

(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 - 170669

(P2002 - 170669A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(51) Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
	33/12	33/12	B
	33/14	33/14	A
// C 0 9 K 11/06	602	C 0 9 K 11/06	602
	680		680
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12数)			

(21)出願番号 特願2000 - 367122(P2000 - 367122)

(22)出願日 平成12年12月1日(2000.12.1)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 海老沢 晃

東京都中央区日本橋一丁目13番1号

ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB13 AB17

BB01 BB02 BB04 BB06 CA01

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

FA02

(54)【発明の名称】 有機E L表示装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 有機E L表示装置、特に塗布によって有機層が形成される有機E L表示装置において、同一基板内の有機物層の塗り分けを可能にし、外部電極取り出し部分、封止用接着領域の確保、さらには異なる発光色を持つ有機E L素子を同一基板内に配置するカラー化プロセスにおいて、新規なプロセスを提供する。

【解決手段】 基板と、この基板上に形成された第1の電極と、少なくとも発光機能に関与する1種類以上の有機層と、この有機層上に形成された第2の電極とを有し、前記有機層の少なくとも1層が塗布法により形成され、かつリフトオフ法によりパターンニングされている構成の有機E L表示装置および製造方法とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成された第1の電極と、少なくとも発光機能に関与する1種類以上の有機層と、この有機層上に形成された第2の電極とを有し、

前記有機層の少なくとも1層が塗布法により形成され、かつリフトオフ法によりパターンニングされている有機EL表示装置。

【請求項2】 前記リフトオフ法に用いられたパターンニング材料は、フッ素系の材料である請求項1の有機EL表示装置。

【請求項3】 前記パターンニングされ有機層が除去された領域が、少なくとも外部電極取り出し部分、または封止用接着領域である請求項1または2の有機EL表示装置。

【請求項4】 前記パターンニングされ有機層が残存している領域が、発光領域である請求項1～3のいずれかの有機EL表示装置。

【請求項5】 基板と、この基板上に形成された第1の電極と、少なくとも発光機能に関与する1種類以上の有機層と、この有機層上に形成された第2の電極とを有する有機EL表示装置の製造方法であって、前記有機層の少なくとも1層を塗布法により形成し、かつリフトオフ法によりパターンニングする有機EL表示装置の製造方法。

【請求項6】 前記リフトオフ法に用いられるパターンニング材料は、フッ素系の材料であり、これをフッ素系溶媒に溶解する請求項5の有機EL表示装置の製造方法。

【請求項7】 前記パターンニングされ有機層が除去された領域が、少なくとも外部電極取り出し部分、または封止用接着領域である請求項5または6の有機EL表示装置の製造方法。

【請求項8】 前記パターンニングされ有機層が残存している領域が、発光領域である請求項5～7のいずれかの有機EL表示装置の製造方法。

【請求項9】 請求項5記載の工程を繰り返すことにより、異なる発光色を有する有機EL素子が同一基板内に形成される有機EL表示装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗布法により有機層を形成することを特長とする有機EL表示装置に関し、更に詳細には、有機EL材料に対して不活性な材料、溶媒を用いたリフトオフ法により選択的に有機物を配置するプロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】特開昭59-194393号公報に記載されているように、真空蒸着法を用いた積層型有機EL素子の開発以来、有機ELディスプレイの開発が盛んに行われ、実用化レベルの素子が作成され、現在実用化さ

れつつある。

【0003】一方で、特表平4-500582号公報に記載されているような、塗布法による素子の形成技術の開発以来、塗布法による有機EL素子の開発も盛んとなり、蒸着法による素子と遜色ない特性が得られるようになった。

【0004】ところで、有機EL素子をデバイス化するためには、回路へ接続するための電極取り出し部分、素子を低湿度下に保つ封止を行うための接着領域等、有機EL材料が形成されていない領域の確保が必要になってくる。

【0005】真空蒸着法を用いた積層型有機EL素子では、カラー化プロセスと同様にメタルマスク蒸着により精度良く、蒸着部分、非蒸着部分の塗りわけを行う事が可能である。一方、塗布法を用いて作成する有機EL素子においては有効な手法がなく、インクジェットを応用したもの以外、塗り分け方法に関する報告もほとんど無い。

【0006】また、有機EL素子を用いてカラー化デバイスを用いる場合には、異なる発光色を持つ素子を同一基板内に配置しなければならない。真空蒸着法による積層型有機ELディスプレイでは、メタルマスクを介した蒸着により繊細なパターン状に各素子を配置する事が可能となり、すでに'99エレクトロニクスショーにおいて、数社からフルカラーディスプレイとして発表されている。

【0007】一方で、塗布を用いた有機EL素子のカラー化に関しては、決定的な方法が無いのが現状である。唯一、SID99 DIGEST(1999)372により、インクジェット方式により材料を塗り分けたフルカラーディスプレイが発表されてはいるが、飛行曲がりによるインクの着弾精度の問題、塗布量のむらによるドットサイズの問題が解決されていない。また、基本的に少量のインクを塗布するプロセスのため、パートカラーディスプレイの様な比較的大きな面積を持つ画素に塗布すると、むらが生じてしまうという問題がある。

【0008】他に考えられる未塗布部分の形成方法として、単純に粘着シートにてマスクしておき、有機材料の塗布後にこのシートをはがす手法が考えられるが、この方法では、基板上に形成した絶縁膜、陰電極分離用の隔壁等の内部構造をも同時に剥離してしまうため実用に耐えられない。また、発光層の塗り分けに用いるには精度が悪すぎる。

