

(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2004-527075

(P2004-527075A)

(43) 公表日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/10

H05B 33/14

F I

H05B 33/10

H05B 33/14

テーマコード (参考)

3K007

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2002-569418 (P2002-569418)  
 (86) (22) 出願日 平成14年2月21日 (2002.2.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月1日 (2003.9.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/008164  
 (87) 国際公開番号 W02002/070271  
 (87) 国際公開日 平成14年9月12日 (2002.9.12)  
 (31) 優先権主張番号 60/272,440  
 (32) 優先日 平成13年3月1日 (2001.3.1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気活性有機材料の熱画像形成方法および製品

## (57) 【要約】

電気活性有機材料の熱転写を行う方法を開示する。本方法では、供与体成分により支持された電気有機材料層の不要部分を、熱転写により、特にレーザー誘起熱転写により、該層から除去するかまたは転写させて、供与体成分上に電気活性有機材料の所望のパターンを残存させる。電気活性有機材料として、エレクトロルミネセンス、電荷輸送、電荷注入、導電性、半導電性、および/またはエキシトンプロッキングを呈する有機材料を利用し得る。電気活性有機材料層は、異なるタイプの電気活性有機材料からなる2層以上の層を含んでいてもよい。曝露パターンは所望のパターンのネガ画像である。したがって、所望のパターンの電気活性有機材料は、分解を引き起こし得る熱には曝露されない。次に、電気活性有機材料に損傷を与えることなく、電気活性有機材料の所望のパターンを、たとえばラミネーションにより、供与体成分から所望の基材に徐々に転写させることが可能である。基材は、発光ディスプレイ、光検出器、および光起電力セルのような有機電子装置を形成するために使用されてもよい。本方法で使用するための供与体成分についても開示する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電気活性有機材料のパターン層を提供する方法であって、  
熱的に画像形成可能な電気活性有機材料の転写層を含む供与体成分を熱に選択的に曝露して前記電気活性有機材料の不要部分を前記転写層から除去することより、前記供与体成分上に電気活性有機材料の所望のパターン層を形成する工程を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記パターン層を前記供与体成分から基材に転写する工程をさらに含み、好ましくは、この転写工程がラミネーションにより前記パターン層を前記基材に転写することを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記電気活性有機材料層の除去された不要部分が受容体成分に転写されるように、前記曝露工程の前に前記供与体成分の転写層を受容体成分に隣接して配置することをさらに含むことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記供与体成分が、基板成分と、前記基板成分と前記電気活性有機材料層との間に加熱層とをさらに含み、好ましくは、前記加熱層が金属であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記供与体成分が、前記加熱層から前記基材への前記パターン層の転写を容易にする手段をさらに含み、好ましくは、前記手段が、前記電気活性有機材料層に隣接して前記金属の表面上に剥離材料を含み、前記剥離材料が、ポリジメチルシロキサン、イソ - ジクロロシランペフルオロデカン、ヘキサメチルジ - シラザン、ジクロロシランペフルオロデカン、およびトリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル - 1 - メチルジクロロシランからなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記転写工程が、前記パターン層と前記基材との間の第 2 の接着力よりも小さい、前記パターン層と前記供与体成分との間の第 1 の接着力を提供することを含むことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記電気活性有機成分が電気活性有機成分の第 1 および第 2 の層を含み、前記層のうちの一方が電荷注入 / 輸送物質の層であり、かつ熱への前記供与体成分の選択的曝露により電気活性有機材料の前記第 1 および第 2 の層の不要部分が除去され、その結果、前記供与体成分上に電気活性有機材料の 2 層の所望のパターン層が形成され、  
好ましくは、前記基材が第 1 の電気接触層を含み、  
好ましくは、前記電荷注入 / 輸送物質の層が、キシレンと 2 - ブトキシエタノールと導電性ポリアニリンとを含む導電性ポリアニリン溶液からコーティングを形成することにより提供されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

30

## 【請求項 8】

レーザー放射、サーマルプリントヘッド、または導電性金属チップのアレイにより、前記供与体成分を熱に選択的に曝露する工程を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

40

## 【請求項 9】

基板成分と、  
前記基板成分により支持された電気活性有機材料の所望のパターンを含有する転写性層と、を含む製造物品であって、前記転写性層は、選択的に加熱して電気活性有機材料の不要部分を前記転写性層から除去することにより前記所望のパターンに形成されたものであり、好ましくは、前記転写性層が電気活性有機材料の第 1 および第 2 のパターン層を含むことを特徴とする物品。

## 【請求項 10】

前記第 1 および第 2 のパターン層のうちの一方が電荷注入 / 輸送物質であり、好ましくは

50

、前記電荷注入／輸送物質の層が、キシレンと２－ブトキシエタノールと導電性ポリアニリンとを含む導電性ポリアニリン溶液からコーティングを形成することにより提供されることを特徴とする請求項９に記載の物品。

【請求項１１】

前記基板成分と前記転写性層との間に加熱層をさらに含み、好ましくは、前記加熱層が金属を含むことを特徴とする請求項９に記載の物品。

【請求項１２】

前記転写性層の転写を容易にする手段をさらに含み、前記手段が前記転写性層と前記加熱層との間に存在することを特徴とする請求項９に記載の物品。

【請求項１３】

第１の電気接触層と、  
第２の電気接触層と、  
前記第１および第２の電気接触層間の電気活性有機材料の画素化パターンと、  
を含む有機電子装置であって、  
前記画素化パターンが１平方センチメートルあたり少なくとも約１０，０００画素を含むことを特徴とする装置。

【請求項１４】

第１の電気接触層と、  
第２の電気接触層と、  
前記第１および第２の電気接触層間の電気活性有機材料の画素化パターンと、  
を含む有機電子装置であって、  
それぞれの画素が１００ミクロン未満１０ミクロンまでの長さを有し、かつそれぞれの画素が１００ミクロン未満１０ミクロンまでの幅を有し、好ましくは、それぞれの画素が約５０ミクロン未満の長さおよび約５０ミクロン未満の幅を有し、好ましくは、それぞれの画素が約３０ミクロン未満の長さおよび約３０ミクロン未満の幅を有することを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、電気活性有機材料の熱転写画像形成特にレーザー誘起熱転写画像形成を行うための改良された方法および製品に関する。

【背景技術】

【０００２】

熱転写法は、カラーブルーフィングのような用途で周知である。そのような熱転写法では、たとえば、染料昇華、染料転写、溶融転写、およびアブレーティブ物質転写が行われ、物質の熱転写を誘起するために典型的にはレーザーが使用される。これらの方法については、たとえば、英国特許公報（特許文献１）、米国特許公報（特許文献２）、米国特許公報（特許文献３）、米国特許公報（特許文献４）、米国特許公報（特許文献５）、米国特許公報（特許文献６）、および米国特許公報（特許文献７）に記載されている。

【０００３】

レーザー誘起熱転写法では、典型的には、転写される物質の層（「転写層」）を含む供与体成分と、転写された物質を受容するための表面を含む受容成分とが使用される。供与体成分と受容体成分は、互いに近接または接触した状態に置かれ、通常は赤外線レーザーによるレーザー放射線に選択的に曝露される。入射するレーザー放射線を吸収することにより供与体成分の曝露部分で熱が発生し、その結果、転写層のそれらの部分が受容成分の表面上に移動する。供与体成分または受容成分の基材は、いずれか一方（または両方）が透明である。転写層の物質が、入射するレーザー放射線を吸収しない場合、供与体成分は、転写層および支持基板成分に隣接して加熱層をさらに備えていなければならない。加熱層は、放射線を吸収して熱を発生することにより転写層の転写を引き起こす物質である。供与体成分はまた、加熱層と転写層との間の射出層のような追加の層を備えていてもよい。

10

20

30

40

50

射出層は、加熱されるとガス状分子に分解する。ガス状分子は、転写層の曝露部分を受容成分に移動させる。

【0004】

デジタル法では、集成体の小さな選択領域だけが一回で曝露されるので、供与体成分から受容体成分への物質の移動を一度に1画素ずつ行うことができる。コンピューター制御を行えば、高分解能かつ高速度の転写が容易になる。他の選択肢として、アナログ法では、集成体全体に照射し、マスクを用いて熱的に画像形成可能な層の所望の部分を選択的に曝露することが可能である。たとえば、米国特許公報（特許文献8）および米国特許公報（特許文献9）を参照されたい。

【0005】

発光装置、光検出装置、および光起電力セルのような有機電子装置は、2つの電気接触層間にはさまれた電気活性有機材料の薄層から形成することが可能である。電気活性有機材料は、エレクトロルミネセンス、感光性、電荷輸送および/または注入（正孔または電子）、導電性、ならびに/あるいはエキシトンブロッキングを呈する有機材料である。物質は半導電性であってもよい。光が電気接触層を透過して電気活性有機材料層に達するかまたは電気活性有機材料層から電気接触層を透過することができるように、電気接触層の少なくとも一方は光透過性である。類似の構造を有する他の装置としては、光導電セル、光抵抗セル、フォトダイオード、フォトスイッチ、およびトランジスターが挙げられる。

【0006】

電気接触層を横切って電気を印加すると光を放出する有機エレクトロルミネセンス物質としては、アントラセン、プタジエン、クマリン誘導体、アクリジン、およびスチルベン誘導体のような有機分子が挙げられる。たとえば、米国特許公報（特許文献10）を参照されたい。半導電性共役ポリマーもまた、エレクトロルミネセンス物質として使用されてきた。たとえば、米国特許公報（特許文献11）、米国特許公報（特許文献12）、および、欧州特許出願公開（特許文献13）を参照されたい。種々の波長で発光させるように、電気活性有機材料を調節することができる。

【0007】

光検出器や光起電力セルのような感光装置では、特定の共役ポリマーならびにエレクトロルミネセンス物質およびフォトルミネセンス物質を使用することにより放射エネルギーに応答して電気信号を発生させることが可能である。バックミンスターフラーレン（ $C_{60}$ ）およびその誘導体のような電荷捕獲物質と混合されたエレクトロルミネセンス物質は、そのような感光性を示す。たとえば、非特許文献1を参照されたい。

【0008】

有機電子装置には、可撓性、低コスト、および製造の容易さという利点がある（非特許文献1）。それらの性能は、伝統的な感光装置の性能に近く、場合によりそれを凌駕することもある（非特許文献1）。

【0009】

有機半導電性物質を用いて薄膜トランジスターを形成することも可能である。現在では、完全に有機材料からトランジスターを作製することが可能である。有機材料のトランジスターは伝統的なトランジスターほど高価ではなく、遅いスイッチング速度が許容できて伝統的なトランジスターを使用するには非経済的であるローエンド用途に使用することが可能である。たとえば、（非特許文献2）を参照されたい。このほか、有機トランジスターに可撓性をもたせることも可能であり、これは、モニターの曲面上で発光ダイオードを制御するような用途に有利であろう（非特許文献2）。有機半導電性物質としては、ペンタセン、ポリチエニレンビニレン、チオフェンオリゴマー、ベンゾチオフェン二量体、フタロシアニン、およびポリアセチレンが挙げられる。たとえば、米国特許公報（特許文献14）、米国特許公報（特許文献15）、米国特許公報（特許文献16）、および米国特許公報（非特許文献3）を参照されたい。

【0010】

電気活性有機材料は、スピンコーティング法、キャストリング法、またはインクジェット

10

20

30

40

50

プリンティング法により、電気接触層の1つにまたはトランジスターの一部分上に適用可能である。それらはまた、物質の性質にもよるが、気相堆積法により直接適用することも可能である。電気活性ポリマー前駆体を適用して典型的には熱によりポリマーに変換することも可能である。そのような方法は、複雑で、遅くて、高価で、十分な解像度がなく、しかも標準的なリソグラフィ（湿式現像）法を用いてパターン化する際、有害な熱および化学過程に装置を曝露する。

【0011】

インクジェットプリンティングは、約350～約100ミクロンの直径を有する電気活性有機材料の画素を適用すべく使用されてきた。たとえば、米国特許公報（特許文献17）、欧州特許出願公開（特許文献18）、国際特許出願明細書（特許文献19）、および国際特許出願明細書（特許文献20）を参照されたい。このほかに、インクジェットプリンティングを用いたレジストの適用については米国特許公報（特許文献21）を参照されたい。ショートランカラー印刷や色再現確認用プールの作成のような従来の印刷用途で約35ミクロンの直径を有する画素を適用することが特許請求されている。

10

【0012】

光電子放出装置、光検出装置、および光起電力装置のような有機電子装置は、典型的には、電荷輸送（電子輸送もしくは正孔輸送）および／または電気活性有機材料と電気接触とのギャップ整合を容易にするためにエレクトロルミネセンス有機材料に隣接して電荷注入／輸送物質の層を備えている。電荷注入／輸送物質がパターン化されることはなかった。したがって、画素間のクロストークを防止するために、低導電率の電荷注入／輸送物質を使用しなければならない。

20

【0013】

熱転写法を用いて物質をパターン化するほうが、アナログ法と湿式現像法を併用してパターン化するよりも、一般に高速でありかつ費用が安い。熱転写法特にレーザー誘起熱転写法を用いれば、より大きな解像度を提供することも可能である。電気活性有機材料を適用するには熱転写法、特にレーザー誘起熱転写法を利用することが有利であろう。

【0014】

【特許文献1】

英国特許第2,083,726号明細書

【特許文献2】

米国特許第4,942,141号明細書

【特許文献3】

米国特許第5,019,549号明細書

【特許文献4】

米国特許第4,948,776号明細書

【特許文献5】

米国特許第5,156,938号明細書

【特許文献6】

米国特許第5,171,650号明細書

【特許文献7】

米国特許第4,643,917号明細書

【特許文献8】

米国特許第5,857,709号明細書

【特許文献9】

米国特許第5,937,272号明細書

【特許文献10】

米国特許第4,356,429号明細書

【特許文献11】

米国特許第5,247,190号明細書

【特許文献12】

30

40

50

米国特許第 5, 408, 109 号明細書

【特許文献 13】

欧州特許出願公開第 4 43861 号明細書

【特許文献 14】

米国特許第 5, 981, 970 号明細書

【特許文献 15】

米国特許第 5, 625, 199 号明細書

【特許文献 16】

米国特許第 5, 347, 144 号明細書

【特許文献 17】

米国特許第 6, 087, 196 号明細書

【特許文献 18】

EP 0 880 303 A 1

【特許文献 19】

国際公開第 99 / 66483 号パンフレット

【特許文献 20】

国際公開第 99 43031 号パンフレット

【特許文献 21】

米国特許第 5, 989, 945 号明細書

【特許文献 22】

米国特許第 5, 766, 819 号明細書

【特許文献 23】

PCT / US 00 / 11534

【特許文献 24】

米国特許第 5, 427, 858 号明細書

【特許文献 25】

米国特許第 5, 482, 896 号明細書

【特許文献 26】

米国特許第 5, 073, 446 号明細書

【特許文献 27】

米国特許第 4, 539, 507 号明細書

【特許文献 28】

米国特許第 5, 047, 687 号明細書

【特許文献 29】

米国特許第 5, 317, 169 号明細書

【特許文献 30】

米国特許第 5, 877, 695 号明細書

【特許文献 31】

米国特許第 5, 863, 465 号明細書

【非特許文献 1】

ガン・ユー (Yu, Gang) ら著「photovoltaic cells and photodetectors made with semiconductor polymers: Recent Progress (半導体ポリマーで作製された光起電力セルおよび光検出器: 最近の進歩)」会議 3939、フォトニクス・ウェスト (Photonics West)、カリフォルニア州サンノゼ (San Jose, CA)、2000 年 1 月 22 日 ~ 28 日

【非特許文献 2】

シー・ジェイ・ドルーリー (Drury, C. J.) ら著「Low-cost all-polymer integrated circuits (低コスト全ポリマー集積回路)」Appl. Phys. Lett. 出版、1998 年 7 月 6 日、第 73 巻、第 1 号、

10

20

30

40

50

pp. 108 ~ 110

【非特許文献3】

ハーゲン・クロック (Klauck, Hagen) 著「Deposition: Pentacene organic thin-film transistors and ICs (堆積: ペンタセン有機薄膜トランジスターおよびIC)」ソリッド・ステート・テクノロジー (Solid State Technology) 出版、3月2日、第43巻、第3号、p. 63 ~ 75

【非特許文献4】

「Handbook of Chemistry and Physics (化学・物理学ハンドブック)」シーアールシー (CRC) (フロリダ州ボーカ・ラトーン (Boca Raton, FL)) 出版、2000 ~ 2001年、第81版、

10

【非特許文献5】

シンナドゥライ著「handbook of Microelectronic Packaging and Interconnection Technologies (マイクロ電子工学の凝縮および相互接続テクノロジー)」エレクトロケミカル・パブリケーションズ・リミテッド (Electrochemical Publications Ltd.) 出版、1985年

【非特許文献6】

ワイ・ワン (Y. Wang) 「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer 化学工業大辞典)」1996年、第4版、第18号、p. 837 ~ 860、

20

【非特許文献7】

ジー・ユー、ケー・パクバズ、およびエイ・ジェイ・ヒーガー (G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger) 著「Optocoupler made from semiconducting polymers (半導電性ポリマーから作製されたオプトカプラー)」Journal of Electronic Materials (電子材料のジャーナル)、1994年、第23巻、p. 925 ~ 928

【非特許文献8】

ジェイ・ジェイ・エム・ホールズ (J. J. M. Halls) 著 (Cambridge group) 著「Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks (相互侵入ポリマー網状構造体から得られた効率的なフォトダイオード)」ネーチャー (Nature) 出版、1995年、第376巻、p. 498 ~ 500

30

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、電気活性有機材料のパターン層を提供する方法に関する。この方法には、熱的に画像形成可能な電気活性有機材料の転写層を含む供与体成分を熱に選択的に曝露して電気活性有機材料の不要部分を転写層から除去することにより、供与体成分上に電気活性有機材料の所望のパターン層を形成する工程が含まれる。

