

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510093547.1

[51] Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 3 月 1 日

[11] 公开号 CN 1741693A

[22] 申请日 2005.8.29

[21] 申请号 200510093547.1

[30] 优先权

[32] 2004. 8. 27 [33] JP [31] 249050/2004

[71] 申请人 株式会社日立显示器

地址 日本千叶县

[72] 发明人 安川晶子 内野正市 新井好宏

田中政博 伊藤雅人 矢口富雄

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 杨宏军

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 7 页

[54] 发明名称

电子装置的制造方法、有机电致发光显示器及
用于有机非晶质膜的墨水

[57] 摘要

本发明提供一种利用经蒸馏或升华纯化的有机低分子材料均匀地形成非晶质膜的方法。通过混合 2 种溶剂来调整墨水粘度、增加干燥过程中墨水的表面张力和上述有机材料的溶解度，由此在被隔板层分隔开的凹部区域内选择性地采用喷墨法形成有机材料的非晶质膜。

1、一种电子装置制造方法，是具备非晶质有机物层的电子装置的制造方法，其特征为，

5 该方法采用喷墨法涂布包含经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物，形成所述有机物层。

2、一种有机EL显示装置制造方法，是在被隔板分隔开的凹部区域内具有非晶质有机物层的有机EL显示装置的制造方法，其特征为，该方法包括下述工序：

10 形成具备所述凹部区域的隔板的工序，及

 采用喷墨法将包含经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物涂布在所述凹部区域内。

3、一种显示装置制造方法，是在基板上配置了与漏电极和源电极连接的有机薄膜晶体管的显示装置的制造方法，其特征为，该有机
15 薄膜晶体管的制造工序中包括下述工序：在该漏电极和该源电极之间，采用喷墨法涂布包含经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物。

4、一种非晶质薄膜形成用墨水，该墨水由溶解度为0.5wt %或0.5wt % 以上的第1溶剂和溶解度为0.1wt % 或0.1wt % 以下的第2溶剂
20 这样2种溶解度不同的有机溶剂的混合物构成。

5、如权利要求4所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述第1溶剂的沸点高于所述第2溶剂的沸点。

6、如权利要求4所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述第1溶剂的表面张力高于所述第2溶剂的表面张力。

25 7、如权利要求4所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述第2溶剂的粘度高于所述第1溶剂的粘度。

8、如权利要求4所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述2种有机溶剂的混合物的沸点低于包含经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物的升华温度。

9、如权利要求4所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述第1溶剂为沸点140℃或140℃以上的芳香族化合物。

10、如权利要求9所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述芳香族化合物为苯甲醚衍生物。

5 11、如权利要求4所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述第2溶剂为沸点120℃或120℃以上的醇化合物。

12、如权利要求4所述的非晶质薄膜形成用墨水，其特征为，所述第2溶剂相对于所述第1溶剂的比例为60wt %或60wt %以下。

电子装置的制造方法、有机电致发光显示器 及用于有机非晶质膜的墨水

5

技术领域

申请日为2004年8月27日的日本专利申请2004-249050号说明书、附图及摘要全部并入本发明说明书中用作参考。

10 本发明涉及一种电子装置结构层的形成方法及其材料，例如采用喷墨法涂布有机EL平板(panel)的发光层或有机薄膜晶体管等半导体的电极或半导体层的方法和上述涂布中优选使用的墨水组合物。

背景技术

15 通常认为喷墨法(IJ法)可用于形成被期待适用于大型平板显示器(所谓的平板型显示装置，以下也将平板显示器简称为平板)的高分子类电致发光平板(有机EL显示装置，以下也简称为有机EL平板或OLED)、或包含薄膜晶体管等半导体元件的各种电子装置的活性区域等的结构层。喷墨法是适于在微小区域内形成均匀的薄膜的涂布方法。例如，在全彩色的有机EL平板中，通常由R、G、B这样3种颜色的各子像素(subpixel)构成一个彩色像素(pixel)。需要说明的是有机EL平板有时称为有机EL元件，此处，记为有机EL平板。

25 目前，作为有机EL平板的制造方法，已知有以下2种方法：(1)利用真空蒸镀法使低分子材料成膜，(2)采用喷墨法或丝网印刷法等湿法使高分子材料成膜。但是，将真空蒸镀法用于制造大型画面尺寸的有机EL平板时伴随有蒸镀掩模大型化的困难，另外，由于使用掩模，因此存在材料利用率低的缺点。另外，难以将高分子材料纯化，存在寿命短(特别是青色)的问题。

关于此类现有技术，可以列举出多篇文献。例如，专利文献1公开了一种有机EL元件的制造方法，该方法采用印刷法，将包含低分子

荧光材料的墨水涂布在聚乙烯吡唑(PVK)膜上的规定位置,经加热,使荧光材料掺杂到PVK中,由此形成发光层。需要说明的是专利文献1中并未公开墨水的组成。

专利文献2~专利文献5中公开了采用下述方法制造全彩色显示板的技术,上述方法使用荫罩(蒸镀掩模)的真空蒸镀,将低分子有机EL材料形成图案,但是采用上述方法时,与专利文献1同样难以用于制造大型平板,另外,蒸镀掩模的位置精度、开口宽度有限,无法制造高精度的平板显示器。

专利文献6公开了一种有机电致发光元件的制造方法,其特征为利用印刷形成有机化合物层。但是,并未公开详细内容。

专利文献7公开了获得全彩色显示的主动矩阵型(active matrix)有机EL平板的技术,该技术采用喷墨方式形成并排列目前无法形成图案的有机EL材料,由此在每个像素内任意形成具有红、绿、青的发光色的有机发光层。并且,关于有机EL材料,公开了作为聚合物前体的聚四氢苯硫基亚苯基(polytetrahydrothiophenyl phenylene)(无法升华纯化)。上述专利文献7之后,在采用喷墨法形成有机EL元件时,通常使用高分子发光材料。这是因为低分子材料发生凝集·结晶化等,因此难以由溶液形成非晶质薄膜。

专利文献8公开了采用湿式图案形成法在每个色素内高精度且均匀地形成低分子(单体)有机发光层而得到的低价高性能全彩色有机EL显示器等有机发光装置及其制造方法。具体地公开了一种有机发光装置的制造方法,该方法采用湿式图案形成法形成上述有机材料层,上述湿式图案形成法使用在常温下水分溶解度为5wt%或5wt%以下的疏水类有机溶剂中包含有机材料的墨水。

专利文献9公开了一种有机EL元件用组合物,主要包含形成发光层的共轭类高分子有机化合物的前体和用于改变发光层发光特性的至少1种荧光色素,用于以喷墨方式形成图案。并且,至少满足下述条件之一:相对于构成上述喷墨头的喷嘴面的材料的接触角为30~170°,粘度为1~20cP,另外,表面张力为20~70dyne。此处,限定

为共轭类高分子有机化合物的前体（难以升华纯化）。

另外，非专利文献1公开了采用丝网印刷使作为低分子类空穴注入材料的TPD成膜的技术。

非专利文献2公开了利用旋涂使作为低分子类空穴传递材料的TDAPB、作为低分子类发光材料的Ga配位化合物成膜的技术。但是，采用旋涂难以分开涂布3种颜色制造全彩色元件。

专利文献10公开了以作为低分子的螺环6 ϕ 为发光材料、采用旋涂法制造的有机EL元件经过较长时间也不发生结晶化的结论。但是，采用旋涂法时难以分开涂布3种颜色制造全彩色元件。

非专利文献3公开了将以TDAPB为母料、混合Ir(ppy)₃、PBD制成的发光材料旋涂在PEDOT上制造磷光发光元件的技术。该技术与上述技术同样难以采用旋涂将3种颜色分开涂布制造全彩色元件。

专利文献11公开了含有有机发光材料、沸点为200℃或200℃以上的高沸点溶剂中的至少1种的有机EL装置用墨水组合物。虽然上述文献中未公开，但是墨水组合物的主成分为高分子发光材料。

