

(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
2010年3月4日(04.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/023987 A1

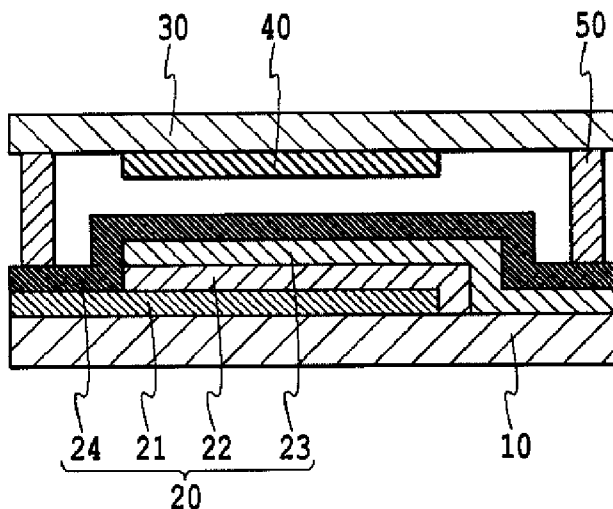
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/057073
- (22) 国際出願日: 2009年4月6日(06.04.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-216871 2008年8月26日(26.08.2008) JP
特願 2008-245914 2008年9月25日(25.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士電機ホールディングス株式会社(FUJIELECTRIC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 安達 和哉(ADACHI, Kazuya) [JP/JP]; 〒1918502 東京都日野市富士町1番地 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂3丁目2番12号赤坂ノアビル8階 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC EL DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING THE ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称: 有機ELデバイスおよびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an organic EL device that can maintain an excellent luminescence efficiency for a long period of time, particularly a top emission organic EL device. The organic EL device is characterized in that the organic EL device comprises a substrate and an organic EL element provided on the substrate, the organic EL element comprises a lower electrode, an organic EL layer, an upper electrode, and a protective layer, the protective layer is an SiON:H film, and, regarding peak area ratios in a stretching mode determined by infrared absorption spectrum measurement, the absorption area ratio of N-H bond to Si-N bond in the SiON:H film is more than 0.05 and not more than 0.07, and the absorption area ratio of Si-H bond to Si-N bond is not more than 0.15.

(57) 要約: 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有機ELデバイス、特にトップエミッション型有機ELデバイスを提供することを目的とする。本発明の有機ELデバイスは、基板と、基板上に形成される有機EL素子とを含み、

有機EL素子は、下部電極、有機EL層、上部電極および保護層からなり、保護層は、SiON:H膜であり、赤外吸収スペクトル測定によって求められるストレッチングモードのピーク面積比が、SiON:H膜中のSi-N結合に対するN-H結合の吸収面積比は0.05より大きく0.07以下であり、かつ、Si-N結合に対するSi-H結合の吸収面積比は0.15以下であることを特徴とする。

WO 2010/023987 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬデバイスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ディスプレイ用途において有用な有機ＥＬデバイスおよびその製造方法に関する。より詳細には、外部環境からの水分の侵入を防止し、長期間にわたって優れた発光効率を示す有機ＥＬデバイスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ディスプレイ用途において、自発光型の有機ＥＬ素子を用いた有機ＥＬデバイスの研究が盛んに行われている。有機ＥＬデバイスは、高い発光輝度および発光効率を実現することが期待されている。なぜなら、低電圧で高い電流密度が実現できるからである。特に、マルチカラー表示、特にフルカラー表示が可能な高精細な多色発光有機ＥＬデバイスの実用化が、ディスプレイの技術分野において期待されている。

[0003] 有機ＥＬデバイスをカラーディスプレイとして実用化する上での重要な課題は、高い精細度を実現することに加えて、色再現性を含め長期的な安定性を有することである。しかしながら、多色発光有機ＥＬデバイスには、一定期間の駆動により発光特性（電流－輝度特性）が著しく低下するという欠点を有している。

この発光特性の低下原因の代表的なものは、ダークスポットの成長である。「ダークスポット」とは、発光欠陥点を意味する。このダークスポットは、素子中の酸素または水分により、駆動時および保存中に有機ＥＬ素子の構成層の材料の酸化または凝集が進行することによって、発生すると考えられている。ダークスポットの成長は、通電中はもちろん、保存中にも進行する。特に、ダークスポットの成長は、（１）素子の周囲の外部環境に存在する酸素または水分により加速され、（２）構成層中に吸着物として存在する酸素または水分に影響され、および（３）デバイス製造に用いられる部品に吸

着している水分あるいは製造時における水分の侵入に影響される、と考えられている。その成長が継続すると、ダークスポットが有機ＥＬデバイスの発光面全体に広がっていく。

[0004] 従来、有機ＥＬ素子の構成層への水分の浸入を防止する手段として、金属缶、ガラス板を用いて有機ＥＬ素子を封止する方法、あるいは、有機ＥＬ素子を封止した空間内に乾燥剤を配置する方法が行われてきている。しかしながら、軽量かつ薄型という有機ＥＬデバイスの特徴を生かすために、乾燥剤を用いずに、薄膜で封止する技術が注目されている。

封止用の薄膜として、窒化ケイ素、窒化酸化ケイ素などが用いられている。しかしながら、それら材料の製膜時における発光層へのダメージを抑制するために、製膜面の温度上昇を少なくとも発光層のガラス転移温度以下に抑制する必要がある。このため、有機ＥＬデバイスに対して半導体プロセスで開発されてきた製膜方法を適用できず、十分な防湿性を有する封止用の薄膜が形成できないという課題がある。

[0005] これに対して、特開２００５－２８５６５９号公報（特許文献１）において、有機ＥＬデバイスに適用可能な封止用薄膜として、プラズマＣＶＤ法によって形成されるケイ素および窒化ケイ素を主成分とする膜が提案されている。特許文献１には、Ｘ線光電子分光法によって測定される、窒素と結合したケイ素の数に対するケイ素に結合したケイ素の数が０．６以上２．０以下であることによって、この膜が優れた封止性を示すことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２００５－２８５６５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、アクティブマトリクス駆動型の有機ＥＬデバイスの開口率を向上させるため、ＴＦＴを含むスイッチング回路を作製した基板の反対側に光

を取り出す、いわゆるトップエミッション型構造のデバイスが主となっており、この構造では、有機EL層の上に透明電極および封止膜が形成され、有機EL層を発する光は封止膜を通して外部へと放出される。しかしながら、特許文献1の封止膜は、相当量のケイ素-ケイ素結合を含むために可視光の透過率が低く、トップエミッション構造の封止膜として用いることができない。

[0008] 本発明の目的は、高い可視光透過率および優れた防湿性を有する保護層を用いることによって、長期にわたる安定性を有する有機ELデバイスを提供することである。本発明の別の目的は、前述のような有機ELデバイス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

[0009] 本発明の有機ELデバイスは、基板と、前記基板上に形成される有機EL素子とを含み、前記有機EL素子は、下部電極、有機EL層、上部電極および保護層からなり、前記保護層は、水素を含む酸化ケイ素膜であり、赤外吸収スペクトル測定によって求められるストレッチングモードのピーク面積比が、前記水素を含む酸化ケイ素膜中のSi-N結合に対するN-H結合の吸収面積比は0.05より大きく0.07以下であり、かつ、Si-N結合に対するSi-H結合の吸収面積比は0.15以下であることを特徴とする。本発明の有機ELデバイスは、保護層が基板および下部電極と接触している構造を有してもよい。あるいはまた、本発明の有機ELデバイスは、保護層が上部電極と接触しており、および下部電極が基板と接触している構造を有してもよい。また、保護層を構成する1つまたは複数の無機膜のそれぞれの応力は、20MPaより小さい絶対値を有することが望ましい。