40

【0016】

本発明の第2の実施形態には、1層が電荷注入/輸送物質の層である多層の電気活性有機材料の転写層を含む熱的に画像形成可能な成分をレーザー放射線に画像状に曝露することにより、転写層の曝露領域を除去して熱的に画像形成可能な成分上に電気活性有機材料と電荷注入/輸送物質とからなる所望のパターン層を形成する工程が含まれる。

【0017】

本発明の第3の実施形態には、電荷注入/輸送物質の転写層を含む供与体成分を熱に選択的に曝露して電荷注入/輸送物質の不要部分を転写層から除去することにより、供与体成分上に電荷注入/輸送物質の所望のパターン層を形成する工程が含まれる。

【0018】

50

本発明の第４の実施形態には、熱的に画像形成可能な電気活性有機材料の転写層を含む供与体成分を、所望のパターンのネガ画像を含む曝露パターンで熱に曝露して、電気活性有機材料の不要部分を転写層から除去する工程が含まれる。

【００１９】

本発明に係る第５の実施形態は、有機電子装置を形成する方法に関する。この方法には、電気活性有機材料のパターン層を含む供与体成分を提供する工程と、第１の電気接触層を含む基材を提供する工程と、パターン層の第１の表面が第１の電気接触層に隣接するようにパターン層を基材に転写する工程と、パターン層の第２の表面に隣接して第２の電気接触層を提供する工程とが含まれる。

【００２０】

第６の実施形態は、基板成分と、基板成分により支持された電気活性有機材料の所望のパターンを有する転写性層とを含む製造物品に関する。この転写性層は、選択的に加熱して電気活性有機材料の不要部分を転写性層から除去することにより所望のパターンに形成されたものである。

【００２１】

第７の実施形態は、第１の電気接触層と、第２の電気接触層と、第１および第２の電気接触層間の電気活性有機材料の画素化パターンとを含む有機電子装置に関する。この画素化パターンは、１平方センチメートルあたり少なくとも約１０，０００画素を含む。

【００２２】

第８の実施形態は、第１の電気接触層と、第２の電気接触層と、第１および第２の電気接触層間の電気活性有機材料の画素化パターンとを含む有機電子装置に関する。それぞれの画素は約１００ミクロン未満約１０ミクロンまでの長さを有し、かつそれぞれの画素は約１００ミクロン未満約１０ミクロンまでの幅を有する。

【００２３】

本発明者らは、現在の熱転写法を用いた場合、典型的には、転写される層の物質が吸収境界面で部分分解されることを見いだした。転写される物質の厚さが１０，０００オングストローム以上であるほとんどの熱転写法ではそのような分解は許容され得るが、より薄い物質では分解が問題になる可能性がある。たとえば、発光ディスプレイ、光検出器、光起電力セル、および半導体のような有機電子装置の電気活性有機材料層は、典型的には、約１００オングストロームから約５，０００オングストロームまでの厚さである。電気活性有機材料と加熱層との境界面で電気活性有機材料の分解が起こると、転写される物質のかなりの部分が蒸発する。熱転写法では、酸素の存在下における高温への曝露によりまたは直接的蒸発により、転写される電気活性有機材料の多くの部分または全部が破壊または分解される可能性がある。電気活性有機材料のそのような薄層に損傷を与えることのない熱転写法が有用であろう。

【００２４】

本明細書中で使用する場合、「有機電子装置」という用語は、電気活性成分のいずれかが有機材料である電子装置を意味する。

【００２５】

本明細書中で使用する場合、「に隣接して」という句は、必ずしも、１つの層が他の層のすぐ隣りにあることを意味するものではない。互いに隣接していると記された層間に、１層または複数層の中間層が設けられていてもよい。「光活性有機材料」という用語は、エレクトロルミネセンスおよび／または感光性を呈する任意の有機材料を意味する。

【００２６】

(発明の詳細な説明)

本発明によれば、供与体成分により支持された電気活性有機材料の転写層の不要部分を熱に曝露して電気活性有機材料の不要部分を転写層から転写させる。曝露パターンは所望のパターンのネガ画像である。転写層の曝露後、電気活性有機材料の所望のパターンが供与体成分上に残存する。電気活性有機材料の不要部分に曝露される熱は、局在化され急速に散逸する。したがって、所望のパターンの電気活性有機材料は、物質の分解を引き起こす

10

20

30

40

50



のに十分な熱に曝露されることはない。次に、本方法の第２の工程で、過剰の熱を用いることなくラミネーションなどにより所望のパターンを基材に転写させることが可能である。こうすればパターン層の分解は起こらないであろう。電気活性有機材料の複数層のパターン層を本発明の方法に従って作製する場合、供与体成分の転写層および得られる供与体成分上の第１のパターン層は、電気活性有機材料の第２のパターン層を含んでいてもよい。光活性有機材料および電荷注入／輸送有機材料の両方を含有する有機電子装置では、光活性有機材料および電荷注入／輸送物質は典型的には同一のパターンを有する。

#### 【００２７】

次に、本発明の方法の第１の工程で使用する供与体成分およびオプションとしての受容成分について説明する。

10

#### 【００２８】

##### （供与体成分および受容成分）

図１は、本発明の方法で使用する代表的な供与体成分（１０）および受容体成分（２０）である。

#### 【００２９】

図１および２に最も良好に示されるように、供与体成分（１０）は、少なくとも１層の電気活性有機材料層（１３）を含む熱的に画像形成可能な転写層（１２）と、基板成分（１４）と、基板成分（１４）と転写層（１２）との間に加熱層（１６）とを備えている。基板成分（１４）は、加熱層（１６）および転写層（１２）を支持する。転写層（１２）は、異なる電気活性有機材料の１層以上の追加の層を含んでいてもよい。たとえば、層（１３）はエレクトロルミネセンス物質であってもよく、オプションとしての層（１５）は電荷注入／輸送物質であってもよい。オプションとしての層（１５）は、加熱層（１６）の反対側の第１の電気活性有機材料（１３）の面上に示されている。他の選択肢として（図示せず）、基材または得られる装置の構成にもよるが、オプションとしての層（１５）は、電気活性有機材料層（１３）と加熱層（１６）との間に存在しいてもよい。

20

#### 【００３０】

受容体成分（２０）は、受容体支持体（２２）とオプションとしての接着性コーティング（２４）とを含む。

#### 【００３１】

本発明の方法の第１の工程で電気活性有機材料（１３）の不要な曝露部分を受容するため、好ましくは、供与体成分（１０）の転写層（１２）に隣接して受容体成分（２０）が配設される。

30

#### 【００３２】

供与体成分（１０）の基板成分（１４）および受容体成分の受容体支持体（２２）は、寸法安定性シート材料である。以下でさらに説明されるように、好ましくは、供与体成分（１４）および受容体支持体（２２）は、後続の処理工程を容易にすべく可撓性である。以下でさらに説明されるように、基板成分（１４）および受容体支持体（２２）の少なくとも一方は、転写層（１２）の曝露を可能にすべくレーザー放射線（Ｒ）透過性である。

#### 【００３３】

基板成分（１４）として使用するのに適した透明な可撓性フィルムの例としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（「ポリエステル」）、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリ（ビニルアルコール-ｃｏ-アセタール）、ポリエチレン、または酢酸セルロースのようなセルロースエステル、およびポリ塩化ビニルが挙げられる。好ましくは、供与体成分（１０）の基板成分（１４）は、加熱層（１６）を受容するようにプラズマ処理されたポリエチレンテレフタレートである。同一の物質を受容体支持体（２２）に使用してもよい。二酸化チタンのような白色顔料が充填されたポリエチレンテレフタレート、アイボリー紙、または合成紙のような不透明物質、たとえば、「タイベック」（Tyvek（登録商標））スパンボンドポリオレフィン本出願人から入手可能）を受容体支持体（２２）に使用してもよい。

40

#### 【００３４】

50

(加熱層)

図2に最も良好に示されるように、供与体成分(10)の加熱層(16)の機能は、転写層(12)の電気活性有機材料に曝露するために使用されるレーザー放射線(R)を吸収して放射線を熱に変換することである。加熱層は典型的には金属である。

## 【0035】

ニッケル、アルミニウム、クロム、バナジウム、およびそれらの合金は、加熱層(16)用の好ましい金属である。以下でさらに論じられるように、酸素プラズマ処理によりニッケルからの電気活性有機材料の剥離が最も容易に行われ得ることが判明したので、電子ビーム堆積されたニッケルが最も好ましい。

## 【0036】

他の好適な物質の例は、遷移金属元素ならびに第13、14、15、および16族の金属元素(族が周期表の左から右へ1~18に番号付けされる(非特許文献4)に記された新IUPAC方式に準拠)、それら同士の合金、さらにはそれらと第1および2族の元素との合金である。ただし、レーザーの波長を吸収するものとする。図4に最も良好に示されるように、第1および2族の元素との合金は、一般的には、基材(30)の受容表面に対する電気活性有機材料の接着性よりも、電気活性有機材料に対してより弱い接着性を有するか、またはより弱い接着性を有するように処理可能である。タングステン(W)は、好適な遷移金属の例である。

## 【0037】

第14族非金属元素の炭素を使用することもできる。

## 【0038】

他の選択肢として、有機バインダーと赤外線吸収剤とを含む有機層を加熱層に利用することができる。好適なバインダーの例は、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、およびニトロセルロースのように、加熱時にかなり低い温度で分解するものである。近赤外線吸収剤の例は、カーボンブラックおよび赤外染料である。

## 【0039】

加熱層の厚さは、使用する金属の光吸収に依存する。クロム、ニッケルバナジウム、またはニッケルでは、80~100オングストロームの層が好ましい。厚さ約40~50オングストロームのアルミニウム加熱層は、高い光吸収を示す。炭素を使用する場合、加熱層は約500~約1,000オングストロームであろう。

## 【0040】

単一の加熱層を有することが好ましいが、2層以上の加熱層を有することも可能であり、異なる層は同一のまたは異なる組成を有することができる。

## 【0041】

加熱層(16)は、物理気相堆積法により基板成分(14)に適用可能である。「物理気相堆積」という用語は、真空中で行われる種々の堆積法を意味する。したがって、たとえば、物理気相堆積には、イオンビームスパッタリングをはじめとするすべての形態のスパッタリングのほかに、電子ビームエバポレーションや化学気相堆積のようなすべての形態の気相堆積も包含される。本発明に有用な特定の形態の物理気相堆積は、rfマグネトロンスパッタリングである。ニッケルは、基板成分(14)上に電子ビーム堆積させることが可能である。アルミニウムは、抵抗加熱により適用可能である。クロム、ニッケル、およびニッケルバナジウムの層は、スパッタリングまたは電子ビーム堆積のいずれかにより適用可能である。

## 【0042】

図3~5に最も良好に示されるように、以下に記載の方法の第2の工程で所望の基材への電気活性有機材料のパターン層(12')の転写を容易にするために、電気活性有機材料に対する加熱層(16)の接着性は、基材に対する電気活性有機材料(13)またはオプションとしての層(15)(存在する場合)の接着性よりも弱いことが重要である。したがって、好ましくは、加熱層(16)と電気活性有機材料層(12)との間に剥離手段(17)を配設する。剥離手段(17)は、加熱層(16)を酸素プラズマ処理することに

10

20

30

40

50

より配設可能である。少なくとも約 45 秒間、好ましくは約 90 秒間の酸素プラズマ処理を行うと電気活性有機材料に損傷を与えることなく電気活性有機材料の所望のパターンがラミネーションにより基材に容易に転写されることを見いだした。電気活性有機材料層に隣接して加熱層 (16) の表面上に酸化物層を形成してもよい。酸化物層は、数層の単分子層の厚さを有し得る。あるいは、単分子層の厚さの剥離層をバーコーティング法などにより加熱層表面上に直接被覆することも可能である。好適な剥離層材料としては、ペンシルバニア州ワーリントンのポリサイエンス・インコーポレーテッド (Polysciences Inc., (Warrington, PA)) から入手可能なポリジメチルシロキサン、ペンシルバニア州タリータウンのゲレスト・インコーポレーテッド (Gelest Inc., (Tullytown, PA)) から入手可能なイソ-ジクロロシランペルフルオロデカン、コネチカット州ノーウォークのアーキ・ケミカル・インコーポレーテッド (Arch Chemicals, Inc., (Norwalk, CT)) から入手可能なヘキサメチルジ-シラザン (HMDS)、同様にゲレスト・インコーポレーテッド (Gelest Inc.,) から入手可能なジクロロシランペルフルオロデカン、およびペンシルバニア州ブリストルのユナイテッド・ケミカル・テクノロジーズ・インコーポレーテッド (United Chemical Technologies, Inc., (Bristol PA)) から入手可能なトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-メチルジクロロシランが挙げられる。剥離手段は、熱活性化剥離材料であってもよい。

10

#### 【0043】

20

##### (電気活性有機材料)

図 1 および 2 に最も良好に示されるように、少なくとも 1 層の電気活性有機材料の転写層 (12) は、次の特性：エレクトロルミネセンス、感光性、電荷輸送および/または電荷注入 (正孔もしくは電子)、導電性、ならびにエキシトンブロッキングのうちの 1 つ以上を有する任意の有機材料を含む。電気活性有機材料には、有機分子またはポリマーが包含され得る。半導電性有機材料も包含される。電気活性有機材料層は、一般的には、100 ~ 5000 オングストロームの範囲の厚さを有する。好ましくは、電気活性有機材料は、約 500 ~ 約 2,000 オングストロームの厚さを有する。本発明の方法に使用し得る特定の電気活性有機材料について以下でさらに論述する。

#### 【0044】

30

上述したように、電気活性有機材料層 (12) の転写層は、1 つ以上のタイプの電気活性有機材料を含んでもよい。たとえば、転写層 (12) は、エレクトロルミネセンス物質の層 (13) と電荷注入/輸送物質の層 (15) とを含んでもよい。

#### 【0045】

電荷注入/輸送物質を用いると、電荷輸送 (電子輸送もしくは正孔輸送) および/または有機電子装置中の電気活性有機材料と電気接触とのギャップ整合が容易になる。ギャップ整合とは、最高被占価電子帯レベルと最低空伝導帯とのギャップの整合である。ポリアニリンおよびポリ (ジオキシチオフェン) は、電荷注入/輸送物質の例である。電荷注入/輸送物質の他の例について以下でさらに論述する。

#### 【0046】

40

##### (射出層)

当技術分野で公知のごとく、加熱層 (16) と電気活性有機材料層 (12) との間に射出層 (図示せず) をオプションとして配設することが可能である。射出層は、加熱時にガス状分子に分解し、曝露領域において受容体成分 (20) への電気活性有機材料層 (12) の不要部分の転写を引き起こす追加の力を提供する。比較的低い分解温度 (約 350 未満、好ましくは約 325 未満、より好ましくは約 280 未満) を有するポリマーを使用することが可能である。2 つ以上の分解温度を有するポリマーの場合、第 1 の分解温度は 350 未満でなければならない。好適な射出層は、本発明の譲受人に譲渡された米国特許公報 (特許文献 22) に開示されている。当技術分野で公知のごとく、加熱層 (16) で発生した熱の効果を増幅するために熱性添加剤を射出層に加えることも可能であり、

50

これについては米国特許公報（特許文献 22）にも記載されている。ガス状生成物を発生するための追加の分解経路を提供することにより、追加の推進力を発生させて転写プロセスを支援することができる。

【0047】

射出層を設けた場合、先に述べた剥離手段（17）を用いれば、加熱層（16）の曝露部分に隣接する射出層の物質は、加熱層（16）から容易に転写されるであろう。

【0048】

（接着性コーティング）

図 1～3 に最も良好に示されるように、受容体成分（20）の接着性コーティング（24）により、受容体成分（20）への転写層（12）の曝露部分の接着が容易になる。接着性コーティング（24）の接着力は、当技術分野で公知のごとく、転写層（12）の非曝露部分が接着性コーティング（24）により転写層（12）から除去されるほど強力であってはならない。接着性コーティング（24）は、好適なポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、ポリ（カプロラクトン）、酢酸ビニルとエチレンおよび/または塩化ビニルとのコポリマー、（メタ）アクリレートのホモポリマー（たとえばブチルメタクリレート）、コポリマー、ならびにそれらの混合物であってもよい。

10

【0049】

（本発明の方法）

本発明の方法の好ましい実施形態の第 1 の工程では、図 2 に最も良好に示されるように、供与体成分（10）中の 1 層以上の電気活性有機材料層（13）、（15）からなる転写層（12）の非被覆表面を受容成分（20）の接着性層（22）に接触させて集成体（25）を形成する。真空および/または圧力を用いて供与体成分（10）および受容体成分（20）を一緒に保持することにより集成体（25）を形成することができる。他の選択肢として、供与体成分（10）および受容体成分（20）を一緒にテープ留めして、テープ留めにより画像形成装置にすることができる。ピン留め方式を使用することもできる。あるいは、供与体成分（10）を受容体成分（20）に積層することができる。他の選択肢として、被覆時にマットポリエチレンカバーシートを積層することにより供与体成分の表面を粗面化して受容体成分（20）との接触を改良するとともに供与体成分（10）と受容体成分（20）との間からの空気の除去を容易にすることも可能である。

20

30

【0050】

次に、電気活性有機材料の熱的に画像形成可能な転写層（12）の不要部分を熱または光の形態の放射線（R）により供与体成分（10）を介して曝露する。受容体支持体（22）が透明であれば、受容体支持体を介して供与体成分を放射線（R）に曝露することも可能である（図示せず）。先に述べたように、曝露パターンは所望のパターンのネガ画像である。加熱層（16）は放射線（R）を吸収して転写層（12）の不要部分の蒸発を引き起こす熱を発生することにより、供与体成分（10）の転写層（12）から受容体成分（20）に不要部分の物質を転写する。

【0051】

曝露後、供与体成分（10）を受容体成分（20）から分離させる。これは単に 2 つの成分を剥離することにより行うことが可能である。典型的には、ごくわずかの剥離力が必要とされ、供与体支持体（10）を受容体成分（20）から簡単に分離させることが可能である。任意の従来方式の手動または自動分離法を使用することが可能である。

40

【0052】

図 3 に最も良好に示されるように、供与体成分（10）と受容体成分（20）の分離後、第 1 の電気活性有機材料（13）およびオプションとしての第 2 の電気活性有機材料（15）の所望のパターン（12'）は供与体成分（10）上に残存し、転写層（12）の曝露された不要部分（12''）は受容体成分（20）上に存在する。

