

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2014-82169
(P2014-82169A)

(43) 公開日 平成26年5月8日(2014.5.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 5 B 33/26 (2006.01)	H O 5 B 33/26	3 K 1 0 7
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14	A
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-231141 (P2012-231141)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100126240
			弁理士 阿部 琢磨
		(74) 代理人	100124442
			弁理士 黒岩 創吾
		(72) 発明者	福田 直人
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	出口 恭介
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		最終頁に続く	

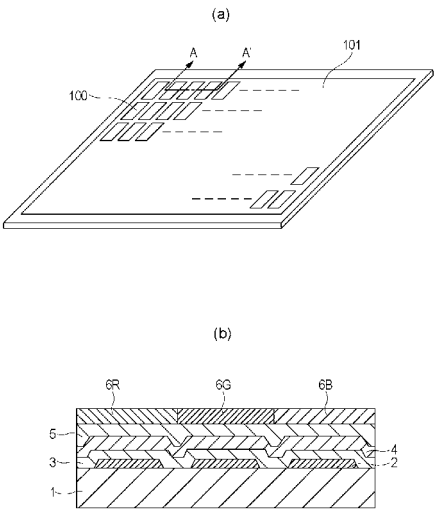
(54) 【発明の名称】 有機E L素子、発光装置、画像形成装置、表示装置、撮像装置及び有機E L素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、電極表面におけるキャリア注入性を安定化し、長寿命の有機E L素子を提供することである。

【解決手段】 チタンを含有する第1電極2と、第2電極4と、第1電極2と第2電極4との間に形成された有機化合物層3と、を有する有機E L素子であって、第1電極2の表面には、酸化チタンが形成されており、第1電極2の中の任意の領域における第1電極2に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^{-9} \Omega$ 以下である領域の面積比率が1.0%以下である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

チタンを含有する第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に形成された有機化合物層と、を有する有機 E L 素子であって、

前記第 1 電極の表面には、酸化チタンが形成されており、

前記第 1 電極の中の任意の領域における前記第 1 電極に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である領域の面積比率が 1.0 % 以下であることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 2】

前記第 1 電極は、前記有機化合物層に近い側から、酸化チタン層、チタン層の順で有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 素子。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の有機 E L 素子と、前記有機 E L 素子の発光を制御する制御回路と、を有する発光装置。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の発光装置と、前記発光装置によって潜像が形成される感光体と、前記感光体を帯電する帯電手段と、を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 5】

異なる色を発する複数の有機 E L 素子と、前記有機 E L 素子の発光を制御する制御回路と、を有する表示装置であって、

20

前記有機 E L 素子が請求項 1 又は 2 に記載の有機 E L 素子であることを特徴とする表示装置。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の表示装置と、撮像素子と、を有することを特徴とする撮像装置。

【請求項 7】

チタンを含有する第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と第 2 電極との間に形成された有機化合物層と、を有し、前記第 2 電極から光が射出される有機 E L 素子の製造方法であって、

チタンを含有する第 1 電極を形成する工程と、

前記第 1 電極を表面酸化処理する工程と、

30

表面酸化処理された前記第 1 電極の上に有機化合物層を形成する工程と、

前記有機化合物層の上に前記第 2 電極を形成する工程と、を有し、

前記表面酸化処理する工程において、前記第 1 電極の中の任意の領域における前記第 1 電極に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である領域の面積比率が 1.0 % 以下となるように前記第 1 電極の表面が酸化されることを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 8】

前記表面酸化処理する工程は、UV オゾン処理を用いることを特徴とする請求項 7 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 9】

40

前記 UV オゾン処理において、 6700 mJ/cm^2 以上の積算照度で UV 光が前記第 1 電極の表面に照射されることを特徴とする請求項 8 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機 E L 素子、それを用いた発光装置、画像形成装置、表示装置又は撮像装置、さらには有機 E L 素子の製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、表示装置の表示素子として有機 E L 素子を用いることが検討されている。有機 E

50

L素子は、一对の電極と、少なくとも発光層を含む有機化合物層と、を備えている。そして、有機EL素子は、一方の電極、有機化合物層、他方の電極の順で形成される。

【0003】

有機EL素子の一方の電極の表面に汚れや不純物が付着した状態で、有機化合物層、他方の電極を形成してしまうと、有機EL素子の中で未発光部分ができたり、発光が安定しなかったりなどの問題が生じる。

【0004】

特許文献1には、短時間に陽極表面の汚れや不純物を除去し、かつ、陽極を酸化させるために、陽極のパターニングをドライエッチングで行い、その陽極に対してUVオゾン処理や酸素プラズマ処理を一貫して減圧下で行うことが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-302965号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一般的には、電極の表面はグレイン状になっているため、特許文献1に記載されたUVオゾン処理や酸素プラズマ処理では、一様に同じ組成の酸化膜を電極の表面に形成することは困難である。そのため、電極表面でキャリア注入性が異なってしまう、電極表面において電流集中する部分が生じ、その部分の有機化合物層が劣化しやすくなる。そして、長寿命な有機EL素子を得ることができない。

20

【0007】

本発明の目的は、長寿命の有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、チタンを含有する第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に形成された有機化合物層と、を有する有機EL素子であって、前記第1電極の表面には、酸化チタンが形成されており、前記第1電極の中の任意の領域における前記第1電極に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である領域の面積比率が1.0%以下であることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、長寿命の有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の実施形態1に係る表示装置の一例を示す模式図

【図2】本発明の実施形態1に係る表示装置の製造方法の一例を示す模式図

【図3】Conductive-AFM法による電気抵抗値の測定方法の一例を示す模式図

40

【図4】Conductive-AFM法により得られた、Ti電極の電流像を示す図

【図5】実施形態1に係る表示装置を備える撮像装置の一例を示す断面模式図

【図6】実施形態2に係る発光装置を備える画像形成装置の一例を示す断面模式図

【図7】実施形態2に係る発光装置の一例を示す模式図

【図8】実施例及び比較例におけるTiを含有する第1電極の $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ あたりの面積におけるTiを含有する第1電極に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である部分の面積比率と、相対輝度 L_{150}/L_0 （駆動開始（駆動0時間）時点での輝度に対する駆動して150時間後の相対輝度）の関係を示す図

