

(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2005-129289

(P2005-129289A)

(43) 公開日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/14

F I

H05B 33/22

H05B 33/14

D

A

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2003-361807 (P2003-361807)

(22) 出願日 平成15年10月22日 (2003.10.22)

(71) 出願人 502356528

株式会社 日立ディスプレイズ

千葉県茂原市早野3300番地

(74) 代理人 100093506

弁理士 小野寺 洋二

(72) 発明者 安川 晶子

千葉県茂原市早野3300番地

株式会社日立ディスプレイズ

(72) 発明者 内野 正市

千葉県茂原市早野3300番地

株式会社日立ディスプレイズ

株式会社日立ディスプレイズ

株式会社日立ディスプレイズ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置

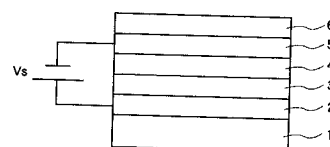
(57) 【要約】

【課題】 色純度を改善させ、忠実な色調再現と低消費電力化と長寿命化とを可能とする有機EL表示装置を提供する。

【解決手段】 ガラス基板1上に陽極2, 正孔注入層3, 発光層4及び陰極5を順次積層して形成された有機EL表示装置において、正孔注入層3が選定された波長帯域のみの光を吸収する染料を含有させることにより、ブロードなEL発光ピークを有する発光材料からのEL発光波長成分中の一部がカットされるので、見かけ上の色純度を向上させることができる。

【選択図】 図6

図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性基板上に少なくとも陽極、正孔注入層、発光層及び陰極を順次積層して形成された有機 E L 表示装置において、

前記正孔注入層が選定された波長帯域のみの光を吸収する染料を含有することを特徴とする有機 E L 表示装置。

【請求項 2】

透光性基板上に少なくとも陽極、正孔注入層、発光層及び陰極を順次積層して形成された有機 E L 表示装置において、

前記正孔注入層がアントラキノン系酸性染料を含有することを特徴とする有機 E L 表示装置。 10

【請求項 3】

前記染料は、含有濃度を略 5 0 w t % 以下とすることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の有機 E L 表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機 E L 材料を用いた有機 E L 表示装置に係り、特に溶剤可溶型 E L 材料にて問題となる発光波長の拡がりを抑制することによって白色の表示純度を向上させた有機 E L 表示装置に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

表示装置に用いられる電流制御型の発光装置として、エレクトロルミネッセンス (E L) や注入型発光ダイオードを用いたものが知られている。その中でも、有機の蛍光材料を発光層とした電流制御型 E L (電荷注入型 E L、以下有機発光素子あるいは有機 E L とも称する) は、高輝度で大面積、製造コストが安価、且つフルカラー表示を実現可能なディスプレイデバイスとして注目されつつある。

【0003】

図 9 は、有機 E L 表示装置の一構造例を模式的に説明する断面図である。この有機 E L 表示装置は、ガラス基板を好適とする基板 S U B 上に I T O などの透明導電膜 (薄膜) で形成した陽極 A D を備え、この陽極 A D 上に有機材料の薄膜からなる正孔注入層 H T L と発光層 L U L と発光制御電極となる陰極 K D とを順次積層して構成される。 30

【0004】

このように構成される有機 E L 表示装置は、陰極 K D と陽極 A D との間に電圧を印加することによって正孔注入層 H T L から発光層 L U L へ注入される正孔と、陰極 K D から発光層 L U L へ注入される電子との再結合で発光層 L U L を発光させ、その発光光 L を基板 S U B 側から出射する。

【0005】

図 10 は、有機 E L 表示装置の他の構造例を模式的に説明する断面図である。この有機 E L 表示装置では、上記と同様のガラス基板を好適とする基板 S U B 上に I T O などの透明導電膜 (薄膜) で形成した陽極 A D を備え、この陽極 A D 上に有機材料の薄膜からなる正孔注入層 H T L と発光層 L U L と電子注入層 E I L と発光制御電極となる陰極 K D とを順次積層して構成される。 40

【0006】

このように構成される有機 E L 表示装置は、陰極 K D と陽極 A D との間に電圧を印加することによる正孔注入層 H T L から発光層 L U L へ注入されるの正孔と、電子注入層 E I L から発光層 L U L へ注入される電子との再結合で発光層 L U L を発光させ、その発光光 L を基板 S U B 側から出射する。

【0007】

これらの積層構造の有機 E L 表示装置は、発光効率を向上させるために正孔を注入する 50

陽極 A D には正孔注入層 H T L を設けたり、電子を注入する陰極 K D には電子注入層 E I L を設けたりする構成が採られている。

【 0 0 0 8 】

溶剤可溶型の発光材料を用いたフルカラー有機 E L 表示装置の課題として高色純度化、低消費電力化及び長寿命化がある。フルカラー表示のためには、赤（発光波長：700 nm 付近）、緑（発光波長：550 nm 付近）青（発光波長：435 nm 付近）の3原色の発光層を夫々独立に形成して調光することにより、白色表示を得る方法が最も一般的である。

【 0 0 0 9 】

R（赤）、G（緑）、B（青）材料の E L 発光ピークがシャープであるほど高い色純度が得られ、白色表示を得るための消費電力を低減することができ、さらには低輝度で白色表示できるためにディスプレイを長寿命化できる効果がある。しかしながら、実際には、これまでに開発されている高分子系 E L 発光材料では、特に緑（G）や青（B）では理想的な高色純度が得られていない。

【 0 0 1 0 】

有機 E L 表示装置の実用化に向けての改善例の一つとして、可視波長領域にて最大吸収帯域：570 nm ~ 630 nm を示すインダンスレン顔料と称される青色顔料の正孔注入層能及び低いイオン化電位に着目し、この青色顔料を正孔注入層に添加させることにより、発光開始電圧の低減及び発光強度を向上させた有機 E L 表示装置が提案されている。なお、この種の従来技術に関しては、例えば下記特許文献 1 を挙げることができる。

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 5 8 2 6 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

しかしながら、特許文献 1 に記載されている有機 E L 表示装置では、インダンスレン顔料の如き青色顔料が可視波長領域にて最大吸収帯域 570 nm ~ 630 nm を示すことから、特に青色画素からの発光が緑色の波長帯域に拡がり、緑色の波長成分を含むことで高純度の発光が得られず、白色の表示純度が損なわれる。換言すれば、不必要な波長帯域の光を十分にカットすることができないことから、シャープな発光ピークが得られず、これによって色純度の高い発光が得られないという課題があった。

【 0 0 1 2 】

したがって、本発明は前述した従来課題を解決するためになされたものであり、その目的は、ブロードな発光ピークを有する材料からの E L 発光波長の一部をカットすることによって見かけ上の色純度を向上させ、高色純度、低消費電力及び高寿命化を実現可能とする有機 E L 表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

透光性基板上に少なくとも陽極、正孔注入層、発光層及び陰極を順次積層して形成された有機 E L 表示装置において、正孔注入層に選定された波長帯域のみの光を吸収する染料を含有させることにより、見かけ上の色純度が改善され、背景技術の課題を解決することができる。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、透光性基板上に少なくとも陽極、正孔注入層、発光層及び陰極を順次積層して形成された有機 E L 表示装置において、正孔注入層がアントラキノン系酸性染料を含有させることにより、見かけ上の色純度が改善され、背景技術の課題を解決することができる。

【 0 0 1 5 】

さらに好ましくは、染料の含有濃度を略 5 0 w t % 以下とすることにより、相分離を発生することなく、見かけ上の色純度が改善され、背景技術の課題を解決することができる。

【 0 0 1 6 】

なお、本発明は、上記各構成及び後述する実施の形態に記載される構成に限定されるものではなく、本発明の技術思想を逸脱することなく、種々の変更が可能であることは言うまでもない。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、発光層の光取り出し面側に設置される正孔注入層中に E L 発光波長成分中のカットしたい波長光を選択的に吸収する染料を含有させたことにより、E L 発光ピークがシャープとなる高い色純度が得られるので、忠実な色調再現と、低消費電力化と、長寿命化が可能となる有機 E L 表示装置が得られるという極めて優れた効果を有する。

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の具体的な実施の形態について、実施例の図面を参照して詳細に説明する。

【 実施例 1 】

【 0 0 1 9 】

図 1 ~ 図 6 は、本発明による有機 E L 表示装置の一実施例による構成を製造プロセスに基づいて説明する要部拡大断面図である。まず、図 1 に示すように板厚約 1 . 1 mm の透光性無アルカリガラス基板 1 上にスパッタリング法により図 2 に示すように I T O 膜を約 1 5 0 nm の厚さに成膜した後、フォトリソグラフィ法により一部をエッチング処理し、パターニングを行って画素部となる陽極 (1 5 0 μ m $\times$ 1 7 0 μ m) 2 をパターン形成する。なお、この場合、陽極 2 は青色画素部を示している。

20

【 0 0 2 0 】

続いてこの陽極 2 が形成された無アルカリガラス基板 1 をイソプロピルアルコール、アセトン、純水の各洗浄水内に夫々浸漬し、約 1 0 分間程度の超音波洗浄処理と、約 1 0 分間程度の U V オゾン処理とを行う。次に基板画素部となる陽極 2 上に正孔注入材料としてポリ (3,4-エチレンジオキシチオフエン) / ポリスチレンスルホン酸 (P E D O T / P S S) 水溶液 (例えばバイエル社製のバイトロン P) に、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフエン) / ポリスチレンスルホン酸 (P E D O T / P S S) 水溶液に対して濃度が約 3 0 w t % となるようにアゾ系酸性染料を混合した正孔注入層インクをスピンコート法により約 2 9 0 nm の厚さに成膜して図 3 に示すように正孔注入層 3 を形成する。

