

(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2004-39468

(P2004-39468A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/12

H05B 33/10

H05B 33/14

F I

H05B 33/12

H05B 33/10

H05B 33/14

E

A

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-195573 (P2002-195573)

(22) 出願日 平成14年7月4日(2002.7.4)

(71) 出願人 000003067

T D K 株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

(72) 発明者 安川 浩司

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

(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

(72) 発明者 高橋 利成

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Fターム(参考) 3K007 AB04 AB08 AB11 BB06 DB03
FA01

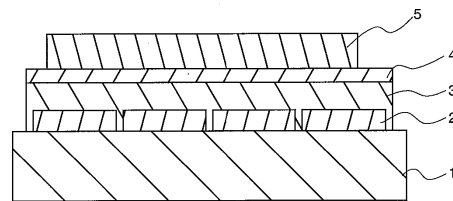
(54) 【発明の名称】 有機E Lカラーディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】ダークスポットの少ない高品位な発光を維持でき、保存性、耐久性に優れた有機E Lカラーディスプレイを提供する。

【解決手段】基板1上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層2と、樹脂層3と、バリアー層4と、有機E L構造体5とを順次有し、前記樹脂層3を構成する樹脂材料が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリアー層4の組成が SiO_xN_y ($x = 1.97 \sim 0.80$ 、 $y = 0.02 \sim 0.80$)である構成の有機E Lカラーディスプレイとした。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、バリアー層と、有機 EL 構造体とを少なくとも順次有し、前記バリアー層の組成が SiO_xN_y ($x = 1.97 \sim 0.80$ 、 $y = 0.02 \sim 0.80$) である有機 EL カラーディスプレイ。

【請求項 2】

前記蛍光変換層および／またはカラーフィルター層と、バリアー層との間に樹脂層を有し、

前記樹脂層を構成する樹脂材料が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂である有機 EL カラーディスプレイ。 10

【請求項 3】

前記バリアー層の膜厚が 300 nm 以上である請求項 1 または 2 の有機 EL カラーディスプレイ。

【請求項 4】

前記バリアー層の膜応力が、 $-2 \times 10^9 \sim 3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ である請求項 1 ～ 3 のいずれかの有機 EL カラーディスプレイ。

【請求項 5】

前記バリアー層の成膜方法が P - CVD 法である請求項 1 ～ 4 のいずれかの有機 EL カラーディスプレイ。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機材料を用いエレクトロルミネッセンス（以下 EL と称する）を発する有機 EL 素子を用いた有機 EL カラーディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】

白色発光有機 EL 素子にカラーフィルターを用いてエリアカラーパネルやフルカラーパネルを作製する場合、例えば、基板上にカラーフィルター層と紫外線硬化型樹脂からなる樹脂層とバリアー層と白色発光有機 EL 構造体とを順次形成する構造が知られている。 30

【0003】

ここで、前記バリアー層は有機 EL 構造体の積層時や駆動時に紫外線硬化型樹脂層から、熱により有害な成分が揮発することを防ぎ、有機 EL 構造体に悪影響を及ぼしてダークスポットと称する非発光領域が生じたり、所定の品位の発光を維持できなくなったりすることを抑える働きがある。

【0004】

例えば、特開平 11 - 260562 号公報には、基板上に、カラーフィルター層と紫外線硬化型樹脂層とバリアー層と有機 EL 構造体とを順次有し、バリアー膜が酸化珪素を含有している有機 EL 素子が記載されている。この文献では、バリアー層の平均表面粗さや屈折率、透過率、珪素に対する酸素割合、紫外線硬化型樹脂の種類が規定されており、スパッタ成膜法で成膜することを特徴としている。 40

【0005】

また、特開 2001 - 60495 号公報では、基板と、カラーフィルター層とバリア層と、ホール注入電極と、少なくとも発光機能に関与する有機層と、電子注入電極とを順次有し、バリアー層の線膨張係数を規定している。

【0006】

しかし、バリアー層にピンホールなどの欠陥があるとそこから水分やある種のガス成分等の有害成分が侵入し、有機 EL 構造体に悪影響を及ぼすことがあった。

【0007】

また、カラーフィルター層などの上に形成された樹脂を含有する有機層上に、有機 EL 構 50

造体を直接積層すると、特に有機EL構造体の積層時や駆動時の熱により、有機層の成分が揮発し、それが有機EL構造体の各構成材料に悪影響を及ぼし、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ダークスポットの少ない高品位な発光を維持でき、保存性、耐久性に優れた有機ELカラーディスプレイを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は以下の構成により達成される。