【図9】実施例及び比較例におけるTiを含有する第1電極のX線光電子分光装置による測定結果を示す図

50

【発明を実施するための形態】**【0011】**

以下、本発明について、実施形態を挙げて図面を参照して説明する。尚、本明細書で特に図示又は記載されない部分に関しては、当該技術分野の周知又は公知技術を適用する。また以下に説明する実施の形態は、発明の一つの実施形態であって、これらに限定されるものではない。

【0012】**(実施形態1)**

本実施形態は、本発明の有機EL素子を備えた表示装置に関するものである。図1(a)は、本実施形態に係る表示装置を示す斜視模式図である。本実施形態の表示装置は、有機EL素子を備える画素100を複数有している。そして、複数の画素100はマトリクス状に配置され、表示領域101を形成している。なお、画素とは1つの発光素子の発光領域に対応した領域を意味している。本実施形態の表示装置では、発光素子は有機EL素子であり、画素100のそれぞれに1つの色の有機EL素子が配置されている。有機EL素子の発光色としては、赤色、緑色、青色、黄色、シアン、マゼンタ、白色などが挙げられる。また、本実施形態の表示装置には、発光色の異なる複数の画素(例えば赤色を発する画素、緑色を発する画素、及び青色を発する画素)からなる画素ユニットが複数配列されている。画素ユニットとは、各画素の混色によって所望の色の発光を可能とする最小の単位を示す。

【0013】

図1(b)は、図1(a)のA-A'線における部分断面模式図である。画素100は、基板1上に、第1電極(陽極)2と、発光層を含む有機化合物層3と、第2電極(陰極)4と、特定の色を透過するカラーフィルタと、を備える有機EL素子を有している。なお、図1(b)には、有機化合物層3の発光層は白色を発し、各有機EL素子(画素100)は、赤色を透過するカラーフィルタ6R、緑色を透過するカラーフィルタ6G、青色を透過するカラーフィルタ6Bのいずれかを有している例が示されている。このため、カラーフィルタ6Rを有する有機EL素子(画素)は赤色の光を発し、カラーフィルタ6Gを有する有機EL素子(画素)は緑色の光を発し、カラーフィルタ6Bを有する有機EL素子(画素)は青色の光を発する。

【0014】

なお、カラーフィルタを用いずに、有機EL素子に共通に形成された白色を発する発光層の代わりに、有機EL素子ごとに、各色の光を発する発光層をパターンニングする構成を用いてもよい。

【0015】

本実施形態では、第1電極2が光反射性の電極、第2電極4が光透過性の電極とし、第2電極4から、つまり、基板1とは反対側から発光層が発した光が射出されるトップエミッション型の表示装置について説明を行う。ただし、本発明は、基板1側から光が射出されるボトムエミッション型の表示装置にも適用することができる。また、第1電極2が陰極、第2電極4が陽極となる構成でも本発明を採用することができる。

【0016】

外部から有機EL素子へ水分やガスの浸入を抑えるために、有機EL素子は封止膜5で覆われている。さらに、封止膜5は、カラーフィルタ6R(6G, 6B)と有機EL素子の間に形成されている。また、封止膜5は、各有機EL素子に共通で形成されている。

【0017】

第1電極2は、隣の画素の第1電極2と分離されて形成されており、有機化合物層3、第2電極4は、全画素で共通に形成されている。ただし、第1電極2が全画素で共通に形成され、第2電極4が画素ごとに分離されていてもよい。

【0018】

第1電極2は、Tiを含む電極である。そして、後述する表面酸化処理によって、第1電極2の表面には、酸化チタンの膜が形成されている。さらに、第1電極2の中の任意の

領域における第1電極2に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である領域の面積比率が1.0%以下となっている。このため、第1電極2の表面において電流が集中する箇所が抑制され、有機EL素子を長期駆動した場合でも、有機化合物層の局所的な劣化が抑制されて、発光輝度の低下を抑制することができ、長寿命化につながる。なお、第1電極2の電気抵抗値は、実施例と比較例を用いて説明する。

【0019】

任意の領域とは、電流値あるいは電気抵抗値を測定する領域のことであり、対象領域は第1電極2の全部でもよいし、第1電極2の一部でもよい。また、対象領域は、第1電極の中なら一箇所でもよいし、複数の箇所でもよい。また、対象領域の面積の総和は、どんな面積でもよいが、測定結果の信用性の観点から $0.5 \mu\text{m}^2$ 以上あることが望ましい。また、1つの有機EL素子の第1電極2の面積が $0.5 \mu\text{m}^2$ に満たない場合は、他の有機EL素子の第1電極2を対象領域に加え、面積の総和が $0.5 \mu\text{m}^2$ 以上となるように対象領域を選択してもよい。

10

【0020】

次に、各部材に関して具体的に説明する。

【0021】

基板1は、石英、ガラス、プラスチック等の絶縁性の基板、金属基板、シリコン基板などを用いることができる。また、基板1には、トランジスタやMIM素子等のスイッチング素子などからなる有機EL素子の発光を制御する制御回路（不図示）が上記絶縁性の基板やシリコン基板等に形成されている。また、その場合には、基板1には、スイッチング素子の凹凸を平坦化するための平坦化膜を有していてもよい。

20

【0022】

第1電極2は、後述する酸化処理によって電気伝導度が変化するような金属であればどのような材料を用いてもよい。その材料としては、具体的には、遷移金属が挙げられ、さらに具体的には、チタン（Ti）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）などを用いることができる。特に、Tiを含む材料は、半導体プロセスにおいてバリアメタル等に広く用いられており、加工性などの観点から、第1電極2として好適に用いることができる。第1電極2がTiを含有する場合には、その表面が酸化されることにより、第1電極2は有機化合物層3に近い側から、酸化チタン層、チタン層の積層構成となる。

30

【0023】

また、第1電極2の構成は、酸化処理によって酸化状態が変化し、電気伝導度が変化するような金属（具体的には、Ti、W、Mo）が、第1電極2の表面に設けられていれば、異なる金属による積層構成であってもよい。例えば、第1電極2の構成は、有機化合物層3に近い側から、酸化チタン層、アルミニウム層、の積層構成でもよい。また、この場合、酸化チタン層とアルミニウム層の間にチタン層や酸化アルミニウム層を有していてもよい。第1電極2を異種金属材料の積層構成にする場合は、基板1側に近いほうの金属層が表面に露出しないように、被覆性を向上させて有機化合物層3側の金属層を形成することが好ましい。

