

(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2007-59311

(P2007-59311A)

(43) 公開日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	3K007
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-245728 (P2005-245728)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成17年8月26日 (2005.8.26)		コニカミノルタホールディングス株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
		(72) 発明者	高嶋 伸彦
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
			タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	村山 真昭
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
			タテクノロジーセンター株式会社内
		Fターム(参考)	3K007 AB11 AB12 AB13 BB01 DB03
			FA00 FA02 FA03

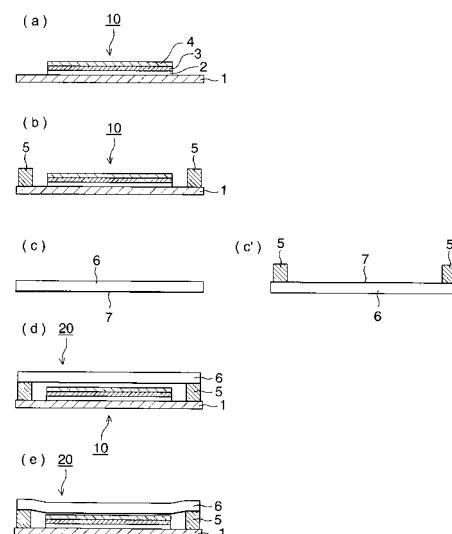
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンスパネルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明はガスバリア性の有するフィルムを用いた場合にかかる問題の無い厚みの薄い有機エレクトロルミネッセンスパネルを提供する。

【解決手段】 基板上に、第一画素電極と、該第一画素電極上に形成された発光層を含む1層以上の有機エレクトロルミネッセンス層と、第2画素電極と、を有する有機エレクトロルミネッセンス素子と、該基板上で該有機エレクトロルミネッセンス素子の外周部に枠状に接着材層を配置しバリア膜を有する可撓性フィルムを貼り合せて封止する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法において、雰囲気圧力が10Pa以上30000Pa以下の環境下で、該基板と該可撓性フィルムを接着材厚み1μm以上100μm以下の間隔が形成されるように貼り合せたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、第一画素電極と、該第一画素電極上に形成された発光層を含む 1 層以上の有機エレクトロルミネッセンス層と、第 2 画素電極と、を有する有機エレクトロルミネッセンス素子と、該基板上で該有機エレクトロルミネッセンス素子の外周部に枠状に接着材層を配置しバリア膜を有する可撓性フィルムを貼り合せて封止する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法において、雰囲気圧力が 10 Pa 以上 30000 Pa 以下の環境下で、該基板と該可撓性フィルムを接着材厚み 1 μ m 以上 100 μ m 以下の間隔が形成されるように貼り合せたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 2】

接着材が UV 硬化樹脂中に厚み調整の為のフィラーが混入され、硬化処理が UV 照射によるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 3】

接着剤が熱硬化樹脂中に厚み調整の為のフィラーが混入され、硬化処理が接着端部を加熱するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 4】

可撓性フィルムのバリア膜が無機膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 5】

可撓性フィルムの厚みは 30 ～ 200 μ m であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法により形成されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、特にバリア性を有するフィルムにて封止された有機エレクトロルミネッセンスパネル及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD) がある。ELD の構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、有機 EL 素子ともいう。) が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子 (エキシトン) を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出 (蛍光・燐光) を利用して発光する素子であり、数 V ～ 数十 V 程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】

しかしながら、実用化に向けた有機 EL 素子においては、その大きな問題の一つが、湿度や空気に接触したときの性能の劣化の問題であり、有機 EL 素子の高耐久化や長寿命化を達成する技術が強く望まれている。

【0004】

一般的には金属缶等で形成された封止キャップ缶を有機 EL 素子基板に接着材にて貼り

10

20

30

40

50

合せ封止する方法で形成された有機エレクトロルミネッセンスパネル（以下、有機ELパネルとも呼ぶ。）が提案されている（図2参照。）。これは、密閉封止空間を有し、封止空間内に不活性ガスを充填し、さらに吸湿材を配置したものである。この為、有機EL素子自体は薄いものであるにも拘わらず、封止部材の厚みと吸湿材を配置する為の空間の厚みを持つこととなり全体として厚みのある発光素子となっている。

【0005】

一方、薄いEL素子を形成させることが可能な、バリア性を有する封止フィルムを用いた有機エレクトロルミネッセンスパネルが提案されている（特許文献1参照。）。

【0006】

該特許文献1では、防湿性フィルムにて封止を行うことが提案されているが、フィルム封止では封止空間が大気圧のため、使用環境による温度変化や気圧変化により容積の膨張、収縮が起こり、これが繰り返されることにより接着材層にストレスが発生し、しいては亀裂や接着界面での剥離が発生し外部の酸素、水分が浸透し素子劣化を来すものであった。また、バリアフィルムが膨張、収縮を繰り返すことからバリア層へのクラックの発生の恐れを有するものであった。

