

(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2006-210538

(P2006-210538A)

(43) 公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K O O 7
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10	
	H O 5 B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-19015 (P2005-19015)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成17年1月27日 (2005.1.27)	(71) 出願人	000103747 オプトレックス株式会社 東京都荒川区東日暮里五丁目7番18号
		(74) 代理人	100103894 弁理士 家入 健
		(72) 発明者	中村 伸宏 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	門前 和博 東京都荒川区東日暮里5丁目7番18号 オプトレックス株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機EL素子、その製造方法及び有機EL表示装置

(57) 【要約】

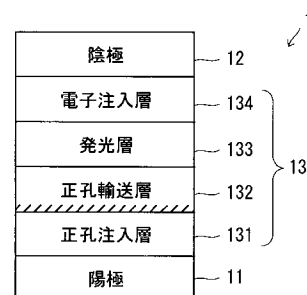
【課題】

塗布膜の膜分布表示ムラを抑制し、表示品位、駆動電圧及び層間短絡耐性を兼ね備えた有機EL素子を提供する。

【解決手段】

本発明の一態様における有機EL素子1は、陽極11、陰極12、有機EL層13を有する。有機EL層は、正孔注入層131と、正孔輸送層132を有している。正孔注入層は、有機膜構成分子及び有機膜構成分子を酸化するドーパントを含有し、ドーパントの還元電位が標準水素電極に対して0.5～0.85Vである。正孔輸送層のイオン化ポテンシャルは 8.5×10^{-19} J (5.3 eV) 以下である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、陰極と、陽極及び陰極との間に配置された有機 E L 層とを有し、
前記有機 E L 層は、前記陽極と接する第 1 の有機膜と、第 1 の有機膜と接する第 2 の有機膜とを有し、
前記第 1 の有機膜は、有機膜構成分子及び有機膜構成分子を酸化するドーパントを含有し、ドーパントの還元電位が標準水素電極に対して $0.5 \sim 0.85$ V であり、
前記第 2 の有機膜のイオン化ポテンシャルは 8.5×10^{-19} J 以下である、
有機 E L 素子。

【請求項 2】

前記第 1 の有機膜の有機膜構成分子のイオン化ポテンシャルは、第 2 の有機膜のイオン化ポテンシャルよりも 3.2×10^{-20} J 以上小さい、請求項 1 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 3】

前記第 1 有機膜中のキャリア濃度が 5×10^{18} ($1 / \text{cm}^3$) 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 4】

前記第 1 有機膜の有機膜構成分子が不水溶性である、請求項 1、2 又は 3 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 5】

前記第 1 有機膜の有機膜構成分子の分子量は 1000 以上である、請求項 1、2、3 又は 4 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 6】

前記第 1 有機膜のドーパントは有機酸である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 7】

前記第 1 有機膜のドーパントはベンゼンスルホン酸誘導体である、請求項 6 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 8】

前記第 1 有機膜中のドーパントの分子量は 10000 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 9】

前記第 1 の有機膜は、前記有機膜構成分子及びドーパントを含む液体を塗布することによって形成されたものである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子を複数備える有機 E L 表示装置。

【請求項 11】

基板に陽極を形成する工程と、陽極と接する有機 E L 層を形成する工程と、有機 E L 層と接する陰極を形成する工程とを備える有機 E L 素子の製造方法であって、有機 E L 層を形成する工程は、

前記陽極上に、有機膜構成分子と有機膜構成分子を酸化するドーパントとを含有する液体を塗布し、前記陽極と接する第 1 の有機膜を形成する工程と、

前記第 1 の有機膜と接する第 2 の有機膜を形成する工程とを備え、

前記第 1 の有機膜中のドーパントの還元電位は、標準水素電極に対して $0.5 \sim 0.85$ V であり、

前記第 2 の有機膜のイオン化ポテンシャルは 8.5×10^{-19} J 以下である、

有機 E L 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機 E L (Electro Luminescence) 素子、その製造方法及び有機 E L 表示装置に関し、特に、有機 E L 素子における有機 E L 層の組成に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機 E L 素子を使用した有機 E L 表示装置の開発が盛んに行われている。有機 E L 表示装置は、液晶表示装置と比較して視野角が広く、応答速度も速く、又有機物が有する発光性の多様性から、次世代の表示装置として期待されている。有機 E L 表示装置に用いられる有機 E L 素子は、陽極、陽極と対向するように配置された陰極及び陽極と陰極との間に配置された有機 E L 層を備えている。典型的には、基板面から、陽極、有機 E L 層、陰極の順に積層される。

10

【0003】

有機 E L 層は、単層構造もしくは多層構造を備えている。多層構造の有機 E L 層は、有機発光層の他、正孔注入層や正孔輸送層などの有機薄膜層を備えている。有機 E L 素子は、陽極と陰極との間に配置された有機 E L 層に電流が供給されると自発光する電流駆動型の表示素子である。陽極、有機 E L 層及び陰極を重ねて配置した個所が表示画素となる。

【0004】

基板に設けられた電極上に有機物を積層する場合、有機材料を真空蒸着させて有機薄膜層を形成する場合がある。しかし、有機材料を蒸着させる場合、有機薄膜層の下地となる電極の表面に異物の付着や突起、窪みがあると、その影響により、有機薄膜層を所望の状態にできないことがある。

20

【0005】

この問題を解決する方法として、湿式塗布方法（以下、単に塗布法と記す。）が知られている。塗布法は、有機薄膜層の有機材料を液体中に分散又は溶解させ、その溶液を塗布することで異物、突起、窪み等を被覆し、所望の有機薄膜層を形成する技術である。例えば、特許文献 1 には、有機薄膜層のうち少なくとも一層を塗布法により形成することが記載されている。

【0006】

塗布法としては、例えば、オフセット印刷法、凸版印刷法、マスキスプレー法等がある。オフセット印刷法や凸版印刷法では、有機材料を溶媒中に分散又は溶解させた溶液の層を所定の領域のみに形成する。又、マスキスプレー法では、所望の領域に合致するような開口部を有するガラス・マスクや金属マスク等を配置し、有機材料を分散又は溶解させた溶液を吐出する。この場合、溶液を窒素等の気体媒体中に分散させ、又は二流体ノズル等を用いて溶液を霧状にする。

30

【0007】

このような塗布法に用いられる有機材料として、ポリパラフェニレンビニレン (PPV)、ポリチオフェン、ポリピロールなど様々なものがある。一方これらの材料で形成された薄膜の導電性を改善するために、酸化剤をドーピングし正孔を生成する手法がある。酸化剤としてはルイス酸、プロトン酸、遷移金属化合物、電解質塩、ハロゲン化合物などが挙げられる。

