

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4393125号
(P4393125)

(45) 発行日 平成22年1月6日(2010.1.6)

(24) 登録日 平成21年10月23日(2009.10.23)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22 D

H O 5 B 33/28 (2006.01)

H O 5 B 33/28

G O 9 F 9/30 (2006.01)

H O 5 B 33/14 A

H O 1 L 27/32 (2006.01)

G O 9 F 9/30 3 6 5 Z

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-200036 (P2003-200036)
 (22) 出願日 平成15年7月22日(2003.7.22)
 (65) 公開番号 特開2005-44530 (P2005-44530A)
 (43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)
 審査請求日 平成18年7月24日(2006.7.24)

特許法第30条第1項適用 平成15年3月27日～3
 0日に神奈川大学において開催された社団法人応用物理
 学会第50回応用物理学関係連合講演会で発表

(73) 特許権者 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
 (74) 代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子型有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基板と、

前記基板上に形成されたインジウム錫酸化物膜からなる透明な陽極と、

前記陽極上に形成され、厚さ3nm以下のAu薄膜、厚さ0.5～2.5nmのPt薄
 膜、厚さ3nm以下のRh薄膜または厚さ3nm以下のIr薄膜から選ばれる不活性金属
 薄膜と、

ポリ(4-スチレンサルフォネート)をドーパントとして含む水溶性のポリ(3、4-
 エチレンジオキシチオフェン)の水溶液を前記不活性金属薄膜上に塗布、乾燥すること
 により形成されたホール輸送層と、

前記ホール輸送層上に形成された発光層と

を具備したことを特徴とする高分子型有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子型有機エレクトロルミネッセンス表示装置(高分子型有機EL表示装置)
)に関し、特にホール輸送層/透明陽極の積層構造を改良した高分子型有機EL表示装置
 に係わる。

【0002】

【従来の技術】

有機EL表示装置において、スルホン基を有する高分子電解質、例えばポリ(4-スチレンサルフォネート)[PSS]をドーパントとして含む水溶性導電性高分子、例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)[PEDOT]の薄膜(PEDOT:PSS薄膜)はインジウム錫酸化物膜(ITO膜)と発光層の間に挟まれるホール輸送層として広く用いられている。前記PEDOT:PSS水溶液は、強酸($\text{pH} = 1 \sim 2$)であるため、この水溶液をITO膜表面に塗布し、乾燥してPEDOT:PSS薄膜を形成する際、特に乾燥工程において前記ITO膜表面を腐食させる問題点がある。ITO膜表面が腐食されると、有機EL表示装置の性能低下、特に発光効率と駆動寿命の低下が生じる。

【0003】

また、前記PEDOT:PSS薄膜において前記PSS分子がイオン化される $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有するため、ITO膜表面側ほどPSS濃度が高くなる濃度勾配が生じる。その結果、前記PEDOT:PSS薄膜中の電導性が不均一なことによる正孔(ホール)の注入効率の低下が起こる。

【0004】

さらに、正孔輸送に関するバリア高さ(エネルギー障壁)はITO/PEDOT:PSS界面では 1.5 eV であり、これらの界面でのエネルギー障壁の低減による正孔輸送効率の向上が望まれている。

【0005】

一方、特許文献1の段落[0018]、[0034]にはキャリア注入効率、発光効率を向上させるために、ITOの陽極A上に仕事関数の高い金(Au)を形成し、この上に低分子の N' , N' -ジフェニル- N' , N' -(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)からなるホール輸送層を形成することが開示されている。

【0006】

【特許文献1】

特開2002-260852

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1は低分子型のホール輸送層を有する有機EL素子であり、高分子型のホール輸送層のような腐食性の強い材料を用いることは記載されていない。また、特許文献1の段落[0036]、[0037]にはAu(陽極B)-Al(陰極)間の膜厚は光の共振条件を満たすように設定され、かつAuを光の干渉(反射)部材として利用することが記載されている。つまり、Auは光を透過せずに反射部材として利用している。事実、段落[0035]、[0039]にはAuの厚さが光を透過しない400オングストローム(40nm)、600オングストローム(60nm)であることが記載されている。