专利文献12公开了以下内容：在将包含上述有机材料的墨水喷射在被隔板层分隔开的凹部区域中形成薄膜时，有机材料发生凝集或结晶化，无法获得均匀的非晶质膜。

专利文献1 特开平7-235378号公报

专利文献2 美国专利第5294869号说明书

专利文献3 特开平5-258859号公报

专利文献4 特开平5-258860号公报

专利文献5 特开平5-275172号公报

专利文献6 特开平3-269995号公报

专利文献7 特开平10-012377号公报

专利文献8 特开2001-291587号公报

专利文献9 特开平11-54270号公报

专利文献10 特开平7-278537号公报

专利文献11 特开平2003-229256号公报

专利文献12 特开平2003-260408号公报

非专利文献1 IEEE journal on Selected Topics in Quantum Electronics vol.7, No.5 (2001) 769

非专利文献2 Adv. Materials, 13, No.23 (2001) 1811

5 非专利文献3 平成16年春季应用物理学关系联合演讲会 30a-ZN-10

发明内容

10 为了采用喷墨法在所希望的区域内形成均匀的有机材料薄膜，必须满足下述条件：（1）将墨水粘度调整在最佳范围内，确保喷嘴的良好墨水喷出性，（2）抑制在墨水液滴干燥过程中有机材料的结晶化或凝集，（3）抑制墨水液滴的固附（pinning）（即使溶剂挥发，墨水与基板的接触面积也不发生变化的现象），仅在所希望的区域内形成薄膜。

15 墨水粘度的最佳范围因喷墨喷嘴而异，通常为1~20mPa·s（如专利文献9所述），优选为5~20mPa·s左右。但是，由于溶解可用于有机发光元件或有机半导体、且可经蒸馏或升华纯化的有机材料的溶剂粘度为5mPa·s或5mPa·s以下，因此难以获得适用于喷墨法的墨水组合物。

20 另外，如果采用喷墨法将包含上述有机材料的墨水喷射在被隔板层分隔开的凹部区域中形成薄膜，则也如专利文献12所述，存在有机材料发生凝集或结晶化、无法获得均匀的非晶质膜的问题。而且，即使在被隔板层分隔开的凹部区域内喷射墨水，也由于墨水从所希望的区域溢出形成墨水液滴，直接干燥，发生所谓的固附，因此难以形成
25 均匀的薄膜。

本发明的目的在于提供一种能够制造大型有机EL平板或有机薄膜晶体管等电子装置的方法，该方法使用经蒸馏或升华纯化的有机低分子材料，采用材料利用效率高的喷墨法，且生产率高。

一般而言，经蒸馏或升华纯化的有机材料在溶剂中的溶解性低，

且凝集性高，因此难以形成稳定的非晶质薄膜。在本发明人就经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水化进行研究的过程中，发现在墨水中使用2种混合溶剂，控制墨水干燥过程中有机材料的溶解度和墨水表面张力，由此可以形成非晶质薄膜。本发明的典型构成如下所述。

- 5 本发明的电子装置制造方法将多个活性层叠层或并列设置、或同时进行叠层和并列设置由此获得规定的性能结构，其特征为，采用喷墨法涂布包含可蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物，形成上述多个活性层中的至少一层，形成非晶质薄膜。

10 此处，活性层是指控制具备由有机半导体材料构成的场效应型晶体管或二极管的电子装置中载体（电子或空穴）的移动或相互作用的部分（有机材料层），如果特化在有机电致发光显示装置中，则是指在多个像素内分别设置的发光部中包含的发光层或空穴注入层等与发光性能有关的有机材料层。

15 上述电子装置为单纯矩阵型（simple matrix）有机EL平板时，在被形成在基板上的隔板层分隔开的凹部区域内，采用印刷法涂布包含经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物，形成非晶质薄膜。

20 上述电子装置为主动矩阵型有机EL平板时，在被形成在具有薄膜晶体管的基板上的隔板层分隔开的像素部内，采用喷墨法涂布包含经蒸馏或升华纯化的有机半导体材料的墨水组合物，形成有机半导体的非晶质薄膜。

 上述电子装置为薄膜晶体管时，在被形成在基板上的源电极和漏电极分隔开的部分，采用喷墨法涂布包含经蒸馏或升华纯化的有机半导体的墨水组合物，形成有机半导体的非晶质薄膜。

25 用于制造上述各电子装置的本发明的非晶质薄膜形成用墨水组合物由溶解度为0.5wt%或0.5wt%以上的第1溶剂和溶解度为0.1wt%或0.1wt%以下的第2溶剂这样溶解度不同的2种有机溶剂的混合物构成。

 上述墨水组合物分别具有以下特征，上述第1溶剂的沸点高于上述第2溶剂的沸点，上述第1溶剂的表面张力高于上述第2溶剂的表面

张力，上述第2溶剂的粘度高于上述第1溶剂的粘度。

另外，其特征还在于上述2种有机溶剂的混合物的沸点低于包含经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物的升华温度。

上述组合物的特征为上述第1溶剂为沸点140℃或140℃以上的芳香族化合物，上述芳香族化合物为苯甲醚衍生物。

上述组合物的特征还在于上述第2溶剂为沸点120℃或120℃以上的醇化合物，上述第2溶剂相对于上述第1溶剂的比例为60wt %或60wt %以下。

另外，本发明并不限于上述构成及下述实施方案中记载的构成，在不脱离本发明技术思想的范围内，可以进行各种变形。

根据本发明，能够采用喷墨法在像素内形成到目前为止被认为是不可能的有机材料的非晶质薄膜。在采用本发明方法制造有机EL平板时，本发明的制造方法为湿式工序，因此与掩模蒸镀法相比，能够以较低成本制造大型有机EL平板。另外，能够获得具有与现有低分子类蒸镀型有机EL平板相同的高寿命·高可靠性的有机EL平板。

而且，采用本发明形成有机薄膜晶体管的源电极、漏电极、半导体层等结构层时，可以获得具有良好操作特性的有机薄膜晶体管。而且，本发明当然也适用于其他需要使同样有机薄膜成膜的各种电子装置。

如上所述，本发明的发明人等对墨水溶剂体系进行了深入研究，结果发现将2种溶剂混合，确保最优选的墨水粘度、增加干燥过程中墨水的表面张力及上述有机材料的溶解极限，由此能够仅在被隔板层分隔开的凹部区域内选择性地由喷墨法形成有机材料的非晶质膜。

本发明中使用的第一溶剂为上述有机材料的第1溶剂，第二溶剂为第2溶剂。第1溶剂为溶解度0.5wt %或0.5wt %以上的溶剂。需要说明的是溶解度的下限值受应当溶于溶液中的有机材料的固形成分浓度的限制。固形成分浓度由必需膜厚、像素面积、喷墨装置喷嘴的墨水喷出体积这样3种参数决定，因此只要浓度为0.5wt %或0.5wt %以上，即可形成具有足以作为有机EL元件发光层的膜厚的薄膜。此处，

溶液对有机材料的溶解度为0.5wt %或0.5wt %以上。

- 另外，第2溶剂的溶解度为0.1wt %或0.1wt %以下。第1溶剂的沸点优选高于第2溶剂的沸点。通过使用上述墨水溶剂体系，使墨水中第1溶剂的比例随干燥而增加，因此能够抑制结晶核或凝集的发生，
- 5 形成均匀的非晶质薄膜。

- 另外，由于也能够抑制干燥的初期过程中上述有机材料析出至墨水液滴外周部，因此也可以抑制起因于固附的薄膜不均化。在本发明中，第2溶剂是为了获得用于稳定喷墨装置喷嘴的喷出性的增粘效果而添加的成分，由于刚喷出后即变为不必要成分，因此希望其早于第
- 10 1溶剂挥发。因此，优选使第1溶剂和第2溶剂的沸点差值尽可能较大。

第1溶剂和第2溶剂的沸点不足140℃时，墨水干燥在喷墨装置的喷嘴表面，出现喷嘴被堵塞的问题，因此优选沸点为140℃或140℃以上的溶剂。例如，使用沸点为111℃的甲苯时发生喷嘴堵塞，而使用沸点为140℃的二甲苯时不发生喷嘴堵塞。

