

(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2010-27429

(P2010-27429A)

(43) 公開日 平成22年2月4日 (2010. 2. 4)

|                             |              |             |
|-----------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I          | テーマコード (参考) |
| <b>H05B 33/02 (2006.01)</b> | H05B 33/02   | 3K107       |
| <b>H05B 33/10 (2006.01)</b> | H05B 33/10   |             |
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b> | H05B 33/14 A |             |
| <b>H05B 33/04 (2006.01)</b> | H05B 33/04   |             |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

|           |                              |          |                    |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-188376 (P2008-188376) | (71) 出願人 | 306037311          |
| (22) 出願日  | 平成20年7月22日 (2008. 7. 22)     |          | 富士フイルム株式会社         |
|           |                              |          | 東京都港区西麻布2丁目26番30号  |
|           |                              | (74) 代理人 | 100079049          |
|           |                              |          | 弁理士 中島 淳           |
|           |                              | (74) 代理人 | 100084995          |
|           |                              |          | 弁理士 加藤 和詳          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100085279          |
|           |                              |          | 弁理士 西元 勝一          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100099025          |
|           |                              |          | 弁理士 福田 浩志          |
|           |                              | (72) 発明者 | 三島 雅之              |
|           |                              |          | 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 |
|           |                              |          | 富士フイルム株式会社内        |

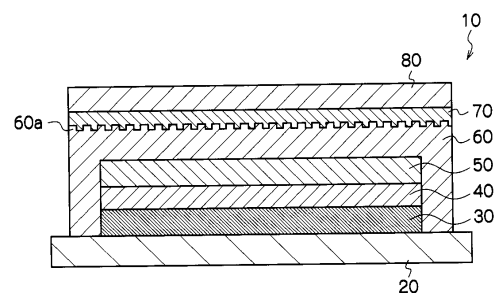
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光パネル及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】光散乱層を別途設けずに、光取り出し効率が向上した有機電界発光パネル及びその製造方法を提供する。

【解決手段】支持基板20と、下部電極30と、少なくとも発光層を含む有機層40と、上部電極50と、屈折率が1.7～3.0の範囲にあり、かつ、光取り出し側の最表面に表面粗さRaが、10nm以上10μm以下の凹凸構造60aが形成されている無機層60と、接着層70と、光取り出し基板80と、が順次積層されている有機電界発光パネル10。好ましくは、無機層が複数の層を積層して構成されており、光取り出し側の最表面を含む層が、屈折率が2.1以上3.0以下となる高屈折率層であり、他の少なくとも一層が、高屈折率層よりもガスバリア性が高いガスバリア層である。また、好ましくは、接着層の屈折率が1.3以上1.6以下である。



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持基板と、  
前記支持基板上に配置された下部電極と、  
前記下部電極上に配置され、少なくとも発光層を含む有機層と、  
前記有機層上に配置された上部電極と、  
前記上部電極上に配置され、屈折率が 1.7 ~ 3.0 の範囲にあり、かつ、光取り出し側の最表面に表面粗さ  $R_a$  が、10 nm 以上 10  $\mu$ m 以下の凹凸構造が形成されている無機層と、  
前記無機層上に配置された接着層と、  
前記接着層を介して前記無機層に接着された光取り出し基板と、を有することを特徴とする有機電界発光パネル。

10

## 【請求項 2】

前記無機層が複数の層を積層して構成されており、該無機層を構成する複数の層のうち、前記光取り出し側の最表面を含む層が、屈折率が 2.1 以上 3.0 以下となる高屈折率層であり、他の少なくとも一層が、前記高屈折率層よりもガスバリア性が高いガスバリア層であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光パネル。

## 【請求項 3】

前記ガスバリア層が、 $SiON$  又は  $SiN$  からなることを特徴とする請求項 2 に記載の有機電界発光パネル。

20

## 【請求項 4】

前記高屈折率層が、 $TiO_2$  又は  $ZnS$  からなることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の有機電界発光パネル。

## 【請求項 5】

前記接着層の屈折率が、1.3 以上 1.6 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載の有機電界発光パネル。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載の有機電界発光パネルを製造する方法であって、

30

前記上部電極上に無機膜を成膜する工程と、  
前記無機膜の光取り出し側となる最表面をスパッタリングすることにより前記凹凸構造を付与する工程と、を含むことを特徴とする有機電界発光パネルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機電界発光パネル及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、有機電界発光素子（以下、有機 EL 素子という場合がある。）を用いた発光装置が開発されている。例えば、ガラス等の支持基板上に、下部電極、少なくとも発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス（EL）層、上部電極を順次積層し、大気中の酸素や水分から有機 EL 素子を保護するため、ガラス等の封止基板によって封止する。両電極の引出配線（端子）を介して外部の配線と接続し、電界を印加することにより、電極間に挟まれた領域の発光層において正孔と電子が再結合して発光する。

