

(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2012-190612

(P2012-190612A)

(43) 公開日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO5B 33/04 (2006.01)	HO5B 33/04	3K107
HO5B 33/10 (2006.01)	HO5B 33/10	5F151
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 A	
HO1L 51/42 (2006.01)	HO1L 31/04 D	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-51887(P2011-51887)
 (22) 出願日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 七里 徳重
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 孫 ウンチョル
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 CC43 EE48
 EE49 EE50 GG06 GG28
 5F151 AA11 BA11 EA18 FA04 FA13
 GA03

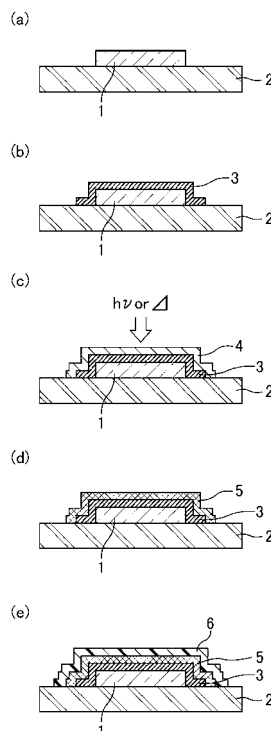
(54) 【発明の名称】 有機光デバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】薄型化が可能であり、かつ、水分の浸入を十分に防止することができる有機光デバイスの製造方法を提供する。

【解決手段】基板上に配置された有機薄膜素子を封止してなる有機光デバイスの製造方法であって、基板上に配置された有機薄膜素子を無機保護層Aで被覆する工程1と、前記無機保護層Aで被覆された有機薄膜素子を含む領域を覆うように、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤とを含有するカチオン重合性樹脂組成物を塗工し、光照射又は加熱して前記カチオン重合性樹脂組成物を硬化させて有機保護層を形成する工程2と、前記樹脂保護層上及び樹脂保護層の外周部を覆うように無機保護層Bで被覆する工程3とを有する有機光デバイスの製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に配置された有機薄膜素子を封止してなる有機光デバイスの製造方法であって、
基板上に配置された有機薄膜素子を無機保護層 A で被覆する工程 1 と、
前記無機保護層 A で被覆された有機薄膜素子を含む領域を覆うように、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤とを含有するカチオン重合性樹脂組成物を塗工し、光照射又は加熱して前記カチオン重合性樹脂組成物を硬化させて有機保護層を形成する工程 2 と、
前記樹脂保護層上及び樹脂保護層の外周部を覆うように無機保護層 B で被覆する工程 3 とを有する

10

ことを特徴とする有機光デバイスの製造方法。

【請求項 2】

有機薄膜素子は、有機エレクトロルミネッセンス素子であることを特徴とする請求項 1 記載の有機光デバイスの製造方法。

【請求項 3】

有機薄膜素子は、有機薄膜太陽電池素子であることを特徴とする請求項 1 記載の有機光デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、薄型化が可能であり、かつ、水分の浸入を十分に防止することができる有機光デバイスの製造方法に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

近年、有機エレクトロルミネッセンス素子や有機薄膜太陽電池素子等の有機薄膜素子を用いた有機光デバイスの研究が進められている。有機薄膜素子は真空蒸着や溶液塗布等により簡便に作製できるため、生産性にも優れる。

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料層が挟持された薄膜構造体を有する。この有機発光材料層に一方の電極から電子が注入されるとともに他方の電極から正孔が注入されることにより有機発光材料層内で電子と正孔とが結合して自己発光を行う。バックライトを必要とする液晶表示素子等と比較して視認性がよく、より薄型化が可能であり、しかも直流低電圧駆動が可能であるという利点を有することから、次世代ディスプレイとして着目されている。

30

【0004】

有機薄膜太陽電池素子は、無機半導体を使用した太陽電池に比べ、コスト、大面積化、製造工程の容易さ等の点で優れており、種々の構成の有機太陽電池が提案されている。具体的には例えば、非特許文献 1 にフタロシアニン銅とペリレン系色素の積層膜を使用した有機太陽電池素子が記載されている。

【0005】

これらの有機薄膜素子は、有機層や電極が外気に曝されると、その性能が急激に劣化してしまうという問題がある。従って、安定性及び耐久性を高めるために、有機薄膜素子を封止して大気中の水分や酸素から遮断することが不可欠の技術となる。有機薄膜素子を封止する方法としては、内部に吸水剤を設けたメタル缶によって封止する方法が一般的であった。しかしながら、メタル缶により封止する方法では、有機光デバイスを薄型化することが困難となる。そこで、メタル缶を使用しない有機薄膜素子の封止方法の開発が進められている。

40

【0006】

特許文献 1 には、有機薄膜素子の有機層と電極とを、CVD法により形成した樹脂膜と、窒化珪素 (SiN_x) 膜との積層膜により封止する方法が記載されている。ここで樹脂膜

50

は、窒化珪素膜の内部応力による有機層や電極への圧迫を防止する役割を有する。

【0007】

特許文献1に記載された窒化珪素膜で封止を行う方法では、有機薄膜素子の表面の凹凸やパーティクル等の異物の付着、内部応力によるクラックの発生等の原因により、窒化珪素膜を形成する際に有機薄膜素子を完全に膜で被覆できないことがある。窒化珪素膜による被覆が不完全であると、水分が窒化珪素膜を通して有機層内に浸入してしまう。

