

(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2006-216344

(P2006-216344A)

(43) 公開日 平成18年8月17日(2006.8.17)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
H05B	33/02	(2006.01)	H05B	33/02		3K007		
H01B	5/14	(2006.01)	H01B	5/14	A	5G307		
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/14	A			
H05B	33/28	(2006.01)	H05B	33/28				
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)								
(21) 出願番号	特願2005-27261 (P2005-27261)		(71) 出願人	000002897				
(22) 出願日	平成17年2月3日(2005.2.3)			大日本印刷株式会社				
				東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号				
			(74) 代理人	100111659				
				弁理士 金山 聡				
			(72) 発明者	岸本 好弘				
				東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号				
				大日本印刷株式会社内				
			Fターム(参考)	3K007 AB11 AB12 AB13 CA06 CB01				
				DB03				
				5G307 FA02 FB01 FC02 FC04				

(54) 【発明の名称】 フレキシブル透明電極基板および有機ELディスプレイデバイス

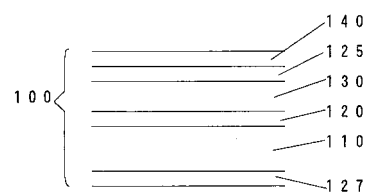
(57) 【要約】

【課題】 有機ELディスプレイデバイスに用いられた場合に、有機EL素としての寿命を十分に長くでき、且つ、基板のフレキシビリティ性、基板の耐久性や強度にも十分満足できる有機ELディスプレイデバイス用の基板を提供する。

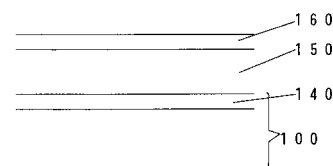
【解決手段】 透明フィルム基材の一方の面側に、無機化合物層と有機化合物層を積層して、その最表面にITO層からなる電極層を配設しているフレキシブル透明電極基板であって、ITO層は、無機化合物層を介して配設され、前記透明フィルム基材の他方側にも、無機化合物層を配設しているものであり、且つ、前記ITO層は、X線回折法における、その[222]面に相当するピークの半価幅が、0.95度以上、1.40度以下である。

【選択図】 図1

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明フィルム基材の一方の面側に、無機化合物層と有機化合物層を積層して、その最表面にITO層からなる電極層を配設しているフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層は、無機化合物層を介して配設され、前記透明フィルム基材の他方の面側にも、無機化合物層を配設しているものであり、且つ、前記ITO層は、X線回折法における、その[222]面に相当するピークの半価幅が、0.95度以上、1.40度以下であることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

【請求項 2】

請求項1に記載のフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層からなる電極層上に有機EL層を形成する有機ELディスプレイデバイス用の、フレキシブル透明電極基板であることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

10

【請求項 3】

請求項1ないし2のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板であって、前記透明フィルム基材の一方の面側に、順に、第1の無機化合物層、有機化合物層、第2の無機化合物層、ITO層を配していることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

【請求項 4】

請求項1ないし3のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板であって、透明フィルム基材の他方の面側には、順に、有機化合物層、無機化合物層を配していること特徴とするフレキシブル透明電極基板。

20

【請求項 5】

請求項1ないし4のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板であって、前記一方側および他方側の無機化合物は、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化アルミ、窒化アルミ、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛等の透明無機化合物あるいはその混合化合物からなることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

【請求項 6】

請求項1ないし5のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板であって、水蒸気透過率が、 1×10^{-2} g/m²/day 以下であることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

【請求項 7】

請求項1ないし6のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層は、160、1時間の加熱を3サイクル行う加熱工程において、その膜にクラックが発生しないものであることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

30

【請求項 8】

請求項1ないし7のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層は、成膜圧力、0.7Pa以上、5.0Pa以下で成膜されたものであることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

【請求項 9】

請求項1ないし8のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板であって、前記有機化合物層は、アクリレートからなることを特徴とするフレキシブル透明電極基板。

40

【請求項 10】

請求項1ないし9のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板を用いたことを特徴とする有機ELディスプレイデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブル透明電極基板に関し、特に、透明フィルム基材に少なくとも無機化合物と有機化合物が積層されてなる基板上にITO層が成膜された透明導電性基板に関する。

本発明のフレキシブル透明電極基板の主たる用途としては、ディスプレイ用基板、照明

50

用基板、太陽電池用基板、サーキットボード用基板、半導体用途、電子ペーパー用途等、従来のガラスを支持基材として利用していたものに代替できる、薄くて軽くて割れない、曲げられる透明樹脂基材を用いたフレキシブル電子機器である。

しかしながら、フレキシブル性、透明導電性を必要とする用途であれば特に電子機器に限定されるものではない。

【背景技術】

【0002】

従来、透明熱線反射体、透明面状発熱体、透明電極等には、基材としての高分子フィルム表面に透明導電層を設けた透明導電性積層体が広く用いられてきている。

この透明導電性積層体に形成する透明導電層については、金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)などの金属薄膜タイプ、インジウム酸化物(In_2O_3)、スズ酸化物(SnO_2)、これらの混合物であるITO(Indium Tin Oxide)、亜鉛酸化物(ZnO)などの金属酸化物薄膜タイプ、さらに $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ などの金属/金属酸化物の多層薄膜タイプ等の各種のものが知られている。

これらの中でもITO等の金属酸化物薄膜は、透光性、導電性がともに非常に良好で、その上エッチング特性にも優れており、電極としてのパターン化が容易であるという特長を有しているものである。

このため、精細なパターンを必要とするディスプレイの透明電極などに好適に用いられている。

このような金属酸化物薄膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、あるいはCVD法などの各種の成膜方法により作成されている。

