

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-70905

(P2009-70905A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	3 K 1 0 7
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-235501 (P2007-235501)
(22) 出願日 平成19年9月11日 (2007.9.11)

(71) 出願人 000001443
カシオ計算機株式会社
東京都渋谷区本町 1 丁目 6 番 2 号
(74) 代理人 100095407
弁理士 木村 満
(72) 発明者 当山 忠久
東京都八王子市石川町 2 9 5 1 番地の 5
カシオ計算機株式会社八王子技術センター
内
F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC33 FF05 GG06
GG08 GG28

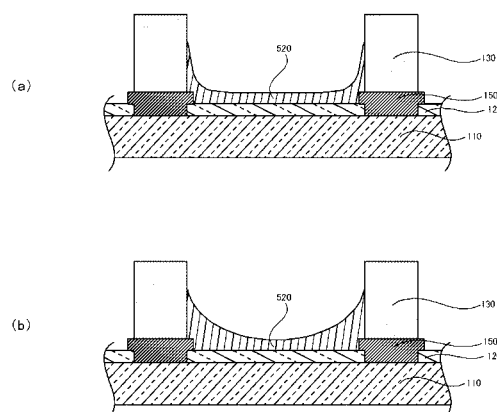
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】厚みの均一性の高い有機 E L 層を提供する。

【解決手段】本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液は、フルオロカーボン含有した溶媒又は分散媒に、有機エレクトロルミネッセンス材料を含有させた液状体である。フルオロカーボンは、 $n - C_4 F_9 O C H_3$ 、 $(C F_3)_2 C F C F_2 O C H_3$ 等のハイドロフルオロエーテル、若しくは、 $C F_3 C F_2 C (O) C F (C F_3)_2$ 等のフルオロケトンとすることも可能である。フルオロカーボンの沸点は45 以上65 以下とすることが好適である。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロカーボンを含む溶媒又は分散媒に、有機エレクトロルミネッセンス材料を含むさせた液状体である、

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液。

【請求項 2】

前記フルオロカーボンが、ハイドロフルオロエーテルである、

ことを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液。

【請求項 3】

前記フルオロカーボンが、フルオロケトンである、

ことを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液。

【請求項 4】

前記フルオロカーボンの沸点が、45 以上 65 以下である、

ことを特徴とする請求項 1 乃至 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層形成用塗布液。

【請求項 5】

フルオロカーボンを含む溶媒又は分散媒に、有機エレクトロルミネッセンス材料を含むさせた液状体である有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液を、

基板上の所定の領域に塗布して有機エレクトロルミネッセンス層を形成する工程、を有する、

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 6】

前記フルオロカーボンが、ハイドロフルオロエーテルである、

ことを特徴とする請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 7】

前記フルオロカーボンが、フルオロケトンである、

ことを特徴とする請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 8】

前記フルオロカーボンの沸点が、45 以上 65 以下である、

ことを特徴とする請求項 5 乃至 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表示装置の製造方法。

【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 (EL: Electro Luminescence) 層の形成に用いられる有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液、及び、その有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造工程では、特許文献 1 や特許文献 2 に記載されるように、正孔注入材料や有機エレクトロルミネッセンス発光材料を溶媒に含有させた溶液を、インクジェットプリンタ等を用いて、隣接するバンク間で囲まれた画素電極等に塗布する。

【0003】

しかし、正孔注入層を水に分散させた正孔注入層形成用塗布液を用いると、バンクの壁面に溶液が這い上がり、画素電極の周縁部での膜厚が厚くなることがある。その結果、その上部に積層し形成された有機エレクトロルミネッセンス発光層に印加される電圧が不均一となり、このような有機エレクトロルミネッセンス発光層を発光させると発光ムラが生じる。また、有機エレクトロルミネッセンス発光層形成用塗布液の溶媒としてキシレンや

10

20

30

40

50

トルエン等を用いてもこのような膜厚の不均一性が生じることがある。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 0 4 0 3 5 8 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 0 5 4 2 7 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、発光ムラの少ない有機エレクトロルミネッセンス層を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液、及び、そのような塗布液を用いた有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法を提供することを目的とする。また、厚みの均一性に優れた有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液、及び、そのような塗布液を用いた有機 E L 表示装置の製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上記目的を達成するため、この発明の第 1 の観点に係る有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液は、

フルオロカーボン含有した溶媒又は分散媒に、有機エレクトロルミネッセンス材料を含有させた液状体である、ことを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

20

また、前記フルオロカーボンが、ハイドロフルオロエーテルである、ことも可能である。

【 0 0 0 8 】

また、前記フルオロカーボンが、フルオロケトンである、ことも可能である。

【 0 0 0 9 】

また、前記フルオロカーボンの沸点が、45 以上 65 以下である、ことも可能である。

【 0 0 1 0 】

また、上記目的を達成するため、この発明の第 2 の観点に係る有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法は、

30

フルオロカーボン含有した溶媒又は分散媒に有機エレクトロルミネッセンス材料を含有させた液状体である有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液を、

基板上の所定の領域に塗布して有機エレクトロルミネッセンス層を形成する工程、を有する、ことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、前記フルオロカーボンが、ハイドロフルオロエーテルである、ことも可能である。

【 0 0 1 2 】

また、前記フルオロカーボンが、フルオロケトンである、ことも可能である。

【 0 0 1 3 】

40

また、前記フルオロカーボンの沸点が、45 以上 65 以下である、ことも可能である。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス層形成用塗布液を用いることにより、厚みの均一性に優れた有機エレクトロルミネッセンス層を得ることができる。また、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法で製造された有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、発光ムラが少ない。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

