

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4846126号  
(P4846126)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

(51) Int.Cl.		F I
H05B 33/02	(2006.01)	H05B 33/02
C08K 3/00	(2006.01)	C08K 3/00
C08L 67/00	(2006.01)	C08L 67/00
C08L 69/00	(2006.01)	C08L 69/00
C08L 83/00	(2006.01)	C08L 83/00

請求項の数 15 外国語出願 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-175074 (P2001-175074)  
 (22) 出願日 平成13年6月11日(2001.6.11)  
 (65) 公開番号 特開2002-56970 (P2002-56970A)  
 (43) 公開日 平成14年2月22日(2002.2.22)  
 審査請求日 平成20年6月6日(2008.6.6)  
 (31) 優先権主張番号 09/592076  
 (32) 優先日 平成12年6月12日(2000.6.12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ステネ  
 クタデイ、リバーロード、1番  
 (74) 代理人 100137545  
 弁理士 荒川 聡志  
 (72) 発明者 アニル・ラジ・ドゥガル  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ  
 ユナ、アルゴンクウィン・ロード、232  
 2番

審査官 濱野 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子のような水及び／又は酸素に敏感な素子のための、遮蔽性の改善されたプラスチック基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機発光素子(100)であって、  
 第一の導体(110)と、  
 第一の導体上に位置し、固有波長の光を放つ有機発光層(120)と、  
 有機発光層上に位置する第二の導体(115)と、  
 上記導体の少なくとも一方の上の透明又は実質的に透明なポリマー基板(105)とを  
 含んでいて、上記ポリマー基板が所望の動作期間にわたり酸素及び水による損傷から有機  
 発光層(120)を保護するのに有効な量でゲッタ物質の分散粒子(107)を含んでお  
 り、該ゲッタ物質がポリマー基板(105)の透明性又は実質的透明性を維持すべく有機  
 発光層の発する光の固有波長よりも小さい粒度を有するアルカリ土類金属の酸化物、硫酸  
 塩、ハロゲン化物又は過塩素酸塩或いはTi、Mg、Ba及びCaの少なくともいずれか  
 からなる、有機発光素子。

【請求項 2】

前記ゲッタ粒子(107)が200ナノメートル未満の粒径を有する、請求項1記載の  
 素子。

【請求項 3】

前記ゲッタ粒子(107)が、BaO、SrO、CaO又はMgOからなる、請求項1  
 又は請求項2記載の素子。

【請求項 4】

前記ポリマー基板(105)が熱可塑性材料からなる、請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の素子。

【請求項5】

前記導体(110, 115)の両方の上に透明又は実質的に透明なポリマー基板(105)を含む、請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の素子。

【請求項6】

前記透明又は実質的に透明なポリマー基板(105)が前記導体の一方(110)の上に設けられており、他方の導体(115)の上に透明でも実質的に透明でもない第二のポリマー基板(105B)でゲッタ粒子(107)を含有する第二のポリマー基板(105b)が設けられている、請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の素子。

10

【請求項7】

前記透明又は実質的に透明なポリマー基板(105)の上に遮蔽層(130)をさらに含む、請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の素子。

【請求項8】

ゲッタ粒子(107)を含む透明又は実質的に透明な第二のポリマー基板(105)を含んでいて、透明又は実質的に透明な第二のポリマー基板(105)の上に遮蔽層(130)をさらに含んでいる、請求項7記載の素子。

【請求項9】

前記遮蔽層(130)が $SiO_2$ 又は $Si_3N_4$ からなる、請求項7又は請求項8記載の素子。

20

【請求項10】

有機発光層(120)を有し、水及び/又は酸素に敏感な素子(100)を保護する方法であって、当該方法が、素子(100)の少なくとも一方の面に、透明又は実質的に透明なポリマーと該透明ポリマー中に分散したゲッタ粒子(107)とからなるポリマー基板層(105)を積層してシールを形成することを含んでおり、ゲッタ粒子(107)が所望の動作期間にわたり酸素及び水による損傷から素子を保護するのに有効な量で存在し、かつゲッタ粒子(107)が有機発光層(120)の発する光の固有波長よりも小さい粒度を有するアルカリ土類金属の酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物又は過塩素酸塩或いはTi、Mg、Ba及びCaの少なくともいずれかからなることを特徴とする、方法。

【請求項11】

前記素子(100)が2つの導体(110, 115)の間に配設された有機発光層(120)を有しており、当該方法が、上記2つの導体(110, 115)の両方の上に、ゲッタ粒子(107)を含む透明又は実質的に透明なポリマー基板層(105)を積層する工程を含む、請求項10記載の方法。

