

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92115721

※申請日期：92 年 06 月 10 日

※IPC 分類：C09K9/02, G02B5/22, H05B33/24

一、發明名稱：

(中) 藍色濾光片及使用其之有機電激發光元件
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 富士電機股份有限公司
(英)

代表人：(中) 1. 澤邦彥
(英)

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市川崎區田辺新田一番一號
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 川口剛司
(英)

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 小林良治
(英)

國 籍：(中)
(英)

3. 姓 名：(中) 櫻井建彌
(英)

國 籍：(中)
(英)

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92115721

※申請日期：92 年 06 月 10 日

※IPC 分類：C09K9/02, G02B5/22, H05B33/24

一、發明名稱：

(中) 藍色濾光片及使用其之有機電激發光元件
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 富士電機股份有限公司
(英)

代表人：(中) 1. 澤邦彥
(英)

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市川崎區田辺新田一番一號
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 川口剛司
(英)

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 小林良治
(英)

國 籍：(中)
(英)

3. 姓 名：(中) 櫻井建彌
(英)

國 籍：(中)
(英)

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2002/03/01 ; 2002-055275 ☒無主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關手提電腦，產業用計測器之顯示器所使用之藍色濾光片及使用其之有機電激發光元件（以下簡稱有機EL）。

【先前技術】

做為有機EL顯示器之多彩或全彩化方法之1者如：吸收有機發光體之發光區的光後，使可視光區螢光所發光之螢光材料用於過濾器之色彩轉換方式被揭示於特開平3-152897號公報，特開平5-258860號公報等。此方式之有機發光體發光色彩並未限於白色，因此，更高亮度之有機發光體可適用於光源，如：利用藍色發光之有機發光體後，使藍色光呈綠色光，紅色光之波長轉換之色彩轉換方式被揭示於特開平3-152897號，特開平8-286033號，特開平9-208944中。而，含此螢光色素之螢光轉換膜呈高度精細之透明支撐基板上做成圖案後，即使使用有機發光體之近紫外光至可視光類之低能量光，仍可構成全彩之發光型顯示器。

利用濾光片及色轉換濾器以及，有機發光體做為構成要素之色轉換方式的有機EL元件中，針對彩色顯示器之製造步驟所要求之耐熱性，做為顯示器所使用之耐氣候性，以及被要求高精細度之影像以使用顏料分散法所作成之濾光片為其主流者，於玻璃基板上塗佈粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下微分

(2)

散紅色，藍色或綠色顏料於感光性樹脂溶液中者後，藉由照相石版術形成所期待之圖案（特公平4-37987號公報，特公平4-39041號公報等）。

為求提昇濾光板之色純度，彩度，光透過量，先行中以提昇光透過量做為目的者，採用減少對於形成影像用材料中感光性樹脂之著色顏料含量，或使形成影像用材料所形成之影像形成膜之厚度變薄方法。

惟，此等方法中，其濾光片本身之彩度降低，整體顯示器呈反白現象其必要之色彩鮮豔度變差，反之，若考量提昇彩度而增加著色顏料含量則整體顯示器變暗，無法確保明亮度，務必增加背光之光量，而導致顯示器消耗電量大增之問題產生。

對於此，以提昇光透過量做為目的者，公知方法有將顏料粒子之粒徑微分散至其呈色波長之 $1/2$ 以下為止（橋爪清，色材協會誌，1967年12月，p608），惟，藍色顏料相較於其他紅色，綠色顏料其呈色波長較短，因此，務必更進行微分散，而導致成本之提昇，以及分散後之安定性問題點產生。

做為藍色顏料者，以具有模，模，模結晶形態之銅酞菁系藍被廣泛使用之（色材工學手冊，色材協會編集，p.333），惟，單獨使用模之銅酞菁藍做為藍色顏料用於濾光片時，其著色力低，對於呈目的彩度之感光性樹脂務必混合極多顏料，造成形成濾光板後其耐熱變色，以及與玻璃基板相互之密合性出現問題，甚至，波長600nm以上

(3)