40

## 【0003】

このような有機電界発光素子を備えた装置では、一般的に、発光層で生じた光を支持基板側から取り出すボトムエミッションタイプと、封止基板から取り出すトップエミッションタイプがあるが、いずれのタイプにせよ、発光層からの光を取り出す効率を上げるため、光取り出し側に光散乱層等を設けることが提案されている。

例えば、アルミナなどの光散乱粒子を樹脂中に分散させた光散乱層を光取り出し側に設

50

けた有機EL多色ディスプレイパネルが提案されている（特許文献1参照）。

また、エレクトロルミネッセンス層の光取り出し側に高屈折率層と透明基板を設け、さらに高屈折率層と透明基板のそれぞれの光取り出し側の面に、熱硬化性樹脂等に酸化チタンなどの粒子を分散させた光散乱層を設けたり、ブラスト処理によって凹凸を設けることで光散乱機能を付与することが提案されている（特許文献2参照）。

【特許文献1】特開2007-273397号公報

【特許文献2】特開2006-286616号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

本発明は、光散乱層を別途設けずに、光取り出し効率が向上した有機電界発光パネル及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するため、本発明では以下の有機電界発光パネル及びその製造方法が提供される。

<1> 支持基板と、

前記支持基板上に配置された下部電極と、

前記下部電極上に配置され、少なくとも発光層を含む有機層と、

前記有機層上に配置された上部電極と、

20

前記上部電極上に配置され、屈折率が1.7~3.0の範囲にあり、かつ、光取り出し側の最表面に表面粗さRaが、10nm以上10μm以下の凹凸構造が形成されている無機層と、

前記無機層上に配置された接着層と、

前記接着層を介して前記無機層に接着された光取り出し基板と、を有することを特徴とする有機電界発光パネル。

<2> 前記無機層が複数の層を積層して構成されており、該無機層を構成する複数の層のうち、前記光取り出し側の最表面を含む層が、屈折率が2.1以上3.0以下となる高屈折率層であり、他の少なくとも一層が、前記高屈折率層よりもガスバリア性が高いガスバリア層であることを特徴とする<1>に記載の有機電界発光パネル。

30

<3> 前記ガスバリア層が、SiON又はSiNからなることを特徴とする<2>に記載の有機電界発光パネル。

<4> 前記高屈折率層が、TiO<sub>2</sub>又はZnSからなることを特徴とする<2>又は<3>に記載の有機電界発光パネル。

<5> 前記接着層の屈折率が、1.3以上1.6以下であることを特徴とする<1>~<4>のいずれかに記載の有機電界発光パネル。

<6> <1>~<5>のいずれかに記載の有機電界発光パネルを製造する方法であって、

前記上部電極上に無機膜を成膜する工程と、

前記無機膜の光取り出し側となる最表面をスパッタリングすることにより前記凹凸構造を付与する工程と、を含むことを特徴とする有機電界発光パネルの製造方法。

40

【発明の効果】

【0006】

光散乱層を別途設けずに、光取り出し効率が向上した有機電界発光パネル及びその製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、添付の図面を参照しながら、本発明に係る有機電界発光パネル及びその製造方法について説明する。

図1は、本発明に係る発光パネルの構成を概略的に示している。この有機電界発光パネ

50

ル 10 は、支持基板 20 と、支持基板 20 上に配置された下部電極 30 と、下部電極 30 上に配置され、少なくとも発光層を含む有機層 40 と、有機層 40 上に配置された上部電極 50 と、上部電極 50 上に配置された無機層 60 と、無機層 60 上に配置された接着層 70 と、接着層 70 を介して無機層 60 に接着された光取り出し基板 80 と、を有している。そして、無機層 60 は、屈折率が 1.7 ~ 3.0 の範囲にあり、光取り出し側の最表面には凹凸構造 60a が形成されており、表面粗さ Ra が、10 nm 以上 10 μm 以下となっている。

有機層 40 に含まれる発光層で生じた光は、上部電極 50、無機層 60、接着層 70、及び光取り出し基板 80 を介して外側に取り出される。そして、この有機電界発光パネル 10 では、無機層 60 が封止層及び光散乱層として機能し、高い光取り出し効率が發揮することができる。

10

以下、各構成部材及び製造方法について説明する。

#### 【0008】

##### < 支持基板 >

支持基板 20 は、その上に形成される有機 EL 素子を支持することができる強度を有するものを使用する。例えば、ジルコニア安定化酸化イットリウム (YSZ)、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)等の有機材料が挙げられる。