【0053】

図 2 に最も良好に示されるように、放射線（R）は、好ましくはレーザーにより提供され

50

る。レーザー放射線は、約  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$  まで、好ましくは  $75 \sim 440 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  のレーザーフルエンスで提供可能である。電気活性有機材料層の転写を引き起こすのに十分な熱を発生させる他の方法を使用してもよい。たとえば、サーマルプリントヘッドまたは原子間力顕微鏡法で使用されるような約  $50 \text{ ナノメートル}$  から約  $5 \text{ ミクロン}$  までの範囲の直径を有する金属チップの微視的アレイを使用してもよい。熱を発生させるために金属チップに電流を印加する。より小さい金属チップを用いれば、レーザーを用いるよりも高い解像度を得ることが可能である。

#### 【0054】

種々のタイプのレーザーを用いて電気活性有機材料の熱的に画像形成可能な転写層(12)を曝露することが可能である。レーザーは、好ましくは、赤外領域、近赤外領域、または可視領域で発光する。特に有利なのは、小さいサイズ、低いコスト、安定性、信頼性、丈夫さ、および変調の容易さの点で実質的な利点がある  $750 \sim 870 \text{ nm}$  の領域で発光するダイオードレーザーである。 $780 \sim 850 \text{ nm}$  の範囲で発光するダイオードレーザーは最も好ましい。そのようなレーザーは、たとえば、カリフォルニア州サンノゼのスペクトラ・ダイオード・ラボラトリーズ(Spectra Diode Laboratories, San Jose, CA)から入手可能である。当技術分野で公知のごとく、加熱層(16)の吸収がレーザーの発光波長に一致するのであれば、他のタイプのレーザーを使用してもよい。

10

#### 【0055】

供与体成分(10)および受容体成分(20)の両方が可撓性である場合、レーザー画像形成を容易にするために、集成体(25)をドラム上に都合よく装着することができる。

20

#### 【0056】

図3に最も良好に示されるように、供与体成分(10)上に第1の電気活性有機材料(13)およびオブションとしての第2の電気活性有機材料(15)のパターン層(12')を形成して受容体成分(20)(使用する場合)から供与体成分(10)を分離した後、図4に最も良好に示されるように、パターン層(12')を含む供与体成分(10)を所望の基材(30)に接触させる。基材(30)は、基板成分(32)と、基材へのパターン層(12')の接着性を増大させるための接着性コーティング(34)とを含んでいてもよい。接着性コーティング(34)は、受容体成分(20)の接着性コーティング(22)に対して先に述べた物質のうちの1つであってもよい。先に述べたように、基材(30)の受容表面は、剥離手段(17)を有する加熱層(16)に対するパターン(12')の接着性よりも、所望のパターン(12')の電気活性有機材料に対してより大きな接着性を有することが重要である。以下でさらに説明されるように、基材(30)は、たとえば、発光ディスプレイ、光検出装置、または光起電力セルのアノードもしくはカソードのように電子有機装置の一部であってもよい。基材は、トランジスターの一部であってもよい。

30

#### 【0057】

好ましくは、ラミネーションにより所望のパターン(12')を基材(30)に転写させる。当技術分野で公知のごとく、ロールツーロールラミネーションまたはプレスラミネーションを使用することが可能である。好ましくは、本出願人により製造されている「ロールツーロール・ウォータープルーフ(登録商標)ラミネーター」(Water Proof(登録商標)Laminator)を用いてラミネーションを行う。ロールツーロールラミネーションを用いる場合、供与体成分(10)および基材(30)はいずれも、可撓性でなければならない。プレスラミネーションでは、どちらも可撓性である必要はない。平方インチあたり約  $5,000 \sim 10,000$  ポンド(1平方センチメートルあたり約  $500 \sim 1,000$  キログラム)の圧力をプレスラミネーションに使用することが可能である。

40

#### 【0058】

基材(30)から供与体成分(10)を分離した後、図5に最も良好に示されるように、第1の電気活性有機材料(13)およびオブションとしての第2の電気活性物質(15)

50

の所望のパターン（１２'）を基材に転写させる。

【００５９】

異なる供与体成分を用いてこの方法を繰返すことにより、基材（３０）の同一表面上に異なる電気活性有機材料のパターンを互いに隣接して適用することが可能である。

【００６０】

本発明の方法は、約１００オングストローム程度の薄い層から約５０００オングストロームまでの層の電気活性有機材料を転写させるのに特に有用である。転写層の有意な分解を起こすことなく従来の熱転写法によりこれらの層を転写させることはできない。好ましくは、電気活性有機材料層は、約５００～約２，０００オングストロームの厚さである。これよりも厚い電気活性有機材料層を本発明の方法により適用することも可能である。

10

【００６１】

（有機電子装置）

先に述べたように、本発明の方法で受容成分（２０）として使用される所望の基材は、たとえば、光電子放出有機電子装置、光検出有機電子装置、または光起電力有機電子装置のアノードであってもよい。図６～８は、そのような装置の作製について示している。

【００６２】

図６に最も良好に示されるように、そのような有機電子装置のアノード基材（１００）は、典型的には、支持体成分（１０２）および透明な第１の電気接触層（１０４）を備えている。本発明に従って有機電子装置の有機層を作製するのに有用な供与体成分（１０）は、第１の電気接触層（１０４）に転写させるための第１の電気活性有機材料層（１３）および第２の電気活性有機材料層（１５）を含む所望のパターン層（１２'）を備えている。好ましくは、第１の電気活性層は光活性有機材料層であり、第２の電気活性層は電荷注入／輸送物質層である。第１の電気活性有機材料（１３）および第２の電気活性有機材料（１５）の所望のパターン層（１２'）は、図１～３に対して先に説明した方法により供与体成分（１０）上に形成される。第１の電気活性有機材料（１３）および第２の電気活性有機材料層（１５）の所望のパターン層（１２'）は、好ましくは、図４～５に対して先に説明したようにラミネーションにより第１の電気接触層（１０４）を適用する。

20

【００６３】

図７および８に最も良好に示されるように、第１の電気活性有機材料（１３）および第２の電気活性有機材料（１５）の所望のパターン層（１２'）を第１の電気接触層（１０４）に転写させた後、有機電子装置のカソード部（１２５）を適用する。カソード部（１２５）は、第２の電気接触層（１１４）を含み、パターン層（１２'）の電気活性有機材料（１３）上に適用される。次に、図８に最も良好に示されるように、第２の支持成分（１２０）を第２の電気接触層（１１４）上に適用して有機電子装置（２００）を形成する。

30

【００６４】

あるいは、１つの供与体成分により第１の電気活性有機材料をパターン状に適用し、次に、第２の供与体成分により第２の電気活性有機材料（１５）をパターン状に適用することも可能である。その場合、それぞれの供与体成分は、単一のタイプの電気活性有機材料の転写層（１２）を備えているであろう。

【００６５】

あまり好ましいことではないが、コーティング法のような従来法により電荷注入／輸送物質（１５）をアノード基材（１００）に適用することも可能である。先に述べたように、本発明の好ましい実施形態では、画素間のクロストークが減少するので、より高い導電率を有する電荷注入／輸送物質を使用することが可能である。

40

【００６６】

次に、有機電子装置（２００）の構成要素について、より詳細に説明する。

【００６７】

（アノードおよびカソードの支持体成分）

コンピュータスクリーンなどの曲面上に配置される光電子放出装置のように有機電子装置に可撓性をもたせる場合、本発明の譲受人に譲渡された２０００年４月１７日出願の国

50

際特許出願明細書（特許文献23）に記載されているように、アノード部（100）の第1の支持体成分（102）および第2の支持体成分（20）は、好ましくは、少なくとも1層の可撓性高分子フィルム層と少なくとも1層の可撓性バリアー物質層とを含む複合構造である。その出願に記載されているように、可撓性バリアー物質は、電気接触層（104）（114）ならびに第1の電気活性有機材料（13）および第2の電気活性有機材料（15）のパターン層（12'）が、後続の処理工程において、酸素、水蒸気、および熱に曝露されないように保護する。図6および図8に最も良好に示されるように、可撓性バリアー物質の層（102b）（120b）の両側の2層の可撓性高分子物質層（102a）（120a）が好ましい。

#### 【0068】

好適な可撓性高分子フィルムとしては、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、ポリアミド、およびそれらの組合せ、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、過フッ素化および部分フッ素化ポリマー、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ならびにノボラック樹脂が挙げられる。典型的な支持体厚さは、約1～10ミル（約25～250ミクロン）の範囲である。

#### 【0069】

光電子放出装置、光検出装置、または光起電力装置では、支持体成分の少なくとも1つは、光の通過を可能にすべく光透過性であることが要求される。光透過性バリアー物質としては、窒化物、フッ化物、炭化物、ガラス、および無機酸化物が挙げられる。窒化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化ケイ素が好ましい。国際特許出願明細書（特許文献23）の出願には、好適な物質がより詳細に記載されている。図8の実施形態では、アノード部（100）の支持成分（102）（これを介して光の放出または受容が行われる）は、光透過性バリアー物質を含んでいる。たとえば、約200～500ナノメートルの厚さを有する窒化ケイ素を使用することが可能である。1層または複数層の高分子フィルム層（102a）を接着剤によりバリアー物質の層（102b）にシールしてもよい。

#### 【0070】

支持体成分（102）（120）は、それぞれ、隣接する電気接触（104）（114）の境界を越えて延在させてもよく、支持体成分（102）（120）の周囲は、たとえば接着剤によりシールして一体化させ、電気接触（104）（114）および電気活性有機材料のパターンを完全に取り囲んでもよい。励振回路または信号受信回路への接続に必要な電気接触（104）（114）の部分は、支持体成分（102）（120）を貫通して延在させてもよい。

#### 【0071】

有機電子装置が可撓性である必要がない場合、当技術分野で公知のごとく、支持体成分（102）はたとえばガラスであってもよい。これに関しては、ナハムラ（Nahamura）らによる米国特許公報（特許文献24）、トニーらによる米国特許公報（特許文献25）、およびソッザらによる米国特許公報（特許文献26）に記載されている

#### 【0072】

##### （第1の電気接触層）

この例では、基材（100）は、有機電子装置200のアノード部であり、これを介して光の放出または受容が行われる。したがって、第1の電気接触層（104）は透明な物質である。インジウムスズ酸化物のような第2、3、および4族の導電性混合金属酸化物またはポリアニリンもしくはポリ（ジオキシチオフェン）のような導電性ポリマーを使用し得る。インジウムスズ酸化物（「ITO」）が好ましい。

#### 【0073】

インジウムスズ酸化物のような混合金属酸化物は、先に述べた気相堆積法により基板成分（102）の一表面上に適用可能である。ポリアニリンおよび他の導電性ポリマーは、スピンコーティング法、バーコーティング法、およびウェブコーティング法により適用可能である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 4 】

第 1 の電気接触層は要求どおりにパターン化され得る。たとえば、第 1 の電気接触層 ( 1 0 4 ) は、第 1 の電気活性有機材料 ( 1 3 ) のパターン ( 1 2 ' ) の個別画素をディスプレイ上でアドレス指定すべく電極ラインを形成する一連の平行ストリップであってもよい。以下でさらに論述される第 2 の電気接触層 ( 1 1 4 ) もまた、第 1 の電気接触層 ( 1 0 4 ) の電極ラインに垂直な電極ラインを形成する一連の平行ストリップであってもよく、これにより当技術分野で公知のごとくマトリックスが形成される。そのような有機電子装置 ( 2 0 0 ) では、第 1 の電気活性有機材料 ( 1 3 ) のパターン ( 1 2 ' ) は、同様に当技術分野で公知のごとく、マトリックス中の第 1 および第 2 の電気接触層 ( 1 0 4 ) ( 1 1 4 ) のオーバーラップ部分に対応させて第 1 の電気接触層 ( 1 0 4 ) に対して位置づけられよう。

## 【 0 0 7 5 】

第 1 の電気接触層 ( 1 0 4 ) の物質を適用する前に支持体成分 ( 1 0 2 ) 上にパターン化マスクまたはフォトレジストを配置することにより、第 1 の電気接触層 ( 1 0 4 ) を所望のパターンで支持体成分 ( 1 0 2 ) に適用することができる。あるいは、第 1 の電気接触層を全面層として適用し、続いて、たとえばフォトレジストや湿式化学エッチングを用いてパターン化することができる。

## 【 0 0 7 6 】

第 1 の電気接触層は、典型的には約 5 0 0 オングストロームから約 5 , 0 0 0 オングストロームまでの厚さ範囲を有する。

## 【 0 0 7 7 】

第 1 の電気接触層 ( 1 1 4 ) は、外部回路に装置を接続するための延在部分 ( 図示せず ) を含んでいてもよい。バイアのような回路接続の他の手段も提供することも可能である。バイア開口は、装置を組立てる際に層ごとに形成するかまたは装置を組立てた後ですべての層を貫通穿孔することにより形成することができる。次に、たとえば ( 非特許文献 5 ) に記載されている周知の方法により開口をめっきする。バイアを使用する場合、外部環境に曝露されないように活性層を保護すべく、接続ワイヤーのまわりの開口を完全にシールしなければならない。

## 【 0 0 7 8 】

## ( 電荷注入 / 輸送層 )

好ましい実施形態では、第 1 の電気活性層は光活性有機材料層であり、第 2 の電気活性層は電荷注入 / 輸送物質層である。電荷注入 / 輸送層 ( 1 5 ) を用いると、電荷輸送 ( 電子輸送もしくは正孔輸送 ) および / または光活性有機材料層 ( 1 3 ) と第 1 の電気接触層 ( 1 0 4 ) とのギャップ整合が容易になる。好ましい実施形態の場合のように、光活性有機材料 ( 1 3 ) および電荷注入 / 輸送物質 ( 1 5 ) の両方を供与体成分 ( 1 0 ) の加熱層 ( 1 6 ) 上に被覆する場合、光活性有機材料 ( 1 3 ) に対する電荷注入 / 輸送物質 ( 1 5 ) の濡れは連続皮膜を形成するのに十分なものでなければならない。電荷注入 / 輸送物質 ( 1 5 ) を従来法によりアノード部 ( 1 0 0 ) 上に提供し、光活性有機材料 ( 1 3 ) のパターン層 ( 1 2 ' ) を電荷注入 / 輸送物質層 ( 1 5 ) に転写させる場合、光活性有機材料 ( 1 3 ) に対する電荷注入 / 輸送物質 ( 1 5 ) の接着性は供与体成分 ( 1 0 ) の加熱層 ( 1 6 ) ( および関連剥離手段 ( 1 7 ) ) の金属に対する光活性有機材料 ( 1 3 ) の接着性よりも強力でなければならない。

## 【 0 0 7 9 】

層を形成する正孔輸送物質の例は、たとえば、( 非特許文献 6 ) にまとめられている。正孔輸送性の分子およびポリマーの両方を使用することができる。

## 【 0 0 8 0 】

一般に使用される正孔輸送性分子は次のとおりである：N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス ( 3 - メチルフェニル ) - [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 4 , 4 ' - ジアミン ( T P D ) 、 1 , 1 - ビス [ ( ジ - 4 - トリルアミノ ) フェニル ] シクロヘキサン ( T A P C ) 、 N , N ' - ビス ( 4 - メチルフェニル ) - N , N ' - ビス ( 4 - エチルフェニル ) - [



1, 1' - (3, 3' - ジメチル) ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (ETPD)、テトラキス - (3 - メチルフェニル) - N, N, N', N' - 2, 5 - フェニレンジアミン (PDA)、a - フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン (TPS)、p - (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン (DEH)、トリフェニルアミン (TPA)、ビス [4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル] (4 - メチルフェニル) メタン (MPMP)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ) スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ) フェニル] ピラゾリン (PPR または DEASP)、1, 2 - トランス - ビス (9H - カルバゾール - 9 - イル) シクロブタン (DCZB)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (TTB)、および銅フタロシアニンのようなポルフィリン系化合物。 10

#### 【0081】

一般に使用される正孔輸送性ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル) ポリシラン、ポリアニリン、ポリ(ジオキシチオフエン)(好ましくはポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフエン)「PEDOT」、およびそれらのドーブ体である。また、ポリスチレンやポリカーボネートのようなポリマーに、先に記載したような正孔輸送性分子をドーブすることにより、正孔輸送性ポリマーを得ることも可能である。

#### 【0082】

電荷注入層(106)用の電子輸送物質の例としては、 $Alq_3$ のような金属キレート化オキシノイド化合物、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DDPA) または 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DPA) のようなフェナントロリン系化合物、ならびに 2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD) および 3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ) のようなアゾール化合物が挙げられる。電荷注入層(106)は、電子輸送を容易にするように機能し得るだけでなく、層境界面でエキシトンのクエンチングを防止する緩衝層または閉込層としても役立つことができる。好ましくは、この層は電子移動度を増大させ、エキシトンクエンチングを減少させる。 20

#### 【0083】

ポリアニリンおよび PEDOT は、第1の電気接触層(104)上にスピンコーティングすることが可能である。 30

#### 【0084】

電荷注入層の厚さは、約 100 ~ 約 5,000 オングストローム、好ましくは 1,000 ~ 2,000 オングストロームに設定し得る。

#### 【0085】

##### (光活性有機材料)

第1の電気活性層が光活性有機材料層であり、第2の電気活性層が電荷注入/輸送物質層である好ましい実施形態では、パターン(12')の特定の光活性有機材料は、電子有機装置(200)のタイプに依存する。発光ディスプレイのような光電子放出装置では、光活性有機材料は十分な印加電圧により活性化される発光物質である。光導電セルまたは光起電力セルのような感光装置では、電気活性有機材料は、放射エネルギーに応答し印加バイアス電圧を用いてまたは用いずに信号を発生する物質の層である。 40

#### 【0086】

図8の有機電子装置(200)が光電子放出装置である場合、発光物質として任意の有機エレクトロルミネセンス物質または他の有機発光物質が利用可能である。たとえばタン(Tang)らによる米国特許公報(特許文献10)およびヴァン・スライク(Van Slyke)らによる米国特許公報(特許文献27)に記載されているように、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、チセン(chrysene)、ペリレン、1, 4 - ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン類、クマリン誘導体、アクリジン、ならびにトランススチルベン(transstilbene)の 50

