

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/114648

発行日 平成26年7月7日 (2014.7.7)

(43) 国際公開日 平成24年8月30日 (2012.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26 Z	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 C	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/14 A	
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/10	
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/22 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2013-500855 (P2013-500855)	(71) 出願人	000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/000288	(74) 代理人	100090446 弁理士 中島 司朗
(22) 国際出願日	平成24年1月18日 (2012.1.18)	(74) 代理人	100125597 弁理士 小林 国人
(31) 優先権主張番号	特願2011-36920 (P2011-36920)	(74) 代理人	100146798 弁理士 川畑 孝二
(32) 優先日	平成23年2月23日 (2011.2.23)	(74) 代理人	100121027 弁理士 木村 公一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100175411 弁理士 土田 幸雄
		(74) 代理人	100174861 弁理士 中島 安洋

最終頁に続く

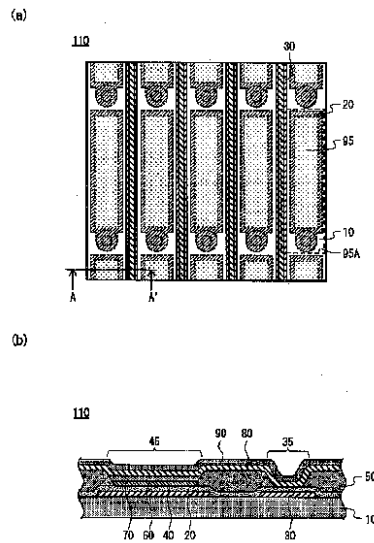
(54) 【発明の名称】 有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置

(57) 【要約】

本発明は、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率を実現できる有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置を提供する。

具体的には、基板10の上に、第1電極20及び補助配線30、ホール注入層40、機能層および第2電極90を順次形成する。前記ホール注入層40および前記第2電極90の各々は、前記第1電極20の上方および前記補助配線30の上方に連続して形成する。前記第2電極90と前記補助配線30とは、前記ホール注入層40を介して電気接続する。ホール注入層40は、酸化タングステンを含んで構成され、かつ、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有するように、厚さ2nm以上で形成する。

【図1】



- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
 基板と、
 前記基板上または前記基板内に形成された第 1 電極と、
 前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して形成された補助配線と、
 前記第 1 電極の上方に形成され、少なくとも発光層を含む機能層と、
 前記機能層と前記第 1 電極との間に介在し前記機能層へのホール注入を行うホール注入層と、
 前記機能層の上方に形成された第 2 電極と、を具備し、
 前記ホール注入層および前記第 2 電極の各々は、前記第 1 電極の上方および前記補助配線
 10 線
 の上方に連続して形成され、
 前記第 2 電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、
 前記ホール注入層は、酸化タングステンを含んで構成され、かつ、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している
 有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 2】
 前記第 2 電極は、透明電極である
 請求項 1 に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 3】
 20 前記透明電極は、ITO または IZO である
 請求項 2 に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 4】
 前記第 2 電極は、Al または Ag を主成分とする
 請求項 1 に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 5】
 前記第 1 電極の上方および前記補助配線の上方に連続して形成された金属層を有し、
 前記金属層は、
 前記第 1 電極の上方では、前記第 2 電極と前記発光層との間に介在し、
 前記補助配線の上方では、前記第 2 電極と前記ホール注入層との間に介在する
 30 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 6】
 前記金属層は、前記第 1 電極の上方にて、前記第 2 電極から前記発光層に電子を注入する電子注入層である
 請求項 5 に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 7】
 前記金属層が Ba を含んでなる
 請求項 6 に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 8】
 40 前記補助配線は、ITO または IZO である
 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 9】
 前記第 1 電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が、前記補助配線
 線
 の上方に形成されている
 請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 10】
 少なくとも前記補助配線上に形成されるホール注入層の膜厚が 4 nm 以上である
 請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。
- 【請求項 11】
 50 前記第 1 電極を露出させた開口部および前記補助配線を露出させた領域を有する隔壁が

- 、前記ホール注入層上に形成され、
前記発光層は、前記第1電極の上方であって前記隔壁の開口部内に形成されている
請求項1～10のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項12】
前記第1電極は画素単位に複数配置され、
前記隔壁の開口部は、前記複数の第1電極の各々に対応して形成されている
請求項11に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項13】
前記第1電極は画素単位に複数配置され、
前記隔壁の開口部は、前記複数配置された第1電極のラインごとに、対応して形成され
ている
請求項11に記載の有機EL表示パネル。 10
- 【請求項14】
前記ホール注入層と前記第1電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第1電極の最高被占軌道の結合エネルギーの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である
請求項1～13のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項15】
前記ホール注入層の膜厚は2nm以上である、
請求項1～14のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項16】 20
前記ホール注入層は、UPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 eV$ 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する
請求項1～15のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項17】
前記ホール注入層は、XPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 eV$ 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する
請求項1～16のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項18】
前記ホール注入層は、UPSスペクトルの微分スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 eV$ 低い結合エネルギー領域に亘り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有する
請求項1～17のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。 30
- 【請求項19】
前記ホール注入層における前記占有準位は、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 eV$ 低い結合エネルギー領域内に存在している
請求項1～18のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項20】
前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーが、前記占有準位の結合エネルギーの近傍に位置づけられている
請求項1～19のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。 40
- 【請求項21】
前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である
請求項20に記載の有機EL表示パネル。
- 【請求項22】
前記占有準位の存在によって、前記第1電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記第1電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられている
請求項1～21のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。 50

【請求項 2 3】

前記第 1 電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第 1 電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である

請求項 2 2 に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 2 4】

前記占有準位の存在によって、前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記補助配線のフェルミレベルの近傍に位置づけられている

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 2 5】

前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記補助配線のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である

請求項 2 4 に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 2 6】

前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記第 2 電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記第 2 電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられている

請求項 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 2 7】

前記ホール注入層と前記第 2 電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第 2 電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である

請求項 2 6 に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 2 8】

前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記電子注入層のフェルミレベルの近傍に位置づけられている

請求項 1 ~ 2 7 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 2 9】

前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記電子注入層のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である

請求項 2 8 に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 3 0】

基板と、

前記基板上または前記基板内に形成された第 1 電極と、

前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して形成された配線と、

前記第 1 電極の上方に形成され、有機材料を含む有機層と、

前記有機層と前記第 1 電極との間に介在し、酸化タングステンを含む酸化タングステン層と、

前記有機層の上方に形成された第 2 電極と、を具備し、

前記酸化タングステン層および前記第 2 電極の各々は、前記第 1 電極の上方および前記配線の上方に連続して形成され、

前記第 2 電極と前記配線とは、前記酸化タングステン層を介して電気接続され、

前記酸化タングステン層は、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している

有機 EL 表示パネル。

【請求項 3 1】

請求項 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネルを備える

有機 EL 表示装置。

【請求項 3 2】

基板上または基板内に第 1 電極を形成する第一の工程と、

10

20

30

40

50

前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して補助配線を形成する第二の工程と、

前記第 1 電極の上方及び前記補助配線の上方に連続したホール注入層を形成する第三の工程と、

前記第 1 電極の上方に少なくとも発光層を含む機能層を形成する第四の工程と、

前記機能層の上方および前記補助配線上の前記ホール注入層の上方に連続した第 2 電極を形成する第五の工程と、を具備し、

前記第 2 電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、前記ホール注入層は、酸化タンゲステンを含んで構成され、かつ、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している、

有機 EL 表示パネルの製造方法。

【請求項 3 3】

前記第三の工程と前記第四の工程との間に、前記第 1 電極を露出させた開口部及び前記補助配線を露出させた領域を有する隔壁を前記正孔注入層上に形成する工程を、さらに具備し、

前記第四の工程において、前記機能層は前記隔壁の前記開口部内に形成される、

請求項 3 2 に記載の有機 EL 表示パネルの製造方法。

【請求項 3 4】

前記第三の工程において、前記第 1 電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が前記補助配線の上方に形成される

請求項 3 2 または 3 3 のいずれかに記載の有機 EL 表示パネルの製造方法。

【請求項 3 5】

基板上または基板内に第 1 電極を形成する第一の工程と、

前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して配線を形成する第二の工程と、

前記第 1 電極の上方及び前記配線の上方に連続した酸化タンゲステンを含む酸化タンゲステン層を形成する第三の工程と、

前記第 1 電極の上方に有機材料を含む有機層を形成する第四の工程と、

前記有機層の上方および前記配線上の前記酸化タンゲステン層の上方に連続した第 2 電極を形成する第五の工程と、を具備し、

前記第 2 電極と前記配線とは、前記酸化タンゲステン層を介して電気接続され、前記酸化タンゲステン層は、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している

有機 EL 表示パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電氣的発光素子である有機電界発光素子（以下「有機 EL 素子」と称する）を用いた有機 EL 表示パネルおよび有機 EL 表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機半導体を用いた各種機能素子の研究開発が進められており、代表的な機能素子として有機 EL 素子が挙げられる。有機 EL 素子は、電流駆動型の発光素子であり、陽極および陰極とからなる一対の電極対の間に有機材料からなる発光層を含む機能層を設けた構成を有する。そして、電極対間に電圧を印加し、陽極から機能層に注入されるホールと陰極から機能層に注入される電子とを再結合させ、これにより発生する電界発光現象によって発光する。有機 EL 素子は、自己発光を行うため視認性が高くかつ完全固体素子であるため耐衝撃性に優れることから、各種有機 EL 表示パネルおよび有機 EL 表示装置における発光素子や光源としての利用が注目されている。

【0003】

10

20

30

40

50

有機EL素子の発光光率を向上させるためには、電極から機能層へキャリア（ホールおよび電子）を効率よく注入することが重要である。一般に、キャリアを効率よく注入するためには、それぞれの電極と機能層との間に注入の際のエネルギー障壁を低くするための注入層を設けるのが有効である。このうち機能層と陽極との間に配設されるホール注入層には、銅フタロシアニンやPEDOT（導電性高分子）などの有機物、酸化モリブデンや酸化タングステンなどの金属酸化物が用いられている。また、機能層と陰極との間に配設される電子注入層には、金属錯体やオキサジアゾールなどの有機物、バリウムなどの金属が用いられている。

【0004】

中でも、酸化モリブデンや酸化タングステンなどの金属酸化物をホール注入層として用いた有機EL素子に関しては、ホール注入効率の改善や寿命の改善が報告されており（特許文献1、非特許文献1）、その改善にはホール注入層表面における金属酸化物の酸素欠陥に類する構造により形成される電子準位が影響しているとの報告がある（非特許文献2）。

10

【0005】

一方、有機EL表示パネルの大判化に伴い、パネルを構成する各有機EL画素の、電極から電源に繋がる配線部の低抵抗化が必要とされている。特に、トップエミッション型のアクティブマトリクス有機EL表示パネルにおいては、ITO、IZO等の透明電極材料を共通電極に用いる必要があるが、これらは比較的高抵抗のため、配線部としてはなるべく多用しないのが望ましい。

20

【0006】

これについて、例えば、特許文献2には、トップエミッション型の有機EL素子として、第2電極（共通電極）が補助配線に接続された構造の配線部を有する有機EL素子が開示されており、比較的高抵抗の共通電極の使用をなるべく抑えた配線部を実現している。ここで、補助配線とは、電源から共通電極へ電子を供給する構造を有する低抵抗配線のことである。

【0007】

補助配線は、発光部を遮らないよう非発光部に設けるのが好ましい。また、補助配線を非発光部に設ける場合、共通電極の上部と下部のどちらに設けてもよいが、下部に設ける構造は、薄膜トランジスタや画素電極などの形成工程を利用して補助配線も同時に形成できるため、より好ましい構造であると言える。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2005-203339号公報

【特許文献2】特開2002-318556号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Jingze Li et al., Synthetic Metals 151, 141 (2005).

40

【非特許文献2】Kaname Kanai et al., Organic Electronics 11, 188 (2010).

【非特許文献3】渡邊寛己 他, 有機EL討論会第7回例会予稿集 17 (2008).

【非特許文献4】Hyunbok Lee et al., Applied Physics Letters 93, 043308 (2008).

【非特許文献5】中山泰生 他, 有機EL討論会第7回例会予稿集 5 (2008).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところで、共通電極の下部に補助配線を有する有機EL素子においては、一般には画素

50

電極（陽極）と補助配線を同一膜で形成した後パターニングを行う。その後、ホール注入層を積層する。

【0011】

ここで、銅フタロシアニンやPEDOTなどのホール注入層は、補助配線の上には形成しないことが望まれる。なぜなら、これらのホール注入層は一般に高抵抗であるばかりでなく、補助配線の上に形成すると、補助配線から共通電極への電子の供給を阻害するからである。

【0012】

具体的には、これらのホール注入層は、その最高被占軌道の結合エネルギーが、一般に陽極に使われるITOなどのフェルミレベルに近接するように設計されており、逆に最低空軌道の結合エネルギーは、当該フェルミレベルからは相当離れている。このため、陽極からこれらのホール注入層へは、ホール注入は比較的容易であるものの、電子注入は困難である。このことは発光部においては有利に働くが、補助配線と共通電極の接続部においては、陽極と同一の材料を用いた補助配線から、これらのホール注入層を介しての共通電極への電子の供給が出来ず、配線部の高抵抗化の原因となる。

10

【0013】

またホール注入層に用いられる材料の中には、電子に対して化学的に不安定で、長時間電子を流し続けるとそれ自身が分解、劣化するものも多く、結果としてパネル特性の低下を招く恐れがある。

【0014】

そこで、これらのホール注入層は、パターニング成膜により、補助配線の上には形成されないようにする必要がある。このようなパターニング成膜の方法としては、1)マスク蒸着やスクリーン印刷、インクジェット印刷等を用いて、画素電極上に選択成膜する方法と、2)全面成膜形成した後に、フォトリソグラフィやドライエッチング等を用いて、補助配線上のみを選択除去する方法とがある。しかしながら、いずれの方法によっても、工程数の増加は製造コストを増大させ、またパーティクルの増加などに繋がり歩留まりの低下を招く。さらにパターニングの際のレジスト残渣等が補助配線上に抵抗成分として残り、配線部の更なる高抵抗化に繋がる恐れがある。

20

【0015】

本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであって、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率を実現できる有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的を達成するため、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルは、基板と、前記基板上または前記基板内に形成された第1電極と、前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して形成された補助配線と、前記第1電極の上方に形成され、少なくとも発光層を含む機能層と、前記機能層と前記第1電極との間に介在し前記機能層へのホール注入を行うホール注入層と、前記機能層の上方に形成された第2電極と、を具備し、前記ホール注入層および前記第2電極の各々は、前記第1電極の上方および前記補助配線の上方に連続して形成され、前記第2電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含んで構成され、かつ、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している構成とした。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明の一態様に係る有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置は、ホール注入層が、酸化タングステンを含んで構成され、かつ、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有しているため、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率を実現できる。

50

【 0 0 1 8 】

すなわち、ホール注入層が前記占有準位を有することから、画素部のホール注入層と機能層との間のホール注入障壁を小さく抑えることができると共に、画素部の画素電極とホール注入層、および配線部の補助配線とホール注入層、ホール注入層と共通電極の間においては、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。これにより有機EL表示パネルを低電圧で駆動できるとともに、優れた発光効率を実現できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

- 【 図 1 】 本発明の一態様に係る有機EL表示パネルを説明するための図である。
- 【 図 2 】 本発明の一態様に係る有機EL表示装置の全体構成を示す図である。 10
- 【 図 3 】 本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【 図 4 】 本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【 図 5 】 本発明の一態様に係る有機表示ELパネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【 図 6 】 本発明の一態様に係る有機表示ELパネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【 図 7 】 本発明の一態様に係る有機表示ELパネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【 図 8 】 本発明の一態様に係る有機表示ELパネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【 図 9 】 本発明の一態様に係る有機表示ELパネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【 図 10 】 ホールオンリー素子の構成を示す模式的な断面図である。
- 【 図 11 】 評価デバイスとしての有機EL素子の構成を示す模式的な断面図である。
- 【 図 12 】 ホール注入層の成膜条件に対するホールオンリー素子の駆動電圧の依存性を示すグラフである。 20
- 【 図 13 】 ホールオンリー素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- 【 図 14 】 有機EL素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- 【 図 15 】 有機EL素子の電流密度と発光強度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- 【 図 16 】 光電子分光測定用のサンプルの構成を示す模式的な断面図である。
- 【 図 17 】 酸化タングステン層のUPSスペクトルを示す図である。
- 【 図 18 】 酸化タングステン層のUPSスペクトルを示す図である。
- 【 図 19 】 図 18 のUPSスペクトルの微分曲線を示す図である。
- 【 図 20 】 大気曝露した酸化タングステン層のUPSスペクトルを示す図である。 30
- 【 図 21 】 本発明の酸化タングステン層のUPSスペクトルおよびXPSスペクトルを併せて示す図である。
- 【 図 22 】 本発明の酸化タングステン層と - NPD層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 23 】 ホール注入層と機能層の注入サイトの効果を説明するための図である。
- 【 図 24 】 成膜条件Cの酸化タングステン層と - NPD層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 25 】 純水洗浄したIZO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 26 】 純水洗浄後ドライエッチング処理したIZO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。 40
- 【 図 27 】 IPA洗浄したITO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 28 】 IPA洗浄後酸素プラズマ処理したITO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 29 】 純水洗浄したIZO陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 30 】 純水洗浄後ドライエッチング処理したIZO陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 31 】 IPA洗浄したITO陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【 図 32 】 IPA洗浄後酸素プラズマ処理したITO陽極と本発明のホール注入層の界面 50

エネルギーダイアグラムである。

【図 3 3】アルミニウム陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

[本発明の一態様の概要]

本発明の一態様に係る有機 EL 表示パネルは、基板と、前記基板上または前記基板内に形成された第 1 電極と、前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して形成された補助配線と、前記第 1 電極の上方に形成され、少なくとも発光層を含む機能層と、前記機能層と前記第 1 電極との間に介在し前記機能層へのホール注入を行うホール注入層と、前記機能層の上方に形成された第 2 電極と、を具備し、前記ホール注入層および前記第 2 電極の各々は、前記第 1 電極の上方および前記補助配線の上方に連続して形成され、前記第 2 電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含んで構成され、かつ、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している構成とした。

10

【0021】

本態様によると、ホール注入層が酸化タングステンを含んで構成されている。さらに、このホール注入層は、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している。この占有準位がホール注入層中に存在することで、画素部のホール注入層と機能層との間のホール注入障壁を小さく抑えることができると共に、画素部の画素電極とホール注入層、および配線部の補助配線とホール注入層、ホール注入層と共通電極の間においては、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。その結果、ホール注入効率が高く、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率を実現できる。

20

【0022】

また、本態様によると、配線部の補助配線とホール注入層、ホール注入層と共通電極の間はほとんど障壁なくキャリアの授受ができることから、補助配線上にホール注入層を形成してもなんら問題がなく、ホール注入層のパターニング工程が不要となることから、工程削減を可能とするだけでなく、安定した量産プロセスを実現できる。

