輸送層 260 は更に、必要ならば、正孔の、カソード 254 への移行のバリアの働きをすることができる。例として、電子輸送層 260 が、有機金属化合物トリス(8 - ヒドロキシキノラト)アルミニウム(ALQ)を用いて形成されてもよい。電子輸送材料の他の例には、1, 3 - ビス[5 - (4 - (1, 1 - ジメチルエチル)フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル]ベンゼン、2 - (ビフェニル - 4 - イル) - 5 - (4 - (1, 1 - ジメチルエチル)フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール(tBuPBD)の他、C. H. チェンら著、Macromol. Symp. 125、1(1997年)、シロタ(Shirota)、J. Mater. Chem.、10、1、(2000年)およびJ. V. グラズレビシウス(J. V. Grazulevicius)、P. ストロリーグル(P. Stroehriegl)著、「電荷輸送ポリマーおよび分子ガラス(“Charge - Transporting Polymers and Molecular Glasses”）」、Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices、H. S. ナルワ(H. S. Nalwa)編、10、233(2001年)に記載されているような他の化合物がある。

【0026】

多くの方法が、OEL素子を作製するために使用され、試みられている。例えば、SM発光素子が、正孔輸送、発光、および電子輸送分子の連続的な蒸着によって形成されている。前記層は堆積時に非晶質であるが、時間をかけて晶出し、それらの電荷輸送および発光性質を減少させることができる。一般に、SM材料は素子の耐用年数の間に、溶剤乾燥した時にまたは後に微結晶を形成する傾向があるので、それらを溶液流延するのが難しいことがある。

【0027】

別の例として、LEP材料ベースの発光層が、ポリマーの薄い層を溶液塗布することによって製造されている。この方法は、単色の表示またはランプに適している場合がある。溶液流延工程によって製造された素子の場合、多数の溶剤流延工程によって多層素子を作製することは、ずっと難しい。層が異なった溶剤から流延される多層素子を作製することができ、第1の不溶性層をin situ形成して第2の層を溶剤流延するか、第1の層を溶液流延して第2の層を蒸着するか、または前記層の一方または両方が架橋される。

【0028】

ポリマー分散小分子素子が、ホストポリマー(例えば、ポリビニルカルバゾール)と1種

以上の小分子ドーパントの混合物とのブレンドを溶液流延することによって製造されている。一般に、これらの素子は作動するのに高電圧を必要とし、表示の適用に適していない。更に、それらは、LEPと同様のパターン化の制限がある。

【0029】

素子の別の形成方法には、例えば、米国特許第6,242,152号、同第6,228,555号、同第6,228,543号、同第6,221,553号、同第6,221,543号、同第6,214,520号、同第6,194,119号、同第6,114,088号、同第5,998,085号、同第5,725,989号、同第5,710,097号、同第5,695,907号、および同第5,693,446号の他、本願と同一の譲受人に譲渡された米国特許出願第09/853,062号、同第09/844,695号、同第09/844,100号、同第09/662,980号、同第09/662,845号、同第09/473,114号、同第09/451,984号、同第09/931,598号、同第10/004,706号、および同第10/183,717号に記載されているようにレーザ熱パターン化することによる、1つ以上の転写層の転写、などがある。パターン化方法は、転写層の物理的性質に依存することがある。1つのパラメータは転写層の凝集力、またはフィルム強度、である。画像形成の間に、転写層は好ましくは、画像形成領域と非画像形成領域とを分ける線に沿ってきれいに割れてパターンのエッジを形成する。ポリフェニレンビニレンなど、伸び切り鎖構造において存在する高共役ポリマーは高引張強さを有し、ポリアラミド繊維の弾性率に同等の弾性率を有することができる。実施において、発光ポリマーをレーザ熱画像形成の間にきれいなエッジを形成するのは難しい場合がある。不十分なエッジ形成の望ましくない結果は、転写されたパターンの粗い、裂けた、またはぎざぎざのエッジである。

10

20

【0030】

これらの先行の方法に代わる選択肢または改良として、又、上に記載した問題点のいくつかに対処するために、1つ以上の発光ポリマー（LEP）または他の発光分子などの発光材料を、晶出を防止する非晶質母材を形成することができる重合性材料を含む塗料の一部として溶液塗布することができる。母材の非晶質の性質は、以下に記載したように、ドナー媒体から受容体に転写する間に、代表的なポリマー転写層と比べて、低い凝集強さを提供することができる。母材形成材料の非晶質の性質はまた、1つより多い電気活性材料（例えば、2つの、ほかの場合なら不相溶性のLEPまたはLEPと燐光発光体）を相溶化

30

【0031】

LEPを以下の説明の例として用いるが、他の発光性、半導電性、正孔輸送性、電子輸送性、または別の仕方で電気活性の分子が、1つ以上のLEPの代わりにまたはそれらに加えて用いることができることは理解されよう。更に、レーザ熱転写が発光および他の層を形成する方法の例として用いられるが、しかしながら、インクジェット印刷、スクリーン印刷、サーマルヘッド印刷、およびフォトリソグラフィパターン化などの他の転写、パターン化、および印刷技術を用いることができることは、理解されよう。

40

【0032】

何れの有機材料をも重合性非晶質母材形成材料に用いることができるが、ただし、(i)材料を溶液塗布して材料を受容体に転写する前に材料の期待耐用年数の間にかんりの晶出を防止する非晶質母材を形成し、(ii)材料を、受容体に転写後に重合させることができる。特に指示しない限り、重合性非晶質母材形成材料の重合への言及は何れも、材料がそれによって重合されるかまたは架橋される機構を含める。かかる重合は、例えば、重合性非晶質母材形成材料によって、任意に光または熱硬化開始剤を含む熱または光硬化条件下で行われてもよい。重合は、例えば、重合性非晶質母材形成材料中の同一の非晶質母材形成化合物の2つ以上の間で（例えば、自己重合）、重合性非晶質母材を形成する有機材料中の2つ以上の異なった非晶質母材形成化合物の間で（例えば、二官能重合（bifunctional）

50

nctional polymerization))、または重合性非晶質母材形成材料中の1つ以上の非晶質母材形成化合物および架橋剤の間で行われてもよい。好ましくは、重合性非晶質母材形成材料は、ドナーシートから受容体に転写する前に実質的に重合または架橋しない。

【0033】

適した重合性非晶質母材形成化合物は典型的には、2つ以上の重合性部分が結合したベース構造を含む。前記ベース構造は典型的には、非晶質母材を形成することができる材料に似ている。かかる材料の例には、米国特許出願第09/931,598号に記載された材料があり、それらを本明細書に援用したものとする。適したベース構造の他の例は、J. V. グラズレビシウス (J. V. Grazulevicius)、P. ストロリーグル (P. Strohrriegl) 著、「電荷輸送ポリマーおよび分子ガラス ("Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses")」、Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H. S. ナルワ (H. S. Nalwa) 編、10、233~274 (2001年)、シロタ (Shirota)、J. Mater. Chem.、10、1、(2000年)、クレーガー (Kreger) 著、Synthetic Metals、119、163 (2001年)、PCT特許出願の国際公開第99/21935号および国際公開第00/03565号、ロビンソン (Robinson) 著、Adv. Mat.、2000年、12 (22)、1701に記載されている。これらの材料を、2つ以上の重合性部分が結合したベース構造と同じように用いることができる。

10

20

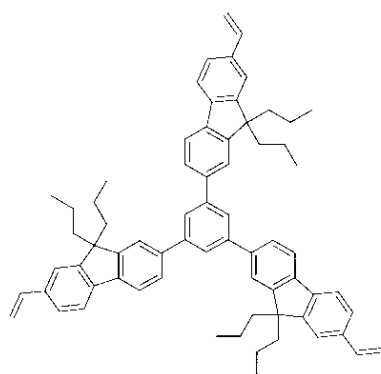
【0034】

重合性部分は、使用することにより他の重合性非晶質母材形成化合物および架橋剤を含む重合性非晶質母材形成用の有機材料中の他の分子と重合することができる何れの基であってもよい。いくつかの場合には、発光材料または発光材料の成分の1つ以上が、又、重合性部分と重合することができる。

【0035】

適した重合性非晶質母材形成化合物の1つの例は、式1:

【化1】



1

30

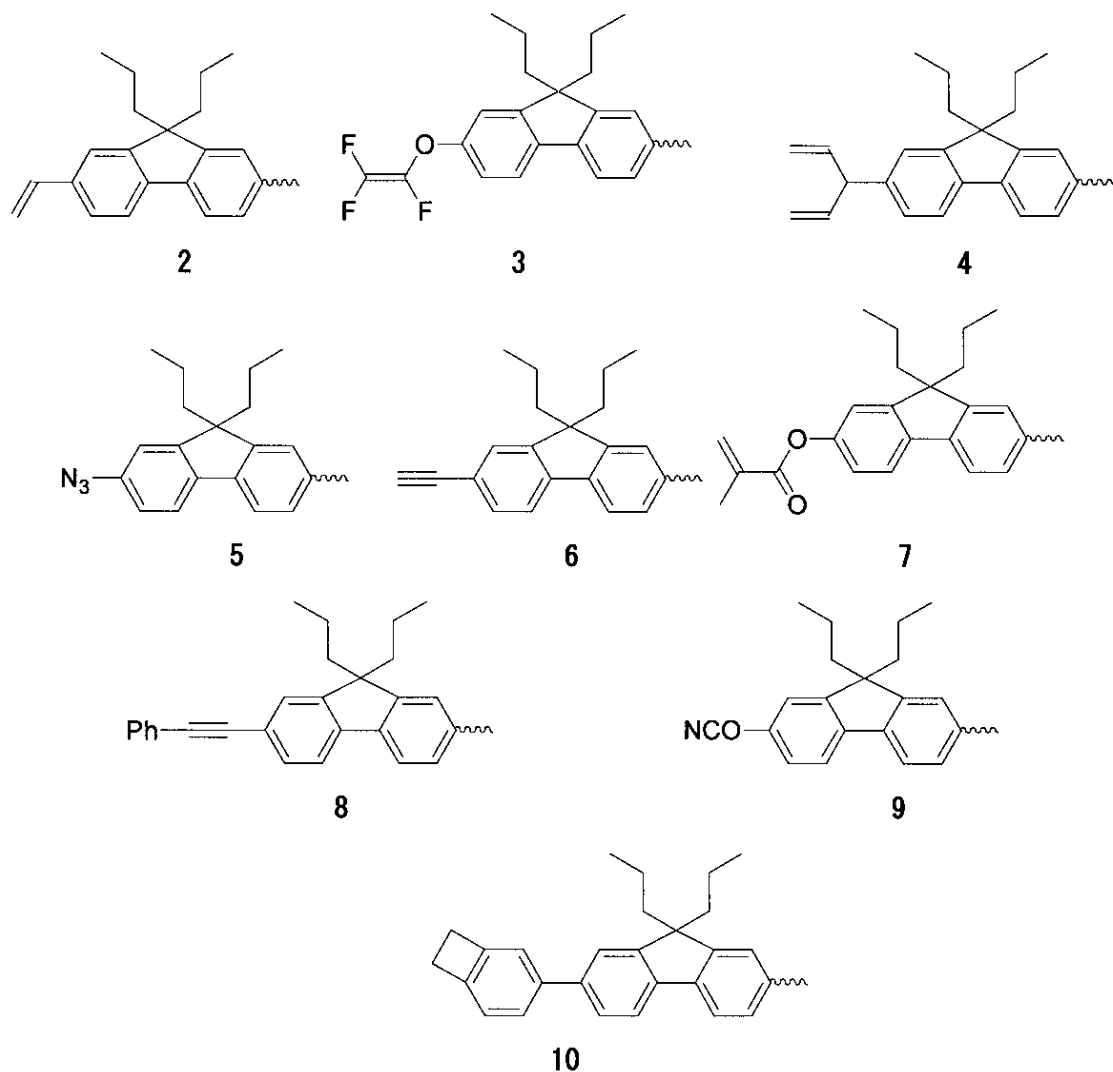
40

によって示され、上式中、3個のビニル基が重合性部分に相当し、分子の残り部分がベース構造である。2個だけのビニル基を有し、第3のビニル基が何れかの他の部分(水素を含める)によって置換された別の適した材料を製造できることは、理解されよう。他の適した材料を、他の重合性部分を用いて製造することができる。例えば、式1の構造2(重合性ビニル基を有する)の1つ以上を、ビニル基以外の重合性部分を有する構造3~10

50

の何れかによって、例えば、重合性ペルフルオロビニルエーテル基(3)、ペンタジエニル基(4)、アジド基(5)、アルキニル基(6)、(メタ)アクリレート基(7)、フェニルアルキニル基(8)、イソシアナト基(9)、およびベンゾシクロブタン基(10)によって置換することができる。

【化2】



10

20

30

他の重合性部分には、例えば、ヒドロキシル、オキセタン、チラン、エポキシドおよびアルコキシシランなどがある。

40

【0036】

重合性部分が、別の分子上の同じ重合性部分と、または異なった分子上の別の重合性部分と反応するように選択することができる。いくつかの実施態様において、特定の重合性非晶質母材形成化合物の重合性部分のすべてが同一である。他の実施態様において、2つ以上の異なった重合性部分を、重合性非晶質母材形成化合物に配置することができる。これらの2つ以上の異なった重合性部分は、その部分のタイプの1つがその部分の別のタイプと重合または架橋するように選択することができる(例えば、アジドとアルキン、酸とエポキシド、酸とイソシアネート、アルコールとイソシアネート、およびアルコールとシランが、用いることができる重合性部分の組合せの例である)。単一化合物に重合性部分の両方のタイプを与えることに代わる選択肢として、重合性非晶質母材形成材料が、2

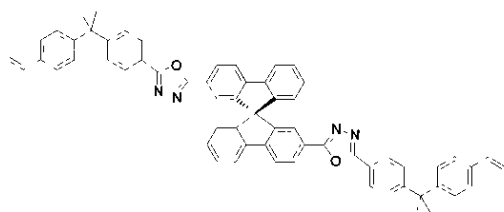
50

つ以上の異なる化合物、例えば、1つの化合物に結合した重合性部分の1つのタイプおよび別の化合物に結合した重合性部分の別のタイプを含むことができる。次いで、2つの化合物同士が反応して重合することができる。

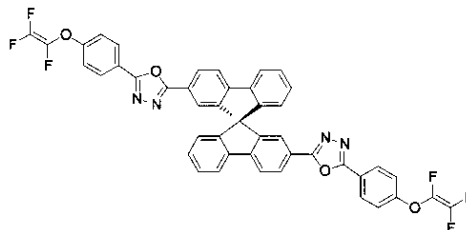
【0037】

適した重合性非晶質母材形成化合物の他の例には、以下の例があるがこれらに限定されない。

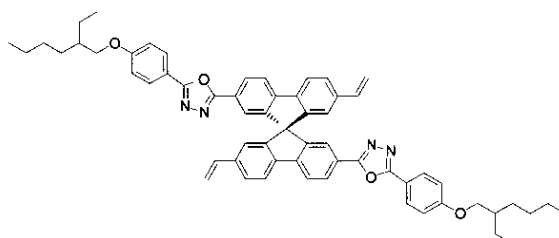
【化3】



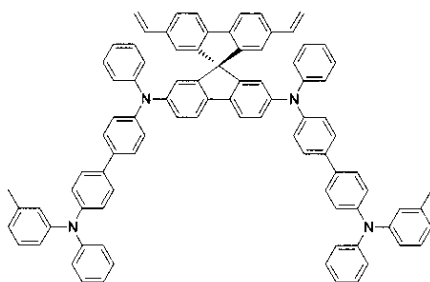
10



20



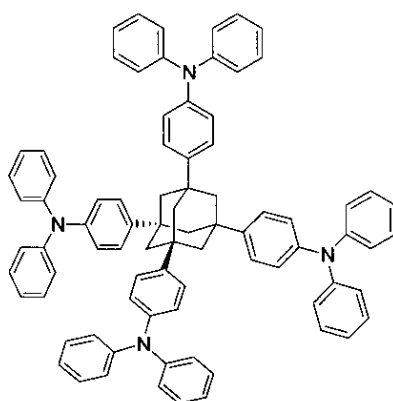
30



40

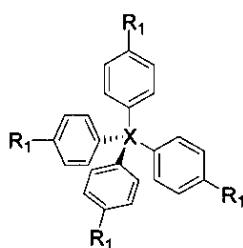
適した四面体ベース構造の特定の例には、構造 14 ~ 16 がある。

【化 7】



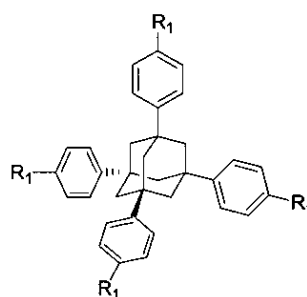
14

10

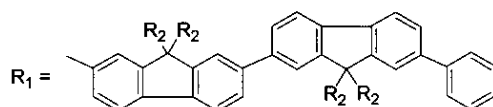


15

20



16



30

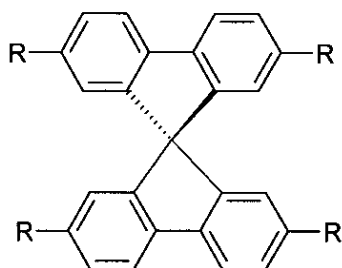
X が、C、Si、Ge、Pb、またはSnであり、R₂がHまたはアルキルである。構造 15 および 16 が、発色団であってもよいフルオレン部分を含む。これらの特定のフルオレンは典型的には、青～紫外線の範囲のバンドギャップを有する。かかる材料は、赤または緑の領域で発光するLEPに有用である場合があり、発光は、主にまたはもっぱらLEPからである。

【0041】

又、このタイプのベース構造には、構造 17 ~ 19 などのスピロ構造があり、

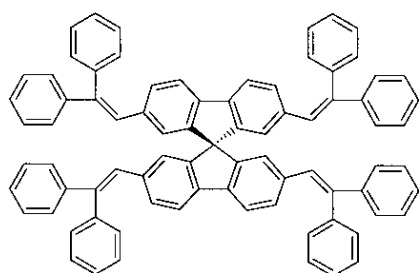
40

【化 8】

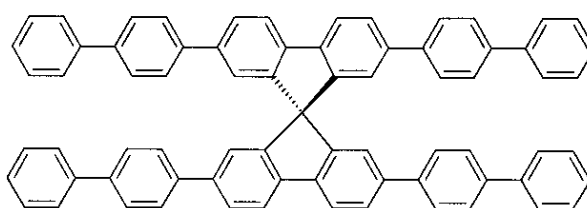


17

10



18



19

20

上式中、各 R が独立して、1 個以上のアルケニル、アルケニレン、アリール、アリーレン（例えば、フェニレン、ナフチレン、またはアントリレン）、ヘテロアリール、またはヘテロアリーレン官能基を有する共役構造である。前記置換基は、窒素および酸素などのヘテロ原子を含むことができる伸長 - 共役系を有することができる。前記共役系は、カチオンラジカル（例えば正孔）を安定化する電子豊富部分（例えばトリアリールアミン）、アニオンラジカル（例えば電子）を安定化する電子欠乏部分、または発色団の働きをする紫外線 - 可視域の HOMO - LUMO（最高被占分子軌道 - 最低空分子軌道）ギャップを含むことができる。又、重合性部分は、これらのベース構造の R 置換基またはフェニル基に結合した官能基である。

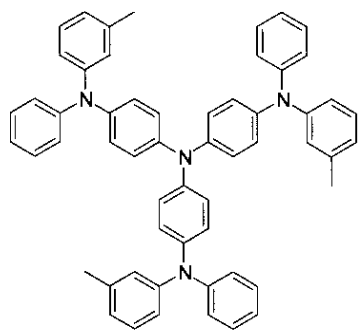
30

【0042】

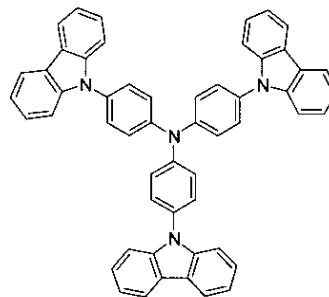
重合性非晶質母材形成化合物に使用できる他のベース構造には、 dendrimer がある。 dendrimer 構造は、3 個以上の dendritic 置換基が伸長するコア部分を有する。適したコア部分の例には、トリフェニルアミン、ベンゼン、ピリジン、ピリミジンの他、PCT 特許出願の国際公開第 99/21935 号に記載された他のコア部分がある。 dendritic 置換基は典型的には、2 個以上のアリール、アリーレン（例えば、フェニレン）、ヘテロアリール、ヘテロアリーレン、アルケニル、またはアルケニレン置換基を含む。いくつかの実施態様において、前記置換基は、1 個以上のアルケニル、アルケニレン、アリール、アリーレン（例えば、フェニレン、ナフチレン、またはアントリレン）、ヘテロアリール、またはヘテロアリーレン部分を有する共役構造であってもよい。 dendritic 置換基は、同一または異なってもよい。概して、重合性部分は、 dendritic 置換基に結合している。 dendrimer 化合物の例には、化合物 20 ~ 26 など、例えば、トリフェニルアミンをベースとしたスターバースト化合物がある。

40

【化 9】

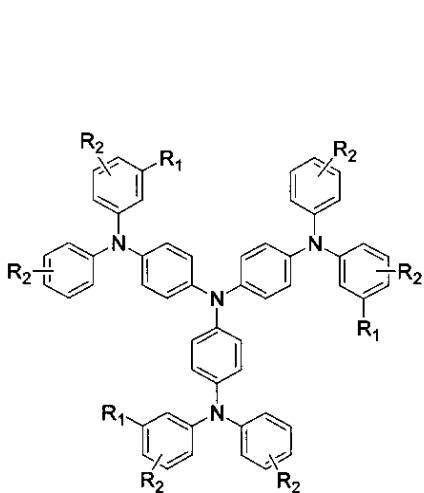


20

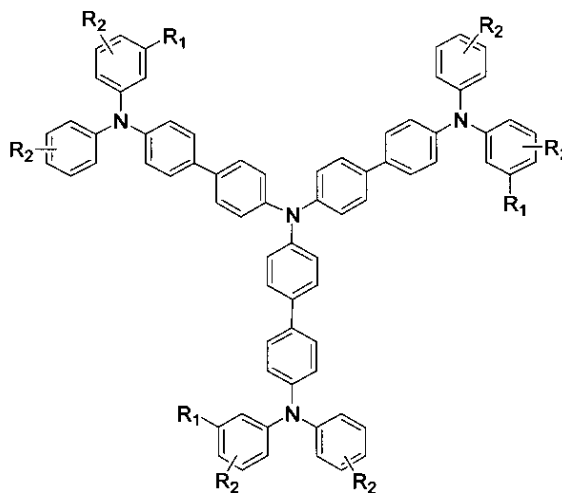


21

10

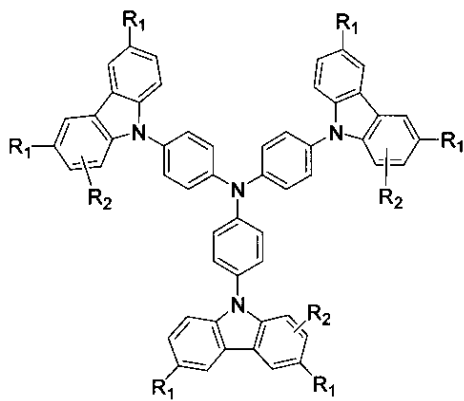


22

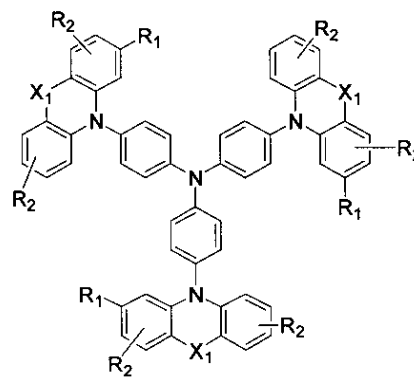


23

20



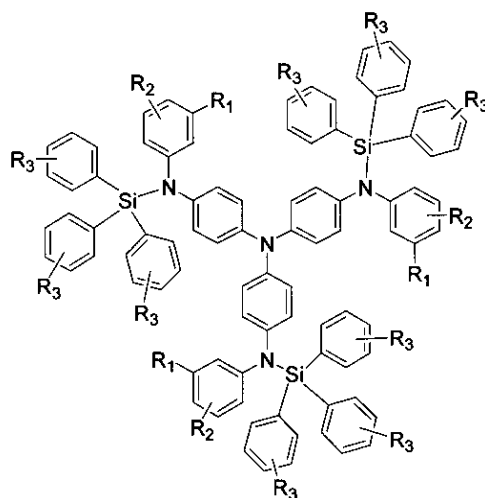
24



25

30

40



26

10

各 R_1 および R_2 が独立して、H、F、Cl、Br、I、-SH、-OH、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアルキルアルコキシ、アルケニル、アルコキシ、アミノ、またはアルキル-COOHである。各 R_3 が独立して、H、F、Cl、Br、I、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリール、アミノ、シアノ、またはニトロである。各 X_1 が独立して、O、S、Se、 NR_3 、 BR_3 、または PR_3 である。これらの置換基の何れかのアルキル、アリール、およびヘテロアリール部分が置換されるかまたは非置換であってもよい。各 R_1 、 R_2 、 R_3 、および X_1 が同一であるかまたは同じ番号の置換基と異なっている（すなわち、すべての R_1 置換基が同じであるかまたは R_1 置換基の1個以上が互いに異なってもよい）。

