

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5125383号
(P5125383)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)

(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

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 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-263115 (P2007-263115)
 (22) 出願日 平成19年10月9日 (2007. 10. 9)
 (65) 公開番号 特開2009-93913 (P2009-93913A)
 (43) 公開日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)
 審査請求日 平成22年7月30日 (2010. 7. 30)

(73) 特許権者 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (74) 代理人 100109151
 弁理士 永野 大介
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (72) 発明者 湯淺 明子
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下
 電器産業株式会社内
 審査官 川村 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機エレクトロルミネッセンス部材を封止した封止空間に、少なくともも気体吸着材を備え、前記気体吸着材は、前記封止空間内に封入された不活性気体中の残存水分および酸素を低分圧下まで固定化除去するために、シリカ対アルミナ比が8以上25以下で銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを含み、前記封止空間内の電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、発光層自体の変質を防止することを特徴とする表示装置。

【請求項 2】

銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトの銅サイトのうち、少なくとも60%以上の銅サイトが、銅1価サイトであることを特徴とする請求項1に記載の表示装置。

10

【請求項 3】

銅1価サイトのうち、少なくとも60%以上が酸素三配位の銅1価サイトであることを特徴とする請求項1または2に記載の表示装置。

【請求項 4】

銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトが、少なくとも、銅イオンと、バッファ作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液にてイオン交換されたことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の表示装置。

【請求項 5】

バッファ作用を有するイオンは、酢酸イオンであることを特徴とする請求項4に記載

20

の表示装置。

【請求項 6】

バッファ作用を有するイオンは、酢酸アンモニウムから生じたものであることを特徴とする請求項 4 または 5 に項に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた表示装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、CRT や液晶表示装置にかわる表示装置として、薄型、軽量、かつ高品質な画像を表示し得る有機エレクトロルミネッセンス表示装置が注目されている。

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機発光材料層を一对の対向電極で挟んだ構造であり、この発光材料層に一方の電極から電子が、他方の電極から正孔が注入されることにより、電子と正孔が結合して発光が生じるものである。

【0004】

しかしながら、有機エレクトロルミネッセンス素子は、水分等の異物に対する耐性が低く、長時間駆動すると発光の輝度や均一性が著しく低下することがある。これは、水分や酸素などの影響により、電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などの不具合を生じているためである。

【0005】

このため、水分等を吸着する性質を有する吸着材を有機エレクトロルミネッセンス素子の近くに設置し、有機エレクトロルミネッセンス素子の水分等による劣化を回避する技術が開示されている。

【0006】

例えば、有機エレクトロルミネッセンス構造体近傍に、有機バインダー樹脂と吸湿性吸着材からなる多孔性吸湿シートを配設し、水分を吸着することにより劣化を効果的に防止する技術が開示されている（特許文献 1 参照）。

【0007】

吸湿性材料としては、化学吸着材が有効であるとし、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、金属硫酸塩およびハロゲン化物の中から選ばれる材料を開示している。例えば、酸化バリウムは、水分量として $7 \times 10^{-4} \text{ g/m}^3$ が実現できるとされており、非常に優れた乾燥状態を保つことができるといえる。

【0008】

また、例えば、エレクトロルミネッセンス素子を覆う封止空間内に多孔質の無機材料からなる乾燥剤を備える技術が開示されている（特許文献 2 参照）。多孔質の無機材料としては、ゼオライトなどが有効であるとしている。

【特許文献 1】特開 2002 - 280166 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 157969 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献 1 にて例示されているアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、金属硫酸塩およびハロゲン化物の中から選ばれる吸着材では、取り扱いが困難なものが含まれている。

【0010】

例えば、水分を吸着すると体積が大きく増加し、封止空間内に飛散しないための対策が必要となる酸化バリウムや、吸湿力は大きい水分を吸着すると表面に水酸化カルシウムが形成され吸湿力が低下する酸化カルシウムなどである。一方、金属硫酸塩である硫酸ナ

10

20

30

40

50

トリウムや硫酸カルシウムは、吸湿力が弱い。

【 0 0 1 1 】

また、環境に対し有害性を持つものも含まれる。一例として、酸化バリウムは、毒性を有し、毒物および劇物取締法対象劇物であり、また P R T R 法第一種指定化学物質でもある。有機エレクトロルミネッセンス素子内部の使用であるため、直接人体に影響を及ぼすものではないが、将来のリサイクル時などを考慮すると、極力無害な材料が好ましいと考える。

【 0 0 1 2 】

また、これらの材料は酸素を吸着することができないため、別途酸素吸着材を適用する必要がある。

10

【 0 0 1 3 】

また、特許文献 2 に例示されているゼオライトなどの無機多孔体は、一定量の水分および酸素を吸着可能である。しかしながら、有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた表示装置の作製時においては、露点 - 8 0 程度の乾燥した窒素ガスが封入される。