20

#### 【0009】

支持基板 20 としてガラスを用いる場合、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。ソーダライムガラスを用いる場合には、シリカなどのバリアコートをしたものを使用することが好ましい。

#### 【0010】

有機材料からなる支持基板 20 を用いる場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。特にプラスチック製の支持基板 20 を用いる場合には、水分や酸素の透過を抑制するため、支持基板 20 の片面又は両面に透湿防止層又はガスバリア層を設けることが好ましい。透湿防止層又はガスバリア層の材料としては、窒化珪素、酸化珪素、酸窒化珪素、酸化アルミニウムなどの無機物、これら無機物とアクリル系樹脂などの有機物との積層体を好適に用いることができる。透湿防止層又はガスバリア層は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

30

また、熱可塑性の支持基板を用いる場合には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

#### 【0011】

支持基板 20 の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機 EL 素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、支持基板 20 の形状としては、取り扱い性、有機 EL 素子の形成容易性等の観点から、板状であることが好ましい。支持基板 20 の構造は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。また、支持基板 20 は、単一部材で構成されていてもよいし、2 つ以上の部材で構成されていてもよい。

40

#### 【0012】

なお、本発明に係る有機電界発光パネル 10 はトップエミッションタイプであり、支持基板 20 側から発光を取り出す必要がないため、例えば、ステンレス、Fe、Al、Ni、Co、Cu やこれらの合金等の金属基板やシリコン基板を用いてもよい。金属製の支持基板であれば、厚みが薄くても、強度が高く、大気中の水分や酸素に対して高いガスバリア性を有するものとなる。なお、金属製の支持基板を用いる場合には、支持基板 20 と下部電極 30 との間に電気絶縁性を確保するための絶縁膜を設ければよい。

#### 【0013】

50

## &lt; 電極 &gt;

下部電極 30 と上部電極 50 は、一方を陽極とし、他方を陰極とする。少なくとも発光層を含む有機層 40 を介して両電極 30, 50 が対向配置され、両電極 30, 50 間に電界を印加することで電極 30, 50 間に挟まれた発光層を発光させることができる。発光層の光は上部電極 50 側から取り出されるため、少なくとも上部電極 50 は発光層の光に対する透過性を有するように電極材料及び厚みを選択して形成する。上部電極 50 の光透過率は 60% 以上が好ましく、70% 以上がより好ましい。一方、下部電極 30 は発光層からの光を透過する必要はなく、光反射性を有することが好ましい。

## 【0014】

## - 陽極 -

陽極は、有機層に正孔を供給する電極としての機能を有するものであれば、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機 EL 素子の用途、目的等に応じて公知の電極材料から適宜選択することができる。

陽極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物が好適に挙げられる。具体例として、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫 (ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) 等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらと ITO との積層物などが挙げられる。

本発明の発光パネル 10 では、発光層から発せられる光を上部電極 50 側から取り出すため、上部電極 50 を陽極とする場合は、光透過性が高い材料により構成することが好ましい。上記材料の中で好ましいのは導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からは ITO が好ましい。

## 【0015】

陽極を形成する方法としては、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマ CVD 法等の化学的方式が挙げられ、陽極を構成する材料との適性等を考慮して適宜選択すればよい。例えば、陽極材料として ITO を用いる場合には、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って陽極を形成することができる。

陽極を形成する位置は、有機 EL 素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができ、下部電極 30 とする場合は支持基板 20 上に、あるいは上部電極 50 とする場合は有機層 40 上に、全体に形成してもよいし、一部に形成してもよい。

## 【0016】

陽極を形成する際のパターンニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよい。また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等を行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

## 【0017】

陽極の厚みは、陽極を構成する材料等に応じて適宜選択すればよいが、通常は 10 nm ~ 50  $\mu$ m 程度であり、50 nm ~ 20  $\mu$ m が好ましい。

また、陽極の抵抗値は、有機層 40 に確実に正孔を供給するために、 $10^3$  / 以下が好ましく、 $10^2$  / 以下がより好ましい。

## 【0018】

例えば、透明陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊 (1999) に詳述があり、ここに記載されている事項を本発明でも適用することができる。例えば、耐熱性の低いプラスチック製の支持基板を用いる場合は、支持基板 20 の耐熱性等の観点から、ITO 又は IZO を使用し、150 以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

## 【0019】

10

20

30

40

50

- 陰極 -

陰極は、通常、有機層 40 に電子を注入する電極としての機能を有し、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機 EL 素子の用途、目的等に応じて公知の電極材料の中から適宜選択することができる。陰極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。具体例としてアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Cs 等）、アルカリ土類金属（たとえば Mg、Ca 等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - 銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは 1 種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点から、2 種以上を好適に併用することができる。

