

(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2004-127740  
(P2004-127740A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/28	H05B 33/28	3K007
H05B 33/10	H05B 33/10	
H05B 33/14	H05B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-290828 (P2002-290828)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年10月3日 (2002.10.3)	(71) 出願人	501231510 城戸 淳二 山形県米沢市林泉寺3-12-16
		(74) 代理人	100095463 弁理士 米田 潤三
		(74) 代理人	100098006 弁理士 皿田 秀夫
		(72) 発明者	森 利隆 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

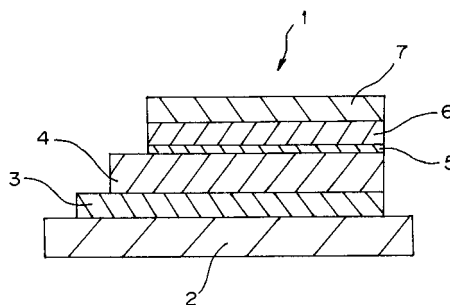
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 上面の陰極層側から高効率で光を取り出し、高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を提供する。

【解決手段】 有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を、基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備えたものとし、電子輸送保護層は有機材料中にアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含有する薄膜とした。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材と、該基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備え、前記電子輸送保護層は電子輸送性有機材料中にアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

## 【請求項 2】

前記第一陰極層はアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属からなり、前記第二陰極層は無機酸化物、無機窒化物の少なくとも1種からな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ト画像表示装置。

10

## 【請求項 3】

前記第一陰極層を構成するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属は、前記電子輸送保護層に含有されるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属と同一種であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

## 【請求項 4】

前記第一陰極層の厚みは  $0.1 \sim 10 \text{ nm}$  の範囲にあり、前記電子輸送保護層の厚みは  $3 \sim 300 \text{ nm}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

## 【請求項 5】

前記陽極層は固有抵抗が  $1.0 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$  以下の金属あるいは無機酸化物からなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

20

## 【請求項 6】

前記電子輸送保護層を構成する前記電子輸送性有機材料とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のモル比率は、 $1:1 \sim 1:3$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

## 【請求項 7】

前記第二陰極層は成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

30

## 【請求項 8】

前記第二陰極層は成膜工程において酸素含有体積比率が  $1/300$  以下であるアルゴンガスをスパッタガスとして使用したスパッタリング法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

## 【請求項 9】

前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルムのいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【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ト画像表示装置に係り、特に上面の陰極層側から光を取出すことができる有機エレクトロルミネッセント画像表示装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

【特許文献 1】特開平 10 - 162959 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 144957 号公報

【特許文献 3】特開平 10 - 125469 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 15859 号公報

50

【特許文献5】特開2002-15860号公報

【特許文献6】特開平10-270171号公報

【特許文献7】特開平10-270172号公報

有機のエレクトロルミネッセンス(EL)素子は、自己発色により視認性が高いこと、液晶ディスプレイと異なり全固体ディスプレイであり耐衝撃性に優れること、応答速度が速いこと、温度変化の影響をあまり受けないこと、視野角が大きいこと等の利点をもっており、近年、画像表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

【0003】

有機EL素子を用いた画像表示装置の構成は、陽極層/発光層/陰極層の積層構造を基本とし、ガラス基板等を用いた基材上に透明陽極層を形成する構成が通常採用されている。

10

この場合、発光は基材側(陽極層側)から取出される。

近年、陰極層を透明にして発光を陰極層側から取出す試み(上面発光)がなされている。

この上面発光の実現により、まず、陰極層と共に陽極層も透明にした場合、全体として透明な発光素子が可能となる。このような透明な発光素子の背景色として任意の色が採用でき、発光時以外にもカラフルなディスプレイとすることが可能となり、装飾性が改善される。一方、背景色として黒を採用することにより、発光時のコントラストが向上する。また、上面発光の実現により、カラーフィルタや色変換層を用いる場合は、発光層上に上記各層を配置することができる。さらに、アクティブ駆動表示装置のTFE(薄膜トランジスタ)により発光が遮蔽されることないため、開口率の高い表示装置が可能となる。

