



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217444 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100125126

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/18 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/24 (2006.01)

C08K3/10 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H05B33/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/27 日本

2010-167847

(71)申請人：日立製作所股份有限公司 (日本) HITACHI, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：藤森正成 FUJIMORI, MASAACKI (JP)；紺野哲豐 KONNO, AKITOYU (JP)；金子浩規 KANEKO, HIROKI (JP)；石原慎吾 ISHIHARA, SHINGO (JP)

(74)代理人：林志剛

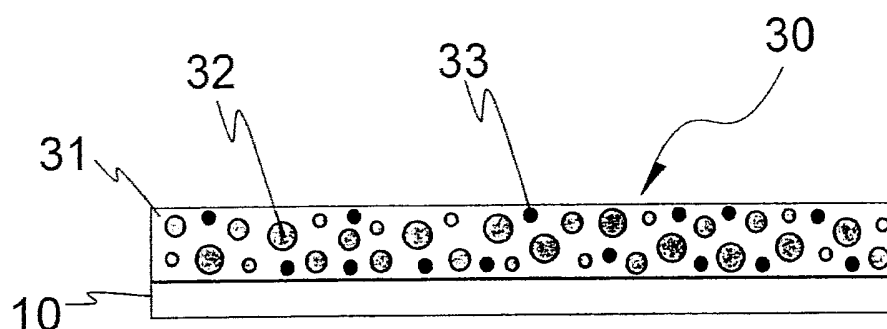
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 33 頁

(54)名稱

封閉膜及使用其之有機發光二極體

(57)摘要

本發明提供一種可兼具有機發光二極體等所需之光取出功能與吸濕功能的封閉膜。本發明之封閉膜(30)，係由可分散著光散射用之第 1 粒子(32)與吸濕用之第 2 粒子(33)的有機樹脂膜(31)所構成。第 1 粒子(32)，係具有比有機樹脂膜(31)還更大之折射率，且由能穿透可視光之物質(例如 ZrO_2 、 BaTiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3)所構成，而第 2 粒子(33)，係具有與水化合之性質，且由能穿透可視光之物質(例如鹼土類金屬氧化物、鹼金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫酸鹽、金屬過氯酸鹽)所構成。



10：基板

30：封閉膜

31：有機樹脂膜

32：第 1 粒子

33：第 2 粒子



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217444 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100125126

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/18 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/24 (2006.01)

C08K3/10 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H05B33/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/27 日本

2010-167847

(71)申請人：日立製作所股份有限公司 (日本) HITACHI, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：藤森正成 FUJIMORI, MASAACKI (JP)；紺野哲豐 KONNO, AKITOYU (JP)；金子浩規 KANEKO, HIROKI (JP)；石原慎吾 ISHIHARA, SHINGO (JP)

(74)代理人：林志剛

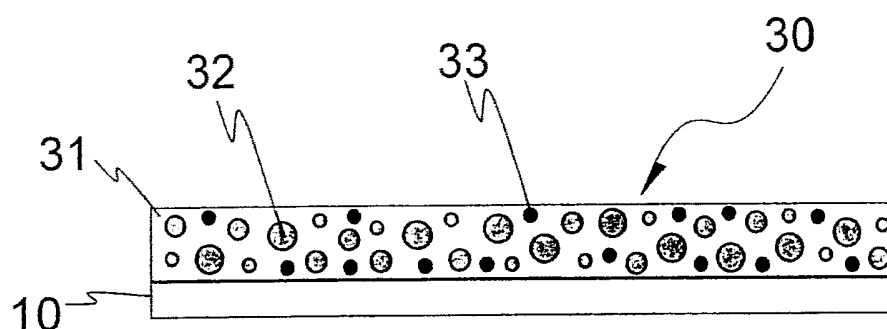
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 33 頁

(54)名稱

封閉膜及使用其之有機發光二極體

(57)摘要

本發明提供一種可兼具有機發光二極體等所需之光取出功能與吸濕功能的封閉膜。本發明之封閉膜(30)，係由可分散著光散射用之第 1 粒子(32)與吸濕用之第 2 粒子(33)的有機樹脂膜(31)所構成。第 1 粒子(32)，係具有比有機樹脂膜(31)還更大之折射率，且由能穿透可視光之物質(例如 ZrO_2 、 BaTiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3)所構成，而第 2 粒子(33)，係具有與水化合之性質，且由能穿透可視光之物質(例如鹼土類金屬氧化物、鹼金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫酸鹽、金屬過氯酸鹽)所構成。



10：基板

30：封閉膜

31：有機樹脂膜

32：第 1 粒子

33：第 2 粒子

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種封閉膜，尤其是關於適用於具備有機發光二極體等所需之光取出功能與封閉功能的封閉膜而為有效的技術。

【先前技術】

有機發光二極體（Organic Light-Emitting Diode：以下簡稱 OLED），係對薄膜之有機分子層注入電荷載體（電子及電洞），且在有機分子層內使電荷載體再結合，藉此將電轉換成光的元件。

在薄膜之有機分子層中可採用半導體或是絕緣體，且發光能量會按照分子之種類或其能隙而變化。因此，由於藉由適當地選擇分子就可控制發光色，所以若使用顯示構成光之三原色的紅、綠、藍之發光的分子就可構成彩色的發光元件。根據如此的理由，OLED，已在世界中活躍地進行以顯示裝置、照明裝置為中心並以應用為其目標的研究及開發。

在 OLED 之情況，電荷載體對有機分子層之注入，雖然是分別從陰極注入電子而從陽極注入電洞，但是為了要提高注入效率，可在陰極與陽極採用不同的材料。典型上，作為陽極材料，例如可採用如氧化銦錫（Indium Tin Oxide：ITO）、氧化銦鋅（Indium Zinc Oxide：IZO）之具有 5eV 左右大小的工作函數之透明金屬氧化物導電體、

或如 PEDOT : PSS (poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly (styrenesulfonate)) (聚 (3,4-二氧乙基噻吩 : 聚苯乙烯磺酸)) 之有機物導電體。又，作為陰極材料，可採用由工作函數較小的鹼金屬、鹼土類金屬及其等化合物所構成的導電體。

