

(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
2009年8月13日(13.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/099009 A1

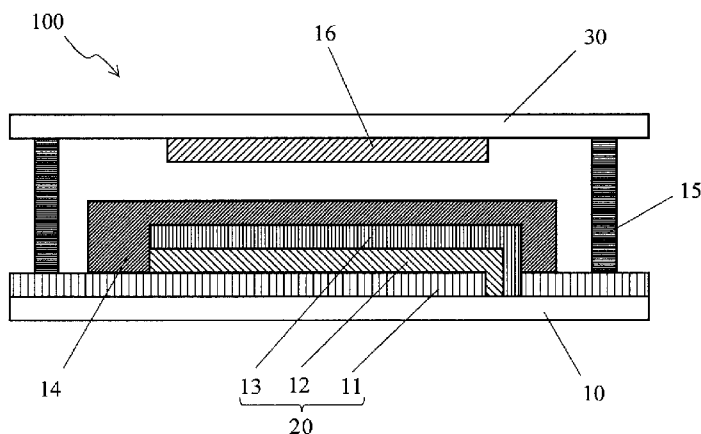
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051585
- (22) 国際出願日: 2009年1月30日(30.01.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-029031 2008年2月8日(08.02.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士電機ホールディングス株式会社 (Fuji Electric 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): 内海 誠 (UTSUMI, Makoto) [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: 本多 一郎 (HONDA, Ichiro); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目 1 2 番 5 号 池伝ビル 6 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 DISPLAY AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(54) 発明の名称: 有機ELディスプレイおよびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are an organic EL display and a manufacturing method for the same wherein the organic EL display can be operated stably over a long period of time through the use of a protective film that is highly resistant to moisture and that has a small extinction coefficient, which is the rate of light absorption. The organic EL display comprises a supporting substrate (10), an organic EL device (20) that includes arranged thereupon a lower electrode (11), an organic layer (12), and an upper electrode (13), and a protective layer (14) formed on the EL device. Protective layer (14) consists of one or more layers of inorganic films, of which at least one layer is a silicon nitride film that contains hydrogen, and in which the ratio of hydrogen within the silicon nitride film is 30at% or less.

(57) 要約: 光の吸収される割合である消費係数が小さく、かつ、防湿性の高い保護膜を用いることで、長期にわたり安定して駆動可能な有機ELディスプレイおよびその製造方法を提供する。支持基板10と、その上に形成され、下部電極11、有機層12および上部電極13を含む有機EL素子20と、その上に形成された保護層14とを備える有機ELディスプレイである。保護層14が1層以上の無機膜からなり、無機膜のうち少なくとも1つの層が水素を含む窒化珪素膜であり、かつ、窒化珪素膜中の水素の元素比率が30at%以下である。

WO 2009/099009 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

有機ELディスプレイおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は有機ELディスプレイおよびその製造方法に関し、特に、外部環境からの水分の浸入を防止でき、長期間にわたり優れた発光効率が実現できる有機ELディスプレイおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、自発光型の有機EL素子を用いた有機ELディスプレイの研究が盛んに行われている。有機ELディスプレイは、低電圧で高い電流密度が実現できるため、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おり、特に、高精細なマルチカラー表示、ひいてはフルカラー表示が可能な多色の有機ELディスプレイの実用化が期待されている。

[0003] カラーディスプレイとしての実用上の重要課題は、精細なカラー表示機能を有するとともに、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、カラー有機ELディスプレイには、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がある。

[0004] 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。このダークスポットとは、発光欠陥点のことである。駆動時および保存中に材料の酸化が進むと、ダークスポットの成長が進行して、発光面全体に広がる。ダークスポットの発原因は、素子中の酸素または水分により、素子を構成する積層材料が酸化または凝集することによるものと考えられている。その成長は、通電中はもちろん、保存中にも進行し、特に、(1)素子の周囲に存在する酸素または水分により加速され、(2)有機積層膜中に吸着物として存在する酸素または水分に影響され、また、(3)素子作製の部品に吸着している水分あるいは製造時等における水分の侵入にも影響されると考えられている。

[0005] この素子内の有機積層膜への水分の浸入を防止する手法として、従来、金属缶やガラス板を用いて素子形成部をキャップする方法や、乾燥剤を併用する方法が用い

られてきたが、最近では、軽量、薄型という有機ELディスプレイの特徴を活かすために、乾燥剤を用いずに、薄膜でキャップする技術が注目されている。

[0006] このキャップに用いられる保護膜としては、窒化珪素や窒化酸化珪素等が用いられているが、製膜時の有機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、少なくとも有機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、半導体プロセスで開発されてきた製膜方法が適用できず、十分な防湿性を有する保護膜が形成できないという課題があった。

[0007] また、有機ELディスプレイにおける保護膜の形成方法として、プラズマCVD法を用いることも公知である(例えば、特許文献1, 2参照)。例えば、特許文献1では、電極上に窒化珪素膜を主とする保護膜を形成して、窒化膜中のSi-Si結合の量を規定することにより良好な防湿性を得ることが提案されている。

特許文献1:特開2005-285659号公報(特許請求の範囲等)

特許文献2:特開2007-184251号公報(段落[0003]等)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、アクティブ駆動型の有機ELディスプレイの実用化が活発に行われており、開口率を高めるために、TFT回路が作り込まれた基板とは反対側に光を取り出すトップエミッション型構造が主に用いられている。このとき、有機積層膜上には、透明電極および封止膜が形成される。

