

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5677433号  
(P5677433)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 C

H O 5 B 33/22 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 A

H O 5 B 33/12 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 Z

G O 9 F 9/30 (2006. 01)

H O 5 B 33/12 B

H O 1 L 27/32 (2006. 01)

G O 9 F 9/30 3 6 5

請求項の数 16 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2012-527468 (P2012-527468)  
 (86) (22) 出願日 平成22年8月6日 (2010. 8. 6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/004960  
 (87) 国際公開番号 W02012/017490  
 (87) 国際公開日 平成24年2月9日 (2012. 2. 9)  
 審査請求日 平成25年5月21日 (2013. 5. 21)

(73) 特許権者 000005821  
 パナソニック株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 110001900  
 特許業務法人 ナカジマ知的財産総合事務所  
 (74) 代理人 100090446  
 弁理士 中島 司朗  
 (74) 代理人 100125597  
 弁理士 小林 国人  
 (74) 代理人 100146798  
 弁理士 川畑 孝二  
 (74) 代理人 100121027  
 弁理士 木村 公一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子、表示装置および発光装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極と、

陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、1または複数の層からなる機能層と、

前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、

前記発光層を規定するバンクと、を備え、

前記ホール注入層は、

酸化タングステンを含み、

UPS測定に基づくUPSスペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、

XPS測定に基づく、前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記タングステン原子および酸素原子以外のその他の原子の数密度の比が、0.83以下であり、

前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、

前記凹入構造には、前記機能層の底面に接触する内底面と、前記内底面に連続する内側面とを備えた凹部が存在し、

前記凹部の内側面は、前記内底面と連続する下部側の端縁と、前記下部側の端縁と連続する上部側の端縁とを備え、

前記凹部の内側面は、前記上部側の端縁が前記バンクの前記機能層側の下端縁と一致した形状、または前記上部側の端縁が前記バンクの底面に接触した形状であり、前記機能層の側面の少なくとも一部に接触していること

を特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 2】

前記 UPS スペクトルにおいて、前記隆起した形状は、前記価電子帯の上端に対し、 $1.8 \sim 3.6$  eV 低い結合エネルギー領域内に位置する、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 3】

前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記その他の原子の数密度の比は、 $0.62$  以下である、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

10

【請求項 4】

前記その他の原子は炭素原子である、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 5】

前記ホール注入層は、

UPS 測定に基づく UPS スペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、

XPS 測定に基づく、前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記タングステン原子および酸素原子以外のその他の原子の数密度の比が、 $0.83$  以下となるように、紫外線が照射されて構成されている、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 6】

前記バンクは撥液性であり、前記ホール注入層は親液性である

請求項 1 に記載の有機 E L 素子。

20

【請求項 7】

陽極と、

陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、1 または複数の層からなる機能層と、

前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、

前記発光層を規定するバンクと、を備え、

前記ホール注入層は、

酸化タングステンを含み、

UPS 測定に基づく UPS スペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、

かつ、結合エネルギーが  $4.5 \sim 5.4$  eV において、ピーク形状を有し、

前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、

前記凹入構造には、前記機能層の底面に接触する内底面と、前記内底面に連続する内側面とを備えた凹部が存在し、

前記凹部の内側面は、前記内底面と連続する下部側の端縁と、前記下部側の端縁と連続する上部側の端縁とを備え、

30

40

前記凹部の内側面は、前記上部側の端縁が前記バンクの前記機能層側の下端縁と一致した形状、または前記上部側の端縁が前記バンクの底面に接触した形状であり、前記機能層の側面の少なくとも一部に接触していること

を特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 8】

前記 UPS スペクトルにおいて、前記隆起した形状は、前記価電子帯の上端に対し、 $1.8 \sim 3.6$  eV 低い結合エネルギー領域内に位置する、請求項 7 記載の有機 E L 素子。

【請求項 9】

前記ホール注入層は、

UPS 測定に基づく UPS スペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネル

50

ギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、

かつ、結合エネルギーが  $4.5 \sim 5.4 \text{ eV}$  において、ピーク形状を有するように、紫外線が照射されて構成されている、請求項 7 記載の有機 EL 素子。

【請求項 10】

前記バンクは撥液性であり、前記ホール注入層は親液性である

請求項 7 に記載の有機 EL 素子。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 いずれかに記載の有機 EL 素子を備える表示装置。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 いずれかに記載の有機 EL 素子を備える発光装置。

10

【請求項 13】

前記凹入構造は、前記ホール注入層における前記機能層側の表面の一部が溶解されて窪んでいる、請求項 1 記載の有機 EL 素子。

【請求項 14】

前記ホール注入層は、前記機能層側の表面の一部が窪んだ部分の厚みが、前記窪んだ部分と連続する窪んでいない部分の厚みよりも薄い、請求項 1 記載の有機 EL 素子。

【請求項 15】

前記凹入構造は、前記ホール注入層における前記機能層側の表面の一部が溶解されて窪んでいる、請求項 7 記載の有機 EL 素子。

【請求項 16】

前記ホール注入層は、前記機能層側の表面の一部が窪んだ部分の厚みが、前記窪んだ部分と連続する窪んでいない部分の厚みよりも薄い、請求項 7 記載の有機 EL 素子。

20

【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）、これを備えた表示装置および発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

30

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对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】

有機 EL 素子を高輝度で発光させるためには、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 P E D O T（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。

40

【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

50

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)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2005-203339 号公報

【特許文献 2】特開 2003-249375 号公報

【非特許文献】

【0006】

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

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

【非特許文献 3】J. B. Pedley et al., Journal of Physical and Chemical Reference Data 12, 967 (1984) .

【非特許文献 4】I. N. Yakovkin et al., Surface Science 601, 1481 (2007) .

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、有機 EL 素子の製造工程においては、二酸化炭素、水、有機物などの大気中に含まれる分子および工程中に発生する不純物の分子などに由来する主に炭素を含む吸着物が問題になると考えられる。具体的には、有機 EL 素子を構成する各層の積層工程において、ホール注入層の表面に吸着物が吸着した状態でその上に上層が積層されると、それら層間に吸着物が埋設されてしまい、素子の駆動電圧が増大したり寿命が低下したりするおそれがある。

【0008】

本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであって、高輝度で発光し低電圧で駆動する有機 EL 素子、表示装置および発光装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するため、本発明の一態様に係る有機 EL 素子は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、1または複数の層からなる機能層と、前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、前記発光層を規定するバンクと、を備え、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含み、UPS 測定に基づく UPS スペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、XPS 測定に基づく、前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記タングステン原子および酸素原子以外のその他の原子の数密度の比が、0.83 以下であり、前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、前記凹入構造には、前記機能層の底面に接触する内底面と、前記内底面に連続する内側面とを備えた凹部が存在し、前記凹部の内側面は、前記内底面と連続する下部側の端縁と、前記下部側の端縁と連続する上部側の端縁とを備え、前記凹部の内側面は、前記上部側の端縁が前記バンクの前記機能層側の下端縁と一致した形状、または前記上部側の端縁が前記バンクの底面に接触した形状であり、前記機能層の側面の少なくとも一部に接触している。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一態様に係る有機 EL 素子は、前記ホール注入層が、酸化タングステンを含み

10

20

30

40

50

、UPS測定に基づくUPSスペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、XPS測定に基づく、前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記タングステン原子および酸素原子以外のその他の原子の数密度の比が、0.83以下であるため、ホール注入層表面における酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が維持されたまま前記表面から吸着物が除去された構成となっており、高輝度で発光し低電圧で駆動する。

【0011】

また、ホール注入層が上記した所定の占有準位を有する酸化タングステンで構成されている場合、製造工程においてホール注入層の膜厚が減少する（以下、膜減りとも記載する）という特有かつ新たな現象が生じたため、本発明の一態様に係る有機EL素子は、前記現象を利用して、バンクに規定された領域においては機能層側の表面の一部が他の部分よりも陽極側に位置する凹入構造に形成され、前記凹入構造には、前記機能層の底面に接触する内底面と、前記内底面に連続する内側面とを備えた凹部が存在し、前記凹部の内側面は、前記内底面と連続する下部側の端縁と、前記下部側の端縁と連続する上部側の端縁とを備え、前記凹部の内側面は、前記上部側の端縁が前記バンクの前記機能層側の下端縁と一致した形状、または前記上部側の端縁が前記バンクの底面に接触した形状であり、前記機能層の側面の少なくとも一部に接触している構成としている。そのため、製造工程においてバンクで規定された領域に滴下されたインクの下部をその凹部内に溜めることができる。

【0012】

しかも、ホール注入層がバンクの表面と比較して親液性のある酸化タングステンを含み、凹部の内面のインクに対する濡れ性が良いため、凹部内のインクを安定に留めておくことができる。したがって、インクがバンクを超えて隣のピクセル領域に流れ出にくく、機能層の高精細なパターンニングが可能である。しかも、凹部は、例えば純水でホール注入層の一部を溶かす等して簡単に形成することができ、特許文献2の発光素子のようにバンクを二層構造にするための煩雑な工程が不要であるため、安価に実施可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】第1の実施形態に係る有機EL素子の各層の積層状態を示す模式図である。

【図2】図1における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

【図3】凹部の形状を説明するための模式図である。

【図4】変形例に係る有機EL素子の図1における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

【図5】凹部の形状を説明するための模式図である。

【図6】発光層の最適膜厚を説明するための模式図である。

【図7】変形例に係る有機EL素子の図1における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

【図8】変形例に係る有機EL素子の構成を示す模式的な断面図である。

【図9】第1の実施形態に係る有機EL素子の製造方法を説明する工程図である。

【図10】図9に続く第1の実施形態に係る有機EL素子の製造方法を説明する工程図である。

【図11】紫外光照射の工程を説明するための図である。

【図12】酸化タングステンのUPSスペクトルを示す図である。

【図13】酸化タングステンのUPSスペクトルを示す図である。

【図14】酸化タングステンのXPSスペクトルを示す図である。

【図15】酸化タングステンのUPSスペクトルを示す図である。

【図16】酸化タングステンのXPSスペクトルを示す図である。

【図17】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18】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。

10

20

30

40

50

【図 19】作製した有機 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 20】実施の形態に係るメタルハライドランプの分光分布を示す図である。

【図 21】酸化タングステン表面の構造を説明するための図である。

【図 22】酸化タングステン膜の膜減り量と膜密度の関係を示すグラフである。

【図 23】第 2 の実施形態に係る有機 EL 素子の各層の積層状態を示す模式図である。

【図 24】第 2 の実施形態に係る有機 EL 素子の製造方法を説明する工程図である。

【図 25】第 3 の実施形態に係る有機 EL 素子の各層の積層状態を示す模式図である。

【図 26】第 3 の実施形態に係る有機 EL 素子の製造方法を説明する工程図である。

【図 27】第 4 の実施形態に係る表示装置等を示す斜視図である。

【図 28】第 4 の実施形態に係る表示装置の全体構成を示す図である。

【図 29】第 5 の実施形態に係る発光装置を示す図であって、(a) は縦断面図、(b) は横断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

〔本発明の一態様の概要〕

本発明の一態様に係る有機 EL 素子は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、1 または複数の層からなる機能層と、前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、前記発光層を規定するバンクと、を備え、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含み、UPS 測定に基づく UPS スペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、XPS 測定に基づく、前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記タングステン原子および酸素原子以外のその他の原子の数密度の比が、0.83 以下であり、前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、前記凹入構造における凹部の内面が前記機能層に接触している。

【0015】

また、本発明の一態様に係る有機 EL 素子の特定の局面では、前記 UPS スペクトルにおいて、前記隆起した形状は、前記価電子帯の上端に対し、1.8 ~ 3.6 eV 低い結合エネルギー領域内に位置する。

【0016】

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。

【0017】

また、本発明の一態様に係る有機 EL 素子の特定の局面では、前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記その他の原子の数密度の比は、0.62 以下である。この場合は、吸着物除去効果が飽和していると考えられるため、十分な吸着物除去効果を期待できる。

【0018】

また、本発明の一態様に係る有機 EL 素子の特定の局面では、前記その他の原子は炭素原子である。

【0019】

また、本発明の一態様に係る有機 EL 素子の特定の局面では、前記バンクは撥液性であり、前記ホール注入層は親液性である。ここで「親液性」及び「撥液性」との用語は、相対的な意味で用いている。上記のように、バンクは少なくともその表面が撥液性となっており、一方、電荷注入輸送層は親液性のある金属化合物からなる場合、電荷注入輸送層の表面はバンクの表面よりも親液性であり、バンクの表面は電荷注入輸送層の表面よりも撥液性である。そして、親液性である電荷注入輸送層の表面はインクに対して相対的に濡れ性が良く、撥液性であるバンクの表面はインクに対して相対的に濡れ性が悪い。なお、親

10

20

30

40

50

液性及び撥液性は、例えば、バンク又は電荷注入輸送層の表面に対するインクの接触角で定義することが可能であり、例えば、接触角が $10^{\circ}$ 以下の場合を親液性、接触角が $35^{\circ}$ 以上の場合を撥液性と定義することができる。

【0020】

また、本発明の一態様に係る有機EL素子の特定の局面では、前記ホール注入層は、UPS測定に基づくUPSスペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、XPS測定に基づく、前記酸化タングステンのタングステン原子に対する、前記タングステン原子および酸素原子以外のその他の原子の数密度の比が、 $0.83$ 以下となるように、紫外線が照射されて構成されている。

【0021】

本発明の別の態様に係る有機EL素子は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、1または複数の層からなる機能層と、前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、前記発光層を規定するバンクと、を備え、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含み、UPS測定に基づくUPSスペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、かつ、結合エネルギーが $4.5 \sim 5.4$  eVにおいて、ピーク形状を有し、前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、前記凹入構造における凹部の内面が前記機能層に接触している。

【0022】

また、本発明の別の態様に係る有機EL素子の特定の局面では、前記UPSスペクトルにおいて、前記隆起した形状は、前記価電子帯の上端に対し、 $1.8 \sim 3.6$  eV低い結合エネルギー領域内に位置する。

【0023】

また、本発明の別の態様に係る有機EL素子の特定の局面では、前記ホール注入層は、UPS測定に基づくUPSスペクトルにおいて、価電子帯の上端よりも低い結合エネルギー領域のフェルミ面近傍に隆起した形状を有し、かつ、結合エネルギー $4.5 \sim 5.4$  eVにおいて、ピーク形状を有するように、紫外線が照射されて構成されている。

【0024】

また、本発明の別の態様に係る有機EL素子の特定の局面では、前記バンクは撥液性であり、前記ホール注入層は親液性である。

【0025】

本発明の一態様に係る表示装置は、上記いずれかに記載の有機EL素子を備える。

【0026】

本発明の一態様に係る発光装置は、上記いずれかに記載の有機EL素子を備える。

【0027】

[実施の形態]

以下、本発明の一態様に係る有機EL素子およびその製造方法、表示装置、発光装置を説明し、さらに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。

【0028】

<第1の実施形態>

(有機EL素子の概略構成)

図1は、第1の実施形態に係る有機EL素子の各層の積層状態を示す模式図であり、図2は、図1における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

【0029】

図1に示すように、第1の実施形態に係る有機EL素子10は、RGBの各ピクセルがマトリックス状又はライン状に配置されてなるトップエミッション型の有機EL素子であり、各ピクセルは基板1上に各層を積層した積層構造となっている。