[0010] 本発明におけるN-H結合、Si-H結合、およびSi-N結合の吸収面積は、(a)波数を横軸とする酸化ケイ素膜の赤外吸収スペクトルを測定する工程、(b)得られた赤外吸収スペクトルからベースラインを減算する補正をする工程、(c)前記N-H結合、Si-H結合、およびSi-N結合の吸収をガウス関数を用いてピーク分離する工程、および(d)分離され

たピークの面積を求める工程によって求めることができる。ここで、前記N－H結合の吸収面積は、 $3250 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークから求められ、前記S i－H結合の吸収面積は、 $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークから求められ、前記S i－N結合の吸収面積は、 $830 \sim 870 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークから求められる。

- [0011] 本発明の有機ELデバイスの製造方法は、（１）基板を準備する工程と；
（２）下部電極、有機EL層、上部電極および保護層からなる有機EL素子を形成する工程であって、前記保護層は、１つまたは複数の無機膜からなり、前記１つまたは複数の無機膜の少なくとも１つは、水素を含む酸窒化ケイ素膜であり、赤外吸収スペクトル測定によって求められるストレッチングモードのピーク面積比が、前記水素を含む酸窒化ケイ素膜中のS i－N結合に対するN－H結合の吸収面積比はN－H結合の吸収面積比は0.05より大きく0.07以下であり、かつ、S i－N結合に対するS i－H結合の吸収面積比は0.15以下である工程とを含み、工程（２）において、前記水素を含む酸窒化ケイ素膜は、モノシラン、アンモニア、 N_2O および窒素を含む混合ガスに対して25MHz以上60MHz以下の高周波電力を印加する化学的気相成長法によって形成され、ここで、モノシランに対するアンモニアの流量比は0.5以上1以下、モノシランに対する N_2O の流量比は、0よりも大きく、0.2よりも小さいことを特徴とする。

発明の効果

- [0012] より発光効率の高い有機ELディスプレイの開発が要請されている近年の状況において、本発明は、優れた防湿性を有する保護層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有機ELデバイスを提供することができる。また、本発明の保護層は高い可視光透過率を有するため、本発明の構成は、特にトップエミッション型有機ELデバイスにおいて有効である。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の有機ELデバイスの１つの例を示す断面図である。

[図2]本発明の有機ELデバイスの別の例を示す断面図である。

[図3]酸窒化ケイ素膜中のS i - N結合、S i - H結合およびN - H結合の比を決定するためのIRスペクトルを示す図である。

[図4]酸窒化ケイ素膜中のS i - N結合、S i - H結合およびN - H結合の比を決定するために、ピーク分離を施したIRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の有機ELデバイスは、基板と、前記基板上に形成される有機EL素子とを含み、前記有機EL素子は、下部電極、有機EL層、上部電極および保護層からなり、前記保護層は、水素を含む酸窒化ケイ素膜であり、赤外吸収スペクトル測定によって求められるストレッチングモードのピーク面積比が、前記水素を含む酸窒化ケイ素膜中のS i - N結合に対するN - H結合の吸収面積比は0.05より大きく0.07以下であり、かつ、S i - N結合に対するS i - H結合の吸収面積比は0.15以下であることを特徴とする。

[0015] 図1に本発明の有機ELデバイスの1つの例を示す。図1の有機ELデバイスは、トップエミッション型有機ELデバイスであり、基板10と、基板10の上に、下部電極21、有機EL層22、上部電極23および保護層24がこの順に積層された有機EL素子20とを含む。また、任意選択的な構成ではあるが、基板10の有機EL素子20が形成された側に、色変換フィルター層40が載置されている封止基板30を、接着層50で接着されている。

[0016] 図2に本発明の有機ELデバイスの別の例を示す。図2の例において、保護層24は、基板10と下部電極21との間に位置する。図2の有機ELデバイスは、ボトムエミッション型有機ELデバイスである。図2においては、基板10と保護層24との間に、任意選択的要素である色変換フィルター層40および平坦化層60をさらに含む例を示した。

本発明の基板10は、他の構成層の形成に用いられる種々の条件（たとえば、使用される溶媒、温度など）に耐えることができる任意の材料を用いて

形成することができる。また、基板 10 は、優れた寸法安定性を有することが望ましい。基板 10 を形成するのに用いられる透明材料は、ガラス、あるいは、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、およびポリイミド樹脂などの樹脂を含む。前述の樹脂を用いる場合、基板 10 は、剛直性であっても可撓性であってもよい。あるいはまた、特に図 1 に示すトップエミッション型有機 EL デバイスの場合、基板 10 を、シリコン、セラミックなどの不透明材料を用いて形成してもよい。絶縁性、および有機 EL 発光素子の形態を保持できる剛性を有する平坦な材料を用いて形成することができる。

[0017] 基板 10 は、その表面上に、複数のスイッチング素子（TFT など）および配線などをさらに含んでもよい。この構成は、複数の独立した発光部を有するアクティブマトリクス駆動型有機 EL デバイスの作製に有効である。

基板 10 と有機 EL 層 22 との間に位置する下部電極 21、および有機 EL 層 22 の基板 10 とは反対側に位置する上部電極 23 は、有機 EL 層 22 へのキャリア注入および外部駆動回路との接続の機能を有する。下部電極 21 および上部電極 23 は、それぞれ、陽極（正孔注入電極）または陰極（電子注入電極）のいずれであってもよい。ただし、下部電極 21 および上部電極 23 のいずれか一方は陽極であり、他方は陰極である。また、下部電極 21 および上部電極 23 は、いずれか一方が透明電極であることを条件として、反射電極であっても透明電極であってもよい。図 1 に示すトップエミッション型構造においては、下部電極 21 が反射電極であることが望ましく、上部電極 23 が透明電極である。図 2 に示すボトムエミッション型構造においては、上部電極 23 が反射電極であることが望ましく、下部電極 21 は透明電極である。

[0018] 下部電極 21 または上部電極 23 として用いられる反射電極は、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、クロムなど）またはそれらの合金、あるいはアモルファス合金（NiP、NiB、

C r P、もしくはC r Bなど）を用いて形成することができる。可視光に対して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、銀と、第10族のニッケルまたは白金、第1族のルビジウム、および第14族の鉛からなる群から選択される少なくとも1種の金属との合金、あるいは、銀と、第2族のマグネシウムおよびカルシウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属との合金を含む。

[0019] 下部電極21または上部電極23として用いられる透明電極は、 SnO_2 、 In_2O_3 、 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用いて形成することができる。透明電極は、有機EL層22からの発光を外部に取り出すための経路となることから、波長400~800nmの範囲内で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。

