

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5296343号
(P5296343)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013. 9. 25)

(24) 登録日 平成25年6月21日 (2013. 6. 21)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/02 (2006. 01)

H O 5 B 33/02

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14

A

H O 5 B 33/04 (2006. 01)

H O 5 B 33/04

G O 9 F 9/30 (2006. 01)

G O 9 F 9/30

3 1 0

請求項の数 22 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-199906 (P2007-199906)
 (22) 出願日 平成19年7月31日 (2007. 7. 31)
 (65) 公開番号 特開2009-37798 (P2009-37798A)
 (43) 公開日 平成21年2月19日 (2009. 2. 19)
 審査請求日 平成22年6月11日 (2010. 6. 11)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
 (74) 代理人 100089118
 弁理士 酒井 宏明
 (72) 発明者 森島 進一
 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社
 内
 審査官 田辺 正樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア層つき基板、表示素子および表示素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上にバリア層が形成されてなるバリア層つき基板と、該バリア層つき基板のバリア層上に形成されてなる複数の表示エレメントと、該表示エレメント上に該表示エレメントを覆うように形成されている上部多層封止膜とを有してなる表示素子に用いられるバリア層つき基板であって、

前記バリア層が複数に分割パターンニングされて前記基板上に形成されており、複数の分割パターンニングされたバリア層の間にはバリア層は存在しないことを特徴とするバリア層つき基板。

【請求項 2】

前記バリア層が少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層を有する多層膜であることを特徴とする請求項 1 に記載のバリア層つき基板。

【請求項 3】

前記バリア層において有機層の上に積層されている無機層は下部の有機層の端部を覆っていることを特徴とする請求項 2 に記載のバリア層つき基板。

【請求項 4】

前記基板がフレキシブル基板であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のバリア層つき基板。

【請求項 5】

前記表示エレメントが陽極と陰極とこれら電極間に形成された有機 E L 発光層とを有す

る、有機ＥＬ素子用のバリア層つき基板であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載のバリア層つき基板。

【請求項６】

基板上にバリア層が形成されてなるバリア層つき基板と、該バリア層つき基板のバリア層上に形成されてなる複数の表示エレメントと、該表示エレメント上に該表示エレメントを覆うように形成されている上部多層封止膜とを有してなる表示素子であって、

前記バリア層が複数の分割パターンニングされて前記基板上に形成されており、複数の分割パターンニングされたバリア層の間にはバリア層は存在しないことを特徴とする表示素子。

【請求項７】

前記バリア層が少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層を有する多層膜であることを特徴とする請求項６に記載の表示素子。

【請求項８】

前記バリア層において有機層の上に積層されている無機層は下部の有機層の端部を覆っていることを特徴とする請求項７に記載の表示素子。

【請求項９】

前記表示エレメントおよび前記上部多層封止膜は前記複数の分割パターンニングされた個々のバリア層上に積層されていることを特徴とする請求項６～８のいずれか１項に記載の表示素子。

【請求項１０】

前記上部多層封止膜が少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層を有する多層膜であることを特徴とする請求項６～９のいずれか１項に記載の表示素子。

【請求項１１】

前記上部多層封止膜において有機層の上に積層されている無機層は下部の有機層の端部を覆っていることを特徴とする請求項１０に記載の表示素子。

【請求項１２】

前記基板がフレキシブル基板であることを特徴とする請求項６～１１のいずれか１項に記載の表示素子。

【請求項１３】

前記表示エレメントが陽極と陰極とこれら電極間に形成された有機ＥＬ発光層とを有する、有機ＥＬ素子であることを特徴とする請求項６～１２のいずれか１項に記載の表示素子。

【請求項１４】

基板上にバリア層が形成されてなるバリア層つき基板と、該バリア層つき基板のバリア層上に形成されてなる複数の表示エレメントと、該表示エレメント上に該表示エレメントを覆うように形成されている上部多層封止膜とを有してなる表示素子の製造方法であって、

前記バリア層を互いに離間した複数の領域に分割し、分割されたバリア層の間にはバリア層が存在しないように形成することを特徴とする表示素子の製造方法。

【請求項１５】

前記バリア層を少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層とを積層して形成することを特徴とする請求項１４に記載の表示素子の製造方法。

【請求項１６】

前記バリア層の積層工程において有機層の上に積層する無機層は下部の有機層の端部を覆うように積層することを特徴とする請求項１５に記載の表示素子の製造方法。

【請求項１７】

前記表示エレメントおよび前記上部多層封止膜は前記複数の分割して形成された個々のバリア層上に積層することを特徴とする請求項１４～１６のいずれか１項に記載の表示素子の製造方法。

【請求項１８】

10

20

30

40

50

前記上部多層封止膜を少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層とを積層して形成することを特徴とする請求項 14 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の表示素子の製造方法。