【0030】

TFT基板1(以下、単に「基板1」)上には、陽極2がマトリックス状又はライン状に形成されており、陽極2上に、ITO(酸化インジウムスズ)層3及び、電荷注入輸送層としてのホール注入層4がその順で積層されている。なお、ITO層3が陽極2上のみ積層されているのに対し、ホール注入層4は陽極2の上方だけでなく基板1の上面側全体に亘って形成されている。

#### 【0031】

ホール注入層4上には、ピクセルを規定するバンク5が形成されており、バンク5で規定された領域内に発光層6が積層されている。さらに、発光層6の上には、電子注入層7、陰極8、及び封止層9が、それぞれバンク5で規定された領域を超えて隣のピクセルのものと連続するように形成されている。

10

#### 【0032】

(有機EL素子の各部構成)

基板1は、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、又はアルミナ等の絶縁性材料で形成されている。

#### 【0033】

陽極2は、例えば、Ag(銀)、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)等で形成されている。トップエミッション型の有機EL素子の場合、光反射性の材料で形成されていることが好ましい。陽極2および陰極8には直流電源DC(不図示)が接続され、外部より有機EL素子10に給電されるようになっている。

20

#### 【0034】

ITO層3は、例えば、厚さ50nmであって、陽極2及びホール注入層4の間に介在し、各層間の接合性を良好にする機能を有する。

#### 【0035】

ホール注入層4は、例えば、厚さ30nmの、酸化タングステン(WO<sub>x</sub>)の薄膜(層)からなる。酸化タングstenは、その組成式(WO<sub>x</sub>)において、xは概ね2<x<3の範囲における実数である。ホール注入層4はできるだけ酸化タングsten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に、極微量の不純物が含まれていてもよい。

30

#### 【0036】

図2に示すように、ホール注入層4は、バンク5の底面に沿って隣のピクセル方向に拡がっていると共に、バンク5で規定された領域においてはバンク5底面のレベルよりも沈下した凹入構造に形成されており、所定の溶剤により溶解されて形成された凹部4a(図2において網目のハッチングで示す部分)を備える。そして、ホール注入層4は、バンク5で規定された領域だけが他の領域と比べて膜厚が薄くなっており、前記他の領域の膜厚は全体に亘って略均一である。ホール注入層4が親液性を有する酸化タングstenからなるため、凹部4aの内面4bはインクに対して濡れ性が良い。したがって、バンク5で規定された領域に滴下されたインクが凹部4aの内面4bに密着しやすく、インクがバンク5で規定された領域に留まりやすい。

40

#### 【0037】

なお、ホール注入層4は、少なくともバンク5の底面における端縁部5aのレベルよりも沈下した凹入構造であれば良く、底面全体のレベルよりも沈下した凹入構造である必要はない。本実施の形態では、底面における端縁部5aのレベルよりも沈下しているが、底面における中央部5bのレベルよりも沈下していない凹入構造となっているが、例えば、図2に二点鎖線5cで示すように中央部5bのレベルを端縁部5aに揃えバンク5の底面を平坦にする等して、バンク5の底面全体のレベルよりも沈下した凹入構造としても良い。

#### 【0038】

ホール注入層4は、バンクの下端縁5d相当部位から沈下した凹入構造であって、具体

50

的には、ホール注入層 4 の上面におけるバンク 5 に規定された領域が下端縁 5 d 相当部位から基板 1 の上面に対して略垂直下方に沈下している。このように、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位から沈下した凹入構造である場合は、発光層 6 の膜厚を広範囲に亘って均一にすることができ、発光層 6 に輝度むらが生じにくい。

【 0 0 3 9 】

なお、ホール注入層 4 は、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位から沈下した凹入構造に限らず、例えば、図 3 に示すように、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位よりも隣のピクセル側に寄った部位から沈下した構造としても良い。さらに、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位よりもピクセル中央側に寄った部位から沈下した凹入構造であっても良く、その場合は凹部 4 a の輪郭が図 3 に二点鎖線 1 1 で示すような形状になる。

10

【 0 0 4 0 】

さらに、ホール注入層 4 の凹入構造はカップ状であって、より具体的には、凹部 4 a の内面 4 b が、基板 1 の上面と略平行且つ平坦であって発光層 6 の底面 6 a に接触する内底面 4 c と、当該内底面 4 c の端縁から基板 1 の上面と略垂直な方向に向けて延びており前記発光層 6 の側面 6 b に接触する内側面 4 d とで構成されている。このように、凹入構造がカップ状である場合は、内側面 4 d の存在によって凹部 4 a 内のインクが基板 1 の上面と平行な方向へ移動しにくくなるため、バンク 5 で規定された領域にインクをより安定にとどめておくことができる。しかも、凹入構造をカップ状にすると、凹部 4 a の内面 4 b の面積が大きくなり、インクとホール注入層 4 との密着する面積が大きくなるため、バンク 5 で規定された領域にインクをより安定にとどめておくことができる。したがって、発光層 6 の高精細なパターニングが可能である。

20

【 0 0 4 1 】

上記のように、本実施形態においては、バンク 5 とホール注入層 4 とは、略垂直方向に接続されていることにより、発光層 6 の底部側においてインクが濡れやすくなり、良好な発光層 6 が形成できる。ここで、バンク 5 とホール注入層 4 が、水平方向に接続される場合には、バンク 5 とホール注入層 4 との接続部分付近において、インクが濡れづらくなると考えられる。このため、発光層 6 の底部側において、発光層 6 が十分には形成されない可能性があり、この結果、電氣的リークが発生するおそれがある。すなわち、発光層 6 の良好な形成に関し、バンク 5 とホール注入層 4 とが、水平方向ではなく、略垂直方向に接続されている点に、技術的な意義が存在する。

30

【 0 0 4 2 】

なお、バンク 5 とホール注入層 4 とが略垂直に接続される形態としては、垂直方向に限らず、斜め方向であればよく、水平方向に対する縦方向であればよい。

【 0 0 4 3 】

ホール注入層 4 の凹入構造をさらに詳しく説明すると、図 3 ( a ) に示すように、凹部 4 a の内側面 4 d は、内底面 4 c と連続する下部側の端縁と、当該下部側の端縁と連続する上部側の端縁 4 e ( 以下、「上端縁 4 e」と称する。 ) とを備え、前記凹部 4 a の内側面 4 d は、前記上端縁 4 e において前記バンク 5 の発光層 6 側の下端縁 5 d と一致した形状であり、かつ、前記内側面 4 d と前記内底面 4 c とが連続する部分が R 形状になっている。なお、内側面 4 d の上端縁 4 e がバンク 5 の下端縁 5 d と一致している場合において、凹部 4 a は、図 3 ( a ) に示すような前記内側面 4 d が内底面 4 c に対して略垂直な形状に限定されず、図 3 ( b ) に示すように前記内側面 4 d がバンク 5 の側面 5 e と略同じ傾きでそれらが面一の形状でも良く、図 3 ( c ) に示すように前記内側面 4 d と前記内底面 4 c とが連続する部分が R 形状でない形状でも良く、図 3 ( d ) に示すように前記内側面 4 d が前記バンク 5 の下側に入り込むように前記バンク 5 の側面 5 e とは反対側に傾いた形状でも良い。

40

【 0 0 4 4 】

また、ホール注入層 4 は、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位から沈下した凹入構造に限らず、例えば、図 4 に示すように、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位よりも隣のピクセル側に寄った部位から沈下した構造としても良い。その場合、図 5 ( a ) に示すように、凹部

50

4 aの内側面4 dは、上端縁4 eがバンク5の底面5 aに接触した形状となる。なお、内側面4 dの上端縁4 eがバンク5の底面5 aに接触した形状の場合において、凹入部4 aは、図5 ( a ) に示すような前記内側面4 dが内底面4 cに対して略垂直な形状に限定されず、図5 ( b ) に示すように前記内側面4 dがバンク5の側面5 eと略同じ傾きの形状でも良く、図5 ( c ) に示すように前記内側面4 dと前記内底面4 cとが連続する部分がR形状でない形状でも良く、図5 ( d ) に示すように前記内側面4 dが前記バンク5の下側に入り込むように前記バンク5の側面5 eとは反対側に傾いた形状でも良い。

【 0 0 4 5 】

内側面4 dは、上端縁4 eがバンク5の下端縁5 dと一致した形状、または、前記上端縁4 eが前記バンク5の底面5 aに接触した形状であるため、電極2 , 8 間においてショートが発生しにくい。仮に、図4において二点鎖線1 1で示すように、バンク5の下端縁5 d相当部位よりもピクセル中央側に寄った部位から沈下した凹入構造とした場合は、ホール注入層4の上面におけるバンク5から露出した部分4 fを介して電極2 , 8 間でショートが発生するおそれがある。特に、後述するように、発光層6の平均膜厚hが凹入部4 aの平均深さtよりも小さいか同じである場合は、ホール注入層4の上面におけるバンク5で覆われていない部分4 fが電子注入層7や陰極8と接触する可能性があるため、電極2 , 8 間でショートが発生するおそれが高い。

【 0 0 4 6 】

図2に戻って、凹部4 aの平均深さtは本願発明では特に特定されるものではないが、例えば5 ~ 1 0 0 nmとすることができる。凹部4 aの平均深さtが5 nm以上であれば、凹部4 a内に十分な量のインクを溜めることができ、バンク5で規定された領域にインクを安定に留めることができる。さらに、バンク5端部まで発光層6がはじかれることなく形成されるため、電極2 , 8 間のショートを防ぐことができる。

【 0 0 4 7 】

なお、凹部4 aの平均深さtは、触針式段差計もしくはA F M ( 原子間力顕微鏡 ) にてホール注入層4の表面輪郭を測定し、当該表面輪郭から山となる部分の平均高さと谷となる部分の平均高さとの差を求めて、得ることができる。

【 0 0 4 8 】

一方、発光層6の膜厚は特に特定されるものではないが、例えば発光層6の乾燥後の平均膜厚hが1 0 0 nm以上の場合において凹部4 aの平均深さtが1 0 0 nm以下であれば、バンク5で規定された領域における発光層6の膜厚を均一にすることができる。

【 0 0 4 9 】

さらに、発光層6の平均膜厚hと凹部4 aの平均深さtとの差は2 0 nm以下であることが好ましい。発光層6の平均膜厚hが凹部4 aの平均深さtよりも小さ過ぎる場合は ( 例えば、 $t - h > 20 \text{ nm}$ の場合は ) 、図6 ( a ) に示すように、凹部4 aの内側面4 dに発光層6と接触していない部分 ( 発光層6が未塗布の部分 ) が生じ、その部分において電極2 , 8 間のショートが発生するおそれがある。また、発光層6の平均膜厚hが凹部4 aの平均深さtよりも大き過ぎる場合は ( 例えば、 $h - t > 20 \text{ nm}$ の場合は ) 、図6 ( b ) に示すように、バンク5の撥液性により発光層6のバンク近傍部分6 cの膜厚が他の部分よりも薄くなり、当該発光層6の断面形状が略凸形となって、膜厚の違いに起因する発光むらが生じるおそれがある。

【 0 0 5 0 】

なお、凹部4 aの内側面4 dは発光層6の側面6 bの少なくとも一部に接触していれば良い。例えば、図2や図6 ( b ) に示すように発光層6の平均膜厚hが凹部4 aの平均深さtよりも大きい、若しくは、それらが同じ大きさである場合は、前記発光層6の側面6 bの少なくとも一部である下方側にだけ前記凹部4 aの内側面4 dが接触する。一方、図6 ( a ) に示すように発光層6の平均膜厚hが凹部4 aの平均深さtよりも小さい場合は、前記発光層6の側面6 bの全体に前記凹部4 aの内側面4 dが接触する。

【 0 0 5 1 】

図7に示すように、ホール注入層4の凹部4 a内には、例えば、機能層を構成するホー

10

20

30

40

50

ル輸送層 12 である IL 層 (中間層) などの親液性層が、発光層 6 の下側に形成されていても良い。この場合は、凹部 4 a の内底面 4 c ではなくホール輸送層 12 の上面 12 a にインクが滴下されることになるが、それでも前記上面 12 a が親液性であるため、バンク 5 で規定された領域にインクを安定にとどめることができる。但し、ホール輸送層 12 によって凹部 4 a が完全に埋まってしまうと前記凹部 4 a の内側面 4 d がインクと接触しなくなってしまうため、前記ホール輸送層 12 の平均膜厚  $g$  は凹部 4 a の平均深さ  $t$  よりも薄いことが好ましい。なお、上記 IL 層は、ホール輸送機能に限らず、電子の通過をブロックする電子ブロック機能、および/または、光学特性を調整する機能を有していてもよい。

#### 【0052】

ホール輸送層 12 は、厚み 10 nm ~ 20 nm 程度の層であって、ホール注入層 4 から注入されたホール (正孔) を発光層 6 内へ輸送する機能を有する。ホール輸送層 12 としては、ホール輸送性の有機材料を用いる。ホール輸送性の有機材料とは、生じたホールを分子間の電荷移動反応により伝達する性質を有する有機物質である。これは、p - 型の有機半導体と呼ばれることもある。

#### 【0053】

ホール輸送層 12 は、高分子材料でも低分子材料であってもよいが、湿式印刷法で成膜される。上層である発光層 6 を形成する際に、これに溶出しにくいよう、架橋剤を含むことが好ましい。ホール輸送性の材料の例としてはフルオレン部位とトリアリールアミン部位を含む共重合体や低分子量のトリアリールアミン誘導体を用いることが出来る。架橋剤の例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどを用いることができる。この場合、ポリスチレンスルホン酸をドーブしたポリ (3、4 - エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT - PSS) や、その誘導体 (共重合体など) で形成されていることが好適である。

#### 【0054】

ホール注入層 4 は、所定の成膜条件で成膜することにより、その表面 (凹部 4 a の内面 4 b を含む) に酸化タングステン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、良好なホール注入が可能となっている。また、ホール注入層 4 は、成膜後に、所定の波長の紫外光が、大気中にて照射されている。これにより、酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を維持したまま、前記ホール注入層 4 の表面 (凹部 4 a の内面 4 b を含む) から吸着物が除去され、照射前に比べてその量が少なくなっている。さらに、紫外光の照射時間や照射強度は、ホール注入層 4 の光電子スペクトルにおける所定の結合エネルギー領域の形状の変化が収束するように設定されている。これにより、最小限の照射条件により、最大限に吸着物が除去されている。

#### 【0055】

バンク 5 は、樹脂等の有機材料又はガラス等の無機材料で形成されており絶縁性を有する。有機材料の例には、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が挙げられ、無機材料の例には、 $\text{SiO}_2$  (シリコンオキサイド)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (シリコンナイトライド) 等が挙げられる。バンク 5 は、有機溶剤耐性を有することが好ましく、また可視光をある適度透過させることが好ましい。さらに、バンク 5 はエッチング処理、ベーク処理等がされることがあるので、それらの処理に対する耐性の高い材料で形成されることが好ましい。

#### 【0056】

バンク 5 は、少なくとも表面が撥液性であることが好ましい。したがって、バンク 5 を親液性の材料で形成する場合は、撥水处理を施す等して表面を撥液性にする必要がある。

