

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-529677

(P2017-529677A)

(43) 公表日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	4K030
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	5F151
H01L 51/44 (2006.01)	H01L 31/04 135	
C23C 16/40 (2006.01)	C23C 16/40	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-521305 (P2017-521305)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月8日 (2015.7.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月20日 (2017.2.20)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/065616
 (87) 国際公開番号 W02016/005456
 (87) 国際公開日 平成28年1月14日 (2016.1.14)
 (31) 優先権主張番号 1456626
 (32) 優先日 平成26年7月9日 (2014.7.9)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 311015001
 コミサリヤ・ア・レネルジ・アトミック・エ
 ・オ・エネルギー・アルテルナティブ
 フランス国、エフー75015・パリ、リ
 ユ・ルブラン・25、パティマン “ル・ポ
 ナン・デ”
 (71) 出願人 517006751
 ミクロオレット
 フランス国、38000・グルノーブル、
 パルピ・ルイ・ネル・7、ペ・アシュ・テ
 ・パティマン・52-ペ・ペ・50
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機光電子素子のカプセル化

(57) 【要約】

- 酸素および/または水蒸気から保護される必要がある少なくとも1つの感知面を呈する有機光電子素子 (C) と、

- 酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機材料からできている第1の障壁層 (B1) および第2の障壁層 (B2) の間に挿入されている、有機材料 (O) からできている少なくとも1つの層を含む、少なくとも前記感知面を覆う多層カプセル化構造と

を含む、カプセル化デバイスにおいて、

前記障壁層が、化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物、およびシリコン酸窒化物から選択される材料からできている、かつ原子層堆積により生成されていることと、前記多層カプセル化構造はまた、同じく前記第1の障壁層および前記第2の障壁層の間に挿入されている、酸素欠乏を呈する非化学量論的酸化物を含む少なくとも1つの活性層 (A) を含むことを特徴とする、カプセル化デバイス。そのような多層カプセル化構造を生成することにより、酸素および/または水蒸気から保護される必要がある少なくとも1つの「感知」面を呈

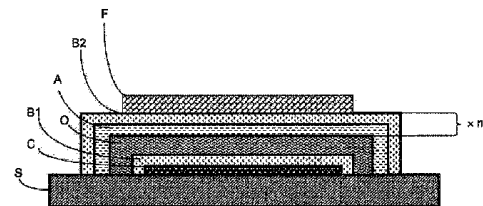


Fig.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 酸素および/または水蒸気から保護される必要がある少なくとも1つの感知面を呈する有機光電子素子(C)と、
- 酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機材料からできている第1の障壁層(B1)および第2の障壁層(B2)の間に挿入されている、有機材料(O)からできている少なくとも1つの層を含む、少なくとも前記感知面を覆う多層カプセル化構造とを含む、カプセル化デバイスにおいて、
- 前記障壁層が、化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物、およびシリコン酸窒化物から選択される材料からできている、かつ原子層堆積により生成されていることと、
- 前記多層カプセル化構造はまた、同じく前記第1の障壁層および前記第2の障壁層の間に挿入されている、酸素欠乏を呈する非化学量論的酸化物を含む少なくとも1つの活性層(A)を含むこととを特徴とする、カプセル化デバイス。

10

【請求項 2】

前記活性層が前記有機層の上に堆積されている、請求項1に記載のデバイス。

【請求項 3】

前記多層カプセル化構造が、前記第1の障壁層の上方に生成された複数の活性層-障壁層ペアを含み、前記構造が前記第2の障壁層で終端している、請求項1に記載のデバイス。

20

【請求項 4】

前記多層カプセル化構造が可視光を実質的に透過せざる、請求項1~3のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 5】

前記活性層が、40%~60%の酸素欠乏を呈する非化学量論的酸化物を含んでいる、請求項1~4のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 6】

前記活性層が、

- SiO_x (ここで、 $0 < x < 2$ 、有利には $0.8 < x < 1.2$ である)、および
- MoO_x (ここで、 $0 < x < 3$ である)

30

から選択される、酸素欠乏を呈する少なくとも1つの非化学量論的酸化物を含んでいる、請求項1~5のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 7】

前記素子(C)が、有機発光ダイオードおよび有機太陽電池から選択され、基板(S)上に堆積され、かつ活性領域を含み、前記感知面が前記基板の反対側に位置する前記活性領域の表面である、請求項1~6のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 8】

酸素および/または水蒸気から保護される必要がある少なくとも1つの感知面を呈する有機光電子素子(C)をカプセル化するプロセスにおいて、

40

a) 原子層堆積により、前記感知面の上方または上方に、化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物、およびシリコン酸窒化物から選択される、酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機材料からできている第1の障壁層(B1)を生成するステップと、

b) 前記第1の障壁層の上方または上方に、有機材料(O)からできている少なくとも1つの層および酸素欠乏を呈する非化学量論的酸化物を含む活性層(A)を含む積層を堆積させるステップと、

c) 原子層堆積により、前記積層の上方または上方に、同じく化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物、およびシリコン酸窒化物から選択される、酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機材料からできている第2の障壁層(B2)を生成するステップとを含むことを特徴とする、プロセス。