50

[有機エレクトロルミネッセンス表示装置]

まず、実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬという。）表示装置の製造方法により製造される有機ＥＬ表示装置８００について説明する。

【 ０ ０ １ ６ 】

有機ＥＬ表示装置８００は、図１（ａ）に示されるように、ガラス基板１１０と、画素電極（陽極）１２０と、正孔注入層１９０と、バンク１３０と、有機ＥＬ発光層１４０と、層間絶縁膜１５０と、上部電極（陰極）１６０と、封止ガラス１７０と、を有する。

尚、本発明における実施形態では、有機ＥＬ層は、正孔注入層１９０と有機ＥＬ発光層１４０の二層構造としているが、有機ＥＬ層として電子注入層を設けることもできる。したがって、正孔注入層１９０、有機ＥＬ発光層１４０、電子注入層の三層構造であっても良いし、有機ＥＬ発光層１４０、電子注入層からなる二層構造であっても良いし、有機ＥＬ発光層１４０からなる一層構造であっても良い。有機ＥＬ層の層構造は任意に設定することができる。

10

【 ０ ０ １ ７ 】

有機ＥＬ表示装置８００の発光方式は、ボトムエミッション型である。有機ＥＬ層は、後述するように、実施形態に係る有機ＥＬ層形成用塗布液を用いてノズルプリント法にて形成するものである。

有機ＥＬ層形成用塗布液は、溶媒又は分散媒に、有機ＥＬ材料を含有させた液状体である。有機ＥＬ材料には、有機ＥＬ発光材料の他に、キャリアを輸送する性質を持っている材料（正孔注入材料、電子注入材料等）が含まれる。

20

【 ０ ０ １ ８ 】

ガラス基板１１０の上には、ITO（Indium Tin Oxide）からなる画素電極１２０と層間絶縁膜１５０が設けられている。層間絶縁膜１５０は、隣り合う画素電極１２０どうしを電氣的に絶縁する。層間絶縁膜１５０の上には隔壁として機能するバンク１３０が設けられている。バンク１３０により囲まれた開口内の画素電極１２０の上に、正孔注入層１９０と、有機ＥＬ発光層１４０、上部電極１６０がこの順に積層されている。さらに、上部電極１６０の上には、接着層１８０を介して封止ガラス１７０が設けられている。

【 ０ ０ １ ９ 】

[正孔注入層形成用塗布液]

30

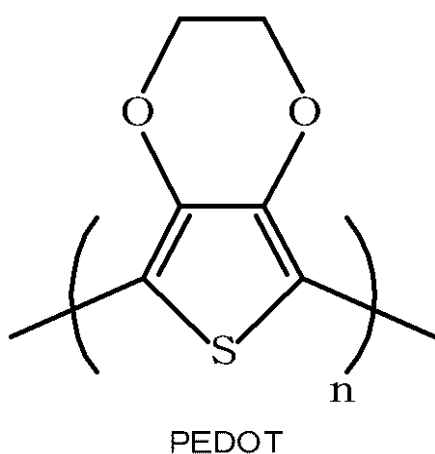
次に、正孔注入層をノズルプリント法等で形成するのに使用する正孔注入層形成用塗布液について説明する。

【 ０ ０ ２ ０ 】

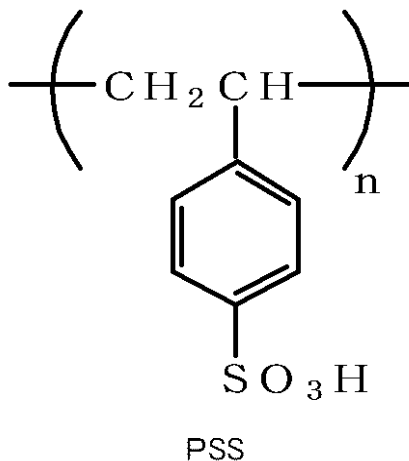
正孔注入材料は、化学式１に示すように、ポリチオフェン誘導体であるPEDOT（ポリエチレンジオキシチオフェン）とPSS（ポリスチレンスルホン酸）の混合物である。また、有機ＥＬ発光層との相溶を防ぐため、加熱処理により架橋するシランカップリング剤として、ガンマ－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを添加する。

【 ０ ０ ２ １ 】

【化 1】



化学式1



10

【 0 0 2 2 】

液状媒体として、メチルノナフルオロイソブチルエーテル ($(CF_3)_2CFCH_2OCF_2CH_3$) とメチルノナフルオロブチルエーテル ($n-C_4F_9OCH_3$) をそれぞれ 50 重量%ずつ含有させた混合物であるハイドロフルオロエーテルを使用する。この混合物の沸点は 61 であり、オゾン破壊係数 (ODP) はゼロである。

20

【 0 0 2 3 】

そして、正孔注入材料を上述の液状媒体に 30 重量%含有させることにより正孔注入層形成用塗布液を形成する。なお、濃度は 20 重量% ~ 80 重量%とすることが望ましい。濃度が 20 重量%よりも低くなると必要な膜厚を得るために塗布回数が多くなってしまい生産効率が悪くなるおそれがあるからであり、一方濃度が 80 重量%よりも高くなると正孔注入層形成用塗布液の粘度が高くなってしまい正孔注入層形成用塗布液の塗布が困難となるおそれがあるからである。

【 0 0 2 4 】

[有機 EL 発光層形成用塗布液]

