

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4491894号
(P4491894)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010. 4. 16)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/04 (2006. 01)

H O 5 B 33/04

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 A

G O 9 F 9/30 (2006. 01)

G O 9 F 9/30 3 6 5 Z

H O 1 L 27/32 (2006. 01)

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-39657 (P2000-39657)
 (22) 出願日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)
 (65) 公開番号 特開2001-230071 (P2001-230071A)
 (43) 公開日 平成13年8月24日 (2001. 8. 24)
 審査請求日 平成19年1月31日 (2007. 1. 31)

(73) 特許権者 000003193
 凸版印刷株式会社
 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号
 (72) 発明者 井ノ口 大輔
 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印
 刷株式会社内
 (72) 発明者 甲斐 輝彦
 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印
 刷株式会社内
 (72) 発明者 中村 彰男
 東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印
 刷株式会社内

審査官 東松 修太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上の少なくとも一方が透明または半透明の電極及び対向電極間に有機発光層を挟持し、有機発光層及び対向電極を覆う封止層を有する有機エレクトロルミネッセンス表示素子において、前記封止層が、無機物からなる第一封止層と、第一封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第二封止層と、第二封止層上に形成された無機物からなる第三封止層と、第三封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第四封止層と、を少なくとも有することを特徴とした有機エレクトロルミネッセンス表示素子。

【請求項 2】

基板上の少なくとも一方が透明または半透明の電極及び対向電極間に有機発光層を挟持し、有機発光層及び対向電極を覆う封止層が、無機物からなる第一封止層と、第一封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第二封止層と、第二封止層上に形成された無機物からなる第三封止層と、第三封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第四封止層と、を少なくとも有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法であって、

少なくとも、金属アルコキシドからなる封止層を真空中で成膜する工程を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、表示装置としての発光型ディスプレイであり、フラットパネルディスプレイの一つである有機EL表示素子およびその有機EL表示素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス表示素子（以下、有機EL表示素子という。）は、自己発光型であるため、これを用いたディスプレイは高輝度、高視野角を示すという特徴があり、かつ低電圧で駆動し得る。

【0003】

有機EL表示素子は、互いに対向する陽極電極と陰極電極の間に有機物を挟持する構造体であり、有機物はさらに発光層、正孔注入層／発光層、発光層／電子注入層、正孔注入層／発光層／電子注入層のような積層体か、正孔注入材料と電子注入材料のうち少なくとも一つと発光材料とを混合した構造になっている。

10

【0004】

有機EL表示素子の発光材料や正孔注入材料、電子注入材料である有機物及び有機物上に設けられる電極（陰極）ラインを大気露出させたままにしておくと、これらは大気中の水分、酸素等によって劣化する。大気中の水分、酸素等の影響により、例えば、有機物と電極との界面で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりする。この結果、非発光領域が生じたり、所定の品質の発光が維持できなくなったりする。

【0005】

この問題を解決する方法として、特開平5-36475号公報、特開平5-89959号公報、特開平7-169567号公報等に記載されているように、窒素雰囲気または、その他の不活性ガス雰囲気中で有機EL表示素子を覆う気密ケース等を密着固定して大気中の水分、酸素等を遮断する技術が知られている。

20

【0006】

しかし、大気中の水分、酸素等を完全に遮断するために、気密ケースは金属、またはガラスで形成され、有機EL表示素子の厚み、重量の約1/2～1/3をしめる。その為、有機EL表示素子をさらに薄型化、軽量化する場合、前記の有機EL表示素子を覆う気密ケース等が障害となる。

【0007】

また、特開平4-73886号公報に記載されているように、有機EL表示素子の上に、蒸着やスパッタ法でポリブタジエンなどの有機物やSiO₂などの無機物の保護膜を設ける方法があるが、ピンホールやクラックなどの欠陥が存在する為、十分な封止とはいえなかった。

30

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの問題点を解決するためになされたものであり、封止不良を改善することで、大気中の水分や酸素等の影響を極力除外し、経時劣化が少なく、初期性能を長時間維持できる長寿命の薄型で軽量の有機EL表示素子とその製造方法を提供するものである。

