



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104094671 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201380006477. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 30

H05B 33/28 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01B 5/14 (2006. 01)

2012-260779 2012. 11. 29 JP

H01B 5/16 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01L 51/50 (2006. 01)

2014. 07. 24

H05B 33/02 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/006410 2013. 10. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/083767 JA 2014. 06. 05

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 忠政明彦 辻本光 松井太佑

安原绘理

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李逸雪

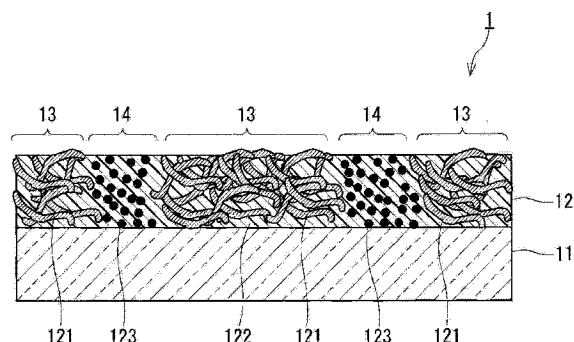
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

带有透明导电层的基材以及有机电致发光元件

(57) 摘要

本发明的带有透明导电层的基材(1)具有基材(11)和配置在基材(11)上的透明导电层(12)。透明导电层(12)具有导电性区域(13)和非导电性区域(14)。导电性区域(13)包括导电性微粒(121)和树脂基体(122)。非导电性区域(14)包括导电性微粒(123)和树脂基体(122)。非导电性区域(14)的雾度值比导电性区域(13)的雾度值大。



1. 一种带有透明导电层的基材,其具有:

基材 ;和

配置在上述基材上的透明导电层,

上述透明导电层具有导电性区域和非导电性区域,

上述导电性区域以及上述非导电性区域包含导电性微粒和树脂基体,

上述非导电性区域中的雾度值比上述导电性区域中的雾度值大。

2. 根据权利要求 1 所述的带有透明导电层的基材,其中,

上述导电性区域中的上述导电性微粒和上述非导电性区域中的上述导电性微粒由相同材料形成,

上述非导电性区域中的上述导电性微粒具有比上述导电性区域中的上述导电性微粒小的长宽比。

3. 根据权利要求 1 所述的带有透明导电层的基材,其中,

在上述非导电性区域中上述导电性微粒所占体积相对于在上述导电性区域中上述导电性微粒所占体积的百分比为 1%以上且 50%以下。

4. 根据权利要求 1 所述的带有透明导电层的基材,其中,

上述导电性区域中的上述导电性微粒是银纳米线。

5. 一种有机电致发光元件,其具有:

权利要求 1 所述的带有透明导电层的基材;

与上述带有透明导电层的基材的透明导电层对置配置的电极 ;以及

配置在上述透明导电层与上述电极之间的发光层。

带有透明导电层的基材以及有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种带有透明导电层的基材和使用它的有机电致发光元件。

背景技术

[0002] 有机电致发光（以下，记载为“有机 EL”）作为面发光体，其在主照明以及液晶的背光中的应用被寄予厚望。一般的有机 EL 元件具有透明基材 / 透明电极 / 发光层 / 反射电极的层叠结构。来自发光源（发光层）的光经由透明电极以及透明基材从透明基材的大气侧表面射出，从而被送出到大气（有机 EL 元件的外部）。具体而言，由于透明基材和透明电极的折射率彼此不同，大约 45% 的光由于透明基材与透明电极的界面（基材 / 透明电极界面）上的全反射的缘故，而作为在透明电极内被导波的光或在基材 / 透明电极界面沿横向被导波的光而失去。该现象是发光向外部送出效率低的重要原因之一。一直以来，进行了各种努力来避免这种现象以提高来自透明基材的露出表面（大气侧表面）的光送出效率。

[0003] 另外，作为用于有机 EL 元件中的透明电极，一般使用 ITO (Indium Tin Oxide: 氧化铟锡)。但是，近年来，作为透明电极，逐渐更多地使用金属纳米纤维以及金属纳米线这样的金属极细纤维来代替面临资源枯竭的稀有金属的氧化铟锡。作为使用这种金属极细纤维的透明电极的图案化的方法，提出了各种方案。作为一例，以下的图案化方法为人所知，即：在透明基材的表面上形成含有金属极细纤维的透明电极，利用光刻法或激光加工将不需要的部分除去，形成非导电性区域（专利文献 1 ~ 3）。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 : JP 特开 2010-44968 号公报

[0007] 专利文献 2 : JP 特开 2011-258578 号公报

[0008] 专利文献 3 : JP 特开 2012-28025 号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献 1 : Adv. Mater. 2002, 14, P833 ~ 837

[0011] 非专利文献 2 : Chem. Mater. 2002, 14, P4736 ~ 4745

[0012] 非专利文献 3 : Materials Chemistry and Physics 2009, vol. 114, p333-338

发明内容

[0013] 发明要解决的技术课题

[0014] 本发明的目的是：提供一种带有透明导电层的基材，其在例如能够作为透明电极使用的使用了金属极细纤维的透明导电层中，通过将在透明导电层内沿横向（层方向）被导波的光向外部送出，从而能够提高光的送出效率。

[0015] 解决技术课题的手段

[0016] 本发明的带有透明导电层的基材具有：基材以及配置在上述基材上的透明导电

层,上述透明导电层具有导电性区域和非导电性区域,上述导电性区域以及上述非导电性区域包含导电性微粒和树脂基体,上述非导电性区域中的雾度值比上述导电性区域中的雾度值大。

[0017] 发明效果

[0018] 在本发明的带有透明导电层的基材中,在透明导电层中包含具有大的雾度值的非导电性区域,因此,在透明导电层内沿横向被导波的光在非导电性区域散射地送出到外部。因此,利用本发明的带有透明导电层的基材能够提高光的送出效率。

