

(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2014-2900

(P2014-2900A)

(43) 公開日 平成26年1月9日(2014.1.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-136986 (P2012-136986)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成24年6月18日 (2012.6.18)		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	和泉 望
			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	塩崎 篤志
			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

最終頁に続く

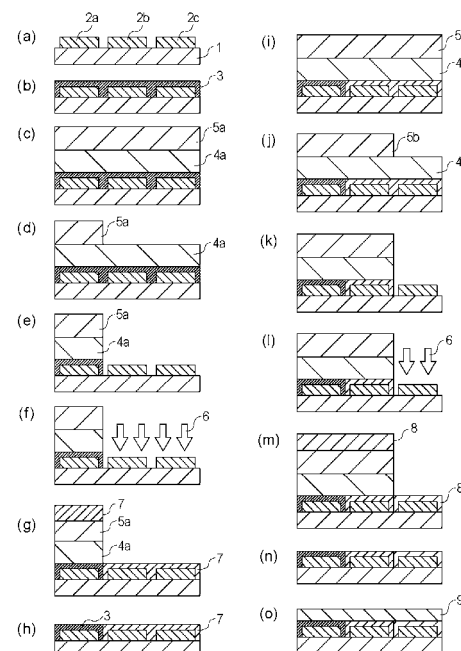
(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極の上に形成された発光層を酸素プラズマ処理にて所定のパターンに加工する際、電極の表面が酸化されてキャリア注入性が低下し、発光素子の駆動電圧が上昇する。

【解決手段】 酸化された電極の表面に、電極表面を還元する工程または電極の表面層除去する工程を行って、電極表面の酸素の量を低減した後に有機化合物層を形成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも発光層を含む有機化合物層と、前記有機化合物層にキャリアを供給する電極とを備えた有機 E L 素子を複数有する有機 E L 表示装置の製造方法であって、
複数の電極が設けられた基板の上に第 1 有機物化合物層を形成する工程と、
前記複数の電極のうち、一部の電極の上に形成された前記第 1 有機化合物層を、酸素プラズマを用いて選択的に除去する第 1 の工程と、
前記第 1 有機化合物層が除去された一部の電極の表面を、該表面の仕事関数のエネルギーが前記第 1 の工程直後のそれより低くなるように処理する第 2 の工程と、
前記第 2 の工程で処理された一部の電極上に前記第 1 有機化合物層とは異なる第 2 有機化合物層を形成する第 3 の工程と、
を有することを特徴とする有機 E L 表示装置の製造方法。

10

【請求項 2】

前記第 2 の工程は、前記電極表面を還元する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 3】

前記電極表面を還元する工程は、還元ガスを用いたプラズマ処理であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 4】

前記還元ガスは、水素ガスであることを特徴とする請求項 3 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

20

【請求項 5】

前記第 2 の工程は、前記電極表面を還元する工程の後にオゾン処理工程を含むことを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 6】

前記第 2 の工程は、前記電極の表面層を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 7】

前記電極の表面層を除去する工程は、不活性ガスを用いたエッチング工程であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

30

【請求項 8】

前記不活性ガスはアルゴンガスであることを特徴とする請求項 7 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 9】

前記第 2 の工程は、前記電極の表面層を除去する工程の後にオゾン処理工程を含むことを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 10】

前記第 2 有機化合物層が形成された電極のうち、一部の電極の上に形成された前記第 2 有機化合物層を、酸素プラズマを用いて選択的に除去する第 4 の工程と、

前記第 2 有機化合物層が除去された一部の電極の表面を、該表面の仕事関数のエネルギーが前記第 4 の工程直後のそれより低くなるように処理する第 5 の工程と、

40

前記第 5 の工程で処理された一部の電極上に、前記第 1 有機化合物層および第 2 有機化合物層とは異なる第 3 有機化合物層を形成する第 6 の工程と、
をさらに有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 11】

第 5 の工程は、前記電極表面を還元する工程を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【請求項 12】

前記電極表面を還元する工程は、還元ガスを用いたプラズマ処理であることを特徴とす

50

る請求項 11 に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 13】

前記還元ガスは、水素ガスであることを特徴とする請求項 12 に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 14】

前記第 5 の工程は、前記電極表面を還元する工程の後にオゾン処理工程を含むことを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 15】

前記第 5 の工程は、前記電極の表面層を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 16】

前記電極の表面層を除去する工程は、不活性ガスを用いたエッチング工程であることを特徴とする請求項 15 に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 17】

前記不活性ガスはアルゴンガスであることを特徴とする請求項 16 に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 18】

前記第 5 の工程は、前記電極の表面層を除去する工程の後にオゾン処理工程を含むことを特徴とする請求項 15 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 19】

少なくとも発光層を含む有機化合物層と、前記有機化合物層にキャリアを供給する電極とを備えた有機 EL 素子を複数有する有機 EL 表示装置の製造方法であって、

複数の電極が設けられた基板の上に第 1 有機物化合物層を形成する工程と、

前記複数の電極のうち、一部の電極の上に形成された前記第 1 有機化合物層を、酸素プラズマを用いて選択的に除去する第 1 の工程と、

前記第 1 有機化合物層が除去された一部の電極の表面を、アルゴンプラズマまたは水素プラズマにて処理する第 2 の工程と、

前記第 2 の工程で処理された一部の電極上に前記第 1 有機化合物層とは異なる第 2 有機化合物層を形成する第 3 の工程と、

を有することを特徴とする有機 EL 表示装置の製造方法。

【請求項 20】

前記電極が酸化物導電材料からなることを特徴とする請求項 1 乃至 19 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機 EL 表示装置の製造方法に関するものである。より具体的には、有機化合物層を基板の広い範囲に形成した後に、酸素プラズマエッチング処理にて所定のパターンに加工する工程を有する有機 EL 表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

次世代フラットパネルディスプレイとして、有機 EL 素子を用いた有機 EL 表示装置が注目されている。多色表示を行う有機 EL 表示装置の場合、白色光を発する有機 EL 素子と赤、緑、青のカラーフィルタを組み合わせた構成や、赤、緑、青のいずれかを表示する 3 種類の有機 EL 素子を配置した構成などが採用される。

【0003】

有機 EL 素子は、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置され少なくとも発光層を含む有機化合物層とを備えており、発光層は有機 EL 素子で表示させる色に適した材料で構成する。複数種類の有機 EL 素子を形成するためには、有機 EL 素子の種類（表示色）毎に発光層を選択的に形成する必要があるため、メタルマスクを用いた真空蒸着法により、

10

20

30

40

50

発光層を所定の領域に選択的に形成する方法が広く用いられている。

【 0 0 0 4 】

ところが、近年は表示装置の高精細化が進み、より微小な面積に高い精度で膜を形成する技術が求められている。メタルマスクを用いた真空蒸着法は、メタルマスクの加工精度や蒸着時の輻射熱によるメタルマスクの歪み等の問題があり、表示装置の高精細化に対応するのは難しい状況である。

