

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5241173号
(P5241173)

(45) 発行日 平成25年7月17日 (2013. 7. 17)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

H05B 33/04 (2006.01)

H05B 33/04

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

A

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/10

H05B 33/22

A

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-220813 (P2007-220813)
 (22) 出願日 平成19年8月28日 (2007. 8. 28)
 (65) 公開番号 特開2009-54444 (P2009-54444A)
 (43) 公開日 平成21年3月12日 (2009. 3. 12)
 審査請求日 平成22年8月27日 (2010. 8. 27)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 青田 幸人
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

審査官 井 亀 諭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の上に下部電極と有機化合物層と上部電極とを積層する工程と、それらを覆うパッシベーション層を形成する工程とを、少なくとも有する有機EL素子の製造方法において、

前記有機化合物層のうち電子注入層がアルカリ金属又はアルカリ金属化合物を含有し、前記上部電極は酸化膜からなり、

前記積層する工程は、前記電子注入層を形成する工程と、前記電子注入層の直上に前記上部電極を形成する工程とを含み、

前記パッシベーション層を形成する工程は、前記上部電極の直上に珪素を含みかつ水素を含まない材料を用いて第一パッシベーション層を形成する工程と、前記第一パッシベーション層の上に珪素および水素を含む材料を用いて、CVD法により第二パッシベーション層を形成する工程とを含むことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項 2】

前記第一パッシベーション層を形成する工程は、酸化物、窒化物、酸化窒化物の何れかの絶縁膜の単層又は複数層を蒸着法、またはスパッタリング法で形成する工程であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項 3】

前記第二パッシベーション層を形成する工程は、酸化物、窒化物、酸化窒化物の何れかの絶縁膜を形成する工程であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機EL素子

10

20

の製造方法。

【請求項 4】

前記電子注入層を形成する工程は、有機化合物とアルカリ金属又はアルカリ金属化合物とを共蒸着する工程であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フラットパネルディスプレイ等に用いられる有機 E L 素子の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、フラットパネルディスプレイとして、自発光型デバイスである有機 E L 素子が、注目されている。有機 E L 素子は、水分や酸素により、特性劣化を招き易く、わずかな水分により、有機化合物層と電極層の剥離が生じダークスポット発生の原因となる。そのため、有機 E L 素子をエッチングガラスカバーで覆い、シール剤により周辺を貼り付け、内部に吸湿剤を装着して、シール面から浸入する水分を、吸湿剤で吸湿し、有機 E L 素子の寿命を確保している。

【0003】

しかし、薄型の有機 E L 素子による省スペースのフラットパネルディスプレイを実現するためには、発光エリア周辺の吸湿剤のスペースを無くし、さらに薄型化を図っていかねばならず、大量の吸湿剤を必要としない有機 E L 素子の封止方法が必要である。そのため、水分や酸素の有機化合物層への浸入を防止するための高機能なパッシベーション層による固体封止が要求されている。

20

【0004】

これらの問題を解決する為、近年、有機 E L 素子のパッシベーション層として、CVD 法やスパッタ法を用いた酸化窒化シリコン膜や、セラミックと有機膜を積層させたパッシベーション層による固体封止が提案されている。

【0005】

特許文献 1 によれば、プラズマ CVD 法を用いて窒化シリコン膜からなるパッシベーション層で封止した有機 E L 素子が提案されている。

30

【0006】

特許文献 2 によれば、CVD 法により形成された窒化シリコン膜からなるパッシベーション層の技術が提案されている。

【0007】

さらに、特許文献 3 によれば、電子注入層の界面にセシウムを添加した素子に、蒸着法により窒化シリコン膜、又は ITO 材料からなる封止膜を形成する技術が提案されている。

【0008】

【特許文献 1】特開 2000 - 77183 号公報

40

【特許文献 2】特開 2002 - 134268 号公報

【特許文献 3】特許第 3705282 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

一般に、有機 E L 素子は、アノードと、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層からなる有機化合物層と、カソード、そしてこれらを水分から保護するパッシベーション層で構成される。そして有機 E L 素子の電子注入層には、有機化合物材料と、アルカリ金属化合物とを共蒸着して形成されたアルカリ金属、又はアルカリ金属化合物が含まれる。このようにアルカリ金属を有する電子注入層を形成し、電子注入効率を高めている。

50

【 0 0 1 0 】

ところが、アルカリ金属化合物と有機化合物材料とを共蒸着する際に、アルカリ金属化合物のクラスター（塊）が有機ＥＬ素子中に付着する。

【 0 0 1 1 】

その上には、酸化インジウム酸化錫合金（ＩＴＯ）や酸化インジウム酸化亜鉛合金（ＩＺＯ）、酸化インジウム錫亜鉛合金（ＩＴＺＯ）等の酸化膜からなるカソードが形成される。さらに上に、水素及び水素を含む材料ガスを用いて、パッシベーション層を形成すると、素子上にボイドが生じる。このボイドは、数μｍ程度から数十μｍの大きさとなる。さらに膨張して破裂する場合もある。このようなボイドは、パッシベーション層に、水分の浸入経路となる亀裂を生じさせる事が多く、有機ＥＬ素子にダークスポットを発生させる原因となる。

