

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001 - 196175

(P2001 - 196175A)

(43)公開日 平成13年7月19日(2001.7.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E 3 K 0 0 7
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	Q 4 K 0 2 9
G 0 9 F 9/00	313	G 0 9 F 9/00	313 5 C 0 9 4
	9/30 365		9/30 365 Z 5 G 4 3 5
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 11数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000 - 1369(P2000 - 1369)

(22)出願日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

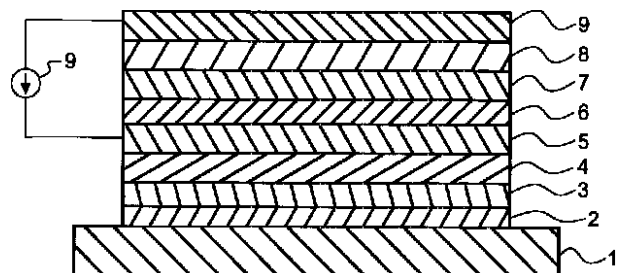
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機 E L 表示装置

(57)【要約】

【課題】 発光層からの発光光には含まれない色の光や、不足した色の光を補うことが可能で、高品位かつ低コストで歩留まりがよく、しかもカラーフィルターの段差による配線の段切れをも防止しうる有機 E L 表示装置を実現する。

【解決手段】 基板上にカラーフィルター層と、蛍光変換層と、バリア層と、ホール注入電極と電子注入電極とを順次有するか、あるいはこれと逆積層構成であって、これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、前記蛍光変換層とカラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機 E L 表示装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上にカラーフィルター層と、蛍光変換層と、バリア層と、ホール注入電極と電子注入電極とを順次有し、これらの電極間に発光機能に關与する有機層を有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機 EL 表示装置。

【請求項 2】 前記カラーフィルター層は、顔料により形成されている請求項 1 の有機 EL 表示装置。

【請求項 3】 前記カラーフィルター層の膜厚は、200nm 以下である請求項 1 の有機 EL 表示装置。

【請求項 4】 前記蒸着法は、マスク蒸着法である請求項 1～3 のいずれかの有機 EL 表示装置。

【請求項 5】 発光層から得られる発光光は、発光波長帯域幅が 430～530nm 以下の単色発光である請求項 1～4 のいずれかの有機 EL 表示装置。

【請求項 6】 基板上に電子注入電極と、ホール注入電極と、蛍光変換層と、カラーフィルター層とを順次有し、前記各電極間に発光機能に關与する有機層を有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機 EL 表示装置。

【請求項 7】 前記カラーフィルター層は、顔料により形成されている請求項 6 の有機 EL 表示装置。

【請求項 8】 前記カラーフィルター層の膜厚は、200nm 以下である請求項 6 または 7 の有機 EL 表示装置。

【請求項 9】 前記蒸着法は、マスク蒸着法である請求項 6～8 のいずれかの有機 EL 表示装置。

【請求項 10】 発光層から得られる発光光は、発光波長帯域幅が 430～530nm 以下の単色発光である請求項 6～9 のいずれかの有機 EL 表示装置。

【請求項 11】 樹脂封止構造体を有する請求項 6～10 のいずれかの有機 EL 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、有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子に關し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる有機 EL 表示装置のフィルター構造に關する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機 EL 素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム (ITO) などのホール注入電極上に、トリフェニルジアミンなどのホール輸送材料を成膜し、さらにアルミキノリノール錯体 (Alq3) などの蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極 (電子注入電極) を形成した基本構成を有する素子で、10V 前後の電圧で数 100 から数 10,000 cd/m² と極めて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】ところで、このような有機 EL 素子を用いたディスプレイとして、種々の応用例が考えられるが、中でもカラーディスプレイへの応用は重要な課題である。発光体をカラーディスプレイとして応用する場合、例えば、

(1) 赤、緑、青の各色の発光層を各画素毎に形成する。

(2) 発光層を白色発光とし、カラーフィルター層を用いて青、緑、赤の 3 元色を得る。

(3) 発光層は青色などの単色発光とし、蛍光材料で構成された蛍光変換層、あるいはこれとカラーフィルター層とを組み合わせることでその他の表示色を得る。といった手法が一般的である。

【0004】しかし、発光体自体で複数の発光色を用意する場合、赤色発光の発光層に用いる蛍光材料として適当なものが少なく、色純度の高い赤色が得られ難いという問題がある。しかも、青色発光層の寿命が他の発光層に比べて極端に短いため、発光装置全体の寿命が青色発光層の寿命に支配されてしまう。

