

(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 - 170670

(P2002 - 170670A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコード* (参考)

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 9 数)

(21)出願番号 特願2000 - 367445(P2000 - 367445)

(22)出願日 平成12年12月1日(2000.12.1)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 川瀬 徳隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

F タ-ム (参考) 3K007 AB11 AB15 AB18 BA06 BB01

BB04 CA01 CB01 DA01 DB03

EB00 FA01 FA03

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法、並びに有機電界発光ディスプレイ

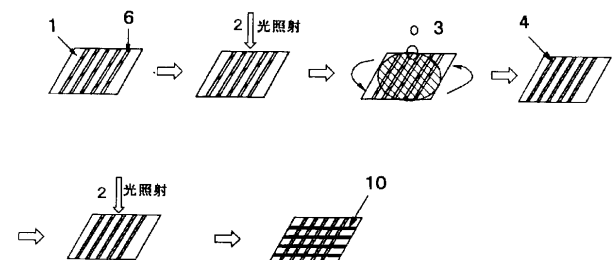
(57)【要約】

【課題】 有機層上に形成する電極の劣化や剥がれが生じず、しかも発光寿命が長い電界発光素子を製造する。

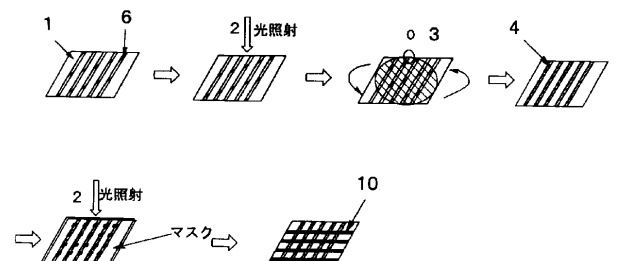
【解決手段】 基板上に第1電極を形成し、第1電極上に少なくとも1層の有機層を形成し、有機層上に第2電極を形成して有機電界発光素子を製造するにあたり、有機層を形成した後、有機層の表面にエネルギー線を照射することにより、上記の課題を解決する。

電界発光素子の作製プロセス

(方法1) 有機層全面にエネルギー照射する場合



(方法2) 有機層にエネルギー照射時、マスクを行う場合



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に第 1 電極を形成し、第 1 電極上に少なくとも 1 層の有機層を形成し、有機層上に第 2 電極を形成して有機電界発光素子を製造するにあたり、有機層を形成した後、有機層の表面にエネルギー線を照射することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 2】 エネルギー線が波長 150 ~ 350 nm の紫外線である請求項 1 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 3】 エネルギー線が大気、真空又は不活性ガスのいずれかの雰囲気中で照射される請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 4】 エネルギー線が有機層のうちの第 1 電極と第 2 電極が交差する発光領域にも照射される請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 5】 エネルギー線が、有機層のうちの第 1 電極と第 2 電極が交差する発光領域には照射されない請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 6】 有機層を形成した後、有機層上に発光領域を区別するための絶縁物パターンが形成される請求項 5 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 7】 有機層が高分子化合物を含む有機化合物からなる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 8】 第 1 電極又は第 2 電極のいずれかが透明電極である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法により製造される有機電界発光素子。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の有機電界発光素子から構成されてなる有機電界発光ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子及びその製造方法、並びに有機電界発光ディスプレイに関し、さらに詳しくは、基板上に形成された有機層の表面にエネルギー線を与えて有機層の表面を改質することにより、有機層上に形成する対向電極の密着性を向上させ、かつ素子自体の寿命を長した有機電界発光素子及びその製造方法、並びに有機電界発光ディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に電界発光素子は、第 1 電極 / 発光層 / 第 2 電極がこの順で積層された構成を有する。電界発光素子は、第 1 及び第 2 電極間に電界が印加されると、第 2 電極側から電子が注入され、第 1 電極側から正孔が注入される。そして、発光層において電子と正孔が再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際に発するエネルギーを光として放出（発光）するとい

うメカニズムを有する。中でも有機化合物を使用した電界発光素子は、発光層に用いる有機化合物の分子構造を変更することによって任意の発光色を容易に得ることができるという利点があり、表示が鮮明な自己発光型のフルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われてきている。

【0003】有機化合物を使用した電界発光素子においては、素子の発光効率と安定性の重要な部分を担うのが発光層であり、これまでに発光効率の向上と発光波長の変換を目的として発光層に高効率の蛍光色素をドーピングすることが行われている。例えば DCM、ペリレン、キナクリドン等の蛍光色素をアルミキノリノール錯体（Alq₃）、ジスチリルピフェニル等の低分子系色素（ホスト化合物）に添加したものを発光層として用いる積層型有機電界発光素子がよく研究されてきている。

【0004】このようなホスト化合物の薄膜形成方法としては真空蒸着法が用いられているが、真空蒸着法の場合、均質で欠陥のない薄膜を得ることは難しく、形成された薄膜は安定性や強度の点で問題がある。すなわち、素子に熱がかかった場合には有機分子の結晶化、凝集が生じてしまい、結晶化した部分は電極と接触できず、ダークスポットを生じるという問題がある。また、有機層多層構成の素子の場合、真空蒸着法によって形成するには時間を要してしまい、効率的ではないという問題もある。

