

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3911775号

(P3911775)

(45) 発行日 平成19年5月9日(2007.5.9)

(24) 登録日 平成19年2月9日(2007.2.9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 A

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平9-204697  
 (22) 出願日 平成9年7月30日(1997.7.30)  
 (65) 公開番号 特開平11-54270  
 (43) 公開日 平成11年2月26日(1999.2.26)  
 審査請求日 平成15年10月23日(2003.10.23)

(73) 特許権者 000002369  
 セイコーエプソン株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
 (74) 代理人 100095728  
 弁理士 上柳 雅誉  
 (74) 代理人 100107261  
 弁理士 須澤 修  
 (72) 発明者 木口 浩史  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
 ーエプソン株式会社内  
 (72) 発明者 神戸 貞男  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
 ーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機E L素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機E L用組成物は、発光層を形成する高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素と、を含み、

インクジェット方式により、前記有機E L用組成物をヘッドから噴出させる工程と、

加熱処理により前記発光層を形成する工程とを有し、

前記ヘッドは、前記有機E L組成物を噴出するためのノズル孔が設けられたノズルプレートを用意しており、

前記ノズルプレートを構成する材料に対する前記有機E L素子用組成物の接触角が30°～170°であり、

前記有機E L組成物の粘度は、1 cp～20 cpであり、

前記有機E L組成物の表面張力は、20 dyne～70 dyneであることを特徴とする有機E L素子の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の有機E L素子の製造方法において、

前記前駆体はポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体であることを特徴とする有機E L素子の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の有機E L素子の製造方法において、

前記色素はローダミンまたはローダミン誘導体であることを特徴とする有機E L素子の

製造方法。

【請求項 4】

前記色素はジスチリルピフェニルおよびその誘導体である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 5】

前記色素はクマリンまたはクマリン誘導体である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 6】

前記色素はテトラフェニルブタジエン ( T P B ) またはテトラフェニルブタジエン誘導体である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

10

【請求項 7】

前記色素はキナクリドンまたはキナクリドン誘導体である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 8】

前記有機 E L 用組成物は、前記前駆体および前記色素が極性溶媒に溶解または分散された状態である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 9】

前記有機 E L 用組成物における前記色素の添加量は、前記高分子有機化合物の前駆体固型分に対し 0 . 5 ~ 1 0 wt % である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

20

【請求項 10】

前記組成物中には湿潤剤が含まれている請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 11】

透明画素電極を形成する工程と、

前記透明画素電極間を埋める樹脂ブラックレジストを形成する工程と、をさらに含み、

前記発光層は、前記透明画素電極上に形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 12】

前記ヘッドは、前記ノズルプレートとの間に空間を形成する振動板と、前記空間の容積を制御するために前記振動版に取り付けられた圧電素子と、をさらに備え、

30

前記空間に前記有機 E L 用組成物が満たされていることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、有機 E L 素子の製造方法に関わるものである。また、E L 素子用組成物、特に有機 E L 素子用組成物に関するものであり、また、インクジェット用のヘッドに関するものである。

【0002】

40

【従来の技術】

有機 E L 素子は、蛍光性有機化合物を含む固体薄膜の両面に陰極と陽極とを取り付けた構成を有している。電極間に電圧を印加すると、薄膜に電子及び正孔 ( ホール ) が注入され、それらは印加された電場により薄膜中を移動し再結合する。この再結合に際し放出されたエネルギーによりエキシトン ( 励起子 ) が生成し、このエキシトンが基底状態へ戻る際にエネルギー ( 蛍光・リン光 ) を放出する現象を E L 発光という。

【0003】

この有機 E L 素子の特徴は、10 V 以下の低電圧で 100 ~ 100000 cd / m<sup>2</sup> 程度の高輝度の面発光が可能となることである。また、有機化合物を用いれば、材料選択に無限の可能性があると他の材料系にはない優位性を有している。すなわち、蛍光物質の種類

50

を適宜選択することにより青色から赤色までのあらゆる可視光の発光が可能になる。

【0004】

ここで、素子の発光効率と安定性の重要な部分を担うのが発光層である。これまでに発光効率の向上と発光波長の変換を目的として、発光層に高効率の蛍光色素をドーピングすることが行われてきた。

【0005】

従来の有機EL素子は、主として低分子系材料（ホスト材料）を使用し、これを薄膜に形成して積層型有機薄膜EL素子としたものである。このような有機薄膜EL素子は、低分子量のホスト材料に対して蛍光色素が添加されたものであり、例えば、アルミキノリノール錯体（Alq3）、ジスチリルピフェニル等のホスト材料に、ペリレン、ジスチリルピフェニル等の蛍光色素を添加するもの等が挙げられる。しかし、低分子材料は、ほとんどが分子性結晶を形成するものであり、非常に脆く加工が困難で、取扱いが困難である。

10

【0006】

また、このような低分子系色素を薄膜に形成するためには、真空蒸着法が用いられているが、真空蒸着法の場合、均質で欠陥がない薄膜を得ることは困難である。さらに、形成された薄膜は安定性や強度の点で問題がある。すなわち、素子を昇温した場合に有機分子の結晶化や凝集が生じ、結晶化した部分は電極と接触できず、非発光部分（いわゆるダークスポット）を生じる問題がある。また、真空蒸着法によって数層もの有機層を形成するには長時間を要するため、効率的な素子の製造方法とは言えないものであった。

【0007】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、簡便にかつ短時間で精度の高いパターンニングを行うことができるとともに、膜設計や発光特性の最適化を簡単に行うことができ、また発光効率の調整が容易であるとともに、薄膜の耐久性が優れた有機EL素子用組成物および有機EL素子の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の有機EL素子用組成物は、インクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、発光層を形成する高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素と、を含み、前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記有機EL組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記有機EL素子用組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であることを特徴とする。

30

【0009】

本発明の第2の有機EL素子用組成物は、インクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、発光層を形成する高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素と、を含み、前記有機EL素子用組成物の粘度が $1\text{ cp} \sim 20\text{ cp}$ であることを特徴とする。