【0005】一方、単一の発光層と、蛍光材料で構成された蛍光変換層および/またはカラーフィルター層とを組み合わせることでカラーディスプレイとする方法は、単独の有機 EL 素子のみで構成できるため、構成が単純で安価であるばかりか、蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。しかし、有機 EL 構造体上にフォトリソ技術により所定のパターンで蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を設けることは、パターンニング技術や有機 EL 構造体へのダメージ等の点から極めて困難である。また、基板上に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成し、その上に有機 EL 構造体を積層すると、段差ができてるので、断切れ (膜の不連続部分) が生じ、配線が繋がれなくて電流が流れないために、有機 EL 素子として機能しなくなってしまうという問題があった。

【0006】しかも、カラーフィルター層を形成する際に用いられるカラーレジスト材はかなり高価な材料であり、このような材料を用いることなくカラーフィルター層を形成することができれば有機 EL 素子を応用した製品を極めて安価に提供することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光層からの発光光には含まれない色の光や、不足した色の光を補うことが可能で、高品位かつ低コストで歩留まりがよく、しかもカラーフィルターの段差による配線の段切れをも防止しうる有機 EL 表示装置を実現することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記目的は、以下の構成により達成される。

(1) 基板上にカラーフィルター層と、蛍光変換層と、バリア層と、ホール注入電極と電子注入電極とを順次有し、これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機EL表示装置。

(2) 前記カラーフィルター層は、顔料により形成されている上記(1)の有機EL表示装置。

(3) 前記カラーフィルター層の膜厚は、2000nm以下である上記(1)の有機EL表示装置。

(4) 前記蒸着法は、マスク蒸着法である上記(1)~(3)のいずれかの有機EL表示装置。

(5) 発光層から得られる発光光は、発光波長帯域幅が430~530nm以下の単色発光である上記(1)~(4)のいずれかの有機EL表示装置。

(6) 基板上に電子注入電極と、ホール注入電極と、蛍光変換層と、カラーフィルター層とを順次有し、前記各電極間に発光機能に関与する有機層を有し、前記カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている有機EL表示装置。

(7) 前記カラーフィルター層は、顔料により形成されている上記(6)の有機EL表示装置。

(8) 前記カラーフィルター層の膜厚は、2000nm以下である上記(6)または(7)の有機EL表示装置。

(9) 前記蒸着法は、マスク蒸着法である上記(6)~(8)のいずれかの有機EL表示装置。

(10) 発光層から得られる発光光は、発光波長帯域幅が430~530nm以下の単色発光である上記(6)~(9)のいずれかの有機EL表示装置。

(11) 樹脂封止構造体を有する上記(6)~(10)のいずれかの有機EL表示装置。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置は、基板上にカラーフィルター層と、蛍光変換層と、バリア層と、ホール注入電極と電子注入電極とを順次有し、これらの電極間に発光機能に関与する有機層を有し、前記蛍光変換層、カラーフィルター層は、蒸着法により形成されている。あるいはこれとは逆の積層の、基板上に電子注入電極と、ホール注入電極と、蛍光変換層と、カラーフィルター層と、バリア層とを順次有し、前記各電極間に発光機能に関与する有機層を有し、前記蛍光変換層、カラーフィルター層は、蒸着法により形成されているものである。

【0010】このように、カラーフィルター層を蒸着法で形成し、さらにその上に蒸着法により蛍光変換層を形成することにより、発光層からの発光光には含まれない色の光や、不足した色の光を補うことができる。また、カラーフィルター層と蛍光変換層を連続的に形成することが可能となる。

【0011】また、カラーフィルター層、蛍光変換層の

厚みを極めて薄くすることができ、段差部での配線切れなどの不具合を防止できる。また、高価なレジスト材を用いることなくフィルター層を形成できるので、有機EL表示装置のコストを引き下げることができ、しかも顔料以外の成分を含有していないので、色純度の高いフィルターを形成することができる。また、カラーフィルター層は平坦な薄膜で形成されるので、オーバーコート層が不要となり、製造工程が少なくなり、製造工数を短縮でき、さらにコストを低減することができる。また、マスク蒸着法を用いることで、極めて容易に3原色の塗り分けを行うことが出来、小さな画素面積内にもフルカラー表示用のフィルターを配置することが出来る。