[0020] 下部電極21および上部電極23は、抵抗加熱方式または電子ビーム加熱方式の蒸着法、またはスパッタ法を用いて形成することができる。蒸着法の場合、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の圧力において、 $0.1 \sim 10 \text{ nm/秒}$ の成膜速度で成膜を行うことができる。一方、DCマグネトロンスパッタ法などのスパッタ法の場合、スパッタガスとしてArなどの不活性ガスを用い、 $0.1 \sim 2.0 \text{ Pa}$ 程度の圧力において成膜を行うことができる。上部電極23をスパッタ法で形成する場合、被成膜基板の表面となる有機EL層22の劣化を防止するため、ターゲット近傍に形成されるプラズマを有機EL層22に直接照射しないことが好ましい。

[0021] 有機EL層22は、下部電極21と上部電極23との間に位置し、それぞれの電極と接触している。発光部の中核をなす層である。有機EL層22は、少なくとも発光層を含み、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。たとえば、有機EL層22は、下記のような層構成を有することができる。

(1) 陽極／発光層／陰極

- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

なお、上記(1)～(7)の各構成において、陽極および陰極は、それぞれ下部電極21または上部電極23のいずれかである。

[0022] 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は、たとえば、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物もしくはベンゾオキサゾール系化合物のような蛍光増白剤；トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体(Alq_3)に代表されるアルミニウム錯体のような金属キレート化オキソニウム化合物；4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)のようなスチリルベンゼン系化合物；芳香族ジメチリジン系化合物；縮合芳香環化合物；環集合化合物；およびポルフィリン系化合物などを含む。

[0023] あるいはまた、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発光層を形成することもできる。この場合、ホスト化合物としては、ジスチリルアリーレン系化合物、N,N'-ジトリル-N,N'-ジフェニルビフェニルアミン(TPD)、 Alq_3 などを使用することができる。一方、ドーパントとしては、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)などを使用することができる。

[0024] 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。

。正孔輸送層の好まし材料は、TPD、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)、MTDAPB(o-, m-, p-)、m-MTDATAなどを含む。正孔注入層は、銅フタロシアニン錯体(CuPc)などを含むフタロシアニン(Pc)類、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。

[0025] 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、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。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ピング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。

[0026] 以上のような各構成層に加えて、任意選択的に、有機EL層22と陰極として用いる下部電極21または上部電極23のいずれかとの間に、キャリア注入効率をさらに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(図示せず)。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、あるいはそれら金属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。

[0027] さらに、有機EL層22の上表面に、上部電極23の形成時のダメージを緩和するために、MgAgなどからなるダメージ緩和層(図示せず)を形成することも好ましい。

有機EL層22を構成する各層は、所望される特性を実現するのに十分な膜厚を有することが重要である。本発明においては、発光層、正孔輸送層、電子輸送層および電子注入層が2~50nmの膜厚を有し、正孔注入層が2~200nmの膜厚を有することが望ましい。また、任意選択的なバッファ層は、駆動電圧低減および透明性向上の観点から、10nm以下の膜厚を有することが好ましい。

[0028] 有機EL層22の各構成層、バッファ層およびダメージ緩和層は、蒸着(

抵抗加熱蒸着または電子ビーム加熱蒸着)などの当該技術において知られている任意の手段を用いて作製することができる。

保護層24は、外部環境または水分を含有するおそれのある層から電極および／または有機EL層22への水分の侵入を防止するための層である。保護層24は、水素を含む酸化窒化ケイ素(SiON:H)膜である。保護層24を複数の無機膜から構成する場合、成膜の容易さを考慮すると、追加する膜はSi系の膜とすることが好ましい。

[0029] 保護層24は、図1に示すように上部電極23の上に接触して設けてもよいし、図2に示すように基板10と下部電極21との間に設けてもよい。必要に応じて、上部電極23の上および基板10と下部電極21との間の両方に、保護層24を設けてもよい。

保護層24を構成する無機膜は、膜剥離を防止するために、小さい応力を有することが望ましい。本発明においては、収縮性または伸張性のいずれであっても、無機膜の応力が20MPa以下の絶対値を有することが望ましい。応力は、たとえばSiウェハ上に無機膜を形成し、無機膜形成前後のSiウェハの反りの変化量から求めることができる。

[0030] 有機EL層からの光の外部への放出経路上に位置する場合、保護層24は、高い可視光透過率を有することが望ましい。具体的には、波長400~800nmの範囲内で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。加えて、保護層24は、優れた防湿性を有することが望まれる。本発明者は、Si-N結合に対するN-H結合の吸収面積比(以下、N-H/Si-N面積比と称する)は0.05より大きく0.07以下であり、かつ、Si-N結合に対するSi-H結合の吸収面積比(以下、Si-H/Si-N面積比と称する)は0.15以下であるSiON:H膜を用いることによって、保護層24の優れた防湿性および高い可視光透過率が達成されることを見いだした。

[0031] 保護層24を構成するSiON:H膜は、化学気相成長(CVD)法を用いて形成することができる。特に、高周波電力を印加するプラズマCVD法

が望ましい。また、前述の $N-H/Si-N$ 面積比および $Si-H/Si-N$ 面積比を達成するために、高周波電力の周波数を 25 MHz 以上 40 MHz 以下に設定することが望ましい。より好ましくは、 27.12 MHz またはそれ以上の周波数の高周波電力を用いる。また、高周波電力の電力密度を $0.1\sim 2\text{ W/cm}^2$ とすることが望ましい。基板 10 または基板 10 の上にすでに形成されている層へのダメージを回避するという観点から、 70°C 以下の基板温度において、 $SiN:H$ 膜の形成を行うことが好ましい。

[0032] プラズマCVD法による $SiN:H$ 膜の形成において、モノシラン、アンモニア、 N_2O および不活性ガスの混合物を原料ガスとして用いることができる。特に、モノシラン、アンモニア、 N_2O および窒素の混合ガスを用いることが望ましい。ここで、 $SiON:H$ 膜の高い可視光透過率を実現するために、モノシランに対するアンモニアの流量比を 0.5 以上とすることが望ましい。また、 $SiON:H$ 膜の優れた防湿性を実現するために、モノシランに対するアンモニアの流量比を 1 以下、かつ、モノシランに対する N_2O の流量比を 0 よりも大きく 0.2 よりも小さくすることが望ましい。加えて、モノシランに対するアンモニアの流量比を 0.5 以上 1 以下、モノシランに対する N_2O の流量比を 0 よりも大きく 0.2 よりも小さくすることによって、得られる $SiON:H$ 膜の応力の絶対値を 20 MPa 以下にすることができる。前述の流量比は、 $N-H/Si-N$ 面積比および $Si-H/Si-N$ 面積比の要件を満たす上でも有効である。

[0033] 本発明における $N-H/Si-N$ 面積比および $Si-H/Si-N$ 面積比の決定法を説明する。最初に、 $SiON:H$ 膜のIRスペクトルを測定する。本発明におけるIRスペクトルは、ストレッチングモードの吸収を用いる。このモードの吸収は、強度が強く、ピーク分離が容易であることから好ましい。また、横軸として波数（単位： cm^{-1} ）の線形軸を用いて表わされ、部分的な拡大などのないスペクトルである。ここで、バックグラウンド吸収を排除するために、 $SiON:H$ 膜が形成された被成膜基板、および $SiON:H$ 膜が形成されていない被成膜基板のIRスペクトルを測定し、その差

