

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2001 - 307873

(P2001 - 307873A)

(43)公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51) Int.CI⁷

H 05 B 33/04
33/10
33/14

識別記号

F I

H 05 B 33/04
33/10
33/14

テマコード(参考)

3 K 0 0 7

A

審査請求 未請求 請求項の数 50 L (全5数)

(21)出願番号 特願2000 - 120581(P2000 - 120581)

(22)出願日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(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 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

(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

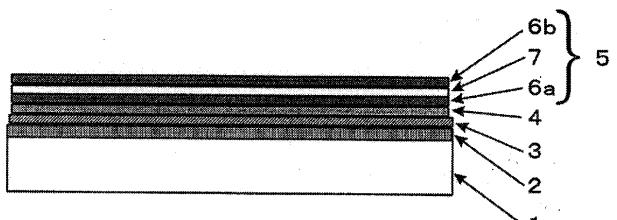
最終頁に続く

(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)【要約】

【課題】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有機EL表示素子を提供する。

【解決手段】基板1上に電極2と蛍光媒体3と対向電極4と、少なくとも蛍光媒体と対向電極を覆う封止層5とを設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記封止層が少なくとも金属膜、または無機膜等からなるバリア層6a、アクリル系モノマーまたはアクリル系オリゴマー等からなる樹脂層7、バリア層6bを順次形成した積層体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表示素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に電極と蛍光媒体と対向電極と、少なくとも蛍光媒体と対向電極を覆う封止層とを設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記封止層が少なくともバリア層、樹脂層、バリア層を順次形成した積層体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表示素子。

【請求項2】前記バリア層が少なくとも水蒸気バリア性および/または酸素バリア性を有する金属膜、または無機膜、あるいはそれらの積層膜である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表示素子。

【請求項3】前記樹脂層がアクリル系モノマーまたはアクリル系オリゴマーからなることを特徴とする請求項1および請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子。

【請求項4】基板上に電極と蛍光媒体と対向電極と、少なくとも蛍光媒体と対向電極を覆う封止層とを設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、

少なくとも、前記構造体をバリア層で被覆する工程、前記バリア層を樹脂層で被覆する工程、前記樹脂層を硬化する工程、前記樹脂層をバリア層で被覆する工程を含む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5】発光媒体の形成から封止層の形成までを真空中で連続で行うことを特徴とする請求項4に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であり、フラットパネルディスプレイの一つである有機エレクトロルミネッセンス表示素子及びその有機エレクトロルミネッセンス表示素子の製造方法に関する。

【0002】以下の記載において「エレクトロルミネッセンス」を「EL」と表記する。

【0003】

【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、高視野角を示し、かつ低電圧で駆動し得るという特徴を有する。

【0004】有機EL表示素子は、基本的に、少なくとも一つは有機物で構成される発光媒体を陽極と陰極で挟持した構造を取り、両電極間に所定の電流を流すことにより発光媒体が発光する。通常、陽極および陰極は、それぞれ複数の電極ラインにより構成され、これら陽極ラインと陰極ラインとを互いに直交させて単純マトリックスディスプレイを構成する。各陽極ラインと陰極ラインとの交点に存在する発光媒体は一つの画素を形成する。

【0005】有機EL表示素子において、発光媒体および陰極ラインを大気露出させたままにしておくと、これ

50
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、発光媒体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、ダーツスポットと称する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。

【0006】この問題を解決する方法として、例えば、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透光性絶縁基板上に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。

【0007】しかし、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を占める。そこで、有機EL表示素子をさらに薄型、軽量する場合、前記の有機EL表示素子を覆う気密ケース等を取り除き、封止膜のみで完全に封止した方が望ましい。

【0008】有機EL表示素子に電圧を印加した時に局所的なショートが発生し、それに伴う発熱によって有機層が蒸発する場合がある。そのエネルギーによって、封止層中にピンホール、クラックが生じ、外部の水分、酸素等の通り道となる場合がある。その為、封止層のみで完全に封止を行った場合でも、大気中の水分、酸素等を完全に遮断することができず、やはり、駆動時間の経過に伴って、ダーツスポットが生じたり、所定の品質の発光が維持できなくなったりする。

【0009】

【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有機EL表示素子とその製造方法を提供するものである。

【0010】

【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、基板上に電極と蛍光媒体と対向電極と、少なくとも蛍光媒体と対向電極を覆う封止層とを設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記封止層が少なくともバリア層、樹脂層、バリア層を順次形成した積層体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表示素子である。

【0011】また、請求項2においては、請求項1に記載の発明を前提とし、前記バリア層が少なくとも水蒸気バリア性および/または酸素バリア性を有する金属膜、または無機膜、あるいはそれらの積層膜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表示素子である。

【0012】また、請求項3においては、請求項1および請求項2に記載の発明を前提とし、前記樹脂層がアクリル系モノマーまたはアクリル系オリゴマー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表示素子である。