[0009] 封止膜の水分透湿性(Water Vapor Transportation Rate)としては、一般に $1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満が必要であるとされている。しかしながら、このトップエミッション型の有機ELディスプレイに対し、特許文献1に開示された技術を適用すると、防湿性は向上しても、保護膜中にSi-Si結合を有するために、可視光の吸収が高くなってしまふ。したがって、透明電極上にこの保護膜を形成すると、光の透過率が低下して、有機EL素子の発光効率が低下してしまうという課題があった。

[0010] 保護膜に関しては従来種々検討されてきているが、従来の改良技術は、有機積層膜の密着性の低さを補完するために応力を緩和することを主目的とする技術や、段差の被覆性を向上するための技術が主であり、十分な光透過性と防水性の両立を

課題としたものは少なかった。

- [0011] そこで本発明の目的は、光の吸収される割合である消衰係数が小さく、かつ、防湿性の高い保護膜を用いることで、長期にわたり安定して駆動可能な有機ELディスプレイおよびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者はCVD(化学気相成長法)を用いて製膜される保護膜の組成につき検討し、膜中の水素元素の含有量と、透湿性とに相関があることを見出した。その結果、保護膜が特定の水素元素比率を有するものとするすることで、上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成するに至った。

- [0013] すなわち、本発明の有機ELディスプレイは、支持基板と、該支持基板上に形成され、下部電極、有機層および上部電極を含む有機EL素子と、該有機EL素子上に形成された保護層とを備える有機ELディスプレイにおいて、

前記保護層が1層以上の無機膜からなり、該無機膜のうち少なくとも1つの層が水素を含む窒化珪素膜であり、かつ、該窒化珪素膜中での水素の元素比率が30at%以下であることを特徴とするものである。

- [0014] 本発明においては、前記窒化珪素膜中での、珪素の元素比率が30at%以上40at%以下であり、かつ、窒素の元素比率が35at%以上40at%以下であることが好ましい。また、本発明の有機ELディスプレイは、前記支持基板との間に所定間隔をおいて対向配置された封止基板を備え、前記支持基板と封止基板とが貼り合わせられてなるものとするのが好ましい。本発明において、構成元素の比率は、ラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により算出することが可能である。

- [0015] また、本発明の有機ELディスプレイの製造方法は、上記本発明の有機ELディスプレイの製造方法であって、

前記保護層を、モノシラン、アンモニアおよび窒素を原料ガスとして用いる化学的気相成長法によって形成するにあたり、モノシランに対するアンモニアの流量比を0.5以上1以下とするとともに、27.12MHzまたは40.68MHzの高周波電源を用いて製膜を行うことを特徴とするものである。

- [0016] 本発明の製造方法においては、前記保護層を、前記支持基板の温度が70°C以下

である条件下で形成することが好適である。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、上記構成としたことで、消衰係数が小さく、かつ、防湿性の高い保護層を得ることができ、これにより保護層における水分の侵入経路を減少することができるので、長期にわたり安定して駆動可能な長寿命の有機ELディスプレイおよびその製造方法を実現することが可能となった。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明の有機ELディスプレイの一例を示す模式的断面図である。

符号の説明

- [0019] 10 支持基板
11 下部電極
12 有機層
13 上部電極
14 保護層
15 接着層
16 カラーフィルタなどの積層体
20 有機EL素子
30 封止基板
100 有機ELディスプレイ

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 以下、本発明の好適実施形態について、図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、以下に示す例は、単なる例示であって、当業者の通常の創作能力の範囲で適宜設計変更することが可能である。

- [0021] <有機ELディスプレイ>

図1に、本発明の有機ELディスプレイの一好適例の模式的断面図を示す。図示するように、本発明の有機ELディスプレイ100は、支持基板10と、その上に形成され、下部電極11、有機層12および上部電極13を含む有機EL素子20と、その上に形成

された保護層14と、これらの上方に位置し、かつ、支持体10との間に所定間隔をおいて対向配置された封止体30とを備え、支持基板10と封止基板30とが接着層15により貼り合わされてなるものである。本発明の有機ELディスプレイ100においては、後述するように、元素比率30at%以下で水素を含有する窒化珪素膜を少なくとも1層含む保護層14にて有機EL素子20を覆うものとしたことで、従来技術におけるように光の透過率を低下させることなく、有機積層膜への水分の透過を抑制することが可能となった。

[0022] (支持基板)

支持基板10の材質としては、支持基板10上に順次積層される層11, 12, 13等の形成において用いられる種々の条件(例えば、使用される溶媒、温度等)に耐え得るものであれば特に限定されるものではない。好適には、寸法安定性に優れるものを用いる。好適な材質の例としては、ガラス基板、またはポリオレフィン、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もしくはポリイミド樹脂で形成された剛直性の樹脂基板が挙げられる。また、他の好適な材質の例としては、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などで形成された可撓性フィルムが挙げられる。なお、図示はしないが、支持基板10上には、カラーフィルタ層や、薄膜トランジスタ(TFT, thin film transistor)、平坦化膜が形成されていてもよい。

[0023] (有機EL素子)

本発明に係る有機EL素子20は、上述したように、下部電極11、有機層12および上部電極13を含む。

[0024] (下部電極)

下部電極11は、有機層12への電荷注入と、外部駆動回路との接続という機能を持つ。下部電極11が反射電極として機能する場合の望ましい材料としては、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、ニッケル若しくはクロムなど)、またはアモルファス合金(NiP、NiB、CrP若しくはCrBなど)からなるものが挙げられる。また、特に好ましい反射電極材料としては、可視光において80%以上の反射率を