30

【 0 0 2 1 】

次にポリフルオレン系高分子青色発光材料を有機溶媒に溶解したインクをスピンコート法により正孔注入層 3 上に約 8 0 nm の厚さに成膜して図 4 に示すように発光層 4 を形成する。この後、 10^{-6} t o r r の真空下においてカルシウム (C a) を蒸着速度 0 . 1 n m / 秒で約 2 0 nm の厚さに成膜させて図 5 に示すように陰極 5 を形成する。最後に 10^{-6} t o r r の真空下においてアルミニウム (A l) を蒸着速度 1 n m / 秒で約 1 0 0 nm の厚さに成膜させて図 6 に示すように保護膜 6 を形成する。

【 0 0 2 2 】

このようにして得た有機 E L 表示装置を酸素濃度 1 p p m 以下のグローブボックス中で陽極 2 と陰極 5 との間に所定の直流電圧 V_s を印加することにより、青色発光を得た。そして、輝度 1 0 0 0 c d / m² における色度を測定したところ、C I E 色度座標値 (0 . 1 7 , 0 . 2 7) を得た。

40

【 0 0 2 3 】

(比較例)

正孔注入層インクとして染料を添加していないポリ (3,4-エチレンジオキシチオフエン) / ポリスチレンスルホン酸 (P E D O T / P S S) 水溶液 (例えばバイエル社製のバイトロン P) を用いたことを除いては、前述した実施例 1 と全く同様の手順によって得た有機 E L 表示装置において、陽極 2 と陰極 5 との間に直流電圧 V_s を印加することにより、青色の発光を得た。輝度 1 0 0 0 c d / m² における色度を測定したところ、C I E 色

50

度座標値(0.17, 0.31)を得た。

【0024】

このような構成によれば、ブロードなEL発光ピークを有する発光材料からのEL発光波長成分中の一部(波長410nm以前及び波長470nm以後)がカットされるので、見かけ上の色純度を向上させることができる。

【0025】

青色発光材料の色純度を向上させるためには、正孔注入層3に混合して薄膜を形成したときに波長410nm以下、470nm以上の領域に膜厚100nm換算で0.05以上の吸光度を有し、且つ波長410nmから470nmまでの波長領域においては膜厚100nm換算で0.02以下の吸光度を有する染料を正孔注入層3中に混合することが望ましい。

10

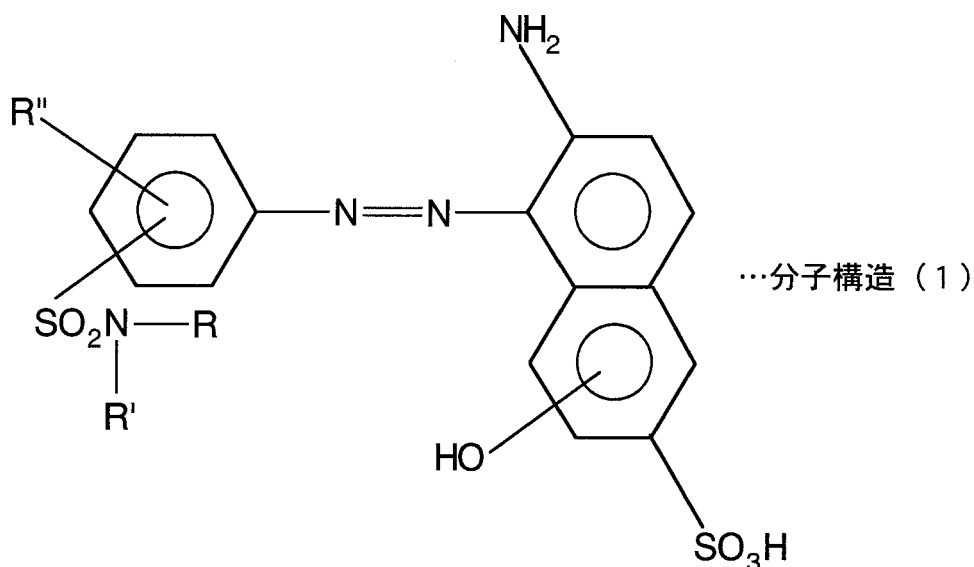
【0026】

この種の染料として、本実施例では遊離酸として下記化1で表される分子構造(1)を有するアゾ系酸性染料(Azo-based Acid Dye)を用いた。

【0027】

【化1】

【化1】



20

30

【0028】

アゾ系酸性染料は、その分子内にアゾ基(二重結合で結ばれた一对の窒素原子)を含み、上記分子構造(1)に示される化合物は1分子に1つのアゾ基を含むため、モノアゾ系酸性染料(Monoazo-based Acid Dye)とも呼ばれる。なお、分子構造(1)にてR及びR'は低級アルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基を、R''は低級アルキル基又は水素原子を夫々表し、アミノ基(NH₂-)の水素基は適宜アルキル基に置換してよく、水酸基(-OH)は水素原子に置換してもよい。

【0029】

本実施例で青色染料として用いたアゾ系酸化染料は、例えばスルホン化アザフタロシアニン化合物(Sulfonated Azaphthalocyanin Compounds)、アンスラキノロン系化合物(Anthraquinone Compounds)、トリフェニルメタン系化合物(Triphenylmethane Compounds)などに置き換えることもできる。

40

【0030】

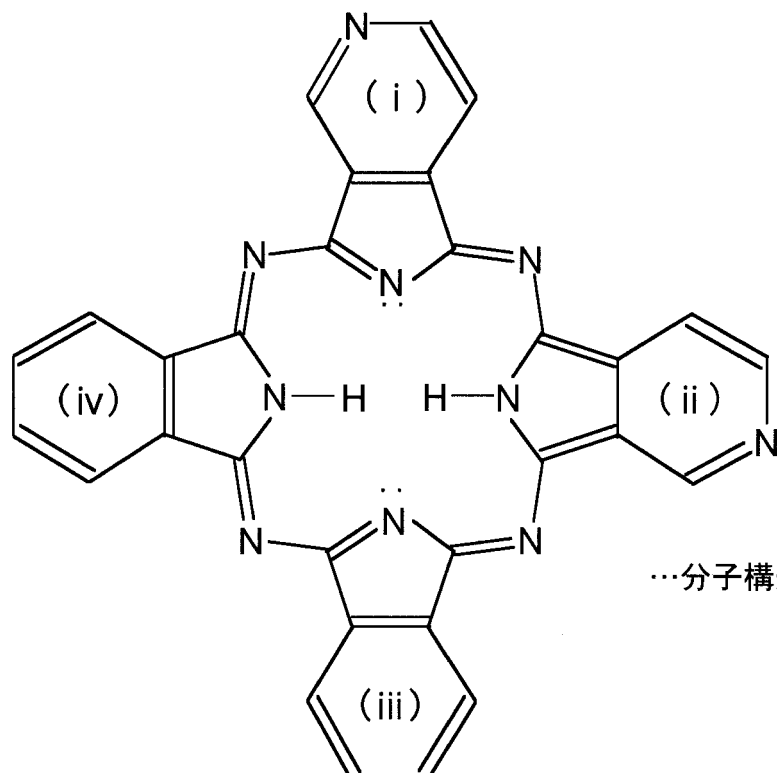
アザフタロシアニン(Azaphthalocyanin)は、フタロシアニン(Phthalocyanin)の骨格をなす4つのイソインドール環(Isoindole Ring)に含まれるベンゼン環(Benzene Ring)の少なくとも1つをピリジン環(Pyridine Ring)に置き換えた分子構造に特徴付けられ、その一例は下記化2で表される分子構造(2)として示される。

【0031】

50

【化 2】

【化 2】



…分子構造 (2)

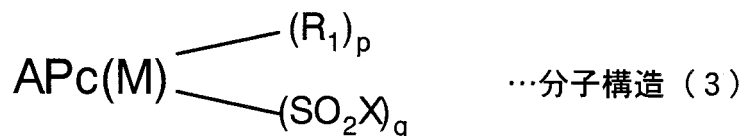
【0032】

分子構造 (2) にて、フタロシアニンの 4 つのベンゼン環に相当する (i) ~ (iv) のうち、(i) と (ii) とがピリジン環に置き換えられている。換言すれば、アザフタロシアニンはフタロシアニンのベンゼン環にアザ基 (窒素原子をこれに隣接する一対の炭素原子の 1 つと単結合で、もう 1 つと二重結合で結合してなる) を導入した分子構造を有する。このようなアザフタロシアニンの基本的な分子構造 (ピリジン環の数や配置は、分子構造 (2) の例に限られない) をアザフタロシアニン残基 (Azaphthalocyanin Residue) :

【0033】

【化 3】

【化 3】



…分子構造 (3)

【0034】

分子構造 (3) にて、 R_1 は水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、並びにカルボキシ基のいずれかを、 X は水酸基、アミノ基、カルボキシ ($C_1 - C_3$) アルキルアミノ基、スルホ ($C_1 - C_3$) アルキルアミノ基、並びに下記化 4 で表される分子構造 (4) を有するスルファニル酸 (Sulfanilic acid) の残基のいずれかを、 p は 1 ~ 4 の範囲にあるいずれかの整数を、及び q は 1 ~ 3 の範囲にあるいずれかの整数を、夫々示す。また、 M は、アザフタロシアニンの 4 つのピロール環 (Pyrrole Ring) の窒素原子が夫々配置する銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、並びに酸化チタンからなる群から選ばれる 1 つの金属元素、または当該ピロール環の 2 つに各々属する窒素原子に夫々結合する 2 つの水素原子を示す。

