

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5609061号
(P5609061)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 51/50 (2006. 01)	H O 5 B 33/14 A
H O 5 B 33/24 (2006. 01)	H O 5 B 33/24
H O 5 B 33/26 (2006. 01)	H O 5 B 33/26 Z
H O 5 B 33/28 (2006. 01)	H O 5 B 33/28
H O 1 L 27/32 (2006. 01)	G O 9 F 9/30 3 6 5
請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-245677 (P2009-245677)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成21年10月26日 (2009. 10. 26)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2011-91331 (P2011-91331A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年5月6日 (2011. 5. 6)	(74) 代理人	100075812
審査請求日	平成24年8月8日 (2012. 8. 8)		弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100117787
			弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091982
			弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100096895
			弁理士 岡田 淳平
		(74) 代理人	100107537
			弁理士 磯貝 克臣
		(74) 代理人	100150717
			弁理士 山下 和也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発光表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、

この基板に支持された発光体と、

基板の発光体側の面に設けられ、各々が発光体に接触する一対の電極と、を備え、

発光体は、イオン液体と、このイオン液体中に溶解された発光物質と、イオン液体をゲル化するゲル化材料とを有し、

各電極は、主成分として、2以上の酸素が結合された金属酸化物を含むとともに、透光性を有し、

一対の電極のうちの一方の電極と基板との間、および他方の電極と基板との間に、発光体から発せられた光を反射する反射層が設けられ、

一対の電極は、各々櫛歯状に形成され、

反射層は、各電極に対応するように櫛歯状に形成されていることを特徴とする発光表示装置。

【請求項 2】

各電極は、酸化錫化合物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の発光表示装置。

【請求項 3】

各電極は、インジウム錫酸化物、フッ素添加酸化錫、および酸化アンチモン混合酸化錫のうちいずれかの材料からなることを特徴とする請求項 2 に記載の発光表示装置。

【発明の詳細な説明】

10

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光表示装置に係り、とりわけ、有機溶媒を用いることがない発光表示装置であって、安全性に優れ、構成材料の種類を少なくすることができるとともに、発光輝度を向上させることができる発光表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機EL等の発光表示装置の開発が急激に進展している。有機ELの発光表示装置に用いられる発光素子は自発光素子であるため、バックライトが必要な液晶の受光素子よりも、薄型化および軽量化が図れる。それに有機ELの発光素子は自発光素子であるため、液晶の受光素子と比べると視認性に優れている。このため、有機ELの発光表示装置は、優れた視認性、高速表示性、低電圧駆動性、薄型化等の特徴を有している。

10

【0003】

有機ELの発光表示装置は、一般に、各々の互いに対向する面に電極が形成された一对の基板と、一对の基板間に挟持された発光層とを備えている。このうち発光層は電圧が印加されて発光する発光物質を含み、数100nmの厚さを有している。このため、対向する各電極間の距離が短く、各電極が相互に接触し易い。また、有機ELの発光表示装置の発光層には直流電圧が印加される。このため、有機ELの発光表示装置を構成する各電極間の界面に不純物が蓄積され易い。このことにより、有機ELの発光表示装置において用いられる発光層は、動作寿命が短くなる。

20

【0004】

このような問題に対して、電気化学反応を利用した液体からなる発光層を用いた発光表示装置の開発が行われている（例えば、特許文献1乃至5並びに非特許文献1および2参照）。

【0005】

これら特許文献1乃至5並びに非特許文献1および2における発光表示装置20は、図9に示すように、互いに対向する面に電極22が形成された一对の基板21と、一对の基板21間に挟持され、有機溶媒24と支持塩25とからなる電解質に発光物質26を溶解させた発光層23とを有し、各電極22間に電圧が印加されて発光層23が発光するように構成されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-139899号公報

【特許文献2】特開2006-301302号公報

【特許文献3】特開2005-302332号公報

【特許文献4】特開2005-294066号公報

【特許文献5】特許4086303号公報

【非特許文献】

【0007】

40

【非特許文献1】「東芝レビュー vol.60, No.9, P33(2005)」

【非特許文献2】「Journal of the Electrochemical Society, Vol.152(8) pA1677(2005)」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、図9に示す発光表示装置20においては、発光層23として可燃性である有機溶媒24を使用しているため、取り扱い上、安全性に問題がある。また、有機溶媒24は揮発性を有しているため、比較的容易に揮発する。このため、発光層23内の濃度が変化して、発光層23が劣化して発光層23の発光特性が低下する。さらに、上述のよ

50

うに、有機溶媒 2 4 を用いる場合、発光層 2 3 を十分に発光させるために、有機溶媒 2 4 に支持塩 2 5 を溶解させる必要がある。このため、発光層 2 3 を構成する材料の種類が多くなるという問題もある。

【 0 0 0 9 】

また、このような発光表示装置 2 0 においては、電極 2 2 間に電圧を印加した場合における発光層 2 3 からの発光の輝度は、十分に高いとは言えないというのが現状である。

【 0 0 1 0 】

本発明は、このような点を考慮してなされたものであり、有機溶媒を用いることがない発光表示装置であって、安全性に優れ、構成材料の種類を少なくすることができるとともに、発光輝度を向上させることができる発光表示装置を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明は、基板と、この基板に支持された発光体と、基板の発光体側の面に設けられ、各々が発光体に接触する一対の電極と、を備え、発光体は、イオン液体と、このイオン液体中に溶解された発光物質と、イオン液体をゲル化するゲル化材料とを有し、各電極は、主成分として、2 以上の酸素が結合された金属酸化物を含んでいることを特徴とする発光表示装置である。