【0010】

本発明の第3の有機EL素子用組成物はインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、発光層を形成する高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素と、を含み、前記有機EL素子用組成物の表面張力が $20\text{ dyne} \sim 70\text{ dyne}$ であることを特徴とする。

40

【0011】

本発明の第4の有機EL素子用組成物は、インクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素を含み、前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記有機EL素子用組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記有機素子用組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であり、かつ該組成物の粘度が $1\text{ cp} \sim 20\text{ cp}$ であることを特徴とする。

50

## 【 0 0 1 2 】

本発明の第5の有機EL素子用組成物は、インクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、発光層を形成するための高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素と、を含み、前記インクジェット用のヘッドに設けられた前記有機EL素子用組成物を吐出するノズルのノズル面を構成する材料に対する前記有機EL素子用組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であり、かつ前記有機EL組成物の表面張力が $20 \text{ dyne} \sim 70 \text{ dyne}$ であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の第6の有機EL素子用組成物はインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機EL素子用組成物であって、発光層を形成する高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素と、を含み、前記有機EL素子用組成物の粘度が $1 \text{ cp} \sim 20 \text{ cp}$ であり、かつ前記有機EL素子用組成物の表面張力が $20 \text{ dyne} \sim 70 \text{ dyne}$ であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の有機EL素子の製造方法は、有機EL用組成物は、発光層を形成する高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも1種の色素と、を含み、インクジェット方式により、前記有機EL用組成物をヘッドから噴出させる工程と、加熱処理により前記発光層を形成する工程とを有し、前記ヘッドは、前記有機EL組成物を噴出するためのノズル孔が設けられたノズルプレートを備えており、前記ノズルプレートを構成する材料に対する前記有機EL素子用組成物の接触角が $30^{\circ} \sim 170^{\circ}$ であり、前記有機EL組成物の粘度は、 $1 \text{ cp} \sim 20 \text{ cp}$ であり、前記有機EL組成物の表面張力は、 $20 \text{ dyne} \sim 70 \text{ dyne}$ であることを特徴とする。

また、本発明の有機EL素子の製造方法は、上記の有機EL素子の製造方法であって、透明画素電極を形成する工程と、前記透明画素電極間を埋める樹脂ブラックレジストを形成する工程と、をさらに含み、前記発光層は、前記透明画素電極上に形成されることを特徴とする。

また、本発明の有機EL素子の製造方法は、上記の有機EL素子の製造方法であって、前記ヘッドは、前記ノズルプレートとの間に空間を形成する振動板と、前記空間の容積を制御するために前記振動版に取り付けられた圧電素子と、をさらに備え、前記空間に前記有機EL用組成物が満たされていることを特徴とする。

## 【 0 0 1 5 】

上記の有機EL素子用組成物において、前記前駆体はポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体であってもよい。

## 【 0 0 1 6 】

上記の有機EL素子用組成物において、前記色素はローダミンまたはローダミン誘導体であってもよい。

## 【 0 0 1 7 】

上記の有機EL素子用組成物において、前記色素はジスチリルビフェニルおよびその誘導体であってもよい。

## 【 0 0 1 8 】

上記の有機EL素子用組成物において、前記色素はクマリンまたはクマリン誘導体であってもよい。

## 【 0 0 1 9 】

上記の有機EL素子用組成物において、前記色素はテトラフェニルブタジエン(TPB)またはテトラフェニルブタジエン誘導体であってもよい。

## 【 0 0 2 0 】

上記の有機EL素子用組成物において、前記色素はキナクリドンまたはキナクリドン誘導体であってもよい。

## 【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

上記の有機 E L 素子用組成物において、前記前駆体および前記色素が極性溶媒に溶解または分散された状態で存在することが好ましい。

【0022】

上記の有機 E L 素子用組成物において、前記色素の添加量は、前記高分子有機化合物の前駆体固型分に対し 0.5 ~ 10 wt% であることが好ましい。

【0023】

上記の有機 E L 素子用組成物において、前記有機 E L 素子用組成物中には湿潤剤が含まれていることが好ましい。

【0024】

本発明の有機 E L 素子の製造方法は、上記の有機 E L 素子用組成物を用いて、インクジェット方式により前記有機 E L 素子用組成物をヘッドから噴出させてパターンを形成する工程と、加熱処理により前記発光層を形成する工程とを有することを特徴とする。

10

【0025】

また、本発明のインクジェット用のヘッドは、仕切部材により形成された空間内の有機 E L 組成物をノズルから吐出するインクジェット用のヘッドであって、前記有機 E L 組成物の前記ノズルのノズル面に対する接触角が 30° ~ 170° となるように前記ノズル面を構成してなることを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の有機 E L 素子用組成物を詳細に説明する。

20

【0028】

本発明の有機 E L 素子用組成物は、主として発光層を形成する共役系高分子有機化合物の前駆体と、前記発光層の発光特性を変化させるための少なくとも 1 種の蛍光色素とを含むインクジェット方式によるパターン形成に用いられる有機 E L 素子用組成物である。

