

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-164902

(P2004-164902A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/02

H05B 33/14

F I

H05B 33/02

H05B 33/14

テーマコード (参考)

3K007

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-326764 (P2002-326764)

(22) 出願日 平成14年11月11日 (2002.11.11)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司

(74) 代理人 100075409

弁理士 植木 久一

(72) 発明者 井出 伸弘

大阪府門真市大字門真1048番地 松下
電工株式会社内

(72) 発明者 横川 弘

大阪府門真市大字門真1048番地 松下
電工株式会社内

最終頁に続く

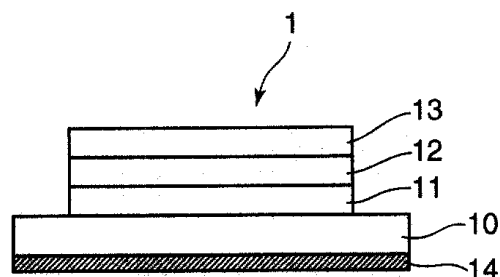
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】簡単な構造で光取り出し効率を向上させることができ、しかも鮮明な表示を得ることができる有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】少なくとも一方が透明な2つの電極間に有機発光層が設けられることにより形成される有機電界発光素子において、有機電界発光素子の、有機発光層から見て透明電極が設けられている側の最表面に、平均粒径100～1000nmの透明粒子から構成される透明粒子膜が形成されており、前記有機発光層の発光面の面積の60～95%がこの透明粒子膜によって被覆されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方が透明な 2 つの電極間に有機発光層が設けられることにより形成される有機電界発光素子において、

有機電界発光素子の、有機発光層から見て透明電極が設けられている側の最表面に、平均粒径 100～1000 nm の透明粒子から構成される透明粒子膜が形成されており、前記有機発光層の発光面の面積の 60～95 % がこの透明粒子膜によって被覆されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】

上記透明粒子膜では、粒子が、有機電界発光素子の面方向に直交する方向に、平均 3 層以下で配列しているものである請求項 1 に記載の有機電界発光素子。 10

【請求項 3】

上記透明粒子膜は、平均粒径が 10 % 以上異なる 2 種以上の粒子が混在しているものである請求項 1 または 2 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フラットパネルディスプレイ、液晶表示機用バックライトや、照明用光源等に用いることのできる有機電界発光素子に関し、詳しくは、高い光取り出し効率を示し、輝度および色度の視野角依存性の小さい有機電界発光素子に関するものである。 20

【0002】

【従来の技術】

有機電界発光素子は、数 V 程度の低電圧で高輝度の面発光が可能であること、蛍光物質の選択により任意の色調での発光が可能であること等の理由により、近年、実用化を目指した開発研究が精力的に試みられている。

【0003】

有機電界発光素子は、通常、陽極、有機発光層、陰極が、この順番で、またはその逆の順番で、透明基板の片側に積層されて構成されている。そして、陽極と陰極との間に電圧を印加して有機発光層を発光させ、この光を、透明基板を介して各種光源として用いている。 30

【0004】

しかし、透明基板の屈折率に比べて空気の屈折率が小さいため、透明基板表面と空気との界面で光の全反射が起こり、有機発光層によって発光した光のうちの一部を基板の外側（空気側）に取り出せなくなることが知られている。発光した光のうち、透明基板の外側へどれだけの光が取り出せたかを、光の取り出し効率と言うが、透明基板として例えばガラス板を用いた場合には、この光の取り出し効率が 20 % 程度に留まっているのが現状である。

【0005】

そこで、有機電界発光素子の実用化に当たっては、光の取り出し効率の向上が大いに望まれており、この点についての技術開発が盛んである。光の取り出し効率を向上させる技術としては、透明基板に誘電体反射鏡加工を施して微小共振構造を導入する方法、透明基板の上にマイクロレンズを配置する方法、透明基板と有機発光層との間に高屈折率層を配設する方法等があるが、これらはいずれも厳密な光学的設計と、微細加工工程等が必要であって、工業的に有利な方法とは言えず実用性に劣る。また、光取り出し側の最表層を透明電極（導電膜）とすることで、透明基板を通過させることなく光を取り出す方法も試みられているが、この方法においても透明導電膜からの光の取り出し効率が十分なものではない。 40