【請求項 9】

50

前記ステップ b) が、プラズマ支援化学蒸着、物理蒸着、および陰極スパッタリングから選択される技術により、少なくとも 1 つの非化学量論的酸化物を堆積させる動作を含んでいる、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記ステップ b) はまた、スピンコーティング、インクジェット印刷、化学蒸着、または物理蒸着から選択される技術により、有機材料からできている少なくとも 1 つの層を堆積させる動作を含んでいる、請求項 8 または 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記素子 (C) が、有機発光ダイオードおよび有機太陽電池から選択され、基板 (S) 上に堆積され、かつ活性領域であって、前記感知面が前記基板の反対側に位置する前記活性領域の表面である、活性領域と、電気接点とを含み、前記ステップ a) ~ c) が、前記電気接点の前記層により覆われないように選択的堆積動作により実行される、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素および/または湿気(水蒸気)から保護される必要がある少なくとも 1 つの「感知」面を呈する有機光電子素子のカプセル化に関する。より具体的には、本発明は、このような素子を含むカプセル化デバイス、および少なくとも前記感知面を覆う多層カプセル化構造、および更にそのような素子をカプセル化するプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

公知のように、多くの電気および光電子素子(特に有機材料を主成分とするがこれに限定されない)は、酸素および水蒸気からその感知素子を確実に保護するためにカプセル化する必要がある。これは、例えば有機発光ダイオード(「OLED」)および有機太陽電池(「OPV」)に当てはまる。この保護が正しく確実になされなければ、デバイスの劣化が生じ、その結果、故障につながる恐れがある。例えば、OLEDスクリーンの場合、水蒸気により生じる陽極および/または陰極と薄い有機層との間の界面の劣化により生じる非発光黒点が現れる。

【0003】

水および酸素の影響を受けやすいデバイスの最も簡単なカプセル化方法は、例えば、不活性雰囲気下で、前記デバイスの上面にガラスカバーを接着することと、このカバーをエポキシ接着剤で密封することを含む。この技術は、カバー内で完全な雰囲気を保証することが不可能であり、かつ密封部を通る横方向の浸透が生じるため、不十分である。このため、ゲッター材、すなわち湿気および/または気体を吸収する材料がこのカバー内に典型的に導入されている。ゲッターは、例えば、ゼオライト、金属、またはCaOもしくはBaO等の酸化物であってよい。例えば、文献米国特許第7193364号明細書は、接着的に取り付けられたカバーによりゲッターが保護対象素子を囲むビードを形成するカプセル化について記述している。

【0004】

しかし、カプセル化手段として剛体カバーを用いることは、多くの短所、すなわち、産業上の操業が困難であること、カプセル化後に実行可能な処理(例えば色付フィルタの堆積)の制約、機能的非互換性(例えば可撓性デバイスの)、または光学的非互換性(ゲッターを介した発光)を呈する。例えば、上面発光OLED(TE-OLED)スクリーンに関して、カプセル化は可能な限り透過的かつ嵩張らないことが求められるため、カバーによりカプセル化の利用は不適當である。更に、可撓性スクリーンに関して、このカプセル化自体も可撓性でなければならない。このため、薄層を含むカプセル化障壁の利用が好適である。ここで「薄層」とは、厚さが10 μm以下、より有利には5 μm以下、好適には1 μm以下の層を意味するものと理解されたい。更に、有利には、薄いカプセル化層の厚さは、ピクセルまたはサブピクセルの最小横寸法の15%、好適には10%以下でな

10

20

30

40

50

ればならない。

【0005】

「SHB障壁」(SHBは超高障壁(Super-High Barriers)を表す)の名称で知られる最良の薄層カプセル化は、すなわち無機層(典型的には酸化物)と有機層とが交互に重なり合う「ダイアド」からなる。無機層は化学蒸着(CVD)、物理蒸着法(PVD)、または原子層堆積(ALD)により得られるのに対し、有機層はCVD、PVD、インクジェット印刷またはスピンコーティングにより得られる。

【0006】

これらの構造において、酸化物は、酸素および湿気(水蒸気)を浸透させない障壁として機能する。有機材料は一方では2つの酸化物層の欠陥同士に相関がないようにする(すなわち、下層に存在する欠陥が上層を堆積する間に上層まで広がらないことを保証する)ために、他方では2つの連続的な酸化物層の欠陥間の拡散経路を延ばすために用いられる。第1の有機層は、同時に平坦化機能を有しているため、連続的な層の欠陥の密度に有益な影響を及ぼすと仮定される。例えば、文献国際公開第2000/036665号パンフレットおよび国際公開第2011128802号パンフレットを参照されたい。

10

【0007】

同様に、文献欧州特許第2136423号明細書は、ポリマー層およびSiO_xを主成分とする層が間に配置されたペルフルオロヘキサン(C₆F₆)を主成分とする2つの層を含む多層カプセル化構造を備えた有機光電子素子について記述している。

20

【0008】

一般に、ダイアドの数が増えるほど障壁の保護品質が向上する。しかし、存在するダイアドの数を増やすことには、製造時間が長くなること、接点を設けるのが困難であること、歩留まりの低下、およびOLEDの場合は色のフィルタリング等の短所がある。

