

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-134213

(P2004-134213A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14

C09D 5/24

C09D 7/12

C09D 201/00

H05B 33/10

F I

H05B 33/14

C09D 5/24

C09D 7/12

C09D 201/00

H05B 33/10

テーマコード (参考)

3K007

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-297112 (P2002-297112)

(22) 出願日 平成14年10月10日 (2002.10.10)

(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 湊 孝夫

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 中村 彰男

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 清水 貴央

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

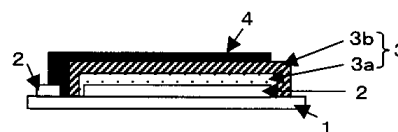
(54) 【発明の名称】 高分子E L素子用塗布液および高分子E L素子

(57) 【要約】

【課題】 スリットコーティング法において均一な高分子膜を形成できる高分子E L素子用塗布液およびそれを用いた高分子E L素子を提供する。

【解決手段】 透光性基板上に少なくとも、透明導電層と、単数または複数の層で構成される高分子発光媒体層と、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、前記高分子発光媒体層の少なくとも1層を形成する、少なくとも (A) 発光媒体材料、(B) 蒸気圧が25℃において2.5mmHg以下である溶剤を少なくとも30%以上含む混合溶剤または単一溶剤、の2つの成分を含む高分子エレクトロルミネッセンス素子用塗布液とする。また前記高分子媒体層の形成をスリットコート法で行った高分子E L素子とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性基板上に少なくとも、透明導電層と、単数または複数の層で構成される高分子発光媒体層と、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、前記高分子発光媒体層の少なくとも 1 層を形成する、少なくとも以下の成分を含む高分子エレクトロルミネッセンス素子用塗布液。

(A) 発光媒体材料

(B) 蒸気圧が 25℃において 25 mmHg 以下である溶剤を少なくとも 30% 以上含む混合溶剤または単一溶剤

【請求項 2】

(A) 発光媒体材料の固形分量が 0.05～2 wt% であり、塗布液の 25℃における粘度が 1～10 mPa・s であることを特徴とする、請求項 1 に記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子用塗布液。

【請求項 3】

(B) 溶剤が、キシレン、アニソール、シクロヘキサノン、テトラリンのいずれかを含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子用塗布液。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の高分子発光媒体層の少なくとも 1 層を、請求項 1 から 3 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用塗布液を用いてスリットコート法で形成し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。

【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有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子、特に有機発光層が高分子蛍光体材料からなる高分子エレクトロルミネッセンス素子（以下、高分子 EL 素子とする）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機 EL 素子は、透明基板上にすくなくとも透明導電層、有機発光媒体層、対向電極（陰極）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】

有機発光媒体層は通常機能分化された複数の層から構成される。そ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、蛍光体層にトリス(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。これら有機発光媒体層を構成し機能する物質（発光媒体材料）はいずれも低分子の化合物であり、各層は 10～100 nm 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、有機発光媒体層として高分子材料を用いた高分子 EL 素子がある。蛍光体層としては、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蛍光色素を溶解させたものや、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）等の高分子蛍光体を用いられる。これら高分子材料は、溶剤に溶解することで塗布法で製膜することができるため、前述の低分子材料を用いた有機 EL 素子と比較して、大気圧下での製膜が可能であり設備コストが安い、という利点がある。

【0005】

前記塗布法としては、一般的にスピンコート法、ディッピング法、バーコート法等があげ

10

20

30

40

50

られる。しかし、これらの方法で塗布した場合、高分子EL素子の均一発光に要求されるだけの均一性を持つ薄膜を大面積に形成することは難しく、かつ、基板の全面に発光媒体材料が塗工されてしまうため、電極の取り出し部分等をふき取る作業が必要になってしま

【0006】

これらに対し、スリットコーティング法を用いた場合には、大面積に均一膜の形成が可能であり、さらには、塗布液の吐出部を工夫することでコーティング方向に平行なストライプ形状の膜を形成できるためふき取りの作業が必要でなくなり、そのため材料が必要最低限で済む、といった利点がある。この方法によりバックライト、照明等の面発光型の高分子EL素子の作製が可能である。

10

【0007】

しかし、スリットコーティング法では膜厚を形成したい基板へ吐出部から塗布液を吐出し続ける構造になっており、そのため所望の均一性、膜厚を形成するように、塗布液の性質を調製する必要がある。従来から塗布液の粘度を工夫したり、特許文献1に開示されているように、塗布液に加える溶剤の沸点を規定するなど、様々な工夫が加えられてきた。

