

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/014629 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065223
- (22) 国際出願日: 2011年7月1日(01.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-167847 2010年7月27日(27.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤森 正成 (FUJIMORI, Masaaki) [JP/JP]; 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 紺野 哲豊 (KONNO, Akitoyo) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 金子 浩規 (KANEKO, Hiroki) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立

製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 石原 慎吾 (ISHIHARA, Shingo) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).

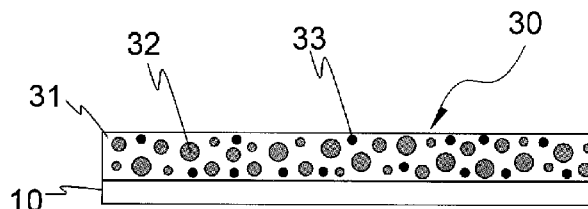
- (74) 代理人: 筒井 大和 (TSUTSUI, Yamato); 〒1600022 東京都新宿区新宿2丁目3番10号 新宿御苑ビル3階 筒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: SEALING FILM AND ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE USING SAME

(54) 発明の名称: 封止膜およびそれを用いた有機発光ダイオード

[図3]



(57) Abstract: A sealing film (30), which has both a light extraction function and a moisture absorption function that are necessary for organic light emitting diodes and the like, is composed of an organic resin film (31) wherein first particles (32) for light diffusion and second particles (33) for moisture absorption are dispersed. The first particles (32) are formed from a substance that has a higher refractive index than the organic resin film (31) and is capable of transmitting visible light (for example, ZrO₂, Ba-TiO₂, TiO₂, ZnO_x, Y₂O₃ or Al₂O₃), and the second particles (33) are formed from a substance that combines with water and is capable of transmitting visible light (for example, an alkaline earth metal oxide, an alkali metal oxide, a metal halide, a metal sulfate or a metal perchlorate).

(57) 要約:

[続葉有]



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

有機発光ダイオードなどに必要な光取出し機能と吸湿機能とを兼ね備えた封止膜 (30) は、光散乱のための第 1 の粒子 (32) と吸湿のための第 2 の粒子 (33) とが分散された有機樹脂膜 (31) からなる。第 1 の粒子 (32) は、有機樹脂膜 (31) よりも大きい屈折率を有し、かつ可視光を透過し得る物質 (例えば ZrO_2 、 $BaTiO_2$ 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3) からなり、第 2 の粒子 (33) は、水と化合する性質を有し、かつ可視光を透過し得る物質 (例えばアルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属硫酸塩、金属過塩素酸塩) からなる。

明 細 書

発明の名称：封止膜およびそれを用いた有機発光ダイオード

技術分野

[0001] 本発明は、封止膜に関し、特に、有機発光ダイオードなどに必要な光取り出し機能と封止機能とを備えた封止膜に適用して有効な技術に関するものである。

背景技術

[0002] 有機発光ダイオード(Organic Light-Emitting Diode：以下、OLEDと略称する)は、薄膜の有機分子層に電荷キャリア（電子および正孔）を注入し、有機分子層内で電荷キャリアを再結合させることによって電気を光に変換する素子である。

[0003] 薄膜の有機分子層には半導体、若しくは絶縁体を用いられ、分子の種類やそのエネルギーギャップに応じて発光エネルギーが変化する。そこで、分子を適宜選定することにより発光色を制御できるため、光の三原色を構成する赤・緑・青の発光を示す分子を用いればカラーの発光素子を構成できる。このような理由から、OLEDは、表示装置、照明装置を中心に応用を目指した研究・開発が世界中で活発に行われている。

[0004] OLEDの場合、有機分子層への電荷キャリアの注入は、陰極から電子が、陽極から正孔がそれぞれ注入されるが、注入効率を上げるために、陰極（カソード）と陽極（アノード）とで異なる材料が用いられる。典型的には、陽極材料として、例えば酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide：ITO)、酸化インジウム亜鉛(Indium Zinc Oxide：IZO)のような5 eV程度の大きな仕事関数を持つ透明金属酸化物導電体や、PEDOT：PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)：poly(styrenesulfonate))のような有機物導電体が用いられる。また、陰極材料としては、仕事関数の小さなアルカリ金属、アルカリ土類金属およびそれらの化合物からなる導電体が用いられる。

[0005] OLEDの有機分子層は発光を担う層であるが、通常は単層で用いられる

ことは少なく、発光層以外にもキャリアの種類に応じたキャリア輸送層、キャリアブロッキング層、キャリア発生層などが適宜用いられる。これらの層は、基本的には発光効率を向上させることが目的であり、多くの場合、有機物が用いられる。

[0006] このように、O L E Dは、発光に直接関わる部分の多くが有機物から構成される。一般に、これらの有機物は酸素や水分に対して不安定であることが知られている。同様に、陰極に用いられるアルカリ金属やアルカリ土類金属およびそれらの化合物も水分や酸素に対して不安定であることがよく知られている。水分や酸素と反応することにより、O L E Dを構成する有機分子はその機能を失活し、発光機能が失われる。また、陰極も水分や酸素と反応することにより異なる化合物に変化し、電荷キャリア注入電極としての機能を失う。

[0007] 例えば、非特許文献1にはO L E Dを大気中に放置した場合に発生する陰極の劣化に起因する発光の失活化についての記載がある。そこで、こうした影響を避けるため、通常、O L E D素子は水分や酸素の透過率が極めて低い材料で封止される。例えば非特許文献2には、有機物／無機物の積層構造で、透湿度が $10^{-7} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ という値の封止膜を実現し、この封止膜をO L E Dに適用した記載がある。

