

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01L 51/50 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680039067.X

[43] 公开日 2008年11月5日

[11] 公开号 CN 101300691A

[22] 申请日 2006.11.6  
[21] 申请号 200680039067.X  
[30] 优先权  
    [32] 2005.11.9 [33] JP [31] 324348/2005  
[86] 国际申请 PCT/JP2006/322091 2006.11.6  
[87] 国际公布 WO2007/055168 日 2007.5.18  
[85] 进入国家阶段日期 2008.4.21  
[71] 申请人 株式会社爱发科  
    地址 日本神奈川县  
[72] 发明人 高桥善和

[74] 专利代理机构 北京英特普罗知识产权代理有限公司  
    代理人 齐永红

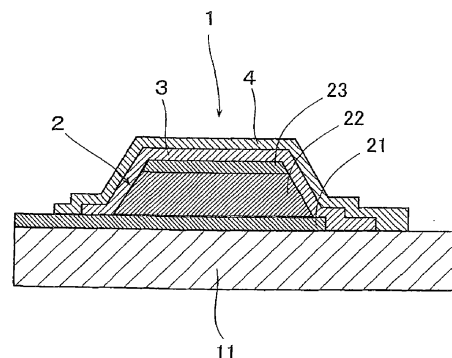
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

### [54] 发明名称

有机电致发光显示面板

### [57] 摘要

在使用芳香族聚脲膜作为高分子化合物膜的以往的有机 EL 显示面板中，例如有吸收可见光区域光中 350 ~ 400  $\mu\text{m}$  波长区域的光、高分子化合物膜着色为黄色的问题。本发明中，在基板(11)上，形成具有由第 1 及第 2 显示电极(21、23)和这些显示电极之间被夹持的有机化合物构成的 1 层以上有机功能层(22)的有机 EL 元件(2)，和覆盖有机 EL 元件及其周围基板表面的高分子化合物膜(3)，以及覆盖该高分子化合物膜、其边缘部分及其周边基板表面的无机障壁膜(4)。此时，高分子化合物膜使用脂肪酸聚脲膜。



1.一种有机电致发光显示面板，其特征是，具有由第1及第2显示电极以及这些显示电极之间夹持的有机化合物构成的1层以上有机功能层的有机EL元件，和载持该有机EL元件的基板；在所述有机EL元件及其周围基板表面覆盖高分子化合物膜，和在该高分子化合物膜、其边缘部分及其周边基板表面覆盖无机障壁膜，所述高分子化合物膜使用脂肪酸聚脲膜。

2.如权利要求1所述的有机电致发光显示面板，其特征是，所述脂肪酸聚脲膜是由蒸镀聚合法将原料单体制成的膜。

3.如权利要求2所述的有机电致发光显示面板，其特征是，所述原料单体包含脂肪族二胺单体和脂肪族二异氰酸酯单体。

4.如权利要求1~3的任意1项所述的有机电致发光显示面板，其特征是，所述无机障壁膜使用从 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 和ITO中选择的膜。

5.如权利要求4所述的有机电致发光显示面板，其特征是，所述无机障壁膜是由EB蒸镀法成膜的障壁膜。

6.如权利要求1~4的任意1项所述的有机电致发光显示面板，其特征是，交替多层地层叠所述高分子化合物膜和无机障壁膜。

## 有机电致发光显示面板

### 技术领域

本发明涉及使用有机电致发光（以下称为“有机 EL”）元件的有机 EL 显示面板。

### 背景技术

近年来，有机 EL 显示面板可以以比较低的价格制造，此外，因为可以轻易实现面板本身的大型化，所以有望在数字钟表、电话、笔记本电脑、寻呼机、手机、计算机等产品中使用。一般地，构成有机 EL 显示面板的有机 EL 元件由在透明基板表面上依次层叠的阳极透明电极、有机功能层和阴极金属电极构成，以阳极和阴极夹持有有机功能层的状态，通过从两个电极注入的电子和空穴再结合时形成的激发子从激发状态返回基态而产生光，构成从基板一侧发光。

