

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3885440号
(P3885440)

(45) 発行日 平成19年2月21日(2007.2.21)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int. Cl.		F I	
H05B 33/04	(2006.01)	H05B 33/04	
H05B 33/10	(2006.01)	H05B 33/10	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	A

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-369727	(73) 特許権者	000003193
(22) 出願日	平成11年12月27日(1999.12.27)		凸版印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2001-185348(P2001-185348A)		東京都台東区台東1丁目5番1号
(43) 公開日	平成13年7月6日(2001.7.6)	(72) 発明者	榊 祐一
審査請求日	平成15年9月12日(2003.9.12)		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	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	石崎 守
			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	宮本 隆司
			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】 光電変換素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも基板上に、電極、有機層、対向電極及び封止層を積層してなる光電変換素子において、前記封止層が少なくとも絶縁層と金属層を積層してなり、金属層は、有機層および対向電極を完全に覆い、絶縁層よりも封止面積が小さいことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

絶縁層が、絶縁性無機化合物または絶縁性有機材料からなることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】

金属層の主成分が、対向する電極を構成する金属材料と同一であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項4】

封止層の表面が、絶縁層であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項5】

封止層の上を、更に保護膜で覆うことを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】

少なくとも基板上に、電極、有機層、対向電極及び封止層を積層してなる光電変換素子

の製造方法において、基板上に透明あるいは半透明な電極を形成後、有機層、対向電極および少なくとも絶縁層と金属層を積層してなり、金属層は、有機層および対向電極を完全に覆い、絶縁層よりも封止面積が小さい封止層の形成工程を真空下で連続して行うことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、外気からの水分や酸素などの侵入を防ぐことができる有機電界発光素子に代表される光電変換素子及びその製造方法に関わる。

【0002】

【従来の技術】

有機蛍光体を利用した有機電界発光（エレクトロルミネッセンス）素子（以下、有機EL素子という）に代表される光電変換素子は、薄型、自発光型、低電圧駆動、広視野角、応答速度が速いなどの利点を有し、次世代の自発光型平面表示素子や平面光源として高い関心を持たれている。

【0003】

有機EL素子の研究は1960年代のアントラセンの単結晶を用いた素子から始まり、多種多様な有機層を利用した研究を経た後に、イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子が報告（Appl. Phys. Lett., 51（1987年）、913頁）されるに至り、活発な研究開発活動が展開されてきている。

【0004】

有機EL素子は、主に透明な基板上に陽極、有機正孔注入輸送層、有機発光層及び陰極、または陽極、有機正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極を積層させた素子構成となっている。素子の作製方法としては、ガラスや樹脂フィルム等の透明な絶縁性の基板上に、インジウムとスズの複合酸化物（以下、ITOという）から成る透明導電膜を陽極として蒸着法またはスパッタリング法等により形成し、この上に銅フタロシアニンやテトラアールジアミン化合物等に代表される有機正孔注入輸送材料を、蒸着法により有機正孔注入輸送層として形成する。次に、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下Alqという）等の有機蛍光体材料を有機発光層として蒸着法により形成する。この有機発光層上に、仕事関数が低く電気伝導性の高い金属を蒸着する、あるいはアルミニウム：リチウム（Al：Li）、マグネシウム：銀（Mg：Ag）等の合金を共蒸着する、またはフッ化リチウムなどの無機物を数蒸着した後に上記のような仕事関数が低く電気伝導性の高い金属を蒸着することで陰極を形成する。

【0005】

高分子材料を利用した有機EL素子の作製では、透明な基板上に陽極を形成し、この上にスピコート法などで高分子材料を塗布して高分子膜を形成する。次に、低分子材料と同様に仕事関数が低く電気伝導性の高い金属を高分子膜上に陰極として形成する。電荷輸送性および発光特性を有している高分子材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体やポリフルオレン誘導体などが知られている。これらの高分子材料は、異なる性能を有する有機材料と重合させた共重合体として利用することもある。