10

20

30

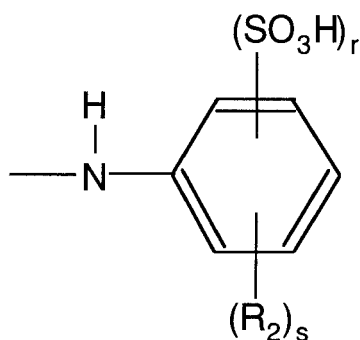
40

50

【 0 0 3 5 】

【 化 4 】

【化4】



…分子構造 (4)

10

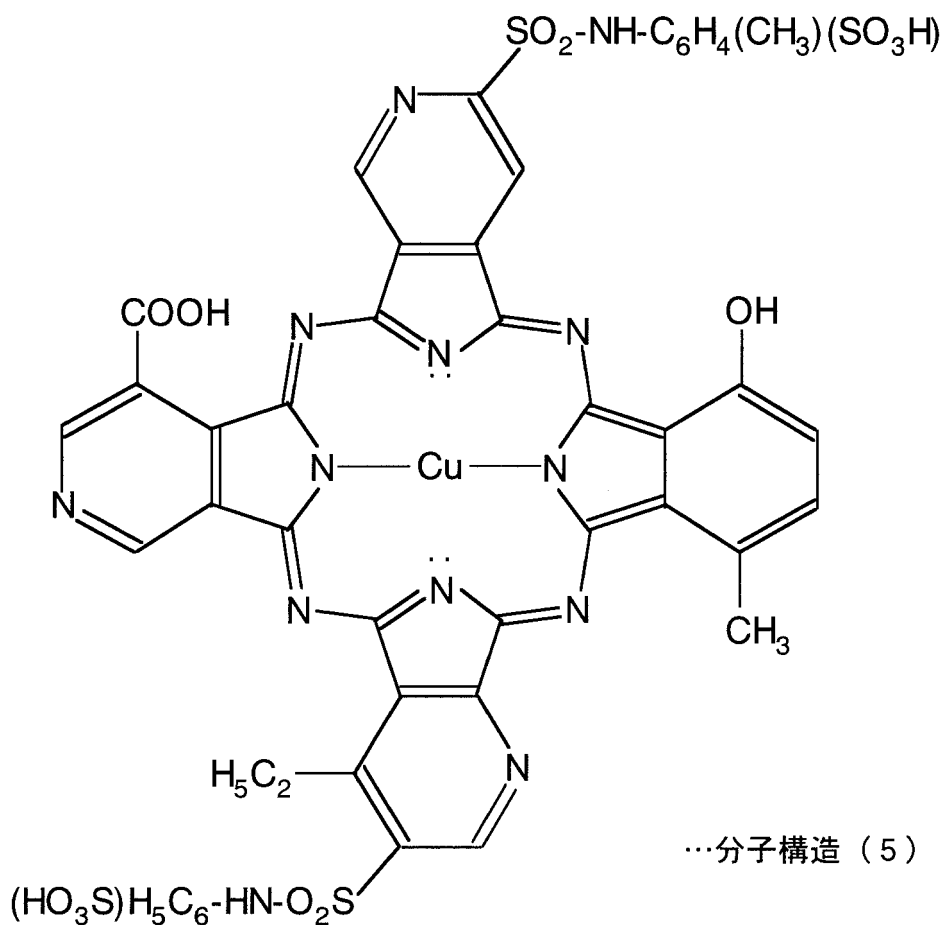
【 0 0 3 6 】

分子構造 (4) にて、 R_2 は水素原子、メチル基、エチル基、水酸基、並びにカルボキシル基のいずれかを、 r は 1 ~ 4 の範囲にあるいずれかの整数を、及び s は 1 ~ 4 の範囲にあるいずれかの整数を夫々示す。したがって、分子構造 (3) にて一般的に定義されるスルホン化アザフタロシアニン化合物は、下記化 5 に示される例えば分子構造 (5) にて詳細に表される。

【 0 0 3 7 】

【 化 5 】

【化5】



…分子構造 (5)

30

40

【 0 0 3 8 】

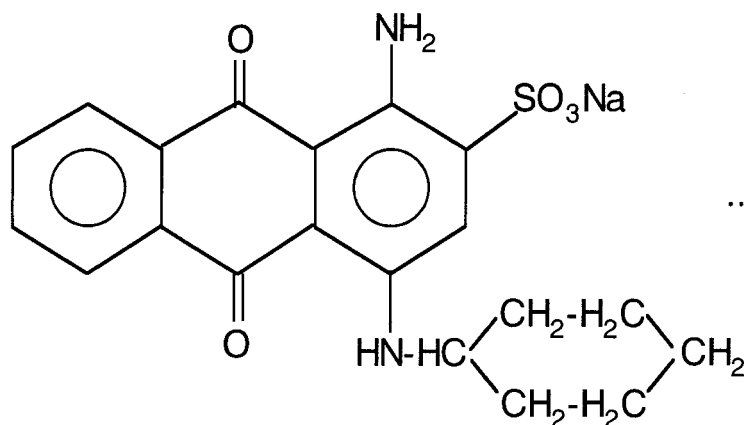
上記アンスラキノン系化合物 (アントラキノン系化合物とも記す) は、ジケトンの分子構造 ($C_6H_4(CO)_2C_6H_4$) を有するアンスラキノン (アントラキノン, Anthraquinone) をアミン基やスルホン基で修飾して得られ、下記化 6 で表される例えば分子構造 (6) を有する。

50

【 0 0 3 9 】

【 化 6 】

【化6】



…分子構造 (6)

10

【 0 0 4 0 】

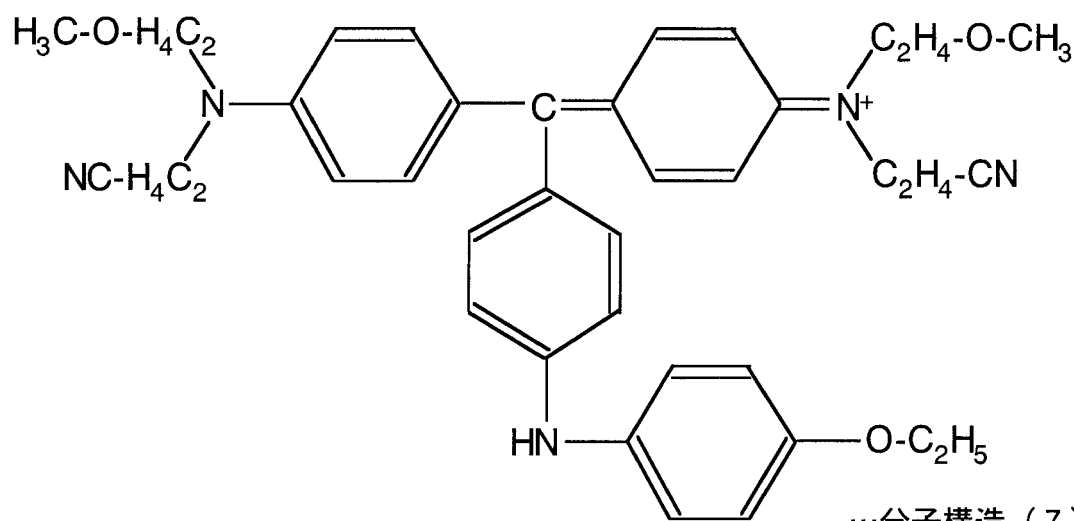
また、上記トリフェニルメタン系化合物は、下記化7で表される例えば分子構造(7)を有する。

【 0 0 4 1 】

【 化 7 】

20

【化7】



…分子構造 (7)

30

【 0 0 4 2 】

このトリフェニルメタン系化合物において、1つの炭素とこれに結合する3つのフェニル基 (Phenyl Groups) との間に超共役 (Hyperconjugation) が形成される。

40

【 0 0 4 3 】

図7は、青色発光に最適化した上記正孔注入層3にアゾ系酸性染料を含有させた場合と、その染料を含有させない場合とにおける正孔注入層3の発光波長に対する吸光度スペクトルを示したものであり、実線は染料を含有させた場合を、点線は染料を含有させない比較例の場合を夫々示したものである。同図から明らかなように正孔注入層3にアゾ系酸性染料を含有させた場合、緑色の波長帯域にわたって大きな吸光度が得られるので、これによって青の波長帯域に存在する緑の波長帯域の光が吸収され、カットされるので、シャープな青色のEL発光ピークが得られ、青色の色純度を大幅に向上できる。

【 0 0 4 4 】

図8は、上記正孔注入層3にアゾ系酸性染料を含有させた有機EL表示装置と、その染

50

料を含有させない有機EL表示装置の青色発光スペクトルを示したものであり、実線は染料を含有させたCIE色度座標値(0.17, 0.27)を有する有機EL表示装置を、点線は染料を含有させないCIE色度座標値(0.17, 0.31)を有する比較例の有機EL表示装置を夫々示したものである。同図から明らかなように正孔注入層3にアゾ系酸性染料を含有させた有機EL表示装置では、青色の波長帯域からの発光が緑色の波長帯域に拡がる問題を確実に解決することができる。

【実施例2】

【0045】

次に、本発明による有機EL表示装置の他の実施例による構成を前述した図1～図6を参照して説明する。まず、図1に示すように板厚約1.1mmの透光性無アルカリガラス基板1上にスパッタリング法により図2に示すようにITO膜2aを約150nmの厚さに成膜した後、フォトリソグラフィ法により一部をエッチング処理し、パターンニングを行って図3に示すように画素部となる陽極(150μm×170μm)2をパターン形成する。なお、この場合、陽極2は緑色画素部を示している。

