

(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2005-183147

(P2005-183147A)

(43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/04

G09F 9/30

H05B 33/14

F I

H05B 33/04

G09F 9/30 309

G09F 9/30 310

G09F 9/30 365Z

H05B 33/14 A

テーマコード (参考)

3K007

5C094

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-421593 (P2003-421593)

(22) 出願日 平成15年12月18日 (2003.12.18)

(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

(72) 発明者 小森 常範

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 AB08 AB11 AB12 AB13 BA07

BB01 BB02 CA06 DB03 FA02

5C094 AA37 AA38 AA48 AA54 BA27

DA06 DA07 DA13 DB02 EA05

EA06 EB02 FA01 FA02 FB01

FB02 FB15 FB20 GB10 JA20

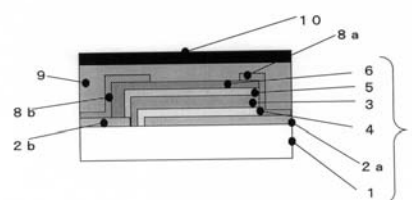
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、大気中の水分や酸素による有機EL素子の欠陥の発生や短寿命の問題を解決し、さらに可撓性のあるフィルム上に形成された有機EL表示装置を提供することを目的とする。

【解決手段】透明基材上に、少なくとも透明陽極層、発光媒体層、陰極層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を形成し、その陰極層の端面から陰極層上を含む面を枠状にバリア性を有する無機化合物を成膜した後に封止を行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装置である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基材上に、少なくとも透明陽極層、発光媒体層、陰極層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を形成し、その陰極層の端面から陰極層上を含む面を枠状にバリア性を有する無機化合物を成膜した後に封止を行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装置。

【請求項 2】

前記バリア性を有する無機化合物が、窒化珪素膜、酸化珪素珪素のいずれか、もしくはその混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

10

【請求項 3】

前記透明基板の酸素透過性が、 $1 \times 10^{-2} (\text{cm}^3 / \text{m}^2 / \text{day})$ 以下であり、また水蒸気透過性が $1 \times 10^{-3} (\text{g} / \text{m}^2 / \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、情報表示端末などのディスプレイや、面発光体として幅広い用途が期待される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、EL 素子と表記する）を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関するものであり、水分や酸素に非常に弱いとされる陰極層を保護することにより有機 EL 素子の劣化を防ぐものである。

20

【背景技術】

【0002】

自己発光体である有機 EL 素子は低消費電力、高い応答速度、高視野角等の多くの利点から、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注目されている。有機 EL 表示装置は、一般に透明基材上に陽極、有機発光層、陰極を積層し有機 EL 素子が形成され、両電極間に電圧を印可することにより有機発光層で発光が生じるものである。

【0003】

しかしながら、有機 EL 素子は非常に酸素や水分に弱いことが知られており、このような有機 EL 素子は大気中に暴露した状態で放置すると、酸素、水蒸気の有機 EL 素子内への進入にによる劣化が引き起こされることが知られている。特に陰極層に用いられる仕事関数の低いアルカリ金属または、アルカリ土類金属は水分により酸化されやすく、酸化されることにより電子の注入が阻害され、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うような現象がある。

30

【0004】

下記に特許文献および非特許文献を記す。

【特許文献 1】特開 2001-118674 号公報

【特許文献 2】特願 2001-176777 号公報

【特許文献 3】特願平 3-287259 号公報

40

【非特許文献 1】「有機フィルムディスプレイの開発」PIONEER R&D Vol. 11 No. 3 また、可撓性を有する有機 EL ディスプレイとしてバリア膜を形成した透明プラスチック基材上に有機 EL 素子を形成することも盛んに研究されている（特許文献 1 参照）。一般的にプラスチック基材は水、酸素のバリア性に乏しいため、有機 EL 素子の長寿命化のためにはプラスチック基材へのバリア性の付与が必要である。