得ることができるという観点から、銀合金からなるものが挙げられる。例えば、銀と、8族のニッケル、ルビジウム、鉛および白金のうちの少なくとも1種との合金、さらには、銀と、2A族であるマグネシウムおよびカルシウムのうちの少なくとも1種との合金からなるものを用いることができる。

[0025] 下部電極11が透明電極として機能する場合の望ましい材料としては、 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ることができる。

[0026] (有機層)

有機層12は、下部電極11と上部電極13との間に挟まれて配置され、発光部の中核をなす層である。有機層12は、少なくとも有機発光層を含み、必要に応じて正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層および/または電子注入層を含む。有機層12には、例えば、下記のような層構成を採用することができる。

(1) 有機発光層

(2) 正孔注入層/有機発光層

(3) 有機発光層/電子注入層

(4) 正孔注入層/有機発光層/電子注入層

(5) 正孔輸送層/有機発光層/電子注入層

(6) 正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層/電子注入層

(7) 正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/電子注入層

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

[0027] 有機発光層には、公知の材料を用いることができる。青色から青緑色の発光を得るための材料としては、例えば、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系もしくはベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物(Alq_3 (トリス(8-キノリノール)アルミニウム)に代表されるアルミニウム錯体など)、スチリルベンゼン系化合物(4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)など)、芳香族ジメチリデン系化合物、縮合芳香環化合物、環集合化合物、またはポルフィリン系化合物などが好ましい。

- [0028] また、ホスト化合物にドーパントを添加することによって、種々の波長域の光を発する有機発光層を形成することもできる。この場合、ホスト化合物としては、ジスチリルア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)、またはAlq₃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)、または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。
- [0029] 正孔輸送層には、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ることができる。例えば、TPD、 α -NPD、MTDAPB(o-, m-, p-)、またはm-MTDATAなどを使用することが好ましい。
- [0030] 正孔注入層には、フタロシアニン類(銅フタロシアニンなどを含む)、またはインダンスレン系化合物などの材料を用いることができる。
- [0031] 電子輸送層には、Alq₃のようなアルミニウム錯体、PBDもしくはTPOBのようなオキサジアゾール誘導体、TAZのようなトリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン類、またはBMB-2Tのようなチオフェン誘導体などの材料を用いることができる。
- [0032] 電子注入層には、Alq₃のようなアルミニウム錯体、またはアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属をドーパ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ることができる。
- [0033] 有機層12は、以上のような各層から形成することができるが、これらの層とは別に、有機層12と上部電極13との間に、さらに電子注入効率を高めるためのバッファ層を任意選択的に形成することもできる(図示せず)。バッファ層としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはそれらの合金、または希土類金属もしくはそれらのフッ化物などの電子注入性材料を用いることができる。また、有機層12上には、上部電極13形成時のダメージを緩和するために、MgAg等からなるダメージ緩和層(図示せず)を形成することも好ましい。

[0034] (上部電極)

上部電極13は、反射電極として機能する場合および透明電極として機能する場合のいずれについても、下部電極11と同様の材料を用いて形成することができる。

[0035] また、上部電極13の透過率は、有機層12からの発光を上方に取り出す機能を実効あるものとするため、波長400～800nmの光に対して50%以上とすることが好ましく、同条件において85%以上とすることがより好ましい。

[0036] (保護層)

保護層14は、1層以上の無機膜からなり、そのうち少なくとも1つの層を水素を含む窒化珪素膜とする。本発明においては、かかる窒化珪素膜中での水素の元素比率を30at%以下、例えば、25～29at%とすることが重要である。水素の元素比率を30at%以下とすることで、防湿性に優れた窒化珪素膜とすることができ、本発明の所期の効果を得ることができる。好適には、さらに、窒化珪素膜中での、珪素の元素比率を30at%以上40at%以下、窒素の元素比率を35at%以上40at%以下とすることで、より良好な防湿性を得ることができる。なお、かかる窒化珪素膜中での各構成元素の比率は、ラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法を用いて算出することができる。この窒化珪素膜の元素組成は、水素、珪素および窒素の合計量で実質的に100at%となるが、膜中には意図しない不純物が混入する場合があるため、この微量の不純物を残部として加えて100at%となる場合もある。

[0037] 上記本発明に係る元素比率を満足する保護層14は、後述するように、CVD法等における製膜条件を調整することにより得ることができる。保護層14は、上記元素比率を満足する窒化珪素膜を含む、複数の層から形成することができ、例えば、製膜条件の変更により元素比率を変えて形成した窒化珪素膜や、酸化窒化珪素膜との積層膜とすることができる。

[0038] (接着層)

接着層15は、支持基板10と封止基板30(図1に示す例においては、封止基板30上にカラーフィルタ等の積層体16が形成されたもの)とを貼り合わせるために用いられる。好ましい接着層15としては、例えば、UV(紫外線)硬化型接着剤などからなるものが挙げられる。他の好ましい接着層15としては、上記UV硬化型接着剤に、支持

基板10と封止基板30との間の距離を規定するための要素、例えば、ガラスビーズなどのスペーサ粒子を含有させたものが挙げられる。

[0039] (封止基板)