【0009】

更に、真に欠陥(包括粒子、ピンホール、および時として微小クラック)がない無機障壁層を得ることは不可能である。従って、たとえ障壁の固有特性が優れていたとしても、欠陥の位置で、水および酸素の浸透速度は極めて顕著に加速される。有機層により、デバイスの故障を遅らせることができる(拡散経路の延長および第1の障壁の欠陥と、第2の障壁に生じ得る欠陥とを無相関にする)。しかし、OLEDの局所欠陥の出現が加速され、場合により、障壁層導管の各々の欠陥が結果として最終的に完全な故障につながることも考えられる。

30

【0010】

文献米国特許第6,198,220号明細書は、金属層により保護された誘電障壁層を含むカプセル化構造について記述している。この誘電障壁層は、「ピンホール」型の欠陥があれば水蒸気および/または酸素と反応して自動的に再ブロックする意味で「自己修復的」である。この解決策は、たとえ部分的に透過的とするのに十分に薄くても、金属層を使用するために上面を介して照射する必要があるTE-OLEDおよび有機太陽電池にはそれほど適していない。

【0011】

従来技術で公知の別の薄層カプセル化方法は、上側障壁の欠陥を通して拡散した水を捕捉するために2つの障壁層に挟まれた薄層の形態でゲッターを用いることを含む。例えば、Byoung Duk Leeらによる論文「Effect of transparent film desiccant on the lifetime of top-emitting active matrix organic light emitting diodes」, Applied Physics Letters, 90, 103518 (2007)を参照されたい。

40

【0012】

従来技術によれば、ゲッターとして、例えばCa、SrまたはBa等の金属、またはこれらの金属の酸化物もしくは硫化物であるCaO、CaS、SrO、SrS、BaOもしくはBaSが用いられる。これらの解決策の全てに以下のような短所がある。

50

- 金属は、障壁の光学特性に影響を及ぼす主な短所があり、例えば上部発光OLEDマイクロディスプレイの関連で受容できない。

- 酸化物および硫化物は、水とは反応するが酸素とは反応せず、従ってデバイスを完全には保護できない点が短所である。更に、硫化物は、水と反応すると、悪臭を放つ極めて有毒なガスである硫化水素を生成する。

【0013】

文献米国特許出願公開第2007/0273280号明細書は、化学反応を介して水を吸収することができる活性金属酸化物または酸窒化物（すなわち酸素欠乏を含む）からできている有機緩衝層および「活性」障壁層により各々交互に形成されたダイアドを含む、カプセル化構造について記述している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第7193364号明細書

【特許文献2】国際公開第2000/036665号パンフレット

【特許文献3】国際公開第2011128802号パンフレット

【特許文献4】欧州特許第2136423号明細書

【特許文献5】米国特許第6,198,220号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2007/0273280号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、従来技術における上述の短所の克服を目標とする。より具体的には、故障率が低く（有利には、従来技術のSHB障壁の故障率よりも低い）、透過的（浸透率が90%以上である）、かつ酸素だけでなく水蒸気に対しても効果的に保護する薄型カプセル化障壁（厚さが数マイクロメートルのオーダー、好適には1 μ m以下である）の提供を目標とする。有利には、そのようなカプセル化障壁は、可撓性デバイスの作製およびカプセル化部の上方向への機能層（例えば光学フィルタ）の追加に適合し、光の通過を顕著に阻害せず、および/または工業環境において高い生産性で製造が容易なはずである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明によれば、上述の目的は、酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機障壁層の間に挿入された少なくとも1つの「活性」層を含む、多層カプセル化構造を用いることにより実現される。障壁層は、原子層堆積（ALD）により、化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物（ SiO_2 ）、またはシリコン酸窒化物（ SiN_xO_y ）からできている。この技術により、「ピンホール」型のごく僅かな欠陥のみを有する高密度の化学量論的層を得ることが可能になる。活性層は、酸素欠乏を呈する少なくとも1つの非化学量論的酸化物、例えば SiO_x （ここで、 x は2未満であり、典型的には x は1に近い（例えば、 $0.8 < x < 1.2$ である））からなる（または、いずれにしてもそれを含んでいる）。これらの酸化物は、典型的には点欠陥またはピンホールの存在により、上側障壁層を越えた酸素または水蒸気を捕捉し、これらと反応して化学量論的酸化物を形成するものであり、上側障壁層の故障を少なくとも部分的に補償可能にする障壁品質を有している。更に、酸素欠乏を呈する水蒸気（ H_2O ）との非化学量論的酸化物の反応は、局所的に過剰な圧力を生じる気体水素分子 H_2 を生成する。この過剰な圧力は、活性層を覆う障壁層の1つまたは複数の欠陥を通して、この障壁層に浸透する可能性があった水蒸気および酸素を伴って水素分子を拡散させる効果を有し得ると仮定される。

【0017】

従って、本発明の主題は、

- 酸素および/または水蒸気から保護される必要がある少なくとも1つの「感知」面を呈する有機光電子素子と、

10

20

30

40

50

- 酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機材料からできている第1の障壁層および第2の障壁層の間に挿入されている、有機材料からできている少なくとも1つの層を含む、少なくとも前記感知面を覆う多層カプセル化構造とを含む、カプセル化デバイスにおいて、

- 前記障壁層が、化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物、およびシリコン酸窒化物から選択される材料からできている、かつ原子層堆積により生成されていることと、