【0008】

塗布法による有機薄膜形成及びその特性について、例えば、非特許文献 1 に開示されている。これによれば、塗布法において適切な高分子有機材料及びドーパントを使用することによって、塗布法における表面の平滑化による素子電極間の短絡抑制効果のみならず、素子駆動電圧の低減も図れると記されている。

40

【特許文献 1】特開 2001-351779 号公報（段落 0012 - 0017）

【非特許文献 1】佐藤佳晴監修、「有機 E L 材料技術」、シーエムシー出版、2004 年 5 月、第 5 章

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

50

しかし、有機ＥＬ素子中に水分が存在する場合、その水分が有機ＥＬ素子中を拡散し非点灯領域が形成されることがある。あるいは、有機ＥＬ素子中の水分が有機ＥＬ素子の輝度劣化を加速し表示品質を低下させることがある。

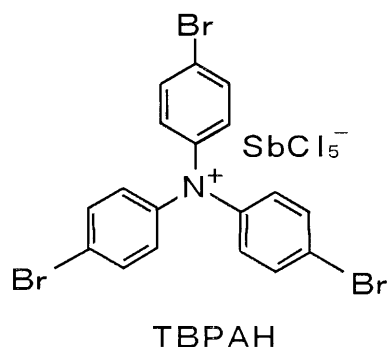
【００１０】

酸化剤として用いられるドーパント材料は、塗布する有機材料を酸化できるだけの酸化力が必要である一方、その酸化力が強いほどその吸湿性が高くなる傾向がある。従って、有機ＥＬ素子中の水分による影響を避けるためには、吸湿性が低いドーパント、つまり酸化力が弱いドーパントを使用することが好ましい。吸湿性が低いドーパントとしては、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。

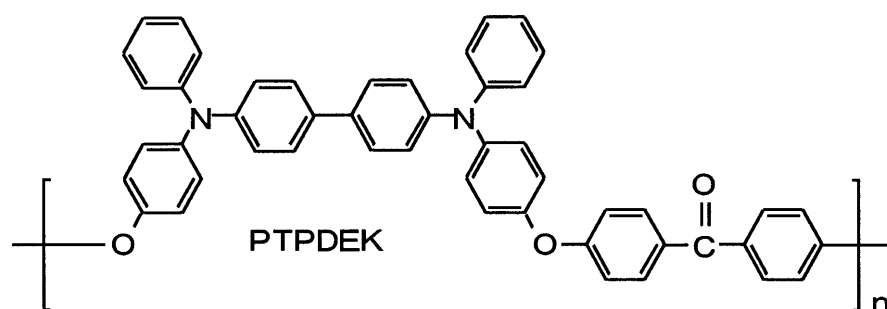
【００１１】

しかし、発明者らは、上述のような吸湿性が低いドーパントを用いた場合、塗布した膜厚分布に対応した表示ムラが顕在化することを見出した。この点について具体的に説明する。まず、陽極にITOを用い、スプレー法でドーパントとしてTBPAH（化１）を用いたPTPEK（化２）層を形成した。その上にPPD（化３）を用いて正孔輸層を形成した。さらに、発光層をAlq₃、電子注入層及び陰極をそれぞれLiF及びAlで形成した。

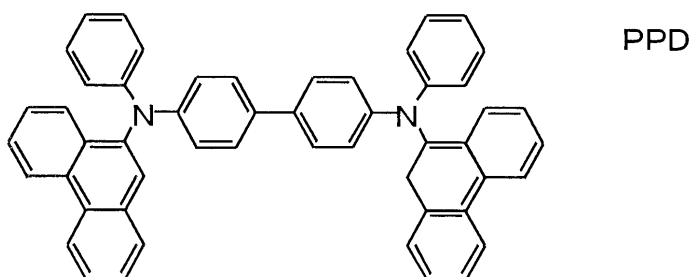
【化１】



【化２】



【化 3】



10

【0012】

この場合、PTPDEK層の膜厚分布による表示ムラは顕在化しなかったが、輝度劣化寿命は短いものであった。この原因の一つとして、TPBAHの高い吸湿性が考えられる。TPBAHはイオン化ポテンシャルが $9.6 \times 10^{-19} \text{ J (6 eV)}$ と極めて酸化力が高い一方、吸湿性が高い。このため塗布膜中の残存水分が多く、これが Alq_3 の励起状態を消光すると考えられる。

【0013】

次に、塗布膜中の残存水分抑制のため、ドーパントを上述のTPBAHから吸湿性の低いスルホサリチル酸に変えて、同様の有機EL素子を形成した。この素子の輝度劣化を測定したところ、TPBAHを使用した素子と比較して輝度劣化寿命が改善することが分かった。

20

【0014】

しかし、このスルホサリチル酸を使用した素子においては、塗布膜厚に対応した輝度ムラが認められた。さらに、その駆動電圧が、上述のTPBAHをドーパントとして用いた素子よりも増加していることが分かった。この輝度ムラは、塗布膜厚が厚い部分で暗く、薄い部分で明るいものであった。このことから、塗布法で形成された膜の抵抗が何らかの原因で強調されて、輝度ムラが視認されたと推定される。

【0015】

以上のように、塗布法により有機EL素子の層間短絡耐性を高めることが期待される。一方で、有機EL素子の駆動電圧を低くするために酸化力の強いドーパントを適用すると、素子中に取り込まれた水分の影響によって、非発光領域の出現や輝度劣化寿命の悪化を招く。逆に、酸化力の弱いドーパントを用いると、非発光領域の出現や輝度劣化寿命の悪化は抑制されるものの、膜厚に対応した表示ムラが顕在化してしまう。

30

【0016】

本発明は上述のような事情を背景としてなされたものであって、本発明の目的は、有機EL素子の層間短絡耐性を向上させると共に、非発光領域の出現及び輝度劣化寿命の悪化を抑制し、さらに駆動電圧の低減及び表示ムラ発生を抑制を実現することである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らが鋭意検討したところ、上述の輝度ムラは有機膜に使用する有機材料、ドーパント及びその上部に形成する有機材料の組み合わせにより、回避できることがわかった。さらに、これらの組み合わせを適正化することにより、有機EL素子の駆動電圧を低減し、層間短絡耐性を有する素子の実現できることを見出した。

40

【0018】

そこで、本発明の第1の様態は、陽極と、陰極と、陽極及び陰極との間に配置された有機EL層とを有する有機EL素子であって、前記有機EL層は、前記陽極と接する第1の有機膜と、第1の有機膜と接する第2の有機膜とを有し、前記第1の有機膜は、有機膜構成分子及び有機膜構成分子を酸化するドーパントを含有し、ドーパントの還元電位が標準水素電極に対して $0.5 \sim 0.85 \text{ V}$ であり、前記第2の有機膜のイオン化ポテンシャル