透明電極をフレキシブルな基板上に形成することにより、フレキシブル電極が作製される。

そのようなフレキシブルな基板を用いた、ディスプレイ、照明、太陽電池、サーキットボード、半導体、電子ペーパー等、薄くて軽くて割れない、曲げられるフレキシブル電子機器が種々開発されている。

【0003】

近年では、有機EL(Electroluminescence)ディスプレイデバイス用に、特に携帯用の小型、薄型、軽量の有機ELディスプレイデバイス用のフレキシブル透明電極基板として、基材である高分子フィルム表面に透明導電層を設けた透明導電性積層体が用いられるようになってきた。

そして、有機ELディスプレイデバイスにおける、EL素子は、水分に非常に弱く、特に、発光層は水分を含むと劣化は加速されるため、有機EL層への水蒸気の侵入を阻止する構造が種々提案されている。

例えば、特開2004-14287号公報(特許文献1)には、結晶性の高い構造と結晶性の低い構造の層とを含む、水蒸気透過防止性を向上させたITO膜と、該ITO膜を用いた有機EL素子の記載があるが、ここには、水分がEL素子本体に侵入することを防止する防止膜(水蒸気透過防止膜、防湿バリア膜)を用いた構造の有機ELディスプレイデバイス用の基板も記載されている。

【特許文献1】特開2004-14287号公報

【0004】

尚、有機EL素子は、基本的には、陽極電極と陰極電極の一对の電極間に有機化合物を含む有機EL層を挟持した構造となっており、陽極電極(アノード電極)/有機EL層/陰極電極(カソード電極)の積層構造が基本になっている。

ここでは、この一对の電極間に設けられる全ての層を、総称して、有機EL層(有機発光層とも言う)と呼び、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層等々がこれに含まれる。

画素電極と対向電極が、それぞれ、陽極電極、陰極電極のいずれかに相当し、一对の電極を構成する。

【0005】

10

20

30

40

50

尚、有機EL素子を構成する各層を構成する素材としては、それ自体は公知で、次のようなものを用いることができる。

陰極電極は、通常有機EL素子に用いられる素材であれば、いかなるもので構成してもよく、特に電子が注入し易いように仕事関数の小さい導電性材料であることが好ましく、具体的には、例えば、マグネシウム合金(MgAg)、アルミニウム、銀等である。

有機EL素子においては、基板上、もしくは陽極上に部分的に、絶縁層を少なくとも一層形成することができる。

絶縁層は、好ましくは紫外線硬化樹脂などの光硬化樹脂または熱硬化性樹脂を含む樹脂材料から構成され、表示の際に、絶縁層のある部分が非発光部となるようパターン状に形成することができる。

10

またこの樹脂材料にカーボンブラック等を混合することにより、絶縁層をブラックマトリックスとして形成することもできる。

陽極電極と陰極電極との間に、正孔輸送層および発光層、もしくは、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層が積層した積層構造であるが、陽極電極と陰極電極との間には、エレクトロルミネッセンスを起こす有機発光材料からなる発光層を必須の層として、任意の層として発光層に正孔を輸送する正孔輸送層、正孔輸送層に正孔を注入する正孔注入層、電子輸送層、および電子注入層等を設けることができる。

陽極電極と陰極電極との間に積層し得るこれらの各層をまとめて、有機EL層と呼ぶこととする。

発光層を構成する有機発光材料としては、大別して、色素系材料、金属錯体系材料、もしくは高分子系材料等の各タイプのものが挙げられる。

20

色素系材料としては、例えば、シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリレーン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、もしくはピラゾリンダイマー等を挙げることができる。

金属錯体系材料としては、例えば、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポリフィリン亜鉛錯体、もしくはユーロピウム錯体等の、中心金属にAl、Zn、もしくはBe等、またはTb、Eu、もしくはDy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体を挙げることができる。

30

高分子系材料としては、例えば、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、もしくはポリビニルカルバゾール誘導体等、または上記色素系もしくは金属錯体系発光材料を高分子化したものを挙げることができる。

上記の有機発光材料からなる発光層中に、発光効率を向上させる、もしくは発光波長を変化させる等の目的でドーピングを行うことができる。このドーピングを行なうためのドーピング材料としては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポリフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、もしくはフェノキサゾン等を挙げることができる。

40

正孔注入層は、陽極電極と正孔輸送層との間、もしくは陽極電極と発光層との間に設けられるものである。

正孔注入層を構成する材料としては、例えば、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、もしくはフタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、もしくは酸化アルミニウム等の酸化物、またはアモルファスカーボン、ポリアニリン、もしくはポリチオフェン誘導体等を挙げることができる。

電子輸送層は、発光層と陰極電極との間、もしくは発光層と電子注入層との間に設けられるものである。

50

電子輸送層を構成する材料としては、例えば、オキサジアゾール類もしくはアルミニウムキノリノール錯体等の、一般的に安定なラジカルアニオンを形成し、イオン化ポテンシャルの大きい物質が挙げられ、具体的には、1, 3, 4 - オキサジアゾール誘導体、もしくは1, 2, 4 - トリアゾール誘導体等を挙げることができる。

電子注入層は、電子輸送層と陰極電極の間、若しくは陰極電極と発光層との間に設けられるものである。

電子注入層を構成する材料としては、1 A 族もしくは2 A 族の金属、またはそれらの酸化物もしくはハロゲン化物を挙げることができる。1 A 族の金属、その酸化物、およびハロゲン化物の例としては、具体的には、フッカリチウム、酸化ナトリウム、および酸化リチウム等を挙げることができる。

10

2 A 族の金属、その酸化物、およびハロゲン化物の例としては具体的に、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、カルシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、および酸化ストロンチウム等を挙げることができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、近年、基材としての高分子フィルム表面に透明導電層を設けた透明導電性積層体が、特に、有機ELディスプレイデバイス用のフレキシブル透明電極基板として、用いられるようになってきて、これに伴い、有機EL素子の寿命の劣化の原因となる水蒸気のEL素子本体への侵入防止を図った構造の有機ELディスプレイデバイス用の基板が種々提案されている。

