



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473847 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201080025874. 2

(22) 申请日 2010. 06. 24

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2011. 12. 12

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2010/004212 2010. 06. 24

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02011/161726 JA 2011. 12. 29

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社  
地址 日本大阪府

(72) 发明人 大内晓 藤田浩史 藤村慎也

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247  
代理人 徐健 段承恩

(56) 对比文件

US 2008/0312437 A1, 2008. 12. 18, 说明书第  
[0097]-[0127] 段、附图 1.

JP 2000-133446 A, 2000. 05. 12, 全文.

US 2007/0034864 A1, 2007. 02. 15, 全文.

WO 2009/153328 A1, 2009. 12. 23, 全文.

WO 2010/058716 A1, 2010. 05. 27, 全文.

JP 2008-140724 A, 2008. 06. 19, 全文.

审查员 陈凯妍

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

H05B 33/10 (2006. 01)

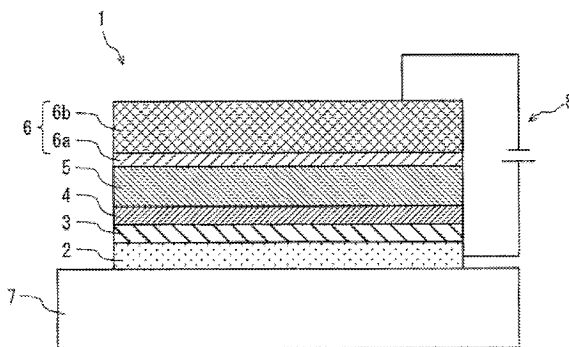
权利要求书2页 说明书19页 附图13页

(54) 发明名称

有机 EL 元件、显示装置以及发光装置

(57) 摘要

本发明提供一种有机 EL 元件、显示装置以及发光装置。在有机 EL 元件 (1) 中, 在阳极 (2) 和阴极 (6) 之间设置有空穴注入层 (3) 和功能层 (4、5), 所述功能层包含有机材料, 被从所述空穴注入层 (3) 注入空穴, 所述空穴注入层 (3) 包含氧化钨, 在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中, 在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状, 根据 XPS 测量, 所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度比为 0. 83 以下。由此, 能够以高辉度进行发光且以低电压进行驱动。



1. 一种有机 EL 元件,在阳极和阴极之间设置有空穴注入层和功能层,所述功能层包含有机材料,被从所述空穴注入层注入空穴,

所述空穴注入层包含氧化钨,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,根据 XPS 测量,所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度之比为 0.83 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,

在所述 UPS 光谱中,所述隆起的形状位于比所述价电子带的上端低 1.8 ~ 3.6eV 的结合能区域内。

3. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,

所述其他原子相对于所述氧化钨的钨原子的数量密度之比为 0.62 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,

所述其他原子是碳原子。

5. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,

所述空穴注入层被照射紫外线而构成为:在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,根据 XPS 测量,所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度之比为 0.83 以下。

6. 一种有机 EL 元件,在阳极和阴极之间设置有空穴注入层和功能层,所述功能层包含有机材料,被从所述空穴注入层注入空穴,

所述空穴注入层包含氧化钨,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且,在结合能为 4.5 ~ 5.4eV 的区域,具有峰形状。

7. 根据权利要求 6 所述的有机 EL 元件,

在所述 UPS 光谱中,所述隆起的形状位于比所述价电子带的上端低 1.8 ~ 3.6eV 的结合能区域内。

8. 根据权利要求 6 所述的有机 EL 元件,

所述空穴注入层被照射紫外线而构成为:在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且,在结合能为 4.5 ~ 5.4eV 的区域,具有峰形状。

9. 一种有机 EL 元件,在阳极和阴极之间设置有空穴注入层和功能层,所述功能层包含有机材料,被从所述空穴注入层注入空穴,

所述空穴注入层包含氧化钼,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且,在结合能为 3.7 ~ 5.2eV 的区域,具有峰形状。

10. 根据权利要求 9 所述的有机 EL 元件,

在所述 UPS 光谱中,所述隆起的形状位于比所述价电子带的上端低 1.2 ~ 3.0eV 的结合能区域内。

11. 根据权利要求 9 所述的有机 EL 元件,

所述空穴注入层被照射紫外线而构成为:在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且,在结合能为 3.7 ~ 5.2eV 的区

域,具有峰形状。

12. 一种显示装置,具有权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的有机 EL 元件。
13. 一种发光装置,具有权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的有机 EL 元件。

## 有机 EL 元件、显示装置以及发光装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为电发光元件的有机电致发光元件（以下称为“有机 EL 元件”）、具备该元件的显示装置以及发光装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,使用有机半导体的各种功能元件的研究开发得到不断地进展,作为代表性的功能元件,列举有机 EL 元件。有机 EL 元件是电流驱动型的发光元件,具有如下结构:在由阳极和阴极构成的一对电极对之间设置有功能层,所述功能层包括由有机材料形成的发光层。而且,在电极对之间施加电压,使从阳极注入到功能层的空穴和从阴极注入功能层的电子复合,通过由此产生的电致发光现象进行发光。对于有机 EL 元件,由于进行自发光,所以视觉识别性高,并且,由于是完全固体元件,所以耐冲击性优异,因此作为各种显示装置的发光元件、光源的利用受到关注。

[0003] 为了使有机 EL 元件以高辉度 (brightness) 发光,从电极向功能层高效地注入载流子 (空穴和电子) 尤为重要。一般而言,为了高效地注入载流子,在各个电极和功能层之间设置用于降低注入时的能量势垒的注入层是有效的。其中,对于在功能层和阳极之间配置的空穴注入层,使用酞菁铜、PEDOT (导电性高分子) 等有机物、氧化钼或氧化钨等金属氧化物。此外,对于在功能层和阴极之间配置的电子注入层,使用金属络合物、噻二唑等有机物、钡等金属。

[0004] 其中,关于将氧化钼、氧化钨等金属氧化物作为空穴注入层使用的有机 EL 元件,有空穴注入效率得到改善、寿命得到改善 (专利文献 1、非专利文献 1) 的报告,还有通过如下构造形成的电子能级会对上述改善产生影响的报告 (非专利文献 2),该构造为与空穴注入层表面的金属氧化物的氧缺陷类似的构造。

[0005] 在先技术文献

[0006] 专利文献 1:日本特开 2005-203339 号公报

[0007] 非专利文献 1:Jingze Li et al., Synthetic Metals 151,141(2005)

[0008] 非专利文献 2:Kaname Kanai et al., Organic Electronics 11,188(2010)

[0009] 非专利文献 3:J. B. Pedley et al., Journal of Physical and Chemical Reference Data 12,967(1984)

[0010] 非专利文献 4:I. N. Yakovkin et al., Surface Science 601,1481(2007)

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,在有机 EL 元件的制造工序中,认为来自二氧化碳、水、有机物等大气中含有的分子和工序中产生的杂质的分子等的主要包含碳的吸附物会成为问题。具体而言,在电极、空穴注入层等构成有机 EL 元件的各层的层叠工序中,在下层的表面以吸附有吸附物的状态在其上层叠上层时,会在这些层之间会埋入吸附物,可能会导致元件的驱动电压增大、

寿命降低。

[0013] 本发明鉴于上述问题而完成的发明,目的在于提供一种以高辉度发光且以低电压驱动的有机 EL 元件、显示装置以及发光装置。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 为了实现上述目的,本发明的一个实施方式的有机 EL 元件是在阴极和阳极之间设置有空穴注入层和功能层的有机 EL 元件,所述功能层包含有机材料,被从所述空穴注入层被注入空穴,所述空穴注入层包含氧化钨,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面 (Fermi Surface) 附近具有隆起的形状,根据 XPS 测量,所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度之比为 0.83 以下。

[0016] 发明的效果

[0017] 本发明的一个实施方式的有机 EL 元件中,所述空穴注入层包含氧化钨,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,根据 XPS 测量,所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度比为 0.83 以下,所以成为能维持类似空穴注入层表面的金属氧化物的氧缺陷的构造所形成的电子能级不变地从所述表面除去吸附物的结构,能够以高亮度进行发光且以低电压进行驱动。

#### 附图说明

[0018] 图 1 是示意实施方式涉及的有机 EL 元件的结构的剖视图。

[0019] 图 2 是表示本发明一个方式涉及的显示装置的整体结构的图。

[0020] 图 3 是表示本发明一个方式涉及的发光装置的图,图 3 的 (a) 是纵剖视图,图 3 的 (b) 是横剖视图。

[0021] 图 4 是用于说明实施方式涉及的有机 EL 元件的制造方法的主要部分的图。

[0022] 图 5 是表示氧化钨的 UPS 光谱的图。

[0023] 图 6 是表示氧化钨的 UPS 光谱的图。

[0024] 图 7 是表示氧化钨的 XPS 光谱的图。

[0025] 图 8 是表示氧化钨的 UPS 光谱的图。

[0026] 图 9 是表示氧化钨的 XPS 光谱的图。

[0027] 图 10 是表示空穴单载流子元件的结构的示意剖视图。

[0028] 图 11 是表示空穴单载流子元件的施加电压和电流密度的关系曲线的器件特性图。

[0029] 图 12 是表示制作的有机 EL 元件的施加电压和电流密度的关系曲线的器件特性图。

[0030] 图 13 是表示实施方式涉及的金属卤化物灯的分光分布的图。

[0031] 图 14 是用于说明氧化钨表面的构造的图。

[0032] 图 15 是表示氧化钨的 XPS 光谱的图。

[0033] 图 16 是表示氧化钨的 UPS 光谱的图。

[0034] 图 17 是表示氧化钨的 XPS 光谱的图。

- [0035] 标号说明
- [0036] 1 有机 EL 元件
- [0037] 1A 空穴单载流子元件
- [0038] 2 阳极
- [0039] 3 空穴注入层
- [0040] 4 缓冲层（功能层）
- [0041] 5 发光层（功能层）
- [0042] 6 阴极
- [0043] 6a 钡层
- [0044] 6b 铝层
- [0045] 6A 阴极（金层）
- [0046] 7 基板
- [0047] 8 直流电源
- [0048] 9 中间产品
- [0049] 20 紫外光照射装置
- [0050] 21 光源
- [0051] 22 反射镜
- [0052] 23 框体
- [0053] 24 控制单元
- [0054] 25 搬运输送机
- [0055] 100 显示装置
- [0056] 200 发光装置

### 具体实施方式

[0057] （本发明的一个方式的概要）

[0058] 本发明一个实施方式的有机 EL 元件是在阴极和阳极之间设置有空穴注入层和功能层的有机 EL 元件,所述功能层包含有机材料,被从所述空穴注入层注入空穴,所述空穴注入层包含氧化钨,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,根据 XPS 测量,所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度之比为 0.83 以下。

[0059] 此外,在本发明的一个实施方式的有机 EL 元件的特定情况下,在所述 UPS 光谱中,所述隆起的形状位于比所述价电子带的上端低 1.8 ~ 3.6eV 的结合能区域内。

[0060] 在本申请中使用“~”记载数值范围的情况下,其下限值和上限值都包含于该数值范围内。例如,记载为 1.8 ~ 3.6eV 的情况下,1.8eV 和 3.6eV 包含于该数值范围中。

[0061] 此外,在本发明的一个实施方式的有机 EL 的特定情况下,所述其他原子相对于所述氧化钨的钨原子的数量密度之比为 0.62 以下。在此情况下,认为吸附物除去效果饱和,所以能够期待足够的吸附物除去效果。

[0062] 此外,在本发明的一个实施方式的有机 EL 的特定情况下,所述其他原子是碳原子。

[0063] 此外,在本发明的一个实施方式的有机 EL 的特定情况下,所述空穴注入层被照射紫外线而构成:在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,根据 XPS 测量,所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度至比为 0.83 以下。

[0064] 本发明的另一个实施方式的有机 EL 元件是在阴极和阳极之间设置有空穴注入层和功能层的有机 EL 元件,所述功能层包含有机材料,被从所述空穴注入层注入空穴,所述空穴注入层包含氧化钨,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且在结合能为 4.5 ~ 5.4eV 的区域,具有峰形状。

[0065] 此外,在本发明的另一个实施方式的有机 EL 元件的特定情况下,在所述 UPS 光谱中,所述隆起的形状位于比所述价电子带的上端低 1.8 ~ 3.6eV 的结合能区域内。

[0066] 此外,在本发明的另一个实施方式的有机 EL 元件的特定情况下,所述空穴注入层被照射紫外线而构成:在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且在结合能为 4.5 ~ 5.4eV 的区域,具有峰形状。

[0067] 本发明的其他方式的有机 EL 元件是在阴极和阳极之间设置有空穴注入层和功能层的有机 EL 元件,所述功能层包含有机材料,被从所述空穴注入层被注入空穴,所述空穴注入层包含氧化钨,在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且在结合能为 3.7 ~ 5.2eV 的区域,具有峰形状。

[0068] 此外,在本发明的其他方式的有机 EL 元件的特定情况下,在所述 UPS 光谱中,所述隆起的形状位于比所述价电子带的上端低 1.2 ~ 3.0eV 的结合能区域内。

[0069] 此外,在本发明的其他方式的有机 EL 元件的特定情况下,所述空穴注入层被照射紫外线而构成:在基于 UPS 测量的 UPS 光谱中,在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状,并且在结合能为 3.7 ~ 5.2eV 的区域,具有峰形状。

[0070] (本发明的经过)

[0071] 本发明的发明人为了防止有机 EL 元件的驱动电压增大和元件的寿命的降低,构想了在制造工序中形成各层之后,设置通过清洗除去各层表面的吸附物的工艺。

[0072] 而且,作为除去吸附物的工艺,从具有强力的清洗力的方面出发,着眼于清洗玻璃基板、电极等通用的 UV 臭氧清洗和氧等离子体清洗。

[0073] 本发明人对这些方法进行了认真的研究,结果发现在具有由氧化钼、氧化钨等金属氧化物形成的空穴注入层的有机 EL 元件中,UV 臭氧清洗和氧等离子体清洗不适于清洗所述空穴注入层。

