

(19)日本国特許庁（J P）

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002－184578

(P2002－184578A)

(43)公開日 平成14年6月28日(2002.6.28)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E 3 K 0 0 7 B
33/02		33/02	
33/04		33/04	
33/10		33/10	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11数) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000－384041(P2000－384041)

(22)出願日 平成12年12月18日(2000.12.18)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 内海 誠

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

(72)発明者 川口 剛司

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

(74)代理人 100077481

弁理士 谷 義一 (外2名)

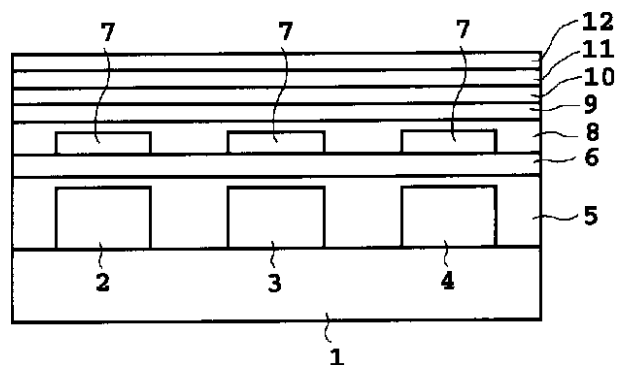
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 色変換フィルタ基板、該色変換フィルタ基板を具備する色変換カラーディスプレイ、およびそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 生産性に優れ、長期にわたって安定した発光特性を維持する色変換フィルタ基板およびカラー有機ELディスプレイの提供。

【解決手段】 透明な支持基板と、該支持基板上に配置され蛍光色素を含有する樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層と、該色変換フィルタ層を被覆し、透明であり、かつ平坦に形成される高分子膜層と、該高分子膜層上に形成される透明な無機膜層とを少なくとも備える色変換フィルタ基板であって、該無機膜層は、珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有し、該無機膜層は、1未満の水素対珪素の原子数比を有することを特徴とする色変換フィルタ基板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な支持基板と、

該支持基板上に配置され蛍光色素を含有する樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層と、

該色変換フィルタ層を被覆し、透明であり、かつ平坦に形成される高分子膜層と、

該高分子膜層上に形成される透明な無機膜層とを少なくとも備える色変換フィルタ基板であって、

該無機膜層は、珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有し、

該無機膜層は、1未満の水素対珪素の原子数比を有することを特徴とする色変換フィルタ基板。

【請求項2】 請求項1に記載の色変換フィルタ基板上に、少なくとも、1または複数の電氣的に独立した領域に形成される透明電極層と、発光材料を含有する発光層と、第2電極層とを順次積層してなることを特徴とする色変換方式カラーディスプレイ。

【請求項3】 透明な支持基板を準備する工程と、蛍光色素を含有する樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層を該支持基板上に配置する工程と、

透明であり、かつ平坦に形成される高分子膜層を該色変換フィルタ層を被覆する工程と、

珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有し、1未満の水素対珪素の原子数比を有する透明な無機膜層を該高分子膜層上に形成する工程と、を少なくとも備える色変換フィルタ基板の製造方法であって、

該無機膜層を形成する工程は、200℃未満の温度におけるプラズマCVD法により実施され、およびシランとテトラエトキシシランとからなる群から選択されるガスと、窒素、アンモニア、酸素、窒素酸化物、および二酸化炭素からなる群から選択されるガスとを少なくとも含む原料ガスを用いることを特徴とする色変換フィルタ基板の製造方法。

【請求項4】 該無機膜層を形成する工程は、該支持基板の電位をアース電位より低くして実施されることを特徴とする請求項3に記載の色変換フィルタ基板の製造方法。

【請求項5】 透明な支持基板を準備する工程と、蛍光色素を含有する樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層を該支持基板上に配置する工程と、

透明であり、かつ平坦に形成される高分子膜層を該色変換フィルタ層を被覆する工程と、

珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有し、1未満の水素対珪素の原子数比を有する透明な無機膜層を該高分子膜層上に形成する工程と、

透明電極層を、該無機膜層上の1または複数の電氣的に独立した領域に形成する工程と発光材料を少なくとも含

有する発光層を積層する工程と第2電極層を積層する工程とを少なくとも備えた色変換カラーディスプレイの製造方法であって、

該無機膜層を形成する工程は、200℃未満の温度におけるプラズマCVD法により実施され、およびシランとテトラエトキシシランとからなる群から選択されるガスと、窒素、アンモニア、酸素、窒素酸化物、および二酸化炭素からなる群から選択されるガスとを少なくとも含む原料ガスを用いることを特徴とする色変換カラーディスプレイの製造方法。

【請求項6】 該無機膜層を形成する工程は、該支持基板の電位をアース電位より低くして実施されることを特徴とする請求項5に記載の色変換カラーディスプレイの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高精細で、耐環境性および生産性に優れた多色表示を可能とする色変換フィルタ基板および該色変換カラーフィルタ基板を具備する有機多色発光表示素子（ディスプレイ）に関する。詳細には、イメージセンサ、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、テレビ、ファクシミリ、オーディオ、ビデオ、カーナビゲーション、電機卓上計算機、電話機、携帯端末機および産業用の計測器等の表示用の色変換フィルタ基板および該色変換フィルタ基板を具備する有機多色発光表示素子（ディスプレイ）に関する。特に、本発明は、色変換方式を用いた多色発光ディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報の多様化が進んでいる。その中で、固体撮像素子をはじめ、情報分野における表示デバイスには、「美・軽・薄・優」が求められ、さらに低消費電力・高速応答へ向けて活発な開発が進められている。特に、高精細なフルカラー表示デバイスの考案が広くなされている。