【請求項 19】

前記上部多層封止膜の積層工程において有機層の上に積層する無機層は下部の有機層の端部を覆うように積層することを特徴とする請求項 18 に記載の表示素子の製造方法。

【請求項 20】

前記上部多層封止膜の積層後、前記基板を前記各バリア層により分割されたユニット毎に切断することにより実装用の表示素子を得ることを特徴とする請求項 14 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の表示素子の製造方法。

10

【請求項 21】

前記基板としてフレキシブル基板を用いることを特徴とする請求項 14 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の表示素子の製造方法。

【請求項 22】

前記表示エレメントが陽極と陰極とこれら電極間に形成された有機 EL 発光層とを有する、有機 EL 素子であることを特徴とする請求項 14 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、バリア層つき基板、表示素子および表示素子の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、基板上にバリア層、表示エレメント、上部多層封止膜などの積層要素を積層後、ユニットに切断して得る表示素子の封止性能を切断操作によって損なわれることのないバリア層つき基板、該バリア層つき基板を用いた表示素子および表示素子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子、発光ダイオード表示素子、液晶表示素子、電気泳動性インク表示素子などの表示素子においては、基板上に、陽極と陰極により挟持された有機 EL 発光層などの表示エレメントが積層され、この表示エレメントを覆うように封止膜が積層されている。従来の表示素子では、基板にガラス基板が用いられていたが、素子の軽量化、耐衝撃性の向上、素子の大面積化、製造の効率化等の要請に対応するために、プラスチック基板が使用され始めている（例えば、特許文献 1）。

30

【0003】

プラスチック基板はフレキシブルであり、大面積なものを容易に入手でき、また、素子エレメントを積層した後にユニットに分割するための切断作業も容易となる。しかし、プラスチック基板は、ガラス基板に比べて、ガスおよび液体の透過性が高い。基板および上部多層封止膜により被包される有機 EL 発光層などの表示物質は、酸化されやすく、水と接触することにより劣化されやすい。そのため、プラスチック基板を用いる場合には、基板上にガスおよび液体に対するバリア性の高いバリア層を積層し、その後、このバリア層の上に表示エレメントを積層し、積層した表示エレメントを覆うようにして上部封止層を積層する。

40

【0004】

上記バリア層は、通常、上記上部多層封止膜と同様の構成、同様の材料にて形成されるので、下部封止膜と呼称される場合もある。これらバリア層および上部多層封止膜は、通常、少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層を有する。積層数は、必要に応じて決定され、基本的には、無機層と有機層は交互に積層される。

【0005】

従来、特にフレキシブル基板を用いた場合、基板を大面積化できるので、大面積な基板上に多数の表示エレメントをパターン化して積層し、これら多数にパターン化された表示

50

部全体を一括して多層封止膜により封止する。その後、組込先に適した単位に切断してユニット化する。その詳細を図1および図2を参照して以下に説明する。

【0006】

図1, 2に示すように、まず、大面積なフレキシブル基板1の上にバリア層2を積層してフレキシブル基板の耐ガス透過性および耐水分透過性を高める(以下、このバリア層を積層した基板をバリア層つき基板と呼称する場合がある)。このバリア層つき基板のバリア層上に一つ以上の表示エレメント(例えば、有機EL素子では発光層)3を所定のパターンに配置して積層する。この配置によって複数の表示部4が形成される。上記バリア層2は、少なくとも一つの有機膜2aと少なくとも一つの無機膜2bとから形成される(図では、図示を簡略化するために、各1層からなる場合を示している)。

10

【0007】

上記のようにバリア層2上に形成された複数の表示部4を一括して覆うように上部多層封止膜5が積層される。この上部多層封止膜5は少なくとも一つの有機膜5aと少なくとも一つの無機膜5bとから形成される(図では、バリア層2と同様に、図示を簡略化するために、各1層からなる場合を示している)。

【0008】

上述のように上部多層封止膜5が形成された後、図の一点鎖線で示す切断線に沿って切断され、前記表示部4を一つずつ有する複数のユニット表示素子に分割される。各分割されたユニット表示素子は、適用先の照明装置、情報表示装置などの電子機器に組み込まれて実用に供される。

20

【0009】

【特許文献1】特表2003-531745号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記従来の表示素子およびその製造方法においては、上述のように、大面積のバリア層つき基板上に複数の表示部を積層し、これら複数の表示部を一括して多層封止膜により封止した後、各ユニット毎に切断する。この切断によって、多層バリア層および多層封止膜がその厚み方向に切断されることになる。その結果、各多層膜の切断面には、各多層膜を構成している無機膜、有機膜が露出した状態になる。有機膜は、ガス透過性および水分透過性が比較的高いために、この切断面から経時的にガスおよび水分が浸入し、表示エレメントを構成する有機EL物質などの表示物質を変質させ、表示特性を劣化させるおそれがある。また、上記ユニット化の切断作業は、いわば強制的な切断となるので、切断面にクラックが入ったり、有機膜と無機膜の界面に剥離が生じる場合がある。そのような機械的損傷があれば、前記ガスおよび水分の浸入はさらに速やかに生じ、より素子寿命が短くなることになる。