- 而且，第1溶剂的表面张力优选大于第2溶剂的表面张力。如果组合上述溶剂，则沸点低、表面张力小的第2溶剂先挥发，随干燥进行，墨水的表面张力缓慢增加，因此墨水容易从岸台（bank）（也称为隔板、隔离物或分隔层）落入像素内，抑制墨水对岸台的固附。
- 15

- 作为适用于本发明的第1溶剂之一例，可以举出芳香族化合物。
- 20 在芳香族溶剂中，由于苯甲醚衍生物的表面张力大、且能够溶解经蒸馏或升华纯化的有机材料，因此优选用作本发明的第1溶剂。可适用于本发明的芳香族化合物和具体的苯甲醚衍生物如下所示。

[第1溶剂]

[芳香族化合物]

- 25 邻二甲苯、1, 3, 5-三甲基苯、1, 2, 3-三甲基苯、1, 2, 4-三甲基苯、1, 2, 3, 4-四甲基苯、1, 2, 3, 5-四甲基苯、环己基苯、1, 2, 3, 4-四氢化萘、5-异丙基-间二甲苯、5-叔丁基-间二甲苯、1-甲基萘、正丁基苯基醚、二乙基苯、异丙基苯、1, 2-二异丙基苯、1, 3-二异丙基苯、1, 4-二异丙基苯、邻异丙基甲

苯、对异丙基甲苯、间异丙基甲苯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸丙酯、氯甲苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、2-氯-对二甲苯、2,4-二氯甲苯、3,4-二氯甲苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、溴苯、二溴苯、苯基醚、2-甲基苯乙酮、3-甲氧基苯乙酮、邻甲苯甲酸乙酯、茴香脑。

[苯甲醚衍生物]

苯甲醚、4-甲基苯甲醚、2-溴苯甲醚、2-甲基苯甲醚、2-乙基苯甲醚、4-乙基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、2,3-二甲基苯甲醚、2,6-二甲基苯甲醚、1,2-二甲基苯甲醚、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、1,2,4-三甲氧基苯、2-氯苯甲醚、2-丁基苯甲醚、1,4-苯并二噁烷、1,2-亚甲二氧基苯、3,4,5-三甲基苯甲醚、2,3,6-三甲基苯甲醚、2,3,4-三甲基苯甲醚、2,3,5-三甲基苯甲醚、2,4,6-三甲基苯甲醚。

另外,作为能够适用于本发明的第2溶剂之一例,可以举出与第1溶剂混和的一元或多元醇化合物。上述醇化合物中,更优选沸点为120℃或120℃以上的醇化合物。这是因为使用沸点为120℃以下的醇时,其粘性低,无法将墨水的粘性提高至5mPa·s或5mPa·s以上。作为能够适用于本发明的具体醇化合物,可以举出下述醇化合物。

[第2溶剂]

2-乙基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇、1-辛醇、2-辛醇、正辛醇、四氢糠醇、正己醇、2-庚醇、正庚醇、2-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2,6-二甲基-4-庚醇、苜醇、环己醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2-乙二醇。

本发明的墨水组合物中第2溶剂的浓度优选在不足60wt%的范围内。其理由为第2溶剂的浓度为60wt%或60wt%以上时,有机材料的溶解性变得不充分,因此发生凝集或结晶化,阻碍形成均匀的非晶质膜。

本发明中使用的经蒸馏或升华纯化的有机材料因所适用的电子装置而异,适用于有机EL平板时,可以使用以下列举的发光材料。

[发光材料]

胺化合物、二氮杂蒽化合物、螺环化合物、蒽化合物、吩噻嗪类
5 化合物、低聚亚蒽基(oligo fluorenylene)化合物、苯基蒽衍生物、
芳香族胺低聚物类、4,4'-二咔唑-1,1'-联苯(CBP)等咔唑
衍生物、1,3,5-三[4-(二苯基氨基)苯基]苯(TDAPB)、蒽
衍生物、Al配位化合物(Balq、Alq)、Zn配位化合物、Ga配位化合
物等金属配位化合物。

10 另外,也可以使用在上述发光材料中添加作为掺杂物的下述分别
发出青色、绿色、红色三种颜色光的色素得到的发光材料。

[青色掺杂物]

均二苯代乙烯衍生物、蒽衍生物、并四苯衍生物、茈衍生物、联
苯乙烯胺衍生物、联苯乙烯基亚芳基衍生物、吡啶啉衍生物、二聚环
15 戊二烯衍生物、铱(III)二[(4,6-二氟苯基)-吡啶盐-N,C2]
吡啶甲酸盐(Firpic)。

[绿色掺杂物]

喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、靛酚衍生物、靛蓝衍生物、fac
三(2-苯基吡啶)铱(Irppy3)。

20 [红色掺杂物]

4-(二氟基-亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯
基)-4-吡喃(DCM)、4-(二氟基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,
1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯炔基)-4H-吡喃(DCJTb:久
洛尼定基衍生物)、尼罗红、4-(二氟基亚甲基)-2-R6-(1,3,
25 3,7,7-五甲基久洛尼定基-9-烯炔基)-4H-吡喃(DCJPR)、
Eu配位化合物、Tb配位化合物、罗丹明衍生物、吡咯并吡咯衍生物、
角鲨烯衍生物、铱(III)二(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶盐-N-
乙酰丙酮化合物(Btp2Iracac)、铂-八乙基卟啉配位化合物(PtOEP)。

在掺杂物为荧光性色素时,掺杂物相对于发光材料的浓度优选在

0.1wt% ~ 10wt% 的范围内, 更优选在2wt% ~ 5wt% 的范围内。另外, 掺杂物为磷光性色素时, 优选在0.1wt% ~ 30wt% 的范围内, 更优选在2wt% ~ 10wt% 的范围内。

- 5 为了进一步改善成膜得到的膜的特性, 可以混合与发光特性无关的作为粘合剂的高分子化合物(不能蒸镀的化合物)制成组合物。高分子粘合剂的含量可以适当设定为使发光特性达到最佳水平的值。

[高分子粘合剂]

- 10 聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯基联苯、聚乙烯基菲、聚乙烯基蒽、聚乙烯基茈、聚氯乙烯、聚酯、聚砜、聚苯醚、聚丁二烯、烃树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚酰胺、乙基纤维素、乙酸乙烯酯、ABS树脂、聚氨酯、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯、醇酸树脂、环氧树脂、硅树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩乙醛。

[空穴注入层·传递层]

- 15 聚亚乙二氧基噻吩(PEDOT)等聚噻吩衍生物和聚苯乙烯磺酸(PSS)等的混合物、聚苯胺和PSS的混合物、聚苯胺和樟脑磺酸的混合物、聚吡咯和十二烷基苯磺酸的混合物、聚苄衍生物。

[电子传递层]

噻二唑、三唑、咪唑、三嗪、金属配位化合物。

- 20 [阴极]

Mg合金、Al合金、Al、Ca、Li、Cs、氢化非晶硅。

使用Al作为阴极时, 可以在Al和发光层或电子传递层的界面设置厚度为0.01 ~ 10nm左右的Cs、Ba、Ca、Sr等碱金属或碱土类金属、或LiF、CaF₂、SrF₂、BaF₂、Al₂O₃、MgO等绝缘性缓冲层。

- 25 [基板]

基板不限定为玻璃, 可以使用聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸丁二醇酯、聚碳酸酯、聚醚等塑料膜等。

[阳极]

除了ITO以外, 还优选使用氧化铟、氧化锡及氧化铟氧化锌合金

等。也可以为金、铂、银、镁等金属的薄膜。

另外，本发明并不限于制造底部发光的有机EL平板，也同样可以有效地制造顶部发光方式的有机EL平板。

5 附图说明

图1A为说明适用本发明的有机EL平板制造方法的实施例1的工序图。

图1B为接续图1A说明适用本发明的有机EL平板制造方法的实施例1的工序图。

10 图2为说明采用本发明的制造方法制造的有机EL平板的1像素附近的结构例的剖面图。

图3示出适用本发明的有机EL平板的电路结构例。

图4是说明适用本发明的有机薄膜晶体管制造方法的实施例的工序图。

15 图5示出适用本发明的有机薄膜晶体管的剖面结构例。

图6是说明使用本发明墨水以喷墨法形成导电层的方案的模式图，所述导电层构成图5中说明的有机薄膜晶体管。

图7为说明作为图5中说明的有机薄膜晶体管的电极材料的高分子材料之一例的分子结构图。

20 图8为说明作为图5中说明的有机薄膜晶体管的绝缘材料GI的高分子材料之一例的分子结构图。

附图标号

SUB1...基板

AD...阳极

25 PSB...岸台

HTL...空穴注入层

LM...非晶质膜的发光层

ETL...电子注入层

BF...缓冲层

CD... 阴极

具体实施方式

下面, 参照附图, 详细说明本发明的实施例。

5 (实施例1)