【 0 0 1 4 】

露点 - 8 0 における飽和水蒸気圧は、 0.00041 torr (0.054 Pa) であり、この低分圧下の水分を吸着するには、ゼオライトは化学吸着物質よりも吸湿力に劣る。また、酸素の吸着力も同様である。

【 0 0 1 5 】

すなわち、残存する水分および酸素が、長期信頼性を損ねる問題が発生する可能性があるため、より高純度に水分および酸素を除去可能な吸着材が望まれている。

20

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、環境に対する有害性がなく、エレクトロルミネッセンス素子の封止空間内の水分および酸素に起因する発光輝度・色度の劣化、経時変化を抑制し、長寿命で信頼性の高い表示品質を備える表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

上記目的を達成するために、本発明の表示装置は、有機エレクトロルミネッセンス部材を封止した封止空間に、少なくとも気体吸着材を備え、前記気体吸着材は、前記封止空間内に封入された不活性気体中の残存水分および酸素を低分圧下まで固定化除去するために、シリカ対アルミナ比が 8 以上 25 以下で銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトを含み、前記封止空間内の電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、発光層自体の変質を防止するものである。

30

【 0 0 1 8 】

銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトは、非常に低い分圧下であっても化学吸着性の強固な吸着力で水分および酸素を吸着可能であり、水分および酸素を固定化除去することができる。本発明において、有機エレクトロルミネッセンス部材を封止した封止空間に備えた気体吸着材は、少なくとも銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトを含んでおり、エレクトロルミネッセンス部材の封止空間内の低分圧水分を吸着除去可能であるので、エレクトロルミネッセンス部材の封止空間内の水分および酸素に起因する発光輝度・色度の劣化、経時変化を抑制し、長寿命で信頼性の高い表示品質を備える表示装置を提供できる。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトは、非常に低い分圧下であっても化学吸着性の強固な吸着力で水分および酸素を吸着可能であり、水分および酸素を固定化除去することができる。また、化学吸着性を伴っているが、例えばアルカリ金属酸化物のような化合物を生成するものではないため、体積膨張やそれに伴う飛散などは生じることはない。すなわち、強固な吸着を実現する化学吸着の特性と、吸着材の変質を招くことのない物理吸着の特性を併せ持つ、銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライト吸着材を有機エレクト

50

トロルミネッセンス表示装置に備えることにより、水分および酸素に起因する電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の請求項1に記載の表示装置の発明は、有機エレクトロルミネッセンス部材を封止した封止空間に、少なくとも気体吸着材を備え、前記気体吸着材は、前記封止空間内に封入された不活性気体中の残存水分および酸素を低分圧下まで固定化除去するために、シリカ対アルミナ比が8以上25以下で銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを含み、前記封止空間内の電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、発光層自体の変質を防止することを特徴とするものである。

10

【0021】

銅イオン交換したZSM-5型ゼオライトは、気体吸着に対する活性が高いことで知られている。一般にゼオライトは、その3次元多孔性構造に起因する物理吸着性の物質であるが、銅イオン交換したZSM-5型ゼオライトは、イオン交換により導入された銅イオンが化学吸着に類似する挙動を示すためであると考えられている。

【0022】

実際に、気体吸着曲線を測定すると、銅イオン交換したZSM-5型ゼオライトでは、一次吸着と二次吸着と間に明らかな吸着量の差が生じ、化学吸着性を有することが確認できる。

20

【0023】

また、銅イオン交換したZSM-5型ゼオライトは窒素をも吸着することが報告されているが、水分や酸素と比較した場合、水分および酸素の方がより強固な吸着を示すため、ある活性サイトが、一旦、窒素を吸着しても、熱力学的に安定な水分および酸素と置換し、最終的には水分および酸素が固定化除去されるものである。

【0024】

銅イオン交換したZSM-5型ゼオライトを表示装置内の気体吸着材として含むことにより、低分圧の水分および酸素成分を吸着除去し、その結果、水分および酸素に起因する電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

30

【0025】

銅イオン交換したZSM-5型ゼオライトの作製は、市販されているZSM-5型ゼオライトの銅イオン交換と、水洗と、乾燥、熱処理のプロセスを経て行う。

【0026】

銅イオン交換は、既知の方法にて行うことが出来るが、塩化銅水溶液やアンミン酸銅水溶液など銅の可溶性塩の水溶液に浸漬する方法が一般的であり、中でもプロピオン酸銅(II)や酢酸銅(II)などカルボキシラトを含む Cu^{2+} 溶液を用いた方法で調整されたものは、化学吸着活性が高い。