【0009】また、有機層塗布後に粘着シートを用いて有機膜をはがす手法でも、同様に内部構造の破壊、精度の悪さの問題が生じる。

【0010】無機EL等で良く用いられる、レジストを用いたリフトオフ法では、リフトオフの際に、溶媒が同時に必要な有機層をも剥がしてしまうため、目的を達することができなかった。

【0011】これまで、有機層に影響を与えないリフトオフ法としては、特開平10-261486号公報、特開平10-261490号公報等によりフッ素系の樹脂を用いた対向電極分離方法が示されているが、有機EL表示装置の有機層をパターニングするために用いられた例は無い。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機EL表示装置、特に塗布によって有機層が形成される有機EL表示装置において、同一基板内での有機層の塗り分けを可能にし、外部電極取り出し部分、封止用接着領域の確保、さらには異なる発光色を持つ有機EL素子を同一基板内に配置するカラー化プロセスにおいて、新規なプロセスを提供することである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち上記目的は、以下の構成により達成される。

(1) 基板と、この基板上に形成された第1の電極と、少なくとも発光機能に関与する1種類以上の有機層と、この有機層上に形成された第2の電極とを有し、前記有機層の少なくとも1層が塗布法により形成され、かつリフトオフ法によりパターニングされている有機EL表示装置。

(2) 前記リフトオフ法に用いられたパターニング材料は、フッ素系の材料である上記(1)の有機EL表示装置。

(3) 前記パターニングされ有機層が除去された領域が、少なくとも外部電極取り出し部分、または封止用接着領域である上記(1)または(2)の有機EL表示装置。

(4) 前記パターニングされ有機層が残存している領域が、発光領域である上記(1)～(3)のいずれかの有機EL表示装置。

(5) 基板と、この基板上に形成された第1の電極と、少なくとも発光機能に関与する1種類以上の有機層と、この有機層上に形成された第2の電極とを有する有機EL表示装置の製造方法であって、前記有機層の少なくとも1層を塗布法により形成し、かつリフトオフ法によりパターニングする有機EL表示装置の製造方法。

(6) 前記リフトオフ法に用いられるパターニング材料は、フッ素系の材料であり、これをフッ素系溶媒に溶解する上記(5)の有機EL表示装置の製造方法。

(7) 前記パターニングされ有機層が除去された領域が、少なくとも外部電極取り出し部分、または封止用接着領域である上記(5)または(6)の有機EL表示装置の製造方法。

(8) 前記パターニングされ有機層が残存している領域が、発光領域である上記(5)～(7)のいずれかの有機EL表示装置の製造方法。

(9) 請求項5記載の工程を繰り返すことにより、異

なる発光色を有する有機EL素子が同一基板内に形成される有機EL表示装置の製造方法。

#### 【0014】

【作用】有機EL素子は、有機材料を用いたデバイスでありほとんどの有機溶剤によって侵食を受けてしまう。溶解性が低く解けにくい有機溶媒を用いても膜質の変化等により所望の特性を得る事が出来なくなってしまふ。また、水分に対して非常に敏感であり、水分により容易に破壊が進行してしまふ。このため、通常のフォトリソグラフィのようなプロセスを通すことができず、有機層のパターニングは非常に困難であった。

【0015】ところで、有機EL素子をデバイス化するためには、駆動回路等へ接続する為の電極取り出し部分、素子を低湿度下に保つ封止を行う為の接着領域等、有機EL材料層が形成されていない領域の確保が必要である。真空蒸着法を用いた積層型有機EL素子では、マスク蒸着により精度よく、蒸着部分、非蒸着部分の塗り分けを行うことが可能であったが、塗布法を用いて作成する有機EL素子においては有効な手法が無いのが現状である。

【0016】また、有機EL素子を用いてカラー化デバイスを用いる場合には、異なる発光色を持つ素子を同一基板内に配置しなければならない。真空蒸着法を用いた積層型有機EL素子では、同様にマスク蒸着により精度良く、蒸着部分、非蒸着部分の塗り分けを行うことが可能であったが、塗布法を用いて作成する有機EL素子においては有効な手法がなく、デバイスにする際に真空蒸着系に比べて不利な要素が多かった。

【0017】この問題について本発明者が検討を重ねた結果、有機EL材料に対して不活性な溶媒、具体的にはフッ素系の溶剤を用いたリフトオフ法により解決することが可能であることを見いだした。フッ素系の材料は真空蒸着により薄膜化が可能であり、この薄膜上に有機物を塗布した後、フッ素系の溶剤中で上部の有機物ごとフッ素系の材料を除去することにより、有機材料の非塗布部を形成できる。フッ素系の材料はメタルマスクを介した蒸着法により形成されるため、塗布を用いた有機EL素子においても積層型有機EL素子と同等の精度で塗布部、非塗布部の塗り分けが可能となる。

【0018】また、フッ素系材料によるリフトオフ層は通常のフォトリソグラフィによっても形成できる。この場合は、フッ素系材料層上にフォトレジスト膜を形成した後、レジストを露光、現像し、各種エッチング法によりフッ素系材料層を剥離しておけばよい。有機EL材料塗布後には、同様にフッ素系溶剤に用いて、有機EL材料、レジスト膜を同時に除去可能である。その外には、感光性のフッ素樹脂を用いてもよい。

