

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5077007号
(P5077007)

(45) 発行日 平成24年11月21日 (2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F I
H O 5 B 33/14 (2006.01)	H O 5 B 33/14 Z
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
C O 9 K 11/56 (2006.01)	C O 9 K 11/56 C P C
C O 9 K 11/08 (2006.01)	C O 9 K 11/08 H

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-80131 (P2008-80131)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成20年3月26日 (2008.3.26)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2009-238423 (P2009-238423A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成21年10月15日 (2009.10.15)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成23年3月18日 (2011.3.18)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記発光体層が無機蛍光体と2種類の有機色素とを必須成分として含有し、前記無機蛍光体がZnSであるとともに、前記有機色素がクマリン6とDCJT Bであり、

前記のZnS、クマリン6及びDCJT Bの配合比を変えることにより、それぞれの配合比に応じて、

CIE色度座標において、色度座標値が(0.16, 0.18)である点Bと、
(0.26, 0.60)である点Gと、
(0.62, 0.29)である点Rの3点を頂点とする三角形で囲まれる領域(点B、点G及び辺BGを除く)の一点の色を発光することを特徴とする分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル。

【請求項 2】

電極間に無機蛍光体と有機色素を含有する発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記無機蛍光体の発光エネルギーを第1の有機色素の発光エネルギーに実質的にすべて変換し、変換により得られた第1の有機色素の発光エネルギーを第2の有機色素の発光エネルギーに実質的にすべて変換することによって、第2の有機色素の発光が得られるものであり、

前記無機蛍光体がZnSであり、

前記第1の有機色素がクマリン6であり、

前記第2の有機色素がDCJT Bである分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル。

【請求項3】

電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記発光体層が無機蛍光体と有機色素を含有し、前記無機蛍光体がZnSであるとともに、前記有機色素としてクマリン6とDCJT Bを実質上重量比1:1で含有し、赤色発光することを特徴とする請求項2に記載の分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル。

【請求項4】

電極間に無機蛍光体と有機色素を含有する発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記無機蛍光体の発光エネルギーの一部を第1の有機色素の発光エネルギーに変換し、変換により得られた第1の有機色素の発光エネルギーの一部を第2の有機色素の発光エネルギーに変換することによって、前記無機発光体の発光、前記第1の有機色素の発光、前記第2の有機色素の発光が組み合わさって得られるものであり、

前記無機蛍光体がZnSであり、

前記第1の有機色素がクマリン6であり、

前記第2の有機色素がDCJT Bである分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル。

【請求項5】

電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記発光体層が無機蛍光体と有機色素を含有し、前記無機蛍光体がZnSであるとともに、前記有機色素としてクマリン6とDCJT Bを実質上重量比3:1で含有し、白色発光することを特徴とする請求項4に記載の分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルに関する。

【背景技術】

【0002】

無機エレクトロルミネッセンス（無機EL）パネルは、構造および動作方法の違いにより4種類に分類することができる。薄膜型と有機分散型の2種類の構造があり、それぞれに発光させる際の動作モードの違いにより直流動作と交流動作に分類される。そのなかで安定した動作が確認されているのは、共に交流で動作する、薄膜型ELと分散型ELの2種類である。前者は真空プロセスにより薄膜を積層させた単純な構造であり、安定した発光を実現しており、これまでにディスプレイ用途として研究されている。後者は印刷技術による簡便なプロセスにより作製可能であり、バックパネル用途として開発されたが、その性能は実用上十分であるとは言えず、まだ改善すべき課題が残されていると考えられる。無機ELが基本的に真性ELであり、発光のメカニズムが高電界によって加速された電子による電界発光であることは両者に共通している。これに対し、LEDや有機ELは電流注入型であり、無機ELとは区別される。無機ELは、フレキシブルな発光面が作製可能であるという、従来のディスプレイにはない特徴をもち、次世代ディスプレイの一つとして期待されている。

【0003】

交流動作型の分散型EL（AC-EL）は、単純な印刷法で作製可能であり、かつ背面パネルとしての使用が検討されている。しかし、現状では、それらの能力は、携帯電話のキーやPOP広告等の光強度が比較的低い分野に限られている。フルカラーのELデバイスを実現するためには、純度の高い赤、青、緑の発光を得ることが必要である。

しかしながら、色フィルターを用いずに赤色の発光が得られる分散型無機ELパネルは

10

20

30

40

50

存在していない。このことから、分散型無機ＥＬパネルで赤色を発光するのは困難と考えられていた。

特許文献１には、演色性の高い白色を与える分散型無機ＥＬパネルを目的として、色変換材料を用いることが記載されている。

【特許文献１】特開２００５－１９０７３２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、無機蛍光体を単独で含有するか、又は２種類の有機色素から選らばれる一つ以上を添加した発光体層を用いて、前記無機蛍光体及び有機色素の含有量に応じて、特定の色域内の任意の一点を発光する分散型無機ＥＬパネルを提供することを課題とする。