次に、有機 EL 発光層をノズルプリント法等で形成するのに使用する有機 EL 発光層形成用塗布液について説明する。

30

【 0 0 2 5 】

有機 EL 発光材料は、緑色発光材料としてポリ(パラフェニレンビニレン) (PPV) を用いる。そして、キナクリドン、ルブレン、DCJT およびそれらの誘導体等の蛍光色素を添加する。これらの蛍光色素は低分子であるため液体に可溶又は分散可能であり、また PPV と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【 0 0 2 6 】

液状媒体は、メチルノナフルオロイソブチルエーテル ($(CF_3)_2CFCH_2OCF_2CH_3$) とメチルノナフルオロブチルエーテル ($n-C_4F_9OCH_3$) をそれぞれ 50 重量%ずつ含有させたハイドロフルオロエーテルの混合物を使用する。

40

【 0 0 2 7 】

そして、有機 EL 発光材料を 2.0 重量%含有させることにより有機 EL 発光層形成用塗布液を形成する。なお、濃度は 0.5 重量% ~ 5.0 重量%とすることが望ましい。濃度が 0.5 重量%よりも低くなると必要な膜厚を得るために有機 EL 発光層形成用塗布液の塗布回数が多くなるおそれがあるからであり、一方濃度が 5.0 重量%よりも高くなると有機 EL 発光層形成用塗布液の粘度が高くなるおそれがあるからである。

【 0 0 2 8 】

[有機 EL 表示装置の製造方法]

次に、上述した実施形態に係る正孔注入層形成用塗布液及び有機 EL 発光層形成用塗布液を使用する有機 EL 表示装置 800 の製造方法について説明する。

50

【 0 0 2 9 】

まず、ガラス基板 1 1 0 の上に均一的な厚さでスパッタや蒸着等により I T O 成膜を形成する。そして、その I T O 成膜に、レジストとしてフェノールノボラック樹脂等を使用して、フォトリソグラフィ処理により、ガラス基板 1 1 0 の上に所定の間隔でストライプ形状に画素電極 1 2 0 を形成する。画素電極 1 2 0 の厚さは 3 0 n m ~ 1 0 0 n m である。なお、ウェットエッチング処理若しくはドライエッチング処理等を施すことにより画素電極 1 2 0 を形成することが可能である。

【 0 0 3 0 】

次に、画素電極 1 2 0 を設けたガラス基板 1 1 0 の上に、層間絶縁膜 1 5 0 を形成する。層間絶縁膜 1 5 0 は、ガラス基板 1 1 0 の画素電極 1 2 0 の間の領域に設けられており、画素電極 1 2 0 の周縁部を覆うことにより、隣接する画素電極 1 2 0 同士の短絡を防止する。層間絶縁膜 1 5 0 は、複数の開口を有する編み目状で、厚さが 1 5 0 n m ~ 3 0 0 n m の膜から構成されている。層間絶縁膜 1 5 0 は、例えば窒化珪素または酸化珪素等の珪素化合物から形成される。

10

【 0 0 3 1 】

次に、バンク 1 3 0 を層間絶縁膜 1 5 0 の上に形成する。バンク 1 3 0 の形成は、例えばポリイミド等のポジ型の感光性樹脂にフォトマスクを介して光を照射することで形成される。バンク 1 3 0 は、有機 E L 表示装置 8 0 0 に 2 次元配列される複数の表示画素相互の境界領域（各画素電極 1 2 0 間の領域）であって、有機 E L 表示装置 8 0 0 の列方向に（図 1（b）に示すように柵状又は格子状の平面パターンを有するように）配列されている。

20

【 0 0 3 2 】

そして、酸素プラズマ処理若しくは U V オゾン処理により画素電極 1 2 0 の親液化を行う。この酸素プラズマ処理若しくは U V オゾン処理をすることで、画素電極 1 2 0 に塗布を行う正孔注入材料が画素電極 1 2 0 全体に広がり、均一な膜厚を形成することができる。

【 0 0 3 3 】

次に、上述した実施形態に係る正孔注入層形成用塗布液をノズルプリント法にてバンク 1 3 0 で囲まれた画素電極 1 2 0 の上に塗布する。塗布は、図 2（a）（b）に示されるように、有機 E L 表示装置 8 0 0 の列方向（矢印 2 0 0 の方向）に正孔注入層形成用塗布液をノズルコータ 4 0 0 から連続的に塗布される。

30

塗布後は、ホットプレート上で 1 0 0 以上の温度条件で乾燥を行うことで、正孔注入層 1 9 0 が形成される。

【 0 0 3 4 】

次に、形成された正孔注入層 1 9 0 の上に実施形態に係る有機 E L 発光層形成用塗布液が塗布される。塗布は、ノズルコータ 4 0 0 から連続的に塗布される。塗布は、窒素ガス雰囲気中で行うことが望ましい。有機 E L 発光材料は酸素や水蒸気等と接触すると特性変化を生じることがありうる。そのため、窒素ガス雰囲気中で塗布することで、有機 E L 発光材料の特性変化を起こりにくくすることが可能となる。

【 0 0 3 5 】

有機 E L 発光層形成用塗布液の粘度は 4 m P a ・ s である。有機 E L 発光層形成用塗布液の粘度は 1 ~ 2 0 m P a ・ s であり、好ましくは 2 ~ 8 m P a ・ s である。粘度が 1 m P a ・ s より少ないと、吐出量の制御が困難になるばかりでなく、固型分濃度が過少となることで十分な膜厚を形成できないおそれがある。一方、有機 E L 発光層形成用塗布液の粘度が 2 0 m P a ・ s より大きいと、ノズルコータ 4 0 0 から円滑に吐出させることができないおそれがあり、ノズルコータ 4 0 0 を大きくする等の装置の仕様を変更する必要がある。