ようなスチルベン類を使用することが可能である。たとえばヴァン・スライクらによる米国特許公報（特許文献28）に記載されているように、A1Q3のような金属キレート化オキシノイド化合物を使用することができる。

#### 【0087】

あるいは、米国特許公報（特許文献11）、米国特許公報（特許文献12）、および米国特許公報（特許文献29）に記載されているような半導電性共役ポリマー物質を使用してもよい。そのようなポリマーの例としては、PPVと呼ばれるポリ（p-フェニレンビニレン）およびポリ（2,7-（9,9-ジアルキルフルオレン））が挙げられる。PPVの寿命はポリフルオレンの寿命よりも長いので、PPVが好ましい。発光ポリマーの混合物のように電気活性物質の混合物を使用してもよい。

10

#### 【0088】

図8の電子有機装置（200）が光検出装置または光起電力セルである場合、電気活性有機材料として、放射エネルギーに응答しバイアス電圧を用いてまたは用いずに信号を発生する有機材料が利用可能である。放射エネルギーに응答しバイアス電圧を用いずに信号を発生することのできる物質としては（特定の光導電セルまたは光起電力セルの場合など）、光に化学的に反応することにより信号を発生する物質が挙げられる。そのような感光性化学反応性物質としては、たとえば、多くの共役ポリマーならびにエレクトロルミネセンス物質およびフォトルミネセンス物質が挙げられる。具体例としては、MEH-PPV（非特許文献7）およびMEH-PPVとCN-PPVとの複合体（非特許文献8）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

#### 【0089】

放射エネルギーに응答しバイアス電圧を用いて信号を発生することのできる有機材料としては（光導電セル、フォトレジスター、フォトスイッチ、フォトトランジスター、光電管の場合など）、たとえば、フラーレン（C<sub>60</sub>）のような電荷捕獲物質と混合された多くの共役ポリマーおよびエレクトロルミネセンス物質が挙げられる。（非特許文献1）。

#### 【0090】

光活性有機材料（13）の所望のパターン（12'）は、一連の画素であってもよい。「画素」とは、ディスプレイの成分の最小アドレス指定可能部分を意味する。本発明の方法によれば、1平方センチメートルあたり少なくとも約10,000画素をアノード基材（100）に転写させることが可能である。それぞれの画素を正方形にし約100ミクロン未満の長さおよび幅にすることが可能である。直径5ミクロンの画像形成ビームを有するレーザーを用いれば、長さおよび幅が5ミクロンおよびその任意の倍数である画素の画像を形成することが可能である。本発明により約50ミクロンの長さおよび幅で画素を容易に形成することが可能である。以下の実施例Iに示されるように、我々は、30ミクロン程度の小さいラインおよび間隙をパターン化し転写することに成功した。このことから、30ミクロン×30ミクロンの画素をパターン化し得ることが実証される。本発明の方法によれば10ミクロン×10ミクロン程度の小さい画素をパターン化し転写させることが可能であると考えられる。

30

#### 【0091】

光活性有機材料層は、一般的には100～5000オングストロームの範囲の厚さを有する。好ましくは、光活性有機材料層の厚さは、約500～約2,000オングストロームである。

40

#### 【0092】

##### （第2の電気接触層）

カソード部（125）の第2の電気接触層（114）は、パターン（12'）が第1の電気接触層（104）と第2の電気接触層（114）との間にくるように、第1の電気活性有機材料（13）のパターン（12'）に隣接して適用される。

#### 【0093】

カソード部（125）の第2の電気接触層（114）として、装置（200）のアノード部の第1の電気接触層（104）よりも小さい仕事関数を有する任意の金属または非金属

50

が利用可能である。第2の電気接触層用の物質は、第1族のアルカリ ( a l k a l i l ) 金属 (たとえば、L i、C s)、第2族 (アルカリ土類) 金属、ランタニド類、およびアクチニド類から選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、およびイッテルビウムのような物質ならびにそれらの組合せを使用することができる。イッテルビウムおよびアルミニウムが好ましい。

#### 【0094】

第2の電気接触層 ( 1 1 4 ) は、第1の電気接触層 ( 1 0 4 ) に対して先に記載したように、物理気相堆積方法により電気活性有機材料のパターン ( 1 2 ' ) に適用し、従来法によりパターン化することが可能である。第2の電気接触層 ( 1 1 4 ) は、第1の電気接触 ( 1 0 4 ) の平行ストリップに垂直な一連の平行ストリップとしてパターン化することが可能である。

10

#### 【0095】

第2の電気接触層 ( 1 0 4 ) は、典型的には500 ~ 5,000オングストロームの範囲の厚さを有する。カソードがバリウムまたはカルシウムである場合、厚さは約50オングストロームである。そのような電気接触層は、カソードの全厚が500 ~ 5000オングストロームの範囲になるように、典型的にはアルミニウムによりキャッピングされる。カソードがイッテルビウムまたはアルミニウムである場合、キャッピング層は必要でなく、単層自体の厚さが500 ~ 5000オングストロームの範囲である。

#### 【0096】

支持体成分 ( 1 2 0 ) は、接着剤により第2の電気接触層 ( 1 1 4 ) に取付けることが可能である。

20

#### 【0097】

第1の電気接触層 ( 1 0 4 ) に対して先に述べたように、第2の接触層 ( 1 1 4 ) もまた、外部回路に接続するための延在部分またはバイア (図示せず) を含んでいてもよい。

#### 【0098】

##### (多段階転写法)

先に述べたように、異なる供与体成分を用いて本発明の方法を複数回繰返すことにより、基材の同一層上に互いに隣接して異なる電気活性有機材料または電気活性物質のパターンを適用することが可能である。当技術分野で公知のごとく、異なる電気活性有機材料のパターンを位置合せして同一層に適用することが可能である。発光ディスプレイでは、異なる波長帯域つまり異なる色で光を放出する異なる有機エレクトロルミネセンス物質を第1および第2の電気接触層 ( 1 0 4 ) ( 1 1 4 ) のさまざまなオーバーラップ部分に対応する位置で適用することにより、多色ディスプレイを形成することが可能である。米国特許公報 (特許文献30) に記載されているように、緑色、黄色、青色、赤色、および橙色を呈するエレクトロルミネセンス物質が開発されている。共役ポリマーであるポリ - p - フェニレンビニレン (「PPV」) はエネルギーを与えると黄緑色の光を放出するが、PPVの変性体は赤色および青色の光を放出することが実証されている。ヒドロキシキノリン - アルミニウム化合物もまた、さまざまな色の光を放出する。異なる色の光を放出するポリマーは、独国フランクフルトのコフィオン・オーガニック・セミコンダクターズ・ゲーエムベーハー (C o v i o n O r g a n i c S e m i c o n d u c t o r s G m b H ( F r a n k f u r t , G e r m a n y ) ) から入手可能である。

30

40

#### 【0099】

そのため本発明の方法に従って、高い画素密度、小さい画素サイズ、および高い発光効率が有する多色ディスプレイを作製することができる。

#### 【実施例】

#### 【0100】

特許請求し本明細書に記載した方法および製品について、これらの実施例により具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 【0101】

##### (実施例I)

50

8 インチ×4 インチ ( 2 0 . 3 2 c m × 1 0 . 1 6 c m )、厚さ 4 ミル ( 0 . 0 0 6 3 5 m m ) のポリエステルの基板成分を含む供与体成分の表面を、ケンタッキー州ルイスビルのバキューム・デポジット・インコーポレーテッド ( V a c u u m D e p o s i t I n c o r p o r a t e d , L o u i s v i l l e , K Y ) で、透過率が 4 0 % になるようにニッケルバナジウムの 8 0 オングストローム加熱層で被覆した。

【 0 1 0 2 】

アセトンの入ったトレーに被覆基板成分を 3 0 秒間 ~ 1 分間浸漬してからアセトンスプレーボトルで基板成分をすすぐことにより、被覆基板成分を洗浄した。次に、水の入ったトレーに被覆基板成分を配置し、払拭し、そして乾式洗浄用のクリーン領域実験室に移すべく再び水の入ったトレーに配置した。

10

【 0 1 0 3 】

金属被覆基板成分を窒素でブロー乾燥し、次に、プラズマチャンバーの中心に配置した。チャンバーを減圧し、次に、0 . 5 トルまで酸素をチャンバーに供給した。8 0 ワットで動作する高周波源を用いて、酸素プラズマを発生させた。金属コーティングと電気活性有機材料との間の接着性を低下させるために、金属被覆基板成分を酸素プラズマに 9 0 秒間曝露した。

【 0 1 0 4 】

次に、0 . 5 % ポリ ( 9 , 9 - ジアルキルフルオレン - 2 , 7 - ジイル ) を含む 0 . 5 % トルエンの溶液 1 . 5 ミリリットルをサイズ 0 のマイヤー ( M e y e r ) ロッドで手塗りすることにより電気活性有機材料層を金属被覆供与体成分の表面に適用し、5 分間空気乾燥させて供与体成分を完成させた。ポリ ( 9 , 9 - ジアルキルフルオレン - 2 , 7 - ジイル ) は、発光ポリマーである。発光ポリマーの層は、約 7 , 0 0 0 オングストロームの厚さであった。複数の供与体成分を作製した。

20

【 0 1 0 5 】

乾燥後、発光ポリマーで被覆された供与体成分の表面を、4 インチ×7 インチ ( 1 0 . 1 6 c m × 1 7 . 7 8 c m ) ポリカプロラクトン受容体に接触させた状態で配置した。カナダ国バンクーバーのクレオ・サイテック・インコーポレーテッド ( C r e o - S c i t e x , I n c . , V a n c o u v e r , C a n a d a ) から入手可能なクレオ 3 2 4 4 スペクトラム・トレンドセッター ( C R E O 3 2 4 4 S p e c t r u m T r e n d s e t t e r ) 露光装置に自動的に装填される 3 0 × 4 0 インチ ( 7 6 . 2 c m × 1 0 1 . 6 c m ) の標準的オフセットプレート用のアルミニウムプレート上に供与体成分 / 受容体集成体をテープ留めした。この装置は、長さ 8 1 . 2 c m、周長 9 1 c m のドラムを備えている。放射線を 2 4 0 個のオーバーラップする 5 × 2 ミクロンスポットのアレイに分割するライトバルブを介して 4 0 ワット赤外ダイオードレーザーから 8 3 0 ナノメートルの放射線をパルス幅 1 マイクロ秒で放出させた。

30

【 0 1 0 6 】

所望のパターンのネガ像である一連の平行な 3 0 ミクロンの垂直ラインおよび間隙を含むパターンで、一定のレーザーパワーで、1 0 0 ~ 2 0 0 R P M の範囲の一連のドラム速度 ( 1 0 0 ~ 3 0 0 m J / c m <sup>2</sup> の感度 ) で、ポリエステル基板成分を介して集成体を曝露した。

40

【 0 1 0 7 】

供与体成分上で、3 0 ミクロンの間隙により分離された発光ポリマーの一連の平行な 3 0 ミクロンの垂直ラインの所望のパターンが拡大倍率 5 0 倍の顕微鏡下で観察された。

【 0 1 0 8 】

( 実施例 I I )

この実施例では、パターン化電気活性 ( e l e c t r o a c t i v e ) 物質を発光ディスプレイのアノード部に適用した。

【 0 1 0 9 】

2 ミル ( 0 . 0 0 3 2 5 m m ) のポリエステル基板成分と電子ビーム堆積させたニッケルの加熱層とを含む供与体成分の作製は、バキューム・デポジット・インコーポレーテッド

50

( Vacuum Deposit Incorporated )で行った。透過率が35%になるようにニッケルを堆積させた。逐次的にアセトン、メタノール、および水ですすいで被覆基板成分を洗浄し、イオン化室素で乾燥させ、実施例Iに記載したように90秒間酸素プラズマ処理した。次に、実施例Iの発光ポリマーを実施例Iに記載したように適用して供与体成分を完成させた。供与体成分をポリカプロラクトン受容体に接触させた状態で配置し、次に、実施例Iに記載したようにクレオ3244トレンセッター ( CREO 3244 Trensetter )により集成体を曝露して、供与体成分上に発光ポリマーのパターン層を形成した。

【0110】

基材は、厚さ7ミル ( 0.036285mm ) の2インチ×2インチ ( 5.08cm×5.08cm ) ポリエステル基板成分と、スパッタリングにより基板成分に適用されたインジウムスズ酸化物の電気接触層とを備えていた。被覆基材は、「アルテアー」 ( Altair (登録商標) ) 0-60-HSという商品名でカリフォルニア州パロ・アルトのサウスウォール・テクノロジー・インコーポレーテッド ( Southwall Technologies, Inc., Palo Alto, CA ) から入手した。インジウムスズ酸化物の層は、7ミル ( 0.036285mm ) の厚さであった。インジウムスズ酸化物の抵抗率は、60オーム/cm<sup>2</sup>であった。

【0111】

電荷注入層の材料は、水中にポリ ( 3,4-エチレンジオキシチオフェン ) (「PEDOT」) とポリスチレン溶液 (「PSS」) とを1.3重量%の全固体含有率で有する溶液である独国レバークーゼンのバイエル ( Bayer (Leverkusen, Germany) ) から入手可能な「バイترون」 ( Baytron (登録商標) ) Pを含んでいた。バイترون (登録商標) Pは、正孔注入物質である。バイترون (登録商標) Pをポリスチレン ( polystyrene ) スルホン酸 (「PSSA」) の希釈溶液と混合して固形分2%の溶液を生成させた。60グラムのバイترون (登録商標) P、3.2グラムのPSSA (30%水) および23.80グラムの水を混合することにより、87.00グラムの溶液を調製した。

【0112】

該溶液2ミリリットルをシリンジに充填し0.45ミクロンのフィルターに通してスピンコーターに溶液を移送することにより、インジウムスズ酸化物の電気接触層上に電荷注入/輸送物質を適用した。スピンコーターにより2000RPMで溶液を90秒間回転させた。スピンコーターから基材を取出し、100のホットプレート上で60秒間乾燥させた。得られた電荷注入層皮膜は、1000オングストロームの厚さであった。

【0113】

供与体成分上の発光ポリマーのパターン層をラミネーションにより電荷注入層に転写させた。このラミネーションは、本出願人により製造されたロールツーロール・ウォーターブルーフ (登録商標) ラミネーターを用いて行った。ラミネーターのローラーはいずれも、125および100mm/分の回転速度に設定した。

【0114】

30ミクロンの幅および1,000オングストロームの厚さの発光ポリマーの30ミクロン間隔の平行ストリップが電荷注入層に転写されて発光ディスプレイ用のアノードが形成されたことが、50倍の拡大倍率の顕微鏡下で観察された。

【0115】

次の実施例に記載されるように、アノード基材上にカソードを堆積させることにより発光ディスプレイを完成させることが可能である。

【0116】

( 実施例III )

この実施例では、パターン化発光ディスプレイを形成した。

【0117】

供与体成分は、1ミル ( 0.0254mm ) のポリエステル基板成分を含んでいた。バキ

10

20

30

40

50

ューム・デポジット・インコーポレーテッド ( Vacuum Deposit Incorporated ) でニッケルの加熱層を 35 % の透過率になるように基板成分上に電子ビーム堆積させて加熱層を形成した。先に実施例 I で述べたように、基板成分および加熱層を洗浄し、乾燥させ、そして酸素プラズマ処理した。実施例 I の発光ポリマーをニッケル層に適用した。この成分をポリカプロラクトン受容体に接触させた状態で配置し、実施例に記載したようにクレオ 3244 トレンドセッター ( CREO 3244 Trend setter ) で曝露した。曝露の結果、より大きい矩形セクションから延在する 30 ミクロン間隙の一連の厚さ 30 ミクロンの平行な矩形ストリップを含む所望のパターンが供与体成分上に残存した。

#### 【0118】

実施例 II に記載のインジウムスズ酸化物をポリエステル基材上にスパッタリングして第 1 の電気接触層を形成することにより、ディスプレイのアノード部を形成した。モンサント・カンパニー ( Monsanto Company ) から入手した実験用の有機系導電性ポリアニリン溶液 XICP - OSO1 を用いて電荷注入層を作製した。これについては、米国特許公報 ( 特許文献 31 ) に記載されている。XICP - OSO1 は、約 48.16 重量 % のキシレン、12.62 重量 % の「ブチルセロソルブ」 ( butyl Cellosolve ( 登録商標 ) ) ( 2 - ブトキシエタノールである )、および 41.4 重量 % の導電性ポリアニリン ( PANI ) を含有する。この導電性ポリアニリンは、ポリアニリン塩基をジノニルナフタレンスルホン酸 ( DNNSA ) と組合せることにより誘導されたものである。ブチルセロソルブ ( 登録商標 ) は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのシグマ・アルドリッチ・コーポレーション ( Sigma Aldrich Corporation ( Milwaukee, WI ) ) から入手可能である。キシレンもまた、アルドリッチ ( Aldrich ) から 99 の純度 % で得られる。

#### 【0119】

この実施例では、0.9624 グラムの XICP - OSO1 を 14.3594 g のキシレン ( イーエム・サイエンス ( EM Science )、純度 : 98.5 % ) と混合することにより、PANI / DNNSA の 2.60 重量 % の溶液を調製した。2.60 重量 % の PANI / DNNSA 溶液をシリンジに充填し、0.45 ミクロンのフィルターに通してスピコーターに移送した。スピコーターにより 1500 RPM で溶液を 90 秒間回転させ、スピコーターから取出し、100 のホットプレート上で 60 秒間乾燥させた。得られたポリアニリン層は、1,000 オングストロームの厚さを有していた。

#### 【0120】

両方のローラーを 125 および 400 mm / 分の回転速度に設定したウォーターブルーフ ( 登録商標 ) ラミネーターを用いて、以上のように形成した発光ポリマーのパターン層を電荷注入層上に積層した。供与体成分を除去した後、電荷注入層の表面上に所望のパターンが 50 倍の拡大倍率の顕微鏡下で観察された。