[0074] 原因在于认为:UV 臭氧清洗和氧等离子体清洗利用了分解氧分子而产生的氧基的强力的氧化作用,通过该氧化作用,会在类似所述氧缺陷的构造填补氧原子,所以在由金属氧化物形成的空穴注入层中,类似氧缺陷构造所形成的电子能级会消失,有可能会导空穴注入效率降低。具体而言,通过后述的实验确认到通过 UV 臭氧清洗会使类似氧缺陷的构造所形成的电子能级几乎消失。

[0075] 由于获得了上述见解,本发明的发明人认识到在具有由金属氧化物形成的空穴注入层的有机 EL 元件中,为了防止有机 EL 元件的驱动电压增大、防止元件的寿命的降低,使与空穴注入层表面的金属氧化物的氧缺陷类似的构造所形成的电子能级不消失、且从空穴注入层表面去除吸附物尤为重要。

[0076] 在进行了与上述本发明的特征相关的一系列研究和考察之后,发现存在非专利文献 1,其公开了在成膜由氧化钨形成的空穴注入层后进行 UV 臭氧清洗。在该非专利文献 1 中,未提及通过 UV 臭氧清洗而原子特性受到的影响,也没有记载最优化 UV 臭氧清洗的条件。而且,在非专利文献 1 中也完全未记载有关本发明的发明人通过具体的研究发现的、维持其清洗状况不变的情况下不适于清洗由氧化钨形成的空穴注入层、及其技术理由。

[0077] 作为除去吸附物的其他方法,可列举成膜后在真空容器中实施氩离子溅射等的溅射蚀刻处理。也有该溅射蚀刻处理不仅会除去吸附物、还会增大类似氧缺陷的构造所形成的电子能级的报告,也会被理解为看似优异的清洗方法。

[0078] 但是,通过溅射蚀刻处理实现的吸附物除去效果和电子能级增大效果仅在真空容器中得以持续。这是因为在真空中进行了溅射处理的空穴注入层的表面处于原子彼此的结合被离子束强制地切断的状态,所以极其不稳定,一旦从真空容器拿出到外部,则容易吸附周围的气体分子等而稳定化。由此,在真空中强制形成的与金属氧化物的氧缺陷类似的构造会瞬间被补足,除去的吸附物会瞬间被再次吸附。

[0079] 为了避免这样的再吸附,连续在真空容器中进行溅射蚀刻处理以后的工序的一部分或者全部工序即可。但是,真空容器中的工序虽然可以适用于小型有机 EL 面板,但对于例如 50 英寸级的大型有机 EL 面板,需要与其大小匹配的真空容器,所以极难应用真空容器中的工序。此外,在真空容器中的工序因为吞吐量小,所以不适合量产。

[0080] 另一方面,也考虑不是除去吸附物而是阻止吸附物的吸附本身的方法。例如,连续在真空容器中进行形成各层的以后的工序的一部分或全部工序,以使得各层在形成后不暴露在空气、杂质分子,这样就不会吸附吸附物。但是,如上所述,由于需要真空容器,所以上述方法极难对大型的有机 EL 面板应用。

[0081] 此外,也考虑在填充有惰性气体的容器内进行工序的方法。在该方法的情况下,也可以适用于大型的有机 EL 面板。然而,虽说比空气中少,但在容器内依然存在杂质的分子等,难以将其完全除去。

[0082] 如上所述,获得空穴注入层表面的与金属氧化物的氧缺陷类似的构造所形成的电子能级尚未消失、且从空穴注入层表面除去了吸附物的有机 EL 元件是非常困难的。

[0083] 与此相对,本发明的一个实施方式的有机 EL 元件,由于空穴注入层表面的与金属氧化物的氧缺陷类似的构造所形成的电子能级不会消失,所以能够高效地从阳极向功能层注入空穴,其结果能够低功耗且高辉度地发光。此外,由于从空穴注入层表面除去了吸附物,所以在空穴注入层和功能层的层间不埋入吸附物,其结果,元件的驱动电压不增大,也不形成吸附物引起的杂质等载流子陷阱(trap),所以元件寿命也长,元件特性良好。

[0084] (实施方式)

[0085] 下面说明本发明的一个方式涉及的有机 EL 元件及其制造方法、显示装置、发光装置,接着描述各性能确认实验的结果和研究。各附图中的部件比例尺与实际不同。

[0086] (有机 EL 元件的结构)

[0087] 图 1 是表示本实施方式的有机 EL 元件 1 的结构的示意剖视图。

[0088] 有机 EL 元件 1 例如是通过湿式工艺涂敷功能层而制造的涂敷型元件,具有如下结构:空穴注入层 3 和包含具有预定功能的有机材料而成的各种功能层(在此是缓冲层 4 和发光层 5)在相互层叠的状态下介于并设置于由阳极 2 和阴极 6 构成的电极对之间。

[0089] 具体而言,如图 1 所示,有机 EL 元件 1 是针对基板 7 的单侧主面,将阳极 2、空穴注入层 3、缓冲层 4、发光层 5、阴极 6(钡层 6a 和铝层 6b) 按该顺序层叠而构成的。

[0090] (空穴注入层)

[0091] 空穴注入层 3 例如包含厚度 30nm 的作为金属氧化物的氧化钨的薄膜(层)。氧化钨在其组成式( $WO_x$ )中, $x$  是大致在  $2 < x < 3$  的范围内的实数。优选空穴注入层 3 尽可能仅由氧化钨构成,但也可以在通常水平可掺进的程度含有极微量的杂质。

[0092] 在此,空穴注入层 3 通过在预定的成膜条件下成膜,在其表面具有与金属氧化物的氧缺陷类似的构造所形成的电子能级。由于存在该电子能级,能够实现良好的空穴注入。此外,空穴注入层 3 在成膜后在大气中被照射预定波长的紫外光。由此,在维持与金属氧化物的氧缺陷类似的构造所形成的电子能级不变的状态下,从所述空穴注入层 3 的表面除去吸附物,与照射前相比,吸附物的量减少。进而,紫外光的照射时间和/或照射强度被设定为使空穴注入层 3 的光电子光谱中预定的结合能区域的形状变化收敛。由此,通过最小限度的照射条件,最大限度地除去吸附物。

[0093] (缓冲层)

[0094] 缓冲层 4 例如由厚度 20nm 的作为胺类有机高分子的 TFB(poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-(1,4-phenylene-(4-sec-butylphenyl)imino)-1,4-phenylene)) 构成。

[0095] (发光层)

[0096] 发光层 5 例如由厚度 70nm 的作为有机高分子的 F8BT(poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)) 构成。但是,发光层 5 不限于由该材料构成的结构,可以构成为包含公知的有机材料。例如,可列举出日本特开平 5-163488 号公报所记载的类噁星(oxinoid)化合物、茈化合物、香豆素化合物、氮杂香豆素化合物、噁唑化合物、噁二唑化合物、紫环酮(perinone)化合物、吡咯并吡咯化合物、萘化合物、蒽化合物(アントラセン化合物)、芴化合物、荧蒽化合物、并四苯化合物、芘化合物、晕苯化合物、喹诺酮化合物及氮杂喹诺酮化合物、吡啶啉衍生物及吡啶啉酮衍生物、若丹明化合物、蒽(chrysene)化合物、菲化合物、环戊二烯化合物、茈化合物、二苯基苯醌化合物、苯乙烯基化合物、丁二烯化合物、双氰亚甲基吡喃化合物、双氰亚甲基噻喃化合物、荧光素化合物、吡喃鎓化合物、噻喃鎓化合物、硒吡喃鎓化合物、碲吡喃鎓化合物、芳香族坎利酮化合物、低聚亚苯基化合物、噻吨化合物、蒽化合物(アンスラセン化合物)、花青苷化合物、吡啶化合物、8-羟基喹啉化合物的金属配合物、2,2'-联吡啶化合物的金属配合物、席夫碱与 III 族化合物的配合物、8-羟基喹啉(噁星)金属配合物、稀土类配合物等荧光物质形成。

[0097] (功能层)

[0098] 本发明的功能层是指输送空穴的空穴输送层、通过注入的空穴和电子复合而发光的发光层、用于调整光学特性或电子阻挡(block)用途的缓冲层等中的任意一个、或者 2 层以上的这些层的组合或所有的层。本发明以空穴注入层为对象,但有机 EL 元件除空穴注入层以外还存在上述的空穴输送层、发光层等的各自发挥所需功能的层。功能层是指作为本发明的对象的空穴注入层以外的有机 EL 元件所需的层。

[0099] (其他)

[0100] 阳极 2 例如由厚度 50nm 的 ITO 薄膜构成。阴极 6 例如通过层叠厚度 5nm 的钡层

6a 和厚度 100nm 的铝层 6b 构成。在阳极 2 和阴极 6 连接有直流电源 8, 从外部向有机 EL 元件 1 供电。

[0101] 基板 7 例如由无碱玻璃、钠玻璃、无荧光玻璃、磷酸类玻璃、硼酸类玻璃、石英、丙烯酸类树脂、苯乙烯类树脂、聚碳酸酯类树脂、环氧类树脂、聚乙烯、聚酯、硅类树脂或氧化铝等绝缘性材料中的任一材料形成。

[0102] (有机 EL 元件的作用和效果)

[0103] 在具有以上结构的有机 EL 元件 1 中, 在成膜由作为金属氧化物的氧化钨形成的空穴注入层 3 后, 对其表面照射预定波长的紫外光, 所以能在维持与金属氧化物的氧缺陷类似的构造所形成的电子能级不变的状态下, 最大限度地从其表面除去吸附物。由此, 成为低驱动电压且长寿命的有机 EL 元件。

[0104] (显示装置的结构)

[0105] 根据图 2 说明本发明一个方式涉及的显示装置。图 2 是表示本发明一个方式涉及的显示装置的整体结构的图。

[0106] 如图 2 所示, 显示装置 100 具备使用了通过本发明一个方式涉及的有机 EL 元件的制造方法制造的有机 EL 元件的显示面板 110 和与之连接的驱动控制单元 120, 该显示装置用于显示器、电视机、便携电话等。驱动控制单元 120 包括四个驱动电路 121 ~ 124 和控制电路 125。在实际的显示装置 100 中, 关于对于显示面板 110 的驱动控制单元 120 的配置和 / 或连接关系, 不限于此。

[0107] 包含以上结构的显示装置 100 使用了发光特性良好的有机 EL 元件, 所以画质优异。

[0108] (发光装置的结构)

[0109] 图 3 是表示本发明一个方式涉及的发光装置的图, (a) 是纵剖视图, (b) 是横剖视图。如图 3 所示, 发光装置 200 具备通过本发明一个方式涉及的有机 EL 元件的制造方法制造的有机 EL 元件 210、上面安装有这些有机 EL 元件 210 的基底 220、以及安装于该基底 220 并夹着这些有机 EL 元件 210 的一对反射部件 230, 发光装置 200 作为照明装置或光源来使用。各有机 EL 元件 210 电连接于在基底 220 上形成的导电图案 (未图示), 利用通过所述导电图案供给的驱动电力来进行发光。从各有机 EL 元件 210 出射的一部分光的配光由反射部件 230 来控制。

[0110] 具有以上结构的发光装置 200 使用了发光特性良好的有机 EL 元件, 所以画质优异。

[0111] (有机 EL 元件的制造方法)

[0112] 下面基于图 4 例示有机 EL 元件 1 的制造方法。图 4 是用于说明实施方式涉及的有机 EL 元件的制造方法的主要部分的图。

[0113] 首先, 将基板 7 载置于溅射成膜装置的溅射室内。然后, 向室内导入预定的溅射气体, 基于反应性溅射法成膜厚度 50nm 的由 ITO 形成的阳极 2。

[0114] 然后, 通过反应性溅射法成膜空穴注入层 3。具体而言, 将靶交换为金属钨, 实施反应性溅射法。向室内导入氩气作为溅射气体, 导入氧气作为反应性气体。在该状态下通过高电压使氩离子化, 使其冲撞靶。此时, 通过溅射现象放出的金属钨与氧气反应而成为氧化钨, 在基板 7 的阳极 2 上成膜空穴注入层 3, 得到如图 4(a) 所示的中间产品 9。

[0115] 上述成膜条件为：对基板温度不进行控制，将气压（总压）设为 2.3Pa，将氧气分压相对于总压的比设为 50%，将靶每单位面积的接入（投入）电力（接入电力密度）设为  $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ 。由在该条件下成膜的氧化钨形成的空穴注入层 3 在其表面具有类似氧缺陷的构造所形成的电子能级。

[0116] 然后，将成膜后的基板 7 从溅射室取出到空气中。该时刻，空穴注入层 3 暴露在空气中，所以会在表面吸附气体分子等。此外，认为在成膜后、取出前，也会吸附溅射室内的杂质分子等。

[0117] 然后，如图 4(b) 所示，在空气中，向空穴注入层 3 的表面照射紫外光。在此，使用了作为光源 21 具备 USHIO 电机株式会社制的金属卤化物灯（型号 UVL-3000M2-N）的本发明一个方式涉及的紫外光照射装置 20。紫外光照射装置 20 的详细将在后面进行叙述。对于照射条件，通过使用了后述的光电子分光测量的其他实验，另外确定为使得光电子光谱中的预定结合能区域的形状变化收敛。本实施方式中，将照射强度设为  $155\text{mW}/\text{cm}^2$ ，求出照射时间为 10 分钟。

[0118] 然后，在空穴注入层 3 的表面通过例如旋涂法、喷墨法的湿式工艺，滴下包含胺类有机分子材料的组成物墨，使溶剂挥发而将其除去。由此，形成缓冲层 4，获得如图 4(c) 所示的中间产品 10。

[0119] 然后，在缓冲层 4 的表面用同样的方法滴下包含有机发光材料的组成物墨，使溶剂挥发而将其除去。由此，形成发光层 5。

[0120] 缓冲层 4、发光层 5 的形成方法不限于此，也可以通过旋涂法、喷墨法以外的方法、例如照相凹版印刷法、分墨法、喷涂法、凹版印刷、凸版印刷等公知的方法来滴下并涂覆墨。

[0121] 接着，在发光层 5 的表面通过真空蒸镀法成膜钡层 6a、铝层 6b。由此，形成阴极 6。

[0122] 图 1 中虽然未图示，但以抑制有机 EL 元件 1 在完成后暴露于空气为目的，可以在阴极 6 的表面进一步设置封止层或者设置空间上使元件 1 整体与外部隔离的封止罐。封止层例如可以由 SiN（氮化硅）、SiON（氮氧化硅）等材料形成，设置为将元件 1 封止于内部。在使用封止罐的情况下，封止罐例如可以由与基板 7 同样的材料形成，在密闭空间内设置吸附水分等的吸气剂（getter）。