スペクトルをとることが望ましい。

[0034] 得られたIRスペクトルは、膜中での光干渉による吸光度の変動などを含んでいる。この吸光度の変動を排除するために、ベースラインを用いた補正を行う。図3は、この補正工程を説明する図であり、測定したままのIRスペクトル100、ベースライン110およびベースライン補正後のIRスペクトル120を示す。本発明におけるSiN:H膜に対するベースラインは、以下に規定される波数におけるIRスペクトル100の吸光度を直線で結ぶことによって得られる。

[0035] 400、612、1500、1650、2030、
2330、2900、3200、3550、4000 (cm⁻¹)

そして、各波数において、IRスペクトル100の吸光度からベースライン110の吸光度を減算して、ベースライン補正後のIRスペクトル120を得る。

次に、ベースライン補正後のIRスペクトル120に対して、ピーク分離を行う。ピーク分離は、各ピークを式(I)で表わされるガウス関数G_nで表現することによって行う。

[0036] [数1]

$$G_n = A_n \exp(-B_n(x - C_n)^2) \quad (I)$$

式中、A_nは各ピークの吸光度の極大値であり、C_nは各ピークの吸光度が極大となる波数(単位: cm⁻¹)であり、xは波数であり、B_nは変数である。そして、最小二乗法を用いて、各ピークに関するB_nを求める。すなわち、各ピークのガウス関数G_nの和と、ベースライン補正後のIRスペクトル120の吸光度との差の二乗和が最小値となるようにして、各ピークを分離する。図4に、図3のベースライン補正後のIRスペクトル120のピーク分離を行った結果を示す。

[0037] 本発明においては、830～870 cm⁻¹に極大を有するピークをSi-N結合のストレッチングモードを示すピークとし、2100～220 cm⁻¹

に極大を有するピークをS i-H結合のストレッチングモードを示すピークとし、および、 $3250 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ に極大を有するピークをN-H結合のストレッチングモードを示すピークとする。図4において、約 1200 cm^{-1} に極大を有するピークはN-H結合に由来するものであるが、本発明のN-H/S i-N面積比の計算には使用しない。

[0038] 最後に、ピーク分離により得られた各ピークのガウス関数 G_n を積分して、N-H結合、S i-H結合およびS i-N結合の吸収面積を求め、それによってN-H/S i-N面積比およびS i-H/S i-N面積比を決定する。

封止基板30は、たとえば、ガラス；SUS、Alなどの金属；あるいは、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のような樹脂を用いて形成することができる。樹脂を用いる場合、封止基板30は剛直性であっても可撓性であってもよい。なお、図1に示すようなトップエミッション型構造においては、封止基板30は有機EL層22からの発光を外部へ放出する経路に当たるので、ガラスまたは樹脂などの透明な材料を用いて封止基板30を形成することが望ましい。

[0039] 色変換フィルター層40は、有機EL層22からの発光の色相を調整するための層である。本発明における「色変換フィルター層」は、カラーフィルター層、色変換層、およびカラーフィルター層と色変換層との積層体の総称である。色変換フィルター層40は、図1に示すように封止基板30の内側に設けてもよいし、図2に示すように基板10と下部電極21との間に設けてもよい。色変換フィルター層40は、そこに含まれる色素を保護するために完全に乾燥することが困難であり、水分を含有するおそれがある。したがって、図1に示すように、封止基板の内側に色変換フィルター層40を設ける場合、上部電極23の上面に保護層24を設けることが好ましい。同様に、図2に示すように、基板10と下部電極21との間に色変換フィルター層40を設ける場合、色変換フィルター層40と下部電極21との間に保護層24を設けることが好ましい。

[0040] カラーフィルタ層は、特定の波長域の光を透過させる層である。カラーフィルタ層は、有機EL層22または色変換層からの光の色純度を向上させる機能を有する。カラーフィルタ層は、市販のフラットパネルディスプレイ用カラーフィルタ材料（たとえば、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製のカラーモザイクなど）を用いて形成することができる。カラーフィルタ層の形成には、スピコート、ロールコート、キャスト、ディップコートなどの塗布法を用いることができる。また、塗布法によって形成した膜を、フォトリソグラフィ法などによってパターニングして、所望のパターンを有するカラーフィルタ層を形成してもよい。

[0041] 色変換層は、特定の波長域の光を吸収して波長分布変換を行い、異なる波長域の光を放出する層である。色変換層は、少なくとも蛍光色素を含み、必要に応じてマトリクス樹脂を含んでもよい。蛍光色素は、有機EL層22からの光を吸収し、所望の波長域（たとえば、赤色領域、緑色領域または青色領域）の光を放射する。

青色から青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を放射する蛍光色素は、たとえば、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン3B、ローダミン101、ローダミン110、スルホローダミン、ベーシックバイオレット11、ベーシックレッド2などのローダミン系色素；シアニン系色素；1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル]-ピリジニウム-パークロレート（ピリジン1）などのピリジン系色素；およびオキサジン系色素を含む。あるいはまた、前述のような蛍光性を有する各種染料（直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など）を用いてもよい。

[0042] 青色から青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を放射する蛍光色素は、たとえば、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）、3-(2'-N-メチル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30）、2,3,5,6-1H

、4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジン（9、9a、1-g h）クマリン（クマリン153）などのクマリン系色素；ソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116などのナフタルイミド系色素；および、ベーシックイエロー51などのクマリン色素系染料などを含む。あるいはまた、前述のような蛍光性を有する各種染料（直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など）を用いてもよい。

[0043] 色変換層のマトリクス樹脂としては、アクリル樹脂、種々のシリコーンポリマー、またはそれらに代替可能な任意の材料を用いることができる。たとえば、マトリクス樹脂として、ストレート型シリコーンポリマー、変性樹脂型シリコーンポリマーを用いることができる。

色変換層は、スピンコート、ロールコート、キャスト、ディップコートなどの塗布法、あるいは蒸着法を用いて形成することができる。複数種の蛍光色素を用いて色変換層を形成する場合には、所定の比率の複数種の蛍光色素、およびマトリクス樹脂を混合して予備混合物を形成し、当該予備混合物を用いて蒸着を行うこともできる。あるいはまた、共蒸着法を用いて、色変換層を形成してもよい。共蒸着法は、複数種の蛍光色素のそれぞれを別個の加熱部位に配置し、それらを別個に加熱することによって実施される。必要に応じて、蛍光色素とマトリクス樹脂との混合物を加熱部位に配置して、蒸着源として用いてもよい。特に、複数種の蛍光色素の特性（蒸着速度および／または蒸気圧など）が大きく異なる場合には、共蒸着法を用いることが有利である。

[0044] 色変換層を含む色変換フィルター層40を用いる場合、色変換層の特性劣化を防止するために、色変換フィルター層40全体を覆うようにパッシベーション層（不図示）を形成してもよい。パッシベーション層は、絶縁性酸化物（ SiO_x 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 AlO_x など）、絶縁性窒化物（ AlN_x 、 SiN_x など）を用いて形成することができる。パッシベーション層は、プラズマCVD法のような方法を用いて形成することができる。色変換層の劣化防止の観点から、パッシベーション層形成の際には、色変換フィルター層4

