

(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2014-203707

(P2014-203707A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/22 Z	
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 B	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-79633 (P2013-79633)
 (22) 出願日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(71) 出願人 000003193
 凸版印刷株式会社
 東京都台東区台東1丁目5番1号
 (74) 代理人 100105854
 弁理士 廣瀬 一
 (74) 代理人 100116012
 弁理士 宮坂 徹
 (72) 発明者 越山 良樹
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 CC27 DD89
 EE42 EE46 EE48 EE53 GG28
 GG37

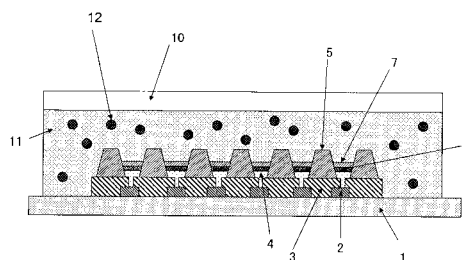
(54) 【発明の名称】 有機ELディスプレイの製造方法及び有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】本発明は、EL素子の光学特性を損なうことなく、防湿性に優れた有機ELディスプレイ及びその有機ELディスプレイの製造方法を提供する。

【解決手段】本発明に係る有機ELディスプレイの製造方法は、基板1上に設けられたパターン状の第一電極4と、第一電極4の端部を被覆する隔壁5と、第一電極4上であって隔壁5で区画された領域に設けられた有機発光媒体層6と、有機発光媒体層6を挟んで第一電極4に対向する第二電極7とを備えた有機EL素子基板に封止基板10を第二電極7側から貼り合わせてなる有機ELディスプレイの製造方法であって、有機EL素子基板と封止基板10とを貼り合わせる際に、有機EL素子基板と封止基板10との間にガス吸着剤12と無機ポリマー11とを少なくとも介在させたものである。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に設けられたパターン状の第一電極と、前記第一電極の端部を被覆する隔壁と、前記第一電極上であって前記隔壁で区画された領域に設けられた有機発光媒体層と、前記有機発光媒体層を挟んで前記第一電極に対向する第二電極と、を備えた有機 E L 素子基板に封止基板を前記第二電極側から貼り合わせてなる有機 E L ディスプレイの製造方法において、

前記有機 E L 素子基板と前記封止基板とを貼り合わせる際に、前記有機 E L 素子基板と前記封止基板との間にガス吸着剤と無機ポリマーとを少なくとも介在させることを特徴とする有機 E L ディスプレイの製造方法。

10

【請求項 2】

前記貼り合わせを不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L ディスプレイの製造方法。

【請求項 3】

前記無機ポリマーを、少なくともポリシラザン組成物を含む材料からなるポリマーとすることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の有機 E L ディスプレイの製造方法。

【請求項 4】

前記無機ポリマーを、前記ポリシラザン組成物と、前記ポリシラザン組成物を溶解する溶媒とを含有する溶液を不活性ガス雰囲気下で前記封止基板上にコーティングし、前記コーティングされた前記溶液をベーキング処理してなるポリマーとすることを特徴とする請求項 3 に記載の有機 E L ディスプレイの製造方法。

20

【請求項 5】

前記封止基板の形状を平板状とすることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の有機 E L ディスプレイの製造方法。

【請求項 6】

前記有機 E L 素子基板と前記封止基板とを貼り合わせる前に、前記第二電極上に保護膜を形成することを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の有機 E L ディスプレイの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の有機 E L ディスプレイの製造方法を用いて製造されたことを特徴とする有機 E L ディスプレイ。

30

【請求項 8】

基板上に形成されたパターン状の第一電極と、
前記第一電極の端部を被覆するように形成された隔壁と、
前記第一電極上であって前記隔壁で区画された領域に形成された有機発光媒体層と、
前記有機発光媒体層を挟むように前記第一電極に対向して形成された第二電極と、
前記第二電極及び前記隔壁を覆うように形成された、ガス吸着剤を含有した無機ポリマーと、

前記無機ポリマー上に形成された封止材と、を備えたことを特徴とする有機 E L ディスプレイ。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機 E L ディスプレイの製造方法及び有機 E L ディスプレイに関する。特に、防湿性を向上させるとともに光学特性の劣化を抑制することができる有機 E L ディスプレイの製造方法及びその方法で製造された有機 E L ディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、無機 E L (Electro - Luminescence) 装置や有機 E L 装置などの E L 装置は、自己発光を行い、高輝度の画面を得ることができるため、例えば薄型、

50

軽量の携帯機器等のディスプレイや照明装置として広く実用化が進められている。このＥＬ装置は、基板上に、少なくとも一方が透明電極からなる一対の電極層とそれらの間に挟まれた発光層とを有するＥＬ素子が形成された構造を有している。このようなＥＬ装置においては、水分の浸入によってＥＬ素子の発光層や電極層がダメージを受け、画質の劣化や寿命の短縮化を招くおそれがある。このため、外部からの水分の浸入を防ぐ目的でＥＬ素子の表面を保護膜で覆うことが提案されている。