【0007】

なお、該特許文献1においては、封止空間内の状態をコントロールすることに関しては特に言及されていない。

【0008】

一方、透湿性の小さい基板上に形成された有機EL素子の残りの面を接着樹脂で被覆して封止する構成が提案されている（特許文献2参照。）。この方法によれば封止空間が無いことで容積膨張影響は無いが、接着樹脂自体の素子への影響や樹脂硬化時の熱及び収縮等による影響で樹脂と電極の界面でストレスが生じ素子の破壊が起こる可能性を有するものであった。

【特許文献1】特開平11-162634号公報

【特許文献2】特開平5-18259号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明はガスバリア性の有するフィルムを用いた場合にかかる問題の無い厚みの薄い有機エレクトロルミネッセンスパネルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題は、以下の構成により解決することができた。

【0011】

（1）基板上に、第一画素電極と、該第一画素電極上に形成された発光層を含む1層以上の有機エレクトロルミネッセンス層と、第2画素電極と、を有する有機エレクトロルミネッセンス素子と、該基板上で該有機エレクトロルミネッセンス素子の外周部に枠状に接着材層を配置しバリア膜を有する可撓性フィルムを貼り合せて封止する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法において、雰囲気圧力が10Pa以上30000Pa以下の環境下で、該基板と該可撓性フィルムを接着材厚み1μm以上100μm以下の間隔が形成されるように貼り合せたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0012】

（2）接着材がUV硬化樹脂中に厚み調整の為のフィラーが混入され、硬化処理がUV照射によるものであることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0013】

（3）接着剤が熱硬化樹脂中に厚み調整の為のフィラーが混入され、硬化処理が接着端部を加熱するものであることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス

10

20

30

40

50

パネルの製造方法。

【0014】

(4) 可撓性フィルムのバリア膜が無機膜であることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0015】

(5) 可撓性フィルムの厚みは30～200 μm であることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0016】

(6) 前記1～5の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法により形成されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネル。

10

【0017】

本発明においては、接着材層の厚みのある特定の範囲とし、減圧下において封止することにより封止空間内の容積を最小限に抑えなおかつ、フィルムがダイヤフラムの役割をすることで外気に対応した圧力バランスをもって変形する為、外部からの湿気の浸入を抑えることおよびバリア劣化、接着材の亀裂の影響を抑えることが可能となる。

【0018】

また封止時の減圧度を規定することで、減圧度が低すぎる場合の外気環境によるフィルム膨張拡大の抑制や、減圧度が高すぎる場合素子への密着によるダメージ影響や、必要以上の減圧による外気との気圧差での水分浸入を抑えることが可能となる。

【発明の効果】

20

【0019】

本発明により、可撓性フィルムを用いた薄膜封止構造とすることによって、外気環境条件による影響が少なく長寿命で信頼性の高い有機ELパネルを作製することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の有機EL素子の構造を図をもって説明する。

【0021】

図1は、本発明の有機ELパネルの製造工程を示す。

【0022】

30

図1(a)は、支持基板1上に、第一画素電極2と、該第一画素電極2上に形成された発光層を含む1層以上の有機エレクトロルミネッセンス層3と、第二画素電極4と、を有する有機EL素子10を示す。図1(b)では、該支持基板1上で該有機EL素子の外周部に枠状に接着材層5を配置し、図1(c)の、バリア膜7を有する可撓性フィルム6を、図1(d)では、雰囲気圧力が10 Pa以上30000 Pa以下の環境下で、該基板と該可撓性フィルムを接着材厚み1 μm 以上100 μm 以下の間隔が形成されるように貼り合せ封止し、有機ELパネル20を得る。図1(e)は、大気圧下における有機ELパネル20の形状を示す。

【0023】

上述の様に、接着材層を最初に配置する面を有機エレクトロルミネッセンス素子の支持基板として形成する方法であっても、図1(c')に示すようにバリア膜を有する可撓性フィルムのバリア膜を有する面に接着材層5を配置し、有機エレクトロルミネッセンス素子10の支持基板1と接着する方法であってもよい。

40

【0024】

尚、図2は従来の金属缶による有機ELパネルを示す。有機EL素子10の周縁部に接着材層を形成し、金属缶により封止し、封止缶中には吸湿材が封入されている。

【0025】

以下、本発明の有機ELパネルを構成する有機EL素子について説明する。

【0026】

本発明に係る有機EL素子の第一画素電極と第二画素電極に挟まれた発光層を含む1層

50

以上の有機エレクトロルミネッセンス層の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0027】

(i) 発光層ユニット／電子輸送層
(ii) 正孔輸送層／発光層ユニット／電子輸送層
(iii) 正孔輸送層／発光層ユニット／正孔阻止層／電子輸送層
(iv) 正孔輸送層／発光層ユニット／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層
(v) 陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層ユニット／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層

