

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4729759号
(P4729759)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.		F I	
H05B 33/04	(2006.01)	H05B 33/04	
H05B 33/12	(2006.01)	H05B 33/12	E
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	A
G09F 9/30	(2006.01)	G09F 9/30	365Z
H01L 27/32	(2006.01)		

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-549742 (P2010-549742)	(73) 特許権者	000005234 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(86) (22) 出願日	平成21年6月29日(2009.6.29)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/061862	(72) 発明者	安達 和哉 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機ホールディングス株式会社内
(87) 国際公開番号	W02011/001492	審査官	野田 洋平
(87) 国際公開日	平成23年1月6日(2011.1.6)		
審査請求日	平成22年12月16日(2010.12.16)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子用封止膜、有機EL素子および有機ELディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒化珪素膜と酸窒化珪素膜とが交互に積層された、少なくとも3層の積層構造を有する有機EL素子用の封止膜であって、

有機EL素子側から奇数番目の層が、200nm以上の膜厚T1を有する窒化珪素膜であり、

有機EL素子側から偶数番目の層が20nm以上50nm以下の膜厚T2を有する酸窒化珪素膜であり、

最上層が窒化珪素膜であることを特徴とする有機EL素子用の封止膜。

10

【請求項2】

支持基板、下部電極、有機EL層、上部電極および封止膜をこの順に含み、該封止膜が、窒化珪素膜と酸窒化珪素膜とが交互に積層された少なくとも3層の積層構造を有し、

該上部電極に接する該封止膜の最下層、ならびに最下層から奇数番目の層が、200nm以上の膜厚T1を有する窒化珪素膜であり、

該封止膜の最下層から偶数番目の層が20nm以上50nm以下の膜厚T2を有する酸窒化珪素膜であり、

該封止膜の最上層が窒化珪素膜であることを特徴とする有機EL素子。

20

【請求項3】

請求項2に記載の有機EL素子と、色変換層とを含む有機ELディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に、有機EL素子用封止膜に関する。また、本発明は、該封止膜を備えた有機EL素子、ならびに該有機EL素子を用いた有機ELディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

有機ELディスプレイは、一般的に有機EL素子と封止基板との貼り合わせで形成される。特に、有機EL素子上部から光を取り出すトップエミッション型有機ELディスプレイは、赤色(R)、緑色(G)および青色(B)のカラーフィルターを有する基板を封止基板として貼り合わせることで形成される。R、G、Bの多色発光が可能な有機ELディスプレイを得る手段の1つとして色変換法が知られている。色変換法は、有機EL素子の上部に配置された色変換膜によって有機EL素子の発光を吸収し、吸収波長と異なる波長分布の光への変換を行い、さらに色変換膜にて変換された光をカラーフィルターを通過させることで所望の色再現を得る方法である。

10

【0003】

有機EL素子は、一般的に基板上に下部電極、有機EL層および上部電極がこの順に形成された構造を有する。複数の独立して駆動することが可能な発光部を形成するために、下部電極を画素毎に隔壁で絶縁し、それぞれの画素の下部電極をスイッチング素子と接続するアクティブマトリクス駆動を行うことができる。有機EL層は、少なくとも発光層を含み、必要に応じて正孔注入層、電子輸送層などの層を含んでもよい。

20

【0004】

有機EL層は、酸素や水分に極めて弱く、大気あるいは水分がパネル内部に浸入し、有機EL層に到達するとダークエリアまたはダークスポットと呼ばれる発光欠陥点に成長する。そこで、上部電極以下の構造を覆うように、無機酸化物、無機窒化物、無機酸化窒化物(SiO_2 、 SiON 、 SiN など)からなる封止膜を形成することが行われている。封止膜の形成には、一般的にプラズマCVD成膜法が用いられてきている。プラズマCVD成膜法においては、その中に被成膜基板が配置された真空室内に、モノシラン、ジシラン、アンモニア、一酸化二窒素、水素、窒素などの混合ガスを導入し、プラズマ放電を行うことによって、被成膜基板上に、窒化珪素(SiNx)、酸窒化珪素(SiON)、酸化珪素(SiOx)などの膜を堆積させる。

30

【0005】

封止膜をたとえば SiNx 単層で形成する場合、大気や水分を十分に遮断する機能を有するためには数 μm の膜厚の封止膜を形成する必要がある。したがって、成膜リードタイムを要すること、およびプラズマ放電時間が長くなることの影響により、基板温度が上昇し、それによってもたらされる有機EL層に対するダメージが懸念される。

【0006】

また、 SiNx は大きな残留応力を有するため、数 μm の膜厚の SiNx 膜を形成するとクラックが発生することが知られている。そこで、特開2006-164543号公報においては、 SiNx と応力緩和層としての SiON とを積層した多層構造の封止膜を形成して、 SiNx 膜の残留応力を緩和して、クラックの発生を防止することを提案している(特許文献1参照)。ここで、応力緩和層としての SiON 膜は、 SiNx 膜の2~10倍の膜厚が必要であることが記載されている。しかしながら、特開2006-164543号公報においては、封止性能低下の要因であるピンホール抑制に対する多層構造の有効性は開示されていない。