【0019】同様な手法を用いることにより、異なる発光色を持つ有機EL素子を同一基板内に配置することも可能となる。具体的には、フッ素系の材料を真空蒸着に

より薄膜化しておき、この薄膜上に有機物を塗布した後、フッ素系の溶剤中で上部の有機物ごとフッ素系の材料を除去する事により、非塗布部を形成できる。フッ素系の材料はメタルマスクを介した蒸着法により形成されるため、塗布を用いた有機EL素子においても積層型有機EL素子と同等の精度で塗布部、非塗布部の塗り分けが可能となる。この手法により塗布を用いた有機EL素子においても積層型有機EL素子と同等の精度で塗布部、非塗布部の塗り分けが可能となる。

【0020】さらに、この工程を青、緑、赤の各有機EL材料について行うことによりカラー化が可能となる。最初に形成された有機EL材料層は、その後の工程で、フッ素系の溶媒以外には触れないため、劣化することはない。

【0021】また、フッ素系材料によるリフトオフ層の形成は、感光性のフッ素樹脂を用いるなど、他の手法を用いてもよい。

【0022】

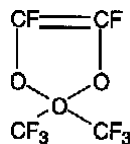
【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置は、基板と、この基板上に形成された第1の電極と、少なくとも20も発光機能に關与する1種類以上の有機層と、この有機層上に形成された第2の電極とを有し、前記有機層の少なくとも1層が塗布方法により形成され、かつリフトオフ法によりパターンニングされているものである。

【0023】このように、塗布法により有機層を形成し、かつパターンニングにリフトオフ法を用いることにより、塗布法により形成された有機層でも、メタルマスクを用いた蒸着法と同様にパターンニングすることが可能となり、極めて容易に有機層を形成し、パターンニングすることができる。しかも、パターンニングに用いられるパターンニング材料は、好ましくは有機層と不活性なフッ素系の材料とフッ素系溶媒を用いているので、有機層へのダメージを極力抑えることができる。

【0024】パターンニング材料としては、有機材料と不活性なフッ素系材料が好ましい。具体的には、(1) ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体等のフッ素化ポリオレフィン、(2) テトラフルオロエチレンと下式

【0025】

【化1】



【0026】によって示される化合物との共重合体等のフッ素化環状ポリオレフィン、(3) テトラフルオロエチレンとパーフルオロアリルビニルエーテルとの共重合体、クロロトリフルオロエチレンとパーフルオロアリル

ビニルエーテルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体、クロロトリフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体等のフッ素化ポリエーテル、および(4) フッ素化ポリシロキサン、などのフッ素系樹脂が挙げられる。これらの樹脂の中でも、テトラフルオロエチレンと炭素数が4~8のパーフルオロアリルビニルエーテルとの重合体や、テトラフルオロエチレンと炭素数が4~8のパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体が好ましい。

【0027】より具体的には、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソール/テトラフルオロエチレン 共重合体(2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene copolymer)、市販されているものとして、旭硝子社製：商品名サイトップCTX809A等を挙げることができる。蒸着が可能であることから特に、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソール/テトラフルオロエチレン 共重合体は好ましい。

【0028】パターンニング材料を溶解させるための溶媒は、有機EL素子の有機層(発光層)に使用されている有機材料の溶解度が0.001%以下のものが特に好ましく、その具体例としては次のフッ素化炭化水素が挙げられる。すなわち、直鎖状パーフルオロアルカン(動粘度が0.1~1cSt程度のもの)等のフッ素化低級パラフィン(炭素数が50以下のもの)や、パーフルオロアミン等のフッ素化低級アミン(炭素数が20以下のもの)、パーフルオロポリエーテル(分子量が1000~10000程度のもの)等のフッ素化ポリエーテルなどが挙げられる。また、フッ素化シリコンオイルを上記の溶媒として用いることもできる。より具体的には、住友スリーエム社製フロリナート、ダイキン社製デムナムS20等を挙げることができ、特に沸点が100以下のものが取り扱いやすく好ましい。

【0029】パターンニング層は、少なくとも塗布法により形成される有機層形成前に形成される。パターンニング層の形成には、蒸着法、特にマスク蒸着法が好ましい。

【0030】また、この他に剥離層の材料となる樹脂層を形成することができるコーティング液(プレポリマーをも含めるものとする。)を調製し、このコーティング液を用いたスピンコート法、ディッピング法、バーコート法等の方法によって形成することもできる。この場合、この未硬化の樹脂層を熱や紫外線等によって硬化させて、パターンニング層の材料となる樹脂層を得る。この後、この樹脂層をリソグラフィー、レーザービーム加工、電子線ビーム描画等の方法によって所望の形状にパターンニングすることによって、目的とするパターンニング層を得ることができる。

【0031】パターンニング層の膜厚としては、好ましくは10~300nm、より好ましくは50~200nmであ

る。パターニング層の膜厚が厚すぎるとパターニング予定領域以外にも剥離が生じたり、パターニング層の溶解に時間がかかり、製造工程時間が不必要に長くなる。パターニング層の膜厚が薄すぎると、リフトオフが困難になってくる。

【0032】有機層、特に塗布法により形成された有機層のパターニングは、リフトオフ法により行われる。

【0033】パターニング工程としては、先ず第1の電極が形成された基板の上にパターニング層を形成する。この場合、パターニング層を真空蒸着法で形成する場合にはマスク蒸着法により、パターニング層形成と同時に、パターニング層のパターン形成も行うことが好ましい。また、パターニング層を塗布法により形成した場合には、必要により、硬化、重合処理を行った後、パターニング処理を行う。

【0034】次いで、パターニング処理されたパターニング層を有する基板の上に、有機層を形成する。少なくとも有機層の1層は塗布法により形成される。塗布法としては、スピコート法、ディッピング法、バーコート法等の何れの方法を用いてもよい。