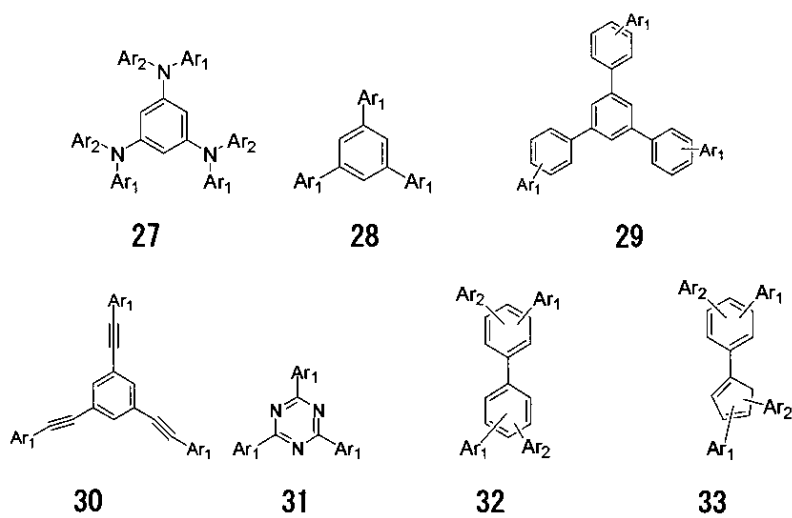
20

【0043】

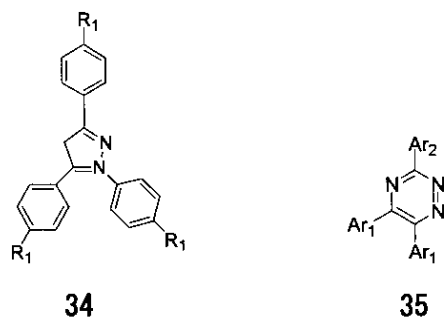
他の dendritic 構造が、化合物 27 ~ 36 など、コアとしてアリールまたはヘテロアリール部分を有することができる。

30

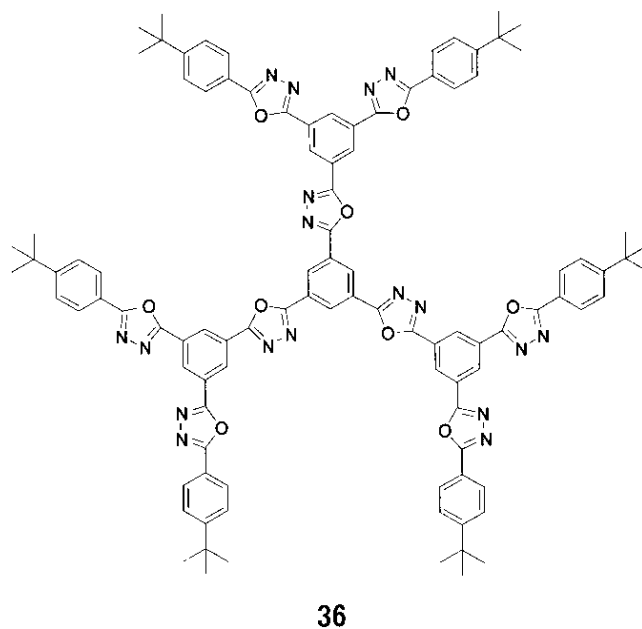
【化11】



10



20

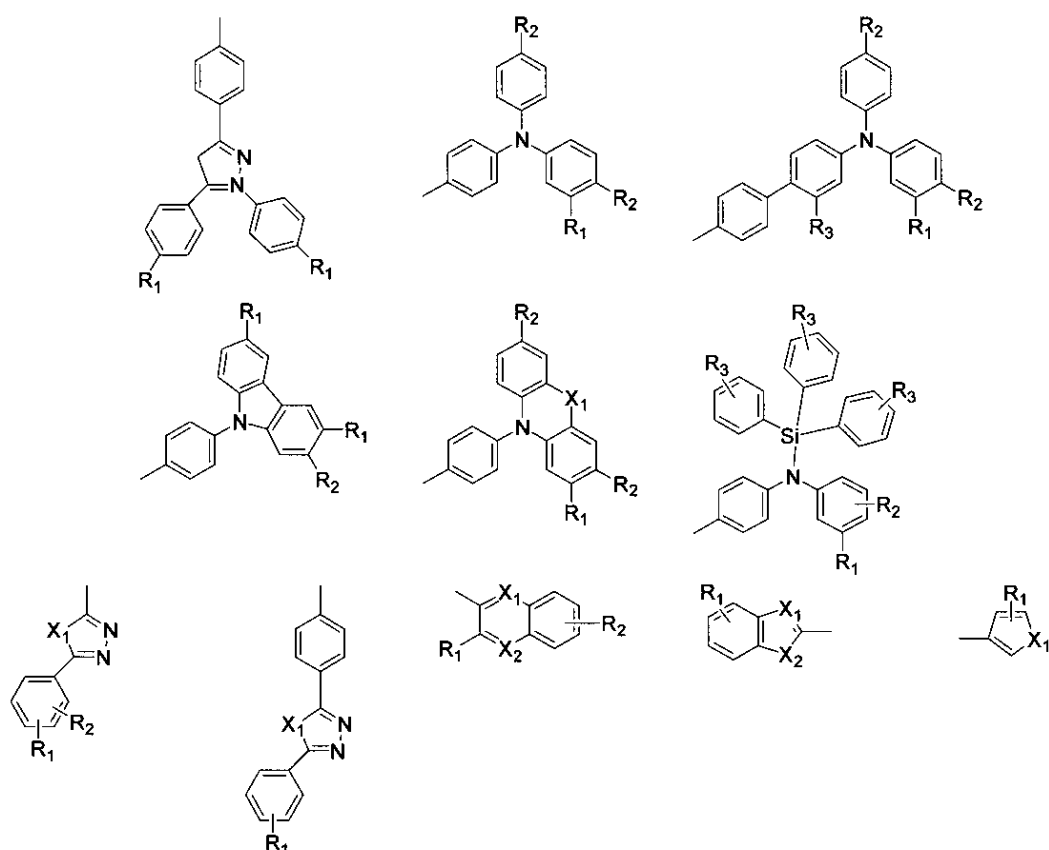


30

40

各 Ar_1 および Ar_2 が独立して、置換または非置換アリールまたはヘテロアリール、例えば、置換または非置換フェニル、ピリジン、ピロール、フラン、チオフェン、または以下の構造の 1 つである。

【化 1 2】



10

20

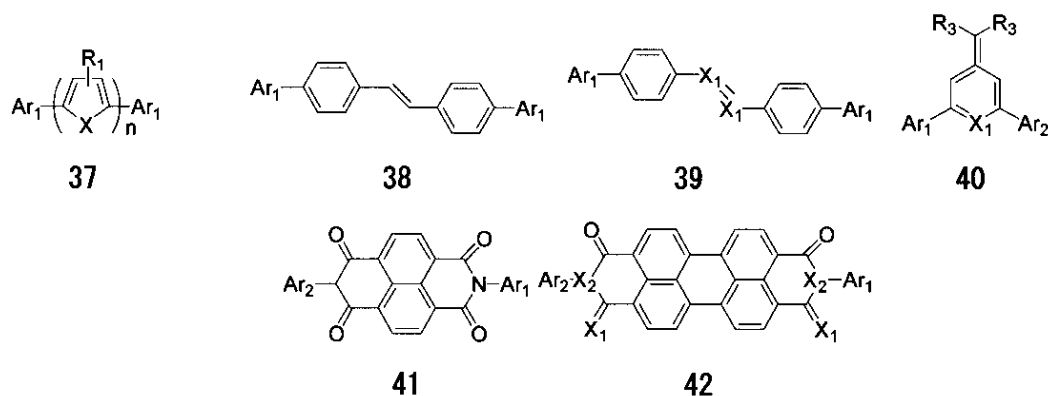
各 R₁ および R₂ が独立して、H、F、Cl、Br、I、-SH、-OH、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアルキルアルコキシ、アルケニル、アルコキシ、アミノ、またはアルキル-COOH である。各 R₃ が独立して、H、F、Cl、Br、I、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリール、アミノ、シアノ、またはニトロである。各 X₁ および X₂ が独立して、O、S、Se、NR₃、BR₃、または PR₃ である。これらの置換基の何れかのアルキル、アリール、およびヘテロアリール部分が、置換されているかまたは非置換であってもよい。各 R₁、R₂、R₃、X₁、および X₂ が同一であるかまたは同じ番号の置換基と異なってもよい（すなわち、すべての R₁ 置換基が同じであるかまたは R₁ 置換基の 1 個以上が互いに異なってもよい）。

30

【0044】

重合性非晶質母材形成化合物の他のベース構造には、例えば、構造 37 ~ 42 がある。

【化 13】



10

各 Ar_1 および Ar_2 が独立して置換または非置換アリールまたはヘテロアリールであり、 n が 1 ~ 6 の範囲の整数であり、各 R_1 が独立して、H、F、Cl、Br、I、-SH、-OH、アルキル、アリール、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアルキルアルコキシ、アルケニル、アルコキシ、アミノ、またはアルキル-COOH である。各 R_3 が独立して、H、F、Cl、Br、I、アルキル、フルオロアルキル、アルコキシ、アリール、アミノ、シアノ、またはニトロである。各 X 、 X_1 、および X_2 が独立して、O、S、Se、 NR_3 、 BR_3 、または PR_3 である。これらの置換基の何れかのアリール、ヘテロアリール、およびヘテロアリール部分が、置換されているかまたは非置換であってもよい。各 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 、 X_1 、および X_2 が同一であるかまたは同じ番号の置換基と異なってもよい（すなわち、すべての R_1 置換基が同じであるかまたは R_1 置換基の 1 個以上が互いに異なってもよい）。

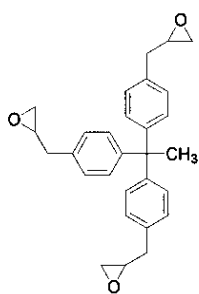
20

【0045】

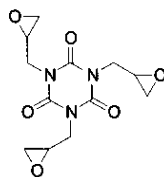
任意の架橋剤が、重合性非晶質母材形成材料の一部として重合性非晶質母材形成化合物と共に含まれてもよい。架橋剤は必ずしも非晶質母材を形成しないが、又、その非晶質母材の形成を妨げない。架橋剤は、重合性非晶質母材形成化合物と重合することができる 2 つ以上の重合性部分を有する。いくつかの実施態様において、架橋剤は、受容体に転写後に重合性非晶質母材形成材料を重合させるために必要である。適した材料の例には、トリグリシジルトリフェニルエタン (43)、トリグリシジルイソシアヌレート (44)、テトラメトキシメチルグリコウリル (45)、トリス-1,3,5-(*p*-トリメトキシシリルフェニル)ベンゼン (46)、およびトリス(*p*-トリメトキシシリルプロピルフェニル)アミン (47) などがある。

30

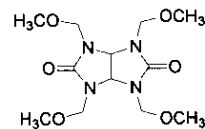
【化14】



43

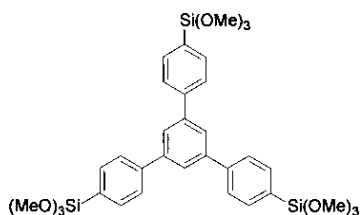


44

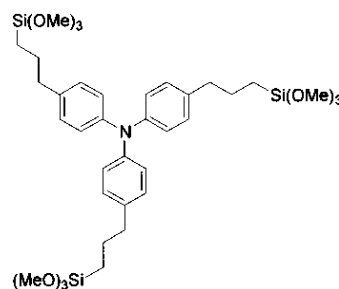


45

10



46



47

20

例えば、2個以上のヒドロキシル部分を有する非晶質母材形成化合物を、架橋剤としてトリス - 1, 3, 5 - (p - トリメトキシシリルフェニル) ベンゼンまたはトリス (p - トリメトキシシリルプロピルフェニル) アミンを用いて重合させることができる。

【0046】

特に指示しない限り、用語「アルキル」は、直鎖状、分枝状、および環状アルキル基の両方を含み、非置換および置換アルキル基を含める。特に指示しない限り、アルキル基は典型的には、C 1 ~ C 20である。本明細書中で用いた「アルキル」の例には、メチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、n - ペンチル、イソブチル、およびイソプロピルなどがあるがこれらに限定されない。

30

【0047】

特に指示しない限り、用語「アルキレン」は、直鎖状、分枝状、および環状二価炭化水素基の両方を含み、非置換および置換アルケニレン基を含める。特に指示しない限り、アルキレン基は典型的には、C 1 ~ C 20である。本明細書中で用いた「アルキレン」の例には、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、およびイソプロピレンなどがあるがこれらに限定されない。

【0048】

特に指示しない限り、用語「アルケニル」は、1個以上の二重結合を有する直鎖状、分枝状、および環状一価炭化水素基の両方を含み、非置換および置換アルケニル基を含める。特に指示しない限り、アルケニル基は典型的には、C 2 ~ C 20である。本明細書中で用いた「アルケニレン」の例には、エテニル、プロペニルなどがあるがこれらに限定されない。

40

【0049】

特に指示しない限り、用語「アルケニレン」は、1個以上の二重結合を有する直鎖状、分枝状、および環状二価炭化水素基の両方を含み、非置換および置換アルケニレン基の両方を含める。特に指示しない限り、アルケニレン基は典型的にはC 2 ~ C 20である。本明細書中で用いた「アルケニレン」の例には、エテン - 1, 2 - ジイル、プロペン - 1, 3 - ジイルなどがあるがこれらに限定されない。

50

【0050】

特に指示しない限り、用語「アリアル」は、フェニルまたはピフェニル、もしくは多数の縮合環、例えば、ナフチルまたはアントリル、またはそれらの組合せなど、1～15の環を有する一価の不飽和芳香族炭素環基を指す。本明細書中に用いたアリアル例には、フェニル、2-ナフチル、1-ナフチル、ピフェニル、2-ヒドロキシフェニル、2-アミノフェニル、2-メトキシフェニルなどがあるがそれらに限定されない。

【0051】

特に指示しない限り、用語「アリーレン」は、フェニレンまたは多数の縮合環、例えばナフチレンまたはアントリレン、またはそれらの組合せなど、1～15の環を有する二価の不飽和芳香族炭素環基を指す。本明細書中に用いた「アリーレン」例には、ベンゼン-1,2-ジイル、ベンゼン-1,3-ジイル、ベンゼン-1,4-ジイル、ナフタリン-1,8-ジイル、アントラセン-1,4-ジイルなどがあるがそれらに限定されない。

10

【0052】

特に指示しない限り、用語「ヘテロアリアル」は、S、O、またはNから独立して選択された1個以上のヘテロ原子を有する、一価の5～7員環の芳香環基を含む官能基を指す。かかるヘテロアリアル環は、別の複素環、ヘテロアリアル環、アリアル環、シクロアルケニル環、またはシクロアルキル環の1個以上に任意に結合していてもよい。本明細書中に用いた「ヘテロアリアル」例には、フリル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピラジニル、ピリミジニル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、インドリル、およびインダゾリルなどがあるがそれらに限定されない。

20

【0053】

特に指示しない限り、用語「ヘテロアリーレン」は、S、O、またはNから独立して選択された1個以上のヘテロ原子を有する、二価の5～7員環の芳香環基を含む官能基を指す。かかるヘテロアリーレン環は、別の複素環、ヘテロアリアル環、アリアル環、シクロアルケニル環、またはシクロアルキル環の1個以上に任意に結合していてもよい。本明細書中に用いた「ヘテロアリーレン」例には、フラン-2,5-ジイル、チオフェン-2,4-ジイル、1,3,4-オキサジアゾール-2,5-ジイル、1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジイル、1,3-チアゾール-2,4-ジイル、1,3-チアゾール-2,5-ジイル、ピリジン-2,4-ジイル、ピリジン-2,3-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,4-ジイル、キノリン-2,3-ジイルなどがあるがそれらに限定されない。

30

【0054】

置換アルキル、アルキレン、アルケニル、アルケニレン、アリアル、アリーレン、ヘテロアリアル、およびヘテロアリーレン基の適した置換基には、アルキル、アルキレン、アルコキシ、アリアル、アリーレン、ヘテロアリアル、ヘテロアリーレン、アルケニル、アルケニレン、アミノ、F、Cl、Br、I、-OH、-SH、シアノ、ニトロ、-COOH、および-COO-アルキルなどがあるがそれらに限定されない。

【0055】

好ましくは、重合性非晶質母材形成材料が、期待された操作および貯蔵条件下で安定した結晶相を形成する実質的な傾向を有しないか、または形成しない。好ましくは、重合性非晶質母材形成材料は期待された貯蔵条件下で重合する実質的な傾向を有しない。更に、好ましくは、重合性非晶質母材形成材料および発光材料が相溶性であるかまたは共通溶剤に可溶性であり、溶液塗布する間に本質的に相分離せず、より好ましくは、溶剤の除去時に相分離しない。

40

【0056】

一般に、非晶質母材が形成されるとき、非晶質母材/LEP(または他の発光材料)ブレンドの凝集力を低減させるための域値は、LEPが不連続相になる点(2つの観察可能な相がある場合)、またはLEP鎖が非晶質母材によって溶解される点(単一相が存在する

50

場合)である。概して、発光ポリマーまたは他の発光分子の全量が、塗料の固形分の50重量%以下であり、固形分の40重量%、25重量%、またはそれ以下であってもよい。典型的には、重合性非晶質母材形成材料の、発光材料(例えば、発光ポリマー)に対する重量比は少なくとも1:1、典型的には1:1~100:1の範囲である。概して、少なくとも1:1、典型的には少なくとも2:1または3:1以上の比が、熱転写の適用に適している。

【0057】

いくつかの実施態様において、重合性非晶質母材形成材料は、正孔または電子輸送材料であるかまたはそれらを含む。これらの実施態様のいくつかにおいて、正孔または電子輸送層が、重合性非晶質母材形成材料またはその成分を用いて形成され、同じ重合性非晶質母材形成材料を含む発光層で塗布されるか、またはその上に塗布される。

10

【0058】

いくつかの実施態様において、異なった濃度の発光層を有するいくつかの層を堆積して所望の断面形を達成することによって、発光材料の勾配を形成することができる。以下に記載した熱転写方法は、層の各々を順次に転写することによってかかる構造体を製造するとき有用である場合がある。更に、異なった発光材料を用いて層を形成し、異なった色を得るか、または、各画素間に電極を介在させることで、スタック積みした赤、緑、および青色の画素を作り出すことができる。

【0059】

重合性非晶質母材形成材料が正孔または電子輸送材料ではない場合、正孔または電子輸送材料を塗料の一部として含むことが望ましい場合がある。塗料中に含まれてもよい他の材料には、例えば、小分子ドーパント(例えばトリプレット発光体)、不活性ポリマー、熱開始剤、光開始剤、塗布助剤、界面活性剤の他、例えば、凝集力を低減させるための粒状材料、分散剤、安定剤、および光増感剤などがある。

20

【0060】

いくつかの実施態様において、重合性非晶質母材形成材料はまた、発光分子である。これらの実施態様において、材料および操作条件は、重合性非晶質母材形成材料の代わりに発光材料によって発光を促進するように選択することが好ましい。例えば、重合性非晶質母材形成材料は、スペクトルの青色領域で発光することができる場合がある。この場合、スペクトルの赤または緑の領域で放射する発光ポリマーを選択してもよい。選択は、例えば、分子エネルギー転写の機構および材料のバンドギャップに基づいて行うことができる。いくつかの場合には、発光材料または発光材料の1つ以上の成分が、重合性非晶質母材形成材料と重合することができる重合性部分を有する。

30

【0061】

発光材料以外の電気活性材料を、重合性非晶質母材形成材料を用いて形成された非晶質母材に配置させることができることは、理解されよう。例えば、導電性または半導電材料を、重合性非晶質母材形成材料に配置させることができる。適用の例には、重合性非晶質母材形成材料に正孔輸送材料または電子輸送材料を配置させることによる正孔輸送層または電子輸送層または他の電荷伝導層の形成、がある。非晶質母材を、例えば、上に記載した材料の何れかを用いて形成することができる。この構造は、ポリマーそれ自体より低い凝集強さを有する層を製造する導電性または半導電ポリマー材料のために特に有用な場合がある。

40

【0062】

LEPおよびSM光発光体などのいろいろな発光材料を用いることができる。発光体には、例えば、蛍光および燐光材料などがある。適したLEP材料の種類の中には、ポリ(フェニレンビニレン)(PPV)、ポリ-パラ-フェニレン(PPP)、ポリフルオレン(PF)、現在周知の、またはその後開発される他のLEP材料、およびそれらのコポリマーまたはブレンド、などがある。適したLEPはまた、分子ドーブされ、蛍光染料または他のPL材料を分散され、活性または非活性材料をブレンドされ、活性または非活性材料を分散される等が可能である。適したLEP材料の例は、クラフト(Craft)ら

50

著、Angew. Chem. Int. Ed.、37、402～428(1998年)、米国特許第5,621,131号、同第5,708,130号、同第5,728,801号、同第5,840,217号、同第5,869,350号、同第5,900,327号、同第5,929,194号、同第6,132,641号、および同第6,169,163号、PCT特許出願の国際公開第99/40655号に記載されている。

【0063】

SM材料は概して、OEL表示および素子内で発光体材料、電荷輸送材料として、発光体層(例えば、発光色を制御するために)または電荷輸送層中でドーパントとして用いることができる有機金属分子材料である。一般に用いられるSM材料には、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(AlQ)、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD)などの金属キレート化合物がある。他のSM材料は、例えば、C.H.チェン(Chen)ら著、Macromol. Symp. 125、1(1997年)、特開2000-195673号、米国特許第6,150,043号、同第6,030,715号および同第6,242,115号、およびPCT特許出願の国際公開第00/18851号(二価ランタニド金属錯体)、国際公開第00/70655号(シクロ金属化イリジウム化合物など)、および国際公開第98/55561号に開示されている。

10

【0064】

図1に戻ると、素子層110が基材120上に配置される。基材120は、OEL素子および表示に適した何れの基材であってもよい。例えば、基材120が、ガラス、透明プラスチック、または可視光に本質的に透明である他の適した材料を含むことができる。基材120はまた、可視光線に対して不透明であってもよく、例えば、ステンレス鋼、結晶性ケイ素、ポリケイ素などであってもよい。OEL素子のいくつかの材料は特に、酸素または水への暴露により損傷を受けやすい場合があるので、基材120は好ましくは、十分な環境バリアを提供するか、または十分な環境バリアを提供する1つ以上の層、塗布、または積層体を設けられる。

20

【0065】

基材120はまた、トランジスタアレイおよび他の電子素子、カラーフィルター、偏光子、波長板、拡散体、および他の光学素子、絶縁体、バリアリブ、黒色母材、マスク工作物および他のかかる成分などのOEL素子および表示に適した任意の数の素子または部品を備えることができる。概して、1つ以上の電極が、素子層110のOEL素子の残りの層を形成する前に基材120上に塗布、堆積、パターン化されるか、または他の方法で配置される。光透過基材120が用いられ、OEL素子が下面発光型であるとき、基材120と発光材料との間に配置される電極は、好ましくは本質的に透明であり、例えば、インジウム・スズ酸化物(ITO)または多くの他の透明な導電性酸化物の何れかなどの透明な導電性電極である。