10

さらに本発明の有用な例として、色フィルターを用いずに赤色発光する分散型無機ＥＬパネルと、白色発光する分散型無機ＥＬパネルを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

前記課題を解決するため、本発明は、

電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記発光体層が無機蛍光体と有機色素２種類とを必須成分として含有し、前記無機蛍光体がＺｎＳであるとともに、前記有機色素がクマリン６とＤＣＪＴＢであり、前記のＺｎＳ、クマリン６及びＤＣＪＴＢの配合比を変えたパネルを作製することにより、

20

それぞれの配合比に応じて、

ＣＩＥ色度座標において、色度座標値が（０．１６，０．１８）である点Ｂと、

（０．２６，０．６０）である点Ｇと、

（０．６２，０．２９）である点Ｒの３点を頂点とする三角形で囲まれる範囲内の一点の色を発光することを特徴とする分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを提供する。

但し前記三角形の領域のうち、点Ｂ，点Ｇ及び辺ＢＧは除く。

尚、前記のＲ、Ｇ、Ｂの３点を発光するための無機蛍光体及び有機色素の配合の概略は次の通りである。

30

点Ｒについては、発光体層を形成する蛍光体ペースト中のＺｎＳ含有量が６０質量％、クマリン６の含有量が０．０５質量％及びＤＣＪＴＢの含有量が０．０５質量％である。

点Ｇについては、蛍光体ペースト中のＺｎＳ含有量が６０質量％、クマリン６の含有量が０．１質量％である。

点Ｂについては、蛍光体ペースト中にＺｎＳのみを６０質量％含有する。

【０００６】

さらに本発明は、電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記発光体層を形成する蛍光体ペーストが無機蛍光体と２種類の有機色素とを必須成分として含有し、前記無機蛍光体がＺｎＳであるとともに、前記有機色素がクマリン６とＤＣＪＴＢであり、

40

前記のＺｎＳ、クマリン６及びＤＣＪＴＢの配合比を変えることにより、

ＣＩＥ色度座標において、

蛍光体ペースト中のＺｎＳ含有量が６０質量％、クマリン６の含有量が０．０５質量％及びＤＣＪＴＢの含有量が０．０５質量％である無機エレクトロルミネッセンスパネルからの発光色のＣＩＥ色度座標値（Ｘ１、Ｙ１）と、

蛍光体ペースト中のＺｎＳ含有量が６０質量％、クマリン６の含有量が０．１質量％である無機エレクトロルミネッセンスパネルからの発光色のＣＩＥ色度座標値（Ｘ２、Ｙ２）と、

50

蛍光体ペースト中に ZnS のみを 60 質量% 含有する無機エレクトロルミネッセンスパネルからの発光色の CIE 色度座標値 (X_3 、 Y_3) と、
上記の 3 つの座標値の点を頂点とする三角形で囲まれる範囲内の一点の色を発光すること
を特徴とする分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを提供する。但し前記三角形で
囲まれる範囲のうち、点 B を発光するパネル、点 G を発光するパネル及び辺 BG 上の点を
発光するパネルは除く。

尚、無機エレクトロルミネッセンスパネルの発光色の測定及び CIE 色度座標値を求め
る方法については後に記載する。

【0007】

本発明は、電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネッセ
ンスパネルであって、前記発光体層が無機蛍光体と有機色素を含有し、前記無機蛍光体が ZnS
であるとともに、前記有機色素としてクマリン 6 と $DCJTB$ を実質上重量比 1 : 1
で含有し、赤色発光することを特徴とする分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを
提供する。

10

また本発明は、電極間に発光体層及び誘電体層を有する分散型無機エレクトロルミネ
ッセンスパネルであって、前記発光体層が無機蛍光体と有機色素を含有し、前記無機蛍光体
が ZnS であるとともに、前記有機色素としてクマリン 6 と $DCJTB$ を実質上重量比 3
: 1 で含有し、白色発光することを特徴とする分散型無機エレクトロルミネッセンスパネ
ルを提供する。

【発明の効果】

20

【0008】

本発明によれば、分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルにおいて、その発光体層
に無機蛍光体及び 2 種類の有機色素を添加した発光体層を用いて、前記無機蛍光体及び有
機色素の含有量に応じて、特定の色域内の任意の一点を発光する分散型無機 EL パネルが
得られる。

さらに本発明の有用な例として、色フィルターを用いずに赤色発光する分散型無機 EL
パネルと、白色発光する分散型無機 EL パネルを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、最良の形態に基づき、本発明を説明する。混合の割合や比は特記しない限り質量
基準である。