【0008】

【特許文献1】

特開2002-110348号公報（第4頁、段落21）

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

高分子EL素子においては $0.1\mu\text{m}$ という非常に薄い均一膜を形成しなければならないので、そのような薄膜塗工をするためにスリットコータの溶液吐出部の幅は非常に狭くしなければならない。その結果、溶剤の選択によっては発光材料が析出し吐出部で塗布液が詰まり、塗布液が均一に吐出されないために均一膜が形成できない、さらには高分子EL材料のカスが膜面に混入してしまう、といった問題があった。また、吐出をスムーズにしてこの問題を解決しようと塗布液の粘度を下げると、塗布後の膜にムラができてしまうことになった。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は上記問題点を鑑み成されたものである。

30

請求項1に係る第1の発明は、透光性基板上に少なくとも、透明導電層と、単数または複数の層で構成される高分子発光媒体層と、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、前記高分子発光媒体層の少なくとも1層を形成する、少なくとも以下の成分を含む高分子エレクトロルミネッセンス素子用塗布液である。

(A) 発光媒体材料

(B) 蒸気圧が 25°C において 25mmHg 以下である溶剤を少なくとも30%以上含む混合溶剤または単一溶剤

【0011】

請求項2に係る第2の発明は、(A) 発光媒体材料の固形分量が $0.05\sim 2\text{wt}\%$ であり、塗布液の 25°C における粘度が $1\sim 10\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする、請求項1に記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子用塗布液である。

40

【0012】

請求項3に係る第3の発明は、(B) 溶剤が、キシレン、アニソール、シクロヘキサノン、テトラリンのいずれかを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の高分子エレクトロルミネッセンス素子用塗布液である。

【0013】

請求項4に係る第4の発明は、請求項1記載の高分子発光媒体層の少なくとも1層を、請求項1から3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用塗布液を用いてスリットコート法で形成し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。

50

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明は上記問題点を鑑み成されたものであり、鋭意検討の結果、高分子EL用塗布液に用いられる溶剤の蒸気圧を一定範囲に規定することで吐出部で塗布液が詰まるのを防ぎつつ、均一な薄膜形成ができることを見出した。さらに、発光媒体材料の固形分量、粘度を一定範囲に制御することで、均一発光に必要な均一な高分子EL薄膜をスリットコート法により形成できることを見いだした。

以下、本発明による高分子EL素子用塗布液および高分子EL素子の一例を図に基づいて説明する。

【0015】

本発明における透光性基板1（図1）としては、透光性があり、ある程度の強度がある基材なら制限はないが、具体的には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。0.2～1mmの薄いガラス基板を用いれば、バリア性が非常に高い薄型の高分子EL素子を作製することができる。また、可撓性のあ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素子の製造が可能であり、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、ポリエーテルサルフォン、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、透明導電層2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鹼化物等の他のガスバリア性フィルムを積層すれば、よりバリア性が向上し、寿命の長い高分子EL素子とすることができる。

【0016】

透明導電層2としては、透明または半透明の電極を形成することのできる導電性物質なら特に制限はない。具体的にはインジウムと錫の複合酸化物（以下ITOという）を好ましく用いることができる。前記透光性基板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材上に塗布後、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。

【0017】

上記、透明導電層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。

【0018】

本発明における高分子EL素子の高分子発光媒体層3は、高分子蛍光体層のみの単層構造に限らず、正孔輸送層3aと高分子蛍光体層3bの2層構造（図1）でも、これらにさらに電子輸送層や絶縁層等を設けた多層構造であってもよい。これら単層または複数の層で構成される高分子発光媒体層3の少なくとも1層を、本発明における高分子EL用塗布液を用いてスリットコート法により形成する。

【0019】

正孔輸送層3aに用いる正孔輸送材料としては、一般に正孔輸送材料として用いられているものであれば良く、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、中でもポリアニリン、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、湿式法による製膜が可能でありより好ましい。

【0020】

高分子蛍光体層3bに用いる高分子蛍光体としては、一般に高分子蛍光材料として用いられているものであれば良く、クマリン系、ペリレン系、ピラン系、アンスロン系、ポルフ

10

20

30

40

50

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、ナフタルイミド系、N，N'－ジアリール置換ピロロピロール系等の蛍光性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、PPV系やPAF系、ポリパラフェニレン系等の高分子蛍光体を用いることができる。

【0021】

本発明において、高分子発光媒体層3の少なくとも1層をスリットコート法により形成するときに用いる高分子EL用塗布液の溶剤としては、本発明における条件を満たせば何を用いてもよい。つまり、25℃において蒸気圧が25mmHg以下の溶剤、例えば、水、キシレン、アニソール、シクロヘキサノン、メシチレン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、安息香酸メチル、安息香酸エチル等から選択される溶剤を、合わせて30%以上含めば、これらの単一溶剤（すなわち100%）でも、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、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、酢酸ブチル等との混合溶剤でもよい。これらの中でも、キシレン、アニソール、シクロヘキサノン、テトラリンを100%で、あるいは他の溶剤と混合して用いることがより好ましい。