40

【0027】

水洗は、イオン交換後に十分に行う。

【0028】

次いで、加熱乾燥または減圧下乾燥を行い、表面付着水を除去する。

【0029】

その後、低圧下にて適切な熱処理を行う。これは、イオン交換により導入された Cu^{2+} を Cu^{+} へと還元し、化学吸着能を発現させるために必要である。熱処理時の圧力は、10mPa以下、好ましくは1mPa以下であり、温度は Cu^{+} への還元を進行させるため、300以上、好ましくは500～600程度である。

【0030】

50

以上のプロセスを経て、気体吸着活性を付与された銅イオン交換 Z S M - 5 型ゼオライトは、化学吸着性を伴う気体吸着活性を有する。

【 0 0 3 1 】

また、気体吸着活性を有する銅イオン交換 Z S M - 5 型ゼオライトを大気中で取り扱っていると、大気成分を吸着してしまい失活する。よって、熱処理により活性化した後は高真空下あるいは不活性ガス中で取り扱う必要があり、表示装置へ適用する場合には、銅イオン交換 Z S M - 5 型ゼオライトは空気に直接触れず、任意で通気性を発現するようなデバイスに封入してもよい。

【 0 0 3 2 】

また、銅イオン交換 Z S M - 5 型ゼオライトを気体吸着材として取り扱うに際してペレット化、成形などを施しても良い。

10

【 0 0 3 3 】

銅イオン交換 Z S M - 5 型ゼオライトにおいては、銅が先ず Cu^{2+} としてイオン交換される。次いで、低圧下にて適切な熱処理を行うことにより Cu^{2+} は Cu^{+} へ還元され、気体吸着活性を発揮するものである。

【 0 0 3 4 】

よって、Z S M - 5 型ゼオライトのシリカ対アルミナ比に関しては、シリカ対アルミナ比が低い場合、すなわち - 1 価のアルミニウムが多数存在する場合、銅は Cu^{2+} の方が安定となり、熱処理によって Cu^{+} へ還元されるサイトが低減するため、化学吸着活性もまた低減する。

20

【 0 0 3 5 】

一方、シリカ対アルミナ比が大きい場合、すなわち - 1 価のアルミニウムが少ない場合、イオン交換により導入される銅が少なく、よって Cu^{+} サイトが少なくなるため、これもまた化学吸着活性が低減する。

【 0 0 3 6 】

よって、化学吸着活性を発現するためには、シリカ対アルミナ比が適正な範囲であることが望ましく、本発明においては、8 以上 25 以下の範囲が適当であると判断する。

【 0 0 3 7 】

また、銅イオン交換 Z S M - 5 型ゼオライトは有害性情報がなく、環境負荷も低い。また多孔性無機材料内における化学吸着であるため、水分および酸素吸着による体積増加や封止空間内への飛散もない。

30

【 0 0 3 8 】

本発明の請求項 2 に記載の表示装置の発明は、請求項 1 に記載の発明において、銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトの銅サイトのうち、少なくとも 60 % 以上の銅サイトが、銅 1 価サイトであることを特徴とするものである。

【 0 0 3 9 】

これまでに報告されている銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトは、塩化銅水溶液やアンミン酸銅水溶液、酢酸銅水溶液など、銅の可溶性塩の水溶液にてイオン交換され、その後、熱処理を行うことにより、銅イオンを 1 価へ還元し、化学吸着活性を付与されていた。このようにして合成された銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトの銅サイト中に占める化学吸着活性な銅 1 価サイトの最大割合は 50 % 程度であった。

40

【 0 0 4 0 】

本発明では、低分圧領域における気体吸着容量に優れた、少なくとも 60 % 以上の銅サイトが吸着活性な銅 1 価サイトとして存在する銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトを気体吸着材として適用することにより、一層吸着活性を高めた水分および酸素の低分圧下吸着が可能となる。その結果、水分および酸素に起因する電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

【 0 0 4 1 】

なお、銅イオン交換された銅サイトのうち、銅 1 価サイトの割合は、銅イオン交換され

50

た Z S M - 5 型ゼオライト中の総銅モル量に対する、銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトにおける一酸化炭素吸着モル量を算出することによって求められる。

【 0 0 4 2 】

また、銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライト中の総銅モル量は、銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトを過塩素酸などで溶解し、 I C P 発光分光分析装置や、 E D T A 滴定などによって求めることが可能である。

【 0 0 4 3 】

本発明の請求項 3 に記載の表示装置の発明は、請求項 1 または 2 に記載の発明において、銅 1 価サイトのうち、少なくとも 6 0 % 以上が酸素三配位の銅 1 価サイトであることを特徴とするものである。

