

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4647708号  
(P4647708)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.	F I
<b>H05B 33/26 (2006.01)</b>	H05B 33/26 Z
<b>H05B 33/24 (2006.01)</b>	H05B 33/24
<b>H05B 33/10 (2006.01)</b>	H05B 33/10
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 A
<b>H05B 33/12 (2006.01)</b>	H05B 33/12 B

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-554243 (P2009-554243)  
 (86) (22) 出願日 平成21年9月1日(2009.9.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/004294  
 (87) 国際公開番号 W02010/038356  
 (87) 国際公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)  
 審査請求日 平成22年1月6日(2010.1.6)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-254524 (P2008-254524)  
 (32) 優先日 平成20年9月30日(2008.9.30)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(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 100105050  
 弁理士 鷲田 公一  
 (72) 発明者 中谷 修平  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ  
 ソニック株式会社内  
 (72) 発明者 奥本 健二  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ  
 ソニック株式会社内  
 (72) 発明者 高木 清彦  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ  
 ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ELデバイスおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、  
 前記基板上に配置され、酸化された表層を有する画素電極と、  
 前記基板上に配置され、かつ前記画素電極の周縁の一部または全部を覆うバンクと、  
 前記画素電極上に配置された有機機能層と、  
 前記バンクの上面に配置され、かつ前記有機機能層の配置領域を規定する撥液性有機膜と、を有する有機ELデバイスであって、  
 前記画素電極は、銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層を含み、  
 前記表層は、正孔注入機能を有し、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金の酸化物からなり、  
 前記下層の金属組成と前記表層の金属組成は異なるとともに、前記表層は前記下層上に直接配置されており、

前記バンクの端部と、前記表層の端部と、は一致する、有機ELデバイス。

【請求項2】

前記撥液性有機膜は、前記バンクの上面のうち、前記画素電極の周縁の領域には、配置されない、請求項1に記載の有機ELデバイス。

【請求項3】

前記バンクは、絶縁性の無機膜である、請求項1に記載の有機ELデバイス。

## 【請求項 4】

前記有機機能層は、前記バンクの上面のうち、前記画素電極の周縁の領域上にも配置される、請求項 1 に記載の有機 E L デバイス。

## 【請求項 5】

基板と、

前記基板上に配置され、酸化された表層を有する画素電極と、

前記画素電極上に塗布法にて配置された有機機能層と、

前記基板の表面に配置され、かつ前記有機機能層の配置領域を規定する撥液性有機膜と、を有する有機 E L デバイスであって、

前記画素電極は、銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層を含み、

前記表層は、正孔注入機能を有し、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金の酸化物からなり、

前記下層の金属組成と前記表層の金属組成は異なるとともに、前記表層は前記下層上に直接配置されており、

前記撥液性有機膜は、前記基板の表面のうち、前記画素電極の周縁の領域には、配置されない有機 E L デバイス。

## 【請求項 6】

前記有機機能層は、前記基板の表面のうち、前記画素電極の周縁の領域上にも配置される、請求項 5 に記載の有機 E L デバイス。

## 【請求項 7】

前記撥液性有機膜は、自己組織化膜である、請求項 1 に記載の有機 E L デバイス。

## 【請求項 8】

請求項 1 に記載の有機 E L デバイスの製造方法であって、

銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層と、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金からなる、前記下層とは金属組成が異なるとともに前記下層上に直接配置された表層と、を含む画素電極が形成された基板を準備するステップ、

前記基板上に、前記画素電極の周縁の一部または全部を覆うバンクを形成するステップ、

前記バンクの表面および前記画素電極の表面に撥液性有機膜を形成するステップ、

前記画素電極の少なくとも一部を含み、かつ有機機能層が形成される領域に選択的に光を照射し、前記画素電極の表層を酸化させ、かつ前記有機機能層が形成される領域内の前記撥液性有機膜を親液性有機膜に変化させるか、または前記有機発光層が形成される領域内の前記撥液性有機膜を除去するステップ、および

前記撥液性有機膜によって規定された領域に有機機能材料を含むインクを塗布し、前記画素電極上に前記有機機能層を形成するステップ、を有する有機 E L デバイスの製造方法。

## 【請求項 9】

前記バンクは、絶縁性の無機膜である、請求項 8 に記載の有機 E L デバイスの製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 5 に記載の有機 E L デバイスの製造方法であって、

銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層と、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金からなる、前記下層とは金属組成が異なるとともに前記下層上に直接配置された表層と、を含む画素電極が形成された基板を準備するステップ、

前記基板の表面および前記画素電極の表面に撥液性有機膜を形成するステップ、

前記画素電極の少なくとも一部を含み、かつ有機機能層が形成される領域に選択的に光を照射し、前記画素電極の表層を酸化させ、かつ前記有機機能層が形成される領域内の前

10

20

30

40

50

記撥液性有機膜を親液性有機膜に変化させるか、または前記有機機能層が形成される領域内の前記撥液性有機膜を除去するステップ、および

前記撥液性有機膜によって規定された領域に有機機能材料を含むインクを塗布し、前記画素電極上に前記有機機能層を形成するステップ、を有する有機 E L デバイスの製造方法。

【請求項 11】

前記撥液性有機膜は、自己組織化膜である、請求項 8 に記載の有機 E L デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、有機 E L デバイスおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機 E L デバイスとは、有機化合物の電界発光を利用した発光デバイスである。つまり、有機 E L デバイスは、画素電極および対向電極、ならびに両電極の間に配置された電界発光する有機発光層を含む。電界発光する有機発光層の材料は、低分子有機化合物の組み合わせ（ホスト材料とドーパント材料）と、高分子有機化合物とに大別されうる。電界発光する高分子有機化合物の例には、PPV と称されるポリフェニレンビニレンやその誘導体などが含まれる。

20

【0003】

高分子有機化合物を材料とした有機発光層は、比較的低電圧で駆動でき、消費電力が少なく、有機 E L デバイスを用いたディスプレイパネルの大画面化に対応しやすいことから、現在積極的に研究がなされている。また、高分子有機化合物を材料とした有機発光層はインクジェット法などの塗布法による作製が可能である。したがって、真空プロセスを使用する低分子有機 E L デバイスよりも、高分子有機 E L デバイスの生産性は顕著に高い。

【0004】

高分子有機 E L ディスプレイは通常、画素電極からの正孔を有機発光層に効率よく注入するために、画素電極と有機発光層との間に配置された正孔注入層を有する。正孔注入層の材料としては、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化バナジウムなどの遷移金属の酸化物が用いられる（例えば、特許文献 1 ~ 6 参照）。

30

【0005】

高分子有機 E L デバイスを用いたディスプレイパネルの場合、有機発光層の材料（高分子有機 E L 材料）は、その発光する光の色（R, G または B）に応じて、各画素にインクジェットなどの印刷技術を用いて配置される。したがって、高分子有機 E L 材料を含むインクを印刷するとき、隣接する他の色の光を発する画素にインクが浸入しないようにする必要がある。

【0006】

隣接する他の色の光を発する画素に高分子有機 E L 材料を含むインクが浸入しないようにするため、各画素を規定する撥液性の隔壁（バンク）を設けて、画素ごとに正確に高分子有機 E L 材料を含むインクを滴下することによって、隣接する他の色の光を発する画素へ高分子有機 E L 材料を含むインクが浸入することを抑制する技術がある（例えば、特許文献 7 ~ 12 参照）。また、バンクによって規定された領域からインクが溢れないようにするため、バンクに UV 処理やプラズマ処理を施すことによって、バンクを撥液性にする技術が知られている（特許文献 9 ~ 12 参照）。

40

【0007】

一方、物質表面に形成された有機薄膜に光を照射することによって、表面の物性を選択的に変換させる方法が知られている（例えば、特許文献 13 を参照）。このように光照射によって物性を選択的に変換できる有機薄膜を「自己組織化膜」などと称することがある。例えば、紫外線を照射すると照射部位の有機薄膜の分子構造が変化して、表面での水の

50

接触角を変化させることができる自己組織化膜が知られている。

【0008】

また、画素電極と、塗布される有機機能層の材料液との親和性を向上させるために、画素電極の表面にITOなどの透明電極材料を含む酸化金属層を形成する技術が知られている（例えば特許文献14参照）。

【0009】

また、陽極の表面に酸化処理を施すことによって、陽極の表面の仕事関数を高める技術が知られている（例えば、特許文献15参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0010】

【特許文献1】特開2007-288071号公報

【特許文献2】米国特許出願公開第2008/0231179号明細書

【特許文献3】特開2008-270731号公報

【特許文献4】米国特許出願公開第2007/0065180号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2007/0290604号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2005/0170208号明細書

【特許文献7】特開2006-86128号公報

【特許文献8】米国特許出願公開第2006/0170338号明細書

【特許文献9】米国特許出願公開第2005/0287392号明細書

20

【特許文献10】米国特許出願公開第2006/0223221号明細書

【特許文献11】特開2005-158494号公報

【特許文献12】特開2006-278101号公報

【特許文献13】特開2006-188487号公報

【特許文献14】特開2007-324033号公報

【特許文献15】特開2006-294261号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

バンクでインクが塗布される領域を規定する場合、画素電極上に遷移金属の酸化物からなる正孔注入層をスパッタ法などで積層した後に、ポリイミドなど有機物の膜をスピコートなどの塗布法で形成し、その後フォトリソグラフィ法などによってパターンニングすることによってバンクを形成する。しかし、遷移金属の酸化物からなる正孔注入層は、アルカリや水によって溶解するため、例えばアルカリ溶液である現像液を用いるバンクの形成過程で溶解してしまうことがあった。

