(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
2002 年1 月31 日 (31.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/09478 A1

(51) 国際特許分類[7]: H05B 33/02, 33/10, 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06366

(22) 国際出願日: 2001 年7 月24 日 (24.07.2001)

(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2000-222496 2000 年7 月24 日 (24.07.2000) JP
特願 2000-358352
2000 年11 月24 日 (24.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国についてのみ): ティーディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1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): 久保田悠一 (KUBOTA, Yuichi) [JP/JP]. 荒井三千男 (ARAI, Michio) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 石井陽一(ISHII, Yoichi); 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3階 Tokyo (JP).

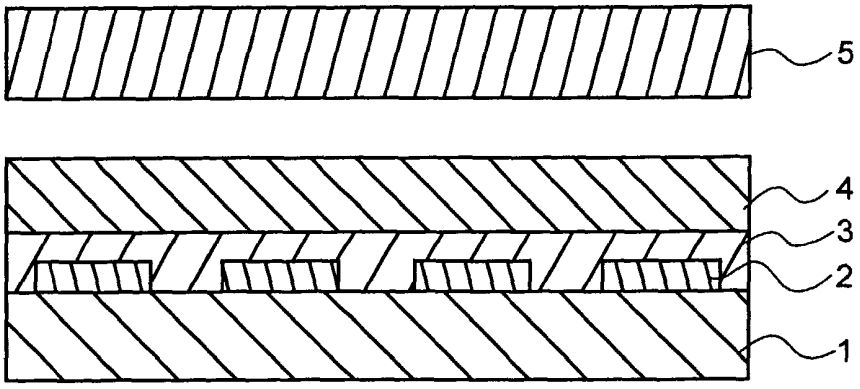
(81) 指定国 (国内): CN, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** LUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 発光素子



(57) **Abstract:** A luminescent device which is excellent in transparency, heat resistance, passivation (gas barrier, oligomer discharge prevention, or outgas reduction) water (humidity) absorption resistance, chemical deterioration stability, dimension form stability, surface antireflection electric insulation, infrared deterioration resistance, and weatherability which has a substrate and a protective member so excellent in productivity such as of the feasibility of film formation under the normal pressure, and which can be manufactured highly reliably and easily at a low cost. The luminescent device comprises a substrate (1) having flexibility, transparency and heat resistance, a lower electrode (4), a luminescent layer (4) and an upper electrode (4) the three formed over the substrate (1) and having transparency and a silica film and/or a silica-based film (3) made by applying polysilazane at least to the substrate side or on both the substrate side and the opposite side, when viewed from the luminescent layer (4), and oxidizing the polysilazane.

[続葉有]

WO 02/09478 A1

(57) 要約:

本発明は、透光性、耐熱性、パッシベーション性（ガスバリアー性、オリゴマー吐出防止性、アウトガス低減）、耐吸水（湿）性、化学劣化安定性、寸法形態安定性、表面反射防止性、電気絶縁性、耐紫外光劣化性、ひいては耐候性に優れ、常圧下での成膜が可能であるなど生産性に優れた基材、保護部材を有する発光素子を提供することであり、ひいては信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの発光素子を提供することを目的とし、これを達成するため、可撓性、透光性および耐熱性を有する基材１と、その上に形成された光透過性を有する下部電極４、発光層４、上部電極４とを有し、

さらに少なくとも発光層４からみて基板側、あるいは基板の反対側の双方にポリシラザンを塗布し酸化処理して得られたシリカ膜および／またはシリカ系膜３を有する構成の発光素子とした。

明細書

発光素子

技術分野

本発明は、可撓性を有し、透光性、耐候性、耐熱性、電気絶縁性を有し、パッシベーション性が向上した基材ないし保護部材を備えた発光素子、特にこれを用いた有機ＥＬ素子に関する。

背景技術

有機ＥＬ素子は、錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）などのホール注入電極上に、トリフェニルジアミンなどのホール輸送材料を成膜し、さらにアルミキノリノール錯体（Alq3）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにＭｇなどの仕事関数の小さな金属電極（電子注入電極）を形成した基本構成を有する素子で、１０Ｖ前後の電圧で数１００から数１０，０００cd/m^{2}と極めて高い輝度が得られる。

このような有機ＥＬ素子の基材として、携帯機器への応用などの面で樹脂フィルム等の可撓性を有する材料が注目されている。可撓性を有する基材として、ポリイミド、アラミドフィルム等の高耐熱性フィルムを基材に用いる場合、これらのフィルムは親水性が強いためフィルムの吸水あるいは吸湿によるアウトガスが原因となって、電極材、ＥＬ膜等の薄膜の膜質低下が問題となる。また、基材を含む薄膜積層体のカール、ソリ、ベコが生じたり、熱収縮率、線膨張率係数等の寸法、形状変形に対する因子に対しては悪影響を及ぼす。

一方、有機ＥＬ素子を用いたディスプレイとして、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を用いて青、緑、赤の３元色を得るといったカラーディスプレイへの応用が検討されている。

単一の発光層と、蛍光材料で構成された蛍光変換層および／またはカラーフィルター層とを組み合わせてカラーディスプレイとする方法は、単独の有機ＥＬ素子のみで構成できるため、構成が単純で安価であるばかりか、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。

しかし、有機ＥＬ構造体上に所定のパターンで蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を設けることは、パターニング技術や有機ＥＬ構造体へのダメージ等の点から極めて困難である。また、基板上に蛍光変換層および／またはカラーフィルター層をパターン形成し、その上に有機ＥＬ構造体を積層すると、段差ができているので、断切れ（膜の不連続部分）が生じたり、配線がつなげられなくて電流が流れないために、有機ＥＬ素子として機能しなくなってしまう等といった問題や、これらの蛍光変換層および／またはカラーフィルター層からの水分、ガスにより有機層や電極がダメージを受けたり、腐食するといった問題を生じていた。

このような問題を解決する手段として、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上にさらにオーバーコート層を形成するといった手法も取られているが、依然として水分、ガスにより有機層や電極がダメージを受けたり、腐食するといった問題が残る。

一方、パッシベーション膜を形成するといった検討も種々なされているが、膜の水分、ガス透過防止効果が十分でなかったり、表面平坦性に問題があったり、成膜時の条件が下地となる蛍光変換層および／またはカラーフィルター層、オーバーコート層等にダーメジを与えるものであったりして実用的でないといった問題を有していた。

また、特に真空プロセスでパッシベーション膜を成膜する場合、上記問題点を克服するためにパッシベーション膜の膜厚を厚くする方法も考えられる。しかし、

膜厚の厚いパッシベーション膜は、製造に時間がかかり、生産性が悪く、しかもドライプロセスで製造された膜は内部応力が大きく、得られたパッシベーション膜にクラックが入るなどして、パッシベーションの効果を発揮することができなくなるといった問題を有していた。

発明の開示

本発明の目的は、透光性、耐熱性、パッシベーション性（ガスバリアー性、オリゴマー吐出防止性、アウトガス低減）、耐吸水（湿）性、化学劣化安定性、寸法形態安定性、表面反射防止性、電気絶縁性、耐紫外光劣化性、ひいては耐候性に優れ、常圧下での成膜が可能であるなど生産性に優れた基材、保護部材を有する発光素子を提供することであり、ひいては信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの発光素子を提供することである。

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

（１） 少なくとも透光性および耐熱性を有する基材と、その上に形成された光透過性を有する下部電極と、発光層と、上部電極とを有し、

さらに少なくとも発光層からみて基板側、あるいは基板の反対側の双方にポリシラザンを塗布し酸化処理して得られたシリカ膜および／またはシリカ系膜を有する発光素子。

（２） 前記基材は、ガラスもしくは樹脂材料で形成されている上記（１）の発光素子。

（３） 少なくとも基材と発光層の間に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有する上記（１）の発光素子。

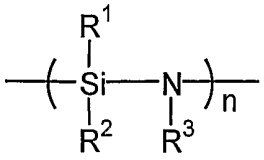
（４） 前記基材上にＴＦＴが形成されており、このＴＦＴ上に発光層を有する上記（３）の発光素子。

（５） 少なくとも基板の両側に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有

する上記（１）～（４）のいずれかの発光素子。

（６） 前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、加熱および／または加湿下で酸化処理されている上記（１）～（５）のいずれかの発光素子。

（７） 前記ポリシラザンおよび／またはその変性物は、下記構造式で表される構造単位を有する上記（１）～（６）のいずれかの発光素子。



〔R^1，R^2 およびR^3 は、アルキル基を表す。但し、R^1，R^2 およびR^3 の少なくともいずれかは水素原子である。〕

（８） 前記アルキル基の総炭素数が６以下である上記（７）の発光素子。

（９） 前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、数平均分子量１００～５００００のポリシラザンおよび／またはその変性物がセラミック化された膜である上記（７）または（８）の発光素子。

（１０） ＥＬ素子である上記（１）～（９）のいずれかの発光素子。

（1）によると真空中で熱処理してより安定なSi_3N_4膜を得ることができる。

（２）（３）によるとカラーフィルターと透明下部電極の間にＳｉＯ$_x$Ｎ$_y$膜を形成することで、カラーフィルター等からのアウトガスから素子を保護することができる。

（４）（５）によると基板から発生するガスをPASSIVATION膜で押さえることができる。

（６）によると厚いPASSIVATION膜でも、スパッタ等の真空装置を使わないで、容易に形成できる。

（７）（８）（９）によると膜の柔軟性が向上し、０．５ミクロンでクラックが入ったものが、１．０ミクロンでもクラックが入らないようになる。また、アルキルとしてはメチル基等のシンプルなものが好ましい。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の発光素子である有機ＥＬ素子の基本構成を示した断面概略構成図である。

図２は、本発明の発光素子である無機ＥＬ素子の基本構成を示した断面概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の発光素子は、基材の少なくとも一方の面に、ペルヒドロポリシラザン等のポリシラザンを、例えばキシレン等に溶解した塗布液を塗布し、酸化、つまり水蒸気酸化するか、それとは別に、あるいはそれと同時またはその後に空気中熱処理して得られたシリカ膜を有するものである。上記の基材は、好ましくは可撓性を有し、透光性および耐熱性を有する樹脂等の材料により形成され、各種電子ディバイスのようなコーティング体の保護部材（例えば保護膜）として存在していてもよく、例えば基板のように、その構成部材として存在していてもよい。

例えば樹脂基材上に、上述のようなシリカ膜を設けた場合、上記樹脂のもつ可撓性を維持したままで、耐熱性の向上、表面平坦性の向上、透光性の維持ないし改善や、基材のパッシベーション性向上、耐吸水（湿）性、化学劣化性、寸法形態安定性、耐紫外線光劣化性、さらには表面反射低減性等、多くの特性の向上を図ることができる。なおかつ、これらの複合作用として長寿命化、耐候性を付与することができる。すなわち、水蒸気や酸素透過率が極めて低くなるので、発光

素子においては、それらによる性能劣化を防止できるとともに、長寿命化を図ることができる。また、緻密な膜が得られるため、強度が向上し、耐食性に優れる。さらに、平坦な膜が得られるため、透光性とともに、発光素子のような電子ディバイスにおいては、光学機能を低下させる要因をとはならない。また、基材とシリカ膜との密着性も良好である。

また、基材や基材上に形成された機能膜、例えばフィルター等の光学機能膜と、その上に形成される電極層、発光層等の機能性薄膜とのパッシベーションを行うことができ、基材や基材上に形成された機能膜から放出される水分、ガスなどからこれらの素子構成層を保護することができる。

また、このようなシリカ膜は、ペルヒドロポリシラザン等のポリシラザン含有塗布液を塗布し、水蒸気酸化および／または加熱処理（乾燥処理を含む）を行うことによって得られる。この製造方法は、一般的に耐熱性が低い樹脂基材に対して、常圧下で、湿式コーティングといった生産性のよいプロセス技術でシリカ膜の成膜が可能となる好適な方法である。低温系でシリカ膜を成膜する方法としてＣＶＤやＰＶＤ法があるが、これらに比べると真空成膜装置特有の特別な装置を必要とせず、常圧下の塗布による成膜であるので、製造が容易であり、生産性が向上し、コスト面で有利である。このため、既にフィルター層等を形成した基材上にも容易に形成することができ、しかもフィルター層等の下地層に与えるダメージも極めて少ない。

また、可撓性がさほど要求されない用途では基材としてガラスを用いてもよく、ソーダガラスに塗布することにより、Na^+イオンの溶出を防ぎ、１００℃の純水に２４時間程度浸漬しても溶出Na^+はポリシラザンよりなるシリカコートにより１．６wt% 以下の無アルカリガラス並となる。このため、基板ガラスの低コスト化を図ることも可能となる。例えば、０．７mm厚のソーダライムガラスに、ポリシラザン#Ｌ１１０の２０%溶液をウエットで１．５μm 厚にスピン

コートし、乾燥した後、N_2 雰囲気下、５００℃、１時間加熱処理を施すことにより、ガラス内部の成分による汚染が防止でき、高価な無アルカリ基板と代替することが可能となった。この場合、得られたバリヤー層は、SiO_2 膜よりバリヤ性の良好なSiO_xN_y 化した膜、より詳しくはSiO_x とSiN_y の混合構造（窒素、酸素比O／（O＋N）がおよそ５０～８０%）の膜が一部に認められた。

本発明に用いる可撓性を有する基材としては、樹脂材料が好ましい。また、特にガラス転移点Ｔｇ６５℃以上および／または耐熱温度７０℃以上で透光性、耐熱性を有する樹脂製の基材が好ましい。

