

(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2004-55177

(P2004-55177A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/22

テーマコード(参考)

3K007

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2002-207628(P2002-207628)

(22) 出願日

平成14年7月16日(2002.7.16)

(71) 出願人

000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人

100111659

弁理士 金山 聡

(72) 発明者

伊藤 信行

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB08 AB11 AB18 DB03 FA01

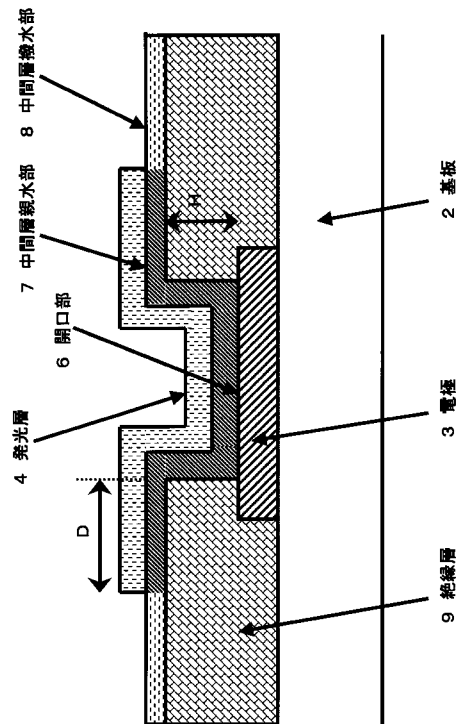
(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス表示装置および製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、発光層の決壊や電極間リークといった問題の無い、表示性能に優れたEL表示装置の提供を目的とする。

【解決手段】本発明のEL表示装置は、基板段差を乗り越えて電極開口部よりも広い範囲にわたって親水層部を設け、親水性/撥水性の選択パターンによって発光層を形成する。基板段差に対して電極開口部の外側の親水性範囲は、段差の50%以上である。基板表面段差が大きな場合でも、親水部/撥水部のパターン制御による有機EL発光層の形成を確実にし、信頼性、安定性に優れた有機EL表示装置を提供できる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも基板と、基板上に形成される電極と発光層から構成され、電極上および基板上に形成される中間層を備え、中間層の表面塗れ性の相違により発光層を電極開口部に選択形成するエレクトロルミネッセンス表示装置であって、電極開口端部の表面段差の少なくとも 50% 以上の距離にわたって電極開口部より広範囲に発光層を形成した事を特徴とするエレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 2】

電極開口端部の段差がテーパー形状である場合、開口幅の広い部分を基準として電極開口端部の表面段差の少なくとも 50% 以上の距離にわたって電極開口部より広範囲に発光層を形成した事を特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネッセンス表示装置。

10

【請求項 3】

前記中間層が光照射により表面塗れ性が向上し、親水性となるものである事を特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 4】

前記中間層が光触媒とバインダーとからなる光触媒含有層である事を特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 5】

発光層を形成する画素開口部が角部を有しないことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエレクトロルミネッセンス表示装置。

20

【請求項 6】

前記中間層が発光特性向上物質を含む事を特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 7】

前記請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の表面塗れ性が選択的に相違された中間層上にインクジェット法、印刷法、キャスト法、交互吸着法、スピンドット法、ディップ法により発光層を形成する事を特徴とするエレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【請求項 8】

前記請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の表示装置を表示部に用いた事を特徴とする電子機器。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は情報表示装置に関する。特に自発光表示装置に関し、さらにはエレクトロルミネッセンス (EL) 表示装置に関する。また、該表示装置を表示部に用いた電子機器に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、平面表示装置 (フラットディスプレイ) が多くの分野、場所で使われており、情報化が進む中でますます重要性が高まっている。現在、フラットディスプレイの代表と言えば液晶ディスプレイ (LCD) であるが、LCD とは異なる表示原理に基づくフラットディスプレイとして、有機 EL、無機 EL、プラズマディスプレイパネル (PDP)、ライトエミッシングダイオード表示装置 (LED)、蛍光表示管表示装置 (VFD)、フィールドエミッションディスプレイ (FED) などの開発も活発に行われている。これらの新しいフラットディスプレイはいずれも自発光型と呼ばれるもので、LCD とは次の点で大きく異なり LCD には無い優れた特徴を有している。

40

【0003】

LCD は受光型と呼ばれ、液晶は自身では発光することはなく、外光を透過、遮断するいわゆるシャッターとして動作し表示装置を構成する。このため光源を必要とし、一般にバックライトが必要である。これに対して、自発光型は装置自身が発光するため別光源が不

50

要である。LCDの様な受光型では、表示情報の様態に拘わらず常にバックライトが点灯し、全表示状態とほぼ変わらない電力を消費することになる。これに対して自発光型は、表示情報に応じて点灯する必要のある箇所だけが電力を消費するだけなので、受光型表示装置に比較して電力消費が少ないという利点が原理的にある。

同様にLCDではバックライト光源の光を遮光して暗状態を得るため少量であっても光漏れを完全に無くす事は困難であるのに対して、自発光型では発光しない状態がまさに暗状態であるので理想的な暗状態を容易に得ることができコントラストにおいても自発光型が圧倒的に優位である。

【0004】

また、LCDは液晶の複屈折による偏光制御を利用しているため、観察する方向によって大きく表示状態が変わる、いわゆる視野角依存性が強いが、自発光型ではこの問題がほとんど無い。

さらに、LCDは有機弾性物質である液晶の誘電異方性に由来する配向変化を利用するため、原理的に電気信号に対する応答時間が1ms以上である。これに対して、開発が進められている上記の技術では電子/正孔といった、いわゆるキャリア遷移、電子放出、プラズマ放電などを利用しているため、応答時間はns桁であり液晶とは比較にならないほど高速であり、LCDの応答の遅さに由来する動画残像の問題が無い。

【0005】

これらの中でも特に有機ELの研究が活発である。有機ELはOEL(Organic EL)又は有機ライトエミティングダイオード(OLED:Organic Light Emitting Diode)とも呼ばれている。

OEL素子、OLED素子は陽極と陰極の一对の電極間に有機化合物を含む層(EL層)を挟持した構造となっており、Tang等の「アノード電極/正孔注入層/発光層/カソード電極」の積層構造が基本になっている(特許第1526026号)。また、Tang等が低分子材料を用いているのに対して、中野らは高分子材料を用いている(特開平3-273087)。

また、正孔注入層や電子注入層を用いて効率を向上させたり、発光層に蛍光色素等をドープして発光色を制御することも行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このように多くの特徴を持った親水部/撥水部のパターン制御による有機EL発光層の形成方法であるが、図3に示す様な発光層の決壊の発生が大きな問題である。決壊の発生する原因は基板表面段差が大きく、実際、図3の絶縁層を備えた表面段差の大きな基板では決壊が多発するのに対して、絶縁層を設けない平坦な基板では決壊は発生することなく、所定の親水部に発光層を形成することができる。発光層が決壊すると表示欠陥が発生するばかりでなく、キャリア注入性、輸送性を有する中間層と対向電極が直接接触するため電極間リークが生じ、発光に寄与しない損失電力が増加して発光効率が大幅に低下してしまう。絶縁層は電極エッジ部の電解集中による対向電極間の絶縁不良いわゆる電極間リークを防ぐために設置するものであり実用上必要である。