OLED 之有機分子層雖然是負責發光的層，但是通常較少採用單層，除了發光層以外尚可適當地採用相應於載體之種類的載體輸送層、載體阻隔層 (carrier blocking layer)、載體產生層等。此等的層，基本上是以提高發光效率為目的，且在較多的情況是採用有機物。

如此，OLED，其與發光有直接關係的部分較多是由有機物所構成。一般而言，此等有機物相對於氧或水分呈不安定狀態是為人所周知的。同樣地，用於陰極的鹼金屬或鹼土類金屬及其等的化合物相對於水分或氧呈不安定狀態也是廣為人所周知的。藉由與水分或氧反應，構成 OLED 的有機分子就會使其功能鈍化，且失去發光功能。又，陰極也會藉由與水分或氧反應而變化成不同的化合物，且失去作為電荷載體注入電極的功能。

例如，在非專利文獻 1 中有就因將 OLED 置放於大氣中的情況下所產生的陰極之劣化而引起的發光之鈍化加以記載。因此，為了迴避如此的影響，通常 OLED 元件是利用水分或氧之穿透率極低的材料來加以封閉。例如在非專利文獻 2 中，有如下記載：以有機物/無機物之積層構造，實現透濕度為 $10^{-7} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 之值的封閉膜，且將該封

閉膜應用於 OLED 中。

從 OLED 發出的光，係在發光層之有機分子內使電子與電洞再結合，且朝有機分子之周圍全方向釋放出。OLED，係由載體輸送層等之有機層、電極、封閉層等所構成的多層結構，且由於各層之各個具有固有的折射率，所以被釋放出的光會按照朝各層之界面的入射角而反射及折射。

第 1 圖中的 (a) 係顯示折射率不同的物質界面中之光的反射及折射之樣態的示意圖。在光穿透折射率為 n_1 之物質與 n_2 之物質的界面之情況下，一般而言，光不會在界面直接前進，而有一部分會反射，其餘的部分會折射並穿透界面。

此時，在相對於界面之法線的入射角 θ_1 與折射角 θ_2 之間成立 $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ 之關係。因而，在 $n_1 > n_2$ 之情況下，以比滿足 $\sin \theta_c = n_2 / n_1 = 1$ 之臨界角 θ_c 還更大的入射角來入射的光，可在界面全反射。

第 1 圖 (b) 係顯示光穿透二個界面之情況的示意圖。由於在二個界面的光之入射角 θ_{i1} 、 θ_{i2} 比全反射所產生的臨界角 θ_c 還小，所以光會從折射率為 n_1 之層穿透至折射率為 n_3 之層。

第 1 圖 (c) 係顯示已穿透一個界面後的光在下一個界面接受全反射之樣態的示意圖。由於位在折射率為 n_1 之層與 n_2 之層的界面之入射角 θ_{i1} 比臨界角 θ_c 還小，所以已穿透界面後的光可在折射率為 n_2 之層與 n_3 之層的界面

全反射。被全反射的光，只要入射於界面的入射角不因散射而變化，就可被封閉在折射率為 n_1 之層與 n_2 之層的內部，且會因傳播於層內而衰減。

構成 OLED 之各層折射率的典型值，在有機分子各層的情況為 1.7 至 1.8，在透明電極的情況為 2.0 左右。在將折射率為 1.5 左右之一般的玻璃用於封閉材料的情況下，由於元件外部之空氣層的折射率為 1.0，所以在光從作為發光層之有機分子層出來至空氣層為止會在複數個界面反覆進行反射及折射。

顯示該樣態的示意圖係為第 2 圖。在第 2 圖之發光點 21 發出的光，雖然是以發光點 21 為中心而朝全方位放射，但是其中的一半會在基板 10 上之反射電極 11 反射。又，朝以路徑 23 表示的水平方向釋放出的光，只要不被散射，就會傳播於有機分子層 12 內，且會在其端部因被反射、穿透、散射而衰減，最終消滅。又，朝第 2 圖之上方向放射的光（朝以路徑 24、25、26、27 表示的方向釋放出的光）及在反射電極 11 之表面反射的光（朝以路徑 22 表示的方向釋放出的光），係在有機分子層 12、透明電極 13、透明玻璃層（封閉層）14 之各層的界面反射及折射，且一部分會到達空氣層 15。更且，殘留的光，係在上述各層之界面反覆進行反射與折射並封閉在各層內，且在空氣層 15 不會釋放出而會在 OLED 內部衰減及消滅、或在 OLED 之端部朝元件之水平方向穿透。亦即，OLED 元件，係在未進行將光取出於外部的任何作業之情況下，

會發生只有已發出的光之一部分可朝外部取出的問題。例如依據非專利文獻 3，則在第 2 圖所示的構成之情況，只有已發出的光之 20% 左右可取出於外部。

爲了解決上述問題，在應用 OLED 的情況，係可進行將已發出的光予以取出的作業。例如有如下方法：在第 2 圖的透明玻璃層 14 與空氣層 15 之界面、或透明電極 13 與透明玻璃層 14 之界面緊密地排列微透鏡，且改變在界面的折射方向以增加光之取出量的方法；及同樣地在界面製作微小的光柵，且藉由繞射來增加光之取出量的方法；及將光子晶體形成於界面的方法；以及在使微粒子分散的膜中利用光之散射的方法等。在非專利文獻 3 中係就如何進行作業之例進行概說。

如此，在應用 OLED 的情況時，會發生如下課題：防止因水分或氧所引起的裝置之劣化；以及將容易在元件內部損失的光有效地取出於外部。

因此，在現狀中，例如如專利文獻 1，可進行積層對應上述各課題的層來解決各自的課題。又，如專利文獻 2 及專利文獻 3 所揭示，亦進行：使金屬氧化物粒子與吸濕物質同時分散於黏結劑或密封膠（sealant），藉此提供利用光散射之兼具光取出與吸濕性的膜。

在專利文獻 4，係揭示一種有機發光元件，其在玻璃基板上形成第 1 反射電極、電子輸送層、發光層、電洞輸送層、電洞注入層及第 2 透明電極，且在第 2 透明電極上形成由折射率 2.6、平均粒徑 150nm 之二氧化鈦（titania