【 0 0 0 5 】

所定の領域に高い精度で発光層を選択的に形成する方法として、特許文献 1 や特許文献 2 には、フォトリソグラフィを用いて発光層を含む有機化合物層を所定のパターンに加工する方法が開示されている。具体的には、電極層が形成された基板面全体に形成した有機化合物層の上に、フォトリソグラフィを用いてフォトレジスト層（マスク層）を所定の領域に選択的に形成し、フォトレジスト層に覆われていない領域の有機化合物層を除去して、所定のパターンに加工する。有機化合物層を形成する工程とフォトリソグラフィを利用して所定のパターンに加工する工程とを複数回繰り返すことにより、複数種類の有機化合物層をそれぞれ所定の領域に選択的に形成することができる。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 3 6 9 7 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 7 5 3 7 号 公 報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 および 2 には、マスク層に覆われていない領域の有機化合物層を除去する際、加工精度の高いドライエッチングを用いるのが好ましく、特に、酸素単体または酸素を含むガスを用いたドライエッチング（酸素プラズマエッチング処理）が好ましいことが記載されている。酸素プラズマエッチング処理は、有機系材料の酸化反応による分解除去が可能となるため、加工を短時間で行うことができるからである。加えて、電極として用いられるインジウムスズ酸化物（ITO）等の酸化物導電膜をほとんどエッチングすることがないので好ましい。

30

【 0 0 0 8 】

ところが、有機化合物層を酸素プラズマエッチング処理にて除去した場合、電極の表面はほとんどエッチングされないものの、酸化されてキャリア注入性が低下し発光素子の駆動電圧が上昇するという課題が生じることが分かった。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は上記課題を解決するものであり、酸素プラズマ処理にて有機化合物層を所定のパターンに加工する工程（パターンニング工程）を用いて、駆動電圧が低く高精細な有機 EL 表示装置を製造することを目的としている。

【 0 0 1 0 】

40

本発明に係る有機 EL 表示装置の製造方法は、

少なくとも発光層を含む有機化合物層と、前記有機化合物層にキャリアを供給する電極とを備えた有機 EL 素子を複数有する有機 EL 表示装置の製造方法であって、

複数の電極が設けられた基板の上に第 1 有機化合物層を形成する工程と、

前記複数の電極のうち、一部の電極の上に形成された前記第 1 有機化合物層を、酸素プラズマを用いて選択的に除去する第 1 の工程と、

前記第 1 有機化合物層が除去された一部の電極の表面を、該表面の仕事関数のエネルギーが前記第 1 の工程直後のそれより低くなるように処理する第 2 の工程と、

前記第 2 の工程で処理された一部の電極上に前記第 1 有機化合物層とは異なる第 2 の有機化合物層を形成する第 3 の工程と、

50

を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、第2の有機化合物層を形成する前に、酸素プラズマエッチング処理によって過度に酸化された電極表面の酸素濃度を調整して仕事関数を低エネルギー化し、キャリア注入性を高めている。その結果、駆動電圧の低い高精細な有機EL表示装置を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る有機EL表示装置の製造方法を示す図。

10

【図2】本発明の第1および第2の実施形態に係る有機EL表示装置を示す図。

【図3】本発明の第2の実施形態に係る有機EL表示装置の製造方法を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0013】

有機EL素子の電極には、自身が接する有機化合物層への高いキャリア注入性が求められる。電極に接する有機化合物層の材料にもよるが、一般的には、陽極であれば、正孔注入性を向上させる為に5.0~5.4eVの仕事関数の仕事関数を有しているのが好ましい。

【0014】

例えば、陽極の電極材料として広く用いられるインジウムスズ酸化物(ITO)は、スパッタリング法など公知の成膜方法で形成されただけの状態(as-Depo状態)では仕事関数が4.7eV程度である。このままでは、正孔注入に適した仕事関数の範囲よりも低い。そこで、高精細なメタルマスクを用いて有機化合物層を形成する製造方法では、有機化合物層を形成する前に、オゾン処理や酸素プラズマ処理などの酸化処理を行って電極表面の酸素濃度を制御し、仕事関数を調整している。

20

【0015】

ところで、本願発明や引用文献1や2の製造方法において、有機化合物層の除去に用いられる酸素プラズマエッチング処理は、有機化合物層のエッチングレートを高めて加工時間を短縮することに主眼を置いて条件が決められる。そのため、仕事関数の調整に用いられるオゾン処理や酸素プラズマ処理の条件に比べて工程中に高いエネルギーを持った酸素原子が電極表面に衝突することになり、電極表面が過度に酸化されてしまう。以下、酸素プラズマを用いて有機化合物層の除去する条件での処理を酸素プラズマエッチング処理、酸素プラズマを用いて電極表面の仕事関数を調整する条件での処理を酸素プラズマ処理と呼んで区別する。

30

【0016】

過度に酸化されたITO電極表面では、仕事関数が有機化合物層へのキャリア注入に適したエネルギー範囲より高くなり、キャリア注入性が低下する。そこで、本発明では、ITO電極表面のキャリア注入性を好ましい範囲に調整するために、過度に酸化されたITO電極表面の酸素濃度を制御して仕事関数を低エネルギー化する。

【0017】

電極表面の仕事関数を、酸素プラズマエッチング処理にて有機化合物層を除去した直後の値よりも低エネルギー化する工程は、過度に酸化された電極表面の酸素濃度を低減するものであれば良い。具体的には、電極の表面層を除去する工程と電極表面を還元する工程の2つが挙げられる。

40

【0018】

過度に酸化された電極の表面層を除去する工程は、電極を酸化させずに除去するのが好ましく、電極材料を酸化させない不活性ガス、例えばアルゴンや窒素などを用いたドライエッチング処理が好ましい。電極表面を還元する工程には、例えば水素などの電極材料を還元する還元ガスを用いたプラズマ処理を用いることができる。いずれの工程でも、電極表面の酸素濃度を調整して仕事関数を低エネルギー化することが可能となる。

50

【 0 0 1 9 】

電極の表面層を除去する工程あるいは電極表面を還元する工程のみで、仕事関数を調整するのが困難な場合は、オゾン処理または酸素プラズマ処理を組み合わせると良い。電極の表面層を除去する工程あるいは電極表面を還元する工程で一旦 *a s - D e p o* 状態に近い状態まで仕事関数を下げた後、オゾン処理または酸素プラズマ処理を行って仕事関数を有機化合物層へのキャリア注入に適した範囲まで高めることができる。

【 0 0 2 0 】

続いて、本発明にかかる有機 E L 表示装置の製造方法を、図面を参照しながら詳細に説明する。ここでは、基板 1 の上に、互いに異なる発光層を含み互いに異なる色を表示する第 1 有機 E L 素子、第 2 有機 E L 素子、第 3 有機 E L 素子を備えた多色表示の有機 E L 表示装置を例にとって説明する。以下に説明する実施形態は、公知の技術を用いて適宜変更が可能であって、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本明細書において、特に図示しない部材あるいは説明しない工程等には、当該技術分野の周知或いは公知の技術を適用することができる。

【 0 0 2 1 】

図 1 は、本発明の第 1 の実施形態にかかる有機 E L 表示装置の製造方法の各工程を示す図である。図 2 は、図 1 の製造方法により製造される有機 E L 表示装置例を示している。基板 1 には表示領域 1 0 と外部接続端子 1 1 が設けられている。表示領域 1 0 には、一对の電極と一对の電極に挟まれた第 1 有機化合物層 3 とを備える第 1 有機 E L 素子、第 1 有機 E L 素子と同様の構成の第 2 有機化合物層 7 を備える第 2 有機 E L 素子および第 3 有機化合物層 8 を備える第 3 有機 E L 素子の複数種類の有機 E L 素子が配置されている。外部接続端子 1 1 は、不図示の配線によって、有機 E L 素子を駆動するための駆動回路（不図示）に電気的に接続されている。

【 0 0 2 2 】

[第 1 電極を形成する工程]

