

(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2002－231444

(P2002－231444A)

(43)公開日 平成14年8月16日(2002.8.16)

(51)Int.Cl⁷

識別記号

F I

テ-マコード^{*} (参考)

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

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2001－21186(P2001－21186)

(22)出願日 平成13年1月30日(2001.1.30)

(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 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

(72)発明者 井口 真由美

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 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

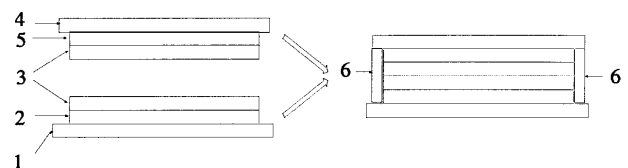
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子E L素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 E L素子における外部光の反射防止法と、その圧着を用いた製造方法により素子のコントラストを改善し、製造上生じる素子の劣化を防ぎ、均一な発光を得、より強度の高い高分子E L素子及び製造方法を提供する。

【解決手段】 透明性を有する陽極基板と、金属層を有する陰極基板の間に、少なくとも高分子発光層を含む高分子層が積層された高分子E L素子の製造方法であって、透明性を有する陽極基板上へ前記高分子層の一部の層を順次積層して第一の圧着面を有する第一の基板を製造する工程と、陰極基板の金属層を中心線平均粗さ（R a）0．05～10 μm加工し、陰極基板上へ前記高分子層の残部の層を順次積層して第二の圧着面を有する第二の基板を製造する工程と、前記第一の基板の第一の圧着面と前記第二の基板の第二の圧着面とを圧着させる工程により製造された高分子E L素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明性を有する陽極基板と、金属層を有する陰極基板の間に、少なくとも高分子発光層を含む高分子層が積層された高分子EL素子であって、金属層の表面が中心線平均粗さ（Ra）が0.05～10μm範囲であることを特徴とする高分子EL素子。

【請求項2】 透明性を有する陽極基板と、金属層を有する陰極基板の間に、少なくとも高分子発光層を含む高分子層が積層された高分子EL素子の製造方法であって、透明性を有する陽極基板上へ前記高分子層の一部の層を順次積層して第一の圧着面を有する第一の基板を製造する工程と、陰極基板の金属層を中心線平均粗さ（Ra）0.05～10μm加工し、陰極基板上へ前記高分子層の残部の層を順次積層して第二の圧着面を有する第二の基板を製造する工程と、前記第一の基板の第一の圧着面と前記第二の基板の第二の圧着面とを圧着させる工程からなることを特徴とする高分子EL素子の製造方法。

【請求項3】 第一の圧着面と第二の圧着面となる層が、同一材料の層であることを特徴とする請求項2に記載の高分子EL素子の製造方法。

【請求項4】 前記圧着面となる層が、高分子層に含まれる高分子発光層以外の層であることを特徴とする請求項2～3に記載の高分子EL素子の製造方法。

【請求項5】 前記圧着面となる層が、高分子層に含まれる導電性高分子層であることを特徴とする請求項2～4に記載の高分子EL素子の製造方法。

【請求項6】 前記圧着面となる層が、70～150℃のガラス転移温度を有する分子量3万以上の高分子材料の層であることを特徴とする請求項2～5に記載の高分子EL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センス（以下単にELという）現象を利用した高分子EL素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高分子EL素子は、一般的には陽極、高分子層、陰極とが積層されたものである。また、高分子層は、高分子発光層の単層構造とすることも、正孔注入層、正孔輸送層（導電性高分子層を含む）、高分子発光層、電子注入層、電子輸送層、バッファ層などが積層された多層構造とすることもできる。この陽極、陰極間に電流を流すことにより高分子層で発光が生じ、一方の電極を透明にすることで外部に光を取り出すことができる。

【0003】 かかる高分子EL素子は、面発光の固体表示素子であり、薄膜化が可能である。これを用いたディスプレイは、自己発光型であるため高視野角で、高輝度を示すという特徴があり、かつ低電圧で駆動しうる。ま

た、応答速度が速いという特徴を持つ。

【0004】 しかしながら、高分子EL素子を構成する各層は複数の蒸着釜を連結した真空蒸着装置を必要とし、順次陽極側から陰極までを積層していかなければならず、蒸着時の加熱による材料の劣化のために生じる発光特性の低下や、蒸着の効率の悪さから生産性が低い、製造コストが高いなどの問題点があった。