【0003】液晶表示素子等に比較して、高コントラスト、定電圧駆動、広視野角、および高速応答性等の特徴を有する素子として、1980年代後半に、有機分子の薄膜積層構造を有した有機エレクトロルミネセンス（以下、有機ELと称する）素子が提唱されている。Tangらによる印加電圧10Vで、1000cd/m²以上の高輝度で発光する積層型EL素子の報告（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）以来、実用化に向けての研究が活発に行われている。また、有機高分子材料を用いた同様の素子も活発に開発が進められている。

【0004】有機EL素子は、定電圧で高い電流密度が実現できるため、無機EL素子やLEDに比較して高い発光輝度および発光効率が期待できる。有機EL素子は、（1）高輝度および高コントラスト、（2）低電圧駆動および高い発光効率、（3）高解像度、（4）広視

野角性、(5) 速い応答速度、(6) 微細化およびカラー化、および(7) 軽さおよび薄さ等の、表示素子として優れた特徴を有している。以上の点から、「美・軽・薄・優」なフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。

【0005】すでに、パイオニア社によって、車搭載用の緑色モノクロ有機ELディスプレイ等が1997年11月より製品化されており、今後は多様化する社会のニーズに応えるべく、長期安定性、高速応答性、多色表示、および高精細のフルカラー表示が可能な有機ELディスプレイの実用化が急がれている。

【0006】有機ELディスプレイのマルチカラー化またはフルカラー化の方法として、3つの方法が検討されている。第1の方法は、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色の発光体をマトリクス上に分離配置し、それぞれ発光させる方法である。特開昭57-157487号公報、特開昭58-147989号公報、および特開平3-214593号公報などを参照されたい。この方法は、RGBの3種の発光材料をマトリクス状に高精細に配置しなくてはならないため、技術的に困難であり、かつ安価で製造することはさらに困難である。加えて、3種の発光材料の寿命がそれぞれ異なるために、時間とともに色度がずれてしまうなどの欠点を有する。

【0007】第2の方法として、白色で発光するバックライトにカラーフィルターを用いRGBの3原色を透過させる方法が提案されている。特開平1-315988号公報、特開平2-273496号公報、特開平3-194885号公報等を参照されたい。この方法において、十分な輝度のRGB光を得るために必要なバックライトに用いる、長寿命かつ高輝度の白色発光の有機EL発光素子を得ることは技術的に高度に困難な課題であり、未だ得られていない。

【0008】近年では、第3の方法として、発光体の発光を平面的に分離配置した蛍光体に吸収させ、それぞれの蛍光体から多色の蛍光を発光させる方法が開示されている(特開平3-152897号公報等)。ここで、蛍光体を用いて、ある発光体から多色の蛍光を発光させる方法については、CRT、プラズマディスプレイ等にも応用されている。

【0009】また、近年においては、有機EL発光素子の発行域の光を吸収し、可視光域の蛍光を発光する蛍光材料をフィルタとして用いる色変換方式が開示されている(特開平3-152897号公報、特開平5-258860号公報等)。この方法においては、有機EL発光素子の発光色が白色に限定されないため、より輝度が高い有機EL発光素子を光源に適用することができる。特開平3-152897号公報、特開平8-286033号公報、特開平9-208944号公報等において、青色光を緑色光および赤色光に波長変換する、青色発光の有機EL発光素子を用いた色変換方式が開示されてい

る。ここで、蛍光色素を含む蛍光変換膜(色変換フィルタ)を高精細にパターンニングすれば、発光体の近紫外光ないし可視光のような弱いエネルギー線を用いても、フルカラーの発光型ディスプレイの構築が可能となる。

【0010】蛍光変換膜のパターンニングの方法としては、(1) 無機蛍光体の場合と同様に、蛍光色素を液状のレジスト(光反応性ポリマー)中に分散させ、これをスピコート法などで成膜した後、フォトリソグラフィ法でパターンニングする方法(特開平5-198921号公報および特開平5-258860号公報)、あるいは(2) 塩基性のバインダーに蛍光色素または蛍光顔料を分散させ、これを酸性水溶液でエッチングする方法(特開平9-208944号公報)などを挙げることができる。

【0011】カラーディスプレイとして実用化する上で重要であることは、精細なカラー表示機能を有することとともに、長期安定性を有することである(たとえば、機能材料、第18巻、第2号、96頁を参照されたい)。しかし、有機EL発光素子は、一定期間の駆動すると、電流-輝度特性等の発光特性が著しく低下するという欠点を有する。

【0012】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。このダークスポットは、素子中の酸素あるいは水分による素子の積層構成材料の酸化あるいは凝集に起因するものと考えられている。ダークスポットの成長は、通電中(駆動中)はもちろん、保存中にも進行し、極端な場合には発光面全体に広がる。その成長は、特に、(1) 素子の周囲に存在する酸素あるい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あるいは水分に影響され、および(3) 素子策せ維持の部品に吸着している水分もしくは製造時等における水分の浸入にも影響されると考えられている。

【0013】色変換方式のカラー有機ELディスプレイでは、図2に示したように透明電極7の下側に、色変換フィルタ層2、3、4が配設されている。前述のとおり色変換フィルタは、樹脂中に色変換用の色素を混合したものであり、混合する色素の熱安定性の問題から、200℃を超える温度での乾燥が行えない。このことから、塗液中に含有されている水分、あるいはパターン形成工程中に混入した水分が保持された状態で、色変換フィルタ層が形成される可能性が高い。色変換フィルタ層中に保持された水分は、保存もしくは駆動中に高分子膜層を通じて素子に達し、ダークスポットの成長を促進する要因となる。