好ましい封止基板30としては、例えば、ガラス基板、SUS缶、Al缶等の金属封止基板、または、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若しくはポリイミド樹脂で形成された剛直性の樹脂基板が挙げられる。また、他の好ましい封止基板30の例としては、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などで形成された可撓性フィルムが挙げられる。また、封止基板30として透明基材を用いて、図示するように、カラーフィルタなどの積層体16、光変換層(図示せず)を形成してもよい。

[0040] (カラーフィルタなどの積層体)

カラーフィルタなどの積層体16には、カラーフィルタと色変換層とが含まれる。カラーフィルタは、所望の波長域の光のみを透過させる層である。カラーフィルタは、積層体16が色変換層との積層構造をとる場合、色変換層によって波長分布変換された光の色純度を向上させることができる点で有効である。カラーフィルタとしては、例えば、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の、市販の液晶用カラーフィルタ材料を用いたものが挙げられる。

[0041] (光変換層)

光変換層は、色変換用の蛍光色素を含む層であり、マトリクス樹脂を含んでもよい。この層は、有機EL素子20から出射された光に対して波長分布変換を行い、異なる波長域の光を放出するための層である。ここで、光変換層を構成する蛍光色素は、所望の波長域(例えば、赤色、緑色、または青色)の光を出射する色素である。

[0042] 青色から青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、例えば、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]ーピリジニウムーパークロレート(ピリジン1)などのピリジン系色素、あるいはオキサジン系色素などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も、蛍光性があれば使用することができる。

[0043] これに対し、青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、例えば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-gh)クマリン(クマリン153)などのクマリン系色素、あるいはクマリン色素系染料であるベーシックイエロー51、さらには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などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。

[0044] また、光変換層を構成するマトリクス樹脂としては、アクリル樹脂もしくは種々のシリコーンポリマー、またはそれらに代替可能なものであればいかなるものも使用することができる。例えば、ストレート型シリコーンポリマー、および変性樹脂型シリコーンポリマーを用いることができる。

[0045] 以上に示す図1の例は、単一の発光部を備える有機ELディスプレイ100の例であるが、本発明の有機ELディスプレイは、このようなものに限られず、独立して制御される複数の発光部を備えるものとすることもできる。例えば、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、これらの電極間に有機層を介在させる例が挙げられる。このような例は、いわゆるパッシブマトリクス駆動の有機ELディスプレイである。なお、このような場合には、上記交差態様を直交させることが、任意の画像、および/または文字を表示するディスプレイを構成できる点で好ましい。

[0046] 複数の発光部を備える他の例として、基板上に形成された複数の薄膜トランジスタからなるスイッチング素子と1対1に接続される複数の部分からなる下部電極と、共通電極として機能する一体型の透明電極との間に有機層を介在させる例も挙げられる

。このような例は、いわゆるアクティブマトリクス駆動の有機ELディスプレイである。

[0047] なお、パッシブマトリクス駆動およびアクティブマトリクス駆動のいずれの場合においても、複数の電極からなる下部電極を形成する場合には、絶縁性酸化物(SiO_x 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 AlO_x など)、または絶縁性窒化物(AlN_x 、 SiN_x など)、高分子材料などを用いて、複数の電極の間隙に絶縁膜を形成することもできる。

[0048] また、図1に示した例は、モノクローム表示を実現するためのディスプレイであるが、本発明はこのような例には限られず、マルチカラー表示のディスプレイも包含する。マルチカラー表示のディスプレイを実現する場合には、図1に示す有機EL素子20、光変換層およびカラーフィルタなどの積層体16からなるユニットを3種類存在させ、各ユニットにおける光変換層および積層体16に含まれる色変換層を、赤色、緑色、および青色の色変換層とするとともに、積層体16に含まれるカラーフィルタを各ユニットの色変換層と対応させることで、当該3種類のユニットを組み合わせて画素とする。

[0049] <有機ELディスプレイの製造方法>

図1に示す有機ELディスプレイを製造するに際しては、以下の各形成工程を採用することができる。

[0050] (有機EL素子形成工程)

[下部電極形成工程]

支持基板10上に下部電極11を形成する工程である。高反射率の金属を用いる場合、抵抗加熱または電子ビーム加熱を用いた蒸着、スパッタ法を用いることができる。蒸着の場合には、 1.0×10^{-4} Pa以下の製膜圧力において、製膜レートを0.1~10 nm/秒とすることができる。これに対し、スパッタ法、例えば、DCマグネトロンスパッタ法等を用いる場合には、スパッタガスとしてAr等の不活性ガスを用い、0.1~2.0 Pa程度の製膜圧力とすることができる。蒸着およびスパッタ法のいずれにおいても、形成雰囲気真空とすることが、隣接する層との優れた密着性を実現できる点で好ましい。

[0051] [有機層形成工程]

下部電極11上に有機層12を形成する工程である。有機層12としては、有機発光層と、任意選択された正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層および電子注入層とを

、所定の順に、抵抗加熱または電子ビーム加熱を用いた蒸着を用いて形成することができる。なお、有機層15を構成する各層は、それぞれ所望の特性を実現するのに十分な膜厚で形成することが肝要である。有機層12を構成する各層の膜厚は、有機発光層については2～50nm、正孔輸送層については2～50nm、正孔注入層については2～200nm、電子輸送層については2～50nm、電子注入層については2～50nmとすることが好ましい。

[0052] また、有機層12と上部電極13との間に任意選択的に形成するバッファ層は、抵抗加熱または電子ビーム加熱を用いた蒸着によって形成することができ、その膜厚は、駆動電圧および透明性を考慮して、10nm以下とすることが好ましい。