透光性、耐熱性を有する樹脂製の基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム（Ｔｇ６９℃）、ポリエチレンナフタレート耐熱フィルム（Ｔｇ１１３℃）；三フッ化塩化エチレン樹脂〔ＰＣＴＦＥ：ネオフロンＣＴＦＥ（ダイキン工業社製）〕（耐熱温度１５０℃）、ポリビニリデンフルオライド〔ＰＶＤＦ：デンカＤＸフィルム（電気化学工業社製）〕（耐熱温度１５０℃：Ｔｇ５０℃）、ポリビニルフルオライド（ＰＶＦ：テドラーＰＶＦフィルム（デュポン社製）〕（耐熱温度１００℃）等のホモポリマーや、四フッ化エチレンーパーフルオロビニルエーテル共重合体〔ＰＦＡ：ネオフロン：ＰＦＡフィルム（ダイキン工業社製）（耐熱温度２６０℃）、四フッ化エチレン一六フッ化プロピレン共重合体〔ＦＥＰ：トヨフロンフィルムＦＥＰタイプ（東レ社製）〕（耐熱温度２００℃）、四フッ化エチレンーエチレン共重合体〔ＥＴＦＥ：テフゼルＥＴＦＥフィルム（デュポン社製）（耐熱温度１５０℃）、ＡＦＬＥＸフィルム（旭硝子社製：Ｔｇ８３℃）〕等のコーポリマ等のフッ素系フィルム；芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸／イソフタル酸）ービスフェノールーＡ等の２価のフェノールとの共重合芳香族ポリエステル〔ＰＡＲ：キャスティング（鐘淵化学社製）エルメック、耐熱温度２９０℃：Ｔｇ２１５℃〕、〔新規ＰＡＲ”ＭＦシリ

ーズ”（ユニチカ社製）、ＭＦ－２０００、Ｔｇ２８８℃〕等のポリアリレートフィルム；ポリスルホン〔ＰＳＦ：スミライトＦＳ－１２００（住友ベークライト社製）〕（Ｔｇ１９０℃）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ：スミライトＦＳ－５３００（住友ベークライト）〕（Ｔｇ２２３℃）等の含イオウポリマーフィルム；ポリカーボネートフィルム〔ＰＣ：パンライト（帝人化成社製）〕（Ｔｇ１５０℃）、〔ＩＴＯ膜、バッファー膜、積層複合化耐熱性ＰＣフィルム（帝人社製）ＨＴ－６０、Ｔｇ２０５℃〕；非晶質ポリオレフィン系樹脂［ＡＰＯ（三井化学製）、シクロオレフィン樹脂；ゼオノア：日本ゼオン（株）（Ｔｇ：１０５～１６３℃）］、ファンクショナルノルボルネン系樹脂〔ＡＲＴＯＮ（日本合成ゴム）〕（耐熱温度１６４℃：Ｔｇ１７１℃）、ポリシクロヘキセン（ＰＣＨＥ：旭化成社製）Ｔｇ２１８℃；ポリメタクリレート樹脂（ＰＭＭＡ）（三菱レーヨン製や住友化学製：Ｔｇ８０～１１４℃）；オレフィンーマレイミド共重合体〔ＴＩ－１６０（東ソー社製）〕（Ｔｇ１５０℃以上）、パラアラミド（アラミカＲ：旭化成）（耐熱温度２００℃）、フッ化ポリイミド（耐熱温度２００℃以上）、ポリスチレン（Ｔｇ９０℃）、ポリ塩化ビニル（Ｔｇ７０～８０℃）、セルローストリアセテート（Ｔｇ１０７℃）等が挙げられる。

このようななかから、目的・用途に応じて、適宜選択して用いればよい。特に、環境浄化の目的などからは非ハロゲン化物が好ましい。具体的には、特に透明性、耐熱性、寸法安定性が良好なポリエーテルサルホン（ＰＥＳ）樹脂、耐熱性ポリカーボネート樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂〔ポリシクロヘキセン（ＰＣＨＥ）〕、芳香族ポリエステル系樹脂（例えばポリアリレート樹脂）などが好ましく、これらを少なくとも一部の基材に用いることが好ましい。特に、一般に吸水性の強い樹脂はむろんのこと、ＥＬ発光膜はアウトガス成分の水蒸気、水分に極めて弱く、ポリシラザンによる低温湿式塗工で得られたシリカおよび／またはシリカ系パッシベーション膜を少なくともフィルム片面表面に設けることとの組合

せは水分、水蒸気、O_2 等のガスバリア性の向上に有効である。また、長尺広幅フィルム処理、枚葉バッチ処理共に経済性の観点からも有効である。

また、ポリカーボネートフィルムをガスバリアー性耐溶剤性層で上下両面コートし、さらにその片面にＩＴＯ導電膜を設けたＬＣＤ用複合フィルム（帝人（株）製：エレクリア、ＨＴ－６０）等はそのまま基材フィルムとして使用可能である。

樹脂基材のガラス転移点Ｔｇは６５℃以上、好ましくは７０℃以上、より好ましくは１８０℃以上、特に２３０℃以上で、その上限は特に規制するものではないが、通常３５０℃、特に３００℃、さらには２５０℃程度である。また、耐熱温度ないし連続使用温度は８０℃以上、好ましくは１６０℃以上、特に２００℃以上が好ましく、その上限は高いほど好ましく、特に規制するものではないが、通常２５０℃程度である。しかし、素子のパッケージ保護部材（例えばラミネートフィルム用樹脂基材）としては８０℃以上あれば使用可能である。樹脂基材の厚さは、目的・用途や、要求される強度、曲げ剛性等により適宜決められるが、保護部材として用いるときは、通常５～１５０μｍ、好ましくは３５～１３５μｍの範囲である。樹脂基材は一般には薄くなると、表面保護の効果が得難くなり、反対に５００～１０００μｍ程度に厚くなると、一般にフレキシブル性、光の透過率が低下する傾向を示す。なお、例えばＰＥＳ（住友ベークライト製の光学グレード、平滑処理ＦＳ－１３００系）は５０μｍ厚で可視光透過率が、ほぼ９０％であり、カラーフィルタを視認直近の基板に設けるＥＬ素子は、このレベルの光透過率で十分使用可能である。

なお、透光性を有するとは、可視光領域（特に素子の発光波長領域）の光の６０％、このましくは７０％、より好ましくは８０％以上を透過することをいう。

樹脂基材は、その分子配向度を示すＭＯＲ値（Molecular Orientation Ratio）が、好ましくは１．０～３．０、より好ましくは１．０～２．０、特に１．０～

１．８が好ましい。ＭＯＲが前記範囲内であるとコーティング体の変形が少なくなる。この分子配向度を示すＭＯＲ値は、例えばコンパーテック１９９８．３「マイクロ波分子配向計を応用したフィルム・シートの品質管理」大崎茂芳、Seikei-Kakou Vol.7 No.11 1995 「二軸伸延に伴う分子配向挙動」図師泰伸・丹羽貴裕・日比貞雄・永田紳一・谷知等の文献に記載されている。ＭＯＲ値が大きいほど異方性が大きく、１．０がランダムを表す。

分子配向度は、同一の樹脂フィルムであっても、その部位によりＭＯＲ値が異なることがある。特に二軸伸延法により製造されるフィルムにおいては、伸延のために保持される端部において配向度が高くなる傾向にある。このため、分子配向度に優れた樹脂であっても、使用する樹脂フィルムの各部位について分子配向度を検査し、上記配向度内となっていることを確認した上で用いるとよい。

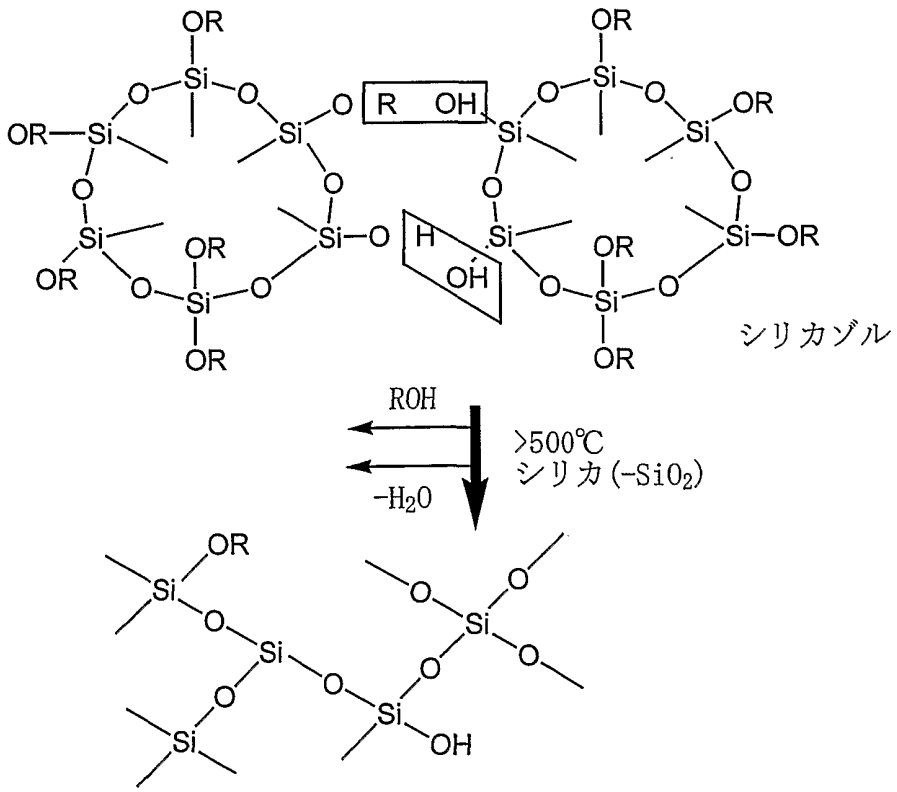
ＭＯＲを測定するには、例えば、試料を回転させながら透過マイクロ波強度を測定することにより得ることができる。すなわち、一定の周波数のマイクロ波電界と、高分子物質を構成する双極子との相互作用は、両者のベクトルの内積に関係し、マイクロ波偏波電界の中で試料を回転させると、誘電率の異方性により、透過マイクロ波強度が変化し、結果として分子配向度を知ることができる。測定に用いるマイクロ波としては、特に限定されるものではないが、例えば４ＧＨｚ，12GHz 等である。このような原理を応用した測定器として、例えば、新王子製紙（株）社製の分子配向計ＭＯＡ－５００１Ａ、５０１２Ａ、ＭＯＡ－３００１Ａ・３０１２Ａ等がある。また、この他にＸ線回折、赤外線二色性、偏光蛍光法、超音波法、光学法、ＮＭＲ法等により求めることもできる。

本発明の基材、好ましくは樹脂基材上に塗工されるシリカ膜は、ポリシラザンおよび／または部分微少変性体を用いて形成されたものである。このようなシリカ膜の厚さは０．０１～１５μm 程度であることが好ましく、さらには０．１～１０μm 程度であることが好ましい。このような膜厚とすることで保護膜と

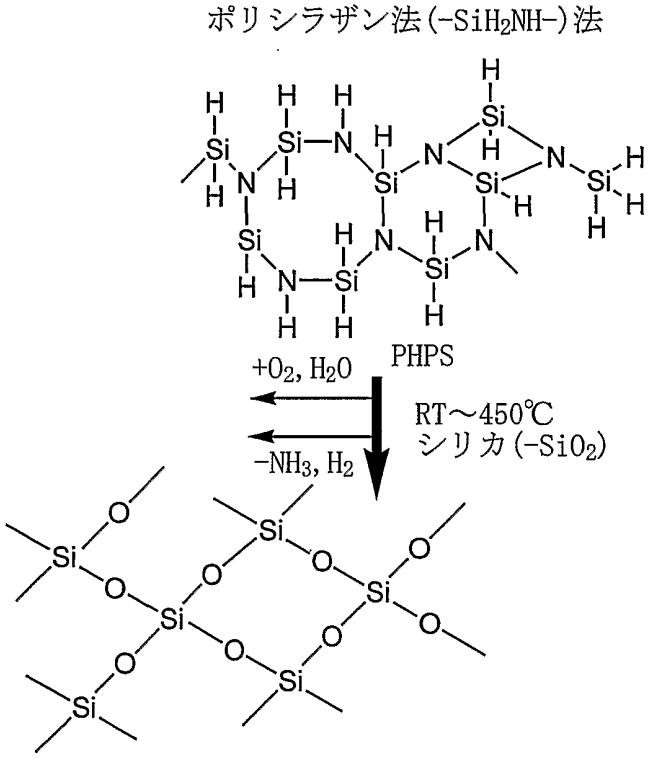
しての機能が十分となり、かつ可撓性を要するような用途では可撓性を保持することが可能である。これに対し、あまり薄くなりすぎると、保護膜、カラーフィルタオーバーコート膜として要求される絶縁性、耐熱性表面平坦化性パッシベーション膜としての機能を果たし得ず、あまり厚くなると可撓性を要する用途ではそれが阻害されやすくなる。

なお、代表的な湿式塗工でシリカ膜を得るゾルーゲル法は、下記に示すように略完全なシリカ転化を図るには大気中４５０℃近くの焼成を必要とし、ヒドロキシ基、アルコキシ基の脱離による重量減が大きく、それ故体積収縮が大きく、少なくとも０．５μｍ 以上の膜厚ではクラックを生じる。しかし、ポリシラザンおよび／またはその部分変性体を用いたシリカ転化では後述の反応機構のため、シリカ転化時重量増加を生じ、体積収縮が小さく、シリカ膜転化時に樹脂の耐え得る温度で十分にしかもクラックを生じ難くなる。

ゾルーゲル法（従来技術）



本発明に用いられるポリシラザンは、下記に示すように珪素ー窒素結合を持つポリマーであり、Ｓｉ－Ｎ、Ｓｉ－Ｈ、Ｎ－Ｈ等からなるSiO_2、Si_3N_4、および両者の中間固溶体SiO_xN_y等のセラミック前駆体無機ポリマーである。通常、側鎖が全て水素であるペルヒドロポリシラザンが用いられる。ペルヒドロポリシラザンは直鎖構造と６および８員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は、数平均分子量（Ｍｎ）で約６００～２０００程度（ポリスチレン換算）であり、液体または固体の物質であり、分子量により異なる。



これらは、有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。

有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応してしまうようなアルコール系を用いることは好ましくない。具体的には、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、

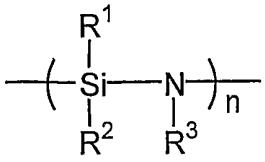
脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。具体的には、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類などがある。

これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度、溶液の濃度上昇を調節するために選択し、目的に合わせ複数の種類の溶剤を混合してもよい。