20

しかしながら、このような有機ELディスプレイデバイス用の基板においては、有機ELディスプレイデバイスに用いられた場合に、有機EL素子としての寿命を十分に長くでき、且つ、基板のフレキシビリティ性、基板の耐久性や強度を同時に十分満足できるものではなく、問題になっていた。

本願発明は、これに対応するもので、有機ELディスプレイデバイスに用いられた場合に、有機EL素子としての寿命を十分に長くでき、且つ、基板のフレキシビリティ性、基板の耐久性や強度にも十分満足できる有機ELディスプレイデバイス用の基板を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明のフレキシブル透明電極基板は、透明フィルム基材の一方の面側に、無機化合物層と有機化合物層を積層して、その最表面にITO層からなる電極層を配設しているフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層は、無機化合物層を介して配設され、前記透明フィルム基材の他方の面側にも、無機化合物層を配設しているものであり、且つ、前記ITO層は、X線回折法における、その[222]面に相当するピークの半価幅が、0.95度以上、1.40度以下であることを特徴とするものである。

そして、上記のフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層からなる電極層上に有機EL層を形成する有機ELディスプレイデバイス用の、フレキシブル透明電極基板であることを特徴とするものである。

40

ここでの有機ELディスプレイデバイスの有機EL素子の層構成としては、先に述べた種々の層構成、材質のものが挙げられる。

そしてまた、上記いずれかのフレキシブル透明電極基板であって、前記透明フィルム基材の一方の面側に、順に、第1の無機化合物層、有機化合物層、第2の無機化合物層、ITO層を配していることを特徴とするものである。

また、上記いずれかのフレキシブル透明電極基板であって、透明フィルム基材の他方の面側には、順に、有機化合物層、無機化合物層を配していること特徴とするものである。

また、上記いずれかのフレキシブル透明電極基板であって、前記一方側および他方側の無機化合物は、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化アルミ、窒化アルミ、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛等の透明無機化合物あるいはその混合化合物からなることを特徴と

50

するものである。

また、上記いずれかのフレキシブル透明電極基板であって、水蒸気透過率が、 $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とするものである。

また、上記いずれかのフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層は、160、1時間の加熱を3サイクル行う加熱工程において、その膜にクラックが発生しないものであることを特徴とするものである。

また、上記いずれかのフレキシブル透明電極基板であって、前記ITO層は、成膜圧力、0.7Pa以上、5.0Pa以下で成膜されたものであることを特徴とするものである。

また、上記いずれかのフレキシブル透明電極基板であって、前記有機化合物層は、アクリレートからなることを特徴とするものである。 10

尚、ここでいう[222]面に相当するピークとは、立方晶ITO膜を測定した際に、ピーク角度 $2\theta = 30.5$ 度付近に現れる相対強度が一番大きいピークのことを指す。

また、ここでの、水蒸気透過率は、Moccon社製PARMATRAN3/31を用い、37.8 $\pm$ 100%Rhの条件で測定したものである。

そして、この水蒸気透過率の評価をもって、ガスバリア性の評価とする。

【0008】

本発明の有機ELディスプレイデバイスは、請求項1ないし9のいずれか1項に記載のフレキシブル透明電極基板を用いたことを特徴とするものである。

ここでの有機ELディスプレイデバイスの有機EL素子の層構成としては、先に述べた種々の層構成、材質のものが挙げられる。 20

【0009】

(作用)

本発明のフレキシブル透明電極基板は、このような構成にすることにより、特に、有機ELディスプレイデバイスに用いられた場合に、有機EL素子としての寿命を十分に長くでき、且つ、基板のフレキシビリティ性、基板としての耐久性や強度にも十分満足できる有機ELデバイス用の基板の提供を可能としている。

即ち、有機ELディスプレイデバイス用に良好なフレキシブル基板の提供を可能としている。

具体的には、ITO層は、無機化合物層を介して配設され、透明フィルム基材の他方の面側にも、無機化合物層を配設しているものであり、且つ、前記ITO層は、X線回折法における、その[222]面に相当するピークの半価幅が、0.95度以上、1.40度以下であることによりこれを達成している。 30

詳しくは、透明フィルム基材の一方側の最表面にITO層からなる電極層を、無機化合物層を介して配設し、透明フィルム基材の他方側にも、無機化合物層を配設しているものであることより、有機ELディスプレイデバイスに用いられた場合には、有機EL層へのフレキシブル透明電極基板側からの水蒸気の侵入を素子できるものとしている。

ITO層は、無機化合物層を介して配設されるため、脱ガスが抑えられ、ITO膜形成の際に、その結晶化が進行しやすくなるとともに、表面に耐熱性、耐プラズマ性が生じるため(222)面配向が安定的に得られる。 40

透明フィルム基材のITO層とは反対側に無機化合物層が配設されていることにより、脱ガスを抑える効果とともに、成膜時の応力による基材の変形を抑えることができるものとしており、更に、有機化合物層が配設されていることにより、応力が緩和されフレキシビリティを兼ね備えることができるものとしている。

透明フィルム基材のITO層側に有機化合物層が配設されていることにより、応力が緩和されフレキシビリティを兼ね備えることができるものとし、更に、これにより、ITO層の表面形状にも変化を与えることが可能となる。

即ち、透明フィルム基材のITO層配設側に有機化合物層と無機化合物層を積層させることにより、ガスバリア性と、ITO層の表面平坦性の良いものが得られる。

また、透明フィルム基材の両側の、有機化合物層と無機化合物層の層構成を、透明フィ 50

ルム基材に対して対称とした場合には、有機化合物層と無機化合物層の層構成に起因する撓みが発生しづらいものとする。

尚、有機ＥＬディスプレイに用いる場合には、ＩＴＯ形成側に平坦化層を有機化合物層で形成し、ＩＴＯ層の平坦化を可能として、また、水蒸気等に対するガスバリア層を無機化合物層で形成することにより、ガスバリア性の良いものとする。