#### 【0121】

次に、20 個の 2 × 2 mm 開口を有するアルミニウムマスクを介してアルミニウムの 2 mm × 2 mm 電気接触層を 1500 オングストロームの厚さになるように発光ポリマーの転写パターン上に抵抗加熱堆積し、第 2 の電気接触層を形成した。

#### 【0122】

装置を試験するために、最初に、所定領域の有機材料を溶媒で洗浄除去することによりコンタクトパッドを形成した。次に、DC 電源から電力を印加し、輝度計で光出力を測定した。6 つの異なる領域で印加電圧の関数としてルミネセンスおよび電流密度を測定した。期待どおり、印加電圧の増加に伴ってルミネセンスが増加することがわかった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0123】

【図 1】本発明の方法で使用するための代表的な供与体成分およびオブションとしての受容体成分である。

【図 2】本発明に係る図 1 の供与体成分と受容体成分との集成体の曝露を示している。

10

20

30

40

50

【図 3】曝露および分離の後の図 2 の受容体成分の供与体成分を示している。ここで、供与体成分は、本発明に従って転写されるパターン層を含む。

【図 4】図 3 の供与体成分およびパターン層を受容するための基材を示している。

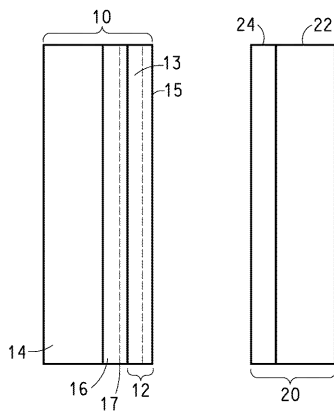
【図 5】パターン層の転写後の図 4 の供与体成分および基材を示している。

【図 6】本発明に係るパターン化転写層を含む供与体成分および有機電子装置のアノード基材を示している。

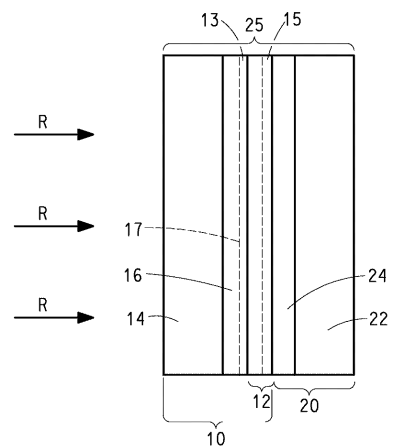
【図 7】パターン層の転写後の図 6 のアノード基材を示している。

【図 8】カソードの適用後の図 7 のアノード基材を示している。

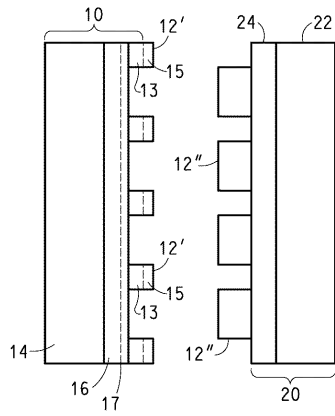
【図 1】



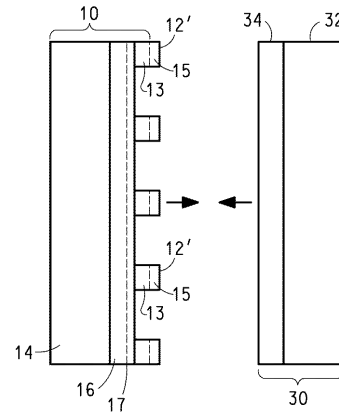
【図 2】



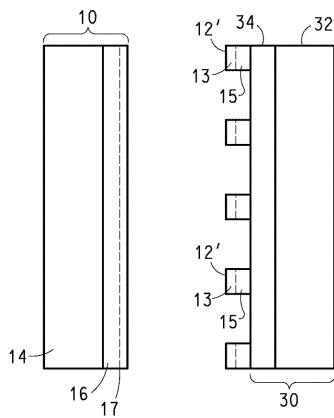
【図 3】



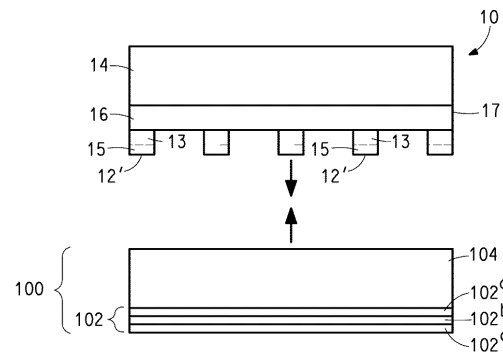
【図 4】



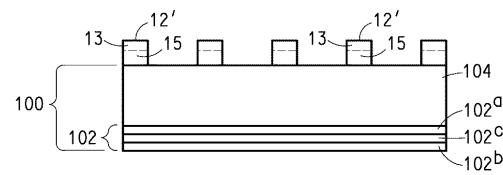
【図 5】



【図 6】

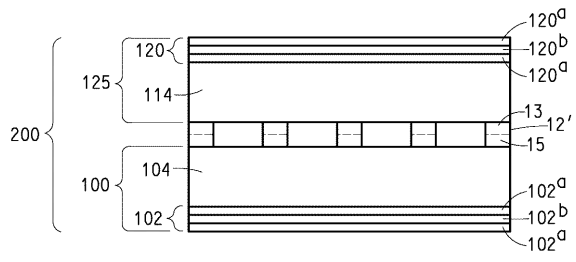


【図 7】





【 図 8 】



## 【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  
12 September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/070271 A2**(51) International Patent Classification: **B41M 3/00, 7/00**(21) International Application Number: **PCT/US02/08164**

(22) International Filing Date: 21 February 2002 (21.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
60/272,440 1 March 2001 (01.03.2001) US(71) Applicant (for all designated States except US): **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

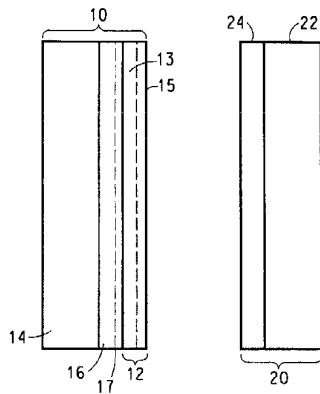
(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **BLANCHET-FINCHER, Graciela, Reatriz** [US/US]; 8 Pheasant's Ridge S., Greenville, DE 19807 (US).(74) Agent: **WANG, Chen**; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (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, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LI, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: **THERMAL IMAGING PROCESSES AND PRODUCTS OF ELECTROACTIVE ORGANIC MATERIAL**

(57) Abstract: Processes for effecting thermal transfer of electroactive organic material are disclosed wherein unwanted portions of a layer of electroactive organic material supported by a donor element are removed or transferred from the layer by thermal transfer, particularly laser-induced thermal transfer, leaving a desired pattern of the electroactive organic material on the donor element. The electroactive organic material may be an organic material exhibiting electroluminescence, charge transport, charge injection, electrical conductivity, semiconductivity and/or exciton blocking. The layer of electroactive organic material may comprise more than one layer of different types of electroactive organic material. The exposure pattern is a negative image of the desired pattern. The electroactive organic material of the desired pattern is not, therefore, exposed to the heat which can cause decomposition. The desired pattern of electroactive organic material may then be gently transferred from the donor element to a desired substrate by lamination, for example, without damaging the electroactive organic material. The substrate may be used to form organic electronic devices, such as light emitting displays, photodetectors and photovoltaic cells. Donor elements for use in the processes are also disclosed.

WO 02/070271 A2

---

**WO 02/070271 A2****Published:**

— without international search report and to be republished  
upon receipt of that 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 02/070271

PCT/US02/08164

TITLETHERMAL IMAGING PROCESSES AND PRODUCTS  
OF ELECTROACTIVE ORGANIC MATERIALFIELD OF THE INVENTION

5 This invention relates to improved processes and products for effecting thermal transfer imaging of electroactive organic materials, particularly laser-induced thermal transfer imaging.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Thermal transfer processes are well known in applications such as color proofing. Such thermal transfer processes include, for example, dye sublimation, dye transfer, melt transfer, and ablative material transfer, and typically use a laser to induce thermal transfer of matter. These processes have been described in, for example, Baldock, U.K. Patent No. 2,083,726; DeBoer, U.S. Patent No. 4,942,141; Kellogg, U.S. Patent No. 5,019,549; Evans, U.S. Patent  
15 No. 4,948,776; Foley et al., U.S. Patent No. 5,156,938; Ellis et al., U.S. Patent No. 5,171,650; and Koshizuka et al., U.S. Patent No. 4,643,917.

Laser-induced thermal transfer processes typically use a donor element including a layer of material to be transferred ("transfer layer"), and a receiving element including a surface for receiving the transferred material. The donor  
20 element and the receiver element are brought into close proximity or into contact with each other and selectively exposed to laser radiation, usually by an infrared laser. Heat is generated in the exposed portions of the donor element by the absorption of the incoming laser radiation, causing transfer of those portions of the transfer layer onto the surface of the receiving element. Either the substrate of  
25 the donor element or the receiving element (or both) are transparent. If the material of the transfer layer does not absorb the incoming laser radiation, the donor element must also include a heating layer adjacent to the transfer layer and a supporting base element. The heating layer is a material which absorbs radiation, generating heat to cause the transfer of the transfer layer. The donor  
30 element may also include additional layers, such as an ejection layer between the heating layer and the transfer layer. The ejection layer decomposes into gaseous molecules when heated. The gaseous molecules propel the exposed portions of the transfer layer to the receiving element.

35 In a digital process, the exposure takes place only in a small, selected region of the assembly at one time, so that transfer of material from the donor element to the receiver element can be built up one pixel at a time. Computer control facilitates high resolution and high speed transfer. Alternatively, in an

WO 02/070271

PCT/US02/08164

analog process, the entire assembly may be irradiated and a mask may be used to selectively expose desired portions of the thermally imageable layer. See, for example, U.S. Patent Nos. 5,857,709 and 5,937,272.

Organic electronic devices, such as light emitting devices, photodetecting devices and photovoltaic cells, may be formed of a thin layer of electroactive organic material sandwiched between two electrical contact layers. Electroactive organic materials are organic materials exhibiting electroluminescence, photosensitivity, charge transport and/or injection, (hole or electron), electrical conductivity, and/or exciton blocking. The material may be semiconductive. At least one of the electrical contact layers is transparent to light so that light can pass through the electrical contact layer to or from the electroactive organic material layer. Other devices with similar structures include photoconductive cells, photoresistive cells, photodiodes, photoswitches and transistors.

Organic electroluminescent materials which emit light upon application of electricity across the electrical contact layers include organic molecules such as anthracene, butadienes, coumarin derivatives, acridine, and stilbene derivatives. See, for example, U.S. Patent No. 4,356,429 to Tang. Semiconductive conjugated polymers have also been used as electroluminescent materials. See, for example, Friend et al., U.S. Patent 5,247,190, Heeger et al., U.S. Patent No. 5,408,109, and Nakano et al., Published European Patent Application 443 861. The electroactive organic materials can be tailored to provide emission at various wavelengths.

Light sensitive devices, such as photodetectors and photovoltaic cells, may also use certain conjugated polymers and electro- and photo-luminescent materials to generate an electrical signal in response to radiant energy. Electroluminescent materials mixed with a charge trapping material, such as buckminsterfullerene ( $C_{60}$ ) and its derivatives, show such light sensitivity. See, for example, Yu, Gang, et al., "photovoltaic cells and photodetectors made with semiconductor polymers: Recent Progress", Conference 3939, Photonics West, San Jose, CA, January 22-28, 2000.

Organic electronic devices offer the advantages of flexibility, low cost and ease of manufacture. (*Id.*) Their performance approaches and in some cases even exceeds that of traditional photosensitive devices. (*Id.*)

Organic semiconducting material may also be used to form thin film transistors. Transistors may now be fabricated completely from organic materials. Transistors of organic materials are less expensive than traditional transistors and may be used in low end applications where lower switching speeds maybe acceptable and where it would be uneconomical to use traditional transistors. See, for example, Drury, C.J., et al., "Low-cost all-polymer integrated circuits", Appl.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

Phys. Lett., vol. 73, No. 1, 6 July 1998, pp. 108-110. In addition, organic transistors may be flexible, which would also be advantageous in certain applications, such as to control light emitting diodes on a curved surface of a monitor. (Id.) Organic semiconducting materials include pentacene, polythiénylene vinylene, thiophene oligomers, benzothiophene dimers, phthalocyanines and polyacetylenes. See, for example, U.S. Patent No. 5,981,970 to Dimitrakopoulos et al., U.S. Patent No. 5,625,199 to Bauntech, et al., U.S. Patent No. 5,347,144 to Garnier, et al., and Klauck, Hagen et al., "Deposition: Pentacene organic thin-film transistors and ICs," Solid State Technology, Vol. 43, Issue 3, March 2, on pp. 63-75.

Electroactive organic materials may be applied to one of the electrical contact layers or onto a portion of a transistor by spin-coating, casting or ink-jet printing. They may also be applied directly by vapor deposition processes, depending on the nature of the materials. An electroactive polymer precursor may also be applied and converted to a polymer, typically by heat. Such methods may be complex, slow, expensive, lack sufficient resolution and when patterned using the standard lithographic (wet development) techniques, expose the device to deleterious heat and chemical processes.

Ink jet printing has been used to apply pixels of electroactive organic material having diameters of about 350 to about 100 microns. See, for example, U.S. Patent No. 6,087,196, EP 0880303A1, WO99/66483 and WO9943031. See also U.S. Patent No. 5,989,945 for the use of ink jet printing to apply a resist. It has been claimed that pixels with diameters of about 35 microns have been applied in conventional printing applications such as short run color printing and the production of verification proofs for color reproduction.

Organic electronic devices such as photoemitting, photodetecting and photovoltaic devices typically include a layer of charge injection/transport material adjacent to the electroluminescent organic material to facilitate charge transport (electron or hole transport) and/or gap matching of the electroactive organic material and an electrical contact. Charge injection/transport materials have not been patterned. Charge injection/transport materials of low conductivity must therefore be used to avoid cross-talk between pixels.

Patterning materials using thermal transfer processes is generally faster and less expensive than patterning by using analog processes in combination with wet development techniques. Thermal transfer processes, particularly laser-induced thermal transfer processes, may also provide greater resolution. It would be advantageous to apply thermal transfer processes, particularly laser-induced thermal transfer processes, to the application of electroactive organic materials.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a method of providing a patterned layer of electroactive organic material, including selectively exposing to heat a donor element including a transfer layer of thermally imageable electroactive organic material to remove unwanted portions of the electroactive organic material from the transfer layer, thereby forming a desired patterned layer of electroactive organic material on the donor element.

A second embodiment of the invention involves the imagewise exposing to laser radiation a thermally imageable element including a transfer layer of multiple layers of electroactive organic material, one of which layers is a layer of charge injection/transport material, whereby the exposed areas of the transfer layer are removed to form the desired patterned layer of electroactive organic material and charge injection/transport material on the thermally imageable element.

A third embodiment of the invention involves selectively exposing to heat a donor element comprising a transfer layer of charge injection/transport material to remove unwanted portions of the charge injection/transport material from the transfer layer, thereby forming a desired patterned layer of charge injection/transport material on the donor element.

A fourth embodiment of the invention involves exposing to heat a donor element including a transfer layer of thermally imageable electroactive organic material in an exposure pattern comprising a negative image of the desired pattern, to remove unwanted portions of the electroactive organic material from the transfer layer.

A fifth embodiment of the invention is directed to a method of forming an organic electronic device, including providing a donor element including a patterned layer of electroactive organic material; providing a substrate comprising a first electrical contact layer; transferring the patterned layer to the substrate such that a first surface of the patterned layer is adjacent to the first electrical contact layer; and providing a second electrical contact layer adjacent to a second surface of the patterned layer.

A sixth embodiment is directed to an article of manufacture, including a base element and a transferable layer including a desired pattern of electroactive organic material supported by the base element, wherein the transferable layer has been formed into the desired pattern by selective heating to remove unwanted portions of electroactive organic material from the transferable layer.

A seventh embodiment is directed to an organic electronic device, including a first electrical contact layer; a second electrical contact layer; and a

WO 02/070271

PCT/US02/08164

pixelated pattern of electroactive organic material between the first and second electrical contact layers; wherein the pixelated pattern comprises at least about 10,000 pixels per square centimeter.

5 An eighth embodiment is directed to an organic electronic device, including a first electrical contact layer; a second electrical contact layer; and a pixelated pattern of electroactive organic material between the first and second electrical contact layers; wherein each pixel has a length less than about 100 microns, down to about 10 microns, and each pixel has a width less than about 100 microns, down to about 10 microns.

10 We have found that current thermal transfer processes typically cause the partial decomposition of the material of the transferred layer at the absorbing interface. While such decomposition may be acceptable for most thermal transfer processes where the thickness of the material to be transferred is 10,000 Angstroms or more, decomposition of a thinner material may be an issue. 15 For example, electroactive organic material layers in organic electronic devices, such as light emitting displays, photodetectors, photovoltaic cells and semiconductors, are typically from about 100 Angstroms to about 5,000 Angstroms thick. Decomposition of the electroactive organic material at the interface between the electroactive organic material and a heating layer leads 20 to the vaporization of a considerable fraction of the material that is to be transferred. Much or all of the transferred electroactive organic material may thereby be destroyed or degraded in a thermal transfer process by exposure to elevated temperatures in the presence of oxygen or by direct vaporization. Thermal transfer processes that do not damage such thin layers of electroactive 25 organic material would be useful.

As used herein, the term "organic electronic device" refers to an electronic device in which any electroactive component, is an organic material.