【0006】

上記のようにして作製される有機EL素子においては、電極間に直流低電圧を印加することにより、陽極からプラスの電荷（正孔）が、陰極からはマイナスの電荷（電子）が有機発光層に注入される。この注入された電荷が印加された電場により有機発光層内部まで移動し、ある確率で再結合する。この際に放出されたエネルギーが有機蛍光体を励起させ、有機蛍光体が有する発光量子収率の割合だけ外部に光を放出して基底状態に戻る。この素子に印加する直流低電圧は、通常、数ボルト～20ボルト程度である。

【0007】

しかしながら、上記の有機EL素子における陰極は、仕事関数の低い材料を用いていることから非常に活性であり化学的に不安定であり、大気中の水分や酸素などにより酸化や腐

10

20

30

40

50

食されやすい。さらには有機EL素子に用いる有機材料においても水分や酸素などの影響を受けやすく、これが素子の劣化を招く一つの大きな要因となっている。外部から侵入してくる水分や酸素などが発光面における非発光部位の生成や成長を促進させ、輝度の低下などを引き起こすと考えられている。したがって、有機EL素子を実用化させるためには素子内部の有機層や陰極層への水分や酸素などの侵入を防ぐ必要があり、バリア性に優れた封止層の開発が有機EL素子の信頼性や耐久性の向上につながるといわれている。

【0008】

以上のように、有機EL素子に代表される光電変換素子においては、外気からの水分や酸素などの侵入を防ぐ封止層が必要である。これまで、封止層の形成方法としては絶縁性化合物を陰極（対向電極）形成後に抵抗加熱法・電子ビーム加熱法などの蒸着法またはスパッタリング法などで形成する方法、あるいは触媒や硬化剤などを添加した絶縁性樹脂を陰極上あるいは何らかの封止層の上に塗布して素子を覆い、熱あるいは光などで硬化させる方法が用いられていた。硬化性樹脂を用いる場合は、樹脂の上にガラス基板などの保護基材を重ねて硬化させる方法もある。さらには、有機層や陰極と直接封止材料を接触させない方法として、水分やガスを透過させにくい封止容器を素子の有機層や陰極面に接触しない箇所では接着する方法が用いられている。

10

【0009】

しかしながら、絶縁性化合物の単層では、封止層形成時においてピンホールなどの欠陥が発生することがあり、このために水分や酸素などの侵入を完全に防ぐことは困難となる。さらには、蒸着条件によっては基板温度の上昇により電荷注入輸送材料または発光材料の変性や有機層の形状変化が起こるといった問題があった。

20

【0010】

また、絶縁性樹脂を用いる場合、絶縁性樹脂中の有機溶媒や添加されている触媒または硬化剤、その他の樹脂中に含まれる化合物が陰極あるいは有機層中に侵入して素子に悪影響を及ぼすことがある。また、素子に光を照射するまたは加熱することが必要であり、この形成過程において有機層の形状変化や有機材料の変性が引き起こされる場合がある。容器を用いた封止方法では、利用する容器の分だけ素子が厚く、あるいは大きくなり、有機EL素子の特徴である薄型軽量という利点を損なうという問題があった。

【0011】

さらには透明なフィルム基板上に作製したフレキシブルな有機EL素子の封止方法には利用することは難しい。

30

【0012】

以上のように有機EL素子の封止方法にはそれぞれ問題を抱えているのが実状であった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上述の課題に鑑みてなされたものであって、外部から侵入してくる水分や酸素などの影響を受け難く、封止層形成過程においても有機膜の形状変化や有機材料の変性を引き起こさず、薄型軽量の利点を損なわない光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

40

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、少なくとも基板上に、電極、有機層、対向電極及び封止層を積層してなる光電変換素子において、少なくとも絶縁層と金属層を積層してなり、金属層は、有機層および対向電極を完全に覆い、絶縁層よりも封止面積が小さい封止層を有することを特徴とする光電変換素子である。請求項2に記載の発明は、絶縁層が、絶縁性無機化合物または絶縁性有機材料からなることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子である。請求項3に記載の発明は、金属層の主成分が、対向電極を構成する金属材料と同一であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の光電変換素子である。請求項4に記載の発明は、封止層の表面が、絶縁層であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の光電変換素子である。請求項5に記載の発明は、封止層の上を、更に保護膜で