30

【請求項12】

前記素子(100)が2つの導体(110, 115)の間に配設された有機発光層(120)を有しており、当該方法が、上記2つの導体の一方(110)にゲッタ粒子(107)を含む透明又は実質的に透明なポリマー基板層(105)を積層し、他方の導体(115)に、ゲッタ粒子(107)を含む透明でも実質的に透明でもないポリマー基板層(105B)を積層することを含み、請求項10記載の方法。

40

【請求項13】

前記透明又は実質的に透明なポリマー基板層(105)に $SiO_2$ 又は $Si_3N_4$ からなる遮蔽層(130)を積層する工程をさらに含む、請求項10乃至請求項12のいずれか1項記載の方法。

【請求項14】

前記遮蔽層が蒸着によって積層される、請求項13記載の方法。

【請求項15】

透明又は実質的に透明な第二のポリマー基板(105B)を積層するとともに、第二のポリマー基板(105B)に遮蔽層(130)を積層する工程をさらに含む、請求項10記載の方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子のような水及び/又は酸素に敏感な素子に関する。さらに具体的には、本発明は有機エレクトロルミネセンスディスプレイ素子用の、遮蔽性の改善された基板に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

有機発光素子(OLED)は、通例、ガラスやシリコンのような基板上に形成された積層体からなる。有機発光固体の発光層と任意にはその隣接半導体層が陰極と陽極の間に挟まれる。半導体層は正孔注入層でも電子注入層でもよい。発光層は多数の蛍光性有機固体のいずれから選択し得る。発光層は複数の二次層からなるものでも単一の混合層からなるものでもよい。

10

## 【0003】

陽極と陰極の間に電位差を印加すると、電子が陰極から任意要素の電子注入層に移動して最終的には有機物質の層に入る。同時に、正孔が陽極から任意要素の正孔注入層に移動して最終的には同じ有機発光層に入る。有機物質の層中で正孔と電子が出会うと、結合して光子を生じる。光子の波長は、光子が発生する有機物質の性質に依存する。OLEDから放出される光の色は、有機物質の選択、ドーパントの選択その他当技術分野で公知の技術で制御できる。各種OLEDから放出された光を混合すれば、様々な色の光を生み出すことができる。例えば、青色、赤色及び緑色の光を混合すれば白色光を生じさせることができる。

20

## 【0004】

典型的なOLEDでは、放出された光が通過できるように陽極と陰極のいずれかは透明である。光をOLEDの両側から発することが望まれる場合には、陽極と陰極を共に透明にできる。

## 【0005】

米国特許第5962962号には、基本的な有機発光素子が記載されている。OLEDは陽極、有機発光層及び陰極が順次積層された構成であり、有機発光層は陽極と陰極の間に挟まれている。一般に、陽極と陰極の間を流れる電流は有機発光層の様々な点を通して、それを発光させる。光を発する側の表面に位置する電極は透明又は半透明フィルムからなる。他方の電極は特殊な金属薄膜で形成され、金属でも合金でもよい。

30

## 【0006】

OLEDは通例、低い活性化電圧(約5ボルト)、薄い発光層で形成したときの高速応答、注入電流に比例した高い輝度、自己発光による高度の可視性、優れた耐衝撃性、及び固体素子の使用時の取扱いの容易さを始めとして多数の有益な特性を有する。OLEDは、テレビジョン、グラフィックディスプレイ装置、デジタル印刷及び照明に実用性を有する。OLEDの開発は今日までに多大な進展を遂げたが、課題は依然として存在する。例えば、OLEDはその長期安定性に関連した課題に今なお直面している。特に、動作中に有機フィルム層が素子の発光特性に悪影響を及ぼすような再結晶その他の構造変化を受けることがある。

40

## 【0007】

有機発光素子の用途の拡大を妨げる要因の一つは、素子及び時として電極を構成する有機高分子又は低分子材料が環境に敏感なことである。特に、素子性能が水及び酸素の存在下で低下することはよく知られている。従来のOLEDを大気に暴露すると、寿命が短くなる。発光層中の有機物質は水蒸気及び/又は酸素と反応する。蒸着フィルムでは5000~35000時間の寿命、ポリマーでは5000時間を超える寿命が得られている。しかし、これらは通例水蒸気も酸素も存在しない室温動作について報告された値である。これらの条件外での動作に関連した寿命は大幅に短いのが通例である。

## 【0008】

50

こうした故障の傾向は、可撓性プラスチック基板を有機エレクトロルミネセンス素子に使用を妨げる要因となっていた。プラスチックは概して水及び酸素に対する透過性が極めて高いからである。そのため、機械的柔軟性をもつ有機エレクトロルミネセンス素子は実用化されていなかった。