【 0 0 1 2 】

本発明は、各電極は、酸化錫化合物からなることを特徴とする発光表示装置である。

【 0 0 1 3 】

20

本発明は、各電極は、インジウム錫酸化物、フッ素添加酸化錫、および酸化アンチモン混合酸化錫のうちいずれかの材料からなることを特徴とする発光表示装置である。

【 0 0 1 4 】

本発明は、各電極と基板との間に、発光体から発せられた光を反射する反射層が設けられていることを特徴とする発光表示装置である。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、有機溶媒を用いることなく、安全性に優れ、構成材料の種類を少なくすることができるとともに、発光輝度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

30

【 0 0 1 6 】

【図 1】図 1 は、本発明の実施の形態における発光表示装置の全体構成を示す斜視図。

【図 2】図 2 は、図 1 における X - X 線断面を示す図。

【図 3】図 3 は、本発明の実施の形態において、発光体から発せられた光の経路を説明するための図。

【図 4】図 4 は、比較例として、基板の裏面に反射層が設けられた場合に発光体から発せられた光の経路を説明するための図。

【図 5】図 5 は、ITO からなる電極のサイクリックボルタノグラムを示す図。

【図 6】図 6 は、FTO からなる電極のサイクリックボルタノグラムを示す図。

【図 7】図 7 は、IZO からなる電極のサイクリックボルタノグラムを示す図。

40

【図 8】図 8 は、GZO からなる電極のサイクリックボルタノグラムを示す図。

【図 9】図 9 は、従来の発光表示装置の断面構成を示す図。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

発明の実施の形態

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

【 0 0 1 8 】

図 1 により、本発明における発光表示装置 1 について説明する。ここで、発光表示装置 1 は、電圧が印加されることにより発光され、各種ディスプレイ等として使用されるものである。

50

【 0 0 1 9 】

図 1 に示す発光表示装置 1 は、基板 2 と、この基板 2 に支持された発光体 5 と、基板 2 の発光体 5 側の面に設けられ、各々が櫛歯状に形成されて発光体 5 に接触する一対の電極（第 1 電極 3、第 2 電極 4）とを備えている。このうち、発光体 5 は、塊状（本実施の形態においては直方体状）に成形されて基板 2 上に載置されている。また、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 との間に、発光体 5 に対して交流電圧を印加する交流電源 9 が接続されている。

【 0 0 2 0 】

第 1 電極 3 および第 2 電極 4 は、主成分として、2 以上の酸素が結合された金属酸化物を含んでおり、例えば、透光性を有する酸化錫化合物によりそれぞれ形成された第 1 透明電極 6 および第 2 透明電極 7 からなっている。とりわけ、これら第 1 透明電極 6 および第 2 透明電極 7 は、インジウム錫酸化物（ITO）、フッ素添加酸化錫（FTO）、および酸化アンチモン含有酸化錫（ATO）のうちいずれかの材料からなっていることが好ましい。ここで、主成分とは、各電極 3、4 を構成している複数の成分のうちの主な成分、すなわち最も多い成分を指している。例えば、各電極 3、4 には、2 以上の酸素が結合された金属酸化物が、主成分として 95 wt % 以上 99.5 wt % 以下含有されていることが好ましい。このことにより、発光輝度を向上させることができるとともに、導電性を付与する添加物の含有量を確保して各電極 3、4 が導電性を有することができる。なお、各電極 3、4 の主成分の含有量は、X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy）を用いて測定することができる。この方法によれば、超高真空中で固体に X 線を照射して、表面から数 nm（ナノメートル）以内の深さから放出される電子のエネルギー分光を行うことにより、表面に存在する元素の種類（水素、ヘリウムを除く）と、各元素の量（検出限界は、～10 分の数 at % 程度）と、これらの元素の化学的結合状態を分析することができる。また、この方法は、状態分析ができることから、エスカ（ESCA：Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）とも呼ばれ、金属、半導体、ガラス、セラミックス、有機物、高分子材料などあらゆるものの分析が可能である。この方法で分析される各元素の量（at %）と各元素の原子量との積により、各元素の含有量（wt %）を算出することができる。

【 0 0 2 1 】

第 1 透明電極 6 および第 2 透明電極 7 は、基板 2 表面（発光体 5 側の面）において、基部 6 a、7 a とこの基部 6 a、7 a に接続される櫛部 6 b、7 b とをそれぞれ有する櫛歯状に形成され、各透明電極 6、7 の櫛部 6 b、7 b は互いに入り込んでいる。

【 0 0 2 2 】

すなわち、第 1 透明電極 6 は、長方形状を有する基部 6 a と、この基部 6 a に対して直交するように一端が接続されるとともに他端が第 2 透明電極 7 側に延び、所定間隔を隔てて配置された複数の櫛部 6 b とを含んでいる。また、第 2 透明電極 7 は、長方形状を有する基部 7 a と、この基部 7 a に対して直交するように一端が接続されるとともに他端が第 1 透明電極 6 側に向かって第 1 透明電極 6 の各櫛部 6 b 間に延び、各櫛部 6 b と対向するように所定間隔を隔てて配置された複数の櫛部 7 b とを含んでいる。なお、図 1 においては、第 1 透明電極 6 および第 2 透明電極 7 は、3 つの櫛部 6 b、7 b をそれぞれ有しているが、このことに限られることはなく、任意の個数の櫛部 6 b、7 b を有するように構成してもよい。