）粒子與矽膠構成之平均折射率為 1.4 的光取出層，藉此將從發光層發出的光效率佳地取出於外部。

[專利文獻]

（專利文獻 1）日本特表 2008-538155 號公報

（專利文獻 2）日本特開 2006-286627 號公報

（專利文獻 3）日本特開 2007-184279 號公報

（專利文獻 4）日本特開 2010-067464 號公報

[非專利文獻]

（非專利文獻 1）表面科學誌第 25 卷第 62 項（2004 年）

（非專利文獻 2）國際顯示技術研討會 2010 年第 1593 項（Proc. IDW'10、1593(2010).）

（非專利文獻 3）光學材料誌第 32 卷第 221 項（2009 年）（Optical Materials 32, 221(2005).）

【發明內容】

（發明所欲解決之問題）

然而，積層對應各課題之層以解決各自之課題的專利文獻 1 之方法，會有因製程數增加、構件增加等而帶來製造成本增加的問題。又，在將如非專利文獻 2 之無機膜 / 有機膜的積層膜用於封閉膜的情況，會發生因積層膜之各層的折射率不一致，而在光取出之面產生較大損失的問題。

更且，在專利文獻 2、3 所揭示的方法中，並不一定能解決關於 OLED 之上述課題的全部。亦即，分散於專利文獻 2、3 中使用之黏結劑等的金屬氧化物粒子之大小，爲了要保持膜之透明性，會被限定於平均 100nm 以下。然而，使如此的粒子分散於黏結劑等而得的分散組成物之硬化膜，只會對從 OLED 發出之可視光的光帶來折射作用。此是因粒子之大小相對於可視光之波長爲較小，故只會產生幾乎可忽視因粒子而引起的散射之程度，且只有光可感受到因混入有粒子而使黏結劑等之平均折射率產生變化的效果之故。因此，作爲光取出功能只獲得因附加有折射率大之膜而引起的效果，結果，其主要效果在於：與周邊物質之折射率差產生變化而對光之封閉量帶來變化。又，在較多的情況，由於黏結劑等之平均折射率會藉由金屬氧化物粒子之混合而提高，且與周邊物質之折射率差會變大，所以從光取出的觀點來看，並無法期待太多的效果。

本發明之目的係在於提供一種兼備有機發光二極體等所需之光取出功能與吸濕功能的封閉膜。

本發明之前述暨其他的目的與新的特徵，可根據本說明書之描述及所附圖式而明白。

（解決問題之手段）

本發明之封閉膜，係在有機膜中分散著第 1 粒子，且藉由第 1 粒子之光散射而賦予光取出功能，並且在上述有機膜中分散著由吸濕物質構成的第 2 粒子，藉此賦予水分

或氧之封閉功能。

在本發明中使用的有機膜，較佳為具有與透明且作為基底的材料所具有之折射率同程度的折射率者。藉此，不必使穿透基底而到達與封閉膜之界面的光在上述界面反射及折射就可取入於有機膜內。

又，上述有機膜，較佳為藉由熱或光而硬化的樹脂。由於在硬化時不使 OLED 蒙受損傷，所以在熱硬化的情況下能在低溫進行儘量短時間的硬化，具體而言較佳為可在 80 至 100℃ 左右之溫度下硬化。在光硬化之情況也有必要不使 OLED 之有機分子層蒙受損傷。在進行樹脂之光硬化時一般雖然是利用 UV 光，但是短波長之 UV 光由於容易蒙受損傷，所以較佳為在長波長 UV 光下進行硬化。

為了產生光散射而混合於有機膜的第 1 粒子之大小，係有必要為將從 OLED 發出的光有效率地進行散射的大小。因此，第 1 粒子之平均粒徑，較佳為從光之波長的數分之 1 至 10 倍左右。具體而言，較佳為 200nm 至 10 μ m，更佳為 400nm 至 2 μ m。

第 1 粒子之材質，係只要為透明，且折射率大於有機膜即可。由於一般的有機樹脂之折射率至多為 1.3 至 1.7 左右，所以只要為 1.8 以上即可。高折射率之透明粒子，由於為金屬氧化物所佔有，所以 1.8 至 2.8 左右為現實的值。

第 1 粒子之形狀，較佳為球形或是與之接近的多面體。但是，並不一定有必要為如立方體等之有規則的形狀，

只要整體在微粒子之特徵長度沒有較大的異向性即可，亦可在表面具有凹凸。

有機膜中的第 1 粒子之濃度，雖然也依存於粒子對有機膜之分散性，但是較佳大致為 2 至 50wt%，尤佳為 5 至 30wt%，更佳為 10 至 25wt%。

封閉膜之厚度，雖然也取決於分散中的粒子之大小與濃度、構成有機膜的組成物之黏性，但是較佳為 1 至 200 μm ，尤佳為 1 至 50 μm ，更佳為 1 至 10 μm 左右。

藉由在此等的條件下形成封閉膜，就可將入射於封閉膜，且在界面反射或是全反射而滯留於封閉膜內的光效率佳地朝外部取出。

作為為了吸濕而分散於上述有機膜中的第 2 粒子，係使用由鹼土金屬氧化物、鹼金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫酸鹽、金屬過氯酸鹽等具有吸濕性之物質所構成的粒子。即便此中從處理、成本、吸濕能力等之觀點來看較佳為鹼土金屬氧化物。一般而言，粉體係不取決於材料而是具有易吸濕的性質。為了吸濕而混合於樹脂的第 2 粒子，較佳是儘量不吸濕者。即使從如此的觀點來看，由於 CaO 也較容易取得酐（anhydride），所以更佳。

第 2 粒子之直徑，由於當比光之波長還過小時就會帶來對光改變樹脂之平均折射率的效果，所以在選定有機膜時只要不考慮此效果，則不宜為比光之波長還過小的粒徑（具體而言粒徑大致未滿 200nm）之粒子。粒徑未滿 200nm 之粒子係具有如下優點：表面積對體積之比例較高

