



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102640318 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 15

(21) 申请号 201080026066. 8

H01L 51/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 29

(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 12. 12

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2010/006959 2010. 11. 29

(71) 申请人 松下电器产业株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 磯部孝 三岛孝介 赤松香
大内晓

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 徐健 段承恩

(51) Int. Cl.

H01L 51/56 (2006. 01)

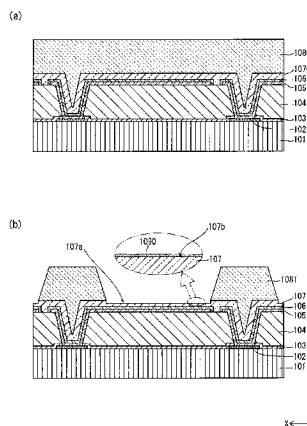
权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 30 页

(54) 发明名称

有机发光元件的制造方法、有机发光元件、发光装置、显示面板以及显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种有机发光元件的制造方法、有机发光元件、发光装置、显示面板以及显示装置。在该有机发光元件的制造方法中，首先，在基板 (101) 的上方形成反射阳极 (105) 和空穴注入层 (107)。然后，在空穴注入层 (107) 上涂敷堤材料，形成堤材料层 (1080)，通过使其形成图案而形成堤准备层 (1081)，并且使用残留于开口底的堤残渣层 (1090) 形成堤树脂层。然后，形成空穴输送层以使得其与堤树脂层接触，在其上依次层叠形成发光层、电子输送层以及透明阴极。然后，对这样形成的元件构造体进行通电处理，降低来自空穴注入层 (107) 的空穴注入性。



1. 一种有机发光元件的制造方法,包括:
第一工序,在基板的上方形成具有空穴注入性的第一层;
第二工序,在所述第一层的上方涂敷堤材料,形成堤材料层;
第三工序,通过对所述堤材料层进行图案形成,形成规定与发光部对应的开口部的堤,并且,使所述堤材料层的一部分附着于所述第一层,在所述第一层的表面形成树脂膜;
第四工序,对所述开口部涂敷包含有机材料的墨,使其与所述树脂膜接触,形成包括有机发光层的功能层;
第五工序,在所述功能层的上方形成具有电子注入性的第二层;以及
第六工序,对执行所述第一工序至所述第五工序而形成的元件构造体进行通电处理,使来自所述第一层的空穴注入性降低。
2. 根据权利要求1所述的有机发光元件的制造方法,
在所述第三工序中,形成为所述树脂膜的厚度大于0nm且为4nm以下。
3. 根据权利要求1所述的有机发光元件的制造方法,
在所述第六工序中,对所述元件构造体进行所述通电处理,使得所述元件构造体的空穴注入性相对于执行通电处理前的所述元件构造体的空穴注入性,其空穴迁移率成为1/10以下。
4. 根据权利要求1所述的有机发光元件的制造方法,
在所述第六工序中,对于所述元件构造体,以大于0分钟且30分钟以内的通电时间进行通电处理,使得辉度成为实际使用时的辉度以上且其三倍以下。
5. 根据权利要求1所述的有机发光元件的制造方法,
所述第一工序包括:在基板的上方形成阳极的阳极形成工序;和在所述阳极的上方使用氧化钨形成空穴注入层的空穴注入层形成工序,
所述第一层构成为包括所述阳极和所述空穴注入层。
6. 根据权利要求1所述的有机发光元件的制造方法,
在所述第三工序中,在通过使所述堤材料层进行所述图案形成时所使用的显影液进行的显影处理中,通过所述显影液使所述第一层的一部分溶解,使所述第一层的功能层侧的表面的一部分相对于功能层侧的表面的其他部分凹陷而成为位于所述第一层侧的状态,
对所述第一层的所述凹陷的部分形成所述树脂膜。
7. 根据权利要求5或6所述的有机发光元件的制造方法,
所述空穴注入层形成工序中,在将由氩气和氧气构成的气体作为溅射装置的溅射室内的气体来使用、所述气体的总压为大于2.7Pa且7.0Pa以下、氧气分压与总压之比为50%以上且70%以下、并且靶每单位面积的投入电力密度为1W/cm²以上且2.8W/cm²以下的成膜条件下,形成使用了氧化钨的所述空穴注入层。
8. 根据权利要求1所述的有机发光元件的制造方法,
在所述第二工序中,使用具有感光性树脂成分和氟成分的堤材料,
在所述第三工序中,使堤材料层部分曝光,使用显影液进行显影处理,由此进行图案形成而形成规定开口部的堤。
9. 根据权利要求1所述的有机发光元件的制造方法,
所述第五工序包括:在所述功能层的上方形成电子输送层的电子输送层形成工序、在

所述电子注入输送层的上方形成阴极的阴极形成工序、以及在所述阴极的上方形成封止层的封止层形成工序，

所述第二层包括所述电子输送层、所述阴极以及所述封止层。

10. 根据权利要求 1 所述的有机发光元件的制造方法，

所述树脂膜覆盖所述第一层的整个表面而形成层状，

所述功能层形成为与所述树脂膜接触。

11. 一种有机发光装置，具有通过权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的有机发光元件的制造方法得到的有机发光元件。

12. 一种有机显示面板，具有通过权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的有机发光元件的制造方法得到的有机发光元件。

13. 一种有机显示装置，具有通过权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的有机发光元件的制造方法得到的有机发光元件。

14. 一种有机发光元件，该有机发光元件是对元件构造体进行通电处理而成的有机发光元件，

元件构造体具备：

第一层，其具有空穴注入性；

第二层，其与所述第一层对向设置，具有电子注入性；

功能层，其设置在所述第一层和所述第二层之间，构成为包含有机材料，包括发光层；

堤，其与所述第一层对向设置，对包含树脂材料的堤材料层进行图案形成而形成，并对所述发光层进行规定；以及

树脂膜，其设置在所述第一层和所述发光层之间，由所述堤材料层所包含的树脂材料形成。

15. 根据权利要求 14 所述的有机发光元件，

所述第一层具有阳极和设置于相对于所述阳极的上方的空穴注入层，

所述空穴注入层包含氧化钨，并且在比价电子带最低的结合能低 1.8eV ~ 3.6eV 的结合能区域内具有占有能级。

16. 根据权利要求 15 所述的有机发光元件，

在紫外线光电子分光分析 (USP) 光谱中，所述空穴注入层在比价电子带最低的结合能低 1.8eV ~ 3.6eV 的结合能区域内具有隆起的形状。

17. 根据权利要求 16 所述的有机发光元件，

在 X 射线光电子分光分析 (XPS) 光谱中，所述空穴注入层在比价电子带最低的结合能低 1.8eV ~ 3.6eV 的结合能区域内具有隆起的形状。

18. 根据权利要求 14 所述的有机发光元件，

在所述第一层中，所述第一层的功能层侧的表面的一部分相对于所述表面的其他部分凹陷而成为位于所述第一层侧的状态，

所述树脂膜形成在所述第一层的所述凹陷的部分。

19. 根据权利要求 14 所述的有机发光元件，

所述树脂膜覆盖所述第一层的整个表面而形成层状，

所述功能层形成为与所述树脂膜接触。

20. 一种有机发光装置,具有权利要求 14 ~ 19 中任一项所述的有机发光元件。
21. 一种有机显示面板,具有权利要求 14 ~ 19 中任一项所述的有机发光元件。
22. 一种有机显示装置,具有权利要求 14 ~ 19 中任一项所述的有机发光元件。

有机发光元件的制造方法、有机发光元件、发光装置、显示面板以及显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光元件的制造方法、有机发光元件、发光装置、显示面板以及显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,研究开发得到不断进展的有机发光元件是利用了固体荧光性物质的电致发光现象的发光元件(例如参照专利文献1)。有机发光元件为如下构造。

[0003] 在基板上,在隔着层间绝缘膜的状态下形成作为金属膜的反射阳极。然后,形成由绝缘材料形成的堤,使得包围反射阳极的端部。然后,对由堤规定的开口部,形成分别为有机膜的空穴注入层和发光层。在此,作为空穴注入层的构成材料,以往使用 PEDOT/PSS(聚噻吩和聚苯乙烯磺酸)等导电性聚合物。

[0004] 然后,通过在发光层上形成作为透明导电膜的阴极,从而形成有机发光元件。

[0005] 在先技术文献

[0006] 专利文献1:日本特开 2005-203339 号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,在上述以往的有机发光元件中,存在当驱动时间长时发光效率会降低的问题。另外,在有机发光元件中,还要求降低制造成本。

[0009] 本发明是为了解决上述问题而做出的发明,目的在于提供一种抑制制造成本的上升、且无论驱动时间长短都具有高发光效率的有机发光元件的制造方法、有机发光元件、发光装置、显示面板以及显示装置。

[0010] 用于解决问题的手段

[0011] 于是,本发明的一种方式有机发光元件的制造方法的特征在于执行如下工序。

[0012] (第一工序)在基板的上方形成具有空穴注入性的第一层。

[0013] (第二工序)在第一层的上方涂敷堤材料,形成堤材料层。

[0014] (第三工序)通过对堤材料层进行图案形成,形成规定与发光部对应的开口部的堤,并且,使堤材料层的一部分附着于第一层,在第一层的表面形成树脂膜。

[0015] (第四工序)对开口部涂敷包含有机材料的墨,使其与树脂膜接触,形成包括有机发光层的功能层。

[0016] (第五工序)在功能层的上方形成具有电子注入性的第二层。

[0017] (第六工序)对执行第一工序至第五工序而形成的元件构造体进行通电处理,使来自第一层的空穴注入性降低。

[0018] 发明的效果

[0019] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,对于在第一层的表面形成的

树脂膜,使其接触包括有机发光层的功能层,通过在第六工序的通电处理使初期的空穴注入性降低。由此,在使用本发明的一种方式的制造方法制造的有机发光元件中,即使在驱动时间长的情况下,也能够取得空穴注入性和电子注入性的平衡。因此,在使用本发明的一种方式的制造方法制造的有机发光元件中,无论驱动时间长短都具有高发光效率。

[0020] 此外,在本发明的一种方式的制造方法中,在第三工序中,使用堤材料层的一部分形成树脂膜,所以不需要为了形成树脂膜而增加新的工序,能够抑制制造成本的上升。

[0021] 因此,在本发明的一种方式的有机发光元件的制造方法中,能够制造抑制制造成本的上升、且无论驱动时间长短都具有高发光效率的有机发光元件。

附图说明

[0022] 图 1 是表示本发明实施方式 1 的显示装置 1 的制造过程的示意工序图。

[0023] 图 2 是表示显示装置 1 的制造过程的一部分的示意剖视图。

[0024] 图 3 是表示显示装置 1 的制造过程的一部分的示意剖视图。

[0025] 图 4 是表示显示装置 1 的制造过程的一部分的示意剖视图。

[0026] 图 5 是表示显示装置 1 的制造过程的一部分的示意剖视图。

[0027] 图 6 是表示显示面板 10 中的堤 108 的结构示意俯视图。

[0028] 图 7 是表示显示装置 1 的结构框图。

[0029] 图 8 是表示显示面板 10 中的元件构造体的一部分结构的示意剖视图。

[0030] 图 9 是表示显示面板 10 的寿命特性的特性图。

[0031] 图 10 是表示空穴注入层 107 的 I-V 特性的特性图。

[0032] 图 11 的 (a) 是表示元件构造体中的空穴电流特性的特性图,图 11 的 (b) 是表示元件构造体中的电子电流特性的特性图,图 11 的 (c) 是表示元件构造体的各层中的电场强度分布的特性图。

[0033] 图 12 的 (a) 和 (b) 是表示未夹有堤树脂层的元件构造体的载流子状态的特性图,图 12 的 (c) 和 (d) 是表示夹有堤树脂层 109 的元件构造体的载流子状态的特性图。

[0034] 图 13 的 (a) 是表示空穴注入性和标准化效率的关系的特性图,图 13 的 (b) 是表示驱动初期的元件构造体和劣化后的元件构造体各自的电场强度和空穴电流量的特性图。

[0035] 图 14 的 (a) 和 (b) 是表示驱动初期的元件构造体和劣化后的元件构造体各自的 CIE 值的特性图,图 14 的 (c) 和 (d) 是表示驱动初期的元件构造体和劣化后的元件构造体各自的发光位置的示意剖视图。

[0036] 图 15 是表示空穴单载流子元件的结构示意剖视图。

[0037] 图 16 是表示空穴单载流子元件的驱动电压对于空穴注入层的成膜条件的依赖性的图。

[0038] 图 17 是表示空穴单载流子元件的施加电压和电流密度的关系曲线的器件特性图。

[0039] 图 18 是表示制作的有机 EL 元件的施加电压和电流密度的关系曲线的器件特性图。

[0040] 图 19 是表示制作的有机 EL 元件的电流密度和发光强度的关系曲线的器件特性图。

- [0041] 图 20 是表示光电子分光测量用的样品的结构的示意剖视图。
- [0042] 图 21 是表示氧化钨的 UPS 光谱的图。
- [0043] 图 22 是表示氧化钨的 UPS 光谱的图。
- [0044] 图 23 是表示图 22 的 UPS 光谱的微分曲线的图。
- [0045] 图 24 是表示暴露于大气后的氧化钨的 UPS 光谱的图。
- [0046] 图 25 是一并表示本发明的氧化钨的 UPS 光谱和 XPS 光谱的图。
- [0047] 图 26 是氧化钨和 α -NPD 的界面能量图解。
- [0048] 图 27 是用于说明空穴注入层和功能层的注入位置的效果的图。
- [0049] 图 28 是表示本发明实施方式 2 的显示面板中的元件构造体的一部分结构的示意剖视图。
- [0050] 图 29 是表示本发明实施方式 3 的显示面板中的堤 408 的结构的示意俯视图。
- [0051] 图 30 是表示本发明实施方式 4 的照明装置 5 的结构的示意剖视图。标号说明
- [0052] 1. 显示装置;5. 照明装置;10. 显示面板;20. 驱动控制单元;21~24. 驱动电路;25. 控制电路;51. 透明基板;52a~52c. 透明阴极;53a~53c. 有机 EL 层叠体;54a~54c. 绝缘体;55. 反射阳极;56. 封止覆盖件;101. 基板;102. TFT 漏极;103. 钝化膜;104. 层间绝缘膜;105. 反射阳极;106. 透明导电膜;107、307. 空穴注入层;108、408. 堤;109、309. 堤树脂层;110、310. 空穴输送层;111、311、411. 发光层;112、312. 电子输送层;113. 透明阴极;114. 封止层;115. 罩盖基板;305. 透明阳极;313. 反射阴极;1070. 空穴注入准备层;1080、1081. 堤材料层;1090. 堤残渣层

具体实施方式

- [0053] (本发明的方式)
- [0054] 本发明的一种方式有机发光元件的制造方法的特征在于执行如下工序。
- [0055] (第一工序)在基板的上方形成具有空穴注入性的第一层。
- [0056] (第二工序)在第一层的上方涂敷堤材料,形成堤材料层。
- [0057] (第三工序)通过对堤材料层进行图案形成,形成规定与发光部对应的开口部的堤,并且,使堤材料层的一部分附着于第一层,在第一层的表面形成树脂膜。
- [0058] (第四工序)对开口部涂敷包含有机材料的墨,使其与树脂膜接触,形成包括有机发光层的功能层。
- [0059] (第五工序)在功能层的上方形成具有电子注入性的第二层。
- [0060] (第六工序)对执行第一工序至第五工序而形成的元件构造体进行通电处理,使来自第一层的空穴注入性降低。
- [0061] 通过本发明的一种方式有机发光元件的制造方法,能够预先抑制辉度的历时性劣化,能够制造实现了长寿命化的有机发光元件。关于能够获得这样的效果的结构,本发明的发明人推测为如下所述。
- [0062] 在本发明的一种方式制造方法中,形成使包含树脂材料的树脂膜存在于具有空穴注入性的第一层和发光层之间的结构的元件构造体,通过对该元件构造体在第六工序中实施通电处理,从而制造了有机发光元件。因此,制造出的有机发光元件的空穴注入性成为比初期特性降低了的状态。

[0063] 因此,由具有伴随着经过通电时间(驱动时间)而其特性比空穴注入性降低的倾向的第二层中的电子注入性、和成为其特性预先降低了的状态的第一层的空穴注入性实现的载流子平衡与以往的有机发光元件(不具有如上所述的树脂膜的有机发光元件)相比容易历时性地得以保持,其结果,能防止辉度的历时性劣化,能够实现长寿命化。

[0064] 此外,本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,能够伴随着一系列的制造工序,将包含于堤材料层的树脂材料作为树脂膜,制造构成为使其存在于具有空穴注入性的第一层和发光层之间的有机发光元件,所以不需要为了形成树脂膜而追加新的工序,能够抑制制造成本的上升。

[0065] 在此,关于防止辉度的历时性劣化,本发明人设想其机理为如下所述。

[0066] 认为长期驱动的情况下的辉度的历时性劣化是因如下原因而发生的,即伴随着电子注入性的降低而成为空穴富余的状态,对发光层注入的电子和空穴的载流子平衡被打破。“空穴富余的状态”是指空穴量相对于电子量相对丰富地存在的程度。

[0067] 与此相对,在本发明的一种方式制造方法中,使用包含于堤材料层的树脂材料,使树脂膜介于第一层和发光层之间,并执行通电处理,所以这些能够作用于第一层的例如空穴输送层(隔层)和/或空穴注入层,预先降低空穴注入性。因此,在使用本发明的一种方式制造方法制造的有机发光元件中,对发光层注入的电子和空穴的载流子平衡在电子富余的状态下得以维持,劣化速度变慢。

[0068] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,可以采用如下结构:在所述第三工序中,形成树脂膜以使其厚度大于 0nm 且为 4nm 以下。在此,根据实验结果,在不使用堤工序的元件(例如,通过旋涂法形成第一层的例如空穴输送层(隔层)和/或空穴注入层、发光层)中,未发现本效果。此外,在获得了本效果的元件结构中,通过 TEM 确认到存在于具有空穴注入性的第一层和发光层之间的树脂层为 4nm。

[0069] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,可以采用如下结构:在所述第六工序中,对元件构造体进行通电处理,使得元件构造体的空穴注入性相对于执行通电处理前的元件构造体的空穴注入性,其空穴迁移率成为 1/10 以下。这样,通过对形成了树脂膜的结构元件构造体进行通电处理,如上所述即使在驱动时间长的情况下,也能够电子富余的状态下维持对发光层注入的电子和空穴的载流子平衡。

[0070] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,可以采用如下的结构:在所述第六工序中,对于元件构造体,以大于 0 分钟且 30 分钟以内的通电时间进行通电处理,使得辉度成为实际使用时的辉度以上且其三倍以下。这样,通过对形成了树脂膜的结构元件构造体进行通电处理,如上所述即使驱动时间长的情况下,也能在电子富余的状态下维持对发光层注入的电子和空穴的载流子平衡。

[0071] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,可以采用如下结构:所述第一工序包括:在基板的上方形成阳极的阳极形成工序;和在阳极的上方使用氧化钨形成空穴注入层的空穴注入层形成工序,第一层包括阳极和空穴注入层。在采用这样的第一层的结构的情况下,使用堤材料层的一部分的结构形成的树脂膜介于空穴注入层和发光层之间。由此,向发光层的空穴注入性预先降低,即使在期间驱动的情况下,也能在电子富余的状态下维持对发光层注入的电子和空穴的载流子平衡,能够防止辉度的历时性劣化,实现长寿命化。

[0072] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,可以采用如下结构:在第三工序中,在通过对堤材料层进行图案形成时所使用的显影液进行的显影处理中,通过显影液使第一层的一部分溶解,使第一层的功能层侧的表面的一部分相对于功能层侧的表面的其他部分凹陷而成为位于第一层侧的状态,对第一层的凹陷的部分形成树脂膜。

[0073] 这样在空穴注入层的表面设置凹陷部,通过显影处理使溶解于显影液的堤材料层的一部分蓄积于该凹陷部而形成树脂膜,由此能够使树脂膜稳定存在于空穴注入层和发光层之间。因此,在采用本发明的一种方式的情况下,能更切实地在电子富余的状态下维持载流子平衡,能够防止辉度的历时性劣化,能够制造实现了长寿命化的有机发光元件。

[0074] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,空穴注入层形成工序中可以采用如下具体的形成条件,在将由氩气和氧气构成的气体作为溅射装置的溅射室内的气体来使用、气体的总压为大于 2.7Pa 且 7.0Pa 以下、氧气分压与总压之比为 50% 以上且 70% 以下、并且靶每单位面积的投入电力密度为 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $2.8\text{W}/\text{cm}^2$ 以下的成膜条件下,形成使用了氧化钨的空穴注入层。

[0075] 在采用这样的形成条件的情况下,能够同时获得防止辉度的历时性劣化的效果和通过获得作为空穴注入层自身的良好的空穴注入性而实现的降低需要对有机发光元件施加的驱动电压的效果。因此,能够获得寿命更长的有机发光元件。

[0076] 更详细而言,形成构成为使包含构成堤的树脂材料的树脂膜存在于空穴注入层和发光层之间的有机发光元件,通过在第六工序中对该元件构造体执行通电处理,制造有机发光元件。因此,有机发光元件中的空穴注入性成为相对于初期特性降低了的状态,与以往结构的有机发光元件相比,电子注入性和空穴注入性的载流子平衡容易在历时性稳定的状态下得以维持,能够防止辉度的历时性劣化,能够实现长寿命化。

[0077] 另一方面,在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,以成为空穴注入性相比于初期特性降低了的状态、且树脂膜存在于空穴注入层和发光层之间的方式为前提,所以认为为了获得预定的辉度所需要的驱动电压变高,因此担心对寿命产生影响。

[0078] 在此,如上所述,空穴注入层在上述成膜条件下成膜,所以能够将空穴注入层和发光层之间的空穴注入势垒抑制为较小。因此,空穴注入性本身良好,不需要提高对有机发光元件施加的驱动电压,能够实现有机发光元件的长寿命化。

[0079] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,可以采用如下的具体结构:在所述第二工序中,使用具有感光性树脂成分和氟成分的堤材料,在第三工序中,使堤材料层部分曝光,使用显影液进行显影处理,由此进行图案形成而形成规定开口部的堤。

[0080] 在本发明的一个方式的有机发光元件的制造方法中,可以采用如下的具体结构:所述第五工序包括:在功能层的上方形成电子输送层的电子输送层形成工序、在电子注入输送层的上方形成阴极的阴极形成工序、以及在阴极的上方形成封止层的封止层形成工序,第二层构成为包括电子输送层、阴极以及封止层。

[0081] 在本发明的一种方式有机发光元件的制造方法中,可以采用如下结构:树脂膜覆盖第一层的整个表面而形成层状,功能层形成为与树脂膜接触。由此,能够进一步确保高电荷注入性。