【0012】蛍光変換層は、発光層からの発光光を所定の色の光に変換する。具体的には、発光層から入射した光により励起され、この入射光とは異なる波長の光を放出する蛍光性物質を有する。蛍光性物質は、そのエネルギー順位で決定される入射光とは異なる波長の光を放出するもので、青、緑、黄、赤等の各蛍光を発する化合物があるが、有機EL素子に用いるものでは、緑、黄、赤等の各蛍光を発する化合物が好ましい。蛍光性物質は、短波長の光を長波長の光に変換することから、青色の発光から緑、黄、赤等の色に変換させることにより、任意の色を容易に得ることができる。

【0013】このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等、およびクマリン、ルモゲン等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリーールエテン誘導体等を用いることができる。

【0014】蛍光変換層の膜厚は、好ましくは2000nm以下、特に300~600nm程度である。カラーフィルター層の膜厚は、好ましくは2000nm以下、特に300~600nm程度である。蛍光変換層、カラーフィルター層の膜厚が薄すぎると蛍光変換層、カラーフィルター層としての機能が低下してくる。逆に膜厚が厚すぎると、成膜工程に時間がかかりすぎるとともに、素子全体の厚みが厚くなり、段切れなどの問題も生じやすくなる。

【0015】カラーフィルター層には、蒸着法で形成可能なもののなかから好適なものを適宜選択して用いればよく、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルター層の特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化

すればよい。具体的には、有機顔料が好ましく、なかでも多環式顔料またはアゾ顔料が好ましい。

【0016】多環式顔料としては、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレンおよびペリノン系、チオインジゴ系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系等が挙げられ、これらのなかでも、赤色系のフィルターとしてキナクリドン系、青色系のフィルターとしてフタロシアニン系、緑色系のフィルターとして前記キナクリドン系とフタロシアニン系の混合物が好ましい。

【0017】アゾ顔料としては、不溶性アゾ顔料が好ましく、 β -ナフトール系、ナフトールAS系、アセト酢酸アリールアミド系等のモノアゾ顔料、アセト酢酸アリールアミド系、ピラズロン系等のジスアゾ顔料が好ましい。

【0018】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできる材料を併用すれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0019】蛍光変換層、カラーフィルター層の形成には蒸着法を用いるが、特にマスク蒸着法が好ましい。蒸着法を用いる場合、上記蛍光性物質、カラーフィルター材料を直接気化し、成膜させる。

【0020】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。

【0021】蛍光変換層、カラーフィルター層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0022】蛍光変換層およびカラーフィルター層が下地層となる場合、つまり基板と有機EL構造体との間に形成される場合には、蛍光変換層およびカラーフィルター層と電極との間にバリア層を形成することが好ましい。バリア層を形成することにより、蛍光変換層およびカラーフィルター層を電極のパターニングの際のエッチング、洗浄液等から保護することができる。また、いわゆる逆積層構成の場合には、ホール注入電極上に形成された蛍光変換層およびカラーフィルター層を覆うようにバリア層を形成することが好ましい。この場合バリア層は、水分、ガスを防ぎ、有機EL構造体が腐食・汚染されるのを防止する。あるいは、必要により電極とカラーフィルター層との間に形成してもよいし、省略してもよい。

【0023】バリア層は、好ましくは酸化ケイ素により形成され、好ましくは632nmにおける屈折率が1.40~1.55、より好ましくは1.44~1.48である。屈折率がこれより高いと、有機層中の成分に対するバリア性がなくなってくる。低いと、水分等に対するバリア性がなくなってくる。

【0024】バリア層は、 SiO_x 以外に、 SiN_y とし

てもよく、さらに不可避不純物として、C、Ar等を0.5wt%以下含有していてもよい。また、膜内の応力を緩和させるためにHを30at%以下含有していてもよい。

【0025】 SiO_x のxは1.8~2.2、特に1.90~2.05であることが好ましい。 SiN_y のyは0.1~0.5であることが好ましい。x、yがバリア層全体の平均値としてこのような値であれば、x、yの値は厚さ方向に勾配をもっているもよい。

10 【0026】バリア層表面の平均表面粗さ(Ra)は、2~50nmが好ましい。また、最大表面粗さ(Rmax)は、10~50nmが好ましい。バリア層表面で膜の平坦性が悪くなると、電流リークやダークスポットが発生する要因となる。そのため、適当な成膜条件を選び、異常粒成長を抑え、ホール注入電極に接する界面の平均表面粗さ(Ra)、最大表面粗さ(Rmax)を上記範囲内にすることが好ましい。