30

【0066】

要素130は、OEL表示または素子100に使用するために適した何れの要素または要素の組合せであってもよい。例えば、要素130は、素子100がバックライトである時にLCDモジュールであってもよい。1つ以上の偏光子または他の要素、例えば吸収性または反射クリーンアップ偏光子を、LCDモジュールとバックライト素子100との間に設けることができる。あるいは、素子100がそれ自体、情報表示であるとき、要素130が、偏光子、波長板、タッチパネル、反射防止塗布、汚れ防止塗布、投射スクリーン、輝度増強フィルム、または他の光学部品、塗布、ユーザインタフェースデバイスなどの1つ以上を備えることができる。

40

【0067】

発光用の有機電子素子含有材料は、少なくとも一部は、熱転写ドナーシートから所望の受容基材への発光材料の選択的な熱転写によって作製されてもよい。例えば、発光ポリマー表示およびランプが、ドナーシート上にLEPおよび重合性非晶質母材形成材料を塗布し、次に、LEP層を表示基板に単独で、または他の素子層または材料とともに選択的に転

50

写して作製されてもよい。

【0068】

有機電子素子の発光材料を含む層の選択的な熱転写を、熱転写ドナーを用いて行うことができる。図2は、本発明に使用するのに適した熱転写ドナー200の例を示す。ドナー要素200は、ベース基材210、任意の下層212、任意の光-熱変換層(LTHC層)214、任意の中間層216、および転写層218を備える。これらの要素の各々は、以下の考察でより詳細に記載される。他の層もまた、存在することができる。適したドナーまたはドナー層の例は、米国特許第6,242,152号、同第6,228,555号、同第6,228,543号、同第6,221,553号、同第6,221,543号、同第6,214,520号、同第6,194,119号、同第6,114,088号、同第5,998,085号、同第5,725,989号、同第5,710,097号、同第5,695,907号、および同第5,693,446号、および本願と同一の譲受人に譲渡された米国特許出願第09/853,062号、同第09/844,695号、同第09/844,100号、同第09/662,980号、同第09/662,845号、同第09/473,114号、同第09/451,984号、同第09/931,598号、同第10/004,706号、および同第10/183,717号に開示されている。

10

【0069】

本発明の方法において、ドナー要素の転写層を受像体に隣接して置き、ドナー要素を選択的に加熱することによって、LEPまたは他の材料などの発光有機材料を、ドナーシートの転写層から受容基材に選択的に転写することができる。実例として、ドナー中に、しばしば別個のLTHC層に配置された光-熱変換材料によって吸収され、熱に変換され得る画像形成放射線でドナー要素を照射することによって、ドナー要素を選択的に加熱することができる。これらの場合、ドナー基材を通して、受容体を通して、または両方を通してドナーを画像形成放射線に露光することができる。放射線は、例えばレーザー、ランプ、または他のかかる放射線源からの可視光、赤外線、または紫外線などの1つ以上の波長を含めることができる。サーマルプリントヘッドの使用またはサーマルホットスタンプ(例えば、ドナーを選択的に加熱するために用いることができるレリーフパターンを有する加熱シリコンスタンプなどのパターン化サーマルホットスタンプ)の使用など、他の選択的な加熱方法もまた、用いることができる。熱転写層の材料をこのように受容体に選択的に転写して、受容体上に転写された材料のパターンを画像の通り形成することができる。多くの場合、例えばランプまたはレーザーからの光を用いてパターンの通りドナーを露光する熱転写は、しばしば達成することができる正確度および精度のために有利である場合がある。転写されたパターン(例えば、線、四角形、円または他の形状)の寸法および形状は、光線の寸法、光線の露光パターン、有向ビームとドナーシートとの接触の時間、またはドナーシートの材料を選択することによって、制御することができる。又、転写されたパターンは、マスクを通してドナー要素を照射することによって制御することができる。

20

30

【0070】

記載したように、サーマルプリントヘッドまたは他の加熱要素(パターン化やその他)もまた使用して、直接にドナー要素を選択的に加熱し、それによって転写層の部分をパターンの通り転写することができる。かかる場合、ドナーシート中の光-熱変換材料は任意である。サーマルプリントヘッドまたは他の加熱要素が、より低解像度のパターンを作るために、またはその配置が精密に制御される必要がない要素をパターン化するために特に適していることがある。

40

【0071】

転写層はまた、転写層を選択的に転写せずにドナーシートから転写することができる。例えば、典型的には熱または圧力を適用して、転写層を受容基材に接触させた後に剥離できる仮ライナーとして本質的に作用するドナー基板上に転写層を形成することができる。積層転写と称されるかかる方法を用いて、全転写層、またはその大部分を受容体に転写することができる。

【0072】

50

熱物質転写 (thermal mass transfer) の方式は、使用された選択的加熱のタイプ、ドナーを露光するために使用する場合は照射のタイプ、任意の L T H C 層の材料および性質のタイプ、転写層の材料のタイプ、ドナーの全構造体、受容基材のタイプなどに依存して変更することができる。何れの理論にも縛られることを望まないが、転写は概して、画像形成条件、ドナーの構造などに依存して選択的な転写の間にその 1 つ以上が強められるかまたは弱められる場合がある 1 つ以上の機構によって行われる。熱転写の機構の 1 つは、熱転写層とドナー要素の残部との間の境界面での局部加熱が、選択された位置のドナーへの熱転写層の接着性を低下させることができる熱溶融粘着転写がある。ドナー要素が除去される時に転写層の選択された部分が受像体上に残っているように熱転写層の選択された部分がドナーによりも受像体に強く付着する。熱転写の別の機構には、局部加熱を用いて転写層の部分をドナー要素から融蝕し、それによって融蝕材料 (ablated material) を受容体の方向に誘導することができるアブレイティブ転写 (ablative transfer) がある。熱転写の更に別の機構には昇華があり、それによって転写層に分散された材料を、ドナー要素中に発生した熱によって昇華させることができる。昇華された材料の一部が受容体上に凝縮することができる。本発明は、ドナーシートの選択的加熱を用いて転写層から受容体表面への材料の転写を起こすことができるこれらおよび他の機構の 1 つ以上を有する転写方式を考察する。

10

【0073】

いろいろな輻射線源を用いてドナーシートを加熱することができる。アナログ技術 (例えば、マスクを通して露光) については、強力光源 (例えば、クセノンフラッシュランプおよびレーザ) が有用である。デジタル画像形成技術については、赤外線、可視光、および紫外線レーザが特に有用である。適したレーザには、例えば、高出力 ($\geq 100 \text{ mW}$) の単モードレーザダイオード、ファイバー結合レーザダイオード、およびダイオード励起固体レーザ (例えば、Nd:YAG および Nd:YLF) などがある。レーザ露光停滞時間は、例えば、100 分の数マイクロセカンド ~ 数十マイクロセカンドに広く変更することができ、レーザフルエンスが、例えば、約 $0.01 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 以上の範囲であってもよい。他の輻射線源および照射条件は、とりわけ、ドナー要素構造体、転写層材料、熱物質転写の方式、および他のかかる要因に基づいて、適している場合がある。

20

【0074】

基材の大きな領域にわたってスポット配置の高い正確度が望ましいとき (例えば、高情報内容表示および他のかかる適用)、レーザが輻射線源として特に有用な場合がある。レーザ源はまた、大きな硬質基材 (例えば、 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス) および連続的またはシート状フィルム基材 (例えば、厚さ $100 \mu\text{m}$ のポリイミドシート) の両方と適合できる。

30

【0075】

画像形成の間に、ドナーシートを受容体と十分に接触させることができ (典型的には、熱溶融 - 粘着転写機構の場合が挙げられる)、またはドナーシートを受容体から少し隔置することができる (アブレイティブ転写機構または材料の昇華転写機構の場合が挙げられる)。少なくともいくつかの場合、圧力または真空を使用して、ドナーシートを受容体と十分に接触保持することができる。いくつかの場合には、マスクをドナーシートと受容体との間に配置することができる。かかるマスクは取り外し可能であるか、または転写後に受容体上に残っていてもよい。光 - 熱変換材料がドナー中に存在している場合、輻射線源を L T H C 層 (または輻射線吸収材を含む他の層) を画像の通り (例えば、デジタルに、またはマスクを通してアナログの露光によって) 加熱し、ドナーシートから受容体に転写層を画像の通り転写またはパターン化することができる。

40

【0076】

典型的には、転写層の選択された部分が、任意の中間層または L T H C 層など、ドナーシートの他の層の相当な部分を転写することなく、受容体に転写される。任意の中間層が存在することにより、L T H C 層から受容体への材料の転写を除くかまたは低減させ、または転写層の転写された部分の変形を低減させることができる。好ましくは、画像形成条件

50

下で、LTHC層への任意の中間層の接着性は、転写層への中間層の接着性より大きい。中間層は画像形成輻射線に対して透過性、反射性、または吸収性であってもよく、ドナーを通して透過された画像形成輻射線のレベルを減衰または他の仕方で制御するかまたはドナーの温度を管理し、画像形成の間に転写層への熱的または輻射線による損傷を低減するために使用することができる。多数の中間層が存在してもよい。

【0077】

1メートル以上の長さおよび幅寸法を有するドナーシートなど、大きなドナーシートを用いることができる。大きなドナーシートにわたってレーザをラスタするかまたは他の方法で移動させることができ、レーザが所望のパターンに従ってドナーシートの部分を照らすように選択的に作動される。あるいは、レーザが固定されていてもよく、ドナーシートまたは受容基材がレーザ下で移動させられてもよい。

10

【0078】

いくつかの場合には、2つ以上の異なったドナーシートを順次に用いて受容体上に電子素子を形成することが必要であり、望ましいか、または都合が良い場合がある。例えば、多層素子が、別個の層または別個の層積層体を異なったドナーシートから転写することによって形成されてもよい。多層積層体はまた、単一ドナー要素から単一転写単位として転写することができる。例えば、正孔輸送層およびLEP層を、単一ドナーから同時転写することができる。別の例として、半導性ポリマーおよび発光層を単一ドナーから同時転写することができる。又、多数のドナーシートを用いて受容体上に別個の成分を同じ層に形成することができる。例えば、異なった色（例えば、赤、緑、および青）を各々が放射することができるLEPを含む3つの異なったドナーを用いて、全色偏光電子表示のRGBサブピクセルOEL素子を形成することができる。別の例として、発光層を1つのドナーから熱転写し、その後、1つ以上の他のドナーから発光層を選択的に熱転写することによって導電性または半導性ポリマーをパターン化し、表示に複数のOEL素子を形成することができる。更に別の例として、（配向されるかまたはされていない）電気活性有機材料を選択的に熱転写し、その後、カラーフィルター、発光層、電荷輸送層、電極層などの1つ以上のピクセルまたはサブピクセル要素を選択的に熱転写することによりパターン化することによって、有機トランジスタ層をパターン化することができる。

20

【0079】

別個のドナーシートからの材料を、受容体上に他の材料に隣接して転写し、隣接した素子、隣接した素子の部分、または同じ素子の異なった部分を形成することができる。あるいは、熱転写または何か他の方法（例えば、フォトリソグラフィ、シャドウマスクを通しての堆積など）によって受容体上に予めパターン化された他の層または材料の上に、または部分的に上に重ね合わせて別個のドナーシートからの材料を直接に転写することができる。2つ以上のドナーシートのいろいろな他の組合せを用いて素子を形成することができ、各ドナーシートが、素子の1つ以上の部分を形成する。フォトリソグラフィ方法、インクジェット方法、および様々な他の印刷またはマスクベースのプロセスなど、従来から使用されているかまたは新たに開発されたかに関わらず、何れかの適した方法によって全部または部分的に、これらの素子の他の部分、または他の素子を受容体上に形成することができることは理解されよう。

30

40

【0080】

図2を参照して、ドナーシート200の様々な層についてここで説明する。

【0081】

ドナー基材210は、ポリマーフィルムであってもよい。ポリマーフィルムの適したタイプの1つはポリエステルフィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）またはポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムである。しかしながら、特定の適用に応じて、特定の波長の高い光透過性などの十分な光学的性質、または十分な機械的および熱安定性の性質を有する他のフィルムを用いることができる。ドナー基材は、少なくともいくつかの場合、均一な塗布をその上に形成することができるように平らである。ドナー基材はまた、典型的には、ドナーの1つ以上の層の加熱にもかかわらず安定したままである

50

材料から選択される。しかしながら、下に記載したように、基板とLTHC層との間に下層を介在させ、画像形成の間にLTHC層に発生した熱から絶縁することができる。ドナー基材の代表的の厚さは、0.025~0.15mm、好ましくは0.05~0.1mmの範囲であるが、より厚いかまたはより薄いドナー基材を用いてもよい。

【0082】

ドナー基材および任意の隣接した下層を形成するために用いた材料は、ドナー基材と下層との間の接着性を改善し、基材と下層との間の熱輸送を制御し、LTHC層への画像形成放射線の輸送を制御し、画像形成の欠陥を低減するように選択することができる。任意の下塗層を用いて、基材上に後続の層を塗布する間に均一性を増大させ、又、ドナー基材と隣接した層との間の結合強さを増大させることができる。

10

【0083】

任意の下層212を、ドナー基材とLTHC層との間に塗布または他の仕方で配置し、例えば、画像形成の間に基材とLTHC層との間の熱流を制御するか、または貯蔵、取扱、ドナーの加工、または画像形成のためにドナー要素に機械的安定度を提供することができる。適した下層および下層の提供方法の例は、本願と同一の譲受人に譲渡された米国特許出願第09/743,114号に開示されている。

【0084】

下層は、ドナー要素に所望の機械的または熱的性質を与える材料を含むことができる。例えば、下層は、比熱と密度との小さい積（例えば、比熱×密度）またはドナー基材に対して低い熱伝導率を示す材料を含むことができる。かかる下層を用いて、転写層への熱流を増大させ、ドナーの画像形成感度を改善することができる。

20

【0085】

又、下層は、それらの機械的特性のためのまたは基材とLTHC層との間の接着性のために材料を含んでいてもよい。基材とLTHC層との間の接着性を改善する下層を用いることにより、転写された画像の変形をより少なくすることができる。例として、ある場合には、例えば使用しなければドナー媒体の画像形成の間に起こる可能性があるLTHC層の離層または分離を低減または除く下層を用いることができる。これは、転写層の転写された部分によって示される物理的な変形の量を低減させることができる。他の場合、画像形成の間に層間の少なくともある程度の分離を促進する下層を使用し、断熱機能を提供することができる、画像形成の間に層間の空隙を作り出すことが望ましい場合がある。画像形成の間の分離はまた、画像形成の間にLTHC層を加熱することによって発生する場合があるガスを放出する溝を提供することができる。かかる溝を提供することで、画像形成欠陥を低減できる場合がある。

30

【0086】

下層は、画像形成波長において本質的に透明であってもよく、または、又、画像形成放射線を少なくとも部分的に吸収または反射してもよい。下層による画像形成放射線の減衰または反射を利用して、画像形成の間に熱発生を制御することができる。

【0087】

再び図2に戻ると、本発明のドナーシートは、照射エネルギーをドナーシートに結合するためにLTHC層214を備えることができる。LTHC層は好ましくは、入射放射（例えば、レーザー光）を吸収して、入射放射の少なくとも一部分を熱に変換してドナーシートから受像体に転写層を転写することができる放射線吸収材を備える。

40

【0088】

概して、LTHC層の放射線吸収材は、電磁スペクトルの赤外線、可視光、または紫外線領域の光を吸収し、吸収された放射線を熱に変換する。放射線吸収材は典型的には、選択された画像形成放射線を高度に吸収し、約0.2~3以上の範囲の画像形成放射線の波長の光学濃度を有するLTHC層を提供する。層の光学濃度は、層を通して透過された光の強さの、層上に入射した光の強さに対する比の対数（底10）の絶対値である。

【0089】

放射線吸収材材料を、LTHC層の全体にわたって均一に配置することができ、または不

50

均一に分散させることができる。例えば、本願と同一の譲受人に譲渡された米国特許出願第09/474,002号に記載されているように、不均一なLTHC層を用いて、ドナー要素の温度プロファイルを制御することができる。これは、改善された転写性質（例えば、所期の転写パターンと実際の転写パターンとの間の、より良好な忠実度）を有するドナーシートをもたらすことができる。

【0090】

適した輻射線吸収材料には、例えば、染料（例えば、可視染料、紫外線染料、赤外線染料、蛍光染料、および放射線偏光染料）、顔料、金属、金属化合物、金属フィルム、および他の適した吸収材料などが挙げられる。適した輻射線吸収材の例には、カーボンブラック、金属酸化物、および金属硫化物などがある。適したLTHC層の1つの例には、カーボンブラックなどの顔料、有機ポリマーなどのバインダーを挙げることができる。別の適したLTHC層が、薄フィルムとして形成された金属または金属/金属酸化物、黒色アルミニウム（すなわち、黒い視覚的外観を有する部分酸化アルミニウム）を含む。金属および金属化合物フィルムが、例えば、スパッタリングおよび蒸着などの技術によって形成されてもよい。微粒子塗布が、バインダーおよび何れかの適した乾式または湿式塗布技術を用いて形成されてもよい。LTHC層はまた、類似したまたは異なった材料を含む2つ以上のLTHC層を組み合わせることによって形成することができる。例えば、LTHC層が、バインダーに配置されたカーボンブラックを含む塗布の上に黒色アルミニウムの薄い層を蒸着することによって形成されてもよい。

10

【0091】

LTHC層中で輻射線吸収材として使用するのに適した染料が微粒子の形で存在してもよく、バインダー材料中に溶解されるか、またはバインダー材料中に少なくとも部分的に分散されてもよい。分散された微粒子輻射線吸収材が用いられるとき、粒度は、少なくともいくつかの場合には、約10 μ m以下であってもよく、約1 μ m以下であってもよい。適した染料には、スペクトルのIR領域を吸収する染料、がある。特定の染料が、特定のバインダーまたは塗布溶剤への溶解度および相溶性、並びに吸収の波長範囲などの因子に基づいて選択されてもよい。

20

【0092】

顔料材料もまた、輻射線吸収材としてLTHC層中で用いられてもよい。適した顔料の例には、カーボンブラックおよび黒鉛、並びにフタロシアニン、ニッケルジチオレン、および米国特許第5,166,024号および同第5,351,617号に記載された他の顔料がある。更に、ピラゾロンイエロー、ジアニシジンレッド、およびニッケルアゾイエローの銅またはクロム錯体ベースの黒色アゾ顔料が有用である場合がある。例えば、アルミニウム、ビスマス、スズ、インジウム、亜鉛、チタン、クロム、モリブデン、タングステン、コバルト、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、ジルコニウム、鉄、鉛、およびテルル等の金属酸化物および硫化物などの無機顔料もまた、用いることができる。金属ホウ化物、炭化物、窒化物、炭窒化物、青銅構造化酸化物、および構造上青銅系（例えば、W_{0.9}）の酸化物もまた、用いてもよい。

30

【0093】

米国特許第4,252,671号に記載されているように粒子の形においてか、または米国特許第5,256,506号に記載されているようにフィルムとして、金属輻射線吸収材を用いてもよい。適した金属には、例えば、アルミニウム、ビスマス、スズ、インジウム、テルルおよび亜鉛などがある。

40

【0094】

LTHC層に用いるのに適したバインダーには、例えば、フェノール樹脂（例えば、ノボラックおよびレゾール樹脂）、ポリビニルブチラル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート、セルロースエーテルおよびエステル、ニトロセルロース、およびポリカーボネートなどのフィルム形成ポリマーがある。適したバインダーには、重合または架橋した、または重合または架橋可能であるモノマー、オリゴマー、またはポリマーを含めてもよい。光開始剤などの添加剤もまた、LTHCバ

50

インダーの架橋を容易にするために含んでいてもよい。いくつかの実施態様において、バインダーは主に、任意のポリマーと架橋可能なモノマーまたはオリゴマーの塗布を用いて形成される。

【0095】

熱可塑性樹脂（例えば、ポリマー）を含むことにより、少なくともいくつかの場合、LTHC層の性能（例えば、転写性質または塗布性）を改善することができる。熱可塑性樹脂が、ドナー基材へのLTHC層の接着性を改善する場合があると考えられる。1つの実施態様において、バインダーは、25～50重量%（重量パーセントを計算するとき、溶剤を除外する）の熱可塑性樹脂、好ましくは、30～45重量%の熱可塑性樹脂を含むが、熱可塑性樹脂の、より低量（例えば、1～15重量%）を用いてもよい。熱可塑性樹脂は典型的には、バインダーの他の材料と相溶性（すなわち、一相の結合を形成する）であるように選択される。少なくともいくつかの実施態様において、 $9 \sim 13 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 、好ましくは、 $9.5 \sim 12 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ の範囲の溶解パラメーターを有する熱可塑性樹脂がバインダーのために選択される。適した熱可塑性樹脂の例には、ポリアクリル、スチレン-アクリルポリマーおよび樹脂、ポリビニルブチラールなどがある。

10

【0096】

界面活性剤および分散剤などの従来の塗布助剤を添加して、塗布プロセスを容易にすることができる。LTHC層を、本技術分野に周知のいろいろな塗布方法を用いてドナー基材に塗布することができる。ポリマーまたは有機LTHC層を、少なくともいくつかの場合、 $0.05 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さまで、好ましくは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ の厚さまで塗布することができる。無機LTHC層を、少なくともいくつかの場合、 $0.0005 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の厚さまで、好ましくは、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲の厚さまで塗布することができる。

20

【0097】

再び図2に戻ると、任意の中間層216を、LTHC層214と転写層218との間に配置してもよい。中間層を用いて、例えば、転写層の転写された部分の損傷および汚染を最小にすることができ、又、転写層の転写された部分の変形を低減させる場合がある。中間層はまた、ドナーシートの残部への転写層の接着性に影響を与える場合がある。典型的には、中間層は高い耐熱性を有する。好ましくは、中間層は、特に、転写された画像を非機能的にする程度にまで、画像形成条件下で変形または化学分解しない。中間層は典型的には、転写プロセスの間、LTHC層に接触したままであり、実質的に転写層を転写されない。

30

【0098】

適した中間層には、例えば、ポリマーフィルム、金属層（例えば、蒸着金属層）、無機層（例えば、ゾル-ゲル堆積層および蒸着無機酸化物（例えば、シリカ、チタニア、および他の金属酸化物））、および有機/無機複合層などがある。中間層材料として適した有機材料には、熱硬化性および熱可塑性材料の両方がある。適した熱硬化性材料には、架橋したまたは架橋可能なポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエステル、エポキシ、およびポリウレタンなどがあるがそれらに限定されない熱、放射線、または化学処理によって架橋することができる樹脂がある。熱硬化性材料を、例えば、熱可塑性樹脂前駆物質としてLTHC層上に塗布し、引き続いて架橋して架橋中間層を形成してもよい。

40

【0099】

適した熱可塑性材料には、例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリエステル、およびポリイミドなどがある。これらの熱可塑性有機材料を、従来の塗布技術（例えば、溶剤塗布、噴霧塗布、または押し塗布）によって適用してもよい。典型的には、中間層に使用するのに適した熱可塑性材料のガラス転移温度（ T_g ）は、25以上、好ましくは50以上である。いくつかの実施態様において、中間層は、画像形成の間に転写層で達した何れの温度より高い T_g を有する熱可塑性材料を含む。中間層は、画像形成放射線の波長において透過性、吸収性、反射性であるか、またはそれらの特定の組合せのどちらであってもよい。

50

【0100】

中間層材料として適した無機材料には、画像形成光の波長において高度に透過性または反射性である材料を含めて、例えば、金属、金属酸化物、金属硫化物、および無機炭素塗布がある。これらの材料を、従来の技術（例えば、真空スパッタリング、真空蒸着、またはプラズマジェット堆積）によって光-熱変換層に適用してもよい。

【0101】

中間層は、多くの利点を提供する場合がある。中間層は、光-熱変換層からの材料の転写に対してのバリアである場合がある。それはまた、熱的に不安定な材料を転写することができるように、転写層において達する温度を変えることができる。例えば、中間層が熱拡散体として作用し、LTHC層で達成した温度に対して中間層と転写層との間の境界面の温度を制御することができる。これは、転写層の質（すなわち、表面の粗さ、エッジの粗さ、など）を改善することができる。中間層の存在はまた、転写された材料の改善された塑性復原をもたらす場合がある。

