



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101766052 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200880100726. 5

(22) 申请日 2008. 07. 24

(30) 优先权数据

2007-195797 2007. 07. 27 JP

2007-241287 2007. 09. 18 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/063319 2008. 07. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/017035 JA 2009. 02. 05

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 中村伸宏 林和孝 今北健二

大川博之 小高秀文 石桥奈央

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

H05B 33/02 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

H05B 33/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2005-38681 A, 2005. 02. 10, 全文 .

JP 特开 2006-222028 A, 2006. 08. 24, 全文 .

JP 特开 2005-190838 A, 2005. 07. 14, 全文 .

CN 1735970 A, 2006. 02. 15, 全文 .

CN 1735970 A, 2006. 02. 15, 全文 .

CN 1759637 A, 2006. 04. 12, 全文 .

JP 特开 2005-63704 A, 2005. 03. 10, 全文 .

审查员 蔚文晋

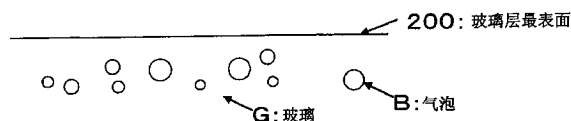
权利要求书 3 页 说明书 38 页 附图 34 页

(54) 发明名称

透光性基板、其制造方法、有机 LED 元件及其
制造方法

(57) 摘要

本发明提供提取效率最大提高到发射光的 80% 的有机 LED 元件。本发明的带电极透光性基板, 包含 : 透光性基板 ; 在透光性基板上形成的散射层, 所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于基材内部并且具有与基材不同的第二折射率的许多散射物质 ; 和在散射层上形成的、具有与第一折射率相同或者更低的第三折射率的透光性电极, 其特征在于, 所述散射物质在所述散射层内的分布从所述散射层内部向所述透光性电极减少。



1. 一种透光性基板,其为带电极透光性基板,包含:

透光性的玻璃基板,

在所述玻璃基板上形成的包含玻璃的散射层,所述散射层包含对于透射光的至少一个波长具有第一折射率的基材、和分散在所述基材中并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质,和

在所述散射层上形成的、具有与所述第一折射率相同或者更低的第三折射率的透光性电极,其中,

所述散射物质在所述散射层内的分布从所述散射层内部向所述透光性电极减少,

其中,离所述散射层的透光性电极一侧表面的距离 $x \leq 0.2 \mu\text{m}$ 处的散射物质的密度 ρ_2 相对于距离 $x = 2 \mu\text{m}$ 处的所述散射物质的密度 ρ_1 满足 $\rho_1 > \rho_2$ 。

2. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射层的表面形成构成弯曲面的波状起伏。

3. 如权利要求 2 所述的透光性基板,其中,

所述散射层表面的表面粗糙度 R_a 对表面波状起伏的波长 $R\lambda_a$ 的比 $R_a/R\lambda_a$ 为 1.0×10^{-6} 以上、 3.0×10^{-5} 以下。

4. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射层表面的表面粗糙度 R_a 为 30nm 以下。

5. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射层中所述散射物质的含有率为至少 1 体积%。

6. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射物质是气泡。

7. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射物质是具有与所述基材不同的组成的材料粒子。

8. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射物质是构成所述基材的玻璃的析出结晶。

9. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

每 1mm^2 所述散射层中所述散射物质的数量为至少 1×10^4 个。

10. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射物质中,最大长度为 $5 \mu\text{m}$ 以上的散射物质的比例为 15% 以下。

11. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射层以构成所需图案的方式选择性地形成在所述玻璃基板上。

12. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

波长 λ 中至少一个波长处的所述第一折射率为 1.8 以上,其中, $430\text{nm} < \lambda < 650\text{nm}$ 。

13. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射层在 100°C 至 400°C 下的平均热膨胀系数为 $70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 至 $95 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 并且玻璃化转变温度为 450°C 至 550°C 。

14. 如权利要求 1 所述的透光性基板,其中,

所述散射层的基材包含 20 ~ 30 摩尔% P_2O_5 、3 ~ 14 摩尔% B_2O_3 、总量为 10 ~ 20 摩尔%的 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 、10 ~ 20 摩尔% Bi_2O_3 、3 ~ 15 摩尔% TiO_2 、10 ~ 20 摩尔% Nb_2O_5

和 5 ~ 15 摩尔 % WO_3 。

15. 一种透光性基板的制造方法, 包含:

准备透光性玻璃基板的工序,

在所述玻璃基板上形成散射层的工序, 所述散射层包含具有第一折射率的基材、和分散在所述基材中并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质, 和

在所述散射层上形成透光性电极的工序, 其中,

所述形成散射层的工序包含:

在所述玻璃基板上涂布包含玻璃粉末的涂布材料的工序, 和

对所述涂布的玻璃粉末进行焙烧的工序, 并且

散射层中散射物质的层内分布从所述散射层内部向最表面减少。

16. 如权利要求 15 所述的透光性基板的制造方法, 其中,

所述焙烧工序包含:

在比所述涂布的玻璃材料的玻璃化转变温度高 60 ~ 100°C 以上的温度下进行焙烧的工序。

17. 如权利要求 15 所述的所述的透光性基板的制造方法, 其中,

所述焙烧工序包含:

在比所述涂布的玻璃材料的玻璃化转变温度高 40 ~ 60°C 的温度下进行焙烧的工序。

18. 如权利要求 15 至 17 中任一项所述的透光性基板的制造方法, 其中,

所述涂布工序包含:

涂布粒径的 D_{10} 为 0.2 μm 以上且 D_{90} 为 5 μm 以下的玻璃粉末的工序。

19. 一种有机 LED 元件的制造方法, 其中, 包含权利要求 15 至 18 中任一项所述的透光性基板的制造方法, 并且包含:

在作为所述第一电极的所述透光性电极上形成具有发光功能的层的工序, 和

在所述具有发光功能的层上形成第二电极的工序。

20. 一种带电极透光性基板, 包含:

透光性基板,

在所述透光性基板上形成的散射层, 所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于所述基材内部并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质, 和

在所述散射层上形成的透光性电极层, 所述透光性电极层在所述波长处具有与所述第一折射率相同或者更低的第三折射率,

其中, 离所述散射层的透光性电极一侧表面的距离为 $x \leq 0.2 \mu\text{m}$ 处的散射物质的密度 ρ_2 相对于距离 $x = 2 \mu\text{m}$ 处的所述散射物质的密度 ρ_1 满足 $\rho_1 > \rho_2$ 。

21. 一种有机 LED 元件, 包含:

透光性基板,

在所述透光性基板上形成的散射层, 所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于所述基材内部并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质,

在所述散射层上形成的透光性电极层, 所述透光性电极层在所述波长处具有与所述第

一折射率相同或者更低的第三折射率，

在所述透光性电极层上形成的有机层，和

在所述有机层上形成的反射电极，

其中，离所述散射层的透光性电极一侧表面的距离为 $x \leq 0.2 \mu\text{m}$ 处的散射物质的密度 ρ_2 相对于距离 $x = 2 \mu\text{m}$ 处的所述散射物质的密度 ρ_1 满足 $\rho_1 > \rho_2$ 。

22. 一种透光性基板的制造方法，包含：

准备透光性基板的工序，

在所述透光性基板上形成散射层的工序，所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于所述基材内部并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质，和

在所述散射层上形成透光性电极层的工序，所述透光性电极层在所述波长处具有与所述第一折射率相同或者更低的第三折射率，

其中，离所述散射层的透光性电极一侧表面的距离为 $x \leq 0.2 \mu\text{m}$ 处的散射物质的密度 ρ_2 相对于距离 $x = 2 \mu\text{m}$ 处的所述散射物质的密度 ρ_1 满足 $\rho_1 > \rho_2$ 。

23. 一种有机 LED 元件的制造方法，包含：

准备透光性基板的工序，

在所述透光性基板上形成散射层的工序，所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于所述基材内部并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质，

在所述散射层上形成透光性电极的工序，所述透光性电极对于所述波长具有与所述第一折射率相同或者更低的第三折射率，

在所述透光性电极上形成有机层的工序，和

在所述有机层上形成反射电极的工序，

其中，离所述散射层的透光性电极一侧表面的距离为 $x \leq 0.2 \mu\text{m}$ 处的散射物质的密度 ρ_2 相对于距离 $x = 2 \mu\text{m}$ 处的所述散射物质的密度 ρ_1 满足 $\rho_1 > \rho_2$ 。

透光性基板、其制造方法、有机 LED 元件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及透光性基板、其制造方法、有机 LED 元件及其制造方法，特别涉及有机 LED(Organic Light Emitting Diode) 等的光提取结构。

背景技术

[0002] 有机 LED 元件是将有机层夹在电极间，在电极间施加电压，注入空穴、电子使其在有机层内再结合，并将发光分子从激发态到基态的过程中产生的光提取出来的元件，用于显示器、背光源、照明用途。

[0003] 有机层的折射率在 430nm 处为约 1.8 ~ 约 2.1。另一方面，例如使用 IT0(氧化铟锡:Indium Tin Oxide) 作为透光性电极层时的折射率随 IT0 成膜条件或组成(Sn-In 比率)的不同而不同，一般为约 1.9 ~ 约 2.1。可见有机层与透光性电极层的折射率相近，发射光在有机层与透光性电极间不发生全反射，而是到达透光性电极层与透光性基板的界面。透光性基板通常使用玻璃或树脂基板，它们的折射率为约 1.5 ~ 约 1.6，低于有机层或透光性电极层的折射率。从斯奈尔定律(Snell's Law) 考虑，以浅角度进入玻璃基板的光因为全反射而向有机层方向反射，在反射性电极处再次反射，然后再次到达玻璃基板的界面。此时，向玻璃基板入射的角度没有变化，因此在有机层、透光性电极层内反复反射，无法从玻璃基板提取到外部。根据概算，可知发射光的约 60% 由于该模式(有机层 - 透光性电极层传播模式) 而无法提取。同样的情况在基板、大气的界面也发生，由此，发射光的约 20% 在玻璃内部传播，光无法提取出来(基板传播模式)。因此，目前的情况是：能够提取到有机 LED 元件的外部的的光量不足发射光的 20%。

[0004] 在专利文献 1 中，提出了在基板的单面设置作为半透明物质层的光散射层的结构(第 0039 ~ 0040 段)。提出了通过用丙烯酸类胶粘剂使玻璃粒子固定到基板面上并在基板面上聚集配置，而在基板与有机 LED 元件之间设置光散射部的结构。

[0005] 另外，在专利文献 2 中，为了改善提取效率，公开了如下内容：“一种有机 EL 元件，其中，通过树脂类胶粘剂、喷涂、蒸镀、溅射、浸渍、旋涂等在透光性基板上设置散射层，所述散射层包含由分散有 SiO₂ 粒子、树脂粒子、金属粉末、金属氧化物粒子的透明材料构成的附加层”(例如第 0057 段)。

[0006] 在专利文献 3 中，公开了一种发光器件，其中，与透光性电极相邻地设置通过在树脂中分散平均粒径相差一个数量级以上的至少两种微粒而得到的扩散层，从而有效提取波导光。

[0007] 另外，在专利文献 4 中，提出了通过防止使用发光器件而形成的显示器内部的全反射来实现高亮度化的技术。专利文献 4 中，记载了“可以将高扩散体涂布在基板、透明电极、光学膜或其它成分等的发光器件的层上”(专利文献 4 第 0027 段) 的内容，还记载了“例如，可以在玻璃粉中配置粒子，并适当地进行涂布、整平、焙烧，从而形成玻璃基板或者起到高扩散 TIR 抑制作用的玻璃基板上的层”(专利文献 4 第 0027 段)。

[0008] 另外，专利文献 5 中也有与专利文献 4 同样的记载(专利文献 5 第 0026 段)。

- [0009] 专利文献 1 :日本专利第 2931211 号公报
[0010] 专利文献 2 :日本特开 2005-63704 号公报
[0011] 专利文献 3 :日本特开 2005-190931 号公报
[0012] 专利文献 4 :日本特表 2004-513483 号公报
[0013] 专利文献 5 :日本特表 2004-513484 号公报

发明内容

[0014] 但是,在专利文献 1 中,半透明物质层是利用树脂粘合剂将石蜡等固定在基板上(第 0040 段)。即,专利文献 1 的光散射部是树脂,容易吸收水分。因此,专利文献 1 的有机 EL 装置存在不能耐受长期使用的问题。

[0015] 另外,专利文献 2 中虽然公开了使透光性基板的折射率与散射层的折射率接近的方案,但是,关于散射层的折射率与透光性电极层的折射率的关系没有任何涉及。另外,专利文献 2 的说明书中,记载了散射层的表面可以存在凹凸。

[0016] 另外,专利文献 4 和 5 中,虽然也启示了使用高温劣化少且稳定的玻璃层,但是,对于散射层表面的凹凸没有任何涉及。

[0017] 在此,如果表面存在凹凸,则容易在该上层上形成的第一电极表面形成凹凸,如果通过蒸镀法等在该上层上形成具有发光功能的层等,则这些有机层对凸凹的被覆性变差,从而使有机层的膜厚产生波动,或者,结果使上述第一电极与形成在有机层上的第二电极表面之间的电极间距离产生波动。已知其结果是:在电极间距离小的区域,有机层中局部流过大的电流,从而成为产生电极间短路而不亮的原因。另外,形成象高分辨率显示器这样由微小像素构成的显示装置时,需要形成微细的像素图案,表面的凹凸不仅是像素的位置或大小产生偏差的原因,而且存在由于该凹凸而使有机元件短路的问题。

[0018] 如前所述,在上述专利文献 1 至 5 中,均未涉及散射层的表面平坦度(算术平均粗糙度)。另外,各专利文献均未提供用玻璃制作散射层的实施例。

[0019] 另外,由于有机 EL 元件是通过将薄膜层叠而形成的,因此还存在由于干涉导致颜色的角度依赖性高,从而因观察的方向不同而使颜色不能准确再现的问题。

[0020] 从这样的观点出发,对于具有薄且平坦性高、而且折射率高的散射层的透光性基板的要求增大。

[0021] 本发明的目的在于提高光提取效率。

[0022] 另外,本发明的某一方式中,目的在于提供具有在维持表面平滑性的同时散射特性优良、具有所需折射率的散射层的透光性基板。

[0023] 另外,本发明的某一方式中,目的在于提供光提取效率提高,高效且长寿命的有机 LED 元件。

[0024] 另外,本发明的某一方式中,目的在于提供能够抑制颜色的角度依赖性的有机 LED 元件。

[0025] 另外,本发明的某一方式中,目的在于提供当使用反射性电极作为与在透光性基板上形成的透光性电极相对的电极时,在不发光时不会由于反射性电极的映照而损害美观的透光性基板及有机 EL 元件。

[0026] 因此,本发明的带电极透光性基板,包含:透光性的玻璃基板;在所述玻璃基板上

形成的包含玻璃的散射层,所述散射层包含对于透射光的至少一个波长具有第一折射率的基材、和分散在所述基材中并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质;和在所述散射层上形成的、具有与所述第一折射率相同或者更低的第三折射率的透光性电极,其特征在于,所述散射物质在所述散射层内的分布从所述散射层内部向所述透光性电极减少。

[0027] 另外,本发明中,在上述透光性基板中,所述散射层的表面形成构成弯曲面的波状起伏。

[0028] 另外,本发明中,在上述透光性基板中,所述散射层表面的表面粗糙度 R_a 对表面波状起伏的波长 $R\lambda_a$ 的比 $R_a/R\lambda_a$ 为 1.0×10^{-6} 以上、 3.0×10^{-5} 以下。

[0029] 另外,本发明涉及使用上述透光性基板的有机 LED 元件,其特征在于,包含:在作为第一电极的所述透光性电极上形成具有发光功能的层;和在所述具有发光功能的层上形成的第二电极。

[0030] 另外,本发明涉及透光性基板的制造方法,包含:准备透光性玻璃基板的工序;在所述玻璃基板上形成散射层的工序,所述散射层包含具有第一折射率的基材、和分散在所述基材中并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质;和在所述散射层上形成具有与所述第一折射率相同或者更低的第三折射率的透光性电极的工序;其中,所述形成散射层的工序包含:在所述玻璃基板上涂布包含玻璃粉末的涂布材料的工序;和对所述涂布的玻璃粉末进行焙烧的工序,并且,散射层中散射物质的层内分布从所述散射层内部向最表面减少。

[0031] 在此,所述焙烧工序包含:在比所述涂布的玻璃材料的玻璃化转变温度高 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行焙烧的工序。

[0032] 另外,所述焙烧工序包含:在比所述涂布的玻璃材料的玻璃化转变温度高 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 以上的温度下进行焙烧的工序。

[0033] 本发明的带电极透光性基板(有机 LED 元件用层叠体)包含:透光性基板;在透光性基板上形成的散射层,所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于基材内部并且具有与基材不同的第二折射率的许多散射物质;和在散射层上形成的、具有与第一折射率相同或者更低的第三折射率的透光性电极。

[0034] 本发明的有机 LED 元件包含:透光性基板;在透光性基板上形成的散射层,所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于基材内部并且具有与基材不同的第二折射率的许多散射物质;在散射层上形成的、具有与第一折射率相同或者更低的第三折射率的透光性电极;在透光性电极上形成的有机层;和在有机层上形成的反射性电极。

[0035] 本发明的有机 LED 元件用层叠体(带电极透光性基板)的制造方法包含:准备透光性基板的工序;在透光性基板上形成散射层的工序,所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于基材内部并且具有与基材不同的第二折射率的许多散射物质;和在散射层上形成透光性电极的工序,所述透光性电极具有与第一折射率相同或者更低的第三折射率。

[0036] 本发明的有机 LED 元件用元件的制造方法包含:准备透光性基板的工序;在所述

透光性基板上形成散射层的工序,所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长中的至少一个波长具有第一折射率的基材、和位于基材内部并且具有与基材不同的第二折射率的许多散射物质;在散射层上形成透光性电极的工序,所述透光性电极具有与第一折射率相同或者更低的第三折射率;在透光性电极上形成有机层的工序;和在有机层上形成反射性电极的工序。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,可以提供能够提高光的提取效率并且能够提供提取效率高的光器件的透光性基板。

[0039] 另外,可以提高散射性,因此可以减少颜色的角度依赖性。

[0040] 另外,通过由玻璃构成散射层,可以实现稳定性和高强度性,可以提供与现有的由玻璃制成的透光性基板相比厚度不增大且散射性优良的透光性基板。

[0041] 根据本发明,可以提供提取效率最大提高到发射光的 80% 的有机 LED 元件。

附图说明

[0042] 图 1 是表示本发明的第一实施方式的透光性基板和有机 LED 元件的结构的剖视图。

[0043] 图 2 是表示构成本发明的第一实施方式的透光性基板的散射层的玻璃粒子在涂布时的状态的示意图。

[0044] 图 3 是表示构成本发明的第一实施方式的透光性基板的散射层的玻璃粒子在焙烧时的状态的示意图。

[0045] 图 4 是表示作为本发明的比较例、在低于玻璃的软化温度的温度下焙烧时的散射层的状态的示意图。

[0046] 图 5 是表示本发明的第一实施方式的散射层(在比玻璃的软化温度足够高的温度下焙烧时)的状态的示意图。

[0047] 图 6 是表示本发明的第一实施方式的散射层表面的波状起伏的状态的示意图。

[0048] 图 7 是表示散射层表面的微小凹部的示意图。

[0049] 图 8 是表示散射层表面的微小凹部的示意图。

[0050] 图 9 是表示本发明的第一实施方式的散射层表面的状态的示意图。

[0051] 图 10 是表示比较例(焙烧温度过高时)的散射层表面的状态的示意图。

[0052] 图 11 是表示光提取效率(%)与散射物质的含量(体积%)的关系的图表。

[0053] 图 12 是表示光提取效率(%)与散射物质的折射率的关系的图表。

[0054] 图 13 是表示光提取效率(%)与散射物质的含量(体积%)的关系的图表。

[0055] 图 14 是表示光提取效率(%)与散射物质的个数(个/mm²)的关系的图表。

[0056] 图 15 是表示光提取效率(%)与散射层的基材的透射率(@1mmt%)的关系的图表。

[0057] 图 16 是表示光提取效率(%)与阴极的反射率(%)的关系的图表。

[0058] 图 17 是表示射出到散射层的光的比例与散射层的基材的折射率的关系的图表。

[0059] 图 18 是表示波长与散射层及基材的折射率的关系的图表。

[0060] 图 19 是波长与受光面照度的关系的模拟结果。

- [0061] 图 20 是表示本发明的有机 LED 元件用基板的制造方法的流程图。
- [0062] 图 21 是表示本发明的有机 LED 元件的制造方法的流程图。
- [0063] 图 22 是示意地表示有机 EL 显示装置的结构剖视图。
- [0064] 图 23 是表示本发明的有机 LED 元件用层叠体及有机 LED 元件的其它构造的剖视图。
- [0065] 图 24 是在例 1 和例 2 的条件下从正面观测的结果。
- [0066] 图 25 是表示评价元件的构造的、从图 26 的 C 方向观察的 A-A 线剖视图。
- [0067] 图 26 是从图 25 的 B 方向观察的评价元件的顶视图。
- [0068] 图 27 是表示散射层的表面的波状起伏的图表。(A) 是表示膜厚 $60\ \mu\text{m}$ 的散射层的表面的波状起伏的图表, (B) 是表示将膜厚 $120\ \mu\text{m}$ 的散射层研磨后得到的膜厚 $60\ \mu\text{m}$ 的散射层的表面的波状起伏的图表。
- [0069] 图 28 是表示用表面粗糙度计测定散射层的表面形状所得到的结果的图表。
- [0070] 图 29 是表示散射层的表面的局部粗糙度的测定结果的图表。(A) 是表示未研磨的散射层的表面的测定结果的图表, (B) 是表示研磨后的散射层的表面的测定结果的图表。
- [0071] 图 30 是表示用于评价发光特性的评价系统的构成的框图。
- [0072] 图 31 是表示测定点的框图。
- [0073] 图 32 是表示中央发光区域 2210 和周边发光区域 2220 的亮度分布的图表。
- [0074] 图 33 是表示改变散射层的厚度、分别测定五个点的平均正面亮度的图表。
- [0075] 图 34 是表示改变散射层的厚度、测定各周边发光区域的光量并校正五个点的平均值时的亮度的图表。
- [0076] 图 35 是表示各评价元件的无散射层的区域与有散射层的区域的正面亮度之比的图表。
- [0077] 图 36 是表示有散射层的区域与无散射层的区域的荧光光谱的测定结果的图表。
- [0078] 图 37 是表示将无散射层的区域的光谱强度乘以 2 后与有散射层的区域的光谱进行重叠的图表。
- [0079] 图 38 是表示光度的方向依赖性的测定结果的图表。
- [0080] 图 39 是表示将图 38 的数据用正面光度标准化的图表。
- [0081] 图 40 是表示气泡直径分布的图表。
- [0082] 图 41 是将气泡直径 $2\ \mu\text{m}$ 时的、每 1mm^2 的气泡数与光提取效率的关系与此次的测定结果进行比较的图表。
- [0083] 图 42 是表示评价实验的散射层用玻璃、ITO 膜、 Alq_3 膜的折射率的图表。
- [0084] 图 43 是表示本发明的实施例 2 的透光性基板的散射层的焙烧温度与表面粗糙度的关系的测定结果的图。
- [0085] 图 44 是表示本发明的实施例 2 的透光性基板的散射层的焙烧温度与折射率的关系的测定结果的图。
- [0086] 图 45 是表示使用本发明的实施例 2 的透光性基板形成的有机 LED 元件的发光状态的图。
- [0087] 图 46 是表示使用比较例的透光性基板形成的有机 LED 元件的发光状态的图。
- [0088] 图 47 是表示使用本发明的实施例 2 和比较例的透光性基板形成的有机 LED 元件

的电压－电流特性的图。

[0089] 图 48 是表示使用本发明的实施例 2 和比较例的透光性基板形成的有机 LED 元件的电流－亮度特性的图。

[0090] 图 49 是表示用于测定本发明的实施例 3 的发光亮度与发光色的角度依赖性的测定装置的图。

[0091] 图 50 是表示比较例的有机 LED 元件的发光亮度与发光色的角度依赖性的光谱数据的图。

[0092] 图 51 是表示比较例的有机 LED 元件的发光亮度与发光色的角度依赖性的光谱数据的图。

[0093] 图 52 是表示本发明的实施例 3 的有机 LED 元件的发光亮度与发光色的角度依赖性的光谱数据的图。

[0094] 图 53 是表示本发明的实施例 3 的有机 LED 元件的发光亮度与发光色的角度依赖性的光谱数据的图。

[0095] 图 54 是表示本发明的实施例 3 的有机 LED 元件的发光亮度与发光色的角度依赖性的色坐标的图。

[0096] 图 55 是表示本发明的实施例 3 的有机 LED 元件的散射层的深度与气泡数目的关系的图。

[0097] 图 56 是表示本发明的实施例 4 的散射层的透射率的测定方法的图。

[0098] 图 57 是表示本发明的实施例 4 的散射层的膜厚与总光线透射率的关系的测定结果的图。

[0099] 图 58 是表示本发明的实施例 4 的散射层的膜厚与雾度值的关系的图。

[0100] 图 59 是表示本发明的实施例 4 的总光线透射率与无散射层的情况相比的光提取效率比（光提取倍数）的图。

[0101] 图 60 是表示本发明的实施例 4 的雾度值与无散射层的情况相比的光提取效率比（光提取倍数）的图。

[0102] 符号说明

[0103] 100 带电极透光性基板（有机 LED 元件用层叠体）

[0104] 101 玻璃基板

[0105] 102 散射层

[0106] 103 透光性电极

[0107] 104 散射物质

[0108] 110 有机层

[0109] 120 反射性电极

具体实施方式

[0110] （第一实施方式）

[0111] 以下，使用附图对本发明的第一实施方式的带电极透光性基板（有机 LED 元件用层叠体）及具备有机 LED 元件用层叠体的有机 LED 元件进行说明。图 1 是表示有机 LED 元件用层叠体及具备有机 LED 元件用层叠体的有机 LED 元件的构造的剖视图。

[0112] 本发明的有机 LED 元件,如图 1 所示,由带电极透光性基板(有机 LED 元件用层叠体)100、有机层 110 和反射性电极 120 构成。带电极透光性基板 100 由包含透光性玻璃基板的基板 101、散射层 102 和透光性电极 103 构成。

[0113] 本发明中使用的带电极透光性基板 100,具备透光性玻璃基板 101、在所述玻璃基板上形成的包含玻璃的散射层 102 和透光性电极 103,所述散射层具备对于透射光的一个波长具有第一折射率的基材、和分散在所述基材中并且具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质 104,所述散射物质在所述散射层内的分布从所述散射层内部向所述透光性电极减少。而且,该透光性电极 103 具有与所述第一折射率相同或者更低的第三折射率。

[0114] 另外,包含玻璃的所述散射层 102 的一半厚度($\delta/2$)处的散射物质的密度 ρ_1 与离所述散射层的、与所述透光性电极相对的一侧的表面(即基板侧的表面)的距离为 x ($\delta/2 < x \leq \delta$)处的散射物质的密度 ρ_2 满足 $\rho_1 \geq \rho_2$ 。

[0115] 另外,离包含玻璃的所述散射层的透光性电极一侧表面的距离为 x ($x \leq 0.2 \mu\text{m}$)处的散射物质的密度 ρ_2 相对于距离 $x = 2 \mu\text{m}$ 处的所述散射物质的密度 ρ_1 满足 $\rho_1 > \rho_2$ 。关于这一点,也可以从后述的图 55 中看出。另外,图 55 中表示的是焙烧温度为 570°C 和 580°C 的情况,但是,即使焙烧温度稍有变化也可以得到同样的结果。

[0116] 另外,离包含玻璃的所述散射层的透光性电极一侧表面的距离为 x ($x \leq 0.2 \mu\text{m}$)处的散射物质的密度 ρ_2 相对于距离 $x = 5 \mu\text{m}$ 处的所述散射物质的密度 ρ_1 满足 $\rho_1 > \rho_2$ 。关于这一点也可以从后述的图 55 中看出。

[0117] 通过该构成,气泡、析出结晶或者包含与基材组成不同的材料的散射物质在包含玻璃层的散射层表层及其直接下方存在的概率比在散射层内部低,可以得到平滑的表面。因此,例如,形成有机 EL 元件时,透光性基板的表面即散射层表面平滑,因此在该上层上形成的透光性电极(第一电极)的表面平滑,在通过涂布法等在该上层上形成具有发光功能的层等时,也可以均匀地形成具有发光功能的层,透光性电极与在具有发光功能的层上形成的反射性电极(第二电极)表面间的电极间距离也均匀。结果,不会在具有发光功能的层上局部地施加大的电压,因此,可以实现长寿命化。另外,形成象高分辨率显示器这样由微小像素构成的显示装置时,需要形成微细的像素图案,表面的凹凸不仅是像素的位置或大小产生偏差的原因,而且存在由于该凹凸而使有机 EL 元件短路的问题,但是,可以高精度地形成微细的图案。

[0118] 另外,散射层在玻璃基板上直接形成,但是也可以隔着阻挡层来形成,例如,在玻璃基板上通过溅射法形成二氧化硅薄膜后再形成散射层等。但是,通过在玻璃基板上不隔着胶粘剂或有机层而形成包含玻璃的散射层,可以得到极稳定且平坦的表面,并且由于仅由无机物质构成,因此可以形成热稳定且长寿命的光器件。

[0119] 对于这样的透光性基板具有的特性进行详细说明。

[0120] 焙烧玻璃粉末时,通过适当的方法涂布玻璃粉末的状态的示意图如图 2 所示。在此,表示的是构成本发明的透光性基板的散射层即玻璃层的最上部的剖视。该状态例如可以通过使玻璃粒子 G 分散到溶剂或树脂与溶剂的混合物中并涂布到所需要的厚度来得到。例如,可以使用以最大长度计大小为约 $0.1 \mu\text{m}$ ~ 约 $10 \mu\text{m}$ 的玻璃粒子 G。将树脂和溶剂混合时,通过对分散有玻璃粒子 G 的树脂膜进行加热,使树脂分解,可以得到图 2 的状态。图 2 是简略的图示,在玻璃粒子之间存在间隙。

[0121] 假设玻璃粒子 G 的玻璃粒子的大小存在分布,则推测会形成小玻璃粒子进入大玻璃粒子 G 间的间隙中的结构。另外,如果升高温度,则在比玻璃的软化温度低 $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的温度下,玻璃粒子开始相互熔合。此时的状态如图 3 所示。玻璃粒子如果相互熔合,则图 2 的玻璃粒子间形成的间隙由于玻璃的软化而变形,在玻璃中形成封闭的空间。在玻璃粒子的最上层,通过玻璃粒子的相互熔合而形成散射层 102(玻璃层)的最表面。在最表面 200 上,未形成封闭空间的间隙以凹陷的形式存在。

[0122] 如果温度进一步上升,则玻璃的软化、流动继续进展,玻璃内部的间隙形成球形的气泡。在玻璃最表面 200 上,由玻璃粒子 G 的间隙造成的凹陷变平滑。该状态如图 4 所示。不仅玻璃粒子 G 的间隙形成气泡,而且有时玻璃软化时也会产生气体而形成气泡。例如,在玻璃层表面附着有机物时,有时该有机物分解产生 CO_2 从而产生气泡。另外,也可以导入像这样受热分解的物质而主动地产生气泡。这样的状态通常可以在软化温度附近得到。玻璃的粘度在软化温度下高达 $10^{7.6}$ 泊,气泡的大小如果为几微米以下,则不能上浮。因此,可以通过调节材料组成以产生小的气泡、并且进一步升高温度或者延长保持时间来抑制气泡的上浮,同时使表面更平滑。这样,如果从表面变平滑的状态开始冷却,则如图 5 所示,散射物质的密度在表面比玻璃层内部小,可以得到表面平滑的玻璃散射层。

[0123] 这样,通过调节用于形成玻璃层的材料组成和焙烧温度,可以使气泡残留在玻璃层中并且可以抑制在玻璃层最表面产生气泡或凹陷。即,可以调节焙烧温度分布并且调节焙烧时间,以防止散射物质的上升,使其残留于玻璃层中而不上升到表面,由此,可以提供散射特性优良、表面平滑性高的带电极透光性基板。

[0124] 另外,此时,根据处理温度、玻璃层用玻璃材料、玻璃粒子的大小和基板材料,玻璃层最表面有时存在波状起伏。其示意图如图 6 所示。在此,波状起伏是指周期 λ 为 $10 \mu\text{m}$ 以上的波状起伏。波状起伏的大小以 Ra 计为约 $0.01 \mu\text{m}$ 至约 $5 \mu\text{m}$ 。即使存在这样的波状起伏时,也可以保持微细平滑性。处理温度低的情况下,有时最表面有微小凹部残留,但是,通过延长焙烧时间,凹部的形状不会成为图 7 所示的悬垂形状,而是如图 8 所示变得平缓。在此,所谓悬垂,是指如图 7 所示, θ 成为锐角,所谓平缓,是指如图 8 所示, θ 为钝角或直角。凹部象这样平缓时,可以说由该凹部引起有机 EL 元件发生电极间短路的可能性较低。焙烧温度优选比玻璃化转变温度高约 40°C 至约 60°C 。温度如果过低,则焙烧不充分表面不平滑,因此更优选焙烧温度比玻璃化转变温度高约 50°C 至约 60°C 。