【0035】有機層が形成された後、フッ素系溶媒によりパターニング層を溶解して有機層をパターニングする。パターニング層の溶解は、溶媒中に有機層が形成された基板を浸漬させればよい。溶解に要する時間としては、パターニング層の膜厚にもよるが、通常10sec ~ 10min、特に1~5min程度である。

【0036】溶解処理を行う場合、必要により超音波照射を行ってもよい。超音波照射を行うことにより、溶解が促進し、ムラなく有機層を剥離することができる。

【0037】超音波による効果は発振器と基板との距離に依存するが、距離を一定にすれば出力強度に応じた超音波効果を得ることができる。実際には発振器(振動子)と基板との距離は20cm以下、好ましくは10cm以下にすれば問題ない。

【0038】発振器の出力としては、特に限定されるものではないが、通常100~1000W程度である。発信周波数は、30~50kHz程度である。

【0039】パターニングされ有機層が除去される領域は、少なくとも外部電極取り出し部分、または封止用接着領域であり、必要により予定発光色以外の発光層や、配線電極部分等の非発光領域も除去される。外部電極取り出し部分から有機層を除去することにより配線を確保することができ、封止用接着領域から有機層を除去することにより封止板を確実に接着固定することができる。

【0040】上記のパターニング工程は、複数の有機層に対して複数回行ってよい。パターニング工程を複数回行うことにより、例えばR、G、B等の塗り分けが可能となる。

【0041】また、必要により電荷注入層などの有機層、あるいは無機層を蒸着法により形成してもよい。

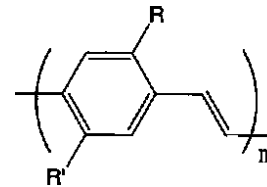
\*【0042】次いで、有機層が形成され、パターニングされた基板の上に第2の電極を形成、パターニングする。さらに、必要により配線電極を形成し、封止して表示装置が得られる。

【0043】本発明において、有機層を形成するための有機材料としては、一般に有機EL素子に用いられているような蛍光材料、電荷輸送材料(電子輸送性材料とホール輸送性材料の総称である)などを用いることができる。

【0044】例えば、溶解性の高い高分子蛍光体を用いた発光層や、高分子蛍光体と電荷輸送材料との混合発光層、あるいはこのような発光層と電子注入電極(陰電極)との間に電子注入輸送性材料を含有する電子注入輸送層を有していたり、発光層とホール注入電極の間にホール注入輸送性材料を含有するホール注入輸送層を有していてもよい。また、これら電子注入輸送層、ホール注入輸送層に代えて、無機材料による高抵抗の電子注入輸送層や、ホール注入輸送層を有していてもよい。

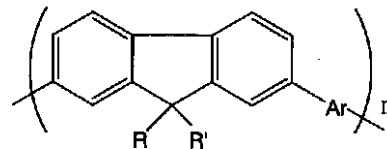
【0045】このような高分子蛍光体としては、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンサルフォネート(Polyethylene dioxythiophene polystyrene sulphonate: PEDOT/PSS)、ポリビニルカルバゾール(PVK)、金属フタロシアニン化合物、ポリアニリン/ポリスチレンサルフォネート(PANI/PSS)、下記構造のポリパラフェニレンピレン誘導体(PPV誘導体)、

【0046】  
【化2】



【0047】および下記構造のポリアリルフルオレン誘導体のいずれか、または混合物を挙げることができる。

【0048】  
【化3】



【0049】金属フタロシアニン化合物としては特に制限はなく、公知のいずれであってもよい。中心金属としてはCu、Fe、Zn、Co、Pt、Cr、Ni、Pdなどが挙げられ、Cu、Znが好ましく、特にCuが好ましい。

【0050】また、発光層は1層であっても2層以上あってもよく、発光層と電荷輸送層で複数層を形成していてもよい。さらに、発光層には、高分子蛍光材料以外

に、下記の蛍光材料、電荷輸送性材料を含有していてもよい。また、前記高分子蛍光体および/または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させてもよい。

【0051】本発明の高分子蛍光体と共に使用できる既知の蛍光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、

テトラフェニルプタジエンおよびその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0052】本発明に使用することのできる電荷輸送性材料としては、種々の電子輸送性材料、ホール輸送性材料を用いることができ、特に限定されるものではない。

【0053】ホール輸送性材料としては、ピラゾリン誘導体、アリーールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等を挙げることができる。

【0054】電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、ナフトキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレンおよびその誘導体、ジフェニルジアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体等の金属錯体等を挙げることができる。

【0055】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているものなどを挙げることができる。

【0056】特にホール輸送性材料としては4,4-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、電子輸送性材料としては2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノ

ン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムが好ましい。

【0057】これらのうち、電子輸送性の化合物とホール輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用するとよい。これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

【0058】電荷輸送材料の使用量は、使用する化合物の種類などにより異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない範囲で最適な添加量を決めればよい。通常、蛍光材料(発光材料)に対して1~40質量%であ

り、より好ましくは2~30質量%である。

【0059】また、有機層として上記の発光層以外に電子注入輸送層、ホール注入輸送層などを有していてもよい。有機材料からなる電子注入輸送層、ホール注入輸送層に用いられる電子輸送性材料、ホール輸送性材料は上記の材料のなかから、発光層や電極等との関係で最適なものをを用いればよい。

【0060】上記高分子蛍光体を用いた場合の発光層の膜厚としては0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには、10~500nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~200℃、好ましくは60~100℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。このような、加熱乾燥工程を必要とする場合、下記に示す無機の電荷注入層を電極との間に形成することが好ましい。