【0005】このような問題に対して、高分子材料を有機層に使用する高分子型電界発光素子が知られている。高分子型電界発光素子では、高分子材料を有機層に使用しているため、高分子材料の特性上、キャスト法、スピコート法、ブレードコート法、ディッピング法などの溶媒塗布法、インクジェット法、印刷法等の簡単なプロセスにより薄膜を形成することができ、しかも形成された薄膜は安定性が高く強度もあるという利点がある。しかしながらこのような方法では、高分子を溶媒に溶解させたものを使用することや真空中で行われたい等の原因により、得られる有機層表面には不純物が存在する。このため、有機層上に形成する電極の劣化や剥がれ、及び電界発光素子自体の寿命を短くする等の問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、有機物層上に形成する電極の劣化や剥がれが生じず、薄膜が安定、かつ高い強度を有し、しかも素子自体の寿命が長い電界発光素子を短時間で得ることが可能な電界発光素子の製造方法が求められている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる現状に鑑み、鋭意研究を行った結果、基板電極上に形成された有機層の表面にエネルギー線を照射して、有機物、水、酸素、二酸化炭素などの不純物を除去し、有機層の表面を改質することにより、有機層と有機層上に形成される

電極との密着力が強くなり、しかも得られる電界発光素子自体の寿命が長くなることを見出し、本発明を完成するに至った。かくして本発明によれば、基板上に第 1 電極を形成し、第 1 電極上に少なくとも 1 層の有機層を形成し、有機層上に第 2 電極を形成して有機電界発光素子を製造するにあたり、有機層を形成した後、有機層の表面にエネルギー線を照射することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法が提供される。また、本発明によれば、上記の方法により製造される有機電界発光素子及びこの有機電界発光素子から構成されてなる有機電界発光ディスプレイが提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、いずれの形態の有機電界発光素子（以下、発光素子と略称する）の製造にも適用し得る。図 2～図 4 は一般的な発光素子の構造を示す模式断面図である。図 2 に示される発光素子は、基板 5、第 1 電極（陽極）6、発光層 8 及び第 2 電極（陰極）10 から構成される。また図 3 に示される発光素子は、図 2 の発光素子における第 1 電極 6 と発光層 8 との間に正孔注入輸送層 7 が形成されてなる。また図 4 に示される発光素子は、図 3 の発光素子における第 2 電極 10 と発光層 8 との間に電子注入輸送層 9 が形成されてなる。図 2 では発光層 8 を、図 3 では発光層 8 と正孔注入輸送層 7 とを合わせたものを、図 4 では発光層 8 と電子注入輸送層 9 と正孔注入輸送層 7 とを合わせたものをそれぞれ有機層 11 ともいう。

【0009】正孔注入輸送層 7 は正孔注入材料及び／又は正孔輸送材料を含む層である。これらの材料は、陽極から正孔を効率よく注入し、注入された正孔を効率よく発光層 8 に伝達する機能を有する。正孔注入輸送層 7 は単層構造であってもよいが、正孔を注入する層と輸送する層の 2 層構造であってもよい。電子注入輸送層 9 は陰極から電子を効率よく注入し、注入された電子を効率よく発光層 8 に伝達する機能を有する。この電子注入輸送層 9 も、単層構造であってもよいが、電子を注入する層と輸送する層の 2 層構造であってもよい。以上のような多層構造を有する電界発光素子は、クエンチングによる発光輝度や素子寿命の低下を防止できるので、本発明の好ましい実施形態の一つである。本発明の方法によれば、基板上に第 1 電極を形成し、第 1 電極上に少なくとも 1 層の有機層を形成し、有機層上に第 2 電極を形成して発光素子を製造するにあたり、有機層を形成した後、有機層の表面に対してエネルギー線を照射することを特徴とする。

【0010】有機層の表面に対してエネルギー線が照射されると、有機層の表面に付着していた水、酸素などが分解除去される。さらにエネルギー照射を続けると有機層の表面が改質され、表面性状が疎水性から親水性に変化するので、有機層表面と金属成分からなる第 2 電極との密着性が向上すると考えられている。なお、エネルギー

線が照射された有機層表面は、第 2 電極と物理吸着だけでなく化学吸着により強固に吸着していると考えられる。本発明の方法で用いられるエネルギー線としては、有機層上の不純物を除去できるものであれば特に限定されないが、例えば紫外線がエネルギー的に好ましい。また、紫外線の中でも波長 150～350 nm が好ましく、波長 200～300 nm のものがより好ましい。紫外線の波長が 350 nm より長波長の場合には、有機層の表面改質がされ難く、かつ有機層表面に付着した汚染物の一つと考えられる有機物の除去を効果的に行うことが難しいので好ましくない。