30

【0012】

また、ポリイミドなどの樹脂に代わって、自己組織化膜によりインクが塗布される領域を規定することも考えられる。自己組織化膜によりインクが塗布される領域を規定しようとする場合、画素電極上に遷移金属の酸化物からなる正孔注入層をスパッタ法などで積層した後に、自己組織化膜をウエットプロセスで形成し、その後、インクが塗布されるべき領域のみに紫外線を照射し、親液化することで、インクが塗布される領域をパターンニングする。

40

【0013】

このようにバンクの代わりに自己組織化膜でインクが塗布される領域を規定する場合であっても、正孔注入層の形成後に自己組織化膜がウエットプロセスによって形成されることから、正孔注入層が溶解することがあった。正孔注入層が溶解してしまうと、正孔の注入効率が低下し、発光効率が低下してしまう。

【0014】

本発明の目的は、遷移金属の酸化物からなる正孔注入層がデバイスの製造過程で溶解することを防止できる有機ELデバイスとその製造方法を提供することである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

本発明の第1は、以下に示す有機ELデバイスに関する。

[1]基板と、前記基板上に配置され、酸化された表層を有する画素電極と、前記基板上に配置され、かつ前記画素電極の周縁の一部または全部を覆うバンクと、前記画素電極上に配置された有機機能層と、前記バンクの上面に配置され、かつ前記有機機能層の配置領域を規定する撥液性有機膜と、を有する有機ELデバイスであって、前記画素電極は、銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層を含み、前記表層は、正孔注入機能を有し、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金の酸化物からなり、前記下層の金属組成と前記表層の金属組成は異なるとともに、前記表層は前記下層上に直接配置されており、前記バンクの端部と、前記表層の端部と、は一致する、有機ELデバイス。

10

[2]前記撥液性有機膜は、前記バンクの上面のうち、前記画素電極の周縁の領域には、配置されない、[1]に記載の有機ELデバイス。

[3]前記バンクは、絶縁性の無機膜である、[1]または[2]に記載の有機ELデバイス。

[4]前記有機機能層は、前記バンクの上面のうち、前記画素電極の周縁の領域上にも配置される、[1]～[3]のいずれか一つに記載の有機ELデバイス。

[5]基板と、前記基板上に配置され、酸化された表層を有する画素電極と、前記画素電極上に塗布法にて配置された有機機能層と、前記基板の表面に配置され、かつ前記有機機能層の配置領域を規定する撥液性有機膜と、を有する有機ELデバイスであって、前記画素電極は、銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層を含み、前記表層は、正孔注入機能を有し、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金の酸化物からなり、前記下層の金属組成と前記表層の金属組成は異なるとともに、前記表層は前記下層上に直接配置されており、前記撥液性有機膜は、前記基板の表面のうち、前記画素電極の周縁の領域には、配置されない有機ELデバイス。

20

[6]前記有機機能層は、前記基板の表面のうち、前記画素電極の周縁の領域上にも配置される、[5]に記載の有機ELデバイス。

[7]前記撥液性有機膜は、自己組織化膜である、[1]～[6]のいずれか一つに記載の有機ELデバイス。

30

## 【0016】

本発明の第2は以下に示す有機ELデバイスの製造方法に関する。

[8][1]～[4]のいずれか一つに記載の有機ELデバイスの製造方法であって、銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層と、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金からなる、前記下層とは金属組成が異なるとともに前記下層上に直接配置された表層と、を含む画素電極が形成された基板を準備するステップ、前記基板上に、前記画素電極の周縁の一部または全部を覆うバンクを形成するステップ、前記バンクの表面および前記画素電極の表面に撥液性有機膜を形成するステップ、前記画素電極の少なくとも一部を含み、かつ有機機能層が形成される領域に選択的に光を照射し、前記画素電極の表層を酸化させ、かつ前記有機機能層が形成される領域内の前記撥液性有機膜を親液性有機膜に変化させるか、または前記有機発光層が形成される領域内の前記撥液性有機膜を除去するステップ、および前記撥液性有機膜によって規定された領域に有機機能材料を含むインクを塗布し、前記画素電極上に前記有機機能層を形成するステップ、を有する有機ELデバイスの製造方法。

40

[9]前記バンクは、絶縁性の無機膜である、[8]に記載の有機ELデバイスの製造方法。

[10][5]～[7]のいずれか一つに記載の有機ELデバイスの製造方法であって、銀 - パラジウム - 銅合金または銀 - ルテニウム - 金合金からなる下層と、銀、モリブデ

50

ン、クロム、バナジウム、タンゲステン、ニッケル、イリジウム、またはこれらの合金からなる、前記下層とは金属組成が異なるとともに前記下層上に直接配置された表層と、を含む画素電極が形成された基板を準備するステップ、前記基板の表面および前記画素電極の表面に撥液性有機膜を形成するステップ、前記画素電極の少なくとも一部を含み、かつ有機機能層が形成される領域に選択的に光を照射し、前記画素電極の表層を酸化させ、かつ前記有機機能層が形成される領域内の前記撥液性有機膜を親液性有機膜に変化させるか、または前記有機機能層が形成される領域内の前記撥液性有機膜を除去するステップ、および前記撥液性有機膜によって規定された領域に有機機能材料を含むインクを塗布し、前記画素電極上に前記有機機能層を形成するステップ、を有する有機 E L デバイスの製造方法。

10

【 1 1 】前記撥液性有機膜は、自己組織化膜である、[ 8 ] ~ [ 1 0 ] のいずれか一つに記載の有機 E L デバイスの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明では、デバイスの製造過程で正孔注入層が溶解しないことから、表面状態の良好な正孔注入層を有する有機 E L デバイスが得られる。したがって、発光効率が高く、消費電力が低い有機 E L デバイスを提供することができる。

また、本発明の製造方法では、インクが塗布される領域のパターニングと、正孔注入層の形成とを同時に行うことができる。したがって本発明によってプロセスが簡略化された有機 E L デバイスの製造方法が提供される。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】実施の形態 1 の有機 E L デバイスの断面図

【図 2】実施の形態 1 の有機 E L デバイスを有する有機 E L ディスプレイパネルの拡大平面図

【図 3】実施の形態 1 の有機 E L デバイスの製造方法を示す図

【図 4】実施の形態 2 の有機 E L デバイスの断面図

【図 5】実施の形態 2 の有機 E L デバイスの製造方法を示す図

【図 6】実施の形態 3 の有機 E L デバイスの断面図

【図 7】実施の形態 3 の有機 E L デバイスを有する有機 E L ディスプレイパネルの拡大平面図

30

【図 8】実施の形態 3 の有機 E L デバイスの製造方法を示す図

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

1 . 本発明の有機 E L デバイスの製造方法について

本発明の有機 E L デバイスの製造方法は、1) 画素電極が形成された基板を準備する第 1 ステップ、2) 画素電極表面上および画素電極の周囲に撥液性有機膜を形成する第 2 ステップ、3) 画素電極の少なくとも一部を含み、有機機能層が形成される領域に選択的に光を照射する第 3 ステップ、4) 撥液性有機膜によって規定された領域内に有機機能層を湿式印刷法で形成する第 4 ステップを有する。

40

【 0 0 2 0 】

本発明の有機 E L デバイスの製造方法では、撥液性有機膜の形成後の第 3 ステップで画素電極の表面を酸化することを特徴とする。酸化された画素電極の表層は、正孔注入層として機能することができる。このように本発明では、撥液性有機膜の形成後に正孔注入層を形成することから、正孔注入層が溶解することはない。したがって表面状態の良好な正孔注入層を提供することができ、発光効率が高い有機 E L デバイスを製造することができる。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の有機 E L デバイスの製造方法では、第 3 ステップで基板に選択的に光を照射することによって、正孔注入層を形成すると同時に、光が照射された領域の撥液性有

50

機膜を親液性有機膜に変化させたり、または光が照射された領域の撥液性有機膜を除去することができる。撥液性有機膜を親液性有機膜に変えたり、除去したりすることで、第4ステップで有機機能材料を含むインクを塗布する領域を規定する撥液性有機膜をパターンニングすることもできる。

【0022】

このように本発明では、正孔注入層の形成と有機機能材料を塗布する領域のパターンニングとを同時に行うことができるので、より簡便に有機ELデバイスを形成することができる。

【0023】

以下それぞれのステップについて詳細に説明する。

10

【0024】

1) 第1ステップでは、画素電極が形成された基板を準備する。画素電極は、例えば、スパッタリング法などにより、電極材料の膜を基板上に形成し；電極材料の膜をレジストでマスキングし；エッチングしてパターンニングすることにより形成される。画素電極の膜厚は100～200nm程度であることが好ましい。画素電極の厚さが薄すぎる場合、膜厚が不均一になりやすく、後述する第3ステップで画素電極の表層を正孔注入層に変化させた場合に、正孔注入効率が低下する。