【0013】また、請求項4においては、基板上に電極と蛍光媒体と対向電極と、少なくとも蛍光媒体と対向電極を覆う封止層とを設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも、前記構造体をバリア層で被覆する工程、前記バリア層を樹脂層で被覆する工程、前記樹脂層を硬化する工程、前記樹脂層をバリア層で被覆する工程を含む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る。

【0014】また、請求項5においては、請求項4に記載の発明を前提とし、発光媒体の形成から封止層の形成までを真空中で連続で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素子の製造方法としたものである。

【0015】

【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。

【0016】まず、透光性絶縁の基板上にスパッタリング法等により透明導電膜を形成し、フォトリソグラフィー法及びウエットエッチング法で透明導電膜をパターニングし、複数の電極（陽極ライン）を形成する。

【0017】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。

【0018】本発明における複数の陽極ラインの材料としては、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。

【0019】なお、抵抗を下げるために透明導電膜には銅、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絶縁層を形成する必要はないが、絶縁層がないことに限定するものではない。

【0020】その後、発光媒体及び対向電極（陰極）を蒸着する。対向電極蒸着時には、対向電極は予め形成された引き出し電極、一般的には電極（陽極ライン）を形成すると同時にパターニングされた透明導電膜、に接続される。引き出し電極は発光表示領域内側から外側に引き出されている。

【0021】本発明における発光媒体は、蛍光物質を含む単層膜、あるいは多層膜で形成することができる。

【0022】多層膜で形成する場合の発光媒体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成膜する。

【0023】正孔注入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(パラフェニレンビニレン)、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体等の高分子正孔輸送材料、その他既存の正孔輸送材料の中から選ぶことができる。

【0024】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-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)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、ナフトルイミド系蛍光体、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、ポリパラビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子材料、その他既存の発光材料を用いることができる。

【0025】有機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、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、および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が挙げられる。

【0026】発光媒体は真空蒸着法により形成することができる。発光媒体の膜厚は、単層または積層により形

成する場合においても $1 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $50 \sim 150 \text{ nm}$ である。

【0027】陰極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、発光媒体と接する界面に 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。

【0028】または電子注入効率と安定性を両立させるため、低仕事関数な 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。

【0029】対向電極（陰極）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。陰極の厚さは、 $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度が望ましい。

【0030】最後に、発光媒体や陰極の大気中の水分、酸素による劣化を抑制する為、前記構造体上に封止層を順次形成する。先ず、バリア層を積層し、前記構造体を完全に被覆する。バリア層は水蒸気バリア性および/または酸素バリア性を有する金属膜、または無機膜あるいはそれらの積層膜で構成される。積層膜の場合には、有機層との組み合わせでも差し支えない。導電性のバリア膜を使用する場合には、陰極を短絡しないよう注意が必要である。

【0031】本発明で用いられる金属膜としては、アルミニウム、マグネシウム、銅等を使用することができる。

【0032】本発明で用いられる無機膜としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化シリコン等の酸化物、あるいはフッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム等のフッ化物、あるいは窒化アルミニウム、窒化シリコン等の窒化物を使用することができる。

【0033】バリア層の形成方法は、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。封止の厚さは、水蒸気バリア性および/または酸素バリア性が十分にあれば制限はないが、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度が望ましい。

【0034】次に、バリア層上に樹脂層を形成する。樹脂層には、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、または電子線硬化性樹脂等が使用できる。ただし、樹脂の選定には、成膜時に溶剤により発光媒体を溶解しない、硬化時に熱で発光媒体を破壊しない等を留意する必要がある。そこで、樹脂層形成には、溶剤を使用しない真空成膜法を使用する方が好ましい。また、樹脂には、発光媒体を破壊しない熱で硬化できるフェノール樹脂、不飽和ポリエス

テル、けい素樹脂等の熱硬化性樹脂、あるいは硬化時に発光媒体に影響を与えない光硬化性樹脂、または電子線硬化性樹脂を使用することができる。特に、樹脂には、真空中で成膜できる、光、または電子線で硬化するという二点からアクリルモノマーまたはアクリロオリゴマーを使用することが好ましい。

【0035】光硬化性樹脂、または電子線硬化性樹脂には、脂肪族アクリレート、脂環式アクリレート、芳香族アクリレート、OH 基またはアリル基またはグリジル基またはカルボキシル基またはクロモ基またはプロモ基等を含有する官能基含有アクリレート、リン型アクリレート、金属型アクリレート等の樹脂モノマーまたはオリゴマーを使用することができる。または、前記アクリレートと同じ骨格のメタクリレートを使用することもできる。または、ピロリドン、酢酸ビニル等の樹脂モノマーまたはオリゴマーを使用することができる。なお、硬化促進のために、重合開始剤等を併用混入しても良い。

【0036】樹脂層の形成方法には、材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、フラッシュ蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法を用いることができる。成膜後、所定の方法で硬化させる。成膜後、真空中で硬化を行うことが好ましい。