【0011】エネルギー線の線源としては、公知のものを用いることができ、特に限定されないが、例えば低圧水銀ランプやエキシマランプなどが挙げられる。なかでも有機層表面が親水性に変化しやすいという点で、より短波長のエキシマランプが好ましい。具体的には、波長（ λ ）254 nm 及び 185 nm の低圧水銀ランプ（輝線エネルギーはそれぞれ 471 kJ/mol、647 kJ/mol である）や、波長 308 nm（XeCl⁺）、227 nm（KrCl⁺）、172 nm（Xe₂⁺）、126 nm（Ar₂⁺）及び 146 nm（Kr₂⁺）のエキシマランプが挙げられる。エネルギー線の照射時間は、エネルギー線の放射照度及びその他の照射条件により異なるが、通常 1 分から 1 時間程度である。エネルギー線の照射は、同一の領域に 1 回に限らず複数回照射することができる。すなわち、有機層材料の特性、厚さ等に合わせて、照射回数を適宜調節することができ、このことにより多様な材料への適用が可能になる。エネルギー線の照射は、有機層材料の改質されやすさの点で、大気、真空又は不活性ガスの雰囲気中で行うのが好ましい。

【0012】エネルギー線の照射は、有機層の表面において表面改質が必要な領域にのみ行い、その領域にのみ電極との密着性を上げることでもある。例えば、光照射により、発光領域（第 1 電極と第 2 電極が重なる領域）における有機層及び電極層の材料特性の劣化等が生じる場合や、発光特性に影響を与える場合、若しくは発光領域を区別するための絶縁物パターンが存在する場合等には、公知のマスキング手法により、所望の部分（例えば、発光領域を除く部分）にのみ有機層の表面改質を行うことができる。これにより、発光特性等に大きなダメージを与えることなしにエネルギー線を照射することができる。なお、これに近接する既知の技術としては、有機層に過剰に光照射して故意に有機層を劣化させてパターンニングを行っているものもある。

【0013】エネルギー線が照射された有機層の表面改質を評価する方法としては、例えば水滴のような液滴と有機層表面との接触角を測定する方法や、有機層表面の赤外吸収スペクトルを測定する方法がある。接触角を測定する方法では、エネルギー線の照射を行うことによ

り、有機層表面の接触角が小さくなることで、表面改質がなされたものと判断する。接触角が小さくなると、有機層はあらゆる金属（対向電極）に対しても密着性が向上するようになる。従って、エネルギー線の照射によって、有機層の素材を選ぶことなく、強力な密着力を有する電極を形成することが可能となる。

【0014】なお、一般に、水滴との接触角は対象となる材料により異なる。例えば、ガラス等の無機材料では20～30°程度、樹脂では70～90°程度、撥水性のシリコーン樹脂では90°以上である。また、水との接触角が10°以下の材料は、吸水性の材料や、界面活性剤によって被覆された材料などがあるのみで数少ない。また、赤外吸収スペクトルを測定する方法では、予め発光素子に用いられる有機層とは別に同じ厚さの有機層を形成して、エネルギー線を照射した有機層の吸光度と照射していない有機層の吸光度とを比べることにより、吸光度が変化したものを表面改質がなされたものと判断する。このとき、照射した有機層の吸光度がわずかに変化したことが確認できる程度のものが好ましい。

【0015】以下、本発明の発光素子の製造方法について、図1を参照しながら説明する。なお、図1は、本発明の方法における発光素子の形成プロセスの一例を示す模式図である。

(1) まず、基板1上に第1電極を形成する。基板としては、通常この種の基板として用いられる機械的強度及び熱的強度を有するものであれば特に限定されない。ただし、発光素子において、発光層からの発光を基板側から得る場合には、基板を透明基板とする必要がある。透明基板を構成する材料としては、例えばガラス、石英、透明プラスチック（例えば、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート及びポリスルホンなど）等が挙げられる。

【0016】なお、このような基板には、発光領域を区別するための絶縁層や、回路などが予め形成されていてもよい。第1電極は、公知の方法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、導電性物質を含むインク塗布法、印刷法等により形成することができる。第1電極を構成する材料としては、通常この種の電極として用いられる機械的強度及び熱的強度を有するものであれば特に限定されないが、発光素子の発光方向に合わせて選定される。すなわち、発光層からの発光が基板側から放出される場合には、第1電極を透明電極とし、逆に、発光層からの発光が第2電極側から放出される場合には、第1電極を反射電極とするのが好ましい。

【0017】透明電極を構成する材料としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)透明導電性材料が好ましく、例えばITO、SnO₂、CuI、In₂O₃-ZnO等や、ポリチオフェン又はポリピロール等の有機導電性樹脂が挙げられる。なかでも、加工性に優れるという点でITOが好ましい。反射電極を構成する材質としては、

仕事関数の小さい(4 eV以下)導電性材料が好ましく、例えばマグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等の金属及びそれらの合金等が挙げられる。また、このような合金としては、特に限定されないが、例えばマグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム、カルシウム/アルミニウム等が挙げられる。また、合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により適宜制御され、適切な比率に選択できる。

