

(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2009-170356

(P2009-170356A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/14 (2006.01)</b>	H05B 33/14 Z	3K107
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	C09K 11/06 660	4H001
<b>C09K 11/08 (2006.01)</b>	C09K 11/08 J	
<b>C09K 11/56 (2006.01)</b>	C09K 11/56 CPC	

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-9397 (P2008-9397)  
 (22) 出願日 平成20年1月18日 (2008.1.18)

特許法第30条第1項適用申請有り エレクトロニクス  
 レターズ 第43巻 第19号

(71) 出願人 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (71) 出願人 591097964  
 光村印刷株式会社  
 東京都品川区大崎1丁目15番9号  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100108578  
 弁理士 高橋 詔男  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100094400  
 弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

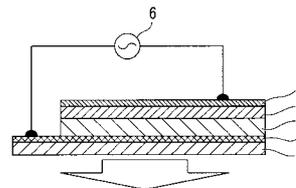
(54) 【発明の名称】 分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル

(57) 【要約】

【課題】輝度の高い分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを提供する。

【解決手段】電極2, 5間に発光体層3及び誘電体層4を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、発光体層3が、ZnSからなる無機蛍光体と、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンからなる有機色素を含有し、無機蛍光体の発光エネルギーを有機色素の発光エネルギーに実質的にすべて変換することによって高輝度の有機色素の発光が得られるものとする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記発光体層が、ZnSからなる無機蛍光体と、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンからなる有機色素を含有するものであることを特徴とする分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル。

## 【請求項 2】

電極間に無機蛍光体と有機色素を含有する発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記無機蛍光体の発光エネルギーを有機色素の発光エネルギーに実質的にすべて変換することによって高輝度の有機色素の発光が得られるものであり、

前記無機蛍光体が、ZnSであり、

前記有機色素が、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンである分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル。

## 【請求項 3】

電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを用いて高輝度の緑色発光を得る方法であって、

前記発光体層が、ZnSからなる無機蛍光体と、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンからなる有機色素を含有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを用いて高輝度の緑色発光を得る方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

無機エレクトロルミネッセンス(無機EL)パネルは、構造および動作方法の違いにより4種類に分類することができる。薄膜型と有機分散型の2種類の構造があり、それぞれに発光させる際の動作モードの違いにより直流動作と交流動作に分類される。そのなかで安定した動作が確認されているのは、共に交流で動作する、薄膜型ELと分散型ELの2種類である。前者は真空プロセスにより薄膜を積層させた単純な構造であり、安定した発光を実現しており、これまでにディスプレイ用途として研究されている。後者は印刷技術による簡便なプロセスにより作製可能であり、バックパネル用途として開発されたが、その性能は実用上十分であるとは言えず、まだ改善すべき課題が残されていると考えられる。無機ELが基本的に真性ELであり、発光のメカニズムが高電界によって加速された電子による電界発光であることは両者に共通している。これに対し、LEDや有機ELは電流注入型であり、無機ELとは区別される。無機ELは、フレキシブルな発光面が作製可能であるという、従来のディスプレイにはない特徴をもち、次世代ディスプレイの一つとして期待されている。

## 【0003】

交流動作型の分散型EL(AC-EL)は、単純な印刷法で作製可能であり、かつ背面パネルとしての使用が検討されている。しかし、現状では、それらの能力は実用には不十分である。さらに、能力向上のため、多くの検討がなされているが、色純度や輝度が高くないなど、さらなる改良が望まれる。

## 【0004】

有機発光デバイス(OLED)は、自発的な発光、単純な構造、広い視野角、および速い応答性から、次世代の平面型パネル表示素子として有望なものの1つである。OLEDの分野では、色純度の向上、輝度の向上のため、色素分散(ホスト-ゲストシステム)手法が広く用いられている。しかしながら、この手法を無機ELの分野に適用して、有機色

10

20

30

40

50

素分散無機EL (ODEL: Organic Dye-dispersed Inorganic Electroluminescent) パネルとすることは知られていない。なお、色変換を目的として発光素子に有機色素を添加した例としては、特許文献1~3などが知られている。また、有機ELの輝度の上昇については、Alq3にクマリン系有機蛍光色素をドーピングすることが知られている(非特許文献1参照)。