10

【0102】

中間層は、例えば、光開始剤、界面活性剤、顔料、可塑剤、および塗布助剤などの添加剤を含んでいてもよい。中間層の厚さは、例えば、中間層の材料、LTHC層の材料および性質、転写層の材料および性質、画像形成輻射線の波長、および画像形成輻射線にドナーシートを露光する時間などの因子に依存する場合がある。ポリマー中間層については、中間層の厚さは典型的には、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲である。無機中間層（例えば、金属または金属化合物中間層）については、中間層の厚さは典型的には、 $0.005\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲である。

20

【0103】

再び図2に戻ると、熱転写層218がドナーシート200に含まれる。転写層218は単独で、または他の材料と組み合わせて、1つ以上の層に配置された、何れかの適した材料を含むことができる。ドナー要素が直接加熱を行われるかまたは光-熱変換材料によって吸収されて熱に変換され得る画像形成輻射線に露光されるとき、転写層218を、何れかの適した転写機構によって一体としてまたは部分において選択的に転写することができる。

【0104】

本発明は、転写層の部分として非晶質母材を形成する重合性非晶質母材形成材料に配置された発光性、電荷輸送性、電荷ブロッキング性、または半導電材料を含む転写層を考察する。本発明は、発光材料としてLEPまたは他の発光分子を含む転写層を考察する。転写層を提供する一つの方法は、発光材料および重合性非晶質母材形成材料をドナー上に溶液塗布して発光材料を含む非晶質母材を形成することによる。この方法において、発光材料および重合性非晶質母材形成材料を、適した相溶性の溶剤を添加することによって可溶化し、スピン塗布、グラビア塗布、マイヤーロッド塗布、ナイフ塗布などによってドナーシート上に塗布することができる。選択された溶剤は好ましくは、ドナーシート中に既に存在している層と有害に相互作用（例えば、膨張または溶解）しない。次に、塗布を任意にアニールすることができ、溶剤を蒸発させて非晶質母材を含む転写層を残す。

30

【0105】

次いで、転写層を、ドナー要素から、隣接して配置された受容基材に選択的に熱転写することができる。多層構造体が単一ドナーシートを用いて転写されるように、必要ならば、1つより多い転写層が存在してもよい。付加的な転写層が、重合性非晶質母材形成材料または何か他の材料を含むことができる。受像基板[MBW1]は、ガラス、透明フィルム、反射フィルム、金属、半導体、およびプラスチックなどであるがそれらに限定されない特定の適用に適した何れの品目であってもよい。例えば、受容基材は、表示の適用に適した何れのタイプの基材または表示要素であってもよい。液晶表示または発光型表示などの表示に使用するのに適した受像基材には、可視光線に本質的に透過性である硬質または可撓性の基材がある。適した硬質の受容体の例には、インジウムスズ酸化物で塗布またはパターン化されるかまたは低温ポリ-シリコン(LTPS)または有機トランジスタを含め

40

50

て他のトランジスタ構造体で回路化されるガラスおよび硬質のプラスチックがある。

【0106】

適した可撓性基材には、本質的に透明且つ透過性のポリマーフィルム、反射フィルム、半透過フィルム、偏光フィルム、多層光学フィルムなどがある。可撓性基材はまた、電極材料またはトランジスタで塗布またはパターン化されることができ、例えば、トランジスタアレイが仮キャリア基板上に形成された後に可撓性基材上に直接形成されるかまたは可撓性基材に転写される。適したポリマー基材には、ポリエステルベース（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアセタールなど）、セルロースエステルベース（例えば、三酢酸セルロース、酢酸セルロース）、および支持体として用いられる他の従来のポリマーフィルムがある。プラスチック基材上にOELを作製するために、バリアフィルムまたは塗布をプラスチック基材の一方または両方の表面の上に備えて望ましくないレベルの水、酸素等に暴露することから有機発光素子およびそれらの電極を保護することが、しばしば望ましい。

10

【0107】

受像基材を、電極、トランジスタ、コンデンサー、絶縁リブ、スペーサ、カラーフィルター、黒色母材、正孔輸送層、電子輸送層の他、電子表示に有用な他の要素または他の素子の何れかの1つ以上で予備パターン化することができる。

【0108】

本発明は、偏光発光OEL表示および素子を考察する。1つの実施態様において、発光する、および異なった色を有する光を放射することができる隣接した素子を有するOEL表示を作製することができる。例えば、図3は、基材320上に配置された複数のOEL素子310を備えるOEL表示300を示す。異なった光の色を放射する隣接した素子310を作製することができる。

20

【0109】

素子310間に示した分離は、説明に役立つだけのものである。隣接した素子は、表示基材上に1つより多い方向で、分離、接触、重複させる等、またはこれらの異なった組合せであってもよい。例えば、平行なストライプの透明導電性アノードのパターンを基材上に形成した後、正孔輸送材料のストライプのパターンおよび赤、緑、および青の発光LEP層のストライプの反復パターンを形成し、その後、アノードストライプに垂直に方向付けしたカソードのストライプのパターンを形成することができる。かかる構造体は、受光型マトリクス表示の形成に適している場合がある。他の実施態様において、透明導電性アノードパッドを、基材上に2次元のパターンとして設けることができ、発光型マトリクス表示の作製に適しているような、1つ以上のトランジスタ、コンデンサーなどの電子回路のアドレスと結合することができる。次に、発光層などの他の層を、単一層として塗布または堆積することができ、またはアノードもしくは電子素子の上にパターン化することができる（例えば、平行なストライプ、アノードと等しい2次元のパターンなど）。他の何れかの適した構造体もまた、本発明によって考察される。

30

【0110】

1つの実施態様において、表示300は多色表示であってもよい。それ故に、発光素子と視認者との間に任意の偏光子330を配置し、表示のコントラストを増強することが望ましい場合がある。典型的な実施態様において、素子310の各々が発光する。図3に示した一般的な構造体に包含される多くの表示および素子構造体がある。それらの構造体のいくつかを、以下の通り考察する。

40

【0111】

OELバックライトは、発光層を備えることができる。構造体には、無塗布または回路付き基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変化層、およびOEL素子に適した他の層および材料を挙げることができる。又、構造体には、偏光子、拡散体、光ガイド、レンズ、光制御フィルム、輝度増強フィルムなどを挙げることができる。適用には、例えば、発光材料がサーマルスタンプ転写、積層転

50

写、抵抗ヘッド感熱印刷などによって提供される場合、白色または単一色大面積単一ピクセルランプ、レーザによる熱転写によってパターン化された多数の近接して隔置された発光層を有する白色または単一色大面積単一電極対ランプ、およびチューナブルカラー多数電極大面積ランプ、などがある。

【0112】

低解像度OEL表示は、発光層を含むことができる。構造体には、無塗布または回路付き基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変化層、およびOEL素子に適した他の層および材料を挙げることができる。又、構造体には、偏光子、拡散体、光ガイド、レンズ、光制御フィルム、輝度増強フィルムなどを挙げることができる。適用には、グラフィックインジケータランプ（例えば、アイコン）、セグメント化英数字表示（例えば、電気器具の時刻表示器）、小型白黒受光型または発光型マトリクス表示、集積表示の一部として小型白黒受光型または発光型マトリクス表示とグラフィックインジケータランプの両方（例えば、携帯電話の表示）、使用される屋外表示に適している場合があるような、大面積ピクセル表示タイル（例えば、各々、比較的小数のピクセルを有する複数のモジュール、またはタイル）、および安全表示の適用などがある。

10

【0113】

高解像度OEL表示は、発光層を備えることができる。構造体には、無塗布または回路付き基板、アノード、カソード、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層、発光層、色変化層、およびOEL素子に適した他の層および材料を挙げることができる。又、構造体には、偏光子、拡散体、光ガイド、レンズ、光制御フィルム、輝度増強フィルムなどを挙げることができる。適用には、発光型または受光型マトリクスマルチカラーまたはフルカラー表示、発光型または受光型マトリクスマルチカラーまたはフルカラー表示とセグメント化またはグラフィックインジケータランプの両方（例えば、同じ基板上にレーザによる高解像度素子の転写とアイコンのサーマルホットスタンプ）、および安全表示の適用がある。

20

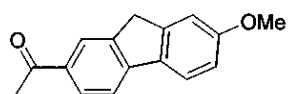
【実施例】

【0114】

実施例1：1-(7-メトキシ-フルオレン-2-イル)-エタノンの合成

【化15】

30



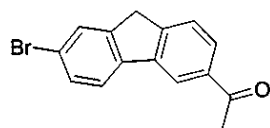
カジガエシ (Kajigaeshi) ら著 Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3569~3572 (1979年) またはグレイ (Gray) ら著, J. Chem. Soc., 1955; 2686~2688 により、フルオレン-2-イルメチルエーテルを塩化アセチル / AlCl₃ でアシル化することによって 1-(7-メトキシ-フルオレン-2-イル)-エタノンを調製する。

40

【0115】

実施例2：1-(7-ブロモ-9H-フルオレン-2-イル)-エタノンの合成

【化16】

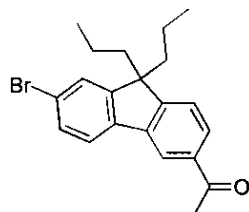


ツノ (Tsuno) ら著、Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 601~607 (1978年) により、2-ブロモフルオレン (ウイスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカルカンパニー (Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)) 製) と無水酢酸 / $AlCl_3$ / ニトロベンゼンとの反応によって 1-(7-ブロモ-9H-フルオレン-2-イル)-エタノン を調製する。

【0116】

実施例 3 : 1-(7-ブロモ-9,9-ジプロピル-9H-フルオレン-2-イル)-エタノンの合成

【化17】



ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (3.19 g、14 mmole、0.077 eq) および 1-(7-ブロモ-9H-フルオレン-2-イル)-エタノン (52.26 g、182 mmole、1 eq) を 178 mL の DMSO 中で懸濁した。50% NaOH 水溶液 (80 mL) を添加する。次に、1-ブロモプロパン (59.88 g、437 mmole、2.4 eq) を少しずつ添加する。反応物を 2 時間、室温で攪拌してから止め、次いで、水性層をエーテルで抽出する。混合エーテル層を 5 回、水で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥させる。次に、有機層を濾過し、蒸発させて乾燥させ、残留物をシリカゲルカラムでフラッシュクロマトグラフを実施し、1-(7-ブロモ-9,9-ジプロピル-9H-フルオレン-2-イル)-エタノン を生じた。

【0117】

実施例 4 : トリプロミド (A) の合成

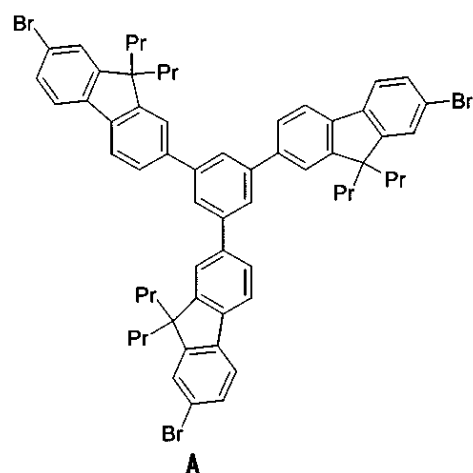
【化18】

10

20

30

40



10

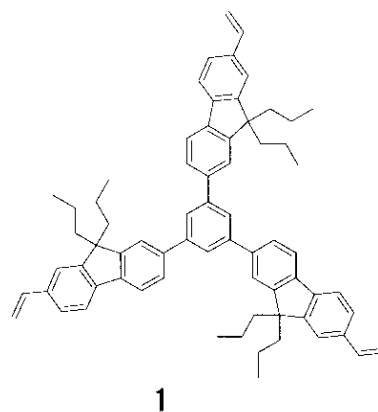
150 mL の p - シメンに溶かした実施例 3 の 1 - (7 - ブロモ - 9 , 9 - ジプロピル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - エタノン (20 g , 53 . 9 mmol) と p - Me C₆H₄SO₃H (0 . 3 g) との混合物をディーンスターク装置で 3 日間、還流し、化合物 A を生じる。

20

【 0 1 1 8 】

実施例 5 : 重合性非晶質母材形成化合物 1 の合成

【 化 1 9 】



30

化合物 1 を、W . A . ヌーゲント (W . A . Nugent) および R . J . マッキンニー (R . J . McKinney) 著、J . Org . Chem . , 50 , 5370 ~ 5372 (1985 年) に記載されていると同様な方法によって合成することができる。THF に溶かした実施例 4 のトリプロミド A (1 mmol) および [ビス (ジメチルホスフィン) エタン] ニッケル (II) クロリド (0 . 03 mmol) を、室温でビニルマグネシウムプロミド (3 . 75 mL , 1 . 0 M の THF 溶液) で処理した。反応が終了した後、それを半飽和 NH₄Cl 水溶液で急冷する。この混合物をエーテルで抽出し、エーテルの蒸発後に生成物が得られる。

40

【 0 1 1 9 】

実施例 6 : アジド部分を有する重合性非晶質母材形成化合物の合成

アジド化合物を、P . A . S . スミス (P . A . S . Smith) 、C . D . ロウ (C . 50

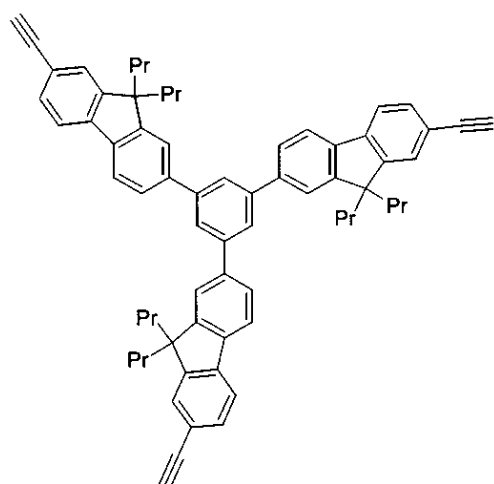
D. Rowe) および L. B. ブルーナー (L. B. Bruner) 著、J. Org. Chem., 34, 3430~3433 (1969年) に記載されているのと同様な方法によって合成することができる。エーテル (10 mL) 中に溶かした実施例 4 のトリプロミド A (1 mmol) をゆるやかな還流しながらマグネシウム削り屑 (4 mmol) で処理する。反応が終了した後、反応混合物を、0 のエーテル 10 mL 中の p-トルエンスルホニルアジド (3.3 mmol) の溶液に添加する。添加が終わると、ピロリン酸四ナトリウム十水化物 (3 mmol) 水溶液を滴下する。一晩、攪拌した後に、エーテル層を分離し、CaCl₂ で乾燥させ、石油エーテルで酸化アルミニウムカラムで溶出することによって精製する。石油エーテルの蒸発により、生成物を生じる。

【0120】

10

実施例 7 : アセチレン部分を有する重合性非晶質母材形成化合物の合成

【化 20】



20

実施例 4 のトリプロミド A (30.0 mmol) を、アルゴン雰囲気下、ジエチルアミン (250 mL) に溶解する。ヨウ化銅 (50 mg) およびジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (II) (400 mg) を、攪拌した溶液に添加する。トリメチルシリルアセチレン (10.6 g、108 mmol) を添加し、混合物を 7 時間、50 で加熱した。冷却した後に、ジエチルアミンプロミドヒドロプロミドの形成された沈殿物を濾過し、エーテルで洗浄する。次に、混合濾液を蒸発させて乾燥させ、次いで、残留物をカラムでクロマトグラフを実施する (Al₂O₃担体、石油エーテル (light petroleum ether))。成果物を 1 時間、室温で攪拌しながら MeOH - NaOH の混合物 (50 mL、30 mL 1 M) で処理する。有機溶剤を蒸発させ、残留物をエーテルで抽出し、乾燥させる (Na₂SO₄)。溶剤を除去することにより、生成物を生じ、それを昇華によって精製することができる。

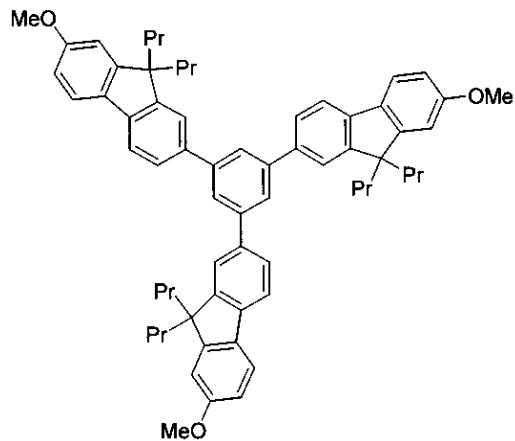
30

40

【0121】

実施例 8 : メトキシド部分を有する重合性非晶質母材形成化合物の合成

【化 21】



10

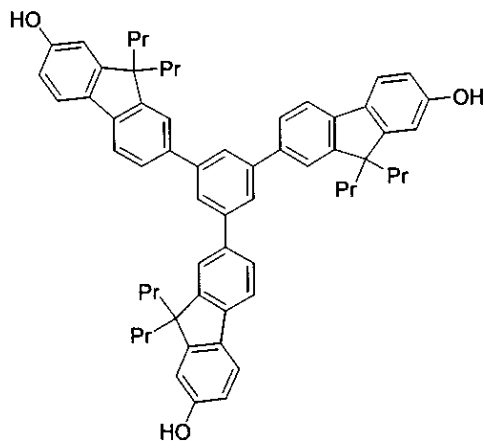
この化合物は、実施例 4 のトリプロミド A の調製と同じ一般的な方法によって製造されるが、ただし、1 - (7 - プロモ - 9 , 9 - ジプロピル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - エタノンの代わりに 1 - (7 - メトキシ - フルオレン - 2 - イル) - エタノン (実施例 1) を用いる。

20

【 0 1 2 2 】

実施例 9 : ヒドロキシル部分を有する重合性非晶質母材形成化合物の合成

【 化 2 2 】



30

B B r₃ を用いて標準条件下で実施例 8 の化合物の脱メチル化によって、このアルコールを合成することができる。

40

【 0 1 2 3 】

あるいは、M . F . ホーソーン (M . F . Hawthorne)、J . Org . Chem . , 22 , 1001 (1957 年) に記載されていると同様な方法によって、このアルコールを合成することができる。エーテル (10 mL) 中に溶かした実施例 4 (1 mmole) のトリプロミド A を、ゆるやかな還流しながらマグネシウム削り屑 (4 mmole) で処理する。反応が終了した後、それを、- 78 のエーテル 10 mL に溶かしたエーテルホウ酸メチル (3 . 3 mmole) の溶液に添加する。添加が終わると、10 % の HCl を 3 mL 添加しながら反応物を室温に昇温させる。エーテル層を分離し、数回、水で洗浄した。次に、10 % の H₂O₂ を 3 mL、エーテル層に添加する。次いで、エーテル層

50

を $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液で洗浄し、過剰な H_2O_2 を除去する。エーテルの蒸発により、生成物を生じる。

【0124】

実施例10：ペルフルオロビニルエーテル部分を有する重合性非晶質母材形成化合物の合成

この化合物を、米国特許第5,023,380号の実施例1に記載されていると同様な方法によって実施例4のトリブロミドAから合成することができる。

【0125】

実施例11：メタクリレート部分を有する重合性非晶質母材形成化合物の合成

代表的なアシル化条件下で実施例9のアルコールをメタクリロイルクロリドと反応させることによつて、このメタクリレート化合物を前記アルコールから合成することができる。

【0126】

本発明は、上に記載した特定の実施例に限定されると考えられるべきではなく、添付した請求項に明白に示される本発明のすべての態様にわたると理解されるべきである。本発明が適用可能である様々な改良、同等の方法、並びに多数の構造は、本明細書の検討すると、本発明の技術分野の当業者には容易に理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0127】

【図1】有機エレクトロルミネセンス表示構造体の略側面図である。

【図2】本発明による、材料を転写するためのドナーシートの略側面図である。

【図3】本発明による有機エレクトロルミネセンス表示の略側面図である。

【図4A】有機エレクトロルミネセンス素子の第1の実施態様の略側面図である。

【図4B】有機エレクトロルミネセンス素子の第2の実施態様の略側面図である。

【図4C】有機エレクトロルミネセンス素子の第3の実施態様の略側面図である。

【図4D】有機エレクトロルミネセンス素子の第4の実施態様の略側面図である。

【図4E】有機エレクトロルミネセンス素子の第5の実施態様の略側面図である。

【図4F】有機エレクトロルミネセンス素子の第6の実施態様の略側面図である。

10

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 February 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/017732 A1

- (51) International Patent Classification: **H05B 33/10** MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US02/26043
- (22) International Filing Date: 15 August 2002 (15.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
 - 09/931,598 16 August 2001 (16.08.2001) US
 - 10/208,910 30 July 2002 (30.07.2002) US
- (71) Applicant: **3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY** [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: **WOLK, Martin, B.**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); **BELLMANN, Erika**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); **LI, Yingbo**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); **ROBERTS, Ralph, R.**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); **BENTSEN, James, G.**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: **BLACK, Bruce, E.**, et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, FE, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GU, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:

with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/017732 A1

(54) Title: METHOD AND MATERIALS FOR PATTERNING OF A POLYMERIZABLE, AMORPHOUS MATRIX WITH ELECTRICALLY ACTIVE MATERIAL DISPOSED THEREIN

(57) Abstract: In a method of making an organic electroluminescent device, a transfer layer is solution coated on a donor substrate. The transfer layer includes a polymerizable, amorphous matrix with a light emitting material disposed in the matrix. The transfer layer is then selectively patterned on a receptor. The polymerizable, amorphous matrix is then polymerized. Examples of patterning methods include laser thermal transfer or thermal head transfer. The method and associated materials can be used to form, for example, organic electroluminescent devices.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

**METHOD AND MATERIALS FOR PATTERNING OF A POLYMERIZABLE,
AMORPHOUS MATRIX WITH ELECTRICALLY ACTIVE MATERIAL
DISPOSED THEREIN**

5 **Background**

Pattern-wise thermal transfer of materials from donor sheets to receptor
substrates has been proposed for a wide variety of applications. For example, materials
can be selectively thermally transferred to form elements useful in electronic displays
and other devices. Specifically, selective thermal transfer of color filters, black matrix,
10 spacers, polarizers, conductive layers, transistors, phosphors, and organic
electroluminescent materials have all been proposed.

Summary of the Invention

The present invention is directed to materials and methods for patterning a
polymerizable, amorphous matrix with electrically active material, such as a light
15 emitting material, disposed in the matrix, as well as the devices formed using the
materials and methods. One embodiment of the invention includes a method of making
an organic electroluminescent device. A transfer layer is disposed (for example,
solution coated) on a donor substrate. The transfer layer includes a polymerizable,
amorphous matrix with a light emitting material disposed in the matrix. A portion of
20 the transfer layer is selectively thermally transferred to a receptor. The polymerizable,
amorphous matrix of the portion of the transfer layer transferred to the receptor is then
polymerized. Optionally, the light emitting material or a component of the light
emitting material is also polymerizable and polymerizes with the polymerizable,
amorphous matrix.

25 Another embodiment is a donor sheet that includes a substrate and a transfer
layer. The transfer layer includes a polymerizable, amorphous matrix and a light
emitting material disposed in the matrix. The transfer layer is capable of being
selectively thermally transferred from the donor sheet to a proximally located receptor.
The donor sheet can also include other layers such as a light-to-heat conversion layer,
30 an interlayer, an underlayer, or one or more additional transfer layers.

Yet another embodiment is an electroluminescent device having a first
electrode, a second electrode, and a light emitting layer disposed between the first and

WO 03/017732

PCT/US02/26043

second electrodes. The light emitting layer includes a polymerized organic matrix with a light emitting material disposed in the matrix.

Brief Description of the Drawings

The invention may be more completely understood in consideration of the following detailed description of various embodiments of the invention in connection with the accompanying drawings, in which:

Figure 1 is a schematic side view of an organic electroluminescent display construction;

Figure 2 is a schematic side view of a donor sheet for transferring materials according to the present invention;

Figure 3 is a schematic side view of an organic electroluminescent display according to the present invention;

Figure 4A is a schematic side view of a first embodiment of an organic electroluminescent device;

Figure 4B is a schematic side view of a second embodiment of an organic electroluminescent device;

Figure 4C is a schematic side view of a third embodiment of an organic electroluminescent device;

Figure 4D is a schematic side view of a fourth embodiment of an organic electroluminescent device;

Figure 4E is a schematic side view of a fifth embodiment of an organic electroluminescent device; and

Figure 4F is a schematic side view of a sixth embodiment of an organic electroluminescent device.