【0061】また、電荷注入輸送層を発光層の下層に形成する場合、発光層の形成に加熱重合工程を要するときは、ある程度の耐熱性が必要となる。この場合、好ましくはガラス転移温度が200℃以上、より好ましくは300℃以上、特に350℃以上の化合物が好ましい。

【0062】有機のホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。ホールの注入層と輸送層とを設ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。

【0063】本発明の有機層形成に用いられる溶媒としては、有機材料が溶解し、塗布に際して障害が生じないものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エーテル系等一般に用いられているものを使用することができる。なかでも、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが好ましい。蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1質量%以上溶解させることができる。

【0064】陰電極(電子注入電極)は、無機電子注入層等の電子注入層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常の金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, PdおよびNi、特にAl, Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。

【0065】これら陰電極薄膜の厚さは、電子を高抵抗の無機電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以

上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50～500nm程度とすればよい。

【0066】また、電子注入電極として必要に応じて下記のものを用いてもよい。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg・Mg (Ag:0.1～50at%)、Al・Li (Li:0.01～14at%)、In・Mg (Mg:50～80at%)、Al・Ca (Ca:0.01～20at%)、Li F (F:0.01～40at%)等が挙げられる。

【0067】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。電子注入電極の上には、さらに補助電極(保護電極)を設けてもよい。

【0068】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100～500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ等といった弊害が生じてくる。

【0069】補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材質により最適な材質を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

【0070】電子注入電極と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とすればよい。

【0071】ホール注入電極材料は、無機ホール注入輸送層、または有機のホール注入輸送層へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム( $In_2O_3$ )、酸化スズ( $SnO_2$ )および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。 $In_2O_3$ に対する $SnO_2$ の混合比は、1～20質量%、さらには5～12質量%が好ましい。また、IZOでの $In_2O_3$ に対するZnOの混合比は、通常、12～32質量%程度である。

【0072】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン( $SiO_2$ )を含有していてもよい。

酸化シリコン( $SiO_2$ )の含有量は、ITOに対する $SiO_2$ のmol比で0.5～10%程度が好ましい。 $SiO_2$ を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0073】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0074】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0075】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、 $N_2$ 等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0076】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0077】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。

【0078】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2～8 $\mu m$ の範囲が好ましい。

【0079】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0080】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえば、Si、GaAs、ZnSe、Z

nS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0081】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0082】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0083】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0084】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0085】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0086】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0087】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物(サブフタロシアニン等も含む)ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0088】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極(ITO、IZO)の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0089】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0090】本発明の有機EL表示装置は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2 ~

30V程度とされる。

【0091】本発明の有機EL表示装置は、例えば、基板/第1の電極(ホール注入電極)/有機層(発光層)/第2の電極(陰電極)とが順次積層された構成としてもよいし、この逆の積層構成としてもよい。積層構成は、たとえば、ディスプレイの仕様や作製プロセス等により、適宜最適なものに決定すればよい。

【0092】本発明の有機EL表示装置は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し/書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0093】

【実施例】<実施例1>次に、図1~8を参照しつつ本発明の有機EL表示装置の実施例について説明する。

【0094】コーニング社製7059ガラス基板1上に、ホール注入電極としてITO透明電極2をフォトリソグラフィにより幅2mm、電極間隔1mmのストライプ状にパターンニングした。また、90°方向の端部に取り出し電極としてアルミ電極3を形成した(図1)。ITO電極間にITOのエッジ部分の凹凸によるリークを防ぐためにポリイミドを用いてエッジカバー4を作成してスト用基板を作成した(図2)。

【0095】次に、メタルマスクを用いて有機層を剥離する領域にフッ素樹脂5(2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene copolymer)を真空蒸着法により200nm形成し、リフトオフ領域を確保した(図3)。基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールの順に超音波洗浄した後、エタノール蒸気洗浄、UV/O<sub>3</sub>洗浄を行い実験に使用した。

【0096】Polyethylene dioxythiophene polystyrene sulphonate (PEDOT/PSS)を水、イソプロパノールの混合溶液からスピンコート法により50nmの厚さに塗布し、真空加熱乾燥後、同様にポリビニルカルバゾール(PVK)をトルエン溶液から100nm塗布し、有機層6とした。このPVK溶液中には電子輸送材料として2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (Butyl-PBD)が3質量%、ドーピング材料としてteraphenylbutadiene (TPB)が3mol%含まれている(図4)。

【0097】次いで、フッ素系溶媒(住友スリーエム社製フロリナート)中に上記の基板を浸漬し1分間超音波をあてることにより、上部の有機層ごとフッ素樹脂を剥離し、電極取り出し領域、封止用接着領域を確保した(図5)。

【0098】次いで、メタルマスクを用いて基板上のITOと90度方向にフッ化リチウムを厚さ0.5nm、アルミ電極を厚さ200nm真空蒸着により、幅2mm、間隔1mmのパターンで成膜し、陰電極7とした。このアルミ電極の端部は、予め基板上に設けておいた取り出し電極と接触する事により陰極として機能する(図6)。

【0099】次いで、この基板を乾燥N<sub>2</sub>にて充填されたグローブボックス中に移し、紫外線硬化型エポキシ接着剤を塗布したコーニング7059ガラス8と張り合わせるにより封止を行い、単純マトリクス表示装置とした(図7)。