ここで、発光層ユニットは、少なくとも1層の発光層を有し、複数の発光層を有する場合、各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。 10

【0028】

《発光層》

本発明に係る有機EL素子の発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

【0029】

発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。 20

【0030】

発光層の構成としてホスト化合物、発光ドーパント（発光ドーパント化合物ともいう）を含有し、ドーパントより発光させることが好ましい。

【0031】

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光ドーパントを複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

【0032】

発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもいい。 30

【0033】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。 40

【0034】

次に、有機EL素子に用いられる発光ドーパントについて説明する。 50

【0035】

発光ドーパントとしては、蛍光性化合物、燐光発光体（燐光性化合物、燐光発光性化合物等ともいう）を用いることができる。

【0036】

燐光発光体としては、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

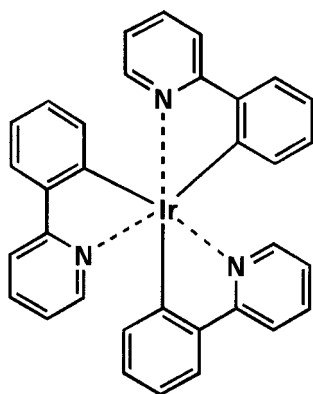
【0037】

以下に、燐光発光体として用いられる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。これらの化合物は、例えば、*Inorg. Chem.* 40巻, 1704～1711に記載の方法等により合成できる。