【0009】

劣化を防ぐための幾つかの試みは、素子の発光時の発熱を除去することに集中していた。例えば、特開平4-363890号公報には、液状フッ化炭化水素の不活性液体化合物中に有機発光素子を保持する方法が開示されている。別の取り組みでは、劣化の原因の一つである水分を除去することに向けられてきた。特開平5-41281号公報には、液状フッ化炭化水素（具体的には上記の特開平4-363890号公報に開示された液状フッ化炭化水素と同じ）に合成ゼオライトのような脱水剤を配合して調製した不活性液体化合物中に有機発光素子を保持する方法が開示されている。さらに、特開平5-114486号公報には、陽極と陰極の少なくとも一方にフルオロカーボン油（具体的には、上記の特開平4-363890号公報に開示された液状フッ化炭化水素に含まれるもの）を封入した放熱層を設け、かかる放熱層を通して発光時に発生した熱を放射して素子の発光寿命を延ばす方法が開示されている。しかし、この方法は難しい追加製造工程を要する。

10

【0010】

水及び/又は酸素の拡散に対する遮蔽層を与えるため、各種無機層でプラスチックを被覆することが試みられてきた。機械的柔軟性の可能性を保持したプラスチック基板を得るため、主な努力はプラスチック上にSiO<sub>2</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のような無機皮膜を設けるものであった。しかし、現在まで、発光素子の劣化を防ぐための適切な系は発見されていない。その理由は、無機皮膜中のピンホールのような欠陥のためである。こうした欠陥は水及び/又は酸素に侵入経路を与える。なお、欠陥のない無機皮膜を設けることができたとしても、プラスチックと無機皮膜とでは熱膨張率に大きな違いがあるため、熱サイクル中に亀裂などの欠陥が多々生じる。

20

【0011】

最近、プラスチック基板を用いない剛性素子には、活性有機エレクトロルミネセンス素子領域への水及び酸素の拡散を抑制するための数多くの設計が用いられている。一つの方法は、ガラス基板上で素子を製造し、それを別のスライドガラスで挟むというものである。この設計では、ガラスは水及び酸素に対して優れた遮蔽性を有するため、この設計の弱点はガラス基板とスライドガラスの接合に用いた材料にある。米国特許第5882761号に記載された別の方法は、ガラス基板上で素子を製造し、吸湿剤/乾燥剤を満たした気密室内に素子全体を収容するというものである。米国特許第5962962号に記載された別の方法は、不活性液体遮蔽層中に素子を収容するというものである。

30

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

有機発光素子からの光の透過を妨げることなく、水及び酸素の浸透によるOLEDの早期劣化を防ぐことのできる遮蔽性の改善されたOLED用基板を提供できれば望ましい。また、柔軟性を持ったかかる素子を提供することも望ましい。

【0013】

【課題を解決するための手段】

有機発光素子のように水及び/又は酸素に敏感な素子のための、耐水性及び/又は耐酸素性の向上したプラスチック基板について開示する。当該プラスチック基板は、粒度が有機発光素子の発する光の固有波長よりも小さくて基板の実質的透明性を維持するのに十分小さい（必須ではないが概して100ナノメートル（nm）未満の粒度）ゲッタ物質の粒子を充填した透明又は実質的に透明なポリマーからなる。

40

【0014】

また、水及び/又は酸素に敏感な素子を保護する方法についても開示する。当該方法は、素子の少なくとも一方の面に、透明ポリマー又は実質的に透明なポリマーと該透明ポリマー中に分散したゲッタ粒子とからなる基板層を積層してシールを形成することを含むが、

50

ゲッタ粒子の粒度は有機発光素子の発する光の固有波長よりも小さくて基板の実質的透明性を維持するのに十分小さい(必須ではないが概して100nm未満の粒度)。

【0015】

【発明の実施の形態】

好ましい実施形態に関する以下の詳細な説明を添付図面と併せて参照することで、本発明の特徴及び利点についての理解を深めることができよう。なお、添付の図面において、類似構成要素は同一符号を用いて示した。

【0016】

水及び/又は酸素に敏感な素子(特に有機発光素子)のための、耐水性及び/又は耐酸素性の向上したプラスチック基板について開示する。なお、好ましい実施形態の説明は有機発光素子に関するものであるが、本発明は水及び/又は酸素に敏感なあらゆる素子(特に発光素子)に実際に適用できる。

【0017】

「有機発光素子」とは、陽極と陰極の間に有機発光層を挟んでなる素子を意味する。通例、有機発光層は電流を流すと発光する電界発光有機固体からなる。当技術分野ではかかる物質は多数知られており、本発明は特定のものに限定されない。