【0004】

20

陰極層を透明にすることにより上述の上面発光を可能とした有機EL画像表示装置の例としては、陽極層と陰極層との間に有機EL発光層を含む有機層が介在し、陰極層は電子注入金属層と非晶質透明導電層とからなり、この電子注入金属層が有機層に接するような構成が開示されている(特許文献1)。また、陰極材料が有機層へ拡散するのを防止するために、陰極層と有機層の間にCa拡散バリア層を設け、有機EL素子の短絡、特性の低下を防止するようにした構成が開示されている(特許文献2)。また、両面発光の例として、透明陰極層を低抵抗化するために、透明陰極層と発光層との間にAg、Mg、TiN等の導電体層を介在させた構成が開示されている(特許文献3)。さらに、有機層中への酸素やインジウムへの侵入、拡散を防止する目的で、陽極層にTiNを用いた構成が開示されている(特許文献4、特許文献5)。また、発光効率を向上させるために、金属ドーピングを行った電子注入層を有機層と陰極層の間に設けて有機層中への電荷の注入を安定化させることが行われている(特許文献6、特許文献7)。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上面発光を可能とした従来の有機EL画像表示装置では、透明陰極層をスパッタリング法で形成する工程で、数百ボルトで高照射量のアルゴンイオンによる衝撃が有機層に加わり、有機層の構造が変化して電子注入層との界面で無放射消光が生じるという問題があった。また、透明陰極層の形成時の酸素導入により電子注入層にドーピングされている金属の酸化が避けられず、このため、電子注入層の電子注入機能が失われるという問題があった。

40

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、上面の陰極層側から高効率で光を取り出し、高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために、本発明の有機エレクトロルミネッセント画像表示装置は、基材と、該基材上に順次設けられた陽極層、有機層、光透過性を有する第一陰極層、光透過性を有する電子輸送保護層、および、光透過性を有する第二陰極層とを少なくとも備え、前記電子輸送保護層は電子輸送性有機材料中にアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含有するような構成とした。本発明の他の態様として、前記第一陰極層はア

50

ルカリ金属および/またはアルカリ土類金属からなり、前記第二陰極層は無機酸化物、無機窒化物の少なくとも1種からなるような構成とした。また、前記第一陰極層を構成するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属は、前記電子輸送保護層に含有されるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属と同一種であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第一陰極層の厚みは0.1~10nmの範囲にあり、前記電子輸送保護層の厚みは3~300nmの範囲にあるような構成とした。

#### 【0007】

本発明の他の態様として、前記陽極層は固有抵抗が $1.0 \times 10^{-3}$ ・cm以下の金属あるいは無機酸化物からなるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記電子輸送保護層を構成する前記電子輸送性有機材料とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属のモル比率は、1:1~1:3の範囲にあるような構成とした。 10

本発明の他の態様として、前記第二陰極層は成膜工程において酸素導入を行わない真空成膜法により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記第二陰極層は成膜工程において酸素含有体積比率が1/300以下であるアルゴンガスをスパッタガスとして使用したスパッタリング法により形成されたものであるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記基材は、ガラス基板、シリコン基板、高分子フィルムのいずれかであるような構成とした。

上記のような本発明では、第一陰極層と第二陰極層との間に介在する電子輸送保護層が、第二陰極層形成時の有機層や第一陰極層の劣化、酸化を防止する作用をなす。 20

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の有機エレクトロルミネッセント(EL)画像表示装置の一実施形態を示す基本構成概念図である。図1において、有機EL画像表示装置1は、基材2と、この基材2上に順次設けられた陽極層3、有機層4、第一陰極層5、電子輸送保護層6、および、第二陰極層7とを備えている。このような有機EL画像表示装置1を構成する各部材を以下に説明する。

#### 【0009】

##### (1) 基材

有機EL画像表示装置1を構成する基材2は、有機EL画像表示装置1の支持体となるものであり、アクティブ駆動表示素子のTFT(薄膜トランジスタ)の製造工程(例えば、多結晶シリコン成膜工程)でのプロセス温度を考慮すると、200以上の耐熱性を具備するものが好ましく、石英、ガラス、シリコンウエハ等の無機材料が好適に用いられる。また、TFTがアモルファスシリコンを用いたものである場合、プロセス温度が相対的に低くなり、このため上記材料の他に、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等の高分子材料を使用することができる。但し、高分子材料を用いる場合、基材から発生するガスによる有機層4の劣化を防止するために、基材2の少なくとも陽極層形成面にはシリコン酸化物やシリコン窒化物等からなるガスバリア層を設ける必要がある。

このような基材2の厚みは、材料、画像表示装置の使用状況等を考慮して設定することができ、例えば、0.05~5mm程度とすることができる。 40

#### 【0010】

##### (2) 陽極層

有機EL画像表示装置1を構成する陽極層3は導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、固有抵抗が $1.0 \times 10^{-3}$ ・cm以下の金属あるいは無機酸化物からなるものとするすることができる。具体的には、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、Cr等の金属、Al合金、Ni合金、Cr合金等の金属電極層とすることができる。陽極層3が上記の 50