【0025】

画素電極は1層の金属層から構成されてもよいし、2以上の金属層の積層物から構成されてもよい。画素電極が1層の金属層から構成される場合、画素電極の材料は、その酸化物の仕事関数が大きい材料であることが好ましい。このような材料の例には、遷移金属または遷移金属を含む合金などが含まれる。遷移金属の好ましい例には、銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケル、イリジウムなどが含まれ、遷移金属を含む合金の好ましい例には、銀-パラジウム-銅合金(APCとも称する)やモリブデン-クロム合金(MoCrとも称する)が含まれる。

20

【0026】

一方、画素電極が2以上の金属層の積層物から構成される場合、表層に形成される金属層の材料が、その酸化物の仕事関数が大きい材料であればよく、下層の金属層の材料は導電性が高ければよい。ここで表層とは、後述する有機機能層側の画素電極の表面を有する層を意味し、下層とは表層よりも基板側に位置する層を意味する。後述するように画素電極の表層は酸化されて正孔注入層に変化することから、複数の金属層の積層物から画素電極が構成される場合、表層の金属層の材料に正孔注入層に適した金属を選択すればよく、下層の金属層の材料は任意であってよい。

30

【0027】

例えば、有機ELデバイスがトップエミッション型であり、かつ画素電極が2層の金属層からなる場合、下層の金属層の材料を光反射率の高い(例えば可視光の反射率が60%以上)金属とし、表層の金属層の材料を遷移金属とすればよい。より具体的には、下層の金属層の材料を銀、アルミニウムまたはそれらを含む合金、具体的には、銀-パラジウム-銅合金(APCとも称する)、銀-ルテニウム-金合金(ARAとも称する)、MoCr(モリブデンクロム)、アルミニウム-ネオジム合金またはNiCr(ニッケルクロム)などの光反射性の高い金属とし；表層の金属層の材料を銀、モリブデン、クロム、バナジウム、タングステン、ニッケルもしくはイリジウムまたはこれらの合金とすればよい。また、画素電極が2層の金属層からなる場合、表層の金属層の厚さは20nm以下であり、下層の金属層は100～200nmであることが好ましい。

40

【0028】

また、第1ステップ後、第2ステップ前に基板上に発光領域を規定するバンクを形成してもよい。バンクは画素電極の周縁の一部または全部を覆うように形成されることが好ましい(図3参照)。

【0029】

バンクの材料が無機物である場合、バンクは、例えばスパッタ法によって無機物の膜を

50

形成し、エッチングによってパターンングすることで形成される。一方、バンクの材料が有機物である場合、バンクは、例えば樹脂膜を塗布などにより形成し、フォトリソグラフィ法によってパターンングすることで形成される。

【0030】

2) 第2ステップでは、画素電極表面上および画素電極の周囲に撥液性有機膜を形成する。撥液性有機膜は、単分子膜であることが好ましい。単分子膜であれば、画素電極上に形成される有機機能層への影響が少ないからである。また、撥液性有機膜は、光を照射されると親液性有機膜に変化したり、あるいは分解または除去されたりする感光性を有することが好ましい。このような条件を満たす撥液性有機膜は、撥液性を有する自己組織化膜 (self-assembly-monolayer (SAM)) でありうる。

10

【0031】

自己組織化膜とは、被覆体の表面の構成原子と反応可能な結合性官能基を有する直鎖分子を配向させて形成された膜である。自己組織化膜には、単分子膜やLB膜(単分子累積膜)などが含まれる。この自己組織化膜は、分子を配向させて形成されているので、極めて薄い膜厚を有し、しかも、分子レベルで均一な膜となる。即ち、膜の表面に同じ分子が配置される、膜の表面に均一でしかも優れた撥液性を付与することができる。

【0032】

自己組織化膜を形成する方法は特に限定されないが、例えば撥液性有機膜となる有機分子を含むエタノールなどの溶液を、画素電極表面および画素電極の周囲に公知の塗布方法で塗布して得た塗膜を加熱し乾燥すればよい。公知の塗布方法の例には、ディップ法、スピコート法、スプレー法、ローラコート法、メイヤーバー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法などが含まれる。

20

【0033】

3) 第3ステップでは、画素電極の少なくとも一部を含み、有機機能層が形成される領域に選択的に光を照射する。画素電極の少なくとも一部を含み、有機機能層が形成される領域に選択的に光を照射するには、マスクを介して光を照射すればよい。マスクの開口部面積を調整して照射部位を制御してもよいし、マスクと基板との間の間隔(ギャップ)を調整して照射部位を制御してもよい。

【0034】

光照射はチャンバー内で行うことが好ましい。照射する光の波長は150~400nmである。光の照射量(照度×照射時間)は特に限定されず、SAM膜を変性させるためには、約1~30J/cm<sup>2</sup>程度の照射量が必要であることが多い。また、画素電極の表面が十分に酸化されるように光の照射量を調整すればよい。画素電極を含む領域に選択的に光を照射することにより、画素電極の表面が酸化され、画素電極の表層を正孔注入層とすることができる。

30

【0035】

また、画素電極を含む領域に選択的に光を照射することで、撥液性有機膜の一部を選択的に親液性有機膜に変化させたり、撥液性有機膜の一部を選択的に除去したりすることができる。これにより、後述する有機機能材料を含むインクが塗布される領域を規定する撥液性有機膜がパターンングされる。有機機能材料を含むインクが塗布される領域は、画素電極を含めばよいが、画素電極の周縁も含むことが好ましい(図3、5、8参照)。

40

【0036】

画素電極の表面を酸化する手段の他の例には、紫外光オゾン処理や酸化性ガス雰囲気プラズマ処理、あるいはオゾンを含む溶液処理などが含まれる。紫外光オゾン処理や酸化性ガス雰囲気プラズマ処理の具体的な処理条件は、特開2006-294261号公報を参照して適宜設定される。

【0037】

4) 第4ステップでは、撥液性有機膜によって規定された領域に有機機能層を湿式印刷法で形成する。湿式印刷法の例には、インクジェット、ディスペンサー、ノズルコート、スピコート、凹版印刷、凸版印刷などが含まれる。有機機能層を湿式印刷法で形成する

50



ことで、大画面の基板に均一な膜厚の有機機能層を簡便に作製することができる。

【0038】

より具体的には、第4ステップでは、有機機能材料を含むインクを、撥液性有機膜によって規定された領域内に塗布する。塗布したインクを乾燥させることで画素電極上に有機機能層を形成する。有機機能材料を含むインクは、有機機能材料をアニソールやシクロヘキシルベンゼンなどの有機溶媒に溶解させることで調製される。

【0039】

有機機能層を形成した後、対向電極を積層して、さらに封止膜を形成することで、有機ELデバイスが作製される。

【0040】

このように本発明の有機ELデバイスの製造方法では、撥液性有機膜の形成後に正孔注入層を形成することから、正孔注入層表面が溶解するおそれがなく、表面状態の良好な正孔注入層を有する有機ELデバイスが得られる。したがって、発光効率が高く、消費電力が低い有機ELデバイスを提供することができる。

また、本発明の製造方法では、有機機能材料を含むインクが塗布される領域のパターニングと、正孔注入層の形成とを同時に行うことができる。したがって本発明によってプロセスが簡略化された有機ELデバイスの製造方法が提供される。

【0041】

2. 本発明の有機ELデバイスについて

本発明の有機ELデバイスは上述した本発明の有機ELデバイスの製造方法によって製造された有機ELデバイスである。

【0042】

本発明の有機ELデバイスは、基板、基板上に配置された画素電極、画素電極上に配置された有機機能層、有機機能層の領域を規定する撥液性有機膜および有機機能層上に配置された対向電極を有する。以下それぞれの構成部材について説明する。

【0043】

[基板]

基板の材料は有機ELデバイスがボトムエミッション型か、トップエミッション型かによって異なる。例えば、ボトムエミッション型の場合、基板は、透明であることが求められる。したがってボトムエミッション型の場合、基板の材料の例にはガラスや石英、透明プラスチックなどが含まれる。一方、トップエミッション型の場合、基板が透明である必要はない。したがってトップエミッション型の場合、基板の材料は絶縁体であれば任意であり、例えば不透明プラスチックや金属などである。

【0044】

基板の材料にポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホンなどのプラスチックを用いれば、フレキシブル有機ELデバイスを製造することもできる。また、基板上に有機ELデバイスを駆動するための金属配線やトランジスタ回路が形成されていてもよい。

【0045】

[画素電極]

画素電極は、基板上に配置された導電性部材である。画素電極は、通常陽極として機能するが、陰極として機能してもよい。

【0046】

本発明の有機ELデバイスは、画素電極の表面の少なくとも一部が酸化されていることを特徴とする。すなわち本発明の有機ELデバイスの画素電極は、金属層と金属層上に配置された金属酸化物とを含む。酸化された画素電極の表面は、仕事関数が高いことが好ましい。このような金属酸化物の例には遷移金属の酸化物などが含まれる。このような遷移金属の酸化物には、酸化銀、酸化モリブデン、酸化クロム、酸化バナジウム、酸化タンゲステン、酸化ニッケル、酸化イリジウム、これらの合金およびこれらの積層物などが含まれる。