30

図 1 は、本形態例の分散型無機 EL パネルの一例を示す断面図である。この無機 EL パ
ネルは、透明基材 1 の片面に透明電極 2 を設け、その上に、発光体層 3、誘電体層 4、背
面電極 5 の順に積層させた構造であり、透明導電層 2 と背面電極 5 の間に交流電源 6 を接
続し、交流電圧を印加することにより発光する。すなわち、この分散型無機 EL パネルは
、電極 2、5 間に発光体層 3 及び誘電体層 4 を有する分散型無機エレクトロルミネッセ
ンスパネルである。

【0010】

発光体層 3 は、無機蛍光体と 2 種類の有機色素とを含有する層である。具体的には、無
機蛍光体が ZnS (硫化亜鉛) であり、有機色素としてクマリン 6 と $DCJTB$ との 2 種
類を含有する。

40

本発明において、クマリン 6 とは、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - ジエチルア
ミノクマリンであり、 $DCJTB$ とは、4 - (ジシアノメチレン) - 2 - t - ブチル - 6
- (1, 1, 7, 7 - テトラメチルジュロリジル - 9 - エニル) - 4 H - ピラン (英語で
は 4 - (dicyanomethylene) - 2 - t - butyl - 6 - (1, 1, 7
, 7 - tetramethyljulolidyl - 9 - enyl) - 4 H - pyran
) である。

【0011】

なお、クマリン 6 と $DCJTB$ の配合比を変更することにより、白を含む広い範囲の白
再現が可能である。すなわち、発光体層が無機蛍光体と有機色素を含有し、無機蛍光体が

50

ZnSであるとともに、有機色素がクマリン6とDCJT Bであり、ZnS、クマリン6、DCJT Bの配合比を変えることにより、広い範囲の色を発光するパネルを作製することができる。

尚、配合比を決めて作製した無機エレクトロルミネッセンスパネルからの発光色は一点である。前記の広い範囲の色とは、配合比を変えたパネルそれぞれの発光色が、全体として広い範囲に渡るということを意味する。

【0012】

前記のZnS、クマリン6及びDCJT Bの配合比を変えることにより、それぞれの配合比で作製されたパネルは、CIE色度座標において、色度座標値が(0.16, 0.18)である点Bと、(0.26, 0.60)である点Gと、(0.62, 0.29)である点Rの3点を頂点とする三角形で囲まれる範囲内の一点の色を発光する。

但し前記の三角形で囲まれる範囲のうち、点B、点G及び辺BG上の点の色を発光するパネルは除く。その理由は、これらの点は本発明の必須要件である、発光体層がZnS、クマリン6及びDCJT Bを含有するという条件を満たさないためである。

換言すれば、前記の三角形で囲まれる範囲のうち、点B、点G及び辺BG上の点を除いた領域の点の色を発光するパネルは、その発光体層がZnS、クマリン6及びDCJT Bを含有する。

【0013】

発光体層の作製は、まず高誘電ポリマーと溶剤とを7:3の比で混合してポリマーペーストを準備する。次に無機蛍光体：前記ポリマーペースト=6:4の比で無機蛍光体ペーストを作製する。即ち無機蛍光体ペースト中の無機蛍光体の含有量は60%である。次に前記の無機蛍光体ペースト：クマリン6：DCJT Bを所定の比とする蛍光体ペーストを作製する。そして前記の蛍光体ペーストを後述するようなスクリーン印刷法等により基材に塗布し、乾燥して発光体層を形成する。

前記の点Rの発光色を有する無機ELパネルの発光体層は、蛍光体及び有機色素を、無機蛍光体ペースト：クマリン6：DCJT B=10:0.005:0.005の比で含有する。

前記の点Gの発光色を有する無機ELパネルの発光体層は、蛍光体及び有機色素を、無機蛍光体ペースト：クマリン6：DCJT B=10:0.01:0の比で含有する。即ちDCJT Bは含有しない。

前記の点Bの発光色を有する無機ELパネルの発光体層は、無機蛍光体のみを含有し、有機色素を含有しない。

【0014】

(無機エレクトロルミネッセンスパネルの発光色の測定)

本発明の分散型無機ELパネル、すなわち、発光体層が無機蛍光体と有機色素を含有し、無機蛍光体がZnSであるとともに、有機色素がクマリン6とDCJT Bであり、ZnS、クマリン6、DCJT Bの配合比を変えることにより、広い範囲の色を発光するパネルの発光の分光スペクトルの測定及び色度、輝度の測定は次の機器を用いて行う。前記のCIE色度座標値は下記の機器を用いて得られる値である。

【0015】

分光スペクトラム測定に使用した機器：

分光器：Ocean Optics USB-2000

測定方法：リニアシリコンCCDアレイ

分光波長域：350～850nm

波長分解能：1nm

【0016】

色度、輝度測定に使用した機器：

色彩輝度計：コニカミノルタ色彩輝度計CS-200

測定方法：分光、リニアセンサーアレイ

測定範囲：0.01～ 2×10^7 cd/m²

色度表示 : x, y

【 0 0 1 7 】

(白色発光のパネルの例)