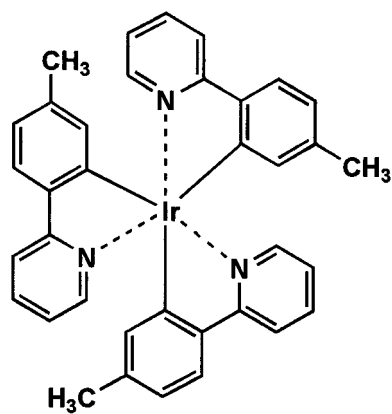
【0038】

【化 1】

Ir-1

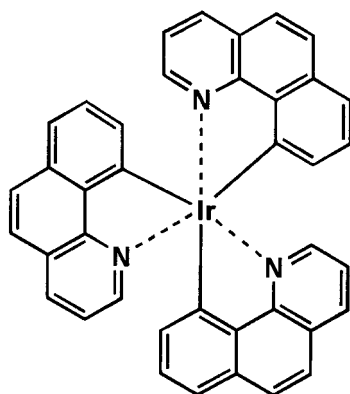


Ir-2

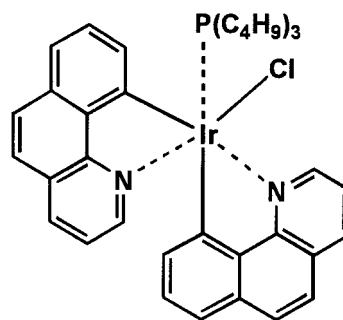


10

Ir-3

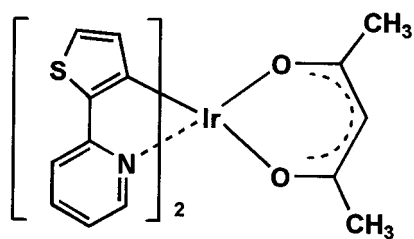


Ir-4

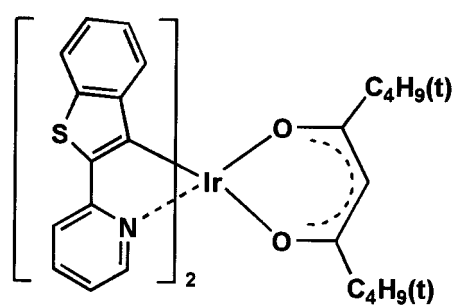


20

Ir-5



Ir-6



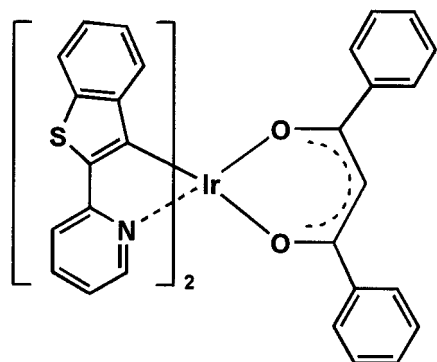
30

【0039】

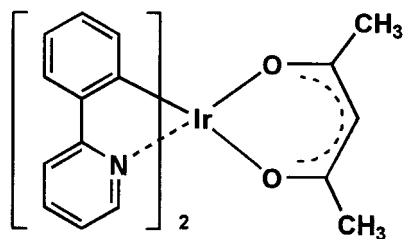
40

【化 2】

Ir-7

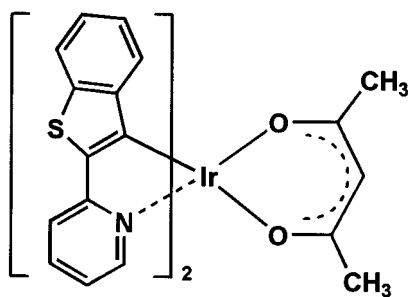


Ir-8

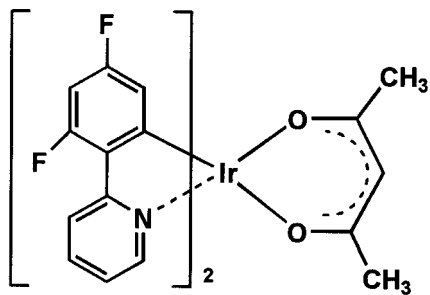


10

Ir-9

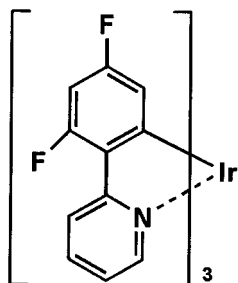


Ir-10

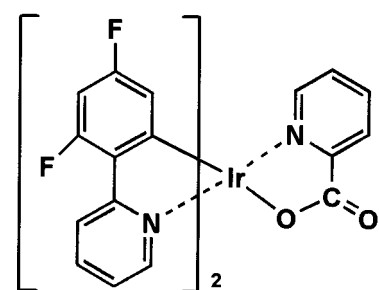


20

Ir-11

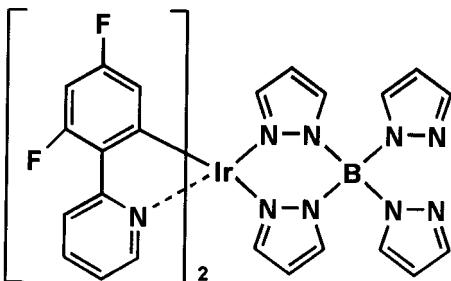


Ir-12

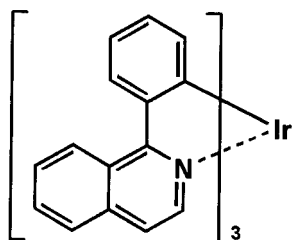


30

Ir-13



Ir-14

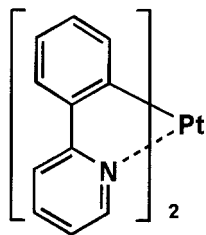


40

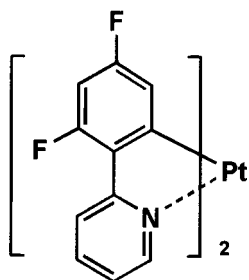
【0040】

【化 3】

Pt-1

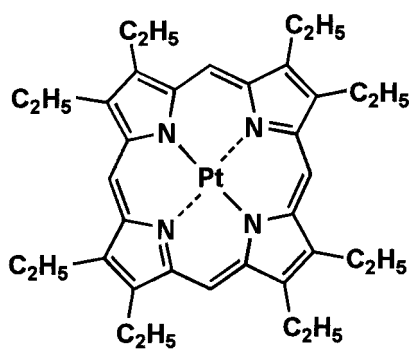


