

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175135 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060805
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 16 日(16.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-093265 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森川 雅弘(MORIKAWA, Masahiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 新藤 博之(SHINDO, Hiroyuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING PATTERN OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法

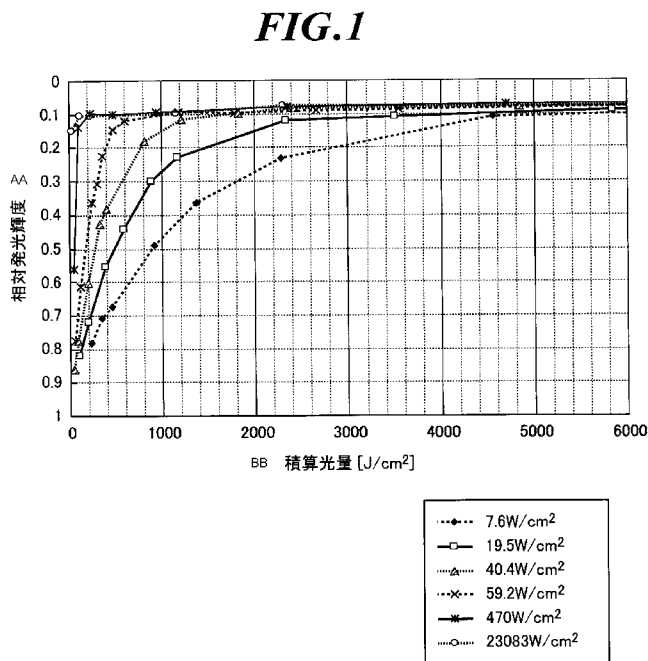


FIG. 1:
AA Relative luminance
BB Accumulated amount of light (J/cm²)

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a method for forming a pattern of an organic electroluminescent element, which is capable of accurately forming a light emitting pattern having a desired luminance gradation. This method for forming a pattern of an organic electroluminescent element is a method for forming a light emitting pattern by irradiating an organic electroluminescent element, which is provided with an organic functional layer between a pair of electrodes, with light. This method for forming a pattern of an organic electroluminescent element is characterized in that the light emitting pattern is formed by controlling the light intensity and/or the irradiation time as a variation factor on the basis of the reciprocity failure characteristics with respect to the functional changes of the organic functional layer due to light irradiation.

(57) 要約: 本発明の課題は、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することのできる有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法を提供することである。当該有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法は、一対の電極間に有機機能層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に光を照射して発光パターンを形成する方法であって、光を照射する際に、光照射による前記有機機能層の機能の変化についての相反則不軌特性に基づき光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を変動因子として制御して前記発光パターンを形成することを特徴とする。

WO 2014/175135 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法に関する。特に、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することのできる有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、薄型の発光材料として有機発光素子が注目されている。

有機材料のエレクトロルミネッセンス (Electro Luminescence : EL) を利用した有機発光素子 (以下、「有機EL素子」ともいう。) は、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有している。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

[0003] このような有機EL素子は、一对の電極間に少なくとも発光層を含む有機機能層が配置された構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。このため、一对の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成され、透明電極側から発光光が取り出される。また、有機EL素子は、低電力で高い輝度を得ることができ、視認性、応答速度、寿命、消費電力の点で優れている。

[0004] ここで、このような有機EL素子において、有機機能層に対して所定領域毎に露光量を調整しながら光を照射することで、所定領域毎に有機機能層の機能を変化させ、その変化量に応じた発光輝度の階調を有する発光パターンを形成する方法が提案されている (例えば、特許文献1参照。)。この方法においては、紫外線の強度と照射時間との積である積算光量が増大するにつ

れて、有機機能層の機能の変化量も一律に増大していくことを前提に紫外線照射を行っている。

[0005] しかしながら、本発明者らは、光照射により有機EL素子に発光パターンを形成する場合、有機機能層の機能の変化量は、有機EL素子に照射される光の積算光量 $[W \cdot s / cm^2]$ が一定であっても、光の強度 $[W / cm^2]$ と照射時間 $[s]$ との関係が異なると、有機機能層の機能の変化量も異なることを見出した。

このため、積算光量のみに着目して有機EL素子に光照射を行うと、当該光の強度と照射時間の関係によっては、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを形成することができない場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-28335号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することのできる有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、光を照射する際に、光照射による有機機能層の機能の変化についての相反則不軌特性に基づき光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を変動因子として制御して前記発光パターンを形成することで、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することができると見出した。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0009] 1. 一对の電極間に有機機能層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に光を照射して発光パターンを形成する有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法であって、

光を照射する際に、光照射による前記有機機能層の機能の変化についての相反則不軌特性に基づき光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を変動因子として制御して前記発光パターンを形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

[0010] 2. 前記光照射による前記有機機能層の機能の変化量と光の強度及び照射時間との相互間の関係についてあらかじめ測定して得た前記相反則不軌特性に基づき、光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を制御して前記発光パターンを形成することを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

[0011] 3. 前記光照射による前記有機機能層の機能の変化が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度の変化に対応していることを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

[0012] 4. 前記光の照射時間を一定とし、当該光の強度を変化させて前記発光パターンを形成することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

[0013] 5. 前記光の強度を一定とし、当該光の照射時間を変化させて前記発光パターンを形成することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

[0014] 6. 前記光照射により点描画して前記発光パターンを形成することを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

[0015] 7. パターン形成用マスクを介した前記光照射により前記光の強度を調整して前記発光パターンを形成することを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方

法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することのできる有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法を提供することができる。

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、以下のとおりである。

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法は、光を照射する際に、光照射による有機機能層の機能の変化についての相反則不軌特性に基づき光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を変動因子として制御して発光パターンを形成するので、所望の発光輝度に応じた光の強度と照射時間を適切に決定することができ、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することができる。

また、本発明によれば、所望の発光輝度に応じた光の強度と照射時間を適切に決定することができるので、必要最小限の積算光量で有機エレクトロルミネッセンス素子の光照射を行うことができ、有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成を効率的に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]有機EL素子に対して波長404nmの光を異なる光の強度で照射した場合における積算光量と有機EL素子の相対発光輝度との関係を示すグラフ
[図2]有機EL素子に対して波長365nmの光を異なる光の強度で照射した場合における積算光量と有機EL素子の相対発光輝度との関係を示すグラフ
[図3]有機EL素子に対して波長385nmの光を異なる光の強度で照射した場合における積算光量と有機EL素子の相対発光輝度との関係を示すグラフ
[図4]相対発光輝度0.1のパターンを得るために必要な光の強度と照射時間との関係を示すグラフ
[図5]各相対発光輝度のパターンを得るために必要な光の強度と照射時間との関係図

[図6]各相対発光輝度に対する光の強度 D 及び照射時間 t を示す図

[図7]発光パターン形成装置の概略構成図

[図8]各相対発光輝度に対する LD 光源の照射パワー P 及び LD 電流 I を示す図

[図9]各相対発光輝度に対する光透過率 T を示す図

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、光を照射する際に、光照射による前記有機機能層の機能の変化についての相反則不軌特性に基づき光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を変動因子として制御して前記発光パターンを形成することを特徴とする。この特徴は、請求項 1 から請求項 7 の各請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

また、本発明は、前記光照射による前記有機機能層の機能の変化量と光の強度及び照射時間との相互間の関係についてあらかじめ測定して得た前記相反則不軌特性に基づき、光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を制御して前記発光パターンを形成することが好ましい。これにより、所望の発光輝度に応じた光の強度と照射時間を適切に決定することができ、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することができる。

また、本発明は、前記光の照射時間を一定とし、当該光の強度を変化させて発光パターンを形成することが好ましい。これにより、例えばレーザー光照射により前記発光パターンを形成する場合等において、既存の照射位置走査技術を用いることができ、有機 EL 素子のパターン形成を容易に行えとともに、パターン形成のコストを低減することができる。