【0008】

本発明は、スルホン基を有する高分子電解質をドーパントとして含む水溶性の導電性高分子の水溶液から形成された例えばPEDOT:PSS薄膜からなるホール輸送層を有し、かつこのホール輸送層がITOのような陽極に可視光の透過が可能な厚さを有する不活性金属からなる薄膜を介して形成されて発光層からITOのような陽極、透明基板を透過させる構成を備え、前記陽極の腐食を防止するとともに、前記ホール輸送層へのホール注入時のバリア高さを低減した高分子型有機EL表示装置を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の態様によると、透明基板と、

前記基板上に形成されたインジウム錫酸化物膜からなる透明な陽極と、

前記陽極上に形成され、厚さ3nm以下のAu薄膜、厚さ0.5~2.5nmのPt薄膜、厚さ3nm以下のRh薄膜または厚さ3nm以下のIr薄膜から選ばれる不活性金属薄膜と、

10

20

30

40

50

ポリ(4-スチレンサルフォネート)をドーパントとして含む水溶性のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の水溶液を前記不活性金属薄膜上に塗布、乾燥することにより形成されたホール輸送層と、

前記ホール輸送層上に形成された発光層と
を具備したことを特徴とする高分子型有機EL表示装置が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図1を参照して詳細に説明する。

【0011】

図1は、本発明の実施形態高分子型有機EL表示装置を示す概略図である。

10

【0012】

透明基板、例えばガラス基板1上には、例えばITOからなる透明電極2が形成されている。光透過が可能な厚さを有する不活性金属からなる薄膜3は、前記透明電極2上に形成されている。ホール輸送層4は、前記薄膜3上に形成されている。このホール輸送層4は、スルホン基を有する高分子電解質をドーパントとして含む水溶性の導電性高分子の水溶液を前記薄膜3上に塗布、乾燥することにより形成される。発光層5、電子輸送層6および陰極7は、前記ホール輸送層4上にこの中所で積層されている。

【0013】

前記不活性金属としては、例えばAu、Pt、Rh、Irを挙げることができる。これらの不活性金属において、人の目の視感度が最も高い可視域中央部の波長550nm付近における光吸収に関わる消衰係数は、Auが2.7、Ptが3.7、Rhが4.9、Irが4.3である。このような不活性金属の消衰係数から、Auからなる薄膜の厚さは3nm以下、好ましくは1~3nmであることが望ましい。Ptからなる薄膜の厚さは、3nm以下、好ましくは0.5~2.5nmであることが望ましい。Rhからなる薄膜の厚さは、3nm以下、好ましくは0.5~2nmであることが望ましい。Irからなる薄膜の厚さは、3nm以下、好ましくは0.5~2nmであることが望ましい。なお、図2には一例としてPt薄膜の可視光透過率を示す。

20

【0014】

前記不活性金属であるAu、Pt、Rh、Irの仕事関数は、それぞれ5.1eV、5.65eV、4.98eV、5.27eVである。

30

【0015】

前記ホール輸送層を構成するスルホン基を有する高分子電解質としては、例えばポリ(4-スチレンサルフォネート)[PSS]、ポリビニルサルフォネート、部分スルホン化ポリ(β-ヒドロキシエーテル)、部分スルホン化ポリブタジエン等を用いることができる。

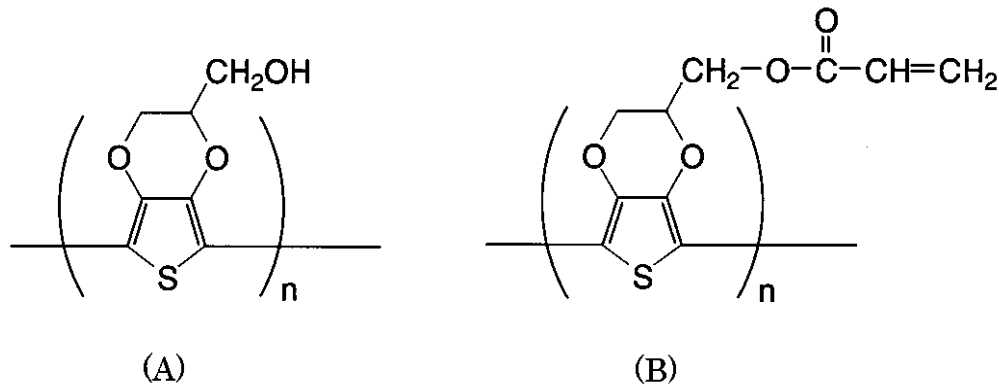
【0016】

前記ホール輸送層を構成する水溶性の導電性高分子としては、例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)[PEDOT]、下記化1の構造式(A)、(B)に示すPEDOT誘導体、ポリ(3,4-メチレンジオキシチオフェン)、ポリ(3,4-ブチレンジオキシチオフェン)等を用いることができる。