50

は 8.5×10^{-19} J 以下である。酸化力の弱いドーパントを使用することで、有機 EL 素子における水分の影響を抑制すると同時に、第 2 有機膜としてイオン化ポテンシャルが小さい材料を選定することで、第 1 有機膜との界面分子が酸化力の弱いドーパントでも酸化され、第 1 有機膜と第 2 有機膜との間のエネルギー障壁を低減することができる。

【0019】

本発明の第 2 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 の有機膜の有機膜構成分子のイオン化ポテンシャルは、第 2 の有機膜のイオン化ポテンシャルよりも 3.2×10^{-20} J 以上小さい有機 EL 素子である。これによって、陽極からの正孔注入性を大きく改善することができる。

【0020】

本発明の第 3 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 有機膜中のキャリア濃度が 5×10^{18} (1/cm³) 以上である有機 EL 素子である。このキャリア濃度によって、第 1 有機膜と第 2 有機膜との間のエネルギー障壁を十分低減し、表示ムラの抑制及び駆動電圧の低減効果を十分に発揮することができる。

【0021】

本発明の第 4 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 有機膜の有機膜構成分子が不水溶性である、有機 EL 素子である。これによって膜中に含まれる水分量を抑制することができる。

【0022】

本発明の第 5 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 有機膜の有機膜構成分子の分子量は 1000 以上である、有機 EL 素子である。これによって、膜厚ムラを抑制し、陽極の凹凸に対する被覆性を向上することができる。

【0023】

本発明の第 6 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 有機膜のドーパントは有機酸である、有機 EL 素子である。吸湿性の低いドーパントとして、有機酸が有効である。本発明の第 7 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 有機膜のドーパントはベンゼンスルホン酸誘導体である、有機 EL 素子である。スルホン酸誘導体は、酸化力と低吸湿性の両方の特性を持っており、好ましい材料である。

【0024】

本発明の第 8 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 有機膜中のドーパントの分子量は 10000 以下である、有機 EL 素子である。このドーパントによって、溶媒の選択範囲を大きく広げることができる。

【0025】

本発明の第 9 の態様は、上記有機 EL 素子において、前記第 1 の有機膜は、前記有機膜構成分子及びドーパントを含む液体を塗布することによって形成された有機 EL 素子である。本発明の第 10 の態様は、上記有機 EL 素子を複数備える有機 EL 表示装置である。

【0026】

本発明の第 11 の態様は、基板に陽極を形成する工程と、陽極と接する有機 EL 層を形成する工程と、有機 EL 層と接する陰極を形成する工程とを備える有機 EL 素子の製造方法であって、有機 EL 層を形成する工程は、前記陽極上に、有機膜構成分子と有機膜構成分子を酸化するドーパントとを含有する液体を塗布し、前記陽極と接する第 1 の有機膜を形成する工程と、前記第 1 の有機膜と接する第 2 の有機膜を形成する工程とを備え、前記第 1 の有機膜中のドーパントの還元電位は、標準水素電極に対して 0.5 ~ 0.85 V であり、前記第 2 の有機膜のイオン化ポテンシャルは 8.5×10^{-19} J 以下のものである。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、高表示品位、低駆動電圧及び層間短絡耐性を兼ね備えた有機 EL 素子を提供することができる

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【0028】

以下に、本発明を適用可能な実施の形態が説明される。以下の説明は、本発明の実施形態を説明するものであり、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0029】

図1は、本実施形態の有機EL(Electro Luminescence)素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。有機EL素子1は、陽極11、陽極11と対向して設けられた陰極12及び陽極11と陰極12との間に配置された有機EL層13を備えた積層体である。陽極11は、ITOなどの透明導電膜により形成され、陰極12はアルミニウムなどの金属材料で形成されている。

【0030】

有機EL層13は多層構造であって、積層された複数の膜で構成されている。図1の例において、有機EL層13は4層構造であり、陽極11側から、正孔注入層131、正孔輸送層132、発光層133及び電子注入層134を順次積層した構造になっている。正孔注入層131は陽極11に接する第1の有機膜の一例であり、正孔輸送層132は第1の有機膜に接する第2の有機膜の一例である。

【0031】

正孔注入層131は有機膜であり、陽極11上にスプレー法などの塗布法によって形成される。塗布法は、有機材料を液体中に分散又は溶解させ、その溶液を塗布することで所望の有機薄膜層を形成する技術である。塗布法によって、陽極11上の異物、突起、窪み等を被覆し、有機EL素子における層間短絡を防止することができる。なお、スプレー法

【0032】

塗布法で使用可能な有機材料には、大別して、水溶性(或いは水分散性)のものと、不水溶性で有機溶剤可溶なものがある。正孔注入層131の有機材料が水溶性の場合には、膜中に取り込まれる水分が多くなり、輝度劣化などの悪影響が出易い。従って、正孔注入層131の有機材料は、不水溶性であることが好ましい。これによって膜中に含まれる水分量を抑制することができ、有機EL素子1中の水分による非発光領域の形成や輝度劣化などを抑制することができる。

【0033】

又、正孔注入層131の有機構成分子は、その分子量は1000以上高分子であることが好ましい。正孔注入層131を塗布法で形成する場合、分子量の小さい材料を用いることもできるが、上記分子量の材料を用いることによって、膜厚ムラの発生が少なく、陽極11の凹凸に対する被覆性に優れ、層間短絡をより効果的に防止することができる。

【0034】

正孔輸送層132以降の層は、典型的には真空蒸着法で形成されるが、設計に応じて塗布法を使用することもできる。電子注入層134としては、例えば、LiFを用いることができる。なお、発光層133と電子注入層134との間に、発光層133とは別に電子輸送層を形成することができる。又、発光層133の材料は特に限定されないが、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)とゲスト化合物の蛍光性色素となるクマリン6を使用することができる。

【0035】

以下に、正孔注入層131及び正孔輸送層132の詳細を説明する。正孔注入層131は、陽極11からの正孔注入障壁を低減することによって駆動電圧を低電圧化する。本形態の正孔注入層131は、有機膜構成分子及びそれを酸化するためのドーパントを含有している。ドーパントは、有機膜構成分子の一部を酸化して正孔を化学的に生成し、正孔注入層131の導電性を改善する。

【0036】

本形態において、正孔注入層131のドーパントの還元電位を、標準水素電極に対して0.5~0.85Vに調整する。さらに、発光層133に正孔を輸送する正孔輸送層131のイオン化ポテンシャルを 8.5×10^{-19} J(5.3eV)以下に調整する。ドー

10

20

30

40

50

パントは、その酸化力が強いほど吸湿性が高くなる。ドーパントの酸化力の指標である還元電位が 0.85 V 以下であることによって、ドーパントの吸湿性による正孔注入層131内の残存水分を低減し、有機EL素子1の非点灯領域の形成及び輝度劣化を効果的に抑制することができる。