[0125] 另外,通过使用容易结晶的玻璃,可以使结晶在玻璃层内部析出。此时,结晶的大小如果为 $0.1 \mu\text{m}$ 以上,则作为光散射物质起作用。此时的状态如图 9 所示。通过适当地选择焙烧温度,可以抑制结晶在玻璃层最表面析出,并且使结晶在玻璃层内部析出。具体而言,优选使温度升高到比玻璃化转变温度高约 60°C 至约 100°C 。如果以该程度升高温度,则玻璃的粘性高,气泡不会上浮。

[0126] 温度过高的情况下,玻璃层最表面也析出结晶,最表面的平滑性丧失,因此不优选。示意图如图 10 所示。因此,更优选焙烧温度比玻璃化转变温度高约 60°C 至约 80°C ,最优选高约 60°C 至约 70°C 。通过这样的方法,可以使气泡或析出的结晶作为散射物质存在于玻璃层中,并且可以抑制它们在玻璃最表面产生。这些能够实现是因为玻璃在某一温度范围内自身平坦化并且可以实现使气泡不上浮的高粘性、或者可以析出结晶。对于树脂而言,在上述高粘性下控制工艺是困难的,另外也不能析出结晶。

[0127] 这样,通过调节材料组成或焙烧条件,可以得到所述散射层最表面的散射物质的密度小于所述散射层内部的散射物质的密度的透光性基板。

[0128] 另外,通过使用存在下述 δ 的透光性基板,可以得到具有充分的散射特性并且具有平滑表面的透光性基板,所述 δ 使包含玻璃的所述散射层的一半厚度处的散射物质的密度 ρ_1 与离散射层最表面的距离 x 满足 $0 \leq x \leq \delta$ 的 x 处的散射物质的密度 ρ_2 满足 $\rho_1 \geq \rho_2$ 。

[0129] 另外,通过使散射层的表面形成构成弯曲面的波状起伏,可以在上层形成的有机 EL 元件为反射性电极时抑制反射造成的美观下降。使用反射性电极时,存在不发光时反射性电极产生映照而损害美观的问题,但是,根据本发明,在形成散射层时,通过优化条件,可以不使上层形成的图案的精度下降、或者不使电极间距离产生偏差,并且可以增大电极与具有发光功能的层的接触面积,因此可以增大有效元件面积,可以形成长寿命且高亮度的有机 EL 元件。

[0130] 另外,如图 6 所示,优选该散射层表面的表面粗糙度 R_a 对表面波状起伏的波长 $R\lambda_a$ 的比 $R_a/R\lambda_a$ 为 1.0×10^{-6} 以上、 3.0×10^{-5} 以下。

[0131] 另外,优选所述散射层表面的表面粗糙度 R_a 为 30nm 以下。更优选所述散射层的表面粗糙度为 10nm 以下。

[0132] 例如,在这样的透光性基板上形成有机 EL 元件时,例如,透光性电极需要形成得较薄,该透光性电极可以不受基材的影响而形成的表面粗糙度为 30nm 以下,优选 10nm 以下。表面粗糙度如果超过 30nm,则有时在其上形成的有机层的被覆性变差,在玻璃散射层上形成的透明电极与另一个电极之间有时发生短路。由于电极间短路导致元件不亮,但是,通过施加过电流,有时可以修复。从可以修复的角度考虑,玻璃散射层的粗糙度优选为 10nm 以下,更优选 3nm 以下。

[0133] 另外,已知某些材料系在焙烧温度为 570℃ 以上时可以使表面粗糙度为 10nm 以下(参考表 1)。最佳焙烧条件因材料系而不同,通过控制散射物质的种类和大小,可以抑制散射物质存在于最表面,从而得到表面平滑性优良的散射层。

[0134] 另外,就散射物质的大小而言,当散射层中存在气泡时,如果气泡变大则在焙烧等散射层形成工艺中浮力变大,容易上浮,到达最表面时气泡破裂,有可能使表面平滑性显著下降。另外,该部分的散射物质的数量相对减少,因此仅该部分的散射性下降。如果象这样聚集大的气泡,则成为斑点而可被观察到。另外,直径 $5 \mu\text{m}$ 以上的气泡的比例优选为 15% 以下,更优选 10% 以下,进一步优选 7% 以下。另外,散射物质为气泡以外的物质时,该部分的散射物质的数量相对减少,因此仅该部分的散射性变差。因此,最大长度为 $5 \mu\text{m}$ 以上的散射物质的比例优选为 15% 以下,更优选 10% 以下,进一步优选 7% 以下。

[0135] 另外,使用反射性电极时,存在不发光时反射性电极产生反射,从而损害美观的问题,但是,在形成散射层时通过优化条件,可以在散射层表面形成波状起伏形状。对形成的散射层表面的波状起伏进行测定。测定使用东京精密制 SURFCOM1400D。在此,截止波长设定为 2.5mm。然后,在该带散射层的玻璃基板上真空蒸镀 80nm 的铝,并测定铝层的成膜面的扩散反射率,计算散射光的比例。测定使用 PERKINELMER 公司制造的 LANBDA 950。

[0136] 结果如表 1 所示。

[0137] 表 1

[0138]

玻璃材料		Ra (nm)	Rλa (μm)	Ra/Rλa (10 ⁻⁵)	表面积比	扩散反射比
A	550℃焙烧	3.39	143	2.37	1.0352	98%
	560℃焙烧	2.58	216	1.19	1.0111	85%
	570℃焙烧	2.53	236	1.07	1.0088	83%
	580℃焙烧	1.68	302	0.556	1.0027	60%
B		4.74	492	0.963	1.0082	72%
C		0.04	171	0.0234	1.0001	38%

[0139] 在此, A 是将 P_2O_5 为 23.1 摩尔%、 B_2O_3 为 12.0 摩尔%、 Li_2O 为 11.6 摩尔%、 Bi_2O_3 为 16.6 摩尔%、 TiO_2 为 8.7 摩尔%、 Nb_2O_5 为 17.6 摩尔%、 WO_3 为 10.4 摩尔%的材料在各温度下焙烧而得到的材料; B 是将 Bi_2O_3 减至 5.5 摩尔%、并且追加 4 摩尔% Na_2O 和 2.5 摩尔% K_2O 的材料在 530℃焙烧而得到的材料; C 是散射层由表 12 所示组成的材料构成并进行焙烧而得到的材料。A 的玻璃化转变温度 T_g 为 499℃, B 为 481℃。

[0140] 通过这样调节焙烧条件, 可以使表面具有波状起伏, 由此可以减弱镜面反射性。因此, 即使在散射层的散射性小的情况下, 也可以减少由于反射电极具有镜面性而造成的映照。

[0141] 另外, 所述散射层中的所述散射物质的含量优选为至少 1 体积%。

[0142] 从实验结果可知, 当含有 1 体积%以上的散射物质时, 能够得到充分的光散射特性。

[0143] 另外, 作为散射物质, 存在下述情况: 气泡、具有与基层不同组成的材料粒子及基层的析出结晶, 这些情况可以单独存在, 也可以混合存在。

[0144] 散射物质为气泡时, 通过调节焙烧温度等焙烧条件, 可以调节气泡的大小、气泡分布或密度。

[0145] 散射物质为具有与基层不同组成的材料粒子时, 通过调节材料组合物、调节焙烧温度等焙烧条件, 可以调节散射物质的大小、分布或密度。

[0146] 所述散射物质为构成所述基层的玻璃的析出结晶时, 通过调节焙烧温度等焙烧条件, 可以调节气泡的大小、气泡分布或密度。

[0147] 另外, 优选基层的对于波长 λ ($430\text{nm} < \lambda < 650\text{nm}$) 中的至少一个波长的第一折射率为 1.8 以上。虽然形成高折射率材料层比较困难, 但是, 通过调节玻璃材料材料组成, 可以容易地调节折射率。

[0148] 以下对各构件进行详细说明。

[0149] < 基板 >

[0150] 作为透光性基板的形成中使用的透光性基板 101, 主要可以使用玻璃基板等、对可见光的透射率高的材料。透射率高的材料, 具体而言, 除了玻璃基板以外还可以使用塑料基板。作为玻璃基板材料, 有碱性玻璃、无碱玻璃或石英玻璃等无机玻璃。另外, 作为塑料基板材料, 有聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚砜、聚醚砜、聚乙烯醇以及聚偏二氟乙烯和聚氟乙

烯等含氟聚合物。另外,为了防止水分透过基板,塑料基板也可以采用具有阻挡性的构成。透光性基板 101 的厚度在玻璃的情况下优选为 0.1mm ~ 2.0mm。但是,过薄会导致强度下降,因此特别优选为 0.5mm ~ 1.0mm。

[0151] 另外,用玻璃粉制作散射层时,会产生应变等问题,因此优选热膨胀系数为 $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、优选 $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0152] 另外,优选散射层在 100℃ 至 400℃ 下的平均热膨胀系数为 $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至 $95 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,并且玻璃化转变温度为 450℃ 至 550℃。

[0153] < 散射层 >

[0154] 以下,对散射层的构成、制作方法、特性及折射率的测定方法进行详细说明。另外,细节如后所述,为了实现本发明的主旨即提高光提取效率,散射层的折射率必须与透光性电极材料的折射率相等或者更高。

[0155] (计算方法)

[0156] 本发明人为了得到后述的散射层特性,进行了光学模拟,对于各个参数,分别考察了其对提取效率的影响。使用的计算软件为 OPTIS 公司制作的软件 SPEOS。本软件为光线跟踪软件,同时散射层可以应用 Mie 散射的理论公式。实际上作为具有电荷注入 / 输送层、发光层等发光功能的层使用的有机层的厚度实际合计为约 0.1 μm ~ 约 0.3 μm ,但是由于在光线跟踪中,即使厚度变化光线的角度也不变化,因此,软件允许的最小厚度设定为 1 μm 。玻璃基板和散射层的合计厚度由于同样的原因也设定为 100 μm 。另外,为了简单起见,将有机层及透光性电极分为电子注入层及发光层、空穴注入 / 输送层和透光性电极三部分进行计算。计算中设定它们的折射率相同,由于有机层与透光性电极的折射率为相同程度的值,因而计算结果不会有大的变化。另外,由于有机层较薄,因此,虽然严格而言建立了干涉波导模式,但是,即使进行几何光学处理,结果也不会发生大的变化,因此,通过计算来估计本次发明的效果就足够了。有机层中,发射光无指向性地从总共六个面射出。设定总光通量为 1000lm、光线根数为 10 万根或 100 万根进行计算。从透光性基板射出的光在设置于透光性基板的上方 10 μm 处的受光面被捕捉,由其照度计算提取效率。

[0157] (构成)

[0158] 本实施方式中,散射层 102 如前所述是通过利用涂布等方法在玻璃基板上形成玻璃粉末,并在所需的温度下焙烧而形成的,其包含具有第一折射率的基材 102 和分散在所述基材 102 中的、具有与所述基材不同的第二折射率的许多散射物质 104,并且,所述散射物质在所述散射层中的层内分布从所述散射层内部向最表面减少,通过使用玻璃层,如前所述,可以在具有优良的散射特性的同时保持表面的平滑性,并且通过在发光器件等的光射出面侧使用,可以实现极高效率的光提取。

[0159] 另外,作为散射层,使用具有带涂层的主表面的、光透射率高的材料(基材)。作为基材,使用玻璃、结晶玻璃、透光树脂、透光陶瓷。作为玻璃的材料,有钠钙玻璃、硼硅玻璃、无碱玻璃、石英玻璃等无机玻璃。另外,在基材的内部,形成有许多散射物质 104(例如有:气泡、析出结晶、与基材不同的材料粒子、分相玻璃)。在此,粒子是指小的固体物质,例如有填料或陶瓷。另外,气泡是指空气或气体的物体。另外,分相玻璃是指由两种以上的玻璃相构成的玻璃。另外,散射物质为气泡时,散射物质的直径是指空隙的长度。

[0160] 另外,为了实现本发明的主要目的即光提取效率的提高,基材的折射率必须与

透光性电极材料的折射率相等或者更高。这是因为折射率低时,在基材与透光性电极材料的界面处产生全反射损耗。基材的折射率只要至少在发光层的发射光谱范围的一部分(例如,红、蓝、绿等)中超过透光性电极材料的折射率即可,优选在发射光谱的全范围(430nm~650nm)中超过,更优选在可见光的全波长范围(360nm~830nm)中超过。

[0161] 另外,为了防止有机 LED 元件的电极间短路,散射层主表面必须平滑。因此,不优选散射物质从散射层的主表面突出。为了使散射物质不从散射层的主表面突出,优选散射物质不存在于离散射层的主表面 0.2 μm 以内处。散射层的主表面的 JIS B0601-1994 规定的算术平均粗糙度(Ra) 优选为 30nm 以下,更优选 10nm 以下(参考表 1),特别优选为 1nm 以下。散射物质与基材的折射率无论哪一个高都可以,但是,优选折射率之差(Δn)至少在发光层的发射光谱范围的一部分中为 0.2 以上。为了得到充分的散射特性,更优选折射率之差(Δn)在发射光谱全范围(430nm~650nm)或可见光的全波长范围(360nm~830nm)中为 0.2 以上。

[0162] 为了得到最大的折射率差,优选上述高光透射率材料由高折射率玻璃构成,散射物质由气体的物体即气泡构成。此时,优选基材的折射率尽可能高,因此,优选使用高折射率的玻璃作为基材。作为高折射率玻璃的成分,可以使用含有选自 P_2O_5 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 TeO_2 的一种或两种以上的成分作为网络形成剂,并且含有选自 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 BaO 、 PbO 、 Sb_2O_3 的一种或两种以上的成分作为高折射率成分的高折射率玻璃。此外,在调节玻璃特性的意义上考虑,可以在无损对折射率所要求的物性的范围内使用碱金属氧化物、碱土金属氧化物、氟化物等。作为具体的玻璃体系,可以列举 B_2O_3 - ZnO - La_2O_3 系、 P_2O_5 - B_2O_3 - R'_2O - $R''O$ - TiO_2 - Nb_2O_5 - WO_3 - Bi_2O_3 系、 TeO_2 - ZnO 系、 B_2O_3 - Bi_2O_3 系、 SiO_2 - Bi_2O_3 系、 SiO_2 - ZnO 系、 B_2O_3 - ZnO 系、 P_2O_5 - ZnO 系等。在此, R' 表示碱金属元素、 R'' 表示碱土金属元素。另外,以上是例子,只要是满足上述条件的构成即可,不限于这些例子。

[0163] 通过使基材具有特定的透射率光谱,还可以改变发光的色调。作为着色剂,可以单独或组合使用过渡金属氧化物、稀土金属氧化物、金属胶体等公知的着色剂。

[0164] 在此,一般而言,在背光源或照明用途中,需要发白光。白色化的方法已知有:在空间上分别涂布红、蓝、绿的方法(分别涂布法)、将具有不同发光色的发光层层叠的方法(层叠法)、将蓝色光源发射的光通过空间上分离设置的色转换材料进行转换的方法(色转换法)。在背光源或照明用途中,只要得到均匀的白色即可,因此一般使用层叠法。层叠的发光层有使用通过加色混合而显白色的组合的情况,例如蓝绿层与橙色层层叠的情况或红、蓝、绿层叠的情况。特别是在照明用途中,照射面上的色再现性很重要,因此,优选具有可见光区域所需的发射光谱。将蓝绿层与橙色层层叠时,由于绿色的发光强度低,因此照亮含有大量绿色的物体时,色再现性变差。层叠方法具有不必在空间上改变色配置的优点,但另一方面具有以下两个问题。第一个问题是如上所述由于有机层的膜厚度薄,因此提取出的发射光受到干涉的影响。因此,色调随观察角度的不同而变化。白色的情况下,人眼对色调的敏感度高,因此,这样的现象成为问题。第二个问题是发光期间,载流子平衡偏移,因此各色的发光亮度变化,色调发生变化。

[0165] 现有的有机 LED 元件,没有使荧光体分散到散射层或扩散层中的构思,因此,不能解决上述色调发生变化的问题。因此,现有的有机 LED 元件作为背光源或照明用途还不充分。但是,本发明的有机 LED 元件用基板及有机 LED 元件,可以使用荧光性物质作为散射物

质或基材。因此,通过有机层的发光,可以实现进行波长转换,使色调变化的效果。此时,可以减少有机 LED 的发光色,并且发射光经散射后射出,因此,可以抑制色调的角度依赖性和色调的经时变化。

[0166] (散射层的制作方法)

[0167] 散射层的制作方法通过涂布和焙烧来进行,特别是从在大面积上均匀且迅速地形成 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的厚膜的观点考虑,优选将玻璃制成玻璃粉浆料后进行制作的方法。为了应用玻璃粉浆料法,并且为了抑制基板玻璃的热变形,优选散射层的玻璃的软化点 (T_s) 低于基板玻璃的应变点 (SP),并且热膨胀系数 α 的差小。优选软化点与应变点的差为 30°C 以上,更优选 50°C 以上。另外,散射层与基板玻璃的膨胀率差优选为 $\pm 10 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下,更优选 $\pm 5 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下。在此,玻璃粉浆料是指将玻璃粉末分散到树脂、溶剂、填料等中而形成的浆料。使用丝网印刷等图案形成技术将玻璃粉浆料图案化并进行焙烧,由此可以被覆玻璃层。以下说明技术概要。

[0168] (玻璃粉浆料材料)

[0169] 1. 玻璃粉末

[0170] 玻璃粉末粒径为 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 。为了控制焙烧后的膜的热膨胀,有加入填料的方法。填料具体地可以使用二氧化锆、二氧化硅、氧化铝等,粒径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0171] 以下对玻璃材料进行说明。

[0172] 本发明中,所述散射层使用如下材料:包含 $20 \sim 30$ 摩尔% P_2O_5 、 $3 \sim 14$ 摩尔% B_2O_3 、总量为 $10 \sim 20$ 摩尔%的 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 、 $10 \sim 20$ 摩尔% Bi_2O_3 、 $3 \sim 15$ 摩尔% TiO_2 、 $10 \sim 20$ 摩尔% Nb_2O_5 和 $5 \sim 15$ 摩尔% WO_3 ,以上成分的总量为 90 摩尔%以上。

[0173] 作为形成散射层的玻璃组成,只要可以得到所需的散射特性并且玻璃粉浆料化后可以焙烧,则没有特别限制,为了使提取效率最大化,可以列举例如:含有 P_2O_5 作为必须成分,并且含有 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 WO_3 中的一种以上成分的体系;含有 B_2O_3 、 ZnO 和 La_2O_3 作为必须成分,并且含有 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 WO_3 中的一种以上成分的体系;含有 SiO_2 作为必须成分,并且含有 Nb_2O_5 、 TiO_2 中的一种以上成分的体系;以及含有 Bi_2O_3 作为主成分,并且含有 SiO_2 、 B_2O_3 等作为网络形成成分的体系等。

[0174] 另外,本发明中,在作为散射层使用的所有玻璃体系中,除了作为来自原料的杂质而不可避免地混入的情况以外,不含有作为对环境产生不利影响的成分的 As_2O_3 、 PbO 、 CdO 、 ThO_2 、 HgO 。

[0175] 含有 P_2O_5 、并且含有 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 WO_3 中的一种以上成分的散射层,以摩尔%计,优选如下组成范围的玻璃: P_2O_5 为 $15 \sim 30\%$ 、 SiO_2 为 $0 \sim 15\%$ 、 B_2O_3 为 $0 \sim 18\%$ 、 Nb_2O_5 为 $5 \sim 40\%$ 、 TiO_2 为 $0 \sim 15\%$ 、 WO_3 为 $0 \sim 50\%$ 、 Bi_2O_3 为 $0 \sim 30\%$ 并且 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ 为 $20 \sim 60\%$ 、 Li_2O 为 $0 \sim 20\%$ 、 Na_2O 为 $0 \sim 20\%$ 、 K_2O 为 $0 \sim 20\%$ 并且 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 为 $5 \sim 40\%$ 、 MgO 为 $0 \sim 10\%$ 、 CaO 为 $0 \sim 10\%$ 、 SrO 为 $0 \sim 10\%$ 、 BaO 为 $0 \sim 20\%$ 、 ZnO 为 $0 \sim 20\%$ 、 Ta_2O_5 为 $0 \sim 10\%$ 。

[0176] 各成分的效果以摩尔%计如下所述。

[0177] P_2O_5 是形成该玻璃体系的骨架并使其玻璃化的必须成分,含量过小时,玻璃的失透性变大,不能得到玻璃,因此优选 15% 以上,更优选 18% 以上。另一方面,含量过大则折射率下降,因此不能实现发明的目的。因此,含量优选为 30% 以下,更优选 28% 以下。

[0178] B_2O_3 是作为通过添加到玻璃中使耐失透性提高、并降低热膨胀率的成分的任意成分,含量过大时折射率下降,因此优选 18% 以下,更优选 15% 以下。

[0179] SiO_2 是作为通过微量添加使玻璃稳定、并提高耐失透性的成分的任意成分,含量过大时折射率下降,因此优选 15% 以下,更优选 10% 以下,特别优选 8% 以下。

[0180] Nb_2O_5 是同时具有提高折射率并且提高耐候性效果的必须成分。因此,含量优选为 5% 以上、更优选 8% 以上。另一方面,含量过大则失透性强,不能得到玻璃,因此其含量优选为 40% 以下,更优选 35% 以下。

[0181] TiO_2 是使折射率提高的任意成分,含量过大则玻璃的着色变强,散射层的损耗增大,不能实现提高光提取效率的目的。因此,含量优选为 15% 以下,更优选 13% 以下。

[0182] WO_3 是提高折射率、降低玻璃化转变温度并且降低焙烧温度的任意成分,过量引入会导致玻璃着色,造成光提取效率下降,因此,其含量优选为 50% 以下,更优选 45% 以下。

[0183] Bi_2O_3 是提高折射率的成分,可以在维持玻璃的稳定性的同时比较多量地引入玻璃中。但是,过量引入会造成玻璃着色,产生透射率下降的问题,因此,含量优选为 30% 以下,更优选 25% 以下。

[0184] 为了使折射率高于所需的值,必须含有上述 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 、 Bi_2O_3 中的一种以上成分。具体而言, $(Nb_2O_5+TiO_2+WO_3+Bi_2O_3)$ 的合计量优选为 20% 以上,更优选 25% 以上。另一方面,这些成分的合计量过大时,造成着色或失透性过强,因此,优选为 60% 以下,更优选 55% 以下。

[0185] Ta_2O_5 是提高折射率的任意成分,添加量过大时耐失透性下降,并且价格高,因此其含量优选为 10% 以下,更优选 5% 以下。

[0186] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等碱金属氧化物 (R_2O) 具有提高熔融性、降低玻璃化转变温度的效果,同时还具有提高与玻璃基板的亲和性、提高密合力的效果。因此,优选含有其中的一种或两种以上。 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 的合计量优选为 5% 以上,更优选 10% 以上。但是,如果过量含有,则损害玻璃的稳定性,并且由于这些物质均为使折射率下降的成分,因此,玻璃的折射率降低,不能实现所期望的光提取效率的提高。因此,合计含量优选为 40% 以下,更优选为 35% 以下。

[0187] Li_2O 是降低玻璃化转变温度、提高熔融性的成分。但是,含量过多则失透性过高,不能得到均质的玻璃。另外,热膨胀率过大,与基板的膨胀率差变大,同时折射率下降,不能实现所期望的光提取效率的提高。因此,含量优选为 20% 以下,更优选 15% 以下。

[0188] Na_2O 、 K_2O 均为提高熔融性的任意成分,过量含有会导致折射率下降,不能实现所期望的光提取效率。因此,优选含量分别为 20% 以下,更优选 15% 以下。

[0189] ZnO 是提高折射率、降低玻璃化转变温度的成分,但是,过量添加会导致玻璃的失透性变高,不能得到均质的玻璃。因此,含量优选为 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0190] BaO 是提高折射率的同时提高熔融性的成分,但是,过量添加会损害玻璃的稳定性,因此,其含量优选为 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0191] MgO 、 CaO 、 SrO 是提高熔融性的任意成分,同时也是降低折射率的成分,因此优选分别为 10% 以下,更优选 8% 以下。

[0192] 为了得到高折射率且稳定的玻璃,上述成分的合计量优选为 90% 以上,更优选 93% 以上,进一步优选 95% 以上。

[0193] 除以上所述的成分以外,在不损害所需的玻璃特性的范围内,可以少量添加澄清剂或玻璃化促进成分、折射率调节成分、波长转换成分等。具体而言,澄清剂可以列举 Sb_2O_3 、 SnO_2 , 玻璃化促进成分可以列举 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 , 折射率调节成分可以列举 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 , 波长转换成分可以列举 CeO_2 、 Eu_2O_3 、 Er_2O_3 等稀土成分等。

[0194] 含有 B_2O_3 、 La_2O_3 作为必须成分、并且含有 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 WO_3 中的一种以上成分的散射层,以摩尔%计,优选如下组成范围的玻璃: B_2O_3 为 20 ~ 60%、 SiO_2 为 0 ~ 20%、 Li_2O 为 0 ~ 20%、 Na_2O 为 0 ~ 10%、 K_2O 为 0 ~ 10%、 ZnO 为 5 ~ 50%、 La_2O_3 为 5 ~ 25%、 Gd_2O_3 为 0 ~ 25%、 Y_2O_3 为 0 ~ 20%、 Yb_2O_3 为 0 ~ 20% 并且 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3$ 为 5% ~ 30%、 ZrO_2 为 0 ~ 15%、 Ta_2O_5 为 0 ~ 20%、 Nb_2O_5 为 0 ~ 20%、 WO_3 为 0 ~ 20%、 Bi_2O_3 为 0 ~ 20%、 BaO 为 0 ~ 20%。

[0195] 各成分的效果以摩尔%计如下所述。

[0196] B_2O_3 是形成网络的氧化物,是该玻璃体系中的必须成分。含量过少时不形成玻璃或者玻璃的耐失透性降低,因此优选含有 20% 以上,更优选 25% 以上。另一方面,含量如果过多则折射率下降,并且导致对抗性下降,因此,含量限定于 60% 以下,更优选 55% 以下。

[0197] SiO_2 是添加到该玻璃体系中时提高玻璃的稳定性的成分,引入量过大时导致折射率下降和玻璃化转变温度上升。因此,含量优选 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0198] Li_2O 是降低玻璃化转变温度的成分。但是,引入量过大时导致玻璃的耐失透性下降。因此,含量优选为 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0199] Na_2O 和 K_2O 使熔融性提高,但是它们的引入也会导致耐失透性下降或折射率下降,因此,优选分别为 10% 以下,更优选 8% 以下。

[0200] ZnO 是提高玻璃的折射率并且降低玻璃化转变温度的必须成分。因此,引入量优选为 5% 以上,更优选 7% 以上。另一方面,添加量过大时耐失透性降低,不能得到均质的玻璃,因此,含量优选为 50% 以下,更优选 45% 以下。

[0201] La_2O_3 是实现高折射率、并且引入到 B_2O_3 系玻璃中时提高耐候性的必须成分。因此,含量优选为 5% 以上,更优选 7% 以上。另一方面,引入量过大时玻璃化转变温度提高,或者玻璃的耐失透性降低,不能得到均质的玻璃。因此,含量优选为 25% 以下,更优选 22% 以下。

[0202] Gd_2O_3 是实现高折射率、并且引入到 B_2O_3 系玻璃中时提高耐候性、通过与 La_2O_3 共存而提高玻璃的稳定性的成分,引入量过大时玻璃的稳定性下降,因此,其含量优选为 25% 以下,更优选 22% 以下。

[0203] Y_2O_3 和 Yb_2O_3 是实现高折射率、并且引入到 B_2O_3 系玻璃中时提高耐候性、通过与 La_2O_3 共存而提高玻璃的稳定性的成分,引入量过大时玻璃的稳定性下降,因此,含量优选为 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0204] La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 这些稀土氧化物,是用于实现高折射率、并且提高玻璃的耐候性的必须成分,因此,这些成分的合计量 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3$ 优选为 5% 以上、更优选 8% 以上。但是,引入量过大时玻璃的耐失透性降低,不能得到均质的玻璃,因此,优选为 30% 以下,更优选 25% 以下。

[0205] ZrO_2 是用于提高折射率的成分,但是,含量过大时耐失透性降低,或者液相温度过度上升,因此含量优选为 15% 以下,更优选 10% 以下。

[0206] Ta_2O_5 是用于提高折射率的成分,但是,含量过大时耐失透性下降,或者液相温度过度上升,因此含量优选为 20% 以下,更优选 15% 以下。

[0207] Nb_2O_5 是用于提高折射率的成分,但是,含量过大时耐失透性下降,或者液相温度过度上升,因此含量优选为 20% 以下,更优选 15% 以下。

[0208] WO_3 是用于提高折射率的成分,但是,含量过大时耐失透性下降,或者液相温度过度上升,因此含量优选为 20% 以下,更优选 15% 以下。

[0209] Bi_2O_3 是用于提高折射率的成分,但是,含量过大时耐失透性下降,或者玻璃产生着色导致透射率下降从而使提取效率也下降,因此,含量优选为 20% 以下,更优选 15% 以下。

[0210] BaO 是用于提高折射率的成分,但是,含量过大时耐失透性下降,因此优选为 20% 以下,更优选 15% 以下。

[0211] 为了符合本发明的目的,上述成分的合计量优选为 90% 以上,更优选 95% 以上。除上述成分以外,可以在不损害本发明的效果的范围内添加用于澄清、提高熔融性等目的的成分。作为这样的成分,可以列举 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、氟等。

[0212] 含有 SiO_2 作为必须成分、并且含有 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 中的一种以上成分的散射层,以摩尔%计,优选如下组成范围的玻璃: SiO_2 为 20 ~ 50%、 B_2O_3 为 0 ~ 20%、 Nb_2O_5 为 1 ~ 20%、 TiO_2 为 1 ~ 20%、 Bi_2O_3 为 0 ~ 15%、 ZrO_2 为 0 ~ 15% 并且 $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 为 5 ~ 40%、 Li_2O 为 0 ~ 40%、 Na_2O 为 0 ~ 30%、 K_2O 为 0 ~ 30% 并且 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 为 1 ~ 40%、 MgO 为 0 ~ 20%、 CaO 为 0 ~ 20%、 SrO 为 0 ~ 20%、 BaO 为 0 ~ 20%、 ZnO 为 0 ~ 20%。

[0213] SiO_2 是作为用于形成玻璃的网络形成剂起作用的必须成分,其含量过少时不能形成玻璃,因此,优选为 20% 以上,更优选为 22% 以上。

[0214] B_2O_3 通过与 SiO_2 一起以比较少的量添加而有助于玻璃形成、并且降低失透性,但是,含量过多时导致折射率下降,因此,其含量优选为 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0215] Nb_2O_5 是用于提高折射率的必须成分,其含量优选为 1% 以上,更优选 3% 以上。但是,过量添加会导致玻璃的耐失透性下降,不能得到均质的玻璃,因此,其含量优选为 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0216] TiO_2 是用于提高折射率的必须成分,其含量优选为 1% 以上,更优选 3% 以上。但是,过量添加会导致玻璃的耐失透性下降,不能得到均质的玻璃,并且导致着色,使光在散射层中传播时的吸收损耗增大。因此,其含量优选为 20% 以下,更优选 18% 以下。

[0217] Bi_2O_3 是用于提高折射率的成分,但是,如果过量添加则玻璃的耐失透性下降,不能得到均质的玻璃,并且导致着色,使光在散射层中传播时的吸收损耗增大。因此,其含量优选为 15% 以下,更优选 12% 以下。

[0218] ZrO_2 是不使着色度变差而提高折射率的成分,但含量过大时玻璃的耐失透性下降,不能得到均质的玻璃。因此,含量优选为 15% 以下,更优选 10% 以下。

[0219] 为了得到高折射率的玻璃, $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 优选为 5% 以上,更优选 8% 以上。另一方面,该合计量如果过大则玻璃的耐失透性下降,或者产生着色,因此,优选为 40% 以下,更优选 38% 以下。

[0220] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 具有提高熔融性并且降低玻璃化转变温度的效果,而且还是提高与玻璃基板的亲和性的成分。因此,这些成分的合计量 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 优选为 1% 以上,更优选

3%以上。另一方面,碱金属氧化物成分的含量过大时玻璃的耐失透性下降,不能得到均质的玻璃,因此,其含量优选为 40%以下,更优选为 35%以下。

[0221] BaO 是提高折射率的同时提高熔融性的成分,但是,过量含有时损害玻璃的稳定性,不能得到均质的玻璃,因此,其含量优选为 20%以下,更优选 15%以下。

[0222] MgO、CaO、SrO、ZnO 是提高玻璃的熔融性的成分,适量添加时可以降低玻璃的失透性,但是,如果过量含有则失透性变高,不能得到均质的玻璃,因此,其含量分别优选为 20%以下,更优选 15%以下。

[0223] 为了符合本发明的目的,上述成分的合计量优选为 90%以上。另外,除上述成分以外,可以在不损害本发明的效果的范围内添加用于澄清、提高熔融性等目的的成分。作为这样的成分,可以列举 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 等。