40

【0017】

【化1】



10

【 0 0 1 8 】

前記発光層としては、例えばポリ（*p*-フェニレンビニレン）、ポリ（3-アルキルチオフェン）、ポリ（1,4-ナフタレンビニル）等を用いることができる。

【 0 0 1 9 】

前記電子輸送層としては、例えばポリピリジン、ポリ（*p*-ピリジルビニレン）、ポリ（3,4-ジアルキル-1,6-フェニレンエチレン）〔アルキルはメチル、エチル、プロピルなど〕等を用いることができる。

【 0 0 2 0 】

以上説明したように、本発明の実施形態によれば透明基板上の透明な陽極（ITOからなる陽極）とスルホン基を有する高分子電解質をドーパントとして含む水溶性の導電性高分子の水溶液を塗布、乾燥することにより形成された例えばPEDOT:PSSのホール輸送層との間に可視光の透過が可能な厚さを有する不活性金属からなる薄膜を介在させることによって、前記ホール輸送層上に形成された発光層を発光させた際、その発光光を前記ホール輸送層、薄膜、透明電極を通して前記透明基板側から取り出すことができる。

20

【 0 0 2 1 】

また、ITOからなる陽極上にPEDOT:PSSのようなホール輸送層を塗布、乾燥により直接形成すると、PSSの強酸の作用により前記陽極が腐食される。その上、前記PEDOT:PSSのホール輸送層は前記PSS分子がイオン化されて $-SO_3H$ 基を生成し、ITOの陽極側ほどPSS濃度が高くなる濃度勾配が生じ、前記ホール輸送層中の電導性が不均一なことによるホールの注入効率の低下する。本発明の実施形態のようにそれら陽極とホール輸送層の間に強酸に対して高い耐性を示す不活性金属からなる薄膜を介在させることによって、前記ITOからなる陽極の腐食を防止できる。また、不活性金属からなる薄膜により前記ホール輸送層中のPSSの濃度勾配を緩和して電導性を均一にすることができるため、前記陽極と接する前記不活性金属からなる薄膜で発生するホールを前記ホール輸送層に効率よく注入することができる。

30

【 0 0 2 2 】

さらに、不活性金属からなる薄膜（例えばAu薄膜）とPEDOT:PSSのホール輸送層との界面でのエネルギー障壁（ホール注入バリア）は、 0.2 eV でITOの陽極/PEDOT:PSSのホール輸送層の界面でのそれ（ 1.5 eV ）に比べて低いため、前記不活性金属からなる薄膜で発生する正孔（ホール）を前記ホール輸送層に効率よく注入することができる。

40

【 0 0 2 3 】

なお、不活性金属からなる薄膜（電極）とホール輸送層の界面でのホール注入バリア（ E_{inj} ）は、図3で定義される。

【 0 0 2 4 】

したがって、本発明の実施形態では発光層の発光光を透明基板側から取り出すことができ、かつITOからなる陽極の腐食防止、さらに不活性金属からなる薄膜（電極）で発生するホールのホール輸送層への注入効率の向上によって、発光効率および駆動寿命を向上した高分子型有機EL表示装置を提供できる。

50

【 0 0 2 5 】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

【 0 0 2 6 】

まず、ガラス基板上に厚さ 5 0 0 n m の I T O からなる陽極を形成し、この陽極表面に厚さ 1 n m の A u 薄膜を成膜した。つづいて、この A u 薄膜表面に P E D O T : P S S 水溶液を塗布・乾燥して P E D O T : P S S 薄膜からなるホール輸送層を形成した。この P E D O T : P S S 水溶液の塗布・乾燥に際し、I T O (陽極)は A u 薄膜により保護され、前記 P E D O T : P S S 水溶液による I T O (陽極)腐食が抑制された。