【0014】この水分の有機EL素子への侵入を防止する手法として、色変換フィルタ層と有機EL素子との間に、絶縁性の無機酸化膜層を、厚さ0.01~200μmで配設する技術が知られている(特開平8-2793

94号公報)。無機酸化膜層には、有機発光層の寿命を維持するための高い防湿性が要求され、JIS K7126の気体透過度試験方法により測定される、無機酸化膜層における水蒸気または酸素のガス透過係数は、それぞれ $10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることが望ましいとされている。

【0015】また、特開平7-146480号公報、特開平10-10518号公報に示されるように、カラーフィルタの作製方法として、カラーフィルタ層上に形成した高分子膜層に対して、DCスパッタリングによりSiO_x、SiN_xを形成する方法があり、透明導電膜の密着性を向上させる効果が知られている。また、低融点ガラスを焼結する方法が知られている（特開2000-214318号公報）。この他に、有機EL発光素子を外気から遮断する封止方法として、CVD法によりSiN_x膜を形成する方法が知られている（特開2000-223264号公報）。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】色変換方式のカラー有機ELディスプレイは、図2に示したように、透明電極7の下に無機膜層、高分子膜層、色変換フィルタ層が配設されている。この色変換フィルタ層に対しては、前述のように色素の熱安定性の問題から、200℃を超えるプロセス温度を用いることができない。このため、色変換フィルタ層上に形成される全ての層を、200℃未満のプロセス温度において形成する必要がある。

【0017】このプロセス温度の制限を満たす無機膜層の形成方法の一例は、スパッタ法である。たとえば、SiO_xを形成する場合には、（1）Siターゲットを用い、アルゴンおよび酸素ガスを導入してRF電圧を印加する方法、あるいは（2）石英ターゲットを用い、アルゴンガスを導入してRF電圧を印加する方法を採用することができる。この方法により形成されたSiO_x膜は、可視光透過率に優れ、かつ密着性が良好であるので、光ディスク等の保護膜として用いられている。

【0018】しかし、スパッタ法による膜形成の特徴として、カバレッジが悪くなる傾向がある。たとえば、下地となる高分子層の表面が平坦でなく、ゴミの付着等により急峻な形状を有する場合、スパッタ粒子の回り込みがおきにくいためにカバレッジが低下し、防湿性が低くなる問題がある。加えて、基板加熱を行わないために、基板上に付着したスパッタ粒子はマイグレーションを起こしにくく、基板加熱をした場合に比較してカバレッジが悪くなる傾向が促進される。

【0019】また、スパッタ法による膜形成では、成膜速度が小さいために生産性が低くなること、あるいは生産性向上のためにスパッタチャンバーを複数用いることにより設備費用が多額になるという問題点が存在する。

【0020】本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、長期にわたって安定した発行特性を維持する

カラー有機ELディスプレイを提供し、また有機EL発光素子を効率よく形成する方法を実現することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様である色変換フィルタ基板は、透明な支持基板と、該支持基板上に配置され蛍光色素を含有する樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層と、該色変換フィルタ層を被覆し、透明であり、かつ平坦に形成される高分子膜層と、該高分子膜層上に形成される透明な無機膜層とを少なくとも備える色変換フィルタ基板であって、該無機膜層は、珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有し、該無機膜層は、1未満の水素対珪素の原子数比を有することを特徴とする。

【0022】本発明の第2の態様である色変換方式カラーディスプレイは、第1の態様に記載の色変換フィルタ基板上に、少なくとも、1または複数の電氣的に独立した領域に形成される透明電極層と、発光材料を含有する発光層と、第2電極層とを順次積層してなることを特徴とする。

【0023】本発明の第3の態様である色変換フィルタ基板の製造方法は、透明な支持基板を準備する工程と、蛍光色素を含有する樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層を該支持基板上に配置する工程と、透明であり、かつ平坦に形成される高分子膜層を該色変換フィルタ層を被覆する工程と、珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有し、1未満の水素対珪素の原子数比を有する透明な無機膜層を該高分子膜層上に形成する工程とを少なくとも備える色変換フィルタ基板の製造方法であって、該無機膜層を形成する工程は、200℃未満の温度におけるプラズマCVD法により実施され、およびシランとテトラエトキシシランとからなる群から選択されるガスと、窒素、アンモニア、酸素、窒素酸化物、および二酸化炭素からなる群から選択されるガスとを少なくとも含む原料ガスを用いることを特徴とする。

【0024】本発明の第4の態様である色変換フィルタ基板の製造方法は、第3の態様の製造方法において、該無機膜層を形成する工程が、該支持基板の電位をアース電位より低くして実施されることを特徴とする。

【0025】本発明の第5の態様である色変換方式カラーディスプレイの製造方法は、透明な支持基板を準備する工程と、蛍光色素を含有する樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層を該支持基板上に配置する工程と、透明であり、かつ平坦に形成される高分子膜層を該色変換フィルタ層を被覆する工程と、珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有し、1未満の水素対珪素の原子数比を有する透明な無機膜層を該高分子膜層上に形成する工程と、透

明電極層を、該無機膜層上の1または複数の電氣的に独立した領域に形成する工程と、発光材料を少なくとも含有する発光層を積層する工程と、第2電極層を積層する工程とを少なくとも備えた色変換カラーディスプレイの製造方法であって、該無機膜層を形成する工程は、200℃未満の温度におけるプラズマCVD法により実施され、およびシランとテトラエトキシシランとからなる群から選択されるガスと、窒素、アンモニア、酸素、窒素酸化物、および二酸化炭素からなる群から選択されるガスを少なくとも含む原料ガスを用いることを特徴とする。