[0224] 含有 Bi_2O_3 作为主成分、并且含有 SiO_2 、 B_2O_3 等作为玻璃形成助剂的散射层,以摩尔%计,优选如下组成范围的玻璃: Bi_2O_3 为 10 ~ 50%、 B_2O_3 为 1 ~ 40%、 SiO_2 为 0 ~ 30% 并且 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 为 10 ~ 40%、 P_2O_5 为 0 ~ 20%、 Li_2O 为 0 ~ 15%、 Na_2O 为 0 ~ 15%、 K_2O 为 0 ~ 15%、 TiO_2 为 0 ~ 20%、 Nb_2O_5 为 0 ~ 20%、 TeO_2 为 0 ~ 20%、 MgO 为 0 ~ 10%、 CaO 为 0 ~ 10%、 SrO 为 0 ~ 10%、 BaO 为 0 ~ 10%、 GeO_2 为 0 ~ 10%、 Ga_2O_3 为 0 ~ 10%。

[0225] 各成分的效果以摩尔%计如下所述。

[0226] Bi_2O_3 是实现高折射率、并且即使大量引入也可稳定地形成玻璃的必须成分。因此,其含量优选为 10%以上,更优选 15%以上。另一方面,如果过量添加则玻璃产生着色,将本来应该透射的光吸收,提取效率下降,并且失透性变高,不能得到均质的玻璃。因此,含量优选为 50%以下,更优选 45%以下。

[0227] B_2O_3 在含有大量 Bi_2O_3 的玻璃中作为网络形成剂起作用,是帮助形成玻璃的必须成分,其含量优选为 1%以上,更优选 3%以上。但是,添加量过大时玻璃的折射率下降,因此优选为 40%以下,更优选 38%以下。

[0228] SiO_2 是以 Bi_2O_3 作为网络形成剂帮助玻璃形成的成分,但是,含量过大时导致折射率下降,因此优选为 30%以下,更优选 25%以下。

[0229] B_2O_3 与 SiO_2 通过组合而促进玻璃形成,因此,其合计量优选为 5%以上,更优选 10%以上。另一方面,引入量过大时折射率下降,因此,优选为 40%以下,更优选 38%以下。

[0230] P_2O_5 是帮助玻璃形成并且抑制着色度变差的成分,但是,含量过大时导致折射率下降,因此优选为 20%以下,更优选 18%以下。

[0231] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 是用于提高玻璃熔融性并且降低玻璃化转变温度的成分,但是,如果过量含有则玻璃的耐失透性下降,不能得到均质的玻璃。因此,各自优选为 15%以下,更优选 13%以下。另外,以上碱金属氧化物成分的合计量 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 过大时导致折射率下降,并且使玻璃的耐失透性下降,因此,优选为 30%以下,更优选 25%以下。

[0232] TiO_2 是用于提高折射率的成分,但是,含量过大时产生着色,或者耐失透性下降,不能得到均质的玻璃,因此,含量优选为 20%以下,更优选 18%以下。

[0233] Nb_2O_5 是提高折射率的成分,但是,引入量过大时玻璃的耐失透性下降,不能得到稳定的玻璃,因此,含量优选为 20%以下,更优选 18%以下。

[0234] TeO_2 是不使着色度变差而提高折射率的成分,但是,过量引入时耐失透性下降,并且是玻璃粉化后进行焙烧时的着色的原因,因此,其含量优选为 20%以下,更优选 15%以

下。

[0235] GeO_2 是保持较高的折射率、并且提高玻璃的稳定性的成分,但是,由于价格极高,因此含量优选为 10% 以下,更优选 8% 以下,进一步优选不含该成分。

[0236] Ga_2O_3 是保持较高的折射率、并且提高玻璃的稳定性的成分,但是,由于价格极高,因此含量优选为 10% 以下,更优选 8% 以下,进一步优选不含该成分。

[0237] 为了符合本发明的目的,上述成分的合计量优选为 90% 以上,更优选 95% 以上。除上述成分以外,可以在不损害本发明的效果的范围内添加用于澄清、提高熔融性、调节折射率等目的的成分。作为这样的成分,可以列举例如: Sb_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Al_2O_3 等。

[0238] 作为形成散射层的玻璃组成,只要可以得到所期望的散射特性、并且玻璃粉浆料化后可以焙烧,则没有特别的限制,为了使提取效率最大化,可以列举例如:含有 P_2O_5 作为必须成分、并且含有 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 WO_3 中的一种以上成分的体系;含有 B_2O_3 和 La_2O_3 作为必须成分、并且含有 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 WO_3 中的一种以上成分的体系;含有 SiO_2 作为必须成分、并且含有 Nb_2O_5 、 TiO_2 中的一种以上成分的体系;以及含有 Bi_2O_3 作为主成分、并且含有 SiO_2 、 B_2O_3 等作为玻璃形成助剂的体系等。另外,本发明中,在作为散射层使用的所有玻璃体系中,除了作为来自原料的杂质而不可避免地混入的情况以外,不含有作为对环境产生不利影响的成分的 As_2O_3 、 PbO 、 CdO 、 ThO_2 、 HgO 。

[0239] 在含有 P_2O_5 、并且含有 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 WO_3 中的一种以上成分的成分中,优选以下组成范围的玻璃。另外,以下组成以摩尔%表示。

[0240] 2. 树脂

[0241] 树脂在丝网印刷后支撑涂膜中的玻璃粉末、填料。作为具体例,可以使用乙基纤维素、硝基纤维素、丙烯酸类树脂、醋酸乙烯酯、丁缩醛树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、松香树脂等。作为主剂使用的树脂有乙基纤维素和硝基纤维素。另外,丁缩醛树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、松香树脂的添加目的是为了提提高涂膜强度。焙烧时的脱脂温度对于乙基纤维素为 350℃ 至 400℃、对于硝基纤维素为 200℃ 至 300℃。

[0242] 3. 溶剂

[0243] 溶剂用于溶解树脂并且调节到印刷所需的粘度。另外,在印刷中不干燥,在干燥工序中快速干燥。优选沸点 200℃ 至 230℃ 的溶剂。为了调节粘度、固形分比、干燥速度将溶剂混合使用。作为具体例,从丝网印刷时的浆料的干燥适性考虑,有醚类溶剂(丁基卡必醇(BC)、丁基卡必醇乙酸酯(BCA)、二乙二醇二正丁醚、二丙二醇丁醚、三丙二醇丁醚、醋酸丁基溶纤剂)、醇类溶剂(α -萘醇、松油、Dowanol)、酯类溶剂(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)、邻苯二甲酸酯类溶剂(DBP(邻苯二甲酸二丁酯)、DMP(邻苯二甲酸二甲酯)、DOP(邻苯二甲酸二辛酯))。主要使用的有 α -萘醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯。另外,DBP(邻苯二甲酸二丁酯)、DMP(邻苯二甲酸二甲酯)、DOP(邻苯二甲酸二辛酯)也具有增塑剂的功能。

[0244] 4. 其它

[0245] 为了调节粘度、促进玻璃粉分散,可以使用表面活性剂。为了进行玻璃粉表面改性,可以使用硅烷偶联剂。

[0246] (玻璃粉浆料膜的制作方法)

[0247] (1) 玻璃粉浆料

[0248] 准备玻璃粉末和载体。在此,所谓载体是指树脂、溶剂、表面活性剂的混合物。具体而言,将树脂、表面活性剂等投入加热到 $50^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的溶剂中,之后静置约4小时至约12小时,然后过滤而得到。

[0249] 然后,将玻璃粉末和载体用行星式混合机混合后,用三辊机使其均匀分散。之后,为了调节粘度,用混炼机混炼。通常相对于玻璃材料 $70\sim 80$ 重量%,载体为 $20\sim 30$ 重量%。

[0250] (2) 印刷

[0251] 使用丝网印刷机对(1)中制作的玻璃粉浆料进行印刷。可以通过筛板的网眼大小、乳剂的厚度、印刷时的挤压、擦刷器压入量等控制形成的玻璃粉浆料膜的膜厚。印刷后用焙烧炉进行干燥。

[0252] (3) 焙烧

[0253] 在焙烧炉中对印刷、干燥后的基板进行焙烧。焙烧包含使玻璃粉浆料中的树脂分解、消失的脱脂处理和使玻璃粉末烧结、软化的焙烧处理。脱脂温度对于乙基纤维素为 $350^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$,对于硝基纤维素为 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,在大气氛围中加热30分钟至1小时。之后升温,使玻璃烧结、软化。焙烧温度为软化温度至软化温度 $+20^{\circ}\text{C}$,随处理温度的不同内部残留的气泡的形状、大小不同。之后,进行冷却,在基板上形成玻璃层。得到的膜的厚度为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$,在印刷时通过层叠可以形成更厚的玻璃层。

[0254] 另外,上述印刷工序如果使用刮刀印刷法、口模涂布印刷法,则可以形成更厚的膜(生片印刷)。在PET薄膜等上形成膜后进行干燥,可以得到生片。然后,利用辊等将生片热压接在基板上,经过与玻璃粉浆料同样的焙烧过程可以得到焙烧膜。所得膜的厚度为 $50\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$,通过将生片层叠使用,可以形成更厚的玻璃膜。

[0255] (散射层内的散射物质的密度和散射物质的直径)

[0256] 图11是表示光提取效率(%)与散射物质的含量(体积%)的关系的图表。以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、发光层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、散射层(厚度: $30\mu\text{m}$,基材的折射率:1.9,散射物质的折射率:1.0)、透光性基板(厚度: $100\mu\text{m}$,折射率:1.54),将光通量 1000lm 分割为10万根进行计算(波长 550nm)。如图表所示,散射层中的散射物质的含量优选为1体积%以上。散射物质的行为根据大小而不同,但是,如果散射层中的散射物质的含量为1体积%以上,则可以使光提取效率为40%以上。另外,如果散射层中的散射物质的含量为5体积%以上,则可以使光提取效率为65%以上,因此更优选。另外,如果散射层中的散射物质的含量为10体积%以上,则可以使光提取效率提高到70%以上,因此进一步优选。另外,如果散射层中的散射物质的含量接近15体积%,则可以使光提取效率提高到80%以上,因此特别优选。另外,如果考虑散射层的批量生产,则优选不易受到制造波动影响的10体积%~15体积%。

[0257] 另外,从图表中还可以看出散射物质的直径与光提取效率的关系。具体而言,如果散射物质的直径为 $1\mu\text{m}$,则即使在散射物质的含量为1体积%~20体积%的范围内,也可以使光提取效率为70%以上,特别是如果散射物质的含量在2体积%~15体积%的范围

内,则可以使光提取效率为 80%以上。另外,如果散射物质的直径为 $2\mu\text{m}$,则即使在散射物质的含量为 1 体积%~20 体积%的范围内,也可以使光提取效率为 65%以上,特别是如果散射物质的含量为 5 体积%以上,则可以使光提取效率为 80%以上。另外,如果散射物质的直径为 $3\mu\text{m}$,则即使在散射物质的含量为 1 体积%~20 体积%的范围内,也可以使光提取效率为 60%以上,特别是如果散射物质的含量为 5 体积%以上,则可以使光提取效率为 80%以上。另外,如果散射物质的直径为 $5\mu\text{m}$,则即使在散射物质的含量为 1 体积%~20 体积%的范围内,也可以使光提取效率为 50%以上,特别是如果散射物质的含量为 10 体积%以上,则可以使光提取效率为 80%以上。另外,如果散射物质的直径为 $7\mu\text{m}$,则即使在散射物质的含量为 1 体积%~20 体积%的范围内,也可以使光提取效率为 45%以上,特别是如果散射物质的含量为 10 体积%以上,则可以使光提取效率为 80%以上。另外,如果散射物质的直径为 $10\mu\text{m}$,则即使在散射物质的含量为 1 体积%~20 体积%的范围内,也可以使光提取效率为 40%以上,特别是如果散射物质的含量为 15 体积%以上,则可以使光提取效率为 80%以上。从以上可以看出,散射物质的直径大时,含量越多则光提取效率越高。另一方面,散射物质的直径小时,即使含量少光提取效率也提高。

[0258] (散射物质的折射率)

[0259] 图 12 是表示光提取效率(%)与散射物质的折射率的关系的图表。以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、发光层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、散射层(厚度: $30\mu\text{m}$,基材的折射率:2.0,散射物质的直径: $2\mu\text{m}$,散射物质的数量:约 3600 万个,散射物质的含量:15 体积%)、透光性基板(厚度: $100\mu\text{m}$,折射率:1.54),将光通量 10001m 分割为 10 万根进行计算(波长 550nm)。如图表所示,如果基材的折射率(2.0)与散射物质的折射率之差为 0.2 以上(散射物质的折射率为 1.8 以下),则可以使光提取效率为 80%以上,因此特别优选。另外,即使基材的折射率与散射物质的折射率之差为 0.1(散射物质的折射率为 1.9),也可以使光提取效率为 65%以上。

[0260] (散射层的厚度)

[0261] 图 13 是表示光提取效率(%)与散射物质的含量(体积%)的关系的图表。以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、发光层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度: $1\mu\text{m}$,折射率:1.9)、散射层(基材的折射率:2.0,散射物质的直径: $2\mu\text{m}$,散射物质的折射率:1.0)、透光性基板(厚度: $100\mu\text{m}$,折射率:1.54),将光通量 10001m 分割为 10 万根进行计算(波长 550nm)。如图表所示,如果散射层中的散射物质的含量为 1 体积%以上,则即使散射层的厚度为 $15\mu\text{m}$ 以下,也可以使光提取效率为 55%以上,因此优选。另外,如果散射层中的散射物质的含量为 20 体积%以上,则即使散射层的厚度为 $60\mu\text{m}$ 以上,也可以使光提取效率为 70%以上,因此优选。另外,如果散射层中的散射物质的含量为 5 体积%~15 体积%,则即使散射层的厚度为 $15\mu\text{m}$ 以下或 $60\mu\text{m}$ 以上,也可以使光提取效率为 80%以上,因此特别优选。

[0262] (散射物质的数量)

[0263] 图 14 是表示光提取效率(%)与散射物质(粒子)的个数(个/mm²)的关系的图表。以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、发光层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、散射层(基材的折射率:2.0,散射物质的直径:2 μm,散射物质的折射率:1.0)、透光性基板(厚度:100 μm,折射率:1.54),将光通量 1000lm 分割为 10 万根进行计算(波长 550nm)。如图表所示,可知光提取效率与散射层的厚度无关而随散射物质的数量变化。如图表所示,如果每 1mm² 散射层的散射物质的数量为 1×10^4 个以上,则可以使光提取效率为 55%以上,因此优选。如果每 1mm² 散射层的散射物质的数量为 2.5×10^5 个以上,则可以使光提取效率为 75%以上,因此更优选。另外,如果每 1mm² 散射层的散射物质的数量为 $5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ 个,则可以使光提取效率为 80%以上,因此特别优选。在此,即使散射物质的直径为 60 μm 以上,如果数量为 3×10^6 个,也可以使光提取效率为 70%以上。

[0264] (散射层的基材的透射率)

[0265] 图 15 是表示光提取效率(%)与散射层的基材的 1mmt%下的透射率的关系的图表。以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、发光层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、散射层(厚度:30 μm,基材的折射率:2.0,散射物质的直径:2 μm,散射物质的折射率:1.0,散射物质的数量:约 3600 万个,散射物质的含量:15 体积%)、透光性基板(厚度:100 μm,折射率:1.54),将光通量 1000lm 分割为 10 万根进行计算。如图表所示,即使散射层的基材的透射率为 50%,也可以使光提取效率为 55%以上。另外,如果散射层的基材的透射率为 90%,也可以使光提取效率为 80%以上。使用玻璃作为基材时,其透射率为约 98%,因此,光提取效率可以超过 80%。

[0266] (阴极的反射率)

[0267] 图 16 是表示光提取效率(%)与阴极的反射率(%)的关系的图表。以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、发光层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度:1 μm,折射率:1.9)、散射层(厚度:30 μm,基材的折射率:2.0,散射物质的直径:2 μm,散射物质的折射率:1.0,散射物质的数量:约 3600 万个,散射物质的含量:15 体积%)、透光性基板(厚度:100 μm,折射率:1.54),将光通量 1000lm 分割为 10 万根进行计算(波长 550nm)。如图表所示,阴极的反射率下降时,光提取效率也下降。在此,蓝色 LED 的阴极反射率为 80%~90%,因此得到的光提取效率为 40%~50%。在此,假定专利文献 1 的有机 LED 元件的反射率为 100%,其光提取效率为约 50%。另一方面,将本发明的有机 LED 元件的反射率设定为 100%并且在与专利文献 1 的有机 LED 元件的反射率相同条件的情况下,如图表所示,其光提取效率超过 80%。即,本发明的有机 LED 元件的光提取效率与专利文献 1 的有机 LED 元件的光提取效率相比为其 1.6 倍。因此,本发明的有机 LED 可以作为代替荧光灯的照明用光源使用。

[0268] (散射层与阳极的折射率)

[0269] 图 17 是表示射出到散射层的光的比例与散射层的基材的折射率的关系的图表。

以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度:1 μm ,折射率:1.9)、发光层(厚度:1 μm ,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度:1 μm ,折射率:1.9)、散射层(厚度:30 μm ,散射物质的直径:2 μm ,散射物质的折射率:1.0,散射物质的数量:约3600万个,散射物质的含量:15体积%)、透光性基板(厚度:100 μm ,折射率:1.54),将光通量1000lm分割为10万根进行计算(波长550nm)。如图表所示,阳极的折射率大于散射层的折射率时,在散射层的表面发生全反射,进入散射层的光量减少。因此,可知光的提取效率下降。因此,本发明的散射层的折射率优选与阳极的折射率相等或为其以上。

[0270] (散射层的基材的折射率与白色发光色调的关系)

[0271] 图18是表示波长与散射层的基材的折射率的关系的图表。图19是表示波长与受光面照度的关系的结果。另外,图19(a)是与图18的情形1、图19(b)是与图18的情形2、图19(c)是与图18的情形3、图19(d)是与图18的情形4对应的光谱图。以下,为了简略,将有机层和透光性电极分为电子注入/输送层及发光层、空穴注入/输送层、以及透光性电极三部分进行计算。在此,上述图表中,电子注入/输送层(厚度:1 μm ,折射率:1.9)、发光层(厚度:1 μm ,折射率:1.9)、空穴注入/输送层(厚度:1 μm ,折射率:1.9)、散射层(厚度:30 μm ,基材的折射率:2.0,散射物质的直径:2 μm ,散射物质的折射率:1.0,散射物质的数量:约3600万个,散射物质的含量:15体积%)、透光性基板(厚度:100 μm ,折射率:1.54),将光通量1000lm分割为10万根进行计算。另外,透光性电极的折射率为1.9。如图19所示,散射层的基材的折射率比有机层及透光性电极的折射率低时,对于该波长的提取效率下降,色调发生变化。具体地来说明,由图19(c)可知,波长为550nm以上时,如果折射率为1.9以下则发光效率下降。即,有机LED元件的红色调特性变差。此时,作为元件的构成,需要形成红色调增强的元件。

[0272] (散射层的折射率的测定方法)

[0273] 为了测定散射层的折射率,有以下两种方法。

[0274] 一个方法是分析散射层的组成,之后,制作相同组成的玻璃,通过棱镜法评价折射率。另一个方法是将散射层磨薄至1~2 μm ,在无泡的约10 $\mu\text{m}\Phi$ 的区域,测定椭圆率,评价折射率。另外,本发明中,前提是通过棱镜法评价折射率。

[0275] (散射层的表面粗糙度)

[0276] 散射层具有设置有透光性电极的主表面。如上所述,本发明的散射层含有散射物质。如上所述,散射物质的直径越大,则即使含量少也可以实现光提取效率的提高。但是,根据发明人的实验,直径越大,则在从散射层的主表面突出时,散射层的主表面的算术平均粗糙度(Ra)有增大的倾向。如上所述,散射层的主表面上设置有透光性电极。因此,散射层的主表面的算术平均粗糙度(Ra)越大,则越存在透光性电极与散射层间短路而使有机EL元件不发光的问题。上述的专利文献1的0010段中,公开了即使基板上形成的凹凸为约数 μm 也成为问题的情况,根据发明人的实验可知,在 μm 的单位下得不到有机EL元件的发光。

[0277] <透光性电极>

[0278] 为了将有机层110上产生的光提取到外部,要求透光性电极(阳极)103具有80%

以上的透光性。另外,为了注入大量的空穴,要求功函数高。具体而言,可以使用ITO(铟锡氧化物)、 SnO_2 、 ZnO 、IZO(铟锌氧化物)、AZO($\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$:掺杂铝的氧化锌)、GZO($\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$:掺杂镓的氧化锌)、掺Nb的 TiO_2 、掺Ta的 TiO_2 等材料。阳极103的厚度优选为100nm以上。另外,阳极103的折射率为1.9~2.2。在此,如果增加载流子浓度,则可以使ITO的折射率下降。市售的ITO以 SnO_2 10重量%为标准,由此,通过增大Sn浓度,可以使ITO的折射率下降。但是,尽管随着Sn浓度的增加,载流子浓度增加,但是,迁移率和透射率下降,因此,需要考虑它们的平衡来确定Sn量。

[0279] 另外,不用说,透光性电极也可以作为阴极。

[0280] <有机层(具有发光功能的层)>

[0281] 有机层110是具有发光功能的层,由空穴注入层111、空穴输送层112、发光层113、电子输送层114和电子注入层115构成。有机层110的折射率为1.7~1.8。

[0282] <空穴注入层>

[0283] 为了减小从阳极103注入空穴的势垒,要求空穴注入层111的电离电势的差小。提高空穴注入层111中从电极界面注入电荷的效率,可以在降低元件的驱动电压的同时提高电荷的注入效率。在聚合物中,广泛使用掺杂聚苯乙烯磺酸(PSS)的聚亚乙基二氧基噻吩(PEDOT:PSS),在低分子中,广泛使用酞菁系的铜酞菁(CuPc)。

[0284] <空穴输送层>

[0285] 空穴输送层112起到将从空穴注入层111注入的空穴输送到发光层113的作用。需要具有适当的电离电势和空穴迁移率。空穴输送层112具体可以使用:三苯胺衍生物、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双[N-苯基-N-(2-萘基)-4'-氨基联苯-4-基]-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPTE)、1,1'-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(HTM2)和N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)等。空穴输送层112的厚度优选为10nm~150nm。厚度越薄则越可以实现低电压化,但是,考虑到电极间短路的问题,特别优选10nm~150nm。

[0286] <发光层>

[0287] 发光层113提供所注入的电子与空穴再结合的场所,并且使用发光效率高的材料。详细地来说,发光层113中使用的发光宿主材料和发光色素的掺杂材料,具有作为从阳极和阴极注入的空穴和电子的再结合中心的功能,另外,发光层中发光色素在宿主材料中的掺杂,得到高发光效率,并且使发光波长发生转换。要求这些材料具有用于电荷注入的适当能级、化学稳定性和耐热性优良、并且形成均质的非晶薄膜。另外,要求发光色的种类和色纯度优良、发光效率高。作为有机材料的发光材料中,有低分子和高分子材料。并且,根据发光机理,分为荧光材料、磷光材料。发光层113具体而言可以列举:三(8-羟基喹啉)铝络合物(Alq_3)、双(8-羟基)喹啉铝苯氧化物($\text{Alq}'_2\text{OPh}$)、双(8-羟基)喹啉铝-2,5-二甲基苯氧化物(BAIq)、单(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)锂络合物(LiQ)、单(8-羟基喹啉)钠络合物(NaQ)、单(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)锂络合物、单(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)钠络合物和双(8-羟基喹啉)钙络合物(Caq_2)等喹啉衍生物的金属络合物、四苯基丁二烯、苯基喹吖酮(QD)、葱、茈和蔻等荧光性物质。作为宿主材料,优选8-羟基喹啉络合物,特别优选以8-羟基喹啉醇及其衍生物为配体的铝络合物。

[0288] <电子输送层>

[0289] 电子输送层 114 起到输送从电极注入的电子的作用。电子输送层 114 具体而言可以使用 8-羟基喹啉铝络合物 (Alq_3)、噻二唑衍生物 (例如, 2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑 (BND) 和 2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噻二唑 (PBD) 等)、三唑衍生物、向红菲咯啉 (bathophenanthroline) 衍生物、噻咯 (Silole) 衍生物等。

[0290] < 电子注入层 >

[0291] 电子注入层 115 要求提高电子的注入效率的材料。电子注入层 115 具体而言是在阴极界面上设置掺杂有锂 (Li)、铯 (Cs) 等碱金属的层。

[0292] < 反射性电极 >

[0293] 反射性电极 (阴极) 120 使用功函数小的金属或其合金。阴极 120 具体可以列举碱金属、碱土金属及周期表第 3 族的金属等。其中, 考虑价格便宜且化学稳定性好的材料, 优选使用铝 (Al)、镁 (Mg) 或它们的合金等。另外, 可以使用在 Al、MgAg 的共蒸镀膜、LiF 或 Li₂O 的薄膜蒸镀膜上蒸镀 Al 而得到的层叠电极等。另外, 在分子系中, 可以使用钙 (Ca) 或钡 (Ba) 与铝 (Al) 的层叠等。

[0294] 另外, 不用说, 反射性电极也可以作为阳极。

[0295] < 带透光性电极的透光性基板 (有机 LED 元件用层叠体) 的制造方法 >

[0296] 以下, 使用附图对本发明的带透光性电极的透光性基板的制造方法进行说明。图 20 是表示本发明的带透光性电极的透光性基板的制造方法的流程图。本发明的带透光性电极的透光性基板的制造方法包含: 准备透光性基板的工序 (步骤 1100); 在透光性基板上形成散射层的工序, 所述散射层包含在有机 LED 元件的发射光的波长处具有第一折射率的基材、和设置于基材内部并且具有与基材不同的折射率的许多散射物质 (步骤 1110); 和在散射层上形成透光性电极的工序, 所述透光性电极具有与第一折射率相同或者更低的第二折射率 (步骤 1120)。

[0297] 首先, 准备透光性基板 (步骤 1100)。在此, 透光性基板具体而言使用玻璃基板或塑料基板。

[0298] 然后, 准备散射层, 所述散射层包含在有机 LED 元件的发射光的波长处具有第一折射率的基材、和设置于基材内部并且具有与基材不同的折射率的许多散射物质。并且, 在透光性基板上形成准备好的散射层 (步骤 1110)。

[0299] 然后, 在散射层上形成具有与第一折射率相同或者更低的第二折射率的透光性电极 (步骤 1120)。具体地来说, 通过在基板上形成 ITO 膜, 并在该 ITO 膜上进行蚀刻来形成。ITO 膜可以通过溅射或蒸镀在玻璃基板整个面上以良好的均匀性形成。通过光刻法及蚀刻形成 ITO 图案。该 ITO 图案成为透光性电极 (阳极)。使用酚醛清漆树脂作为抗蚀剂, 进行曝光显影。蚀刻可以是湿蚀或干蚀的任一种, 例如, 可以使用盐酸和硝酸的混合水溶液将 ITO 形成图案。作为抗蚀剂剥离材料, 例如, 可以使用一乙醇胺。

[0300] < 有机 LED 元件的制造方法 >

[0301] 以下, 使用附图对本发明的有机 LED 元件的制造方法进行说明。图 21 是表示本发明的有机 LED 元件的制造方法的流程图。本发明的有机 LED 元件的制造方法包含: 准备透光性基板的工序 (步骤 1100); 在透光性基板上形成散射层的工序, 所述散射层包含对于有机 LED 元件的发射光的波长具有第一折射率的基材、和设置于基材内部并且具有与基材不同的折射率的许多散射物质 (步骤 1110); 在散射层上形成透光性电极的工序, 所述透光性

电极具有与第一折射率相同或者更低的第二折射率（步骤 1120）；在透光性电极上形成有机层的工序（步骤 1200）；和在有机层上形成反射性电极的工序（步骤 1210）。

[0302] 进行上述步骤 1100 至步骤 1120 后，在透光性电极上形成有机层（步骤 1200）。在此，有机层通过组合使用涂布法和蒸镀法来形成。例如，如果有机层的某一层以上通过涂布法形成，则其它层通过蒸镀法形成。通过涂布法形成层之后，通过蒸镀法形成其上面的层时，在通过蒸镀法形成有机层前，进行浓缩干燥固化。另外，有机层也可以仅通过涂布法或仅通过蒸镀法形成。

[0303] 然后，在有机层上形成反射性电极（步骤 1210）。具体地来说明，通过在有机层上蒸镀铝等金属材料，形成反射性电极。

[0304] 然后，对制造用于将通过上述工序形成的有机 EL 发光元件进行密封的、密封用对向基板的工序进行说明。首先，准备与元件基板不同的玻璃基板。对该玻璃基板进行加工，形成用于收纳捕水材料的捕水材料收纳部。捕水材料收纳部是在玻璃基板上涂布抗蚀剂，并通过曝光、显影使基板的一部分露出。通过蚀刻使该露出部分变薄，由此形成捕水材料收纳部。

[0305] 如图 22 所示，在该捕水材料收纳部 1300 中配置氧化钙等捕水材料 1310 后，使两片基板重叠并胶粘。另外，图 22 是示意地表示有机 EL 显示装置的结构剖视图。具体而言，在对向基板 1320 的设置有捕水材料收纳部 1300 的面上，使用涂胶器 (Dispenser) 涂布密封材料 1330。作为密封材料 1330，例如，可以使用环氧类紫外线固化性树脂。另外，密封材料 1330 涂布到与有机 LED 元件相对的区域的外围。将两片基板对齐使其相对后，照射紫外线使密封材料固化，从而使基板相互胶粘。之后，为了进一步促进密封材料的固化，例如，在 80℃ 的无尘烘箱中进行 1 小时的热处理。结果，通过密封材料和一对基板将存在有机 EL 元件的基板间与基板的外部隔离。通过配置捕水材料 1310，可以防止残留于或侵入密封空间的水分等引起的有机 EL 元件的劣化。

[0306] 从有机层 110 发射的光沿箭头的方向射出。在基板 101 的、与形成有有机 LED 元件的面相反的面即射出面上粘贴光学片 1340。光学片 1340 具有偏振片和 1/4 波长片，作为防反射膜起作用。来自有机薄膜层的光在设置有该光学片 1340 的面侧提取出来。

[0307] 将基板的外围附近的不需要部分切割除去，将信号电极驱动器与阳极布线 1350 连接，并将扫描电极驱动器与阴极连接布线连接。在基板端部形成与各布线连接的端子部。在该端子部上粘贴各向异性导电膜 (ACF)，并连接设置有驱动电路的 TCP (带载封装 (Tape Carrier Package))。具体而言，是将 ACF 预压接在端子部上。然后，将内置驱动电路的 TCP 主压接在端子部上。由此安装驱动电路。将该有机 EL 显示面板安装在壳体中，从而完成有机 EL 显示装置。上述说明的是点矩阵显示元件的情况，但是，也可以是字符显示，另外，根据元件规格，不限于上述结构。

[0308] （第二实施方式）

[0309] < 有机 LED 元件的其它结构例 >

[0310] 下面，使用附图对本发明的第二实施方式的带电极透光性基板（有机 LED 元件用层叠体）及有机 LED 元件用层叠体的结构进行说明。另外，对于与图 1 相同的结构给予相同的编号，并省略说明。图 23 是表示本发明的有机 LED 元件用层叠体及有机 LED 元件用层叠体的其它结构的剖视图。本发明的其它有机 LED 元件，由带透光性电极的透光性基板（有

机 LED 元件用层叠体) 1400、有机层 1410 和反射性电极 120 构成。带透光性电极的透光性基板 1400, 由透光性基板 101、散射层 1401 和透光性电极 103 构成。有机层 1410 由空穴注入 / 输送层 1411、发光层 1412 和电子注入 / 输送层 1413 构成。

[0311] 在此, 图 1 的有机 LED 元件的发光层 113 由三层构成。三层中的任一层以发出三种发光色 (红、绿、蓝) 中任一种颜色的方式形成。但是, 图 23 的有机 LED 元件的发光层 1412, 通过采用进行红色及绿色发光的荧光发光材料 (例如, 填料) 作为设置在散射层 1401 内部的许多散射物质 1420, 可以由仅发蓝色光的一层构成。即, 根据本发明的有机 LED 元件的其它结构, 可以采用发出蓝、绿、红色中任一种颜色的层作为发光层, 从而取得可以减小有机 LED 元件尺寸的效果。

[0312] 另外, 前述实施方式中, 对由透光性电极和反射性电极夹住有机层的结构进行了说明, 但是, 也可以使两个电极具有透光性, 构成双面发光型的有机 EL 层。

[0313] 另外, 本发明的带透光性电极的透光性基板, 不限于有机 EL 元件, 对于无机 EL 元件、液晶等各种发光器件、或者光量传感器、太阳能电池等受光器件等光器件的高效率化均有效。

[0314] 实施例

[0315] (散射层的效果验证)

[0316] 以下, 说明散射层对提高光提取效率有效的验证过程。试样 1 是具有本发明的散射层的实施例, 试样 2 是具有内部未设置散射物质的散射层的比较例。计算方法与上述的散射层的计算方法相同。以下, 将各条件和结果 (正面提取效率) 列于表 2 中。

[0317] 表 2

[0318]

	试样 1	试样 2
电子注入 / 输送层		
厚度 (μm)	1	1
折射率	1.9	1.9
发光层		
厚度 (μm)	1	1
折射率	1.9	1.9
空穴注入 / 输送层		
厚度 (μm)	1	1
折射率	1.9	1.9
散射层		