【 0 0 2 7 】

前記ホール輸送層上にポリ (p - フェニレンビニレン) からなる発光層を形成し、この発光層上にポリピリジンからなる電子輸送層を形成し、さらにこの電子輸送層上に A l からなる陰極を形成することにより前述した図 1 に示す有機 E L 表示装置を製造した。

【 0 0 2 8 】

得られた実施例の有機 E L 表示装置は、陽極と陰極間に電圧を印加し、陽極からホ - ルを前記ホール輸送層に注入する際のバリア高さを低減できる。すなわち、図 4 の (a) に示すように I T O (陽極) / P E D O T : P S S (ホール輸送層) 界面でのホール注入バリア (E_{inj}) は 1 . 5 e V である。一方、図 4 の (b) に示すように A u (薄膜) / P E D O T : P S S (ホール輸送層) 界面でのホール注入バリア (E_{inj}) は 0 . 2 e V である。したがって、図 5 に示すように I T O (陽極) / A u (薄膜) / P E D O T : P S S (ホール輸送層) の界面でのホール注入バリア (E_{inj}) を図 4 の (a) に示す I T O (陽極) / P E D O T : P S S (ホール輸送層) 界面でのホール注入バリア (E_{inj}) に比べて低減できる。

【 0 0 2 9 】

また、I T O (陽極)に P E D O T : P S S (ホール輸送層)を直接形成した形態、および A u 薄膜に P E D O T : P S S (ホール輸送層)を形成した形態での X P S による基板側と大気側との間のホール輸送層における P E D O T に対する P S S の強度比、つまり P S S の濃度比を測定した。その結果を図 6 に示す。なお、図 6 の A は I T O (陽極)に P E D O T : P S S (ホール輸送層)を直接形成した形態での P S S の濃度比を示す特性線、B は A u 薄膜に P E D O T : P S S (ホール輸送層)を形成した形態での P S S の濃度比を示す特性線である。図 6 から明らかなように P S S 濃度が基板側ほどで高くなる傾向にあるが、本実施例 1 のように I T O よりも不活性な A u 薄膜の存在させた構成にすることによって、P E D O T : P S S (ホール輸送層)中のドーパントである P S S の分布はより均一になることがわかる。その結果、ホール注入効率の向上が期待できる。

【 0 0 3 0 】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば発光層の発光光を透明基板側から取り出すことができ、かつ I T O からなる陽極の腐食防止、さらに不活性金属からなる薄膜 (電極) で発生するホールのホール輸送層への注入効率の向上によって、発光効率および駆動寿命を向上した高分子型有機 E L 表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る高分子型有機 E L 表示装置の一形態を示す概略図。

【図 2】 異なる厚さの P t 薄膜における光の波長 (可視光域) とその光の透過率の関係を示す特性図。

【図 3】 ホール注入バリア (E_{inj}) の定義を示す概念図。

【図 4】 I T O (陽極) / P E D O T : P S S (ホール輸送層) 界面、および A u (薄膜) / P E D O T : P S S (ホール輸送層) 界面のバリア高さを示す概念図。

【図 5】 I T O (陽極) / A u (薄膜) / P E D O T : P S S (ホール輸送層) 界面のバリア高さを示す概念図。

【図 6】 I T O (陽極)に P E D O T : P S S (ホール輸送層)を直接形成した形態、

10

20

30

40

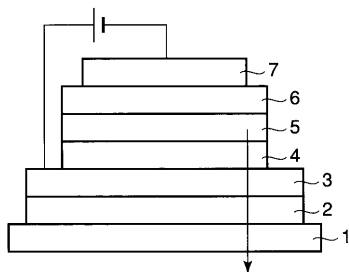
50

およびAu薄膜にPEDOT:PSS（ホール輸送層）を形成した形態でのXPSによるPEDOTに対するPSSの濃度比を示す特性図。

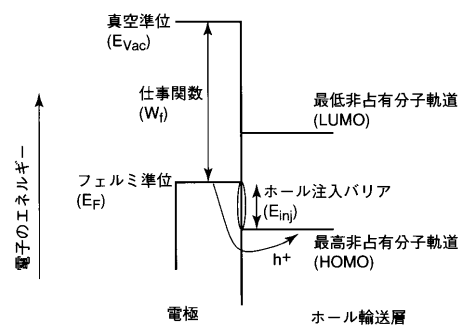
【符号の説明】

1 ... ガラス基板、2 ... 透明電極、3 ... 不活性金属からなる薄膜、4 ... ホール輸送層、5 ... 発光層、6 ... 電子輸送層、7 ... 陰極。