【特許文献1】特開2005-190732号公報

【特許文献2】特開2006-127884号公報

【特許文献3】特開2006-152168号公報

【非特許文献1】ウチダ(T. Uchida)ら、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(Jpn. J. Appl. Phys.)、2006年、p. 7126-7128

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、輝度の高い分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、前記発光体層が、ZnSからなる無機蛍光体と、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンからなる有機色素を含有するものであることを特徴とする分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを提供する。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明の分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルによれば、無機ELの輝度を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、最良の形態に基づき、本発明を説明する。

図1は、本形態例の分散型無機ELパネルの一例を示す断面図である。この無機ELパネルは、透明基材1の片面に透明電極2を設け、その上に、発光体層3、誘電体層4、背面電極5の順に積層させた構造であり、透明導電層2と背面電極5の間に交流電源6を接続し、交流電圧を印加することにより発光する。すなわち、この分散型無機ELパネルは、電極2, 5間に発光体層3及び誘電体層4を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルである。

30

【0009】

発光体層3は、少なくとも、無機蛍光体と有機色素を含有する層である。具体的には、発光体層3が、青色発光の無機蛍光体としてZnSからなる無機蛍光体と、緑色の有機蛍光色素として3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(通称「クマリン6」)からなる有機色素を含有するものである。これにより、無機蛍光体の発光エネルギーを有機色素の発光エネルギーに実質的にすべて変換することによって高輝度の有機色素の発光を得ることができる。ここで有機色素として用いるクマリン6の発光は緑色発光であり、この分散型無機ELパネルを用いることによって、高輝度の緑色発光を得ることができる。

40

【0010】

透明電極2は、例えば透明な酸化物半導体からなる透明導電膜であり、スパッタ法、CVD法、スプレー熱分解堆積法(SPD法)などの薄膜形成方法により形成することができる。透明な酸化物半導体の具体例としては、酸化インジウムスズ(ITO)、フッ素ドーピング酸化スズ(FTO)、アンチモンドーピング酸化スズ(ATO)、酸化スズ(TO)、フッ素ドーピング酸化亜鉛(FZO)、アルミニウムドーピング酸化亜鉛(AZO)、ガリウムドー

50

ブ酸化亜鉛 (GZO)、ホウ素ドープ酸化亜鉛 (BZO)、酸化亜鉛 (ZO) などが挙げられる。透明導電膜の厚さは特に限定されないが、例えば厚さ 5 ~ 500 nm である。

透明電極を形成する材料としては、前記の酸化物半導体の他に導電性高分子を用いることができる。その具体例としては、ポリアニリン、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) などが挙げられる。

#### 【0011】

透明電極 2 は、透明基材 1 の上に櫛型あるいはグリッド型などの金属および / または合金の細線を配置して、その上に透明導電膜を製膜したものであっても良く、この場合は通電性を改善することができる。金属や合金の細線としては、銅、銀、アルミニウム、ニッケルなどが好ましく用いられる。金属及び / または合金の細線を配置すると光の透過率が減少するので、細線の間隔を狭くしすぎたり、細線の幅や高さを大きく取りすぎたりすることなく、90% 以上の透過率を確保することが望ましい。

10

#### 【0012】

透明電極 2 が形成される透明基材 1 としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリスチレン (PS)、ポリエチレン (PE)、ポリアリレート (PAR)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリカーボネート (PC)、ポリプロピレン (PP)、ポリアイミド (PI)、トリアセチルセルロース (TAC) 等の可撓性ポリマーが挙げられる。透明基材 1 の厚さは 10 ~ 250  $\mu\text{m}$ 、特に 50 ~ 200  $\mu\text{m}$  が好ましい。

#### 【0013】

発光体層 3 は、無機発光体粒子を分散含有して形成された層である。本発明の発光体層 3 に用いられる無機発光体としては、ZnS が用いられる。

20

#### 【0014】

また、本発明の無機 EL においては、青色発光の無機蛍光体からのエネルギー移動が可能な緑色蛍光色素として、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - ジエチルアミノクマリンが配合される。