【0100】作成した表示装置のITO電極をアノードとして、アルミ電極をカソードとして電界を印加することにより選択した素子を問題なく発光させることができた。

【0101】<実施例2>次に、図8を参照しつつ本発明の第2の実施例について説明する。

【0102】エッジカバー部分まで実施例1と同様に基板を作成した後、エッジカバー上にレジストを用いて逆テーパ状の陰電極分離隔壁9を形成した(図8)。次いで実施例1と同様に、フッ素樹脂層の形成、PEDOT層の形成、PVK層の形成を行った後、同様にフッ素材脂を剥離し、電極取り出し領域、封止用接着領域を確保した。

【0103】次いで、隔壁が無い領域にメタルマスクを施し、真空蒸着法によりフッ化リチウム層を厚さ0.5 20 nm、アルミ電極層を厚さ200nmに成膜した。陰電極分離壁により分離されたアルミ電極は、予め基板上に設けておいた取り出し電極と接触することにより陰極として機能する。最後に、実施例と同様にして封止を行い、単純マトリクス表示装置とした。

【0104】得られた表示装置を実施例1と同様にして駆動したところ、問題なく発光させることができた。

【0105】<実施例3>次に、図9~14を参照しつつ本発明の第3の実施例について説明する。

【0106】コーニング社製7059ガラス基板1上 30 に、ホール注入電極としてITO透明電極2をフォトリソグラフィによりストライプ状にパターンニングした。また、90°方向の端部に取り出し電極としてアルミ電極(図示せず)を形成した(図9:一部平面図である以下図14まで同じ)。ITO電極間にITOのエッジ部分の凹凸によるリークを防ぐために、ポリイミドを用いてエッジカバー4をフォトリソグラフィにより作成し2mm角のITO部分を持つテスト用基板を作成した(図10)。

【0107】次に、メタルマスクを用いて有機層を剥離 40 する領域に、フッ素樹脂(2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene copolymer)5を真空蒸着法により厚さ200nmに形成し、リフトオフ領域を確保した(図11)。基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールの順に超音波洗浄した後、エタノール蒸気洗浄、UV/O<sub>3</sub>洗浄を行い実験に使用した。

【0108】スピコート法によりポリビニルカルバゾール(PVK)をトルエン溶液から100nm塗布し、青色有機層6aとした。このPVK溶液中には電子輸送材 50

料として2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1-3,4-oxadiazole (Butyl-PBD)が3質量%、青色のドーピング材料としてteraphenylbutadiene (TPB)が3 mol%含まれている。

【0109】次いで、フッ素系溶媒(住友スリーエム社製フロリナート)中に上記の基板を浸漬し1分間超音波を照射することにより、上部の有機層ごとフッ素樹脂を剥離し、青色発光部の有機層のみを残した(図12)。

【0110】次いで、上記の手法を繰り返すことにより緑色の発光ドーパントであるクマリン6を混合したPVK溶液を用いて緑色有機層6bを、同様に黄色の発光ドーパントであるDCM1を用いて黄色有機層6cを、オレンジ色の発光ドーパントであるルブレンを用いてオレンジ色有機層6dを形成した(図13)。

【0111】次いで、メタルマスクを用いて基板上のITOと90度方向にフッ化リチウムを厚さ0.5nm、アルミ電極を厚さ200nm真空蒸着により、幅2mm、間隔1mmのパターンで成膜し、陰電極7とした。このアルミ電極の端部は、予め基板上に設けておいた取り出し電極と接触することにより陰極として機能する(図14)

【0112】次いで、この基板を乾燥N<sub>2</sub>にて充填されたグローブボックス中に移し、紫外線硬化型エポキシ接着剤を塗布したコーニング7059ガラスと張り合わせるにより封止を行い、マルチカラー有機EL表示装置とした。

【0113】作成した表示装置のITO電極をアノードとして、アルミ電極をカソードとして電圧を印加することにより、同一基板上に形成された各色の素子から均一な面発光が得られた。

【0114】<比較例1>フッ素樹脂層の形成、剥離工程を行わない以外は、実施例1と同様に行った。この表示装置では、外部取り出し電極と、アルミ陰電極との間に有機層が残っていることから、コンタクトがとれず、素子を発光させることができなかった。また、有機層と封止用接着剤との密着がとれず、封止板が容易に剥離してしまった。

【0115】<比較例2>フッ素樹脂層に代えて、ポリイミドテープを用いて電極取り出し領域、封止用接着領域をマスキングし、有機層の成膜後に剥離した。その外は実施例1と同様に行った。この表示装置では、有機層とともに、基板上に形成してあるエッジカバー部も同時に剥離してしまつた、このためITO端部からリークが発生し、表示装置として機能しなくなった。また、ポリイミドテープの粘着材が残ることにより、封止板の密着強度を確保できなかった。

【0116】<比較例3>有機層の成膜までを比較例1と同様に行った後、粘着テープを用いて電極取り出し領域、封止用接着領域の有機層を剥離し、実施例1と同様に陰電極の成膜、封止を行った。この表示装置でも、有機層とともに、基板上に形成してあるエッジカバー部も

同時に剥離してしまい、リークにより表示装置として機能しなくなった。

【0117】<比較例4>エッジカバーの作成まで、実施例1と同様に行った後、フォトリジストを用いて、塗布、露光、現像を行うことにより電極取り出し領域、封止用接着領域上にレジストを形成した。

【0118】有機層の形成後、N-メチルピロリドン溶液によりレジスト層ごと有機層を剥離した。しかしながら、有機層のみが形成された領域も同時に剥離してしまい、表示装置を作成することができなかった。

【0119】<比較例5>エッジカバーまで実施例3と同様に作成した後、インクジェットプリンタ(セイコウエプソン社製M830C改造品)を使用して実施例3と同じ材料を塗布した。次いで、実施例3と同様に陰電極の作成、封止を行いマルチカラー有機EL表示装置とした。