また、本発明は、前記光の強度を一定とし、当該光の照射時間を変化させて前記発光パターンを形成することが好ましい。これにより、光の強度を変化させる必要がないため、光強度のモニターに広いダイナミックレンジや良好な S/N 比を有する光検知器やアンプを用いる必要がない。したがって、有機 EL 素子のパターン形成を容易に行えとともに、パターン形成のコストを低減させることができる。

また、本発明は、前記光照射により点描画して前記発光パターンを形成することが好ましい。これにより、有機エレクトロルミネッセンス素子に対して精度良く発光パターンを形成することができる。

また、本発明は、パターン形成用マスクを介した前記光照射により前記光の強度を調整して前記発光パターンを形成することが好ましい。これにより、有機エレクトロルミネッセンス素子に対して容易に発光パターンを形成することができる。

[0019] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0020] 《有機エレクトロルミネッセンス素子の構成》

本発明において、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機ＥＬ素子」ともいう。）の構成について以下説明する。

有機ＥＬ素子は、基板上に、第１電極、有機機能層及び第２電極がこの順番に積層されて構成されている。また、第１電極の端部に取り出し電極が設けられて、当該取り出し電極を介して第１電極に外部電源（図示略）が接続されるように構成されていても良い。有機ＥＬ素子は、発光光が基板側又はその反対面側から取り出されるように構成されている。

[0021] 有機ＥＬ素子の層構造は特に限定されることはなく、従来公知の一般的な層構造であれば良い。例えば、第１電極がアノード（すなわち陽極）として機能し、第２電極がカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、例えば、有機機能層は、アノードである第１電極側から順に正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層を積層した構成とすることができるが、少なくとも有機材料を用いて構成された発光層を有することが必須である。正孔注入層及び正孔輸送層は、正孔輸送注入層として設けられていても良く、電子輸送層及び電子注入層は、電子輸送注入層として設けられていても良い。また、これらの有機機能層のうち、例えば、電子注入層は無機材料で構成されている場合もある。

[0022] また、有機機能層は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層された構成であっても良い。更に、発光層は、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の中間層を介して積層させた構造としても良い。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能しても良い。

また、カソードである第2電極も、必要に応じた積層構造であっても良い。また、第1電極の低抵抗化を図ることを目的とし、第1電極に接して補助電極が設けられていても良い。

このような構成において、第1電極と第2電極とで有機機能層が挟持された部分（積層方向から見て、第1電極、有機機能層及び第2電極が重なる領域）のみが、有機EL素子の発光領域となる。

[0023] 以上のような構成の有機EL素子は、有機材料等を用いて構成された有機機能層の劣化を防止することを目的として、基板上において後述する封止材で封止されている。ただし、第1電極、第2電極又は取り出し電極の端子部分は、基板上において互いに絶縁性が保たれた状態で封止材から露出されていることとする。

[0024] 以上のように構成される有機EL素子に対し、以下のパターン形成方法により、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを形成することができる。

[0025] 《有機EL素子のパターン形成方法》

[0026] (1) 相反則不軌特性

まず、本発明者らは、有機EL素子に対して光照射によりパターン形成を行った場合に、図1に示すように、有機EL素子に照射される光の積算光量に対する有機機能層の機能の変化量について相反則不軌が起きることを見出した。なお、光照射によって有機機能層の機能が変化すると、その変化量に応じて有機EL素子の発光輝度も変化する。

ここで、本発明において「相反則」とは、照射される光の強度と照射時間との積である積算光量が一定であれば、有機機能層の変化量も一定であると

するブンゼン－ロスコーの法則に従うことをいう。また、本発明において「相反則不軌」とは、照射される光の強度と照射時間との積である積算光量が一定であれば、有機機能層の変化量も一定であるとする相反則が成立しないことをいう。また、本発明において「相反則不軌特性」とは、光の強度及び照射時間と有機機能層の変化量との関係であって、光の強度及び照射時間がいずれかの値を取るときに相反則不軌を生じるものをいい、部分的に相反則が成立する領域が含まれていても良い。

[0027] 図1は、波長404nmの半導体レーザーを光源とし、所定値の光の強度毎に、積算光量に対する有機EL素子の相対発光輝度を測定した結果を示すグラフである。本発明における有機EL素子の相対発光輝度は、光が全く照射されておらず有機機能層が全く変化していない状態（白の輝度に相当）を1とし、各相対発光輝度が設定されている。また、光が照射されて有機機能層が変化し発光輝度の低下が限界に達した状態が黒の輝度に相当し、本測定では約0.1となる。また、光の照射は、封止後の有機EL素子に対して透明基板側から行ったものである。また、図1では、有機EL素子に照射される光の強度 (W/cm^2) を、7.6 W/cm^2 、19.5 W/cm^2 、40.4 W/cm^2 、59.2 W/cm^2 、470.0 W/cm^2 、23083.0 W/cm^2 とした場合のそれぞれについて、積算光量に対する有機EL素子の相対発光輝度の測定結果を示している。

[0028] 図1から明らかなように、有機EL素子に照射される光の積算光量が同じ値であっても、光の強度が異なると有機EL素子の相対発光輝度も異なっている。これにより、有機EL素子に対して光照射によるパターン形成を行う場合において、積算光量が一定であっても光の強度と照射時間が異なると、有機機能層の相対発光輝度も異なる、すなわち、相反則不軌が起きることが示されている。

また、図1に示す測定結果から、光の強度が大きいほど、小さな積算光量で所望の相対発光輝度のパターンを得ることができていることが示されている。

なお、図2及び図3に示すように、光源を波長365nmや波長385nm

mのLED (Light Emitting Diode) とした場合においても、同じ特性が見られることを確認している。図2は、波長365nmのLEDを用いた場合、図3は、波長385nmのLEDを用いた場合の、光の強度毎の積算光量に対する有機EL素子の相対発光輝度を示している。

[0029] (2) 相反則不軌特性に基づくパターン形成方法

上記のような知見に基づき、本発明の有機EL素子のパターン形成方法では、光を照射する際に、光照射による有機機能層の機能の変化についての相反則不軌特性に基づき光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を変動因子として制御して発光パターンを形成することを特徴としている。その具体的な方法の一例について以下に説明する。

[0030] まず、光照射によって変化される有機EL素子の各相対発光輝度について、当該相対発光輝度のパターンを得るために必要な光の強度と照射時間の関係をそれぞれ導出する。例えば図4では、相対発光輝度0.1のパターンを得るために必要な光の強度と照射時間の関係を両対数グラフで示している。なお、図4は、波長365nm、404nmの光源を用いた場合のそれぞれについて示しており、封止後の有機EL素子に対して透明基板側から光照射を行ったものである。

[0031] 図4に示す例において、相対発光輝度0.1のパターンを得るために必要な光の照射時間をYとし、光の強度をXとすると、波長404nmの光源を用いた場合には、 $Y = 2.47 \times 10^4 X^{-1.67}$ となる。また、波長365nmの光源を用いた場合には、 $Y = 9.15 \times 10^2 X^{-1.61}$ となる。このように、波長365nmの光源を用いた場合には、波長404nmの光源を用いた場合と比べて、より小さい光の強度かつより短い照射時間で相対発光輝度0.1のパターンを得ることができることが示されている。

[0032] 光照射により形成される発光パターンを8bitの256階調で表す場合には、図5に示すように、相対発光輝度1~0.1を256等分し、等分された各相対発光輝度のパターンを得るために必要な光の強度と照射時間とを測定し、光の強度と照射時間との関係をそれぞれ導出する。図5は、各相対

発光輝度のパターンを得るために必要な光の強度と照射時間との関係図である。

[0033] 続いて、図6に示すようにして各相対発光輝度に対して光の強度及び照射時間を設定する。図6は、各相対発光輝度に対する光の強度 D 及び照射時間 t を示した図である。