【0026】本発明の第5の態様である色変換方式カラーディスプレイの製造方法は、第5の態様の製造方法において、該無機膜層を形成する工程が、該支持基板の電位をアース電位より低くして実施されることを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】A. 色変換フィルタ基板

本発明の色変換フィルタ基板の一例を、図1に示す。図1において、支持基板1上に、赤色変換フィルタ層2、20 緑色変換フィルタ層3、青色変換フィルタ層4がそれぞれ所定のパターンを有して形成されている。後述のように、緑色変換フィルタ層3は緑色フィルタ層であってもよい。また、青色変換フィルタ層4は、好ましくは青色フィルタ層である。これらの変換フィルタ層を覆って、高分子膜層5が形成され、さらにその上に無機膜層6が形成されており、その上平面は平坦である。以下、各層について詳細に述べる。

【0028】1. 色変換フィルタ層

1) 有機蛍光色素

本発明において、有機蛍光色素は、発光体から発せられる近紫外領域ないし可視領域の光、特に青色ないし青緑色領域の光を吸収して異なる波長の可視光を蛍光として発光するものである。好ましくは、少なくとも赤色領域の蛍光を発する蛍光色素の1種類以上を用い、さらに緑色領域の蛍光を発する蛍光色素の1種類以上と組み合わせてもよい。

【0029】すなわち、光源として青色ないし青緑色領域の光を発光する有機発光素子を用いる場合、該素子からの光を単なる赤色フィルタに通して赤色領域の光を得ようとする、元々赤色領域の波長の光が少ないために極めて暗い出力光になってしまう。したがって、該素子からの青色ないし青緑色領域の光を、蛍光色素によって赤色領域の光に変換することにより、十分な強度を有する赤色領域の光の出力が可能となる。

【0030】一方、緑色領域の光は、赤色領域の光と同様に、該素子からの光を別の有機蛍光色素によって緑色領域の光に変換させて出力してもよい。あるいはまた、該素子の発光が緑色領域の光を十分に含むならば、該素子からの光を単に緑色フィルタを通して出力してもよ

い。

【0031】さらに、青色領域の光に関しては、有機発光素子の光を蛍光色素を用いて変換させて出力させてもよいが、しかしより好ましくは有機発光素子の光を単なる青色フィルタに通して出力させる。

【0032】発光体から発する青色から青緑色領域の光を吸収して、赤色領域の蛍光を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]-ピリジニウム パークロレート(ピリジン1)などのピリジン系色素、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。

【0033】発光体から発する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-N,N-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-N,N-ジエチルアミノクマリン(クマリン30)、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジン(9,9a,1-g h)クマリン(クマリン153)などのクマリン系色素、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。

【0034】なお、本発明に用いる有機蛍光色素を、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂及びこれらの樹脂混合物などに予め練り込んで顔料化して、有機蛍光顔料としてもよい。また、これらの有機蛍光色素や有機蛍光顔料(本明細書中で、前記2つを合わせて有機蛍光色素と総称する)は単独で用いてもよく、蛍光の色相を調整するために2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0035】本発明に用いる有機蛍光色素は、色変換フィルタ層に対して、該色変換フィルタ層の重量を基準として0.01~5重量%、より好ましくは0.1~2重量%含有される。もし有機蛍光色素の含有量が0.01重量%未満ならば、十分な波長変換を行うことができず、あるいは含有量が5%を越えるならば、濃度消光等の効果により色変換効率の低下をもたらす。

【0036】2) マトリクス樹脂

次に、本発明の色変換フィルタ層に用いられるマトリクス樹脂は、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂（レジスト）を、光および／または熱処理して、ラジカル種またはイオン種を発生させて重合または架橋させ、不溶不融化させたものである。また、色変換フィルタ層のパターニングを行うために、該光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂は、未露光の状態において有機溶媒またはアルカリ溶液に可溶性であることが望ましい。

【0037】具体的には、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂は、(1) アクロイル基やメタクロイル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと、光または熱重合開始剤とからなる組成物、(2) ポリビニル桂皮酸エステルと増感剤とからなる組成物、(3) 鎖状または環状オレフィンとビスアジドとからなる組成物、および(4) エポキシ基を有するモノマーと酸発生剤とからなる組成物などを含む。特に(1)のアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと光または熱重合開始剤とからなる組成物が、高精細なパターニングが可能であること、および耐溶剤性、耐熱性等の信頼性が高いことによって好ましい。前述したように、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂に光および／または熱を作用させて、マトリクス樹脂を形成する。

【0038】本発明で用いることができる光重合開始剤、増感剤および酸発生剤は、含まれる蛍光変換色素が吸収しない波長の光によって重合を開始させるものであることが好ましい。本発明の蛍光変換フィルタ層において、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂中の樹脂自身が光または熱により重合することが可能である場合には、光重合開始剤および熱重合開始剤を添加しないことも可能である。

【0039】マトリクス樹脂は、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂および有機蛍光色素を含有する溶液または分散液を、支持基板上に塗布して樹脂の層を形成し、そして所望される部分の光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂を露光することにより重合させて形成される。所望される部分に露光を行って光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂を不溶化させた後に、パターニングを行う。該パターニングは、未露光部分の樹脂を溶解または分散させる有機溶媒またはアルカリ溶液を用いて除去するなどの、慣用の方法によって実施することができる。

【0040】2. 高分子膜層5

高分子膜層5の材料として好ましいものは、可視域における透明性が高く(400~700nmの範囲で透過率50%以上)、Tgが100℃以上であり、2Hの鉛筆硬度以上の表面硬度を有し、色変換フィルタ層上に平滑に塗膜を形成することができ、および色変換フィルタ層2~4の機能を低下させない材料である。そのような材料は、たとえば、イミド変性シリコン樹脂(特開平5-134112号公報、特開平7-218717号公