【0024】

有機化合物層3は、少なくとも発光層を含んでいればよい。さらには、有機化合物層3は、正孔輸送層や電子輸送層などの複数の機能層を有していてもよい。発光層は、発光材料のみで構成されていてもよいし、発光ドーパント材料とホスト材料との混合層であってもよい。また、発光層は、発光ドーパント材料とホスト材料の他にアシストドーパント材料を含んでいてもよい。また、本発明において、ホスト材料とは、発光層内の成分のうち最も重量濃度が多い材料のことをいう。また、発光材料、発光ドーパント材料は、蛍光材料、燐光材料のどちらでもよい。

40

【0025】

正孔輸送層に用いる材料としては、フタロシアニン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オキソジアゾール誘導体、ポリフィリル誘導体、スチルベン誘導体等を用いることができる。この他に、酸化モリブデン、酸化タングステン等の酸化物、2, 3, 5, 6 - t

50

etrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ)などの有機物、また、これらの混合物を用いることができる。正孔輸送層は、正孔注入性、正孔輸送性を備える有機化合物の単層又は複数の層からなる。また、必要に応じて、正孔輸送層として、発光層から第1電極2側に電子が移動するのを抑制するために、電子阻止層としての機能を併せて持たせることもできる。

【0026】

電子輸送層に用いる材料としては、アルミキノリノール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、シロール誘導体、フェナントリン誘導体等が挙げられる。この他に、アルカリ金属やアルカリ土類金属、希土類金属、及びこれらの化合物を用いることができる。また、例示した材料の混合物も好適に用いることができる。電子注入性、電子輸送性を備える有機化合物の単層又は複数の層からなる。また、電子輸送層として、正孔阻止層としての機能を併せて持たせることもできる。

10

【0027】

また、正孔輸送層、電子輸送層として、発光層で発生した励起子の拡散を抑制するための励起子阻止層としての機能を併せて持たせることもできる。

【0028】

第2電極4は、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウム錫、酸化インジウム亜鉛などの透明酸化物導電層や、Al, Ag, Cr, Ti, Mo, W, Au, Mg, Csなどの金属単体やそれらの合金からなる金属層などを用いることができる。さらには、第2電極4は、透明酸化物導電層と金属層の積層膜や、複数の金属層の積層膜で構成されていてもよい。

20

【0029】

封止膜5は、酸素や水分が有機EL素子に浸入することを防ぐ機能を有しており、窒化珪素や酸化珪素、酸化アルミナなどの無機材料を使用することができる。また、封止膜5は、2層以上の無機材料からなる積層膜で構成されていてもよいし、無機材料と樹脂材料の積層膜で構成されていてもよい。

【0030】

有機EL素子を封止する構成であればどんなものでもよく、封止膜5の代わりに封止キャップであってもよい。封止キャップはガラスやプラスチックなどのキャップ状の部材を用いることができる。また、封止キャップは、例えばガラス板などの板状の部材と、この部材と基板1とを接着するために表示領域101の周囲に配置されたシール剤と、で構成されてもよい。また、封止キャップと第2電極4との間の空間は、窒素やアルゴン等のガスが封入されていてもよいし、アクリル樹脂などの樹脂材料で充填されていてもよい。また、その空間には乾燥剤が配置されていてもよい。

30

【0031】

カラーフィルタ6R, 6G, 6Bは、公知の材料を使用することができる。また、図1(b)で示すように、カラーフィルタ6R, 6G, 6Bは封止膜5上にパターンニング形成されていてもよいし、カラーフィルタ基板(不図示)にカラーフィルタ6R, 6G, 6Bを形成し、封止膜5上に張り合わせるようにしてもよい。また、画素ごとにパターンニングされたカラーフィルタ6R, 6G, 6Bの間にはブラックマトリックスが形成されていてもよい。

40

【0032】

次に、本実施形態の表示装置に用いられる有機EL素子の製造方法について図2を用いて説明する。この有機EL素子の製造方法は、基板1上にチタンを含有する第1電極2を形成する工程、第1電極2を表面酸化処理する工程、表面酸化処理された第1電極2上に有機化合物層3を形成する工程、有機化合物層3上に第2電極4を形成する工程、を有している。そして、表面酸化処理する工程において、第1電極2の中の任意の領域における第1電極2の面に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である領域の面積比率が1.0%以下となるように第1電極2の表面が酸化されている。

【0033】

50

まず、図2(a)で示すように、基板1の上にチタンを含有する第1電極2を形成する。なお、第1電極2は、基板1に形成されたスイッチング素子(不図示)とコンタクト部(不図示)を介して接続されるように形成される。第1電極2は、スパッタリング法や真空蒸着法などで形成された後、フォトリソグラフィ法で画素(有機EL素子)ごとにパターンニングされる。

【0034】

次に、図2(b)で示すように、基板1と第1電極2の表面を洗浄する。洗浄方法としては、2流体洗浄、シャワーリンスなどを用いることができる。またそれらを組み合わせることもできる。また必要に応じて、エアナイフをさらに用いることもできる。この洗浄工程では、基板1と第1電極2の上にあるゴミ(ガラス)などが除去される。

10

【0035】

洗浄後は、図2(c)で示すように、真空中で加熱して基板1の脱水を行う。この加熱時の雰囲気圧力は 1.0×10^{-3} Pa以下が好ましい。さらに、加熱温度は、基板表面温度は水分の脱離を促すために、120以上、より好ましくは150以上であることがよい。また、加熱手段は、ハロゲンヒーター、シースヒーター、加熱源と板材との組合せなど、基板1を均一に加熱できる手段であればどのような手段でもよい。

【0036】

次に、図2(d)で示すように、第1電極2を表面酸化処理する。この表面酸化処理は、第1電極2の上に形成される有機化合物層3に対するキャリア注入障壁を小さくし、キャリア注入性を向上させる目的で行われる。表面酸化処理の方法としては、UVオゾン処理、酸素プラズマ処理、熱酸化処理などを用いることができる。特に、UVオゾン処理は、表面酸化の能力の他に、第1電極2の表面の有機物(フォトリソグラフィで使用するレジストの残渣など)の除去能力が高いため好ましい。