これを防止するために、特許文献2には、無機膜と有機膜とを交互に蒸着する方法が記載されており、特許文献3には、無機膜の上に液状のアクリル樹脂を塗布して樹脂膜を形成方法が記載されている。

【0008】

しかしながら、特許文献2に記載された方法では、大きな凹凸や異物に対しても完全に被覆するために窒化珪素膜の膜厚を厚くしないと十分な効果が得られず、このため窒化珪素膜による内部応力が大きくなったり、生産性が悪化したりするという問題があった。また、引用文献3に記載された方法では、無機膜と樹脂膜の密着性が不足したり、樹脂膜の硬化収縮による内部応力が発生したりする等の問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2000-223264号公報

【特許文献2】特表2004-522891号公報

【特許文献3】特開2001-307873号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Applied Physics Letters (1986、Vol. 48、P. 183)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、薄型化が可能であり、かつ、水分の浸入を十分に防止することができる有機光デバイスの製造方法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】

【0012】

本発明は、基板上に配置された有機薄膜素子を封止してなる有機光デバイスの製造方法であって、基板上に配置された有機薄膜素子を無機保護層Aで被覆する工程1と、前記無機保護層Aで被覆された有機薄膜素子を含む領域を覆うように、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤とを含有するカチオン重合性樹脂組成物を塗工し、照射又は加熱して前記カチオン重合性樹脂組成物を硬化させて有機保護層を形成する工程2と、前記樹脂保護層上及び樹脂保護層の外周部を覆うように無機保護層Bで被覆する工程3とを有する有機光デバイスの製造方法である。

以下に本発明を詳述する。

【0013】

本願の発明者は、鋭意検討の結果、有機薄膜素子の封止を無機保護層A、有機保護層、無機保護層Bの3層構造を有する保護膜でもって封止することにより、封止缶や封止ガラスを用いることなく有機薄膜素子を確実に封止して水分の浸入を十分に防止できることから、薄型の光デバイスを製造できることを見出した。また、上記有機保護層を、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤とを含有するカチオン重合性樹脂組成物を用い、これに照射又は加熱して硬化させて形成する方法を採用することにより、有機保護層の硬化収縮によって有機薄膜素子が剥離したり、クラックが生じてしまったりするのを防止できることに加え、無機保護層と有機保護層との密着性を優れたものとするところを見出し、本発明を完成させた。

10

20

30

40

50

本発明の有機光デバイスの製造方法を説明する模式図を図1に示した。以下、図1を参照しながら本発明を説明する。

【0014】

本発明の有機光デバイスの製造方法は、基板上に配置された有機薄膜素子が無機保護層Aで被覆する工程1を有する(図1(a)、(b))。

上記有機薄膜素子は特に限定されず、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「有機EL素子」ともいう。)又は有機薄膜太陽電池素子(以下、「太陽電池素子」ともいう。)が挙げられる。

【0015】

上記有機EL素子は、例えば、基板の上に、ホール注入電極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び電子注入電極をそれぞれ順に真空蒸着することにより形成することができる。

有機薄膜素子が有機EL素子である場合、有機光デバイスの薄型化が可能であり、かつ、有機EL素子内への水分の浸入を十分に防止することができ、発光の耐久性を向上させることができる。

有機薄膜素子が有機EL素子である場合、有機光デバイスは、下面側(基板において素子が形成されない側)から光を取り出すボトムエミッション構造であってもよいし、上面側(基板において素子が形成される側)から光を取り出すトップエミッション構造であってもよい。

【0016】

有機薄膜素子が太陽電池素子である場合、有機光デバイスの薄型化が可能であり、かつ、太陽電池素子内への水分の浸入を十分に防止することができ、変換効率を高く維持することができる。

【0017】

上記基板は特に限定されず、例えば、単純マトリクス型(パッシブ型)の光デバイスでは透明ガラス基板を用いることができ、アクティブ・マトリクス型の光デバイスでは、透明ガラス基板上に複数のTFT(薄膜トランジスタ)及び平坦化層を備えたTFT基板を用いることができる。

【0018】

工程1では、上記基板上に配置された有機薄膜素子が無機保護層A3で被覆する。この際、無機保護層Aは、上記有機薄膜素子を含む領域を覆うように形成する。

【0019】

上記無機保護層Aは特に限定されず、例えば、窒化シリコン(SiN_x)や酸化シリコン(SiO_x)からなる無機膜等からなるものが挙げられる。

上記無機保護層Aは、1層からなるものであってもよく、複数種の層を積層したものであってもよい。

【0020】

上記被覆の方法は特に限定されず、上記無機保護層Aが窒化シリコンや酸化シリコンからなる無機膜である場合には、真空蒸着(スパッタリング)法や電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマCVD法等が挙げられる。

上記真空蒸着法は、例えば、キャリアガスとしてアルゴンガスや窒素ガス等の単独又は混合ガスを用い、室温、電力50~1000W、圧力0.001~0.1Torrの条件で行うことが好ましい。

上記ECRプラズマCVDは、例えば、 SiH_4 と O_2 との混合ガス(酸化シリコンの場合)又は SiH_4 と N_2 との混合ガス(窒化シリコンの場合)を用い、温度30~1000、圧力10mTorr~1Torr、周波数2.45GHz、電力10~1000Wの条件で行うことが好ましい。

【0021】

上記無機保護層Aが複数種の層を積層したものである場合には、応力緩和のために、真空蒸着法等の方法により層間に有機物層を挿入してもよい。

10

20

30

40

50

上記有機物層を形成する材料としては、例えば、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等の高分子や、これら高分子のオリゴマー、モノマー等が挙げられる。