40

【0007】

また、特表2005-512299号公報は、ディスプレイ装置用の封止膜として、 SiNx からなる第1層と、 SiOx 、 SiON などからなる第2層とを含む積層構造を開

50

示している（特許文献2参照）。ここで、 SiN_x からなる第3層をさらに設けてもよいことが記載されている。特表2005-512299号公報において、 SiO_x 、 SiON などからなる第2層が、 SiN_x からなる第1層中のピンホールの封止に有効であることは記載されているものの、第2層（ SiON など）の膜厚が増大するとピンホールが増加して封止膜の特性が劣化することは認識されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-164543号公報

【特許文献2】特表2005-512299号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

有機EL素子の中でも、アクティブマトリクス駆動有機EL素子は、TFEなどからなるスイッチング素子およびその配線を有していること、画素間は下部電極を分離するための隔壁で囲まれていることから、その上面は凹凸の多い形状となっている。凹凸の多い上面が、その上に形成される封止膜中のピンホール発生の1つの要因となっている。たとえば、 SiN_x 単層膜による封止膜では、その膜厚を数 μm まで増大しても、発生したピンホールを完全に抑制することは難しい。また、そのように大きな膜厚の封止膜の形成は、CVD法におけるプラズマ放電による有機EL素子へのダメージが問題となる。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第1の実施形態の有機EL素子用の封止膜は、窒化珪素膜と酸窒化珪素膜とが交互に積層された、少なくとも3層の積層構造を有し、有機EL素子側から奇数番目の層が、200nm以上の膜厚 T_1 を有する窒化珪素膜であり、有機EL素子側から偶数番目の層が20nm以上50nm以下の膜厚 T_2 を有する酸窒化珪素膜であり、最上層が窒化珪素膜であることを特徴とする。

【0011】

本発明の第2の実施形態の有機EL素子は、支持基板、下部電極、有機EL層、上部電極および封止膜をこの順に含み、該封止膜が、窒化珪素膜と酸窒化珪素膜とが交互に積層された少なくとも3層の積層構造を有し、該上部電極に接する該封止膜の最下層、ならびに最下層から奇数番目の層が、200nm以上の膜厚 T_1 を有する窒化珪素膜であり、該封止膜の最下層から偶数番目の層が20nm以上50nm以下の膜厚 T_2 を有する酸窒化珪素膜であり、該封止膜の最上層が窒化珪素膜であることを特徴とする。

30

【0012】

本発明の第3の実施形態の有機ELディスプレイは、第2の実施形態に記載の有機EL素子と、色変換層とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の封止膜は、ピンホールが存在しないことによって、優れた防湿性を有する。また、本発明の有機EL素子は、前述の優れた防湿性を有する封止膜を用いることによって、長期間にわたって優れた発光効率を維持することができる。また、本発明の封止膜は高い可視光透過率を有するため、本発明の有機EL素子は、特にトップエミッション型有機EL素子として有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の有機EL素子の1つの構成例の断面図である。

【図2】図2は、本発明の有機ELディスプレイの1つの構成例の断面図である。

【図3】図3は、実施例1の封止膜の評価結果を表わすグラフである。

【図4】図4は、実施例2の封止膜の評価結果を表わすグラフである。

50

【図5】図5は、実施例3の封止膜の評価結果を表わすグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の第1の実施形態の有機EL素子用の封止膜は、窒化珪素膜と酸窒化珪素膜とが交互に積層された少なくとも3層の積層構造を有し、有機EL素子側から奇数番目の層が、200nm以上の膜厚T1を有する窒化珪素膜であり、有機EL素子側から偶数番目の層が20nm以上50nm以下の膜厚T2を有する酸窒化珪素膜であることを特徴とする。

【0016】

封止膜中に成長するピンホールは、下地となる有機EL素子表面の段差、凸部などが原因となって発生し、有機EL素子表面から封止膜表面まで貫通することによって水分などの通過経路となる。ピンホールが有機EL素子表面から封止膜表面まで貫通する確率は、膜厚の増大とともに減少することが分かっている。しかしながら、前述のように、ピンホールの貫通を完全に抑制することは困難であり、かつ封止膜の厚膜化はプラズマ放電による有機EL素子へのダメージをもたらす恐れがある。

10

【0017】

本発明者は、ピンホールの成長を抑制する手段として、異種の材料の膜を積層することによって、ヘテロ界面を形成することが有効であることを見いだした。本発明における「ヘテロ界面」とは、異なる化学種の2つの層の間の界面を意味する。製膜速度、放電パワー、原料ガス流量、ガス圧などの製膜条件を変更した2つの同じ化学種の層（たとえば2種のSiNx膜）の間に形成される界面には、ピンホールを抑制する効果は期待できない。

20

【0018】

本発明の封止膜において、有機EL素子側から奇数番目の層は、封止膜に対して酸素および水分の遮断機能を付与するための層である。奇数番目の層は、有機EL素子からの発光の入射面である、有機EL素子に接する層（第1層）を含む。そのため、有機EL素子からの発光を伝達する際の光学的損失を小さくするために比較的大きな屈折率を有する材料で形成することが望ましい。これらの理由により、奇数番目の層は窒化珪素（SiNx）膜で構成される。さらに、奇数番目の層（特に第1層）の膜厚T1を200nm以上とすることによって、封止膜を形成する面の段差および凸部に起因して発生したピンホールの成長を抑制することが可能となる。