10

【0020】

これらの中でも、陰極を構成する材料としては、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点でアルミニウムを主体とする材料が好ましい。アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと 0.01 ~ 10 質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物（例えば、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金など）をいう。なお、陰極の材料については、例えば、特開平 2 - 15595 号公報及び特開平 5 - 121172 号公報に詳述されており、これらの公報に記載の材料は本発明においても適用することができる。

20

【0021】

陰極の形成方法については特に制限はなく、公知の方法に従って形成することができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD 法、プラズマ CVD 法等の化学的方式などの中から、陰極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って形成することができる。例えば、陰極の材料として金属等を選択する場合には、その 1 種又は 2 種以上を同時に又は順次、スパッタ法等に従って陰極を形成することができる。

【0022】

陰極の厚みは、陰極を構成する材料や光の取り出し方向に応じて適宜選択すればよく、通常は 1 nm ~ 5 μm 程度である。

30

【0023】

陰極を形成するに際してのパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよい。また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等によって行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

陰極の形成位置は特に制限はなく、下部電極 30 とする場合は支持基板 20 上に、あるいは上部電極 50 とする場合は有機層 40 上に、全体に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

【0024】

陰極と有機層 40 との間に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を 0.1 ~ 5 nm の厚みで形成してもよい。この誘電体層は、一種の電子注入層と解することもできる。誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

40

【0025】

< 有機層 >

有機層 40 は、少なくとも発光層を含み、下部電極 30 と上部電極 50 との間に配置された構成を有する。

陽極、有機層、及び陰極を含む有機 EL 素子は、例えば、以下のような層構成を採用することができるが、以下の層構成に限定されず、目的等に応じて適宜決めればよい。

【0026】

・ 陽極 / 発光層 / 陰極

50

- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔輸送層 / ブロック層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔輸送層 / ブロック層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / ブロック層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / ブロック層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

#### 【 0 0 2 7 】

いずれの層構成でも、下部電極 30 と、有機層 40 と、上部電極 50 とが重なっている領域が発光することになる。従って、例えば、R、G、Bの画素が支持基板 20 上の縦横に配列するように、各色に対応した発光層をパターンニングすることでフルカラー表示させることもできる。

#### 【 0 0 2 8 】

有機層 40 を構成する発光層以外の層としては、前述したように、正孔輸送層、電子輸送層、電荷ブロック層、正孔注入層、電子注入層等の各層が挙げられる。好ましい層構成として、例えば、陽極側から、正孔輸送層、発光層、電子輸送層の順に積層されている態様が挙げられ、さらに、例えば正孔輸送層と発光層との間、又は、発光層と電子輸送層との間に、電荷ブロック層等を有していてもよい。陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を有してもよく、陰極と電子輸送層との間には電子注入層を有してもよい。また、各層は複数の二次層に分かれていてもよい。

有機層 40 を構成する各層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法等いずれによっても形成することができる。

また、有機層 40 を構成する各層の材質、厚み等は特に限定されず、公知のものから選択することができる。

#### 【 0 0 2 9 】

- 発光層 -

発光層は、発光材料のみで構成されていても良く、ホスト材料と発光材料の混合層とした構成でも良い。発光材料は蛍光発光材料でも燐光発光材料であっても良く、ドーパントは 1 種であっても 2 種以上であっても良い。ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は 1 種であっても 2 種以上であっても良く、例えば、電子輸送性のホスト材料とホール輸送性のホスト材料を混合した構成が挙げられる。さらに、発光層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料を含んでいても良い。

また、発光層は 1 層であっても 2 層以上であってもよく、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明に使用できる蛍光発光材料の例としては、例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8 - キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体などの化合物等が挙げられる。

## 【0031】

また、本発明に使用できる燐光発光材料は、例えば、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体が挙げられる。

遷移金属原子としては、特に限定されないが、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金である。

ランタノイド原子としては、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジウム、ユーロピウム、及びガドリニウムが好ましい。

10

## 【0032】

錯体の配位子としては、例えば、G.Wilkinson等著、Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press社1987年発行、H.Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社1987年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社1982年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

具体的な配位子としては、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ピピリジル、フェナントロリンなど）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトンなど）、カルボン酸配位子（例えば、酢酸配位子など）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

20

## 【0033】

燐光発光材料は、発光層中に、0.1～40質量%含有されることが好ましく、0.5～20質量%含有されることがより好ましい。

## 【0034】

また、発光層に含有されるホスト材料としては、例えば、カルバゾール骨格を有するもの、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するもの及びアリールシラン骨格を有するものや、後述の正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層の項で例示されている材料が挙げられる。

30

## 【0035】

発光層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、1nm～500nmであることが好ましく、5nm～200nmであることがより好ましく、10nm～100nmであることが更に好ましい。