【 0 0 2 3 】

第 1 透明電極 6 の基部 6 a および櫛部 6 b 並びに第 2 透明電極 7 の基部 7 a および櫛部 7 b は、それぞれ薄膜状に形成され、その厚さが、0.1 μm ~ 2 μm であることが好ましい。このことにより、第 1 透明電極 6 および第 2 透明電極 7 が透光性を有することができるとともに、発光体 5 に印加する電圧が低下することを抑制して、発光体 5 から発せられる光を安定して取り出すことができる。

【 0 0 2 4 】

また、第 1 透明電極 6 の各櫛部 6 b および第 2 透明電極 7 の各櫛部 7 b の幅は、それぞれ 10 μm 以上かつ 2 mm 以下であれば良く、特に 100 μm から 1 mm の範囲とするこ

10

20

30

40

50

とが好適である。また、第1透明電極6の櫛部6bとこれに対向する第2透明電極7の櫛部7bとの間の電極間距離（ギャップ）は5 μ m以上かつ1mm以下であれば良く、特に50 μ mから200 μ mの範囲とすることが好適である。なお、本発明による発光表示装置1は電極間距離が大きくても低電圧で発光することが特徴であり、電極間距離は μ mオーダー以下とすることも可能であるが、第1透明電極6と第2透明電極7との接触による不良、または異物の付着による不良などが生じることを防止するために、5 μ m以上とすることが好ましい。一方、電極間距離が大きい場合には十分な発光を得ることが困難になるため、電極間距離は1mm以下とすることが好ましい。

【0025】

このような第1透明電極6および第2透明電極7は、基板2上にスパッタ法若しくはE 10
B蒸着法により成膜されて、フォトレジスト、または臭酸若しくは塩化鉄を用いたエッチングによって櫛歯状となるようにパターン状に形成することができる。

【0026】

図2に示すように、第1透明電極6および第2透明電極7と基板2との間に、発光体5から発せられた光を反射する反射層8がそれぞれ設けられている。この反射層8は、各透明電極6、7に対応する形状を有し、一対の櫛歯状に形成されている。また、反射層8に用いる材料としては、光を反射するものであれば特に制限されることはなく、例えば、アルミニウムを好適に用いることができる。

【0027】

発光体5は、イオン液体10と、このイオン液体10中に溶解された発光物質11とを有している。このようにして形成された発光体5を電気化学反応させることにより、発光体5に印加する電圧を低く抑えることができるとともに、高速に酸化還元反応を起こさせることができる。また、この発光物質11が溶解されたイオン液体10（発光溶液）に、この発光溶液をゲル化するゲル化材料12が添加されている。このことにより、ゲル化された発光溶液を塊状に成形することができ、発光体5を任意の形状（本実施の形態においては直方体状）に成形することができる。

【0028】

ところで、イオン液体10は熔融塩とも呼ばれ、常温で液体状態を維持するイオンのみからなっている。このイオン液体10は、有機溶媒に支持塩が溶解された液体電解質とは異なり、難燃性、不揮発性等の特徴を有している。 30

【0029】

イオン液体10に用いる材料としては、多種類の発光物質11を高濃度に溶解させるために極性が高い材料が望ましく、例えば、4級アンモニウム塩系、イミダゾリウム系、ピリジウム系等を用いることができる。特に、イオン液体10のカチオン材料として、非環状式の4級アンモニウム塩（例えば、N,N,N-トリメチル-N-プロピルアンモニウム、N,N-ジメチル-N-メチル-（2-メトキシエチル）アンモニウム等）を用いる場合には、電位窓を広くすることができるため、発光体5の発光輝度を高めることができる。

【0030】

発光物質11に用いる材料としては、電気化学発光する材料であれば特に制限はなく、 40
例えば、PVB（ポリビニルブチラル）、DPA（9,10-ジフェニルアントラセン）、5,12-ジフェニルテトラセン、ペリレン、ルブレン、RuCl₆、RuPF₆、Ru(bpy)₃Cl₂、Ru(bpy)₃(PF₆)₂、Ru(dg-bpy)₃(PF₆)₂等のRu（ルテニウム）化合物・錯体、Ir(ppy)₃、Ir(bpy)₃(PF₆)₃等のIr（イリジウム）化合物・錯体を好適に用いることができる。また、発光物質11の濃度については特に制限はないが、10wt%を超えると発光物質11を十分に溶解させることができないため、発光物質11の濃度は少なくとも10wt%以下であることが望ましい。さらには、10wt%以下であっても発光物質11の濃度が濃い場合には発光溶液自体の透光性が低下し、液滴状またはゲル状に形成された発光体5から外部に放射される光が弱まるため、発光物質11の濃度は1wt%から5wt%以下であ 50