まず、基板 1 の上に、第 1 有機 E L 素子、第 2 有機 E L 素子、第 3 有機 E L 素子のそれぞれを構成する第 1 電極 2 a、2 b、2 c を形成する（図 1（a））。

【 0 0 2 3 】

基板 1 には、有機 E L 表示装置を安定に製造することができかつ駆動できるものであれば、特に形状や材質の制限なく用いることができる。有機 E L 表示装置の用途にもよるが、変形の小さいガラス基板や S i ウェハが好適である。基板 1 には、必要に応じて有機 E L 表示装置を駆動するための駆動回路による凹凸を平坦化するための平坦化層や、電極間に設けて発光領域を区画する分離層などを設けてもよい。

【 0 0 2 4 】

第 1 電極 2 a、2 b、2 c は、基板 1 の片面全体に、真空蒸着法、スパッタリング法、C V D 法などの公知の方法にて導電層を形成した後、公知のフォトリソグラフィにて導電層をパターニングして形成する。パターニングによって第 1 電極 2 a、2 b、2 c を互いに分離し、各有機 E L 素子が発光を独立して制御可能としている。

【 0 0 2 5 】

第 1 電極は、第 1 電極と接する有機化合物層に対する正孔注入性が高く、公知の方法でパターニング可能な導電性材料で構成する。例えば、インジウムスズ酸化物（I T O）やインジウム亜鉛酸化物（I n Z n O）などの酸化物導電材料や、A l、T i などの金属材料、これらの材料からなる層を積層した膜などを用いることができる。

【 0 0 2 6 】

[第 1 有機化合物層を形成する工程]

形成した第 1 電極 2 a、2 b、2 c の表面の仕事関数は、*a s - D e p o* 状態と同等の仕事関数であるため、従来技術と同様に、オゾン処理によって酸化して正孔注入に適した仕事関数の範囲に調整しておく。続いて、第 1 電極 2 a、2 b、2 c が形成された基板 1 の上に、第 1 有機化合物層 3 を形成する（図 1（b））。第 1 有機化合物層 3 を構成する材料は、公知の低分子系材料或いは高分子系材料の中から選択し、選択した材料に応じて

真空蒸着法や塗布法を適宜用いることができる。本発明の有機化合物層は、少なくとも発光層を含んでいる。つまり、本発明において、有機化合物層は、1層若しくは複数層の発光層から構成される場合、またはこのような発光層に加えて更に電子注入層、電子輸送層、正孔注入層、正孔輸送層などから成る他の層を1層以上含んだ複数の層の積層体から構成される場合を包含するものである。また、本発明において、互いに「異なる有機化合物層」とは、発光層の材料、組成、膜厚、発光層を形成する場合の成膜方法、成膜条件、発光層以外の他の層の材料、組成、膜厚、他の層を形成する場合の成膜方法、成膜条件等のうち、少なくとも一つが互いに異なる有機化合物層のことを言う。発光層には、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーレン、縮合多環炭化水素化合物、複素環式芳香族化合物、複素環式縮合多環化合物、有機金属錯体化合物等及びこれらの単独オリゴ体あるいは複合オリゴ体などから選択して使用することができる。後述する第2有機化合物層、第3有機化合物層も、用いることのできる材料、成膜方法等は第1有機化合物層3と同様である。

10

20

30

40

50

【0027】

〔剥離層を形成する工程〕

次に、第1電極2aの上に形成された第1有機化合物層3の上に、剥離層4aを所定のパターンに選択的に形成する。剥離層4aは、それ自身が溶解することにより、剥離層4aの上に形成された層を、第1有機化合物層3や後に形成される第2有機化合物層7が設けられた基板の上から剥離（リフトオフ）するために設ける層である。従って、剥離層4aには、第1有機化合物層3および第2有機化合物層7の溶解度が低い溶解液（剥離液）に対する溶解度が高く、かつ、剥離層4aの形成時に第1有機化合物層3にダメージを与えない材料を用いる。例えば、第1有機化合物層3に、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーレン、縮合多環炭化水素化合物など、水にほとんど溶解しない材料を用いた場合、剥離層4aを溶解する剥離液として水を好適に用いることができる。そして、剥離層4aには、LiF、NaClなどの水溶性無機材料、或いは、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン（PVP）などの水に溶解し易い水溶性高分子材料を用いることができる。

【0028】

剥離層4aを選択的に形成する方法には、剥離層4aに用いる材料の特性に応じて様々な方法を採用することができる。例えば、第1有機化合物層3が形成された基板面全体に剥離層4aとフォトレジスト層とを順次形成した場合は、フォトレジスト層をフォトリソグラフィでパターンニングし、パターンニングされたフォトレジスト層をマスク層として剥離層4aをパターンニングすることができる。剥離層4aが感光性材料からなる場合は、第1有機化合物層3が形成された基板面全体に剥離層4aを形成した後、剥離層4a自体をフォトリソグラフィで所定のパターンにパターンニングすることができる。また、剥離層4aが高分子系の材料の場合は、インクジェット法や印刷法などを用いて所定のパターンに選択的に形成することもできる。

【0029】

本実施形態では、基板1の第1有機化合物層3が形成された面全体に、剥離層4aとフォトレジスト層5aとを順次形成し（図1（c））、第1電極2aの上にフォトレジスト層5aが残存するよう、フォトレジスト層5aをフォトリソグラフィにてパターンニングしている（図1（d））。この場合、フォトレジスト層5aの現像に用いられる現像液に対するフォトレジスト層5aのエッチングレートが、剥離層4aのそれよりも大きいフォトレジスト材料を用いる。もしフォトレジスト層5aの現像液が、剥離層4aや第1有機化合物層3の溶解や変質を引き起こす場合には、剥離層4aとフォトレジスト層5aとの間に保護層を設けておくのが好ましい。保護層には、それ自体が有機溶媒には溶解せずかつ有機溶媒を透過しない材料が好ましく、窒化シリコンや酸化シリコンなどの無機材料が好適である。保護層を用いることで、フォトレジスト層5aの形成によって生じる剥離層4aや第1有機化合物層3の溶解や変質を抑制することができ、剥離層4aの上に形成するフォトレジスト層5aに用いることのできる材料の選択肢を増やすことができる。

【 0 0 3 0 】

パターニングされたフォトリジスト層 5 a に覆われていない領域の剥離層 4 a を除去すれば、所定の領域に剥離層 4 a を選択的に形成することができる。剥離層 4 a を水溶性高分子材料で形成した場合は、酸素プラズマを用いてエッチングすることができるため、剥離層 4 a と第 1 有機化合物層とを連続してエッチングし、パターニングすることができる。

【 0 0 3 1 】

剥離層 4 a とフォトリジスト層 5 a との間に無機材料からなる保護層を形成した場合は、酸素プラズマを用いて剥離層 4 a を除去した後、第 1 有機化合物層を除去する前にフッ素系ガスを用いたドライエッチングにて保護層を除去しておく。

10

【 0 0 3 2 】

本実施形態では、工程簡略化のため、剥離層 4 a を水溶性高分子材料で形成するものとし、剥離層 4 a のパターニングは第 1 有機化合物層 3 のパターニングと連続して行う。従って、剥離層 4 a のパターニングについては、次の第 1 有機化合物層 3 のパターニング工程の中で説明する。

【 0 0 3 3 】

なお、剥離層 4 a は、第 1 有機化合物層 3 の上に形成された層を基板 1 から剥離できれば、必ずしも層全体が剥離液に対する溶解度の高い材料で構成されている必要はない。例えば、剥離層 4 a を複数の層からなる積層体で形成し、第 1 有機化合物層 3 に接する一層のみを剥離液に溶解する材料で形成することもできる。