【0037】

又、正孔注入層131中に含まれているドーパントは、それに接する正孔輸送層132との界面にも存在している。正孔輸送材料がドーパントによって酸化されると、正孔注入層131側の正孔輸送層132界面に正孔が生成されることになる。

【0038】

この正孔により、正孔注入層131と正孔輸送層132との間のエネルギー障壁が軽減されるため、結果として正孔注入層131の膜厚バラツキによる素子抵抗バラツキを低減することができる。同時に、正孔輸送層132中のキャリア濃度も増加することから、有機EL素子全体の抵抗を低く抑えることができる。しかし、ドーパントの酸化力が弱いと正孔輸送材料を酸化することができず、正孔注入層131の膜厚バラツキによる素子抵抗バラツキに起因する表示ムラが発生しうる。

【0039】

上述のように、本形態の有機EL素子1において、第1有機膜である正孔注入層131のドーパントの還元電位を 0.5 V 以上に調整し、正孔輸送層132のイオン化ポテンシャルを $8.5 \times 10^{-19}\text{ J}$ (5.3 eV) 以下に調整する。これによって、正孔輸送層132の正孔注入層131との界面分子が上記酸化力の弱いドーパントによっても酸化され、正孔注入層131と正孔輸送層132との間のエネルギー障壁を低減することができる。これによって、酸化力の弱いドーパントを用いながらも正孔輸送層132界面の抵抗のばらつきを抑制し、それに起因する表示ムラを抑制することができる。

【0040】

ドーパントの還元電位が低い(酸化力が小さい)ほど、その吸水性は抑制される。しかし、ドーパントの酸化力が小さすぎると、正孔注入層及び正孔輸送層の正孔注入層界面に存在する有機分子を酸化できなくなる。そのため、ドーパントの還元電位は、好ましくは、標準水素電極に対して $0.6 \sim 0.85\text{ V}$ であり、さらに好ましくは、標準水素電極に対して $0.6 \sim 0.75\text{ V}$ 以下である。

【0041】

正孔注入層131中のドーパントとしては、有機EL素子1における水分の影響を抑制するため、吸湿性の低い有機酸が好ましい。その中で、スルホン酸誘導体は酸化力と吸湿性の特性バランスに優れ、特に、好ましいドーパント材料である。又、ドーパントの分子量が小さい方が溶媒の選択範囲が広がることから、正孔注入層中のドーパントの分子量は 10000 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 1000 以下である。

【0042】

正孔注入層131における有機膜構成分子のイオン化ポテンシャルは、正孔輸送層132のイオン化ポテンシャルよりも $3.2 \times 10^{-20}\text{ J}$ (0.2 eV) 以上小さいことが好ましい。正孔注入層131のイオン化ポテンシャルをこのように低下させることによって、陽極11からの正孔注入性を大きく改善することができる。なお、正孔注入層131のイオン化ポテンシャルを低下すると、正孔輸送層132との間のエネルギー障壁は一般に増大する。しかし、本形態においては、正孔注入層131に含有されているドーパントが、正孔輸送層132の正孔注入層界面分子を酸化することによって(図1の斜線部参照)、エネルギー障壁の低下が起きる。このため、正孔注入層131及び正孔輸送層132全体としての正孔注入性を向上することができる。

【0043】

又、正孔注入層131中のキャリア濃度は、 5×10^{18} ($1/\text{cm}^3$) 以上であることが好ましい。キャリア濃度を 5×10^{18} ($1/\text{cm}^3$) 以上とすることによって、正孔注入層131と正孔輸送層132との間のエネルギー障壁を十分に低減し、表示ムラの抑制及び駆動電圧の低減効果をより発揮することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

以上のように、陽極 1 1 に接する正孔注入層 1 3 1 を塗布法で形成することによって、層間短絡耐性を向上することができる。又、正孔注入層 1 3 1 が酸化力の小さいドーパントを含有することによって、駆動電圧を低下させると共に残留水分による有機 E L 素子の表示品位低下を抑制することができる。さらに、正孔注入層 1 3 1 の上に配置される正孔輸送材料としてイオン化ポテンシャルが小さいものを選ぶことによって、酸化力の弱いドーパントを用いながらも正孔輸送層 1 3 2 界面の抵抗のばらつきを抑制し、それに起因する表示ムラを抑制することができる。なお、上述においては 4 層構造の有機 E L 層 1 3 を例として説明したが、本発明の有機 E L 素子が、この構成に限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

続いて、以下において、本形態の有機 E L 素子 1 を用いた有機 E L 表示パネルについて図 2 及び 3 を参照して説明する。図 2 は、本実施形態に係る有機 E L 表示パネル 1 0 0 において、有機 E L 素子が形成される素子基板の構成を模式的に示す上面図である。図 3 は、図 2 中の A - A 切断線に対応する、有機 E L 表示パネル 1 0 0 の部分断面図である。図 2 に示すように、本実施形態に係る有機 E L 表示パネル 1 0 0 は、陽極 1 1 に対応する陽極配線（以下、陽極配線 1 1 とする）、陽極補助配線 2、陰極 1 2 に対応する陰極配線（以下、陰極配線 1 2 とする）、陰極補助配線 4、絶縁膜開口部 5、開口絶縁膜 6、陰極隔壁 7、コンタクトホール 8 及び基板 1 0 を備えている。又、図 3 に示すように、有機 E L 表示パネル 1 0 0 は、有機 E L 層 1 3、捕水材 2 2、対向基板 2 0、封止用シール材 2 3 を備えている。

【 0 0 4 6 】

基板 1 0 としては、例えば、無アルカリガラス基板（例えば、旭硝子社製 A N 1 0 0 ）
、又は、アルカリガラス基板（例えば、旭硝子社製 A S ）を用いることができる。基板 1 0 の厚みは、特に限定されないが、例えば 0 . 7 ~ 1 . 1 m m のものを用いることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

陽極配線 1 1 は、図 2 に示すように基板 1 0 上に複数本備え、それぞれが平行となるように配設されている。陽極配線 1 1 の材料としては、例えば I T O を用いることが好ましい。陽極補助配線 2 は、陽極配線 1 1 の端部において陽極配線 1 1 と電氣的に接続され、かつ陽極配線 1 1 との接続部から基板 1 0 の端部に向けて延設されるように配設されている。従って、陽極配線 1 1 と同じ本数の陽極補助配線 2 が形成されている。又、陽極配線 1 1 と同様にそれぞれが平行に配置されている。

【 0 0 4 8 】

陽極補助配線 2 は、基板 1 0 の端部側において異方性導電膜（以下、「 A C F 」と略記する）を介して F P C（ F l e x i b l e P r i n t e d C i r c u i t ）や T C P（ T a p e C a r e e r P a c k a g e ）等の外部配線と接続するための金属パッドとして機能する。このように構成することにより、外部に設けられた駆動回路から陽極補助配線 2 を介して陽極配線 1 1 に電流が供給されることになる。