【0007】

実用的で有効な親水部/撥水部のパターン制御による有機EL発光層の形成方法であるが、前述のように電極エッジ絶縁層は表示装置を作製するために必要であり、基板表面段差の大きな場合に発光層の決壊を防いで、信頼性、安定性の有る発光層形成が重要である。なお、基板表面段差が大きな場合に決壊が多発するメカニズムに付いて現時点では明確ではないが、親水部/撥水部の区別とともに、発光層材料インクの表面張力が関係していると思われる。基板が親水性を有していても、大きな段差部では表面張力が弱まり決壊が発生すると考えられる。

本願は、以上の点に注目をして成されたものであって、基板表面段差が大きな場合でも、親水部/撥水部のパターン制御による有機EL発光層の形成を確実にし、信頼性、安定性に優れた有機EL表示装置を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも基板と、基板上に形成される電極と発光層から構成され、電極上および基板上に形成される中間層を備え、中間層の表面塗れ性の相違により発光層を電極開口部に選択形成するエレクトロルミネッセンス表示装置において、電極開口端部の表面段差の少なくとも50%以上の距離にわたって電極開口部より広範囲に発光層を形成した事により、前記課題を解決することができた。

また、本発明のエレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法は、前記に記載の表面塗れ性が選択的に相違された中間層上にインクジェット法、印刷法、キャスト法、交互吸着法、スピン塗布法、ディップ法により発光層を形成する事を特徴とする。

10

さらに、本発明の電子機器は、前記に記載の表示装置を表示部に用いた事を特徴とする。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図に基いて、詳しく説明する。

図1は、本発明のエレクトロルミネッセンス表示装置である一つの実施形態を示す断面構成図である。決壊の問題を解決するために、図1に示す様に基板段差を乗り越えて、電極開口部6よりも広い範囲にわたって親水部7を設ける。すなわち電極開口部6だけでなく電極開口部6の外側も含む範囲を親水处理する。中間層が光触媒含有層である場合はフォトマスクを用いて選択的に光照射を行う。

原理は明確ではないが、このように電極開口部よりも広い範囲を親水性とすることで、段差部での表面張力による溶液の一体化をより強力なものとする事ができるためと決壊を防ぐ事ができると考えられる。図1中、基板段差Hに対して電極開口部6の外側の親水性範囲Dは、Hの50%以上である場合に決壊が発生する事がなく効果が高い。図3の様にDが小さいと決壊が多発する。

20

【 0 0 1 0 】

通常インクジェット法により発光層を形成する場合は、図4のように1画素毎にドット状に発光材料インクを吐出して形成する。これに合わせて親水性領域も図4のように形成する。図1は図中A Bの断面を表している。

隣接する複数の画素で同じ発光色の発光層を形成する場合、例えばパッシブマトリクス表示装置のデータラインやアクティブマトリクス表示装置であっても、ストライプ画素配置の場合には同様にデータラインに同一の発光色を形成する。

30

このような場合には図5のよう親水性領域もライン状に形成する。この場合にはインクジェット法に加えていわゆるディスペンサ法による発光層の形成も可能である。

【 0 0 1 1 】

これらのインク溶液によって発光層を形成する方法では、画素の形状も重要である。図4、図5のように画素が角部を有する場合には、インク溶液は角部で決壊が生じ易い。表面張力が均一に働くように、図7のように画素開口部が楕円形、長円形、円形のように角部を有しない方がよい。図8のように親水性領域も同様に画素開口部と相似形の方が、均一性が増しさらに望ましい。特に基板段差が大きいほど角部を有しない方が効果的である。絶縁層がテーパー形状の場合は、図2の様に幅の広い部分を基準としてHの50%以上となるようにDを設定する。

40

【 0 0 1 2 】

本明細書においては画素電極と対向電極が陽極、陰極のいずれかに相当し一对の電極を構成する。その間に設けられる全ての層を総称してEL層と呼び、上記の正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層がこれに含まれる。

図9に有機EL素子の断面構造を示す。

有機ELは電極間に電場を印加しEL層に電流を通じることで発光するが、従来は一重項励起状態から基底状態に戻る際の蛍光発光のみを利用していたが最近の研究により三重項励起状態から基底状態に戻る際の燐光発光を有効に利用することができるようになり効率が向上している。

50

これらの高発光効率の発光材料を利用することで、パッシブマトリクス方式の従来の問題が解決される可能性がある。

図10の様に発光10を基板とは反対方向に取り出すトップエミッション構造も研究が進められている。トップエミッション構造に対しては、図9の構造はボトムエミッション構造と呼ばれることもある。トップエミッション構造は特にアクティブマトリクス方式の表示装置において、TFTやバスラインといった回路構成によって、発光面積率が制限される事がなく、より多機能で複雑な回路が形成できる事から、将来有望な技術として開発が進められている。

本発明においては有機ELは上記いずれの技術を用いても良い。

【0018】

カラー化を達成する方法としては、最も基本的なR、G、B3色の有機EL材料を表示装置の画素毎に精密に配置する3色並置方式の他に、白色発光層とR、G、B3色のカラーフィルター(CF)を組み合わせるCF方式と青色発光層とR、Gの蛍光変換色素フィルターとを組み合わせるCCM(Color Changing Medium)方式がある。

カラー化の方式を比較すると、CF方式では白色発光材料が必要であるが、照明用途としての見掛けの白色有機EL材料は実現しているが、R、G、B3色のスペクトルを備えた真の白色有機EL材料は未だ実現しておらず、またカラーフィルターを使用するために発光の利用効率が1/3になってしまう欠点がある。

CCM方式では青色発光材料のみを使用するため、その発光効率とCCMフィルターのR、Gへの変換効率が重要であるが、十分な効率を得ることは容易ではなく実用にはなっていない。CF方式のLCDがテレビ映像の再現性に難点があるのと同様に色再現性の点でCF方式は不十分である。CCM方式も1種のフィルター方式でありこの点は同様であり、3色並置方式は各色発光材料の材料組成を微妙に調整する事で色再現性に優れている。また、CF方式やCCM方式はフィルターを使用するため、素子が厚くなったり部品点数が多くなるなど、総合的に3色並置方式が有利である。

【0019】

3色並置の微細画素を形成する方式としては、低分子材料ではマスク真空蒸着法が用いられ、高分子材料では溶液化してインクジェット法や印刷法、転写法などが用いられる。最近では塗布可能な低分子材料も開発されている。

3色並置によるカラーディスプレイを考えた場合、低分子材料のマスク真空蒸着法では、真空装置および蒸着マスクの制限から大型化への対応及び大型基板を用いての多数枚作製が困難であるという問題がある。この事は開発段階での試作程度の作製であれば問題が無いが、本格的な生産段階ではタクトとコストの面で市場の要請に応えることが難しい事を意味している。一方、高分子材料や塗布可能な低分子材料では上記の大型基板対応への問題は少なく、特にインクジェット法であれば、高精細ディスプレイの作製も可能であるため将来的に最も有力な方法であると言える。

また、マスク真空蒸着法では画素部分に選択的に発光材料を配置するためには材料の大半がマスクに付着して材料利用効率が著しく低くなってしまふ。

これに対してインクジェット法は必要な画素部分にのみ、発光材料を選択的に配置させる事が出来るので、最も材料利用効率の高い方法である。

【0020】

インクジェット法による有機ELディスプレイの作製方法について説明する。

従来良く知られている方法としては「井上による、Vol.22、No.11、Op1 us E、p1433-1440、『カラーポリマーELディスプレイ』」にあるように、図14に示す絶縁層9上に隔壁30を形成し、インク化した発光材料4をインクジェットノズル100により吐出して、画素開口部6に選択的に配置する(図6)。絶縁層は電極エッジ部の電解集中による対向電極間の絶縁不良、いわゆる電極間リークを防ぐために設置する。発光材料インクを定着させるために画素開口部及び絶縁層は親水性に処理する。