#### 【0057】

また、バンク 5 は、ピクセルバンクであっても、ラインバンクであっても良い。ピクセルバンクの場合、ピクセルごと発光層 6 の全周を囲繞するようにバンク 5 が形成される。一方、ラインバンクの場合、複数のピクセルを列ごと又は行ごとに区切るようにバンク 5 が形成され、バンク 5 は発光層 6 の行方向両側又は列方向両側だけに存在し、発光層 6 は

10

20

30

40

50

同列又は同行のものが連続した構成となる。

【0058】

発光層6は、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層であって、例えば、厚さ70nm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6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。例えば、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、キノロン化合物及びアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体及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、チオキサンテン化合物、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、2,2'-ビ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、オキシニル錯体、希土類錯体等の蛍光物質で形成されることが好ましい。発光層6が高分子材料からなる層を含む場合は、その層を、例えばインクジェット法、ノズルコート法などの印刷技術によって発光層6を形成することができるため、低分子材料を用いた蒸着法に比べ大判化に対して容易に低コスト化に対応できる効果がある。

10

20

【0059】

電子注入層7は、陰極8から注入された電子を発光層6へ輸送する機能を有し、例えば、厚さ5nmであって、バリウム、フタロシアニン、フッ化リチウム、これらの組み合わせ等で形成されることが好ましい。

【0060】

陰極8は、例えば、厚さ100nmであって、アルミニウム、ITO、IZO(酸化インジウム亜鉛)等で形成される。トップエミッション型の有機EL素子10の場合は、光透過性の材料で形成されることが好ましい。

30

【0061】

封止層9は、発光層6等が水分に晒されたり、空気に晒されたりすることを抑制する機能を有し、例えば、SiN(窒化シリコン)、SiON(酸窒化シリコン)等の材料で、有機EL素子10を内部封止するように形成される。トップエミッション型の有機EL素子10の場合は、光透過性の材料で形成されることが好ましい。なお、有機EL素子10の全体を空間的に外部から隔離する封止缶を設けることも考えられる。封止缶を用いる場合は、封止缶は例えば基板1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。

【0062】

40

上記第1の実施形態に係る有機EL素子10において、図8に示すように、ホール注入層4と発光層6の間に、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13が設けられていても良い。バッファ層13は、例えば、厚さ20nm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。

【0063】

なお、バッファ層13は、光学特性の調整または電子ブロックの用途以外にも、ホール輸送機能を有していてもよく、この点で、図6における前記ILと同一の機能層を意味してもよい。

50

## 【 0 0 6 4 】

本発明における機能層は、ホール輸送層、発光層、バッファ層、電子注入層、電子輸送層等のいずれか、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。

## 【 0 0 6 5 】

(有機EL素子の作用および効果)

以上の構成を持つ有機EL素子10では、酸化タングステンからなるホール注入層4の成膜後にその表面に所定の波長の紫外光が照射されているため、酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が維持されたまま、その表面から吸着物が最大限に除去されている。これにより、低駆動電圧で長寿命の有機EL素子となっている。

10

## 【 0 0 6 6 】

また、ホール注入層4の凹入構造における凹部4aの内面4b(内底面4c及び内側面4d)が機能層に接触しているため、インクがバンク5を超えて隣のピクセル領域に流れ出にくく、機能層の高精細なパターニングが可能である。

## 【 0 0 6 7 】

(有機EL素子の製造方法)

図9は、第1の実施形態に係る有機EL素子の製造方法を説明する工程図であり、図10は、図9に続く第1の実施形態に係る有機EL素子の製造方法を説明する工程図である。

20

## 【 0 0 6 8 】

第1の実施形態に係る有機EL素子10の製造工程では、まず、例えばガラス製の基板1をスパッタ成膜装置のチャンバー内に載置し、チャンバー内に所定のスパッタガスを導入し、反応性スパッタ法により、図9(a)に示すように、基板1上に例えばAg薄膜を形成し、当該Ag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ックス状又はライン状に陽極2を形成する。なお、Ag薄膜は真空蒸着等で形成しても良い。

## 【 0 0 6 9 】

次に、図9(b)に示すように、例えば反応性スパッタ法によりITO薄膜を形成し、当該ITO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ITO層3を形成する。

30

## 【 0 0 7 0 】

続いて、所定の溶剤に対して溶解可能である酸化タングステンを含む薄膜4Aを形成する。例えば、酸化タングステンを含む組成物を用いて、真空蒸着法、反応性スパッタ法などによって、基板1の上面側全体に亘って均一な膜厚となるように、酸化タングステンの薄膜4Aを形成する。具体的には、例えば、ターゲットを金属タングステンに交換し、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、それぞれチャンバー内に導入する。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1の陽極2上に薄膜4Aが成膜される。

40

## 【 0 0 7 1 】

上記の成膜条件は、基板温度は制御せず、ガス圧(全圧)を2.3Pa、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1.2W/cm<sup>2</sup>とした。この条件で成膜した薄膜4A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。

## 【 0 0 7 2 】

次に、図9(c)に示すように、例えばフォトリソグラフィ法によって各ピクセル領域(陽極2が配置された領域)を取り囲むようにバンク5を形成する。その場合、例えば、

50

薄膜 4 A 上に塗布等により、バンク材料としてのレジスト材料を含む、バンク膜としてのレジスト膜（例えば樹脂膜）を形成し、さらに当該レジスト膜上にレジストパターンを形成し、その後現像液によりエッチング処理してレジスト膜の所望の部位を除去しバンク 5 のパターンを形成する。なお、バンク 5 を無機物材料で形成する場合は、例えば CVD 法等を用いる。エッチング後に残った薄膜 4 A の表面に付着するレジスト残渣は、例えばフッ酸、純水等で除去する。さらに、必要に応じてバンク 5 の表面に撥液処理を施す。ここで、「レジスト材料を含むレジスト膜」とは、「バンク材料としてのレジスト材料を含む、バンク膜としてのレジスト膜」を指す。

【 0 0 7 3 】

次に、図 9 ( d ) に示すように、薄膜 4 A の一部を溶かして凹部 4 a を形成しホール注入層 4 とする。これにより、ホール注入層 4 は、バンク 5 で規定された領域だけが他の領域よりも膜厚が薄い構成となる。凹部 4 a の形成は、例えば、レジスト残渣除去後のバンク 5 表面に残留するフッ酸等の不純物を純水で洗浄する純水洗浄の際に、その純水で薄膜 4 A 上面におけるバンク 5 で規定された領域を溶かすことによって行う。その場合、所定の溶剤とは純水であり、凹部 4 a の深さ及び形状は純水洗浄の条件を変えることにより適宜調整可能である。

【 0 0 7 4 】

具体的な方法としては、例えば、スピンコーターで基板 1 を回転させておき、回転中の基板 1 上に純水（例えば室温）を垂らして洗浄する。その後、基板 1 を回転させ続けながら純水を垂らすのを止めて水を切る。この場合、純水を垂らす時間により凹部 4 a の深さ及び形状を調節可能である。また、薄膜 4 A の溶解速度は純水の温度によっても変わるため、純水の温度によって凹部 4 a の深さ及び形状を調節することも可能である。

【 0 0 7 5 】

凹部 4 a の形成方法は上記に限定されない。例えば、バンク 5 を形成後、薄膜 4 A の表面に付着するレジスト残渣を純水等の洗浄液を用いて洗浄すると共に、前記洗浄液により前記薄膜 4 A の一部を溶解させて凹部 4 a を形成しても良い。その場合、所定の溶剤とは洗浄液である。また、現像液によりレジスト膜をエッチング処理しバンク 5 を形成すると共に、前記現像液により薄膜 4 A の表面に付着するレジスト残渣を洗浄し、かつ、前記薄膜 4 A の一部を溶解させて凹部 4 a を形成しても良い。その場合、現像液が所定の溶剤である。

【 0 0 7 6 】

バンク形成処理の際に用いられる洗浄液や現像液などの溶剤を用いて薄膜 4 A を溶解させホール注入層 4 を形成する場合は、凹部 4 a を形成するために別途に所定の溶剤を用いる必要がなく、また、前記凹部 4 a を形成するための追加の工程を実施する必要もないため、生産効率が良い。

【 0 0 7 7 】

なお、凹部 4 a の形成は上記所定の溶剤を用いる場合に限定されず、例えば、まず、スパッタとフォトリソを用いて陽極 2 が配置された領域を除いた全ての領域に酸化タングステンの薄膜を形成し、その上から全ての領域に酸化タングステンの薄膜を形成することによって、陽極 2 が配置された領域に凹型のホール注入層 4 を形成する等他の方法で行っても良い。

【 0 0 7 8 】

次に、図 10 ( e ) に示すように、バンク 5 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発光材料を含む組成物インクを滴下し、そのインクをホール注入層 4 の内底面 4 c および内側面 4 d に沿って塗布し、溶媒を揮発除去させ乾燥させて発光層 6 を形成する。

【 0 0 7 9 】

なお、ホール注入層 4 と発光層 6 との間にバッファ層 1 3 を形成する場合は、発光層 6 を形成する前に、同様の方法で、アミン系有機分子材料を含む組成物インクを滴下し、溶媒を揮発除去させ、バッファ層 1 3 を形成する。また、バッファ層 1 3、発光層 6 の形成

10

20

30

40

50

においては、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、凸版印刷等のインクジェット法以外のウエットプロセスによりインクを滴下・塗布しても良い。

【0080】

次に、図10(f)に示すように、例えば真空蒸着により電子注入層7となるバリウム薄膜を形成し、図10(g)に示すように、例えば真空蒸着法により陰極8となるアルミニウム薄膜を形成し、図10(h)に示すように、さらに封止層9を形成する。

【0081】

以上の工程において、薄膜4Aを成膜後に中間製品がチャンバーから取り出され大気に曝露されることによって、薄膜4Aの表面や、当該薄膜4Aから形成されるホール注入層4の表面(凹部4aの内面4bを含む)に、気体分子などが吸着する。また、チャンバー内においても不純物分子などが吸着する。

10

【0082】

そこで、薄膜4Aを成膜後、かつ、機能層(第1の実施形態では発光層6またはバッファ層13)を形成前の中間製品に対して、大気中で紫外光を照射し、薄膜4Aやホール注入層4の表面から吸着物を除去する。例えば、図9(b)に示す中間製品14の薄膜4Aの表面や、図9(c)に示す中間製品15の薄膜4Aの表面や、図9(d)に示す中間製品16のホール注入層4の表面に対して紫外光を照射する。

【0083】

なお、上記した図9(b)(c)の工程後に薄膜4Aを大気曝露する場合、図9(b)(c)における薄膜4Aの表面に対して紫外光を照射することにより、薄膜4Aの表面に吸着している気体分子や不純物をなるべく早い段階において速やかに除去できる効果が見込まれる。その一方、図9(b)(c)の後工程である図9(d)に示すように、薄膜4Aの表面が膜減りすることにより、吸着した気体分子や不純物を膜ごと除去できる可能性がある。このとき、膜減り量と薄膜に対する吸着深さとの関係次第では、例えば、膜減り量が吸着深さよりも十分に大きい場合には、吸着物をほとんど除去でき、図9(b)(c)の工程後に大気曝露した薄膜4Aに対して紫外光を積極的に照射する必要性は低くなると考えられる。他方、膜減り量が吸着深さよりも小さい場合には、吸着物が薄膜4Aに残存することも考えられるので、図9(b)(c)の工程後に大気曝露した薄膜4Aに対して紫外光を照射し、吸着物を除去しておくことが好ましいと考えられる。

20

【0084】

さらに、図9(d)の工程後に薄膜4Aを大気曝露する場合、薄膜4Aに対して紫外線を照射することにより、薄膜表面に吸着した分子と共に、薄膜4Aの表面に付着しているバンク5の残渣成分も併せて除去できるという相乗的な効果が得られる。

30

【0085】

なお、紫外光は、それら中間製品14, 15, 16のうちのいずれか1つに照射しても良いし、いずれか複数(全てを含む)に照射しても良い。

【0086】

例えば、図11に示すように、図9(b)に示す中間製品14の薄膜4Aの表面に、例えばウシオ電機株式会社製のメタルハライドランプ(型番UVL-3000M2-N)を光源21として備える紫外光照射装置20を用いて紫外光を照射する。照射条件は、後述する光電子分光測定を用いた別の実験により、光電子スペクトルにおける所定の結合エネルギー領域の形状の変化が収束するように別途定めるものである。本実施の形態では、照射強度を155 mW/cm<sup>2</sup>とし、照射時間は10分と求まった。なお、紫外光照射装置20の詳細は後述する。

40

【0087】

(有機EL素子の製造方法の効果)

以上の有機EL素子10の製造方法では、酸化タングステンからなるホール注入層4の成膜後、所定の波長の紫外光を照射する工程を含む。これにより、ホール注入層表面における酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を維持したまま、ホール注入層4の表面から吸着物を除去することができる。

50

## 【 0 0 8 8 】

また、ホール注入層 4 の洗浄後から、機能層を形成する工程までの間は、当該電子準位は、大気中において継続的に維持され、したがって、ホール注入能力も安定して維持される。これにより、低駆動電圧で長寿命の有機 E L 素子 1 0 の製造を、安定して行うことが可能となる。

## 【 0 0 8 9 】

また、前記の紫外光照射の工程における紫外光の照射時間や照射強度は、ホール注入層 4 の光電子スペクトルにおける所定の結合エネルギー領域の形状の変化が収束する条件から求めたものであり、必要最小限の照射条件で、吸着物を最大限に除去するように設定されている。これにより、最小限の洗浄プロセスで、非常に安定したホール注入効率を実現することができる。

10

## 【 0 0 9 0 】

( 紫外光照射装置 )

次に、紫外光照射装置について説明する。図 1 1 に示す紫外光照射装置 2 0 は、有機 E L 素子 1 0 の中間製品 1 4 に対し紫外光を照射するための装置であって、波長域が主として 1 8 4 . 9 n m 超 3 8 0 n m 以下である紫外光を出射する光源 2 1 と、当該光源 2 1 から出射した紫外光を前記中間製品 1 4 に向けて集光する反射鏡 2 2 と、それら光源 2 1 および反射鏡 2 2 を覆いかつ保持する筐体 2 3 と、前記光源 2 1 を点灯制御する制御部 2 4 とを備える。

## 【 0 0 9 1 】

20

中間製品 1 4 は、例えば基板 1 に陽極 2 および酸化タングステンからなる薄膜 4 A を成膜したものであって、発光層 6 は未成膜の状態のものである。

## 【 0 0 9 2 】

光源 2 1 は、例えば、直管形のメタルハライドランプであって、その長手方向が中間製品 1 4 の搬送横幅方向となるように配置されており、低消費電力かつ高輝度で発光する有機 E L 素子を効率よく製造するために好適な照射条件で点灯される。紫外光の照射時間や照射強度などの照射条件は、薄膜 4 A の成膜条件、および本実施の形態で述べた薄膜 4 A の光電子分光スペクトルの形状の収束などに基づいて設定される。照射条件の設定は操作者により行われる。なお、照射条件の設定は制御部 2 4 により自動で行われてもよい。例えば、制御部 2 4 には成膜条件、照射時間、照射強度が関係付けられたデータベースが格納されており、操作者が入力する成膜条件に基づいて、前記制御部 2 4 が前記データベースを参照して照射時間、照射強度を設定する。