ような金属電極層である場合、可視領域 380 ~ 780 nm の範囲における金属電極層の光反射率を 30 % 以上、好ましくは 50 % 以上とすることにより、有機層 4 で発生した光が陽極層 3 で反射され、陰極層側からの光の取り出し効率がより高いものとなる。尚、上記の反射率とは、紫外可視分光光度計（（株）島津製作所製 UV - 2200A）を用い、室温、大気中において測定された値を示すものである。

#### 【0011】

また、陽極層 3 は、In - Sn - O (ITO)、In - Zn - O (IZO)、Zn - O、Zn - O - Al、Zn - Sn - O、In - O、Sn - O、Cd - O、Cd - In - O、Cd - Sn - O、Mg - In - O、Ca - Ga - O 等の導電性無機酸化物、金属ドーブされたポリチオフェン等の導電性高分子、 $\mu$ -Si、 $\mu$ -SiC、 $\mu$ -C 等の非晶質半導体、 $\mu$ -C - Si、 $\mu$ -C - O - Si 等の微結晶等からなる透明電極層であってもよい。

10

#### 【0012】

さらに、陽極層 3 は、金属電極層と透明電極層の組み合わせ構造であってもよい。例えば、金属電極層上に透明電極層を光学設計された膜厚に形成することにより、有機層 4 で発生した光に含まれる特定波長の光の反射を光学的な干渉効果で防止することができる。これにより、有機 EL 画像表示装置 1 において円偏光板を使用することなく光を取出すことができ、発光効率の損失を低減することができる。

このような陽極層 3 の厚みは、材質にもよるが、40 ~ 500 nm の範囲内、特に 100 ~ 300 nm の範囲内にあることが好ましい。陽極層 3 の厚みが 40 nm 未満であると、電気抵抗が高くなる場合があり、また、500 nm を超えると、パターン形成された陽極層 3 の端部に存在する段差により、上層（有機層 4、第一陰極層 5、電子輸送保護層 6、第二陰極層 7）に切れや断線が発生したり、陽極層 3 と第二陰極層 7 との短絡が生じることがあり好ましくない。

20

#### 【0013】

##### （3）有機層

有機 EL 画像表示装置 1 を構成する有機層 4 は、発光層単独からなる構造、発光層の陽極層 3 側に正孔注入層あるいは正孔注入輸送層を設けた構造等とすることができる。

##### （3 - 1）発光層

有機層 4 を構成する発光層は、以下の機能を併せ持つものである。

- ・注入機能：電界印加時に陽極層または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極層または電子注入層より電子を注入することができる機能
- ・輸送機能：注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ・発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

30

このような機能をもつ発光層の材料としては、従来から有機層用の発光層材料として公知の材料を使用することができ、特に制限はなく、下記のような色素系、金属錯体系、高分子系の材料を挙げることができる。

#### 【0014】

##### （色素系材料）

色素系材料としては、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等を挙げることができる。

40

#### 【0015】

##### （金属錯体系材料）

金属錯体系材料としては、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体、イリジウム金属錯体、プラチナ金属錯体等、中心金属に Al、Zn、Be 等、または、Tb、Eu、Dy 等の希土類金属を有し、配位子に

50

オキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を挙げることができる。

【0016】

(高分子系材料)

高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体、金属錯体系発光材料を高分子化したもの等を挙げることができる。

発光層の形成は、例えば、蒸着法、印刷法、インクジェット法等によりパターン形状で形成する方法、発光層用の材料を塗工液としてスピニング法、キャスト法、

10

ディッピング法、パーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の塗布法により塗布して形成する方法が挙げられる。発光層の厚みは特に制限はなく、例えば、10～200nm程度とすることができる。

【0017】

(3-2) 正孔注入輸送層

正孔注入輸送層は、陽極層3により注入された正孔を発光層に輸送する機能を有するものであり、この正孔注入輸送層を陽極層3と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。このような正孔注入輸送層は、例えば、陽極層3から注入された正孔を安定に発光層へ注入する機能を有する正孔注入層、および、陽極層3から注入された正孔を発光層内へ輸送する機能を有する正孔輸送層のいずれか一方からなる場合、または、これらの両機能を有する層とすることができる。

20

【0018】

正孔注入機能を発現する材料としては、陽極層3から発光層への正孔の注入を安定化させることが可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、ドーパされたポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等の導電性高分子、または、テトラメチルフェニレンジアミン等の電子供与性化合物と、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン等の電子受容性化合物からなる電荷移動錯体を形成する有機材料等を挙げることができる。