【0018】

一般に、有機発光素子は陰極と陽極のような2つの電極の間に有機発光層を配置してなるルミネセンスディスプレイとして提供される。陽極及び陰極が有機発光層に電荷キャリア(すなわち、正孔及び電子)を注入すると、それらは再結合して励起分子又は励起子を生じ、かかる分子又は励起子が消滅する時に光を放つ。かかる分子によって放出される光の色は、分子又は励起子の励起状態と基底状態とのエネルギー差に依存する。通例、印加電圧は約3~10ボルトであるが、30ボルトもしくはそれ以上に達することもあり、外部量子効率(放出光子/注入電子)は0.01~5%であるが、10%、20%、30%もしくはそれ以上に達する可能性もある。有機発光層は通例約50~500ナノメートルの厚さを有し、各電極は通例約100~1000ナノメートルの厚さを有する。

【0019】

陰極は、一般に、比較的低い電圧で陰極から電子が放出されるように仕事関数の小さい材料からなる。陰極は、例えば、カルシウム或いは金、インジウム、マンガン、スズ、鉛、アルミニウム、銀、マグネシウム又はマグネシウム/銀合金のような金属からなるものでよい。別法として、陰極は電子注入を高めるため二層で構成することもできる。具体例には、LiFの薄い内層の上にそれより厚いアルミニウム又は銀の外層を設けたもの、或いはカルシウムの薄い内層の上にそれより厚いアルミニウム又は銀の外層を設けたものがある。

【0020】

陽極は通例仕事関数の大きい材料からなる。陽極は、有機発光層中で生じた光がルミネセンスディスプレイの外部に放出されるように透明であるのが好ましい。陽極は、例えば、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、ニッケル又は金からなるものでよい。電極は、真空蒸着やスパッタリングなどの慣用の蒸着技術で形成し得る。

【0021】

本発明の実施形態では、様々な有機発光層を使用できる。一実施形態では、有機発光層は単一層からなる。有機発光層は、例えば、ルミネセンスを示す共役ポリマー、電子輸送分子と発光材料をドーブした正孔輸送ポリマー、又は正孔輸送分子と発光材料をドーブした不活性ポリマーでよい。有機発光層は発光性有機低分子の非晶質膜からなるものでもよく、かかる非晶質膜には他の発光性分子をドーブし得る。

【0022】

別法として、有機発光層は正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送及びルミネセンスの機能を果たす2以上の二次層からなるものでもよい。機能素子を得るのに必要とされるのは発光層だけである。ただし、二次層を追加すると一般に正孔と電子の再結合による発光効率が高まる。そこで、有機発光層は、正孔注入用二次層、正孔輸送用二次層、発光用二

10

20

30

40

50

次層及び電子注入用二次層を含む1～4層の二次層を含み得る。また、1以上の二次層は正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送及びルミネセンスなどの2以上の機能を果たす材料を含み得る。

【0023】

以下、有機発光層が単一層からなる実施形態について説明する。

【0024】

第一の実施形態では、有機発光層は共役ポリマーからなる。「共役ポリマー」という用語は、ポリマー主鎖に沿った非局在化電子系を含むポリマーを意味する。非局在化電子系はポリマーに半導性を与え、ポリマー主鎖に沿って高い移動度をもった正及び負電荷キャリアを担持する能力を与える。ポリマー膜の外来電荷キャリア濃度は十分低く、電極間に電界を印加するとポリマーに電荷キャリアが注入され、ポリマーから光を発する。共役ポリマーについては、例えば、R. H. Friend, Journal of Molecular Electronics, 4 (1988) 37-46で議論されている。

10

【0025】

電圧の印加により発光する共役ポリマーの一例は、PPV(ポリ(p-フェニレンビニレン))である。PPVは約500～690ナノメートルのスペクトル域の光を放つとともに、良好な耐熱亀裂性及び耐応力亀裂性を有する。適当なPPVフィルムは通例約100～1000ナノメートルの厚さを有する。PPVフィルムは、PPV前駆体のメタノール溶液を基材にスピコートし、真空炉で加熱することにより形成できる。

20

【0026】

PPVの発光特性を保持しつつPPVに様々な改変を施すことができる。例えば、PPVのフェニレン環は所望に応じてアルキル、アルコキシ、ハロゲン及びニトロから独立に選択される1以上の置換基を有していてもよい。本発明の実施形態では、PPVから誘導されるその他の共役ポリマーを使用してもよい。かかるPPV誘導体の例としては、(1)フェニレン環を縮合環系で置き換える(例えば、フェニレン環をアントラセンやナフタレン環系で置き換える)ことにより誘導されるポリマー(これらの代替環系もフェニレン環について上記で説明した種類の1以上の置換基を有し得る)、(2)フェニレン環をフラン環などの複素環系で置き換えることにより誘導されるポリマー(かかるフラン環もフェニレン環について上記で説明した種類の1以上の置換基を有し得る)、及び(3)各フェニレン環その他の環系に結合したビニレン基の数を増加させることにより誘導されるポリマーが挙げられる。上述の誘導体は様々なエネルギーギャップを有するので、所望の色範囲の光を放つ有機発光層の形成に際して選択肢が広がる。発光性共役ポリマーについてのさらに詳しい情報は米国特許第5247190号に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