#### 【0015】

発光体層 3 で無機発光体粒子を分散するために用いられる分散剤としては、例えば、シアノエチルセルロース系樹脂のような比較的誘電率の高いポリマーや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、フッ化ビニリデンなどの樹脂を用いることができる。また、これらの樹脂に BaTiO<sub>3</sub> や SrTiO<sub>3</sub> などの高誘電率の無機誘電体粒子を適度に混合して誘電率を調整することもできる。

30

#### 【0016】

誘電体層 4 は、無機誘電体を含有する層である。無機誘電体は、誘電率及び絶縁性が高く、かつ高い誘電破壊電圧を有する材料であれば任意のものが用いられる。無機誘電体としては、各種の金属酸化物及び窒化物を使用でき、例えば、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、PbNbO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、AlON などを用いることができる。これらは単独で、または複数種を組み合わせ用いることができる。

40

#### 【0017】

誘電体層 4 は、無機誘電体粒子を分散含有して形成された層であることが好ましい。誘電体層 4 で無機誘電体粒子を分散するために用いられる分散剤としては、例えば、シアノエチルセルロース系樹脂のような比較的誘電率の高いポリマーや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、フッ化ビニリデンなどの樹脂を用いることができる。

#### 【0018】

発光体層 3 及び誘電体層 4 は、スクリーン印刷法、スライドコート法、スピンコート法、ディップコート法、パーコート法、スプレー塗布法などを用いて塗布して形成されることが好ましい。例えば、スクリーン印刷法では、発光体や誘電体の微粒子を高誘電率のポ

50

リマー溶液に分散した分散液を、スクリーンメッシュを通して塗布することにより層が形成される。スクリーンメッシュの厚さ、開口率、塗布回数を適宜選択することにより膜厚を制御でき、さらにスクリーンメッシュの大きさを変えることで大面積化が容易である。特に、透明電極2が形成された透明基材1がフレキシブルなフィルム基板である場合には、Roll-to-Rollによる連続プロセスの適用が容易に実現できる。

#### 【0019】

背面電極5は、不透明で良く、導電性を有する任意の材料を用いて作製することができる。例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ベリリウム、コバルト、クロム、鉄、ゲルマニウム、イリジウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、モリブデン、ナトリウム、ニッケル、白金、珪素、錫、タンタル、タングステン、亜鉛等の金属、及びグラファイトなどの導電性炭素材料などの中から、適宜選択できる。中でも、金、銀、銅、アルミニウム、ベリリウム、グラファイト等が好ましい。背面電極5は、シートの貼り付けや、導電性ペーストの印刷・塗布などによって形成することができる。とりわけ、導電性ペーストを用いた場合には、Roll-to-Rollによる連続プロセスの適用が容易に実現でき、好ましい。

10

#### 【実施例】

#### 【0020】

以下、実施例をもって本発明を具体的に説明する。

#### 【0021】

##### <パネルの作製>

作製した片面発光分散型無機ELパネルの構造を図1に示す。この分散型無機ELパネルは、有機蛍光色素である3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)が添加された発光体層3と、誘電体層4と、背面電極5とが、この順で透明導電性基板(透明基板1の上に透明導電層2を設けたもの)の上に積層させた構造であり、透明導電層2と背面電極5の間に交流電源6を接続し、交流電圧を印加することにより発光する。この分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルは、再現性を確保するために半自動スクリーン印刷機を用いて作製した。このパネル構造は、極めてシンプルであり、従来の分散型無機ELパネルと基本的な構造は同じである。

20

#### 【0022】

発光体層に用いる蛍光体(phosphor)としては、粒状(granular)のZnS系無機蛍光体(GG45:OSRAM SYLVANIA社製)を用いた。この蛍光体は、高誘電ポリマー(シアノレジンCR-V:信越化学工業社製)にクマリン6を添加したものの中に分散してペースト化したものを印刷に使用して形成した。このポリマーCR-Vは、比較的高い誘電率をもち、その水酸基をアクリロニトリルと反応させることで、高い双極子モーメントと誘電率を有するものである。有機色素は、1重量%の濃度でシクロヘキサノンに溶解した溶液を用いた。