[0082] 本发明一种方式的有机发光装置的特征在于具有通过上述任一制造方法获得的有机发光元件。由此,能够获得上述同样的效果。

[0083] 本发明一种方式的有机显示面板的特征在于具有通过上述任一制造方法获得的有机发光元件。由此,能够获得上述同样的效果。

[0084] 本发明的一种方式的有机显示装置的特征在于具有通过上述任一制造方法得到的有机发光元件。由此,能够获得上述同样的效果。

[0085] 本发明的一种方式的有机发光元件是对元件构造体进行通电处理而成的有机发光元件,采用如下结构。

[0086] 在本发明的一种方式的有机发光元件中,特征在于,元件构造体具备:第一层,其具有空穴注入性;第二层,其与第一层对向设置,具有电子注入性;功能层,其设置在第一层和第二层之间,构成为包含有机材料,包括发光层;堤,其与第一层对向设置,是对包含树脂材料的堤材料层进行图案形成而形成的,对发光层进行规定;以及树脂膜,其设置在第一层和发光层之间,由堤材料层所包含的树脂材料形成。

[0087] 在本发明的一种方式的有机发光元件中,对于在第一层的表面形成的树脂膜,使其接触包括有机发光层的功能层,通过实施通电处理而降低了初期的空穴注入性。因此,在本发明的一种方式的有机发光元件中,即使在驱动时间长的情况下,也能够取得空穴注入性和电子注入性的平衡。因此,在本发明的一种方式的有机发光元件中,无论驱动时间长短都具有高发光效率。

[0088] 此外,在本发明的一种方式的有机发光元件中,树脂层由包含于堤材料层的树脂材料形成,不是为了形成树脂膜而在新的工序中成膜的,所以能够抑制制造成本。

[0089] 因此,在本发明的一种方式的有机发光元件中,能抑制制造成本,并且无论驱动时间长短都具有高发光效率。

[0090] 在本发明的一种方式的有机发光元件中,在上述结构中可以采用如下结构:第一层具有阳极和设置于相对于阳极的上方的空穴注入层,空穴注入层包含氧化钨,并且在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有占有能级。

[0091] 如上所述,由于存在占有能级,因而将空穴注入层和有机发光层之间的空穴注入势垒抑制为较小。因此,在采用这样的结构的情况下,能获得如下效果:能够提高空穴注入效率,能够以低电压进行驱动,并且具有优异的发光效率。

[0092] 在本发明的一种方式的有机发光元件中,在上述结构中可以采用如下结构:紫外线光电子分光分析(USP)光谱中,空穴注入层在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有隆起的形状。

[0093] 这样能够确认到费密面附近的隆起构造的费密面附近的占有能级是呈现高空穴注入效率的能级。即,很多报告认为氧化钨的薄膜和/或结晶中能看到的费密面附近的占有能级来自于氧缺陷和/或其类似构造。

[0094] 具体而言,推测为来自于因缺乏氧元素而形成的相邻的钨原子的5d轨道彼此的结合轨道、和/或不终止于氧原子而存在于膜表面和/或膜内的钨原子单体的5d轨道。这些5d轨道推测为如果是半占或者非占状态,则在与有机分子接触时,为了相互的能量稳定化,能够从有机分子的最高被占轨道抽出电子。

[0095] 实际上,存在如下报告:在与氧化钨具有催化作用和/或电致变色、光致变色等很多共同特性的氧化钨中,当在其薄膜上层叠有机低分子的 α -NPD,则电子从 α -NPD分子向氧化钨薄膜移动(渡边宽之其他、有机EL讨论会第七次例会预稿集、17(2008))。

[0096] 本发明人认为,在氧化钨中,与相邻的钨原子的 5d 轨道彼此的结合启动相比,结合能低的钨原子单体的半占 5d 轨道或者其类似的构造相当于费密面附近的占有能级。

[0097] 在本发明的一种方式的有机发光元件中,与上述同样地,也可以采用如下结构:在 X 射线光电子分光分析 (XPS) 光谱中,空穴注入层在比价电子带最低的结合能低 1.8eV ~ 3.6eV 的结合能区域内具有隆起的形状。

[0098] 在本发明的一种方式的有机发光元件中,可以采用如下结构:所述第一层的功能层侧的表面的一部分相对于该表面的其他部分凹陷而成为位于第一层侧的状态,树脂膜形成在第一层的凹陷的部分。如上所述,在采用这样的结构的情况下,能够使树脂层稳定地存在于空穴注入层和发光层之间。因此,在采用本发明的一种方式的情况下,能够制造载流子平衡在电子富余的状态下得以维持、能防止辉度的历时性劣化、实现长寿命化的有机发光元件。

[0099] 在本发明的一种方式的有机发光元件中,可以采用如下结构:树脂膜覆盖第一层的整个表面而形成层状,功能层形成为与树脂膜接触。由此,能够确保更高的电荷注入性。

[0100] 本发明的一种方式的有机发光装置的特征在于:具有上述任一有机发光元件。由此,能够获得上述同样的效果。

[0101] 本发明的一种方式的有机显示面板的特征在于:具有上述任一有机发光元件。由此,能够获得上述同样的效果。

[0102] 本发明的一种方式的有机显示装置的特征在于:具有上述任一有机发光元件。由此,能够获得上述同样的效果。

[0103] 下面示出具体例,说明结构和作用效果。

[0104] (实施方式 1)

[0105] 1. 制造方法

[0106] 使用图 1 ~ 图 7 说明实施方式 1 的显示面板 10 和包含该显示面板的显示装置 1 的制造方法以及结构。

[0107] 如图 2 的 (a) 所示,在基板 101 的一方的主面上依次层叠形成 TFT (Thin Film Transistor: 薄膜晶体管) 层、钝化膜 102, 进一步在其上形成层间绝缘膜 104。在图 2 的 (a) 中,关于 TFT 层仅图示了 TFT 漏极 102, 此外,关于层间绝缘膜 104 图示了通过进行图案形成而在 TFT 漏极 102 上的部分开有接触孔 104a 的状态 (图 1 的步骤 S1)。在此,在接触孔 104a 的底部,钝化膜 103 也被除去 (开口 103a)。

[0108] 如上所述,层间绝缘膜 104 例如由聚酰亚胺、聚酰胺等有机化合物形成。

[0109] 然后,如图 2 的 (b) 所示,对于层间绝缘膜 104 的表面和露出的 TFT 漏极 102 的表面依次层叠形成反射阳极 105 和透明导电膜 106 (图 1 的步骤 S2)。反射阳极 105 例如由铝 (Al) 或其合金材料形成,例如通过溅射法、真空蒸镀法等成膜,通过蚀刻以子像素为单位进行了区划。在接触孔 104a 的底部,反射阳极 105 连接于 TFT 漏极 102。

[0110] 透明膜电极 106 例如由 ITO (Indium Tin Oxide: 氧化铟锡)、IZO (Indium Zinc Oxide: 氧化铟锌) 形成,与上述同样地,使用溅射法、真空蒸镀法成膜,通过蚀刻以子像素为单位进行了区划。

[0111] 然后,如图 2 的 (c) 所示,成膜空穴注入准备层 1070, 使得覆盖透明导电膜 106

上和露出的层间绝缘膜 104 的一部分表面。空穴注入准备层 1070 例如可以由银 (Ag)、钼 (Mo)、铬 (Cr)、钒 (V)、钨 (W)、镍 (Ni)、铱 (Ir) 等的氧化物构成。尤其是,从具有稳定注入空穴且辅助生成空穴的功能的观点来看,优选使用氧化钨 (WO_x) (图 1 的步骤 S3)。

[0112] 对于使用氧化钨形成空穴准备层 1070,例如可以采用如下成膜条件:将由氩气和氧气构成的气体作为溅射装置的溅射室内气体来使用,该气体的总压大于 2.7Pa 且为 7.0 以下,氧气分压与总压之比为 50% 以上且 70% 以下,并且靶每单位面积的投入(接入)电力密度为 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $2.8\text{W}/\text{cm}^2$ 以下。其效果将在后面进行叙述。

[0113] 关于空穴注入准备层 1070,不仅是如图 2 的 (c) 所示的遍及整个面的膜,例如也可以为以子像素为单位进行了区划的结构。

[0114] 然后,如图 3 的 (a) 所示,在空穴注入准备层 1070 上层叠形成堤材料层 1080。堤材料层 1080 例如使用包含丙烯酸系树脂、聚酰亚胺系树脂、酚醛清漆型酚醛树脂等感光性树脂成分和氟成分的材料,通过喷涂法等来形成。在本实施方式中,作为感光性树脂材料的一例,使用了日本 zeon(株式会社)制负型感光性材料(产品编号:ZPN1168)。

[0115] 接着,如图 3 的 (b) 所示,对堤材料层 1080 进行图案形成,形成规定开口部的堤材料层 1081。对于堤材料层 1081 的形成,可以通过在图 3 的 (a) 的堤材料层 1080 的表面配置掩模(省略图示)而进行曝光,然后进行显影来形成堤材料层 1081。

[0116] 如图 3 的 (b) 所示,由于堤材料 1081 的形成涉及的显影处理等,成为空穴注入层 107 的开口底部分向 Z 轴方向下侧凹陷的状态(凹陷部 107a)。而且,如图 3 的 (b) 的双点划线所包围的部分所示,凹陷部 107 的表面 107b 会形成凹凸,并且会残留作为堤的一部分的堤残渣层 1090。

[0117] 在本实施方式中,在堤形成材料层 1081 的形成中,关于全波长曝光时的 i 线换算的照度, i 线换算的曝光量等于 $25.8\text{mJ}/\text{cm}^2$,曝光后在 110°C 的热板上进行 130 秒期间的加热,然后使用 2.38% 的 TMAH 显影液进行了 180 秒期间的搅拌显影。搅拌后,使用纯水充分进行了冲洗。该条件是如子像素的尺寸是长边方向为 $300\mu\text{m}$ 、短边方向为 $100\mu\text{m}$ 的设计条件下的条件。

[0118] 在此,在以往的制造方法中,通过进行 UV(紫外线)照射等而进行了堤残渣层的除去,但在本实施方式的制造方法中,并不进行 UV 照射等,成为残留了堤残渣层 1090 的状态。

[0119] 此外,在本实施方式中,空穴注入层 107 包含氧化钨,且在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有占有能级。在紫外线光电子分光分析 (UPS) 光谱中,空穴注入层 107 在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有隆起的形状,此外,在 X 射线光电子分光分析 (XPS) 光谱中,在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有隆起的形状。

[0120] 上述效果将在后面进行描述。

[0121] 接着,如图 4 所示,通过清洁加热箱在 200°C 下对冲洗后的上述产品烧结 1 小时,由此能够形成堤 108,该堤 108 的堤脚部分 108a 通过流动而将空穴注入层 107 的凹陷缘 107c 覆盖。此时,如图 4 的双点划线所包围的部分所示,通过烧结形成堤树脂层 109,使得将在堤 108 规定的开口底露出的空穴注入层 107 的表面覆盖(图 1 的步骤 S4)。此时,关于堤树脂层 109 的膜厚 t,为大于 0nm 且 4nm 以下。

[0122] 如上所述形成的堤树脂层 109 通过与堤 108 相同的材料来形成。

[0123] 然后,如图 5 的 (a) 所示,对由堤 108 规定的开口部形成空穴输送层 110 和发光层 111(图 1 的步骤 S5、S6)。空穴输送层 110 例如使用聚芴和 / 或其衍生物、或者聚丙烯胺和 / 或其衍生物等不具有亲水基的高分子化合物,通过印刷法成膜后进行烧结来形成。

[0124] 发光层 111 例如使用特许公开公报(日本特开平 5-163488 号公报)所记载的类噁星(oxinoid)化合物、茈化合物、香豆素化合物、氮杂香豆素化合物、噁唑化合物、噁二唑化合物、紫环酮(perinone)化合物、吡咯并吡咯化合物、萘化合物、蒽化合物(アントラセン化合物)、芴化合物、荧蒽化合物、并四苯化合物、茈化合物、晕苯化合物、喹诺酮化合物及氮杂喹诺酮化合物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、若丹明化合物、蒽(chrysene)化合物、菲化合物、环戊二烯化合物、茈化合物、二苯基苯醌化合物、苯乙烯基化合物、丁二烯化合物、双氰亚甲基吡喃化合物、双氰亚甲基噻喃化合物、荧光素化合物、吡喃鎓化合物、噻喃鎓化合物、硒吡喃鎓化合物、碲吡喃鎓化合物、芳香族坎利酮化合物、低聚亚苯基化合物、噻吨化合物、蒽化合物(アンスラセン化合物)、花青苷化合物、吡啶化合物、8-羟基喹啉化合物的金属配合物、2,2'-联吡啶化合物的金属配合物、席夫碱与 III 族金属的配合物、8-羟基喹啉(噁星)金属配合物、稀土类配合物等荧光物质等,通过印刷法成膜后进行烧结来形成。

[0125] 在此,如图 6 所示,从 Z 轴方向上方俯视时的堤 108 成为沿 Y 轴方向延伸的堤元件 108b 和沿 X 轴方向延伸的堤元件 108c 形成为一体的所谓像素堤,由此对所规定的各开口部形成发光层 111。

[0126] 通过经过如上所述的工序,堤树脂层 109 覆盖空穴注入层 107 的整个表面而形成层状,作为功能层的一部分的空穴输送层 110 形成为与堤树脂层 109 接触。

[0127] 然后,如图 5 的 (b) 所示,对于发光层 111 的表面和露出的堤 108 的表面,依次层叠形成电子输送层 112、透明阴极 113 以及封止层 114 后,贴合罩盖基板 115(图 1 的步骤 S7 ~ S10)。

[0128] 电子输送层 112 例如可以使用噁二唑衍生物(OXD)、三唑衍生物(TAZ)、菲咯啉衍生物(BCP、Bphen)等来形成,透明阴极 113 例如可以使用 ITO、IZO 来形成。此外,封止层 114 例如使用氮化硅(SiN)、氮氧化硅(SiON)等来形成。

[0129] 然后,如图 7 所示,对于如上所述制造的显示面板 10,附设包括驱动电路 21 ~ 24 和控制电路 25 的驱动控制单元 20。

[0130] 然后,对附设有驱动控制单元 20 的显示面板 10 进行老化处理(图 1 的步骤 S11)。例如进行通电直到相对于处理前的空穴注入性而空穴的迁移率成为 1/10 以下,由此来实施老化处理,具体而言,执行大于 0 分钟且 30 分钟以内的通电处理,使得辉度(brightness)成为实际使用时的辉度以上且其三倍以下。

[0131] 通过执行如上所述的工序,完成显示装置 1。

[0132] 2. 效果

[0133] 使用图 8 和图 9 说明如上所述制造的显示面板 10 和具备该显示面板的显示装置 1 实现的效果。图 8 是示意表示显示面板 10 中的从反射阳极 105 到透明阴极 113 的层叠构造体即元件构造体的示意剖视图。

[0134] 在通过本实施方式的制造方法获得的显示面板 10 和显示装置 1 中,能够预先抑制辉度的历时劣化,延长寿命。推测能够获得这样的效果的机理为如下所述。

[0135] 如图 8 所示,在显示面板 10 中,采用包含树脂材料的树脂膜即堤树脂层 109 介于空穴注入层 107 和发光层 11 之间、更具体而言是介于空穴注入层 107 和空穴输送层 110 之间的结构,在老化处理(图 1 的步骤 S11)中,通过在上述条件下实施通电处理,从而制造了显示装置 1。因此,在所制造的显示装置 1 的显示面板 10 中,与初期特性相比,成为空穴注入性降低了的状态。

[0136] 因此,与以往的显示装置(具备不具有堤树脂层 109 的元件构造体的装置)相比,载流子平衡容易得到历时性的保持,其结果能防止辉度的历时劣化,能够实现长寿命化,所述载流子平衡是由具有伴随着驱动时间的经过而其特性相比于空穴注入性降低的倾向的来自透明阴极 113 的电子注入性、和成为其特性预先降低了的状态的来自反射阳极 105 的空穴注入性实现的。

[0137] 此外,在使用本实施方式的制造方法制造的显示面板 10 中,利用形成堤 108 时的堤残渣层 1090 来形成堤树脂层 109,所以不需要为了形成树脂膜而增加新的工序,能够抑制制造成本的上升。

[0138] 在此,关于防止辉度的历时劣化,本发明的发明人设想其机理为如下所述。

[0139] 认为:在现有技术涉及的显示装置中,长期驱动时的辉度的历时劣化是因为如下原因而发生的,即伴随着电子注入性的降低而成为空穴富余状态,对发光层注入的电子和空穴的载流子平衡被破坏。

[0140] 对此,在本实施方式的显示装置 1 中,利用堤残渣层 1090 使作为树脂膜的堤树脂层 109 介于空穴注入层 107 和空穴输送层 110 之间,并执行老化处理(ageing treatment),所以能够预先降低空穴注入层 107 的空穴注入性。因此,在使用本实施方式的制造方法制造的显示面板 10 和显示装置 1 中,对发光层 111 注入的电子和空穴的载流子平衡在电子富余的状态下得以维持,劣化的速度变慢。

[0141] 在此,使堤树脂层 109 的膜厚为大于 0nm 且 4nm 以下是因为如下理由。

[0142] 这是因为,根据实验结果,在不使用堤工序的元件(例如通过旋涂法形成第一层的例如空穴输送层(中间层, interlayer)和/或空穴注入层、发光层)中,未发现上述效果。此外是因为,在获得了上述效果的元件结构中,通过 TEM 确认到存在于具有空穴注入性的第一层和发光层之间的树脂层为 4nm。

[0143] 如上所述,在本实施方式的制造方法中,在空穴注入层 107 的形成工序(图 1 的步骤 S3)中,采用了如下具体的形成条件:在将由氩气和氧气构成的气体作为溅射装置的溅射室内的气体来使用、气体的总压为大于 2.7Pa 且 7.0Pa 以下、氧气分压与总压之比为 50% 以上且 70% 以下、并且靶每单位面积的投入电力密度为 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $2.8\text{W}/\text{cm}^2$ 以下的成膜条件下,使用氧化钨形成空穴注入层。由此能获得如下效果。

[0144] 在采用上述条件的情况下,能够一并获得防止辉度的历时劣化的效果和由获得作为空穴注入层 107 本身的良好空穴注入性实现的降低需要对显示面板 10 施加的驱动电压的效果。因此,能够获得寿命更长的有机发光元件。

[0145] 更详细而言,形成使构成堤 108 的包含树脂材料的树脂层 109 介于空穴注入层 107 和发光层 111 之间的结构的有机发光元件,为了对该元件构造体进行老化处理而执行通电处理,从而制造显示面板 10。因此,显示面板 10 中的空穴注入性成为相对于初期特性而降低了的状态,与以往结构的显示面板 10 相比,电子注入性和空穴注入性的载流子平衡更容

易在历时性稳定的状态下得以维持,能够防止辉度的历时劣化,实现长寿命化。

[0146] 另一方面,认为在本实施方式的显示面板 10 中,以成为空穴注入性相比于初期特性降低了的状态、且堤树脂层 109 存在于空穴注入层 107 和发光层 111 之间的方式为前提,所以为了获得预定的辉度所需要的驱动电压变高,因此担心对寿命产生影响。

[0147] 在此,如上所述,空穴注入层 107(空穴注入准备层 1070)在上述成膜条件下成膜,所以能够将空穴注入层 107 和发光层 111 之间的空穴注入势垒抑制为较小。因此,空穴注入性本身变得良好,不需要提高对显示面板 10 施加的驱动电压,能够实现显示面板 10 和具备该显示面板 10 的显示装置 1 的长寿命化。

[0148] 在本实施方式的显示面板 10 中,如图 4 所示,采用如下结构:在通过对堤材料层 1080 进行图案形成时所使用的显影液进行的显影处理中,空穴注入层 107 的发光层 111 侧的表面的一部分相对于其他部分凹陷而成为位于 Z 轴方向下方的状态,对空穴注入层 107 的凹陷部 107a 形成堤树脂层 109。这样在空穴注入层 107 的表面设置凹陷部 107a,对该凹陷部 107a 形成堤树脂层 109,由此能够使堤树脂层 109 稳定存在于空穴注入层 107 和发光层 111 之间。因此,在显示面板 10 中,能更切实地在电子富余的状态下维持载流子平衡,防止辉度的历时性劣化,实现长寿命化。

[0149] 如上所述,在本实施方式的显示面板 10 中采用如下结构:空穴注入层 107 包含氧化钨,并且在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有占有能级。由此,由于存在占有能级,所以能够将空穴注入层 107 和发光层 111 之间的空穴注入势垒抑制为较小。因此,采用这样的结构的本实施方式的显示面板 10 能获得如下效果:能够提高空穴注入效率,能够以低电压进行驱动,并且具有优异的发光效率。

[0150] 此外,采用了如下的结构:在紫外线光电子分光分析 (USP) 光谱中,空穴注入层 107 在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有隆起的形状。这样能够确认到费密面附近的隆起构造的费密面附近的占有能级是呈现高空穴注入效率的能级。即,氧化钨的薄膜和 / 或结晶中所能看到的费密面附近的占有能级来自于氧缺陷和 / 或其类似构造,对此有过很多报告。

[0151] 具体而言,推测为来自于因缺乏氧元素而形成的相邻的钨原子的 5d 轨道彼此的结合轨道、和 / 或不终止于氧原子而存在于膜表面和 / 或膜内的钨原子单体的 5d 轨道。这些 5d 轨道被推测为如果是半占或者非占状态,则在与有机分子接触时,为了相互的能量稳定化,能够从有机分子的最高被占轨道抽出电子。

[0152] 实际上,在与氧化钨具有催化作用和 / 或电致变色、光致变色等很多共同特性的氧化钼中,当在其薄膜上层叠有机低分子的 α -NPD 时。则电子从 α -NPD 分子向氧化钼薄膜移动,对此有过报告(渡边宽之其他、有机 EL 讨论会第七次例会预稿集、17(2008))。

[0153] 本发明人认为:在氧化钨中,与相邻的钨原子的 5d 轨道彼此的结合启动相比,结合能低的钨原子单体的半占 5d 轨道或者其类似构造相当于费密面附近的占有能级。

[0154] 进一步,如上所述,也可以采用如下结构:在 X 射线光电子分光分析 (XPS) 光谱中,空穴注入层 107 在比价电子带最低的结合能低 $1.8\text{eV} \sim 3.6\text{eV}$ 的结合能区域内具有隆起的形状。

[0155] 关于如上所述的效果,在图 9 中示出使用样品进行的寿命评价的结果。

[0156] 如图 9 的 (b) 所示,在堤树脂层 109 存在于空穴注入层 107 和发光层 111 之间的

样品中,伴随着执行老化处理,初期的面板辉度与不具有堤树脂层的样品相比降低。

[0157] 但是,如图 9 的 (a) 和图 9 的 (b) 所示,当驱动时间成为 2 小时以上时,夹有堤树脂层 109 的样品的辉度比没有堤树脂层的样品的辉度高。由此,在寿命评价中可知本实施方式的显示面板 10 和具备该显示面板 10 的显示装置 1 是优异的。