ガスバリア性の良し悪しも有機ＥＬの寿命に大きく関与しており、ガスバリア性が悪いと有機ＥＬ層（発光層）を劣化させる。

尚、表面平坦性の評価（表面粗さの評価）は、例えば、セイコーインスツルメント社製ナノピクスを用い、スキャン範囲４μの条件等で測定する。

【００１０】

Ｘ線回折法（ＸＲＤ法とも記す）における、ＩＴＯ層の〔２２２〕面に相当するピークの半価幅が、０．９５度以下では、有機ＥＬディスプレイデバイスに用いられたときに、ＩＴＯ層にクラックが生じてしまい、また、半価幅が１．４０度より大きいと、有機ＥＬディスプレイデバイスに用いられたときに、フレキシビリティは有するものの発光寿命が短い原因となっており好ましくない。

ここで、発光寿命が短くなる理由は、〔２２２〕面に相当するピークの半価幅が１．４０度以上ではＩＴＯ層の上に形成される正孔注入層により劣化されやすいためである。

さらに好ましい条件としては０．９８度以上１．０８度以下である。

一般に、ＩＴＯ膜については、結晶性が高いと、即ち、Ｘ線回折法における半価幅が小さいと、膜のフレキシビリティが劣り膜クラックが生じる。

請求項２の発明は、特に、ＩＴＯ層の結晶性が低く、非結晶性であると、ＩＴＯ層からなる電極層上に有機ＥＬ層を形成する有機ＥＬディスプレイデバイス用のフレキシブル透明電極基板として用いた場合には、フレキシブル透明電極基板上の正孔輸送材料によるＩＴＯ膜の特性劣化が起こり、これに起因して、有機ＥＬ素子の発光寿命が低下することを認識して成したものである。

【００１１】

特に、ガスバリア性、応力緩和性に対応でき、簡単な構造として、具体的な形態としては、透明フィルム基材の一方の面側に、順に、第１の無機化合物層、有機化合物層、第２の無機化合物層、ＩＴＯ層、を配している形態、更に、また、透明フィルム基材の他方の面側には、順に、有機化合物層、無機化合物層を配している形態が挙げられる。

【００１２】

尚、Ｘ線回折法における半価幅を、０．９５度以上、１．４０度以下の範囲にする方法として、ひとつ重要なのは成膜圧力である。

スパッタ成膜する際はプラズマ状態を安定的に維持するため通常０．１Ｐａ～０．６Ｐａで行うが、特に、０．７Ｐａ以上の成膜圧力にすることにより、好ましくは、１Ｐａ以上、５Ｐａ以下で、有機ＥＬ工程における負荷に強い膜を形成することができ、こうして得られた膜を加熱処理することにより、〔２２２〕面に相当するピークの半価幅が０．９５度以上、１．４０度以下の膜を得ることができる。

ちなみに、通常の成膜圧力で作製したＩＴＯ膜を加熱処理しても、応力が強くクラックが生じるため使用できない。

【００１３】

透明フィルム基材の一方側および他方側の無機化合物としては、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化アルミ、窒化アルミ、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛等の透明無機化合物あるいはその混合化合物からなるものが挙げられる。

【００１４】

水蒸気透過率が、 1×10^{-2} g/m²/day 以下の、ガスバリア性の良いものが好ましいが、特に、有機ＥＬディスプレイデバイスに用いる場合には、 1×10^{-3} g/m²/day 以下、さらには 1×10^{-4} g/m²/day 以下、であることが好ましい。

また、有機ＥＬディスプレイデバイスに用いる場合には、ＩＴＯ層は、１６０、１時間の加熱を３サイクル行う加熱工程において、その膜にクラックが発生しないものであれ

10

20

30

40

50

ば、十分信頼できると言える。

また、有機ＥＬディスプレイデバイスに用いる場合には、有機化合物層としてアクリレートを挙げられる。

【００１５】

本発明の有機ＥＬディスプレイデバイスは、このような構成にすることにより、有機ＥＬ素の寿命を十分に長くできる有機ＥＬディスプレイデバイスの提供を可能としている。

【発明の効果】

【００１６】

本発明は、上記のように、特に、有機ＥＬディスプレイデバイスに用いられた場合に、有機ＥＬ素としての寿命を十分に長くでき、且つ、基板のフレキシビリティ性、基板としての耐久性や強度にも十分満足できる有機ＥＬディスプレイデバイス用の基板の提供の提供を可能とした。

同時に、のような有機ＥＬディスプレイデバイス用の基板を用いて、有機ＥＬ素の寿命を十分に長くした有機ＥＬディスプレイデバイスの提供を可能とした。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

本発明の実施の形態を図に基づいて説明する。

図１（ａ）は本発明のフレキシブル透明電極基板の実施の形態例の１断面図で、図１（ｂ）は図１（ａ）に示すフレキシブル透明電極基板を用いた有機ＥＬ素子からなる表示部の断面構造を概略的に示した断面図で、図２は図１（ａ）に示す本発明のフレキシブル透明電極基板の実施の形態例の変形例の１断面図である。

図１、図２中、１００はフレキシブル透明電極基板、１１０は透明フィルム基材、１２０は第１の無機化合物層、１２５は第２の無機化合物層、１２７は無機化合物層、１３０は有機化合物層、１４０はＩＴＯ層（電極層あるいは陽極電極層とも言う）、１５０は有機ＥＬ層（有機ＥＬ発光層とも言う）、１６０は陰極電極層、２００はフレキシブル透明電極基板、２１０は透明フィルム基材、２２０は第１の無機化合物層、２２５は第２の無機化合物層、２２７は無機化合物層、２３０、２３５は有機化合物層、２４０はＩＴＯ層（電極層あるいは陽極電極とも言う）である。