報、特開平7-306311号公報等参照)、アクリル、ポリイミド、シリコン樹脂等中に無機金属化合物(TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等)を分散した材料(特開平5-119306号公報、特開平7-104114号公報等参照)を含む。高分子膜層5において用いることができる紫外線硬化型樹脂としては、エポキシ変性アクリレート樹脂(特開平7-48424号公報参照)、アクリレートモノマー／オリゴマー／ポリマーの反応性ビニル基を有する樹脂、レジスト樹脂(特開平6-300910号公報、特開平7-128519号公報、特開平8-273394号公報、特開平9-330793号公報等参照)、フッ素樹脂(特開平5-36475号公報、特開平9-330793号公報)等の光硬化型樹脂および／または熱硬化型樹脂を挙げることができる。あるいはまた、ゾルーゲル法により形成される無機化合物(月刊ディスプレイ1997年、3巻、7号に記載、特開平8-27934号公報等)を用いることもできる。

【0041】高分子膜層5の形成法には、特に制約はなく、たとえば、乾式法(スパッタ法、蒸着法、CVD法等)、あるいは湿式法(スピコート法、ロールコート法、キャスト法)等の慣用の手段により形成することができる。

【0042】3. 無機膜層6

また、無機膜層6として、電気絶縁性を有し、ガスおよび有機溶剤に対するバリア性を有し、可視域における透明性が高く(400~700nmの範囲で透過率50%以上)、無機膜層6上への透明電極層7の成膜に耐えうる硬度(好ましくは2H以上の鉛筆硬度)を有する材料を用いることが望ましい。たとえば、該無機膜層として、珪素と、酸素あるいは窒素の少なくとも一種とを含有する SiO_x :H(不純物として水素を含有してもよい酸化珪素)、 SiN_x :H、あるいは SiO_xN_y :Hといった材料以外に、 SiO_x にAl等の金属を含有した材料等を使用することができる。無機膜層6の形成方法として、CVD法を用いることが望ましい。

【0043】上記無機膜層6は、単一層であってもよく、あるいは複数の層が積層されたものであってもよい。

【0044】該無機膜層の形成は、シランとテトラエトキシシランとからなる群から選択されるガスと、窒素、アンモニア、酸素、窒素酸化物、および二酸化炭素からなる群から選択されるガスとを少なくとも含む原料ガスを用いる、200℃未満の温度におけるプラズマCVD法により実施することができる。窒素酸化物としては、 N_2O を用いることが好ましい。

【0045】該無機膜層6として SiO_x 膜を形成する場合、(1)原料ガスとしてテトラエトキシシラン(TEOS)および酸素、酸素／TEOS=5~80の流量比、1~50Paの成膜圧力、および100~500W程度の成膜電力を用いるプラズマCVD法、(2)原料

ガスとしてシランおよび N_2O 、 N_2O /シラン=5~50の流量比、1~20Paの成膜圧力、および100~500W程度の成膜電力を用いるプラズマCVD法、あるいは(3)原料ガスとしてシランと二酸化炭素とを用いるプラズマCVD法を用いることができる。特に原料ガスとしてシランを用いた場合には、形成される膜中への窒素あるいは水素等の原料ガス由来成分の残留を少なくすることができ、防湿性を高くすることができる。

【0046】また、該無機膜層6として SiN_x 膜を形成する場合、(1)原料ガスとしてシランおよび窒素、窒素/シラン=5~80の流量比、1~20Paの成膜圧力、および100~500W程度の成膜電力を用いるプラズマCVD法、あるいは(2)原料ガスとしてシランおよびアンモニア、アンモニア/シラン=5~30の流量比、1~50Paの成膜圧力、および100~500W程度の成膜電力を用いるプラズマCVD法、を用いることができる。特に、 SiN_x 膜を用いた場合には、 SiO_x 膜に比較して、水分の透過率が小さくなる傾向がある。

【0047】また、該無機膜層6として SiO_xN_y 膜を形成する場合、原料ガスとして、TEOSおよび窒素、あるいはTEOSおよび N_2O を用いるプラズマCVD法により形成することができる。

【0048】上述のいずれの方法においても、膜の堆積速度は20nm/分以上である。このように、本発明の無機膜層6を高速で堆積させることができるので、生産性向上に有利である。

【0049】上記のように形成された無機膜層6の防湿性を評価する1つの方法は、25℃におけるフッ酸、硝酸および純水の混合液(体積混合比3:2:60)に対するエッチング速度を評価する方法である。無機膜中に含有される水素の含有量が小さいほど、エッチング速度は小さくなり、防湿性が向上する。

【0050】無機膜層6中の平均原子数比は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)によって測定することができる。これは固体に高エネルギーのHeイオンを打ち込み、原子核同士の弾性衝突(ラザフォード散乱)によって散乱したHeイオンのエネルギーを調べることによって、固体内の元素分布についての情報を得るものである。

【0051】色変換フィルタ基板、および該色変換フィルタ基板を具備する色変換カラーディスプレイにおいて、充分な防湿性を示す SiO_x 、 SiN_x 、 SiO_xN_y 膜中に含有される珪素に対する水素の平均原子数比(H/Si)は、いずれの膜においても1未満であった。

【0052】上述の珪素に対する水素の平均原子数比を達成するための、原料ガスの分解を促進させて膜中の残留水素を減少させる方法として、基板側にRF電圧を印加して基板を負電位にすることによって、基板表面近傍にシース領域を形成し、電離した原料ガスを高エネルギー