ることが好適である。

【0031】

またゲル化とは、イオン液体10が流動性を失った状態をいい、ゲル化材料12としては、シリカのナノサイズ微粒子、または酸化チタンのナノサイズ微粒子を用いることが好ましい。また、ゲル化材料12の濃度が15wt%を超えると、ゲルの柔軟性が失われ成形性が低下するため、ゲル化材料12の濃度は少なくとも1wt%~15wt%であることが望ましい。さらには、15wt%以下であってもゲル化材料12の濃度が濃い場合にはチクソ性が低下し、印刷等を行うことが困難になるため、ゲル化材料12の濃度は3wt%~7wt%であることが好適である。

【0032】

このような発光体5は、基板2の表面に櫛歯状に形成された一対の透明電極6、7上に、ゲル化された発光溶液を塗布、吹きつけ、インクジェット等のように印刷に類似した方法により形成することができる。あるいは、ゲル化された発光溶液を紙または布等の含浸材を介して一対の透明電極6、7上に形成する方法、さらには、ゲル化された発光溶液を予め含浸材に含浸させて一対の透明電極6、7上に形成する方法などがある。

【0033】

基板2に用いる材料としては、絶縁性を有する材料であれば特に制限されることはなく、例えば、ガラス、フィルム、セラミック等を好適に用いることができる。特に、基板2が、発光体5から発せられる光を透過しない材料から形成される場合には、発光体5から発せられた光が、基板2を透過することを防止して、発光体5から得られる発光輝度を高くすることができる。

【0034】

次に、本実施の形態における発光表示装置1の作用について説明する。

【0035】

図1に示す発光表示装置1において発光体5を発光させる場合、まず、交流電源9から第1透明電極6および第2透明電極7を介して発光体5に交流電圧が印加される。この場合、例えば陰極となる第1透明電極6の櫛部6bの近傍において、電気化学的な還元反応が起こり、発光物質11からラジカルアニオン13が生成される。他方、陽極となる第2透明電極7の櫛部7bの近傍において、電気化学的な酸化反応が起こり、発光物質11からラジカルカチオン14が生成される。電子的に中性な分子では酸化還元に伴いラジカルアニオン13、ラジカルカチオン14が生成されるが、発光物質11として $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ を用いた場合に生成される $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 等の塩では、2価Ruが1価Ru及び3価Ruに価数変化することにより同様の作用効果を発揮する。

【0036】

発光体5に交流電圧が印加されている間、第1透明電極6および第2透明電極7に交流電圧が印加されているため、第1透明電極6および第2透明電極7において還元反応と酸化反応とが交互に繰り返される。すなわち、例えば、第1透明電極6の櫛部6bの近傍に還元反応により生成されたラジカルアニオン13は、第2透明電極7の櫛部7bに向けて移動する。次に、第1透明電極6および第2透明電極7の極性が反転され、第1透明電極6の櫛部6bの近傍に酸化反応によりラジカルカチオン14が生成される。この間、第1透明電極6の櫛部6bの近傍から第2透明電極7の櫛部7bへ向けて移動していたラジカルアニオン13が、第1透明電極6の櫛部6bへ戻ってくる。このことにより、ラジカルアニオン13とラジカルカチオン14とが衝突する。次に、衝突したラジカルアニオン13とラジカルカチオン14とから、基底状態の中性分子と励起状態の中性分子とが生成される。その後、励起状態の中性分子が基底状態に戻ることに伴い、この中性分子から光が発せられる。

【0037】

この第1透明電極6の櫛部6bの近傍における発光メカニズムと同様にして、第2透明電極7の櫛部7bの近傍において、生成されたラジカルアニオン13とラジカルカチオン

10

20

30

40

50

1 4 とが互いに衝突し、励起状態の分子が生成されて発光する。

【 0 0 3 8 】

このようにして、第 1 透明電極 6 の櫛部 6 b の近傍および第 2 透明電極 7 の櫛部 7 b の近傍においてラジカルアニオン 1 3 とラジカルカチオン 1 4 とが衝突して発光する。このため、第 1 透明電極 6 の櫛部 6 b と第 2 透明電極 7 の櫛部 7 b との間の距離が比較的離れている場合においても発光体 5 を発光させることができる。

【 0 0 3 9 】

発光体 5 が発光している間、図 3 に示すように、発光体 5 からはさまざまな方向に光が発せられる。例えば、発光体 5 から上方に向けて発せられた光は、図 3 の太線矢印 1 5 に示す経路に沿ってそのまま外部に取り出される。一方、発光体 5 から基板 2 の側に向けて発せられた光は、反射層 8 の表面にて反射して、図 3 の破線矢印 1 6 に示す経路に沿って発光体 5 の上方に向かう。このことにより、発光体 5 から基板 2 の側に発せられた光を発光体 5 の上方に向けさせることができる。このため、発光体 5 の上方に取り出される光の輝度を向上させることができる。

【 0 0 4 0 】

このように本実施の形態によれば、発光体 5 は、イオン液体 1 0 と、このイオン液体 1 0 中に溶解された発光物質 1 1 と、イオン液体 1 0 をゲル化するゲル化材料 1 2 とを有しているため、可燃性の有機溶媒を用いることなく発光体 5 を形成することができる。発光体 5 が含むイオン液体 1 0 は難燃性となっているため、可燃性の有機溶媒を用いる場合に比べて取り扱い上、比較的安全である。また、有機溶媒は揮発性を有しているために気化され易いが、本実施の形態によれば、発光体 5 が含むイオン液体 1 0 は不揮発性を有しているために気化されることがない。このため、発光体 5 が劣化することを防止して、発光体 5 の発光特性が低下することなく安定した性能を維持することができる。さらに、本実施の形態によれば、イオン液体 1 0 を用いて発光体 5 を形成しているため、イオン液体 1 0 に支持塩を溶解させる必要がない。このため、発光体 5 を構成する材料の種類を少なくすることができる。