10

(1) 基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルタ層と、バリアー層と、有機EL構造体とを少なくとも順次有し、前記バリアー層の組成が SiO_xN_y ($x = 1.97 \sim 0.80$ 、 $y = 0.02 \sim 0.80$)である有機ELカラーディスプレイ。

(2) 前記蛍光変換層および/またはカラーフィルタ層と、バリアー層との間に樹脂層を有し、

前記樹脂層を構成する樹脂材料が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂である有機ELカラーディスプレイ。

(3) 前記バリアー層の膜厚が300nm以上である上記(1)または(2)の有機ELカラーディスプレイ。

20

(4) 前記バリアー層の膜応力が、 $-2 \times 10^9 \sim 3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ である上記(1)～(3)のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

(5) 前記バリアー層の成膜方法がP-CVD法である上記(1)～(4)のいずれかの有機ELカラーディスプレイ。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の有機ELカラーディスプレイは、基板上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルタ層と、樹脂層と、バリアー層と、有機EL構造体とを順次有し、前記樹脂層を構成する樹脂材料が熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、前記バリアー層の組成が SiO_xN_y ($x = 1.97 \sim 0.80$ 、 $y = 0.02 \sim 0.80$)である

30

【0011】

このように、バリアー層の組成を SiO_xN_y ($x = 1.97 \sim 0.80$ 、 $y = 0.02 \sim 0.80$)とし、好ましくは膜厚300nm以上、膜応力 $-5 \times 10^8 \sim 3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 、成膜方法をP-CVD法にすることで、ピンホールなどの膜欠陥の極めて少ないバリア膜を得ることができ、ダークスポットの少ない高品位な発光を維持できる。そして、保存性、耐久性に優れたカラーパネルを得ることができる。

【0012】

バリアー層を樹脂層と有機EL構造体との間に積層することにより、樹脂層成分の有機EL構造体への拡散を防止して、素子の劣化を防ぐことができる。また、有機EL素子は水分に非常に弱いので、バリアー層は有機EL構造体を樹脂層および、カラーフィルタ層および/または蛍光変換層から発生するアウトガスや水分等からも保護し、素子の保存性、耐久性を向上させる。

40

【0013】

バリアー層は、シリコン窒化酸化物により形成され、その組成を SiO_xN_y と表したとき、OおよびNのモル比を表すx、yは、

$x = 1.97 \sim 0.80$ 、好ましくは $x = 1.75 \sim 0.80$

$y = 0.02 \sim 0.80$ 、好ましくは $y = 0.17 \sim 0.80$

である。

【0014】

50

このように、シリコン窒化酸化物とすることで、シリコン酸化物と比較してステップカバレッジ性が向上し、ピンホールなどの欠陥が少なくなる。

【0015】

また、酸素、および窒素のモル比を表す x 、 y が上記範囲を外れると、可視光域（波長 400 ~ 800 nm）において、吸収を持つようになり、透明性が要求される有機 EL ディスプレイのバリアー層として不適当になってくる。

【0016】

x 、 y がバリアー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てよい。

【0017】

また、バリアー層の膜厚としては、好ましくは 300 nm 以上、より好ましくは 500 ~ 5000 nm、特に 1000 ~ 3000 nm の範囲が好ましい。膜厚が上記範囲より薄いと、バリアー層としての効果が得難くなり、厚すぎると膜応力による剥離や成膜に要する時間が長くなることによる生産性の低下等の問題が生じてくる。

【0018】

バリアー層の膜応力は、上記組成範囲と、下記の成膜方法により適切な範囲に調整することができ、所定の応力以下とすることが好ましい。具体的には $-2 \times 10^9 \sim 3 \times 10^9$ dy n / cm² が好ましく、より好ましくは $-5 \times 10^8 \sim 7 \times 10^8$ dy n / cm² 以上である。膜応力が大きすぎると、膜の剥離現象等を生じやすくなる。膜応力は、成膜時のガス組成や温度条件により調製することができる。