【0022】

上記無機保護層Aの厚さは特に限定されないが、好ましい下限は0.05 μm 、好ましい上限は100 μm である。上記無機保護層Aの厚さが0.05 μm 未満であると、欠陥が生じて水分の浸入を十分に防止できないことがあり、100 μm を超えると、内部応力が強くなってクラックが発生しやすくなり、製膜に要する時間も長くなる。上記無機保護層Aの厚さのより好ましい下限は0.1 μm 、より好ましい上限は10 μm である。

【0023】

本発明の有機光デバイスの製造方法は、上記無機保護層Aで被覆された有機薄膜素子を含む領域を覆うように、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤とを含有するカチオン重合性樹脂組成物を塗工し、光照射又は加熱して上記カチオン重合性樹脂組成物を硬化させて有機保護層を形成する工程2を有する(図1(c)、(d))。

上記カチオン重合性樹脂組成物は、硬化時の硬化収縮が少なく、その硬化物は無機保護層との密着性に優れる。

【0024】

上記カチオン重合性樹脂組成物は、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤とを含有する。

上記カチオン重合性化合物は、分子内に少なくとも1個のカチオン重合性官能基を有しているものであれば特に限定されず、例えば、分子内に少なくとも1個のエポキシ基、オキセタニル基等を有する化合物等が挙げられる。なかでも、カチオン重合性が高く、効率的に硬化が進行することから、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物(以下、エポキシ系化合物ともいう)、又は、分子内に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物(以下、オキセタニル系化合物ともいう)が好適に用いられる。

これらのカチオン重合性化合物の性状(分子量)は特に限定されず、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれであってもよい。また、これらのカチオン重合性化合物は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

【0025】

上記エポキシ系化合物は特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物や、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物や、ナフタレン型エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、異節環状型エポキシ化合物、多官能性エポキシ化合物、ピフェニル型エポキシ化合物、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物等のアルコール型エポキシ化合物、臭素化エポキシ化合物等のハロゲン化エポキシ化合物、ゴム変成エポキシ化合物、ウレタン変成エポキシ化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、エポキシ基含有ポリエステル化合物、エポキシ基含有ポリウレタン化合物、エポキシ基含有アクリル化合物等が挙げられる。なかでも、カチオン重合性がより高く、効率的に光硬化が進行することから、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物等が好適に用いられる。これらのエポキシ系化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0026】

上記エポキシ系化合物のうち市販されているものとしては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート806」、「エピコート828」、「エピコート1001」、「エピコート1002」等の「エピコート」シリーズや、ダイセル化学工業社製の商品名「セロキサイド2021」等の「セロキサイド」シリーズ等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0027】

上記エポキシ系化合物は、シクロアルカン骨格を有することが好ましい。

上記シクロアルカン骨格を有するエポキシ化合物としては特に限定されず、構造中又は繰り返し単位内に1つ以上のシクロアルカン骨格を含有していればよいが、繰り返し単位内にシクロアルカン骨格を有する化合物であることが好ましい。繰り返し単位内にシクロアルカン骨格を有する化合物である場合、繰り返し単以内にシクロアルカン骨格を1つだけ有する化合物であってもよく、2以上有する化合物であってもよい。

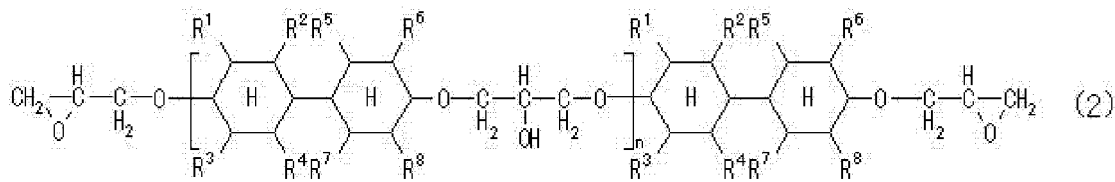
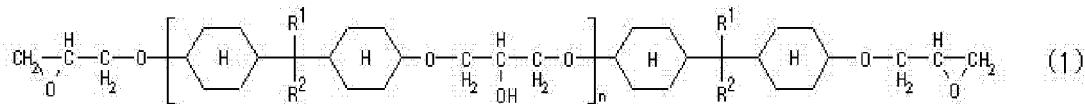
【0028】

上記シクロアルカン骨格を含有するエポキシ化合物は、上記構造を有するものであれば特に限定されないが、膜の平滑性に優れることから、下記一般式(1)、(2)及び(3)からなる群より選択される少なくとも1の構造を有するエポキシ化合物が好ましい。

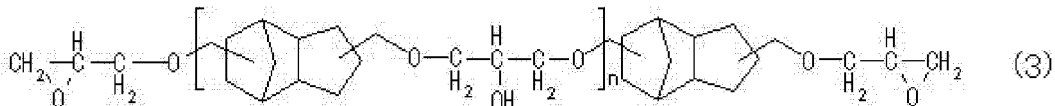
10

【0029】

【化1】



20



30

【0030】

上記シクロアルカン骨格を有するエポキシ化合物のうち、市販されているものとしては、例えば、YX-8040、YX-8034、YX-8000（三菱化学社製）、EP-4088（ADEKA社製）等が挙げられる。

【0031】

上記オキセタニル系化合物は特に限定されず、例えば、フェノキシメチルオキセタン、3,3-ビス(メトキシメチル)オキセタン、3,3-ビス(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、オキセタニルシルセスキオキサン、フェノールノボラックオキセタン、1,4-ビス{(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ}メチルベンゼン等が挙げられる。これらのオキセタニル系化合物は単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