附图说明

[0019] 图 1 是本发明的实施方式中的带有透明导电层的基材的剖视图。

[0020] 图 2 是本发明的实施方式中的有机 EL 元件的剖面。

[0021] 图 3A 以及图 3B 是以往的例子中的带有透明导电层的基材的剖视图。

具体实施方式

[0022] 本发明的发明人经过不懈的研究发现,关于“背景技术”栏中所记载的在通过将含有金属极细纤维的透明电极图案化而形成的有机 EL 元件中所使用的以往的透明电极,能够进一步改善光的送出效率。

[0023] 图 3A 以及 3B 表示使用了金属极细纤维的透明导电层的以往的图案化方法。在专利文献 1 ~ 3 所记载的以往的图案化方法中,例如,如图 3A 所示,通过将包含在配置于基材 101 上的透明导电层 102 中的金属极细纤维 1021 断裂或除去,从而形成非导电性区域 104。在非导电性区域 104 中,金属极细纤维 1021 或者不存在,或者即使存在也由于断线的缘故而被绝缘。另外,在以往的图案化方法的其他例子中,如图 3B 所示,通过除去金属极细纤维 1021 以及基体树脂 1022,从而形成非导电性区域 104。在利用这种图案化方法所形成的透明导电层 102 中,在透明导电层 102 的横向上,由于使光从导电性区域 103 向非导电性区域 104 被导波,因而会存在很多不会被送出到外部而被透明导电层 102 吸收的光。

[0024] 在此,本发明人通过着眼于在透明导电层内沿横向被导波的光而进行各种研究,从而最终提出一种本发明的带有透明导电层的基材,其通过使在透明导电层内沿横向被导波的光在非导电性区域中散射,从而提高了光的送出效率。而且,本发明人通过使用本发明的带有透明导电层的基材,从而提供了一种光的送出效率得到提高的有机 EL 元件。

[0025] 本发明的第一实施方式,提供一种带有透明导电层的基材,其具有基材和配置在上述基材上的透明导电层,上述透明导电层具有导电性区域和非导电性区域,上述导电性区域以及上述非导电性区域包括导电性微粒和树脂基体,上述非导电性区域的雾度值比上述导电性区域的雾度值大。

[0026] 在涉及第一实施方式的带有透明导电层的基材中,在透明导电层内沿横向被导波的光中,通过使从导电性区域向具有雾度值比该导电性区域高的非导电性区域被导波的光在非导电性区域散射并改变其前进方向,从而能够送出到外部。因此,根据第一实施方式所涉及的带有透明导电层的基材,能够提高光的送出效率。

[0027] 本发明的第二实施方式提供一种带有透明导电层的基材,在第一实施方式中,上述导电性区域中的上述导电性微粒和上述非导电性区域中的上述导电性微粒由相同材料

形成,上述非导电性区域中的上述导电性微粒具有比上述导电性区域中的上述导电性微粒小的长宽比。

[0028] 在第二实施方式所涉及的带有透明导电层的基材中,导电性区域中的导电性微粒和非导电性区域中的导电性微粒由相同材料构成。因此,根据第二实施方式,例如,制造包含导电性微粒以及树脂基体的膜,在该膜上对形成非导电性区域的部分的导电性粒子施加激光等光或热,通过该简单的工艺,能够使导电性微粒变化成具有更小的长宽比的导电性微粒,来制造非导电性区域。

[0029] 本发明的第三实施方式提供一种带有透明导电层的基材,在第一或第二实施方式中,在上述非导电性区域中上述导电性微粒所占体积相对于在上述导电性区域中上述导电性微粒所占体积的百分比为 1% 以上且 50% 以下。

[0030] 根据第三实施方式所涉及的带有透明导电层的基材,被导波到非导电性区域的光变得更容易散射,因此,能够向外部送出更多的光,其结果是,能够更加提高光的送出效率。

[0031] 本发明的第四实施方式提供一种带有透明导电层的基材,在第一至第三实施方式的任意一个实施方式中,上述导电性区域中的上述导电性微粒是银纳米线。

[0032] 根据第四实施方式所涉及的带有透明导电层的基材,与使用其他金属纳米线的情况相比,能够获得具有高的透明性以及高的导电性的透明导电层。

[0033] 本发明的第五实施方式提供一种有机 EL 元件,其具有:第一至第四实施方式的任意一个实施方式所涉及的带有透明导电层的基材;与上述带有透明导电层的基材的透明导电层对置配置的电极;以及配置在上述透明导电层与上述电极之间的发光层。

[0034] 在第五实施方式所涉及的有机 EL 元件中,在从发光层发出并且在透明导电层内沿横向被导波的光中,能够使从导电性区域被导波到具有比该导电性区域高的雾度值的非导电性区域的光,通过非导电性区域散射来改变前进方向,从而送出到外部。因此,根据第五实施方式,能够实现光的送出效率提高的有机 EL 元件。

[0035] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。

[0036] (实施方式 1)

[0037] [带有透明导电层的基材]

[0038] [整体结构]

[0039] 图 1 是表示本发明的实施方式 1 的带有透明导电层的基材的一例的剖视图。如图 1 所示,本实施方式的带有透明导电层的基材 1 是通过在基材 11 上配置透明导电层 12 而形成的。透明导电层 12 具有:有导电性的导电性区域 13;和被绝缘的非导电性区域 14。导电性区域 12 包括:第一导电性微粒 121;以及树脂基体 122。非导电性区域 14 包括:第二导电性微粒 123;以及树脂基体 122。另外,在本发明的带有透明导电层的基材中,导电性区域是按照薄膜电阻具有 $500 \Omega/\square$ 以下的电阻的区域;非导电性区域是按照薄膜电阻具有 $10000 \Omega/\square$ 以上的电阻的区域。

[0040] [基材 11]