50

覆うことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の光電変換素子である。請求項 6 に記載の発明は、少なくとも基板上に、電極、有機層、対向電極及び封止層を積層してなる光電変換素子の製造方法において、基板上に透明あるいは半透明な電極を形成後、有機層、対向電極および少なくとも絶縁層と金属層を積層してなり、金属層は、有機層および対向電極を完全に覆い、絶縁層よりも封止面積が小さい封止層の形成工程を真空下で連続して行うことを特徴とする光電変換素子の製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の光電変換素子（有機 EL 素子）を図 1 を用いて詳述する。

有機 EL 素子は、基板 1 上に電極（陽極または陰極）2、有機層 3、対向電極（陰極または陽極）4 及び封止層を積層した構造を有する。 10

【0016】

ここで、基板 1 とは、機械的強度を有する板状体をいう。基板上に陽極を形成する場合は、基板側から観察することとなるため、透明あるいは半透明である必要がある。具体的には、ガラス又はプラスチックを用いる。

【0017】

次に、基板上の電極 2 とは、有機 EL 素子の陽極または陰極となるものである。陽極となる場合には、前記理由により、透明または半透明の導電性材料である必要がある。具体的には、ITO または IZO を用いる。

【0018】

次に、有機層 3 とは、電荷注入、電荷輸送、発光などの役割を担う単層、あるいは二層以上の積層構造を有するものである。具体的には、正孔注入輸送材料として銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体あるいはテトラフェニルジアミン誘導体が挙げられる。テトラフェニルジアミン誘導体の代表例としては、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、あるいはこれらの芳香族三級アミンを骨格とする高分子材料などがある。発光材料としては、Alq に代表される有機金属錯体やキナクリドンなどの有機顔料、クマリンなどのレーザー用蛍光色素などがある。電子注入輸送材料としては、Alq やオキサジアゾール誘導体などが挙げられる。高分子材料としてはポリ(p - フェニレンビニレン)、ポリ[2 - メトキシ - 5 - (2 - エチルヘキシルオキシ)] - 1, 4 - フェニレンビニレンなどの高分子材料などが挙げられる。これらの材料を単層または積層して利用する。この有機層には低分子および高分子材料を同時に用いてもよい。 20

【0019】

次に、対向電極 4 とは、有機 EL 素子の陰極または陽極となるものである。陰極となる場合は、仕事関数が低く電気伝導性の高い金属、あるいはアルミニウム：リチウム（Al : Li）、マグネシウム：銀（Mg : Ag）等の合金、さらにはフッ化リチウムなどの仕事関数の低い金属からなる化合物を数蒸着した後に上記のような仕事関数が低く電気伝導性の高い金属を蒸着することで形成される。

【0020】

更に、封止層 8 とは、有機層あるいは電極に悪影響を及ぼす水分や酸素などから素子を保護することを目的とする層である。 40

【0021】

本発明に係る封止層は、少なくとも絶縁層 5、7 と金属層 6 を積層してなる。まず、陰極上に絶縁層を形成する。この絶縁層は発光する部位だけでなく、有機層および対向電極（陰極）をすべてを覆うように形成することが望ましく、さらには素子駆動において不具合とならない程度まで素子の外表面すべてを覆い保護することが好ましい。

【0022】

絶縁層の形成材料としては、絶縁性化合物及び絶縁性有機材料がある（請求項 2）。

絶縁性化合物とは、抵抗加熱法あるいはスパッタ法などに代表される蒸着方法により蒸着 50

膜を形成できるものであり、具体的には、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化ニッケル、酸化ゲルマニウム、酸化チタン、酸化珪素などの酸化物、窒化アルミニウム、窒化ボロン、窒化珪素などの窒化物、フッ化マグネシウムなどの絶縁性化合物が挙げられる。これらの中で、特に水分を通さないガスバリア性に優れた材料が望ましい。さらには、穏やかな条件下で成膜可能な、酸化ゲルマニウム、酸化珪素、フッ化マグネシウムが特に好ましい。

【0023】

絶縁性化合物の蒸着方法としては、先に述べた抵抗加熱法あるいはスパッタ法などの蒸着方法が挙げられるが、蒸着方法は有機膜の形状変化や変性を引き起こさない条件下で行うことが望ましい。特に真空チャンバー内に酸素、水蒸気などがほとんど存在しない高真空条件下で行われる抵抗加熱蒸着法が好ましく、封止層形成時における素子基板の温度が有機膜の形状変化や有機材料の変性を引き起こさない条件下で蒸着できることが望ましい。封止層の膜厚としては、薄すぎると封止層としての機能を発揮できないことから、100nm以上の厚さが望ましい。