，且在以相同之重量進行比較的情況時比起較大的粒徑，其吸濕的效率較高。但是，由於當粒徑變小時為了分散而有必要進行以有機分子來修飾表面等的處理，所以即使在吸濕性方面也不佳。另一方面，過大的粒子（粒徑為 $200\ \mu\text{m}$ 以上），也會因為表面積對體積之比例變小而使吸收效率降低，故而不佳。因而，第 2 粒子之平均粒徑較佳為 200nm 至 $200\ \mu\text{m}$ 左右。更且，當考慮吸濕用之第 2 粒子也具有光散射功能時，在控制光學功能方面較佳為具有與光散射用之第 1 粒子同程度之大小。

例如除了光散射用之粒子（第 1 粒子）以外，還考慮：相對於有機樹脂之重量以 $20\text{wt}\%$ 之濃度使 CaO 之粒子（第 2 粒子）分散於樹脂，藉此形成 $10\ \mu\text{m}$ 之膜厚的封閉膜之情況。由於是將樹脂之密度設為大致 $\rho_{\text{P}} \sim 1\text{g}/\text{cm}^3$ ，且 CaO 之密度為 $\rho_{\text{CaO}} \sim 3.35\text{g}/\text{cm}^3$ ，所以在 CaO 完全地吸收水分的情況，就可每一單位面積吸收 $747.4\text{mg}/\text{m}^2$ （ 41.5mol ）。在現實上考慮，當所分散的粒子之 $10\text{wt}\%$ 左右有助於吸濕時，就會吸收 $74.7\text{mg}/\text{m}^2$ 之水分。

例如在國際光學工程學會之學術討論會（Proceedings of International Society for Optical Engineering）第 4105 卷第 75 項（2001 年）（Proc. SPIE 41.05、75(2001).）中，有 OLED 裝置所容許的水蒸氣穿透率之試算。依據此則在 OLED 裝置中被要求 $< 10^{-5}\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 之透濕度。該文獻，係以為了用於 OLED 的陰極電極鈍化而所需的水分量為基礎而進行試算。因而，考慮實際上可預料被要求比該

試算還更嚴格的基準，並將 OLED 所要求的透濕率之基準設為 $10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 。

藉由積層有機膜及無機膜，就可獲得能符合要求規格大致 2 年的積層型之封閉膜，該有機膜係分散著上述第 1 及第 2 粒子，該無機膜係例如顯示水蒸氣穿透率為 $10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 之透濕性，且可穿透可視光。又，將封閉膜厚膜化、或提高分散著的粒子之濃度、或使無機膜之透濕度更降低，藉此可更提高吸濕性。如此，將封閉膜設為有機膜與無機膜之積層構造，藉此就可同時且輕易地達成封閉功能之高性能化及長壽命化、與光取出功能之附加。

由於在上述無機膜中無法分散微粒子，所以在決定無機膜之組成時，有必要選定考慮過光取出的折射率。本發明中所用的無機膜之較佳的折射率為 1.5 至 2.2 左右，密度為 2.2 至 3.3 g/cm^3 左右。作為如此的無機膜，例如可列舉 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等。此等的膜，為人周知的是其膜密度會依成膜方法或成膜條件而變化，隨之折射率也會變化。例如在日本特開 2003-262750 號公報中，有揭示如下內容：折射率依 SiON 膜成膜時的氮氣供給量而變化。更且，由於 SiN 膜可從 SiO_2 至 SiN 廣泛地改變膜之組成所以折射率之控制範圍也可擴大。

（發明效果）

在本案中所揭示的發明之中，若簡單說明依代表發明所得的效果，則可如下所述。

可實現一種兼備 OLED 等所需之光取出功能、與水分或氧之封閉功能的封閉膜。

【實施方式】

（實施形態 1）

第 3 圖係顯示作為本發明一實施形態之具備光取出功能與封閉功能的封閉膜之剖面示意圖。

如第 3 圖所示，在基板 10 上，形成有由有機樹脂膜 31 構成的封閉膜 30，該有機樹脂膜 31 係分散著光散射用之第 1 粒子 32 與吸濕用之第 2 粒子 33。另外，第 1 粒子 32 之粒徑及第 2 粒子 33 之粒徑，因分別具有分佈，故以平均之粒徑為中心會在粒徑上發生不均等現象。

在本實施形態 1 中，係將環氧樹脂使用於有機樹脂膜 31。首先，為了使環氧單體（epoxy monomer）光硬化，而對環氧單體 100 重量份混合氧產生劑 5 重量份與光增感劑 1 重量份，如此獲得組成物。

分別在上述環氧單體中使用 3,4-環氧環己基甲基 3,4-環氧環己基甲酸酯（3,4-Epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate），在氧產生劑中使用二苯碘鎗六氟磷酸鹽（Diphenyliodonium hexafluorophosphate），在光增感劑中使用 9,10-二丁氧基蒽（9,10-dibutoxyanthracene）。於此處混合 25wt% 之第 1 粒子 32，且藉由旋轉攪拌、超音波處理而使粒子分散。

在第 1 粒子 32 分別使用 ZrO_2 （平均粒徑 $0.57\ \mu\text{m}$ 、1

μm 、及 $2\mu\text{m}$ ）、 BaTiO_2 （平均粒徑 400nm 、及 $1\mu\text{m}$ ）、 TiO_2 （平均粒徑 $2\mu\text{m}$ ）。另外，並未對第 1 粒子 32 之表面進行任何處理。更且，作為第 2 粒子 33，係對單體組成物之重量混合 $10\text{wt}\%$ 之酞 CaO 粒子（平均粒徑 $3\mu\text{m}$ ），且同樣地使之分散。上述的操作，係為了迴避吸濕而在乾燥氮環境下進行。