【0019】

また、正孔輸送機能を発現する材料としては、陽極層3から注入された正孔を安定に発光層へ輸送する材料であれば特に限定されない。具体的には、ビス(N-ナフチル)-N-フェニルベンジジン(-NPD)、4,4,4-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。また、高分子量の材料としては、ポリビニルカルバゾール(PVCz)、ポリ3,4エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)、ポリフェニレンビニレン誘導体等が好適に使用される。

30

正孔注入輸送層の厚みは特に制限はなく、例えば、10～300nm、好ましくは30～100nm程度とすることができる。

【0020】

(4) 第一陰極層

有機EL画像表示装置1を構成する第一陰極層5は、第二陰極層7により注入された電子を安定に発光層に注入する機能、および、電子を発光層内へ輸送する機能のいずれか一方を有する層、または、これらの両機能を有する層とすることができる。

40

【0021】

電子注入機能を発現する材料としては、発光層への電子注入を安定化させることができる材料であれば特に限定されない。このような材料としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物、フッ化物(例えば、LiF、NaF、LiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>)等が挙げられる。これらの中で特にアルカリ土類金属のフッ化物(MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>)が、有機層4の安定性と寿命の向上が図れる点で好ましく使用される。これは、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物やアルカリ

50

土類金属の酸化物に比べて、水との反応性が低く、成膜中、あるいは、成膜後における吸水が少ないためである。さらに、アルカリ土類金属のフッ化物が、アルカリ金属の化合物に比べて、融点が高く耐熱安定性が優れるためである。尚、第一陰極層5を構成するアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属と、後述する電子輸送保護層6に含有されるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属とを同じものとするにより、同じ蒸発源での連続成膜が可能となり、成膜工程の時間短縮が図れることとなり好ましい。

#### 【0022】

また、後述する第二陰極層7としてインジウム酸化物のような仕事関数が4.6 eV以上の透明酸化物導電材料を用いた場合、第一陰極層5として、仕事関数が4.0 eV以下の材料を用いて電子注入層を形成することが好ましい。すなわち、第二陰極層7が仕事関数が4.6 eV以上の透明酸化物導電材料で形成されている場合、第二陰極層7と発光層との界面におけるエネルギー障壁が高くなり、低駆動電圧下では、第二陰極層7から発光層へ直接電子を注入することは困難である。しかし、これらの層の間に位置する第一陰極層5を仕事関数が4.0 eV以下の電子注入層とすることにより、電子の注入が容易となる。仕事関数が4.0 eV以下の材料としては、Ba、Ca、Li、Cs、Mg等が挙げられる。

10

#### 【0023】

電子輸送機能を発現する材料としては、第二陰極層7から、あるいは、上記の電子注入層から注入された電子を発光層内に輸送することができる材料であれば特に限定されない。具体的には、バソキュプロイン(BCP)、バソフェナントロリン(Bphen)等を挙げることができる。

20

上述のような材料からなる第一陰極層5の厚みは、十分な光透過性を得るために薄膜化が必要であり、0.1~50 nm、好ましくは0.1~20 nm、より好ましくは0.1~10 nm程度とする。

#### 【0024】

##### (5) 電子輸送保護層

有機EL画像表示装置1を構成する電子輸送保護層6は、有機層4と第一陰極層5の保護層としての機能と、電子輸送層としての機能の両方を有するものである。このような電子輸送保護層6は、電子輸送性の有機材料にアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を混合したものであり、電子移動度が大きく厚膜化することが可能であるため、発光層へ電子を安定して輸送することができ、かつ、スパッタリング成膜時の保護層として機能することができる。上記の電子輸送性有機材料としては、例えば、バソキュプロイン(BCP)、バソフェナントロリン(Bphen)等を挙げることができる。また、上記のアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Cs、Ba、Sr、Ca等が挙げられる。電子輸送保護層6における電子輸送性有機材料とアルカリ金属やアルカリ土類金属のモル比率は、1:1~1:3、好ましくは1:1~1:2程度である。このような電子輸送保護層6の厚みは、電子移動度が大きく、かつ、光透過性が金属単体に比べて高いことから、3~1000 nm、好ましくは3~300 nm、より好ましくは10~100 nm程度とすることができる。

30

#### 【0025】

##### (6) 第二陰極層

有機EL画像表示装置1を構成する第二陰極層7は、透明性のある導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、例えば、In-Sn-O(ITO)、In-Zn-O(IZO)、Zn-O、Zn-O-Al、Zn-Sn-O等の導電性酸化物を挙げることができる。これらの中で、ITO、IZOが特に好ましく使用される。ITO、IZOは導電性および光透過性が高く、電気低効率が高いことから、光の取り出し効率を向上させるとともに、有機層4の駆動電圧を低電圧化することができる。