【0005】 そこで、陽極基板と陰極基板を別々に作製し、圧着により両基板を貼り合わせることに素子を製造するという提案がある（特開2000-77192号公報参照）。この提案は、圧着を用いることにより第一基板または第二基板に付着したゴミがあっても、ゴミのために生じる塗りむらによるリーク電流を最小限に食い止めることができるという提案であるが、実際には圧着を用いてもゴミ近辺のむらが生じてしまう。また、異質の材料を圧着に用いる場合、均質な貼り合わせが難しい、さらには、同様な理由から接着強度が弱い、また、発光層を圧着に用いると膜厚の変化により発光にむらが生じてしまうなどの問題点があった。

【0006】 また、圧着に際しては、素子を高温にさらす必要があり、そのために素子の劣化、ダークスポットの発生、素子寿命の低下などといった問題が生じていた。さらに、圧着の際に加えられる圧力で、陰極がはがれ易いという問題があった。

【0007】 さらに、陰極は金属等で構成されているため、光を反射する。特に、外部から進入した太陽光等の強い光が反射光となりコントラストを低下させ、非常に見難い画面を生じる原因となっていた。

【0008】 外部光の陰極での反射を抑える手段としていくつかの提案がなされているが、その方法は、光が取り出される陽極基板で入射光および反射光を散乱させる方法が多く、この方法では、得ようとする画像にもにじみやぼけを生じてしまう。また、陰極付近に反射防止層を設けるようなものでは、新たな層を素子に挿入することとなり、その素子の性能に影響を与えてしまう。その他の方法においても、反射防止層を新たに形成させるため多くの工程を必要とする。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のとおり、EL素子における外部光の反射防止法と、その圧着を用いた製造方法により素子のコントラストを改善し、製造上生じる素子の劣化を防ぎ、均一な発光を得、より強度の高い高分子EL素子及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたのであって、請求項1に記載の発明は、透明性を有する陽極基板と、金属層を有する陰極基板の間に、少なくとも高分子発光層を含む高分子層が積層された高分子EL素子であって、金属層の表面が中心線平

均粗さ(Ra)が0.05~10 μ m範囲であることを特徴とする高分子EL素子である。請求項2に記載の発明は、透明性を有する陽極基板と、金属層を有する陰極基板の間に、少なくとも高分子発光層を含む高分子層が積層された高分子EL素子の製造方法であって、透明性を有する陽極基板上へ前記高分子層の一部の層を順次積層して第一の圧着面を有する第一の基板を製造する工程と、陰極基板の金属層を中心線平均粗さ(Ra)0.05~10 μ m加工し、陰極基板上へ前記高分子層の残部の層を順次積層して第二の圧着面を有する第二の基板を製造する工程と、前記第一の基板の第一の圧着面と前記第二の基板の第二の圧着面とを圧着させる工程からなることを特徴とする高分子EL素子の製造方法である。請求項3に記載の発明は、第一の圧着面と第二の圧着面となる層が、同一材料の層であることを特徴とする請求項2に記載の高分子EL素子の製造方法である。請求項4に記載の発明は、前記圧着面となる層が、高分子層に含まれる高分子発光層以外の層であることを特徴とする請求項2~3に記載の高分子EL素子の製造方法である。請求項5に記載の発明は、前記圧着面となる層が、高分子層に含まれる導電性高分子層であることを特徴とする請求項2~4に記載の高分子EL素子の製造方法である。請求項6に記載の発明は、前記圧着面となる層が、70~150 $^{\circ}$ Cのガラス転移温度を有する分子量3万以上の高分子材料の層であることを特徴とする請求項2~5に記載の高分子EL素子の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明に係わる透明性を有する陽極基板とは、少なくとも透明性を有する基板に、透明性を有する透明導電層を積層したものである。

【0012】基板としては、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。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、ポリカーボネートなどを用いることができる。また、透明導電層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、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの他のガスバリア性フィルムを積層したりカラーフィルター層を印刷により設けても良い。

【0013】透明導電層としては、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る、前記基板上に蒸着またはスパッタリング法、また、ペースト状のITOを印刷などの塗膜法を用いることにより製膜する事ができる。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などにより形成することもできる。あるいは、アルミニウム、金、銀などの金属が半透明上に蒸着されたものを用いることができる。