【0006】

一方、基板と屈折率の異なる光散乱部を基板内部あるいは基板表面に設け、光を散乱させる技術が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。この技術は簡便ではあるが、光散 50

乱部を設ける第1の目的が背面の鏡面電極が非発光時に鏡面に見えないようにして美的外観を高めることであり、光取り出し効率の向上は特定の光散乱部を設けた場合にのみ得られる副次的な効果である。さらに、基板自体が光散乱性となるため、小さなセグメントの集まりでパターンを表示するフラットパネルディスプレイのようなデバイスにおいては、パターンが不鮮明となるデメリットが避けられない。

【0007】

他方、基板上にシリコンオイル等の光学オイルからなる媒介材を介して凹凸のある光拡散板を設け、光取り出し効率を高める技術も知られている（例えば、特許文献2参照）。しかし、この方法では、媒介材が液体であり取扱いが難しく実用性の点で問題がある上に、光を拡散させているので上記特許文献1の場合と同様なデメリットを有する。

10

【0008】

また、筒井等によって、シリカの微粒子を単層に最密充填した2次元膜を基板上に形成し、回折格子として活用する試みがなされている（非特許文献1）。しかし、完全に秩序だった最密充填構造の粒子膜では、観測する方向によって光の波長が異なること、発光波長幅が狭くなること、発光のスペクトルが粒子膜の有無によって大きく変化すること等が報告されており、フラットパネルディスプレイのように視野角にあまり依存しない発光が求められるデバイスや、基本的には白色光が求められる液晶表示機用バックライトや照明用光源等には適していなかった。

【0009】

【特許文献1】

20

特開平8-83688号公報（第2頁、第4頁、第8頁）

【特許文献2】

特開2000-323272号公報（第2頁、図1）

【非特許文献1】

山崎崇、筒井哲夫 "Japanese Journal of Applied Physics" Vol. 38 (1999), p5916-5921

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明では、簡単な構造で光取り出し効率を向上させることができ、しかも鮮明な表示を得ることができる有機電界発光素子の提供を課題として掲げた。

30

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係る発明は、少なくとも一方が透明な2つの電極間に有機発光層が設けられることにより形成される有機電界発光素子において、有機電界発光素子の、有機発光層から見て透明電極が設けられている側の最表面に、平均粒径100～1000nmの透明粒子から構成される透明粒子膜が形成されており、前記有機発光層の発光面の面積の60～95%がこの透明粒子膜によって被覆されていることを特徴とするものである。特定粒径の粒子からなる粒子膜を透明粒子膜として用いることにより、光の拡散や、有機電界発光素子と空気との界面での光の全反射を防ぎ、光の取り出し効率を高めることができた。従って、例えば発光面が数十μmオーダーの微細発光の集まりで形成されてパターン表示を行うデバイス等に適用しても、鮮明に視認することができるようになった。

40

【0012】

本発明の請求項2に係る発明は、請求項1に係る有機電界発光素子において、上記透明粒子膜の粒子が、素子の面方向に直交する方向に、平均3層以下で配列しているものである。光の散乱の防止効果が高まり、高い光透過率を得ることができる。

【0013】

本発明の請求項3に係る発明は、請求項1または2に係る有機電界発光素子において、上記透明粒子膜に平均粒径が10%以上異なる2種以上の粒子が混在しているものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

50

本発明の有機電界発光素子を、図面を用いて説明する。図1には、基板10が透明素材の場合の有機電界発光素子1の一例の断面図を、図2には基板20が不透明素材の場合の有機電界発光素子2の一例の断面図を示す。

【0015】

図1の有機電界発光素子1では、透明基板10の片側の表面に透明導電膜からなる陽極11、有機発光層12、陰極13がこの順に積層されており、透明基板10の下側、すなわち、有機発光層12から見て透明電極である陽極11が設けられている側の素子1の最表面に、透明粒子膜14が形成されている。

【0016】

図2の有機電界発光素子2では、不透明基板20の片側の表面に陰極13、有機発光層12、透明導電膜からなる陽極11がこの順に積層されており、陽極11の上側、すなわち、有機発光層12から見て透明電極である陽極11が設けられている側の素子2の最表面に、透明粒子膜14が形成されている。