0を最上層とする被成膜基板の温度を100℃以下とすることが望ましい。

[0045] 図2に示すように、基板10と下部電極21との間に色変換フィルター層40を形成する場合、色変換フィルター層40を覆うように平坦化層60を形成することが望ましい。平坦化層60は、有機EL素子20を形成するための面を平坦にして、有機EL素子中の断線および短絡などの故障の発生を防止する点において有効である。平坦化層60は、光硬化性樹脂、光熱併用硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などを用いて形成することができる。平坦化層60は、スピコート、ロールコート、キャスト、ディップコートなどの塗布法を用いて形成することができる。

[0046] 接着層50は、基板10と封止基板30とを貼り合わせるために用いられる層である。接着層50は、たとえば、UV硬化型接着剤、UV熱併用硬化型接着剤などを用いて形成することができる。有機EL層22への熱の影響を低減するため、UV熱併用硬化型接着剤を用いることが望ましい。用いることができるUV熱併用硬化型接着剤は、エポキシ樹脂系接着剤などを含む。ここで、前述の接着剤は、基板10と封止基板30との距離を画定するためのスペーサ粒子を含んでもよい。用いることができるスペーサ粒子は、ガラスビーズなどを含む。基板10または封止基板30のいずれかの表面の所定の位置に接着剤を塗布し、基板10および封止基板30とを貼り合わせ、そして接着剤を硬化させることによって、接着層50を形成することができる。接着層50は、たとえば、基板10および封止基板30の周縁部などの有機EL素子20の発光部が存在しない位置に設けることが望ましい。

[0047] 図1および図2には、単一の発光部を備える有機ELデバイスの例を示した。しかしながら、本発明の有機ELデバイスは、独立して制御される複数の発光部を備えてもよい。たとえば、下部電極および上部電極の両方を複数のストライプ状電極からなる電極群とし、下部電極を構成するストライプ状電極の延在方向と上部電極を構成するストライプ状電極の延在方向とを交差させて、いわゆるパッシブマトリクス駆動の有機ELデバイスを形成してもよい。ここで、任意の画像および／または文字を表示するディスプレイ用途

においては、下部電極を構成するストライプ状電極の延在方向と上部電極を構成するストライプ状電極の延在方向とを直交させることが好ましい。あるいはまた、下部電極を複数の部分電極に分割し、複数の部分電極のそれぞれを基板上に形成されたスイッチング素子と1対1に接続し、上部電極を一体型の共通電極として、いわゆるアクティブマトリクス駆動の有機ELデバイスを形成してもよい。

[0048] なお、パッシブマトリクス駆動型デバイスおよびアクティブマトリクス駆動型デバイスのいずれの場合においても、下部電極を構成する複数の部分電極の間に絶縁膜を設けることが望ましい。絶縁膜は、絶縁性酸化物（ SiO_x 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 AlO_x など）、絶縁性窒化物（ AlN_x 、 SiN_x など）、または高分子材料などを用いて形成することができる。

[0049] さらに、独立して制御される複数の発光部を有する構成において、複数種の色変換フィルター層を用いて、多色表示が可能な有機ELデバイスを形成することができる。たとえば、赤色、緑色および青色の色変換フィルター層を用いて、赤色、緑色および青色の副画素を構成し、3色の副画素を1組とする画素をマトリクス状に配列することによってフルカラーディスプレイが可能な有機ELデバイスを形成することができる。

実施例

[0050] <製造例1>

本製造例においては、モノシラン（ SiH_4 ）、アンモニア（ NH_3 ）、亜酸化窒素（ N_2O ）および窒素の混合ガスに対して高周波電力を印加することによって $\text{SiON}:\text{H}$ 膜を形成し、その特性を評価した。本製造例においては、モノシランの流量を 100 sccm とし、アンモニアの流量を 70 sccm 、窒素の流量を 2000 sccm とし、 N_2O の流量を $0\sim 100\text{ sccm}$ の範囲で変化させた。このとき、混合ガスの圧力を 100 Pa とした。また、周波数 27.12 MHz および電力密度 0.5 W/cm^2 の高周波電力を用い、 50°C の被成膜基板上に $\text{SiN}:\text{H}$ 膜を形成した。

(1) Si 、 N および H の含有量

被成膜基板として厚さ0.5mmのSiウェーハを用い、膜厚1 μ mのSiON:H膜を形成した。得られたSiON:H膜を弾性反跳粒子検出法およびラザフォード後方散乱法を併用して、SiON:H膜中のSi、NおよびHの含有量を決定した。結果を第1表に示す。

(2) N-H/Si-N面積比およびSi-H/Si-N面積比

被成膜基板として厚さ0.5mmのSiウェーハを用い、膜厚1 μ mのSiON:H膜を形成した。得られたSiON:H膜のIRスペクトルを、透過型フーリエ変換赤外分光測定器を用いて測定した。Siウェーハ起因のバックグラウンド吸収を除去するため、同一ロットのSiウェーハをリファレンスとして用い、SiON:H膜/Siウェーハ積層体とSiウェーハとの差スペクトルを測定した。次いで、前述のようにベースラインの決定、ベースライン補正、およびピーク分離を行って、N-H結合、Si-H結合、およびSi-N結合の吸収面積を求め、N-H/Si-N面積比およびSi-H/Si-N面積比を決定した。結果を第1表に示す。

(3) 防湿性

膜厚100nmのカルシウム膜を覆うように、膜厚3 μ mのSiON:H膜を形成した。得られたサンプルを、1000時間にわたって95℃、50%RHの恒温槽中に放置し、カルシウム膜の変質面積を測定して、SiON:H膜の防湿性を評価した。

[0051] カルシウム膜は、当初は不透明である。しかしながら、主として雰囲気中の水分とカルシウムが反応すると、水酸化カルシウムを生成し、反応部分の膜が透明になる。本製造例においては、500 μ m×500 μ mの範囲の写真撮影を行い、撮影された写真に対して「透明」および「不透明」の2値化を行って、SiON:H膜を透過してカルシウム膜に達した水分量を評価した。撮影領域は、膜厚のバラツキの最も少ないサンプル中央部とした。透明化しなかった非変質部の面積のパーセンテージを、SiON:H膜の防湿性の指標とした。結果を第1表に示す。

(4) 可視光透過性

(2) で作製した Si ウェーハ上の膜厚 $1\ \mu\text{m}$ の SiON:H 膜について、分光型エリプソメーターを用いて、波長 $450\ \text{nm}$ における膜の消衰係数を求め、可視光透過性の指標とした。なぜなら、大気中の透過率測定においては、大気との屈折率差および膜厚による干渉の影響が大きいためである。波長 $450\ \text{nm}$ における膜の消衰係数を 4.0×10^{-4} 以下とすることが好ましい。これによって、可視光における透過率が概ね 95% 以上となるからである。消衰係数は、検討した条件すべてにおいて、 4.0×10^{-4} 以下を得た。

(5) 膜応力

被成膜基板として直径 4 インチ (約 $10.2\ \text{cm}$) の Si ウェーハを用いた。成膜前に、Si ウェーハの反りを測定した。次いで、膜厚 $3\ \mu\text{m}$ の SiON:H 膜を形成し、成膜後の Si ウェーハの反りを測定した。成膜前後の Si ウェーハの反りの変化量から、SiN:H 膜の膜応力を算出した。結果を第 1 表に示す。

[0052] [表1]