40

【 0 0 3 6 】

有機 E L 発光層形成用塗布液が塗布された後は、窒素雰囲気中でホットプレートによる乾燥、あるいは、真空中でのシーズヒータによる乾燥を行い、残留液体の除去をすること

50

で、有機EL発光層140が形成される。

【0037】

その後は、有機EL発光層140の上に、膜厚が例えば100nmの上部電極160が設けられる。上部電極160は、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等を用いて形成することができる。

【0038】

そして、上部電極160の上に接着層180を設け、さらに接着層180の上に封止ガラス170を形成する。具体的には、封止ガラス170の一方の面にディスペンサを用いてエポキシ系紫外線硬化樹脂からなる接着剤を塗布する。そして封止ガラス170の接着剤が塗布された面と上部電極160が配置された面とを位置あわせして貼り合わせて、紫外線を照射させて接着剤を硬化させる。これにより接着剤は接着層160となり、封止ガラス170と上部電極160が配置された面とが固定される。これにより、上述の実施形態に示した有機EL表示装置800が形成される。

【0039】

上述した有機EL表示装置の製造方法において形成される正孔注入層190及び有機EL発光層140の厚みの均一性は高い。なぜなら、本実施形態に係る正孔注入層又は有機EL発光層形成用塗布液は、フルオロカーボン（炭素-フッ素結合を持つ有機化合物）を含有した溶媒又は分散媒を用いる。そのため、本実施形態に係る有機EL発光層又は正孔注入層形成用塗布液の溶媒又は分散媒の蒸発速度は、水の蒸発速度よりも早い。ゆえに早く乾燥してバンクの壁面への這い上がり量を少なくさせる。図3(a)で示されるように、実施形態に係る正孔注入層形成用塗布液520は、画素電極120の端部における這い上がり量が少ない。一方、図3(b)に示すように、水を溶媒又は分散媒として用いる正孔注入層形成用塗布液は、画素電極120の端部における這い上がり量が多い。しかしながら本実施形態に係る正孔注入層形成用塗布液は、バンクの壁面への這い上がり量が少ないから、正孔注入層の厚みの均一性に優れる。

【0040】

また、図4(a)で示されるように、本実施形態に係る有機EL発光層形成用塗布液材530においても、塗布面の端部における這い上がり量が少ない。一方、図4(b)に示すように、水を溶媒又は分散媒として用いる有機EL発光層形成用塗布液は、塗布面の端部における這い上がり量が多い。したがって、本実施形態に係る有機EL発光層形成用塗布液は、有機EL発光層の厚みの均一性が高く、発光ムラを少なくすることができる。

【0041】

ここで、フルオロカーボンの沸点は45 以上65 以下であることが好ましい。フルオロカーボンの沸点が65 よりも大きくなると、含有するフルオロカーボンの量によっては溶媒又は分散媒の蒸発速度が遅くなる可能性があるからであり、一方、フルオロカーボンの沸点が45 よりも小さくなると、単位時間あたりの蒸発量が多くなる可能性があるため塗布液の保存が困難となる可能性があるからである。

【0042】

本実施形態に係る有機EL発光層又は正孔注入層形成用塗布液のフルオロカーボンは、オゾン破壊係数がゼロである。ここで、オゾン破壊係数とは、トリクロロモノフルオロメタン(CFC-11:CCl₃F)の単位重量当たりのオゾン破壊量を1とした場合の相対値を意味する。そしてオゾン破壊係数がゼロとは、オゾン破壊作用がないか、あるいは、オゾン破壊作用があったとしてもオゾン破壊係数が0.01以下であることを意味する。本実施形態に係る有機EL発光層又は正孔注入層形成用塗布液のフルオロカーボンのオゾン破壊係数はゼロだから、蒸発しても地球環境に悪影響を及ぼすことは少ない。なお、CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂の地球温暖化係数(GWP)は1であり、優れた環境特性を有する。ここで地球温暖化係数とは、特定の積算時間にわたる一つのガス1キログラム当たりの放出による温暖化度合いとCO₂1キログラム当たりの放出による温暖化度合いとの相対値である。

【0043】

上述の実施形態では、正孔注入層形成用塗布液又は有機ＥＬ発光層形成用塗布液に使用される液状媒体として、メチルノナフルオロイソブチルエーテル（ $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ ）とメチルノナフルオロブチルエーテル（ $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ ）をそれぞれ５０重量％ずつ含有させた混合物であるハイドロフルオロエーテルを使用した。もっともこれに限定されない。

正孔注入層形成用塗布液又は有機ＥＬ発光層形成用塗布液に使用される液状媒体として、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ を用いることも可能である。 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ の沸点は 56.2 である。また、液状媒体として $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_3$ を用いることも可能である。 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_3$ の沸点は 54.3 である。また、液状媒体として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ を用いることも可能である。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ の沸点は 45.9 である。また、液状媒体として $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ を用いることも可能である。 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ の沸点は 65.0 である。さらには、 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 及び $\text{CH}_3\text{O}(\text{CF}_2)_6\text{OCH}_3$ を使用することができる。

また、液状媒体として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ を用いることも可能である。 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ の沸点は 49°C であり、オゾン破壊係数はゼロである。なお $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ の地球温暖化係数は 1 である。また、液状媒体として $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ を用いることも可能である。 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ の沸点は $68 \sim 71^\circ\text{C}$ である。さらには、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、ペルフルオロシクロヘキサン等を使用することもできる。また、さらには、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHFCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CHFCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CHF}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})\text{C}(\text{O})\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{F}$ 及び $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ 等を使用することもできる。