【0022】

前記の単一溶剤あるいは混合溶剤を用いて、正孔輸送材料あるいは高分子蛍光体材料等の発光媒体材料の固形分量が0.05～2wt%になるよう塗布液を調整し、さらにはその塗布液の粘度が25℃において1～10mPa・sの範囲になることが好ましい。

上述の溶剤を用いて、上記の割合、粘度になるように調製した高分子EL素子用塗布液は、スリットコーティング法における塗布に用い、均一な薄膜を形成するのに最適である。上述の範囲でない溶剤を用いた場合は塗布液の粘度が適切であっても、溶剤の蒸発が急速に進行しすぎるため発光媒体材料のかすが吐出口に詰まったり、塗布後十分に均一になる前に塗布膜の乾燥が完了してしまうため膜厚が不均一になってしまう。

【0023】

これらの高分子EL素子用塗液を用いて、スリットコート法によりガラスまたはフィルム基材上へ高分子発光媒体層3を形成する。

スリットコート法で形成する膜は、高分子発光媒体層3のうち少なくとも一層あればよい。例えば、正孔輸送層3aと高分子蛍光体層3bの2層構造でなる高分子EL素子の場合（図1）、高分子蛍光体層3bのみをスリットコート法で形成しても、正孔輸送層3aと高分子蛍光体層3bの2層をスリットコート法で形成してもどちらでもよい。これらの膜厚は、単層または複数層を積層する場合においても合わせて1μm以下であり、好ましくは0.05～0.15μmである。このスリットコート法により、印刷速度および吐出量を最適化した結果、膜厚差±0.01μm以下の均一膜を形成することが可能である。

【0024】

これら正孔輸送層および高分子蛍光体層には必要に応じて、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。

【0025】

また、スリットヘッドの吐出部をストライプ上に塗布液が吐出するようにすれば、コーティング方向に平行なストライプ形状の膜を形成することができる。これは、所定の面積にコーティングできるため、例えば大面積の基板に多面取でEL素子を作製する場合においてもふき取る作業が必要がなくなり材料の無駄を防ぐことができる。

【0026】

高分子EL素子用塗布液の乾燥方法としては、EL特性に支障がでない程度に溶剤を除ければ、加熱しても減圧下にしてもどちらでもよいが、減圧下で溶剤を除く方がより好ましい。

【0027】

対向電極である陰極4としてはMg，Al，Yb等の金属単体を用いたり、発光媒体材料と接する界面にLiやLiF等の化合物を1nm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

10

20

30

40

50

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、スパッタリング法を用いることができる。陰極の厚さは、10nm～1000nm程度が望ましい。

【0028】

【実施例】

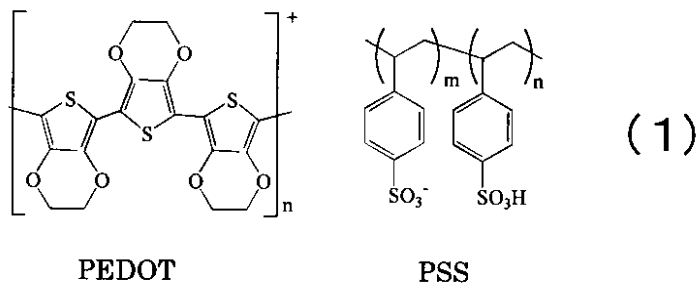
本発明の高分子EL素子用塗布液を用い、高分子発光媒体層をスリットコート法で作成した高分子EL素子の製造の一例を以下図面1～4に従って説明する。

透光性基板1である250mm四方のガラス基板上に、あらかじめ透明導電層2としてITO₂膜の形成されたものを用いた。

これに下記化学式(1)で表されるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)とポリスチレンスルホン酸(以下PEDOT/PSSという)の水/イソプロピルアルコール(90/10)の1wt%分散溶液を高分子EL素子用塗布液(a)とし、スリット幅50μmのスリットコートを用いて厚み70nmの層を形成して正孔輸送層3aとした(図2)。