[0008] O L E Dから発せられる光は、発光層の有機分子内で電子と正孔とが再結合し、有機分子の周囲全方向に放出される。O L E Dは、キャリア輸送層などの有機層、電極、封止層などからなる多層構造であり、各層の各々が固有の屈折率を有するため、放出された光は各層の界面への入射角に応じて反射・屈折される。

[0009] 図1(a)は、屈折率が異なる物質の界面における光の反射・屈折の様子を模式的に示した図である。屈折率が n_1 の物質と n_2 の物質との界面を光が通過する場合、一般に、光は界面で直進せず、一部は反射し、残りは屈折して界面を透過する。

[0010] このとき、界面の法線に対する入射角 θ_1 と屈折角 θ_2 の間には $n_1 \sin \theta$

$n_1 = n_2 \sin \theta_c$ の関係が成り立つ。従って、 $n_1 > n_2$ の場合、 $\sin \theta_c = n_2 / n_1 = 1$ を満たす臨界角 θ_c よりも大きな入射角で入射する光は、界面で全反射される。

[0011] 図 1 (b) は、2つの界面を光が透過する場合を模式的に示した図である。2つの界面での光の入射角 θ_{i1} 、 θ_{i2} が全反射の生じる臨界角 θ_c よりも小さいため、光は屈折率が n_1 の層から n_3 の層へ透過する。

[0012] 図 1 (c) は、1つの界面を通過した光が次の界面で全反射を受ける様子を模式的に示した図である。屈折率が n_1 の層と n_2 の層との界面における入射角 θ_{i1} が臨界角 θ_c よりも小さいため、界面を透過した光が屈折率 n_2 の層と n_3 の層との界面で全反射されている。全反射された光は、散乱によって界面への入射角が変化しない限り、屈折率が n_1 の層および n_2 の層の内部に閉じ込められ、層内を伝搬して減衰する。

[0013] OLED を構成する各層の屈折率の典型的な値は、有機分子各層が 1.7 ~ 1.8、透明電極が 2.0 程度である。屈折率が 1.5 程度の一般的なガラスを封止材料に用いた場合、素子外部の空気層の屈折率が 1.0 であるため、発光層である有機分子層から空気層まで光が出てくるまでに複数の界面で反射・屈折を繰り返す。

[0014] この様子を模式的に表したものが図 2 である。図 2 の発光点 21 で発光した光は、発光点 21 を中心に全方位に放射されるが、そのうちの半分は基板 10 上の反射電極 11 で反射される。また、経路 23 で示される水平方向へ放出された光は、散乱されない限り、有機分子層 12 内を伝搬し、その端部で反射・透過・散乱されて減衰し、最終的には消滅する。また、図 2 の上方方向に放射された光（経路 24、25、26、27 で示される方向へ放出された光）および反射電極 11 の表面で反射された光（経路 22 で示される方向へ放出された光）は、有機分子層 12、透明電極 13、透明ガラス層（封止層）14 の各層の界面で反射・屈折し、一部は空気層 15 まで到達する。さらに、残りの光は、上記各層の界面で反射と屈折を繰り返して各層内に閉じ込められ、空気層 15 には出ずに OLED 内部で減衰・消滅するか、OLE

Dの端部で素子の横方向へ透過する。すなわち、OLED素子は、光を外部に取出す工夫を何もしない場合、発光した光の一部しか外部へ取出せないという問題が生ずる。例えば非特許文献3によれば、図2に示す構成の場合、発光した光の20%程度しか外部に取出せない。

[0015] 上記した問題を解決するために、OLEDを応用する場合は、発光した光を取出す工夫がなされる。例えば図2の透明ガラス層14と空気層15との界面や、透明電極13と透明ガラス層14との界面にマイクロレンズを密に配列し、界面での屈折方向を変えて光の取出し量を増やす方法、同じく界面にミクロな格子を作製し、回折により光の取出し量を増やす方法、フォトリソグラフィを界面に形成する方法、微粒子を分散させた膜で光の散乱を利用する方法などがある。非特許文献3ではそのような工夫の例について概説を行っている。

[0016] このように、OLEDを応用する場合には、水分や酸素によるデバイスの劣化を防ぐこと、および素子内部で損失し易い光を有効に外部に取出すこと、という課題が生ずる。

[0017] そこで、現状では、例えば特許文献1のように、上記各課題に対応した層を積層して各々の課題を解決することが行われている。また、特許文献2および特許文献3に開示されているように、バインダーやシーラントに金属酸化物粒子と吸湿物質を同時に分散させ、光散乱を利用した光取り出しと吸湿性を兼ねた膜を提供することも行われている。

[0018] 特許文献4には、ガラス基板上に第1反射電極、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層および第2透明電極を形成し、第2透明電極上に屈折率2.6、平均粒径150nmのチタニア粒子とシリカゾルからなる平均屈折率が1.4の光取出し層を形成することによって、発光層から発光した光を効率よく外部に取出すようにした有機発光素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0019] 特許文献1：特表2008-538155号公報

特許文献2：特開2006-286627号公報

特許文献3：特開2007-184279号公報

特許文献4：特開2010-067464号公報

非特許文献

[0020] 非特許文献1：表面科学誌、第25巻、第62項（2004年）

非特許文献2：プロシーディングスオブインターナショナルディスプレイワークショップ 2010年、第1593項（Proc. IDW '10、1593（2010）．）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] しかしながら、各課題に対応した層を積層して各々の課題を解決する特許文献1の方法は、プロセス数の増加、部材の増加など、製造コストの増加をもたらすという問題がある。また、封止膜に非特許文献2のような無機膜／有機膜の積層膜を用いた場合は、積層膜の各層における屈折率の不整合により、光取出しの面で大きな損失を生ずるという問題が生じる。