## 【0036】

- 正孔注入層、正孔輸送層 -

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。正孔注入層、正孔輸送層は、具体的には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、カーボン、フェニルアゾールやフェニルアジンを配位子に有するIr錯体に代表される各種金属錯体等を含有する層であることが好ましい。

40

正孔注入層、正孔輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

50



正孔輸送層の厚さとしては、 $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることが更に好ましい。また、正孔注入層の厚さとしては、 $0.1\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることが好ましく、 $0.5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $1\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることが更に好ましい。

正孔注入層、正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0037】

- 電子注入層、電子輸送層 -

電子注入層、電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。電子注入層、電子輸送層は、具体的には、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、等を含む層であることが好ましい。

#### 【0038】

電子注入層、電子輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々 $500\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。

電子輸送層の厚さとしては、 $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、 $0.1\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることが好ましく、 $0.2\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $0.5\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であることが更に好ましい。

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0039】

- 正孔ブロック層 -

正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通ることを防止する機能を有する層である。発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として、正孔ブロック層を設けることができる。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、BA1q等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、BCP等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる。

正孔ブロック層の厚さとしては、 $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0040】

< 無機層 >

無機層60は上部電極50上に設けられており、光取り出し側の最表面に凹凸構造60aが形成されて表面粗さRaが $10\text{ nm}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下となっている。無機層60は、屈折率が $1.7 \sim 3.0$ 、好ましくは $1.7 \sim 2.6$ となる無機材料から構成される。具体的には、窒化珪素、酸化珪素、酸窒化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、硫化亜鉛などが挙げられる。

#### 【0041】

無機層60を形成する方法は特に限定されず、例えば、上記のような無機材料を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラ

10

20

30

40

50

ズマCVD法等の化学的方式等によって成膜する。

なお、無機層60は、少なくとも上部電極50上の光取り出し側の面を覆うように形成すればよいが、光取り出し効率を向上させるとともに、大気中の酸素や水分による電極30、50及び有機層40の劣化をより効果的に抑制するため、図1に示すように電極30、50及び有機層40の側面も覆うように成膜することが好ましい。

#### 【0042】

成膜後、無機層60の光取り出し側の最表面に、スパッタリング（いわゆる逆スパッタ）、エッチング等を施すことによって凹凸構造を付与することができる。特に、下部有機EL層の保護の観点から、無機層60の最表面をスパッタリングすることによって凹凸構造60aを付与することが好ましい。無機層60の最表面をスパッタリングするときの反応ガスとしては、例えばアルゴンガス、窒素ガス等を用いることができる。

10

#### 【0043】

無機層60は一層に限定されず、封止特性（ガスバリア性）、光取り出し特性（光透過性及び光散乱性）、応力緩和特性等、特性が異なる無機膜を複数積層して構成してもよい。例えば、無機層を構成する複数の層のうち、光取り出し側の最表面を含む層を、屈折率が高い高屈折率層とし、他の少なくとも一層を、最表面の高屈折率層よりもガスバリア性が高いガスバリア層とすれば、光取り出し特性と封止特性の両方に確実に優れた発光パネルを得ることができる。

なお、いずれの無機層も屈折率が1.7～3.0の範囲となるようにするが、光取り出し効率をより向上させるため、光取り出し側の最表面を含む無機層は屈折率がより高いことが好ましく、高屈折率層は屈折率が2.1以上3.0以下となることが好ましい。例えば、光取り出し側の最表面となる無機層をTiO<sub>2</sub>又はZnSで成膜すれば、屈折率が高く、光取り出し効率がより向上するほか、成膜後、スパッタリングによって凹凸加工し易い点で有利である。

20

一方、ガスバリア層は、緻密性及びガスバリア性の観点から、SiON又はSiNで成膜することが好ましい。

#### 【0044】

図2は、特性の異なる複数の層61、62、63、64によって無機層60を構成した一例を概略的に示している。例えば、封止特性の高いSiN（屈折率：2.0）からなる層61、応力緩和作用が高いSiON（屈折率1.7～1.8）からなる層62、封止特性の高いSiN（屈折率：2.0）からなる層63、屈折率が大きいTiO<sub>2</sub>又はZnS（屈折率2.4～2.6）からなる層64が順次積層され、最表面には凹凸構造60aが形成されている。

30

このように、屈折率が1.7～3.0の範囲にあり、特性が異なる無機材料を用いて複数の層61、62、63、64を積層して無機層60を構成し、光取り出し側の最表面にスパッタリング等によって凹凸を付与すれば、封止特性及び光取り出し特性の両方をより確実に向上させることができる。屈折率が大きい材料としては前述のTiO<sub>2</sub>やZnSの他にもチタン酸バリウム（屈折率：2.4）、チタン酸ストロンチウム（屈折率：2.37）も用いる事ができる。