30

【0011】

本発明は、上記従来の事情に鑑みてなされたものであって、その課題は、表示素子の長寿命化を可能にするバリア層つき基板、該バリア層つき基板を有することで長寿命化された表示素子および該表示素子の製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

上述した課題を解決するために、本発明に係るバリア層つき基板は、基板上にバリア層が形成されてなるバリア層つき基板と、該バリア層つき基板のバリア層上に形成されてなる複数の表示エレメントと、該表示エレメント上に該表示エレメントを覆うように形成されている上部多層封止膜とを有してなる表示素子に用いられるバリア層つき基板であって、前記バリア層が複数に分割パターンングされて前記基板上に形成されていることを特徴とする。

【0013】

前記構成のバリア層つき基板において、前記バリア層が少なくとも一つの無機層と少な

50

くとも一つの有機層を有する多層膜であることが、好ましい。

【0014】

前記バリア層において有機層の上に積層されている無機層は下部の有機層の端部を覆っていることが、好ましい。

【0015】

前記基板としては、フレキシブル基板であることが好ましい。

【0016】

前記表示エレメントが陽極と陰極とこれら電極間に形成された有機EL発光層とを有する、有機EL素子用のバリア層つき基板であってもよい。

【0017】

本発明に係る表示素子は、基板上にバリア層が形成されてなるバリア層つき基板と、該バリア層つき基板のバリア層上に形成されてなる複数の表示エレメントと、該表示エレメント上に該表示エレメントを覆うように形成されている上部多層封止膜とを有してなる表示素子であって、前記バリア層が複数に分割パターンニングされて前記基板上に形成されていることを特徴とする。

【0018】

前記構成の表示素子において、前記バリア層が少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層を有する多層膜であることが、好ましい。

【0019】

前記構成の表示装置の前記バリア層において有機層の上に積層されている無機層は下部の有機層の端部を覆っていることが、好ましい。

【0020】

前記構成の表示素子において、前記表示エレメントおよび前記上部多層封止膜は前記複数に分割パターンニングされた個々のバリア層上に積層されていることが、好ましい。

【0021】

前記構成の表示素子において、前記上部多層封止膜が少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層を有する多層膜であることが、好ましい。

【0022】

前記構成の表示素子の前記上部多層封止膜において有機層の上に積層されている無機層は下部の有機層の端部を覆っていることが、好ましい。

【0023】

前記構成の表示素子において、前記基板がフレキシブル基板であることが、好ましい。

【0024】

前記構成の表示素子は、前記表示エレメントが陽極と陰極とこれら電極間に形成された有機EL発光層とを有する、有機EL素子であってもよい。

【0025】

本発明に係る表示素子の製造方法は、基板上にバリア層が形成されてなるバリア層つき基板と、該バリア層つき基板のバリア層上に形成されてなる複数の表示エレメントと、該表示エレメント上に該表示エレメントを覆うように形成されている上部多層封止膜とを有してなる表示素子の製造方法であって、前記バリア層を互いに離間した複数の領域に分割して形成することを特徴とする。

【0026】

前記構成の表示素子の製造方法において、前記バリア層を少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層とを積層して形成することが、好ましい。

【0027】

前記構成の表示素子の製造方法の前記バリア層の積層工程において、有機層の上に積層する無機層は下部の有機層の端部を覆うように積層することが、好ましい。

【0028】

前記構成の表示素子の製造方法において、前記表示エレメントおよび前記上部多層封止膜は前記複数に分割して形成された個々のバリア層上に積層することが、好ましい。

【 0 0 2 9 】

前記構成の表示素子の製造方法において、前記上部多層封止膜を少なくとも一つの無機層と少なくとも一つの有機層とを積層して形成することが、好ましい。

【 0 0 3 0 】

前記構成の表示素子の製造方法において、前記上部多層封止膜の積層工程において有機層の上に積層する無機層は下部の有機層の端部を覆うように積層することが、好ましい。

【 0 0 3 1 】

前記構成の表示素子の製造方法において、前記上部多層封止膜の積層後、前記基板を前記各バリア層により分割されたユニット毎に切断することにより実装用の表示素子を得る。

10

【 0 0 3 2 】

前記構成の表示素子の製造方法において、前記基板としてフレキシブル基板を用いることが、好ましい。

【 0 0 3 3 】

前記構成の表示素子の製造方法において、表示素子が、前記表示エレメントが陽極と陰極とこれら電極間に形成された有機 E L 発光層とを有する、有機 E L 素子であってもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 4 】