【0019】

バリアー層の形成に際しては、CVD法や、スパッタ法、蒸着法などを用いることが可能であるが、P-CVD (plasma-chemical vapor deposition) 法を用いるとよい。P-CVD法を用いることにより、膜応力の小さいバリアー層を形成することができ、密着性が良く、カバレッジ性が良く、生産効率が高く、組成制御も容易である。

【0020】

用いる原料としては、シリコン酸素源として、TEOS (Tetraethyl orthosilicate: $(C_2H_5O)_4Si$)、シラン (SiH_4)、ジシラン (Si_2H_6)、 $SiCl_4$ 等を挙げることができ、窒素酸素源としては N_2O 、 NH_3 、 N_2 を挙げることができ、窒素源としては N_2 を、酸素源としては O_2 を挙げることができる。

【0021】

また、成膜時に用いる希ガスとしては、Ar、He、Ne、Xe等を挙げることができる。

【0022】

成膜時の圧力としては、好ましくは 30 ~ 150 Pa、投入 RF パワーは、200 ~ 1000 W、基板温度は、好ましくは 120 ~ 220 °C、電極間隔は、10 ~ 60 mm の範囲で調整するとよい。成膜温度が前記範囲より低くなると膜応力が上昇してくる。一方、成膜温度が前記範囲より高くなると、素子を構成する有機材料にダメージが生じてくる。

【0023】

バリアー層表面の平均表面粗さ (R_a) は、2 ~ 50 nm が好ましい。また、最大表面粗さ (R_{max}) は、10 ~ 50 nm が好ましい。バリアー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 (R_a)、最大表面粗さ (R_{max}) を上記範囲内にすることが好ましい。

【0024】

また、バリアー層の発光光の透過率が 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。

10

20

30

40

50

【0025】

本発明の素子は、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上に好ましくは樹脂層を有する。

【0026】

基板とその上の蛍光変換層および／またはカラーフィルター層とを樹脂層で覆い、平坦化の方が望ましいが、工程数を削減し、コストダウンを図る目的で樹脂層を設けない構造にすることも可能である。

【0027】

樹脂層は熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂であり、熱硬化型樹脂が硬化の際の熱によって有機層表面がより平坦化されるので好ましい。中でも、アクリル樹脂が特に好ましい。樹脂層は、一種を用いても、二種以上を併用してもかまわない。樹脂層は、通常、基板、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上に塗布し、熱硬化または紫外線硬化して成膜する。通常、熱硬化型樹脂の硬化温度は140～180 程度である。紫外線硬化型樹脂の場合、通常、積算光量が1000～10000mJとなるようにUV光を照射する。

【0028】

また、樹脂層の発光光の透過率が90%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。

【0029】

また、樹脂層上面と基板との距離は、本発明の効果が得られれば特に制限されない。

【0030】

本発明の有機ELカラーディスプレイの構成例を図1に示す。図1に示される有機ELカラーディスプレイは、基板1上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層2と、樹脂層3と、バリアー層4と、有機EL構造体5とを順次有する。蛍光変換層および／またはカラーフィルター層2は、必要に応じて、二層以上であってもよい。

【0031】

本発明の有機ELカラーディスプレイは、発光した光を蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を通して基板側から取り出すので、基板材料としては、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。

【0032】

有機EL構造体は、通常、蛍光変換層を使用する場合は、発光色が青緑色で、波長帯域の極大波長は400～550nm程度である。なお、発光ピークは2つ以上であってもかまわない。

【0033】

蛍光変換層を使用しない場合は、発光色は白～黄白色であって発光ピークは2つ以上であり、波長帯域の極大波長は400～620nm程度である。

【0034】

本発明の有機ELカラーディスプレイで、蛍光変換層を使用する場合は、緑および青色発光部は、青緑色発光の有機EL構造体と、緑色透過層または青色透過層との組み合わせにより得られる。赤色発光部は、青緑色発光の有機EL構造体と、この有機EL構造体の青緑発光を赤色に近い波長に変換する蛍光変換層と、赤色透過層との組み合わせにより得ることができる。つまり、青緑色発光で不足する赤色方向の波長の光を蛍光変換フィルターで補うことにより、単一発光色の発光層のみで、カラーディスプレイを得ることができる。蛍光変換層を使用しない場合は、白～黄白色の発光色であって、青と黄色の発光ピークをもち、カラーフィルターで青と緑と赤の光を得ることができる。

【0035】

青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層とにはカラーフィルターを用いることが好ましい。カラーフィルター層には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し