【０００３】

例えば、特許文献１には、ＥＬ素子の表面にポリシラザンを塗布してシリカ膜あるいはシリカ系膜を形成し、これを保護膜とする技術が開示されている。また、特許文献２には、第１の電極層と発光層と第２の電極層とを有するＥＬ素子が形成されたＥＬ装置において、ＥＬ素子を覆うようにＥＬ素子の表面上に乾式法により形成された第１の保護膜と、第１の保護膜の表面上に湿式法により形成され且つ第１の保護膜の未付着部分を穴埋めするための第２の保護膜とを備えたＥＬ装置が提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開平１１－５４２６６号公報

【特許文献２】特開２００５－０５６５８７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【０００５】

しかしながら、特許文献１のように、ＥＬ素子の表面に直接ポリシラザンを塗布してシリカ膜等を形成しようとする、塗布されたポリシラザンの溶媒により、ＥＬ素子の電極層や発光層にダメージを与えるおそれがある。また、ポリシラザンは水分と反応することでシリカ膜に転化するが、反応と同時にアンモニアや水素ガスも発生し、これらの発生ガスがＥＬ素子にダメージを与えるおそれがある。特許文献２では、ＥＬ素子の表面上に乾式法により保護膜を形成し、ポリシラザン含有組成物の硬化物からなる硬化物層を湿式法で形成しているが、保護膜の防湿性が優れていないとポリシラザンの溶媒が保護膜層を浸透し、同じくＥＬ素子の電極層や発光層にダメージを与えるおそれがある。また、ポリシラザンの溶媒を除去するためにベーキング処理を行うが、ベーキング時の熱によりＥＬ素子の光学特性を損なうおそれがある。

30

【０００６】

本発明は、このような従来の問題点を解消するためになされたもので、簡単な構造でありながらＥＬ素子の光学特性を損なうことなく、水分の浸入による劣化を防止することができる有機ＥＬディスプレイを提供することを目的とする。また、本発明は、このような有機ＥＬディスプレイを得ることができる有機ＥＬディスプレイの製造方法を提供することも目的としている。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の一態様は、基板上に設けられたパターン状の第一電極と、前記第一電極の端部を被覆する隔壁と、前記第一電極上であって前記隔壁で区画された領域に設けられた有機発光媒体層と、前記有機発光媒体層を挟んで前記第一電極に対向する第二電極と、を備えた有機ＥＬ素子基板に封止基板を前記第二電極側から貼り合わせてなる有機ＥＬディスプレイの製造方法において、前記有機ＥＬ素子基板と前記封止基板とを貼り合わせる際に、前記有機ＥＬ素子基板と前記封止基板との間にガス吸着剤と無機ポリマーとを少なくとも介在させることを特徴とする有機ＥＬディスプレイの製造方法である。

40

【０００８】

また、上記の有機ＥＬディスプレイの製造方法において、前記貼り合わせを不活性ガス雰囲気下で行うこととしてもよい。

また、上記の有機ＥＬディスプレイの製造方法において、前記無機ポリマーを、少なく

50

ともポリシラザン組成物を含む材料からなるポリマーとすることとしてもよい。

また、上記の有機ＥＬディスプレイの製造方法において、前記無機ポリマーを、前記ポリシラザン組成物と、前記ポリシラザン組成物を溶解する溶媒とを含有する溶液を不活性ガス雰囲気下で前記封止基板上にコーティングし、前記コーティングされた前記溶液をベーキング処理してなるポリマーとすることとしてもよい。

【０００９】

また、上記の有機ＥＬディスプレイの製造方法において、前記封止基板の形状を平板状とすることとしてもよい。

また、上記の有機ＥＬディスプレイの製造方法において、前記有機ＥＬ素子基板と前記封止基板とを貼り合わせる前に、前記第二電極上に保護膜を形成することとしてもよい。

また、本発明の別の態様は、上記記載の有機ＥＬディスプレイの製造方法を用いて製造されたことを特徴とする有機ＥＬディスプレイである。

【００１０】

また、本発明の別の態様は、基板上に形成されたパターン状の第一電極と、前記第一電極の端部を被覆するように形成された隔壁と、前記第一電極上であって前記隔壁で区画された領域に形成された有機発光媒体層と、前記有機発光媒体層を挟むように前記第一電極に対向して形成された第二電極と、前記第二電極及び前記隔壁を覆うように形成された、ガス吸着剤を含有した無機ポリマーと、前記無機ポリマー上に形成された封止材と、を備えたことを特徴とする有機ＥＬディスプレイである。

【発明の効果】

【００１１】

本発明では無機ポリマーにポリシラザン組成物を含む材料を使用する。ポリシラザン組成物は水分と反応すると基材界面と化学結合し、シリカ膜になる材料である。また、本発明では、ポリシラザン組成物とポリシラザン組成物を溶解する溶媒とを含有する溶液のコーティング、ベーキング処理及び有機ＥＬ素子基板と封止基板との貼合わせの各工程を不活性ガス雰囲気下で行うので、貼合わせ後の無機ポリマーはポリシラザン組成物の状態なので吸湿性を有している。それゆえ、外部から透湿してくる水分をポリシラザン組成物が吸湿してくれるので有機ＥＬ素子の劣化を抑制することができる。また、水分を吸湿したポリシラザン組成物はシリカ膜となり、有機ＥＬ素子基板と封止基板とはシリカ膜で接合されることになるので防湿性が高くなる。ポリシラザン組成物はシリカ膜に転化する際に同時にガス（ NH_3 や H_2 ）が発生するが、ガス吸着剤を有機ＥＬ素子基板と封止基板との間に設けることにより有機ＥＬ素子の光学特性を損なうことはない。また、ポリシラザン組成物とポリシラザン組成物を溶解する溶媒とを含有する溶液のコーティング及びベーキング処理は封止基板側で行うことにより、有機ＥＬ素子基板が溶剤や熱による影響を受けることはないので光学特性を劣化させることはない。また、第二電極上にさらに保護膜を設けると、一層の防湿効果が得られる。