透光最大，產生色純度降低之問題。

另外，單獨使用模之銅酞青藍做為藍色顏料使用時，其良好著色力對於感光性樹脂雖可減少添加量，惟，取得目的彩度則漸增加顏料混合量，而提昇感光性樹脂硬化波長365nm之遮光性，降低光硬化感度後，顯像時出現膜變薄，圖案晃動之問題產生。

又，模之銅酞菁系藍帶有綠至之藍色者，因此，以此做為藍色顏料單獨使用時，將出現與目標之NTSC色相產生極大落差之問題點。

又，公知者有將銅酞菁系藍中混合二噁嗪系紫之顏料用於濾光板者（特公平6-95211號公報，特開平1-200353號公報，特公平4-37987號公報等），利用該3種銅酞菁藍任一種與二噁嗪系紫之I.C.顏料紫23之混色後，可控制500~550nm之光透射，提昇色純度，惟，目的之藍色領區420~500之光透射被抑制，而降低做為顯示器時之亮度問題出現。更於做為顯示器時，偏光板之藍色領區光透射率相較於其他色領區被抑制70~80%，因此，藍色濾器之光透射量被期待提昇之。

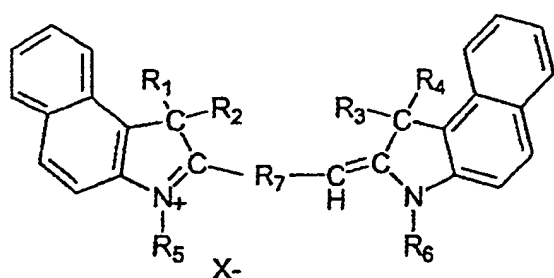
【發明內容】

本發明係以提供一種高度藍色透光率，且，綠色透光率低之藍色濾光片及藍色純度良好之有機電激發光元件為目的者。

本發明為達成該目的，以藍色濾光片含有結構式（1

(4)

所示第1色素與粘合劑樹脂，同時，並含有吸收該第1色素之螢光後，且於可視波長區未具螢光極大之第2色素者。

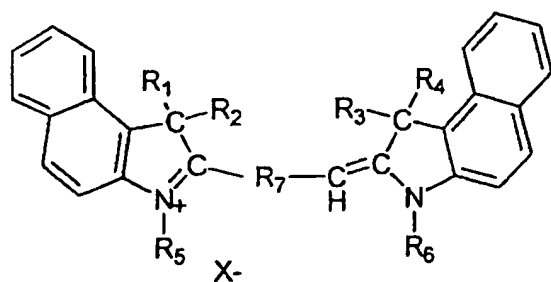


[結構(1)中， $R_1 \sim R_6$ 分別獨立地代表可被取代之氫原子，烷基，芳基，或雜環基， R_7 代表碳數1~6之鏈式不飽和烴基。 X^- 為選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群中之陰離子者]

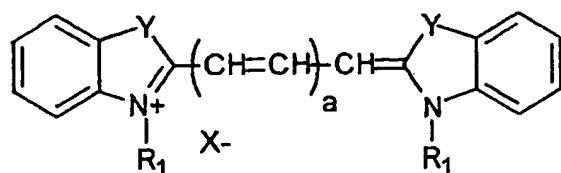
以上記結構式(1)所示之第1色素做為藍色濾光片酞菁之藍色染料使用後，抑制500~600nm之光透射率後，提昇藍色純度之同時，可做成高度光透射量之藍色濾光片。又，除第1色素外，並藉由含有在可視波長區之750nm以下不具螢光極大之第2色素，使第1色素所產生之600nm~700nm螢光被第2色素吸收後而防止藍色純度之降低發生。

本發明，其藍色濾光片含有結構式(1)所示第1色素及粘合劑樹脂之同時，亦含有結構式(2)所示第2色素者。

(5)



[結構式(1)中， $R_1 \sim R_6$ 分別獨立地代表可被取代之氫原子，烷基，芳基，或雜環基者， R_7 代表碳原子1~6之鏈式不飽和烴基。 X^- 代表選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群中之陰離子]