40

【0032】

上記オキセタニル系化合物のうち、市販されているものとしては、例えば、OXT-101、OXT-211、OXT-221（いずれも、東亜合成社製）等が挙げられる。

【0033】

上記カチオン重合性化合物は、透湿度、接着性、硬化収縮に影響のない範囲内である限りにおいて、上記エポキシ系化合物やオキセタニル系化合物以外の他のカチオン重合性単量体を含有してもよい。

50

上記他のカチオン重合性単量体としては、分子内に少なくとも1個のカチオン重合性官能基を有する重合性単量体であれば特に限定されず、例えば、分子内に少なくとも1個の水酸基、ビニルエーテル基、エピスルフィド基、エチレンイミン基等のカチオン重合性官能基を有する化合物等が挙げられる。

【0034】

上記他のカチオン重合性化合物の市販品は、例えば、ビニルエーテル基を有する2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)、ジエチレングリコールモノビニルエーテル(DEGV)、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)(以上丸善石油化学社製)等が挙げられる。

【0035】

上記光カチオン重合性化合物として上記式(1)~(3)で表されるエポキシ系化合物や上記オキセタニル系化合物とそれ以外のカチオン重合性化合物とを併用する場合、全光カチオン重合性化合物の合計100重量部に対する上記式(1)~(3)で表されるエポキシ化合物や上記オキセタニル系化合物の含有量の好ましい下限は20重量部、好ましい上限は80重量部である。上記式(1)~(3)で表されるエポキシ化合物や上記オキセタニル系化合物の含有量が20重量部未満であると、硬化物の高温における貯蔵弾性率が十分に高くないことがあり、80重量部を超えると、得られる電子部品用接着剤の接着信頼性が低下することがある。上記式(1)~(3)で表されるエポキシ化合物や上記オキセタニル系化合物の含有量のより好ましい下限は30重量部、より好ましい上限は60重量部であり、更に好ましい上限は40重量部である。

【0036】

上記光カチオン重合開始剤は特に限定されず、例えば、イオン性光酸発生型であってもよく、非イオン性光酸発生型であってもよい。

【0037】

上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤は特に限定されず、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族八口ニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリアルシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等が挙げられる。これらのイオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0038】

上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤の市販品は特に限定されず、例えば、旭電化工業社製の商品名「アデカオプトマーSP150」、「アデカオプトマーSP170」等の「アデカオプトマー」シリーズ等が挙げられる。

【0039】

上記非イオン性光酸発生タイプの光カチオン重合開始剤は特に限定されず、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート等が挙げられる。

【0040】

上記非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤は特に限定されず、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート等が挙げられる。これらの非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0041】

上記熱カチオン重合開始剤は、加熱により活性化され開環重合性基の開環を誘発する任意の熱カチオン重合開始剤が用いられ、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩等の各種オニウム塩類が例示される。

【0042】

上記第四級アンモニウム塩は、例えば、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウム

10

20

30

40

50

ハイドロジェンサルフェート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウム p - トルエンスルホネート、N , N - ジメチル - N - ベンジルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、N , N - ジメチル - N - ベンジルアニリニウムテトラフルオロボレート、N , N - ジメチル - N - ベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N , N - ジエチル - N - ベンジルトリフルオロメタンスルホネート、N , N - ジメチル - N - (4 - メトキシベンジル) ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N , N - ジエチル - N - (4 - メトキシベンジル) トルイジニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

上記ホスホニウム塩は、例えば、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

10

上記スルホニウム塩は、例えば、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルシネート、トリス (4 - メトキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアルシネート、ジフェニル (4 - フェニルチオフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアルシネート等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

上記熱カチオン重合開始剤の市販品は、例えば、アデカオプトン CP - 6 6、アデカオプトン CP - 7 7 (いずれも商品名、旭電化工業株式会社製)、サンエイド SI - 6 0 L、サンエイド SI - 8 0 L、サンエイド SI - 1 0 0 L (いずれも商品名、三新化学工業株式会社製)、CI シリーズ (日本曹達株式会社製) 等が挙げられる。

20

【 0 0 4 5 】

上記カチオン重合性樹脂組成物における光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤の含有量は特に限定されないが、上記カチオン重合性化合物 1 0 0 重量部に対する好ましい下限が 0 . 1 重量部、好ましい上限が 1 0 重量部である。上記カチオン重合開始剤の含有量が 0 . 1 重量部未満であると、カチオン重合性化合物のカチオン重合が十分に進行しなかったり、硬化が遅くなったりすることがある。上記カチオン重合開始剤の含有量が 1 0 重量部を超えると、開始剤が無機膜を侵したり、着色することがある。

【 0 0 4 6 】

上記カチオン重合性樹脂組成物は、必要に応じて、硬化物の強度をより向上させるための充填剤、接着性をより向上させるための接着性付与剤、粘度を調整するための粘度調整剤、チキソトロピー性 (揺変性) を付与するためのチキソトロピー剤 (揺変性付与剤)、引張り特性等を改善するための物性調整剤、増量剤、補強剤、軟化剤 (可塑剤)、酸化防止剤 (老化防止剤)、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収材、有機溶剤等の各種添加剤を含有してもよい。