此时，有机功能层例如是发光层的单层或有机空穴输送层、发光层和有机电子输送层的 3 层结构，或有机空穴输送层和发光层的 2 层结构，再在这些层的适当层间设置电子或空穴注入层及传输层的层叠体。

但是，有机 EL 元件如果在大气中暴露，就会受到水分、氧气等气体、使用环境中某种其它分子的影响而容易变差，特别是在有机 EL 元件的电极和有机功能层的界面上特性变差显著发生，致使亮度、色彩等发光特性下降的问题。

为了解决该问题，已知在玻璃等基板表面设置了由第 1 与第 2 显示电

极, 和这些显示电极之间夹持的有机化合物构成的 1 层以上有机功能层的有机 EL 元件后, 以覆盖有机 EL 元件及其周围基板表面的高分子化合物膜、覆盖该高分子化合物膜及其边缘部分与其周围的基板表面的无机障壁膜的方式依次层叠。此时, 高分子化合物膜可以使用由蒸镀聚合法将原料单体成膜的芳香族聚脲膜, 无机障壁膜可以使用氮化硅或氮氧化硅膜 (特许文献 1)。

特许文献 1: 特开 2004-281247 号公报 (参照段落序号 0012、0013 记载的内容)

## 发明内容

但是, 在使用由芳香族聚脲膜构成的高分子化合物膜时, 如在图 2 中所示, 有该芳香族聚脲膜吸收可见光区域 (350~830nm) 光中的 350~400 $\mu\text{m}$  波长区域的光、高分子化合物膜着色成为黄色的问题。另外, 在无机障壁膜使用氮化硅或氮氧化硅时, 因为这些氮化硅或氮氧化硅膜脆, 所以在由于某种原因从外部对有机 EL 显示面板施加外力时, 就有在无机障壁膜上产生龟裂、封闭性能下降的可能。

因此, 本发明的课题鉴于上述方面, 提供即使接收特定波长区域的光也能防止着色, 此外, 具有耐冲击性的有机 EL 显示面板。

为了解决上述课题, 本发明的有机电致发光显示面板具有由第 1 及第 2 显示电极以及这些显示电极之间夹持的有机化合物构成的 1 层以上有机功能层的有机 EL 元件, 和载持该有机 EL 元件的基板; 在所述有机 EL 元件及其周围基板表面覆盖高分子化合物膜, 和在该高分子化合物膜、其边缘部分及其周边基板表面覆盖无机障壁膜, 所述高分子化合物膜使用脂肪酸

聚脲膜。

如果根据本发明，因为高分子化合物膜使用脂肪酸聚脲膜，所以，即使特别接收 350~400 $\mu\text{m}$  波长区域的光，着色也被抑制，可以保持无色透明状态。

此时，上述脂肪酸聚脲膜如果由蒸镀聚合法将原料单体制成为成膜物，因为不使用溶剂而可以得到高纯度的高分子化合物膜。

上述原料单体，例如可以是含有脂肪族二胺单体和脂肪族二异氰酸酯单体的原料单体。

另外，上述无机障壁膜可以使用从  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  和 ITO 中选择的膜。如果这样，因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  和 ITO 的薄膜内部应力小、具有耐弯曲性（可挠性），所以，即使由于某种原因从外部向有机电致发光显示面板上施加外力时也可以吸收该外力，发挥高耐冲击性，其结果，可以抑制在无机障壁膜上产生龟裂、封闭性能下降的问题。另外，这些薄膜几乎不吸收 350~400 $\mu\text{m}$  波长区域的光，在由脂肪酸聚脲膜构成的高分子化合物膜上层叠，即使特别接收 350~400 $\mu\text{m}$  波长区域的光，着色也被抑制，可以保持无色透明状态。