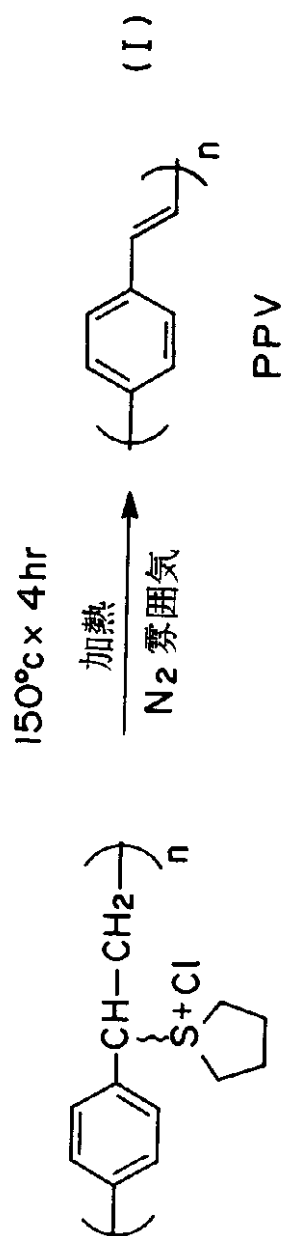
【0029】

共役系高分子有機化合物の前駆体は、蛍光色素等とともに有機 E L 素子用組成物として薄膜に成形された後、例えば化学式 (I) に示すように、加熱硬化させることによって共役系高分子有機 E L 層を生成し得るものをいい、例えば前駆体のスルホニウム塩の場合、加熱処理されることによりスルホニウム基が脱離し、共役系高分子有機化合物となるものである。

30

【0030】

【化 1】



10

20

30

## 【0031】

かかる共役系高分子有機化合物は固体で強い蛍光を持ち、均質な固体超薄膜を形成することができる。しかも形成能に富みITO電極との密着性も高い。さらに、このような化合物の前駆体は、硬化した後は強固な共役系高分子膜を形成することから、加熱硬化前においては前駆体溶液を後述するインクジェットパターンニングに適用可能な所望の粘度に調整することができ、簡便かつ短時間で最適条件の膜形成を行うことができる。

40

## 【0032】

このような前駆体としては、例えばPPV（ポリ（パラ-フェニレンビニレン））またはその誘導体の前駆体が好ましい。PPVまたはその誘導体の前駆体は、水あるいは有機溶媒に可溶であり、また、ポリマー化が可能であるため光学的にも高品質の薄膜を得ることができる。さらに、PPVは強い蛍光を持ち、また二重結合の電子がポリマー鎖上で非極在化している導電性高分子でもあるため、高性能の有機EL素子を得ることができる。

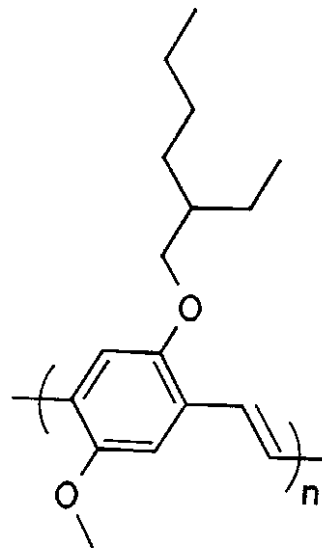
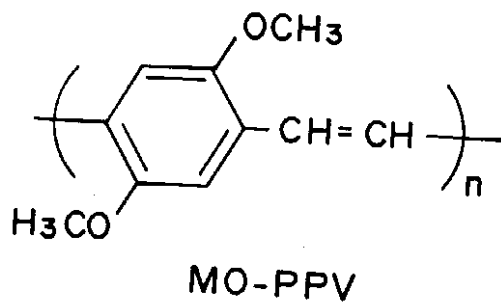
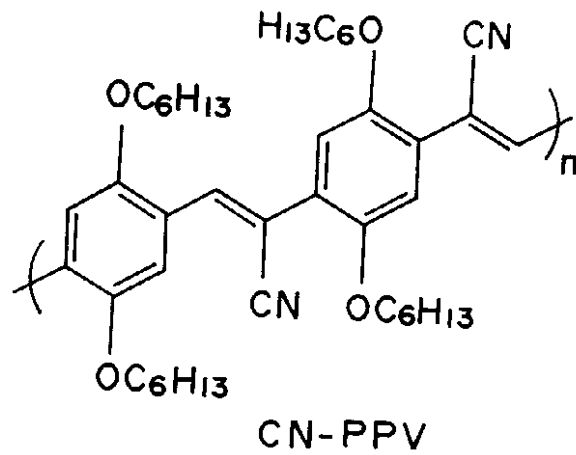
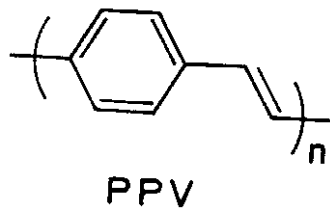
## 【0033】

50

このような P P V または P P V 誘導体の前駆体として、例えば化学式 ( I I ) に示すような、P P V ( ポリ ( パラ - フェニレンビニレン ) ) 前駆体、M O - P P V ( ポリ ( 2,5-ジメトキシ-1,4- フェニレンビニレン ) ) 前駆体、C N - P P V ( ポリ ( 2,5-ビスヘキシルオキシ-1,4- フェニレン-(1 - シアノビニレン ) ) ) 前駆体、M E H - P P V ( ポリ [ 2-メトキシ-5-(2' - エチルヘキシルオキシ ) ] - パラ - フェニレンビニレン ) 前駆体等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

【 化 2 】



## (II)

## 【0035】

PPVまたはPPV誘導体の前駆体は、前述したように水に可溶であり、成膜後の加熱により高分子化してPPV層を形成する。

## 【0036】

前記PPV前駆体に代表される前駆体の含有量は、組成物全体に対して0.01～10.0wt%が好ましく、0.1～5.0wt%がさらに好ましい。前駆体の添加量が少な過ぎると共役系高分子膜を形成するのに不十分であり、多過ぎると組成物の粘度が高くなり、イ

10

20

30

40

50



ンクジェット方式による精度の高いパターンニングに適さない場合がある。

【 0 0 3 7 】

さらに、本発明の有機 E L 素子用組成物は少なくとも 1 種の蛍光色素を含む。これにより、発光層の発光特性を変化させることができ、例えば、発光層の発光効率の向上、または光吸収極大波長（発光色）を変えるための手段としても有効である。