第 1 表: N_2O 流量比の効果									
サンプル 番号	N_2O 流量 (sccm)	組成 (at%)				Si-H/Si-N 面積比	N-H/Si-N 面積比	非変質部 面積比 (%)	膜応力 (MPa)
		Si	N	H	O				
1	0	33.0	37.4	29.6	<0.1	0.15	0.08	96	7
2	5	32.7	36.5	29.3	1.4	0.15	0.05	98	7
3	10	32.5	35.5	28.9	3.1	0.15	0.05	98	8
4	15	32.2	34.6	28.1	5.1	0.15	0.06	98	6
5	20	31.9	33.7	27.2	7.2	0.14	0.07	96	5
6	40	31.6	32.7	26.1	9.6	0.14	0.08	94	4
7	70	31.4	31.8	24.7	12.1	0.13	0.09	93	10
8	100	30.8	29.9	23.1	16.2	0.11	0.09	92	11

SiH_4 流量: $100\ \text{sccm}$, NH_3 流量: $70\ \text{sccm}$, 高周波電力周波数: $27.12\ \text{MHz}$

第 1 表から、 SiH_4 に対する N_2O の流量比の低下に伴って、概して Si-H/Si-N 面積比が減少する一方、N-H/Si-N 面積比は N_2O 流量が 5 から $20\ \text{sccm}$ の範囲で小さくなり、その後 N_2O 流量を増やすと、N-H/Si-N 面積比は大きくなる事が分かる。

[0053] 一方、防湿性については、 N_2O 流量が $5 \sim 20\ \text{sccm}$ の領域、すなわち SiH_4 に対する N_2O の流量比が $0.05 \sim 0.2$ の領域のサンプルが 98

%以上の非変質部面積比を有し、S i N : H膜が良好な防湿性を有することを示した。これは、S i O N : H膜中のN-H / S i - N面積比の減少と一致している。N₂Oガスを添加することにより、この領域におけるS i O N : H膜中に取り込まれる水素の量が低下し、S i N : H膜中のN-H結合の形成を抑制する効果があることを示している。

[0054] また、形成した条件では、膜応力の絶対値を20MPa以下とすることができ、膜剥離のおそれがないことが確認された。なお、本発明者は、NH₃流量を150sccm、N₂O流量を0sccmとすると、約100MPaの応力を有するS i N : H膜が形成されることを確認した。この膜を、基板 / 下部電極 / 有機EL層 / 上部電極を覆う保護層として使用した有機ELデバイスを作製したところ、点灯初期から非点灯部が観察された。これは、膜剥離の発生した部分において、点灯前に、大気中の水分により有機EL層が劣化したためと考えられる。

[0055] <製造例2>

本製造例においては、アンモニアの流量を70sccm、亜酸化窒素流量を10sccmに固定し、および印加する高周波電力の周波数を40.68MHzまたは13.56MHz変更したことを除いて製造例1と同様の手順により、被成膜基板上にS i N : H膜を形成した。得られたS i N : H膜に関して、製造例1と同様の評価を行った。結果を第2表に示す。

[0056] [表2]

第2表：高周波電力の周波数の効果

サンプル 番号	周波数 (MHz)	含有量(at%)				Si-H/Si-N 面積比(%)	N-H/Si-N 面積比(%)	非変質部 面積比(%)	膜応力 (MPa)
		Si	N	H	O				
3	27.12	32.5	35.5	28.9	3.1	0.15	0.05	98	6
9	40.68	31.9	36.5	27.6	4.0	0.14	0.04	98	10
10	13.56	27.4	38.3	31.3	3.0	0.18	0.12	25	5

SiH₄流量：100sccm、NH₃流量：70sccm、N₂O流量：10sccm

第2表から、40.68MHzの高周波電力を用いた作製したサンプル11は、27.12MHzの高周波電力を用いた作製したサンプル7と同様に、優れた特性を示すことが明らかとなった。一方、13.56MHzの高周波電力を用いて作製したサンプル12においては、膜中の窒素および水素含

有量が増大すると同時に、 $\text{Si}-\text{H}/\text{Si}-\text{N}$ 面積比および $\text{N}-\text{H}/\text{Si}-\text{N}$ 面積比がともに増大する現象が観察された。これは、反応室内で SiH_4 および NH_3 、 N_2O が十分に分解されないことに起因すると考えられる。この膜質の変化により、サンプル10の非変質部面積比が著しく低下した。すなわち、 $\text{SiON}:\text{H}$ 膜の防湿性が著しく低下していることが分かった。

[0057] これらの結果から、 $\text{SiON}:\text{H}$ 膜の膜質は、単に膜中の窒素含有量によって決定されるわけではなく、 $\text{Si}-\text{H}/\text{Si}-\text{N}$ 面積比および $\text{N}-\text{H}/\text{Si}-\text{N}$ 面積比によって著しく変化することが分かる。

<実施例1>

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デバイスを作製する。

[0058] 基板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、基板上に膜厚 100 nm の Ag 膜を堆積させた。得られた Ag 膜をフォトリソグラフ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を形成した。

次に、下部電極を形成した基板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21の上に膜厚 1.5 nm の Li からなるバッファ層を形成した。引き続いて、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 $\alpha\text{-NPD}$ であり、正孔注入層は膜厚 100 nm の CuPc であった。有機EL層の成膜の際には、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。引き続いて、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。

[0059] 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、透明な上部電極を形成した。上部電極は、下部電極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、上部電極を形成した積層体をプラズマCVD装置に移動させ、製造例1のサンプル3の条件を用いてSiON:H膜を堆積させ、保護層を形成した。すなわち、モノシラン、アンモニア、亜酸化窒素および窒素の混合ガスを原料として用い、周波数27.12 MHzおよび電力密度0.5 W/cm²の高周波電力を印加して、SiON:H膜を形成した。このとき、モノシラン、アンモニア、亜酸化窒素および窒素の流量は、それぞれ100 sccm、80 sccm、10 sccm、2000 sccmとした。また、成膜時の装置内圧力を100 Paとし、被成膜基板を担持するステージの温度を50℃とした。以上の工程により、基板上に下部電極／有機EL層／上部電極／保護層からなる有機EL素子を形成した。得られた有機EL素子を、内部環境を酸素濃度5 ppm以下および水分濃度5 ppm以下に調整した貼り合わせ装置内に移動させた。

[0060] 別途、封止基板としてフュージョンガラス（コーニング製1737ガラス、50×50×1.1 mm）を準備した。透明基板上に、赤色カラーフィルタ材料（カラーモザイクCR7001（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ製））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、0.5 mm×0.5 mm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層を形成した。赤色カラーフィルタ層は、1.5 μmの膜厚を有した。

[0061] 次いで、赤色カラーフィルタ層を形成した封止基板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層上に、クマリン6およびDCM-2を含む、300 nmの膜厚を有する赤色変換層を堆積させた。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0.3 nm/sとし、DCM-2の蒸着速度を0.005 nm/sとした。赤色変換層中のクマリン6：DCM-2のモル比は49：1

であった。以上の工程によって、赤色変換カラーフィルタ層を有する封止基板を形成した。得られた封止基板を前述の貼り合わせ装置内に移動させた。

[0062] 次いで、貼り合わせ装置内で、封止基板の赤色変換カラーフィルタ層を形成した表面の外周部にエポキシ系UV硬化型接着剤を滴下した。赤色変換カラーフィルタ層および有機EL素子に対向し、かつ赤色変換カラーフィルタ層の位置が有機EL素子の画素に対応するように、有機EL素子を形成した基板および赤色カラーフィルタ層を形成した封止基板を仮接着させた。引き続いて、貼り合わせ装置内を約10MPaまで減圧して、基板と封止基板とを貼り合わせた。貼り合わせ終了後、貼り合わせ装置内の圧力を大気圧まで上昇させた。