本発明によれば、有機ＥＬ素子の光学特性を損なうことなく、防湿性に優れた有機ＥＬディスプレイ及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の一実施形態に係る有機ＥＬディスプレイを示す断面図である。

【図２】本発明の一実施形態に係る有機ＥＬディスプレイを示す断面図である。

【図３】本発明の一実施形態に係る有機ＥＬディスプレイを示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本発明に係る実施形態について図面を参照して説明する。なお、以下の実施形態の説明において参照する図面は、本発明の構成を説明するためのものであり、図示される各部の大きさや厚さ、寸法等は、実際のものとは異なる。また、本発明はこれらに限定されるものではない。

本実施形態に係る有機ＥＬディスプレイ及びその製造方法を、図１から図３を参照して

10

20

30

40

50

説明する。

【0014】

図1は、本発明の一実施形態に係る有機ELディスプレイの断面図である。本実施形態に係る有機ELディスプレイは、基板1、薄膜トランジスタ(TFT)2、平坦化膜層3、第一電極4、隔壁5、有機発光媒体層6、第二電極7、封止基板10、無機ポリマー11及びガス吸着剤12を含む有機ELディスプレイである。より詳しくは、本実施形態に係る有機ELディスプレイは、基板1上に形成されたパターン状の第一電極4と、第一電極4の端部を被覆するように形成された隔壁5と、第一電極4上であって隔壁5で区画された領域に形成された有機発光媒体層6と、有機発光媒体層6を挟むように第一電極4に対向して形成された第二電極7と、第二電極7及び隔壁5を覆うように形成された、ガス吸着剤12を含んだ無機ポリマー11と、無機ポリマー11上に形成された封止材10と、を備えた有機ELディスプレイである。

10

【0015】

図2は、本発明の別の実施形態に係る有機ELディスプレイの断面図である。本実施形態に係る有機ELディスプレイは、図1で示す基材の他にシール剤13をさらに備えた有機ELディスプレイである。より詳しくは、無機ポリマー11の外側領域にシール剤13を備えた有機ELディスプレイである。

図3は、本発明の別の実施形態に係る有機ELディスプレイの断面図である。本実施形態に係る有機ELディスプレイは、図1で示す基材の他に保護膜14をさらに備えた有機ELディスプレイである。より詳しくは、第二電極7と無機ポリマー11との間に保護膜14を備えた有機ELディスプレイである。

20

【0016】

以下、本実施形態に係る有機ELディスプレイを構成する各部の材料について説明する。

(1) 基板1

本実施形態に係る基板1の材料には、例えば、ガラスや石英、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート、シクロオレフィンポリマー、ポリアリレート、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルムやシート、または、これらプラスチックフィルムやシートに酸化珪素、酸化アルミニウム等の金属酸化物や、弗化アルミニウム、弗化マグネシウム等の金属弗化物、窒化珪素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物、酸窒化珪素などの金属酸窒化物、アクリル樹脂やエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂などの高分子樹脂膜を単層もしくは積層させた透光性基材や、アルミニウムやステンレスなどの金属箔、シート、板や、前記プラスチックフィルムやシートにアルミニウム、銅、ニッケル、ステンレスなどの金属膜を積層させた非透光性基材などを用いることができる。なお、本実施形態に係る基板1の材料は、これらの材料に限定されるものではない。また、基材1の透光性については、光取出しをどちらの面から行うかに応じて選択すればよい。上述の材料からなる基板1は、有機EL素子内への水分の侵入を避けるために、無機膜を形成したり、フッ素樹脂を塗布したりして、防湿処理や疎水性処理を施してあることが好ましい。特に、後述する有機発光媒体層6への水分の侵入を避けるために、基板1における含水率およびガス透過係数を小さくすることが好ましい。

30

40

【0017】

(2) 薄膜トランジスタ2(TFT)

また、基板1として、必要に応じて、薄膜トランジスタ(TFT)2を形成した駆動用基板を用いてもよい。アクティブ駆動型有機EL素子とする場合には、TFT2上には平坦化膜層3が形成されており、平坦化膜層3上には有機EL素子の第一電極4が設けられており、かつ、TFT2と第一電極4とが平坦化膜層3に設けたコンタクトホールを介して電気接続されていることが好ましい。このように構成することで、TFT2と、有機EL素子との間で、優れた電気導電性を得ることができる。基板1上に設けられた薄膜トランジスタ2には、公知の薄膜トランジスタを用いることができる。具体的には、主として

50

、ソース/ドレイン領域及びチャネル領域が形成される活性層、ゲート絶縁膜及びゲート電極から構成される薄膜トランジスタが挙げられる。薄膜トランジスタ2の構造としては、特に限定されるものではなく、例えば、スタガ型、逆スタガ型、トップゲート型、コプレーナ型等が挙げられる。