【 0 0 3 8 】

すなわち、蛍光色素は単に発光層材料としてではなく、発光機能そのものを担う色素材料として利用することができる。例えば、共役系高分子有機化合物分子上のキャリア再結合で生成したエキシトンのエネルギーをほとんど蛍光色素分子上に移すことができる。この場合、発光は蛍光量子効率が高い蛍光色素分子からのみ起こるため、E L 素子の電流量子効率も増加する。したがって、E L 素子用組成物中に蛍光色素を加えることにより、同時に発光層の発光スペクトルも蛍光分子のものとなるので、発光色を変えるための手段としても有効となる。

10

【 0 0 3 9 】

なお、ここでいう電流量子効率とは、発光機能に基づいて発光性能を考察するための尺度であって、下記式により定義される。

【 0 0 4 0 】

$E = \text{放出されるフォトンエネルギー} / \text{入力電気エネルギー}$

そして、蛍光色素のドーピングによる光吸収極大波長の変換によって、例えば赤、青、緑の 3 原色を発光させることができ、その結果フルカラー表示体を得ることが可能となる。

20

【 0 0 4 1 】

さらに蛍光色素をドーピングすることにより、E L 素子の発光効率を大幅に向上させることができる。

【 0 0 4 2 】

蛍光色素としては、赤色の発色光を有するローダミンまたはローダミン誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は、低分子であるため水溶液に可溶であり、また P P V と相溶性がよく、均一で安定した発光層の形成が容易である。

【 0 0 4 3 】

このような蛍光色素として、例えばローダミン B、ローダミン B ベース、ローダミン 6 G、ローダミン 1 0 1 過塩素酸塩等が挙げられ、これらを 2 種以上混合したものであってもよい。

30

【 0 0 4 4 】

また、蛍光色素としては、緑色の発色光を有するキナクリドンおよびその誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため水溶液に可溶であり、また P P V と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【 0 0 4 5 】

さらに、蛍光色素としては、青色の発色光を有するジスチリルピフェニルおよびその誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため水・アルコール混合溶液に可溶であり、また P P V と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

40

【 0 0 4 6 】

また、青色の発色光を有する他の蛍光色素としては、クマリンおよびその誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため水溶液に可溶であり、また P P V と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【 0 0 4 7 】

このような蛍光色素としては、例えばクマリン、クマリン - 1、クマリン - 6、クマリン - 7、クマリン 1 2 0、クマリン 1 3 8、クマリン 1 5 2、クマリン 1 5 3、クマリン 3 1 1、クマリン 3 1 4、クマリン 3 3 4、クマリン 3 3 7、クマリン 3 4 3 等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

50

さらに別の青色の発色光を有する蛍光色素としては、テトラフェニルブタジエン（ＴＰＢ）またはＴＰＢ誘導体であることが好ましい。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素等と同様、低分子であるため水溶液に可溶であり、またＰＰＶと相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【００４９】

以上のような蛍光色素は、１種または２種以上を混合して用いることができる。

【００５０】

これらの蛍光色素は、前記共役系高分子有機化合物の前駆体固型分に対し、０．５～１０wt％添加されることが好ましく、１．０～５．０wt％添加されることがより好ましい。蛍光色素の添加量が多過ぎると発光層の耐候性および耐久性の維持が困難となり、一方、添加量が少な過ぎると、上述したような蛍光色素を加えることによる効果が十分に得られない。

10

【００５１】

また、上記前駆体および蛍光色素は極性溶媒に溶解または分散していることが好ましい。極性溶媒は、上記前駆体、蛍光色素等を容易に溶解または均一に分散させることができるため、インクジェット用ノズル口での有機ＥＬ組成物中の固型分が付着したり目詰りを起こすことを防止するとともに、ノズル口におけるインクの接触角を高く維持することに寄与し、これによってインクの飛行曲りを防止することができる。

【００５２】

このような極性溶媒とは、例えば、水、メタノール、エタノール等の水と相溶性のあるアルコール、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルイミダゾリン（ＤＭＩ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等の有機溶媒または無機溶媒が挙げられ、これらの溶媒を２種以上適宜混合したものであってもよい。

20

【００５３】

さらに、前記組成物中に湿潤剤が含まれていることが好ましい。これにより、組成物がインクジェットノズル口で乾燥・凝固することを有効に防止することができる。かかる湿潤剤としては、例えばグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールが挙げられ、これらを２種以上混合したものであってもよい。

【００５４】

湿潤剤の添加量としては、組成物全体量に対し５～２０wt％程度が好ましい。

30

【００５５】

なお、その他の添加剤、被膜安定化材料を添加してもよく、例えば、安定剤、粘度調整剤、老化防止剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、樹脂エマルジョン、レベリング剤等を用いることができる。

【００５６】

上記の前駆体と蛍光色素とを含む有機ＥＬ素子用組成物は、インクジェット方式によりパターン形成に用いられる。

【００５７】

ここで、インクジェットプリンティングによるＥＬ素子の製造方法とは、前記組成物を溶媒に溶解または分散させて吐出液としてヘッドから吐出させて、赤色、緑色、青色のような３原色またはその中間色のうち少なくとも１色の画素を形成することをいう。

40

【００５８】

かかるインクジェットプリンティング方式によれば、微細なパターンニングを簡便にかつ短時間で行うことができる。また、吐出量の増減により膜厚の調整が容易になるため、それによって膜の性状や発色バランス、輝度等の発色能を容易かつ自由に制御することができる。

【００５９】

このような組成物は、以下のような特性を有するものである。

【００６０】

組成物はインクジェット用のヘッドに設けられた前記組成物を吐出するノズルのノズル面

50

251を構成する材料に対する接触角が30°～170°であり、35°～65°であることが好ましい。組成物がこの範囲の接触角をもつことによって、組成物の飛行曲がりを抑制することができ、精密なパターンニングが可能となる。

【0061】

すなわち、この接触角が30°未満である場合、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、組成物を吐出する際、組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、また飛行曲がり頻度も高くなる。また、170°を超えると、組成物とノズル孔との相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないため組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

