



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102077686 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 200980125910. X

H01L 51/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 29

H05B 33/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/061862 2009. 06. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02011/001492 JA 2011. 01. 06

(71) 申请人 富士电机控股株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 安达和哉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 刘多益 王颖

(51) Int. Cl.

H05B 33/04 (2006. 01)

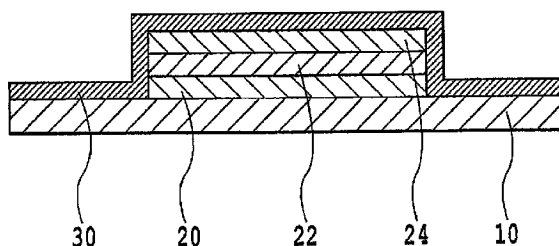
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于有机 EL 元件的密封膜，有机 EL 元件以及有机 EL 显示器

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种用于有机 EL 元件的密封膜，该密封膜由于不存在针孔而具有极佳的耐湿性。本发明的密封膜是用于有机 EL 元件的密封膜，该密封膜具有至少由三层构成的层状结构，其中氮化硅膜和氧氮化硅膜交替层叠，该密封膜的特征是从有机 EL 元件侧数起的奇数层是膜厚度 (T1) 等于或大于 200 纳米的氮化硅膜，从有机 EL 元件侧数起的偶数层是膜厚度 (T2) 等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米的氧氮化硅膜。



1. 一种用于有机 EL 元件的密封膜,所述密封膜具有至少由三层构成的层状结构,其中氮化硅膜和氧氮化硅膜交替层叠,所述密封膜的特征在于:

从有机 EL 元件侧数起的奇数层是膜厚度 T1 等于或大于 200 纳米的氮化硅膜,

从有机 EL 元件侧数起的偶数层是膜厚度 T2 等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米的氧氮化硅膜,以及

最上层是氮化硅膜。

2. 一种有机 EL 元件,所述元件依次包括支撑基材、下电极、有机 EL 层、上电极和密封膜,所述元件的特征在于:

所述密封膜具有至少由三层构成的层状结构,其中氮化硅膜和氧氮化硅膜交替层叠,

所述密封膜的与所述上电极接触的最下层以及从所述最下层数起的奇数层是膜厚度 T1 等于或大于 200 纳米的氮化硅膜,

从所述密封膜的最下层数起的偶数层是膜厚度 T2 等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米的氧氮化硅膜,以及

所述密封膜的最上层是氮化硅膜。

3. 一种有机 EL 显示器,其包含如权利要求 2 所述的有机 EL 元件和色转换层。

用于有机 EL 元件的密封膜,有机 EL 元件以及有机 EL 显示器

技术领域

[0001] 本发明主要涉及用于有机 EL 元件的密封膜。本发明还涉及包含这种密封膜的有机 EL 元件,以及使用这种有机 EL 元件的有机 EL 显示器。

背景技术

[0002] 通常通过将有机 EL 元件与密封基材粘合在一起形成有机 EL 显示器。尤其是从有机 EL 元件的上部提取光的顶部发射型有机 EL 显示器是通过粘合到作为密封基材的具有红 (R)、绿 (G) 和蓝 (B) 滤色器的基材上而形成的。色转换方法是已知的一种获得能发射 R、G 和 B 多色光的有机 EL 显示器的方法。色转换方法是具有以下特征的一种方法:从有机 EL 元件发射的光被排列在有机 EL 元件上部的色转换膜吸收,通过色转换膜转换的光通过滤色器,重新产生所需的颜色。

[0003] 有机 EL 元件大致具有以下结构:依次在基材上形成下电极、有机 EL 层和上电极。为了形成多个能独立驱动的发射部分,用隔离壁隔离每个下电极像素,可以进行有源矩阵驱动,将像素的下电极与转换元件连接。有机 EL 层包括至少一个发射层,如果需要,该结构还可包括空穴注入层、电子传输层和其它层。

[0004] 有机 EL 层对氧和水极为敏感,当外部空气或水侵入面板内部并到达有机 EL 层时,发生发射缺陷点的生长,称为暗区或暗点。因此,形成包含无机氧化物、无机氮化物或无机氧氮化物 (SiO_2 、 SiON 、 SiN 和类似材料) 的密封膜,以覆盖上电极和下方的结构。在密封膜的形成中,常常使用等离子体 CVD 膜沉积法。在等离子体 CVD 膜沉积法中,将甲硅烷、乙硅烷、氨、一氧化二氮、氢气、氮气等的气体混合物引入真空室中,在该真空室中已经放置了用于膜沉积的基材,然后引入等离子体放电,将氮化硅 (SiN_x)、氧氮化硅 (SiON)、氧化硅 (SiO_x) 或其它膜沉积在所述用于膜沉积的基材上。

[0005] 当例如由 SiN_x 单层形成密封膜时,需要形成膜厚度为数微米的密封膜,以提供充分阻挡外部空气和水的作用。因此,由于需要膜沉积引导期以及更长的等离子体放电时间,基材温度上升的影响,所以担心有机 EL 层可能被破坏。

[0006] 此外,已经知道由于 SiN_x 具有较大的残余应力,所以如果形成膜厚度为数微米的 SiN_x 膜,则可能出现裂缝。因此,在专利参考文献 1 中,提议形成多层结构的密封膜,其中 SiN_x 和作为应力消除层的 SiON 被层叠,这样 SiN_x 膜的残余应力被消除,阻止了裂缝产生(参见专利参考文献 1)。在该文献中描述到用作应力消除层的 SiON 膜的膜厚度必须是 SiN_x 膜的 2-10 倍。但是,在专利参考文献 1 中,没有揭示该多层结构抑制针孔的效果,而针孔是降低密封性能的一个因素。

[0007] 此外,专利参考文献 2 揭示了用作显示器密封膜的层状结构,该结构包括第一层 SiN_x 和第二层 SiO_x 、 SiON 或类似材料(专利参考文献 2)。在该文献中描述到还可以设置第三层 SiN_x 。在专利参考文献 2 中,描述到第二层 SiO_x 、 SiON 或类似材料可以有效密封第一层 SiN_x 中的针孔,但是该文献没有认识到随着第二层 (SiON 或类似材料) 的膜厚度增

