

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5987407号
(P5987407)

(45) 発行日 平成28年9月7日(2016.9.7)

(24) 登録日 平成28年8月19日(2016.8.19)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/04 (2006.01)

H O 5 B 33/04

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-76751 (P2012-76751)
 (22) 出願日 平成24年3月29日(2012.3.29)
 (65) 公開番号 特開2013-206811 (P2013-206811A)
 (43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)
 審査請求日 平成27年2月19日(2015.2.19)

(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
 (74) 代理人 110001276
 特許業務法人 小笠原特許事務所
 (72) 発明者 小山 浩晃
 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 高松 大

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パネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に少なくとも第一電極層、有機発光層を含む有機発光媒体層、第二電極層、パッシベーション層、及び接着層をこの順に備えた、トップエミッション型又は両面発光型の有機エレクトロルミネッセンスパネルであって、

前記接着層の密度は 1.3 g/cm^3 以下であり、

前記パッシベーション層は、少なくとも窒化珪素を含むとともに、前記第二電極層に接する箇所の膜密度が 2.4 g/cm^3 以上であり、前記接着層に向かって次第に密度が低下し、前記接着層に接する箇所で 1.6 g/cm^3 以下である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。

【請求項2】

前記パッシベーション層は、前記第二電極層に接する箇所から前記接着層に接する箇所に至るまで密度差による界面を持たない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。

【請求項3】

前記パッシベーション層の可視光領域での光透過率は90%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネル。

【請求項4】

前記パッシベーション層の水蒸気透過率は $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパ

ネル。

【請求項 5】

前記パッシベーション層の総膜厚は 2 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機材料を用いる有機電子デバイス、特に有機エレクトロルミネッセンスパネルに関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、有機材料を用いた電子デバイスが盛んに研究されている。有機電子デバイスとしては、半導体性を示す有機材料を半導体材料として用いる有機薄膜トランジスタや、電気を流すことで発光する有機発光材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示装置が例として挙げられ、これらは二つの電極間に有機材料を配置し、電極間に電圧をかけることで半導体性や発光といった有機材料の機能を発現させている。

【0003】

これらの有機材料は、従来の無機半導体材料等を形成するために必要な真空プロセスを用いずに、大気圧下において印刷プロセス等で作成できるため、大幅にコストを下げられる可能性や可撓性のプラスチック基材上に設けられる等の利点を有する。しかしながら、有機材料は経時劣化にも弱いという難点があり未だ広範な実用に至っていない。

20

【0004】

特に、有機エレクトロルミネッセンスパネルはテレビやパソコンモニタ、モバイル機器等に使用されるフラットパネルディスプレイ、照明などとして、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は、液晶ディスプレイなどとは異なり、自発光型であるため、構造的に極薄化できること、表示画像が広視野角で見え、その表示画像の応答速度が速い、低消費電力である、高コントラストなどの利点から、ブラウン管や液晶ディスプレイに変わるフラットパネルディスプレイとして期待されているが、有機発光材料の経時劣化が問題となっている。

【0005】

30

図 3 に従来技術による有機エレクトロルミネッセンスパネルの断面構造を示す。従来の有機エレクトロルミネッセンスパネル構造は、基板 21 上に第一電極層 24、有機発光媒体層 23、および第二電極層 24 が設けられた構成に、ガラスキャップからなる封止基板 27 を用いて封止をしたものである。封止基板 27 は接着層 25 を介して基板 21 に固定され、封止基板 27 の内側には乾燥剤 26 が貼り付けられる。しかし、封止基板 27 に用いられるガラスキャップ自体のコストが高く、また大型化するとガラスキャップの撓みが顕著になるため、平板構造の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。当該有機エレクトロルミネッセンスパネルは、封止基板が接着層によって基板側の積層体上に直接貼り付けられる。平板構造の有機エレクトロルミネッセンスパネルでは、封止基板の内側に乾燥剤を貼り付ける空間がないため、接着層と第二電極層との間にパッシベーション層を形成し、劣化を抑制する。このような薄膜構造を適用することで有機エレクトロルミネッセンスパネルは極薄のディスプレイを製造することが可能である。前記パッシベーション層としては、酸素や水に対するバリア性が高く、また陰極上に形成するため絶縁性があるものが望ましく、例えば、酸化珪素や窒化珪素が挙げられる。

40

【0006】

しかしながら有機エレクトロルミネッセンスパネルは、第一電極層から第二電極層までの厚さが 1 μm 程度しかないため、この厚みと同程度の異物が存在することでダークスポットの拡大や非点灯画素の発生など発光欠陥を起こしてしまうが、異物を工程内から完全に除くことは困難である。