【0009】

40

【課題を解決するための手段】

本発明において上記目的を達成するために、まず、請求項1においては、基板上の少なくとも一方が透明または半透明の電極及び対向電極間に有機発光層を挟持し、有機発光層及び対向電極を覆う封止層を有する有機エレクトロルミネッセンス表示素子において、前記封止層が、無機物からなる第一封止層と、第一封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第二封止層と、第二封止層上に形成された無機物からなる第三封止層と、第三封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第四封止層と、を少なくとも有することを特徴とした有機エレクトロルミネッセンス表示素子を提供する。

また、請求項2においては、基板上の少なくとも一方が透明または半透明の電極及び対向電極間に有機発光層を挟持し、有機発光層及び対向電極を覆う封止層が、無機物からな

50

る第一封止層と、第一封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第二封止層と、第二封止層上に形成された無機物からなる第三封止層と、第三封止層上に形成された金属アルコキシドからなる第四封止層と、を少なくとも有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法であって、少なくとも、金属アルコキシドからなる封止層を真空中で成膜する工程を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の有機EL表示素子の一例を、基板上の電極が陽極、対向電極が陰極となる場合の製造工程に従って詳細に説明する。

10

【0011】

まず、透光性絶縁体の基板上にスパッタリング法等により透明電極層を形成し、フォトリソグラフィ法及びウェットエッチング法で透明電極層をパターンニングし、複数のライン状の電極（陽極）を形成する。

【0012】

本発明における基板としては、石英基板、ガラス基板、プラスチック基板等が使用できる。

【0013】

本発明における複数の電極（陽極）の材料としては、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等の透明電極材料が使用できる。

20

【0014】

なお、抵抗を下げるために陽極には銅、クロム、アルミニウム、チタン等の金属もしくはこれらの積層物を補助電極として部分的に併設させることができる。また、陽極上に短絡防止用の絶縁層を形成する必要は無いが、絶縁層が無いことに限定するものではない。

【0015】

本発明における有機発光層は、蛍光物質を含む単層構造、あるいは多層構造で形成することができる。

【0016】

多層膜で形成する場合の有機発光層の構成例は、正孔注入輸送層／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層構成や正孔注入輸送層／発光層／電子輸送層からなる3層構成等がある。さらにより多層で形成することも可能であり、各層を基板上に順に形成する。

30

【0017】

正孔注入輸送層材料の例としては、銅フタロシアニン、テトラ（*tert*-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）シクロヘキササン、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層や、その他既存の正孔輸送材料の中から選ぶことができる。

40

【0018】

発光材料の例としては、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

50

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- (パラートシル) 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、ポルフィリン系蛍光体、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が挙げられ、これらを単独、または他の低分子材料や高分子材料と混合して用いることができる。

【0019】

電子輸送材料の例としては、2- (4-ビフィニルイル) -5- (4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、及び浜田らの合成したオキサジアゾール誘導体 (日本化学会誌、1540頁、1991年) 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、特開平7-90260号で述べられているトリアゾール化合物等が挙げられる。

【0020】

低分子系の有機発光層は真空蒸着法により形成することができる。低分子系の有機発光層の膜厚は、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50~150 nmである。

【0021】

また有機発光層には、ポリパラフェニレンビニレン、ポリ (2-メトキシ-5- (2'-エチルエキソキシ) -1, 4-パラフェニレンビニレン、ポリ (3-アルキルチオフェン)、ポリ (9, 9-ジアルキシルフルオレン)、ポリ (パラフェニレン) などの共役高分子系やポリ (N-ビニルカルバゾール)、2, 5-ビス (5-tert-ブチル-2, 5-ベンゾオキサゾイル) チオフェン、ジnk ビス-ベンゾチアゾール フェノレイトなどの高分子分散系など公知の高分子材料を使用できる。高分子系の有機発光層は、真空蒸着法または上記高分子材料をN, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの有機溶媒や水に溶かした後、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビア法などの塗布法によって形成することができる。高分子系の有機発光層の膜厚は、1 nm~10 µm、好ましくは10 nm~1 µmである。

【0022】

対向電極 (陰極) の材料としては電子注入効率の高い物質を用いる。具体的にはMg, Al, Yb等の金属単体を用いたり、有機発光層と接する界面に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を積層して用いる。

