

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4352474号
(P4352474)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int. Cl. F I
H05B 33/02 (2006.01) H05B 33/02
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 A

請求項の数 3 (全 7 頁)

| | |
|--|---|
| <p>(21) 出願番号 特願平10-207810 (22) 出願日 平成10年7月23日(1998.7.23) (65) 公開番号 特開2000-40584(P2000-40584A) (43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8) 審査請求日 平成17年6月21日(2005.6.21)</p> <p>前置審査</p> | <p>(73) 特許権者 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 鈴木 克宏 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</p> <p>審査官 福島 浩司</p> |
|--|---|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基板上に複数のアノード電極、有機エレクトロルミネッセンス層及びカソード電極をこの順に積層してなる有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法において、少なくとも、

- (a) 透明基板上に感光性樹脂溶液を塗布する工程と、
 - (b) 前記感光性樹脂溶液を乾燥し、感光性樹脂膜を形成する工程と、
 - (c) 前記感光性樹脂膜上に、ドット状のパターンが位置的にランダムに分布しているフォトリソマスクを用いて、露光する工程と、
 - (d) 露光後の前記感光性樹脂膜を現像せずに加熱することで、前記感光性樹脂膜を硬化させ、前記透明基板上にドット状の凹凸樹脂膜を形成する工程と、
 - (e) 前記凹凸樹脂膜上に透明電極、EL層、金属電極をこの順に形成する工程と、
- を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【請求項2】

前記ドット状の凹凸はドット径10μm以下、高さが500以上のなだらかな曲面で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【請求項3】

前記ドット状の凹凸は前記透明基板上の感光性樹脂膜をパターン露光、加熱硬化することにより形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネ

ッセンス表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス表示素子（以下、EL表示素子という）は視野角、応答速度に優れ薄型軽量の自発光型の表示素子として注目されている。

一般にEL表示素子は、前面に蛍光を取り出すための透明電極、背面に金属電極があり、その間に有機発光層（エレクトロルミネッセンス層、以下、EL層という）を有する構成となっている。EL層は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層などの複数の薄膜からなることが多い。また、電極とEL層との間に誘電体層を持つ場合もある。いずれにしても、EL表示素子は複数の薄膜の積層体であり、その作成方法は、透明基板上に透明電極、EL層及び金属電極を順次蒸着法またはスパッタ法で成膜・積層するものである。

【0003】

ELの発光を取り出すための透明電極としては、ITO（Indium Tin Oxide）を用いることが多いが、成膜時に加熱する必要がある。EL層は、有機物であり各層の界面が重要であるため、熱劣化や融解を避けなければならない。一方、金属（例えばアルミニウム）電極は、基板の加熱を抑えて成膜することができる。そのため、透明基板上にまず透明電極を設け、その上にEL層、金属電極を積層することが通常行われている。

【0004】

EL層の厚さは、積層したもので1500以下と非常に薄い。そのため、外部からの光はEL層を容易に通過する。EL層、金属電極の積層は平坦な基板になされるため、金属電極も平坦であり鏡面となるから、EL層を通過した外光は、金属電極で鏡面反射されて前面に戻される。したがって、EL表示素子は鏡のように像の写り込みを起こしてしまい、表示の視認性を著しく損なうという問題を有する。

【0005】

金属電極の鏡面反射による像の写り込みの問題を解決しようとして、いくつかの方法が考えられる。一つは、散乱板のような反射防止膜をEL表示素子前面に設けて、EL表示素子への外光の導入と結像を抑止することである。一つは、偏光板や波長板をEL表示素子前面に設けて、外光の反射光をEL表示素子内に閉じこめてしまうことである。どちらもEL表示素子前面に何らかの光学フィルター類が設けられるもので、これによるEL発光の損失や表示のボケは避けられない問題である。

【0006】

もう一つは、金属電極を低反射率の材料に変更することである。然しながら、この構成では、背面金属電極でのEL発光反射損失があり、発光の利用効率が悪くなってしまう問題がある。発光の利用効率を上げるには、背面金属電極でEL発光を反射させ前面に取り出す必要がある。もう一つは、EL層を挟む2つの電極とも透明電極とし、EL表示素子の背面に拡散反射板を設けることである。この場合は、発光部と反射板との距離があるために、視差の問題が生じ、色のにじみが発生する問題がある。いずれの方法も、像の写り込み問題の解決策として最善とは言えない。

【0007】

EL発光を効率よく表示として取り出すには、背面への発光を金属電極で反射させると同時に、像の写り込みを避けなければならない。そのためには、金属電極の平坦性を下げて、鏡面を解消することが有効である。これにより、反射率を落とすことなく像の写り込みを避けることが可能となる。

【0008】

10

20

30

40

50

EL層と金属電極は、電子を注入するために完全に接していることが望ましいため、金属電極だけ平坦性を落とすことは出来ない。同様に正孔を注入するためにEL層と透明電極も完全に接している必要がある。したがって、金属電極の平坦性を下げるには、透明電極、EL層、金属電極の積層体全体で平坦性を下げなければならず、そのためには、下地の平坦性を下げればよい。