[0123] 通过以上的工序，完成有机 EL 元件 1。

[0124] （有机 EL 元件的制造方法的效果）

[0125] 在以上的有机 EL 元件 1 的制造方法中，在由氧化钨形成的空穴注入层 3 的成膜后，包括照射预定波长的紫外光的工序。由此，能够在维持空穴注入层表面的与金属氧化物的氧缺陷类似的构造所形成的电子能级不变的状态下，从空穴注入层 3 的表面除去吸附物。

[0126] 此外，从清洗空穴注入层 3 后到形成缓冲层 4 的工序期间，该电子能级在空气中得到持续维持，因此，空穴注入能力也得到稳定地维持。由此，能够稳定地制造低驱动电压且长寿命的有机 EL 元件 1。

[0127] 此外，所述紫外光照射工序中的紫外光的照射时间和 / 或照射强度是根据空穴注入层 3 的光电子光谱中预定的结合能区域的形状变化收敛的条件求出的，被设定为使得在所需最小限度的照射条件下最大限度地除去吸附物。由此，能够通过最小限度的清洗工艺，实现非常稳定的空穴注入效率。

[0128] (各种实验和研究)

[0129] (通过紫外光照射获得的吸附物的除去效果)

[0130] 在本实施方式中,通过在由氧化钨形成的空穴注入层 3 的成膜后以预定条件照射紫外光,除去空穴注入层 3 表面的吸附物。关于该吸附物除去效果,通过以下实验得到了确认。

[0131] 通过本实施方式的制造方法,在溅射成膜装置的溅射室内,在基板 7 上层叠了由 ITO 形成的阳极 2、由氧化钨形成的空穴注入层 3。之后,取出到空气中,分别制作了不进行紫外光照射的样品、照射 1 分钟紫外光的样品、照射 10 分钟紫外光的样品。照射强度为  $155\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

[0132] 以后,在本实施方式中,将不进行紫外光照射的样品记为“无照射样品”、将照射 n 分钟紫外光的样品记为“照射 n 分钟样品”。

[0133] 将各样品安装于アルバツク・ファイ (ulvac-ph) 社制的光电子分光装置 (PHI 5000VersaProbe),实施了 XPS(X 射线光电子分光) 测量。在此,一般而言,XPS 光谱反映从测量对象物的表面到深度数纳米的元素 组成、结合状态以及价数等电子状态。因此,当观测到本来不包含于氧化钨的元素时,则其为吸附物的可能性较高。进而,一般而言,众所周知因暴露于空气而吸附或者制造工序中吸附的分子除了水分子、氧分子之外,主要为包含碳的分子。因此,当观测到空穴注入层 3 表层的碳的由紫外光照射产生的浓度变化时,则可以知道吸附物除去效果。

[0134] XPS 测量条件如下。测量中没有发生充电 (charge up)。

[0135] 光源:Al K $\alpha$  射线

[0136] 偏压:无

[0137] 出射角:基板法线方向

[0138] 首先,对各样品进行了宽扫描测量,结果观测到的元素在任一样品中都仅仅是钨 (W)、氧 (O) 以及碳 (C)。于是,进行 W 的 4f 轨道 (W4f) 以及 C 的 1s 轨道 (C1s) 的窄扫描光谱的测量,求出了由氧化钨形成的空穴注入层 3 的表层数纳米中碳原子的数量密度相对于钨原子的数量密度的相对值即 W 和 C 的组成比。为了由光谱求出组成比,使用了测量中所使用的光电子分光装置附带 XPS 解析软件“MuItPak”的组成比计算功能。

[0139] 各样品的 W 和 C 的组成比示于表 1。

[0140] [表 1]

[0141]

样品名	W 和 C 的组成比 (W : C)
无照射样品	1 : 1.27
照射 1 分钟样品	1 : 0.83
照射 10 分钟样品	1 : 0.62

[0142] 从表 1 可知,与无照射样品相比,照射 1 分钟样品、照射 10 分钟样品随着照射时间变长,碳原子相对于钨原子的数量明显减少。即,通过本实施方式的紫外光照射,由氧化钨形成的空穴注入层 3 表面的吸附物明显减少。

[0143] (紫外光照射对空穴注入能力的影响)

[0144] 在本实施方式中,在通过紫外光照射除去由氧化钨形成的空穴注入层 3 表面的吸附物时,对空穴注入能力起作用的与氧缺陷类似的构造所形成的电子能级几乎不受照射

的影响而得到维持。关于该维持性,通过以下实验得到了确认。

[0145] 对于上述的无照射样品、照射 1 分钟样品、照射 10 分钟样品,实施了 UPS(紫外光电子分光)测量。在此,一般而言,UPS 光谱反映从测量对象物的表面到深度数纳米中价电子带到费米面(费米能级)的电子状态。尤其是在氧化钨、氧化钼中,当在表面存在类似氧缺陷的构造时,则会在比价电子带的上端更靠低结合能侧的费米面附近,确认到隆起的光谱形状(以下称为“费米面附近的隆起构造”)(非专利文献 2 和 3)。因此,通过观测该费米面附近的隆起构造的由紫外光照射产生的变化,能够调查紫外光照射对表面的类似氧缺陷的构造产生的影响。在氧化钨中,该费米面附近的隆起构造位于比价电子带的上端(价电子带最低的结合能)低 1.8 ~ 3.6eV 的结合能区域内。

[0146] UPS 测量条件如下。测量中没有发生充电。

[0147] 光源:He I 射线

[0148] 偏压:无

[0149] 出射角:基板法线方向

[0150] 图 5 中示出各样品的费米面附近的 UPS 光谱。以下,光电子分光(UPS、XPS)光谱中,横轴的结合能的原点定在费米面,以左方向为正向。无照射样品、照射 1 分钟样品、照射 10 分钟样品的任意一个都可以明确地确认到图中(I)所示的费米面附近的隆起构造。因此,可知即使受到紫外光的照射,也能维持对空穴注入能力起作用的类似氧缺陷的构造。

[0151] 作为比较,进行了 UV 臭氧清洗。具体而言,在溅射成膜装置的溅射室内,在基板 7 上层叠了由 ITO 形成的阳极 2 和由氧化钨形成的空穴注入层 3 后,从溅射室内取出到空气中,通过 UV 臭氧装置对空穴注入层 3 表面进行 UV 臭氧清洗,通过 UPS 测量确认到费米面附近有无隆起构造。

[0152] 图 6 中示出进行了三分钟 UV 臭氧清洗后的由氧化钨形成的空穴注入层 3 的费米面附近的 UPS 光谱。为了比较,一并示出了图 5 的无照射样品的 UPS 光谱。与图 5 的实施方式的紫外光照射的情况不同,进行了 UV 臭氧清洗后完全无法确认到费米面附近的隆起构造。即,可知通过 UV 臭氧清洗,空穴注入层 3 的表面的类似氧缺陷的构造几乎消失。

[0153] 如上所述,在本实施方式的由紫外光照射实现的清洗中,显然不会如 UV 臭氧清洗那样使类似氧缺陷的构造消失,即,即使受到紫外光的照射,对空穴注入能力起作用的类似氧缺陷的构造也能得到维持。

[0154] (紫外光照射条件的规定方法)

[0155] 在本实施方式的由紫外光照射实现的由氧化钨形成的空穴注入层 3 的表面的清洗中,通过以下的实验确认到:在某种程度以上的照射时间内,其吸附物除去效果会饱和。

[0156] 通过与上述同样的方法,再次制作了无照射样品、照射 1 分钟样品、照射 10 分钟样品,而且还制作了照射 60 分钟样品、照射 120 分钟样品。并且,通过 XPS 测量,进行各样品的 W4f 和 C1s 的窄扫描光谱的测量,分别减去背景(本底)成分后,以 W4f 的窄扫描光谱的面积强度对光电子强度进行了标准化。此时的各样品的 C1s 的窄扫描光谱示于图 7。图 7 的 C1s 光谱的面积强度与由氧化钨形成的空穴注入层 3 的表层数纳米中的碳原子相对于钨原子的数量密度的比率成比例。

[0157] 根据图 7 认为:在照射时间为 1 分钟以上的样品中,C1s 光谱的强度大致一致,所以照射时间为 1 分钟以上时,吸附物除去效果几乎饱和。

[0158] 然而,一般而言,对于吸附物的C1s 光谱,由于吸附的绝对量少,所以如图 7 所示多会成为强度低、剧烈波动的光谱。因此,有可能会产生不太适于判断吸附物除去效果的饱和。于是,也说明使用强度比较强的光谱判断吸附物除去效果的饱和的其他方法。

[0159] 第一个方法是根据属于 UPS 光谱中价电子带的上端附近的区域的形状变化、即 UPS 光谱中结合能 4.5 ~ 5.4eV 的区域的形状变化来进行判断的方法。存在于该区域的峰或肩构造,相当于构成氧化钨的氧原子的 2p 轨道的非共有电子对。

[0160] 图 8 中示出该 UPS 光谱。对于无照射样品、照射 1 分钟样品、照射 10 分钟样品的各样品进行了 UPS 测量。光电子强度以结合能 6.5eV 附近的缓峰进行了标准化。根据图 8,照射 1 分钟样品以及照射 10 分钟样品在结合能 4.5 ~ 5.4eV 的区域,具有在无照射样品中不存在的图中 (II) 所示的明确的峰。进一步,照射 1 分钟样品和照射 10 分钟样品的峰形状大致一致。即,照射时间为 10 分钟以上时,UPS 光谱中的结合能 4.5 ~ 5.4eV 的区域的形状变化大致收敛。这些与 C1s 中所见的状况相同,与 C1s 同样地,示出通过紫外光照射获得吸附物除去效果、以及照射时间为 1 分钟以上时其效果饱和。

[0161] 第二个方法是 XPS 测量的 W4f 光谱的由紫外光照射产生的形状的变化。图 9 中示出无照射样品、照射 1 分钟样品、照射 10 分钟样品、照射 60 分钟样品、照射 120 分钟样品的各样品的 W4f 光谱。以光谱的最大值和最小值进行了标准化。

[0162] 根据图 9 可知,与无照射样品相比,在进行了照射的样品中,峰形状变得尖锐(峰的半值幅度变窄)。进一步,可知:照射 10 分钟样品的峰形状比照射 1 分钟样品的峰形状稍尖锐,与此相对,照射 10 分钟样品、照射 60 分钟样品、照射 120 分钟样品的光谱自身几乎完全重叠,照射 10 分钟时光谱的形状的变化大致收敛。

[0163] 该 W4f 的光谱的照射时间引起的形状变化可以例如说明如下。虽然也依赖于吸附物的构造,但在吸附物对表面的钨原子贡献负电荷的情况下,内壳轨道 W4f 与之相应地向低结合能侧移位。化学上,在氧化钨的表层,六价的钨原子的一部分由于吸附物的影响而变为五价等的低价数。这在 W4f 的 XPS 光谱中,对应于:作为主成分的六价钨原子的光谱和少数低价数的钨原子的光谱重叠,由此光谱的形状变宽。

[0164] 考虑上述原因,在图 9 中,通过进行紫外光照射而除去吸附物,五价的钨原子回到 6 价,由此峰形状变尖锐。由此,能够解释为:照射 1 分钟时大部分的吸附物被除去,照射 10 分钟以上时,吸附物的除去效果大致收敛。这与 C1s 中所见的状况仍然是同样的。

[0165] 此外,虽然未图示,但确认到:在氧原子的 O1s 轨道,相对于紫外光的照射时间的光谱的形状变化在照射 10 分钟以上时也大致收敛。

[0166] 根据以上可知,本实施方式的通过紫外光照射获得的吸附物除去效果在某种程度以上的照射时间时会饱和。在此,金属氧化物为氧化钨的情况下的照射条件可以如下那样确定。例如,关于照射时间,任意确定照射强度,测量到由 XPS 测量获得的 W4f 或 O1s 的窄扫描光谱的形状、或者 UPS 光谱中结合能 4.5 ~ 5.4eV 的形状的变化收敛为止的时间,将该时间确定为照射时间。具体而言,例如比较照射时间为 n 分钟的光谱和照射时间为 n+1 分钟的光谱,当各测量点的两个光谱的标准化强度之差的均方根变为某值以下时,判断为“由照射时间为 n 分钟的照射时间得到的光谱形状的变化收敛、完成了最大限度地除去吸附物”即可。在本实施方式中,根据图 8 和图 9,判断为当照射时间为 10 分钟时,吸附物除去效果饱和。

[0167] (紫外光照射后的电子状态的维持)

[0168] 在本实施方式中,至少在从表面清洗后到在其表面层叠上层为止的期间,对空穴注入能力起作用的类似氧缺陷的构造所形成的电子能级得到持续维持。其根据如下。

[0169] 上述图 5 的 UPS 光谱是从照射紫外光起两天后测量得到的光谱。即,在无照射样品和照射后在空气中经过了两天的各照射时间的样品之间,UPS 光谱中的费米面附近的隆起构造未发现不同,隆起构造都是明确的。此外,虽然省略了图示,但对于从照射紫外光起两小时后、一天后的情况也进行了测量,这些情况下费米面附近的隆起构造也与图 5 同样是明确的。即,确认到:至少从照射后起两天的期间中,在空气中类似氧缺陷的构造所形成的电子能级得到维持。

[0170] 该两天的期间与通过紫外光照射清洗空穴注入层 3 后、到在其表面层叠缓冲层 4 的工序为止的期间(通常为几小时以内)相比足够长,只要不是有意地延迟缓冲层 4 的形成时期,不会发生超过该期间也不形成缓冲层 4。

[0171] (通过紫外光照射实现的元件特性的提高)

[0172] 通过紫外光照射清洗了空穴注入层 3 的本实施方式涉及的有机 EL 元件 1 与不照射而制作的有机 EL 元件相比,元件特性良好。对此通过以下实验得到了确认。

[0173] 首先,为了切实地评价通过紫外光照射从空穴注入层 3 的表面除去吸附物对从空穴注入层 3 向缓冲层 4 的空穴注入效率带来的效果,制作了空穴单载流子元件作为评价器件。