30

## 【 0 0 9 3 】

中間製品 1 4 の紫外光照射対象位置への搬送は、例えば搬送コンベア 2 5 によって行われる。図中において、搬送上流側（右側）から搬送コンベア 2 5 上に搬入された中間製品 1 4 は、搬送コンベア 2 5 上を搬送されて紫外光照射対象位置を通過する。この通過の際に中間製品 1 4 の上面、すなわち薄膜 4 A の上面に紫外光が所定量照射される。紫外光照射が完了した中間製品 1 4 は搬送下流側（左側）に搬出される。

## 【 0 0 9 4 】

以上に説明した紫外光照射装置 2 0 において、光源 2 1 はメタルハライドランプに限定されず、波長域が主として 1 8 4 . 9 n m 超 3 8 0 n m 以下（望ましくは 2 5 3 . 7 n m 超 3 8 0 n m 以下）である紫外光を出射可能なものであれば良い。

40

## 【 0 0 9 5 】

< 考察および各種実験 >

本発明者は、有機 E L 素子の駆動電圧の増大や素子の寿命の低下を防止するため、製造工程において各層の形成後に、洗浄により各層の表面の吸着物を除去するプロセスを設けることを着想した。

## 【 0 0 9 6 】

そして、吸着物を除去するプロセスとして、強力な洗浄力を有する点から、ガラス基板や電極などの洗浄に汎用されている UV オゾン洗浄および酸素プラズマ洗浄に着眼した。

50

本発明者がこれらの方法について鋭意検討した結果、酸化タングステンを含むホール注入層を有する有機ＥＬ素子において、ＵＶオゾン洗浄および酸素プラズマ洗浄は、前記ホール注入層の洗浄には適していないことを見出した。

【００９７】

なぜなら、ＵＶオゾン洗浄および酸素プラズマ洗浄は、酸素分子を分解して、発生させた酸素ラジカルの強力な酸化作用を利用するものであり、この酸化作用によって前記酸素欠陥に類する構造に酸素原子が補填されてしまうため、酸化タングステンを含むホール注入層において、酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が消滅し、ホール注入効率が低下するおそれがあると考えられるからである。具体的には、ＵＶオゾン洗浄によって酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位がほとんど消滅してしまうことを、後述するような実験により確認したのである。

10

【００９８】

上記した知見を得ることができたことにより、本発明者は、酸化タングステンを含むホール注入層を有する有機ＥＬ素子において、有機ＥＬ素子の駆動電圧の増大を防止したり、素子の寿命の低下を防止したりするためには、ホール注入層表面における酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が消滅することなく、かつ、ホール注入層表面から吸着物が除去されていることが重要であることを認識したのである。

【００９９】

なお、上記した本発明の特徴に関する一連の研究・考察を行った後、酸化タングステンを含むホール注入層を成膜した後にＵＶオゾン洗浄が行われている非特許文献１の存在が判明した。この非特許文献１には、ＵＶオゾン洗浄により素子特性が受ける影響については言及されておらず、ＵＶオゾン洗浄の条件を最適化したとの記述もない。さらには、非特許文献１には、本発明者が具体的な検討を通して解明した、そのままでは酸化タングステンを含むホール注入層の洗浄には適していない点や、その技術的理由については、何ら記述されていない。

20

【０１００】

ところで、吸着物を除去する別の方法としては、成膜後に真空容器中にてアルゴンイオンスパッタなどを施すスパッタエッチング処理が挙げられる。このスパッタエッチング処理は、吸着物の除去だけでなく、酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を増大させることも報告されており、一見優れた洗浄方法のようにも受け取れる。

30

【０１０１】

しかし、スパッタエッチング処理による吸着物除去効果および電子準位増大効果は、真空容器中でのみ持続する。なぜなら、真空中でスパッタエッチング処理されたホール注入層の表面は原子同士の結合がイオンビームにより強制的に切断された状態であるため極めて不安定であり、一旦真空容器から外に出せば容易に周囲の気体分子などを吸着して安定化してしまうからである。これにより、真空中で強制的に形成された酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造は瞬く間に補完され、除去された吸着物が瞬く間に再吸着してしまう。

【０１０２】

このような再吸着を避けるには、スパッタエッチング処理以降の工程の一部あるいは全てを、連続して真空容器中で行えばよい。しかしながら、真空容器中での工程は、小型の有機ＥＬパネルに対しては適用が可能なものの、例えば５０インチ級の大型の有機ＥＬパネルに対してはその大きさに合わせた真空容器が必要になるため適用が極めて困難である。また、真空容器中での工程は、スループットが小さいため量産化には不向きである。

40

【０１０３】

一方、吸着物を除去するのではなく、吸着物の吸着自体を阻止する方法も考えられる。例えば、各層が形成後に大気や不純物分子に曝露されないように、各層の形成以降の工程の一部あるいは全てを、連続して真空容器中で行えば、吸着物が吸着することがない。しかしながら、上述したように真空容器が必要になるため大型の有機ＥＬパネルに対しては適用が極めて困難である。

50

## 【0104】

また、不活性ガスを充填した容器内にて工程を行う方法も考えられる。この方法の場合、大型の有機ELパネルへの適用も可能である。しかしながら、大気中よりは少ないとは言え、容器内には依然として不純物の分子などが存在しており、それらを完全に除去することは困難である。

## 【0105】

以上に説明したように、ホール注入層表面における酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が消滅しておらず、かつ、ホール注入層表面から吸着物が除去されている有機EL素子を得ることは非常に困難である。

## 【0106】

これに対し、本発明の一態様に係る有機EL素子は、ホール注入層表面における酸化タングステンの酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が消滅していないため、陽極から機能層へホールを効率よく注入することができ、その結果、低消費電力かつ高輝度で発光させることができる。また、ホール注入層表面から吸着物が除去されているため、ホール注入層と機能層との層間に吸着物が埋設されておらず、その結果、素子の駆動電圧が増大しておらず、吸着物に由来する不純物などのキャリアトラップも形成されていないため素子の寿命も長く、素子特性が良好である。

## 【0107】

(1) 紫外光照射による吸着物の除去効果について

本実施の形態では、酸化タングステンからなるホール注入層4の成膜後、所定の条件で紫外光を照射することにより、ホール注入層4表面の吸着物を除去している。この吸着物除去効果については以下の実験で確認された。

## 【0108】

本実施の形態の製造方法により、基板1の上に、ITOからなる陽極2、酸化タングステンからなるホール注入層4を、スパッタ成膜装置のチャンバー内で積層した。その後、大気に取り出し、紫外光照射を行わないサンプル、1分照射したサンプル、10分照射したサンプルをそれぞれ作製した。照射強度は $155\text{ mW/cm}^2$ とした。

## 【0109】

なお、以降、本実施の形態においては、紫外光照射を行わないサンプルを「照射なしサンプル」、 $n$ 分照射したサンプルを「照射 $n$ 分サンプル」のように記述する。

## 【0110】

各サンプルを、アルバック・ファイ社製の光電子分光装置(PHI 5000 VersaProbe)に装着し、XPS(X線光電子分光)測定を実施した。ここで、一般にXPSスペクトルは、測定対象物の表面から深さ数nmまでにおける元素の組成や、結合状態および価数などの電子状態を反映する。このため、酸化タングステンに本来含まれない元素が観測されれば、それが吸着物である可能性が高い。さらに、一般に、大気曝露により吸着する或いは製造工程中に吸着する分子は、水分子や酸素分子の他は、炭素を含む分子が主であることが広く知られている。したがって、ホール注入層4の表層の炭素の、紫外光照射による濃度変化を観測すれば、吸着物除去効果を知ることができる。

## 【0111】

XPS測定条件は以下の通りである。なお、測定中、チャージアップは発生しなかった。

## 【0112】

光源 : Al K $\alpha$ 線

バイアス : なし

出射角 : 基板法線方向

まず、各サンプルをワイドスキャン測定したところ、観測された元素はいずれのサンプルもタングステン(W)、酸素(O)、および炭素(C)のみであった。そこで、Wの4f軌道(W4f)、およびCの1s軌道(C1s)のナロースキャンスペクトルの測定を行い、酸化タングステンからなるホール注入層4の表層数nmにおける、タングステン原

10

20

30

40

50

子の数密度に対する炭素原子の数密度の相対値、すなわち、WとCとの組成比を求めた。なお、スペクトルから組成比を求めるためには、測定に使用した光電子分光装置に付属のXPS解析ソフトウェア「MultiPak」の組成比算出機能を使用した。

【0113】

各サンプルのWとCの組成比を表1に示す。

【0114】

【表1】

| サンプル名     | WとCの組成比 (W:C) |
|-----------|---------------|
| 照射なしサンプル  | 1 : 1.27      |
| 照射1分サンプル  | 1 : 0.83      |
| 照射10分サンプル | 1 : 0.62      |

10

表1から、照射なしサンプルに比べて、照射1分サンプル、照射10分サンプルと、照射時間が長くなるにしたがって、明らかにタングステン原子に対する炭素原子の数が減っていることがわかる。すなわち、本実施の形態の紫外光照射により、酸化タングステンからなるホール注入層4表面の吸着物が減少していることが明らかである。

20

【0115】

(紫外光照射のホール注入能力への影響について)

本実施の形態では、酸化タングステンからなるホール注入層4表面の吸着物を、紫外光照射で除去する際、ホール注入能力に作用する酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位は、照射の影響はほとんど受けずに維持されている。この維持性については、以下の実験で確認された。

【0116】

前述の照射なしサンプル、照射1分サンプル、照射10分サンプルに対し、UPS(紫外光電子分光)測定を実施した。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、価電子帯からフェルミ面(フェルミ準位)にかけての電子状態を反映する。特に、酸化タングステンや酸化モリブデンでは、表面に酸素欠陥に類する構造が存在すると、価電子帯の上端よりも低結合エネルギー側のフェルミ面近傍に、隆起したスペクトル形状(以下、「フェルミ面近傍の隆起構造」と称する)が確認される(非特許文献2および3)。したがって、このフェルミ面近傍の隆起構造の紫外光照射による変化を観測することで、紫外光照射が表面の酸素欠陥に類する構造に及ぼす影響を調べることができる。なお、酸化タングステンでは、このフェルミ面近傍の隆起構造は、価電子帯の上端(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位置する。

30

40

【0117】

UPS測定条件は以下の通りである。なお、測定中にチャージアップは発生しなかった。

【0118】

光源 : He I線

バイアス : なし

出射角 : 基板法線方向

図12に、各サンプルのフェルミ面近傍のUPSスペクトルを示す。なお、以降、光電子分光(UPS、XPS)スペクトルは、横軸の結合エネルギーの原点はフェルミ面に採り、左方向を正の向きとした。照射なしサンプル、照射1分サンプル、照射10分サンプ

50

ルのいずれも、図中に(I)で示したフェルミ面近傍の隆起構造が明確に確認できる。したがって、ホール注入能力に作用する酸素欠陥に類する構造が、紫外光の照射を受けても維持されていることがわかる。

【0119】

比較として、UVオゾン洗浄を行った。具体的には、基板1の上に、ITOからなる陽極2および酸化タンゲステンからなるホール注入層4をスパッタ成膜装置のチャンバー内で積層した後、チャンバー内から大気中に取り出し、UVオゾン装置によりホール注入層4表面のUVオゾン洗浄を行い、UPS測定によりフェルミ面近傍の隆起構造の有無を確認した。

【0120】

10

図13に、UVオゾン洗浄を3分行った酸化タンゲステンからなるホール注入層4のフェルミ面近傍のUPSスペクトルを示す。なお、比較のために、図12の照射なしサンプルのUPSスペクトルも併記した。図12の本実施の形態の紫外光照射の場合とは異なり、フェルミ面近傍の隆起構造が全く確認できない。すなわち、UVオゾン洗浄によりホール注入層4の表面の酸素欠陥に類する構造がほとんど失われてしまったことがわかる。

【0121】

以上のように、本実施の形態の紫外光照射による洗浄では、UVオゾン洗浄のように酸素欠陥に類する構造が失われないこと、すなわち、ホール注入能力に作用する酸素欠陥に類する構造が紫外光の照射を受けても維持されていることが明らかである。

【0122】

20

(2) 紫外光照射条件の規定方法について

本実施の形態の紫外光照射による、酸化タンゲステンからなるホール注入層4の表面の洗浄では、ある程度以上の照射時間において、その吸着物除去効果が飽和することが、以下の実験で確認された。

【0123】

前述と同様の方法で、再度、照射なしサンプル、照射1分サンプル、照射10分サンプルを作成し、加えて、照射60分サンプル、照射120分サンプルも作成した。そして、XPS測定によって、各サンプルのW4fおよびC1sのナロースキャンスペクトルの測定を行い、それぞれバックグラウンド成分を引き算した後、W4fのナロースキャンスペクトルの面積強度で光電子強度を規格化した。このときの各サンプルのC1sのナロースキャンスペクトルを図14に示す。図14のC1sスペクトルの面積強度は、酸化タンゲステンからなるホール注入層4の表層数nmにおける、タンゲステン原子に対する炭素原子の数密度の割合に比例する。

30

【0124】

図14によれば、照射時間1分以上のサンプルでC1sスペクトルの強度がほぼ一致しており、したがって、照射時間1分以上で吸着物除去効果がほぼ飽和してきていると考えられる。

【0125】

しかしながら、一般に、吸着物のC1sスペクトルはそもそも吸着する絶対量が少ないことから、図14のように強度が低く荒いスペクトルになることが多い。したがって、吸着物除去効果の飽和の判断にはあまり適さないおそれがある。そこで、強度が比較的強いスペクトルを用いて吸着物除去効果の飽和を判断する別の方法も述べる。

40

【0126】

一つ目は、UPSスペクトルにおける価電子帯の上端付近に該当する領域の形状の変化、すなわちUPSスペクトルにおける結合エネルギー4.5~5.4 eVの領域の形状の変化で判断する方法である。この領域に存在するピークあるいは肩構造は、酸化タンゲステンを構成する酸素原子の2p軌道の非共有電子対に相当する。

【0127】

図15に、そのUPSスペクトルを示す。照射なしサンプル、照射1分サンプル、照射10分サンプルの各サンプルに対し、UPS測定を行った。光電子強度は結合エネルギー

50

6.5 eV 付近の緩やかなピークで規格化した。図 15 によれば、照射 1 分サンプルおよび照射 10 分サンプルは、結合エネルギー 4.5 ~ 5.4 eV の領域に、照射なしサンプルでは存在しない図中の (II) で示すような明確なピークが認められる。さらに、照射 1 分サンプルと照射 10 分サンプルとはピーク形状がほぼ一致している。すなわち、照射時間 1 分以上で、UPS スペクトルにおける結合エネルギー 4.5 ~ 5.4 eV の領域の形状の変化はほぼ収束している。これらは C 1 s で見られた挙動と同じであり、C 1 s と同様に、紫外光照射で吸着物除去効果が得られていること、および、照射時間 1 分以上でその効果が飽和していることを示していると考えられる。

#### 【0128】

二つ目は、XPS 測定 of W 4 f スペクトルの、紫外光照射による形状の変化である。図 16 に、照射なしサンプル、照射 1 分サンプル、照射 10 分サンプル、照射 60 分サンプル、照射 120 分サンプルの各サンプルの、W 4 f スペクトルを示す。スペクトルの最大値と最小値で規格化している。