[0022] さらに、特許文献2、3で開示された方法では、必ずしもOLEDに関わる上記の課題全てを解決することはできない。すなわち、特許文献2、3で用いられているバインダー等に分散される金属酸化物粒子の大きさは、膜の透明性を保持するために、平均100nm以下に限定されている。ところが、こうした粒子をバインダー等に分散させて得た分散組成物の硬化膜は、OLEDから発せられる可視光の光に対して屈折作用しか及ぼさない。これは、可視光の波長に対して粒子の大きさが小さいため、粒子による散乱はほとんど無視できる程度しか生じず、粒子を混入したことによるバインダー等の平均屈折率が変化した効果しか光には感じられないからである。このため、光取り出し機能としては屈折率の大きな膜が付加されたことによる効果しか得られず、結果として、周辺物質との屈折率差が変化して光の閉じ込め量に変化をもたらすことが主要な効果となる。また、多くの場合、金属酸化物粒子の混合によりバインダー等の平均屈折率が上がり、周辺物質との屈折率差

が大きくなるため、光取り出しの観点からは、あまり多くの効果を期待できない。

[0023] 本発明の目的は、有機発光ダイオードなどに必要な光取出し機能と吸湿機能とを兼ね備えた封止膜を提供することにある。

[0024] 本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

課題を解決するための手段

[0025] 本発明の封止膜は、有機膜に第1の粒子を分散させ、第1の粒子の光散乱により光取出し機能を付与すると共に、上記有機膜に吸湿物質からなる第2の粒子を分散させることにより、水分や酸素の封止機能を付与したものである。

[0026] 本発明で用いる有機膜は、透明で、かつ下地の材料が持つ屈折率と同程度の屈折率を有するものがよい。これにより、下地を透過して封止膜との界面に到達した光を上記界面で反射・屈折させることなく有機膜内に取り込むことができる。

[0027] また、上記有機膜は、熱や光によって硬化する樹脂がよい。硬化時にOLEDにダメージを与えないため、熱硬化の場合は低温でできる限り短時間の硬化、具体的には80～100℃程度の温度で硬化できることが望ましい。光硬化の場合もOLEDの有機分子層にダメージを与えない必要がある。樹脂の光硬化にはUV光の利用が一般的であるが、短波長のUV光はダメージを与え易いので、長波長UV光での硬化が望ましい。

[0028] 光散乱を生じさせるために有機膜に混合する第1の粒子の大きさは、OLEDから発光する光を効率的に散乱する大きさである必要がある。このため、第1の粒子の平均粒径は、光の波長の数分の1から10倍程度であることが望ましい。具体的には、200nm～10μmであることが望ましく、400nm～2μmであることがより望ましい。

[0029] 第1の粒子の材質は、透明で、かつ屈折率が有機膜よりも大きければよい。一般的な有機樹脂の屈折率は高々1.3～1.7程度なので、1.8以上

であればよい。高屈折率の透明粒子は、金属酸化物が占めるため、1.8～2.8程度が現実的な値である。

[0030] 第1の粒子の形状は、球形若しくはそれに近い多面体が望ましい。但し、必ずしも立方体等のような規則正しい形状である必要はなく、全体として微粒子の特徴的な長さに大きな異方性がなければよく、表面に凹凸があっても構わない。

[0031] 有機膜中における第1の粒子の濃度は、有機膜に対する粒子の分散性にも依存するが、概ね2～50wt%が望ましく、5～30wt%が好適であり、10～25wt%がより好適である。

[0032] 封止膜の厚さは、分散している粒子の大きさと濃度、有機膜を構成する組成物の粘性にもよるが、1～200 μ m、より好適には1～50 μ m、さらに好適には1～10 μ m程度である。

[0033] これらの条件下で封止膜を成膜することにより、封止膜に入射し、界面で反射若しくは全反射して封止膜内に留まる光を効率よく外部へ取出すことができるようになる。

[0034] 吸湿のために上記有機膜に分散させる第2の粒子としては、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属硫酸塩、金属過塩素酸塩など、吸湿性を有する物質からなる粒子を用いる。この中でも取り扱い、コスト、吸湿能などの観点からアルカリ土類金属酸化物が好ましい。一般に、粉体は材料に依らず吸湿し易い性質を持つ。吸湿のために樹脂に混合する第2の粒子は、なるべく吸湿していないものが望ましい。このような点からも、CaOは無水物が容易に入手できるため、より好ましい。

[0035] 第2の粒子の径は、光の波長より小さすぎると光に対して樹脂の平均屈折率を変える効果をもたらすため、有機膜の選定時にそのことを考慮しない限り、光の波長に比べて小さすぎる粒径（具体的には粒径でおよそ200nm未満）の粒子は好ましくない。粒径が200nm未満の粒子は体積に対する表面積の割合が高く、同じ重量で比較した場合に大きな粒径のものに比べて吸湿の効率が低い利点はある。しかし、粒径が小さくなると分散のために

表面を有機分子で修飾するなどの処理が必要になるため、吸湿性の面でも好ましくない。一方、大きすぎる粒子（粒径で $200\mu\text{m}$ 以上）のものも、体積に対する表面積の割合が小さくなり吸湿効率が落ちる為、好ましくない。従って、第2の粒子の平均粒径は、 $200\text{nm}\sim 200\mu\text{m}$ 程度が好適である。さらに、吸湿のための第2の粒子も光散乱機能を有することを考えると、光散乱のために用いた第1の粒子と同程度の大きさを有することが光学機能を制御する上で好適である。