ポリシラザン含有塗布液中のポリシラザンの含有量は、目的とするシリカ膜の厚み、塗液のポットライフによっても異なるが、０．２～３５wt% 程度である。

有機ポリシラザンは、そのＳｉと結合する水素部分が一部アルキル基等で置換された誘導体であってもよい。アルキル基、特にもっとも分子量の少ないメチル基を有することにより、下地材料との接着性が改善され、かつ硬くて脆いシリカ膜に靭性を持たせることができ、より膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる。前記アルキル基としては、好ましくは炭素数１～４のアルキル基、特にシリカ転化後の非晶質シリカ純度向上とパッシベーション性、熱によるアウトガス発生、熱膨張等のシリカ本来の長所を減ずることが少ない点で炭素数１のものが好ましい。しかしながら、塗布の条件により非水系溶液の粘度を上昇させたり、シリカ膜の厚膜化を図るためには、炭素数４のターシャリーブチル基等も使用できる。

このアルキル基による置換率は、ポリシラザンを、



〔R^1，R^2 およびR^3 は、アルキル基を表す。但し、R^1，R^2 およびR^3 の少なくともいずれかは水素原子である。〕

と表したとき、構造単位中の水素原子の２０％以下がアルキル基、特にメチル基で置換されていることが好ましく、特に１０％以下、さらには０．５～１０％程度が好ましい。

このアルキル基を有する誘導体は、ポリシラザンのシリカ膜の下地層としてもよい。すなわち、アルキル基を有するポリシラザン誘導体で下地となる第１の層を形成した後、さらにポリシラザンで第２の層を形成し、２層構造とする。このような２層構造は、ガラス基板にカラーレジストを用い、パターニングされたカラーフィルター層を有している場合や、カラーレジストにＵＶ硬化性アクリル樹脂等をオーバーコートした構造のカラーフィルターに、シリカパッシベーション層を設けるときの親和性を高める手段として有効である。つまり、親和性を高めるための第１層を設け、その上にパッシベーション性に優れた第２層を形成する。従って、第１層は下地処理層としてそれほど膜厚は必要とせず、少なくとも第２の膜厚と同等かそれ以下である。

また、第１層のみとして上記プロセスを簡素化することで、生産性、歩留まり性の向上策として特にガラス基板を用いる場合、限界膜厚を厚くとれるポリシラザンの水素の一部をアルキル基置換したものを用いるとよい。すなわち、アルキル基置換したものを用いると、カラーフィルター層のオーバコート層としての平坦化と、転化したシリカ膜によるカラーフィルター等からのアウトガスパッシベイションと同時に、低価格の青板ガラス基板からのＮａイオンの移行をもパッシ

ベイションするため、無アルカリガラスを使用しなくても問題はない。

また、必要に応じて光重合開始剤を含有していてもよい。光重合開始剤を含有することにより、特に下地の第１層のアルキル基部位をアルキレン基のような反応性２重結合とする場合、シリカ形成反応が促進され、より緻密なシリカ膜が得られ易くなり、特に第２層形成の下地膜としての性能が高まる。ペルヒドロポリシラザンは、上記有機シラザンを無機ポリマー本来の特徴を損なわない範囲で導入することにより、ミクロな無機フィラー（SiO_2）と有機ポリマーの複合化を助長する。また、”厚膜化”、”安定性向上”、”膜厚限界向上”、”平坦性向上”に寄与し、特にアクリル系樹脂等との高い相溶性によるアロイ化を促し、各ドメインが２００Å程度の大きさで相溶していることが確認されている。

光重合開始剤としては、公知～周知のものを使用できる。特に入手容易な市販のものが好ましい。また、複数の光重合開始剤を使用してもよい。光重合開始剤としては、アリールケトン系光重合開始剤（たとえば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、α－アシロキシムエステル類など）、含イオウ系光重合開始剤（たとえば、スルフィド類、チオキサントン類など）、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、その他の光重合開始剤がある。特に、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤の使用が好ましい。また、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせて使用することもできる。具体的な光重合開始剤としては、たとえば以下のような化合物がある。

４－フェノキシジクロロアセトフェノン、４－ｔ－ブチルージクロロアセトフェノン、４－ｔ－ブチルートリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、

１－（４－ドデシルフェニル）－２－メチルプロパン－１－オン、４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－メチル－１－｛４－（メチルチオ）フェニル｝－２－モルホリノプロパン－１－オン。

ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、４－フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラキス（ｔ－ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、９，１０－フェナントレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、２－エチルアントラキノン、４’，４”－ジエチルイソフタロフェノン、α－アシロキシムエステル、メチルフェニルグリオキシレート。

４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド、チオキサントン、２－クロルチオキサントン、２－メチルチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン。２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２，６－ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド。

光重合開始剤は、無機のポリシラザンのシリカ転化への寄与は少なく、多すぎると転化シリカ膜の緻密性を損なう。従って、塗布液中、０．０１～５質量％程度、有機ポリシラザンではＵＶ硬化樹脂成分１００重量部に対して２０質量％以下含有していることが好ましい。

また、必要により反応を促進させるため触媒を用いてもよい。触媒としては、より低温でポリシラザンを硬化させうる触媒が好ましく、たとえば、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属の微粒子からなる金属触媒（特開平７－１９６９８６号公報）、およびそれらのカルボン酸錯体（特開平５－９３２７５号公報）が挙げられる。また、触媒をポリシラザン溶液に添加しておくのではなく、特開平９－３１３３３号公報に提案されているように、触媒溶液、具体的にはアミン水溶液等に直接被覆成型物を接触させる、またはその蒸気に一定時間曝す、などの方法を採用することも好ましい。

ポリシラザンは、前述のとおり、セラミック前駆体ポリマーであり、これを用いてシリカ膜を形成するには、大気焼成で４５０℃以上を要するが、ポリシラザンのウェット状態の塗膜を、触媒存在下に水蒸気酸化、および／または空気雰囲気下加熱酸化を組み合わせることで１００℃以下でも緻密なシリカ膜が得られ、プラスチックフィルム等の耐熱性の低い基板にも成膜できる。特に、クラックが入る限界膜厚を厚くとれるメチル基置換ポリシラザンは、加湿によるシリカ転化効率が特に有効である。従って、シリカ膜の形成には加熱、水蒸気酸化、または加熱、水蒸気酸化および空気雰囲気下加熱の組み合わせの何れの方法を用いてもよい。特に触媒としてトリメチルアミンの５wt% 水溶液の蒸気（無相）にポリシラザン塗布液（ポリシラザンのＭｎ１００～５００００）を２５℃で２分気相接触後、９５℃８０％ＲＨ雰囲気下に５分保持することによりシリカ質セラミックが形成される。この方法は前記プラスチック長尺フィルム等へ連続塗布硬化によるセラミックシリカ層形成が可能になる。

また、例えばＭｎ１００～５００００のポリシラザンとアセチルアセトナト錯体（Ｎｉ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ａｌ、Ｒｈ等）を加熱反応して得られるグリシドール／ポリシラザン原子比が１．０×10^{-6} ～２の範囲内かつＭｎが約２００～５０万の上記錯体付加ポリシラザン流体を５０～３５０℃で低温焼成する方法や、０．

5μm 以下の金属（Ag、Au、Pd、Ni等）をMn100～50000のポリシラザンに加え、150～370℃で低温焼成することにより、シリカセラミック膜が得られる。この場合、N_2 またはNH_3 含有雰囲気下で250℃以上で焼成すると、一部窒化ケイ素化された化学量論組成からは多少ずれるがSiO_xN層や、SiN_y層に近い膜（SiO_xN_y ：O／（O＋N）が約50～80%）に転化し、膜厚の薄い層でもパッシベーション性が向上する。

また、特開平10－194873号公報に記載されている窒化ケイ化膜を用いることもできる。すなわち、アンモニアやヒドラジンを用い、ポリシラザンを脱水素縮合したMn＝500～10，000の改質ポリシラザンの20wt%キシレン溶液をスピンコーターで0．3μm 厚に塗布し、ホットプレート（100℃）で乾燥後、真空加熱炉中で0．0001Paの真空下、600℃で30分ベーキングすることにより、膜厚0．1μm のさらに緻密でパッシベーション性の良い窒化ケイ化膜が得られる。

ポリシラザン含有液を塗工する手段としては特に制限されず、公知～周知の方法を採用できる。たとえば、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアーナイフコート法、スピンコート法、スリットコート法、マイクログラビアコート法等の方法を採用できる。塗工後被覆組成物が溶剤を含んでいる場合は乾燥して溶剤を除き、有機ポリシラザン含有系については、次いで、必要により紫外線等を照射して硬化させ、加熱してまたは室温に放置して硬化させる。アミン類や酸類の水溶液や蒸気に接触させて硬化を促進することもできる。

なお、ウェット膜厚は最終膜厚に対して20～30%程度厚くなる。

特に、エチレン不飽和二重結合を有するアクリル系樹脂を含有する有機ポリシラザンにおいては、シリカ膜を形成する際に、紫外線、電子線などの活性エネルギー線を照射してもよい。特に、塗膜中に光重合開始剤を含有している場合には、

この光重合開始剤を励起させるのに必要な波長の光、例えばＵＶ光を照射することが必要である。また、光重合開始剤を含有していない場合でも電子線を照射することにより反応が促進し、有機ポリマーとハイブリッド化された緻密なシリカ膜が得られ易くなる。

ポリシラザンを硬化させる活性エネルギ線としては特に紫外線が好ましい。しかし、紫外線に限定されず、電子線やその他の活性エネルギ線を使用できる。紫外線源としてはキセノンランプ、パルスキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等を使用できる。

さらに、シリカ膜を形成する際および／または形成後にプラズマ処理を行ってもよい。プラズマ処理を行うことにより、表面がアッシングされ清浄化されると共に、さらに化学量論組成に近いシリカ膜が得られる。プラズマ処理は、O_2 プラズマ処理が好ましい。

本発明のシリカ膜は、基板、蛍光性物質を含む蛍光変換層、カラーフィルター層、被覆層等との接着性を改善するために下地層を有していてもよい。

この下地層は、透光性、絶縁性、耐熱性を有し、基板、蛍光性物質を含む蛍光変換層、カラーフィルター層、被覆層等との接着性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、共有結合で連結されている有機ー無機ハイブリッド樹脂層、または極微粒子が高充填されている樹脂層が好ましい。

共有結合で連結されている有機ー無機ハイブリッド樹脂層としては、例えば以下のものがある。

（１）ウレタンアクリレート（１分子当たり平均１５個のアクリロイル基含有）１０ｇ と、ペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液（固形分２０重量%、数平均分子量Ｍｎ≒１０００、東燃製、商品名：Ｌ１１０）１５ｇ を加え、常温で１時間程度撹拌した組成物（ここで、ウレタンアクリレートは光重合開始剤とし

て２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド：１５０mg、ＵＶ吸収剤として、２－ヒドロキシー５－（２－アクリロイルオキシエチル）フェニルベンゾトリアゾール：１０００mg、光安定剤として、ビス（１－オクチルオキシー２，２，６，６－テトラメチルー４－ピペリジル）セバネート：２００mgを酢酸ブチル：３０g に溶解した溶液よりなる）をドクターブレード等で数μm 塗布し、溶剤乾燥後、高圧水銀灯を用い、３０００mJ/cm^2 、波長：３００～３９０nmで空気雰囲気中でＵＶ照射して得られた透明硬化物。

（２）ＪＳＲ（株）製、光学部品用ＵＶ／ＥＢ硬化型樹脂（Ｚシリーズ）系では、特に可視光波長と対比し、より小さい粒子径０．０１μm （１０nm）のＳｉＯ$_2$ 粒子に、感光性のアクリロイル基を導入したDesolite Z7500シリーズ（Z7501、Z7503、KZ71714）等の有機／無機ハイブリッド材の有機溶媒含有タイプをスピンコートし、その塗膜を乾燥した後、１．０J/cm^2 でＵＶ硬化した樹脂層。

（３）触媒化成工業（株）製、ジルコニアが修飾されたポリシルセスキオキサン（商品名：ＺＲＳ、一部Ｚｒ置換、ＳｉＯ骨格の環構造側鎖に、Ｒー、ＲＯー基を有するラダー構造類似ポリマー）の熱硬化型有機ー無機ハイブリッド樹脂。

さらに、上記下地層（１）、（２）および（３）のいずれかを形成した後、酸素プラズマ処理を施すことにより、下地層がよりシリカ質に近いものとなり、上層のポリシラザン転化層を形成する際、両者界面の親和性改善によるカバレージも良好となり、下地層のパッシベーション性向上効果が上乗せされる。

極微粒子が高充填されている樹脂層としては、樹脂材料にアクリル性二重結合を有するＵＶ／ＥＢ硬化、有機過酸化物熱硬化樹脂、エポキシ環の開環重合熱硬化樹脂、アルミニウムキレート化合物を縮合反応触媒としてアルコキシシリル基含有アクリル樹脂との共縮合樹脂、無黄変イソシアネート基含有ウレタンポリマーと、ヒドロキシアクリレート樹脂や、ポリエステル、ポリエーテル（系水酸基含有ポリオール）プレポリマーとの縮合透明ポリウレタン樹脂等の１種または２

種以上を用いたものが好ましい。この樹脂中に高充填される極微粒子としては、SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2、Ce_2O_3、SiO、SiO_xN_y、Si_3N_4等を挙げることができ、特にSiO_2微粒子、SiO_xN_y微粒子等が好ましい。この極微粒子の平均１次粒径は、０．００５～１．０μm 程度が好ましい。

これらの下地層の膜厚は、０．０５～１０μm 程度が好ましい。

本発明のシリカ膜は、オーバーコート層を用いることなく、直接カラーフィルター層、蛍光変換層等の上に形成することで、良好な平坦性を得ることができる。この場合、得られる表面粗さとしては、Rmax ３０nm以内である。

また、シリカ膜の発光光の透過率は、好ましくは６０%以上、より好ましくは７０%以上、特に８０%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

このほか、無機系の紫外線吸収性の微粒子（好ましくは酸化亜鉛（ＺｎＯ）微粒子）をシリカ膜中に含有させる場合は、これらが塗布液中に添加される。微粒子の大きさは、平均粒径で０．０１～０．５μm であることが好ましく、ポリシラザンの約２５～３５vol%を含むことが好ましい。