30

【0019】

本発明の封止膜において、有機EL素子側から偶数番目の層は、奇数番目の層との間にヘテロ界面を形成してピンホールの成長を抑制するための層である。偶数番目の層は、酸窒化珪素（SiON）膜で形成される。SiONがSiNxに比較して吸湿しやすい傾向があることから、SiONを偶数番目の層に用いることが望ましい。ピンホールの成長の抑制、すなわち水分の通過経路形成の防止の観点から、偶数番目の層の膜厚T2を20nm以上50nm以下という範囲内に設定することによって、所定の総膜厚の範囲内で可能な限り多くのヘテロ界面を形成することが望ましい。また、SiONがSiNxより小さい屈折率を有するため、有機EL素子からの発光を伝達する際の光学的損失を小さくするために、奇数番目の層の膜厚T1よりも薄い、20nm以上50nm以下の膜厚T2を有することが有利である。

40

【0020】

本発明の封止膜を構成するSiNx膜およびSiON膜は、プラズマCVD法を用いて形成される。SiNx膜を形成する場合には、モノシラン、アンモニアおよび不活性ガスの混合物、好ましくはモノシラン、アンモニアおよび窒素の混合物を原料ガスとして用いることができる。SiON膜を形成する場合には、モノシラン、アンモニアおよび亜酸化窒素の混合物を原料ガスとして用いることができる。

【0021】

封止膜の形成中のプラズマに対する暴露によって被成膜基板である有機EL素子の温度

50

が上昇することを防止するために、有機EL素子の支持基板の温度を70以下に制御することが望ましい。

【0022】

また、本発明の封止膜は、以下の手法を採用することによって、被成膜基板を成膜チャンパーから取り出すことなしに、連続的に形成することができる。1つの層の形成終了後に、プラズマ放電および原料ガスの導入を停止し、成膜チャンパー内に残留する原料ガスを排気する。続いて、次の層を形成するための原料ガスの導入を開始し、原料ガスの圧力および流量を調整し、プラズマ放電を開始して次の層の形成を行う。

【0023】

本発明の第2の実施形態の有機EL素子は、支持基板、下部電極、有機EL層、上部電極および封止膜をこの順に含み、該封止膜が、第1の実施形態に記載のものであることを特徴とする。本発明の有機EL素子の1例を図1に示した。図1の構成においては、支持基板10の上に下部電極20、有機EL層22および上部電極24がこの順に形成され、上部電極24以下の構造が封止膜30によって覆われている。

10

【0024】

支持基板10は、その上に順次積層される下部電極20、有機EL層22、上部電極24および封止膜30の形成において用いられる種々の条件(たとえば、使用される溶媒、温度等)に耐えることができる材料を用いて形成される。また、支持基板10の材料は、優れた寸法安定性を有することが好ましい。好ましい支持基板10の例は、ガラス基板、ならびに、ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、もしくはポリイミド樹脂で形成された剛直性の樹脂基板を含む。また、ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、またはポリイミド樹脂などで形成された可撓性フィルムを、支持基板10として用いることができる。

20

【0025】

また、支持基板10の上に、TFTなどのスイッチング素子およびその配線、および/または平坦化膜などを形成してもよい。平坦化膜は任意の樹脂を用いて作製することができる。平坦化膜を形成する場合、その上に、平坦化膜を形成する樹脂からのガスを防止するパッシベーション膜をさらに形成してもよい。パッシベーション膜は、スパッタ法、CVD法などを用いて、酸化珪素(SiO_x)、SiON、SiN_x等の無機材料を堆積させることによって形成することができる。

30

【0026】

下部電極20および上部電極24は、有機EL層22へ電荷を注入する機能を有し、外部駆動回路または外部駆動回路との配線に接続される。下部電極20または上部電極24の少なくとも一方は、透明電極である。下部電極20または上部電極24の他方は、発光効率の観点から、反射電極であることが望ましい。反射電極の形成に用いることができる望ましい材料は、高反射率の金属(アルミニウム、銀、モリブデン、タングステン、ニッケル、もしくはクロムなど)、または高反射率のアモルファス合金(NiP、NiB、CrP、もしくはCrBなど)を含む。また、可視光において80%以上の反射率を得ることができるという観点から、特に好ましい材料は銀合金を含む。用いることができる銀合金は、たとえば、銀と、第10族のニッケル、第1族のルビジウム、第14族の鉛、および第10族の白金のうちの少なくとも1種との合金、あるいは、銀と、第2族のマグネシウムおよびカルシウムのうちの少なくとも1種との合金を含む。

40

【0027】

一方、透明電極の形成に用いることができる望ましい材料は、SnO₂、In₂O₃、In-Sn酸化物、In-Zn酸化物、ZnO、またはZn-Al酸化物などの導電性金属酸化物を含む。