【0014】また、透明導電層は、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良い。また、エッチングの代わりにニトロセルロース、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、ウレタン樹脂などを絶縁層として印刷してもよい。

【0015】次に、本発明に用いることのできる高分子発光層を含む高分子層の構成は、高分子発光層の単層構成であっても、導電性高分子層(正孔輸送層)、高分子発光層などからなる多層構成であってもよい。

【0016】正孔輸送層、正孔注入層を設ける場合は、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、正孔注入層の一つである導電性高分子層としてポリアニリン、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などが、湿式法による製膜が可能であり、より好ましい。

【0017】高分子発光層としては、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、ナフタルイミド系、N,N'-ジアリール置換ピロロピロール系など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などの高分子中に溶解させたものや、ポリアリールビニレン系やポリフルオレン系などの高分子蛍光体を用いることができる。

【0018】そして高分子層の形成方法は、構成する材料をトルエン、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、水などの単独または混合溶媒に溶解させ、陽極基板がガラスの場合は、スピンコート、ロールコート、スプレーコート、スロットコート、フレキソ、オフセット、凹版オフセットなどの方法により形成することができる。また、基板として巻き取りのフィルムを用いる場合には、グラビア、グラビアオフセット、マイクログラビア、フレキソ、ダイコート、ロールコートなどの各種コーティング方法により形成することができる。特に、フレキソ、オフセット、凹版オフセット、

グラビアなどのパターニングがコーティングと同時に可能な方法により形成することが好ましい。

【0019】また、高分子層を2層以上の多層構成とする場合には、各層を構成する材料の溶解性を鑑み、例えば、水溶性と油溶性の樹脂を選択するなどの溶解性の差を利用したり、コーティングから乾燥までの時間を短くして、実質的に下層に影響を与えないようにコーティング条件を選定しても良い。コーティングの厚みは、素子の構造によるが0.01から10 μm 、好ましくは0.05から0.5 μm が好適である。

【0020】なお、本発明に係わる高分子EL素子の製造方法においては、陽極基板（第一の基板）に高分子層の一部の層（最上層の表面を第一の圧着面と言う）を形成し、後述する陰極基板（第二の基板）に残部の層（最上層の表面を第二の圧着面と言う）を形成する。

【0021】本発明に係わる金属層を有する陰極基板とは、金属層の単層か、基板に金属層を積層したものである。

【0022】金属層には、アルミニウム、銅、ニッケルなどの金属箔を用いることができる。また、必要に応じて、フッ化リチウム、アルミナ、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリスチレンなどのバッファ層を設けることで発光効率を上げることもできる。ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどの高分子を用いたバッファ層は、湿式の印刷法を用いることができる。さらには、これら高分子を用いたバッファ層は圧着にも用いることができる。また、アルミニウムなどの金属箔にカルシウム、マグネシウム、銀、金などを蒸着またはスパッタリングまたはメッキしたものを用いることもできる。金属箔の厚みは、1 μm 以下では取り扱いが困難であり、5 μm 以上が好ましく、さらに箔のピンホールを防止するために15 μm 以上がさらに好ましい。箔のピンホールを防止することにより素子内部への水分や酸素の侵入を防止することができ、簡単な構成で素子の寿命を長くすることが可能となる。金属箔の裏面には製造時の取り扱いを容易にするために、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどのフィルム状の基材をあらかじめ圧着しておいても良い。

【0023】さらに、金属層の表面は外部光の反射を防止するために表面を中心線平均粗さ(Ra)0.05～10 μm で加工する。0.05 μm 以下では反射防止効果が小さく、10 μm 以上では、発光にむらが目立ってしまう。目的にもよるが、好ましくは0.05～1.0 μm 、さらに好ましくは0.1～0.5 μm が好適である。また、金属層の表面が荒れていることにより陰極界面の接着強度を強くし、圧着時に生じていた陰極のはがれを防止することもできる。加工法としては、酸、アルカリ、弗化剤等を用いる化学的方法と、サンドブラスト法などの物理的方法があげられる。空気に不安定な金属