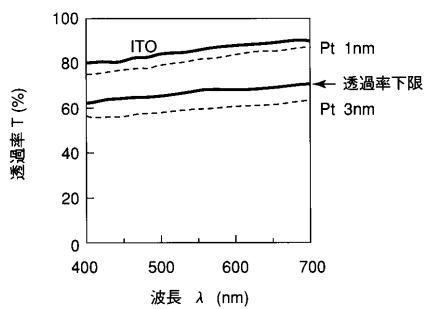
【図1】



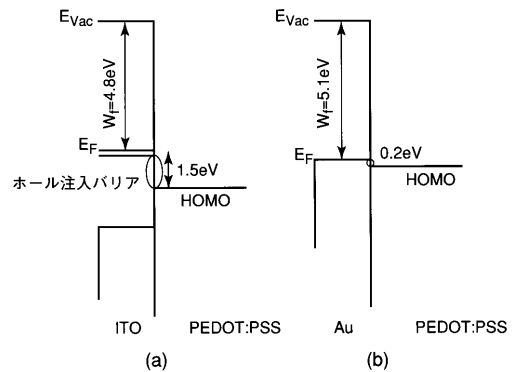
【図3】



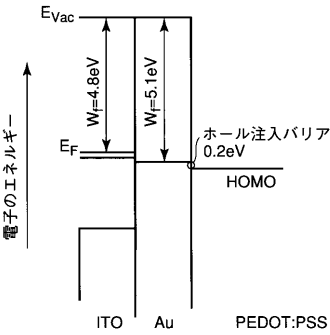
【図2】



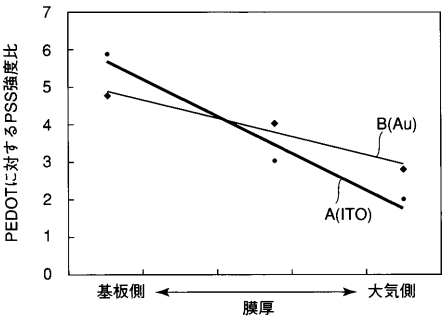
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 岩澤 和明

神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝生産技術センター内

(72)発明者 大川 秀樹

神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝生産技術センター内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開平 0 6 - 0 0 5 3 6 9 (J P , A)

特開平 0 8 - 1 1 3 6 2 2 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 2 4 5 1 9 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 2 4 4 0 1 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 1 6 4 5 9 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 6 8 5 7 1 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 3 4 7 0 6 3 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 1 1 1 0 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 51/50

H01L 27/32

H05B 33/28

G09F 9/30

专利名称(译)	聚合物型有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	JP4393125B2	公开(公告)日	2010-01-06
申请号	JP2003200036	申请日	2003-07-22
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东芝		
申请(专利权)人(译)	东芝公司		
当前申请(专利权)人(译)	东芝公司		
[标]发明人	岩澤和明 大川秀樹		
发明人	岩澤 和明 大川 秀樹		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/28 G09F9/30 H01L27/32 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5088 H01L51/0034 H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/5048 H01L2251/558		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/28 H05B33/14.A G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/DD22 3K107/DD24 3K107/DD44X 3K107/DD46X 3K107/DD73 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/FF15 3K107/GG06 5C094/AA31 5C094/BA27 5C094/EB02 5C094/FB01		
代理人(译)	河野 哲 中村诚		
审查员(译)	本田博之		
其他公开文献	JP2005044530A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种聚合物有机EL显示装置，其中发射的光从正电极侧透射并且防止正电极的腐蚀，并且空穴注入空穴传输层时的势垒高度是降低。ŽSOLUTION：有机EL显示装置配备有透明基板，形成在基板上的正电极，形成在正电极上的薄膜，由具有能够透射可见光的厚度的非活性金属制成，孔通过涂覆和干燥包含具有磺酸基的聚合物电解质作为掺杂剂的导电聚合物的水溶性水溶液和在空穴传输层上形成的发光层而形成的传输层。Ž