30

【 0 0 4 7 】

上記充填剤は特に限定されず、例えば、コロイダルシリカ、タルク、クレー、マイカ (雲母)、酸化チタン等の粉体、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーン等の無機中空体、ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズ、テフロン (登録商標) ビーズ等の有機球状体、塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーン等の有機中空体、ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース等の単繊維等が挙げられる。なかでも、水分の浸入を防止する邪魔板効果に優れることから、タルク、クレー、マイカが好適である。これらの充填剤は単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

40

【 0 0 4 8 】

上記接着性付与剤は特に限定されず、例えば、グリシドキシトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N - (アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤や、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。これらの接着性付与剤は単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

50

【0049】

上記カチオン重合性樹脂組成物の粘度は特に限定されないが、例えば、25、5rpmにおける粘度の好ましい下限が5mPa・s、好ましい上限が50万mPa・sである。上記粘度が5mPa・s未満であると、液が塗布部より外に濡れ広がることがあり、50万mPaを超えると、スクリーン印刷により、均一かつ正確に印刷することができないことがある。

なお、上記粘度は、E型粘度計（例えば、東機産業社製、TV-22型）を用いて上記条件下で測定した場合に得られる値である。

【0050】

上記カチオン重合性樹脂組成物を調製する方法は特に限定されず、例えば、上記カチオン重合性化合物、光カチオン重合開始剤又は熱カチオン重合開始剤、及び、必要に応じて添加する各種添加剤の各所定量を、遊星式攪拌装置、ホモディスパー、万能ミキサー、パンバリーミキサー、ニーダー、2本ロール、3本ロール、押出機等の公知の各種混練機を単独で用いるか又は併用して、常温下若しくは加熱下で、常圧下、減圧下、加圧下若しくは不活性ガス気流下等の条件下で均一に混練する方法が挙げられる。

10

【0051】

上記カチオン重合性樹脂組成物を塗工する方法は、例えば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、ディスペンス、スリットコート、スピンコート、インクジェット等が挙げられる。なかでも、均一な膜を簡便に所定の形状に形成できることから、スクリーン印刷、スリットコートが好適である。また、工程1及び工程3において無機保護層を形成する際に真空を維持したまま受け渡しができることから、上記塗工を真空環境下で行うことが好ましい。

20

【0052】

工程2において上記カチオン重合性樹脂組成物は、上記無機保護層Aで被覆された有機薄膜素子を含む領域を覆うようにして塗工する。この際、上記カチオン重合性樹脂組成物は有機EL素子を覆えばよく、無機保護層Aの全体を覆っていてもよく、無機保護層Aの一部を覆っていなくてもよい。

【0053】

工程2では、次いで、光照射又は加熱して上記カチオン重合性樹脂組成物を硬化させて有機保護層を形成する。

このようにして得られる有機保護層は、屈折率が1.52~1.65であることが好ましい。上記有機保護層の屈折率が1.52~1.65の範囲外であると、無機保護層A及び無機保護層Bとの屈折率差が大きくなるため、反射光が多くなる。

30

なお、本明細書において上記屈折率は、厚さ100μmの試料に対して、25において、アッペ屈折率計を用いて、光源としてナトリウムD線を用いることにより測定される値を意味する。

【0054】

本発明の有機光デバイスの製造方法は、上記樹脂保護層上及び樹脂保護層の外周部を覆うように無機保護層Bで被覆する工程3とを有する（図1(e)）。

上記無機保護層Bの材質及び形成方法は、上記工程1における無機保護層Aの材質及び形成方法と同様である。なお、上記無機保護層Bの材質は、上記無機保護層Aの材質と同じであってもよいし、異なってもよい。

40

【0055】

上記無機保護層Bの厚さは特に限定されないが、好ましい下限は0.05μm、好ましい上限は100μmである。上記無機保護層Bの厚さが0.05μm未満であると、欠陥が生じて水分の浸入を十分に防止できないことがあり、100μmを超えると、内部応力が強くなってクラックが発生しやすくなり、製膜に要する時間も長くなる。上記無機保護層Aの厚さのより好ましい下限は0.1μm、より好ましい上限は10μmである。

【発明の効果】

【0056】

本発明によれば、薄型化が可能であり、かつ、水分の浸入を十分に防止することができる

50

有機光デバイスの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明の有機光デバイスの製造方法を説明する模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0058】

以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0059】

(実施例1)

(1) 有機EL素子が配置された基板の作製

ガラス基板(25mm×25mm×0.7mm)にITO電極を1000の厚さで成膜したものを基板とした。上記基板をアセトン、アルカリ水溶液、イオン交換水、イソプロピルアルコールにてそれぞれ15分間超音波洗浄した後、煮沸させたイソプロピルアルコールにて10分間洗浄し、更にUV-オゾンクリーナ(NL-UV253、日本レーザー電子社製)にて直前処理を行った。

次に、この基板を真空蒸着装置の基板フォルダに固定し、素焼きの坩堝にN,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(-NPD)を200mg、他の異なる素焼き坩堝にトリス(8-ヒドロキシキノリル)アルミニウム(Alq3)を200mg入れ、真空チャンパー内を、 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後、-NPD入りの坩堝を加熱し、-NPDを蒸着速度15/sで基板に堆積させ、膜厚600の正孔輸送層を成膜した。次いでAlq3の坩堝を加熱し、15/sの蒸着速度で膜厚600の発光層を形成した。その後、透明支持基板を別の真空蒸着装置に移し、この真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ポートにフッ化リチウム200mg、別のタングステン製ポートにアルミニウム線1.0gを入れた。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してフッ化リチウムを0.2/sの蒸着速度で5成膜した後、アルミニウムを20/sの速度で1000成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し基板を取り出して、10mm×10mmの有機EL素子が配置された基板を得た。