10

20

30

40

50

【0021】

インクジェット法で問題となるのは、インク滴が開口部から外れて着弾する場合である。多数の画素に対して、正確に開口部に発光層材料を形成するためには、画素から外れて着弾するインク滴を画素開口部に設置させる手段が重要である。井上は図14の様に、隔壁を撥水処理することで、画素開口部を外れて隔壁上に着弾したインク滴が画素開口部に滑り込む様にしている。具体的には電極をITO、絶縁層をSiO₂、隔壁をポリイミドで形成し、基板全面をO₂プラズマ処理する事で一旦親水性にした後に、CF₄プラズマで処理する事でポリイミド隔壁のみを撥水性にすることで所望の基板表面状態にしている。ITO電極表面とSiO₂絶縁層表面は、CF₄プラズマ処理をしても親水性を保ったままである。

10

【0022】

上記従来の隔壁を利用するインクジェット法の煩雑なプロセスに比較して、非常に簡便なプロセスで有機EL発光層を形成する方法が報告されている。基板上に所定の親水性と撥水性のパターンを形成して、親水性パターン上に選択的に有機EL発光層を形成する方法（特願平11-024986号、特願2000-070493号）である。図1の様に基板上に形成した中間層の親水部7、撥水部8のパターン制御によって選択的な発光層インク4の塗り分けを行う事が出来る。前記発明では中間層として光触媒含有層を用い、その光触媒含有層にパターン露光する事で塗れ性の違いによるパターンを形成し、そのパターンを利用してEL層を形成することで、前記隔壁を利用するよりも簡便に塗り分けを行なう事が出来る。本来、光触媒含有層は絶縁性であり、キャリア注入効率を低下させ発光特性を低下させる問題があるが、更に、光触媒含有層にキャリア輸送性、移動性を持たせて発光特性を低下させる事なく、上記の塗れ性の違いによるパターンを利用した塗り分けを行なう方法も報告されている。（特願2000-124063である。）

20

【0023】

光触媒含有層とは、広く光照射によって塗れ性が変化し得る層および既に变化した層を意味する。また、光触媒とは、このような変化を引き起こすものであれば、どのような物質であっても良いが、後述する発光特性向上物質を含んでなる。光触媒含有層はパターン状に露光する事により塗れ性の变化によるパターンを形成することができる。典型的には光照射しない部位は撥水性および/または撥油性であるが、光照射した部位は高親水性および/または高親油性となる。

30

ここで高親水性とは水との接触角が20°以下となることを意味し、本発明ではマイクロシリンジから水滴を滴下して30秒後に接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z型）を用いて測定されるものである。

【0024】

光触媒含有層は一層のみではなく複数層形成してもよく、その場合は、光触媒含有層上に形成されるEL層のパターニングが容易かつ高品質に実現できる。

光触媒含有層の膜厚は、薄すぎると塗れ性の違いが明確には発現しなくなりパターニングが困難になること、厚すぎると正孔または電子の輸送を阻害し、EL素子の発光に悪影響を及ぼすため、好ましくは50~2000、より好ましくは300~1000とする。

40

本発明においては、光の照射によって近傍の物質（バインダーなど）に化学変化を起こすことが可能な光触媒を用いて、光照射を受けた部分に塗れ性の違いによるパターンを形成する。光照射による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって光触媒に生成したキャリアが、バインダーなどの化学構造を直接変化させ、あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によってバインダーなどの化学構造を変化させることにより、表面の塗れ性が変化すると考えられる。

【0025】

本発明のEL素子の光触媒含有層が含有する発光特性向上物質は、EL層の発光特性を高める物質、例えば発光層などのEL層への正孔または電子の注入を促進する物質であれば特に限定されない。本発明においては、発光特性向上物質を光触媒含有層に添加しても、

50

意外にも光照射後の光触媒含有層の塗れ性にはほとんど影響しない。

光触媒含有層がEL層と陽極との間に設けられる場合、有効な発光特性向上物質としては、典型的には、従来EL層の正孔注入層または陽極バッファ層に添加される正孔注入特性向上物質材料、例えばフェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体などが挙げられる。これら正孔注入特性向上物質の添加量は光触媒含有層の機能を損なわないように10~90重量%、より好ましくは30~70重量%とする。

【0026】

また、光触媒含有層がEL層と陽極の間に設けられる場合に有効な物質としては、例えば以下のような正孔輸送材料を挙げる事が出来る。 10

オキサジアゾール系、オキサゾール系、トリアゾール系、チアゾール系、トリフェニルメタン系、スチリル系、ピラゾリン系、ヒドラゾン系、芳香族アミン系、カルバゾール系、ポリビニルカルバゾール系、スチルベン系、エナミン系、アジン系、トリフェニルアミン系、ブタジエン系、多環芳香族化合物系、スチルベン二量体等、より好ましくは、ブタジエン系、エナミン系、ヒドラゾン系、トリフェニルアミン系がイオン化ポテンシャルが小さい点で好ましい。また、正孔輸送剤のうち共役系高分子としては、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリ(P-フェニレン)、ポリ(P-フェニルスルフィド)、ポリ(P-フェニレンオキシド)、ポリ(1,6-ヘプタジイン)、ポリ(P-フェニレンピニレン)、ポリ(2,5チエニレン)、ポリ(2,5-ピロール)、ポリ(m-フェニレンスルフィド)、ポリ(4,4'-ビフェニレン)等が挙げられる。電荷移動高分子錯体 20
としては、ポリスチレン・AgClO₄、ポリビニルナフタレン・TCNE、ポリビニルナフタレン・PCA、ポリフェニルナフタレン・DDQ、ポリビニルメシチレン・TCNQ、ポリナファセチレン・TCNE、ポリビニルアンスラセン・Br₂、ポリビニルアンセラセン・I₂、ポリビニルアンセラセン・TNB、ポリジメチルアミノスチレン・CA、ポリビニルイミダゾール・CQ、ポリP-フェニレンI₂・ポリ-1-ビニルピリジン・I₂、ポリ-4-ビニルピリジン・I₂、ポリ-P-1-フェニレン・I₂、ポリビニルピリジウム・TCNQ等が挙げられる。また、低分子電荷移動錯体としては、TCNQ-Q-TTF等が、金属錯体高分子としては、ポリ銅フタロシアニン等が挙げられる。これら正孔輸送性材料の添加量は光触媒含有層の機能を損なわないため10~90重量%、より好ましくは30~70重量%とする。 30

【0027】

また、光触媒含有層がEL層と陰極の間に設けられる場合に有効な発光特性向上物質としては、典型的には、従来EL層の電子注入層または陰極バッファ層に添加される電子注入特性向上物質材料、例えばアルミリチウム、フッ化リチウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどの材料が挙げられる。またこれら電子注入特性向上物質の添加量は光触媒含有層の機能を損なわないため10~90重量%、より好ましくは30~70重量%とする。 40

また、光触媒含有層の配置位置に関わらず、添加して有効な物質としては、典型的には従来のEL層の発光層に添加される、以下のような発光材料が挙げられる。

【0028】

<色素層>

シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー。

<金属錯体系>

アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体、等、中心金属に Al、Zn、Be 等または、Tb、Eu、Dy 等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体。