[0053] [上部電極形成工程]

有機層12の上部に上部電極13を形成する工程である。上部電極13は、スパッタ法、蒸着法を用いて形成することができる。例えば、スパッタガスとしてAr等の不活性ガスを用い、0.1～2.0Pa程度の製膜圧力において、DCマグネトロンスパッタ法等を用いることができる。この際、有機層12の劣化を防止するため、ターゲット上部に形成されるプラズマを直接有機層12に照射しないことが好ましい。

[0054] [保護層形成工程]

上部電極13上に保護層14を形成する工程である。保護層14は、前述したように、少なくとも1層の水素を含有する窒化珪素膜を含む、1層以上の無機膜からなり、CVD法、特にプラズマCVD法を用いて形成することができる。

[0055] 本発明の条件を満足する窒化珪素膜を製膜するための好適条件は、以下のとおりである。原料ガスとしてはモノシラン、アンモニアおよび窒素を用いて、モノシランに対するアンモニアの流量比を0.5以上1以下とする。また、圧力は10～200Pa程度とすることができ、27.12MHzまたは40.68MHzの高周波電源を用いる。電力密度は、 $0.1\text{W}/\text{cm}^2 \sim 2\text{W}/\text{cm}^2$ とすることができ、かかる条件下で製膜を行うことにより、防湿性に優れた窒化珪素膜を得ることができる。また、形成時にプラズマ中で基板温度が上昇することを防止するために、このときの支持基板の温度は70°C以下に制御することが望ましい。

[0056] (封止構造形成工程)

[封止体形成工程]

封止基板30上に、必要に応じて、カラーフィルタなどの積層体16(カラーフィルタおよび色変換層)を形成する。カラーフィルタなどの積層体16は、公知の積層法、即ち、スピコート法、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法などにより、各層の材料を塗布した後、フォトリソグラフィ法などによってパターンニングすることにより形成することができる。これらの公知の形成方法の中でも、特に、カラーフィルタ層の形成条件としては、形成方法が確立しているため、スピコート法による塗布の後に、フォトリソグラフィ法による形成方法とすることが好ましい。なお、1つの透明基板30に複数種類のカラーフィルタなどの色変調部を形成する場合には、複数種類の色変調部をマトリクス状に形成することで、フルカラー表示を実現することができる。

[0057] [光変換層形成工程]

封止基板30上に、必要に応じて、光変換層を形成する工程である。複数種の色変換色素を用いて光変換層を形成する場合には、複数種の色変換色素を所定の比率で予め混合し、これをマトリクス樹脂と混合した予備混合物を得、当該予備混合物を用いて蒸着を行うこともできる。または、色変換色素含有マトリクス樹脂の複数種を別個の加熱部位に配置し、それぞれの色変換色素が含まれる樹脂を別個に加熱して共蒸着を行うこともできる。特に、複数種の色変換色素の間で、蒸着速度および／または蒸気圧などの特性に大きな差異がある場合には、共蒸着を行うことが有利である。

[0058] なお、光変換層上に、全体を被覆するパッシベーション膜を任意選択的に形成する場合には、プラズマCVDのような方法を用いることができる。特に、光変換層の劣化を防止する観点からは、100°C以下の基板温度において製膜することが好ましい。

[0059] [支持基板と封止基板との貼り合せ形成工程]

図1に示すように、支持基板10と封止基板30とを接着層15を用いて貼り合わせる工程である。貼り合せ条件としては、公知のいかなる接着方法を使用することもできる。有機層12への熱の影響を低減するため、紫外線硬化と熱硬化とを併用するエポキシ樹脂系を選択することが好ましい。以上により、図1に示す本発明の有機ELディスプレイ

プレイ100が得られる。

実施例

[0060] 以下に、本発明を実施例により詳細に説明し、本発明の効果を実証する。

(実施例1)

本実施例は、トップエミッション型の有機ELディスプレイ(画素数 2×2 (赤色のみ)、画素幅0.3mm)を作製した例である。

[0061] 支持基板10としてフュージョンガラス(コーニング製1737ガラス、 $50 \times 50 \times 1.1$ mm)を用いた。この支持基板10上に、スパッタ法を用いて膜厚100nmのAg膜を堆積させ、フォトリソグラフ法によるパターニングを行って、幅0.3mmのストライプ状の下部電極11を形成した。

[0062] 次いで、下部電極11を形成した支持基板10を抵抗加熱蒸着装置内に設置し、マスクを使用して下部電極11上に膜厚1.5nmのLiを堆積させて、陰極バッファ層を形成した。引き続き、抵抗加熱蒸着装置を用いて、電子輸送層/有機EL層/正孔輸送層/正孔注入層の4層を順次堆積させて、有機層12を得た。製膜の際の真空槽内圧は、 1×10^{-4} Paとした。有機層15を構成する各層は、0.1nm/sの蒸着速度で堆積した。電子輸送層としては膜厚20nmのAlq₃(トリス(8-キノリノール)アルミニウム)を、有機EL層としては膜厚30nmのDPVBiを形成した。また、正孔輸送層としては膜厚10nmの α -NPDを、正孔注入層としては膜厚100nmの銅フタロシアニンを形成した。

[0063] 引き続き、膜厚5nmのMgAgを堆積させて、透明電極形成時のダメージ緩和層を形成した。有機層12を製膜した積層体を、真空を破ることなしに対向スパッタ装置へと移動させた。メタルマスクを配置して膜厚100nmのIZOを堆積させ、下部電極11のストライプと直交する方向に延びる、幅0.3mmのストライプ形状の透明な上部電極13を形成した。