#### 【0045】

40

無機層60の厚み（総厚）は、封止特性及び光取り出し特性の両方を確実に発揮させる観点から、好ましくは0.1～20μmであり、より好ましくは1～10μmであり、特に好ましくは2～7μmである。

#### 【0046】

また、無機層60の光取り出し側の最表面における凹凸構造の表面粗さRaは、光をより効率的に取り出す観点から、10nm以上10μm以下とし、好ましくは10nm以上5μm以下、特に好ましくは50nm以上2μm以下である。なお、表面粗さRaはJIS B0601：2001に準拠し、ケーエルエー・テンコール社製P-15型接触式表面粗さ計を用いて測定した値である。

#### 【0047】

50

## &lt; 接着層 &gt;

無機層 60 上に接着層 70 を介して光取り出し基板 80 が接着されている。接着層 70 としては、無機層 60 と光取り出し基板 80 を接着し、発光層からの光を透過するものであれば特に限定されず、紫外線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等、種々のタイプのものを用いることができる。なお、光取り出し効率をより向上させるには、接着層 70 の屈折率は無機層 60 の屈折率よりも小さくかつ、光取り出し基板 80 にできるだけ近い事が好ましく、特に 1.3 以上 1.6 以下であることが好ましく、更に好ましくは 1.4 以上 1.6 以下である。接着層 70 は特にこの条件を満足していれば限定される事はないが、中でも低屈折率、成膜性、光透過性等の観点から、接着層 70 を構成する好ましい材料としては、ポリメチルメタクリレート (PMMA、屈折率：1.5)、ポリエチレン (屈折率：1.51)、ポリイソブテン (屈折率：1.51)、ポリブタジエン (屈折率 1.52)、ポリイソブレン (屈折率：1.52)、ポリアクロレイン (屈折率：1.53)、ポリビニルブチラル (屈折率：1.48 - 1.49)、ポリビニルアセタール (屈折率 1.48 - 1.50)、ポリビニルアルコール (屈折率：1.49 - 1.53)、UV 硬化エポキシ樹脂 (屈折率：1.53)、熱硬化エポキシ樹脂 (屈折率：1.54)、UV 硬化アクリル樹脂 (屈折率：1.48 - 1.52)、ポリカーボネート樹脂 (屈折率：1.58)、ポリエステル樹脂 (屈折率 1.52 - 1.53)、ポリスチレン樹脂 (屈折率：1.59)、ポリイミド樹脂 (屈折率：1.6) 等が挙げられる。

10

## 【0048】

接着層 70 の厚みは、無機層 60 に光取り出し基板 80 を確実に接着させること、光透過性を妨げないことなどの観点から、通常は、0.1 ~ 30  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  である。

20

## 【0049】

接着層 70 を形成する方法は特に限定されないが、ナイフコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、スピンコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング等のいずれかの塗布方法によって塗布する方法が挙げられる。なお、熱硬化性又は熱可塑性の接着シートを用いることもできる。

## 【0050】

## &lt; 光取り出し基板 &gt;

無機層 60 上に、接着層 70 を介して光取り出し基板 80 を貼り合わせる。なお、光取り出し基板 80 に接着層 70 を設けて、無機層 60 上に貼り合わせてもよい。

30

光取り出し基板 80 は、光透過性を有するものを使用し、好ましくは、ガラス基板又は樹脂フィルムを用いることができる。

光取り出し基板 80 の厚みは、光透過性、強度、軽量化などの観点から、好ましくは 0.05 ~ 2 mm である。

## 【0051】

樹脂フィルム製の光取り出し基板 80 としては、PET、PEN、PES 等、支持基板 20 と同様の材質を用いることができる。また、光取り出し基板 80 として樹脂フィルムを用いる場合には、バリア性を高めるため、バリア層を設けた樹脂フィルムを用いてもよい。バリア層の厚みは、その材質や要求されるバリア性に応じて決めればよいが、通常は 100 nm ~ 5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 1  $\mu\text{m}$  ~ 5  $\mu\text{m}$  である。

40

## 【0052】

両電極 30, 50 にそれぞれ電源を接続し、直流 (必要に応じて交流成分を含んでもよい) 電圧 (通常 2 ボルト ~ 15 ボルト)、又は直流電流を印加することにより、両電極 30, 50 間に挟まれた領域の発光層を発光させることができる。なお、駆動方法については、特開平 2 - 148687 号、同 6 - 301355 号、同 5 - 29080 号、同 7 - 134558 号、同 8 - 234685 号、同 8 - 241047 号の各公報、特許第 2784615 号、米国特許 5828429 号、同 6023308 号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

