

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 77669

(P2003 - 77669A)

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
33/02		33/02	
33/10		33/10	
33/22		33/22	D
			Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 数)			

(21)出願番号 特願2001 - 265774(P2001 - 265774)

(22)出願日 平成13年9月3日(2001.9.3)

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 古牧 初美

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 甲斐 輝彦

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 関根 徳政

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

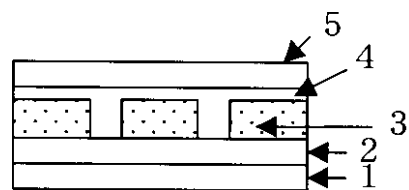
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】高分子エレクトロルミネッセンス素子製造工程における高分子発光層表面の傷やゴミ付着、また、ピンホールやパターニング画素間の隙間を原因とする、素子のリークや短絡を防止する。

【解決手段】基板上に少なくとも電極と高分子発光層と対向電極を積層してなる高分子エレクトロルミネッセンス素子において、高分子発光層と対向電極との間に絶縁保護層を設けることでパターニング不良などに起因する素子のリークや短絡を防止する。さらにはこの絶縁保護層を塗布法によって形成することで、生産性の高い巻き取り生産の可能な高分子 E L 素子の製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に少なくとも電極と高分子発光層と対向電極を積層してなる高分子エレクトロルミネッセンス素子において、高分子発光層と対向電極との間に絶縁保護層を設けたことを特徴とする高分子エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】基板上に少なくとも電極と高分子発光層と対向電極を積層してなる高分子エレクトロルミネッセンス素子において、高分子発光層と対向電極との間に絶縁保護層を塗布法により設けたことを特徴とする高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 3】前記高分子発光層が塗布法により設けられたことを特徴とする請求項 2 記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 4】前記基板がプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 5】前記絶縁保護層の膜厚が 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 2 から 4 のいずれかに記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 6】電極上に高分子発光層を塗布法により設ける工程、および絶縁保護層を塗布法により設ける工程を、連続した巻き取り装置で行うことを特徴とする、請求項 2 から 5 のいずれかに記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機薄膜のエレクトロルミネッセンス現象を利用した高分子エレクトロルミネッセンス素子（以下、高分子 EL 素子という）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機 EL 素子は、透光性基板上に透明電極、有機発光媒体層、陰極層を順次積層した構造を有するもので、自発光型素子である。

【0003】有機発光媒体層の典型的な例としては、正孔注入層に銅フタロシアニン、正孔輸送層に N, N' - ジ(1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、有機発光層にトリス(8 - キノリノール)アルミニウムをそれぞれ用いたものが挙げられる。これらの有機発光媒体層はいずれも低分子の化合物であり、各層は 0.01 ~ 0.1 μm 程度の厚みで抵抗加熱方式などの真空蒸着法などによって積層される。このため、低分子材料を用いる有機薄膜 EL 素子の製造のためには、複数の蒸着釜を連結した真空蒸着装置を必要とし、生産性が低く製造コストが高いなどの問題点があった。

【0004】これに対し、近年、有機発光媒体層として高分子材料を用いた高分子 EL 素子が提案されている。有機発光層である高分子発光層として用いられるものと

しては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾールなどの高分子中に低分子の発光色素を分散または溶解させたものや、ポリフェニレンビニレン誘導体 (PPV)、ポリアルキルフルオレン誘導体 (PAF) 等の高分子である発光体を用いられる。これらの高分子材料と適当な溶媒を用いることで、スピンコート、凸版印刷などの塗布法による発光層の形成を行うことができ、巻き取り生産の採用による生産性の向上が期待できる。しかしながら、巻き取り生産を行うことによって発生する新たな問題として、デリケートな高分子発光層を積層してから巻き取りを行うと、高分子発光層表面の傷やゴミの付着などが原因となり、素子のリークや短絡を引き起こすことが挙げられる。