[0036] 例えば光散乱用の粒子（第1の粒子）に加え、有機樹脂の重量に対して $20\text{wt}\%$ の濃度で CaO の粒子（第2の粒子）を樹脂に分散させ、 $10\mu\text{m}$ の膜厚の封止膜を形成する場合を考える。樹脂の密度をおおよそ $\rho_{\text{P}}\sim 1\text{g}/\text{cm}^3$ として、 CaO の密度が $\rho_{\text{CaO}}\sim 3.35\text{g}/\text{cm}^3$ であるので、 CaO が完全に水分を吸収した場合、単位面積あたり $747.4\text{mg}/\text{m}^2$ （ 41.5mol ）を吸収できる。現実的に考え、分散させた粒子の $10\text{wt}\%$ 程度が吸湿に寄与したとすると、 $74.7\text{mg}/\text{m}^2$ の水分を吸収する。

[0037] 例えばプロシーディングスオブジインターナショナルソサイアティフォーオプティカルエンジニアリング、第4105巻、第75項（2001年）（Proc. SPIE 4105, 75 (2001).）には、OLEDデバイスに許される水蒸気透過率の試算がある。それによればOLEDデバイスには $<10^{-5}\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ の透湿度が要求される。この文献は、OLEDに用いられるカソード電極が失活する為に必要な水分量を基に試算している。従って、実際にはこの試算よりも厳しい基準が要求されると予想されることを考慮し、OLEDに要求される透湿度の基準を $10^{-6}\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ とする。

[0038] 上記第1および第2の粒子を分散させた有機膜と、例えば水蒸気透過率が $10^{-4}\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ の透湿性を示し、かつ可視光を透過し得る無機膜とを積層することにより、要求仕様をおおよそ2年満たすことができる積層型の封止膜を得ることができる。また、封止膜を厚膜化したり、分散させる粒子の濃度を高めたり、無機膜の透湿度をより低下させたりすることにより、さ

らに吸湿性を上げることができる。このように、封止膜を有機膜と無機膜との積層構造とすることにより、封止機能の高性能化・長寿命化と、光取り出し機能の付加とを同時、かつ容易に達成することができる。

[0039] 上記無機膜には微粒子を分散させることができないため、無機膜の組成を決定する際は、光取り出しを考慮した屈折率を選定する必要がある。本発明で用いる無機膜の好ましい屈折率は1.5～2.2程度であり、密度は2.2～3.3 g/cm³程度である。このような無機膜としては、例えばSiO₂、SiN、SiONなどを挙げることができる。これらの膜は、成膜方法や成膜条件によって膜密度が変化し、それに伴って屈折率が変化することが知られている。例えば特開2003-262750号公報には、SiON膜成膜時の窒素ガス供給量によって屈折率が変化することが開示されている。さらに、SiON膜はSiO₂からSiNまで膜の組成を広く変化させることができるため、屈折率の制御範囲も広げることができる。

発明の効果

[0040] 本願において開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば以下の通りである。

[0041] OLEDなどに必要な光取り出し機能と、水分や酸素の封止機能とを兼ね備えた封止膜を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1] (a) は、屈折率が異なる物質の界面における光の反射・屈折の様子を模式的に示した図、(b) は、2つの界面を光が透過する場合を模式的に示した図、(c) は、1つの界面を通過した光が次の界面で全反射を受ける様子を模式的に示した図である。

[図2] OLEDの発光層内で発光した光がOLED内をどのように伝搬していくかを模式的に示した図である。

[図3] 本発明の実施の形態1である封止膜を模式的に示す断面図である。

[図4] 本発明の実施の形態2である封止膜を模式的に示す断面図である。

[図5] 本発明の封止膜を用いたトップエミッション型OLEDの構成を模式的

に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0043] (実施の形態 1)

図 3 は、本発明の一実施の形態である、光取出し機能と封止機能とを備えた封止膜を模式的に示す断面図である。

[0044] 図 3 に示すように、基板 10 上には、光散乱のための第 1 の粒子 32 と吸湿のための第 2 の粒子 33 とが分散された有機樹脂膜 31 からなる封止膜 30 が形成されている。なお、第 1 の粒子 32 の粒径および第 2 の粒子 32 の粒径は、それぞれ分布を持つため、平均的な粒径を中心に粒径にばらつきがある。

[0045] 本実施の形態 1 では、有機樹脂膜 31 にエポキシ樹脂を用いた。まず、エポキシモノマーを光硬化させるため、エポキシモノマー 100 重量部に対して酸発生剤 5 重量部と光増感剤 1 重量部とを混合し、組成物を得た。

[0046] 上記エポキシモノマーには、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (3, 4-Epoxy cyclohexyl methyl 3, 4-epoxycyclohexanecarboxylate)、酸発生剤には、ジフェニルイオドニウムヘキサフルオロフォスフェート (Diphenyliodonium hexafluorophosphate)、光増感剤には、9, 10-ジブトキシアントラセン (9, 10-dibutoxyanthracene) をそれぞれ用いた。そこに第 1 の粒子 32 を 25 wt % 混合し、回転攪拌、超音波処理により粒子を分散させた。

[0047] 第 1 の粒子 32 には ZrO_2 (平均粒径 $0.57\ \mu m$ 、 $1\ \mu m$ 、および $2\ \mu m$)、 $BaTiO_2$ (平均粒径 $400\ nm$ 、および $1\ \mu m$)、 TiO_2 (平均粒径 $2\ \mu m$) をそれぞれ用いた。なお、第 1 の粒子 32 の表面処理は何も行っていない。さらに、第 2 の粒子 33 として、無水 CaO 粒子 (平均粒径 $3\ \mu m$) をモノマー組成物の重量に対して 10 wt % 混合し、同様に分散させた。上記の操作は、吸湿を避けるために乾燥窒素雰囲気下で行った。