10

【0046】

続いてこの陽極2が形成された無アルカリガラス基板1をイソプロピルアルコール、アセトン、純水の各洗浄水内に夫々浸漬し、約10分間程度の超音波洗浄処理と、約10分間程度のUVオゾン処理とを行う。次に基板画素部となる陽極2上に正孔注入材料としてポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)水溶液(例えばバイエル社製のバイترونP)に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチ

20

【0047】

次に、ポリフルオレン系高分子緑色発光材料を有機溶媒に溶解したインクをスピンコート法により正孔注入層3上に約80nmの厚さに成膜して発光層4を形成する。この後、 10^{-6} torrの真空中においてカルシウム(Ca)を蒸着速度0.1nm/秒で約20nmの厚さに成膜させて陰極5を形成する。最後に 10^{-6} torrの真空中においてアルミニウム(Al)を蒸着速度1nm/秒で約100nmの厚さに成膜させて保護膜6を形成する。

30

【0048】

このようにして得た有機EL表示装置を酸素濃度1ppm以下のグローブボックス中で陽極2と陰極5との間に所定の直流電圧Vsを印加することにより、緑色発光を得た。そして、輝度1000cd/m²における色度を測定したところ、CIE色度座標値(0.36, 0.60)を得た。

【0049】

このような構成によれば、ブロードなEL発光ピークを有する発光材料からのEL発光波長成分中の一部(波長520nm以前及び波長570nm以後)がカットされるので、見かけ上の色純度を向上させることができる。

【0050】

緑色発光材料の色純度を向上させるためには、正孔注入層3に混合して薄膜を形成したときに波長520nm以下、570nm以上の領域に膜厚100nm換算で0.05以上の吸光度を有し、且つ520nmから570nmまでの波長領域においては膜厚100nm換算で0.02以下の吸光度を有する物質を正孔注入層3中に混合することが望ましい。

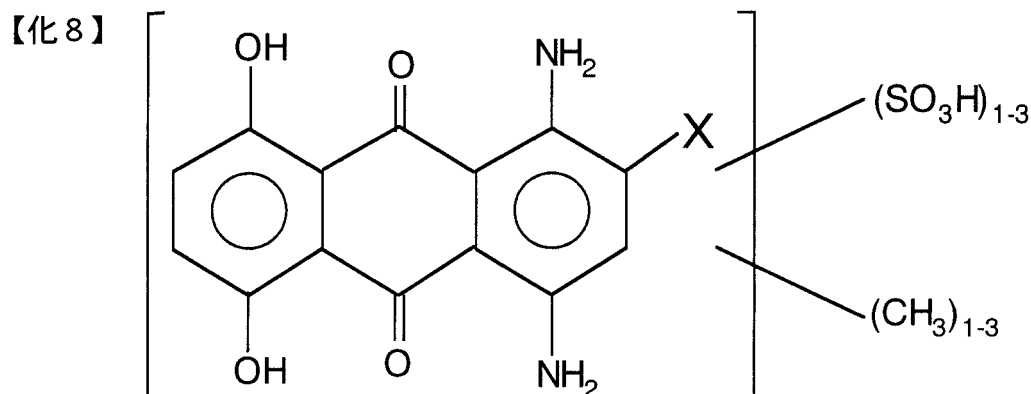
40

【0051】

この種の染料として、本実施例では下記化8で表される分子構造(8)を有するアントラキノン系酸性染料(Anthraquinone-based Acid Dye)を用いた。

【0052】

【化 8】



10

…分子構造 (8)

【0053】

分子構造 (8) において、アントラキノンに結合した 2 つの水酸基は夫々水素原子に置き換えてもよく、アントラキノンに結合した 2 つのアミノ基は夫々の水素原子を他の官能基に置き換えてもよい。X は水素原子、スルホン酸基またはハロゲン原子を表す。

【0054】

本実施例で緑色染料として用いたアントラキノン系酸性染料に代えて例えばアントラキノン化合物 (Anthraquinone Compounds)、テトラベンズポルフィリン系化合物 (Tetrabenzoporphyrin Compounds)、フタロシアニン系アニオン溶剤及びその化合物 (Phthalocyanine Anionic Aqueous Solution and its Compounds)、ナフタロシアニン化合物 (Naphthalocyanine Compounds) 及びフタロシアニン化合物 (Phthalocyanine Compounds) のいずれかを用いてもよい。

20

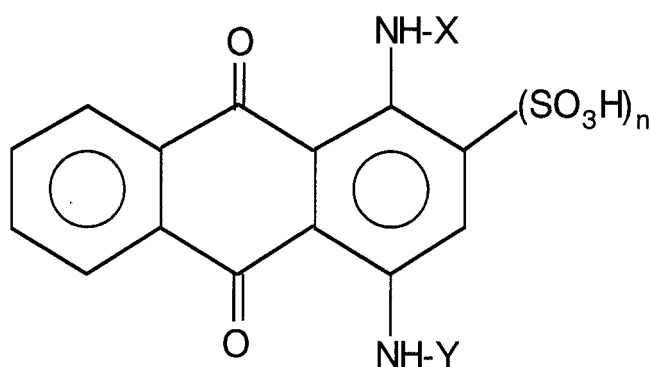
【0055】

上記アントラキノン化合物は、下記化 9 で表される例えば遊離酸として分子構造 (9) を有する。

【0056】

【化 9】

【化 9】



30

40

…分子構造 (9)

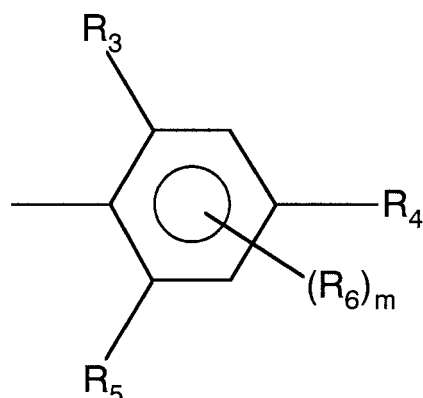
【0057】

分子構造 (9) において、X 及び Y は夫々水素原子または下記化 10 で表される分子構造 (10) に示す官能基である (但し、X および Y のいずれか一方は水素原子以外の基である)。n は 0 または 1 を表す。

【0058】

【化 1 0】

【化 1 0】



…分子構造 (1 0)

10

【 0 0 5 9】

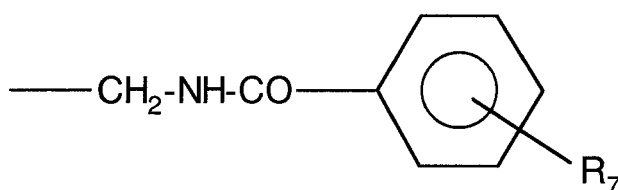
分子構造 (1 0) において、 R_3 、 R_4 、 R_5 の夫々は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホン酸基、ヒドロキシアルキル基、並びにアルコキシアルキル基のいずれかであり、 R_6 は水素原子、スルホン酸基、下記化 1 1 で表される分子構造 (1 1) に示す官能基、並びに下記化 1 2 で表される分子構造 (1 2) に示す官能基のいずれかである。また、 m は 1 または 2 である。

【 0 0 6 0】

20

【化 1 1】

【化 1 1】



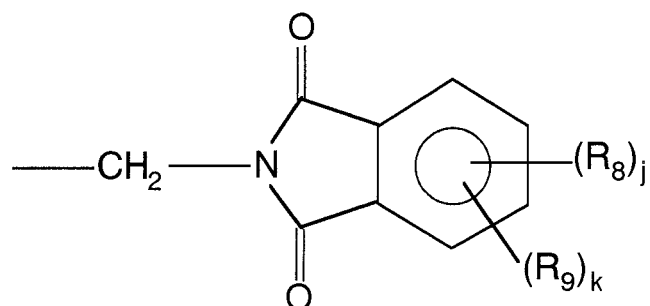
…分子構造 (1 1)

30

【 0 0 6 1】

【化 1 2】

【化 1 2】



…分子構造 (1 2)

40

【 0 0 6 2】

分子構造 (1 1) において、 R_7 は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホン酸基、ヒドロキシアルキル基、並びにアルコキシアルキル基のいずれかである。分子構造 (1 2) において、 R_8 及び R_9 は夫々水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、スルホン酸基、ヒドロキシアルキル基、並びにアルコキシアルキル基のいずれかであり、 k は 1 ~ 4 の範囲にあるいずれかの整数、及び j は 1 または 2 である。