【0018】以上の方法により形成される第1電極は、単層であってもよいが、2層以上の積層層であってもよい。また、第1電極の厚さは特に限定されないが、通常10 nm～1 μm程度が好ましい。また、第1電極は、公知の方法（例えばフォトリソグラフィ法等）により所望の形状（例えばストライプ形状等）にパターンニングされる。なお、基板1上に第1電極が形成された後、基板1及び第1電極を界面活性剤、水及び有機溶剤等を用いて洗浄することにより、基板1及び第1電極の表面に付着した汚れを除去するのが好ましい。

【0019】(2) 次に、第1電極の表面にエネルギー線を照射（光照射2）し、第1電極の表面を改質する。エネルギー線の種類及び波長、照射時間、エネルギー線の線源、照射方法については、前記の有機層に照射するエネルギー線の通りである。なお、このような工程を行うことは、有機層を均一に形成し、有機層と基板との密着性をよくするために好ましいが、本発明においては、この工程を省略することもできる。

(3) 次に、第1電極上に有機化合物を含有する液体3を塗布し、加熱乾燥して有機層4を形成する。

【0020】図1では、溶媒塗布法による有機層の形成方法が示されているが、有機層はその他の公知の方法により形成することもできる。溶媒塗布法としては、例えばキャスト法、スピンコート法、ブレードコート法、ディッピング法等が挙げられる。また、その他の方法としては、例えばインクジェット法、印刷法、蒸着法等が挙げられる。なお、有機層を溶媒塗布法で形成する場合は、溶媒として水、アルコール等の極性溶剤や、トルエン、キシレン等の非極性溶剤を用いることができる。また、加熱乾燥を行う時間は、有機化合物を含有する液体3の種類により適宜調節され、特に限定されない。

【0021】以上の方法により形成される有機層は、前記のように単層または多層構造の発光層のみで構成されているものであってもよいが、発光層以外に、必要に応じて正孔輸送層及び/又は正孔注入層（併せて、正孔注入輸送層という）や、電子輸送層及び/又は電子注入層（併せて、電子注入輸送層という）が積層されたものであってもよい。発光層を形成する有機化合物としては、共役系高分子有機化合物又はその前駆体等が挙げられる。そのような化合物又は前駆体としては、例えば、P

PV誘導体又はその前駆体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

【0022】PPV誘導体又はその前駆体としては、例えばPPV[ポリ(パラ-フェニレンビニレン)]及びその前駆体、MO-PPV[ポリ(2,5-ジメトキシ-1,4-フェニレンビニレン)]及びその前駆体、CN-PPV{ポリ[2,5-ビスヘキシルオキシ-1,4-フェニレン-(1-シアノビニレン)]}、MEH-PPV{ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)]-パラ-フェニレンビニレン}等が挙げられる。また、ポリフルオレン誘導体としては、例えばポリ[2,7-(9,9-ジ-n-オクチルフルオレン)]等が挙げられる。なかでもPPV誘導体は、強い蛍光を有し、二重結合の π 電子がポリマー鎖上で非極在化している導電性高分子でもあり、置換基の導入による分子構造の変更によって π - π^* エネルギーギャップを変える、つまり発光色も変えることができ、高性能の電界発光素子を得ることができるので好ましい。

【0023】発光層を形成する有機化合物には、発光特性を変化させるために、公知の発光材料又はドーパント材料が混合されていてもよい。公知の発光材料又はドーパント材料としては、特に限定されないが、例えば金属オキシノイド化合物(8-ヒドロキシキノリン金属錯体)、ブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、フルオレッセイン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、アミノピレン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、スチリルアミン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、トリススチリルベンゼン誘導体、PPV[ポリ(パラ-フェニレンビニレン)]誘導体等が挙げられる。

【0024】以上の方法により形成される発光層の厚さは、特に限定されず、例えば5nm~5 μ m程度が好ましい。正孔注入層及び正孔輸送層を構成する正孔注入又は正孔輸送物質としては、従来光伝導材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや電界発光素子の正孔輸送材料に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このような材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ピフェニレンジアミン誘導体、ピナフチレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリチオフェン誘導体、PPV[ポリ(パラ-フェニレンビニレン)]誘導体等の高分子物質が挙げられる。

【0025】なお、以上の方法で形成される正孔注入層及び正孔輸送層の各厚さは、特に限定されないが、通

常、5nm~5 μ m程度であるのが好ましい。電子注入又は電子輸送物質としては、従来光伝導材料において電子の電荷輸送材料として慣用されているものや、電界発光素子の電子輸送材料に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。そのような材料としては、特に限定されないが、例えばオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾキノン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、フルオレノン誘導体、金属オキシノイド化合物、PPV[ポリ(パラ-フェニレンビニレン)]誘導体、ポリ[2,7-(9,9-ジ-n-オクチルフルオレン)]等のポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