基材		
厚度 (μm)	30	30
折射率	1.9	1.9
透射率 (%)	100	100
散射物质		
直径 (μm)	5	—
折射率	1	—
个数 (@1mm ²)	1527932.516	—
含量 (体积%)	10	—
透射率 (%)	100	—
玻璃基板		—
厚度 (μm)	100	—
折射率	1.54	—
光通量		
从正面提取的根数	811.1/1000	210.4/1000
从侧面提取的根数	47.86/1000	125/1000
正面提取效率 (%)	81.11	21.04

[0319] 实施例与比较例的正面提取效率的比较结果如图 24 所示。图 24(a) 和 (b) 分别表示在试样 2 和试样 1 的条件下从正面观测的结果的图。如图 24 所示,根据本发明的带电极透光性基板(有机 LED 元件用层叠体)及有机 LED 元件,在未处置的情况下可以将约 20% 的光提取效率提高到约 80%。

[0320] 以下,使用附图,对为确认本发明的带电极透光性基板改善外部提取效率而进行的评价实验的内容和结果进行说明。

[0321] 首先,准备图 25 和图 26 所示的评价元件。在此,图 25 是表示评价元件的结构的、从图 26 的 C 方向观察的 A-A 线剖视图。图 26 是从图 25 的 B 方向观察的评价元件的顶视图。另外,图 26 中,为了使玻璃基板 1610 与散射层 1620 的位置关系明确,仅记载了玻璃基板 1610 和散射层 1620。

[0322] 评价元件具有玻璃基板 1610、散射层 1620、ITO(铟锡氧化物)膜 1630、Alq3(三

(8-羟基喹啉)铝络合物)膜 1640 和 Ag 膜 1650。在此,为了比较有无散射层时光提取效率的差异,将评价元件分为有散射层的区域 1600A 和无散射层的区域 1600B。有散射层的区域 1600A 的评价元件中,在玻璃基板 1610 上形成散射层 1620。无散射层的区域 1600B 的评价元件中,在玻璃 1610 上形成 ITO 膜 1630。

[0323] 玻璃基板使用旭硝子株式会社制造的玻璃基板 PD200。该玻璃的应变点为 570℃、热膨胀系数为 $83 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。具有这样的高应变点和高热膨胀系数的玻璃基板,对于将玻璃粉浆料焙烧形成散射层的情况是适合的。

[0324] 散射层 1620 是高折射率玻璃粉浆料层。在此,制作具有表 3 所示组成的玻璃作为散射层 1620。该玻璃的玻璃化转变温度为 483℃、屈服点为 528℃、热膨胀系数为 $83 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。该玻璃的 F 线 (486.13nm) 下的折射率 n_F 为 2.03558, d 线 (587.56nm) 下的折射率 n_d 为 1.99810, C 线 (656.27nm) 下的折射率 n_C 为 1.98344。折射率使用折射率计 (カルニユ—光学工业公司制,商品名:KRP-2) 进行测定。玻璃化转变温度 (T_g) 和屈服点 (A_t) 使用热分析装置 (Bruker 公司制,商品名:TD5000SA) 通过热膨胀法以 5℃/分钟的升温速度测定。

[0325] 表 3

[0326]

	质量%	摩尔%
P_2O_5	16.4	23.1
B_2O_3	1.9	5.5
Li_2O	1.7	11.6
Na_2O	1.2	4.0
K_2O	1.2	2.5
Bi_2O_3	38.6	16.6
TiO_2	3.5	8.7
Nb_2O_5	23.3	17.6
WO_3	12.1	10.4

[0327] 按照下述顺序形成散射层 1620。调制粉末原料以得到表 3 的比率所示的组成。用铝制球磨机将调制的粉末原料进行 12 小时干式粉碎,制作平均粒径 (d_{50} 、积分值 50% 的粒度、单位 μm) 为 1~3 μm 的玻璃粉末。然后,将得到的玻璃粉末 75g 与有机载体 (在 α -萘醇等中溶解约 10 质量% 乙基纤维素而得到的载体) 25g 混炼,制作浆状油墨 (玻璃浆料)。将该玻璃浆料均匀地印刷到所述玻璃基板上,使焙烧后的膜厚为 15 μm 、30 μm 、60 μm 、120 μm ,并将其在 150℃ 下干燥 30 分钟后,先回复到室温,再用 45 分钟升温到 450℃,并在 450℃ 下保持 10 分钟,之后,用 12 分钟升温到 550℃,并在 550℃ 保持 30 分钟,之后,用 3 小

时降温至室温,从而在玻璃基板上形成玻璃层。对膜厚 120 μm 的散射层进行表面研磨直至膜厚为 60 μm 。由此形成的玻璃膜中含有许多气泡,由此产生散射。另一方面,散射层玻璃的最表面尽管存在波状起伏,但是未观察到气泡开口等造成有机 LED 的电极间短路的局部凹凸。

[0328] 图 27 是表示散射层的表面的波状起伏的图表。图 27(A) 表示膜厚 60 μm 的散射层的表面的波状起伏,图 27(B) 表示对膜厚 120 μm 的散射层进行研磨而得到的膜厚 60 μm 的散射层的表面的波状起伏。图 28 是计算图 27(A) 中的波状起伏斜面的角度的图表。图 27(A) 和图 27(B) 使用表面粗糙度计(东京精密公司制, SURFCOM 1400D)进行测定。波状起伏造成的散射层斜面的角度最大约 27° , 该角度比无源有机 LED 面板中使用的开口绝缘膜的边缘部的斜角($40 \sim 50^\circ$)小,认为对有机膜、金属膜等的覆盖没有问题。另外,认为形成该波状起伏的原因是,在制作玻璃粉时不进行玻璃粒子的分级,混入大的粒子。由此在焙烧时大粒子的部分成为波状起伏而残留。因此,通过减小粒子的大小并使其均匀化,可以避免波状起伏。另外,局部的粗糙度测定结果例如图 29 所示。图 29(A) 是未研磨散射层表面的情况,图 29(B) 是研磨表面后的情况。未研磨的散射层表面的算术平均粗糙度 Ra 为 31.0nm,研磨后的算术平均粗糙度 Ra 为 23.5nm。从图 29 可以看出,散射层的表面未观察到局部的突起,未研磨的散射层表面的测定结果(图 29(A))是与镜面研磨后的散射层表面的测定结果(图 29(B))类似的凹凸形状。这是因为散射体为气泡,并且气泡不存在于表面的原因。在有机材料中混有散射材料时(使用树脂作为基材、使用固形粒子作为散射材料时),散射材料有时在表面上露出,因此,需要使散射材料表面的粗糙变得平滑,以防止有机 LED 元件的短路。

[0329] 另一方面,进行研磨的散射层形成了平滑的表面。

[0330] 测定各带散射层的基板的总光线透射率和雾度值。测定装置使用スガ试验机雾度计 HGM-2。测定上述的玻璃基板 PD200 的原板作为对照。测定结果如表 4 所示。

[0331] 表 4

[0332]

散射层的厚度 (μm)	总光线透射率 (%)	雾度值 (%)
15	97.9	66.3
30	85.1	72.5
60	83.1	76.1

[0333] 可以看出,随着散射层的膜厚变厚,散射性增强。

[0334] 通过溅射在散射层 1620 及未形成散射层 1620 的玻璃基板 1610 上形成 ITO 膜 1630,使 ITO 膜 1630 的膜厚为 150nm。溅射在室温下实施,Ar 99.5SCCM、 O_2 0.5SCCM、压力 0.47Pa、输入电力 $2.35\text{W}/\text{cm}^2$ 。之后,使用蒸镀装置,在 ITO 膜 1630 上形成 Alq_3 膜 1640、在 Alq_3 膜 1640 上形成 Ag 膜 1650,使膜厚分别为 200nm 和 70nm。在本次评价中,从 Ag 膜 1650 的上方照射紫外线,激发 Alq_3 膜 1640。Ag 膜 1650 的膜厚度厚时紫外线不透射,过薄时则来自 Alq_3 膜 1640 的荧光不反射而透射。通过将 Ag 膜 1650 的膜厚设定为 70nm,在 320nm 的紫外光的情况下,可以透射约 25%,另一方面,可以将荧光中透过 Ag 膜 1650 的比例抑制到

1%以下。Alq₃膜 1640 由从 Ag 膜 1650 侧入射的紫外线激发,但是,在 Alq₃膜 1640 的靠近 Ag 膜 1650 的一侧,由于在玻璃基板 1610 一侧发出的光和在 Ag 膜 1650 一侧发出并在 Ag 处反射从而向玻璃基板侧行进的光的干涉而变弱。这是因为:光程差小,另一方面,由于 Ag 处的反射而使相位偏移约 π 。对于该问题,可以通过将 Alq₃膜 1640 的膜厚加厚到 200nm 来解决,可以增大测定的发光亮度。

[0335] 使用如上所述制作的评价元件,立即评价发光特性。发光亮度测定评价方法如图 21 所示。激发光源使用旭硝子公司制造的汞氙灯(商品名:SUNCURE 202-LS)2100。从光源也发出可见光成分,因此,使用可见光过滤器 2110 将其除去。在评价元件 1600 的前侧配置不锈钢制缝隙(15mm×10mm)2120,对紫外光束进行整形。入射到评价元件 1600 中的紫外光的一部分透过 Ag 膜 1650 而激发 Alq₃膜,发出荧光。向评价元件 1600 的有散射层的区域 1600A 和无散射层的区域 1600B 照射紫外光,用亮度计 2140 测定各自的荧光强度。亮度计使用 Konica Minolta 公司制造的(商品名:LS-110)亮度计,在亮度计的前面插入紫外线过滤器 2130。

[0336] 使用附图表示测定点。图 31 是与图 26 对应的附图。如图 31 所示,测定点是紫外线照射区域的中心及四角的合计五个点。在无散射层 1620 的部分,紫外线照射区域与荧光发光区域相同,而在有散射层 1620 时,荧光发光区域可以分为相当于紫外线照射区域的强中央发光区域 2210 和在其外侧随着向周边行进而发光变弱的周边发光区域 2220 两类区域。中央发光区域 2210 与周边发光区域 2220 的亮度分布例如图 32 所示。在此,测定图 31 的 D-D 线处的亮度。由图 32 可以看出,有散射层时,不仅可以从荧光发光区域(中央发光区域 2210)提取光,而且也可以从其周边提取光。可以说,将本发明的有机 LED 元件用于照明时,与现有的有机 LED 元件相比,具有亮度高的效果。

[0337] 图 33 表示改变散射层的厚度(15 μ m、30 μ m、60 μ m、研磨后 60 μ m)后,分别测定的五个点的平均正面亮度。可以看出,随着散射层厚度的变厚,正面亮度变大。另外,散射层膜厚 60 μ m 的表面研磨品与未研磨品具有相同程度的亮度。由此可以认为,亮度升高的主要原因不是表面波状起伏,而是本发明的含气泡高折射率玻璃层造成的散射。

[0338] 实际上,如前所述,具有周边发光区域 2220。从周边提取出的光如图 32 所示其亮度随着远离中央发光区域而降低,在离中央发光区域的端部约 8mm 的位置几乎为零。考虑应用本发明的制品的情况下,在发光部的大小充分大于该 8mm 时,可以将从周边发光区域提取的光也作为提取的光通量来考虑。图 34 表示改变散射层的厚度(15 μ m、30 μ m、60 μ m、研磨后 60 μ m),测定各情况下周边发光区域的光量,并对五个点的平均值进行校正时的亮度。具体而言,测定周边发光区域的亮度分布,并计算整体的光通量。将用该值除以中央发光区域的面积而得到的值与中央发光区域的亮度相加进行校正。可以看出,在无散射层的区域,由于不存在周边发光区域,因此,与有散射层的区域的正面亮度比进一步增大。

[0339] 图 35 表示各评价元件的无散射层区域与有散射层区域的正面亮度之比。可以推测,通过插入本发明的散射层,即使仅以紫外线照射区域计,在无散射层时也可以得到 1.7 ~ 2.0 倍的正面亮度,连周边发光部也考虑时,则达到 2.2 倍至 2.5 倍。

[0340] 然后,用日立高科技公司制荧光光度计(商品名:F4500)测定有散射层(厚度:30 μ m)区域与无散射层区域的荧光光谱。测定结果如图 36 所示。另外,图 37 表示将无散射层区域的光谱强度乘以 2 后与有散射层区域的光谱进行重叠的图。从图 36 和图 37 可以

看出,在有散射层区域和无散射层区域,光谱形状基本相同,并且发光强度为约 2 倍。结果可知,虽然有机 LED 元件中有时由于元件内部的干涉而使发射光谱发生变化,并使亮度发生变化,但是,在此,可以说不存在该影响。

[0341] 然后,测定光度的方向依赖性。测定方法与图 30 所示的测定方法相同,在改变亮度计的位置的同时测定亮度,由其值计算光度。测定结果如图 38 所示。图 39 是将图 38 的数据用正面光度标准化的图。可以确认,光度的角度依赖性与有无散射层无关而不发生变化,无指向性强。由此,可以确认在正面亮度上得到确认的本发明的光提取效率的改善对于总光通量也同样有所改善。

[0342] 然后,测定此次制作的散射层中的气泡的粒度分布。散射层的厚度如果为 $15\mu\text{m}$,则在显微镜下可以识别散射层内的全部气泡。通过图像处理识别并计数 $90.5\mu\text{m}\times 68.1\mu\text{m}$ 的视场内的气泡。散射层的任意三个部位的计测结果如表 5 所示。

[0343] 表 5

[0344]

观测部位	气泡数	平均气泡粒径 (μm)	每 1mm^2 的气泡数
#1	598	1.3	1.07×10^5
#2	934	1.33	1.51×10^5
#3	1371	1.4	2.22×10^5

[0345] 另外,计测点 #2 处的气泡直径分布如图 40 所示。由表 5 及图 40 可以看出,气泡直径多为 $2\mu\text{m}$ 以下,平均直径为 $1.3\sim 1.4\mu\text{m}$ 。另外,每 1mm^2 散射层的气泡数为 1.1×10^5 个至 2.2×10^5 个。利用上述计测结果(散射层的厚度为 $15\mu\text{m}$)按比例计算散射层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 和 $60\mu\text{m}$ 的情况,散射层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 时的气泡数为 2.2×10^5 个至 4.4×10^5 个,厚度为 $60\mu\text{m}$ 时的气泡数为 4.4×10^5 个至 8.8×10^5 个。

[0346] 图 41 是将气泡直径 $2\mu\text{m}$ 时的、每 1mm^2 的气泡数与光提取效率的关系与此次的测定结果进行比较的图。将图 41 的测定结果与图 14 的模拟结果进行对比,可以看出,评价元件得到与模拟结果同样的结果。具体地来说明,散射层的厚度为 $15\mu\text{m}$ 时,气泡数不够,光提取效率不充分。散射层的厚度为 $60\mu\text{m}$ 时,光提取效率也处于饱和范围。

[0347] 图 42 表示实施例的散射层用玻璃、ITO 膜、 Alq_3 膜的折射率。在此,ITO 膜的折射率使用与室温成膜同样的数据。 Alq_3 膜的发光波长为约 $430\text{nm}\sim$ 约 670nm ,因此,在该全波长范围中折射率的大小关系是散射层玻璃 $>$ ITO 膜 $>$ Alq_3 膜。由此,认为不存在由于在 Alq_3 膜或 ITO 膜的内部传播而造成的光损失。另外,作为光提取效率的损失的原因,认为有 Ag 膜的反射率、 Alq_3 膜、ITO 膜、散射层玻璃、基板玻璃的吸收。 Alq_3 发光峰波长 520nm 下的 Ag、 Alq_3 的折射率、衰减系数分别设定为 (n_1, k_1) 、 (n_2, k_2) 时,Ag 与 Alq_3 界面处的垂直方向的反射率为 $((n_1-n_2)^2+(k_1-k_2)^2)/((n_1+n_2)^2+(k_1+k_2)^2)$ 。 $n_1=0.129$, $k_1=3.25$, $n_2=1.728$, $k_2=0.0016$,因此,由此得到反射率为约 93%。此时的光提取效率,由图 16 的有散射物质的图表可知,在没有其它损失的情况下,为约 60%。此次制作的散射层膜厚为 $60\mu\text{m}$ 时的总透光率为 83% 的低值,由此推测在散射层中的损失也属于不能忽略的水平。在此,散射层中的光程长度不明确,如果假定为约 1mm ,则由前述的模拟结果可以估计 17%

的吸收下的损失为约 12%。将上述的 Ag 膜的反射损失与散射层玻璃中的损失相乘,则光提取效率为 $60\% \times (100-12)\% = 53\%$ 。假定无散射层时的光提取效率为 20%,则光提取效率 53% 为未处理的 2.65 倍,与将周边扩散光考虑在内时的 2.5 倍基本一致。为了改善 Ag 膜的反射损失与散射层玻璃中的损失造成的光提取效率的下降,认为除提高反射性电极的反射率或玻璃散射层的透射率以外,降低玻璃基板与大气的反射率等也是有效的。具体而言,可以列举在玻璃基板最表面形成防反射膜的方法等。由此,通过使用本发明,可以将有机层或透光性电极内部传播的光提取到外部。

[0348] (实施例 2)

[0349] (散射层的主表面的平坦性的验证)

[0350] 以下,说明散射层的主表面平坦(算术平均粗糙度为 30nm 以下)对提高光提取效率有效的验证过程。

[0351] 首先,使用上述的旭硝子株式会社制造的玻璃基板 PD200 作为玻璃基板。散射层如下制作。首先,调制粉末原料使玻璃组成如表 3 所示,用 1100℃ 的电炉熔融,浇铸到辊上得到玻璃薄片。该玻璃的玻璃化转变温度为 499℃、屈服点为 545℃、热膨胀系数为 $74 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (100 ~ 300℃ 的平均值)。该玻璃的 F 线 (486.13nm) 下的折射率 n_F 为 2.0448, d 线 (587.56nm) 下的折射率 n_d 为 2.0065, C 线 (656.27nm) 下的折射率 n_C 为 1.9918。折射率和玻璃化转变温度、屈服点的测定方法与上述的例子同样。

[0352] 进而,用二氧化锆制行星磨机将制作的玻璃薄片粉碎 2 小时后,过筛,制作粉末。此时的粒度分布中 D_{50} 为 $0.905 \mu\text{m}$, D_{10} 为 $0.398 \mu\text{m}$, D_{90} 为 $3.024 \mu\text{m}$ 。然后,将 20g 得到的玻璃粉末与 7.6g 有机载体混炼,制作玻璃浆料。将该玻璃浆料以直径为 10mm 的圆形均匀地印刷到所述玻璃基板上,使焙烧后的膜厚为 $15 \mu\text{m}$,将其在 150℃ 下干燥 30 分钟后,先恢复到室温,然后用 45 分钟升温到 450℃,在 450℃ 保持 30 分钟进行焙烧,然后,用 12 分钟升温到 550℃,并在 550℃ 保持 30 分钟,然后,用 3 小时降温到室温,从而在玻璃基板上形成散射层。此外,以同样的温度分布只是将保持 / 焙烧温度设定为 570、580℃,也制作散射层。

[0353] 然后,测定它们的表面粗糙度。测定使用菱化系统公司制三维非接触式表面形状计测系统 Micromap。测定在圆形散射层的中央部附近的两个部位进行,测定区域是每边 $30 \mu\text{m}$ 的正方形。另外,波状起伏的截止波长设定为 $10 \mu\text{m}$ 。如果是具有 $10 \mu\text{m}$ 以上的周期的凸凹,则认为通过有机 LED 元件形成中使用的溅射、蒸镀、旋涂、喷涂等方式形成的膜不能充分地追随该凸凹,对于周期小于 $10 \mu\text{m}$ 的凸凹,认为通过蒸镀等其被覆性有时不充分。图 43 中表示各温度下焙烧的散射层的算术平均粗糙度 (R_a)。在 550℃ 焙烧的散射层焙烧不完全,散射层中的气泡不是球形或者表面变粗糙,因此在其上制作元件时,容易产生电极间短路等问题。与此相对,在 570℃、580℃ 焙烧品中,散射层中的气泡为球形,表面也平滑。

[0354] 表 6

[0355]

	质量%	摩尔%
P_2O_5	16.4	23.1
B_2O_3	4.2	12

Li ₂ O	1.7	11.6
Na ₂ O	0	0
K ₂ O	0	0
Bi ₂ O ₃	38.7	16.6
TiO ₂	3.5	8.7
Nb ₂ O ₅	23.4	17.6
WO ₃	12.1	10.4

[0356] 这样制作的带散射层的玻璃基板的总透光率为 77.8, 雾度值为 85.2。测定装置使用スガ试验机公司制造的雾度计算机(商品名:HZ-2), 并使用玻璃基板 PD200 的原板作为对照进行测定。

[0357] 然后, 分别准备上述制作的带散射层的玻璃基板和无散射层的玻璃基板 PD200, 制作有机 LED 元件。首先, 通过 DC 磁控溅射掩模沉积 150nm 的 ITO 作为透光性电极。图 44 中表示散射层用玻璃与 ITO 的折射率。接着, 使用纯水进行超声清洗, 之后用准分子 UV 发生装置照射紫外线, 将表面清洗干净。然后, 使用真空蒸镀装置, 蒸镀 α -NPD(N, N'-二苯基-N, N'-双(1-萘基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺) 100nm、Alq₃(三-8-羟基喹啉铝) 60nm、LiF 0.5nm 和 Al 80nm。此时, α -NPD 和 Alq₃ 使用掩模形成直径 12mm 的圆形图案, LiF 和 Al 使用具有 2mm 见方区域的掩模隔着上述有机膜在 ITO 图案上形成图案, 从而完成了元件。

[0358] 之后, 在作为对向基板的 PD200 上通过喷砂法形成凹部, 并在凹部周边的岸上涂布感光性环氧树脂用于周边密封。然后, 在手套式操作箱内放入元件基板和対向基板, 在対向基板的凹部粘贴含有 CaO 的捕水材料, 然后将元件基板与対向基板贴合, 并照射紫外线, 使周边密封用的树脂固化。各元件中电极间短路的发生状况如表 7 所示。在此, 自修复是指在元件中流过 10mA 的过电流, 利用其焦耳热使短路部自修复。

[0359] 表 7

[0360]

焙烧温度	电极间短路状况	备注
550℃	△～×	Ra 为 52nm 时发生短路、不能自修复 Ra 为 33nm 时发生短路、可以自修复
570℃	○	未发生短路
580℃	○	未发生短路

[0361] 元件发光的状态如图 45 和图 46 所示。在此, 有散射层的元件为图 45, 无散射层的元件为图 46。无散射层的元件中, 仅从 ITO 图案与 Al 图案相交形成的大约 2mm 见方的区域确认到发光, 而在散射层上制作的元件中, 可以看出不仅可以从上述大约 2mm 见方的区域、

而且也可以从周边的散射层形成部将光提取到大气中。

[0362] 之后,对在 570℃焙烧散射层而得到的元件进行特性评价。总光通量测定使用滨松 ホトニクス 公司制造的 EL 特性测定机 C9920-12。有散射层的元件与无散射层的元件的电流电压特性如图 47 所示。由此可以看出,可以得到基本相同程度的特性,即使是在散射层上形成的元件也不存在大的漏电流。其次,电流亮度特性如图 48 所示。可以看出,光通量与有无散射层无关而与电流呈正比,有散射层的情况与无散射层的情况相比,光通量上升 15%。这是由于,如图 44 所示,散射层的折射率在 Alq_3 的发光波长 (450nm ~ 700nm) 处高于透光性电极 ITO 的折射率,因此,抑制了 Alq_3 的 EL 发射光在 ITO 与散射层的界面处的全反射,从而有效地将光提取到大气中。

[0363] 然后,评价色调的角度依赖性。光学测定使用滨松 ホトニクス 公司制造的多通道分光器 (商品名 :C10027),在使元件相对于该分光器旋转的同时进行测定,由此进行发光亮度和发光色的角度依赖性的测定。角度的定义是:将元件的法线方向与从元件指向分光器的方向所成的角度设定为测定角度 θ [°] (图 49)。即,在元件的正面设置分光器的状态为 0°。

[0364] 得到的光谱数据如图 50、51、52、53 所示。图 50 是无散射层的有机 LED 元件的测定结果,图 51 是将各个测定角度下显示最大亮度的波长下的亮度设定为 1 进行标准化的图。由图 51 可以看出,测定角度使光谱发生了偏移。

[0365] 其次,图 52 表示有散射层的元件的测定结果,图 53 是将各个测定角度下显示最大亮度的波长下的亮度设定为 1 进行标准化的图。从图 53 可以看出,即使改变测定角度,也几乎不产生光谱的偏移。将上述光谱进一步转换为色度坐标而得到的结果如表 8 和图 54 所示。

[0366] 表 8

测定角度 θ	无散射层		有散射层	
	x	y	x	y
0° (正面)	0.304	0.595	0.333	0.579
10°	0.305	0.59	0.333	0.579
20°	0.302	0.593	0.333	0.579
30°	0.305	0.585	0.333	0.579
40°	0.305	0.577	0.331	0.581
50°	0.314	0.566	0.33	0.582
60°	0.316	0.56	0.33	0.582

[0368] 可以看出,无散射层的元件随测定角度的变化色度发生大的变化,与此相对,有散射层的元件的变化少。由以上结果可以看出,通过在元件中设置散射层,除了可以得到作为本发明目的的改善光提取效率的效果以外,还可以得到缓和色的角度变化的效果。色的角度变化少,则对于发光元件而言,具有观察角度不受限制的显著优点。

[0369] 从上述的评价实验可以看出,本发明的模拟是准确的。

[0370] 另外,在此使用的散射层中,将在 570℃ 及 580℃ 焙烧的散射层的剖视进行研磨,以 1 万倍的倍数拍摄 SEM 照片,由该照片考查气泡数与气泡距玻璃散射层表面的距离的关系。SEM 照片的横向的长度为 12.5 μm。在 SEM 照片中从散射层表面以 0.25 μm 的间隔划线,计数该 0.25 μm×12.5 μm 的框中能够确认的气泡数。在此,横跨多个框而存在的气泡作为存在于下面的框中的气泡进行计数。结果如图 55 所示。在此,X 轴表示距玻璃散射层表面的距离,例如,0.5 μm 的点是在从玻璃散射层表面开始测量距离为 0.25 μm~0.5 μm 的框中确认的气泡数。另外,X=0 表示如图 7 或图 8 所示在玻璃散射层表面存在的凹陷数。由此可以确认,在焙烧温度 570℃ 的情况下如曲线 a 所示从距离表面 0.5 μm 处开始、在焙烧 580℃ 的情况下如曲线 b 所示从距离表面 1.25 μm 处开始,随着接近表面,气泡数减少。另外,两种情况下在表面上均未确认到凹陷。

[0371] 另外,由图 55 还可以看出,离包含玻璃的所述散射层的表面的距离为 x(x≤0.2 μm) 处的散射物质的密度 ρ₂ 相对于距离 x=2 μm 处的所述散射物质的密度 ρ₁ 满足 ρ₁>ρ₂。另外,图 55 中表示的是焙烧温度 570℃ 和 580℃ 的情况,但是,即使焙烧温度稍有变化也可以得到同样的结果。

[0372] 另外,从图 55 还可以看出,离包含玻璃的所述散射层的表面的距离为 x(x≤0.2 μm) 处的散射物质的密度 ρ₂ 相对于距离 x=5 μm 处的所述散射物质的密度 ρ₁ 满足 ρ₁>ρ₂。

[0373] 另外,580℃ 焙烧品的气泡数有多于 570℃ 焙烧品的倾向,但是原因不能确定。考虑有如下两种可能性:

[0374] (1) 580℃ 焙烧品因为温度更高因而气泡更膨胀,容易计数;

[0375] (2) 附着在玻璃粉末上的有机残渣物的分解在 580℃ 下更活跃,气泡数变多。

[0376] 然后,考查有无析出结晶的产生。在玻璃散射层表面析出结晶的情况下,通过光学显微镜可以容易地确认。这是因为在未析出结晶的情况下散射层表面极其平滑,因而特殊的点会很显著。结晶或异物的区别可以由其形状的对称性等容易地进行判断。另外,在玻璃散射层内部存在的析出结晶也可以根据其形状容易地与气泡、异物进行区别。结果如表 9 所示。通过象 570℃ 焙烧那样选择适当的焙烧条件,可以使结晶仅在散射层内部析出而抑制结晶在表面产生。

[0377] 表 9

[0378]

焙烧温度	玻璃散射层内部	玻璃散射层表面
570℃	有	无
580℃	有	有

[0379] 另外,由于气泡与结晶通过不同的机理产生,因此,通过控制玻璃材料、粉末粒径、表面状态、焙烧条件(气氛、压力)等,可以仅产生气泡或者结晶。例如,通过增加玻璃的网络形成剂或者增加抑制结晶析出的碱金属氧化物成分,可以抑制结晶析出,如果在减压下焙烧,则可以抑制气泡产生。

[0380] (实施例 3)

[0381] <关于波状起伏>

[0382] 以下,对本发明的实施例 3 进行说明。

[0383] 首先,在 PD200 基板上形成散射层膜,进而通过蒸镀法在其上形成厚度约 80nm 的 Al 薄膜,将如上所述准备的材料作为测定用试样。使用表 10 所示的六种材料作为散射层。玻璃组成 A、B、C 分别如表 11、表 12 所示。

[0384] 表 10

	玻璃材料	焙烧温度	膜厚
1	A	550℃	15μm
2		560℃	15μm
3		570℃	15μm
4		580℃	15μm
5	B	550℃	60μm
6	C	550℃	30μm

[0385]

[0386] 表 11

[0387]

	A	B
P ₂ O ₅	23.1	23.1
B ₂ O ₃	12	5.5
Li ₂ O	11.6	11.6
Na ₂ O	0	4
K ₂ O	0	2.5
Bi ₂ O ₃	16.6	16.6
TiO ₂	8.7	8.7
Nb ₂ O ₅	17.6	17.6
WO ₃	10.4	10.4

[0388] 单位:摩尔%

[0389] 表 12

[0390]

	C
SiO ₂	5.1
B ₂ O ₃	24.24
Pb ₃ O ₄	52.37
BaO	7.81
Al ₂ O ₃	6.06
TiO ₂	2.71
CeO ₂	0.41
Co ₃ O ₄	0.48
MnO ₂	0.56
CuO	0.26

[0391] 单位：重量%

[0392] 之后，测定波状起伏。装置使用株式会社东京精密制 SURFCOM(商品名：1400D-12)。在测定长度为 5.0mm、短波长截止值 λ_s 为 25.0 μm 、长波长截止值 λ_c 为 2.5mm、测定速度为 0.15mm/s 的条件下进行粗糙度测定。由该测定数据，基于 JIS 2001 标准 (ISO97 的翻译标准)，在装置内计算算术平均粗糙度 Ra 和算术平均波长 $R\lambda_a$ 。另外，从波状起伏的数据计算表面积，并比较与平坦时的差异。然后，进行扩散反射比的测定。测定系统中，使平行光从积分球的一个部位的开口部入射，在相当于其对角的开口部设置试样，并且在另一个开口部设置出射光的检测装置。检测装置使用 Perkin Elmer 公司制分光光度计 Lambda950。

[0393] 首先，在堵塞另一开口部的状态下进行全反射的分光测定，使用该数据计算反射率。反射率的计算方法是通过将测定的分光数据与光源的分光分布和等色函数 $y(\lambda)$ 相乘来进行的。另外，光源数据使用 D65 标准光源，等色函数使用 2° 视野的数据。

[0394] 然后，在位于正反射到试样上的光射出的位置的积分球的开口部开放的状态下进行分光测定，计算此时的反射率。将此时的反射率称为扩散反射率。然后，用扩散反射率除以全反射率，由此计算扩散反射比。这些测定结果如表 1 所示。

[0395] 由于玻璃散射层中存在散射物质，因此，金属电极面不会象镜面那样映射，但是，假如在散射性降低的情况下，则存在作为镜面映射、在外观上不理想的可能性。此次，在散射层上形成 Al 膜，从 Al 电极侧观察时，可以不受散射层影响地评价金属电极的外观。如表 13 所示，由于波状起伏，扩散反射比增大，在任一情况下均抑制外观上的镜面性。

[0396] 测定在玻璃基板上直接形成 Al 膜时的扩散反射比，结果为 40%，与材料 C 的 38% 相比，是较大的值，但是，从外观上可以看出在材料 C 上形成散射层时抑制了镜面可见性。

但是,虽然材料 C 的情况 ($R_a/R_{\lambda a} = 0.0234 \times 10^{-5}$) 下,映入的物体的轮廓模糊,可以抑制镜面性,但是,更优选材料 A 情况下的与 580°C 焙烧 ($R_a/R_{\lambda a} = 0.556 \times 10^{-5}$) 同等或其以上的扩散反射比。此时,映入的物体的轮廓完全观察不到。

[0397] (实施例 4)

[0398] < 散射层的总透射率 (雾度值) >

[0399] 以下,说明散射层的总透射率的测定结果。

[0400] 在玻璃基板上以表 1 所示的玻璃组成制作厚度不同的散射层。厚度分别为 $9\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 。在这些散射层上,与前述同样地制作有机 LED 元件并进行评价,并且评价与无散射层的情况的光提取效率的比率。使用前述的雾度计,测定总透光率、雾度值时,如图 56 所示,试样设置在积分球 300 内部,在基板 101 中导入光波,并在横向传播的光无损失的情况下进行测定。散射层 102 的膜厚与总透光率的关系如图 57 所示,散射层 102 的膜厚与雾度值的关系如图 58 所示。