【 0 0 4 1 】

また、本実施の形態によれば、第 1 透明電極 6 および第 2 透明電極 7 は、透光性を有する酸化錫化合物からなっているため、後述する実施例において明らかなように、発光体 5 から発せられる光の輝度を高くすることができる。また、各透明電極 6、7 と基板 2 との間に反射層 8 が設けられているため、各透明電極 6、7 の近傍において発光体 5 から基板 2 側に発せられた光を、発光体 5 の上方に反射させることができる。このことにより、発光体 5 から発せられる光の輝度を、より一層高くすることができる。

【 0 0 4 2 】

また、本実施の形態によれば、直方体状に成形された発光体 5 を、表面に一对の透明電極 6、7 が櫛歯状に形成された基板 2 上に載置し、発光体 5 に第 1 透明電極 6 および第 2 透明電極 7 を介して交流電圧を印加することにより、発光体 5 を発光させることができる。この場合、発光体 5 は外部に露出しているため、発光体 5 から発せられた光を容易に外部に取り出すことができる。また、このように、一つの基板 2 上に一对の透明電極 6、7 を形成して発光体 5 を載置することにより、部品点数を減らして、発光表示装置 1 の構成を簡素化することができる。

【 0 0 4 3 】

なお、本実施の形態においては、各電極 3、4 が、透光性を有する酸化錫化合物からなっている例について述べた。しかしながら、各電極 3、4 は、酸化錫化合物であることに限られることはなく、主成分として、2 以上の酸素が結合された金属酸化物を含んでいれば良い。また、各電極 3、4 は、透光性を有することに限られることはなく、透光性が比較的小さい半透明、あるいは透光性をもたない不透明であっても良い。いずれの場合においても、下記の実施例において詳述するように、発光体 5 から発せられる光の輝度を高くすることができる。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

また、本実施の形態においては、各透明電極 6、7 と基板 2 との間に反射層 8 が設けられている例について述べた。しかしながらこのことに限られることはなく、各透明電極 6、7 と基板 2 との間に反射層 8 を介在させることなく、基板 2 上に直接各透明電極 6、7 を形成するようにしても良い。この場合においても、各透明電極 6、7 が酸化錫化合物からなっているため、発光体 5 から発せられる光の輝度を高くすることができる。特に、各電極 3、4 が不透明な酸化錫化合物からなる場合には、発光体 5 から発せられる光が各電極 3、4 を透過して基板 2 側に向かうことがないため、反射層 8 を設けなくても、発光体 5 からの発光輝度を高めることができる。

【 0 0 4 5 】

また、本実施の形態においては、発光体 5 が直方体状に形成されている例を示した。しかしながら、このことに限られることはなく、発光体 5 は任意の形状に塊状に成形して、発光体 5 を発光させることもできる。すなわち、任意の形状に成形された発光体 5 を発光させることにより、さまざまな発光形状を得ることができる。さらには、発光体 5 のゲル化の程度を弱めて、イオン液体 10 と発光物質 11 とからなる発光溶液が表面張力により基板 2 表面に載置されるようにしてもよい。

【実施例】

【 0 0 4 6 】

実施例 1

図 1 に示す発光表示装置 1 において、基板 2 上に一对の電極 3、4 を形成し、この電極 3、4 上に発光体 5 を形成し、この発光体 5 に交流電圧を印加して発光体 5 から得られる発光の輝度を測定した。

【 0 0 4 7 】

まず、ガラス基板 2 上に、電極 3、4 の各櫛部 6b、7b の幅が $100\mu\text{m}$ 、対向する櫛部 6b、7b 間のギャップが $100\mu\text{m}$ となるように、櫛歯状の一对の電極 3、4 をそれぞれ形成した。なお、本実施例においては、各電極 3、4 は、ガラス基板 2 上に図 3 に示す反射層 8 を介在させることなく、直接形成した。

【 0 0 4 8 】

また、発光体 5 から発せられる光の輝度を向上させて各種導電材料による輝度の違いを明瞭にするために、図 4 に示すように、ガラス基板 2 の下面（発光体 5 とは反対側の面）に、発光体 5 から発せられる光を反射するアルミニウムからなる反射層 17 を形成した。

【 0 0 4 9 】

次に、イオン液体 10 である $\text{TMPA-TFSI}(\text{N}, \text{N}, \text{N}-\text{トリメチル}-\text{N}-\text{プロピルアンモニウム}-\text{ビス}(\text{トリフルオロメタンサルフォニル})\text{イミド})$ に、発光物質 11 としての $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ を $1\text{mol}\%$ 溶解させて、発光溶液を生成した。この発光溶液にゲル化材料（シリカ微粒子（日本アエロジル社製、アエロジル 200））12 を $7\text{wt}\%$ 添加して所定時間混練し、発光溶液をゲル化した。次に、このゲル化された発光溶液を各電極 3、4 上に、 $100\mu\text{m}$ 厚さに塗布し、 60Hz 、 $\pm 4.0\text{V}$ の方形波の交流電圧を印加して発光の輝度を測定した。なお、発光輝度の測定には、コニカミノルタ社製の色彩輝度計 CS-100A を用いた。