【0026】なお、以上の方法で形成される電子注入層又は電子輸送層の各厚さは、特に限定されないが、通常、5nm~5 μ m程度であるのが好ましい。有機層を形成する有機化合物には、有機層を液体に溶かしたものを塗布して製膜するときの成膜性を向上させたり、膜のピンホールを防止したり、有機層の耐久性を高めたりするために、適切な高分子化合物や添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、例えば光安定剤、酸化防止剤、pH調製剤、防腐剤、構造安定剤などが挙げられる。なお、有機層上には、公知の方法により発光領域を区別するための絶縁物パターンが形成されていてもよい。

【0027】(4)次に、有機層4の表面にエネルギー線を照射(光照射2)し、有機層の表面を改質する。エネルギー線の種類及び波長、照射時間、エネルギー線の線源、照射方法については、前記のとおりである。また、エネルギー線を照射する前に、有機層上の発光領域(第1電極と第2電極が重なる部分)の発光特性の低下や、材料特性の劣化等を防ぐために、発光領域上にマスクが形成されていてもよい。このマスクは公知のマスキング方法により形成することができる。

【0028】(5)次に、有機層4上に対向電極としての第2電極を形成することにより有機電界発光素子を得る。第2電極は、前記の第1電極の形成方法と同様の方法により形成することができる。第2電極を構成する材料としては、通常この種の電極として用いられる機械的強度及び熱的強度を有するものであれば特に限定されないが、発光素子の発光方向に合わせて選定される。すなわち、発光層からの発光が基板側から放出される場合には、第2電極を反射電極とし、逆に、発光層からの発光が第2電極側から放出される場合には、第2電極を透明電極とするのが好ましい。透明電極及び反射電極を構成する材料としては、第1電極で挙げたものと同じものを使用することができる。

【0029】前記の方法で形成される第2電極は、単層であってもよいが、2層以上の積層層であってもよい。また、第2電極の厚さは特に限定されないが、通常10

nm ~ 1 μm程度が好ましい。第2電極は、公知の方法（例えばフォトリソグラフィ法等）により所望の形状（例えば第1電極に直行するようなストライプ形状等）にパターニングされる。なお、以上の方法により製造される発光素子は、封止板、エポキシ樹脂などを用いて封止処理が行われてもよい。また、発光素子は、光の取り出し効率の点において、発光層からの発光が基板側から放出される構成を有するのが好ましい。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。[基板上的透明電極の洗浄] ガラス基板上に、シート抵抗値15Ω/□のITO（インジウム錫酸化合物）を厚さ1600に被覆して透明電極（第1電極）を形成した。この透明電極を、界面活性剤、水及びイソプロパノールで超音波洗浄し、乾燥した。さらに、紫外線照射装置（エキシマランプ172nm（Xe₂⁺）、放射照度10mW/cm²）を用いて30分間洗浄した。

【0031】[PPV中間体溶液の調製] モノマーとなるp-キシレンビス（テトラヒドロチオフェニウムクロライド）17.8gをH₂O（89ml）/アセトン（50ml）の混合溶媒に溶解させ、0に冷却してArガス置換を1時間行った。次いで、Arガス置換を行いつつ、0.5M-LiOH水溶液101mlを0で置換した。次いで、混合溶液を0に保ちながら20分間激しく攪拌を行った後、0.5M-酢酸水溶液を加えて反応を停止した。得られた粘性液体を透析膜[スペクトラム社製、スペクトラポア膜（カットオフ分子量6,000~8,000）]内に移し、水中で3日間透析することにより、低分子量生成物である塩及び反応体を除去して、精製されたポリフェニレンビニレン（PPV）中間体溶液を得た。この濃縮溶液を用いて固形分濃度1wt%のメタノール溶液を調製した。

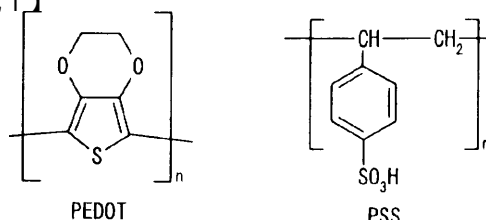
【0032】[ポリエチレンスルホン酸をドーブしたPEDOT/PSS溶液の調製] ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（M.W.=40,000）7.5wt%溶液1Lを強酸のイオン交換体が入ったカラムに流して遊離酸のみを回収し、次いでこのイオン交換体を脱イオン水で洗い流した。これによりPSS溶液の固形分は2.5wt%で、溶液量は4Lに調製できた。このPSS溶液に過硫酸カリウム60g及び硫酸鉄（III）0.5gを加えて溶解した。さらに3,4-エチレンジオキシチオフェン及び脱イオン水を加えて5Lにした後、この反応混合物を25で30時間攪拌した。これに脱イオン水5Lを加えて希釈し、強酸のイオン交換体及び弱塩基のイオン交換体を添加した。この混合物を25で10時間攪拌して、イオン交換体を濾過することにより、固形分1.2wt%のポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT/PSS）溶液を調製した。