【0120】この表示装置では、塗布面がドットの集合体であることから塗布したドット間に非塗布部が生じやすく、ITOと陰電極間のリークが激しく低頻度の発光しか得られなかった。またドット形成時に生じる膜厚のムラのため均一な発光が得られなかった。

【0121】<比較例6>フッ素樹脂、フッ素系溶媒の組み合わせのかわりに、フォトリジスト、N-メチルピロリドンを用いた以外は、実施例3と同様のプロセスにて各素子の塗りわけを試みた。

【0122】しかしながら、N-メチルピロリドンによるフォトリジストの剥離時に同時にPVK層まで剥離してしまい、表示装置の作成には至らなかった。

【0123】以上の各実施例から、本発明の効果が明らかである。

【0124】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、有機EL表示装置、特に塗布によって有機層が形成される有機EL表示装置において、同一基板内での有機物層の塗り分けを可能にし、外部電極取り出し部分、封止用接着領域の確保、さらには異なる発光色を持つ有機EL素子を同一基板内に配置するカラー化プロセスにおいて、新規なプロセスを提供することができる。

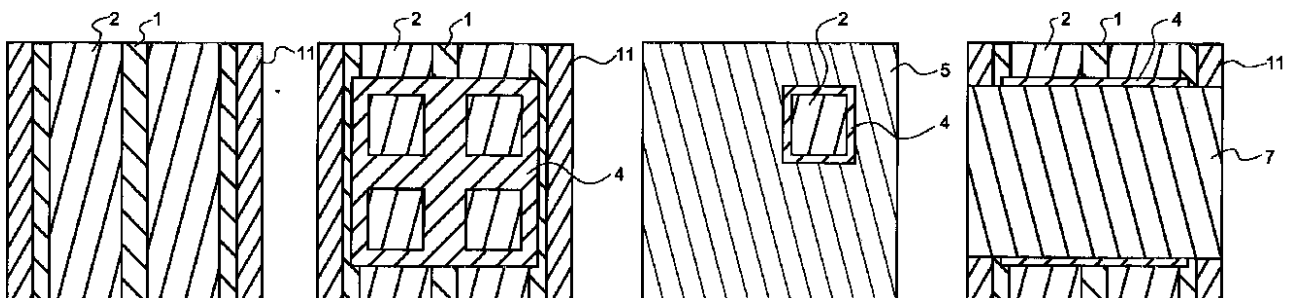
【図面の簡単な説明】

【図9】

【図10】

【図11】

【図14】



【図1】本発明の有機EL表示装置の第一の製造工程を示した平面図である。

【図2】本発明の有機EL表示装置の第一の製造工程を示した平面図である。

【図3】本発明の有機EL表示装置の第一の製造工程を示した平面図である。

【図4】本発明の有機EL表示装置の第一の製造工程を示した平面図である。

【図5】本発明の有機EL表示装置の第一の製造工程を示した平面図である。

【図6】本発明の有機EL表示装置の第一の製造工程を示した平面図である。

【図7】本発明の有機EL表示装置の第一の製造工程を示した平面図である。

【図8】本発明の有機EL表示装置の第二の製造工程を示した平面図である。

【図9】本発明の有機EL表示装置の第三の製造工程を示した一部平面図である。

【図10】本発明の有機EL表示装置の第三の製造工程を示した一部平面図である。

【図11】本発明の有機EL表示装置の第三の製造工程を示した一部平面図である。

【図12】本発明の有機EL表示装置の第三の製造工程を示した一部平面図である。

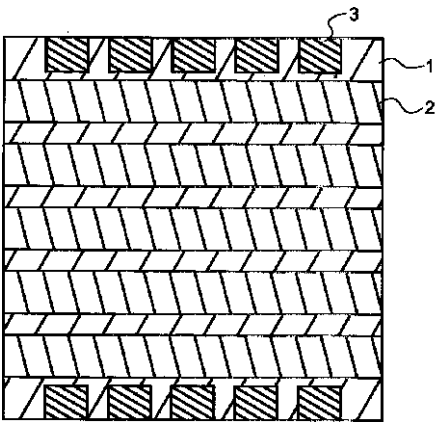
【図13】本発明の有機EL表示装置の第三の製造工程を示した一部平面図である。

【図14】本発明の有機EL表示装置の第三の製造工程を示した一部平面図である。

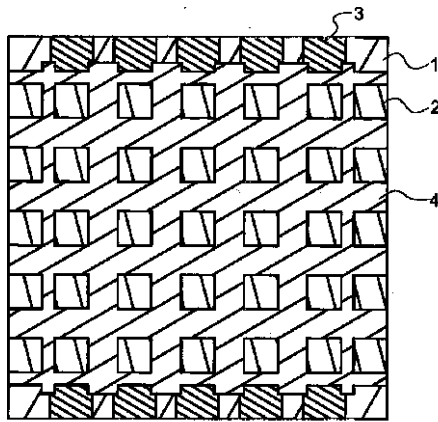
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ITO透明電極
- 3 アルミ取り出し電極
- 4 エッジカバー
- 5 フッ素樹脂
- 6 有機層
- 7 陰電極
- 8 封止板
- 9 陰電極分離壁