本発明にかかるバリア層つき基板は、基板上にバリア層が分割パターン化されて形成されてなるものであり、このバリア層つき基板を用いることによって、表示素子の長寿命化を図ることができる。本発明の表示素子は、前記バリア層つき基板を有しており、その寿命を大幅に向上することができる。さらに、本発明の表示素子の製造方法は、前記バリア層つき基板を用いているので、長寿命な表示素子を提供することができる。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 5 】

以下に、本発明にかかるバリア層つき基板、表示素子およびその製造方法を図 3 および図 4 を参照してさらに詳しく説明する。

【 0 0 3 6 】

本発明に係るバリア層つき基板 1 0 は、図 3、4 に示すように、大面積なフレキシブル基板 1 1 の上に所定の面積に設定された複数のバリア層 1 2 が互いに所定の間隔を置いて積層されてなる。前記各バリア層 1 2 は、少なくとも一つの有機膜 1 2 a と少なくとも一つの無機膜 1 2 b とから形成される（図では、図示を簡略化するために、各 1 層からなる場合を示している）。

30

【 0 0 3 7 】

前記バリア層つき基板 1 0 の各バリア層 1 2 上にそれぞれ一つ以上の表示エレメント（例えば、有機 E L 素子では発光層）1 3 を所定のパターンに配置して積層する。この配置によって表示部 1 4 が形成される。

【 0 0 3 8 】

上記のように各バリア層 1 2 上に形成された表示部 1 4 を覆うように、各バリア層 1 2 の上部領域のみにおいて、上部多層封止膜 1 5 が、それぞれ積層される。それぞれの上部多層封止膜 1 5 は少なくとも一つの有機膜 1 5 a と少なくとも一つの無機膜 1 5 b とから形成される（図では、バリア層 1 2 と同様に、図示を簡略化するために、各 1 層からなる場合を示している）。

40

【 0 0 3 9 】

上述のように、各バリア層 1 2 毎に、その上に形成された表示エレメント 1 3 を覆う上部多層封止膜 1 5 が形成された後、図の一点鎖線で示す切断線に沿って切断され、前記表示部 1 4 を一つずつ有する複数のユニット表示素子（実装用表示素子）に分割される。前記切断線部分には、バリア層 1 2 も上部封止層 1 5 も共に存在しない領域であり、基板 1 1 のみを切断することになる。基板 1 1 は、切断操作によってクラック等の損傷を受ける

50

ことがなく、分割することができる。基板 11 には、通常、プラスチック製のフレキシブル基板が使用されるが、フレキシブル基板を使用した場合は、さらに切断操作が容易になるし、切断操作による基板への歪み応力も緩和されやすくなる。この切断によって各分割されたユニット表示素子では、図 4 に示すように、バリア層 12 においても、上部多層封止膜 15 においても、有機膜 12a、15a は、露出することなく、それらの全体を無機層 12b、15b によって完全に覆われたままとっている。したがって、各表示部 14 は封止能力に優れた無機層 12b、15b によって完全に被包された状態にあり、内部の表示エレメント 13 への外部ガス（酸素）や水分の浸透が防止され、それによって、実装用表示素子の長寿命化が実現される。

【0040】

なお、本発明において、基板上に形成されるバリア層は、基板に直接積層されてもよいし、何らかの中間層を介して積層されてもよい。かかる中間層としては、例えば、基板表面を親液化する親液化層などが考えられる。このような直接または間接の積層関係は、本発明の表示装置におけるバリア層 - 表示部 - 上部多層封止膜の積層関係においても、同様である。すなわち、バリア層上に表示部を直接積層してもよく、間接的に積層してもよい。同様に、表示部上に形成される上部多層封止膜は、表示部上に直接積層してもよいし、間接的に積層してもよい。例えば、有機 EL 素子での積層構造の一例を挙げると、フレキシブル基板 / (有機 / 無機) バリア・パターン層 / 陽極（例えば、ITO） / ホール注入層（例えば、 MoO_3 膜 / ポリ（3，4）エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸膜） / 高分子有機発光材料層 / 電子注入層（例えば、Ba 膜） / 陰極層（例え

【0041】

上記多層バリア層および上部多層封止膜を構成する有機層および無機層の厚みは、50 ~ 10 μm の範囲とすることが好ましい。50 未満となると、膜の機械的特性を良好に維持することが難しくなり、10 μm を超えると、全体の膜厚が厚くなり、有機 EL 素子などでは、発光層からの光の取り出し効率に影響する場合もでてくる。