將所獲得的混合物藉由旋轉塗佈機（spin coater）（旋轉數 5000rpm ）成膜於玻璃製的基板 10 上之後，使用 UV-LED 燈使膜硬化。UV-LED 燈，係使用中心波長 375nm 、輸出 $12\text{mW}/\text{cm}^2$ ，且照射 60 秒。此等的操作也是在氮環境下進行。如此可獲得膜厚約為 $10\mu\text{m}$ 的封閉膜 30。其次，將該封閉膜 30 隔著折射率調整液安裝在形成於玻璃基板上的底部發射型 OLED 元件之玻璃基板側。在使用積分球來評估從玻璃基板有安裝封閉膜 30 的情況與未安裝封閉膜 30 的情況之 OLED 釋放出的光之量時，有安裝的情況對未安裝的情況之光量的比，係如表 1。

[表 1]

	平均粒徑	亮度比
ZrO_2	570nm	1.72
	$1\mu\text{m}$	1.82
	$2\mu\text{m}$	1.84
BaTiO_2	400nm	1.73
	$1\mu\text{m}$	1.66
TiO_2	$2\mu\text{m}$	1.58

在本實施形態 1 中，雖然於樹脂（有機樹脂膜 31）使用光硬化型的脂環式環氧樹脂，但是並非限於此。只要是藉由短時間的 UV 光照射，不會使 OLED 蒙受損傷而光硬化的樹脂、或在 100℃左右之溫度下熱硬化的樹脂，且穿透率為 90% 以上的透明樹脂即可。作為如此的樹脂，例如可列舉環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、甲基丙烯酸系樹脂、矽氧系樹脂等。環氧系樹脂，係比較不易對光照射蒙受損傷，且有因光照射所引起的脫氣較少、及當連熱硬化都包含時可擴大硬化方法或硬化條件之選項等的優點。丙烯酸系樹脂及甲基丙烯酸系樹脂，係有穿透率高且硬化之選項極多等的優點。矽氧系樹脂，係有透明性極高且對光照射極為安定的優點。除此之外也有乙烯系樹脂、胺基甲酸乙酯系樹脂、纖維素系樹脂等的選項。

光散射用之粒子（第 1 粒子 32）也非限於本實施形態 1 中所採用的 3 種。只要是透明、安定且折射率大於樹脂即可。作為如此的粒子，例如可列舉 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 等。就粒子的大小而言也非被限定於上述所列舉者。若平均粒徑為 200nm 至 10 μm 之大小，且在下述濃度範圍內的話，則大致可將光取出量至少增加至 1.3 倍左右。若為 400nm 至 2 μm 的話則至少可增加至 1.5 倍左右。就粒子的濃度而言也非被限定於上述。粒子的濃度相對於樹脂的重量若為 2wt% 至 50wt% 的話，則可獲得 1.3 倍以上的光取出量。更且，若為 5 至 30wt% 的話則大致能夠增加 1.4 倍、若為 10 至 25wt% 的話則大致可增加 1.5 倍

以上的光取出量。粒子種、平均粒徑同樣並非被限定於單一者，亦可混合有複數種之物。

又，吸濕用之粒子（第 2 粒子 33）也非被限定於上述。亦可為除了 CaO 以外的鹼土類金屬氧化物（例如 MgO 、 SrO 、 BaO ）、鹼金屬氧化物（例如 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ）、金屬鹵化物（例如 CaCl_2 、 MgCl_2 、 SrCl_2 、 YCl_2 、 CuCl 、 CsF 、 TaF_2 ）、金屬硫化物（例如 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 CaSO_4 、 MgSO_4 ）等其他具有吸濕性的物質。有關於粒徑，雖然在本實施形態 1 中是使用平均粒徑為 $3\ \mu\text{m}$ 之物，但是即便使用從光之波長的數分之 1 至 10 倍左右的大小之粒子也是沒有問題。粒徑只要至少在該範圍內、或分佈於該範圍內即可。更且，亦可就粒子之種類、粒徑而包含複數種之如此的粒子。

有關封閉膜 30 之形成方法，雖然在本實施形態 1 中使用旋轉塗佈機，但是也非被限定於此。

（實施形態 2）

本實施形態 2 的封閉膜，係藉由賦予光取出功能與封閉功能之有機膜與無機膜的積層膜而構成。第 4 圖係顯示該構成之剖面示意圖。

首先，在玻璃製的基板 10 上以濺鍍法形成由 SiON 構成的無機膜 41a。調節成膜時的氣體流量，且以膜中的氧原子（O）與氮原子（N）之比率（O：N）大致成為 7：3 的方式而成膜。此時的膜密度為 3g/cm^2 ，折射率為

1.8。膜厚係大致設為 100nm。

其次，在無機膜 41a 上與前述實施形態 1 同樣地形成：分散著光散射用之粒子（第 1 粒子）與吸濕用之粒子（第 2 粒子）的有機樹脂膜 31a。反覆進行該操作，可獲得堆積有 3 層包含無機膜 41a、41b、41c 與有機樹脂膜 31a、31b、31c 之群組的積層膜。最後，在該積層膜上同樣地形成無機膜 41d，如此獲得由有機膜與無機膜之積層構造所構成的封閉膜 40。

無機膜之組成並非限於 SiON。膜之密度可藉由降低氧原子（O）之比率而提高，且可提高障壁性，但相反地則有產生著色的缺點。另一方面，膜之折射率可藉由提高氧原子（O）之比率而降低，且因在有機膜與無機膜之界面反射而引起的損失會變少，但相反地，膜之密度會變小，且障壁性會降低。

又，無機膜 41a、41b、41c、41d 之各自的組成或膜厚亦可在各層有所不同。藉此，例如可藉由事先提高與空氣相接之側的無機膜之透濕性，來更加延長壽命。在該情況下，藉由降低其他的無機膜之折射率，並進行將從 OLED 之發光層側入射的光取入更多於封閉膜 40 的作業，就可減少因形成於與大氣相接之高折射率的無機膜與空氣膜之間的較大之折射率差而引起的反射損失。更且，無機膜之層數也非被限定於 4 層。

同樣地，有機樹脂膜 31a、31b、31c 之組成也沒有必要在所有的層為相同。例如，藉由在更接近發光層側之膜

設定高濃度之光散射用之粒子（第 1 粒子），且在更接近空氣側之層設定高濃度之吸濕用之粒子（第 2 粒子），就不損散射功能，而可提高吸濕性。更且，有機樹脂膜之層數也非被限定於 3 層。