【 0 0 4 9 】

陰極配線 1 2 は、図 2 に示すように複数本備え、それぞれが平行となるよう、かつ、上記陽極配線 1 1 と直交するように配設されている。陰極配線 1 2 は、通常は A l 又は A l 合金を使用する。他に、 L i 等のアルカリ金属、 A g , C a , M g , Y , I n やこれらを含む合金を用いることもできる。あるいは、透明導電膜を用いてもよい。陰極配線の厚さは、 5 0 ~ 3 0 0 n m 程度とする。

【 0 0 5 0 】

陰極補助配線 4 は、陰極配線 1 2 の端部において陰極配線 1 2 とコンタクトホール 8 を介して電氣的に接続され、かつ、陰極配線 1 2 端部から素子基板 1 0 の端部に向けて延設されるように配設されている。従って、陰極配線 1 2 と同じ本数の陰極補助配線 4 が形成されている。又、陰極配線 1 2 と同様にそれぞれが平行になるように配置されている。陰極補助配線 4 は、陽極補助配線 2 と同様に、その端部側において F P C や T C P 等の外部

10

20

30

40

50

配線と接続するための金属パッドとして機能する。なお、コンタクトホール 8 の大きさとしては、例えば $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。

【0051】

上記陰極補助配線 4 及び上記陽極補助配線 2 は、多層構造又は単層構造の金属膜により形成することができる。一例として、基板 10 側から MoNb 層、Al 層、MoNb 層の順に積層せしめて多層構造体とすることができる。

【0052】

開口絶縁膜 6 は、陽極配線 11、陽極補助配線 2、及び陰極補助配線 4 上にその一部を覆うように形成されている（図 2 及び図 3 参照）。そして、陽極配線 11 と陰極配線 12 が交差する位置に画素開口部 5 が設けられている。この画素開口部 5 が表示画素領域に相当することになる。例えば、開口絶縁膜 6 の膜厚を $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 、画素開口部 5 の大きさを $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。

【0053】

有機 EL 層 13 は、図 3 に示すように陽極配線 11 及び開口絶縁膜 6 の上に形成されており、画素開口部 5 において陽極配線 11 と陰極配線 12 とに挟持された構造となっている。有機 EL 層 13 の厚さは、通常 $100 \sim 300\text{ nm}$ 程度である。有機 EL 層 13 は、図 1 を参照して説明した条件を満たすように形成する。有機 EL 層 13 は、例えば、図 1 に示すように、正孔注入層 131、正孔輸送層 132、発光層 133、電子注入層 134 により構成される。正孔注入層 131 は有機膜構成分子及びドーパントを含有している。又、ドーパントの還元電位及び正孔輸送層 132 のイオン化ポテンシャルなどは、図 1 を

10

20

【0054】

陰極隔壁 7 は、図 2 に示すように陰極配線 12 と平行に配設されている。陰極隔壁 7 は、陰極配線 12 の配線同士が導通しないように、複数の陰極配線 12 を空間的に分離するための役割を担っている。陰極隔壁 7 の断面形状は、逆テーパ形状であることが好ましい。逆テーパ形状とは、陰極隔壁 7 の断面形状（図 2 中の B 方向の断面形状）が基板 10 から離間するにつれて断面幅（図 2 中の B 方向）が大きくなる形状のことをいう。このように構成することにより、陰極隔壁 7 の側壁及び立ち上がり部分が陰となり、後述する陰極配線 12 の製造工程において、複数の陰極配線 12 を空間的に分離しやすくすることができる。陰極隔壁 7 の大きさとしては、例えば、高さが $3.4\text{ }\mu\text{m}$ 、幅が $10\text{ }\mu\text{m}$ のものを用いることができる。

30

【0055】

上記基板 10 は、対向基板 20 とシール材 23 を介して貼り合わせられ、有機 EL 層 13 等が設けられた空間が封止せしめられている。封止を行うのは、有機 EL 層 13 が空気中の水分により劣化するのを避けるためである。対向基板 20 としては、例えば厚さが $0.7 \sim 1.1\text{ mm}$ のガラス基板を使用する。基板 10 と同様のものを用いてもよい。対向基板 20 上であって、上記封止された空間内には上述した有機 EL 層 13 や陰極配線 12 等と間隙をもって捕水材 22 が配設されている。すなわち、陽極配線 11、有機 EL 層 13 及び陰極配線 12 を備える有機 EL 素子 1 から離間して捕水材 22 が配設される。

【0056】

捕水材 22 は、例えば、所定の粘性を有する粘性吸湿部材を用いることができる。又、水分と反応性の高い有機金属化合物を膜状にしたものを用いることができる。又、無機系の乾燥剤を用いてもよい。捕水材 22 として粘性吸湿部材を用いる場合は、フッ素系オイルからなる不活性液体中に所定量の吸着剤を混合して構成する。又は、フッ素系ゲルなどの不活性のゲル状部材に所定量の吸着剤を混合して構成する。

40

【0057】

吸着剤としては、活性アルミナ、モレキュラシーブス、酸化カルシウム及び酸化バリウムなどの物理的あるいは化学的に水分を吸着するものを用いる。粘性吸湿部材は、吸着剤が流動しない程度の粘性を有するクリーム状あるいはゲル状の粘着性を有するようにし、所定の位置に塗布し配設する。

50

【 0 0 5 8 】

次に、本実施形態に係る有機ＥＬディスプレイの製造方法について図４及び５を用いつつ説明する。なお、下記の製造工程は有機ＥＬディスプレイの場合における典型的な一例であり、本発明の趣旨に合致する限り他の製造方法を採用することができることは言うまでもない。図４は、本実施形態に係る有機ＥＬディスプレイの製造工程を示すフローチャートである。

【 0 0 5 9 】

図４において、ステップＳ１として、基板１０上に陽極配線材料を成膜する。例えばスパッタや蒸着を用いて、ＩＴＯ等の陽極配線材料を基板１０全面に均一性よく成膜する。

【 0 0 6 0 】

次いで、ステップＳ２として、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程により、成膜された陽極配線材料をパターニングして、陽極配線１１を形成する。エッチング工程は、ウエットエッチング法又はドライエッチング法のいずれを用いてもよい。例えば、レジストとしてフェノールノボラック樹脂を使用し、ウエットエッチング法でエッチングする。処理液として塩酸及び硝酸の混合水溶液を使用し、剥離液として、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合溶液を使用する。