[0064] 次いで、上部電極13を形成した支持基板10をプラズマCVDチャンバーへ搬送し、モノシランガスおよびアンモニアガスを用いて、上部電極13上に窒化珪素膜を製膜して、保護層14を得た。窒素流量は2L/分であり、モノシランガスとアンモニアガスとの流量比は1:0.7、製膜圧力は100Pa、27.12MHzの高周波電源の電力は1

kW、支持基板の温度は40°Cであった。以上により、下部電極11／有機層12／上部電極13からなり、上部に保護層14が形成された有機EL素子20を得た。

[0065] 得られた保護層14の組成を、ラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により分析した。このときSi、N、Hの組成比はそれぞれ34at%、38at%、28at%であった。

[0066] 一方、透明基板(封止基板)30に、赤色フィルター材料(CR7001、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ製)を塗布して、有機EL素子20の発光部に相当する位置に、0.5mm×0.5mmの寸法の膜厚1.5 μ mの赤色カラーフィルタ層を形成した。

[0067] 次いで、カラーフィルタ層を形成した積層体を抵抗加熱蒸着装置へと搬送し、クマリン6およびDCM-2を含む光変換層を作製した。クマリン6およびDCM-2を蒸着装置内の別個の坩堝にて加熱する共蒸着によって、膜厚300nmの光変換層を形成した。この際には、クマリン6の蒸着速度が0.3nm/s、DCM-2の蒸着速度が0.005nm/sとなるように、それぞれの坩堝の加熱温度を制御した。本実施例の光変換層は、総構成分子数を基準としてクマリン6とDCM-2のモル比が49:1となっている。

[0068] 次いで、有機EL素子20を形成した支持基板10と、カラーフィルタ層を形成した透明基板30とを、酸素濃度5ppm以下、水分濃度5ppm以下の貼り合せ装置内に搬入し、赤色カラーフィルタ層を形成した封止基板30の外側に、エポキシ系紫外線硬化型接着剤を用いて接着層15を滴下形成した。有機EL素子20を含む支持基板10を、赤色カラーフィルタ層に対向するように配置し、装置内を約10Paまで減圧した後、有機EL素子20の発光部と赤色カラーフィルタ層との位置を合わせて、両積層体を貼り合せ、装置内を大気圧に戻した。

[0069] 次いで、マスクを用いて接着層15のみに紫外線を照射して仮硬化させ、加熱炉に入れて1時間にわたり80°Cに加熱した後、30分間にわたって炉内で自然冷却させた。その後、貼り合せ体を装置から取出して、有機ELディスプレイを得た。

[0070] (比較例1)

保護層の形成条件として、モノシランガスとアンモニアガスとの流量比を1:1.1とし

、製膜圧力100Pa、27.12MHzの高周波電源の電力を1kW、支持基板の温度を40°Cとした以外は、実施例1と同様にして有機ELディスプレイを作製した。

[0071] 保護層の組成をラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により分析した。このとき、Si、N、Hの組成比はそれぞれ29at%、38at%、33at%であった。

[0072] (比較例2)

保護層の形成条件として、モノシランガスとアンモニアガスとの流量比を1:0.4とし、製膜圧力100Pa、27.12MHzの高周波電源の電力を1kW、支持基板の温度を40°Cとした以外は、実施例1と同様にして有機ELディスプレイを作製した。

[0073] 保護層の組成をラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により分析した。このとき、Si、N、Hの組成比はそれぞれ42at%、31at%、27at%であった。

[0074] 以上のように形成した実施例および比較例の有機ELディスプレイについて、60°C、90RH%の環境で、電流密度0.1A/cm²にて連続駆動させ、電圧および輝度について計測した。輝度を電流値で割った値を発光効率として算出し、初期の発光効率を1としたときの1000時間での発光効率の保持率を、下記の表1に示す。

[0075] [表1]

	効率の維持率	備考
実施例1	0.8	—
比較例1	0.4	—
比較例2	0.3	保護膜による光吸収のため発光効率が低い

[0076] 上記表1の結果から、本発明の条件を満足する各実施例では、発光効率の維持率において優れた結果が得られていることがわかる。このように、本発明の範囲内である実施例では寿命特性に優れた結果が得られた一方、本発明の範囲を逸脱する各比較例では寿命が短いことが判る。これは、比較例では、保護層から水分の浸入があったためと考えられる。

[0077] 次に、窒化珪素膜の製膜条件を下記表2中に示すように変更して、得られる窒化珪素膜の防湿性の評価を行った。下記表2中に示す以外の製膜条件としては、支持基板の温度50°C、電力密度0.5W/cm²、製膜圧力100Pa、窒素流量2L/分とした。防湿性の評価は、100nm厚のCa膜上に各保護層を3μm厚で形成して、95°C50

RH%の恒温槽に1000時間放置した後の、Ca膜の非変質部の面積比により比較した。その結果を、下記の表2中に併せて示す。

[0078] なお、得られた窒化珪素膜中の元素比率は、H, Si, Nおよび残部(原料ガス中の不純物や製膜チャンバー材質、クリーニングガスの混入によるものであり、0.5at%未満である)の合計量で100at%であった。また、下記表中の流量の単位「sccm」は、0°C、1気圧で規格化された流量単位「standard cc/min」である。

[0079] [表2]