- 前記多層カプセル化構造はまた、同じく前記第1の障壁層および前記第2の障壁層の間に挿入されている、酸素欠乏を呈する非化学量論的酸化物を含む少なくとも1つの「活性」層を含むこととを特徴とする、カプセル化デバイスである。

10

【0018】

このようなデバイスの異なる実施形態によれば、

- 前記活性層は前記有機層の上に堆積されていてよい。

- 前記多層カプセル化構造は、前記第1の障壁層の上方に生成された複数の活性層 - 障壁層ペアを含み、この構造は前記第2の障壁層で終端してよい。

- 前記多層カプセル化構造は可視光を実質的に透過させることができる。

- 前記活性層は、40% ~ 60%の酸素欠乏を呈する非化学量論的酸化物を含んでいてよい。

- 前記活性層は、 SiO_x (ここで、 $0 < x < 2$ 、有利には $0.8 < x < 1.2$ である)、および MoO_x (ここで、 $0 < x < 3$ である)から選択される、酸素欠乏を呈する少なくとも1つの非化学量論的酸化物を含んでいてよい。

20

- 前記素子は、有機発光ダイオードおよび有機太陽電池から選択され、基板上に堆積され、かつ活性領域を含んでいてよく、前記感知面は前記基板の反対側に位置する前記活性領域の表面である。

【0019】

本発明の別の主題は、酸素および/または水蒸気から保護される必要がある少なくとも1つの「感知」面を呈する有機光電子素子をカプセル化するプロセスにおいて、

a) 原子層堆積により、前記感知面の上または上方に、化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物、およびシリコン酸窒化物から選択される、酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機材料からできている第1の障壁層を生成するステップと、

30

b) 前記第1の障壁層の上または上方に、有機材料からできている少なくとも1つの層および酸素欠乏を呈する非化学量論的酸化物を含む「活性」層を含む積層を堆積させるステップと、

c) 原子層堆積により、前記積層の上または上方に、同じく化学量論的金属酸化物、化学量論的シリコン酸化物、およびシリコン酸窒化物から選択される、酸素および水蒸気を浸透させない非金属無機材料からできている第2の障壁層を生成するステップとを含むことを特徴とする、プロセスである。

【0020】

このようなプロセスの異なる実施形態によれば、

- 前記ステップa)およびc)の各々は、化学蒸着、物理蒸着、原子層堆積、および陰極スパッタリングから選択される技術により、酸素および水蒸気を浸透させない少なくとも1つの非金属無機材料を堆積させる少なくとも1つの動作を含んでいてよい。

40

- 前記ステップb)は、プラズマ支援化学蒸着、物理蒸着、および陰極スパッタリングから選択される技術により、少なくとも1つの非化学量論的酸化物を堆積させる動作を含んでいてよい。

- 前記素子は、有機発光ダイオードおよび有機太陽電池から選択され、基板上に堆積され、かつ活性領域であって、前記感知面が前記基板の反対側に位置する前記活性領域の表面である、活性領域と、電気接点とを含んでいてよく、前記ステップa) ~ c)は、前記電気接点の前記層により覆われないように選択的堆積動作により実行される。

【0021】

50

本発明の他の特徴、詳細事項、および利点は、例示的に示す添付図面を参照しながら以下の説明を精査することにより明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の第1の実施形態によるカプセル化デバイスの断面図である。

【図2】本発明および従来技術によるカプセル化OLEDスクリーンの、時間の関数としての故障率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

図1に、基板S上に薄い層の積層、すなわちC、B1、O、A、B2およびFの形式で設けられた本発明の一実施形態によるデバイスを示す。 10

【0024】

基板Sは、カプセル化対象の有機光電子素子Cに適している必要があり、例えば、可撓性デバイスの場合、シリコン、ガラス、またはプラスチックからできている基板であってよい。基板は、素子に応じて制御電子部品等の機能を含んでいてよい。

【0025】

素子Cは、基板S上に堆積されており、空気および水から保護されるためにカプセル化される必要がある。この素子は特に、OLED、マイクロ電池、または有機太陽電池(OPV)であってよい。次いで、陽極と陰極とを形成する2つの無機導電層の間に閉じ込められた薄い有機層の積層により形成されたOLEDの場合を考える。 20

【0026】

素子Cの上面(基板の反対側)の上方に、以下の順で多層カプセル化構造が設けられている。

- 酸素および水蒸気を浸透させない第1の障壁層B1。この層は、無機非金属であって、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO または SnO_2 等の化学量論的金属酸化物、 SiO_2 等の化学量論的シリコン酸化物、またはシリコン酸窒化物(SiN_xO_y)からなって(またはより一般的には含んで)いてよい。光学的用途において、この障壁材料は透過的であることが有利なはずである。上で示したように、層B1はALD(原子層堆積)により堆積される。その厚さは、カプセル化対象の素子に関する制約に依存する。例えば、10~50nmのアルミナ(Al_2O_3)を用いてもよい。 30