【0017】

なお、図1では、透明基板10と透明粒子膜14とが直接積層された構成となっているが、透明粒子膜14は、空気と素子との界面の光の屈折率を調整するための層なので、素子の最表面にあればよく、透明基板10と透明粒子膜14との間に他の層が介在していてもよい。また、図1および図2に示した陽極11、有機発光層12、陰極13の構成は、有機電界発光素子の基本的な構成であり、公知の他の層が付加されていても構わない。また、上記有機電界発光素子1および2では、陽極11が透明導電膜からなる透明電極である構成を示したが、陰極13を透明電極としてもよい。

【0018】

透明粒子膜14は、透明粒子の集合体によって構成されていることが好ましい。光が散乱して消失したり、空気との界面で光が全反射するのを防ぎ、有機発光層12によって発生した光を高効率で外部に取り出すことができる。

【0019】

透明粒子の大きさとしては、有機発光層12によって発生する光のスペクトルと同程度の値とすることが好ましく、具体的には、平均粒径で100～1000nmが好ましい。100nmより小さいと、光取り出し効率の向上効果が不充分となることがある。一方、1000nmを超えると、光を散乱させる効果が大きくなって、光取り出し効率が低下し始める。より好ましい平均粒径の範囲は、400～800nmである。

【0020】

透明粒子膜14は、有機発光層12の発光面の面積の60～95%を被覆するように構成する。ここで、発光面の面積とは、有機発光層の発光に寄与する領域の面積である。そして、透明粒子膜14の被覆面積は、透明粒子膜14を走査型電子顕微鏡で透明粒子膜14の上から観察したときにカウントされる粒子の数Pを、同じ面積に粒子を1層最密充填させたときにカウントされる粒子の数Qで割った値とする。粒子が2層以上重なっている場合でも、透明粒子膜4の上からの観測でカウントできる粒子の数をPとする。この透明粒子膜14の面積が、有機発光層12の発光面の面積の95%を超えると、粒子のほぼ全部が最密充填構造を採ることとなるが、このような膜では、前記した筒井等の研究結果のように光を回折する機能が過剰に発揮されるため、観測方向によってスペクトルの波長が変わったり、発光波長幅が狭くなる等のデメリットが大きくなって、視野角に依存しない発光が求められるフラットパネルディスプレイ等には適さなくなる。ただし、透明粒子膜14の面積が60%より小さいと、光取り出し効率の向上効果が充分発揮されないことがある。透明粒子膜14の面積のより好ましい下限は70%、さらに好ましい下限は80%である。

【0021】

本発明の有機電界発光素子をフラットパネルディスプレイに適用する場合は、透明粒子膜14の内部における透明粒子の積層状態（素子の面方向に直交する方向における積層状態）を平均で3層以下とすることが好ましい。粒子が4層以上積み重なると、粒子界面での

光の散乱が生じ、フラットパネルディスプレイのように小さなセグメントでパターンを表示するデバイスにおいては、パターンの視認性が劣ってくるためである。フラットパネルディスプレイ以外の用途であれば、透明粒子の層が何層積層されていてもよいが、光の透過率が低下しないようにあまり多くしないことが好ましく、この場合も平均で3層以下が好ましい。粒子の積層状態は走査型電子顕微鏡で確認することができ、例えば、2層になっている粒子と1層のみの粒子が混在しているような場合は、2層部分と1層部分の面積比から、平均の積層数を求めることができる。

【0022】

透明粒子の材質としては特に限定されないが、シリカ、ガラス、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の無機系球状粒子；ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート等のポリマー系球状粒子等が使用可能である。 10

【0023】

上記粒子による透明粒子膜14を形成するには、粒子のスラリー（例えば水分散体）等を用いて、スピンコート、ディップコート等の公知の方法で透明基板10表面に塗布して乾燥する方法や、以下の▲1▼ガラスセル法、あるいは▲2▼傾斜ガラスセル法等が採用可能である。