图1A和图1B为说明适用本发明的有机EL平板制造方法的实施例1的工序图。按图1A(a) → (b) → (c) → (d) → (e) → 图1B(f) → (g) → (h)的顺序实施工序。首先, 在形成了薄膜晶体管的厚度为1.1mm的玻璃基板SUB1上, 通过溅镀形成厚度为150nm的ITO。然后, 10 对采用光刻法成膜的ITO的一部分实施蚀刻处理, 形成图案, 形成构成各像素部的阳极AD。此时, 阳极AD通过接触空穴连接薄膜晶体管的源电极。玻璃基板SUB1上具有的薄膜晶体管为驱动用晶体管(图4中的第2开关(switch))。

接下来, 采用使用丙烯酸类高分子树脂的光刻法形成膜厚2 μm的岸台PSB的图案, 上述岸台以包围像素部的方式划分像素部。然后, 15 为了使岸台PSB具有防墨水性而对其实施氟等离子处理。

使在PEDOT/PSS水溶液(BAYER社制)中添加20wt%叔丁醇得到的溶液流过0.45 μm的PTFE制过滤器, 制成空穴注入材料墨水。使用喷墨印刷装置将上述墨水喷射在玻璃基板SUB1的像素部, 形成厚度为 20 60nm的空穴注入层HTL, 在200℃的加热板上焙烤20分钟。

然后, 以100: 80: 6的重量比混合1, 3, 5-三[4-(二苯基氨基)苯基]苯(1, 3, 5-Tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene, 简称TDAPB)、fac-三(2-苯基吡啶)铱(III)(fac-Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)), ‘fac’表示六配位正八面体配 25 位化合物的异构体, 简称为Ir(ppy)₃)、及1, 3-二[(5-对叔丁基苯基)-1, 3, 4-噁二唑-2-基]苯(1, 3-bis[(5-p-tert-butylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol-2-yl]benzene, 简称为OXD-7), 将上述混合物溶解在1, 2-二甲氧基苯(沸点: 206℃、特富龙(注册商标)上的接触角: 69°)和环己醇(沸点: 161℃、

表面张力: 32.9dyne/cm, 特富龙上的接触角: 58°) 的1: 1混合溶剂中, 使固形成分浓度为0.5wt%, 流过0.2 μm的PTFE制过滤器, 制成发光材料墨水。墨水的粘度为5mPa·s。

采用压电式喷墨将上述发光材料墨水喷射在像素部内的空穴注入层HTL上, 溶剂挥发后, 在85℃的加热板上焙烤15分钟, 得到厚度为50nm的非晶质发光层LM。然后, 在 10^{-6} torr的真空下, 以0.1nm/秒的蒸镀速度蒸镀10nm的Alq3, 形成电子注入层ETL。接下来, 以0.01nm/秒的蒸镀速度蒸镀0.5nm的LiF, 形成缓冲层BF, 最后, 以1nm/秒的蒸镀速度蒸镀100nm的Al, 得到阴极CD。

在氧浓度为1ppm或1ppm以下的手套箱中, 在作为该有机EL平板阳极电极AD的ITO和同一平板中作为阴极电极CD的Al之间施加直流电压, 使如上所述地得到的有机EL平板发光。在施加直流电压10V的状态下能够得到亮度为1080cd/m²的绿色发射光。

另外, 实施例1将本发明用于所谓的主动矩阵型有机EL平板, 但是, 本发明并不限于此, 也可适用单纯矩阵型有机EL显示装置。即, 在形成了多个条纹状阳极的玻璃基板上对应于每个像素部形成隔板层, 在被隔板层分隔开的凹部区域内, 采用喷墨法涂布包含经蒸馏或升华纯化的有机材料的墨水组合物, 形成非晶质薄膜。然后, 采用与实施例1相同的工序形成空穴注入层、发光层、电子注入层。然后与阳极交错地形成多个条纹状阴极。

(比较例1)

作为用于确认实施例1的效果的比较例, 如下所述地制造有机EL平板。即, 作为实施例1中发光材料墨水的溶剂, 使用二氯苯(沸点: 180℃, 表面张力: 36.6dyne/cm, 特富龙上的接触角: 63°)代替1, 2-二甲氧基苯, 使用三醋精(沸点: 258℃, 特富龙上的接触角: 70°)代替环己醇, 除此之外, 按与实施例1完全相同的顺序制造有机EL平板时, 墨水未落入像素部内, 岸台上也附着有有机层。另外, 像素部内的薄膜上发现凝集, 无法形成均匀的非晶质薄膜。

图2为说明实施例1中制造的有机EL平板的1像素附近的结构例的

剖面图。图2中，带有薄膜晶体管（TFT）的基板TRS在玻璃基板SUB1的内表面上具有作为基底层氮化硅膜SIN和氧化硅膜SIO。在上述基底层上形成由聚硅半导体层PSI、栅电极GT、栅绝缘膜GI、源电极SD1、漏电极SD2、绝缘膜LNS构成的薄膜晶体管。使形成在ITO上的阳极AD在钝化膜PAS的上层成膜，通过接触空穴连接源电极SD1。另外，绝缘膜LNS的栅正下部发挥栅绝缘膜GI的作用。

在形成在ITO上的阳极AD上，利用喷墨装置的喷嘴涂布上述组成的墨水，形成空穴注入层HTL。在空穴注入层HTL上，使用喷墨装置涂布特定颜色的发光层LM。在发光层LML上使电子注入层ETL成膜，然后蒸镀Ca层，形成阴极缓冲层BF，再在其上蒸镀铝膜A1，形成阴极CD。另外，作为在阳极AD和阴极CD之间形成的有助于发光的有机层，有空穴注入层、发光层、电子注入层等按性能区分进行标记的层，或作为兼具上述性能的层进行标记的层等。

用密封板SUB2对具有上述结构的带有薄膜晶体管（TFT）的基板TRS进行密封，使其密封。在图2所示的例子中，在带有薄膜晶体管（TFT）的基板TRS的阴极CD和密封板SUB2之间配置环氧树脂等填充材料。但是，也可以使基板TRS和密封板SUB2之间为干燥空间。为了维持干燥空间，优选在两基板的适当位置配置干燥剂。

图3示出适用本发明的有机EL平板的电路构成例。如图3所示，在显示区域DIP内，按矩阵状配置多条数据线DL（线DL（ $m+1$ ），线DL（ m ），线DL（ $m-1$ ）...）和多条栅线GL（GL（ $n+1$ ），GL（ n ），GL（ $n-1$ ）...）。在被各条数据线DL和栅线GL包围的像素PX内，配置作为开关元件（控制晶体管）的薄膜晶体管SW1、作为电流供给晶体管（驱动晶体管）的薄膜晶体管SW2、数据保持用电容器C及有机EL元件OLE。

薄膜晶体管元件SW1的控制电极（栅极）连接栅线GL，通道的一端（漏极）连接数据线DL。薄膜晶体管SW2的栅极连接在薄膜晶体管SW1的通道的另一端（源极），上述连接点连接电容器C的一端电极（+极）。薄膜晶体管SW2的通道的一端（漏极）连接电流供给线PL，另

一端（源极）连接有机EL元件OLE的阳极。数据线DL被数据驱动电路DDR驱动，扫描线（栅线）GL被扫描驱动电路DDG驱动。另外，电流供给线PL通过共通电位供给总线PLA连接电流供给电路PW。