このような第二陰極層7の厚みは10~500 nmの範囲、特に50~300 nmの範囲が好ましく、また、可視領域380~780 nmにおける光透過率は50%以上、特に80%以上とすることが好ましい。第二陰極層7の厚みが10 nm未満であると導電性が不

40

50

十分となり、500nmを超えると光透過性が不十分となり、また、製造工程、あるいは、製造後において有機EL画像表示装置を变形させた時に、第二陰極層7にクラック等の欠陥が発生し易くなり好ましくない。

【0026】

このような第二陰極層7は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム法等の真空成膜法により形成することができる。例えば、スパッタリング法による第二陰極層7の形成では、上記の電子輸送保護層6の存在によって、数百ボルトで高照射量のアルゴンイオンによる衝撃が有機層4に加わることが防止され、また、酸素導入による有機層4、第一陰極層5の酸化が防止される。

【0027】

尚、本発明では、第二陰極層7上にカラーフィルタ層および/または色変換蛍光体層を設けて、各色の光を色補正して色純度を高めてもよい。カラーフィルタ層としては、例えば、青色着色層、赤色着色層、緑色着色層の各層をアゾ系、フタロシアン系、アントラキノ系等の顔料の1種または複数種を感光性樹脂に分散して調製した樹脂組成物を用いて形成したものとすることができる。また、色変換蛍光体層は、例えば、所望の蛍光色素と樹脂とを分散、または可溶化させた塗布液をスピコート、ロールコート、キャストコート等の方法で塗布して成膜し、これをフォトリソグラフィ法でパターンニングする方法等により赤色変換蛍光体層、緑色変換蛍光体層、青色変換蛍光体層の各層を形成したものとすることができる。

10

【0028】

【実施例】

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

20

[実施例1]

基材として、25mm×25mm、厚み0.7mmの透明ガラス基板（NHテクノガラス社製 無アルカリガラスNA35）を準備し、この透明ガラス基板を定法にしたがって洗浄した後、マグネトロンスパッタリング法により膜厚150nmのCr薄膜を形成した。このCr薄膜の形成では、スパッタガスとしてArを使用し、圧力0.3Pa、DC出力1.0kWとした。次いで、上記のCr薄膜上に感光性レジスト（東京応化工業（株）製OFPR-800）を塗布し、マスク露光、現像（東京応化工業（株）製NMD3を使用）、エッチング（エッチング溶液：ザ・インクテック（株）製MR-E2000）を行って、幅2mmのライン状の陽極層を2本形成した。尚、この陽極層のパターンニングはドライエッチングでもよい。

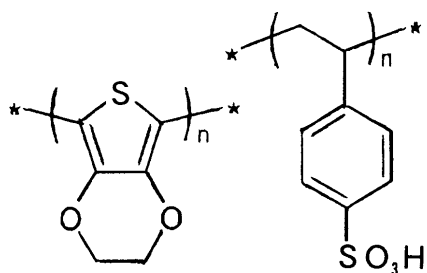
30

【0029】

次に、上記の陽極層を覆うように透明ガラス基板上に、下記構造式（1）で示されるポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）とポリスチレンスルホネート（PSS）との混合物であるバイエル社製Baytron PCH8000をスピコート法により塗布、乾燥して正孔注入輸送層（厚み80nm）を形成した。

【0030】

【化1】



構造式(1)

PEDOT-PSS

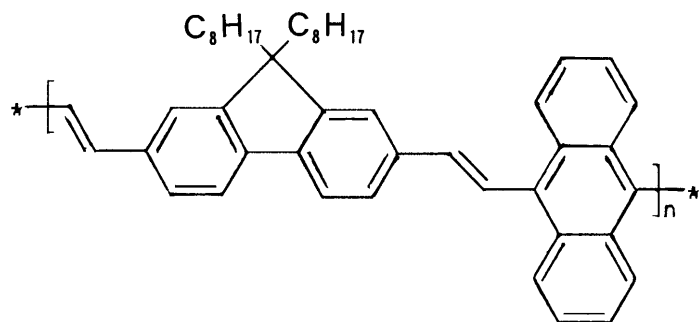
10

## 【0031】

次いで、酸素濃度0.8ppm以下、湿度1ppm以下(露点-115)の環境条件であるグローブボックス中にて、正孔注入輸送層上に下記構造式(2)で示されるポリ(ジオクチルジビニレンフルオレン-cο-アントラセン)(PF)であるADS(株)製ADS106GE)をスピコート法により塗布、乾燥して発光層(厚み80nm)を形成した。