30

【0023】

さらに、本態様によると、ホール注入層を、化学的に安定な酸化タングステンで構成しているので、バンク形成工程において、アルカリ溶液や水、有機溶媒等によりホール注入層が変質、分解することが抑制される。したがって、素子完成後も、ホール注入層の形態、ならびに画素部におけるホール注入層から機能層へのホール注入効率、および配線部におけるホール注入層と共通電極の間のキャリアの授受を、良好に保持できる。これにより、有機 EL 表示パネルの量産プロセスに耐えることのできる有機 EL 素子の製造を行うことが可能となる。

【0024】

有機 EL 素子の発光層は、ホール注入層形成後に積層される。一般的に発光層は発光色毎（例えば R、G、B）に塗り分けられるが、画素間の混色を防ぎ高精細化を実現するため、画素間には、例えば、隔壁（以下、バンクと称する）が配置される。バンク形成工程では、一般的にフォトリソグラフィ法を用い、例えば、ホール注入層表面に、感光性のレジスト材料からなるバンク材料を塗布し、プリベークした後、パターンマスクを用いて感光させ、未硬化の余分なバンク材料をアルカリ溶液等で構成される現像液で洗い出し、最後に純水で洗浄する。このように、バンク形成工程では、アルカリ溶液、水、有機溶媒等を用いるが、例えばホール注入層が有機系の材料で形成されている場合は、それらによって材料が変質、分解などしてホール注入層が損なわれるため、所望のホール注入効率を得られないという問題が生ずる。これに対して、本発明の一態様に係るホール注入層の場合は、酸化タングステンで形成されているため、前記溶液によってホール注入層が変質、

40

50

分解し難いため、そのような問題が生じ難い。

【0025】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第2電極は、透明電極である。

【0026】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記透明電極は、ITOまたはIZOである。

【0027】

前述のように、トップエミッション型の有機EL素子においては、共通電極(第2電極)にITO、IZO等の透明電極材料を用いる必要があるが、それらは金属材料より抵抗率が高い。そのため、配線部に共通電極を多用すると、表示パネルが大面積化されるほど、発光画素間で共通電極の配線長に差異が生じ、電源供給部の端と表示パネルの中央の間で大きな電圧降下が発生し、それに応じて輝度に差が出るため、中央が暗くなる。つまり、表示パネル面の有機EL素子の配置位置によって電圧がばらつき、表示品質の低下を生じるという課題がある。このため、前述のように低抵抗の補助配線を併用し、共通電極の使用を極力抑えた配線部を形成する。

10

【0028】

ここで、本発明における所定の物性を備えた酸化タンゲステンは、これらの透明電極材料ともショットキーオーミック接続するので、補助配線と透明電極材料との間に形成されても配線部の高抵抗化を引き起こさない。すなわち、補助配線とホール注入層、ホール注入層とITO、IZO等からなる共通電極との間は、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。その結果、本発明の一態様の有機EL表示パネルは、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率の発揮を期待することができる。

20

【0029】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第2電極は、Al(アルミニウム)またはAg(銀)を主成分とする。

【0030】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極の上方および前記補助配線の上方に連続して形成された金属層を有し、前記金属層は、前記第1電極の上方では、前記第2電極と前記発光層との間に介在し、前記補助配線の上方では、前記第2電極と前記ホール注入層との間に介在する。

30

【0031】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記金属層は、前記第1電極の上方にて、前記第2電極(共通電極)から前記発光層に電子を注入する電子注入層とする。

【0032】

また本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記金属層として、Ba(バリウム)を含む金属層を設ける。

【0033】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、ボトムエミッション型の有機EL素子において、前記第2電極(共通電極)としてAgやAlなどの高反射率の金属材料を用いる。

40

【0034】

ここで、本発明における所定の物性を備えた酸化タンゲステンは、これらの金属ともショットキーオーミック接続するので、補助配線上に形成されても配線部の高抵抗化を引き起こさない。すなわち、補助配線とホール注入層、ホール注入層とBa、Al、Ag等からなる金属層や共通電極との間は、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。その結果、本発明の一態様の有機EL表示パネルは、低電圧で駆動できるとともに、優れた発光効率の発揮を期待することができる。

【0035】

50

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記補助配線は、ITOまたはIZOである。

【0036】

前述のように、ITO、IZOからなる補助配線とホール注入層との間は、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。したがって、本態様の有機EL表示パネルは、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率の発揮を期待することができる。

【0037】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が、前記補助配線の上方に形成されている。

10

【0038】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、少なくとも前記補助配線上に形成されるホール注入層の膜厚が4nm以上である。

【0039】

本態様によれば、配線部の補助配線とホール注入層の間、およびホール注入層と金属層の間に、ショットキーオーミック接続が安定して形成され、安定したキャリアの授受を期待できるため、一層好適である。すなわち、補助配線とホール注入層の間の安定なショットキーオーミック接続のために2nm以上、ホール注入層と金属層の間の安定なショットキーオーミック接続のために2nm以上を確保することが好ましいことから、計4nm以上であれば一層好適であるといえる。

20

【0040】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極の上方に開口部を有する隔壁が、前記ホール注入層上に形成され、前記機能層は、前記隔壁の開口部内に形成されている。

【0041】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極は画素単位に複数配置され、前記隔壁の開口部は、前記複数の第1電極の各々に対応して形成されている。

【0042】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極は画素単位に複数配置され、前記隔壁の開口部は、前記複数配置された第1電極のラインごとに、対応して形成されている。

30

【0043】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層の膜厚は2nm以上である。

【0044】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層は、UPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6eV低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する。

40

【0045】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層は、XPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6eV低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する。

【0046】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層は、UPSスペクトルの微分スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより2.0~3.2eV低い結合エネルギー領域に亘り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有する。

【0047】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層

50

における前記占有準位は、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に存在している。

【0048】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーが、前記占有準位の結合エネルギーの近傍に位置づけられている。

【0049】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である。

10

【0050】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記第1電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記第1電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

【0051】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第1電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である。

【0052】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記補助配線のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

20

【0053】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記補助配線のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である。

【0054】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記第2電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記第2電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

30

【0055】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層と前記第2電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第2電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である。

【0056】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記電子注入層のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

【0057】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記電子注入層のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である。

40

【0058】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、基板と、前記基板上または前記基板内に形成された第1電極と、前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して形成された配線と、前記第1電極の上方に形成され、有機材料を含む有機層と、前記有機層と前記第1電極との間に介在し、酸化タングステンを含む酸化タングステン層と、前記有機層の上方に形成された第2電極と、を具備し、前記酸化タングステン層および前記第2電極の各々は、前記第1電極の上方および前記配線の上方に連続して形成

50

され、前記第2電極と前記配線とは、前記酸化タングステン層を介して電気接続され、前記酸化タングステン層は、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6 eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有する。

【0059】

本発明の一態様に係る有機EL表示装置は、上記いずれかに記載の有機EL表示パネルを備える。

【0060】

本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法は、基板上または基板内に第1電極を形成する第一の工程と、前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して補助配線を形成する第二の工程と、前記第1電極の上方及び前記補助配線の上方に連続したホール注入層を形成する第三の工程と、前記第1電極の上方に少なくとも発光層を含む機能層を形成する第四の工程と、前記機能層の上方および前記補助配線上の前記ホール注入層の上方に連続した第2電極を形成する第五の工程と、を具備し、前記第2電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含んで構成され、かつ、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6 eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有するものとする。

10

【0061】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法の特定の局面では、前記第三の工程と前記第四の工程との間に、前記第1電極上方の前記ホール注入層を露出させた開口部及び前記補助配線上方の前記ホール注入層を露出させた領域を有する隔壁を前記ホール注入層上に形成する工程を、さらに具備し、前記第四の工程において、前記機能層は前記隔壁の前記開口部内に形成されるものとする。

20

【0062】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法の特定の局面では、前記第三の工程において、前記第1電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が前記補助配線の上方に形成されるものとする。

【0063】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法の特定の局面では、基板上または基板内に第1電極を形成する第一の工程と、前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して配線を形成する第二の工程と、前記第1電極の上方及び前記配線の上方に連続した酸化タングステンを含む酸化タングステン層を形成する第三の工程と、前記第1電極の上方に有機材料を含む有機層を形成する第四の工程と、前記有機層の上方および前記配線上の前記酸化タングステン層の上方に連続した第2電極を形成する第五の工程と、を具備し、前記第2電極と前記配線とは、前記酸化タングステン層を介して電気接続され、前記酸化タングステン層は、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6 eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有しているものとする。

30

【0064】

なお、本願において数値範囲を「~」を用いて記載した場合は、その下限値および上限値もその数値範囲に含むものとする。例えば、1.8~3.6 eVと記載した場合は、その数値範囲に1.8 eVおよび3.6 eVが含まれる。

40

【0065】

[本発明に至った経緯]

本発明者らは、金属酸化物からなるホール注入層の表面に、酸素欠陥に類する構造が形成するフェルミ面近傍の占有準位が存在すれば、当該ホール注入層と機能層との界面において、当該フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーと、機能層の最高被占軌道の結合エネルギーとの差が小さくなることを、後述するような実験により確認した。

【0066】

さらに、この点に着目し、当該ホール注入層にフェルミ面近傍の占有準位が存在すれば、陽極、陰極、補助配線等の電極との界面においても、当該フェルミ面近傍の占有準位で

50

最も低い結合エネルギーと、電極のフェルミレベルとの差が小さくなり、良好なキャリアの授受が可能であるとの着想に至った。

【0067】

そして、フェルミ面近傍の占有準位を有する、金属酸化物からなるホール注入層は、比較的抵抗であり、かつ、Al等の金属材料からなる電極や、ITO、IZO等の比較的高抵抗の透明電極材料からなる電極との間に、ショットキーオーミック接続を実現できるという理由によって、補助配線上に形成されても配線部の高抵抗化を引き起こさない、という知見を得るに至った。

【0068】

次に、本発明者らは、バンク形成工程において変質、分解され難いホール注入層を形成するための材料についても検討を行った。

【0069】

上記のように、有機EL素子の駆動電圧や寿命の改善を実現するホール注入層用の材料としては、無機材料である金属酸化物が好適であったが、実際に酸化モリブデンをホール注入層に用いて有機EL素子を製造してみると、バンク形成工程で用いられるアルカリ溶液、水、有機溶媒等によりホール注入層が変質、分解する可能性が示唆された。もしも、ホール注入層の変質、分解等の問題が発生すれば、発光部の画素電極上においてはホール注入層が本来有しているホール注入能力に支障を来し、配線部の補助配線上においては配線部の高抵抗化を引き起こすなどして、正常な有機EL素子の駆動が行えない原因となるほか、有機EL素子およびこれを用いた有機EL表示パネルの量産プロセスに耐えることが難しくなる。したがって、変質、分解を生じる可能性がある酸化モリブデンを用いてホール注入層を形成することは、必ずしも好ましいとは言えない。

【0070】

そこで、本発明者らは、変質、分解が生じる可能性がより低い酸化タングステンに着目し、しかも、酸化タングステンの中でも所定の物性を備えたものであれば、前記溶液等に対する溶解性または分解性が低く且つホール注入能力が高い、ことを突き止めた。

【0071】

[実施の形態]

以下、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置を説明し、続いて各性能確認実験の結果と考察を述べる。なお、各図面における部材縮尺は、実際のものとは異なる。

【0072】

<有機EL表示パネルの構成>

図1は、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルを説明するための図であって、図1(a)は、有機EL表示パネルの要部を説明する部分平面図、図1(b)は、図1(a)におけるA-A'線に沿って切断した要部断面図である。

【0073】

図1(a)に示すように、本実施の形態に係る有機EL表示パネル110では、発光部95を有する発光画素95Aがマトリクス状に複数配置されており、陽極(画素電極、第1電極)20は画素単位に複数配置され、補助配線(配線にも該当する)30は各発光部95に沿って発光画素列ごとに配置して設けられている。

【0074】

図1(b)に示すように、有機EL表示パネル110は、基板10と、基板10上に形成された陽極20および補助配線30と、陽極20および補助配線30上に形成されたホール注入層(酸化タングステン層にも該当する)40と、ホール注入層40上に形成され、陽極20の上方に画素開口部45、および補助配線30の上方に接続開口部35を有するバンク50と、バンク50の画素開口部45内に形成されたバッファ層60と、バンク50の画素開口部45内のバッファ層60上に形成された発光層(有機層にも該当する)70と、それらの上面に形成された電子注入層(金属層にも該当する)80と、電子注入層80上に形成された陰極90(共通電極、第2電極)と、等から構成されている。

【 0 0 7 5 】

ホール注入層 40 については、陽極 20 の上方に形成されたホール注入層と同一のホール注入層が補助配線 30 の上方に形成されている。すなわち、ホール注入層 40 は、図 1 (a) に記載された部分平面図の全面に亘って形成されている。また、電子注入層 80 および陰極 90 も、図 1 (a) に記載された部分平面図の全面に亘って形成されている。

【 0 0 7 6 】

補助配線 30 と陰極 90 とは、補助配線 30 に沿って設けられた接続開口部 35 において、ホール注入層 40 と電子注入層 80 を介して電氣的に接続され、陰極 90 から電源へと繋がる配線部を構成している。なお、接続開口部 35 における陰極 90 と補助配線 30 との間の層構造は、上記構造に限定されない。例えば、ホール注入層 40 および電子注入層 80 以外の層が含まれていても、あるいは電子注入層 80 がなくても良い。補助配線 30 から陰極 90 への電子の流れを阻止しない層構造であれば良く、このような多層構造を有する有機 E L 表示パネルも本発明に含まれ、本実施の形態に係る有機 E L 表示パネル 110 と同様の効果を有する。

10

【 0 0 7 7 】

発光部 95 は、画素開口部 45 に設けられた、ホール注入層 40、バッファ層 60、発光層 70 および電子注入層 80 から構成され、発光層 70 に注入された電子とホールの再結合により発生する光を陰極 90 側から放出する。なお、陽極 20 は、発光部 95 に対応して画素ごとに離間して設けられている。すなわち、発光部が R、G、B などのサブ画素から構成されている場合には、各サブ画素に対応した発光部 95 および陽極 20 がサブ画素ごとに離間して設けられている。

20

【 0 0 7 8 】

(基板)

基板 10 は、有機 E L 素子の基材となる部分であり、例えば、無アルカリガラス、ソーダガラス、無蛍光ガラス、燐酸系ガラス、硼酸系ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂、またはアルミナ等の絶縁性材料のいずれかで形成することができる。

【 0 0 7 9 】

図示していないが、基板 10 の表面には有機 E L 素子を駆動するための T F T (薄膜トランジスタ) が形成されている。

30

【 0 0 8 0 】

(陽極)

陽極 20 は、例えば、Al からなる厚さ 400 nm の金属膜に、ITO からなる厚さ 20 nm の透明導電膜を積層させて構成される。なお、陽極 20 の構成はこれに限定されず、例えば ITO、IZO などの透明導電膜、Al、Ag などの金属膜、APC (銀、パラジウム、銅の合金)、ARA (銀、ルビジウム、金の合金)、MoCr (モリブデンとクロムの合金)、NiCr (ニッケルとクロムの合金) などの合金膜の単層から構成されていてもよい。また、それら透明導電膜、金属膜および合金膜の中から選択した複数の膜を積層させて構成することもできる。

【 0 0 8 1 】

(補助配線)

補助配線 30 は、例えば、Al からなる厚さ 400 nm の金属膜に、ITO からなる厚さ 20 nm の透明導電膜を積層させて構成される。なお、補助配線 30 の構成はこれに限定されず、例えば ITO、IZO などの透明導電膜、Al、Ag などの金属膜、APC (銀、パラジウム、銅の合金)、ARA (銀、ルビジウム、金の合金)、MoCr (モリブデンとクロムの合金)、NiCr (ニッケルとクロムの合金) などの合金膜の単層から構成されていてもよい。また、それら透明導電膜、金属膜および合金膜の中から選択した複数の膜を積層させて構成することもできる。

40

【 0 0 8 2 】

(ホール注入層)

50

ホール注入層40は、例えば、酸化タングステン（組成式 WO_x において、 x は概ね $2 < x < 3$ の範囲における実数）を用いた、少なくとも膜厚が2 nm以上（ここでは一例として30 nm）の層として構成される。膜厚が2 nm未満であると、均一な成膜を行いにくく、また、画素部の陽極20とホール注入層40の間のショットキーオーミック接続を形成しにくいので、好ましくない。前記ショットキーオーミック接続は酸化タングステンの膜厚が2 nm以上で安定して形成されるため、これ以上の膜厚でホール注入層40を形成すれば、画素部の陽極20からホール注入層40への安定したホール注入効率を期待できる。

【0083】

さらに、酸化タングステンの膜厚が4 nm以上であれば、配線部の補助配線30とホール注入層40の間、およびホール注入層40と電子注入層80の間も、ショットキーオーミック接続が安定して形成され、安定したキャリアの授受を期待できるため、一層好適である。

10

【0084】

ホール注入層40はできるだけ酸化タングステンのみで構成されることが望ましいが、通常レベルで混入し得る程度であれば、極微量の不純物が含まれていてもよい。

【0085】

ここで、ホール注入層40は、所定の成膜条件で成膜することにより、金属酸化物の酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を持つ。この電子準位の存在により、画素部の陽極20からホール注入層40、ホール注入層40からバッファ層60への良好なホール注入、および配線部の補助配線30とホール注入層40、ホール注入層40と電子注入層80の間の良好なキャリア授受が可能となっている。

20

【0086】

前記の「酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を持つ」ということをより具体的に書くと、ホール注入層40は、その電子状態において、価電子帯の上端、すなわち価電子帯で最も低い結合エネルギーよりも、 $1.8 \sim 3.6$ eV低い結合エネルギー領域内に占有準位が存在している。この占有準位がホール注入層40の最高占有準位であり、その結合エネルギー範囲はホール注入層40のフェルミレベル（フェルミ面）に最も近い。したがって、以降では、この占有準位を「フェルミ面近傍の占有準位」と称する。

【0087】

このフェルミ面近傍の占有準位が存在することで、ホール注入層40と機能層（ここではバッファ層60）との積層界面では、いわゆる界面準位接続がなされ、バッファ層60の最高被占軌道の結合エネルギーが、ホール注入層40の前記フェルミ面近傍の占有準位の結合エネルギーと、ほぼ等しくなる。

30

【0088】

なお、ここで言う「ほぼ等しくなる」および「界面準位接続がなされた」とは、ホール注入層40とバッファ層60との界面において、前記フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーと、前記最高被占軌道で最も低い結合エネルギーとの差が、 ± 0.3 eV以内の範囲にあることを意味している。