例えば、相対発光輝度 0.1 のパターンを得ようとする場合には、光の強度 $D_{0.00}$ 及び照射時間 $t_{0.00}$ で光の照射を行えば良く、その強度 $D_{0.00}$ 及び照射時間 $t_{0.00}$ は図5に示す相対発光輝度 0.1 の曲線（両対数グラフ上では略直線）上の任意の値を取ることができる。同様に、他の各相対発光輝度のパターンを得ようとする場合においても、図6に示される光の強度 D と照射時間 t で光の照射を行えば良く、その強度 D 及び照射時間 t は図5に示す各相対発光輝度の曲線上の任意の値を取ることができる。

各相対発光輝度のパターンを得ようとする場合において、光の強度 D 及び照射時間 t をいずれの値に設定するかは、光照射装置の構成や光照射方法によって適宜設定すれば良い。例えば、後述するように、有機EL素子の発光面に対して光照射位置を一定速度で走査させることにより点描画で光照射を行う場合には、各相対発光輝度に対する光の照射時間を全て同一の値に設定し、図5に示すグラフから各相対発光輝度に対応する光の強度を決定する。

なお、相対発光輝度 1 のパターンと相対発光輝度 0.1 のパターンとのコントラストを確保するため、光の強度 $D_{2.55}$ と照射時間 $t_{2.55}$ は、それぞれ 0 とすることが好ましい。

[0034] このようにして決定された各相対発光輝度に対する光の強度と照射時間で、有機EL素子の発光面に対して領域毎に光の照射を行い、有機EL素子の発光面上に所望の発光パターンを形成する。

なお、有機EL素子に対して光照射を行うタイミングについては、有機EL素子が封止材で封止された後であっても良いし、有機機能層を構成する各層のうちいずれかの層を積層した直後であっても良い。

また、有機EL素子に対して光照射を行う方向は、光を有機機能層に到達

させて当該有機機能層の機能を変化させることができれば、基板側から照射しても良いし、その反対面側から照射しても良い。ただし、有機ＥＬ素子において光入射側に設けられる基板や電極等は透光性材料からなることが好ましい。

[0035] (3) 点描画によるパターン形成方法及びパターン形成装置

ここで、本発明の有機ＥＬ素子のパターン形成方法を行う上で好適に用いられるパターン形成装置１について図７を参照して以下説明する。

図７は、本発明のパターン形成方法を実施可能なパターン形成装置１の概略構成図である。パターン形成装置１は、有機ＥＬ素子２上に微小なドットマークを形成して発光パターンを形成する点描画装置である。

[0036] パターン形成装置１は、特定波長のレーザー光を出射する半導体レーザー（ＬＤ；Laser Diode）光源１１、当該ＬＤ光源１１から出射した光を平行光にするコリメーターレンズ１２、コリメーターレンズ１２により平行光にされた光を所定のスポット径に絞る集光レンズ１３、コリメーターレンズ１２から出射された光の一部を反射するビームスプリッタ１４、ビームスプリッタ１４により反射された光の強度を検知する光検知器１５、集光レンズ１３から出射される光を有機ＥＬ素子２に向けて反射する反射ミラー１６、反射ミラー１６の傾きを調整する調整部１７、及び、各部材を制御する制御部１８等を備えている。

[0037] このようなパターン形成装置１によれば、まず、制御部１８は、図示しない外部機器（例えば、ＰＣ、各種サーバー又はプリンター等）から入力される画像データから、当該画像の各座標毎の発光輝度を表す発光輝度データを生成する。

[0038] 次に、制御部１８は、所望の相対発光輝度のドットマークを形成する上で必要な光の強度及び／又は照射時間を算出する。

ここで、パターン形成装置１は、各ドットマークに対して光の照射時間を一定とし、光の強度を変化させることにより所望の発光輝度のドットマークを形成するように構成されている。このように構成されていることにより、

従来公知の走査技術を用いることができる。このため、パターン形成装置 1 を用いた発光パターン形成を容易に行うことができるとともに、パターン形成装置 1 の製造コストを低減することができる。

したがって、制御部 18 は、各相対発光輝度に対する光の照射時間を全て、例えば 1 ms に設定し、各相対発光輝度のドットマークを形成する上で必要な光の強度を算出する。制御部 18 は、各相対発光輝度に対応する光の強度から、LD 光源 11 から出射される光の照射パワー P [mW] 及び当該照射パワー P の光を出射させるために印加すべき電流 (LD 電流) I [mA] を算出する (図 8 参照)。なお、図 8 に示す例では、相対発光輝度 1 のドットマークを形成するために必要な LD 電流 I が 0 であるものとしているが、LD 光源 11 の閾値未満であれば 0 でなくとも良い。

[0039] 続いて、制御部 18 は、調整部 17 により反射ミラー 16 の傾きを 2 軸回りに 1 ms 毎に調整し、光照射位置を有機 EL 素子上で X 方向及び Y 方向に走査させながら、上記生成した発光輝度データに基づき、各座標毎に LD 電流の値を示すパルス信号を LD 光源 11 に出力する。LD 光源 11 は、入力されたパルス信号に基づきレーザー光を出射することで、有機 EL 素子上に複数のドットマークを形成して所望の発光パターンを形成することができる。なお、制御部 18 は光照射を行うに当たり、光検知器 15 によりビームスプリッタ 14 による反射光の強度を検知し、検知されたデータを監視している。これにより、制御部 18 は、温度・湿度環境の変化等により、LD 光源 11 から出射した光の強度に誤差が生じる場合には、LD 光源 11 に印加される LD 電流 I を補正して所望の光の強度を正確に出射させる。

[0040] なお、上記したパターン形成装置 1 では、光の照射時間を 1 ms としているが、この値に限られるものではない。

また、上記したパターン形成装置 1 では、光の照射時間を一定とし、光の強度を変化させて所望の相対発光輝度のドットマークを形成するものとしたが、光の強度を一定として照射時間を変化させるものとしても良い。この場合には、光の強度を広範囲で検知する必要がなく、光検知器 15 やその出力

をI/V変換し増幅する不図示のアンプに、広いダイナミックレンジ及び良好なS/N比を有する部品を用いる必要がないためパターン形成装置1のコストを低減することができる。

更に、上記したパターン形成装置1では、光の照射時間を一定とし、光の強度を変化させて所望の相対発光輝度のドットマークを形成するものとしたが、光の強度と照射時間をともに変化させるようにしても良い。

[0041] (4) マスクを用いたパターン形成方法

また、本発明の有機EL素子のパターン形成方法としては、上記点描画によるパターン形成に限られるものではなく、パターン形成用マスクを用いたパターン形成であっても良い。

[0042] マスクを用いるパターン形成方法では、光源から出射される光の強度及び照射時間を一定とし、有機EL素子上に形成する所望の発光パターンに対応して、各領域の光透過率が設定されたマスクを介して光照射を行う。すなわち、領域毎に光透過率が異なるマスクを用いることで、有機EL素子に照射される光の強度を領域毎に制御し、所望の発光パターンを形成する。

[0043] マスクの各領域の光透過率は、図9に示すように設定される。図9に示すマスクの光透過率は、図5に示す各相対発光輝度における光の強度と照射時間の関係図から導出される。

すなわち、上記したようにマスクを用いる方法では、光の照射時間が所定値に設定されるため、各相対発光輝度のパターンを得るために必要な光の強度は、図5に示すグラフから決定される。各相対発光輝度のパターンを得るために必要なマスクの光透過率 T は、当該相対発光輝度のパターンを得るために必要な有機EL素子に照射する光の強度を D 、マスクに照射される光の強度を D_{msk} とすると、 $T = D / D_{msk}$ で表される。したがって、マスクに照射される光の強度 D_{msk} は、少なくとも、各相対発光輝度を得るために必要な光の強度 $D_{000} \sim D_{255}$ のいずれよりも大きい値であるか、又は、各相対発光輝度 $D_{000} \sim D_{255}$ の中で最も大きい値と同じ値である必要がある。