[0041] 基材 11 的形状、结构以及大小等无需特别限制,能够根据目的而适当地进行选择。作为基材 11 的形状,例如,能够列举出平板状、薄片状、膜状等形状。作为基材 11 的结构,例如,既可以是单层结构也可以是层叠结构,能够适当地进行选择。基材 11 的材料也没有特别限制,无论是无机材料还是有机材料都能够很好地使用。作为形成基材 11 的无机材

料,例如,能够列举出玻璃、石英和硅等。作为形成基材 11 的有机材料,能够列举出:三乙酰纤维素(TAC)等乙酸盐系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等聚酯系树脂、聚醚砜系树脂、聚砜系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚烯烃系树脂、丙烯酸系树脂、聚降冰片烯系树脂、纤维素系树脂、聚芳酯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚偏二氯乙烯系树脂以及聚丙烯系树脂等。它们既可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0042] [透明导电层 12]

[0043] 透明导电层 12 具有透明性,如上所述,具有导电性区域 13 和非导电性区域 14。导电性区域 12 能够使用包含第一导电性微粒 121 以及树脂基体 122 的材料形成。非导电性区域 14 能够使用含有第二导电性微粒 123 以及树脂基体 122 的材料形成。

[0044] [第一导电性微粒 121]

[0045] 作为第一导电性微粒 121,使用长宽比大(例如,长宽比 10 以上且 10000 以下)的纤维状的导电性微粒。例如,能够使用金属纳米线等金属极细纤维。作为金属极细纤维,能够使用任意的材料。金属极细纤维的制造方法没有特殊限制,能够使用例如液相法以及气相等众所周知的方法。具体的制造方法也没有特殊限制,能够使用众所周知的制造方法。例如,作为 Ag 纳米线(银纳米线)的制造方法,能够列举出以下制造方法,即:非专利文献 1 的「Adv. Mater. 2002, 14, P833 ~ 837」、非专利文献 2 的「Chem. Mater. 2002, 14, P4736 ~ 4745」、非专利文献 3 的「Materials Chemistry and Physics 2009, vol. 114, p333-338“Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process”」以及 JP 特表 2009-505358 号公报等中所记载的制造方法。作为 Au 纳米线(金纳米线)的制造方法,能够列举出 JP 特开 2006-233252 号公报等中所记载的制造方法。作为 Cu 纳米线(铜纳米线)的制造方法,能够列举出 JP 特开 2002-266007 号公报等中所记载的制造方法。作为 Co 纳米线(钴纳米线)的制造方法,能够列举出 JP 特开 2004-149871 号公报等中所记载的制造方法。特别是上述 Adv. Mater. 以及 Chem. Mater. 中所公开的 Ag 纳米线的制造方法能够以水系简便并且大量地制造 Ag 纳米线,另外,银的体积电阻率是金属中最大的,因此,能够作为在本实施方式使用的金属纳米线的制造方法优选使用。这样的话,金属纳米线优选是 Ag 纳米线。由此,与使用其他金属纳米线的情况相比,能够获得具有高透明性以及高导电性的透明导电层 12。

[0046] 金属纳米线的平均直径从透明性的观点来看优选 200nm 以下,从导电性的观点来看优选 10nm 以上。如果平均直径在 200nm 以下,则能够抑制光透过率的降低,因此优选。如果平均直径为 10nm 以上,则能够有效地展现作为导电体的功能,另外,平均直径越大则导电性越高,所以为优选。因此,平均直径更优选 20 ~ 150nm,最优选 40 ~ 150nm。另外,金属纳米线的平均长度从导电性的观点来看优选 1 μ m 以上,从凝集对透明性产生的影响来看优选 100 μ m 以下。更优选为 1 ~ 50 μ m,最优选 3 ~ 50 μ m。金属纳米线的平均直径以及平均长度,能够使用 SEM 或 TEM 来对数量充分的金属纳米线拍摄电子显微镜照片,从各自的金属纳米线的图像的测量值的相加平均值来求出。金属纳米线的长度原本应该以延伸成直线状的状态求出,但在现实中很多情况是弯曲的,因此,使用图像解析装置从电子显微镜照片计算出金属纳米线的投影直径以及投影面积,假设为圆柱体来计算出(长度=投影面积/投影直径)。测量对象的金属纳米线的数量优选至少 100 个以上,更优选测量 300 个

以上的金属纳米线。

[0047] [第二导电性微粒 123]

[0048] 在第二导电性微粒 123 中能够使用长宽比小于第一导电性微粒 121 的微粒。第二导电性微粒 123 的材质优选是与第一导电性微粒 121 相同的材质。在该情况下,在形成包含成为第一导电性微粒 121 以及第二导电性微粒 123 的导电性微粒的膜之后,通过对绝缘化部分、即成为非导电性区域 14 的部分进行光照或加热,能够使导电性微粒变形为第二导电性微粒 123 的形状,从而形成非导电性区域 14。另外,对成为导电性区域 13 的部分不实施光照等处理,而直接地将导电性微粒作为第一导电性微粒 121 使用。在利用这种方法形成非导电性区域 14 的情况下,优选使用红外线激光。红外线激光对树脂成分的透过性高,针对导电性微粒照射吸收性相对高的波长的光。因此,能够在不使树脂成分升华的情况下,选择性地向导电性微粒施加能量。另外,树脂成分的作用是抑制导电性微粒升华消失的现象。即,导电性微粒由于树脂成分存在因此变得很难升华并消失在大气中。因此,能够认为照射部的导电性微粒成为更微小的粒子而残留在非照射部中。另外,通过使用红外线激光,能够以较高的位置精确度简便地制造图 1 所示的导电性区域 13 以及非导电性区域 14 的结构。