## 【0053】

50

このような構成を有する有機電界発光パネル 10 では、無機層 60 が封止層のみならず、光散乱層としても機能する。従って、光散乱性を付与するための層を別途設ける必要がなく、光取り出し効率が高い有機電界発光パネルを容易に製造することができる。

#### 【実施例】

##### 【0054】

##### < 実施例 1 >

下記の素子構成の有機電界発光パネルを製造した。括弧内は厚みである。

ガラス基板 (0.7 mm) / Ag 電極 (200 nm) / 有機層 (180 nm) / Ag (20 nm) / ITO 電極 (100 nm) / 無機層 (5.2 μm) / PMMA 接着層 (10 μm) / ガラス基板 (0.7 mm)

10

##### 【0055】

有機層は以下のように成膜した。

ガラス基板 (25 mm × 25 mm) 上に、Ag 陽極を 200 nm の厚さで 2 mm 幅のストライプ状に形成した後、真空蒸着装置内を排気して  $5 \times 10^{-5}$  Pa の真空度とした。

正孔注入層として 2-TNATA と 2-TNATA に対して F4-TCNQ を 1.0 質量 % となるように共蒸着を行い、100 nm の厚さに形成した。

次いで、正孔輸送層として NPD を 10 nm の厚さに形成した。

正孔輸送層を形成した後、CBP と、CBP に対して Ir(pppy)<sub>3</sub> を 5 質量 % となるように共蒸着を行い、30 nm 厚さに発光層を形成した。

次いで、電子輸送層として BAlq を 40 nm の厚さで形成した。

20

##### 【0056】

無機層の層構成は以下の通りである。

SiN (1 μm) / SiON (3 μm) / SiN (1 μm) / TiO<sub>2</sub> (0.2 μm)

無機層は以下のように成膜した。

SiN 膜 (屈折率: 2.0)、SiON 膜 (屈折率: 1.8)、SiN 膜 (屈折率: 2.0) をそれぞれ CVD 法で順次成膜した。

次いで、これをスパッタ装置 (株式会社アルバック製、商品名: ACS-4000-C3) に導入し、TiO<sub>2</sub> 膜 (屈折率: 2.5) を成膜した。さらに、TiO<sub>2</sub> 膜に対し、プラズマ電位 20 V の条件でスパッタリング (逆スパッタ、ガス: アルゴン) によって凹凸構造を付与した。TiO<sub>2</sub> 膜の凹凸構造を、JIS B0601:2001 に準拠し、ケーエルエー・テンコール社製 P-15 型接触式表面粗さ計を用いて測定したところ、表面粗さ Ra は 120 nm であった (平均高さ: 150 nm、平均ピッチ: 130 nm)。

30

無機層上に接着層として PMMA (厚み: 10 μm、屈折率: 1.5) を塗布し、光取り出し側のガラス基板 (20 mm × 20 mm) を貼り合わせた。これにより有機電界発光パネルを製造した。

##### 【0057】

##### < 実施例 2 >

TiO<sub>2</sub> 膜に代えて、ZnS 膜 (厚み: 0.3 μm、屈折率: 2.37) を成膜した以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光パネルを製造した。なお、ZnS 膜の表面粗さ Ra は、150 nm であった。

40

##### 【0058】

##### < 比較例 1 >

実施例 1 において、無機膜として実施例 1 と同じ組成、膜厚の無機膜を製膜し、その後、逆スパッタ法で処理する事無く接着層を付与し、ガラス基板を張り合わせる以外は実施例 1 と同様にして有機電界発光パネルを製造した。

##### 【0059】

##### < 比較例 2 >

無機層を形成しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光パネルを製造した。

##### 【0060】

50

## &lt; 実施例 3 - 6 &gt;

実施例 1 において、 $\text{TiO}_2$  膜のスパッタ条件を表 1 に示したプラズマ電位でおこなう以外は実施例 1 と同じにし、 $R_a$  をそれぞれ変えた有機電界発光パネルを製造した。

## 【 0 0 6 1 】

## &lt; 光取り出し効率の評価 &gt;

各パネルの陽極と陰極に電源を接続し、 $2.5 \text{ mA/cm}^2$  の駆動電流で駆動させ、有機 EL 発光パネルの正面よりコニカミノルタ製輝度計 CS - 1000 型にて EL スペクトルのピーク強度を測定した。

各実施例及び比較例で得られた有機 EL 発光パネルについて、無機層の最表面の材質及び表面粗さ  $R_a$ 、並びに、ピーク強度の測定結果を下記表 1 に示した。なお、表 1 におけるピーク強度は、比較例 1 の発光パネルのピーク強度を 1 としたときの各実施例及び比較例の発光パネルのピーク強度である。