[結構式(2)中， R_1 代表氫原子，烷基，芳基，或雜環基者。 X^- 表選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群中之陰離子。 Y 代表O原子或S原子。 a 為1~6之整數。]

本發明藍色濾光片中更可含有使該第1或第2色素螢光消光之驟冷器陰離子者。

又，本發明之有機電激發光元件至少一部份濾光片使用該藍色濾光片者。

(6)

【實施方式】

[發明實施之形態]

如圖1所示，本實施例有機EL元件100係於透明支撐基板10上依序形成藍色濾光片20，有機保護層30，無機氧化膜40，透明陽極50，正孔注入層51，正孔輸送層52，發光層53，電子注入層54，及陰極55後，整體構成有機EL元件者。

以下，針對為形成本發明藍色濾光片20之調整藍色影像形成用材料所使用之各材料進行說明。

[第1色素]

本發明藍色濾光片係以含有結構式(1)所示喹寧藍系色素做為第1色素者。結構式(1)所示之色素可單獨使用1種，亦可組合其複數種使用之。結構式(1)所示喹寧藍系色素其自體之化學性及熱安定性極高，因此，即使未藉由顏料分散法其藍色濾光片之耐熱性仍高。更於第1色素中亦可混合銅酞菁系等其他藍色顏料後使用之。

取得本發明形成藍色影像用材料時，針對結構式(1)所示喹寧藍系色素之粘合劑樹脂的混合比以0.1~40重量份者宜。藉此，可抑制500~550nm之光透射，提昇色純度者。又，結構式(1)所示之喹寧藍系色素可做成顏料化後使用之，以公知之方法做為藍色顏料分散體之製造方法利用之。如：將銅酞菁系藍與結構式(1)所示之喹寧藍系色素與有機溶劑，意圖分散安定化之顏料衍生物（於必

(7)

要時添加之)以及分散劑同時利用混砂機等分散機進行顏料之微分散，安定化後，以含有銅酞菁系藍與結構式(1)所示喹啉藍系色素做為藍色顏料分散體者亦可。

[第2色素]

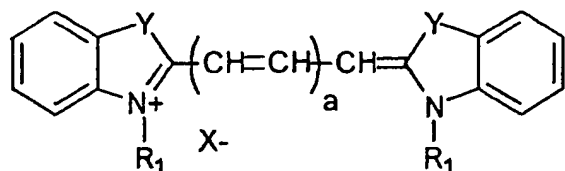
所添加者係吸收第1色素之螢光(600nm~700nm)，且於可視波長區(750nm以下)中不具螢光之色素作為第2色素。針對第2色素之粘合劑樹脂其混合比以0.1~40重量份者宜。又，做為藍色濾光片機能者以於藍色波長區中不具吸收之色素者宜。具體而言，添加於濾器時，只要於450nm之透光率為60%以上之色素者即可使用之。

例如：1，1'-二乙基-4，4'-喹啉藍色素碘化物(Cryptocyanine)、1，1'-二乙基-2，2'-二喹啉藍色素碘化物(DDI)、3，3'-二甲基噁三喹啉藍色素碘化物(Methyl DOTCI)、1，1'，3，3，3'，3'-六甲基吡啶三喹啉藍色素碘化物(HITCI)，IR125(Lambda Physik製)、1，1'-二乙基-4，4'-喹啉藍色素碘化物(Cryptocyanine)、IR144(Lambda Physik製)、3，3'-二乙基-9，11-新戊烯噁三喹啉藍色素碘化物(DNTTCI)、1，1'，3，3，3'，3'-六甲基-4，4'，5，5'-二苯-2，2'-吡啶三喹啉藍色素碘化物(HDITCI)、1，2'-二乙基-4，4'-二喹啉藍色素碘化物(DDCI-4)等例者。

或，結構式(2)所示之喹啉藍系色素亦可做為第2色素之使用，具體例如：3，3'-二乙基噁三喹啉藍色素碘化

(8)

