

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/02		33/02	
33/10		33/10	
33/14		33/14	A
33/22		33/22	D
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 数)			

(21)出願番号	特願2001 - 115053(P2001 - 115053)	(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
(22)出願日	平成13年4月13日(2001.4.13)	(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	関根 徳政 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

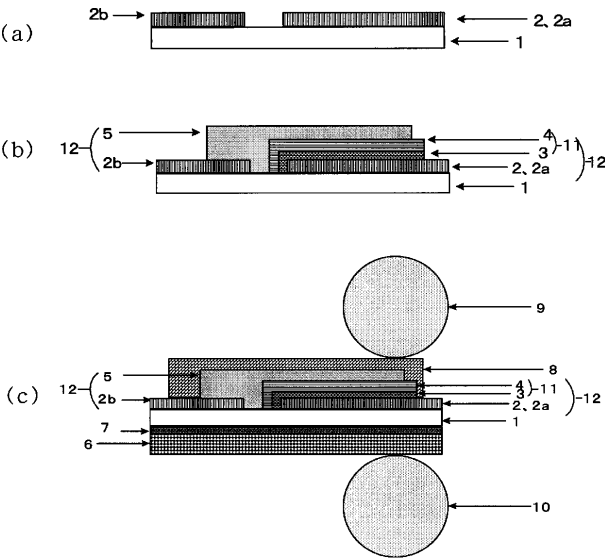
最終頁に続く

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

(57)【要約】

【課題】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、かつ有機E L表示素子が膜欠陥を生じることなく、生産性を向上させることにより安価な有機E L表示素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】少なくともプラスチック基材1上に第一電極層2と有機エレクトロルミネッセンス層11と第二電極層5を積層した積層体のプラスチック基材面に配置したガラス板6と、第二電極層面に配置した防湿性フィルム8により被覆封止する。なお、ガラス板及び防湿性フィルムによる被覆封止を同時に行なうことが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともプラスチック基材上に第一電極層と有機エレクトロルミネッセンス層と第二電極層を積層した積層体のプラスチック基材面に配置したガラス板と、第二電極層面に配置した防湿性フィルムにより被覆封止した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。

【請求項2】少なくともプラスチック基材上に第一電極層と有機エレクトロルミネッセンス層と第二電極層を積層した積層体のプラスチック基材面に配置したガラス板と、第二電極層面に配置した防湿性フィルムにより被覆封止した有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法において、ガラス板及び防湿性フィルムによる被覆封止を同時に行なう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。

【請求項3】前記プラスチック基材と前記ガラス板をシーラントフィルムにより接着させることを特徴とした請求項2記載の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】本発明は、表示装置としての発光型ディスプレイや、面発光光源として幅広い用途が期待されている有機エレクトロルミネッセンス表示素子（以下、有機EL表示素子と言う。）及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL表示素子は、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という特徴を有している。

【0003】かかる有機EL表示素子は、互いに対向する第一電極層と第二電極層の間に有機物を挟持する構造であり、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を混合した構造になっている。

【0004】有機EL表示素子の製造方法で、プラスチック基材上に有機EL層や第二電極層を、蒸着法や印刷法などにより成膜する方法が提案されている。これにより、薄型・軽量の有機EL表示素子を製造することが可能となる。

【0005】しかし、有機EL表示素子は、大気中の水分や酸素により劣化する。大気中の水分、酸素等の影響により、例えば有機EL層と第二電極層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、ダークスポットと呼ばれる非発光領域が発生し、時間の経過と共に拡大するといった現象があったり、所

定の品質の発光が維持できなくなったりする。このため、防湿フィルムや透明無機薄膜蒸着フィルム等で封止する必要がある。

【0006】EL光取り出し面側の防湿性フィルムは、防湿性かつ透光性が求められるため、プラスチック基材に透明無機物を蒸着したり、透明無機薄膜蒸着フィルムをラミネートしたフィルムが用いられている。しかし、EL光取り出し面と反対側の防湿性フィルムは、透光性である必要がなく、特に防湿性に優れた金属箔からなる防湿性フィルムを使用することができる。