【 0 0 6 1 】

続いて、ステップＳ３として、陽極配線の上に、スパッタや蒸着により補助配線となる材料を成膜する。補助配線材料としては、例えば、Ａｌ又はＡｌ合金などの低抵抗金属材料を用いることができる。又、下地との密着性向上や腐食防止等の観点から、Ａｌ膜の下層又は上層にＴｉＮ、Ｃｒ、Ｍｏ等のバリア層を形成して、補助配線を多層構造体とすることができる。例えば、ＤＣスパッタ法により、総厚が４５０ｎｍのＭｏ／Ａｌ／Ｍｏの多層構造体を成膜する。

【 0 0 6 2 】

次に、ステップＳ４として、フォトリソグラフィ工程及びエッチング工程により、上記ステップＳ３により成膜された補助配線材料をパターニングして、陽極補助配線２及び陰極補助配線４を形成する。例えば、燐酸、酢酸、硝酸の混合水溶液よりなるエッチング液を使用して、ウエットエッチングを行う。なお、陽極材料と補助配線材料とを順に成膜した後に、補助配線材料と陰極配線材料とを順番にパターニングすることもできる。

【 0 0 6 3 】

その後、ステップＳ５として、感光性ポリイミドなどの開口絶縁膜材料を、例えば、スピンコーティングにより成膜する。

【 0 0 6 4 】

次に、ステップＳ６として、開口絶縁膜材料のパターニングを行う。パターニングに際しては、表示領域となる画素開口部５及びコンタクトホール８が開口せしめられるようにパターニングを行う。感光性ポリイミドを用いる場合には、露光工程、現像工程の後にキュア工程を行い、図２及び図３に示すような絶縁膜開口部５及びコンタクトホール８を有する開口絶縁膜６のパターンを得る。

【 0 0 6 5 】

続いて、ステップＳ７として陰極隔壁材料を成膜する。例えば、感光性ノボラック樹脂、感光性アクリル樹脂等をスピンコート法で成膜する。

【 0 0 6 6 】

その後、ステップＳ８として陰極隔壁材料のパターニングを行う。陰極隔壁７は、複数の陰極配線１２が形成される位置の間隙に、図２に示すように陰極配線１２と平行になるようにパターニングを行う。陰極隔壁７の断面形状（図２中のＢ方向の断面形状）は、逆テーパ構造とすることが好ましい。ネガタイプの感光性樹脂を用いると、露光工程において、陰極隔壁７の下層位置ほど光反応が不十分となり逆テーパ構造を容易に形成できる。

【 0 0 6 7 】

なお、後述するステップＳ９の前に、絶縁膜開口部５により露出するＩＴＯ層の表面改質を行うために、酸素プラズマ又は紫外線を照射する工程を加えてもよい。

10

20

30

40

50

【0068】

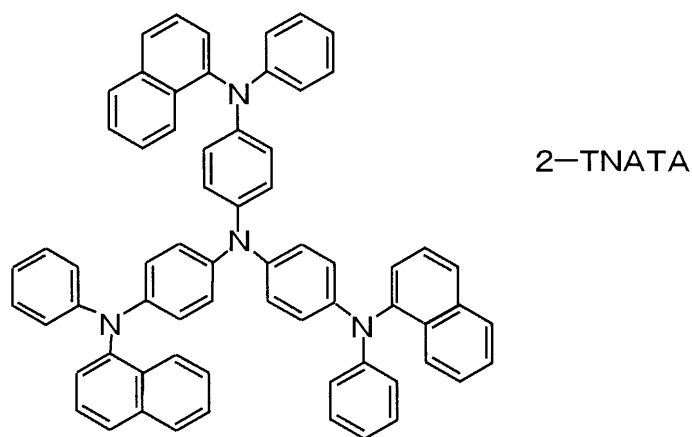
続いて、ステップS9として有機EL層13を形成する。図5を参照して、まず、ステップS91として、最下層に正孔注入層131を、塗布法を使用して形成する。この正孔注入層131は、例えば、スプレー法を用いて形成する。正孔注入層131としては、例えば、PTPDEK(5mg/ml)とパラトルエンスルホン酸(20wt%)をシクロヘキサノンに溶解した溶液を用いることができる。次に、溶液を濃縮乾燥することによって硬化処理し、正孔注入層131を形成する。

【0069】

続いて、ステップS92として正孔注入層131の上層に有機EL層13を形成する他の有機層を形成する。例えば、膜厚50nmの正孔輸送層132を2-TNATA(化4)で形成する。さらにステップS93として、その上層に、発光層133のホスト化合物となるAlq(トリス(8-ヒドロキシナト)アルミニウム)と、ゲスト化合物の蛍光性色素となるクマリン6とを同時に蒸着して、膜厚60nmの発光層133(兼電子輸送層)を形成する。続いて、ステップS94として、例えば発光層133の上層にLiFを蒸着して、膜厚0.5nmの電子注入層134を形成する。

10

【化4】



20

30

【0070】

図4に戻って、さらに、ステップS10として陰極配線12を形成するための陰極配線材料をマスク蒸着などによって堆積する。

【0071】

次に、有機EL素子1を封止するための対向基板を製造する工程について説明する。

まず、ステップS11として、対向基板20上に凹部形状の捕水材収容部を、例えばエッチングやサンドブラストにより設ける。

【0072】

続いて、ステップS12として対向基板20の凹部が設けられている面側に、光カチオン重合型エポキシ樹脂などの封止用シール23を塗布する。陰極補助配線4及び陽極補助配線2は、後述する外部の駆動回路と接続させるために、封止用シール23外まで延設されるようにする。その後、ステップS13として、捕水材22を配置する。

40

【0073】

その後、ステップS14として基板10と対向基板20とを貼り合わせる。基板10と対向基板20とを位置合わせした後に、両基板を加圧し、各シール材にUV光を照射する。これにより、素子基板10と対向基板20とが接着せしめられる。これにより、有機EL素子1が封止される。

【0074】

最後に、ステップS15として、駆動回路等を実装する。封止用シール23の外側まで延設された陰極補助配線4及び陽極補助配線2の端部にACFを貼り付け、駆動回路が設

50

けられたTCPと接続する。そして、有機EL表示パネル100を筐体に取り付け、有機ELディスプレイが完成する。

【0075】

以下に本実施形態を実施例により具体的に説明する。本発明はそれにより何ら限定されないことはいうまでもない。

実施例1.