【0027】また、バリア層の発光光の透過率は80%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

【0028】また、バリア層の膜厚は、前記の範囲内であれば特に制限されないが、5~50nm、特に10~30nmであることが好ましい。

【0029】この SiO_x を含有する膜は、プラズマCVD法等によっても成膜できるが、スパッタ法で成膜することが好ましい。上述のような膜を形成するためには、特にRF電源を用いた高周波スパッタ法が好ましい。プラズマCVD法では、反応ガスによって水素が膜中に混入する可能性が高く、それによって水分に対するバリア性が劣化してしまうことがある。

【0030】スパッタ法を用いて成膜する場合、スパッタガスには、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。中でも、Ar、Kr、Xeのいずれか、あるいは、これらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。

【0031】スパッタガスにAr、Kr、Xeのいずれかを主スパッタガスとして用いる場合、基板ターゲット間距離の積は20~60Pa・cm、特に30~50Pa・cmの範囲が好ましい。この条件であればいずれのスパッタガスを用いても好ましい結果を得ることができるが、特にArを用いることが好ましい。

【0032】スパッタ法としては、RFスパッタ法を用いることが好ましい。RFスパッタ装置の電力は10~100W/cm²の範囲が好ましい。周波数は13.56MHzが好ましい。成膜レートは5~50nm/分の範囲が好ましい。成膜中の圧力は0.1~1Paの範囲が好ましい。

【0033】次に、本発明の有機EL素子に設けられる有機物層について述べる。この有機層には発光層が含ま

れる。発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

【0034】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0035】発光層は、必要により、狭義の発光層の10他、さらにホール注入輸送層、電子注入輸送層等を有していても良い。

【0036】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。20

【0037】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0038】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。ホール/電子の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。30

【0039】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0040】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することも好ましく、ドーパントとしての使用も好ましい。このような場合の発光層におけ50

る化合物の含有量は0.01～10体積%、さらには0.1～5体積%であることが好ましい。特にルブレン系では、0.01～20体積%が好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0041】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70773号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0042】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ{f}-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0043】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,3-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,6-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,4-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,5-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8

-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0044】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0045】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報に記載のテトラアリー

ルエテン誘導体なども好ましい。

【0046】発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0047】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20体積%、さらには0.1~15体積%とすることが好ましい。

【0048】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0049】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の中から選択すればよい。

【0050】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0051】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0052】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物/電子注入輸送性化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0053】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~100nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0054】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもでき

る。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0055】ホール注入輸送性化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、10 特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアールベンジシン化合物(トリアールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上20 を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0056】電子注入輸送性化合物は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0057】発光層およびホール注入輸送層、電子注入30 輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.2\mu m$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.2\mu m$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0058】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}Pa$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1nm/sec$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続し40 て各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0059】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0060】ホール注入電極材料は、ホール注入層等へ50

ホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数 $4.5eV\sim 5.5eV$ の物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化スズ(SnO_2)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、 $1\sim 20wt\%$ 、さらには $5\sim 12wt\%$ が好ましい。また、IZOでの In_2O_3 に対する ZnO の混合比は、通常、 $12\sim 32wt\%$ 程度である。

【0061】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン(SiO_2)を含有していてもよい。酸化シリコン(SiO_2)の含有量は、ITOに対する SiO_2 のmol比で $0.5\sim 10\%$ 程度が好ましい。 SiO_2 を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0062】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常 $400\sim 700nm$ 、特に各発光光に対する光透過率が 50% 以上、さらには 80% 以上、特に 90% 以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0063】電極の厚さは、 $50\sim 500nm$ 、特に $50\sim 300nm$ の範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0064】陰電極は、有機の電子注入輸送層等との組み合わせにおいては電子注入性を有する電極として必要に応じて下記のものを用いることができる。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg-Mg(Ag: $0.1\sim 50at\%$)、Al-Li(Li: $0.01\sim 14at\%$)、In-Mg(Mg: $50\sim 80at\%$)、Al-Ca(Ca: $0.01\sim 20at\%$)等が挙げられる。

【0065】陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、 $0.1nm$ 以上、好ましくは $0.5nm$ 以上、特に $1nm$ 以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は $1\sim 500nm$ 程度とすればよい。