[0048] 得られた混合物をスピンコーター (回転数 $5000\ rpm$) によりガラス製の基板 10 上に成膜後、UV-LED ランプを用いて膜を硬化させた。U

V-L E Dランプは、中心波長375nm、出力12mW/cm²のものを
 い、60秒間照射した。これらの操作も窒素雰囲気下で行った。このよう
 にして膜厚が約10μmの封止膜30を得た。次に、この封止膜30をガラス
 基板上に形成されたボトムエミッション型O L E D素子のガラス基板側に、
 屈折率調整液を介して取り付けた。ガラス基板に封止膜30を取り付けた場
 合と取り付けなかった場合のO L E Dから放出される光の量を、積分球を用
 いて評価したところ、取り付けなかった場合に対する取り付けた場合の光量
 の比は、表1のようになった。

[0049] [表1]

表 1

	平均粒径	輝度比
Z r O ₂	570nm	1.72
	1μm	1.82
	2μm	1.84
B a T i O ₂	400nm	1.73
	1μm	1.66
T i O ₂	2μm	1.58

[0050] 本実施の形態1では、樹脂（有機樹脂膜31）に光硬化型の脂環式エポキ
 シ樹脂を用いたが、それに限るものではない。短時間のUV光照射により、
 O L E Dにダメージを与えずに光硬化する樹脂や、100℃程度の温度で熱
 硬化する樹脂であって、透過率が90%以上の透明樹脂であればよい。この
 ような樹脂としては、例えばエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル
 系樹脂、シリコーン系樹脂等が挙げられる。エポキシ系樹脂は、比較的光照
 射に対してダメージを受けにくく、光照射による脱ガスが少ないこと、熱硬
 化まで含めると硬化方法や硬化条件の選択肢が広がること、等の利点がある
 。アクリル系樹脂およびメタクリル系樹脂は、透過率が高く、硬化の選択肢
 がきわめて多いことなどの利点がある。シリコーン系樹脂は、透明性が極め

て高く、かつ光照射に対して極めて安定である利点がある。この他にもビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、セルロース系樹脂などの選択肢がある。

[0051] 光散乱のための粒子（第1の粒子32）も本実施の形態1で取り上げた3種類に限るものではない。透明で安定、かつ屈折率が樹脂より大きければよい。このような粒子としては、例えば ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 などが挙げられる。粒子の大きさについても上記で挙げたものに限定されるものではない。平均粒径が $200\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の大きさで、下記濃度範囲であれば、概ね光取り出し量を少なくとも1.3倍程度まで増やすことができた。 $400\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であれば少なくとも1.5倍程度まで増やすことができた。粒子の濃度についても上記に限定されるものではない。粒子の濃度が樹脂の重量に対して $2\text{ wt}\% \sim 50\text{ wt}\%$ であれば、1.3倍以上の光取り出し量を得ることができた。さらに、 $5 \sim 30\text{ wt}\%$ であれば概ね1.4倍、 $10 \sim 25\text{ wt}\%$ であれば概ね1.5倍以上の光取り出し量の増加が可能であった。粒子種、平均粒径共に単一のものに限られるわけではなく、複数種のものが混合されていてもよい。

[0052] また、吸湿のための粒子（第2の粒子33）も上記したものに限定されるわけではない。 CaO 以外のアルカリ土類金属酸化物（例えば MgO 、 SrO 、 BaO ）、アルカリ金属酸化物（例えば Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ）、金属ハロゲン化物（例えば $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 YCl_2 、 $CuCl$ 、 CsF 、 TaF_2 ）、金属硫化物（例えば Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ ）など、他の吸湿性を有する物質であってもよい。粒径に関しても、本実施の形態1では平均粒径が $3\text{ }\mu\text{ m}$ の物を用いたが、光の波長の数分の1から10倍程度の大きさの粒子を使っても問題はない。粒径が少なくともこの範囲内にあるか、この範囲内に分布していればよい。さらに、こうした粒子を、粒子の種類、粒径について複数種含んでいてもよい。

[0053] 封止膜30の形成方法に関しても、本実施の形態1ではスピンコーターを使用した、それに限定されるものではない。

[0054] （実施の形態2）

本実施の形態2の封止膜は、光取り出し機能および封止機能を付与した有機膜と無機膜との積層膜によって構成される。図4は、この構成を模式的に示す断面図である。

[0055] まず、ガラス製の基板10上にスパッタリング法でSiONからなる無機膜41aを成膜する。成膜時のガス流量を調節し、膜中の酸素原子(O)と窒素原子(N)との比率(O:N)が概ね7:3となるように成膜した。このときの膜密度は 3 g/cm^2 、屈折率は1.8であった。膜厚はおおよそ100nmとした。

[0056] 次に、無機膜41a上に前記実施の形態1と同様にして、光散乱用の粒子(第1の粒子)と吸湿用の粒子(第2の粒子)とを分散させた有機樹脂膜31aを成膜した。この操作を繰り返し、無機膜41a、41b、41cと有機樹脂膜31a、31b、31cとからなる組が3層積み重なった積層膜を得る。最後に、この積層膜上に無機膜41dを同様にして成膜し、有機膜と無機膜の積層構造からなる封止膜40を得た。

[0057] 無機膜の組成はSiONに限るわけではない。酸素原子(O)の比率を下げることで膜の密度が上がり、バリア性が上がる反面、着色が生じる欠点を有する。一方、酸素原子(O)の比率を上げることで膜の屈折率が下がり、有機膜と無機膜との界面で反射によるロスが少なくなる反面、膜の密度が小さくなり、バリア性が低下する。