30

【0027】

その他の適当な共役ポリマーの例としては、2,7-置換-9-置換フルオレン類、9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーのようなポリフルオレン類がある。かかるフルオレン類、オリゴマー及びポリマーの9位は、2つのヒドロカルビル基(任意には硫黄、窒素、酸素、リン又はケイ素の1以上のヘテロ原子を有していてもよい);フルオレン環上の9位炭素と共に形成されたC<sub>5-20</sub>環構造、又は9位炭素と共に形成され、硫黄、窒素又は酸素の1以上のヘテロ原子を含むC<sub>4-20</sub>環構造;或いはヒドロカルビリデン基で置換されている。一実施形態では、フルオレンの2位と7位はアリール基で置換され、該アリール基は架橋能又は連鎖延長能をもつ基或いはトリアルキルシロキシ基で置換されていてもよい。フルオレンポリマー及びオリゴマーは2位と7位が置換されていてもよい。フルオレンオリゴマー及びポリマーのモノマー単位は2位と7位で連結している。末端2,7-アリール基上の架橋能又は連鎖延長能をもつ基を連鎖延長又は架橋反応に付して2,7-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマー同士をさらに反応させれば、さらに高分子量のポリマーを合成できる。

40

【0028】

50

上述のフルオレン類及びフルオレンオリゴマー又はポリマーは、慣用有機溶剤に容易に溶解する。それらは、スピンコート、スプレーコート、ディップコート及びロールコートなどの慣用技術で薄膜又は皮膜へと加工できる。かかる膜は硬化すると通常の有機溶剤に対する耐性と高い耐熱性を示す。かかるポリフルオレン類についてのさらに詳しい情報は米国特許第5708130号に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

#### 【0029】

本発明の例示的实施形態で使用し得るその他の適当なポリフルオレン類には、青色エレクトロルミネセンスを示すポリ(フルオレン-アントラセン)のようなポリ(フルオレン)コポリマーがある。これらのコポリマーは、2,7-ジブromo-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(DHF)のようなポリフルオレンサブユニットと、9,10-ジブromoアントラセン(ANT)のような別のサブユニットとを含んでいる。DHFとANTとの高分子量コポリマーは、それらの対応アリールプロミドのニッケル触媒共重合により調製できる。最終ポリマーの分子量は、末端封鎖剤の2-ブromoフルオレンを重合の種々の段階で添加することによって調節できる。かかるコポリマーは熱安定性で、分解温度が400を上回っており、テトラヒドロフラン(THF)やクロロホルムやキシレンやクロロベンゼンのような慣用有機溶剤に可溶である。これらは約455nmの波長の青色光を放つ。かかるポリフルオレン類についてのさらに詳しい情報は、Gerrit Klarner他, "Colorfast Blue Light Emitting Random Copolymers Derived from Di-n-hexylfluorene and Anthracene" Adv. Mater., 10(1998)993-997に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

#### 【0030】

単一層素子の第二の実施形態では、有機発光層は分子ドーブしたポリマーからなる。分子ドーブしたポリマーは典型的には電荷輸送分子を不活性ポリマーバインダー中に分子分散させた二元固溶体からなる。電荷輸送分子は、正孔と電子がドーブポリマー中を移動して再結合する能力を高める。不活性ポリマーは、利用し得るドーパント材料及びホストポリマーバインダーの機械的性質に関して多数の選択肢を与える。

#### 【0031】

分子ドーブポリマーの一例は、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)に、正孔輸送分子である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)と発光材料であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq)を分子ドーブしたものである。TPDは $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{ボルト} \cdot \text{秒}$ の高い正孔ドリフト移動度を有し、Alqはその発光特性の他に電子輸送特性をもつ発光性金属錯体である。

#### 【0032】

ドーブ濃度は通例約50%であるが、TPDとAlqのモル比は例えば約0.4から1.0まで変更し得る。ドーブPMMAフィルムは、TPDとAlqとPMMAを適量含むジクロロエタン溶液を混合し、この溶液を酸化インジウムスズ(ITO)電極などの所望の基材上にディップコートすることによって製造できる。ドーブPMMA層の厚さは通例約100ナノメートルである。電圧を印加して付勢すると、緑色光を発する。かかるドーブポリマーについてのさらに詳しい情報は、Junji Kido他, "Organic Electroluminescent Devices Based on Molecularly Doped Polymers", Appl. Phys. Lett., 61, (1992)761-763に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

#### 【0033】

本発明の別の実施形態では、有機発光層は2つの二次層からなる。第一の二次層は正孔輸送性、電子輸送性及び発光性を提供するもので、陰極に隣接して配置される。第二の二次層は正孔注入用二次層として機能するもので、陽極に隣接して配置される。第一の二次層