【0028】

透明電極として形成される電極は、有機EL層22からの発光を外部に取り出す機能を

50

実効あるものとするため、波長400～800nmの光に対して50%以上、好ましくは85%以上の透過率を有することが望ましい。

【0029】

下部電極20および上部電極24の少なくとも一方または両方を複数の部分に分割することによって、複数の独立して駆動可能な発光部を有する有機EL素子を作製することができる。たとえば、下部電極20を複数の部分電極に分割し、部分電極のそれぞれを支持基板10上に設けられたスイッチング素子と1対1で接続し、上部電極24を一体型の共通電極とすることによって、アクティブマトリクス駆動型の有機EL素子を作製することができる。あるいはまた、下部電極20および上部電極24の両方を複数のストライプ状部分電極に分割し、下部電極20のストライプ状部分電極が延びる方向を、上部電極24のストライプ状部分電極が延びる方向と交差させる（好ましくは直交させる）ことによって、パッシブマトリクス駆動型の有機EL素子を作製することができる。パッシブマトリクス駆動型の有機EL素子においては、下部電極20のストライプ状部分電極と上部電極24のストライプ状部分電極とが交差する部分が発光部となる。

10

【0030】

有機EL層22は、下部電極20と上部電極24との間に挟まれて位置し、発光部の中核をなす層である。有機EL層22は、少なくとも有機発光層を含み、必要に応じて正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層および/または電子注入層を含む。有機EL層22には、たとえば、下記のような層構成を採用することができる。

(1) 有機発光層

(2) 正孔注入層 / 有機発光層

(3) 有機発光層 / 電子注入層

(4) 正孔注入層 / 有機発光層 / 電子注入層

(5) 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子注入層

(6) 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子注入層

(7) 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層

なお、上記(1)～(7)の各構成においては、陽極として機能する電極が左側に接続され、陰極として機能する電極が右側に接続される。

20

【0031】

有機発光層は、公知の材料を用いて形成することができる。青色から青緑色の発光を得るための材料としては、たとえば、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系もしくはベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物(A1q₃(トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体)に代表されるアルミニウム錯体など)、スチリルベンゼン系化合物(4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)など)、芳香族ジメチリデン系化合物、縮合芳香環化合物、環集合化合物、またはポルフィリン系化合物などが好ましい。

30

【0032】

また、ホスト化合物にドーパントを添加することによって、種々の波長域の光を発する有機発光層を形成することもできる。この場合、用いることができるホスト化合物は、ジスチリルアリーレン系化合物、N,N'-ジトリル-N,N'-ジフェニルピフェニルアミン(TPD)、またはA1q₃などを含む。一方、用いることができるドーパントは、ペリレン(青紫色)、クマリン6(青色)、キナクリドン系化合物(青緑色～緑色)、ルブレン(黄色)、4-ジシアノメチレン-2-(p-ジメチルアミノスチリル)-6-メチル-4H-ピラン(DCM、赤色)、白金オクタエチルポルフィリン錯体(PtOEP、赤色)などを含む。

40

【0033】

正孔輸送層は、トリアリールアミン部分構造、カルバゾール部分構造、またはオキサジアゾール部分構造を有する材料を用いて形成することができる。たとえば、TPD、NPD、MTDAPB(o-, m-, p-)、またはm-MTATAなどを使用して、正孔輸送層を形成することが好ましい。

50

【0034】

正孔注入層は、Pc類（CuPcなどを含む）、またはインダンスレン系化合物などの材料を用いて形成することができる。

【0035】

電子輸送層は、Alq₃のようなアルミニウム錯体、PBDもしくはTPOBのようなオキサジアゾール誘導体、TAZのようなトリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン類、またはBMB-2Tのようなチオフェン誘導体などの材料を用いて形成することができる。

【0036】

電子注入層は、Alq₃のようなアルミニウム錯体、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属をドープしたアルミニウムのキノリノール錯体などの材料を用いて形成することができる。

10

【0037】

上述の層とは別に、有機EL層22と上部電極24との間に、さらにキャリア注入効率を高めるためのバッファ層を任意選択的に形成することもできる（不図示）。バッファ層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはそれらの合金、または希土類金属もしくはそれらのフッ化物などの電子注入性材料を用いて形成することができる。さらに、有機EL層22上に、上部電極24を形成する時のダメージを緩和するために、MgAg等からなるダメージ緩和層（不図示）を形成することも好ましい。

【0038】

封止膜30は、第1の実施形態に記載される構成を有し、第1の実施形態に記載される材料および方法を用いて形成される。

20

【0039】

本発明の第3の実施形態の有機ELディスプレイは、第2の実施形態に記載の有機EL素子と、色変換層とを含む。ここで、有機EL素子は、複数の独立して駆動可能な発光部を有する。本発明の有機ELディスプレイの1つの構成例を図2に示す。図2の構成においては、その上に形成された色変換層42を含む封止基板40と、図1に示した有機EL素子とを、接着層50によって貼り合わせた構造を有する。図2の構成においては、上部電極24は透明電極である。また、下部電極20は、反射電極であることが望ましい。

【0040】

封止基板40は、支持基板10と同様の材料を用いて形成することができる。1枚の支持基板10の上に複数の有機EL素子となるべき構造を形成する場合、封止基板40は支持基板10と同等の寸法を有する1枚の基板であってもよいし、有機EL素子となるべき構造に相当する寸法を有する複数枚の基板であってもよい。支持基板10と同等の寸法を有する1枚の封止基板40を用いる場合、接着層50による貼り合わせの後に、支持基板10および封止基板40の切断を行って、複数の有機EL素子が得られる。一方、有機EL素子となるべき構造に相当する寸法を有する複数枚の封止基板40を用いる場合、それぞれの封止基板40を、有機EL素子となるべき構造に対応する位置に配置して接着層50による貼り合わせを行う。貼り合わせの後に支持基板10の切断を行って、複数の有機EL素子が得られる。