[0049] 另外,第二导电性微粒 123 的体积从光学特性的观点来看优选 0.75nm^3 以上,从绝缘性的观点来看优选 200000nm^3 以下。如果第二导电性微粒 123 的体积为 0.75nm^3 以上,则会抑制短波长侧的光吸收,从而能够抑制导波光的反射率以及散射率的降低,因此为优选。从绝缘性的观点来看,如果第二导电性微粒 123 的体积为 200000nm^3 以下,则能够充分确保绝缘性,因此为优选。

[0050] 在非导电性区域 14 中第二导电性微粒 123 所占的体积相对于在导电性区域 13 中第一导电性微粒 121 所占的体积的百分比优选是 1% 以上且 50% 以下。根据这种结构,向非导电性区域 14 被导波的光会变得更加容易散射,因此,能够向外部送出更多的光,其结果是,能够更提高光的送出效率。

[0051] [树脂基体 122]

[0052] 作为树脂基体 122,能够使用例如:纤维素树脂、硅树脂、氟树脂、丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚胺酯树脂、聚丙烯腈树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺系树脂、邻苯二甲酸二癸酯、聚氯乙烯树脂、聚偏二氯乙烯树脂、聚酯酸乙烯酯树脂、其他的热塑性树脂或构成这些树脂的单体的两种以上的共聚物等。

[0053] [带有透明导电层的基材的制造方法]

[0054] 对第一导电性微粒 121 和第二导电性微粒 123 以相同材质形成的情况下的带有透明导电层的基材的制造方法的一个例子进行说明。

[0055] 准备基材 11 和透明导电层形成用的材料。能够作为基材 11 使用的材料如上所述。透明导电层形成用的材料包括:成为第一导电性微粒 121 以及第二导电性微粒 123 的导电性微粒;和成为树脂基体 122 的树脂材料。能够使用的导电性微粒以及树脂材料的例子如上所述。

[0056] 在基材 11 的一个表面上涂覆透明导电层形成用的材料。在例如 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、1 ~ 30 分钟的条件使该涂膜干燥,然后,在例如 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、1 ~ 60 分钟的条件下进行加热,

由此,形成包含导电性微粒以及树脂基体的膜。虽然透明导电层形成用的材料的涂覆方法没有特别限定,但能够选择:毛刷涂覆、喷涂、浸涂、辊涂、凹版涂覆、微凹版涂覆、淋涂、幕帘涂覆、刮刀涂覆、旋涂、台涂、片涂、张式涂覆、层染涂覆、棒式涂覆、反转涂覆、帽式涂覆等通常的各种涂覆方法以及使用喷墨式涂覆机的涂覆成图案状的方法等。包含这样形成的导电性微粒以及树脂基体的膜的厚度优选为 20 ~ 1000nm。

[0057] 接下来,将包含导电性微粒以及树脂基体的膜图案化为导电性区域 13 和非导电性区域 14,形成透明导电层 12。图案化的方法能够适当地利用上述“第二导电性微粒 123”一栏中所记载的方法。在使用激光的情况下,优选使用红外线激光,照射能量优选为 0.3 ~ 5J/cm² 左右。

[0058] 在第一导电性微粒 121 和第二导电性微粒 123 分别由不同材质形成的情况下,会分别形成导电性区域 13 和非导电性区域 14。例如,准备:包含成为第一导电性微粒 121 以及树脂基体 122 的树脂材料的导电性区域形成用材料;和包含成为第二导电性微粒 123 以及树脂基体 122 的树脂材料的非导电性区域形成用材料。通过在基材 11 的表面上涂覆导电性区域形成用材料并干燥以及加热从而形成膜。接下来,除去所获得的膜当中的成为非导电性区域 14 的部分的膜,对被除去的部分使用非导电性区域形成用材料来形成膜。由此,能够制造由导电性区域 13 和非导电性区域 14 构成的透明导电层 12。另外,在这种情况下先制造的区域也可以是非导电性区域 14。

[0059] (实施方式 2)

[0060] [有机 EL 元件]

[0061] [整体结构]

[0062] 图 2 是表示本发明的实施方式 2 中的有机 EL 元件的一例的剖视图。在图 2 所示的本实施方式的有机 EL 元件 2 中使用通过实施方式 1 说明的带有透明导电层的基材。有机 EL 元件 2 具有层叠体,其包括:基材 21;配置在基材 21 上的透明电极 22;配置在透明电极 22 上的发光层 23;和配置在发光层 23 上的电极 24。在基材 21 以及透明电极 22 中能够使用通过实施方式 1 说明的带有透明导电层的基材(参照图 1)。基材 21 对应于基材 11;透明电极 22 对应于透明导电层 12。

[0063] 在透明电极 22 为阳极的情况下,可以在透明电极 22 和发光层 23 之间设置空穴传输层(电子空穴传输层)(省略图示)。在发光层 23 的表面上设置电极 24。在这种情况下,虽然电极 24 成为阴极,但在发光层 23 和电极 24 之间也可以从发光层 23 一侧起按照顺序设置电子传输层以及电子注入层(都省略图示)。

[0064] 相反,在透明电极 22 为阴极的情况下,在透明电极 22 和发光层 23 之间,可以从发光层 23 一侧起按照顺序设置电子传输层以及电子注入层(都省略图示)。在发光层 23 的表面配置电极 24。在这种情况下,虽然电极 24 成为阳极,但在发光层 23 和电极 24 之间,也可以从发光层 23 一侧层叠并形成空穴传输层以及空穴注入层(都省略图示)。

[0065] [发光层 23]

[0066] 作为发光层 23 的材料,能够列举出例如:羟基喹啉络合物(三(8-羟基喹啉)铝)、聚对苯乙炔衍生物、聚噻吩衍生物、聚对苯撑衍生物、聚硅烷衍生物、聚乙炔衍生物等、聚芴衍生物、聚乙烯吡唑衍生物、色素体、将金属络合物系发光材料高分子化的材料等、或者蒽、萘、芘、并四苯、六苯并苯、芘、酞并芘、萘并芘、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆精、