【0024】

▲1▼ガラスセル法（Langmuir 1997, v13, p2582-2584）：所定ギャップを隔てて離間した2枚のガラス板からなるガラスセル間に粒子のスラリーを入れ、被塗布体上で、このガラスセルを傾けてスラリーを被塗布体上に流しつつ、ガラスセルを水平方向にずらすことにより、被塗布体上に薄膜を形成し、分散媒を乾燥させる。粒子の積層状態および充填状態は、ガラスセルの移動速度、スラリーの濃度、ガラスセルのギャップ等で調整することができる。 20

【0025】

▲2▼傾斜ガラスセル法（Jpn. J. Appl. Phys. 1999, v38, p5916-5921；前記非特許文献1）：水平に置いた被塗布体の上に、スペーサーを置き、スペーサーから被塗布体上へ斜めに別のガラス板を置いてテーパセルを形成し、このテーパセル内にスペーサー側から、粒子のスラリーを注ぎ入れ、分散媒を乾燥させる。粒子の積層状態および充填状態は、ガラスセルの移動速度、スラリーの濃度、スペーサーの高さ等で調整することができる。 30

【0026】

粒子スラリーを用いて粒子膜を形成すると、スラリーの分散媒が揮発した後は、粒子の集合体のみが被塗布体上に残存する。本発明の透明粒子膜14は、このような粒子の集合体のみからなる層であってもよいし、公知のバインダーを用いて形成されたバインダーと粒子とからなる層であってもよい。また、別途、光透過性シートの上に粒子膜を形成して、それを素子の光透過側最表面に接着剤で貼付してもよい。接着剤の屈折率は、図1のような構成では、透明基板10の屈折率と光透過性シートの屈折率の間に、図2のような構成では、陽極11の屈折率と光透過性シートの屈折率の間になるようにマッチングさせることが好ましい。

【0027】

透明粒子膜14を形成する際には、平均粒径の異なる粒子を2種以上、任意の割合で混合してもよい。透明粒子膜14の面積を60～95％に調整することが容易となる。粒径は10％以上異ならせることが好ましい。粒径の異なる粒子の混合比は特に限定されないが、実際に形成された透明粒子膜の中の粒子の配列状態を観測し、また得られた素子の発光特性を評価して適正化するとよい。 40

【0028】

粒子膜の屈折率は1.6以上が好ましい。入手のし易さを考慮すると、上限は2.5が好ましい。

【0029】

以上が、本発明の有機電界発光素子の特徴付ける透明粒子膜14の説明である。以下では 50

、本発明の有機電界発光素子を構成する各部材について説明する。まず、透明基板10としては、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等の透明ガラス板や、アクリル系、ポリエステル系、シクロオレフィン系、オレフィン系、カーボネート系、ナイロン系、フッ素系、シリコン系等の各種樹脂の透明プラスチック板等を用いることができる。透明基板10は、光透過性であればよく、無色透明の他に、多少着色されている透明素材も使用可能である。また、用途に応じて光散乱能を有するものであってもよく、この場合は、基板内部に基板母材と屈折率の異なる粒子・粉体・気泡等を含有させるとよい。

【0030】

透明基板10の屈折率は、特に限定されないが1.6以上が好ましい。また、入手のし易さの点で屈折率の上限は2.5が好ましい。透明電極（図1の例では陽極11；通常、屈折率1.8～2.1程度）と透明基板10との屈折率の差が大きいと、透明電極11と透明基板10の界面で全反射が起こり得るが、透明基板10の屈折率が1.6以上であれば全反射が低減されるため、透明電極11内で失われる光の分率を低減させることができる。屈折率を1.6以上にするには、ガラス中に、アンチモン、亜鉛、ジルコニウム、タンタル、タングステン、鉛等を含有させて高屈折率化する方法や、塩素、臭素、ヨウ素、イオウ等を樹脂中に配合または導入してプラスチック板を高屈折率化する方法等が採用可能である。

10

【0031】

不透明基板20は、上記透明ガラス板や上記透明プラスチック板として例示した素材の基板で不透明なもの他、金属板、セラミックス板等や、異種素材の複合体、さらにはプリント配線基板等も用いることができる。