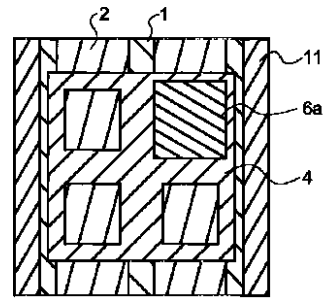
【図1】



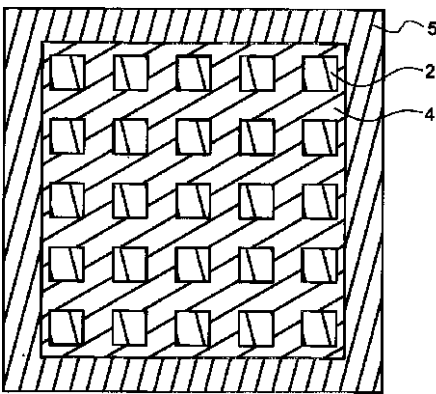
【図2】



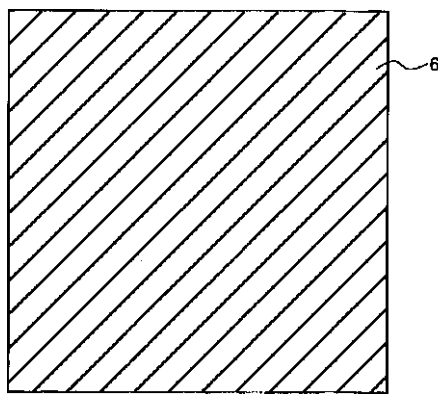
【図12】



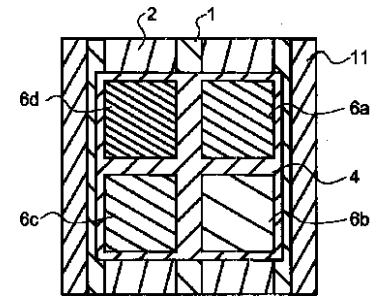
【図3】



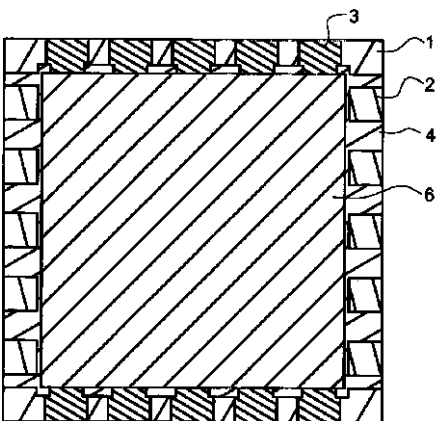
【図4】



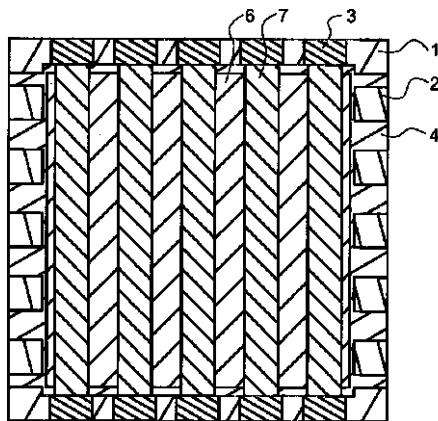
【図13】



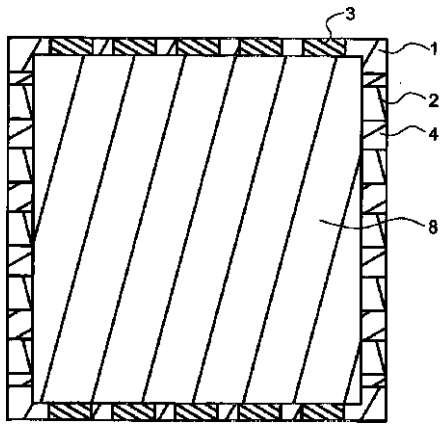
【図5】



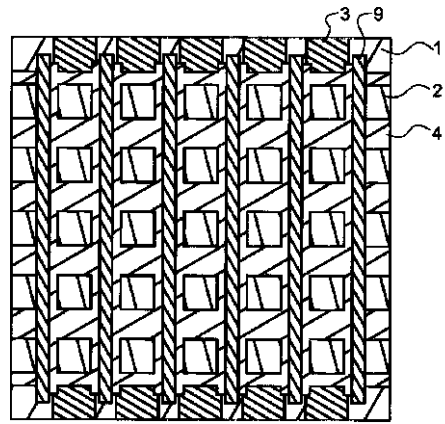
【図6】



【図7】



【図8】



专利名称(译)	有机EL显示装置及其制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">JP2002170669A</a>	公开(公告)日	2002-06-14
申请号	JP2000367122	申请日	2000-12-01
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK公司		
[标]发明人	海老沢晃		
发明人	海老沢 晃		
IPC分类号	H05B33/10 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/12.B H05B33/14.A C09K11/06.602 C09K11/06.680 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB13 3K007/AB17 3K007/BB01 3K007/BB02 3K007/BB04 3K007/BB06 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA02 3K007/DA04 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC33 3K107/CC35 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD38 3K107/DD58 3K107/EE55 3K107/GG06 3K107/GG15		
代理人(译)	石井洋一		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

有机EL显示装置，特别是通过涂布形成有机层的有机EL显示装置，能够在同一基板上分别涂布有机层，并确保外部电极引出部和密封粘接剂区域，此外，在着色处理中提供了新颖的处理，其中具有不同发射颜色的有机EL器件被布置在同一基板上。基板包括：基板；形成在基板上的第一电极；参与发光功能的至少一个有机层；以及形成在有机层上的第二电极。构造有机EL显示装置和制造方法，使得有机层中的至少一层通过涂覆方法形成并且通过剥离方法构图。