クマリン 6 と D C J T B の配合比を、重量比で実質上 3 : 1 とした場合は、そのパネルから白色を発光させることができる。

このような本発明の無機 E L においては、無機蛍光体が Z n S であり、第 1 の有機色素がクマリン 6 であり、第 2 の有機色素が D C J T B であって、無機蛍光体の発光エネルギーの一部を第 1 の有機色素の発光エネルギーに変換し、変換により得られた第 1 の有機色素の発光エネルギーの一部を第 2 の有機色素の発光エネルギーに変換することによって、無機発光体の発光、第 1 の有機色素の発光、第 2 の有機色素の発光が組み合わさって得られる。

10

【 0 0 1 8 】

(赤色発光のパネルの例)

また、本発明の無機 E L においては、青色発光の無機蛍光体 Z n S からのエネルギー移動が可能な緑色蛍光色素としてクマリン 6 が配合され、さらに、クマリン 6 からのエネルギー移動が可能な赤色蛍光色素として D C J T B が配合され、かつクマリン 6 と D C J T B の配合比が、重量比で実質上 1 : 1 とされる。

これにより、色フィルターなしで、演色性の高い赤色を発光させることが可能な分散型無機 E L パネルを製造することができる。

このような本発明の無機 E L においては、無機蛍光体が Z n S であり、第 1 の有機色素がクマリン 6 であり、第 2 の有機色素が D C J T B であって、無機蛍光体の発光エネルギーを第 1 の有機色素の発光エネルギーに実質的にすべて変換し、変換により得られた第 1 の有機色素の発光エネルギーを第 2 の有機色素の発光エネルギーに実質的にすべて変換することによって、第 2 の有機色素の発光が得られる。

20

すなわち、発光体層が Z n S からなる無機発光体とクマリン 6 および D C J T B からなる有機色素を含有する分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルを用いて色純度の高い赤色発光を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

透明電極 2 は、例えば透明な酸化物半導体からなる透明導電膜であり、スパッタ法、C V D 法、スプレー熱分解堆積法 (S P D 法) などの薄膜形成方法により形成することができる。透明な酸化物半導体の具体例としては、酸化インジウムスズ (I T O)、フッ素ドーパ酸化スズ (F T O)、アンチモンドープ酸化スズ (A T O)、酸化スズ (T O)、フッ素ドーパ酸化亜鉛 (F Z O)、アルミニウムドーパ酸化亜鉛 (A Z O)、ガリウムドーパ酸化亜鉛 (G Z O)、ホウ素ドーパ酸化亜鉛 (B Z O)、酸化亜鉛 (Z O) などが挙げられる。透明導電膜の厚さは特に限定されないが、例えば厚さ 5 ~ 5 0 0 n m である。

30

透明電極を形成する材料としては、前記の酸化物半導体の他に導電性高分子を用いることができる。その具体例としては、ポリアニリン、ポリエチレンジオキシチオフェン (P E D O T) などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

透明電極 2 は、透明基材 1 の上に櫛型あるいはグリッド型などの金属および / または合金の細線を配置して、その上に透明導電膜を製膜したものであっても良く、この場合は通電性を改善することができる。金属や合金の細線としては、銅、銀、アルミニウム、ニッケルなどが好ましく用いられる。金属及び / または合金の細線を配置すると光の透過率が減少するので、細線の間隔を狭くしすぎたり、細線の幅や高さを大きく取りすぎたりすることなく、9 0 % 以上の透過率を確保することが望ましい。

40

【 0 0 2 1 】

透明電極 2 が形成される透明基材 1 としては、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリエーテルスルホン (P E S)、ポリスチレン (P S)、ポリエチレン (P E)、ポリアリレート (P A R)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリカーボネート (P C)、ポリプロピレン (P P)、ポリイミド

50

(PI)、トリアセチルセルロース(TAC)等の可撓性ポリマーが挙げられる。透明基材1の厚さは10~250 μ m、特に50~200 μ mが好ましい。

【0022】

発光体層3で無機発光体粒子を分散するために用いられる分散剤としては、例えば、シアノエチルセルロース系樹脂のような比較的誘電率の高いポリマーや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、フッ化ビニリデンなどの樹脂を用いることができる。また、これらの樹脂にBaTiO₃やSrTiO₃などの高誘電率の無機誘電体粒子を適度に混合して誘電率を調整することもできる。

【0023】

誘電体層4は、無機誘電体を含有する層である。無機誘電体は、誘電率及び絶縁性が高く、かつ高い誘電破壊電圧を有する材料であれば任意のものが用いられる。無機誘電体としては、各種の金属酸化物及び窒化物を使用でき、例えば、SiO₂、TiO₂、BaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、KNbO₃、PbNbO₃、Ta₂O₃、BaTa₂O₆、LiTaO₃、Y₂O₃、Al₂O₃、ZrO₂、AlONなどを用いることができる。これらは単独で、または複数種を組み合わせ用いることができる。