20

【0032】

陽極（透明電極）11は、素子中にホールを注入するための電極であり、仕事関数の大きい金属・合金・電気伝導性化合物、あるいはこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましく、仕事関数が4 eV以上の物質を用いることが好ましい。具体的には、Au等の金属、CuI、ITO（インジウムスズ酸化物）、SnO₂、ZnO、IZO（インジウム亜鉛酸化物）等の導電性材料が挙げられる。これらの電極材料の薄膜を、真空蒸着法やスパッタリング法等の手法で、透明基板10の表面に形成すれば、陽極（透明電極）11が形成できる。

【0033】

光の取り出し効率を高めるためには、陽極11の光透過率は70%以上にすることが好ましい。また、陽極11のシート抵抗は数百Ω/□とすることが好ましく、より好ましくは100Ω/□以下である。陽極11の厚さは特に限定されず、電極材料に応じて適宜変更可能であるが、シート抵抗等の特性を上記好ましい範囲に設定するには500nm以下が好ましい。より好ましい厚みの範囲は10～200nmである。

30

【0034】

陰極13は、有機発光層12中に電子を注入するための電極であり、仕事関数の小さい金属・合金・電気伝導性化合物、あるいはこれらの混合物からなる電極材料を用いることが好ましく、仕事関数が5 eV以下の物質を用いることが好ましい。このような陰極材料としては、アルカリ金属、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属、希土類等、およびこれらと他の金属との合金等が挙げられる。より具体的には、例えば、Na、Na-K合金、Li、Mg、Mg-Ag混合物、Mg-I混合物、Al-Li合金、Al-LiF混合物等が挙げられる。また、AlやAl-Al₂O₃混合物等も使用可能である。さらに、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ金属の酸化物または他の金属酸化物を、陰極13の下地層として用い、前記仕事関数が5 eV以下の陰極材料（あるいはこれらを含む合金材）を1層以上積層することで、陰極13を形成してもよい。例えば、アルカリ金属/Alの積層体、アルカリ金属のハロゲン化物（下地層）/アルカリ土類金属/Alの積層体、Al₂O₃/Alの積層体等を陰極として用いることもできる。なお、ITOやIZO等の透明電極材料で陰極13を形成し、陰極13側から光を取り出す構成としてもよい。

40

50

【0035】

上記陰極材料を真空蒸着法やスパッタリング法等の手法で薄膜状態にすることで陰極13を得ることができる。陽極11側のみから光を取り出す構成の有機電界発光素子においては、有機発光層12で発生した光を陽極11側に反射することが光取り出し効率向上のために好ましいので、陰極13の光透過率を10%以下とすることが好ましい。

【0036】

陰極13の厚さは特に限定されず、通常、500nm以下である。光透過率を10%以下に制御するには、電極材料にもよるが100~200nmとするのが好ましい。また、陰極13を蒸着法等で形成する際に、蒸着源からの輻射熱が素子部材に与える悪影響を抑制する必要があるときには、陰極13をさらに薄く、50~100nmにするか、蒸着速度を大きくすることが推奨される。また、発光面積が広い素子の場合、短絡による発光停止というトラブルが生じ易くなるが、陰極13の厚みを一層薄く、例えば25~50nmレベルにすると、短絡部分の陰極金属が短絡時の刺激によって除去されてしまうので、短絡部分のみが光らないオープンモードとなって、発光部分全体が発光停止状態となるのを防ぐことができる。なお、陰極13側から光を取り出す構成の有機電界発光素子であれば陰極13の光透過率を70%以上にするとよい。また、陰極13の上に、さらに、Al等の金属をスパッタリング法等で積層したり、フッ素系化合物、フッ素系ポリマー、その他の有機化合物やポリマー等を、スパッタリング、CVD、プラズマ重合、塗布→紫外線硬化または熱硬化等、公知の方法で積層してもよい。

【0037】

有機発光層12には、公知の発光性有機物質がいずれも任意に使用可能である。具体的には、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、トリス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、トリス(5-フェニル-8-キノリナート)アルミニウム、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トリ(p-ターフェニル-4-イル)アミン、1-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体、ピラン、キナクリドン、ルブレン、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの発光性化合物を分子内に含んでいる化合物も利用可能である。さらに、これらの蛍光色素由来の化合物のみならず、三重項状態からの燐光発光が可能な材料やこのような基を分子内に含んでいる化合物も用いることができる。