20

【 0 0 3 4 】

〔 第 1 有機化合物層のパターニング工程 〕

次に、フォトリジスト層 5 a に覆われていない領域、即ち第 1 電極 2 b、2 c の上に形成されている剥離層 4 a および第 1 有機化合物層 3 を除去して、第 1 有機化合物層 3 をパターニングする（図 1（e））。本発明において、第 1 有機化合物層 3 の除去は、パターニング精度が高くかつ有機系材料のエッチングレートが高い、酸素を用いたドライエッチング（酸素プラズマエッチング）にて行う。酸素に、アルゴンやヘリウムなどの希ガスや窒素を添加したガスを用いてエッチングを行ってもよい。

【 0 0 3 5 】

酸素プラズマエッチングにおける無機材料のエッチングレートは、有機系材料のエッチングレートに比べて十分に遅いため、酸化物導電材料などからなる第 1 電極 2 b、2 c は、ほとんどエッチングされない。従って、第 1 電極 2 b、2 c 上の第 1 有機化合物層 3 を選択的に除去することができる。

30

【 0 0 3 6 】

本実施形態では、フォトリジスト層 5 a をマスクとして、剥離層 4 a と第 1 有機化合物層 3 とを酸素プラズマエッチングにて連続して除去することができる。この間に、有機系材料であるフォトリジスト層 5 a も、第 1 有機化合物層 3 と共にエッチングされる。第 1 有機化合物層 3 の除去が完了するまでに、除去しない領域の第 1 有機化合物層 3 の表面が露出したり、剥離層 4 a が薄くなりすぎたりしないよう、フォトリジスト層 5 a や剥離層 4 a の膜厚を決める必要がある。

40

【 0 0 3 7 】

〔 第 1 電極 2 b、2 c の仕事関数を低エネルギー化する工程 〕

前述したように、第 1 電極 2 b、2 c は、前段工程である酸素プラズマエッチングによって表面が過度に酸化され、仕事関数が正孔注入に適したエネルギー範囲よりも高くなる。そこで、上昇してしまった ITO 電極（第 1 電極 2 b、2 c）の表面の仕事関数を、第 2 有機化合物層を形成する前に、前記 1 有機化合物層を酸素プラズマエッチングにて除去する工程直後よりも低エネルギー化する工程を行う（図 1（f））。

【 0 0 3 8 】

電極表面の仕事関数を低エネルギー化するためには、過度に酸化された電極表面の酸素濃度を低減するとよい。具体的には、過度に酸化された電極表面を除去するか、還元する

50

すればよい。図 1 (f) の符号 6 は、ITO 表面の仕事関数を下げるための手段を示しており、不活性ガスのプラズマや電極材料を還元する水素ガス等を用いた還元プラズマである。

【 0 0 3 9 】

電極の仕事関数と電極が接する正孔輸送層あるいは正孔注入層の HOMO 準位とが互いに近いエネルギー値である方が、正孔は注入し易くなる。従って、電極表面の仕事関数を低エネルギー化する工程によって、電極の仕事関数が、電極が接する正孔輸送層あるいは正孔注入層の HOMO 準位に近いエネルギーとなるのが好ましく、HOMO 準位 ± 0.2 eV の範囲となるのが特に好ましい。ところが、第 1 有機化合物層のパターニング工程の酸素プラズマエッチングによって強く酸化されるのは、第 1 電極表面から数 nm 程度の深さであるため、電極表面の仕事関数を低エネルギー化する工程の条件を精度よく制御しないと、ITO 表面の仕事関数が好ましいエネルギー範囲を超えて低くなってしまう場合がある。例えば、用いる装置の構成によっては、電極表面の仕事関数を好ましいエネルギー範囲に調整するための条件がうまく定まらない場合が考えられる。

10

【 0 0 4 0 】

ITO 表面の仕事関数が低くなりすぎた場合は、電極表面を除去する工程または還元する工程の後に、さらにオゾン処理または酸素プラズマ処理を行って適度に酸化することで、仕事関数を調整することが可能である。仕事関数の調整を行うオゾン処理または酸素プラズマ処理は、再び好ましいエネルギー範囲を超えないよう、従来のように酸化速度の遅い条件で行うことが好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

[第 2 有機化合物層を形成する工程]

第 1 電極の仕事関数を低エネルギー化する工程に続いて、第 1 有機化合物層 3 と同様にして、第 1 電極 2 b および 2 c の上に、第 1 有機化合物層 3 とは異なる第 2 有機化合物層 7 を形成する (図 1 (g))。第 1 電極の仕事関数を低エネルギー化する工程と、第 2 有機化合物層 7 を形成する工程とは、真空状態を開放することのない一連の工程で行うのが好ましい。

【 0 0 4 2 】

[第 2 有機化合物層をリフトオフする工程]

剥離層 4 a に剥離液を接触させて剥離層を溶解し、同時に剥離層 4 a の上に形成された第 2 有機化合物層 7 をリフトオフする (図 1 (h))。前述したように、剥離液には、第 1 有機化合物層 3 および第 2 有機化合物層 7 の溶解度が低く、かつ、剥離層 4 a の溶解度が高い物質を用いるので、選択的に剥離層 4 を溶解することができる。

30

【 0 0 4 3 】

第 2 有機化合物層 7 は剥離液に溶解しないため、剥離層 4 a が溶解すると、剥離層 4 a の上に形成された第 2 有機化合物層 7 は第 1 有機化合物層 3 の表面から剥がれる。第 2 有機化合物層 7 が容易に剥がれなかったり、剥がれた第 2 有機化合物層 7 が基板 1 に再付着したりする場合は、超音波や水流などの物理的な力を加えながら剥離するのが好ましい。

【 0 0 4 4 】

[新たな剥離層を形成する工程]

第 1 有機化合物層 3、および、第 1 電極 2 b の上に設けられた第 2 有機化合物層 7 の上に、剥離層 4 a と同様に、新たな剥離層 4 b を形成する。剥離層 4 a は、剥離層 4 a と同様にして形成することができる。ここでは、先に説明した剥離層 4 a の形成工程と同様に、剥離層 4 b とフォトリソグレイ層 5 b とを第 1 有機化合物層 3 および第 2 有機化合物層 7 の上全体に形成し (図 1 (i))、フォトリソグレイ層 5 b を用いてフォトリソグレイ層 5 b をパターニングする (図 1 (j))。この時、剥離層 4 b には、第 1 有機化合物層 3、第 2 有機化合物層 7、および第 3 有機化合物層 8 の溶解度が低い剥離液に対する溶解度が高く、かつ、剥離層 4 b の形成時に第 1 有機化合物層 3 および第 2 有機化合物層 7 にダメージを与えない材料を用いる必要がある。フォトリソグレイ層 5 b の現像液が、剥離層 4 b や第 1 有機化合物層 3、第 2 有機化合物層 7 の溶解や変質を引き起こす場合には、剥離層 4 b

40

50

とフォトリジスト層 5 b との間に不図示の保護層を設けておくといよい。

【 0 0 4 5 】

本実施形態では、剥離層 4 b を剥離層 4 a と同じ水溶性高分子材料で形成するものとして説明する。この場合、剥離層 4 b と第 2 有機化合物層 7 とを連続してエッチングしてパターンニングするのが好ましいため、剥離層 4 b のパターンニング工程は次の第 2 有機化合物層 7 のパターンニング工程の中で説明する。