10

【 0 0 4 4 】

銅 1 価サイトのうち、酸素三配位の銅 1 価サイトが、気体分子とより強い相互作用を生じ、気体を化学吸着可能であることが明らかとなっている。よって、銅 1 価サイトのうち、少なくとも 6 0 % 以上を酸素三配位の銅 1 価サイトとすることにより、低分圧下において水分および酸素をより強固に吸着する化学吸着容量を増大させることが可能となる。

【 0 0 4 5 】

その結果、水分および酸素に起因する電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

【 0 0 4 6 】

20

なお、銅 1 価サイトのうち、酸素三配位の銅 1 価サイトの割合は、銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトにおける一酸化炭素吸着モル量に対する、化学吸着モル数を算出することによって求められる。

【 0 0 4 7 】

本発明の請求項 4 に記載の表示装置の発明は、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の発明において、銅イオン交換された Z S M - 5 型ゼオライトが、少なくとも、銅イオンと、バッファー作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液にてイオン交換されたことを特徴とするものである。

【 0 0 4 8 】

本構成により、Z S M - 5 型ゼオライトへ銅イオンが交換される際、バッファー作用を有するイオンが、銅イオンの還元を促進する作用を有するために、銅 1 価サイトの割合を増大させ、その結果、低分圧領域における吸着容量が増大した。

30

【 0 0 4 9 】

また、Z S M - 5 型ゼオライトへ銅イオンが交換される際、バッファー作用を有するイオンが、銅イオンを、酸素三配位のサイトへ導入する作用をも有するため、より強固に気体を吸着する化学吸着容量の増大が得られるものである。

【 0 0 5 0 】

その結果、既存気体吸着材よりも、低分圧下で一層大容量の水分および酸素を強固に吸着、固定化除去でき、水分および酸素に起因する電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

40

【 0 0 5 1 】

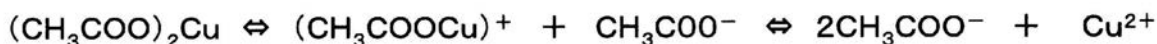
ここで、バッファー作用を有するイオンとは、銅イオンを含む溶液の解離平衡を緩衝する作用を有するイオンのことを指している。

【 0 0 5 2 】

一例を挙げて説明すると、酢酸銅水溶液中のイオン解離挙動を（化 1 ）に示す。

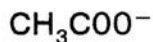
【 0 0 5 3 】

【化 1】



この系へ、適切なバッファ作用を有するアニオン、たとえば、

【化 2】



が加えられると、平衡は式中央へ進行し、アセテートとの会合種を含む 1 価イオン

10

【化 3】



の生成が安定となる。これにより、銅 1 価サイトの割合、および、酸素 3 配位の銅 1 価サイトの割合が増大することが明らかとなった。

【0054】

この要因について詳細は不明であるが、おそらくは化学吸着活性なイオン交換サイトの位置および、その細孔径とイオン径の立体的な障害などの、相対関係に起因する形状選択性、その三次元構造の特異性によるものとする。

20

【0055】

本発明の請求項 5 に記載の表示装置の発明は、請求項 4 に記載の発明において、バッファ作用を有するイオンが、酢酸イオンであることを特徴とするものである。

【0056】

本構成によって、バッファ作用を有する酢酸イオンが、効果的に、銅イオンを、1 価へ還元されやすいサイトへ導入する作用を有するために、銅 1 価サイトの割合を増大させ、その結果、気体吸着量の増大が得られるものである。

【0057】

また、ZSM-5 型ゼオライトへ銅イオンが交換される際、バッファ作用を有する酢酸イオンが、銅イオンを、酸素三配位のサイトへ導入する作用をも有するため、より強固に気体を吸着する化学吸着容量の増大が得られるものである。

30

【0058】

その結果、既存気体吸着材よりも、低分圧下で一層大容量の水分および酸素を、より強固に吸着、固定化でき、電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

【0059】

本発明の請求項 6 に記載の表示装置の発明は、請求項 4 または 5 に記載の発明において、バッファ作用を有するイオンが、酢酸アンモニウムから生じたものであることを特徴とするものである。

40

【0060】

本構成により、酢酸アンモニウムの添加により生成される銅 - アンモニウムイオン会合種は、大きさの観点からも三配位サイトへのイオン交換が有利であり、気体吸着活性を高める作用を有する。

【0061】

さらに、アンモニウムイオンが酸素二配位となるサイトに銅より優先的にイオン交換されることが明らかとなっており、そのため、銅イオンが三配位サイトへ選択的にイオン交換されるという効果が得られる。