此时，上述无机障壁膜如果由 EB 蒸镀法制成为成膜物，也可以以内部应力小的状态形成薄膜。

另外，如果交替多层地层叠上述高分子化合物膜和无机障壁膜，可以得到特别高的防湿性能。

根据以上说明，本发明的有机 EL 显示面板，即使接收特定波长区域的光，也能防止着色，此外，具有耐冲击性的效果。

## 具体实施方式

参照图 1 至图 3, 1 是本发明的有机 EL 显示面板。有机 EL 显示面板 1 具有从玻璃等无机物和高分子化合物等有机物选择的基板 11, 在该基板 11 表面形成有机 EL 元件 2。有机 EL 元件 2 由构成阳极的第 1 显示电极 21 和由有机化合物构成的 1 层以上的有机功能层 22、以及构成阴极的第 2 显示电极 23 依次层叠而构成, 成为以阳极和阴极夹持有有机功能层 22 的状态。

第 1 显示电极 21, 例如由 ITO 膜构成, 以 EB 蒸镀法、溅射法等公知的方法形成, 在光刻法工序形成为确定形状。有机功能层 22 具有公知的结构, 例如, 通过蒸镀法, 由铜酞菁组成的空穴注入层, 和由 TPD (三苯胺衍生物) 组成的空穴输送层、由 Alq<sub>3</sub> (铝螯合络合物) 组成的发光层、由 Li<sub>2</sub>O (氧化锂) 组成的电子注入层依次层叠而构成。第 2 显示电极 23, 例如由 Al 膜构成, 以 EB 蒸镀法、溅射法等公知的方法形成, 在光刻法工序形成为确定形状。

但是, 有机 EL 元件 2 如果在大气中暴露, 就会受到水分、氧气等气体、使用环境中其它某种分子的影响而容易变差, 特别是在有机 EL 元件 2 的显示电极 21、23 和有机功能层 22 的界面上特性显著变差, 亮度、色彩等发光特性下降。

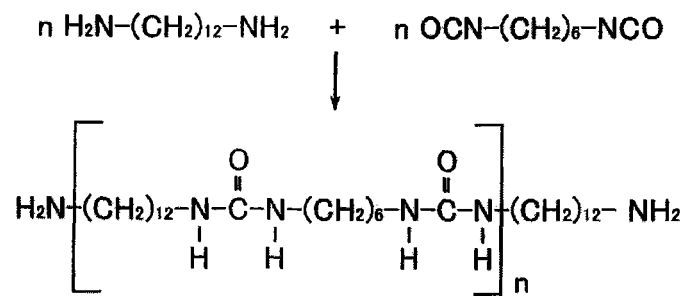
因此, 可以依次层叠覆盖有机 EL 元件 2 及其周围基板 3 表面的高分子化合物膜 3, 和覆盖该高分子化合物膜 3、其边缘部分及其周边基板 11 表面的无机障壁膜 4, 即使接收特定波长区域的光, 也可防止着色, 此外, 还必须具有耐冲击性。

在本实施形态中, 高分子化合物膜 3 使用脂肪酸聚脲膜。脂肪酸聚脲膜 3 由蒸镀聚合法将含有脂肪族二胺单体和脂肪族二异氰酸酯单体的原料

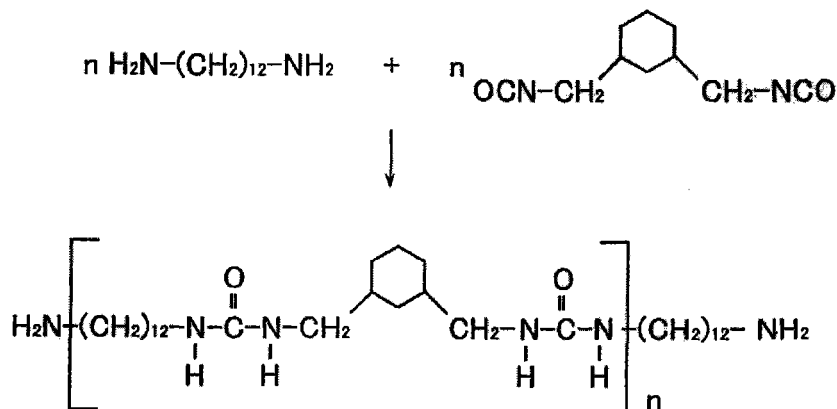
单体成膜，在该成膜时，使用设置确定开口的掩蔽物，在比含有像素和有机 EL 元件的显示区域更大的范围上形成。