【0024】

誘電体層4は、無機誘電体粒子を分散含有して形成された層であることが好ましい。誘電体層4で無機誘電体粒子を分散するために用いられる分散剤としては、例えば、シアノエチルセルロース系樹脂のような比較的誘電率の高いポリマーや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、フッ化ビニリデンなどの樹脂を用いることができる。

【0025】

発光体層3及び誘電体層4は、スクリーン印刷法、スライドコート法、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、スプレー塗布法などを用いて塗布して形成されることが好ましい。例えば、スクリーン印刷法では、発光体や誘電体の微粒子を高誘電率のポリマー溶液に分散した分散液を、スクリーンメッシュを通して塗布することにより層が形成される。スクリーンメッシュの厚さ、開口率、塗布回数を適宜選択することにより膜厚を制御でき、さらにスクリーンメッシュの大きさを変えることで大面積化が容易である。特に、透明電極2が形成された透明基材1がフレキシブルなフィルム基板である場合には、Roll-to-Rollによる連続プロセスの適用が容易に実現できる。

【0026】

背面電極5は、不透明で良く、導電性を有する任意の材料を用いて作製することができる。例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ベリリウム、コバルト、クロム、鉄、ゲルマニウム、イリジウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、モリブデン、ナトリウム、ニッケル、白金、珪素、錫、タンタル、タングステン、亜鉛等の金属、及びグラファイトなどの導電性炭素材料などの中から、適宜選択できる。中でも、金、銀、銅、アルミニウム、ベリリウム、グラファイト等が好ましい。背面電極5は、シートの貼り付けや、導電性ペーストの印刷・塗布などによって形成することができる。とりわけ、導電性ペーストを用いた場合には、Roll-to-Rollによる連続プロセスの適用が容易に実現でき、好ましい。

【実施例】

【0027】

以下、実施例をもって本発明を具体的に説明する。

【0028】

[実施例1及び2]

<パネルの作製>

作製した片面発光分散型無機ELパネルの構造を図1に示す。この分散型無機ELパネルは、有機蛍光色素として3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)と4-(ジシアノメチレン)-2-tert-ブチル-6-(1,1,7,7

10

20

30

40

50

- テトラメチルジユロリジル - 9 - エテニル) - 4 H - ピラン (D C J T B) が重量比 1 : 1 で添加された発光体層 3 と、誘電体層 4 と、背面電極 5 とが、この順で透明導電性基板 (透明基板 1 の上に透明導電層 2 を設けたもの) の上に積層させた構造であり、透明導電層 2 と背面電極 5 の間に交流電源 6 を接続し、交流電圧を印加することにより発光する。

【 0 0 2 9 】

この分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルは、再現性を確保するために半自動スクリーン印刷機を用いて作製した。このパネル構造は、極めてシンプルであり、従来の分散型無機 E L パネルと基本的な構造は同じである。

【 0 0 3 0 】

発光体層に用いる蛍光体 (p h o s p h o r) としては、粒状 (g r a n u l a r) の Z n S 系無機蛍光体 (G G 6 5 : O S R A M S Y L V A N I A 社製) を用いた。この蛍光体は、発光スペクトルのピークが 4 5 0 n m にある。

【 0 0 3 1 】

発光体層および誘電体層は、それぞれ、高誘電ポリマー (シアノレジン C R - V : 信越化学工業社製) とシクロヘキサノン重量比 7 : 3 の割合で調製したペーストをベースとして作製した。このポリマー C R - V は、比較的高い誘電率をもち、その水酸基をアクリロニトリルと反応させることで、高い双極子モーメントと誘電率を有するものである。

【 0 0 3 2 】

発光体層は、前記無機蛍光体と前記ペーストとを重量比 6 : 4 で混合して無機蛍光体ペーストを作製した後、さらに、該無機蛍光体ペースト 1 0 重量部に対して、クマリン 6 (以下単に「 C 6 」と略記する場合がある。) を 0 . 0 0 5 重量部、 D C J T B を 0 . 0 0 5 重量部加えて調製した蛍光体ペーストを用いて形成した。

【 0 0 3 3 】

さらに誘電体層は、前記ペーストに、チタン酸バリウム (B a T i O ₃) の粉末を配合して調製した誘電体ペーストを用いて形成した。

背面電極は、銀 (A g) を主成分として含む銀ペースト (F E A - 6 8 5 : 藤倉化成社製) を用いて形成した。

透明導電性基板としては、 1 3 0 / の表面抵抗値を有する酸化インジウムスズ (I T O) ガラス基板を用いた。

【 0 0 3 4 】

実施例に係る無機 E L パネルは、上述の透明導電性基板の上に、蛍光体ペースト、誘電体ペースト、銀ペーストをスクリーン印刷法にて順次塗布することにより、作製した。

