

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 297583

(P2003 - 297583A)

(43)公開日 平成15年10月17日(2003.10.17)

(51) Int.CI ⁷	識別記号	F I	テ-マコード ⁸ (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	Z 3 K 0 0 7
G 0 9 F 9/30	330	G 0 9 F 9/30	330 Z 5 C 0 9 4
	365		365 Z
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10数)

(21)出願番号 特願2002 - 92506(P2002 - 92506)

(22)出願日 平成14年3月28日(2002.3.28)

(71)出願人 000003067

T D K株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 福田 純也

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内

(72)発明者 青谷 淳司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

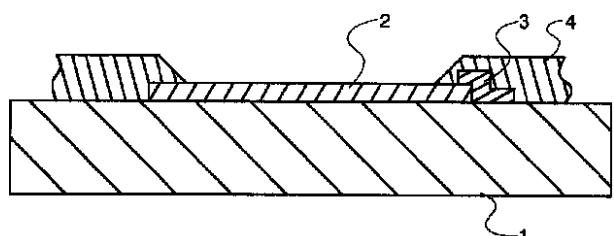
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機EL表示装置

(57)【要約】

【課題】ホール注入電極層と配線層との電気的な接続を良好なものとし、接続不良が生じ難く、膜剥がれや膜細り等のパターニング時の電触の影響を受けにくく、ホール注入電極の着色現象も防止できる有機EL表示装置を提供する。

【解決手段】一对の電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能を有する有機層とを有する有機EL表示装置であって、前記電極のうちホール注入電極ないし陽極2と、このホール注入電極ないし陽極2に電流を供給する配線電極3を有し、この配線電極3が、チタン窒化物、タンタル窒化物、チタン・タンタル窒化物、チタン炭化物、タンタル炭化物、またはチタン・タンタル炭化物のいずれかにより形成されている構成の有機EL表示装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能を有する有機層とを有する有機EL表示装置であって、

前記電極のうちホール注入電極ないし陽極と、このホール注入電極ないし陽極に電流を供給する配線電極を有し、

この配線電極が、チタン窒化物、タンタル窒化物、チタン・タンタル窒化物、チタン炭化物、タンタル炭化物、またはチタン・タンタル炭化物のいずれかにより形成されている有機EL表示装置。

【請求項2】 前記配線電極の膜厚が50nm以上である請求項1の有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、情報表示パネル、自動車用の計器パネル、動画・静止画を表示させるディスプレイ等、家電製品、自動車、二輪車電装品に使用され、有機化合物を用いて構成された有機EL表示装置の電極構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機EL素子が盛んに研究され、実用化されつつある。これは、錫ドープ酸化インジウム(ITO)などの透明電極(ホール注入電極)上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミニノリノール錯体(Alq3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数1000cd/m²ときわめて高い輝度が得られることで、家電製品、自動車、二輪車電装品等のディスプレイとして注目されている。

【0003】 このような有機EL素子を用いてマトリクスタイプディスプレイ等の表示装置を構成する場合、電極の配線構造が問題となる場合がある。すなわち、例えば図4に示すようにマトリクスディスプレイの一部分に注目してみると、基板1上に一画素に対応するITO電極層2が成膜され、さらにその周囲にはパッシベーション膜4が成膜されている。そして、この上に発光層等を含有した有機層5が積層され、さらに電子注入電極層6が成膜される。このような構造が紙面に向かって垂直方向に連続しており、必要な画素数を有するマトリクス1ライン分を形成している。

【0004】 このとき、各画素に電流を供給する配線電極も形成されるが、配線電極が、ITO形成工程の前にすでに形成されている場合がある。このため、ホール注入電極を成膜しようとすると、配線電極の表面が高抵抗となってホール注入電極層との接続が悪く、接続不良を生じたり、十分に各画素を駆動することができなくなってしまう場合がある。また、配線電極パターンング時に

電触を生じて、膜剥がれや、パターン細りを生じる場合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ホール注入電極層と配線層との電気的な接続を良好なものとし、接続不良が生じ難く、膜剥がれや膜細り等のパターンング時の電触の影響を受けにくく、ホール注入電極の着色現象も防止できる有機EL表示装置を提供することである。

【0006】

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

(1) 一対の電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能を有する有機層とを有する有機EL表示装置であって、前記電極のうちホール注入電極ないし陽極と、このホール注入電極ないし陽極に電流を供給する配線電極を有し、この配線電極が、チタン窒化物、タンタル窒化物、チタン・タンタル窒化物、チタン炭化物、タンタル炭化物、またはチタン・タンタル炭化物のいずれかにより形成されている有機EL表示装置。