While the invention is amenable to various modifications and alternative forms, specifics thereof have been shown by way of example in the drawings and will be described in detail. It should be understood, however, that the intention is not to limit the invention to the particular embodiments described. On the contrary, the intention is to cover all modifications, equivalents, and alternatives falling within the spirit and scope of the invention.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

Detailed Description

The present invention contemplates materials and methods for the thermal patterning of a polymerizable, amorphous matrix with an electrically active material disposed therein. Such methods and materials can be used to form devices including
5 organic electronic devices and displays that include electrically active organic materials, and in particular that contain light emitting polymers or other light emitting molecules. Examples of organic electronic devices that can be made include organic transistors, photovoltaic devices, organic electroluminescent (OEL) devices such as organic light emitting diodes (OLEDs), and the like. In addition, these materials and
10 methods can also be useful for non-thermal printing, patterning, and transfer methods including, for example, inkjet printing, screen printing, and photolithographic patterning.

The terms "active" or "electrically active", when used to refer to a layer or material in an organic electronic device, indicate layers or materials that perform a
15 function during operation of the device, for example producing, conducting, or semiconducting a charge carrier (e.g., electrons or holes), producing light, enhancing or tuning the electronic properties of the device construction, and the like. The term "non-active" refers to materials or layers that, although not directly contributing to functions as described above, may have some non-direct contribution to the assembly
20 or fabrication or to the functionality of an organic electronic device.

Organic electroluminescent (OEL) display or device refers to electroluminescent displays or devices that include an organic emissive material, whether that emissive material includes a small molecule (SM) emitter (e.g., nonpolymeric emitter), a SM doped polymer, a light emitting polymer (LEP), a doped
25 LEP, a blended LEP, or another organic emissive material whether provided alone or in combination with any other organic or inorganic materials that are functional or non-functional in the OEL display or devices

R.H. Friend, et al. ("Electroluminescence in Conjugated Polymers" Nature, 397, 1999, 121.), describe one mechanism of electroluminescence as including the "injection
30 of electrons from one electrode and holes from the other, the capture of oppositely charged carriers (so-called recombination), and the radiative decay of the excited electron-hole state (exciton) produced by this recombination process."

WO 03/017732

PCT/US02/26043

Materials for OEL devices can be small molecule (SM) or polymeric in nature. SM materials include charge transporting, charge blocking, semiconducting, and electroluminescent organic and organometallic compounds. Generally, SM materials can be vacuum deposited or evaporated to form thin layers in a device. In practice, multiple layers of SMs are typically used to produce efficient OELs since a given material generally does not have both the desired charge transport and electroluminescent properties.

LEP materials are typically conjugated polymeric or oligomeric molecules that preferably have sufficient film-forming properties for solution processing.

Conventionally, LEP materials are utilized by casting a solvent solution of the LEP material on a substrate, and evaporating the solvent, thereby leaving a polymeric film. Other methods for forming LEP films include ink jetting and extrusion coating. Alternatively, LEPs can be formed *in situ* on a substrate by reaction of precursor species. Efficient LEP lamps have been constructed with one, two, or more organic layers.

OELs can also be fabricated with one or more molecular glasses. Molecular glass is the term used to describe organic, low molar mass, amorphous, film-forming compounds. Hole transporting, electron transporting, and bipolar molecular glasses are known including those described in J.V. Grazulevicius, P. Strohrriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa (ed.), 10, 2001, 233. The solubility of the molecular glasses can limit the ways in which multilayer electronic structures are conventionally created. For example, it may not be possible to solution coat a light emitting polymer layer on top of a hole transport layer of a molecular glass if the materials of the two layers are soluble in the same solvents. Devices have been previously formed with, for example, solution coated hole transport layers and vapor deposited emission and electron transport layers.

As an example of device structure, Figure 1 illustrates an OEL display or device 100 that includes a device layer 110 and a substrate 120. Any other suitable display component can also be included with display 100. Optionally, additional optical elements or other devices suitable for use with electronic displays, devices, or lamps

WO 03/017732

PCT/US02/26043

can be provided between display 100 and viewer position 140 as indicated by optional element 130.

In some embodiments like the one shown, device layer 110 includes one or more OEL devices that emit light through the substrate toward a viewer position 140. The viewer position 140 is used generically to indicate an intended destination for the emitted light whether it be an actual human observer, a screen, an optical component, an electronic device, or the like. In other embodiments (not shown), device layer 110 is positioned between substrate 120 and the viewer position 140. The device configuration shown in Figure 1 (termed "bottom emitting") may be used when substrate 120 is transmissive to light emitted by device layer 110 and when a transparent conductive electrode is disposed in the device between the emissive layer of the device and the substrate. The inverted configuration (termed "top emitting") may be used when substrate 120 does or does not transmit the light emitted by the device layer and the electrode disposed between the substrate and the light emitting layer of the device does not transmit the light emitted by the device.

Device layer 110 can include one or more OEL devices arranged in any suitable manner. For example, in lamp applications (e.g., backlights for liquid crystal display (LCD) modules), device layer 110 might constitute a single OEL device that spans an entire intended backlight area. Alternatively, in other lamp applications, device layer 110 might constitute a plurality of closely spaced devices that can be contemporaneously activated. For example, relatively small and closely spaced red, green, and blue light emitters can be patterned between common electrodes so that device layer 110 appears to emit white light when the emitters are activated. Other arrangements for backlight applications are also contemplated.

In direct view or other display applications, it may be desirable for device layer 110 to include a plurality of independently addressable OEL devices that emit the same or different colors. Each device might represent a separate pixel or a separate sub-pixel of a pixilated display (e.g., high resolution display), a separate segment or sub-segment of a segmented display (e.g., low information content display), or a separate icon, portion of an icon, or lamp for an icon (e.g., indicator applications).

In at least some instances, an OEL device includes a thin layer, or layers, of one or more suitable organic materials sandwiched between a cathode and an anode. When

WO 03/017732

PCT/US02/26043

activated, electrons are injected into the organic layer(s) from the cathode and holes are injected into the organic layer(s) from the anode. As the injected charges migrate towards the oppositely charged electrodes, they may recombine to form electron-hole pairs which are typically referred to as excitons. The region of the device in which the excitons are generally formed can be referred to as the recombination zone. These excitons, or excited state species, can emit energy in the form of light as they decay back to a ground state.

Other layers can also be present in OEL devices such as hole transport layers, electron transport layers, hole injection layer, electron injection layers, hole blocking layers, electron blocking layers, buffer layers, and the like. In addition, photoluminescent materials can be present in the light emitting layer or other layers in OEL devices, for example, to convert the color of light emitted by the electroluminescent material to another color. These and other such layers and materials can be used to alter or tune the electronic properties and behavior of the layered OEL device, for example to achieve a desired current/voltage response, a desired device efficiency, a desired color, a desired brightness, and the like.

Figures 4A to 4F illustrate examples of different OEL device configurations. Each configuration includes a substrate 250, an anode 252, and a cathode 254. The configurations of Figures 4C to 4F also include a hole transport layer 258 and the configurations of Figures 4B and 4D to 4F include an electron transport layer 260. These layers conduct holes from the anode or electrons from the cathode, respectively. Each configuration also includes a light emitting layer 256a, 256b, 256c that includes light emitting material such as one or more light emitting polymers or other light emitting molecules (e.g., small molecule light emitting compounds) disposed in a polymerized organic matrix, according to the invention. The light emitting layer 256a includes a hole transport material, the light emitting layer 256b includes an electron transport material, and the light emitting layer 256c includes both hole transport material and electron transport material. In some embodiments, the hole transport material or electron transport material is a material that forms the polymerized organic matrix which contains the light emitting polymer or other light emitting molecules. In other embodiments, a separate polymerized organic matrix material is used. In addition, the hole transport material or electron transport material in the light emitting

WO 03/017732

PCT/US02/26043

layer 256a, 256b, 256c can be the same as or different from the material used in the hole transport layer 258 or electron transport layer 260, respectively.

Generally, the polymerized organic matrix is formed by combining the light emitting material with a polymerizable organic material that is capable of forming an amorphous matrix. The polymerizable, amorphous matrix-forming material can include, for example, one or more amorphous matrix-forming compounds that includes polymerizable moieties. Optionally, a crosslinker that is capable of reacting with the polymerizable moieties can also be included. The light emitting material (or one or more components, for example, one or more light emitting polymers or small molecules, of the light emitting material) is optionally polymerizable with the polymerizable, amorphous matrix-forming material. This composition can also optionally include, for example, other polymerizable or inert (e.g., non-polymerizable) materials (including inert polymers) such as binders, hole transport materials, electron transport materials, and semiconducting materials.

This composition is typically disposed on a donor sheet as a transfer layer to form a polymerizable, amorphous matrix with the light emitting material disposed in the matrix. The transfer layer (optionally, with one or more other transfer layers) is then selectively thermally transferred from the donor sheet to a receptor, as described below. The polymerizable, amorphous matrix-forming material can then be polymerized after transfer to form the polymerized organic matrix.

The anode 252 and cathode 254 of the OEL device are typically formed using conducting materials such as metals, alloys, metallic compounds, metal oxides, conductive ceramics, conductive dispersions, and conductive polymers, including, for example, gold, platinum, palladium, aluminum, calcium, titanium, titanium nitride, indium tin oxide (ITO), fluorine tin oxide (FTO), and polyaniline. The anode 252 and the cathode 254 can be single layers of conducting materials or they can include multiple layers. For example, an anode or a cathode may include a layer of aluminum and a layer of gold, a layer of calcium and a layer of aluminum, a layer of aluminum and a layer of lithium fluoride, or a metal layer and a conductive organic layer.

The hole transport layer 258 facilitates the injection of holes from the anode into the device and their migration towards the recombination zone. The hole transport layer 258 can further act as a barrier for the passage of electrons to the anode 252. The

WO 03/017732

PCT/US02/26043

hole transport layer 258 can include, for example, a diamine derivative, such as N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (also known as TPD) or N,N'-bis(3-naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (NPB), or a triarylamine derivative, such as, 4,4',4''-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine (TDATA) or 4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)triphenylamine (mTDATA). Other examples include copper phthalocyanine (CuPC); 1,3,5-Tris(4-diphenylaminophenyl)benzenes (TDAPBs); and other compounds such as those described in H. Fujikawa, et al., Synthetic Metals, 91, 161 (1997); Shirota, J. Mater. Chem., 10, 1, (2000); and J.V. Grazulevicius, P. Strohriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa (ed.), 10, 233-274 (2001).

The electron transport layer 260 facilitates the injection of electrons and their migration towards the recombination zone. The electron transport layer 260 can further act as a barrier for the passage of holes to the cathode 254, if desired. As an example, the electron transport layer 260 can be formed using the organometallic compound tris(8-hydroxyquinolato) aluminum (AlQ). Other examples of electron transport materials include 1,3-bis[5-(4-(1,1-dimethylethyl)phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]benzene, 2-(biphenyl-4-yl)-5-(4-(1,1-dimethylethyl)phenyl)-1,3,4-oxadiazole (tBuPBD) and other compounds described in C.H. Chen, et al., Macromol. Symp. 125, 1 (1997); Shirota, J. Mater. Chem., 10, 1, (2000); and J.V. Grazulevicius, P. Strohriegl, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa (ed.), 10, 233 (2001).

A number of methods have been used or tried to make OEL devices. For example, SM light emitting devices have been formed by sequential vapor deposition of hole transporting, emitting, and electron transporting molecules. Although the layers are amorphous when deposited, the layers can crystallize over time, diminishing their charge transport and emission properties. In general, it can be difficult to solution cast SM materials since they tend to form crystallites upon solvent drying or later during the device lifetime.

As another example, light emitting layers based on LEP materials have been fabricated by solution coating a thin layer of the polymer. This method may be suitable for monochromatic displays or lamps. In the case of devices fabricated with solution

WO 03/017732

PCT/US02/26043

casting steps, it is much more difficult to create multilayer devices by multiple solvent casting steps. Multilayer devices could be produced in which layers are cast from different solvents, a first insoluble layer is created *in situ* and a second layer is solvent cast, a first layer is solution cast and a second layer is vapor deposited, or one or both of the layers is crosslinked.

Polymer dispersed small molecule devices have been fabricated by solution casting a blend of a host polymer (e.g. polyvinylcarbazole) and a mixture of one or more small molecule dopants. In general, these devices require high voltages to operate and are not suitable for display applications. In addition, they suffer from the same restrictions for patterning as the LEPs.

Another method of forming devices includes the transfer of one or more transfer layers by laser thermal patterning as described in, for example, U.S. Pat. Nos. 6,242,152; 6,228,555; 6,228,543; 6,221,553; 6,221,543; 6,214,520; 6,194,119; 6,114,088; 5,998,085; 5,725,989; 5,710,097; 5,695,907; and 5,693,446, and in co-assigned U.S. Patent Application Serial Nos. 09/853,062; 09/844,695; 09/844,100; 09/662,980; 09/662,845; 09/473,114; 09/451,984; 09/931,598; 10/004,706; and 10/183,717. The patterning process can depend upon the physical properties of the transfer layer. One parameter is the cohesive, or film strength, of the transfer layer. During imaging, the transfer layer preferably breaks cleanly along the line dividing imaged and unimaged regions to form the edge of a pattern. Highly conjugated polymers which exist in extended chain conformations, such as polyphenylenevinylenes, can have high tensile strengths and elastic moduli comparable to that of polyaramide fibers. In practice, clean edge formation during the laser thermal imaging of light emitting polymers can be challenging. The undesired consequence of poor edge formation is rough, torn, or ragged edges on the transferred pattern.

As an alternative to or improvement on these previous methods and to address some of the above-described difficulties, light emitting material, such as one or more light emitting polymers (LEPs) or other light emitting molecules, can be solution coated as part of a coating composition that includes a polymerizable material capable of forming an amorphous matrix that resists crystallization. The amorphous nature of the matrix can provide low cohesive strength, as compared to typical polymer transfer layers, during transfer from a donor medium to a receptor, as described below. The

WO 03/017732

PCT/US02/26043

amorphous nature of the matrix-forming material may also act to compatibilize more than one electrically active material (e.g. two otherwise incompatible LEPs or an LEP and a phosphorescent emitter). The polymerizable nature of the amorphous matrix-forming material can be used to strengthen the transferred portion of the layer after transfer and provide better durability for the transferred portion, as well as, in at least some instances, improvements in other device properties.

LEPs will be used as an example for the description below, but it will be recognized that other light emitting, semiconducting, hole transporting, electron transporting, or otherwise electrically active molecules could be used in place of or in addition to one or more LEPs. In addition, laser thermal transfer will be used as an example of a method for forming light emitting and other layers, however, it will be recognized that other transfer, patterning, and printing techniques can be used, such as inkjet printing, screen printing, thermal head printing, and photolithographic patterning.

Any organic material can be used for the polymerizable, amorphous matrix-forming material as long as (i) the material can be solution coated to form an amorphous matrix that will resist substantial crystallization during the expected lifetime of the material before transfer of the material to a receptor and (ii) the material can be polymerized after transfer to the receptor. Unless otherwise indicated, any reference to polymerization of the polymerizable, amorphous matrix-forming material includes mechanisms whereby the material is polymerized or otherwise crosslinked. Such polymerization can occur, for example, under thermal- or photo-curing conditions optionally including a photo- or thermal-curing initiator with the polymerizable, amorphous matrix-forming material. The polymerization can occur, for example, between two or more of the same amorphous matrix-forming compounds within the polymerizable, amorphous matrix-forming material (e.g., autopolymerization), between two or more different amorphous matrix-forming compounds within the polymerizable, amorphous matrix-forming organic material (e.g., bifunctional polymerization), or between one or more amorphous matrix-forming compound(s) and a crosslinker within the polymerizable, amorphous matrix-forming material. Preferably, the polymerizable, amorphous matrix-forming material does not substantially polymerize or crosslink prior to transfer from a donor sheet to a receptor.

WO 03/017732

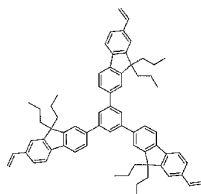
PCT/US02/26043

Suitable polymerizable, amorphous matrix-forming compounds typically include a base structure with two or more polymerizable moieties attached to the base structure. The base structure typically resembles a material that is capable of forming an amorphous matrix. Examples of such materials include those described in U.S.

- 5 Patent Application Serial No. 09/931,598 and references cited therein. Other examples of suitable base structures are described in J.V. Grazulevicius, P. Strohriegel, "Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses", Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, H.S. Nalwa (ed.), 10, 233-274 (2001); Shirota, J. Mater. Chem., 10, 1, (2000); Kreger et al., Synthetic Metals, 119, 163 (2001); PCT
- 10 Patent Applications Publication Nos. WO 99/21935 and WO 00/03565; and Robinson et al., Adv. Mat., 2000, 12(22), 1701. These materials can be used as with base structure onto which the two or more polymerizable moieties are attached.

- The polymerizable moieties can be any group that is can be used to polymerize with other molecules in the polymerizable, amorphous matrix-forming, organic
- 15 material including other polymerizable, amorphous matrix-forming compounds and crosslinkers. In some instances, the light emitting material or one or more of the components of the light emitting material can also polymerize with the polymerizable moieties.

- 20 One example of a suitable polymerizable, amorphous matrix-forming compound is illustrated as Formula 1:

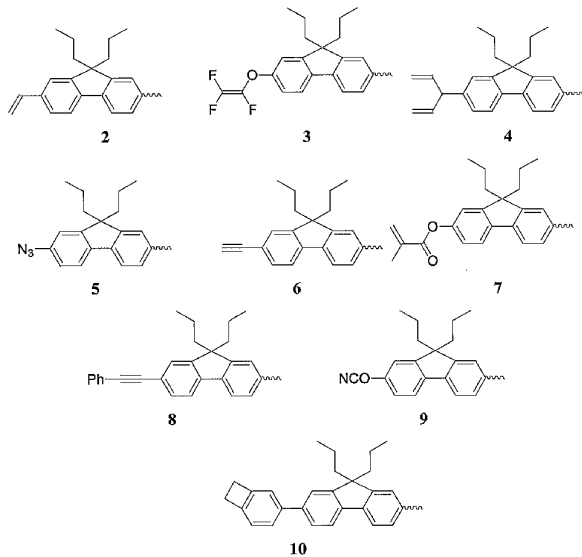
**1**

- where the three vinyl groups correspond to the polymerizable moieties and the remainder of the molecule is the base structure. It will be recognized that another
- 25 suitable material could be made with only two vinyl groups and the third vinyl group replaced by any other moiety (including hydrogen). Other suitable materials can be

WO 03/017732

PCT/US02/26043

made using other polymerizable moieties. For example, one or more of the structures 2 (with polymerizable vinyl groups) of Formula 1 can be replaced by any of the structures 3-10 with polymerizable moieties other than vinyl groups, for example, polymerizable perfluorovinylether groups (3), pentadienyl groups (4), azide groups (5), alkynyl groups (6), (meth)acrylate groups (7), phenylalkynyl groups (8), isocyanato groups (9), and benzocyclobutane groups (10):



15 Other polymerizable moieties include, for example, hydroxyls, oxetanes, thiiranes, epoxides and alkoxy silanes.

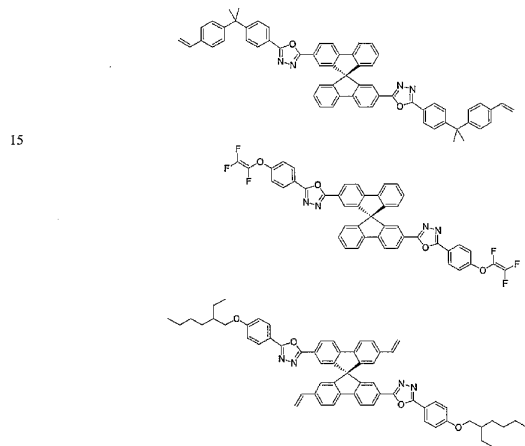
The polymerizable moieties can be selected so that the polymerizable moieties will react with the same polymerizable moieties on another molecule or with another polymerizable moiety on a different molecule. In some embodiments, all of the
20 polymerizable moieties of a particular polymerizable, amorphous matrix-forming

WO 03/017732

PCT/US02/26043

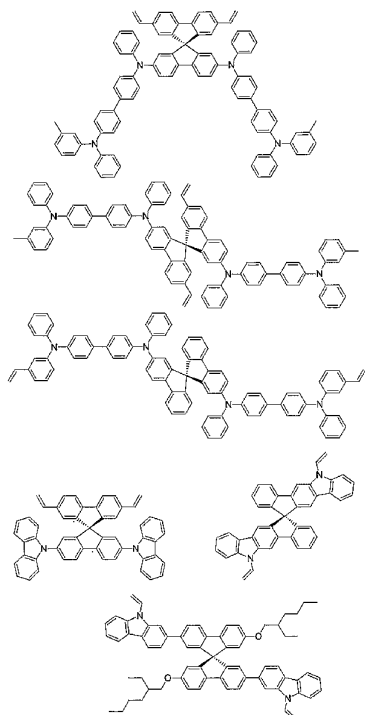
compound are the same. In other embodiments, two or more different polymerizable moieties can be disposed on a polymerizable, amorphous matrix-forming compound. These two or more different polymerizable moieties can be chosen such that one of the types of moieties will polymerize or crosslink with another of the types of moieties (for example, azide and alkyne; acid and epoxide; acid and isocyanate; alcohol and isocyanate; and alcohol and silane are examples of combinations of polymerizable moieties that can be used). As an alternative to providing both types of polymerizable moieties on a single compound, the polymerizable, amorphous matrix-forming material can include two or more different compounds with, for example, one type of polymerizable moiety attached to one compound and another type of polymerizable moiety attached to another compound. The two compounds can then react and polymerize together.

Other examples of suitable polymerizable, amorphous matrix-forming compounds include, but are not limited to, the following:



WO 03/017732

PCT/US02/26043

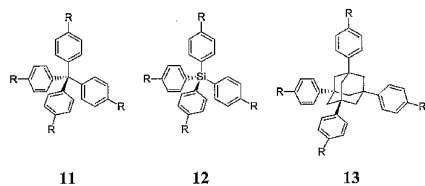


5

Examples of suitable base structures to which polymerizable moieties can be attached include structures having a tetrahedral core with pendant electrically active groups. Examples of such structures include tetraphenyl methanes **11**, tetraphenyl silanes **12**, and tetraphenyl adamantanes **13**, as well as tetraphenyl germanes, tetraphenyl plumbanes, and tetraphenyl stannanes (i.e., replace Si in **12** with Ge, Pb, or Sn, respectively):

WO 03/017732

PCT/US02/26043

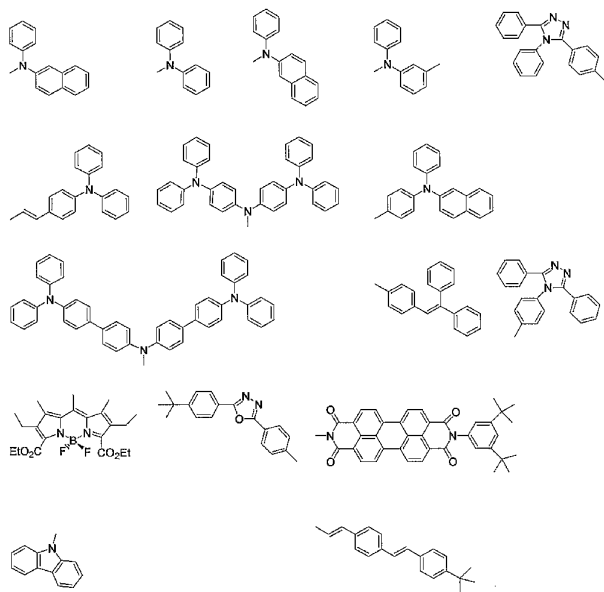


Each R is independently a substituent containing one or more conjugated functional groups (for example, aryl, arylene, heteroaryl, heteroarylene, alkenyl, or alkenylene) that stabilize holes (e.g. as cation radicals), electrons (e.g. as anion radicals), or act as a chromophore. Each R substituent can be the same as or different from the other R substituents. When all the R substituents are the same, the molecule typically has some symmetry. When at least one of the R substituents is different, the molecule has asymmetry which may further facilitate the formation and retention of an amorphous matrix. In some instances, R includes an aromatic ring that is fused to the phenyl group to which R is attached to form, for example, a substituted or unsubstituted naphthyl or other fused ring structure. Examples and further descriptions of such materials can be found in, for example, PCT Patent Application Publication No. WO 00/03565 and Robinson et al., *Adv. Mat.*, 2000, 12(22), 1701. Generally, the polymerizable moieties are functional groups coupled to the R substituents.