【００１８】

はじめに、本発明のフレキシブル透明電極基板の実施の形態の第１の例を図１に基づいて説明する。

第１の例のフレキシブル透明電極基板１００は、透明フィルム基材１１０の一方の面側に、ガスバリア層としての第１の無機化合物層１２０、平坦化層としての有機化合物層１３０、ガスバリア層としての第２の無機化合物層１２５を、この順に、積層して、最表面にＩＴＯ層１４０からなる電極層を配設しており、また、透明フィルム基材１１０の他方の面側に、直接、ガスバリア層としての無機化合物層１２７を配設している、有機ＥＬディスプレイデバイス用のフレキシブル透明電極基板である。

そして、図１（ｂ）に示すように、本例のフレキシブル透明電極基板１００のＩＴＯ層１４０からなる陽極電極層上に、順に、有機ＥＬ層１５０、陰極電極層１６０を形成して有機ＥＬ素子とする。

本例では、特に、ＩＴＯ層１４０は、Ｘ線回折法における、その〔２２２〕面に相当するピークの半価幅が、０．９５度以上、１．４０度以下であるものである。

このような構成にすることにより、結果、従来にない長寿命の有機ＥＬ素子の作製を可能とするものである。

【００１９】

本例のフレキシブル透明電極基板１００の各部の材質、機能等について、以下簡単に述べておく。

透明フィルム基材１１０としては、フレキシビリティを有する透明な高分子フィルムであれば特に制限はなく、例えば、１００以上において耐熱性を有するものが好適なものとして例示される。

10

20

30

40

50

高分子フィルムの厚さについても特に制限はないが、可撓性および形態保持性の観点からはたとえば $50 \sim 400 \mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。

第1の無機化合物層120、第2の無機化合物層125、無機化合物層127としては、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素、酸化アルミ、窒化アルミ、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛等の透明無機化合物あるいはその混合化合物からなるものが挙げられる。

尚、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、あるいはCVD法などの各種の成膜方法を用いることにより、これらを作製することができる。

これらは、高分子基材上に酸素や水蒸気の進入を遮断するガスバリア層として機能するとともに、応力による透明フィルム基材110の変形を抑え、特に、第2の無機化合物層125はITO層と接し、脱ガスを抑え、結晶化が進行し易いものとし、ITO層140形成の際、その表面に耐熱性、耐プラズマ性を生じさせ、(222)面配向を安定的に行えるものとする。

本例の場合は、有機ELディスプレイデバイスに用いられるため、水蒸気透過率が $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のガスバリア性としてある。

ガスバリア性が悪いと発光層を劣化させる。

ガスバリア性は、ここでは、Moccon社製、PARMATRAN 3/31を用い、37.8、100%Rhの条件で測定したものを言う。

有機化合物層130としては、アクリレートが汎用的なものとして挙げられるが、他には、スチレン、フェノール、エポキシ、ニトリル、アクリル、アミン、エチレンジイミン、エステル、シリコン、アルキルチタネート化合物、イオン高分子錯体等、光硬化あるいは熱硬化性のものが適宜使用される。

有機化合物層130は、平坦化層としての機能の他に応力緩和層としての機能を有する。

ITO層140としては、インジウム酸化物(In_2O_3)またはこれにスズ酸化物(SnO_2)を3~15重量%混合したITO単独層とするのが好適である。

その厚さは、たとえば $1000 \sim 10000$ が好ましく、この範囲以内であれば表面抵抗を $100 \Omega/\text{cm}^2$ 、さらには $10 \Omega/\text{cm}^2$ 以下にすることができる。

この範囲よりずれると透光性が低下したり導電性等の特性が不十分となる。

透明導電層の形成には1回の成膜であっても複数回に分けて積層しても構わない。

また、単独層とすることにより、多層構造に比べてエッチング性が向上する。

そして、層間剥離は発生しない。

本例では、先に述べたように、ITO層の[222]面に相当するピークの半価幅が、 0.95 度以上、 1.40 度以下である。

0.95 度以下ではEL素子となったときにクラックが生じてしまう。

また、 1.40 度以上ではフレキシビリティは有するものの発光寿命が短い原因となっており好ましくない。

好ましくは、半価幅は 0.98 度以上、 1.08 度以下である。

尚、ここでいう[222]面に相当するピークとは、立方晶のITO膜を測定した際にピーク角度 $2\theta = 30.5$ 度付近に現れる相対強度が一番大きいピークのことを指す。

例えば、リガク製のX線回折装置(XRD装置とも言う)を用い、下記の測定条件にて測定する。

- ・ X線: 50 kV 、 300 mA
- ・ スキャンスピード: $4.0000^\circ/\text{min}$
- ・ サンプリング幅: 0.0400°
- ・ 操作範囲: $5.0000^\circ \sim 120.0000^\circ$
- ・ インシデントモノクロ: スリットコリメーション
- ・ カウンタモノクロメータ: 受光スリット

本例においては、ITO層140は、成膜圧力、 0.7 Pa 以上、 5.0 Pa 以下で成膜されたものである。

尚、先にも述べたが、特に、 0.7 Pa 以上の成膜圧力にすることにより、好ましくは

、1 Pa 以上、5 Pa 以下で、有機 EL 工程における負荷に強い膜を形成することができ、こうして得られた膜を加熱処理することにより、[2 2 2] 面に相当するピークの半価幅が 0.95 以上、1.40 以下の膜を得ることができる。