【0042】

（多層バリア層（下部多層封止膜）および上部多層封止膜の構成材料）

上記多層バリア層（下部多層封止膜）および上部多層封止膜を構成する無機層としては、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、窒化ケイ素（ SiN ）、酸窒化ケイ素（ SiON ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）などの無機酸化物、無機窒化物が好適に用いられる。この無機膜の形成方法としては、スパッタ法、プラズマ CVD 法などの公知の薄膜形成方法を用いることができる。

【0043】

一方、多層バリア層（下部多層封止膜）および上部多層封止膜を構成する有機層としては、主に、上記無機層材料との密着性の良好な（メタ）アクリル基を有する有機モノマー、すなわち（メタ）アクリル系化合物を重合してなるアクリル重合体が好適に用いられる。

【0044】

前記（メタ）アクリル系化合物は、溶液塗布法、スプレー塗布法などの公知の塗膜形成方法により塗膜とし、この塗膜に、光エネルギー（電子線、プラズマ線、紫外線などの化学線）を照射するか、熱エネルギーを印加することにより、重合させて、アクリル重合体とする。

【0045】

前記（メタ）アクリル系化合物としては、特に限定されるものではなく、分子内に（メタ）アクリル基を 1 個以上含む化合物であればよい。（メタ）アクリル基が 1 個の時は、無機層とより高い密着性を得ることができる。2，3 個の時は架橋密度が高くなり、有機層の膜強度がより高いものとなる。

【 0 0 4 6 】

前記(メタ)アクリル系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する化合物、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する化合物、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイソオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基を有する化合物、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート等の環状骨格を有する(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のアクリル単官能化合物や、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジ(メタ)アクリレート、PEG#200ジ(メタ)アクリレート、PEG#400ジ(メタ)アクリレート、PEG#600ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート等のアクリル2官能化合物、2官能エポキシ(メタ)アクリレート等、2官能ウレタン(メタ)アクリレート等の2官能(メタ)アクリル化合物等が挙げられる。また、3個以上の(メタ)アクリル酸を有する化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンテトラアクリレート等のアクリル多官能モノマーや、(メタ)アクリル多官能エポシアクリレート、(メタ)アクリル多官能ウレタンアクリレート等などを用いることができる。

10

20

【 0 0 4 7 】

上記構成の本発明に係るバリア層つき基板、表示素子および表示素子の製造方法は、表示素子がある有機EL素子である場合に特に有用である。かかる有機EL素子においても、上記に詳述した多層封止膜の構成は同様である。したがって、本発明を好適に適用できる有機EL素子における基板、発光層などの他の主要構成を以下に詳述する。

30

【 0 0 4 8 】

(基板)

有機EL素子に用いる基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板、これらを積層したものなどが用いられる。

【 0 0 4 9 】

(電極および発光層)

有機EL素子の基本的構造としては、少なくとも陰極が光透過性を有する透明又は半透明である一対の陽極(第1電極)及び陰極(第2電極)からなる電極間に、少なくとも1つの発光層を有する。前記発光層には低分子及び/又は高分子の有機発光材料が用いられる。

40

【 0 0 5 0 】

有機EL素子において、発光層周辺の構成要素としては、陰極、陽極、発光層以外の層として、陰極と発光層との間に設けるもの、陽極と発光層との間に設けるものが挙げられる。陰極と発光層の間に設けるものとしては、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

上記電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する層であり、上記電子輸送層は、電子注入層又は陰極により近い電子輸送層からの電子注入を改善する機能を

50

有する層である。また、電子注入層若しくは電子輸送層が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層を正孔ブロック層と称することがある。正孔の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、ホール電流のみを流す素子を作製し、その電流値の減少で堰き止める効果を確認することが可能である。

【 0 0 5 2 】

陽極と発光層との間に設けるものとしては、正孔注入層・正孔輸送層、電子ブロック層等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

正孔注入層は、陰極からの正孔注入効率を改善する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔注入層又は陽極により近い正孔輸送層からの正孔注入を改善する機能を有する層である。また、正孔注入層、又は正孔輸送層が電子の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層を電子ブロック層と称することがある。電子の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、電子電流のみを流す素子を作製し、その電流値の減少で堰き止める効果を確認することが可能である。

10

【 0 0 5 4 】

上記のような発光層周辺の種々組み合わせ構成としては、陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた構成、陰極と発光層との間に電子輸送層を設けた構成、陰極と発光層との間に電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた構成等が挙げられる。例えば、具体的には、以下の a) ~ d) の構造が例示される。

20

- a) 陽極 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- c) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- d) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(ここで、 / は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【 0 0 5 5 】

ここで、先述したように、発光層とは発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に 2 層以上用いてもよい。また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層 (正孔注入層、電子注入層) と一般に呼ばれることがある。

30

【 0 0 5 6 】

さらに、電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【 0 0 5 7 】

また、電荷注入層 (電子注入層、正孔注入層) を設けた有機 EL 素子としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた有機 EL 素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けた有機 EL 素子が挙げられる。例えば、具体的には、以下の e) ~ p) の構造が挙げられる。