恶二唑、双恶唑啉苯甲酰、联苯乙烯、环戊二烯、喹啉金属络合物、三(8-羟基喹啉)铝络合物、三(4-甲基-8-喹啉)铝络合物、三(5-苯基-8-喹啉)铝络合物、氨基喹啉金属络合物、苯甲酰基喹啉金属络合物、三(对三联苯-4-基)胺、吡喃、喹吖酮、红萤烯以及它们的衍生物、或者1-芳基-2,5-双(2-噻吩)吡咯衍生物、二苯乙烯苯衍生物、苯乙烯亚芳衍生物、苯乙烯胺衍生物以及在分子的一部分具有由这些发光性化合物形成的基的化合物等。另外,不仅是以上述化合物为代表的源于荧光色素的化合物,而且所说的磷光发光材料例如铱络合物、钕络合物、铂络合物、钿络合物等发光材料、或者在分子内具有它们的化合物或高分子也能够适当地使用。这些材料能够根据需要适当选择。发光层23优选使用涂覆法(例如,旋涂法、喷涂法、凹版涂覆、丝网印刷法等)这种湿式工艺来成膜。不过,发光层23的成膜方法不局限于涂覆法,例如,也可以通过真空蒸镀法和转印法等干式工艺来成膜发光层23。

[0067] [电子注入层]

[0068] 电子注入层的材料能够使用例如:氟化锂或氟化镁等的金属氟化物;以氯化钠、氯化镁等为代表的金属氯化物等金属卤化物;或钛、锌、镁、钙、钡、锶等的氧化物。在这些材料的情况下,电子注入层能够利用真空蒸镀法来形成。另外,电子注入层的材料例如能够使用混合了促进电子注入的掺杂剂(碱性金属等)的有机半导体材料。在这种材料的情况下,电子注入层能够利用涂覆法来形成。

[0069] [电子传输层]

[0070] 电子传输层的材料能够从具有电子传输性的化合物的群中选择。作为这种化合物,能够列举出:Alq₃等作为电子传输性材料为人所知的金属络合物;或邻二氮杂菲衍生物、吡啶衍生物、四嗪衍生物、恶二唑衍生物等具有杂环的化合物等,但并不局限于此,能够使用一般为人所知的任意的电子传输材料。

[0071] [空穴传输层]

[0072] 作为空穴传输层的材料,能够使用LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital:最低未占据分子轨道)能级小的低分子材料或高分子材料。例如,能够列举出:聚乙烯基咔唑(PVCz)或多吡啶、聚苯胺等在侧链或主链具有芳香族胺的聚芳衍生物等的包含芳香族胺的聚合物,但并不局限于此。另外,作为空穴传输层的材料,能够使用例如:N,N-二苯基-N,N'-双(3-甲基-苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺、4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-胺]二苯基(α -NPD)、N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-二苯基)-4,4'-二胺(TPD)、2-TNATA、4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)N-苯胺)三苯胺(MTDATA)、4,4'-N,N'-二咔唑基联苯(CBP)、螺NPD、螺TPD、螺TAD和TNB等。

[0073] [空穴注入层]

[0074] 作为空穴注入层的材料,例如,能够列举出:包含噻吩、三苯甲烷、胂、戊胺、苯胺、脲、芪、三苯胺等的有机材料。例如,聚乙烯基咔唑、聚乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、TPD等芳香族胺衍生物等,这些材料可以单独使用,也可以两种以上组合使用。这种空穴注入层能够利用涂覆法(旋涂法、喷涂法、层染涂覆法、凹版印刷法等)湿式工艺来成膜。

[0075] [电极24]

[0076] 电极24可以是光反射性或透明性的任意一种。作为电极24的材料,优选使用

由工作函数小的金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物构成的材料,并且,为了不使与 LUMO 能级之差变得过大,优选使用工作函数为 1.9eV 以上且 5eV 以下的材料。具体而言,能够列举出:例如,铝、银、镁、金、铜、铬、钼、钽、锡等、以及它们和其他金属的合金、例如镁-银混合物、镁-钼混合物、铝-锂合金。另外,也能够使用金属、金属氧化物等、以及它们和其他金属的混合物、例如由氧化铝形成的薄膜和由铝形成的薄膜的层叠膜等。另外,优选相对于由发光层 23 发射的光而言反射率高并且电阻率低的金属,优选铝或银。

[0077] 另外,空穴注入层的膜厚能设定为 20 ~ 100nm,空穴传输层的膜厚能设定为 20 ~ 60nm,发光层 23 的膜厚能设定为 20 ~ 80nm,电子传输层的膜厚能设定为 20 ~ 60nm,电子注入层的膜厚能设定为 0.5 ~ 10nm,透明电极 22 与电极 24 之间的膜厚能设定为 80 ~ 260nm,但是,也不局限于上述设定。

[0078] [有机 EL 元件 2 的制造方法]

[0079] 在基材 21 以及透明电极 22 中使用实施方式 1 的带有透明导电层的基材 1(参照图 1)。在该带有透明导电层的基材 1 的透明导电层 12 上形成发光层 23、根据需要设置的电子注入层、电子传输层、空穴传输层以及/或者空穴注入层。这些层能够利用在制造一般的有机 EL 元件时所使用的众所周知的方法制造。

[0080] 接下来,在隔断外界气体的气氛下,以将包括透明电极 22、发光层 23 以及电极 24 的层叠体全部覆盖的方式,使用密封剂 26 将密封帽 25 粘贴密封在基材 21 上,由此,能够制造图 2 所示的有机 EL 元件 2。虽然省略了图示,但透明电极 22 以及电极 24 的一部分被从密封帽 25 的内部拉出到外部。在此,作为密封帽 25,除了玻璃制的具有透明性的材料之外,也能够使用内面具有光反射性的材料等。另外,作为密封剂 26,能够使用紫外线固化树脂制的材料等。