10

20

30

40

50

は正孔輸送ポリマーに電子輸送分子と発光材料（例えば、染料又はポリマー）をドーブしたもからなる。正孔輸送ポリマーは、例えばポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK）などでよい。電子輸送分子は、例えば2-（4-ピフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）などでよい。発光材料は典型的には発光色を変化させる発光中心として機能する低分子又は高分子を含む。例えば、発光材料は有機染料のクマリン460（青色）、クマリン6（緑色）又はナイルレッドを含んでいてもよい。これらの材料は、例えば、Aldrich Chemical社、Lancaster Synthesis社、TCI America社及びLambda Physik社などから市販されている。これらの混合物の薄膜は、様々な量のPVK、電子輸送分子及び発光材料を含有するクロロホルム溶液のスピコートによって形成できる。例えば、適当な混合物は100重量%のPVK、40重量%のPBD及び0.2~1.0重量%の有機染料からなる。

10

**【0034】**

第二の二次層は正孔注入用二次層として作用し、例えばBayer社から入手可能なポリ（3,4）エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート（PEDT/PSS）を含んでいてもよく、スピコートなどの慣用法で形成できる。電子輸送分子及び発光材料をドーブした正孔輸送ポリマーについてのさらに詳しい情報は、Chung-Chih Wu他、“Efficient Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities”, IEEE Trans. On Elec. Devices, 44（1997年）1269-1281に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書に取り込まれる。

20

**【0035】**

本発明の例示的实施形態では、ゲッタ粒子を充填した透明ポリマーからなる（例えば、OLED用の）プラスチック基板が提供される。ゲッタ粒子の粒度は、OLEDの発する光の固有波長よりも実質的に小さい。通例、粒度は200nm未満、好ましくは200nm未満である。かかるゲッタ粒子は、材料の透明性を損なわずに水及び/又は酸素を吸収する作用をもつ。プラスチック基板は、OLEDの片側又は両側に配置し得る。別の実施形態では、プラスチック基板は透明無機膜でコートされる。

30

**【0036】**

プラスチック基板は、強度、寸法及び/又は柔軟性/剛性の所望の組合せを保持すると同時にゲッタ粒子を含有できるなどといった所望の物理的性質を示す透明プラスチックから製造できる。基板として使用できる材料の例には、透明な熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂があり、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、シリコン及びポリメチルメタクリレートなどがある。基板層は、水及び/又は酸素に敏感な材料の寿命を所望通り延ばすのに十分な量のゲッタ粒子を含んだ保護カバーを与えるべく十分な厚さとすべきであるが、その下の水及び/又は酸素に敏感な素子の動作を損なうほど厚くすべきではない。

40

**【0037】**

上記の通り、水及び/又は酸素を吸収する作用をもつゲッタ粒子は、OLEDの放つ光の固有波長よりもかなり小さい粒度をもつものが選択される。この粒度範囲の粒子はOLEDから放出される光をさほど散乱せず、そのため基板材料の透明性を損なわない。固有波長とは、OLEDの出力光スペクトルがピーク強度を示す波長として定義される。ゲッタ粒子の粒度は通例固有波長の1/2未満、好ましくは1/5未満である。通例、これらの比率は粒度200nm未満に相当し、好ましくは100nm未満に相当する。状況によっては若干大きな粒子が望ましいこともある（例えば、放出光を若干散乱させることが望まれる場合）。

**【0038】**

水及び/又は酸素の「ゲッタ」として用いる物質は、ある種のアルカリ土類金属酸化物を

50

始めとして、従来よりかかる機能をもつことが知られていたものから選択し得る。かかる物質には、特に限定されないがBaO、SrO、CaO及びMgOなどがある。さらに、ゲッタ粒子はTi、Mg、Ba及びCaのような様々な金属元素からも選択できる。通例、基板材料の透明性その他の所望の物理的性質をさほど低下させずに（基板の水及び/又は酸素除去能力を最大限に高めるため）最大限の吸収剤粒子を用いるのが望ましい。充填基板の透明性は、通例、基板に吸収されるのがOLED放出光の50%未満、好ましくは10%未満となるように選択される。ゲッタ粒子は、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、シリコン又はポリメチルメタクリレートなどの透明な熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に添加される。ゲッタ粒子の添加は、バンパリーミキサを用いるなど慣用の混合で実施できる。所望に応じて、凝集を防ぐためゲッタ粒子を表面処理してもよい。

10

## 【0039】

得られたポリマー基板は、所望に応じて、O<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oの遮蔽層として機能する追加の層でコートしてもよい。かかる遮蔽層は、例えばSiO<sub>2</sub>又はSi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のような無機皮膜からなるものでもよい。皮膜は化学蒸着や積層などで形成される。