【0007】

50

そこで、発光欠陥を抑制する手段として最も効果的な前記パッシベーション膜は、外部からの水分や酸素の悪影響を抑制して封止特性を向上させるとともに、工程内で混入する異物起因の発光欠陥を抑制するために成膜する。パッシベーション膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などを用いて成膜される。

【0008】

パッシベーション膜としての効果が高いものとして、例えば膜密度を制御することにより有機エレクトロルミネッセンスパネルの段差形状及び工程内で付着した異物に対する段差被覆性を向上させた膜と、バリア性を向上させた膜との積層を成膜し、封止特性を向上させる構造が提案されている（例えば、特許文献1、2）。

【0009】

10

しかしながら、前記条件でパッシベーション層を成膜した場合、密度を段階的に変化させているため、変化の起きる膜と膜との界面において、有機エレクトロルミネッセンスにより発生した光が反射してしまい、本来の光を十分に取り出すことができない。また、特にパッシベーション層と接着層界面との密度差が大きいため、ここでの反射によって光を十分に取り出すことができない。このように、封止特性と、有機エレクトロルミネッセンスからの光取り出しとを両立することは非常に困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2007-184251号公報

20

【特許文献2】特開2007-220646号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記問題を鑑みてなされたもので、有機電子デバイス、特に有機エレクトロルミネッセンスパネルの本来の発光効率を低下させることなく、積層されるパッシベーション層による光損失を限りなく抑え、かつ信頼性の高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を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

30

上記の課題に対し、第1の発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルは、基板上に少なくとも第一電極層、有機発光層を含む有機発光媒体層、第二電極層、パッシベーション層、及び接着層をこの順に備えた、トップエミッション型又は両面発光型の有機エレクトロルミネッセンスパネルであって、前記接着層の密度は 1.3 g/cm^3 以下であり、前記パッシベーション層は、少なくとも窒化珪素を含むとともに、前記第二電極層に接する箇所の膜密度が 2.4 g/cm^3 以上であり、前記接着層に向かって次第に密度が低下し、前記接着層に接する箇所で 1.6 g/cm^3 以下であることを特徴とする。

【0013】

また、第2の発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルは、第1の発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルにおいて、前記パッシベーション層は、前記第二電極層に接する箇所から前記接着層に接する箇所に至るまで密度差による界面を持たないことを特徴とする。

40

【0014】

また、第3の発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルは、第1または第2の発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルにおいて、前記パッシベーション層の可視光領域での光透過率は90%以上であることを特徴とする。

【0015】

また、また、第4の発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルは、第1から第3までのいずれか1つの発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルにおいて、前記パッシベーション層の水蒸気透過率は $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることを特徴とす

50

る。

【0016】

また、また、第5の発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルは、第1から第4までのいずれか1つの発明に係る有機エレクトロルミネッセンスパネルにおいて、前記パッシベーション層の総膜厚は2 μm 以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、有機電子デバイス、特に、有機エレクトロルミネッセンスパネルの第二電極層成膜後のパッシベーション膜成膜条件を、例えば SiH_4 流量、 NH_3 流量、プラズマ電力を連続的に変化させることにより有機エレクトロルミネッセンスパネルの特性を劣化させることなく成膜することが出来、可視光透過率と水蒸気透過率とを両立し、従来よりも光取り出し量を向上させ、薄膜であっても発光欠陥の拡がりを防ぐことができる有機エレクトロルミネッセンスパネルを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンスパネルの一実施例の構成を示す断面図

【図2】(a)および(b)は、図1の有機エレクトロルミネッセンスパネルを製造する条件を説明するグラフ

【図3】従来の有機エレクトロルミネッセンスパネルの構成を示す断面図

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の有機電子デバイス、およびその製造方法を、有機エレクトロルミネッセンスパネルを例として図1を用いた一実施形態に基づいて以下説明するが、これに限定するものではない。また、有機エレクトロルミネッセンスパネルとして両面発光構造を例として挙げるが、トップエミッション構造でも適用できる。図1は本発明の有機エレクトロルミネッセンスパネルの一実施形態を示す断面図である。本発明の有機エレクトロルミネッセンスパネルは、少なくとも第一電極層12と有機発光媒体層13と第二電極層14とからなる有機EL素子を複数備えている。より詳細には、基板11上にパターン形成された複数の第一電極層12と、複数の第一電極層12上に形成された複数の有機発光媒体層13と、複数の有機発光媒体層13を覆うように形成された第二電極層14と、第二電極層14を覆うように形成されたパッシベーション層15と、基板11と封止基板18とを張り合わせるために形成された接着層17と、封止基板18とからなる。パッシベーション層15は有機発光媒体層13を外気から保護するための保護層として働く。