#### 【0129】

図 16 によれば、照射なしサンプルに比べ、照射を行ったサンプルでは、ピーク形状が鋭くなっている（ピークの半値幅が狭くなっている）ことがわかる。さらに、照射 1 分サンプルよりも照射 10 分サンプルの方がピーク形状が若干鋭いのに対して、照射 10 分サンプル、照射 60 分サンプル、照射 120 分サンプルは、スペクトル自体がほぼ完全に重なっており、照射 10 分でスペクトルの形状の変化がほぼ収束していることがわかる。

#### 【0130】

この、W 4 f のスペクトルの照射時間による形状の変化は、例えば次のように説明できる。吸着物の構造にも依存するが、吸着物が表面のタングステン原子に負電荷を寄与する場合、内殻軌道の W 4 f はそれに応じて低結合エネルギー側にシフトする。化学的には、酸化タングステンの表層において 6 価のタングステン原子の一部が吸着物の影響で 5 価などの低価数に変化するということである。これは、W 4 f の XPS スペクトルにおいては、主成分である 6 価のタングステン原子によるスペクトルと、少数の低価数のタングステン原子によるスペクトルが重なることで、スペクトルの形状がブロードになることに対応する。

#### 【0131】

上記を考慮すると、図 16 においては、紫外光照射を行うことで吸着物が除去され、5 価のタングステン原子が 6 価に戻ることで、ピーク形状が鋭くなると考えられる。このことから、照射 1 分で大部分の吸着物が除去され、照射 10 分以上では吸着物の除去効果がほぼ飽和していると解釈できる。これは、C 1 s で見られた挙動とやはり同様である。

#### 【0132】

また、図示はしていないが、酸素原子の O 1 s 軌道においても、紫外光の照射時間に対するスペクトルの形状の変化が、照射 10 分以上でほぼ収束することが確認された。

#### 【0133】

以上より、本実施の形態の紫外光照射における吸着物除去効果は、ある程度以上の照射時間で飽和することがわかる。ここで、照射条件は次のように定めることができる。例えば、照射時間については、照射強度を任意に定め、XPS 測定による W 4 f または O 1 s のナローキャンスペクトルの形状、または、UPS スペクトルにおける結合エネルギー 4.5 ~ 5.4 eV の形状の変化が収束するまでの時間を測定し、この時間を照射時間として定める。具体的には、例えば照射時間 n 分のスペクトルと照射時間 n + 1 分のスペクトルを比較し、各測定点における 2 つのスペクトルの、規格化強度の差の二乗平均がある値以下になったときに、照射時間 n 分で照射時間によるスペクトルの形状の変化が収束し、最大限の吸着物の除去が完了した、と判断すればよい。本実施の形態では、図 15 および図 16 から、照射時間 10 分で吸着物除去効果が飽和した、と判断した。

#### 【0134】

(3) 紫外光照射後の電子状態の維持について

本実施の形態では、ホール注入能力に作用する酸素欠陥に類する構造が形成する電子準

10

20

30

40

50

位が、少なくとも表面洗浄後からその表面に上層が積層されるまでの間において継続的に維持される。その根拠は以下の通りである。

【 0 1 3 5 】

前述の図 1 2 の UPS スペクトルは、紫外光の照射から 2 日後に測定したものである。すなわち、照射なしサンプルと、照射後に大気中で 2 日経過した各照射時間のサンプルとの間において、UPS スペクトルにおけるフェルミ面近傍の隆起構造に相違は見られず、いずれも隆起構造は明確である。また、図示は省略するが、紫外光の照射から 2 時間後、1 日後の場合についても測定を行っており、その場合もフェルミ面近傍の隆起構造は図 1 2 と同様に明確であった。すなわち、少なくとも照射後から 2 日間の間は、大気中で酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が維持されていることを確認した。

10

【 0 1 3 6 】

この 2 日間という期間は、紫外光照射によるホール注入層 4 の洗浄後、その表面にパッファ層 1 3 が積層される工程までの期間（通常は数時間以内）に比べ十分に長く、意図的にパッファ層 1 3 の形成時期を遅らせることでもしない限りこの期間を過ぎてもパッファ層 1 3 が形成されないということとはありえない。

【 0 1 3 7 】

（ 4 ）紫外光照射による素子特性の向上について

紫外光照射によりホール注入層 4 を洗浄した本実施の形態に係る有機 EL 素子 1 0 は、照射をしないで作製した有機 EL 素子に比べて素子特性が良い。これに関しては、以下の実験で確認された。

20

【 0 1 3 8 】

まず、紫外光照射によるホール注入層 4 の表面からの吸着物の除去がホール注入層 4 からパッファ層 1 3 へのホール注入効率に及ぼす効果を確実に評価するために、評価デバイスとしてホールオンリー素子を作製するものとした。

【 0 1 3 9 】

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ため、ホール注入効率の評価に好適である。

30

【 0 1 4 0 】

具体的に作製したホールオンリー素子 1 0 A は、図 8 の有機 EL 素子 1 0 における陰極 8 を、図 1 7 に示す陰極 8 A のように金 (Au) に置き換えたものである。すなわち、本実施の形態の有機 EL 素子 1 0 の製造方法に従い、図 1 7 に示すように、基板 1 上に厚さ 5 0 nm 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 3 0 nm の酸化タングステンからなるホール注入層 4 を、表面に酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を持つように、所定のスパッタ成膜法にて成膜し、厚さ 2 0 nm のアミン系有機高分子である TFB からなるパッファ層 1 3、厚さ 7 0 nm の有機高分子である F8BT からなる発光層 6、厚さ 1 0 0 nm の金からなる陰極 8 A を順次積層して作製した。

【 0 1 4 1 】

ここで、ホール注入層 4 としては、成膜してスパッタ成膜装置のチャンバー内から大気中に取り出した後（この時点で既に吸着物が吸着している）、本実施の形態に係る紫外光照射（照射時間は 1 0 分）を行うもの、また紫外光照射を行わないものの 2 つを用意し、それぞれホールオンリー素子 1 0 A を作製した。以降、前者のホールオンリー素子 1 0 A を「照射あり HOD」、後者のホールオンリー素子 1 0 A を「照射なし HOD」と称す。

40

【 0 1 4 2 】

作製した各ホールオンリー素子 1 0 A 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。なお、ここでの「駆動電圧」とは、電流密度  $0.4 \text{ mA/cm}^2$  のときの印加電圧とする。

50

## 【 0 1 4 3 】

この駆動電圧が小さいほど、ホール注入層 4 のホール注入効率は高いと言える。なぜなら、各ホールオンリー素子 1 0 A において、ホール注入層 4 表面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 4 とバッファ層 1 3 の界面を除く、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。したがって、ホール注入層 4 表面への紫外光照射の有無による駆動電圧の違いは、ホール注入層 4 からバッファ層 1 3 へのホール注入効率の違いを強く反映したものになる。

## 【 0 1 4 4 】

表 2 は、当該実験によって得られた、各ホールオンリー素子 1 0 A の駆動電圧の値である。

## 【 0 1 4 5 】

## 【表 2】

| サンプル名   | 駆動電圧  |
|---------|-------|
| 照射ありHOD | 18.9V |
| 照射なしHOD | 19.7V |

また、図 1 8 は、各ホールオンリー素子 1 0 A の電流密度—印加電圧曲線である。図中縦軸は電流密度 ( $\text{mA} / \text{cm}^2$ )、横軸は印加電圧 (V) である。

## 【 0 1 4 6 】

表 2 および図 1 8 に示されるように、照射あり H O D は照射なし H O D と比較して、駆動電圧が低く、電流密度—印加電圧曲線の立ち上がりが早く、低い印加電圧で高い電流密度が得られている。すなわち、照射あり H O D は照射なし H O D と比較し、ホール注入効率が優れている。

## 【 0 1 4 7 】

以上は、ホールオンリー素子 1 0 A におけるホール注入層 4 のホール注入効率に関する検証であったが、ホールオンリー素子 1 0 A は、陰極 8 A 以外は全く図 8 の有機 E L 素子 1 0 と同一の構成である。したがって、紫外光照射による吸着物の除去が、ホール注入層 4 からバッファ層 1 3 へのホール注入効率に及ぼす効果は、有機 E L 素子 1 0 においても、本質的にホールオンリー素子 1 0 A と同じである。

## 【 0 1 4 8 】

このことを確認するために、紫外光照射を行ったホール注入層 4、また紫外光照射を行わないホール注入層 4 を用いて、それぞれ有機 E L 素子 1 0 を作製した。以降、前者の有機 E L 素子 1 0 を「照射あり B P D」、後者の有機 E L 素子 1 0 を「照射なし B P D」と称す。作製方法は、照射なし B P D のホール注入層 4 が紫外光照射されないことを除き、全て本実施の形態のとおりである。

## 【 0 1 4 9 】

作製した各有機 E L 素子 1 0 を直流電源 D C 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。なお、ここでの「駆動電圧」とは、電流密度  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  のときの印加電圧とする。

## 【 0 1 5 0 】

表 3 は、当該実験によって得られた、各有機 E L 素子 1 0 の駆動電圧の値である。

## 【 0 1 5 1 】

【表 3】

| サンプル名   | 駆動電圧 |
|---------|------|
| 照射ありBPD | 8.3V |
| 照射なしBPD | 9.2V |

10

また、図 19 は、各有機 EL 素子 10 の電流密度—印加電圧曲線である。図中縦軸は電流密度 ( $\text{mA} / \text{cm}^2$ )、横軸は印加電圧 (V) である。

## 【0152】

表 3 および図 19 に示されるように、照射あり BPD は照射なし BPD と比較して、駆動電圧が低く、電流密度—印加電圧曲線の立ち上がりが早く、低い印加電圧で高い電流密度が得られている。これは、照射あり HOD および照射なし HOD と同様の傾向である。

## 【0153】

20

以上の結果により、ホール注入層 4 表面への紫外光照射による吸着物の除去が、ホール注入層 4 からバッファ層 13 へのホール注入効率に及ぼす効果は、有機 EL 素子 10 においても、ホールオンリー素子 10A の場合と同様であることが確認された。

## 【0154】

以上の諸実験により、有機 EL 素子 10 において、本実施の形態に基づきホール注入層 4 の成膜後に所定の紫外光照射を行うと、ホール注入層 4 表面の吸着物が最大限に除去され、かつ酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位は照射によって失われず、したがって、ホール注入能力を損なわずに、駆動電圧の増加や寿命の低下を引き起こす吸着物を除去できるため、ホール注入層 4 からバッファ層 13 へのホール注入効率が改善され、それにより優れた素子特性が実現されることが確認された。

30

## 【0155】

## (5) 紫外光の波長について

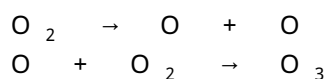
本実施の形態では、ホール注入層 4 の成膜後に所定の波長の紫外光を大気中にて照射することで、ホール注入層 4 の吸着物が除去されており、除去されたホール注入層 4 を用いた有機 EL 素子 10 は除去を行わない有機 EL 素子よりも低電圧駆動を実現する。この紫外光の波長については、以下の考察により規定された。

## 【0156】

まず、大気中などの酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) を含むガス雰囲気中において、オゾン ( $\text{O}_3$ ) が発生するための紫外光の波長は  $184.9 \text{ nm}$  である。以下の反応により、酸素分子が波長  $184.9 \text{ nm}$  の紫外光で分解され、生成した酸素ラジカル ( $\text{O}$ ) と他の酸素分子が結合し、オゾンが生成される。

40

## 【0157】



また、さらにオゾンが分解し、再び酸素ラジカルが発生するための紫外光の波長は  $253.7 \text{ nm}$  である。

## 【0158】

UV オゾン洗浄では、これらの波長  $184.9 \text{ nm}$  および  $253.7 \text{ nm}$  の紫外光で酸素ラジカルを発生させ、その強力な酸化作用を吸着物の除去に用いている。このため、前述の実験で UV オゾン洗浄を行ったホール注入層 4 のように、酸素欠陥に類する構造が形

50

成する電子準位がほとんど消滅してしまうおそれがある。

【 0 1 5 9 】

そこで、本実施の形態では、酸素分子を分解して酸素ラジカルを発生させる可能性が低い 184.9 nm 超の波長域の紫外光を用いる。さらに、大気中に存在する僅かな量のオゾンの分解による酸素ラジカルの発生をも防ぐために、253.7 nm 超の波長域の紫外光を用いることが望ましい。

【 0 1 6 0 】

本実施の形態で、実際に用いたメタルハライドランプは、図 20 のような分光分布を持つ。このように、253.7 nm 以下の波長を極力含まないランプを採用した。このメタルハライドランプの最大の強度（波長 380 nm 付近）に対する 253.7 nm 以下の波長の強度は、高々数％台に抑えられている。

【 0 1 6 1 】

次に、一般的な吸着物における、原子間の結合エネルギーを表 4 に示す。「＝」は二重結合、「－」は単結合である。吸着物を除去するには、まず、この結合エネルギー以上のエネルギーの光を照射し、結合を切る必要がある。

【 0 1 6 2 】

【表 4】

| 結合  | 結合エネルギー (kJ/mol) |
|-----|------------------|
| C=C | 607              |
| C-C | 348              |
| C=O | 724              |
| C-O | 352              |
| C-H | 413              |
| O=O | 490              |
| O-O | 139              |
| O-H | 463              |

ここで、光子 1 モルあたりの光のエネルギー  $E$  と、波長  $\lambda$  との間には、次の反比例の関係がある。

$E = N h c / \lambda$  ( $N$ : アボガドロ数、 $h$ : プランク定数、 $c$ : 光速、 $\lambda$ : 波長)

上式より、波長 184.9 nm の紫外光のエネルギーは 647 kJ/mol、波長 253.7 nm の紫外光のエネルギーは 472 kJ/mol に相当する。これらの値を表 4 と比較すると、本実施の形態の波長域の紫外光は、吸着物に見られる多くの原子間結合を切断できることがわかる。特に、後述するように、化学吸着の場合は、吸着物は酸化タングステンの酸素原子と主に単結合すると考えられるが、この吸着物との単結合のエネルギーは、大きくても O-H 結合の 463 kJ/mol (波長 258 nm に相当) 程度であるから、本実施の形態の波長域の紫外光で切断が可能であることがわかる。また、物理吸着の場合は、化学吸着よりもはるかに結合が弱いため、これも紫外光照射で容易に除去される。

【 0 1 6 3 】

以上が、本実施の形態で用いた紫外光が、吸着物を除去できる理由である。

## 【0164】

本実施の形態の紫外光照射による吸着物の除去効率は、UVオゾン洗浄によるものよりも本質的に悪い。これは、UVオゾン洗浄では、結合を切られた吸着物がすぐさま酸素ラジカルに酸化されて $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ などの分子として容易に遊離するからである。しかしながら、前述のように、UVオゾン洗浄は、酸化タングステンからなるホール注入層4の洗浄には不適である。

## 【0165】

次に、一般に、酸化タングステンの原子間結合が本実施の形態の波長域の紫外光のエネルギーで切断される可能性は低い。例えば非特許文献3によれば、酸化タングステンにおける酸素原子とタングステン原子の結合エネルギーは $672\text{ kJ/mol}$ （波長 $178\text{ nm}$ に相当）であり、本実施の形態の波長域の紫外光での切断は困難である。これは、前述の真空中のアルゴンイオンによるスパッタエッチングとは対照的である。すなわち、本実施の形態の紫外光を用いれば、酸化タングステンからなるホール注入層4の原子間結合を破壊して化学的に活性化させることなく、化学的に安定した状態のまま吸着物を除去できる。