【0029】

<高分子系>

ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリフルオレン誘導体、またこれら発色材料の添加量は、光触媒含有層の機能を損なわないため 10 ~ 90 重量%、より好ましくは 30 ~ 70 重量%とする。

10

【0030】

また、光触媒含有層の配置位置に関わらず添加して有効な物質としては、典型的には従来の EL 層の発光層に添加される以下のような発光材料が挙げられる。

<ドーピング材料>

ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン。これらドーピング材料の添加量は、光触媒含有層の機能を損なわないため 10 ~ 90 重量%、より好ましくは 30 ~ 70 重量%とする。

【0031】

20

(光触媒材料)

本発明に用いられる光触媒材料としては、例えば光半導体として知られる酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化鉄 (Fe_2O_3) の様な金属酸化物を挙げることができ、特に酸化チタンはバンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性も無く、入手も容易であることから好適である。

光触媒としての酸化チタンとしては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型の酸化チタンが好ましい。アナターゼ型酸化チタンは励起波長が 380 nm 以下にあり、このようなアナターゼ型酸化チタンとしては、具体的には例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル (石原産業 (株)、STS 02、平均結晶子系 7 nm、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル (日産化学、TA 15、平均結晶子系 12 nm) を挙げることが出来る。

30

光触媒含有層中の光触媒の量は 5 ~ 60 重量%であることが好ましく 20 ~ 40 重量%であることがより好ましい。

【0032】

(バインダー成分)

本発明の光触媒含有層に用いることのできるバインダーは、好ましくは主骨格が前記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであり、例えば、(1) ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、あるいは(2) 撥水性や撥油性に優れた反応性シリコンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

40

前記(1)の場合、一般式 $\text{YnSiX}_4 - \text{n}$ ($\text{n} = 1 \sim 3$) で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解化合物が主体であることができる。前記一般式では、Yは例えばアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基であることができ、Xは例えばハロゲン、メトキシル基、またはアセチル基であることができる。

【0033】

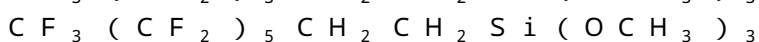
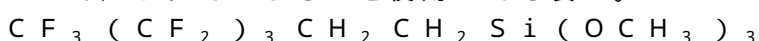
具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ tert ブトキシシラン; エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシ

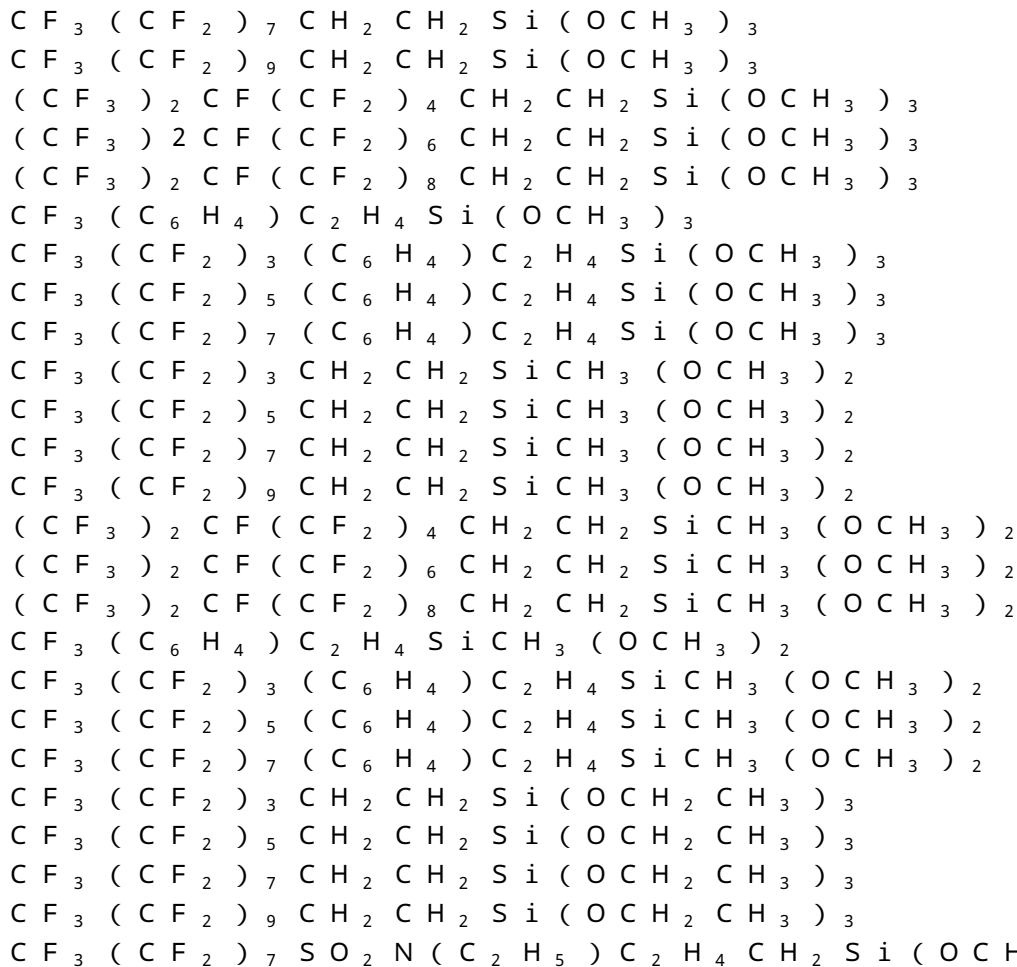
50

シラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エルトリ t ブトキシシラン； n プロピルトリクロルシラン、 n プロピルトリブロムシラン、 n プロピルトリメトキシシラン、 n プロピルトリエトキシシラン、 n プロピルトリイソプロポキシシラン、 n プロピルトリ t ブトキシシラン； n ヘキシルトリクロルシラン、 n ヘキシルトリブロムシラン、 n ヘキシルトリメトキシシラン、 n ヘキシルトリエトキシシラン、 n ヘキシルトリイソプロポキシシラン、 n ヘキシルトリ t ブトキシシラン； n デシルトリクロルシラン、 n デシルトリブロムシラン、 n デシルトリメトキシシラン、 n デシルトリエトキシシラン、 n デシルトリイソプロポキシシラン、 n デシルトリ t ブトキシシラン； n オクタトリクロルシラン、 n オクタトリブロムシラン、 n オクタトリメトキシシラン、 n オクタトリエトキシシラン、 n オクタトリイソプロポキシシラン、 n オクタトリ t ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ t ブトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリ t - ブトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリ t - ブトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリ t - ブトキシシラン；グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、グリシドキシプロピルトリ t ブトキシシラン；メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、メタアクリロキシプロピルトリ t ブトキシシラン；アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、アミノプロピルトリ t ブトキシシラン；メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、メルカプトプロピルトリ t ブトキシシラン；(3, 4 エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3, 4 エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物を挙げることができる。

【0034】

また、バインダーとして、特に好ましくはフルオロアルキル基を含有するポリシロキサを用いる事ができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、また、一般にフッ素シランカップリング剤として知られているものを使用しても良い。

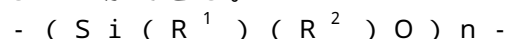




上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとして用いることにより、光触媒含有層の非光照射部の撥水性および撥油性が大きく向上する。