【 0 0 3 5 】

作製した E L パネルの評価には、E L 特性測定システム S X - 1 1 1 1 (岩通計測社製) を使用した。各層 (具体的には、後述するように、誘電体層および発光体層) の膜厚は、E L パネルの切断面を、走査電子顕微鏡 (S - 2 7 0 0 : 日立製) を用いて観測することにより測定した。

【 0 0 3 6 】

< 結果と考察 >

分散型無機 E L パネルの輝度は、パネルの膜厚が印加起電力および周波数に依存するため、異なる操作条件によって異なったものとなる。有機色素が分散された無機 E L パネルの操作条件は、通常の分散型無機 E L パネルの操作条件と同様と考えられる。本実施例では、周波数が 1 ~ 2 0 k H z の範囲内の正弦波形を有する交流を入力して測定した。

【 0 0 3 7 】

発光体層および誘電体層の膜厚は、上記の走査電子顕微鏡 (S E M) を用いた観測で測定し、その結果、約 3 0 μ m であった。

【 0 0 3 8 】

図 2 に、本実施例に係る分散型無機 E L パネルにおける発光スペクトルの交流周波数に対する依存性を示す。

10

20

30

40

50

図2(a)は、実施例1に係る無機ELパネルの発光スペクトルを示し、クマリン6(C6):DCJTB=1:10の比で発光体層に添加したものである。図2(b)は、本実施例2に係る無機ELパネルの発光スペクトルを示し、クマリン6(C6):DCJTB=1:1の比で発光体層に添加したものである。

(a)と(b)それぞれの無機ELパネルについて、交流の周波数を1kHz(白の丸)、5kHz(黒の三角)、10kHz(白の三角)、15kHz(黒の四角)、および20kHz(白の四角)の条件でEL発光スペクトルを測定し、各周波数におけるEL発光スペクトルを重ね合わせてグラフに表示した。

【0039】

図2(a)に示す実施例1(C6:DCJTB=1:10)においては、EL発光波長のピークは約450nmと約650nmに表われた。これらのピークは、それぞれZnSとDCJTBに由来するものである。この条件下では、クマリン6に由来する約520nmのピークは観測されなかった。

【0040】

図2(b)に示す実施例2(C6:DCJTB=1:1)においては、ZnSに由来する約450nmのピークは減少し、DCJTBに由来する約650nmのピークが主として表われた。このときも、クマリン6に由来する約520nmのピークは観測されなかった。

【0041】

実施例1の結果は、次のように考察できる。最初の段階では、蛍光体にクマリン6を添加することにより、ELスペクトルは高波長側に顕著に移動し、ピークは450nmから520nmにシフトする。さらに次の段階では、蛍光体にDCJTBを添加することにより、ピークは520nmから650nmにシフトする。このような減少は、励起エネルギーが無機蛍光体から有機蛍光色素に移動したためと考えられる。図2(a)に示す実施例ではクマリン6に由来するピークが観測されなかったことから、クマリン6は、それ自身が発光することなく、DCJTBの発光を補助(アシスト)する添加剤(ドーパント)として機能していると考えられる。

【0042】

C6:DCJTBの配合比を変えると、図2(a)及び図2(b)のスペクトルからわかるように、発光波長をコントロールすることができた。ここで、C6:DCJTB=1:1の配合比では、赤色の発光を実現することができた。また、C6:DCJTB=1:1の配合比であれば、交流周波数1~0kHzの範囲内で同様な発光スペクトルを示し、いずれも赤色の発光を与えた。

本発明によれば、緑色色素クマリン6と赤色色素DCJTBの共添加により、ZnS発光体の青色のエネルギーがほぼ100%DCJTBに遷移し、演色性の高い赤色発光を与えた。

したがって、本発明は、分散型無機ELにおける赤色の純度が低いという問題を解決するものである。

【0043】

図3に、上述の実施例2における無機ELパネルの輝度-電圧(L-V)特性を示す。交流の周波数を1kHzおよび20kHzの条件でEL発光スペクトルを測定し、各周波数におけるEL発光スペクトルを重ね合わせてグラフに表示した。印加電圧が240Vのときの本パネルの赤色発光は、20kHzで850cd/m²の輝度を示し、1kHzで110cd/m²の輝度を示した。本実施例における分散型無機ELパネルの輝度は、従来の薄層型無機ELパネルの輝度と同程度である。

【0044】

図4に、実施例2の無機ELパネルのEL発光の色度を、国際照明委員会(Commission Internationale de l'Eclairage、略称CIE)の色度座標(XYZ表色系)にプロットしたグラフを示す。すなわち、印加した交流の周波数を、1kHz、5kHz、10kHz、15kHz、および20kHzとしてE