10

## 【0166】

以上の理由により、本発明では、波長 $184.9\text{ nm}$ 超、望ましくは波長 $253.7\text{ nm}$ 超の紫外光を用いる。なお、可視光による化学吸着の結合の切断は一般に困難であるから、本実施の形態では、可視光ではなく紫外光（波長 $380\text{ nm}$ 以下）を用いる。

## 【0167】

（6）紫外光照射後も、ホール注入能力に作用する電子準位が維持される理由

本実施の形態では、紫外光の照射後も、ホール注入層4表面の酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が継続的に維持され、したがって、ホール注入能力も安定して維持され、低駆動電圧の有機EL素子の製造を安定して行うことが可能である。この維持性に関して以下に考察する。

20

## 【0168】

酸化タングステンの薄膜や結晶に見られる前記電子準位は、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。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 $5d$ 軌道同士の結合性軌道、および、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 $5d$ 軌道に由来するものと推測されている。

30

## 【0169】

ここで、タングステン原子の $5d$ 軌道は、 $5d$ 軌道同士の結合性軌道や原子単体の $5d$ 軌道として存在するよりは、吸着物が化学吸着した方が安定化するのではないかと予想されるかもしれないが、必ずしもそうではない。実際、大気中に2日間置いた酸化タングステンにおいて、本実施の形態の図12のUPSスペクトルが示すように、当該電子準位に該当する、フェルミ面近傍の隆起構造が確認されるからである。

## 【0170】

真空中において、三酸化タングステン単結晶を劈開して清浄な $(001)$ 面を出すと、最表面の酸素原子の一部が真空中に放出されることが、非特許文献4で報告されている。さらに、非特許文献4では、第一原理計算により、 $(001)$ 面では、全ての最表面のタングステン原子が酸素原子で終端されるよりも、図21のように周期的に一部のタングステン原子(a)が終端されない構造の方がエネルギー的に安定し、この理由として、全ての最表面のタングステン原子が酸素原子で終端されると終端酸素原子同士の電気的な斥力が大きくなり、かえって不安定化するからであると報告している。つまり、 $(001)$ 面においては、表面に酸素欠陥に類する構造(a)がある方が安定するのである。

40

## 【0171】

なお、図21では、単純化のために三酸化タングステン単結晶をルチル構造で示しているが、実際は歪んだルチル構造である。

## 【0172】

50

以上から類推し、ホール注入層 4 表面の酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位が、本実施の形態の紫外光照射後も継続的に維持される理由としては、例えば以下のような機構が考えられる。

【0173】

本実施の形態の酸化タングステンからなるホール注入層 4 は、成膜直後は少なくとも局所的にはその表面に (001) 面ファセットを持ち、図 21 のように、終端酸素原子 (b) とそれに囲まれた終端されていないタングステン原子 (a) とを持つと考えられる。これは、(001) 面が安定構造だからである。そして、この表面が、成膜後にスパッタ成膜装置内のチャンパー内の不純物分子や大気中の分子に曝露される。

【0174】

ここで、一般に金属酸化物においては、表面に (a) のような不飽和な配位の金属原子が存在すると、水分子や有機分子などと化学吸着反応し終端されることがある。本実施の形態においては、図 16 の W4f のスペクトルを見る限り、タングステン原子と炭素原子との結合に由来する、結合エネルギー 31 ~ 33 eV 付近に位置するはずのピークが確認されず、タングステン原子と酸素原子との結合に由来するピークのみが確認されることから、(a) のタングステン原子と直接化学結合する吸着分子の原子は、酸素原子である可能性が高い。

【0175】

しかしながら、例えば (a) に水分子が化学吸着して水酸基を形成する場合、あるいは (a) に有機分子が化学吸着して有機分子の持つ酸素原子が結合する場合などは、一般に負に帯電している吸着基の酸素原子と、同じく負に帯電している周囲の終端酸素原子 (a) との間に斥力が働く。このため、真空中で (a) に終端酸素原子が存在しにくい理由と同様に、(a) への分子吸着も比較的起こりにくいと予想される。

【0176】

一方、(a) ではなく、その周囲の終端である酸素原子 (b) に対しては、水分子や有機分子が付加反応を起こすなどして化学吸着する。この吸着自体は周囲に斥力などの阻害要因がほぼないため比較的容易である。そして、この (b) への吸着により場合には (a) の直近に数原子以上からなる有機分子の終端基が存在することになり、(a) への分子の吸着に対して立体的な障壁となり得る。このため、(b) に分子が吸着することによっても (a) への分子吸着がやはり比較的起こりにくくなると予想される。

【0177】

以上より、図 21 のような、終端酸素原子 (b) と、それに囲まれた終端されていないタングステン原子 (a) からなる構造を持つ表面に対しては、(a) への分子の化学吸着は起こりにくく、不純物分子や大気中の気体分子は主に (a) の周囲の (b) に対して化学吸着すると考えられる。なお、このときの化学吸着は、終端酸素を介する結合となるから一般に単結合である。

【0178】

そして、本実施の形態の紫外光が照射されると、(b) に対して化学吸着した分子のみが結合を切断され遊離する。そして、(b) は再びもとの終端酸素原子に戻るか、あるいは、今度は水分子と吸着反応し、本実施の形態の紫外光では比較的切断されにくい安定した水酸基などとして残ると予想される。

【0179】

以上をまとめると、本実施の形態の酸化タングステンからなるホール注入層 4 は、図 21 のような、終端酸素原子 (b) とそれに囲まれた終端されていないタングステン原子 (a) とからなる局所構造を表面に有し、まず、この構造自体の持つ特性により (a) に対し分子の吸着が起こりにくい。また、(b) に対して吸着した分子は、紫外光が照射されることで遊離され、その後には主に水酸基が残るのみである。これにより、表面の酸素欠陥に類する構造 (a) が形成する、ホール注入能力に作用する電子状態が、成膜後の本実施の形態の紫外光照射の影響を受けずに継続して維持され、一方で、吸着物のみが紫外光照射により除去されるのである。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 8 0 】

## ( 7 ) ホール注入層の膜減りについて

本願発明者らは、酸化タングステンを含むホール注入層を備えた有機 E L 素子の製造工程において、ホール注入層が膜減りすることを見出した。本願発明者らは、このホール注入層の膜減りがバンク形成工程にて発生しているものと推測した。そこでホール注入層の膜減り現象を究明するため、以下の確認実験を行った。

## 【 0 1 8 1 】

確認実験では、以下のような手順でサンプルを種々作製し、それらサンプルの膜密度及び膜減り量を測定した。具体的な作製方法を説明すると、まず、ガラス基板上に、ホール注入層となる酸化タングステンの薄膜を、スパッタリングにより成膜した（成膜条件はホールオンリー素子 1 0 A と同一条件とした）。そして、このホール注入層の上に、所定の樹脂材料（東京応化工業株式会社製「 T F R 」シリーズ）からなる樹脂材料層を、スピンコート法により形成し（室温、2 5 0 0 r p m / 2 5 s e c）、ベーク処理（1 0 0、9 0 s e c）を行なった。次に、現像処理（T M A H 2 . 3 8 % 溶液使用、現像時間 6 0 s e c）及び洗浄処理（純水使用、洗浄時間 6 0 s e c）を行い、その後、樹脂材料層を剥離した。なお、樹脂材料層の形成、現像処理、洗浄処理は、実際のバンク形成工程を想定したものである。

## 【 0 1 8 2 】

表 5 に、サンプルの作製の条件、並びに、膜密度及び膜減り量の測定結果を示す。表 5 に示すように、各サンプルにおいてホール注入層の膜減りが確認された。例えば、サンプル a の場合、成膜時は 8 0 n m であった膜厚が最終的には 2 3 n m 程度となり、実に 5 7 n m 程度の膜減りが確認された。

## 【 0 1 8 3 】

## 【表 5】

| サンプル                     | サンプルa     | サンプルb    | サンプルc    |
|--------------------------|-----------|----------|----------|
| 全圧 (Pa)                  | 4. 8      | 2. 7     | 2. 7     |
| Ar : O <sub>2</sub>      | 100 : 100 | 43 : 100 | 43 : 100 |
| 投入電力 (W)                 | 250       | 500      | 1000     |
| 膜密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 5. 43     | 6. 09    | 6. 33    |
| 膜減り量 (nm)                | 57. 7     | 25       | 20. 9    |
| 備考/成膜装置                  | SMD       | SOLCIET  | SOLCIET  |

本願発明者らがホール注入層の膜減り原因を調べたところ、現像処理または洗浄処理において使用する溶剤により、ホール注入層が溶解して発生することを突き止めた。ホール注入層が酸素欠陥に由来する構造を持つと膜密度が低下するが、これは膜内に微小な結晶構造が多数形成されるためであると思われる。このように微小な結晶構造の多数形成により、バンクを形成する際の成膜プロセスにおいて用いられる溶剤（現像液、洗浄液等）がホール注入層中に浸入しやすくなり、これに起因して膜減りが発生するものと考えられる。

## 【 0 1 8 4 】

図 2 2 は、ホール注入層の膜減り量と膜密度の関係を示すグラフである。表 5 に示す測

定結果をまとめると、図 2 2 に示すように、ホール注入層の膜減り量と膜密度の間には相当の因果関係が存在し、膜密度が低いほど膜減り量が大きいことが分かる。本発明者らの推測では、ホール注入層は酸素欠陥に由来する構造を有することにより、良好なホール注入性が得られ、素子の低電圧駆動が可能となる一方で、酸素欠陥に由来する構造を有する故、バンクを形成する際の成膜プロセスにおいて用いられる溶剤(現像液、洗浄液など)がホール注入層に浸入しやすくなっており、これがホール注入層の膜減り量が大きくなる理由だと考えられる。

#### 【 0 1 8 5 】

ところで一般的には、上記のような膜減りを生じると酸化タングステン膜の膜厚が管理しづらくなり、また、素子完成後のホール注入特性に何らかの影響があると懸念される。このため、仮にこのようなホール注入層の膜減りの発生を当業者が知得することとなった場合には、酸化タングステンを用いてホール注入層を構成することに躊躇すると想定される。

10

#### 【 0 1 8 6 】

しかしながら本願発明者らは、あえてこの点を鋭意検討した末、例えば現像条件の変更(現像液濃度を 2 . 3 8 % から 0 . 2 % 前後まで低下させる)、またはベーク条件の変更を適切に行うことで、酸化タングステン膜の膜減り量を調節できることを見出した。これにより、膜減りを考慮した酸化タングステン膜の膜厚制御が可能となる。そこで本願発明者らは、このホール注入層の膜減り量の調節に係る技術を抛り所とし、さらに現実的な有機 E L 素子の試作について検討を進め、以下の技術的事項を確認するに至った。

20

#### 【 0 1 8 7 】

有機 E L 素子の試作の手順として、まず陽極上に酸化タングステンを含むホール注入層を成膜した。このホール注入層上にバンク材料層を積層し、その後、バンク材料層を、機能層を形成するための開口部を有する所定の形状にパターニングした(このとき露光、現像、洗浄の各処理を実施する)。その後、前記開口部に対応する位置に機能層を成膜し、機能層上に陰極を形成した。

#### 【 0 1 8 8 】

この方法で得られた素子の構造を確認したところ、ホール注入層の前記開口部に対応する領域において、酸化タングステンが溶解してなる窪みが形成され、これによってホール注入層は全体として凹入構造を有するように構成されていることを確認した。

30

#### 【 0 1 8 9 】

ここで、ホール注入層における凹部の内底面と内側面により囲まれる隅部に着目し、機能層を構成するインク材料を凹部の隅部を含む内面に対して塗布することにより、機能層の濡れ性が向上し、良好な機能層が形成できるであろうとの知見を得た。

#### 【 0 1 9 0 】

そこで本願発明者らは上記第 1 の実施形態に示すように、バンクに規定された領域においては、機能層側の表面を凹入構造に形成するとともに、当該凹入構造内の凹部の内面が機能層に接触する構成に着想したものである。

#### 【 0 1 9 1 】

##### [ 第 2 の実施形態 ]

40

第 2 の実施形態に係る有機 E L 素子は、ホール注入層の下に I T O 層が形成されていない点、及び、ホール注入層の上に保護膜が形成される点が、第 2 の実施形態に係る有機 E L 素子とは大きく異なる。以下では、第 2 の実施形態と異なる点について重点的に説明し、第 2 の実施形態と同様の点については重複を避けるため説明を簡略若しくは省略する。

#### 【 0 1 9 2 】

##### < 有機 E L 素子の構成 >

図 2 3 は、第 2 の実施形態に係る有機 E L 素子の各層の積層状態を示す模式図である。図 2 3 に示すように、第 2 の実施形態に係る有機 E L 素子は、基板 1 0 1 上に陽極である陽極 1 0 2 が形成されており、その上に電荷注入輸送層としてのホール注入層 1 0 4 及び保護層 1 1 0 がその順で積層されている。なお、ホール注入層 1 0 4 が基板 1 0 1 の上面

50

側全体に亘って形成されているのに対し、保護層 110 は陽極 102 の上方には形成されていない。また、陽極 102 とホール注入層 104 との間に ITO 層は介在していない。

【0193】

ホール注入層 104 上にはピクセルを区画するバンク 105 が形成されており、バンク 105 で区画された領域内に発光層 106 が積層され、発光層 106 の上には、電子注入層 107、陰極である陰極 108 及び封止層 109 が、それぞれバンク 105 で区画された領域を超えて隣のピクセルのものと連続するように形成されている。

【0194】

<有機EL素子の製造方法>

図24は、第2の実施形態に係る有機EL素子の製造方法を説明する工程図である。第2の実施形態に係る有機EL素子の製造工程では、まず、図24(a)に示すように、ガラス製の基板 101 上に Al (アルミニウム) 系の材料で陽極 102 を形成し、その上に、後にホール注入層 104 となる酸化タングステンの薄膜 111 を形成し、さらにその上に、後に保護層 110 となる酸化タングステンの薄膜 112 を形成する。当該薄膜 112 はバンク 105 形成時のエッチングの際にホール注入層 104 を保護する機能を有する。

【0195】

次に、図24(b)に示すように、薄膜 112 上にバンク 105 を形成する。具体的には、薄膜 112 上にレジスト材料を含むレジスト膜を形成し、さらに当該樹脂膜上にレジストパターンを形成し、その後現像液によりエッチング処理してレジスト膜の所望の部位を除去し、バンク 105 のパターンを形成する。なお、形成後のバンク 105 表面に残ったフッ酸等の不純物は純水等の洗浄液で洗浄し除去するが、その洗浄液によって薄膜 112 の上面におけるバンク 105 で規定された領域が溶けて沈下する。

【0196】

さらに、図24(c)に示すように、洗浄液による処理を続けると、薄膜 112 のバンク 105 で規定された領域の全てが溶けて保護層 110 の状態になる。そして、薄膜 112 が溶けたことによって薄膜 111 が露出するため、当該薄膜 111 の上面におけるバンク 105 で規定された領域が溶けて沈下し、凹部 104a が形成される。このようにしてホール注入層 104 が形成される。

【0197】

次に、図24(d)に示すように、バンク 105 で規定された領域内に発光層 106 を形成する。その後の工程は第2の実施形態に係る工程と同じであるため省略する。

【0198】

[第3の実施形態]