【0007】しかしながら、現状の透明無機薄膜蒸着フィルムでは、長期に渡って、有機EL表示素子の劣化を抑制することはできない。

【0008】また、ガラス板上に第一電極層、有機EL層、第二電極層（積層体）を作製し、その上に防湿性フィルムを接着することにより封止する方法が提案されている。

【0009】しかしながら、ガラス板を用いると巻き取り基材の使用が困難であったり、積層体に防湿性フィルムを加圧機やロール等により加圧し、接着する際に、加圧機やロール等が直接有機EL層等に接触するため、第二電極層および有機EL層に膜欠陥が生じてしまい、発光時に前述した膜欠陥が非発光部となってしまう。

【0010】他方、プラスチック基材上に第一電極層、有機EL層、第二電極層（積層体）を作製し、積層体のプラスチック基材面をガラス板で封止し、その後、他面に防湿性フィルムを積層接着する方法の採用を検討すると、プラスチック基材と防湿性フィルムとの間のシーラント層は、加圧または加熱または熱押圧を2回行われることになる。このため、シーラント層が薄くなり接着不良が発生する、シーラント層にクラックが入る等の封止不良が生じる恐れがある。

【0011】また、ガラス板と防湿性フィルムを別々に積層体に積層接着するため生産効率が悪い。

【0012】

【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、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、かつ有機EL表示素子が膜欠陥を生じることなく、生産性を向上させることにより安価な有機EL表示素子及びその製造方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、まず請求項1においては、少なくともプラスチック基材上に第一電極層と有機エレクトロルミネッセンス層と第二電極層を積層した積層体のプラスチック基材面に配置したガラス板と、第二電極層面に配置した防湿性フィルムにより被覆封止した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を提供する。請求項2においては、少なくともプラスチック基材上に第一

電極層と有機エレクトロルミネッセンス層と第二電極層を積層した積層体のプラスチック基材面に配置したガラス板と、第二電極層面に配置した防湿性フィルムにより被覆封止した有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法において、ガラス板及び防湿性フィルムによる被覆封止を同時に行なう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を提供する。請求項3においては、前記プラスチック基材と前記ガラス板をシーラントフィルムにより接着させることを特徴とした請求項2記載の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。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL表示素子およびその製造方法の一例として、プラスチック基材上の第一電極層が陽極層、第二電極層が陰極層となる場合を例にあげ、その製造工程に従って詳細に説明する。

【0015】まず、プラスチック基材上に、スパッタリング法や真空蒸着法などにより、陽極層を成膜し、フォトリソグラフィ法及びウェットエッチング法を用いて、陽極層をパターンニングする。この時、プラスチック基材を巻き取りながら陽極層を成膜し、パターンニングを行うことができる。

【0016】本発明におけるプラスチック基材として、ポリエチレンテレフタレート、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などからなる延伸または未延伸のフィルム、またはシートを用いることができる。また、これらのプラスチックフィルムに陽極層を成膜する前に、コロナ処理、プラズマ処理、UVオゾン処理などの表面処理を施しても良い。

【0017】本発明における陽極層の材料としては、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。なお、抵抗を下げるために陽極層には銅、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、陽極層上に短絡防止用の絶縁層を構成しても良い。

【0018】次に、陽極層の上に有機EL層を成膜する。本発明における有機EL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。

【0019】多層構造で形成する場合の有機EL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、各層を陽極層上に順に形成する。

【0020】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（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。

【0021】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、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の低分子材料や、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-t-ブチル-2,5-ベンゾオキサゾイル）チオフェン、ジンク-ビス-ベンゾチアゾールフェノレー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。

【0022】電子輸送材料の例としては、2-（4-ビフィニルイル）-5-（4-t-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。

【0023】有機EL層の形成方法としては、低分子材料の場合は、抵抗加熱法等の真空蒸着法により成膜することができる。また、高分子材料の場合は、真空蒸着法または、前述した高分子材料を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を用いて成膜することができる。有機EL層の膜厚は、単層構造または多層構造により形成する場合においても1000nm以下であり、好ましくは50~150nmである。この時、プラスチック基材を巻き取りながら有機EL層を成膜することができる。