を陰極に用いる際は、表面処理後速やかに素子を作製することが望ましい。

【0024】また、マット面を持つ金属箔や表面をマット処理したフィルム金属を蒸着した蒸着フィルムを陰極として用いる場合に、前記金属表面の中心線平均粗さ(Ra)が0.05～10 μm の範囲にあるならば新たに表面加工をする必要がなくそのまま用いても良い。

【0025】次に、陰極基板（第二の基板）に高分子層の残部の層（層の表面を第二の圧着面と言う）を形成する。コーティング方法は上記と同様である。

【0026】そして第一の基板と第二の基板の圧着面を向かい合わせ、金属ロールまたはゴムロール間で圧着または熱圧着し、高分子EL素子を構成する。

【0027】この際、第一の圧着面と第二の圧着面となる層が、同一の材料であり、それらを圧着を行うことにより、より均一で、強度の高い圧着を比較的容易な条件で行うことができる。

【0028】圧着では、高分子EL素子の結晶化による劣化を防ぐために圧着面に分子量三万以上の高分子層に含まれる層を用いることが望ましい。また、この程度の分子量があれば、湿式方の塗布や印刷に十分な粘度を得ることができる。さらに、ガラス転移温度70～150 $^{\circ}\text{C}$ の材料を用い、圧着する事により材料の熱的な劣化を防ぎ、使用上生じるジュール熱による素子の融解による劣化を防ぐことができる。ガラス転移温度以上の温度で圧着を行うわけであるが、ガラス転移点70 $^{\circ}\text{C}$ 以下では素子の使用時にガラス転移温度以上になることがあり、素子の劣化を引き起こす。また、150 $^{\circ}\text{C}$ 以上の圧着では、基材からのガスの発生や材料の劣化などにより素子の性能に影響を与えることがある。

【0029】高分子発光層での圧着は、膜の形状の変化による不均一な膜厚のため、発光の均一性を得ることが難しく、高分子発光層以外での圧着を行うことが望ましい。そこで、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などのある程度導電性の高い導電性高分子層を圧着面に用いた場合、圧着が不十分であっても、接着部分から電荷が移動し、結果的に高分子発光層界面に均一に電荷が分布できるため、圧着むらの影響を最小限にとどめることができる。また、同様な理由から、膜面へのゴミの付着が存在しても、ある程度はその影響をとどめることができる。

【0030】

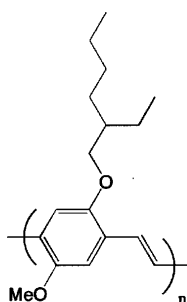
【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】（実施例1）以下、図1（高分子層が高分子発光層の単層）を用いて説明する。ITO付きガラス基板（陽極基板）1上に高分子発光層3として、下記化学式1で表されるポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン

(Poly {2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene} 以下MEH-PPVという)を用い、スピコート法により厚み0.05 μm のコーティングを行った。また、厚さ75 μm のアルミニウム箔(陰極基板)4をブラスト研磨することにより中心平均粗さ(Ra)1 μm を得、0.001 μm のフッ化リチウム5を真空蒸着により製膜し、さらにMEH-PPVを用い、スピコート法により厚み0.05 μm のコーティングを行った。次いで、前記ガラス基板上のMEH-PPVとアルミニウム箔上のMEH-PPVとを減圧下で圧着した。さらに、前記アルミニウム箔とガラス基板とを紫外線硬化樹脂6により固着させ、図1に示すような本発明からなる高分子EL素子を作製した。この高分子EL素子に10Vの電圧を印加したところ50 cd/m^2 の発光を得ることができた。

【0032】

【化1】



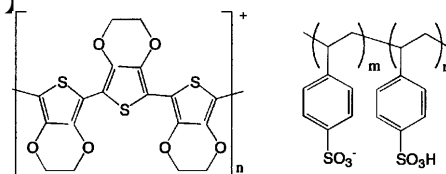
MEH-PPV

【0033】(実施例2)以下図2(高分子層が高分子発光層と導電性高分子層の二層)を用いて説明する。ITO付きポリエチレンテレフタレートフィルム基板(陽極基板)7に正孔注入層である導電性高分子層(第一の圧着面)8として下記化学式2で示されるようなポリ(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物(以下PEDOT/PSSという)を0.05 μm 印刷し第一の積層フィルム(第一の基板)13を作製した。ポリエチレンテレフタレートフィルム9にアルミ箔(陰極基板)10をあらかじめラミネートし、塩酸を用いて中心平均粗さ(Ra)0.1 μm に表面加工した。ポリメタクリル酸メチル11を印刷し、ついで、MEH-PPV12を0.1 μm 印刷し、さらに導電性高分子層(第二の圧着面)8を0.05 μm 印刷し第二の積層フィルム(第二の基板)14を作製し、前記第一の積層フィルムと80 $^{\circ}\text{C}$ でドライラミネートし、図2に示すような本発明からなる高分子EL素子を作製した。この高分子EL素子に5Vの電圧を印加したところ100 cd/m^2 の均一な発光を得ることがで