【0062】

また、バッファとして作用する酢酸イオンの対アニオンであるアンモニウムイオンは

50

、加熱による還元時にアンモニアとして脱離し、銅の還元を促進する効果を有する利点はあるが、ZSM-5型ゼオライト基材に残留することによる気体吸着に悪影響を及ぼすことはない。

【0063】

よって、例えば同じ酢酸イオンを有する酢酸ナトリウムを添加した場合に比較して、低分圧下の気体吸着量および、銅一価および酸素三配位サイトの割合の高い銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトが得られるのである。

【0064】

その結果、既存気体吸着材よりも、低分圧下で一層大容量の水分および酸素を、より強固に吸着、固定化でき、電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

10

【0065】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、この実施の形態によってこの発明が限定されるものではない。

【0066】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1における、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを含む気体吸着材の製造方法を示すフローチャートである。

【0067】

20

本発明の実施の形態における、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを含む気体吸着材の製造は、銅イオンと、バッファ作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液を用いたイオン交換工程(STEP1)と、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを洗浄する洗浄工程(STEP2)と、乾燥工程(STEP3)と、銅イオンを還元するための熱処理工程(STEP4)とからなるものである。

【0068】

イオン交換工程(STEP1)では、銅イオンを含む溶液として、酢酸銅、プロピオン酸銅、塩化銅など、従来既存の化合物の水溶液を利用可能であるが、気体吸着量の増大と強固な吸着の実現のためには、酢酸銅が望ましい。

【0069】

30

また、バッファ作用を有するイオンとしては、酢酸イオン、プロピオン酸イオンなど、銅イオンを含む溶液のイオン解離平衡を緩衝する作用を有するイオンが利用可能であるが、低分圧領域の大容量吸着実現のためには酢酸イオンが望ましく、酢酸アンモニウムから生じた酢酸イオンであれば、なお望ましい。

【0070】

銅イオンと、バッファ作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液は、それぞれのイオンを含む溶液を予め作製した後、混合しても良く、同一の溶媒にそれぞれの溶質を溶解しても良い。

【0071】

イオン交換回数や銅イオン溶液の濃度、バッファ溶液の濃度、イオン交換時間、温度などは、特に限定するものではないが、イオン交換率としては、100%から180%の範囲において、優れた吸着性能を示す。より好ましくは、110%から170%の範囲である。ここで示すイオン交換率とは、2つの Na^+ あたりに Cu^{2+} が交換されることを前提とした計算値であり、銅が Cu^+ として交換された場合、計算上は100%を越えて算出される。

40

【0072】

なお、洗浄工程(STEP2)では、蒸留水を用いて洗浄することが望ましい。また、乾燥工程(STEP3)では、100 未満の条件で乾燥することが望ましく、室温での減圧乾燥でも良い。

【0073】

50

また、熱処理工程（STEP 4）では、減圧下、望ましくは 10^{-2} Pa 未満の条件下で、300 以上 800 以下の温度で熱処理することが望ましい。熱処理時間は、銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトの量によるが、銅イオンを 2 価から 1 価へ還元可能な十分な時間が必要である。また、300 以下では、1 価への還元が不十分になる恐れがあり、800 以上では、ゼオライトの構造が破壊される恐れがある。より好ましくは、500 ～ 600 程度である。

【0074】

このようにして製造した銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトからなる吸着材は、既存気体吸着材よりも、低分圧下で一層大容量の水分および酸素を、より強固に吸着、固定化でき、電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

【0075】

また、銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトの銅サイトのうち、少なくとも 60 % 以上の銅サイトが、銅 1 価サイトであり、かつ / または、銅 1 価サイトのうち、少なくとも 60 % 以上が酸素 3 配位の銅 1 価サイトであることを特徴とする気体吸着材においては、一層大容量の水分および酸素を吸着、固定化できるものである。また、より強固な気体吸着を可能とするものである。その結果、既存気体吸着材よりも、一層大容量の水分および酸素を、より強固に吸着、固定化でき、信頼性に優れた、高性能な表示装置を提供できるものである。

【0076】

本実施の形態による、銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトからなる吸着材において、銅イオンと、バッファ作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液の種類と濃度を変えて、低圧下水分吸着特性を評価した結果を実施例 1 から実施例 4 に示す。また実施例 1 においては、酸素吸着量の結果もあわせて示す。