【0024】次に、有機EL層の上に陰極層を形成する。陰極層の材料としては、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EL層と接する界面にLiや酸化Li, LiF等の化合物を1nm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。

【0025】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, Ba, 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。

【0026】陰極層の形成方法としては、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て成膜することができる。また、アルミニウム箔などの金属箔を、プラスチック基材上に成膜した有機EL層と重ね合わせ、熱圧着することで陰極層として用いることができる。成膜する場合の陰極層の厚さは、0.01~1μm程度が望ましく、さらに0.15~0.3μmが好ましい。

【0027】金属箔を熱圧着する場合の陰極層の厚さは、取り扱いが容易な5μm以上が望ましく、さらに箔のピンホールを防止するために15μm以上が好ましい。また、さらに取り扱いを容易にするために、金属箔にポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックフィルムを予め有機EL表示素子と接する面と反対側の面にラミネートしておいても良い。陰極層を形成する際、プラスチック基材を巻き取りながら陰極層を成膜することができる。

【0028】次に、上記により形成された積層体（プラスチック基材、第一電極層、有機EL層、第二電極層）のプラスチック基材面にガラス板を配置し、プラスチック基材上の第二電極上に防湿性フィルムを配置し、取り出し電極を被覆しないように同時に被覆、封止する。尚プラスチック基材にUV/O₃処理やコロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を行ったり、プラスチック基材に

GeO₂やSiO₂等の透明無機物を蒸着することにより接着強度を向上させることができる。

【0029】ガラス板および防湿性フィルムの封止・接着方法としては、UV硬化樹脂や熱硬化樹脂等を用いることにより接着したり、ドライラミネート法等を用いることができる。

【0030】この際、ガラス板と防湿性フィルムを別々にプラスチック基材に接着すると、先に形成されるシーラント層（接着層）は、加圧または加熱または熱押圧を2回行われる。このため、シーラント層が薄くなり接着不良が発生する、シーラント層にクラックが入る等の封止不良が生じる恐れがある。ここで、ガラス板と防湿性フィルムを同時にプラスチック基材に接着することにより接着層に過剰な圧力および/または、熱が加わることがなく、前述した封止不良を生じることなく封止することができる。

【0031】また、使用する防湿性フィルムは、少なくともバリア層を有する必要がある。バリア層としては、基材に酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マグネシウム等の金属酸化物、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム等の金属フッ化物、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化クロムなどの金属窒化物を単層または、積層したフィルムや、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム合金などを蒸着したフィルムや、これら材料の金属箔や合金箔を用いることができる。特に、ガスバリア性に優れる金属箔や合金箔を用いることが好ましい。また、製造時の取り扱いを容易にするために、基材としてポリエチレンテレフタレート、ナイロン等のフィルムをラミネートしてもよい。

【0032】また、シーラントフィルムを用い、ガラス板をプラスチック基材に熱圧着すると同時に、防湿性フィルムを有機EL表示素子が被覆されるように熱圧着することができる。

【0033】熱圧着する際には、ガラス板、シーラントフィルム、プラスチック基材、防湿性フィルムをこの順に積層させ、熱ロール間を通すことによりガラス板および防湿性フィルムを同時にプラスチック基材に接着することができる。

【0034】プラスチック基材に、ガラス板と防湿性フィルムを同時に熱圧着すると、有機EL層等が防湿性フィルムにより熱ロール等から保護され、直接熱ロール等が有機EL層等に接触することがない。その為、有機EL層等に膜欠陥が生じることがなく、有機EL表示素子は膜欠陥による非発光部がない良好な発光を得ることができる。

【0035】また、シーラントフィルムを、ガラス板、プラスチック基材および防湿性フィルムと同時に供給することにより、接着剤を塗布する工程を簡略化することができるため生産性を向上することができる。

【0036】本発明におけるシーラントフィルムとして

は、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体などのポリオレフィンの酸変性物、エチレン - 酢酸ビニル共重合体の酸変性、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、アイオノマーなどの熱可塑性接着性樹脂からなるフィルムを用いることができる。