【0047】

10

20

30

40

50

本発明では、酸化された画素電極の表面（表層の金属酸化物）は、正孔注入機能を有する。したがって、画素電極の表層の金属酸化物は、正孔注入層として機能する。正孔注入層（画素電極の表層の金属酸化物）の厚さは、 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。正孔注入層が薄すぎると、正孔注入層の膜厚が不均一になりやすく、正孔注入性が低くなることがある。一方、正孔注入層が厚すぎると、有機ELデバイスの駆動電圧が高くなり、消費電力が高まる。

#### 【0048】

画素電極の表層の金属酸化物の厚さは、二次イオン質量分析計（Quadra-Pole SIMS測定）によって酸素の含有の有無を調べることで、確認することができる。

一方画素電極の下層の金属層の材料は、有機ELデバイスがトップエミッション型かボトムエミッション型かによって異なる。有機ELデバイスがトップエミッション型の場合、画素電極は反射電極であることから、画素電極の下層の金属層の材料は、光反射性が高く（例えば可視光の反射率が60%以上）、かつ導電性が高い金属であることが好ましい。このような光反射性および導電性が高い金属の例には、銀、アルミニウムおよびこれらを含む合金などが含まれる。光反射性および導電性が高い金属のより具体的な例には、銀-パラジウム、銀-パラジウム-銅合金（APCとも称する）、銀-ルテニウム-金合金（ARAとも称する）、MoCr（モリブデンクロム）、アルミニウム-ネオジム合金またはNiCr（ニッケルクロム）などが含まれる。画素電極の膜厚は、 $100 \sim 200 \text{ nm}$ であることが好ましい。

#### 【0049】

##### [撥液性有機膜]

撥液性有機膜は、有機機能層の配置領域を規定する。撥液性有機膜は、単分子膜や、LB膜などの自己組織化膜であることが好ましい。撥液性有機膜は、厚さは約 $10 \sim 100$ の単分子膜であることがさらに好ましい。より具体的には、撥液性有機膜は、例えば、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2テトラヒドロデシルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2テトラヒドロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2テトラヒドロデシルトリクロロシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2テトラヒドロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロ-1,1,2,2テトラヒドロオクチルトリクロロシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどのフルオロアルキルシラン（以下「FAS」という）などからなる自己組織化膜であることが好ましい。

#### 【0050】

FASは、一般的に構造式 $R_n Si X_{(4-n)}$ で表される。ここで $n$ は1以上3以下の整数を表し、 $X$ はメトキシ基、エトキシ基、ハロゲン原子などの加水分解基である。また $R$ はフルオロアルキル基であり、 $(CF_3)(CF_2)_x(CH_2)_y$  [ここで $x$ は0以上10以下の整数を、 $y$ は0以上4以下の整数を表す]の構造を持ち、複数個の $R$ または $X$ が $Si$ に結合している場合には、 $R$ または $X$ はそれぞれすべて同じでもよいし、異なってもよい。 $X$ で表される加水分解基は加水分解によりシラノールを形成して、バンクや基板（ $SiO_2$ など）の表面のヒドロキシル基と反応してシロキサン結合でバンクや基板の表面と結合する。一方、 $R$ は表面に $(CF_3)$ などのフルオロ基を有するため、FASの単分子膜が形成された表面は撥液性を有する。

#### 【0051】

上述のように本発明の有機ELデバイスはバンクを有していてもよい。バンクは、画素電極の少なくとも一部が露出するように、基板上に配置される。

#### 【0052】

バンクの材料は、絶縁体（抵抗率が $10^5 \cdot \text{cm}$ 以上）であることが好ましい。バンクの材料の抵抗率が $10^5 \cdot \text{cm}$ 以下の材料であると、画素電極と対向電極間でリーク電流が生じたり、隣接画素間でリーク電流が生じたりする。リーク電流が生じると、消費電力の増加などの様々な問題が生じる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 3 】

このようなバンクの材料の例には、ポリイミドやポリアクリルのような有機物、酸化シリコンなどの無機物が含まれる。バンクが有機物を含む場合、バンクの材料である有機物には、フッ素が導入されていてもよい。また、バンクは、下層の無機物と上層の有機物からなる2層バンクであってもよい。

## 【 0 0 5 4 】

バンクの好ましい材料は、無機物である。バンクの材料が有機物である場合、バンクの残渣やバンクから発生するアウトガスによって画素電極の表面が汚染される恐れがあるからである。また、バンクの材料が無機物である場合、バンクを薄く（低く）したとしても、絶縁破壊が起こりにくいことから好ましい。無機物のバンクの材料は、膜状にしたときにピンホールが生じにくく絶縁性に優れたものであれば適用可能である。

10

## 【 0 0 5 5 】

バンクの厚さは後述する有機発光層の発光効率の観点からは薄いほうが好ましいが、あまり薄くしすぎるとピンホールが生じ絶縁性を保持できなくなってしまう。バンクの厚さは、10～200nm、より好ましくは10～100nmである。

## 【 0 0 5 6 】

撥液性有機膜は、有機ELデバイスがバンクを有する場合（実施の形態1、2）と、バンクを有しない場合（実施の形態3）とで、配置態様が異なる。

## 【 0 0 5 7 】

## 〔有機機能層〕

有機機能層は、少なくとも有機発光層を含む層である。有機機能層は、上述のように画素電極上に湿式印刷法で成膜される。有機機能層の厚さは、特に限定されないが、例えば50～200nm程度であればよい。

20

## 【 0 0 5 8 】

有機機能層が有する有機発光層に含まれる有機EL材料は、副画素（有機EL素子）が発する光の色（RGB）に応じて、副画素ごとに適宜選択される。有機EL材料は、高分子有機EL材料および低分子有機EL材料のいずれでもよいが、塗布法により形成する観点からは高分子有機EL材料が好ましい。高分子有機EL材料を用いることで、他の部材に損傷を与えることなく有機発光層を容易に形成することができるからである。高分子有機EL材料の例には、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリアセチレン（polyacetylene）およびその誘導体、ポリフェニレン（polyphenylene（PP））およびその誘導体、ポリパラフェニレンエチレン（polyparaphenyleneethylene）およびその誘導体、ポリ3-ヘキシルチオフェン（poly-3-hexylthiophene（P3HT））およびその誘導体、ポリフルオレン（polyfluorene（PF））およびその誘導体などが含まれる。低分子有機EL材料の例には、トリス（8-キノリノラート）アルミニウムなどが含まれる。

30

## 【 0 0 5 9 】

有機機能層は、有機発光層に加えて、正孔輸送層（インターレイヤ）や電子注入層、電子輸送層などを有してもよい。

## 【 0 0 6 0 】

正孔輸送層は、有機発光層に正孔を効率よく運ぶ機能、および画素電極（または正孔注入層）への電子の侵入をブロックする機能を有する。したがって、正孔輸送層は、画素電極と有機発光層との間に配置される。正孔輸送層の材料は、正孔輸送性の有機材料であれば、高分子材料でも低分子材料であってもよい。正孔輸送性の材料の例には、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などが含まれる。

40

## 【 0 0 6 1 】

また、正孔輸送層上に有機発光材料を含むインクを塗布する際に、正孔輸送層がインクに溶出しにくいよう、正孔輸送層内の正孔輸送材料は、架橋されていることが好ましい。正孔輸送材料を架橋するには、正孔輸送層の材料液に架橋剤を含有させればよい。架橋剤の例には、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが含まれる。正孔輸送層は、

50

正孔輸送層の材料液（例えば、正孔輸送層の材料をアニソールやシクロベンゼンなどの有機溶媒に溶解させた溶液）を、画素電極（または正孔注入層）上に塗布することで形成されうる。正孔輸送層の厚さは、特に限定されないが、例えば10～40nm程度であればよい。

【0062】

[対向電極]

対向電極は、有機機能層上に配置される導電性部材である。対向電極は通常陰極として機能するが、陽極として機能してもよい。

【0063】

対向電極の材料は、有機ELデバイスがボトムエミッション型か、トップエミッション型かによってその材料が異なる。有機ELデバイスがトップエミッション型の場合には、対向電極が透明である必要があるため、対向電極の材料を、透過率が80%以上の導電性部材とすることが好ましい。これにより、発光効率が高いトップエミッション有機ELデバイスを得ることができ、消費電力が低く寿命が長い有機ELデバイスを得ることができる。

10

【0064】

このような透明陰極は、アルカリ土類金属を含む層と、電子輸送性の有機材料からなる層と、金属酸化物層とから構成されてもよい。アルカリ土類金属の例には、マグネシウム、カルシウムおよびバリウムなどが含まれる。電子輸送性の有機材料は、例えば電子輸送性の有機半導体材料である。金属酸化物は、特に限定されないが、例えば、インジウム錫酸化物あるいはインジウム亜鉛酸化物である。

20

【0065】

また、透明陰極は、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらのハロゲン化物を含む層と銀を含む層とから構成されてもよい。銀を含む層は、銀のみから構成されてもよいし、銀合金から構成されてもよい。また、銀を含む層上に透明度が高い屈折率調整層を設けてもよい。屈折率調整層を設けることで光取り出し効率を向上させることができる。

【0066】

一方、有機ELデバイスがトップエミッション型の場合、対向電極の材料は、導電性であれば任意である。

【0067】

以下、図面を参照しながら本発明の有機ELデバイスの実施の形態について説明する。

30

【0068】

(実施の形態1)