【0018】

(3) 平坦化膜層3

次に、TFT2上に平坦化膜層3を形成する。この平坦化膜層3の材料には、例えば、 SiO_2 、スピノングラス、 SiN (Si_3N_4)、 TaO (Ta_2O_5)等の無機材料、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、フォトレジスト材料、ブラックマトリックス材料等の有機材料等を用いることができる。平坦化膜層3の形成方法は、上述の材料に応じて、例えば、スピノング、CVD、蒸着法等から選択して用いることができる。必要に応じて、平坦化膜層3の材料に感光性樹脂を用い、フォトリソグラフィーの手法により、あるいは一旦全面に平坦化膜層3を形成した後、下層の薄膜トランジスタ2に対応した位置にドライエッチング、ウェットエッチング等でコンタクトホールを形成する。形成したコンタクトホールは、その後導電性材料で埋められる。こうすることで、平坦化膜層3の上層に形成される第一電極4(画素電極)との導通を図ることができる。平坦化膜層3の厚みは、下層のTFT2、コンデンサ、配線等を覆うことができればよい。よって、平坦化膜層3の厚みは数 μm 、例えば3 μm 程度あればよい。

10

【0019】

(4) 第一電極4

次に、平坦化膜層3上に第一電極4を成膜し、必要に応じてパターニングをおこなう。本実施形態では、第一電極4は隔壁5によって区画され、各画素に対応した画素電極となっている。第一電極4の材料としては、例えば、ITO(インジウムスズ複合酸化物)やインジウム亜鉛複合酸化物、亜鉛アルミニウム複合酸化物などの金属複合酸化物や、金、白金などの金属材料や、これら金属酸化物や金属材料の微粒子をエポキシ樹脂やアクリル樹脂などに分散した微粒子分散膜を、単層もしくは積層したものをいずれも使用することができる。第一電極4を陽極とする場合には、ITOなど仕事関数の高い材料を選択することが好ましい。下方(図1~3では基板1側)から光を取り出す、いわゆるボトムエミッション構造の場合は、第一電極4の材料として、透光性のある材料を選択する必要がある。必要に応じて、第一電極4の配線抵抗を低くするために、例えば銅やアルミニウムなどの金属材料を補助電極として併設してもよい。第一電極4の形成方法としては、材料に応じて、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの乾式成膜法や、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの湿式成膜法などを用いることができる。第一電極4のパターニング方法としては、材料や成膜方法に応じて、例えばマスク蒸着法、フォトリソグラフィー法、ウェットエッチング法、ドライエッチング法などの既存のパターニング法を用いることができる。なお、基板1としてTFT2を形成した物を用いる場合は、下層の画素に対応して導通を図ることができるように第一電極4を形成する。

20

30

【0020】

(5) 隔壁5

次に、平坦化膜層3上に隔壁5を形成する。この隔壁5は、画素に対応した発光領域を区画するように格子状に形成されている。ここで、隔壁5は、画素電極である第一電極4の端部を覆うように形成されているのが好ましい。一般的にアクティブマトリクス駆動型の表示装置は、各画素(サブピクセル)に対して画素電極が形成され、それぞれの画素ができるだけ広い面積を占有しようとする。このため、画素電極の端部を覆うように形成される隔壁5の最も好ましい形状は、各画素電極を最短距離で区切る格子状を基本とする。隔壁5の形成方法としては、従来と同様、基板1上及び第一電極4上に無機膜を一樣に形成し、レジストでマスクした後、ドライエッチングを行う方法や、基板1上及び第一電極4上に感光性樹脂を積層し、フォトリソ法により所定のパターンとする方法が挙げられる。必要に応じて撥水剤を添加したり、プラズマやUVを照射して形成後にインクに対

40

50

する撥液性を隔壁 5 に付与することもできる。隔壁 5 の好ましい高さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内である。

【0021】

(6) 有機発光媒体層 6

次に、第一電極 4 上に有機発光媒体層 6 を形成する。本実施形態では、有機発光媒体層 6 を、発光物質を含む単層膜、あるいは多層膜で形成することができる。有機発光媒体層 6 を多層膜で形成した場合の構成例としては、正孔輸送層、電子輸送性発光層または正孔輸送性発光層、電子輸送層からなる 2 層構成や正孔輸送層、発光層、電子輸送層からなる 3 層構成が挙げられる。また、必要に応じて正孔（電子）注入機能と正孔（電子）輸送機能を分けたり、正孔（電子）の輸送をブロックする層などを挿入することにより、さらに多層形成してもよい。なお、本実施形態中の有機発光層とは有機発光材料を含む層を指し、電荷輸送層とは正孔輸送層等それ以外の発光効率を上げるために形成されている層を指す。

10

【0022】

有機発光媒体層 6 に用いる正孔輸送材料の例としては、銅フタロシアニン、テトラ（*t*-ブチル）銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン類及び無金属フタロシアニン類、キナクリドン化合物、1, 1'-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサ、*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、*N*, *N*'-ジ（1-ナフチル）-*N*, *N*'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族アミン系低分子正孔注入輸送材料や、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリビニルカルバゾール、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）とポリスチレンスルホン酸との混合物などの高分子正孔輸送材料、ポリチオフェンオリゴマー材料、 Cu_2O 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 FeO_x （ $x \sim 0.1$ ）、 NiO 、 CoO 、 Pr_2O_3 、 Ag_2O 、 MoO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 ThO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 MnO_2 などの無機材料、その他既存の正孔輸送材料等が挙げられる。