20

【0037】

第1電極2の表面には、グレインができていたり、面内方向で異なる結晶構造などできていたりするため、処理法の平均自由行程などの影響により、酸化数が異なる酸化膜が表層に形成される。例えば、Ti膜を例にして説明すると、Ti膜は酸化すると TiO_2 の他に TiO_x ($1 < x < 2$)である低次酸化物を形成することが知られている。 TiO_2 は典型的な絶縁膜で、電気伝導度が小さく、電流が流れにくい。一方で、 TiO_x のような低次酸化物においては、 TiO_2 よりも電気伝導度が高く、電流が流れやすい。

30

【0038】

TiO_2 と TiO_x とが第1電極2の表面に混在する場合、第1電極2の表面において、垂直な方向の電気抵抗に差が生じる。第1電極2の表面に電気抵抗が小さい領域(電気伝導度が大きい領域)があると、その部分に電流が集中するため、有機EL素子を長期間駆動した際に、第1電極2上に形成される有機化合物層3を劣化させる要因となる。

【0039】

表面酸化処理を行った、Tiを含有する第1電極2の電極表面と垂直な方向の電気抵抗をConductive-AFM法を用いて調べることができる。Conductive-AFM法は、図3で示すように、カンチレバー12で第1電極2の表面形状を測定しながら、第1電極2とカンチレバー12との間に電圧をかけ、第1電極2に垂直な方向の電流値を、アンプ11を介して測定器10で測定することができる。なお、測定試料(この場合は、第1電極2が形成された基板1)は、導電性支持台13に支持されており、導電性テープ14を介して第1電極2と電氣的に接続されている。測定した電流値から電気抵抗値が算出し、第1電極2の表面における電気抵抗値の分布が算出することができる。

40

【0040】

Conductive-AFM法において、Tiを含有する第1電極2の面内の電流値を測定した場合、図4のような電流像が得られる。なお、図4は、Tiを含有する第1電極2の中の測定領域 $1.0 \mu m \times 1.0 \mu m$ (測定ピッチ 256×256)、測定バイアス-2Vの条件で取得された、Tiを含有する第1電極2の表面の電流像である。図4においては、ある閾値以上の電流が流れた箇所を黒く表示している。それ以外を灰色に表示

50

している。このように、面内方向に電流値の分布ができており、図 4 における測定領域内の黒い箇所には、上述したようなことから電気伝導度の高い TiO_x 膜が存在していると考えられる。この黒い箇所では、電流が集中するため、有機化合物層 3 を劣化させてしまう。

【0041】

このため、本発明では、このような面内方向における電流値のばらつきを抑制するために、オゾン処理は以下の条件で行われる。すなわち、UV オゾン処理においては、 6700 mJ/cm^2 以上の積算照度で UV 光が第 1 電極 2 の表面に照射されている。この条件により、表面酸化処理によって、第 1 電極 2 の中の任意の領域における第 1 電極 2 に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である領域の面積比率が 1.0 % 以下とすることができる。つまり、 TiO_x の低次酸化物の存在比率を下げて、電流集中領域を小さくしている。この結果、有機化合物層の劣化を抑制でき、長寿命の有機 EL 素子を得ることができる。

【0042】

なお、 Ti と電子状態が類似している W や Mo でも、同様の課題が生じるため、表面酸化処理においては上記のような積算照度などの条件が必要となる。

【0043】

また、Conductive-AFM 法による電気抵抗値の測定は、製造工程中に表面酸化処理後の基板 1 を抜き取って検査してもよいし、表示装置の製造後に、有機化合物層 3 や第 2 電極 4 を剥離して検査してもよい。また、第 1 電極 2 の中の測定領域を $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ としたが、どのような面積の領域で測定してもよい。ただし、少なくとも測定領域の面積が $0.5 \mu\text{m}^2$ 以上あることが、測定結果の信用性の観点で好ましい。

【0044】

UV オゾン処理に使用される UV 光源としては、低圧水銀ランプが好ましく、特に合成石英製のランプ管が好ましい。UV 光源として低圧水銀ランプを用いた場合、その光源は 185 nm 付近と 254 nm 付近に発光スペクトルを持ち、 185 nm 付近の光でオゾン生成し、 254 nm 付近の光でオゾンを分解し、活性酸素を生成することが知られている。このため、効率よく第 1 電極 2 の表面を酸化させることができる。また、UV ランプ管には、UV 光に指向性をもたせる為の反射板が設けられていてもよい。

【0045】

UV オゾン処理に用いるオゾンの生成源となるガスは、酸素を含むガスであればよく、酸素ガス、乾燥空気などを用いることができる。特に、乾燥空気や酸素の露点は、低いほどよく、 -60 以下が好ましい。

【0046】

また、基板 1 からの脱水を促すために、UV オゾン処理中に基板 1 を加熱してもよい。この場合は、基板 1 の第 1 電極 2 が形成された面とは反対側から加熱することが望ましい。なお、この加熱処理は、図 2 (c) で示した脱水処理を兼ねてもよい。また、UV オゾン処理の雰囲気は、減圧下でも大気圧下でもよい。

【0047】

次に、図 2 (e) で示すように、表面酸化処理された第 1 電極 2 の上に有機化合物層 3 を形成する。有機化合物層 3 の発光層や各機能層は、真空蒸着法や塗布法などを用いて形成される。

【0048】

次に、図 2 (f) で示すように、有機化合物層 3 の上に第 2 電極 4 を形成する。第 2 電極 4 は、スパッタリング法や真空蒸着法を用いて形成される。その後、封止膜 5、カラーフィルタ 6R, 6G, 6B を公知の方法を用いて形成する (不図示)。

【0049】

本実施形態の表示装置としては、テレビ受像機、パーソナルコンピュータの表示部に用いられる。他には、デジタルカメラやデジタルビデオカメラなどの撮像装置の表示部や電子ビューファインダに用いられてもよい。

【0050】

10

20

30

40

50

撮像装置は、図5で示すように、筐体90内にローパスフィルタ91や赤外線カットフィルタ92、CMOSセンサなどの撮像素子93を有している。本実施形態の表示装置94は、撮像装置の筐体90内に配置され、撮像素子93で撮像して画像処理回路で画像化された画像を表示することができる。また、図5では、撮像装置は筐体90の外にレンズ95が設けられ、レンズ95と筐体90とが着脱可能な構成となっている。ただし、本実施形態の表示装置は、筐体90とレンズが一体で設けられた撮像装置にも適用可能である。