即，在将真空舱内真空排气到确定压力后，将脂肪族二胺单体和脂肪族二异氰酸酯单体的各原料单体分别加热到确定温度，使之蒸发气化。接着，使之在基板 11 和有机 EL 元件 2 上接触、反应、堆积，使有机分子聚合。由此，如以下所示，覆盖有机 EL 元件 2 及其周围基板 11 表面地以确定厚度形成脂肪酸聚脲膜 3。此时，脂肪酸聚脲膜 3 的厚度没有特别限定，但为了缓和无机障壁膜 4 的应力，优选制成 300~1000nm 的范围。

[化 1]



[化 2]



脂肪族二胺单体可以列举如下：1, 12-二氨基十二烷、1, 10-二氨基癸烷、1, 8-二氨基辛烷、1, 6-二氨基己烷、1, 3-双（氨基甲基）环己烷等。另外，脂肪族二异氰酸酯单体可以列举如下：1, 3-双（异氰酸酯甲基）环己烷、环己烷二异氰酸酯等。

在脂肪酸聚脲膜 3 上形成的无机障壁膜 4 选自  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  和 ITO，该无机障壁膜 4 由 EB 蒸镀法形成。即，使用公知结构的 EB 蒸镀装置，将真空舱内真空排气到预定压力后，边在真空舱内导入氧气或氟气等反应性气体，边以电子束加热 Al 和 Zr 等金属，使之蒸发，在脂肪酸聚脲膜 3 上反应堆积，以覆盖脂肪酸聚脲膜 3、其边缘部分及其周边的基板 11 表面，形成所希望的薄膜。此时，无机障壁膜 4 的厚度没有特别限定，但如果考虑耐弯曲性和障壁性，优选为 50~200nm。如果这样，可以决定每个元素的蒸镀速度，变得容易控制薄膜的组成，没有如等离子体方式的损伤薄膜、使其特性变差的现象，此外，薄膜内部应力也可以变小。

此时，将高分子化合物膜 3 和无机障壁膜 4 制成交替层叠的多层结构，可以得到高防湿性能；另外，在无机障壁膜 4 形成前，也可以在有机 EL 元件 2 上，将脂肪酸聚脲膜 3 在真空和  $\text{N}_2$  等惰性气体中以不对有机功能层 22 造成损伤的预定温度进行退火处理，将膜中的气体排出。

如上所述，由形成脂肪酸聚脲膜 3 和无机障壁膜 4，即使特别接收 350~400 $\mu\text{m}$  波长区域的光，也可抑制着色，保持无色透明状态。另外，因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  和 ITO 薄膜的内部应力小、具有耐弯曲性，所以，即使由于某种原因从外部向有机 EL 显示面板 1 上施加外力时，也可以吸收该外力而发挥高耐冲击性，可以抑制在无机障壁膜 4 上产生龟裂、封闭性能下降的问

题。这些薄膜还几乎不吸收 350~400 $\mu\text{m}$  波长区域的光，通过层叠由脂肪酸聚脲膜 3 构成的脂肪酸聚脲膜 3，即使特别接收 350~400 $\mu\text{m}$  波长区域的光，也可以抑制着色，保持无色透明状态。

#### 实施例 1

基板使用厚 50 $\mu\text{m}$  的聚酯 (PET) 膜基板，在该膜基板上，原料单体分别使用 1, 12-二氨基十二烷和 1, 3-双 (氨基甲基) 环己烷，以蒸镀聚合法形成 1 $\mu\text{m}$  膜厚的第 1 脂肪族聚脲膜。接着，在该脂肪族聚脲膜上，由 EB 蒸镀法，以 0.1 $\mu\text{m}$  膜厚层叠  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的第 1 无机障壁膜。接着，在第 1 无机障壁膜上，以和上述同样的顺序、膜厚层叠第 2 脂肪族聚脲膜、第 2 无机障壁膜，再在第 2 无机障壁膜上，以和上述同样的膜厚层叠第 3 脂肪族聚脲膜 (5 层结构)，得到实施例 1 的试样 A。