10

【 0 0 1 2 】

上述したように、特許文献３には、電子注入層の界面にセシウムを添加した素子に、蒸着法により窒化シリコン膜、又はＩＴＯ材料からなるパッシベーション層を形成する技術が提案されている。ところが、有機ＥＬ素子上には、有機化合物層を蒸着形成する際に発生するクラスターや、素子分離膜のエッチング残渣等の異物が付着している。蒸着法やスパッタリング法で形成した窒化シリコン膜やＩＴＯ膜からなるパッシベーション層は、膜が固くカバレッジ性能が不十分で上記の異物上に形成すると、異物をカバーしきれない。膜厚を厚くすると、封止膜に亀裂が発生する、割れる等の問題が生じ、水分や酸素の浸入を防止するには不十分である。

20

【 0 0 1 3 】

本発明は、有機ＥＬ素子の製造工程で発生するボイドを抑え、有機ＥＬ素子の有機化合物層への水分や酸素の浸入を防止することができる有機ＥＬ素子及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

上記課題を解決するための手段として、本発明の有機ＥＬ素子の製造方法は、
基板の上に下部電極と有機化合物層と上部電極とを積層する工程と、それらを覆うパッシベーション層を形成する工程とを、少なくとも有する有機ＥＬ素子の製造方法において

30

、
前記有機化合物層のうち電子注入層がアルカリ金属又はアルカリ金属化合物を含有し、
前記上部電極は酸化膜からなり、

前記積層する工程は、前記電子注入層を形成する工程と、前記電子注入層の直上に前記上部電極を形成する工程とを含み、

前記パッシベーション層を形成する工程は、前記上部電極の直上に珪素を含みかつ水素を含まない材料を用いて第一パッシベーション層を形成する工程と、前記第一パッシベーション層の上に珪素および水素を含む材料を用いて、ＣＶＤ法により第二パッシベーション層を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、有機ＥＬ素子の製造工程で発生するボイドを抑え、有機ＥＬ素子の有機化合物層への水分や酸素の浸入を防止することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

先ず、本発明に至った経緯について説明し、その後、本発明の有機ＥＬ素子及びその製造方法について、詳細に説明する。

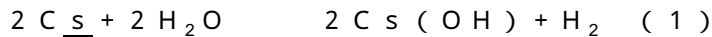
【 0 0 1 7 】

電子注入層にアルカリ金属やアルカリ金属化合物をドーブした有機ＥＬ素子は、有機化合物とアルカリ金属化合物とを共蒸着する際に、有機ＥＬ素子の蒸着面にアルカリ金属化合物のクラスターが付着する場合が多い。その電子注入層上に上部電極を形成するが、上

50

記クラスターは膜厚の薄い上部電極では覆い隠せないし、水の通過を防止することが不十分と考えられる。そのため、アルカリ金属やアルカリ金属化合物を含む電子注入層の上に酸化物からなる上部電極を形成して構成された有機EL素子は、上部電極の上にパッシベーション層を形成すると、有機EL素子中にボイドが発生する。これは、パッシベーション層を形成する際に、使用する材料ガスに水素が含まれていると、発生した水素イオンやラジカルが下地の酸化物の酸素を引抜き水やOH基が生成される。この水やOH基が上部電極の隙間から入り込んでアルカリ金属やアルカリ金属化合物を多量に含むクラスターと反応して、例えば(1)のような反応に基づき水素が発生し、この水素がボイドを形成すると考えられる。

【0018】



【0019】

電子注入層にドーブされるアルカリ金属やアルカリ金属化合物、特に水分との反応性の高いセシウム又はセシウム化合物を用いた場合、ボイドの大きさや発生率は高くなる。さらに、セシウム又はセシウム化合物を電子注入層にドーブする際、共蒸着材料に炭酸セシウムを用いると、ボイドの大きさや、発生率が特に高まる。

【0020】

有機EL素子の上部電極の上に、膜中の水素やプラズマ中の水素イオン及びラジカル保護の役割を持たせた第一パッシベーション層を形成する。そして、その上にカバレッジ性能及び防湿性能の高い第二パッシベーション層を形成すれば、ボイドの発生を抑えたパッシベーション層が実現できると、本発明者は考える。

【0021】

よって、第一パッシベーション層は、水素イオンやラジカルが発生しない製法で水素を含まないパッシベーション層とし、水素及び水素イオンやラジカルがボイドを形成しないようにした。また、水素を含むパッシベーション層は水素含有量を多くすると膜中の空孔は増加し、サイズも大きくなり、異物への着き回りが良く、平坦化性、カバレッジ性が高まる。さらに、水素含有量を減少させれば膜中の空孔は逆の傾向を示し、防湿性が高まる。よって、第二パッシベーション層は水素を含むことが望ましい。

【0022】

以下に、本発明の有機EL素子の実施形態を、図面を参照しつつ、製造方法に沿って説明するが、本発明はこれらの実施形態に限るものではない。

【0023】

図1から図6は本発明の有機EL素子の断面の一部を表す一例の概念図である。

【0024】

まず、ガラス基板上に不図示のTFE、絶縁膜、有機平坦化膜の順で積層形成した基板1上に画素単位の下部電極2であるCr電極を形成する。その各画素の周囲を例えばポリイミドや窒化珪素等の絶縁材料から成る不図示の素子分離膜で覆う。下部電極2は、アルミニウムや銀とIZO、ITOなどの酸化膜の積層であっても良い。