【0051】

さらに、本実施形態の表示装置は、携帯電話の表示部、携帯ゲーム機の表示部等に用いられてもよいし、さらには、携帯音楽再生装置の表示部、携帯情報端末(PDA)の表示部、カーナビゲーションシステムの表示部に用いられてもよい。

10

【0052】

(実施形態2)

本発明の有機EL素子は、実施形態1のような表示装置以外にも適用することができる。本実施形態では、本発明の有機EL素子を発光装置に適用する一例を示す。特に本実施形態の発光装置は、図6に示すような画像形成装置の露光光源として使用することができる。画像形成装置は、発光装置と、発光装置によって表面に潜像が形成される感光体と、感光体を帯電する帯電手段と、を備えている。

【0053】

本実施形態の発光装置には、有機EL素子を備える発光領域400を複数有している。図7(a)では、複数の発光領域400は千鳥状に配置され、図7(b)では、複数の発光領域400は1列に配置されている。有機EL素子の発光色としては、赤色、緑色、青色、黄色、シアン、マゼンタ、白色などが挙げられ、感光体の感光特性に応じて有機EL素子の構成を適宜採用すればよい。

20

【0054】

図7(c)は、図7(a)のB-B'線における部分断面模式図である。発光領域400は、基板1上に、第1電極(陽極)2と、発光層を有する有機化合物層3と、第2電極(陰極)4と、を備える有機EL素子からなる。実施形態1とは異なり、本実施形態で使用される有機EL素子は、カラーフィルタを有していない。また、基板1には、有機EL素子の発光を制御する制御回路(不図示)が形成されている。

30

【0055】

第1電極2は、隣の画素の第1電極2と分離されて形成されており、有機化合物層3、第2電極4は、全画素で共通に形成されている。また、各有機EL素子は、外部の酸素や水分が侵入しないように、封止膜5によって封止されている。

【0056】

本実施形態の発光装置に使用される有機EL素子も、実施形態1に用いられる有機EL素子と同様に、第1電極2が、チタンを含む電極で構成されている。そして、上述した酸化処理によって、第1電極2の表面には、酸化チタンの膜が形成されている。さらに、第1電極2の中の任意の領域における第1電極2の面に垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下である領域の面積比率が1.0%以下となっている。このため、長寿命な有機EL素子を得ることができる。

40

【0057】

次に、本実施形態の発光装置を露光光源として備える画像形成装置について説明する。図6の画像形成装置は、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(K)の4色のトナーを重ね合わせてカラー画像を形成するカラーモードと、ブラック(K)のトナーのみを用いてモノクロ画像を形成するモノクロモードとを選択的に実行できる。なお、図6は、副走査方向の要部断面図である。画像形成装置では、パーソナルコンピュータ等の外部機器からコードデータDcがプリントコントローラ(不図示)に入力されると、コードデータDcは、画像データ(ドットデータ)Diに変換される。この画像データDiは、画像形成装置に内蔵された露光ユニット70Y, 70M, 70C, 70Kに入

50

力される。そして、各露光ユニット 70 Y, 70 M, 70 C, 70 K は、画像データ Di に基づいて制御される。

【0058】

露光ユニット 70 Y は、本実施形態の発光装置と、その発光装置から射出された光を集光して感光ドラム 85 Y の表面に露光光を照射するためのレンズと、を有している。また、露光ユニット 70 Y は、感光ドラム 85 Y の表面の所定の位置以外に光が照射されないように光吸収部材を有していてもよい。

【0059】

画像形成装置の筐体 80 内には、露光ユニット 70 Y, 70 M, 70 C, 70 K の他に、プリントコントローラ、転写ベルト 81、給紙ユニット 82、定着ローラ 83、加圧ローラ 84、が配置されている。さらに、筐体 80 内には、感光ドラム 85 Y, 85 M, 85 C, 85 K、帯電ローラ 86 Y, 86 M, 86 C, 86 K、現像器 87 Y, 87 M, 87 C, 87 K、転写ローラ 88 Y, 88 M, 88 C, 88 K が配置されている。給紙ユニット 82 は、着脱自在に構成されている。

10

【0060】

画像形成動作は以下のとおりである。なお、以下では、イエロー (Y) の画像を潜像する場合について述べるが、転写ベルト 81 によって用紙が搬送されて、マゼンタ (M)、シアン (C)、ブラック (K) の画像が、イエロー (Y) の画像形成と同様に、順次形成される。

【0061】

まず、プリントコントローラからの信号に基づき、静電潜像担持体である感光ドラム 85 Y は、モーター (不図示) によって時計廻りに回転する。そして、この回転に伴って、感光ドラム 85 Y の各感光面が各露光光に対して回転する。感光ドラム 85 Y の下方には、感光ドラム 85 Y の表面を所望のパターンで帯電するための帯電ローラ 86 Y が表面に当接するように設けられている。そして、帯電ローラ 86 Y によって一様に帯電された感光ドラム 85 Y の表面に、露光ユニット 70 Y によって露光光が照射される。

20

【0062】

露光ユニット 70 Y から射出された露光光は、画像データ Di に基づいて照射位置、照射タイミング、照射時間、照射強度などが調整され、露光光によって感光ドラム 85 Y の表面に静電潜像が形成される。この静電潜像は、露光光の照射位置よりも感光ドラム 85 Y の回転方向の下流側に感光ドラム 85 Y と当接するように配設された現像器 87 Y によってトナー像として現像される。

30

【0063】

現像器 87 Y によって現像されたトナー像は、感光ドラム 85 Y の下方で、感光ドラム 85 Y に対向するように配設された転写ローラ 88 Y によって被転写材である用紙の上に転写される。用紙は、給紙ユニット 82 内の用紙カセット内に収納されているが、手差しトレイでも給紙が可能である。用紙カセットの端部には、給紙ローラが配設されており、用紙カセット内の用紙を搬送路へ送り込む。

【0064】

以上のようにして、トナー像が転写された用紙は、転写ベルト 81 によって定着器へと搬送される。定着器は、内部に定着ヒータ (不図示) を有する定着ローラ 83 とこの定着ローラ 83 に圧接するように配設された加圧ローラ 84 とで構成されている。そして、定着器は、搬送されてきた用紙を定着ローラ 83 と加圧ローラ 84 とで加圧しながら加熱することにより、用紙上のトナー像を定着させる。