【 0 0 4 6 】

[第 2 有機化合物層をパターンニングする工程]

フォトリジスト層 5 b に覆われていない領域即ち第 1 電極 2 c 上の領域に形成されている、剥離層 4 b と第 2 有機化合物層 7 とを酸素プラズマエッチングにて連続的にエッチングし、剥離層 4 b および第 2 有機化合物層 7 をパターンニングする (図 1 (k))。酸素プラズマエッチングは、第 1 有機化合物層 3 と同様の条件で行うことができる。

10

【 0 0 4 7 】

[第 1 電極 2 c の仕事関数を低エネルギー化する工程]

次に、第 2 有機化合物層 7 を酸素プラズマエッチングにより除去する間に酸化され、仕事関数が上昇してしまった第 1 電極 2 c 表面を、前記 2 有機化合物層を酸素プラズマエッチングにて除去する工程直後よりも低エネルギー化する工程を行う。低エネルギー化する工程は、先に行った第 1 電極 2 b、2 c の仕事関数を低エネルギー化する工程と同様に、電極表面を除去する工程あるいは電極表面を還元する工程で、あるいは、電極表面を除去する工程または電極表面を還元する工程とオゾン処理または酸素プラズマ処理とを組み合わせ

20

【 0 0 4 8 】

[第 3 有機化合物層を形成する工程]

第 1 電極 2 c の仕事関数を低エネルギー化する工程に続いて、第 2 有機化合物層 7 と同様の方法で、第 1 電極 2 c の上に第 3 有機化合物層 8 を形成する (図 1 (m))。調整した電極表面の仕事関数が変化しないように、第 1 電極 2 c の仕事関数を低エネルギー化する工程と、第 3 有機化合物層 8 を形成する工程とは、真空状態を開放することのない一連の工程で行うのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

[第 3 有機化合物層のリフトオフ工程]

剥離層 4 b に剥離液を接触させて剥離層を溶解し、剥離層 4 b の上に形成された第 3 有機化合物層 8 をリフトオフする (図 1 (n))。前述したように、剥離液には、第 1 有機化合物層 3、第 2 有機化合物層 7 および第 3 有機化合物層 8 の溶解度が低く、かつ、剥離層 4 b の溶解度が高い液体を用いるので、選択的に剥離層 4 b を溶解することができる。第 3 有機化合物層 8 の剥離を補助したり、剥がれた第 3 有機化合物層 8 が基板 1 に再付着したりするのを抑制するため、超音音波や水流などの物理的な力を加えながら剥離してもよい。

30

【 0 0 5 0 】

[第 2 電極を形成する工程]

所定の領域に選択的に形成された第 1 有機化合物層 3、第 2 有機化合物層 7、第 3 有機化合物層 8 の上に共通の第 2 電極 9 を形成して、有機 E L 表示装置の基本構成が完成する (図 1 (o))。

40

【 0 0 5 1 】

第 2 電極 9 を形成する前に、第 1 有機化合物層 3、第 2 有機化合物層 7、第 3 有機化合物層 8 の上に共通の有機化合物層を形成してもよい。共通の有機化合物層は、発光層より後に形成する層であれば、特に限定されない。発光層は、有機 E L 素子の種類に応じてパターンニングする必要があるが、例えば正孔輸送層や正孔注入層など他の層は、種類の異なる有機 E L 素子に共通する層であっても構わないからである。

【 0 0 5 2 】

第 2 電極 9 には、A l、A g などの金属材料や、I T O、インジウム亜鉛酸化物などの

50

透明電極材料、或いはそれらの積層膜など、公知の電極材料を用いることができる。有機化合物層で発せられた光を外部に出射させるためには、第 1 電極および第 2 電極 8 の少なくとも一方に、透明あるいは半透明の材料を用いる。ここで言う透明とは、可視光に対して 80 % 以上の透過率を有するもの、半透明とは、可視光に対して 20 % 以上 80 % 未満の透過率を有するものをいう。第 2 電極 9 を形成した後、有機 EL 素子に外部から水分が浸入するのを抑制するため、公知の封止部材（不図示）を設けるのが好ましい。

【0053】

図 3 に第 2 の実施形態にかかる有機 EL 表示装置の製造方法を示す。図 3 に示した製造方法は、剥離層 4 a とフォトリソ層 5 a との間、及び剥離層 4 b とフォトリソ層 5 b との間に、それぞれ保護層 12 a および 12 b を設けた点で、図 1 で説明した実施形態と相違し、その他は同一のプロセスである。前述したように、保護層にはそれ自体が有機溶媒には溶解せずかつ有機溶媒を透過しない材料が好ましく、窒化シリコンや酸化シリコンなどの無機材料が好適である。保護層を用いることで、フォトリソ層 5 a や 5 b を形成する際に用いる溶媒や現像液等によって、剥離層 4 a や 4 b、第 1 有機化合物層 3 や第 2 有機化合物層 7 が溶解や変質を抑制することができる。その結果、剥離層 4 a や 4 b の上に形成するフォトリソ層 5 a や 5 b に用いることのできる材料の選択肢を増やすことができる。

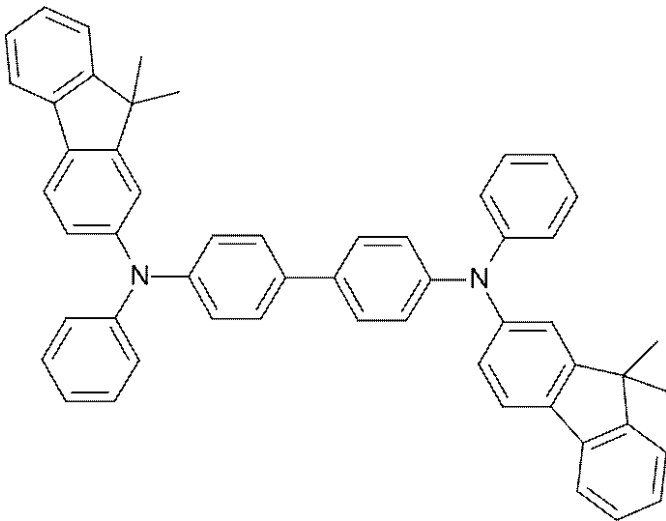
【0054】

（実験例 1）

第 1 電極に ITO、第 1 電極と接する有機化合物層として下記構造式で示される化合物（以下、化合物 1 と記述）からなる正孔輸送層を用いた有機 EL 表示装置の製造方法において、酸化された ITO 電極表面の仕事関数を、電極表面を除去する工程により低エネルギー化する工程について説明する。

【0055】

【化 1】



【0056】

本実験例では、電極表面を除去する工程にアルゴンプラズマプラズマを用い、低エネルギー化するための条件出しを行った。

【0057】

電極表面の仕事関数を低エネルギー化する工程の条件は、後で説明する実施例で作製する有機 EL 素子と同等の試料を複数作製し、各試料の電極を別々の条件で処理し、電極表面の仕事関数を評価することにより決定した。

【0058】

まず、ガラス基板にスパッタリング法により AlNd 膜と ITO 膜とを順次成膜し、AlNd 膜と ITO 膜の積層膜からなる電極を形成した。電極の上に、化合物 1 からなる正孔輸送層を膜厚 120 nm、公知の青色発光材料からなる青色発光層を膜厚 30 nm で順