ちなみに、通常の成膜圧力 (0.1 Pa ~ 0.6 Pa) で作製した ITO 膜を加熱処理しても、応力が強くクラックが生じるため使用できない。

【0020】

本例では、有機 EL の作製工程を考慮して、ITO 層 140 は、160、1 時間の加熱を 3 サイクル行う加熱工程において、その膜にクラックが発生しないものを用いる。

【0021】

本例の有機ディスプレイデバイス用のフレキシブル透明電極基板は、第 1 の無機化合物層 120、平坦化層として有機化合物層 130、第 2 の無機化合物層 125 を、この順に、配していることにより、高度なガスバリア性、また表面平坦性が得られものとし、これも有機 EL の寿命を長くすることに大きく寄与している。

【0022】

次いで、本例のフレキシブル透明電極基板の変形例を挙げ、図 2 に基づいて説明する。

図 2 に示す変形例は、図 1 に示すフレキシブル透明電極基板 100 における透明フィルム基材 110 と無機化合物層 127 間に有機化合物層を設けた構造のもので、透明フィルム基材 210 の ITO 層 240 形成側でない面に、有機化合物層 235、無機化合物層 227 が、この順に、積層され配設されている。

この変形例のフレキシブル透明電極基板の場合、各部の材質、機能は、基本的に、図 1 に示すフレキシブル透明電極基板と同じで、これらについての説明は省く。

図 2 に示す変形例のフレキシブル透明電極基板も、基本的に図 1 に示すものと同様の作用効果を奏するものであるが、フィルム基材の両面の無機化合物層、有機化合物層の層構成に起因する撓みの面では、図 1 (a) に示すフレキシブル透明電極基板に比べ、図 2 に示す変形例のフレキシブル透明電極基板の方が、透明フィルム基材の両面の対称性が良く、優れている。

しかし、図 2 に示す変形例の方が、図 1 (a) に示すフレキシブル透明電極基板に比べ、製造面では手間がかかり、難しい。

上記の図 1、図 2 に示す形態は、いずれも 1 例で、本発明のフレキシブル透明電極基板は、これらに限定はされない。

勿論、透明フィルム基材の両面側に形成される有機化合物層、無機化合物層の層構成は、これらに限定されない。

【0023】

本例のフレキシブル透明電極基板を用いた有機 EL ディスプレイデバイスとしては、例えば、図 1 (a) に示すような有機 EL 素子の断面構造を有するボトムエミッション型の有機 EL 表示部が挙げられる。

尚、有機 EL 素子は、電極 (陽極電極 140、陰極電極 160) 間に電場を印加し、有機 EL 層 (発光層) 150 に電流を通じることによって、発光させる。

ここでは、透明フィルム基材 110 側に発光するボトムエミッション構造としているが、透明フィルム基材 110 とは逆方向に発光するトップエミッション構造もある。

【実施例】

【0024】

次に本発明の実施例と、比較例を挙げ、本発明を更に説明する。

実施例 1 ~ 実施例 3、比較例 1 ~ 比較例 3 は、いずれも、図 1 (a) に示すフレキシブル透明電極基板と同じ層構成のフレキシブル透明電極基板を作製し、これを用いて、図 1 (b) に示す断面構造を有する有機 EL 素子を作製して、フレキシブル透明電極基板を評価したものである。

図 1 に基づいて説明する。

(実施例 1)

乾燥機で 160 で 1 時間乾燥させた厚さ 100 μ m の PEN 樹脂からなるプラスチッ

10

20

30

40

50

クフィルム基材を透明フィルム基材 110 とし、これの両方の面に、膜厚 100 nm の酸化窒化珪素膜を、スパッタ法により形成した。

これにより、無機化合物層 120、127 が形成された。

その後、スピンコートにて片面にアクリレート樹脂組成物を塗布し、160、1時間、乾燥させることにより 1 μ のアクリレート樹脂からなる有機化合物層 130 を得た。

その後さらに、有機化合物層 130 上に、膜厚 100 nm の酸化窒化珪素膜からなる無機化合物層 125 をスパッタ法により形成し、ガスバリア性フィルムを得た。

ガスバリア性を測定したところ測定限界以下の値 (1×10^{-2} g/m²/day 以下) であった。

ここでは、ガスバリア性を、Moccon 社製、PARMATRAN 3/31 を用い、37.8、100% Rh の条件で測定した。

ガスバリア性フィルムの片面に、膜厚 150 nm の ITO 膜をスパッタ法 (Ar: 80 sccm、スパッタパワー: 1.5 kw、成膜圧力: 0.7 Pa) により形成し、フレキシブル透明電極基板 100 を得た。

その後、ITO 膜面を XRD 装置にて測定したところ、[222] 面に相当するピークの半価幅は 1.05 度であった。

ここでは、X 線回折装置 (XRD 装置とも言う) として、リガク製の X 線回折装置を用い、下記の測定条件にて測定した。

- ・ X 線: 50 kV、300 mA
- ・ スキャンスピード: 4.0000°/min
- ・ サンプル幅: 0.0400°
- ・ 操作範囲: 5.0000° ~ 120.0000°
- ・ インシデントモノクロ: スリットコリメーション
- ・ カウンタモノクロメータ: 受光スリット

次いで、作製された ITO 薄膜付きガスバリア性フィルムを洗浄した後、ITO 膜を所定のパターン状にエッチングを行ない、陽極電極を形成して、フレキシブル透明電極基板 100 を得た。

【0025】

次いで、このようにして作製したフレキシブル透明電極基板 100 を用いて、図 1 (b) に示す断面構造の有機 EL 素子からなる表示部を作製した。

得られた陽極基板の陽極表面を洗浄した後、陽極表面上に、下記の PEDOT/PSS の分散液を、スピンコーティングによって塗布し、塗布後、温度; 200 のホットプレート上に載せて 30 分間加熱して乾燥させた。