【0037】ガラス板とプラスチック基材をシーラントフィルムを用いて熱圧着する場合は、前述した防湿性フィルムにシーラント層を設ける必要がある。シーラント層としては、前記シーラントフィルムと同様の材料を用いることができる。特に、ガラス板と防湿性フィルムを同時に熱圧着する為、シーラントフィルムと防湿性フィルムのシーラント層は、同じ材料を用いていることが好ましい。

【0038】

【実施例】まず、本発明の有機 EL 表示素子の一実施例を図 1、比較例 1 の有機 EL 表示素子を図 2 に示す。

【0039】[実施例 1] まず、プラスチック基材 1 として、ポリエチレンテレフタレートフィルム (100 μ m) を使用し、スパッタリング法で陽極層 2 として ITO 膜を厚さ 150 nm で巻き取り成膜した。

【0040】次に、フォトリソグラフィ法およびウェットエッチング法を用いて、フィルムを巻き取りながら陽極層 2 をパターンニングし、陽極取り出し電極 2 a を兼ねた陽極層 2 と陰極取り出し電極 2 b とを形成した。

【0041】次に、正孔輸送層 3 として、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をマイクログラビア法にて膜厚を 20 nm で塗布した後、発光層 4 として、ポリ [2 - メトキシ - 5 - (2 ' - エチル - ヘキシロキシ) - 1 , 4 - フェニレン ビニレン] (MEH - PPV) を用い、フィルムを巻き取りながらマイクログラビア法により膜厚 100 nm の塗膜を形成した。

【0042】次に、陰極層 5 として、Ca、Ag を順に 6 nm、200 nm の膜厚で巻き取り蒸着して積層体 12 を作成した。

【0043】次に、ガラス板 6 とエチレン - 酢酸ビニル共重合体の酸変性物からなるシーラントフィルム 7 を積層体のプラスチック基材 1 面に配置し、エチレン - 酢酸ビニル共重合体の酸変性物からなるシーラント層とアルミニウム箔からなるバリア層をポリエチレンテレフタレートフィルムに積層させた防湿性フィルム 8 を積層体 12 の第二電極層 (陰極層 5) が形成されている面に配置後、熱ロール 9、10 間を通すことによりガラス板 6 および防湿性フィルム 8 を同時にプラスチック基材 1 に接着することにより封止した。

【0044】この製造方法で得られた有機 EL 表示素子は膜欠陥による非発光部が観察されず、40 , 90 % RH の恒温槽で 500 時間保存した結果、発光面積は初*

*期面積の 90 % であった。

【0045】[実施例 2] 実施例 1 と同様に基材巻き取りによりプラスチック基材 1 上に有機 EL 層等を作製後、まずガラス板 6 とエチレン - 酢酸ビニル共重合体の酸変性物からなるシーラントフィルム 7 を積層体 12 のプラスチック基材 1 面に配置し、熱ロール 9、10 間を通し、ガラス板 6 とプラスチック基材 1 を接着した。

【0046】次に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体の酸変性物からなるシーラント層とアルミニウム箔からなるバリア層をポリエチレンテレフタレートフィルムに積層させた防湿性フィルム 8 を積層体 12 のプラスチック基材 1 面に配置し、熱ロール 9、10 間を通すことによりガラス板 6 とプラスチック基材 1 との積層物と防湿性フィルム 8 とを接着することにより封止した。

【0047】この製造方法で得られた有機 EL 表示素子は、膜欠陥による非発光部が観察された。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、少なくともプラスチック基材上に第一電極層と有機エレクトロルミネッセンス層と第二電極層を積層した積層体のプラスチック基材面をガラス板により封止し、第二電極層面を防湿性フィルムにより被覆封止したこと、好ましくは、ガラス板と防湿性フィルムで同時に接着積層する製造方法を採用することにより、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、かつ有機 EL 表示素子が膜欠陥を生じることなく、生産性を向上させることにより安価な有機 EL 表示素子及びその製造方法を提供することができる。