【0025】

この基板1上に正孔輸送層、発光層、電子輸送層から成る有機化合物層3と、電子注入層4の有機化合物層とを順次形成する。電子注入層4は、アルカリ金属やアルカリ金属化合物をドーブすることで、電子注入効率を高めることができる。

【0026】

前記アルカリ金属又はアルカリ金属化合物としてはセシウム又はセシウム化合物を用いることができる。ここで、前記セシウム化合物は、炭酸セシウム、及びセシウムサブオキサイド等の炭酸セシウム由来の物質、及びセシウムが前記有機化合物に配位した配位化合物からなる群の中から選択される少なくとも一つである。

【0027】

つまり、電子注入層4は、ナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムの金属やそれらの化合物と有機化合物とを共蒸着して形成できるのである。

本実施形態では、セシウム化合物の炭酸セシウムと電子輸送性材料とを共蒸着してセシウム化合物を 0.1 ~ 数十% 含有させることにより電子注入層 4 を形成した。良好な電子注入性を確保するためには、電子注入層 4 の膜厚が 10 ~ 100 nm であることが好ましい。

【0028】

電子注入層 4 上に上部電極 5 を形成する。上部電極 5 は、酸化インジウム亜鉛合金 (IZO) で形成した。その他、酸化インジウム錫合金 (ITO) や酸化インジウム錫亜鉛合金 (ITZO) 等の透過率の高い酸化膜で形成しても良い。

【0029】

上部電極 5 直上に第一パッシベーション層 6 を形成する。本実施形態では、図 1 に示すように、不図示の取り出し電極を除き、有機化合物層 3、電子注入層 4、上部電極 5、さらには有機平坦化膜を覆うように、第一パッシベーション層 6 を形成した。

【0030】

第一パッシベーション層 6 は、水素を含まない透過率の高い膜が良く、さらに高防湿性の膜が好ましい。例えば、第一パッシベーション層 6 は酸化物、窒化物、酸化窒化物の何れかの材料からなる単層又は何れかの複数層の絶縁膜で構成されている。すなわち、第一パッシベーション層 6 は、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素からなる膜を窒素若しくは酸素、又は窒素と酸素の混合ガスとアルゴンガスを流して、スパッタリング法により形成することができる。その他、蒸着法やイオンプレーティング法を用いて形成することもできる。本実施形態では、酸化珪素又は窒化珪素の単層又はそれらを積層した複数層で構成した。酸化珪素は、材料に珪素ターゲットを用い、材料ガスに酸素とアルゴンのみを流して DC スパッタ法で形成した。また、窒化珪素は、材料に珪素ターゲットを用い、材料ガスとして窒素とアルゴンのみを流して DC スパッタ法で形成した。

【0031】

ちなみに、第一パッシベーション層 6 の膜厚は厚い方が効果的である。

【0032】

第一パッシベーション層 6 上に第二パッシベーション層 7 を形成する。本実施形態では、図 1 に示すように、第一パッシベーション層 6 を覆うように第二パッシベーション層 7 を形成した。

【0033】

第二パッシベーション層 7 は有機 EL 素子上の異物や基板の素子分離膜、電極の凹凸を覆ってカバーし、外部からの水分を遮断するものである。本実施形態では、第二パッシベーション層 7 を 2 層構成で形成した。

【0034】

第二パッシベーション層 7 の第一層 71 は、酸化窒化珪素、又は酸化珪素、又は窒化珪素からなる層を CVD 法で形成する。具体的には、製法はプラズマ CVD や RS (ラジカルシャワー) - CVD、Cat - CVD、光 CVD、熱 CVD が有効である。材料ガスには、モノシラン (SiH₄)、ジシラン (Si₂H₆)、窒素、アンモニア、亜酸化窒素、酸素などの他、有機系シランガスをを用いることもできる。有機シランガスとしては、TEOS (Tetraethoxysilane); TMS (Trimethoxysilane)、OMCTS (Octamethylcyclotetrasiloxane) などを用いることができるが、これらに限られるものではない。その他補助材料ガスとして水素、アルゴンなどのガスをを用いる。

【0035】

第二パッシベーション層 7 の第二層 72 は、酸化珪素や酸化窒化珪素、窒化珪素、DLC (ダイヤモンドライクカーボン) からなる層が良く、特に窒化珪素は防湿性が高く好ましい。製法は、プラズマ CVD 法や RS (ラジカルシャワー) - CVD 法、Cat - CVD 法、光 CVD 法、スパッタ法、蒸着法が有効である。

【0036】

本発明によれば、電子注入層にアルカリ金属やアルカリ金属化合物を含む有機 EL 素子

10

20

30

40

50

において、酸化膜からなる上部電極 5 上に形成される第一パッシベーション層 6 を、水素を含まない材料で形成し、その上に第二パッシベーション層 7 を形成した。そのため、第一パッシベーション層 6 なしで第二パッシベーション層 7 を形成する際に生じる有機 EL 素子のボイドの発生を防止することができる。