20

【0023】

有機発光媒体層 6 の発光材料が高分子材料の場合には、発光層と正孔輸送層との間、または正孔輸送層と電子輸送層との間に、正孔の輸送性を高め、陰極からの電子をブロックする機能を持つインターレイヤ層を形成することが好ましい。このインターレイヤ層に用いる材料としては、例えば、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリアリーレン誘導体、アリールアミン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などの、芳香族アミンを含むポリマーなどが挙げられる。インターレイヤ層は、これらの材料を溶媒に溶解または分散させ、スピンコート法等を用いた各種塗布方法や凸版印刷方法を用いて形成することができる。

30

【0024】

有機発光媒体層 6 の発光材料としては、例えば、9, 10-ジアリールアントラセン誘導体、ピレン、コロネン、ペリレン、ルブレン、1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタジエン、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体、トリス（4-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム錯体、ビス（8-キノリノラート）亜鉛錯体、トリス（4-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート）アルミニウム錯体、トリス（4-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート）アルミニウム錯体、ビス（2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート）[4-（4-シアノフェニル）フェノラート]アルミニウム錯体、ビス（2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート）[4-（4-シアノフェニル）フェノラート]アルミニウム錯体、トリス（8-キノリノラート）スカンジウム錯体、ビス[8-（パラ-トシル）アミノキノリン]亜鉛錯体及びカドミウム錯体、1, 2, 3, 4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、ポリ-2, 5-ジヘプチルオキシ-パラ-フェニレンビニレン、クマリン系蛍光体、ペリレン系蛍光体、ピラン系蛍光体、アンスロン系蛍光体、ボルフィリン系蛍光体

40

50

、キナクリドン系蛍光体、N，N' - ジアルキル置換キナクリドン系蛍光体、ナフタルイミド系蛍光体、N，N' - ジアリール置換ピロロピロール系蛍光体等、Ir 錯体等の燐光性蛍光体などの低分子系発光材料や、ポリフルオレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリスピロなどの高分子材料や、これら高分子材料に前記低分子材料の分散または共重合した材料や、その他既存の蛍光発光材料や燐光発光材料を用いることができる。

【0025】

有機発光媒体層6の電子輸送材料の例としては、2 - (4 - ビフェニルイル) - 5 - (4 - t - プチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、オキサジアゾール誘導体やビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム錯体、トリアゾール化合物等を用いることができる。また、これらの電子輸送材料に、ナトリウムやバリウム、リチウムといった仕事関数が低いアルカリ金属、アルカリ土類金属を少量ドープすることにより、電子注入層としてもよい。

【0026】

有機発光媒体層6の厚さは、有機発光媒体層6を単層または積層により形成する場合においても、1 μm以下であり、好ましくは0.02 ~ 0.2 μm程度である。有機発光媒体層6の形成方法としては、材料に応じて、例えば真空蒸着法や、スリットコート、スピコート、スプレーコート、ノズルコート、フレキソ、グラビア、マイクログラビア、凹版オフセットなどのコーティング法や印刷法、インクジェット法などを用いることができる。

【0027】

(7) 第二電極7

次に、有機発光媒体層6に第二電極7を形成する。第二電極7を陰極とする場合には、有機発光媒体層6への電子注入効率の高い、仕事関数の低い物質を第二電極7として用いる。具体的には、Mg、Al、Yb等の金属単体を用いたり、発光媒体と接する界面にLiや酸化Li、LiF等の化合物を1 nm程度挟んで、安定性・導電性の高いAlやCuを積層して用いてもよい。または、電子注入効率と安定性を両立させるため、仕事関数が低いLi、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb等の金属1種以上と、安定なAg、Al、Cu等の金属元素との合金系を用いてもよい。具体的には、MgAg、AlLi、CuLi等の合金を使用できる。第二電極7側から光を取り出す、いわゆるトップエミッション構造とする場合には、第二電極7に透光性のある材料を選択する必要がある。第一電極4に用いたITO等の金属複合酸化物を第二電極7として用いることができる。第二電極7としてITOを用いる場合には、第二電極7と有機発光媒体層6との間にLiや酸化Li、LiF等の化合物を形成してもよい。第二電極7の形成方法は、材料に応じて、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法を用いることができる。第二電極7の厚さに特に制限はないが、50 nm ~ 1000 nm程度が望ましい。

【0028】

(8) 封止基板10

封止基板10としては、気密状態を維持し、所定の強度を有するものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは平板状である。透光性基材を用いることで封止基材10側から光を取り出す上面発光素子の封止構造としても使用可能である。封止基板10の材料としては、例えば、ガラスや石英、樹脂等を用いることができる。なお、ガラス平板を用いることで、安価でしかも薄型の有機ELディスプレイとすることができる。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。封止基板10としては、ガラス板以外にも、耐湿性フィルムを用いることもできる。この耐湿性フィルムの例としては、プラスチック基材の両面にSiO_xをCVD法で形成したフィルムや、透過性の小さいフィルム、吸水性のあるフ

10

20

30

40

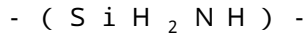
50

イルムまたは吸水剤を塗布した重合体フィルムなどがある。なお、この耐湿性フィルムの水蒸気透過率は、 $10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。