【0005】また、デバイスの作製、特にフルカラーデバイスの作製には素子のパターニングが不可欠になってくる。高分子 EL 素子のパターニング方法としてこれまでなされた提案のうちの一つに、印刷法によるパターニングがある。しかしこれらの方法も、ピンホールの発生やパターニング画素間の隙間により、同様に素子のリークや短絡が発生してしまうという問題があった。

【0006】陽極層上の傷およびゴミを原因とするリークや短絡を防止する方法については、陽極層、有機発光層、陰極層の順に順次積層して制作する有機 EL 素子において、陽極層と有機発光層との間に絶縁層を設けるという提案がある（特開平 11 - 224781 号公報）。この方法により、陽極層上に傷やゴミが存在しても、有機発光層を積層する面が平坦化されることで有機発光層の均一な形成が可能となり、素子のリークや短絡を防止することができる。しかしこの方法では、有機発光層形成後における有機発光層表面の傷やゴミを原因とする、素子の不良発生については防ぐことができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、素子製造工程における高分子発光層表面の傷やゴミ付着、また、ピンホールやパターニング画素間の隙間を原因とする、素子のリークや短絡を防止することである。さらには絶縁保護層を塗布法によって形成することで、生産性の高い巻き取り生産の可能な高分子 EL 素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するため、まず請求項 1 においては、基板上に少なくとも電極と高分子発光層と対向電極を積層してなる高分子エレクトロルミネッセンス素子において、高分子発光層と対向電極との間に絶縁保護層を設けたことを特徴とする高分子エレクトロルミネッセンス素子である。請求項 2 においては、基板上に少なくとも電極と高分子発光層と対向電極を積層してなる高分子エレクトロルミネッセンス素子において、高分子発光層と対向電極との間に絶

縁保護層を塗布法により設けたことを特徴とする高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法である。請求項 3 においては、前記高分子発光層が塗布法により設けられたことを特徴とする請求項 2 記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法である。請求項 4 においては、前記基板がプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法である。請求項 5 においては、前記絶縁保護層の膜厚が 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 2 から 4 のいずれかに記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法である。請求項 6 においては、電極上に高分子発光層を塗布法により設ける工程、および絶縁保護層を塗布法により設ける工程を、連続した巻き取り装置で行うことを特徴とする、請求項 2 から 5 のいずれかに記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高分子 EL 素子の一例を図 1 から図 4 に従って説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。本発明による高分子 EL 素子の基本的な構造は、図 1 に示すように基板 1 の上に透明電極 2、高分子発光層 3、絶縁保護層 4 を形成し、最後に陰極層 5 を形成した構造であるとする。図 2 に示すように透明電極 2 と高分子発光層 3 の間に正孔輸送層 6 を設けることもできる。また、図 3 または図 4 のように、高分子発光層 3 として 2 種類以上の高分子発光層を用いて、または高分子発光層と絶縁層を用いて、パターンニングを行うこともできる。

【0010】本発明における基板 1 としては、透光性であるガラス基板やプラスチック製のフィルムまたはシートを用いることができる。プラスチック製のフィルムを用いれば、巻き取りにより高分子 EL 素子の製造が可能となり、安価に素子を提供することができる。プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等を用いることができる。また、透明電極を製膜しない側にセラミック蒸着フィルムやポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、酸化物等の他のガスバリア性フィルムを積層しても良い。

【0011】電極としての透明電極 2 としては、インジウムと錫の複合酸化物（以下 ITO という）を用いることができ、前記基板 1 上に蒸着またはスパッタリング法により製膜することができる。また、オクチル酸インジウムやアセトンインジウムなどの前駆体を基板 1 上に塗布後、熱分解により酸化物を形成する塗布熱分解法等により形成することもできる。あるいは、アルミニウム、金、銀等の金属が半透明状に蒸着されたものを用いることができる。あるいはポリアニリン等の有機半導体も用

いることができる。

【0012】なお、本明細書では先に電極として透明電極である陽極層を形成した例について述べているが、電極として陰極層を先に形成し、その後に高分子発光層を設けても良い。