【0037】次に、樹脂層上に再度前記バリア層を形成する。

【0038】こうして作製された有機 EL 表示素子において、電圧を印加した場合にショートによる発熱が生じ、そのエネルギーによって第一のバリア層が破壊され、水蒸気や酸素の通り道になるピンホールやクラックが発生しても、樹脂層でピンホールやクラックが遮断される。この為、第二のバリア層により、第一のバリア層から繋がるピンホールやクラックは外気と接触しない。

【0039】封止層は、バリア層/樹脂層/バリア層からなる 3 層に限定する物ではなく、4 層以上積層しても良い。

【0040】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、対向基板が陽極となる有機 EL 表示素子の製造も可能なことは言うまでもない。

【0041】

【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、空気中 230° で 1 時間加熱処理を行い、ITO 膜を結晶化した。

【0042】次に、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 ITO 膜 2 をパターンニングし、電極（陽極）2 を形成した。

【0043】次に、有機発光媒体層 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、10 nm、40 nm、50 nm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。

【0044】次に、封止層5を形成する。先ず、バリア層6aとしてSiO₂、Alを順に、200 nm、200 nmの膜厚で真空蒸着した。

【0045】次に、バリア層6a上に樹脂層7としてポリエチレングリコールアクリレートを2 μmの膜厚で真空蒸着し、真空中で電子線硬化を行った。電子線硬化条件は電子照射量10 Mrad、加速電圧120 kVで行った。

【0046】次に、樹脂層7上にバリア層6bとしてAl、SiO₂を順に、200 nm、200 nmの膜厚で真空蒸着した。

【0047】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300 cd/m²で半減寿命6000時間であった。寿命測定中に発生した直径約1 μm以下の微小なダークスポットも拡大はしなかった。

【0048】[実施例2] 実施例1と同様な工程で作製した有機EL表示素子で樹脂層としてエポキシエスティル70PA（共栄化学（株）製）を2 μmの膜厚で真空蒸着し、すぐに電子線硬化を行った。電子線硬化条件は電子照射量20 Mrad、加速電圧200 kVで行った。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300 cd/m²で半減寿命4000時間であった。寿命測定中に発生した直径約1 μm以下の微小なダークスポットも拡大はしなかった。

【0049】[比較例] 実施例1と同様な工程で作製した有機EL表示素子で樹脂層を成膜せずに、単にバリア層をSiO₂、Alを200 nm、200 nmの膜厚で順次307樹脂層真空蒸着した。得られた有機EL表示素子は測定当初は*

*ダークスポットの発生は観察されなかった、しかし、寿命測定中にダークスポットが発生、拡大し、表示品質が著しく悪くなつた。初期輝度300 cd/m²で半減寿命2000時間であった。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、バリア層、樹脂層、バリア層を順次積層した封止層によって前記構造体を完全に被覆することで、電圧を印加した場合にショートによる発熱が生じ、そのエネルギーによって第一のバリア層が破壊され、水蒸気や酸素の通り道になるピンホールやクラックが発生しても、樹脂層でピンホールやクラックが遮断される。この為、第二のバリア層により、第一のバリア層から繋がるピンホールやクラックは外気と接触しない。よって、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。

【0051】

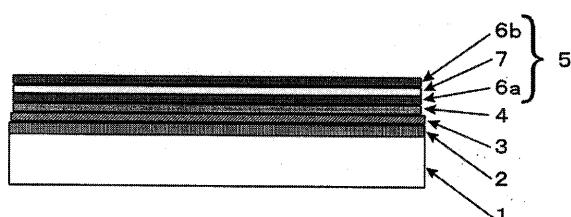
【図面の簡単な説明】

【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。

【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 透光性絶縁基板 |
| 2 | 電極（陽極） |
| 3 | 有機発光媒体 |
| 4 | 対向基板（陰極） |
| 5 | 封止層 |
| 6a | バリア層 |
| 6b | バリア層 |
| 7 | 樹脂層 |

【図1】



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	JP2001307873A	公开(公告)日	2001-11-02
申请号	JP2000120581	申请日	2000-04-21
[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	甲斐輝彦 中村彰男 井ノ口大輔		
发明人	甲斐 輝彦 中村 彰男 井ノ口 大輔		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/10 H05B33/12 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5256		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/12.Z H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB13 3K007/BB00 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC23 3K107/EE46 3K107/EE47 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/EE50 3K107/FF16 3K107/GG28 3K107/GG37		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种长寿命的有机EL显示元件，该有机EL显示元件能够通过改善密封不良，随时间的变差很小并长时间保持初始性能来尽可能消除大气中的水分，氧气等的影响。在具有电极2，荧光介质3，对电极4和至少覆盖基板1上的荧光介质和对电极的密封层5的有机电致发光器件中，密封层至少是金属膜。或依次层压由无机膜等制成的阻挡层6a，由丙烯酸单体或丙烯酸低聚物等制成的树脂层7以及阻挡层6b，以形成有机电致发光显示装置。