次形成した。

【 0 0 5 9 】

続いて、プラズマ処理を行うチャンバーに青色発光層が形成された基板を投入し、チャンバー内に酸素を 30 ml/min 導入して圧力 0.3 Pa に制御した。そして、 1000 W の電力を投入して酸素プラズマを発生させて、正孔輸送層および青色発光層を連続してエッチング除去した。エッチングを始めて約 50 sec で、電極上の正孔輸送層および青色発光層を除去することができた。

【 0 0 6 0 】

酸素プラズマエッチング処理にて表面の有機化合物層が除去された電極表面の仕事関数を、公知の方法を用いて測定したところ、 5.80 eV であった。正孔輸送層に化合物 1 を用いる本実験例の場合、第 1 電極表面の好ましい仕事関数は、 $5.0 \sim 5.3 \text{ eV}$ である。そこで、電極表面の仕事関数を $5.0 \sim 5.3 \text{ eV}$ の範囲に調整するための条件出しを行った。本実験例では、電極表面の仕事関数を低エネルギー化する工程として、電極表面を除去する工程の一例である、アルゴンプラズマエッチング処理（以下、Ar プラズマエッチング処理と記述）の条件出しを行った。Ar プラズマエッチング処理の条件出しは、処理の間に基板 1 の温度が既に形成されている有機化合物層のガラス転移点を超え、有機化合物層にダメージを与えることのないよう留意して行った。

10

【 0 0 6 1 】

アルゴン流量を 30 ml/min 、圧力を 1.0 Pa 、投入電力を 1000 W に固定し、アルゴンプラズマエッチング処理における処理時間と仕事関数との関係を調べた結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 6 2 】

【表 1】

処理時間 (sec)	0	12	20
仕事関数 (eV)	5.80	4.80	4.80

【 0 0 6 3 】

アルゴン流量を 30 ml/min 、投入電力を 1000 W 、処理時間を 20 sec に固定し、Ar プラズマエッチング処理における圧力と仕事関数との関係を調べた結果を表 2 に示す。

30

【 0 0 6 4 】

【表 2】

圧力 (Pa)	1.0	5.0	10
仕事関数 (eV)	4.80	4.80	5.20

【 0 0 6 5 】

アルゴン流量を 30 ml/min 、圧力を 10 Pa 、処理時間を 20 sec に固定し、Ar プラズマエッチング処理における投入電力と仕事関数との関係を調べた結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 6 6 】

【表 3】

投入電力 (W)	100	200	1000
仕事関数 (eV)	5.48	5.33	5.20

50

【 0 0 6 7 】

以上の結果から、A r プラズマエッチング処理のみで電極表面の仕事関数を調整するための条件、アルゴン流量 3 0 m l / m i n 、圧力 1 0 P a 、投入電力を 1 0 0 0 W 、処理時間を 2 0 s e c が得られた。

【 0 0 6 8 】

表 1 ～ 3 から分かるように、A r プラズマエッチング処理のみで電極表面の仕事関数を調整する条件はかなり限定されており、装置上の制約が大きいと考えられる。そこで、A r プラズマエッチング処理にて一旦電極表面の仕事関数を a s - D e p o に近い状態まで下げた後、オゾン処理にて徐々に酸化して、正孔注入に適した仕事関数に調整する条件出しを行った。

10

【 0 0 6 9 】

電極表面の仕事関数を a s - D e p o に近い状態まで下げる条件は、アルゴン流量 3 0 m l / m i n 、圧力 1 . 0 P a 、投入電力を 1 0 0 0 W 、処理時間を 1 2 s e c に固定した。オゾン処理は、ドライエアーを 2 l / m i n 流して圧力を 1 0 0 0 P a に制御し、室温において出力 1 1 0 W で低圧水銀ランプから波長 1 8 5 n m の U V 光を照射して行った。オゾン処理時間をふって、電極表面の仕事関数の変化を調べた。結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 4】

処理時間 (m i n)	0	1	2	5	10	20
仕事関数 (e V)	5.80	5.00	5.14	5.22	5.25	5.32

20

【 0 0 7 1 】

表 4 から、必ずしも A r プラズマエッチング処理のみで電極表面の仕事関数を調整する必要はないことがわかる。酸化して仕事関数が上昇した電極表面を、一旦 a s - D e p o 状態に近い状態に戻し、オゾン処理を用いて仕事関数を好ましい範囲に調整してもよい。

【 0 0 7 2 】

(実験例 2)

酸素プラズマにて表面の有機化合物層が除去された電極表面の仕事関数を、電極表面を還元する工程により低エネルギー化する工程について説明する。本実験例では、電極表面を還元する工程に還元ガスとして水素ガスを用いた水素プラズマ処理を用い、電極を低エネルギー化するための条件出しを行った。プラズマ処理を行うチャンバーに導入するガスを、アルゴンガスから水素ガスおよび窒素ガスに変更した点を除いて、実験例 1 と同様の手法で条件出しを行った。

30

【 0 0 7 3 】

水素ガスと窒素ガスそれぞれの流量を 0 . 1 l / m i n 、 1 . 9 l / m i n 、チャンバー内の圧力を 1 0 6 P a 、投入電力を 7 5 W に固定し、水素プラズマ処理における処理時間と仕事関数との関係調べた結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 5】

処理時間 (s e c)	0	10	20	60
仕事関数 (e V)	5.80	5.20	4.80	4.80

40

【 0 0 7 5 】

表 5 から、水素プラズマ処理のみで電極表面の仕事関数を調整する場合の条件として、水素および窒素の流量をそれぞれ 0 . 1 l / m i n 、 1 . 9 l / m i n 、圧力を 1 0 6 P a 、投入電力を 7 5 W 、処理時間 1 0 s e c を得た。

50

【 0 0 7 6 】

A r プラズマエッチング処理と同様に、水素プラズマ処理にて一旦電極表面の仕事関数を a s - D e p o に近い状態まで下げた後、オゾン処理にて徐々に酸化して正孔注入に適した仕事関数に調整する条件についても確認した。結果を表 6 に示す。水素プラズマ処理にて一旦電極表面の仕事関数を a s - D e p o に近い状態に下げる条件は、水素および窒素の流量をそれぞれ 0 . 1 l / m i n 、 1 . 9 l / m i n 、圧力を 1 0 6 P a 、投入電力を 7 5 W 、処理時間を 6 0 s e c に固定した。オゾン処理の条件は実験例 1 と同じ条件で行った。

【 0 0 7 7 】

【表 6】

10

処理時間 (m i n)	2	10
仕事関数 (e V)	5.14	5.25

【 0 0 7 8 】

表 6 から、電極表面の仕事関数を a s - D e p o に近い状態に下げる手法が、A r プラズマエッチング処理か水素プラズマ処理かにかかわらず、オゾン処理によって電極表面の仕事関数を調整できることが確認できた。

20

【 0 0 7 9 】

(実施例)

第 2 の実施形態を適用した実施例について示す。

【 0 0 8 0 】

図 3 に示す工程に従って、図 2 に示した赤、青、緑の 3 種類の有機 E L 素子を備える有機 E L 表示装置を作製した。本実施例では、酸素プラズマにて有機化合物層をエッチング除去した後の第 1 電極の仕事関数を低エネルギー化する工程に、実験例 1 および実験例 2 で得られた条件を適用した。