又，在本實施形態 2 中，雖然是在基板 10 上最初形成無機膜 41a，但是亦可最初形成有機樹脂膜 31a。在最初形成無機膜的情況，會有如下優點：在形成有機樹脂膜時，無機膜可起作為對基底之障壁膜的作用。

（實施形態 3）

第 5 圖係顯示使用前述實施形態 2 之封閉膜 40 的頂部發射型 OLED 之構成的剖面示意圖。如第 5 圖所示，頂部發射型 OLED，係成為在基板 10 上依序積層反射電極 11、包含有機發光層有機分子層 12、透明電極 13、封閉膜 40 的構成。構成陰極的反射電極 11，係由如銀（Ag）或 Al（鋁）之將光予以反射的金屬所構成，而構成陽極的透明電極 13，係由 ITO 或 IZO 等所構成。

上述 OLED 之形成順序，係按照專利文獻 4（日本特開 2010-067464 號公報）中記載於第 2 實施形態的方法而進行。又，構成 OLED 的各層，係為了要防止損傷，而在真空裝置內成膜。其次，在透明電極 13 上形成封閉膜 40。惟，在前述實施形態 2 中，雖然是在玻璃基板上形成封閉膜 40，但是在本實施形態 3 中，係在透明電極 13 上形成封閉膜 40。在該情況下，最初成膜於透明電極 13 上者

，較佳是無機膜，而非為有機膜。此是爲了可防止因形成有機膜時之液狀單體與硬化時所照射的 UV 光而引起對基底層（OLED）的損傷之故。

在 OLED 上形成封閉膜 40 的情況，由於透明電極 13 可發揮作為暫時封閉膜之功能，所以之後的有機膜之形成也可在大氣下俐落地進行。但是，爲了要防止該時大氣中的水分吸附於各膜之表面、或各膜進行吸濕，較期望是在乾燥惰性氣體下進行。又，即使在真空層與乾燥惰性氣體環境間進行搬運時，也較期望不暴露於大氣中而是移動於真空裝置之負載鎖定室與乾燥惰性氣體環境間。

以上，雖然已根據實施形態具體地說明由本發明人所開發完成的發明，但是在不脫離其要旨之範圍內可作各種變更自屬當然。

本發明之封閉膜，並非僅是當作 OLED 之封閉膜，亦可當作兼備有光取出功能、與水分或氧之封閉功能的功能性膜而在各種領域中利用。

（產業上之可利用性）

本發明係可利用於具備有 OLED 等所需之光取出功能與封閉功能的封閉膜。

【圖式簡單說明】

第 1 圖中的（a）係顯示折射率不同的物質界面中之光的反射及折射之樣態的示意圖；（b）係顯示光穿透二

個界面之情況的示意圖；（c）係顯示已穿透一個界面後的光在下一個界面接受全反射之樣態的示意圖。

第 2 圖係顯示在 OLED 之發光層內所發出的光是如何傳播於 OLED 內的示意圖。

第 3 圖係顯示作為本發明之實施形態 1 的封閉膜之剖面示意圖。

第 4 圖係顯示作為本發明之實施形態 2 的封閉膜之剖面示意圖。

第 5 圖係顯示使用本發明之封閉膜的頂部發射型 OLED 之構成的剖面示意圖。

【主要元件符號說明】

10：基板

11：反射電極

12：有機分子層

13：透明電極

14：透明玻璃層（封閉層）

15：空氣層

21：發光點

22 至 27：路徑

30：封閉膜

31、31a 至 31c：有機樹脂膜

32：第 1 粒子

33：第 2 粒子

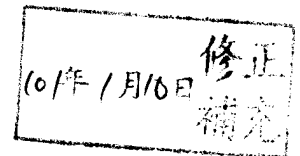
201217444

40 : 封 閉 膜

41 a 至 41 d : 無 機 膜

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：100125126

※申請日：100 年 07 月 15 日

※IPC 分類：

C08J 5/18 (2006.01)
 C08K 3/22 (2006.01)
 3/24 (2006.01)
 3/10 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 H05B 33/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

封閉膜及使用其之有機發光二極體

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可兼具有機發光二極體等所需之光取出功能與吸濕功能的封閉膜。

本發明之封閉膜(30)，係由可分散著光散射用之第1粒子(32)與吸濕用之第2粒子(33)的有機樹脂膜(31)所構成。第1粒子(32)，係具有比有機樹脂膜(31)還更大之折射率，且由能穿透可視光之物質(例如 ZrO_2 、 $BaTiO_2$ 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3)所構成，而第2粒子(33)，係具有與水化合之性質，且由能穿透可視光之物質(例如鹼土類金屬氧化物、鹼金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫酸鹽、金屬過氯酸鹽)所構成。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種封閉膜，係在有機膜中分散著第 1 及第 2 粒子的封閉膜，其特徵為：

前述第 1 粒子，係具有比前述有機膜還大之折射率，且由能穿透可視光之物質所構成，

前述第 2 粒子，係具有與水化合之性質，且由能穿透可視光之物質所構成。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述有機膜，係由藉由熱或光而硬化的樹脂所構成。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述有機膜，係由選自由環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、甲基丙烯酸系樹脂、矽氧系樹脂、乙烯系樹脂、胺基甲酸乙酯系樹脂、纖維素系樹脂所成的群組中之一種以上的物質所構成。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述第 1 粒子之平均粒徑為 200nm 至 $10\mu\text{m}$ 。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的封閉膜，其中，前述第 1 粒子之平均粒徑為 400nm 至 $2\mu\text{m}$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述有機膜中的前述第 1 粒子之濃度為 2 至 50wt%。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的封閉膜，其中，前述有機膜中的前述第 1 粒子之濃度為 10 至 25wt%。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述第 1 粒子之折射率為 1.8 至 2.8。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述第 1 粒子，係由選自由 ZrO_2 、 BaTiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 所成的群組中之一種以上的物質所構成。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述第 2 粒子，係由選自由鹼土類金屬氧化物、鹼金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫酸鹽、金屬過氯酸鹽所成的群組中之一種以上的物質所構成。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，前述第 2 粒子之平均粒徑為 200nm 至 $200\mu\text{m}$ 。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述的封閉膜，其中，該封閉膜係積層有前述有機膜、與能穿透可視光之無機膜。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的封閉膜，其中，前述無機膜之折射率為 1.5 至 2.2。