加,针孔增多,密封膜的性质下降。

[0008] 专利参考文献 1 :日本专利申请特开第 2006-164543 号

[0009] 专利参考文献 2 :PCT 申请第 2005-512299 号的日本译文

[0010] 在有机 EL 元件中,有源矩阵驱动的有机 EL 元件具有转换元件(包括 TFT 或类似元件)以及这类元件的配线,像素被隔离壁包围以隔离下电极,这样上表面是具有多个凹陷和凸起的形状。具有多个凹陷和凸起的上表面是导致在该表面上形成的密封膜中出现针孔的因素之一。例如,在由 SiNx 单层膜形成密封膜的情况中,即使膜的厚度增加到数微米,仍然难以完全抑制出现的针孔。此外,这种很厚的密封膜的形成还带来以下问题:由于 CVD 方法中的等离子体放电导致有机 EL 元件损坏。

发明内容

[0011] 用于本发明第一实施方式的有机 EL 元件的密封膜具有至少由三层构成的层状结构,其中氮化硅膜和氧氮化硅膜交替层叠,该结构的特征是从有机 EL 元件侧数起的奇数层是膜厚度 T1 等于或大于 200 纳米的氮化硅膜,从有机 EL 元件侧数起的偶数层是膜厚度 T2 等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米的氧氮化硅膜,最上层是氮化硅膜。

[0012] 用于本发明第二实施方式的有机 EL 元件依次包括支撑基材、下电极、有机 EL 层、上电极和密封膜,该元件的特征在于,所述密封膜具有至少由三层构成的层状结构,其中氮化硅膜和氧氮化硅膜交替层叠,所述密封膜的与上电极接触的最下层以及从最下层数起的奇数层是膜厚度 T1 等于或大于 200 纳米的氮化硅膜,从密封膜的最下层数起的偶数层是膜厚度 T2 等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米的氧氮化硅膜,密封膜的最上层是氮化硅膜。

[0013] 本发明的第三实施方式的有机 EL 显示器的特征是包括第二实施方式的有机 EL 元件和色转换层。

[0014] 本发明的密封膜由于不存在针孔而具有极佳的耐湿性。此外,本发明的有机 EL 元件因为使用了具有上述极佳耐湿性的密封膜而能长期保持极佳的发光效率。此外,本发明的密封膜对可见光具有高透光率,所以本发明的有机 EL 元件特别适合用作顶部发射型有机 EL 元件。

[0015] 附图简要说明

[0016] 图 1 是本发明有机 EL 元件的一个构造例子的截面图;

[0017] 图 2 是本发明有机 EL 显示器的一个构造例子的截面图;

[0018] 图 3 显示实施例 1 的密封膜的评价结果;

[0019] 图 4 显示实施例 2 的密封膜的评价结果;

[0020] 图 5 显示实施例 3 的密封膜的评价结果。

[0021] 附图标记的说明

[0022] 10 支撑基材

[0023] 20 下电极

[0024] 22 有机 EL 层

[0025] 24 上电极

[0026] 30 密封膜

[0027] 40 密封基材

[0028] 42 色转换层

[0029] 50 粘合剂层

[0030] 本发明最佳实施方式

[0031] 用于本发明第一实施方式的有机 EL 元件的密封膜具有至少由三层构成的层状结构,其中氮化硅膜和氧氮化硅膜交替层叠,该结构的特征是,从有机 EL 元件侧数起的奇数层是膜厚度 T1 等于或大于 200 纳米的氮化硅膜,从有机 EL 元件侧数起的偶数层是膜厚度 T2 等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米的氧氮化硅膜。

[0032] 作为基座的有机 EL 元件表面中存在台阶、凸起和类似结构,由此产生在密封膜中生长的针孔,这些针孔从有机 EL 元件表面向上贯穿到达密封膜的表面,形成水和类似物质通过的路径。已经知道,针孔从有机 EL 元件表面贯穿到密封膜表面的可能性随着膜厚度的增加而下降。但是,如上文所解释的,难以完全抑制针孔贯穿,而且还有这样的顾虑,即为了应对针孔而采用的较大的膜厚度将导致由于等离子体放电引起的对有机 EL 元件的损害。

[0033] 本发明人发现作为抑制针孔生长的手段,可以有效地通过层叠不同材料的膜形成异质界面。在本发明中,“异质界面”指两个不同化学类型的层之间的界面。采用不同的膜沉积速率、放电功率,起始气体流量、气压或其它膜沉积条件的两个相同化学类型的层(例如两类 SiN_x 膜)之间的界面预期不能有效地抑制针孔。

[0034] 在本发明的密封膜中,从有机 EL 元件层数起的奇数层是使密封膜具有阻挡氧气和水的作用的层。这些奇数层包括与有机 EL 元件接触的层(第一层),该层是从有机 EL 元件发出的光的入射面。因此,为了在传输从有机 EL 元件发出的光时减少光损失,希望在形成过程中使用具有较大折射率的材料。因此,这些奇数层由氮化硅(SiN_x)膜形成。此外,通过使奇数层(尤其是第一层)的膜厚度 T1 等于或大于 200 纳米,可以抑制由于表面(在该表面上形成密封膜)中台阶和凸起引起的针孔的生长。

[0035] 在本发明的密封膜中,从有机 EL 元件侧数起的偶数层是与奇数层形成异质界面从而抑制针孔生长的层。这些偶数层由氧氮化硅(SiON)膜形成。因为 SiON 比 SiN_x 更容易吸收水分,所以从抑制针孔生长(即防止形成水通过的路径)的角度出发希望 SiON 用在偶数层中,通过设定偶数层的膜厚度 T2 在等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米的范围内,希望在指定的总膜厚度范围内形成尽可能多的异质界面。此外,因为 SiON 的折射率比 SiN_x 小,所以膜厚度 T2 适宜为等于或大于 20 纳米且等于或小于 50 纳米,该膜厚度比奇数层的膜厚度 T1 小,以减少从有机 EL 元件发出的光在传输时的光损失。