【0089】

さらに、ここで言う「界面」とは、ホール注入層40の表面と、当該表面から0.3 nm以内の距離におけるバッファ層60を含む領域を指す。

40

【0090】

さらに、ホール注入層40は、その特徴として陽極20や補助配線30、電子注入層80との界面において、いわゆるショットキーオーミック接続を形成している。

【0091】

なお、ここで言う「ショットキーオーミック接続」とは、陽極20や補助配線30、電子注入層80のフェルミレベルと、前述したホール注入層40のフェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーとの差が、陽極20や補助配線30、電子注入層80の表面からホール注入層40側への距離が2 nmの位置において、 ± 0.3 eV以内に小さく収

50

まっている接続を言う。また、ここで言う「界面」とは、陽極 20 や補助配線 30、電子注入層 80 の表面と、当該表面からホール注入層 40 側に形成されるショットキーバリアを含む領域を指す。

【0092】

前記フェルミ面近傍の占有準位は、ホール注入層 40 の全体に存在することが望ましいが、少なくともバッファ層 60 および陽極 20、補助配線 30、電子注入層 80 との界面に存在すればよい。なお、このようなフェルミ面近傍の占有準位は、全ての酸化タングステンが有しているものではなく、特にホール注入層の内部や、バッファ層 60 との界面においては、後述する所定の成膜条件によって初めて形成できる、特有の準位である。

【0093】

(バンク)

バンク 50 は、例えば、絶縁性の有機材料（例えばアクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ノボラック型フェノール樹脂等）からなり、画素開口部 45 が複数の陽極 20 の各々に対応して形成された井桁構造、または、画素開口部 45 が複数配置された陽極 20 のラインごとに対応して形成されたストライプ構造をなすように形成されている。なお、バンク 50 は、本発明に必須の構成ではなく、有機 EL 素子を単体で使用する場合等には不要である。

【0094】

(バッファ層)

バッファ層 60 は、例えば、厚さ 20 nm のアミン系有機高分子である TFB (poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-(1,4-phenylene-((4-sec-butylphenyl)imino)-1,4-phenylene)) で構成されている。

【0095】

(発光層)

発光層 70 は、例えば、厚さ 70 nm の有機高分子である F8BT (poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)) で構成される。しかしながら、発光層 70 はこの材料からなる構成に限定されず、公知の有機材料を含むように構成することが可能である。たとえば特開平 5 - 163488 号公報に記載のオキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物およびアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セレナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、チオキサテン化合物、アンスラセン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、8 - ヒドロキシキノリン化合物の金属錯体、2 - ピピリジン化合物の金属錯体、シッフ塩と III 族金属との錯体、オキシニ金属錯体、希土類錯体等の蛍光物質等を挙げることができる。

【0096】

(機能層)

本発明における機能層は、ホールを輸送するホール輸送層、注入されたホールと電子とが再結合することで発光する発光層、光学特性の調整または電子ブロックの用途に用いられるバッファ層等のいずれか、もしくはそれらの 2 層以上の組み合わせ、または全ての層を指す。本発明はホール注入層を対象としているが、有機 EL 素子はホール注入層以外に上記したホール輸送層、発光層等のそれぞれ所要機能を果たす層が存在する。機能層とは、本発明の対象とするホール注入層以外の、有機 EL 素子に必要な層を意味している。

【0097】

(電子注入層)

10

20

30

40

50

電子注入層 80 は、例えば、厚さ 5 nm のバリウム層で構成されており、陰極 90 から発光層 70 に電子を注入する機能を有する。電子注入層 80 は、陽極 20 の上方および補助配線 30 の上方に連続して形成されており、陽極 20 の上方では陰極 90 と発光層 70 との間に介在し、補助配線 30 の上方では陰極 90 とホール注入層 40 との間に介在する。本実施の形態のように、光を上方に取り出す方式(トップ・エミッション方式)においては、電子注入層 80 は光透過性を有する必要がある。電子注入層を上記したように厚さ 5 nm のバリウム層で構成する場合には、光透過性を有する。なお、光を下方に取り出す方式(ボトムエミッション方式)においては、素子構造にも依存するが、電子注入層は必ずしも光透過性は求められない。

【0098】

10

(陰極)

陰極 90 は、例えば、ITO からなる厚さ 35 nm の透明導電膜を積層させて構成される。なお、陰極 90 の構成はこれに限定されず、IZO などの他の透明導電膜や、Al、Ag などの金属や APC (銀、パラジウム、銅の合金)、ARA (銀、ルビジウム、金の合金)、MoCr (モリブデンとクロムの合金)、NiCr (ニッケルとクロムの合金) などの合金からなる薄膜で構成されていてもよい。また、それら透明導電膜、金属膜および合金膜の中から選択した複数の膜を積層させて構成することもできる。

【0099】

陽極 20 および補助配線 30 には直流電源が接続され、外部より有機 EL 表示パネル 110 に給電されるようになっている。

20

【0100】

<有機 EL 表示装置の構成>

図 2 に基づいて、本発明の一態様に係る有機 EL 表示装置について説明する。図 2 は、本発明の一態様に係る有機 EL 表示装置の全体構成を示す図である。

【0101】

図 2 に示すように、有機 EL 表示装置 100 は、本発明の一態様に係る有機 EL 表示パネル 110 と、これに接続された駆動制御部 120 とを備え、ディスプレイ、テレビ、携帯電話等に用いられる。駆動制御部 120 は、4 つの駆動回路 121 ~ 124 と制御回路 125 とから構成されている。なお、実際の有機 EL 表示装置 100 では、表示パネル 110 に対する駆動制御部 120 の配置や接続関係については、これに限られない。

30

【0102】

<有機 EL 表示パネルの製造方法>

以下に、本実施の形態に係る有機 EL 表示パネルの製造方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0103】

図 3 および図 4 は、本発明の一態様に係る有機 EL 表示パネルの製造方法を説明する断面図である。

【0104】

まず、図 3 (a) に示すように、例えば TFT (Thin Film Transistor) とコンデンサなどで構成された駆動回路(図示せず)を備えた基板 10 を用意する。そして、例えば真空蒸着法やスパッタリング法を用いて、Al からなる金属膜および ITO からなる透明導電膜を、順次基板 10 上の全面に形成する。その後、フォトリソグラフィ法を用いて、金属膜および透明導電膜をエッチングして、所定の位置に陽極 20 を、また陽極 20 と電気的に絶縁された所定の位置に補助配線 30 を形成する。

40

【0105】

このとき、陽極 20 は、発光部に対応して個別に形成され、補助配線 30 は、二次元のマトリクス状に配列された発光画素の、例えば行または列に沿って、一次元的に配置して形成される。なお、基板 10 には、例えば、駆動回路などによる凹凸を解消するために、必要に応じて、平坦化層を設け、その上に陽極 20 と補助配線 30 とを形成してもよい。

【0106】

50

次に、図3(b)に示すように、ホール注入層40を、反応性スパッタ法で、陽極20上および補助配線30上に成膜する。具体的には、ターゲットを金属タングステンとし、反応性スパッタ法を実施する。スパッタガスとしてアルゴンガスを、反応性ガスとして酸素ガスを、それぞれチャンパー内に導入する。この状態で高電圧によりアルゴンをイオン化しターゲットに衝突させる。このとき、スパッタリング現象により放出された金属タングステンが酸素ガスと反応して酸化タングステンとなり、基板10の陽極20上および補助配線30上に連続した状態でホール注入層40が成膜され、中間製品110Aが得られる。

【0107】

上記の成膜条件は、基板温度は制御せず、ガス圧(全圧)を4.8Pa、酸素ガス分圧の全圧に対する比を50%、ターゲット単位面積当たりの投入電力(投入電力密度)を1.4W/cm²とした。この条件で成膜した酸化タングステンからなるホール注入層40は、その表面に酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を有する。

10

【0108】

次に、中間製品110Aをチャンパーから取り出す。

【0109】

次に、図3(c)に示すように、ネガ型のフォトレジスト50Aを全面に塗布する。

【0110】

次に、図3(d)に示すように、ネガ型のフォトレジスト50Aの上に、発光部と接続部に相当する位置に遮光部を有するフォトマスク51を位置合わせして載置する。そして、このマスク51を介して、フォトリソグラフィ法を用いてフォトレジスト50Aを露光する。

20

【0111】

次に、図3(e)に示すように、現像処理をして、画素開口部45と接続開口部35を構成するバンク50を形成する。

【0112】

次に、図4(a)に示すように、例えばスピンコート法やインクジェット法によるウェットプロセスにより、アミン系有機分子材料を含む組成物インクを画素開口部45に滴下し、溶媒を揮発除去させる。これによりバッファ層60が形成される。

【0113】

次に、図4(b)に示すように、バッファ層60の表面に、同様の方法で、有機発光材料を含む組成物インクを画素開口部45に滴下し、溶媒を揮発除去させる。これにより、発光層70が形成される。

30

【0114】

なお、バッファ層60、発光層70の形成方法はこれに限定されず、スピンコート法やインクジェット法以外の方法、例えばグラビア印刷法、ディスペンサー法、ノズルコート法、凹版印刷、凸版印刷等の公知の方法によりインクを滴下・塗布してもよい。

【0115】

続いて、図4(c)に示すように、例えば真空蒸着法により、電子注入層80を、発光層70上および接続開口部35のホール注入層40上に連続した状態で成膜する。

40

【0116】

さらに、図4(d)に示すように、同様の方法により、電子注入層80上に陰極90を成膜する。

【0117】

なお、図1には図示しないが、有機EL素子が完成後に大気曝露されるのを抑制する目的で、陰極90の表面にさらに封止層を設けるか、あるいは素子全体を空間的に外部から隔離する封止缶を設けることができる。封止層は例えばSiN(窒化シリコン)、SiON(酸窒化シリコン)等の材料で形成でき、素子を内部封止するように設ける。封止缶を用いる場合は、封止缶は例えば基板10と同様の材料で形成でき、水分などを吸着するゲッターを密閉空間内に設ける。

50

【 0 1 1 8 】

以上の工程を経ることで、有機 E L 表示パネル 1 1 0 が完成する。

【 0 1 1 9 】

続いて、本実施の形態の変形例に係る有機 E L 表示パネル 1 1 0 C の製造方法を図 5 ~ 7 を用いて例示する。この有機 E L 表示パネル 1 1 0 C の構成は上記 1 1 0 とほぼ同じであるが、ホール注入層 4 0 C が特にキャリアの伝導性に優れる、ナノクリスタル構造を有するように構成された特徴を持つ。

【 0 1 2 0 】

< 有機 E L 表示パネル 1 1 0 C の製造方法 >

まず、基板 1 0 C 上に例えばスパッタ法により銀からなる薄膜を形成し、当該薄膜を例えばフォトリソグラフィでパターニングすることにより、マトリクス状に陽極 2 0 C および補助配線 3 0 C を形成する (図 5 (a))。なお、当該薄膜は真空蒸着法等で形成しても良い。

10

【 0 1 2 1 】

引き続き、例えばスパッタ法により I T O 薄膜を形成し、当該 I T O 薄膜を例えばフォトリソグラフィによりパターニングすることにより、陽極 2 0 C および補助配線 3 0 C 上に I T O 層 2 5 C を形成する。

【 0 1 2 2 】

ここで有機 E L 表示パネル 1 1 0 C では、I T O 層 2 5 C を陽極 2 0 C と分けているが、I T O 層 2 5 C を陽極 2 0 C の一部とみなすこともできる。

20

【 0 1 2 3 】

また、I T O 層 2 5 C は、補助配線 3 0 C とホール注入層 4 0 C の間にも介在する。有機 E L 表示パネル 1 1 0 C では、I T O 層 2 5 C を補助配線 3 0 C と分けているが、I T O 層 2 5 C を補助配線 3 0 C の一部とみなすこともできる。

【 0 1 2 4 】

続いて、後述する所定の成膜条件で、酸化タンゲステンを含む薄膜 4 0 X を形成する (図 5 (b))。

【 0 1 2 5 】

次に、薄膜 4 0 X 上に有機材料からなるバンク材料を用いてバンク材料層 5 0 X を形成し、バンク材料層 5 0 X の一部を除去して薄膜 4 0 X の一部を露出させる (図 5 (c))。バンク材料層 5 0 X の形成は、例えば塗布等により行うことができる。バンク材料層 5 0 X の除去は、所定の現像液 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 溶液等) を用いてパターニングをすることにより行うことができる。

30

【 0 1 2 6 】

このとき、薄膜 4 0 X を構成する酸化タンゲステンは、化学耐性は良好ではあるものの、T M A H 溶液には少し溶ける性質をもつので、前記現像液により薄膜 4 0 X の表面に付着するバンク残渣を洗浄すると、薄膜 4 0 X の露出部分が浸食され、凹入構造が形成される (図 6 (a))。この結果、陽極 2 0 C に対応した凹部 4 0 a、および補助配線 3 0 C に対応した凹部 4 0 b を具備するホール注入層 4 0 C が形成される。

【 0 1 2 7 】

次に、バンク材料層 5 0 X の表面に例えばフッ素プラズマ等による撥液処理を施して、バンク 5 0 C を形成する。続いて、陽極 2 0 C に対応するようバンク 5 0 C で規定された領域内に、例えばインクジェット法により有機材料を含む組成物インクを滴下し、そのインクを乾燥させてバッファ層 6 0 C、発光層 7 0 C を形成する (図 6 (b))。補助配線 3 0 C に対応しバンク 5 0 C で規定された領域内には、バッファ層 6 0 C、発光層 7 0 C を形成しない。なお、ディスペンサー法、ノズルコート法、スピンコート法、凹版印刷、凸版印刷等によりインクを滴下しても良い。

40

【 0 1 2 8 】

次に、例えば真空蒸着法により、電子注入層 8 5 C となるバリウム薄膜を発光層 7 0 C 上に形成する (図 7 (a))。

50

【0129】

次に、例えばスパッタ法により、陰極90CとなるITO薄膜を全面に亘って形成する(図7(b))。

【0130】

次に、陰極90Cの上に対して、封止層95Cを形成する(図7(c))。

【0131】

以上で有機EL表示パネル110Cが完成する。

【0132】

次に、ホール注入層40C(薄膜40X)の成膜条件について述べる。ホール注入層40C(薄膜40X)は、反応性スパッタ法で成膜することが好適である。具体的には、金属タングステンをターゲットとし、アルゴンガスをスパッタガスとし、酸素ガスを反応性ガスとしてチャンパー内に導入する。この状態で高電圧によりアルゴンをイオン化し、ターゲットに衝突させる。このとき、スパッタリング現象により放出された金属タングステンが酸素ガスと反応して酸化タングステンとなり、ITO層25C上に酸化タングステン層が成膜される。

10

【0133】

なお、この成膜条件の詳細について述べると、(1)チャンパー内のガスの全圧が2.3Pa以上7.0Pa以下であり、かつ、(2)全圧に対する酸素ガス分圧の割合が50%以上70%以下であり、かつ、(3)ターゲットの単位面積当たりの投入電力(投入電力密度)が1.5W/cm²以上6.0W/cm²以下であり、かつ、(4)全圧を投入電力密度で割った値である全圧/電力密度が0.7Pa·cm²/Wより大きくなるように設定することが好適である。このような成膜条件により、ナノクリスタル構造を有する酸化タングステンからなるホール注入層40Cが形成される。

20

(陽極および補助配線形成工程からバンク形成工程までの別の工程例)

次に図8、9を用いて、陽極および補助配線形成工程からバンク形成工程までのプロセスの別例を説明する。なお、当該プロセスでは、基板10Cの表面に平坦化膜17Cを形成する構成を例示している。

【0134】

まず、基板10C上にポリイミドやアクリル等の絶縁性樹脂材料を用いて平坦化膜17Cを形成する。当該平坦化膜17Cの上に、蒸着法に基づき、Al合金薄膜20X、IZO薄膜25X、薄膜(酸化タングステン膜)40Xの3層を順次形成する(図8(a))。Al合金材料としては、例えばACL(アルミコバルトランタン合金)材料を利用できる。

30

【0135】

次に、陽極20C、IZO層25D、ホール注入層40Dの3層、および、補助配線30C、IZO層25D、ホール注入層40Dの3層を形成させたい領域に、フォトリソグラフィ法によりレジストパターンRを形成する(図8(b))。

【0136】

続いて、レジストパターンRに覆われていない薄膜40Xの領域をドライエッチング(D/E)処理し、パターンニングする(図8(c))。このドライエッチング処理では、薄膜40Xのみを選択的にエッチングするため、F系ガスとN₂ガスの混合ガス、もしくはF系ガスとO₂ガスの混合ガスのいずれかを用いる。具体的なドライエッチング処理の設定条件は一例として以下の通りに定めることができる。

40

[ドライエッチング条件]

処理対象;酸化タングステン膜

エッチングガス;フッ素系ガス(SF₆、CF₄CHF₃)

混合ガス;O₂、N₂

混合ガス比;CF₄:O₂=160:40

供給パワー;Source 500W、Bias 400W

圧力;10~50mTorr

50

エッチング温度；室温

上記ドライエッチング処理を実施後、ホール注入層40Dが形成される。その後はO₂ガスでアッシング処理を行うことで、次のウェットエッチング(W/E)処理におけるレジストパターンRの剥離を容易にしておく。

【0137】

次に、ウェットエッチング処理により、レジストパターンRに覆われていないIZO薄膜25X、Al合金薄膜20Xの領域をパターニングする(図8(d))。エッチャントとして、硝酸、リン酸、酢酸、水の混合液を用い、IZO薄膜25X、Al合金薄膜20Xの2層を一括してウェットエッチングする。

【0138】

具体的なウェットエッチング処理の設定条件は一例として以下の通りに定めることができる。

[ウェットエッチング条件]

処理対象；IZO薄膜及びAl合金薄膜

エッチャント；リン酸、硝酸、酢酸の混合水溶液

溶剤の混合比率；任意(一般的な条件で混合可能)

エッチング温度；室温よりも低くする。

【0139】

なお、当該ウェットエッチング処理を良好に行うため、上層のIZO薄膜25Xの膜厚としては20nm以下が好ましい。膜厚が20nmを超えると、サイドエッチング量が多くなるからである。

【0140】

また、IZO薄膜を用いてIZO層を形成する代わりに、ITO薄膜を用いてITO層を形成することも勿論可能である。

【0141】

以上のプロセスを経ると、陽極20CとIZO層25Dの2層、および、補助配線30CとIZO層25Dの2層が形成される。その後、レジスト剥離工程を実施してレジストパターンRを除去することで、パターニングされた陽極20C、IZO層25D、ホール注入層40Dの3層構造、および、補助配線30C、IZO層25D、ホール注入層40Dの3層構造を得ることができる(図9(a))。このプロセスでは、ホール注入層40Dは、陽極20CとIZO層25Dの2層、および、補助配線30CとIZO層25Dの2層に対応する位置に合わせて形成される。

【0142】

次に、露出している平坦化膜17Cの表面にバンク材料層50X(不図示)を形成し、これをパターニングすることで、バンク50Cが形成される(図9(b))。

【0143】

なお、その後は上記した方法で所定のインクを調整し、これをバンク50Cに規定された領域に順次滴下・乾燥することで、バッファ層60C、発光層70Cをそれぞれ形成することができる(図9(c))。