## 【0032】

## 【化2】



構造式(2)

PF

20

30

## 【0033】

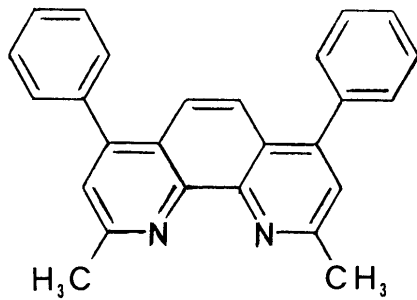
更に、上記の発光層上にCaを真空加熱蒸着により3nmの厚みで成膜して第一陰極層を形成した。

次に、第一陰極層上に、下記構造式(3)に示すバソキュプロイン(BCP)とLiの共蒸着膜(厚み50nm)を成膜して電子輸送保護層とした。この電子輸送保護層の成膜条件は、真空度 $5 \times 10^{-5}$ Paとし、また、BCPとLiのモル比率が1:2になるようにBCPの成膜速度を2 / 秒に調節した。

## 【0034】

## 【化3】

40



構造式(3)

BCP

10

## 【0035】

次に、マグネトロンスパッタリング法によりIZO薄膜(厚み150nm)を電子輸送保護層上に成膜して第二陰極層とした。この第二陰極層の形成では、上記の発光層へのスパッタダメージを軽減するため、対向ターゲット式マグネトロンスパッタリング装置を用いた。また、第二陰極層の成膜条件として、スパッタガスはArとO<sub>2</sub>の混合ガス(体積比Ar:O<sub>2</sub>=400:1)を使用し、圧力0.1Pa、RF出力100W、DC出力150Wとした。そして、成膜速度4 /秒でガス圧5.5×10<sup>-2</sup>Paの条件下でマスクを使用して幅2mmのライン状の第二陰極層を上記の陽極層と交差するように形成した。以上により、幅2mmのライン状にパターンニングされた陽極層と、この陽極に直交するように幅2mmのライン状で形成された第二陰極層を備え、4ヶ所の発光エリア(面積4mm<sup>2</sup>)を有する有機EL表示装置を作製した。

20

## 【0036】

この有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は47mA/cm<sup>2</sup>で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約1800cd/m<sup>2</sup>であった。また、上記の有機EL表示装置を0.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

30

## 【0037】

## [実施例2]

第二陰極層として、IZO薄膜の代わりにTiN薄膜を設けた他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。TiN薄膜の成膜条件として、スパッタガスはArのみを使用し、圧力0.1Pa、RF出力100W、DC出力150Wとした。そして、成膜速度4 /秒でガス圧5.5×10<sup>-2</sup>Paの条件下で厚み150nmのTiN薄膜を形成した。

## 【0038】

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は42mA/cm<sup>2</sup>で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約1700cd/m<sup>2</sup>であった。また、上記の有機EL表示装置を0.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

40

## 【0039】

## [実施例3]

Liの代わりにCaをバソキュプロイン(BCP)に含有させた電子輸送保護層(厚み50nm)を設けた他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。尚、BC

50

PとCaのモル比率が1：2になるようにBCPの成膜速度を調節した。

【0040】

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は50 mA/cm<sup>2</sup>で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約1800 cd/m<sup>2</sup>であった。また、上記の有機EL表示装置を0.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

【0041】

[比較例1]

第一陰極層を設けない他は、実施例3と同様にして、有機EL表示装置を作製した。上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は6 mA/cm<sup>2</sup>で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約500 cd/m<sup>2</sup>であり、実施例1～3の有機EL表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。ただし、上記の有機EL表示装置を1.0mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。また、共役系高分子からなる有機EL素子において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなる第一電極層が設けられていないことにより、発光特性が低下することを確認した。

【0042】

[比較例2]

電子輸送保護層として、Liを含有せずバソキュプロイン(BCP)のみからなる電子輸送保護層を設けた他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は0.04 mA/cm<sup>2</sup>で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約0.1 cd/m<sup>2</sup>であり、実施例1～3の有機EL表示装置に比べて発光特性は極めて悪いものであった。ただし、上記の有機EL表示装置を1.0mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。また、電子輸送保護層にアルカリ金属やアルカリ土類金属が含有されていないことにより、電子輸送保護層の電荷輸送能が減少し、電界強度が低下したため、発光特性が低下することを確認した。

【0043】

[比較例3]