【0066】陰電極(電子注入電極)は、無機電子注入輸送層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、PdおよびNi、特にAl、Agから選択される1種または2種等の金属元素が好まし

い。

【0067】この場合の陰電極薄膜の厚さは、電子を無機電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとするれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50～500nm程度とするればよい。

【0068】陰電極と保護層とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とするればよい。

【0069】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0070】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラス、樹脂が好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。樹脂材としては、下記基板で例示したものが好ましい。

【0071】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。

【0072】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2～8μmの範囲が好ましい。

【0073】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0074】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したものの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0075】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2～30*50

*V程度とされる。

【0076】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1/カラーフィルタ層2/蛍光変換層3/バリア層4/ホール注入電極5/ホール注入輸送層6/発光層7/電子注入輸送層8/陰電極(電子注入電極)9とが順次積層された構成とすることができる。また、図2に示すように、基板1/陰電極(電子注入電極)9/電子注入輸送層8/発光層7/ホール注入輸送層6/ホール注入電極5/蛍光変換層3/カラーフィルタ層2/バリア層4とが順次積層された逆積層構成とすることもできる。図2の構成では、光取り出し側は基板と反対側のホール注入電極側となる。この場合、バリア層4は省略してもよい。図1, 2において、ホール注入電極5と陰電極9の間には、駆動電源9が接続されている。

【0077】また、上記発明の素子は、膜厚方向に多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。

【0078】本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し/書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0079】

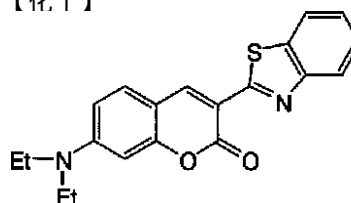
【実施例】<実施例1>コーニング社製7059ガラス基板上に、青色フィルタ層と、赤色フィルタ層と、緑色フィルタ層として、フタロシアニンブルー(青色)、キナクリドンレッド(赤色)、フタロシアニンブルーおよびキナクリドンレッド(緑色)をそれぞれマスク蒸着法により形成した。

【0080】蒸着時の圧力は 1×10^{-4} Pa以下とし、各フィルタ層の膜厚は、400nmとした。

【0081】減圧を保ったまま、緑色発光部位に下記構造のクマリン6を、蒸着速度0.1nm/secとして400nmの厚さに蒸着し、緑色蛍光変換層とした。

【0082】

【化1】



クマリン6

【0083】さらに、赤色発光部位にルモゲン(またはローダミン6)を、蒸着速度0.1nm/secとして400nmの厚さに蒸着し、赤色蛍光変換層とした。

【0084】次に、ターゲットにSiO₂を用い、RFスパッタ法で、バリア層を、成膜速度10nm/minで、30nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr100sccmで、成膜中の圧力は0.5Paとした。ま

た、温度は室温で、投入電力は周波数13.56 MHzで500 W、基板・ターゲット間は5 cmであった。成膜したバリア層の組成は $\text{SiO}_{1.9}$ であった。

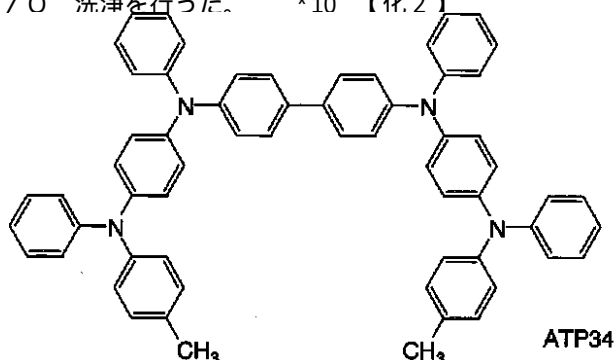
【0085】次に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85 nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり $200 \times 200 \mu\text{m}$ ）を構成するよう成膜、パターンニングした。そして、パターンニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、UV/O₃洗浄を行った。

*【0086】次に、再び真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。

【0087】減圧状態を保ったまま、下記構造のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-フェニル-(4-アミノフェニル)]-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(ATP34)を蒸着速度0.2 nm/secで40 nmの膜厚に蒸着し、ホール注入層とした。