10

【0062】

ここで飛行曲がりとは、組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾した位置が、目標位置に対し50μm以上のずれを生じることを用いる。また、飛行曲がり頻度とは、周波数7200Hzで連続吐出したとき上記の飛行曲がりが生じるまでの時間をいう。飛行曲がりは、主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合や組成物の固型成分の付着による目詰り等によって発生し、ヘッドをクリーニングすることにより解消することができる。この飛行曲がり頻度が高いほど頻繁なヘッドクリーニングが必要となり、インクジェット方式によるEL素子の製造効率を低下させる組成物であるといえる。実用レベルでは飛行曲がり頻度は1000秒以上であることが必要である。

20

【0063】

このような飛行曲がりが防止されることにより、高精細なパターンニングも可能であり、しかも精度よく行うことができる。

【0064】

また、前記組成物の粘度は1cp～20cpであって、2cp～4cpであることが好ましい。組成物の粘度が1cp未満である場合、前記前駆体および蛍光色素の材料中の含有量が過小となり、形成された発色層が十分な発色能を発揮し得なくなる。一方、20cpを超える場合、ノズル孔から組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔径を大きくする等の装置の仕様を変更しない限り、パターンニングが困難となる。さらに、粘度が大きい場合、組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰りの発生頻度が高くなる。

30

【0065】

また、前記組成物は表面張力が20dyne～70dyneであって、25dyne～40dyneが好ましい。この範囲の表面張力にすることにより、上述した接触角の場合と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低く抑えることができる。表面張力が20dyne未満であると、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、上記接触角の場合と同様飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。また、70dyneを超えるとノズル先端でのメニスカス形状が安定しないため、組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0066】

また、本発明の有機EL素子用組成物は、上述した接触角、粘度および表面張力について少なくとも1つについて数値範囲を満足するものであるが、2以上の任意の組合せの特性について条件を満足するもの、さらにはすべての特性について満足するものであってもよい。これによって、インクジェット方式により適した組成物とすることができる。

40

【0067】

本発明の有機EL素子の製造方法は、上記EL素子用組成物をインクジェット用ヘッドのノズル孔から噴出させてパターンを形成する工程と、加熱処理により前記組成物中の前記前駆体を高分子化させて発光層を形成する工程とを有することを特徴とするものである。これによれば、高分子化させる前の共役系高分子有機化合物の前駆体組成物を材料として用いるため、組成物材料の前記接触角、粘度および表面張力の自由度が大きく、したがって、組成物溶液を任意の位置に任意の量を吐出することができるため、精密なパターンニ

50

グが可能となり発光層の発光特性や膜性状を容易に制御することができる。

【0068】

本発明の有機EL素子の製造方法において使用されるインクジェット用ヘッドの構造を図2および図3に示す。

【0069】

当該インクジェット用ヘッド10は、例えばステンレス製のノズルプレート11と振動板13とを備え、両者は仕切部材（リザーバプレート）15を介して接合されている。

【0070】

ノズルプレート11と振動板13との間には、仕切部材15によって複数の空間19と液溜り21とが形成されている。各空間19および液溜り21の内部は本発明の組成物で満たされており、各空間19と液溜り21とは供給口23を介して連通している。

10

【0071】

さらに、ノズルプレート11には、空間19から組成物をジェット状に噴射するためのノズル孔25が設けられている。一方、振動板13には、液溜り21に組成物を供給するための孔27が形成されている。

【0072】

また、振動板13の空間19に対向する面と反対側の面上には、前記空間19の位置に対応させて圧電素子29が接合されている。

【0073】

この圧電素子29は1対の電極31の間に位置し、通電すると圧電素子29が外側に突出するように撓曲し、同時に圧電素子29が接合している振動板13も一体となって外側に撓曲する。これによって空間19の容積が増大する。したがって、空間19内に増大した容積分に相当する組成物が液溜り21から供給口23を介して流入する。

20

【0074】

次に、圧電素子29への通電を解除すると、該圧電素子29と振動板13はともに元の形状に戻る。これにより空間19も元の容積に戻るため空間19内部の組成物の圧力が上昇し、ノズル孔25から基板に向けて組成物が噴出する。

【0075】

なお、ノズル孔25の周辺部には、組成物の飛行曲がり・孔詰まりを防止するために撥水層26が設けられている。

30

【0076】

すなわち、図3に示すように例えば、Ni-テトラフルオロエチレン共析メッキ層からなる撥水層26が設けられている。

【0077】

このようなヘッドを用いて、例えば赤・青・緑の3原色に対応する組成物を所定のパターンで吐出することにより、有機発光層をそれぞれ設け、画素を形成することができる。

【0078】

このようなインクジェット方式によれば、任意の組成物量、組成物の噴射回数、形成パターンを容易かつ簡便に調整することができ、これにより発光層の発光特性、膜厚等の膜性状を制御することが可能となる。

40

【0079】

また、これにより形成された薄膜には真空蒸着法において問題となるダークスポットの発生等の問題もなく、優れたEL素子を得ることができる。

【0080】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例について説明する。

【0081】

1. 有機EL素子のパターンの形成

（実施例1）

表1に示す組成の有機EL素子用組成物を図1に示すような方法によりインクジェット用

50

ノズルから吐出し、パターンを形成した。

【 0 0 8 2 】

【 表 1 】

(実施例 1)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タリノール=5/95 の混合溶液)	25
潤滑剤	グリセリン	5
極性溶媒	ジエチレングリコール	10
蛍光色素	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
	ローダミンB	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【 0 0 8 3 】

図 1 に示すように、ガラス基板 104 上に ITO 透明画素電極 101、102、および 103 をフォトリソグラフィーにより、100 μm ピッチ、0.1 μm 厚のパターンを形成する。

【 0 0 8 4 】

次に、ITO 透明画素電極間を埋め、光遮断層とインク垂れ防止用壁とを兼ねた樹脂ブラックレジスト 105 をフォトリソグラフィーにより形成する。ブラックレジストは幅 20 μm、厚さ 2.0 μm とした。