*【0033】実施例1

上記の紫外線照射洗浄済の透明電極（第1電極）が被覆された基板の上に、上記PEDOT/PSS溶液（[化1]に示す）をスピコートして熱処理を行うことにより厚さ80nmのPEDOT/PSS層（正孔注入輸送層）を形成した。

【0034】

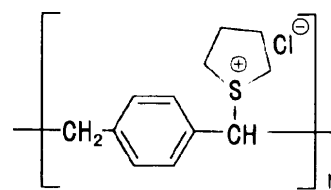
【化1】



【0035】次に、PEDOT/PSS層上に、上記PPV中間体溶液をスピコートして減圧乾燥することにより、PPV前駆体層（[化2]に示す）を形成した。

【0036】

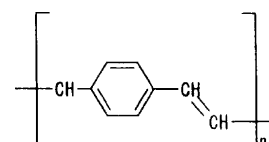
【化2】



【0037】さらに、PPV前駆体層を熱処理して、厚さ100nmのポリフェニレンビニレン（PPV）層（発光層 [化3]に示す）を形成した。

【0038】

【化3】



【0039】なお、以上の各有機層の成膜は全て窒素雰囲気下で行なった。次に、PPV層の表面を、大気雰囲気下で、紫外線照射装置[エキシマランプ172nm（Xe₂⁺）、放射照度10mW/cm²]を用いて3分間光照射して洗浄した。次いで、PPV層上に透明電極と直交するようにCaを厚さ40nm、Agを厚さ150nmにそれぞれ蒸着して第2電極を形成することにより有機電界発光素子を得た。なお、各化合物の蒸着は、到達真空度：3×10⁻⁶Torr、基材温度：室温、蒸着速度：Ca2~3 /sec、Ag4~5 /secの条件でそれぞれ行った。

【0040】実施例2

PPV層の表面のうち、第1電極と第2電極が重なる領域（発光領域）のみをマスクで覆って紫外線を照射した以外は、実施例1と同様にして、有機電界発光素子を得

た。

【0041】比較例1

PPV層の表面に紫外線を照射しなかった以外は、実施例1と同様にして、有機電界発光素子を得た。以上、実施例1、実施例2及び比較例1で製造された各有機電界発光素子の透明電極（第1電極）を陽極、Ca/Ag電極（第2電極）を陰極として、大気中、室温で両電極間に直流電圧を印加することによりPPV層（発光層）をそれぞれ発光させた。各PPV層の発光輝度を、輝度計を用いて測定したところ、実施例1、実施例2、比較例1とも、12Vの駆動電圧で輝度250cd/m²であった。また、各PPV層から緑色の発光が観測された。

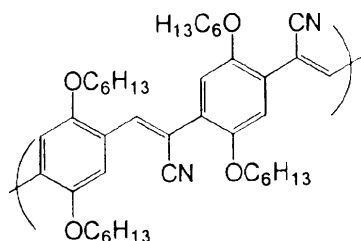
【0042】また各電界発光素子を、ガラス板、エポキシ樹脂及びスペーサーを用いて、窒素ガス雰囲気中に封止し、初期輝度を100cd/m²にして室温で連続発光させることにより、各発光輝度の半減期（輝度が50cd/m²になるまでの時間）を計測したところ、実施例1は48時間、実施例2は50時間と長かったが、比較例1はダークスポットの成長が早く、約11時間と短かった。以上の結果より、発光層の表面全体に紫外線を照射した実施例1、発光層の表面のうち発光領域のみをマスクで覆って紫外線を照射した実施例2においては、電圧輝度特性、輝度半減寿命にほとんど差は無く、どちらも有機層と陰極の密着性が高いことが示された。

【0043】実施例3

上記の紫外線照射洗浄済の透明電極（第1電極）が形成された基板上に、上記のPPV中間体溶液をスピンコートして減圧乾燥することにより、PPV前駆体層を形成した。さらにPPV前駆体層を熱処理して厚さ80nmのPPV層（正孔注入輸送層）を形成した。次に、PPV層上にシアノポリフェニレンビニレン（CN-PPV [化4]に示す）クロロホルム溶液をスピンコートして、減圧乾燥、熱処理を行うことにより、厚さ100nmのシアノポリフェニレンビニレン（CN-PPV）層（発光層）を形成した。

【0044】

【化4】



【0045】なお、以上の各有機層の成膜は全て窒素雰囲気下で行った。次に、CN-PPV層の表面を、大気雰囲気下で、紫外線照射装置（エキシマランプ172nm（Xe⁺）、放射照度10mW/cm²）を用いて3分間光照射し、洗浄した。次いで、CN-PPV層上に第1電極と直交するようにLiFを厚さ1nm、Alを

厚さ150nm蒸着して第2電極を形成することにより有機電界発光素子を得た。なお、各化合物の蒸着は、到達真空度：3×10⁻⁶Torr、基材温度：室温、蒸着速度：LiF 0.1~0.2 /sec、Al 4~5 /secの条件でそれぞれ行った。