実施例1を、表1を参照して説明する。有機EL素子を、陽極、第1有機膜（正孔注入層）、第2有機膜（正孔輸送層）、第3有機膜（発光層）、第4層（電子注入層）及び陰極からなる積層体として形成した。陽極は、150nmのITOで形成した。第1有機膜（正孔注入層）は、PTPDEK（5mg/mL）とドーパントとしてのパラトルエンスルホン酸（20wt%）を含有する溶液使用して、スプレー法で形成した。溶媒としては、シクロヘキサノを使用した。第2有機膜（正孔輸送層）は、50nmの2-TNATAで形成した。第3有機膜（発光層）及び第4層（電子注入層）は、それぞれ、60nmのAlq₃及び0.5nmのLiFで形成した。陰極として、80nmのAl層を使用した。

10

【0076】

第1有機膜のパラトルエンスルホン酸の還元電位は標準水素電極に対して0.75V、第2有機膜である2-TNATAのイオン化ポテンシャルは 8.2×10^{-19} J（5.1eV）である。又、有機膜構成分子であるPTPDEKのイオン化ポテンシャルは 8.6×10^{-19} J（5.4eV）である。

20

【0077】

上記素子構成の場合、塗布膜の膜厚分布を反映するような、輝度ムラや水分由来の非点灯領域は認められなかった。又、移動度測定（TOF法）から得られた移動度は 10^{-7} cm²/Vsであった。

【0078】

ITO/第1有機膜（10nm）/Alの構成である素子の電流電圧特性と上述で与えられる移動度から、キャリア濃度は 5×10^{18} （1/cm³）程度と推定された。これらのことから、本素子では2-TNATAのPTPDEK：パラトルエンスルホン酸ドーパント層界面で2-TNATAが酸化され、結果として輝度ムラが抑制されていると推定される。

30

【0079】

又、駆動電圧も正孔輸送材料にイオン化ポテンシャルが 8.6×10^{-19} J（5.4eV）であるPPDを用いた場合よりも、500mA/cm²の電流が得られる電圧は2V程度低下していた。

【0080】

【表1】

第1有機膜	
構成分子	PTPDEK 分子量（15000～25000）
ドーパント	パラトルエンスルホン酸
ドーパントの還元電位	0.75V
構成分子のイオン化ポテンシャル	8.6×10^{-19} J（5.4eV）
キャリア濃度	5×10^{18} （1/cm ³ ）
第2有機膜	
構成分子	2-TNATA
イオン化ポテンシャル	8.2×10^{-19} J

40

【0081】

実施例2.

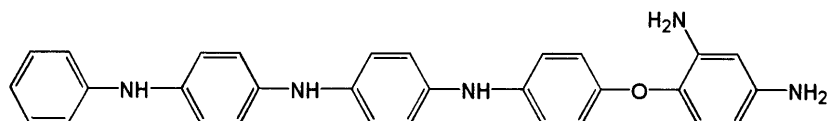
50

実施例 2 は、有機 EL 素子を、陽極、第 1 有機膜（正孔注入層）、第 2 有機膜（正孔輸送層）、第 3 有機膜（発光層）、第 4 層（電子注入層）及び陰極からなる積層体として形成した。陽極は、150 nm の ITO で形成した。第 1 有機膜（正孔注入層）の形成において、まず、化学式 A に示されるオリゴアニリンユニット及びテトラカルボン酸 2 無水物に、ドーパントとしてスルホサリチル酸を 150 wt % 添加し、これらをシクロヘキサノン溶媒に溶解させ、スプレー法により塗布膜を形成した。その後 250 °C で 1 時間焼成して、化学式 B の有機膜構成分子を得た。

【0082】

【化 5】

化学式 A

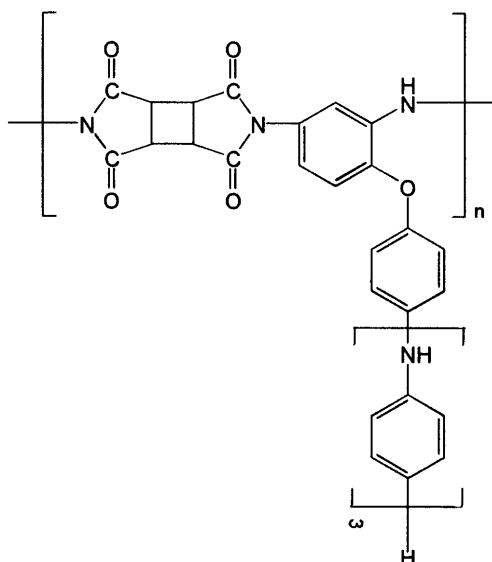


10

【0083】

【化 6】

化学式 B



20

30

【0084】

第 2 有機膜（正孔輸送層）は、50 nm の H I 4 0 6（出光興産株式会社製）で形成した。第 3 有機膜（発光層）及び第 4 層（電子注入層）は、それぞれ、60 nm の A l q₃ 及び 0.5 nm の L i F で形成した。陰極として、80 nm の A l 層を使用した。

【0085】

表 2 に示すように、第 1 有機膜のスルホサリチル酸の還元電位は標準水素電極に対して 0.75 V、第 2 有機膜の H I 4 0 6 のイオン化ポテンシャルは 8.4×10^{-19} J (5.2 eV) である。又、化学式 2 で表される有機膜構成分子のイオン化ポテンシャルは 8.2×10^{-19} J (5.1 eV) である。

40

【0086】

上記素子構成の場合、塗布膜分布を反映するような、輝度ムラや水分由来の非点灯領域は認められなかった。又、移動度測定（TOF 法）から得られた移動度は 10^{-7} cm²/Vs であった。

【0087】

ITO / 第 1 有機膜（10 nm）/ A l の構成である素子の電流電圧特性と上に与えられる移動度とから、キャリア濃度は 2×10^{19} (1/cm³) 程度と推定された。これらのことから、本素子では H I 4 0 6 の有機第 1 層界面で H I 4 0 6 が酸化され、結果として輝度ムラが抑制されていると推定される。

50

【 0 0 8 8 】

又、駆動電圧も正孔輸送材料にイオン化ポテンシャルが $8.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ (5.4 eV) である PPD を用いる場合よりも 500 mA/cm^2 の電流が得られる電圧は 3 V 程度低下していた。これは、正孔輸送材料である HI406 のイオン化ポテンシャルが 2-TNATA よりも $1.6 \times 10^{-20} \text{ J}$ (0.1 eV) 大きく、発光層への正孔注入性が改善されているからと考えられる。

【 0 0 8 9 】

【 表 2 】

第 1 有機膜	
構成分子	化学式 B 分子量 (約 1050)
ドーパント	スルホサリチル酸
ドーパントの還元電位	0.75V
構成分子のイオン化ポテンシャル	$8.2 \times 10^{-19} \text{ J}$
キャリア濃度	$2 \times 10^{19} (1/\text{cm}^3)$
第 2 有機膜	
構成分子	HI406
イオン化ポテンシャル	$8.4 \times 10^{-19} \text{ J}$ (5.2 eV)