[0036] 使用等离子体 CVD 方法形成构成本发明密封膜的 SiN_x 膜和 SiON 膜。在形成 SiN_x 膜时,甲硅烷、氨和惰性气体的混合物,优选甲硅烷、氨和氮气的混合物,可用作起始气体。在形成 SiON 膜时,甲硅烷、氨和一氧化二氮的混合物可用作起始气体。

[0037] 在形成密封膜的过程中,为了防止用作膜沉积基材的有机 EL 元件由于暴露于等离子体而温度升高,希望将有机 EL 元件的支撑基材的温度控制在 70℃ 或更低。

[0038] 此外,通过采用以下方法,可连续形成本发明的密封膜,而无需从膜沉积室中取出用于膜沉积的基材。在形成一层后,停止等离子体放电和起始气体的引入,排空膜沉积室中的残余起始气体。然后,开始引入用于形成下一层的起始气体,调节起始气体的压力和流量,开始等离子体放电,形成下一层。

[0039] 本发明第二实施方式的有机 EL 元件依次包括支撑基材、下电极、有机 EL 层、上电极和密封膜,该元件的特征是,所述密封膜是第一实施方式中所述的密封膜。图 1 显示本发明有机 EL 元件的一个例子。在图 1 的构造中,依次在支撑基材 10 上形成下电极 20、有机 EL 层 22 和上电极 24,上电极 24 及其下方的结构被密封膜 30 覆盖。

[0040] 形成支撑基材 10 所用的材料应能承受在形成该支撑基材上依次层叠的下电极 20、有机 EL 层 22、上电极 24 和密封膜 30 时采用的不同条件(例如使用的溶剂、温度等)。此外,优选支撑基材 10 的材料具有极佳的尺寸稳定性。优选的支撑基材 10 的例子包括玻璃基材,以及由以下材料形成的刚性树脂基材:聚烯烃、聚甲基丙烯酸甲酯或其它丙烯酸类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯或其它聚酯树脂、聚碳酸酯树脂或聚酰亚胺树脂。此外,由聚烯烃、聚甲基丙烯酸甲酯或其它丙烯酸类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯或其它聚酯树脂、聚碳酸酯树脂或聚酰亚胺树脂等形成的挠性膜也可用作支撑基材 10。

[0041] 此外,还可以在支撑基材 10 上形成 TFT 和其它转换元件及其配线,以及/或者平面化膜等。可使用任意树脂制备平面化膜。在形成平面化膜时,可以在该平面化膜上形成钝化膜,以阻止气体进入用于形成钝化膜的树脂。可使用溅射法、CVD 法或类似方法沉积氧化硅(SiO_x)、 SiON 、 SiN_x 或其它无机材料来形成钝化膜。

[0042] 下电极 20 和上电极 24 具有将电荷注入有机 EL 层 22 的作用,并且与外部驱动电路或外部驱动电路的配线连接。下电极 20 和上电极 24 中的至少一个电极是透明电极。从发光效率的角度考虑,希望下电极 20 和上电极 24 中的另一个电极是反射电极。可用于形成反射电极的理想材料包括高反射性金属(铝、银、钼、钨、镍、铬等)或高反射性无定形合金(NiP 、 NiB 、 CrP 、 CrB 等)。从对可见光获得 80% 或更高的反射率的可能性考虑,特别优选的材料包括银合金。可用的银合金包括例如银与第 10 族镍、第 1 族铷、第 14 族铅和第 10 族铂中至少一类金属形成的合金,或者银与第 2 族镁和钙中至少一类金属形成的合金。

[0043] 另一方面,可用于形成透明电极的理想材料包括 SnO_2 、 In_2O_3 、 In-Sn 氧化物、 In-Zn 氧化物、 ZnO 或 Zn-Al 氧化物,或其它导电金属氧化物。

[0044] 为了使作为透明电极形成的电极能有效地提取从有机 EL 层 22 发出的光并传输到外部,希望该电极对波长 400-800 纳米的光的透光率等于或大于 50%,优选等于或大于 85%。

[0045] 通过将下电极 20 和/或上电极 24 分隔为多个部分,可制备具有多个能独立驱动的发射部分的有机 EL 元件。例如,通过将下电极 20 分隔为多个分电极,并将每个分电极一对一地与设置在支撑基材 10 上的转换元件连接,并使用作为整体共用电极的上电极 24,可以制备有源矩阵驱动型有机 EL 元件。或者,通过将下电极 20 和上电极 24 都分隔为多个条形的分电极,使得下电极 20 的条形分电极延伸的方向与上电极 24 的条形分电极延伸的方向交叉(优选垂直交叉),可以制备无源矩阵驱动型有机 EL 元件。在无源矩阵驱动型有机 EL 元件中,下电极 20 的条形分电极与上电极 24 的条形分电极交叉的部分是发射部分。

[0046] 有机 EL 层 22 是设置在下电极 20 和上电极 24 之间的层,该层构成发射部分的核心。有机 EL 层 22 包括至少一个有机发射层,如果需要,该层还包括空穴传输层、空穴注入层、电子传输层和/或电子注入层。例如,有机层 22 可采用以下所述的层构造。

[0047] (1) 有机发射层

[0048] (2) 空穴注入层/有机发射层

- [0049] (3) 有机发射层 / 电子注入层
- [0050] (4) 空穴注入层 / 有机发射层 / 电子注入层
- [0051] (5) 空穴传输层 / 有机发射层 / 电子注入层
- [0052] (6) 空穴注入层 / 空穴传输层 / 有机发射层 / 电子注入层
- [0053] (7) 空穴注入层 / 空穴传输层 / 有机发射层 / 电子传输层 / 电子注入层
- [0054] 在上述构造 (1)-(7) 的每种构造中, 用作阳极的电极连接在左侧, 用作阴极的电极连接在右侧。

[0055] 可使用众所周知的材料形成有机发射层。作为用于获得蓝色至蓝绿色发射的材料, 优选的是例如荧光增白剂如苯并噻唑体系、苯并咪唑体系或苯并噁唑体系化合物; 金属螯合氧鎓化合物 (铝络合物, 其中 Alq_3 (三 (8- 喹啉合) 铝络合物) 是代表性的, 等等); 苯乙烯基苯体系化合物 (4, 4' - 二 (二苯基乙烯基) 联苯 (DPVBi), 等等); 芳族基二甲川 (aromatic group methyldiene) 体系化合物; 稠合芳环化合物; 环组装 (ring assembly) 化合物; 卟啉体系化合物; 等等。