10

20

30

40

50

L 発光の座標値を求め、5つの座標値をそれぞれ「 」で表示したものである。平均の座標値は $x = 0.62$ 、 $y = 0.29$ であり、色フィルターを用いることなく、分散型無機 EL パネルで赤色発光が得られたことを確認した。また交流周波数を変えても座標値はほとんど変化しなかった。

【0045】

[実施例3]

蛍光体ペーストを調製する際、無機蛍光体ペースト10重量部に対して、クマリン6を0.00375重量部、DCJTBを0.00125重量部加えたものを用い、C6:DCJTB = 3:1の配合比としたほかは、実施例1と同様に無機ELパネルを作製した。

【0046】

図5に、実施例3に係る分散型無機ELパネルにおける発光スペクトルの交流周波数に対する依存性を示す。交流の周波数を1kHz、10kHz、および15kHzの条件でEL発光スペクトルを測定し、各周波数におけるEL発光スペクトルを重ね合わせてグラフに表示した。また、印加電圧240Vのときの演色性、色度座標、色温度を測定した。その結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

周波数		1kHz	10kHz	15kHz
演色性(RA)		89.82	86.04	83.32
色度座標	X	0.33	0.31	0.31
	Y	0.38	0.34	0.33
色温度	分布温度	5277.40K	6053.44K	6169.69K
	相関温度	5977.00K	6640.16K	6848.97K

【0048】

本実施例によれば、C6:DCJTB = 3:1の配合比とすることにより、交流周波数1~15kHzの範囲内で同様な発光スペクトルを示し、いずれも色再現範囲の広い白色発光を与えた。

【0049】

[参考例]

従来の変換技術では、ZnS発光体の色(青緑色)は必ず再現するものである。

また、参考例として、発光体層にZnSとDCJTBを添加した無機ELパネル(実施例1の構成からクマリン6を省略したもの)を作製し、ELスペクトルを測定したところ、ZnS発光体由来する450nmのピークが顕著に表われ、青味のある赤(パープル)として観察された。このことから、クマリン6がないと、ZnS発光体の青色のエネルギーが一部しかDCJTBに遷移していないものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明は、分散型無機エレクトロルミネッセンスパネルにおいて、赤色発光が要求される用途に有用であり、液晶ディスプレイ用バックライト、POP、交通広告、屋外広告などへの応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】無機ELパネルの構造を模式的に示す断面図である。

【図2】無機ELパネルにおける発光スペクトルの周波数依存性の測定例を示し、(a)はC6:DCJTB = 1:10の配合比のもの、(b)はC6:DCJTB = 1:1の配合比のものについての結果を示すグラフである。

【図3】実施例2の無機ELパネルの輝度-電圧特性を示すグラフである。

【図 4】実施例 2 の無機 E L パネルの E L 発光の色度を、C I E 色度座標にプロットしたグラフである。

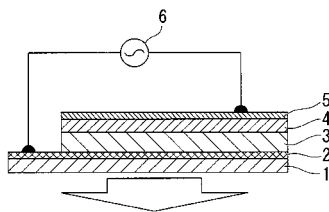
【図 5】実施例 3 の無機 E L パネルにおける発光スペクトルの周波数依存性の測定例を示すグラフである。

【符号の説明】

【 0 0 5 2 】

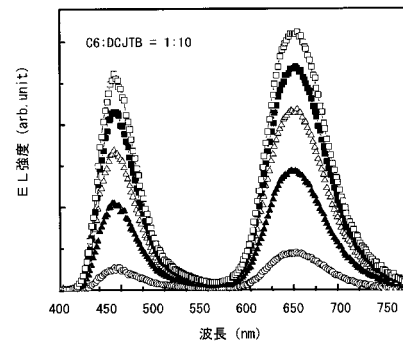
1 ... 透明基材、2 ... 透明導電層、3 ... 発光体層、4 ... 誘電体層、5 ... 背面電極、6 ... 交流電源。

【図 1】

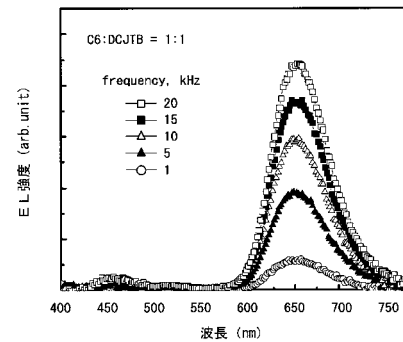


【図 2】

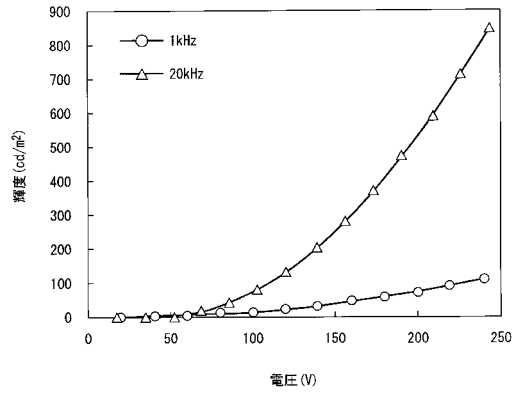
(a)