【0038】

有機電界発光素子においては、通常、有機発光層12の陽極11側にホール輸送層(図示しない)、陰極13側に電子輸送層(図示しない)が備えられている。ホール輸送層を構成するホール輸送材料としては、ホールを輸送する能力を有し、陽極11からのホール注入効果を有すると共に、有機発光層12または発光材料に対して優れたホール注入効果を有し、電子のホール輸送層への移動を防止することができ、かつ薄膜形成能力に優れた化合物が用いられる。

【0039】

具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(TPD)や4, 4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α -NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーラルカン、ブタジエン、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDA TA)等の有機化合物や、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリエチレンジオキサイドチオフェン(PEDOT)等の導電性高分子等が挙げられるが、これらに限定されるものでは

10

20

30

40

50

ない。

【0040】

電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を有し、陰極13からの電子注入効果を有すると共に、有機発光層12または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、ホールの電子輸送層への移動を防止することができ、かつ薄膜形成能力に優れた化合物が用いられる。

【0041】

具体的には、フルオレン、バソフェナントロリン、バソクプロイン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、アントラキノジメタン等の化合物や、これらの骨格を分子内に有する化合物、金属錯体化合物または含窒素5員環化合物等が使用可能である。 10

【0042】

上記金属錯体化合物の具体例としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム等があるが、これらに限定されるものではない。

【0043】

また含窒素5員環化合物としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール等の誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアゾリル)]ベンゼン、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 20 30

【0044】

さらに、電子輸送材料として、ポリマー有機電界発光素子に用いられるポリマー材料も使用できる。例えば、ポリパラフェニレンおよびその誘導体、フルオレンおよびその誘導体等である。

【0045】

上記例示した電気輸送材料から形成された電子輸送層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類等がドーパされたものであってもよく、例えば、セシウムをバソフェナントロリンにモル比1:1の割合でドーパしたものが例示される。

【0046】

以上説明した有機電界発光素子の構成部材を公知の方法で組み合わせることによって本発明の有機電界発光素子が得られる。有機電界発光素子においては、陽極11に正電圧を、陰極13に負電圧を印加すると、電子輸送層を介して注入された電子と、ホール輸送層を介して注入されたホールとが有機発光層12内で結合して発光する。有機発光層12で発生した光は、図1の構成では、透明基板10と透明粒子膜14を通過して、図2の構成では透明粒子膜14を通過して外部に取り出される。なお、本発明の目的を阻害しなければ、本発明の有機電界発光素子に、当分野で公知のその他の構成部材、例えば、封止板(基板)、光散乱層、マイクロレンズ、プリズム等を付加しても構わない。 40

【0047】

【実施例】

以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではない。 50

なく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは、全て本発明に含まれる。

【0048】

比較例 1

図 1 に示す構成の有機電界発光素子 1 を作製するに当たり、まず、厚み 0.7 mm のガラス板（屈折率 1.51）からなる透明基板 10 の表面に陽極 11 として ITO（インジウムスズ酸化物）薄膜（シート抵抗 6 $\Omega/\square$ ；屈折率 1.9）が形成された ITO ガラス（日本板硝子社製）を、アセトン、純水、イソプロピルアルコールでそれぞれ 15 分ずつ洗浄した後、乾燥し、さらに UV オゾン洗浄を行った。

【0049】

続いて、上記基板 10 を真空蒸着装置にセットし、 1.33×10^{-4} Pa の減圧下、4,4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（以下、 α -NPB と省略する；（株）同仁化学研究所製）を、蒸着速度 1~2 $\text{\AA}/\text{s}$ で蒸着し、陽極 11 の上に 300 $\text{\AA}$ 厚のホール輸送層を形成した。次に、このホール輸送層の上に、黄色発光層として、 α -NPB にルブレン（アクロス社製）を 1 質量% ドープした層を 100 $\text{\AA}$ 厚で、青色発光層として、ジスチリルビフェニル誘導体（出光興産社製「DPVB_i」；4,4'-ビス（2,2-ジフェニルエテン-1-イル）に、末端カルbazol基のDSA誘導体（出光興産社製「BCzVB_i」；4,4'-ビス（9-エチル-3-カルbazolビニレン）-1-1'-ビフェニル）を 12 質量% ドープした層を 500 $\text{\AA}$ 厚で積層することによって、有機発光層 12 を設けた。