第3の実施形態に係る有機EL素子は、ホール注入層が形成されている領域が、第2の実施形態に係る有機EL素子とは大きく異なる。以下では、第2の実施形態と異なる点について重点的に説明し、第2の実施形態と同様の点については重複を避けるため説明を簡略若しくは省略する。

【0199】

<有機EL素子の構成>

図25は、第3の実施形態に係る有機EL素子の各層の積層状態を示す模式図である。図25に示すように、第3の実施形態に係る有機EL素子は、基板 201 上に陽極である陽極 202 が形成されており、その上に電荷注入輸送層としてのホール注入層 204 及び保護層 210 がその順で積層されている。ホール注入層 204 は、基板 1 の上面全体に亘って形成されておらず、陽極 202 上及び当該陽極 202 の周辺部のみに形成されている。一方、保護層 210 は陽極 202 の上方には形成されていない。

【0200】

ホール注入層 204 上にはピクセルを区画するバンク 205 が形成されており、バンク 205 で区画された領域内に発光層 206 が積層され、発光層 206 の上には、電子注入層 207、陰極である陰極 208 及び封止層 209 が、それぞれバンク 205 で区画された領域を超えて隣のピクセルのものと連続するように形成されている。

## 【 0 2 0 1 】

## &lt; 有機 E L 素子の製造方法 &gt;

図 2 6 は、第 3 の実施形態に係る有機 E L 素子の製造方法を説明する工程図である。第 3 の実施形態に係る有機 E L 素子の製造工程では、まず、図 2 6 ( a ) に示すように、ガラス製の基板 1 0 1 上に A 1 系の材料で陽極 1 0 2 を形成し、次に、陽極 1 0 2 の露出面 ( 上面及び側面 ) を酸化させることによってホール注入層 2 0 4 となる酸化膜 2 1 1 を形成し、さらにその上に、後に保護層 2 1 0 となる酸化タングステンの薄膜 2 1 2 を形成する。

## 【 0 2 0 2 】

次に、図 2 6 ( b ) に示すように、薄膜 2 1 2 上にバンク 2 0 5 を形成する。バンク 2 0 5 表面に残ったフッ酸等の不純物は純水等の洗浄液で洗浄し除去するが、その洗浄液によって薄膜 2 1 2 上面のバンク 2 0 5 で規定された領域が溶けて沈下する。

10

## 【 0 2 0 3 】

さらに、図 2 6 ( c ) に示すように、洗浄液による処理を続けると、薄膜 2 1 2 はバンク 2 0 5 で規定された領域が全て溶けて最終形態である保護層 2 1 0 の状態になる。また、薄膜 2 1 2 が溶けたことによって酸化膜 2 1 1 のバンク 2 0 5 で規定された領域が露出するため、その領域の上面も溶けて沈下し、凹部 2 0 4 a が形成される。このようにしてホール注入層 2 0 4 が形成される。

## 【 0 2 0 4 】

次に、図 2 6 ( d ) に示すように、バンク 2 0 5 で規定された領域内に発光層 2 0 6 を形成する。その後の工程は第 2 の実施形態に係る工程と同じであるため省略する。

20

## 【 0 2 0 5 】

## [ 第 4 の実施形態 ]

図 2 7 は、第 4 の実施形態に係る表示装置等を示す斜視図である。図 2 7 に示すように、本発明の一態様に係る表示装置 3 0 0 は、R、G、又は B の光を出射する各ピクセルが行方向及び列方向にマトリックス状に規則的に配置されてなる有機 E L ディスプレイであって、各ピクセルが本発明の一態様に係る有機 E L 素子で構成されている。

## 【 0 2 0 6 】

図 2 8 は、第 4 の実施形態に係る表示装置の全体構成を示す図である。図 2 8 に示すように、表示装置 3 0 0 は、本発明の一態様に係る有機 E L 素子の製造方法により製造された有機 E L 素子を用いた表示パネル 3 1 0 と、これに接続された駆動制御部 3 2 0 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 3 2 0 は、4 つの駆動回路 3 2 1 ~ 3 2 4 と制御回路 3 2 5 とから構成されている。なお、実際の表示装置 3 0 0 では、表示パネル 3 1 0 に対する駆動制御部 3 2 0 の配置や接続関係については、これに限られない。

30

## 【 0 2 0 7 】

以上の構成からなる表示装置 3 0 0 は、発光特性が良好な有機 E L 素子を用いているため画質が優れている。

## 【 0 2 0 8 】

## [ 第 5 の実施形態 ]

40

図 2 9 は、第 5 の実施形態に係る発光装置を示す図であって、( a ) は縦断面図、( b ) は横断面図である。図 2 9 に示すように、発光装置 4 0 0 は、本発明の一態様に係る有機 E L 素子の製造方法により製造された有機 E L 素子 4 1 0 と、それら有機 E L 素子 4 1 0 が上面に実装されたベース 4 2 0 と、当該ベース 4 2 0 にそれら有機 E L 素子 4 1 0 を挟むようにして取り付けられた一対の反射部材 4 3 0 とを備え、照明装置や光源として用いられる。各有機 E L 素子 4 1 0 は、ベース 4 2 0 上に形成された導電パターン ( 不図示 ) に電氣的に接続されており、前記導電パターンにより供給された駆動電力によって発光する。各有機 E L 素子 4 1 0 から出射された光の一部は、反射部材 4 3 0 によって配光が制御される。

## 【 0 2 0 9 】

50

以上の構成からなる発光装置 400 は、発光特性が良好な有機 EL 素子を用いているため画質が優れている。

#### 【0210】

##### 〔変形例〕

以上、本発明の一態様に係る有機 EL 素子、表示装置、および発光装置を実施の形態に基づいて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、理解容易の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。

#### 【0211】

本発明の一態様に係るホール注入層は、酸化タングステンからなる層に限定されず、酸化タングステンが含まれる層であれば良い。したがって、例えば、モリブデン - タングステン酸化物 ( $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_z$ ) からなる層であってもよい。モリブデン - タングステン酸化物は、その組成式 ( $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_z$ ) において、 $x + y = 1$  としたとき、 $z$  は概ね  $2 < x < 3$  の範囲における実数である。なお、モリブデン - タングステン酸化物には、通常レベルで混入し得る程度に、極微量の不純物が含まれていてもよい。ホール注入層がモリブデン - タングステン酸化物からなる場合も、酸化タングステンからなる場合と同様の作用効果が得られる。

#### 【0212】

本発明の一態様に係る有機 EL 素子は、素子単独で用いる構成に限定されない。複数の有機 EL 素子を画素として基板上に集積することにより有機 EL パネルを構成することもできる。このような有機 EL ディスプレイは、各々の素子における各層の膜厚を適切に設定することにより実施可能である。

#### 【0213】

塗布型有機 EL 素子を用いて有機 EL パネルを形成する場合、上記のように複数の有機 EL 素子を画素として基板上に集積するには、例えば、画素を区画するバンクを酸化タングステンからなるホール注入層の上に形成し、区画内に対し、上層である機能層を積層する。ここで、具体的にバンク形成工程は、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現像液で洗い出し、最後に純水で洗浄する。本発明は、このようなバンク形成工程を経た酸化タングステンからなるホール注入層にも適用可能である。この場合は、バンク形成後のホール注入層表面に紫外光を照射し、ホール注入層表面に吸着した、バンクや現像液の残渣である有機分子を主に除去することになる。ここで、一般にバンクに紫外光を照射すると、上層として塗布する有機溶媒との接触角が変化するが、本発明では紫外光照射条件を一意に定めることが容易であるから、その定まった紫外光照射条件をもとに、当該接触角やバンク形状を調整すればよい。

#### 【0214】

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

#### 【0215】

有機 EL 素子の製造方法において、紫外光照射は、大気中以外にも、減圧雰囲気、不活性ガス雰囲気、真空など、様々なガス雰囲気内で適用できる。これは、酸素ラジカルが発生しない波長の紫外光による洗浄方法だからである。しかしながら、大気中で行うことは、前述のように、大型パネルの製造において有利である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0216】

本発明の一態様に係る有機 EL 素子の製造方法で製造される有機 EL 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 EL 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

10

20

30

40

50

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】

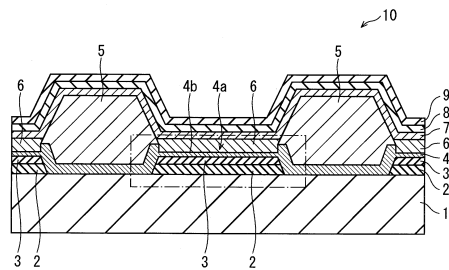
【 0 2 1 7 】

- 2 陽極
- 4 ホール注入層
- 4 a 凹部
- 4 b 内面
- 4 c 内底面
- 4 d 内側面
- 4 e 上部側の端縁
- 5 バンク
- 5 a 底面
- 5 d 下端縁
- 6 発光層
- 6 a 底面
- 6 b 側面
- 8 陰極
- 1 0 有機 E L 素子
- 3 0 0 表示装置
- 4 0 0 発光装置

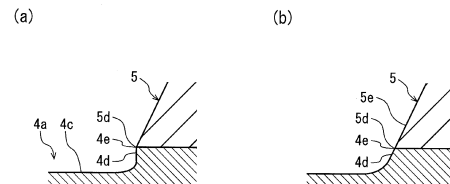
10

20

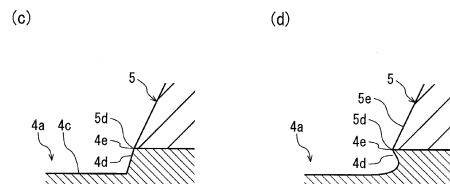
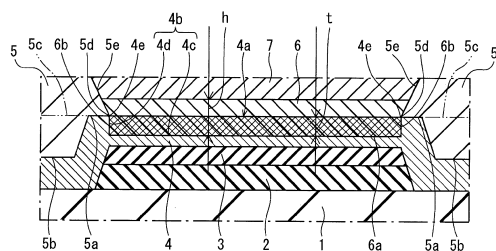
【図 1】



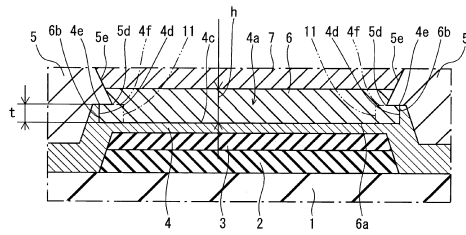
【図 3】



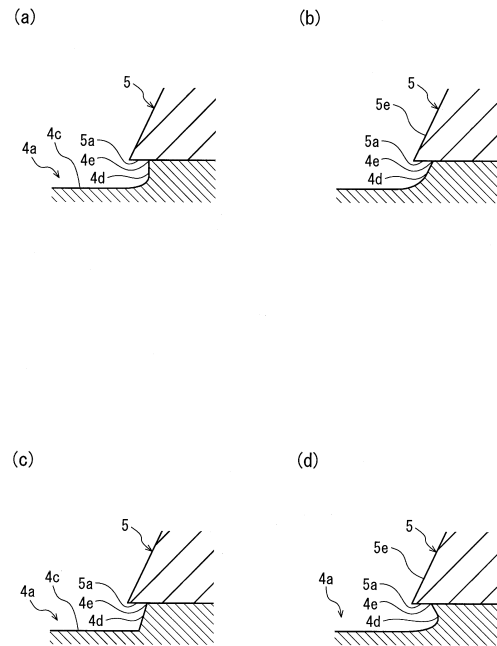
【図 2】



【図 4】

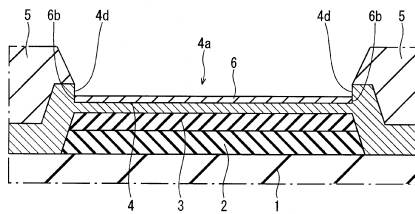


【図 5】

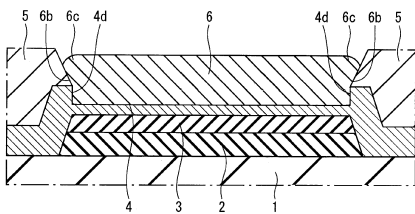


【図 6】

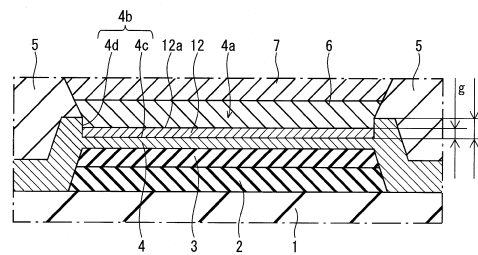
(a)



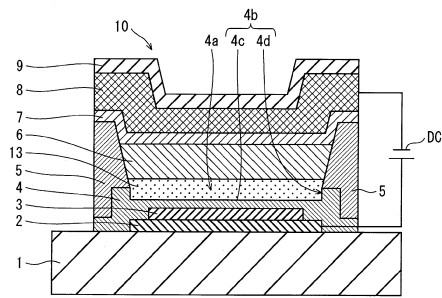
(b)