	製膜条件				膜中の 元素比 N/(N+Si)	膜中の H 比率 (at%)	1000 時間後の 非変質部の 面積比 (%)
	SiH ₄ 流量 (sccm)	NH ₃ 流量 (sccm)	NH ₃ /SiH ₄ 流量比	電源周波数 (MHz)			
実験例 1	100	20	0.2	27.12	0.187	32.7	25 (光吸収あり)
実験例 2	100	30	0.3	27.12	0.295	27.5	30 (光吸収あり)
実験例 3	100	40	0.4	27.12	0.427	27.3	75
実験例 4	100	50	0.5	27.12	0.504	27.8	90
実験例 5	100	60	0.6	27.12	0.518	28.7	92
実験例 6	100	70	0.7	27.12	0.531	28.1	95
実験例 7	100	80	0.8	27.12	0.538	27.9	96
実験例 8	100	90	0.9	27.12	0.544	28.3	93
実験例 9	100	100	1	27.12	0.556	28.4	90
実験例 10	100	110	1.1	27.12	0.568	32.9	80
実験例 11	100	80	0.8	40.38	0.540	27.8	96
実験例 12	100	70	0.7	13.56	0.458	36.2	25
実験例 13	100	80	0.8	13.56	0.473	36.1	30
実験例 14	100	90	0.9	13.56	0.490	38.2	25

[0080] 上記表2中に示すように、アンモニアガス(NH₃)流量が50sccmより低い場合、膜中の窒素含有量が小さい。また、40sccmより低くなると、可視光の吸収が顕著に見られるようになる。この領域の窒化珪素膜では、均質な膜が形成されておらず、SiN結合、SiH結合、SiSi結合が混在した状態であると想定される。また、Ca膜のピンホール発生数が多く、変質部の面積が大きくなった。このことから、膜の防湿性は低い

ものと判断される。

- [0081] NH_3 流量が50sccm～100sccmの場合、膜中の窒素含有量が窒化珪素膜の化学量論比に近付き、膜中の水素含有量は30at%未満であった。また、Ca膜のピンホール発生数も少なく、変質部の面積は小さくなった。
- [0082] 一方、 NH_3 流量が100sccmを超えると、膜中の窒素含有量も増えるが水素の含有量も増えた。また、Ca膜のピンホール数が増加し、変質部の面積が増加した。これは、膜中の NH 結合が増えることによるものと想定される。
- [0083] なお、これらの膜の応力はいずれも±50MPa以内であり、上部電極上に形成しても膜剥れが発生しないことが確認された。
- [0084] これらの結果から、膜中の水素含有量が30at%未満の場合、特に珪素含有量が30～40at%、窒素の含有量が35～40at%の場合に、防湿性の高い膜が得られることが確かめられた。これは、原料ガスであるモノシランとアンモニアガスとの流量比が0.5以上1以下の場合に相当する。
- [0085] また、電源周波数を40.68MHzに変更した場合も良好な窒化珪素膜が得られたが、周波数を13.56MHzとすると、膜中の窒素含有量が低下し、水素比率が上昇して30at%を超える現象が見られた。これは、反応室内でアンモニアガスが十分に分解されないため、膜中に取り込まれにくくなったものと想定される。

産業上の利用可能性

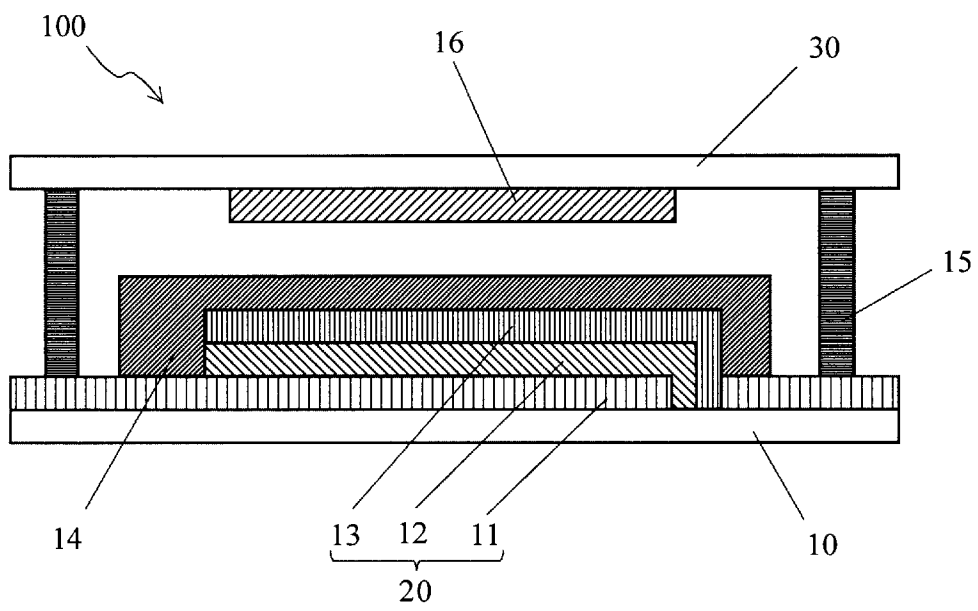
- [0086] 本発明によれば、従来問題となっていた有機ELディスプレイの寿命特性を向上できる。このため、本発明の有機ELディスプレイは、長時間にわたって優れた発光効率を実現することが可能である。よって、本発明は、近年、より発光効率の高い有機ELディスプレイの開発が要請されている状況下において、有望な技術であるといえる。

