



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 28 696 T2 2004.08.12

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 028 001 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 28 696.7

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 102 279.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 21.07.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.08.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.04.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.08.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: B41M 5/38

G03C 7/12, H01J 9/227

(30) Unionspriorität:  
**685161** 23.07.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL**

(73) Patentinhaber:  
**Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,  
US**

(72) Erfinder:  
**Isberg, Thomas A., St. Paul, Minnesota  
55133-3427, US; Jalbert, Claire A., St. Paul,  
Minnesota 55133-3427, US; Staral, John S., St.  
Paul, Minnesota 55133-3427, US; Tolbert, William  
A., St. Paul, Minnesota 55133-3427, US; Wolk,  
Martin B., St. Paul, Minnesota 55133-3427, US**

(74) Vertreter:  
**Vossius & Partner, 81675 München**

(54) Bezeichnung: **Organische Elektrolumineszenzanzeige und Verfahren zu deren Herstellung durch thermische Übertragung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch aktivierte Transferelemente bzw. Thermotransferelemente und Abbildungsstrahlungs-adressierte (z. B. Laser-adressierte) thermische Stofftransfer- bzw. Stoffumdruckverfahren zur Anwendung in der Herstellung von hochauflösenden emittierenden Anordnungen. Insbesondere betrifft die Erfindung die Anwendung von Strahlungs-adressierbaren thermischen Schmelztransferelementen mit organischen elektrolumineszenten Materialien. in der Transferschicht.

[0002] Historisch gesehen wurden Leuchtstoff- bzw. Phosphoranordnungen in einer Vielfalt von Produkten, wie z. B. Fernsehgeräten, Personal Computer-(PC)-Monitoren, medizinischen Geräten, Oszilloskopen, Radar-röhren, optoelektronischen Bildwandlern, Personensicherheitsprodukten, Strichkodierungseinrichtungen, medizinischen Bildgebungsanzeigeschriften (verstärkenden oder speichernden Phosphorbildschirmen) usw. angewendet. Emittierende Anordnungen und die Phosphoranzeigetechnologie expandieren mit der Einführung emittierender Flachtafelanzeigevorrichtungen, wie z. B. Feldemissions-Anzeigevorrichtungen bzw. Feldemissionsdisplays (FEDs), Elektrolumineszenzdisplays (ELs), Plasmadisplays (PDPs), Vakuumfluoreszenzdisplays (VFDs) und so weiter. Eine Übersicht der emittierenden Anzeige- bzw. Displaytechnologie ist in der Veröffentlichung Fundamentals of Emissive Technology by C. Curtin and C. Infante der Society for Information Display's gegeben. Mit der Ausbreitung der emittierenden Displaytechnologie in verwandte Produktbereiche verlangt der Markt weiter nach Produkten mit höherer Qualität und Auflösung. Beispielsweise erfordern miniaturisierte Anzeigevorrichtungen für die Anwendung in Fernsehgeräten, PCs und Camcorder-Suchern eine Auflösung von mehr als 50 Zeilen/mm. (Oki, K. and L. Ozawa, "A Phosphor Screen für High-Resolution CRTs", Journal of the SID, 3, 51, 1995). Für hochauflösende Projektionsfernsehgeräte mit großen Bildformaten liegen die Anforderungen für den Durchmesser des Elektronenstrahlpunktes bei etwa einem Zehntel des Durchmessers in derzeitigen Direktbetrachtungs-Kathodenstrahlröhren-Bildschirmen und die maximale Anregungsenergiedichte ( $2 \text{ W/cm}^2$ ) ist etwa einhundertmal höher. (Raue, R., A. T. Vink and T. Welker, Philips Tech. Rev., 44, 335, 1989). Diese Leistungswerte sind sehr schwer mit den derzeitigen Phosphorbildschirm-Herstellungsverfahren zu erreichen, obwohl die verfügbaren Phosphore die theoretische Fähigkeit zur Bereitstellung dieser Eigenschaften besitzen.

[0003] Leuchtstoffe bzw. Phosphore sind eine kritische Komponente von Kathodenstrahlröhren (CRTs), Feld-elektrolumineszenzvorrichtungen (allgemein als EL-Vorrichtungen bezeichnet), Plasmadisplaytafeln (PDP), lichtemittierenden Diode (LEDs) und Feldemissionsdisplays (FEDs).

[0004] In CRTs hängt die Qualität der Bildschirmdarstellung von dem Kathodolumineszenz-Wirkungsgrad und der Auflösung des Bildschirms ab. Es existieren viele Verfahren für die Herstellung von Phosphorbildschirmen. Eine Übersicht der verschiedenen Verfahren und deren Anwendungen ist in Hase, T., T. Kano, E. Nakazawa, and H. Yamamoto, "Phosphor Materials for Cathode Ray Tubes", Advances in Electronic and Electron Physics, Academic Press, Inc., New York, 79, 271 (1990) beschrieben.

[0005] Traditionell war und ist immer noch das Sedimentationsverfahren das vorherrschende Verfahren für die Abscheidung von Phosphoren auf Bildschirmen für monochrome CRTs. In diesem Verfahren wird eine Suspension des Phosphors in Alkohol oder Wasser unter Zusatz einer wässrigen Silikatlösung in die Glashülle oder den Kolben der CRT eingebracht und eine Abscheidung auf der Innenoberfläche der Frontscheibe durch Sedimentation zugelassen. Der Phosphor bildet eine Schicht, deren Haftung sowohl an sich selbst als auch an dem Glas durch die langsam ausfallende Kieselsäure bewirkt wird. Die Koagulationszeit des wässrigen Silikats ist an die Sedimentationsrate des Phosphors durch den Zusatz von Elektrolyten angepaßt. Der sich ergebende Bildschirm weist eine relativ rauhe Oberfläche mit Phosphorpartikeln auf, die aufgrund des Koagulationsverfahren lose gepackt sind. Auch wenn der lose gepackte Phosphorbildschirm einen etwas höheren Kathodolumineszenz-Wirkungsgrad als Bildschirme mit enger gepackten Phosphoren aufweisen kann, ist die Auflösung der lose gepackten Bildschirme niedriger. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es relative dicke ( $6 \text{ mg/cm}^2$ ) Bildschirme benötigt, um eine stiftlochfreie Beschichtung sicherzustellen, wobei die Dicke auch das Auflösungsvermögen des Bildschirms verringert.

[0006] Ein Schlammverfahren wird typischerweise bei der Herstellung von Lochmasken- und Schlitzmasken-Farb-CRTs angewendet, bei denen der Bildschirm aus einer Anordnung mehrfarbiger Punkte oder Streifen besteht. In diesem Verfahren wird eine Aufschlämmung eines Einfarben-Phosphors in einem photoempfindlichen Harz zu Beginn als eine zusammenhängende Schicht auf die Glastafel schleuderbeschichtet. Die Beschichtung wird einer Ultraviolet-(UV)-Strahlung aus einer Punktquelle durch die Öffnungen einer Lochmaske ausgesetzt und dadurch die belichteten Bereiche in Wasser unlöslich gemacht. Die nicht belichteten Bereiche werden durch Waschen mit Wasser entfernt, um eine Phosphorabbildung auf der Glastafel auszubilden. Dieses Abbildungsverfahren wird dann mindestens zweimal unter Verwendung von Phosphoren unterschiedlicher Farben wiederholt, um grüne, blaue und rote Phosphormuster zu erzeugen. Ein Bestäubungsverfahren wird ebenfalls manchmal zur Herstellung mehrfarbiger Lochmasken-CRTs angewendet. Bei dem Bestäubungsverfahren wird dasselbe Grundverfahren wie vorstehend beschrieben mit der Ausnahme angewendet, daß trockener Phosphor auf die feuchte photoempfindliche Beschichtung vor der Abbildung durch Bestäubung aufge-

bracht wird. Die Belichtung des Bildschirms mittels UV-Strahlung durch die Lochmaskenöffnungen immobilisiert die Phosphorbeschichtung in den belichteten Bereichen. Dieses Verfahren wird dann wiederholt, bis alle drei Farb-Phosphormuster auf der Glasplatte ausgebildet sind. Die Hauptgesichtspunkte bei diesen Verfahren sind der Kompromiß zwischen der Stiftlochbildung und der Kontamination durch andere Phosphore in dem Abwaschschnitt. Wenn eine starke Spülung angewendet wird, können sich Stiftlöcher bilden, und wenn eine schwache Spülung verwendet wird, können die Farbphosphore nicht vollständig von den nicht belichteten Bereichen abgewaschen werden. Ein alternatives Verfahren verwendet ein Harz, das durch Lichteinwirkung klebrig gemacht werden kann. In diesem Verfahren wird die photoempfindliche Schicht vor der Abscheidung des Phosphors mit UV-Strahlung belichtet. Der Phosphor haftet nur an den klebrig gemachten Abbildungsbereichen. Wieder ist der Hauptgesichtspunkt bei diesem Verfahren die Kontamination durch andersfarbige Phosphore.