きた。コントラスト比は100:1であった。

【0034】

【化2】



PEDOT

PSS

【0035】(比較例1)実施例2のアルミ箔を中心線粗さ0.01 μm のアルミ蒸着フィルムに替え表面加工を行わないで以下同様に高分子EL素子を作製した。5Vの電圧印可により100 cd/m^2 の発光を得ることができたが、コントラスト比は10:1であった。

【0036】

【発明の効果】本発明により外部光の反射を防止することにより高分子EL素子のコントラストを向上することができた。また、第一の圧着面と第二の圧着面が同一の材料の層、特に高分子発光層以外の層である導電性高分子層で圧着を行うことにより、更には、70~150 $^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有する分子量3万以上の高分子材料の層であることにより均一な発光を示し、より接着強度の高いEL素子を作製することができた。

【0037】

【図面の簡単な説明】

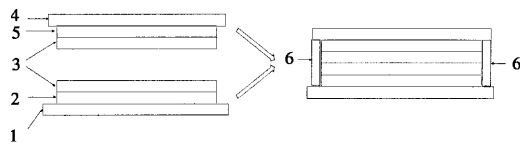
【図1】本発明の高分子EL素子の一実施例を示す説明図である。

【図2】本発明の高分子EL素子の他の実施例を示す説明図である。

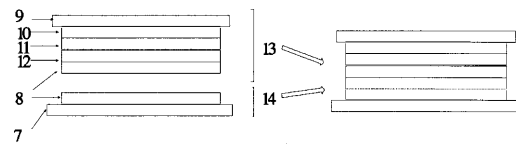
【符号の説明】

- 1・・・ガラス基板
- 2・・・透明導電膜
- 3・・・高分子発光層
- 4・・・フッ化リチウム蒸着層
- 5・・・アルミニウム箔
- 6・・・紫外線硬化樹脂
- 7・・・ITO付きポリエチレンテレフタレートフィルム
- 8・・・PEDOT/PSS層
- 9・・・ポリエチレンテレフタレートフィルム
- 10・・・アルミニウム箔
- 11・・・ポリメタクリル酸メチル層
- 12・・・MEH-PPV
- 13・・・第1の積層フィルム
- 14・・・第2の積層フィルム

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(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

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB15 AB18 CA01 CA06
CB01 CC03 DA01 DB03 EB00
FA01 FA02

专利名称(译)	聚合物EL器件及其制造方法		
公开(公告)号	JP2002231444A	公开(公告)日	2002-08-16
申请号	JP2001021186	申请日	2001-01-30
[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	清水貴央 井口真由美 関根徳政 湊孝夫		
发明人	清水 貴央 井口 真由美 関根 徳政 湊 孝夫		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5281		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB15 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/CC03 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC25 3K107/CC32 3K107/CC33 3K107/CC45 3K107/DD02 3K107/DD22 3K107/DD28 3K107/DD44Y 3K107/DD60 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF05 3K107/FF08 3K107/FF18 3K107/GG51		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在EL元件的外部的光的防反射方法，以提高利用接合的制造方法的装置的对比度，防止了所得的制造装置的降解，以获得均匀的光发射，高强度聚合物EL器件及其制造方法。具有具有金属层的阴极基体之间的一个透明的阳极衬底，用于制造聚合物EL器件的聚合物层的方法被层压，包括至少一种聚合物发光层，透明通过在具有中心线平均粗糙度（Ra）的阳极基板上顺序层压聚合物层的一部分来制备具有第一卷曲表面的第一基板的步骤通过在0.05至10μm下工作，在阴极基板上依次层叠聚合物层的剩余部分的层，制造具有第二卷曲表面的第二基板的步骤；并且第二基板的第二压接表面彼此压接。