10

【0024】

また、絶縁性有機材料とは、真空蒸着方法により蒸着膜を形成できるものであり、重合性及び架橋性を有する材料が好ましい。重合及び架橋可能な有機材料としては、アクリルニトリル、ジエチレングリコールジアクリレートなどに代表されるアクリルモノマー、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどに代表されるエポキシドなどが挙げられる。これらの中で、特に水分を通さないガスバリア性に優れた材料が好ましく、さらには、封止層を形成する無機化合物あるいは金属材料との親和性が高い材料が好ましい。

20

【0025】

有機化合物の蒸着方法としては、先に述べた抵抗加熱法あるいはフラッシュ蒸着法などの真空蒸着方法またはスパッタ法などが挙げられる。成膜方法としては、蒸着後直ちにEBガンなどを用いて重合及び架橋させる方法が好ましい。封止層の膜厚としては、薄すぎると封止層としての機能を発揮できないことから、100nm以上の厚さが望ましい。

【0026】

ところで、絶縁層の単層では層形成時においてピンホールなどの層内部における欠陥が生じることがあり、これだけでは有機層および対向電極（陰極）を水分や酸素などから保護することは困難となる。そこで本発明では、形成した絶縁層の上に金属層、金属層及び絶縁層等を積層することを特徴としている。対向電極上の絶縁層の形成材料とは異なり、かつ、絶縁層の形成材料と密着性の良い金属材料から形成される金属層を積層することで、ピンホールを遮断することが可能となり外気からの水分や酸素などの侵入をより防ぐことが可能となる。

30

【0027】

金属層を形成する金属材料は、ガスバリア性に優れた材料が望ましく、さらには封止層形成過程においても有機膜の形状変化や有機材料の変性を引き起こさない条件下で抵抗加熱蒸着可能なアルミニウム、マグネシウム、金、銀などの金属材料が好ましい。

【0028】

金属層は、発光部位および対向電極（陰極）を完全に覆う必要があり、さらには絶縁層よりも封止面積が小さいことが望ましい。これは、金属層が導電体であることから、金属層が陰極あるいは陽極と導通することを防ぐためである。

40

【0029】

また、金属層を形成する金属材料は、対向電極（陰極）に用いた材料と同じ材料でも良い（請求項3）。この場合、同じポートから蒸着することが可能である。これにより、蒸着源および金属材料の使用量を低減させることが可能となる。

【0030】

金属層も絶縁層と同様に、層形成時における素子基板の温度が有機層や有機層の構造に影響を及ぼさない温度で蒸着できることが好ましい。膜厚としては、薄すぎると封止層としての機能を発揮できないことから、100nm以上の厚さが望ましい。

50

【0031】

本発明における封止層は、少なくとも絶縁層及び金属層を積層されてなることを特徴としており、3層以上からなることが望ましく、数多くの組み合わせによる多層構造を有する封止層とすることが可能である。

【0032】

なお、封止層の表面は絶縁層とすることが望ましい(請求項4)。これは金属層の場合、表面が電気導電性となり素子の駆動を妨げる可能性が考えられるからである。

【0033】

更に、封止層の上を、更に保護膜で覆うことが望ましい(請求項5)。これは保護膜で覆うことで封止層表面を外部から加わる力による摩擦や傷から保護し、更には水蒸気や酸素の侵入を防ぐ効果も期待できる。保護膜は素子のフレキシブル(柔軟)性を保持するために、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)のようなポリマーフィルムが好ましい。保護膜の接着方法は、接着剤あるいは硬化性樹脂などを用い、接着面は封止層に直接接触することのない周囲とすることが好ましい。

10

【0034】

これまでに説明してきたような本発明の封止方法を行うことで、有機EL素子の有機層および陰極を外部から侵入してくる水分や酸素などから保護することができ、発光面内に生じる非発光部位(ダークスポット)の発生及び拡大を抑制することが可能となり、結果的に素子の駆動寿命や保存性を向上させることができる。