【0037】

したがって、ボイドが無く、第二パッシベーション層 7 の亀裂の発生を抑えることができ、故に有機 EL 素子の有機化合物層への水分や酸素の浸入を防止することができるので、素子劣化やダークスポットの発生を防止する効果は、絶大である。

【0038】

上記実施形態では、第一パッシベーション層 6 を 1 層構成で形成したが、この限りでない。図 2 に示すように 2 層構成で形成しても良い。

10

【0039】

上記実施形態では、有機化合物層 3、電子注入層 4、上部電極 5、さらには有機平坦化膜を覆うように、第一パッシベーション層 6 を形成したが、この限りでない。図 3 に示すように、第一パッシベーション層 6 は、上部電極 5 の露出面全てを覆わなくても良く、電子注入層 4 を覆っていれば良い。また、図 4 に示したように、第一パッシベーション層 6 を第二パッシベーション層 7 より露出させて形成しても良い。

【0040】

なお、第二パッシベーション層 7 上に、フィルムやガラス板を粘着剤等で貼り合わせることもできる。図 5 及び図 6 に示すように、第二パッシベーション層 7 上に直接、円偏光板 8 を貼り付けると、有機 EL 素子の厚さを薄くするのに効果的である。

20

【実施例】

【0041】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0042】

[実施例 1]

図 1 に示す本発明の有機 EL 素子におけるボイドの発生について評価する。

【0043】

図 1 の構成の基板 1 は、ガラス基板上に不図示の TFT、絶縁膜、有機平坦化膜の順で積層形成し、その上にクロムからなる下部電極 2 を形成し、さらにその周辺を不図示のポリイミド製素子分離膜で絶縁している。

30

【0044】

まず、上記基板 1 を真空バーク炉で、200℃、4 時間バークした。その後、大気圧まで戻し、真空バーク炉から取り出して、基板を搬送した。次に、基板をバーク室に入れ、1E-4Pa の真空度まで真空引きして、150℃、10 分間バークした。UV 室に基板 1 を搬送し、UV 室をドライエアーで大気圧にして、UV/オゾン洗浄を実施した。1E-4Pa の真空度まで真空引きして、蒸着室に基板 1 を搬送した。その後の有機化合物層の蒸着工程から第二パッシベーション層 7 の形成完了までは、真空一貫で有機 EL 素子を作製した。

【0045】

40

蒸着工程では、上記基板 1 の Cr からなる下部電極 2 上に有機化合物層 3 を、ホール輸送層、発光層、電子輸送層の順で蒸着し、さらに電子注入層 4 を蒸着し、積層形成した。蒸着室は、予め材料を取り付け、1E-4Pa 台まで排気されている。この蒸着室に基板を搬送した後、下部電極 2 上に N, N' - ジナフチルベンジジン (ND) を 40nm の膜厚となるように成膜して正孔輸送層を形成した。

【0046】

その上に緑色発光することが知られたクマリン色素 (1.0vol%) とトリス [8-ヒドロキシキノリナート] アルミニウム (Alq3) の共蒸着膜を 30nm の膜厚になるように成膜して発光層を形成した。

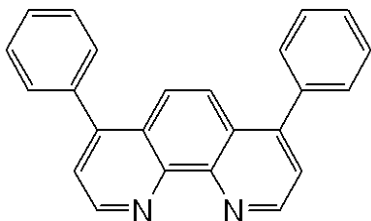
【0047】

50

次に、電子輸送層として、化学式 1 :

【 0 0 4 8 】

【 化 1 】



で表される、フェナントロリン化合物を 10 nm の膜厚で成膜した。

10

【 0 0 4 9 】

電子輸送層の上に、炭酸セシウム (2 . 9 v o l %) と化学式 1 で表されるフェナントロリン化合物の共蒸着膜を 40 nm の膜厚で成膜し、電子注入層 4 とした。

【 0 0 5 0 】

電子注入層 4 まで成膜した基板 1 を、スパッタ室へ移動させ、前記電子注入層 4 上にインジウム錫酸化物 (I T O) を D C スパッタ法にて 60 nm の膜厚で成膜し、陰極 5 を得た。

【 0 0 5 1 】

別のスパッタ室へ基板 1 を搬送し、ターゲットに珪素材料を用い、窒素とアルゴンガスを流し、成膜圧力を 0 . 8 P a に調整して、窒化珪素を D C スパッタ法にて 240 nm の膜厚で成膜して、第一パッシベーション層 6 を得た。

20

【 0 0 5 2 】

C V D 室へ基板 1 を搬送し、モノシランガス、亜酸化窒素ガス、窒素ガス、水素ガスをフローし、反応空間圧力を 100 P a に制御した。そして、60 M H z 高周波電力を高周波電極に供給し、膜厚を約 2 μ m の酸化窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層 7 の第一層 7 1 を堆積形成した。

【 0 0 5 3 】

連続してモノシランガス、窒素ガス、水素ガスをフローし、反応空間圧力を 100 P a に制御した。そして、60 M H z 高周波電力を高周波電極に供給し、膜厚を約 1 μ m の窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層 7 の第二層 7 2 を堆積形成した。