【0060】

(2) 無機保護層Aによる被覆

得られた有機EL素子が配置された基板の、該有機EL素子の全体を覆うように、13mm×13mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機保護層Aを形成した。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガスと及び窒素ガスとを用い、各々の流量を10sccm及び200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンパー内温度を100、チャンパー内圧力を0.9Torrの条件で行った。

形成された無機保護層Aの厚さは、約1μmであった。

【0061】

(3) 有機保護層の形成

表1に示した組成に従って、各材料をホモディスペー型攪拌混合機(ホモディスペーL型、特殊機化社製)を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合してカチオン重合性樹脂組成物を調製した。

無機保護層Aで被覆された有機EL素子の全体を覆うように、有機EL素子を含む11mm×11mmの四角形の部分に、200メッシュ/インチのステンレス製印刷メッシュを用い、スクリーン印刷機を真空度が70Paの真空装置の中に設置して、得られたカチオン重合性樹脂組成物をスクリーン印刷した。スクリーン印刷は印刷厚を20μmのに設定し、100mm/秒の印刷速度で行った。

スクリーン印刷後の得られた膜に、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射するか、又は、80、10分間加熱することにより、カチオン重合性樹脂組成物を硬化させて有機保護層を形成した。

10

20

30

40

50

【0062】

(4) 無機保護層Bによる被覆

有機保護層が形成された有機EL素子基板の11mm×11mmの樹脂層の全体を覆うように、12mm×12mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機保護層Bを形成して有機光デバイス(有機EL素子デバイス)を得た。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガスと及び窒素ガスとを用い、各々の流量を10sccm及び200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンバ内温度を100、チャンパー内圧力を0.9Torrの条件で行った。

形成された無機保護層Bの厚さは、約1μmであった。

【0063】

(実施例2~7)

表1に示した組成に従って調製したカチオン重合性樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により有機光デバイスを製造した。

なお、表1において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、三菱化学社製「エピコート828」を、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、三菱化学社製「エピコートYX-8000」を、ジシクロペンタジエン型エポキシは、旭電化社製「EP-4088」を、フルオレン型エポキシ樹脂は、大阪ガスケミカル社製「オグソールEG」を、ナフタレン型エポキシ樹脂は、ディーアイシー社製「エピクロンHP-4032D」を、ピフェニルモノグリシジルエーテルは、ナガセケムテックス社製「デナコールEX-142」を、ジ{1-エチル(3-オキセタニル)}メチルエーテルは、東亜合成社製「アロンオキセタンOXT-221」を、シリカ粒子は、日本アエロジル社製「RX300」を、-グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、信越シリコン社製「KBM-403」を用いた。

【0064】

(比較例1)

表2に示した組成に従って、各材料をホモディスペー型攪拌混合機(ホモディスペーL型、特殊機化社製)を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合してラジカル重合性アクリル樹脂組成物を調製した。

得られたラジカル重合性アクリル樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により有機光デバイスを製造した。

【0065】

(評価)

実施例及び比較例で得られたカチオン重合性樹脂組成物、有機光デバイスについて、以下の方法により評価を行った。

結果を表1、2に示した。

【0066】

(1) 有機保護層の屈折率及び全光線透過率の測定

得られたカチオン重合性樹脂組成物を75mm×25mm×1mmのガラス板2枚の間に20μmの厚みに形成し、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射するか、又は、80、10分間加熱することにより硬化させて有機保護層を得た。得られた有機保護層について、屈折率及び全光線透過率を測定した。

【0067】

(2) 有機保護層の透湿度の測定

得られたカチオン重合性樹脂組成物を100μmの厚さとなるように、ペーカー式アプリケーター(テスター産業社製)にて恒温プレート上に塗布した。真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射するか、又は、80、10分間加熱することにより硬化させて有機保護層を得た。得られた有機保護層の透湿度を、JIS Z 0208に従い、85、85%RHの条件に24時間暴露して測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

(3) 有機光デバイスの状態の評価

得られた有機光デバイスを目視にて観察し、剥離やクラックが全く認められなかった場合を「」と、一部でも剥離やクラックが認められた場合を「x」と評価した。

【 0 0 6 9 】

(4) 有機光デバイスの発光状態の評価

得られた有機光デバイスを 6 0 %、9 0 % R H の条件下に 1 0 0 時間暴露した後、6 V の電圧を印加し、有機光デバイスの発光状態（発光及びダークスポット、画素周辺消光の有無）を目視で観察し、ダークスポットや周辺消光が無く均一に発光した場合を「」、僅かでもダークスポットや周辺消光が認められた場合を「x」と評価した。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