(2) 前記配線電極の膜厚が50nm以上である上記(1)の有機EL表示装置。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の有機EL表示装置は、一対の電極と、これらの電極間に少なくとも発光機能を有する有機層とを有する有機EL表示装置であって、前記電極のうちホール注入電極ないし陽極と、このホール注入電極ないし陽極に電流を供給する配線電極を有し、この配線電極が、チタン窒化物、タンタル窒化物、またはチタン・タンタル窒化物のいずれにより形成されているものである。

【0008】 このように配線電極の構成材料を、チタン(Ti)、タンタル(Ta)のいずれか1種または2種の窒化物または炭化物とすることにより、ホール注入電極、端子電極との接触界面が安定し、良好な電気的接続状態を維持できる。また、特に配線電極のパターン時に、すなわち現像時にアルカリ等による電触を抑制し、膜剥がれやパターン細りを防止することができ、さらには透明電極への着色現象も防止することができる。

【0009】 配線電極の構成材料は、

Ti_xN_{1-x} (1)

と表したとき、x=0.7~1であることが好ましい。

【0010】 また、

Ti_xTa_yN_z (2)

と表したとき、x=0.7~1、y=0.7~1、Z=1-(x+y)=0~0.3であることが好ましい。

【0011】 チタン、タンタルに対して炭素または窒素の含有量が前記範囲より少なくなると電触防止効果が低下してくる。一方、炭素または窒素の含有量が多くなりすぎると、抵抗が上昇してくる。

【0012】また、炭化物よりは窒化物が好ましく、タンタルよりはチタンが好ましい。

【0013】電極層の好ましい形状としての具体的な長さや幅は、製造しようとするディスプレイに流れる電流等の仕様等に応じて適切な値とすればよいが、通常、その長さは500～2000μm、幅は20～1000μm程度である。

【0014】配線電極層の膜厚は、ホール注入電極層への十分な電流を供給できる電流容量を確保できる膜厚とすればよい。また、膜厚が薄すぎると膜抵抗が増加したり、逆に厚すぎると、応力や段差の違いにより断線の原因となる。通常膜厚は、好ましくは100～1000nm、より好ましくは200～500nm程度である。

【0015】このような配線電極は、蒸着法、スパッタ法等により形成することができる。その場合、例えば、蒸着やスパッタの際にマスクを設けて櫛形の領域を形成してもよいし、成膜された電極層をエッチングしてもよい。

【0016】スパッタ法により配線電極を成膜した場合、形成された膜は緻密な膜となり、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入等が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の電極構造が得られる。

【0017】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.2～2Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスが使用できる。また、TiN膜を成膜する場合、TiNターゲットを用いたスパッタや、TiNターゲットを用いた反応性スパッタにより成膜することができる。反応性スパッタでは、上記不活性ガスに加えてN₂、NH₃等の反応性ガスが使用可能である。

【0018】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等の中から好適なスパッタ法を用いて成膜すればよい。スパッタ装置の電力としては、好ましくはDCスパッタでは、ターゲット面内平均で0.1～10W/cm²、RFスパッタで1～10W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5～100nm/min、特に生産性の面から50nm/min以上が好ましい。

【0019】配線電極を蒸着法で形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空中度とし、蒸着速度は0.1～5nm/sec程度、特に生産面から1nm/sec以上とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。

【0020】また、本発明では、配線電極層を形成した後、さらにその上に保護層を形成してもよい。この場合の保護層としては、配線電極層よりも十分に酸化され難い金属であればよい。保護層の膜厚としては、好ましくは50～300nm程度である。保護層は、下地層、電極

層上に、通常、これらと同一な形状、あるいは若干これらよりも短く形成される。形成方法は、上記下地層、電極層に準じればよい。

【0021】なお、上記配線構造を介して電子注入電極層と接続される端子は、通常、有機EL表示装置の外部回路（駆動回路）と接続され、電子注入電極層に駆動電流を供給する。一般に端子は、基板上の封止板により封止されている部位以外の露出した部分に形成され、コネクタ、接触子（金属）、異方性導電ゴム、あるいは直接ハンダ付される等して外部回路と接続される。端子は、Al, Cu, Ni, Co, Cr, Ag, Au等の導電材料により構成される。

【0022】本発明の電極構造は、マトリクスタイプのディスプレイやセグメントタイプのディスプレイ等、種々の有機EL構造体を用いたディスプレイに応用することができる。