ＺｎＯはＣｄＳ等の無機半導体粒子と異なり、無公害で、かつ有機物系と比較して、各環境下での耐久性が安定である。このほか、有機物系の紫外線吸収剤として好ましいものもあり、このようなものとしては、反応型紫外線吸収剤とポリマーとを組合せたポリマー型のものが好ましい。

例えば、反応型紫外線吸収剤としては、下記構造のものがあり、ＲＵＶＡ－９３（大塚化学（株）製）として市販されている。

また、ＭＭＡやスチレンとの共重合ポリマーとしても市販されている。このようなものとしては、例えばＰＵＶＡ－３０Ｍ、ＰＵＶＡ－３０Ｓ（いずれも大塚化学（株）製）があり、さらに使用目的に応じＰＵＶＡ－３０Ｍ－３０Ｔ、ＰＵ

ＶＡ－５０ＭＢＡ－３０Ｔ、ＰＵＶＡ－５０ＭＥＨ（いずれも大塚化学（株）製）などとして市販されている。

これらの有機物系の紫外線吸収剤はシリカ膜と積層して用いられ、その膜厚は１～１５μm 程度である。

さらに紫外線吸収剤としては紫外線長波長蛍光変換性有機化合物ないし有機金属錯体分子を用いることができ、このようなものとしては、［Ｔｂ（ｂｐｙ）$_2$］ClO_3・ｘH_2O（ｂｐｙ＝２，２’－ビピリジン）、［Ｔｂ（ｐｈｅｎ）$_2$］ClO_3・ｘH_2O（ｐｈｅｎ＝１，１０－フェナンスロリン）、等の希土類平面錯体や下記構造のシンメトリジシアノピラジン誘導体等も有効である。

ポリシラザンは、前述のとおり、セラミック前駆体ポリマーであり、これを用いてシリカ膜を形成するには、大気焼成で４５０℃以上を要するが、ポリシラザンのウェット状態の塗膜を、酸化、すなわち触媒存在下に水蒸気酸化を組み合わせることで１００℃以下でも緻密なシリカ膜が得られ、プラスチックフィルム等の耐熱性の低い基板にも成膜できる。特に触媒としてトリメチルアミンの５wt%水溶液の蒸気（気相）にポリシラザン塗布液（ポリシラザンのＭｎ１００～５００００）を２５℃で２分気相接触後、９５℃８０％ＲＨ雰囲気下に５分保持することによりシリカ質セラミックが形成される。この方法は前記プラスチック長尺フィルム等へ連続塗布硬化が可能になる。また、例えばＭｎ１００～５０００のポリシラザンとアセチルアセトナト錯体（Ｎｉ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ａｌ、Ｒｈ等）を加熱反応して得られるグリシドール／ポリシラザン原子比が１．０×10^{-6}～２の範囲内かつＭｎが約２００～５０万の上記錯体付加ポリシラザン流体を５０～３５０℃で低温焼成する方法や、０．５μm 以下の金属（Ａｇ、Ａｕ、Ｐｄ、Ｎｉ等）をＭｎ１００～５００００のポリシラザンに加え、１５０～３７０℃で低温焼成することにより、シリカセラミック膜が得られる。具体的な操作は公知の方法による。

なお、ウェット膜厚は最終膜厚に対して２０～３０%程度厚くなる。

上述のように、樹脂基材上にシリカ膜を有する本発明の発光素子は、樹脂基材とシリカ膜とでなるものもあるが、樹脂基材とシリカ膜とでなるものを保護部材や反射防止膜あるいは構成部材として有していてもよい。あるいは、基材および基材上に形成される種々の機能を有する下地層と、さらにその上に形成される機能性膜とのパッシベーション部材として有する場合もある。

また、ＥＬ素子発光寿命がそれほど厳しくない用途では、ポリフッ化ビニリデン、ＥＴＦＥ、ＰＣＴＦＥ等の水蒸気バリアー性の高いフッ素系フィルム（旭硝子方式ＣＳ処理を表面に施し）、部分メチル置換ポリシラザン（厚さ１μｍ 以上）転化、微少メチル基含有シリカ成膜フィルムでパッケージフィルムとして、特にフィルム基材を使用したフレキシブルＥＬ素子全体を包むパッケージフィルムとして使用することもＥＬ素子の信頼性向上に有効である。

本発明の発光素子を用いたカラーディスプレイの構成例を図１に示す。図１に示されるカラーディスプレイは、基板１上に、蛍光性物質を含む蛍光変換層および／またはカラーフィルター層２と、バリヤー層３と、電子注入電極、ホール注入電極、発光層等を含む発光素子構造体４とを順次有する。蛍光変換層および／またはカラーフィルター層は、必要に応じて、二層以上であってもよい。また、必要に応じて発光素子構造体４を封止するための、封止板５を有していてもよい。

本発明の発光素子は、発光した光を、好ましくは蛍光変換層および／またはカラーフィルター層を通して基板側から取り出す。

[有機ＥＬ素子]

発光素子構造体として好ましい有機ＥＬ構造体は、通常、第１の電極であるＩＴＯ等のホール注入電極（陽電極）と、ホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の有機層、および電子注入電極（陰電極）が順次積層された構造となっている。また、その下地として、カラーフィルター層、蛍光変換層、オーバーコー

ト層を有していてもよい。

カラーフィルター層には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機ＥＬ素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。このときカットする光は、緑の場合５６０nm以上の波長の光および４８０nm以下の波長の光であり、青の場合４９０nm以上の波長の光であり、赤の場合５８０nm以下の波長の光である。このようなカラーフィルターを用いて、ＮＴＳＣ標準、あるいは現行のＣＲＴの色度座標に調整することが好ましい。このような色度座標は、一般的な色度座標測定器、例えばトプコン社製のＢＭ－７、ＳＲ－１等を用いて測定できる。カラーフィルター層の厚さは０．５～２０μm 程度とすればよい。

また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

蛍光変換層は、ＥＬ発光の光を吸収し、蛍光変換層中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものである。組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、ＥＬ発光波長域に吸収が強いことが好ましい。具体的には、蛍光スペクトルの発光極大波長λmax が５８０～６３０nmである蛍光物質が好ましい。実際には、レーザー用色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物等を用いればよい。

バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィー、印刷等で微細なパターニングができるようなものが好ましい。また、陽電極であるＩＴＯ、ＩＺＯの成膜時にダメージを受けないような材料が

好ましい。

光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。光吸収材料は、蛍光材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

このような蛍光変換フィルター層を用いることによって、ＣＩＥ色度座標において好ましいｘ、ｙ値が得られる。また、蛍光変換フィルター層の厚さは０．５～２０μｍ 程度とすればよい。

オーバーコート層は、本発明では特に設ける必要はなく、直接カラーフィルター層、蛍光変換層上にシリカ膜を形成することにより、オーバーコート層の機能を兼用することができる。必要によりオーバーコート層を設ける場合、熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂が好ましく、特に熱硬化型樹脂が硬化の際の熱によって有機層表面がより平坦化されるので好ましい。中でも、ポリシルセスキオキサン樹脂（ラダーシリコン樹脂）、アクリル樹脂が特に好ましい。樹脂は一種を用いても、二種以上を併用してもかまわない。オーバーコート層は、通常、基板、蛍光変換層および／またはカラーフィルター層上に塗布し、熱硬化または紫外線硬化して成膜する。通常の熱硬化型樹脂の硬化温度は１４０～１８０℃程度である。紫外線硬化型樹脂の場合、通常、積算光量が１０００～１００００mJとなるようにＵＶ光を照射する。

また、液晶表示用カラーフィルターを転用する場合、その表面の粗さがＡＦＭで測定してRmax ３０nm以下で、単発的であっても３０nmを大きく超える様な凹凸欠陥は、僅かでも存在してはならない。そのような大きな突起を生じないように、先に述べてきた１μｍ 以上の厚さの表面平坦化オーバーコート層を設けることも、”ブラックスポット”、”ショート”等画質劣化対策上有効である。

次に、本発明の発光素子として好ましい有機ＥＬ構造体について説明する。有機ＥＬ構造体は、図１に示したように、通常シリカ膜上に積層される。その構成

の一例を示すと、透明電極である陽電極、ホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰電極が順次積層された構造となっている。

本発明の有機ＥＬ構造体は、上記例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば、電子注入・輸送層を省略し、あるいは発光層と一体としたり、ホール注入輸送層と発光層とを混合してもよい。また、発光層は２層以上あってもよい。

陰電極および陽電極は蒸着法やスパッタ法等により、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜することができる。これらの膜は、それぞれ、必要に応じてマスク蒸着、または、膜形成後にエッチングするなどの方法でパターニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。

次に、本発明の有機ＥＬ素子に設けられる有機物層について述べる。

この有機層には発光層が含まれる。発光層は、少なくとも発光機能に関与する１種類、または２種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

発光層は、必要により、狭義の発光層の他、さらにホール注入輸送層、電子注入輸送層等を有していても良い。

ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に

制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常５～５００nm程度、特に１０～３００nmとすることが好ましい。

ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または１／１０～１０倍程度とすればよい。ホール／電子の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は１nm以上、輸送層は１nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で５００nm程度、輸送層で５００nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を２層設けるときも同じである。

有機ＥＬ素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭６３－２６４６９２号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも１種が挙げられる。また、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム等の８－キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、１２－フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平８－１２６００号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平８－１２９６９号公報に記載のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することも好ましく、ドーパントとしての使用も好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は０．０１～１０体積％ 、さらには０．１～５体積％ であることが好ましい。特にルブレン系では、０．０１～２０体積%が好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには８－キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭６３－２６４６９２号、特開平３－２５５１９０号、特開平５－７０７７３号、特開平５－２５８８５９号、特開平６－２１５８７４号等に開示されているものを挙げることができる。

具体的には、まず、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム、ビス（８－キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ［ｆ］－８－キノリノラト）亜鉛、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（８－キノリノラト）インジウム、トリス（５－メチル－８－キノリノラト）アルミニウム、８－キノリノラトリチウム、トリス（５－クロロ－８－キノリノラト）ガリウム、ビス（５－クロロ－８－キノリノラト）カルシウム、５，７－ジクロル－８－キノリノラトアルミニウム、トリス（５，７－ジブロモ－８－ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ［亜鉛（II）－ビス（８－ヒドロキシ－５－キノリニル）メタン］等がある。

また、８－キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（オルトークレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（メタークレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（パラークレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（オルトーフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（メターフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（パラーフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（２，３－ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノ

ラト）（２，６－ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（３，４－ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（３，５－ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（３，５－ジ－tert－ブチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（２，６－ジフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（２，４，６－トリフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（２，３，６－トリメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（２，３，５，６－テトラメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（１－ナフトラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（２－ナフトラト）アルミニウム(III)、ビス（２，４－ジメチル－８－キノリノラト）（オルトーフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２，４－ジメチル－８－キノリノラト）（パラーフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２，４－ジメチル－８－キノリノラト）（メターフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２，４－ジメチル－８－キノリノラト）（３，５－ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２，４－ジメチル－８－キノリノラト）（３，５－ジ－tert－ブチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－４－エチル－８－キノリノラト）（パラークレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－４－メトキシ－８－キノリノラト）（パラーフェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－５－シアノ－８－キノリノラト）（オルトークレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－６－トリフルオロメチル－８－キノリノラト）（２－ナフトラト）アルミニウム(III) 等がある。

このほか、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III) －μ－

オキソービス（２－メチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（２，４－ジメチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)－μ－オキソービス（２，４－ジメチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（４－エチル－２－メチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)－μ－オキソービス（４－エチル－２－メチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－４－メトキシキノリノラト）アルミニウム(III)－μ－オキソービス（２－メチル－４－メトキシキノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（５－シアノ－２－メチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)－μ－オキソービス（５－シアノ－２－メチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)、ビス（２－メチル－５－トリフルオロメチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III)－μ－オキソービス（２－メチル－５－トリフルオロメチル－８－キノリノラト）アルミニウム(III) 等であってもよい。

このほかのホスト物質としては、特開平８－１２６００号公報に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平８－１２９６９号公報に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（８－キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

また、発光層は、必要に応じて、少なくとも１種のホール注入輸送性化合物と少なくとも１種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、０．０１～２０体積％、さらには０．１～１５体積％ とすることが好ましい。

混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、

有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の中から選択すればよい。

電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには８－キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス（８－キノリノラト）アルミニウム（Ａｌｑ３）を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物／電子注入輸送性化合物の重量比が、１／９９～９９／１、さらに好ましくは１０／９０～９０／１０、特に好ましくは２０／８０～８０／２０程度となるようにすることが好ましい。

また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には１～１００nmとすることが好ましく、さらには５～６０nm、特には５～５０nmとすることが好ましい。

また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均

一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

ホール注入輸送性化合物としては、例えば、特開昭６３－２９５６９５号公報、特開平２－１９１６９４号公報、特開平３－７９２号公報、特開平５－２３４６８１号公報、特開平５－２３９４５５号公報、特開平５－２９９１７４号公報、特開平７－１２６２２５号公報、特開平７－１２６２２６号公報、特開平８－１００１７２号公報、ＥＰ０６５０９５５Ａ１等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：ＴＰＤ）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、１種のみを用いても、２種以上を併用してもよい。２種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

電子注入輸送性化合物は、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム（Ａｌｑ３）等の８－キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

発光層およびホール注入輸送層、電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が０．２μｍ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が０．２μｍ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

真空蒸着の条件は特に限定されないが、10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は０．０１～１nm／sec 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、１層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

本発明においては、各有機層を塗布法により形成してもよい。有機層を塗布法により形成することにより、より簡単に素子を形成することができ、生産効率の向上と、素子の低価格化を図ることができる。特にマイクログラビア方式等を用い、膜厚が薄く約３０～１００nmのＲ，Ｇ，Ｂ各発光層を１００μm 幅程度のストライプ状に１００μm ピッチで塗り分け、基材も前述のフレキシブルバリアー性フィルムを用いて、ロール　トゥ　ロールで印刷するために精密な塗工精度制御を用いる方法が好ましい。