【0009】

然しながら、単純に下地の平坦性を下げればよいと言うわけではない。例えば、ガラス表面をフッ酸処理して得られる曇りガラスの表面は、光散乱が強すぎて表示がぼける可能性がある。フォトリソグラフィでガラス表面に適当なパターンを形成したものは、パターンの断面形状に角があり、この上に積層していくと上下電極の短絡や断線を招きやすくなるという問題がある。表面の形状の制御をより簡単な方法で行う必要がある。基板表面に型押しをするエンボス法の適用も考えられるが、大きな面積で精度良く行うために精度の高いエンボス版と押圧装置が必要で、設備投資にコストがかさむ問題がある。

10

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑み考案されたもので、金属電極の鏡面反射による像の写り込みを防止し、発光効率の高いEL表示素子を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に於いて上記問題を解決するために、まず請求項1においては、透明基板上に複数のアノード電極、有機エレクトロルミネッセンス層及びカソード電極をこの順に積層してなる有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法において、少なくとも、

20

(a) 透明基板上に感光性樹脂溶液を塗布する工程と、

(b) 前記感光性樹脂溶液を乾燥し、感光性樹脂膜を形成する工程と、

(c) 前記感光性樹脂膜上に、ドット状のパターンが位置的にランダムに分布しているフォトリソマスクを用いて、露光する工程と、

(d) 露光後の前記感光性樹脂膜を現像せずに加熱することで、前記感光性樹脂膜を硬化させ、前記透明基板上にドット状の凹凸樹脂膜を形成する工程と、

(e) 前記凹凸樹脂膜上に透明電極、EL層、金属電極をこの順に形成する工程と、を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法としたものである。

30

【0012】

また、請求項2においては、前記ドット状の凹凸はドット径10 μ m以下、高さが500以上のなだらかな曲面で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法としたものである。

【0013】

さらにまた、請求項3においては、前記ドット状の凹凸は前記透明基板上の感光性樹脂膜をパターン露光、加熱硬化することにより形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法としたものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態につき説明する。

本発明者らは、金属の鏡面反射による像の写り込みを防止する方法を鋭意検討した結果透明基板上にドット状のなだらかな凹凸を形成して、透明電極、EL層及び金属電極を形成すると鏡面反射による像の写り込みを防止できることを見いだした。具体的には、ドット径が10 μ m以下、高さが500以上のなだらかな曲面で構成されているランダムに配置されたドット状の凹凸を形成して、透明電極、EL層及び金属電極を形成すると金属電極の鏡面反射による像の写り込みを防止できる。

40

【0015】

具体的には、まず、透明基板201上に感光性樹脂溶液を塗布し、所定の温度で乾燥し

50

感光性樹脂膜を形成する。ここで、透明基板としては石英基板、ガラス基板、プラスチック基板などが使用できる。感光性樹脂膜の物性は化学的安定性、熱的安定性に加え透明性が要求される。感光性樹脂溶液の塗布方法はスピンコート法、ロールコート法、印刷法等があり、使用する感光性樹脂溶液に応じて適宜選択すればよい。

【0016】

次に、感光性樹脂膜上に所定のドットパターンを有するフォトマスクを用いて露光する。ここで、フォトマスクは、ドット状のパターンが位置的にランダムに分布しているものである。ドットパターン径は10 μm以下であれば良いが使用する感光性樹脂に応じて適宜設定する。

【0017】

次に、露光後の基板をオープンにて所定の温度で加熱し、露光された感光性樹脂膜を硬化し透明基板201上にドット状の凹凸樹脂膜202を形成する(図1参照)。加熱条件は樹脂膜が十分に硬化する条件でよい。

加熱すると、露光部に対し未露光部が低くなり、その結果ドットパターンに対応したドット状のなだらかな凹凸ができる。露光部と未露光部で相対的な高低差が生じるのは、露光部では感光性部材の反応が進むが、未露光部では未反応物が多く加熱によりこれが蒸発霧散するためと考えられる。この方法による凹凸の断面形状は走査電子顕微鏡観察によると正弦的な連続的の曲線で構成されている。凹凸の段差は、膜厚を厚くしたり、露光量を増やすことによりある程度制御可能であるが、概ね50 ~ 1 μmで制御することが出来る。

【0018】

次に、ドット状の凹凸樹脂膜202上にITOからなる透明電極203を形成し、EL層(204、205)及び金属電極206を形成して本発明の有機エレクトロルミネセンス表示素子を作製する(図1参照)。