【0005】

有機 EL 素子を保護する目的で、封止部材としてバリア性の高いガラスや金属、金属箔を用いて封止を行い、更に脱水剤等を封入する方法（特許文献 2 参照）がとられてきた。また封止部材を用いない方法として有機 EL 素子上に保護膜として金属や金属化合物層をプラズマ CVD やスパッタ法等の蒸着によって成膜し、保護する直接封止法（特許文献 3

50

または非特許文献 1 参照)がある。

【0006】

しかしながら、このように封止層や、バリア性を付与されたプラスチック基材を用いて保護された有機 EL 素子であっても水分が進入した場合に最も弱いのが陰極層の端面である。それは端面が二方向からの水分の進入が可能であるためであり、この端面を保護は非常に重要なことであると考える。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、これら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による有機 EL 素子の欠陥の発生や短寿命の問題を解決し、さらに可撓性のあるフィルム上に形成された有機 EL 表示装置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】

【0008】

上記の目的を達成するために、すなわち、請求項 1 に係る発明は、透明基材上に、少なくとも透明陽極層、発光媒体層、陰極層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を形成し、その陰極層の端面から陰極層上を含む面を枠状にバリア性を有する無機化合物を成膜した後に封止を行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装置である。

【0009】

また、請求項 2 に係る発明は、前記バリア性を有する無機化合物が、窒化珪素膜、酸化珪素珪素のいずれか、もしくはその混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置である。

【0010】

また、請求項 3 に係る発明は、前記透明基板の酸素透過性が、 $1 \times 10^{-2} (\text{cm}^3 / \text{m}^2 / \text{day})$ 以下であり、また水蒸気透過性が $1 \times 10^{-3} (\text{g} / \text{m}^2 / \text{day})$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば透明基板上に作製した有機 EL 素子の陰極の端面及び、陰極上を含む枠状に無機化合物を成膜することにより、陰極端面部からの水分による酸化を防ぎ有機 EL 素子の長寿命化を図ることが可能な有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の EL 表示装置を図 1 に基づいて説明する。本発明の一実施形態において、透明基板 1 は透明性と絶縁性を有し、かつ前面からの酸素および、水蒸気を遮断することが可能な基板であるならば使用可能である。例えばガラス基板や、石英基板等は透明性に優れ酸素および、水蒸気を完全に遮断できるものと考えられる。また、請求項 3 の発明にあるように、酸素の透過性が $1 \times 10^{-2} (\text{cm}^3 / \text{m}^2 / \text{day})$ 以下であり、また水蒸気の透過性が $1 \times 10^{-3} (\text{g} / \text{m}^2 / \text{day})$ 以下であるプラスチック基板も用いることが可能である。プラスチック基板を用いることの利点としては、ガラス基板と比較して軽量かつ屈曲性に富むため大面積化が可能であり、屈曲性を有する有機 EL 表示装置が得ることができる。そのプラスチック基板の例としてはポリエチレンテレフタレート(以下 PET という)、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルム上の片面または両面に透明無機薄膜を蒸着したフィルム等が用いられる。

【0013】

10

20

30

40

50

透明導電層 2 としては、前記透明基板 1 の透明性を損なうものでなければ特に限定はしないが、一般的にはインジウムと亜鉛との複合酸化物（以下 IZO という）や、インジウムと錫の複合酸化物（以下 ITO という）を用いることができ前記透明基板上に蒸着またはスパッタリング法によって成膜することができる。またアルミニウム、金、銀といった金属が半透明で蒸着されたものも用いることができる。さらに透明導電層 2 は必要に応じてエッチングによりパターンニングを行い、UV 処理、プラズマ処理などにより表面の活性化を行っても良い。

【0014】

次に、透明導電層 2 上に有機発光層 3 を成膜する。本発明における有機発光層は、蛍光物質を含む単層構造、あるいは正孔輸送層 5 などを含む多層構造であってもよい。正孔輸送層を設ける場合には、銅フタロシアニン化合物やその誘導体、1, 1-N, N'-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などの低分子も用いることができるが、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が、湿式法による製膜が可能であり、より好ましい。