[0007] Für Anwendungen, welche hochdichte, monochrome Phosphorbildschirme mit kleinen Partikeln erfordern, wird typischerweise ein Abscheideverfahren angewendet. In diesem Verfahren werden die Phosphorpulver in einem polaren organischen Lösungsmittel suspendiert und kationische Zusätze werden auf die Oberfläche des Phosphors adsorbiert. Ein negatives Potential wird an ein in die Lösung eingetauchtes leitendes Substrat in Bezug auf eine parallel zum Substrat gehaltene negative Elektrode angelegt. Das sich ergebende elektrische Feld bewirkt daß die positiv geladenen Phosphorpartikel zu dem Substrat wandern und somit die Oberfläche beschichten.

[0008] Eine solche Anwendung, welche einen hochdichten Phosphorbildschirm benötigt, ist die medizinische Röntgen-Bildgebung. Diese Bildschirme weisen üblicherweise Phosphor in einem Binder auf einer Trägerschicht auf. Die Phosphore absorbieren die Röntgenstrahlung mit einem höheren Wirkungsgrad als Silberhalogenid, welches normalerweise für die Hardcopyausgabe radiographischer Abbildungen verwendet wird. Die Phosphore absorbieren nicht nur Röntgenstrahlen mit einer effizienten Rate, sondern können auch phosphoreszieren, indem sie Strahlung bei einer anderen Wellenlänge als der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, welche der Phosphor absorbierte, emittieren. Abhängig von der chemischen Natur und den Eigenschaften des Phosphors kann die emittierte Strahlung im wesentlichen bei jeder Wellenlänge zwischen und einschließlich dem infraroten und ultravioletten Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums liegen. Silberhalogenid absorbiert von Natur aus Strahlung bei den ultravioletten und nahen blauen Wellenlängen und kann spektral sensibilisiert werden, so daß es effizient Strahlung in anderen Abschnitten der ultravioletten, sichtbaren und infraroten Bereiche des elektromagnetischen Spektrums absorbiert. Durch eine Belichtung des Phosphorbildschirms mit Röntgenstrahlen, wobei der Phosphorbildschirm im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Bereich emittiert, und mit einer Silberhalogenidemulsion, die spektral auf die Wellenlänge der Emission des Phosphorbildschirms sensibilisiert und optisch dem Phosphorbildschirm zugeordnet ist, kann der Gesamtwirkungsgrad des Röntgen-Bildgebungssystems stark verbessert werden. Diese ermöglicht die Anwendung niedrigerer Röntgenstrahlungsdosen während der Belichtung des Objekts.

[0009] Die Anwendung derartiger Phosphore ist im Fachgebiet allgemein bekannt, wie es durch solche Patente wie die U.S. Patente Nr. 3,883,747 und 4,204,125 exemplifiziert wird, bei denen eine direkte Emission phosphoreszierender Strahlung bei Röntgenstrahlungssimulation stattfindet, und den U.S. Patenten Nr. 3,859,527 und 5,164,224, bei denen eine Belichtung mit Röntgenstrahlen, eine Speicherung der absorbierten Energie durch den Phosphor und eine anschließende Stimulation durch Stimulationsstrahlung stattfindet, um den Phosphor zu veranlassen, die gespeicherte Energie als Strahlung im Bereich von UV bis Infrarot zu emittieren. Diese Phosphore sind wirtschaftlich erfolgreich und bieten einen erheblichen Vorteil für das Fachgebiet der Radiographie. In diesen Systemtypen gibt es jedoch einen Kompromiß zwischen Geschwindigkeit und Schärfe. Um mehr Röntgenstrahlen zu absorbieren und mehr Licht zu absorbieren kann der Bildschirm selbst dicker gemacht werden. Aber in diesem Falle wird innerhalb der Dicke des Bildschirms erzeugtes Licht von den Phosphorkörnern in einem größeren Maße gestreut, und dadurch die auf dem Film aufgezeichnete sich ergebende Abbildungsschärfe vermindert. Umgekehrt ist zur Verbesserung der Schärfe ein dünnerer Bildschirm wünschenswert, wobei dieses aber das Röntgenstrahlungsabsorptionsvermögen verringert, und letztlich eine höhere Dosis für den Patienten oder das bestrahlte Objekt erfordert.

[0010] Es wurden bereits viele Verfahren zur Verbesserung der Abbildungsqualität, insbesondere der Schärfe von Abbildungen von Phosphorbildschirmen ohne nachteilige Auswirkung auf die Empfindlichkeit oder die Geschwindigkeit des Systems vorgeschlagen. Reflektive Teilchen, Farbstoffe, Pigmente und andere Licht beeinflussende Materialien wurden als Zusätze zu Phosphorschichten vorgeschlagen, um die Schärfe zu verbessern, wie es in EP-A-102 790 (pulverisiertes Glas), in der Japanischen Anmeldung 146,447/1980 (weiße Pigmente), in der Japanischen Patenanmeldung 16-3,500,1980 (Färbungsmittel), und EP-A-175 578) (Sputtern oder Vakuumaufdampfung von Phosphoren) dargestellt ist.

[0011] Die Aufgabe dieser Verfahren besteht hauptsächlich in Bereitstellung einer hohen Konzentration von Leuchstoffen bzw. Phosphoren in der aktiven Schicht des Bildschirms und in der Bereitstellung eines Bildschirms mit gleichmäßigen Eigenschaften. Das U.S. Patent Nr. 5,306,367 erzeugt einen Speicher-Phosphorbildschirm durch die Verteilung von Phosphorpartikeln in einem mit einem Lösungsmittel verdünnten thermo-

plastischen Binder, beschichtet dann das Gemisch, trocknet es zur Beseitigung des Lösungsmittels und preßt die Beschichtung bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Binders. Das U.S. Patent Nr. 5,296,117 scheidet Phosphorpartikel in einem Binder durch elektrophoretische Abscheidung einer Dispersion der Phosphorpartikel in einer Lösung eines polymerischen Binders ab. Die Lösung wird auf ein Substrat beschichtet, getrocknet und der Phosphorbildschirm somit erzeugt. Jedes von diesen Systemen hat einige Vorteile gezeigt, aber es ist immer noch erheblicher Raum für Verbesserungen in der Schärfe radiographischer Phosphorbildschirme vorhanden. Insbesondere ist es erwünscht, komplizierte Abscheidungsverfahren zu eliminieren, welche teuer sein können, die Verwendung von Lösungsmitteln zu eliminieren, welche umweltschädlich sein können, und hohe Verarbeitungstemperaturen zu eliminieren oder reduzieren.

[0012] Es wurden bereits einige Versuche unternommen, ein Verfahren zur direkten Übertragung einer Phosphorabbildung auf eine Glasplatte unter Verwendung eines(r) Thermotransferbandes oder -folie und eines Thermodruckkopfes bereitzustellen. Beispiele dieser Aufbringungsart sind in den Japanischen Anmeldungen Nr. 63-02270A, 62-67416A und 84-02046B beschrieben. Der Vorteil dieses Aufbringungsverfahrens ist die selektive Plazierung des Phosphors auf dem Substrat. Die Verwendung eines Thermodruckkopfes schränkt jedoch die Zusammensetzung, Form und Konfiguration des verwendeten Substrats ein und erzeugt durch die Größe des Druckkopfes beschränkte Abbildungen mit niedriger Auflösung, macht die Steuerung der Lagegenauigkeit benachbarter Phosphore schwierig, und verringert den Durchsatz hergestellter Materialien wegen der niedrigen Geschwindigkeit der Druckköpfe. Beispielsweise muß das Substrat eben sein, um eine gleichmäßige Übertragung der Abbildung zu ermöglichen. Zusätzlich sind Thermodruckköpfe derzeit in ihrer Größe beschränkt und stellen eine praktische Einschränkung in der Reduzierung der Größe des Druckkopfs dar.

[0013] Die Japanische Patentanmeldung Nr. 62-95670A beschreibt eine Thermotransfervorrichtung, welche eine leitende Filmschicht innerhalb des Aufbaus verwendet. Das Transferelement wird mittels über dem Element installierten Elektroden abgebildet. Diese Vorrichtung leidet unter derselben Einschränkung wie die herkömmlichen Thermotransferelemente dahingehend, daß das Substrat eben sein muß, um eine gleichmäßige Übertragung der Abbildung zu erzielen.

[0014] Es besteht ein Bedarf nach einem effizienten Trockenverfahren zur Ausbildung eines emittierenden Materials oder einer Leuchtstoff- bzw. Phosphorabbildung bei einer Vielfalt von Substratgrößen und -konfigurationen. Zusätzlich besteht ein Bedarf nach Materialien, die eine hohe Auflösung und eine große Anregungsdichte erzeugen können, um die steigenden Anforderungen in der Herstellung von hochauflösenden Fernsehgeräten, Feldemissionsdisplays und anderen Hybriddisplaytechniken zu erfüllen.