10

20

30

40

50

、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。このときカットする光は、緑の場合 560 nm 以上の波長の光および 480 nm 以下の波長の光であり、青の場合 490 nm 以上の波長の光であり、赤の場合 580 nm 以下の波長の光である。このようなカラーフィルターを用いて、NTSC 標準、あるいは現行の CRT の色度座標に調整することが好ましい。このような色度座標は、一般的な色度座標測定器、例えばトプコン社製の BM-7、SR-1 等を用いて測定できる。カラーフィルター層の厚さは 0.5 ~ 20 μ m 程度とすればよい。

【0036】

また、誘導体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0037】

本発明の蛍光変換層は、EL 発光の光を吸収し、蛍光変換層中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の変換を行うものである。組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0038】

蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL 発光波長域に吸収が強いことが好ましい。具体的には、蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{max} が 580 ~ 630 nm である蛍光物質が好ましい。実際には、レーザー用色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物等を用いればよい。

【0039】

バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィ、印刷等で微細なパターンニングができるようなものが好ましい。また、陽電極である ITO、IZO の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0040】

光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。光吸収材料は、蛍光材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

【0041】

このような蛍光変換フィルター層を用いることによって、CIE 色度座標において好ましい x、y 値が得られる。また、蛍光変換フィルター層の厚さは 0.5 ~ 20 μ m 程度とすればよい。

【0042】

次に、本発明の有機 EL カラーディスプレイを構成する有機 EL 構造体について説明する。有機 EL 構造体 5 は、図 1 に示したように、バリアー層 4 上に積層される。その構成の一例を示すと、有機 EL 構造体は、透明電極である陽電極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰電極を順次有する。

【0043】

本発明の有機 EL 構造体は、上記例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば、電子注入・輸送層を省略し、あるいは発光層と一体としたり、正孔注入輸送層と発光層および電子注入層と発光層とを混合してもよい。

【0044】

陰電極および陽電極は蒸着法やスパッタ法等により、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜することができる。これらの膜は、それぞれ、必要に応じてマスク蒸着、または、膜形成後にエッチングするなどの方法でパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。

【0045】

陰電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行うために、低仕事関数の物質として、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、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 成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えば Ag・Mg (Ag :

10

20

30

40

50

1 ~ 20 at %)、Al・Li (Li : 0.3 ~ 14 at %)、In・Mg (Mg : 50 ~ 80 at %)、Al・Ca (Ca : 5 ~ 20 at %)、LiF、Li₂O 等が好ましい。

【0046】

また、これら電子注入性を有する材料と、Al等安価で高い導電率を有する金属材料とを組み合わせることで陰電極としてもよい。

【0047】

また、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よく、0.1 nm以上、好ましくは1 nm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100 ~ 500 nm程度とすればよい。

10

【0048】

電極成膜後に、陰電極の構成材料成分の酸化物、窒化物あるいは炭化物の1種以上、あるいは/およびAl等の金属材料、SiO_x等の無機材料、テフロン(登録商標)等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。この保護膜は、透明でも不透明であってもよい。水分や酸素、あるいは有機溶媒の進入を防止するため、保護膜の厚さは50 ~ 1200 nm程度とする。保護層の形成方法については特に限定するものではなく、蒸着等でもスパッタ法、P-CVD法でもよい。このような保護膜を設けることにより、陰電極の酸化等がさらに防止され、有機EL素子を長期間安定に駆動することができる。

【0049】

さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

20

【0050】

本発明において、陽電極として用いられる透明電極は、好ましくは発光した光の透過率が80%以上、特に90%以上となるように陽電極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、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)、ZnO、SnO₂、In₂O₃などを陽電極に用いることが好ましい。

【0051】

また、陽電極の厚さは10 ~ 500 nm程度とすることが好ましい。素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして、20 ~ 80 Ω/□(膜厚50 ~ 300 nm)のITOが挙げられる。実際に使用する場合には、ITO等の陽電極界面での反射による干渉効果が、光取り出し効率や色純度を十分に満足するように、電極の膜厚や光学定数を設定すればよい。

30

【0052】

本発明において、基板はガラスや樹脂等の光透過性を有し、所定の強度を有する材料を使用することができる。また、本発明のバリア層を用いることにより、基板構成成分からの汚染もある程度抑制することができるので、アルカリ成分などを含有する基板材料も用いることができる。