発光層に用いられる有機ＥＬ用の公知の高分子発光材料としては、例えば、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等を挙げることができ、より具体的にはポリ（２－デシルオキシ－１，４－フェニレン）（ＤＯ－ＰＰＰ）、ポリ［２，５－ビス［２－（Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリエチルアンモニウム）エトキシ］－１，４－フェニレン－アルト－１，４－フェニレン］ジブロマイド（ＰＰＰ－ＮＥｔ３+）、ポリ［２－（２’－エチルヘキシルオキシ）－５－メトキシ－１，４－フェニレンビニレン］（ＭＥＨ－ＰＰＶ）、ポリ（５－メトキシ－（２－プロパノキシサルフォニド）－１，４－フェニレンビニレン）（ＭＰＳ－ＰＰＶ）、ポリ［２，５－ビス（ヘキシルオキシ－１，４－フェニレン）－（１－シアノビニレ

ン）］（ＣＮ－ＰＰＶ）、ポリ［２－（２’－エチルヘキシルオキシ）－５－メトキシー１，４－フェニレンー（１－シアノビニレン）］（ＭＥＨ－ＣＮ－ＰＰＶ）及び、ポリ（ジオクチルフルオレン）（ＰＤＦ）等が挙げられる。

あるいは、有機ＥＬ用の公知の高分子発光材料の前駆体として、例えば、ポリ（ｐ－フェニレン）前駆体（Ｐｒｅ－ＰＰＰ）、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）前駆体（Ｐｒｅ－ＰＰＶ）、ポリ（ｐ－ナフタレンビニレン）前駆体（Ｐｒｅ－ＰＮＶ）等を用いることができる。

有機ＥＬ用の公知の低分子発光材料と、公知の高分子材料、例えば、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリカルバゾール（ＰＶＣｚ）等とを混合して用いてもよい。

また、必要に応じて粘度調整用の添加剤を用いてもよい。特に、発光層、正孔注入層を１００nm以下の均一な薄膜印刷により形成する場合、前記発光性ポリマーを極めて低濃度に希釈する必要があり、転写パターンの流れ防止、版から基材への転写性改善のために有機ＥＬの発光特性に影響を与えないで粘度や溶液の弾性率を高める微量の増粘剤やゲル化剤を添加剤として用いてもよい。

公知の高分子電荷輸送材料として、正孔輸送性材料としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフル

オレン誘導体等の高分子化合物等

電子輸送性材料としてはポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

これら高分子材料を塗布法により形成する際に用いられる溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモエチルエーテル、グリセリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、シクロヘキサノン、１－プロパノール、オクタン、ノナン、デカン、キシレン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ニトロベンゼン等が挙げられる。

上記有機材料は、前記塗布溶媒にそれぞれの濃度が０．１～５％（質量百分率）になるよう溶解されることが好ましい。塗布に関しては、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、フレキソグラビア法などあらゆる溶液を用いる塗布法を用いることができる。塗布後、前記溶媒の乾操のため、素子をホットプレート等で加熱してもよい。加熱は、有機ＥＬ材料のＴｇ（ガラス転移温度）以下の温度が好ましく、通常５０～８０℃程度の温度であり、減圧下あるいは不活性雰囲気下の乾燥が好ましい。

有機層１層当たりの厚さは、塗布法によるときは、０．５～１０００nmが好ましく、より好ましくは１０～５００nmである。また、真空蒸着法等の蒸着法によるときは、１～５００nm程度である。

陽電極（ホール注入電極）材料は、ホール注入層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数４．５eV～５．５eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）、亜鉛ドープ酸化インジウ

ム（ＩＺＯ）、酸化インジウム（In_2O_3）、酸化スズ（SnO_2）および酸化亜鉛（ＺｎＯ）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In_2O_3に対するSnO_2の混合比は、１～２０質量%、さらには５～１２質量%が好ましい。また、ＩＺＯでのIn_2O_3に対するＺｎＯの混合比は、通常、１２～３２質量%程度である。

ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（SiO_2）を含有していてもよい。酸化シリコン（SiO_2）の含有量は、ＩＴＯに対するSiO_2の mol比で０．５～１０%程度が好ましい。SiO_2を含有することにより、ＩＴＯの仕事関数が増大する。

光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常４００～７００nm、特に各発光光に対する光透過率が５０%以上、さらには８０%以上、特に９０%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

電極の厚さは、５０～５００nm、特に５０～３００nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

陰電極は、電子注入性を有する電極として必要に応じて下記のものを用いることができる。例えば、Ｋ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｚｒ等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む２成分、３成分の合金系、例えばＡｇ・Ｍｇ（Ａｇ：０．１～５０at%）、Ａｌ・Ｌｉ（Ｌｉ：０．０１～１４at%）、Ｉｎ・Ｍｇ（Ｍｇ：５０～８０at%）、Ａｌ・Ｃａ（Ｃａ：０．０１～２０at%）等が挙げられる。

また、これらアルカリ金属の一価イオン（例えばＬｉ，Ｎａ，Ｋ）、アルカリ土類金属の二価イオン（例えばＰｔ，Ｚｎ）、三価イオン（例えばＡｌ，Ｉｎ）

は、酸素の錯体（例えばアセチルアセトン、酢酸、シュウ酸等）と比較的安定な錯体を作り、これらを溶液に溶解して塗布し、薄層の陰極を形成してもよい。

陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、０．１nm以上、好ましくは０．５nm以上、特に１nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は１～５００nm程度とすればよい。

さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ａｒ、Ｈｅ、N_2等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、１００ppm 以下、より好ましくは１０ppm 以下、特には１ppm 以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常０．１ppm 程度である。

封止板の材料としては、好ましくは上記で挙げた基材の材料と同様なものである。封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。

なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーの好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に２～８μm の範囲が好ましい。

さらに、その内部に乾燥剤、好ましくはCaH_2を封入するとよい。

接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

[無機ＥＬ素子]

発光素子構造体としは、無機ＥＬ構造体であってもよい。無機ＥＬ素子は、通常、一対の電極間に無機発光層を配置した構造を有する。また、必要により、発光層と電極との間に、絶縁層、誘電体層を配置してもよい。

無機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）素子の発光層に用いられる材料としては、赤色発光を得る材料として、ＺｎＳ、Ｍｎ／ＣｄＳＳｅ等、緑色発光を得る材料として、ＺｎＳ：ＴｂＯＦ、ＺｎＳ：Ｔｂ等、青色発光を得るための材料として、ＳｒＳ：Ｃｅ、（ＳｒＳ：Ｃｅ／ＺｎＳ）ｎ、$GaCa_2S_4$：Ｃｅ、$SrGa_2S_4$：Ｃｅ等を挙げることができる。また、白色発光を得るものとして、ＳｒＳ：Ｃｅ／ＺｎＳ：Ｍｎ等が知られている。

通常、ＥＬ蛍光体薄膜は、母体材料に発光中心を添加する。発光中心は、既存の遷移金属、希土類を既存の量、添加すればよい。例えば、Ｃｅ，Ｅｕなどの希土類、Ｃｒ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｂｉ，Ａｇなどを金属または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、薄膜が既存の添加量となるように原料の組成を調整する。

これらの材料でＥＬ蛍光体薄膜を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、ＣＶＤ法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。

発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは１００～１０００nm、特に１５０～７００nm程度である。

高輝度の硫化物蛍光体薄膜を得るために、必要に応じて、形成しようとする組成の硫化物蛍光体を６００℃以上の高い温度で形成したり、６００℃以上の高い温度でアニールすることが好ましい。特に高輝度の青色蛍光体を得るためには、高温プロセスが有効である。

無機ＥＬ素子の基板は、特に限定されるものではないが、上記熱処理温度に耐えうるものが好ましい。

上記温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が６００℃以上、好ましくは７００℃以上、特に８００℃以上の基板としては、絶縁性を有し、その上に形成される電極層等を汚染することなく、所定の強度を維持できるものであれば特に限定され

るものではない。具体的には、アルミナ（Al_2O_3）、フォルステライト（$2MgO \cdot SiO_2$）、ステアタイト（$MgO \cdot SiO_2$）、ムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、ベリリア（BeO）、窒化アルミニウム（AlN）、窒化シリコン（SiN）、炭化シリコン（SiC＋BeO）等のセラミック基板を挙げることができる。これらの耐熱温度はいずれも１０００℃以上である。これらのなかでも特にアルミナ基板が好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

また、このほかに、石英、耐熱性ガラス、熱酸化シリコンウエハー等を用いることもできる。

電極層、少なくとも基板側に形成され、発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてシリコンを有するものが好ましい。このシリコン電極層は、多結晶シリコン（p－Si）であっても、アモルファス（α－Si）であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

電極層は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては０．００１～５at%程度が好ましい。

電極層は主成分であるシリコン中に上記不純物がドーピングされ、導電性が付与され、電極として機能する。電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、好ましくは１Ω・cm以下、特に０．００３～０．１Ω・cmである。電極層の膜厚としては、好ましくは５０～２０００nm、特に１００～１０００nm程度である。

電極層の形成には、気相堆積法を用いることができる。また、単結晶基板を用

いる場合には、公知の手法により形成することができ、既に形成された基板を購入してもよい。気相堆積法としては、スパッタ法や蒸着法等の物理的気相堆積法や、ＣＶＤ法等の化学的気相堆積法を挙げることができる。これらのなかでもＣＶＤ法等の化学的気相堆積法が好ましい。

ＣＶＤ法によりＳｉ層を形成するには、先ず、原料ガスとして、シラン（SiH_4）、塩化ケイ素等をシリコンソースとし、必要によりシリコン中に他の元素、具体的には上記ドーパントを含有させるときは、その塩化物、水素化物、有機物等をソースとする。

シリコンソースとしては、SiF_4等のフッ化ケイ素、$SiCl_4$等の塩化ケイ素、SiH_4，Si_2H_6，Si_3H_8，SiH_3Cl，SiH_2Cl_2，$SiHCl_3$、$SiCl_4$等のシラン類等を挙げることができる。

ドーパントとしては、Ｂ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、ＡＩ元素を添加しうるものであれば特に限定されるものではないが、例えばAsH_3等のアルシン類、PH_3等のフォスフィン類、$POCl_3$等のリン酸化合物、B_2H_6等のジボラン類、$Al(CH_3)_3$、$B(CH_3)_3$等を好ましく挙げることができる。これらの反応性ガスは単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。反応性ガスを２種以上混合して用いる場合の混合比は任意である。

また、キャリヤガスとしては、H_2，Ｈｅ，Ａｒ等を用いればよい。反応温度としては、５００～１０００℃程度とすればよい。

なお、化学的気相成長法としては、通常の減圧ＣＶＤ法の他、プラズマＣＶＤ、常圧ＣＶＤ等によってもよい。また、キャリアガスとソースの混合比、流量等は、薄膜シリコン層の抵抗値等により最適なものに調整すればよい。

上記ＣＶＤ法の他、物理的気相堆積法として、ＥＢ蒸着法や、ＲＦスパッタ法によってもシリコン層を形成することができる。

また、上記以外に白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の通常用いら

れている金属電極を用いてもよい。

また、他の電極層は、発光光を取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明基板であることが好ましい。この場合、ＺｎＯ、ＩＴＯなどの透明電極を用いることが特に好ましい。ＩＴＯは、通常In_2O_3とＳｎＯとを化学量論組成で含有するが、Ｏ量は多少これから偏倚していてもよい。In_2O_3に対するSnO_2の混合比は、１～２０wt%、さらには５～１２wt%が好ましい。また、ＩＺＯでのIn_2O_3に対するＺｎＯの混合比は、通常、１２～３２wt%程度である。

薄膜ＥＬ素子は、上記電極層と蛍光薄膜（発光層）との間に、絶縁層を有する。この絶縁層は、好ましくは上記電極材料構成物質の酸化物により形成されるようにするとよい。電極構成材料の酸化物を形成する方法としては、上記電極を形成する際に、O_2ガス等の酸素を含有するガスを導入すればよい。このように、電極材料を形成する際に、酸素を含有するガスを導入するだけで電極から連続的に成膜することができ、製造工程を簡略化できる。

また、半導体製造工程で用いられている熱酸化法を用いてもよい。熱酸化法は、ドライO_2酸化法、ウエットO_2酸化法、スチーム酸化法のいずれの手法を用いてもよい。ドライO_2酸化法を用いる場合、必要により酸素中にＰｂ、ＨＣｌ、Cl_2、C_2HCl_3等を混入してもよい。

このような電極構成材料を用いた絶縁層の膜厚としては、好ましくは２０～５００nm、特に５０～３００nm程度である。

絶縁層は、電極構成材料の酸化物と異なったものであってもよい。特に上記熱処理されない他の電極（発光層より上方に形成される）側の絶縁層は、電極形成工程とは別個に形成される。この場合の絶縁層の抵抗率としては、10^8Ω・cm以上、特に10^{10}～10^{18}Ω・cm程度である。また、比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率εとしては、好ましくはε＝３～１００

０程度である。

絶縁層を電極と別個に形成する場合の構成材料としては、例えば酸化シリコン（SiO_2）、窒化シリコン（ＳｉＮ）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）、酸化イットリウム（Y_2O_3）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）、チタン酸鉛（$PbTiO_3$）、ジルコニア（Zr_2O_3）、シリコンオキシナイトライド（ＳｉＯＮ）、アルミナ（Al_2O_3）、ニオブ酸鉛（$PbNbO_3$）等を挙げることができる。また、光透過性を確保するために、SiO_2、ＢａＯ、B_2O_3、Al_2O_3、ＣａＯ等を含有する透明セラミック層としてもよい。これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、上記電極と同様である。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは５０～１０００nm、特に１００～５００nm程度である。

また、必要により電極構成材料の絶縁層を形成した後、さらに他の材料を用いて絶縁層を２重に形成してもよい。

実施例

次に、実施例を比較例とともに示して本発明をより具体的に説明する。

[実施例１－１]

図１に示すように、基材１として厚さ２００μｍ の無色で全光線透過率９０%以上の透明性を有し、Ｔｇ：２３０℃の耐熱性を有するポリエーテルスルホン樹脂シート（住友ベークライト（株）製、ＦＳ－５３００）を用いた。この基板１の両面をポリシラザン部分メチル変性体〔構造体中の水素１０at%置換品〕のジブチルエーテル（ＤＢＥ）２０質量%溶液（Ｌ７１０、東燃（株）製、Ｐｄ触媒含有品）をディップコート法にて両面コートし、熱して乾燥した後、純水中でバブリングしたエアー（加湿エアー）を２００℃に保ったクリーンオーブンに供給しながら、オーブン中で２時間加熱して水蒸気酸化を行い、次に大気雰囲気