[0015] Die zunehmende Verfügbarkeit und Anwendung von Kompaktlasern mit höherer Ausgangsleistung, Halbleiterlichtquellen, Laserdioden und anderen Strahlungsquellen, welche im ultravioletten, sichtbaren und insbesondere im nahen infraroten Bereichen des elektromagnetischen Spektrums emittieren, haben die Anwendung dieser Quellen als Energiequelle als gangbare Alternativen zu dem Thermodruckkopf ermöglicht. Die Anwendung einer Strahlungsquelle, wie z. B. eines Lasers oder einer Laserdiode, als Abbildungsquelle ist eines der primären und bevorzugten Mittel zur Übertragung elektronischer Information auf ein Bildaufzeichnungsmedium. Die Verwendung einer Strahlung zur Belichtung des Mediums stellt eine höhere Auflösung und mehr Flexibilität in der Formatgröße der Endabbildung als die herkömmlichen Thermodruckkopf-Abbildungs-systeme bereit. Zusätzlich stellen Strahlungsquellen, wie z. B. Laser und Laserdioden den Vorteil einer Elimination der schädlichen Effekte aus dem Kontakt des Mediums mit der Wärmequelle bereit. Die Größe, Form, Energie und Dauer der Punktverweilzeit können ohne weiteres entsprechend den Notwendigkeiten des spezifischen Verfahrens und der verwendeten Materialien gesteuert werden. Verschiedene thermische Abbildungsmaterialien und Verfahren sind in den U.S. Patenten Nr. 5,171,650, 5,156,938, der GB Patentanmeldung 2 083 726 A und in der Japanischen Kokai Patentveröffentlichung Sho 63[1988]-60793 dargestellt.

[0016] Die U.S. Patente Nr. 5,171,650, und 5,156,938 offenbaren ein Informationsumdrucksystem und -verfahren, in welchen Materialien angetrieben von einer Spenderschicht auf eine Empfängerschicht übertragen bzw. umgedruckt werden. Unter den vielen aufgelisteten Materialien, welche in diesem Informationsumdrucksystem transferiert werden könnten, befinden sich lumineszierende Materialien (U.S. Patent Nr. 5,171,650, Spalte 13, Zeilen 8–23) und Phosphore (z. B. in dem U.S. Patent Nr. 5,278,023). Die Phosphore sind in der breiten Klasse von Materialien enthalten, welche eine Informationsdichte bei der Übertragung bereitstellen, und werden, obwohl sie als die für Fernseh- und medizinische Bildgebungszwecke verwendeten Phosphortypen beschrieben werden, nicht zur Beschichtung einer Gesamtoberfläche übertragen, sondern dienen zur Verteilung in einem Information tragenden Muster.

[0017] Das U.S. Patent Nr. 5,171,650 offenbart Verfahren und Materialien für eine thermische Bilderzeugung unter Anwendung einer "Ablations- bzw. Abschmelztransfer"-Technik. Das in dem Abbildungsverfahren verwendete Spenderelement weist eine Auflage, eine dynamische Ablösungzwischenschicht und eine ablative Trägeroberschicht auf, die ein Färbemittel enthält. Sowohl die dynamische Ablöseschicht als auch die Farbträgerschicht können einen Infrarot-absorbierenden (Licht/Wärme-Umwandlung) Farbstoff oder ein solches Pigment aufweisen. Eine farbige Abbildung wird durch Planierung des Spenderelementes in einem engen Kontakt zu einem Empfänger und dann durch Bestrahlung des Spenders mit einer kohärenten Lichtquelle in ein Abbil-

dungsmuster abgebildet. Die gefärbte Trägerschicht wird gleichzeitig abgelöst und von der dynamische Ablöseschicht in den Lichtauftreffbereichen weggestoßen und erzeugt dabei eine farbige Abbildung auf dem Empfänger.

[0018] EP-A-0 562 952 offenbart ablative Abbildungselemente, welche ein Substrat aufweisen, das auf einem Abschnitt mit einer energieempfindlichen Schicht mit einem Glycidylazidpolymer in Kombination mit einem Strahlungsabsorber beschichtet ist. Zu dargestellten Abbildungsquellen zählen infrarote, sichtbare und ultraviolette Laser. Festkörperlaser wurden als Belichtungsquellen offenbart, obwohl Laserdioden nicht spezifisch erwähnt wurden. Diese Anwendung befaßt sich primär mit der Herstellung von Relief- bzw. Hochdruckplatten und lithographischen Platten durch Ablation bzw. Abschmelzen der energieempfindlichen Schicht. Es wurde keine spezifische Erwähnung einer Nutzung für eine thermische Stoffübertragung gemacht.

[0019] Das U.S. Patent Nr. 5,308,737 offenbart die Verwendung von schwarzen Metallschichten auf polymerischen Substraten mit Gas-erzeugenden Polymerschichten, welche relativ große Gasvolumina bei Bestrahlung erzeugen. Das schwarze Metall (z. B. schwarzes Aluminium) absorbiert wirksam die Strahlung und wandelt sie in Wärme für die Gas-erzeugenden Materialien um. Man beobachtet in den Beispielen, daß in einigen Fällen das schwarze Metall von dem Substrat entfernt wurde, was eine positive Abbildung auf dem Substrat hinterläßt.

[0020] Das U.S. Patent Nr. 5,278,023 offenbart Laser-adressierbare Thermotransfermaterialien zur Erzeugung von Farbantransferieren, Druckplatten, Filmen, gedruckten Leiterplatten und anderer Medien. Die Materialien enthalten ein Substrat, das obenauf mit einer Treibsicht beschichtet ist, wobei die Treibsicht ein Material enthält, das Stickstoffgas ( $N_2$ ) bei einer Temperatur bevorzugt kleiner als 300°C erzeugen kann; einen Strahlungsabsorber und ein Thermostoff-Transfermaterial. Das Thermostoff-Transfermaterial kann in die Treibsicht oder in eine zusätzliche auf der Treibsicht aufgebrachten Schicht eingebaut sein. Der Strahlungsabsorber kann in einer der vorstehend erwähnten Schichten oder in einer getrennten Schicht zur Erzielung einer lokalisierten Erwärmung der Antriebsschicht mittels einer elektromagnetischen Energiequelle, wie z. B. einem Laser, verwendet werden. Bei Erwärmung durch Laser wird das Transfermaterial durch die schnelle Expansion des Gases zum Rezeptor getrieben. Das Thermostoff-Transfermaterial kann beispielsweise Pigmente, Tonerpartikel, Harze, Metallpartikel, Monomere, Polymere, Farbstoffe oder Kombinationen davon enthalten. Ferner ist ein Verfahren zur Erzeugung einer Abbildung sowie eines dadurch hergestellten Abbildungsgegenstandes offenbart.

[0021] Laser-induzierte Stoffumdruckverfahren haben den Vorteil sehr kurzer Erwärmungszeiten (Nanosekunden bis Mikrosekunden); dagegen sind die herkömmlichen thermischen Stofftransferverfahren wegen der längeren Verweilzeiten (Millisekunden), die zur Erwärmung des Druckkopfes und Übertragung der Wärme auf den Spender erforderlich ist, relativ langsam. Die unter Laser-induzierten Ablationsabbildungsbedingungen erzeugten transferierten Abbildungen sind oft fragmentiert (da sie von der Oberfläche als Teilchen oder Fragmente abgestoßen werden).

[0022] EP-A-0 641 008 offenbart ein Verfahren zum Ausbilden eines fluoreszierenden Films auf einem Glassubstrat, insbesondere auf einer Frontplatte einer Kathodenstrahlröhre, und ein für ein derartiges Verfahren verwendetes Transfermaterial. In dem Verfahren gemäß EP-A-0 641 008 werden in einem Binder angeordnete partikelförmige anorganische elektrolumineszente Materialien thermisch auf eine Platte übertragen. JP-A-63 089 385 beschreibt ein phosphoreszierendes thermisches Transfermedium, bei dem eine phosphoreszierende Transferschicht direkt oder durch eine Trennmittelschicht auf einem Basisfilm ausgebildet wird.