- 次いで、例えば感光性または非感光性樹脂、ポリマー、またはバリレン等の材料からできている有機平坦化層Oが第1の障壁層B1の上方に堆積される。この堆積は、スピンコーティング、PVD、CVD、インクジェット印刷等により実行することができる。この有機層Oの厚さは、素子に関する制約により制限され、例えば、OLEDマイクロスクリーンの場合は50~500nmであってよい。有機平坦化層は一般に、極めて適格的な技術であるALDにより生成された第1の障壁層が合致する保護対象素子の起伏を補償するために必要である。平坦化により、後に堆積される層の厚さのより良好な均一性を保証することが可能になる。好適には、有機層Oは、保護対象素子を劣化させないように第1の障壁層B1の上方に堆積される。

- SiO_x (ここで、 $0 < x < 2$ である)、 MoO_x または酸素欠乏を含む他の任意の酸化物等の少なくとも1つの非化学量論的酸化物が堆積された層からなる(またはより一般的には含む)「活性」層A。この堆積層は、真空下または制御された雰囲気下、例えば窒素下(活性酸化物を水蒸気から保護することが特に重要である)での任意の堆積方法により生成されていてよい。利用できる堆積方法としては、PA-CVD(プラズマ支援化学蒸着)、PVD(化学蒸着)、または陰極スパッタリングを挙げることができる。堆積層の厚さは、デバイスに関する制約(光吸収、嵩高、曲げ強度、その他の制約等)に依存しており、例えばOLEDマイクロスクリーンの場合、25nm~100nmの範囲であってよい。酸化物の化学量(「x」、すなわち酸素含有量の値)は、制御雰囲気を用いて、例えば制御された雰囲気内の酸素分圧をマスフローコントローラ(MFC)を用いて設定することにより制御することができる。 40 50

- 上述の層 B 1 と相似な第 2 の障壁層 B 2。活性層 A および付随的に有機層 O が存在することで、障壁層 B 1 および B 2 の位置欠陥に相関がないことが保証される。

【0027】

有機光電子デバイスが前記カプセル化構造を通して発光または受光する必要がある場合、異なる層を形成する材料は、実質的に透過的なものを選択しなければならない。この要件は、活性層の非化学量論的酸化物の酸素含有量に関する制約を示す。その理由は、多くの場合（特に SiO_x の場合）、酸化物のように酸素が少ないほどより多く吸収するためであり、逆に、化学量論的構成に近いほど透過性が増すが、 O_2 および H_2O と反応する能力は低下する。従って、厚さも考慮に入れながら非化学量論的酸化物の透過度と反応性との間の折り合いを見出すことが必要である。典型的には、全厚（複数の活性層を有する可能性を考慮に入れて - 下記参照）が $20 \sim 100 \text{ nm}$ 、酸素欠乏が $20\% \sim 25\%$ 、好適には少なくとも 40% 、および 60% の酸化物を用いてもよい。酸化物 M_yO_x の酸素欠乏 D は $(s - x) / s \cdot 100\%$ で与えられる（「s」は化学量論的組成の指数「x」の値である。例えば、 $SiO_{0.8}$ （ここで、 $x = 0.8$ および $s = 2$ である）の場合、 $D = (2 - 0.8) / 2 \cdot 100 = 60\%$ である。 $SiO_{1.5}$ の場合、 $D = (2 - 1.5) / 2 \cdot 100 = 25\%$ である。透過度と反応性の良好な折り合いは、例えば SiO_x で得られる（ここで、 $x = 1.5$ 、または好適には $0.8 < x < 1.2$ である）。

10

【0028】

図 1 の多層カプセル化構造が、第 1 の障壁層 B 1（内側障壁層）と第 2 の障壁層 B 2（外側障壁層）との間の空間に活性層 A を導入することにより、従来技術で公知の SHB カプセル化とは本質的に異なる点に注意されたい。

20

【0029】

図 1 の場合、有機層 O は第 1 の障壁層と活性層 A との間に堆積されており、第 2 の障壁層 B 2 は後者の上に堆積されている。しかし、他の可能性も考えられる。例えば、活性層 A は第 1 の障壁層 B 1 の上に堆積されて、有機層 O が前記活性層と第 2 の障壁層との間に挿入されていてもよい。あるいは、カプセル化構造はまた、一方で無機層 B 1 および A の間、他方で A および B 2 の間に各々挿入された 2 つの有機層を含んでいてよい。これらの 2 つの代替的な形式は、不活性雰囲気下で処理を実行する必要があるため、実装がより困難である。単位 A - B 2 の複数の反復を含む複合積層を生成することも可能であり（この可能性を図 1 に記号「xn」で表す）、実際、O - A - B 2（この可能性を図 1 に記号「xm」で表す）および / または A - O - B 2 さえ可能である。重要なのは、多層構造が、酸素欠乏を有する非化学量論的酸化物からできている少なくとも 1 つの活性層および有機平坦化層を含む積層を含んでいることである。前記積層が、ALD により設けられた 2 つの無機非金属障壁層の間に制約されていることである。

30

【0030】

多層「機能」層または構造 F は、デバイスに有用な任意の機能を実行するように上側障壁層の上方に堆積されていてよい。構造 F は、例えば、引っ掻き傷および / または着色フィルタおよび / または反射防止処理等から保護する層を含んでいてよい。これは任意選択的である。

【0031】

図 1 において、多層カプセル化構造は素子 C を完全に覆っているように見える。しかし、実際に、素子のいくつかの無感知部分は露出してよく、特に、電気接点が前記素子を支持している。この支持は、例えばステンシルまたはマークを用いて、または堆積後のエッチングにより、異なる層を選択的に堆積させることにより得られる。