[0158] 图 9 的 (a) 和图 9 的 (b) 中的初期辉度是显示面板的实用辉度的三倍。

[0159] 3. 验证

[0160] 使用图 10 ~ 图 14 对获得上述效果的机理进行验证。

[0161] 首先,在图 10 中示出夹有堤树脂层 109 的样品和未夹有堤树脂层的样品的比较的 I-V 特性。图 10 是在实验值上重叠模拟值的图。

[0162] 如图 10 所示,在夹有堤树脂层 109 的样品中,与未夹有堤树脂层的样品相比,空穴迁移率降低一个数量级,即成为 1/10 以下。

[0163] 接着,图 11 是通过输入了与图 10 的实验值一致的参数的模拟得到的特性图,图 11 的 (a) 表示元件的空穴电流,图 11 的 (b) 表示电子电流,图 11 的 (c) 表示元件内部的电场强度分布。

[0164] 如图 11 的 (a) 所示,在夹有堤树脂层的样品中,与未夹有堤树脂层的样品相比,设想为空穴电流较低,此外,如图 11 的 (b) 所示,在夹有堤树脂层的样品中,与未夹有堤树脂层的样品相比,设想为电子电流也较低。如图 11 的 (c) 的各层中的电场强度分布所示,在夹有堤树脂层 109 的样品中,发光层的电场强度降低。

[0165] 这样,在使堤树脂层 109 介于空穴注入层 107 和发光层 111 之间的情况下,设想为空穴的注入和输送涉及的特性恶化,发光层的电场强度降低。因此,认为:由于空穴迁移率的降低而被限制到电子电流量,导致对显示面板施加的电压变高。

[0166] 对于这样的问题,在本实施方式中,通过在空穴注入层 107 采用使用了空穴注入性高的氧化钨的层,实现了其最优化。

[0167] 下面,使用图 12 说明在本实施方式的显示面板 10 中能够实现长寿命化的机理。图 12 的 (a) 和图 12 的 (b) 是示意表示未夹有堤树脂层的样品中的载流子状态的示意图,图 12 的 (c) 和图 12 的 (d) 是表示夹有堤树脂层 109 的样品中的载流子状态的示意图。图 12 的 (a) 和图 12 的 (c) 中,折点 1 是“空穴注入开始”的时刻,折点 2 是“电子注入开始”的时刻,折点 3 是“载流子平衡最佳点”。

[0168] 首先,如图 12 的 (c) 所示,在夹有堤树脂层的样品中,相对于图 12 的 (a) 所示的未夹有堤树脂层的样品,折点 2 和折点 3 的位置更接近于理想的模型。

[0169] 如图 12 的 (b) 所示,在未夹有堤树脂层的样品中,在 (I) ~ (III) 的区域中成为空穴富余的状态。

[0170] 另一方面,如图 12 的 (d) 所示,在夹有堤树脂层的样品中,在所有区域中,电子过剩状态(电子富余的状态)得以维持。

[0171] 然后,如图 13 的 (a) 所示,在夹有堤树脂层且空穴注入性良好的样品中,存在空穴、电子的最佳点,由此,存在效率峰。

[0172] 另一方面,在夹有堤树脂层、空穴注入性低的样品中,常时为电子富余的状态,所以没有效率峰。

[0173] 然后,如图 13 的 (b) 的箭头 1 所示,关于空穴注入开始电压,初期样品和劣化样品

是等同的。另一方面,如箭头 2 所示,关于空穴电流量,与初期样品相比,劣化样品中更低,能够确认到发光开始电压的上升。因此,推定为由于电子势垒的增加或者电子输送的降低而发生空穴输送层的电场强度降低,空穴电流量也降低。

[0174] 进一步,如图 13 的 (b) 的箭头 3 所示,最大效率电压也在劣化后样品中变高。即,由于电子电流的降低,载流子平衡变为空穴富余,折点 3 高电压化。

[0175] 然后,如图 14 的 (a) 和图 14 的 (b) 所示,在初期样品中,伴随着驱动电压的上升,CIE 值单调减少。由此,如图 14 的 (c) 所示,呈现伴随着电压的上升而发光位置向阴极侧位移的倾向。因此,得到这样的启示,即在初期样品中,由于电压的上升而使空穴过剩的状态加速。

[0176] 另一方面,如图 14 的 (a) 和图 14 的 (b) 所示,在劣化样品中,与初期样品相比,存在 CIE(x)、CIE(y) 都变小的倾向(箭头 2)。启示了:如图 14 的 (d) 所示,在光学模拟中,发光位置向阴极侧位移的倾向是相同的,但由于劣化而空穴过剩的状态加速。

[0177] 根据以上,在夹有堤树脂层的样品中寿命延长的机理是,通过在初期谋求降低空穴注入量,即使通过通电处理而电子注入性降低,空穴和电子的载流子平衡也在电子富余的状态下得以维持,能防止材料自身的发光效率的降低,实现长寿命化。

[0178] 4. 各种实验和考察

[0179] (i) 氧化钨的成膜条件

[0180] 在本实施方式中,如上所述,在预定的成膜条件下成膜构成空穴注入层 107 的氧化钨,由此使空穴注入层 107 存在所述费密面附近的占有能级,降低空穴注入层 107 和空穴输送层 110 之间的空穴注入势垒,能够以低电压驱动显示面板 10。

[0181] 作为用于获得这样的性能的氧化钨的成膜方法,认为优选使用 DC 磁控溅射装置,靶为金属钨,对基板温度不进行控制,溅射室内气体由氩气和氧气构成,设定为气压(总压)为大于 2.7Pa 且 7.0Pa 以下、氧气分压与总压之比为 50% 以上且 70 以下、并且靶每单位面积的投入电力(投入电力密度)为 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $2.8\text{W}/\text{cm}^2$ 以下的成膜条件,通过反应性溅射法来成膜。

[0182] 上述成膜条件的有效性通过以下各实验得到了确认。

[0183] 首先,为了切实地评价从空穴注入层 107 向作为缓冲层的空穴输送层 110 的空穴注入效率的成膜条件依赖性,作为评价器件而制作了空穴单载流子元件。

[0184] 在有机 EL 元件中,形成电流的载流子是空穴和电子双方,因此有机 EL 元件的电特性中除了空穴电流以外还反映电子电流。但是,空穴单载流子元件中,从阴极注入电子受到阻碍,因此几乎不流动电子电流,总电流几乎仅由空穴电流构成,即载流子可以大致视为仅是空穴,适合于评价空穴注入效率。

[0185] 在具体制作的空穴单载流子元件中,将图 8 的透明阴极 113 如图 15 所示的阴极 208 那样置换为金(Au)。即,如图 15 所示,为如下结构:在基板 210 上形成由厚度 50nm 的 ITO 薄膜形成的阳极 202,进而在阳极 202 上依次层叠由厚度 30nm 的氧化钨形成的空穴注入层 203、由厚度 20nm 的作为胺类有机高分子的 TFB 形成的缓冲层(空穴输送层) 204、由厚度 70nm 的作为有机高分子的 F8BT 形成的发光层 205、厚度 100nm 的由金形成的阴极 209。因为是评价器件,所以省略堤。

[0186] 在该制作工序中,空穴注入层 203 使用 DC 磁控溅射装置,通过反应性溅射法来成

膜。溅射室内气体由氩气和氧气中的至少任一种构成，靶使用了金属钨。对基板温度不进行控制，氩气分压、氧气分压、总压通过各气体流量来调节。成膜条件如以下表 1 所示，使总压、氧气分压以及投入电力的各条件发生变化，由此得到具备在各成膜条件下成膜的空穴注入层 203 的空穴单载流子元件 201B (元件 No. 1 ~ 14)。氧气分压比是氧气分压与总压之比 (%)。

[0187] 表 1

[0188] 各空穴单载流子元件 201B 的成膜条件

[0189]

元件 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
氧气分压比 (%)	70	50	100	50	70	100	70	50	100	50	70	30	30	50
总压 (Pa)	2.7	4.8	1.7	1.7	2.7	1.7	2.7	4.8	1.7	2.7	1.7	1.7	2.7	4.8
投入电力 (W)	500	500	500	500	250	250	1000	1000	1000	500	500	500	500	250
T-S(mm)	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113
成膜速度 (nm/s)	0.164	0.140	0.111	0.181	0.057		0.308	0.311	0.246	0.154	0.153	0.364	0.177	0.049
膜厚 (nm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

[0190] 上述 DC 磁控溅射装置的投入电力和投入电力密度的关系示于表 2。

[0191] [表 2]

[0192]

投入电力 (W)	投入电力密度 (W/cm ²)
250	1.4
500	2.8
1000	5.6

[0193] 将制作成的各空穴单载流子元件 201B 与直流电源 211 连接，并施加了电压。使此时的施加电压变化，将与电压值相应地流动的电流值换算成元件的每单位面积的值（电流密度）。以下，设“驱动电压”为电流密度 10mA/cm² 时的施加电压。

[0194] 可以说该驱动电压越小，空穴注入层 203 的空穴注入效率越高。原因认为在于，在各空穴单载流子元件 201B 中，由于空穴注入层 203 以外的各部位的制作方法相同，所以空穴注入层 203 除外的相邻的两个层之间的空穴注入势垒为一定。另外，通过其他实验确认了该实验中使用的阴极 202 和空穴注入层 203 为欧姆连接。

[0195] 因此，由空穴注入层 203 的成膜条件引起的驱动电压的差异强有力地反映了从空穴注入层 203 向缓冲层 204 的空穴注入效率。

[0196] 表 3 是通过该实验得到的各空穴单载流子元件 201B 的相对于总压、氧气分压、投入电力各成膜条件的驱动电压的值。表 3 中，各空穴单载流子元件 201B 的元件编号 (No.) 用圆圈数字来表示。

[0197] [表 3]

[0198] 各空穴单载流子元件 201B 的成膜条件与驱动电压（电流密度 10mA/cm² 时的施加

电压值)

[0199]

		总压		
		1.7Pa	2.7Pa	4.8Pa
氧 气 分 压 比	30%	②500W (未测量)	③500W (19V)	不能成膜
	50%	④500W (19V)	⑩500W (19V)	⑨250W (13.7V) ②500W (13.7V) ⑧1000W (>20V)
	70%	⑪500W (未测量)	⑤250W (14.7V) ①500W (18.2V) ⑦1000W (>20V)	不能成膜
	100%	⑥250W (未测量) ③500W (>20V) ⑨1000W (>20V)	不能成膜	不能成膜

[0200] * 圆圈数字是元件编号,括弧外的数值是投入电力,括弧内的数值是驱动电力

[0201] 另外,图 16 的 (a) ~图 16 的 (c) 是汇总各空穴单载流子元件 201B 的驱动电压的成膜条件依赖性的曲线图。图 16 的 (a) 中的各点从左向右表示元件 No. 4、10、2 的驱动电压。图 16 的 (b) 中的各点从左向右表示表示元件 No. 13、10、1 的驱动电压。再有,图 16 的 (c) 中的各点从左向右表示元件 No. 14、2、8 的驱动电压。

[0202] 在该实验中,当总压为 2.7Pa 且氧气分压比为 100%时、总压为 4.8Pa 且氧气分压比为 30%时、总压为 4.8Pa 且氧气分压比为 70%时、总压为 4.8Pa 且氧气分压比为 100%时,均由于受气体流量等的溅射装置的限制而不能进行成膜。

[0203] 首先,驱动电压的总压依赖性如从图 16 的 (a) 可知,在氧气分压比为 50%、投入电力为 500W 的条件下,至少在总压为大于 2.7Pa 且 4.8Pa 以下的范围内,能够确认到驱动电压的明确的下降。通过其他实验可知,该倾向至少持续到总压为 7.0Pa 以下的范围。因此,可以说总压优选设定在大于 2.7Pa 且 7.0Pa 以下的范围内。

[0204] 接着,驱动电压的氧气分压依赖性如从图 16 的 (b) 可知,在总压为 2.7Pa、投入电力为 500W 的条件下,至少在氧气分压比为 50%以上且 70%以下的范围内,能够确认到氧气分压比的上升和驱动电压的下降。但是,当氧气分压比上升至上述范围以上时,通过其他实验能确认到驱动电压反而上升。因此,可以说氧气分压比优选为 50%以上且将上限抑制在 70%左右。

[0205] 接着,驱动电压的投入电力依赖性如从图 16 的 (c) 可知,在总压为 4.8Pa、氧气分压比为 50%的条件下,能够确认到投入电力超过 500W 时驱动电压急剧上升。因此,认为投入电力优选抑制在 500W 以下。当观察表 3 的元件 No. 1、3 的数据时,能确认如下结果:即使投入电力为 500W,若总压为 2.7Pa 以下,则驱动电压也会上升。

[0206] 接着,图 17 示出了各空穴单载流子元件 201B 中作为代表的元件 No. 14、1、7 的电流密度-施加电压曲线。图中纵轴为电流密度 (mA/cm^2),横轴为施加电压 (V)。元件 No. 14 满足上述的总压、氧气分压比、投入电力的全部的优选条件。而元件 No. 1、7 不满足上述优选条件的一部分。

[0207] 在此,为了以下的说明,对于空穴注入层 203(和后述的氧化钨层 208)的成膜条

件,将元件 No. 14 的成膜条件称作成膜条件 A,将元件 No. 1 的成膜条件称作成膜条件 B,将元件 No. 7 的成膜条件称作成膜条件 C。另外,仿照于此,在图 17 和表 3 中也将元件 No. 14 记述为 HOD-A,将元件 No. 1 记述为 HOD-B,将元件 No. 7 记述为 HOD-C。

[0208] 如图 17 所示,HOD-A 与 HOD-B、HOD-C 相比,电流密度 - 施加电压曲线的上升最早,另外,能以最低的施加电压得到高电流密度。即,HOD-A 与 HOD-B、HOD-C 相比,空穴注入效率明显优异。HOD-A 是各空穴单载流子元件 201B 中驱动电压最低的元件。

[0209] 以上是空穴单载流子元件 201B 中的空穴注入层 203 的空穴注入效率有关的验证,而空穴单载流子元件 201B 的结构除阴极和堤树脂层以外基本上与图 8 的显示面板的元件部分相同。因此,在显示面板 10 的元件中,从空穴注入层 107 向空穴输送层 110 的空穴注入效率的成膜条件依赖性本质上与空穴单载流子元件 201B 相同。为了确认该情况,制作了使用成膜条件 A、B、C 的空穴注入层 3 的各有机 EL 元件。

[0210] 具体制作成的各有机 EL 元件的结构为,在基板 210 上形成由厚度 50nm 的 ITO 薄膜形成的阳极 202,进一步在阳极 202 上依次层叠有由厚度 30nm 的氧化钨形成的空穴注入层 203、由厚度 20nm 的作为胺类有机高分子的 TFB 形成的缓冲层 204、由厚度 70nm 的作为有机高分子的 F8BT 形成的发光层 205、由厚度 5nm 的钡和厚度 100nm 的铝形成的阴极 6。评价器件与图 15 所示的器件相比,阴极 209 的构成材料不同,另外省略了堤。

[0211] 将制作成的成膜条件 A、B、C 下的各有机 EL 元件与直流电源 211 连接,并施加了电压。图 18 中示出了表示此时的施加电压和将与各个电压值相应地流动的电流值换算成元件的每单位面积的值时的关系的电流密度 - 施加电压曲线。图中纵轴是电流密度 (mA/cm^2),横轴是施加电压 (V)。

[0212] 为了以下的说明,在图 18 中将成膜条件 A 的有机 EL 元件记述为 BPD-A,将成膜条件 B 的有机 EL 元件记述为 BPD-B,将成膜条件 C 的有机 EL 元件记述为 BPD-C。

[0213] 如图 18 所示,BPD-A 与 BPD-B、BPD-C 相比,电流密度 - 施加电压曲线的上升最早,另外,能以最低的施加电压得到高电流密度。这是与作为各个相同的成膜条件的空穴单载流子元件的 HOD-A、HOD-B、HOD-C 同样的倾向。

[0214] 进一步,针对上述制作成的各有机 EL 元件,图 19 中示出了表示与电流密度的变化相应的发光强度的关系的发光强度 - 电流密度曲线。图中,纵轴是发光强度 (cd/A),横轴是电流密度 (mA/cm^2)。根据图 19,至少在测量出的电流密度的范围内,BPD-A 的发光强度最高得到了确认。

[0215] 根据以上结果,空穴注入层 107 的空穴注入效率的成膜条件依赖性在有机 EL 元件中也与空穴单载流子元件 201B 时同样起作用得到确认了。即,确认了在该实验的有机 EL 元件中,当在使用 DC 磁控溅射装置、靶为金属钨、对基板温度不进行控制、溅射室内气体由氩气和氧气构成、总压为大于 2.7Pa 且 7.0Pa 以下、且氧气分压与总压之比为 50% 以上且 70% 以下、进一步投入电力密度为 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上且 $2.8\text{W}/\text{cm}^2$ 以下的成膜条件下,通过反应性溅射法成膜构成空穴注入层 203 的氧化钨时,则从空穴注入层 203 向缓冲层 204 的空穴注入效率高,由此能实现优异的低电压驱动和高发光效率。

[0216] 在上述中,投入电力的条件基于表 2 重新用投入电力密度来表示。在使用与本实验中使用的 DC 磁控溅射装置不同的 DC 磁控溅射装置时,通过配合靶的尺寸来调节投入电力,使得投入电力密度成为上述条件,从而与本实验同样地,能够得到空穴注入效率优异的

由氧化钨形成的空穴注入层 203。总压、氧气分压比不依赖于装置和 / 或靶的尺寸。

[0217] 另外,在通过反应性溅射法成膜空穴注入层 203 时,在配置于室温环境下的溅射装置中,没有特意地设定基板温度。因此,至少成膜前,基板温度是室温。但是,在成膜中,基板温度有可能上升几十度左右。

[0218] 以成膜条件 A 制作了空穴注入层 203 的有机 EL 元件是本实施方式的显示面板 10 的有机 EL 元件,具有上述的费米面附近的占有能级。对此,以下将进行考察。

[0219] (ii) 空穴注入层的电子态

[0220] 在构成本实施方式的显示面板 10 的有机 EL 元件的空穴注入层 107 的氧化钨,存在上述费米面附近的占有能级。该费米面附近的占有能级是通过调整前面的实验中所示出的成膜条件来形成的。以下叙述详细情况。

[0221] 进行了如下实验:对以前述的成膜条件 A、B、C 成膜的氧化钨中的上述费米面附近的占有能级的存在进行确认。

[0222] 以各成膜条件制作了光电子分光测量用的样品。作为该样品的结构,如图 20 所示的样品 201A,在导电性硅基板 207 上,通过上述的反应性溅射法成膜了厚度 10nm 的氧化钨层 208(相当于空穴注入层 107)。以下,将成膜条件 A 的样品 201A 记述为“样品 A”,将成膜条件 B 的样品 201A 记述为“样品 B”,将成膜条件 C 的样品 201A 记述为“样品 C”。

[0223] 样品 A、B、C 均在溅射装置内成膜氧化钨层 208 后,被转移到与该溅射装置连结且填充有氮气的手套箱(glove box)内,保持不曝露于空气中的状态。然后,在该手套箱内封入到转移容器中,安装到光电子分光装置。由此,使氧化钨层 208 在成膜后不曝露于空气中而实施了紫外光电子分光(UPS)测量。

[0224] 在此,通常,UPS 光谱反映了测量对象物的从表面到深度几纳米的价电子带等的占有能级的状态。因此,在本实验中,使用 UPS 来观察氧化钨层 208 的表层中的占有能级的状态。

[0225] UPS 测量条件如下。在样品 A、B、C 中使用了导电性硅基板 207,因此在测量中没有发生充电(charge up)。测量点间隔设为 0.05eV。

[0226] 光源:He I 射线

[0227] 偏压:无

[0228] 出射角:基板法线方向

[0229] 图 21 中示出样品 A 的氧化钨层 208 的 UPS 光谱。横轴的结合能的原点为基板 207 的费米面,左方向为正向。

[0230] 以下,使用图 21 来说明氧化钨层 208 的各占有能级。

[0231] 一般地,在氧化钨所呈现的 UPS 光谱中,最大且陡峭的上升是唯一确定的。将通过该上升的拐点的切线设为线(i),将其与横轴的交点设为点(iii)。由此,氧化钨的 UPS 光谱被分为从点(iii)到位于高结合能侧的区域(x)和位于低结合能侧(即费米面侧)的区域(y)。

[0232] 在此,根据以下的表 4 中示出的氧化钨层 208 的组成比,样品 A、B、C 中,钨原子与氧原子的数量的比率均为大致 1 : 3。该组成比是通过 X 射线光电子分光(XPS)来求出的。具体而言,使用该光电子分光装置,与上述 UPS 测量同样地,使氧化钨层 208 不曝露于空气中而进行 XPS 测量,估计出从氧化钨层 208 的表面到深度几纳米的钨与氧的组成比。表 4

中还一并记载了氧化钨层 208 的成膜条件。

[0233] [表 4]

[0234]

样品	样品 A	样品 B	样品 C
成膜条件	成膜条件 A	成膜条件 B	成膜条件 C
总压 (Pa)	4.8	2.7	2.7
氧气分压比 (%)	50	70	70
投入电力 (W)	250	500	1000
组成比 (氧 / 钨)	3.0	2.9	2.8

[0235] 根据该组成比,可认为在样品 A、B、C 中均是,氧化钨层 208 在至少从表面到深度几纳米以内的范围内具有以三氧化钨为基础的原子配置,也就是说,作为基本构造具有氧原子相对于钨原子以 8 面体配位结合而成的歪的金红石构造 (8 面体互相共有顶点的氧原子的构造)。因此,图 21 中的区域 (x) 是三氧化钨结晶或者其结晶秩序混乱 (但是结合不断开,保持着上述基本构造) 的非晶质具有的来自于上述基本构造的占有能级,是与所谓的价电子带对应的区域。本申请发明人进行了氧化钨层 208 的 X 射线吸收微细构造 (XAFS) 测量,对在样品 A、B、C 中都形成有上述基本构造进行了确认。

[0236] 因此,图 21 中的区域 (x) 对应于价电子带与导带之间的带隙,但如本 UPS 光谱所示,可知在氧化钨的该区域中有时也存在与价电子带不同的占有能级。这是来自于与上述基本构造不同的其他构造的能级,是所谓的带隙间能级 (in-gap state 或 gap state)。