【0088】

*10 【化2】

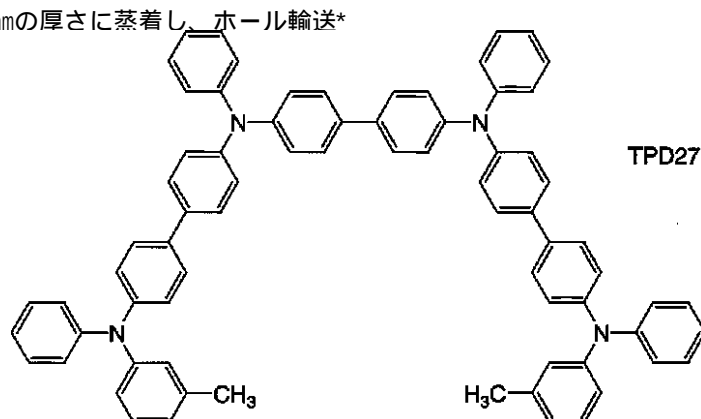


【0089】次いで、下記構造のN, N'-ビス(m-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD27)を蒸着速度0.2 nm/secで20 nmの厚さに蒸着し、ホール輸送*

*層とした。

【0090】

【化3】

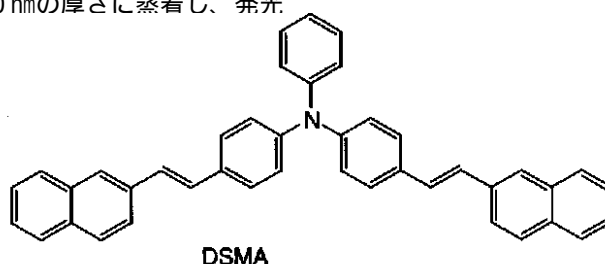


【0091】さらに、減圧を保ったまま、TPD27と、Alq3とを1:1で混合したものに、下記構造のDSMAを、2.5体積%ドーブしたものを、全体の蒸着速度0.2 nm/secとして40 nmの厚さに蒸着し、発光

層とした。

【0092】

【化4】



DSMA

【0093】次いで、減圧を保ったまま、AlLi(Li:7 at%)を1 nmの厚さに蒸着し、続けてAlを200 nmの厚さに蒸着し、電子注入電極および補助電極の陰

電極とした。

【0094】最後にガラス封止して有機EL表示装置を得た。

【0095】このようにして得られた有機EL素子は、マスク蒸着法により形成されているため、200 μ m角の画素内に3原色のフィルター層を形成することができた。また、発光層から得られる発光光は400～700nmの波長帯域の白色光であった。

【0096】得られたサンプルを10サンプル用意し、各画素を10mA/cm²の定電流密度で所定のパターンに駆動し、表示面を目視により観察したところ、従来のカラーフィルターを用いたものに比べ色味、彩度の表現に優れた表示画面が得られることが確認できた。また、カラーレジスト材とオーバーコート

の形成が不要になったため、約30%以上のコスト低減が可能となった。

【0097】＜実施例2＞コーニング社製7059ガラス基板上に、真空蒸着法によりAlを200nmの厚さに蒸着し、続けてAlLi(Li:7at%)を1nmの厚さに蒸着し、所定のパターンにパターニングして補助電極および電子注入電極の陰電極とした。

【0098】さらに、減圧を保ったまま、TPD27と、Alq3とを1:1で混合したものに、DSMAを、2.5体積%ドープしたものを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。

【0099】蒸着法により、4,4',4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)を蒸着速度0.1nm/secで55nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成し、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(TPD)を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0100】次に、スパッタ装置に移し、ITO透明電極(ホール注入電極)を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素(一画素当たり200×200 μ m)を構成するよう成膜、パターニングした。

【0101】減圧を保ったまま、緑色発光部位にクマリン6を、蒸着速度0.1nm/secとして400nmの厚さに蒸着し、緑色蛍光変換層とし、赤色発光部位にルモゲン(またはローダミン6)を、蒸着速度0.1nm/secとして400nmの厚さに蒸着し、赤色蛍光変換層とした。

【0102】次いで、青色フィルター層と、赤色フィルター層と、緑色フィルター層として、フタロシアニンブルー(青色)、キナクリドンレッド(赤色)、フタロシアニンブルーおよびキナクリドンレッド(緑色)をそれ*

*ぞれマスク蒸着法により形成した。各フィルター層の膜厚は、400nmとした。

【0103】次に、ターゲットにSiO₂を用い、RFスパッタ法で、バリア層を、成膜速度10nm/minで、30nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスはAr100sccmで、成膜中の圧力は0.5Paとした。また、温度は室温で、投入電力は周波数13.56MHzで500W、基板・ターゲット間は5cmであった。成膜したバリア層の組成はSiO_{1.9}であった。