40

【実施例】

【0065】

(実施例 1)

図 1 に示す構成の表示装置を作製した。本実施例は、実施形態 1 に対応している。

【0066】

まず、シリコン基材上にスイッチング素子等を含む制御回路 (不図示) を形成した。そ

50

して、その上に酸化珪素からなる層間絶縁膜を形成して、基板 1 を作製した。次に、図 2 (a) で示すように、この基板 1 上に T i 膜をスパッタリング法にて 4 0 n m の厚さで形成した。続いて、T i 膜を画素毎にパターニングして第 1 電極 (陽極) 2 を形成した。

【 0 0 6 7 】

次に、図 2 (b) で示すように、基板 1 を 2 流体洗浄、シャワーリンス、エアナイフを用いて洗浄した。その後、図 2 (c) で示すように、基板 1 を真空乾燥装置に投入し、脱水工程を行った。この脱水工程は、1 6 0 に設定したハロゲンヒーターによって加熱された板材からの輻射熱を利用して、基板 1 の第 1 電極 2 側から、2 . 0 時間連続して加熱した。なお、装置内に圧力は、 $5 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a であった。

【 0 0 6 8 】

次に、図 2 (d) で示すように、第 1 電極 2 の表面を酸化させるために、基板 1 の全面に対して U V オゾン処理を行った。U V オゾン処理は、U V オゾン処理装置を用いて、基板 1 の第 1 電極 2 とは反対側から加熱しながら、減圧下で、酸素を含む乾燥空気を流し、U V 光を照射し、オゾンを生じさせて行った。

【 0 0 6 9 】

乾燥空気の露点は - 7 0 であった。この乾燥空気を 1 0 s l m で導入しながら、装置内圧力が 1 . 0 k P a となるように排気ライン側で排気速度を調整した。また、加熱は、加熱プレートの設定温度を 8 8 . 3 とし、基板 1 の第 1 電極 2 とは反対側 (裏面) から加熱した。基板 1 の裏面と加熱プレートは、密着させて配置した。U V ランプ管と基板 1 との間には、石英ガラス板を基板 1 と対向させるように配置した。なお、U V ランプ管には、セン特殊光源社製 E U V 2 0 0 N S - 4 6 を用いた。また、石英ガラスの基板 1 側の表面と基板 1 上の第 1 電極 2 の表面との距離は 4 0 m m であった。この U V オゾン処理条件下において 1 0 分間、U V ランプ管を点灯させ、U V 処理装置内でオゾンを生じ、基板 1 上の第 1 電極 2 の表面を酸化させた。なお、これらの条件を表 1 に示す。サンプル 1 , 2 はそれぞれ、本実施例で製造された表示装置の複数の有機 E L 素子のうち 2 つの有機 E L 素子を示しており、その条件はサンプル 1 , 2 の位置での U V オゾン処理の条件を表している。

【 0 0 7 0 】

表 1 において、1 0 分間 U V 光を照射した時の各サンプルの基板 1 上における積算照度は以下のようにして得た。すなわち、基板 1 の代わりに基板 1 と同じ高さ及び各サンプルの位置にセン特殊光源株式会社製 紫外線照度計 2 5 . 3 6 - 3 を設置し、本実施例と同じ条件の U V オゾン処理を行い、その際の積算照度を計測した。計測は、中心波長 2 5 4 n m 付近を測定するモードで計測した。なお、本実施例の U V オゾン処理条件において、1 0 分間の U V オゾン処理の完了時の基板 1 上に設けられた第 1 電極 2 の表面温度は、1 5 7 . 0 となった。この表面温度の測定は、本実施例の U V オゾン処理条件において、基板 1 上に設置した熱電対によって計測した。

【 0 0 7 1 】

次に、図 2 (e) で示すように、表面酸化処理された第 1 電極 2 を有する基板 1 全面に対して、真空蒸着法により白色発光層を含む有機化合物層 3 を形成した。なお、有機化合物層 3 の膜厚構成は、正孔注入層 1 5 n m / 正孔輸送層 1 0 n m / 白色発光層 2 1 n m / 電子輸送層 2 1 n m / 電子注入層 3 9 n m の積層構成とした。

【 0 0 7 2 】

次に、図 2 (f) で示すように、スパッタリング法により、第 2 電極 4 として酸化インジウム亜鉛を、膜厚 5 0 0 n m で形成した。

【 0 0 7 3 】

そして、第 2 電極 4 の上に窒化珪素の封止膜 5 を 4 . 0 μ m で成膜した。さらに、その上に、画素ごとにパターニングして、ネガ型のアクリル系感光性材料に顔料を分散させたカラーフィルタ 6 R , 6 G , 6 B を形成した。各カラーフィルタの厚さは 2 . 0 μ m であった。

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

50

【表 1】

		UV 照射時間 [min]	使用 ガス	ガス流量 [slm]	圧力 [kPa]	基板～ UVランプ 間の距離 [mm]	加熱 プレート 設定温度 [℃]	UV処理 完了時の 基板温度 [℃]	基板上における 積算照度 [mJ/cm ²]
実施例 1	サンプル 1	10	乾燥 空気	10.0	1.0	40.0	88.3	157.0	6900
	サンプル 2								6860
実施例 2	サンプル 3						112.6	168.0	6770
	サンプル 4								7540
	サンプル 5								7500
比較例	サンプル 6						88.3	157.0	6190

10

【0075】

(実施例2)

本実施例は、UVオゾン処理の条件が実施例1と異なっている。その条件は表1に示されている。具体的には、本実施例は、加熱プレートの設定温度を112.6に設定した点で実施例1と異なっている。また、本実施例で製造された有機EL素子(サンプル3乃至5)の位置における積算照度が、サンプル1, 2の位置でのそれとは異なっている。なお、本実施例のUVオゾン処理条件において、10分間のUVオゾン処理の完了時の基板1上に設けられた第1電極2の表面温度は、168.0となった。この条件以外は実施例1と同じである。

20

【0076】

(比較例)

本比較例は、UVオゾン処理の条件が実施例1と異なっている。その条件は表1に示されている。具体的には、本比較例で製造された有機EL素子(サンプル6)の位置での積算照度がサンプル1, 2の位置でのそれとは異なっている。この条件以外は実施例1と同じである。