30

#### 【0023】

さらに誘電体層は、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)の粉末を主成分として含む誘電体ペーストを用いて形成した。背面電極は、銀(Ag)を主成分として含む銀ペースト(FEA-685:藤倉化成社製)を用いて形成した。透明導電性基板としては、130/のシート抵抗値を有する酸化インジウムスズ(ITO)ガラス基板を用い、この上に、上述の蛍光体ペースト、誘電体ペースト、銀ペーストをスクリーン印刷法にて順次塗布することにより、実験例に係る無機ELパネルを作製した。

40

#### 【0024】

作製したELパネルの評価には、EL特性測定システムSX-1111(岩通計測社製)を使用した。各層(具体的には、後述するように、誘電体層および発光体層)の膜厚は、ELパネルの切断面を、走査電子顕微鏡(S-2700:日立製)を用いて観測することにより測定した。

#### 【0025】

##### <結果と考察>

50

分散型無機 E L パネルの輝度は、パネルの膜厚が印加起電力および周波数に依存するため、異なる操作条件によって異なったものとなる。有機色素が分散された無機 E L パネルの操作条件は、通常分散型無機 E L パネルの操作条件と同様と考えられる。本実験例では、周波数 20 kHz の正弦波形を有する交流を入力して測定した。

【0026】

図 2 に、交流 (250 V、1 kHz) を印加したときのスペクトルを示す。図 2 (a) は有機蛍光色素を配合しなかった場合、図 2 (b) はクマリン 6 を添加した場合である。発光体層にクマリン 6 をドーブしたとき、E L 発光スペクトルは、わずかに長波長側にシフトし、E L パネルの発光スペクトルのピーク波長は 500 nm から 520 nm にシフトした。さらにクマリン 6 を添加した場合 (図 2 (b)) では、添加しない場合 (図 2 (a)) に比べて、E L 発光スペクトルの波形はよりシャープになった。このことから、励起エネルギーがほぼすべて、無機蛍光体から有機蛍光色素クマリン 6 に移動したものと考えられる。よって、無機蛍光体は、O L E D における発光をアシストするドーパントの役割をしている、ということができる。

なお、図 2 の縦軸のカウント数は、L S - 1 - C A L ランプ校正用ハロゲンランプ (Ocean Optics 社製) で校正することができる。これにより、分光計に波長依存性がなく、スペクトルの各積分値がエネルギー値に比例したものであることを確認した。

【0027】

図 2 中、(a) から (b) へのシフトの際のエネルギー比は 98.32% であり、ほとんどすべてのエネルギーが (a) から (b) へ移動したことが証明された。この現象は、光学フィルターにおける色変換とは、まったく異なる。

【0028】

図 3 に、上述の実験例に係るパネルの輝度 - 電圧 (L - V) 特性を示す。図 3 (a) は有機蛍光色素を配合しなかった場合、図 3 (b) はクマリン 6 を添加した場合である。

高い起電力を印加したときのパネルの輝度は、図 3 (b) に示すように、240 V で 9120 cd/m<sup>2</sup> であった。これは、分散型無機 E L パネルでの最高値である。なお、本実験例では、誘電体層の厚さは 28 μm、発光体層の厚さは 32 μm であった。

【0029】

通常無機 E L パネルの輝度は、図 3 (a) に示すように、240 V で 5380 cd/m<sup>2</sup> であった。クマリン 6 を添加した (b) の場合、O L E D の輝度は、有機色素を添加しない (a) の場合に比べて、すべての電圧範囲で輝度が高くなっており、およそ 70% 輝度が向上した。なお、クマリン 6 を添加した O L E D の輝度の最高値は、上述したとおりである。

【0030】

ヒトの視感度ファクターの観点から、発光スペクトルのシフトによって輝度が増大するのは当然である。この実験例では、特殊な構造を有する有機色素分散型無機 E L パネルによるエネルギーの移動効率の高さが際立っている。すなわち、輝度の顕著な上昇は、この結果に起因する。