[0056] 通过向主体化合物中加入掺杂剂, 还可形成发射在不同波长范围内的光的有机发射层。在此情况中, 作为主体化合物, 可使用二苯乙烯基亚芳基体系化合物, N, N' - 二甲苯基 - N, N' - 二苯基联苯胺 (TPD), Alq_3 , 等等。另一方面, 作为掺杂剂, 可使用二萘嵌苯 (蓝紫色)、香豆素 6 (蓝色)、喹吡二酮体系化合物 (蓝绿色至绿色)、红荧烯 (黄色)、4- 二氰基亚甲基 -2-(对二甲基氨基苯乙烯基) -6- 甲基 -4H- 吡喃 (DCM, 红色)、铂 - 八乙基卟啉络合物 (PtOEP, 红色), 等等。

[0057] 可使用具有三芳基胺局部结构、咪唑局部结构或噁二唑局部结构的材料形成空穴传输层。优选用于空穴传输层的材料包括 TPD、 α -NPD、MTDAPB(o-, m-, p-)、m-MTDATA, 等等。

[0058] 可使用 Pc (包括 CuPc 等)、阴丹士林体系化合物和类似材料形成空穴注入层。

[0059] 可使用铝络合物如 Alq_3 、噁二唑衍生物如 PBD 或 TPOB、三唑衍生物如 TAZ、三嗪衍生物、苯基噻啉、噻吩衍生物如 BMB-2T 和类似材料形成电子传输层。

[0060] 可使用铝络合物如 Alq_3 或掺杂了碱金属或碱土金属的铝喹啉醇络合物或类似材料形成电子注入层。

[0061] 除了上述层外, 还可任选地在有机 EL 层 22 和上电极 24 之间形成缓冲层 (未显示), 以提高载流子注入效率。可使用具有电子注入性质的材料形成缓冲层, 所述材料例如是碱金属、碱土金属、这些金属的合金、或稀土金属、或这些金属的氟化物、或类似的材料。此外, 为了减轻上电极 24 形成时的损害, 优选在有机层 22 上形成包含 MgAg 或类似材料的损害减轻层 (未示出)。

[0062] 密封膜 30 具有第一实施方式中所述的构造, 并且使用第一实施方式中所述的材料和方法形成。

[0063] 本发明第三实施方式的有机 EL 显示器包括第二实施方式所述的有机 EL 元件和色转换层。在此, 有机 EL 元件具有多个可独立驱动的发射部分。图 2 显示本发明有机 EL 显示器的一个构造例子。图 2 的构造是一种结构, 在该结构中, 包括形成在其上的色转换层 42 的密封基材 40 和图 1 所示的有机 EL 元件被粘合剂层 50 粘合在一起。在图 2 的构造中, 上电极 24 是透明电极。而且, 还希望下电极 20 是反射电极。

[0064] 可使用类似于支撑基材 10 的材料形成密封基材 40。在单个支撑基材 10 上形成将成为多个有机 EL 元件的结构时,密封基材 40 可以是尺寸等于支撑基材 10 的单个基材,或者是尺寸等于将成为有机 EL 元件的结构的多个基材。当使用尺寸等于支撑基材 10 的单个密封基材 40 时,在使用粘合剂层 50 粘合后,进行支撑基材 10 和密封基材 40 的切割,得到多个有机 EL 元件。另一方面,当使用尺寸等于将成为有机 EL 元件的结构的多个密封基材 40 时,每个密封基材 40 都对应将成为有机 EL 元件的结构排列,并使用粘合剂层 50 进行粘合。在粘合后,进行支撑基材 10 的切割,得到多个有机 EL 元件。

[0065] 色转换层 42 是能吸收由有机 EL 层 22 发出的光并能发射不同波长分布的荧光的层。该实施方式的有机 EL 显示器可具有多种类型的色转换层 42。可用于形成色转换层 42 的荧光材料包括低分子量有机荧光染料,如 Alq_3 和其它铝螯合体系染料;3-(2-苯并咪唑基)-7-二乙基氨基香豆素(香豆素 6)、3-(2-苯并咪唑基)-7-二乙基氨基香豆素(香豆素 7)、香豆素 135 和其它香豆素体系染料;溶剂黄 43、溶剂黄 44 和其它萘二甲酰亚氨基体系染料;以及高聚合物荧光材料,其中聚亚苯基、聚亚芳基和聚芴是代表性的。当需要时,可使用多种荧光材料的混合物形成色转换层 42。

[0066] 可使用蒸发沉积法、施涂法、喷墨法或其它方法形成色转换层 42。当使用喷墨法形成图案化的色转换层 42 时,必须将上述荧光材料制成油墨。用于形成油墨的溶剂是能溶解荧光材料的溶剂。使用的溶剂取决于所用荧光材料的类型,但是例如可使用甲苯或其它非极性有机溶剂,或者氯仿,醇体系材料,酮体系材料或其它极性有机溶剂。还可使用多种溶剂的混合物,目的是调节油墨粘度和蒸气压或荧光材料的溶解度。

[0067] 任选地,可在密封基材 40 和色转换层 42 之间设置一类或多类滤色器(未示出)。滤色器是允许特定波长范围内的光通过并调节光的色调的层。可使用本领域已知的任意材料和方法形成滤色器。当制造全色有机 EL 显示器时,需要提供例如红色、绿色和蓝色滤色器。

[0068] 另外,可任选地在多类色转换层 42 之间的间隙中,或者在多类滤色器的间隙中设置黑底(未示出)。黑底是阻挡可见光并改善有机 EL 显示器的对比度的层。可使用本领域已知的任意材料和方法形成黑底。黑底可具有以下结构:该结构具有多个限定出有机 EL 显示器的像素或子像素的开放部分,或者黑底具有另一种结构,该结构包括多个条形部分。