10

【0015】

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。

20

30

【0016】

有機発光層 3 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、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケ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 1000 nm 以下であり、好ましくは 50 ~ 150 nm である。この時、プラスチック基材を巻き取りながら有機発光層を成膜することができる。

40

50

【0017】

次に、有機発光層3上に陰極層5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等の金属単体や、有機発光層と接する界面に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。

【0018】

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。

10

【0019】

陰極層5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。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。

【0020】

前述したように仕事関数の低い金属は非常に水分に弱く、特に端面部は保護が必要であると考えられることから、陰極層の端面から陰極層上を含む面を枠状に無機酸化物を成膜する。この枠状の無機酸化物を成膜する方法としては、蒸着マスクを用いた真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVDおよび、触媒化学蒸着法等を用いて形成することができる。

20

【0021】

また、この枠状の保護層は、絶縁性を有しており、かつバリア性に優れるものでなくてはならないため、バリア性を有する無機化合物が好ましく、例えば、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、等が挙げられるが、その中でも窒化珪素膜、酸化珪素膜またはその混合物が特に好ましい。また、透明でも着色していても問題ない。

【0022】

続いて行われる封止であるが、この封止層は特には限定しない。しかし、プラスチック基材を用いた場合には封止層には可撓性の損なわないフィルム状の封止層が好ましいと考えられる。図中の封止層10は、アルミニウム箔、チタン箔、銅箔等の金属箔が含まれるフィルムであるが、加工性および、コスト面からアルミニウム箔が好適であると考えられる。金属箔の厚みは5μm以上あれば良いが、ピンホールによるガスバリア性の低下を防止するため15μm以上が良く、20μm以上あればピンホールを完全に防止できると考えられる。また金属箔の取り扱いを良くするためにPET、ナイロン、ポリプロピレン等の延伸フィルムと積層してもよい。

30

【0023】

この金属箔を含むフィルムと有機EL素子が作成された透明基板を積層する方法としては、窒化珪素膜を成膜後、有機EL素子を乾燥室素中に取り出し、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系等の接着剤を用いて積層することが可能である。

【0024】

また、封止フィルムにさらにポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリエステルや、これらの酸変性樹脂を用いることができる。また、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、エチレン-メチルメタクリレート共重合体およびエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸3元共重合体などの熱可塑性樹脂をシーラントとして積層し熱圧着により積層しても良い。

40

【実施例】

【0025】

以下、本発明にかかわる有機EL表示装置の具体的実施例について説明する。

[実施例1]

まず、ガラス基板からなる透明基板上にスパッタリング法によって成膜したITO膜1

50

50 nmを、フォトリソグラフィー法および、ウェットエッチング法によって所定のパターンにパターンニングし、陽極引出し電極を兼ねた透明電極と陰極引出し電極を形成した。

【0026】

次に、正孔輸送層としてポリ(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スピンコート法により塗布した後、発光層としてポリ[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、スピンコート法にて100 nmの膜厚で形成した。次に陰極層としてCa、Agを順位6 nm、20 nmの膜厚で蒸着して有機EL素子を作成した。続いて、枠状の無機酸化物を積層するために、ロードロック方式によってつながっているプラズマCVD室でマスク蒸着により窒化珪素膜を枠状に75 nm積層した。さらに封止フィルムとして20 μmのアルミニウム箔および、16 μmのPETフィルムを張り合わせたものを、エポキシ系接着剤を用いて、有機EL素子の窒化珪素膜上に張り合わせて目的の有機EL表示装置を得た。得られた有機EL表示装置を60 - 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98%であった。

10

[実施例 2]