【 0 0 5 0 】

上述のようにして、各電極 3、4 に用いる導電材料を種々変えて発光表示装置 1 を作製して発光輝度を測定したところ、表 1 に示す結果が得られた。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

導電材料	輝度 (cd/m ²) (60Hz、±4.0V)
ITO	98
FTO	75
ATO	68
IZO	15
GZO	12
AZO	7
Pt	20
Au	2
Ni	0.5
Cu	0.5

10

20

【0052】

ここで、ITO（インジウム錫酸化物）は、主成分としての酸化錫に、添加物としての酸化インジウムを添加したものであり、 $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ で表される。また、FTO（フッ素添加酸化物）は、主成分としての酸化錫に、添加物としてのフッ素を添加したものであり、 $\text{SnO}_2 + \text{F}$ で表される。さらに、ATO（酸化アンチモン混合錫酸化物）は、主成分としての酸化錫に、添加物としての酸化アンチモンを混合したものであり、 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ で表される。これらの酸化錫化合物は、いずれも酸化錫を95wt%以上99.5wt%以下含有している。

【0053】

30

また、IZOは、主成分としての酸化亜鉛に、添加物としての酸化インジウムを添加したものであり、 $\text{ZnO} + \text{In}_2\text{O}_3$ で表され、GZOは、主成分としての酸化亜鉛に、添加物としての酸化ガリウムを添加したものであり、 $\text{ZnO} + \text{Ga}_2\text{O}_3$ で表され、AZOは、主成分としての酸化亜鉛に、添加物としての酸化アルミを添加したものであり、 $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ で表される。これらの酸化亜鉛化合物は、いずれも酸化亜鉛を95wt%以上99.5wt%以下含有している。

【0054】

表1に示すように、各電極3、4に用いる材料によって発光輝度が大きく異なり、特に、ITO、FTO、ATOといった透明な酸化錫化合物の発光輝度が高いことがわかった。すなわち、各電極3、4を、主成分を酸化錫として透光性を有する酸化錫化合物であるITO、FTO、ATOにより形成した場合、酸化亜鉛化合物のような主成分が他の金属酸化物からなる電極、または金属からなる電極に比べて、発光輝度が高い発光表示装置1を得ることができることが確認された。

40

【0055】

なお、各材料により形成された電極3、4は、いずれも単位面積あたりの抵抗、いわゆるシート抵抗が20Ω以下となるように電極3、4の膜厚を調整している。このため、表1に示す結果は、電極3、4の抵抗ではなく、電極3、4の材料に依る差異であると考えられる。

【0056】

このようにITO、FTO、ATOからなる電極3、4において発光輝度が高い理由と

50

しては以下のようなことが考えられる。

【0057】

ラジカルアニオン13とラジカルカチオン14では、電子が欠乏したラジカルカチオン14の方が不安定であり、消滅速度が速い。このことにより、ラジカルアニオン13と衝突するラジカルカチオン14が少なくなり、発光体5からの発光輝度が減少する。このため、高い輝度で発光体5を発光させるためには、ラジカルカチオン14を安定して生成する必要がある。一方、金属は一般に酸化しやすいため、ラジカルカチオン14を生成するための陽極反応において不安定となり、ラジカルカチオン14を安定して生成することが難しい。このため、酸化し難い金属酸化物からなる金属酸化物電極の方が、陽極反応において安定してラジカルカチオン14を生成することができ、金属電極よりも発光輝度が高い傾向があると考えられる。なお、白金(Pt)は、金属の中でも酸化し難く、ある程度の輝度を得ることができるが、表1にも示すようにITO、FTO、ATOに比べると輝度は低く、高価であるという問題がある。

10

【0058】

また、表1によれば、IZO、GZO、AZOといった主成分が酸化亜鉛からなる酸化亜鉛化合物による透明電極と、ITO、FTO、ATOといった主成分が酸化錫からなる酸化錫化合物による透明電極では、明らかに酸化錫化合物の方が高い輝度が得られるということがわかる。

【0059】

そこで、ゲル化させていない発光溶液についてサイクリックボルタノグラム(CV)を測定した。測定の際、対向電極には白金を用い、参照電極にはAg/Ag⁺を用い、掃引速度は、100mV/secとした。作用電極にITO、FTO、IZO、GZOを用いてCVを測定したところ、図5乃至図8に示す結果が得られた。図5乃至図8では正電位が左側に負電位が右側に示され、正電位側に酸化ピーク波形が発現し、負電位側に還元ピーク波形が発現している。

20

【0060】

同じ金属酸化物からなる透明電極であっても、図5および図6に示すように、電極3、4が、ITO、FTOからなる場合には、酸化ピーク波形および還元ピーク波形が明瞭に発現している。一方、図7および図8に示すように、電極3、4がIZO、GZOからなる場合には、酸化ピーク波形および還元ピーク波形が不明瞭になっている。この場合、電気化学発光の基本反応である酸化還元反応が生じ難いため、発光輝度が低くなる。