30

【0077】

<実施例1及び2、比較例の劣化特性の評価>

サンプル1乃至6の長期駆動時の輝度劣化特性を評価した。この輝度劣化特性は、発光輝度が100cd/m²となるように電圧を調整し、一定電圧駆動で実施した。また、実施例1, 2、比較例で製造した表示装置をエスベック社製 PWL-4KP恒温槽に入れ、長期駆動中の有機EL表示装置の表面温度が40となるように温度制御を行った。また、長期駆動中の輝度は、コニカミノルタ社製 CA-2000を用いて測定した。

【0078】

サンプル1乃至5は、 L_{150}/L_0 (駆動開始時点での輝度(初期輝度)に対する駆動150時間後の相対輝度)で、それぞれ94%乃至98%の劣化を示した。この結果を表2、図8にまとめた。

40

【0079】

L_{150}/L_0 において、90.6%以上であれば、有機EL素子の長期駆動試験においては問題ない。90.6%という指標は、以下のように導かれた。まず、表示装置を全画素で白色表示を5時間行い、その後、表示装置の中央部の画素は白色表示のままで、その他の画素を黒色表示で25時間行う。この駆動を交互に150時間(5回交互に)行った時、常時白表示した中央部の画素とその他の領域の画素との輝度差が1.5%以内になるための、最も劣化が大きい画素(有機EL素子)の輝度の値である。輝度差が1.5%以内であれば、表示装置内での輝度むらは視認されない。

【0080】

50

なお、評価時の測定条件下において、本実施例の表示装置は、駆動中の電流変化に伴い、発光効率変化を招き、輝度低下していた。このことから、第1電極2における電流の変化が、有機化合物層3を劣化させる要因となることを示唆していると考える。

【0081】

一方、サンプル6は、 L_{150}/L_0 は82%であり、比較例で製造された表示装置においては、輝度むらが視認された。

【0082】

【表2】

	L_{150}/L_0	1. $0.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$ における 2. $0\text{E}+09\Omega$ が存在する 面積比率 [%]
サンプル 1	0.98	0.660
サンプル 2	0.95	0.907
サンプル 3	0.94	0.698
サンプル 4	0.94	0.751
サンプル 5	0.98	0.558
サンプル 6	0.82	1.055

10

20

【0083】

<実施例1及び2、比較例の第1電極2の表面の電気抵抗値の測定>

次に、サンプル1乃至6の第1電極2の表面を、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製SPA-400におけるConductive-AFMモードを用いて、電流像を取得した。カンチレバーには、エスアイアイ・ナノテクノロジー社の電流同時AFM測定に用いられる、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製SI-DF3Rを用いた。なお、SI-DF3Rは、背面コート材がAl、探針先端コート材がRhからなっていた。また、電流像の取得時の印加電圧は-2.0Vとした。

30

【0084】

この測定方法で、サンプル1乃至5の第1電極2の表面の電流像を取得した。その結果、 $1.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$ 当たりの面積において、第1電極2の垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9\Omega$ 以下である部分の面積比率が0.558%乃至0.751%の範囲であった。

【0085】

一方、サンプル6の第1電極2の表面の電流像を取得したところ、 $1.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$ 当たりの面積において、第1電極2の垂直な方向の電気抵抗値が $2.0 \times 10^9\Omega$ 以下である部分の面積比率が1.055%の範囲であった。これらの結果を表2に示す。

【0086】

比較例では積算照度が $6700\text{mJ}/\text{cm}^2$ より小さく、サンプル6の第1電極2の表面酸化処理が不十分であったため、電流集中面積が大きくなったと考える。このため、上述したような輝度低下を招いていると推測する。

40

【0087】

<実施例1及び2、比較例の第1電極2の仕事関数の測定>

次に、サンプル1乃至6の第1電極2の仕事関数を、理研計器社製AC-2を用いて測定した。なお、AC-2における測定光量は 730nW とした。サンプル1乃至5の第1電極2の仕事関数は、 5.05eV 乃至 5.20eV の範囲であった。一方、サンプル6の第1電極2の仕事関数は、 4.95eV であった。

【0088】

50

仕事関数はキャリア注入性とかかわっており、正孔注入性の観点では、サンプル 1 乃至 5 の第 1 電極 2 の方がサンプル 6 のそれよりも優れていると言える。

【0089】

< 実施例 1 及び 2、比較例の第 1 電極 2 の酸化状態の測定 >

次に、サンプル 1 乃至 6 の有機 EL 素子の第 1 電極 2 の酸化状態を、アルバック・ファイ社製 X 線光電子分光装置を用いて評価した。なお、評価方法として、第 1 電極 2 の Ti 膜の Ti 2p スペクトルの TiO₂ を示すピークと O 1s スペクトルのメインピークとを、各サンプルで比較した。Ti 2p スペクトルにおいては、460 eV 付近に主に TiO₂ に起因するピークが見られる。O 1s スペクトルにおいては、529 eV 付近にメインピークが見られる。なお、O 1s スペクトルにおいては、531 eV 付近にサブピークが現れることから、ローレンツ関数とガウシアン関数により波形分離を行い、メインピーク値を算出した。各スペクトルにおけるメインピークは、主に TiO₂ を多く含む形で酸化された Ti の量を示しており、両方のピークが高いほど、より Ti 膜が酸化されていると言える。

10

【0090】

図 9 に、サンプル 1 乃至 6 の第 1 電極 2 の X 線光電子分光法の結果を示す。なお、図 9 の左下の灰色の菱形プロットは表面酸化処理を行っていない Ti 膜の測定結果である。図 9 より、サンプル 1 乃至 5 の第 1 電極 2 (白色の丸プロット) の方が、サンプル 6 の第 1 電極 2 (黒色の三角プロット) よりも、Ti 2p スペクトル、並びに O 1s スペクトルにおけるピークトップ値が大きい。このことから、サンプル 1 乃至 5 の第 1 電極 2 が、サンプル 6 の第 1 電極 2 よりも酸化が進んでいることが分かった。酸化が進んでいるということは、TiO_x の x が 1 < x < 2 であるような低次の酸化物が存在する確率が低いことであり、前述した電気抵抗値の測定結果、仕事関数の測定結果とも一致している。