【0020】

本発明に係る基板11としては、例えばガラスやプラスチックフィルムなどの絶縁性を有する基板が使用できる。特に、基板側から発光を取り出すボトムエミッション型の場合には基板11の材料として透光性のある材料を用いる。透光性のある基材の材料としては、ガラスや石英、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムに、後述する第一電極層12が少なくとも形成されていれば良い。アクティブマトリクス方式の有機EL素子を形成する場合には、基板11としては薄膜トランジスタ(TFT)が形成された駆動用基板とし、用いる薄膜トランジスタとしては、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、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、ボトムゲート型、トップゲート型、コプレーナ型等が挙げられる。薄膜トランジスタの半導体層の材料としては、ポリチオフェンやポリアニリン、銅フタロシアニンやペリレン誘導体等の材料を用いてもよく、また、アモルファスシリコンやポリシリコン、金属酸化物を用いてもよい。さらに、前記基板11のどちらかの面にカラーフィルタ層や光散乱層、光偏光層等を基板に設けてもよい。

【0021】

これらの基板 11 は、あらかじめ加熱処理を行うことにより、基板内部あるいは表面の水分を極力低減させることが望ましい。また、基板 11 上に積層される材料に応じて、密着性を向上させるために、超音波洗浄処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、UV オゾン処理などの表面処理を施してから使用することが好ましい。

【0022】

次に、この基板 11 上に第一電極層 12 を形成する。

【0023】

薄膜トランジスタを有機 EL ディスプレイのスイッチング素子として機能するように接続するために、薄膜トランジスタのドレイン電極と、有機 EL ディスプレイの各画素を構成する有機 EL 素子の第一電極層 12 とが電氣的に接続される。薄膜トランジスタとドレイン電極と有機 EL ディスプレイの第一電極層 12 との接続は、平坦化膜を貫通するコンタクトホール内に形成された接続配線を介して行われる。

10

【0024】

また、第一電極層 12 は隔壁 16 によって区画され、各画素に対応した画素電極となる。第一電極層 12 の材料としては、ITO など仕事関数の高い材料を選択することが好ましく、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。また、上面発光型の有機 EL ディスプレイの場合のように、第一電極層 12 として正孔注入性と反射性を必要な場合には、Ag や Al のような金属材料の上に ITO 膜を積層すればよい。第一電極層 12 の膜厚は、有機 EL ディスプレイの素子構成により最適値が異なるが、単層、積層にかかわらず、10 nm 以上 1000 nm 以下であり、より好ましくは、300 nm 以下である。

20

【0025】

第一電極層 12 の形成方法としては、材料に応じて、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。

【0026】

第一電極層 12 を形成後、隣接する陽極パターンの中にフォトリソグラフィ法により隔壁 16 が形成される。さらに詳しくは、感光性樹脂組成物を基板に塗布する工程と、パターン露光、現像、焼成して隔壁パターンを形成する工程を少なくとも有する。隔壁 16 は画素に対応した発光領域を区画するように形成する。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に対して第一電極層 12 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ため、第一電極層 12 の端部を覆うように形成される隔壁の最も好ましい形状は格子状を基本とする。また、隔壁を多段状にすることもでき、その場合には基板 11 上の全面に形成された SiO₂ や SiN からなる絶縁性の無機膜をフォトリソグラフィ工程により画素を区切る格子状に形成して 1 段目の隔壁とし、該 1 段目の隔壁上に感光性樹脂からなる 2 段目の隔壁をフォトリソグラフィにより形成する。

30

【0027】

隔壁 16 を形成する感光性材料としてはポジ型レジスト、ネガ型レジストのどちらであってもよく、市販のもので構わないが、絶縁性を有する必要がある。隔壁が十分な絶縁性を有さない場合には隔壁を通じて隣り合う画素電極に電流が流れてしまい表示不良が発生してしまう。また、TFT の誤作動により適正な表示ができないことがある。感光性材料としては、具体的にはポリイミド系、アクリル樹脂系、ノボラック樹脂系、フルオレン系といったものが挙げられるがこれに限定するものではない。また、有機 EL ディスプレイの表示品位を上げる目的で、光遮光性の材料を感光性材料に含有させても良い。さらに、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する撥液性を付与したりすることもできる。