【0035】

前記(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格を持つ化合物を挙げることができる。



ただし、 n は2以上の整数、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1~10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であることができる。好ましくは全体の40%モル%以下のビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルであることができる。また、 R^1 および/または R^2 がメチル基であるものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、好ましくはメチル基が60%モル%以上であり、鎖末端または側鎖には、分子鎖に少なくとも1個以上の水酸基などの反応性基を有する。

また、前記のオルガノポリシロキサンとともにジメチルポリシロキサンのような架橋反応を起こさない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合しても良い。

【0036】

(光触媒含有層に用いるその他の成分)

本発明に用いられる光触媒含有層には、未露光部の塗れ性を低下させるための界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤は光触媒により分解除去されるものであれば限定されないが、具体的には、好ましくは例えば日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BD、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の界面活性剤、デュボン社製：ZONYL FSN、FSO、旭硝子製：サーフロンS-141、145、大日本インキ製：メガファックF-141、144、ネオス製：フタ-ジェントF-200、F251、ダイキン工業製：ユニダインDS-401、402、スリーエム製：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることができる。また、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることもできる。

10

20

30

40

50

【0037】

また、本発明に好適に用いられる光触媒含有層には、他の成分、例えば、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリロニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを含むことができる。

さらに、本発明に用いられる光触媒含有層には、光触媒の活性化を増感させる成分である増感色素を含んでいても良い。このような増感色素の添加により、低い露光量で塗れ性を変化させる、あるいは異なる波長の露光で塗れ性を変化させることができる。

10

【0038】

(光触媒含有層の形成方法)

光触媒含有層の形成方法は特に限定されないが、例えば光触媒を含んだ塗布液を、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビートコート、スピコートなどの方法により基材に塗布して形成することができる。

光触媒等を含む塗布液を用いる場合に、塗布液に使用する事が出来る溶剤は、光触媒溶液と混合し、正孔注入材料、正孔輸送材用を溶解するものであり、このような溶剤であれば、白濁その他の現象によるパターンニング特性の低下を防ぐ事ができる。このような光触媒等を含む塗布溶液としては、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、アセトニトリル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジオキサン、エチレングリコール、ヘキサメチル燐酸トリアミド、ピリジン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリジノン等およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。

20

【0039】

(光触媒を作用させる照射光線)

光触媒を作用させるための照射光線は、光触媒を励起することができれば限定されない。このようなものとしては紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりもさらに短波長または長波長の電磁波、放射線であることができる。

30

例えば光触媒としてアナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が380nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。このような紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、その他の紫外線光線を使用することができる。

画素部分に正確に発光層を形成するためには親水性/撥水性制御が有効であるが、例えば赤色の表示データ画素に赤色発光材料を配置することの様に、必要な場所に必要な発光色の発光材料を配置するためには適当なパターンニング方法が必要であり、高精細なカラーパターンニングにはインクジェット法が有効である。他に印刷法、転写法を用いることもできる。モノカラーであればキャスト法、交互吸着法、スピン塗布法、ディップ法などを用いる事もできる。

40

【0040】

以上の本発明を用いて提供される表示装置を1表示部として搭載した電子機器として、図15に示すような20機器があり、19入力部などを備えた携帯電話やPDA(Personal Digital Assistant)タイプの端末、PC(Personal Computer)、テレビ受像機、ビデオカメラなどを提供することができる。

【0041】

以上、本願について説明したが実施例に基づき、さらに本願を詳しく説明する。なお、本願はこれに限定されるものではない。

【実施例】

(実施例1)

50

本発明の実施例として下記の溶液を調製した。

(塗布液1：光触媒含有層形成液)

イソプロピルアルコール 3重量部

フルオロアルキルシラン 0.014重量部

(トーケムプロダクツ(株)製MF-160E)

アナターゼ型チタニアゾル(石原産業(株)製STK03) 2重量部

上記各材料を順に混合し、100で20分間加熱攪拌したものをイソプロピルアルコール10重量部で希釈し、これを塗布液1とした。なお、光触媒の略称をDSRともいう。

【0042】

(塗布液2：発光特性向上物質入り光触媒含有層形成液)

上記塗布液1とポリ3、4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート(略称PEDOT/PSS、商品名Baytron PTPAI4083、バイエル社)を重量比で2：1で混合した。これを塗布液2とした。

(有機EL層形成用塗布液の調製)

・ポリビニルカルバゾール 70重量部

・オキサジアゾール化合物 30重量部

・クマリン6(蛍光色素) 1重量部

・1、1、2-トリクロロエタン(溶媒) 633重量部

蛍光色素がクマリン6の場合は501nmをピークに持つ緑色発光、ペリレンの場合は460~470nmをピークに持つ青色発光、DCMの場合は570nmをピークに持つ赤色発光が得られ、これらを各色の発光材料として用いた。

【0043】

(EL素子の作製)

図4正面図および図1、2断面図の如き、電極および電極絶縁層を形成した基板を用意した。電極はITO、ネサ膜やIZOなどの透明電極、電極絶縁層はポリイミド(感光性、非感光性)、アクリルなどの有機膜、SiO₂、Ta₂O₅などの無機膜などを用いることができる。通常、無機材料の方が有機材料に比較して絶縁性に優れ、より薄い層厚でも電極絶縁層としての効果を得やすい。一方、有機材料は加工が容易であり感光性ポリイミドなどを用いれば非常に簡単にパターンニングが出来る。一般に絶縁性、加工性、層厚による基板段差などを総合的に考慮して絶縁層材料および絶縁層厚を決定する。

【0044】

透明電極を用いるのはボトムエミッションの素子構造であり透明基板を用いる。電極に金属を用いてトップエミッション素子構造とする事もできる。電極開口部は100μm×300μmの長方形形状とした。

基板を洗浄後、上記塗布液2を、スピンコートし、150、10分間の乾燥処理をして加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に固定された、膜厚20nmの透明な発光特性向上物質入り光触媒含有層を形成した。ついで、電極開口部の形状に相似した露光パターンのフォトマスクを用いて画素開口部およびその周辺を水銀灯(波長365nm)により70mW/cm²、50secの光照射を行なった。

【0045】

インクジェット法により有機EL塗布液を露光処理した個所に吐出し、80で乾燥することにより膜厚100nmの発光層を形成した。

続いてMgAg合金(Mg：Ag=10：1)を厚さ150nmになるように蒸着し、その上に保護層としてAgを200nmの厚みになるように蒸着し陰電極を形成した。

いわゆるTFE基板を用いてアクティブマトリクス表示装置を作製する場合は陰電極は全面形成とし、パッシブマトリクス表示装置を作製する場合は、基板上の電極パターンと直交するようにストライプ形状に形成する。

【0046】

絶縁層の厚さを変えて異なる基板段差(図1中のH)の基板について、画素開口部外側の広範囲の露光領域(図1中D)を変化させて、表示装置を作製し、発光層の決壊と電極間

10

20

30

40

50

リークについて調査した。

尚、Dの設定は、発明の実施の形態でも説明したように絶縁層がテーパ形状の場合は、幅の広い部分を基準として設定した。

その調査結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

基板段差H (μm)	露光幅D (μm)	発光層決壊	電極間リーク
0.2	0.05	多発	リーク
	0.1	発生無し	リーク無し
	0.2	発生無し	リーク無し
	0.3	発生無し	リーク無し
0.5	0.2	多発	リーク
	0.3	発生無し	リーク無し
	0.5	発生無し	リーク無し
	1	発生無し	リーク無し
1	0.3	多発	リーク
	0.5	発生無し	リーク無し
	1	発生無し	リーク無し
	1.5	発生無し	リーク無し
2	0.5	多発	リーク
	1	発生無し	リーク無し
	2	発生無し	リーク無し
	3	発生無し	リーク無し
5	2	多発	リーク
	3	発生無し	リーク無し
	5	発生無し	リーク無し
	7	発生無し	リーク無し