物 (DTTCI)、3, 3'-二乙基-4, 4', 5, 5'-二苯並噻三嗪
啉藍色素碘化物 (DDTTCI) 等例。



[結構式 (2) 中， R_1 代表氫原子，烷基，芳基，或雜環基。 X^- 表選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群中之陰離子。 Y 代表 O 原子或 S 原子。 a 為 1~6 之整數。]

[驟冷器]

所使用色素為陽離子系色素者，因此，做為驟冷器者可使用陰離子系之單獨氧驟冷器者。具體例如：揭示於特開昭 59-55795 號，特開昭 60-234892 號等之過渡金屬螯合劑，雙亞鉍鹽等可使用之。

[粘合劑]

本發明藍色濾光片所使用之粘合劑樹脂只要具有可視光透射性，與基板密合性良好者即可，可使用公知的熱塑樹脂，熱硬化樹脂，光硬化樹脂等。具有感光性樹脂者較可以簡便製作濾器之精細圖案為特別理想者。

(9)

[藍色濾光片及有機 EL 元件之製作]

將上述各材料所成之藍色形成影像用材料以所期待圖案塗佈於透明支撐基板 10 後，形成藍色濾光片層 20。塗佈方法並無特別限定，一般可使用旋轉塗層法，滾輥塗層法，鑄塑法，網版印刷法，噴墨法等。硬化方法亦無特別限定，可使用熱硬化（考量螢光材料之劣化，以 150℃ 為止之溫度下進行硬化者宜），濕氣硬化，光硬化（考量螢光材料之劣化，以可視光進行硬化者宜），更可組合此等之硬化法等。

形成藍色影像元素之前，或之後，必要時可藉由使用紅色或 / 及綠色影像元素形成材料形成紅色或 / 及綠色濾光片後，製作多色濾光片。更於此濾光片上介著有機保護層 30 及無機氧化膜 40 層合有機發光體 500 後可製作多色有機 EL 元件。做為有機發光體 500 層合方法者如：往濾光片上面依次形成透明陽極 50，正孔注入層 51，正孔輸送層 52，發光層 53，電子注入層 54，及陰極 55 之方法，將形成於另一基板上之有機發光體 500 粘合於無機氧化膜 40 之方法例者。如此作成之有機 EL 元件可使用鈍態驅動方式之有機 EL 顯示器，亦可使用動態驅動方式之有機顯示器。

[實施例]

[實施例 1]

[黑罩之製作]

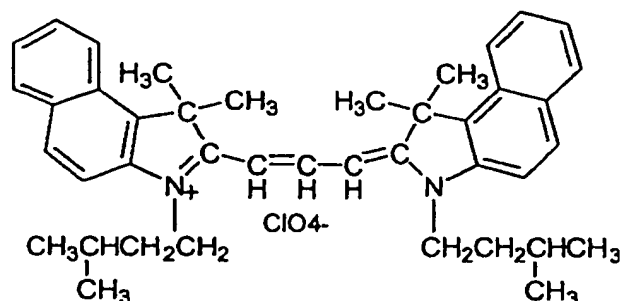
(10)

並未顯示於圖 1，對照評定時，於藍色濾光片 20，透明電極 50 端部為排除反射光之影響，由透明支撐基板 10 面使藍色濾光片 20 端部作成不可視化為目的者，首先應配設黑罩。

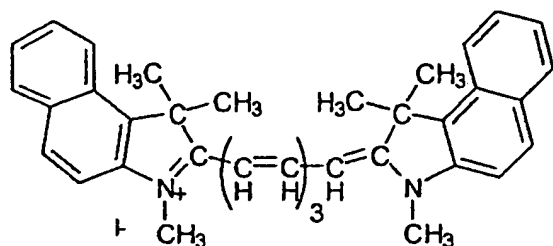
於玻璃製透明支撐基板 10 上以旋轉塗層法全面進行塗佈黑罩塗液（CK8400L，富士軟片 ARCH 製），於 80℃ 下進行加熱乾燥後，利用照相石版術取得 0.13mm 間距，0.10mm 間隙之格子狀黑罩圖案。

[藍色濾光片之製作]