[0237] 接着,图 22 中示出样品 A、B、C 中的各氧化钨层 208 的区域 (x) 的 UPS 光谱。对于图 22 所示的光谱的强度,用位于比图 21 中的点 (iii) 高 3eV ~ 4eV 左右的高结合能侧的峰 (ii) 的峰顶值进行了标准化。在图 22 中,也在与图 21 的点 (iii) 相同的横轴位置上示出了点 (iii)。横轴表示为以点 (iii) 为基准的相对值 (相对结合能),从左向右 (费米面侧) 示出了结合能变低。

[0238] 如图 22 所示,在样品 A 的氧化钨层 208 中,在从比点 (iii) 低大约 3.6eV 的结合能的位置到比点 (iii) 低大约 1.8eV 的结合能的位置为止的区域中,能够确认存在峰。在图中用点 (iv) 表示该峰的明确的上升位置。这样的峰在样品 B、C 中不能确认。

[0239] 本发明通过将这样在 UPS 光谱中比点 (iii) 低 1.8eV ~ 3.6eV 左右的结合能的区域内具有隆起 (未必是峰) 的构造的氧化钨作为空穴注入层来使用,能够在有机 EL 元件中发挥优异的空穴注入效率。

[0240] 在此,可知该隆起的程度越陡峭,空穴注入效率越高。因此,如图 22 所示,可以说比点 (iii) 低 2.0eV ~ 3.2eV 左右的结合能的区域作为比较容易确认该隆起构造且该隆起较陡峭的区域是尤其重要的。

[0241] 以下,将 UPS 光谱中的该隆起构造称为“费米面附近的隆起构造”。与该费米面附近的隆起构造对应的占有能级是上述的“费米面附近的占有能级”。

[0242] 接着,为了使上述费米面附近的隆起构造更加明确,计算出图 22 所示的样品 A、B、C 的 UPS 光谱中的标准化强度的微分。

[0243] 具体而言,使用曲线解析软件 IGOR Pro6.0,对图 22 所示的 UPS 光谱进行 11 次二项式平滑(平滑系数设为 1),然后进行了基于中心差分法的微分处理。这是为了使 UPS 测量时的本底噪声等的偏差原因平滑化,使微分曲线平滑,使下述的讨论易于理解。

[0244] 图 23 示出了通过该处理得到的微分曲线。图 23 中的点 (iii)、(iv) 处于与图 22 相同的横轴位置。

[0245] 根据图 23 所示的微分曲线,在样品 B、C 的氧化钨层 208 中,在从能用光电子分光装置测量的结合能到点 (iv) 的为止的区域 (v) 中,微分值只是在 0 附近上下波动,进一步在从点 (iv) 到高结合能侧大约 1.2eV 的区域 (vi) 中,微分值往高结合能侧,只是大致随着增加率的增大而逐渐增大。并且,该区域 (v)、(vi) 中的样品 B、C 的各微分曲线的形状与作为该各微分曲线的原始曲线的图 22 所示的样品 B、C 的 UPS 光谱大致相似。因此,可以说样品 B、C 的区域 (v)、(vi) 中的 UPS 光谱和其微分曲线的形状是指数函数的形状。

[0246] 而在样品 A 的氧化钨层 208 中,从点 (iv) 附近向点 (iii) 表现了急剧地上升,区域 (v)、(vi) 中的微分曲线的形状与指数函数的曲线的形状明显不同。对于这样的样品 A,在图 22 的微分前的光谱中,也能够确认到具有从点 (iv) 附近开始隆起、而且与指数函数的光谱形状不同的费米面附近的隆起构造。

[0247] 换句话说,这样的样品 A 的特性是,在比价电子带最低的结合能低大约 1.8eV ~ 3.6eV 的范围内存在费米面附近的占有能级,特别是在比价电子带最低的结合能大约低 2.0eV ~ 3.2eV 的范围内能够在 UPS 光谱中明确确认到对应的费米面附近的隆起构造。

[0248] 接着,针对成膜后未曝露于空气中而测量了图 22 的 UPS 光谱的样品 A、B、C 的氧化钨层 208,在常温下进行了一小时的空气曝露。然后,重新进行 UPS 测量,对由此导致的光谱的变化进行了确认。图 24 中示出其上述区域 (x) 中的 UPS 光谱。横轴的取法与图 22 是同样的,图中的点 (iii)、(iv) 处于与图 22 相同的横轴位置。

[0249] 根据图 24 所示的 UPS 光谱,在样品 B、C 的氧化钨层 208 中,与空气曝露前同样地,不存在费米面附近的隆起构造。相对于此,在样品 A 的氧化钨层 208 中,虽然空气曝露后强度和 / 或光谱形状能看出变化,但是能够确认到依然存在费米面附近的隆起构造。由此可知,对于样品 A,即使进行一定时间的空气曝露,也能够维持空气曝露前的特性,对周边环境氛围具有一定的稳定性。

[0250] 以上,对针对样品 A、B、C 测量出的 UPS 光谱进行了讨论,但上述费米面附近的隆起构造即使用 XPS 或硬性 X 射线光电子分光测量也能够同样地进行确认。

[0251] 图 25 是样品 A 的氧化钨层 208 的上述空气曝露后的 XPS 光谱。为了比较,将样品 A 的氧化钨层 208 的 UPS 光谱(与图 21 相同)重叠画在图 25 中。

[0252] XPS 测量条件除光源为 Al K α 射线以外与前述的 UPS 测量条件是同样的。在图 25 中,图中的点 (iii) 处于与图 21 相同的横轴位置,横轴与图 22 同样地用以点 (iii) 为基准的相对结合能来表示。另外,图 25 中 (i)' 表示与 XPS 光谱中的图 21 的 (i) 相当的线。

[0253] 如图 25 所示,样品 A 的氧化钨层 208 中的费米面附近的隆起构造即使在 XPS 光谱中,也与 UPS 光谱的情况同样地,在比价电子带最低的结合能低大约 1.8eV ~ 3.6eV 的范围内,作为相当的大小的隆起构造,能够明确地确认到其存在。通过其他实验,即使是硬性 X

射线光电子分光,也同样地能确认费米面附近的隆起构造。

[0254] 在上述测量中,作为光电子分光测量用的样品,使用了与图 15 所示的有机 EL 元件的构造不同的、在导电性硅基板 207 上形成氧化钨层 208 而成的样品 201A(参照图 20)。这只是用于防止测量中的充电的措施,并不是将本发明的显示面板的有机 EL 元件的构造限定为该结构。

[0255] 根据本申请发明人进行的其他实验,使用具有图 8 所示的显示面板的有机 EL 元件的结构(在基板 101 的一面依次形成有反射阳极 102 和透明导电膜 106、以及由氧化钨形成的空穴注入层 107 的结构)的样品,在进行了 UPS、XPS 测量时,测量中发生了充电。

[0256] 但是,当并用消除充电的中和枪时,则虽然空穴注入层 107 的各占有能级表示的结合能的绝对值(例如将光电子分光装置本身的费米面作为原点时的结合能的值)与样品 201A 的氧化钨层 208 有所不同,但是至少在从带隙到价电子带最低的结合能的范围内,能够得到与样品 201A 同样的形状的光谱。

[0257] (iii) 关于空穴注入效率的考察

[0258] 在由氧化钨形成的空穴注入层中,根据 UPS 光谱等能够认为:能够确认作为费米面附近的隆起构造的费米面附近的占有能级对空穴注入效率起作用的原理为如下所述。

[0259] 在氧化钨的薄膜、结晶所能看到的上述费米面附近的占有能级来自于氧缺陷和/或其类似的构造,这一点根据实验和第一原理计算的结果,有过多个报告。

[0260] 具体而言,推测为是来自于因缺乏氧原子而形成的相邻的钨原子的 5d 轨道彼此的结合轨道、和/或不终止于氧原子而存在于膜表面和/或膜内的钨原子单体的 5d 轨道。当这些 5d 轨道是半占或者非占状态,则能推测为在与有机分子接触时,为了相互的能量稳定化,能从有机分子的最高被占轨道抽出电子。

[0261] 实际上,有如下报告:在与氧化钨之间具有催化作用和/或电致变色、光致变色等多个共同的物性的氧化钼中,在其薄膜上层叠由有机低分子的 α -NPD 形成的层时,电子从 α -NPD 分子向氧化钼薄膜移动(参照渡边宽己其他、有机 EL 讨论会第七次例会预稿集、17(2008))。

[0262] 本申请发明人认为,在氧化钨中,与相邻的钨原子的 5d 轨道彼此的结合轨道相比而结合能低的、钨原子单体的半占 5d 轨道或者与其类似的构造相当于费米面附近的占有能级。

[0263] 图 26 是具有本发明的费米面附近的占有能级的氧化钨层与 α -NPD 层的界面的能量图解。

[0264] 图 26 中,首先示出了该氧化钨层(相当于空穴注入层)中的价电子带最低的结合能(图中记为“价电子带上端”)和费米面附近的占有能级的上升位置的结合能(图中记为“带隙间能级上端”)。在 UPS 光谱中,价电子带上端相当于图 21 的点 (iii),带隙间能级上端相当于图 22 的点 (iv)。

[0265] 并且,还示出了在该氧化钨层上层叠了 α -NPD(相当于功能层)时的 α -NPD 层的厚度与 α -NPD 的最高被占轨道的结合能及真空能级的关系。在此, α -NPD 的最高被占轨道的结合能是指 UPS 光谱中的该最高被占轨道的峰的上升位置的结合能。

[0266] 具体而言,针对在 ITO 基板(在表面上成膜了 ITO 膜的基板)上成膜的该氧化钨层,一边在光电子分光装置和与该装置连结的超高真空蒸镀装置之间使基板往返,一边反

复进行 UPS 测量和 α -NPD 的超高真空蒸镀,从而得到图 26 的能量图解。由于在 UPS 测量中没有确认到充电,因此在图 26 中将纵轴的结合能标记为以 ITO 基板的费米面为原点的绝对值。

[0267] 从图 26 可知,在 α -NPD 层的厚度为至少 0 ~ 0.3nm 的范围内,也就是说在该氧化钨层与 α -NPD 层的界面附近,该氧化钨层的 in-gap state 上端和 α -NPD 的最高被占轨道的结合能大致相等,可以说成为互相的能级连续的状态(以下将其称作“界面能级连续”)。在此所说的“相等”是指实际上包含少许的差异,具体而言指 $\pm 0.3\text{eV}$ 以内的范围。

[0268] 进一步,图 26 出了上述界面能级连续不是偶然的而是通过氧化钨和 α -NPD 的相互作用而实现的。

[0269] 例如,界面中的真空能级的变化(真空能级位移)示出根据其变化的方向在界面形成有以氧化钨层侧为负、以 α -NPD 层侧为正的双电层。另外,由于其真空能级位移的大小非常大、为接近 2eV,所以认为双电层是由于类似化学结合的作用而形成的是妥当的。即,上述界面能级连续应该认为是通过氧化钨和 α -NPD 的相互作用来实现的。

[0270] 本申请发明人作为具体的相互作用推测出以下的机理。

[0271] 首先,费米面附近的占有能级如上所述来自钨原子的 5d 轨道。以下,称为“隆起构造的 W5d 轨道”。

[0272] 在该氧化钨层的表面,当 α -NPD 分子的最高被占轨道靠近隆起构造的 W5d 轨道时,为了相互的能量稳定化,电子从 α -NPD 分子的最高被占轨道向隆起构造的 W5d 轨道移动。由此,在界面形成双电层,引起真空能级位移、界面能级连续。

[0273] 进一步,具体而言, α -NPD 分子的最高被占轨道其概率密度偏向胺构造的氮原子而分布、且以该氮原子的非共有电子对作为主成分而构成,这作为第一原理计算的结果有过多个报告。据此,能推测为在该氧化钨层和胺类有机分子层的界面处,电子从胺构造的氮原子的非共有电子对向隆起构造的 W5d 轨道移动。

[0274] 作为支持上述推测的报告,有如下报告:如前所述在具有与氧化钨共同的物性的氧化钼的蒸镀膜与作为胺类有机分子的 NPB、 α -NPD、F8BT 的各界面处,存在与图 26 所示的氧化钨层和 α -NPD 层的界面能级连续同样的界面能级连续(参照“Hyunbok Lee et al.、Applied Physics Letters 93,043308(2008)”、“小泉健二其他,第 56 次应用物理学关系联合讲演会预稿集、30p-ZA-11(2009)”、“中山泰生其他,有机 EL 讨论会第 7 次例会预稿集、5(2008)”等文献)。

[0275] 能够根据以上的界面能级连续来说明本发明的有机 EL 元件的空穴注入层具有的优异的空穴注入效率。即,在由具有费米面附近的占有能级的氧化钨形成的空穴注入层和相邻的功能层之间发生界面能级连续,费米面附近的占有能级的上升位置的结合能和功能层的最高被占轨道的结合能大致相等。在其连续的能级之间引起空穴注入。因此,向功能层的最高被占轨道注入空穴时的空穴注入势垒几乎等于零。

[0276] 但是,难以认为完全没有作为形成费米面附近的占有能级的主要原因的氧缺陷和 / 或其类似的构造的氧化钨这样的物质是实际存在的。例如,认为在前述的样品 B、C 等的、光电子分光光谱中没有费米面附近的隆起构造的氧化钨中氧缺陷和 / 或其类似的构造虽然是极少量然而却存在是妥当的。

[0277] 对此,使用图 27 来说明如前面的实验所示,具有相当于样品 A 的氧化钨层 208 的

空穴注入层 203 的空穴单载流子元件 HOD-A 及有机 EL 元件 BPD-A 呈现优异的空穴注入效率的理由。

[0278] 在氧化钨层层叠功能层时,要使构成功能层的有机分子的最高被占轨道和氧化钨层的费米面附近的占有能级进行相互作用,需要在界面处有机分子中最高被占轨道的概率密度高的部位(例如胺类有机分子中的胺构造的氮原子。图中用“注入位置(x)”来表示)和氧化钨层的氧缺陷和/或其类似的构造(图中用“注入位置(y)”来表示)接近(接触)至相互作用的距离。

[0279] 但是,如图 27 的 (b) 所示,即使设为在前述的样品 B、C 等的、不存在费米面附近的隆起构造的氧化钨层中存在注入位置(x),其数量密度也小得达不到在 UPS 光谱中发现费米面附近的隆起构造的程度。因此,注入位置(x)与注入位置(y)接触的可能性非常低。由于在注入位置(x)和注入位置(y)接触的地方注入空穴,所以可知样品 B、C 的空穴注入效率极差。

[0280] 相对于此,如图 27 的 (a) 所示,在前述的样品 A 等的具有费米面附近的隆起构造的氧化钨层中富裕地存在注入位置(x)。因此可知注入位置(x)和注入位置(y)接触的可能性高,空穴注入效率高。

[0281] 对以上所述进行总结,如下所述来说明本发明的显示面板的有机 EL 元件具有优异的空穴注入效率。

[0282] 首先,由氧化钨形成的空穴注入层在其光电子分光光谱中具有费米面附近的隆起构造。这意味着在其表面存在了不少氧缺陷和/或其类似的构造。

[0283] 并且,费米面附近的占有能级本身通过从构成相邻的功能层的有机分子夺取电子,具有与有机分子的最高被占轨道界面能级连续的作用。

[0284] 因此,当在空穴注入层的表面,具有不少氧缺陷和/或其类似的构造时,则费米面附近的占有能级和有机分子的最高被占轨道的概率密度高的部位相接触的概率就高,能有效地产生界面能级连续作用,就呈现优异的空穴注入效率。

[0285] 在上述记载中,对介于空穴注入层和空穴输送层之间的堤树脂层省略了记载。

[0286] (实施方式 2)

[0287] 使用图 28 说明实施方式 2 的显示面板的结构。在图 28 中,仅示意表示本实施方式的显示面板的特征部分,关于其他结构部分,与上述实施方式 1 是同样的。

[0288] 在上述实施方式 1 中,采用了所谓的顶部发射型器件来作为一个例子,但如图 28 所示,在本实施方式中,采用所谓底部发射型器件来作为一个例子。

[0289] 如图 28 所示,在本实施方式的显示面板中,该元件构造体从下依次层叠形成有透明阳极 305、空穴注入层 307、堤树脂层 309、空穴输送层 310、发光层 311、电子输送层 312 以及反射阳极 313。透明阳极 305 例如由 ITO、IZO 这些透明导电膜构成,空穴注入层 307 与上述实施方式 1 的空穴注入层 107 同样地由氧化钨(WO_x)形成。

[0290] 此外,堤树脂层 309 利用堤残渣层来形成,膜厚为 4nm 以下。空穴输送层 310、发光层 311 以及电子输送层 312 的各构成材料与上述实施方式 1 是同样的。反射阴极 313 例如由铝(Al)或其合金形成。

[0291] 在本实施方式的显示面板中,在空穴注入层 307 和发光层 311 之间夹有堤树脂层 309,此外在制造的最终阶段,在上述同样的条件下执行老化处理,所以能够获得上述同样

的效果。

[0292] 关于制造方法,除了根据各层的构成材料的不同而适当变更之外,与上述实施方式 1 是同样的。

[0293] (实施方式 3)

[0294] 实施方式 3 的显示面板中,如图 29 所示,堤 408 采用了所谓的线堤构造。具体而言,如图 29 所示,各堤 408 沿 X 轴方向延伸,通过各堤 408 将在 Y 轴方向上相邻的子像素的发光层 411 彼此区划。

[0295] 关于堤 408 以外的结构,与上述实施方式 1 或者上述实施方式 2 是同样的,利用了堤残渣层的堤树脂层介于空穴注入层和发光层之间。此外,在制造过程中,在上述同样的条件下执行老化处理,这一点也是同样的,所以能够获得上述同样的效果。

[0296] (实施方式 4)

[0297] 使用图 30 说明实施方式 4 的照明装置 5 的结构。

[0298] 如图 30 所示,照明装置 5 中,在透明基板 51 和封止覆盖件 56 之间的空间收纳有透明电极 52a、52b、52c 以及反射电极 55、由透明电极 52a、52b、52c 与反射电极 55 夹着的有机 EL 层叠体 53a、53b、53c。透明电极 52a、52b、52c 相互电连接,透明电极 52a 的一部分 52d 从封止覆盖件 56 延伸到外部。

[0299] 在与透明电极 52a 延伸出的一侧相反的一侧,反射电极 55 的一部分 55a 从封止覆盖件 56 延伸出来。

[0300] 有机 EL 层叠体 53a、53b、53c 分别具有与上述实施方式 1 ~ 3 的各显示面板 10 中的介于电极间的元件构造体(有机 EL 层叠体)相同的结构。有机 EL 层叠体 53a、53b、53c 之间通过具有柔性的绝缘体 54a、54b 连结,此外,在有机 EL 层叠体 53c 的 X 轴方向右端设置有绝缘体 54c。

[0301] 在此,在图 30 中省略详细的图示,但本实施方式的照明装置 5 中,也在有机 EL 层叠体 53a、53b、53c 的空穴注入层和发光层之间夹有堤树脂层。在照明装置 5 的有机 EL 层叠体 53a、53b、53c 中,有时也以各层的膜厚均匀化等为目的而具备堤,在本实施方式中,利用形成该堤时的堤残渣层与上述同样地形成堤树脂层。

[0302] 在本实施方式的照明装置 5 中,从有机 EL 层叠体 53a、53b、53c 出射的光的一部分直接在 Z 轴方向朝下透过透明基板 51 而出射,剩余部分在 Z 轴方向朝上照射,被反射电极 55 反射后,在 Z 轴方向朝下出射。而且,本实施方式的照明装置 5 中,在有机 EL 层叠体 53a、53b、53c 中的空穴注入层和发光层之间夹有堤树脂层,在制造的最终阶段,实施与上述同样的老化处理,所以也能够获得上述同样的长寿命的效果。

[0303] (其他事项)

[0304] 在上述实施方式 1 ~ 4 中,使用铝 (Al) 或铝合金 (Al 合金) 形成反射阳极 55、105 以及反射阴极 313,但除此之外还可以采用具有光反射性的金属电极。例如,可以使用银 (Ag)、银合金 (Ag 合金) 等形成这些反射电极。

[0305] 此外,在上述实施方式 1 ~ 4 中,作为一个例子采用了显示装置和照明装置,但也可以应用于除此以外的发光装置,在该情况下也能够获得上述同样的效果。例如,信号等可以采用本发明的结构。

[0306] 此外,在上述实施方式 1 等中,堤树脂层 109 采用了如下结构:覆盖空穴注入层

107 的整个表面而形成层状,作为功能层的一部分的空穴输送层 110 形成为与堤树脂层 109 接触,但该部分的结构不限于此。具体而言,在空穴注入层的表面“堤树脂膜”部分地形成岛状的方式、即不形成完全的层状的方式中,空穴注入层形成为在一部分与堤树脂膜接触,并且在不存在堤树脂膜的区域与空穴输送层的表面接触。