電子輸送保護層を形成しない他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧5Vを印加した時の電流密度は30 mA/cm<sup>2</sup>で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約1200 cd/m<sup>2</sup>であり、実施例1～3の有機EL表示装置に比べて発光特性は低下するものであった。また、上記の有機EL表示装置を0.5mAで240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、直径約0.1mmのダークスポットが1mm<sup>2</sup>の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、第二陰極層の形成時に発光層や第一陰極層の劣化、酸化が生じていることが確認された。

【0044】

[実施例4]

まず、実施例1と同様にして、陽極層を形成した。

次に、上記の陽極層を覆うように透明ガラス基板上に、下記構造式(4)に示すピス(N

10

20

30

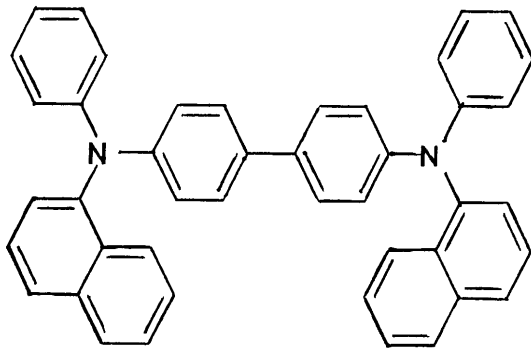
40

50

- ナフチル) - N - フェニルベンジジン ( - N P D ) を真空加熱蒸着法により成膜して正孔注入輸送層 (厚み 40 nm) を形成した。

【0045】

【化4】



構造式(4)

10

$\alpha$ NPD

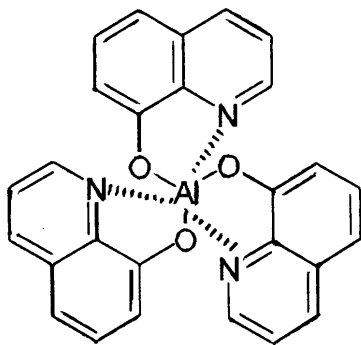
【0046】

次いで、正孔注入輸送層上に真空蒸着法により下記構造式(5)に示すアルミニウムキノリノール金属錯体 (A1q3) を成膜して発光層 (厚み 60 nm) を形成した。

【0047】

20

【化5】



構造式(5)

30

A1q3

【0048】

次に、上記の発光層上に Li を真空加熱蒸着により 3 nm の厚みで成膜して第一陰極層を形成した。その後、実施例 1 と同様にして、電子輸送保護層、および、第二陰極層を形成し、有機 EL 表示装置を作製した。

この有機 EL 表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧 6 V を印加した時の電流密度は  $1.3 \text{ mA/cm}^2$  で、上面 (陰極層) 側から測定した発光エリアの輝度は約  $370 \text{ cd/m}^2$  であった。また、上記の有機 EL 表示装置を 2.5 mA で 240 時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察 (30 倍) したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

40

【0049】

[実施例 5]

第二陰極層として、IZO 薄膜の代わりに TiN 薄膜を設けた他は、実施例 4 と同様にして、有機 EL 表示装置を作製した。TiN 薄膜の成膜条件として、スパッタガスは Ar ガスのみを使用し、圧力 0.1 Pa、RF 出力 100 W、DC 出力 150 W とした。そして、成膜速度 4 / 秒でガス圧  $5.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  の条件下で厚み 150 nm の TiN 薄

50

膜を形成した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧6Vを印加した時の電流密度は $12 \text{ mA/cm}^2$ で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約 $340 \text{ cd/m}^2$ であった。また、上記の有機EL表示装置を $2.5 \text{ mA}$ で240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層や第一陰極層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

【0050】

[比較例4]

第一陰極層を設けない他は、実施例4と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧6Vを印加した時の電流密度は $11 \text{ mA/cm}^2$ で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約 $330 \text{ cd/m}^2$ であり、実施例4、5の有機EL表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。ただし、上記の有機EL表示装置を $2.5 \text{ mA}$ で240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、ダークスポットは存在しなかった。この結果より、上記発光エリアでは、電子輸送保護層が存在することにより、第二陰極層の形成時における発光層の劣化、酸化が防止されていることが確認された。

【0051】

[比較例5]

電子輸送保護層を形成しない他は、実施例4と同様にして、有機EL表示装置を作製した。

上記の有機EL表示装置の陽極層と第二陰極層に電圧6Vを印加した時の電流密度は $6 \text{ mA/cm}^2$ で、上面(陰極層)側から測定した発光エリアの輝度は約 $180 \text{ cd/m}^2$ であり、実施例4、5の有機EL表示装置に比べて発光特性は悪いものであった。また、上記の有機EL表示装置を $2.5 \text{ mA}$ で240時間連続駆動させた後の発光エリア面を光学顕微鏡で観察(30倍)したところ、直径約 $0.1 \text{ mm}$ のダークスポットが $1 \text{ mm}^2$ の範囲に数個の割合で確認された。この結果より、上記発光エリアでは、第二陰極層の形成時に発光層や第一陰極層の劣化、酸化が生じていることが確認された。