40

【0032】

カプセル化の性能は典型的に、 $g / m^2 / h$ 単位で測定される水蒸気透過率 (WVTR) により定義される。この指標は典型的に、障壁構造の故障を加速できるようにする雰囲気有する湿ったオープン内で測定される。更に、第 1 の欠陥の出現に要する時間を測定する「遅延時間」と呼ばれる指標が定義される。これら 2 つの指標は典型的に、障壁層の下側に堆積するカルシウムブロックの酸化を測定する「カルシウム試験」法により決定さ

50

れる。この測定は一般に、電気抵抗または光透過を介して行われる。

【0033】

しかし、工業面でより代表的な別の指標は、最初は欠陥がないデバイスの、湿ったオープン内で所定時間経過後の故障率である。この指標は、上述の2つの指標（WVTRおよび遅延時間）の間接的な測定値である。これは、OLED層と共に基板も含む完全な構造にわたり決定可能であるという利点がある。

【0034】

本発明によるカプセル化構造は、以下の特徴を示すOLEDスクリーンの故障率を測定することにより試験された。

- 金属化層を含むシリコン基板、およびピクセルサイズが $5\mu\text{m}$ のオーダーであるピクセル化陽極。

- カプセル化対象の感知素子は、積層を含むOLED、すなわち有機層/金属陰極のピクセル化された金属陽極/OLED積層、 SiO_x から構成されるキャッピング層（光の抽出促進を目的とする）である。

- カプセル化は、機能化層Fを除いて図1に示す種類である。より具体的には、

- 第1の障壁層B1は、 $20\sim 30\text{nm}$ の Al_2O_3 からなり、ALDにより堆積される。

- 有機平坦化層Oは、スピンコーティングにより堆積された 300nm の感光性樹脂を含んでいる。樹脂の感光性は、この樹脂を露光させて、電気接点および切断領域を露出させるように現像するために後に利用される。

【0035】

非化学量論的酸化物Aの活性層は、真空PVDにより堆積された SiO_x からできており、 x は約1である（「 x 」の正確な値は分からないが、 $0.8\sim 1.2$ である）。この活性層は決して雰囲気と接触することがない。比較の目的で、この層の2つの異なる厚さ、 25nm および 100nm を考察する。

【0036】

第2の障壁層B2は、 $20\sim 30\text{nm}$ の Al_2O_3 を含み、ALDにより堆積される。

【0037】

参考までに、非化学量論的酸化物Aの層が堆積されなかったスクリーンも考察する。これは、従って、従来の「SHB」方式のカプセル化である。

【0038】

各々が288個の潜在的に有用なスクリーンを含んでいるシートに対して試験が行われた。これらのシートは最初に、各スクリーンの写真を撮ることにより自動的に試験された。これらの写真は、各シートのサンプルを決定するためにソフトウェアを用いてソートされており、すなわち、いずれのスクリーンも最初は欠陥がない。

【0039】

これらのシートは次いで、168時間にわたり湿気を含むオープン（60度の湿度90%）の制御された雰囲気内に置かれ、すなわち全てのシートが同一オープン内で雰囲気内に置かれた。

【0040】

オープン内での各168時間目で、シートは、各スクリーンの写真を撮り、次いで欠陥を検出するためにこれらの写真をソートすることにより再び試験された。これは特に、カプセル化を通る水の浸透により生じる欠陥に特徴的な黒点型（非発光領域）の欠陥の位置を特定することを目的とする。

【0041】

ソーティングの結果を比較して、老化に伴い欠陥が現れたスクリーン、すなわちカプセル化の故障を示すスクリーンの個数を定量化した。

【0042】

これらの結果を図2に示す。酸素欠乏を有する非化学量論的酸化物の極めて薄い層（ 25nm ）の追加により、SHB積層による保護性能が極めて顕著に向上し、故障率が約5