图3中，由扫描线GL选择1个像素PX，开启上述薄膜晶体管SW1时，
5 从数据线DL供给的图像数据蓄积在电容器C处。然后，在关闭薄膜晶体管SW1的时间点开启薄膜晶体管SW2，在大约1帧的期间内，电流从电流供给线PL流至有机EL元件OLE。利用薄膜晶体管SW2调整流入有机EL元件OLE的电流，另外，在薄膜晶体管SW2的栅处，施加对应于电容器C内蓄积的电荷的电压。对上述薄膜晶体管SW2进行各像素控制，由
10 此控制多个像素发光，从而在显示区域DIP内重现二维图像。

（实施例2）

图4是说明适用本发明的有机薄膜晶体管制造方法的实施例的工序图。首先，在厚度为150 μm 的聚酰亚胺基板SUB1上，在 10^{-6}torr 的真空下，以0.1nm/秒的蒸镀速度蒸镀20nm的Au。采用光刻法使其形成
15 图案，形成源电极SD1和漏电极SD2。源电极SD1和漏电极SD2间的通道长10 μm 。

然后，将1, 3, 5-三[4-（二苯基氨基）苯基]-苯（TDAPB, BAYER社制）溶于1, 2-二甲氧基苯和环己醇的1: 1混合溶剂中，使固形成分浓度为0.5wt%，使其通过0.2 μm 的PTFE制过滤器，制成有
20 机半导体层形成墨水。使用压电式喷墨装置的喷嘴将上述墨水在像素部内的空穴注入层上形成厚度为50nm的膜，在85℃的加热板上焙烤15分钟，得到非晶质半导体膜OSC。

在如上所述地形成了源电极SD1、漏电极SD2及半导体膜OSC的聚酰亚胺基板SUB1的主面上，旋涂包含聚乙烯基酚（分子量20000）的
25 异丙醇溶液，形成由聚乙烯基酚构成的栅绝缘膜GI。此处，栅绝缘膜GI由聚乙烯基酚等有机材料形成，但是也可以使用TEOS（四乙氧基硅烷，Tetraethoxysilane）等形成氧化硅膜。

然后，采用使用银（Ag）糊料的丝网印刷，在栅绝缘膜GI的“覆盖半导体膜OSC、且与源电极SD1及漏电极SD2相分离的部分”的上面

形成宽度为20 μm的栅电极GT，制成以由1, 3, 5-三[4-(二苯基氨基)苯基]苯(TDAPB)构成的半导体膜OSC为通道的有机薄膜晶体管(场效应型晶体管)。半导体膜OSC具备作为所谓活性层的性能，即，利用从栅电极GT、经由栅绝缘膜GI施加在半导体膜OSC上的电场，控制经由该膜流入源电极SD1和漏电极SD2之间的载体(电子或空穴)量。测定上述有机薄膜晶体管(由半导体膜OSC构成的通道)的载体移动率时的结果为 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

参照图4描述的有机薄膜晶体管制造方法中，采用喷墨法形成作为上述活性层(通道)的半导体膜OSC，但是上述源电极SD1、漏电极SD2及栅电极GT也可以采用使用包含导电性有机材料的墨水的喷墨法加以形成。社团法人应用物理学会出版的《应用物理》第70卷第12期1452~1455页记载了采用喷墨法形成具有如图5所示的剖面结构的有机薄膜晶体管的电极的技术。如果将上述方法应用于上述本实施例的有机薄膜晶体管制造方法，则可以制成基板、绝缘层、半导体层、电极层、配线等部件全部由有机材料(有机树脂)形成的电子装置。

下面，说明图5所示在由玻璃基板构成的基板SUB的主面上形成有机薄膜晶体管的例子。上述有机薄膜晶体管中基板SUB以外的部件由有机材料形成。首先，采用光刻法将涂布在玻璃基板SUB主面(一侧的主面)上的丙烯酸类正型抗蚀剂(JSR社制)的膜形成图案，由此形成由丙烯酸树脂构成的隔离物PSB(也称为分隔层或隔板，其性能如下所述)。

然后，对隔离物PSB实施加热处理，使构成隔离物的丙烯酸树脂层对下述墨水的溶剂具有不溶性。采用 CF_4 等离子处理使加热处理后的隔离物PSB对上述墨水的溶剂具有防液化性(to be solvent repellent in the ink)。然后，将分散PEDOT/PSS的25wt%叔丁醇水溶液制备的墨水从喷墨装置的喷嘴分别喷射在上述基板SUB主面的上述丙烯酸树脂隔离物PSB的两侧，由此在隔离物PSB的两侧，沿隔离物PSB延伸形成一对墨水滴加图案。加热基板SUB主面，使上述一对墨水滴加图案干燥，由此在隔离物PSB的两侧形成由PEDOT/PSS构成的源电极SD1

和漏电极SD2。代替PEDOT/PSS，用经蒸馏或升华纯化（所谓低分子）的导电性有机材料形成源电极SD1及漏电极SD2时，可以将上述导电性有机材料包含在上述本发明的墨水中。由此，使由导电性有机材料构成的源电极SD1及漏电极SD2与蒸镀金（Au）等金属材料得到的部件同样地成形。

在源电极SD1和漏电极SD2之间，如上所述地滴加本发明的墨水，上述墨水中包含作为经蒸馏或升华纯化（所谓低分子）的有机半导体材料的1, 3, 5-三[4-（二苯基氨基）苯基]苯，形成横跨隔离物PSB的有机半导体层（半导体膜）OSC。另外，如图5所示，可以将包含所谓高分子类的芴类聚合物（分子量30万）、例如芴-联噻吩的二甲苯溶液经旋涂形成有机半导体层OSC。在后者的情况下，在氮气气氛中、200℃下，对涂布了上述二甲苯溶液的基板SUB主面实施加热处理，由此形成有机半导体层OSC。因此，用所谓低分子类的导电性有机材料形成有机薄膜晶体管中的上述源电极SD1及漏电极SD2，用所谓高分子类的有机半导体材料形成作为上述活性层的半导体膜OSC时，本发明的方法适用于形成有机薄膜晶体管的电极。

在图5所示的有机半导体层OSC上，参照图4的说明形成由聚乙烯基酚等有机材料构成的栅绝缘膜GI。对上述栅绝缘膜GI的上表面实施CF₄等离子处理，使其对随后进行的采用喷墨法形成栅电极GT的工序中使用的墨水的溶剂具有防液化性。对实施了CF₄等离子处理的栅绝缘膜GI上表面与“被半导体膜OSC的源电极SD1和漏电极SD2包围的部分（所谓通道）”相对向的区域照射KrF准分子激光，消除赋予上述区域的对上述溶剂的防液性（the repellency against the solvent）。在图5所示的有机薄膜晶体管中，上述栅绝缘膜GI上表面的“区域”必然位于隔离物PSB上，因此，对准上述区域向栅绝缘膜GI的上表面照射KrF准分子激光。

栅电极GT如下形成：将形成源电极SD1及漏电极SD2时使用的上述墨水由喷墨装置喷射在栅绝缘膜GI上表面照射上述KrF准分子激光的“区域”，加热使附着在上述区域内的墨水液滴干燥，得到PEDOT/PSS

的薄膜。另外，在形成了栅电极GT的栅绝缘膜GI的上表面，形成图5未示出的由有机材料构成的保护膜。对由此制造的图5所示的有机薄膜晶体管的载体移动率等进行评价，结果与参照图4进行说明的有机薄膜晶体管同样地显示出良好的特性。

5 在上述实施例中，从需要图案化方面考虑，采用喷墨法形成作为共通的薄膜晶体管的导电层的源电极、漏电极、栅电极，采用旋涂法形成半导体层、绝缘层。此时，以作为丙烯酸树脂图案的隔离物PSB为导向形成源电极及漏电极、以抑制绝缘层上表面的防墨水性的部分为导向形成栅电极时，使用具有上述本发明组成的墨水。