[0307] 产业上的可利用性

[0308] 本发明对实现与驱动时间的长短无关地具有高发光特性的有机发光元件、有机发光装置、有机显示面板以及有机显示装置是有用的。

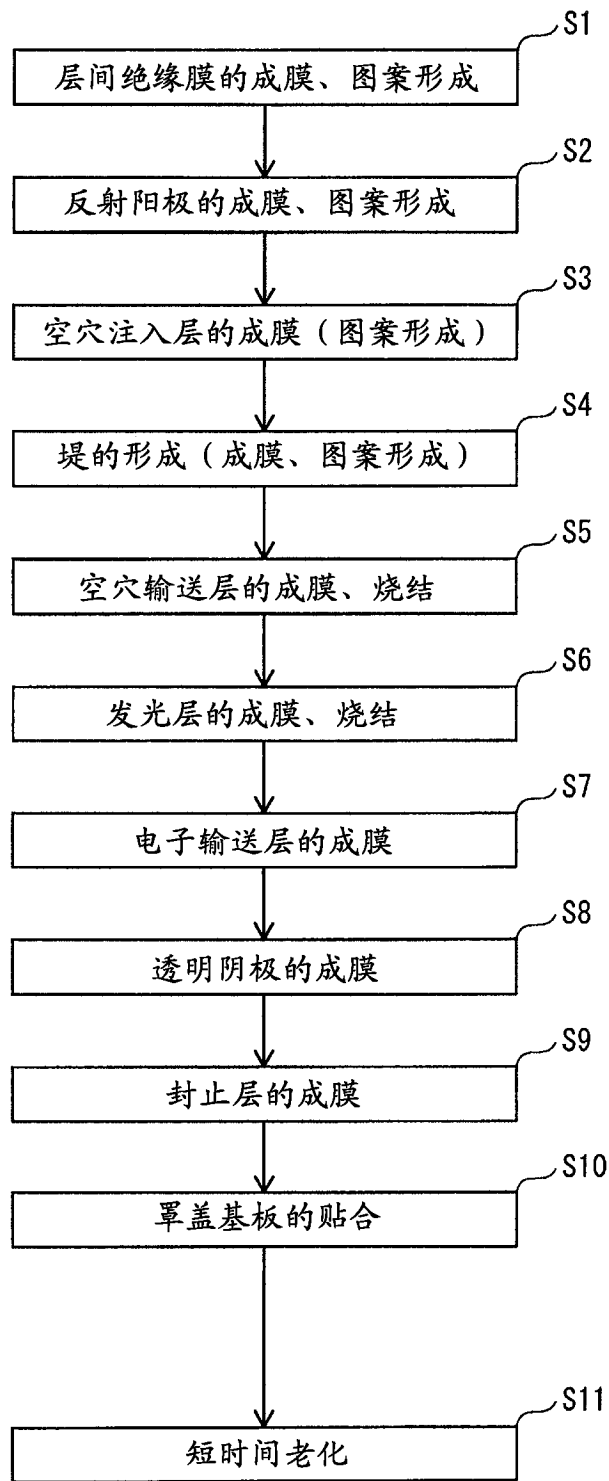


图 1

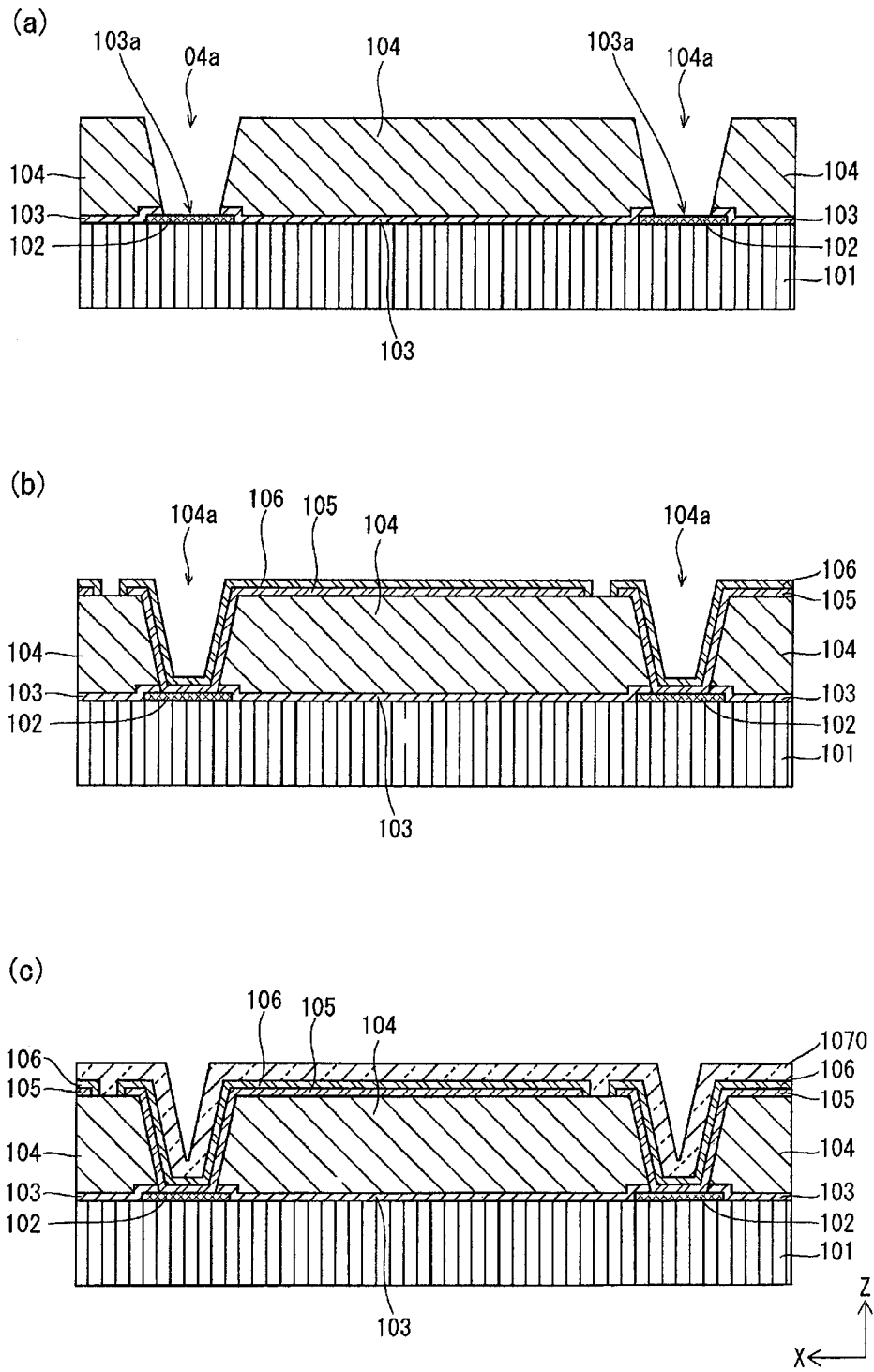
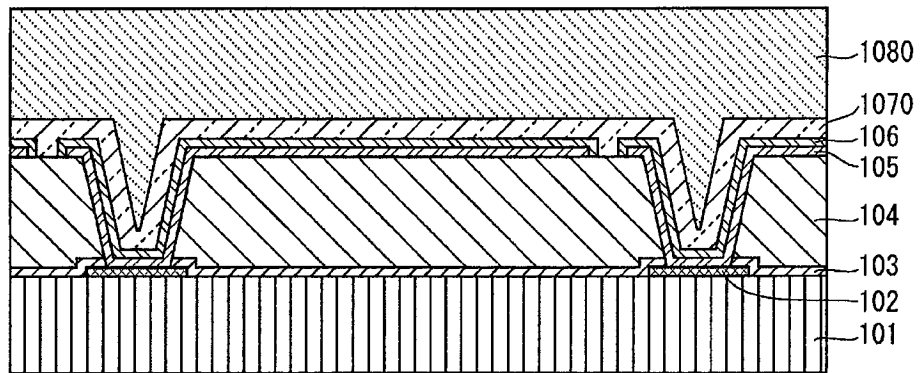


图 2

(a)



(b)

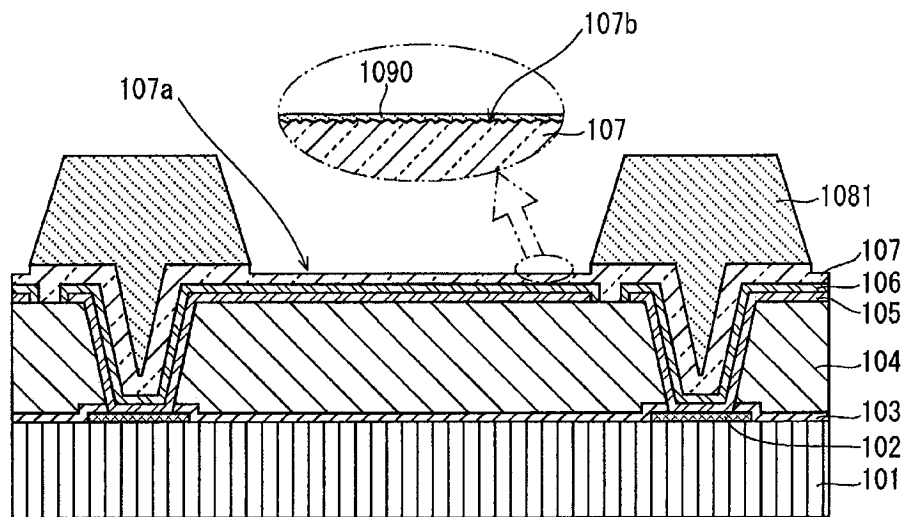


图 3

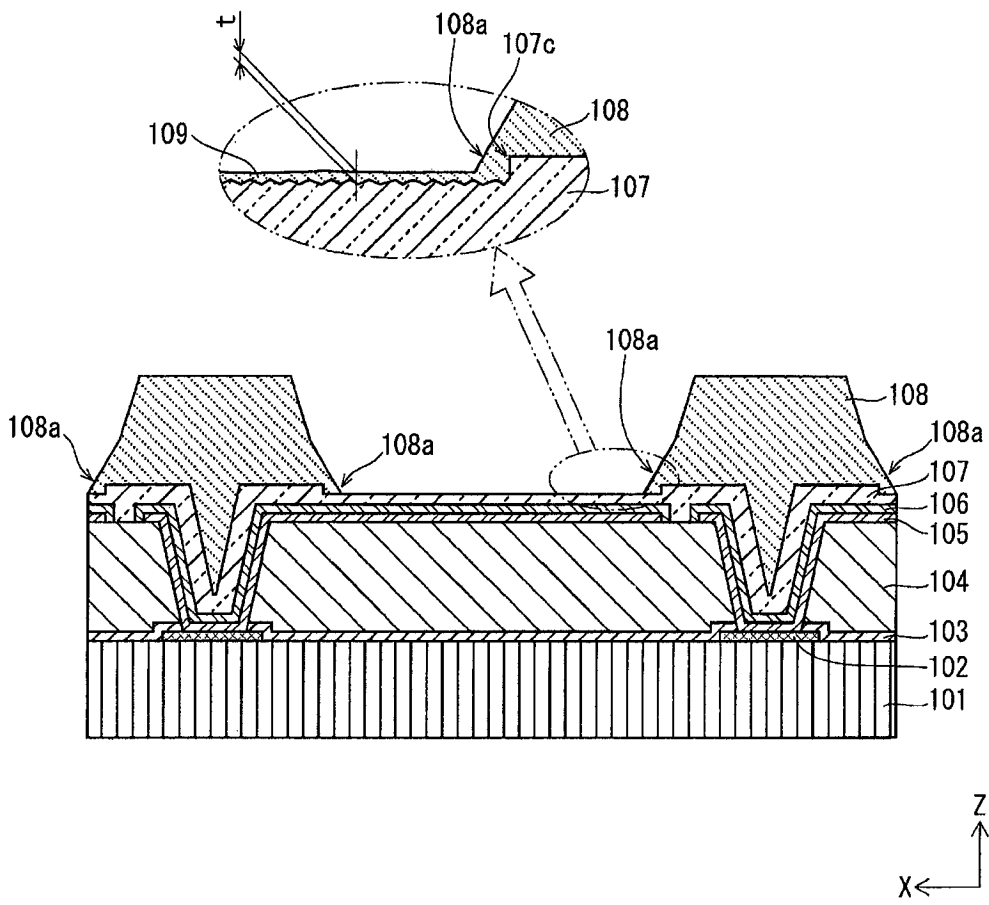
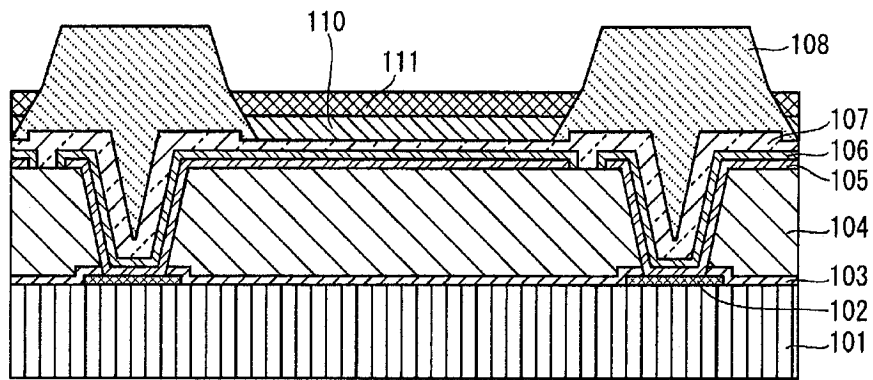


图 4

(a)



(b)

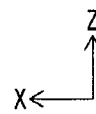
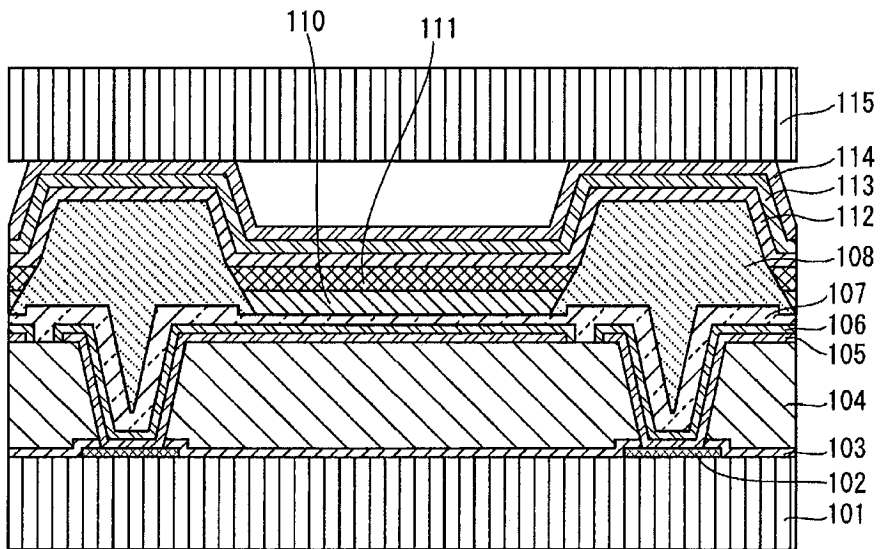


图 5

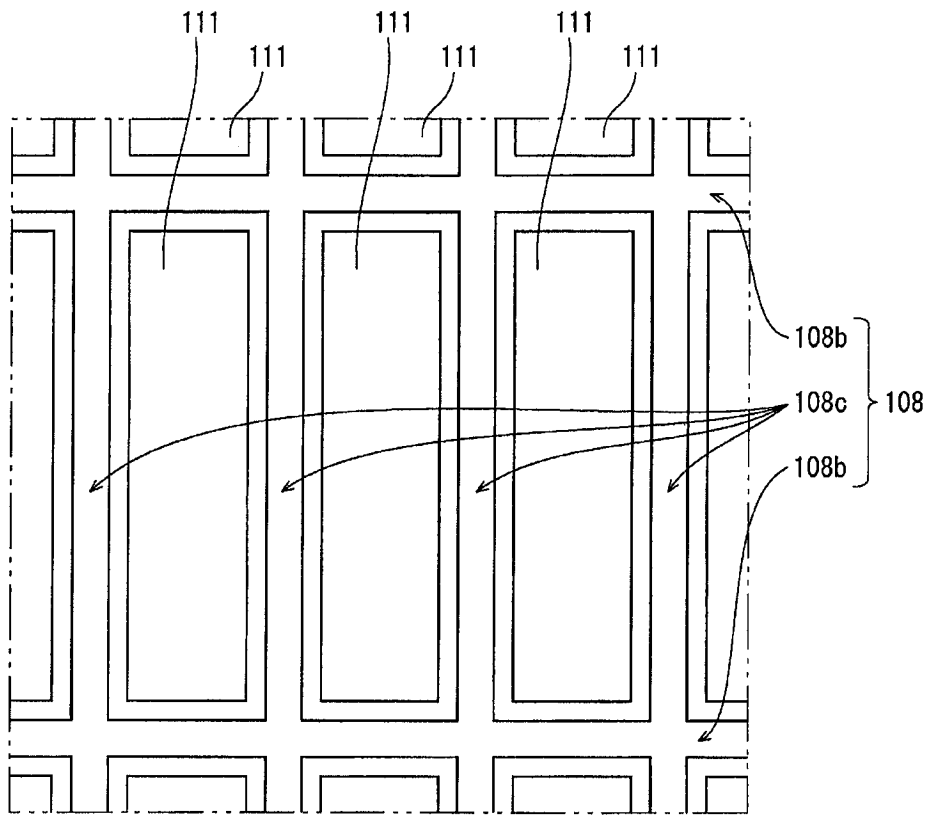


图 6

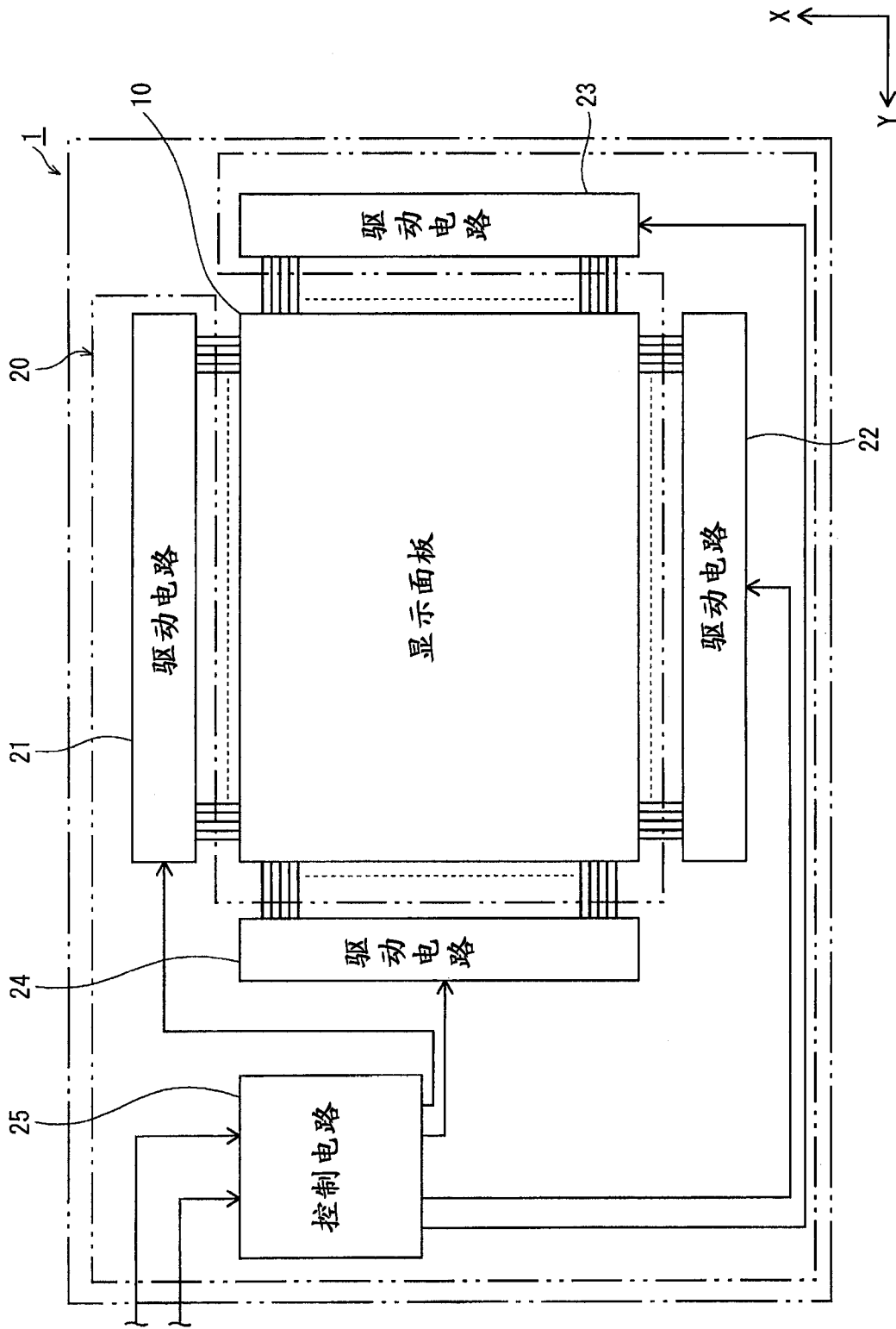


图 7

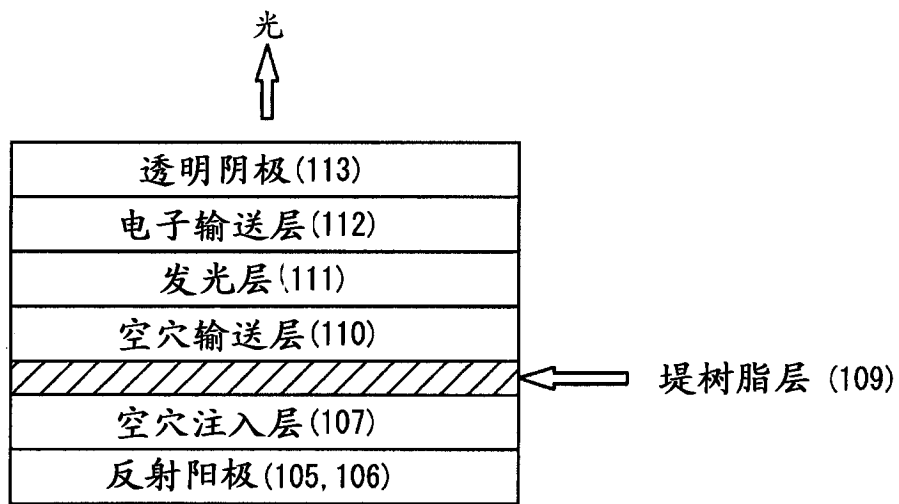
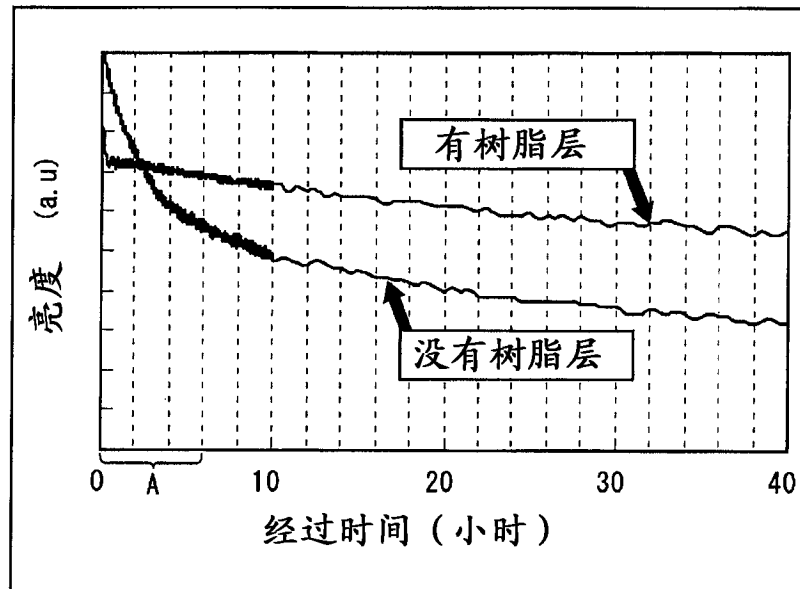


图 8

(a)



(b)