上述の実施形態では、フルオロカーボンは、ハイドロフルオロエーテルやフルオロケトンを示したが、これらに限定されるものではない。フルオロカーボンとしては、 $1, 1, 1, 2, 2$ -ペンタフルオロブタン（沸点： 40°C ）のようなペンタフルオロブタン、 $1, 1, 1, 2, 3, 3, 4$ -ヘプタフルオロブタン（沸点： 42°C ）、 $1, 1, 1, 2, 3, 4, 4$ -ヘプタフルオロブタン（沸点： 48°C ）、 $1, 1, 2, 2, 3, 4, 4$ -ヘプタフルオロブタン（沸点： 57°C ）のようなヘプタフルオロブタン、 $1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4$ -オクタフルオロブタン（沸点： 44°C ）のようなオクタフルオロブタン、 2 -トリフルオロメチル- $1, 1, 1, 2, 4, 4$ -ヘキサフルオロペンタン（沸点： 46°C ）のようなヘキサフルオロペンタン、 $1, 1, 1, 2, 2, 5, 5, 5$ -オクタフルオロペンタン（沸点： 49°C ）、 2 -トリフルオロメチル- $1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4$ -オクタフルオロペンタン（沸点： 55°C ）のようなオクタフルオロペンタン、 $1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5$ -デカフルオロペンタン（沸点：

50

： 5 5) のようなデカフルオロペンタン、 2 - トリフルオロメチル - 1 , 1 , 1 , 4 , 4 , 5 , 5 , 5 - オクタフルオロヘキサン (沸点 : 5 7) のようなオクタフルオロヘキサン、 2 - トリフルオロメチル - 1 , 1 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 5 , 5 - ノナフルオロヘキサン (沸点 : 6 5) のようなフルオロヘキサン、 2 - トリフルオロメチル - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 5 - デカフルオロヘキサン (沸点 : 6 2) のようなデカフルオロヘキサン、さらに 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロシクロブタン (沸点 : 5 0) や、 1 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオロシクロブタン (沸点 6 3) 等も使用することができる。

【 0 0 4 7 】

さらに、フルオロカーボンとして、クロロフルオロカーボンも好適に使用でき、例えばトリクロロトリフルオロエタン ($\text{CClF}_2 - \text{CCl}_2\text{F}$: 沸点は 4 7 . 6) 等を使用することができる。さらにクロロ系に限定されずブロム系についても好適に使用でき、例えばジブロモテトラフルオロエタン ($\text{CBrF}_2 - \text{CBrF}_2$: 沸点は 4 7 . 2) 等を使用することができる。

【 0 0 4 8 】

上述の実施形態での塗布液は、有機 E L 発光材料又は正孔注入材料を、フルオロカーボンを含む溶媒又は分散媒に含有させたものであった。もっとも、正孔輸送材料を、フルオロカーボンを含む溶媒又は分散媒に含有させた塗布液を有機 E L 表示装置の製造工程に使用することもできる。

正孔輸送材料としては、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール (P V K) 誘導体、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) (P E D O T) 等を使用することができる。溶媒又は分散媒としてのフルオロカーボンには、例えば、種々のハイドロフルオロエーテルやフルオロケトン等を使用することができる。正孔輸送材料を、フルオロカーボン含有溶媒又は分散媒に溶解または分散させた塗布液は、バンク壁面への溶液の這上がり量が少ない。

【 0 0 4 9 】

上述の実施形態では、緑色発光材料としてポリ (パラフェニレンビニレン) (P P V) を用いた。もっともこれに限定されない。発光層を形成し得る有機化合物としては、P P V の他に、P T V (ポリ (2 , 5 - チエニレンビニレン)) 等のポリアルキルチオフェン、P F V (ポリ (2 , 5 - フリレンビニレン)) 、ポリパラフェニレン、ポリアルキルフルオレン等のポリアリレンビニレン、ピラゾリンダイマー、キノリジンカルボン酸、ベンゾピリリウムパークロレート、ベンゾピラノキノリジン、フェナントロリンユウロピウム錯体等を使用することができる。これらのなかでも高分子有機化合物からなるものが好ましい。高分子有機化合物は成膜性に優れ、発光層の耐久性は極めて良好である。なお、P P V 誘導体の前駆体として、M O - P P V (ポリ (2 , 5 - ジメトキシ - 1 , 4 - フェニレンビニレン)) 前駆体、C N - P P V (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))) 前駆体等を使用することも可能である。

【 0 0 5 0 】

上述の実施形態では、有機 E L 発光材料として緑色発光材料を用いた。もっともこれに限定されない。有機 E L 発光材料は赤色発光材料を用いることも可能である。赤色発光材料は P P V 前駆体インク組成物に低分子蛍光色素であるローダミン 1 0 1 を添加したものである。赤色発光層に用いられる蛍光色素としては、レーザー色素の D C M あるいはローダミンまたはローダミン誘導体、ペリレン等を用いることができる。これらの蛍光色素は、低分子であるため溶媒に可溶であり、P P V 等と相溶性がよく、均一で安定した発光層の形成が容易である。ローダミン誘導体蛍光色素としては、例えばローダミン B , ローダミン B ベース、ローダミン 6 G , ローダミン 1 0 1 過塩素酸塩等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

また、有機 E L 発光材料として青色発光材料を用いることも可能である。青色発光材料は、ポリジオクチルスルフルオレンをキシレンに溶解したものを用いる。蛍光色素としてはジスチリルピフェニルおよびその誘導体を用いるのが好ましい。またクマリン、クマリ

10

20

30

40

50

ン - 1、クマリン - 6、クマリン - 7、クマリン 120、クマリン 138、クマリン 152、クマリン 153、クマリン 311、クマリン 314、クマリン 334、クマリン 337、クマリン 343 等を用いることも可能である。さらにはテトラフェニルブタジエン (TPB) または TPB 誘導体を用いることも可能である。