<各種実験と考察>

(酸化タングステンの成膜条件について)

本実施の形態では、ホール注入層を構成する酸化タングステンを所定の成膜条件で成膜することで、ホール注入層に前記したフェルミ面近傍の占有準位を存在させ、ホール注入層とバッファ層との間のホール注入障壁を低減して、有機EL表示パネル110を低電圧駆動できるようにしている。

【0144】

このような性能を得るための酸化タングステンの成膜方法としては、DCマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは金属タングステンとし、チャンパー内ガスはアルゴンガスと酸素ガスで構成し、ガス圧(全圧)が2.7Pa超7.0Pa以下であり、かつ酸素ガス分圧の全圧に対する比が50%以上70%以下であって、さらにターゲット単位面

10

20

30

40

50

積当たりの投入電力（投入電力密度）が 1 W/cm^2 以上 2.8 W/cm^2 以下となる成膜条件に設定して、反応性スパッタ法で成膜することが好適であると考えられる。

【0145】

上記成膜条件の有効性は以下の諸実験で確認された。

【0146】

まず、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率の、成膜条件依存性の評価を確実にするために、評価デバイスとして図10に示すホールオンリー素子1Bを用いた。

【0147】

有機EL素子においては、電流を形成するキャリアはホールと電子の両方であり、有機EL素子の電気特性にはホール電流以外にも電子電流が反映されている。しかし、ホールオンリー素子では、陰極からの電子の注入が阻害されるため、電子電流はほとんど流れず、全電流はほぼホール電流のみから構成され、キャリアはほぼホールのみと見なせる。したがって、ホールオンリー素子は、ホール注入効率の評価に好適である。

10

【0148】

具体的に作製したホールオンリー素子1Bは、図10に示す構成とし、基板9上に厚さ50nmのITO薄膜からなる陽極2をスパッタ成膜法にて成膜し、陽極2上に厚さ30nmの酸化タングステンからなるホール注入層4を下記の各成膜条件で成膜し、ホール注入層4上に厚さ20nmのアミン系有機高分子であるTFBからなるバッファ層6A、厚さ70nmの有機高分子であるF8BTからなる発光層6Bを各々スピンコート法で成膜し、さらに厚さ100nmのAu（金）からなる陰極8Cを蒸着法で成膜して作製した。

20

【0149】

このホールオンリー素子1Bの作製工程において、ホール注入層は、DCマグネトロンスパッタ装置を用い、反応性スパッタ法で成膜した。チャンパー内ガスは、アルゴンガスおよび酸素ガスの少なくともいずれかから構成し、ターゲットは金属タングステンを用いた。基板温度は制御せず、アルゴンガス分圧、酸素ガス分圧、全圧は各ガスの流量で調節するものとした。成膜条件は以下の表1に示すように、全圧、酸素ガス分圧、および投入電力の各条件を変化させるものとし、これにより各成膜条件で成膜したホール注入層を備えるホールオンリー素子1B（素子No. 1～14）を得た。なおこれ以降、酸素ガス分圧は、全圧に対する比（%）として表す。

30

【0150】

【表 1】

各ホールオノンリー素子 1B の成膜条件

素子 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
酸素ガス分圧 (%)	70	50	100	50	70	100	70	50	100	50	70	30	30	50
全圧 (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
投入電力 (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 Rate (nm/s)	0.164	0.14	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

上記 DC マグネトロンスパッタ装置の、投入電力と投入電力密度の関係を表 2 に示す。

【 0 1 5 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

投入電力 (W)	投入電力密度 (W/cm ²)
250	1.4
500	2.8
1000	5.6

10

作製した各ホールオンリー素子 1 B を直流電源 DC に接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。以降、「駆動電圧」とは、電流密度 10 mA/cm² のときの印加電圧とする。

【0152】

この駆動電圧が小さいほど、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率は高いと推測される。なぜなら、各ホールオンリー素子 1 B において、ホール注入層以外の各部位の作製方法は同一であるから、ホール注入層を除く、隣接する 2 つの層の間のホール注入障壁は一定と考えられる。また、後述のように、当該実験で用いた陽極 2 とホール注入層は、ショットキーオーミック接続をしていることが、別の実験により確認されている。したがって、ホール注入層の成膜条件による駆動電圧の違いは、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率、およびホール注入層自体のホール伝導効率を強く反映したものになる。

20

【0153】

ここで、本実施の形態の各実験における素子の特性には、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率の他に、ホール注入層のホール伝導効率も影響していると考えられる。しかしながら、当該素子の特性において、少なくともホール注入層とバッファ層との間のホール注入障壁が強く反映されていることは、後述するエネルギーダイアグラムの評価結果からも明確である。

30

【0154】

表 3 は、当該実験によって得られた、各ホールオンリー素子 1 B の、全圧、酸素ガス分圧、投入電力の各成膜条件に対する、駆動電圧の値である。表 3 中、各ホールオンリー素子 1 B の素子 No. は囲み数字で示している。

【0155】

【表 3】

各ホールオンリー素子 1B の成膜条件と駆動電圧

(電流密度 10mA/cm² のときの印加電圧値)

		全圧		
		1. 7 Pa	2. 7 Pa	4. 8 Pa
酸素 ガス 分 圧	30%	⑫500W (未測定)	⑬500W (19V)	成膜できない
	50%	④500W (19V)	⑩500W (19V)	⑭250W (13.7V) ②500W (13.7V) ⑧1000W (>20V)
	70%	⑪500W (未測定)	⑤250W (14.7V) ①500W (18.2V) ⑦1000W (>20V)	成膜できない
	100%	⑥250W (未測定) ③500W (>20V) ⑨1000W (>20V)	成膜できない	成膜できない

*囲み数字は素子No.、括弧外の数値は投入電力、括弧内の数値は駆動電圧

また、図12の(a)~(c)は、各ホールオンリー素子1Bの駆動電圧の成膜条件依存性をまとめたグラフである。図12(a)中の各点は、左から右に向かって、素子No. 4、10、2の駆動電圧を表す。図12(b)中の各点は、左から右に向かって、素子No. 13、10、1の駆動電圧を表す。さらに図12(c)中の各点は、左から右に向かって、素子No. 14、2、8の駆動電圧を表す。

【0156】

なお当該実験では、全圧が2.7Paで酸素ガス分圧が100%の場合、全圧が4.8Paで酸素ガス分圧が30%の場合、全圧が4.8Paで酸素ガス分圧が70%の場合、全圧が4.8Paで酸素ガス分圧が100%の場合は、いずれもガス流量などのスパッタ装置の制約で成膜を行えなかった。

【0157】

まず、駆動電圧の全圧依存性は、図12(a)からわかるように、酸素ガス分圧50%、投入電力500Wの条件下では、少なくとも全圧が2.7Pa超4.8Pa以下の範囲において、駆動電圧の明確な低減が確認できた。この傾向は、少なくとも全圧が7.0Pa以下の範囲まで続くことが別の実験により分かった。したがって、全圧は2.7Pa超7.0Pa以下の範囲に設定することが望ましいと言える。

【0158】

次に、駆動電圧の酸素ガス分圧依存性は、図12(b)からわかるように、全圧2.7Pa、投入電力500Wの条件下では、少なくとも酸素ガス分圧が50%以上70%以下の範囲において、酸素ガス分圧の上昇とともに駆動電圧の低下が確認できた。ただし、これ以上に酸素ガス分圧が上昇すると、別の実験により逆に駆動電圧の上昇が確認された。したがって、酸素ガス分圧は50%以上で上限を70%程度に抑えることが望ましいと言

える。

【0159】

次に、駆動電圧の投入電力依存性は、図12(c)からわかるように、全圧4.8Pa、酸素ガス分圧50%の条件下では、投入電力が500W超で、急激に駆動電圧が上昇することが確認された。したがって、投入電力は500W以下に抑えるのが望ましいと考えられる。なお、表3の素子No.1、3を見ると、投入電力が500Wであっても、全圧が2.7Pa以下であれば、駆動電圧が上昇するという結果が確認できる。

【0160】

次に、各ホールオンリー素子1Bのうち、代表して素子No.14、1、7の電流密度印加電圧曲線を図13に示した。図中縦軸は電流密度(mA/cm^2)、横軸は印加電圧(V)である。素子No.14は、上記した全圧、酸素ガス分圧、投入電力の望ましい条件をすべて満たしている。一方、素子No.1、7は、上記望ましい条件を一部満たしていない。

10

【0161】

ここで、以降の説明のために、ホール注入層(および後述の酸化タンゲステン層12)の成膜条件に関しては、素子No.14の成膜条件を成膜条件A、素子No.1の成膜条件を成膜条件B、素子No.7の成膜条件を成膜条件Cと呼ぶことにする。また、それに倣い、図13では、素子No.14をHOD-A、素子No.1をHOD-B、素子No.7をHOD-Cとも記述した。

【0162】

図13に示されるように、HOD-AはHOD-B、HOD-Cと比較して、最も電流密度印加電圧曲線の立ち上がり早く、また最も低い印加電圧で高い電流密度が得られている。これにより、HOD-AはHOD-B、HOD-Cと比較し、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率が優れていることが推測される。なお、HOD-Aは、各ホールオンリー素子1Bの中で最も駆動電圧が低い素子である。

20

【0163】

以上は、ホールオンリー素子1Bにおけるホール注入層からバッファ層へのホール注入効率に関する検証であったが、本発明の有機EL表示パネルの画素部における有機EL素子においても、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率の成膜条件依存性は、本質的にホールオンリー素子1Bと同じである。このことを確認するために、成膜条件A、B、Cのホール注入層を用いて、図11に示す各有機EL素子1を作製した。

30

【0164】

作製した有機EL素子1は、図11に示すように、陰極以外はホールオンリー素子1Bと同一の構成である。具体的には、基板9上に厚さ50nmのITO薄膜からなる陽極2をスパッタ成膜法にて成膜し、陽極2上に厚さ30nmの酸化タンゲステンからなるホール注入層4を成膜条件A、B、Cで成膜し、ホール注入層4上に厚さ20nmのアミン系有機高分子であるTFBからなるバッファ層6A、厚さ70nmの有機高分子であるF8BTからなる発光層6Bを各々スピンコート法で成膜し、さらに厚さ5nmのBaからなる電子注入層8A、厚さ100nmのAlからなる陰極8Bを蒸着法で成膜して作製した。なお、有機EL素子1は、有機EL表示パネルの画素部におけるホール注入層からバッファ層へのホール注入効率を検討するための評価デバイスであるため、バンクや配線部は省略した。

40

【0165】

作製した成膜条件A、B、Cの各有機EL素子1を直流電源DCに接続し、電圧を印加した。このときの電流密度印加電圧曲線を図14に示した。図中、縦軸は電流密度(mA/cm^2)、横軸は印加電圧(V)である。

【0166】

なお、以降の説明のために、図14では、成膜条件Aの有機EL素子1をBPD-A、成膜条件Bの有機EL素子1をBPD-B、成膜条件Cの有機EL素子1をBPD-Cと記述した。

50

【0167】

図14に示されるように、BPD-AはBPD-B、BPD-Cと比較して、最も電流密度印加電圧曲線の立ち上がりが早く、また最も低い印加電圧で高い電流密度が得られている。これは、それぞれ同じ成膜条件のホールオンリー素子であるHOD-A、HOD-B、HOD-Cと同様の傾向である。

【0168】

さらに、上記の各有機EL素子1について、電流密度の変化に応じた発光強度の関係を表す、発光強度電流密度曲線を図15に示した。図中、縦軸は発光強度(c d / A)、横軸は電流密度(m A / c m²)である。これより、少なくとも測定した電流密度の範囲では、BPD-Aの発光強度が最も高いことがわかる。

10

【0169】

以上の結果により、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率の成膜条件依存性が、有機EL素子1においても、ホールオンリー素子1Bの場合と同様に作用していることが推測される。すなわち、当該実験の有機EL素子1において、ホール注入層を構成する酸化タンゲステンを、DCマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは金属タンゲステンとし、基板温度は制御せず、チャンパー内ガスはアルゴンガスと酸素ガスで構成し、全圧が2.7Pa超7.0Pa以下であり、かつ酸素ガス分圧の全圧に対する比が50%以上70%以下であって、さらに投入電力密度が1W / c m²以上2.8W / c m²以下となる成膜条件下で、反応性スパッタ法で成膜すると、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率が高く、それにより優れた低電圧駆動と高い発光効率を実現されることが推測される。

20

【0170】

なお、上記においては、投入電力の条件は、表2をもとに改めて投入電力密度で表した。本実験で用いたDCマグネトロンスパッタ装置とは異なるDCマグネトロンスパッタ装置を用いる場合は、ターゲットのサイズに合わせて、投入電力密度が上記条件になるように投入電力を調節することにより、本実験と同様に、優れた低電圧駆動と高い発光効率の有機EL素子1を実現するホール注入層が得られる。なお、全圧、酸素分圧については、装置やターゲットのサイズに依存しない。

【0171】

また、ホール注入層の反応性スパッタ法による成膜時は、室温環境下に配置されるスパッタ装置において、基板温度を意図的には設定していない。したがって、少なくとも成膜前は基板温度は室温である。ただし、成膜中に基板温度は数10度程度上昇する可能性がある。

30

【0172】

本実施の形態の有機EL表示パネル110は、成膜条件Aでホール注入層を作製しており、前記したフェルミ面近傍の占有準位を持つ。これについては、以降で考察する。

【0173】

(ホール注入層の電子状態について)

本実施の形態の有機EL表示パネル110のホール注入層を構成する酸化タンゲステンには、前記フェルミ面近傍の占有準位が存在している。このフェルミ面近傍の占有準位は、先の実験で示した成膜条件の調整により形成されるものである。詳細を以下に述べる。

40

【0174】

前述の成膜条件A、B、Cで成膜した酸化タンゲステンにおける、前記フェルミ面近傍の占有準位の存在を確認する実験を行った。

【0175】

各成膜条件で、光電子分光測定用のサンプルを作製した。当該サンプルの構成としては、図16に示す1Aのように、導電性シリコン基板11の上に、厚さ10nmの酸化タンゲステン層12(ホール注入層に該当する)を、前記の反応性スパッタ法により成膜した。以降、成膜条件Aのサンプル1AをサンプルA、成膜条件Bのサンプル1AをサンプルB、成膜条件Cのサンプル1AをサンプルCと記述する。

50

【 0 1 7 6 】

サンプル A、B、C は、いずれもスパッタ装置内において酸化タングステン層 1 2 を成膜した後、当該スパッタ装置に連結され窒素ガスが充填されたグローブボックス内に移送し、大気曝露しない状態を保った。そして、当該グローブボックス内でトランスファーベッセルに封入し、光電子分光装置に装着した。これにより、酸化タングステン層 1 2 を成膜後に大気曝露することなく、紫外光電子分光 (UPS) 測定を実施した。

【 0 1 7 7 】

ここで、一般に UPS スペクトルは、測定対象物の表面から深さ数 nm までにおける、価電子帯などの占有準位の状態を反映したものになる。そこで本実験では、UPS を用いて酸化タングステン層 1 2 の表層における占有準位の状態を観察するものとした。

10

【 0 1 7 8 】

UPS 測定条件は以下の通りである。なお、サンプル A、B、C では導電性シリコン基板 1 1 を用いたため、測定中チャージアップは発生しなかった。

【 0 1 7 9 】

光源 : He I 線
バイアス : なし
出射角 : 基板法線方向
測定点間隔 : 0.05 eV

図 1 7 に、サンプル A の酸化タングステン層 1 2 の UPS スペクトルを示す。横軸の結合エネルギーの原点は導電性シリコン基板 1 1 のフェルミレベルとし、左方向を正の向きとした。

20

【 0 1 8 0 】

以下、図 1 7 を用いて、酸化タングステン層 1 2 の各占有準位について説明する。

【 0 1 8 1 】

一般に酸化タングステンが示す UPS スペクトルにおいて、最も大きく急峻な立ち上がりは一意に定まる。この立ち上がりの変曲点を通る接線を線 (i)、その横軸との交点を点 (i i i) とする。これにより、酸化タングステンの UPS スペクトルは、点 (i i i) から高結合エネルギー側に位置する領域 (x) と、低結合エネルギー側に位置する領域 (y) に分けられる。

【 0 1 8 2 】

ここで、以下の表 4 に示した酸化タングステン層 1 2 の組成比によれば、サンプル A、B、C とも、タングステン原子と酸素原子の数の比率がほぼ 1 : 3 である。なお、この組成比は、X 線光電子分光 (XPS) により求めた。具体的には、当該光電子分光装置を用い、前記 UPS 測定と同様に、酸化タングステン層 1 2 を大気曝露することなく XPS 測定し、酸化タングステン層 1 2 の表面から深さ数 nm までにおけるタングステンと酸素の組成比を見積もった。なお、表 4 には、酸化タングステン層 1 2 の成膜条件も併記してある。

30

【 0 1 8 3 】

【表 4】

サンプル	サンプルA	サンプルB	サンプルC
成膜条件	成膜条件A	成膜条件B	成膜条件C
全圧 (Pa)	4.8	2.7	2.7
酸素ガス分圧 (%)	50	70	70
投入電力 (W)	250	500	1000
組成比 (酸素÷タングステン)	3.0	2.9	2.8

10

この組成比から、サンプルA、B、Cのいずれにおいても、酸化タングステン層12は少なくとも表面から深さ数nm以内の範囲において、三酸化タングステンを基本とする原子配置、つまり6つの酸素原子が1つのタングステン原子に対し8面体配位で結合し、8面体が互いに頂点の酸素原子を共有する構造を基本構造に持つと考えられる。したがって、図17における領域(x)は、三酸化タングステン結晶、あるいはその結晶の秩序が乱れた(ただし結合は切れておらず、上記基本構造が保たれている)アモルファス構造を持つ、上記基本構造に由来する占有準位であり、いわゆる価電子帯に対応する領域である。なお、本願発明者は酸化タングステン層12のX線吸収微細構造(XAFS)測定を行い、サンプルA、B、Cのいずれにおいても、上記基本構造が形成されていることを確認した。

20

【0184】

したがって、図17における領域(y)は、価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップに対応するが、本UPSスペクトルが示すように、酸化タングステンにはこの領域にも、価電子帯とは別の占有準位が存在することがあることが知られている。これは上記基本構造とは異なる別の構造に由来する準位であり、いわゆるバンドギャップ間準位(in-gap stateあるいはgap state)である。

30

【0185】

続いて図18に、サンプルA、B、Cにおける各酸化タングステン層12の、領域(y)におけるUPSスペクトルを示す。図18に示すスペクトルの強度は、図17における点(iii)よりも3~4eVほど高結合エネルギー側に位置するピーク(iii)のピークトップの値で規格化した。図18にも図17の点(iii)と同じ横軸位置に点(iii)を示している。横軸は点(iii)を基準とした相対値(相対結合エネルギー)として表し、左から右に向かって結合エネルギーが低くなるように示している。