【 0 0 8 5 】

さらに、インクジェットプリント用装置 109 のヘッド 110 から上記の組成物を吐出した。

【 0 0 8 6 】

(実施例 2)

ローダミン B の代わりに青色蛍光色素としてジスチリルピフェニルを添加した以外は上記実施例 1 と同様にしてインクジェットプリント用装置 109 のヘッド 110 から組成物を

10

20

30

40

50

吐出した。

【 0 0 8 7 】

【 表 2 】

(実施例 2)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	P P V前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タリ-N=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	ジスチリルピフェニル	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【 0 0 8 8 】

(実施例 3)

ローダミン B の代わりに緑色蛍光色素としてキナクリドンを添加した以外は、上記実施例 1 と同様にしてインクジェットプリント用装置 1 0 9 のヘッド 1 1 0 から組成物を吐出した。

【 0 0 8 9 】

【 表 3 】

10

20

30

40

(実施例 3)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	P P V 前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【 0 0 9 0 】

( 実施例 4 )

ローダミン B の代わりに青色蛍光色素としてクマリン 6 を添加し、湿潤剤をグリセリン 3 wt% およびジエチレングリコール 12 wt% とした以外は、上記実施例 1 と同様にしてインクジェットプリント用装置 109 のヘッド 110 から組成物を吐出した。

【 0 0 9 1 】

【 表 4 】

10

20

30

(実施例 4)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	P P V 前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タリノール=5/95 の混合溶液)	2 5
湿潤剤	グリセリン	3
	ジエチレングリコール	1 2
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	6 0
蛍光色素	クマリン 6	0. 0 0 7 5 (前駆体固型分比: 2 wt%)

10

20

30

【 0 0 9 2 】

( 実施例 5 )

ローダミン B の代わりに青色蛍光色素として T P B ( テトラフェニルブタジエン ) を添加した以外は、上記実施例 1 と同様にしてインクジェットプリント用装置 1 0 9 のヘッド 1 1 0 から組成物を吐出した。

【 0 0 9 3 】

【 表 5 】



(実施例5)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	TBP (テトラフェニルブタジエン)	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

10

20

30

【0094】

(実施例6)

PPV前駆体の代わりに赤色発色光を有するCN-PPV前駆体を使用し、また、赤色蛍光色素を添加せず、緑色蛍光色素としてキナクリドン<sub>0</sub>0075wt%添加した以外は、上記実施例1と同様にしてインクジェットプリント用装置109のヘッド110から組成物を吐出した。

【0095】

【表6】

40

(実施例 6)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	CN-PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タリノール=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	5
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	60
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

10

20

30

【0096】

(比較例 1)

表 7 に示すように、PPV 前駆体水溶液を 50 wt%、ローダミン B の代わりに緑色蛍光色素としてキナクリドンを添加し、湿潤剤としてグリセリン 20 wt% およびジエチレングリコール 20 wt%、極性溶媒の DMF を 10 wt% 含有する組成物を用いて、上記実施例 1 と同様にしてインクジェットプリント用装置 109 のヘッド 110 から組成物を吐出した。

【0097】

【表 7】

(比較例 1)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タナール=5/95 の混合溶液)	50
湿潤剤	グリセリン	20
	ジエチレングリコール	20
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	10
蛍光色素	キナクリドン	0.0075 (前駆体固型分比: 1 wt%)

【0098】

(比較例 2)

表 8 に示すように、ローダミン B の代わりに青色蛍光色素としてクマリン 6 を添加し、極性溶媒として DMF を 75 wt% 含有し、湿潤剤を含まない組成物を用いて、上記実施例 1 と同様にしてインクジェットプリント用装置 109 のヘッド 110 から組成物を吐出した。

【0099】

【表 8】

10

20

30

40

(比較例 2)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	PPV前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/タリ-N=5/95 の混合溶液)	25
湿潤剤	グリセリン	0
	ジエチレングリコール	0
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	75
蛍光色素	クマリン6	0.0075 (前駆体固型分比: 2wt%)

【0100】

(比較例 3)

表 9 に示すように、PPV 前駆体水溶液を 50 wt%、湿潤剤としてグリセリン 10 wt% およびジエチレングリコール 10 wt%、極性溶媒の DMF を 30 wt% 含有する組成物を用いて、上記実施例 1 と同様にしてインクジェットプリント用装置 109 のヘッド 110 から組成物を吐出した。

【0101】

【表 9】

10

20

30

40

(比較例 3)

組成物	材 料 名	含有量 (wt%)
前駆体	P P V 前駆体水溶液 (1.5wt%) (水/メタノール=5/95 の混合溶液)	50
湿潤剤	グリセリン	10
	ジエチレングリコール	10
極性溶媒	DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)	30
蛍光色素	ローダミン B	0.0075 (前駆体固型分比: 1 wt%)

## 【 0 1 0 2 】

## 2. 組成物の物理的性質および吐出特性の評価

上述の実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 4 の各組成物の接触角、粘度および表面張力を測定した。

## 【 0 1 0 3 】

また、これらの組成物をインクジェット用プリンタ（エプソン社製 M J - 5 0 0 C、ノズル面の構成材料：テトラフルオロエチレン - N i 共析メッキ撥水層）のノズル孔から吐出し、パターンニングを行った。

## 【 0 1 0 4 】

組成物を吐出する際、組成物の飛行曲がり頻度およびノズル孔の目詰り頻度を調べた。

## 【 0 1 0 5 】

## A. 接触角

J I S K 3 2 1 1 の接触角の測定方法にしたがって、前記ノズル面の構成材料に対する前記組成物の接触角を測定した。

## 【 0 1 0 6 】

## B. 粘度

温度 2 0 における上記各組成物の粘度を E 型粘度計を用いて測定した。

## 【 0 1 0 7 】

## C．表面張力

各組成物の表面張力 について、以下のように滴下法による測定を行った。

【 0 1 0 8 】

液体を断面が平らな円形の管の口から静かに滴下すると、液滴はその重量が表面張力に打ち勝つようになったときに落下する。1 滴の質量を  $m$  とすれば液滴を下に引っ張る力は  $mg$  であり、これを上に引き上げる力は  $2\pi r\sigma$  である ( $r$  は管口の外側の半径)。この関係から、 $m$  を測定して組成物の表面張力  $\sigma$  を求めた。