[0058] また、無機膜41a、41b、41c、41dのそれぞれの組成や膜厚は各層で異なってもよい。これにより、例えば空気に接する側の無機膜の透湿性を上げておくことにより、より寿命を長くすることが可能である。この場合、他の無機膜の屈折率を低くして、OLEDの発光層側から入射する光を封止膜40により多く取り込む工夫をしておくことにより、大気と接する高屈折率の無機膜と空気層との間に形成される大きな屈折率差による反射のロスを少なくすることができる。さらに、無機膜の層数も4層に限定されるわけではない。

[0059] 同様に、有機樹脂膜31a、31b、31cの組成も全ての層で同一であ

る必要はない。例えば、より発光層側に近い膜に光散乱のための粒子（第1の粒子）を高濃度に設定し、より空気側に近い層では吸湿のための粒子（第2の粒子）を高濃度に設定することにより、散乱機能を損ねることなく、吸湿性を高めることができる。さらに、有機樹脂膜の層数も3層に限定されるわけではない。

[0060] また、本実施の形態2では、基板10上に最初に無機膜41aを形成したが、最初に有機樹脂膜31aを形成してもよい。無機膜を最初に形成した場合は、有機樹脂膜の形成に際し、無機膜が下地へのバリア膜として働くという利点がある。

[0061] （実施の形態3）

図5は、前記実施の形態2の封止膜40を用いたトップエミッション型OLEDの構成を模式的に示す断面図である。図5に示すように、トップエミッション型OLEDは、基板10上に反射電極11、有機発光層を含む有機分子層12、透明電極13、封止膜40をこの順に積層した構成になっている。カソードを構成する反射電極11は、銀（Ag）やAl（アルミニウム）のような光を反射する金属からなり、アノードを構成する透明電極13は、ITOやIZOなどからなる。

[0062] 上記OLEDの形成手順は、特許文献4（特開2010-067464号公報）中、第2の実施形態に記載の方法に従った。また、OLEDを構成する各層は、ダメージを防ぐために、真空装置内で成膜した。次に、透明電極13上に封止膜40を形成する。但し、前記実施の形態2では、ガラス基板上に封止膜40を形成したが、本実施の形態3では、透明電極13上に封止膜40を形成する。この場合、透明電極13上に最初に成膜するのは、有機膜ではなく、無機膜であることが望ましい。これは、有機膜を成膜する際の液状モノマーと硬化の際に照射するUV光による下地層（OLED）へのダメージを防ぐことができるためである。

[0063] OLED上に封止膜40を形成する場合は、透明電極13が仮封止膜として機能するので、その後の有機膜の形成は大気下で手早く行うことも可能で

ある。しかし、その際に大気中の水分が各膜の表面に吸着したり、各膜が吸湿したりすることを防ぐため、乾燥不活性ガス下で行うことが望ましい。また、真空層と乾燥不活性ガス環境間の搬送時にも、大気に晒さずに真空装置のロードロック室と乾燥不活性ガス環境間を移動することが望ましい。

[0064] 以上、本発明者によってなされた発明を実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

[0065] 本発明の封止膜は、O L E Dの封止膜だけでなく、光取出し機能と、水分や酸素の封止機能とを兼ね備えた機能性膜として各種分野で利用することができる。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明は、O L E Dなどに必要な光取出し機能と封止機能とを備えた封止膜に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機膜中に第1および第2の粒子を分散させた封止膜であって、
前記第1の粒子は、前記有機膜よりも大きい屈折率を有し、かつ可視光を透過し得る物質からなり、
前記第2の粒子は、水と化合する性質を有し、かつ可視光を透過し得る物質からなることを特徴とする封止膜。
- [請求項2] 前記有機膜は、熱または光によって硬化する樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の封止膜。
- [請求項3] 前記有機膜は、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、セルロース系樹脂からなる群より選択された一種類以上の物質からなることを特徴とする請求項1記載の封止膜。
- [請求項4] 前記第1の粒子の平均粒径は、 $200\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とする請求項1記載の封止膜。
- [請求項5] 前記第1の粒子の平均粒径は、 $400\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とする請求項4記載の封止膜。
- [請求項6] 前記有機膜中における前記第1の粒子の濃度は、 $2 \sim 50\text{ wt}\%$ であることを特徴とする請求項1記載の封止膜。
- [請求項7] 前記有機膜中における前記第1の粒子の濃度は、 $10 \sim 25\text{ wt}\%$ であることを特徴とする請求項6記載の封止膜。
- [請求項8] 前記第1の粒子の屈折率は、 $1.8 \sim 2.8$ であることを特徴とする請求項1記載の封止膜。
- [請求項9] 前記第1の粒子は、 ZrO_2 、 BaTiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 からなる群より選択された一種類以上の物質からなることを特徴とする請求項1記載の封止膜。
- [請求項10] 前記第2の粒子は、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属硫酸塩、金属過塩素酸塩からなる群より選択された一種類以上の物質からなることを特徴とする請求項1記載の

封止膜。

[請求項11] 前記第2の粒子の平均粒径は、 $200\text{ nm} \sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ であることを特徴とする請求項1記載の封止膜。

[請求項12] 前記有機膜と、可視光を透過し得る無機膜とが積層されたことを特徴とする請求項1記載の封止膜。

[請求項13] 前記無機膜の屈折率は、 $1.5 \sim 2.2$ であることを特徴とする請求項12記載の封止膜。

[請求項14] 前記無機膜の密度は、 $2.2 \sim 3.3\text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項12記載の封止膜。