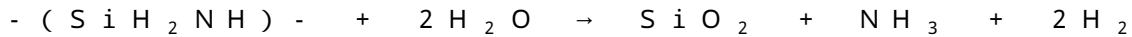
【0029】

(9) 無機ポリマー 11

無機ポリマー 11 には、少なくともポリシラザン組成物を含む材料を用いることができる。ポリシラザン組成物とは、例えば、下記式：



で表される繰り返し単位を有するポリシラザンから形成された材料である。ポリシラザンは、下記反応によって水と反応してシリカ (SiO_2) を生成する。この反応により、ポリシラザン組成物は水分を吸収する能力を発揮する。



【0030】

なお、ポリシラザン組成物を構成するポリシラザンは、上記繰り返し単位を有するものに限られるものではなく、水分を吸収する機能を持つものであれば他の繰り返し単位を有するものであっても構わない。例えば、 $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ 、 $-(\text{SiRHNH})-$ 、 $-(\text{SiR}_2\text{NH})-$ 、及び $-(\text{SiBNH})-$ (なお、式中の R は、メチル基、エチル基などの炭化水素を表す。) から選ばれる少なくとも 1 つの繰り返し単位を有するポリシラザンであれば、同様な効果を発揮する。

【0031】

無機ポリマー 11 を封止基板 10 上に形成する。無機ポリマー 11 の形成は、不活性ガス雰囲気下で行われ、ポリシラザン組成物と、ポリシラザン組成物を溶解する溶媒とを含有する溶液の層を、例えばスクリーン印刷、スプレーコート、スリットコート、ディスペンス等の方法を用いて形成する。次に、形成された溶液の層から溶媒を除去することにより、無機ポリマー 11 を形成することができる。使用する溶媒としては、ポリシラザン組成物と容易に反応してしまう様なアルコール系や水分を含有するものを用いることは好ましくない。具体的には、例えば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用することができる。無機ポリマー 11 の厚みは、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが望ましく、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の範囲内である。

【0032】

(10) ガス吸着剤 12

ガス吸着剤 12 には、無機ポリマー 11 であるポリシラザン組成物がシリカ膜に転化する際に発生するガスを吸着する材料を用いる。ガス吸着剤 12 は、発生するガスに応じ複数を用いてもよい。また、一種類のガス吸着剤 12 で複数のガスを吸着してもよい。ポリシラザン組成物がシリカ膜に転化する際に少なくとも NH_3 ガスが発生するので、 NH_3 を吸着する材料を用いることが好ましい。具体的には、ガス吸着剤 12 として、ゼオライト、クリストバライト、光触媒酸化チタン、活性炭等を用いることができる。ゼオライトは細孔の大きさによって種々のガスを吸着することができるので、細孔違いのゼオライトを使用することで複数のガスを吸着させることもできる。ガス吸着剤 12 は、湿式粉碎等を行い、微粒子化することが望まれ、ガス吸着剤 12 の大きさは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下の範囲内である。ガス吸着剤 12 は有機 EL 素子基板と封止基板 10 との間に形成されていれば、形成方法は限定されるものではない。例えば、無機ポリマー 11 に含有させて使用することができる。ガス吸着剤 12 を無機ポリマー 11 に含有する場合、ガス吸着剤 12 は $0.1 \text{ wt}\%$ 以上 $50 \text{ wt}\%$ 以下の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは $0.5 \text{ wt}\%$ 以上 $20 \text{ wt}\%$ 以下の範囲内である。

【0033】

(11) シール剤 13

シール剤 13 は、有機 EL 素子基板と封止基板 10 とを対向配置した際に、有機 EL 発光領域の周囲を取り囲む位置にあれば有機 EL 素子基板、封止基板 10 のどちらに形成し

ても構わないが、シール剤 13 の内側に無機ポリマー 11 を充填させるためには封止基板 10 側の方が簡便なので好ましい。シール剤 13 としては、有機光硬化型接着剤や熱硬化型接着剤を適宜用いることができる。具体的には、例えば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及び熱硬化型シール剤、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、エポキシ系などの熱及び化学硬化型（二液混合）等の接着剤、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等を用いることができる。但し、無機ポリマー 11 の形成に溶媒を使用し、溶媒除去のため基板 1 に熱をかける場合は熱硬化型接着剤を使用することができない。シール剤 13 の形成方法は、不活性ガス雰囲気で行い、例えばスクリーン印刷、ディスペンス法等を適宜用いることができる。

10

【0034】

有機 EL 素子基板と封止基板 10 との貼合わせは、不活性ガス雰囲気で行い、貼合安定性、貼合部内への気泡混入防止、可撓性封止基板の平面性保持等を考慮し、 $10 \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa の減圧条件、または $0.01 \sim 0.5$ MPa の加圧条件で行うことが好ましい。また、シール剤 13 を使用しない場合は、貼合わせ後も加圧を保持した状態が望ましく、大気下に数時間晒してから圧を解くことが好ましい。