【0050】

さらに、有機発光層 12 の上に、バソフェナントロリン（（株）同仁化学研究所製）と Cs を 1:1（モル比）で共蒸着して電子輸送層を設け、この上に Al を蒸着速度 10 $\text{\AA}/\text{s}$ で 1500 $\text{\AA}$ 厚に蒸着することによって陰極 13 を形成し、白色有機電界発光素子 1A を作製した。

【0051】

得られた素子 1A を電源（KEITHLEY モデル 2400）に接続して 4.5 V を印加し、正面輝度を色彩輝度計（トプコン社製「BM-5」；視野角 1°；測定距離 45 cm）で測定した。また正面から 10° 刻みで 70° までの CIE 色度を前記色彩輝度計で測定し、正面方向の色度に対するずれ（色ずれ）を測定した。結果を表 1 に示す。

【0052】

実施例 1

上記有機電界発光素子 1A の透明基板 10 の外側（陽極 11 の反対側）に、スフェリカスラリー 550（触媒化成社製；平均粒子径 550 nm のシリカ（SiO₂）のスラリー）を用いて、前記したガラスセル法によってシリカ粒子膜を形成した。ガラスセル法では、2 枚のガラス板からなるガラスセル（内側のギャップ：0.7 mm）に上記スラリーを水で薄めた分散液（固形分 1.3 質量%）を入れ、透明基板 10 上でこのガラスセルを傾けて分散液を透明基板 10 上に流しつつ、透明基板 10 をガラスセルから遠ざかる方向へ水平方向に 4 $\mu\text{m}/\text{s}$ の速度でずらすことにより、シリカ粒子膜を形成した。なお、乾燥は風乾で行った。

【0053】

この粒子膜の面積と平均積層数を走査型電子顕微鏡で観測し、結果を表 1 に示した。また、製造例 1 と同様にして正面輝度と色ずれを測定した結果も表 1 に併記した。

【0054】

比較例 2

シリカ粒子膜を形成する際の透明基板 10 の移動速度を 2 $\mu\text{m}/\text{s}$ に変えた以外は実施例 1 と同様にして、有機電界発光素子 1A にシリカ粒子膜を形成した。評価結果を表 1 に示した。

【0055】

比較例 3

シリカ粒子膜を形成する際の透明基板 10 の移動速度を 5 $\mu\text{m}/\text{s}$ に変えた以外は実施例

1と同様にして、有機電界発光素子1Aにシリカ粒子膜を形成した。評価結果を表1に示した。

【0056】

比較例4

シリカ粒子膜を形成するために宇部日東化成社製の「ハイプレシカUFN3N」：屈折率1.35～1.45；平均粒子径7.0 μm ）を用い、シリカ粒子膜を形成する際の透明基板10の移動速度を10 $\mu\text{m}/\text{s}$ に変えた以外は実施例1と同様にして、有機電界発光素子1Aにシリカ粒子膜を形成した。評価結果を表1に示した。

【0057】

実施例2

透明基板10として、K-LaDFn2（住田光学ガラス社製；0.4mm厚；屈折率1.81）を用い、陽極11としてスパッタリングで作製したシート抵抗10 $\Omega/\square$ のITO膜を用いたこと以外は比較例1と同様にして有機電界発光素子1Bを作製した。続いて、この素子1Bに、実施例1と同様にしてシリカ粒子膜を形成した。評価結果を表1に示した。