10

20

30

40

50

分の1に低下することが分かる。この層の厚さを100nmまで増やすことで、更なる向上が得られ、特に長時間(500時間超)にわたりオープンに入れる場合に顕著である。

【 図 1 】

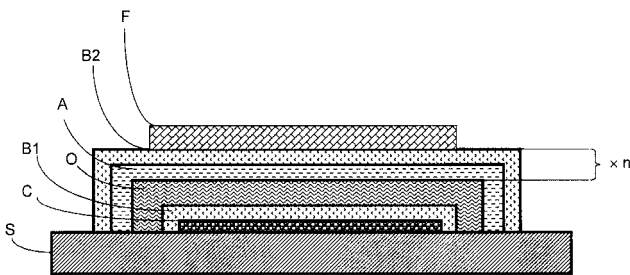


Fig. 1

【 図 2 】

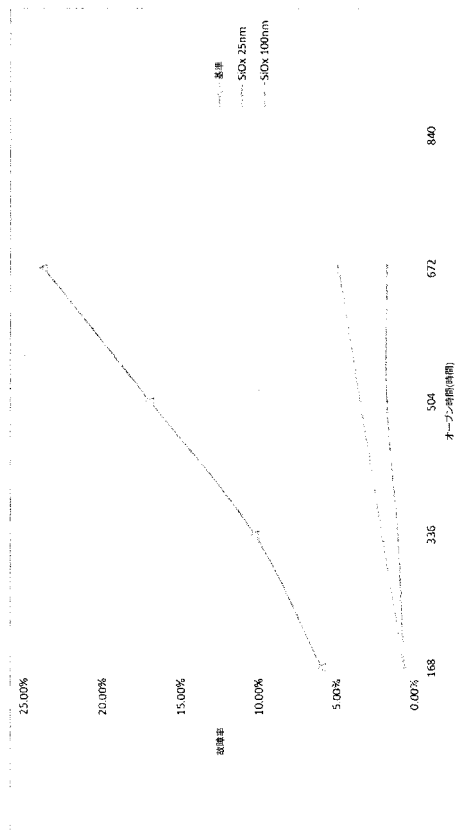


Fig. 2

【手続補正書】

【提出日】平成29年3月7日(2017.3.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

素子Cの上面(基板の反対側)の上方に、以下の順で多層カプセル化構造が設けられている。

- 酸素および水蒸気を浸透させない第1の障壁層B1。この層は、無機非金属であって、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO または SnO_2 等の化学量論的金属酸化物、 SiO_2 等の化学量論的シリコン酸化物、またはシリコン窒化物(SiN_xO_y)からなって(またはより一般的には含んで)いてよい。光学的用途において、この障壁材料は透過的であることが有利なはずである。上で示したように、層B1はALD(原子層堆積)により堆積される。その厚さは、カプセル化対象の素子に関する制約に依存する。例えば、10~50nmのアルミナ(Al_2O_3)を用いてもよい。

- 次に、例えば感光性または非感光性樹脂、ポリマー、またはパリレン等の材料からできている有機平坦化層Oが第1の障壁層B1の上方に堆積される。この堆積は、スピンコーティング、PVD、CVD、インクジェット印刷等により実行することができる。この有機層Oの厚さは、素子に関する制約により制限され、例えば、OLEDマイクロスクリーンの場合50~500nmであってよい。有機平坦化層は一般に、極めて適格的な技術であるALDにより生成された第1の障壁層が合致する保護対象素子の起伏を補償するために必要である。平坦化により、後に堆積される層の厚さのより良好な均一性を保証することが可能になる。好適には、有機層Oは、保護対象素子を劣化させないように第1の障壁層B1の上方に堆積される。

- SiO_x (ここで、 $0 < x < 2$ である)、 MoO_x または酸素欠乏を含む他の任意の酸化物等の少なくとも1つの非化学量論的酸化物が堆積された層からなる(またはより一般的には含む)「活性」層A。この堆積層は、真空下または制御された雰囲気下、例えば窒素下(活性酸化物を水蒸気から保護することが特に重要である)での任意の堆積方法により生成されていてよい。利用できる堆積方法としては、PA-CVD(プラズマ支援化学蒸着)、PVD(物理蒸着)、または陰極スパッタリングを挙げることができる。堆積層の厚さは、デバイスに関する制約(光吸収、嵩高、曲げ強度、その他の制約等)に依存しており、例えばOLEDマイクロスクリーンの場合、25nm~100nmの範囲であってよい。酸化物の化学量(「x」、すなわち酸素含有量の値)は、制御雰囲気を用いて、例えば制御された雰囲気内の酸素分圧をマスフローコントローラ(MFC)を用いて設定することにより制御することができる。

- 上述の層B1と相似な第2の障壁層B2。活性層Aおよび付随的に有機層Oが存在することで、障壁層B1およびB2の位置欠陥に相関がないことが保証される。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 1 】