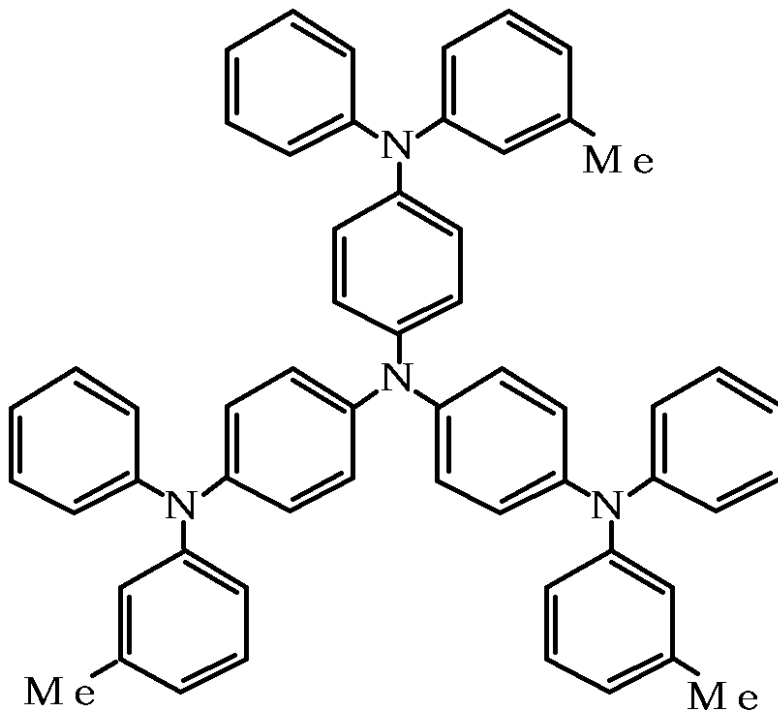
【0052】

上述の実施形態では、正孔注入材料は、PEDOTとPSSの混合物であった。もっともこれに限定されず、正孔注入材料はPEDOT単独でもよい。また、正孔注入材料として化学式2に示すようなスターバースト型化合物 (m-MTDATA) を用いることも可能である。スターバースト分子は有機アモルファス材料として合成された分子群で、アモルファス性のため、均一な膜を形成できる。また、駆動時に発生する熱による結晶化などの膜構造の変化が発生しにくい。

10

【0053】

【化2】



20

化学式2

30

【0054】

また、正孔注入材料又は有機エレクトロルミネッセンス発光材料を含有させる溶媒又は分散媒として、フルオロカーボン類に加えて、ガンマブチラクトン、N-メチルピロリドン (NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) およびその誘導体などの非プロトン性環状極性溶媒や、またはカルピトールアセテート (CA)、ブチルカルピトールアセテート (BCA) などのグリコールエーテル系酢酸や、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、プロピルアルコール等の低級アルコールや、水等を用いることも可能である。また、必要に応じて、界面活性剤、酸化防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤等が添加されることも可能である。

40

【0055】

上述の実施形態では、有機EL層は、正孔注入層190と有機EL発光層140の二層構造としていたが、有機EL層として電子注入層を加えた層構造にすることもできる。したがって、電子注入材料を含有させる溶媒又は分散媒として、フルオロカーボン類等を用いることも可能である。電子注入材料を含有させる溶媒又は分散媒としてフルオロカーボン類を用いた場合、本実施形態に係る有機EL発光層や正孔注入層の効果と同様、電子注入層形成用塗布液は、バンクの壁面への這い上がり量が少なくなり、電子注入層の厚みの均一性に優れる効果が期待できる。

50

【実施例】

【0056】

以下に正孔注入層形成用塗布液についての実施例を説明する。

(実施例1)

正孔注入層形成用塗布液を以下のようにして調整した。

まず、正孔注入材料として、PEDOTとPSSの混合物を用意した。これにガンマ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを添加した。

次に、メチルノナフルオロイソブチルエーテル($(CF_3)_2CF_2CF_2OCH_3$)とメチルノナフルオロブチルエーテル($n-C_4F_9OCH_3$)をそれぞれ50重量%ずつ含有させた液状媒体としての混合物であるハイドロフルオロエーテルを用意した。

調整した正孔注入材料をこの混合物であるハイドロフルオロエーテルに加えることにより正孔注入層形成用塗布液を調整した。調整した正孔注入層形成用塗布液は、PEDOT/PSSが30重量%、ハイドロフルオロエーテルが69.9重量%、ガンマ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランが0.1重量%であった。

画素電極120への塗布は、インクジェットプリンター(ブラザー社製)を用いた。塗布前に、酸素ガスプラズマと四フッ化メタンガスプラズマの連続処理を行うことで画素表面を親疎水化した。プラズマ処理は真空中、大気中のいずれの雰囲気であってもよい。正孔注入層形成用塗布液はノズルから連続吐出した。

塗布後、室温、真空中で残留する液状媒体を除去した後、大気中180℃で、10分間熱処理して形成された正孔注入層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察した。画素電極120の端部における這い上がり量は少なかった。

【0057】

(実施例2)

液状媒体として $CHF_2CF_2OCH_2CF_3$ を用いること以外は実施例1と同様であった。形成された正孔注入層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ画素電極120の端部における這い上がり量は少なかった。

【0058】

(実施例3)

液状媒体として $CF_3CHF_2CF_2OCH_3$ を用いること以外は実施例1と同様であった。形成された正孔注入層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ画素電極120の端部における這い上がり量は少なかった。