【0186】

図18に示されるように、サンプルAの酸化タングステン層12では、点(iii)からおおよそ3.6eV低い結合エネルギーの位置から、点(iii)からおおよそ1.8eV低い結合エネルギーの位置までの領域に、ピークの存在が確認できる。このピークの明瞭な立ち上がり位置を図中に点(iv)で示した。このようなピークは、サンプルB、Cでは確認できない。

40

【0187】

本発明はこのように、UPSスペクトルにおいて点(iii)から1.8~3.6eV程度低い結合エネルギーの領域内に隆起(ピーク形状を持つとは限らない)した構造を持つ酸化タングステンを、ホール注入層として用いることにより、有機EL表示パネル110において優れたホール注入効率が発揮できるようになっている。

【0188】

50

ここで、当該隆起の程度が急峻であるほど、ホール注入効率が高くなる傾向があることが分かっている。したがって、図18に示すように、点(i i i)から2.0~3.2 eV程度低い結合エネルギーの領域は、比較的当該隆起構造を確認しやすく、かつ、その隆起が比較的急峻である領域として、特に重要であると言える。

【0189】

なお、以降、UPSスペクトルにおける当該隆起構造を、「フェルミ面近傍の隆起構造」と称する。このフェルミ面近傍の隆起構造に対応する占有準位が、前記した「フェルミ面近傍の占有準位」である。

【0190】

次に、上記フェルミ面近傍の隆起構造をより明確にするために、図18に示したサンプルA、B、CのUPSスペクトルにおける規格化強度の微分を計算した。

10

【0191】

具体的には、グラフ解析ソフトウェア「IGOR Pro 6.0」を用い、図18に示すUPSスペクトルについて2項スムージング(スムージングファクターは1とした)を11回行い、その後中心差分法による微分処理を行った。これはUPS測定時のバックグラウンドノイズなどのばらつき要因を平滑化し、微分曲線をスムーズにし、下記の議論を明快にするためである。

【0192】

この処理により得られた微分曲線を図19に示した。図19中の点(i i i)、(i v)は図18と同一の横軸位置である。

20

【0193】

図19に示す微分曲線によれば、サンプルB、Cの酸化タンゲステン層12では、光電子分光装置で測定可能な結合エネルギーから点(i v)に至るまでの領域(v)においては、微分値は0付近をほぼ前後するのみであり、さらに点(i v)から高結合エネルギー側におおよそ1.2 eVまでの領域(v i)では、微分値は高結合エネルギー側に向かって、ほぼその増加率を増しながら漸増していくのみである。そして、この領域(v)、(v i)におけるサンプルB、Cの各微分曲線の形状は、当該各微分曲線の元である図18に示したサンプルB、CのUPSスペクトルとほぼ相似である。したがって、サンプルB、Cの領域(v)、(v i)におけるUPSスペクトルとその微分曲線の形状は、指数関数的な形状であると言える。

30

【0194】

一方、サンプルAの酸化タンゲステン層12では、点(i v)付近から高結合エネルギー側に向かって急峻な立ち上がりを見せており、領域(v)、(v i)における微分曲線の形状は指数関数的な曲線の形状とは明らかに異なっている。このようなサンプルAについては、図18の微分前のスペクトルにおいても、点(i v)付近から隆起し始め、また指数関数的なスペクトル形状とは異なる、フェルミ面近傍の隆起構造を持つことが確認できる。

【0195】

このようなサンプルAの特性は、言い換えると、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりおおよそ1.8~3.6 eV低い範囲内にフェルミ面近傍の占有準位が存在し、特に、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりおおよそ2.0~3.2 eV低い範囲内にて、この範囲に対応するフェルミ面近傍の隆起構造が、UPSスペクトルで明瞭に確認できるものである。

40

【0196】

次に、成膜後大気曝露せずに図18のUPSスペクトルを測定したサンプルA、B、Cの酸化タンゲステン層12に対し、常温にて大気曝露を1時間行った。そして、再びUPS測定を行い、これによるスペクトルの変化を確認した。その前記領域(y)におけるUPSスペクトルを図20に示す。横軸の取り方は図18と同様であり、図中の点(i i i)、(i v)は図18と同一の横軸位置である。

【0197】

50

図 20 に示した UPS スペクトルによれば、サンプル B、C の酸化タングステン層 12 では、大気曝露前と同様にフェルミ面近傍の隆起構造は確認できない。これに対し、サンプル A の酸化タングステン層 12 では、大気曝露後には強度やスペクトル形状に変化はみられるものの、依然としてフェルミ面近傍の隆起構造の存在を確認できる。これにより、サンプル A については、一定時間大気曝露を行っても、大気曝露前の特性が維持でき、周辺雰囲気に対して一定の安定性を有することがわかる。

【0198】

以上では、サンプル A、B、C について測定した UPS スペクトルに対して議論を行ったが、上記フェルミ面近傍の隆起構造は、XPS や硬 X 線光電子分光測定で得たスペクトルでも同様に確認することができる。

10

【0199】

図 21 は、サンプル A の酸化タングステン層 12 の、前記大気曝露後の XPS スペクトルである。なお、比較のため、サンプル A の酸化タングステン層 12 の UPS スペクトル (図 17 と同一のもの) を重ね書きした。

【0200】

XPS 測定条件は、光源が Al K 線であること以外は、前述の UPS 測定条件と同様である。ただし測定点の間隔は 0.1 eV とした。図 21 において、図中の点 (iii) は図 17 と同一の横軸位置であり、横軸は図 18 と同様に、点 (iii) を基準とした相対結合エネルギーで示している。また、XPS スペクトルにおける図 17 の (i) に該当する線を、図 21 中で (i)' で示した。

20

【0201】

図 21 に示すように、サンプル A の酸化タングステン層 12 におけるフェルミ面近傍の隆起構造は、XPS スペクトルにおいても、UPS スペクトルの場合と同様に、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりもおよそ 1.8 ~ 3.6 eV 低い範囲内にて、相当の大きさの隆起構造として、存在を明確に確認することができる。なお、別の実験により、硬 X 線光電子分光のスペクトルでも同様にフェルミ面近傍の隆起構造が確認できた。

【0202】

なお、上記測定においては、光電子分光測定用のサンプルとして、図 11 に示す有機 EL 素子 1 の構造とは別に、導電性シリコン基板 11 の上に酸化タングステン層 12 を形成してなるサンプル 1A (図 16) を用いた。これは単に、測定中のチャージアップを防ぐための措置であり、本発明の有機 EL 表示パネル 110 の構造を当該構成に限定するものではない。

30

【0203】

本願発明者が行った別の実験によれば、図 11 に示す有機 EL 素子 1 の構成 (基板 10 の片面に ITO からなる陽極、および酸化タングステンからなるホール注入層を、順次積層した構成) を有するサンプルを用い、UPS、XPS 測定を行った場合は、成膜条件 B、C の酸化タングステン層の測定中にチャージアップが発生した。

【0204】

しかしながら、チャージアップをキャンセルする中和銃を併用すれば、ホール注入層の各占有準位の示す結合エネルギーの絶対値 (例えば、光電子分光装置自体のフェルミレベルを原点とするときの結合エネルギーの値) は、サンプル 1A の酸化タングステン層 12 のものとは異なることがあるものの、少なくともバンドギャップから価電子帯で最も低い結合エネルギーに至る範囲においては、サンプル 1A と同様の形状のスペクトルが得られている。

40

【0205】

(ホール注入層から機能層へのホール注入効率に関する考察)

酸化タングステンからなるホール注入層において、UPS スペクトル等でフェルミ面近傍の隆起構造として確認できるフェルミ面近傍の占有準位が、ホール注入層から機能層へのホール注入効率に作用する原理は、以下のように考えることができる。

【0206】

50

酸化タングステンの薄膜や結晶に見られる、前記フェルミ面近傍の占有準位は、酸素欠陥に類する構造に由来することが、実験および第一原理計算の結果から多数報告されている。

【0207】

具体的には、酸素原子の欠乏により形成される隣接したタングステン原子の5d軌道同士の結合軌道や、酸素原子に終端されることなく膜表面や膜内に存在するタングステン原子単体の5d軌道に、前記フェルミ面近傍の占有準位が由来するものと推測されている。これらの5d軌道は、半占あるいは非占状態であれば、有機分子と接触したとき、相互のエネルギー安定化のために、有機分子の最高被占軌道から電子を引き抜くことが可能であると推測される。

10

【0208】

実際、酸化タングステンと、触媒作用やエレクトロクロミズム、フォトクロミズムなど、多くの共通した物性を持つ酸化モリブデンにおいては、その薄膜上に有機低分子の - N P D からなる層を積層すると、 - N P D 分子から酸化モリブデン薄膜に電子が移動するとの報告がある（非特許文献3参照）。

【0209】

なお、本願発明者は、酸化タングステンにおいては、隣接したタングステン原子の5d軌道同士の結合軌道よりも結合エネルギーが低い、タングステン原子単体の半占5d軌道あるいはそれに類似した構造が、フェルミ面近傍の占有準位に該当するものと考える。

20

【0210】

図22は、本発明のフェルミ面近傍の占有準位を持つ酸化タングステン層と、 - N P D 層との界面における、エネルギーダイアグラムである。

【0211】

図22中では、まず、当該酸化タングステン層（ホール注入層に該当する）における、価電子帯で最も低い結合エネルギー（図中「価電子帯上端」と表記した）と、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置に相当する、フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギー（図中「in-gap state上端」と表記した）を示している。UPSスペクトルにおいては、価電子帯上端は図17の点（i i i）に該当し、in-gap state上端は図18の点（i v）に該当する。

30

【0212】

そして、さらに当該酸化タングステン層の上に、 - N P D（機能層に該当する）を積層したときの、 - N P D 層の膜厚と、 - N P D の最高被占軌道の結合エネルギー、また真空準位との関係も示している。ここで、 - N P D の最高被占軌道の結合エネルギーとは、UPSスペクトルにおける、当該最高被占軌道によるピークの立ち上がり位置の結合エネルギーであり、言い換えれば - N P D の最高被占軌道で最も低い結合エネルギーである。

【0213】

具体的には、ITO基板上に成膜した当該酸化タングステン層を、光電子分光装置と当該装置に連結された超高真空蒸着装置との間で基板を往復させながら、UPS測定と - N P D の超高真空蒸着とを繰り返すことで、図22のエネルギーダイアグラムを得た。UPS測定中にチャージアップは確認されなかったため、図22では、縦軸の結合エネルギーをITO基板のフェルミレベルを原点とした絶対値表記にしている。

40

【0214】

図22から、 - N P D 層の厚さが少なくとも0～0.3nmの範囲、つまり当該酸化タングステン層と - N P D 層との界面付近においては、当該酸化タングステン層のin-gap state上端と、 - N P D の最高被占軌道の結合エネルギーはほぼ等しく、言わば互いの準位が接続した状態（前述の界面準位接続の状態）になっていることがわかる。なお、ここで言う「等しい」とは、実際上多少の差を含んでおり、具体的には±0.3eV以内の範囲を指す。

50

【0215】

さらに、図 2 2 は、前記界面準位接続が、偶然によるものではなく、酸化タングステンと - N P D との相互作用により実現しているものであることを示している。

【 0 2 1 6 】

例えば、界面における真空準位の変化（真空準位シフト）は、その変化の向きから、界面に電気二重層が、酸化タングステン層側を負、- N P D 層側を正として形成されていることを示す。また、その真空準位シフトの大きさが 2 e V 近くと非常に大きいため、当該電気二重層は、物理吸着等ではなく、化学結合に類する作用により形成されたと考えるのが妥当である。すなわち、前記界面準位接続は、酸化タングステンと - N P D との相互作用により実現していると考えられるべきである。

【 0 2 1 7 】

本願発明者は、具体的な相互作用として、以下のメカニズムを推察している。

【 0 2 1 8 】

まず、フェルミ面近傍の占有準位は、上述のとおり、酸素欠陥に類する構造を構成しているタングステン原子の 5 d 軌道に由来するものである。これを、以下「隆起構造の W 5 d 軌道」と称する。

【 0 2 1 9 】

当該酸化タングステン層の表面において、隆起構造の W 5 d 軌道に、- N P D 分子の最高被占軌道が近づくと、相互のエネルギー安定化のために、- N P D 分子の最高被占軌道から、隆起構造の W 5 d 軌道に電子が移動する。これにより、界面に電気二重層が形成され、図 2 2 に見られるような真空準位シフト、界面準位接続が起こる。

【 0 2 2 0 】

さらに具体的には、- N P D 等のアミン系有機分子の最高被占軌道は、一般にその電子密度がアミン構造の窒素原子に偏って分布しており、当該窒素原子の非共有電子対を主成分として構成されていることが、第一原理計算による結果として多数報告されている。このことから、特に、当該酸化タングステン層と、アミン系有機分子の層との界面においては、アミン構造の窒素原子の非共有電子対から、隆起構造の W 5 d 軌道に電子が移動すると推察される。

【 0 2 2 1 】

上記の推察を支持するものとしては、前述のように酸化タングステンと共通の物性を持つ酸化モリブデンの蒸着膜と、- N P D、F 8 B T との各界面において、図 2 2 で示した酸化タングステン層と - N P D 層の界面準位接続と同様の界面準位接続の報告がある（非特許文献 2、4、5 参照）。

【 0 2 2 2 】

本発明の有機 E L 表示パネルのホール注入層が持つ、機能層に対する優れたホール注入効率とは、以上の界面準位接続により説明することができる。すなわち、フェルミ面近傍の占有準位を持つ酸化タングステンからなるホール注入層と、隣接した機能層との間で、界面準位接続が起こり、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置の結合エネルギーと、機能層の最高被占軌道の立ち上がり位置の結合エネルギーがほぼ等しくなる。ホール注入は、この接続された準位間で起こる。したがって、本発明のホール注入層と機能層との間のホール注入障壁は、ほぼ無いに等しい。

【 0 2 2 3 】

しかしながら、フェルミ面近傍の占有準位を形成する要因である酸素欠陥に類する構造が全く無い酸化タングステンというものが、現実に存在するとは考えにくい。例えば、前述のサンプル B、C 等、光電子分光スペクトルにおけるフェルミ面近傍の隆起構造がない酸化タングステンにおいても、酸素欠陥に類する構造が、極めてわずかにでも存在はしていると考えられるのが妥当である。

【 0 2 2 4 】

これに対し、先の実験が示すように、サンプル A の酸化タングステン層 1 2 に該当するホール注入層を持つホールオンリー素子 H O D - A および有機 E L 素子 B P D - A が優れた低電圧駆動を示す理由を、図 2 3 を用いて説明する。

10

20

30

40

50

【0225】

酸化タングステン層に機能層を積層するとき、機能層を構成する有機分子の最高被占軌道と、酸化タングステン層のフェルミ面近傍の占有準位とが相互作用するには、その界面において、有機分子の最高被占軌道の電子密度が高い部位（例えば、アミン系有機分子におけるアミン構造の窒素原子。図中「注入サイト（y）」で示す）と、酸化タングステン層表面の酸素欠陥に類する構造（図中「注入サイト（x）」で示す）が、相互作用する距離まで接近（接触）する必要がある。

【0226】

しかし、図23（b）に示すように、前述のサンプルB、C等、フェルミ面近傍の隆起構造が存在しない酸化タングステン層には、注入サイト（x）が存在するとしても、その数密度は、UPSスペクトルにおいてフェルミ面近傍の隆起構造を発現するまでに至らないほど小さい。したがって、注入サイト（y）が注入サイト（x）と接触する可能性が非常に低い。注入サイト（x）と注入サイト（y）が接触するところにおいてホールが注入されるのであるから、サンプルB、Cはその効率が極めて悪いことがわかる。

10

【0227】

これに対し、図23（a）に示すように、前述のサンプルA等、フェルミ面近傍の隆起構造を持つ酸化タングステン層には、注入サイト（y）が豊富に存在する。したがって、注入サイト（y）が注入サイト（x）と接触する可能性が高く、ホール注入層から機能層へのホール注入効率が高いことがわかる。

20

【0228】

ここまでの一連の考察をより確実にするために、さらに、フェルミ面近傍の隆起構造が全く確認できない、成膜条件Cの酸化タングステン層に対しても、図22と同様に、-NPD層との界面におけるエネルギーダイアグラムを測定した。

【0229】

図24にその結果を示す。ここで、上記のように、当該酸化タングステン層では、フェルミ面近傍の隆起構造に該当するin-gap state上端が全く確認できなかった。そこで、ホール注入に使われる準位の別の候補として、UPSスペクトルにおいてフェルミ面近傍の隆起構造の位置よりも高結合エネルギー側に見られる、当該隆起構造とは別の構造（図17の（z））の立ち上がり位置（「第2 in-gap state上端」と表記した）と、価電子帯上端とを、図24中に示した。

30

【0230】

しかしながら、図24の-NPDの最高被占軌道は図22とは全く異なり、第2 in-gap state上端にも、価電子帯上端にも、全く近づいておらず、つまり全く界面準位接続が起こっていない。これは、第2 in-gap stateも、価電子帯も、-NPDの最高被占軌道とはほとんど相互作用していないことを意味する。そして、仮に第2 in-gap state上端から-NPDの最高被占軌道にホールが注入されるとしても、その注入障壁は0.75 eVと、ほぼ0であった図22の場合に比べ極めて大きい。

【0231】

この注入障壁の差は、前述の各成膜条件のホールオンリー素子1B、有機EL素子1の駆動電圧や発光効率に大きく影響していると考えられる。すなわち、成膜条件A、B、Cの各ホールオンリー素子1B、有機EL素子1の特性の違いは、本発明の有機EL表示パネル110が、ホール注入層から機能層への優れたホール注入効率を持つことを強く示唆するものと考えられるのである。

40

【0232】

以上をまとめると、本発明の有機EL表示パネル110が優れたホール注入効率を持つことは、次のように説明できる。

【0233】

まず、酸化タングステンからなるホール注入層が、その光電子分光スペクトルにおいて、フェルミ面近傍の隆起構造を持つ。これは、酸素欠陥に類する構造、そしてそれに由来するフェルミ面近傍の占有準位が、当該ホール注入層の表面に少なからず存在することを

50

意味する。

【0234】

そして、フェルミ面近傍の占有準位自体は、隣接する機能層を構成する有機分子から電子を奪うことで、有機分子の最高被占軌道と界面準位接続する作用を持つ。

【0235】

したがって、ホール注入層の表面に、少なからず酸素欠陥に類する構造が存在すれば、フェルミ面近傍の占有準位と、有機分子の最高被占軌道の電子密度が高い部位とが接触する確率が高く、界面準位接続の作用が効率的に起こり、ホール注入層から機能層への優れたホール注入効率が発現することになる。

【0236】

(陽極からホール注入層へのホール注入効率に関する考察)

次に、陽極と、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層との間に形成される、ショットキーオーミック接続、およびその安定性(陽極の材料や表面状態に対する依存性)について説明する。