40

- e) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 陰極
- f) 陽極 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- g) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- h) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- i) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- j) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- k) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電荷輸送層 / 陰極
- l) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

50

- m) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
n) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷輸送層 / 陰極
o) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
p) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

【0058】

(陽極)

上記陽極には、たとえば透明電極または半透明電極として、電気伝導度の高い金属酸化物、金属硫化物や金属の薄膜を用いることができ、透過率が高いものが好適に利用でき、用いる有機層により適宜、選択して用いる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作製された膜 (NESEA など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

10

【0059】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば 10 nm ~ 10 μm であり、好ましくは 20 nm ~ 1 μm であり、さらに好ましくは 50 nm ~ 500 nm である。

【0060】

20

(正孔注入層)

正孔注入層は、上述のように、陽極と正孔輸送層との間、または陽極と発光層との間に設けることができる。正孔注入層を形成する材料としては、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、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、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。

【0061】

(正孔輸送層)

正孔輸送層を構成する材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン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シロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体などが例示される。

30

【0062】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン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シロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

40

【0063】

(発光層)

発光層は、本発明においては有機発光層であり、通常、主として蛍光またはりん光を発光する有機物(低分子化合物および高分子化合物)を有する。なお、さらにドーパント材料を含んでいてもよい。本発明において用いることができる発光層を形成する材料としては

50

、例えば、以下のものが挙げられる。

【0064】

(発光層形成材料1：色素系材料)

色素系材料としては、例えば、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体化合物、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、ジスチリルアリーレン誘導体、ピロール誘導体、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、ピラゾリンダイマーなどが挙げられる。

【0065】

(発光層形成材料2：金属錯体系材料)

金属錯体系材料としては、例えば、イリジウム錯体、白金錯体等の三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、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、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ボルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体など、中心金属に、Al、Zn、BeなどまたはTb、Eu、Dyなど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、キノリン構造などを有する金属錯体などを挙げることができる。

【0066】

(発光層形成材料3：高分子系材料)

高分子系材料としては、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、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体や金属錯体系発光材料を高分子化したものなどが挙げられる。

【0067】

上記発光層形成材料のうち青色に発光する材料としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、およびそれらの重合体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体やポリフルオレン誘導体などが好ましい。

【0068】

また、上記発光層形成材料のうち緑色に発光する材料としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、およびそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

【0069】

また、上記発光層形成材料のうち赤色に発光する材料としては、クマリン誘導体、チオフェン環化合物、およびそれらの重合体、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、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料の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、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

【0070】

(発光層形成材料4：ドーパント材料)

発光層中に発光効率の向上や発光波長を変化させるなどの目的で、ドーパントを添加することができる。このようなドーパントとしては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラズロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンなどを挙げることができる。

【0071】

(電子輸送層)

10

20

30

40

50

電子輸送層を形成する材料としては、公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、ナフトキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、テトラシアノアンストラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体等が例示される。

【0072】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0073】

(電子注入層)

電子注入層は、先に述べたように、電子輸送層と陰極との間、または発光層と陰極との間に設けられる。電子注入層としては、発光層の種類に応じて、Ca層の単層構造からなる電子注入層、または、Caを除いた周期律表IA族とIIA族の金属であり且つ仕事関数が1.5~3.0eVの金属およびその金属の酸化物、ハロゲン化物および炭酸化物の何れか1種または2種以上で形成された層とCa層との積層構造からなる電子注入層を設けることができる。仕事関数が1.5~3.0eVの、周期律表IA族の金属またはその酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。また、仕事関数が1.5~3.0eVの、Caを除いた周期律表IIA族の金属またはその酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、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、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

【0074】

(陰極)

陰極には、透明電極、または、半透明電極として、金属、グラファイトまたはグラファイト層間化合物、ZnO(亜鉛オキシド)等の無機半導体、ITO(インジウム・スズ・オキシド)やIZO(インジウム・亜鉛・オキシド)などの導電性透明電極、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等の金属酸化物などが挙げられる。金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン等の遷移金属；錫、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム；およびそれらのうち2つ以上の合金等があげられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。また、陰極を2層以上の積層構造としてもよい。この例としては、上記の金属、金属酸化物、フッ化物、これらの合金と、アルミニウム、銀、クロム等の金属との積層構造などが挙げられる。

【実施例】

【0075】

以下、本発明の実施例を示す。以下に示す実施例は、本発明を説明するための好適な例示であって、なんら本発明を限定するものではない。以下の実施例は、表示素子が有機EL素子である場合の製造例である。

【0076】

10

20

30

40

50

(下部封止膜の形成)