一状態で基板に衝突させる方法がある。基板に印加されるRF電圧は、周波数13.56MHz、電圧100~500Vの電圧を用いることが好ましい。

【0053】プラズマを発生および維持するための放電の手段としては、容量結合方式、誘導結合方式、マイクロ波放電方式のいずれであってもよい。

【0054】4. 支持基板1

本発明の色変換フィルタ基板に用いられる支持基板1は、前述の色変換フィルタ層2~4を出射する光に対して透明であることが必要である。また、支持基板1は、色変換フィルタ層2~4および高分子膜層5の形成に用いられる条件(溶媒、温度等)に耐えるものであるべきであり、さらに寸法安定性に優れていることが好ましい。

【0055】支持基板1の材料として好ましいものは、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂を含む。ノンアルカリガラスが特に好ましいものである。

【0056】5. 色変換フィルタ基板

前述の支持基板1上に、1種または複数種の色変換フィルタ層を所望されるパターンに形成することにより、本発明の色変換フィルタ基板を作成する。色変換フィルタ層は、前述の蛍光変換色素およびレジストを含む組成物を支持基板1上に塗布し、所望されるパターンを形成するためのマスクを通して露光され、パターンニングされて、所望のパターンを有して作成される。色変換フィルタ層は、5μm以上、好ましくは8~15μmの厚さを有する。

【0057】カラーディスプレイを作成するには、赤、緑および青の3種の色変換フィルタ層を形成することが好ましい。発光体として青色または青緑色を発光するものを用いる場合には、前述のように、赤および緑の色変換フィルタ層と青のフィルタ層とを、あるいは赤の色変換フィルタ層と緑および青のフィルタ層とを形成することも可能である。

【0058】色変換フィルタ層およびフィルタ層の所望されるパターンは、使用される用途に依存する。赤、緑および青の矩形または円形の区域を1組として、それを支持基板全面に作成してもよい。あるいはまた、赤、緑および青の平行するストライプ(所望される幅を有し、支持基板1の長さに相当する長さを有する区域)を1組とし、それを支持基板全面に作成してもよい。特定の色変換フィルタ層を、他の色の色変換フィルタ層よりも多く(数的および面積的に)配置することもできる。

【0059】B. 色変換方式有機ELカラーディスプレイ

本発明の色変換方式カラーディスプレイは、前述の色変換フィルタ基板と、該フィルタ基板上に設けられた有機EL発光素子とを備える。すなわち、該発光素子から発せられる近紫外から可視領域の光、好ましくは青色から

青緑色領域の光を、色変換フィルタ層に入射し、該色変換フィルタ層から異なる波長の可視光を射出するようにしたものである。

【0060】有機EL発光素子は、透明電極層7と第2電極層12との間に少なくとも有機発光層10を扶持し、必要に応じ、正孔注入層8、正孔輸送層9、および／または電子注入層11を介在させた構造を有している。具体的には、下記のような層構成からなるものが採用される。

【0061】

- (1) 陽極／有機発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極
- (3) 陽極／有機発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極

- (5) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極

上記の層構成において、陽極および陰極の少なくとも一方は、前述の色変換フィルタ基板上に形成される透明電極層7を用いる。本発明において、好ましくは、透明電極層7を陽極として用いる。

【0062】透明電極層7の材料は、有機EL発光素子が発する励起光（すなわち、近紫外～可視域の光、好ましくは青色～青緑色の光）を効率よく透過させる必要がある。そのような材料として、前述のようにITO（インジウムスズ酸化物）あるいは In_2O_3 -ZnO系材料を用いることができる。

【0063】図2に、本発明の有機ELカラーディスプレイの一例を示す。図2においては、色変換方式のマルチカラーまたはフルカラーディスプレイとして使用するための、複数の画素を有する有機発光素子の1つの画素に相当する部分を示している。図1に示した色変換フィルタ基板の透明電極層7上の、各色変換フィルタ層2、3および4に対応する位置に、正孔注入層8、正孔輸送層9、有機発光層10、電子注入層11、および陰極（第2電極層）12が順次積層されている。

【0064】上記各層の材料としては、公知のものが使用される。青色から青緑色の発光を得るためには、有機発光層10として、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、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、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリデン系化合物などが好ましく使用される。

【0065】陰極12は金属電極から形成される。陽極7および陰極12のパターンはそれぞれ平行なストライプ状をなし、互いに交差するように形成されてもよい。その場合には、本発明の有機発光素子はマトリクス駆動を行うことができ、すなわち、陽極7の特定のストライプと、陰極12の特定のストライプに電圧が印加された時に、有機発光層10において、それらのストライプが

交差する部分が発光する。したがって、陽極7および陰極12の選択されたストライプに電圧を印加することによって、特定の蛍光色変換フィルタ層および／または単純なフィルタ層が位置する部分のみを発光させることができる。

【0066】また、陽極7をストライプパターンを持たない様な平面電極とし、および陰極12を各画素に対応するようパターンニングしてもよい。その場合には、各画素に対応するスイッチング素子を設けて、いわゆるアクティブマトリクス駆動を行うことが可能になる。

【0067】

【実施例】（実施例1）以下、本発明の無機膜層を適用した場合の1つの例を図面を参照しながら説明する。

【0068】〔青色フィルタ層4の作成〕透明基板1としてのノンアルカリガラス（コーニング1737ガラス、 $50 \times 50 \times 1.1$ mm）上に、青色フィルタ材料（富士ハントエレクトロニクステクノロジー製：カラーモザイクCB-7001）を、スピンコート法を用いて塗布した。その塗膜を、フォトリソグラフ法によりパターンニングを実施し、線幅0.1 mm、ピッチ（周期）0.33 mm、膜厚6 μm のストライプパターンを有する青色フィルタ4を得た。