In some embodiments, the R substituents include one or more conjugated structures having, for example, one or more alkenyl, alkenylene, aryl, arylene (e.g., phenylene, naphthylene, or anthrylene), heteroaryl, or heteroarylene functional groups. The substituents can have extended π -conjugated systems which can include heteroatoms such as nitrogen and oxygen. The conjugated systems can include electron rich moieties (e.g. a triarylamine) to stabilize cation radicals (e.g. holes), electron poor moieties to stabilize anion radicals (e.g. electrons), or a HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital) gap in the ultraviolet to visible range to act as a chromophore. Examples of suitable R groups include, but are not limited to, the following:

WO 03/017732

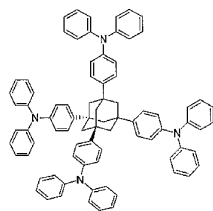
PCT/US02/26043



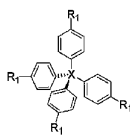
Specific examples of suitable tetrahedral base structures include structures 14-16:

WO 03/017732

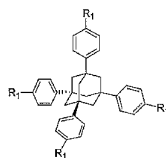
PCT/US02/26043



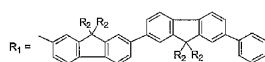
14



15



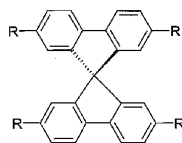
16



- 5 X is C, Si, Ge, Pb, or Sn and R₂ is H or alkyl. Structures 15 and 16 include fluorene moieties that can be chromophoric. These particular fluorenes typically have band gaps in the blue to ultraviolet range. Such materials can be useful with LEPs that emit in the red or green regions so that emission is primarily or exclusively from the LEP.

Also among this type of base structures are spiro structures such as structures

- 10 17-19:

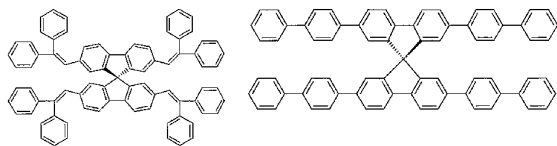


17

17

WO 03/017732

PCT/US02/26043



18

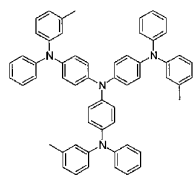
19

- where each R is independently a conjugated structure having one or more alkenyl, alkenylene, aryl, arylene (e.g., phenylene, naphthylene, or anthrylene), heteroaryl, or heteroarylene functional groups. The substituents can have extended π -conjugated systems which can include heteroatoms such as nitrogen and oxygen. The conjugated systems can include electron rich moieties (e.g. a triarylamine) to stabilize cation radicals (e.g. holes), electron poor moieties to stabilize anion radicals (e.g. electrons), or a HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital) gap in the ultraviolet to visible range to act as a chromophore.
- Again, the polymerizable moieties would be functional groups coupled to the R substituents or phenyl groups of these base structures.

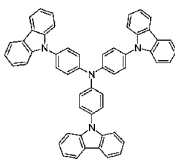
- Other base structures that can be used in polymerizable, amorphous matrix-forming compounds include dendrimers. Dendrimeric structures have a core moiety with three or more dendritic substituents extending from the core moiety. Examples of suitable core moieties include triphenylamine, benzene, pyridine, pyrimidine, and others described in PCT Patent Application Serial No. WO 99/21935. The dendritic substituents typically contain two or more aryl, arylene (e.g., phenylene), heteroaryl, heteroarylene, alkenyl, or alkenylene substituents. In some embodiments, the substituents can be conjugated structures having one or more alkenyl, alkenylene, aryl, arylene (e.g., phenylene, naphthylene, or anthrylene), heteroaryl, or heteroarylene moieties. The dendritic substituents can be the same or different. Generally, the polymerizable moieties are coupled to the dendritic substituents. Examples of dendrimeric compounds include starburst compounds based on, for example, triphenylamines, such as compounds 20-26:

WO 03/017732

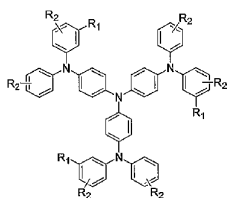
PCT/US02/26043



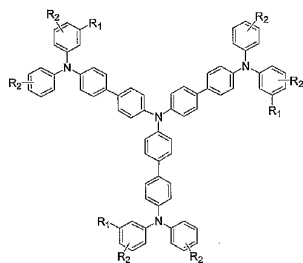
20



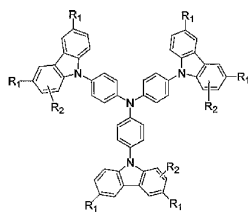
21



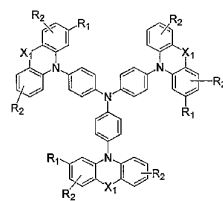
22



23



24

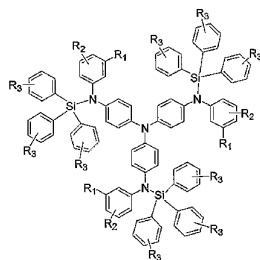


25

5

WO 03/017732

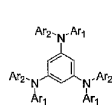
PCT/US02/26043



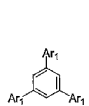
26

Each R_1 and R_2 is independently H, F, Cl, Br, I, -SH, -OH, alkyl, aryl, heteroaryl, fluoroalkyl, fluoroalkylalkoxy, alkenyl, alkoxy, amino, or alkyl-COOH. Each R_3 is independently H, F, Cl, Br, I, alkyl, fluoroalkyl, alkoxy, aryl, amino, cyano, or nitro. Each X_1 is independently O, S, Se, NR_3 , BR_3 , or PR_3 . The alkyl, aryl, and heteroaryl portions of any of these substituents can be substituted or unsubstituted. Each R_1 , R_2 , R_3 , and X_1 can be the same as or different from similarly labeled substituents (i.e., all R_1 substituents can be the same as or one or more of the R_1 substituents can be different from each other).

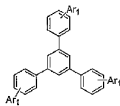
Other dendrimer structures can have an aryl or heteroaryl moiety as a core, such as compounds 27-36:



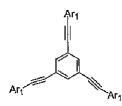
27



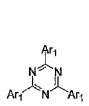
28



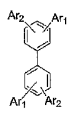
29



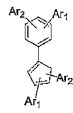
30



31



32



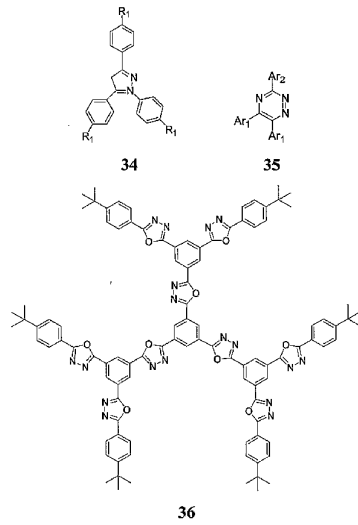
33

15

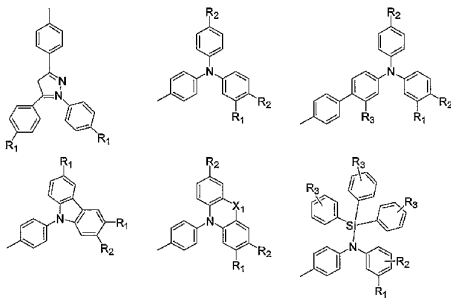
20

WO 03/017732

PCT/US02/26043

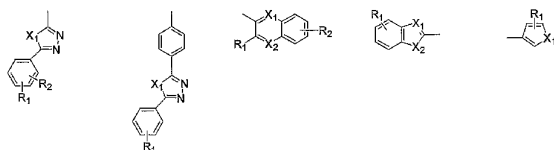


- 5 Each Ar₁ and Ar₂ is independently a substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl, including, for example, substituted or unsubstituted phenyl, pyridine, pyrrole, furan, thiophene, or one of the following structures:



WO 03/017732

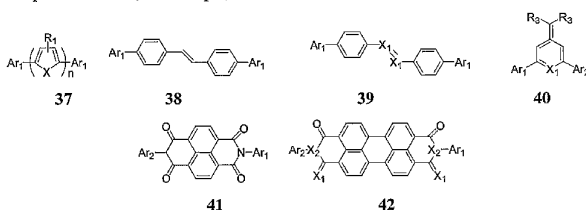
PCT/US02/26043



Each R₁ and R₂ is independently H, F, Cl, Br, I, -SH, -OH, alkyl, aryl, heteroaryl, fluoroalkyl, fluoroalkylalkoxy, alkenyl, alkoxy, amino, or alkyl-COOH. Each R₃ is independently H, F, Cl, Br, I, alkyl, fluoroalkyl, alkoxy, aryl, amino, cyano, or nitro.

- 5 Each X₁ and X₂ is independently O, S, Se, NR₃, BR₃, or PR₃. The alkyl, aryl, and heteroaryl portions of any of these substituents can be substituted or unsubstituted. Each R₁, R₂, R₃, X₁, and X₂ can be the same as or different from similarly labeled substituents (i.e., all R₁ substituents can be the same as or one or more of the R₁ substituents can be different from each other).

- 10 Other base structures for the polymerizable, amorphous matrix-forming compounds include, for example, structures 37-42:



15

Each Ar₁ and Ar₂ is independently a substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl, n is an integer in the range of 1 to 6, and each R₁ is independently H, F, Cl, Br, I, -SH, -OH, alkyl, aryl, heteroaryl, fluoroalkyl, fluoroalkylalkoxy, alkenyl, alkoxy, amino, or alkyl-COOH. Each R₃ is independently H, F, Cl, Br, I, alkyl, fluoroalkyl, alkoxy, aryl, amino, cyano, or nitro. Each X, X₁, and X₂ are independently O, S, Se, NR₃, BR₃, or PR₃. The alkyl, aryl, and heteroaryl portions of any of these substituents can be substituted or unsubstituted. Each R₁, R₂, R₃, X, X₁, and X₂ can be the same as or

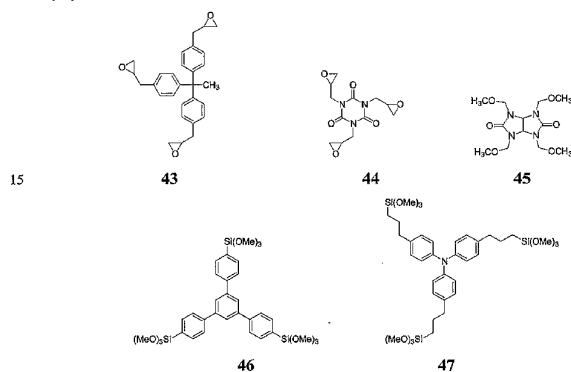
20

WO 03/017732

PCT/US02/26043

different from similarly labeled substituents (i.e., all R₁ substituents can be the same as or one or more of the R₁ substituents can be different from each other).

An optional crosslinker can be included with the polymerizable, amorphous matrix-forming compounds as part of the polymerizable, amorphous matrix-forming material. The crosslinker does not necessarily form an amorphous matrix, but also does not hinder the formation of that amorphous matrix. The crosslinker includes two or more polymerizable moieties that can polymerize with the polymerizable, amorphous matrix-forming compounds. In some embodiments, the crosslinker is necessary to polymerize the polymerizable, amorphous matrix-forming material after transfer to a receptor. Examples of suitable materials include triglycidyl triphenylethane (43), triglycidyl isocyanurate (44), tetramethoxymethyl glycouril (45), tris-1,3,5-(p-trimethoxysilylphenyl)benzene (46), and tris(p-trimethoxysilylpropylphenyl)amine (47).



For example, an amorphous matrix-forming compound with two or more hydroxyl moieties could be polymerized using tris-1,3,5-(p-trimethoxysilylphenyl)benzene or tris(p-trimethoxysilylpropylphenyl)amine as a crosslinker.

20

Unless otherwise indicated, the term "alkyl" includes both straight-chained, branched, and cyclic alkyl groups and includes both unsubstituted and substituted alkyl groups. Unless otherwise indicated, the alkyl groups are typically C1-C20. Examples

WO 03/017732

PCT/US02/26043

of "alkyl" as used herein include, but are not limited to, methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, n-pentyl, isobutyl, and isopropyl, and the like.

Unless otherwise indicated, the term "alkylene" includes both straight-chained, branched, and cyclic divalent hydrocarbon radicals and includes both unsubstituted and substituted alkenylene groups. Unless otherwise indicated, the alkenylene groups are typically C1-C20. Examples of "alkylene" as used herein include, but are not limited to, methylene, ethylene, propylene, butylene, and isopropylene, and the like.

Unless otherwise indicated, the term "alkenyl" includes both straight-chained, branched, and cyclic monovalent hydrocarbon radicals having one or more double bonds and includes both unsubstituted and substituted alkenyl groups. Unless otherwise indicated, the alkenyl groups are typically C2-C20. Examples of "alkenylene" as used herein include, but are not limited to, ethenyl, propenyl, and the like.

Unless otherwise indicated, the term "alkenylene" includes both straight-chained, branched, and cyclic divalent hydrocarbon radicals having one or more double bonds and includes both unsubstituted and substituted alkenylene groups. Unless otherwise indicated, the alkenylene groups are typically C2-C20. Examples of "alkenylene" as used herein include, but are not limited to, ethene-1,2-diyl, propene-1,3-diyl, and the like.

Unless otherwise indicated, the term "aryl" refers to monovalent unsaturated aromatic carbocyclic radicals having one to fifteen rings, such as phenyl or biphenyl, or multiple fused rings, such as naphthyl or anthryl, or combinations thereof. Examples of aryl as used herein include, but are not limited to, phenyl, 2-naphthyl, 1-naphthyl, biphenyl, 2-hydroxyphenyl, 2-aminophenyl, 2-methoxyphenyl and the like.

Unless otherwise indicated, the term "arylene" refers to divalent unsaturated aromatic carbocyclic radicals having one to fifteen rings, such as phenylene, or multiple fused rings, such as naphthylene or anthrylene, or combinations thereof. Examples of "arylene" as used herein include, but are not limited to, benzene-1,2-diyl, benzene-1,3-diyl, benzene-1,4-diyl, naphthalene-1,8-diyl, anthracene-1,4-diyl, and the like.

Unless otherwise indicated, the term "heteroaryl" refers to functional groups containing a monovalent five- to seven-membered aromatic ring radical with one or more heteroatoms independently selected from S, O, or N. Such a heteroaryl ring may be optionally fused to one or more of another heterocyclic ring(s), heteroaryl ring(s),

WO 03/017732

PCT/US02/26043

aryl ring(s), cycloalkenyl ring(s), or cycloalkyl rings. Examples of "heteroaryl" used herein include, but are not limited to, furyl, thiophenyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, triazolyl, tetrazolyl, thiazolyl, oxazolyl, isoxazolyl, oxadiazolyl, thiadiazolyl, isothiazolyl, pyridinyl, pyridazinyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, quinolinyl, isoquinolinyl, 5 benzofuryl, benzothiophenyl, indolyl, and indazolyl, and the like.

Unless otherwise indicated, the term "heteroarylene" refers to functional groups containing a divalent five- to seven-membered aromatic ring radical with one or more heteroatoms independently selected from S, O, or N. Such a heteroarylene ring may be optionally fused to one or more of another heterocyclic ring(s), heteroaryl ring(s), aryl 10 ring(s), cycloalkenyl ring(s), or cycloalkyl rings. Examples of "heteroarylene" used herein include, but are not limited to, furan-2,5-diyl, thiophene-2,4-diyl, 1,3,4-oxadiazole-2,5-diyl, 1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl, 1,3-thiazole-2,4-diyl, 1,3-thiazole-2,5-diyl, pyridine-2,4-diyl, pyridine-2,3-diyl, pyridine-2,5-diyl, pyrimidine-2,4-diyl, quinoline-2,3-diyl, and the like.

15 Suitable substituents for substituted alkyl, alkylene, alkenyl, alkenylene, aryl, arylene, heteroaryl, and heteroarylene groups include, but are not limited to, alkyl, alkylene, alkoxy, aryl, arylene, heteroaryl, heteroarylene, alkenyl, alkenylene, amino, F, Cl, Br, I, -OH, -SH, cyano, nitro, -COOH, and -COO-alkyl.

Preferably, the polymerizable, amorphous matrix-forming material does not 20 have a substantial propensity to form or does not form a stable, crystalline phase under the expected operating and storage conditions. Preferably, the polymerizable, amorphous matrix-forming material does not have a substantial propensity to polymerize under the expected storage conditions. In addition, preferably, the polymerizable, amorphous matrix-forming material and light emitting material are 25 compatible or soluble in a common solvent or solvents and do not substantially phase separate during solution coating and, more preferably, do not phase separate upon removal of the solvent(s).

In general, when the amorphous matrix is formed, the threshold for reducing cohesion in an amorphous matrix/LEP (or other light emitting material) blend is the 30 point at which the LEP becomes the discontinuous phase (if there are two observable phases) or the point in which the LEP chains are dissolved by the amorphous matrix (if there is a single phase). Generally, the total amount of light emitting polymer or other

WO 03/017732

PCT/US02/26043

light emitting molecule is no more than 50 wt.% of the solids of a coating composition and can be 40wt.%, 25 wt.%, or less of the solids. Typically, the ratio, by weight, of the polymerizable, amorphous matrix-forming material to light emitting material (e.g., light emitting polymer or polymers) is at least 1:1 and typically is in the range of 1:1 to 5 100:1. Generally, ratios of at least 1:1, and typically at least 2:1 or 3:1 or more, are suitable for thermal transfer applications.

In some embodiments, the polymerizable, amorphous matrix-forming material is or includes a hole or electron transport material. In some of these embodiments, a hole or electron transport layer is formed using the polymerizable, amorphous matrix- 10 forming material or a component of that material and coated with or coated onto a light emitting layer containing the same polymerizable, amorphous matrix-forming material.

In some embodiments, a gradient of light emitting material can be formed by depositing several layers with different concentrations of light emitting material to achieve a desired profile. The thermal transfer methods described below can be useful 15 in creating such structures by sequentially transferring each of the layers. In addition, layers can be formed using different light emitting materials to achieve different colors or to produce, for example, stacked red, green, and blue pixels with intervening electrodes between each pixel.

If the polymerizable, amorphous matrix-forming material is not a hole or 20 electron transport material, it can be desirable to include a hole or electron transport material as part of the coating composition. Other materials that can be included in the coating composition include, for example, small molecule dopants (e.g. triplet emitters); inert polymers; thermal initiators; photoinitiators; coating aids, surfactants; particulate material to, for example, reduce cohesion; dispersants; stabilizers; and 25 photosensitizers.

In some embodiments, the polymerizable, amorphous matrix-forming material is also a light emitting molecule. In these embodiments, it is preferred that the materials and operating conditions be selected to favor emission by the light emitting material instead of the polymerizable, amorphous matrix-forming material. For 30 example, the polymerizable, amorphous matrix-forming material may be capable of emitting light in the blue region of the spectrum. In this instance, a light emitting polymer could be selected which emits in the red or green regions of the spectrum.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

Selection can be based on, for example, the mechanism(s) of molecular energy transfer and the bandgap of the materials. In some instances, the light emitting material or one or more components of the light emitting material includes polymerizable moieties that can polymerize with the polymerizable, amorphous matrix-forming material.

5 It will be recognized that electrically active materials other than light emitting materials can be disposed in the amorphous matrix formed using the polymerizable, amorphous matrix-forming material. For example, a conducting or semiconducting material can be disposed in the polymerizable, amorphous matrix-forming material. Application examples include the formation of a hole transport layer or electron
10 transport layer or other charge conducting layer by disposing a hole transport material or electron transport material in the polymerizable, amorphous matrix-forming material. The amorphous matrix can be formed using, for example, any of the materials described above. This structure can be particularly useful for conducting or semiconducting polymeric materials to produce a layer with lower cohesive strength
15 than the polymer itself.

A variety of light emitting materials including LEP and SM light emitters can be used. The light emitters include, for example, fluorescent and phosphorescent materials. Examples of classes of suitable LEP materials include
20 poly(phenylenevinylene)s (PPVs), poly-para-phenylenes (PPPs), polyfluorenes (PFs), other LEP materials now known or later developed, and co-polymers or blends thereof. Suitable LEPs can also be molecularly doped, dispersed with fluorescent dyes or other PL materials, blended with active or non-active materials, dispersed with active or non-active materials, and the like. Examples of suitable LEP materials are described in Kraft, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 402-428 (1998); U.S. Patent Nos. 5,621,131;
25 5,708,130; 5,728,801; 5,840,217; 5,869,350; 5,900,327; 5,929,194; 6,132,641; and 6,169,163; and PCT Patent Application Publication No. 99/40655.

SM materials are generally non-polymer organic or organometallic molecular materials that can be used in OEL displays and devices as emitter materials, charge transport materials, as dopants in emitter layers (e.g., to control the emitted color) or
30 charge transport layers, and the like. Commonly used SM materials include metal chelate compounds, such as tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (AlQ), and N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD). Other SM materials are disclosed in,

WO 03/017732

PCT/US02/26043

for example, C.H. Chen, et al., Macromol. Symp. 125, 1 (1997), Japanese Laid Open Patent Application 2000-195673, U.S. Patents Nos. 6,030,715, 6,150,043, and 6,242,115 and, PCT Patent Applications Publication Nos. WO 00/18851 (divalent lanthanide metal complexes), WO 00/70655 (cyclometallated iridium compounds and others), and WO 98/55561.

Referring back to Figure 1, device layer 110 is disposed on substrate 120. Substrate 120 can be any substrate suitable for OEL device and display applications. For example, substrate 120 can comprise glass, clear plastic, or other suitable material(s) that are substantially transparent to visible light. Substrate 120 can also be opaque to visible light, for example stainless steel, crystalline silicon, poly-silicon, or the like. Because some materials in OEL devices can be particularly susceptible to damage due to exposure to oxygen or water, substrate 120 preferably provides an adequate environmental barrier, or is supplied with one or more layers, coatings, or laminates that provide an adequate environmental barrier.

Substrate 120 can also include any number of devices or components suitable in OEL devices and displays such as transistor arrays and other electronic devices; color filters, polarizers, wave plates, diffusers, and other optical devices; insulators, barrier ribs, black matrix, mask work and other such components; and the like. Generally, one or more electrodes will be coated, deposited, patterned, or otherwise disposed on substrate 120 before forming the remaining layer or layers of the OEL device or devices of the device layer 110. When a light transmissive substrate 120 is used and the OEL device or devices are bottom emitting, the electrode or electrodes that are disposed between the substrate 120 and the emissive material(s) are preferably substantially transparent to light, for example transparent conductive electrodes such as indium tin oxide (ITO) or any of a number of other transparent conductive oxides.

Element 130 can be any element or combination of elements suitable for use with OEL display or device 100. For example, element 130 can be an LCD module when device 100 is a backlight. One or more polarizers or other elements can be provided between the LCD module and the backlight device 100, for instance an absorbing or reflective clean-up polarizer. Alternatively, when device 100 is itself an information display, element 130 can include one or more of polarizers, wave plates, touch panels, antireflective coatings, anti-smudge coatings, projection screens,

WO 03/017732

PCT/US02/26043

brightness enhancement films, or other optical components, coatings, user interface devices, or the like.

Organic electronic devices containing materials for light emission can be made at least in part by selective thermal transfer of light emitting material from a thermal transfer donor sheet to a desired receptor substrate. For example, light emitting polymer displays and lamps can be made coating an LEP and a polymerizable, amorphous matrix-forming material on a donor sheet and then selectively transferring the LEP layer alone or along with other device layers or materials to the display substrate.