【0023】

または電子注入効率と安定性を両立させるため、低仕事関数である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が用いられる。具体的にはMgAg, AlLi, CuLi等の合金が使用できる。

【0024】

対向電極 (陰極) の形成方法は、材料に応じて、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などを用いることができる。対向電極の厚さは、10 nm~1 µm程度が望ましい。

【0025】

その後、有機発光層や対向電極の大気中の水分、酸素による劣化を抑制するため、第一封止層、第二封止層を順次形成する。まず、有機発光層及び対向電極を完全に第一封止層で被覆する。第一封止層は水蒸気バリア性及び/または酸素バリア性を有する無機物で構成される。

【0026】

また第一封止層は、前記無機物の多層構造としてもよく、この際には、第一層を絶縁性の物質とすれば、第二層以降はマグネシウム、アルミニウム、チタン、銀などの金属単体または、合金としてもよく、例えばGeO/Al/GeOなどの多層構造を用いることができる。

【0027】

第一封止層の形成方法は、材料に応じて、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などを用いることができる。封止の厚さは、水蒸気バリア性及び／または酸素バリア性が十分にあれば制限は無いが、好ましくは0.1 μm～10 μm程度が望ましい。

【0028】

次に、第一封止層のみではピンホール、クラックなどの欠陥が存在し、十分な封止とはいえないため、第一封止層上に第二封止層を積層し第一封止層並びに有機発光層及び対向電極を完全に第二封止層で被覆する。無機物からなる第一封止層と、金属アルコキシドあるいは前記金属アルコキシドの加水分解物あるいはそれらの混合物からなる第二封止層を順次積層してなることにより、第二封止層が第一封止層に生じるピンホール、クラックなどの欠陥を充填、補強する。その為、第一封止層と第二封止層からなる封止層の構造が、緻密に形成され、高いガスバリア性を示し、かつ耐湿性も有する。

【0029】

本発明で用いられる金属アルコキシドは、テトラエトキシシラン〔Si(OC₂H₅)₄〕、トリイソプロポキシアルミニウム〔Al(O-2'-C₃H₇)₃〕などの一般式、 $M(OR)_n$

(M: Si、Ti、Al、Zr等の金属、R: CH₃、C₂H₅等のアルキル基)で表せるものである。

【0030】

第二封止層の形成は、金属アルコキシド、その加水分解物、あるいはそれらの混合物を含む水溶液、あるいは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を、アルゴンガスなどの不活性ガスや、窒素雰囲気中で、ディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法などの従来公知の手段で塗布する事ができるが、コーティング剤中の水分に、有機物および陰極が汚染される恐れがある。そこでコーティング剤を使用せず形成する方法として、真空プロセスである、真空蒸着法、CVD法などを用いることができる。第二封止層の厚さは、第一封止層のピンホール、クラックなどの欠陥を十分に埋めることができるのであれば制限は無いが、好ましくは、0.1 μm～10 μm程度が望ましい。

【0031】

なお、上記記載の材料及び形成方法を用い、基板上の電極が陰極、対向電極が陽極となる有機EL表示素子の製造も可能である。また、よりバリア性を向上させるために、上記記載の封止層に第三封止層、第四封止層としてそれぞれ上記記載の第一封止層、第二封止層と同様の膜を積層して封止層をより多層にしてもよい。さらに、上記記載の封止層をAl、Fe、Ni、Zn等の金属及びそれらの合金、ガラス、セラミック等の無機物、アクリル系、フッ素系、ポリカーボネート系、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂の蒸着膜からなる保護層で被覆してもよい。

【0032】

【実施例】

[実施例1]

本発明の実施例を図1に従って説明する。

まず、ガラスからなる基板1上にスパッタリング法で陽極としてITO膜を形成した。さらに、透明性と導電性を向上させるために、空气中230℃で1時間加熱処理を行い、ITO膜を結晶化した。

【0033】

次に、フォトリソグラフィ法及びウェットエッチング法によってITO膜をパターンニングし、電極2を形成した。

【0034】

次に有機発光層3として銅フタロシアニン、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、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体を順に、10nm、40nm、50nmの膜厚で真空蒸着し、次に対向電極（陰極）4としてMgAgを基板回転しながら二元共蒸着した。