30

【0041】

色変換層42は、有機EL層22が発する光を吸収し、異なる波長分布の蛍光を発する機能を有する層である。本実施形態の有機ELディスプレイは、複数種の色変換層42を有してもよい。色変換層42の形成に用いることができる蛍光材料は、Alq₃などのアルミキレート系色素、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン6）、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン7）、クマリン135などのクマリン系色素、ソルベントイエロー43、ソルベントイエロー44のようなナフトルイミド系色素のような低分子系の有機蛍光色素、ならびに、ポリフェニレン、ポリアリーレン、ポリフルオレンに代表される高分子系有機蛍光材料を含む。必要に応じて、複数種の蛍光材料の混合物を用いて、色変換層42を形成してもよい。

40

50

【 0 0 4 2 】

色変換層 4 2 は、蒸着法、塗布法、インクジェット法などの方法を用いて形成することができる。インクジェット法を用いてパターン化された色変換層 4 2 を形成する場合、前述の蛍光材料をインクにする必要がある。インクの形成に用いる溶媒は、蛍光材料を溶解させることができるものである。使用する蛍光材料の種類に依存するが、たとえばトルエンなどの非極性有機溶媒、またはクロロホルム、アルコール系、ケトン系などの極性有機溶媒を用いることができる。インクの粘度および蒸気圧、あるいは蛍光材料の溶解性を調製することを目的として、複数の溶媒の混合物を用いることもできる。

【 0 0 4 3 】

任意選択的に、封止基板 4 0 と色変換層 4 2 との間に 1 種または複数種のカラーフィルター（不図示）を設けてもよい。カラーフィルターは、特定の波長域の光を透過させて、光の色相を調製するための層である。カラーフィルターは、当該技術において知られている任意の材料および方法を用いて形成することができる。フルカラーの有機 E L ディスプレイを作製する場合、たとえば、赤色、緑色および青色のカラーフィルターを設けることが望ましい。

10

【 0 0 4 4 】

また、任意選択的に、複数種の色変換層 4 2 の間隙、または複数種のカラーフィルターの間隙に、ブラックマトリクス（不図示）を設けてもよい。ブラックマトリクスは、可視光を遮断して、有機 E L ディスプレイのコントラスト比を向上させるための層である。ブラックマトリクスは、当該技術において知られている任意の材料および方法を用いて形成

20

【 0 0 4 5 】

さらに、任意選択的に、色変換層 4 2 を覆うようにバリア層（不図示）を設けてもよい。バリア層は、水分または酸素による色変換層 4 2 の劣化を防止するための層である。バリア層は、たとえば、スパッタ法、CVD 法などを用いて、 SiO_x 、 $SiON$ 、 $SiNx$ などの無機材料を堆積させることによって形成することができる。

【 0 0 4 6 】

接着層 5 0 は、支持基板 1 0 および封止基板 4 0 の周縁部においてそれら基板を接着し、かつ有機 E L 層 2 2 などの各構成層を外部環境から隔離するための層である。接着層 5 0 は、UV 硬化型接着剤などを用いて形成することができる。支持基板 1 0 と封止基板 4 0 との間隔を制御することを目的として、ガラスビーズなどのスペーサ粒子を含む UV 硬化型接着剤などを用いて接着層 5 0 を形成してもよい。

30

【 0 0 4 7 】

任意選択的に、支持基板 1 0、封止基板 4 0 および接着層 5 0 によって画定される内部空間に、光透過性の樹脂を充填してもよい。

【 0 0 4 8 】

図 2 には、封止基板 4 0 の上に色変換層 4 2 を設けた色変換基板を有機 E L 素子と貼り合わせる、いわゆるトップエミッション型の構成を例示した。しかしながら、色変換層 4 2 を、有機 E L 素子の支持基板 1 0 と下部電極 2 0 との間に配置する、いわゆるボトムエミッション型の構成を採ってもよい。この場合、下部電極 2 0 が透明電極である。また、上部電極 2 4 は、反射電極であることが望ましい。さらに、色変換層 4 2 と下部電極 2 0 との間にバリア層を設けてもよい。また、支持基板 1 0 と色変換層 4 2 との間にカラーフィルターを設けてもよい。加えて、複数種の色変換層 4 2 の間隙、または複数種のカラーフィルターの間隙に、ブラックマトリクス（不図示）を設けてもよい。

40

【実施例】

【 0 0 4 9 】

（実施例 1）

被成膜基板のモデルとして、高さ $1 \mu m$ の段差を $1 cm^2$ 当たり 60 個有する Si ウェ

50

ー八を準備した。Siウェーハの温度を60℃に制御した状態で、SiNx膜である第1層、膜厚50nmのSiON膜である第2層および膜厚200nmのSiNx膜である第3層を形成し、3層構造の封止膜を得た。ここで、第1層の膜厚を、100～250nmの範囲内で変動させた。