30

【 0 0 5 4 】

その後、ボイドの発生をオリンパス製光学顕微鏡 (対物 5 倍 ~ 20 倍) で評価した。ボイドは、半球のように膨らみダークスポットとなる。ボイドサイズが大きいとパッシベーション層 7 に亀裂が生じ、透湿によりダークスポットは、拡大する。実施例 1 では、半球状の直径が 2 μ m 以上のボイドによるダークスポットは認められなかった。

【 0 0 5 5 】

[実施例 2]

実施例 2 では、第一パッシベーション層 6 に酸化珪素を用いて、図 1 に示す有機 E L 素子を第一パッシベーション層 6 の膜厚を変えて製作した。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 と同様の基板を用い、真空ベークから上部電極の形成までは、実施例 1 と同様の工程で形成した。

40

【 0 0 5 7 】

別のスパッタ室へ基板を搬送し、酸素とアルゴンガスを流し、成膜圧力を 0 . 8 P a に調整して、酸化珪素を D C スパッタ法にて成膜して、第一パッシベーション層 6 を得た。

【 0 0 5 8 】

実施例 1 と同様にして第二パッシベーション層 7 を形成した。

【 0 0 5 9 】

上記工程を繰返し、第一パッシベーション層 6 の膜厚が 50 nm、80 nm、150 nm、250 nm の有機 E L 素子を各 3 枚ずつ製作した。

50

【 0 0 6 0 】

実施例 1 と同様にボイドの発生を光学顕微鏡（対物 5 ～ 2 0 倍）で評価した。

【 0 0 6 1 】

評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 1】

| 膜厚 (nm) | 最大ボイドサイズ (μm) | 平均ボイド数 (個) |
|------------|-------------------------------|---------------|
| 50 | 15 | 18 |
| 80 | 10 | 8 |
| 150 | 5 | 4 |
| 250 | — | 0 |

10

【 0 0 6 3 】

表 1 の膜厚は、第一パッシベーション層の膜厚である。

【 0 0 6 4 】

ボイド径は最大のものの径を表し、2 μm 以上のボイド数を 3 枚の有機 EL 素子の平均数で表した。

【 0 0 6 5 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 5 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 1 5 μm 程度で、ボイド数は 1 8 個であった。

20

【 0 0 6 6 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 8 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 1 0 μm 弱程度にまで、小さくなり、ボイド数も 8 個に半減した。

【 0 0 6 7 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 1 5 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 5 μm 程度で、更に小型化し、ボイド数も 4 個に減少した。

【 0 0 6 8 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 2 5 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは 2 μm 以下であった。

30

【 0 0 6 9 】

このように、第一パッシベーション層 6 の膜厚を 8 0 n m 以上に厚くすると効果が大きい結果が得られた。また、第一パッシベーション層 6 の膜厚を 2 5 0 n m で形成した場合は、2 μm 以上のボイドは認められなかった。

【 0 0 7 0 】

〔実施例 3〕

実施例 3 では、第一パッシベーション層 6 の第一層 6 1 に酸化珪素を用い、第二層 6 2 に窒化珪素を用いて、図 2 に示す有機 EL 素子を膜厚を変えて製作した。

【 0 0 7 1 】

実施例 1 と同様の基板 1 を用い、真空ベークから上部電極 2 の形成までは、実施例 1 と同様の工程で形成した。

40

【 0 0 7 2 】

別のスパッタ室へ基板 1 を搬送し、珪素からなるターゲットを用い、酸素とアルゴンガスを流し、成膜圧力を 0 . 8 P a に調整して、酸化珪素を D C スパッタ法にて成膜し、第一パッシベーション層 6 の第一層 6 1 を得た。

【 0 0 7 3 】

別のスパッタ室へ基板 1 を搬送し、珪素からなるターゲットを用い、窒素とアルゴンガスを流し、成膜圧力を 0 . 7 P a に調整して、窒化珪素を D C スパッタ法にて成膜し、第一パッシベーション層 6 の第二層 6 2 を得た。

50

【 0 0 7 4 】

実施例 1 と同様にして第二パッシベーション層 7 を形成した。

【 0 0 7 5 】

上記工程を繰返し、実施例 2 と同様に各 3 枚の有機 E L 素子を製作した。

【 0 0 7 6 】

実施例 1 と同様にボイドの発生を光学顕微鏡で評価した。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 2】

| 第一層 膜厚 (nm) | 第二層 膜厚 (nm) | 最大ボイドサイズ (μm) | 平均ボイド数 (個) |
|----------------|----------------|-------------------------------|---------------|
| 50 | 50 | 9 | 5 |
| 80 | 50 | 3 | 2 |
| 150 | 50 | — | 0 |
| 250 | 50 | — | 0 |

10

【 0 0 7 8 】

表 2 の膜厚は、第一パッシベーション層の第一層、第二層の膜厚である。

【 0 0 7 9 】

第一パッシベーション層 6 の第一層 6 1 の膜厚を 5 0 n m、第一パッシベーション層 6 の第二層 6 2 の膜厚を 5 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 1 0 μm を下回り、ボイド数は 5 個であった。