中、２３０℃で１時間加熱処理を行い、基材の両面に緻密な厚さ約１．２μｍの微少のメチル基を含むシリカ層を有するフレキシブル透明基板を得た。

次に、この基板上に、青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層として、富士ハント社製のカラーフィルターで、カット光が緑は５６０nm以上の波長の光および４８０nm以下の波長の光、青は４９０nm以上の波長の光、赤は５８０nm以下の波長の光であるものを用い、フィルター層２をパターン形成した。

次に、上記と同様なペルヒドロポリシラザン（Ｍｎ＝１０００）のキシレン溶液（濃度２０wt% ：東燃（株）製Ｌ７１０、数十ÅのＰｄ触媒含有品）の塗布液を、スピンコーター、ダイコーター、フレキソコーター、グラビアコーター等のいずれかの薄層用コーターにより、前記カラーフィルターがパターン形成された基板上に最終シリカ膜の膜厚で、約０．５μｍ の厚さが得られるよう、スピンコーターにて塗布し、熱風乾燥後、上記基板のときと同様に、水中バブリングエアーを供給し、クリーンオーブン中で２００℃にて３０分～１時間加熱・水蒸気酸化した。次に、この基板をホットプレートにて２３０℃、１時間加熱酸化・脱水した。その際、Ｐｄ触媒を含有しているため、この加熱および水蒸気酸化によりペルヒドロポリシラザンはシリカ膜に転化し、そのまま連続して２３０℃で加熱し、完全に水分を除去し、緻密なシリカ膜を有するバリヤー層３である１．２μｍ 厚のシリカ膜を形成した。

さらに、酸素プラズマ（２ｋW出力、基板温度２００℃）で１０分間アッシングした。この処理により、カラーフィルターのオーバーコートを兼ねるバリヤー層の表面は、さらに清浄化され、かつより平坦で完全なａ－ＳｉO_2 パッシベーション層３を形成した。

次に、ＩＴＯ透明電極（ホール注入電極）を膜厚８５nmで６４ドット×７ラインの画素（一画素当たり１００×１００μｍ ）を構成するよう成膜、パターニングした。そして、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、

中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、ＵＶ／O_3 洗浄を行った。

次いで、基板を成膜室に移動し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を１×１０$^{-4}$ Pa以下まで減圧した。そして、ホール注入層としてポリ（チオフェン−2，5−ジイル）を１０nmの厚さに、ホール輸送層兼黄色発光層としてＴＰＤにルブレンを１質量%の割合でドープしたものを共蒸着で５nmの膜厚に成膜した。ルブレンの濃度は０．１～１０質量%程度が好ましく、この濃度で高効率で発光する。濃度は発光色の色バランスより決定すればよく、この後成膜する青色発光層の光強度と波長スペクトルにより左右される。さらに青色発光層としても4‘−ビス［（1，2，2−トリフェニル）エテニル］ビフェニルを５０nm、電子輸送層としてＡｌｑ3 を１０nm成摸した。

次いで、ＡｌＬｉ（Ｌｉ：7at%）を１nmの厚さに蒸着し、Ａｌ電極層を２００nmの厚さに成膜し、有機ＥＬ素体４を形成した。有機ＥＬディスプレイとして封止する前に乾燥剤（CaH_2）をシリコンゴムに混合して固定化したものを封入し（図示せず）、最後に厚さ１００μm のＰＣＴＦＥフィルム（実施例２で用いたＥＴＦＥにUV吸収剤を用いないもの）にＥＶＡをコートしたフィルム５にて封止し、有機ＥＬディスプレイを得た。このＰＣＴＦＥフィルムは、ＥＴＦＥより吸水率、水蒸気透過率の点で優れている。

また、比較サンプルとして、厚さ２００μm の無色で全光線透過率９０%以上の透明性を有し、Ｔｇ：２３０℃の耐熱性を有するポリエーテルスルホン樹脂（ＰＥＳ）シート（住友ベークライト（株）製、ＦＳ−５３００）を基板としてその上に直接カラーフィルターを設け、その上にアクリル樹脂、反応性アクリルモノマー、光増感剤、重合触媒を含む有機樹脂オーバーコート材を５μm の厚さに塗布し、ＵＶ露光量４００mj/cm^2 でＵＶ硬化し、さらに１５０℃に加熱して熱硬化し、オーバーコート層による平坦化層を形成し、バリヤー層を形成しな

いサンプル（サンプル＃Ａ）を作製した。

このようにして作製した各有機ＥＬカラーディスプレイに直流電圧を印加し、５０mA/cm^2 の一定電流密度で連続駆動させたところ、発明サンプルの輝度半減時間は４００時間以上であったのに対し、比較サンプル＃Ａは５０時間以下となってしまった。また、ごく僅か認められた微少ダークスポットも、本発明サンプルでは４００時間以上経過してもダークスポットの成長は認められなかった。これに対し、比較サンプル＃Ａでは５０時間以内で直径約１００μm 以上に大きく成長したダークスポットが多数観測された。

この結果から、本発明のバリヤー層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリヤー層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。なお、カラーフィルター層と、蛍光変換フィルター層とを併用した場合にも略同等の結果が得られた。

なお、得られた有機ＥＬディスプレイは、比較サンプルを含めて従来のガラス基板、および封止ガラス基板を用いたものと比べて軽量であり、衝撃に対してもパネルが割れるような損傷は生じなかった。これにより、特に携帯機器用ディスプレイとして有効であることがわかった。

[実施例１－２]

基材としてコーニング社製７０５９ガラス基板を洗浄した後、信越シリコーン社製ＫＢＭ６０３の０．３%水溶液に浸漬し、水洗してシランカップリング処理を行い、２２０℃、１時間ベーク処理を行った。

次いで、富士写真フイルム社製、赤色トランサーフィルムを、１３０℃、ラミ圧２MPa、ラミ速度１．４m/分で基板にラミネートした。その後、トランサーフィルムのベースフィルムを剥離し、赤色用マスクでマスキングし、超高圧水銀灯を用いて所定の積算光量（５０～１００mj/cm^2 ）となるよう一括露光した。

次に、所定の現像液と現像材を用いたプロセスにて赤色画素を形成し、上記超

高圧水銀灯にて５００mj/cm^2 の露光量で、ガラス基板裏面と画素形成面の両面よりポスト露光し、さらにこのガラス基板を２２０℃、１２０分間ベーキングして赤色画素のカラーフィルターを作製した。

さらに、緑色トランサーフィルム、青色トランサーフィルムを用い、上記と同様の作業を行って赤、緑、青の高精細フルカラー用フィルターを作製した。なお、必要により、黒色トランサーフィルムを上記Ｒ，Ｇ，Ｂカラーフィルターの上にラミネーとし、超高圧水銀灯（波長カットフィルターを使用し、３６５nmにて）を用い、積算光量を５０～１００mj/cm^2 として、上記Ｒ，Ｇ，Ｂカラーフィルターの裏面のガラス基板側より露光すると、ＲＧＢの画素がマスクとなり、裏面露光され、上記フィルターと同様の操作によりブラックマトリクスを形成してもよい。

次に、この基板のフィルター上に、ポリシラザン部分メチル変性体〔構造体中の水素置換率１０at%〕のキシレン３０質量%溶液（Ｐｄ触媒含有品）を、スピンコーターを用いて実施例１と同様に塗布し、水蒸気酸化、ベーキングを施して、０．４μm 厚の高い光透過率、耐熱性を有し、極めて平坦で緻密なメチル基を微量含むシリカ膜を得た。

さらにこのシリカ膜の上にメチル基を有しない〔－（ＳｉＨ$_2$－ＮＨ）$_m$－〕ポリシラザン２０wt%キシレン溶液をスピンコーターにて塗布し、上記と同一条件で水蒸気酸化、ベーキングを施して、０．４μm 厚の高い光透過率、耐熱性を有し、極めて平坦で緻密なシリカ膜を得た。

次に、実施例１－１と同様に、酸素プラズマアッシング、ホール注入層、発光層その他の構成層を、ドライプロセスで積層し、有機ＥＬ素子を得た。

ここで、メチル基を含まないポリシラザンより得られたシリカ膜は、アモルファス無機シリカ膜として極めて緻密で、水蒸気、酸素ガス、バリア膜としてベストであるが、膜厚が０．６μm に達するとクラックを発生することがある。こ

れに対し、部分メチル化ポリシラザン変性対は、膜厚が１．０μｍ を超えてもクラックが発生せず、下地のフルカラーフィルター表面を平坦化させ、優れたＥＬ素子を得るために極めて有効である。すなわち、平滑性（ＡＦＭによる凹凸測定でRmax ２０nm以下）を保つのに有効である。このため、上部に形成される極めて薄い有機ＥＬ発光層、ＩＴＯ透明電極薄膜などを、真空プロセスで成膜する際の平坦均一性を保持し、局部的凹凸に起因する有機ＥＬディスプレイの”ダークスポット”、”画面の色むら”防止に有効であった。

また、無機アモルファスシリカ膜は、ガスパッシベイション膜として極めて優れており、有機ＥＬディスプレイの加速寿命劣化評価の高温保持テストでも、上記”ダークスポット”の発生や、微少ダークスポットの成長を抑え、”画面の色むら”の発生、劣化テストによる成長素子に有効であった。

［実施例１－３］

図２に示すように、基板１１としてアルミナ基板を用いた。この基板１１上に、ＲＦスパッタ法によりＡｌ電極１２を膜厚２００nmで形成した。次に、SiO_2：ＢａＯ：B_2O_3：Al_2O_3：ＣａＯをそれぞれ質量比４５：３０：１２：１で含有するターゲットを用い、ＲＦスパッタ法にて、投入電力１．５kw、O_2 ２％、０．４Paの条件で、膜厚１００nmに成膜し、２２０℃で４時間アニールして結晶化し、ガラスセラミック膜による下部絶縁層１３を形成した。

この上に、基板温度を２００℃とし、ＥＢ蒸着法によりＺｎＳ：Ｍｎ蛍光体薄膜（発光層）１４を６００nm形成した、６００℃、真空中で１０分間アニールした。次に、基板温度を５５０℃とし、ＺｎＳとＳｒＳをモル比で１：３に混合し、さらにCe_2S_3 をＳｒＳに対してＣｅ：０．２ mol%添加し、この母体材料組成に対しＺｎＳを３３．３%混合したターゲットを用い、ＡｒガスによりＲＦマグネトロンスパッタリング法で膜厚６００nmのＳｒＳ：Ｃｅ蛍光体薄膜１４を形成した。

次に、上記と同様にしてガラスセラミック膜による上部絶縁層１５を、ＳｒＳ：Ｃｅ蛍光体薄膜１４上に１００nm形成した。

さらに、ＩＴＯ酸化物ターゲットを用いＲＦマグネトロンスパッタリング法により、基板温度２５０℃で、膜厚２００nmのＩＴＯ透明電極１６を所定のパターンに形成し、ＥＬ素体を形成した。

モレキュラーで十分脱水したキシレンを用い、２０wt%ポリシラザン溶液を精密ダイコーター〔（株）ヒラノテクシート社製、ＣＡＰコーター〕にて塗布し、N_2 雰囲気下で１００℃でホットプレートにて乾燥後、プリベークし、真空度０．００１Paに保った真空加熱炉中で９００℃、３０分間焼成し、SiN_x 絶縁層１７を形成した。

次いで、上記SiN_x 絶縁層の膜厚が２００nmと薄膜であるため、ポリシラザン部分メチル化変性体〔構造体中の水素１０at%置換品〕のキシレン３０質量%溶液（Ｐｄ触媒含有品）を、ダイコーターを用いて実施例１と同様に塗布し、プリベーク後、３５０℃で１時間（加熱のみ、加湿なし）ベークして膜厚２．５μm の微少のメチル基を含むシリカ層１７を形成した。

次いで、実施例１－２と同様にして、ガラス封止板（コーニング社製７０５９基板）２０上に富士写真フイルム社製、Ｒ，Ｇ，Ｂトランサーフィルムを張り付け、露光し、さらにベーキングしてカラーフィルター１９を作製した。

さらに、低融点熱可塑フッ素樹脂ダイニオン（住友３Ｍ社製）ＴＨＶ－４００のＴダイ押し出し成形フィルム（１００μm 厚）１８を、封止板のカラーフィルター１９と、上記ＥＬ素体のメチル基を含むシリカ層１７の間に挟み、真空ラミネーターにて１５０℃、１時間処理して図２に示すようなフルカラー無機ＥＬ素子を得た。

、得られた構造から真空中で、プローブ電極を用いて、ＡＩ電極、ＩＴＯ透明電極から電極を引き出し、１KHzのサイン波交流電界を印加することにより、所定

の発光が再現良く得られた。

[実施例２－１]

コーニング社製７０５９ガラス基板上に、青色透過層と、緑色透過層と、赤色透過層として、富士ハント社製のカラーフィルターで、カット光が緑は５６０nm以上の波長の光および４８０nm以下の波長の光、青は４９０nm以上の波長の光、赤は５８０nm以下の波長の光であるものを用い、パターン形成した。

次に、ペルヒドロポリシラザン（Ｍｎ＝１０００）のキシレン溶液（濃度２０wt% ：東燃（株）製Ｌ１１０、数十ÅのＰｄ触媒含有品）の塗布液を、スピンコーター、ダイコーター、フレキソコーター、グラビアコーター等のいずれかの薄層用コーターにより、前記カラーフィルターがパターン形成された基板上にウェット膜厚で１．５μm の厚さに塗布し、熱風乾燥後、１８０℃にて３０分～１時間アニールした。次に、この基板を連続して９０℃８０%ＲＨ雰囲気条件下で３時間加熱水蒸気酸化した。その際、Ｐｄ触媒を含有しているため、この加熱および水蒸気酸化によりペルヒドロポリシラザンはシリカ膜に転化し、そのまま連続して１１０℃で加熱し、完全に水分を除去しシリカ膜を有するバリヤー層である１．０μm 厚のシリカ膜を形成した。