[0401] 由此可以确认,随着散射层 102 的膜厚的增加,总透光率下降并且雾度值上升。然后,总透光率与无散射层 102 的情况相比的光提取效率比 (光提取倍数) 如图 59 所示,雾度值与无散射层 102 的情况相比的光提取效率比 (光提取倍数) 如图 60 所示。

[0402] 由于玻璃材料具有一定的吸收,因此散射程度增大时,在散射层内通过的光程长度变长,提取倍数下降。相反,散射少时,不能改变光的方向,因此,不能抑制全反射,提取效率下降。由此可知,存在使提取效率最大化的最适总透光率和雾度值。

[0403] 由以上的实验结果可知,优选总透光率为 75% 以上。另外,该透光性基板的雾度值优选为 80 ~ 87。

[0404] 参考特定的实施方式详细地说明了本发明,但是,对本领域技术人员显而易见的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变更或修正。

[0405] 本申请基于 2007 年 7 月 27 日提出的日本专利申请 (日本特愿 2007-195797) 和 2007 年 9 月 18 日提出的日本专利申请 (日本特愿 2007-241287),它们的内容作为参考并入本说明书中。

[0406] 产业实用性

[0407] 从以上说明可以看出,本发明的带电极透光性基板具备光散射性良好,并且稳定、可靠性高的散射层,因此可以增大光提取效率或纳入效率,可以应用于发光器件、受光器件等。