本実施の形態では、バンクを有する有機ELデバイスについて説明する。

【0069】

図1は、本実施の形態の有機ELデバイス100の断面図を示す。図3に示されるように本実施の形態の有機ELデバイス100は、基板101、画素電極103、バンク102、撥液性有機膜105、有機発光層107および対向電極109を有する。

【0070】

基板101の材料は、ガラスなどである。また、基板101には、金属配線やトランジスタ回路が形成されていてもよい。

40

【0071】

画素電極103は、基板101上に配置され、酸化された表層104を有する。酸化された画素電極103の表層104は、正孔注入層として機能する。本実施の形態では、画素電極は1層の金属層から構成され、APC膜またはMoCr膜である。通常は基板101上に複数の画素電極103がマトリクス状に配置される。

【0072】

バンク102は、基板101上に配置され画素電極103の周縁の一部または全部を覆う。バンク102の厚さは10～100nmであることが好ましい。バンク102の材料の例には、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびAlNなどの絶縁性の無機物

50

が含まれる。バンク102は、上面102uおよび壁面102wを有する。バンク102は、順テーパ状であっても、逆テーパ状であってもよい。また、バンクの壁面102wは、基板101に対して垂直であってもよい。バンク102が順テーパ状であれば、有機ELデバイスの製造工程で、バンク102上に撥液性有機膜を形成しやすくなる。

【0073】

またバンク102は画素電極103上に配置されてもよい。バンク102が画素電極103上に配置されている場合、バンク102に被覆されていない画素電極103の表面のみが酸化されている。したがって、バンク102下に配置された画素電極103の表面は、酸化されていない。このため、バンク102の端部102eと、画素電極103の表面のうち、酸化された領域の端部（酸化された表層104の端部104e）とは一致する。ここで「画素電極の表面が酸化されていない」とは、画素電極の表面が全く酸化されていないか、酸化されていたとしても、酸化された層の厚さが1nm以下であることを意味する。

10

【0074】

一般的に、金属の密度は、その酸化物の密度よりも高い。例えば、タングステンの密度は $19.25 \text{ g/cm}^3$ であるが、酸化タングステンの密度は、 $7.16 \text{ g/cm}^3$ である。したがって、画素電極の表面が全て酸化されると、画素電極の表層の密度が低下し、基板側から、水や他の異物が画素電極の表層を通して、有機発光層に侵入するおそれがある。

【0075】

しかし、本実施の形態では、画素電極の表面のうち一部（画素電極の表面うちバンクに被覆されていない領域）のみ酸化がされているので、画素電極の表面が全て酸化されている場合と比較して、画素電極の表層の密度が高く、基板側から有機機能層への水分や他の異物の侵入を抑制することができる。

20

【0076】

撥液性有機膜105は、バンク102上面に配置され、後述する有機発光層107の配置領域を規定する。また、撥液性有機膜105は、バンク102の上面のうち、画素電極103の周縁の領域には、配置されない。ここで、「バンク102の上面のうち、画素電極103の周縁の領域（以下単に「周縁領域102'」とも称する）」とはバンク102の上面の縁から $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の領域を意味する。したがって、周縁領域102'の幅Wは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

30

【0077】

有機発光層107は上述した撥液性有機膜105によって規定された領域内に配置される。上述のように、撥液性有機膜105は、バンク102の上面のうち、画素電極103の周縁の領域には、配置されないことから、有機発光層107は画素電極103上だけでなく、周縁領域102'上にも配置される。有機発光層107の厚さは $50 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。

【0078】

図2A～Dは、対向電極および有機発光層を省略した実施の形態1の有機ELデバイスが基板上にマトリクス状に配置された有機ELディスプレイパネルの一部拡大図を示す。図2Aおよび図2Bに示されるように、バンク102は、各画素電極103を分離するように配置されてもよい。バンク102が、各画素電極103を分離するように配置されている場合、バンク102は画素電極103の周縁の全部を覆う。

40

また、図2Cおよび図2Dに示されるように、バンク102は、各画素電極103の列（ライン状に配列された複数の画素電極103）を分離するようにライン状に配置されてもよい。バンク102が各画素電極103の列を分離するようにライン状に配置されている場合、バンク102は画素電極103の周縁の一部を覆う。

【0079】

また、図2Aおよび図2Cに示されるように、撥液性有機膜105は、ライン状の有機発光層（ライン状に配列された複数の有機ELデバイスに亘って形成された有機発光層）

50

を規定するようにライン状に配置されてもよい。また、図 2 B および図 2 D に示されるように、撥液性有機膜 105 は、各有機 EL デバイス 100 の有機発光層を規定するように配置されてもよい。

【0080】

次に本実施の形態の有機 EL デバイスの製造方法について説明する。

【0081】

図 3 A ~ F は実施の形態 1 の有機 EL デバイスの製造方法を示す。図 3 A ~ F に示されるように本実施の形態の有機 EL デバイスの製造方法は、1) 画素電極 103 が形成された基板 101 を準備する第 1 ステップ (図 3 A)、2) 基板 101 上に画素電極 103 の周縁の一部または全部を覆うバンク 102 を形成する第 2 ステップ (図 3 B)、3) バンク 102 表面および画素電極 103 表面上に撥液性有機膜 105 を形成する第 3 ステップ (図 3 C)、4) 画素電極 103 の少なくとも一部を含み、有機発光層 107 が形成される領域に選択的に光を照射する第 4 ステップ (図 3 D)、5) 撥液性有機膜 105 によって規定された領域に有機発光材料を含むインクを塗布して、画素電極 103 上に有機発光層を形成する第 5 ステップ (図 3 E)、を有する。

10

【0082】

1) 第 1 ステップ (図 3 A) では、画素電極 103 が形成された基板 101 を準備する。

【0083】

2) 第 2 ステップでは基板上にバンク 102 を形成する (図 3 B)。バンク 102 は、画素電極 103 の周縁の一部または全部を覆うように形成される。

20

【0084】

3) 第 3 ステップでは、バンク 102 および画素電極 103 上に撥液性有機膜 105 を形成する (図 3 C)。

【0085】

4) 第 4 ステップでは、画素電極 103 の少なくとも一部を含み、有機発光層が形成される領域に選択的に光を照射する (図 3 D)。画素電極 103 を含む領域に選択的に光を照射するには、マスク 111 を介して光を照射すればよい。

【0086】

画素電極 103 を含む領域に選択的に光を照射することにより、画素電極 103 の表面が酸化され、画素電極 103 の表層 104 を正孔注入層とすることができる。一方で、画素電極 103 のうちバンク 102 によって保護された (バンク 102 の下に配置された) 画素電極 103' の表面は酸化されない。このため、バンク 102 の端部と、画素電極 103 の表面のうち酸化された表面の端部とは一致する。

30

【0087】

また、画素電極 103 を含む領域に選択的に光を照射することで、撥液性有機膜 105 の一部を選択的に親液性有機膜 105' に変化させたり、撥液性有機膜 105 の一部を選択的に除去したりすることができる。これにより、後述する有機発光材料が塗布される領域を規定する撥液性有機膜 105 がパターンニングされる。有機発光材料が塗布される領域は、画素電極 103 を含めばよいが、バンク 102 の上面のうち、画素電極 103 の周縁の領域 (周縁領域 102') も含む。

40

したがって、本ステップでは画素電極 103 および周縁領域 102' に光を照射することが好ましい。これにより画素電極 103 上の撥液性有機膜 105 だけではなく、周縁領域 102' 上の撥液性有機膜 105 が、親液性有機膜 105' に変化したり、除去されたりする。

【0088】

5) 第 5 ステップでは、撥液性有機膜 105 によって規定された領域に有機発光材料を含むインクを塗布する (図 3 E)。塗布したインクを乾燥させることで画素電極 103 上に有機発光層 107 を形成する。

【0089】

50

上述したように、画素電極 103 上の撥液性有機膜 105 だけではなく、周縁領域 102' 上の撥液性有機膜が、親液性有機膜 105' に変化したり、除去されていることから、有機発光材料を含むインクは、画素電極 103 上だけではなく周縁領域 102' 上まで塗布される。有機発光材料を含むインクが、画素電極 103 上だけではなく周縁領域 102' 上まで塗布されると、図 3E に示されるように、周縁領域 102' 上（非発光領域）では膜厚が不均一な有機発光層 107 が形成されるが、画素電極 103 上（発光領域）には膜厚が均一な有機発光層 107 が形成される。発光領域に均一な膜厚を有する有機発光層を形成することで、有機 EL デバイスの寿命を延ばすことができる。

【0090】

有機発光層 107 を形成した後、対向電極 109 を積層して、さらに封止膜を形成することで、有機 EL デバイス 100 が作製される（図 3F）。

10

【0091】

このように本実施の形態では、画素電極表層の密度が高いので、基板側から有機機能層への水分や異物の侵入を抑制することができる。

また、本実施の形態によれば、撥液性有機膜の形成後に正孔注入層を形成することから、正孔注入層表面が溶解するおそれがなく、表面状態の良好な正孔注入層を有する有機 EL デバイスが得られる。したがって、発光効率が高く、消費電力が低い有機 EL デバイスを提供することができる。

また、本実施の形態では、有機機能材料を含むインクが塗布される領域のパターニングと、正孔注入層の形成とを同時に行うことができる。これにより、プロセスが簡略化された有機 EL デバイスの製造方法が提供される。