【0029】

【化1】



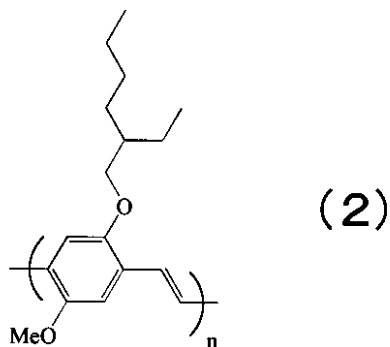
【0030】

続いてこの上に、下記化学式(2)で表される高分子発光材料MEH-PPVの0.3wt%、トルエン/オキシレン(50/50)溶液を調整し、これを高分子EL素子用塗布液(b)とし、スリットコートを用いて膜厚80nmの膜を形成して高分子発光体層3bとした(図3)。これらの(a)、(b)の高分子EL素子用塗布液の粘度は、(a)が25℃で3.0mPa・s、(b)が25℃で3.5mPa・sであった。

最後に、陰極4としてMgAgを2元共蒸着により厚さ200nmで図4のように形成して、発光面積が200mm四方の高分子EL素子を作製した(図1)。

【0031】

【化2】



【0032】

この高分子EL素子からは、10Vで400cd/m²のダークスポットのない均一発光面が得られた。

【0033】

10

20

30

40

50

(比較例)

比較例においては、実施例における高分子蛍光体層 3 b を、MEH-PPV の 0.3 wt % トルエン／メチルエチルケトン (MEK) (50／50) 溶液を比較用高分子 EL 素子用塗布液 (c) として用いたこと以外は同様にして高分子 EL 素子を作製した。

【0034】

得られた高分子 EL 素子は 10 V で 400 cd/m^2 の発光が観察されたが、ダークスポットやコーティング方向と平行な暗発光部の線が観察された。膜表面を顕微鏡観察したところ、高分子蛍光体層 3 b の膜面にカスが混入していることと、コーティング方向に平行に不均一な部分があることがわかった。

【0035】

10

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、溶剤の蒸気圧や粘度、固形分量を一定範囲に規定した高分子 EL 素子用塗布液を、スリットコーティング法を用いてコーティングすれば、高分子発光媒体層の均一な薄膜形成が可能で、大面積に均一発光する面発光素子を作製することができる。

【0036】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の高分子 EL 素子の一例を示す断面図である。

【図 2】本発明の実施例における正孔輸送層の形成範囲を示す説明図である。

【図 3】本発明の実施例における高分子蛍光体層の形成範囲を示す説明図である。

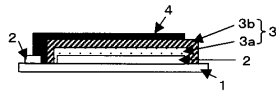
20

【図 4】本発明の実施例における陰極の形成範囲を示す説明図である。

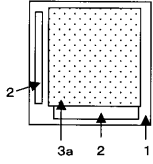
【符号の説明】

- 1 …透光性基板
- 2 …透明導電層
- 3 …高分子発光媒体層
- 3 a …正孔輸送層
- 3 b …高分子蛍光体層
- 4 …陰極

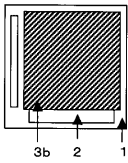
【図 1】



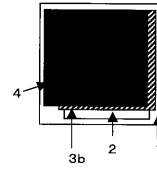
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01

4J038 CC032 CG142 HA156 JA05 JA06 JA28 JA33 JB07 JB18 JB25
JC13 KA08 MA06 MA15 PB08 PB09

专利名称(译)	用于聚合物EL器件和聚合物EL器件的涂层溶液		
公开(公告)号	JP2004134213A	公开(公告)日	2004-04-30
申请号	JP2002297112	申请日	2002-10-10
[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 湊孝夫 中村彰男 清水貴央		
发明人	古牧 初美 湊 孝夫 中村 彰男 清水 貴央		
IPC分类号	H01L51/50 C09D5/24 C09D7/12 C09D201/00 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C09D5/24 C09D7/12 C09D201/00 H05B33/10		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J038/CC032 4J038/CG142 4J038/HA156 4J038/JA05 4J038/JA06 4J038/JA28 4J038/JA33 4J038/JB07 4J038/JB18 4J038/JB25 4J038/JC13 4J038/KA08 4J038/MA06 4J038/MA15 4J038/PB08 4J038/PB09 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC33 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD02 3K107/DD60 3K107/DD70 3K107/FF03 3K107/FF14 3K107/GG06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为高分子电致发光器件提供涂布液，使用狭缝涂布法可以形成均匀的高分子膜，并提供使用该涂布液的高分子电致发光器件。
 ŽSOLUTION：用于高分子电致发光器件的涂布液含有至少两种组分，它们是（A）发光载体材料和（B）溶剂为30%或更高的混合溶剂，其在25°时的蒸气压为25mmHg或更低C或单一溶剂，形成高分子电致发光器件的至少一种高分子发光载体层，其通过层压至少一层透明导电层，由一层或多层形成的高分子发光载体层和对电极而制成，透明基材。高分子电致发光器件具有使用狭缝涂布法形成的高分子发光载体层。 Ž