10 图6为说明由使用本发明的墨水以喷墨法形成导电层的方案的模式图，所述导电层构成图5中说明的有机薄膜晶体管。图6中，沿玻璃基板SUB的配置了隔离物PSB的电极形成部分，从喷墨装置的喷嘴喷出具有本发明组成的电极材料的墨水。图6(a)中，喷出的墨水的液滴和滴加在玻璃基板SUB上仍为液状的墨水用INK(L)表示。边将喷嘴
15 向箭头S方向扫描边喷出墨水。由隔离物PSB限制喷出的墨水INK(L)在玻璃基板SUB上的不必要的蔓延，液滴彼此结合，在喷嘴的扫描方向连续地涂布。然后，加热干燥使其固化，如图6(b)所示，成为带状的电极(源电极SD1、漏电极SD2或栅电极GT)。另外，固化的墨水用INK(D)表示。

20 图7为说明作为图5中说明的有机薄膜晶体管的电极材料的高分子材料之一例的分子结构图。此类电极材料为上述PEDOT和PSS。图7(a)中为PEDOT，图7(b)中为PSS。

25 图8为说明作为图5中说明的有机薄膜晶体管的绝缘材料GI的高分子材料之一例的分子结构图。上述绝缘材料GI是所谓的栅绝缘层，为聚乙烯基酚。

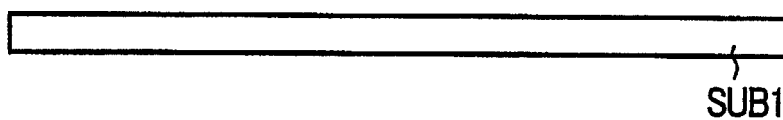


图 1A

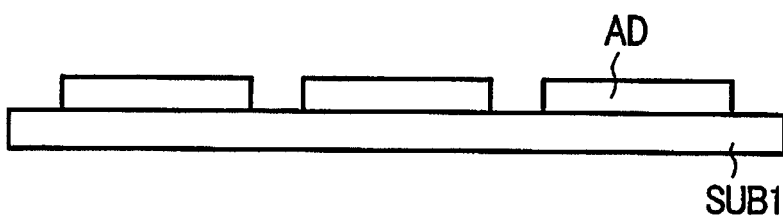


图 1B

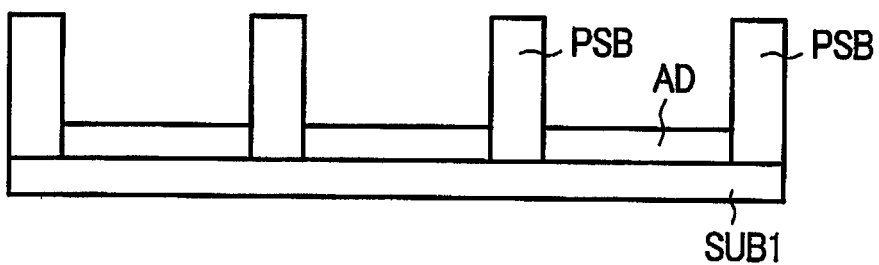


图 1C

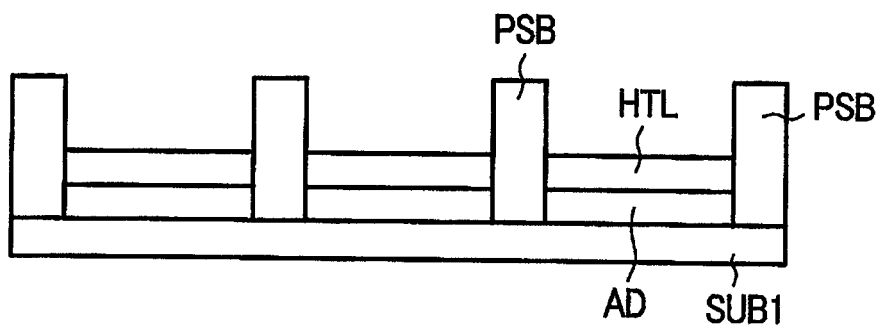


图 1D

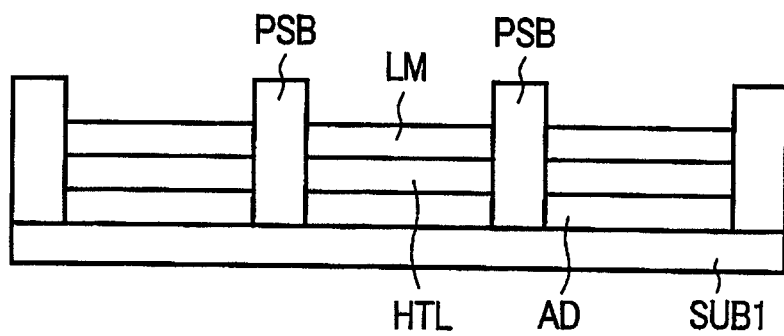


图 1E

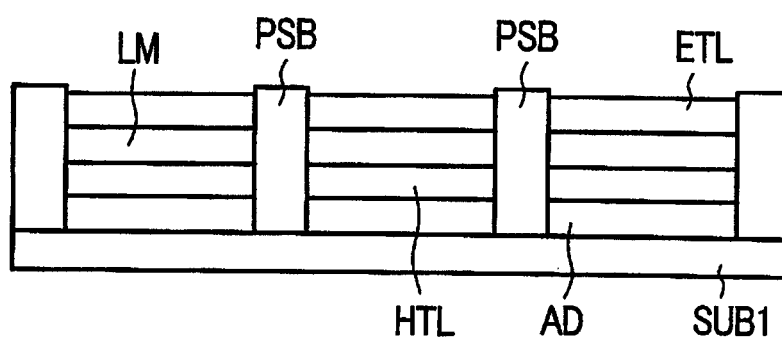


图 1F

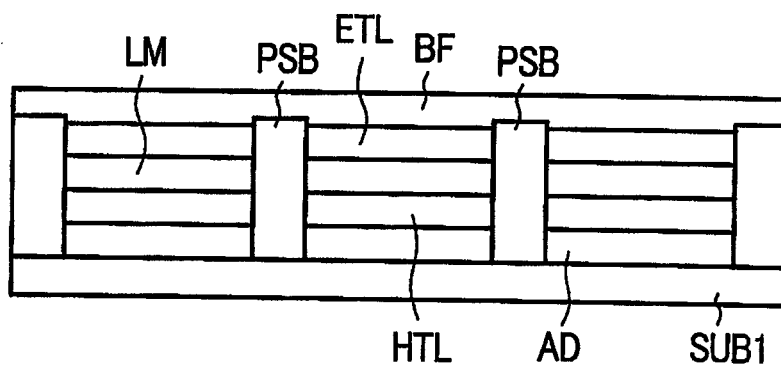