[請求項15] 前記無機膜は、 SiO_2 、 SiN 、 SiON からなる群より選択された一種以上のも物質からなることを特徴とする請求項12記載の封止膜。

[請求項16] 基板と、
前記基板上に形成された反射電極と、
前記反射電極上に形成され、少なくとも有機発光層を含む有機分子層と、
前記有機分子層上に形成された透明電極と、
前記透明電極上に形成された封止膜と、
を有する有機発光ダイオードであって、
前記封止膜は、
第1および第2の粒子を分散させた単層の有機膜を含み、
前記第1の粒子は、前記有機膜よりも大きい屈折率を有し、かつ可視光を透過し得る物質からなり、
前記第2の粒子は、水と化合する性質を有し、かつ可視光を透過し得る物質からなることを特徴とする有機発光ダイオード。

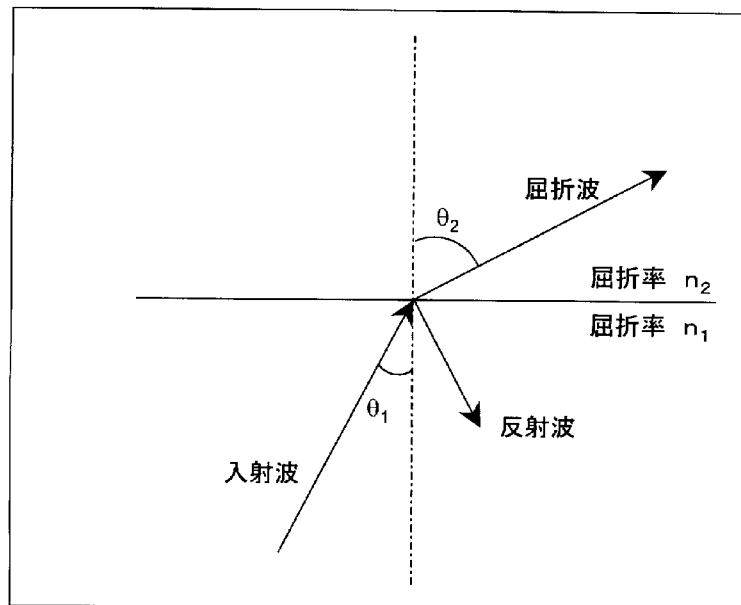
[請求項17] 前記第1の粒子は、 ZrO_2 、 BaTiO_2 、 TiO_2 、 ZnO_x 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 からなる群より選択された一種以上の物質からなり、

前記第2の粒子は、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属酸化物、金属ハロゲン化物、金属硫酸塩、金属過塩素酸塩からなる群より選択された一種以上の物質からなることを特徴とする請求項16記載の有機発光ダイオード。

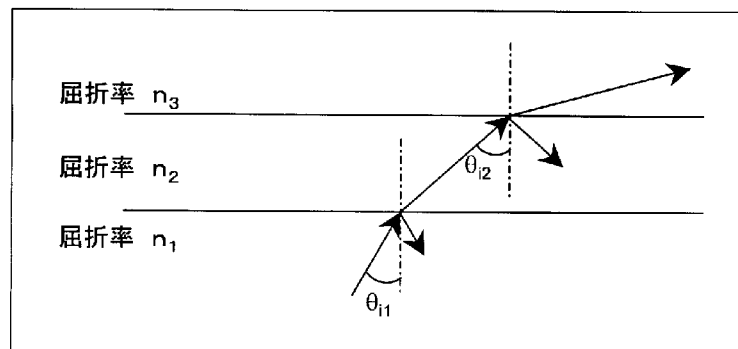
[請求項18] 前記封止膜は、前記有機膜と、可視光を透過し得る無機膜との積層構造を有することを特徴とする請求項16記載の有機発光ダイオード。

図 1

(a)



(b)



(c)