Pt-2



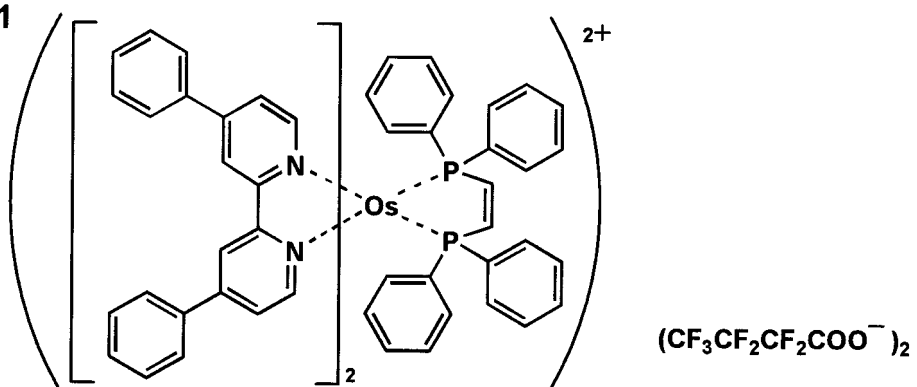
10

Pt-3



20

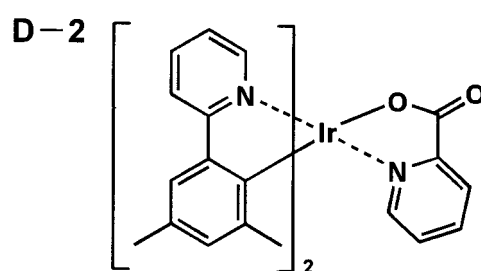
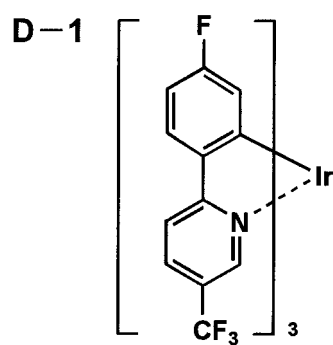
A-1



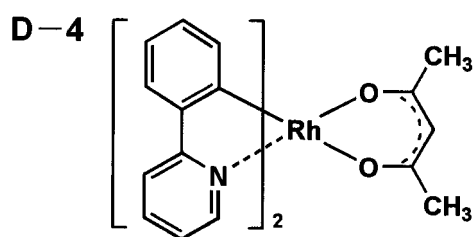
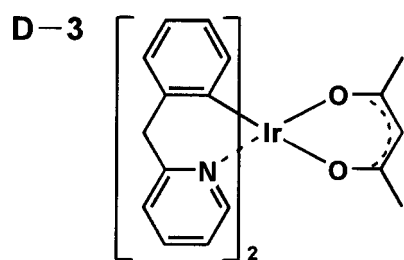
30

【 0 0 4 1 】

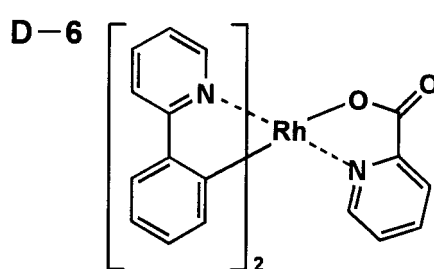
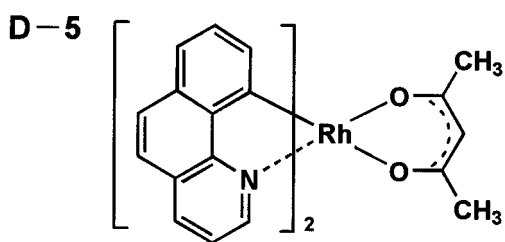
【化 4】



10



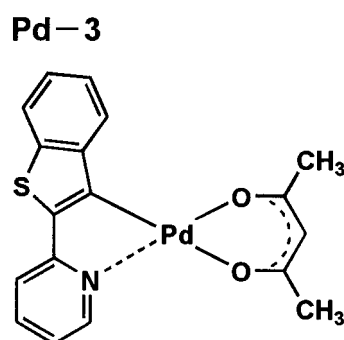
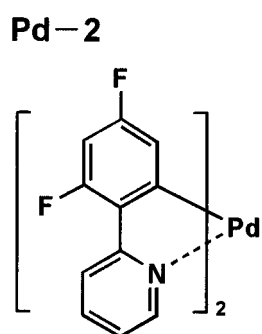
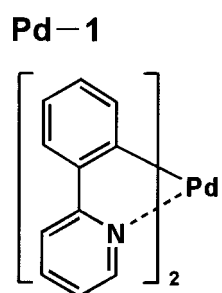
20



【 0 0 4 2 】

30

【化 5】

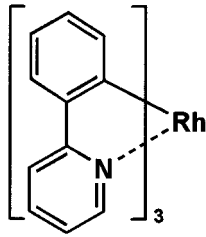


40

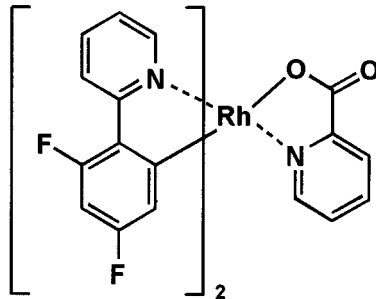
【 0 0 4 3 】

【化 6】

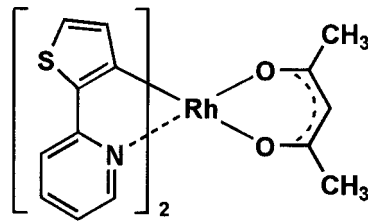
Rh-1



Rh-2



Rh-3



10

【0044】

蛍光発光体（蛍光性ドーパント）の代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフエン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