As used herein, the phrase "adjacent to" does not necessarily mean that one layer is immediately next to another layer. An intermediate layer or layers 30 may be provided between layers said to be adjacent to each other. The term "photoactive organic material" refers to any organic material that exhibit electroluminescence and/or photosensitivity.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 is an exemplary donor element and an optional receiver element 35 for use with the processes of the present invention;

Fig. 2 shows the exposure of an assembly of the donor element and receiver element of Fig. 1, in accordance with the present invention;



WO 02/070271

PCT/US02/08164

Fig. 3 shows the donor element of receiver element of Fig. 2 after exposure and separation, wherein the donor element includes a patterned layer to be transferred, in accordance with the present invention;

Fig. 4 shows the donor element of Fig. 3 and a substrate for receiving the patterned layer;

Fig. 5 shows the donor element and substrate of Fig. 4, after transfer of the patterned layer;

Fig. 6 shows a donor element including a patterned transfer layer in accordance with the present invention and an anode substrate of an organic electronic device;

Fig. 7 shows the anode substrate of Fig. 6 after transfer of the patterned layer; and

Fig. 8 shows the anode substrate of Fig. 7 after application of a cathode.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, unwanted portions of a transfer layer of electroactive organic material supported by a donor element are exposed by heat to transfer the unwanted portions of the electroactive organic material from the transfer layer. The exposure pattern is a negative image of the desired pattern. After exposure of the transfer layer, a desired pattern of electroactive organic material remains on the donor element. The heat exposing the unwanted portions of the electroactive organic material is localized and dissipates quickly. The electroactive organic material of the desired pattern is not, therefore, exposed to sufficient heat to cause decomposition of the material. The desired pattern may then be transferred to a substrate in a second step of the process without the use of excessive heat, such as by lamination, which will not cause decomposition of the patterned layer. Where multiple patterned layers of electroactive organic materials are made in accordance to the method of the invention, the transfer layer of the donor element and the resulting first patterned layer on the donor element may also include a second patterned layer of electroactive organic material. In organic electronic devices containing both photoactive organic material and charge injection/transport organic material, the photoactive organic material and the charge injection/transport material typically have the same pattern.

The donor element and an optional receiving element used in the first step of the processes of the present invention will now be described.

#### The Donor Element and the Receiver Element

Figure 1 is an exemplary donor element (10) and a receiver element (20) for use with the processes of the present invention.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

As best seen in Figures 1 and 2, the donor element (10) comprises a thermally imageable transfer layer (12) comprising at least one layer of electroactive organic material (13), a base element (14) and a heating layer (16) between the base element (14) and the transfer layer (12). The base element (14) provides support for the heating layer (16) and the transfer layer (12). The transfer layer (12) may also comprise one or more additional layers of different electroactive organic materials. For example, the layer (13) may be an electroluminescent material and an optional layer (15) may be a charge injection/transport material. The optional layer (15) is shown on a side of the first electroactive organic material (13) opposite the heating layer (16). Alternatively (not shown) the optional layer (15) may also be between the electroactive organic material layer (13) and the heating layer (16), depending on the configuration on the substrate or the resulting device.

The receiver element (20) comprises a receiver support (22) and an optional adhesive coating (24).

The receiver element (20) is preferably provided adjacent to the transfer layer (12) of the donor element (10) to receive the unwanted, exposed portions of the electroactive organic material (13) in the first step of the processes of the present invention.

The base element (14) of the donor element (10) and the receiver support (22) of the receiver element are dimensionally stable sheet materials. Preferably, the donor element (14) and the receiver support (22) are flexible to facilitate subsequent processing steps, as described further, below. At least one of the base element (14) and the receiver support (22) is transparent to laser radiation (R) to allow for exposure of the transfer layer (12), as described further, below.

Examples of transparent, flexible films appropriate for use as the base element (14) include, for example, polyethylene terephthalate ("polyester"), polyether sulfone, polyimides, poly(vinyl alcohol-co-acetal), polyethylenes, or cellulose esters, such as cellulose acetate, and polyvinyl chloride. Preferably, the base element (14) of the donor element (10) is polyethylene terephthalate that has been plasma treated to accept the heating layer (16). The same materials may be used for the receiver support (22). Opaque materials, such as polyethylene terephthalate filled with a white pigment such as titanium dioxide, ivory paper or synthetic paper, such as Tyvek® spunbonded polyolefin (available from E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE), may also be used for the receiver support (22).

WO 02/070271

PCT/US02/08164

Heating Layer

As best seen in Figure 2, the function of the heating layer (16) of the donor element (10) is to absorb the laser radiation (R) used to expose the electroactive organic material of the transfer layer (12) and to convert the radiation into heat.

5 The heating layer is typically a metal.

Nickel, aluminum, chromium, vanadium, and alloys thereof, are preferred metals for the heating layer (16). Electron beam deposited nickel is most preferred because it has been found that the release of the electroactive organic material may be best facilitated from nickel by oxygen plasma treatment, as

10 discussed further, below.

Examples of other suitable materials are transition metal elements and metallic elements of Groups 13, 14, 15 and 16 (according to the new IUPAC format listed in the Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition (CRC Press, Boca Raton, FL 2000-2001), wherein the groups are numbered 1-18 from left to

15 right of the periodic table), their alloys with each other, and their alloys with the elements of Groups 1 and 2, and which absorb the wavelength of the laser. The alloys with the elements of Groups 1 and 2 generally have less adhesion to the electroactive organic material, or may be treated to have less adhesion, than the adhesion of the electroactive organic material to the receiving surface of the

20 substrate (30), as best seen in Figure 4. Tungsten (W) is an example of a suitable transition metal.

Carbon, a Group 14 nonmetallic element, can also be used.

Alternatively, the heating layer can be an organic layer comprising an organic binder and an infrared absorber. Examples of suitable binders are those

25 that decompose at fairly low temperatures when heated such as polyvinyl chloride, chlorinated polyvinyl chloride and nitrocellulose. Examples of near infrared absorbers are carbon black and infrared dyes.

The thickness of the heating layer depends on the optical absorption of the metals used. For chromium, nickel vanadium or nickel, a layer of

30 80-100 Angstroms is preferred. An aluminum heating layer about 40-50 Angstroms thick, shows high optical absorption. If carbon is used, the heating layer would be from about 500 to about 1,000 Angstroms.

Although it is preferred to have a single heating layer, it is also possible to have more than one heating layer, and the different layers can have the same or

35 different compositions.

The heating layer (16) may be applied to the base element (14) by a physical vapor deposition technique. The term "physical vapor deposition" refers to various deposition approaches carried out in vacuum. Thus, for example,

WO 02/070271

PCT/US02/08164

physical vapor deposition includes all forms of sputtering, including ion beam sputtering, as well as all forms of vapor deposition, such as electron beam evaporation and chemical vapor deposition. A specific form of physical vapor deposition useful in the present invention is a rf magnetron sputtering. Nickel  
 5 may be electron beam deposited onto the base element (14). Aluminum may be applied by resistive heating. Chromium, nickel and nickel vanadium layers may be applied by either sputtering or electron beam deposition.

As best seen in Figures 3-5, to facilitate transfer of the patterned layer (12') of electroactive organic material to the desired substrate in the second step of the  
 10 process, described below, it is important that the adhesion of the heating layer (16) to the electroactive organic material be less than the adhesion of the electroactive organic material (13) or optional layer (15) (if present), to the substrate. A release means (17) is therefore preferably provided between the heating layer (16) and the  
 15 layer of electroactive organic material (12). The release means (17) may be provided by oxygen plasma treating the heating layer (16). It has been found that oxygen plasma treatment of at least about 45 seconds and preferably about 90 seconds facilitates transfer of the desired pattern of electroactive organic material to the substrate by lamination, without damage to the electroactive  
 20 organic material. An oxide layer may also be formed on the surface of the heating layer (16) adjacent to the layer of electroactive organic material. The oxide layer may have a thickness of a few monolayers. Alternatively, release layers of monolayer thickness may also be coated directly onto the heating layer surface, such as by bar coating. Suitable release layer materials include  
 25 polydimethylsiloxane, available from Polysciences, Inc., (Warrington, PA), iso-dichlorosilane perfluorodecane, available from Gelest Inc. (Tullytown, PA), hexamethyldi-silazane (HMDS), available from Arch Chemicals, Inc. (Norwalk, CT), dichlorosilane perfluorodecane, also available from Gelest Inc. and tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-methyldichlorosilane, available from  
 30 United Chemical Technologies, Inc. (Bristol PA). The release means may also be a heat-activated release material.

#### Electroactive Organic Material

As best seen in Figures 1 and 2, the at least one transfer layer or  
 layers (12) of electroactive organic material comprises any organic material which  
 35 has one or more of the following characteristics: electroluminescence, photosensitivity, charge transport and/or charge injection (hole or electron), electrical conductivity and exciton blocking. The electroactive organic material may comprise organic molecules or polymers. It includes semiconducting organic materials. The electroactive organic material layer generally has a thickness in the

WO 02/070271

PCT/US02/08164

range of 100-5000 Angstroms. Preferably, the electroactive organic material has a thickness of from about 500 to about 2,000 Angstroms. Specific electroactive organic materials which may be used in the processes of the present invention are discussed further, below.

5 As mentioned above, the transfer layer of electroactive organic material layer (12) may include one or more types of electroactive organic material. For example, the transfer layer (12) may comprise a layer of electroluminescent material (13) and a layer of charge injection/transport material (15).

Charge injection/transport material facilitates electrical charge transport (electron or hole transport) and/or gap matching of the electroactive organic material and an electrical contact in an organic electronic device. Gap matching is matching the gap between the highest occupied valence band level and the lowest, unoccupied conduction band. Polyaniline and poly(dioxythiophene) are examples of charge injection/transport materials. Other examples of charge injection/transport materials are discussed further, below.

#### Ejection Layer

An ejection layer (not shown) may optionally be provided between the heating layer (16) and the layer of electroactive organic material (12), as is known in the art. The ejection layer decomposes into gaseous molecules when heated, providing additional force to cause transfer of the unwanted portions of the electroactive organic material layer (12) to the receiver element (20) in the exposed areas. A polymer having a relatively low decomposition temperature (less than about 350°C, preferably less than about 325°C, and more preferably less than about 280°C) may be used. In the case of polymers having more than one decomposition temperature, the first decomposition temperature should be lower than 350°C. Suitable ejection layers are disclosed in U.S. Patent No. 5,766,819, assigned to the assignee of the present invention. Thermal additives may also be provided in the ejection layer to amplify the effect of the heat generated in the heating layer (16), as is known in the art and also described in U.S. Patent No. 5,766,819. By providing an additional decomposition pathway for the creation of gaseous products, additional propulsive forces can be generated to assist in the transfer process.

Where an ejection layer is provided, the release means (17) discussed above would facilitate transfer of the material of the ejection layer adjacent the exposed portions of the heating layer (16), from the heating layer (16).

#### Adhesive Coating

As best seen in Figures 1-3, adhesive coating (24) of the receiver element (20) facilitates the adhesion of the exposed portions of the transfer layer (12) to

WO 02/070271

PCT/US02/08164

the receiver element (20). The adhesive force of the adhesive coating (24) should not be so high that the unexposed portions of the transfer layer (12) are removed from the transfer layer (12) by the adhesive coating (24), as is known in the art.

- 5 The adhesive coating (24) may be a suitable polycarbonate, a polyurethane, a polyester, polyvinyl chloride, styrene/acrylonitrile copolymer, poly(caprolactone), vinylacetate copolymers with ethylene and/or vinyl chloride, (meth)acrylate homopolymers (such as butyl-methacrylate), copolymers, and mixtures thereof.

#### The Process of the Present Invention

- 10 In the first step of a preferred embodiment of the processes of the present invention, the uncovered surface of the transfer layer (12) of one or more layers of electroactive organic material (13), (15) of the donor element (10) is brought into contact with the adhesive layer (22) of the receiving element (20) to form an assembly (25), as best seen in Fig. 2. Vacuum and/or pressure can be used to hold  
15 the donor element (10) and the receiver element (20) together to form the assembly (25). As another alternative, the donor element (10) and receiver element (20) can be taped together and taped to the imaging apparatus. A pin/clamping system can also be used. As yet another alternative, the donor element (10) can be laminated to the receiver element (20). Alternatively, the  
20 surface of the donor element may be roughened during coating by laminating a matte polyethylene coversheet to improve the contact with the receiver element (20) and to facilitate the removal of air from between the donor element (10) and the receiver element (20).

- Unwanted portions of the thermally imageable transfer layer (12) of  
25 electroactive organic material are then exposed through the donor element (10) by radiation (R) in the form of heat or light. If the receiver support (22) is transparent, it is also possible to expose the donor element to radiation (R) through the receiver support (not shown). As mentioned above, the exposure pattern is the negative image of the desired pattern. The heating layer (16)  
30 absorbs the radiation (R), generating heat which causes vaporization of the unwanted portions of the transfer layer (12), transferring the material of the unwanted portions from the transfer layer (12) of the donor element (10) to the receiver element (20).

- After exposure, the donor element (10) is separated from the receiver  
35 element (20). This may be done by simply peeling the two elements apart. Very little peel force is typically required; the donor support (10) may simply be separated from the receiver element (20). Any conventional manual or automatic separation technique may be used.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

- After separation of the donor element (10) and the receiver element (20), the desired pattern (12') of first electroactive organic material (13) and optional second electroactive organic material (15) remains on the donor element (10) while the exposed, unwanted portions (12'') of the transfer layer (12) are on the receiver element (20), as best seen in Fig. 3.
- As best seen in Figure 2, the radiation (R) is preferably provided by a laser. Laser radiation may be provided at a laser fluence of up to about 1 J/cm<sup>2</sup>, preferably about 75-440 mJ/cm<sup>2</sup>. Other techniques that generate sufficient heat to cause transfer of the electroactive organic material layer may be used, as well.
- For example, a thermal print head, or microscopic arrays of metallic tips with diameters ranging from about 50 nanometers, such as those used in atomic force microscopy, to about 5 microns, may also be used. A current is provided to the metallic tips to generate the heat. Higher resolutions may be obtained with small metallic tips than with a laser.
- Various types of lasers may be used to expose the thermally imageable transfer layer (12) of electroactive organic material. The laser preferably emits in the infrared, near-infrared or visible region. Particularly advantageous are diode lasers emitting in the region of 750 to 870 nm which offer a substantial advantage in terms of their small size, low cost, stability, reliability, ruggedness and ease of modulation. Diode lasers emitting in the range of 780 to 850 nm are most preferred. Such lasers are available from, for example, Spectra Diode Laboratories, San Jose, CA. Other types of lasers may also be used, as is known in the art, providing that the absorption of the heating layer (16) matches the emitting wavelength of the laser.
- If the donor element (10) and the receiver element (20) are both flexible, the assembly (25) can be conveniently mounted on a drum to facilitate laser imaging.
- After formation of the patterned layer (12') of first electroactive organic material (13) and optional second electroactive organic material (15) on the donor element (10) and separation of the donor element (10) from the receiver element (20) (if used), as best seen in Fig. 3, the donor element (10), including the patterned layer (12'), is brought into contact with a desired substrate (30), as best seen in Fig. 4. The substrate (30) may include a base element (32) and an adhesive coating (34) to increase the adhesion of the patterned layer (12') to the substrate. The adhesive coating (34) may be one of the materials discussed above with respect to the adhesive coating (22) of the receiver element (20). As mentioned above, it is important that the receiving surface of the substrate (30) have greater adhesion to the electroactive organic material of the desired pattern

WO 02/070271

PCT/US02/08164

(12') than the adhesion of the pattern (12') to the heating layer (16) with the release means (17). The substrate (30) may be a portion of an electronic organic device, such as the anode or cathode of a light emitting display, a photodetecting device, or a photovoltaic cell, for example, as described further, below. The substrate may also be part of a transistor.

Preferably, the desired pattern (12') is transferred to the substrate (30) by lamination. Roll-to-roll or press lamination may be used, as is known in the art. A roll-to-roll WaterProof® Laminator, manufactured by DuPont, Wilmington, DE, is preferably used to accomplish the lamination. Where roll-to-roll lamination is used, both of the donor element (10) and the substrate (30) must be flexible. In press lamination, neither need be flexible. A pressure of about 5,000-10,000 pounds per square inch (about 500-1,000 kilograms per square centimeters) may be used in press lamination.

After separation of the donor element (10) from the substrate (30), the desired pattern (12') of first electroactive organic material (13) and optional second electroactive material (15) is transferred to the substrate, as best seen in Fig. 5.

The process may be repeated with different donor elements to apply patterns of different electroactive organic materials on the same surface of the substrate (30), adjacent to each other.

The process of the present invention is particularly useful to transfer layers of electroactive organic material as thin as about 100 Angstroms up to about 5000 Angstroms, which cannot be transferred by conventional thermal transfer techniques without significant degradation of the transferred layer. Preferably, the layer of electroactive organic material is between about 500 to about 2,000 Angstroms thick. Thicker layers of electroactive organic material may also be applied with the process of the present invention.

#### Organic Electronic Devices

As discussed above, the desired substrate used as the receiving element (20) in the processes of the present invention may be an anode of a photoemitting, photodetecting or photovoltaic organic electronic device, for example. Figures 6-8 illustrate formation of such a device.