なお、マスクの作製を容易とする観点から、相対発光輝度 1 のパターンを得るために必要なマスクの光透過率は 0 % であることが好ましい。

[0044] 上記のように構成されたマスクを有機 EL 素子の発光面に配置し、当該マスクを介して所定の強度及び照射時間で有機 EL 素子に対して光の照射を行うことで、有機 EL 素子上に所望の発光パターンを形成することができる。

[0045] (5) 光の強度と照射時間

次に、上記したパターン形成方法における光照射の強度と照射時間について、例を挙げて説明する。

[0046] 図 1 に示されるように、照射する光の強度が大きいほど、小さい積算光量で所望の相対発光輝度のパターンを形成することができるため、光の強度を大きくすればするほど照射時間を飛躍的に短縮することが可能である。

[0047] 例えば、点描画による光照射を行う場合において、光源の発光波長を 404 nm とすると、図 4 より、光の強度を 26 kW/cm^2 以上とすれば、相対発光輝度 0.1 の 1 ドットマークの照射時間を 1 ms 以下にすることができ、非常に高速で発光パターンを形成することができる。解像度 200 dpi とすると、1 ドットマークのサイズが $25.4 \text{ mm} / 200 = 0.127 \text{ mm}$ となるので、有効発光エリア $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の有機 EL 素子の半面を非発光（相対発光輝度 0.1）とする場合には、描画ドット数は（描画エリア $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0.5$ ）／（ドットマークサイズ $0.127 \text{ mm} \times 0.127 \text{ mm}$ ）＝310000 ドットとなり、描画時間は $310000 \times 1 \text{ ms} = 310 \text{ s} = 5.2 \text{ min}$ となり、約 5 分と非常に短時間になる。

[0048] また、照射する光の波長を短くすれば更に短時間でのパターン形成が可能となる。

例えば、波長 365 nm の光源を用いた場合、図 4 より、相対発光輝度 0.1 の 1 ドットマーク照射時間が 1 ms となる光の強度は 4.8 kW/cm^2 である。

よって、波長 λ に対して照射時間 1 ms となる光の強度 D の関係は、 D [

$W/c\text{ m}^2] = 550\lambda\text{ [nm]} - 1.96 \times 10^5$ となる。したがって、点描画によるパターン形成の場合、光の強度を $550\lambda\text{ [nm]} - 1.96 \times 10^5$ 以上に設定すれば、非常に高速でパターン形成が可能となる。なお、図4は、基板と第1電極との積層体の光の透過率が70%である有機EL素子に対して光照射を行った場合の結果を示すものであるから、発光層に照射される光の強度としては $385\lambda\text{ [nm]} - 1.37 \times 10^5$ 以上に設定すれば良い。

[0049] 一方、マスクを用いるパターン形成において、市販の一般的なUV露光装置を用いてパターン形成を行うと、当該装置の光の強度は数十～百 mW/cm^2 程度であるため、10h以上の照射時間が必要となり、生産効率が悪い。ここで、上記したように、有機EL素子のパターン形成においては、照射する光の強度を大きくすればするほど照射時間を飛躍的に短縮することができるため、波長365nmの光源ランプを複数搭載して光の強度を $0.43W/\text{cm}^2$ 以上とすれば、照射時間を1h以下にすることが可能となり、大幅にスループットを向上させることができる。

上記した点描画のパターン形成の場合と同様に、波長 λ に対して照射時間1hとなる光の強度Dの関係を算出すると、 $D[W/\text{cm}^2] = 0.070\lambda\text{ [nm]} - 25$ となる。したがって、マスクを用いるパターン形成の場合、光の強度を $0.070\lambda\text{ [nm]} - 25$ 以上に設定すれば、紫外線領域以外の波長によるパターン形成においても、生産性を確保することが可能となる。なお、発光層に照射される光の強度としては $0.049\lambda\text{ [nm]} - 17.5$ 以上に設定すれば良い。

[0050] 以下、上記した本発明のパターン形成方法を行うことが可能な有機EL素子を構成する主要各層の詳細とその製造方法について説明する。

[0051] 《基板》

本発明の有機EL素子に用いることのできる基板としては、ガラス、プラスチック等、特に限定はなく、また透明であっても不透明であっても良い。好ましく用いられる透明な基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルム

を挙げることができる。特に好ましくは、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

基板の厚さとしては、特に制限されるものではなく、いずれの厚さであっても良い。

- [0052] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名J S R社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。
- [0053] 樹脂フィルムの表面には、無機物若しくは有機物又はその両者からなるガスバリアー膜が形成されていても良い。そのようなガスバリアー膜としては、例えば、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のガスバリアー性フィルムであることが好ましく、更には、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高ガスバリアー性フィルムであることが好ましい。

- [0054] ガスバリアー膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもた

らすものの浸入を抑制する機能を有する材料であれば良く、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に、該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層との積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0055] ガスバリアー膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0056] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、不透明樹脂基板、セラミック製基板等が挙げられる。

[0057] 《第1電極》

第1電極は、通常有機EL素子に使用可能な全ての電極を使用することができる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／同混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

本発明においては、第1電極が透明電極であることが好ましく、更には透明金属電極であることが好ましい。なお、第1電極の透明とは、波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。

[0058] 第1電極の形成方法としては、例えば、公知のスピンコート、蒸着法、スパッタ法等を適宜用いることができ、そのパターニング方法としては、例えば、公知のフォトリソグラフィによるパターニング、パターンマスクによるパターニング等を状況に応じて用いることが可能である。第1電極より発光

光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また第電極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。

更に、第1電極の膜厚は材料にもよるが、通常10～1000nm、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0059] 第1電極は、基板上に形成された下地層と、その上に形成された電極層とからなる2層構造であるものとしても良い。このうち、電極層は、例えば、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された層が用いられ、下地層は、例えば、窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された層が用いられる。なお、電極層において主成分とは、電極層中の含有量が98質量%以上であることをいう。

[0060] 《有機機能層（発光機能層）》

(1) 発光層

有機機能層には少なくとも発光層が含まれる。

本発明に用いられる発光層には、発光材料としてリン光発光性化合物が含有されている。なお、発光層には、複数種類のリン光発光性化合物が含有されていても良い。また、発光材料としては、蛍光材料を用いても良いし、リン光発光性化合物と蛍光材料とを併用しても良い。

[0061] この発光層は、第2電極又は電子輸送層から注入された電子と、第1電極又は正孔輸送層から注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接する層との界面であっても良い。

[0062] このような発光層としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あっても良い。この場合、各発光層間には、非発光性の中間層（図示略）を有していることが好ましい。

[0063] 発光層の層厚の総和は1～100nmの範囲内にあることが好ましく、より低い駆動電圧を得ることができることから1～30nmの範囲内であることがより好ましい。

なお、発光層の層厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む層厚である。

[0064] 複数層からなる発光層の場合、個々の発光層の層厚としては、1～50 nmの範囲内に調整することが好ましく、更に、1～20 nmの範囲内に調整することがより好ましい。積層された複数の各発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色で発光する場合、各発光層の層厚の関係については特に制限はない。

[0065] 以上のような発光層は、公知の発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により成膜して形成することができる。

[0066] ここで、本発明において、有機EL素子の発光層に好ましく用いられるリン光発光性化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chem. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許公開第2006/835469号明細書、米国特許公開第2006/0202194号明細書、米国特許公開第2007/0087321号明細書、米国特許公開第2005/0244673号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

[0067] また、Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)、Chem. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chem. Lett. 34, 592 (2005)、Chem. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chem. 42, 1248

(2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2009/000673号、米国特許第7332232号明細書、米国特許公開第2009/0039776号、米国特許第6687266号明細書、米国特許公開第2006/0008670号明細書、米国特許公開第2008/0015355号明細書、米国特許第7396598号明細書、米国特許公開第2003/0138657号明細書、米国特許第7090928号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