[0174] 在有机 EL 元件中,形成电流的载流子是空穴和电子双方,在有机 EL 元件的电特性中除了空穴电流以外还反映电子电流。但是,在空穴单载流子元件中,阻挡来自阴极的电子的注入,所以电子电流几乎不流动,所有电流几乎仅由空穴电流构成,载流子几乎仅视为空穴,所以适合评价空穴注入效率。

[0175] 具体制作的空穴单载流子元件 1A 是将图 1 的有机 EL 元件 1 中的阴极 6 如图 10 所示的阴极 6A 那样置换为金(Au)的元件。即,根据本实施方式的有机 EL 元件 1 的制造方法,如图 10 所示,在基板 7 上通过溅射成膜法成膜由厚度 50nm 的 ITO 薄膜形成的阳极 2,在阳极 2 上通过预定的溅射成膜法成膜由厚度 30nm 的氧化钨形成的空穴注入层 3,以使其表面具有类似氧缺陷的构造所形成的电子能级,依次层叠制作由厚度 20nm 的作为胺类有机高分子的 TFB 形成的缓冲层 4、厚度 70nm 的由作为有机高分子的 F8BT 形成的发光层 5、厚度 100nm 的由金形成的阴极 6A。

[0176] 在此,作为空穴注入层 3,准备在成膜而从溅射成膜装置的溅射室内取出到空气中后(该时刻已经吸附有吸附物)进行本实施方式的紫外光照射(照射时间为 10 分钟)和不进行紫外光照射的两个样品,分别制作了空穴单载流子元件 1A。以后,将前者的空穴单载流子元件 1A 称为“有照射 HOD”,将后者的空穴单载流子元件 1A 称为“无照射 HOD”。

[0177] 将制作的各空穴单载流子元件 1A 连接于直流电源 8,施加了电压。使此时的施加电压变化,将根据电压流动的电流值换算成元件的每单位面积的值(电流密度)。在此的“驱动电压”设为电流密度为  $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$  时的施加电压。

[0178] 可以说该驱动电压越小,则空穴注入层 3 的空穴注入效率越高。因为在各空穴单载流子元件 1A 中,空穴注入层 3 表面以外的各部位的制作方法是相同的,所以除了空穴注入层 3 和缓冲层 4 的界面以外,相邻的两个层之间的空穴注入势垒是一定的。因此,向空穴

注入层 3 表面有无照射紫外光引起的驱动电压的不同强烈反映了从空穴注入层 3 向缓冲层 4 的空穴注入效率的不同。

[0179] 表 2 是通过该实验得到的各空穴单载流子元件 1A 的驱动电压的值。

[0180] [表 2]

[0181]

样品名	驱动电压
有照射 HOD	18.9V
无照射 HOD	19.7V

[0182] 此外,图 11 是各空穴单载流子元件 1A 的电流密度 - 施加电压曲线。图中纵轴是电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),横轴是施加电压 (V)。

[0183] 如表 2 和图 11 所示,有照射 HOD 与无照射 HOD 相比,驱动电压低,电流密度 - 施加电压曲线的上升早,能以低施加电压获得高电流密度。即,有照射 HOD 与无照射 HOD 相比,空穴注入效率优异。

[0184] 以上验证了空穴单载流子元件 1A 中的空穴注入层 3 的空穴注入效率,但空穴单载流子元件 1A 除了阴极 6A 以外是与图 1 的有机 EL 元件 1 完全相同的结构。因此,通过紫外光照射除去吸附物对从空穴注入层 3 向缓冲层 4 的空穴注入效率带来的效果,在有机 EL 元件 1 中本质上与空穴单载流子元件 1A 也是相同的。

[0185] 为了对此进行确认,使用进行了紫外光照射的空穴注入层 3 和不进行紫外光照射的空穴注入层 3,分别制作了有机 EL 元件 1。以后,将前者的有机 EL 元件 1 称为“有照射 BPD”,将后者的有机 EL 元件 1 称为“无照射 BPD”。制作方法除了无照射 BPD 的空穴注入层 3 不进行紫外光照射之外,全部与本实施方式是同样的。

[0186] 将制作的各有机 EL 元件 1 连接于直流电源 8,施加了电压。使此时的施加电压变化,将根据电压值流动的电流值换算成元件的每单位面积的值(电流密度)。在此的“驱动电压”设为电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  时的施加电压。

[0187] 表 3 是通过该实验得到的各有机 EL 元件 1 的驱动电压的值。

[0188] [表 3]

[0189]

样品名	驱动电压
有照射 BPD	8.3V
无照射 BPD	9.2V

[0190] 此外,图 12 是各有机 EL 元件 1 的电流密度 - 施加电压曲线。图中纵轴是电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),横轴是施加电压 (V)。

[0191] 如表 3 和图 12 所示,有照射 BPD 与无照射 BPD 相比,驱动电压低,电流密度 - 施加电压曲线的上升早,能以低施加电压获得高电流密度。这是与有照射 HOD 与无照射 HOD 同样的倾向。

[0192] 根据以上结果,确认了:通过对空穴注入层 3 表面照射紫外光来除去吸附物对从空穴注入层 3 向缓冲层 4 的空穴注入效率带来的效果,在有机 EL 元件 1 中与空穴单载流子元件 1A 的情况也是同样的。

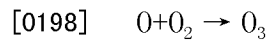
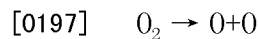
[0193] 通过上述各实验,确认了:在有机 EL 元件 1 中,根据本实施方式在空穴注入层 3 的成膜后进行预定的紫外光照射时,能最大限度地除去空穴注入层 3 表面的吸附物,且类似氧缺陷的构造所形成的电子能级不会因照射而失去,因此不会损害空穴注入能力,能够除

去会引起驱动电压增加和 / 或寿命降低的吸附物,所以能改善从空穴注入层 3 向缓冲层 4 的空穴注入效率,由此实现优异的元素特性。

[0194] (关于紫外光的波长)

[0195] 在本实施方式中,通过在空穴注入层 3 成膜后在空气中照射预定波长的紫外光,由此除去空穴注入层 3 的吸附物,使用了除去后的空穴注入层 3 的有机 EL 元件 1 与不进行除去的有机 EL 元件相比,能实现低电压驱动。关于该紫外光的波长,通过以下研究得以规定。

[0196] 首先,在含有空气中等的氧分子 ( $O_2$ ) 的气体氛围中,用于产生臭氧 ( $O_3$ ) 的紫外光的波长为 184.9nm。通过以下的反应,氧分子通过波长 184.9nm 的紫外光而被分解,生成的氧基 (O) 和其他氧分子结合,生成臭氧。



[0199] 此外,用于臭氧进一步分解、再次产生氧基的紫外光波长为 253.7nm。

[0200] 在 UV 臭氧清洗中,通过这些波长 184.9nm 和 253.7nm 的紫外光产生氧基,将其强力的氧化作用用于除去吸附物。因此,如上述实验中进行了 UV 臭氧清洗的空穴注入层 3 那样,有可能会产生类似氧缺陷的构造所形成的电子能级几乎消失。

[0201] 于是,在本实施方式中,使用分解氧分子使之产生氧基的可能性低的大于 184.9nm 的波长区域的紫外光。进一步,为了防止因空气中存在的微量的臭氧分解而产生氧基,优选使用大于 253.7nm 的波长区域的紫外光。

[0202] 在本实施方式中,实际使用的金属卤化物灯具有如图 13 所示的分光分布。这样,采用了尽可能不包含 253.7nm 以下的波长的灯。相对于该金属卤化物灯的最大强度(波长 380nm 附近),253.7nm 以下的波长的强度被抑制在最多百分之几的程度。

[0203] 下面,在表 4 中记载了一般的吸附物中原子间的结合能。“=”是双结合(双键),“-”是单结合(单键)。为了除去吸附物,首先需要照射能量为其结合能以上的光,将结合(键)切断。

[0204] [表 4]

[0205]

结合(键)	结合能(kJ/mol)
C=C	607
C-C	348
C=O	724
C-O	352
C-H	413
O=O	490
O-O	139
O-H	463

[0206] 在此,光子每 1 摩尔的光能量 E 与波长  $\lambda$  之间存在下面的反比例关系。

[0207]  $E = Nhc/\lambda$  (N:阿伏加德罗数、h:普朗克常数、c:光速、 $\lambda$ :波长) 根据上式,波长 184.9nm 的紫外光的能量相当于 647kJ/mol,波长 253.7nm 的紫外光的能量相当于 472kJ/mol。比较这些值和表 4 可知,本实施方式的波长区域的紫外光能够切断吸附物中出现的多种原子间的结合。特别是如后所述,认为在化学吸附的情况下吸附物主要与氧化钨的氧

原子单结合，但可知与该吸附物的单结合的能量再大也不过为 O-H 结合（键）的 463kJ/mol（相当于波长 258nm）左右，所以通过本实施方式的波长区域的紫外光能够切断这些结合。此外，在物理吸附的情况下，结合远比化学吸附的情况下的结合弱，所以这也容易通过紫外光照射来除去。

[0208] 以上是本实施方式中使用的紫外光能够除去吸附物的理由。

[0209] 本实施方式的紫外光照射的吸附物除去效率与 UV 臭氧清洗相比，本质上较差。这是因为在 UV 臭氧清洗中，切断了结合的吸附物马上被羟基氧化，容易作为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等分子而游离。但是，如上所述，UV 臭氧清洗不适合清洗由如氧化钨的金属氧化物形成的空穴注入层 3。

[0210] 另外，一般而言，金属氧化物的原子间结合通过本实施方式的波长区域的紫外光的能量被切断的可能性低。例如根据非专利文献 3，氧化钨中的氧原子和钨原子的结合能（键能）是 672kJ/mol（相当于波长 178nm），难以通过本实施方式的波长区域的紫外光切断。这与通过上述真空中的氩离子进行溅射蚀刻是对比鲜明的。即，当使用本实施方式的紫外光时，不会破坏由如氧化钨等的金属氧化物形成的空穴注入层 3 的原子间结合而使其化学活性化，能够在化学上稳定的状态下除去吸附物。

[0211] 根据以上理由，在本发明中，使用大于波长 184.9nm 的紫外光，优选大于波长 253.7nm 的紫外光。一般难以通过可见光切断化学吸附的结合，所以在本实施方式中，不使用可见光而使用紫外光（波长 380nm 以下）。

[0212] （紫外光照射后对空穴注入能力起作用的电子能级也得以维持的理由）

[0213] 在本实施方式中，在照射紫外光后也能持续维持空穴注入层 3 表面的类似氧缺陷的构造所形成的电子能级，因此，空穴注入能力也稳定地被维持，能够稳定制造低驱动电压的有机 EL 元件。关于该维持性进行如下考察。

[0214] 根据实验和第一原理计算结果，有氧化钨的薄膜、结晶中呈现的上述电子能级由来自于类似氧缺陷的构造的大量报告。具体而言，推测为来自于因氧原子缺乏而形成的相邻的钨原子的 5d 轨道彼此的结合性轨道、以及不终止于氧原子而存在于膜表面和 / 或膜内的钨原子单体的 5d 轨道。

[0215] 在此，可能会预想为钨原子的 5d 轨道作为 5d 轨道彼此的结合性轨道和 / 或原子单体的 5d 轨道而存在，因而吸附物进行化学吸附时会变得稳定，但并不一定如此。这是因为：实际上，在空气中放置了两天的氧化钨中，如本实施方式的图 5 的 UPS 光谱所示，确认到相当于该电子能级的费米面附近的隆起构造。

[0216] 在真空中，在非专利文献 4 中报告了劈开三氧化钨单结晶露出干净的 (001) 面时，最表面的氧原子的一部分会放出到真空中。进一步，在非专利文献 4 中报告了：通过第一原理计算，在 (001) 面中，与所有最表面的钨原子终止于氧原子相比，如图 14 所示，周期性地一部分钨原子 a 不终止的构造在能量上更稳定，作为该理由，所有最表面的钨原子终止于氧原子时，终端氧原子彼此的电斥力较大，反而变得不稳定。也即是，在 (001) 面中，在表面具有类似氧缺陷的构造是比较稳定的。

[0217] 在图 14 中，为了简化，将三氧化钨单结晶用金红石构造示出，但实际上是歪的金红石构造。

[0218] 根据以上类推，作为空穴注入层 3 表面的类似氧缺陷的构造所形成的电子能级在

本实施方式的紫外光照射后也得以继续维持的理由,例如可以认为如下的机理。

[0219] 对于本实施方式的由氧化钨形成的空穴注入层 3,认为:在刚刚成膜后至少局部在其表面具有(001)面的局部面(facet),如图 14 所示,具有终端氧原子 b 和被其包围的未终止的钨原子 a。这是因为(001)面是稳定构造。而且,该表面在成膜后暴露于溅射成膜装置内的溅射室内的杂质分子和/或空气中的分子。

[0220] 在此,一般而言,在金属氧化物中,当在表面存在如钨原子 a 的不饱和配位的金属原子时,有时与水分子和/或有机分子等发生化学吸附反应而会终止。在本实施方式中,只看图 9 的 W4f 的光谱,无法确认由钨原子和碳原子的结合的、应该位于结合能 31 ~ 33eV 附近的峰,仅能确认由钨原子和氧原子的结合的峰,所以与钨原子 a 直接化学结合的吸附分子的原子是氧原子的可能性较高。

[0221] 然而,例如在钨原子 a 化学吸附水分子而形成羟基的情况、或者在钨原子 a 化学吸附有机分子而结合有机分子具有的氧原子的情况等的情况下,斥力在一般带负电的吸附基的氧原子和同样带负电的周围的终端氧原子 b 之间发挥作用。因此,与真空中在钨原子 a 难以存在终端氧原子的理由同样地,预想为向钨原子 a 的分子吸附也比较难以进行。

[0222] 另一方面,不是对于钨原子 a 而是对于其周围的终端即氧原子 b,水分子和/或有机分子引起附加反应等而进行化学吸附。该吸附本身由于在周围几乎没有斥力等阻碍原因,所以是比较容易的。而且,通过向终端氧原子 b 的吸附,根据情况不同,在紧挨钨原子 a 的附近存在包括数个原子以上的有机分子的终端基,对于向钨原子 a 吸附分子,会成为立体的势垒。因此,预想为即使通过在终端氧原子 b 吸附分子,也依然比较难以引起向钨原子 a 吸附分子。