【0237】

1. 陽極とホール注入層との間のホール注入障壁について

まず、陽極と機能層を直接積層した従来構成の有機EL素子における、陽極と機能層との界面付近におけるエネルギーダイアグラムを、図25~28にそれぞれ示す。なお、ここでは機能層として-NPDを用いた。また、図中の縦軸の結合エネルギーは、陽極のフェルミレベルを原点とした絶対値表記にしている。

【0238】

図25、26のように、陽極をIZOで構成する場合、当該陽極の表面に対し、純水洗浄のみを行ったもの(図25)、また純水洗浄後さらにドライエッチング処理を行ったもの(図26)とで、陽極のフェルミレベルと機能層の最高被占軌道との間のホール注入障壁は、いずれも1eV超という相当な大きさであり、しかもその大きさが、IZO表面に対する処理の違いで大きく変動していることが分かる。

【0239】

また、図27、28のように、陽極をITOで構成する場合においても、当該陽極の表面に対し、IPA(イソプロパノール)洗浄のみを行ったもの(図27)、またIPA洗浄後さらに酸素プラズマで処理したもの(図28)とも、やはり相当な高さのホール注入障壁が存在することが分かる。

【0240】

これらの図25~28に示すように、従来の有機EL素子では、陽極材料の種類や陽極の表面状態によって、陽極と機能層との間ホール注入障壁が相当に変動するほか、障壁自体も大きく、駆動電圧の面において改善の余地があったことを確認できる。

【0241】

一方、陽極と、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層を積層した場合の、陽極と本発明のホール注入層との界面付近におけるエネルギーダイアグラムを、図29~33にそれぞれ示す。

【0242】

図29、30は、陽極をIZOで構成する場合である。図25、26と同様に、当該陽極の表面に対し、純水洗浄のみを行ったもの(図29)、また純水洗浄後さらにドライエッチング処理を行ったもの(図30)をそれぞれ作製し、その上に本発明のホール注入層を積層している。

【0243】

図31、32は、陽極をITOで構成する場合である。図27、28と同様に、当該陽極の表面に対し、IPA洗浄のみを行ったもの(図31)、またIPA洗浄後さらに酸素プラズマで処理したもの(図32)をそれぞれ作製し、その上に本発明のホール注入層を積層している。

【0244】

10

20

30

40

50

さらに、図33は、陽極をAlで構成する場合である。当該陽極を成膜した後、その表面が自然酸化されないように、大気曝露することなく本発明のホール注入層を積層している。

【0245】

これらの図29～33に示される結果から、次のことがわかる。

【0246】

まず、図29～33のすべてにおいて、ホール注入層の膜厚がおよそ2nm未満においては、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置であるin-gap state上端の結合エネルギーは比較的急峻に変化しているが、膜厚2nm以上においては、ほぼ一定である。そして、その一定となった結合エネルギーの値は、陽極のフェルミレベルに非常に近く、差は $\pm 0.3\text{ eV}$ 以内に収まっている。これは、言い換えれば、図29～33のすべてにおいて、陽極と本発明のホール注入層の間では、ショットキーバリアの幅が2nm程度の良好なショットキーオーミック接続が実現されている、ということの意味する。

10

【0247】

さらに、図29、30のIZO陽極、また図31、32のITO陽極においては、ホール注入層の膜厚が2nm以上における陽極のフェルミレベルとin-gap state上端との結合エネルギー差は、陽極の表面状態に依存せず、ほぼ同じ値(高々 0.02 eV のずれ)となっている。

【0248】

したがって、次のことが言える。まず、陽極の材料がIZO、ITO、Alのいずれでも、陽極と本発明のホール注入層は、ホール注入層の膜厚が2nm以上であれば、ショットキーオーミック接続する。さらに、陽極の表面状態が少なくとも上記したいずれの処理を経た場合のものでも、この接続は依然良好に保たれるばかりでなく、その接続の程度(上記の結合エネルギー差)も、陽極の表面状態の違いに依存することなく、極めて安定した一定の状況を維持しているのである。

20

【0249】

これらの結果から、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層を用いれば、陽極の仕事関数や表面状態を一定にするための諸作業、つまり陽極材料を厳密に選択したり、ホール注入層形成直前の陽極の表面状態を高度に一定に維持したりするなどの特別な配慮を行わなくても、陽極からホール注入層への良好なホール注入効率を期待できる。

30

【0250】

以上をまとめると、本発明における酸化タングステンからなるホール注入層は、フェルミ面近傍に占有準位を有することで、当該準位の作用により、陽極の仕事関数や表面状態にほとんど影響を受けずに陽極とショットキーオーミック接続を実現し、具体的には、陽極の表面からホール注入層側への距離が2nmの位置において、陽極のフェルミレベルと当該占有準位の結合エネルギー差が $\pm 0.3\text{ eV}$ 以内に収まっている。その結果、陽極とホール注入層との間のホール注入障壁を相当に緩和することができる。

【0251】

ここで、本発明のホール注入層は、前述のように当該占有準位の作用により、機能層との間のホール注入障壁も極めて小さい。したがって、陽極からホール注入層へ、またホール注入層から機能層へと、ほとんど障壁を受けることなくホールを注入することができる。このように、ホール注入層と機能層との間のホール注入障壁のみならず、陽極とホール注入層との間のホール注入障壁をも緩和することで、一層、良好な素子の低電圧駆動を実現できる。さらに、ホール注入効率の向上を図れば、駆動時に素子にかかる負荷が軽減されるため、素子の駆動寿命を延ばすことも期待できる。

40

【0252】

2. ショットキーオーミック接続の安定性の確認

上記のように、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層は、膜厚が2nm以上であれば、陽極との間に安定したショットキーオーミック接続を形成できる。このことを素子の特性によっても確認した。

50

【 0 2 5 3 】

まず、前述のホールオンリー素子 1 B を用いて、本発明のホール注入層における、陽極からホール注入層へのホール注入効率の膜厚依存性を評価した。

【 0 2 5 4 】

ここでのホールオンリー素子 1 B のホール注入層は、前述の成膜条件 A で成膜し、膜厚は 5 ~ 30 nm の範囲とした。また、比較のために、ホール注入層を省略した、すなわち陽極とバッファ層を直接積層した素子も作製した（以降「膜厚 0 nm」と称す）。他の各層の構成は「（酸化タングステンの成膜条件について）」にて述べたものと同じである。

【 0 2 5 5 】

当該ホールオンリー素子 1 B は、膜厚 0 nm の素子を除き、ホール注入層がいずれも成膜条件 A で成膜されているため、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率は全て同等と考えられる。さらに、ホール注入層の膜厚以外の構成も同一である。したがって、当該ホールオンリー素子 1 B の特性には、ホール注入層の膜厚、および陽極とホール注入層との間のショットキーオーミック接続の形成の程度が主に影響するはずである。

【 0 2 5 6 】

ここで、まず、ホール注入層の電気抵抗の影響が考えられる。ホール注入層の膜厚が大きいかほどホール注入層の抵抗は増加する。しかしながら、成膜条件 A のホール注入層の抵抗率は、バッファ層や発光層 6 B の 100 分の 1 以下であることが、別の実験により確認された。したがって、当該ホールオンリー素子 1 B の特性には、ホール注入層の膜厚の違いによる抵抗の違いはほとんど寄与しない。

【 0 2 5 7 】

したがって、当該ホールオンリー素子 1 B は、膜厚 0 nm の素子を除き、陽極とホール注入層との間に一定のショットキーオーミック接続を形成できていれば、全て同等の特性になるはずである。

【 0 2 5 8 】

作製したホール注入層の膜厚が 0 nm、5 nm、30 nm の各ホールオンリー素子 1 B を直流電源に接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。以降、「駆動電圧」とは、電流密度 10 mA / cm² のときの印加電圧とする。

【 0 2 5 9 】

各ホールオンリー素子 1 B の駆動電圧を表 5 に示す。

【 0 2 6 0 】

【表 5】

ホール注入層の膜厚[nm]	駆動電圧[V]
0	30.0
5	20.1
30	20.2

膜厚 0 nm の素子の駆動電圧は相当に高くなっている。これは、本発明のホール注入層を持たないために、陽極とバッファ層との間に大きなホール注入障壁が生じているためと考えられる。一方、膜厚 5 nm、30 nm の各素子 1 B では、駆動電圧が低く抑えられており、その値も膜厚に依存せず、ほぼ同じであることがわかる。これより、ホール注入層の膜厚が少なくとも 5 nm 以上であるとき、陽極と本発明のホール注入層の間には、ほぼ一定のショットキーオーミック接続が形成され、陽極からホール注入層への良好なホール

注入効率が実現していると考えられる。

【0261】

次に、有機EL素子1においても、本発明のホール注入層における、陽極からホール注入層へのホール注入効率の膜厚依存性を評価した。ホール注入層の膜厚は2～30nmの範囲とした。

【0262】

当該有機EL素子1も、ホール注入層の膜厚以外の構成は全て同一であるから、陽極とホール注入層との間に一定のショットキーオーミック接続を形成できていれば、全て同等の特性になるはずである。

【0263】

作製したホール注入層の膜厚が2nm、5nm、15nm、20nm、30nmの各有機EL素子1を直流電源に接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子1の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。以降、「駆動電圧」とは、電流密度10mA/cm²のときの印加電圧とする。

【0264】

各有機EL素子1の駆動電圧を表6に示す。

【0265】

【表6】

ホール注入層の膜厚[nm]	駆動電圧[V]
2	8.6
5	8.4
15	8.7
20	8.7
30	8.4

駆動電圧はいずれも低く、良好である。素子の作製上必然的に生じる各層の膜厚のばらつきなどを考慮すれば、これらの駆動電圧は、膜厚に依存せず、十分に同等と見なせる。これより、ホールオンリー素子1Bの場合と同様に、当該有機EL素子1においても、ホール注入層の膜厚が2nm以上であるとき、陽極と本発明のホール注入層の間に、ほぼ一定のショットキーオーミック接続が形成されていると考えられる。

【0266】

続いて、有機EL素子1を用いて、本発明のホール注入層の膜厚と、素子の駆動寿命との関係についても評価を行った

当該有機EL素子1は、表6で用いたものと同じ構成であり、ホール注入層の膜厚は2～30nmの範囲とし、また、比較のために、ホール注入層を省略した膜厚0nmの素子1も作製した。

【0267】

各素子1ともホール注入層の膜厚以外の構成は同一であり、したがって、陽極とホール注入層との間に一定のショットキーオーミック接続を形成できていれば、同程度の寿命が期待できる。

【0268】

作製したホール注入層の膜厚が0nm、2nm、5nm、30nmの各素子1を直流電源に接続し、電流密度10mA/cm²の定電流で駆動し、発光輝度の駆動時間による変化を測定した。

【0269】

各素子1において、輝度が駆動開始時の60%に低下するまでの輝度低下時間を表7に示す。

【0270】

【表7】

ホール注入層の膜厚 (nm)	0	2	5	30
輝度低下時間 (時間)	100	150	150	170

10

これより、まず、膜厚0nmの素子1は輝度の低下が速く、つまり寿命が短いことがわかる。これは、本発明のホール注入層を持たないために、陽極とバッファ層との間に大きなホール注入障壁が生じ、定電流を流すためには駆動電圧を高くする必要があり、素子1への負荷が高くなることが大きく影響していると考えられる。

【0271】

一方、膜厚2nm、5nm、30nmの各素子1は、膜厚0nmの素子1に比べ輝度低下が遅く、つまり寿命が長い。これは、本発明のホール注入層により、ホール注入障壁が効果的に緩和され、駆動電圧が低くて済み、素子1への負担が軽減されたためであると考えられる。

20

【0272】

そして、膜厚2nm、5nm、30nmの各素子1は、いずれも良好で同程度の輝度低下を示している。したがって、やはりホール注入層の膜厚が2nm以上であれば、陽極と本発明のホール注入層の間に、ほぼ一定のショットキーオーミック接続が形成され、このためホール注入層の膜厚が2nm以上の素子1は駆動電圧が同程度となり、同程度の寿命を示すと考えられる。

【0273】

以上の実験により、本発明の酸化タンゲステンからなるホール注入層は、膜厚が2nm以上であれば、陽極との間に安定したショットキーオーミック接続を形成できることが、素子特性によっても確認された。

30

【0274】

なお、表1および図12~15で用いた素子1においては、ホール注入層の成膜条件に関わらず、陽極とホール注入層の間は、本発明のショットキーオーミック接続がなされている。これは、ITO陽極の表面処理により形成したものである。詳細を以下に述べる。

【0275】

図22で用いた方法と同様に、当該ITO陽極上への各成膜条件のホール注入層の成膜とUPS測定とを繰り返したところ、ホール注入層の膜厚がおよそ2nm以内では、成膜条件に関わらずフェルミ面近傍の隆起構造が確認され、陽極とショットキーオーミック接続を形成していた。しかし、膜厚が大きくなると、図18に示したように、成膜条件によってフェルミ面近傍の隆起構造の有無が異なるものとなった。

40

【0276】

これは、ホール注入層の成膜前に、当該ITO陽極の表面に対してアルゴンイオンスパッタ処理を行い、当該ITO陽極の洗浄をするとともに、その表面に酸素欠陥を形成したことによると考えられる。

【0277】

すなわち、当該ITO陽極の表面に酸素欠陥を形成することにより、ホール注入層の成膜開始直後においては、酸化タンゲステンの酸素原子が当該ITO側に奪われやすくなり、このため界面近傍のみにおいては、ホール注入層に酸素欠陥に類する構造が多くなる。

50

このため、陽極とホール注入層の間に、本発明のショットキーオーミック接続が形成される。

【0278】

ホール注入層の成膜開始後、膜厚が数nm以上になれば、以降は各成膜条件で決まる膜質で一様に成膜されるため、ホール注入層の膜厚が30nmである表1および図12~15の特性は、成膜条件に依存するものになる。

【0279】

(補助配線、電子注入層とホール注入層の間のショットキーオーミック接続に関する考察)

上記では、有機EL素子における陽極とホール注入層に関して考察するという観点から、キャリアとしてはホールと表現し、また電流は陽極からホール注入層への方向のみを議論した。しかしながら、陽極等の電極と本発明のホール注入層の間のショットキーオーミック接続は、電流の方向を電極からホール注入層のみに限定するものではない。

【0280】

前述のように、フェルミ面近傍の占有準位は、酸素欠陥に類する構造における、酸素原子と結合していないタンゲステン原子の5d軌道が持つ電子によるものであり、これは価電子帯の電子や、有機分子の持つ電子とは異なり、比較的自由に動けるキャリアである。言わば、フェルミ面近傍の占有準位は、電子の出し入れが容易なn型半導体のドナー準位、あるいは金属的な準位である。したがって、電極との電子の授受(ホールの授受とも言い換えられる)は双方向に容易であり、容易であるからこそショットキーオーミック接続を実現しているのである。実際、本発明者らは、別の実験により、ITO、IZO、Al、Baと本発明のホール注入層の2層構造において、双方向にオーミックに電流が流れることを確認した。

【0281】

電極と本発明のホール注入層の間の、上記のようなショットキーオーミック接続は、当然ながら補助配線とホール注入層の間、またホール注入層と電子注入層の間においても形成されており、これらの層の間ではキャリアの授受が容易である。このため、補助配線と電子注入層の間に位置している本発明のホール注入層が、ホール注入層から電子注入層への電子の注入を妨げたり、補助配線からホール注入層への電子の注入を妨げたりすることはない。この点において、本発明のホール注入層は、例えば補助配線からの電子の注入が困難な銅フタロシアニンやPEDOT等のホール注入層とは、大きく異なるものである。

【0282】

ここで、補助配線と電子注入層が直接接続する場合に比べれば、本発明のホール注入層が補助配線と電子注入層の間に介在することで、接続部の抵抗自体は大きくなる。しかしながら、本発明のホール注入層は、有機物からなる一般の機能層に比べ十分に抵抗率が低く、また膜厚も通常の有機EL素子の構成においては高々数十nm以内であるから、画素部、配線部を含めた有機EL表示パネル全体の抵抗に対する本発明のホール注入層の抵抗の寄与は極めて小さい。したがって、本発明のホール注入層が接続部に介在していても、実質的な配線部の高抵抗化を引き起こすことはなく、本発明のホール注入層を用いた有機EL表示パネルにおいては、補助配線上にホール注入層を形成しないようにする工程は必要がない。

【0283】

なお、本実施の形態では、接続部においては本発明のホール注入層に電子注入層が積層されているが、接続部の電子注入層は必ずしも必要ではなく、省略することができる。この場合は、ホール注入層と共通電極が直接ショットキーオーミック接続するから、やはり配線部の高抵抗化を引き起こすことはない。

【0284】

また、発光層を形成した後、主に有機材料や無機材料からなる電子輸送層を、発光部と接続部に連続して形成しても良い。この場合、接続部においては本発明のホール注入層と当該電子輸送層が隣接することになる。ここで、前述の通り、本発明のホール注入層は、

そのフェルミ面近傍の占有準位により、n型半導体や金属としての性質を持つ。したがって、当該電子輸送層との界面において、いわゆるpn接合を起こすことがなく、エネルギー障壁の小さい界面を形成でき、本発明のホール注入層から当該電子輸送層への電子の注入は比較的容易である。本発明のホール注入層は、この点においても、当該電子輸送層との電子の授受が困難な銅フタロシアニンやPEDOT等のホール注入層とは、大きく異なるものである。

【0285】

なお、実施の形態1の有機EL表示パネル110では、基板10の上方に設けられた陽極(第1電極)20と補助配線30がホール注入層40を介して並設されているが、陽極20と補助配線30の間は数十 μm の隔たりがあるため、同じホール注入層40を介して極性の異なる陽極20と補助配線30とが短絡を起こす問題はない。

10

【0286】

<その他>

以上、本発明の一態様に係る有機EL表示パネル、および、有機EL表示装置を具体的に説明してきたが、上記実施の形態は、本発明の構成および作用・効果を分かり易く説明するために用いた例であって、本発明の内容は、上記の実施の形態に限定されない。例えば、理解を容易にするために挙げた各部のサイズや材料などは、あくまでも典型的な一例に過ぎず、本発明がそれらサイズや材料などに限定されるものではない。

【0287】

本発明の一態様に係る有機EL表示パネルは、いわゆるトップエミッション型の構成でもよく、いわゆるボトムエミッション型の構成でもよい。

20

【0288】

トップエミッション型では図1に示す態様以外に、画素電極および補助配線を金属膜のみとした構成を採ることもできる。この場合、発光部の構成は、例えば基板側から画素電極(金属膜)/ホール注入層/バッファ層/発光層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となり、接続部の構成は、例えば基板側から補助配線(金属膜)/ホール注入層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となる。

【0289】

また、ボトムエミッション型では、例えば画素電極および補助配線を透明導電膜で、共通電極を金属膜で構成し、発光部の構成は、例えば基板側から画素電極(透明導電膜)/ホール注入層/バッファ層/発光層/電子注入層/共通電極(金属膜)となり、接続部の構成は、例えば基板側から補助配線(透明導電膜)/ホール注入層/電子注入層/共通電極(金属膜)となる。