[0068] また、Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)、Chem. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2006/082742号、米国特許公開第2005/0260441号明細書、米国特許第7534505号明細書、米国特許公開第2007/0190359号明細書、米国特許第7338722号明細書、米国特許第7279704号明細書、米国特許公開第2006/103874号明細書等に記載の化合物も挙げることができる。

[0069] さらに、国際公開第2005/076380号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/073149号、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-363552号公報等に記載の化合物も挙げることができる。

[0070] 本発明においては、好ましいリン光発光性化合物としてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも1つの配位様式を含む錯体が好ましい。

リン光発光性化合物（リン光発光性金属錯体ともいう）としては、例えば、Organic Letter誌、vol 3、No. 16、2579～2581頁（2001）、Inorg. Chem. 第30巻、第8号、1685～1687頁（1991年）、J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁（2001年）、Inorganic Chemistry, 第40巻、第7号、1704～1711頁（2001年）、Inorganic Chemistry, 第41巻、第12号、3055～3066頁（2002年）、New Journal of Chemistry 第26巻、1171頁（2002年）、European Journal of Organic Chemistry, 第4巻、695～709頁（2004年）、さらにこれらの文献中に記載されている参考文献等の開示されている方法を適用することにより合成することができる。

[0071] また、本発明において、有機EL素子の発光層に好ましく用いられるホスト化合物の具体例としては、例えば、特開2001-257076号公報、同2001-357977号公報、同2002-8860号公報、同2002-43056号公報、同2002-105445号公報、同2002-352957号公報、同2002-231453号公報、同2002-234888号公報、同2002-260861号公報、同2002-305083号公報、米国特許公開第2005/0112407号明細書、米国特許公開第2009/0030202号明細書、国際公開第2001/039234号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2005/089025号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2005/030900号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2012/023947号、特開2007-254297号公報、欧州特許第2034538号明細書等に記載されている化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0072] （2）注入層（正孔注入層、電子注入層）

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と発光層の間に設

けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２編第２章「電極材料」（１２３～１６６頁）に詳細に記載されており、正孔注入層と電子注入層とがある。

[0073] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層であれば、アノードと発光層又は正孔輸送層の間、電子注入層であればカソードと発光層又は電子輸送層との間に存在させても良い。

[0074] 正孔注入層は、特開平９－４５４７９号公報、同９－２６００６２号公報、同８－２８８０６９号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

[0075] 電子注入層は、特開平６－３２５８７１号公報、同９－１７５７４号公報、同１０－７４５８６号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明の電子注入層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその層厚は１ｎｍ～１０μｍの範囲が好ましい。

[0076] （３）正孔輸送層

正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0077] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであっても良い。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキ

サゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0078] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0079] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、更には米国特許第5061569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された4, 4', 4

”ートリス〔N－（3－メチルフェニル）－N－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（MTDATA）等が挙げられる。

[0080] 更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型－Si、p型－SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0081] また、特開平11－251067号公報、J. Huang et. al., Applied Physics Letters, 80 (2002), p. 139に記載されているようないわゆる、p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

[0082] 正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度、好ましくは5～200nmである。この正孔輸送層は、上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であっても良い。

[0083] また、正孔輸送層の材料に不純物をドーピングしてp性を高くすることもできる。その例としては、特開平4－297076号公報、特開2000－196140号公報、同2001－102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0084] このように、正孔輸送層のp性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0085] (4) 電子輸送層

電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層（図示略）も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層構造又は複数層の積層構造として設けることができる。

[0086] 単層構造の電子輸送層、及び、積層構造の電子輸送層において、発光層に

隣接する層部分を構成する電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、カソードより注入された電子を発光層に伝達する機能を有していれば良い。このような材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及びオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層の材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0087] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（ Alq_3 ）、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（ Znq ）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送層の材料として用いることができる。

[0088] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送層の材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料としても例示されるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層の材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送層の材料として用いることができる。

[0089] 電子輸送層は、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄

膜化することにより形成することができる。電子輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。電子輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であっても良い。

[0090] また、電子輸送層に不純物をドーピングし、n性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。更に電子輸送層には、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように電子輸送層のn性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

[0091] また電子輸送層の材料（電子輸送性化合物）として、上述した下地層を構成する材料と同様のものを用いても良い。これは、電子注入層を兼ねた電子輸送層であっても同様であり、上述した下地層を構成する材料と同様のものを用いても良い。

[0092] (5) 阻止層（正孔阻止層、電子阻止層）

阻止層は、有機機能層として、上記各機能層の他に、更に設けられていても良い。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

[0093] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

[0094] 一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層の機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層の層厚としては、好ましくは3～100nmであり、更に好ましくは5～30nmである。

[0095] 《第2電極》

第2電極は、有機機能層に電子を供給するカソードとして機能する電極膜であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物、及びこれらの混合物が用いられる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0096] 第2電極は、これらの導電性材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。また、第2電極としてのシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常5～5000nmの範囲内、好ましくは5～200nmの範囲内で選ばれる。

[0097] なお、この有機EL素子が、第2電極側からも発光光を取り出すものである場合であれば、上述した導電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して第2電極を構成すれば良い。この場合には、第2電極側から光を照射することにより上記パターン形成方法を行うことができる。

[0098] 《取り出し電極》

取り出し電極は、第1電極と外部電源とを電氣的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく公知の素材を好適に使用できるが、例えば、3層構造からなるMAM電極(Mo/AI・Nd合金/Mo)等の金属膜を用いることができる。

[0099] 《補助電極》

補助電極は、第1電極の抵抗を下げる目的で設けるものであって、第1電極の電極層に接して設けられる。補助電極を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面からの発光光の取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

[0100] このような補助電極の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法等が挙げられる。補助電極の線幅は、光を取り出す開口率の観点から50 μm 以下であることが好ましく、補助電極の厚さは、導電性の観点から1 μm 以上であることが好ましい。

[0101] 《封止材》

封止材は、基板上において、有機EL素子本体部（有機機能層や各種電極及び配線）を覆うものであって、板状（フィルム状）の封止部材が接着剤によって基板上に固定されるものであっても良いし、封止膜であっても良い。いずれの構成においても封止材は、第1電極や第2電極、取り出し電極等の一部を露出させた状態で、有機EL素子を封止する。

[0102] 封止部材が板状（フィルム状）の封止部材で構成される場合、封止部材として、一方の面に凹部が形成された略板状基材、すなわち、凹板状の封止部材を用いても良いし、面が平坦な板状基材、すなわち、平板状の封止部材を用いても良い。なお、板状（凹板状又は平板状）の封止材は、間に有機EL素子本体部を挟んで、基板1と対向する位置に配置される。

[0103] 封止部材としては、例えば、ガラス板、ポリマー板、金属板等の透明基板を用いることができる。なお、ガラス板としては、例えば、無アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等の材料で形成された基板を用いることができる。また、ポリマー板としては、例えば、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート

、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等の材料で形成された基板を用いることができる。更に、金属板としては、例えば、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる１種以上の金属又は合金で形成された基板を用いることができる。

[0104] また、封止材として凹板状の封止部材を用いる場合（缶封止する場合）、封止材と有機ＥＬ素子本体部（有機機能層、各種電極及び配線）との間の空隙には、例えば、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイル等の不活性液体を充填することが好ましい。また、封止材と有機ＥＬ素子本体部との間の空隙を真空状態にしても良いし、空隙に吸湿性化合物を封入しても良い。

[0105] また、封止材として平板状の封止部材を用いる場合、封止部材と基板１との接着に用いる接着剤としては、アクリル酸系オリゴマー又はメタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化型又は熱硬化型接着剤や、２－シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型接着剤などが挙げられる。また、エポキシ系等の熱硬化型又は化学硬化型（二液混合）接着剤を、接着剤として用いても良い。