表1から明らかな様に基板段差の50%以上露光処理領域を広げた場合には発光層の決壊が発生せず電極間リークも無かった。

リークの発生した表示装置では信号入力しても表示装置として動作しなかったが、リークの発生しない装置では信号入力することにより表示性能に優れたカラー表示を得ることができた。

【0048】

(実施例2)

実施例1で発光層を画素ドット状ではなく、図5のようにライン形状に形成した以外は実施例1と同様に行なった。発光層がライン状であっても、実施例1と差異は無く、基板段差の50%以上露光処理領域を広げた場合には発光層の決壊が発生せず電極間リークも無かった。

リークの発生した表示装置では、信号入力しても表示装置として動作しなかったが、リークの発生しない装置では信号入力することにより表示性能に優れたカラー表示を得ることができた。

【0049】

10

20

30

40

50

(実施例3)

実施例1で画素開口部を長方形ではなく図7、図8のように角部の無い形状にした以外は実施例1と同様に行なった。段差の50%以上広く露光領域を設定しても基板段差が5 μ mよりも大きくなると、画素開口部が長方形の場合には角部から決壊が時々発生したが、角部の無い画素開口部形状であれば段差が5 μ mより大きい場合でもこの問題は発生しなかった。

リークの発生した表示装置では信号入力しても表示装置として動作しなかったが、リークの発生しない装置では信号入力することにより表示性能に優れたカラー表示を得ることができた。

以上、本発明の実施例について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

10

【0050】

【発明の効果】

本発明を用いることにより、従来よりも簡便なプロセスにより溶液状態の有機EL材料(高分子有機EL材料、塗付型低分子有機EL材料等)を選択的に塗り分けて表示装置を作製することができる。さらに、従来の同様な方法である親水性/撥水性パターン層の選択的形成による有機EL層の選択的形成よりも信頼性が高く、実用的な表示装置を提供することができる。さらには、この表示装置を搭載した実用的な電子機器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のエレクトロルミネッセンス表示装置である一つの実施形態を示す断面構成図である。

20

【図2】本発明のエレクトロルミネッセンス表示装置である他の実施形態を示す断面構成図である。

【図3】従来のエレクトロルミネッセンス表示装置を示す断面構成図である。

【図4】本発明の表示装置の画素配置の一例を示す正面図である。

【図5】本発明の表示装置の画素配置の他例を示す正面図である。

【図6】インクジェット法による有機EL表示装置の作製方法を示す構成図である。

【図7】本発明の表示装置の画素配置の一例を示す正面図である。

【図8】本発明の表示装置の画素配置の他例を示す正面図である。

【図9】有機EL素子の一例を示す断面構成図である。

30

【図10】有機EL素子の他例を示す断面構成図である。

【図11】アクティブ駆動有機EL表示装置の画素の構成を示す回路図である。

【図12】アクティブ駆動有機EL表示装置のマトリクス画素構成を示す構成図である。

【図13】アクティブ駆動有機EL表示装置の隣接画素構成の一例を示す構成図である。

【図14】従来インクジェット法による有機EL表示装置の画素の断面構成図である。

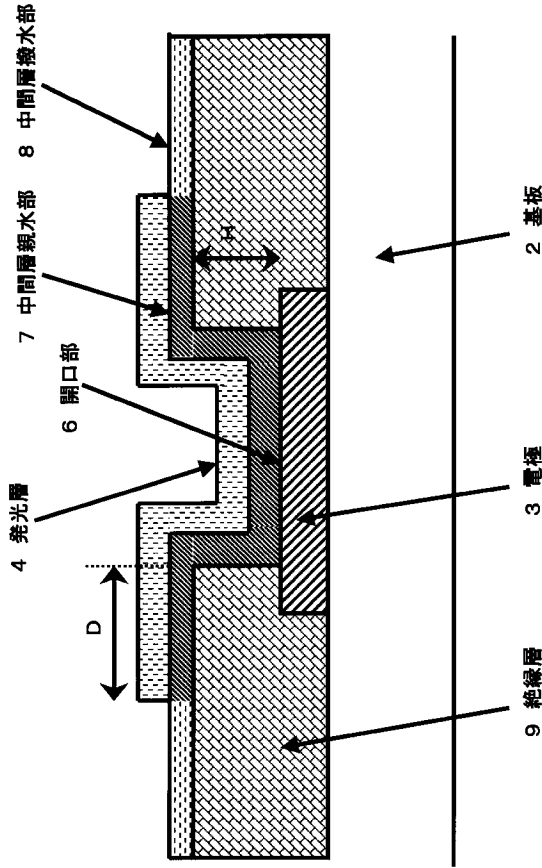
【図15】本発明の表示装置を搭載した電子機器の一例である。

【符号の説明】

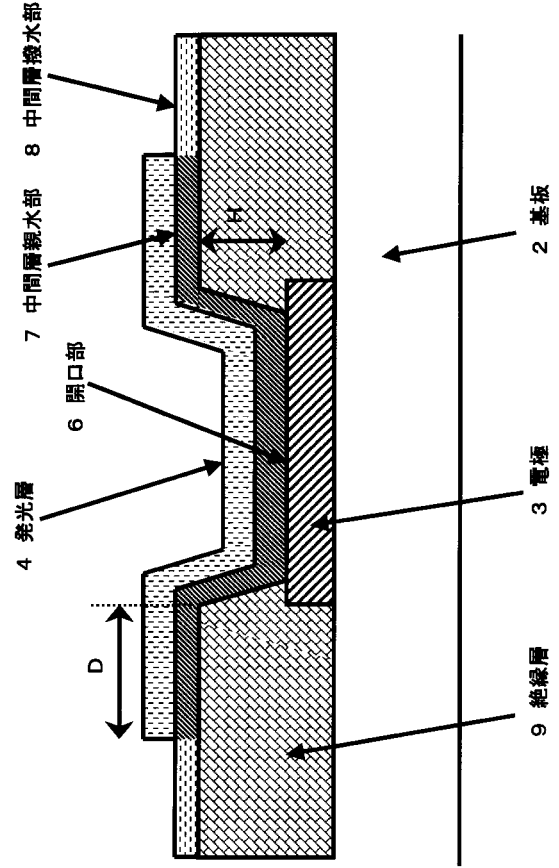
- 1 表示部
- 2 基板
- 3 (陽)電極
- 4 発光層
- 5 陰電極
- 6 開口部
- 7 中間層親水部
- 8 中間層撥水部
- 9 絶縁層