[0069] 此外,可任选地设置阻挡层(未示出)以覆盖色转换层 42。阻挡层是防止色转换层 42 由于水或氧气而发生劣化的层。例如,可使用溅射法、CVD 法或类似方法沉积 SiO_x 、 SiO_N 、 SiN_x 或其它无机材料来形成阻挡层。

[0070] 粘合剂层 50 是在基材的外周部分连接支撑基材 10 和密封基材 40,并将有机 EL 层 22 的各组成层等与外界隔离的层。可使用紫外硬化粘合剂等形成粘合剂层 50。为了控制支撑基材 10 和密封基材 40 之间的间距,可使用包含玻璃珠或其它间隔颗粒的紫外硬化粘合剂形成粘合剂层 50。

[0071] 任选地,可用透光树脂填充支撑基材 10、密封基材 40 和粘合剂层 50 限定出的内部空间。

[0072] 图 2 显示所谓的顶部发射型构造的例子,其中色转换基材与有机 EL 元件粘合,在色转换基材中,色转换层 42 设置在密封基材 40 上。但是,也可以采用底部发射型构造,在该构造中,色转换层 42 设置在有机 EL 元件的支撑基材 10 和下电极 20 之间。在此情况中,

下电极 20 是透明电极。而且,还希望上电极 24 是反射电极。而且,在色转换层 42 和下电极 20 之间设置阻挡层。此外,在支撑基材 10 和色转换层 42 之间设置滤色器。另外,可以在多类色转换层 42 之间的间隙中,或者在多类滤色器的间隙中设置黑底(未示出)。

实施例

[0073] (实施例 1)

[0074] 作为用于膜沉积的基材的模型,制备每 1 厘米² 具有 60 个高度 1 微米的台阶的 Si 晶片。将 Si 晶片的温度控制在 60℃,形成第一层 SiN_x 膜、第二层 SiON 膜(膜厚度为 50 纳米)和第三层 SiN_x 膜(膜厚度为 200 纳米),得到三层结构的密封膜。在此,第一层的膜厚度在 100-250 纳米的范围内变化。

[0075] 然后,将其上已经形成了密封膜的样品浸入 20 重量%的氢氧化钾水溶液,在 75℃ 的液体温度保持 2.5 小时。然后,统计 Si 晶片中形成的蚀刻坑的数目,确定蚀刻坑密度(个数/厘米²)。该蚀刻坑密度等于贯穿密封膜形成的针孔的密度。评价结果示于图 3 中。

[0076] 从图 3 可以清楚地得出,通过使第一层的膜厚度等于或大于 200 纳米,蚀刻坑密度即针孔密度减小。该现象产生的原因被认为是,在第一层的膜厚度小于 200 纳米时,由用于膜沉积的基材(Si 晶片)中的台阶引起的针孔数增加,即使第二层 SiON 膜也不能抑制它的生长。

[0077] (实施例 2)

[0078] 除了第一层的膜厚度固定在 200 纳米,以及第二层的膜厚度在 0-100 纳米的范围内变化外,使用与实施例 1 类似的步骤制备和评价样品。结果示于图 4 中。

[0079] 从图 4 可以清楚地得出,当第二层的膜厚度为 0 纳米,也就是并不形成第二层以及异质界面时,蚀刻坑密度明显增加。由此可以看出,异质界面的存在对于抑制针孔的生长非常重要。此外,当第二层的膜厚度超过 50 纳米时,观察到蚀刻坑密度即针孔密度增加的趋势。该现象被认为是由于以下原因:由于 SiON 膜的吸湿性比 SiN_x 膜更高,所以在通过规定膜厚度时水的渗透得到促进。

[0080] (实施例 3)

[0081] 该实施例用于证实密封膜的层状结构和总膜厚度的影响。

[0082] 第一组样品具有的密封膜包含单层 SiN_x 膜。在第一组样品中,除了不形成第二层和第三层,以及第一层的膜厚度在 200-600 纳米之间变化以外,使用与实施例 1 类似的步骤形成样品。

[0083] 第二组样品具有的密封膜包含 SiN_x 膜/SiON 膜的两层结构。在第二组样品中,除了不形成第三层,第一层和第二层的膜厚度分别是总膜厚度的 1/2,以及总膜厚度在 200-600 纳米之间变化以外,使用与实施例 1 类似的步骤形成样品。

[0084] 第三组样品具有的密封膜包含 SiN_x 膜/SiON 膜/SiN_x 膜的三层结构。在第三组样品中,除了第一层膜厚度是总膜厚度的 1/2,第二层膜厚度固定在 50 纳米,以及总膜厚度在 200-600 纳米之间变化以外,使用与实施例 1 类似的步骤形成样品。

[0085] 使用与实施例 1 类似的步骤评价第一组到第三组的样品。结果示于图 5 中。

[0086] 从图 5 可以清楚地看出,与第一组的单层结构以及第二组的两层结构相比,第三组的具有三层结构的样品表现出更低的蚀刻密度。由此可以得出,增加三层结构中第二层

SiON 膜形成的异质界面的数量以及形成吸湿性低的 SiNx 膜作为第三层即最上层,对于抑制针孔生长非常重要。此外,尤其当第一层和第三层的膜厚度等于或大于 200 纳米且总膜厚度等于或大于 500 纳米时,蚀刻坑密度减小。我们认为这种现象的原因在于,第一层和第三层的膜厚度等于或大于 200 纳米,所以用于膜沉积的基材中的台阶引起的针孔被有效抑制,如同实施例 1 所证实的。

[0087] (实施例 4)

[0088] 在此实施例中,制备具有 2×2 像素且像素宽度为 0.3 毫米 \times 0.3 毫米的发红光的有机 EL 显示器。

[0089] 作为支撑基材 10,制备熔合玻璃(康宁公司(Corning Inc.)制备的 1737 玻璃, $50 \times 50 \times 1.1$ 毫米)。使用溅射法在支撑基材 10 上沉积膜厚度为 100 纳米的 Ag 膜。使用照相平版印刷法对得到 Ag 膜进行图案化,形成包含两个宽度为 0.3 毫米的条形电极的下电极 20。