[0106] また、上述のように、封止材として封止膜を用いても良い。

封止膜としては、無機材料や有機材料からなる膜で構成することができる。ただし、封止膜は、有機機能層の劣化をもたらす、水分や酸素等の物質の浸入を抑制する機能を有する材料で構成する。このような性質を有する材料としては、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等の無機材料が挙げられる。更に、封止膜の脆弱性を改良するために、封止膜の構造を、これらの無機材料からなる膜と、有機材料からなる膜とを積層した多層構造としても良い。

[0107] 上述した封止膜の形成手法としては、任意の手法を用いることができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラ

ズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等の手法を用いることができる。

[0108] 《保護膜、保護板》

有機EL素子は、封止材の上に保護膜又は保護板を更に備えていても良い。

保護膜又は保護板は、基板との間に有機EL素子本体部（有機機能層、各種電極及び配線）及び封止材を挟んで、有機EL素子本体部を機械的に保護するものである。特に、封止材として封止膜が用いられている場合には、有機EL素子本体部に対する機械的な保護が十分ではないため、保護膜又は保護板が設けられていることが好ましい。

[0109] 保護膜又は保護板としては、ガラス板、ポリマー板、薄型のポリマーフィルム、金属板、薄型の金属フィルム、又はポリマー材料膜や金属材料膜が用いられる。このうち、軽量かつ素子の薄膜化という観点からポリマーフィルムが用いられることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0110] 以上のように、本発明は、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを正確に形成することのできる有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法を提供することに適している。

符号の説明

- [0111]
- 1 パターン形成装置
 - 2 有機EL素子
 - 1 1 半導体レーザー光源（LD光源）
 - 1 2 コリメーターレンズ
 - 1 3 集光レンズ
 - 1 4 ビームスプリッタ
 - 1 5 光検知器
 - 1 6 反射ミラー
 - 1 7 調整部

1 8 制御部

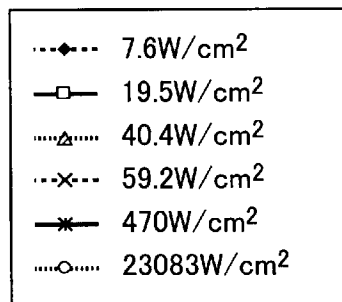
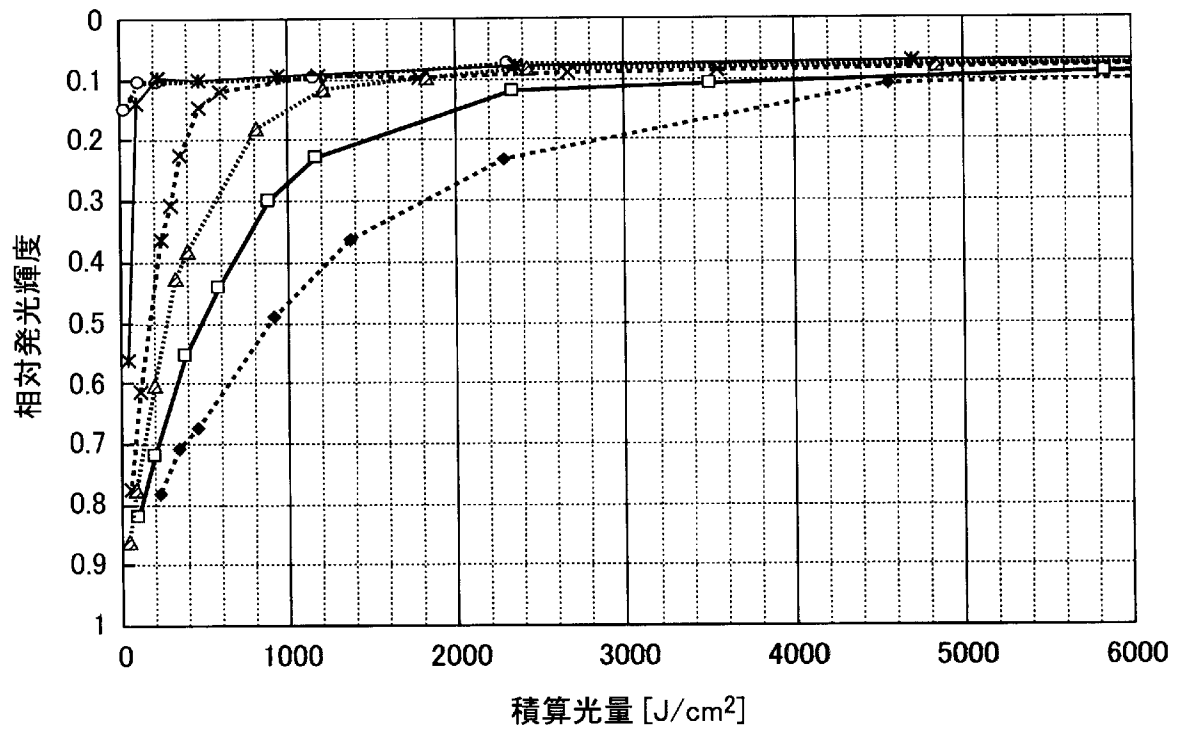
請求の範囲

- [請求項1] 一対の電極間に有機機能層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に光を照射して発光パターンを形成する有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法であって、
- 光を照射する際に、光照射による前記有機機能層の機能の変化についての相反則不軌特性に基づき光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を変動因子として制御して前記発光パターンを形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。
- [請求項2] 前記光照射による前記有機機能層の機能の変化量と光の強度及び照射時間との相互間の関係についてあらかじめ測定して得た前記相反則不軌特性に基づき、光の強度及び照射時間の少なくともいずれか一方を制御して前記発光パターンを形成することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。
- [請求項3] 前記光照射による前記有機機能層の機能の変化が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度の変化に対応していることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。
- [請求項4] 前記光の照射時間を一定とし、当該光の強度を変化させて前記発光パターンを形成することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。
- [請求項5] 前記光の強度を一定とし、当該光の照射時間を変化させて前記発光パターンを形成することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。
- [請求項6] 前記光照射により点描画して前記発光パターンを形成することを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の有機エ

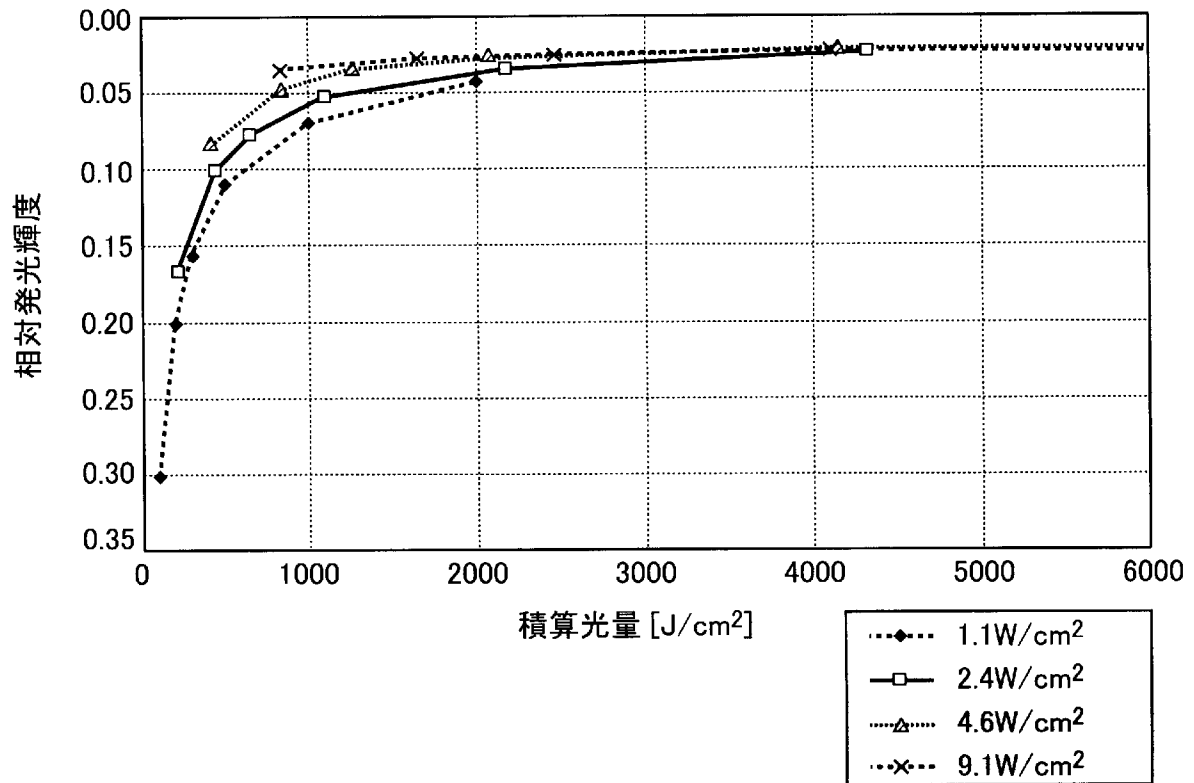
クトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