20

【 0 0 8 0 】

第一パッシベーション層 6 の第一層 6 1 の膜厚を 8 0 n m、第一パッシベーション層 6 の第二層 6 2 の膜厚を 5 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 3 μm 程度にまで小さくなり、ボイド数も 2 個に半減した。

【 0 0 8 1 】

第一パッシベーション層 6 の第一層 6 1 の膜厚を 1 5 0 n m、第一パッシベーション層 6 の第二層 6 2 の膜厚を 5 0 n m で形成した場合は、2 μm 以上のボイドは認められなかった。

30

【 0 0 8 2 】

第一パッシベーション層 6 の第一層 6 1 の膜厚を 2 5 0 n m、第一パッシベーション層 6 の第二層 6 2 の膜厚を 5 0 n m で形成した場合も、ボイドは認められなかった。

【 0 0 8 3 】

このように、第一パッシベーション層 6 の第二層 6 2 を窒化珪素で積層するとボイドが大幅に減少する大きな効果が得られた。また、第一パッシベーション層 6 の積層膜厚 2 0 0 n m 以上では、ボイドが認められなかった。

【 0 0 8 4 】

[実施例 4]

実施例 4 では、第一パッシベーション層 6 に窒化珪素を用いて、図 1 に示す有機 E L 素子を膜厚を変えて製作した。

40

【 0 0 8 5 】

実施例 1 と同様の基板を用い、真空ベークから上部電極 5 の形成までは、実施例 1 と同様の工程で形成した。

【 0 0 8 6 】

実施例 4 では真空通い箱を用い、イオンビームスパッタ装置へ基板 1 を搬送し、窒素ガスを流し、窒化珪素をイオンビームスパッタ法にて成膜して、第一パッシベーション層 6 を得た。

【 0 0 8 7 】

その後、再度真空通い箱を用いて C V D 室へ基板 1 を搬送し、モノシランガス、アンモ

50

ニアガス、窒素ガスをフローし、反応空間圧力を 1 0 0 P a に制御した。そして、6 0 M H z 高周波電力を高周波電極に供給し、膜厚を約 2 μ m の窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層 7 の第一層 7 1 を堆積形成した。

【 0 0 8 8 】

連続してモノシランガス、窒素ガス、水素ガスをフローし、反応空間圧力を 1 0 0 P a に制御した。そして、6 0 M H z 高周波電力を高周波電極に供給し、膜厚を約 1 μ m の窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層 7 の第二層 7 2 を堆積形成した。

【 0 0 8 9 】

同様に、上記工程を繰返し、実施例 2 と同様に各 3 枚の有機 E L 素子を製作した。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 と同様にボイドの発生を光学顕微鏡で評価した。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 3】

| 膜厚 (nm) | 最大ボイドサイズ (μ m) | 平均ボイド数 (個) |
|------------|-------------------|---------------|
| 50 | 15 | 17 |
| 80 | 8 | 6 |
| 150 | 3 | 2 |
| 250 | — | 0 |

【 0 0 9 2 】

表 3 の膜厚は、第一パッシベーション層の膜厚である。

【 0 0 9 3 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 5 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 1 5 μ m 程度で、ボイド数は 1 7 個であった。

【 0 0 9 4 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 8 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 8 μ m 程度にまで、小さくなり、ボイド数も 6 個に減少した。

【 0 0 9 5 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 1 5 0 n m で形成した場合は、ボイドサイズは最大 3 μ m 程度で、更に小型可し、ボイド数も 2 個に減少した。

【 0 0 9 6 】

第一パッシベーション層 6 の膜厚を 2 5 0 n m で形成した場合は、2 μ m 以上のボイドは認められなかった。

【 0 0 9 7 】

このように、第二パッシベーション層 7 を窒化珪素で形成するとボイド数は減少する。更に、第二パッシベーション層 7 の膜厚が 8 0 n m 以上では、ボイドが大幅に減少する大きな効果が得られた。

【 0 0 9 8 】

[実施例 5]

実施例 5 では、図 6 に示す有機 E L 素子を製作した。

【 0 0 9 9 】

実施例 1 と同様の基板を用い、真空ベークから上部電極 2 の形成までは、実施例 1 と同様の工程で形成した。

【 0 1 0 0 】

真空通い箱を用い、イオンビームスパッタ装置へ基板を搬送し、酸素ガスを流し酸化珪素をイオンビームスパッタ法にて成膜して、膜厚 1 0 0 n m の第一パッシベーション層 6 の第一層 6 1 を得た。次に、基板 1 を退避させ、窒素ガスを流してプレスパッタを行った後、基板 1 をイオンビームスパッタ装置へ投入した。続けて窒素ガスを流し、窒化珪素を

10

20

30

40

50

イオンビームスパッタ法にて成膜して、膜厚 150 nm の第一パッシベーション層 6 の第二層 62 を得た。

【0101】

その後、真空通い箱を用い、真空紫外光 CVD 装置へ基板 1 を搬送した。そして、真空紫外光 CVD 法にてポリシロキサンの OMCTS を材料ガスに用いて、膜厚約 2 μm の酸化珪素がベースで Si-CH₃ も多く含まれる第二パッシベーション層 7 の第一層 71 を堆積形成した。