[0223] 根据以上,认为:对于如图 14 所示的具有包含终端氧原子 b 和其包围的未终止的钨原子 a 的构造的表面,难以引起分子向钨原子 a 化学吸附,杂质分子和/或空气中的气体分子主要对于钨原子 a 周围的终端氧原子 b 发生化学吸附。此时的化学吸附因为是通过终端氧进行的结合,所以一般为单结合。

[0224] 而且,当照射本实施方式的紫外光时,仅是对于终端氧原子 b 发生化学吸附的分子被切断结合而游离。而且,预想为:终端氧原子 b 再次恢复为原来的终端氧原子,或者此次与水分子发生吸附反应,通过本实施方式的紫外光,作为比较难切断的稳定的羟基等而残留下来。

[0225] 综上所述,本实施方式的由氧化钨形成的空穴注入层 3 在表面具有如图 14 所示的包括终端氧原子 b 和其包围的未终止的钨原子 a 的局部构造,首先因该构造自身具有的特性,对于钨原子 a 难以发生分子吸附。此外,对于终端氧原子 b 吸附的分子通过照射紫外光而游离,然后主要仅残留羟基。由此,表面的类似氧缺陷的构造所形成的、对空穴注入能力起作用的电子状态不受成膜后的本实施方式的紫外光照射的影响而继续得以维持,另一方面,仅是吸附物通过紫外光照射而被除去。

[0226] (紫外光照射装置)

[0227] 然后说明本发明的一种方式涉及的紫外光照射装置。图 4(b) 所示的本发明的一种方式涉及的紫外光照射装置 20 是用于对有机 EL 元件 1 的中间产品 9 照射紫外光的装置,具备:出射波长区域主要为大于 184.9nm 且

[0228] 380nm 以下的紫外光的光源 21;将从该光源 21 出射的紫外光向所述中间产品 9 聚

光的反射镜 22 ;覆盖并保持这些光源 21 和反射镜 22 的框体 23 ;以及对所述光源 21 进行点亮控制的控制单元 24。

[0229] 中间产品 9 例如在基板 7 成膜有阳极 2 和由金属氧化物形成的空穴注入层 3,缓冲层 4 是未成膜状态。

[0230] 光源 21 例如是直管形金属卤化物灯,配置成其长度方向为中间产品 9 的搬运横宽方向,在适于高效地制造功耗且高辉度地发光的有机 EL 元件的照射条件下点亮。紫外光的照射时间和 / 或照射强度等照射条件基于金属氧化物的种类等的空穴注入层 3 的成膜条件、以及本实施方式中描述的空穴注入层 3 的光电子分光光谱的形状的收敛等而设定。照射条件的设定通过操作者进行。照射条件的设定也可以通过控制单元 24 自动进行。例如,在控制单元 24 存储有成膜条件、照射时间、照射强度建立关联的数据库,基于操作者输入的成膜条件,所述控制单元 24 参照所述数据库,设定照射时间、照射强度。

[0231] 对于向紫外光照射对象位置搬运中间产品 9,例如通过搬运输送机 25 进行。在图中,从搬运上游侧(右侧)搬入到搬运输送机 25 上的中间产品 9 在搬运输送机 25 上进行搬运,通过紫外光照射对象位置。在该通过时,对中间产品 9 的上面即空穴注入层 3 的上面照射预定量的紫外光。完成了紫外光照射的中间产品 9 被向搬运下游侧(左侧)搬出。

[0232] 在以上说明的紫外光照射装置 20 中,光源 21 不限于金属卤化物灯,只要是能够出射波长区域主要为大于 184.9nm 且 380nm 以下(优选大于 253.7nm 且 380nm 以下)的紫外光的光源即可。

[0233] (变形例)

[0234] 以上具体说明了本发明一个实施方式的有机 EL 元件的制造方法以及紫外光照射装置,但上述实施方式是用于便于理解地说明本发明的结构和作用效果的例子,本发明的内容不限于上述实施方式。例如,为了容易理解而列举的各部分的尺寸和材料等只不过是典型的一例,本发明不限于这些尺寸和材料等。

[0235] 例如,包含于空穴注入层 3 的金属氧化物不限于氧化钨,可以列举氧化钼、氧化铬、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化钛、氧化锆、氧化钪、氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化铈、氧化钆、氧化铁、氧化钆、氧化钇、氧化钆、氧化铜、氧化锌、氧化镉、氧化铝、氧化镓、氧化铟、氧化硅、氧化锗、氧化锡、氧化铅、氧化铋、氧化铊、以及从镧到镥的所谓稀土类元素的氧化物、以及混合这些氧化物中的任意几种而成的金属氧化物。

[0236] 作为通过氧化钨以外的金属氧化物形成空穴注入层的例子,以使用氧化钼的情况为例进行说明。通过本实施方式的紫外光照射实现的清洗,即使在空穴注入层 3 由氧化钼形成的情况下,通过如下实验也明确了所述空穴注入层 3 表面的吸附物减少。

[0237] 在实验中,通过与氧化钨的情况同样的方法,制作了无照射样品、照射 10 分钟样品、照射 60 分钟样品。

[0238] 首先,通过 XPS 测量,进行各样品的钼(Mo)的 3d 轨道(Mo3d)以及 C1s 的窄扫描光谱的测量,分别将背景成分减去后,以 Mo3d 的窄扫描光谱的面积强度使光电子强度标准化。此时的各样品的 C1s 的窄扫描光谱表示在图 15 中。图 15 的 C1s 光谱的面积强度与包含氧化钼的空穴注入层 3 的表层数纳米中的碳原子相对于钼原子的数量密度的比率成比例。

[0239] 根据图 15 可知,与无照射样品相比,在照射 10 分钟样品、照射 60 分钟样品中,C1s

光谱的面积强度弱。由此认为:通过紫外光照射使得碳原子减少,即能除去吸附物。

[0240] 然后,评价了UPS光谱中属于价电子带的上端附近的区域的形状的变化、即UPS光谱中结合能 $3.7 \sim 5.2\text{eV}$ 区域的形状的变化。存在于该区域的峰或者肩构造与构成氧化钼的氧原子的 $2p$ 轨道的非共有原子对相当。

[0241] 对无照射样品、照射10分钟样品、照射60分钟样品的各样品,进行了UPS测量。图16中示出其UPS光谱。光电子强度以结合能 $6.2\text{eV}$ 的强度进行了标准化。

[0242] 根据图16,照射10分钟样品、照射60分钟样品与无照射样品相比,在图中(III)所示的结合能 $3.7 \sim 5.2\text{eV}$ 的区域,确认到宽的肩构造。进一步,在照射10分钟样品、照射60分钟样品中,肩构造的形状非常一致。即,通过照射时间10分钟以上,UPS光谱中结合能 $3.7 \sim 5.2\text{eV}$ 的形状的变化大致稳定。这认为表示了吸附物除去效果已经饱和。

[0243] 接着,评价了XPS测量的 $\text{Mo}3d$ 光谱的、通过紫外光照射引起的形状的变化。图17中示出无照射样品、照射10分钟样品、照射60分钟样品的各样品的 $\text{Mo}3d$ 光谱。以光谱的最大值和最小值进行了标准化。

[0244] 根据图17可知,与无照射样品相比,进行了照射的样品中,峰形状变宽(峰的半值宽度变宽)。进一步,根据随着照射时间增加而峰半值宽度的变宽趋势衰减可知:存在因持续照射而光谱的形状变化收敛的倾向。

[0245] 根据以上可知,在形成空穴注入层3的金属氧化物为氧化钼的情况下,紫外光照射的吸附物除去效果也在某程度以上的照射时间时饱和。在此,金属氧化物为氧化钼的情况下的照射条件可以如下那样确定。例如,关于照射时间,任意确定照射强度,测量到通过XPS测量得到的 $\text{Mo}3d$ 或 $\text{O}1s$ 的窄扫描光谱形状、或者UPS光谱中结合能 $3.7 \sim 5.2\text{eV}$ 的形状的变化收敛为止的时间,将该时间确定为照射时间。具体而言,例如比较照射时间 $n$ 分钟的光谱和照射时间 $n+1$ 分钟的光谱,在各测量点的两个光谱的标准化强度的差的均方根成为某值以下时,判断为“由照射时间 $n$ 分钟的照射时间引起的光谱形状的变化收敛,完成了最大限度地除去吸附物”即可。在本实施方式中,根据图16判断为在照射时间10分钟时吸附物除去效果饱和。

[0246] (其他事项)

[0247] 在本发明的一个实施方式的有机EL元件的制造方法中,紫外光照射除了空气以外,还可以在减压氛围、惰性气体氛围、真空等各种气体氛围内适用。这是因为本发明涉及到方法是不产生氧基的波长的紫外光的清洗方法。但是,如上所述,在空气中进行对于制造大型面板是有利的。

[0248] 本发明的一个实施方式的有机EL元件不限于元件单独使用的结构。也可以通过将多个有机EL元件作为像素集成在基板上而构成有机EL面板。这样的有机EL显示器能够通过适当地设定各个元件中的各层的膜厚来实施。

[0249] 在使用涂覆型有机EL元件形成有机EL面板的情况下,为了如上所述将多个有机EL元件作为像素集成在基板上,例如在包含金属氧化物的空穴注入层上形成区划像素的堤,对于区划内,层叠作为上层的功能层。在此,具体而言,堤形成工序中,例如在空穴注入层表面涂覆由感光性抗蚀剂材料形成的堤材料,在预烘培之后,使用图案掩模使之感光,通过显影液洗出未固化的多余的堤材料,最后用纯水清洗。本发明也能够适用于经过了这样的堤形成工序的由金属氧化物形成的空穴注入层。在该情况下,对形成堤后的空穴注入层

表面照射紫外光,主要除去在空穴注入层表面吸附的作为堤和 / 或显影液的残渣的有机分子。在此,一般向堤照射紫外光时,与作为上层涂覆的有机溶剂的接触角会改变,但本发明中容易唯一地确定紫外光照射条件,所以根据其确定的紫外光照射条件特征该接触角和 / 或堤形状即可。

[0250] 本发明的一个实施方式的有机 EL 元件可以是所谓底部发射型的结构,也可以是所谓顶部发射型的结构。

[0251] 产业上可利用性

[0252] 通过本发明的一个实施方式的有机 EL 元件的制造方法中制造的有机 EL 元件可以用于便携电话用的显示器、电视机等的显示元件、各种光源等。在任意用途中,都可以作为在从低辉度到光源用途等的高辉度的辉度范围广泛的以低电压驱动的有机 EL 元件来应用。通过这样的高性能,作为家庭用或者公共设施、或者业务用的各种显示装置、电视装置、便携式电子设备用显示器、照明光源等,能够广泛地进行应用。