【0045】

また、従来公知のドーパントも本発明に用いることができ、例えば、国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、同2001-181616号公報、同2002-280179号公報、同2001-181617号公報、同2002-280180号公報、同2001-247859号公報、同2002-299060号公報、同2001-313178号公報、同2002-302671号公報、同2001-345183号公報、同2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、同2002-50484号公報、同2002-332292号公報、同2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、同2002-338588号公報、同2002-170684号公報、同2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、同2002-100476号公報、同2002-173674号公報、同2002-359082号公報、同2002-175884号公報、同2002-363552号公報、同2002-184582号公報、同2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、同2002-226495号公報、同2002-234894号公報、同2002-235076号公報、同2002-241751号公報、同2001-319779号公報、同2001-319780号公報、同2002-62824号公報、同2002-100474号公報、同2002-203679号公報、同2002-343572号公報、同2002-203678号公報等が挙げられる。

20

30

40

【0046】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0047】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

【0048】

50

陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平 9-45479 号公報、同 9-26006 2 号公報、同 8-288069 号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0049】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平 6-325871 号公報、同 9-17574 号公報、同 10-74586 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は 0.1 nm～5 μm の範囲が好ましい。

10

【0050】

《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記の如く、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平 11-204258 号公報、同 11-204359 号公報、及び「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 237 頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

【0051】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、正孔阻止層として用いることができる。

20

【0052】

有機 EL 素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

【0053】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。一般に、正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては好ましくは 3～100 nm であり、さらに好ましくは 5～30 nm である。

30

【0054】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

【0055】

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

40

【0056】

正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第 3 級アミン化合物を用いることが好ましい。

50

【0057】

芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-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); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された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(MTDATA)等が挙げられる。

【0058】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、*p*型-Si、*p*型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0059】

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような所謂、*p*型正孔輸送材料を用いることもできる。

【0060】

正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

【0061】

また、不純物をドーブした*p*性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0062】

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

【0063】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレ

10

20

30

40

50

ニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0064】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0065】

電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度、好ましくは5～200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

【0066】

また、不純物をドーブしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0067】

《支持基板》

本発明の有機EL素子に係る支持基板(以下、基体、基盤、基材、支持体等ともいう)としては、ガラス、石英等が好適に利用される。また0.3mm以上の剛性のある樹脂フィルムも利用可能である。

【0068】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートフタレート(TAC)、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトロン(商品名JSR社製)あるいはアペル(商品名三井化学社製)といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

【0069】

支持基板としてガラス基板を用いる場合は、0.3～1.0mm、好ましくは0.5～0.7mmの厚さの物が用いられる。

10

20

30

40

50

【0070】

樹脂フィルムを用いる場合には、その表面には後述する無機物、有機物のバリア膜を有し、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度が、 $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、酸素透過度が $10^{-3} \text{ ml/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度は $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。

【0071】

《バリア膜を有する可撓性フィルム》

バリア膜を有する可撓性フィルムとしては、前述の支持基板で示したと同様の樹脂フィルムを用いることができる。可撓性フィルムの膜厚は $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度の厚みを持つものであればよいが、 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0072】

可撓性フィルムの表面にはバリア性を付与する為、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されている必要があり、水蒸気透過度が $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、酸素透過度 $10^{-3} \text{ ml/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0073】

該バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素など素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素などを用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせ複合膜がより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

【0074】

該バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法などを用いることができる。

【0075】

《封止》

本発明に用いられる封止手段としては、バリア膜を有する可撓性フィルムと、支持基板とを接着剤で接着する方法である。

【0076】

バリア膜を有する可撓性フィルムは、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよい。

【0077】

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化および熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

【0078】

なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から 80°C までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0079】

本発明においては、この封止工程を雰囲気圧力が 10 Pa 以上 30000 Pa 以下の環境下で、該支持基板とバリア膜を有する可撓性フィルムを接着材厚み $1 \mu\text{m}$ 以上 100μ

10

20

30

40

50

m以下の間隔が形成されるように貼り合わせるものである。

【0080】

有機EL素子の外周部に枠状に接着材層を形成するため、用いられる接着材中には、フィラーが混入されていることが好ましい。フィラーとしては、ビーズ状、ファイバー状に加工されたガラス、石英やエポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂などの高分子からなる樹脂等が挙げられる。

【0081】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式製膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10～1000 nm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

【0082】

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～5 μm 、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0083】

また、陰極に上記金属を1～20 nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0084】

《有機EL素子の作製方法》

有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

【0085】

まず適当な支持基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を1 μm 以下、好ましくは10～200 nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法に

より形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層の有機化合物薄膜を形成させる。

【0086】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス（スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法）等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。さらに層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚0.1 nm～5 μm、好ましくは5～200 nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μm以下好ましくは50～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0087】

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の液晶表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2～40 V程度を印加すると、発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0088】

得られた有機EL素子を用いて、本発明の有機ELパネルとすることができる。

【0089】

《用途》

本発明の有機ELパネルは、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に、カラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