【0046】比較例2

CN-PPV層の表面に紫外線を照射しなかった以外は、実施例3と同様にして、有機電界発光素子を得た。以上、実施例3、比較例2で製造された有機電界発光素子の透明電極（第1電極）を陽極、Al電極（第2電極）を陰極として、大気中、室温で両電極間に直流電圧を印加してCN-PPV層（発光層）を発光させた。各CN-PPV層の発光輝度を、輝度計を用いて測定したところ、実施例3、比較例2とも、11Vの駆動電圧で輝度200cd/m²であった。また、各CN-PPV層から赤色の発光が観測された。

【0047】各電界発光素子を、ガラス板、エポキシ樹脂及びスペーサーを用いて、窒素ガス雰囲気中に封止し、初期輝度を100cd/m²にして室温で連続発光させることにより、発光輝度の半減期（輝度が15cd/m²になるまでの時間）を計測したところ、実施例3は約60時間と長かったが、比較例2はダークスポットの成長が早く、約20時間と短かった。

【0048】実施例4

紫外線照射洗浄済ガラス基板上にAlを厚さ200nmに蒸着して第1電極を形成し、第1電極上にシアノポリフェニレンビニレン（CN-PPV [化4]に示す）のクロロホルム溶液をスピンコートして、減圧乾燥、熱処理を行うことにより、厚さ100nmのシアノポリフェニレンビニレン（CN-PPV）層（発光層）を形成した。次いで、CN-PPV層上に上記のPEDOT/PSS溶液をスピンコートして、熱処理を行って厚さ80nmのPEDOT/PSS層を形成した。なお、以上の各有機層の成膜は全て窒素雰囲気下で行った。PEDOT/PSS層の表面に、大気雰囲気下で、紫外線照射装置（エキシマランプ172nm（Xe⁺）、放射照度10mW/cm²）を用いて3分間光照射し、洗浄した。

【0049】次いで、In₂O₃-ZnO（9：1）層

を、Al電極（第1電極）と直交するように厚さ150nmにスパッタリングして第2電極を形成することにより有機電界発光素子を得た。なお、Al蒸着は到達真空度：3×10⁻⁶Torr、基材温度：室温、蒸着速度：4~5 /secの条件で行った。また、In₂O₃-ZnO膜のスパッタリングは、槽内真空度：1×10⁻³Paで、ArガスとO₂ガスとの混合ガス[Ar：O₂=200：3（体積比）]を槽内に導入して真空度が2.0×10⁻¹Paになったところで行った。

【0050】比較例3

PEDOT/PSS層の表面に紫外線を照射しなかった

以外は、実施例4と同様にして、有機電界発光素子を得た。以上、実施例4及び比較例3で製造された有機電界発光素子の In_2O_3 - ZnO (9:1)膜(第2電極)を陽極、A1電極(第1電極)を陰極として、大気中、室温で両電極間に直流電圧を印加してCN-PPV層(発光層)を発光させた。各CN-PPV層の発光輝度を、輝度計を用いて測定したところ、実施例4、比較例3とも、12Vの駆動電圧で輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ であった。また、各CN-PPV層から赤色の発光が観測された。

【0051】また、各電界発光素子を、ガラス板、エポキシ樹脂及びスペーサーを用いて、窒素ガス雰囲気中に封止し、初期輝度を $100\text{cd}/\text{m}^2$ にして、室温で連続発光させることにより、発光輝度の半減期(輝度が $50\text{cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間)を計測したところ、実施例4は約10時間と長かったが、比較例3はダークスポットの成長が早く、数分間と短かった。

【0052】実施例5

図5に有機電界発光ディスプレイの模式平面図を示す。有機電界発光ディスプレイの製造工程を以下に詳述する。まず、 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ のガラス透明基板上にITO透明電極(180nm)を $(160 \times 3) \times 120$ ドットの画素を構成するようにパターンニングする。次いで、表示部のITO透明電極及びガラス透明基板上の一面にフォトレジスト材料を塗布する。次いで、フォトリソグラフィ法にてITO透明電極上のフォトレジストを除去した絶縁層、スピンコート法によりPEDOT/PSS層(正孔注入輸送層)80nmを形成する。次いで、PEDOT/PSS層上にスピンコート法によってシアノポリフェニレンビニレン(CN-PPV)層(発光層)を形成する。なお、以上の各有機層の成膜は全て窒素雰囲気下で行った。

【0053】CN-PPV層の表面を、大気雰囲気下で、紫外線照射装置(エキシマランプ172nm(Xe_2^+))、放射照度 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ を用いて3分間光照射し洗浄した。次いで、ITO透明電極と直交する方向にCaを膜厚40nm、Agを膜厚150nmにそれぞれ160本蒸着することにより有機電界発光ディスプレイを得た。なお、各化合物の蒸着は、到達真空度: $3 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 、基材温度:室温、蒸着速度:Ca 20~30nm/sec、Ag 4~5nm/secの条件でそれ*