20

【0092】

（実施の形態 2）

実施の形態 1 では、画素電極が 1 層の金属層からなる態様について説明した。実施の形態 2 では、画素電極が 2 層の金属層からなる例について説明する。

【0093】

本実施の形態の有機 EL デバイス 200 は、トップエミッション型の有機 EL デバイスである。有機 EL デバイス 200 は、画素電極が 2 層の金属層からなり、正孔輸送層を有する以外は、実施の形態 1 の有機 EL デバイス 100 と同じである。したがって有機 EL デバイス 100 と同じ構成要素については同一の符号を付し説明を省略する。

30

【0094】

図 4 は、実施の形態 2 の有機 EL デバイス 200 の断面図を示す。図 4 に示されるように実施の形態 2 の有機 EL デバイス 200 は、画素電極 210 および正孔輸送層 204 を有する。

【0095】

画素電極 210 は、反射画素電極であり、下層金属層 211 および表層金属層 213 からなる。このように本実施の形態では、画素電極 210 は 2 層の金属層から構成される。下層金属層 211 の材料は、可視光の反射率が 60% 以上の金属であり、表層金属層 213 の材料は、その酸化物の仕事関数が高い金属である。表層金属層 213 の光反射率は必ずしも高くなくともよい。また、表層金属層 213 の厚さは 20 nm 以下であり、下層金属層 211 の厚さは 100 ~ 200 nm であることが好ましい。表層金属層 213 の厚さが 20 nm 以上である場合、画素電極 210 全体としての反射率が下がる恐れがあるからである。

40

【0096】

本実施の形態では、表層金属層 213 のうちバンク 102 によって囲まれた領域は、酸化されている。表層金属層 213 は、表層のみが酸化されていてもよいし、図 4 に示すように、厚さ方向に完全に酸化されていてもよい。

【0097】

次に本実施の形態の有機 EL デバイスの製造方法について説明する。

図 5 は本実施の形態の有機 EL デバイスの製造方法を示す。図 5A ~ 図 5F に示される

50

ように実施の形態2の有機ELデバイスの製造方法は、1)画素電極210が形成された基板101を準備する第1ステップ(図5A)、2)基板101上に画素電極210の周縁の一部または全部を覆うバンク102を形成する第2ステップ(図5B)、3)バンク102表面および画素電極210表面上に撥液性有機膜105を形成する第3ステップ(図5C)、4)画素電極210を含み、有機発光層107および正孔輸送層204が形成される領域に選択的に光を照射する第4ステップ(図5D)、5)撥液性有機膜105によって規定された領域に、正孔輸送層の材料を含むインクおよび有機発光材料を含むインクを塗布して、画素電極210上に正孔輸送層204および有機発光層107を形成する第5ステップ(図5E)、を有する。

【0098】

10

このように、本実施の形態によれば、画素電極の表層に、正孔注入層に適した金属層を選択し、画素電極の下層に反射電極に適した金属層を選択することで、反射率の高い画素電極を形成することができるため、発光効率が高いトップエミッション型有機ELデバイスを提供することができる。また、本実施の形態によれば、表層金属層で光学的距離を調節することも可能である。このため、より発光効率の高い有機ELデバイスを提供することができる。

【0099】

(実施の形態3)

実施の形態1および実施の形態2では、バンクを有する有機ELデバイスについて説明した。一方、実施の形態3では、バンクを有さない有機ELデバイスについて説明する。

20

【0100】

本実施の形態の有機ELデバイス300は、バンク102を有さない以外は、実施の形態1の有機ELデバイス100と同じである。したがって有機ELデバイス100と同じ構成要素については同一の符号を付し説明を省略する。

【0101】

図6は、本実施の形態の有機ELデバイス300の断面図である。有機ELデバイス300は、基板101、画素電極103、撥液性有機膜305、有機発光層107および対向電極109を有する。

【0102】

撥液性有機膜305は基板101上に配置される。また、撥液性有機膜305は、基板101の表面のうち、画素電極103の周縁の領域には配置されない。撥液性有機膜305は、有機発光層107の領域を規定する。有機発光層107は画素電極103を覆うように、配置される。したがって、有機発光層107は、基板101の表面のうち、画素電極103の周縁の領域にも配置される。具体的には、有機発光層107は画素電極103の縁から1~10 $\mu$ mの基板101の領域上にも配置される。

30

【0103】

図7A、7Bは、対向電極および有機発光層を省略した実施の形態3の有機ELデバイスが基板上にマトリクス状に配置された有機ELディスプレイパネルの一部拡大図を示す。図7Aに示されるように、撥液性有機膜305は、ライン状の有機発光層(ライン状に配列された複数の有機ELデバイスに亘って形成された有機発光層)を規定するようにライン状に配置されてもよい。

40

また、図7Bに示されるように、撥液性有機膜305は、各有機ELデバイス300の有機発光層107を規定するように配置されてもよい。

【0104】

次に本実施の形態の有機ELデバイスの製造方法について説明する。図8A~Fは本実施の形態の有機ELデバイスの製造方法を示す。図8A~図8Fに示されるように実施の形態3の有機ELデバイスの製造方法は、1)画素電極103が形成された基板101を準備する第1ステップ(図8A)、2)基板101表面および画素電極103表面上に撥液性有機膜305を形成する第2ステップ(図8B)、3)画素電極103を含み、有機発光層107が形成される領域に選択的に光を照射する第3ステップ(図8C)、4)撥

50



液性有機膜 305 によって規定された領域に有機発光材料を含むインクを塗布して、画素電極 103 上に有機発光層 107 を形成する第 4 ステップ ( 図 8 D )、を有する。

【 0 1 0 5 】

1 ) 第 1 ステップでは、画素電極 103 が形成された基板 101 を準備する。

【 0 1 0 6 】

2 ) 第 2 ステップでは、基板 101 表面および画素電極 103 表面上に撥液性有機膜 305 を形成する。

【 0 1 0 7 】

3 ) 第 3 ステップでは、画素電極 103 を含み、有機発光層が形成される領域に選択的に光を照射する。画素電極 103 を含む領域に選択的に光を照射するには、マスク 111 を介して光を照射すればよい。

10

【 0 1 0 8 】

画素電極 103 を含む領域に選択的に光を照射することより、画素電極 103 の表面が酸化され、画素電極 103 の表層 104 を正孔注入層とすることができる。

【 0 1 0 9 】

また、画素電極 103 を含む領域に選択的に光を照射することで、撥液性有機膜 305 の一部に選択的に光が照射され、画素電極 103 の表面が酸化されると同時に、撥液性有機膜 305 の一部を選択的に親液性有機膜 305' に変化させたり、撥液性有機膜 305 の一部を選択的に除去したりすることができる。これにより、有機発光材料を含むインクが塗布される領域を規定する撥液性有機膜 305 がパターンニングされる。有機発光材料を含むインクが塗布される領域は、画素電極 103 を含めばよいが、画素電極 103 の周縁部も含むことが好ましい。ここで画素電極 103 の周縁部とは画素電極 103 から 1 ~ 10 μm 離れた領域を意味する。

20

したがって、本ステップでは画素電極 103 および画素電極 103 の周縁部に光を照射することが好ましい。これにより画素電極 103 上の撥液性有機膜 305 だけではなく、画素電極 103 の周辺の撥液性有機膜 305 が、親液性有機膜 305' に変化したり、除去されたりする。

【 0 1 1 0 】

4 ) 第 4 ステップでは、撥液性有機膜 305 によって規定された領域内に有機発光材料を含むインクを塗布する。

30

【 0 1 1 1 】

上述したように、画素電極 103 上の撥液性有機膜 305 だけではなく、画素電極 103 の周縁部の撥液性有機膜 305 が、親液性有機膜 305' に変化したり、除去されていることから、有機発光材料を含むインクは、画素電極 103 上だけではなく画素電極 103 の周縁部の基板 101 上まで塗布される。画素電極 103 の周縁部まで有機発光材料を塗布した場合、画素電極 103 の周縁部 ( 非発光領域 ) では有機発光層 107 の厚さが不均一になるが、画素電極 103 上 ( 発光領域 ) には膜厚が均一な有機発光層 107 が形成される。発光領域に均一な膜厚を有する有機発光層を形成することで、有機 EL デバイスの寿命を延ばすことができる。

【 0 1 1 2 】

40

有機発光層 107 を形成した後、対向電極 109 を積層して、さらに封止膜を形成することで、有機 EL デバイス 200 が作製される ( 図 8 E )。

【 0 1 1 3 】

このように本実施の形態では、バンクを形成しないことから、より少ない工程で有機 EL デバイスを製造することができる。

【 0 1 1 4 】

光照射によって酸化された画素電極の表層が正孔注入層として正常に機能することを示すため、以下の実験を行った。

【 0 1 1 5 】

( 実験例 1 )

50

ガラス（松浪ガラス製無ソーダガラス）基板表面上に、スパッタ法によりモリブデン97%、クロム3%からなる膜厚100nmの金属層（以下、「MoCr(97:3)」とも称する）を形成した。そして、フォトリソグラフィ法で、パターニングされた感光性レジストをマスクとし、金属層をウェットエッチングした。エッチング液としては、燐酸、硝酸および酢酸の混合溶液を用いた。その後、感光性レジストを剥離し、所定の形状の画素電極をパターニングした。