[0023] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Erzeugung und selektiven Übertragung eines emittierenden Materials in Gleichförmigkeit (d. h., in einer gleichmäßigen Verteilung oder zusammenhängenden Verteilung von Partikeln) auf Substrate unter Anwendung Laser-adressierter thermischer Abbildungstechniken zum Herstellen eines(r) hochauflösenden emittierenden Bildschirms und Platte bereit. Solche Bildschirme und Platten umfassen Kathodenstrahlröhren (CRTs), Feldemissionsdisplays (FEDs), Elektrolumineszenzdisplays (ELs), Plasmadisplays (PDPs), Vakuumfluoreszenzdisplays (VFDs), Röntgenverstärkungs-Bildschirme und dergleichen. Die vorliegende Erfindung betrifft ein emittierendes Thermotransferelement, das ein Substrat aufweist, auf dem (a) eine Licht/Wärme-Umwandlungsschicht, (b) eine optionale Zwischenschicht, (c) eine Thermotransferschicht mit einer Beschichtung aus organischem Elektrolumineszenzmaterial, und (d) optional eine Kleberbeschichtung beschichtet ist, und das Verfahren der Übertragung des emittierenden Materials auf ein Substrat in gleichmäßiger Verteilung des emittierenden Materials so, daß eine Platte mit gleichmäßigen Emissionen durch das Transferverfahren hergestellt werden kann. Mit "gleichmäßig" ist gemeint, daß jeder Typ transferierten emittierenden Materials (wenn ein oder mehrere emittierende Materialien beispielsweise bei der Herstellung einer Farbkathodenstrahlröhre transferiert werden) ausreichend gleichmäßig über die Oberfläche der Empfängerfläche bei der Erzeugung der emittierenden Platte verteilt ist, so daß bei Flutstimulation der gesamten Oberfläche der emittierenden Platte kein sichtbares Informationsmuster in den Emissionen erzeugt wird. Dieses ist eine statistisch gleichmäßige oder gleichförmige Verteilung von Material. Beispielsweise gibt es bei der Abscheidung eines Farb-CRT-Bildschirms drei zusammenhängende Phosphorflächen und eine schwarze Matrix zwischen jeder von den zusammenhängenden Phosphorflächen. Bei Betrachtung unter ei-

nem Mikroskop könnten diskrete Partikel oder Bereiche gleichmäßig verteilter individueller Phosphore unterschieden werden, da die Phosphore in einem gewissen Grad in der Ausrichtung variieren, auch wenn statistisch sogar über kleine Abmessungen (z. B. kleiner 0,1 mm, insbesondere kleiner als 0,05 mm) eine gleichförmige Verteilung individueller Partikeltypen vorliegt.

[0024] Es ist in hohem Maße unerwartet, daß Phosphore thermisch mittels Hochenergie-Abbildungsstrahlung transferiert werden können und ihre hochqualitative Phosphoreszenzemissionsfähigkeit beibehalten. Dieses gilt insbesondere für die ablativen herkömmlichen Transfersysteme, wie sie vorstehend mit dem U.S. Patent Nr. 5,308,737 und anderen dargestellt wurden. Diese Systeme transferieren Materialien angetrieben oder explosionsartig, wobei eine Beschädigung von Kristallen oder ein Zerbrechen von Partikeln angenommen werden könnte. Es ist allgemein bekannt, daß ein Zerbrechen oder eine hohe Beanspruchung von Phosphoren deren Wirkungsgrad reduzieren oder deren Emissionsspektrum verändern kann. Diese wäre natürlich in der Ausbildung einer emittierenden Anordnung unerwünscht.

[0025] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Verwendung einer zusammenhängend emittierenden Anordnung auf einem Empfänger unter Anwendung des vorstehend beschriebenen Thermotransferelementes durch Stimulation nur selektierter Bereiche auf der gleichmäßig beschichteten Platte bereit. Eine gleichförmige Beschichtung bedeutet, daß die Beschichtung ausreichend gleichmäßig über die Empfängeroberfläche bei der Erzeugung der emittierenden Platte verteilt wird, so daß bei einer Flutstimulation der gesamten Oberfläche der emittierenden Platte kein sichtbares Informationsmuster in den Emissionen vorhanden ist. Mit "sichtbar" ist eine Überprüfung mit dem bloßen Auge aus einem Abstand nicht unter 0,5 m gemeint. Diese Beschichtungen enthalten keine Information in sich selbst, sondern sind lediglich die digital zugängliche Abscheidung der emittierenden Materialien. Eine gleichmäßige Beschichtung auf einen Empfänger wird durch (a) Plazieren eines Empfängers und der Thermotransferschicht des vorstehend beschriebenen Thermotransferelementes in engen Kontakt, (b) Belichten des Thermotransferelementes aus emittierendem Material in einer gleichmäßigen Musterverteilung mit einer Strahlungsquelle, und (c) dem gleichmäßigen Muster entsprechendes Transferieren der emittierenden Thermotransferschicht auf den Empfänger transferiert, so daß eine gleichmäßig verteilte Musterbeschichtung des transferierten emittierenden Mittels auf der Auflage erzeugt wird. Diese gleichmäßigen Muster weisen bevorzugt eine Fläche von mindestens 1 cm<sup>2</sup>, bevorzugter 2 cm<sup>2</sup> und noch bevorzugter 5 cm<sup>2</sup>, wenn sie in zusammenhängenden Zeilen ausgebildet werden. Die Quadratflächen dieser Seitenabmessungen sollen ebenfalls z. B. 1 cm<sup>2</sup>, 4 cm<sup>2</sup>, 25 cm<sup>2</sup> von zusammenhängenden Flächen einer Phosphorpartikelverteilung sein. Optional kann der Schritt (c) eine ausreichende Anzahl von Malen mit unterschiedlichen emittierenden Thermotransferspendern wiederholt werden, um gleichmäßige Beschichtungen mehrerer emittierender Mittel auf derselben Auflageschicht von mindestens 1 cm<sup>2</sup> zu erzeugen. In einer Farbfernseh-Kathodenstrahlröhre können beispielsweise die drei oder mehrere Phosphore jeweils einzeln gleichmäßig über die Oberfläche des Bildschirms verteilt werden. Jeder Phosphor liegt in einer gleichmäßigen (keine Information tragenden) Beschichtung über der Bildschirmoberfläche vor, und die drei Phosphore bilden zusammen eine gleichförmiges, mehrfarbiges emittierendes Muster aus einer Phosphorbeschichtung. Wenn die Thermotransferschicht vernetzbare Materialien enthält, kann ein zusätzlicher Härtungsschritt durchgeführt werden, in welchem das zu übertragende Muster anschließend durch Belichtung mit Wärme oder Strahlung oder Behandlung mit chemischen Härtungsmitteln vernetzt wird. Wenn die Thermotransferschicht thermisch zerlegbare Materialien enthält kann ein Ausbackschritt zur Entfernung organischer Reste durchgeführt werden.

[0026] Emittierende Materialien sind im Fachgebiet allgemein bekannt. Diese sind Materialien, welche Strahlung emittieren, wenn sie nicht-thermisch stimuliert werden (wobei die nicht-thermische Stimulation die Tatsache ausschließt, daß alle Materialien, wenn sie ausreichend erwärmt werden, Strahlung emittieren). In der Praxisumsetzung der vorliegenden Erfindung umfaßt "emittierende Materialien" Materialien, welche photolumineszierend und/oder kathodolumineszierend und/oder elektrolumineszierend sind. Diese emittierende Materialien können (kurzzeitig oder für längere Zeitperioden, wie z. B. Tage) auch Strahlung absorbieren und spontan nach Verstreichen einer Zeit oder auf Stimulation hin Strahlung emittieren, welche sich meßbar in der Wellenlänge oder im Wellenlängenband von der absorbierten Strahlung unterscheidet. Beispielsweise können Röntgenstrahlen verstärkende Phosphore Röntgenstrahlen absorbieren, und UV-, Infrarot- oder sichtbare Strahlung spontan (verstärkende Phosphore) oder nach anschließender Stimulation durch eine dritte Strahlung (Speicherphosphore) emittieren. Kathodenstrahlröhren (CRTs) absorbieren Elektronen und emittieren sichtbare Strahlung. In ELs wird Licht durch Stoßanregung lichtemittierender Zentren in Phosphormaterialien durch Hochenergieelektronen ( $3,204 \times 10^{-17}$  J (200 eV)) erzeugt. In Farbplasmatafeln emittiert eine Gasentladung ultraviolettes Licht, welches einen Phosphor zur Erzeugung von sichtbarem Licht anregt. FEDs verwenden eine Matrix-adressierte Kaltkathodenanordnung, in welcher kathodolumineszierende Phosphore mit Elektronen bestrahlt werden, und sichtbares Licht emittieren.

[0027] Der Ausdruck "in engem Kontakt" bezeichnet einen ausreichenden Kontakt zwischen zwei Oberflächen dergestalt, daß die Übertragung bzw. der Transfer von Materialien während des Transfervorgangs erreicht werden kann, so daß ein ausreichender Transfer von Material innerhalb der Abbildungsstrahlungsadressierten, thermisch stimulierten Bereiche erzeugt wird. Mit anderen Worten, es gibt keine Fehlstellen in den

transferierten Bereichen, welche die transferierte Abbildung in ihrer gedachten Anwendung nicht funktionierend machen. Im Falle von Kathodenstrahlbildschirmen muß die schwarze Matrix die Phosphore umgeben, wird aber auf dem CRT-Fachgebiet als funktional und zusammenhängend betrachtet. Die einzelnen Phosphore können keine ausreichend zusammenhängende Beschichtung für die Zwecke eines wirtschaftlich geeigneten CRT-Systems bilden, aber die drei oder mehr Phosphore tragen dazu bei, eine funktional zusammenhängende Beschichtung auszubilden.