## 【 0 0 6 2 】

## 【 表 1 】

|       | 無機層の最表面        |      |               |                   | EL スペクトルの<br>ピーク強度 |
|-------|----------------|------|---------------|-------------------|--------------------|
|       | 材質             | 屈折率  | スパッタ<br>電位(V) | $R_a$             |                    |
| 実施例 1 | $\text{TiO}_2$ | 2.50 | 20            | 120nm             | 1.5                |
| 実施例 2 | ZnS            | 2.37 | 20            | 150nm             | 1.4                |
| 比較例 1 | $\text{TiO}_2$ | 2.50 | —             | 2nm               | 1.0                |
| 比較例 2 | —              | —    | —             | —                 | 0.8                |
| 実施例 3 | $\text{TiO}_2$ | 2.50 | 10            | 10nm              | 1.3                |
| 実施例 4 | $\text{TiO}_2$ | 2.50 | 17            | 70nm              | 1.4                |
| 実施例 5 | $\text{TiO}_2$ | 2.50 | 30            | $1.5 \mu\text{m}$ | 1.3                |
| 実施例 6 | $\text{TiO}_2$ | 2.50 | 40            | $5.7 \mu\text{m}$ | 1.2                |

## 【 0 0 6 3 】

以上、本発明について説明したが、本発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。

例えば、本発明に係る発光パネルは、液晶ディスプレイのバックライトや画像形成装置などの光源として用いてもよいし、発光層を RGB にパターンニングすることにより画素を形成して表示装置としてもよい。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 6 4 】

【 図 1 】 本発明に係る有機電界発光パネルの構成の一例を示す概略図である。

【 図 2 】 無機層の構成の一例を示す概略図である。

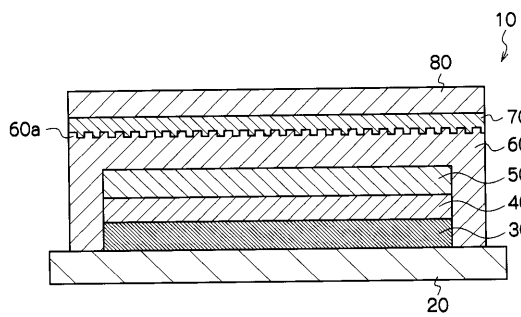
## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 6 5 】

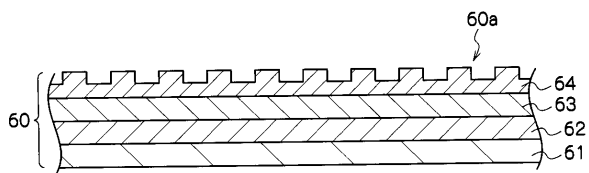
- 10 有機電界発光パネル
- 20 支持基板
- 30 下部電極
- 40 発光層
- 50 上部電極
- 60 無機層
- 60a 凹凸構造
- 61 SiN
- 62 SiON

- 6 3    S i N
- 6 4    高屈折率層
- 7 0    接着層
- 8 0    光取り出し基板

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 CC05 CC45 DD03 EE21 EE28  
EE48 EE50 EE55 FF06 FF08 GG05 GG21

|                |  |         |            |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机电致发光面板及其制造方法   |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2010027429A</a>  | 公开(公告)日 | 2010-02-04 |
| 申请号            | JP2008188376   | 申请日     | 2008-07-22 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 富士胶片株式会社   |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 富士胶片株式会社   |         |            |
| [标]发明人         | 三島雅之   |         |            |
| 发明人            | 三島 雅之  |         |            |
| IPC分类号         | H05B33/02 H05B33/10 H01L51/50 H05B33/04  |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/5268 H01L51/5246 H01L51/5253 H01L2251/5315  |         |            |
| FI分类号          | H05B33/02 H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/04  |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC05 3K107/CC45 3K107/DD03 3K107/EE21 3K107/EE28 3K107/EE48 3K107/EE50 3K107/EE55 3K107/FF06 3K107/FF08 3K107/GG05 3K107/GG21 |         |            |
| 代理人(译)         | 中岛敦<br>福田浩   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>  |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够提高光取出效率的有机电致发光面板，而不另外提供光散射层，及其制造方法。ŽSOLUTION：有机电致发光面板10依次层叠有支撑基底20，下电极30，至少包括发光层的有机层40，上电极50，折射率在以下范围内的无机层60。如图1.7-3.0所示，在光取出侧的最上表面上形成具有10nm以上至10μm以下的表面粗糙度Ra的不规则结构60a，粘合剂层70和光取出基板80。优选地，无机层通过层叠多个层构成，包括在光取出侧的最上表面的层是具有2.1或更高至3.0或更低折射率的高折射率层，并且至少一个其它层是阻气层，其阻气性高于高折射率层的阻气性。粘合剂层的折射率优选为1.3或更高至1.6或更低。Ž