【0013】上記透明電極が積層されたガラスまたはプラスチック基板は、本発明のために特別に製造する必要はなく、透明電極の抵抗率や光線透過率に合わせて市販の基板を用いることができる。

【0014】上記透明電極 2 は、必要に応じてエッチングによりパターンニングを行ったり、UV 処理、プラズマ処理などにより表面の活性化を行ってもよい。

【0015】高分子発光層 3 としては、クマリン系、ペリレン系、ピラン系、アンスロン系、ポルフィレン系、キナクリドン系、N, N' - ジアルキル置換キナクリドン系、ナフタリミド系、N, N' - ジアリール置換ピロロピロール系等の発光色素をポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾール等の高分子中に溶解させたものや、ポリアリールピニレン系やポリフルオレン系等の高分子発光体など、従来から用いられている蛍光性、りん光性などの発光体を用いることができる。

【0016】本発明における EL 素子は、例えば図 2 で示したように、正孔輸送層 6 を設けた多層構造であってもよい。正孔輸送層 6 を設ける場合は、銅フタロシアニンやその誘導体、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' - 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、N, N' - ジ(1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン等の芳香族アミン系などの低分子も用いることができるが、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリビニルカルバゾール、ポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホン酸との混合物等の高分子材料が塗布法による製膜が可能でありより好ましい。

【0017】正孔輸送層 6 および高分子発光層 3 は、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、水等の単独または混合溶媒に高分子材料を溶解させて製膜することができる。正孔輸送層 6 は、スピンコート、スプレーコート、ダイコート、フレキソ、グラビア、ロールコート、凹版オフセット等の塗布法を用いて製膜することができる。高分子発光層 3 は塗布法のみならず、インクジェット、フレキソ、グラビア、凹版オフセット等の印刷法を用いてパターンニング製膜することができる。特に、グラビア印刷法によりパターンニング製膜することが、プラスチックフィルム基板を用いて大量生産することができるため好ましい。また高

分子発光層 3 のパターンニング例としては、たとえば図 3 のように、2 種類以上の高分子発光層 31, 32 を用いてパターンを形成するものであっても良く、図 4 のようにパターンニングに絶縁性化合物を用いて絶縁層 41 を形成することもできる。また、正孔輸送層 6 および高分子発光層 3 には必要に応じて、界面活性剤、酸化防止剤、粘度調製剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。高分子発光層 3 と絶縁保護層 4 とを合わせた膜厚は 1000 nm 以下が良く、より好ましくは 50 ~ 150 nm である。

【0018】絶縁保護層 4 としては、ニトロセルロース、ポリアミド、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド等の絶縁性高分子膜、SiO_x 等の金属酸化物、SiN_x 等の金属窒化物等、絶縁性を有する材料を用いることができる。

【0019】絶縁保護層 4 は、これらの材料を用いてスピンコート法、CVD 法、スパッタ法、ディッピング、印刷、蒸着等の方法で形成することができる。しかしロールコート、グラビア、フレキソ、凹版オフセット等の塗布法により絶縁保護層 4 を形成することが、簡単で生産性の高い製造工程を提供することができるため好ましい形態であり、特にロールコート法による製膜が、均一な膜面を形成できるため好ましい。膜厚は発光輝度特性に大きな影響を与えないように薄膜である必要があり、たとえば 10 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以下であるが、保護としての機能を果たすためには 1 nm 以上であることが好ましい。

【0020】高分子発光層 3 を塗布法により製膜、または印刷法によりパターンニングする工程と、その上に絶縁保護層 4 を塗布法により形成する工程とを、各工程ごとに基板を巻き取らずにすべての工程を連続した印刷装置でおこなえば、高い生産性のもとで製造できるだけでなく、巻き取りによる素子の損傷と、その結果生じる発光効率の低下およびリークの発生を防ぐことができるた

め、好ましい形態である。正孔輸送層 6 を設ける場合には、正孔輸送層を塗布法により形成する工程から含めて、すべての工程を連続した巻き取り印刷装置でおこなうことが、より好ましい形態である。