10

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 0 】

【 図 1 】 本実施形態に係る有機 EL 素子の断面図。

【 図 2 】 本実施形態に係る有機 EL 表示パネルにおける素子基板の一構成例の模式的上面図。

【 図 3 】 図 2 の A - A 切断線に対応する有機 EL 表示パネルの部分断面図。

【 図 4 】 本実施形態に係る有機 EL ディスプレイの製造方法を示すフローチャート。

【 図 5 】 本実施形態に係る有機 EL 層の製造方法を示すフローチャート。

【 符号の説明 】

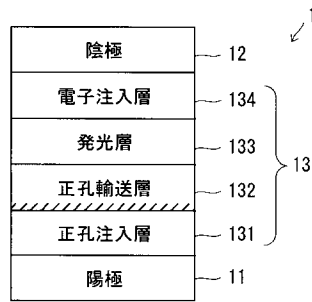
【 0 0 9 1 】

30

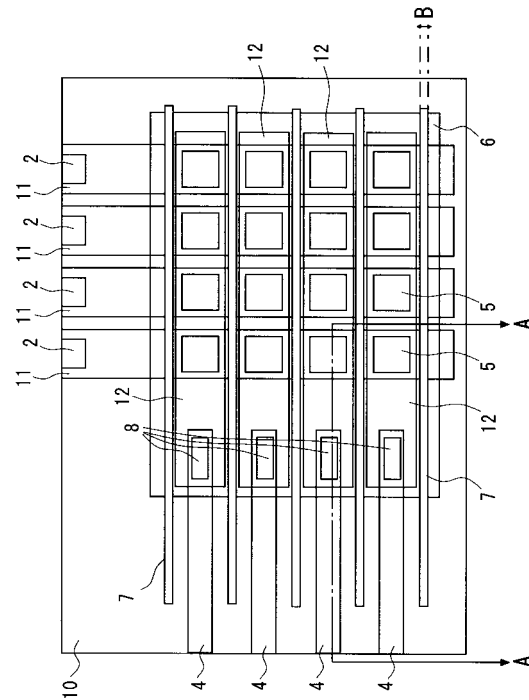
- 1 有機 EL 素子
- 2 陽極補助配線
- 4 陰極補助配線
- 5 画素開口部
- 6 開口絶縁膜
- 7 陰極隔壁
- 8 コンタクトホール
- 10 基板
- 11 陽極 (陽極配線)
- 12 陰極 (陰極配線)
- 13 有機 EL 層
- 20 対向基板
- 22 捕水材
- 23 封止用シール
- 100 有機 EL 表示パネル
- 131 正孔注入層
- 132 正孔輸送層
- 133 発光層
- 134 電子注入層

40

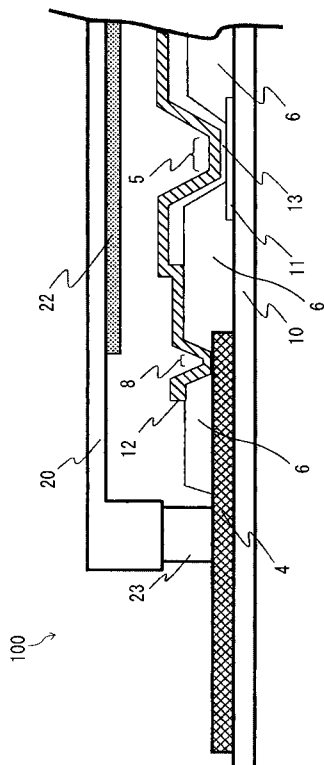
【図 1】



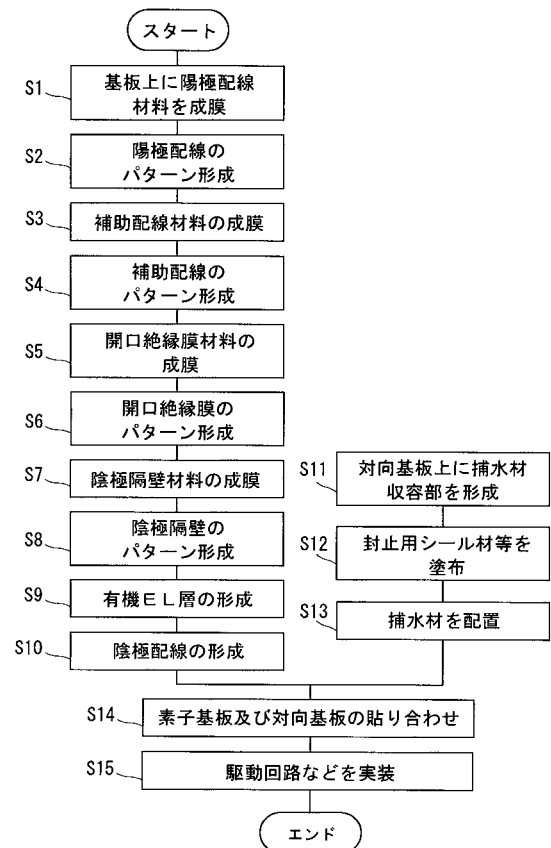
【図 2】



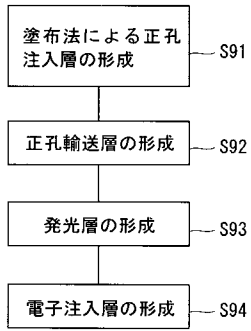
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 是伴

東京都荒川区東日暮里5丁目7番18号 オプトレックス株式会社内

(72)発明者 大谷 新樹

東京都荒川区東日暮里5丁目7番18号 オプトレックス株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB08 AB12 AB13 AB18 BA06 DB03 FA01

专利名称(译)	有机EL器件，其制造方法和有机EL显示器件		
公开(公告)号	JP2006210538A	公开(公告)日	2006-08-10
申请号	JP2005019015	申请日	2005-01-27
[标]申请(专利权)人(译)	旭玻璃有限公司		
申请(专利权)人(译)	旭玻璃有限公司 光王公司		
[标]发明人	中村伸宏 門前和博 原田是伴 大谷新樹		
发明人	中村 伸宏 門前 和博 原田 是伴 大谷 新樹		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5048 H01L51/5052 Y10T428/24942 A01C23/002 A01C23/005 A01M7/0067 B05B1/30 B05B9/0403 B05B14/30 B05B15/68		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB08 3K007/AB12 3K007/AB13 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC23 3K107/CC29 3K107/CC33 3K107/DD72 3K107/DD78 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/FF19 3K107/GG06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题] 本发明提供一种有机EL元件，其可以抑制涂膜分布显示器的显示不均，并且具有显示质量，驱动电压和层间耐短路性。[解决方案] 在本发明的一个实施方式中，有机EL元件1具有阳极11，阴极12和有机EL层13。有机EL层具有空穴注入层131和空穴传输层132。空穴注入层包含有机膜构成分子和使有机膜构成分子氧化的掺杂剂，相对于标准氢电极，该掺杂剂的还原电位为0.5~0.85V。空穴传输层的电离电位为 $8.5 \times 10^{-19} \text{J}$ (5.3 eV) 以下。[选型图]图1