厚さ125 μ mのポリエチレンテレフタレート(PEN)フィルム基板(デュポン帝人社製、商品名「テオネックス965A」)をガラス基板に貼り付け、UV-O₃装置(テクノビジョン株式会社製、商品名「モデル312 UV-O₃ クリーニングシステム」)にて表面処理(親液化処理)を行った。その後、基板を膜封止装置(米国VITEX社製、商品名「Guardian200」)にセットし、図3に示すような所定の分割パターンに従って、多層バリア層(下部多層封止膜)を形成した。多層バリア層は基板全面ではなく、作製する素子部分およびその周囲にのみ形成されるようにステンシルマスクを用いて行った。従って、得られたバリア層つき基板においては、素子間の領域、基板の外縁部には、バリア層は形成されない。また、ステンシルマスクは無機層用と有機層用からなり、無機層部が有機層部を完全にカバーし、有機層領域周辺約2mmの領域まで無機層が形成されるように設計した。

10

【0077】

まず、基板に無機層用マスクをアライメントした。次いで、無機成膜室に基板を移し、スパッタ法にて第1の無機層である酸化アルミニウムの成膜を行った。純度5NのAl金属ターゲットを用いて、アルゴンガスと酸素ガスを導入し、酸化アルミニウムの膜を基板に成膜した。約100nmの厚みで透明で平坦な酸化アルミニウム膜を得た。

【0078】

第1の無機層成膜後、無機層用マスクを取り外し、有機層用マスクに交換し、有機成膜室に移した。有機モノマー材料(VITEX社製、商品名「Vitex Barix Resin System monomer material(Vitex701)」)を気化器に導入し、気化させ、スリットノズルからモノマー蒸気を噴き出させ、ノズル上を基板が一定の速度で通過することで均一な厚みになるように、モノマーを基板に付着させた。次に、モノマーが付着した基板にUVを照射してモノマーを架橋し硬化させ、第1の有機層が形成する。得られた膜は透明で平坦な膜であり、膜厚は約1.3 μ mであった。

20

【0079】

第1の有機層を形成後、無機成膜室に基板を移し、アルゴンと酸素を導入し、スパッタ法にて第2の無機層である酸化アルミニウムの成膜を行った。約80nmの厚みの透明で平坦な酸化アルミニウム膜を成膜した。第2の無機層成膜後、第1の有機層と同様にして第2の有機層を成膜し、第2の有機層成膜後、第2の無機層と同様にして第3の無機層を形成した。同様に第3の有機層、第4の無機層を形成し、複数のバリア層が所定のパターンに従って形成された基板(バリア層つき基板)を得た。

30

【0080】

(有機EL素子の作製)

上述のようにして得たバリア層つき基板の各バリア層上に、対向式スパッタ装置にて、マスクを用いてパターンニングされた約150nmの膜厚のITO(透明陽極)を成膜した。ITO上の発光部は、各バリア層領域の内部に形成した。次に、UV-O₃装置にてITO表面の処理を行った。

【0081】

40

上記各バリア層上に形成したITO電極膜の表面側に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(HCスタルクビーテック社製、商品名「Bytron PTP AI 4083」)の懸濁液を0.5 μ m径のフィルターで濾過して、懸濁液をスピコートにより70nmの厚みで成膜して、大気中においてホットプレート上で200で10分間乾燥した。

【0082】

次いで、これにキシレンとアニソールを1:1に混合した溶媒を用いて高分子有機発光材料(サイメイション社製、商品名「ルメーションGP1300」)の1.5重量%の溶液を作製した。この溶液を先に「Bytron P」を成膜した基板上にスピコートを用い、80nmの膜厚に成膜した。

50

【0083】

前記各バリア層の有機層の領域よりも約1mm内側の領域(発光素子部が存在する領域を含む領域)を残して、各バリア層間の領域と基板の外縁部領域の発光層を除去し、真空チャンバーに導入し、加熱室に移した(以後、真空中あるいは窒素中でプロセスを行い、プロセス中の素子が大気にさらされることはない。)。次に、真空中(真空度は 1×10^{-4} Pa以下)温度約100℃で60分間加熱した。

【0084】

その後、蒸着チャンバーに基板を移し、陰極マスクとアライメントし、発光部および取り出し電極部に陰極が成膜されるように蒸着した。陰極は、抵抗加熱法にてBa金属を加熱し、蒸着速度約2 nm/s、膜厚50 nmにて、蒸着し、さらに電子ビーム蒸着法を用いて、Alを蒸着速度約2 nm/s、膜厚1500 nmにて蒸着することにより、形成した。

【0085】

(上部多層封止膜)

上述のようにして素子の発光部を形成後、蒸着室から大気には暴露せず、膜封止装置(米国VITEX社製、商品名「Guardian200」)を用いて、上記多層バリア層と同様に上部多層封止膜を形成した。上記多層バリア層と同一場所に上部多層封止膜を形成するために、上記多層バリア層の形成時に用いた無機層用マスクと有機層用マスクを用い、上記多層バリア層の形成条件と同一条件で、有機/無機多層封止膜を形成した。