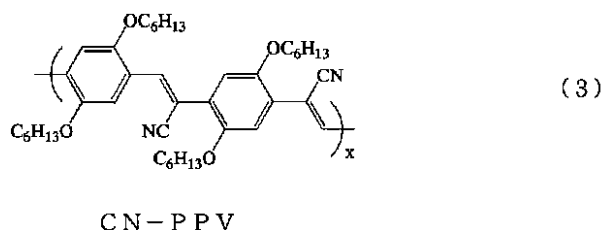
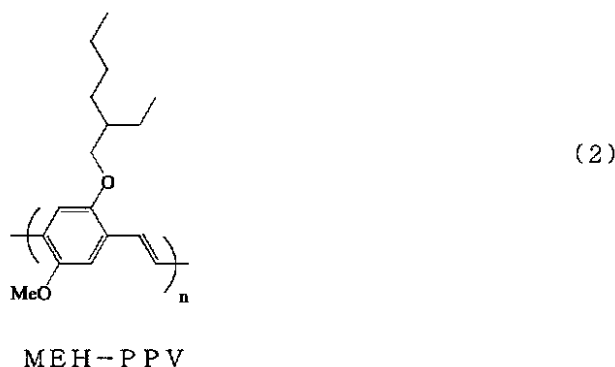
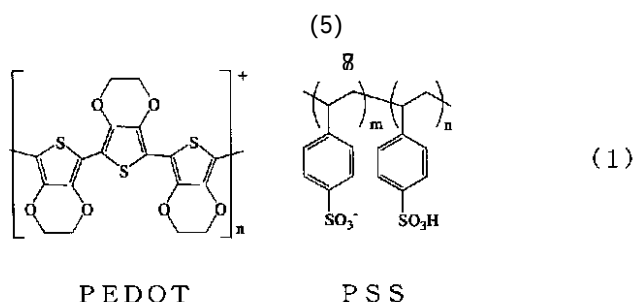
【0021】陰極層 5 としては Mg, Al, Yb 等の金属単体を用いたり、発光媒体と接する界面に Li や LiF 等の化合物を 1 nm 程度はさんで、安定性・導電性の高い Al や Cu を積層して用いる。または、電子注入効率と安定性を両立させるため、仕事関数の低い金属と安定な金属との合金系、例えば MgAg, AlLi, CuLi 等の合金が使用できる。陰極層 5 の形成方法は材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法等を用いることができる。陰極層の厚さは、10 nm ~ 1000 nm 程度が望ましい。

【0022】

【実施例】（実施例 1）実施例 1 における高分子 EL 素子を以下、図 3 および図 5 に従って説明する。基板 1 としての ITO 付きポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム基板上に正孔輸送層 6 として下記化学式 1 の（1）で表されるポリ（3, 4 - エチレンジオキシチオフェン）とポリスチレンスルホン酸の混合液（以下 PEDOT/ PSS という）をロールコート法により厚み 40 nm の層を形成した。続いて高分子発光層 3 として下記化学式 1 の（2）で表される MEH - PPV と、化学式 1 の（3）で表される CN - PPV を用い、グラビア印刷法で図 5 に示すように三角形のパターンを膜厚 80 nm で塗り分けした。続いて、絶縁保護層 4 としてポリイミドをロールコート法により膜厚 5 nm で全面塗布した。以上の正孔輸送層、高分子発光層、絶縁保護層を印刷する工程を途中で巻き取らずに連続した印刷装置でおこない、絶縁保護層形成後にフィルムの巻き取りをした。次いで、陰極層 5 として MgAg を 2 元共蒸着により 200 nm 形成して、高分子 EL 素子を作製した。

【0023】

【化 1】



【0024】得られた高分子EL素子は、10Vで800cd/m²の発光が観察され、印加電圧を18Vまで上昇させてもリークによる破壊現象はみられなかった。

【0025】(実施例2) 実施例2においては実施例1と同様の素子作製条件で、正孔輸送層から陰極形成までの全工程を、途中でフィルムを巻き取らずに連続した印刷装置でおこなった。