【0069】〔緑色変換フィルタ層3の作成〕蛍光色素としてクマリン6（0.7質量部）を、溶媒のプロピレングリコールモノエチルアセテート（PEGMA）120質量部中へ溶解させた。該溶液に対して、光重合性樹脂の「V259PA/P5」（商品名、新日鐵化成工業株式会社）100質量部を加えて溶解させて、塗液を得た。

【0070】青色フィルタ層4を形成した透明支持基板1上に、上記のように調製した塗液をスピンコート法を用いて塗布し、フォトリソグラフ法によりパターンニングを実施し、線幅0.1 mm、ピッチ（周期）0.33 mm、膜厚10 μm のストライプパターンを有する緑色変換フィルタ3を得た。

【0071】〔赤色変換フィルタ層2の作成〕蛍光色素として、クマリン6（0.6質量部）、ローダミン6G（0.3質量部）、ベーシックバイオレット11（0.3質量部）を、溶媒のプロピレングリコールモノエチルアセテート（PEGMA）120質量部中へ溶解させた。該溶液に対して、光重合性樹脂の「V259PA/P5」（商品名、新日鐵化成工業株式会社）100質量部を加えて溶解させて、塗液を得た。

【0072】青色フィルタ層4および緑色変換フィルタ層3を形成した透明支持基板1上に、上記のように調製した塗液をスピンコート法を用いて塗布し、フォトリソグラフ法によりパターンニングを実施し、線幅0.1 mm、ピッチ（周期）0.33 mm、膜厚10 μm のストライプパターンを有する赤色変換フィルタ2を得た。

【0073】上記のように形成された赤色変換フィルタ

層2、緑色変換フィルタ層3および青色フィルタ層4のライン状パターンは、それぞれの間の間隔幅を0.01mmとして平行に配置されている。

【0074】〔高分子膜層5の作製〕前述の蛍光色変換フィルタ層2～4の上に、UV硬化型樹脂（エポキシ変性アクリレート）をスピンコート法にて塗布し、高圧水銀灯を照射し、高分子膜層5を形成した。高分子膜層5は、各蛍光色変換フィルタ層上において8μmの膜厚を有した。この際に、蛍光変換フィルタのパターンには変形が無く、かつ、高分子膜層上面は平坦であった。

【0075】〔無機膜層6の作製〕前述の高分子膜層5の上に、プラズマCVD法により膜厚240nmのSiN_x膜を形成して、色変換フィルタ基板を得た。該プラズマCVDは、150℃の基板温度において、原料ガスとしてはシランおよび窒素を用い、窒素／シランの流量比＝30、50Paの成膜圧力、500Wの成膜電力を用いた実施された。

【0076】無機膜層6を形成したサンプルに関して、ラザフォード後方散乱測定装置（日新ハイボルテージ（株）製）を用いて、膜中の珪素に対する水素の平均原子数比を測定した。上記により形成された膜中の珪素に対する水素の平均原子数比（H／Si）は、約0.9であった。

【0077】〔有機EL素子の作成〕図2に示すように、上記のようにして製造した色変換フィルタ基板の上に、透明電極層7／正孔注入層8／正孔輸送層9／有機*

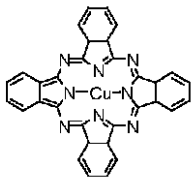
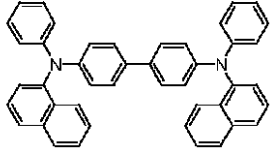
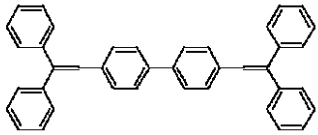
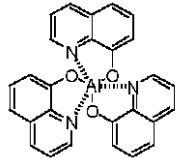
*発光層10／電子注入層11／陰極12の6層構成となる有機EL発光素子を形成した。

【0078】前述のように形成した色変換フィルタ基板の上に、スパッタ法により透明電極（IDIXO）を全面成膜した。このIDIXO上に、レジスト剤「OFRRP-800」（商品名、東京応化製）を塗布した後、フォトリソグラフ法にてパターンニングを行い、それぞれの蛍光変換フィルタ層2～4に相当する位置に、幅0.094mm間隔0.016mm、および膜厚100nmのストライプパターンを有する透明電極層7を形成した。

【0079】透明電極層7を形成した色変換フィルタ基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層8、正孔輸送層9、有機発光層10、電子注入層11を、真空を破らずに順次全面成膜した。成膜に際して、真空槽内圧を 1×10^{-4} Paまで減圧した。正孔注入層8として、銅フタロシアニン（CuPc）を100nm積層した。正孔輸送層9として、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（α-NPD）を20nm積層した。有機発光層10として、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル（DPVBi）を30nm積層した。電子注入層11として、アルミニウムキレート（トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体、Alq）を20nm積層した。表1に、各層に用いた材料の構造式を示す。

【0080】

【表1】

層構成	材料名	構造式
正孔注入層	銅フタロシアニン	
正孔輸送層	4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル	
発光層	4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル	
電子注入層	トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体	

【0081】次に、真空を破ることなしに、陽極（透明電極層）7のストライプパターンと直交する幅0.30mm、間隔0.03mmのパターンが得られるマスクを用いて、厚さ200nmのMg／Ag（質量比10／

1）層からなる陰極12を形成した。こうして得られた有機発光素子をグローブボックス内乾燥窒素雰囲気下（酸素および水分濃度ともに10ppm以下）において、封止ガラス（図示せず）とUV硬化接着剤を用いて