40

【0053】

さらに、本発明の素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0054】

基板に蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0055】

次に、本発明の有機EL構造体に設けられる有機物層について述べる。

【0056】

発光層は、正孔(ホール)および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結

50

合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には電子・正孔両キャリアーに対して、安定で、かつ蛍光強度の強い化合物を用いることが好ましい。

【0057】

正孔注入層は、陽電極からの正孔の注入を容易にする機能を有し、正孔輸送層は、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電荷注入層、電荷輸送層とも称される。

【0058】

電子注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなどに設けられ、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する。

【0059】

正孔注入層、正孔輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0060】

なお、電子注入輸送層は、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0061】

発光層の厚さ、正孔注入層と正孔輸送層とを併せた厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～100nm程度とすることが好ましい。

【0062】

正孔注入層、正孔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もしくは1/10～10倍程度とすればよい。正孔注入層、正孔輸送層の厚さ、および、電子注入層と電子輸送層とを分ける場合のそれぞれの厚さは、注入層は1nm以上、輸送層は20nm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100nm程度、輸送層で100nm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。

【0063】

また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0064】

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怪物質を含有させる。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ェン、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ールエテン誘導体等を用いることができる。

【0065】

また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせ使用することも好ましく、ドープバ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る化合物の含有量は0.01～20質量%、さらには0.1～15質量%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせ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。

【0066】

また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミ

10

20

30

40

50

ニウム等の有機金属錯体、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、キノリン誘導体、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。

【0067】

上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ね備え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。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0068】

なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

10

【0069】

また、正孔注入層・正孔輸送層には、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、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、テトラアリールベンジシン化合物(テトラアリールジアミンないしテトラフェニルジアミン：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2種以上を併用してもよく、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。

20

【0070】

正孔輸送層と正孔注入層は、上記の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順にすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。正孔注入層・正孔輸送層も、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよい。

30

【0071】

正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、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表面粗さRaが70nm以下の均質な薄膜が得られる。表面粗さRaが70nm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。

40

【0072】

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。また、真空中で連続し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、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0073】

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、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0074】

50

本発明の有機EL構造体は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、5～20V程度とされる。

【0075】

【実施例】

〔実施例1〕

コーニング社製1737ガラス基板上に、青色透過層、緑色透過層、赤色透過層として、フジフィルムオーリン社製のカラーフィルターで、カット光が青は490nm以上の波長の光、緑は560nm以上の波長の光および480nm以下の波長の光、赤は580nm以下の波長の光であるものを用い、蛍光変換層として、蛍光スペクトルの発光極大波長（ $\lambda_{max} = 610\text{nm}$ ）半値幅が70nmである、BASF社製ルモーゲンとフジフィルムオーリン社製のCTを混合したものを用いてパターン形成した。 10

【0076】

さらに、その上に紫外線硬化型アクリル樹脂でパターン形成した。

【0077】

次いで、P-CVD成膜法でバリアー膜を組成 SiO_xN_y （モル比）： $x = 1.77$ 、 $y = 0.26$ 、として成膜速度 330nm/min で 1000nm の厚さに成膜した。このときのガスは SiH_4 を 150SCCM 、 N_2O を 300SCCM 、 N_2 を 3000SCCM として、圧力は 90Pa とした。また、温度は 200°C で投入電力は 600W （高周波 13.56MHz ）、GAPは 33mm とした。得られたバリアー層の膜応力は $-2 \times 10^8\text{dyn/cm}^2$ であった。 20

【0078】

次に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚 85nm で $320\text{ドット} \times 240\text{ライン}$ の画素（一画素 $210 \times 210\mu\text{m}$ ）を構成するように成膜、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、中性洗剤を用いて超音波洗浄し、乾燥後、 W/O_3 洗浄を行った。

【0079】

次いで、基板を真空成膜室に移動し、真空蒸着の基板ホルダに固定して、槽内を $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。そして $4, 4', 4''$ -トリス（ N -（3-メチルフェニル）- N -フェニルアミン）トリフェニルジアミン（ m -MTDA）を蒸着速度 0.2nm/sec で 40nm の厚さに蒸着し、ホール注入層とした。 30

【0080】

次に、減圧状態を保ったまま、 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（以下、TPD）を蒸着速度 0.2nm/sec で 35nm の厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0081】