【 0 1 0 9 】

## D．飛行曲がり頻度

組成物を連続吐出 (周波数 7 2 0 0 Hz) したときの前記飛行曲がりが生じるまでに要する 10 時間を測定した。

【 0 1 1 0 】

## E．ノズル孔の目詰り頻度

組成物を連続吐出 (周波数 7 2 0 0 Hz) し、析出した組成物の固型分等によりノズル孔が目詰りし、吐出不能になった状態に至るまでに要する時間を測定した。

【 0 1 1 1 】

これらの結果を表 1 0 に示す。

【 0 1 1 2 】

【表 1 0】

(実験結果)

組成物	粘度 [cp]	表面張力 [dyne]	接触角 [°]	飛行曲がり頻度 (秒)	目詰まり頻度 (秒)
実施例 1	3.72	32.9	59	3,000	10,000以上
実施例 2	3.60	30.1	60	2,800	10,000以上
実施例 3	3.62	39.6	40	2,800	10,000以上
実施例 4	2.80	31.6	38	2,900	10,000以上
実施例 5	3.58	33.2	36	3,000	9,000
実施例 6	3.86	33.6	64	2,800	9,000
比較例 1	30.3	18.5	20	100	1,000
比較例 2	0.9	90	175	200	10,000以上
比較例 3	25	15	28	組成物の吐出不能	

## 【0113】

表10に示すように、実施例1～6の各組成物はいずれも飛行曲がり頻度およびノズル孔の目詰り頻度は低く、十分に実用レベルに達するものであった。

## 【0114】

特に、組成物の接触角、粘度および表面張力の全てが本発明で規定される数値範囲に入る場合、飛行曲がり頻度やノズル孔の目詰り頻度が低く、極めて優れたものであった。

## 【0115】

これに対し、比較例1の組成物はノズル孔周囲に付着し易く、また、組成物を吐出させた際、飛行曲がり頻度およびノズルの目詰り頻度が高く実用性に乏しいものであった。比較例2の組成物は、飛行曲がり頻度が高く精細なパターンングに適さないものであった。また、比較例3の組成物は直ちにノズル孔が目詰まりし、組成物を吐出させることができなかった。

## 【0116】

10

20

30

40

50

### 3. 有機EL素子の形成

次に、実施例1～6の各組成物からなる層を窒素雰囲気下で150℃、4時間加熱処理し、組成物中の前駆体を高分子化させることにより赤色、緑色、青色を発色する各発光層106（赤）、107（緑）または108（青）を形成した。

#### 【0117】

次に、ドーピングしていないアルミニウムキノリノール錯体を真空蒸着することにより0.1μmの電子輸送層111を形成した。この電子輸送層111は、陰極からの電子注入を容易にし、また、陰極から発光部分を遠ざけることにより電極消光を防ぎ、陰極との良いコンタクトを形成することに寄与する。

#### 【0118】

最後に、対向電極として厚さ0.8μmのAlLi反射電極112を蒸着法により形成し、有機EL素子を作成した。

#### 【0119】

### 4. 発光層の発光特性および膜特性の評価

前述の実施例1～6の組成物から作製した発光層の発光特性および膜特性について下記の方法により評価をした。

#### 【0120】

#### F. 発光開始電圧

所定の電圧を素子に印加し、1cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を観測したときの印加電圧を発光開始電圧[V<sub>th</sub>]とした。

#### 【0121】

#### G. 発光寿命

安定化処理後の初期輝度を100%とし、標準波形で一定の電流を印加して連続的に発光させ、輝度の変化を測定し、初期輝度に対し50%に低下するまでの時間を発光寿命とする。

#### 【0122】

なお、駆動条件は、室温：40℃、湿度：23%、電流密度：20mA/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0123】

#### H. 発光輝度

電流密度を20mA/cm<sup>2</sup>としたときの輝度を観測する。

#### 【0124】

#### I. 吸収極大波長

各発光層の吸収極大波長を測定した。

#### 【0125】

#### J. 成膜安定性

発光層を200℃で60分間加熱した後、発光層のクラックや変形等の発生状況を顕微鏡で観察した。

#### 【0126】

これらの結果を表11に示す。

#### 【0127】

#### 【表11】

10

20

30

40



	発光開始電圧 [ $V_{on}$ ]	発光寿命 [hr]	発光輝度 [ $cd/m^2$ ]	吸収極大波長 [nm]	成膜安定性
実施例 1	3.0	5000	2000	620	○
実施例 2	4.5	4900	1800	420	○
実施例 3	4.2	4800	1700	530	○
実施例 4	4.3	4900	1900	480	○
実施例 5	4.0	4800	1900	430	○
実施例 6	5.6	4500	1850	530	○

## 【0128】

表11からもわかるように、実施例1～6の組成物を用いて形成された発光層の発光特性および膜性状はいずれも優れたものであった。すなわち、ダークスポットの発生がなく、また、高輝度・長寿命の発光層が得られた。

## 【0129】

以上、本発明の有機EL素子用組成物および有機EL素子の製造方法について、図示の各実施例にしたがって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、例えば各層の間に任意の機能性中間層を設ける工程があってもよい。また、発光特性を変化させるた

10

20

30

40

50

めに添加される蛍光色素は極性溶媒に溶解または均一に分散し得るものであれば、これらに限られるものではない。

#### 【0130】

さらに、インクジェット用プリンタのノズル面を構成する材料も、実施例のものに限られるものではない。

#### 【0131】

#### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の有機EL素子用組成物によれば、発光材料の幅広い選択によりEL発光素子の合理的設計が可能となる。すなわち、共役高分子系有機化合物と蛍光色素との組合せにより、種々の表示光を得ることができるためフルカラー表示が可能となる。したがって、高輝度・長寿命で多種多様なEL素子設計を展開することができる。