[0028] "Abbildungsenergie" bezeichnet die absorbierte Strahlung, wie z. B. die von einer Blitzlichtlampe oder einem Laser-(oder einer anderen kohärenten Strahlung, entweder von einem Laser oder einem Festkörperemitter, wie z. B. einer Laserdiode oder anderen Quelle)-Energie, die einen Einheitstransfer einer emittierenden Material aufweisenden oder Phosphor aufweisenden Stofftransferschicht von einem Emissionsmaterial aufweisendem oder Phosphor aufweisendem Stofftransferspenderelement auf ein Empfängerelement bewirken kann.

#### Emittierende Displayvorrichtungen

[0029] Werden gemäß der Praxisumsetzung der vorliegenden Erfindung durch die Bereitstellung eines Thermostoff-Transferspenderelementes erzeugt, welches in nachstehender Reihenfolge aufweist: (a) eine Auflage, (b) eine Licht/Wärme-Umwandlungsschicht, (c) eine optionale nicht-transferierbare Zwischenschicht, (d) eine transferierbares emittierendes Material aufweisende Schicht und (e) eine optionale Kleberschicht. Eine oder mehr von den Schichten (b), (c) und (e) kann auf jedem in der Praxisumsetzung der vorliegenden Erfindung verwendeten Thermotransferelement vorhanden sein. Das Verfahren kann im allgemeinen als die nachstehenden Schritte aufweisend beschrieben werden: (i) Plazieren eines Substrats in engen Kontakt mit der transferierbares emittierendes Material aufweisenden Schicht (oder der transferierbaren Schicht und einer darüberliegenden Kleberschicht) des vorstehend beschriebenen Thermotransferelementes, (ii) Bestrahlen von einem oder mehr von dem Thermotransferelement oder dem Empfängerelement (oder eines oder mehrere Abschnitte von jedem, beispielsweise des Substrats, der Transferschicht, der Licht/Wärmeumwandlungsschicht, einer Kleberschicht, usw.) mit Strahlung ausreichender Intensität, um den lokalen Transfer aus dem Thermostoff-Transferelement zu bewirken, und (iii) dadurch die transferierbare emittierendes Material (wie z. B. Phosphor) aufweisende Schicht (und die Kleberschicht, falls vorhanden) in die bestrahlten Bereiche auf das Substrat zu transferieren.

[0030] Die Verwendung von Strahlung und insbesondere kohärenter Strahlung für den Transfer des Phosphors oder des emittierenden Materials erhöht die Auflösung, Lagegenauigkeit und Herstellungsgeschwindigkeit der Bildschirme im Vergleich zum Thermodruckkopfverfahren, wobei der Umfang der Substrate, welche als Empfänger verwendet werden können, in Bezug auf die Form (z. B. gekrümmte oder unregelmäßigen Oberflächen), die Zusammensetzung und Konfiguration des Empfängers erweitert wird.

[0031] Das transferierbare emittierendes Material aufweisende Spenderelement der vorliegenden Erfindung kann erzeugt werden, indem die Schichten eines transferierbares emittierendes Material aufweisenden Spenderelementes (d. h., optional eine oder mehr einer Licht/Wärme-Umwandlungsschicht, einer nicht-transferierbaren Zwischenschicht, einer transferierbaren Kleberschicht, usw.), auf einem Substrat bereitgestellt werden. Das Spendersubstrat kann aus jedem Material aufgebaut sein, das als nützlich für ein Stofftransferspenderelement bekannt ist. Das Spendersubstrat ist im allgemeinen ein festes Plattenmaterial wie z. B. Glas, Keramiken oder Verbundstoffe, oder ein flexibler Film (z. B. ein organischer Polymerfilm, wie z. B. Polyester, Polykarbonat usw.). Das Substrat kann glatt oder rauh, transparent, opak, lichtdurchlässig, plattenförmig oder nicht plattenförmig sein. Zu Beispielen von geeigneten Filmsubstraten zählen Polyester, insbesondere Polyethylen-terephthalat (PET) Polyethylen-naphthalat (PEN), Polysulfone, Polystyrole, Polycarbonate, Polyimide, Polyamide, Zelluloseester, wie z. B. Zelluloseacetat, und Zellulosebutyrate, Polyvinylchloride und Abkömmlinge davon, und Kopolymere, welche eines oder mehrere der vorstehenden Material aufweisen. Das Polymersubstrat weist im allgemeinen eine Dicke von 1 bis 200 µm, bevorzugter 2 bis 50 µm auf. Starre Glas- oder Keramiksubstrate weisen im allgemeinen eine Dicke von 20 bis 1000 µm oder mehr auf.

[0032] Die transferierbare emittierendes Material aufweisende Schicht kann organische Binder enthalten. Der Binder kann ein beliebiger aus einer Anzahl bekannter Polymere, wie z. B. warmgehärteter, wärmehärtbarer oder thermoplastischer Polymere einschließlich Acrylaten (eingeschlossen Methacrylate, Mischungen, Gemische, Kopolymere, Terpolymere, Tetrapolymere, Oligomere, Makromere, usw.) Epoxidharzen (ebenfalls eingeschlossen Kopolymere, Mischungen, Gemische, Terpolymere, Tetrapolymere, Oligomere, Makromere, usw.), Silane, Siloxane (mit allen Typen und Varianten davon) und polymerisierbare Zusammensetzungen, die Gemische dieser polymerisierbaren aktiven Gruppen (z. B. Epoxy-Siloxane, Epoxy-Silane, Acryloyl-Silane, Acryloyl-Siloxane, Acryloyl-Epoxide usw.) aufweisen. In einer Ausführungsform enthält die transferierbare emittierendes Material aufweisende Transferschicht einen wärmehärtbaren Binder. Nachdem die transferierbare emittierendes Material aufweisende Transferschicht auf das Empfängermaterial transferiert ist, kann der wärmehärtbare Binder beispielsweise durch Aussetzen des wärmehärtbaren Binders an Wärme, eine geeignete Strah-

lungsquelle oder ein chemisches Härtungsmittel wie es für den spezifischen wärmehärtbaren Binder zutrifft, vernetzt werden. In einigen Anwendungen kann es erwünscht sein, den Binder aus der emittierendes Material aufweisenden Schicht anschließend an die Übertragung auf den Empfänger zu entfernen. In diesen Fällen ist es erwünscht, Bindermaterialien zu verwenden, welche beispielsweise leicht unter Anwendung von Wärme, Strahlung und/oder chemischen Ätzmitteln entfernt werden können.

[0033] Das transferierbare emittierendes Material oder Phosphor aufweisende Spenderelement kann Bestandteile aufweisen, die als nützlich für Stofftransferspenderelemente bekannt sind. Dispergentien, grenzflächenaktive Stoffe bzw. Tenside und andere Zusätze (Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Aufheller, weiße Pigmente, reflektive Partikel, Farbstoffe, Beschichtungshilfen, Antistatikmittel, usw.) können mit enthalten sein, um die Dispersion der emittierenden Materialien zu unterstützen, oder der transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Schicht andere gewünschte Eigenschaften zu verleihen, wie es dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist. Besonders erwünscht ist der Einschluß fluorierter Tenside und Schmiermittel, welche die glatte und saubere Übertragung des emittierenden Materials von dem Spender auf den Empfänger erleichtern. Das transferierbare emittierendes Material aufweisende Spenderelement kann optional Licht absorbierendes Material aufweisen, das die Abbildungsstrahlung absorbiert, und diese Energie in Wärmeenergie umwandelt. Das Licht absorbierende Material kann jedes Material sein, das einen Teil der einfallenden Abbildungsstrahlung absorbiert, die Strahlungsenergie in Wärmeenergie umwandelt und dadurch die Übertragung der transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Schicht von dem Spenderelement auf das Empfängerelement erleichtert. Zu Beispielen von Materialien, die als Licht absorbierende Materialien nützlich sein können, zählen geeignet absorbierende Farbstoffe (d. h., diejenigen, die Licht bei den ultravioletten, infraroten usw. Wellenlängen absorbieren), Binder oder andere polymerische Materialien, organische oder anorganische Pigmente, die ein "Schwarzer Körper"- oder ein nicht-"Schwarzer-Körper"-Absorber sein können, Metalle oder Metallfilme oder andere geeignete Absorptionsmaterialien.