【0035】

また、光電変換素子の製造において、少なくとも基板上に透明あるいは半透明な電極を形成後、有機層、対向電極および封止層の形成工程を外気から遮断された水分や酸素の影響を受けにくい真空下で連続して行えば、素子特性が更に良好となる(請求項6)。

20

【0036】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0037】

(実施例1)

ITOからなる電極(陽極)が形成されたガラス基板上に、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入・輸送を兼ねた有機層を 10^{-6} Torrの真空条件下において抵抗加熱蒸着方法により形成した後、アルミニウムを同じく抵抗加熱蒸着方法により蒸着して対向電極(陰極)を形成した。有機層の膜厚は100nm、電極は200nmとした。

30

【0038】

次に、真空下で連続して、有機層および電極(陰極)が十分に覆われる広さの酸化ゲルマニウムを抵抗加熱蒸着方法により陰極上に形成して絶縁層とした。絶縁層の形成時には熱電対を取り付けて基板の温度を計測しながら蒸着を行い、基板の温度が50以上にならないようにして、膜厚を1,000nmとした。

【0039】

絶縁層上に今度はアルミニウムを蒸着して金属層とした。アルミニウムの蒸着時も基板の温度が上昇しないように注意して形成した。

40

【0040】

金属層上に、さらに、前記絶縁層と同じ条件下において封止層の表面となる絶縁層を蒸着して膜厚を1,000nmとした。

【0041】

(実施例2)

実施例1と同様にして、基板上に対向電極(陰極)まで形成した。

次に、真空を一旦解除した後、再度、真空とし、実施例1と同様に、絶縁層、金属層、絶縁層を形成した。

【0042】

(比較例1)

50

実施例 1 と同様にして、基板上に対向電極（陰極）まで形成した。

次に、その上に膜厚 1,000 nm の酸化ゲルマニウムからなる絶縁層を形成した。

【0043】

（評価）

素子の連続駆動時における輝度半減時間（大気中）、実施例 1 は 340 時間（初期輝度：730 cd/m²）、実施例 2 は 110 時間（初期輝度：720 cd/m²）、比較例 1 は 90 時間（初期輝度：705 cd/m²）であった。

【0044】

また、発光面における非発光部位の割合は、実施例 1 及び 2 では非発光部位の拡大はほとんどみられず、均一な発光を保持していたのに対し、比較例 1 の素子では初期輝度が半減を迎えた時間においては 6 割以上を占めた。

10

【0045】

そして、大気中における保存時間の比較では、実施例 1 及び 2 の素子では 4 ヶ月以上保存していても新たな非発光部位の発生および非発光部位の拡大はほとんどみられず、均一な発光を保持していたのに対し、比較例 1 の素子は 1 ヶ月ほどで発光面のほとんどが非発光部位で占められて発光しなくなった。

【0046】

【発明の効果】

本発明に係る光電変換素子は、少なくとも絶縁層と金属層を積層する封止層を有することで、大気中において素子の駆動および保存における非発光部位の発生および拡大を大幅に抑制することが可能となり、安定した均一な発光面が保持でき、耐久性の高いものである。

20

更に、本発明に係る光電変換素子の製造方法は、前記効果を更に増大することができる。

【0047】

【図面の簡単な説明】

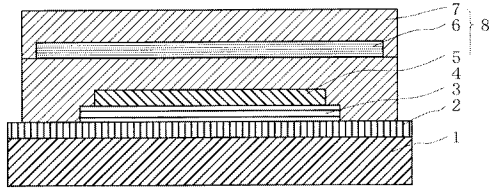
【図 1】実施例における光電変換素子（有機 EL 素子）を模式的に示した断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極（陽極・ITO 膜）
- 3 有機層
- 4 対向電極（陰極）
- 5 絶縁層
- 6 金属層
- 7 絶縁層

30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 樋口 章二
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 湊 孝夫
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

審査官 池田 博一

- (56)参考文献 特開平07-169567(JP,A)
特開平10-275680(JP,A)
特開平11-097169(JP,A)
特開平10-312883(JP,A)
特開平10-041067(JP,A)
特開平09-132774(JP,A)
特開昭62-103997(JP,A)
特開2001-176653(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/00-33/28