10

#### 【0132】

また、本発明の前記組成物は、発光層形成のためにインクジェット方式を適用することができ、その際、組成物の飛行曲がりやノズル孔の目詰り等を生じることなく、簡便にかつ短時間で精度の高いパターンニングを行うことができる。そして、膜設計や発光特性の最適化を簡単に行うことができ、また発色効率の調整が容易であるとともに耐久性に優れた発光層を形成することができる。

#### 【0133】

また、発光層材料として加熱硬化させることにより高分子化する前駆体を含むものであるため、接触角、粘度または表面張力の条件設定の自由度が大きく、インクジェット用の吐出液として適した条件に容易に調製することができる。

20

#### 【0134】

さらに、本発明の有機EL素子用組成物の製造法によれば、膜厚、ドット数等の条件を任意に調整可能であるため発光層の発光特性を容易に制御することができ、発光素子のサイズやパターンも任意に設定することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の製造方法の工程を示す断面図である。

【図2】有機EL素子の製造に用いられるインクジェット用プリンタヘッドの構成例を示す平面斜視図である。

【図3】図2に示すインクジェット用プリンタヘッドのノズル部分の断面図である。

30

#### 【符号の説明】

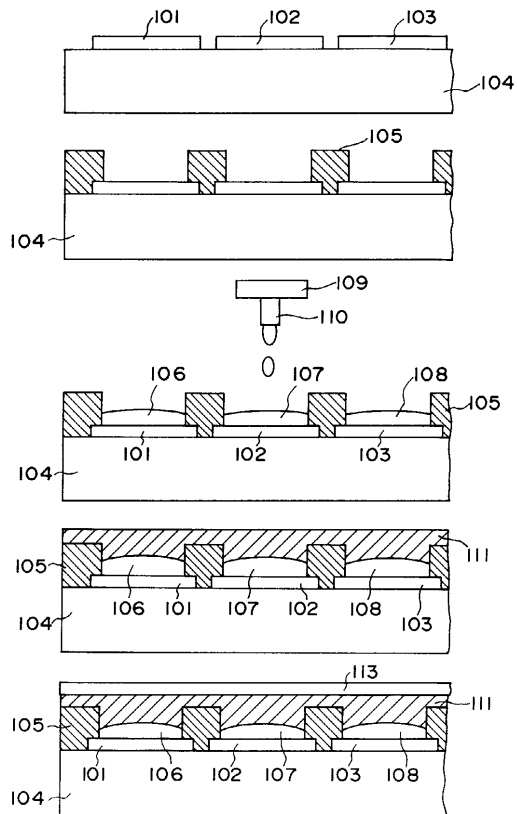
- 10           インクジェット用ヘッド
- 11           ノズルプレート
- 13           振動板
- 15           仕切り部材
- 19           空間
- 21           液溜り
- 23           供給口
- 25           ノズル孔
- 26           撥水層
- 27           孔
- 29           圧電素子
- 31           電極
- 101          透明画素電極
- 102          透明画素電極
- 103          透明画素電極
- 104          ガラス基板
- 105          樹脂ブラックレジスト
- 106          有機発光層（赤）
- 107          有機発光層（緑）

40

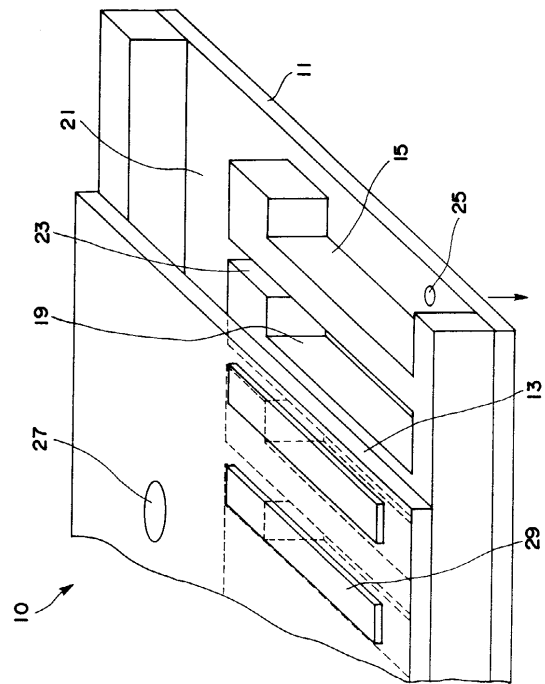
50

108	有機発光層（青）
109	インクジェットプリント装置
110	ヘッド
111	電子輸送層
112	対向電極
251	ノズル面

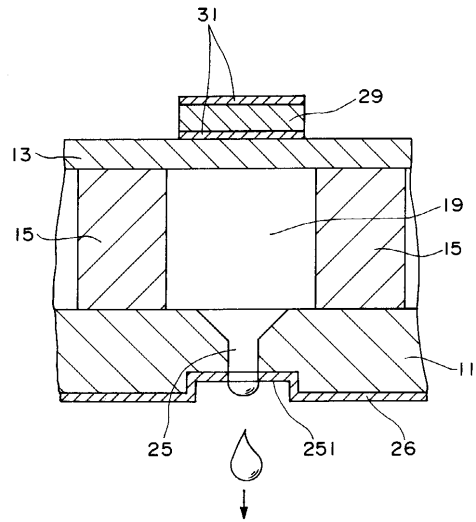
【図1】



【図2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 関 俊一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開昭64-058583(JP,A)

特開平02-160894(JP,A)

特開平03-255190(JP,A)

特開平04-247943(JP,A)

特開平05-029078(JP,A)

特開平05-286137(JP,A)

特開平06-342690(JP,A)

特開平07-235378(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/10

H01L 51/50

B41J 2/01