使用做為粘合劑之透明性光聚合性樹脂（新日鐵化學（股份）製，259PAP5），針對每 100 重量份之透明性光聚合性樹脂固形份進行添加 2 重量份之做為藍色染料之結構式（3）所示之色素，更添加 1 重量份之做為結構式（4）所示之色素（Lambda Physik 公司製 HDITCI）後，做成藍色濾光片用塗液。



(11)



於透明支撐基板10上藉由旋轉塗層進行該藍色濾光片用塗液之塗膜後，80℃下進行加熱乾燥後，藉由照相石版術形成0.13mm間距，0.01mm間隙之格子狀藍色濾光片圖案。

[有機EL元素之製作]

藉由上述方法，於玻璃製透明支撐基板1之單一主面上形成藍色濾光片2之後，於此上面依序進行有機保護層3及無機氧化層4之製膜後，更於其上形成有機發光體層500後製成有機EL元件。有機發光體層500係由透明陽極50/正孔注入層51/正孔輸送層52/發光層53 / 電子注入層54/陰極55所成之6層構成者。以下，說明具體之製作順序。

於形成該藍色濾光片20之透明支撐基板10進行塗佈透明性光聚合性樹脂（新日鐵化學（股份）製，259PAP5），乾燥後，於藍色濾光片20上形成厚度為5μm之有機保護層30，於其上藉由濺射形成由SiO₂所成厚度100nm之無機氧化層40。再藉由同濺射於該無機氧化層40全面形成由ITO所成層之膜，進行下述之圖案後，取得透明陽極50。亦即，於該ITO膜上進行塗佈膜厚100nm之光阻劑（東京應化（股份）製，OFRP-800）之後，藉由照相石版術做

(12)

成 0.13mm 線間距，0.01mm 間隙之格子狀透明陽極 50。

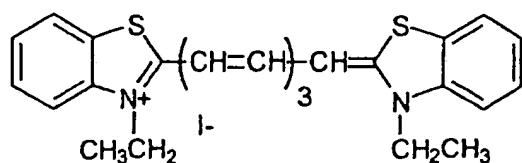
再將此基板裝置於抵抗加熱蒸鍍裝置內，依序使正孔注入層 51，正孔輸送層 52，發光層 53，電子注入層 54 及陰極 55 不破真空進行成膜。成膜時之真空槽內壓進行減壓至 1×10^{-4} Pa 者。具體而言，正孔注入層 51 做成厚度 100nm 之銅酞菁 (CuPc) 層，正孔輸送層 52 做成厚度 20nm 之 4, 4'-雙 [N- (1-萘基) -N-苯胺基] 雙苯基 (-NPD) 層，發光層 53 做成厚度 30nm 之 4, 4'-雙 (2, 2-二苯基乙烯基) 雙苯基 (DPVBi) 層，電子注入層 54 做成厚度 20nm 之三 (8-羥基喹啉) 鋁絡合物 (Alq) 層。陰極為厚度 200nm 所成之 Mg/Ag (重量比 1: 10)，外罩蒸鍍後，做成與陽極線呈垂直之 0.33mm 間距，0.05mm 間隙之格子狀圖案者。

該各層製膜完成後，由蒸鍍裝置取出有機 EL 元件 100 後，於氮氣氣氛下，使用密封玻璃及 UV 粘著劑後，使元件未直接接觸大氣進行密封 (未示圖)。所製作之有機 EL 元件 100 於波長 470nm 具頂點呈藍色光之發光。

[實施例 2]

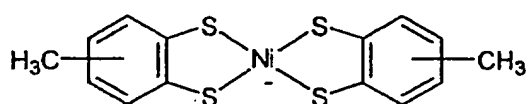
實施例 1 之藍色濾光片形成中，以結構式 (5) 所示之色素取代實施例 1 所使用之第 2 色素做為第 2 色素後，針對每 100 重量份透明性光聚合性樹脂固形份添加 1 重量份之外，與實施例 1 同法製成有機 EL 元件。

(13)



[實施例 3]