[0034] Zu Beispielen von Farbstoffen, die sich als nützliche Licht absorbierende Materialien herausgestellt haben, zählen Farbstoffe, die Licht im infraroten Bereich des Spektrums absorbieren. Diese sind zum Beispiel in Matsuoka, M. Infrared Absorbing Materials, Plenum Press, New York, 1990, in Matsuoka, M., Absorptions Spectra of Dyes for Diode Lasers, Bunshin Publishing Co., Tokio 1990, in den U.S. Patenten Nr. 4,772,583, 4,833,124, 4,912,083, 4,942,141, 4,948,776, 4,948,777, 4,948,778, 4,950,639, 4,940,640, 4,952,552, 5,023,229, 5,024,990, 5,286,604, 5,340,699, 5,401,607 und in den Europäischen Patenten Nr. 321,923 und 568,993 beschrieben. Weitere Farbstoffe sind in Bello, K. A. et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 452 (1993) und in dem U.S. Patent Nr. 5,360,694 beschrieben. Von American Cyanamid oder von Glendale Protective Technologies unter der Bezeichnung IR-99, IR-126 und IR-165 verkauften IR-Absorber können ebenfalls gemäß Offenbarung im U.S. Patent Nr. 5,156,938 verwendet werden. Zusätzlich zu herkömmlichen Farbstoffen beschreibt das U.S. Patent Nr. 5,351,617 die Verwendung von IR-absorbierenden leitenden Polymeren als Licht absorbierende Materialien.

[0035] Weitere Beispiele bevorzugter Licht absorbierender Materialien umfassen organische und anorganische Absorptionsmaterialien wie z. B. Ruß, Metalle, Metalloxide oder Metallsulfide und andere bekannte Pigmente und Absorber. Repräsentative Metalle umfassen die Metalelemente der Gruppen Ib, IIB, IIIa, IVa, IVb, Va, Vb, VIa, VIb und VIII der Periodentabelle sowie deren Legierungen oder deren Legierungen mit Elementen der Gruppe Ia, IIa, und IIIb oder Gemische davon. Zu besonders bevorzugten Metallen zählen Al, Bi, Sn, In oder Zn und deren Legierungen oder deren Legierungen mit Elementen der Gruppen Ia, IIa und IIIb der Periodentabelle, oder Verbundstoffe oder Gemische davon. Zu geeigneten Verbundstoffen dieser Metalle zählen Metalloxide und Sulfide von Al, Bi, Sn, In, Zn, Ti, Cr, Mo, W, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zr und Te und Gemische davon.

[0036] Das lichtabsorbierende Material kann einer oder mehreren von den Komponenten des transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Spenderelementes (z. B. dem Substrat, der transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Schicht, usw.) zugesetzt werden.

[0037] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das lichtabsorbierende Material in dem transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Spenderelement als eine getrennte Schicht vorhanden sein, welche hierin als eine "Licht/ Wärme-Umwandlungsschicht" (LTHC) bezeichnet wird. Die Licht/Wärme-Umwandlungsschicht kann bevorzugt eine oder mehrere Schichten organischer oder anorganischer Materialien enthalten, welche Abbildungsstrahlung absorbieren. Die Licht/ Wärme-Umwandlungsschicht besteht bevorzugt aus Materialien, die thermisch stabil sind. Bevorzugt bleibt die Licht/Wärme-Umwandlungsschicht während des Abbildungsvorgangs im wesentlichen intakt. Diese Licht/Wärme-Umwandlungsschichten können zu 100% aus Licht absorbierenden Materialien bestehen; z. B. wenn die Licht/Wärme-Umwandlungsschicht in der Form eines Metallfilms vorliegt. Metallische Licht/Wärme-Umwandlungsschichten können bevorzugt eine Dicke in dem Bereich von 0,001 bis 10 µm, bevorzugter im Bereich von 0,002 bis 1,0 µm aufweisen.

[0038] Alternativ kann eine Licht/Wärme-Umwandlungsschicht Teilchen von Licht absorbierendem Material (z. B. Ruß) in einem Binder verteilt bzw. dispergiert, enthalten. Der Binder kann irgendeiner aus einer Anzahl bekannter Film bildender Polymere, wie z. B. warmgehärteter, wärmehärtbarer oder thermoplastischer Poly-

mere, einschließlich Phenolharzen (z. B. Novolak- und Resolharzen), Polyvinylacetaten, Polyvinylidenchloriden, Polyacrylaten, Zelluloseestern und Estern, Nitrozellulosen, Polycarbonaten und Gemischen davon bestehen. Bevorzugt wird dieser Typ einer Licht/Wärme-Umwandlungsschicht in einer Trockendicke von 0,05 bis 5,0 µm, bevorzugter 0,1 bis 2,0 µm beschichtet.

[0039] Angrenzend an die optionale LTHC-Schicht ist eine optionale nicht transferierbare Zwischenschicht aufgebracht. Beispiele geeigneter Zwischenschichten sind in dem gleichzeitig anhängigen U.S. Patent Nr. 5,725,989 beschrieben. Der Einbau einer zwischen der Licht/Wärme-Umwandlungsschicht und der transferierbaren emittierenden Material aufweisenden transferierbaren Schicht angeordneten Zwischenschicht verringert das Ausmaß der Kontamination der sich ergebenden transferierten Abbildung aus der Licht/Wärme-Umwandlungsschicht und verringert den Anteil der Störung, der sich in der transferierten Abbildung ergibt. Die Zwischenschicht kann entweder ein organisches oder anorganisches Material sein. Um die Beschädigung und Verschmutzung der sich ergebenden transferierten emittierenden Material aufweisenden Abbildung zu minimieren, ist die Zwischenschicht bevorzugt eine zusammenhängende Beschichtung, welche eine hohe Wärmebeständigkeit aufweist und während des Abbildungsprozesses intakt und mit der LTHC-Schicht in Kontakt bleibt. Zu geeigneten organischen Materialien zählen sowohl warmgehärtete (vernetzte) als auch thermoplastische Materialien. Die Zwischenschicht kann bei Wellenlänge der abgegebenen Abbildungsstrahlung entweder durchlässig oder reflektiv sein.

[0040] Zu geeigneten die in einer Zwischenschicht nützlichen warmgehärteten Harzen, zählen sowohl Wärme- als auch Strahlungs-vernetzte Materialien, wie z. B. vernetzte Poly(meth)acrylate, Polyester, Epoxide, Polyurethane usw.. Für eine leichte Aufbringung werden die warmgehärteten Materialien üblicherweise auf die Licht/Wärme-Umwandlungsschicht als thermoplastische Vorläuferschichten beschichtet und anschließend zur Ausbildung der gewünschten vernetzten Zwischenschicht vernetzt. Zu Klassen geeigneter Thermoplaste zählen Polysulfone, Polyester, Polyimide, usw. und können auf die Licht/ Wärme-Umwandlungsschicht unter Anwendung herkömmlicher Beschichtungstechniken (Lösungsbeschichtung, usw.) beschichtet werden. Die optimale Dicke der Zwischenschicht ist durch die minimale Dicke bestimmt, bei welcher die Übertragung der Licht/Wärme-Umwandlungsschicht und die Verzerrung der übertragenen Schicht eliminiert sind, typischerweise zwischen 0,05 und 10 µm.

[0041] Zu geeigneten anorganischen Materialien zur Verwendung als Zwischenschichtmaterialien zählen Metalle, Metalloxide, Metallsulfide, anorganische Kohlenstoffbeschichtungen, usw., welche bei der Wellenlänge der Abbildungsstrahlung hoch durchlässig sind und auf die Licht/Wärme-Umwandlungsschicht unter Anwendung herkömmlicher Techniken (z. B. Vakuum-Sputtern, Vakuumaufdampfung, Plasmastrahl, usw.) aufgebracht werden können. Die optimale Dicke wird durch die minimale Dicke bestimmt, bei welcher die Übertragung der Licht/Wärme-Umwandlungsschicht und die Verzerrung der übertragenen Schicht eliminiert werden, typischerweise zwischen 0,01 und 10 µm.

[0042] Optional können andere nicht-emittierendes Material aufweisende Transferschichten bei dem Spender vorhanden sein, um eine zusätzliche Funktionalität in den durch Abbildungsstrahlung transferierten Bereichen zu erzeugen. Von speziellem Interesse wäre es, über ein Klebermaterial und Pigmente (z. B. rote, grüne und/oder blaue Pigmente) in der Phosphormatrix oder in der Oberfläche, welche an der Empfängeroberfläche (z. B. an gekrümmtem Glas) anhaftet, zu verfügen.

[0043] Optional kann das transferierbare emittierendes Material aufweisende Spenderelement mit einem Kleber beschichtet werden, welcher die Übertragung der transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Schicht auf den Empfänger erleichtert.

[0044] Während der Belichtung durch die Abbildungsstrahlung kann es wünschenswert sein, die Ausbildung von Interferenzmustern aufgrund von Mehrfachreflexionen aus dem abgebildeten Material zu minimieren. Dies kann durch verschiedene Verfahren erreicht werden. Das üblichste Verfahren ist die wirksame Aufrauhung der Oberfläche des thermisch abbildbaren Elementes im Maßstab der einfallenden Abbildungsstrahlung, wie es in dem U.S. Patent Nr. 5,089,372 beschrieben ist. Ein alternatives Verfahren ist die Anwendung einer Anti-Reflexionsbeschichtung auf der zweiten Grenzfläche auf die die einfallende Beleuchtung auftrifft. Die Anwendung von Anti-Reflexionsbeschichtungen ist im Fachgebiet allgemein bekannt, und kann aus Viertelwellendicken einer Beschichtung, wie z. B. aus Magnesiumfluorid bestehen, wie es in dem U.S. Patent Nr. 5,171,650 beschrieben ist. Aufgrund von Kosten- und Fertigungszwängen wird die Oberflächenaufrauhungslösung in vielen Anwendungen bevorzugt.