Selective thermal transfer of layers containing light emitting materials for organic electronic devices can be performed using a thermal transfer donor. Figure 2 shows an example of a thermal transfer donor 200 suitable for use in the present invention. Donor element 200 includes a base substrate 210, an optional underlayer 212, an optional light-to-heat conversion layer (LTHC layer) 214, an optional interlayer 216, and a transfer layer 218. Each of these elements are described in more detail in the discussion that follows. Other layers can also be present. Examples of suitable donors or layers of donors are disclosed in U.S. Pat. Nos. 6,242,152; 6,228,555; 6,228,543; 6,221,553; 6,221,543; 6,214,520; 6,194,119; 6,114,088; 5,998,085; 5,725,989; 5,710,097; 5,695,907; and 5,693,446, and in co-assigned U.S. Patent Application Serial Nos. 09/853,062; 09/844,695; 09/844,100; 09/662,980; 09/662,845; 09/473,114; 09/451,984; 09/931,598; 10/004,706; and 10/183,717.

In processes of the present invention, emissive organic materials, including LEPs or other materials, can be selectively transferred from the transfer layer of a donor sheet to a receptor substrate by placing the transfer layer of the donor element adjacent to the receptor and selectively heating the donor element. Illustratively, the donor element can be selectively heated by irradiating the donor element with imaging radiation that can be absorbed by light-to-heat converter material disposed in the donor, often in a separate LTHC layer, and converted into heat. In these cases, the donor can be exposed to imaging radiation through the donor substrate, through the receptor, or both. The radiation can include one or more wavelengths, including visible light, infrared radiation, or ultraviolet radiation, for example from a laser, lamp, or other such radiation source. Other selective heating methods can also be used, such as using a

WO 03/017732

PCT/US02/26043

thermal print head or using a thermal hot stamp (e.g., a patterned thermal hot stamp such as a heated silicone stamp that has a relief pattern that can be used to selectively heat a donor). Material from the thermal transfer layer can be selectively transferred to a receptor in this manner to imagewise form patterns of the transferred material on the receptor. In many instances, thermal transfer using light from, for example, a lamp or laser, to patternwise expose the donor can be advantageous because of the accuracy and precision that can often be achieved. The size and shape of the transferred pattern (e.g., a line, circle, square, or other shape) can be controlled by, for example, selecting the size of the light beam, the exposure pattern of the light beam, the duration of directed beam contact with the donor sheet, or the materials of the donor sheet. The transferred pattern can also be controlled by irradiating the donor element through a mask.

As mentioned, a thermal print head or other heating element (patterned or otherwise) can also be used to selectively heat the donor element directly, thereby pattern-wise transferring portions of the transfer layer. In such cases, the light-to-heat converter material in the donor sheet is optional. Thermal print heads or other heating elements may be particularly suited for making lower resolution patterns of material or for patterning elements whose placement need not be precisely controlled.

Transfer layers can also be transferred from donor sheets without selectively transferring the transfer layer. For example, a transfer layer can be formed on a donor substrate that, in essence, acts as a temporary liner that can be released after the transfer layer is contacted to a receptor substrate, typically with the application of heat or pressure. Such a method, referred to as lamination transfer, can be used to transfer the entire transfer layer, or a large portion thereof, to the receptor.

The mode of thermal mass transfer can vary depending on the type of selective heating employed, the type of irradiation if used to expose the donor, the type of materials and properties of the optional LTHC layer, the type of materials in the transfer layer, the overall construction of the donor, the type of receptor substrate, and the like. Without wishing to be bound by any theory, transfer generally occurs via one or more mechanisms, one or more of which may be emphasized or de-emphasized during selective transfer depending on imaging conditions, donor constructions, and so forth. One mechanism of thermal transfer includes thermal melt-stick transfer whereby localized heating at the interface between the thermal transfer layer and the rest of the

WO 03/017732

PCT/US02/26043

donor element can lower the adhesion of the thermal transfer layer to the donor in selected locations. Selected portions of the thermal transfer layer can adhere to the receptor more strongly than to the donor so that when the donor element is removed, the selected portions of the transfer layer remain on the receptor. Another mechanism of thermal transfer includes ablative transfer whereby localized heating can be used to ablate portions of the transfer layer off of the donor element, thereby directing ablated material toward the receptor. Yet another mechanism of thermal transfer includes sublimation whereby material dispersed in the transfer layer can be sublimated by heat generated in the donor element. A portion of the sublimated material can condense on the receptor. The present invention contemplates transfer modes that include one or more of these and other mechanisms whereby selective heating of a donor sheet can be used to cause the transfer of materials from a transfer layer to receptor surface.

A variety of radiation-emitting sources can be used to heat donor sheets. For analog techniques (e.g., exposure through a mask), high-powered light sources (e.g., xenon flash lamps and lasers) are useful. For digital imaging techniques, infrared, visible, and ultraviolet lasers are particularly useful. Suitable lasers include, for example, high power (≥ 100 mW) single mode laser diodes, fiber-coupled laser diodes, and diode-pumped solid state lasers (e.g., Nd:YAG and Nd:YLF). Laser exposure dwell times can vary widely from, for example, a few hundredths of microseconds to tens of microseconds or more, and laser fluences can be in the range from, for example, about 0.01 to about 5 J/cm² or more. Other radiation sources and irradiation conditions can be suitable based on, among other things, the donor element construction, the transfer layer material, the mode of thermal mass transfer, and other such factors.

When high spot placement accuracy is desired (e.g., when patterning elements for high information content displays and other such applications) over large substrate areas, a laser can be particularly useful as the radiation source. Laser sources are also compatible with both large rigid substrates (e.g., 1 m \times 1 m \times 1.1 mm glass) and continuous or sheeted film substrates (e.g., 100 μ m thick polyimide sheets).

During imaging, the donor sheet can be brought into intimate contact with a receptor (as might typically be the case for thermal melt-stick transfer mechanisms) or the donor sheet can be spaced some distance from the receptor (as can be the case for ablative transfer mechanisms or material sublimation transfer mechanisms). In at least

WO 03/017732

PCT/US02/26043

some instances, pressure or vacuum can be used to hold the donor sheet in intimate contact with the receptor. In some instances, a mask can be placed between the donor sheet and the receptor. Such a mask can be removable or can remain on the receptor after transfer. If a light-to-heat converter material is present in the donor, radiation

5 source can then be used to heat the LTHC layer (or other layer(s) containing radiation absorber) in an imagewise fashion (e.g., digitally or by analog exposure through a mask) to perform imagewise transfer or patterning of the transfer layer from the donor sheet to the receptor.

Typically, selected portions of the transfer layer are transferred to the receptor

10 without transferring significant portions of the other layers of the donor sheet, such as the optional interlayer or LTHC layer. The presence of the optional interlayer may eliminate or reduce the transfer of material from an LTHC layer to the receptor or reduce distortion in the transferred portion of the transfer layer. Preferably, under imaging conditions, the adhesion of the optional interlayer to the LTHC layer is greater

15 than the adhesion of the interlayer to the transfer layer. The interlayer can be transmissive, reflective, or absorptive to imaging radiation, and can be used to attenuate or otherwise control the level of imaging radiation transmitted through the donor or to manage temperatures in the donor, for example to reduce thermal or radiation-based damage to the transfer layer during imaging. Multiple interlayers can be present.

20 Large donor sheets can be used, including donor sheets that have length and width dimensions of a meter or more. In operation, a laser can be rastered or otherwise moved across the large donor sheet, the laser being selectively operated to illuminate portions of the donor sheet according to a desired pattern. Alternatively, the laser may be stationary and the donor sheet or receptor substrate moved beneath the laser.

25 In some instances, it may be necessary, desirable, or convenient to sequentially use two or more different donor sheets to form electronic devices on a receptor. For example, multiple layer devices can be formed by transferring separate layers or separate stacks of layers from different donor sheets. Multilayer stacks can also be transferred as a single transfer unit from a single donor element. For example, a hole

30 transport layer and a LEP layer can be co-transferred from a single donor. As another example, a semiconductive polymer and an emissive layer can be co-transferred from a single donor. Multiple donor sheets can also be used to form separate components in

WO 03/017732

PCT/US02/26043

the same layer on the receptor. For example, three different donors that each have a transfer layer comprising a LEP capable of emitting a different color (for example, red, green, and blue) can be used to form RGB sub-pixel OEL devices for a full color polarized light emitting electronic display. As another example, a conductive or
5 semiconductive polymer can be patterned via thermal transfer from one donor, followed by selective thermal transfer of emissive layers from one or more other donors to form a plurality of OEL devices in a display. As still another example, layers for organic transistors can be patterned by selective thermal transfer of electrically active organic materials (oriented or not), followed by selective thermal transfer patterning of
10 one or more pixel or sub-pixel elements such as color filters, emissive layers, charge transport layers, electrode layers, and the like.

Materials from separate donor sheets can be transferred adjacent to other materials on a receptor to form adjacent devices, portions of adjacent devices, or different portions of the same device. Alternatively, materials from separate donor
15 sheets can be transferred directly on top of, or in partial overlying registration with, other layers or materials previously patterned onto the receptor by thermal transfer or some other method (e.g., photolithography, deposition through a shadow mask, etc.). A variety of other combinations of two or more donor sheets can be used to form a device, each donor sheet forming one or more portions of the device. It will be
20 understood that other portions of these devices, or other devices on the receptor, may be formed in whole or in part by any suitable process including photolithographic processes, ink jet processes, and various other printing or mask-based processes, whether conventionally used or newly developed.

Referring back to Figure 2, various layers of the donor sheet 200 will now be
25 described.

The donor substrate 210 can be a polymer film. One suitable type of polymer film is a polyester film, for example, polyethylene terephthalate (PET) or polyethylene naphthalate (PEN) films. However, other films with sufficient optical properties, including high transmission of light at a particular wavelength, or sufficient mechanical
30 and thermal stability properties, depending on the particular application, can be used. The donor substrate, in at least some instances, is flat so that uniform coatings can be formed thereon. The donor substrate is also typically selected from materials that

WO 03/017732

PCT/US02/26043

remain stable despite heating of one or more layers of the donor. However, as described below, the inclusion of an underlayer between the substrate and an LTHC layer can be used to insulate the substrate from heat generated in the LTHC layer during imaging. The typical thickness of the donor substrate ranges from 0.025 to 0.15 mm, preferably 0.05 to 0.1 mm, although thicker or thinner donor substrates may be used.

The materials used to form the donor substrate and an optional adjacent underlayer can be selected to improve adhesion between the donor substrate and the underlayer, to control heat transport between the substrate and the underlayer, to control imaging radiation transport to the LTHC layer, to reduce imaging defects and the like. An optional priming layer can be used to increase uniformity during the coating of subsequent layers onto the substrate and also increase the bonding strength between the donor substrate and adjacent layers.

An optional underlayer 212 may be coated or otherwise disposed between a donor substrate and the LTHC layer, for example to control heat flow between the substrate and the LTHC layer during imaging or to provide mechanical stability to the donor element for storage, handling, donor processing, or imaging. Examples of suitable underlayers and methods of providing underlayers are disclosed in co-assigned U.S. Patent Application Ser No. 09/743,114.

The underlayer can include materials that impart desired mechanical or thermal properties to the donor element. For example, the underlayer can include materials that exhibit a low product of specific heat and density (e.g., specific heat \times density) or low thermal conductivity relative to the donor substrate. Such an underlayer may be used to increase heat flow to the transfer layer, for example to improve the imaging sensitivity of the donor.

The underlayer may also include materials for their mechanical properties or for adhesion between the substrate and the LTHC. Using an underlayer that improves adhesion between the substrate and the LTHC layer may result in less distortion in the transferred image. As an example, in some cases an underlayer can be used that reduces or eliminates delamination or separation of the LTHC layer, for example, that might otherwise occur during imaging of the donor media. This can reduce the amount of physical distortion exhibited by transferred portions of the transfer layer. In other

WO 03/017732

PCT/US02/26043

cases, however it may be desirable to employ underlayers that promote at least some degree of separation between or among layers during imaging, for example to produce an air gap between layers during imaging that can provide a thermal insulating function. Separation during imaging may also provide a channel for the release of gases that may be generated by heating of the LTHC layer during imaging. Providing such a channel may lead to fewer imaging defects.

The underlayer may be substantially transparent at the imaging wavelength, or may also be at least partially absorptive or reflective of imaging radiation. Attenuation or reflection of imaging radiation by the underlayer may be used to control heat generation during imaging.

Referring again to Figure 2, an LTHC layer 214 can be included in donor sheets of the present invention to couple irradiation energy into the donor sheet. The LTHC layer preferably includes a radiation absorber that absorbs incident radiation (e.g., laser light) and converts at least a portion of the incident radiation into heat to enable transfer of the transfer layer from the donor sheet to the receptor.

Generally, the radiation absorber(s) in the LTHC layer absorb light in the infrared, visible, or ultraviolet regions of the electromagnetic spectrum and convert the absorbed radiation into heat. The radiation absorber(s) are typically highly absorptive of the selected imaging radiation, providing an LTHC layer with an optical density at the wavelength of the imaging radiation in the range of about 0.2 to 3 or higher. Optical density of a layer is the absolute value of the logarithm (base 10) of the ratio of the intensity of light transmitted through the layer to the intensity of light incident on the layer.

Radiation absorber material can be uniformly disposed throughout the LTHC layer or can be non-homogeneously distributed. For example, as described in co-assigned U.S. Patent Application Ser. No. 09/474,002, non-homogeneous LTHC layers can be used to control temperature profiles in donor elements. This can give rise to donor sheets that have improved transfer properties (e.g., better fidelity between the intended transfer patterns and actual transfer patterns).

Suitable radiation absorbing materials can include, for example, dyes (e.g., visible dyes, ultraviolet dyes, infrared dyes, fluorescent dyes, and radiation-polarizing dyes), pigments, metals, metal compounds, metal films, and other suitable absorbing

WO 03/017732

PCT/US02/26043

materials. Examples of suitable radiation absorbers includes carbon black, metal oxides, and metal sulfides. One example of a suitable LTHC layer can include a pigment, such as carbon black, and a binder, such as an organic polymer. Another suitable LTHC layer includes metal or metal/metal oxide formed as a thin film, for example, black aluminum (i.e., a partially oxidized aluminum having a black visual appearance). Metallic and metal compound films may be formed by techniques, such as, for example, sputtering and evaporative deposition. Particulate coatings may be formed using a binder and any suitable dry or wet coating techniques. LTHC layers can also be formed by combining two or more LTHC layers containing similar or dissimilar materials. For example, an LTHC layer can be formed by vapor depositing a thin layer of black aluminum over a coating that contains carbon black disposed in a binder.

Dyes suitable for use as radiation absorbers in a LTHC layer may be present in particulate form, dissolved in a binder material, or at least partially dispersed in a binder material. When dispersed particulate radiation absorbers are used, the particle size can be, at least in some instances, about 10 μm or less, and may be about 1 μm or less. Suitable dyes include those dyes that absorb in the IR region of the spectrum. A specific dye may be chosen based on factors such as, solubility in, and compatibility with, a specific binder or coating solvent, as well as the wavelength range of absorption.

Pigmentary materials may also be used in the LTHC layer as radiation absorbers. Examples of suitable pigments include carbon black and graphite, as well as phthalocyanines, nickel dithiolenes, and other pigments described in U.S. Pat. Nos. 5,166,024 and 5,351,617. Additionally, black azo pigments based on copper or chromium complexes of, for example, pyrazolone yellow, dianisidine red, and nickel azo yellow can be useful. Inorganic pigments can also be used, including, for example, oxides and sulfides of metals such as aluminum, bismuth, tin, indium, zinc, titanium, chromium, molybdenum, tungsten, cobalt, iridium, nickel, palladium, platinum, copper, silver, gold, zirconium, iron, lead, and tellurium. Metal borides, carbides, nitrides, carbonitrides, bronze-structured oxides, and oxides structurally related to the bronze family (e.g., $\text{WO}_{2.9}$) may also be used.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

Metal radiation absorbers may be used, either in the form of particles, as described for instance in U.S. Pat. No. 4,252,671, or as films, as disclosed in U.S. Pat. No. 5,256,506. Suitable metals include, for example, aluminum, bismuth, tin, indium, tellurium and zinc.

5 Suitable binders for use in the LTHC layer include film-forming polymers, such as, for example, phenolic resins (e.g., novolak and resole resins), polyvinyl butyral resins, polyvinyl acetates, polyvinyl acetals, polyvinylidene chlorides, polyacrylates, cellulose ethers and esters, nitrocelluloses, and polycarbonates. Suitable binders may include monomers, oligomers, or polymers that have been, or can be, polymerized or
10 crosslinked. Additives such as photoinitiators may also be included to facilitate crosslinking of the LTHC binder. In some embodiments, the binder is primarily formed using a coating of crosslinkable monomers or oligomers with optional polymer.

The inclusion of a thermoplastic resin (e.g., polymer) may improve, in at least some instances, the performance (e.g., transfer properties or coatability) of the LTHC
15 layer. It is thought that a thermoplastic resin may improve the adhesion of the LTHC layer to the donor substrate. In one embodiment, the binder includes 25 to 50 wt.% (excluding the solvent when calculating weight percent) thermoplastic resin, and, preferably, 30 to 45 wt.% thermoplastic resin, although lower amounts of thermoplastic resin may be used (e.g., 1 to 15 wt.%). The thermoplastic resin is typically chosen to
20 be compatible (i.e., form a one-phase combination) with the other materials of the binder. In at least some embodiments, a thermoplastic resin that has a solubility parameter in the range of 9 to 13 (cal/cm³)^{1/2}, preferably, 9.5 to 12 (cal/cm³)^{1/2}, is chosen for the binder. Examples of suitable thermoplastic resins include polyacrylics, styrene-acrylic polymers and resins, and polyvinyl butyral.

25 Conventional coating aids, such as surfactants and dispersing agents, may be added to facilitate the coating process. The LTHC layer may be coated onto the donor substrate using a variety of coating methods known in the art. A polymeric or organic LTHC layer can be coated, in at least some instances, to a thickness of 0.05 μm to 20 μm, preferably, 0.5 μm to 10 μm, and, more preferably, 1 μm to 7 μm. An inorganic
30 LTHC layer can be coated, in at least some instances, to a thickness in the range of 0.0005 to 10 μm, and preferably, 0.001 to 1 μm.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

Referring again to Figure 2, an optional interlayer 216 may be disposed between the LTHC layer 214 and transfer layer 218. The interlayer can be used, for example, to minimize damage and contamination of the transferred portion of the transfer layer and may also reduce distortion in the transferred portion of the transfer layer. The interlayer may also influence the adhesion of the transfer layer to the rest of the donor sheet. Typically, the interlayer has high thermal resistance. Preferably, the interlayer does not distort or chemically decompose under the imaging conditions, particularly to an extent that renders the transferred image non-functional. The interlayer typically remains in contact with the LTHC layer during the transfer process and is not substantially transferred with the transfer layer.

Suitable interlayers include, for example, polymer films, metal layers (e.g., vapor deposited metal layers), inorganic layers (e.g., sol-gel deposited layers and vapor deposited layers of inorganic oxides (e.g., silica, titania, and other metal oxides)), and organic/inorganic composite layers. Organic materials suitable as interlayer materials include both thermoset and thermoplastic materials. Suitable thermoset materials include resins that may be crosslinked by heat, radiation, or chemical treatment including, but not limited to, crosslinked or crosslinkable polyacrylates, polymethacrylates, polyesters, epoxies, and polyurethanes. The thermoset materials may be coated onto the LTHC layer as, for example, thermoplastic precursors and subsequently crosslinked to form a crosslinked interlayer.

Suitable thermoplastic materials include, for example, polyacrylates, polymethacrylates, polystyrenes, polyurethanes, polysulfones, polyesters, and polyimides. These thermoplastic organic materials may be applied via conventional coating techniques (for example, solvent coating, spray coating, or extrusion coating). Typically, the glass transition temperature (T_g) of thermoplastic materials suitable for use in the interlayer is 25 °C or greater, preferably 50 °C or greater. In some embodiments, the interlayer includes a thermoplastic material that has a T_g greater than any temperature attained in the transfer layer during imaging. The interlayer may be either transmissive, absorbing, reflective, or some combination thereof, at the imaging radiation wavelength.

Inorganic materials suitable as interlayer materials include, for example, metals, metal oxides, metal sulfides, and inorganic carbon coatings, including those materials

WO 03/017732

PCT/US02/26043

that are highly transmissive or reflective at the imaging light wavelength. These materials may be applied to the light-to-heat-conversion layer via conventional techniques (e.g., vacuum sputtering, vacuum evaporation, or plasma jet deposition).

The interlayer may provide a number of benefits. The interlayer may be a
5 barrier against the transfer of material from the light-to-heat conversion layer. It may also modulate the temperature attained in the transfer layer so that thermally unstable materials can be transferred. For example, the interlayer can act as a thermal diffuser to control the temperature at the interface between the interlayer and the transfer layer relative to the temperature attained in the LTHC layer. This may improve the quality
10 (i.e., surface roughness, edge roughness, etc.) of the transferred layer. The presence of an interlayer may also result in improved plastic memory in the transferred material.

The interlayer may contain additives, including, for example, photoinitiators, surfactants, pigments, plasticizers, and coating aids. The thickness of the interlayer may depend on factors such as, for example, the material of the interlayer, the material and
15 properties of the LTHC layer, the material and properties of the transfer layer, the wavelength of the imaging radiation, and the duration of exposure of the donor sheet to imaging radiation. For polymer interlayers, the thickness of the interlayer typically is in the range of 0.05 μm to 10 μm . For inorganic interlayers (e.g., metal or metal compound interlayers), the thickness of the interlayer typically is in the range of 0.005
20 μm to 10 μm .

Referring again to Figure 2, a thermal transfer layer 218 is included in donor sheet 200. Transfer layer 218 can include any suitable material or materials, disposed in one or more layers, alone or in combination with other materials. Transfer layer 218 is capable of being selectively transferred as a unit or in portions by any suitable
25 transfer mechanism when the donor element is exposed to direct heating or to imaging radiation that can be absorbed by light-to-heat converter material and converted into heat.

The present invention contemplates a transfer layer that includes a light emitting, charge transporting, charge blocking, or semiconducting material disposed in
30 a polymerizable, amorphous matrix-forming material that forms an amorphous matrix as part of the transfer layer. The present invention contemplates a transfer layer that includes a LEP or other light emitting molecules as the light emitting material. One

WO 03/017732

PCT/US02/26043

way of providing the transfer layer is by solution coating the light emitting material and polymerizable, amorphous matrix-forming material onto the donor to form an amorphous matrix containing the light emitting material. In this method, the light emitting material and the polymerizable, amorphous matrix-forming material can be solubilized by addition of a suitable compatible solvent, and coated onto the donor sheet by spin-coating, gravure coating, mayer rod coating, knife coating and the like. The solvent chosen preferably does not undesirably interact with (e.g., swell or dissolve) any of the already existing layers in the donor sheet. The coating can then be optionally annealed and the solvent evaporated to leave a transfer layer containing an amorphous matrix.

The transfer layer can then be selectively thermally transferred from the donor element to a proximately located receptor substrate. There can be, if desired, more than one transfer layer so that a multilayer construction is transferred using a single donor sheet. The additional transfer layers can include a polymerizable, amorphous matrix-forming material or some other materials. The receptor substrate may be any item suitable for a particular application including, but not limited to, glass, transparent films, reflective films, metals, semiconductors, and plastics. For example, receptor substrates may be any type of substrate or display element suitable for display applications. Receptor substrates suitable for use in displays such as liquid crystal displays or emissive displays include rigid or flexible substrates that are substantially transmissive to visible light. Examples of suitable rigid receptors include glass and rigid plastic that are coated or patterned with indium tin oxide or are circuitized with low temperature poly-silicon (LTPS) or other transistor structures, including organic transistors.

Suitable flexible substrates include substantially clear and transmissive polymer films, reflective films, transfective films, polarizing films, multilayer optical films, and the like. Flexible substrates can also be coated or patterned with electrode materials or transistors, for example transistor arrays formed directly on the flexible substrate or transferred to the flexible substrate after being formed on a temporary carrier substrate. Suitable polymer substrates include polyester base (e.g., polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate), polycarbonate resins, polyolefin resins, polyvinyl resins (e.g., polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl acetals, etc.), cellulose

WO 03/017732

PCT/US02/26043

ester bases (e.g., cellulose triacetate, cellulose acetate), and other conventional polymeric films used as supports. For making OELs on plastic substrates, it is often desirable to include a barrier film or coating on one or both surfaces of the plastic substrate to protect the organic light emitting devices and their electrodes from exposure to undesired levels of water, oxygen, and the like.