另外，基板和上述同样地使用厚 50 $\mu\text{m}$  的聚酯 (PET) 膜基板，在该膜基板上，原料单体使用 1, 12-二氨基十二烷和 1, 3-双 (氨基甲基) 环己烷，以蒸镀聚合法形成 1 $\mu\text{m}$  膜厚的脂肪族聚脲膜。接着，在该脂肪族聚脲膜上，由 EB 蒸镀法、以 0.1 $\mu\text{m}$  膜厚层叠  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 层结构)，得到实施例 1 的试样 B。

#### (比较例 1)

基板使用厚 50 $\mu\text{m}$  的聚酯 (PET) 膜基板，在该膜基板上，原料单体分别使用 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 4, 4'-二氨基二苯基甲烷，以蒸镀聚合法形成 1 $\mu\text{m}$  膜厚的芳香族聚脲膜。接着，在该芳香族聚脲膜上，由反应性溅射法、以 0.1 $\mu\text{m}$  膜厚层叠氮化硅膜 (2 层结构)，得到比较例 1 的试样。

然后，对上述各试样由压力上升法 (《真空》 第 35 卷第 3 号 p317

(1992))测定水蒸汽透过率,在表 1 中将此时的水蒸汽透过率和聚酯(PET)膜基板的水蒸汽透过率一起表示。据此,则在试样 B 中达到  $0.1\text{g/m}^2\text{ day}$  的水蒸汽透过率,在制成为多层结构的试样 A 中,可以得到大于上述水蒸汽透过率测定界限的防湿性能。另外,在半径 30mm 圆筒上将实施例 1 的试样反复卷 20 次,以与上述同样的测定方法再次测定水蒸汽透过率,其透过率不变。由此判断,无机障壁膜具有高耐弯曲性、可以抑制封闭性能下降的问题。

[表 1]

	基板	试样 A	试样 B	比较例 1
水蒸汽透过率 ( $\text{g/m}^2\text{ day}$ )	30	$10^{-4}$ 以下	0.1	1

接着,以  $10\text{mW/cm}^2$  的紫外线强度在实施例 1 的试样 A、试样 B 和比较例 1 的试样各表面照射紫外线,测定波长 380nm 的光透过率。在表 2 中将此时的光透过率测定结果和照射紫外线前的各试样的透过率一起表示。据此,在比较例 1 的试样中,照射紫外线后的光透过率约下降 10%并变为黄色。相对于此,在试样 A 和试样 B 中,即使照射紫外线光透过率也不变,可以确认是无色透明状态。

[表 2]