[請求項7] パターン形成用マスクを介した前記光照射により前記光の強度を調整して前記発光パターンを形成することを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成方法。

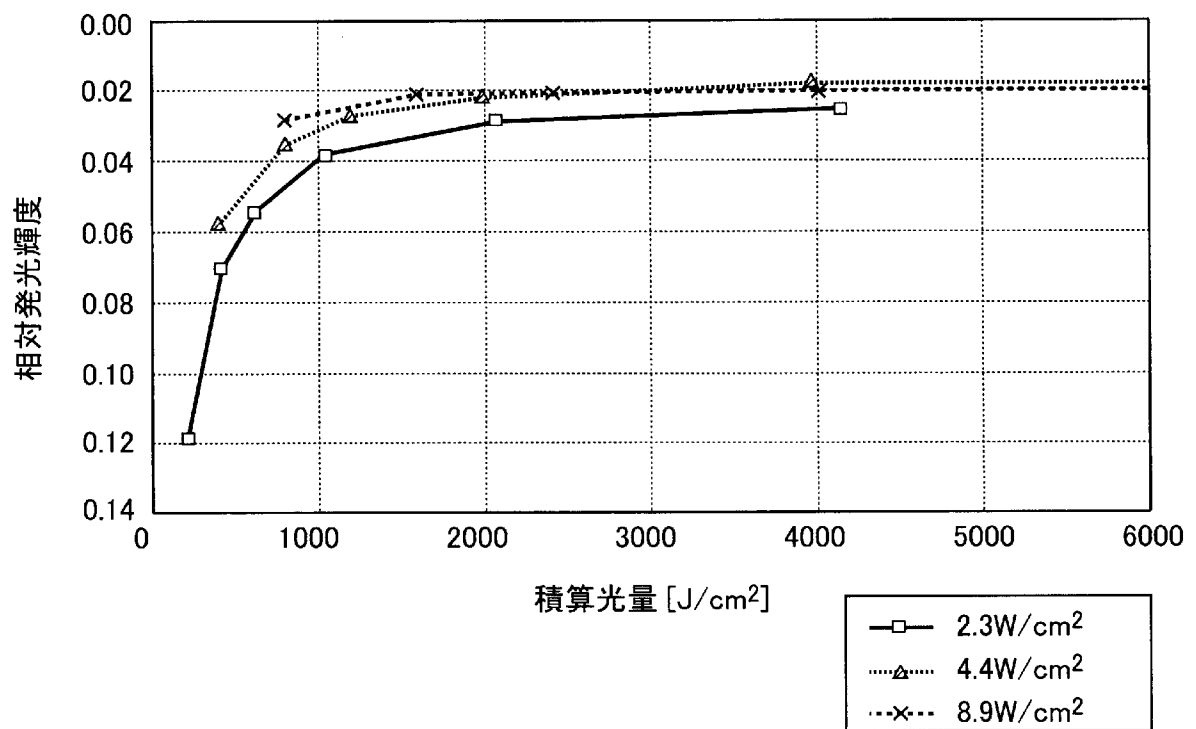
[図1]

FIG.1

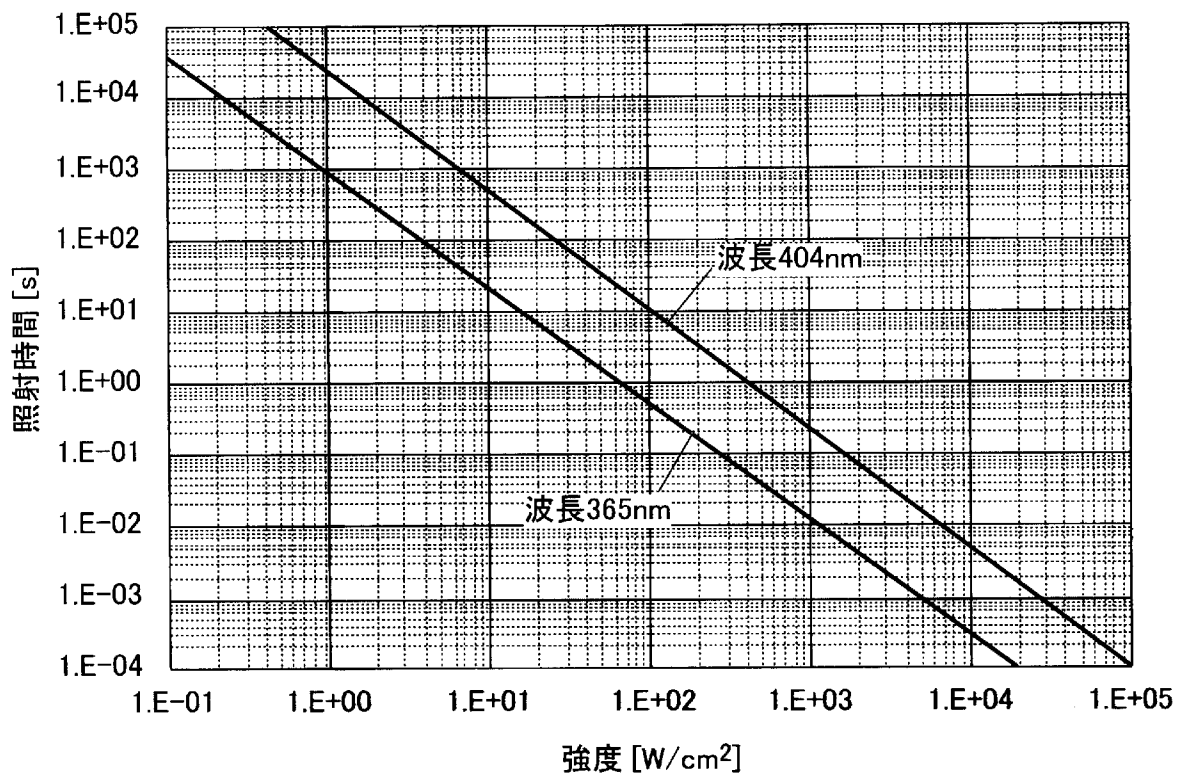
[図2]