## 【0040】

こうして得た被覆ポリマー基板上で有機発光素子を製造してもよい。逆に、かかる基板を既に完成したOLEDに追加してもよい。

## 【0041】

素子を完全に封入するため、上述の第二のポリマー基板を素子のもう一方の側に設けてもよい。第二のポリマー基板についての選択基準は、第一のポリマー基板に関するものと概ね同じである。素子の片側だけに透明性が必要とされる場合、透明でない側のゲッタ粒子の粒度は100nm未満である必要はない。

20

## 【0042】

図1は、本発明の一実施形態で構成されたOLEDを示す。OLED100は、基板105とその上の第一の導体110を含んでいる。第一の導体110の上には第二の導体115がある。これらの導体層の間には有機発光層120が配置されている。導体110、115及び有機発光層120の上にはトップコート130が設けられている。トップコート130は通例透明でOLED全体を封入し、保護する。これは好ましくはSiO<sub>2</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のような透明無機物で作られる。

30

## 【0043】

基板105は通例実質的に平面でOLED構造全体を下方で支持する。ただし、基板は所望によっては非平面でも曲面でもよく、柔軟であってもよい。第一の導体110及び第二の導体115は電子注入層又は正孔注入層のいずれかとして機能し得る。導体からの正孔と電子が有機発光層120中で出会うと、光が放出される。OLED100はトップコート130と基板105のどちらから光を放出してもよい。

## 【0044】

基板105は、通例、ポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートやポリメチルメタクリレートのような透明熱可塑性樹脂から作られる。ゲッタ粒子107は基板材料にほぼランダムに分散している。基板材料の透明性を損なわないように、ゲッタ物質の粒度は好ましくは100nm未満（すなわち、「ナノ粒子」）である。かかるナノ粒子の具体例には、Nanophase Technologies社から市販されているBaO、SrO、CaO及びMgOがある。粒度100nm未満のアルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物及び過塩素酸塩など、その他の化合物も使用できる。

40

## 【0045】

基板105は、SiO<sub>2</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のような無機トップコート130で被覆される。トップコートは素子を封入し、水及び酸素分子の顕著な侵入を防ぐ。酸素又は水分子（図示せず）が基板へと徐々に入り込んだときは、ゲッタ粒子107に吸収され、OLED100の損傷が防止される。

## 【0046】

50

図2は、本発明の別の実施形態を示す断面図である。図2では、OLED100はその両側に基板105A及び105Bを含んでいる。このような二重の基板は、空気及び水の浸透からのOLED100の保護作用を高める。また、図2には示していないが、OLEDを基板材料で完全に封入することは容易であり、そうすれば酸素及び水の浸透から最大限に保護できる。

【0047】

図2では基板105Aと105Bは同じものとして示してあるが、OLED100の片側が光を通さないときは、その側の基板の透明性は重要でなく、ゲッタ粒子107は基板の透明性を維持するための粒度を有する必要がない。

【0048】

かかる構成を図3に示す。この場合、基板105Aは粒径100nm未満の分散ゲッタ粒子107Aを含んでおり、入射光を実質的に全部を通す。しかし、第二の基板105Bはこの実施形態では光を通す必要がなく、粒径が100nmを上回るゲッタ粒子107Bを含有する。第二の基板105B中での光透過は実質的に減衰又は遮蔽されるが、光はこの側から取り出されるように設計されていないので、OLEDの性能を損なうことはない。

【0049】

本発明で得られる素子は、無機皮膜しかもたない素子よりも長い寿命を示すものと期待される。基板中のゲッタ粒子が無機皮膜層中の欠陥を通り抜けた水及び/又は酸素を吸収する作用をもつからである。さらに、ゲッタ粒子は基板層に分散しているので、ゲッタ物質の固体層よりも大幅に高い光透過率を与え、OLEDの効率を保つことができる。

【0050】

以上の説明は、細かい事項が多数含まれているが、それらはもっぱら説明のために示したものであって、本発明を限定するものではない。本発明の技術的思想及び技術的範囲から逸脱することなく、上記の実施形態に様々な変更を加えることが可能であるが、そうした変更は特許請求の範囲に包含される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機発光素子の側面図である。

【図2】本発明の別の実施形態に係る有機発光素子の側面図である。

【図3】本発明のさらに別の実施形態に係る有機発光素子の側面図である。

【符号の説明】

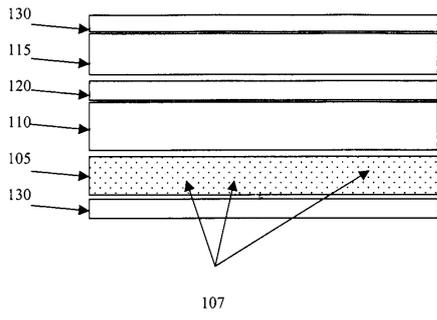
- 100 有機発光素子
- 105 基板
- 107 ゲッタ粒子
- 110 第一の導体
- 115 第二の導体
- 120 有機発光層
- 130 トップコート