カチオン重合性樹脂組成物組成 (重量部)		実施例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
カチオン重合性樹脂組成物組成 (重量部)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	50	50	—	—	—	50	50	—
	水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂	40	—	—	—	—	40	50	—
	ジシクロペンタジエン型エポキシ	—	40	—	—	—	—	—	—
	フルオレン型エポキシ樹脂	—	—	30	30	50	—	—	30
	ナフタレン型エポキシ樹脂	—	—	30	30	50	—	—	30
	ビフェニルモノグリシジルエーテル	—	—	40	40	—	—	—	40
	ジ[1-エチル(3-オキセタニル)メチルエーテル]	10	10	—	—	—	10	—	—
	SP-170(ADEKA社製)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
	サンエイド SI-80(三進化学社製)	—	—	—	—	—	—	2.0	2.0
	無機粒子	—	—	—	10	—	20	—	—
シランカップリング剤	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1	1	1	1	1	1	1	1
	レベリング剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
紫外線吸収剤	チヌビンP	—	—	—	—	—	—	—	—
	(チバスペシヤリテイーケミカルズ社製)	—	—	—	—	—	—	—	—
溶剤	PGMEA	—	—	—	—	50	—	—	—
	(フロレングアルコールモノメチルエーテルアセテート)	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化方法		光	光	光	光	光	光	熱	熱
有機保護層の屈折率		1.544	1.542	1.623	1.628	1.628	1.544	1.541	1.623
有機保護層の全光線透過率(%)		98	96	93	92	95	92	97	93
有機保護層の透湿度(g/m ² ・24h)		30	30	28	25	26	30.0	28	29
有機光デバイスの剥離やクラック		○	○	○	○	○	○	○	○
有機光デバイスの発光状態		○	○	○	○	○	○	○	○
評価									

【0071】

【表 2】

			比較例1
ラジカル重合性樹脂組成物組成 (重量部)	重合性化合物	UBECLYLE3700 (ダイセルサイテック社製)	70
		UBECLYLE IRR-214K (ダイセルサイテック社製)	30
	ラジカル重合開始剤	Irgagure184 (チバスペシャリティーケミカルズ社製)	2.0
	無機粒子	シリカ粒子	—
	シランカップリング剤	γ -グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	1
	レベリング剤	BYK-345(ビックケミー社製)	0.1
	紫外線吸収剤	チヌビンP (チバスペシャリティーケミカルズ社製)	—
	溶剤	PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート)	—
硬化方法			光
評価	有機保護層の屈折率		1.544
	有機保護層の全光線透過率(%)		98
	有機保護層の透湿度($g/m^2 \cdot 24h$)		30
	有機光デバイスの剥離やクラック		×
	有機光デバイスの発光状態		×

10

20

30

40

50

【0072】

(実施例8)

(1) 有機薄膜太陽電池素子が配置された基板の作製

ITOを蒸着したガラス基板(25mm×25mm×0.7mm)に10mm×10mmの開口部を有するマスクを設置して、真空蒸着装置の真空容器内に設置して 1×10^{-5} Torrに減圧した後、N,N-ジメチルペリレンテトラカルボン酸ジイミドをアルミナ坩堝中で抵抗加熱して、ITO膜上に1000のN,N-ジメチルペリレンテトラカルボン酸ジイミド膜を蒸着した。

次いで、この膜の上にN,N-ジメチルペリレンテトラカルボン酸ジイミドと同様にして、30の厚さの無金属フタロシアニン膜及び1000の厚さの2,9-ジメチルキナクリドン膜を順次積層した。最後に、 1×10^{-5} Torrの減圧下で金を300の厚さに真空蒸着した。蒸着器内を常圧に戻し基板を取り出して、10mm×10mmの有機薄膜太陽電池素子が配置された基板を得た。

【0073】

(2) 無機保護層Aによる被覆

得られた有機薄膜太陽電池素子が配置された基板の、該有機薄膜太陽電池素子の全体を覆うように、13mm×13mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機保護層Aを形成した。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガスと及び窒素ガスとを用い、各々の流量を10sccm及び200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンバ内温度を100、チャンバ内圧力を0.9Torrの条件で行った。

形成された無機保護層Aの厚さは、約1 μ mであった。

【0074】

(3) 有機保護層の形成

表3に示した組成に従って、各材料をホモディスペー型攪拌混合機(ホモディスペーL型

、特殊機化社製)を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合してカチオン重合性樹脂組成物を調製した。

無機保護層Aで被覆された有機薄膜太陽電池素子の全体を覆うように、有機薄膜太陽電池素子を含む11mm×11mmの四角形の部分に、200メッシュ/インチのステンレス製印刷メッシュを用い、スクリーン印刷機を真空度が70Paの真空装置の中に設置して、得られたカチオン重合性樹脂組成物をスクリーン印刷した。スクリーン印刷は印刷厚を20μmのに設定し、100mm/秒の印刷速度で行った。

スクリーン印刷後の得られた膜に、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射することにより、カチオン重合性樹脂組成物を硬化させて有機保護層を形成した。

【0075】

(4) 無機保護層Bによる被覆

有機保護層が形成された有機薄膜太陽電池素子基板の11mm×11mmの樹脂層の全体を覆うように、12mm×12mmの開口部を有するマスクを設置し、プラズマCVD法にて無機保護層Bを形成して有機光デバイスを得た。

プラズマCVD法は、原料ガスとしてSiH₄ガスと及び窒素ガスとを用い、各々の流量を10sccm及び200sccmとし、RFパワーを10W(周波数2.45GHz)、チャンバ内温度を100℃、チャンバ内圧力を0.9Torrの条件で行った。

形成された無機保護層Bの厚さは、約1μmであった。

【0076】

(実施例9)

表3に示した組成に従って調製したカチオン重合性樹脂組成物を用いた以外は、実施例8と同様の方法により有機光デバイスを製造した。

【0077】

(比較例2)

表4に示した組成に従って、各材料をホモディスペー型攪拌混合機(ホモディスペーL型、特殊機化社製)を用い、攪拌速度3000rpmで均一に攪拌混合してラジカル重合性アクリル樹脂組成物を調製した。