[0090] 然后,将具有形成的下电极 20 的支撑基材 10 安装到电阻加热的蒸发沉积装置中。使用采用掩模的蒸发沉积法在下电极 20 上形成膜厚度为 1.5 纳米的 Li 缓冲层。然后,使用蒸发沉积法形成有机 EL 层 22,该有机 EL 层包括四层,即电子传输层/发射层/空穴传输层/空穴注入层。电子传输层是膜厚度为 20 纳米的 Alq₃,发射层是膜厚度为 30 纳米的 DPVBi,空穴传输层是膜厚度为 10 纳米的 α -NPD,空穴注入层是膜厚度为 100 纳米的 CuPc。在沉积有机 EL 层 22 时,装置真空室内的压力为 1×10^{-4} Pa,每层以 0.1 纳米/秒的沉积速率形成。然后,使用蒸发沉积方法形成膜厚度为 5 纳米的 MgAg 膜,并形成损害减轻层。

[0091] 然后,在不破坏真空的情况下,将带有损害减轻层的层状元件移入对向钨溅射装置中。使用金属掩模,采用溅射法沉积 IZO 至膜厚度为 100 纳米,形成透明上电极 24。上电极 24 由两个条形电极形成,这两个条形电极宽度为 0.3 毫米,其延伸方向垂直于下电极 20 的条形电极。

[0092] 然后,将带有形成的上电极 24 的层状元件移入等离子体 CVD 装置中。使用等离子体 CVD 方法形成总膜厚度为 1000 纳米的七层密封膜 30,得到有机 EL 元件。与上电极 24 接触的第一层是膜厚度为 250 纳米的 SiNx 膜。第二、第四和第六层是膜厚度为 50 纳米的 SiON 膜,第三、第五和第七层是膜厚度为 200 纳米的 SiNx 膜。

[0093] 在形成各 SiNx 膜的时候,流量为 70sccm 的甲硅烷、流量为 80sccm 的氨和流量为 2000sccm 的氮气的混合物用作起始气体。将膜沉积室内的压力设定在 100Pa,施加频率为 27.12MHz 的高频功率和 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度,沉积 SiNx 膜。此时,装载用于膜沉积的基材的平台温度设定在 60°C 。

[0094] 在形成各 SiON 膜的时候,流量为 70sccm 的甲硅烷、流量为 80sccm 的氨、流量为 20sccm 的一氧化二氮和流量为 2000sccm 的氮气的混合物用作起始气体。将膜沉积室内的压力设定在 100Pa,施加频率为 27.12MHz 的高频功率和 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度,沉积 SiNx 膜。此时,装载用于膜沉积的基材的平台温度设定在 60°C 。

[0095] 各组成层形成之间的转换通过以下程序进行:停止高频功率和停止引入起始气体,排空残留在膜沉积室内的起始气体,开始引入用于下一层的起始气体,调节膜沉积室内的压力,重新施加高频功率。

[0096] 分别地,制备熔合玻璃(康宁公司制备的 1737 玻璃, $50 \times 50 \times 1.1$ 毫米)作为密

封基材 40。将红色滤色器材料 (Color Mosaic CR7001, 可购自富士胶片公司 (Fujifilm Corp.)) 施加到密封基材 40 上, 进行图案化, 在对应于有机 EL 元件的像素的位置形成包含四个尺寸为 0.5 毫米 × 0.5 毫米的部分的红色滤色器。所述红色滤色器的膜厚度为 1.5 微米。

[0097] 然后, 将具有形成的红色滤色器的密封基材 40 安装到电阻加热的蒸发沉积装置中。使用蒸发沉积法在红色滤色器上沉积含有香豆素 6 和 DCM-2 的红色转换层 42, 该层的膜厚度为 300 纳米。香豆素 6 和 DCM-2 分别在独立的坩锅中加热, 香豆素 6 的蒸发沉积速率为 0.3 纳米 / 秒, 而 DCM-2 的蒸发沉积速率为 0.005 纳米 / 秒。色转换层 42 中香豆素 6 : DCM-2 的摩尔比为 49 : 1。

[0098] 将层叠了有机 EL 元件和色转换层 42 的层状元件转移到粘合装置中, 保持在氧和水的含量分别等于或小于 5ppm 的环境中。然后, 使用分配器向密封基材 40 的外周部分施加环氧体系的紫外硬化粘合剂。然后, 使色转换层 42 和密封膜 30 相对, 使用粘合剂将密封基材 40 和支撑基材 10 粘合在一起。然后, 使用掩模, 利用紫外线仅仅辐射密封基材 40 外周部分上的紫外硬化粘合剂, 粘合剂暂时硬化。然后, 将粘合的元件在加热炉中, 在 80°C 加热 1 小时, 以使粘合剂硬化, 形成粘合剂层 50, 得到有机 EL 显示器。

[0099] (比较例 1)

[0100] 除了仅仅使用膜厚度为 1000 纳米的 SiN_x 膜形成密封膜 30 外, 重复实施例 4 的步骤, 得到有机 EL 显示器。使用与实施例 4 类似的条件进行 SiN_x 膜的形成。

[0101] (比较例 2)

[0102] 除了密封膜 30 具有总膜厚度为 1000 纳米的五层构造外, 重复实施例 4 的步骤, 得到有机 EL 显示器。密封膜 30 的第一、第三和第五层是膜厚度为 200 纳米的 SiN_x 膜, 第二和第四层是膜厚度为 200 纳米的 SiON 膜。使用与实施例 4 类似的条件进行 SiN_x 膜和 SiON 膜的形成。

[0103] (评价)

[0104] 实施例 4 和比较例 1 和 2 的有机 EL 显示器在 60°C、90% 相对湿度的环境中, 以 0.1 安培 / 厘米² 的电流密度连续驱动 1000 小时。然后, 统计直径等于或大于 50 微米的黑点出现的数目。针对每个实施例评价 10 个显示器样品, 计算每 1 厘米² 黑点出现的密度。结果示于表 1 中。

[0105] 表 1: 有机 EL 显示器中黑点出现的密度

[0106]

	黑点出现的密度 (个数 / 厘米 ²)
实施例 4	0.3
比较例 1	10
比较例 2	5

[0107] 从表 1 可以清楚的得出, 与比较例 1 的使用单层密封膜的显示器相比, 实施例 4 和比较例 2 的使用多层密封膜的显示器中黑点的出现受到抑制。但是, 在比较例 2 的显示器