14. 如申請專利範圍第 12 項所述的封閉膜，其中，前述無機膜之密度為 2.2 至 3.3g/cm^3 。

15. 如申請專利範圍第 12 項所述的封閉膜，其中，前述無機膜，係由選自由 SiO_2 、 SiN 、 SiON 所成的群組中之一種以上的物質所構成。

16. 一種有機發光二極體，係具有：

基板；及

反射電極，其係形成於前述基板上；及

有機分子層，其係形成於前述反射電極上，且至少包含有機發光層；及

透明電極，其係形成於前述有機分子層上；以及

封閉膜，其係形成於前述透明電極上，

該有機發光二極體之特徵為：

前述封閉膜，係包含可分散著第 1 及第 2 粒子的單層之有機膜，其中，

前述第 1 粒子，係具有比前述有機膜還大之折射率，且由能穿透可視光之物質所構成，

前述第 2 粒子，係具有與水化合之性質，且由能穿透可視光之物質所構成。

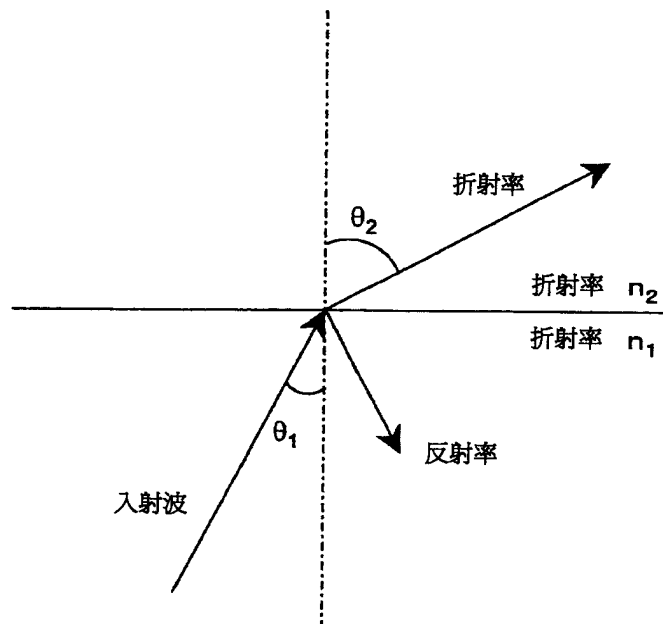
17. 如申請專利範圍第 16 項所述的有機發光二極體，其中，前述第 1 粒子，係由選自由 ZrO_2 、 BaTiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 所成的群組中之一種以上的物質所構成，

前述第 2 粒子，係由選自由鹼土類金屬氧化物、鹼金屬氧化物、金屬鹵化物、金屬硫酸鹽、金屬過氯酸鹽所成的群組中之一種以上的物質所構成。

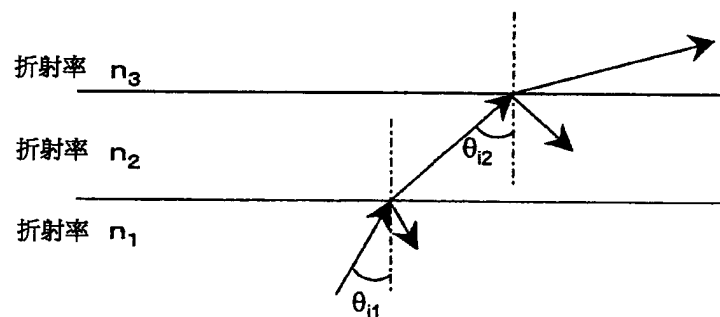
18. 如申請專利範圍第 16 項所述的有機發光二極體，其中，前述封閉膜，係具有前述有機膜、與能穿透可視光之無機膜的積層構造。

第1圖

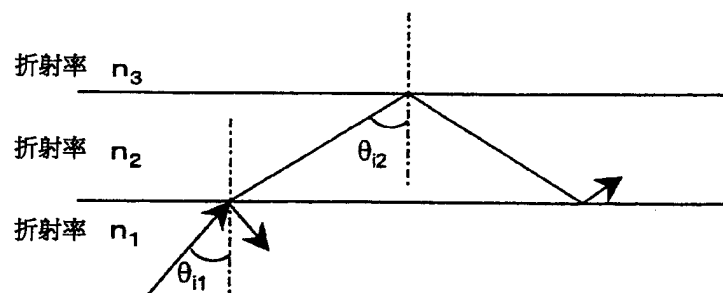
(a)



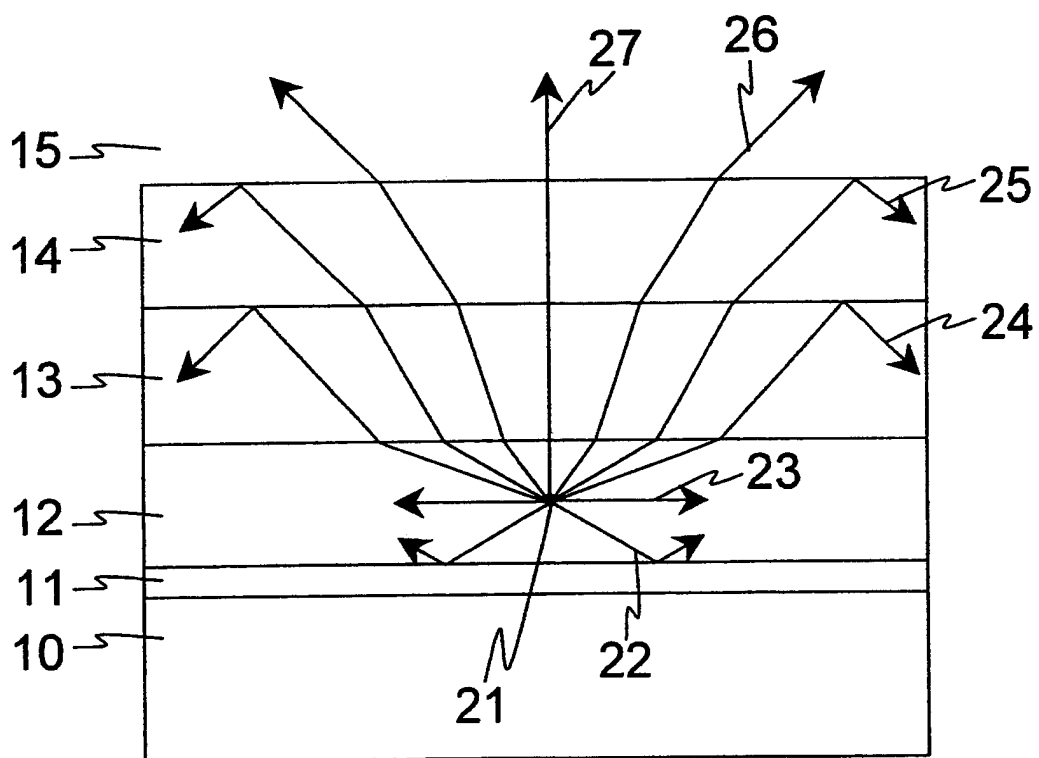
(b)