As best seen in Fig. 6, an anode substrate (100) of such an organic electronic device typically comprises a support element (102) and a transparent, first electrical contact layer (104). A donor element (10) useful for making the organic layers of an organic electronic device in accordance to the invention includes a desired patterned layer (12') comprising a first electroactive organic material layer (13), and a second electroactive organic material layer (15)



WO 02/070271

PCT/US02/08164

- for transfer to the first electrical contact layer (104). Preferably the first electroactive layer is a photoactive organic material layer and the second electroactive layer is a charge injection/transport material layer. The desired patterned layer (12') of first electroactive organic material (13) and second electroactive organic material (15) is formed on the donor element (10) by the process described above with respect to Figs. 1-3. The desired patterned layer (12') of first electroactive organic material (13) and second electroactive organic material layer (15) is preferably applied to the first electrical contact layer (104) by lamination also, as described above with respect to Figs. 4-5.
- As best seen in Figures 7 and 8, after transfer of the desired patterned layer (12') of first electroactive organic material (13) and second electroactive organic material (15) to the first electrical contact layer (104), a cathode portion (125) of the organic electronic device is applied. The cathode portion (125) comprises a second electrical contact layer (114), which is applied over the electroactive organic material (13) of the patterned layer (12'). A second supporting element (120) is then applied over the second electrical contact layer (114), forming the organic electronic device (200), as best seen in Fig. 8.
- Alternatively, the first electroactive organic material may be applied in a pattern by one donor element and the second electroactive organic material (15) may then be applied in a pattern by a second donor element. In that case, each donor element would comprise a transfer layer (12) of a single type of electroactive organic material.
- Although less preferred, a charge injection/transport material (15) may also be applied to the anode substrate (100) by conventional techniques, such as by coating techniques. As discussed above, the preferred embodiment of the present invention reduces cross-talk between pixels, enabling the use of charge injection/transport materials having higher conductivity.
- The components of the organic electronic device (200) will now be described in more detail.
- The Anode and Cathode Support Elements
- If the organic electronic device is to be flexible, such as a photoemitting device to be positioned on a curved surface, such as a computer screen, the first support element (102) of the anode portion (100) and the second support element (20) are preferably composite structures including at least one layer of flexible polymeric film and at least one layer of a flexible barrier material, as described in application No. PCT/US00/11534, filed on April 17, 2000, assigned to the assignee of the present invention. As described in that application, the flexible barrier material protects the electrical contact layers (104) (114) and the patterned

WO 02/070271

PCT/US02/08164

layer (12') of first electroactive organic material (13) and second electroactive organic material (15), from exposure to oxygen, water vapor and heat during subsequent processing steps. Two layers of flexible polymeric material (102a) (120a), on opposing sides of a layer of flexible barrier material (102b) (120b), are preferred, as best seen in Fig. 6 and Fig. 8.

Suitable flexible polymeric films include polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polyamides, and combinations thereof, polyolefins, polyamides, polyacrylonitrile, polymethacrylonitrile, perfluorinated and partially fluorinated polymers, polycarbonates, polyvinyl chloride, polyurethane, polyacrylic resins, epoxy resins, and a novolac resin. Typical support thicknesses range from about 1 to 10 mils (about 25-250 microns).

In a photoemitting, photodetecting or photovoltaic device, at least one of the support elements needs to be light-transmitting to allow for the passage of light. Light-transmitting barrier materials include nitrides, fluorides, carbides, glasses and inorganic oxides. Silicon nitrides, aluminum oxides and silicon oxides are preferred. Application No. PCT/US00/11534 describes suitable materials in more detail. In the embodiment of Fig. 8, the supporting element (102) of the anode portion (100), through which light is emitted or received, includes light-transmitting barrier material. For example, silicon nitride having a thickness of from about 200-500 nanometers may be used. The layer or layers of polymeric film (102a) may be sealed to the layer of barrier material (102b) by an adhesive.

The support elements (102) (120) may extend beyond the boundaries of the adjacent electrical contacts (104) (114), respectively, and the periphery of the support elements (102) (120) may be sealed together, by an adhesive, for example, to completely surround the electrical contacts (104) (114) and the pattern of electroactive organic material. Portions of the electrical contacts (104) (114) required for connection to drive or signal receiving circuitry may extend through the support elements (102) (120).

If the organic electronic device need not be flexible, the support element (102) may be glass, as is known in the art and described in U.S. Patent No. 5,427,858 to Nahamura et al., U.S. Patent No. 5,482,896 to Tony and U.S. Patent No. 5,073,446 to Scozza et al., for example.

#### The First Electrical Contact Layer

In this example, the substrate (100) is an anode portion of the organic electronic device 200, through which light is emitted or received. The first electrical contact layer (104) is, therefore, a transparent material. A conducting mixed-metal oxide of Groups 2, 3 and 4, such as indium tin oxide, or a conducting

WO 02/070271

PCT/US02/08164

polymer, such as polyaniline or poly(dioxythiophene), may be used. Indium tin oxide ("ITO") is preferred.

Mixed metal oxides such as indium tin oxide may be applied to one surface of the base element (102) by the vapor deposition techniques discussed above. Polyaniline and other conducting polymers may be applied by spin coating, bar coating and web coating.

The first electrical contact layer may be patterned, as desired. For example, the first electrical contact layer (104) may be a series of parallel strips forming electrode lines for addressing individual pixels of the pattern (12') first electroactive organic material (13) on the display. The second electrical contact layer (114), discussed further below, may also be a series of parallel strips forming electrode lines perpendicular to the electrode lines of the first electrical contact layer (104) forming a matrix, as is known in the art. In such an organic electronic device (200), the pattern (12') of first electroactive organic material (13) would be positioned with respect to the first electrical contact layer (104) to correspond to the overlapping portions of the first and second electrical contact layers (104) (114) in the matrix, also as is known in the art.

The first electrical contact layer (104) can be applied to the support element (102) in the desired pattern by positioning a patterned mask or photoresist on the support element (102) prior to applying the material of the first electrical contact layer (104). Alternatively, the first electrical contact layer can be applied as an overall layer and subsequently patterned using, for example, a photoresist and wet chemical etching.

The first electrical contact layer typically has a thickness range of from about 500 Angstroms to about 5,000 Angstroms.

The first electrical contact layer (114) may include extended portions (not shown) to connect the device to external circuitry. Other means of circuitry connection, such as vias, may also be provided. Via openings can either be formed in each layer as the device is assembled, or formed by drilling through all the layers after the device is assembled. The openings are then plated through well-known techniques described in, for example, Sinnadurai, handbook of Microelectronic Packaging and Interconnection Technologies (Electrochemical Publications Ltd., 1985). If vias are used, the openings should be completely sealed around the connecting wires to protect the active layer from exposure to the external environment.

#### Charge Injection/Transport Layer

In a preferred embodiment where the first electroactive layer is a photoactive organic material layer and the second electroactive layer is a charge

WO 02/070271

PCT/US02/08164

injection/transport material layer. The charge injection/transport layer (15) facilitates electrical charge transport (electron or hole transport) and/or gap matching of the photoactive organic material layer (13) and the first electrical contact layer (104). If both the photoactive organic material (13) and the charge injection/transport material (15) are coated on the heating layer (16) of the donor element (10), as in the preferred embodiment, the wetting of the charge injection/transport material (15) to the photoactive organic material (13) should be sufficient to form a continuous film. If the charge injection/transport material (15) is provided on the anode portion (100) by conventional techniques and the patterned layer (12') of photoactive organic material (13) is transferred to the charge injection/transport material layer (15), the adhesion of the charge injection/transport material (15) to the photoactive organic material (13) must be stronger than the adhesion of the photoactive organic material (13) to the metal of the heating layer (16) (and associated release means (17)) of the donor element (10).

Examples of hole transport materials for layer have been summarized, for example, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol.18, p.837-860, 1996, by Y. Wang. Both hole transporting molecules and polymers can be used.

Commonly used hole transporting molecules are: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD), 1,1-bis[(di-4-tolylamino) phenyl]cyclohexane (TAPC), N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine (ETPD), Tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine (PDA), a-Phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene (TPS), p-(Diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH), Triphenylamine (TPA), Bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane (MPMP), 1-Phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl] pyrazoline (PPR or DEASP), 1,2-Trans-bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutane (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TTB), and porphyrinic compounds, such as copper phthalocyanine.

Commonly used hole transporting polymers are polyvinylcarbazole, (phenylmethyl)polysilane, polyaniline, poly(dioxythiophene) (preferably, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) "PEDOT"), and doped forms thereof. It is also possible to obtain hole transporting polymers by doping hole transporting molecules, such as those mentioned above into polymers such as polystyrene and polycarbonate.

Examples of electron transport materials for the charge injection layer (106) include metal chelated oxinoid compounds, such as Alq3; phenanthroline-

WO 02/070271

PCT/US02/08164

based compounds, such as 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DDPA) or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DPA), and azole compounds such as 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) and 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ). The charge injection layer (106) can function both to facilitate electron transport, and can also serve as a buffer layer or confinement layer to prevent quenching of the exciton at layer interfaces. Preferably, this layer promotes electron mobility and reduces exciton quenching.

Polyaniline and the PEDOT may be spin coated onto the first electrical contact layer (104).

The thickness of the charge injection layer may be about 100 to about 5,000 Angstroms, preferably 1,000 to 2,000 Angstroms.

#### Photoactive Organic Material

In a preferred embodiment where the first electroactive layer is a photoactive organic material layer and the second electroactive layer is a charge injection/transport material layer, the particular photoactive organic material of the pattern (12') depends on the type of the electronic organic device (200). In photoemitting devices, such as a light emitting display, the photoactive organic material is a light emitting material that is activated by a sufficient applied voltage. In photosensitive devices, such as a photoconductive or photovoltaic cell, the electroactive organic material is a layer of material that responds to radiant energy and generates a signal with or without an applied bias voltage.

Where the organic electronic device (200) of Fig. 8 is a photoemitting device, the light-emitting material may be any organic electroluminescent or other organic light-emitting materials. Anthracene, naphthalene, phenanthrene, pyrene, chrysene, perylene, butadienes such as 1,4-diphenylbutadiene and tetraphenylbutadiene, coumarin derivatives, acridine and stilbenes such as transstilbene, may be used, for example, as described in U.S. Patent No. 4,356,429 to Tang and U.S. Patent No. 4,539,507 to Van Slyke et al. Metal chelated oxinoid compounds, such as AlQ3, can be used, as described in, for example, U.S. Patent No. 5,047,687 to Van Slyke.

Alternatively, semiconductive conjugated polymer materials may be used, such as those described in U.S. Patent No. 5,247,190 to Friend et al., U.S. Patent No. 5,408,109 to Heeger et al. and U.S. Patent No. 5,317,169 to Nakano et al. Examples of such polymers include poly(p-phenylenevinylene) referred to as PPV and poly (2,7-(9,9-dialkylfluorene)). PPV is preferred because its lifetime exceeds that of polyfluorenes. Mixtures of electroactive materials, such as mixtures of light emitting polymers, may also be used.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

Where the electronic organic device (200) of Fig. 8 is a photodetecting device or a photovoltaic cell, the electroactive organic material may be an organic material which responds to radiant energy and produces a signal either with or without a biased voltage. Materials that respond to radiant energy and are capable of generating a signal without a biased voltage (such as in the case of certain photoconductive cells or photovoltaic cells) include materials that chemically react to light and thereby generate a signal. Such light-sensitive chemically reactive materials include for example, many conjugated polymers and electro- and photo-luminescent materials. Specific examples include, but are not limited to, MEH-PPV ("Optocoupler made from semiconducting polymers", G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23, pp 925-928 (1994); and MEH-PPV Composites with CN-PPV ("Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks", J. J. M. Halls et al. (Cambridge group) *Nature* Vol. 376, pp. 498-500, 1995).

Organic materials that respond to radiant energy and are capable of generating a signal with a biased voltage (such as in the case of photoconductive cells, photoresistors, photoswitches, phototransistors, phototubes) include, for example, many conjugated polymers and electroluminescent materials mixed with a charge trapping material, such as fullerene ( $C_{60}$ ). G. Yu, et al. "photovoltaic cells and photodetectors made with semiconductor polymers: Recent Progress", Conference 3939, Photonics West, San Jose, CA, Jan. 22-28, 2000.

The desired pattern (12') of photoactive organic material (13) may be a series of pixels. By "pixel" is meant the smallest addressable of the element of a display. In accordance with the process of the present invention, at least about 10,000 pixels per square centimeter may be transferred to the anode substrate (100). Each pixel may be square and have a length and width of less than about 100 microns. Using lasers having an imaging beam with a 5 micron diameter, it is possible to image pixels with a 5 micron length and width, and any multiple of that. Pixels may be readily formed by the present invention with a length and width of about 50 microns. As shown in Example I below, we have successfully patterned and transferred lines and spaces as small as 30 microns, which in turn demonstrates that it is possible to pattern pixels of 30 microns x 30 microns. It is believed that pixels as small as 10 microns x 10 microns may be patterned and transferred by the process of the present invention.

The photoactive organic material layer generally has a thickness in the range of 100-5000 Angstroms. Preferably, the thickness of the photoactive organic material layer is about 500 to about 2,000 Angstroms.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

Second Electrical Contact Layer

The second electrical contact layer (114) of the cathode portion (125) is applied adjacent to the pattern (12') of the first electroactive organic material (13) so that the pattern (12') is between the first electrical contact layer (104) and the second electrical contact layer (114).

5 The second electrical contact layer (114) of the cathode portion (125) can be any metal or nonmetal having a lower work function than the first electrical contact layer (104) of the anode portion of the device (200). Materials for the second electrical contact layer can be selected from alkali metals of Group 1 (e.g., Li, Cs), the Group 2 (alkaline earth) metals, the lanthanides and the actinides. Materials such as aluminum, indium, calcium, barium, magnesium and ytterbium, as well as combinations thereof, can be used. Ytterbium and aluminum are preferred.

15 The second electrical contact layer (114) may be applied to the pattern (12') of electroactive organic material by a physical vapor deposition process and patterned by conventional techniques, as describe above with respect to the first electrical contact layer (104). The second electrical contact layer (114) may be patterned as a series of parallel strips perpendicular to the parallel strips of the first electrical contact (104)

20 The second electrical contact layer (104) typically has a thickness in the range of 500-5,000 Angstroms. If the cathode is barium or calcium, the thickness is about 50 Angstroms. Such electrical contact layers are typically capped by aluminum, such that the overall thickness of the cathode is in the range of 500-5000 Angstroms. If the cathode is ytterbium or aluminum, no capping layer is needed and the thickness of the single layer itself is in the 500-5000 Angstrom range.

The support element (120) may be attached to the second electrical contact layer (114) by adhesive.

30 As discussed above with respect to the first electrical contact layer (104), the second contact layer (114) may also include extended portions or vias (not shown) for connection to external circuitry.

Multi-Step Transfer Processes

As mentioned above, the process of the present invention may be repeated multiple times with different donor elements to apply patterns of different electroactive organic materials or electroactive material adjacent to each other on the same layer of the substrate. Patterns of different electroactive organic materials may be applied to the same layer in registry, as is known in the art. In a light emitting display, different organic electroluminescent materials which emit

WO 02/070271

PCT/US02/08164

light at different wavelength bands, and hence, at different colors, may be applied at locations corresponding to different overlapping portions of the first and second electrical contact layers (104) (114), to create a multi-color display. As described in U.S. Patent No. 5,877,695 to Kubes, et al., electroluminescent materials have been developed which exhibit the colors green, yellow, blue, red and orange. The conjugated polymer poly-p-phenylene vinylene ("PPV") emits a yellow green light when energized while variants of PPV have demonstrated emission of red and blue light. Hydroxyquinoline-aluminum compounds also emit light in varying colors. Polymers emitting light of different colors are available from Covion Organic Semiconductors GmbH (Frankfurt, Germany).

A multi-color display having high pixel density, small pixel size and high emission efficiency can thereby be made in accordance with the processes of the present invention.

#### EXAMPLES

These non-limiting examples demonstrate the processes and products claimed and described herein.

##### Example I

A surface of a donor element comprising an 8 inch x 4 inch (20.32 cm x 10.16 cm), 4 mil (0.00635 mm) thick base element of polyester was coated with an 80 Angstrom heating layer of nickel vanadium to 40% transmission by Vacuum Deposit Incorporated, Louisville, KY.

The coated base element was cleaned by soaking the coated base element in a tray of acetone for from 30 seconds to one minute and then rinsing the base element with an acetone spray bottle. The coated base element was then placed in a tray of water, wiped and placed again in a tray of water for transport to a clean area laboratory for dry cleaning.

The metal coated base element was blow dried with nitrogen and then positioned in the center of a plasma chamber. The chamber was evacuated and then oxygen was provided in the chamber, to 0.5 Torr. An oxygen plasma was generated through use of a radio-frequency source operated at 80 watts. The metal coated base element was subjected to the oxygen plasma for 90 seconds, to lower the adhesion between the metal coating and electroactive organic material.

A layer of electroactive organic material was then applied to the surface of the metal coated donor element by hand coating a solution of 1.5 milliliters of 0.5% poly(9,9-dialkylfluorene-2,7-diyl) in 0.5 % toluene using a size 0 Meyer rod and air dried for 5 minutes, completing the donor element. Poly(9,9-dialkylfluorene-2,7-diyl) is a light emitting polymer. The layer of light emitting



WO 02/070271

PCT/US02/08164

polymer was about 7,000 Angstroms thick. A plurality of donor elements were prepared.

After drying, the surfaces of the donor elements coated with the light emitting polymer were placed in contact with 4 inch x 7 inch (10.16 cm x 17.78 cm) poly-caprolactone receivers. The donor element/receiver assemblies were taped onto a 30 x 40 inch (76.2 cm x 101.6 cm) aluminum plate which was automatically loaded onto a CREO 3244 Spectrum Trendsetter exposure unit available from Creo-Scitex, Inc., Vancouver, Canada, for a standard offset plate. The unit comprises an 81.2 cm long drum with a 91 cm perimeter. A 40 watt infrared diode laser emitted radiation through a light valve, which splits the radiation into an array of 240 overlapping, 5 x 2 micron spots, at 830 nanometers at a 1 microsecond pulse width.

The assemblies were exposed through the polyester base element in a pattern comprising a series of parallel, 30 micron vertical lines and spaces, which was a negative of the desired pattern, at a constant laser power, at a series of drum speeds varying from 100 to 200 RPM (sensitivities of 100 to 300 mJ/cm<sup>2</sup>).

The desired pattern of a series of parallel, 30 micron vertical lines of the light-emitting polymer separated by 30 micron spaces was observed on the donor elements under a microscope at 50X enlargement.

#### 20 Example II

In this Example, patterned electyroactive materials were applied to an anode portion of a light emitting display.

To prepare a donor element including a 2 mil. (0.00325 mm) polyester base element and a heating layer of electron beam deposited nickel was obtained from Vacuum Deposit Incorporated. The nickel was deposited to 35% transmission. The coated base element was cleaned using the sequential acetone, methanol and water rinse, dried with ionized nitrogen and oxygen plasma treated for 90 seconds, as described in Example I. The light-emitting polymer of Example I was then applied as described in Example I to complete the donor element. The donor element was placed in contact with a poly-caprolactone receiver and the assembly was then exposed by a CREO 3244 Trensetter, as described in Example I, to form a patterned layer of light-emitting polymer on the donor element.