【0052】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば第一陰極層と第二陰極層との間に電子輸送保護層を介在させ、この電子輸送保護層を有機材料中にアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含有するものとしたので、光透過性を有する第二陰極層の形成時において有機層や第一陰極層の劣化、酸化が防止され、これにより、有機層や第一陰極層は特性劣化のない信頼性の高いものとなり、上面の第二陰極層側から高効率で光を取り出して高品質の画像表示が可能な有機エレクトロルミネッセント画像表示装置が得られる。

【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ト(EL)画像表示装置の一実施形態を示す基本構成概念図である。

【符号の説明】

- 1 ... 有機エレクトロルミネッセント画像表示装置
- 2 ... 基材
- 3 ... 陽極層
- 4 ... 有機層
- 5 ... 第一陰極層
- 6 ... 電子輸送保護層
- 7 ... 第二陰極層

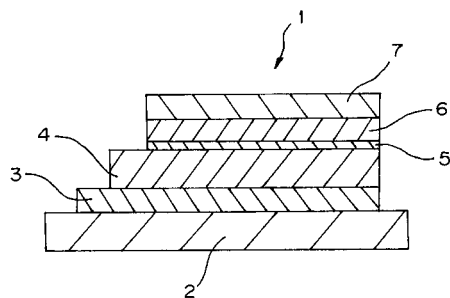
10

20

30

40

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年9月26日(2003.9.26)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0025】

## (6) 第二陰極層

有機EL画像表示装置1を構成する第二陰極層7は、透明性のある導電性材料からなるものであれば特に制限はなく、例えば、 $\text{In-Sn-O}$ (ITO)、 $\text{In-Zn-O}$ (IZO)、 $\text{Zn-O}$ 、 $\text{Zn-O-Al}$ 、 $\text{Zn-Sn-O}$ 等の導電性酸化物を挙げることができる。これらの中で、ITO、IZOが特に好ましく使用される。ITO、IZOは導電性および光透過性が高く、電気抵抗率が低いことから、光の取り出し効率を向上させるとともに、有機層4の駆動電圧を低電圧化することができる。

このような第二陰極層7の厚みは10～500nmの範囲、特に50～300nmの範囲が好ましく、また、可視領域380～780nmにおける光透過率は50%以上、特に80%以上とすることが好ましい。第二陰極層7の厚みが10nm未満であると導電性が不十分となり、500nmを超えると光透過性が不十分となり、また、製造工程、あるいは、製造後において有機EL画像表示装置を变形させた時に、第二陰極層7にクラック等の欠陥が発生し易くなり好ましくない。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大八木 康之

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 城戸 淳二

山形県米沢市林泉寺三丁目1番16号

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 CA01 CA03 CA06 CB01 CB04 CC00 DB03 FA01  
FA03

专利名称(译)	有机电致发光图像显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004127740A</a>	公开(公告)日	2004-04-22
申请号	JP2002290828	申请日	2002-10-03
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司 城戸淳二		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司 城戸淳二		
[标]发明人	森利隆 大八木康之 城戸淳二		
发明人	森 利隆 大八木 康之 城戸 淳二		
IPC分类号	H05B33/28 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/10 H05B33/14.A G09F9/30.365 G09F9/30.365.Z H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CA03 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/CB04 3K007/CC00 3K007/DB03 3K007/FA01 3K007/FA03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/CC45 3K107/DD03 3K107/DD12 3K107/DD14 3K107/DD16 3K107/DD26 3K107/DD27 3K107/DD29 3K107/DD44Y 3K107/DD45Y 3K107/DD46Y 3K107/DD74 3K107/DD76 3K107/DD86 3K107/FF04 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/GG05 5C094/AA02 5C094/BA27 5C094/EA05 5C094/EB02 5C094/FB02 5C094/JA01 5C094/JA05 5C094/JA08		
其他公开文献	JP4210093B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机电致发光图像显示装置，其能够高效地从上表面的阴极层侧提取光并显示高质量的图像。有机电致发光图像显示装置设置有依次在基板上设置的阳极层，有机层，透光的第一阴极层，透光的电子传输保护层和有机层。至少提供具有透光性质的第二阴极层，并且电子传输保护层是在有机材料中包含碱金属和/或碱土金属的薄膜。

[选型图]图1