【0035】

(12) 保護膜 14

第二電極 7 上には保護膜 14 が形成されている（図 3 を参照）。換言すると、第二電極 7 と無機ポリマー 11 との間には、保護膜 14 が形成されている。この保護膜 14 は、電気絶縁性を有し、水分、酸素および低分子成分に対するバリア性を有する材料で形成される。保護膜 14 の材料には、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化錫、インジウム錫オキシド（ITO）及びチタ化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の無機材料を使用できる。保護膜 14 の形成方法としては、例えばスパッタリング法、CVD 法、及び真空蒸着法などを用いることができる。ポリシラザン組成物からなる無機ポリマー 11 の吸湿能力と、保護膜 14 を組み合わせることで一層顕著な防湿効果が得られる。保護膜 14 の厚みは、膜の防湿性によるため限定されるものではないが、 $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が望ましい。

20

なお、この保護膜 14 は、有機 EL 素子基板と封止基板 10 とを不活性ガス雰囲気下で貼り合わせる前に、第二電極 7 上に形成されるものである。

30

【0036】

以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

(実施例 1)

本実施例では、基板 1 上に設けられた薄膜トランジスタ 2 と、第一電極（画素電極）4 とを備えた厚さ 0.7 mm のアクティブマトリクス基板を用いた。このアクティブマトリクス基板のサイズは、対角 5 インチであり、画素数は、 320×240 である。第一電極 4 の端部を被覆し画素を区画するような形状で隔壁 5 を形成した。隔壁 5 は、日本ゼオン社製、商品名「ZWD6216-6」で表示されるボジレジストをスピンコータ法を用いてアクティブマトリクス基板の全面に高さ（厚み） $2 \mu\text{m}$ で形成した。その後、フォトリソグラフィ法を用いて、幅 $40 \mu\text{m}$ の隔壁 5 を形成した。これによりサブピクセル数 960×240 ドット、 $0.12 \text{ mm} \times 0.36 \text{ mm}$ ピッチの画素領域が区画された。

40

【0037】

次に、第一電極 4 上に正孔輸送層を成膜した。正孔輸送層には、スパッタリング法でメタルマスクを用いて厚み 30 nm の酸化モリブデンを成膜した。

次に、隔壁 5 に挟まれた第一電極 4 の真上に、ラインパターンに合わせてインターレイヤ層を凸版印刷法で印刷を行った。インターレイヤ層の材料であるポリビニルカルバゾール誘導体を濃度 0.7% になるようにキシレンに溶解させたインキを用いて、印刷を行った。印刷、乾燥後のインターレイヤ層の膜厚は、 20 nm となった。

【0038】

次に、隔壁 5 に挟まれた第一電極 4 の真上に、ラインパターンに合わせて有機発光層を

50

凸版印刷法で印刷を行った。有機発光層の材料であるポリフェニレンビニレン誘導体を濃度 1 % になるようにキシレンに溶解させた有機発光インキを用いて、印刷を行った。印刷、乾燥後の有機発光層の膜厚は、70 nm となった。

次に、第二電極 7 (対向電極) として真空蒸着法でメタルマスクを用いて厚み 20 nm のカルシウムを成膜し、続いてメタルマスクを用いて厚み 300 nm のアルミニウムを成膜した。

【0039】

次に、窒素雰囲気からなるグローブボックスで、封止ガラス (日本電気硝子社製、OA 10 G ガラス、0.7 mm t) に粒径平均 0.8 μ m のゼオライト (ガス吸着剤 12) を 3 wt % 含有したパーヒドロポリシラザン溶液 (溶媒: ジブチルエーテル) をスクリーン印刷法で塗布し、グローブボックスと隣接する真空オーブンで溶媒の除去を行い、無機ポリマー 11 を形成した。

最後に、第二電極 7 まで形成した有機 EL 素子基板と、ゼオライト含有無機ポリマー 11 を形成した封止基板 10 とを大気暴露せずに真空度 1×10^{-2} Pa、加圧 0.1 MPa で貼合わせを行った。貼合わせ後は、圧を保持したまま大気下に貼合わせた基板を晒し、2 h 経過してから圧を解いた。

【0040】

(実施例 2)

封止基板 10 上に有機 EL 素子基板と封止基板 10 を対向配置した際に、有機 EL 発光領域の周囲を取り囲むようにシール剤 13 である紫外線硬化型樹脂 (長瀬産業社製、XNR 5516Z、スペーサー 1 % 含有、スペーサー径 10 μ m) をディスペンス法で塗布し、シール剤 13 の内側にゼオライト含有無機ポリマー 11 を形成した。また、貼合わせは、大気暴露せずに真空度 1×10^{-2} Pa、加圧 0.1 MPa で行い、貼合わせた状態で封止基板 10 側から紫外線 (365 nm 波長測定) を 6000 mJ/cm² を照射し、紫外線硬化樹脂の硬化を行った。これらを除いて実施例 1 の手順を繰り返し、図 2 に示すような有機 EL ディスプレイを作製した。

【0041】

(実施例 3)

第二電極 7 まで形成し有機 EL 素子基板上に、さらに CVD 装置にて SiN_x 膜を 2 μ m 成膜した。SiN_x 膜は全圧: 300 Pa、電力: 1.2 kW、SiH₄ ガス: 100 sccm、NH₃ ガス: 0.02 sLm、N₂ ガス: 0.8 sLm の条件で行った。これを除いて、実施例 1 の手順を繰り返し、図 3 に示すような有機 EL ディスプレイを作製した。

【0042】

(比較例 1)

実施例 1 でゼオライト (ガス吸着剤 12) を取り除いたことを除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。