【0050】

次いで、封止膜を形成したサンプルを2.5時間にわたって液温75℃の20質量%水酸化カリウム水溶液に浸漬した。その後にSiウェーハ上に形成されたエッチピットを計数し、エッチピット密度(個/cm²)を求めた。このエッチピット密度は、封止膜を貫通して形成されたピンホールの密度に相当する。評価結果を図3に示した。

【0051】

図3から明らかなように、第1層の膜厚を200nm以上とすることによって、エッチピット密度すなわちピンホールの密度の低減がなされた。この現象は、第1層の膜厚が200nmより薄い場合、被成膜基板(Siウェーハ)の段差に起因し、第2層のSiON膜によっても成長を抑制しきれないピンホールが増大するためと考えられる。

【0052】

(実施例2)

第1層の膜厚を200nmに固定し、第2層の膜厚を0nm～100nmまで変動させたことを除いて、実施例1と同様の手順でサンプルの作製および評価を行った。結果を図4に示す。

【0053】

図4から明らかなように、第2層の膜厚が0nmの場合、すなわち第2層を形成せずヘテロ界面を形成しなかった場合には、エッチピット密度が著しく大きくなった。このことから、ヘテロ界面の存在がピンホールの成長の抑制に重要であることが分かる。また、第2層の膜厚が50nmを超えると、エッチピット密度すなわちピンホールの密度が上昇する傾向が認められる。この現象は、SiON膜がSiNx膜よりも高い吸湿性を有することにより、所定の膜厚以上になると水分の透過を促進しやすくなることによると考えられる。

【0054】

(実施例3)

本実施例は、封止膜の積層構造および総膜厚の効果を検証するための例である。

【0055】

第1群のサンプルは、単層のSiNx膜からなる封止膜を有する。第1群のサンプルは、第2層および第3層を形成せず、第1層の膜厚を200～600nmまで変動させたことを除いて、実施例1の手順にしたがって形成した。

【0056】

第2群のサンプルは、SiNx膜/SiON膜の2層構造の封止膜を有する。第2群のサンプルは、第3層を形成せず、第1層および第2層の膜厚がそれぞれ総膜厚の1/2になるようにして、総膜厚を200～600nmまで変動させたことを除いて、実施例1の手順にしたがって形成した。

【0057】

第3群のサンプルは、SiNx膜/SiON膜/SiNx膜の3層構造の封止膜を有する。第3群のサンプルは、第1層の膜厚を総膜厚の1/2とし、第2層の膜厚を50nmに固定して、総膜厚を200～600nmまで変動させたことを除いて、実施例1の手順にしたがって形成した。

【0058】

得られた第1群～第3群のサンプルを、実施例1と同様の手順によって評価した。結果を図5に示す。

【0059】

図5から明らかなように、単層構造の第1群および2層構造の第2群のサンプルに比較して、3層構造の第3群のサンプルが、より少ないエッチピット密度を示した。このこと

10

20

30

40

50

から、3層構造として第2層のSiON膜によって形成されるヘテロ界面の数を増やすこと、ならびに、最表面となる第3層を吸湿性の低いSiNx膜で形成することが、ピンホールの成長の抑制に重要であることが分かる。また、特に第1層および第3層の膜厚が200nm以上となる総合膜厚500nm以上の場合に、エッチピット密度が減少している。このことは、実施例1においても検証したように、第1層および第3層の膜厚を200nm以上とすることによって、被成膜基板の段差に起因するピンホールを効率的に抑制できたためと考えられる。

【0060】

(実施例4)

本実施例においては、画素数 2×2 、画素幅 $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ の赤色発光有機ELディスプレイを作製する。

【0061】

支持基板10として、フュージョンガラス(コーニング製1737ガラス、 $50 \times 50 \times 1.1 \text{ mm}$)を準備した。スパッタ法を用いて、支持基板10上に膜厚100nmのAg膜を堆積させた。得られたAg膜をフォトリソグラフィ法によってパターンニングして、幅 0.3 mm の2つのストライプ状電極からなる下部電極20を形成した。

【0062】

次に、下部電極20を形成した支持基板10を抵抗加熱蒸着装置内に設置した。マスクを使用した蒸着法によって、下部電極20の上に膜厚 1.5 nm のLiからなるバッファ層を形成した。引き続き、蒸着法を用いて、電子輸送層/発光層/正孔輸送層/正孔注入層の4層からなる有機EL層22を形成した。電子輸送層は膜厚 20 nm の Alq_3 であり、発光層は膜厚 30 nm のDPVBiであり、正孔輸送層は膜厚 10 nm の-NPDであり、正孔注入層は膜厚 100 nm のCuPcであった。有機EL層22の成膜の際には、装置の真空槽の内圧を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、 0.1 nm/s の成膜速度で各層を形成した。引き続き、蒸着法を用いて、膜厚 5 nm のMgAg膜を形成して、ダメージ緩和層を形成した。

【0063】

次に、ダメージ緩和層を形成した積層体を、真空を破ることなしに対向スパッタ装置に移動させた。メタルマスクを用いるスパッタ法によって、膜厚 100 nm のIZOを堆積させて、透明な上部電極24を形成した。上部電極24は、下部電極20のストライプ状電極と直交する方向に延び、 0.3 mm の幅を有する2つのストライプ状電極から構成された。