【0058】

比較例5

図2に示す構成の有機電界発光素子2を作製するに当たり、不透明基板としてシリコン基板を用い、この基板20を真空蒸着装置にセットして、 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の減圧下、A1を蒸着速度10 $\text{\AA}/\text{s}$ で1000 $\text{\AA}$ 厚に蒸着することによって陰極13を形成した。次いでA1層の上に、バソフェナントロリンとCsを1：1（モル比）で共蒸着して電子輸送層を設け、青色発光層として前記DPVBiにBCzVBiを8質量%ドーブした層を500 $\text{\AA}$ 厚で積層すると共に、黄色発光層として α -NPDにルブレンを1質量%ドーブした層を100 $\text{\AA}$ 厚で積層して有機発光層12を設けた。さらに、 α -NPDを300 $\text{\AA}$ 厚で積層してホール輸送層を形成した。最後にスパッタリング装置で、ITOを5000 $\text{\AA}$ 厚にスパッタリングして陽極11とし、白色有機電界発光素子2を得た。評価結果を表1に示した。

【0059】

実施例3

上記有機電界発光素子2の最上面（陽極11の上側）に、前記スフェリカスラリー550と、スフェリカスラリー300（触媒化成社製；平均粒子径300nmのシリカスラリー）を9：1（質量比）で混合したものをを用いて、前記した傾斜ガラスセル法によってシリカ粒子膜を形成した。傾斜ガラスセル法では、水平に置いたガラス板の上に0.2mm高さのスペーサーを置き、スペーサーからガラス板へ斜めにもう一枚のガラス板を置いてテーパセルを形成し、このテーパセル内にスペーサー側から、前記スラリー混合物を水で薄めた分散液（固形分2.3質量%）を注ぎ入れ、乾燥することによりシリカ粒子膜を形成した。評価結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

10

20

30

	比較例1	実施例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例2	比較例5	実施例3
透明基板の屈折率	—	1.51	1.51	1.51	1.35~1.45	1.81	—	—
シリカ粒子の 平均粒径	—	550nm	550nm	550nm	7.0 μ m	550nm	—	550nm&3 00nm(9:1)
粒子膜の塗布方法 (塗布速度 μ m/s)	—	ガラスセル法 4	ガラスセル法 2	ガラスセル法 5	ガラスセル法 10	ガラスセル法 4	—	傾斜ガラスセ ル法
粒子膜の面積(%)	—	92	98	99.8	87	92	—	63
粒子の積層数	—	1.1	4.3	1.01	1.0	1.1	—	1.2
正面輝度(cd/m ²)	600	1240	850	900	1040	1570	440	740
色ずれ	0.03	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	0.02	<0.01

10

20

30

40

50

【0061】

本発明の実施例1や2では、シリカ粒子膜を設けていない比較例1に比べ、正面輝度が非常に高くなっており、色ずれもほとんどなかった。シリカ粒子膜の面積が大きい比較例2では、積層数が大きいため色ずれこそ小さかったが、正面輝度が小さい。シリカ粒子膜の

面積が大きい比較例 3 では、色ずれが大きくなった。また、大径のシリカを用いた比較例 4 では、正面輝度が実施例より劣っている。さらに、比較例 5 と実施例 3 とを比較すると、実施例 3 が正面輝度、色ずれのいずれも比較例 5 に比べて改善されていることがわかる。

【0062】

【発明の効果】

本発明の有機電界発光素子は、透明粒子膜を光取り出し側の最表面に形成しているので、光取り出し効率が向上し、鮮明な表示が可能となった。よって、照明用光源、液晶表示機用バックライト等の光源としてのみならず、フラットパネルディスプレイ等の表示装置としての用途にも好適に用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機電界発光素子の一例を示す概略断面図である。

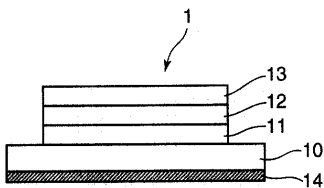
【図 2】 本発明の有機電界発光素子の他の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

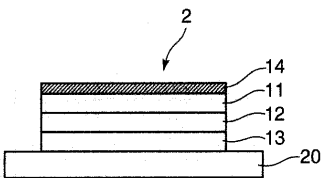
- 1、2 有機電界発光素子
- 10 透明基板
- 11 陽極
- 12 有機発光層
- 13 陰極
- 14 透明粒子膜
- 20 不透明基板

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 矢口 充雄
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内
- (72)発明者 河野 謙司
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内
- (72)発明者 忠政 明彦
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内
- (72)発明者 横山 勝
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内
- Fターム(参考) 3K007 AB03 AB17 BB06 DB03