[0063] 次に、マスクを用いて封止基板外周部の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、接着層を形成して、有機ELデバイスを得た。加熱終了後、加熱炉内で30分間をかけて有機ELデバイスを自然冷却させて、加熱炉から取り出した。

<比較例1>

保護層として用いるSiN:H膜の形成を、製造例1のサンプル1と同様に行ったことを除いて実施例1の手順を繰り返して、有機ELデバイスを形成した。すなわち、SiN:H膜形成時のアンモニアの流量を70sccmに変更して、有機ELデバイスの形成を行った。

[0064] 実施例1および比較例1で得られた有機ELデバイスを、60℃、90%RHの環境に配置し、電流密度0.1A/cm²の電流を流して、1000時間にわたって連続駆動し、その際の電圧および輝度を測定した。輝度を電流値で除算して、発光効率を求めた。実施例1の有機ELデバイスの発光効率を1として、実施例1および比較例1の有機ELデバイスの初期発光効率および1000時間連続駆動後の発光効率を求めた。結果を第3表に示す。

[0065]

[表3]

第3表：有機ELデバイスの長期安定性

	発光効率	
	初期	1000時間 連続駆動後
実施例1	1	0.9
比較例1	1	0.8

比較例1のデバイスは、実施例1と比較して1000時間連続駆動後の発光効率が低下することが分かる。比較例1のデバイスにおいては、保護層として用いたSiN:H膜を通した水分の侵入によって、発光効率の低下が進行したと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、前記基板上に形成される有機EL素子とを含む有機ELデバイスであって、
- 前記有機EL素子は、下部電極、有機EL層、上部電極および保護層からなり、
- 前記保護層は、1つまたは複数の無機膜からなり、
- 前記1つまたは複数の無機膜の少なくとも1つは、水素を含む酸化ケイ素膜であり、
- 赤外吸収スペクトル測定によって求められるストレッチングモードのピーク面積比が、前記水素を含む酸化ケイ素膜中のSi-N結合に対するN-H結合の吸収面積比は0.05より大きく0.07以下であり、かつ、Si-N結合に対するSi-H結合の吸収面積比は0.15以下であることを特徴とする有機ELデバイス。
- [請求項2] 前記保護層は前記基板と前記下部電極との間に位置することを特徴とする請求項1に記載の有機ELデバイス。
- [請求項3] 前記保護層は前記上部電極の上面に位置することを特徴とする請求項1に記載の有機ELデバイス。
- [請求項4] 前記1つまたは複数の無機膜のそれぞれの応力は、20MPaより小さい絶対値を有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の有機ELデバイス。
- [請求項5] 前記N-H結合、Si-H結合、およびSi-N結合の吸収面積は、（a）波数を横軸とする酸化ケイ素膜の赤外吸収スペクトルを測定する工程、（b）得られた赤外吸収スペクトルからベースラインを減算する補正をする工程、（c）前記N-H結合、Si-H結合、およびSi-N結合の吸収をガウス関数を用いてピーク分離する工程、および（d）分離されたピークの面積を求める工程によって求められ、

前記N－H結合の吸収面積は、 $3250 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークから求められ、前記S i－H結合の吸収面積は、 $2100 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークから求められ、前記S i－N結合の吸収面積は、 $830 \sim 870 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークから求められる

ことを特徴とする請求項1に記載の有機ELデバイス。

[請求項6]

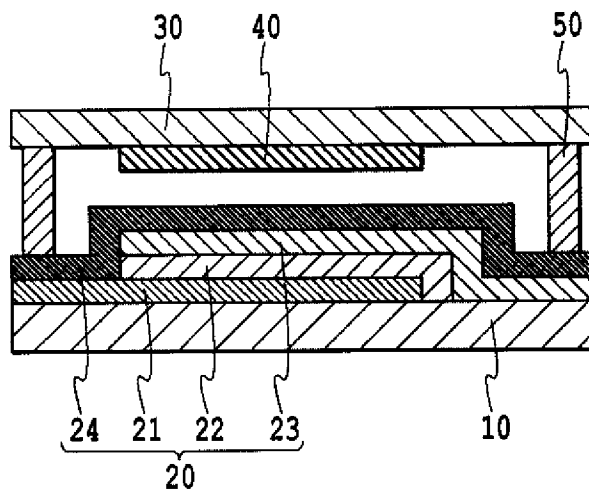
(1) 基板を準備する工程と

(2) 下部電極、有機EL層、上部電極および保護層からなる有機EL素子を形成する工程であって、前記保護層は、水素を含む酸窒化ケイ素膜であり、赤外吸収スペクトル測定によって求められるストレッチングモードのピーク面積比が、前記水素を含む酸窒化ケイ素膜中のS i－N結合に対するN－H結合の吸収面積比は 0.05 より大きく 0.07 以下であり、かつ、S i－N結合に対するS i－H結合の吸収面積比は 0.15 以下である工程とを含み、

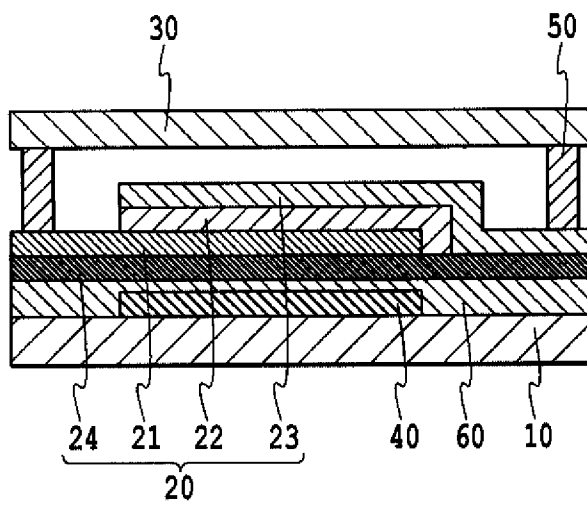
工程(2)において、前記水素を含む酸窒化ケイ素膜は、モノシラン、アンモニアおよび窒素を含む混合ガスに対して 25 MHz 以上 60 MHz 以下の高周波電力を印加する化学的気相成長法によって形成され、ここで、モノシランに対するアンモニアの流量比は 0.5 以上 1 以下、モノシランに対する N_2O の流量比は、 0 よりも大きく、 0.2 よりも小さい