30

【0061】

このことの原因は明確ではないが、酸化錫(SnO₂)は酸素の結合数が2であるのに対して、酸化亜鉛(ZnO)は、酸素の結合数は1であることに関連していると考えられる。つまり、主成分としての金属酸化物の酸素の結合数が多いほど、言い換えれば、電極3、4を構成する導電体の原子の結合に寄与する最外殻軌道上の電子の数が多いほど、この電極3、4と接する有機物との間の電子の授受である酸化還元反応が活発になるものと考えられる。

【0062】

このことにより、一対の電極3、4を、主成分として、2以上の酸素が結合された金属酸化物を含む化合物(酸化錫化合物、好ましくは、透光性を有する酸化錫化合物(ITO、FTO、ATOなど))で形成することにより、発光輝度を高めることができる。

40

【0063】

実施例2

また、一対の電極3、4をITO、FTO、ATOにより形成し、各電極3、4と基板2との間に反射層8を設けて、図2および図3に示す発光表示装置1を作製し、発光体5から得られる発光の輝度を測定した。なお、発光輝度の測定には、コニカミノルタ社製の色彩輝度計CS-100Aを用いた。

【0064】

ITOからなる電極3、4の場合には300cd/m²、FTOからなる電極3、4の

50

場合には 200 cd/m^2 、A T O からなる電極 3、4 の場合には、 180 cd/m^2 の輝度が得られた。このようにして、図 3 に示す反射層 8 を設けることにより、輝度が高められることが確認できた。

【 0 0 6 5 】

なお、比較例としての図 4 に示すように、ガラス基板 2 の裏面に反射層 1 7 を形成する場合、発光体 5 からガラス基板 2 の側に向けて発せられた光のうち反射層 1 7 にて反射される光は一部だけであり、光の大部分は、図 4 の破線矢印 1 6 に示す経路に沿ってガラス基板 2 内を導波して失活する。このことにより、図 4 に示す構成では、発光輝度を高くすることが困難になる。なお、ガラス基板 2 の厚さを可視光の波長よりも薄くすることにより、光が失活することは防止可能ではあるが、発光体 5 を支持するためにある程度の強度が必要であるため、このような薄さにすることは困難である。このため、I T O、F T O、A T O といった透光性を有する酸化錫化合物を電極として用いる場合には、図 3 に示すように、各電極 3、4 と基板 2 との間に反射層 8 を設けることが有効である。なお、各電極 3、4 は、 $100 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の厚みで形成され、この厚みは可視光の波長よりも薄くなっている。このため、各電極 3、4 内において、図 4 に示すような導波効果による損失が生じることを防止することができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 6 】

- 1 発光表示装置
- 2 基板
- 3 第 1 電極
- 4 第 2 電極
- 5 発光体
- 6 第 1 透明電極
- 6 a 基部
- 6 b 櫛部
- 7 第 2 透明電極
- 7 a 基部
- 7 b 櫛部
- 8 反射層
- 9 交流電源
- 1 0 イオン液体
- 1 1 発光物質
- 1 2 ゲル化材料
- 1 3 ラジカルアニオン
- 1 4 ラジカルカチオン
- 1 5、1 6 矢印
- 1 7 反射層
- 2 0 発光表示装置
- 2 1 基板
- 2 2 電極
- 2 3 発光層
- 2 4 有機溶媒
- 2 5 支持塩
- 2 6 発光物質