#### 【0116】

画素電極がパターニングされた基板の上に、スピンコート法により形成された感光性ポリイミドを、フォトマスクを用いて露光し、現像して、バンクを形成した。その後、中性洗剤と純水を用いて基板を洗浄した。

#### 【0117】

次に、画素電極にUV-オゾン処理（波長170nmの紫外光、120秒）を施した。これにより画素電極の表面が酸化された。UV-オゾン処理によって画素電極の表層に形成された金属酸化物層の厚みは、5nmであった。

#### 【0118】

次に、バンクを撥液化するためフッ素プラズマ処理を行なった。フッ素プラズマ処理の条件は、チャンバー圧力：20Pa、CF<sub>4</sub>流量：80sccm、RF出力：100W、処理時間：30秒とした。

#### 【0119】

次に、株式会社サメイション製のHT12をキシレン、メシチレン混合溶媒に溶解し、正孔輸送層の材料液を調製した。そして調製した正孔輸送層の材料液をバンクによって規定された領域内にインクジェット法で塗布した。塗布された材料液を、その後、50で10分間真空乾燥し、正孔輸送層を形成した。形成された正孔輸送層を、さらに窒素雰囲気中において210で30分間ベークし、正孔輸送材料を架橋した。形成された正孔輸送層の平均膜厚は、20nmであった。

#### 【0120】

次に、株式会社サメイション製の緑色発光材料（Lumation Green）を、キシレン、メシチレン混合溶媒に溶解し、有機発光層の材料液を調製した。調製した有機発光層の材料液をインクジェット法によりバンクによって規定された領域内に塗布した。塗布した有機発光層の材料液を、50で10分間真空状態で乾燥し、その後、窒素雰囲気中において130で30分間ベークした。形成された有機発光層の平均膜厚は、70nmであった。

#### 【0121】

次に、真空蒸着法により、膜厚5nmのバリウム膜（アルドリッチ製、純度99%以上）を有機発光層上に成膜した。そしてバリウム膜上に、バリウムを20%混合した化合物Alq（アルミニウムキノリノール錯体）（新日鐵化学製、純度99%以上）の膜を共蒸着法により成膜した。化合物Alqの膜厚は20nmとした。そして、住友重機械工業株式会社製のプラズマコーティング装置を用いて膜厚100nmのITOを形成して透明対向電極を形成した。

最後に、水および酸素濃度が5ppm以下の窒素ドライボックス中で有機ELデバイスのガラス封止缶で封止した。

#### 【0122】

##### （実験例2）

実験例2では、画素電極の表面を酸化する方法として、UV-オゾン処理の代わりに、酸素プラズマ法（プラズマ時間120秒、パワー2000W）を用いた以外は、実施例1と同様に有機ELデバイスを作製した。

#### 【0123】

##### （実験例3）

実験例3では、画素電極の材料を銀：パラジウム：銅合金（以下、「APC」とも称する）とし、有機発光層の材料をLumation Red（サメイション製）とした以外

10

20

30

40

50

は、実験例 1 と同様に有機 E L デバイスを作製した。

【 0 1 2 4 】

( 比較実験例 1 )

比較実験例 1 では、UV - オゾン処理を省略した以外は、実験例 1 と同様に有機 E L デバイスを作製した。

【 0 1 2 5 】

( 比較実験例 2 )

比較実験例 2 では、画素電極の材料を APC とし、UV - オゾン処理を省略し、基板洗浄後に、画素電極上に正孔注入層として PEDOT : PSS ( HC Stark 社製 ) 膜を形成し、有機発光層の材料を Lumination Red ( サメイション製 ) とした以外は、実験例 1 と同様に有機 E L デバイスを作製した。

【 0 1 2 6 】

PEDOT : PSS 膜は、PEDOT : PSS を含むインクをインクジェット法によりバンクによって規定された領域内に塗布し、塗布したインクを、50 で 10 分間真空状態で乾燥し、さらに 200 で 40 分間真空バークすることで形成された。形成された正孔注入層の平均膜厚は、40 nm であった。

【 0 1 2 7 】

実験例 1 ~ 3 および比較実験例 1、2 で作製された有機 E L デバイスの駆動電圧、発光効率、寿命および画素電極表面 ( または正孔注入層表面 ) の仕事関数を計測した。

画素電極表面の仕事関数は、理研計器製の光電子分光装置 AC - 2 を用いて測定した。

有機 E L デバイスの駆動電圧および発光効率は、画素電極を陽極とし、対向電極を陰極として、10 mA / cm<sup>2</sup> の電流を流すことで求めた。

また、デバイスを 4000 cd / m<sup>2</sup> の輝度で発光させ、一定電流で駆動し続けたときの輝度の減衰を測定し、輝度が半減 ( 2000 cd / m<sup>2</sup> ) するまでの時間を有機 E L デバイスの寿命とした。計測結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 8 】

【表 1】

	画素電極の材料	表面処理	有機機能層	仕事関数 (eV)	駆動電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	寿命 (hour)
実験例 1	MoCr (97:3)	UV-O <sub>3</sub>	HT/LGr	5.6	7.2	5.0	560
実験例 2	MoCr (97:3)	O <sub>2</sub> Plasma	HT/LGr	5.6	7.4	5.1	530
実験例 3	APC	UV-O <sub>3</sub>	HT/LRe	5.5	9.4	9.3	---
比較例 1	MoCr (97:3)	洗浄のみ	HT/LGr	4.7	6.7	0.2	<5
比較例 2	APC	洗浄のみ	PEDOT/HT/LRe	---	9.6	7.6	---

表 1 に示されるように、実験例 1 および実験例 2 の有機 E L デバイスでは、酸化された画素電極 ( MoCr ( 97 : 3 ) ) 表面の仕事関数は、5 . 6 e V であり、実験例 3 の有機 E L デバイスでは、酸化された画素電極 ( APC ) 表面の仕事関数は、5 . 5 e V であった。これらの値は、酸化処理を経由せず、スパッタ法で直接形成された ( 以下「通常の方法で形成された」とも称する ) 三酸化モリブデンからなる正孔注入層の表面の仕事関数 ( 約 5 . 6 e V ) と同程度であった。一方、酸化処理が施されなかった ( 比較実験例 2 ) 画素電極の表面の仕事関数は、4 . 7 e V と低かった。

【 0 1 2 9 】

このように酸化された画素電極表面の仕事関数は、通常の方法で形成した三酸化モリブデンからなる正孔注入層の表面の仕事関数と同程度である。一方で、酸化処理が施されない場合、画素電極の表面の仕事関数は、低い。これらの結果は、画素電極表面を酸化することによって、画素電極表面に正孔注入機能 ( 高い仕事関数 ) を付与できることを示唆する。

【 0 1 3 0 】

また、表 1 に示されるように、実験例 1 の有機 E L デバイスは、7 . 2 V の良好な駆動電圧と、5 . 0 cd / A の高い発光効率および、560 時間の長い寿命を示した。実験例 2 の有機 E L デバイスも実験例 1 の有機 E L デバイスとほぼ同等の性能を示した。実験例

3の有機ELデバイスは、実験例1および実験例2の有機ELデバイスよりも、高い駆動電圧および発光効率を示した。

【0131】

一方、比較実験例1の有機ELデバイスでは、発光効率は0.2cd/Aと低く、寿命も5時間以下と極端に短くなった。これは、画素電極表面の酸化処理を行っていない比較実験例1の有機ELデバイスでは、画素表面の仕事関数が低く、有機発光層に正孔が十分に注入されないため、デバイス内の正孔と電子のバランスが崩れたことに起因すると考えられる。

【0132】

また、PEDOT:PSSを用いた比較実験例2の有機ELデバイスの駆動電圧は、実験例3の有機ELデバイスの駆動電圧と同程度であった。一方、比較実験例2の有機ELデバイスの発光効率は、実験例3の有機ELデバイスの駆動電圧(9.3cd/A)よりも、7.6cd/Aと低い。これは、PEDOT:PSSの高い伝導度によって生じた電流リークによって発光効率が低下したことに起因すると考えられる。

【0133】

これらの結果は、画素電極の表面を酸化することで、別途に正孔注入層を形成せずとも、画素電極の表面に正孔注入機能を付与することができることを示唆する。

【0134】

本出願は、2008年9月30日出願の特願2008-254524に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

【産業上の利用可能性】

【0135】

本発明の有機ELデバイスの製造方法によって、表面状態の良好な正孔注入層を有する有機ELデバイスが得られる。したがって、発光効率が高く、消費電力が低い有機ELデバイスを提供することができる。

また、本発明の製造方法では、インクが塗布される領域のパターニングと、正孔注入層の形成とを同時に行うことができる。したがって本発明によってプロセスが簡略化された有機ELデバイスの製造方法が提供される。

【符号の説明】

【0136】

- 100、200、300 有機ELデバイス
- 101 基板
- 102、102' バンク
- 103、103'、210 画素電極
- 104 正孔注入層
- 105、305 撥液性有機膜
- 105' 親液性有機膜
- 107 有機発光層
- 109 対向電極
- 111 マスク
- 204 正孔輸送層
- 211 下層金属層
- 213 表層金属層