Receptor substrates can be pre-patterned with any one or more of electrodes, transistors, capacitors, insulator ribs, spacers, color filters, black matrix, hole transport layers, electron transport layers, and other elements useful for electronic displays or other devices.

The present invention contemplates polarized light emitting OEL displays and devices. In one embodiment, OEL displays can be made that emit light and that have adjacent devices that can emit light having different color. For example, Figure 3 shows an OEL display 300 that includes a plurality of OEL devices 310 disposed on a substrate 320. Adjacent devices 310 can be made to emit different colors of light.

The separation shown between devices 310 is for illustrative purposes only. Adjacent devices may be separated, in contact, overlapping, etc., or different combinations of these in more than one direction on the display substrate. For example, a pattern of parallel striped transparent conductive anodes can be formed on the substrate followed by a striped pattern of a hole transport material and a striped repeating pattern of red, green, and blue light emitting LEP layers, followed by a striped pattern of cathodes, the cathode stripes oriented perpendicular to the anode stripes. Such a construction may be suitable for forming passive matrix displays. In other embodiments, transparent conductive anode pads can be provided in a two-dimensional pattern on the substrate and associated with addressing electronics such as one or more transistors, capacitors, etc., such as are suitable for making active matrix displays. Other layers, including the light emitting layer(s) can then be coated or deposited as a single layer or can be patterned (e.g., parallel stripes, two-dimensional pattern commensurate with the anodes, etc.) over the anodes or electronic devices. Any other suitable construction is also contemplated by the present invention.

In one embodiment, display 300 can be a multiple color display. As such, it may be desirable to position optional polarizer 330 between the light emitting devices and a viewer, for example to enhance the contrast of the display. In exemplary

WO 03/017732

PCT/US02/26043

embodiments, each of the devices 310 emits light. There are many displays and devices constructions covered by the general construction illustrated in Figure 3. Some of those constructions are discussed as follows.

OEL backlights can include emissive layers. Constructions can include bare or circuitized substrates, anodes, cathodes, hole transport layers, electron transport layers, hole injection layers, electron injection layers, emissive layers, color changing layers, and other layers and materials suitable in OEL devices. Constructions can also include polarizers, diffusers, light guides, lenses, light control films, brightness enhancement films, and the like. Applications include white or single color large area single pixel lamps, for example where an emissive material is provided by thermal stamp transfer, lamination transfer, resistive head thermal printing, or the like; white or single color large area single electrode pair lamps that have a large number of closely spaced emissive layers patterned by laser induced thermal transfer; and tunable color multiple electrode large area lamps.

Low resolution OEL displays can include emissive layers. Constructions can include bare or circuitized substrates, anodes, cathodes, hole transport layers, electron transport layers, hole injection layers, electron injection layers, emissive layers, color changing layers, and other layers and materials suitable in OEL devices. Constructions can also include polarizers, diffusers, light guides, lenses, light control films, brightness enhancement films, and the like. Applications include graphic indicator lamps (e.g., icons); segmented alphanumeric displays (e.g., appliance time indicators); small monochrome passive or active matrix displays; small monochrome passive or active matrix displays plus graphic indicator lamps as part of an integrated display (e.g., cell phone displays); large area pixel display tiles (e.g., a plurality of modules, or tiles, each having a relatively small number of pixels), such as may be suitable for outdoor display used; and security display applications.

High resolution OEL displays can include emissive layers. Constructions can include bare or circuitized substrates, anodes, cathodes, hole transport layers, electron transport layers, hole injection layers, electron injection layers, emissive layers, color changing layers, and other layers and materials suitable in OEL devices. Constructions can also include polarizers, diffusers, light guides, lenses, light control films, brightness enhancement films, and the like. Applications include active or passive

WO 03/017732

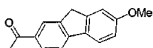
PCT/US02/26043

matrix multicolor or full color displays; active or passive matrix multicolor or full color displays plus segmented or graphic indicator lamps (e.g., laser induced transfer of high resolution devices plus thermal hot stamp of icons on the same substrate); and security display applications.

5

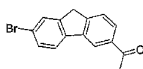
EXAMPLES

Example 1: Synthesis of 1-(7-Methoxy-fluoren-2-yl)-ethanone



10 1-(7-Methoxy-fluoren-2-yl)-ethanone is prepared by the acylation of fluoren-2-yl-methyl ether with acetyl chloride/ AlCl_3 according to Kajigaeshi, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3569-3572 (1979) or Gray et al, J. Chem Soc., 1955; 2686-2688.

Example 2: Synthesis of 1-(7-bromo-9H-fluoren-2-yl)-ethanone

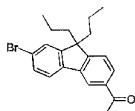


15

1-(7-bromo-9H-fluoren-2-yl)-ethanone is prepared by the reaction of 2-bromofluorene (available from Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) with acetic anhydride/ AlCl_3 /nitrobenzene according to Tsuno et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 601-607 (1978).

20

Example 3: Synthesis of 1-(7-Bromo-9,9-dipropyl-9H-fluoren-2-yl)-ethanone



25

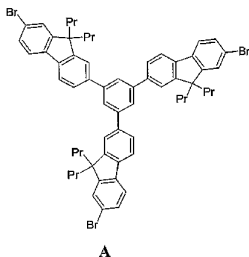
Benzyltriethylammonium chloride (3.19g, 14 mmole, 0.077 eq) and 1-(7-bromo-9H-fluoren-2-yl)-ethanone (52.26g, 182 mmole, 1 eq) are suspended in 178 mL DMSO. 50% aqueous NaOH (80 mL) is added. 1-Bromopropane (59.88g, 437 mmole, 2.4eq) is then added in small portions. The reaction is stirred at room temperature for 2

WO 03/017732

PCT/US02/26043

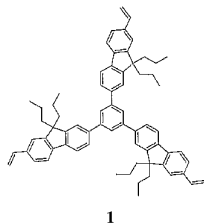
hours before it is stopped and the aqueous layer is then extracted with ether. The combined ether layers are washed with water five times and dried over Na₂SO₄. The organic layer is then filtered, evaporated to dryness and the residue flash chromatographed on a silica-gel column to give 1-(7-bromo-9,9-dipropyl-9H-fluoren-2-yl)-ethanone.

Example 4: Synthesis of the tribromide (A)



10 A mixture of 1-(7-bromo-9,9-dipropyl-9H-fluoren-2-yl)-ethanone from Example 3 (20g, 53.9 mmol) in 150 mL p-cymene and p-MeC₆H₄SO₃H (0.3g) is refluxed for 3 days in a Dean Stark apparatus to give compound A.

Example 5: Synthesis of polymerizable, amorphous matrix-forming compound 1



15

Compound 1 can be synthesized by a method similar to that described in W. A. Nugent and R. J. MckKinney, *J. Org. Chem.*, 50, 5370-5372 (1985). Tribromide A of Example 4 (1 mmole) and [bis(dimethylphosphino)ethane]nickel (II) chloride (0.03 mmol) in

WO 03/017732

PCT/US02/26043

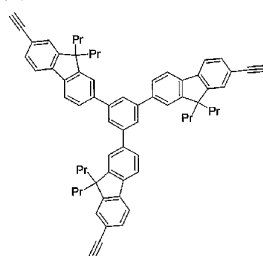
THF are treated with vinylmagnesium bromide (3.75 mL, 1.0 M solution in THF) at room temperature. After the reaction is completed, it is quenched with half-saturated aqueous NH_4Cl solution. The mixture is extracted with ether and the product is obtained after evaporation of the ether.

5

Example 6: Synthesis of polymerizable, amorphous matrix-forming compound with azide moieties

An azide compound can be synthesized by a method similar to that described in P. A. S. Smith, C.D. Rowe and L.B. Bruner, *J. Org. Chem.*, 34, 3430-3433 (1969).
10 Tribromide A of Example 4 (1 mmole) in ether (10 mL) is treated with magnesium turning (4 mmole) at gentle reflux. After the reaction is completed, the reaction mixture is added to a solution of p-toluene sulfonyl azide (3.3 mmole) in 10 mL of ether at 0°C. Upon completion of the addition, tetrasodium pyrophosphate decahydrate (3 mmol) in water is added dropwise. After stirring overnight, the ether layer is
15 separated, dried over CaCl_2 and purified by eluting on alumina column with petroleum ether. Evaporation of the petroleum ether gives the product.

Example 7: Synthesis of polymerizable, amorphous matrix-forming compound with acetylene moieties



20

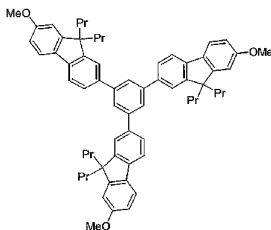
Tribromide A of Example 4 (30.0 mmol) is dissolved in diethylamine (250 ml) under an atmosphere of argon. Copper iodide (50 mg) and dichlorobis(triphenylphosphine)palladium (II) (400 mg) are added to the stirred solution. Trimethylsilylacetylene (10.6 g, 108 mmol) is added and the mixture heated at

WO 03/017732

PCT/US02/26043

50°C for 7 h. After cooling, the formed precipitate of diethylamine bromide hydrobromide is filtered off and washed with ether. The combined filtrates are then evaporated to dryness and the residue is then chromatographed on a column (Al₂O₃ support, light petroleum ether). The result is treated with a mixture of MeOH-NaOH
5 (50ml; 30 ml 1M) under stirring at room temperature for 1 h. The organic solvent is evaporated and the residue is extracted with ether and dried (Na₂SO₄). Removal of solvent gives the product which can be purified by sublimation.

**Example 8: Synthesis of polymerizable, amorphous matrix-forming compound
10 with methoxide moieties**

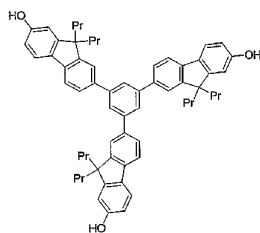


This compound is made by the same general method as the preparation of the tribromide A of Example 4 except that 1-(7-Methoxy-fluorene-2-yl)-ethanone (from
15 Example 1) is used instead of 1-(7-bromo-9,9-dipropyl-9H-fluorene-2-yl)-ethanone.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

Example 9: Synthesis of polymerizable, amorphous matrix-forming compound with hydroxyl moieties



This alcohol can be synthesized by demethylation of the compound of Example 8 under standard conditions using BBr_3 .

Alternatively, this alcohol can be synthesized by a method similar to that described in M.F. Hawthorne, J. Org. Chem., 22, 1001 (1957). Tribromide A of Example 4 (1 mmole) in ether (10 mL) is treated with magnesium turning (4 mmole) at gentle reflux. After the reaction is completed, it is added to a solution of methyl borate (3.3 mmole) in 10 mL of ether at -78°C . Upon completion of the addition, the reaction is allowed to warm up to room temperature while 3 mL of 10% HCl is added. The ether layer is separated and washed with water several times. 3 mL of 10% H_2O_2 is then added to the ether layer. The ether layer is then washed with $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ aqueous solution to remove the excess H_2O_2 . Evaporation of the ether gives the product.

Example 10: Synthesis of polymerizable, amorphous matrix-forming compound with perfluorovinylether moieties

This compound can be synthesized from tribromide A of Example 4 by a method similar to that described in Example 1 of U.S. Patent No. 5,023,380.

Example 11: Synthesis of polymerizable, amorphous matrix-forming compound with methacrylate moieties

This methacrylate compound can be synthesized from the alcohol of Example 9 by reacting the alcohol with methacryloyl chloride under typical acylation conditions.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

The present invention should not be considered limited to the particular examples described above, but rather should be understood to cover all aspects of the invention as fairly set out in the attached claims. Various modifications, equivalent processes, as well as numerous structures to which the present invention may be applicable will be readily apparent to those of skill in the art to which the present invention is directed upon review of the instant specification.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method of making an organic electroluminescent device, the method comprising:
5 solution coating a transfer layer on a donor substrate, the transfer layer comprising a polymerizable, amorphous matrix with a light emitting material disposed in the matrix;
selectively thermally transferring a portion of the transfer layer to a receptor;
and
10 polymerizing the polymerizable, amorphous matrix of the portion of the transfer layer transferred to the receptor.
2. The method of claim 1, further comprising forming a light-to-heat conversion layer on the donor substrate and wherein selectively thermally transferring
15 the transfer layer to the receptor comprises selectively irradiating the light-to-heat conversion layer with imaging radiation and converting the imaging radiation to heat.
3. The method of claim 1, further comprising forming at least one additional transfer layer on the substrate and wherein selectively thermally transferring
20 the transfer layer to the receptor comprises selectively thermally transferring the transfer layer and the at least one additional transfer layer to the receptor.
4. The method of claim 1, wherein the light emitting material comprises a
25 light emitting polymer.
5. The method of claim 1, wherein the light emitting material comprises a phosphorescent material.
6. The method of claim 1, wherein the polymerizable, amorphous matrix
30 comprises at least one polymerizable, amorphous matrix-forming compound having an amorphous matrix-forming base structure and at least two polymerizable moieties coupled to the base structure.

WO 03/017732

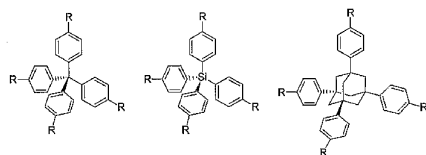
PCT/US02/26043

7. The method of claim 6, wherein the polymerizable moieties are independently selected from vinyl, perfluorovinylether, azide, pentadienyl, alkynyl, (meth)acrylate, phenylalkynyl, isocyanato, and benzocyclobutane moieties.

5

8. The method of claim 6, wherein the base structure comprises a dendrimer.

9. The method of claim 6, wherein the base structure is selected from



10

wherein each R is independently a substituent comprising at least one functional group selected from alkenyl, alkenylene, aryl, arylene, heteroaryl, and heteroarylene.

10. The method of claim 1, wherein the polymerizing step comprises thermally polymerizing the polymerizable, amorphous matrix of the portion of the transfer layer transferred to the receptor.

11. The method of claim 1, wherein the transfer layer further comprises a crosslinker and the polymerizing step comprises polymerizing the polymerizable, amorphous matrix and the crosslinker of the portion of the transfer layer transferred to the receptor.

12. The method of claim 1, wherein the light emitting material comprises a polymerizable light emitting compound and the polymerizing step comprises polymerizing the polymerizable, amorphous matrix and the polymerizable light emitting compound of the portion of the transfer layer transferred to the receptor.

WO 03/017732

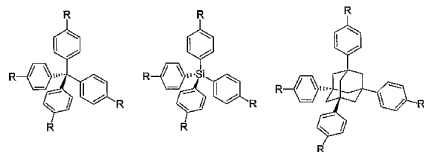
PCT/US02/26043

13. A donor sheet comprising
a substrate; and
a transfer layer disposed on the substrate, the transfer layer comprising a
polymerizable, amorphous matrix and a light emitting material disposed in the matrix,
5 wherein the transfer layer is capable of being selectively thermally transferred from the
donor sheet to a proximally located receptor.
14. The donor sheet of claim 13, further comprising a light-to-heat
conversion layer disposed between the substrate and the transfer layer.
10
15. The donor sheet of claim 13, wherein the light emitting material
comprises a light emitting polymer.
16. The donor sheet of claim 13, wherein the light emitting material
15 comprises a phosphorescent material.
17. The donor sheet of claim 13, wherein the polymerizable, amorphous
matrix comprises at least one polymerizable, amorphous matrix-forming compound
having an amorphous matrix-forming base structure and at least two polymerizable
20 moieties coupled to the base structure.
18. The donor sheet of claim 17, wherein the polymerizable moieties are
independently selected from vinyl, perfluorovinylether, azide, pentadienyl, alkynyl,
(meth)acrylate, phenylalkynyl, isocyanato, and benzocyclobutane moieties.
25
19. The donor sheet of claim 17, wherein the base structure comprises a
dendrimer.

WO 03/017732

PCT/US02/26043

20. The donor sheet of claim 17, wherein the base structure is selected from



wherein each R is independently a substituent comprising at least one functional group selected from alkenyl, alkenylene, aryl, arylene, heteroaryl, and heteroarylene.

5

21. An electroluminescent device, comprising:

a first electrode;

a second electrode; and

a light emitting layer disposed between the first and second electrodes, the light emitting layer comprising a polymerized organic matrix with a light emitting material disposed in the matrix.

10

22. The electroluminescent device of claim 21, wherein the light emitting material comprises a light emitting compound polymerized in the matrix.

15

23. The electroluminescent device of claim 21, wherein the light emitting material comprises a light emitting polymer.

24. The electroluminescent device of claim 21, wherein the light emitting material comprises a phosphorescent material.

20

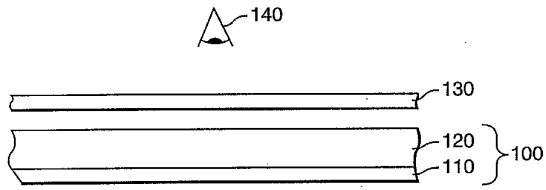


FIG. 1

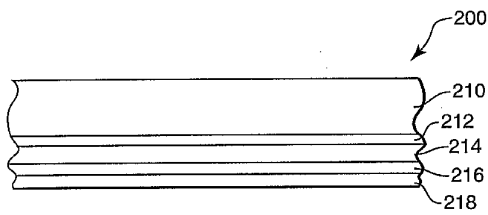


FIG. 2

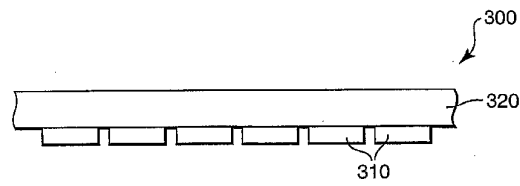


FIG. 3

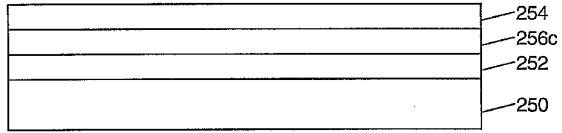


FIG. 4A

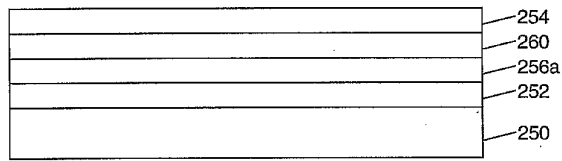


FIG. 4B

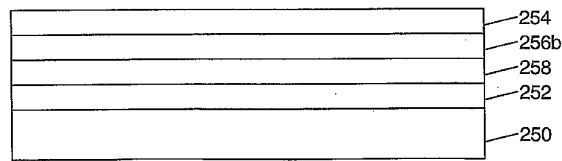


FIG. 4C

3/3

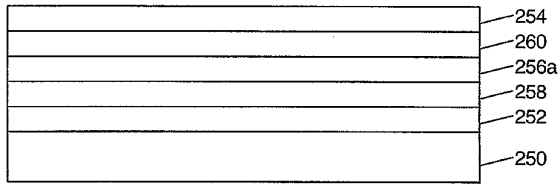


FIG. 4D

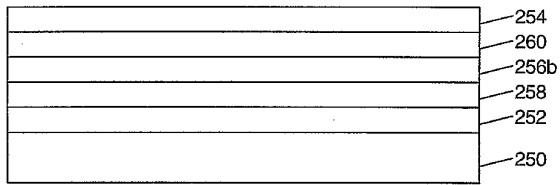


FIG. 4E

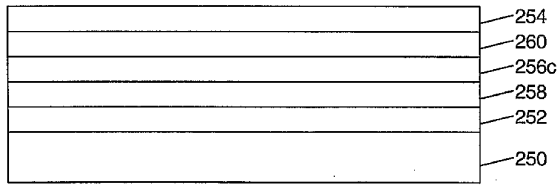


FIG. 4F

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/26043
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H05B33/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H05B HO1L C09K B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 851 714 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 1 July 1998 (1998-07-01) page 3, line 12-25 page 8, line 25-40 claims 9,10,13,14	1-19
X	EP 1 003 354 A (SEIKO EPSON CORP ;MINNESOTA MINING & MFG (US)) 24 May 2000 (2000-05-24) page 2, line 41-50 examples 1,4	1-24
X	WO 00 41894 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 20 July 2000 (2000-07-20) page 19, line 5 -page 22, line 11 examples 7,8 claims 1,4,8,9	1-19
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed **I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention **X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone **Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 November 2002		Date of mailing of the international search report 26/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5818 Palatinan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Doslík, N

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/26043

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 114 088 A (WOLK MARTIN B ET AL) 5 September 2000 (2000-09-05) column 2, line 17-24 examples 6-8 -----	1-19
X	WO 00 03565 A (FED CORP) 20 January 2000 (2000-01-20) cited in the application page 5, line 4-21 page 8, line 3 -page 12, line 19 example 2 -----	6-24
A		1-5
X	WO 00 70655 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US)) 23 November 2000 (2000-11-23) the whole document -----	5,16,24
X	BALDO M.A. ET AL.: "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices" NATURE, vol. 395, 10 September 1998 (1998-09-10), pages 151-154, XP002220266 the whole document -----	5,16,24

L

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 02/26043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0851714	A	01-07-1998	KR 195175 B1 EP 0851714 A2 JP 10208881 A	15-06-1999 01-07-1998 07-08-1998
EP 1003354	A	24-05-2000	JP 11260549 A EP 1003354 A1 WO 9946961 A1	24-09-1999 24-05-2000 16-09-1999
WO 0041894	A	20-07-2000	AU 4200299 A WO 0041894 A1	01-08-2000 20-07-2000
US 6114088	A	05-09-2000	AU 2723700 A AU 4199799 A CN 1337905 T EP 1144197 A1 EP 1144198 A1 JP 2002534782 T WO 0041893 A1 WO 0041892 A1 US 6194119 B1 US 6140009 A US 6270944 B1 US 6214520 B1 US 6221553 B1 US 6291116 B1 US 2001000744 A1 US 2001036561 A1 US 2002015907 A1	01-08-2000 01-08-2000 27-02-2002 17-10-2001 17-10-2001 15-10-2002 20-07-2000 20-07-2000 27-02-2001 31-10-2000 07-08-2001 10-04-2001 24-04-2001 18-09-2001 03-05-2001 01-11-2001 07-02-2002
WO 0003565	A	20-01-2000	WO 0003565 A1	20-01-2000
WO 0070655	A	23-11-2000	AU 5004700 A BR 0010424 A WO 0070655 A2 US 2002034656 A1	05-12-2000 13-02-2002 23-11-2000 21-03-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ウォルク, マーティン ビー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ベルマン, エリカ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 リー, インボ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ロバーツ, ラルフ アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ベンツェン, ジェイムズ ジー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01

4J100 AB15P AE38P AL08P AS23P AT05P AT20P BC43P BC48P CA01 CA04

JA43

专利名称(译)	用于图案化可聚合无定形基质的方法和材料，其中设置电活性材料		
公开(公告)号	JP2005500653A	公开(公告)日	2005-01-06
申请号	JP2003521064	申请日	2002-08-15
[标]申请(专利权)人(译)	明尼苏达州采矿制造公司		
申请(专利权)人(译)	3M创新公司		
[标]发明人	ウォルクマーティンビー ベルマンエリカ リーインボ ロバーツラルフアール ベンツエンジェイムズジー		
发明人	ウォルク,マーティン ビー. ベルマン,エリカ リー,インボ ロバーツ,ラルフ アール. ベンツエン,ジェイムズ ジー.		
IPC分类号	H05B33/10 C08F36/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H01L51/56 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0013 H01L51/0015 H01L51/0039 H01L51/004 H01L51/0058 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5016		
FI分类号	H05B33/10 C08F36/00 C09K11/06.680 C09K11/06.690 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J100/AB15P 4J100/AE38P 4J100/AL08P 4J100/AS23P 4J100/AT05P 4J100/AT20P 4J100/BC43P 4J100/BC48P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/JA43		
代理人(译)	青木 笃 石田 敬 加藤健一 西山雅也		
优先权	09/931598 2001-08-16 US 10/208910 2002-07-30 US		
其他公开文献	JP2005500653A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在制备有机电致发光元件的方法中，在溶液中将转移层施加到供体基板上。转移层包括可聚合的无定形基质，其中设置有发光材料。然后在接收器上选择性地图案化转移层。接下来，聚合可聚合无定形基础材料。图案化方法的实例包括激光热转印或热头转印。方法和相关材料可用于形成例如有机电致发光元件。