	基板	试样 A	试样 B	比较例 1
光线透过率 (%)	93	92	93	90
紫外线照射后光线透过率 (%)	93	92	93	80

## 附图说明

图 1 是说明本发明的有机 EL 显示面板的剖面图。

图 2 是说明在先的有机 EL 元件着色的示意图。

### 符号说明

1 有机 EL 显示面板

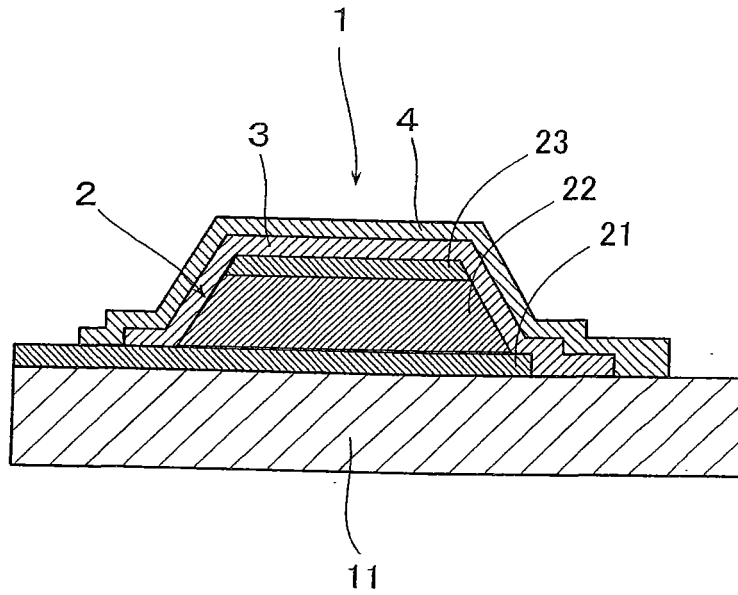
11 基板

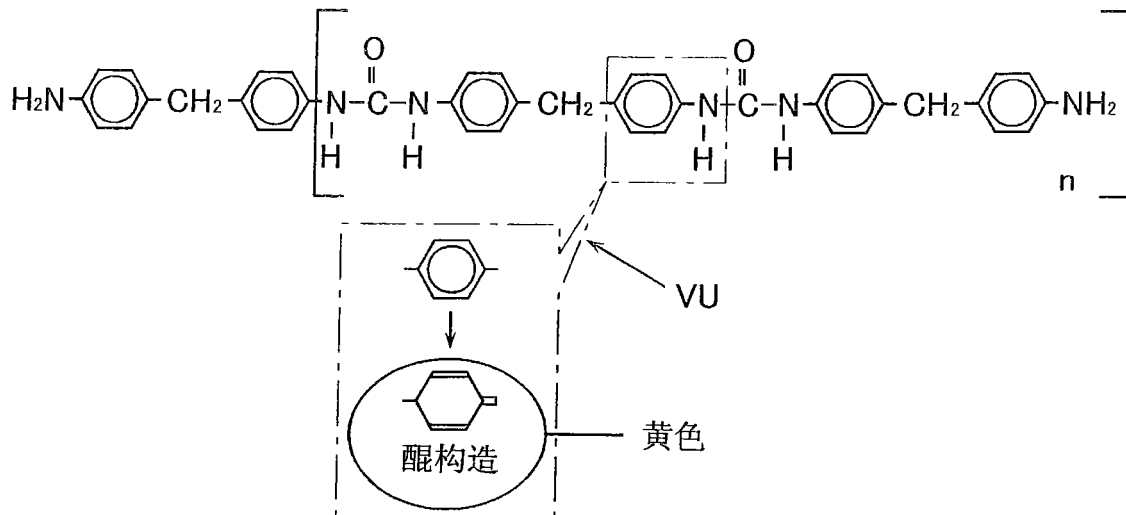
21、23 显示电极

22 有机功能层

3 高分子化合物膜

4 无机障壁膜





专利名称(译)	有机电致发光显示面板		
公开(公告)号	<a href="#">CN101300691A</a>	公开(公告)日	2008-11-05
申请号	CN200680039067.X	申请日	2006-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	日本真空技术株式会社		
申请(专利权)人(译)	株式会社爱发科		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社爱发科		
[标]发明人	高桥善和		
发明人	高桥善和		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5237 H01L51/5256		
代理人(译)	齐永红		
优先权	2005324348 2005-11-09 JP		
其他公开文献	CN100570922C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

在使用芳香族聚脲膜作为高分子化合物膜的以往的有机EL显示面板中，例如有吸收可见光区域光中350~400nm波长区域的光、高分子化合物膜着色为黄色的问题。本发明中，在基板(11)上，形成具有由第1及第2显示电极(21、23)和这些显示电极之间被夹持的有机化合物构成的1层以上有机功能层(22)的有机EL元件(2)，和覆盖有机EL元件及其周围基板表面的高分子化合物膜(3)，以及覆盖该高分子化合物膜、其边缘部分及其周边基板表面的无机障壁膜(4)。此时，高分子化合物膜使用脂肪酸聚脲膜。