実施例1においてガラス基板の変わりに200 μmポリエーテルスルホンフィルムの両面に、バリア層としてプラズマCVD法によりSiO_x膜を50 nm積層し、三官能の水酸基を含むアクリルモノマーを含むアクリルモノマーをフラッシュ蒸着、電子線硬化により成膜した。バリア性プラスチック基板を用いた以外は同様にして目的の有機EL表示装置を得た。用いたバリア性プラスチック基板の酸素バリア性は得られた有機EL表示装置を60 - 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92%であった。また、陰極端面からのダークスポットは確認されなかった。

20

【0027】

以下に、本発明の比較例を記す。

[比較例 1]

実施例2において、プラズマCVD法による窒化珪素の枠状の保護層を設けなかった以外は同様にして有機EL表示装置を得た。得られた有機EL表示装置を60 - 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64%であった。

30

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の有機EL表示装置の一例を示す説明図である。

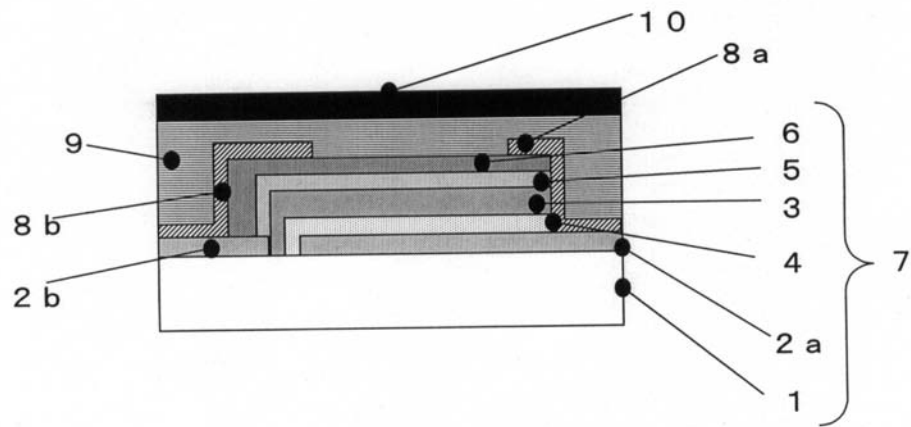
【符号の説明】

【0029】

- 1・・・透明基板
- 2・・・a透明導電層(陽極および陽極引出し電極)
- 2・・・b透明導電層(陰極引出し電極)
- 3・・・有機発光層
- 4・・・正孔輸送層
- 5・・・陰極(仕事関数の低い金属)
- 7・・・陰極
- 8・・・枠状に成膜した酸化金属
- 9・・・接着剤層
- 10・・・封止層

40

【図 1】



专利名称(译)	有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	JP2005183147A	公开(公告)日	2005-07-07
申请号	JP2003421593	申请日	2003-12-18
[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	小森常範		
发明人	小森 常範		
IPC分类号	H05B33/04 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5243		
FI分类号	H05B33/04 G09F9/30.309 G09F9/30.310 G09F9/30.365.Z H05B33/14.A G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/AB12 3K007/AB13 3K007/BA07 3K007/BB01 3K007/BB02 3K007/CA06 3K007/DB03 3K007/FA02 5C094/AA37 5C094/AA38 5C094/AA48 5C094/AA54 5C094/BA27 5C094/DA06 5C094/DA07 5C094/DA13 5C094/DB02 5C094/EA05 5C094/EA06 5C094/EB02 5C094/FA01 5C094/FA02 5C094/FB01 5C094/FB02 5C094/FB15 5C094/FB20 5C094/GB10 5C094/JA20 3K107/CC23 3K107/EE42 3K107/EE48 3K107/FF00		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：解决有机EL器件的缺陷发生和由于空气中的水分或氧气导致的寿命短的问题，并提供在柔性膜上形成的有机EL显示器。

ŽSOLUTION：在该有机电致发光显示装置中，在透明基材上形成至少具有透明正电极层，发光介质层和负电极层的有机电致发光元件，并在形成无机膜之后将其密封。具有从负电极层的端面到包括在框架形状的负电极层上方的表面的阻挡性的化合物。 Ž