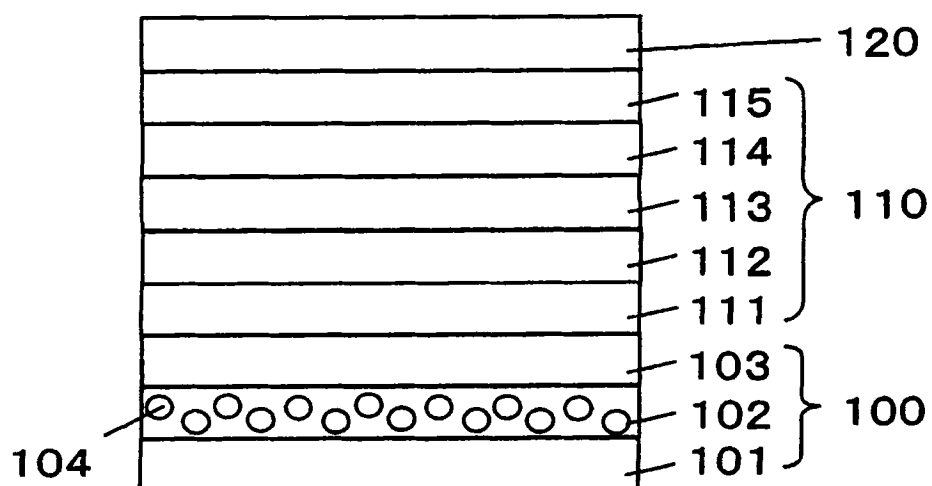


图 1

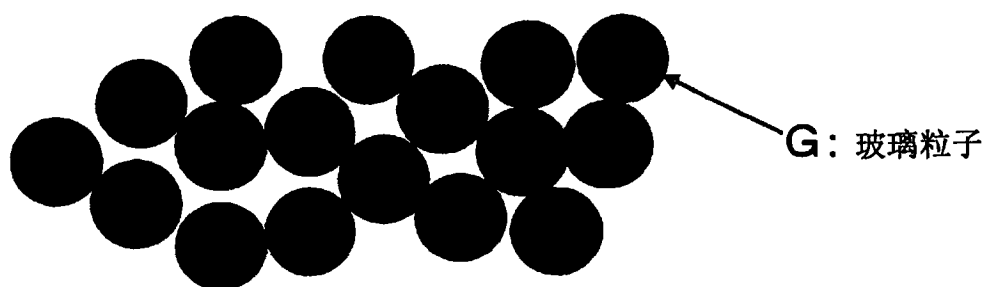


图 2

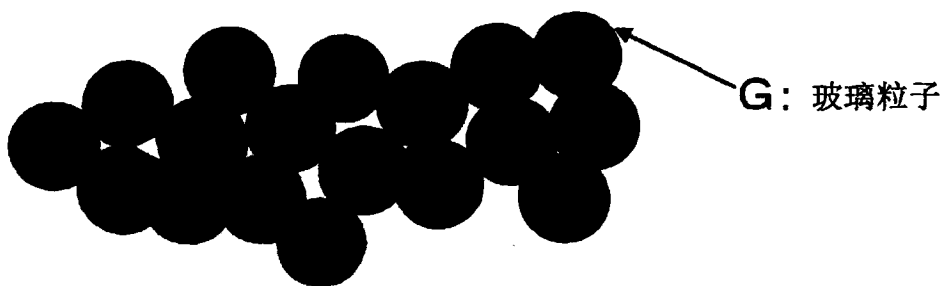


图 3



图 4

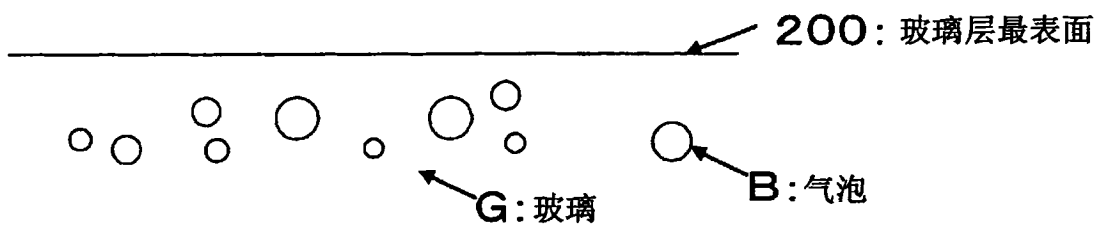


图 5

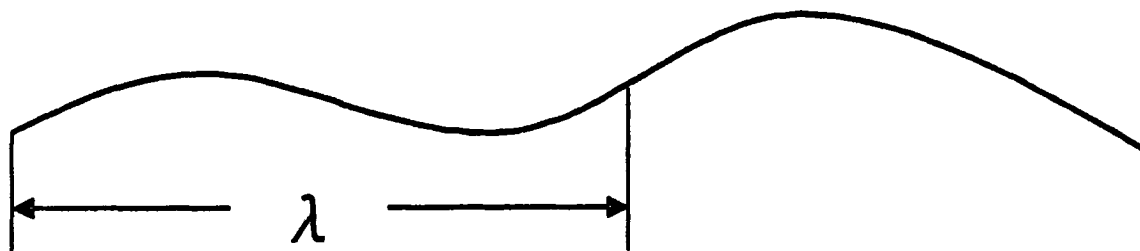


图 6

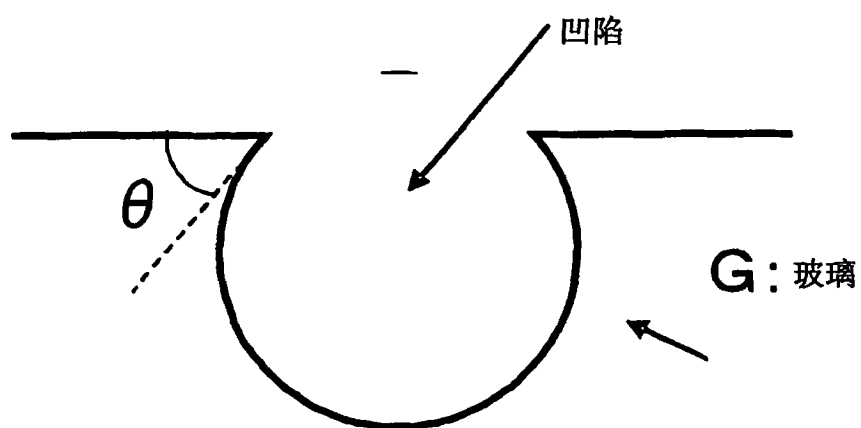


图 7

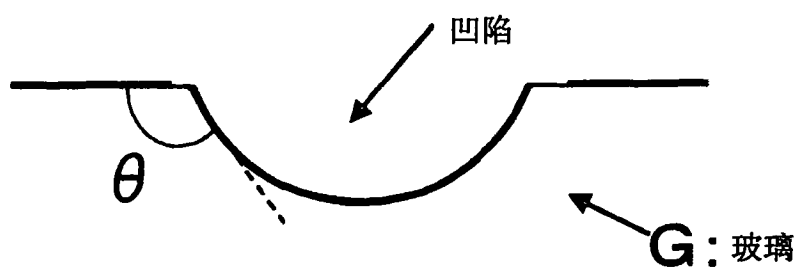


图 8

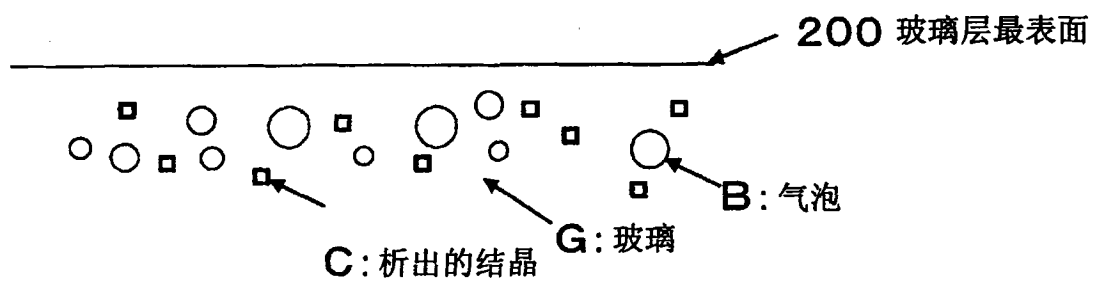


图 9

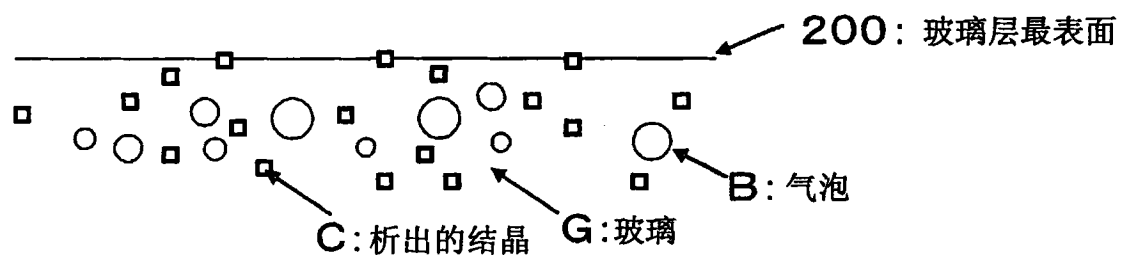


图 10

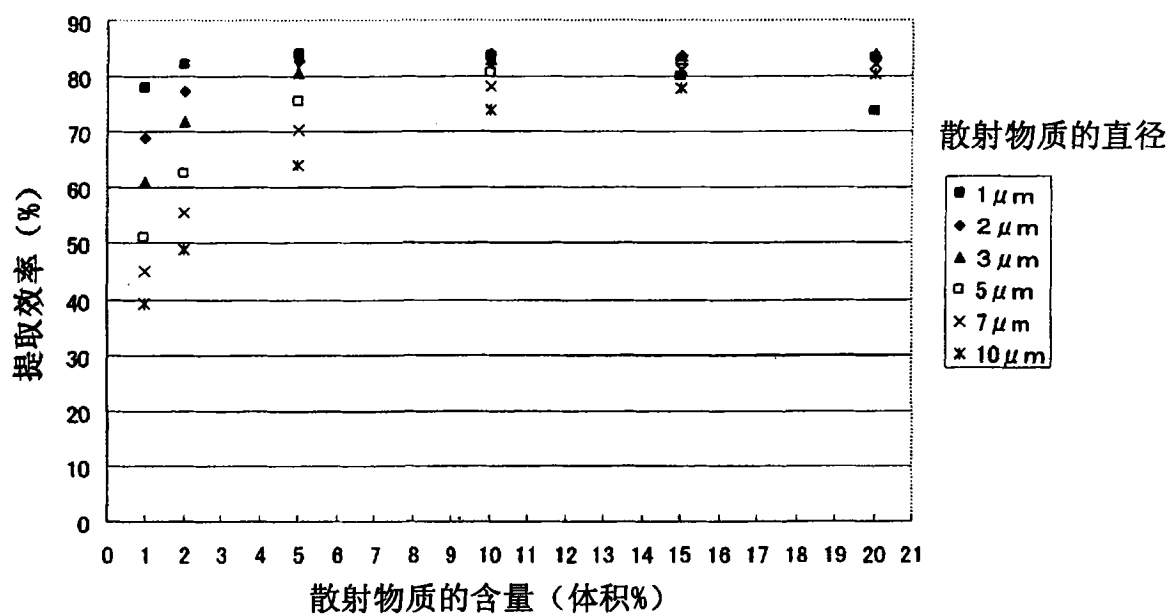


图 11

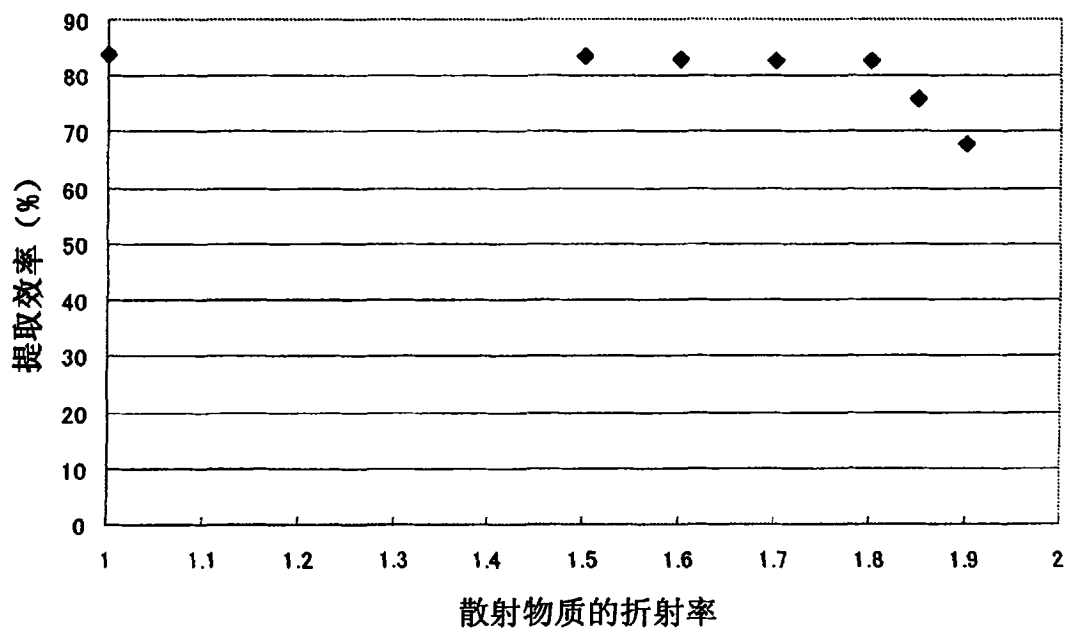


图 12

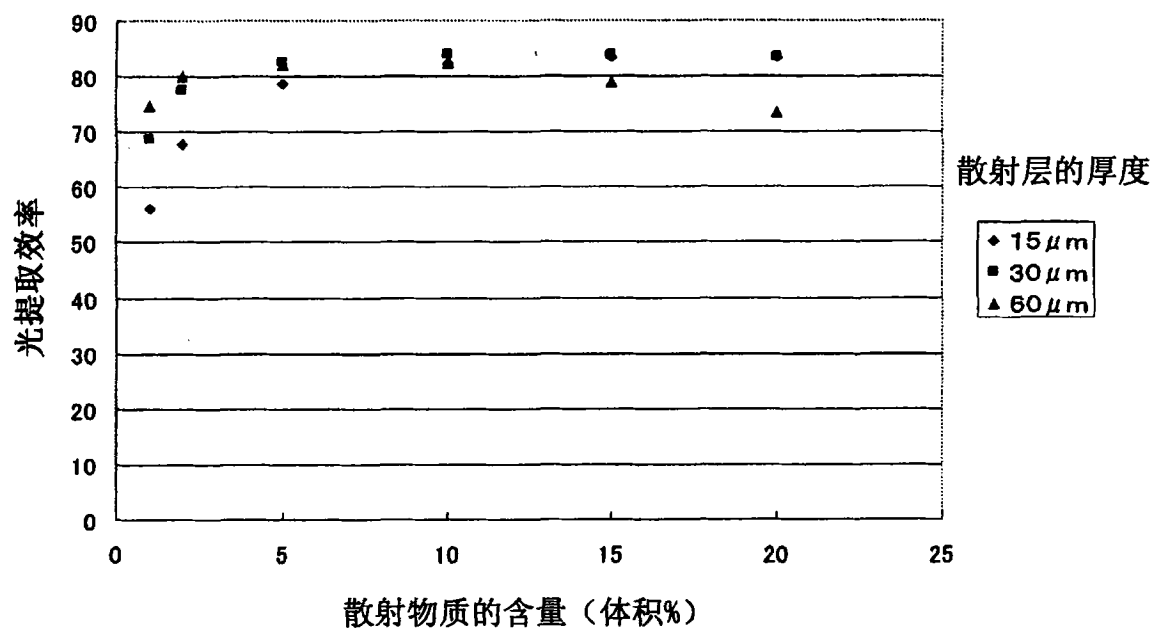


图 13

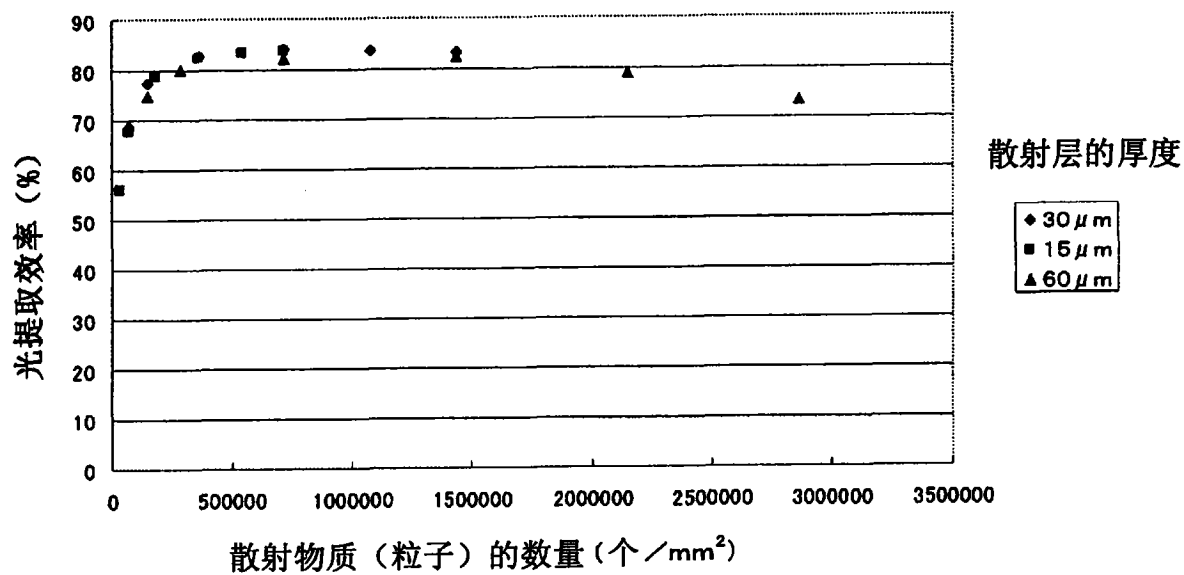


图 14

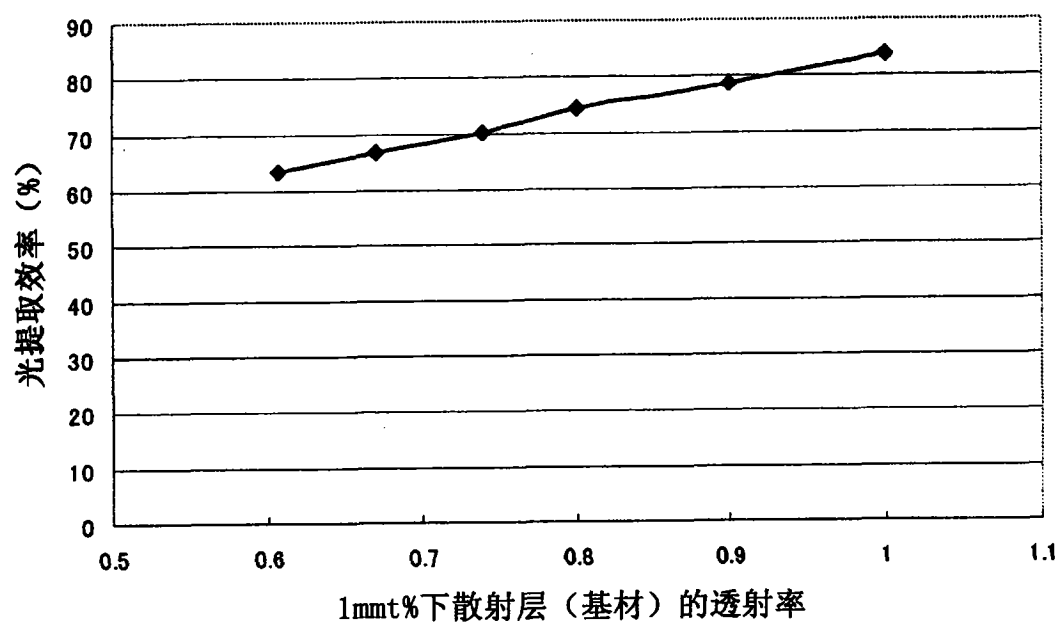


图 15

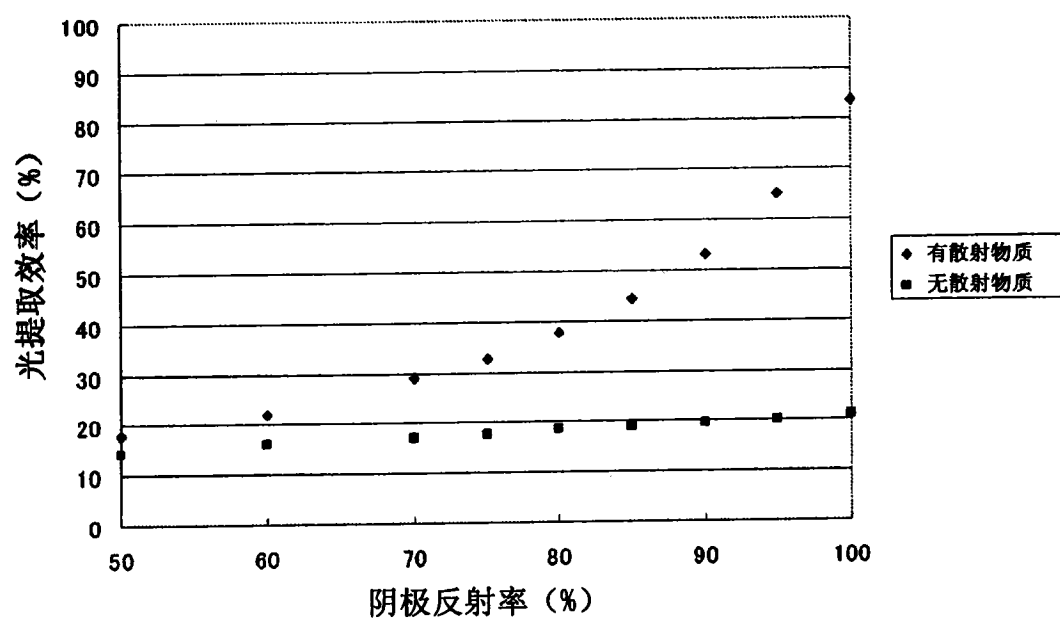


图 16

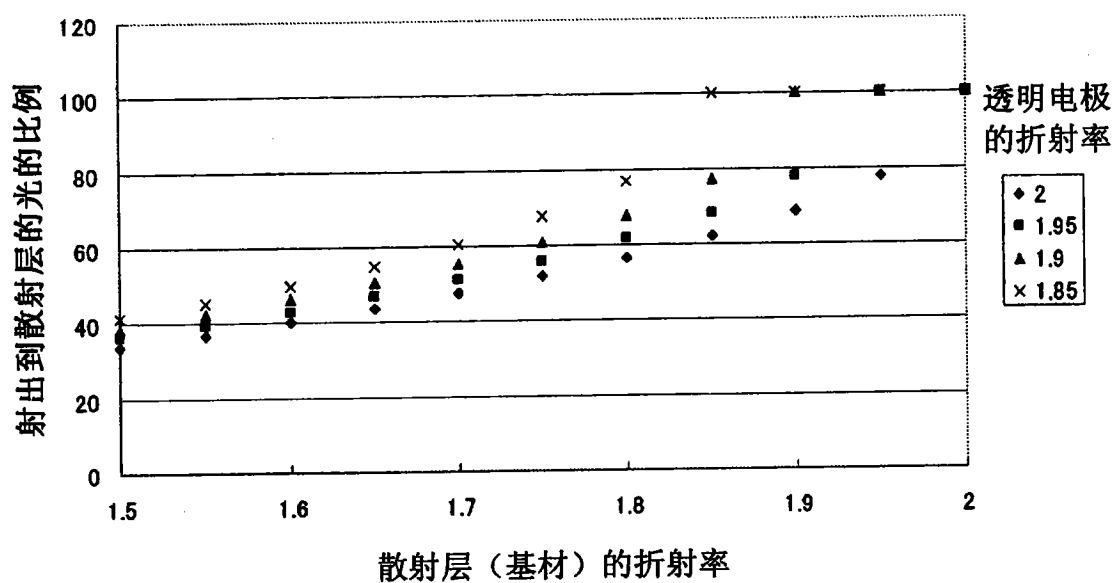


图 17

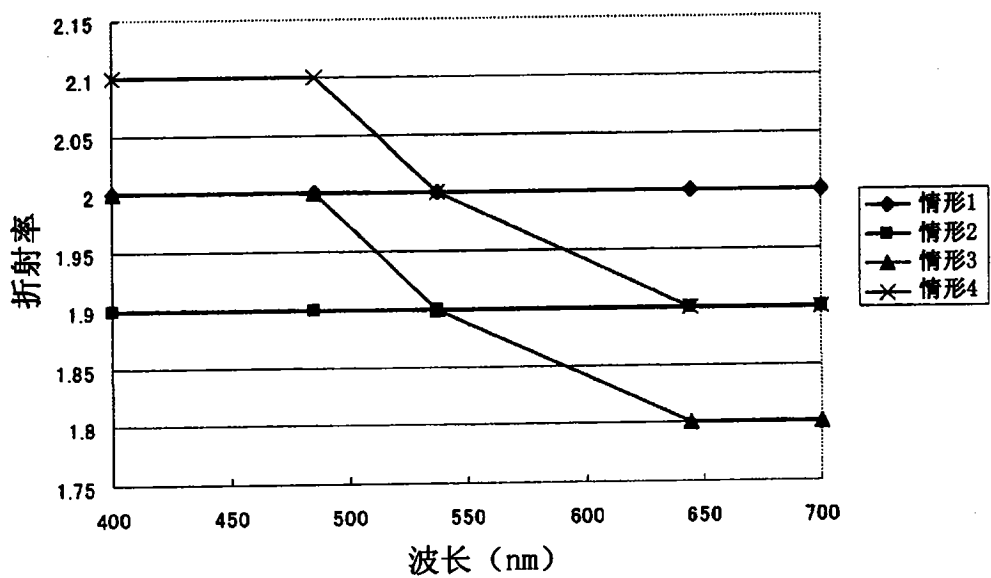


图 18

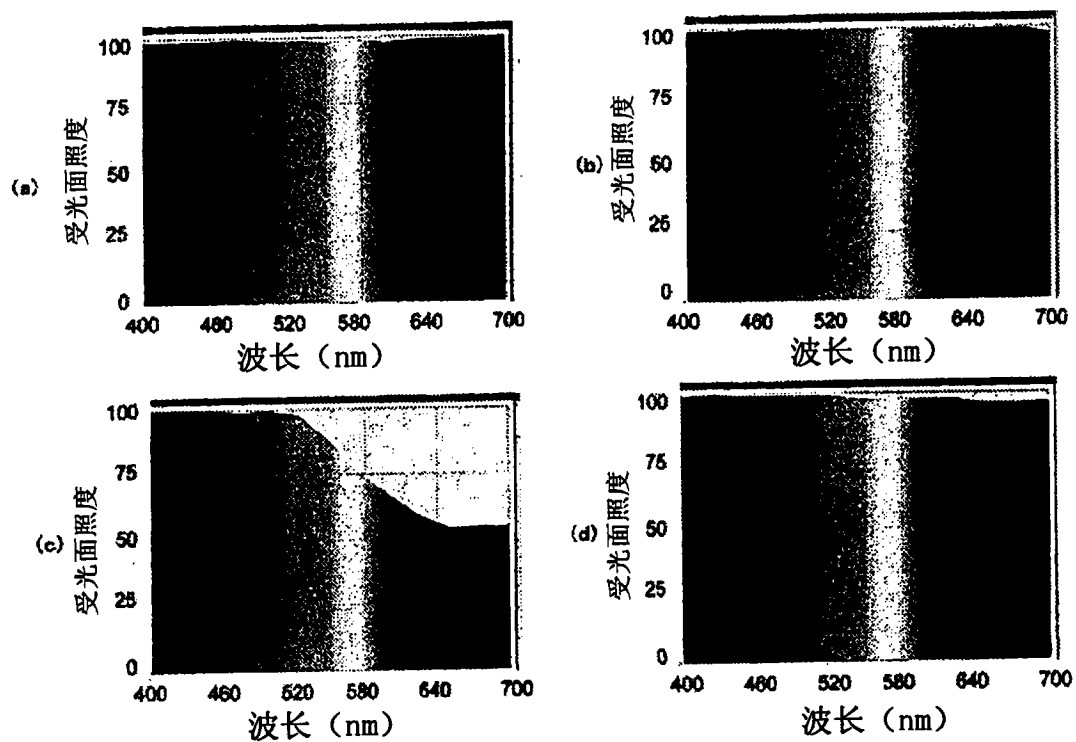


图 19

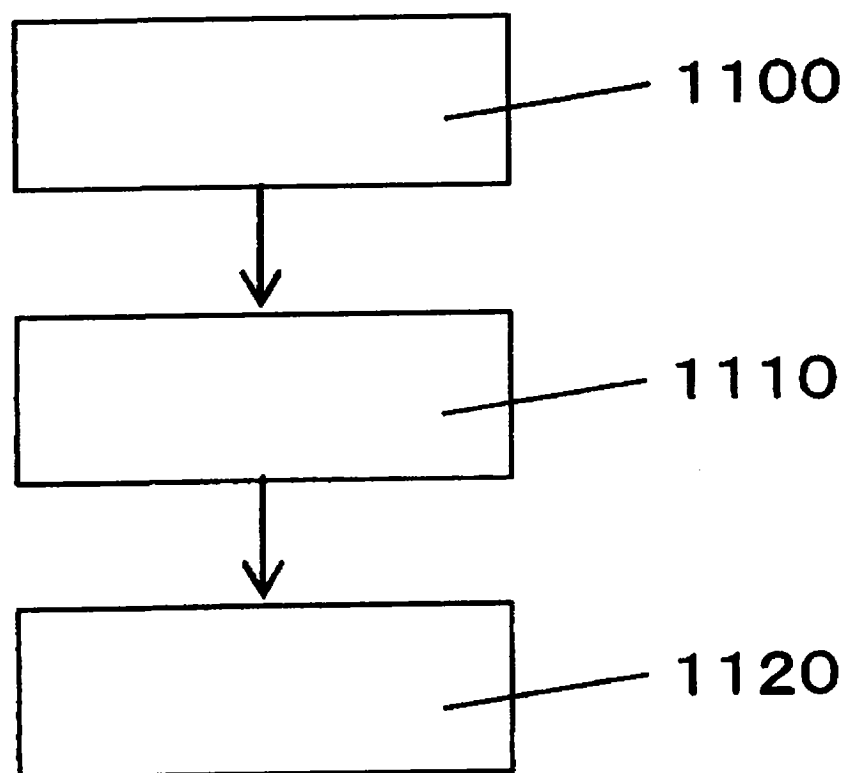


图 20

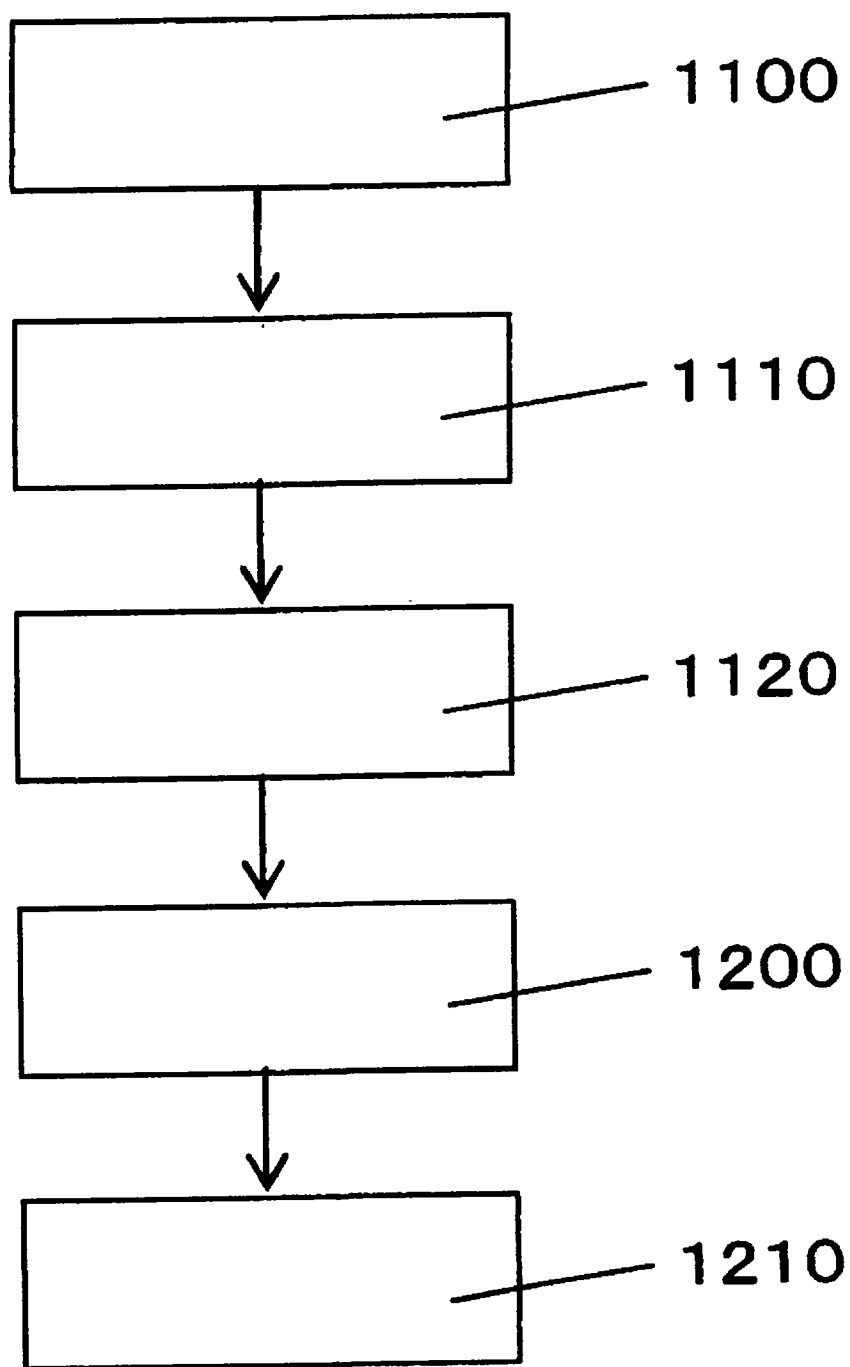


图 21

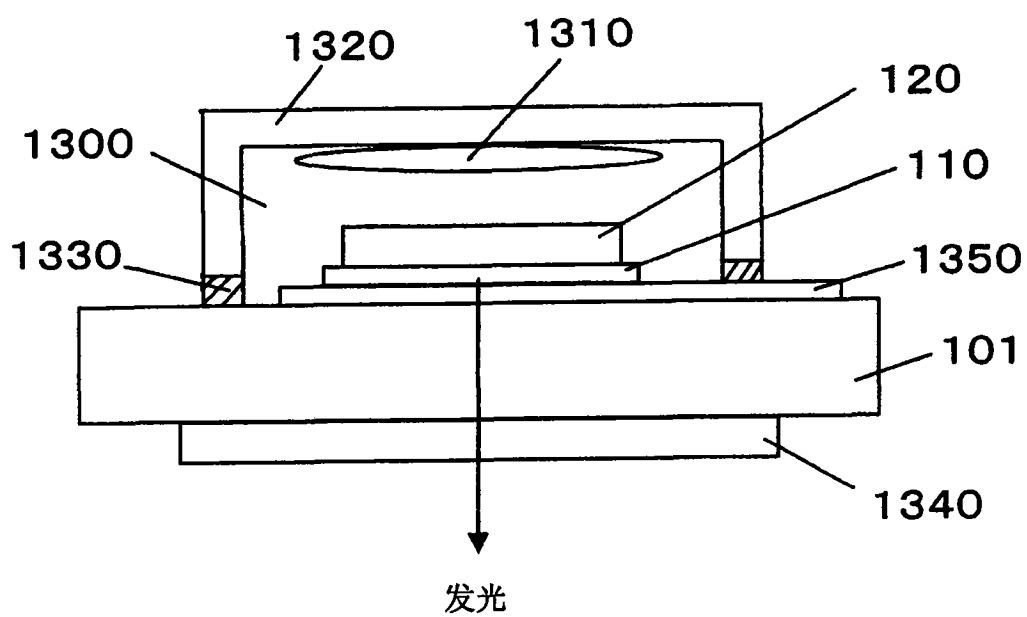


图 22

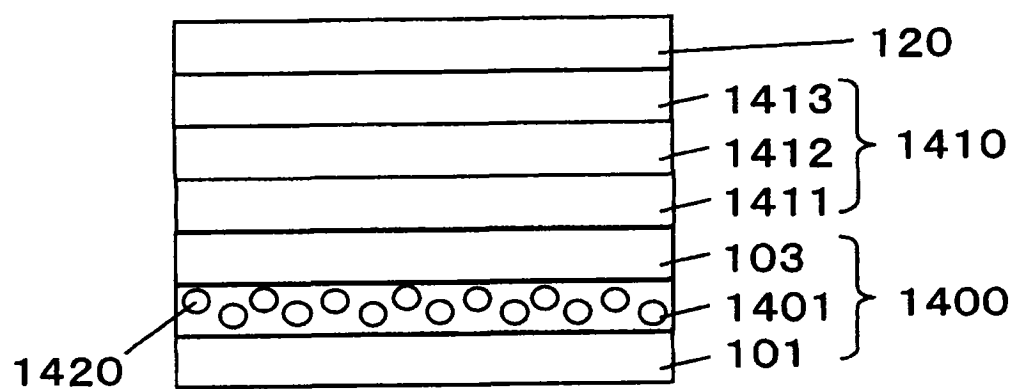


图 23

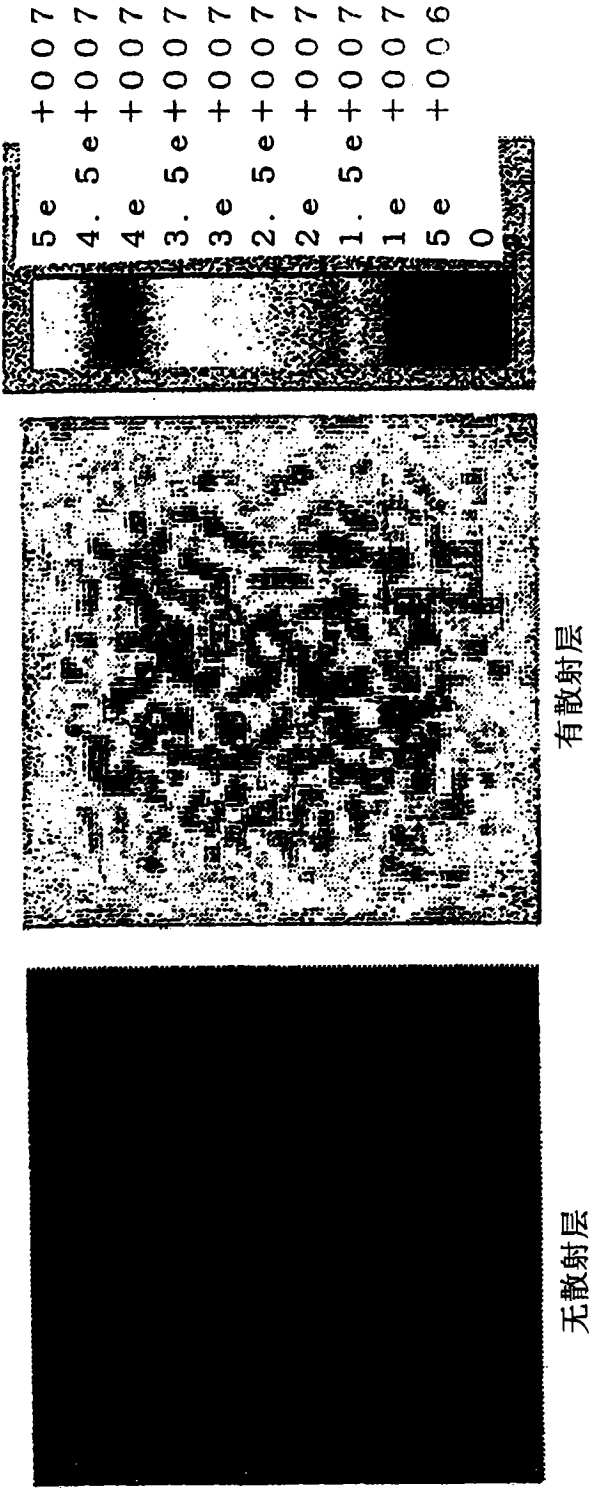


图 24

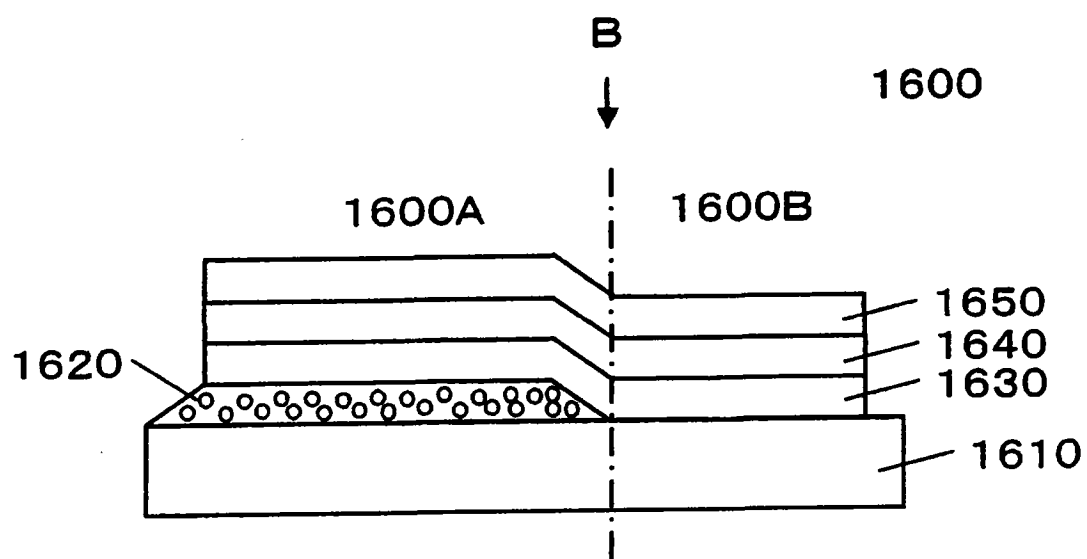


图 25

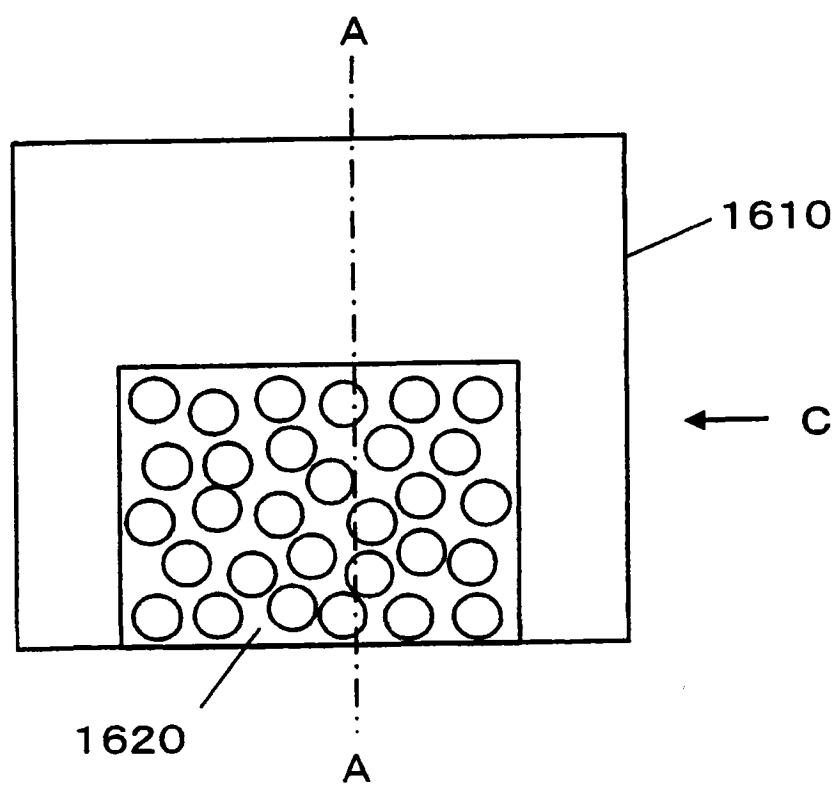
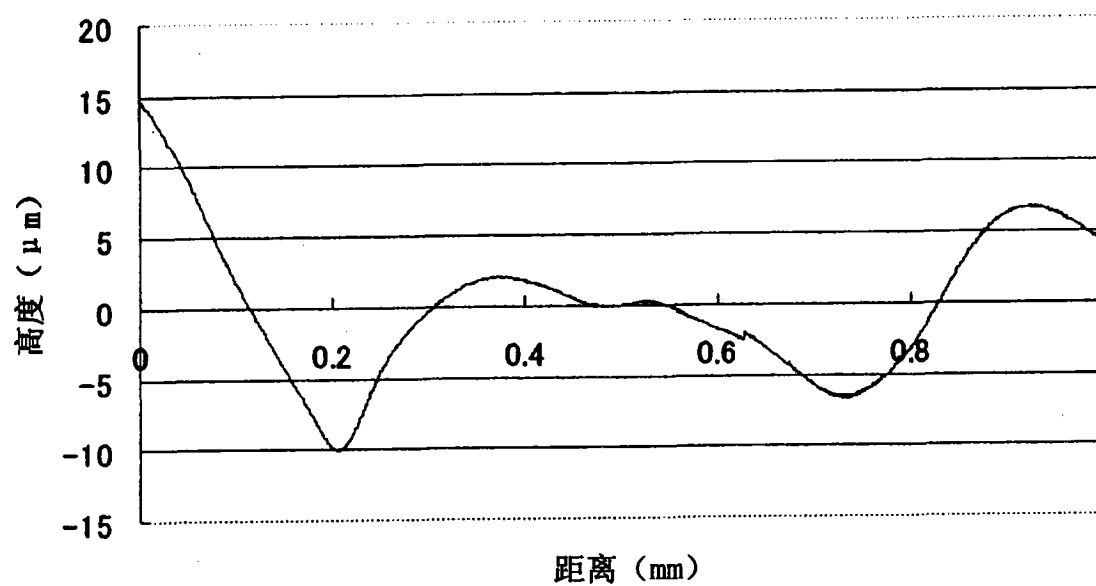


图 26

(A)



(B)

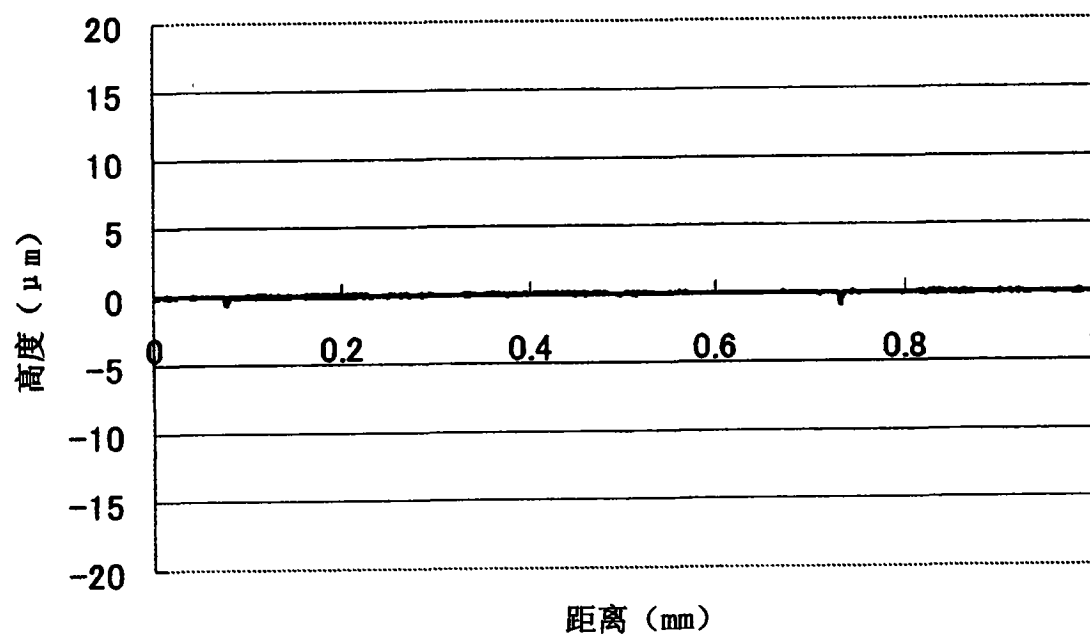


图 27

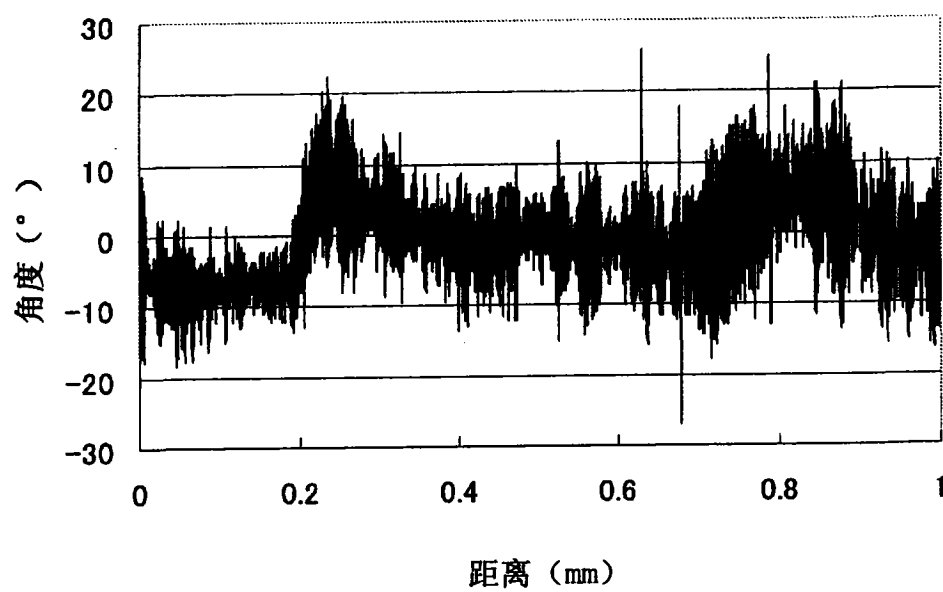
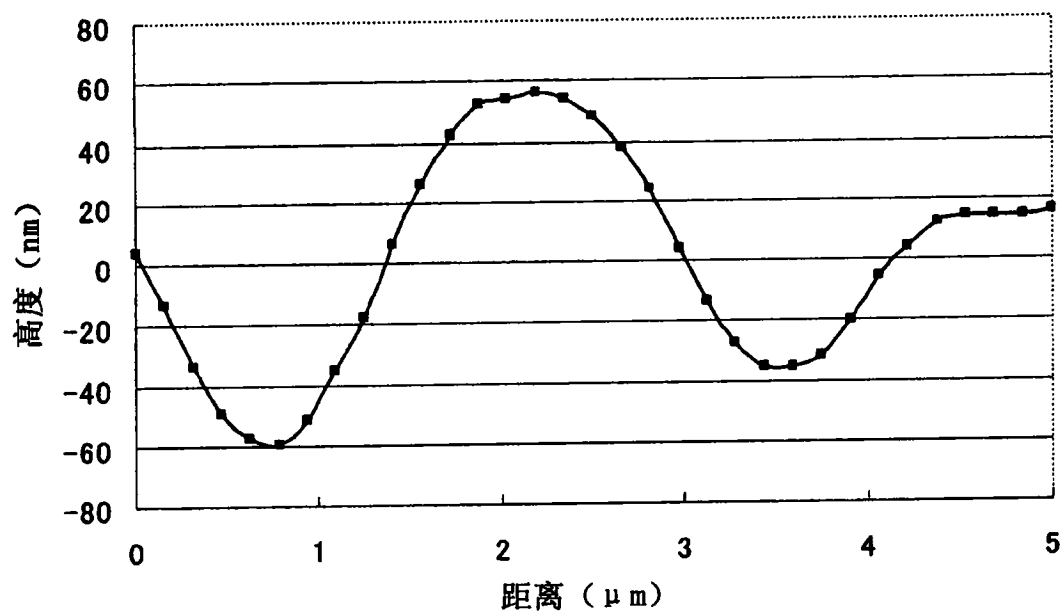


图 28

(A)



(B)