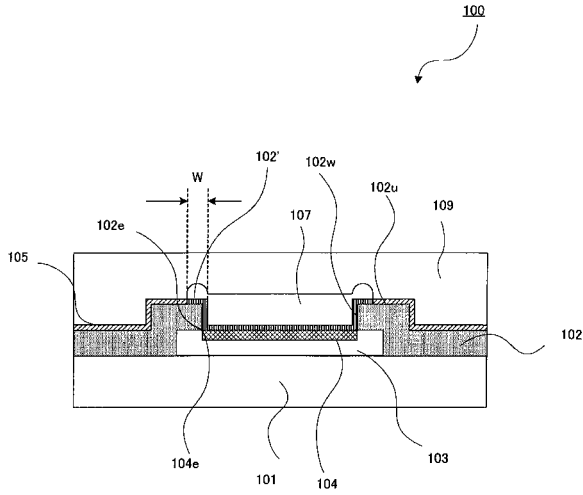
10

20

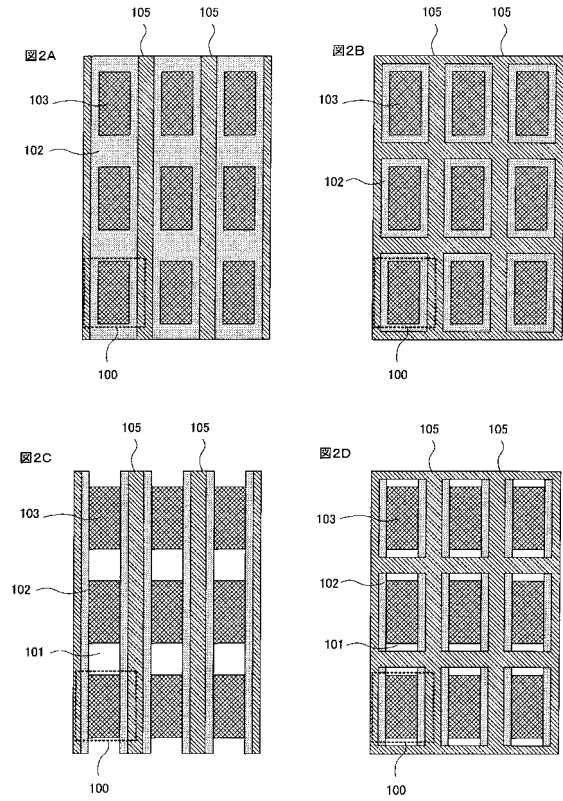
30

40

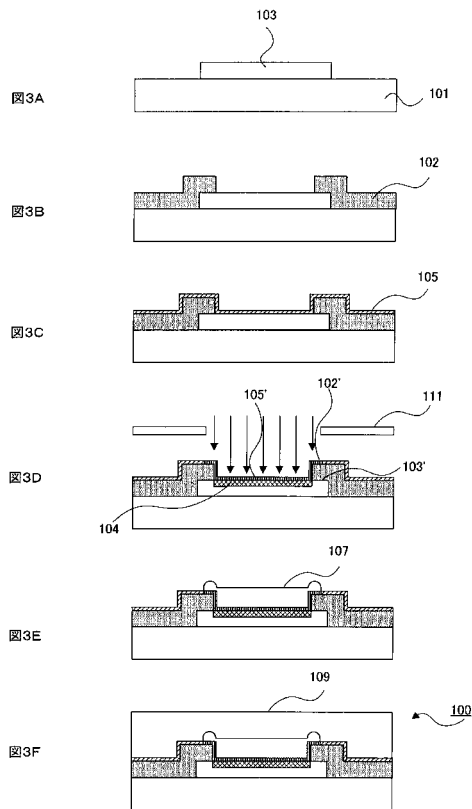
【 図 1 】



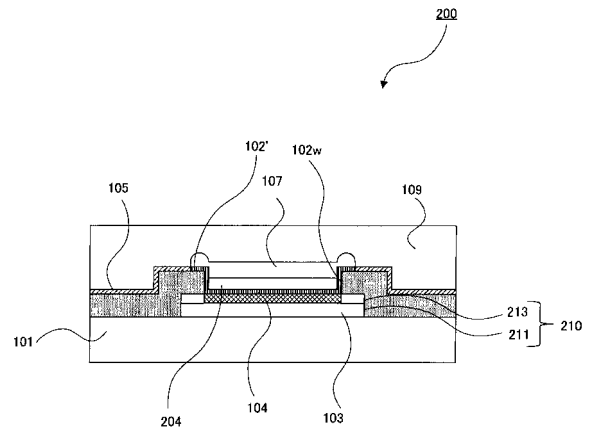
【 図 2 】



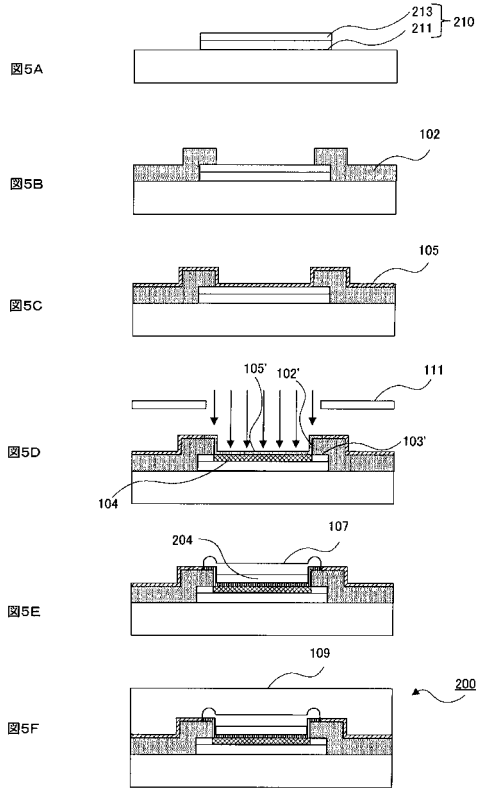
【 図 3 】



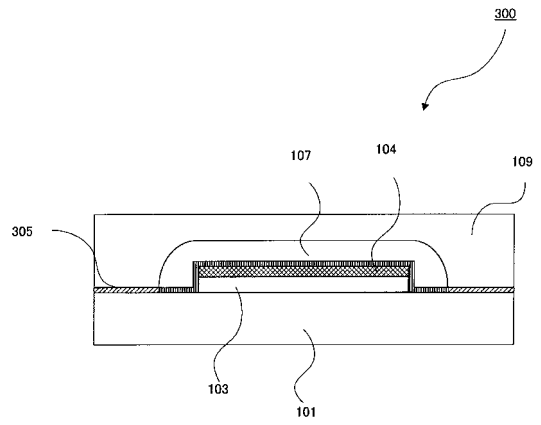
【 図 4 】



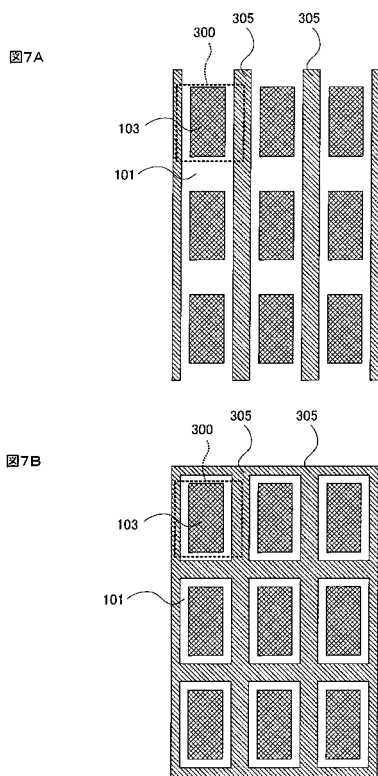
【 図 5 】



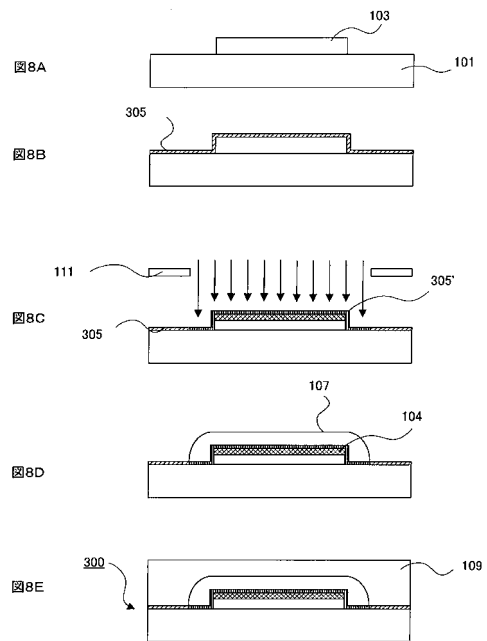
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 5 B 33/22 (2006.01) H 0 5 B 33/22 Z

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 特開2007-005784(JP,A)  
特開2003-077681(JP,A)  
特開2005-056848(JP,A)  
特開2005-310473(JP,A)  
特開2008-078038(JP,A)  
特開2002-237383(JP,A)  
特開2003-332080(JP,A)  
特開2006-294261(JP,A)  
特開2005-268099(JP,A)  
特開2007-288071(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 51/50-51/56  
H05B 33/00-33/28