[0081] 如上所述形成的有机 EL 元件 2,在将光送出一侧的构成(基材 21 以及透明电极 22)上使用实施方式 1 的带有透明导电层的基材 1。因此,能够在非导电性区域使透明电极 22 内的导波光散射来改变光的导波方向,因此,能够比以往进一步增加向基材侧送出的光量,从而能够期待光的送出效率的提高。

[0082] 实施例

[0083] (实施例 1)

[0084] 根据非专利文献 3 的「Materials Chemistry and Physics 2009, vol.114, p333-338 “Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process”],准备作为导电性微粒的银纳米线(平均直径 50nm,平均长度 5 μ m)。

[0085] 另外,通过将上述银纳米线(3 质量部分)、纤维素树脂(信越化学工业(株)制造的“SM”)(1 质量部分)和水混合,调制了固体含量 4.0 质量%的透明导电层形成用的材料 A。

[0086] 作为基材,使用 40mm 角的无碱玻璃板(康宁公司制造“No. 1737”、波长 500nm 的衍射率为 1.50 ~ 1.53)。在该基材的表面上用旋涂法来涂覆材料 A,在 100℃、5 分钟的条件下来进行加热来干燥固化,形成膜厚 100nm 的透明导电层。接下来,使用波长 1050nm 的纤维激光器,以透明导电层的导电性区域为宽度 2mm 的带状,并在其两侧形成非导电性区域的方式,将脉冲能量强度为 0.6/cm² 的光通过脉冲照射进行扫描,由此,形成导电性区域以及非导电性区域的图案。如上所述,制造了在透明导电层的中央部设置宽度 2mm 的带状导电性区域

和在其两侧设置有非导电性区域的带有透明导电层的基材。

[0087] 接下来,使用获得的带有透明导电层的基材来制造有机 EL 元件。将带有透明导电层的基材的透明导电层作为有机 EL 元件的透明电极(阳极)。在该阳极的表面真空蒸镀 N,N-二苯基-N,N'-双-3-甲基-苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺((株)同仁化学研究所制造),形成膜厚 50nm 的空穴传输层。在该空穴传输层的表面上真空蒸镀喹啉铝络合物(三(8-羟基喹啉)铝:(株)同仁化学研究所制造),形成膜厚 50nm 的发光层。

[0088] 接下来,在发光层的表面真空蒸镀氟化锂,形成膜厚 5nm 的电子注入层。在该电子注入层的表面形成电极(阴极)。该阴极是通过铝((株)高纯度化学研究所制造,纯度 99.999%)进行真空蒸镀以使膜厚成为 150nm 而形成的。

[0089] 然后,在不暴露于大气中的情况下,将由透明基材、阳极、空穴传输层、发光层、电子注入层以及阴极构成的层叠体置于露点 -80°C 以下的干氮气氛的球形玻璃箱中。另一方面,准备玻璃制的密封帽,在其内面粘贴吸水剂(ダイニツク(株)制造),并且,在该密封帽的开口边缘涂覆紫外线固化树脂制的密封剂。然后,在球形玻璃箱内将密封帽用密封剂粘贴在透明基材上,从而将阳极、空穴传输层、发光层、电子注入层以及阴极整个覆盖。然后,利用紫外线照射而使密封剂固化,从而对于图 2 所示的有机 EL 元件 2,制造了具有在透明电极 22 和发光层 23 之间设置了空穴传输层、在电极 24 和发光层 23 之间设置了电子注入层的结构的有机 EL 元件。

[0090] (实施例 2)

[0091] 将纤维激光的脉冲能量强度为 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的光通过脉冲照射进行扫描,由此,形成非导电性区域,除此以外,与实施例 1 同样地制造了带有透明导电层的基材以及有机 EL 元件。

[0092] (比较例 1)

[0093] 当对非导电性区域进行图案化时,使用波长 750nm 的飞秒激光来代替纤维激光,并且,将脉冲能量强度为 $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的光通过脉冲照射进行扫描,从而形成非导电性区域,除此以外,与实施例 1 相同地制造了带有透明导电层的基材以及有机 EL 元件。

[0094] (比较例 2)

[0095] 当对非导电性区域进行图案化时,使用波长 750nm 的飞秒激光来代替纤维激光,并且,将脉冲能量强度为 $3.0\text{J}/\text{cm}^2$ 的光通过脉冲照射进行扫描,从而形成非导电性区域,除此以外,与实施例 1 相同地制造了带有透明导电层的基材以及有机 EL 元件。

[0096] (评估方法以及评估结果)

[0097] 针对实施例 1、2 以及比较例 1、2 的带有透明导电层的基材,利用雾度计(日本电色工业社制造)测定了非导电性区域的光学特性(全光线透过率以及雾度值)和导电性区域的光学特性(全光线透过率以及雾度值)。另外,导电性区域的光学确定是针对用于形成非导电性区域的激光照射前的透明导电层来实施的。全光线透过率以及雾度值如表 1 所示。

[0098] 针对使用实施例 1、2 以及比较例 1、2 的带有透明导电层的基材所制造的有机 EL 元件的特性,使用 DC 电源(吉时利公司制造),在发光面积 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 条件下,将在元件内部中流动的电流固定为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$,并使用亮度计(拓普康公司制造)进行了评估。此时,在每 10° 的角度方位并且 $-80^{\circ}\text{C}\sim +80^{\circ}\text{C}$ 的范围内测定正面亮度和电流效率(cd/A),计算出

总光通量（电能效率（Im/W））。电流效率和电能效率的测定结果如表 2 所示。

[0099] [表 1]

[0100]

	导电性区域	非导电性区域			
		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
雾度值 [%]	4.7	5.4	5.1	4.0	3.2
全光线透过率 [%]	83.2	82.3	82.2	86.5	88.0

[0101] [表 2]

[0102]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
电流效率 [cd/A]	11.2	11.1	10.5	10.3
电能效率 [Im/W]	6.2	6.1	5.5	5.5