40

【0028】

隔壁 16 を形成する感光性樹脂はスピンコーター、バーコーター、ロールコーター、ダ

50

イコーター、グラビアコーター等の公知の塗布方法を用いて塗布される。次に、パターン露光、現像して隔壁パターンを形成する工程では、従来公知の露光、現像方法により隔壁部のパターンを形成できる。また焼成に関してはオープン、ホットプレート等での従来公知の方法により焼成を行うことができる。

【0029】

隔壁16は、厚みが0.5 μmから5.0 μmまでの範囲にあることが望ましい。これは、異なる発光色を有する有機発光材料を溶媒に溶解または分散させた有機発光インキを用いて画素ごとに塗り分けをおこなう場合、隣接する画素との混色を防止することが出来る。隔壁が低すぎると隣接画素間でのリーク電流の発生やショート防止、有機発光インキの混色防止の効果が得られないことがあり注意が必要である。

10

【0030】

続いて有機発光媒体層13は、電圧の印加によって発光する有機発光層を含む。この有機発光層から成る単独の層によって構成されていても良いが、この発光層に加えて、発光効率を向上させる発光補助層を積層した積層構造から構成されたものであっても良い。発光補助層としては、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層等が挙げられる。

【0031】

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、Cu₂O, Cr₂O₃, Mn₂O₃, FeO_x (x ~ 0.1), NiO, CoO, Pr₂O₃, Ag₂O, MoO₂, Bi₂O₃, ZnO, TiO₂, SnO₂, ThO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MoO₃, WO₃, MnO₂などの無機材料、その他既存の正孔輸送材料の中から選ぶことができる。

20

【0032】

高分子ELディスプレイの場合には、正孔輸送材料に、インターレイヤ層を形成することが好ましい。インターレイヤ層に用いる材料として、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。これらの材料は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

【0033】

発光材料としては、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

40

50

アリール置換ピロロピロール系蛍光体等、Ir錯体等の燐光性発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。

【0034】

電子輸送材料の例としては、2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、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ピングすることにより、電子注入層としてもよい。

10

【0035】

有機発光媒体層13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、1000nm以下であり、好ましくは50nm~200nm程度である。有機発光媒体層13の形成方法としては、材料に応じて、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、フレキソ印刷、グラビア印刷、凹版オフセット印刷、凸版オフセット印刷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。

【0036】

続いて、第二電極層14を成膜する。第二電極層14としては、有機発光媒体層13への電子注入効率の高い、仕事関数の低い物質を用いる。具体的にはMg、Al、Yb等の金属単体を用いたり、発光媒体と接する界面にBa、Ca、Liやその酸化物、フッ化物等の化合物を1nm程度挟んで、安定性・導電性の高いAlやCuを積層して用いることができる。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等の合金が使用できる。第二電極側から光を取り出す、いわゆるトップエミッション構造や両面発光構造とする場合には透光性を有する材料を選択しなければならない。この場合、仕事関数が低いLi、Caを薄く設けた後に、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を積層してもよく、前記有機発光媒体層13に、仕事関数が低いLi、Caなどの金属を少量ドーピングして、ITOなどの金属酸化物を積層してもよい。第二電極層14の形成方法は、材料に応じて、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。第二電極層14の厚さに特に制限はないが、可視光透過率を考慮すると10nm~200nm程度が望ましい。

20

30

【0037】

続いて、有機EL素子を空気や水分から守るためのバリア層として第二電極層14上にパッシベーション層15を成膜する。パッシベーション層15の材料としては、酸化珪素、酸化アルミニウム等の金属酸化物、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、窒化炭素などの金属窒化物、酸窒化珪素などの金属酸窒化物、炭化ケイ素などの金属炭化物のいずれか又はこれらの積層体を用いることができ、さらに必要に応じて、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂などの高分子樹脂膜との積層膜として用いても良い。特に、バリア性と透明性の面から、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素を用いることが好ましく、さらには、膜密度を可変した積層膜や勾配膜を使用することにより、段差被覆性とバリア性とを両立する膜とすることができる。

40

【0038】

パッシベーション層15は第二電極層14の全面を覆うように形成され、第二電極層14が基板11とパッシベーション層15とで覆われる様に形成することが望ましい。パッシベーション層15の形成方法としては、材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸

50

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、CVD法を用いることができるが、特に、バリア性や段差被覆性の面、さらには成膜条件により膜密度や膜組成を容易に変化させることから、CVD法を用いることが好ましい。CVD法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、触媒CVD法、VUV-CVD法などを用いることができる。また、CVD法における反応ガスとしては、モノシランや、ヘキサメチルジシラン(HMDS)やテトラエトキシシランなどの有機シリコン化合物に、 N_2 、 O_2 、 NH_3 、 H_2 、 N_2O などのガスを必要に応じて添加してもよく、必要に応じて、シランなどのガス流量や、プラズマ電力を変えることにより膜密度を変化させてもよく、使用する反応性ガスにより膜中に水素や炭素が含有させることもできる。本発明においては応力、可視光透過率、水蒸気透過率などの膜質を制御することが容易なプラズマCVD法により、窒化珪素膜を採用している。

10

【0039】

パッシベーション層15は、膜の残留膜応力の絶対値が大きいと有機EL素子の膜剥離などが生じ、バリア性が損なわれてしまう。この膜応力とは、基板上に成膜された膜により基板を反らす力のことで、反りの方向によって引張応力(正の値)、圧縮応力(負の値)と呼ぶ。引張応力が過大であると、クラックが発生しやすく、また圧縮応力が過大であると、下地層を剥離させてしまうなどの不具合を圧制する。そのため少なくとも1層目の膜の膜応力は $\pm 100 \text{ MPa}$ 以下であることが好ましい。また、パッシベーション層15は密度の異なる層の積層膜としてもよく、積層膜である場合においても、全体の積算した膜応力の絶対値が 100 MPa 以下であることがより好ましい。

20

【0040】

成膜時における全圧は 150 Pa 以上 350 Pa 以下であることが好ましい。全圧が 150 Pa 以上 350 Pa 以下で成膜することで、上記の被覆率が70%以上のパッシベーション層を形成することができ、また膜応力が低い状態を保ちながら密度の制御が可能になる。全圧が 150 Pa 未満であると必要な膜厚を形成するのに多大な時間が必要となり、有機発光媒体層に成膜温度によるダメージが長時間蓄積され、発光特性が低下する。また、 350 Pa より高圧であると被覆率が著しく低下し、またチャンバー内の分子数の増加により成膜速度が著しく落ちてしまう。また、成膜時における基板温度が 50 以上 90 以下であることが好ましい。 50 未満であると、成膜時の副生成物が発生しやすく、基板に付着すると膜欠陥が起りやすくなり、 90 より高温であると、成膜時の温度によって有機エレクトロルミネッセンスパネルの特性が劣化する恐れがある。

30

【0041】

本発明によるパッシベーション層15においては、膜密度を制御し、光取り出し効率の向上と、封止性能の両立する条件を提供する。膜に入射する光は、相対的に密度が低い膜から高い膜に入るときに速度が低下するため、屈折がおきる。よって、密度が大きい膜は屈折率が大きい。また、屈折率の差が大きく、屈折率の高い膜から低い膜に入射する光はより反射をしやすくなる。この反射を防ぐことにより、有機エレクトロルミネッセンスパネルからの発光を損することなく取り出すことができる。一般的なガラス基板は、 1.5 g/m^3 程度の密度をもち、また接着層は $1.2 \sim 1.3 \text{ g/m}^3$ 程度である。これに対し一般的なパッシベーション層は $2.3 \sim 2.6 \text{ g/m}^3$ 程度の膜密度を持ち、この密度差によりパッシベーション層と接着層との界面での反射が大きく、光取り出し効率を低下させる原因の一つになるが、本発明ではパッシベーション層15の密度を制御することにより、接着層17の近傍で膜密度が接着層17と同程度になるように成膜する。

40

【0042】

ここで、パッシベーション層15の膜密度を制御しながら成膜する方法について述べる。図2(a)に示すように、パッシベーション層15の膜密度は主に成膜時のRF電力に比例するが、一定圧力下では電力の変化にしたがって応力が増大してしまう。そこで、 SiH_4 のガス流量が NH_3 のガス流量の2倍以上5倍以下で調整することにより、チャンバー内圧力を連続的に変化させることで大きな密度差を持たず、膜界面のない膜を形成することができる。膜界面の無い膜では界面での反射が起こらないため、封止側から光を取り

50

出す場合に光取り出し効率を向上させることができる。さらに、トップエミッション型や両面発光型のような封止側から光を取り出す有機エレクトロルミネッセンスパネルでは、可視光透過率の高いパッシベーション層が必要であり、少なくとも85%以上、デバイスによっては90%以上の可視光透過率が必要になる。可視光透過率を維持するためには、 SiH_4 流量と NH_3 流量との比が重要であるが、あまり可視光透過率に重きを置きすぎると、水蒸気透過率が悪化してしまう可能性がある。よって、膜密度を所望の値に制御した後、水蒸気透過率を維持するために、まず、 NH_3 流量を増加させて可視光透過率の高い膜で厚膜化した後、また所望の膜密度に制御するための流量比にし、最上段には低密度の膜になるようにする。具体的に、RF電力、圧力に対する膜密度は図2(a)のように、また、 NH_3/SiH_4 流量比に対する透過率は図2(b)のようになる。本実施形態では、水蒸気透過率が $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下となるように、パッシベーション層15の成膜を行った。