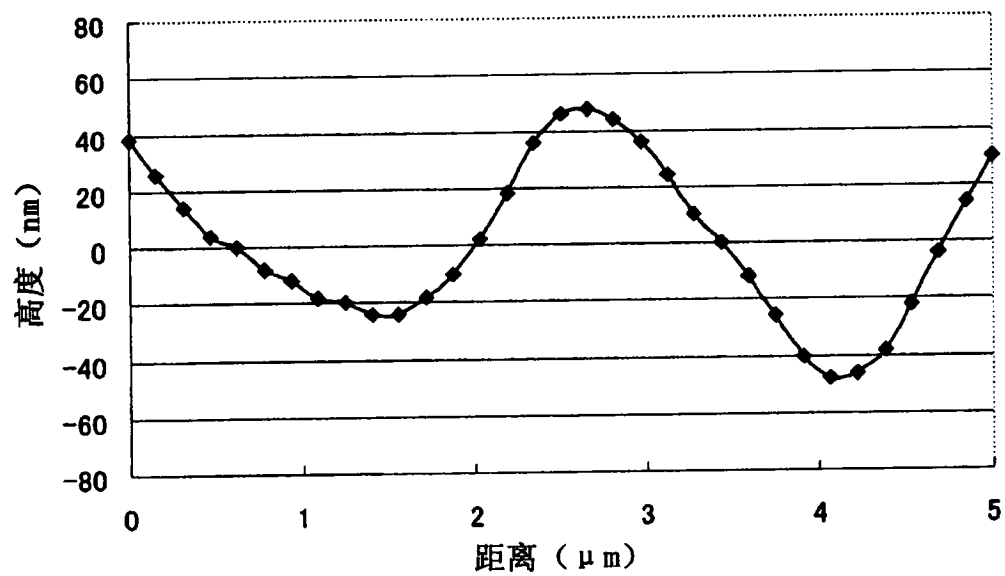


图 29

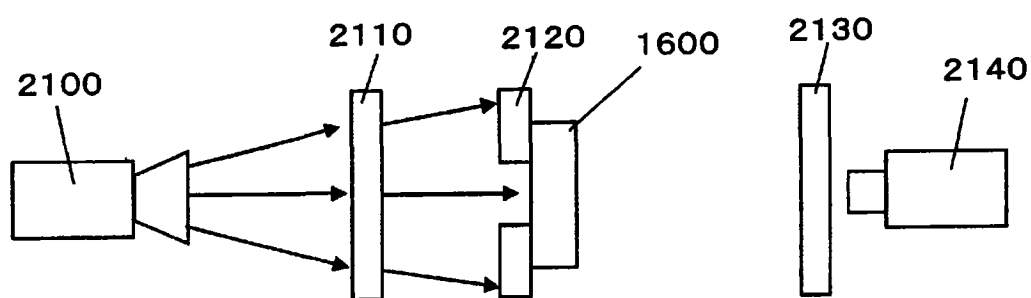


图 30

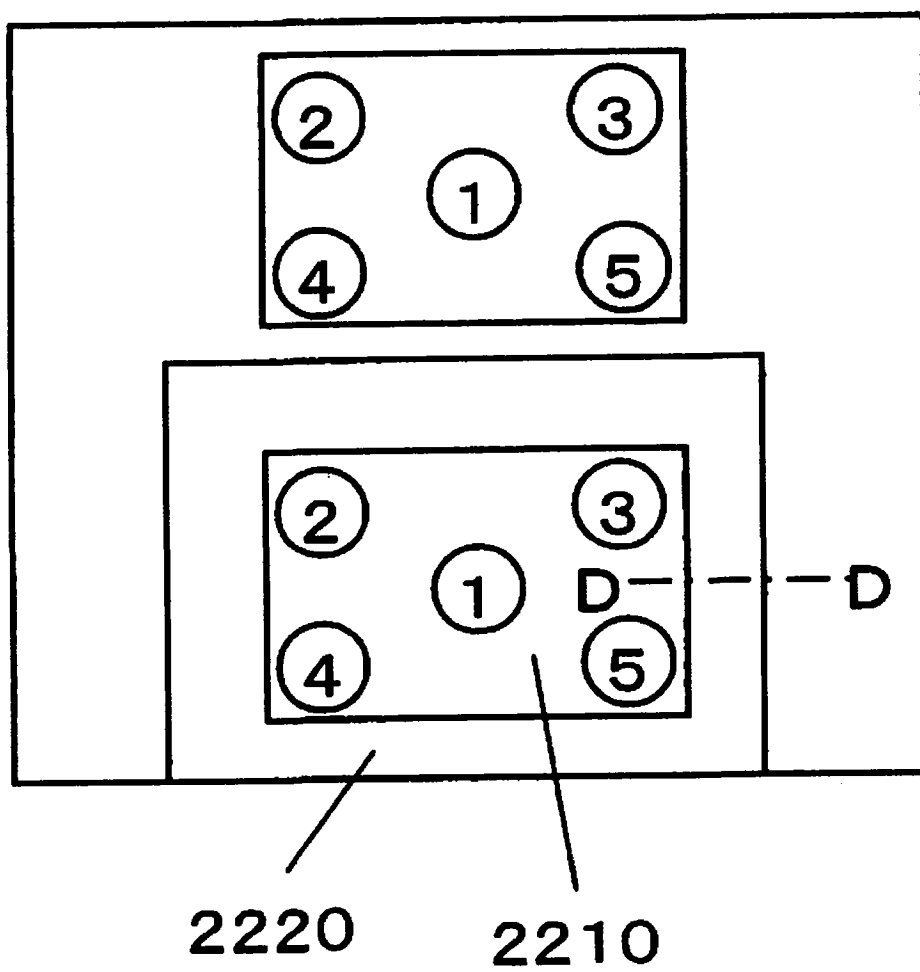


图 31

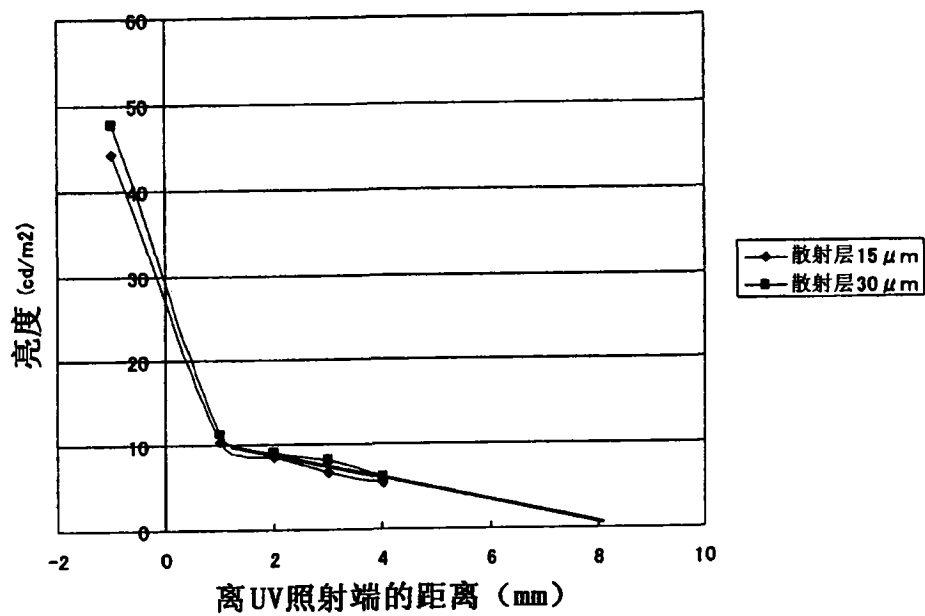


图 32

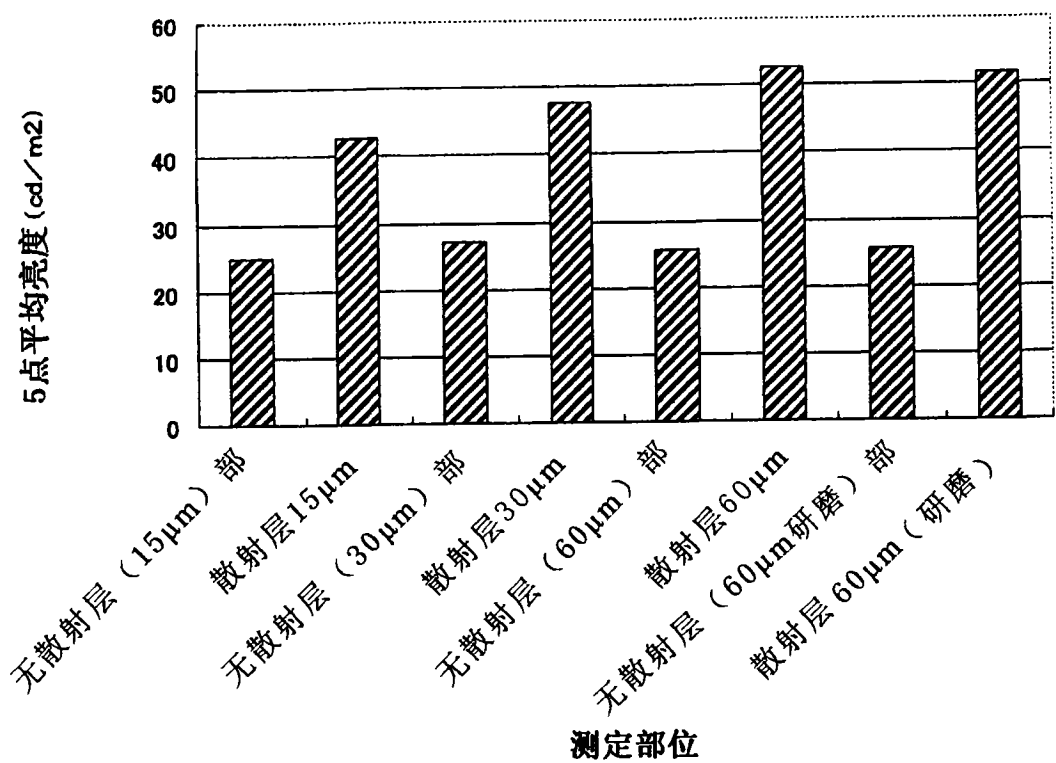


图 33

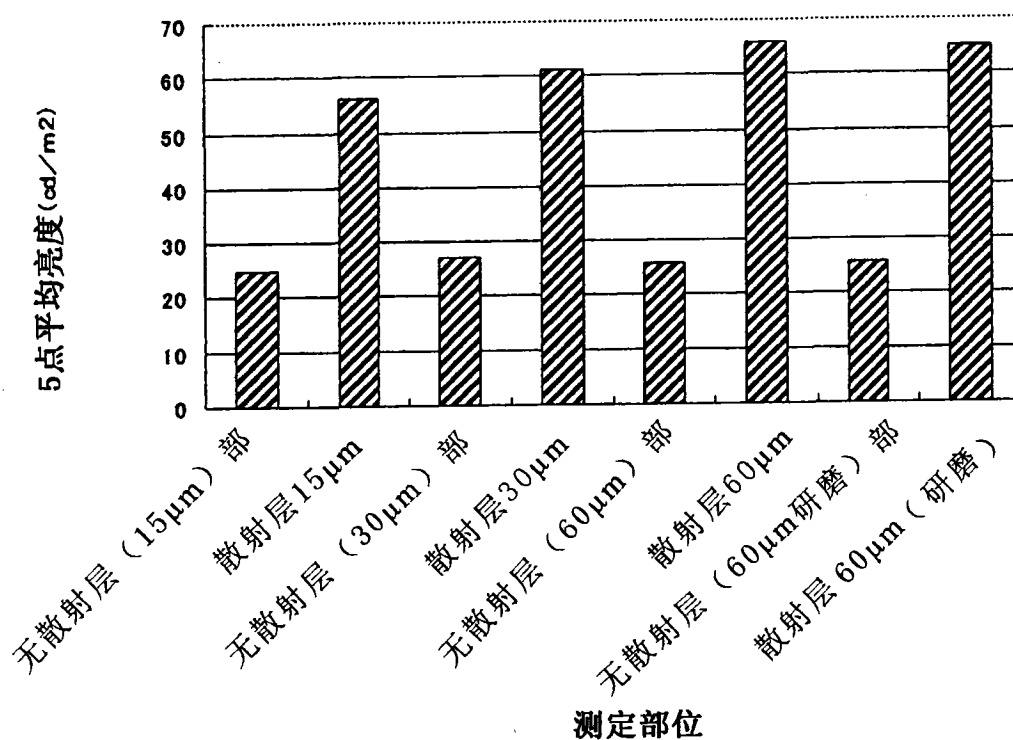


图 34

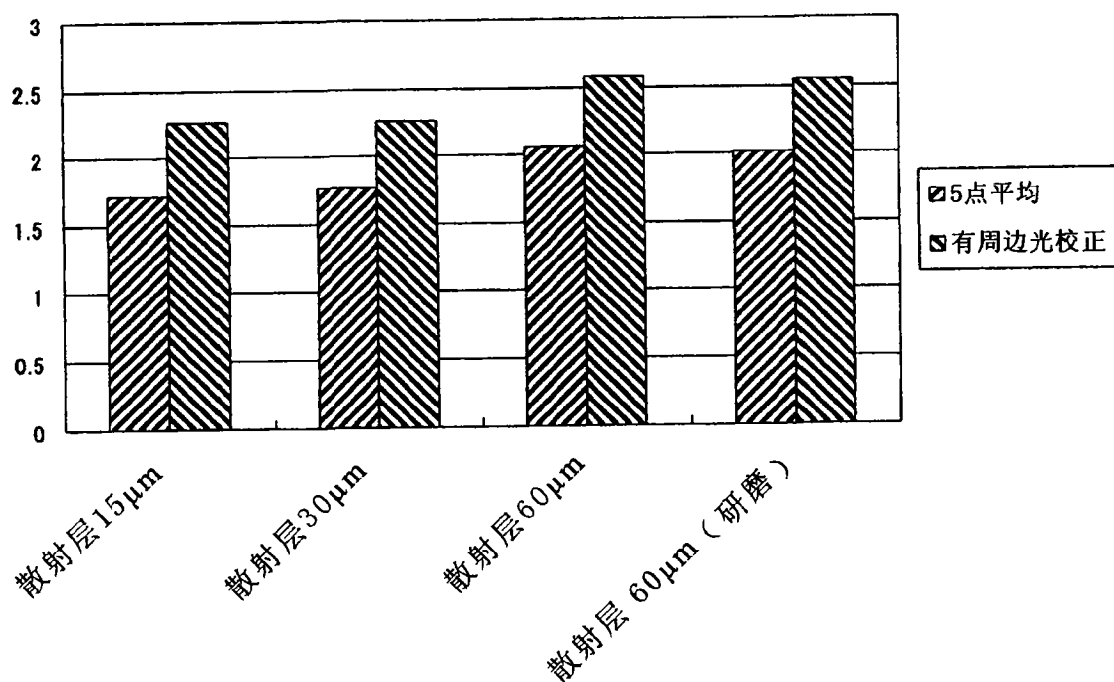


图 35

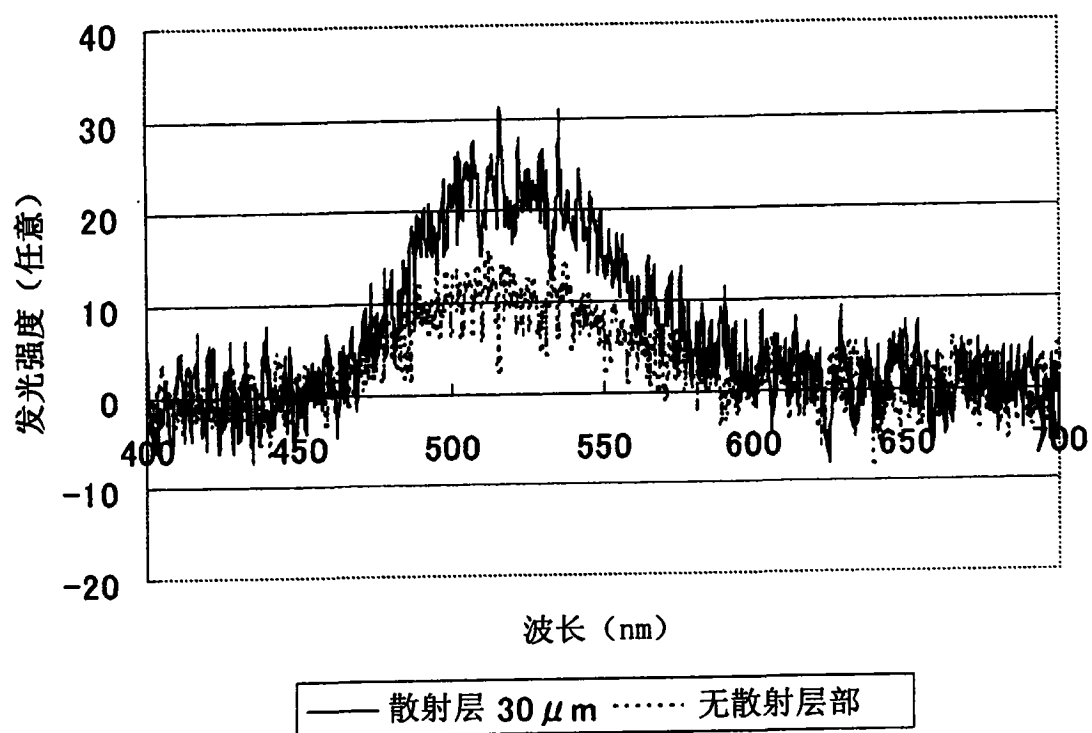


图 36

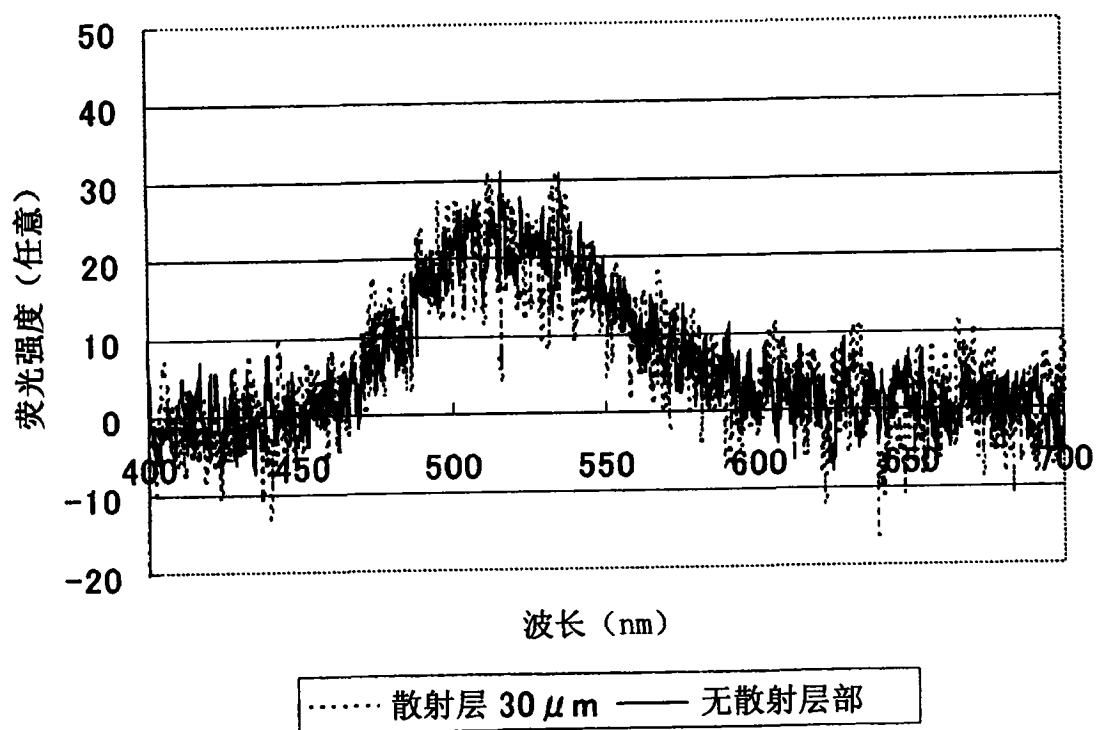


图 37

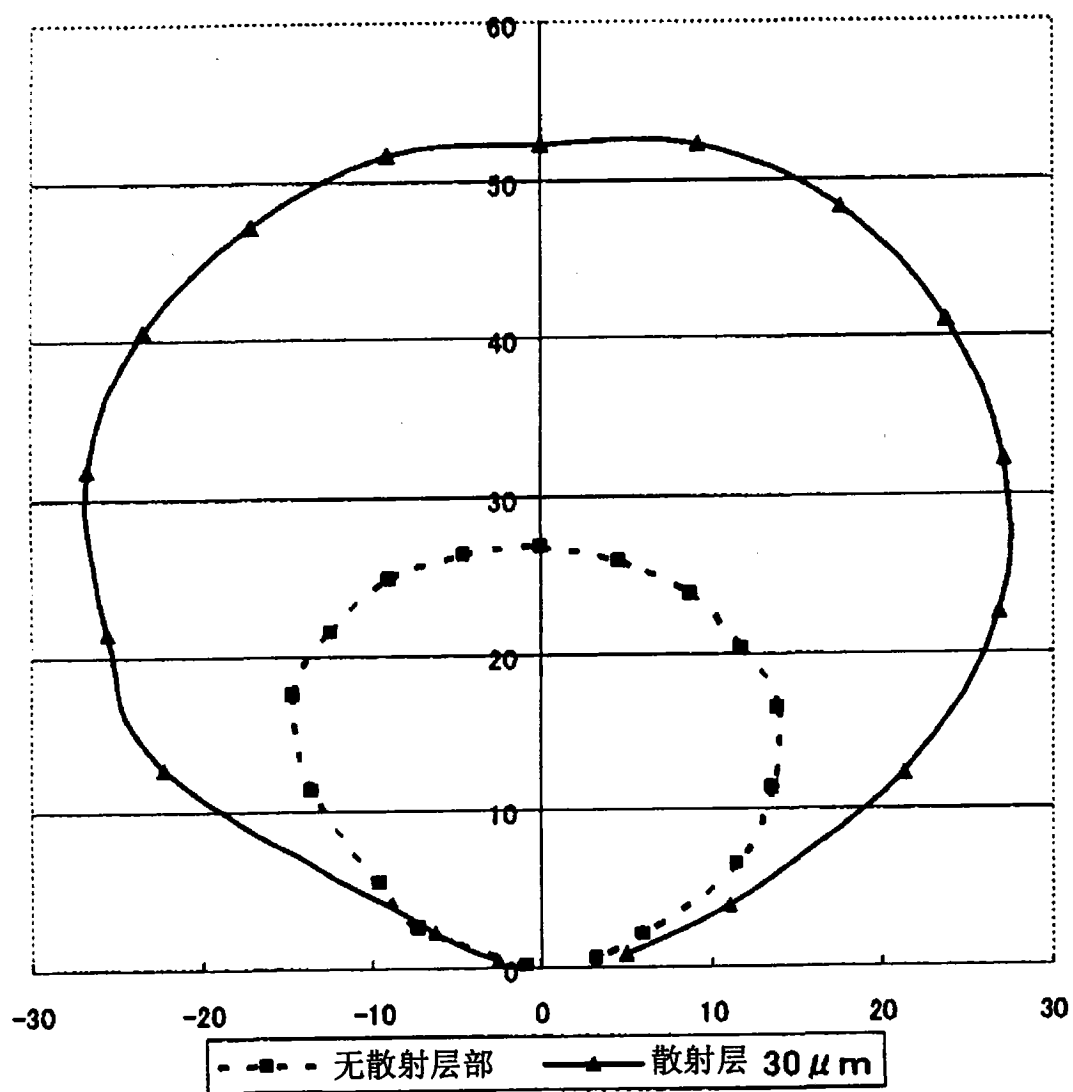


图 38

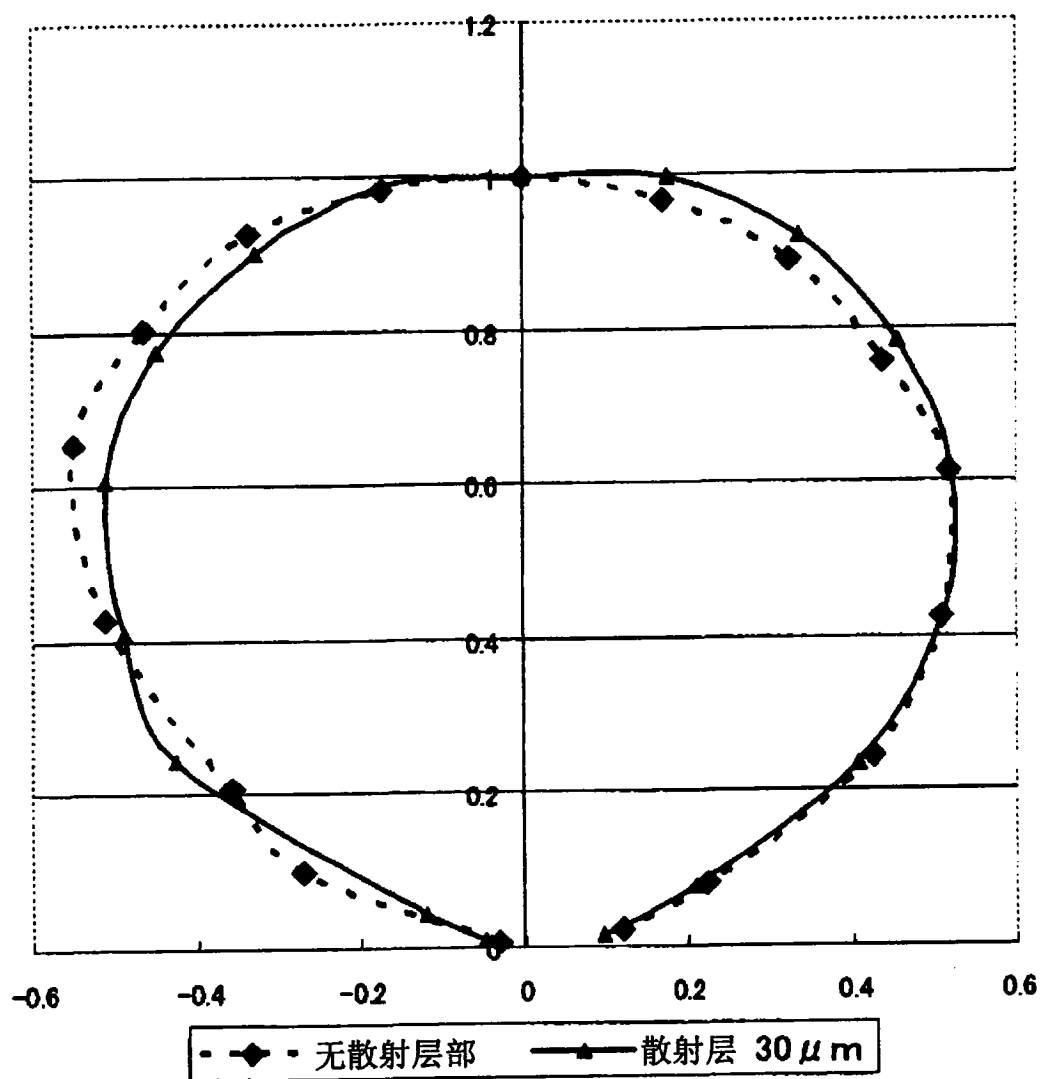


图 39

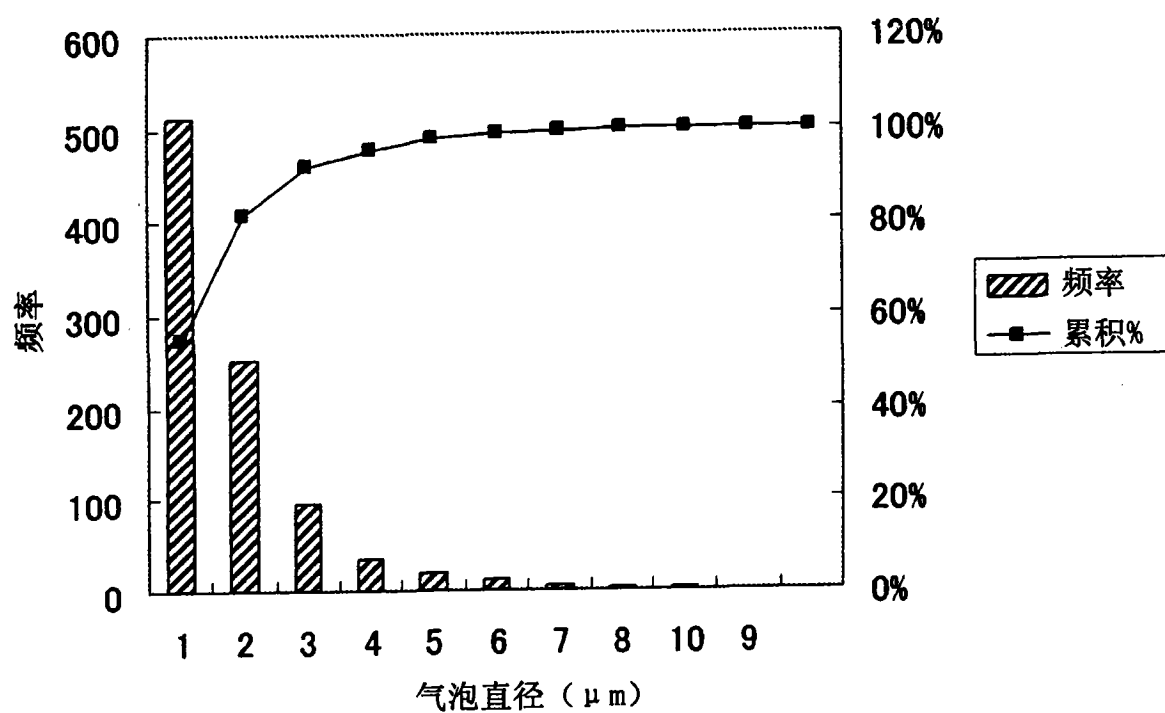


图 40

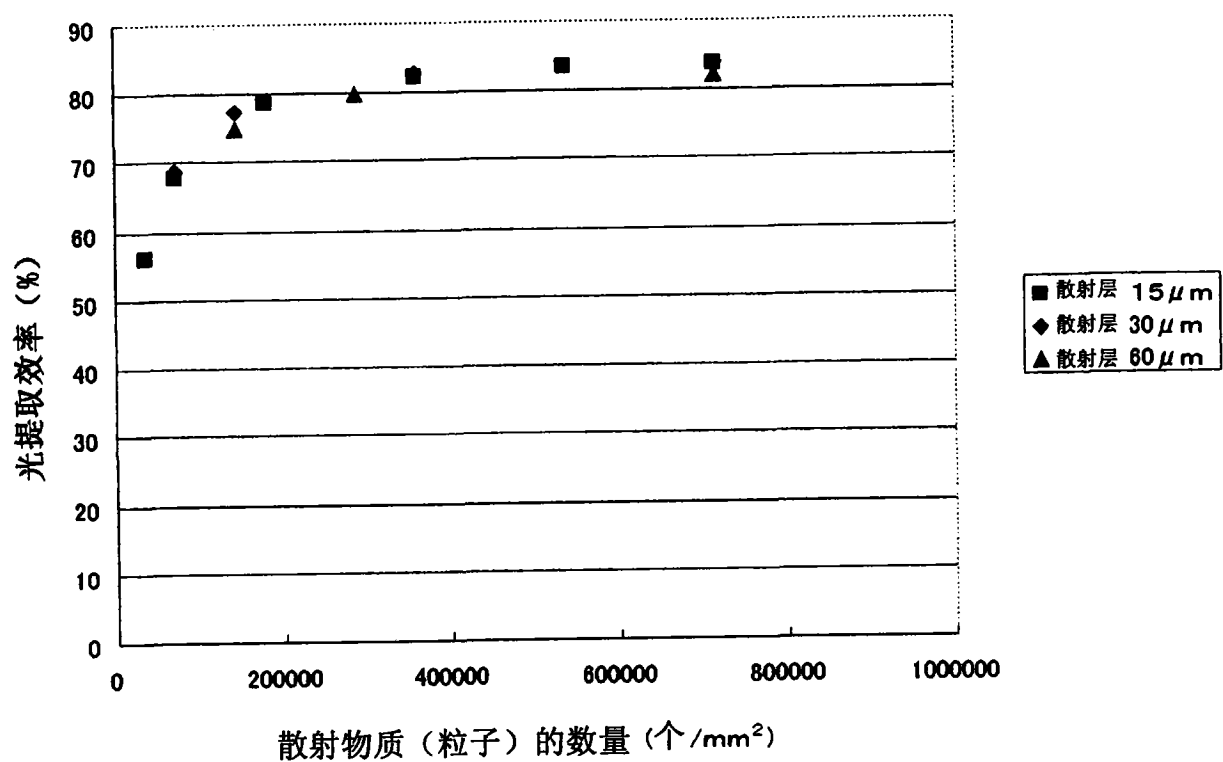


图 41

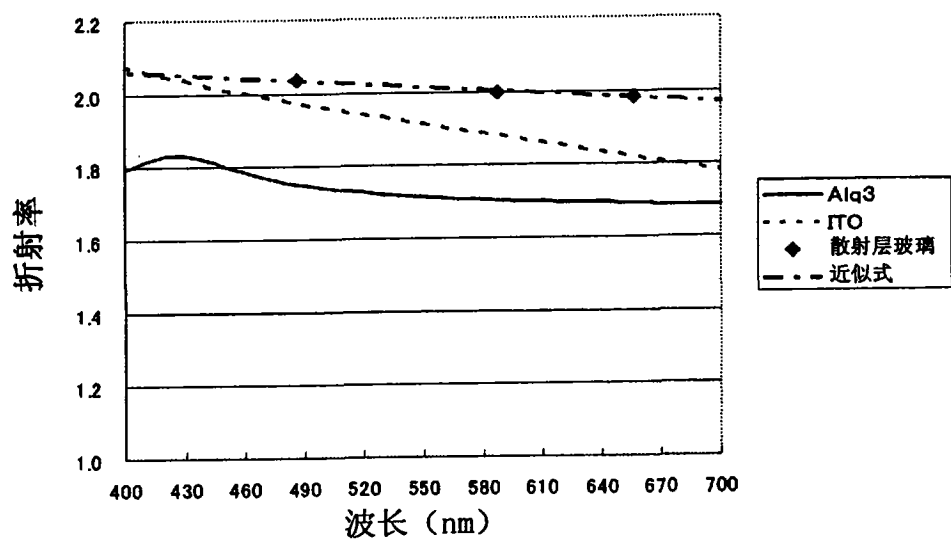


图 42

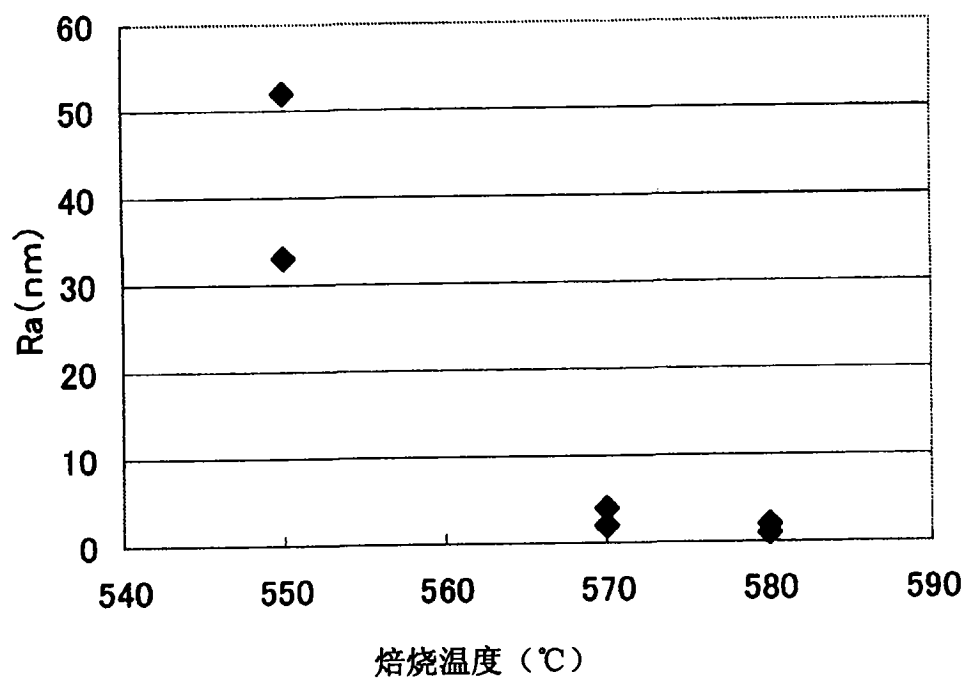


图 43

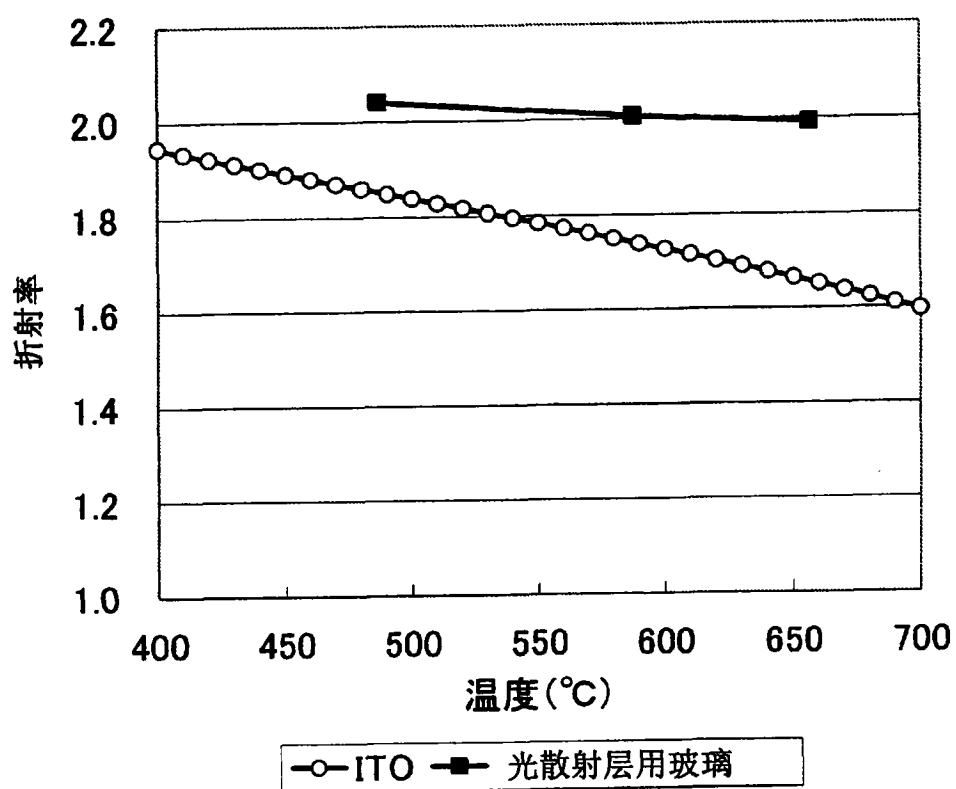


图 44