【 0 0 6 3】

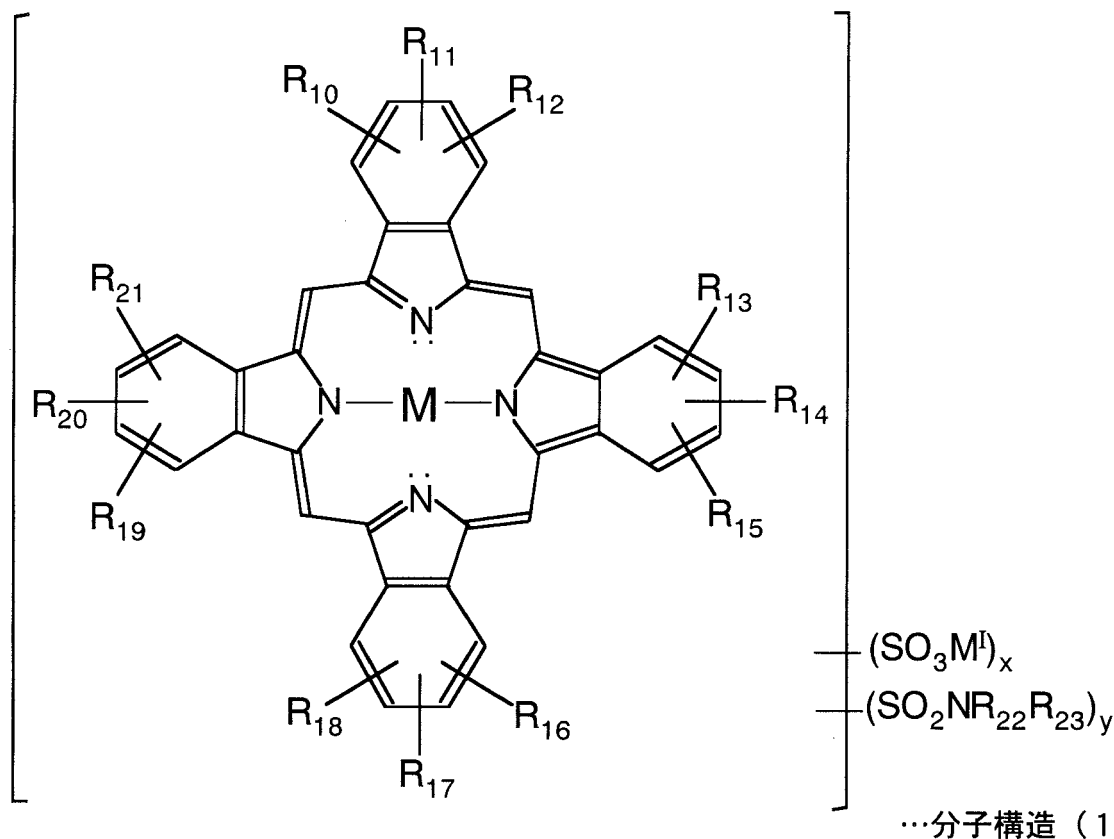
50

上記テトラベンズポルフィリン系化合物は、テトラベンズポルフィリン残基を含む下記化 1 3 で表される分子構造 (1 3) を有する。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 3 】

【化 1 3】



【 0 0 6 5 】

分子構造 (1 3) において、括弧内に示されたテトラベンズポルフィリン残基に含まれる M は 2 価 ~ 4 価の金属イオン、またはこの残基を形成する 4 つのピロール環の 2 つに夫々属する窒素原子に結合した 2 個の水素原子である。テトラベンズポルフィリン残基を上記したアザフタロシアニンの残基 (分子構造 (2) 参照) と比較すると、M を取り囲む 4 つのピロール環が、前者ではメチン基で、後者がアザ基で、夫々結合されている (ポルフィリン残基とフタロシアニンとの主な相違) 。テトラベンズポルフィリン残基に含まれる 4 つのベンゼン環に結合する $R_{10} \sim R_{21}$ の夫々は、1 乃至 12 個の炭素原子からなる炭化水素基 (側鎖 (Branched Chain) 、不飽和結合、並びに炭化水素以外の置換基の有無は問わない) 、及びハロゲン基のいずれかである。

【 0 0 6 6 】

テトラベンズポルフィリン残基には、最大 4 個にスルホン酸の誘導体も結合され、そのうち、 $(SO_3M^I)_x$ の数 : x は 1 ~ 4 の範囲にあり、 $(SO_2NR_{22}R_{23})_y$ の数 : y は 0 ~ 3 の範囲にある。 M^I は水素原子、アルカリ金属、並びにアンモニウム のいずれかである。 R_{22} 及び R_{23} の夫々は、水素原子または 1 乃至 8 個の炭素原子からなる炭化水素基 (側鎖 , 不飽和結合、並びに炭化水素以外の置換基の有無は問わない) である。なお、テトラベンズポルフィリン残基の M が 3 価または 4 価の金属イオンであるとき、これを配位する 1 または 2 個に配位子が存在する。

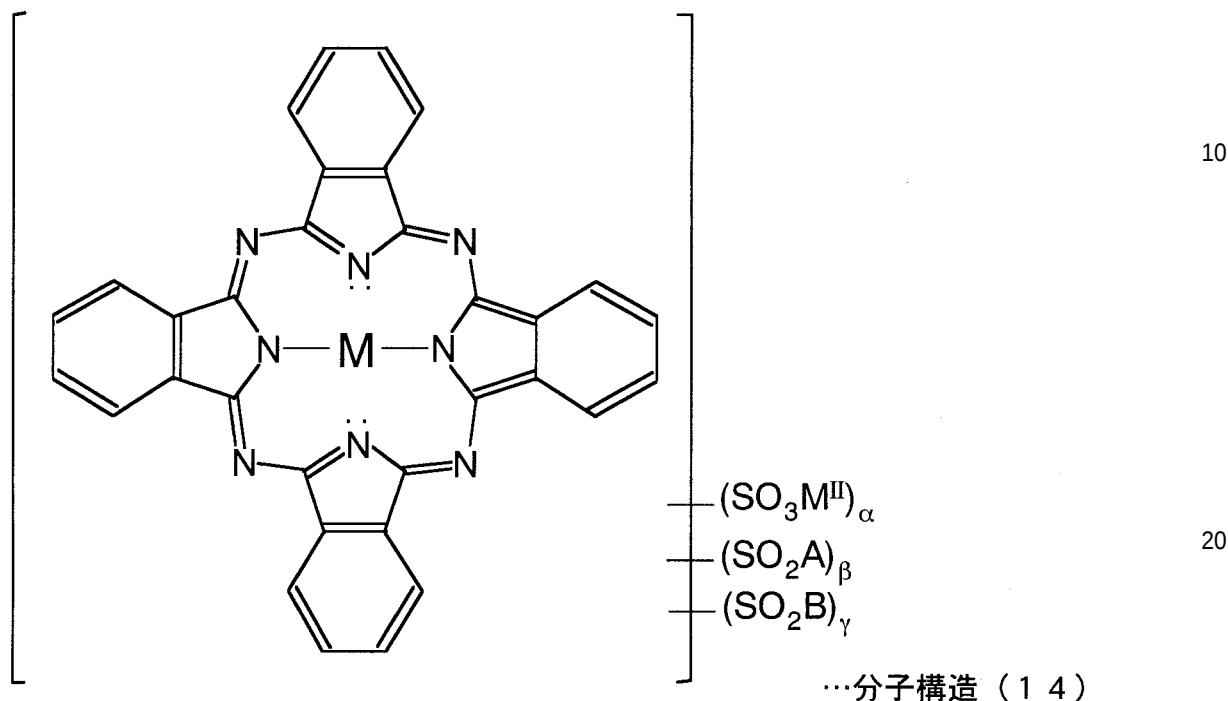
【 0 0 6 7 】

上記フタロシアニン系アニオン溶剤及びその化合物は、下記化 1 4 で表される例えば分子構造 (1 4) を有する。

【 0 0 6 8 】

【 化 1 4 】

【 化 1 4 】



【 0 0 6 9 】

分子構造 (1 4) において、括弧内に示されたフタロシアニン残基に含まれるMは、C uまたはZ nである。フタロシアニン残基は、アザフタロシアニン残基と同様にこれを形成する4つのピロール環がアザ基で結合されているが、アザフタロシアニン残基と異なり、ピロール環の全てにはベンゼン環が接合される。フタロシアニン残基には、最大4個のスルホン酸の誘導体も結合され、(SO₃M^{II})の数：αは1～3の範囲にあり、(SO₂A)の数：βは0～2の範囲にあり、(SO₂B)の数：γは1～4の範囲にある。フタロシアニン残基に含まれる4つのベンゼン環の各々には、スルホン酸誘導体：(SO₃M^{II})、(SO₂A)、(SO₂B)のいずれか1つが結合されるか、またはいずれも結合されない(スルホン酸誘導体の数が3以下のとき)。

30

【 0 0 7 0 】

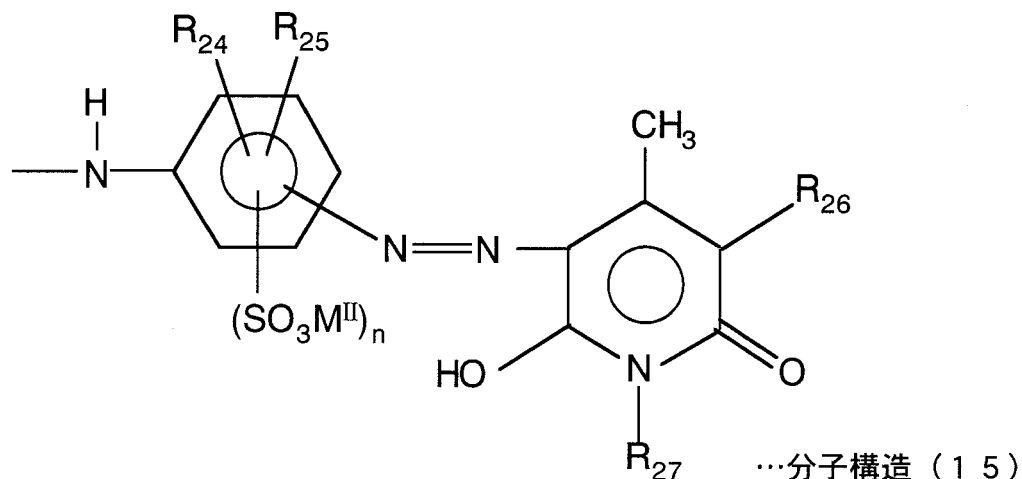
スルホン酸誘導体(SO₃M^{II})のM^{II}は、水素原子、アルカリ金属、並びに4級アンモニウム基のいずれかであり、スルホン酸誘導体(SO₂A)のAは、水酸基、アミン誘導体基(-NHCH₂COOHまたは-NHC₂H₄SO₃Hなる分子構造を有する)、ニトロフェノール残基(Nitrophenol Residue)、並びにジニトロフェノール残基(Dinitrophenol Residue)のいずれかである。スルホン酸誘導体(SO₂B)のBは、下記化15に表される分子構造(15)で示されるピリドンアゾアニリン化合物残基(Pyridone-azoaniline Compound Residue)、または下記化16に表される分子構造(16)で示されるピラゾロンアゾアニリン化合物残基(Pyrazolone-azoaniline Compound Residue)である。