40

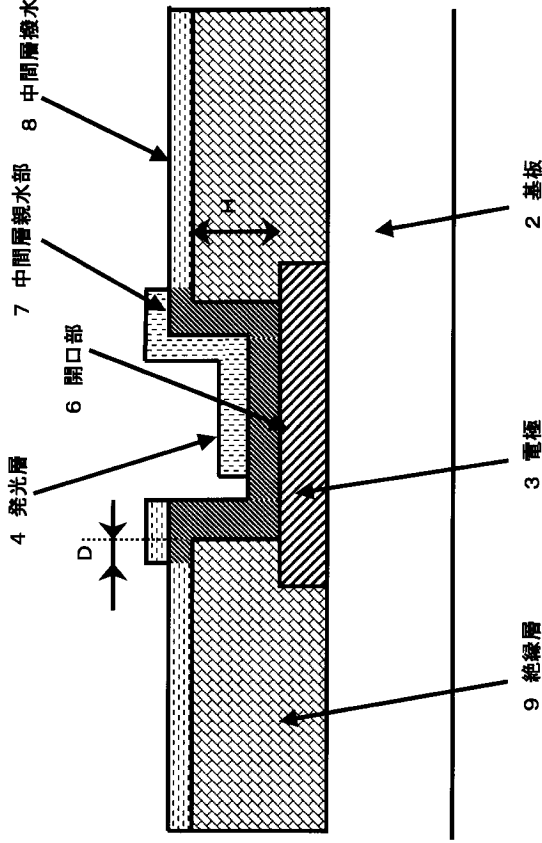
【 図 1 】



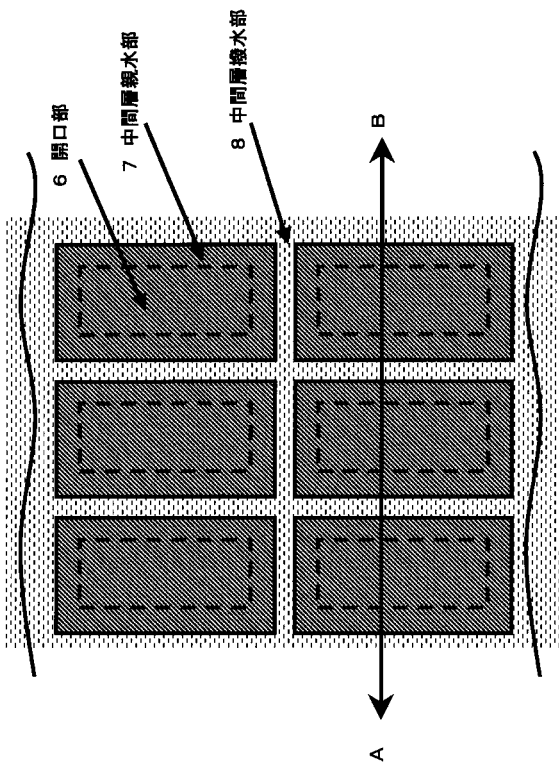
【 図 2 】



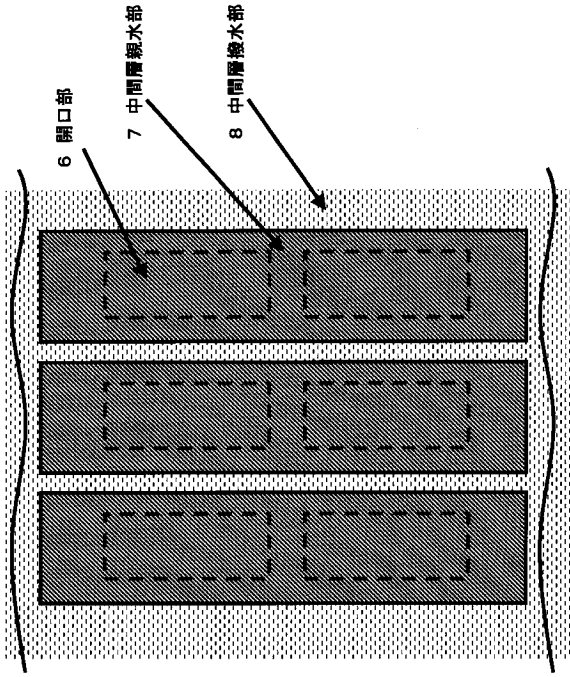
【 図 3 】



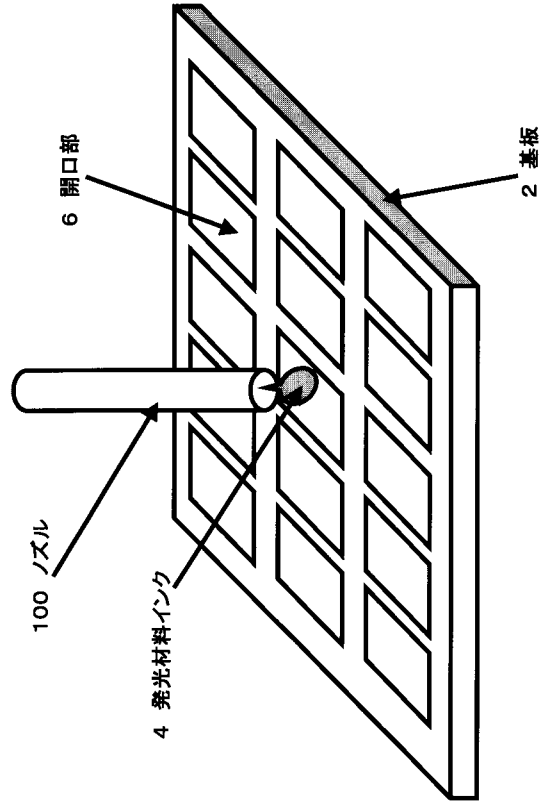
【 図 4 】



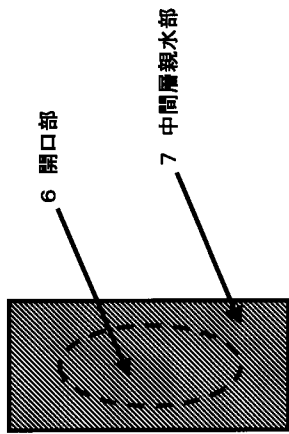
【 図 5 】



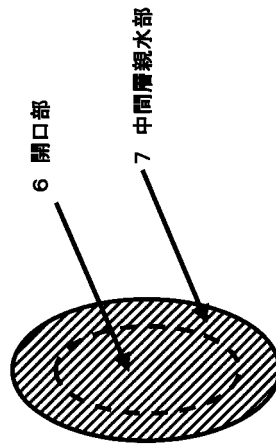
【 図 6 】



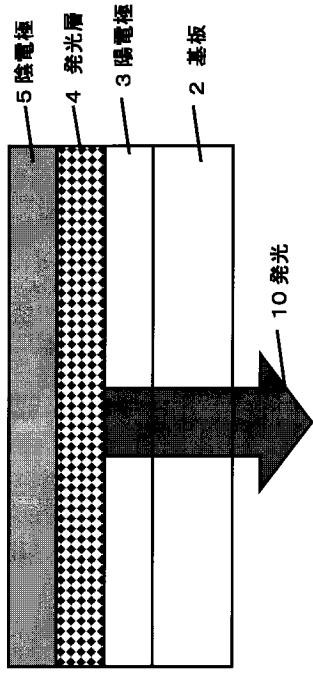
【 図 7 】



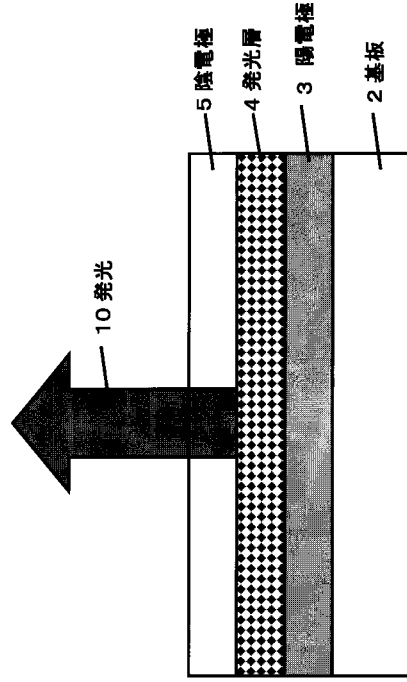
【 図 8 】



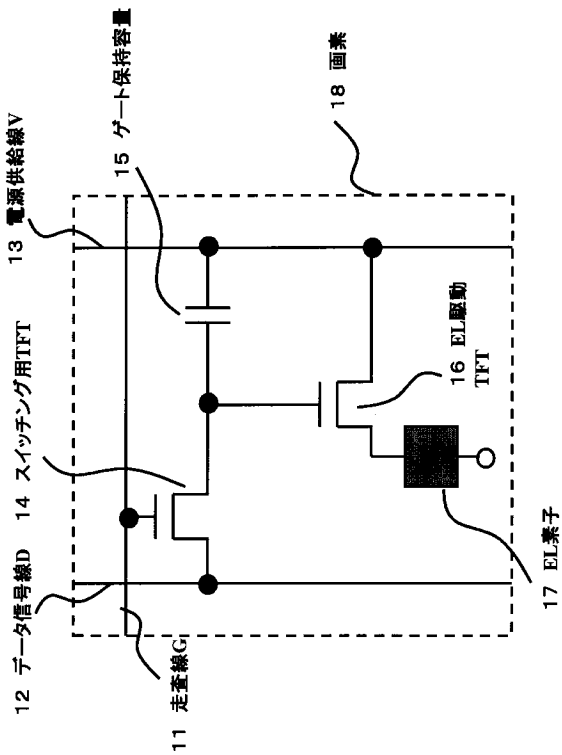
【 図 9 】



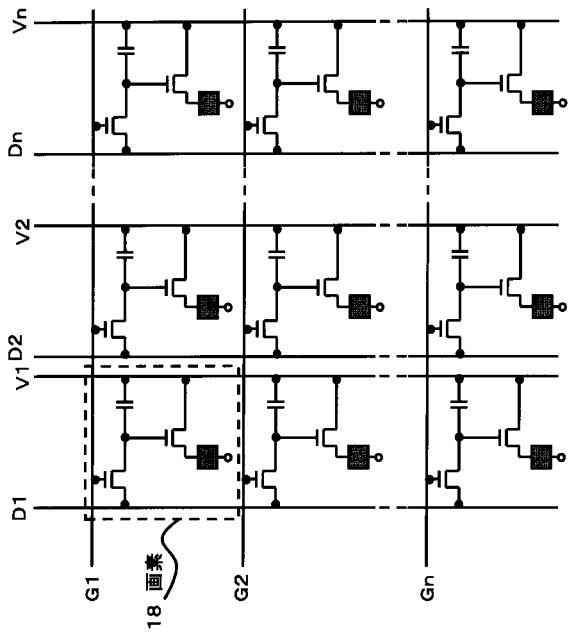
【 図 10 】



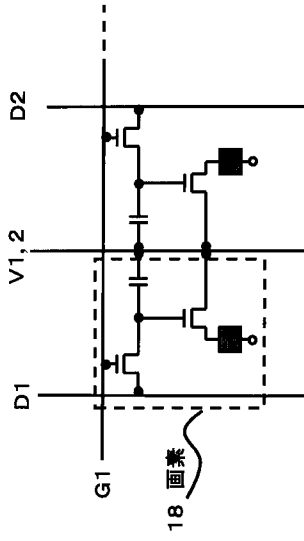
【 図 11 】



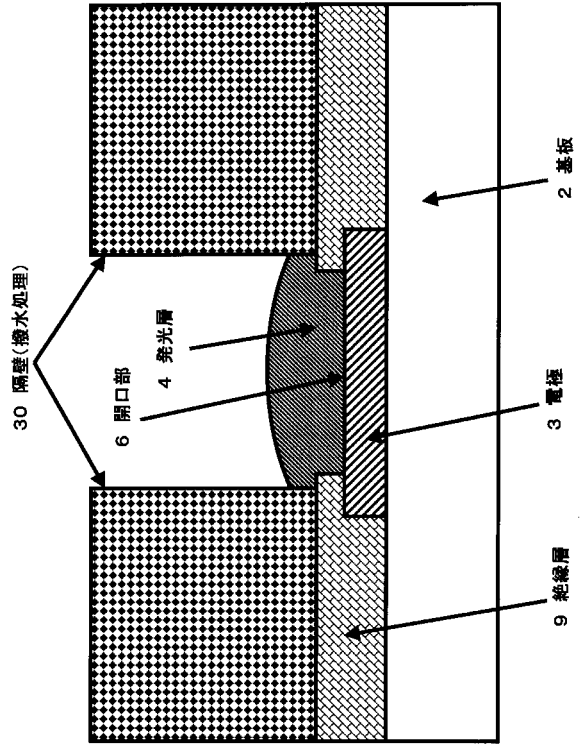
【 図 12 】



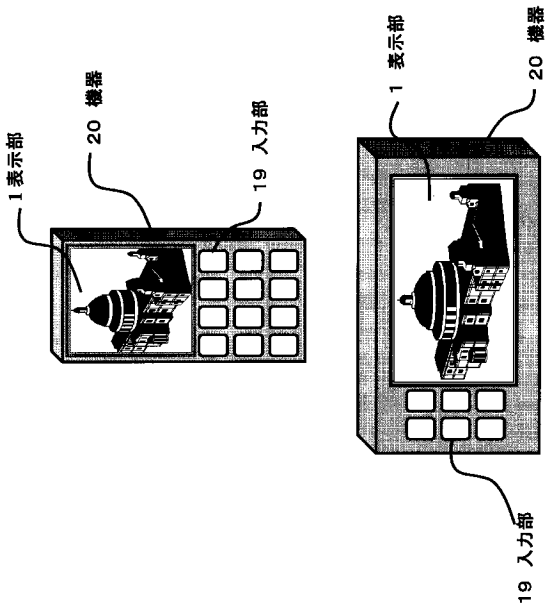
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



专利名称(译)	电致发光显示装置和制造方法		
公开(公告)号	JP2004055177A	公开(公告)日	2004-02-19
申请号	JP2002207628	申请日	2002-07-16
[标]申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
申请(专利权)人(译)	大日本印刷有限公司		
[标]发明人	伊藤信行		
发明人	伊藤 信行		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/22.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/CC29 3K107/CC45 3K107/DD58 3K107/DD70 3K107/DD89 3K107/FF15 3K107/GG06 3K107/GG08 3K107/GG24		
代理人(译)	金山 聡		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为了提供具有优良显示特性的EL显示装置，防止诸如发光层的塌陷或电极之间的泄漏的问题。解决方案：对于EL显示装置，形成亲水层部分以越过衬底的台阶并覆盖比电极开口的面积更宽的面积，并且根据亲水层的亲水层的亲水层的选择图案形成发光层/拒水性。电极开口的亲水部分外部的范围比基板的高度差的长度长不小于50%。即使当基板的高度差大时，也可以根据亲水部/防水部的图案控制确保有机EL发光层的形成，从而提供具有优异的可靠性和稳定性的有机EL显示装置。Ž