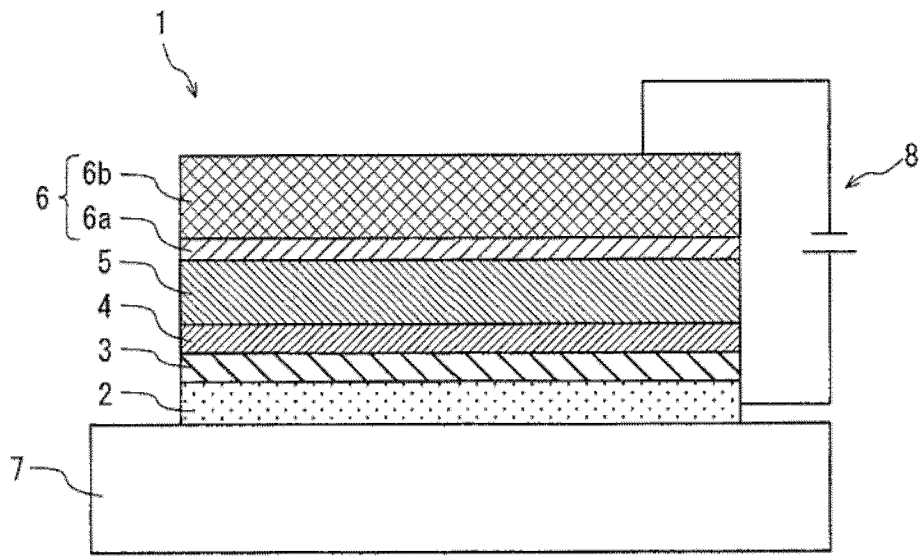


图 1

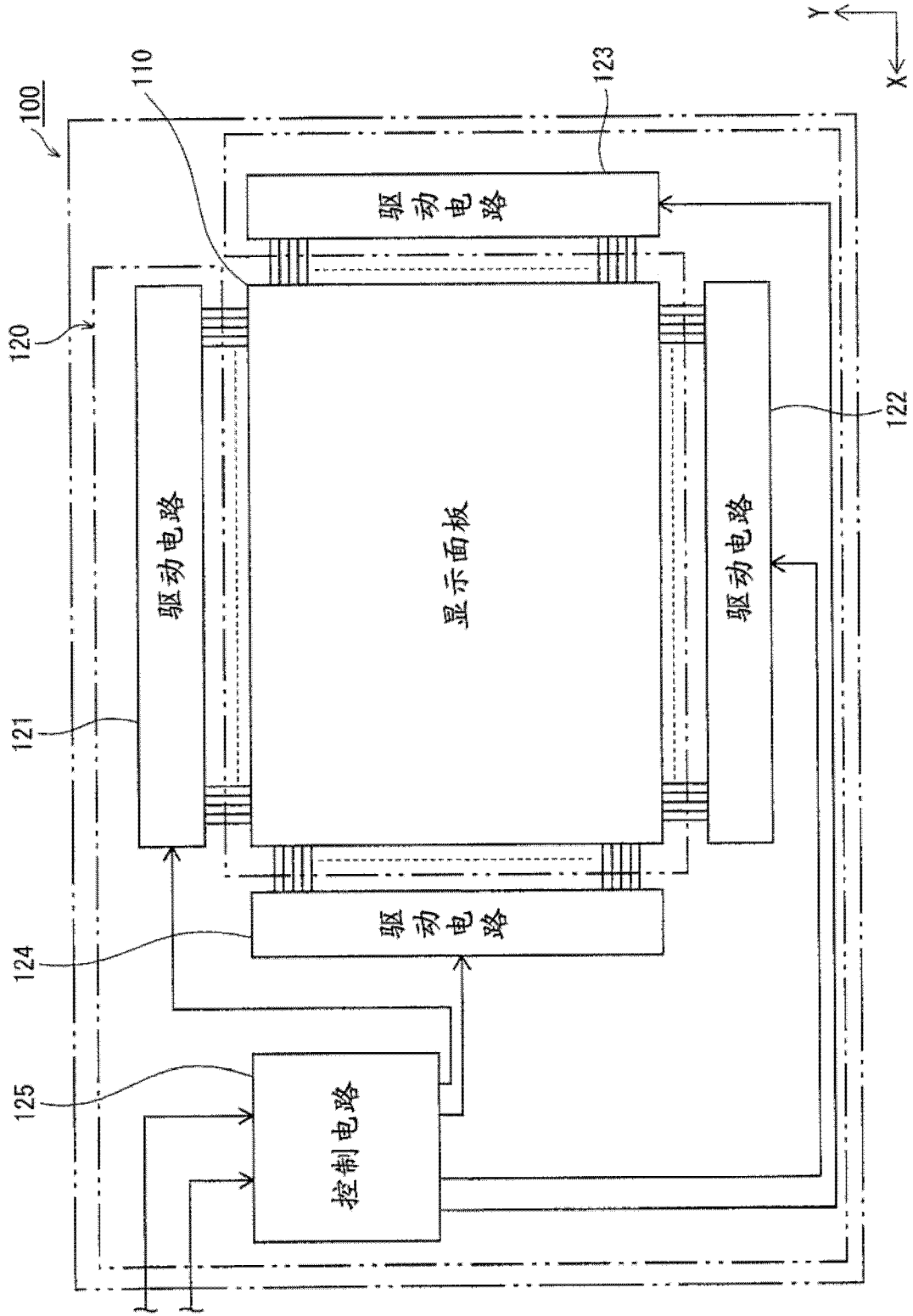


图 2

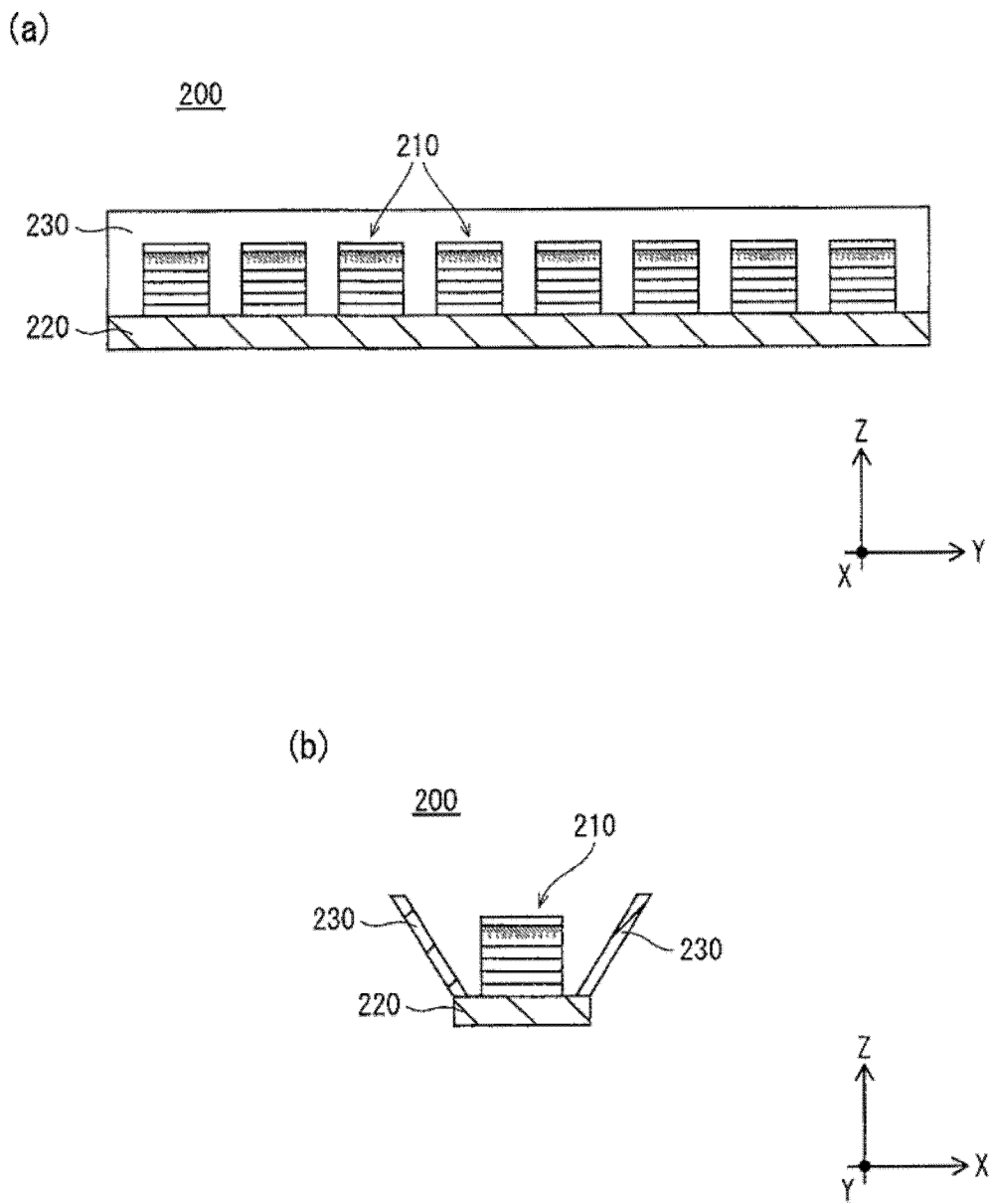
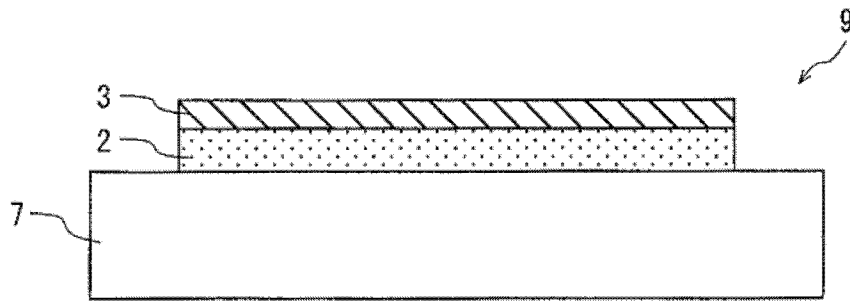
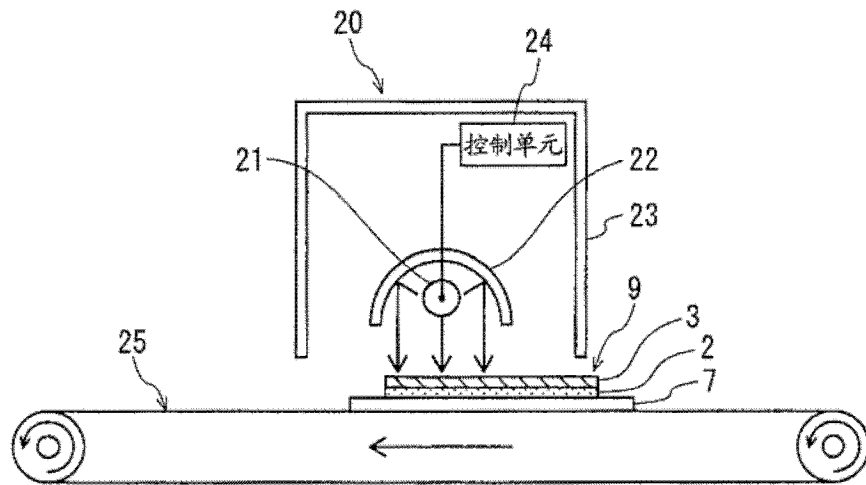


图 3

(a)



(b)



(c)