さらに、純窒素置換されたグローブボックス内に移して再度、温度; 200 のホットプレート上に載せ 15 分間加熱して乾燥させ、陽極上に、PEDOT/PSS の 80 nm の薄膜を得た。

PEDOT/PSS = 1/20 (バイエル社製、バイトロネ PVP CH8000 を使用。)

次いで、有機 EL 素子用蛍光体 (シグマアルドリッチ社製、品番; ADS228GE) をトルエン中に 1.0% (質量比) になるよう混合した発光層形成用溶液を準備し、この溶液を、上記で得られた PEDOT/PSS の薄膜上に、やはりグローブボックス内にてスピンコーティングによって塗布し、塗布後、温度; 130 のホットプレート上に載せて 1 時間加熱して乾燥させ、厚みが 80 nm の発光層を形成した。

次いで、発光層までの各層が形成された基板上的発光層上に、グローブボックス内にて蒸着を行ない、厚みが 3 nm の LiF の薄膜、および厚みが 10 nm の Ca 薄膜を順次形成して電子注入層とし、さらに電子注入層上に、厚みが 180 nm の Al 薄膜を形成して陰極電極とした。

その後、周囲に凸部を有する封止用のガラスの凸部に紫外線硬化性接着剤 (ナガセケムテック (株) 製、品番; XNR5516HP-B1) を塗布したものを、上記の陰極電極まで形成した基板の上に重ね合わせ、接着剤の塗布された箇所に紫外線を照射して接着剤を

硬化させ、照射後の重ね合わされた基板を、温度；80 のホットプレート上に載せて1時間加熱して接着剤を十分硬化させて、有機EL素子を形成した。

【0026】

以上のようにして得られた有機EL素子からなる表示部の陽極電極（ITO電極）と陰極電極（背面電極層とも言う）との間に、直流電圧を印可することにより、両電極が交差する所望の位置における発光層を発光させた結果、いずれの位置においても、良好な発光が得られた。

そして、このようにして得られた有機EL素子からなる表示部について、有効寿命として計測したところ、有効寿命は10000hrであった。

尚、ここでは、上記のように形成した有機EL素子について、初期の輝度が100Cdになるように連続して電圧を印加し、時間の経過に伴う輝度の変化を測定し、初期の輝度が半減する、輝度半減時間を有機ELの発光寿命と定義した。

【0027】

（実施例2）

実施例1と同様にして、乾燥機で160 で1時間乾燥させた厚さ100μmのPEN樹脂からなるプラスチックフィルム基材を透明フィルム基材110の両方の面に、それぞれ、無機化合物層120、127アクリレートからなる有機化合物層130を形成し、このガスバリア性フィルムの片面に、膜厚150nmのITO膜をスパッタ法（Ar：360sccm、酸素：3.0sccm、スパッタパワー：1.5kw、成膜圧力：2Pa）により形成し、フレキシブル透明電極基板100を得た。

ITO膜の結晶性をXRD装置にて測定したところ、[222]面に相当するピークの半価幅は1.40度であった。

これ以外は、実施例1に準拠した。

そして、実施例1に準拠して有機EL素子からなる表示部を作製し、発光輝度が初期値の半分になるまでの時間を有効寿命として計測したところ、有効寿命は5000hrであった。

【0028】

（実施例3）

実施例3は、実施例2において、ITO成膜後に、160 、1時間、加熱処理し、結晶化度後、ITO膜の結晶性をXRD装置にて測定したもので、[222]面に相当するピークの半価幅は0.95度であった。

それ以外は、実施例2に準拠した。

そして、実施例1に準拠して有機EL素子からなる表示部を作製し、発光輝度が初期値の半分になるまでの時間を有効寿命とし計測したところ、有効寿命は30000hrであった。

【0029】

（比較例1）

実施例1と同様にして、乾燥機で160 で1時間乾燥させた厚さ100μmのPEN樹脂からなるプラスチックフィルム基材を透明フィルム基材110の両方の面に、それぞれ、無機化合物層120、127アクリレートからなる有機化合物層130を形成し、このガスバリア性フィルムの片面に、膜厚150nmのITO膜をスパッタ法（Ar：80sccm、酸素：3.0sccm、スパッタパワー：1.5kw、成膜圧力：0.4Pa）により形成し、フレキシブル透明電極基板100を得た。

ITO成膜後に、160 、1時間、加熱処理し、結晶化度後、ITO膜の結晶性をXRD装置にて測定したもので、[222]面に相当するピークの半価幅は0.94度であった。

これ以外は、実施例1に準拠した。

そして、実施例1に準拠して有機EL素子からなる表示部を作製し、発光輝度が初期値の半分になるまでの時間を有効寿命として計測したところ、有効寿命は3000hrであったが、ITO層140の膜にクラックが生じ、不良となった。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

(比較例 2)

実施例 1 と同様にして、乾燥機で 1 6 0 で 1 時間乾燥させた厚さ 1 0 0 μ m の P E N 樹脂からなるプラスチックフィルム基材を透明フィルム基材 1 1 0 の両方の面に、それぞれ、無機化合物層 1 2 0、1 2 7 アクリレートからなる有機化合物層 1 3 0 を形成し、このガスバリア性フィルムの片面に、膜厚 1 5 0 nm の I T O 膜をスパッタ法 (A r : 6 0 0 s c c m、酸素 : 6 . 0 s c c m、スパッタパワー : 1 . 5 k w、成膜圧力 : 5 . 1 P a) により形成し、I T O 膜の結晶性を X R D 装置にて測定したところ、[2 2 2] 面に相当するピークの半価幅は 1 . 5 0 度であった。

またほとんどがアモルファス状態であった。

10

これ以外は、実施例 1 に準拠した。

そして、実施例 1 に準拠して有機 E L 素子からなる表示部を作製し、発光輝度が初期値の半分になるまでの時間を有効寿命として計測したところ、有効寿命は 1 5 0 0 h r と短く使用に適さないものであった。