【0023】本発明の配線電極は、例えば図1～3に示すように、基板1上に形成された透明電極（ホール注入電極ないし陽極）2と少なくともその一部で接触し、電気的に接続されるように形成される。このとき、図1, 2に示すように透明電極2と配線電極との接続部、および/または配線電極の略全体がパッシベーション層（絶縁層）4で覆われているようにするとよい。ここで、図1, 2は本発明の配線電極3と透明電極2およびパッシベーション層4との関係を示した図であり、図1は第1の態様を、図2は第2の態様を示している。

【0024】また、図3はこのような配線電極4が形成されたマトリクス状のディスプレイの構成例を示す一部平面図である。図において、基板1上にはストライプ状にパターニングされたITO等の透明電極2が形成されており、その透明電極2の長手方向にこれと接するようにして配線電極3が形成され、パターニングされている。また、これらの透明電極2の一部と、配線電極3を覆い、透明電極2上の画素となる発光部分を開口するようにパッシベーション層4が形成、パターニングされている。

【0025】さらに、このパッシベーション層上には、前記透明電極2のパターンと直交するように電子注入電極（図示せず）等を分離、パターニングするための素子分離構造体7が形成されている。また、図1, 2は図3におけるB-B'一部断面矢視図となっている。

【0026】次に、本発明の有機EL表示装置を構成する有機EL構造体について説明する。

【0027】本発明に用いられる有機EL構造体は、例えば図4に示すように基板1上にITO等のホール注入電極2と、その周囲にパッシベーション層4と、1種以上の有機層5と、電子注入電極6とを有する。この図は図3におけるA-A'一部断面矢視図に相当する。なお、図において各画素を構成するホール注入電極層を接続するための配線電極等は省略している。また、有機層

5は、それぞれ少なくとも1層のホール輸送層および発光層を有し、その上に電子注入電極を有し、さらに最上層として保護電極を設けてもよい。なお、ホール輸送層はなくてもよい。さらに、パッシベーション層4の上には素子分離構造体7が形成されている。

【0028】ホール注入電極ないし陽極は、通常基板側から発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透明電極としては、ITO(錫ドープ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドープ酸化インジウム)、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、好ましくはITO(錫ドープ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドープ酸化インジウム)が好ましい。ITOは、通常In₂O₃とSnO₂とを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてよい。

【0029】ホール注入電極は、発光波長帯域、通常350~800nm、特に各発光光に対する光透過率が80%以上、特に90%以上であることが好ましい。発光光はホール注入電極を通って取り出されるため、その透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。ただし、発光光を取り出す側が80%以上であればよい。

【0030】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を行える一定以上の厚さを有すれば良く、好ましくは10~500nm、さらには30~300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離、加工性の悪化、膜内応力による障害、光透過性の低下や、表面の粗さによるリーク等の問題が生じてくる。逆に厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0031】このホール注入電極層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法により形成することが好ましい。

【0032】電子注入電極層としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばMgAg(Ag:0.1~50at%)、AlLi(Li:0.01~12at%)、InMg(Mg:50~80at%)、AlCa(Ca:0.01~20at%)、LiF等が挙げられる。電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能である。

【0033】電子注入電極層の厚さは、電子注入を行える一定以上の厚さとすれば良く、0.5nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1~500nm程度とすればよい。電子注入電極層の上には、さらに保護電極を設

けてよい。

【0034】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまう。

【0035】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0036】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO_x等の無機材料、ポリテトラフルオロエチレン(登録商標テフロン)、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0037】さらに、表示装置の有機層や電極の酸化を防ぐために、表示装置上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0038】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミニノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0039】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスピーブ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスピーブ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1~20μm、より好ましくは1~10μm、特に2~

$8 \mu\text{m}$ が好ましい。このような直径のものは、粒長 $10 \mu\text{m}$ 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0040】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0041】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは $0.01 \sim 30$ 質量%、より好ましくは $0.1 \sim 5$ 質量% である。

【0042】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0043】基板材料としては特に限定するものではなく、積層する有機EL構造体の電極の材質等により適宜決めることができ、例えば、A1等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミナ等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0044】次に、有機EL構造体に設けられる有機物層について述べる。

【0045】発光層は、ホール(正孔)および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランス良く注入・輸送することができる。

【0046】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0047】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常 $5 \sim 500 \text{ nm}$ 程度、特に $10 \sim 300 \text{ nm}$ とすることが好ましい。

【0048】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または $1/10 \sim 10$ 倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分

ける場合は、注入層は 1 nm 以上、輸送層は 1 nm 以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で 500 nm 程度、輸送層で 500 nm 程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0049】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0050】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は $0.01 \sim 20$ 質量%、さらには $0.1 \sim 15$ 質量% であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0051】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0052】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロル-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0053】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であって

もよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II)I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II)I)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0054】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリ 50

ノラト) アルミニウム(III) - μ - オキソ - ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ - オキソ - ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ - オキソ - ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III) - μ - キソ - ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ - オキソ - ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ - オキソ - ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってよい。

【0055】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0056】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0057】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、
30 さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20質量%、さらには0.1~15質量%とすることが好ましい。

【0058】混合層では、キャリアのホッピング伝導バスができるため、各キャリアは極的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起りにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0059】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0060】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0061】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0062】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0063】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特には5~50nmとすることが好ましい。

【0064】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0065】ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、E P 0 6 5 0 9 5 5 A 1 等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0066】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設層する場合は、ホール注入輸送層用

の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0067】電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0068】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0069】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0070】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0071】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0072】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0073】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。 10

【0074】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0075】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0076】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。 20

【0077】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。 30

【0078】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダーカスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。 40

【0079】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0080】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動され、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度である。 50

【0081】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

<実施例1>ガラス基板上に、ITO透明電極(ホール

注入電極)をスパッタ法にて約100nm成膜した。得られたITO薄膜を、フォトリソグラフィーの手法によりパターニング、エッチング処理し、64×256ドット(画素)のパターンを構成するホール注入電極層を形成した。

【0082】次いで、配線電極としてTi_{1-x}N_xをスパッタ法にて300nmの膜厚に成膜し、フォトリソグラフィーによりパターニングを行った。このときxを5,30としたサンプル1,2を作製した。また、比較サンプルとして、窒化しないチタン100%、タンタル100%の比較サンプル1,2も作製した。このときの配線電極の抵抗率は、サンプル1(N:5mol%)で3×10⁻⁴cm、サンプル2(N:30mol%)で3×10⁻⁴cmとなり、配線抵抗としては膜厚を十分取れば問題のないことがわかった。

【0083】また、配線抵抗パターニング時、サンプル1,2には異常が見られなかつたが、比較サンプル1,2では、電触による配線細りが観察され、ITOの着色現象が観察された。

【0084】さらに、発光部分を除いてパッシベーション膜(SiO₂)を成膜(パターニング)した。その後、各電子注入電極を分離するために素子分離構造体を形成した。

【0085】ITO透明電極、下地層、電極層等が形成されている基板の表面をUV/O₃洗浄した後、例えば特開平10-223376号公報に示されているような、有機層の遮蔽機能のあるひさし構造を有する素子分離構造体を形成し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。4,4',4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、m-MTDATA)を蒸着速度0.2nm/sec.で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(以下、TPD)を蒸着速度0.2nm/sec.で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0086】次いで、減圧を保ったまま、このEL素子構造体基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、スパッタ圧力1.0PaにてAlLi電子注入電極(Li濃度:7.2at%)を50nmの厚さに成膜した。その際スパッタガスにはArを用い、投入電力は100W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。さらに、減圧を保ったまま、このEL素子基板を他のスパッタ装置に移し、Alターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力0.3PaにてAl保護電極を200nmの厚さに成膜した。この時ス

パッタガスにはArを用い、投入電力は500W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。

【0087】最後にガラス封止板を貼り合わせ、図1、4に示すような電極構造を有する有機EL表示装置とした。

【0088】得られた各有機EL表示装置を、大気中で直流電圧を印加し、 10 mA/cm^2 の定電流密度で連続駆動させたところ、良好な発光特性を示した。

【0089】<実施例2>実施例1において、Tiの代わりにTaを用いた。その他は実施例1と同様にして有機EL表示装置を得た。

【0090】得られた有機EL表示装置を実施例1と同様にして評価したところ、ほぼ同様な結果が得られた。また、実施例1、2において、窒素の代わりに炭素を用いてもほぼ同様の結果が得られた。

【0091】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電子注入電極層と電極層との電気的な接続を良好なものとし、接続不良が生じ難く、かつ接続抵抗の小さな有機EL表示装置、および有機EL表示装置の製造方法を実現するこ*

*とができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の態様である配線電極層とホール注入電極層との関係を模式的に表した一部概略断面図である。