次に、減圧状態を保ったまま、トリス-（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）を蒸着速度 0.2nm/sec で 50nm の厚さに蒸着し、電子注入・輸送・発光層とした。これら有機層の全体の厚みは 130nm であった。

【0082】

次いで、このEL素子基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、 $\text{Ag} \cdot \text{Mg}$ をターゲットとして、DCスパッタ法により、陰電極を成膜速度 10nm/min で 150nm の厚さに成膜した。このときのスパッタガスはArを用い、ガス圧は 1Pa とした。また、投入電力は 100W 、基板・ターゲット間は 8cm であった。 40

【0083】

さらに、減圧を保ったまま、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力 0.3Pa にてAl保護層を 200nm の厚さに成膜した。このときのスパッタガスはArを用い、ガス圧は 1Pa とした。また、投入電力は 500W 、ターゲットの大きさは 4cm 径、基板・ターゲット間は 9cm とした。

【0084】

このようにして作製した有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、 10mA/cm^2 50

m^2 の一定電流密度で連続駆動させた。有機 EL 構造体は、 8.5 V 、 450 cd/m^2 の青緑色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ）の発光が確認できた。青色発光部は、輝度 171 cd/m^2 で CIE 色度座標が $x = 0.129$ 、 $y = 0.130$ 、緑色発光部は、輝度 320 cd/m^2 で CIE 色度座標が $x = 0.32$ 、 $y = 0.59$ 、赤色発光部は、輝度 75 cd/m^2 で CIE 色度座標が $x = 0.64$ 、 $y = 0.33$ の発光色が得られた。

【0085】

次いで、この有機 EL カラーディスプレイを、大気中、温度 85°C で 100 時間保存した後、 10 mA/cm^2 の一定電流密度で駆動させ、表示欠陥である非発光点（以下、ダークスポット）の大きさ $30 \mu\text{m}$ 以上のものを測定した。その個数を表 1 に示す。また、波長 460 nm におけるバリアー層の光透過率を表 2 に示す。 10

【0086】

〔実施例 2〕

バリアー層の膜厚を 2000 nm にした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1、2 に示す。

【0087】

〔実施例 3〕

バリアー層の膜厚を 5000 nm にした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-7 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1、2 に示す。 20

【0088】

〔実施例 4〕

バリアー層の膜厚が 300 nm にした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-2.2 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1、2 に示す。

【0089】

〔実施例 5〕

バリアー層の膜厚を 600 nm にした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-2.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1、2 に示す。 30

【0090】

〔実施例 6〕

バリアー層の膜厚を 1000 nm にし、バリアー層の組成が SiO_xN_y ($x = 1.97$ 、 $y = 0.02$) にした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-2.5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1、2 に示す。

【0091】

〔実施例 7〕

バリアー層の膜厚を 1000 nm にし、バリアー層の組成が SiO_xN_y ($x = 0.80$ 、 $y = 0.80$) にした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1、2 に示す。 40

【0092】

〔実施例 8〕

実施例 1 において樹脂層を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして素子を得て評価した。結果を表 1 に示す。

【0093】

〔比較例 1〕

バリアー層の膜厚を 100 nm にした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL カラーディス 50

プレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1 , 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

〔 比較例 2 〕

バリアー層の膜厚を 2 0 0 n m にし、バリアー層の成膜法をスパッタ法でした他は、実施例 1 と同様にして有機 E L カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1 , 2 に示す。

【 0 0 9 5 】

〔 比較例 3 〕

バリアー層の膜厚を 1 0 0 0 n m にし、バリアー層の組成が SiO_xN_y ($x = 2.00$ 、 $y = 0$) にした他は、実施例 1 と同様にして有機 E L カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1 , 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

〔 比較例 4 〕

バリアー層の膜厚を 1 0 0 0 n m にし、バリアー層の組成が SiO_xN_y ($x = 0.20$ 、 $y = 1.20$) にした他は、実施例 1 と同様にして有機 E L カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1 , 2 に示す。

【 0 0 9 7 】

〔 比較例 5 〕

バリアー層成膜時の温度を 5 0 にした他は、実施例 1 と同様にして有機 E L カラーディスプレイを得て、実施例 1 と同様にして評価した。得られたバリアー層の膜応力は $-9 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であった。結果を表 1 , 2 に示す。