【 0 0 3 1 】

(比較例 3)

実施例 1 と同様にして、乾燥機で 1 6 0 で 1 時間乾燥させた厚さ 1 0 0 μ m の P E N 樹脂からなるプラスチックフィルム基材を透明フィルム基材 1 1 0 の両方の面に、それぞれ、無機化合物層 1 2 0、1 2 7 アクリレートからなる有機化合物層 1 3 0 を形成し、更に、I T O 層 1 4 0 を形成したもので、I T O 層 1 4 0 の成膜後に、2 0 0、3 時間、加熱処理したものであるが、I T O 膜の結晶性を X R D 装置にて測定したところ、[2 2 2] 面に相当するピークの半価幅は 0 . 9 4 度であった。

20

そして、実施例 1 に準拠して有機 E L 素子からなる表示部を作製し、発光輝度が初期値の半分になるまでの時間を有効寿命として計測したところ、有効寿命は 3 0 0 0 0 h r であった。

しかしながら、これを丸めようとしたところガラス基材が割れた。

【 0 0 3 2 】

結局、フレキシブル透明電極基板 (図 1 (a) の 1 0 0 に相当) のクラック発生の有無、フレキシブル透明電極基板を用いた有機 E L 素子からなる表示部 (図 1 (b) 参照) の寿命、有効寿命における I T O 層の損傷有無、有効寿命測定後に表示部を丸めようとした場合の強度の各評価の面で、実施例 1 ~ 実施例 3 は、問題はなく、十分実用レベルである。

30

これに対し、比較例 1 は、有効寿命における I T O 層の損傷が発生し、比較例 2 は、有効寿命は 1 5 0 0 h r と短く、比較例 3 は、有効寿命測定後に表示部を丸めようとした場合の強度に問題があった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 図 1 (a) は本発明のフレキシブル透明電極基板の実施の形態例の 1 断面図で、図 1 (b) は図 1 (a) に示すフレキシブル透明電極基板を用いた有機 E L 素子からなる表示部の断面構造を概略的に示した断面図で

40

【 図 2 】 図 1 (a) に示す本発明のフレキシブル透明電極基板の実施の形態例の変形例の 1 断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 4 】

1 0 0	フレキシブル透明電極基板
1 1 0	透明フィルム基材
1 2 0	第 1 の無機化合物層
1 2 5	第 2 の無機化合物層
1 2 7	無機化合物層
1 3 0	有機化合物層

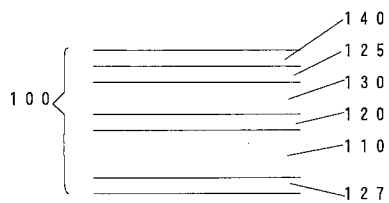
50

1 4 0	I T O 層 (電 極 層 あるいは陽極電極層とも言う)
1 5 0	有 機 E L 層 (有 機 E L 発 光 層 とも言う)
1 6 0	陰 極 電 極 層
2 0 0	フ レ キ シ ブ ル 透 明 電 極 基 板
2 1 0	透 明 フ ィ ル ム 基 材
2 2 0	第 1 の 無 機 化 合 物 層
2 2 5	第 2 の 無 機 化 合 物 層
2 2 7	無 機 化 合 物 層
2 3 0、2 3 5	有 機 化 合 物 層
2 4 0	I T O 層 (電 極 層 あるいは陽極電極層とも言う)

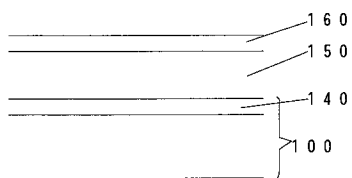
10

【 図 1 】

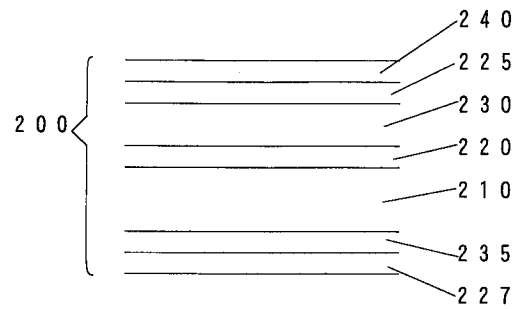
(a)



(b)



【 図 2 】



专利名称(译)	柔性透明电极基板和有机EL显示装置		
公开(公告)号	JP2006216344A	公开(公告)日	2006-08-17
申请号	JP2005027261	申请日	2005-02-03
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
[标]发明人	岸本好弘		
发明人	岸本 好弘		
IPC分类号	H05B33/02 H01B5/14 H01L51/50 H05B33/28		
FI分类号	H05B33/02 H01B5/14.A H05B33/14.A H05B33/28		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB12 3K007/AB13 3K007/CA06 3K007/CB01 3K007/DB03 5G307/FA02 5G307/FB01 5G307/FC02 5G307/FC04 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC23 3K107/DD13 3K107/DD16 3K107/DD17 3K107/DD19 3K107/DD22 3K107/DD46X 3K107/FF00 3K107/FF17 3K107/GG28		
代理人(译)	金山 聡		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机EL显示装置，该有机EL显示装置用于有机EL显示装置时，作为有机EL元件可以具有足够长的寿命，并且可以充分满足基板的挠性，基板的耐久性和强度。提供基材。挠性透明电极基板，在透明膜基板的一个表面侧层叠无机化合物层和有机化合物层，在最外表面设置有由ITO层构成的电极层。经由无机化合物层设置ITO层，并且还在透明膜基板的另一侧上设置无机化合物层，并且ITO层是X射线衍射法。，对应于[222]平面的峰的半峰宽度为0.95度以上且1.40度以下。

[选型图]图1