得られたラジカル重合性アクリル樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により有機光デバイス(有機薄膜太陽電池)を製造した。

【0078】

(評価)

実施例及び比較例で得られたカチオン重合性樹脂組成物、有機光デバイスについて、以下の方法により評価を行った。

結果を表3、4に示した。

【0079】

(1) 有機保護層の屈折率及び全光線透過率の測定

得られたカチオン重合性樹脂組成物を75mm×25mm×1mmのガラス板2枚の間に20μmの厚みに形成し、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射するか、又は、80℃、10分間加熱することにより硬化させて有機保護層を得た。得られた有機保護層について、屈折率及び全光線透過率を測定した。

【0080】

(2) 有機保護層の透湿度の測定

得られたカチオン重合性樹脂組成物を100μmの厚さとなるように、ペーカー式アブリケーター(テスター産業社製)にて恒温プレート上に塗布した。真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長365nmの紫外線を照射量が3000mJ/cm²となるように照射するか、又は、80℃、10分間加熱することにより硬化させて有機保護層を得た。得られた有機保護層の透湿度を、JIS Z 0208に従い、85℃、85%RHの条件に24時間暴露して測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

(3) 有機光デバイスの状態の評価

得られた有機光デバイスを目視にて観察し、剥離やクラックが全く認められなかった場合を「○」と、一部でも剥離やクラックが認められた場合を「×」と評価した。

【 0 0 8 2 】

(4) 有機光デバイスの光電変換特性評価

得られた有機光デバイスを、室温下及び高温高湿（60℃、95%）下に500時間放置した後、ITO電極側からエアマス2（AM2）光（75mW/cm²）を照射し、電流-電圧特性を測定して光電変換特性〔開放端電圧（V_{oc}）、短絡電流密度（J_{sc}）、フィルファクター（ff）及びエネルギー変換効率（η）〕を評価した。

10

【 0 0 8 3 】

【表 3】

		実施例8	実施例9		
カチオン重合性樹脂組成物組成 (重量部)	カチオン重合性化合物	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	—	50	
		水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂	—	50	
		ジシクロペンタジエン型エポキシ	—	—	
		フルオレン型エポキシ樹脂	30	—	
		ナフタレン型エポキシ樹脂	30	—	
		ビフェニルモノグリシジルエーテル	40	—	
		ジ[1-エチル(3-オキセタンル)]メチルエーテル	—	—	
	光カチオン重合開始剤	SP-170(ADEKA社製)	1.0	1.0	
	熱カチオン重合開始剤	サンエイド SI-80(三進化学社製)	—	—	
	無機粒子	シリカ粒子	—	—	
	シランカップリング剤	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1	1	
	レベリング剤	BYK-345(ビックケミー社製)	0.1	0.1	
紫外線吸収剤	チヌビンP (チバスペシャリティケミカルズ社製)	—	0.2		
溶剤	PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)	—	—		
評価	有機保護層の屈折率		1.623	1.541	
	有機保護層の全光線透過率(%)		93	94	
	有機保護層の透湿度(g/m ² ・24h)		28	28	
	有機光デバイス評価	剥離、クラック		○	○
		開放端電圧(V)		0.45	0.44
		短絡電流密度(mA/cm ²)		3.5	3.7
		フィルファクター(ff)		0.65	0.65
エネルギー変換効率(%)		1.0	1.1		

20

30

40

【 0 0 8 4 】

【表 4】

			比較例2	
ラジカル重合性樹脂組成物組成 (重量部)	重合性化合物	UBECLYLE3700 (ダイセルサイテック社製)	50	
		UBECLYLE IRR-214K (ダイセルサイテック社製)	50	
	ラジカル重合開始剤	Irgagure184 (チバスペシャリティージャパン社製)	2.0	
	無機粒子	シリカ粒子	—	
	シランカップリング剤	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1	
	レベリング剤	BYK-345(ビックケミー社製)	0.1	
	紫外線吸収剤	チヌビンP (チバスペシャリティージャパン社製)	—	
	溶剤	PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)	—	
評価	有機保護層の屈折率		1.544	
	有機保護層の全光線透過率(%)		98	
	有機保護層の透湿度(g/m ² ・24h)		30	
	有機光デバイス評価	剥離、クラック		×
		開放端電圧(V)		0.45
		短絡電流密度(mA/cm ²)		1.6
		フィルファクター(ff)		0.55
エネルギー変換効率(%)		0.4		

10

20

【産業上の利用可能性】

【0085】

30

本発明によれば、薄型化が可能であり、かつ、水分の浸入を十分に防止することができる有機光デバイスの製造方法を提供することができる。

【符号の説明】

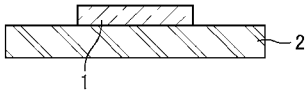
【0086】

- 1 有機薄膜素子
- 2 基板
- 3 無機保護層 A
- 4 カチオン重合性樹脂組成物
- 5 有機保護層
- 6 無機保護層 B

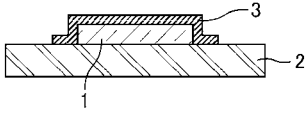
40

【 図 1 】

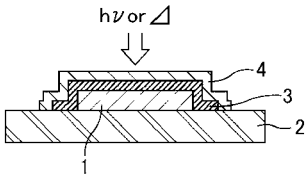
(a)



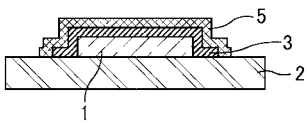
(b)



(c)



(d)



(e)