40

【 0 0 7 1 】

【化 1 5】

【化 1 5】

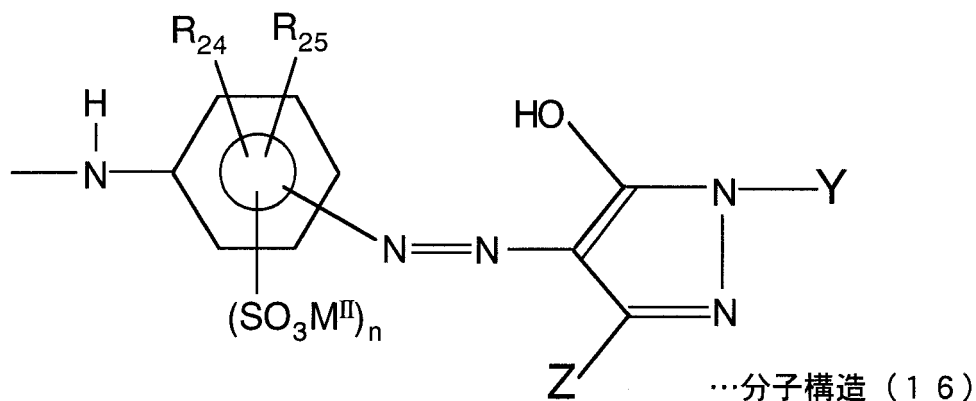


10

【0 0 7 2】

【化 1 6】

【化 1 6】



20

【0 0 7 3】

分子構造 (1 5) において、 R_{24} 及び R_{25} は夫々水素原子、メチル基、カルボキシ基、アセチルアミン基 ($-NHCOCH_3$)、ハロゲン原子、並びに炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基のいずれかであり、 R_{26} はカルバミノ基 (Carbamino: $-CONH_2$)、シアノ基 ($-CN$)、並びにメチルスルホン基 ($-CH_2SO_3H$) のいずれかであり、 R_{27} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、カルボン酸誘導体 ($-(CH_2)_qCOOH$)、スルホン酸誘導体 ($-(CH_2)_qSO_3H$)、並びに炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアルキル基のいずれかである。

30

【0 0 7 4】

スルホン酸誘導体 (SO_3M^{II}) の M^{II} は、分子構造 (1 4) のそれと同じであり、その数 n は 0 または 1 である。カルボン酸誘導体 ($-(CH_2)_qCOOH$) やスルホン酸誘導体 ($-(CH_2)_qSO_3H$) に含まれるメチレン基の数 q は 1、2 または 3 である。

【0 0 7 5】

また、分子構造 (1 6) において、 R_{24} 及び R_{25} 、スルホン酸誘導体 (SO_3M^{II}) の M^{II} 、並びにその数 n は分子構造 (1 5) のそれと夫々同じである。 Y はフェニル基またはナフチル基 (置換基の有無は問わない) であり、 Z はカルボキシ基、メチル基、エチル基、並びにアミノ基のいずれかである。

40

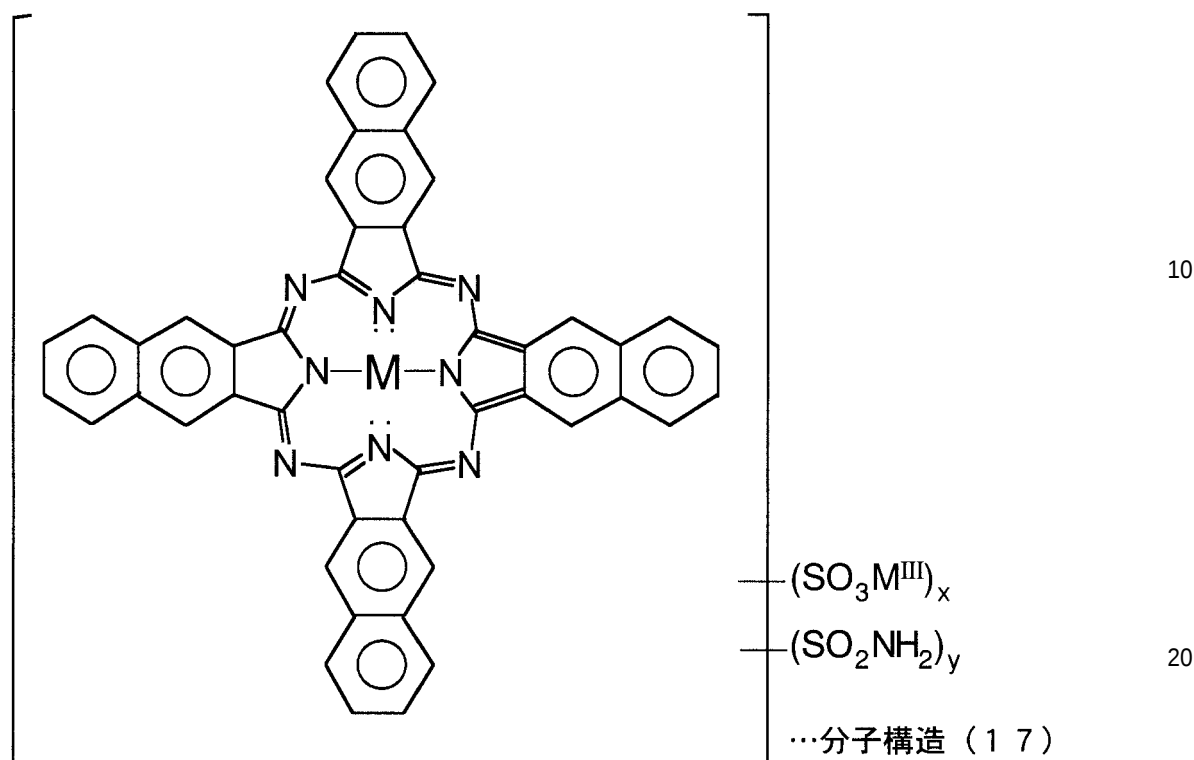
【0 0 7 6】

上記ナフトロシアニン化合物は、ナフトロシアニン残基を含み、下記化 1 7 で表される例えば分子構造 (1 7) を有する。

【0 0 7 7】

【化 1 7】

【化 1 7】



【0078】

分子構造 (1 7) において、括弧内に示されたナフトロシアニン残基に含まれる M は 2 価 ~ 4 価の金属イオン、またはこの残基を形成する 4 つのピロール環の 2 つに夫々属する窒素原子に結合した 2 個の水素原子である。ナフトロシアニン残基には、最大 4 個のスルホン酸の誘導体が結合され、 $(\text{SO}_3\text{M}^{\text{III}})_x$ の数 : x は 1 ~ 4 の範囲にあり、 $(\text{SO}_2\text{NH}_2)_y$ の数 : y は 0 ~ 3 の範囲にある。スルホン酸誘導体 $(\text{SO}_3\text{M}^{\text{III}})$ に含まれる M^{III} は、水素原子、アルカリ金属、並びにアンモニウムイオンのいずれかである。ナフトロシアニン残基に含まれる M が 3 価または 4 価の金属イオンであるとき、これに配位する 1 個または 2 個の配位子が存在する。

30

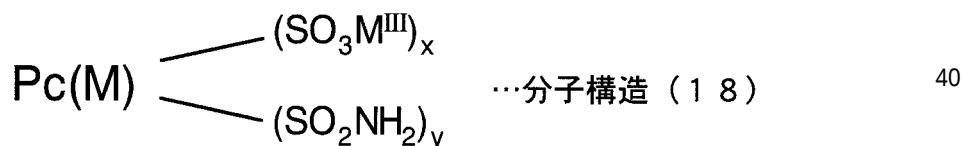
【0079】

上記フトロシアニン化合物は、下記化 1 8 に表される例えば分子構造 (1 8) を有する。

【0080】

【化 1 8】

【化 1 8】



【0081】

分子構造 (1 8) に示す $\text{Pc}(\text{M})$ は、フトロシアニン残基 Pc (その詳細は分子構造 (1 4) の括弧内に示される) と、これに含まれる 2 価 ~ 4 価の金属イオンまたはこの残基を形成する 4 つのピロール環の 2 つに夫々属する窒素原子に結合した 2 個の水素原子である M を示す。但し、分子構造 (1 8) のフトロシアニン残基 Pc には、1 個 ~ 8 個のフェニル基が導入されている。フトロシアニン残基には、最大 8 個のスルホン酸の誘導体が結合され、 $(\text{SO}_3\text{M}^{\text{III}})_x$ の数 : x は 1 ~ 8 の範囲にあり、 $(\text{SO}_2\text{NH}_2)_y$ の数 : y は 0 ~ 7 の範囲にあ

50

る。スルホン酸誘導体 ($\text{SO}_3\text{M}^{111}$) に含まれる M^{111} は、分子構造 (18) と同様に水素原子、アルカリ金属、並びにアンモニウムイオンのいずれかである。フタロシアニン残基 Pc に含まれる M が 3 価または 4 価の金属イオンであるとき、これに配位する 1 個または 2 個の配位子が存在する。