【0043】

以上の条件を踏まえ、本発明によるパッシベーション層15の成膜方法を説明する。本発明におけるパッシベーション層15は SiH_4 、 NH_3 を使用するプラズマCVD法により成膜する。上述のように膜密度を制御しながら成膜するが、第二電極層14に接する箇所では膜密度が最大になり、次第に膜密度が低下していく様に成膜していく。また、パッシベーション層15を、第二電極層14に接触する箇所から接着層17に接触する箇所に至るまで膜の密度差による膜界面を形成させないようにするため、RF電力と圧力とを同時に制御しながら膜密度を 2.5 g/cm^3 から徐々に下げ、接着層17に接する箇所では 1.5 g/cm^3 となるように成膜した。途中、膜密度が 1.9 g/cm^3 程度になったところで、今度は NH_3/SiH_4 を制御することで透過率の低下を防ぎながら膜厚を所望の膜厚にした。パッシベーション層15の膜密度は、第二電極層14に接する箇所では 2.4 g/cm^3 以上あると良く、また、接着層17に接する箇所では 1.6 g/cm^3 以下であると良い。このように、徐々に密度が変化するパッシベーション層15を成膜することで屈折率も徐々に変化し、界面での反射を低減することができる。また、接着層17側のパッシベーション層15の密度を接着層17に近い密度にすることができ、これにより、接着層17とパッシベーション層15との界面による反射を低減することができる。

【0044】

トップエミッション型や両面発光型有機エレクトロルミネッセンスパネル向けのパッシベーション層15の層総厚としては、 $2 \mu\text{m}$ 以下の厚さに成膜することが望ましい。これは一般に有機エレクトロルミネッセンスパネル内に形成される配線、隔壁などの構造物に対する視認性を考慮し、より透明に見えるようにするための光干渉の調整と、封止性能とを両立するためである。

【0045】

続いて、接着剤を用いて接着層17を形成し、その上に封止基板18を積層して封止する。接着層17として、熱硬化型の接着剤も使用することができるが、有機エレクトロルミネッセンスパネルへの影響を考慮すると光硬化型の接着剤が好ましい。例えば、エステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、アクリル樹脂アクリレート等の各種アクリレート等の各種アクリレート、ウレタンポリエステル等の樹脂を用いたラジカル系接着剤や、エポキシ、ビニルエーテル等の樹脂を用いたカチオン系接着剤、チオール・エン付加型樹脂系接着剤等が挙げられ、中でも酸素による阻害がなく、光照射後も重合反応が進行するカチオン系接着剤が好ましい。カチオン硬化型タイプとしては、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤が好ましい。特に好ましいものは、 100 mW/cm^2 以上の紫外線を照射した際に、10秒～90秒以内に硬化する紫外線硬化型接着剤である。この時間範囲内で硬化させることにより、紫外線照射による他の構成要素への悪影響をもたらすことなく、紫外線硬化型接着剤が十分に硬化して適切な接着強さを備えることができる。また、生産工程の効率の観点からも、前記の時間範囲内であることが好ましい。また、接着層17の種類に関わらず、低透湿性かつ高接着性のものが望ましい。樹脂層を封止材の上に形成する方法の一例として、溶剤溶液法、押出ラミ

10

20

30

40

50

法、溶融・ホットメルト法、カレンダー法、ノズル塗布法、スクリーン印刷法、真空ラミネート法、熱ロールラミネート法などを挙げることができる。接着層 17 の厚みとしては特に制限はないが、なるべく薄層であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ である。

【0046】

封止基板 18 としては、透明性が必要なトップエミッション型の有機 EL 素子の場合にはガラス、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエチレンナフタレート (PEN) などのプラスチックフィルムを用いることができ、特に透明性が必要ないボトムエミッション型の有機 EL 素子の場合には上記の材料に加えてステンレスやアルミなどの金属材料や不透明なガラス、プラスチック材料を用いること

10

【0047】

以下に、本発明の有機エレクトロルミネッセンスパネルを製造する場合の一実施例を説明するが、本発明はこれに限るものではない。

[実施例 1]