實施例 2 之藍色濾光片形成中，針對 1 莫耳第 1 色素以 0.3 莫耳之比率以結構式 (6) 所示之鎳絡合體做為驟冷器進行添加之外，與實施例 2 同法調製藍色濾光片用塗液後，同法取得有機 EL 元件。



[比較例 1]

以做為顏料之銅酞菁系藍取代實施例 1 所使用之第 1 色素及第 2 色素使用之外，與實施例 1 同法調製藍色濾光片用塗料。又，顏料之添加量係於與實施例 1 同膜厚形成藍色濾光片時，其波長 470 nm 之光透射率與實施例 1 同法調製之。

[評定]

針對所製作之試料，進行下記評定。其評定結果如表 1 所示。其中，CIE 色度係使所製作元件進行發光後評定其色度。測定時利用色度計（大塚電子製，MCPD-1000）。階調係針對元件顯示面進行比較由斜角 45° 照射螢光燈光

(14)

(10001x) 時之階調。表中之值係使比較例結果為1.0之相對值者，值為1.0以上則可提昇階調。透光率係利用吸光光度計（島津製作所製UV-2100PC）後取得吸光光譜之後進行比較波長470nm及510nm之光透射率。

[表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1
① CIE色度 (x, y)	0.12 , 0.09	0.12 , 0.10	0.13 , 0.10	0.16 , 0.18
② 階調	1.4	1.4	1.6	1.0
③ 透光率 (470nm)	85%	85%	85%	85%
(510nm)	50%	48%	46%	60%

如表1所示，470nm中整合光透射率形成膜時，其510nm之光透射率於實施例中高於比較例。此代表實施例之濾光片之降低藍色純度波長區中遮光性高於比較例之濾光片者。又，分散顏料於粘合劑之比較例濾光片易於濾光片中及界面產生散射。針對此，實施例之濾光片於粘合劑中色素完全溶解後透明性高，可顯示高度階調值者。

[發明效果]

本發明可提供一種，高度藍色純度及透光率，且，階調良好之適於有機EL顯示器之藍色濾光片及使用此之有機EL元件者。

(15)

【圖式簡單說明】

[圖1]代表備有本發明藍色濾光片之有機EL元件截面概略圖者。

[主要元件對照表]

100	有機EL元件
10	透明支撐基板
20	藍色濾光片
30	有機保護層
40	無機氧化膜
500	有機發光體
50	透明陽極
51	正孔注入層
52	正孔輸送層
53	發光層
54	電子注入層
55	陰極

伍、中文發明摘要

發明之名稱：藍色濾光片及使用其之有機電激發光元件

本發明係提供一種藍色透光率高，且綠色透光率低之藍色濾光片及藍色純度良好之有機電激發光元件者。解決方法係含結構式(1)所示第1色素與粘合劑樹脂之同時，並含有吸收該第1色素之螢光後，且於可視波長區未具螢光極大之第2色素的藍色濾光片者。

[結構式(1)中， $R_1 \sim R_6$ 分別獨立地代表可被取代之氫原子，烷基，芳基，或雜環基， R_7 代表碳數1~6之鏈式不飽和烴基。 X^- 代表選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群之陰離子]

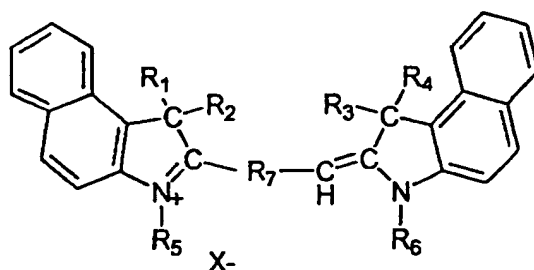
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