The substrate comprised a 2 inch x 2 inch (5.08 cm x 5.08 cm) polyester base element 7 mils. (0.036285 mm) thick and an electrical contact layer of indium tin oxide applied to the base element by sputtering. The coated substrate was obtained from Southwall Technologies, Inc., Palo Alto, CA, under the trade name Altair™ 0-60-HS. The layer of indium tin oxide was 7 mils.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

(0.036285 mm) thick. The resistivity of the indium tin oxide was 60 ohm/square cm.

The material of the charge injection layer comprised Baytron® P, a solution of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ("PEDOT") and polystyrene solution ("PSS") in water, with a total solid content of 1.3% by weight, available from Bayer (Leverkusen, Germany). Baytron® P is a hole injection material. The Baytron® P was mixed with a diluted solution of polystyrene sulfonic acid ("PSSA") to yield a solution of 2% solids. 87.00 grams of the solution was prepared by mixing 60 grams Baytron® P, 3.2 grams PSSA (30% water) and 23.80 grams water.

The charge injection/transport material was applied over the electrical contact layer of indium tin oxide by filling a syringe with 2 milliliters of the solution and delivering the solution to a spin coater through a 0.45 micron filter. The solution was spun in the spin coater at 2000 RPM for 90 seconds. The substrate was removed from the spin coater and dried on a hot plate at 100°C for 60 seconds. The resulting charge injection layer film was 1000 Angstroms thick.

The patterned layer of light emitting polymer on the donor element was transferred to the charge injection layer by lamination. This lamination was done by using the roll-to-roll Waterproof® Laminator, from DuPont (Wilmington, DE). Both rollers of the laminator were set at 125°C and a rotation speed of 100 mm/minute.

Parallel strips of light emitting polymer having a width of 30 microns and a thickness of 1,000 Angstroms with a spacing of 30 microns, were observed to have been transferred to the charge injection layer, under a microscope at an enlargement of 50X, creating an anode for a light emitting display.

A cathode may be deposited on the anode substrate to complete the light emitting display, as described in the next Example.

#### Example III

In this example, a patterned light emitting display was formed.

The donor element comprised a 1 mil. (0.0254 mm) polyester base element. A heating layer of nickel was electron beam deposited onto the base element to 35% transmission by Vacuum Deposit Incorporated to form the heating layer. The base element and heating layer were cleaned, dried and oxygen plasma treated, as described above in Example I. The light emitting polymer of Example I was applied to the nickel layer. This element was placed in contact with a poly-caprolactone receiver, and exposed by a CREO 3244 Trendsetter, also as described in Example I. The exposure left a desired pattern on the donor

WO 02/070271

PCT/US02/08164

element comprising a series of parallel rectangular strips 30 microns thick with 30 micron spaces between them, extending from a larger rectangular section.

5 The anode portion of the display was formed by sputtering indium tin oxide, described in Example II, onto a polyester substrate, to form the first electrical contact layer. The charge injection layer was prepared using XICP-OSO1, a developmental organic-based conductive polyaniline solution obtained from Monsanto Company, and generally described in U.S. Patent No. 5,863,465. XICP-OSO1 contains approximately 48.16 wt. % xylenes, 12.62 wt. % butyl Cellosolve® (which is 2-butoxyethanol), and 41.4 wt. % conductive polyaniline (PANI), wherein the conductive polyaniline was derived from combining 10 polyaniline base with dinonylnaphthalene sulfonic acid (DNNSA). Butyl Cellosolve® is available from Sigma Aldrich Corporation (Milwaukee, WI). The xylene may also be obtained from Aldrich at 99% purity.

15 A 2.60 wt. % solution of PANI/DNNSA in this example was prepared by mixing 0.9624 grams of the XICP-OSO1 with 14.3594 g xylene (EM Science, purity: 98.5%). The 2.60 wt% PANI/DSSA solution was loaded into a syringe and delivered to a spin coater through a 0.45 micron filter. The solution was spun in the spin coater at 1500 RPM for 90 seconds, removed from the spin coater and dried on a hot plate at 100°C for 60 seconds. The resulting polyaniline layer had a 20 thickness of 1,000 Angstroms.

The patterned layer of light emitting polymer, formed above, was laminated onto the charge injection layer with a Waterproof® Laminator with both rollers set to 125°C and a rotation speed of 400 mm/minute. After removal of the donor element, the desired pattern was observed on the surface of the charge 25 injection layer under a microscope at 50X enlargement.

A 2 mm x 2 mm electrical contact layer of aluminum was then resistively deposited onto the transferred pattern of light emitting polymer to a thickness of 1500 Angstroms, to form the second electrical contact layer through aluminum masks with 20 x 2 mm openings.

30 To test the devices, contact pads were first formed by cleaning off the organic material in selected areas with solvents. Power was then applied from a DC power supply and the light output was measured with a luminance meter. The luminescence and current density as a function of the applied voltage at 6 different regions were measured. It was found that the luminescence increased as the 35 applied voltage increased, as would be expected.

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method of providing a patterned layer of electroactive organic material, comprising:
  - 5 selectively exposing to heat a donor element comprising a transfer layer of thermally imageable electroactive organic material to remove unwanted portions of the electroactive organic material from the transfer layer, thereby forming a desired patterned layer of electroactive organic material on the donor element.
- 10 2. The method of Claim 1, further comprising transferring the patterned layer from the donor element to a substrate, preferably wherein the transferring step comprises transferring the patterned layer to the substrate by lamination.
3. The method of Claim 2, further comprising positioning the transfer layer of the donor element adjacent to a receiver element prior to the exposing step so that the removed, unwanted portions of the electroactive organic material
  - 15 layer are transferred to the receiver element.
4. The method of Claim 2, wherein the donor element further comprises a base element and a heating layer between the base element and the layer of electroactive organic material, preferably wherein the heating layer is a metal.
- 20 5. The method of Claim 1, wherein the donor element further comprises means for facilitating transfer of the patterned layer from the heating layer to the substrate, preferably wherein the means comprises a release material on a surface of the metal adjacent to the layer of electroactive organic material, the release
  - 25 material being chosen from the group consisting of polydimethylsiloxane, isodichlorosilane perfluorodecane, hexamethyldi-silazane, dichlorosilane perfluorodecane and tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-methyldichlorosilane.
6. The method of Claim 2, wherein the transferring step comprises providing a first adhesion force between the patterned layer and the donor element
  - 30 which is less than a second adhesion force between the patterned layer and the substrate.
7. The method of Claim 2, wherein the electroactive organic material comprises first and second layers of electroactive organic material, one of said
  - 35 layers being a layer of charge injection/transport material, and selective exposure of the donor element to heat removes unwanted portions of the first and second layers of electroactive organic material, thereby forming two desired patterned layers of electroactive organic material on the donor element,

WO 02/070271

PCT/US02/08164

preferably wherein the substrate comprises a first electrical contact layer,  
 preferably wherein the layer of charge injection/transport material is  
 provided by forming a coating from a conductive polyaniline solution comprising  
 xylene, 2-butoxyethanol and conductive polyaniline.

5 8. The method of Claim 2, comprising selectively exposing the donor  
 element to heat by laser radiation, a thermal print head or an array of conducting  
 metallic tips.

9. An article of manufacture, comprising:  
 a base element; and  
 10 a transferable layer comprising a desired pattern of electroactive  
 organic material supported by the base element, wherein the transferable layer has  
 been formed into the desired pattern by selective heating to remove unwanted  
 portions of electroactive organic material from the transferable layer, preferably  
 wherein the transferable layer comprises first and second patterned layers of  
 15 electroactive organic material.

10. The article of Claim 9, wherein one of the first and second patterned  
 layers is a charge injection/transport material, preferably wherein the layer of  
 charge injection/transport material is provided by forming a coating from a  
 conductive polyaniline solution comprising xylene, 2-butoxyethanol and  
 20 conductive polyaniline.

11. The article of Claim 9, further comprising a heating layer between the  
 base element and the transferable layer, preferably wherein the heating layer  
 comprises a metal.

12. The article of Claim 9, further comprising means for facilitating  
 25 transfer of the transferable layer, said means being between the transferable layer  
 and the heating layer.

13. An organic electronic device, comprising:  
 a first electrical contact layer;  
 a second electrical contact layer; and  
 30 a pixelated pattern of electroactive organic material between the first  
 and second electrical contact layers;  
 wherein the pixelated pattern comprises at least about 10,000 pixels per square  
 centimeter.

14. An organic electronic device, comprising:  
 35 a first electrical contact layer;  
 a second electrical contact layer; and  
 a pixelated pattern of electroactive organic material between the first  
 and second electrical contact layers;

WO 02/070271

PCT/US02/08164

wherein each pixel has a length less than 100 microns, down to 10 microns, and each pixel has a width less than 100 microns, down to 10 microns, preferably wherein each pixel has a length less than about 50 microns and a width less than about 50 microns preferably wherein each pixel has a length less than about  
5 30 microns and a width less than about 30 microns.

WO 02/070271

PCT/US02/08164

FIG. 1

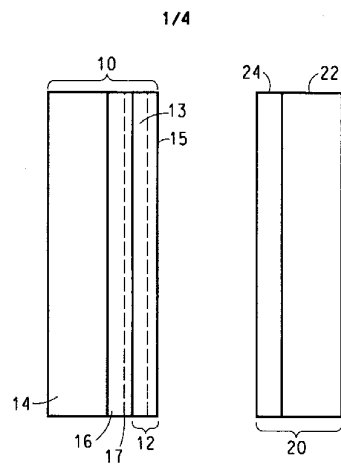
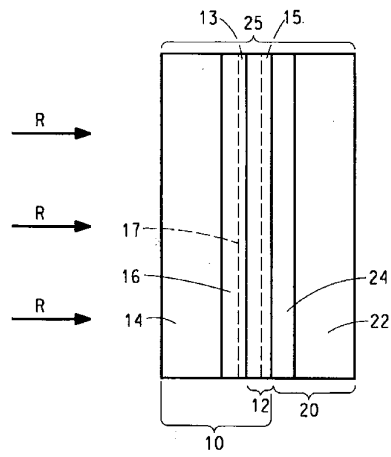


FIG. 2



WO 02/070271

PCT/US02/08164

2/4

FIG. 3

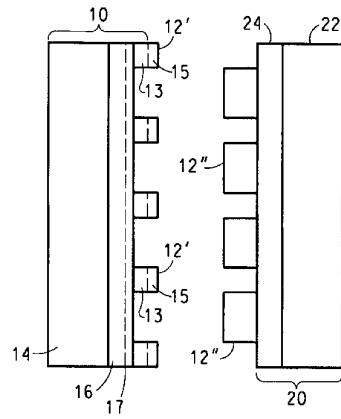
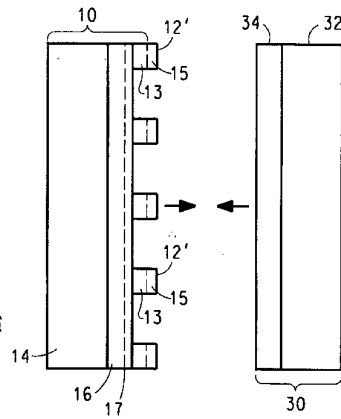


FIG. 4





WO 02/070271

PCT/US02/08164

3/4

FIG. 5

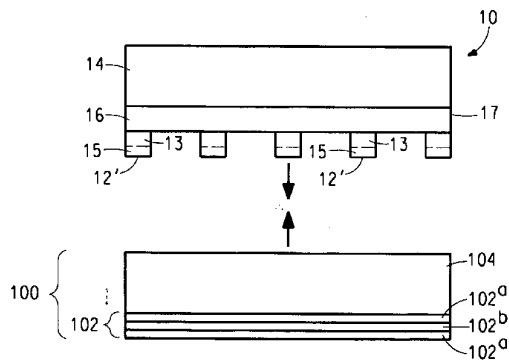
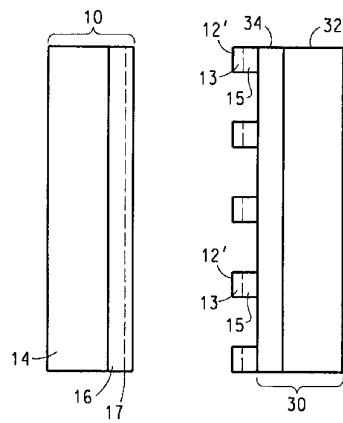


FIG. 6

WO 02/070271

PCT/US02/08164

4/4

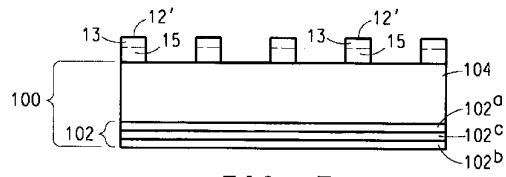


FIG. 7

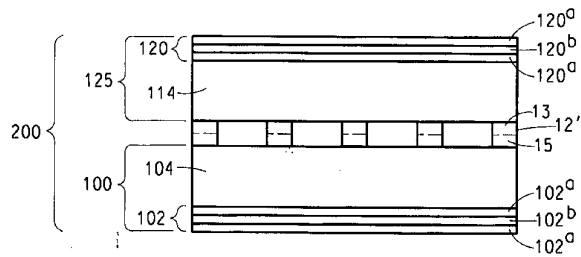


FIG. 8

## 【 国際公開パンフレット（コレクトバージョン） 】

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

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
12 September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/070271 A3**

- (51) International Patent Classification: **B41M 3/00**, 7/00, 11/01, 51/40, 27/00
- (21) International Application Number: PCT/US02/08164
- (22) International Filing Date: 21 February 2002 (21.02.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
60/272,440 1 March 2001 (01.03.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventor; and  
(75) Inventor/Applicant (for US only): **BLANCHET-FINCHER, Graciele, Beatriz** [US/US]; 8 Pheasant's Ridge S., Greenville, DE 19807 (US).
- (74) Agent: **WANG, Chen**; E.I. du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, 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, GI, 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report
- (88) Date of publication of the international search report:  
5 December 2002
- 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 02/070271 A3

(54) Title: THERMAL IMAGING PROCESSES AND PRODUCTS OF ELECTROACTIVE ORGANIC MATERIAL

(57) Abstract: Processes for effecting thermal transfer of electroactive organic material are disclosed wherein unwanted portions of a layer of electro organic material supported by a donor element are removed or transferred from the layer by thermal transfer, particularly laser-induced thermal transfer, leaving a desired pattern of the electroactive organic material on the donor element. The electroactive organic material may be an organic material exhibiting electroluminescence, charge transport, charge injection, electrical conductivity, semiconductivity and/or exciton blocking. The layer of electroactive organic material may comprise more than one layer of different types of electroactive organic material. The exposure pattern is a negative image of the desired pattern. The electroactive organic material of the desired pattern is not, therefore, exposed to the heat which can cause decomposition. The desired pattern of electroactive organic material may then be gently transferred from the donor element to a desired substrate by lamination, for example, without damaging the electroactive organic material. The substrate may be used to form organic electronic devices, such as light emitting displays, photodetectors and photovoltaic cells. Donor elements for use in the processes are also disclosed.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/08164
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B41M3/00 B41M7/00 H01L51/40 H01L27/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L		
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, INSPEC, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 41893 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 20 July 2000 (2000-07-20) the whole document	1,2,4
X	CHANG H-H ET AL: "MULTICOLOR ORGANIC LEDS PROCESSED BY INTEGRATION OF SCREEN PRINTING AND THERMAL TRANSFER PRINTING" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 4079, 26 July 2000 (2000-07-26), pages 127-134, XP001032494 the whole document	1,2
-/--		
<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 referring 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 *T* inter 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 *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 August 2002		Date of mailing of the international search report 28/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-5016		Authorized officer Königstein, C

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/08164
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NOACH S ET AL: "MICROFABRICATION OF AN ELECTROLUMINESCENT POLYMER LIGHT EMITTING DIODE PIXEL ARRAY" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 69, no. 24, 9 December 1996 (1996-12-09), pages 3650-3652, XP000644107 ISSN: 0003-6951 figure 2	13,14
Y	ROGERS J A ET AL: "PRINTING PROCESS SUITABLE FOR REEL-TO-REEL PRODUCTION OF HIGH-PERFORMANCE ORGANIC TRANSISTORS AND CIRCUITS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 9, 5 July 1999 (1999-07-05), pages 741-745, XP000851834 ISSN: 0935-9648 the whole document	1
Y	US 5 156 938 A (FOLEY DIANE M ET AL) 20 October 1992 (1992-10-20) cited in the application the whole document	1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No PCT/US 02/08164	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0041893	A	20-07-2000	US	6114088 A	05-09-2000
			US	6194119 B1	27-02-2001
			AU	2723700 A	01-08-2000
			AU	4199799 A	01-08-2000
			CN	1337905 T	27-02-2002
			EP	1144197 A1	17-10-2001
			EP	1144198 A1	17-10-2001
			WO	0041893 A1	20-07-2000
			WO	0041892 A1	20-07-2000
			US	6140009 A	31-10-2000
			US	6270944 B1	07-08-2001
			US	6214520 B1	10-04-2001
			US	6221553 B1	24-04-2001
			US	6291116 B1	18-09-2001
			US	2001000744 A1	03-05-2001
			US	2001036561 A1	01-11-2001
			US	2002015907 A1	07-02-2002
US 5156938	A	20-10-1992	AT	149429 T	15-03-1997
			AU	652340 B2	25-08-1994
			AU	5355890 A	05-11-1990
			AU	682224 B2	25-09-1997
			AU	7903894 A	23-02-1995
			CA	2049362 A1	01-10-1990
			DE	69030083 D1	10-04-1997
			DE	69030083 T2	12-06-1997
			DK	465562 T3	18-08-1997
			EP	0465562 A1	15-01-1992
			ES	2097758 T3	16-04-1997
			JP	4506709 T	19-11-1992
			JP	3213311 B2	02-10-2001
			WO	9012342 A1	18-10-1990
			US	5501938 A	26-03-1996

## 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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 グラシエラ ベアトリズ ブランシェットフィンチャー

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 グリーンヴィル フィーザンツ リッジ サウス  
8

Fターム(参考) 3K007 AB18 BA06 DB03 FA01