【0104】最後にガラス封止して有機EL表示装置を得た。

【0105】得られた有機EL表示装置を実施例1と同様にして評価したところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。また、カラーフィルター層の形成に伴う有機EL素子へのダメージはほとんど見られなかった。

【0106】＜実施例3＞実施例2において、封止板をガラス板からPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムにSiO₂コート

【0107】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、発光層からの発光光には含まれない色の光や、不足した色の光を補うことが可能で、高品位かつ低コストで歩留まりがよく、しかもカラーフィルターの段差による配線の段切れをも防止しうる有機EL表示装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

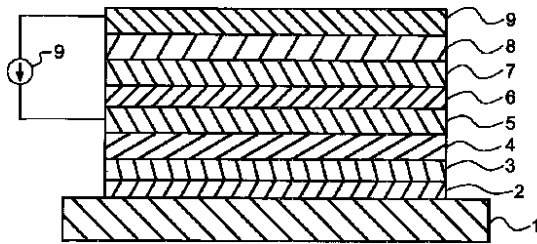
【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の基本構成(逆積層)を示す概略断面図である。

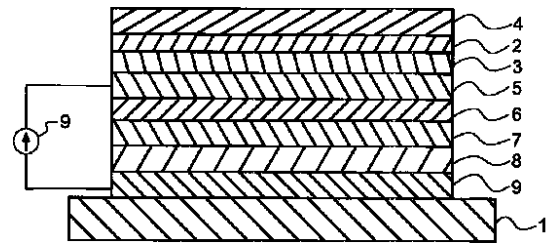
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 カラーフィルター層
- 3 バリア層
- 4 ホール注入電極
- 5 ホール注入輸送層
- 6 発光層
- 7 電子注入輸送層
- 8 陰電極(電子注入電極)

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/10

33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10

33/14

テ-マ-コ-ト' (参考)

A

F タ-ム(参考) 3K007 AB00 AB04 AB13 AB18 BB00
 BB01 BB02 BB04 BB06 CA01
 CA04 CA05 CB01 DA00 DB03
 EB00 FA01 FA02
 4K029 AA11 BA62 BB03 BC07 BD00
 CA01 DB06 EA01 GA03 HA01
 5C094 AA42 AA44 AA60 BA27 EA05
 EB02 ED02 HA08
 5G435 AA00 AA17 BB05 GG12 KK05

专利名称(译)	有机EL表示装置		
公开(公告)号	JP2001196175A	公开(公告)日	2001-07-19
申请号	JP2000001369	申请日	2000-01-07
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK公司		
[标]发明人	荒井三千男		
发明人	荒井 三千男		
IPC分类号	H05B33/12 C23C14/06 G09F9/00 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/12.E C23C14/06.Q G09F9/00.313 G09F9/30.365.Z H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14.A G09F9/30.365 H01L27/32 H05B33/12.Z H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB04 3K007/AB13 3K007/AB18 3K007/BB00 3K007/BB01 3K007/BB02 3K007/BB04 3K007/BB06 3K007/CA01 3K007/CA04 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA02 4K029/AA11 4K029/BA62 4K029/BB03 4K029/BC07 4K029/BD00 4K029/CA01 4K029/DB06 4K029/EA01 4K029/GA03 4K029/HA01 5C094/AA42 5C094/AA44 5C094/AA60 5C094/BA27 5C094/EA05 5C094/EB02 5C094/ED02 5C094/HA08 5G435/AA00 5G435/AA17 5G435/BB05 5G435/GG12 5G435/KK05 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC08 3K107/CC45 3K107/DD90 3K107/DD95 3K107/EE23 3K107/EE24 3K107/EE42 3K107/FF13 3K107/FF15 3K107/GG04		
代理人(译)	石井洋一		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：补偿从发光层发射的光中不包括的颜色的光和缺乏颜色的光，以高产量实现高质量和低成本，并过滤色器的步骤来提供布线步骤。实现可以防止破裂的有机EL显示装置。在基板上依次设置滤色器层，荧光转换层，阻挡层，空穴注入电极和电子注入电极，或者形成反向堆叠结构，并且在这些电极之间发光。有机EL显示装置具有与功能相关的有机层，并且通过气相沉积法形成荧光转换层和滤色器层。