次に、上部電極24を形成した積層体をプラズマCVD装置に移動させた。プラズマCVD法を用いて、総膜厚 1000 nm の7層構成の封止膜30を形成して、有機EL素子を得た。上部電極24に接する第1層を、膜厚 250 nm のSiNx膜とした。第2、第4および第6層を、膜厚 50 nm のSiON膜とし、第3、第5および第7層を、膜厚 200 nm のSiNx膜とした。

【0064】

それぞれのSiNx膜の形成において、流量 70 sccm のモノシラン、流量 80 sccm のアンモニア、および流量 2000 sccm の窒素の混合物を原料ガスとして用いた。成膜室内の圧力を 100 Pa に設定し、周波数 27.12 MHz および電力密度 0.5 W/cm^2 の高周波電力を印加して、SiNx膜を堆積させた。この際に、被成膜基板を担持するステージの温度を 60 に設定した。

【0065】

それぞれのSiON膜の形成において、流量 70 sccm のモノシラン、流量 80 sccm のアンモニア、流量 20 sccm の亜酸化窒素および流量 2000 sccm の窒素の混合物を原料ガスとして用いた。成膜室内の圧力を 100 Pa に設定し、周波数 27.12 MHz および電力密度 0.5 W/cm^2 の高周波電力を印加して、SiON膜を堆積させた。この際に、被成膜基板を担持するステージの温度を 60 に設定した。

【0066】

10

20

30

40

50

各構成層の形成の切替は、高周波電力および原料ガスの導入を停止し、成膜室内に残留する原料ガスを排気し、次の層の原料ガスの導入を開始し、成膜室内の圧力を調整し、高周波電力の印加を再開する手順にて行った。

【0067】

別途、封止基板40としてフュージョンガラス（コーニング製1737ガラス、50×50×1.1mm）を準備した。封止基板40上に、赤色カラーフィルタ材料（カラーモザイクCR7001（富士フイルム株式会社から入手可能））を塗布し、パターニングを行って、有機EL素子の画素に相当する位置に、0.5mm×0.5mmの寸法を有する4つの部分からなる赤色カラーフィルタを形成した。赤色カラーフィルタは、1.5μmの膜厚を有した。

10

【0068】

次いで、赤色カラーフィルタを形成した封止基板40を抵抗加熱蒸着装置に設置した。蒸着法を用いて、赤色カラーフィルタ上に、クマリン6およびDCM-2を含み、300nmの膜厚を有する赤色の色変換層42を堆積させた。クマリン6およびDCM-2のそれぞれを別個の坩堝内で加熱して、クマリン6の蒸着速度を0.3nm/sとし、DCM-2の蒸着速度を0.005nm/sとした。色変換層42中のクマリン6：DCM-2のモル比は49：1であった。

【0069】

有機EL素子および色変換層42を積層した積層体を、酸素および水分のそれぞれが5ppm以下の雰囲気中に保持された貼り合わせ装置に移送した。次に、封止基板40の外周部にエポキシ系UV硬化型接着剤をディスペンサを用いて塗布した。次に、色変換層42と封止膜30とを対向させた状態で、接着剤によって封止基板40と支持基板10とを貼り合わせた。次に、マスクを用いて、封止基板40の外周部のUV硬化型接着剤のみに紫外線を照射して、接着剤を仮硬化させた。続いて、貼り合わせ体を、加熱炉内で1時間にわたって80℃に加熱して接着剤を硬化させて接着層50を形成し、有機ELディスプレイを得た。

20

【0070】

（比較例1）

封止膜30を、膜厚1000nmのSiNx膜のみで形成したことを除いて、実施例4の手順を繰り返して、有機ELディスプレイを得た。SiNx膜の形成は、実施例4と同様の条件で行った。

30

【0071】

（比較例2）

封止膜30を、総膜厚1000nmの5層構成にしたことを除いて、実施例4の手順を繰り返して、有機ELディスプレイを得た。封止膜30の第1、第3および第5層を膜厚200nmのSiNx膜とし、第2および第4層を膜厚200nmのSiON膜とした。SiNx膜およびSiON膜のそれぞれの形成は、実施例4と同様の条件で行った。

【0072】

（評価）

実施例4ならびに比較例1および2の有機ELディスプレイを、60、90%RHの環境で、1000時間にわたって電流密度0.1A/cm²で連続駆動した。その後、直径50μm以上のダークスポットの発生数を計数した。それぞれの例のディスプレイに関して、10個のサンプルの評価を行い、1cm²当たりのダークスポットの発生密度を算出した。結果を第1表に示す。

40

【0073】

【表 1】

第 1 表：有機 EL ディスプレイのダークスポット発生密度

	ダークスポット発生密度 (個 / cm^2)
実施例 4	0.3
比較例 1	10
比較例 2	5

【0074】

第 1 表から明らかなように、単層の封止膜を用いた比較例 1 のディスプレイに比較して、多層の封止膜を用いた実施例 4 および比較例 2 のディスプレイにおいて、ダークスポットの発生が抑制されていることが分かる。ただし、比較例 2 のディスプレイにおいては、吸湿性の高い SiON 膜の膜厚が大きいため、ダークスポット抑制効果は十分ではない。これに対して、より小さい膜厚を有し、ヘテロ界面の形成を主たる機能とした SiON 膜を用いた実施例 4 のディスプレイにおいては、十分にダークスポットを抑制できることが分かった。