【0031】

従来、分散型無機 E L デバイスの問題は、輝度の低さであった。本実験結果は、この問題の解決手法のひとつを提供するものである。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明は、分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルの高輝度化に有用であり、液晶ディスプレイ用バックライト、POP、交通広告、屋外広告などへの応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】無機 E L パネルの構造を模式的に示す断面図である。

【図 2】実験例に係る無機 E L パネルのスペクトルの一例を示すグラフである。

【図 3】実験例に係る無機 E L パネルの輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

10

20

30

40

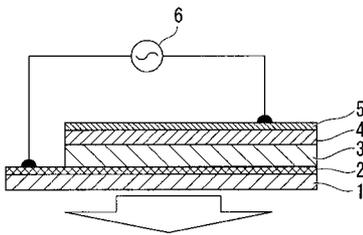
50

【符号の説明】

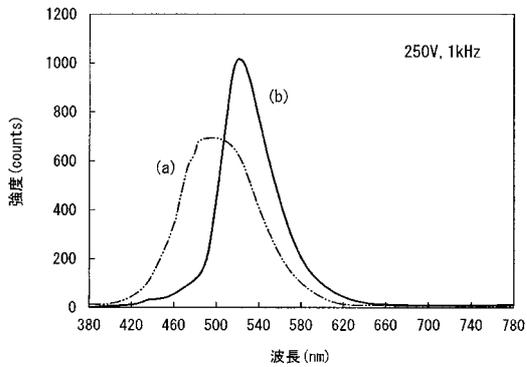
【0034】

1 ... フィルム、2 ... 透明導電層、3 ... 発光体層、4 ... 誘電体層、5 ... 背面電極、6 ... 交流電源。

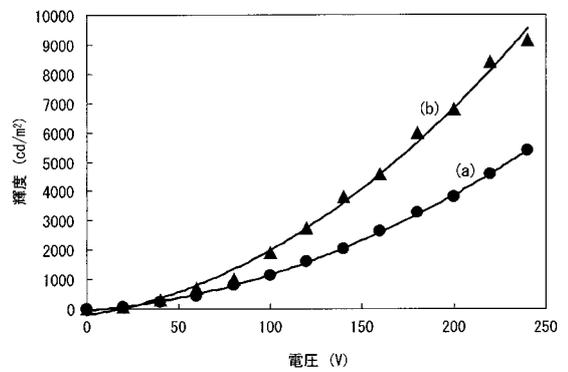
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 佐藤 利文

神奈川県厚木市飯山 1 5 8 3 東京工芸大学内

(72)発明者 内田 孝幸

神奈川県厚木市飯山 1 5 8 3 東京工芸大学内

Fターム(参考) 3K107 AA08 BB01 BB02 BB03 BB06 CC02 CC06 DD53 DD55 DD66

DD69 FF13

4H001 CA05 DB01 XA16 XA30

专利名称(译)	分散无机电致发光板		
公开(公告)号	<a href="#">JP2009170356A</a>	公开(公告)日	2009-07-30
申请号	JP2008009397	申请日	2008-01-18
[标]申请(专利权)人(译)	大日本油墨化学工业株式会社 Mitsumura印刷有限公司有限公司		
申请(专利权)人(译)	DIC公司 Mitsumura印刷有限公司有限公司		
[标]发明人	佐藤利文 内田孝幸		
发明人	佐藤 利文 内田 孝幸		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 C09K11/08 C09K11/56		
FI分类号	H05B33/14.Z C09K11/06.660 C09K11/08.J C09K11/56.CPC		
F-TERM分类号	3K107/AA08 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/DD53 3K107/DD55 3K107/DD66 3K107/DD69 3K107/FF13 4H001/CA05 4H001/DB01 4H001/XA16 4H001/XA30		
代理人(译)	渡边 隆 村山彦		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高亮度的分散型无机电致发光面板。

ŽSOLUTION：这是在电极2,5之间具有发光层3和介电层4的分散型电致发光面板。发光层3包含由ZnS和由3- ( 2&#39; ) 组成的有机染料组成的无机磷光体。苯并噻 ) -7-二乙基氨基香豆素。通过将无机磷光体的发光能量基本上转换为有机染料的发光能量，可以获得具有高亮度的有机染料的发光。 Ž