中,因为具有高吸湿性的 SiON 膜的膜厚度较大,所以抑制黑点的效果不充分。另一方面,已经发现在实施例 4 的使用较小膜厚度的 SiON 膜且该膜的主要作用是形成异质界面的显示器中,黑点受到充分抑制。

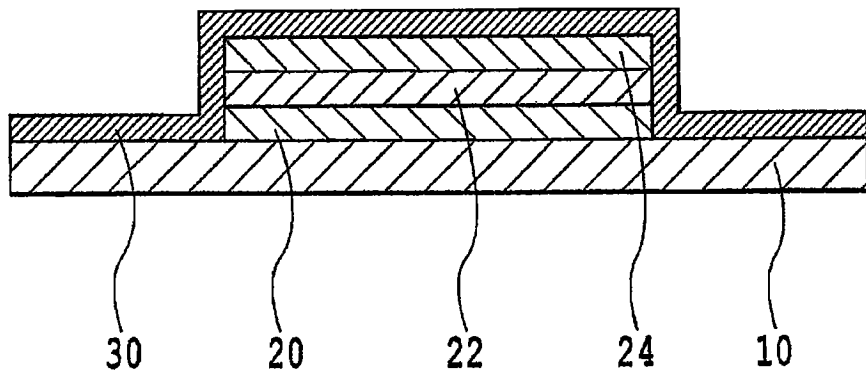


图 1

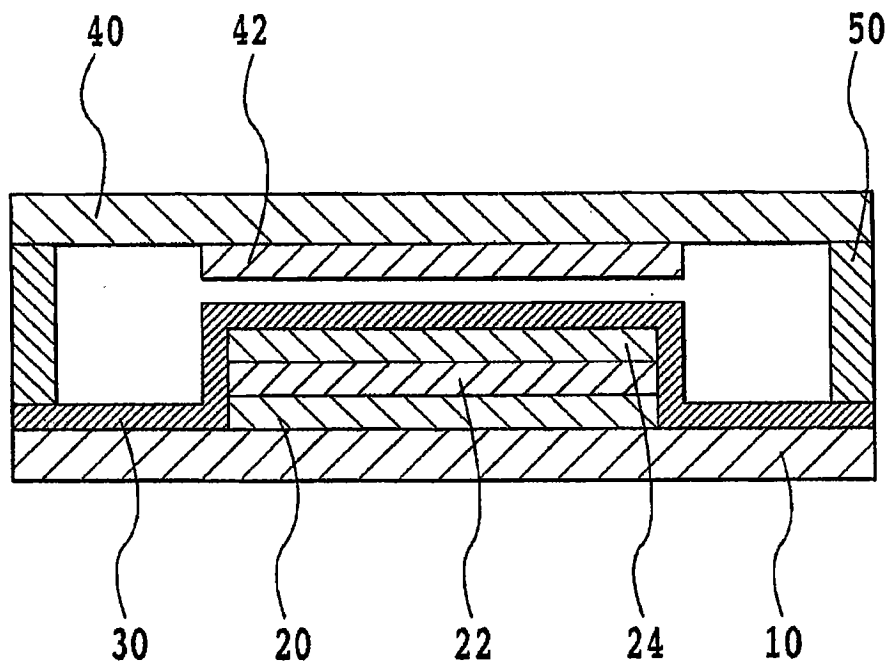


图 2

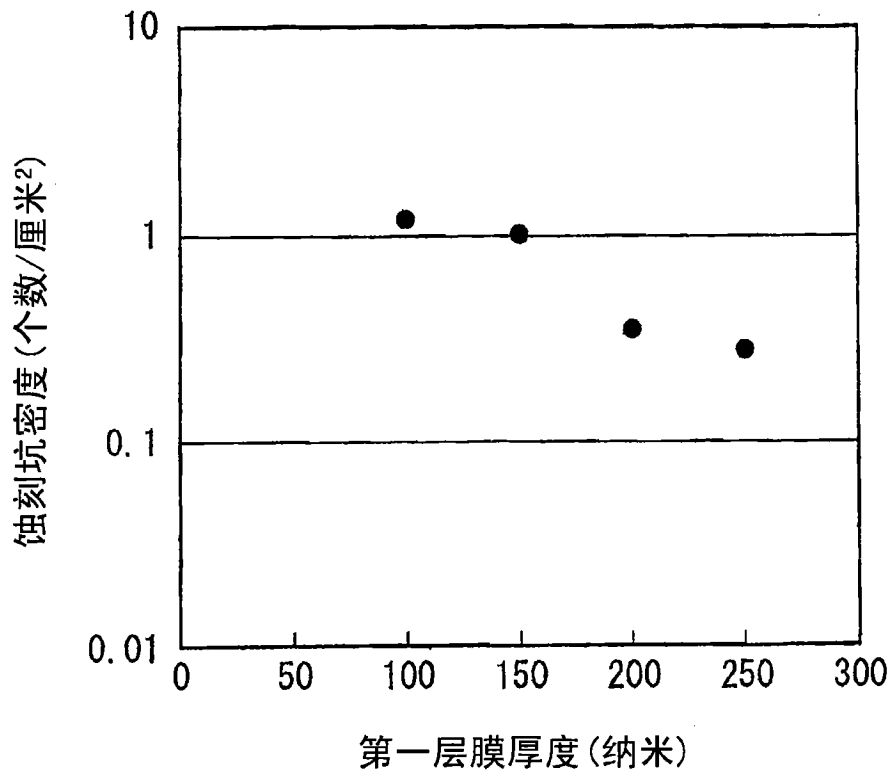


图 3

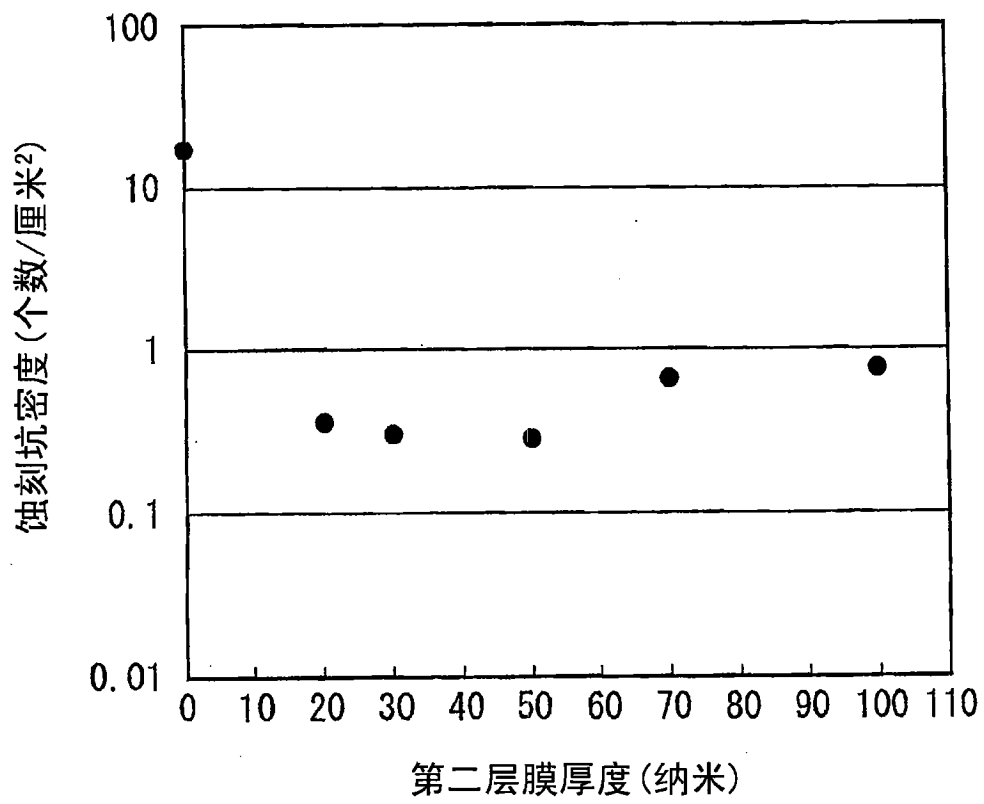


图 4

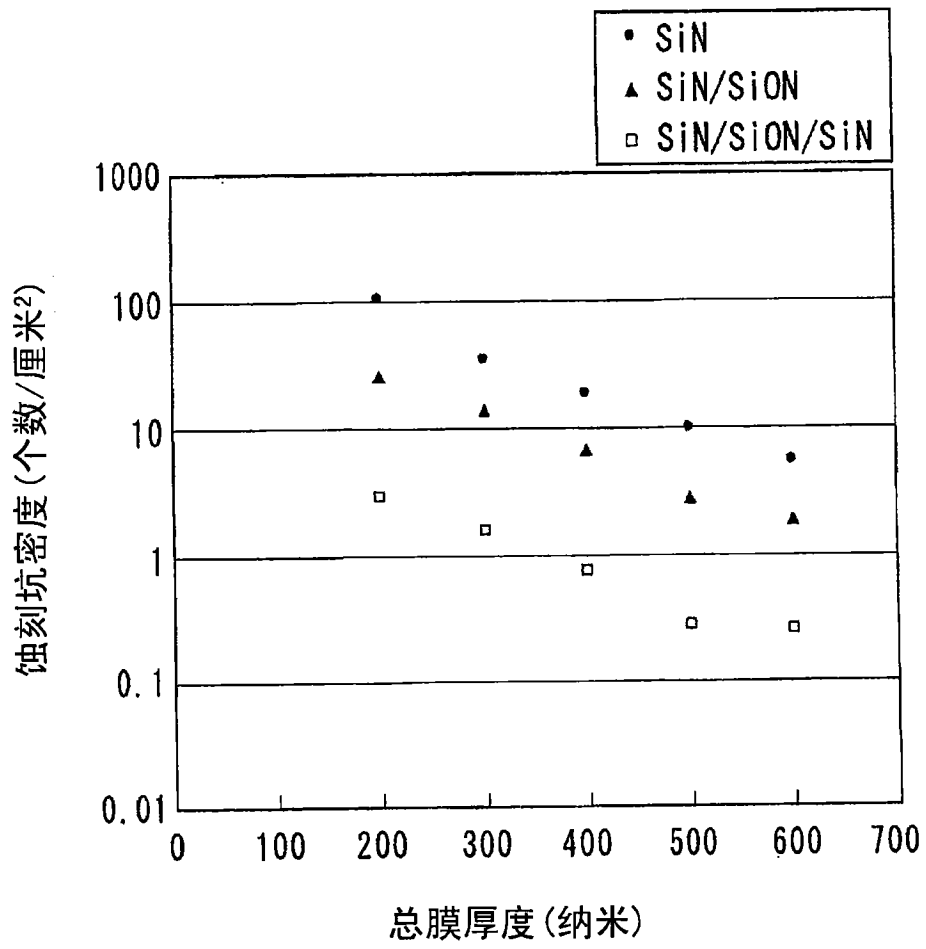


图 5

专利名称(译)	用于有机EL元件的密封膜,有机EL元件以及有机EL显示器		
公开(公告)号	CN102077686A	公开(公告)日	2011-05-25
申请号	CN200980125910.X	申请日	2009-06-29
[标]申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士电机控股株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士电机控股株式会社		
[标]发明人	安达和哉		
发明人	安达和哉		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H05B33/12		
CPC分类号	H01L51/5256 Y10T428/24975		
代理人(译)	王颖		
其他公开文献	CN102077686B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种用于有机EL元件的密封膜，该密封膜由于不存在针孔而具有极佳的耐湿性。本发明的密封膜是用于有机EL元件的密封膜，该密封膜具有至少由三层构成的层状结构，其中氮化硅膜和氧化氮化硅膜交替层叠，该密封膜的特征是从有机EL元件侧数起的奇数层是膜厚度(T1)等于或大于200纳米的氮化硅膜，从有机EL元件侧数起的偶数层是膜厚度(T2)等于或大于20纳米且等于或小于50纳米的氧化氮化硅膜。