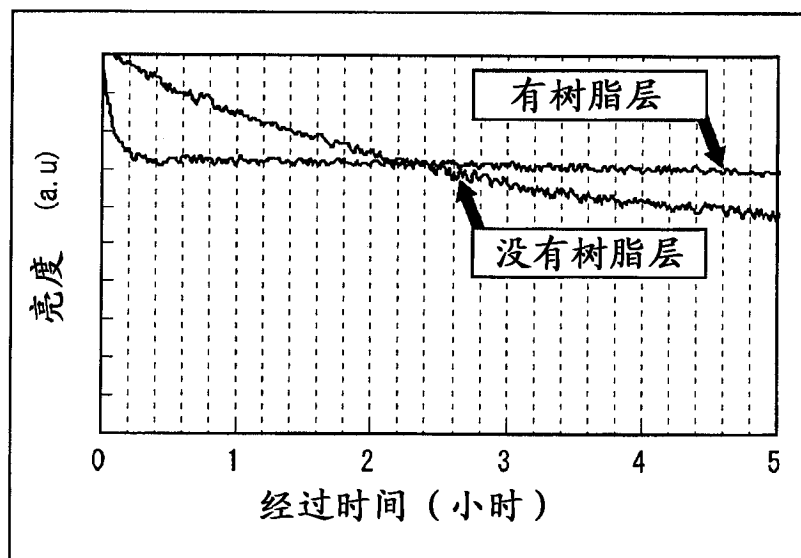


图 9

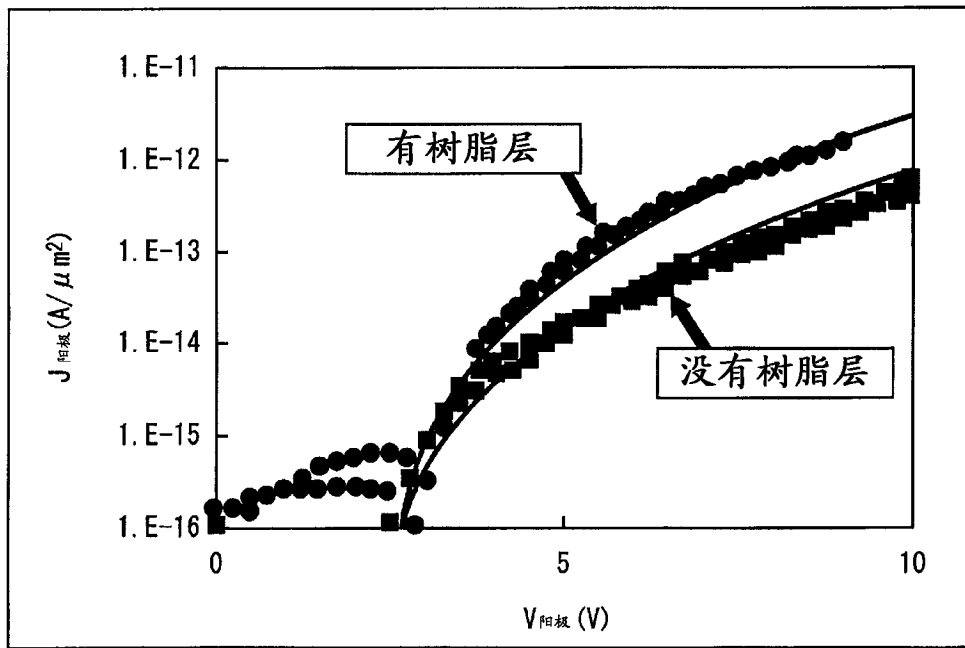


图 10

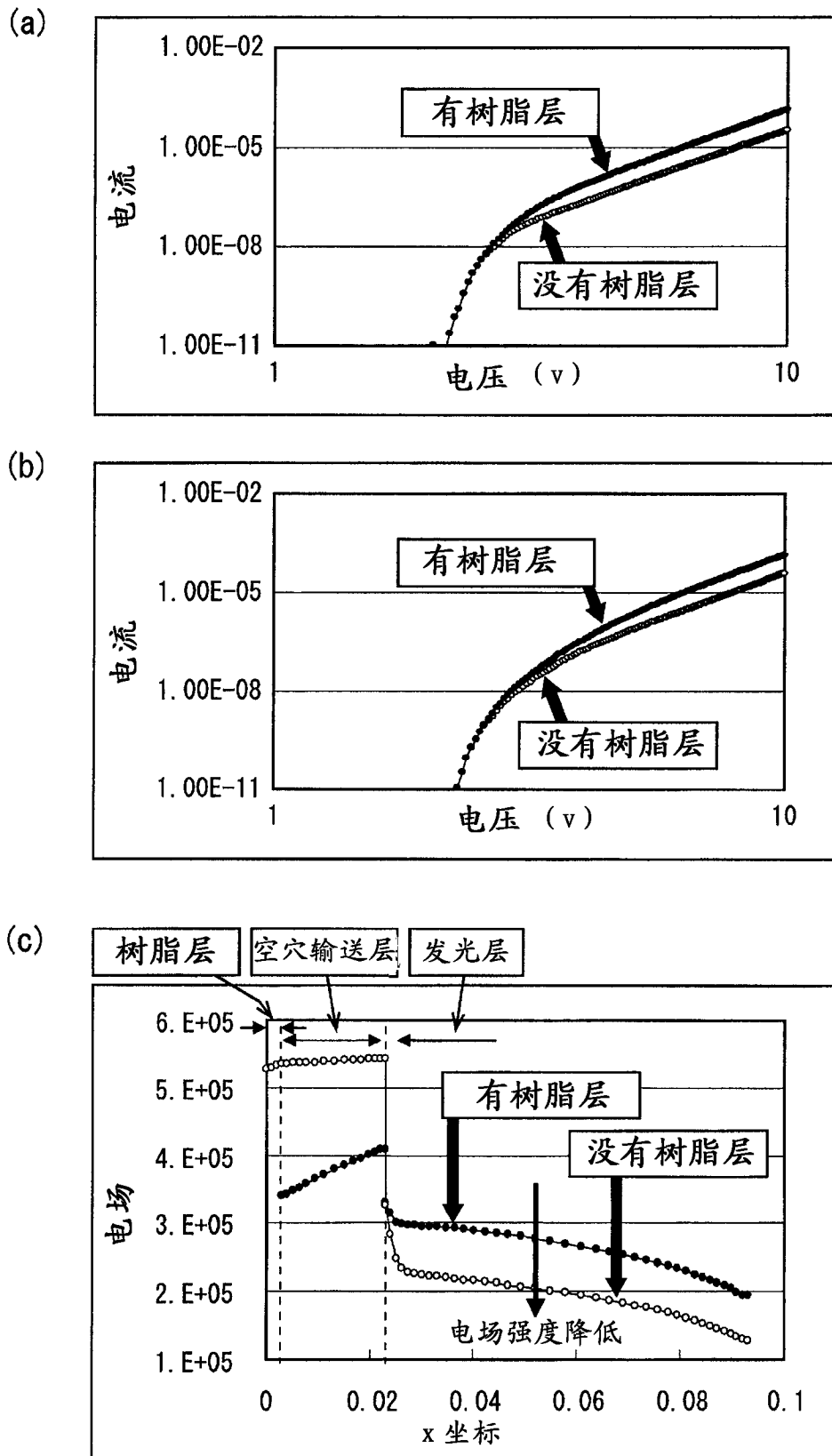


图 11

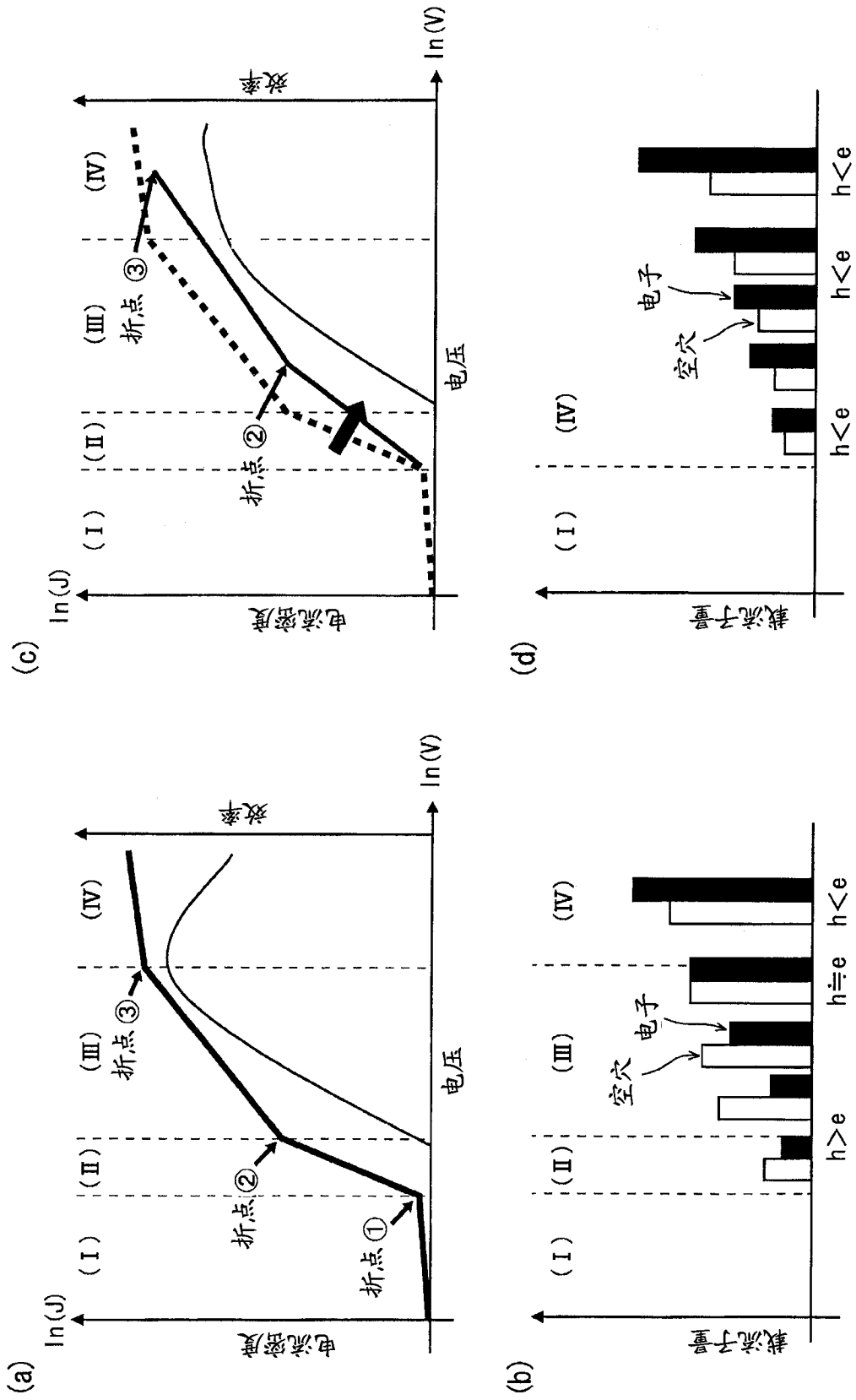
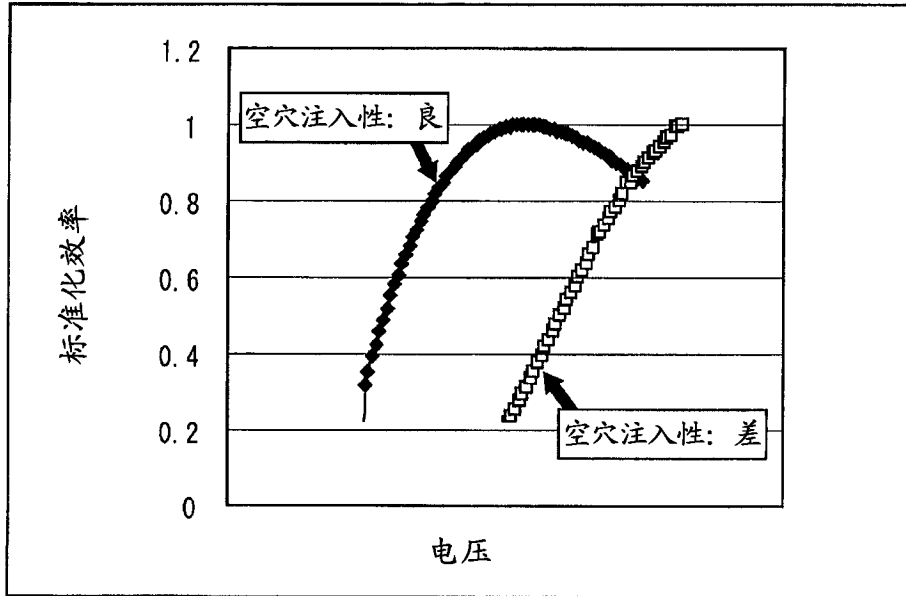


图 12

(a)



(b)