*それぞれ行った。

【0054】最後に、電界素子上に、窒素雰囲気下でスペーサーを挟んでガラス板を表示部分全体を覆うように接着剤で貼り合わせて封止した。このディスプレイを、初期輝度を $200\text{cd}/\text{m}^2$ (13V)にして、室温で連続発光させることにより、発光輝度の半減期(輝度が $100\text{cd}/\text{m}^2$ になるまでの時間)を計測したところ、120時間であった。また、このディスプレイは、駆動中は電極の剥がれも、表示部画素の欠陥も全くない良好なものであった。

【0055】

【発明の効果】本発明の方法によれば、電極基板上の有機層の表面にエネルギー線を与えることにより表面改質が行われ、電極との密着力の強い均一な膜厚の有機薄膜を形成することができ、さらにはダークスポットが減少して素子自体の寿命を向上させることもできた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の製造プロセスを説明する工程図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の模式断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の模式断面図である。

【図4】本発明の有機電界発光素子の模式断面図である。

【図5】本発明の有機電界発光ディスプレイの模式平面図である。

【符号の説明】

- 1、5 基板
- 2 エネルギー線照射
- 3 有機層形成化合物含有液体
- 4、11 有機層
- 6 第1電極
- 7 正孔輸送層
- 8 発光層
- 9 電子輸送層
- 10 第2電極
- 12 表示部
- 13 絶縁層
- 14 開口部(有機層)
- 15 補助電極

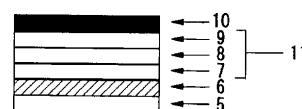
【図2】



【図3】



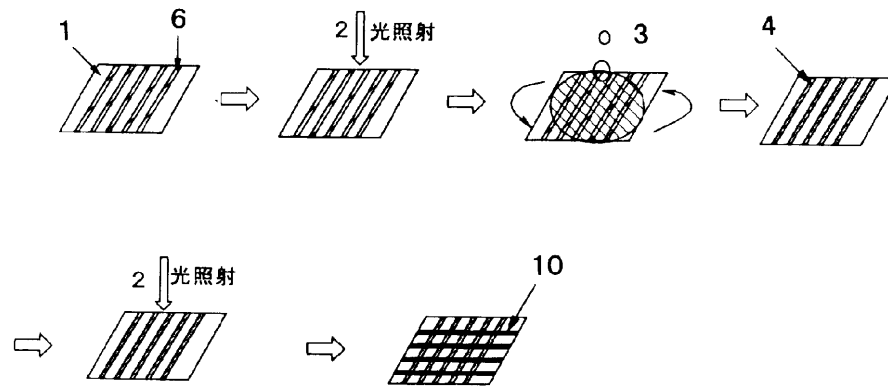
【図4】



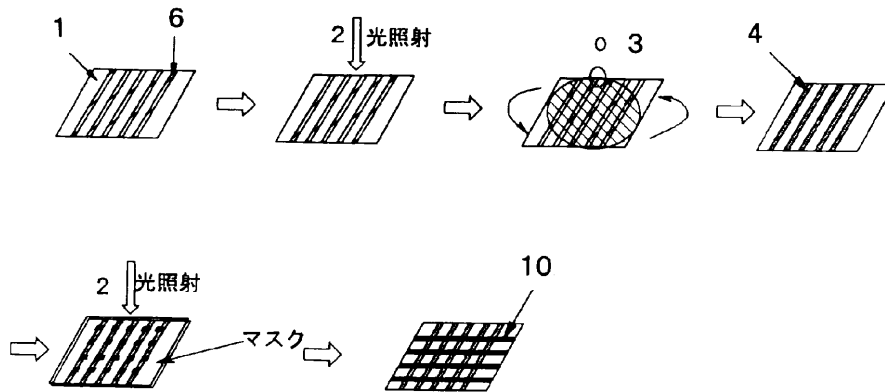
【図1】

電界発光素子の作製プロセス

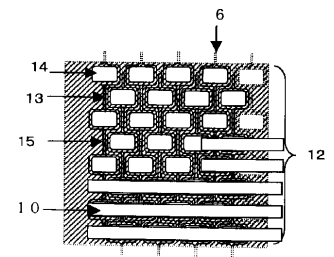
(方法1) 有機層全面にエネルギー照射する場合



(方法2) 有機層にエネルギー照射時、マスクングを行う場合



【図5】



专利名称(译)	有机电致发光器件及其制造方法和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	JP2002170670A	公开(公告)日	2002-06-14
申请号	JP2000367445	申请日	2000-12-01
[标]申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
申请(专利权)人(译)	夏普公司		
[标]发明人	川瀬德隆		
发明人	川瀬 德隆		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB15 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/BB01 3K007/BB04 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC24 3K107/CC25 3K107/CC27 3K107/CC33 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/GG24 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：制造不会引起形成在有机层上的电极的劣化或剥离，并且发光寿命长的电致发光元件。在制造有机电致发光器件时，在基板上形成第一电极，在第一电极上形成至少一个有机层，并且在有机层上形成第二电极。在形成有机层之后，通过用能量射线照射有机层的表面来解决上述问题。