【0049】

【図面の簡単な説明】

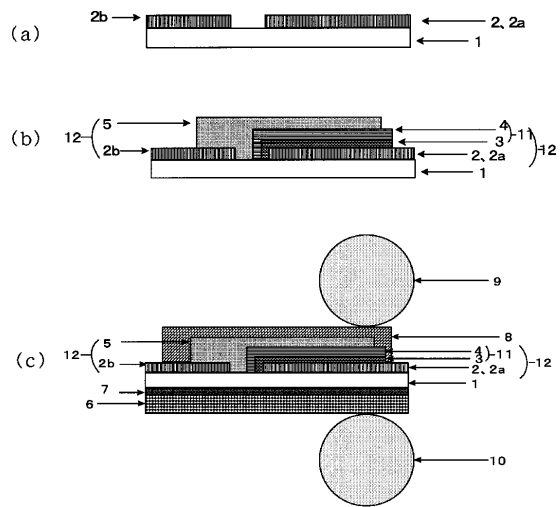
【図 1】実施例 1 の有機 EL 表示素子の製造方法の一例を示す断面図である。

【図 2】実施例 2 の有機 EL 表示素子の製造方法の一例を示す断面図である。

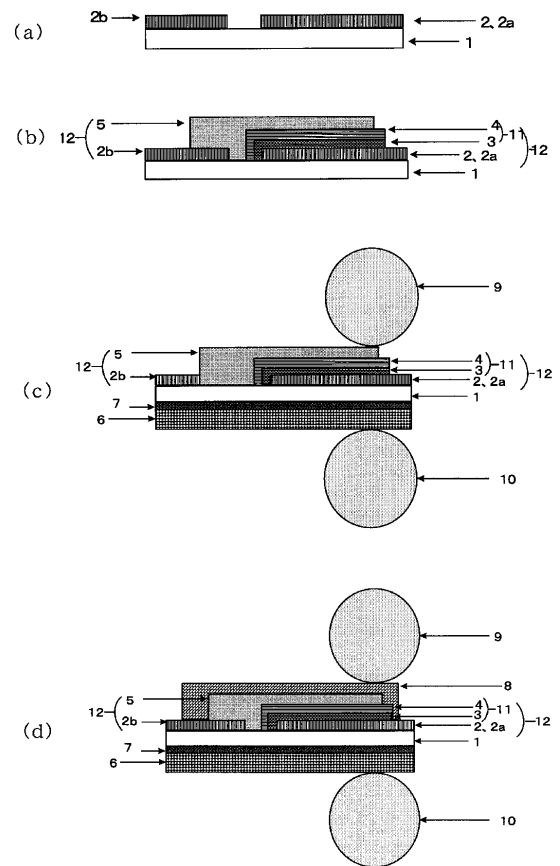
【符号の説明】

- 1 プラスチック基材
- 2 陽極層
- 2 a 陽極取り出し電極
- 2 b 陰極取り出し電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 陰極層
- 6 ガラス板
- 7 シーラントフィルム
- 8 防湿性フィルム
- 9、10 熱ロール
- 11 有機 EL 層
- 12 積層体

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 湊 孝夫
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) 3K007 AB11 AB13 AB18 BB00 CA06
CB01 DA01 DB03 EA01 EB00
FA02

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	JP2002313558A	公开(公告)日	2002-10-25
申请号	JP2001115053	申请日	2001-04-13
[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	井ノ口大輔 関根徳政 中村彰男 湊孝夫		
发明人	井ノ口 大輔 関根 徳政 中村 彰男 湊 孝夫		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/02 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/524		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/02 H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB13 3K007/AB18 3K007/BB00 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EA01 3K007/EB00 3K007/FA02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/CC45 3K107/DD16 3K107/EE43 3K107/EE45 3K107/EE55		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供低成本的有机EL显示元件及其制造方法，通过最大限度地消除大气中的水分，氧气等的影响，并且在不引起有机EL的膜缺陷的情况下提高生产率显示元素几乎没有老化退化。解决方案：通过在塑料基底上层压至少第一电极层2，有机电致发光层11和第二电极层5而形成的层叠体的塑料基材面上的玻璃板6进行覆盖和密封。材料1和布置在第二电极层面上的防潮膜8。优选同时用玻璃板和防潮膜进行覆盖和密封。