【 0 0 8 1 】

30

まず、有機 E L 素子を駆動するための回路 (不図示) を備える基板 1 の片面全体に、スパッタリング法により A l N d 膜と I T O 膜とを順次成膜し、積層膜を形成した。公知のフォトリソグラフィを用い、A l N d 膜と I T O 膜との積層膜を有機 E L 素子の配置に応じてパターニングし、第 1 電極 2 a ~ 2 b とした。第 1 有機 E L 素子を構成する第 1 電極 2 a 、第 2 有機 E L 素子を構成する第 1 電極 2 b 、第 3 有機 E L 素子を構成する第 1 電極 2 c は、それぞれ複数個ずつ形成した (図 3 (a)、図 2)。図では省略しているが、各第 1 電極は、それぞれ所定の回路と電氣的に接続されている。

【 0 0 8 2 】

パターニングされた第 1 電極 2 a 、2 b 、2 c が形成された基板面全体に、青色を発する発光層を含む第 1 有機化合物層 3 を真空蒸着法にて成膜した (図 3 (b))。まず、正孔輸送層として化合物 1 を膜厚 1 2 0 n m で形成した後、青色発光層を膜厚 3 0 n m 形成した。青色発光層の材料は、公知の材料から選択して用いることが可能である。

40

【 0 0 8 3 】

次に、水溶性高分子材料のポリビニルピロリドン (P V P) と水とを混合して P V P 水溶液を調製した。調製した P V P 水溶液を第 1 有機化合物層 3 の上全体にスピンコート法にて塗布し、乾燥させて膜厚 5 0 0 n m の剥離層 4 a を形成した。剥離層 4 a の上に、保護層 1 2 a を形成した。保護層は、2 n m の窒化珪素を C V D 法にて形成した。さらに、第 1 剥離層 4 a の上に、市販のポジ型のフォトレジスト材料 (A Z エレクトロニックマテリアルズ製、製品名「 A Z 1 5 0 0 」) をスピンコート法により成膜し、フォトレジスト材料中の溶剤を飛ばしてフォトレジスト層 5 a を形成した (図 3 (c))。フォトレジス

50

ト層 6 a の膜厚は 1 0 0 0 n m とした。

【 0 0 8 4 】

フォトレジスト層 5 a までは形成された基板 1 を露光装置にセットし、フォトマスクを介して第 1 電極 2 b、2 c の上に形成されたフォトレジスト層 5 a に 4 0 秒間露光を行った。露光後、フォトレジスト層 5 a の現像液 (A Z エレクトロニックマテリアルズ製、製品名「 3 1 2 M I F 」を水で希釈し濃度を 5 0 % としたもの) を用いて 1 分間現像した。この現像処理により第 1 電極 2 b、2 c の上に形成されたフォトレジスト層 5 を除去した。基板 1 をエッチング装置に搬送し、基板 1 に残るフォトレジスト層 5 a をマスクとして、C F 4 ガスを 3 0 m l / m i n 流して保護層 1 2 a をエッチング除去した (図 3 (d)) 。

10

【 0 0 8 5 】

続いて、別のチャンバーに移して酸素を流量 3 0 m l / m i n 流し、圧力 1 P a、出力 1 5 0 W の条件で酸素プラズマを生成し、フォトレジスト層 5 a で被覆されていない剥離層 4 a および第 1 有機化合物層 3 を除去した (図 3 (e)) 。第 1 有機化合物層 3 のエッチングが完了した時点で、第 1 電極 2 a の上の剥離層 4 a を覆うフォトレジスト層 5 a はエッチングされてなくなっていたが、エッチングは保護層 1 2 a で止まっており、剥離層 4 a はエッチングされなかった。

【 0 0 8 6 】

次に、第 1 有機化合物層が除去された第 1 電極 2 b、2 c の表面に A r プラズマエッチング処理を行い、第 1 電極 2 b、2 c の表面の仕事関数を低エネルギー化した。A r プラズマエッチング処理は下記の通りである。

20

導入ガス (流量)	: アルゴン (3 0 m l / m i n)
圧力	: 1 0 P a
投入電力	: 1 0 0 0 W
処理時間	: 2 0 s e c

【 0 0 8 7 】

第 1 電極 2 b、2 c 表面の A r プラズマエッチング処理が完了した後、一連の真空下で基板 1 を真空蒸着装置へと搬送し、赤色を発する発光層を含む第 2 有機化合物層 7 を第 1 有機化合物層 3 と同様の方法で形成した。まず、化合物 1 からなる正孔輸送層を膜厚 2 0 0 n m で形成した後、公知の赤発光材料を含む発光層を膜厚 3 0 n m で形成した (図 3 (g)) 。

30

【 0 0 8 8 】

第 2 有機化合物層 7 までを形成した基板 1 を、剥離層 4 a の剥離液である水 (流水) に接触させた。水溶性のポリビニルピロリドンからなる剥離層 4 a の水に対するエッチングレートは、第 2 有機化合物層 7 の水に対するエッチングレートよりも 1 0 0 倍以上大きいので、剥離層 4 a を選択的に溶解させることができた。剥離層 4 a が溶解することで、剥離層 4 a の上に形成された層をリフトオフすることができた。

【 0 0 8 9 】

次に、剥離層 4 a、保護層 1 2 a と同様にして、ポリビニルピロリドンをスピンコート法で塗布して新たに剥離層 4 b を成膜し、その上に新たな保護層 1 2 b を形成した。保護層 1 2 a の上に、フォトレジスト層 5 a と同様にしてフォトレジスト層 5 b を形成した (図 3 (i)) 。フォトリソグラフィを用いて、第 1 電極 2 c の上からフォトレジスト層 5 b を選択的に除去し、さらに保護層 1 2 b をエッチングにより除去した (図 3 (j)) 。第 1 電極 2 a、2 b の上に残存するフォトレジスト層 5 b をマスクとして、第 1 電極 2 c の上に形成された剥離層 4 b および第 2 有機化合物層 7 を、酸素プラズマ処理にて連続的にエッチングし除去した (図 3 (k)) 。酸素プラズマ処理の条件は、剥離層 4 a と第 1 有機化合物層の除去で用いた条件と同じである。第 2 有機化合物層 7 のエッチングが完了した時点で、第 1 電極 2 a、2 b の上の剥離層 4 b を覆うフォトレジスト層 5 b はエッチングされてなくなっていた。

40

【 0 0 9 0 】

50

続いて、第2有機化合物層7の除去が完了した第1電極2cの表面に、Arプラズマエッチング処理を行った(図3(1))。Arプラズマエッチング処理の条件は、図3(f)で第1電極2b、2cの表面を処理した条件と同じである。

【0091】

第1電極2c表面のArプラズマエッチング処理が完了した後、一貫する真空下で基板1を真空蒸着装置へと搬送し、緑色を発する発光層を含む第3有機化合物層8を、第1有機化合物層と同様に形成した(図3(m))。第3有機化合物層8は、化合物1からなる正孔輸送層を膜厚160nm、公知の緑発光材料を含む発光層を膜厚30nmで順次積層してものである。

【0092】

次に、第3有機化合物層8までを形成した基板1を、剥離層4bの剥離液である水(流水)に接触させた。水溶性のポリビニルピロリドンからなる剥離層4bの水に対するエッチングレートは、第1～第3有機化合物層3、7、8の水に対するエッチングレートよりも100倍以上大きいため、剥離層4bが選択的に溶解した。その結果、剥離層4bの上に形成された層がリフトオフされた(図3(n))。

【0093】

第1～第3有機化合物層3、7、8それぞれの上に、共通する電子輸送層(不図示)を真空蒸着法で形成した後、スパッタリング法により、膜厚16nmのAgからなる半透明な第2電極9を形成した(図3(o))。