[0045] Der Empfänger kann jedes beliebige Displayelement mit einer zusammenhängenden emittierenden Beschichtung sein, das von der Aufbringung von emittierenden Materialien und insbesondere Phosphoren profitiert. Der Empfänger kann glatt oder rauh, transparent, opak, lichtdurchlässig, plattenartig, oder nicht plattenartig, flach oder gekrümmt (wie z. B. die konkave Innenoberfläche einer CRT-Röhre) sein. Optional kann der Empfänger mit einer Kleberschicht beschichtet sein, welcher die Übertragung der emittierendes Material aufweisenden oder Phosphor aufweisenden Schicht auf den Empfänger in den der Abbildungsenergie ausgesetzten Bereichen erleichtert. Als eine Alternative zu einem Licht absorbierenden Material in dem transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Spenderelement kann ein Licht absorbierendes Material in einer Kompo-

nente des Empfängerelementes, beispielsweise innerhalb des Substrats des Empfängerelementes, oder innerhalb einer getrennten Schicht des Empfängerelementes (beispielsweise innerhalb der schwarzen Matrix auf dem Substrat, innerhalb einer Kleberschicht auf dem Empfängerelement, usw.) vorhanden sein. Wenn das Licht absorbierende Material in dem Empfängerelement vorhanden ist, oder ein Teil des transferierbaren emittierendes Material aufweisenden Spenderelementes ist, das bei der Abbildung auf das Empfängerelement transferiert, folgt daraus, daß das Licht absorbierende Material in dem abgebildeten Empfängerelement vorhanden sein wird. In einem solchen Falle bevorzugt man es, daß das Licht absorbierende Material nicht die Verhaltenseigenschaften (z. B. die gewünschten optischen Eigenschaften) des abgebildeten Empfängers beeinträchtigt.

[0046] Die emittierenden Materialien können auf das Spendersubstrat durch jedes Verfahren abgeschieden werden, welches eine ausreichende Haftung an den Substrat erzeugt, um dessen Verwendung in einem thermischen Abbildungsverfahren zu ermöglichen. Das emittierende Material kann z. B. mittels Dampfabscheidung, Soltrocknung, Wärmetrocknung, binderlose Haftung an einer Empfängerbeschichtung auf dem Substrat, Beschichtung und Trocknung einer Dispersion/Lösung von Phosphorpartikeln und Binder, Beschichtung und Trocknung einer Dispersion/Lösung von organischen lumineszierenden Material und dergleichen beschichtet werden. Eine zusammenhängende Beschichtung erfordert, daß keine physikalischen Löcher, oder visuell beobachtbare Abmessungen in der Beschichtung vorhanden sind, welche den Gegenstand funktionuntüchtig machen. Die Übertragung emittierender Materialien in diesem Verfahren erzeugt hoch gleichförmige (in Dicke und Ausrichtung) gleichmäßig verteilte hochauflösende Verteilungen emittierender Materialien in einer emittierenden Anordnung. Die Auflösung ist mindestens der geätzter abgeschiedener emittierender Materialien ebenbürtig und die Kanten der Phosphoreinheiten können schärfner als die durch Ätzung hergestellten sein, da eine Unterätzung und andere Ätzanomalien vermieden werden.

[0047] In der vorliegenden Erfindung emittieren emittierende Materialien Strahlung zwischen 200 nm und 1100 nm, wenn sie einem elektrischen Feld ausgesetzt werden (Elektrolumineszenz). Erfindungsgemäß emittierende Materialien umfassen organische emittierende Materialien (z. B. emittierende organische Polymere) und Kombinationen davon. Normalerweise sind diese Phosphore in Beschichtungszusammensetzungen als Partikel bereitzustellen, insbesondere mit mittleren Partikelgrößen zwischen 0,3 und 50 µm, bevorzugt zwischen 0,5 und 40 µm und bevorzugter zwischen 0,7 und 35 µm, und am bevorzugtesten zwischen 1 und 30 µm. Unter den vielen im Fachgebiet bekannten Phosphorarten befinden sich Alkalihalogenide, dotierte Alkalihalogenide, Seltenerd-Oxihalogenide, und andere, wie sie in dem U.S. Patent Nr. 5,302,423 beschrieben sind.

[0048] Zu weiterer Literatur, welche Phosphore offenbart, zählen die U.S. Patente Nr. 4,258,264; 4,261,854; 5,124,564; 4,225,653; 4,387,141; 3,795,814; 3,974,389; 4,405,691 und dergleichen.

[0049] Ein weiteres Kennzeichen der vorliegenden Erfindung welches sich von früheren Transferverfahren unterscheidet, in welchen emittierende Materialien in Betracht gezogen wurden, liegt in der Fähigkeit des vorliegenden Verfahrens, größere emittierende Partikel gleichmäßig zu übertragen, und eine konsistente Größenverteilung wie innerhalb der ursprünglichen Größenverteilung der Partikel innerhalb des Spenderelementes beizubehalten. Dieses wird erreicht, indem die Form der thermische Schmelzhaftung des Transfers statt der in den U.S. Patenten Nr. 5,171,650 und 5,156,938 durchführten ablatten Übertragung betont wird. Die ablative Form des Transfers wäre bei der Erzeugung emittierenden Materials und insbesondere von Phosphorbildschirmen nicht nützlich, da die Partikel durch das ablative Verfahren buchstäblich zerbrochen oder in kleinere Größen zersprengt würden, was nicht so steuerbar oder für emittierende Platten oder Bildschirme geeignet wäre. Man bevorzugt es, daß die Größenverteilung von Partikeln in diesem relativ größeren Größenbereich bei der Erzeugung von Phosphorbildschirmen beibehalten bleibt, wobei die Phosphore mindestens zu 50% größer als 4 µm (und bevorzugter größer als 5 µm), bevorzugter mindestens zu 60% größer als 4 µm (und nochmals bevorzugter größer als 5 µm), und am bevorzugtesten mindestens 75% der Phosphorpartikel größer als 4 µm (und nochmals bevorzugter größer als 5 µm sind). Man bevorzugt es, daß die Abmessungen der transferierten Phosphore kleiner als 150 µm in der Zeilenbreite und zwischen 0,5 und 50 µm in der Höhe (Dicke) sind. Man bevorzugt es mehr, daß die Zeilenbreite kleiner als 100 µm und die Dicke zwischen 1 und 10 µm ist. Am meisten bevorzugt man es, wenn die Zeilenbreite zwischen 10 und 90 µm und die Dicke zwischen 2 und 5 µm liegt.

[0050] Es ist durchführbar, "strukturierte" Phosphorbildschirme zu erzeugen, d. h., Bildschirme mit einer eingebauten Rasterorientierung des Phosphors, so daß die Stimulation des Bildschirms, wenn er in einem Speicherphosphormodus verwendet wird, durch eine Gesamtoberflächenbestrahlung statt nur durch eine Punkt-für-Punkt-Bestrahlung durch eine stimulierende Strahlung bewirkt werden kann. Dieses kann erreicht werden, indem das gewünschte Muster der Phosphorverteilung auf die Oberfläche eines Trägerelementes transferiert wird, wobei das Muster üblicherweise aus Spalten und Zeilen eng beabstandeter Punkte besteht, und dann die Zusammensetzung innerhalb des Musters gehärtet wird. Diese Muster sind keine Informationsmuster, sondern lediglich zugängliche Anordnungen von Phosphoren, welche zur Stimulation durch den gewählten Stimulationsmechanismus, z. B. eine Rasterabtastung entlang den Spalten und/oder Zeilen bereitstehen

## Illustratives Beispiel

[0051] Die nachstehend verwendeten Materialien wurden, soweit nicht anders angegeben, von Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) erhalten.

[0052] Der Lasertransfer wurde unter Verwendung eines Einmoden-Nd:YAG-Lasers in einer planen Abtastkonfiguration erzielt. Die Abtastung wurde mit einem Lineargalvanometer durchgeführt, und wurde auf die Abbildungsebene unter Verwendung einer f-θ-Abtastlinse fokussiert. Die Leistung in der Abbildungsebene war 8 Watt, die Laserpunktgröße (gemessen bei der 1/e<sup>2</sup> Intensität) war 140 × 150 µm. Die lineare Laserpunktgeschwindigkeit war 4,6 m/s, gemessen in der Abbildungsebene.

[0053] Das Glasempfängersubstrat wurde in einem ausgesparten Vakuumrahmen gehalten, die Spenderschicht wurde in Kontakt mit dem Empfänger plaziert und durch Aufbringung eines Vakuums in ihrer Lage gehalten.