【0048】

基板 11 として、既に第一電極層 12、取り出し電極、TFT 回路を保護するための SiNx 層からなる無機絶縁層、および無機絶縁層上のポリイミドからなる樹脂絶縁層を備え、絶縁層が画素を仕切る隔壁 28 として形成されている TFT 基板を用いた。

【0049】

20

次に、第一電極層 12 上にポリ (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からなる正孔輸送層をスピンコート法により $20\ \text{nm}$ 厚で形成した。

【0050】

次に、正孔輸送層上に有機発光材料であるポリ [2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビュレン] をトルエンに溶解させ、スピンコート法により有機発光層を形成し、前記正孔輸送層と合わせて有機発光媒体層 13 を $80\ \text{nm}$ 厚で形成した。

【0051】

次に Ba、ITO からなる第二電極層 14 を、蒸着法、抵抗加熱蒸着法によりそれぞれ $5\ \text{nm}$ 厚、 $100\ \text{nm}$ 厚で形成した。

30

【0052】

続いて、窒化珪素からなるパッシベーション層 15 をプラズマ CVD 法により成膜した。ガス流量が SiH_4 : $80\ \text{sccm}$ 、 NH_3 : $30\ \text{sccm}$ 、基板温度 80°C 、全圧が $350\ \text{Pa}$ 、RF 電力 $2000\ \text{W}$ という条件で成膜を開始し、 $200\ \text{nm}$ 厚に達したところから徐々に密度を低下させていった。(ガス流量は $0.101.3\ \text{kPa}$ で規格化した流量である。) まず、圧力を $3\ \text{Pa/sec}$ 、RF 電力を $5\ \text{W/sec}$ の速度で同時に低下させ、 $300\ \text{Pa}$ 、 $1200\ \text{W}$ に達したところで、 SiH_4 、 NH_3 の流量を $10\ \text{sccm/sec}$ で $200\ \text{sccm}$ 、 $100\ \text{sccm}$ まで変化させた。この条件で $500\ \text{nm}$ 成膜し、続いて圧力を $3\ \text{Pa/sec}$ 、RF 電力を $5\ \text{W/sec}$ の速度で同時に低下させ、 $250\ \text{Pa}$ 、 $500\ \text{W}$ に達したところで、 SiH_4 、 NH_3 の流量を $10\ \text{sccm/sec}$ で $150\ \text{sccm}$ 、 $200\ \text{sccm}$ まで変化させ、到達した状態を $15\ \text{sec}$ 維持し、成膜を終えた。

40

【0053】

次に、パッシベーション層 15 上に紫外線硬化型接着層を用いて接着層 17 を形成し、平板ガラスでできた封止基板 18 を貼り合わせ、紫外線を $5000\ \text{mJ}$ 照射して封止し、有機エレクトロルミネッセンスパネルを作成した。

【0054】

このようにして得た有機エレクトロルミネッセンスパネルに $7\ \text{V}$ の電圧を印加した結果、 $3000\ \text{cd/m}^2$ の輝度が得られ、電流効率は $6\ \text{cd/A}$ であった。また、非発光画

50

素は観察されなかったが、顕微鏡での観察では5画素でダークスポットが観察された。さらに60 90%RH下で1500Hr放置したところ、非発光画素数は観察されず、ダークスポットの拡大は見られなかった。

[比較例1]

【0055】

実施例1のパッシベーション層15をガス流量が SiH_4 : 80 sccm、 NH_3 : 30 sccm、基板温度80度、全圧が350Pa、RF電力2000Wという条件で1000nm厚成膜し、さらに300Pa、1200W、 SiH_4 、 NH_3 の流量を10 sccm/secで200 sccm、100 sccmで成膜した有機エレクトロルミネッセンスパネルを作成した。このようにして得た有機エレクトロルミネッセンスパネルに7Vの電圧を印加した結果、輝度2400 cd/m²で、電流効率も4.7 cd/Aと低下した。さらに60 90%RH下で放置したところ、900Hrでダークスポット拡大が拡大し、1000Hr経過後は隣接画素まで及び、8画素でダークスポットがみられた。

10

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、テレビやパソコンモニタ、モバイル機器等に使用されるフラットパネルディスプレイ、照明などに利用することができる。