10

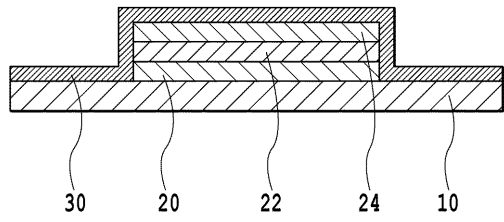
【符号の説明】

【0075】

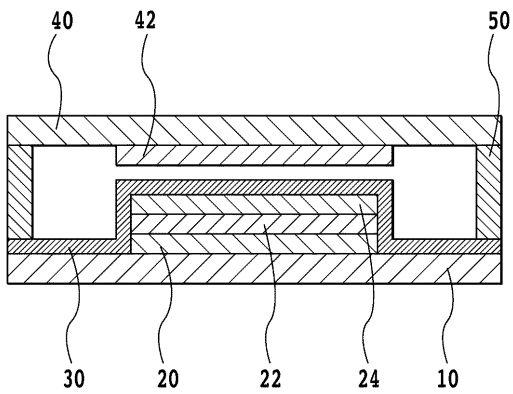
- 10 支持基板
- 20 下部電極
- 22 有機 EL 層
- 24 上部電極
- 30 封止膜
- 40 封止基板
- 42 色変換層
- 50 接着層

20

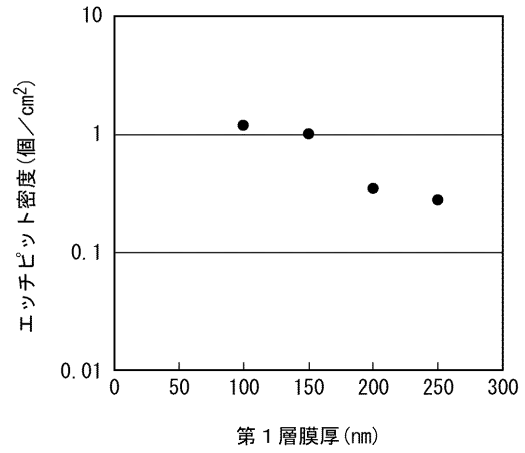
【図1】



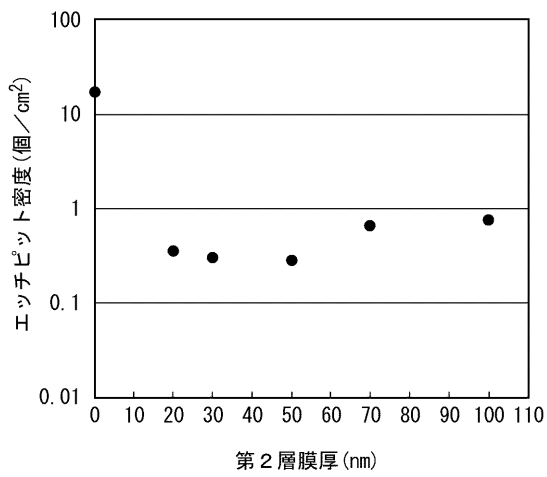
【図2】



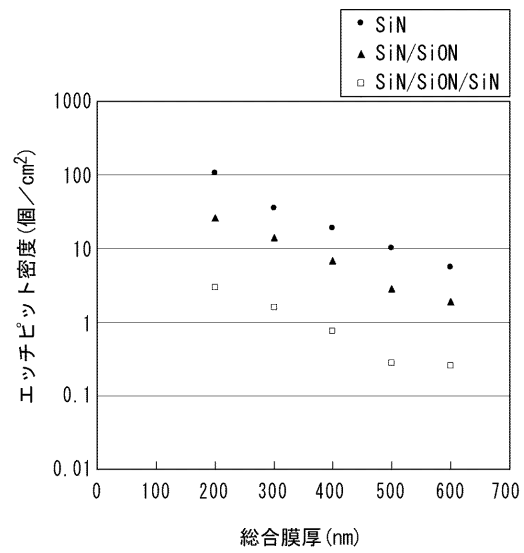
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-164543(JP,A)
特開2005-512299(JP,A)
特開2008-210665(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G09F 9/30
H05B 33/00-33/28
H01L 51/50

专利名称(译)	用于有机EL元件的密封膜，有机EL元件和有机EL显示器		
公开(公告)号	JP4729759B2	公开(公告)日	2011-07-20
申请号	JP2010549742	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)	富士电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
[标]发明人	安達和哉		
发明人	安達 和哉		
IPC分类号	H05B33/04 H05B33/12 H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/5256 Y10T428/24975		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/12.E H05B33/14.A G09F9/30.365.Z		
审查员(译)	野田洋平		
其他公开文献	JPWO2011001492A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种有机EL元件用密封膜，该密封膜由于没有针孔而具有优异的耐湿性。本发明的密封膜是具有至少三层的层叠结构的有机EL元件用密封膜，其中氮化硅膜和氧氮化硅膜交替层叠，有机EL元件侧为奇数第二层是厚度 (T1) 为200nm或更大的氮化硅膜，而来自有机EL元件侧的偶数层是厚度 (T2) 为20nm至50nm的氧氮化硅膜。它的特点是

【 図 4 】