さらに、酸素プラズマ（２kW出力、基板温度２００℃）で１０分間アッシングした。この処理により、カラーフィルターのオーバーコートを兼ねるバリヤー層の表面は、さらに清浄化され、かつより平坦で完全なａ－ＳｉO_2 パッシベーション層を形成した。

次に、ＩＴＯ透明電極（ホール注入電極）を膜厚８５nmで６４ドット×７ラインの画素（一画素当たり１００×１００μｍ）を構成するよう成膜、パターニングした。そして、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。その後、ＵＶ／O_3 洗浄を行った。

次いで、基板を成膜室に移動し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を１×１０$^{-4}$Pa以下まで減圧した。そして、ホール注入層としてポリ（チオフェン−2，5−ジイル）を１０nmの厚さに、ホール輸送層兼黄色発光層としてＴＰＤにルブレンを１wt%の割合でドープしたものを共蒸着で５nmの膜厚に成膜した。ルブレンの濃度は０．１～１０wt%程度が好ましく、この濃度で高効率で発光する。濃度は発光色の色バランスより決定すればよく、この後成膜する青色発光層の光強度と波長スペクトルにより左右される。さらに青色発光層としても4‘−ビス［（1，2，2−トリフェニル）エテニル］ビフェニルを５０nm、電子輸送層としてＡｌｑ3 を１０nm成摸した。

次いで、ＡｌＬｉ（Ｌｉ：７at%）を１nmの厚さに蒸着し、Ａｌ電極層を２００nmの厚さに成膜した。最後にガラス封止し、有機ＥＬディスプレイを得た。

また、比較サンプルとして、カラーフィルター上に、アクリル樹脂を５μｍの厚さに塗布し、１５０℃に加熱して熱硬化し、オーバーコート層を形成しバリヤー層を形成しないサンプル（サンプル＃Ａ）を作製した。

このようにして作製した各有機ＥＬカラーディスプレイに直流電圧を印加し、５０mA/cm^{2}の一定電流密度で連続駆動させたところ、発明サンプルの輝度半減時間は５００時間以上であったのに対し、比較サンプル＃Ａは５０時間以下となってしまった。この結果から、本発明のバリヤー層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリヤー層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。なお、カラーフィルター層と、蛍光変換フィルター層とを併用した場合にも略同等の結果が得られた。

［実施例２－２］

実施例２－１と同様にして、ガラス基板上に、カラーフィルター層をパターン形成した。

次に、実施例２－１で用いたペルヒドロポリシラザン（＃Ｌ１１０）のＮＨ$_2$

基の水素をCH_3に置換した有機ポリシラザンのキシレン溶液（濃度２０wt%：東燃（株）製）の塗布液を、スピンコーターにより、前記カラーフィルターがパターン形成された基板上にウェット膜厚で１．５μｍの厚さに塗布し、熱風乾燥後、１８０℃にて３０分アニールした。

次に、実施例２－１と同様にペルオキシシラザン（Ｄ８２０：東燃（株）製：分子量Ｍｎ＝７００、触媒としてトリメチルアミン５wt%が添加されている）をスピンコーターにより、ウェット膜厚で１．５μｍの厚さに塗布し、熱風乾燥後、１８０℃にて３０分アニールした。

次いで、この基板を連続して９０℃８０%ＲＨ雰囲気条件下で３時間加熱水蒸気酸化し、シリカ膜に転化し、そのまま連続して１１０℃で加熱し、完全に水分を除去しシリカ膜を有する第２のバリヤー層である０．８μｍ厚のシリカ膜を形成した。

さらに、酸素プラズマ（２ｋＷ出力、基板温度２００℃）で１０分間アッシングした。この処理により、カラーフィルターのオーバーコートを兼ねるバリヤー層の表面は、さらに清浄化され、かつより平坦で完全なａ－SiO_2パッシベーション層を形成した。

得られた２層構造のパッシベーション膜は、第１層の有機ポリシラザンよりなるメチル基含有の有機／無機（SiO_2）ハイブリッドバリヤー層が介在するため、実施例２－１のパッシベーション膜よりパターニングされたカラーフィルター表面との”親和性”、”密着性”が更に向上した。

しかし、上記第１層のみでパッシベーション膜を構成した場合、加湿耐薬品性加速テストでは、カラーフィルターを形成するときに用いたポジレジストの残渣を除去する剥離材（有機強アルカリ／ＮＭＰ溶剤使用）によりバリヤー層が侵され、緻密なSiO_2よりなる第２の層が非常に有効に機能していることが確認された。

また、本実施例の第１のバリヤー層の代わりに、有機－無機ハイブリッド樹脂層（１）として例示した、光重合開始剤を含有し、ペルヒドロポリシラザンと、ＵＶ架橋性アクリレート誘導体の混合物よりなる透明性硬化物や、同様に（２）、（３）で例示した膜を用いた場合にも、加湿耐薬品性加速テストでは、加熱剥離材により侵される傾向を示した。このことから、ＥＬ素子に用いる場合には、有機層や電極への水分、O_2 ガス、その他カラーフィルターからのアウトガス等を遮断する上で本実施例の第２の緻密なSiO_2 層が不可欠であることがわかった。

次に、実施例２－１と同様にして、ＩＴＯ透明電極をパターニングし、ホール注入層、ホール輸送層、電子注入輸送・発光層、ＡｌＬｉ／Ａｌ電極層を成膜した。最後にガラス封止し、有機ＥＬディスプレイ（サンプル２）を得た。

このようにして作製した各有機ＥＬカラーディスプレイに直流電圧を印加し、５０mA/cm^{2}の一定電流密度で連続駆動させたところ、輝度半減時間は５００時間以上であった。この結果から、本発明のバリヤー層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリヤー層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。

[実施例２－３]

マスクアライメントシステムを装備した高周波イオンプレーティング装置に、予め２００℃、２時間ベーキングしたコーニング社製７０５９ガラス基板を挿入した。その後、ＲＦ電力２００Ｗをイオンプレーティング内のコイルに印加してアルゴンプラズマを発生させ、イオンボンバードにより基板表面を洗浄した後、基板温度を５０℃にまで下げた。

次に、有機着色顔料をグラファイトセルに入れ、１．３３×１０$^{-6}$Pa（１０$^{-4}$Torr）程度の真空下で有機顔料を昇華させ、カラーフィルター膜を形成した。このとき、プラズマ中を昇華した有機顔料が通過する際、プラズマガスに衝突して有機顔料表面が活性化するためか、単純な抵抗加熱による蒸着膜に比べると基板

／有機顔料同士での相互作用が働くことにより、基板との密着性、平坦性なども含め、良好な膜が得られた。

使用した赤色Ｒと、青色Ｂと、緑色Ｇの有機顔料は、”ガラス基板に成膜した後の結晶成長による表面平坦性の粗れ防止”、”カラーフィルターとしての色調性能”、”基板加熱に対する耐熱性（約２５０℃以上）”を満足する蒸着し易い有機顔料として、下記のものを用いた。なお、耐熱性とは主に、フィルター層上に形成されるＩＴＯ透明電極膜の、結晶性向上、低抵抗化を図るために行われる熱アニールに対するものである。

Ｒ：ジケトピロロピロールレッド

Ｇ：テトラメトキシバナジルフタロシアニン

Ｂ：モノクロールーＣｕーフタロシアニン

Ｒ，Ｇ，Ｂのフィルター層は、それぞれＮｉメタルマスクにてパターニングした。

このようにして得られたカラーフィルターは、０．３～０．７μｍ の薄膜で、厚み変動も少なく平坦であり、十分な色度を示すと共に、高い光透過率を有する優れたカラーフィルターが得られた。

次に、実施例２－１と同様に、ペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液（東燃（株）製Ｌ１１０）の塗布液をジブチルエーテルにて希釈し、（株）ヒラノテクノシード製、薄膜塗工装置（ＣＡＰコーター）にてオーバーコートし、実施例２－１と同一条件で加湿、加熱し、１．５μｍ 厚のａ－SiO_2 層をフィルター層上に形成した。

さらに、実施例２－１と同様にして酸素プラズマでアッシングし、ＳｉO2 層の表面をより完全なａ－ＳｉO2 パッシベーション層とした。厚み変動もＲａ３０nm以内と平坦であり、十分な色度を示すと共に高い光透過率を有する優れたカラーフィルターが得られた。

次に、実施例２－１と同様にして、ＩＴＯ透明電極をパターニングし、ホール注入層、ホール輸送層・発光層、発光層、電子注入輸送、ＡｌＬｉ／Ａｌ電極層を成膜した。最後にガラス封止し、有機ＥＬディスプレイ（サンプル３）を得た。

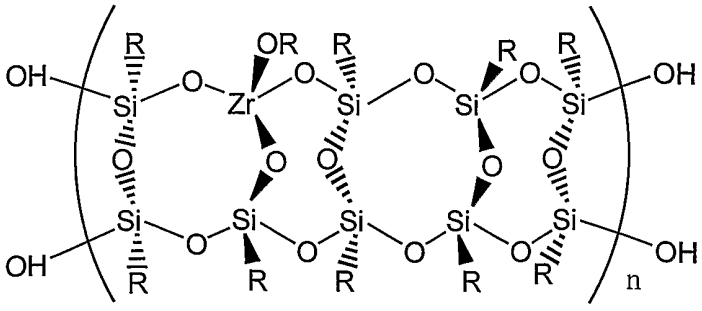
このようにして作製した各有機ＥＬカラーディスプレイに直流電圧を印加し、５０mA/cm^{2}の一定電流密度で連続駆動させたところ、輝度半減時間は５００時間以上であった。この結果から、本発明のバリヤー層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリヤー層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。なお、カラーフィルター層と、蛍光変換フィルター層とを併用した場合にも略同等の結果が得られた。

［実施例２－４］

実施例２－１で用いたガラス基板に代えて、無色で全光線透過率９０%以上の透明性を有し、Ｔｇ：２８８℃の耐熱性を有するポリアリレート樹脂キャスティングフィルム（ユニチカ（株）製、ＭＦ－２０００）を用いた。

２００℃、１時間のベーキングを行い、フィルム内の低分子量成分、水分などのアウトガス成分を除去し、実施例１と同様に、カラーフィルター層をパターン形成した。

次に、カラーフィルター層のオーバーコート層として、第１層に下記構造を有するジルコニア化学修飾ポリシルセスキオキサンポリマー（触媒化成工業（株）製、ＺＲＳ™）を、２．５μm 塗布し、２４０℃、３０分熱硬化した。



次いで、第２層として、実施例２－１と同様にペルヒドロポリシラザンのキシレン溶液（東燃（株）製Ｌ１１０）の塗布液をジブチルエーテルにて希釈し、スピンコーターにより、第１層上にウェット膜厚で１．５μｍの厚さに塗布し、熱風乾燥後、１８０℃にて３０分間アニールした。次に、この基板を連続して９０℃８０％ＲＨ雰囲気条件下で３時間加熱水蒸気酸化した。

次に、実施例２－１と同様にして、ＩＴＯ透明電極をパターニングし、ホール注入層、ホール輸送層・発光層、発光層、電子注入輸送、ＡｌＬｉ／Ａｌ電極層を成膜した。最後にガラス封止し、有機ＥＬディスプレイ（サンプル４）を得た。

このようにして作製した各有機ＥＬカラーディスプレイに直流電圧を印加し、５０mA/cm^{2}の一定電流密度で連続駆動させたところ、輝度半減時間は５００時間以上であった。この結果から、本発明のバリヤー層を設けることにより、従来オーバーコート層とバリヤー層とを設けていたディスプレイと同等かそれ以上の寿命を有することがわかる。

このサンプルは、基板がプラスチックであるために軽量であり、ガラスのように脆性破壊の心配もなく、ある程度の可撓性を有するフィルム状の有機ＥＬディスプレイが得られた。

[実施例３－１]

図３に示すように、基板３１として、ポリカーボネート樹脂ベースを両面ガスバリアー層で挟みさらにその片面にＩＴＯ透明電極薄膜を設けた、帝人　光学導電性フィルム　エクリアＨＴ－６０（光学等方性ポリカーボネートフィルム）を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。その後十分に加熱乾燥し、このＩＴＯ膜をホール注入電極層３２とした。このＩＴＯ膜の表面抵抗は６０Ω／□であった。

ＩＴＯ電極層３２等が形成された基板の表面をＵＶ／O_3洗浄した後、レジストを塗布し、フォトリソ法により１mmピッチのストライプにパターニングした。

次いで、ホール輸送層３３を形成した。ホール輸送層は、トルエン溶媒に、ポ

リ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（poly(3,4-ethylene dioxithiophene)／polystylene sulphonate）ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳを１．５質量%溶解させたものを、スピンコートで４０nm厚に形成した。

次に発光層３４として、１０～２５ｇのメタノールにつき１ｇのポリマー濃度のポリフェニレンビニレン（ＰＰＶ） ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジーＬＤＴ製の前駆体メタノール溶液（塗布溶液）を、前記のＰＥＤＯＴが形成された基板上に均一にスピンコートした。

さらに、電子注入輸送層として、基板を真空蒸着装置に移し、ＬｉＦを６nmの膜厚に成膜し、続けて金属Ｃａを６nm成膜した。その後、ＡｌをＡｌを２００nmの厚さに蒸着して陰電極３６とした。

Ｐｄ触媒の入ったＮＶ３０%のキシレン溶解ポリシラザン溶液Ｌ１１０（東燃（株）製）を、ＡｌＩ電極、ＩＴＯ電極にリード線を半田付けした上記の本モジュールに対し、EV Groop US Inc 製、またはノードソン社製 精密スプレーコートにより３次元スプレーコートにより、１．２μm 厚に塗布し、直ちに乾燥、ベークした。これにより前記前駆体ポリマーは、ＥＬ発光特性ＰＰＶ膜（厚さ２００～３００nm）に変換された。

このようにして、ポリシラザンディップコートにより、SiO_xN_y（Ｏ／（Ｏ＋Ｎ）原子比７０%）１μm の膜厚に封止されたフレキシブルな有機ＥＬ素子を得た。

得られた有機ＥＬ素子のサンプルに、空気中で電界を印加したところ、ダイオード特性を示し、ＩＴＯ側をプラス、ＬｉＦ／Ｃａ／ＡｌＩ電極側をマイナスにバイアスした場合、電流は、電圧の増加とともに増加し、通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、リーク電流、および選択した電極ライン以外からの発光は見られなかった。この素子を８０℃の雰囲気で１００時間加速劣化テストを行った後も輝度の劣化は認められず、ダークスポットの発生も確認できなか