(比較例 2)

実施例 1 でゼオライト含有無機ポリマー 11 を形成しない代わりに、実施例 2 で使用した紫外線硬化型接着剤を全面に形成したことを除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。

【0043】

(評価)

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1、2 で得られた有機 EL ディスプレイを 60 ~ 90 % RH の恒温恒湿槽に 1000 h 入れ、経過時間に対するダークスポットの進行度及び輝度を測定した。その測定結果を表 1 を示す。表 1 において、「初期」とは 60 ~ 90 % RH の恒温恒湿槽に有機 EL ディスプレイを入れる前の状態を指すものである。

【0044】

10

20

30

40

【表 1】

	平均ダークスポットサイズ (μm^2)			輝度 (cd/m^2)@7V		
	初期	恒温恒湿槽放置後	拡大度	初期	恒温恒湿槽放置後	劣化度
実施例1	28	37	1.3	201	181	10%
実施例2	21	25	1.2	200	182	9%
実施例3	18	18	1	189	171	10%
比較例1	38	72	1.9	150	84	44%
比較例2	48	871	18.1	193	132	32%

【0045】

表1から分かるように、実施例1～3で作製した有機EL素子は、比較例1、2で作製した有機EL素子に比べるとダークスポットの拡大度が少ない。また、輝度も実施例1～3で作製した有機EL素子は、比較例1、2に比べ初期輝度が高く、輝度の劣化度合いも少ない。よって、恒温恒槽に放置してもダークスポットがほとんど拡大せず、光学特性を損なうことのない有機ELディスプレイを提供できたことがわかる。

10

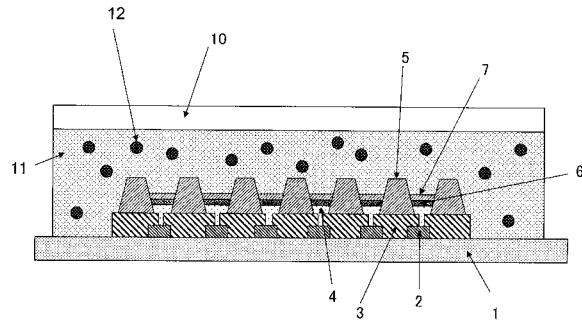
【符号の説明】

【0046】

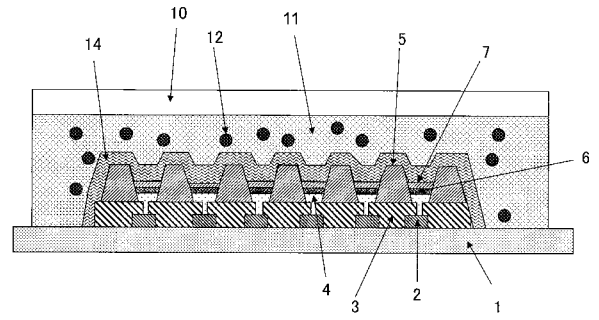
- 1 ... 基板
- 2 ... 薄膜トランジスタ
- 3 ... 平坦化膜層
- 4 ... 第一電極
- 5 ... 隔壁
- 6 ... 有機発光媒体層
- 7 ... 第二電極
- 10 ... 封止基板
- 11 ... 無機ポリマー
- 12 ... ガス吸着剤
- 13 ... シール剤
- 14 ... 保護膜

20

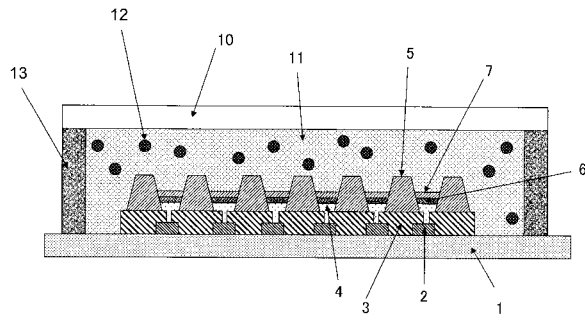
【図 1】



【図 3】



【図 2】



专利名称(译)	有机EL显示器的制造方法和有机EL显示器		
公开(公告)号	JP2014203707A	公开(公告)日	2014-10-27
申请号	JP2013079633	申请日	2013-04-05
[标]申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
[标]发明人	越山良樹		
发明人	越山 良樹		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/22 H05B33/12		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A H05B33/10 H05B33/22.Z H05B33/12.B H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/DD89 3K107/EE42 3K107/EE46 3K107/EE48 3K107/EE53 3K107/GG28 3K107/GG37		
代理人(译)	廣瀬 一 宮坂 彻		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种在不损害EL元件的光学特性的情况下耐湿性优异的有机EL显示器以及用于制造有机EL显示器的方法。制造根据本发明的有机EL显示器的方法包括：设置于基板1上的图案化的第一电极4，分隔壁5，其覆盖第一电极4，第一电极4的端部有机发光介质层6在由分隔壁5中，有机EL元件基板和第二电极7面对第一电极4夹在中间的有机发光介质层6划分的区域设置的顶通过从第二电极7侧接合密封基板10而获得的有机基板一种EL显示器的制造方法，其中，在有机EL元件基板和密封基板之间粘贴有有机EL元件基板和密封基板10之间的至少气体吸附材料12和无机聚合物11时它通过以下步骤获得。