請求の範囲

- [1] 支持基板と、該支持基板上に形成され、下部電極、有機層および上部電極を含む有機EL素子と、該有機EL素子上に形成された保護層とを備える有機ELディスプレイにおいて、
- 前記保護層が水素を含有する窒化珪素膜を含み、かつ、該窒化珪素膜中での水素の元素比率が30at%以下であることを特徴とする有機ELディスプレイ。
- [2] 前記窒化珪素膜中での、珪素の元素比率が30at%以上40at%以下であり、かつ、窒素の元素比率が35at%以上40at%以下である請求項1記載の有機ELディスプレイ。
- [3] 前記支持基板との間に所定間隔をおいて対向配置された封止基板を備え、前記支持基板と封止基板とが貼り合わせられてなる請求項1記載の有機ELディスプレイ。
- [4] 前記支持基板との間に所定間隔をおいて対向配置された封止基板を備え、前記支持基板と封止基板とが貼り合わせられてなる請求項2記載の有機ELディスプレイ。
- [5] 構成元素の比率が、ラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により算出される請求項1記載の有機ELディスプレイ。
- [6] 構成元素の比率が、ラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により算出される請求項2記載の有機ELディスプレイ。
- [7] 支持基板と、該支持基板上に形成され、下部電極、有機層および上部電極を含む有機EL素子と、該有機EL素子上に形成された保護層とを備える有機ELディスプレイの製造方法であって、
- 前記保護層を、モノシラン、アンモニアおよび窒素を原料ガスとして用いる化学的気相成長法によって形成するにあたり、モノシランに対するアンモニアの流量比を0.5以上1以下とするとともに、27.12MHzまたは40.68MHzの高周波電源を用いて製膜を行い、前記保護層が水素を含有する窒化珪素膜を含み、かつ、該窒化珪素膜中での水素の元素比率が30at%以下とすることを特徴とする有機ELディスプレイの製造方法。

- [8] 前記窒化珪素膜中での、珪素の元素比率が30at%以上40at%以下であり、かつ、窒素の元素比率が35at%以上40at%以下である請求項7記載の有機ELディスプレイの製造方法。
- [9] 前記支持基板との間に所定間隔をおいて対向配置された封止基板を備え、前記支持基板と封止基板とが貼り合わせられてなる請求項7記載の有機ELディスプレイの製造方法。
- [10] 前記支持基板との間に所定間隔をおいて対向配置された封止基板を備え、前記支持基板と封止基板とが貼り合わせられてなる請求項8記載の有機ELディスプレイの製造方法。
- [11] 構成元素の比率が、ラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により算出される請求項7記載の有機ELディスプレイの製造方法。
- [12] 構成元素の比率が、ラザフォード後方散乱および弾性反跳粒子検出法により算出される請求項8記載の有機ELディスプレイの製造方法。
- [13] 前記保護層を、前記支持基板の温度が70°C以下である条件下で形成する請求項7記載の有機ELディスプレイの製造方法。
- [14] 前記保護層を、前記支持基板の温度が70°C以下である条件下で形成する請求項8記載の有機ELディスプレイの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/051585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(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, H05B33/10

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.
X Y	JP 2002-134268 A (TDK Corp.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims; Par. Nos. [0025] to [0032], [0038] to [0042]; Par. No. [0205], example 1 to Par. No. [0212], example 2; Par. Nos. [0226] to [0229], [0255] (Family: none)	1-6 7-14
Y	JP 2006-278230 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 October, 2006 (12.10.06), Claims; Par. No. [0028] (Family: none)	7-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12 May, 2009 (12.05.09)	Date of mailing of the international search report 26 May, 2009 (26.05.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-134270 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims; Par. Nos. [0050] to [0056] (Family: none)	13-14
A	JP 2005-339828 A (Shimadzu Corp.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims; Si/N ratio in Fig. 3 (Family: none)	1-14
A	JP 7-161474 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 June, 1995 (23.06.95), Claims; page 7, left column, N/Si ratio described in the example 2 (Family: none)	1-14
A	JP 2000-223265 A (Toray Industries, Inc.), 11 August, 2000 (11.08.00), Claims; Par. No. [0032], example 1 to Par. No. [0033] (Family: none)	1-14

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, H05B33/10(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, H05B33/10		
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	J P 2 0 0 2 - 1 3 4 2 6 8 A(ティーディーケイ株式会社) 2002.05.10, 特許請求の範囲, 【0025】～【0032】, 【0038】～【0042】, 【0205】実施例1～【0212】実施例2, 【0226】～【0229】, 【0255】 (ファミリーなし)	1-6 7-14
Y	J P 2 0 0 6 - 2 7 8 2 3 0 A(三洋電機株式会社) 2006.10.12, 特許請求の範囲, 【0028】 (ファミリーなし)	7-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 12.05.2009	国際調査報告の発送日 26.05.2009	
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) 磯貝 香苗 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 9607

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 2002-134270 A(松下電工株式会社) 2002.05.10, 特許請求の範囲, 【0050】～【0056】 (ファミリーなし)	13-14
A	JP 2005-339828 A(株式会社島津製作所) 2005.12.08, 特許請求の範囲, 【図3】Si/N比 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 7-161474 A(出光興産株式会社) 1995.06.23, 特許請求の範囲, 第7頁左欄実施例2中に記載のN/Si比 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-223265 A(東レ株式会社) 2000.08.11, 特許請求の範囲, 【0032】実施例1～【0033】 (ファミリーなし)	1-14