【0090】

カラーフィルターと組み合わせてディスプレイのバックライトとして用いる場合には、輝度をさらに高めるため、前記の集光シートと組み合わせて用いるのが好ましい。

【実施例】

【0091】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0092】

実施例1

《有機EL素子の作製》

陽極としてガラス上にITOを150 nm成膜した基板（NHテクノグラス社製：NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をisopropanolで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0093】

この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ポートに、α-NPD、CBP、Ir-1、BCP、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置（第1真空槽）に取付けた。

10

20

30

40

50

【0094】

さらにタンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

【0095】

まず、第1真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で透明支持基板に膜厚 25 nm の厚さになるように蒸着し、正孔注入／輸送層を設けた。

【0096】

さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-1の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-1の蒸着速度が $100:7$ 10
になるように調節し膜厚 30 nm の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

【0097】

ついで、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で厚さ 10 nm の正孔阻止層電子輸送層を設けた。更に、 Alq_3 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 40 nm の電子輸送層電子注入層を設けた。

【0098】

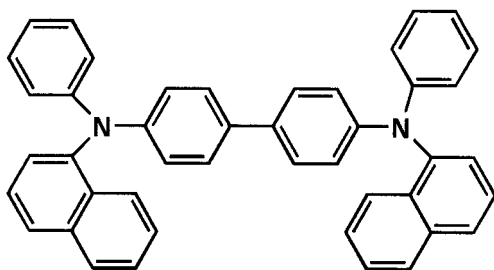
次に、前記の如く電子輸送層電子注入層まで製膜した素子を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度 $0.01 \text{ nm/秒} \sim 0.02 \text{ nm/秒}$ で膜厚 0.5 nm の陰極バッファ層を 20
設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度 $1 \text{ nm/秒} \sim 2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 150 nm の陰極をつけ、有機EL素子（図1（a）参照。）を得た。

【0099】

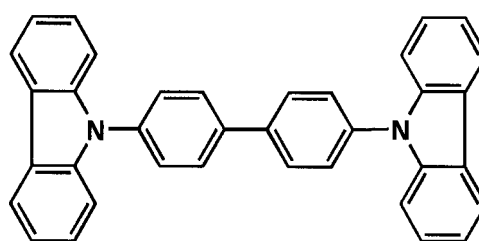
用いた化合物の構造式を下記に示す。

【0100】

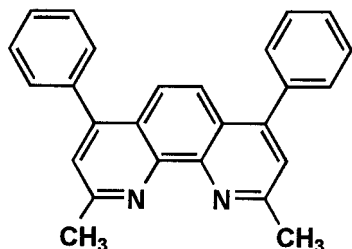
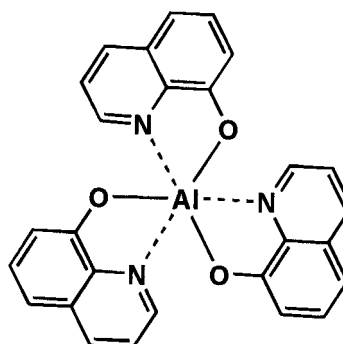
【化7】

 α -NPD

CBP



BCP

 Alq_3 

【0101】

さらにこの有機EL素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下（純度 99.999% 以上の高純度窒素ガス下）へ移した。

【0102】

《封止作業》

〈バリア膜を有する可撓性フィルムの作製〉

基材として、表1に記載の膜厚を有するポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人・デュポン社製フィルム、以下、PETと略記する）上に、大気圧プラズマ放電処理装置によりSiO₂の無機膜を主構成とするガスバリア膜を形成し、水蒸気透過度0.01 g/m²/day以下の高ガスバリア性フィルムを作製した。

【0103】

〈接着剤の塗布〉

窒素雰囲気下で前記バリア膜を有する可撓性フィルムのバリア膜面上にディスペンサ（武蔵エンジニアリング製）にてUV硬化性のエポキシ樹脂（ナガセケムテックス（株）製UVレジン XNR5516）を有機EL素子の外周部に位置する部分に枠状に接着剤の塗布を行った（図1（c'）参照。）。 10

【0104】

〈貼り合せ〉

前記接着剤の塗布されたバリア膜を有する可撓性フィルムに対向する様にガラス上に形成された有機EL素子面をバリアフィルム側に向け、位置合わせを行い、周囲を所望圧力まで減圧を行った。減圧後、ガスバリア性の有する樹脂フィルムを圧着させ貼り合せを行い、発光部分はマスクで覆い、UVランプにて陽極側から接着剤へ照射を行い接着剤の硬化を実施した（図1（d）参照）。 20