【0077】

吸着水分量および酸素量は、吸着容量測定装置 BELSORP-18 PLUS にて測定した。

【0078】

なお、使用した ZSM-5 型ゼオライトのシリカアルミナ比は 11.9 であり、熱処理は、600 にて行い、4 時間保持とした。

【0079】

（実施例 1）

銅イオンと、バッファ作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液を調整するために、酢酸銅と酢酸アンモニウムを用いた。それぞれの濃度は、酢酸銅を 0.03 M と、酢酸アンモニウムを 0.03 M とし、それぞれを 1 : 0.1 の比で混合した溶液を用いて、常温にてイオン交換を 5 回行うことにより、銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトを調製した。

【0080】

熱処理後、25 まで冷却し、吸着特性を評価したところ、水分吸着量は 1320 Pa では 14.0 cc/g 、10 Pa では 12.1 cc/g 、 10^{-2} Pa では 1.0 cc/g であった。酸素吸着量は、1320 Pa では 14.2 cc/g 、10 Pa では 8.8 cc/g 、 10^{-2} Pa では 0.9 cc/g であった。

【0081】

これらの結果は、それぞれの圧力下で吸着平衡に達した吸着量を示しており、該当する分圧時における吸着量に相当すると考える。

【0082】

本実施例における、銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトの銅サイトのうち、銅 1 価サイトは、91 % であり、銅 1 価サイトのうち、酸素 3 配位の銅 1 価サイトは、83 % であった。また、イオン交換率は、130 % であった。

【0083】

比較例1から3に比べ、水分および酸素吸着量には増大が認められ、特に 10^{-2} Pa条件ではその差は顕著である。また、吸着に伴う体積膨張はほとんど生じなかった。よって、従来既存吸着材に比較して表示装置内の水分および酸素を吸着除去する能力にも優れるものである。

【0084】

これは、銅1価サイトおよび、酸素3配位の銅1価サイトの増大に起因するものである。

【0085】

(実施例2)

銅イオンと、バッファー作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液を調整するために、酢酸銅と酢酸アンモニウムを用いた。それぞれの濃度は、酢酸銅を0.01 Mと、酢酸アンモニウムを0.01 Mとし、それぞれを1:0.1の比で混合した溶液を用いて、常温にてイオン交換を5回行うことにより、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを調製した。

【0086】

熱処理後、25℃まで冷却し、吸着特性を評価したところ、水分吸着量は1320 Paでは12.8 cc/g、10 Paでは8.1 cc/g、 10^{-2} Paでは0.8 cc/gであった。

【0087】

本実施例における、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトの銅サイトのうち、銅1価サイトは、75%であり、銅1価サイトのうち、酸素3配位の銅1価サイトは、82%であった。また、イオン交換率は、125%であった。

【0088】

比較例1から3に比べ、水分および酸素吸着量には増大が認められ、特に 10^{-2} Pa条件ではその差は顕著である。よって、従来既存吸着材に比較して表示装置内の水分および酸素を吸着除去する能力にも優れるものである。

【0089】

これは、銅1価サイトおよび、酸素3配位の銅1価サイトの増大に起因するものである。

【0090】

(実施例3)

銅イオンと、バッファー作用を有するイオンとを含むイオン交換溶液を調整するために、酢酸銅と酢酸ナトリウムを用いた。それぞれの濃度は、酢酸銅を0.03 Mと、酢酸ナトリウムを0.03 Mとし、それぞれを1:0.1の比で混合した溶液を用いて、常温にてイオン交換を5回行うことにより、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを調製した。

【0091】

熱処理後、25℃まで冷却し、吸着特性を評価したところ、水分吸着量は1320 Paでは9.8 cc/g、10 Paでは6.0 cc/g、 10^{-2} Paでは0.50 cc/gであった。

【0092】

本実施例における、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトの銅サイトのうち、銅1価サイトは、70%であり、銅1価サイトのうち、酸素3配位の銅1価サイトは、70%であった。また、イオン交換率は、117%であった。

【0093】

比較例1から3に比べ、水分および酸素吸着量には増大が認められ、特に 10^{-2} Pa条件ではその差は顕著である。また、吸着に伴う体積膨張はほとんど生じなかった。よって、従来既存吸着材に比較して表示装置内の水分および酸素を吸着除去する能力にも優れるものである。

【0094】

これは、銅1価サイトおよび、酸素3配位の銅1価サイトの増大に起因するものである。

【0095】

一方、実施例1および2と比較して吸着量は低い。これは、バッファー作用を有するイオンが酢酸ナトリウムから生じているためであると考ええる。

【0096】

(実施例4)

銅イオンを含むイオン交換溶液を調整するために、酢酸銅を用いた。酢酸銅濃度は0.03Mとし、常温にてイオン交換を5回行うことにより、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを調製した。

【0097】

熱処理後、25℃まで冷却し、吸着特性を評価したところ、水分吸着量は1320Paでは6.6cc/g、10Paでは4.6cc/g、 10^{-2} Paでは0.12cc/gであった。