30

【0290】

さらに、本発明は両面発光方式の態様も可能であり、この場合の発光部の構成は、例えば基板側から画素電極(透明導電膜)/ホール注入層/バッファ層/発光層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となり、接続部の構成は、例えば基板側から補助配線(透明導電膜)/ホール注入層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となる。このとき、さらに補助配線として、部分的に金属膜を設ける構成としてもよい。

【0291】

以上の態様において、共通電極下の電子注入層は、金属層に限定されず、主に有機材料や無機材料からなる電子注入層、電子輸送層、あるいはその両方から構成されたものでも良い。

40

【0292】

また、本発明の一態様として、画素電極上と補助配線上のホール注入層は、互いに分離されていても何ら問題はない。

【0293】

さらに本発明の一態様として、有機EL表示パネルの駆動方式は、アクティブマトリクス方式に限定するものではなく、例えばパッシブマトリクス方式であってもよい。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 2 9 4 】

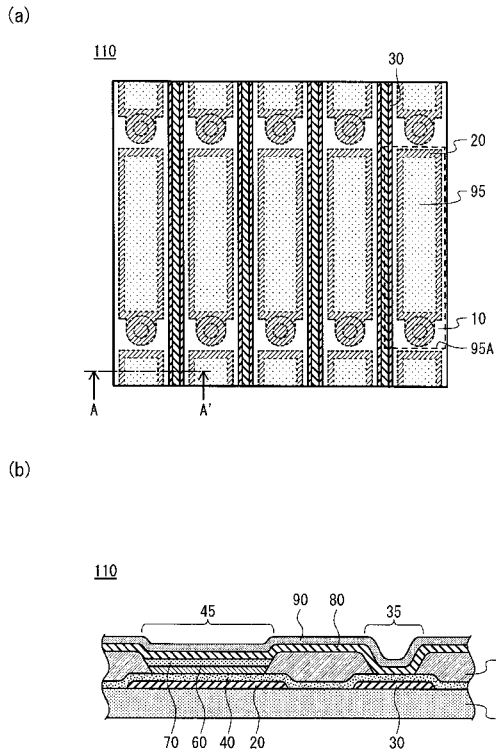
本発明の一態様に係る有機 E L 素子の製造方法で製造される有機 E L 素子は、携帯電話用のディスプレイやテレビなどの表示素子、各種光源などに利用可能である。いずれの用途においても、低輝度から光源用途等の高輝度まで幅広い輝度範囲で低電圧駆動される有機 E L 素子として適用できる。このような高性能により、家庭用もしくは公共施設、あるいは業務用の各種ディスプレイ装置、テレビジョン装置、携帯型電子機器用ディスプレイ、照明光源等として、幅広い利用が可能である。

【 符号の説明 】

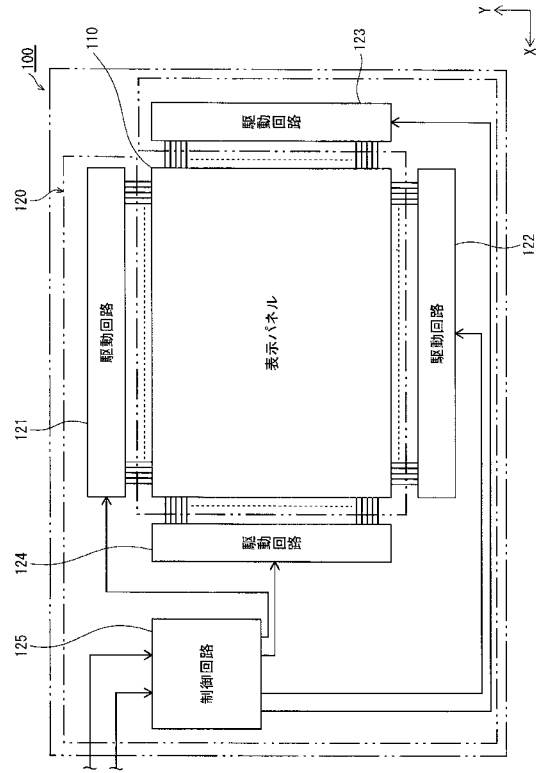
【 0 2 9 5 】

1	有機 E L 素子 (評価デバイス)	10
1 A	光電子分光測定用サンプル	
1 B	ホールオンリー素子	
2、2 0、2 0 C	第 1 電極 (陽極)	
4、1 2、4 0、4 0 C、4 0 D	ホール注入層 (酸化タンゲステン層)	
6 A、6 0、6 0 C	バッファ層	
6 B、7 0、7 0 C	発光層 (有機層)	
8 A	バリウム層	
8 B	アルミニウム層	
8 C	陰極 (A u)	
9、9 5 C	封止層	20
1 0、1 0 C	基板	
1 1	導電性シリコン基板	
1 7 C	平坦化膜	
2 0 X	A l 合金薄膜	
2 5 C	I T O 層	
2 5 D	I Z O 層	
2 5 X	I Z O 薄膜	
3 0、3 0 C	補助配線 (配線)	
3 5	接続開口部	
4 0 X	薄膜 (酸化タンゲステン膜)	30
4 0 a、4 0 b	凹部	
4 5	画素開口部	
5 0、5 0 C	隔壁 (バンク)	
5 0 A	フォトレジスト	
5 0 X	バンク材料層	
5 1	マスク	
8 0、8 5 C	金属層 (電子注入層)	
9 0、9 0 C	第 2 電極 (陰極)	
9 5	発光部	
9 5 A	発光画素	40
1 0 0	有機 E L 表示装置	
1 1 0、1 1 0 C	有機 E L 表示パネル	
1 1 0 A	中間製品	
1 2 0	駆動制御部	
1 2 1 ~ 1 2 4	駆動回路	
1 2 5	制御回路	