FIG.2

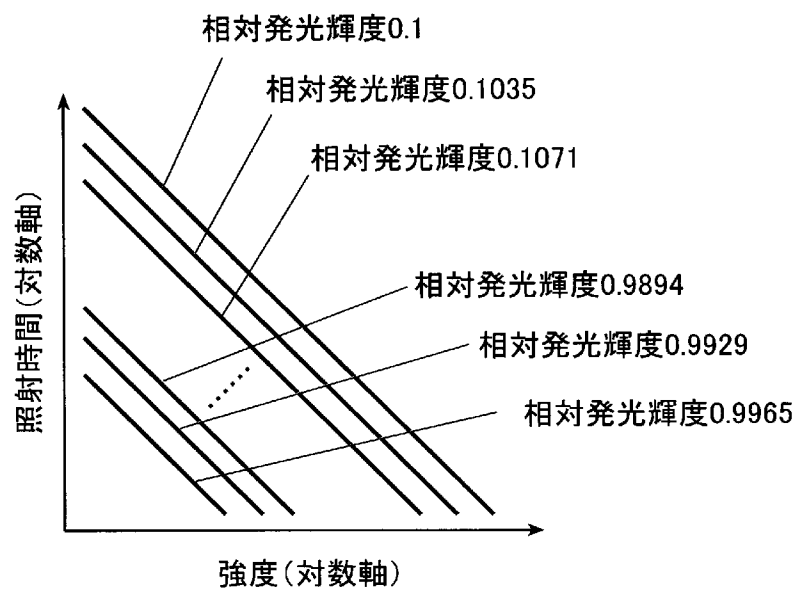
[図3]

FIG.3

[図4]

FIG.4

[図5]

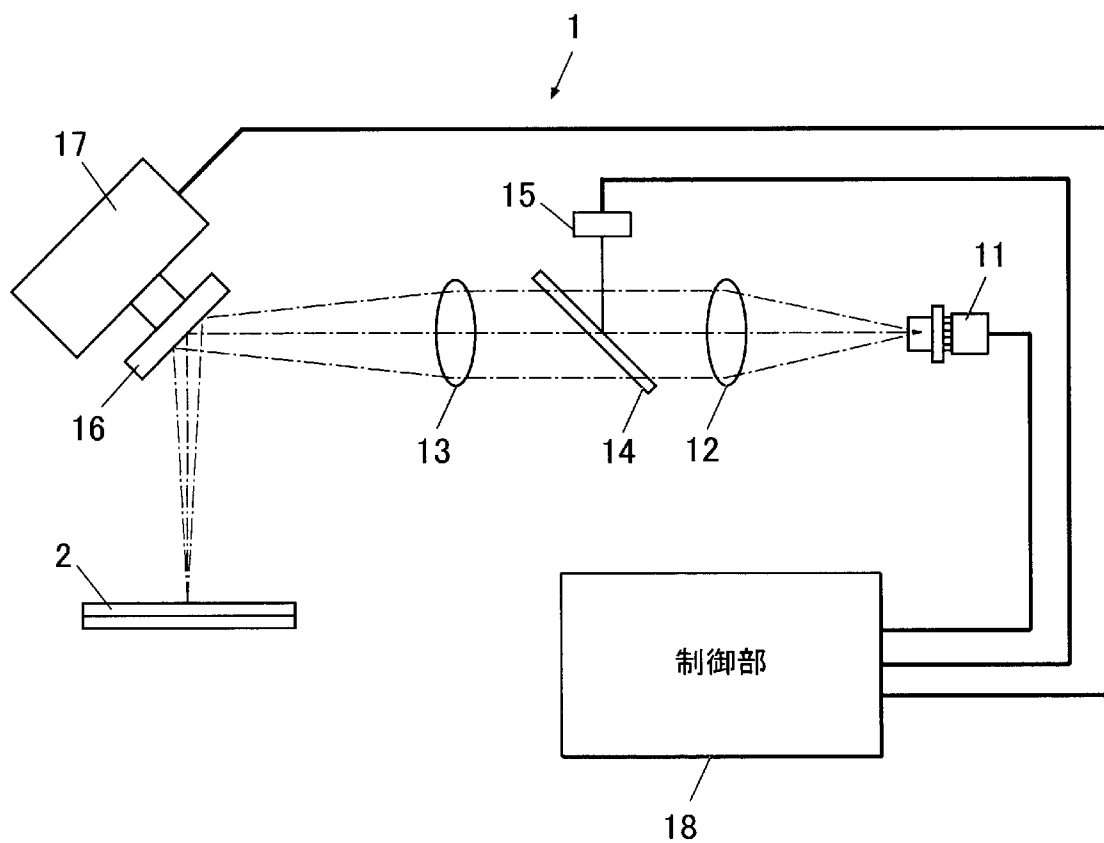
FIG.5

[図6]

FIG.6

階調	bit 値	相対発光 輝度	強度 [W/cm ²]	照射時間 [ms]
黒	0	0.1	D ₀₀₀	t ₀₀₀
グレー	1	0.1035	D ₀₀₁	t ₀₀₁
	2	0.1071	D ₀₀₂	t ₀₀₂
	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮
	252	0.9894	D ₂₅₂	t ₂₅₂
	253	0.9929	D ₂₅₃	t ₂₅₃
	254	0.9965	D ₂₅₄	t ₂₅₄
白	255	1	D ₂₅₅	t ₂₅₅

[図7]

FIG.7

[図8]

FIG.8

階調	bit 値	相対発光 輝度	照射 パワー [mW]	LD 電流 [mA]	照射時間 [ms]
黒	0	0.1	P ₀₀₀	I ₀₀₀	1
グレー	1	0.1035	P ₀₀₁	I ₀₀₁	1
	2	0.1071	P ₀₀₂	I ₀₀₂	1
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	252	0.9894	P ₂₅₂	I ₂₅₂	1
	253	0.9929	P ₂₅₃	I ₂₅₃	1
	254	0.9965	P ₂₅₄	I ₂₅₄	1
白	255	1	0	0	1

[図9]

FIG.9

階調	bit 値	相対発光 輝度	マスク 透過率 [%]	照射時間 [ms]
黒	0	0.1	T ₀₀₀	t
グレー	1	0.1035	T ₀₀₁	t
	2	0.1071	T ₀₀₂	t
	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮
	252	0.9894	T ₂₅₂	t
	253	0.9929	T ₂₅₃	t
	254	0.9965	T ₂₅₄	t
白	255	1	T ₂₅₅	t

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01) i, H01L51/50(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-135306 A (Yamagata Promotional Organization for Industrial Technology), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraphs [0017], [0018], [0062], [0066]; fig. 1 & US 2008/0131816 A1 & EP 1928040 A2 & KR 10-2008-0048945 A & CN 101232081 A	1-7 1-7
Y	WO 2012/086349 A1 (Fujifilm Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraph [0004] & JP 2012-134069 A	1-7
Y	JP 2007-12581 A (Kyocera Corp.), 18 January 2007 (18.01.2007), paragraphs [0037], [0039] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 July, 2014 (10.07.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-306669 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 28 November 1997 (28.11.1997), paragraph [0029] (Family: none)	1-7
A	JP 2009-535779 A (LG Chem, Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0055] to [0059] & US 2009/0079339 A1 & EP 2014137 A & WO 2007/129834 A1 & KR 10-2007-0108075 A & CN 101438626 A & KR 10-2008-0034799 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 2008-135306 A（財団法人山形県産業技術振興機構）	1-7
Y	2008.06.12、段落【0017】、【0018】、【0062】、【0066】、図1 & US 2008/0131816 A1 & EP 1928040 A2 & KR 10-2008-0048945 A & CN 101232081 A	1-7
Y	WO 2012/086349 A1（富士フイルム株式会社）2012.06.28、段落【0004】 & JP 2012-134069 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.07.2014

国際調査報告の発送日

22.07.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中山 佳美

20

3911

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2007-12581 A (京セラ株式会社) 2007. 01. 18、段落【0037】、【0039】 (ファミリーなし)	2
A	J P 9-306669 A (ケミプロ化成株式会社) 1997. 11. 28、段落【0029】 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 2009-535779 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2009. 10. 01、段落【0055】 - 【0059】 & US 2009/0079339 A1 & EP 2014137 A & WO 2007/129834 A1 & KR 10-2007-0108075 A & CN 101438626 A & KR 10-2008-0034799 A	1-7