【0105】

接着剤のエポキシ樹脂は熱硬化型であっても良い。その場合は、貼り合せ時に加熱圧着を行う。また、封止接着材はスクリーン印刷等で形成しても良い。

【0106】

評価

温度25℃にて減圧環境33330Paに24時間保存後、加速劣化条件下（60℃90%RH、250時間）で保存後のダークスポット等の未発光部を除く発光部の面積を初期発光面積との比率で表記した。

【0107】

◎：100～95%以上

○：95%未満～90%以上

△：90%未満～85%以上

×：85%未満

【0108】

【表 1】

No.	圧力 (Pa)	接着剤厚み (μm)	可撓性フィルム厚み (μm)	評価	備 考
1	1	10	125	$\triangle$	比 較
2	10	10	125	$\bigcirc$	本発明
3	30000	10	125	$\bigcirc$	本発明
4	40000	10	125	$\triangle$	比 較
5	101325	10	125	$\times$	比 較
6	100	0.5	125	$\triangle$	比 較
7	100	1	125	$\bigcirc$	本発明
8	100	100	125	$\odot$	本発明
9	100	150	125	$\triangle$	比 較
10	100	10	20	$\bigcirc$	本発明
11	100	10	30	$\odot$	本発明
12	100	10	200	$\odot$	本発明
13	100	10	300	$\bigcirc$	本発明

10

20

【0109】

表1の結果から分かるように、封止時の環境圧力は本発明の範囲内にあることが、また、接着材層の厚さも本発明の範囲内とすることにより、加速劣化条件下での保存性がよいことが分かる。可撓性フィルムの膜厚は30～200 μm の範囲が好ましいことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】本発明の有機ELパネルの製造工程を示す図である。

【図2】従来の金属缶封止型の有機ELパネルを示す。

30

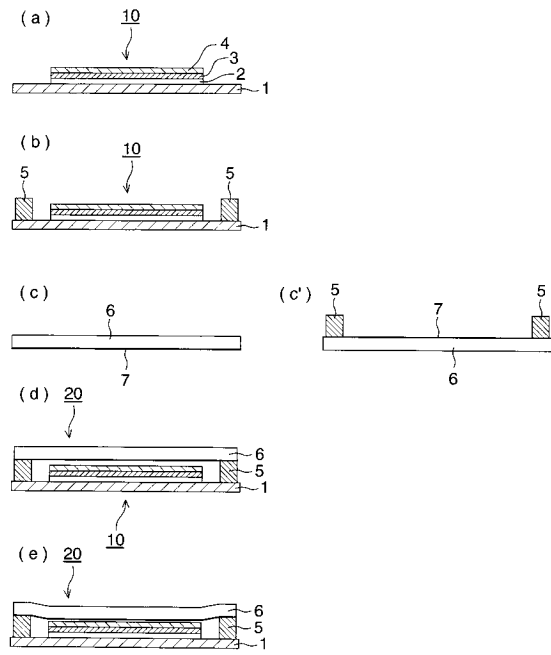
【符号の説明】

【0111】

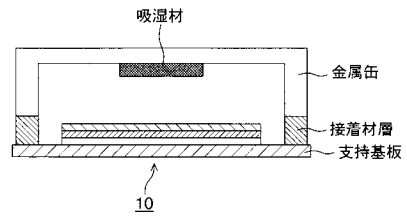
- 1 支持基板
- 2 第一画素電極
- 3 有機エレクトロルミネッセンス層
- 4 第二画素電極
- 5 接着材層
- 6 可撓性フィルム
- 7 バリア膜
- 10 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 20 有機エレクトロルミネッセンスパネル

40

【図 1】



【図 2】



专利名称(译)	有机电致发光面板及其制造方法		
公开(公告)号	JP2007059311A	公开(公告)日	2007-03-08
申请号	JP2005245728	申请日	2005-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	高嶋伸彦 村山真昭		
发明人	高嶋 伸彦 村山 真昭		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/04 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/04 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB12 3K007/AB13 3K007/BB01 3K007/DB03 3K007/FA00 3K007/FA02 3K007/FA03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC23 3K107/CC43 3K107/EE45 3K107/EE46 3K107/EE48 3K107/EE55 3K107/FF15 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供厚度小的有机电致发光面板，当使用具有阻气性的膜时，该电致发光面板不存在这样的问题。一种有机电致发光器件，其具有第一像素电极，一个或多个有机电致发光层，所述一个或多个有机电致发光层包括在第一像素电极上形成的发光层以及在基板上的第二像素电极。以及一种有机电致发光面板的制造方法，其中，在基板上的有机电致发光元件的外周部上配置有具有阻隔膜的挠性膜和具有阻隔膜的挠性膜，以粘接并密封大气压，在10 Pa以上且30,000 Pa以下的环境中，将基板和柔性膜彼此粘合，从而形成1μm以上且100μm以下的粘合材料厚度的间隔，以及有机电致发光面板的制造方法。[选型图]图1