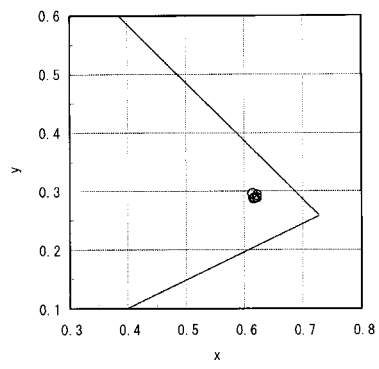
(b)



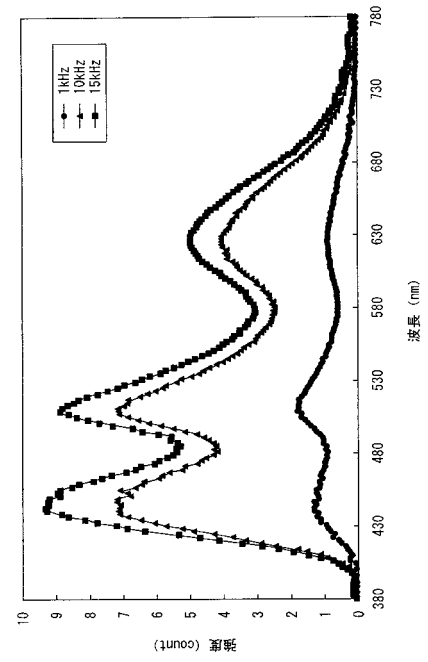
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 利文
神奈川県厚木市飯山 1 5 8 3 東京工芸大学内
- (72)発明者 内田 孝幸
神奈川県厚木市飯山 1 5 8 3 東京工芸大学内
- (72)発明者 柴田 栄治
埼玉県草加市松江 5 - 2 - 3 1 光村印刷株式会社内
- (72)発明者 義原 直
東京都板橋区坂下 3 - 3 5 - 5 8 大日本インキ化学工業株式会社内

審査官 横川 美穂

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 2 1 6 3 5 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 8 9 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 1 2 4 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 3 8 1 4 0 (J P , A)
特開平 8 - 2 8 6 0 3 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|-----------------------------------|-----------|
| H 0 5 B | 3 3 / 1 4 |
| C 0 9 K | 1 1 / 0 8 |
| C 0 9 K | 1 1 / 5 6 |
| H 0 1 L | 5 1 / 5 0 |
| J S T P l u s (J D r e a m I I) | |

专利名称(译)	分散无机电致发光板		
公开(公告)号	JP5077007B2	公开(公告)日	2012-11-21
申请号	JP2008080131	申请日	2008-03-26
[标]申请(专利权)人(译)	大日本油墨化学工业株式会社 Mitsumura印刷有限公司有限公司		
申请(专利权)人(译)	DIC公司 Mitsumura印刷有限公司有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	DIC公司		
[标]发明人	佐藤利文 内田孝幸 柴田荣治 義原直		
发明人	佐藤 利文 内田 孝幸 柴田 荣治 義原 直		
IPC分类号	H05B33/14 H01L51/50 C09K11/56 C09K11/08		
CPC分类号	C09K11/06 C09K11/565 C09K2211/1029 C09K2211/1088 H05B33/145		
FI分类号	H05B33/14.Z H05B33/14.B C09K11/56.CPC C09K11/08.H		
F-TERM分类号	3K107/AA08 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/DD53 3K107/DD55 3K107/DD59 3K107/DD69 3K107/FF13 3K107/FF14 4H001/CA02 4H001/CC13 4H001/XA16 4H001/XA30		
代理人(译)	渡边 隆 村山彦		
其他公开文献	JP2009238423A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够在不使用滤色器的情况下发出红色的分散型无机EL面板。解决方案：分散型无机电致发光面板在电极2,5之间具有发光层3和介电层4.发光层3包含无机磷光体和有机染料，而无机磷光体是ZnS（硫化锌），作为有机染料，含有香豆素6（3-（2-苯并噻唑基）-7-二乙基氨基香豆素）和DCJTb（4-（二氰基亚甲基）-2-叔丁基-6-（1,1）7,7-四甲基月桂基-9-烯基）-4H-吡喃），其重量比为1：1。Z

周波数		1kHz	10kHz	15kHz
演色性(RA)		89.82	86.04	83.32
色度座標	X	0.33	0.31	0.31
	Y	0.38	0.34	0.33
色温度	分布温度	5277.40K	6053.44K	6169.69K
	相關温度	5977.00K	6640.16K	6848.97K