【図2】本発明の第2の態様である配線電極層とホール注入電極層との関係を模式的に表した一部概略断面図である。

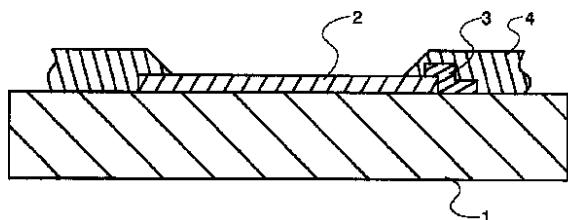
【図3】有機EL構造体を有する表示装置の一部を概念的に表した平面図である。

【図4】有機EL構造体を有する表示装置の一部を表した概略断面図である。

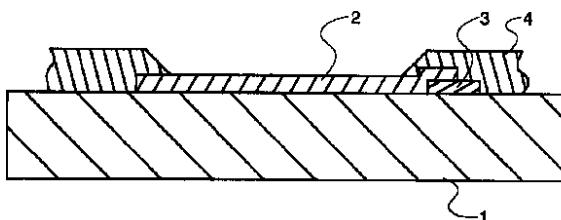
【符号の説明】

- | | |
|---|-----------|
| 1 | 基板 |
| 2 | ホール注入電極層 |
| 3 | 配線電極 |
| 4 | 有機層 |
| 5 | 電子注入電極層 |
| 6 | パッシベーション層 |
| 7 | 素子分離構造体 |

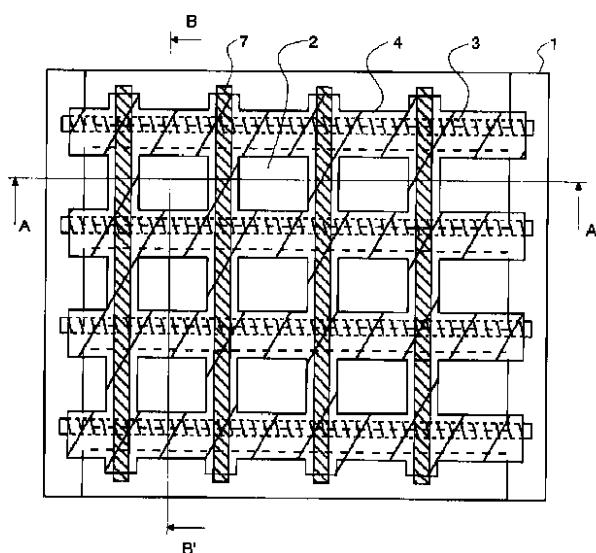
【図1】



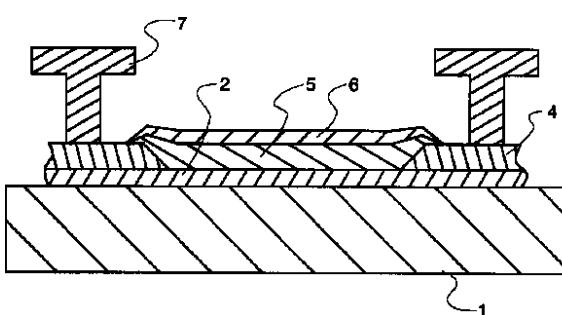
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テイ
ーディーケイ株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB05 AB15 BA06 BB01

CC00 CC04 DB03

5C094 AA46 AA53 BA01 BA27 CA19

DA13 EA04 EA10 FA02 FB12

FB20 HA08 JA08

专利名称(译)	有机EL表示装置		
公开(公告)号	JP2003297583A	公开(公告)日	2003-10-17
申请号	JP2002092506	申请日	2002-03-28
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	福田純也 青谷淳司 荒井三千男		
发明人	福田 純也 青谷 淳司 荒井 三千男		
IPC分类号	H05B33/26 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/14		
F1分类号	H05B33/26.Z G09F9/30.330.Z G09F9/30.365.Z H05B33/14.A G09F9/30.330 G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/AB15 3K007/BA06 3K007/BB01 3K007/CC00 3K007/CC04 3K007/DB03 5C094/AA46 5C094/AA53 5C094/BA01 5C094/BA27 5C094/CA19 5C094/DA13 5C094/EA04 5C094/EA10 5C094/FA02 5C094/FB12 5C094/FB20 5C094/HA08 5C094/JA08 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD38 3K107/DD39 3K107/DD45Z 3K107/FF15		
代理人(译)	石井洋一		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为了改善空穴注入电极层和布线层之间的电连接，防止连接不良，在图案化过程中不易受到电接触的影响，例如薄膜剥落和薄膜变薄，提供一种能够防止着色现象的有机EL显示装置。A1。一种有机EL显示装置，其具有一对电极和在这些电极之间具有至少发光功能的有机层，其中设置有空穴注入电极或电极中的阳极2以及空穴注入电极或阳极2。图2所示的配线电极3具有用于供给电流的配电线电极3，该配电线电极3由氮化钛，氮化钽，氮化钛钽，碳化钛，碳化钽或碳化钛钽形成。

有机EL显示装置具有上述结构。