【0086】

(比較例)

上記実施例の封止膜形成用マスクとは別のマスクを用いて、基板のほぼ全面に多層バリア層と上部多層封止膜とを作製したことを除いては、実施例と同様にして、有機EL発光素子を作製した。

【0087】

(封止性能比較)

実施例および比較例において、上部多層封止膜を形成後、基板を切断して個々の実装用の発光素子とし、電圧を印加し、素子を駆動したところ、それぞれの発光素子は、発光部が均一に発光した。

その後、実施例および比較例の各発光素子を大気中に保管し、2ヶ月後に同様に駆動したところ、比較例の発光素子に比べ、実施例の発光素子は、発光部周辺の非発光部の増加が少なく、発光面積の減少が少なく、大気下で安定な発光性能を示した。すなわち、比較例の発光素子の寿命に比べて、本発明の発光素子の寿命は格段に向上されていることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0088】

以上説明したように、本発明にかかるバリア層つき基板は、基板上にバリア層が分割パターン化されて形成されてなるものであり、このバリア層つき基板を用いることによって、表示素子の長寿命化を図ることができる。本発明の表示素子は、前記バリア層つき基板を有しており、その寿命を大幅に向上することができる。さらに、本発明の表示素子の製造方法は、前記バリア層つき基板を用いているので、長寿命な表示素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】従来の表示装置の一例の平面構成図である。

【図2】図1のII-II線に沿う断面構成図である。

【図3】本発明に係る表示装置の一例の平面構成図である。

【図4】図3のIV-IV線に沿う断面構成図である。

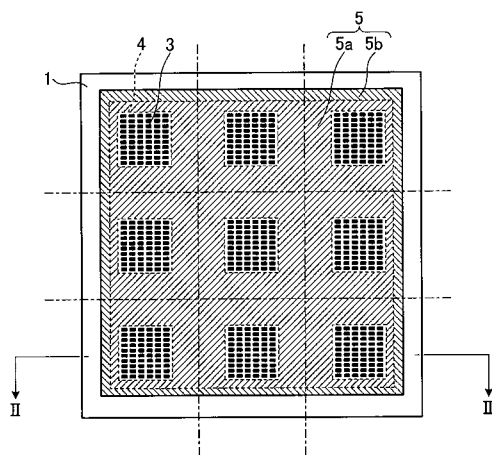
【符号の説明】

【0090】

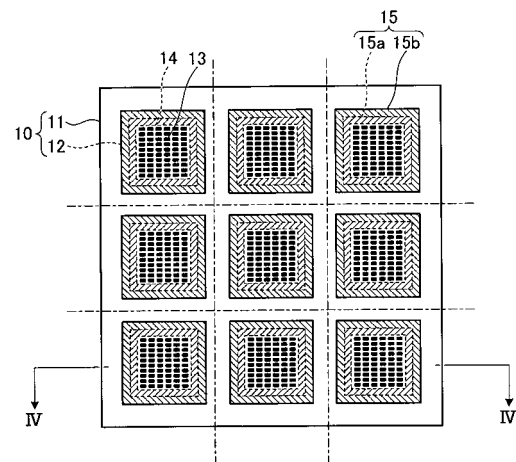
- 10 バリア層つき基板
- 11 基板
- 12 多層バリア層（下部多層封止膜）
- 12a バリア層の有機膜
- 12b バリア層の無機膜
- 13 表示エレメント
- 14 表示部
- 15 上部多層封止膜
- 15a 上部多層封止膜の有機膜
- 15b 上部多層封止膜の無機膜

10

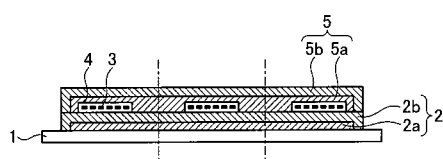
【図1】



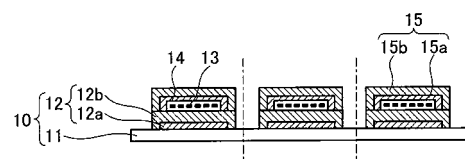
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 27/32 (2006.01) G 0 9 F 9/30 3 6 5 Z

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 1 0 1 5 4 2 (W O , A 1)
特表 2 0 0 5 - 5 0 4 6 5 2 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 2 2 0 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 5 3 1 7 4 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 1 4 0 3 4 7 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 2 F 1 / 1 3 - 1 / 1 4 1
G 0 9 F 9 / 0 0 - 9 / 4 6
H 0 1 L 2 7 / 3 2、5 1 / 5 0、
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8