[0103] 如表 1 所示,在实施例 1、2 的带有透明导电层的基材中,非导电性区域的雾度值比导电性区域的雾度值大。即,通过实施例 1、2 的激光照射,能够形成雾度值比导电性区域（激光未照射部）高的非导电性区域,由此,获得了散射效果高的非导电性区域。其原因可以认为是:在非导电性区域中,银纳米线不会完全消失,而是成为散射效果高的状态的微小粒子而残留。

[0104] 另一方面,在比较例 1、2 的带有透明导电层的基材中,非导电性区域的雾度值比导电性区域的雾度值小。即,这可以认为是:通过比较例 1、2 的激光照射,作为激光照射部的非导电性区域的银纳米线几乎消失,雾度值比作为激光未照射部的导电性区域降低。因此,实施例 1、2 的带有透明导电层的基材,与比较例 1、2 的带有透明导电层的基材相比,更能够使在透明导电层内沿横向被导波的更多的光在非导电性区域散射。这一点从表 2 所示的结果就可以明确看出,实施例 1、2 的有机 EL 元件的电流效率以及电能效率与比较例 1、2 的有机 EL 元件相比有较大提高。

[0105] 产业上的可利用性

[0106] 本发明的带有透明导电层的基材作为发光元件用的电极基材非常有用。例如,作为有机 EL 元件用的电极基材非常有用。

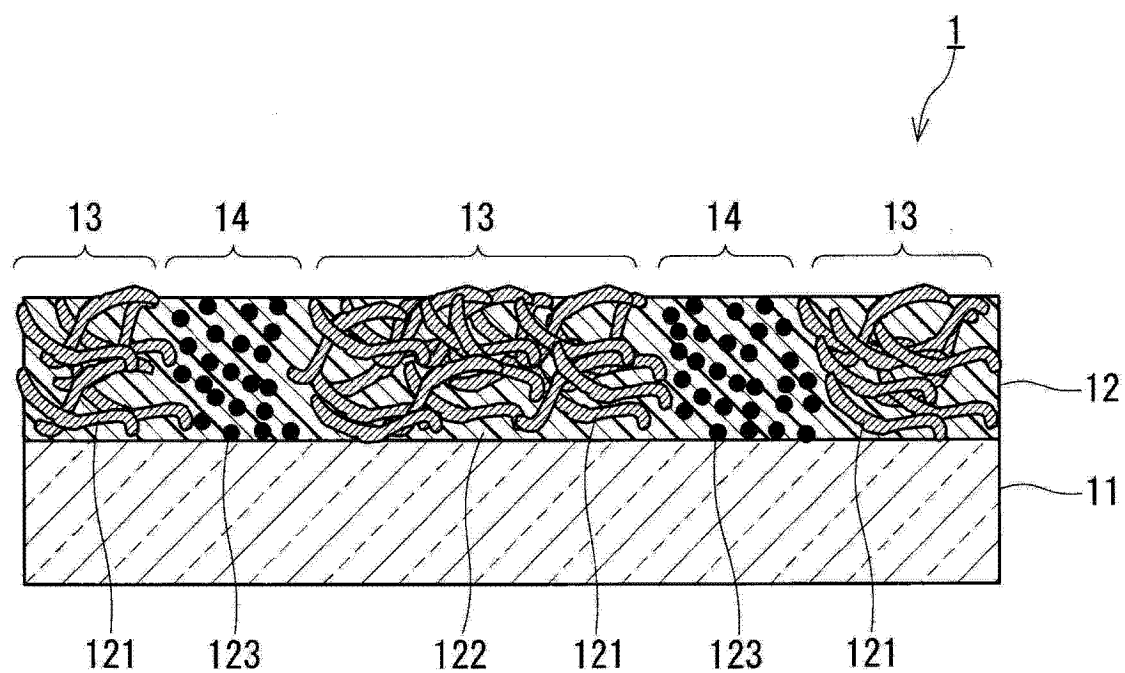


图 1

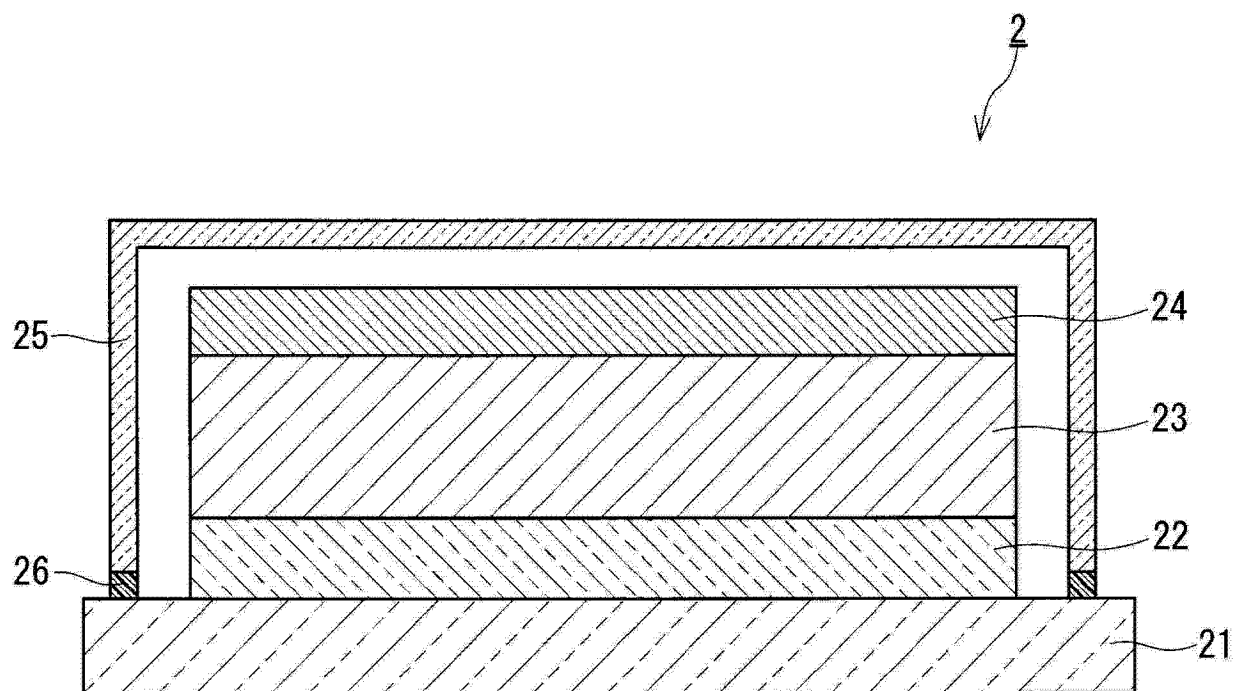


图 2

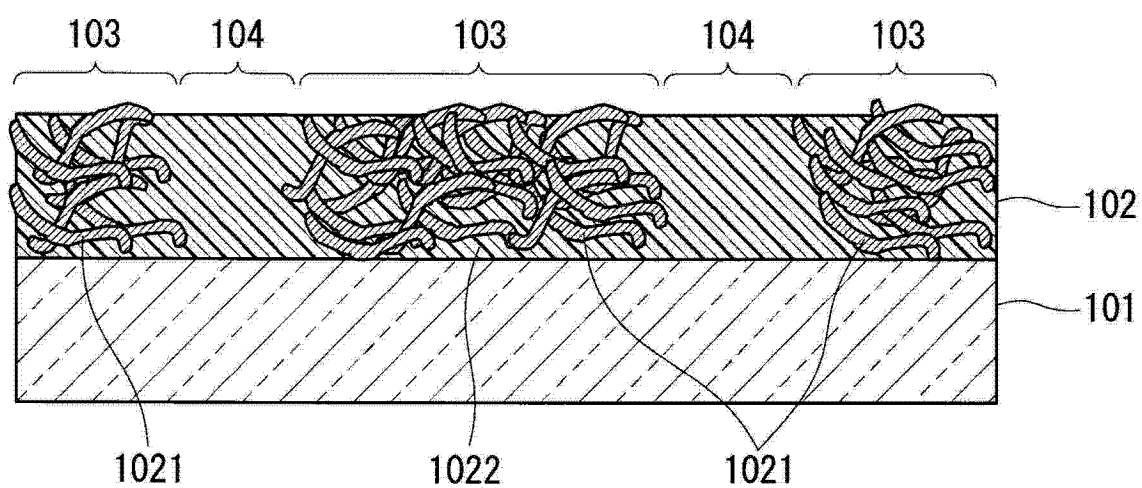


图 3A