封止して、カラー有機ELディスプレイを得た。

【0082】（実施例2）以下に記載する方法によって無機膜層6を作製したことを除いて、実施例1と同様の方法によりカラー有機ELディスプレイを作製した。

【0083】基板温度80℃において、原料ガスとしてはシランおよび窒素を用い、窒素／シランの流量比＝30、50Paの成膜圧力、500Wの成膜電力を用いてプラズマCVDによる成膜を開始した。成膜開始約10秒後に、基板側に対する電力100WのRF電圧の印加を開始した。最終的に膜厚240nmを有するSiNx膜を形成し、無機膜層6とした。

【0084】無機膜層6を形成したサンプルに関して、ラザフォード後方散乱測定装置（日新ハイボルテージ（株）製）を用いて、膜中の珪素に対する水素の平均原子数比を測定した。上記により形成された膜中の珪素に対する水素の平均原子数比（H／Si）は、約0.3であった。

【0085】（比較例1）以下に記載する方法によって無機膜層6を作製したことを除いて、実施例5と同様の方法によりカラー有機ELディスプレイを作製した。

【0086】基板温度80℃において、原料ガスとして*

*はシランおよび窒素を用い、窒素／シランの流量比＝30、50Paの成膜圧力、500Wの成膜電力を用いてプラズマCVDによる成膜を行い、膜厚240nmを有するSiNx膜を形成し、無機膜層6とした。

【0087】無機膜層6を形成したサンプルに関して、ラザフォード後方散乱測定装置（日新ハイボルテージ（株）製）を用いて、膜中の珪素に対する水素の平均原子数比を測定した。上記により形成された膜中の珪素に対する水素の平均原子数比（H／Si）は、約1.2であった。

【0088】〔カラー有機ELディスプレイの評価〕実施例1および2、ならびに比較例1にしたがって、それぞれ3個のディスプレイを作製し、駆動試験を行った。駆動周波数60Hz、デューティ比1／60、1画素あたりの電流量2mAにおける線順次走査により駆動した。前記条件において100時間の連続駆動を行った後に、パネル内の単位面積あたりのダークスポット数を比較した。結果を以下の表2に示す。

【0089】

【表2】

試料	単位面積当たりのダークスポット数（個／cm ² ）	比率
実施例1	0.55±0.2	0.24
実施例2	1.5±0.3	0.65
比較例1	2.3±0.4	1

【0090】本発明の無機膜層を用いた場合、カラー有機ELディスプレイパネル内のダークスポット発生を抑制できることが明かとなった。

【0091】

【発明の効果】本発明記載の無機膜層を用いることにより、有機EL発光素子の特性低下の原因となる水分の発生を抑制することにより、長期にわたって安定した発光特性を維持するカラー有機ELディスプレイの提供が可能となる。また、本発明記載の無機膜層は、CVD法を用いて作成されるので、生産性が飛躍的に向上する。これによって、信頼性、生産性に優れる色変換方式の有機ELディスプレイが実現される。

【図面の簡単な説明】

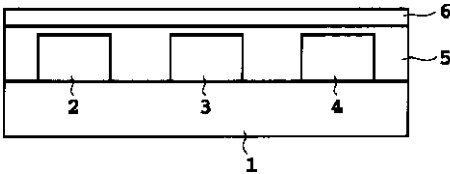
【図1】本発明の色変換フィルタ基板を示す概略断面図である。

【図2】本発明の色変換フィルタ基板を用いた有機ELカラーディスプレイの概略断面図である。

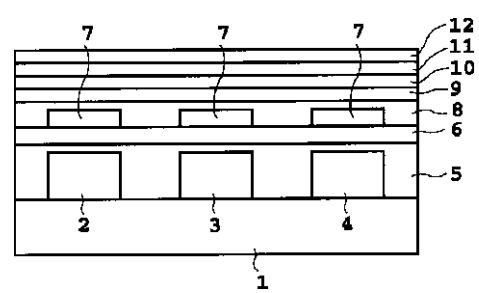
【符号の説明】

- 1 透明支持基板
- 2 赤色変換フィルタ
- 3 緑色変換フィルタ
- 4 青色変換フィルタ
- 5 高分子膜層
- 6 無機膜層
- 7 透明電極層
- 8 正孔注入層
- 9 正孔輸送層
- 10 有機発光層
- 11 電子注入層
- 12 陰極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

专利名称(译)	颜色转换滤光器基板，具有颜色转换滤光器基板的颜色转换彩色显示器及其制造方法		
公开(公告)号	JP2002184578A	公开(公告)日	2002-06-28
申请号	JP2000384041	申请日	2000-12-18
[标]申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
[标]发明人	内海誠 川口剛司		
发明人	内海 誠 川口 剛司		
IPC分类号	H05B33/12 H01L51/50 H05B33/02 H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/12.E H05B33/12.B H05B33/02 H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14.A H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/BB06 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EA01 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB08 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/CC35 3K107/CC45 3K107/DD02 3K107/EE24 3K107/FF17 3K107/GG03 3K107/GG26 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种生产率优异并且长时间保持稳定的发光特性的彩色转换滤光器基板和彩色有机EL显示器。透明支撑基板，通过以期望的图案形成包含荧光染料的树脂膜和形成颜色转换滤光层的一种或多种类型的颜色转换滤光层在支撑基板上。彩色转换滤光器基板，其至少包括透明且平坦的聚合物膜层和形成在该聚合物膜层上的透明无机膜层。彩色转换滤光器基板，其中该层包含硅以及氧和氮中的至少一种，并且无机膜层的氢与硅的原子比小于1。