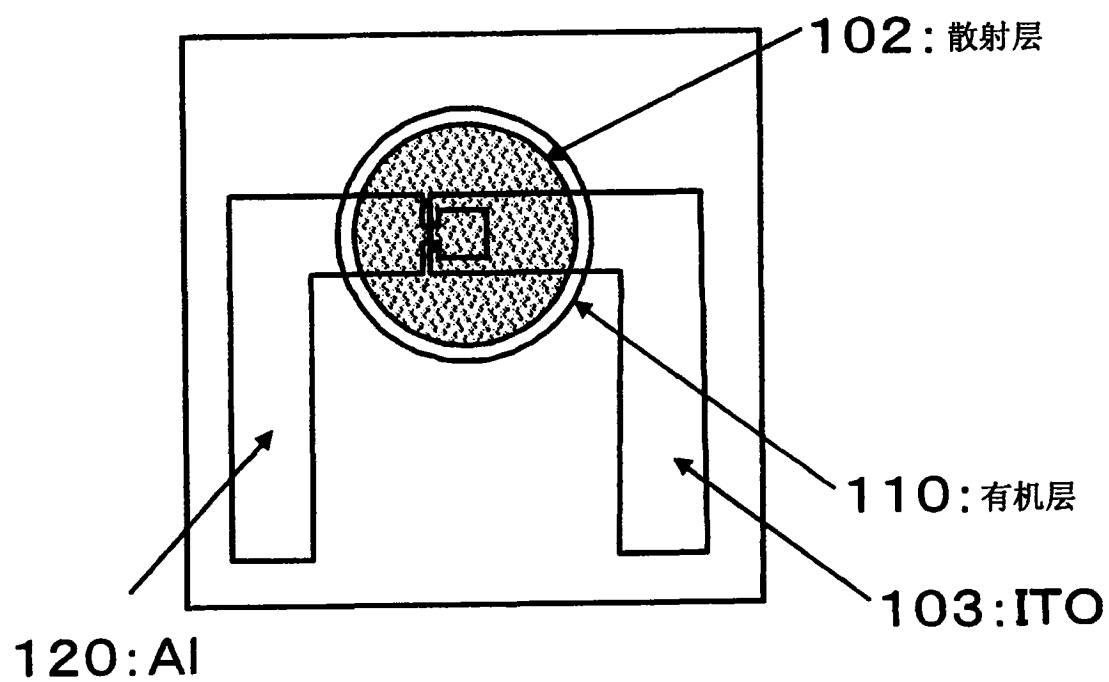


图 45

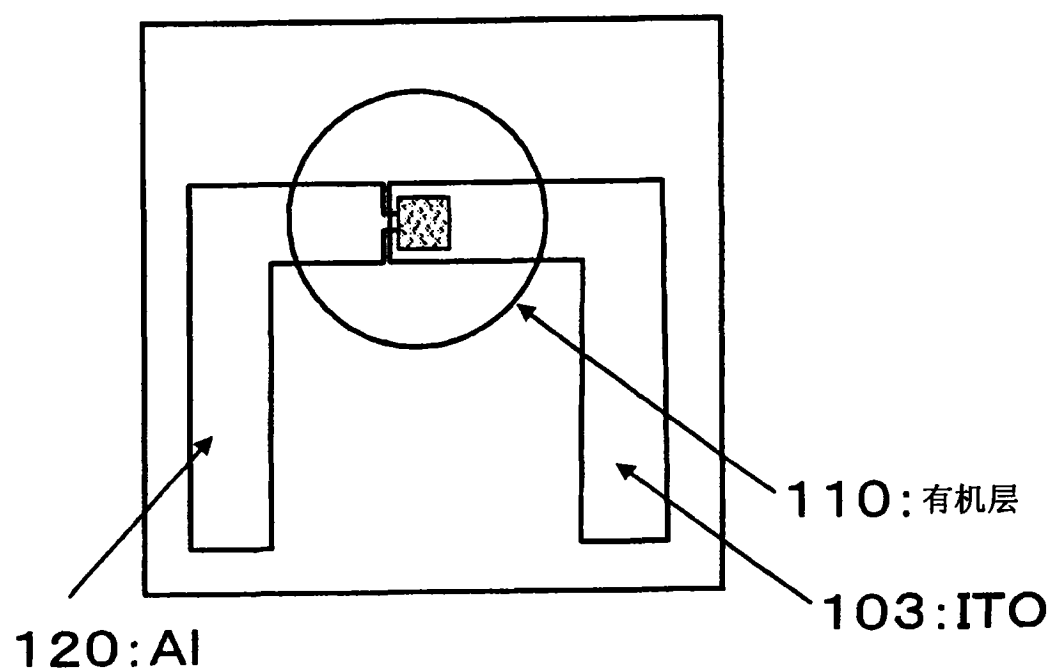


图 46

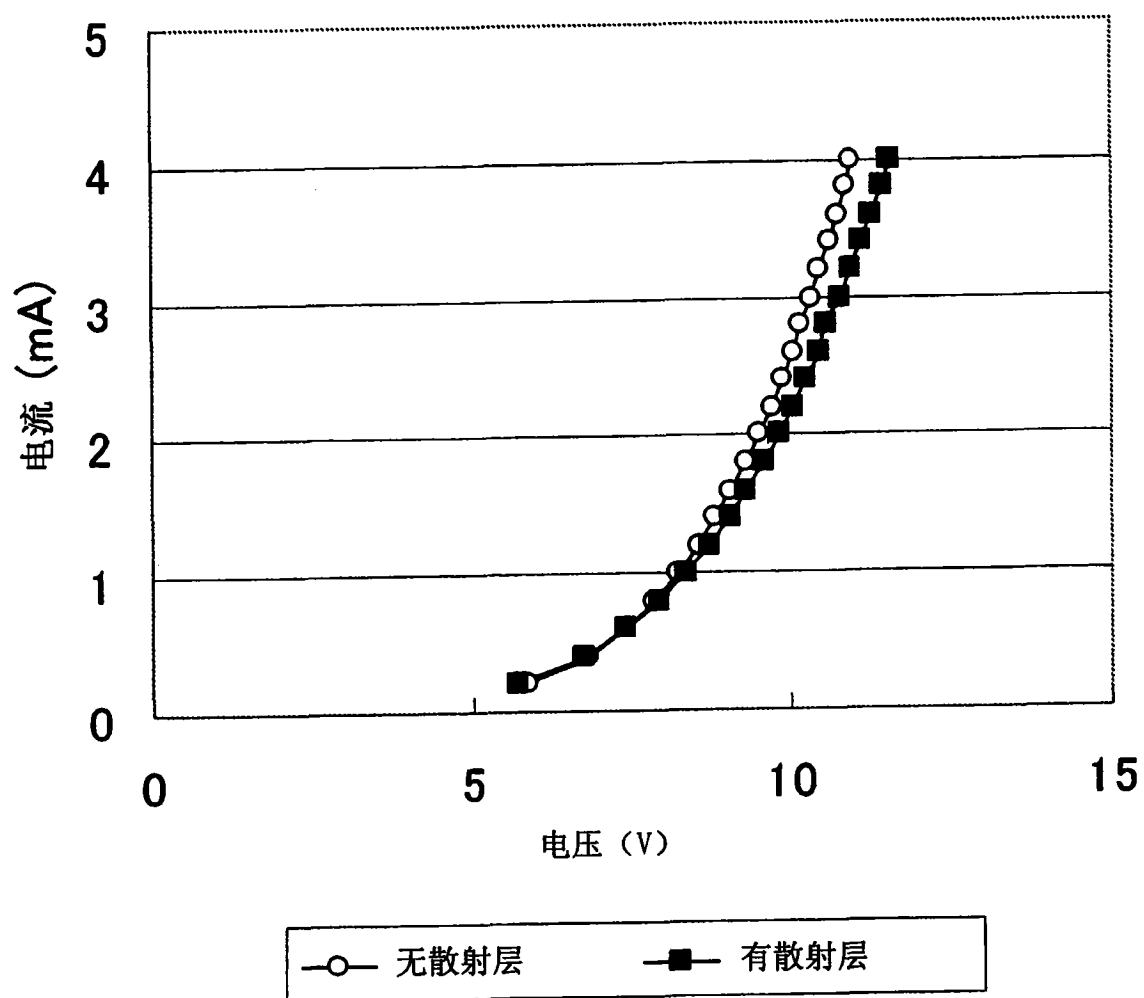


图 47

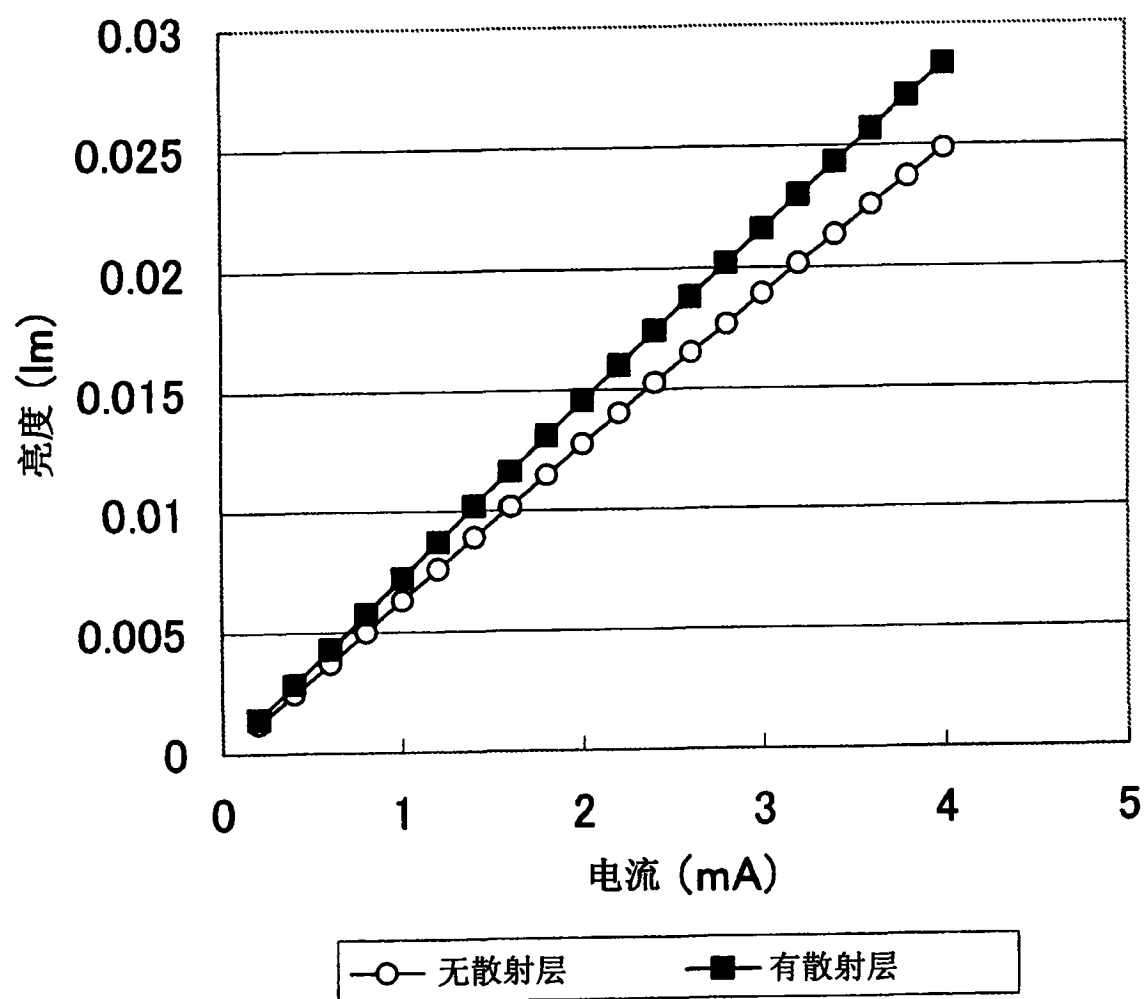


图 48

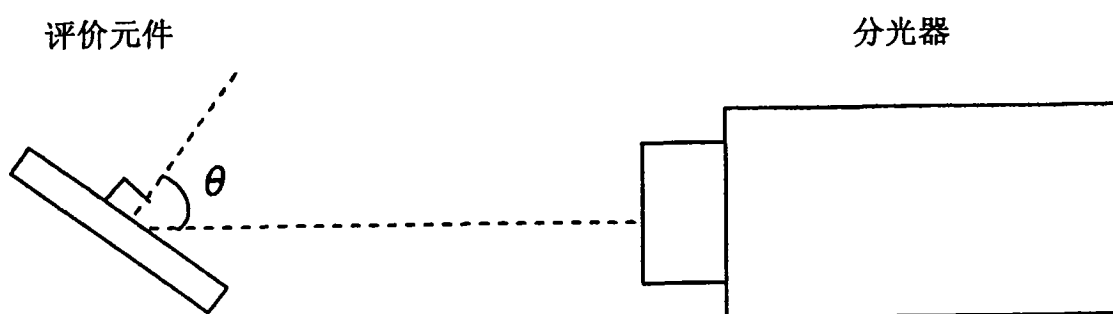


图 49

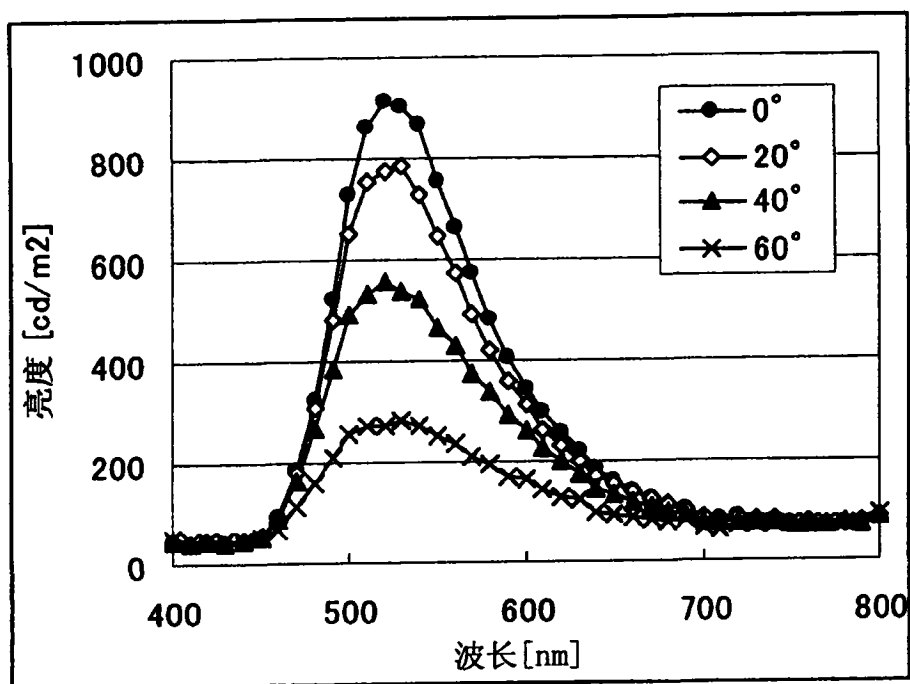


图 50

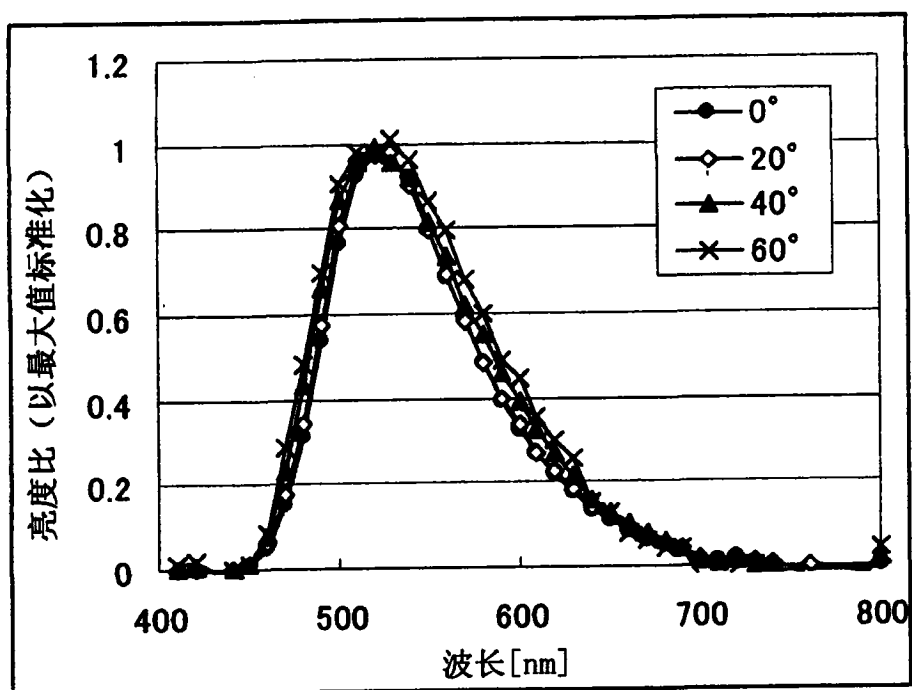


图 51

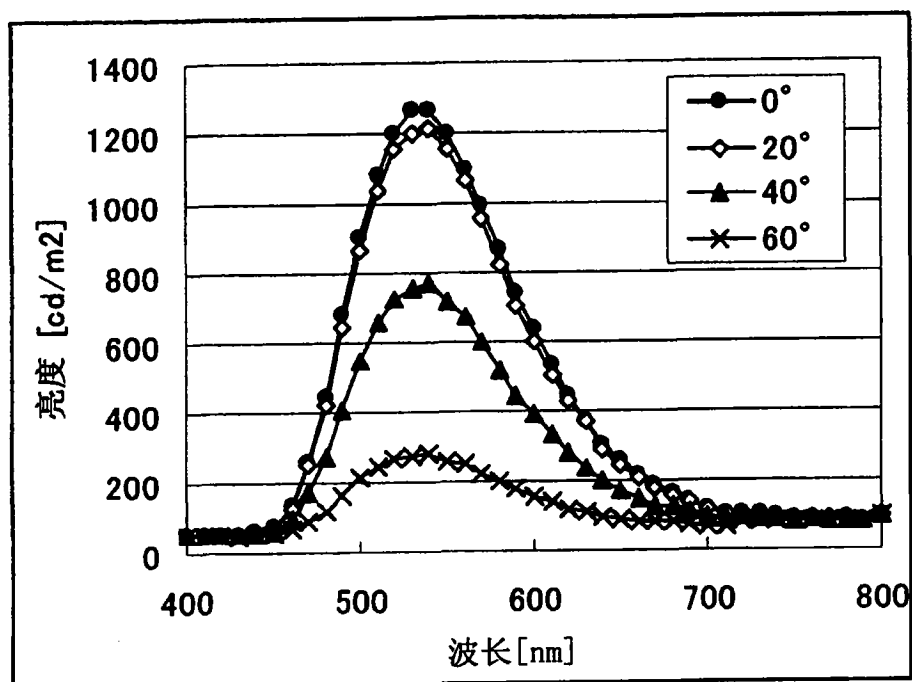


图 52

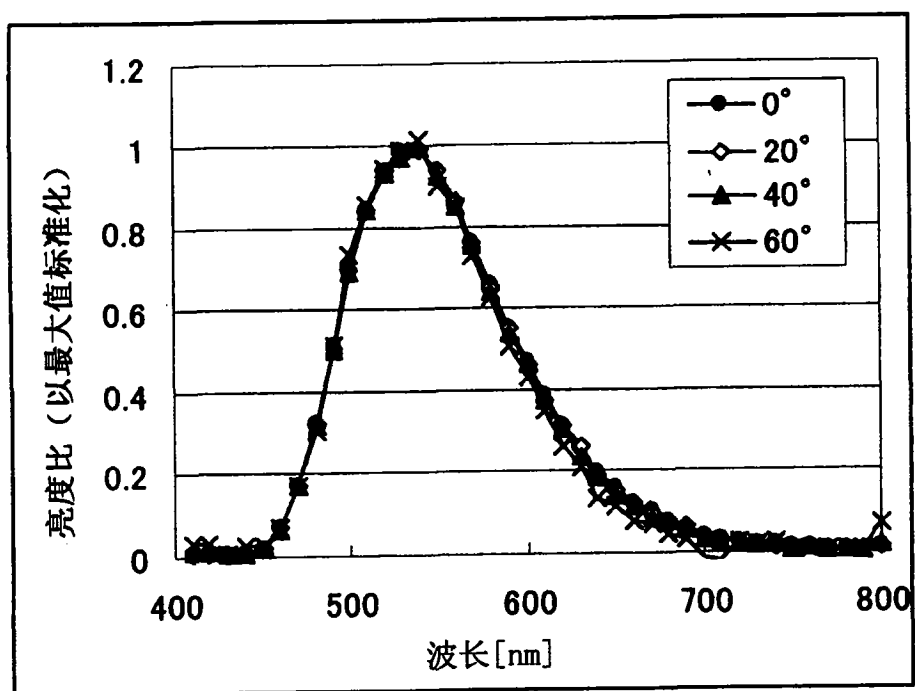


图 53

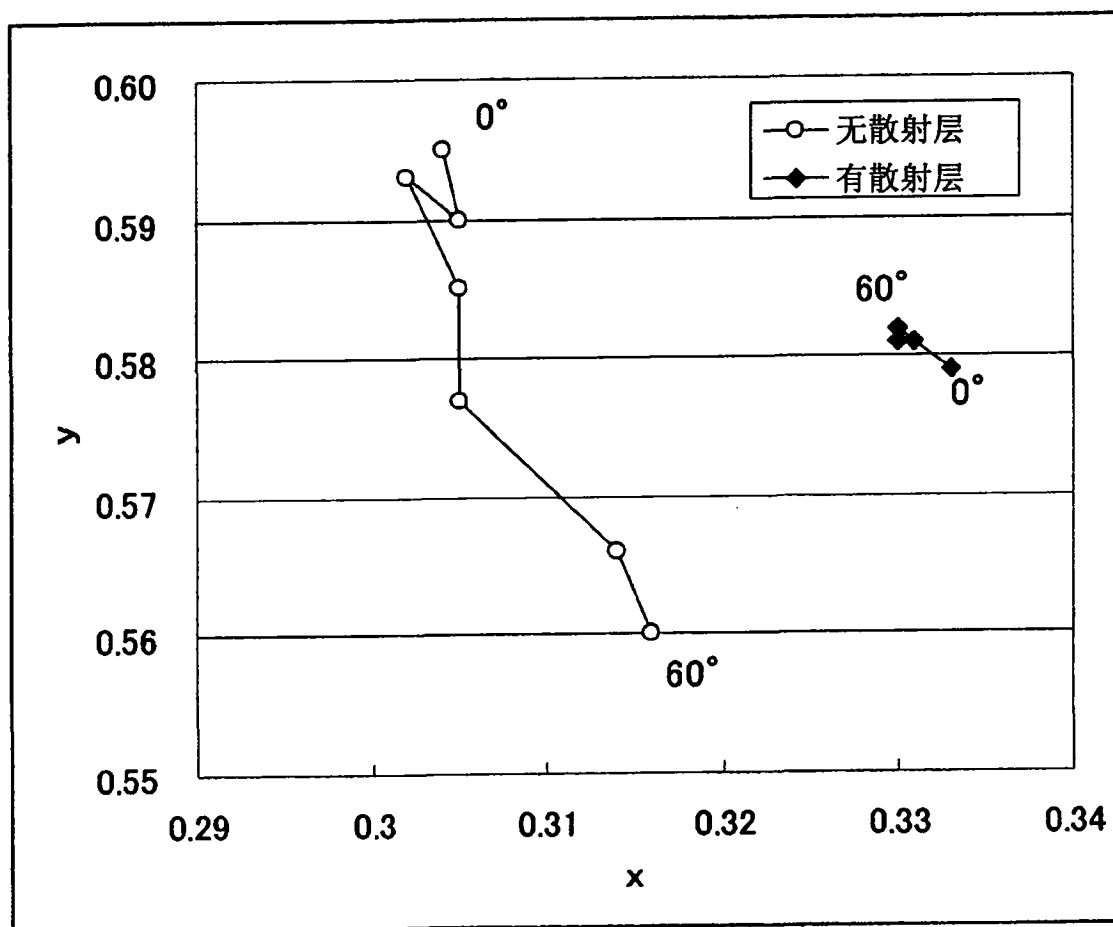


图 54

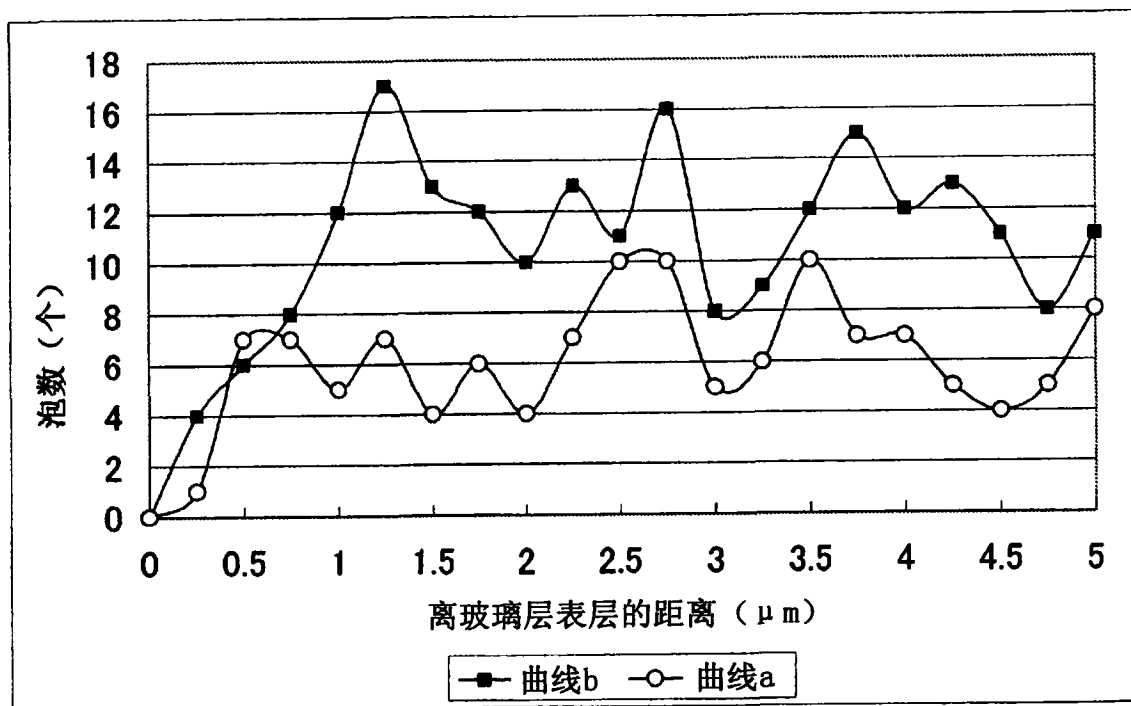


图 55

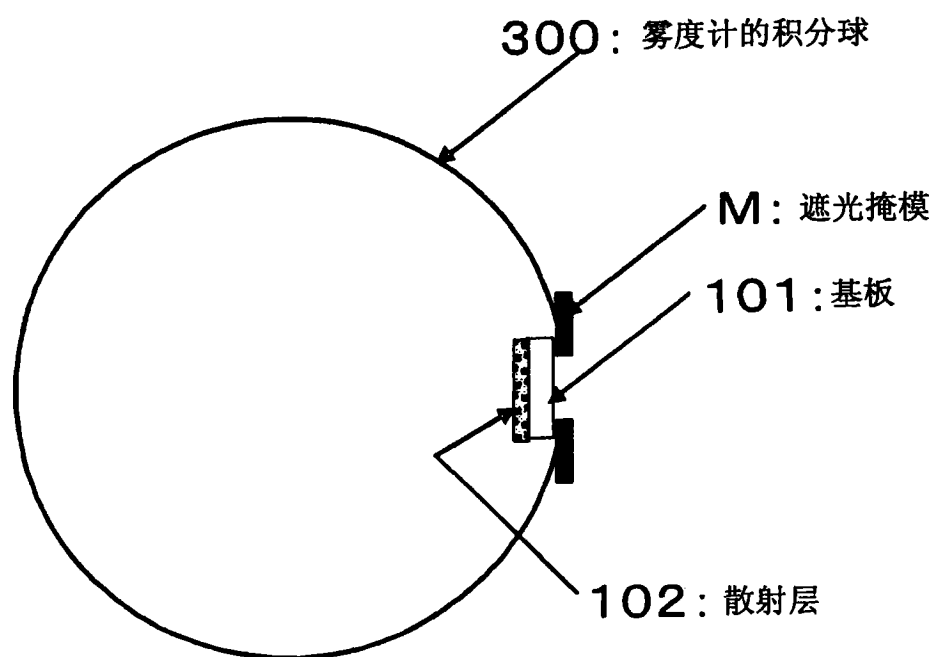


图 56

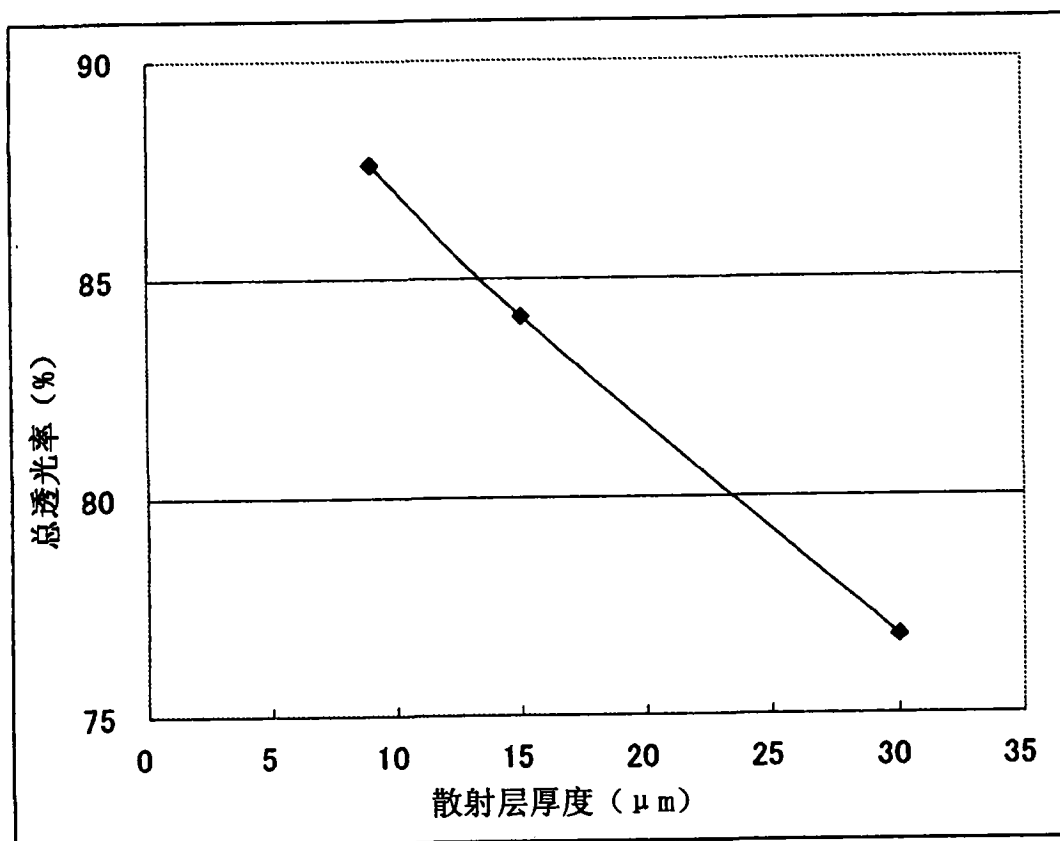


图 57

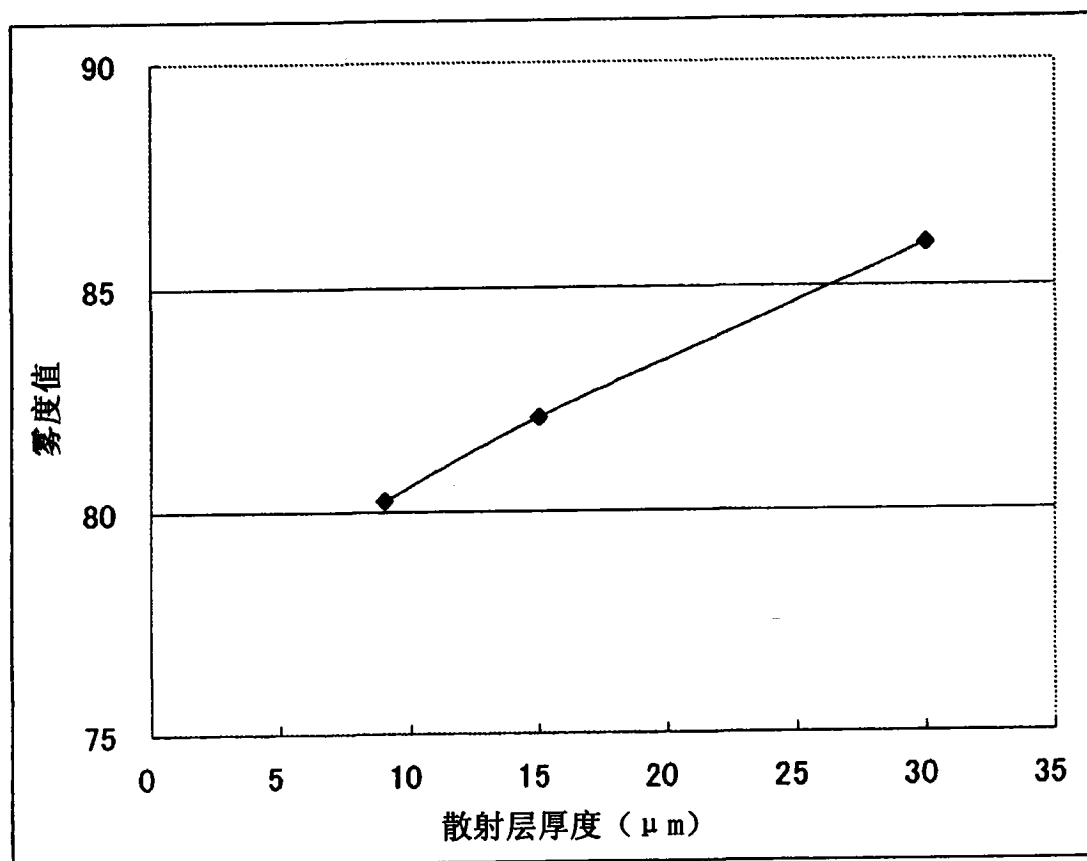


图 58

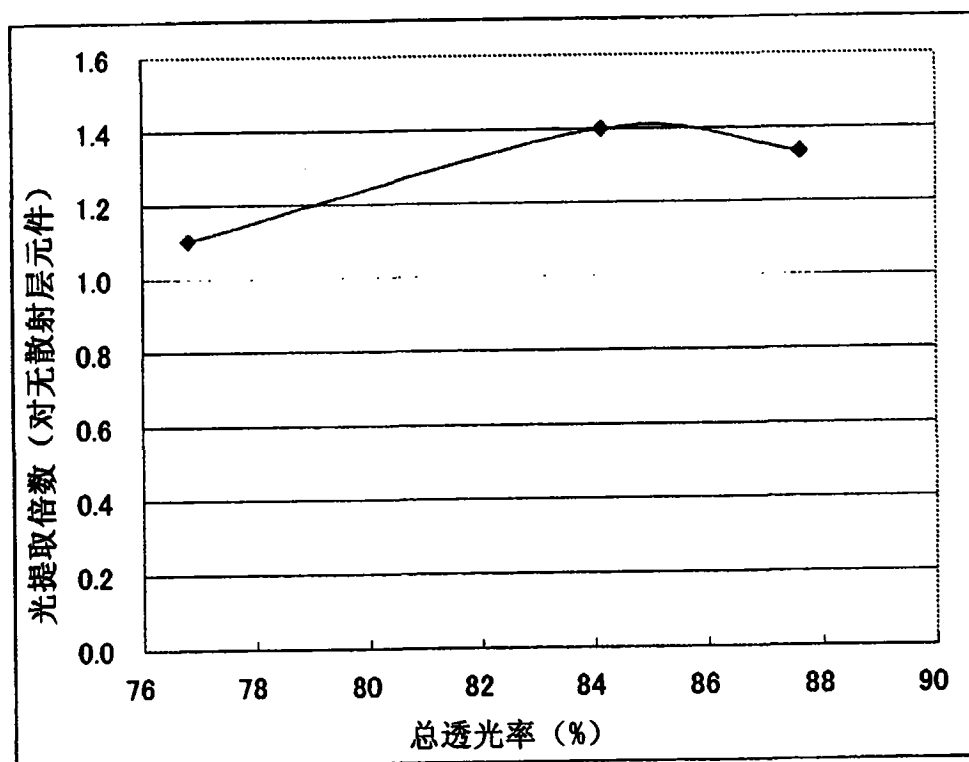


图 59

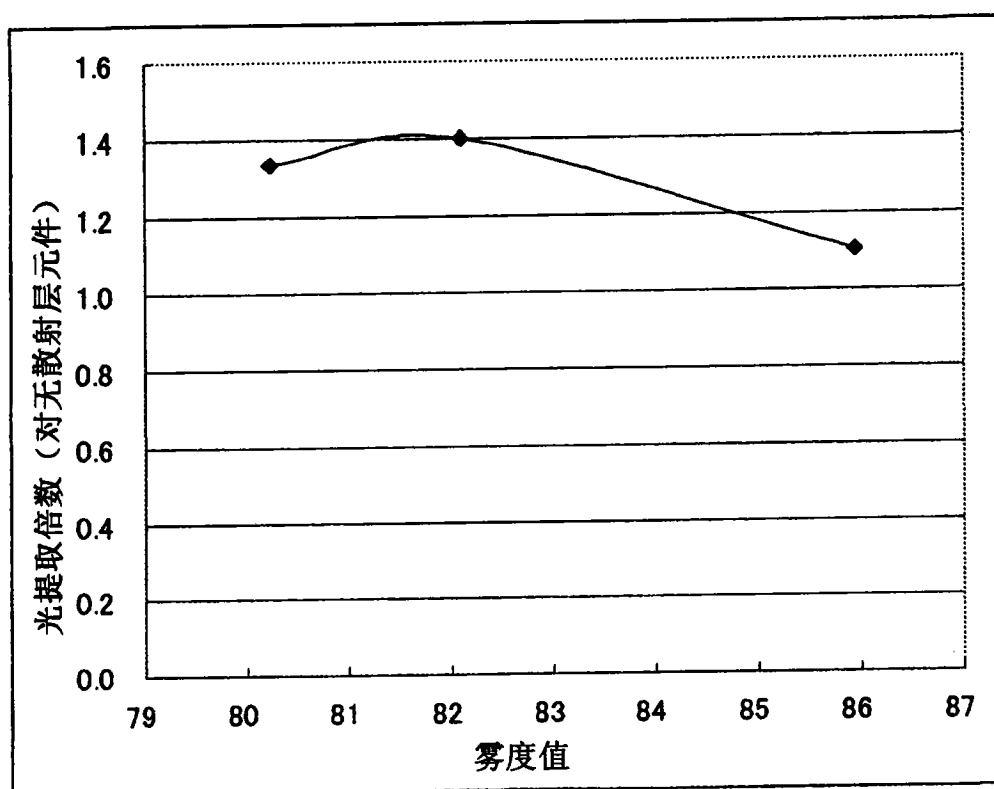


图 60