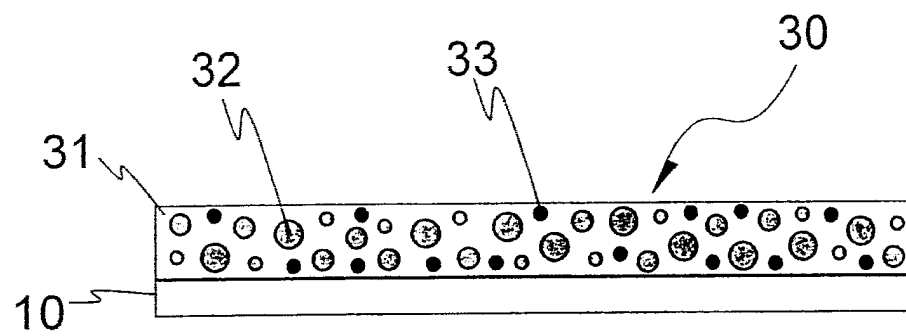
(c)



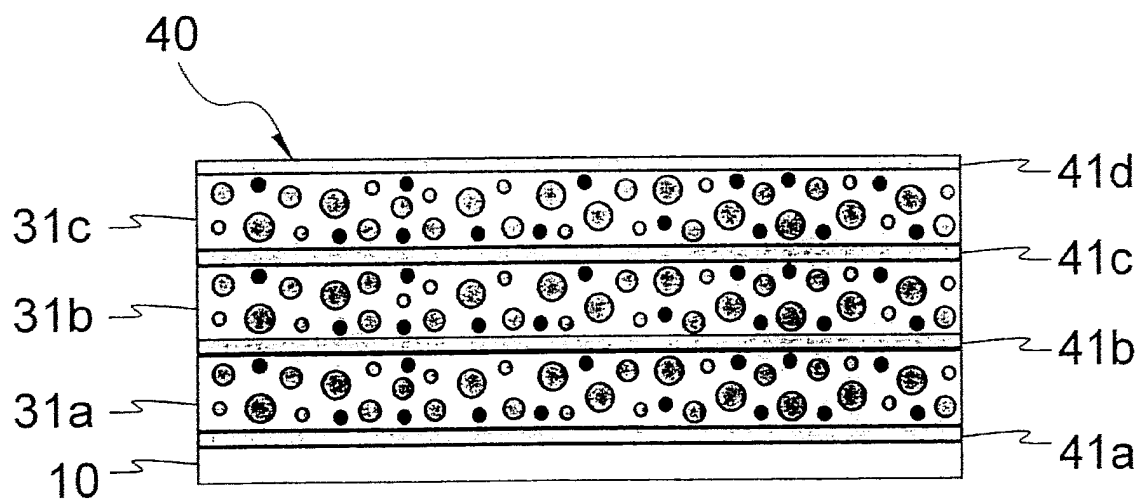
第2圖



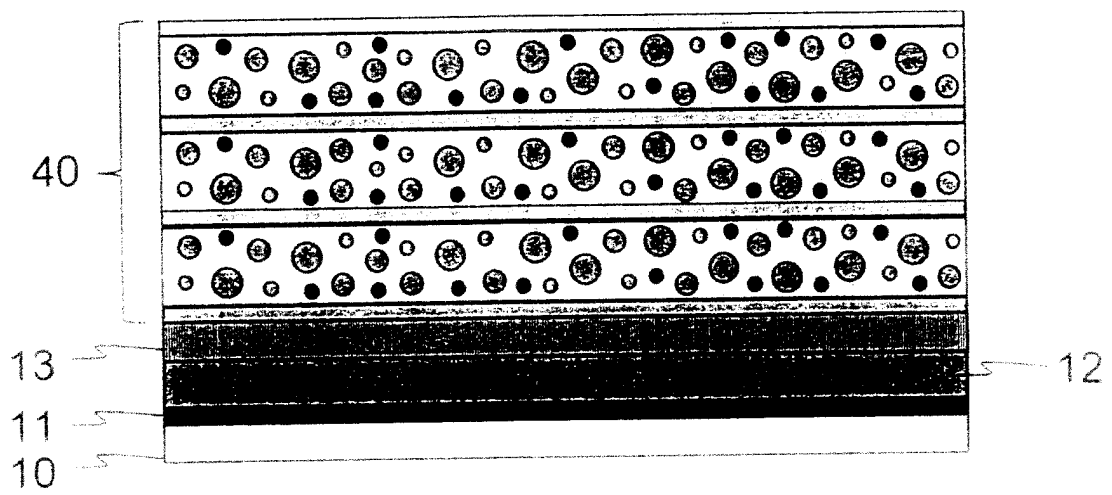
第3圖



第4圖



第5圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

10：基板

30：封閉膜

31：有機樹脂膜

32：第 1 粒子

33：第 2 粒子

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無