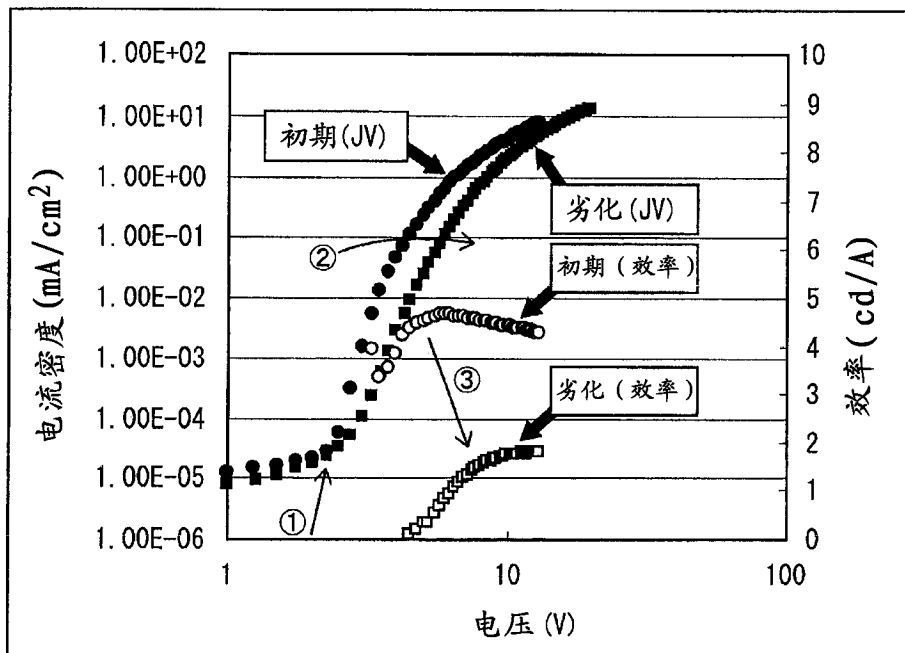


图 13

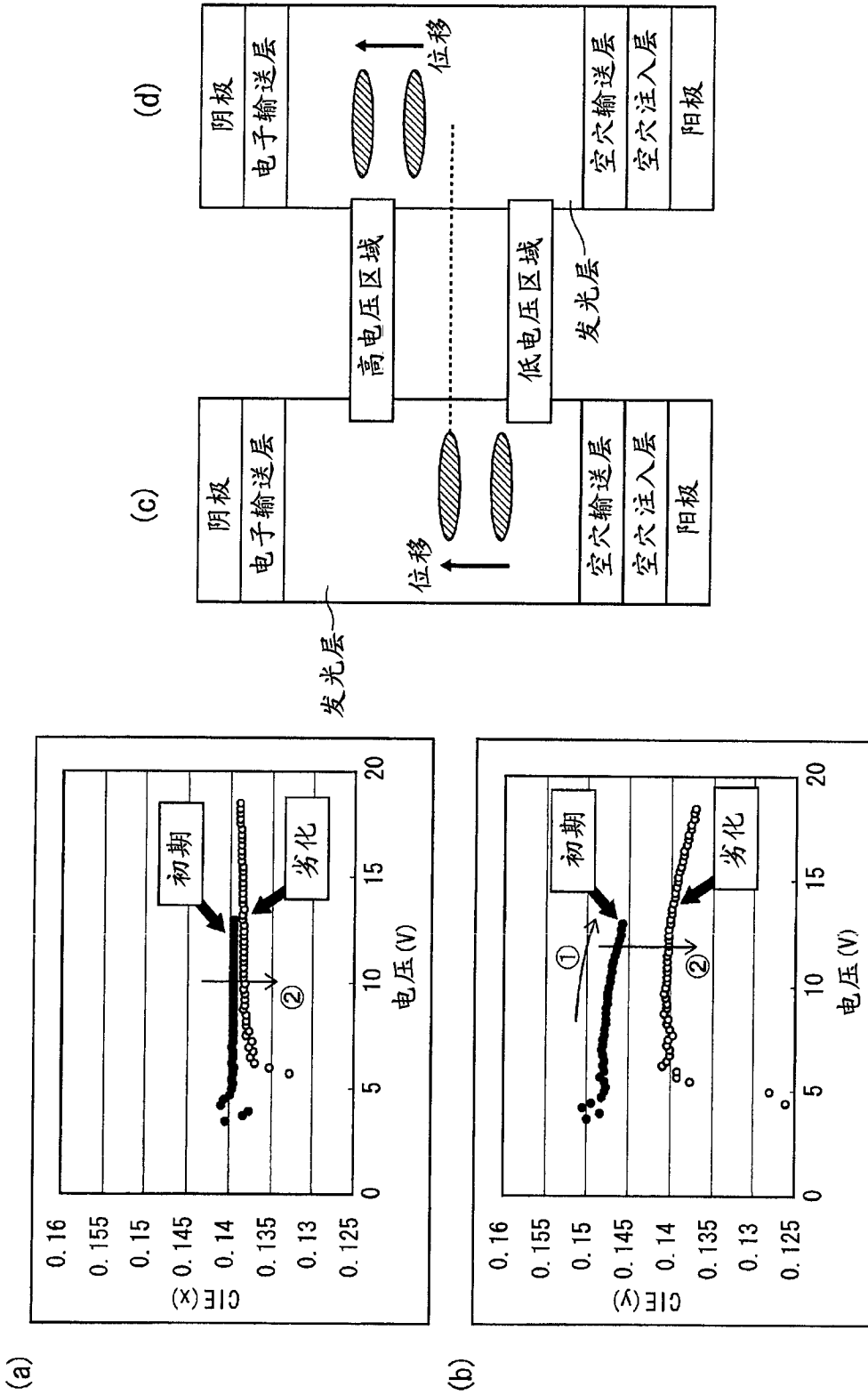


图 14

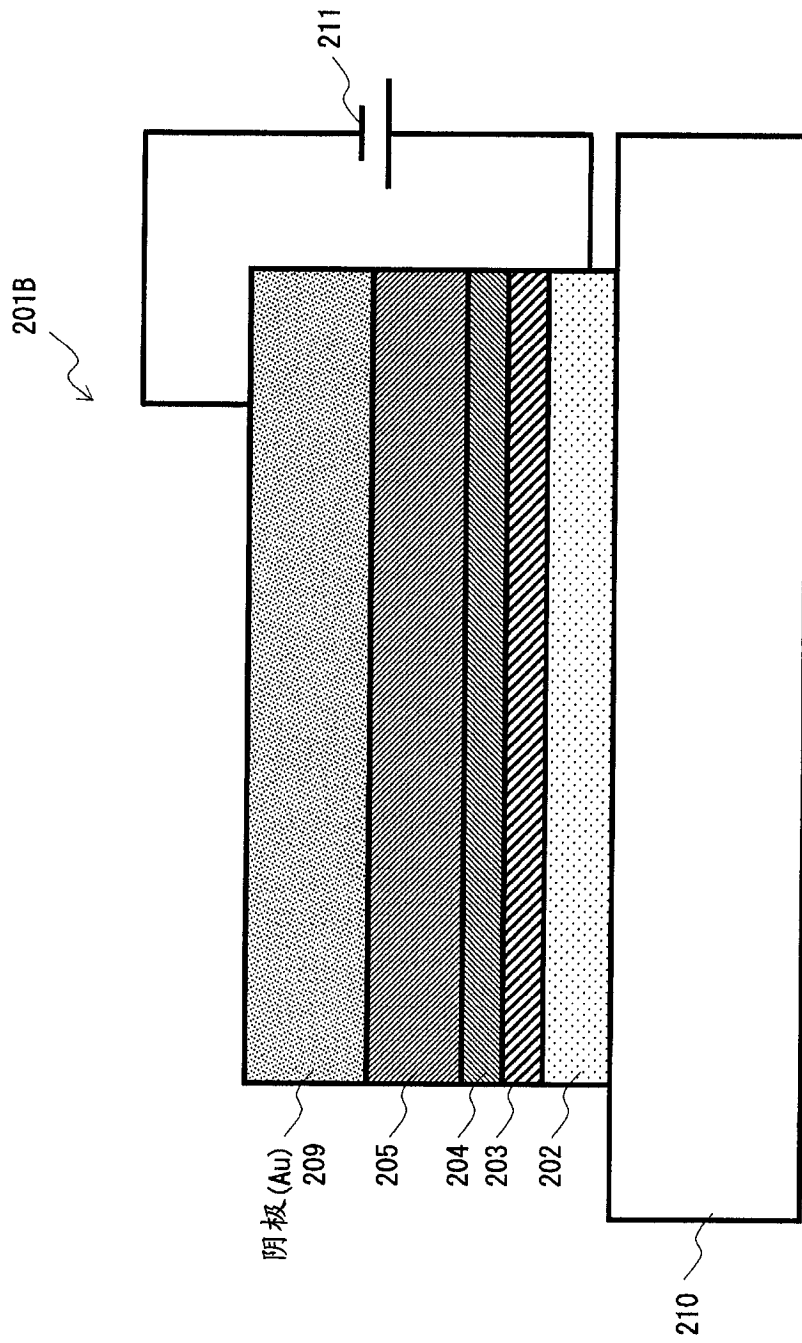


图 15

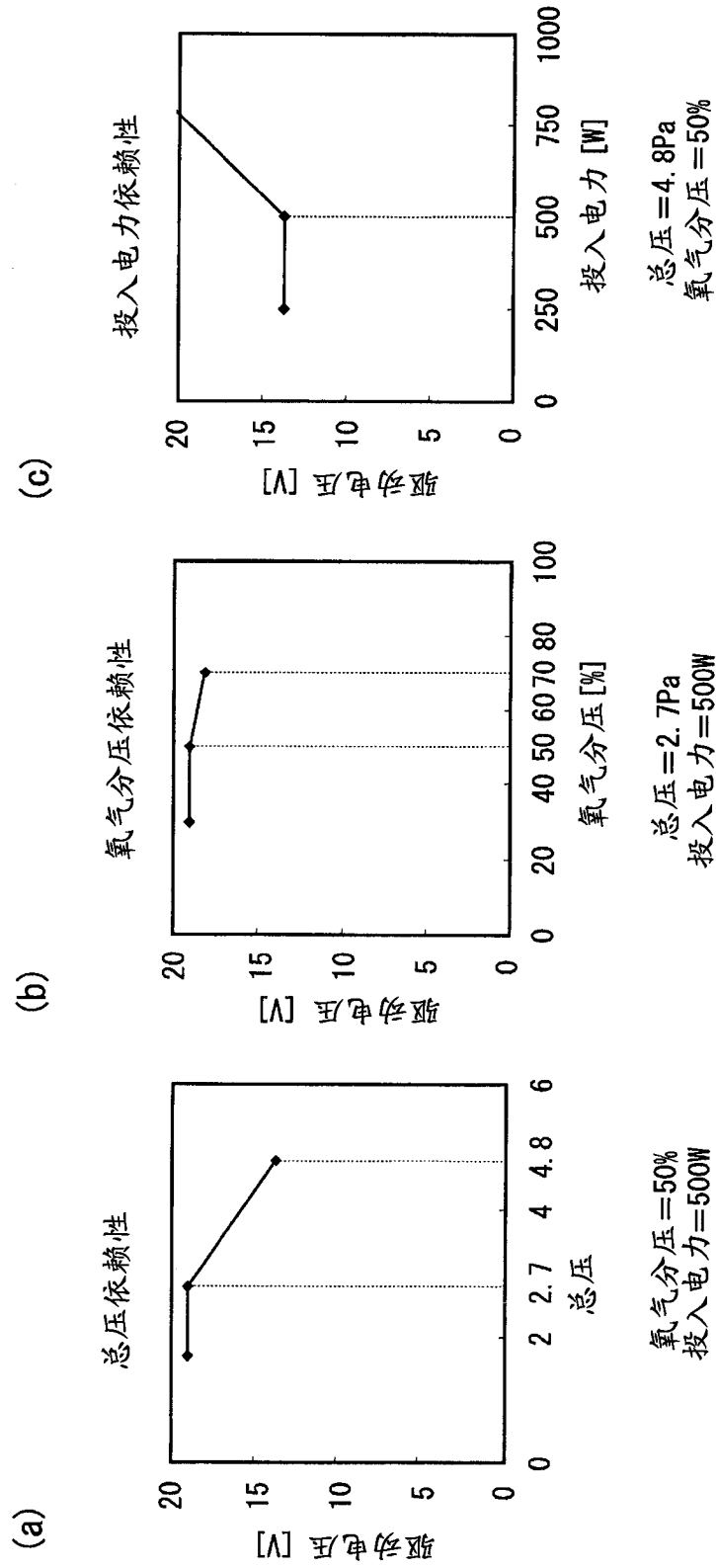


图 16

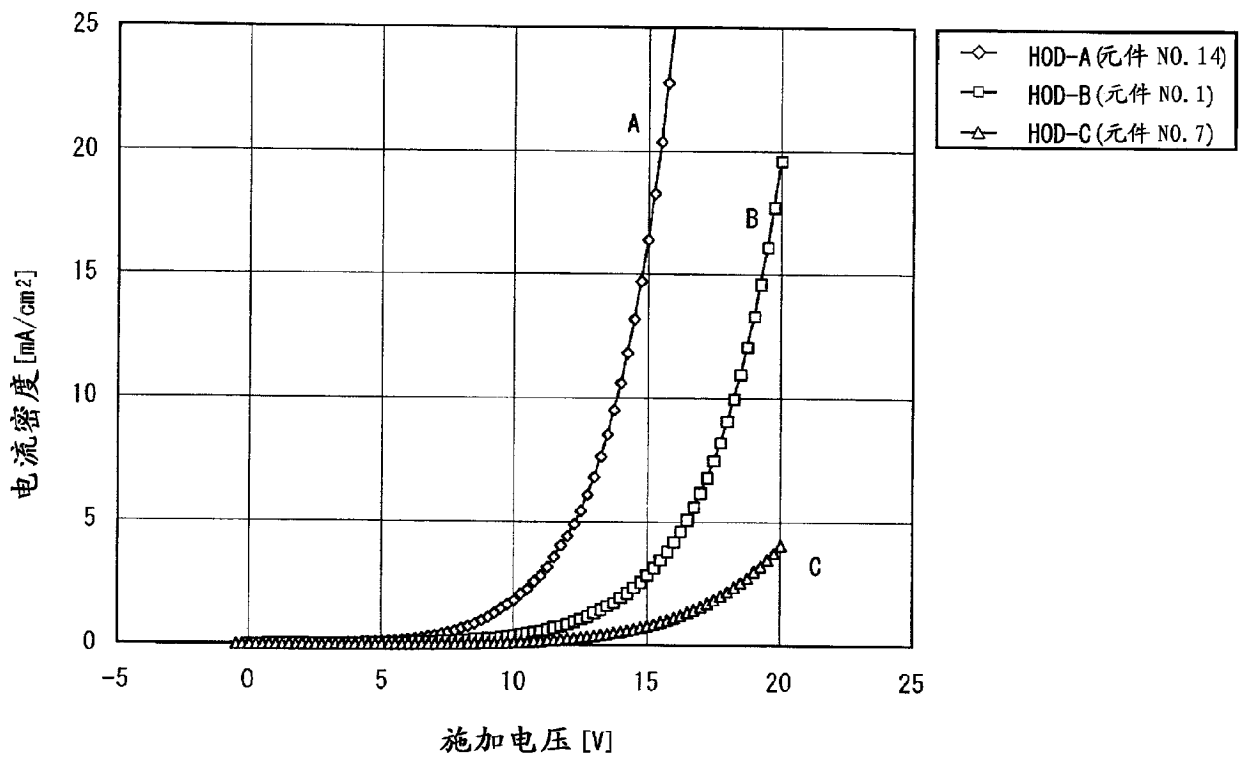


图 17

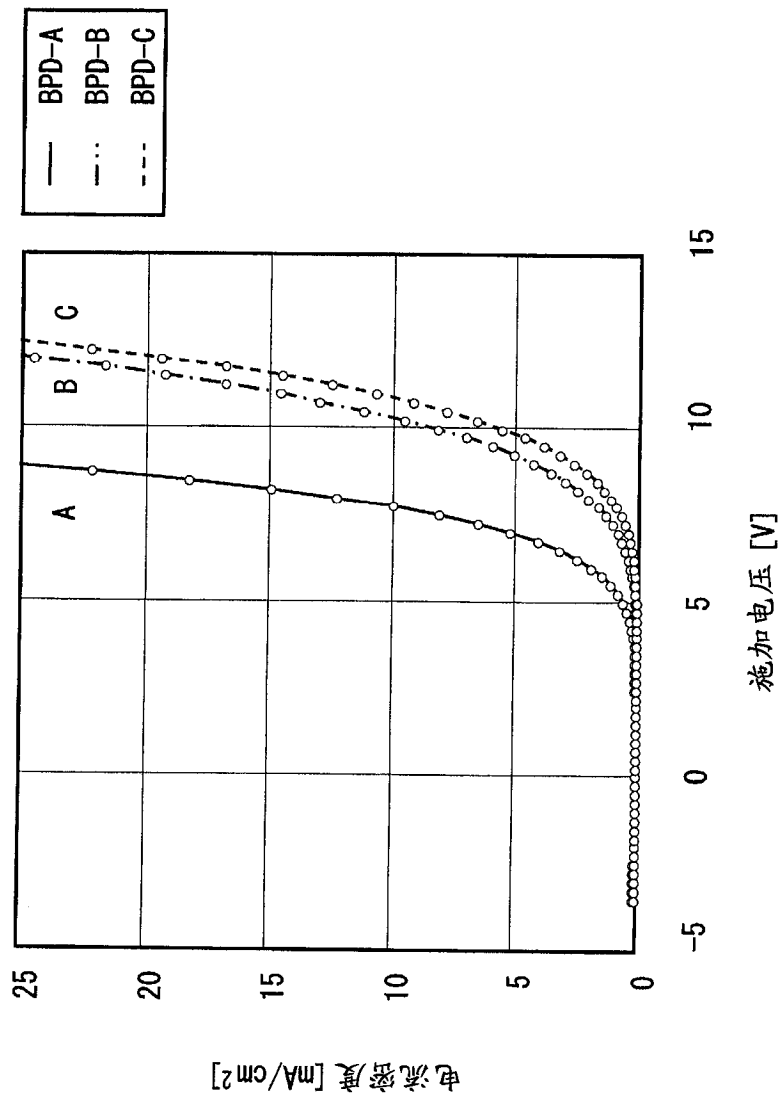


图 18

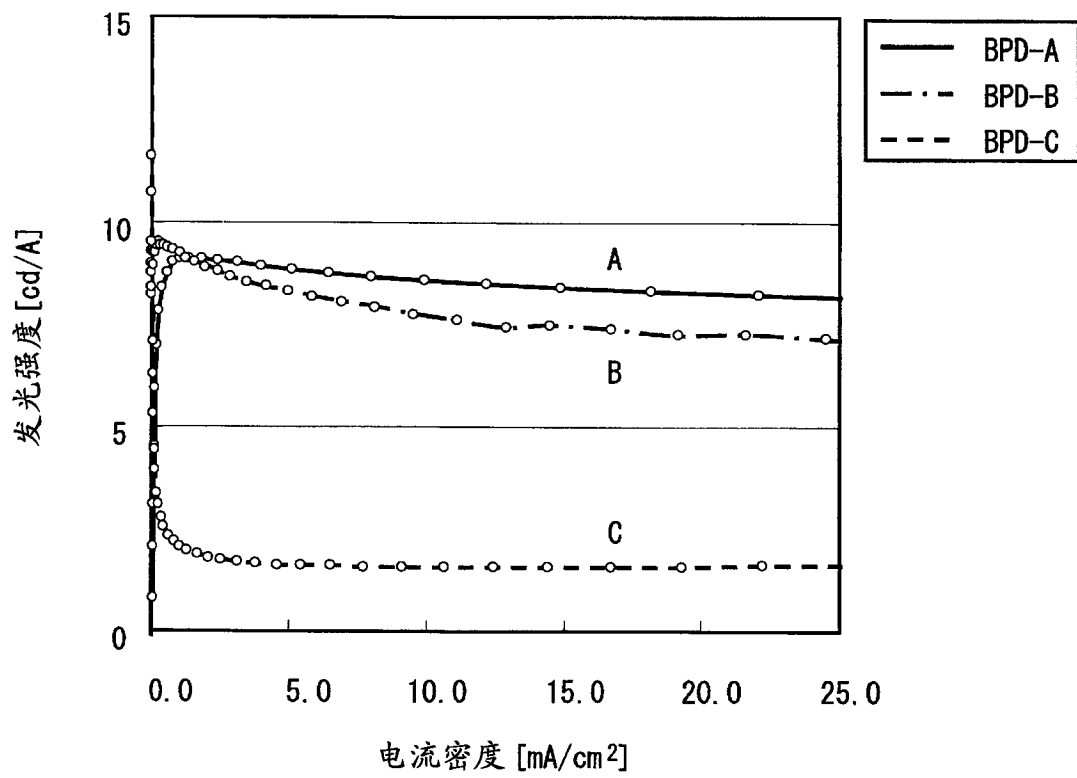


图 19

201A (光电分子光测量用样品)

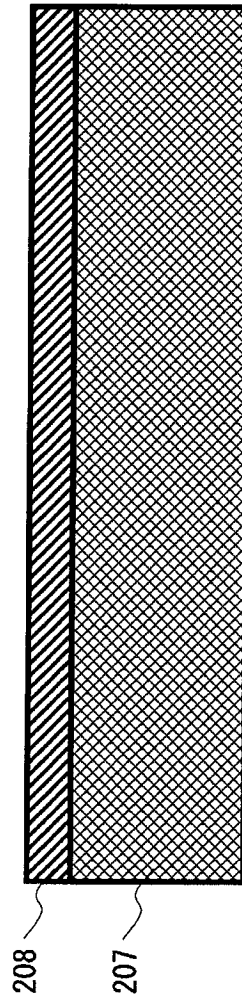


图 20

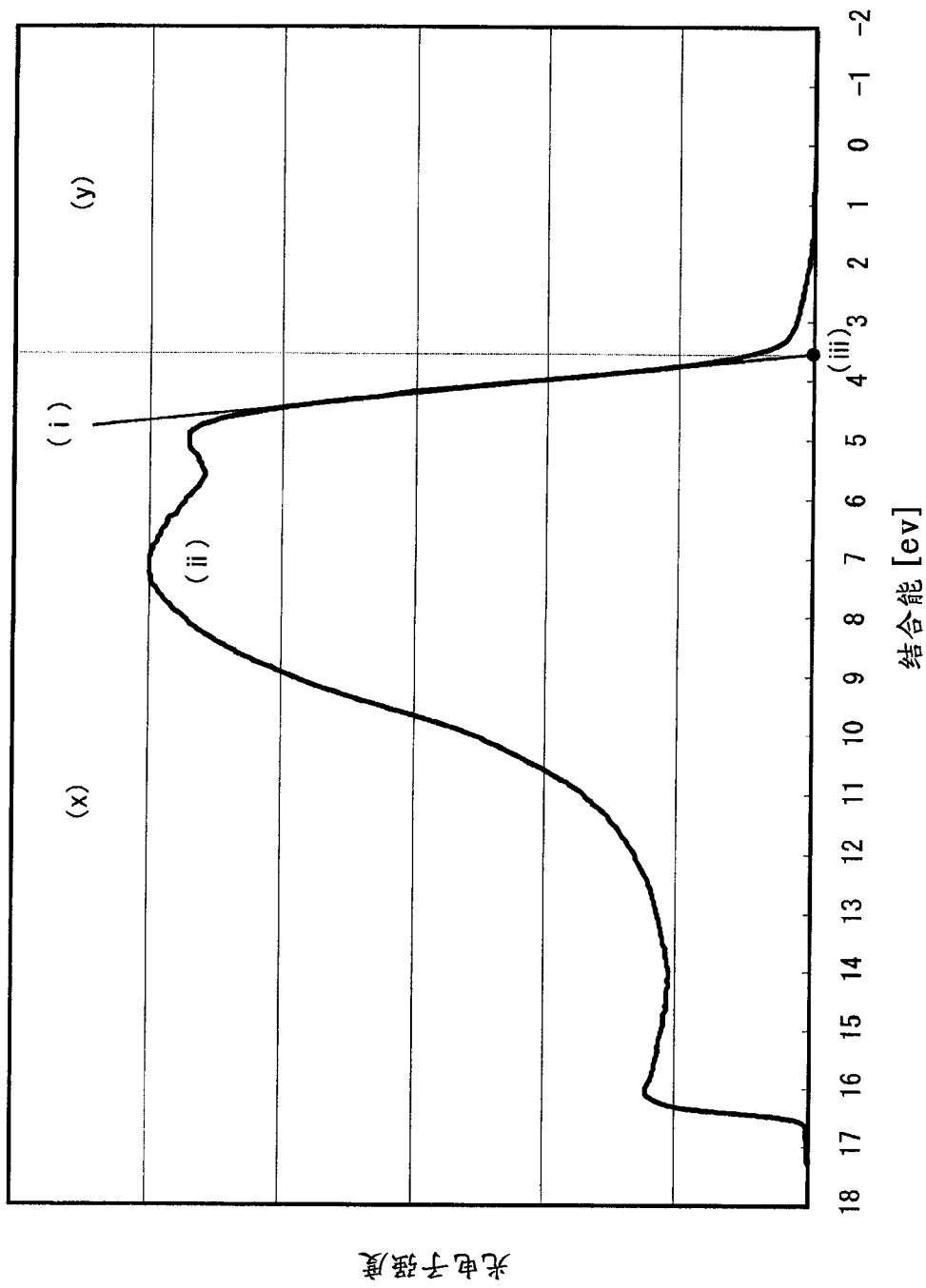


图 21

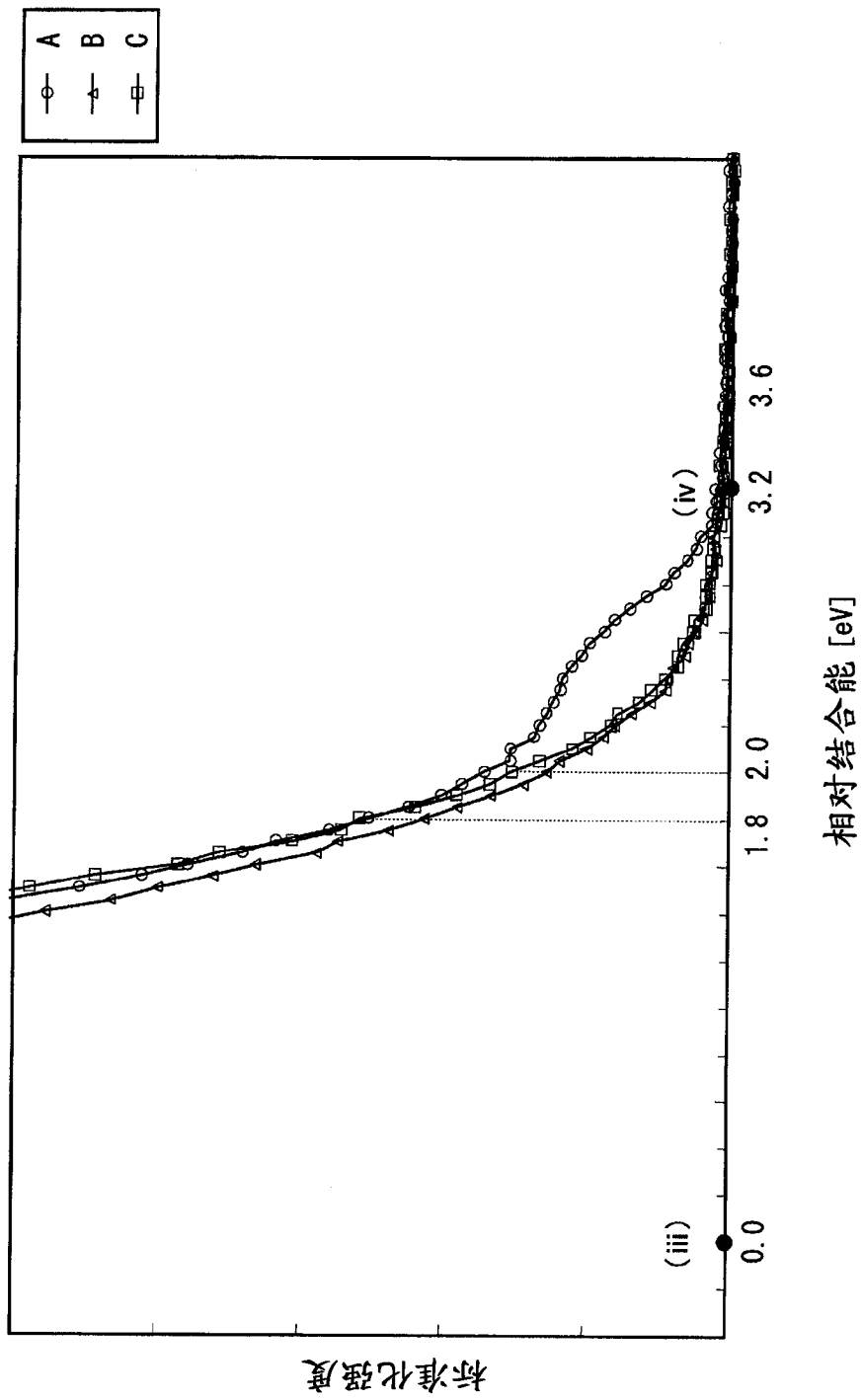


图 22

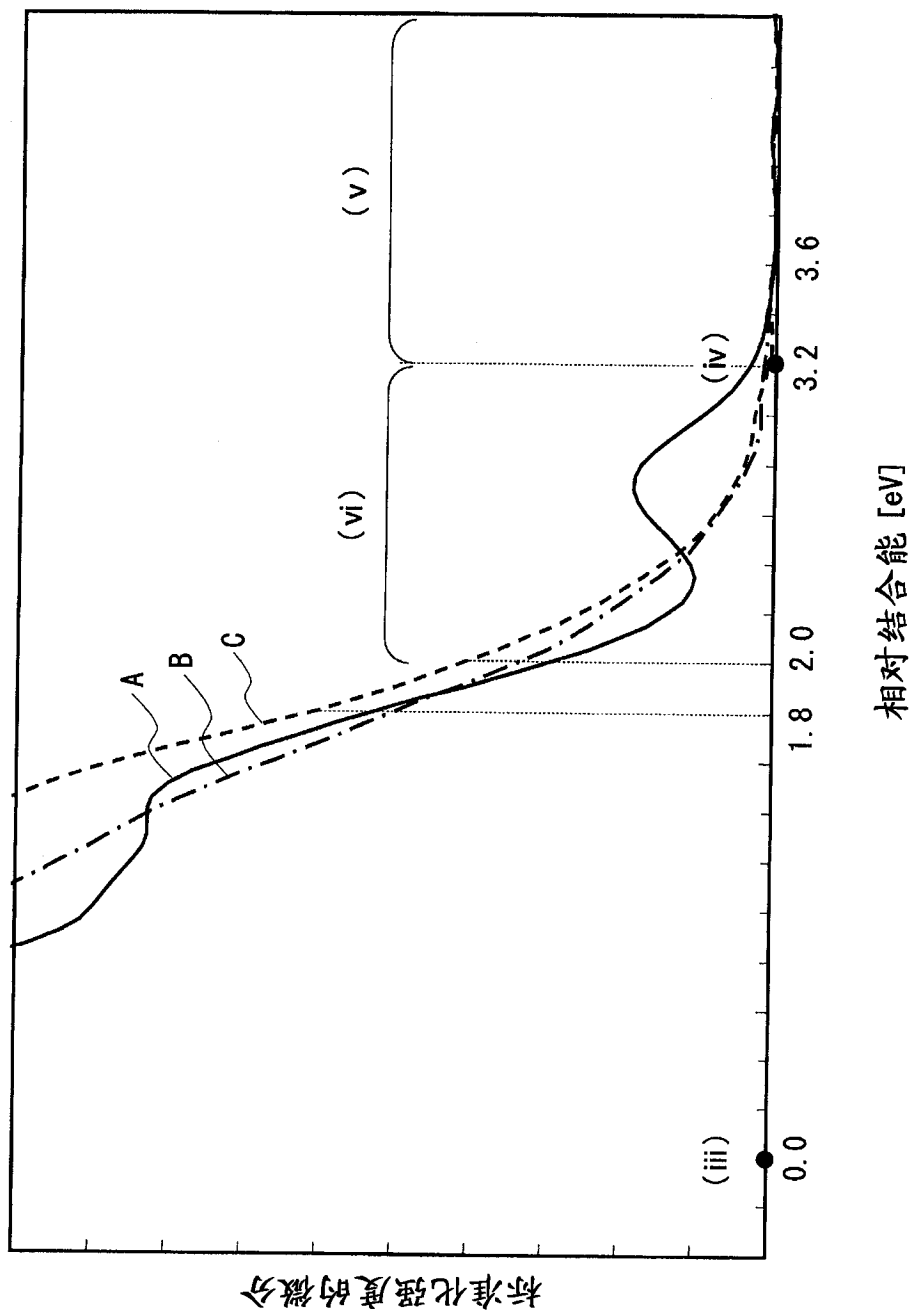


图 23

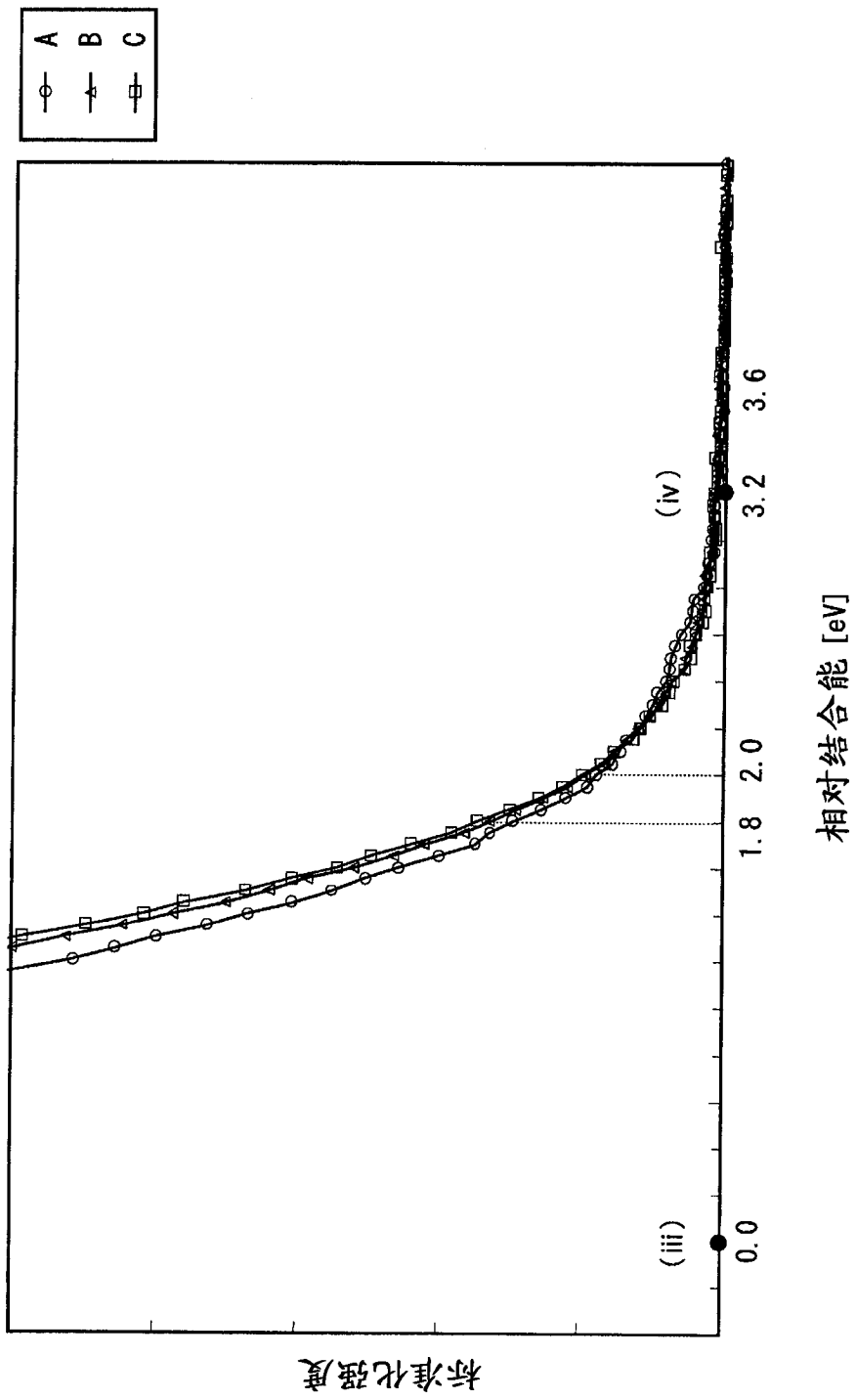


图 24

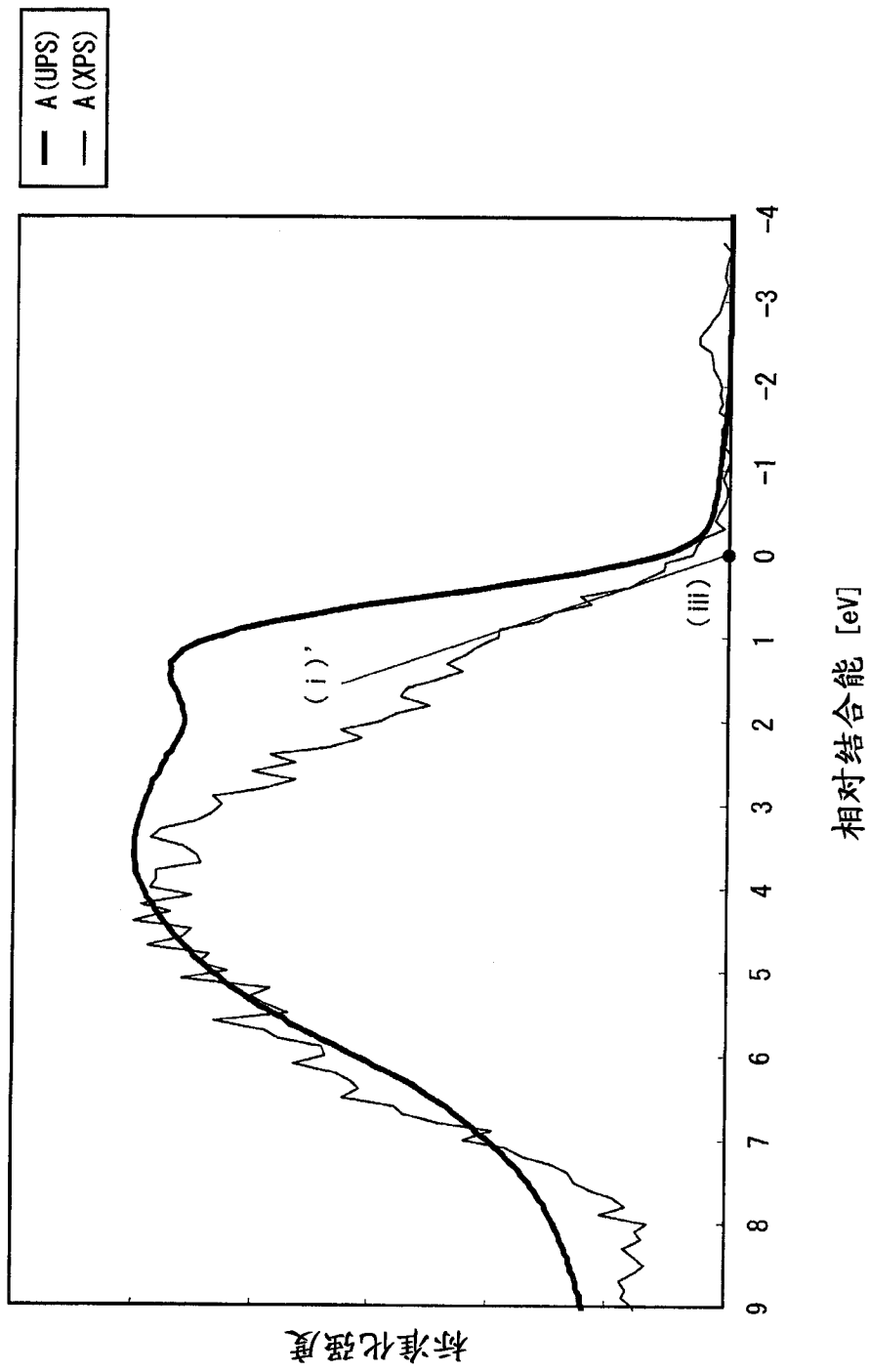


图 25

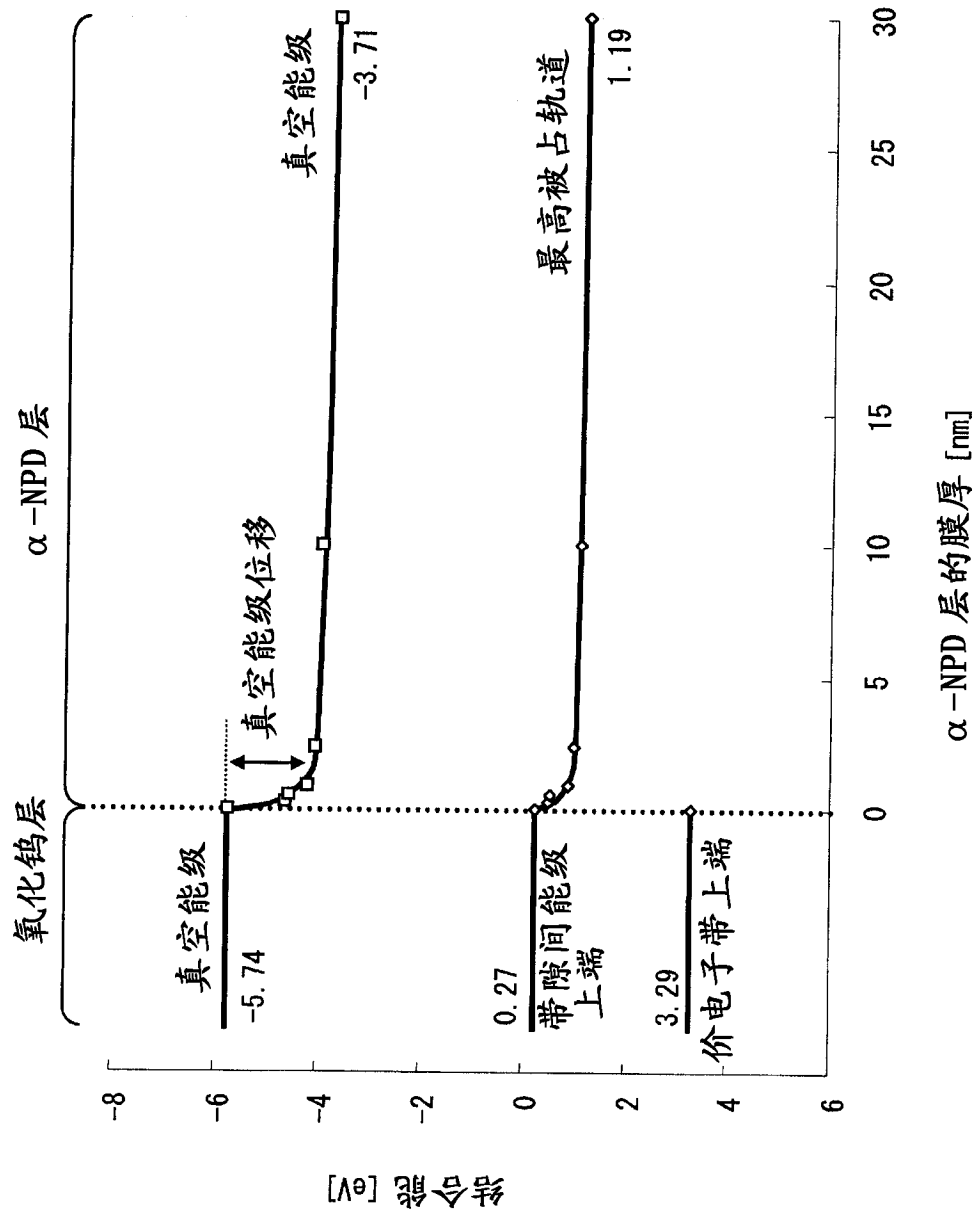


图 26

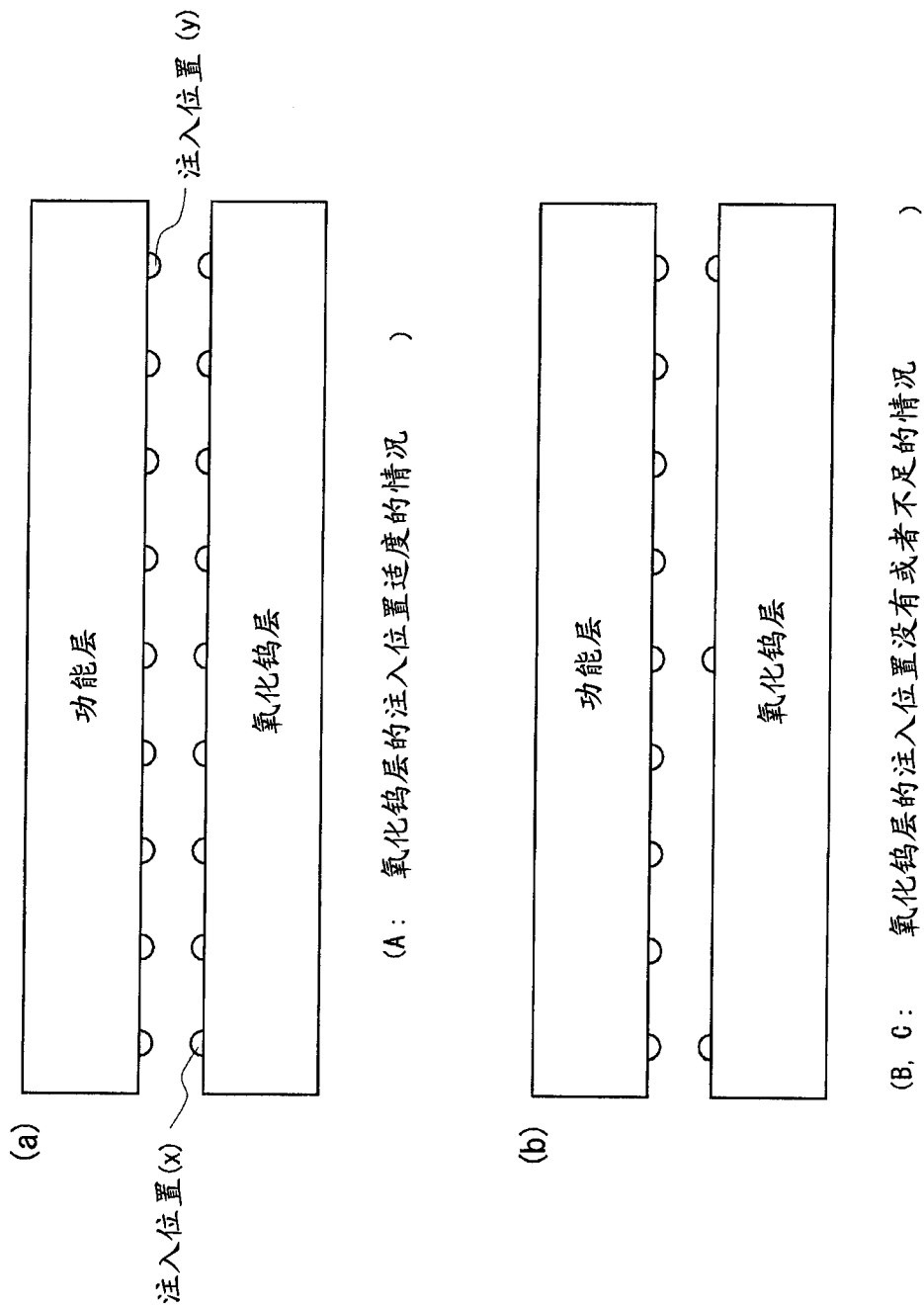


图 27

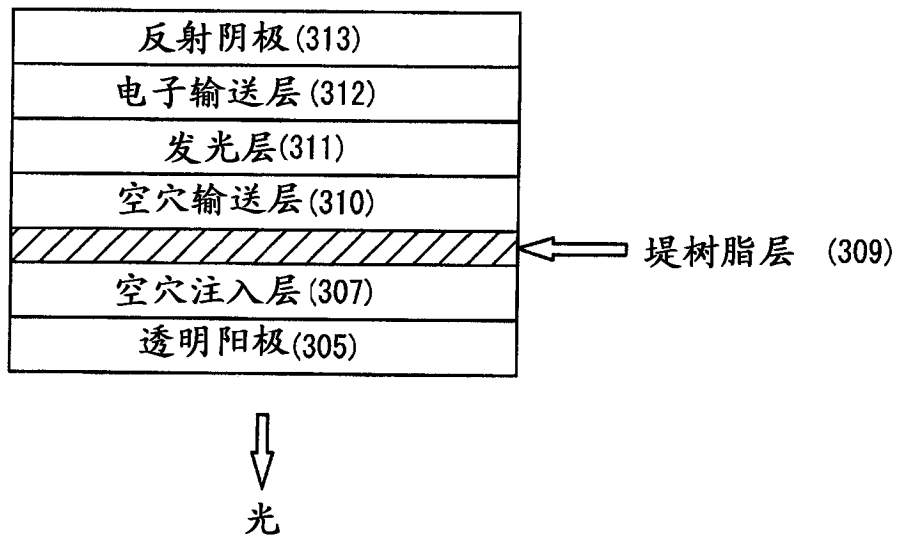


图 28

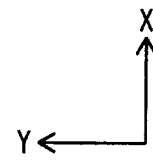
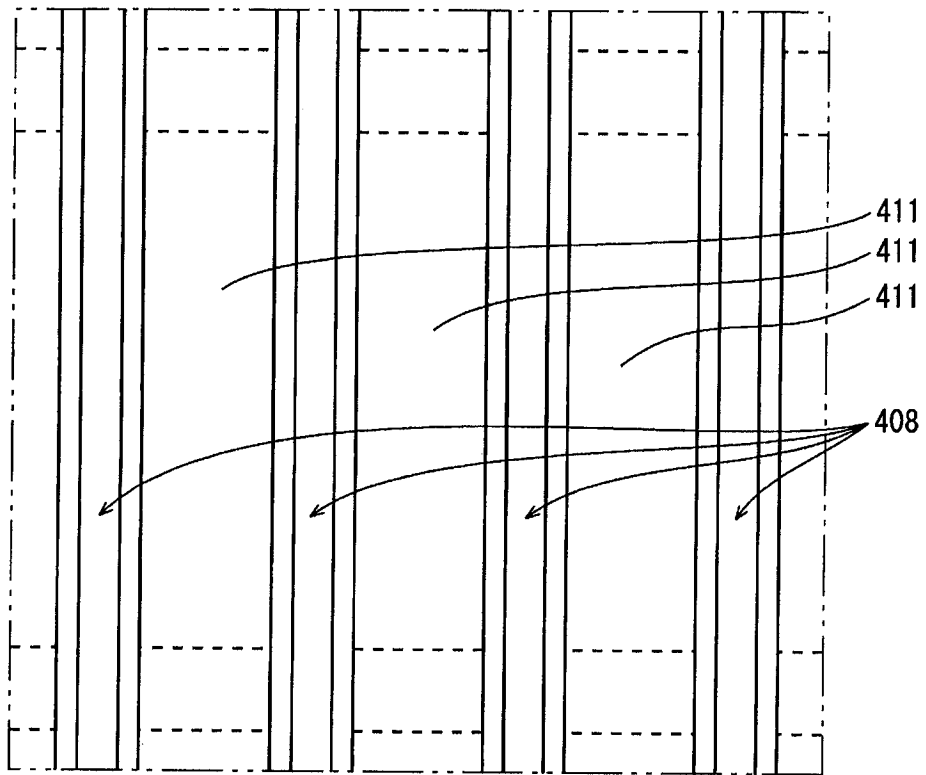


图 29

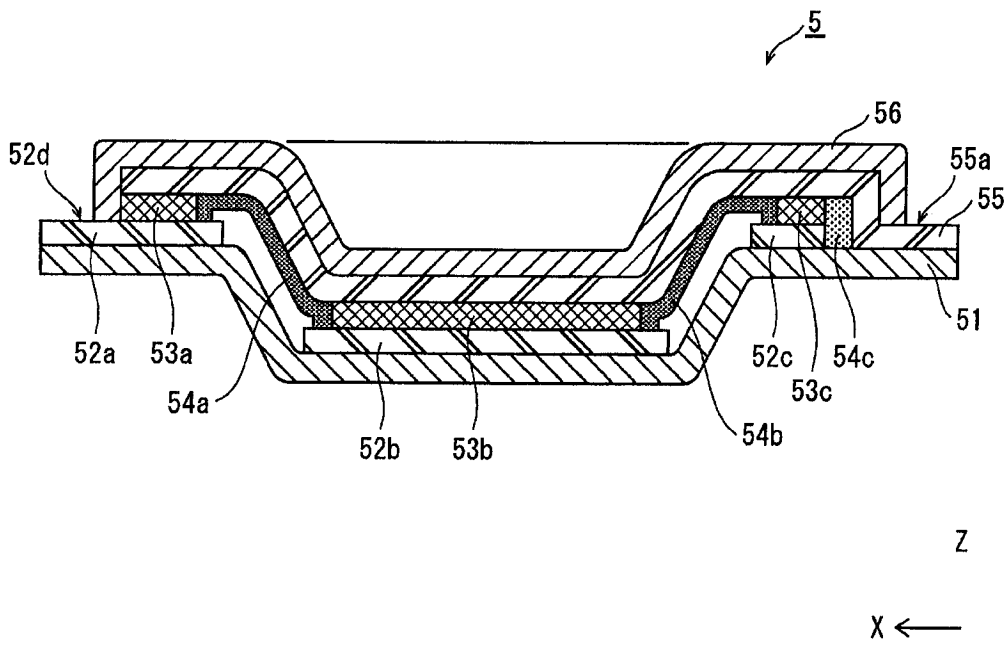


图 30

专利名称(译)	有机发光元件的制造方法、有机发光元件、发光装置、显示面板以及显示装置		
公开(公告)号	CN102640318A	公开(公告)日	2012-08-15
申请号	CN201080026066.8	申请日	2010-11-29
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
[标]发明人	磯部孝 三岛孝介 赤松香 大内晓		
发明人	磯部孝 三岛孝介 赤松香 大内晓		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5056 H01L27/3246 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/56 H01L2251/562		
代理人(译)	徐健 段承恩		
其他公开文献	CN102640318B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机发光元件的制造方法、有机发光元件、发光装置、显示面板以及显示装置。在该有机发光元件的制造方法中，首先，在基板(101)的上方形成反射阳极(105)和空穴注入层(107)。然后，在空穴注入层(107)上涂敷堤材料，形成堤材料层(1080)，通过使其形成图案而形成堤准备层(1081)，并且使用残留于开口底的堤残渣层(1090)形成堤树脂层。然后，形成空穴输送层以使得其与堤树脂层接触，在其上依次层叠形成发光层、电子输送层以及透明阴极。然后，对这样形成的元件构造体进行通电处理，降低来自空穴注入层(107)的空穴注入性。