【実施例 3】

【0082】

次に、本発明による有機 EL 表示装置のさらに他の実施例による構成を前述した図 1 ~ 図 6 を参照して説明する。まず、図 1 に示すように板厚約 1.1 mm の透光性無アルカリガラス基板 1 上にスパッタリング法により図 2 に示すように ITO 膜 2a を約 150 nm の厚さに成膜した後、フォトリソグラフィ法により一部をエッチング処理し、パターンニングを行って図 3 に示すように画素部となる陽極 (150 μm $\times$ 170 μm) 2 をパターン形成する。なお、この場合、陽極 2 は赤色画素部を示している。

10

【0083】

続いてこの陽極 2 が形成された無アルカリガラス基板 1 をイソプロピルアルコール、アセトン、純水の各洗浄水内に夫々浸漬し、約 10 分間程度の超音波洗浄処理と、約 10 分間程度の UV オゾン処理とを行う。次に基板画素部となる陽極 2 上に正孔注入材料としてポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT / PSS) 水溶液 (例えばバイエル社製のバイトロン P) に、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT / PSS) 水溶液に対して濃度が約 30 wt % となるようにアントラキノン系酸性染料を混合した正孔注入層インクをスピンコート法により約 290 nm に厚さに成膜して正孔注入層 3 を形成する。

20

【0084】

次に、ポリフルオレン系高分子赤色発光材料を有機溶媒に溶解したインクをスピンコート法により正孔注入層 3 上に約 80 nm の厚さに成膜して発光層 4 を形成する。この後、 10^{-6} torr の真空下においてカルシウム (Ca) を蒸着速度 0.1 nm / 秒で約 20 nm の厚さに成膜させて陰極 5 を形成する。最後に 10^{-6} torr の真空下においてアルミニウム (Al) を蒸着速度 1 nm / 秒で約 100 nm の厚さに成膜させて保護膜 6 を形成する。

【0085】

このようにして得た有機 EL 表示装置を酸素濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で陽極 2 と陰極 5 との間に所定の直流電圧 V_s を印加することにより、赤色発光を得た。そして、輝度 1000 cd / m^2 における色度を測定したところ、CIE 色度座標値 (0.62, 0.37) を得た。

30

【0086】

このような構成によれば、ブロードな EL 発光ピークを有する発光材料からの EL 発光波長成分中の一部 (波長 670 nm 以前及び波長 730 nm 以後) がカットされるので、見かけ上の色純度を向上させることができる。

【0087】

赤色発光材料の色純度を向上させるためには、正孔注入層 3 に混合して薄膜を形成したときに波長 670 nm 以下、730 nm 以上の領域に膜厚 100 nm 換算で 0.05 以上の吸光度を有し、且つ 670 nm から 730 nm までの波長領域においては膜厚 100 nm 換算で 0.02 以下の吸光度を有する染料を正孔注入層 3 中に混合することが望ましい。

40

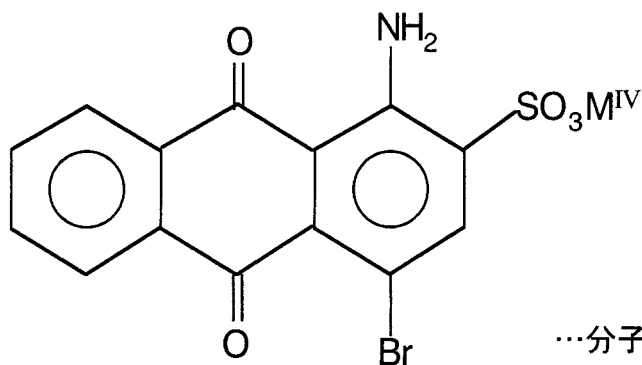
【0088】

この種の染料として、本実施例では下記化 19 に表される分子構造 (19) を有するアントラキノン系酸性染料 (Anthraquinone-based Acid Dye) を用いた。

【0089】

【化 19】

【化19】



…分子構造 (19)

10

【0090】

分子構造 (19) において、アントラキノン環に結合するスルホン酸の誘導体 ($\text{SO}_3\text{M}^{\text{IV}}$) に含まれる M^{IV} は、水素原子、ナトリウム原子、並びにカリウム原子からなる群から選ばれるいずれかである。分子構造 (19) のアントラキノン環には臭素原子: Br も結合している。

【0091】

本実施例で赤色染料として用いたアントラキノン系酸性染料に代えて例えばクロム含有フェニルアゾピラゾロン系アニオン性染料 (Chromium-containing Phenylazopyrazolone Anionic Dye) 及びフェニルアゾナフタレン系アニオン性染料及びその化合物 (Phenylazonaphthalene Anionic Dye and its Compounds) のいずれかが用いてもよい。

20

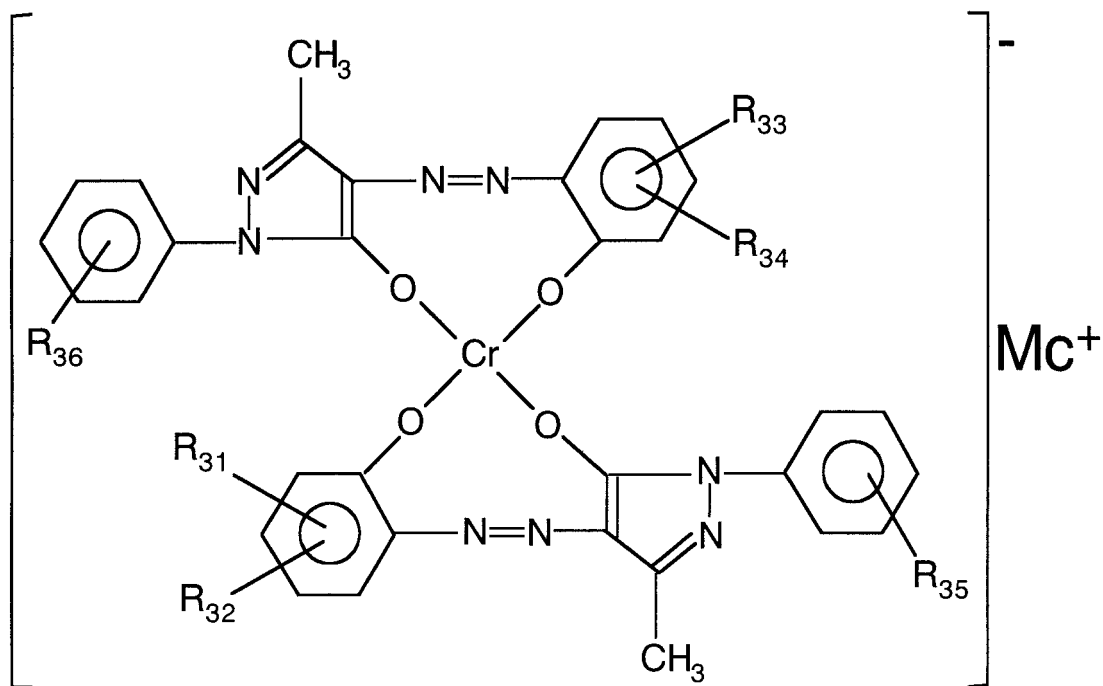
【0092】

上記クロム含有フェニルアゾピラゾロン系アニオン性染料は、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン (1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) のピラゾール骨格 (Pyrazole Backbone) を2つ含み、ピラゾール骨格の各々の4位に位置する炭素にアゾ結合を介してフェニル基が結合し、5位に位置する炭素と酸素との二重結合が解かれて当該酸素とクロム原子との間に単結合が形成された下記化20で表される分子構造 (20) を有する。

【0093】

【化 2 0】

【化 2 0】



10

20

…分子構造 (20)

【0094】

分子構造 (20) において、アゾ結合によりピラゾール骨格の 4 位に繋がれたフェニル基 (言わば、ベンゼンジアゼニル基, Benzene-diazenyl) に結合される R_{31} , R_{32} , R_{33} 及び R_{34} の各々は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ニトロ基、スルホンアミド基、並びにスルホン酸基のいずれかである。また、ピラゾール骨格の 1 位に繋がれたフェニル基に結合される R_{35} 及び R_{36} の各々は、水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、ハロゲン原子、スルホン酸基、並びにスルホンアミド基のいずれかである。

30

【0095】

分子構造 (20) の括弧内に示された 2 つのピラゾール骨格, その各々の 1 位に結合するフェニル基並びに 4 位に結合するベンゼンジアゼニル基及びピラゾール骨格の 4 位並びにベンゼンジアゼニル基の 6 位に酸素を介して繋がれたクロム原子からなるフェニルアゾピラゾロンの誘導体は、その分子全体で 1 つのアニオンとなる。これに対して Mc^+ はカチオンである。

【0096】

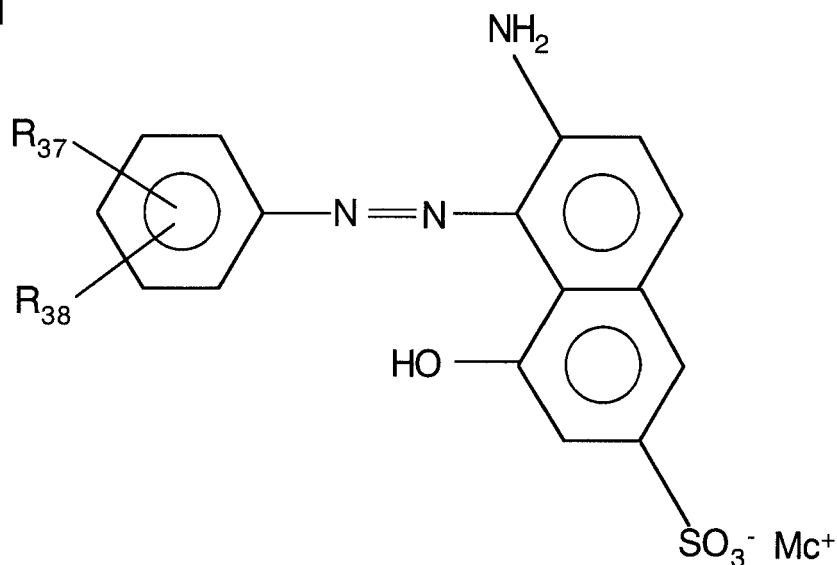
上記フェニルアゾナフタレン系アニオン染料及びその化合物は、下記化 21 に表される例えば分子構造 (21) を有する。