【0102】

プラズマ CVD 室へ基板 1 を搬送した。そして、モノシランガス、窒素ガス、水素ガスをフローし、反応空間圧力を 100 Pa に制御した。次に、60 MHz 高周波電力を高周波電極に供給し、膜厚を約 1 μm の窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層 7 の第二層 72 を堆積形成した。

10

【0103】

その後、パッシベーション層の上に円偏光板 8 を貼り付けた。

【0104】

有機 EL 素子の初期輝度特性を測定した。

【0105】

実施例 1 と同様にボイドの発生を光学顕微鏡で評価した。また、輝度特性を測定した。

【0106】

ボイドサイズは最大 2 μm 弱程度であった。

20

【0107】

続けて、60 90%RH の恒温恒湿槽に入れ、トータル 96 時間後、250 時間後、500 時間後、1000 時間後の輝度測定とダークスポットの発生と輝度特性を評価した。輝度特性の結果を図 7 に示す。

【0108】

60 90%RH、1000 時間後においても、3 μm を越えるダークスポットは発生しなかった。輝度特性劣化においても、初期輝度の 101% で劣化は無かった。

【0109】

[実施例 6]

実施例 6 では、図 5 に示す有機 EL 素子を製作した。

30

【0110】

実施例 1 と同様の基板を用い、真空ベークから上部電極の形成までは、実施例 1 と同様の工程で形成した。

【0111】

次に、イオンビームスパッタ装置へ基板 1 を搬送し、窒素ガスを流し、窒化珪素をイオンビームスパッタ法にて成膜して、膜厚 250 nm の第一パッシベーション層 6 を得た。

【0112】

その後、実施例 5 と同様に、真空紫外光 CVD 装置へ基板 1 を搬送した。そして、真空紫外光 CVD 法にてポリシロキサンの OMCTS を材料ガスに用いて、膜厚約 2 μm の酸化珪素がベースで Si-CH₃ も含まれる第二パッシベーション層 7 の第一層 71 を堆積形成した。

40

【0113】

イオンビームスパッタ装置へ基板 1 を搬送し、窒素ガスを流し、窒化珪素をイオンビームスパッタ法にて成膜して、膜厚 250 nm からなる第二パッシベーション層 7 の第二層 72 を堆積形成した。

【0114】

その後、パッシベーション層の上に円偏光板 8 を貼り付けた。

【0115】

実施例 1 と同様にボイドの発生を光学顕微鏡で評価した。

【0116】

50

直径 $2\text{ }\mu\text{m}$ を越えるボイドは見当たらなかった。

【0117】

続けて、60 90%RHの恒温恒湿槽に入れ、トータル1000時間後の輝度測定とダークスポットの発生を評価した。

【0118】

60 90%RH、1000時間後においても、 $3\text{ }\mu\text{m}$ を越えるダークスポットは発生しなかった。輝度特性劣化においても、初期輝度の102%で劣化は無かった。

【0119】

[実施例7]

実施例7では、図6に示す有機EL素子を製作した。

10

【0120】

実施例1と同様の基板を用い、真空ベークから上部電極の形成までは、実施例1と同様の工程で形成した。

【0121】

次に、蒸着装置へ基板を搬送し、酸化珪素をEB蒸着法にて成膜して、膜厚100nmの第一パッシベーション層6の第一層61を得た。さらにイオンビームスパッタ装置に基板を搬送し、窒化珪素をイオンビームスパッタ法にて成膜して、膜厚100nmの第一パッシベーション層6の第二層62を得た。

【0122】

その後、ラジカルシャワーCVD装置へ基板を搬送し、ラジカルシャワーCVD法にてモノシランガスとアンモニアガスを材料ガスに用いて、膜厚約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の窒化珪素からなる第二パッシベーション層7の第一層71を堆積形成した。

20

【0123】

Cat-CVD装置へ基板を移動し、モノシランガス、アンモニアガス、水素ガスをフローし、膜厚を約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層7の第二層72を堆積形成した。

【0124】

その後、パッシベーション層の上に円偏光板8を貼り付けた。

【0125】

実施例1と同様にボイドの発生を光学顕微鏡で評価した。

30

【0126】

$2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のボイドは見当たらなかった。

【0127】

続けて、60 90%RHの恒温恒湿槽に入れ、トータル1000時間後の輝度測定とダークスポットの発生を評価した。

【0128】

60 90%RH、1000時間後においても、 $3\text{ }\mu\text{m}$ を越えるダークスポットは発生しなかった。輝度特性劣化においても、初期輝度の99%で劣化は無かった。

【0129】

[比較例]

比較例では、図8に示す第一パッシベーション層6を用いない有機EL素子を製作した。

40

【0130】

実施例1と同様の基板1を用い、真空ベークから上部電極2の形成までは、実施例1と同様の工程で形成した。

【0131】

第一パッシベーション層6を形成しないで、プラズマCVD室へ基板を搬送した。

【0132】

その後、モノシランガス、亜酸化窒素ガス、窒素ガス、水素ガスをフローし、反応空間圧力を100Paに制御した。そして、60MHz高周波電力を高周波電極に供給し、膜

50

厚を約 2 μm の酸化窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層 7 の第一層 7 1 を堆積形成した。