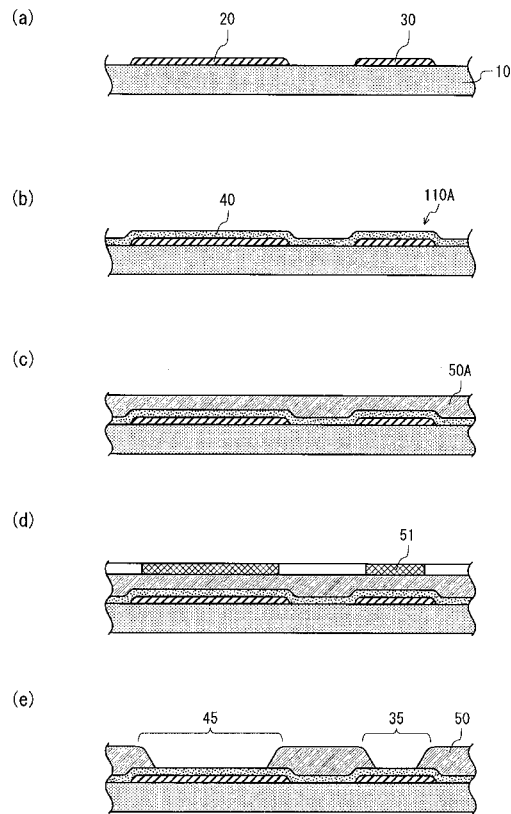
【 図 1 】



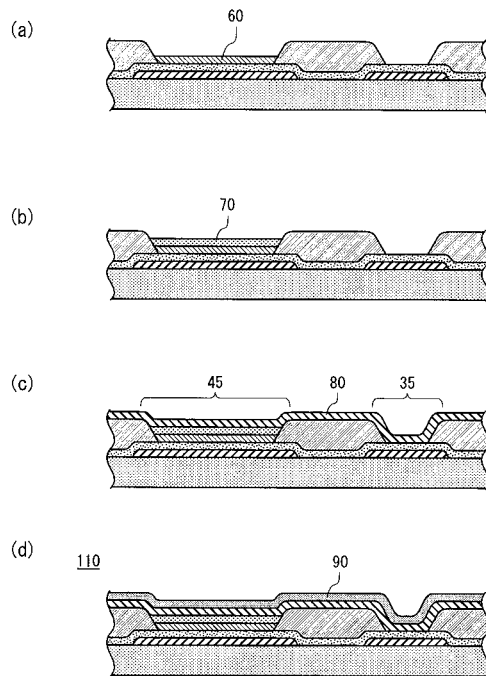
【 図 2 】



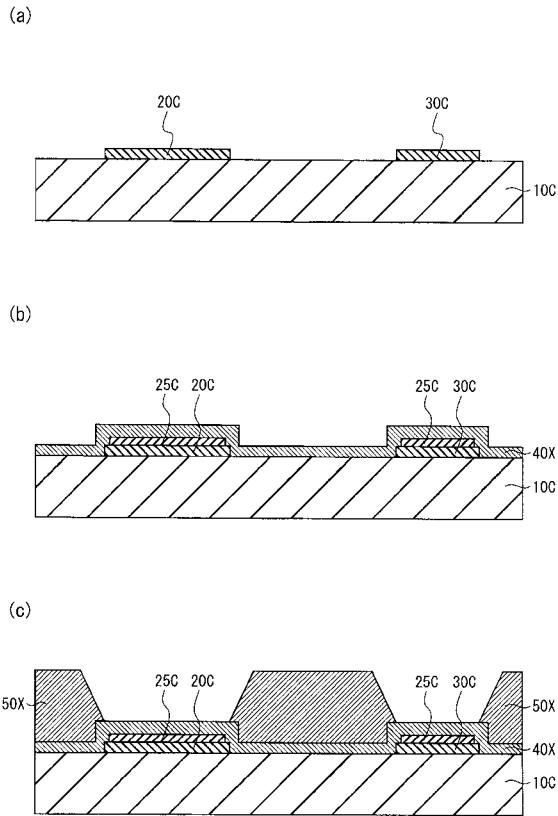
【 図 3 】



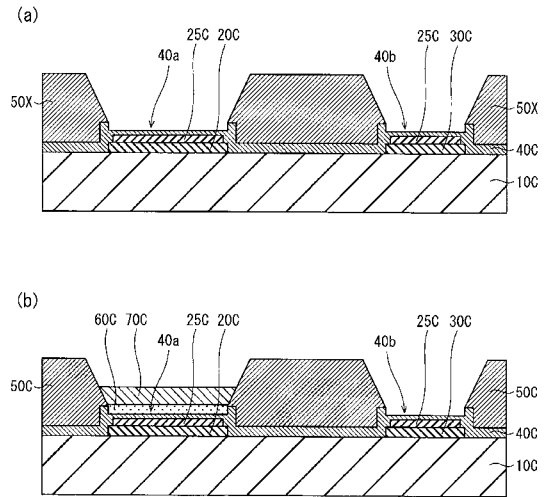
【 図 4 】



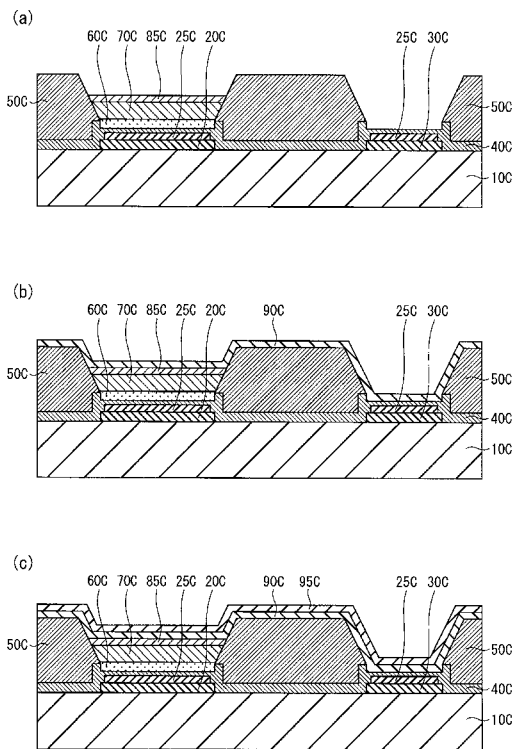
【 図 5 】



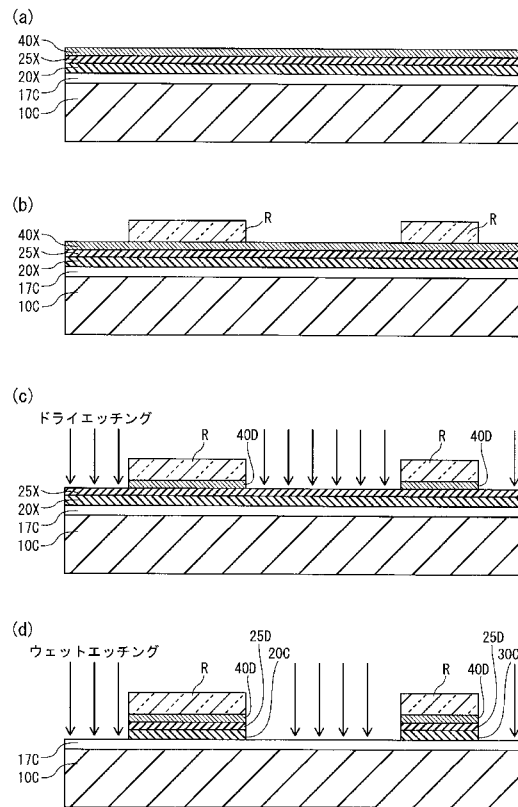
【 図 6 】



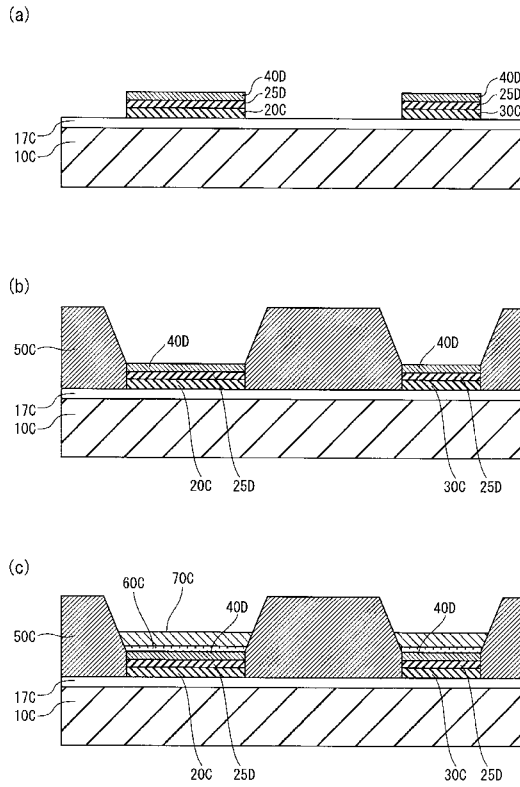
【 図 7 】



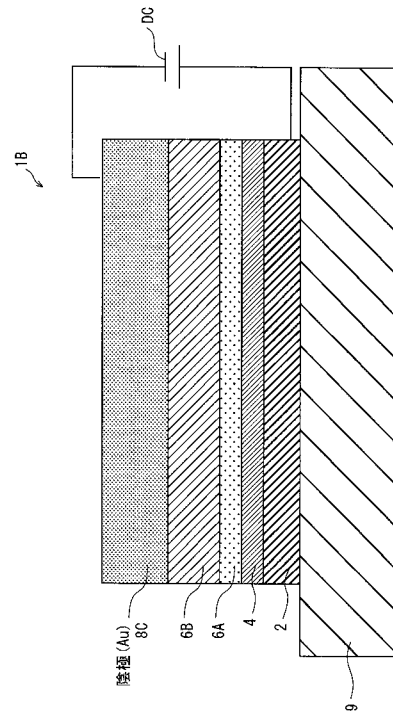
【 図 8 】



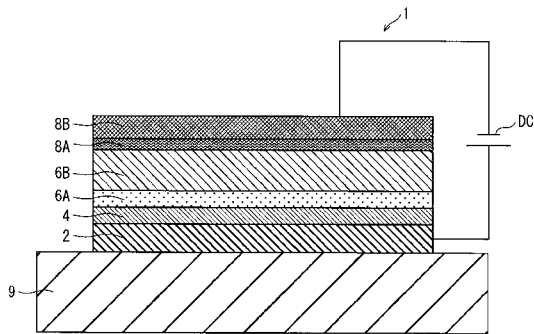
【 図 9 】



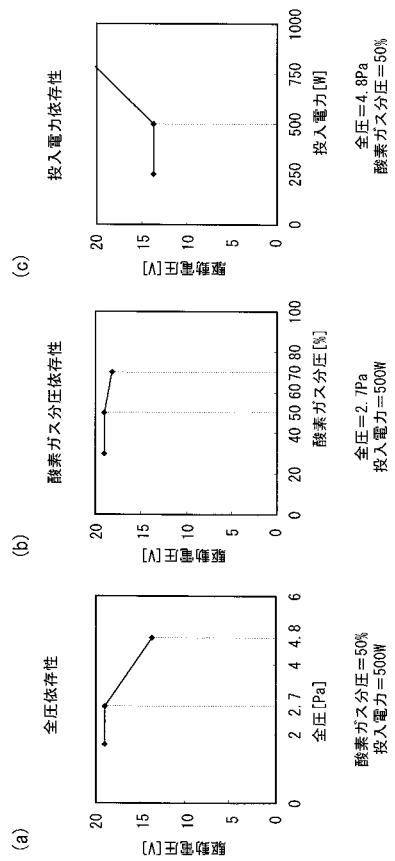
【 図 1 0 】



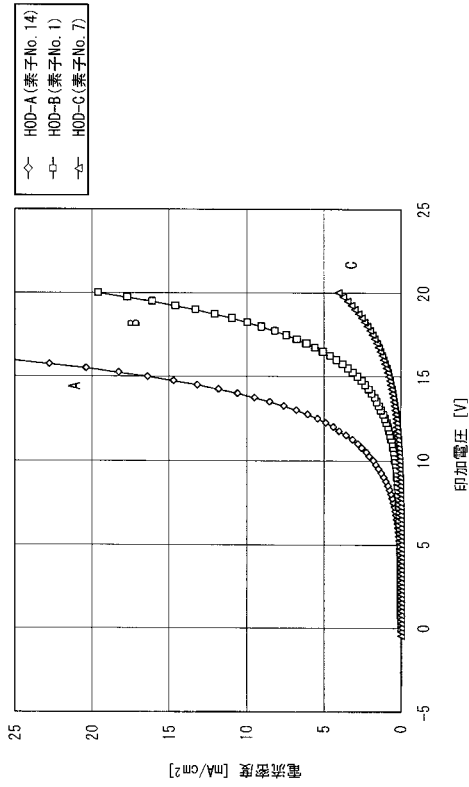
【 図 1 1 】



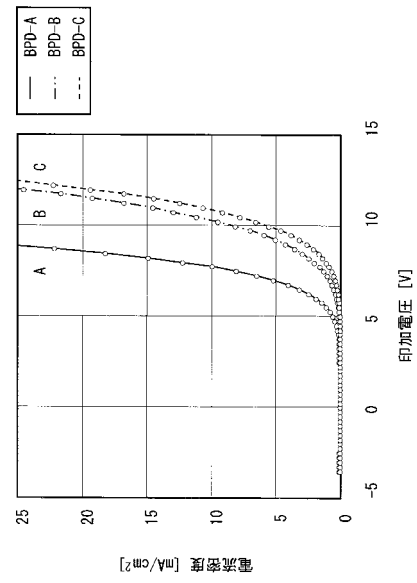
【 図 1 2 】



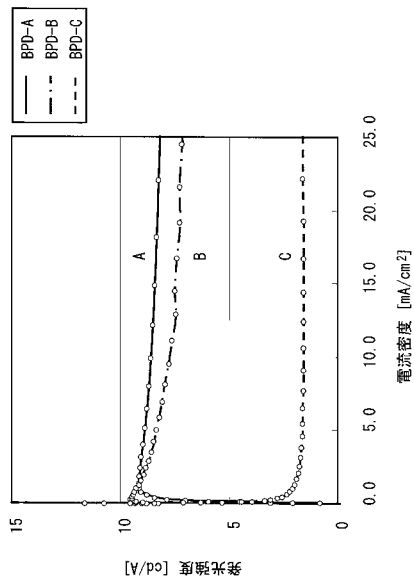
【図 1 3】



【図 1 4】

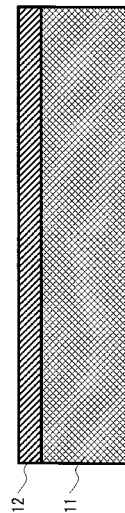


【図 1 5】

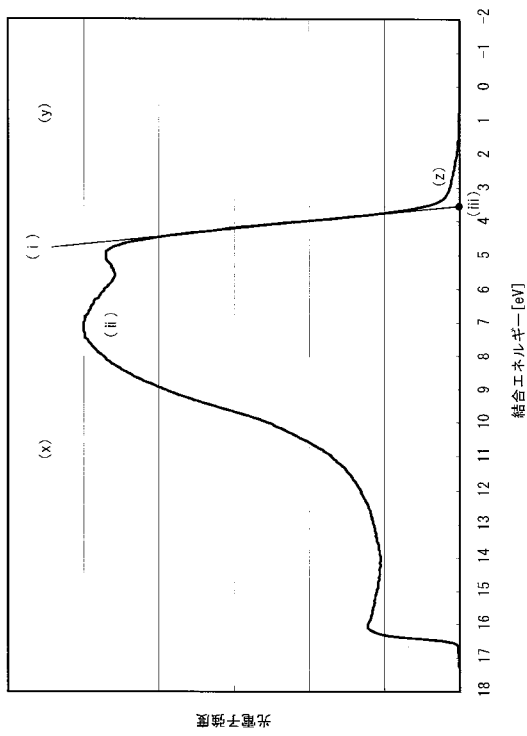


【図 1 6】

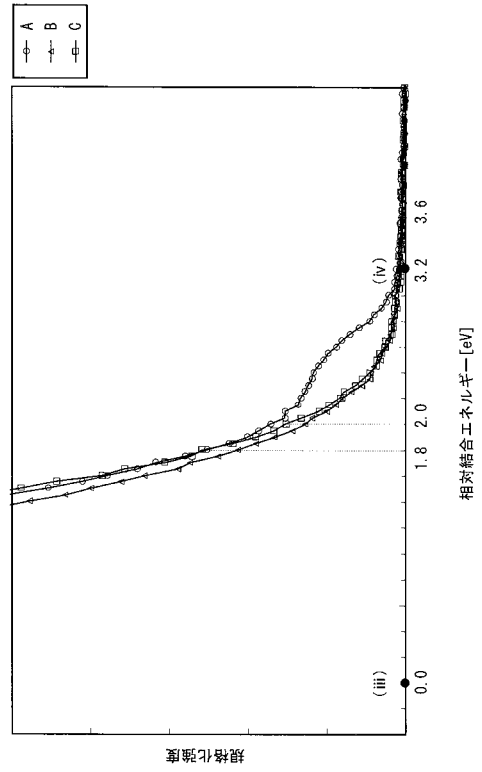
1A (光電子分光測定用サンプル)



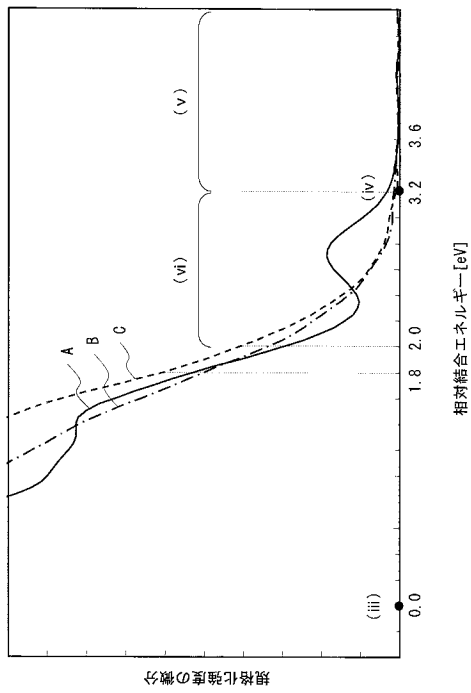
【 図 1 7 】



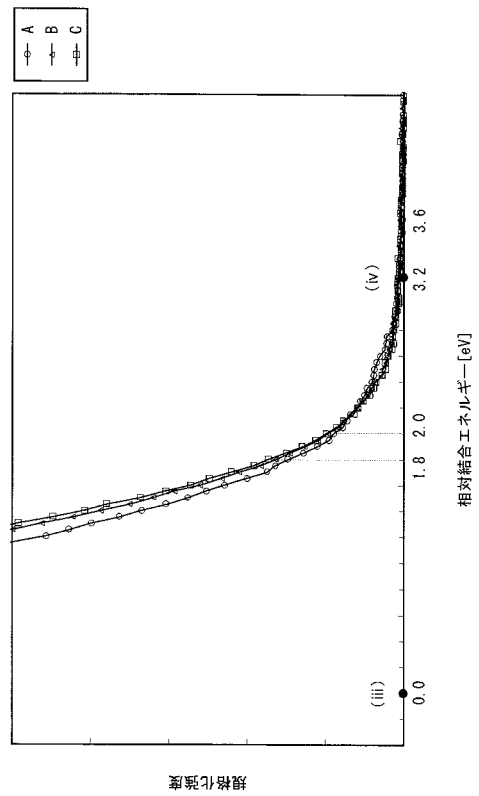
【 図 1 8 】



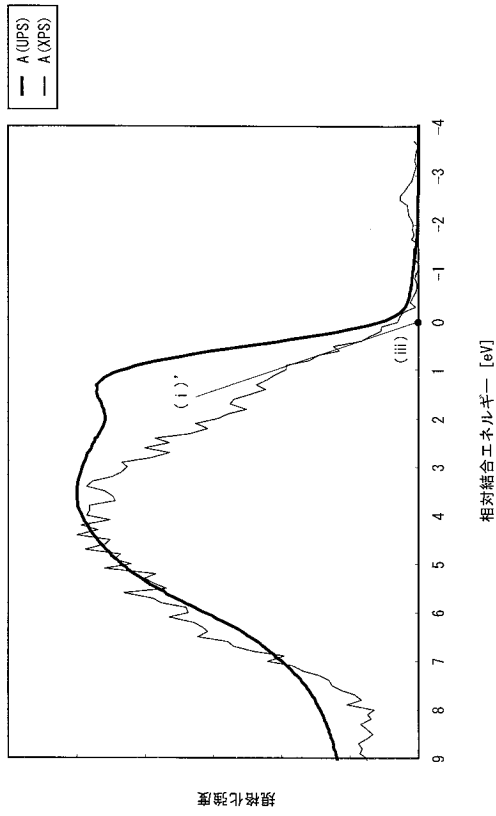
【 図 1 9 】



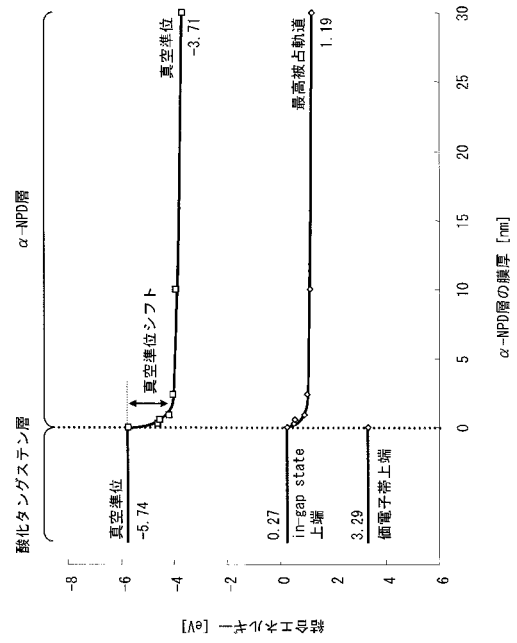
【 図 2 0 】



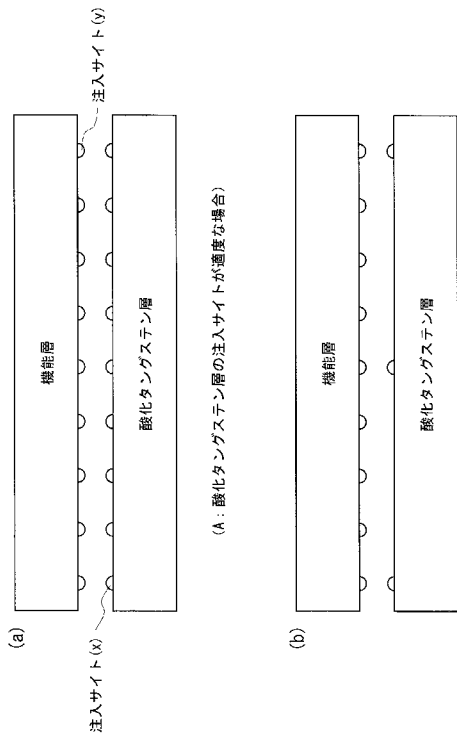
【 図 2 1 】



【 図 2 2 】

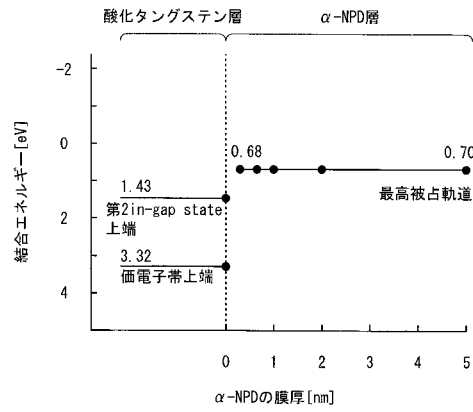


【 図 2 3 】

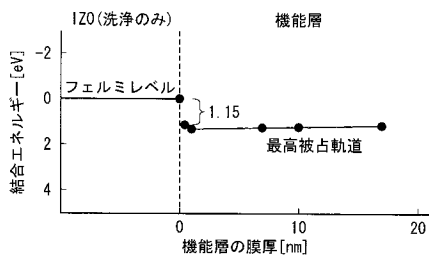


(B, C: 酸化タングステン層の注入サイトがない、あるいは不足した場合)

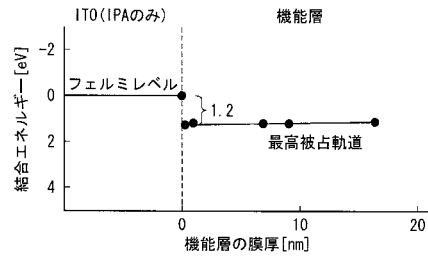
【 図 2 4 】



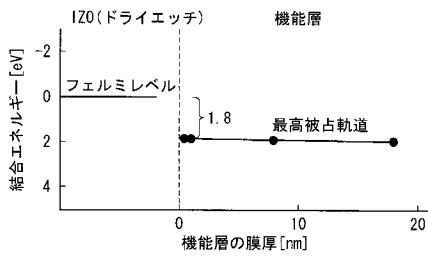
【 図 2 5 】



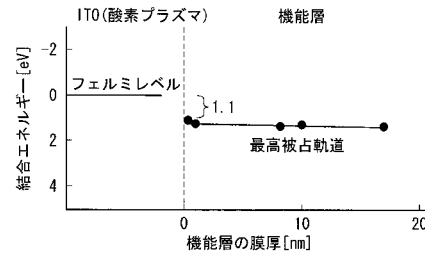
【 図 2 7 】



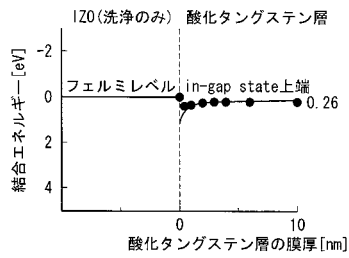
【 図 2 6 】



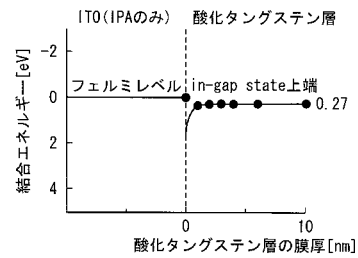
【 図 2 8 】



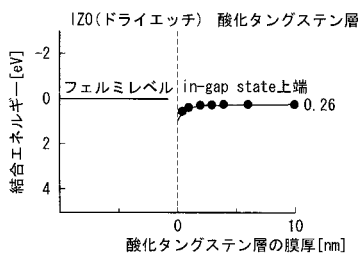
【 図 2 9 】



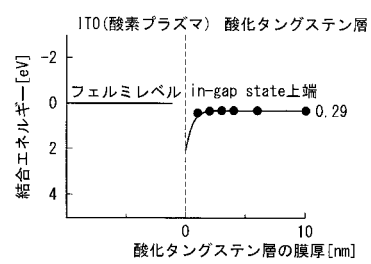
【 図 3 1 】



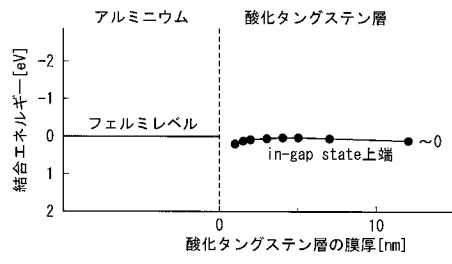
【 図 3 0 】



【 図 3 2 】



【 図 3 3 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/000288
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, H05B33/10, H05B33/12, H05B33/22, H05B33/26, H05B33/28 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-103374 A (Panasonic Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraphs [0040] to [0117] & US 2010/0102310 A1	1-35
Y	JP 2011-40167 A (Panasonic Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraphs [0081] to [0089]; fig. 4, 5 (Family: none)	1-35
A	JP 2009-277788 A (Panasonic Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; paragraphs [0074], [0086] & US 2009/0284141 A1	1-35
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 April, 2012 (09.04.12)		Date of mailing of the international search report 17 April, 2012 (17.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-161185 A (Ulvac, Inc.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraph [0025] (Family: none)	1-35
A	JP 2007-73499 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraphs [0032] to [0199]; fig. 1, 9 & US 2007/0029929 A1 & EP 1753029 A2 & CN 1913171 A	1-35
P,A	WO 2011/021343 A1 (Panasonic Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraphs [0037] to [0043], [0058] to [0142]; claims & JP 2011-44445 A	1-35

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 0 2 8 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, H05B33/10, H05B33/12, H05B33/22, H05B33/26, H05B33/28			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	JP 2010-103374 A (パナソニック株式会社) 2010.05.06, 【特許請求の範囲】、段落【0040】 - 【0117】 & US 2010/0102310 A1	1-35	
Y	JP 2011-40167 A (パナソニック株式会社) 2011.02.24, 【特許請求の範囲】、段落【0081】 - 【0089】、【図4】、【図5】 (ファミリーなし)	1-35	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 09.04.2012		国際調査報告の発送日 17.04.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 川村 大輔	2H 3155
		電話番号 03-3581-1101 内線 3231	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 0 2 8 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-277788 A (パナソニック株式会社) 2009.11.26, 【特許請求の範囲】、段落【0074】、【0086】 & US 2009/0284141 A1	1-35
A	JP 2010-161185 A (株式会社アルバック) 2010.07.22, 【特許請求の範囲】、段落【0025】 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2007-73499 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2007.03.22, 【特許請求の範囲】、段落【0032】-【0199】、【図1】、【図9】 & US 2007/0029929 A1 & EP 1753029 A2 & CN 1913171 A	1-35
P, A	WO 2011/021343 A1 (パナソニック株式会社) 2011.02.24, 段落 [0037]-[0043], [0058]-[0142], 請求の範囲 & JP 2011-44445 A	1-35

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/12 B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74) 代理人 100148194

弁理士 小林 義周

(72) 発明者 小松 隆宏

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 大内 暁

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 山田 隆太

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 藤田 浩史

愛媛県東温市南方 2 1 3 1 番地 1 パナソニックヘルスケア株式会社内

(72) 発明者 藤村 慎也

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 西山 誠司

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 年代 健一

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 菅野 恒

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 矢田 修平

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC45 DD03 DD27 DD37 DD44Y DD46Y

DD46Z DD71 DD74 DD84 DD86 DD89 FF15 FF19 GG00

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机EL显示面板和有机EL显示装置		
公开(公告)号	JPWO2012114648A1	公开(公告)日	2014-07-07
申请号	JP2013500855	申请日	2012-01-18
[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		
[标]发明人	小松隆宏 大内暁 山田隆太 藤田浩史 藤村慎也 西山誠司 年代健一 菅野恒 矢田修平		
发明人	小松 隆宏 大内 暁 山田 隆太 藤田 浩史 藤村 慎也 西山 誠司 年代 健一 菅野 恒 矢田 修平		
IPC分类号	H05B33/26 H01L51/50 H05B33/10 H05B33/22 H05B33/12		
CPC分类号	H01L51/5203 H01L27/3279 H01L27/329 H01L51/5088 H01L51/56		
FI分类号	H05B33/26.Z H05B33/22.C H05B33/14.A H05B33/10 H05B33/22.Z H05B33/12.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC45 3K107/DD03 3K107/DD27 3K107/DD37 3K107/DD44Y 3K107/DD46Y 3K107/DD46Z 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD84 3K107/DD86 3K107/DD89 3K107/FF15 3K107/FF19 3K107/GG00		
代理人(译)	中岛四郎 川端弘治 木村浩一 土田由纪夫 小林 義周		
优先权	2011036920 2011-02-23 JP		
其他公开文献	JP5884224B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了一种可以以低电压驱动并且可以实现优异的发光效率的有机EL显示面板和有机EL显示装置。具体地，第一电极20，辅助布线30，空穴注入层40，功能层和第二电极90顺序地形成在基板10上。空穴注入层40和第二电极90中的每一个连续地形成在第一电极20上方和辅助布线30上方。第二电极90和辅助配线30通过空穴注入层40电连接。空穴注入层40由氧化钨构成，并且在基

电子状态下具有厚度，以使其在结合能区域中的价带比价带中的最低结合能低1.8至3.6eV。其形成为具有2nm以上的厚度。

112