った。

[実施例３－２]

図４に示すように、コーニング製１７３７耐熱性無アルカリガラス基板４１の上にアモルファス・シリコン層をＣＶＤ法により成膜した。このアモルファス・シリコン層を熱およびレーザーアニールにより固相成長させて活性層（ポリシリコン層）とし、さらにその上にゲート酸化膜となるSiO_2層を、例えばプラズマＣＶＤ法により成膜した。このSiO_2層の上に、ゲート電極となるＭｏ－Si_2層を、スパッタ法によりした。それからこのＭｏ－Si_2層および上記で形成したSiO_2層を、例えばドライエッチングによりパターニングし、ゲート電極およびゲード酸化膜を得た。

次いで、このゲート電極をマスクとしてシリコン活性層のソース・ドレイン領域となるべき部分にイオンドーピング法により、Ｎ型の不純物：Ｐをドーピングした。

次に、これを窒素雰囲気中で約５５０℃で１０時間加熱して、ドーパントの活性化を行った。さらに、水素雰囲気中で約４００℃で３０分加熱処理して水素化を行い、半導体の欠陥準位密度を減少させた。

そして、この基板全体に絶縁層となる第１のSiO_2層を、厚さ約８０００Å成形した。この絶縁層となる第１のSiO_2膜４３をエッチングし、コンタクト用のホールを形成した。次いで、ドレイン、ソース配線電極としてＡｌを蒸着し、ＴＦＴアレイ４２を形成した。

次に、有機ＥＬ素子の形成領域にホール注入電極となるＩＴＯ４４を成膜し、配線電極と接続した。ＩＴＯ４４をパターニングした後、発光領域以外を覆うように上記同様に第２のSiO_2層４５を１００nmの膜厚に形成し、パターニングした。

さらに、この第２のSiO_2層４５上に、素子分離構造体として、ポリイミド

を約１～２μｍ の厚さに形成し、パターニングして分離用隔壁４６とした。

次いで、ホール輸送層４７を形成した。ホール輸送層４７は、トルエン溶媒に、ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳを１．５質量%溶解させたものを、スピンコートで４０nm厚に形成した。

ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳが塗布された基板を、８０℃で１時間真空乾燥を行い、その後キシレンを溶媒にした、ＲＧＢの各発光色に対応した３種類のポリフルオレン発光層４８をそれぞれ塗布した。このときの、膜厚は７００nmであった。さらに、８０℃で真空乾燥を１０分行った。

次いで、基板を真空蒸着装置に移し、無機電子注入層４９としてＬｉＦを5nmの膜厚に成膜し、続けてＡｌを２００nmの厚さに蒸着して陰電極５０とし、実施例３－１と同様にして電子注入電極上に保護膜５１を形成した。最後にガラス封止して有機ＥＬ素子を得た。

得られた有機ＥＬ素子のサンプルに、空気中で電界を印加したところ、各画素はダイオード特性を示し、ＩＴＯ側をプラス、ＬｉＦ／Ａｌ電極側をマイナスにバイアスした場合、電流は、電圧の増加とともに増加し、各画素から通常の室内ではっきりとした発光が観察された。また、リーク電流、および選択した電極ライン以外からの発光は見られなかった。

発明の効果

以上のように本発明によれば、透光性、耐熱性、パッシベーション性（ガスバリアー性、オリゴマー吐出防止性、アウトガス低減）、耐吸水（湿）性、化学劣化安定性、寸法形態安定性、表面反射防止性、電気絶縁性、耐紫外光劣化性、ひいては耐候性に優れ、常圧下での成膜が可能であるなど生産性に優れた基材、保護部材を有する発光素子を提供することであり、ひいては信頼性が高く、製造が容易で、しかも低コストの発光素子を提供することができる。

請求の範囲

1. 少なくとも透光性および耐熱性を有する基材と、その上に形成された光透過性を有する下部電極と、発光層と、上部電極とを有し、

さらに少なくとも発光層からみて基板側、あるいは基板の反対側の双方にポリシラザンを塗布し酸化処理して得られたシリカ膜および／またはシリカ系膜を有する発光素子。

2. 前記基材は、ガラスもしくは樹脂材料で形成されている請求の範囲第１項の発光素子。

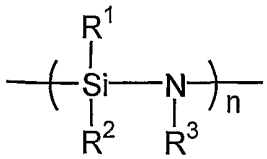
3. 少なくとも基材と発光層の間に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有する請求の範囲第１項の発光素子。

4. 前記基材上にＴＦＴが形成されており、このＴＦＴ上に発光層を有する請求の範囲第３項の発光素子。

5. 少なくとも基板の両側に前記シリカ膜および／またはシリカ系膜を有する請求の範囲第１項の発光素子。

6. 前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、加熱および／または加湿下で酸化処理されている請求の範囲第１項の発光素子。

7. 前記ポリシラザンおよび／またはその変性物は、下記構造式で表される構造単位を有する請求の範囲第１項の発光素子。



〔R^1，R^2 およびR^3 は、アルキル基を表す。但し、R^1，R^2 およびR^3 の少なくともいずれかは水素原子である。〕

8. 前記アルキル基の総炭素数が６以下である請求の範囲第７項の発光素子。

９．　前記シリカ膜および／またはシリカ系膜は、数平均分子量１００～５０００のポリシラザンおよび／またはその変性物がセラミック化された膜である請求の範囲第７項または第８項の発光素子。

１０．　ＥＬ素子である請求の範囲第１の発光素子。

FIG. 1

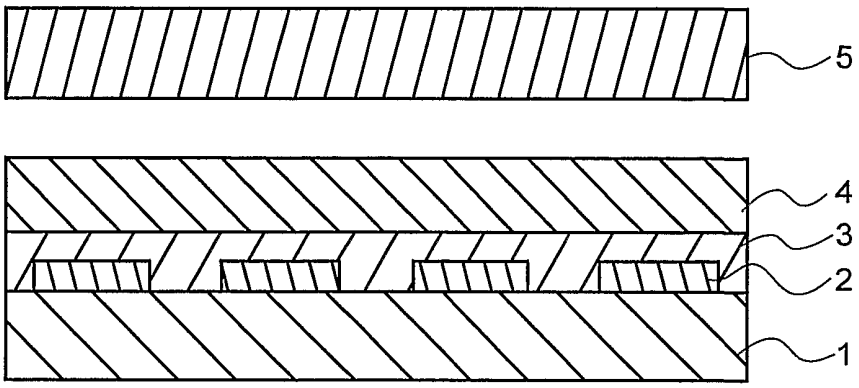


FIG. 2

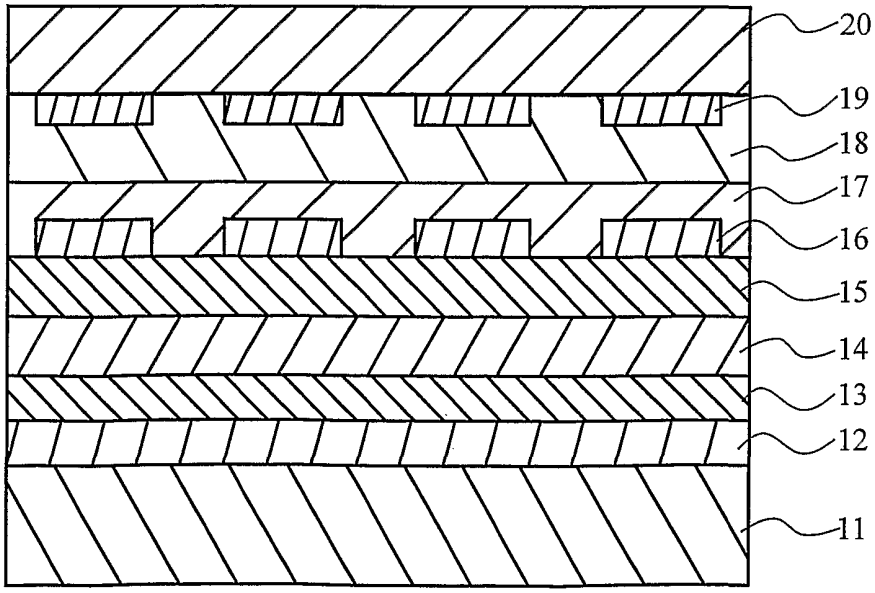


FIG. 3

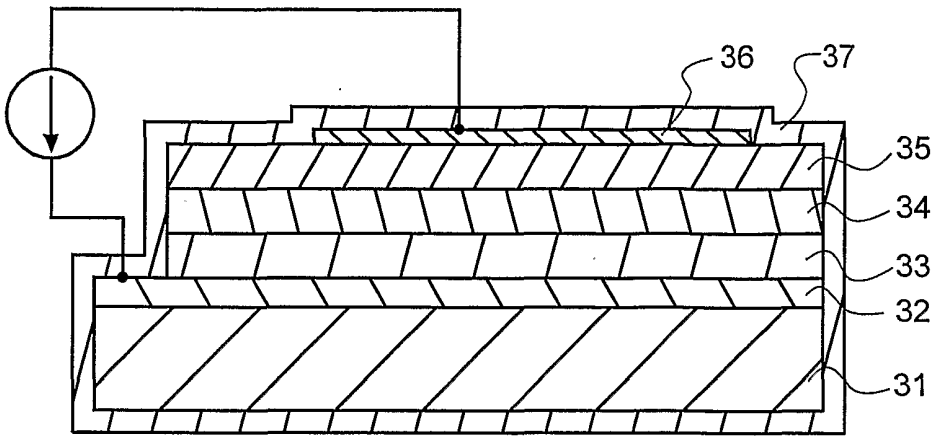
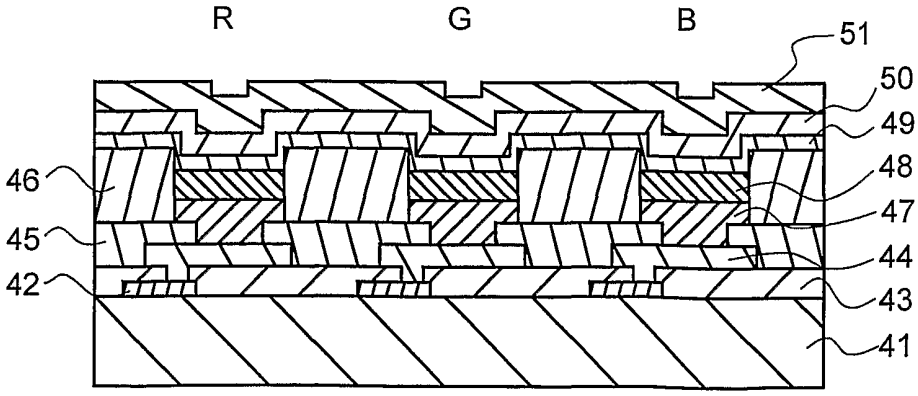


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/06366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H05B 33/02, H05B 33/10, H05B 33/14

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)
Int.Cl[7] H05B 33/02, H05B 33/10, H05B 33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

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	JP 8-236274 A (Tonen Corporation), 13 September, 1996 (13.09.96), Full text (Family: none)	1-3,6-10 4,5
X	JP 10-24519 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 27 January, 1998 (27.01.98), column 1, line 35 to column 2, line 50; column 6, line 15 to column 7, line 3; Fig. 1 (Family: none)	1-3,6-7,9-10
Y	JP 11-74083 A (Seiko Epson Corporation), 16 March, 1999 (16.03.99), column 6, lines 34 to 50; column 9, lines 18 to 20 & WO 99/12396 A1 & TW 406519 A	4
Y	JP 2000-58256 A (Canon Inc.), 25 February, 2000 (25.02.00), column 6, lines 7 to 22 (Family: none)	5

☒ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
21 August, 2001 (21.08.01)	28 August, 2001 (28.08.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/06366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2000-353592 A (Gunze Limited), 19 December, 2000 (19.12.00), Claim 2; column 9, lines 5 to 38 (Family: none)	1-3,6-7,10
A	JP 11-54266 A (Seiko Epson Corporation), 26 February, 1999 (26.02.99) (Family: none)	1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０６３６６

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０５Ｂ　３３／０２、　Ｈ０５Ｂ　３３／１０、　Ｈ０５Ｂ　３３／１４

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．Ｃｌ⁷　Ｈ０５Ｂ　３３／０２、　Ｈ０５Ｂ　３３／１０、　Ｈ０５Ｂ　３３／１４

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　　１９４０－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２００１年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２００１年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２００１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	関連する請求の範囲の番号
X Y	ＪＰ　８－２３６２７４　Ａ（東燃株式会社） １３．９月．１９９６(13.09.96)，全文（ファミリーなし）	1-3,6-10 4,5
X	ＪＰ　１０－２４５１９　Ａ（三井東圧化学株式会社） ２７．１月．１９９８(27.01.98)， 第１欄35行－第２欄50行，第６欄15行－第７欄３行，第１図 （ファミリーなし）	1-3,6-7,9-10

☒ 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	国際調査報告の発送日
２１．０８．０１	28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	今関　雅子	３Ｘ　９５２９
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３７１	

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第2ページ）（１９９８年7月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０６３６６

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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　１１－７４０８３　Ａ（セイコーエプソン株式会社） １６．３月．１９９９(16.03.99)， 第６欄34行－50行，第９欄18行－20行 &WO　９９／１２３９６　Ａ１　&TW　４０６５１９　Ａ	4
Ｙ	ＪＰ　２０００－５８２５６　Ａ（キャノン株式会社） ２５．２月．２０００(25.02.00)，第６欄７行－22行 （ファミリーなし）	5
Ｐ，Ｘ	ＪＰ　２０００－３５３５９２　Ａ（グンゼ株式会社） １９．１２月．２０００(19.12.00)請求項２，第９欄５行－38行 （ファミリーなし）	1-3,6-7,10
Ａ	ＪＰ　１１－５４２６６　Ａ（セイコーエプソン株式会社） ２６．２月．１９９９(26.02.99)（ファミリーなし）	1