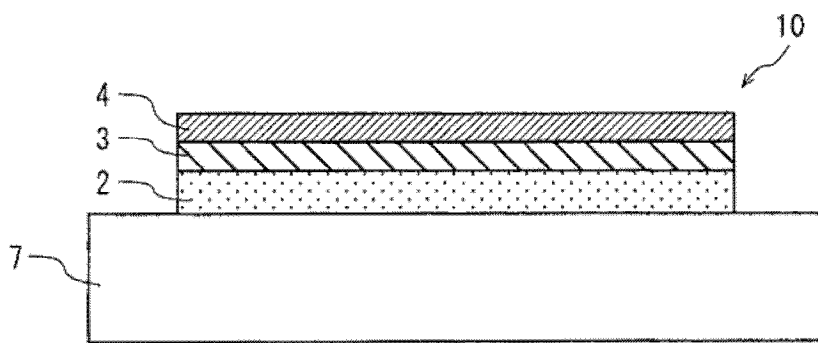


图 4

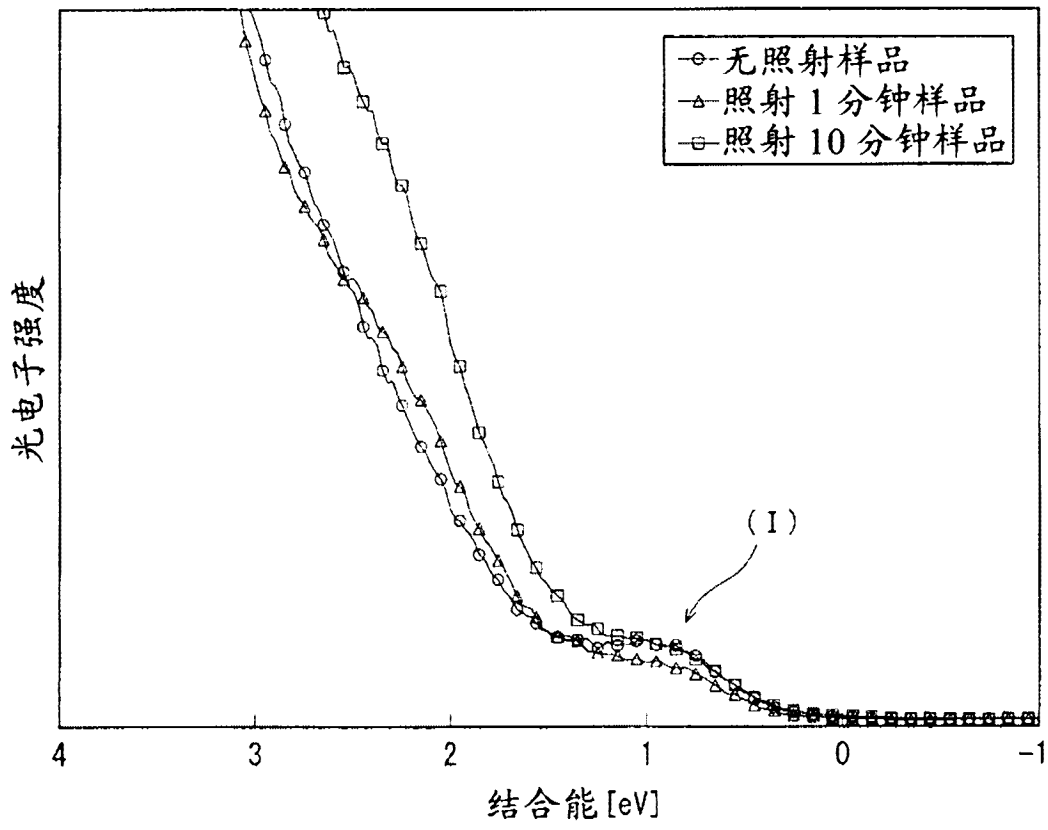


图 5

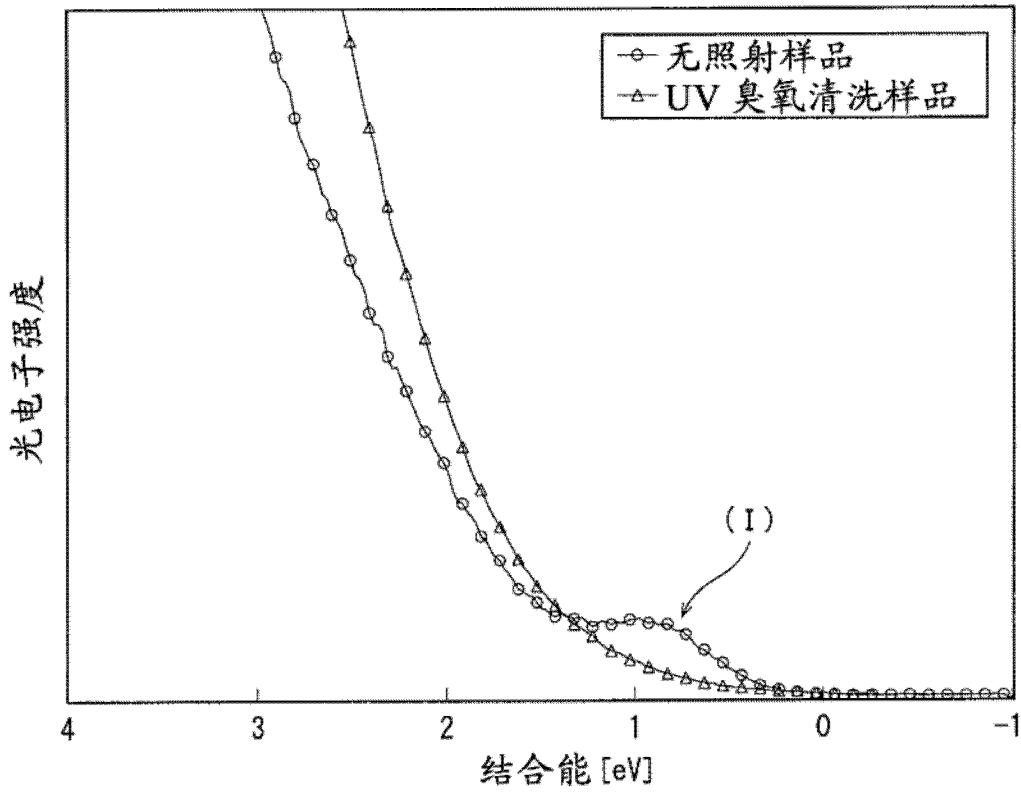


图 6

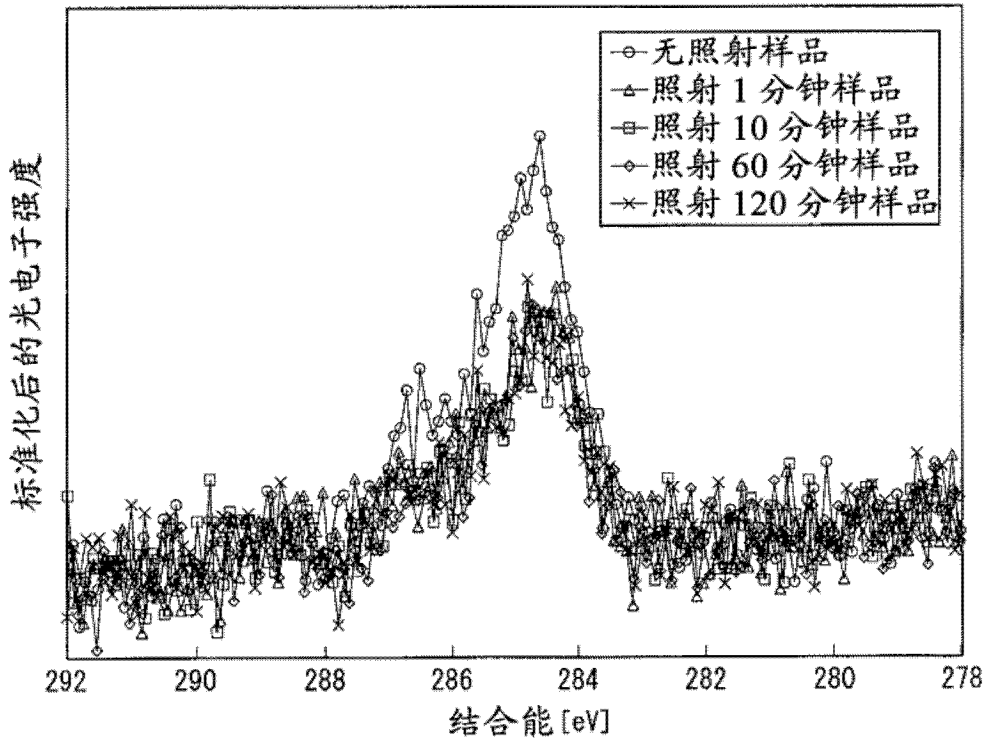


图 7

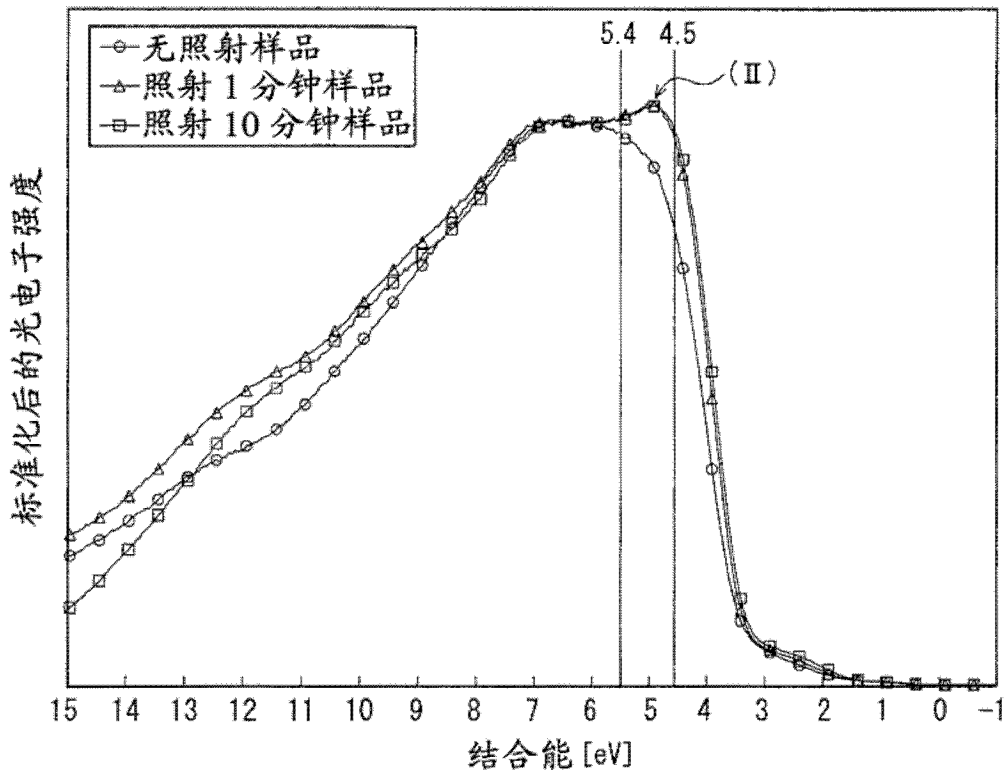


图 8

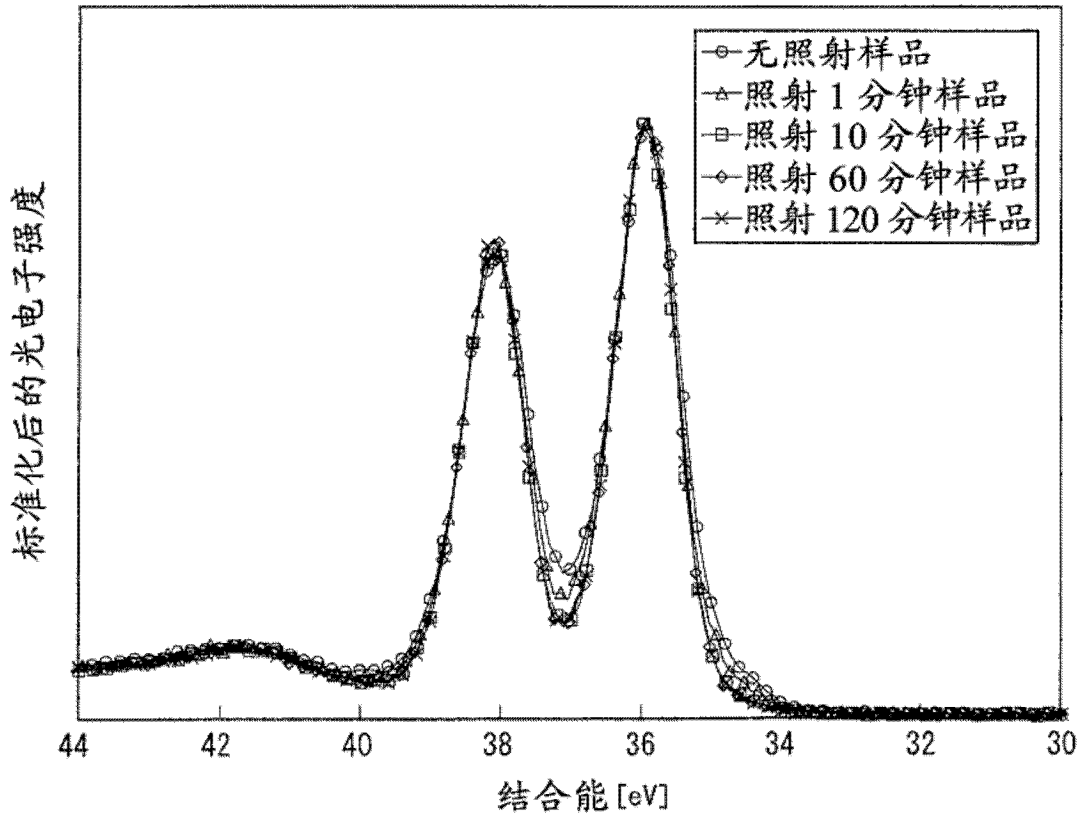


图 9

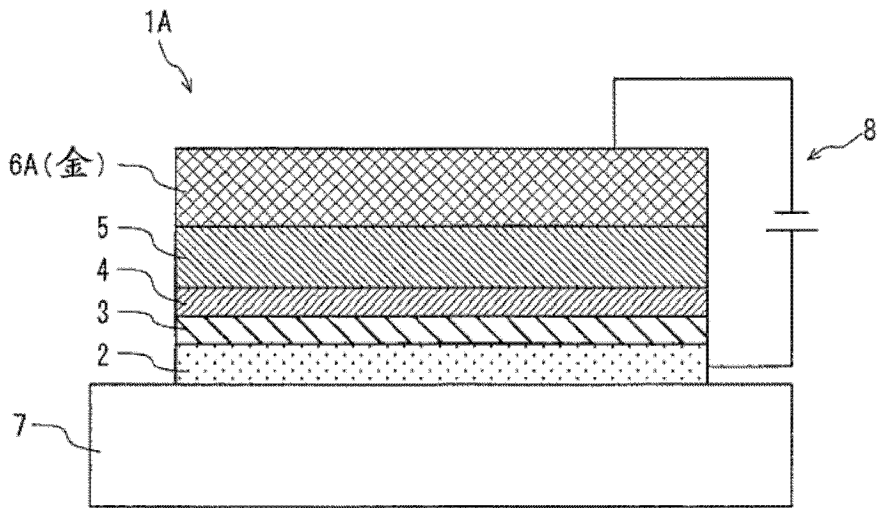


图 10

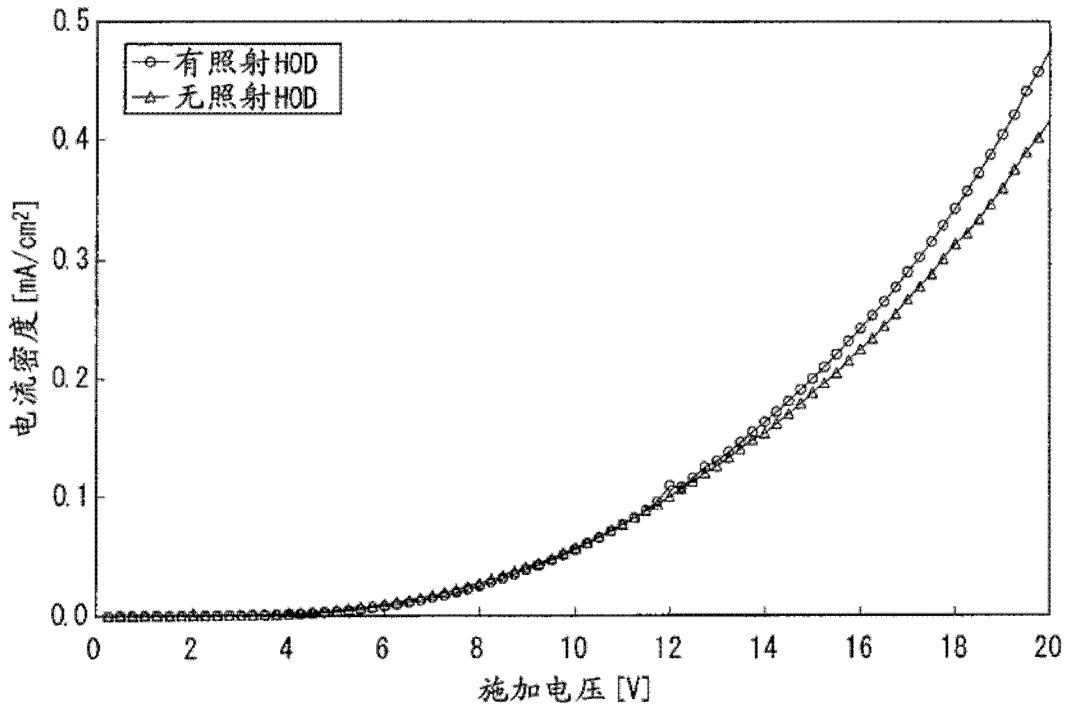


图 11

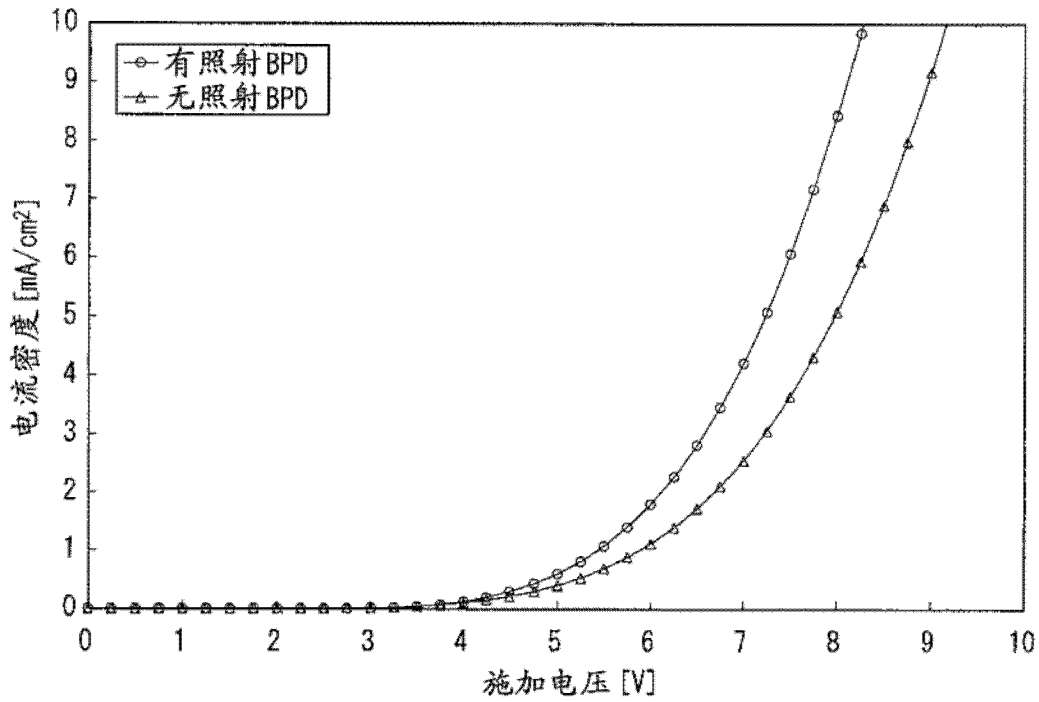


图 12

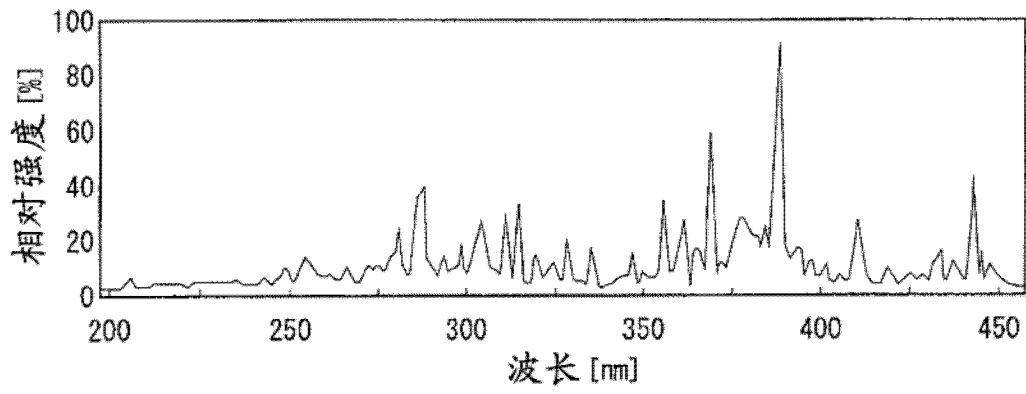


图 13

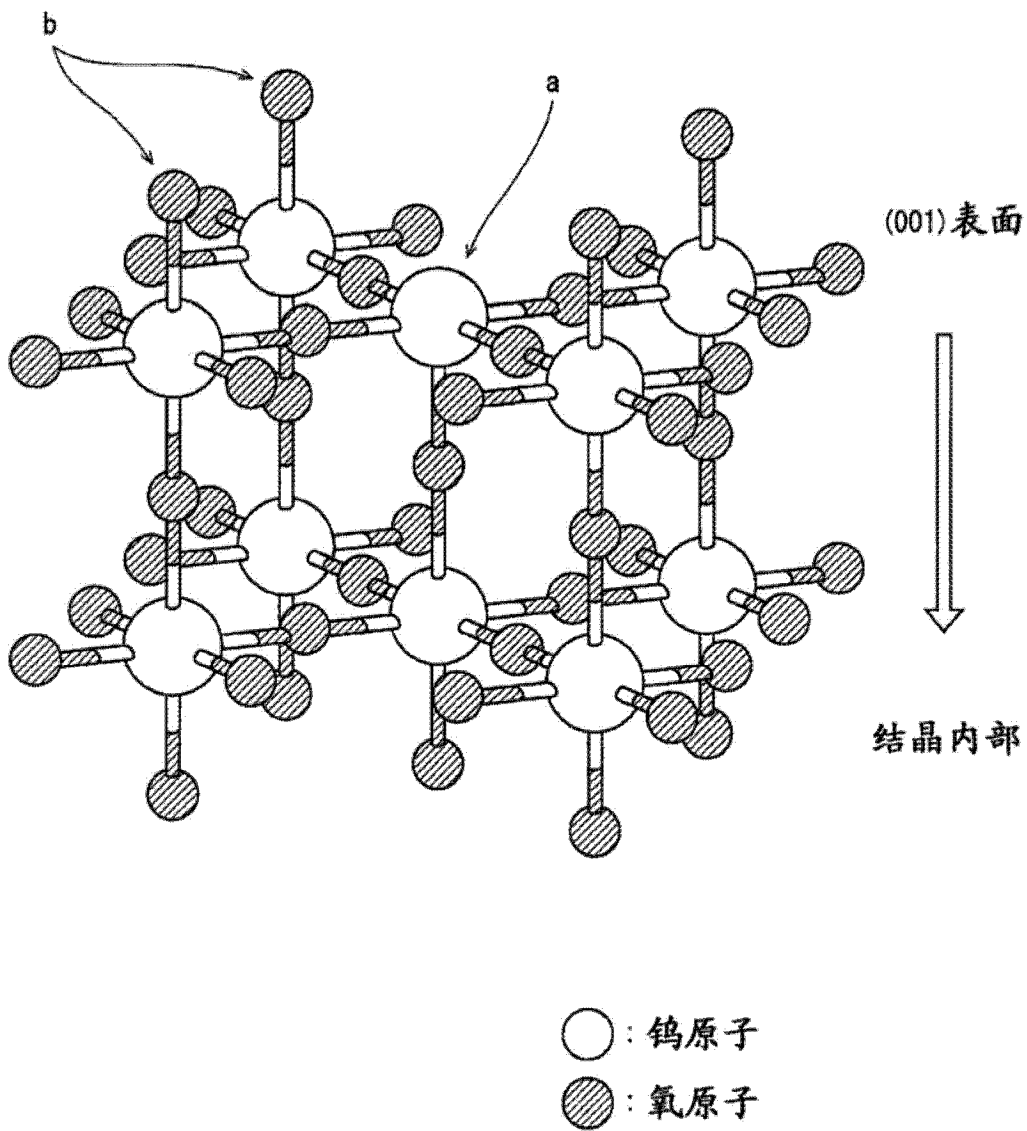


图 14

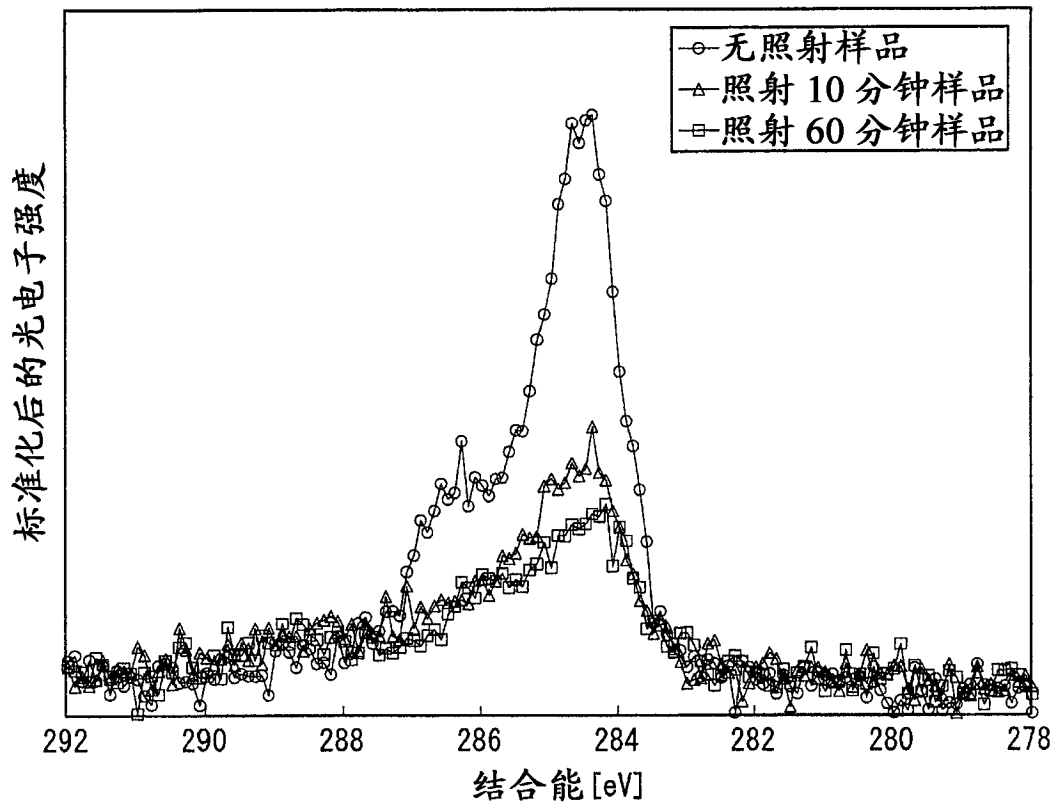


图 15

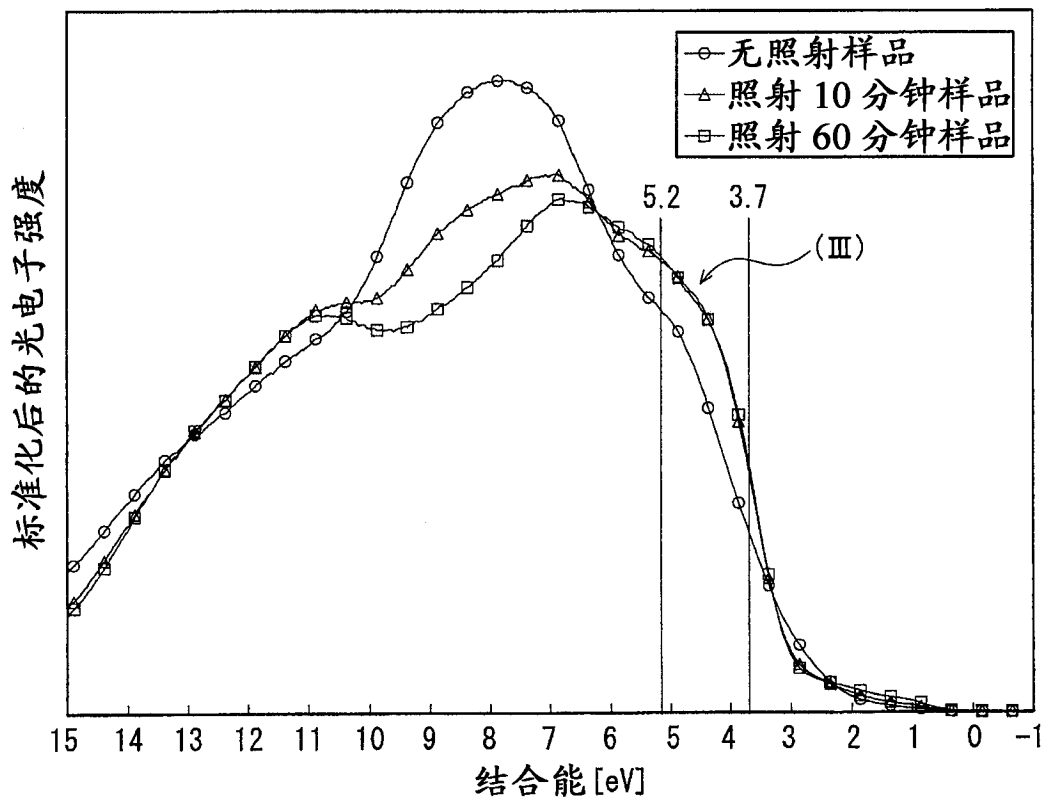


图 16

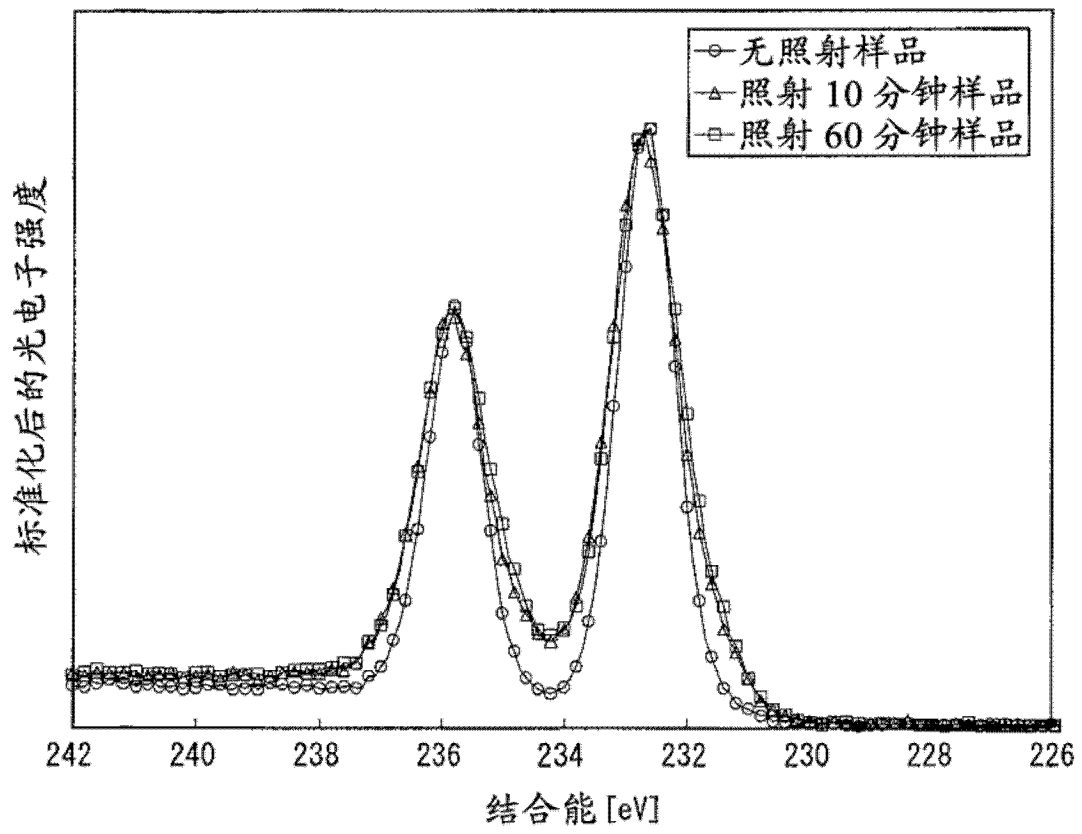


图 17

专利名称(译)	有机EL元件、显示装置以及发光装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN102473847B</a>	公开(公告)日	2015-01-14
申请号	CN201080025874.2	申请日	2010-06-24
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
[标]发明人	大内晓 藤田浩史 藤村慎也		
发明人	大内晓 藤田浩史 藤村慎也		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5088 H01L2251/55		
代理人(译)	徐健 段承恩		
其他公开文献	CN102473847A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种有机EL元件、显示装置以及发光装置。在有机EL元件(1)中，在阳极(2)和阴极(6)之间设置有空穴注入层(3)和功能层(4、5)，所述功能层包含有机材料，被从所述空穴注入层(3)注入空穴，所述空穴注入层(3)包含氧化钨，在基于UPS测量的UPS光谱中，在比价电子带的上端低的结合能区域的费米面附近具有隆起的形状，根据XPS测量，所述氧化钨的钨原子和氧原子以外的其他原子相对于所述钨原子的数量密度比为0.83以下。由此，能够以高辉度进行发光且以低电压进行驱动。