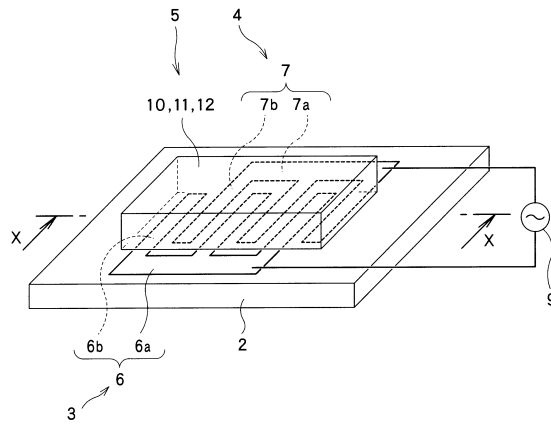
10

20

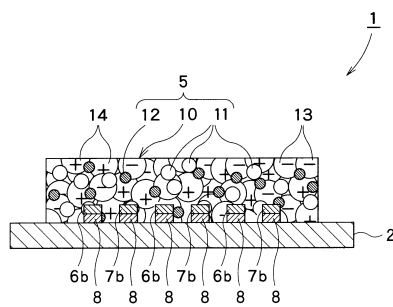
30

40

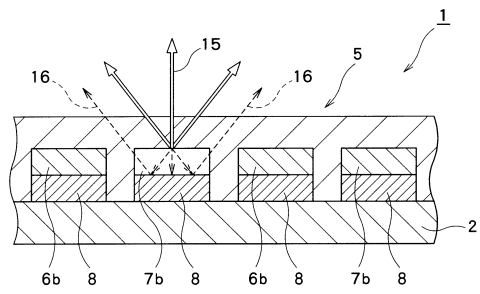
【図 1】



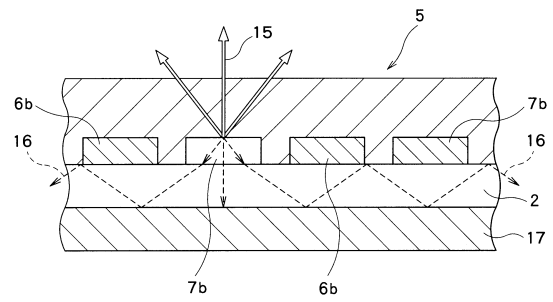
【図 2】



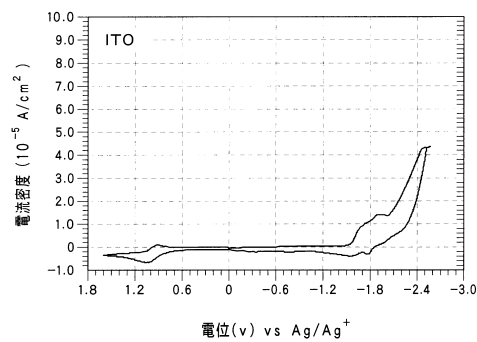
【図 3】



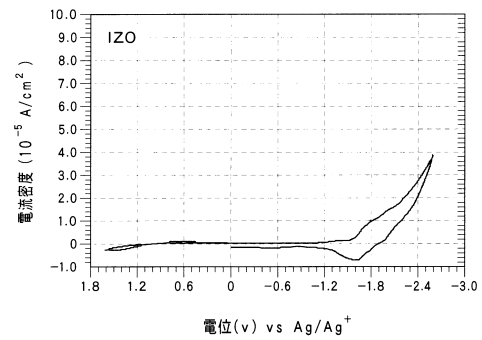
【図 4】



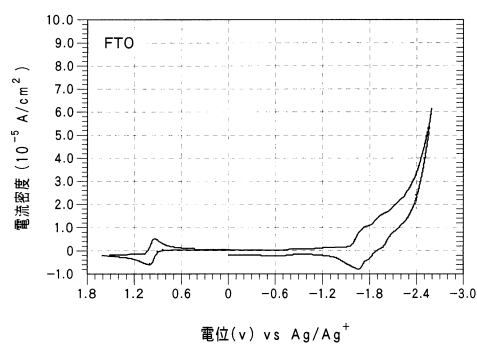
【図 5】



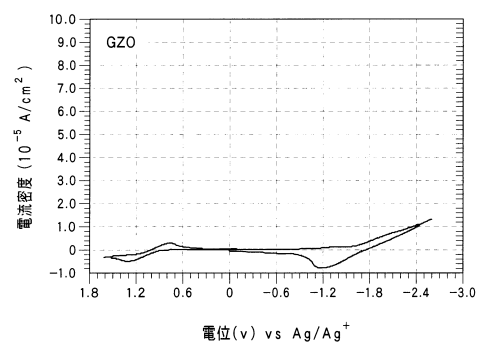
【図 7】



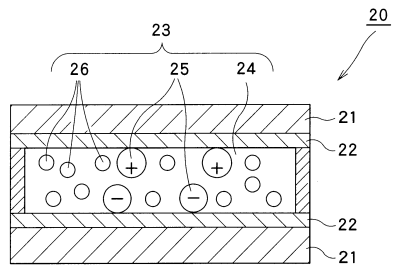
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

G 0 9 F 9/30 (2006.01)

(72)発明者 伊 藤 信 行
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

審査官 素川 慎司

(56)参考文献 特開2009-224747(JP,A)
特開2007-305550(JP,A)
特開2002-117985(JP,A)
特開2009-116374(JP,A)
特開2006-011403(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
G 0 9 F 9 / 3 0
H 0 1 L 2 7 / 3 2
H 0 5 B 3 3 / 2 4
H 0 5 B 3 3 / 2 6
H 0 5 B 3 3 / 2 8

专利名称(译)	发光显示装置		
公开(公告)号	JP5609061B2	公开(公告)日	2014-10-22
申请号	JP2009245677	申请日	2009-10-26
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
[标]发明人	伊藤信行		
发明人	伊 藤 信 行		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/24 H05B33/26 H05B33/28 H01L27/32 G09F9/30		
FI分类号	H05B33/14.A H05B33/24 H05B33/26.Z H05B33/28 G09F9/30.365 H01L27/32 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC45 3K107/DD32 3K107/DD33 3K107/DD34 3K107/DD46Z 3K107/DD53 3K107/DD58 3K107/DD68 3K107/DD70 3K107/EE33 5C094/AA10 5C094/AA43 5C094/BA27 5C094/ED11 5C094/FB02 5C094/FB04 5C094/FB12		
代理人(译)	耀希达凯贤治 永井裕之 山下载		
其他公开文献	JP2011091331A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供不使用有机溶剂的发光显示装置，安全性优异，能够实现构成材料种类的减少，并且能够提高发光亮度。解决方案：发光显示装置1包括：基板2;由基板2支撑的发光器5;一对电极3和4设置在基板2的发光器5侧的面上，其中每个电极与发光器5接触。发光器5具有离子液体10，发光材料溶解在离子液体10中的凝胶材料12和凝胶化材料12用于凝胶化离子液体10.电极3和4中的每一个含有金属氧化物，其中两个或多个氧偶联作为主要成分。

導電材料	輝度 (cd/m ²) (60Hz、±4.0V)
I T O	98
F T O	75
A T O	68
I Z O	15
G Z O	12
A Z O	7
P t	20
A u	2
N i	0.5
C u	0.5