【0059】

(実施例4)

液状媒体として $CF_3CF_2CH_2OCHF_2$ を用いること以外は実施例1と同様であった。形成された正孔注入層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ画素電極120の端部における這い上がり量は少なかった。

【0060】

(実施例5)

液状媒体として $CF_3CH_2OCF_2CH_2F$ を用いること以外は実施例1と同様であった。形成された正孔注入層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ画素電極120の端部における這い上がり量は少なかった。

【0061】

(実施例6)

液状媒体として $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ を用いること以外は実施例1と同様であった。形成された正孔注入層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ画素電極120の端部における這い上がり量は少なかった。

【0062】

(実施例7)

液状媒体として $CF_3C(O)CH_2C(O)CF_3$ を用いること以外は実施例1と同様であった。形成された正孔注入層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ画素電

10

20

30

40

50

極 1 2 0 の端部における這い上がり量は少なかった。

【 0 0 6 3 】

次に有機 E L 発光層形成用塗布液についての実施例を説明する。

(実施例 8)

有機 E L 発光層形成用塗布液を以下のようにして調整した。

まず、有機 E L 発光材料として、緑色発光材料としてポリ (パラフェニレンビニレン) (P P V) を用いた。これにキナクリドンを添加した。

次に、メチルノナフルオロイソブチルエーテル ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$) とメチルノナフルオロブチルエーテル ($n\text{-C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$) をそれぞれ 5 0 重量 % ずつ含有させた液状媒体としての混合物であるハイドロフルオロエーテルを用意した。

調整した有機 E L 発光材料を混合物であるハイドロフルオロエーテルに含有させることにより有機 E L 発光層形成用塗布液を調整した。調整した有機 E L 発光層形成用塗布液は、P P V が 2 . 0 重量 % 、ハイドロフルオロエーテル溶媒が 9 7 . 0 重量 % 、キナクリドンが 1 . 0 重量 % であった。

正孔注入層上への塗布は、実施例 1 と同様にインクジェットプリンター (ブラザー社製) を用いた。

塗布後、1 5 0 の不活性ガス (例えば N_2) 雰囲気中で熱処理されることによって形成された有機 E L 発光層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ塗布面の端部における這い上がり量は少なかった。

【 0 0 6 4 】

(実施例 9)

液状媒体として $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ を用いること以外は実施例 8 と同様であった。形成された有機 E L 発光層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ塗布面の端部における這い上がり量は少なかった。

【 0 0 6 5 】

(実施例 1 0)

液状媒体として $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{OCH}_3$ を用いること以外は実施例 8 と同様であった。形成された有機 E L 発光層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ塗布面の端部における這い上がり量は少なかった。

【 0 0 6 6 】

(実施例 1 1)

液状媒体として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ を用いること以外は実施例 8 と同様であった。形成された有機 E L 発光層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ塗布面の端部における這い上がり量は少なかった。

【 0 0 6 7 】

(実施例 1 2)

液状媒体として $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ を用いること以外は実施例 8 と同様であった。形成された有機 E L 発光層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ塗布面の端部における這い上がり量は少なかった。

【 0 0 6 8 】

(実施例 1 3)

液状媒体として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ を用いること以外は実施例 8 と同様であった。形成された有機 E L 発光層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ塗布面の端部における這い上がり量は少なかった。

【 0 0 6 9 】

(実施例 1 4)

液状媒体として $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ を用いること以外は実施例 8 と同様であった。形成された有機 E L 発光層の凝集性、平坦性等を顕微鏡で観察したところ塗布面の端部における這い上がり量は少なかった。

【 図面の簡単な説明 】

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

【図 1】実施形態に係る有機 E L 表示装置の製造方法で作成された有機 E L 表示装置を説明する図であり、(a) は断面図、(b) は上面図である。

【図 2】正孔注入層形成用塗布液をノズルコートで塗布する様子を説明する図であり、(a) は断面図、(b) は上面図である。

【図 3】塗布された正孔注入層形成用塗布液を模式的に説明する図であり、そのうち(a) はフルオロカーボンを含む実施形態に係る塗布液であり、(b) は水を含む比較例に係る塗布液である。

【図 4】塗布された有機 E L 発光層形成用塗布液を模式的に説明する図であり、そのうち(a) はフルオロカーボンを含む実施形態に係る塗布液であり、(b) は水を含む比較例に係る塗布液である。