图 1G

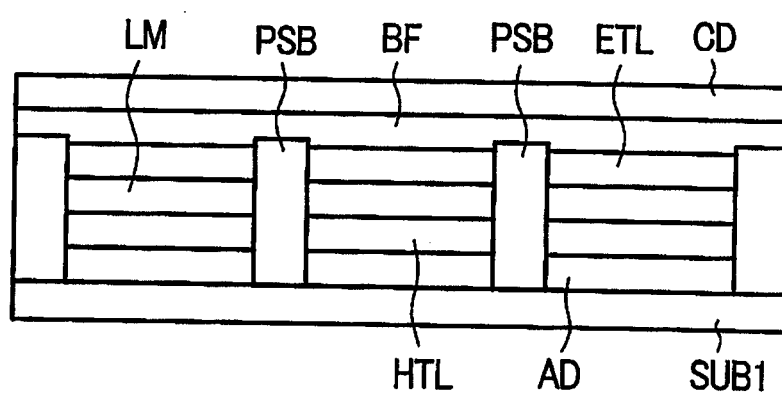


图 1H

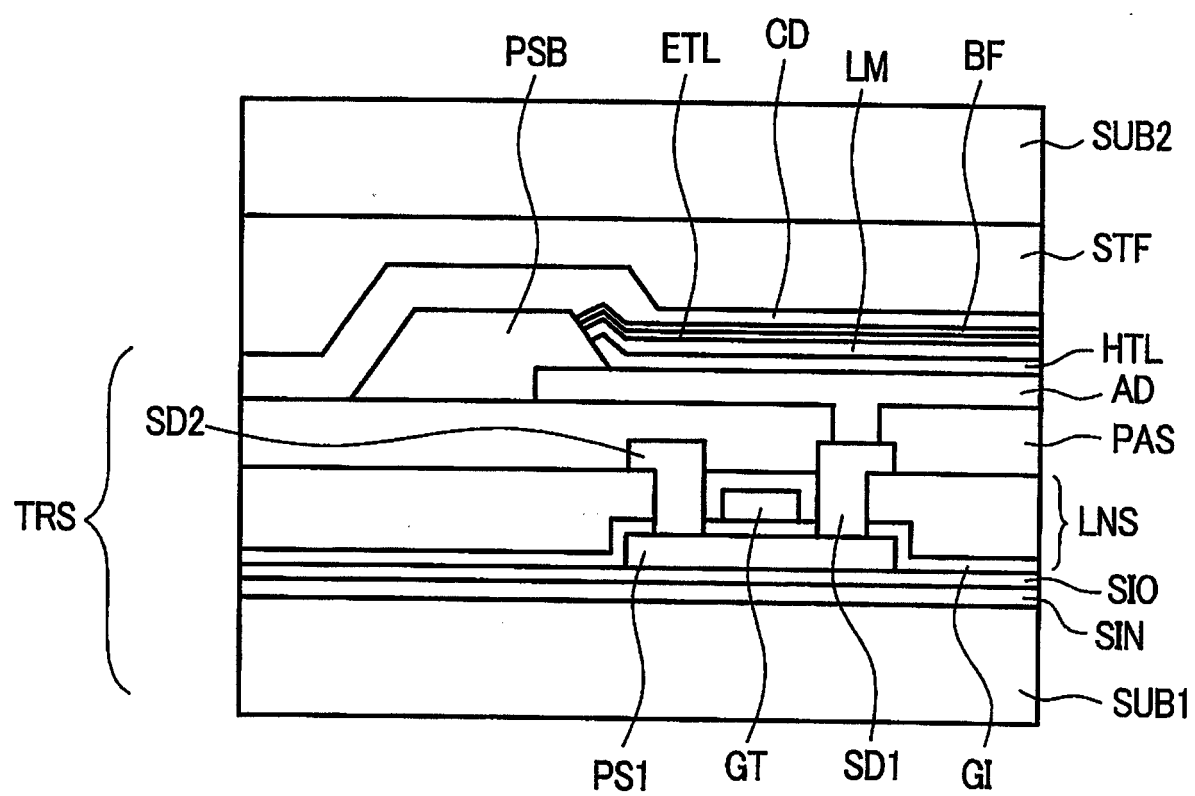


图 2

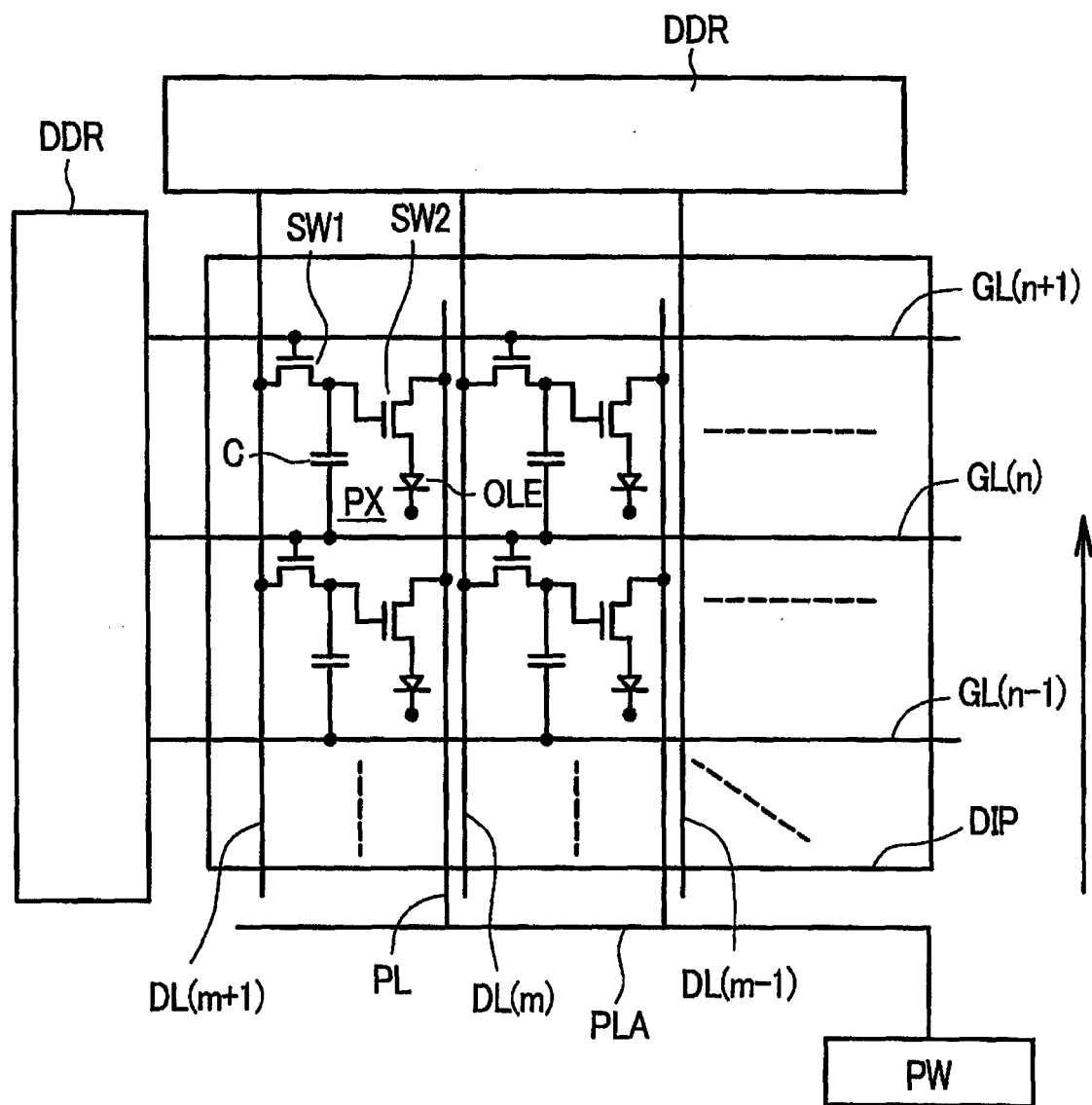


图 3

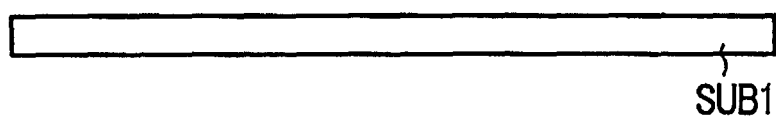


图 4A

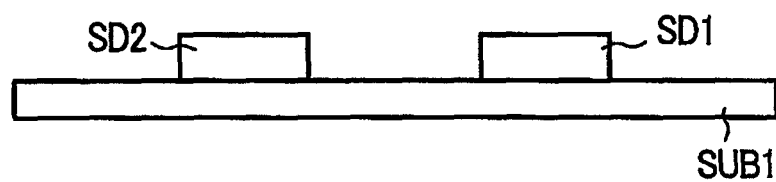


图 4B

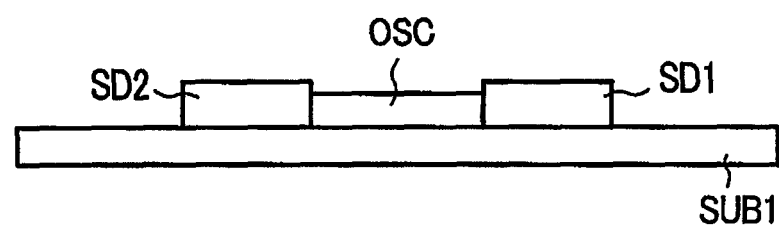


图 4C

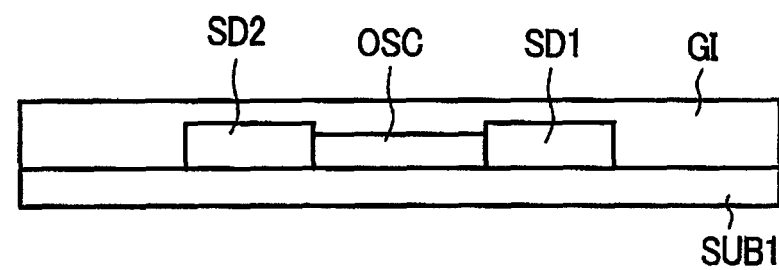


图 4D

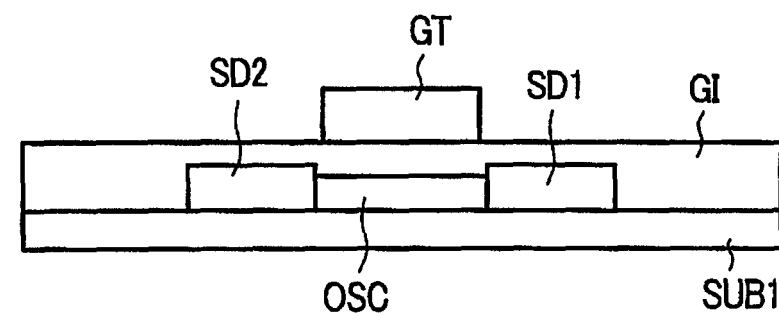


图 4E

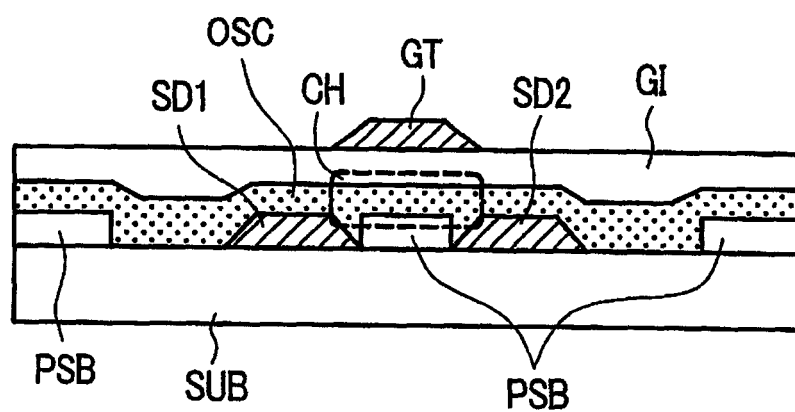


图 5

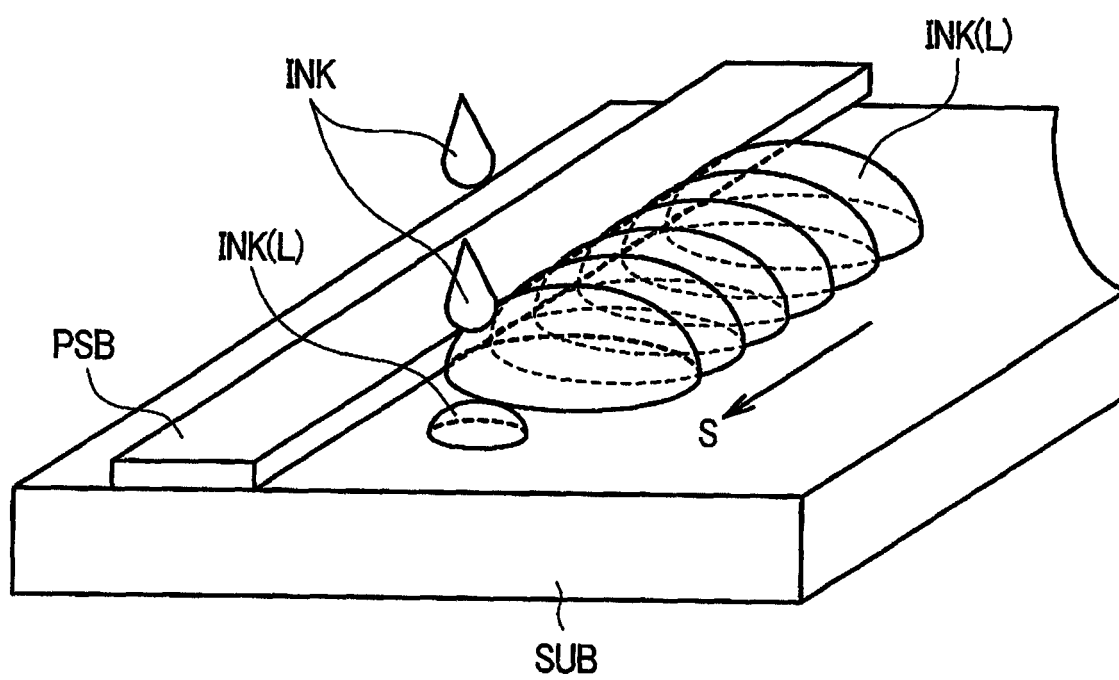


图 6A

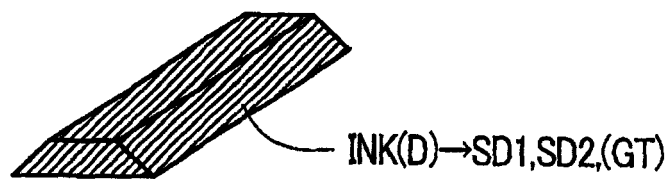
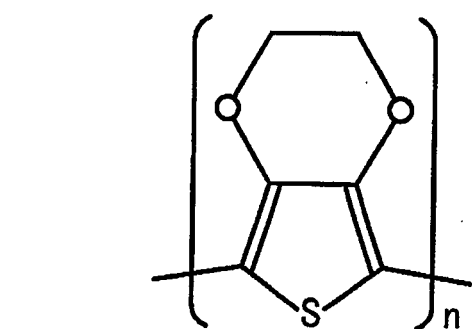
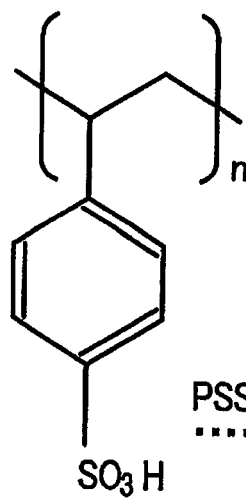


图 6B



PEDOT
..... 聚-3,4-亚乙二氧基噻吩

图 7A



PSS
..... 聚苯乙烯磺酸

图 7B

PVP
..... 聚乙烯基酚

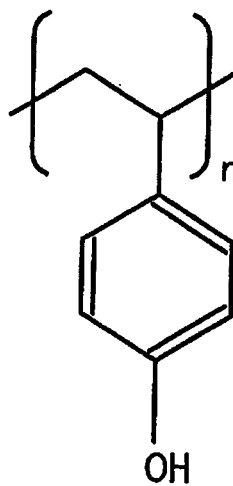


图 8

专利名称(译)	电子装置的制造方法、有机电致发光显示器及用于有机非晶质膜的墨水		
公开(公告)号	CN1741693A	公开(公告)日	2006-03-01
申请号	CN200510093547.1	申请日	2005-08-29
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社日立显示器		
申请(专利权)人(译)	株式会社日立显示器		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社日立显示器		
[标]发明人	安川晶子 内野正市 新井好宏 田中政博 伊藤雅人 矢口富雄		
发明人	安川晶子 内野正市 新井好宏 田中政博 伊藤雅人 矢口富雄		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14 C09K11/00 C09D11/00 C09D11/322 H01L21/288 H01L21/336 H01L29/786 H01L51/05 H01L51/40 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0025 H01L51/0059 C09D11/30 H01L51/0037 H01L51/0085 H01L51/007 H01L27 /3295 H01L51/0005		
代理人(译)	杨宏军		
优先权	2004249050 2004-08-27 JP		
其他公开文献	CN100569035C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种利用经蒸馏或升华纯化的有机低分子材料均匀地形成非晶质膜的方法。通过混合2种溶剂来调整墨水粘度、增加干燥过程中墨水的表面张力和上述有机材料的溶解度，由此在被隔板层分隔开的凹部区域内选择性地采用喷墨法形成有机材料的非晶质膜。



SUB1