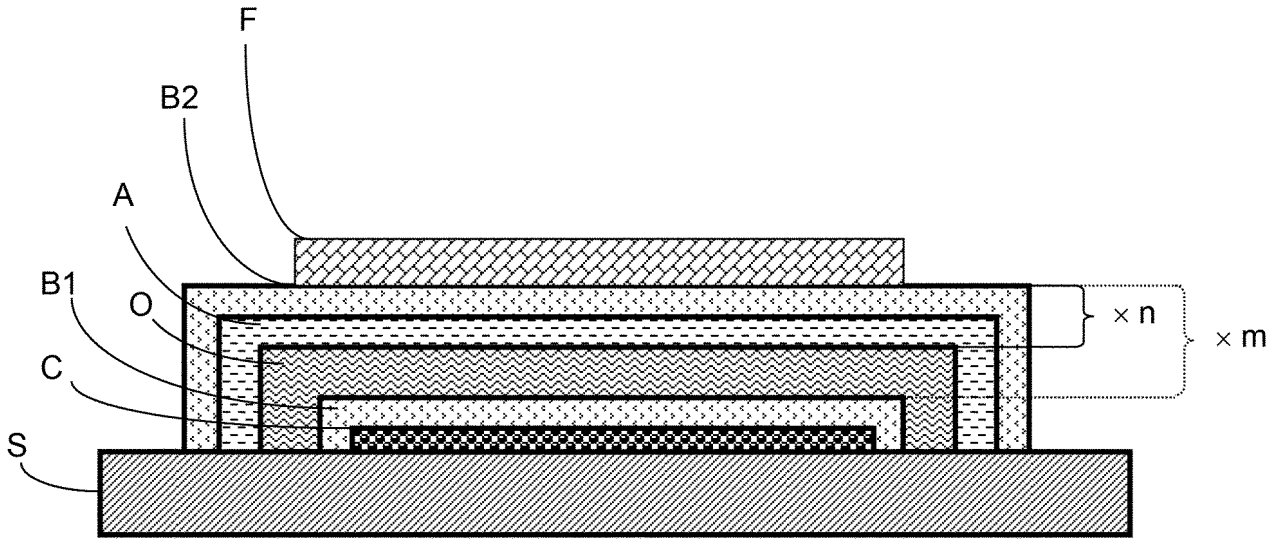


Fig. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/065616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/52 ADD.		
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) H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 958 795 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 14 October 2011 (2011-10-14) page 11, line 18 - page 13, line 2; figure 6	1-11
Y	US 2007/273280 A1 (KIM SANG-YEOL [KR] ET AL) 29 November 2007 (2007-11-29) paragraphs [0042] - [0044], [0046], [0047]; figures 2,3	1-11
A	FR 2 973 941 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 October 2012 (2012-10-12) the whole document	1-11
A	EP 2 055 734 A2 (FUJIFILM CORP [JP]) 6 May 2009 (2009-05-06) paragraph [0026]	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 12 October 2015		Date of mailing of the international search report 19/10/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fratiloiu, Silvia

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065616

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2958795	A1	14-10-2011	EP 2559080 A1	20-02-2013
			FR 2958795 A1	14-10-2011
			JP 2013524473 A	17-06-2013
			KR 20130041806 A	25-04-2013
			US 2013049580 A1	28-02-2013
			WO 2011128802 A1	20-10-2011

US 2007273280	A1	29-11-2007	CN 101079473 A	28-11-2007
			JP 2007317646 A	06-12-2007
			KR 20070113672 A	29-11-2007
			US 2007273280 A1	29-11-2007

FR 2973941	A1	12-10-2012	EP 2697829 A1	19-02-2014
			FR 2973941 A1	12-10-2012
			JP 2014511019 A	01-05-2014
			KR 20140029439 A	10-03-2014
			US 2014124767 A1	08-05-2014
			WO 2012140539 A1	18-10-2012

EP 2055734	A2	06-05-2009	AT 538170 T	15-01-2012
			EP 2055734 A2	06-05-2009
			JP 4995137 B2	08-08-2012
			JP 2009018569 A	29-01-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/065616

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L51/52 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 958 795 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 14 octobre 2011 (2011-10-14) page 11, ligne 18 - page 13, ligne 2; figure 6 -----	1-11
Y	US 2007/273280 A1 (KIM SANG-YEOL [KR] ET AL) 29 novembre 2007 (2007-11-29) alinéas [0042] - [0044], [0046], [0047]; figures 2,3 -----	1-11
A	FR 2 973 941 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 octobre 2012 (2012-10-12) le document en entier -----	1-11
A	EP 2 055 734 A2 (FUJIFILM CORP [JP]) 6 mai 2009 (2009-05-06) alinéa [0026] -----	1-11
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 octobre 2015		19/10/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Fratiloiu, Silvia

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/065616

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2958795	A1	14-10-2011	EP 2559080 A1	20-02-2013
			FR 2958795 A1	14-10-2011
			JP 2013524473 A	17-06-2013
			KR 20130041806 A	25-04-2013
			US 2013049580 A1	28-02-2013
			WO 2011128802 A1	20-10-2011

US 2007273280	A1	29-11-2007	CN 101079473 A	28-11-2007
			JP 2007317646 A	06-12-2007
			KR 20070113672 A	29-11-2007
			US 2007273280 A1	29-11-2007

FR 2973941	A1	12-10-2012	EP 2697829 A1	19-02-2014
			FR 2973941 A1	12-10-2012
			JP 2014511019 A	01-05-2014
			KR 20140029439 A	10-03-2014
			US 2014124767 A1	08-05-2014
			WO 2012140539 A1	18-10-2012

EP 2055734	A2	06-05-2009	AT 538170 T	15-01-2012
			EP 2055734 A2	06-05-2009
			JP 4995137 B2	08-08-2012
			JP 2009018569 A	29-01-2009

フロントページの続き

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/42	(2006.01)		C 2 3 C	16/42		
H 0 1 L 27/32	(2006.01)		H 0 1 L	27/32		

(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ボネ, ロバン

フランス国、 3 8 0 0 0 ・ グルノーブル、 リュ・ダルメニ・ 3 4

(72) 発明者 ジレ, ジャン - マルク

フランス国、 3 8 6 0 0 ・ フォンテーヌ、 リュ・デュ・グレザボダン・ 1 0

(72) 発明者 メンドロン, トニー

フランス国、 3 8 0 0 0 ・ グルノーブル、 クール・ジャン - ジョレス・ 6 5

(72) 発明者 シモン, ジャン - イブ

フランス国、 3 8 6 0 0 ・ フォンテーヌ、 ケ・デュ・ドラック・ 5

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 CC27 EE48 EE49 EE50 FF06 FF14 GG02
GG03 GG04 GG05 GG06 GG08 GG28
4K030 BA42 BA44 BA48 BB12 HA01 LA11
5F151 AA11 BA18 CB11 CB13 CB14 CB15 DA20 GA02 GA03

【要約の続き】

する素子をカプセル化するプロセス。