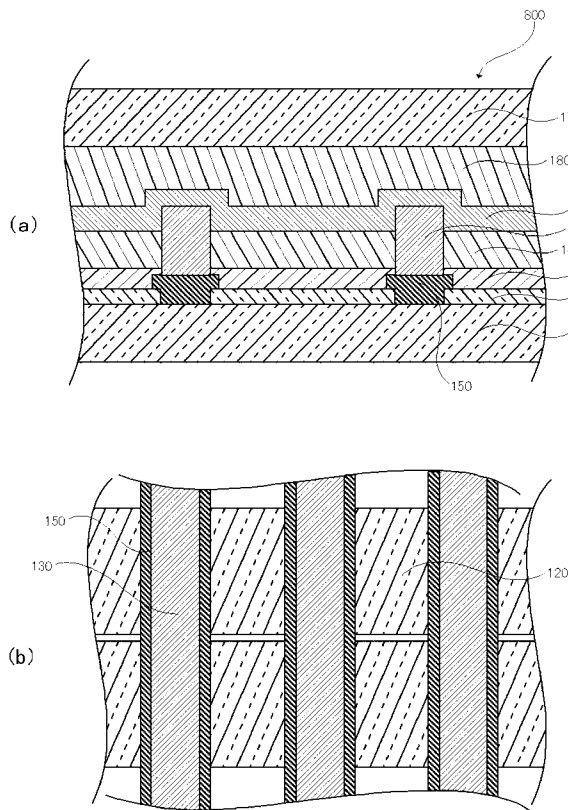
10

【符号の説明】

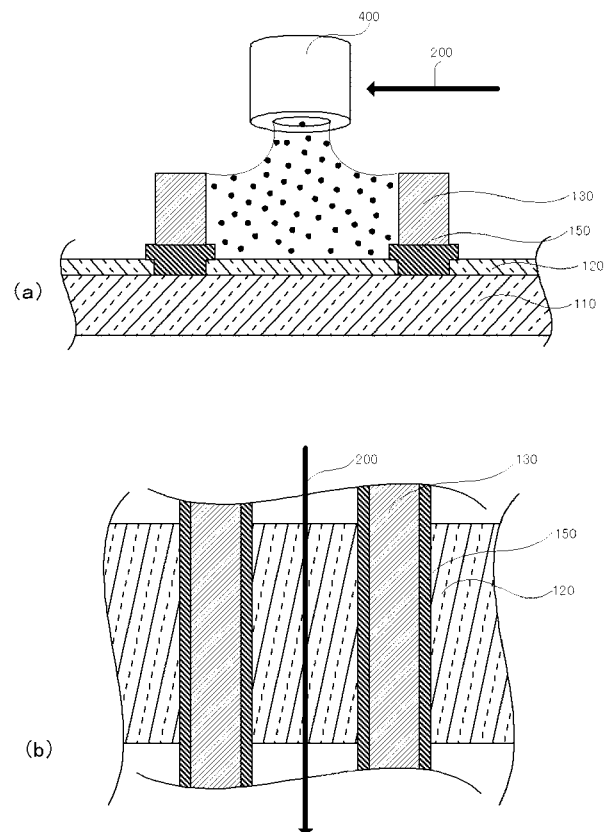
【 0 0 7 1 】

1 1 0 ... ガラス基板、1 2 0 ... 画素電極、1 3 0 ... バンク、1 4 0 ... 有機 E L 発光層、1 5 0 ... 層間絶縁膜、1 6 0 ... 上部電極、1 7 0 ... 封止ガラス、1 8 0 ... 接着層、1 9 0 ... 正孔注入層、4 0 0 ... ノズルコート、8 0 0 ... 有機 E L 表示装置

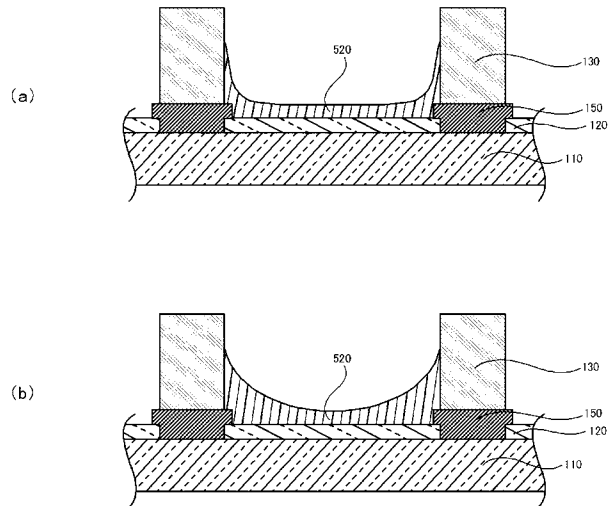
【図 1】



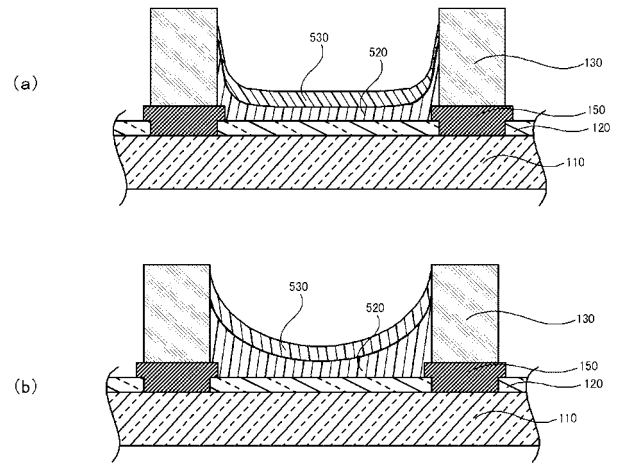
【図 2】



【図 3】



【図 4】



专利名称(译)	用于形成有机电致发光层的涂布溶液和制备有机电致发光显示装置的方法		
公开(公告)号	JP2009070905A	公开(公告)日	2009-04-02
申请号	JP2007235501	申请日	2007-09-11
[标]申请(专利权)人(译)	卡西欧计算机株式会社		
申请(专利权)人(译)	卡西欧计算机有限公司		
[标]发明人	当山 忠久		
发明人	当山 忠久		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10		
FI分类号	H05B33/14.A H05B33/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC33 3K107/FF05 3K107/GG06 3K107/GG08 3K107/GG28		
代理人(译)	木村充		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供具有高均匀厚度的有机EL层。根据本发明的用于形成有机电致发光层的涂布液是其中有机电致发光材料包含在含有碳氟化合物的溶剂或分散介质中的液体。碳氟化合物是 $\text{C}_4\text{F}_9\text{Si}$ ， $(\text{CF}_3)_2$ 氢氟醚如 $\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ （也可以使用氟代酮如 $\text{CF}_3)_2$ 。碳氟化合物的沸点优选为 45°C 以上且 65°C 以下。[选中图]图3