【0133】

さらに、モノシランガス、窒素ガス、水素ガスをフローし、成膜圧力を 100 Pa に制御し、膜厚約 1 μm の窒化シリコン膜からなる第二パッシベーション層 7 の第二層 7 2 をプラズマ CVD 法にて堆積形成した。

【0134】

第二パッシベーション層 7 の上に円偏光板 8 を貼り付けた。

【0135】

実施例 1 と同様にボイドの発生を光学顕微鏡で評価した。

10

【0136】

ボイドサイズは最大 20 μm 程度で、ボイドは 38 個に達した。また、膜が割れて剥れているボイドも発生した。

【0137】

上部電極の上に第一パッシベーション層 6 を形成した場合に比べ、ボイド数は、2 倍に増加した。

【0138】

発光させて、ダークスポットを調べると、38 箇所のボイド部は、3 μm 以上のダークスポットとなっていた。

【図面の簡単な説明】

20

【0139】

【図 1】本発明の有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明の異なる有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

【図 3】本発明の異なる有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

【図 4】本発明の異なる有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

【図 5】本発明の異なる有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

【図 6】本発明の異なる有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

【図 7】本発明の有機 EL 素子の実施例 5 における輝度特性である。

【図 8】比較例の有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

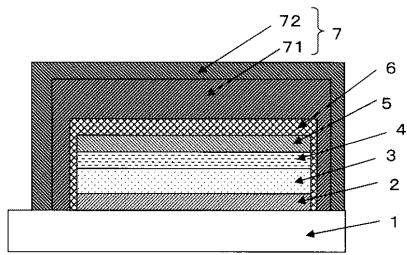
30

【0140】

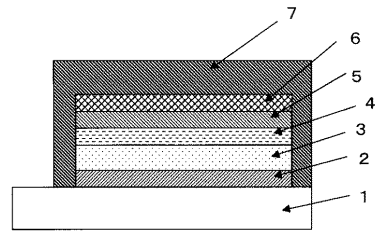
- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 有機化合物層（ホール注入層／発光層／電子輸送層）
- 4 電子注入層
- 5 上部電極
- 6 第一パッシベーション層
- 7 第二パッシベーション層
- 8 円偏光板
- 6 1 第一パッシベーション層の第一層
- 6 2 第一パッシベーション層の第二層
- 7 1 第二パッシベーション層の第一層
- 7 2 第二パッシベーション層の第二層

40

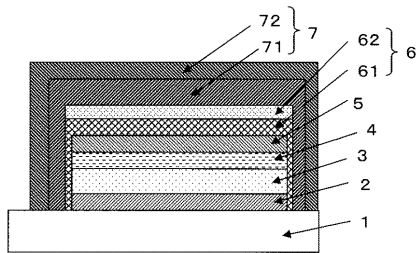
【図 1】



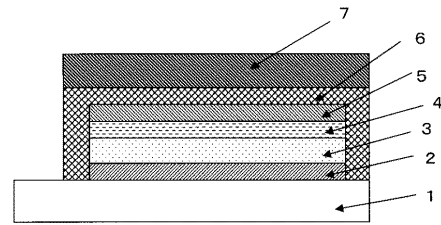
【図 3】



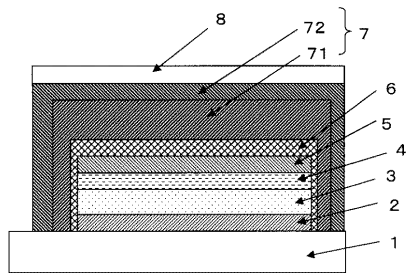
【図 2】



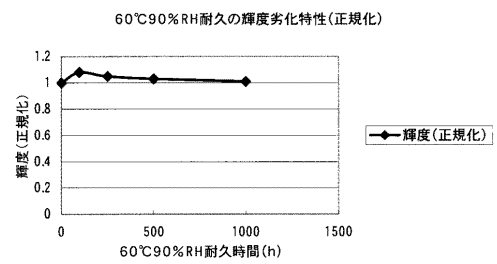
【図 4】



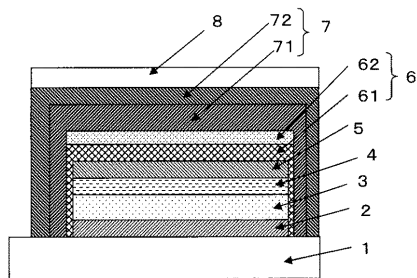
【図 5】



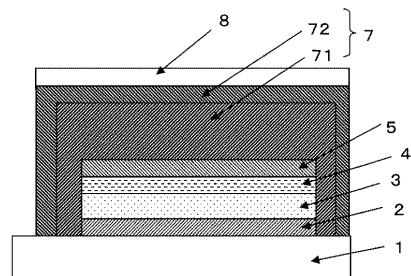
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-164880(JP,A)
特開2005-203321(JP,A)
特開2007-188870(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/04
H01L 51/50
H05B 33/10