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

10

20

表 1

サンプル	バリアー層			85℃保存試験 ダークスポット個数			
	x	y	膜厚(nm)	初期	100 時間後	500 時間後	1000 時間後
実施例 1	1.77	0.26	1000	0	0.34	0.67	0.75
実施例 2	1.77	0.26	2000	0	0.25	0.25	0.25
実施例 3	1.77	0.26	5000	0	0	0	0
実施例 4	1.77	0.26	300	0.70	1.55	4.53	6.11
実施例 5	1.77	0.26	600	0.23	1.02	1.78	2.07
実施例 6	1.97	0.02	1000	0	1.29	3.29	5.56
実施例 7	0.80	0.80	1000	0	0.25	0.51	0.62
実施例 8	1.77	0.26	1000	0.35	1.38	2.95	4.35
比較例 1	1.77	0.26	100	1.38	7.44	19.45	34.23
比較例 2	1.77	0.26	200	50	341	869	1034
比較例 3	2.00	0	1000	0	5.6	14.56	23.63
比較例 4	0.20	1.20	1000	0	0.20	0.40	0.52
比較例 5	1.77	0.26	1000	—	—	—	—

比較例 5 は膜剥離のためダークスポット測定不能

10

20

30

【 0 0 9 9 】

【 表 2 】

表 2	
サンプル	光透過率:@460nm (%)
実施例 1	99.0
実施例 2	98.5
実施例 3	98.0
実施例 4	99.5
実施例 5	99.0
実施例 6	99.3
実施例 7	97.0
実施例 8	99.0
比較例 1	99.5
比較例 2	99.5
比較例 3	99.5
比較例 4	87.3
比較例 5	—

比較例 5 は膜剥離のため測定不能。

10

20

30

40

50

【0100】

表 1 からバリアー層の膜厚が 100 nm では、85 保存試験 1000 時間後にダークスポット発生個数が 34.23 個になっており、その大きさは 30 μm よりも大きい、発光ドットの大きさに相当し、ドット欠陥として肉眼で認識できるレベルとなってしまう。一般的には 1 パネル当たり数個までのドット欠陥は不良と見なされないが、10 数個以上のドット欠陥は不良とする。したがって、膜厚 300 nm 以上ではダークスポット発生個数から良品と見なされる。また、比較例 3 のように膜厚が 1000 nm であっても、膜の組成で窒素の割合が低いとダークスポット発生個数が多くなる。また、比較例 4 のように窒素割合が高くなると吸収を持つようになるため、透過率が低下してしまう。また、比較例 5 のように、成膜時の温度を低くするとバリアー層の膜応力が高くなり、膜剥離を起こすことがある。

【0101】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、ダークスポットの少ない高品位な発光を維持でき、保存性、耐久性に優れた有機 EL カラーディスプレイを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

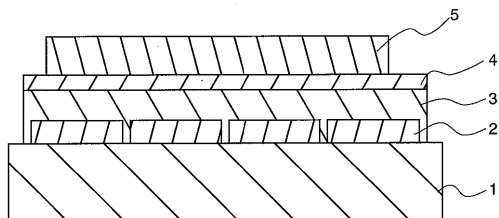
【図 1】本発明の有機 EL カラーディスプレイの基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 フィルター層

- 3 樹脂層
- 4 バリヤー層
- 5 有機EL構造体

【図1】



专利名称(译)	有机EL彩色显示屏		
公开(公告)号	JP2004039468A	公开(公告)日	2004-02-05
申请号	JP2002195573	申请日	2002-07-04
[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株式会社		
[标]发明人	安川浩司 荒井三千男 高橋利成		
发明人	安川 浩司 荒井 三千男 高橋 利成		
IPC分类号	H05B33/12 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/12.E H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/BB06 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/DD90 3K107/EE22 3K107/EE24 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/FF02 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/GG03		
代理人(译)	石井洋一		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机EL彩色显示器，该彩色显示器能够保持高质量的发光并且几乎没有黑斑，并且具有出色的存储稳定性和耐久性。

在基板1上依次设置含有荧光物质的荧光转换层和/或滤色器层，树脂层3，阻挡层4和有机EL结构5，并且该树脂层 构成3的树脂材料是热固性树脂或紫外线固化树脂，并且阻挡层4的组成是 SiO_xN_y （ $x = 1.97$ 至 0.80 ， $y = 0.02$ 至 0.80 ）这是有机EL彩色显示器。 [选型图]图1