【0098】

本実施例における、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトの銅サイトのうち、銅1価サイトは、62%であり、銅1価サイトのうち、酸素3配位の銅1価サイトは、64%であった。また、イオン交換率は、109%であった。

【0099】

比較例1から3に比べ、水分および酸素吸着量には増大が認められ、特に 10^{-2} Pa条件ではその差は顕著である。また、吸着に伴う体積膨張はほとんど生じなかった。よって、従来既存吸着材に比較して表示装置内の水分および酸素を吸着除去する能力にも優れるものである。

【0100】

(実施の形態2)

図2は、本発明の実施の形態2における、銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを含む気体吸着材を備えた表示装置の有機エレクトロルミネッセンス素子を示す断面図である。

【0101】

有機エレクトロルミネッセンス部材5は基板6上に形成され、封止部材7で封止されており、少なくとも銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトを含む気体吸着材8が封止部材7の上部内側表面に設置されている。基板6と封止部材7とは、水分や酸素が透過されにくい接着剤などで固定されている。

【0102】

また気体吸着材4の設置には、粘着材や両面テープなどによる貼付や、内側表面に形成した突起物により気体吸着材4を固定するなど、封止空間内に気体吸着材4を設置する方法であれば特に指定なく利用できる。

【0103】

本構成により、表示装置の製作時には、気体吸着材4が封止空間内に封入された不活性気体中の残存水分および酸素を低分圧下まで固定化除去する。また、表示装置の動作時には、経時的に外部より侵入する水分および酸素が、気体吸着材4に到達し吸着される。

【0104】

その結果、既存気体吸着材よりも、低分圧下で一層大容量の水分および酸素を、より強固に吸着、固定化でき、電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことが可能となり、発光の輝度や均一性を保ち、長寿命で信頼性の高い表示品質を得ることができる。

【0105】

以上のように、本実施の形態では、優れた表示装置の性能を安定的に長期にわたって、実現することが可能である。

【 0 1 0 6 】

次に本発明に対する比較例を示す。評価方法は実施例に準じるものとする。

【 0 1 0 7 】

(比較例 1)

吸湿性を有するとして公開されている、酸化バリウム水分吸着特性を評価したところ、水分吸着量は 1320 Pa では 4.0 cc/g 、 10 Pa では 1.1 cc/g 、 10^{-2} Pa では 0.0 cc/g であった。大気圧付近の吸着量には優れるが、低分圧領域の吸着量は比較的小さいことがわかる。また、水分吸着による体積膨張が確認できた。

【 0 1 0 8 】

また、酸素吸着が不可能であることを確認した。

10

【 0 1 0 9 】

(比較例 2)

吸湿性を有するとして公開されている、酸化カルシウム水分吸着特性を評価したところ、水分吸着量は 1320 Pa では 5.1 cc/g 、 10 Pa では 2.0 cc/g 、 10^{-2} Pa では 0.1 cc/g であった。大気圧付近の吸着量には優れ、また、低分圧領域の吸着量は比較例 1 より多いが、本発明の実施例と比較して小さいことがわかる。また、水分吸着による体積膨張が確認できた。

【 0 1 1 0 】

また、酸素吸着が不可能であることを確認した。

【 0 1 1 1 】

(比較例 3)

吸湿性を有するとして公開されている、ゼオライト 4A の水分吸着特性を評価したところ、水分吸着量は 1320 Pa では 4.1 cc/g 、 10 Pa では 0.0 cc/g 、 10^{-2} Pa では 0.0 cc/g であった。酸素吸着量は、 1320 Pa では 0.8 cc/g 、 10 Pa では 0.0 cc/g 、 10^{-2} Pa では 0.0 cc/g であった。

20

【 0 1 1 2 】

大気圧付近での吸着量には優れることを確認しているが、低分圧領域の吸着には不適当であることがわかる。水分吸着による体積膨張はなかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 3 】

銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトを含む気体吸着材は、不活性気体中に残存する低分圧の水分や酸素や、経時的に封止空間へ侵入する水分および酸素のような、分圧の低い低圧力下であっても吸着固定化する能力が高い。よって、既存気体吸着材よりも低分圧下で一層大容量の水分および酸素を、より強固に吸着、固定化でき、電極と発光層との界面の剥離、電極の酸化による高抵抗化、あるいは発光層自体の変質などを防ぐことができる。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 1 4 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態 1 における銅イオン交換された ZSM-5 型ゼオライトを含む気体吸着材の製造方法を示すフローチャート