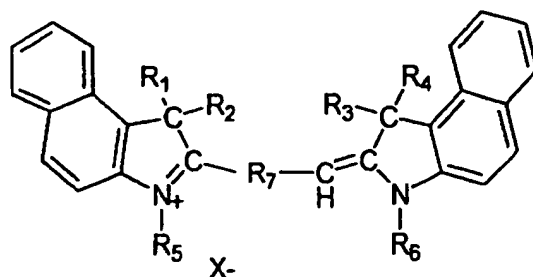
拾、申請專利範圍

1. 一種藍色濾光片，其特徵係在含有結構式（1）所示第1色素與粘合劑樹脂之同時，並含有吸收該第1色素之螢光，且於可視波長區中不具螢光極大之第2色素者，



[結構式（1）中， $R_1 \sim R_6$ 分別獨立地代表可被取代之氫原子，烷基，芳基，或雜環基， R_7 代表碳數 1~6 之鏈式不飽和烴基。 X^- 代表選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群中之陰離子]。

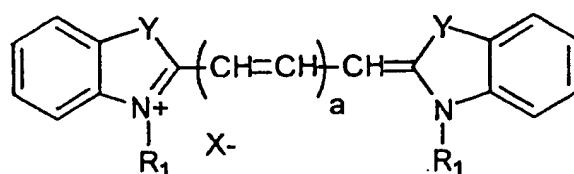
2. 一種藍色濾光片，其特徵係含有結構式（1）所示之第1色素與粘合劑樹脂同時含有結構式（2）所示之第2色素者，



[結構式（1）中， $R_1 \sim R_6$ 分別獨立地代表可被取代之

(2)

氫原子，烷基，芳基，或雜環基， R_1 代表碳數 1~6 之鏈式不飽和烴基。 X^- 代表選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群中之陰離子]

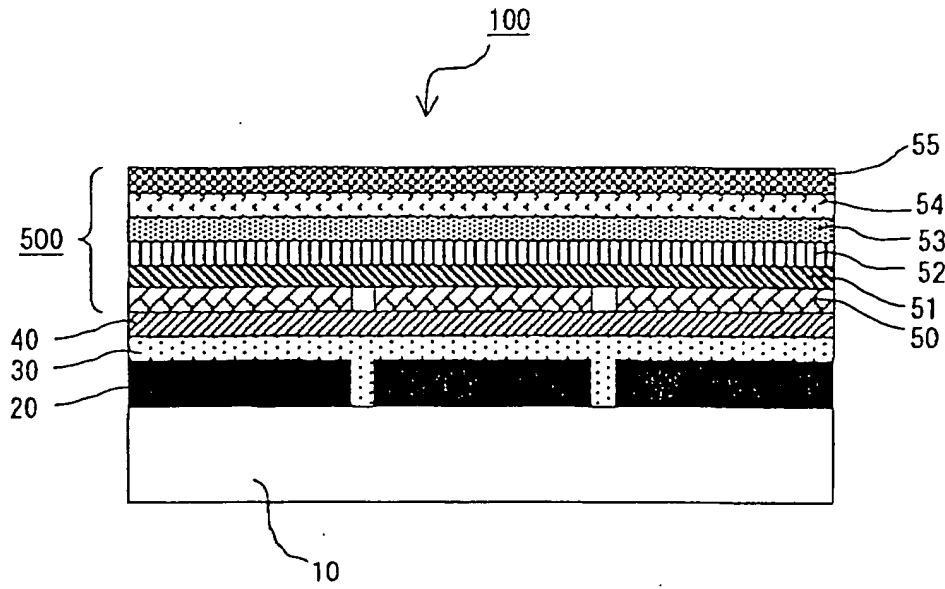


[結構式 (2) 中， R_1 代表氫原子，烷基，芳基，或雜環基， X^- 代表選自 I^- ， Br^- ， Cl^- ， F^- ， ClO_3^- ， BrO_3^- ， IO_3^- ， ClO_4^- ， BF_4^- ， PF_4^- ， SbF_4^- ， BrO_4^- ，及有機系陰離子群中之陰離子， Y 代表 O 原子或 S 原子， a 為 1~6 之整數]。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之藍色濾光片，其中該濾光片為含有使該第 1 項或第 2 項色素之螢光進行消光之驟冷陰離子者。

4. 一種有機電激發光元件，其特徵係於層合有機發光體與濾光片而成之有機電激發光元件中，該濾光片之至少一部份為如申請專利範圍第 1 項至第 3 項之藍色濾光片者。

圖 1



柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

【化1】