【符号の説明】

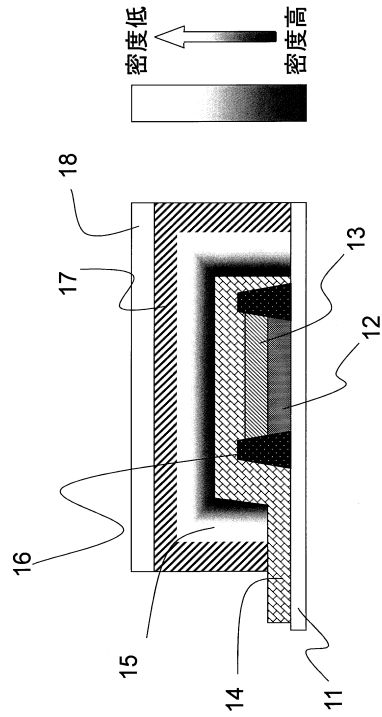
【0057】

- 1 1 ... 基板
- 1 2 ... 第一電極層
- 1 3 ... 有機発光媒体層
- 1 4 ... 第二電極層
- 1 5 ... パッシベーション層
- 1 6 ... 隔壁
- 1 7 ... 接着層
- 1 8 ... 封止基板
- 2 1 ... 基板
- 2 2 ... 第一電極層
- 2 3 ... 有機発光媒体層
- 2 4 ... 第二電極層
- 2 5 ... 接着層
- 2 6 ... 乾燥剤
- 2 7 ... 封止基板

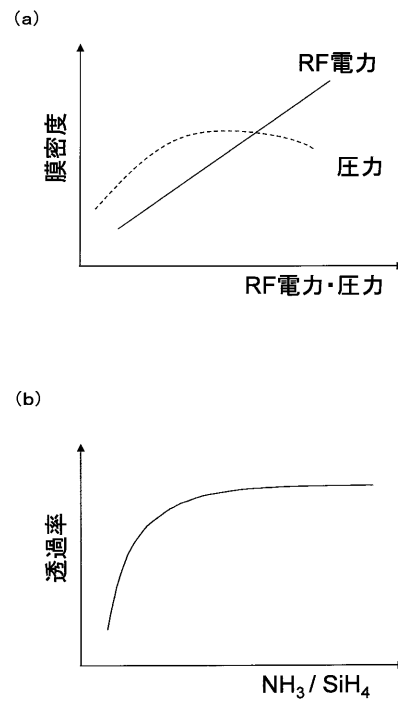
20

30

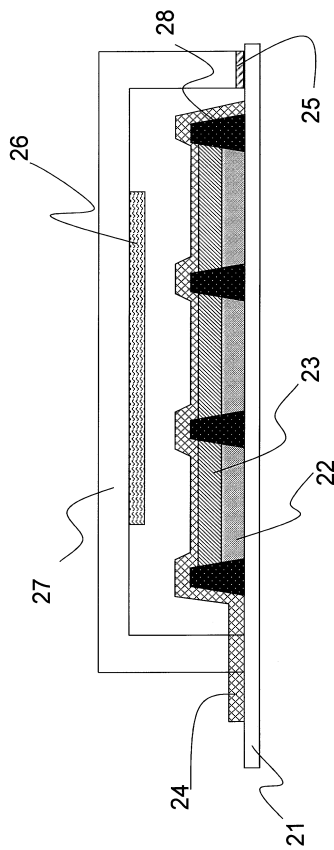
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-338947(JP,A)
特開2007-220646(JP,A)
特開2011-027952(JP,A)
特表2008-504114(JP,A)
特開2004-022396(JP,A)
特開2012-038616(JP,A)
国際公開第2007/037358(WO,A1)
特開2012-036460(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0078677(US,A1)
特開2011-204366(JP,A)
特開2010-027288(JP,A)
特開2007-190811(JP,A)
特開2007-119636(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/04
H01L 51/50

专利名称(译)	有机电致发光板		
公开(公告)号	JP5987407B2	公开(公告)日	2016-09-07
申请号	JP2012076751	申请日	2012-03-29
[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	小山浩晃		
发明人	小山 浩晃		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC05 3K107/CC23 3K107/DD03 3K107/DD04 3K107/EE42 3K107/EE48 3K107/EE55 3K107/FF00 3K107/FF06 3K107/FF15		
其他公开文献	JP2013206811A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

摘要：要解决的问题：提供高可靠性的有机电致发光面板，通过最小化由于层叠钝化层而导致的光学损耗，而不降低发光效率。解决方案：顶部发光或双面发光有机电致发光面板依次包括至少第一电极层，包括有机发光层的有机发光介质层，第二电极层，钝化层和粘合剂层，基板。钝化层至少包含氮化硅，并且在与第二电极层接触的部分处具有 2.4g/cm^3 或更高的膜密度，并且朝向膜密度为 1.6g/cm^3 的粘合剂层逐渐减小或者减。

【 图 3 】