40

【0097】

【化 2 1】

【化 2 1】



…分子構造 (21)

10

20

【0098】

分子構造 (21) において、アゾ結合によりナフタレン環に繋がれたフェニル基（言わば、ベンゼンジアゼニル基, Benzene-diazenyl）に結合される R₃₇ は水素原子、ハロゲン原子、フェニルスルホン基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基、並びにスルホン酸基のいずれかであり、R₃₈ は水素原子、ハロゲン原子、トリフロロメチル基、並びにアセチルアミノ基のいずれかである。ナフタレン環とこれに結合されるベンゼンジアゼニル基とは、1つのアニオンを形成する。これに対して Mc⁺ はカチオンである。

【0099】

なお、正孔注入層 3 に混合する染料の選択にあたっては、正孔注入層 3 への溶解性が高いことが極めて重要な条件である。このような条件を満たす染料としては、例えば液晶ディスプレイに RGB カラーフィルタ材料として用いられているような水溶性染料が使用できる。これらの色純度改善のために正孔注入層中に添加する染料の添加量は、相分離が起こらないように約 50 wt % 以下が好ましく、さらに約 30 wt % 以下がより好ましい。

30

【0100】

また、前述した実施例については、正孔注入層 3 及び発光層 4 をスピンコート法により形成した場合について説明したが、インクジェット法または印刷法によって成膜して有機 EL 表示装置を作製しても前述した各実施例と全く同一構造が得られる。

【0101】

なお、前述した各実施例では、正孔注入材料としてポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT / PSS) 水溶液 (例えばバイエル社製のバイトロンプ) を用いたが、この材料に代えて例えばポリアニリン (PANI) 水溶液 (コビオン社製) または有機溶剤に可溶な電荷輸送性ポリマーなどを用いることができる。

40

【0102】

また、前述した各実施例において、発光材料としては、溶剤に可溶なポリフルオレン高分子系を用いたが、この材料に代えて例えばポリフェニレンビニレン高分子系、発光色素を添加したポロビニルカルバゾール高分子系または Ir 系三重項発光材料などを用いることができる。また、溶剤可溶型低分子発光材料も用いることができる。

【0103】

このような構成によれば、ブロードな EL 発光ピークをシャープにすることができるの

50

で、染料を含有しない時よりも、NTSC比を大きくすることができる。また、EL発光の色純度が向上することにより、赤(R)、緑(G)、青(B)混色による白色表示の際必要な消費電力を低減することができる。さらに、従来よりも低電圧、低輝度駆動で白色表示が可能となるので、有機EL表示装置の長寿命化を実現できる。

【0104】

なお、前述した各実施例においては、透光性ガラス基板上に陽極、正孔注入層、発光層及び陰極を順次積層して形成された有機EL表示装置について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、陰極と発光層との間に電子注入層を介在させて構成される有機EL表示装置に適用しても前述と全く同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0105】

10

また、上記構成において、電子注入層と発光層との間に電子輸送層を、正孔注入層と発光層との間に正孔輸送層を夫々介在させて構成される有機EL表示装置に適用しても前述と全く同様の効果が得られることは勿論である。

【0106】

また、前述した各実施例は、高分子系有機EL表示装置に適用した場合について説明したが、低分子系有機EL表示装置にも、二元蒸着法により正孔注入層中に前述した各染料をドーピングすることで応用できる可能性がある。

【0107】

また、本発明による有機EL表示装置では、正孔注入層に含有させる染料は不要な波長帯域のみの光を吸収する染料またはその化合物のみであって、染料またはその化合物に代えて顔料を使用した場合、表示画像が外光を散乱させ、表示品質を低下させることから、顔料は全く使用しないものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図1】本発明による有機EL表示装置の一実施例による構成を示す要部断面図である。

【図2】図1に示す製造プロセスに引き続く次プロセスを示す要部断面図である。

【図3】図2に示す製造プロセスに引き続く次プロセスを示す要部断面図である。

【図4】図3に示す製造プロセスに引き続く次プロセスを示す要部断面図である。

【図5】図4に示す製造プロセスに引き続く次プロセスを示す要部断面図である。

【図6】図5に示す製造プロセスに引き続く次プロセスを示す要部断面図である。

30

【図7】染料入り正孔注入層及び染料無し正孔注入層の吸光度スペクトルを示す図である。

【図8】染料入り正孔注入層及び染料無し正孔注入層を用いた有機EL表示装置の発光スペクトルを示す図である。

【図9】有機EL表示装置の一構成例を模式的に説明する断面図である。

【図10】有機EL表示装置の他の構成例を模式的に説明する断面図である。

【符号の説明】

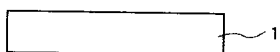
【0109】

1・・・ガラス基板、2・・・陽極、3・・・正孔注入層、4・・・発光層、5・・・陰極、6・・・保護層。

40

【図 1】

図 1



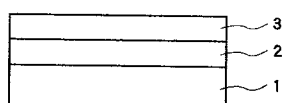
【図 2】

図 2



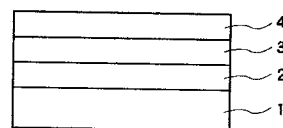
【図 3】

図 3



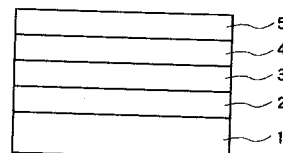
【図 4】

図 4



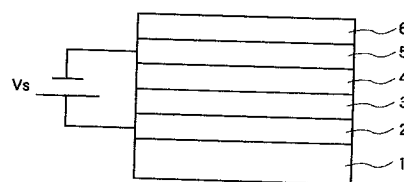
【図 5】

図 5



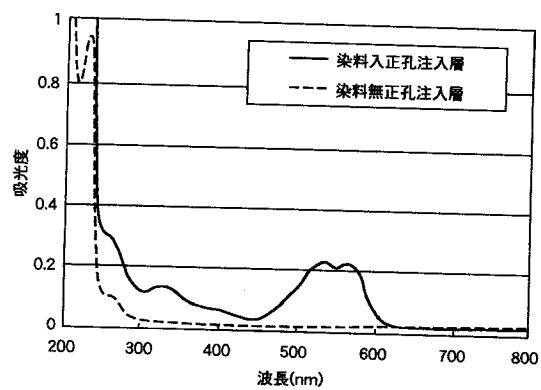
【図 6】

図 6



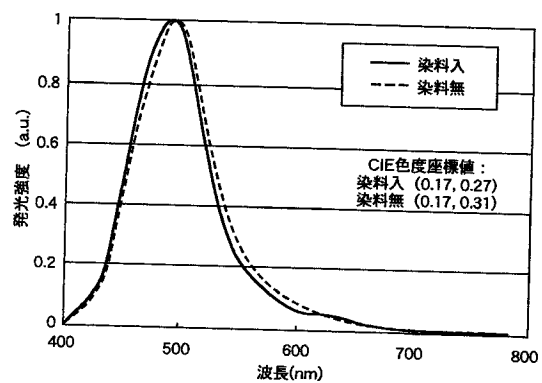
【図 7】

図 7



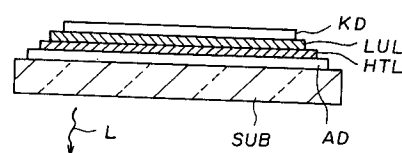
【図 8】

図 8

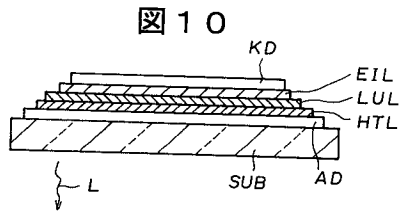


【図 9】

図 9



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 林 伸明

千葉県茂原市早野 3 3 0 0 番地

株式会社日立ディスプレイズ内

(72)発明者 松山 茂

千葉県茂原市早野 3 3 0 0 番地

株式会社日立ディスプレイズ内

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB05 AB11 DB03 FA01

专利名称(译)	有机EL表示装置		
公开(公告)号	JP2005129289A	公开(公告)日	2005-05-19
申请号	JP2003361807	申请日	2003-10-22
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所		
申请(专利权)人(译)	日立显示器有限公司		
[标]发明人	安川晶子 内野正市 林伸明 松山茂		
发明人	安川 晶子 内野 正市 林 伸明 松山 茂		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/DD73 3K107/EE23 3K107/FF14		
代理人(译)	小野寺杨枝		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机EL显示装置，其可以提高色纯度并实现忠实的色调再现，低功耗和长寿命。在通过在玻璃基板1上依次层叠阳极2，空穴注入层3，发光层4和阴极5而形成的有机EL显示装置中，空穴注入层3仅在所选择的波段内形成。通过包含吸收光的染料，来自具有宽的EL发射峰的发光材料的EL发射波长分量的一部分被切掉，从而可以改善表现色纯度。[选择图]图6