【0094】

第2電極9を形成した後、大気に曝すことなく基板1を窒素雰囲気下に設置し、封止ガラス(不図示)をUV硬化樹脂からなる接着剤にて素子基板1に接着して有機EL発光装置を完成させた。以上の手順で作製した有機EL表示装置を、3-aとする。

【0095】

第1電極の仕事関数を低エネルギー化する工程を、Arプラズマエッチング処理とオゾン処理で行った以外は有機EL表示装置3-aと同様に作製した有機EL表示装置を3-bとする。同様に、仕事関数を低エネルギー化する工程を、水素プラズマ処理のみで行った有機EL表示装置を3-c、水素プラズマ処理とオゾン処理とを行った有機EL表示装置を3-dとする。各有機EL表示装置の第1電極の仕事関数を低エネルギー化する工程における条件は、それぞれ次のとおりである。

【0096】

有機EL表示装置3-b

Arプラズマエッチング処理

導入ガス(流量) : アルゴン(30ml/min)

圧力 : 1.0Pa

投入電力 : 1000W

処理時間 : 12sec

オゾン処理

導入ガス(流量) : ドライエアー(2l/min)

圧力 : 1000Pa

使用ランプ : 低圧水銀ランプ

出力 : 110W

処理時間 : 10min

【0097】

有機EL表示装置3-c

水素プラズマ処理

導入ガス(流量) : 水素(0.1l/min)

窒素(1.9l/min)

圧力 : 106Pa

投入電力 : 75W

処理時間 : 10 sec

【0098】

有機EL表示装置3-d

水素プラズマ処理

導入ガス(流量) : 水素(0.1 l/min)
窒素(1.9 l/min)

圧力 : 106 Pa

投入電力 : 75 W

処理時間 : 60 sec

オゾン処理

導入ガス(流量) : ドライエアー(2 l/min)

圧力 : 1000 Pa

使用ランプ : 低圧水銀ランプ

出力 : 110 W

処理時間 : 10 min

10

【0099】

比較例ref-1として、第2有機化合物層7、第3有機化合物層8を形成する前に、第1電極の仕事関数を低エネルギー化する工程を省略した点を除いて、有機EL表示装置3-aと同様に作製した。

20

【0100】

作製した有機EL表示装置のそれぞれに全面緑色を表示させた、その時の駆動電圧を公知の方法にて測定した。結果を表7に示す。

【0101】

【表7】

有機EL表示装置名	仕事関数 (eV)	駆動電圧 (V)
3-a	5.20	3.7
3-b	5.25	3.7
3-c	5.20	3.7
3-d	5.25	3.7
ref-1	5.80	4.4

30

【0102】

電極の表面層を除去する工程または電極表面を還元する工程を施した有機EL表示装置3-a~dは、電極の表面層を除去する工程または電極表面を還元する工程を施さなかった有機EL表示装置ref-1に比べて格段に駆動電圧が低くなった。結果から、電極表面の酸素量を、酸素プラズマエッチングで有機化合物層を除去した直後の値よりも低減し、電極表面の仕事関数を低エネルギー化することで、電極表面でのキャリア生成を可能とし、キャリア注入性を改善できることが確認できた。

40

【符号の説明】

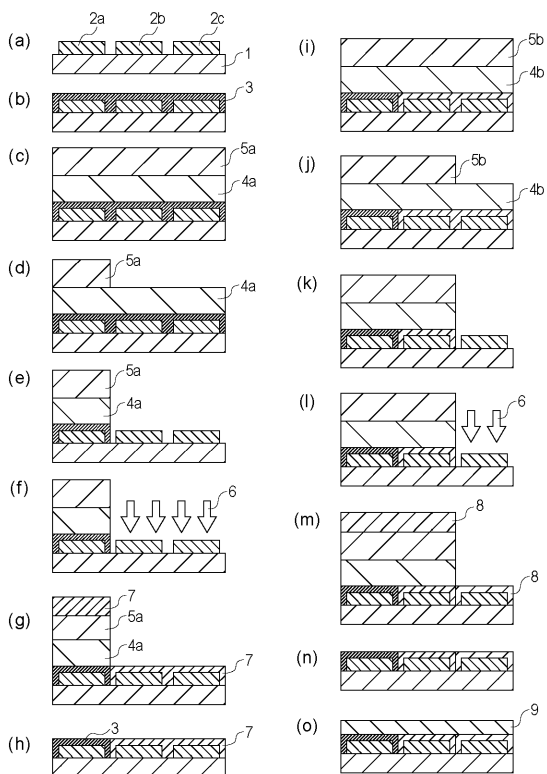
【0103】

- 1 基板
- 2 a、2 b、2 c 第1電極
- 3 第1有機化合物層
- 4 a、4 b 剥離層
- 5 a、5 b フォトリジスト層

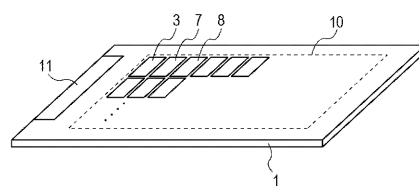
50

- 7 第2有機化合物層
 8 第3有機化合物層
 9 第2電極
 1 2 a、1 2 b 保護層

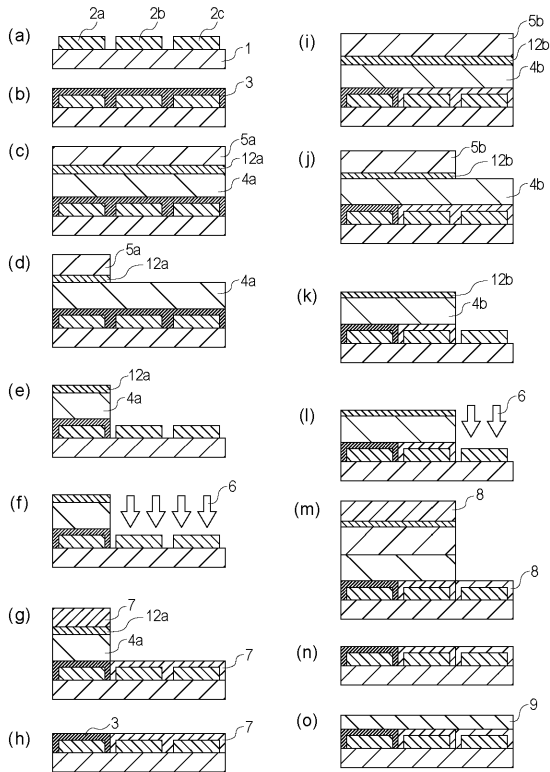
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



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 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC12 CC35 CC45 DD21 DD26 DD46X DD46Y FF19
GG13 GG23 GG28

专利名称(译)	有机EL表示装置の制造方法		
公开(公告)号	JP2014002900A	公开(公告)日	2014-01-09
申请号	JP2012136986	申请日	2012-06-18
[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	和泉望 塩崎篤志 三浦聖志		
发明人	和泉 望 塩崎 篤志 三浦 聖志		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H05B33/28 H05B33/26		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/28 H05B33/26.Z		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC12 3K107/CC35 3K107/CC45 3K107/DD21 3K107/DD26 3K107/DD46X 3K107/DD46Y 3K107/FF19 3K107/GG13 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)

当通过氧等离子体处理将形成在电极上的发光层加工成预定图案时，电极的表面被氧化以降低载流子注入特性，并且发光元件的驱动电压增加。通过执行减小电极表面的步骤或去除电极的表面层以减少电极表面上的氧气量的步骤，在氧化电极的表面上形成有机化合物层。[选型图]
图1