40

【 図 2 】 本発明の実施の形態 2 における表示装置のエレクトロルミネッセンス素子の断面図

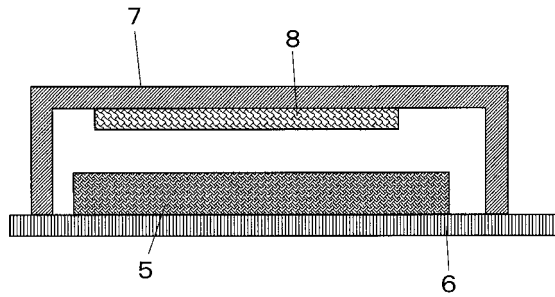
【 符号の説明 】

【 0 1 1 5 】

5 有機エレクトロルミネッセンス部材

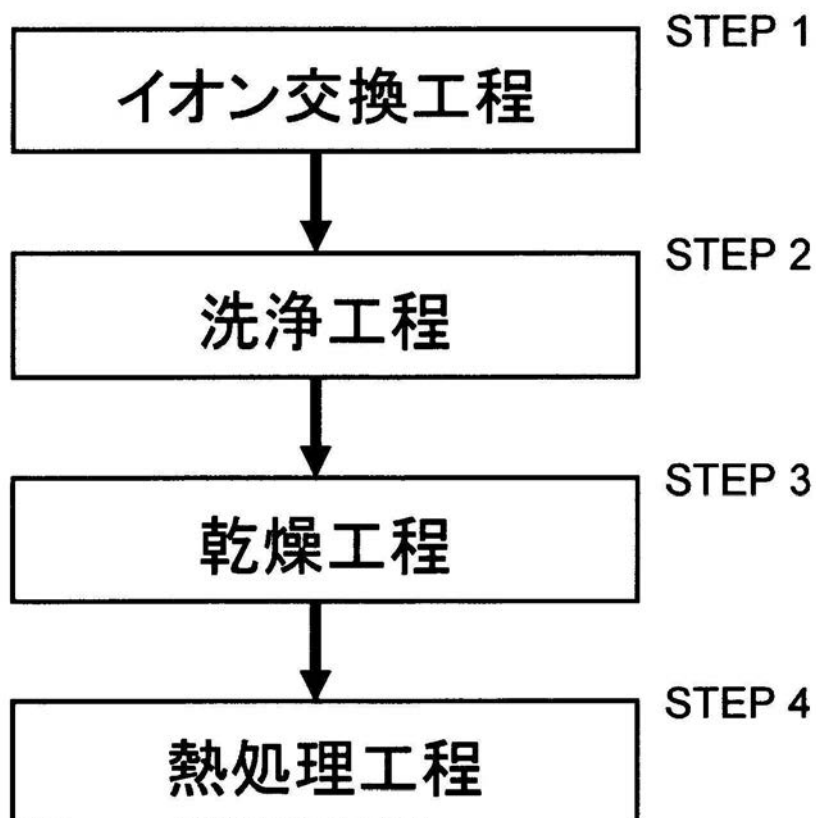
8 気体吸着材

【図 2】



- 5 有機エレクトロルミネッセンス部材
8 気体吸着材

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-176867(JP,A)
特開2002-175881(JP,A)
特開2006-305437(JP,A)
特開2003-311148(JP,A)
特開2003-157969(JP,A)
特開2006-43604(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/04
H01L 51/50

专利名称(译)	表示装置		
公开(公告)号	JP5125383B2	公开(公告)日	2013-01-23
申请号	JP2007263115	申请日	2007-10-09
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
[标]发明人	湯淺明子		
发明人	湯淺 明子		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC45 3K107/EE53 3K107/FF14 5C094/AA37 5C094/AA38 5C094/BA27 5C094/DA07 5C094/FB01 5C094/FB04 5C094/GB10 5C094/JA01		
代理人(译)	内藤裕树 长野大辅 藤井 兼太郎		
审查员(译)	河村大辅		
其他公开文献	JP2009093913A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：通过应用能够在显示装置中的电致发光构件的密封空间中固定和去除水分和氧气的气体吸附剂，并且防止分离，提供具有高可靠显示质量和长寿命的显示装置。由于水分和氧气，电极和发光层的界面，以及电极氧化的高电阻或发光层本身的劣化。ŽSOLUTION：显示装置具有有机电致发光元件，该有机电致发光元件包括基板6，安装在基板上的有机电致发光构件5，以及密封基板6和有机电致发光构件5的密封构件7，并且配备有气体吸附剂8至少含有ZSM-5型沸石，它是在密封件7的内部空间中进行铜离子交换的。由于气体吸附剂8可以固定和除去水分和氧气，使其处于比传统的更低的分压区域。现有的吸附剂和具有优异可靠性和高性能的显示装置可以提供。Ž

【 図 1 】