【0026】得られた高分子EL素子は、10Vで800cd/m²の発光が観察され、印加電圧を18Vまで上昇させてもリークによる破壊現象はみられなかった。

【0027】(比較例1) 比較例1においては、実施例1において、絶縁保護層を設けなかった他は同様にして高分子EL素子を作製した。

【0028】得られた高分子EL素子は、10Vで500cd/m²の発光が観察されたが、15Vまで上昇させると発光層膜面に付いた傷およびパターニング画素間の隙間が原因であるリークにより素子が破壊した。

【0029】(比較例2) 比較例2においては、実施例2において、絶縁保護層を設けなかった他は同様にして高分子EL素子を作製した。

【0030】得られた高分子EL素子は、10Vで800cd/m²の発光が観察されたが、15Vで輝度の減

少がみられ、18Vまで上昇させるとパターニング画素間の隙間からのリークにより素子が破壊した。

【0031】

【発明の効果】以上、本発明によれば、高分子発光層と対向電極との間に薄膜の絶縁保護層を設けることにより、パターニング画素間の隙間やピンホール、高分子発光層表面のゴミや傷を埋め、リーク電流の発生を防いだ高分子EL素子を提供することができる。また絶縁保護層を塗布法によって設けることで、生産効率の良い巻き取り生産を行うことができる。

【0032】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子EL素子の断面構造の一例を示す説明図である。

【図2】本発明の高分子EL素子の断面構造の別の一例を示す説明図である。

【図3】本発明の高分子EL素子の断面構造の別の一例を示す説明図である。

【図4】本発明の高分子EL素子の断面構造の別の一例を示す説明図である。

【図5】本発明の実施例の高分子EL素子のパターニングした高分子発光層を示す説明図である。

10

20

【符号の説明】

- 1 . 基板
 2 . 透明電極
 3 . 高分子発光層
 3 1 . 高分子発光層 (パターン 1)

- * 3 2 . 高分子発光層 (パターン 2)

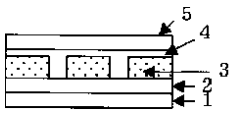
- 4 . 絶縁保護層

- 4 1 . 絶縁層 (パターン 3)

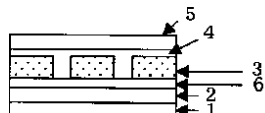
- 5 . 陰極層

- * 6 . 正孔輸送層

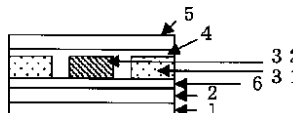
【図 1】



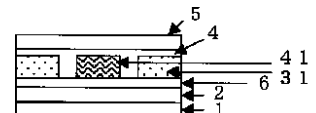
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】



 フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB07 AB18 BA07 CA06 CB01
 DA01 DB03 EA02 EB00 FA01

专利名称(译)	聚合物电致发光元件及其制造方法		
公开(公告)号	JP2003077669A	公开(公告)日	2003-03-14
申请号	JP2001265774	申请日	2001-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
[标]发明人	古牧初美 甲斐輝彦 関根徳政		
发明人	古牧 初美 甲斐 輝彦 関根 徳政		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/02 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/02 H05B33/10 H05B33/22.D H05B33/22.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB07 3K007/AB18 3K007/BA07 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EA02 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC29 3K107/CC45 3K107/DD16 3K107/DD17 3K107/DD60 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD84 3K107/DD87 3K107/FF15 3K107/GG06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为了防止高聚合物电致发光元件的泄漏和短路，所述高分子电致发光元件由高分子发光层表面上的灰尘和粘附物引起，针孔以及制造过程中的图案化像素之间的间隙元件。解决方案：在通过在基板上层压至少电极，高分子发光层和相对电极而构成的高分子电致发光元件中，在高分子发光层和对置电极之间设置绝缘保护层，以防止由图案缺陷引起的元件泄漏和短路。此外，通过涂敷方法形成绝缘保护层，提供了一种能够实现高生产率和卷绕生产的高分子EL元件的制造方法。