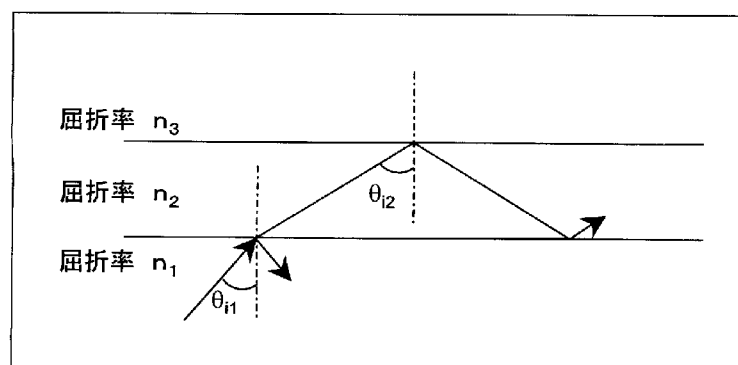


図 2

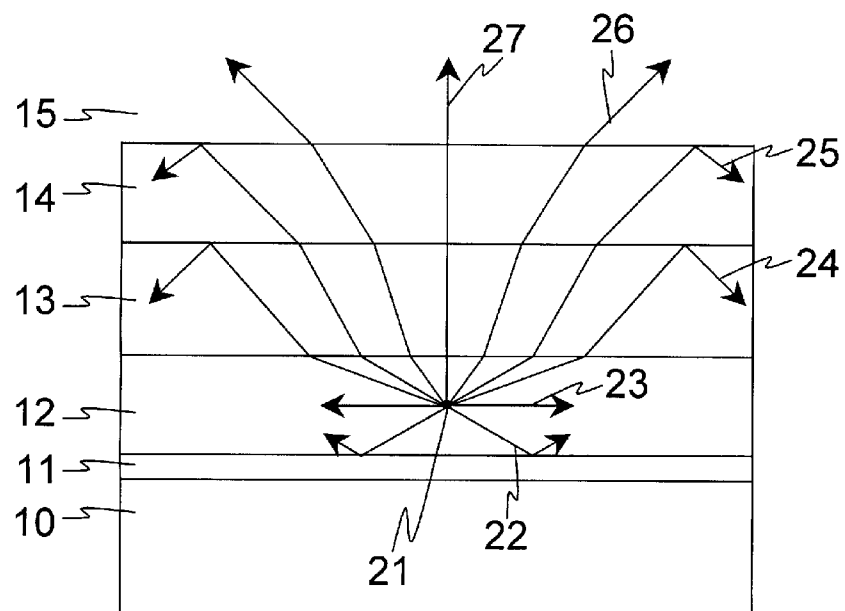
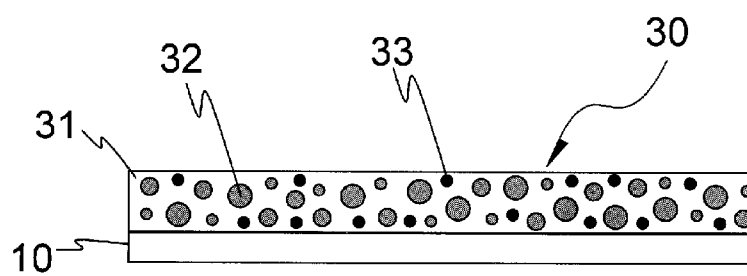
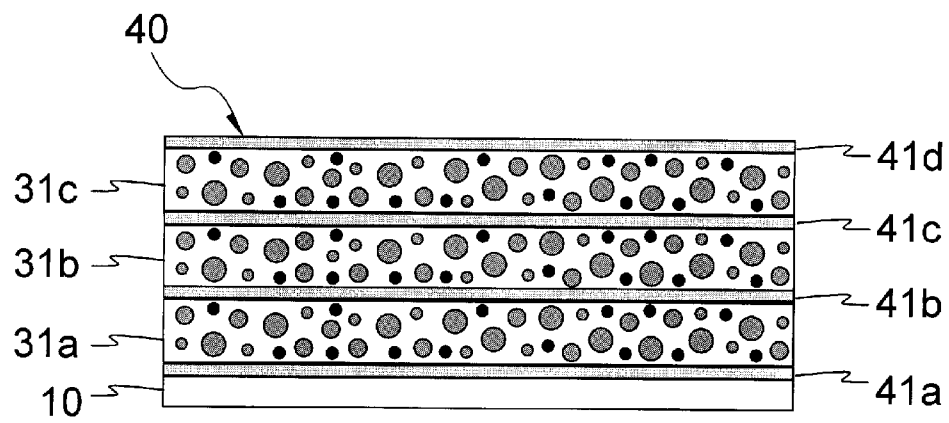
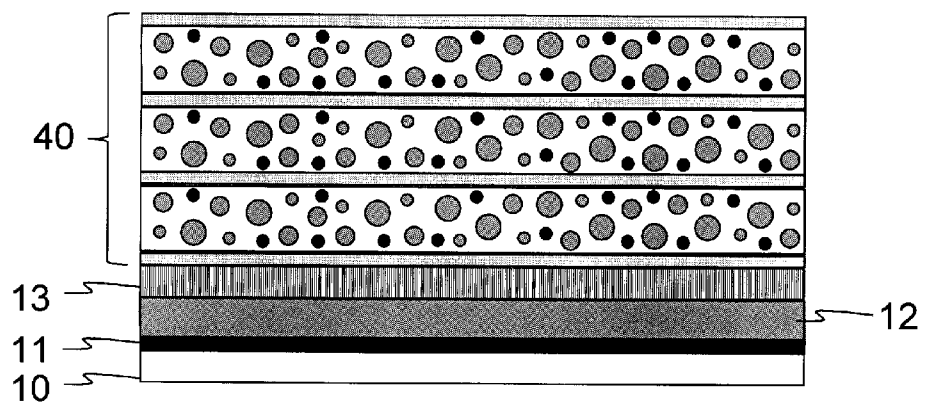


図 3



 4 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/04 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/04, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/150424 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 11 December 2008 (11.12.2008), description, page 12, line 13 to page 13, line 6; page 17, lines 3 to 13; page 19, lines 3 to 15 & JP 2010-529598 A & US 2008/0297029 A1 & EP 2150996 A & CN 101711439 A	1, 4-11, 16, 17 2, 3, 12-15, 18
Y	JP 2009-070816 A (Fujifilm Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraphs [0031] to [0036] & US 2009/0051276 A1	2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 September, 2011 (21.09.11)

Date of mailing of the international search report
04 October, 2011 (04.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-188708 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), paragraphs [0070], [0091] (Family: none)	12-15, 18
A	JP 2009-123690 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraphs [0022] to [0091] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/04, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2008/150424 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 2008.12.11, 明細書 第12頁13行-13頁6行, 第17頁3-13行, 第19頁3-15行 & JP 2010-529598 A & US 2008/0297029 A1 & EP 2150996 A & CN 101711439 A	1, 4-11, 16, 17 2, 3, 12-15, 18
Y	JP 2009-070816 A (富士フイルム株式会社) 2009.04.02, 【0031】 - 【0036】 & US 2009/0051276 A1	2, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西岡 貴央

2 0

4 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-188708 A (大日本印刷株式会社) 2007. 07. 26, 【0070】 , 【0091】 (ファミリーなし)	12-15, 18
A	JP 2009-123690 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 06. 04, 【0022】 - 【0091】 (ファミリーなし)	1-18