10

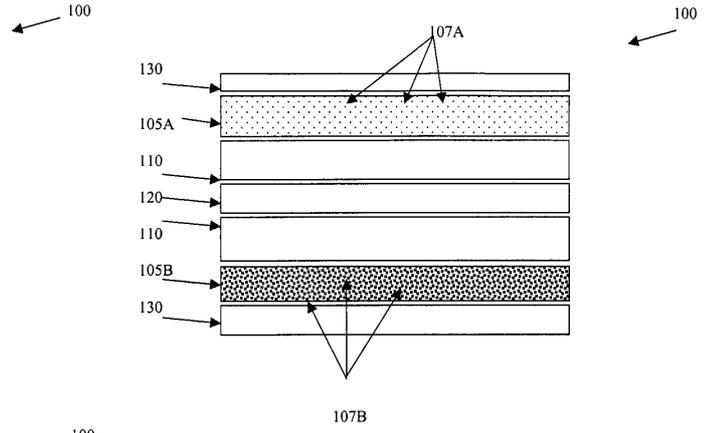
20

30

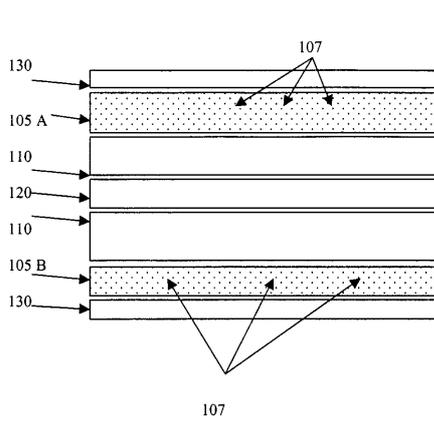
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
*C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00*  
*H 0 5 B 33/04 (2006.01) H 0 5 B 33/04*  
*H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 A*

(56) 参考文献 特開昭 6 0 - 0 2 8 1 9 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 3 0 8 7 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 1 7 6 6 5 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 5 0 1 4 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 1 3 9 7 6 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H05B 33/02  
C08K 3/00  
C08L 67/00  
C08L 69/00  
C08L 83/00  
C08L 101/00  
H01L 51/50  
H05B 33/04

专利名称(译)	一种塑料基板，对水和/或氧敏感元件如有机电致发光元件具有改进的屏蔽性能		
公开(公告)号	<a href="#">JP4846126B2</a>	公开(公告)日	2011-12-28
申请号	JP2001175074	申请日	2001-06-11
[标]申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
[标]发明人	アニルラジドゥガル		
发明人	アニル・ラジ・ドゥガル		
IPC分类号	H05B33/02 C08K3/00 C08L67/00 C08L69/00 C08L83/00 C08L101/00 H05B33/04 H01L51/50 H01L21/316 H01L21/318 H01L25/04 H01L51/52		
CPC分类号	H01L25/046 H01L21/02164 H01L21/0217 H01L21/02271 H01L21/31612 H01L21/3185 H01L51/52 H01L51/524 H01L51/5259 H01L2251/5338 H01L2251/5369 H01L2924/0002 H01L2924/00		
FI分类号	H05B33/02 C08K3/00 C08L67/00 C08L69/00 C08L83/00 C08L101/00 H05B33/04 H05B33/14.A C08K3/01 H05B33/02.ZNM		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB13 3K007/AB17 3K007/BB01 3K007/BB05 3K007/CA05 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EA01 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/DD16 3K107/DD18 3K107/EE42 3K107/EE48 3K107/FF15 4J002/CF001 4J002/CG001 4J002/CP031 4J002/DD026 4J002/DE056 4J002/DE186 4J002/DG046 4J002/FD206 4J002/GF00		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	09/592076 2000-06-12 US		
其他公开文献	JP2002056970A5 JP2002056970A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明提供一种OLED用基板，其具有改善的屏蔽能力，能够防止由于水和氧的渗透而导致的OLED过早劣化，而不会妨碍来自有机发光元件的光的透射。有机电致发光器件包括第一导体，在第一导体上发射具有特定波长的光的有机发光层，在有机发光层上的第二导体，以及透明的或者基本上透明的基板。基板包括吸收剂材料的分散颗粒，其量有效地保护有机发光层在期望的操作时间内免受氧气和/或水的损害。这种吸气材料的粒径小于发射光的特征波长，以保持基板的透明度或基本透明度。还公开了一种制造这种元件的方法。