【0035】

次に、対向電極4上に第一封止層5としてSiO₂、Al、SiO₂、Alを順に200nm、200nm、200nm、200nm、の膜厚で真空蒸着した。

【0036】

次に、第一封止層5上に第二封止層6としてテトラエトキシシラン〔Si（OC₂H₅）₄〕を200nmの膜厚で真空蒸着した。得られた有機EL表示素子はダークスポットの拡大は観察されず、初期輝度300cd/m²で半減寿命5500時間であった。

10

【0037】

[比較例1]

第二封止層を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして有機EL表示素子を作製した。得られた有機EL表示素子は、ダークスポットの拡大が観察され、表示品質が若干悪くなった。初期輝度300cd/m²で半減寿命1000時間であった。

【0038】

[比較例2]

実施例1と同様な工程で作製した有機EL表示素子で第一封止層及び第二封止層を成膜せずに、単に対向電極（陰極）を真空蒸着した。得られた有機EL表示素子はダークスポットの拡大が観察され、表示品質が著しく悪くなった。初期輝度300cd/m²で半減寿命70時間であった。

20

【0039】

【発明の効果】

本発明によれば、第二封止層によって前記第一封止層を被覆し、第一封止層に存在するピンホール、クラックなどの欠陥を埋めることにより、水分や外気等の影響を極力除外し、経時劣化が少なく、初期性能を長時間維持できる長寿命の有機EL表示素子とその製造方法を提供することができる。

【0040】

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL表示素子の一例の断面の構造を示す説明図である。

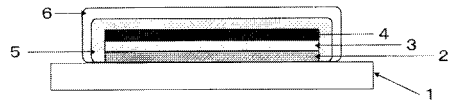
【図2】従来の有機EL表示素子の一例の断面の構造を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極（陽極）
- 3 有機発光層
- 4 対向電極（陰極）
- 5 第一封止層
- 6 第二封止層

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-169567 (JP, A)
特開2000-323273 (JP, A)

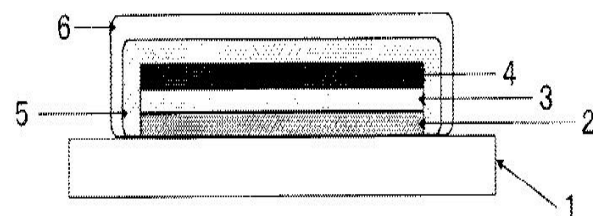
(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50-51/56
H05B 33/00-33/28

专利名称(译)	有机电致发光显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	JP4491894B2	公开(公告)日	2010-06-30
申请号	JP2000039657	申请日	2000-02-17
[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		
当前申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
[标]发明人	井ノ口大輔 甲斐輝彦 中村彰男		
发明人	井ノ口 大輔 甲斐 輝彦 中村 彰男		
IPC分类号	H05B33/04 H05B33/10 H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/52 H05B33/12 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5256		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14.A G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32 H05B33/12.Z H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB12 3K007/AB13 3K007/BB00 3K007/BB01 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA02 3K007/FA03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC43 3K107/CC45 3K107/EE46 3K107/EE48 3K107/EE50 3K107/GG04 3K107/GG06 3K107/GG28 5C094/AA37 5C094/AA38 5C094/AA42 5C094/AA43 5C094/BA27 5C094/EA05 5C094/FB01 5C094/FB20 5C094/GB10		
其他公开文献	JP2001230071A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供长寿命，重量轻和薄的有机EL显示元件及其制造方法，通过改善密封失效尽可能地消除大气中水分和氧气的影响，并且几乎没有通过时间长，可以保持初始性能。解决方案：有机电致发光显示元件包括有机发光层3和覆盖有机发光层的密封层，所述有机发光层3夹在电极2和至少一个透明或半透明的电极2之间，所述电极2至少一个是透明或半透明的和对电极。密封层至少包括由非有机物质制成的第一密封层5和由金属醇盐，醇盐的水解产物或它们的混合物制成的第二密封层6。

【图1】



【图2】