ことを特徴とする有機ELデバイスの製造方法。

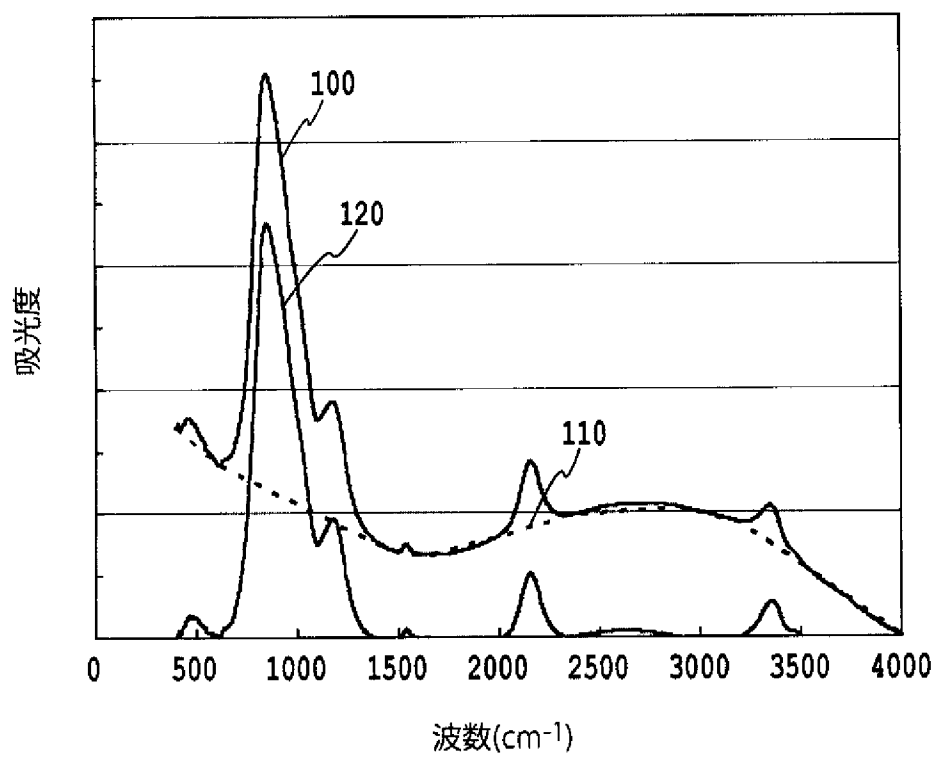
[图1]



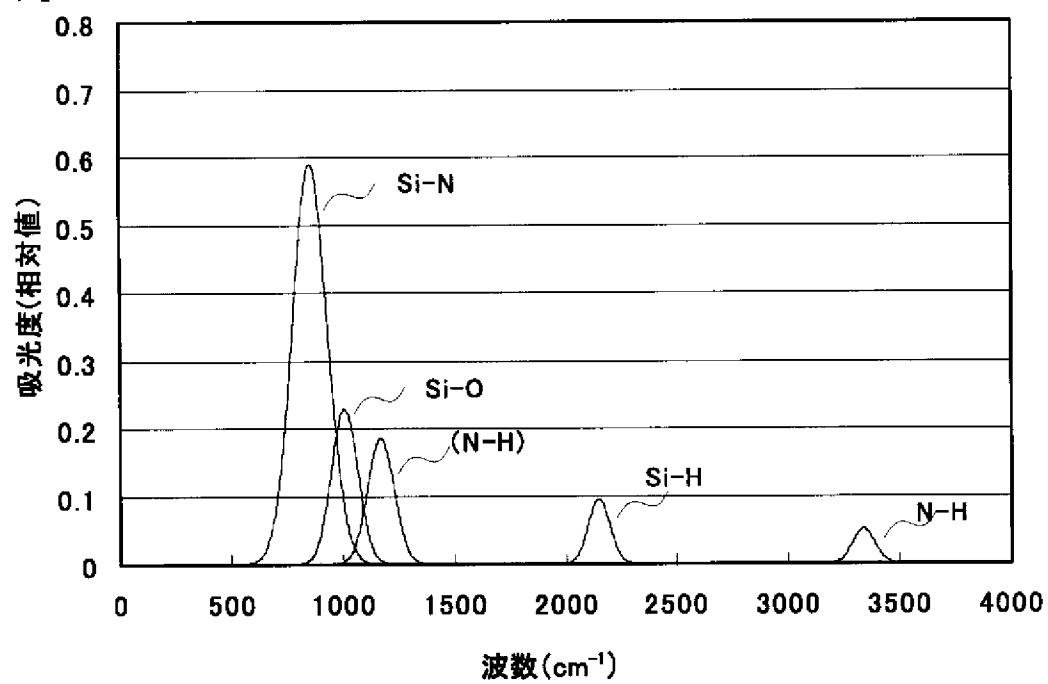
[图2]



[图3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/057073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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, H05B33/02, H05B33/10

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 6-291114 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 October, 1994 (18.10.94), Claim 1; Par. Nos. [0006] to [0022]; Figs. 2 to 8 (Family: none)	1, 4-6
A	JP 2006-261073 A (Seiko Epson Corp.), 28 September, 2006 (28.09.06), Claims 1, 12; Par. Nos. [0015] to [0078], [0093]; Fig. 10 (Family: none)	1, 3, 5, 6

☒ 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
22 April, 2009 (22.04.09)

Date of mailing of the international search report
12 May, 2009 (12.05.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/057073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-285659 A (Toyota Industries Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Claim 1; Par. Nos. [0010] to [0034]; Figs. 1 to 4 & US 2005/0218803 A1 & EP 1587153 A1 & KR 10-2006-0044954 A & CN 1678151 A & TW 270313 B	1, 3, 5, 6
A	JP 2004-335127 A (Shimadzu Corp.), 25 November, 2004 (25.11.04), Par. Nos. [0009] to [0048]; Fig. 5 & US 2004/0238104 A1 & US 2009/0004887 A1 & TW 242604 B & KR 10-2004-0094333 A & CN 1543272 A	3
A	JP 2007-123067 A (Seiko Epson Corp.), 17 May, 2007 (17.05.07), Par. Nos. [0015], [0025] to [0045], [0061] to [0075]; Figs. 1, 7 (Family: none)	2
P, A	JP 2008-214677 A (Toyota Industries Corp.), 18 September, 2008 (18.09.08), Full text; all drawings & US 2008/0211066 A1	1, 3, 5, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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 (IPC))

Int.Cl. H05B33/04, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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*	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
A	JP 6-291114 A (株式会社リコー) 1994. 10. 18, 【請求項 1】, 【0006】 - 【0022】, 【図 2】 - 【図 8】 (ファミリーなし)	1, 4-6
A	JP 2006-261073 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 09. 28, 【請 求項 1】, 【請求項 12】, 【0015】 - 【0078】, 【0093】, 【図 10】 (フ ァミリーなし)	1, 3, 5, 6

☒ 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

「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

22. 04. 2009

国際調査報告の発送日

12. 05. 2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

本田 博幸

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

20

4407

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
A	JP 2005-285659 A (株式会社豊田自動織機) 2005.10.13, 【請求項1】, 【0010】 - 【0034】, 【図1】 - 【図4】 & US 2005/0218803 A1 & EP 1587153 A1 & KR 10-2006-0044954 A & CN 1678151 A & TW 270313 B	1, 3, 5, 6
A	JP 2004-335127 A (株式会社島津製作所) 2004.11.25, 【0009】 - 【0048】, 【図5】 & US 2004/0238104 A1 & US 2009/0004887 A1 & TW 242604 B & KR 10-2004-0094333 A & CN 1543272 A	3
A	JP 2007-123067 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.05.17, 【0015】, 【0025】 - 【0045】, 【0061】 - 【0075】, 【図1】, 【図7】 (ファミリーなし)	2
P, A	JP 2008-214677 A (株式会社豊田中央研究所) 2008.09.18, 全文全図 & US 2008/0211066 A1	1, 3, 5, 6