ここで、透明電極としてはITOの他IZO(Indium Zinc Oxide)やAluminum Zinc Oxideなどが使用できる。

EL層としては、9,10-ジアリールアントラセン誘導体、サリチル酸塩、ピレン、コロネン、ペリレン、ルブレン、テトラフェニルブタジエン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、8-キノリノラートリチウム、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体(以下Alqと略す)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-ベンジジン(以下TPDと略す)、トリス(5,7-ジクロロ、8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(5-クロロ-8キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス(8-キノリノラート)亜鉛錯体、トリス(5-フルオロ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム錯体、ビス[8-(パラートシル)アミノキノリン]亜鉛錯体及びカドミウム錯体、1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、ポリ-2,5-ジヘプチルオキシ-P-フェニレンビニレン、あるいは特開平4-31488号公報、米国特許5141671号、同4769292号で言及されている蛍光物質やN,N'-ジアリール置換ピロロピロール化合物等があげられるが、上記例に特に限定されるものではない。金属電極としては、アルミニウムの他MgAg、AlLi、CuLiなどが使用できる。

【0019】

【実施例】

以下実施例により本発明を詳細に説明する。

まず、エポキシ樹脂(YDPN-601:東都化成(株)製)390g及びアクリル酸108gを1,6-ヘキサンジオールアクリレート750g中に溶解させてヒドロキノン0.5g及びメチルエチルアンモニウムアイオダイド3gの存在下に100~150で2時間反応させた。ついで、無水ヘッド酸279gを添加し、100~150で2時間反応させて、水溶性光重合性オリゴマーを得た。

10

20

30

40

50

【0020】

次に、得られた水溶性光重合性オリゴマー100重量部、非水溶性光重合性オリゴマーとしてフェノールノボラック型エポキシ樹脂(YDCN-602:東都化成(株)製)40重量部、光重合性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート(TMP-A:共栄社油脂(株)製)20重量部、光重合開始剤としてイルガキュア-651(チバガイギー社製)5重量部、光硬化用触媒前駆体としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5重量部及び重合禁止剤としてハイドロキノン0.1重量部を酢酸ブチルセロソルブ1000重量部中で混合して、ネガ型感光性樹脂溶液を得た。

【0021】

次に、ガラス基板201上に上記ネガ型感光性樹脂溶液をスピンコート法で塗布し、70で30分乾燥し膜厚1.6 μ mの感光性樹脂膜を形成した。直径8 μ mのドットパターンが一面にランダムに配置されているフォトマスクを用いて、感光性樹脂膜を50mJ/cm²の露光量で露光し、150で1時間加熱し、ドット状の凹凸樹脂膜202を形成した。ドット状の凹凸樹脂膜202表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ高さ2000のドット状のなだらかな凹凸が形成されていた。

10

【0022】

次に、ドット状の凹凸樹脂膜202上に、スパッタ法によりITO膜を2000形成し、所定のフォトリソグラフィ法によって、パターンング処理してストライプ状の透明電極203を形成した。透明電極203表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、下地の形状を反映したドット状のなだらかな凹凸が形成されていた。

20

【0023】

次に、蒸着法により、透明電極203上にTPDからなる正孔輸送層204及びAlqからなる電子輸送発光層205のEL層を形成し、さらに、アルミニウム膜からなる金属電極206を形成し、エポキシ樹脂で表示素子全体を封止して本発明のEL表示素子を得た。

【0024】

得られたEL表示素子を透明電極側から見たところ、金属電極の鏡面反射による像の写り込みは見られなかった。電力を印加したところ、凹凸に起因するような電極の短絡、断線は見られなかった。

【0025】

30

【発明の効果】

上記したように、本発明のEL表示素子は透明基板上に位置的にランダムなドット状のなだらかな凹凸を形成して、透明電極、EL層及び金属電極を形成するので、金属電極の鏡面反射による像の写り込みを防止でき、発光効率の良い表示品質の優れたEL表示素子を得ることができる。

また、ドット状のなだらかな凹凸は感光性樹脂膜をランダムに配置されたドットパターンの露光と加熱硬化により形成できるので、ドット状の凹凸サイズ及び形状を容易に制御でき、結果として金属電極の鏡面反射による像の写り込み防止効果の最適化が図れる。

さらにまた、ドット状の凹凸は感光性樹脂膜のパターン露光、加熱処理にて形成できるので、現像工程が不要になり、より簡単な工程で形成できる。

40

【図面の簡単な説明】

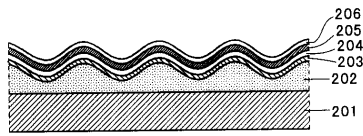
【図1】 本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示素子の一実施例を示す模式部分断面図である。

【符号の説明】

- 201 透明基板
- 202 ドット状の凹凸樹脂膜
- 203 透明電極
- 204 正孔輸送層
- 205 電子注入発光層
- 206 金属電極

50

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 115667 (JP, A)
国際公開第96 / 034514 (WO, A1)
特開平10 - 186359 (JP, A)
特開平10 - 123508 (JP, A)
特開平10 - 010525 (JP, A)
特開平11 - 283751 (JP, A)
特開平11 - 329742 (JP, A)
特開平06 - 005367 (JP, A)
特開平11 - 008070 (JP, A)
米国特許第04774435 (US, A)
特開平04 - 215291 (JP, A)
米国特許第05485055 (US, A)
特開平10 - 199677 (JP, A)
特開平11 - 354275 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/02

H01L 51/50