## Phosphorspender-Licht/Wärme-Umwandlungsschicht

[0054] Eine aus Ruß bestehende Licht/Wärme-Umwandlungsschicht wurde durch Beschichtung der nachstehenden "LTHC-Beschichtungslösung 1" auf ein 98,6 µm (3,88 mil) PET-Substrat mit einem Beschichtungsgerät von Yasui Seiki Lab, Modell CAG-150 mittels einer Mikrotiefdruckwalze mit 90 Spiralzellen pro laufendem Inch (2,54 cm) hergestellt.

## LTHC-Beschichtungslösung I

<u>Komponente</u>	<u>Gewichtsanteil</u>
Sunspere Black LHD-9303 WB4850 (48,6 Gewichtsprozent nicht-flüchtige Anteile in Wasser, erhältlich von Sun Chemicals, Amelia, OH)	6,87
Neorad™ NR-440 (40% nicht-flüchtige Anteile in Wasser, erhältlich von Zeneca Resins, Wilmington, MA)	58,38
Duracure™ 1173 (2-Hydroxy-2 Methyl-1-Phenyl-1-Propanon-Potoinitiator, erhältlich von Ciba-Geigy, Hawthorne, NY)	1,15
Wasser	33,60

[0055] Die Beschichtung wurde bei 100°C in der Fertigungslinie getrocknet und mit 10,16 cm/s (20 feet/min) unter Verwendung eines UV-Härtungssystems von Fusion Systems, Modell I600 (237 Watt/cm (600 watts/inch)), ausgestattet mit H-Lampen, getrocknet. Die getrocknete Beschichtung hatte eine optische Dichte von 1,2 bei 1064 nm.

## Phosphorspenderzwischenschicht

[0056] Auf die Rußschicht der Licht/Wärme-Umwandlungsschicht wurde eine "Schutzzwischenschicht-Beschichtungslösung 1" unter Verwendung des Beschichtungsgerätes Modell CAG-150, hergestellt von Yasui Seiki Co., Ltd., mittels einer Mikrotiefdruckwalze mit 59 Spiralzellen pro laufendem an (150 Spiralzellen pro laufendem Inch) im Rotationstiefdruck aufgebracht. Diese Beschichtung wurde (bei 100°C) in der Fertigungslinie getrocknet und mit 10,16 cm/s (20 feet/min) unter Verwendung eines UV-Härtungssystems Modell I600 (236 Watt/cm (600 watts/inch)) von Fusion Systems, ausgestattet mit H-Lampen, UV-gehärtet. Diese LITI-Spenderelement wurde als "LITI-Spenderelement I" bezeichnet.

## Schutzzwischenschicht-Beschichtungslösung I

<u>Komponente</u>	<u>Gewichtsanteil</u>
Neorad <sup>TM</sup> NR - 440	45,00
Duracure <sup>TM</sup> 1173	0,90
Wasser	54,10

## Phosphorspendertransferschicht

[0057] Die Schutzzwischenschicht des LITI-Spenderelementes I wurde mit einer "Phosphortransferschicht-Beschichtungslösung I" unter Verwendung eines #12-Beschichtungsstabes überbeschichtet. Die Beschichtung wurde dann für 180 Sekunden (3 Minuten) bei 60°C getrocknet.

## Phosphortransferschicht-Beschichtungslösung I

<u>Komponente</u>	<u>Gewichtsanteil</u>
NP-1056 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu roter Phosphor (erhältlich von Nichia America Corporation, Lancaster, PA)	23,53
Elcavite <sup>TM</sup> 2776 (Acrylharz, erhältlich von ICI Acrylics, St. Louis, MO)	5,89
N,N-Dimethylethanolamin	3,53
Wasser	67,06

[0058] Der Phosphorspender wurde auf eine 12,7 × 12,7 cm (5 × 5 inch) 1,1 mm dicke Glasplatte unter Anwendung der vorstehend beschriebenen Laserabbildungsbedingungen abgebildet. Der Phosphor und Binder wurden erfolgreich als ein Film von dem Spender auf den Glasempfänger zur Erzeugung von Linien von 90 µm Breite und 3,3 µm Höhe, gemessen mittels eines Profilometers, übertragen. Die Phosphorpackung erschien gleichförmig und dicht. Mehr als 95% des Bereichs waren gemäß visueller Inspektion bei 1000-facher Vergrößerung in einem optischen Mikroskop mit Phosphorpartikel überdeckt. Die transferierten Punkte wurden mit einer von Hand gehaltenen UV-Quelle angeregt, und deren Phosphoreszenz unter Prüfung mit dem bloßen Auge in einem abgedunkelten Raum beobachtet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Strukturieren eines organischen elektrolumineszenten Materials auf einem Substrat, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:  
Bereitstellen eines Spenderbahnenmaterials mit einem Strahlungsabsorber zum Absorbieren von Abbildungsstrahlung zum Umwandeln der Abbildungsstrahlung in Wärme, und einer ein organisches elektrolumineszentes Material aufweisenden Transferschicht; und  
selektives Bestrahen des Spenderbahnenmaterials mit Abbildungsstrahlung, während das Spenderbahnenmaterial mit dem Substrat in Kontakt ist, um Teile des organischen elektrolumineszenten Materials durch thermisches Schmelzen auf ausgewählte Flächen des Substrats zu übertragen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Strahlungsabsorber innerhalb einer Licht-in-Wärme-Umwandlungsschicht angeordnet ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das Spenderbahnenmaterial ferner eine Zwischenschicht aufweist, die zwischen der Licht-in-Wärme-Umwandlungsschicht und der Schicht aus organischem elektrolumineszentem Material angeordnet ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei die Zwischenschicht im wesentlichen intakt bleibt, wenn das Spenderbahnenmaterial der Abbildungsstrahlung ausgesetzt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das organische elektrolumineszente Material ein lichtemittierendes Polymer aufweist.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das organische elektrolumineszente Material ein emittierendes organisches Molekül aufweist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Substrat Glas aufweist.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Substrat Kunststoff aufweist.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, welches ferner den Schritt des Beschichtens einer adhäsionsfördernden Schicht zwischen dem Substrat und dem organischen elektrolumineszenten Material aufweist, um die Übertragung des organischen elektrolumineszenten Materials auf die ausgewählten Flächen des Substrats zu erleichtern.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei der Schritt des Beschichtens der adhäsionsfördernden Schicht den Schritt der thermischen Übertragung der adhäsionsfördernden Schicht auf die ausgewählten Bereiche des Substrats aufweist.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, welches ferner die Schritte aufweist:

Bereitstellen eines zweiten Spenderbahnenmaterials mit einem zweiten Strahlungsabsorber zum Umwandeln von Abbildungsstrahlung in Wärme, und einer zweiten, ein zweites organisches elektrolumineszentes Material aufweisenden Transferschicht; und

selektives Bestrahlen des zweiten Spenderbahnenmaterials mit Abbildungsstrahlung, während das zweite Spenderbahnenmaterial in Kontakt mit dem Substrat ist, um Teile des zweiten organischen elektrolumineszenten Materials durch thermisches Schmelzen auf weitere ausgewählte Flächen des Substrats zu übertragen.

12. Anzeigepaneel mit einem Substrat mit einem darauf angeordneten Muster eines organischen elektrolumineszenten Materials, wobei das organische elektrolumineszente Material unter Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 auf das Substrat strukturiert wird.

13. Thermoschmelztransfer-Spenderbahnenmaterial zur Verwendung in einem selektiven Strukturierverfahren, wobei das Spenderbahnenmaterial aufweist:

eine Basisschicht;

einen Strahlungsabsorber, welcher in der Lage ist, auf das Spenderbahnenmaterial auffallende Abbildungsstrahlung zu absorbieren, um die Abbildungsstrahlung in Wärme umzuwandeln; und

eine ein organisches elektrolumineszentes Material aufweisende Transferschicht, wobei die Transferschicht von dem Spenderbahnenmaterial durch thermisches Schmelzen selektiv auf einen Empfänger übertragen wird, wenn das Spenderbahnenmaterial mit dem Empfänger in Kontakt gebracht und selektiv der Abbildungsstrahlung ausgesetzt wird.

14. Spenderbahnenmaterial gemäß Anspruch 13, wobei der Strahlungsabsorber innerhalb einer Licht-in-Wärme-Umwandlungsschicht angeordnet ist, die zwischen der Basisschicht und der Transferschicht positioniert ist.

15. Spenderbahnenmaterial gemäß Anspruch 14, welches ferner eine zwischen der Licht-in-Wärme-Umwandlungsschicht und der Transferschicht angeordnete Zwischenschicht aufweist.

16. Spenderbahnenmaterial gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das organische elektrolumineszente Material ein lichtemittierendes Polymer ist.

17. Spenderbahnenmaterial gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das organische elektrolumines-

DE 697 28 696 T2 2004.08.12

zente Material ein emittierendes organisches Molekül aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen