

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5125585号
(P5125585)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2008-37358 (P2008-37358)
 (22) 出願日 平成20年2月19日 (2008. 2. 19)
 (65) 公開番号 特開2009-199757 (P2009-199757A)
 (43) 公開日 平成21年9月3日 (2009. 9. 3)
 審査請求日 平成22年8月12日 (2010. 8. 12)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 100064414
 弁理士 磯野 道造
 (74) 代理人 100178032
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100176968
 弁理士 伊藤 直樹
 (72) 発明者 村山 真昭
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タテクノロジーセンター株式会社内
 (72) 発明者 源田 和男
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タテクノロジーセンター株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法とその製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に少なくとも第1電極と、発光層を含む有機化合物層と、第2電極とを有する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法において、

有機化合物を含む液体を超音波振動によってミスト化するミスト発生装置と、

前記ミストを充填させ雰囲気を加圧された充填加圧室と、

前記充填加圧室からの前記ミストを流すためのスリット流路と、を備えた製造装置の前記スリット流路内に、前記基板を配置し、前記ミストを前記基板上に付着させて前記有機化合物層を成膜することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 2】

前記ミスト発生装置を複数備え、それぞれのミスト発生装置から発生するミストを前記充填加圧室に導入してそれぞれのミストを混合し、混合材料層を得ることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 3】

前記充填加圧室を加圧する手段、及び / 又は前記スリット流路に前記ミストを導入する手段が、前記充填加圧室へ不活性ガスを導入することであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 4】

前記充填加圧室のガス圧が、 $1.2 \sim 4.0 \times 10^{-5}$ Pa の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法

10

20

。

【請求項 5】

前記充滿加圧室に導入する前記ミストの量を、前記ミスト発生装置と前記充滿加圧室の間に備えた開閉弁（バルブ）により調整することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 6】

前記充滿加圧室に導入する前記ミストの量を、不活性ガスの導入量又は圧力により調整することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 7】

前記充滿加圧室と前記スリット流路との間に開閉弁（バルブ）を備え、前記開閉弁の調整により前記スリット流路内の流速を変化させることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 8】

前記スリット流路は、上流側と下流側とで断面積が異なり、スリット流路内において前記ミストの流速を変化させることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 9】

前記スリット流路の幅手方向でスリット幅が異なり、スリット流路の幅手方向での中央部と端部において前記ミストの流速を変化させることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 10】

前記スリット流路の幅手方向中央部の高さは、前記スリット流路の幅手方向端部の高さより高いことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 11】

スリット流路又は被堆積基板を、加熱手段により加熱することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【請求項 12】

基板上に少なくとも第 1 電極と、発光層を含む有機化合物層と、第 2 電極とを有する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造装置であって、

有機化合物を含む液体を超音波振動によってミスト化するミスト発生装置と、

前記ミストを充滿させ雰囲気加圧された充滿加圧室と、

前記充滿加圧室からの前記ミストを流すためのスリット流路と、を備え、

前記スリット流路内に、前記基板を配置し、前記ミストを前記基板上に付着させて前記有機化合物層を成膜することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法とその製造装置に関し、更に詳しくは、有機発光材料を含む液体材料をミスト化し成膜する有機 EL パネルの製造方法とその製造装置に関する。

材料使用効率が高く、膜厚分布が均一な成膜（製造）が可能な方法とその製造装置を提供する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）においては、近年、高分子系材料に代表されるように、一旦有機溶媒に溶かした後、その溶液をスピンコートや各種印刷の一般的に塗布と呼ばれる方法で成膜することが知られている。また、さらに、塗布方式のデメリッ

10

20

30

40

50

トといわれる、材料使用効率の悪さやパターン精度の問題、また、成膜の簡便さを向上させるために、製造方法の検討が行われている。溶液をミスト化し基板へ堆積させる方法が提案されている。

【 0 0 0 3 】

例えば、有機溶媒に溶かした発光材料をミスト化しマスクを通し基板へ堆積させパターン成膜する有機 E L 表示パネル及びその製造方法が知られている（例えば、特許文献 1）。また、有機材料溶液をミスト化する発生装置を複数有し、発生させたミストを混合させミスト堆積層へ導入し、複数の材料が混合した膜を得る薄膜形成方法も知られている（例えば、特許文献 2）

このような、有機溶媒に溶かした発光材料をミスト化し堆積させる方法の場合、材料使用効率と成膜される膜の厚みの分布ムラ、膜の厚み制御の点等において、不十分なものと考えられ、さらなる改善が望まれる。

【 0 0 0 4 】

例えば、材料使用効率については、ミスト化した材料が堆積させる基板上のみならず成膜室の壁面にも多く付着するため、材料効率は非常に悪いこと、また、膜厚分布及び厚みの制御については、ミスト化した材料が基板上になりゆきで堆積されることから、膜圧の分布と厚み制御が難しくなり、これを向上させるためには成膜室（ミスト充満室）の体積を大きくすればよいが、材料効率はさらに悪くなってしまう。

【 0 0 0 5 】

このようなミスト法を用いる際の、膜厚ムラの抑制方法や、有機材料の回収率を向上させる方法についても、例えば、超音波発振子を検討することで、また、成膜室の内面に振動手段を設けるなどにより、検討が行われているが（例えばそれぞれ特許文献 3、4 参照）、十分なものとはいえず、さらなる改善が望まれている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 7 0 6 7 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 2 3 3 7 9 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 3 6 7 7 9 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 3 - 3 8 9 9 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、有機発光材料を含む液体材料をミスト化し成膜する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法において、材料使用効率が高く、均一な膜厚分布で成膜（製造）が可能な、有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法とその製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の上記課題は、以下の手段により達成される。

【 0 0 0 8 】

1. 基板上に少なくとも第 1 電極と、発光層を含む有機化合物層と、第 2 電極とを有する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法において、

有機化合物を含む液体を超音波振動によってミスト化するミスト発生装置と、

前記ミストを充満させ雰囲気加圧された充満加圧室と、

前記充満加圧室からの前記ミストを流すためのスリット流路と、を備えた製造装置の前記スリット流路内に、前記基板を配置し、前記ミストを前記基板上に付着させて前記有機化合物層を成膜することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【 0 0 0 9 】

2. 前記ミスト発生装置を複数備え、それぞれのミスト発生装置から発生するミストを前記充満加圧室に導入してそれぞれのミストを混合し、混合材料層を得ることを特徴とする前記 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【 0 0 1 0 】

3. 前記充滿加圧室を加圧する手段、及び／又は前記スリット流路に前記ミストを導入する手段が、前記充滿加圧室へ不活性ガスを導入することであることを特徴とする、前記 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0011】

4. 前記充滿加圧室のガス圧が、 $1.2 \sim 4.0 \times 10^5$ Pa の範囲であることを特徴とする前記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法

。

【0012】

5. 前記充滿加圧室に導入する前記ミストの量を、前記ミスト発生装置と前記充滿加圧室の間に備えた開閉弁（バルブ）により調整することを特徴とする、前記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

10

【0013】

6. 前記充滿加圧室に導入する前記ミストの量を、不活性ガスの導入量又は圧力により調整することを特徴とする、前記 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0014】

7. 前記充滿加圧室と前記スリット流路との間に開閉弁（バルブ）を備え、前記開閉弁の調整により前記スリット流路内に流れる前記ミストの流速を変化させることを特徴とする、前記 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0015】

8. 前記スリット流路は、上流側と下流側とで断面積が異なり、スリット流路内において前記ミストの流速を変化させることを特徴とする、前記 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

20

【0016】

9. 前記スリット流路の幅手方向でスリット幅が異なり、スリット流路の幅手方向での中央部と端部において前記ミストの流速を変化させることを特徴とする、前記 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

【0017】

10. 前記スリット流路の幅手方向中央部の高さは、前記スリット流路の幅手方向端部の高さより高いことを特徴とする前記 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

30

11. スリット流路又は被堆積基板を、加熱手段により加熱することを特徴とする、前記 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法。

12. 基板上に少なくとも第 1 電極と、発光層を含む有機化合物層と、第 2 電極とを有する有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造装置であって、

有機化合物を含む液体を超音波振動によってミスト化するミスト発生装置と、

前記ミストを充滿させ雰囲気加圧された充滿加圧室と、

前記充滿加圧室からの前記ミストを流すためのスリット流路と、を備え、

前記スリット流路内に、前記基板を配置し、前記ミストを前記基板上に付着させて前記有機化合物層を成膜することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造装置。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明により、有機 EL 材料を溶かした液体をミスト化し基板上に堆積させ有機 EL 機能薄膜（層）を得る方法において、材料使用効率が向上し、成膜レート（堆積スピード）が向上すると共に、成膜精度が向上し、更に、材料混合膜を容易に得ることが出来る。又、装置が小型化でき、装置のメンテナンス性も向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下本発明を実施するための最良の形態について説明する。

50

【 0 0 2 0 】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬともいう）材料を溶かした液体をミスト化し基板上に堆積させて有機ＥＬ機能層薄膜を得る方法であって、以下の構成を有するものである。

【 0 0 2 1 】

即ち、有機化合物を含む液体を超音波振動によってミスト化するミスト発生装置と、発生させたミストを充滿させ雰囲気を加圧する充滿加圧室と、充滿加圧室に接続され、充滿加圧室からのミストを流すためのスリット流路を備え、スリット流路内に、被堆積基板を配置し、ミスト気流によってこれにミストを付着させ有機化合物材料層を成膜することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンスパネルの製造方法である。

10

【 0 0 2 2 】

また、複数のミスト発生装置を用い、個別に発生した異なる材料のミストを充滿加圧室に導入して混合することで、これを被堆積基板上に付着させ、異なる材料の混合膜を得ることもできる。

【 0 0 2 3 】

各ミストの量は、充滿加圧室の開閉バルブ及び充滿加圧室への不活性ガスの導入量により調整することができる。

【 0 0 2 4 】

スリット流路においては、流路中に配置された基板上に、材料ミストの流れにより有機化合物材料薄膜（層）が堆積・形成されるので、スリット流路におけるミストの流れ方向で、また、幅手方向でスリットの断面積をそれぞれ変えることで、流路中のミストの流速を変化させ、流路内における成膜膜厚分布を制御することもできる。

20

【 0 0 2 5 】

また、スリット流路及び基板については、これを加熱手段により加熱することで、堆積効率及び成膜膜厚分布を向上させることが可能である。

【 0 0 2 6 】

本発明により、材料の使用効率が向上するほか、成膜膜厚分布が向上し、かつ、成膜膜厚制御が容易（簡便）となり、成膜レート（堆積スピード）が向上する。

【 0 0 2 7 】

また、複数のミスト発生装置を用いて、個別に発生した異なる有機材料ミストを、充滿加圧室に導入して混合することで、混合溶液を事前に調合する必要なしに、混合膜を容易に得ることができる。また、ミスト化させた段階では回収も容易で調合後の液を無駄にすることがない。

30

【 0 0 2 8 】

また、ミスト流からの堆積により成膜する本発明の方法によれば、基板を載置してこの上にミストを堆積させるための密封チャンバ等の必要は無く、装置の小型化が可能であり、チャンバ全体の洗浄等を成膜毎に行う必要も無く装置のメンテナンス性についても向上する。

【 0 0 2 9 】

有機ＥＬパネルは、単数のまた複数色の有機発光材料を基板上へ堆積させ、例えば白色の表示を、また、複数色の有機発光材料（例えばＲＧＢ）を順番に基板上へ堆積させ、それぞれの色を独立に点灯させることによりフルカラー表示等を実現する。

40

【 0 0 3 0 】

有機ＥＬ材料には、低分子系材料と高分子系有機材料が存在し、前者の場合、一般に材料そのものを真空蒸着により堆積・製膜しており、これに対し後者の場合は一旦有機溶媒に溶かした後、その溶液をスピンコートやスクリーン印刷等の一般に塗布と呼ばれる方法で製膜している。

【 0 0 3 1 】

本発明においては、発光材料である有機化合物の堆積は、超音波発振子により有機化

50

物を含む液体を超音波振動によりミスト化し、このミストを例えばメタルマスク等を通して基板上へ堆積させ成膜させる。

【 0 0 3 2 】

有機 E L パネルは、例えば、ガラス基板上に I T O (インジウム - ティン - オキサイド) を用いた陽極が形成され、この陽極上にバッファ / ホール輸送層が形成され、このバッファ / ホール輸送層上に有機化合物材料からなる発光層が形成され、この発光層の表面に例えば、アルミニウム等を用いて陰極が形成され、陽極と陰極間に電流を流すことで、間に挟まれた発光層が発光するようになっている。

【 0 0 3 3 】

各材料については後述するが、発光層は、例えばポリフルオレン等の高分子材料でありこれを、例えばキシレン溶液等の溶媒に、例えば 1 質量 % 程度に希釈化して高分子有機材料溶液を作成し、この溶液を超音波振動でミスト化した状態で、成膜室 (ミスト充填室) の送り込み、後、基板はミストを吹き付けられて、基板上に高分子有機材料薄膜が形成される。尚、ここでいう基板は、ミストにより成膜を行う際に既に形成されている母材をいう。したがって、例えばバッファ / ホール輸送層をミストで形成する場合には、基板はガラス基板上に陽極が形成されている母材をいい、また発光層をミストで形成する場合には、既にバッファ / ホール輸送層が形成されている母材のことを基板と称する。

【 0 0 3 4 】

発光層以外に用いる有機 E L 各材料についても後述する。

【 0 0 3 5 】

以下、本発明に係る有機 E L パネルの製造方法について、その実施形態を図を用い説明する。

【 0 0 3 6 】

図 1 に、本発明の有機 E L パネルの製造の実施形態の一例を概略図により示した。

【 0 0 3 7 】

図 1 において、1 はミスト発生装置を示す。1 1 は、不活性ガス (例えば窒素ガス) を導入する導入管、1 4 は開閉弁 (バルブ)、1 2 はミスト原料としての有機化合物 (薄膜形成材料) を含有する液体 (溶液) を貯留する原料貯留部、1 3 は超音波発振子 1 であり、導入管 1 1 から原料貯留部に窒素ガスを導入し、且つ、電源 (ここでは省略) を ON することで超音波発振子から超音波を発生させると液滴 (ミスト) が発生する。発生したミストは放出管 1 5 を通って、開閉弁 1 6 から、スリット流路 3 にミストの流れをつくり、スリット流路中に載置された基板 S 上に有機化合物を堆積させ、有機化合物層 (薄膜) が成膜される。

【 0 0 3 8 】

尚、ここで矢印は不活性ガス、又ミストの流れを示している。

【 0 0 3 9 】

ここでは、ミスト発生装置は充填加圧室の役割もっており、超音波によって発生したミスト雰囲気、ミスト発生装置 (充填加圧室の役割を兼ねている) への不活性ガスの導入により押し出し (加圧して)、ミストは放出管 1 5 を通って、開閉弁 (バルブ) 1 6 から、スリット流路 3 中へとミスト流をつくって送られる。

【 0 0 4 0 】

ミスト発生装置 (充填加圧室も兼ねる) 内のガス圧は、好ましくは、 $1.2 \sim 4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲であり、ミスト発生室 (充填加圧室) に導入する窒素ガス (不活性ガス) の量によりミスト発生装置直前に備えられた開閉弁 (バルブ) 1 4 により調整される。

【 0 0 4 1 】

また、スリット流路中に導入するミストの量は、同様に開閉弁 (バルブ) 1 6 により調整される。

【 0 0 4 2 】

スリット流路中にミストを導入するには、ミスト発生室 (充填加圧室) 中が、スリット流路に比べて正圧 (即ち加圧状態) であることが必要であり、ミスト発生室への不活性ガ

10

20

30

40

50

スの導入量又は圧力を開閉弁 14 により、また、スリット流路入り口の開閉弁（バルブ）16 によって調整する。ミスト発生室（充満加圧室）がどれほど正圧となっているかは一概には決められず、成膜スピード等にもよるが、大凡 $0.1 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度である。

【0043】

この範囲に保つことで、ミスト流は $0.5 \sim 3.0 \text{ m/sec}$ の流速でスリット流路中を層流として流れ、基板上に堆積する。

【0044】

この装置においては、従来の、薄膜材料のミストから、密封チャンバ内において基板上に薄膜を成膜する方法と異なり、スリット流路において、ミストの流れの中で薄膜形成を行うことを特徴とする。

10

【0045】

ミストが密閉されたチャンバ内において、ミストは基板上に成り行きで堆積するのではなく、所定の流れの中で堆積するため、成膜膜厚分布が向上する。即ち、膜圧分布が均一であり、かつ、厚み制御が導入ガス量、或いは、導入ミスト流量の制御、或いはバルブの制御により容易に行うことができ（成膜膜厚制御が容易（簡便））、かつ、成膜レート（堆積スピード）を向上させることもできる。

【0046】

また、薄膜材料をミスト化し、ミスト流によって基板上に堆積させる方法は、薄膜を形成させる有機化合物の使用効率の点においても、従来の装置が、ミスト化した材料が基板のみならず成膜室の壁面に付着し、材料効率が劣悪である点から、本発明に係る容積の小さなスリット流路においミストの堆積を行う本発明の方法は優れており、スリット流路において基板上に堆積せずに流出した材料ミストについても、装置の分解等を行うことなく回収でき、この面でも材料の使用効率を向上させることができる。

20

【0047】

図2に、それぞれ異なる有機化合物（薄膜形成材料）を含む液体が収容された複数のミスト発生装置を備え、それぞれから発生するミストを一旦充満加圧室に導入してミストガスを混合し、これをスリット流路に導入して、混合材料膜を得る、別の実施形態を示した。ここで用いられる装置は、ミスト発生装置を複数備え（101、102）、ここでそれぞれ発生させたミストを充満加圧室2において混合することができる。充満加圧室2において混合されたミストは、放出管15、開閉弁（バルブ）26を介してスリット流路3にミスト流として導入される。スリット流路に導入されたミスト流により、流路内に載置された基板に、有機化合物ミストが堆積し有機化合物層（薄膜）が成膜される。ここではスリット流路には加熱手段（例えば、電気ヒータ）が配設され、スリット流路また基板を加熱して成膜を促進する。

30

【0048】

加熱手段は、 $40 \sim 100$ の範囲に調整されることが好ましく、基板を加熱して成膜し易くするほか、ミストのスリット流路への付着や、壁面での分解等を抑えることができる。

【0049】

ミスト発生装置については前記と同様であり、超音波発振子により、それぞれ異なるミストを発生させた後、それぞれ放出管115、215からバルブ116、216を通して、それぞれ導入管111、211からの不活性ガスにより、発生した異なった有機化合物のミストを充満加圧室に送り込む。

40

【0050】

図2の装置において充満加圧室には不活性ガス（例えば窒素ガス）を導入する開閉バルブ24付きの導入管21が配設され、各ミスト発生室において発生し、充満加圧室2に送られ混合された有機化合物混合ミストを、不活性ガスを導入して加圧しスリット流路3へと押し出すことでその流量を調整することができる。充満加圧室2をスリット流路に比べ正圧（加圧）状態とすることで、混合ミストはスリット流路内にミスト流をつくって流れ

50

込む。前記同様に充満加圧室は、 $1.2 \sim 4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲に保つことが好ましい。又充満加圧室はミスト発生装置よりも負圧とすることが好ましく、また、不活性ガスの導入によって充満加圧室を加圧してスリット流路へと押し出す際には、ミスト発生室からの放出管 115、215 を通るミストをバルブ 116、216 を調整してやればよい。また、バルブ 116、216 を閉じてよい。

【0051】

この装置においても、スリット流路中において、薄膜形成材料である有機化合物のミストの流れの中で堆積・薄膜形成が行われ、基板上に成り行きで堆積するのでないため、成膜の膜厚分布が均一で、かつ、厚み制御が導入ガス量によって、また、導入ミスト流量の制御が導入ガス量やバルブの制御により簡便に行うことができ、成膜レート（堆積スピード）の向上も図れる。

10

【0052】

以上、本発明を実施するためのミスト発生室、充満加圧室、スリット流路を備えた有機ELパネルの製造装置の構成について説明したが、次いで、本発明において、そこに基板を載置し、ミストと流と接触させ基板上に薄膜形成を行うスリット流路について更に説明する。

【0053】

図1、また2において、スリット流路3中を有機化合物のミストは層流となって流れるが、充満加圧室2の放出管15に連結するスリット流路の入り口付近、即ち、スリット流路上流側と、スリット流路出口付近、即ち下流側では、有機化合物材料ミストの堆積量に違いが発生する。堆積量はスリット流路中のミスト濃度に依存するので、ミスト量が減る下流側においては堆積量が減少するという現象が生じる。ミスト濃度が上流側と下流側で余り変わらない十分なミスト流である場合には問題とならないが、逆にこの場合には、基板への堆積量に比べスリット流路から排出されてしまうミスト量が多いことになり、成膜効率が悪いことになる。

20

【0054】

本発明において、下流側においては堆積量が減少し、成膜速度が遅くなることを抑えるように、スリット流路の断面積は下流側を大きくし、下流側の流速を遅くすることで流れ方向の堆積分布を均一にすることができる。

【0055】

30

図3に、スリット流路の、ミスト流の流れに沿った断面図を示した。

【0056】

スリット流路3の上流側と、下流側の下流側正面から見た断面積を下流側ほど大きくした例である。即ち、上流側のスリット幅と下流側のスリット幅を、下流側で大きくとっている。

【0057】

どの程度に上流側、下流側のスリット幅をとるかは装置によって、また流速等によっても異なるので、実際に成膜試験を行って設定することが好ましい。

【0058】

また、スリット流路の幅手方向の形状についても、幅手方向でスリット高さ（スリット幅）を変えることでスリット断面の中央部とスリット幅手方向の端面側における流速を変化させることができ、幅手方向の成膜の分布につき調整可能とできる。これを図4に示した。

40

【0059】

図4は、スリット流路を例えば下流側からみた断面図である。ミスト流がスリット流路内をながれるとき壁面側においては壁面との抵抗により流れが遅くなるため、幅手方向に均一な高さ（断面）をもつスリット流路を用いると、流れの遅い側面側即ち、幅手方向端部においては中央部よりも成膜速度が速い。これを避けるため、スリット流路の断面形状を中央部において、スリット幅を端部より大きくする。これにより、中央部のミスト流の流速が低下して、堆積量が向上するので、幅手方向で均一な成膜ができる。

50

【 0 0 6 0 】

この流路断面の形状についても、装置形状、また流速等によっても異なるので、実際に成膜試験を行って試行の後、設定することが好ましい。

【 0 0 6 1 】

本発明においては、上記スリット流路の上流側、下流側のスリット幅、又、流路断面の端部と中央部のスリット幅の両方を調整することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明において、基板は枚葉であってもよく、ウェブ状であって連続的に成膜を行ってもよく（ロールツウロール）限定はない。連続成膜の場合基板の搬送方向においてはスリット流路の断面積を変え膜厚の補正を行う必要はない。

10

【 0 0 6 3 】

また、上記の例においては、スリット流路内に、基板を載置し、成膜する態様について説明したが、スリット流路内に基板を配置せず、スリット流路からのミスト流の吹き付けで基板上に成膜を行う別の態様がある。

【 0 0 6 4 】

即ち、同様に有機化合物を含む液体をミスト化し、基板上に堆積させ、有機化合物層を得る方法であり、有機化合物層を含む液体を超音波振動によってミスト化するミスト発生装置と、ミストを充満させ雰囲気を加圧する充満加圧室と、充満加圧室からのミストを流すためのスリット流路を備えているが、基板をスリット流路の外側に配置し、これにスリット流路からのミスト流を吹き付け、ミストを付着させ有機化合物層を成膜する態様も挙げられる。

20

【 0 0 6 5 】

図5に、スリット流路から、搬送されるフィルム基板上にミスト流を吹き付け堆積させ有機化合物材料膜を成膜するこの様な態様を示した。ここでは、基板Sは例えばポリエチレンテレフタレートフィルムでありロール形態で供給ロールRから巻き出され、塗布、乾燥（図では省略）後、巻き取りロールR'に巻き取られる。

【 0 0 6 6 】

次いで、有機ELパネル（有機EL素子）に用いられる有機化合物層（薄膜）について説明する。

【 0 0 6 7 】

30

有機EL素子は、電極間に単数又は複数の有機化合物層を積層した構成であり、例えば、前記のような構成を有し、上記以外にも電子阻止層、また正孔阻止層、またバッファ層等適宜必要な層が所定の層順で積層され、両極から注入された正孔及び電子等のキャリア移動がスムーズに行われるよう構成されている。

【 0 0 6 8 】

有機EL素子は、種々の有機層構成を有するが、又最も単純な構成においては、陽極／発光層／陰極からなるもので、その他、必要に応じ、例えば、上記以外、電子輸送層、電子阻止層、また正孔輸送層、正孔阻止層、またバッファ層等が適宜所定の層順で積層される。代表的には、例えば、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極等の構成層からなる素子が一般的である。

40

【 0 0 6 9 】

有機EL素子は、このように電極間に単数又は複数の有機層を積層した構成であり、両極から正孔及び電子等のキャリアを注入することで発光する。

【 0 0 7 0 】

これら有機EL素子における各有機層、各薄膜の膜厚は、1nm～数μmの範囲に亘るが、ここで用いられる、有機層を形成する有機化合物材料については公知文献を参照できる。

【 0 0 7 1 】

例えば、発光層中に含有される有機発光材料としては、カルバゾール、カルボリン、ジアザカルバゾール等の芳香族複素環化合物、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導

50

体、ポリアリーレン、芳香族縮合多環化合物、芳香族複素縮合環化合物、金属錯体化合物等及びこれらの単独オリゴ体あるいは複合オリゴ体等、また、前述のポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール等の高分子材料があげられるが、本発明においてはこれに限られるものではなく、広く公知の材料を用いることができる。

【0072】

また発光層（成膜材料）中には、好ましくは0.1～20質量％程度のドーパントが発光材料中に含まれてもよい。ドーパントとしては、ペリレン誘導体、ピレン誘導体等公知の蛍光色素等が知られ、また、リン光発光タイプの発光層の場合、例えば、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム、ビス（2-フェニルピリジン）（アセチルアセトナート）イリジウム、ビス（2,4-ジフルオロフェニルピリジン）（ピコリナート）イリジウム、などに代表されるオルトメタル化イリジウム錯体等の錯体化合物が同様に0.1～20質量％程度含有されることが好ましい。

10

【0073】

リン光発光方式は、発光層内部に発光領域を持つためか、比較的発光ムラが起こりやすく、貼合法の最大の難点である接合界面でのムラや、キャリア移動が遅くなるという現象を起こしにくいため、貼合法との相性がよい。発光層の膜厚は、1nm～数百nmの範囲に亘る。

【0074】

正孔注入・輸送層中に用いられる材料としては、フタロシアニン誘導体、ヘテロ環アゾール類、芳香族三級アミン類、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸（PEDOT：PSS）などに代表される導電性高分子等の高分子材料が、また、発光層に用いられる、例えば、4,4'-ジカルバゾリルビフェニル、1,3-ジカルバゾリルベンゼン等のカルバゾール系発光材料、（ジ）アザカルバゾール類、1,3,5-トリピレニルベンゼンなどのピレン系発光材料に代表される低分子発光材料、ポリフェニレンビニレン類、ポリフルオレン類、ポリビニルカルバゾール類などに代表される高分子発光材料などが挙げられる。

20

【0075】

電子注入・輸送層材料としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）亜鉛等の金属錯体化合物もしくは以下に挙げられる含窒素五員環誘導体がある。即ち、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。これらのポリマー材料も好ましい。具体的には、2,5-ビス（1-フェニル）-1,3,4-オキサゾール、2,5-ビス（1-フェニル）-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス（1-フェニル）-1,3,4-オキサジアゾール、2-（4'-tert-ブチルフェニル）-5-（4"-ビフェニル）1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-（5-フェニルオキサジアゾリル）]ベンゼン、1,4-ビス[2-（5-フェニルオキサジアゾリル）-4-tert-ブチルベンゼン]、2-（4'-tert-ブチルフェニル）-5-（4"-ビフェニル）-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-（5-フェニルチアジアゾリル）]ベンゼン、2-（4'-tert-ブチルフェニル）-5-（4"-ビフェニル）-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-（5-フェニルトリアゾリル）]ベンゼン等が挙げられる。

30

40

【0076】

有機EL素子、各有機層の膜厚は、0.05～0.3μm程度必要であり、好ましくは0.1～0.2μm程度である。

【0077】

本発明においては全ての層を必ずしも、ミストを用いた本発明の方法により成膜する必要はない。真空蒸着法、また、インクジェット法を含めた塗布及び印刷等用いて、各有機化合物薄膜材料に適した方法で適宜、各層を形成してよい。

50

【 0 0 7 8 】

薄膜材料となるこれら有機化合物を、例えば適宜、溶媒に溶解・希釈して材料溶液を作成し、ミスト発生装置の原料貯留部に収容してミスト化するのであるが、各有機化合物材料には溶解特性（溶解パラメータやイオン化ポテンシャル、極性）がそれぞれにあり、溶解できる溶媒には限定がある。またその際には溶解度もそれぞれ違うため、一概に濃度も決めることができないが、本発明において用いられる溶媒の種類は、成膜しようとする有機化合物 E L 材料に応じて、前記の条件に適ったものを、公知の溶媒から選択すればよく、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、などのエーテル系溶媒、メタノールや、エタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、オクタン、デカン等のパラフィン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、N , N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、アセトニトリル等の溶媒が挙げられる。また、これらを二種以上混合して用いてもよい。

10

【 0 0 7 9 】

好ましい例としては、有機 E L 材料において、各機能層材料によっても異なるものの、大凡、良溶媒としては、例えば芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒などである。

20

【 0 0 8 0 】

また、2つの電極のうち、正孔の注入を行う陽極に使用される導電性材料としては、4 e V より大きな仕事関数をもつものが適しており、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、酸化スズ、酸化インジウム、ITO 等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。透光性であることが好ましく、透明電極としてはITO（インジウム - ティン - オキサイド）が好ましい。ITO 透明電極の形成方法としては、マスク蒸着またはフォトリソパターニング等が使用できるが、これに限られるものではない。

【 0 0 8 1 】

また、陰極として使用される導電性物質としては、4 e V より小さな仕事関数をもつものが適しており、マグネシウム、アルミニウム等。合金としては、マグネシウム / 銀、リチウム / アルミニウム等が代表例として挙げられる。また、その形成方法は、マスク蒸着、フォトリソパターニング、メッキ、印刷等が使用できるが、これに限られるものではない。

30

【 0 0 8 2 】

また、本発明において、基板としては、特に限定されないが、ガラス、セラミック等の基板、また、透明性樹脂フィルムが用いられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂フィルム、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等のフィルムが挙げられる。

40

【 0 0 8 3 】

次に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【 0 0 8 4 】

（好ましい実施形態）

図 2 の装置を用いて、有機 E L パネルを作製する。

【 0 0 8 5 】

まず、100 mm × 100 mm × 1 . 1 mm のガラス基板上に、陽極としてITO（インジウムチンオキシド）を100 nm の膜厚で成膜した透明支持基板を準備した。これをイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV オゾン洗浄を更に

50

五分間行った。

【 0 0 8 6 】

この透明支持基板の上に、ポリ（ 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン ） - ポリスチレンスルホン酸（ P E D O T / P S S Bayer 社製、 B a y t r o n P A 1 4 0 8 3 ）を純水で 7 0 % に希釈した溶液を 3 0 0 0 r p m 、 3 0 秒でスピンコート法により成膜した後、 2 0 0 で 1 時間乾燥し、膜厚 3 0 n m の正孔注入層を設けた。

【 0 0 8 7 】

この正孔注入層まで設けた基板を、図 2 の装置のスリット流路 3 中に載置した。

【 0 0 8 8 】

次いで、この基板の上に、超音波振動によりミスト化された有機化合物を堆積させる。

10

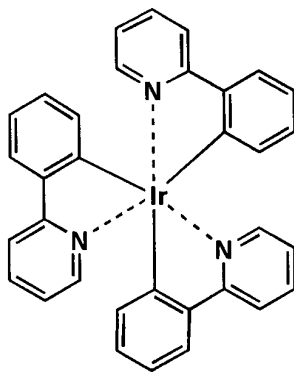
【 0 0 8 9 】

即ち、ミスト発生装置 1 0 1 には P V K （ポリビニルカルバゾール）のジクロルベンゼン溶液（ 1 . 5 質量 % ）を、また、もう一つのミスト発生装置 2 0 1 には、 I r （ p p y ）₃ のジクロルベンゼン溶液（ 0 . 5 質量 % ）をその貯留部に入れ、導入管 1 1 1 、 2 1 1 からそれぞれ原料貯留部に窒素ガスを導入した。

【 0 0 9 0 】

【 化 1 】

Ir(ppy)₃



20

30

【 0 0 9 1 】

次いで、超音波発振子 1 1 3 、 2 1 3 をそれぞれ O N として超音波振動によりミスト化させた。

【 0 0 9 2 】

それぞれ開閉弁（バルブ） 1 1 6 、 2 1 6 を調整して、混合ミスト中の I r （ p p y ）₃ の比率が P V K に対し 2 . 5 質量 % となるよう充满加圧室に充满させた。開閉弁 2 4 を空けて加圧室内を加圧して（ 1 . 5 × 1 0 ⁵ P a ）、混合ミスト流をヒータ 1 8 により 6 0 に加温したスリット流路 3 に流し基板の上に堆積させた。尚、乾燥膜厚で 5 0 n m となるようミストを堆積させた。取り出した後、更に 6 0 で 1 時間真空乾燥し発光層を得た。

40

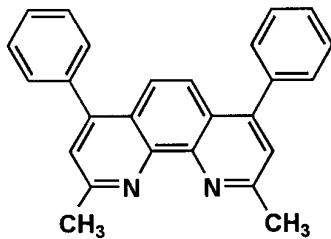
【 0 0 9 3 】

次いで、発光層を形成した基板を取り出し、真空蒸着装置を用い、更に、 B C P からなる電子輸送層（膜厚 1 0 n m ）を、更に、陰極バッファ層としてフッ化リチウム（ 1 n m ）、次いで陰極としてアルミニウム（ 1 2 0 n m ）を蒸着成膜し、有機 E L パネルを製作した。

【 0 0 9 4 】

【化 2】

BCP



10

【0095】

上記形態では、照明用途ということで細かいパターンニングをしていないが、マスク等を組み合わせ発光層のパターン形成を行うこともできる。

【0096】

以上のパネルに通電して (2.5 mA/cm^2)、連続発光させたところ、発光ムラがなく、発光層が均一に成膜されていることが判った。

【0097】

以上の様に、ミスト化させ、ミスト流を形成した状態で、基板表面に堆積させ成膜するので、膜厚が均一で、成膜精度がよく、堆積スピードが速いほか、材料混合膜を容易に得ることもができる。好ましい実施形態において、ホスト材料である PVK とドーパント材料である Ir (ppy)₃ の比率の変更も、窒素ガスの量、又バルブの調整により行えばよく容易である。

20

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明の有機 EL パネルの製造の実施形態の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の有機 EL パネルの製造の別の実施形態を示す概略図である。

【図3】スリット流路のミスト流の流れに沿った断面図を示す。

【図4】スリット流路を下流側からみた断面図である。

30

【図5】スリット流路からのミスト流の吹きつけで基板上に成膜を行う別の態様を示す概略図である。

【符号の説明】

【0099】

1、101、201 ミスト発生装置

2 充満混合室

3 スリット流路

12 原料貯留部

13、113、213 超音波発振子

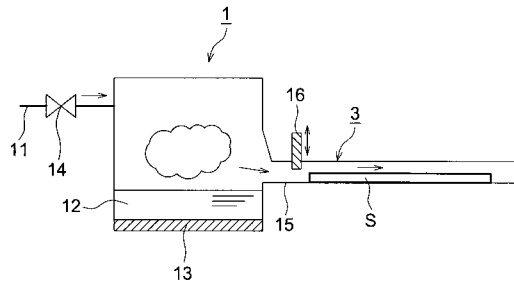
11、111、211 導入管

40

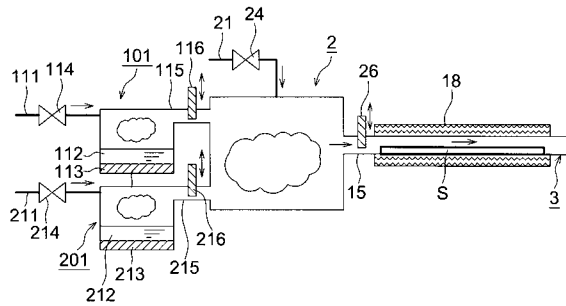
14、114、214、16、116、216、24、26 開閉弁

15、115、215 放出管

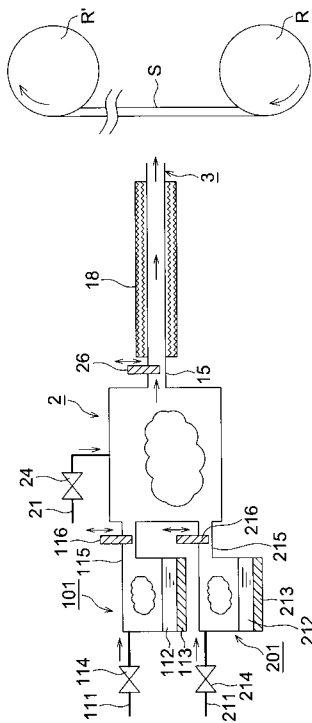
【図 1】



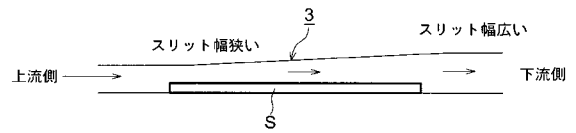
【図 2】



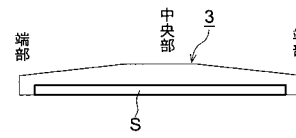
【図 5】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 本田 博幸

- (56)参考文献 特開平08-241868(JP,A)
特開2001-230075(JP,A)
特開2002-233795(JP,A)
特開2003-142416(JP,A)
特開2003-308977(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/10
H01L 51/50

专利名称(译)	制造有机电致发光板的方法		
公开(公告)号	JP5125585B2	公开(公告)日	2013-01-23
申请号	JP2008037358	申请日	2008-02-19
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	村山真昭 源田和男		
发明人	村山 真昭 源田 和男		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/GG06 3K107/GG35		
代理人(译)	伊藤直树		
审查员(译)	本田博之		
其他公开文献	JP2009199757A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 含有在有机电致发光面板形成薄雾的的制造方法的有机发光材料的液体材料, 材料利用率高, 提供一种成膜具有均匀膜厚度分布 (生产) 可以处理。至少在基板S上的第一电极A, 在包括第二电极的有机电致发光面板的发光层的制造方法的有机化合物层, 含有有机化合物层的液体, 被沉积在衬底上, 用于获得有机化合物层, 雾产生装置101, 201由含有有机化合物层中的液体的超声波振动的薄雾, 和填充压力室2用于加压气氛的方法填充有雾, 填充所述压力室包括用于供应从2雾的狭缝流路3中, 狭缝流路3, 被布置成沉积基板S, 其特征在于形成有机化合物层沉积在雾, 有机电致发光制造面板的方法。 .The

Ir(ppy)₃