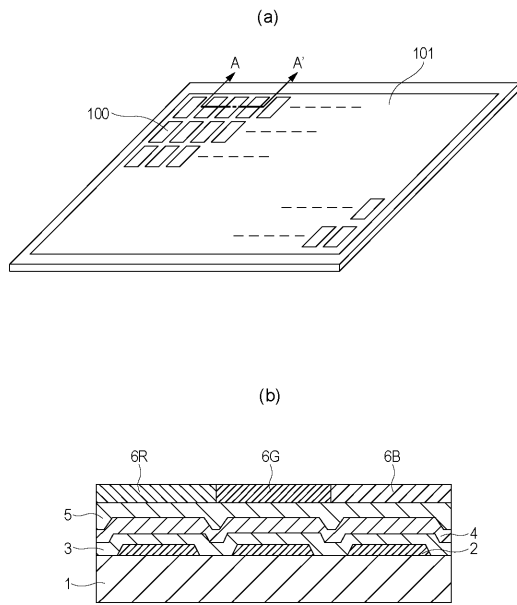
20

【符号の説明】

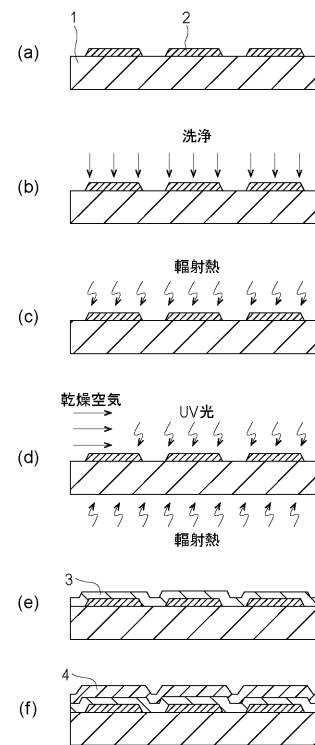
【0091】

- 2 第 1 電極
- 3 有機化合物層
- 4 第 2 電極

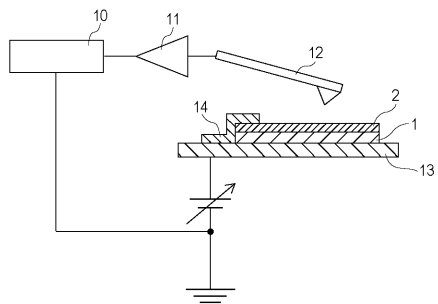
【 図 1 】



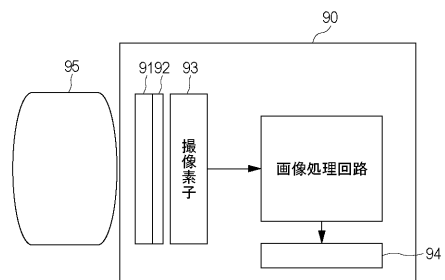
【 図 2 】



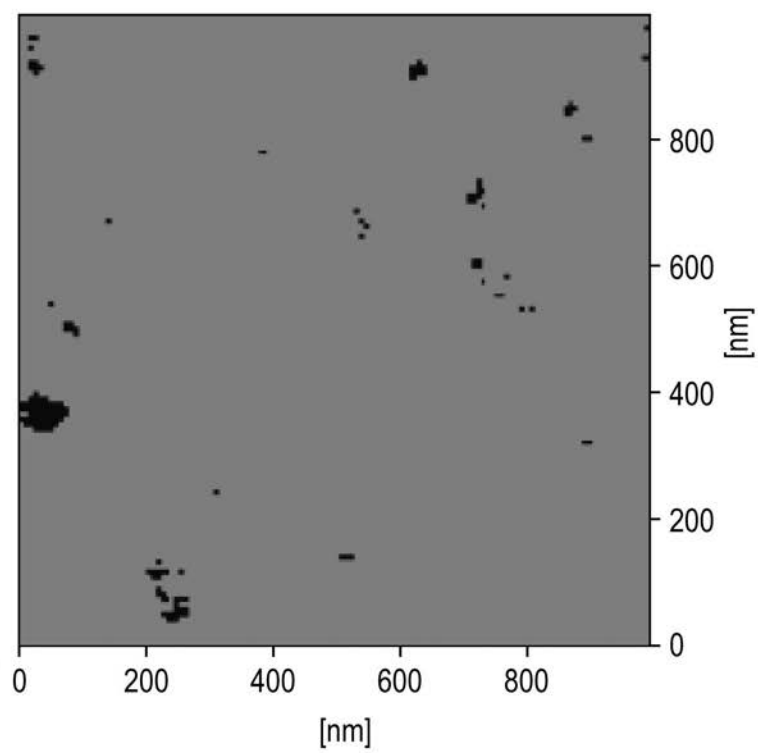
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 三浦 聖志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 桧垣 卓也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 大今 進

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB04 CC03 CC11 CC21 CC45 DD24 DD29 DD44X
DD44Y DD46X DD46Y EE65 FF04 FF15 GG23 GG28

专利名称(译)	有机EL元件，发光装置，图像形成装置，显示装置，成像装置和有机EL装置的制造方法		
公开(公告)号	JP2014082169A	公开(公告)日	2014-05-08
申请号	JP2012231141	申请日	2012-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	福田直人 出口恭介 三浦聖志 桧垣卓也 大今進		
发明人	福田 直人 出口 恭介 三浦 聖志 桧垣 卓也 大今 進		
IPC分类号	H05B33/26 H01L51/50 H05B33/10		
FI分类号	H05B33/26.Z H05B33/14.A H05B33/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB04 3K107/CC03 3K107/CC11 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD24 3K107/DD29 3K107/DD44X 3K107/DD44Y 3K107/DD46X 3K107/DD46Y 3K107/EE65 3K107/FF04 3K107/FF15 3K107/GG23 3K107/GG28		
代理人(译)	佐藤安倍晋三 黑岩Soware		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种使电极表面上的载流子注入性能稳定的长寿命有机EL器件。一种有机EL元件，具有包含钛的第一电极2，第二电极4和形成在第一电极2与第二电极4之间的有机化合物层3。然后，在第一电极2的表面上形成氧化钛，并且在第一电极2中的任意区域中与第一电极2垂直的方向上的电阻值为 $2.0 \times 10^9 \Omega$ 以下。该区域的面积比为1.0%以下。[选型图]图1