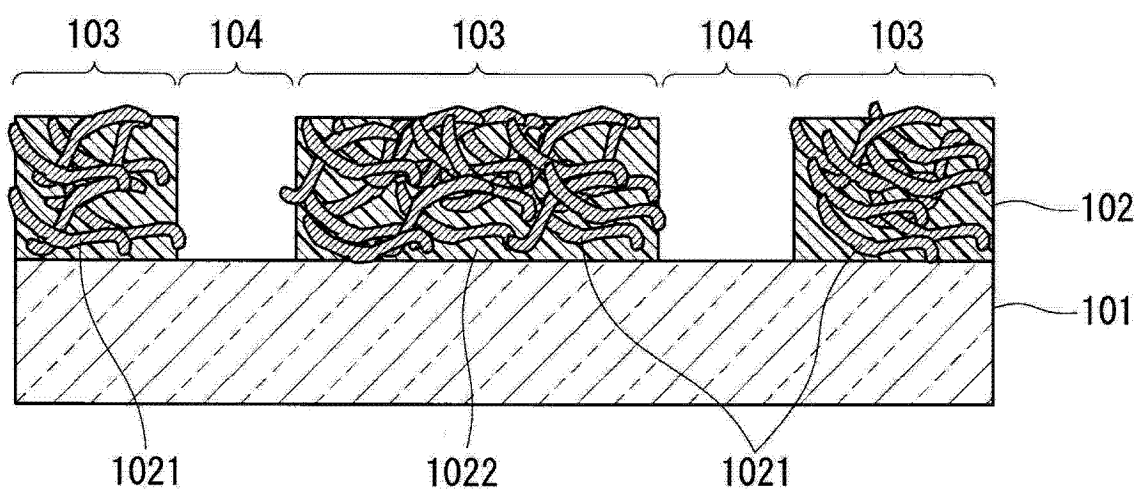


图 3B

专利名称(译)	带有透明导电层的基材以及有机电致发光元件		
公开(公告)号	CN104094671A	公开(公告)日	2014-10-08
申请号	CN201380006477.4	申请日	2013-10-30
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
[标]发明人	忠政明彦 辻本光 松井太佑 安原绘理		
发明人	忠政明彦 辻本光 松井太佑 安原绘理		
IPC分类号	H05B33/28 H01B5/14 H01B5/16 H01L51/50 H05B33/02		
CPC分类号	H01L51/0023 H05B33/28 H01L51/5212 H01L51/50 H01L51/5215 H05K1/09 H01B1/22 H05B33/02 H01L51/0096 H01L51/5234 H01L51/0027		
优先权	2012260779 2012-11-29 JP		
其他公开文献	CN104094671B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的带有透明导电层的基材(1)具有基材(11)和配置在基材(11)上的透明导电层(12)。透明导电层(12)具有导电性区域(13)和非导电性区域(14)。导电性区域(13)包括导电性微粒(121)和树脂基体(122)。非导电性区域(14)包括导电性微粒(123)和树脂基体(122)。非导电性区域(14)的雾度值比导电性区域(13)的雾度值大。