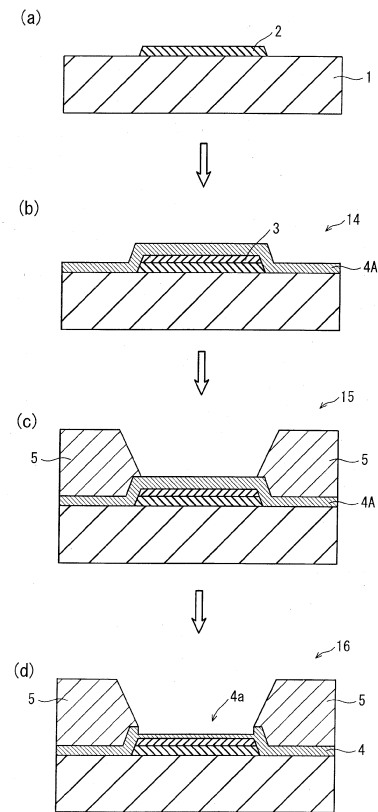
【図 7】



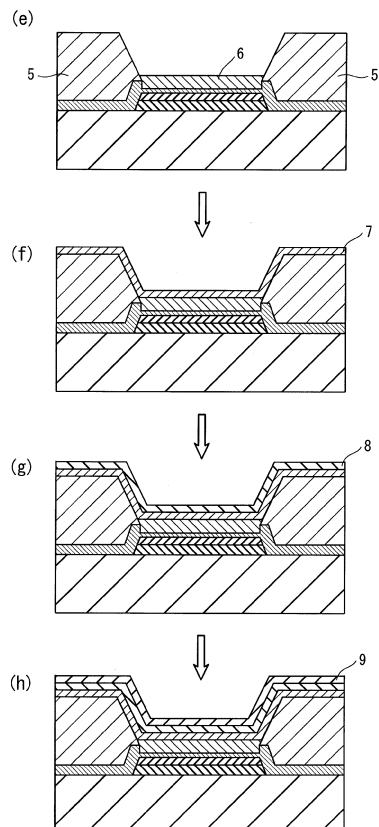
【図 8】



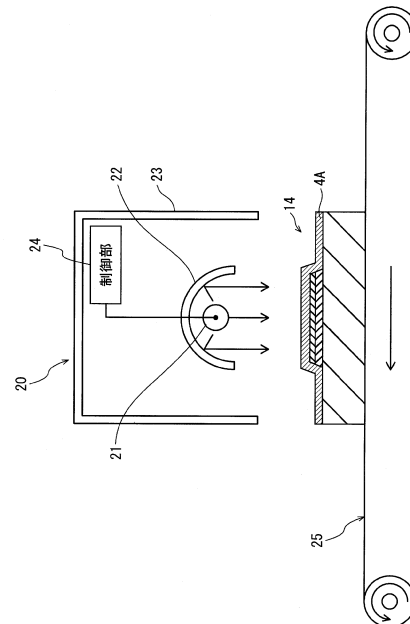
【図 9】



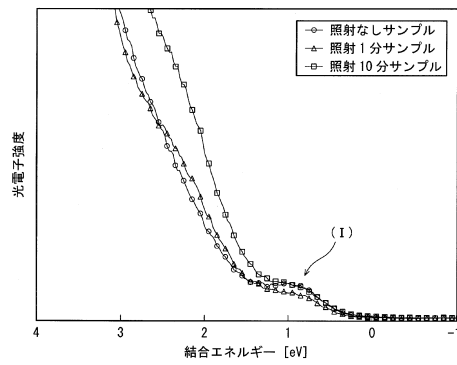
【図 10】



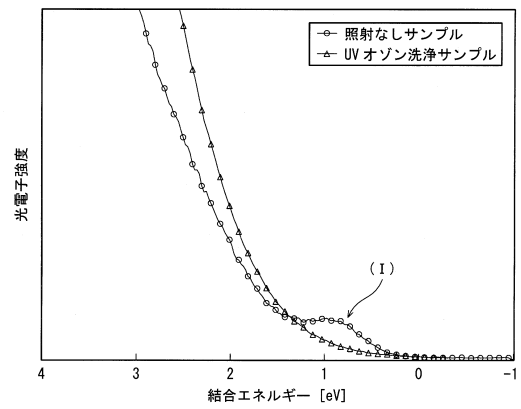
【図 11】



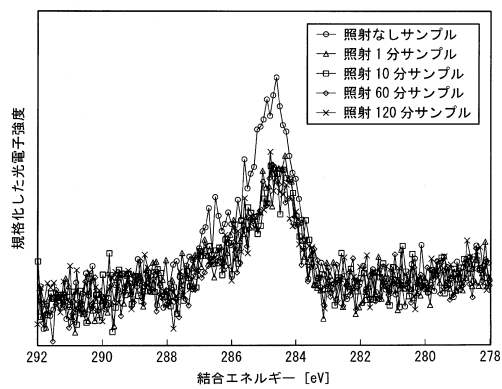
【図 1 2】



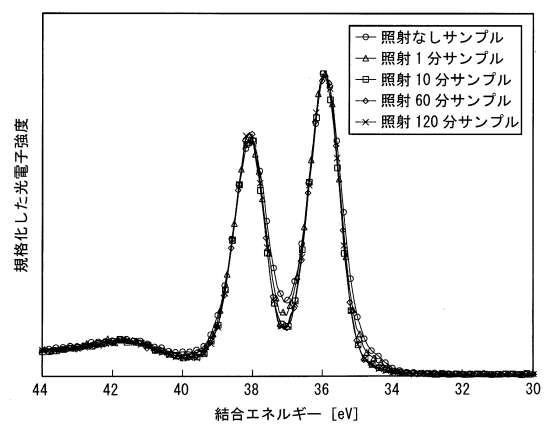
【図 1 3】



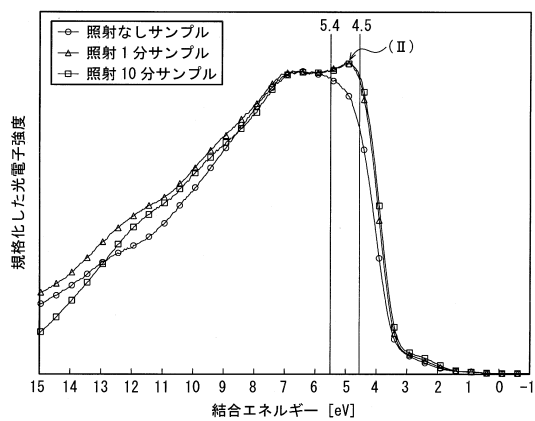
【図 1 4】



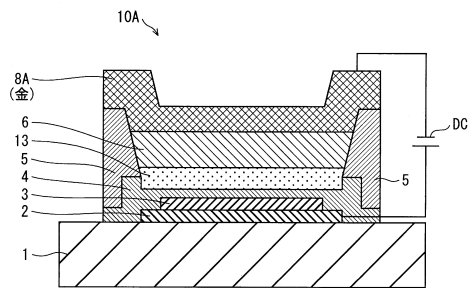
【図 1 6】



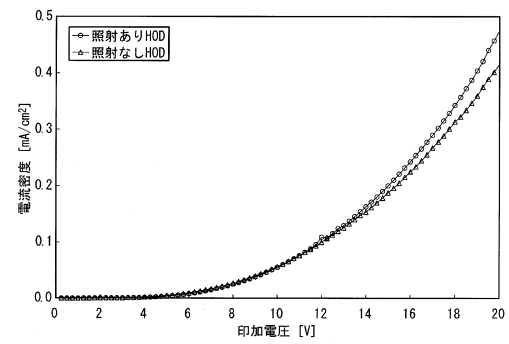
【図 1 5】



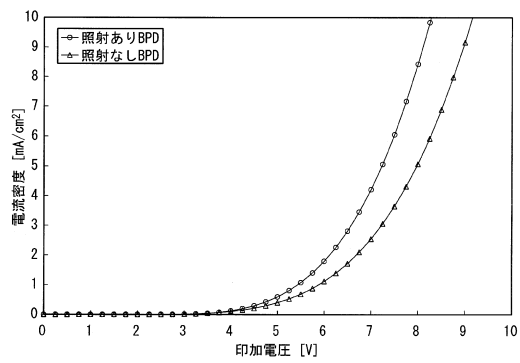
【図 17】



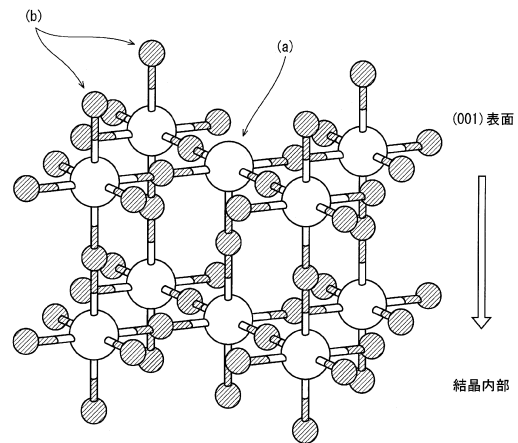
【図 18】



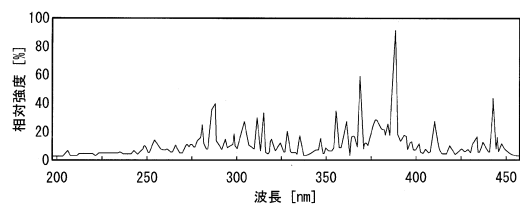
【図 19】



【図 21】



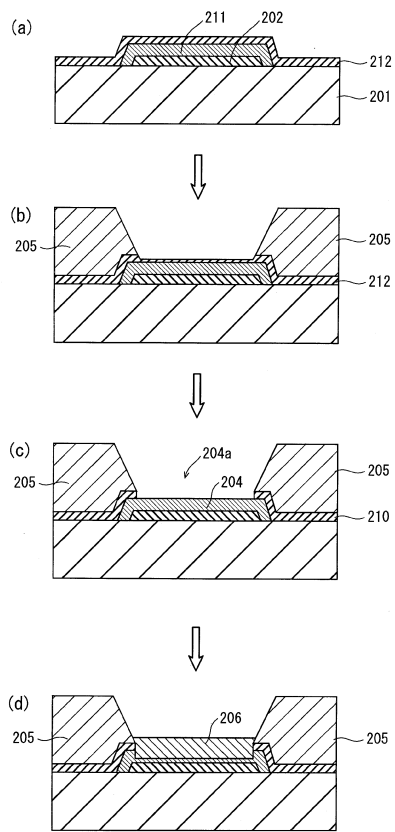
【図 20】



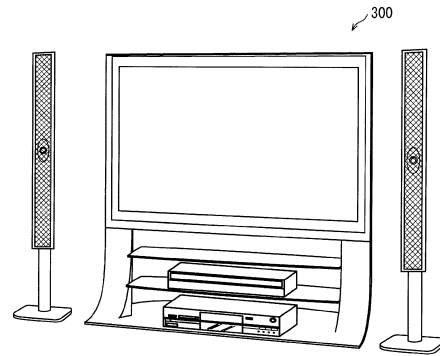
○ : タングステン原子  
 ● : 酸素原子



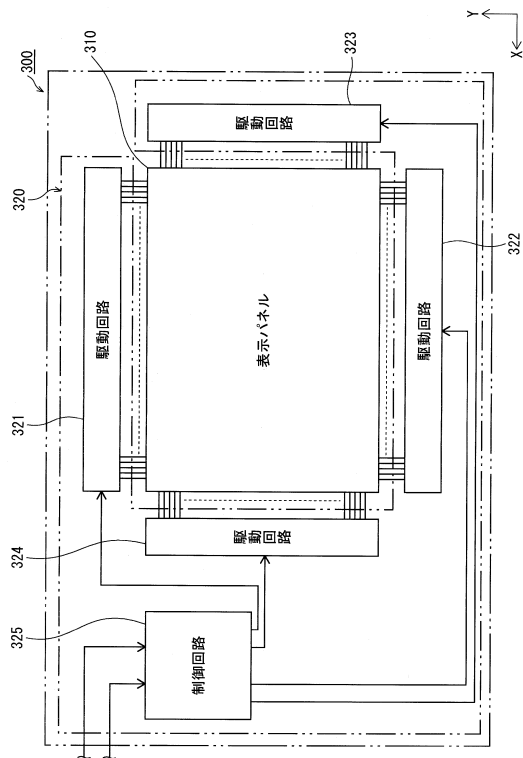
【図 26】



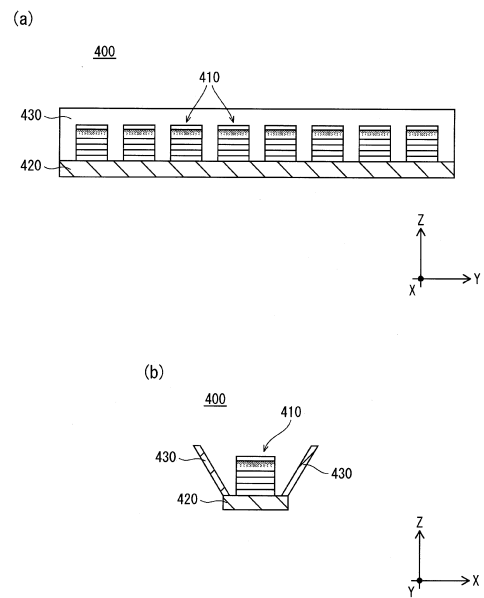
【図 27】



【図 28】



【図 29】



## フロンツページの続キ

- (74)代理人 100175411  
弁理士 土田 幸雄
- (74)代理人 100174861  
弁理士 中島 安洋
- (74)代理人 100148194  
弁理士 小林 義周
- (72)発明者 原田 健史  
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 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 竹内 孝之  
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 藤田 浩史  
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

審査官 野田 洋平

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 0 3 2 4 4 4 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 0 - 0 1 0 6 7 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 2 1 8 1 5 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 0 3 3 9 7 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 0 5 0 1 0 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 1 0 3 3 7 4 ( J P , A )  
Kaname kanai, et al., Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer, Organic Electronics, 2 0 1 0 年 2 月, Vol. 11, Issue 2, pages 188-194  
Min Jung Son, et al., Interface electronic structures of organic light-emitting diodes with WO3 interlayer: A study by photoelectron spectroscopy, Organic Electronics, 2 0 0 9 年, Vol. 10, Issue 4, pages 637-642  
小泉健二 他,  $\alpha$ -NPD/MoO3 界面における電子構造, 2 0 0 9 年春期 第 5 6 回応用物理学関係連合講演会予稿集, 2 0 0 9 年 3 月 3 0 日, 第 3 分冊, 第 1 2 7 9 頁  
Jingze Li et al., Enhanced performance of organic light emitting device by insertion of conducting/insulating WO3 anodic buffer layer, Synthetic Metals, 2 0 0 5 年 6 月 1 4 日, Vol. 151, issue 2, pages 141-146

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8  
H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6  
G 0 9 F 9 / 3 0  
H 0 1 L 2 7 / 3 2  
J S T P l u s ( J D r e a m I I I )

|                |                                                                         |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机EL元件，显示装置和发光装置                                                        |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP5677433B2</a>                                             | 公开(公告)日 | 2015-02-25 |
| 申请号            | JP2012527468                                                            | 申请日     | 2010-08-06 |
| [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                                                              |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 松下电器产业株式会社                                                              |         |            |
| [标]发明人         | 原田健史<br>西山誠司<br>小松隆宏<br>竹内孝之<br>大内暁<br>藤田浩史<br>藤村慎也                     |         |            |
| 发明人            | 原田 健史<br>西山 誠司<br>小松 隆宏<br>竹内 孝之<br>大内 暁<br>藤田 浩史<br>藤村 慎也              |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 H05B33/22 H05B33/12 G09F9/30 H01L27/32                        |         |            |
| CPC分类号         | H01L27/3246 H01L51/5088 H01L51/5218 H01L51/5271 H01L51/56 H01L2251/5361 |         |            |
| FI分类号          | H05B33/22.C H05B33/14.A H05B33/22.Z H05B33/12.B G09F9/30.365            |         |            |
| 代理人(译)         | 中岛四郎<br>川端弘治<br>木村浩一<br>土田由纪夫<br>小林 義周                                  |         |            |
| 审查员(译)         | 野田洋平                                                                    |         |            |
| 其他公开文献         | JPWO2012017490A1                                                        |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                               |         |            |

#### 摘要(译)

它以高亮度发光，并且目的在于提供一种有机EL元件10在低电压下被驱动时，为了达到上述目的，设置在阳极2，阴极8和阳极2和阴极8之间，包括一个或多个层的功能层，包括由有机材料形成的发光层6，设置在阳极2和功能层之间的空穴注入层4，以及发光层6它包括一个银行5，其限定，所述空穴注入层4包括氧化钨，有机中UPS光谱基于UPS测量，比的价带的上端的下部结合能区域附近的形状凸起费米面和，基于该XPS测量中，在氧化钨的钨原子比的钨原子和氧原子以外的其它原子，的数密度的比率为0.83或更小，在银行5中所定义的区域的功能层侧形成在位于阳极侧比其他部分，所述的凹结构，底表面与所述功能层的底表面4C内接触，与内底表面4C连续的凹结构的表面的一部分凹部4a的内侧表面4d具有连续到内底表面4c的下侧端边缘和连续到下侧端边缘的上侧端边缘和4E所示，凹部4a的内表面4d中，形状上侧缘部4e与银行5和上侧缘部4e的功能层侧的下边缘重合5D是银行，如图5所示，它与功能层的侧表面的至少一部分接触。

| サンプル名     | WとCの組成比 (W:C) |
|-----------|---------------|
| 照射なしサンプル  | 1 : 1.27      |
| 照射1分サンプル  | 1 : 0.83      |
| 照射10分サンプル | 1 : 0.62      |