

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/153445

発行日 平成26年7月28日 (2014. 7. 28)

(43) 国際公開日 平成24年11月15日 (2012. 11. 15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 C	3K107
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26 Z	
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/14 A	
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/22 Z	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/12 B	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 89 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2012-547769 (P2012-547769)	(71) 出願人 000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2012/000963	
(22) 国際出願日 平成24年2月14日 (2012. 2. 14)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-106596 (P2011-106596)	(74) 代理人 100090446 弁理士 中島 司朗
(32) 優先日 平成23年5月11日 (2011. 5. 11)	(74) 代理人 100125597 弁理士 小林 国人
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100146798 弁理士 川畑 孝二
	(74) 代理人 100121027 弁理士 木村 公一
	(74) 代理人 100175411 弁理士 土田 幸雄
	(74) 代理人 100174861 弁理士 中島 安洋

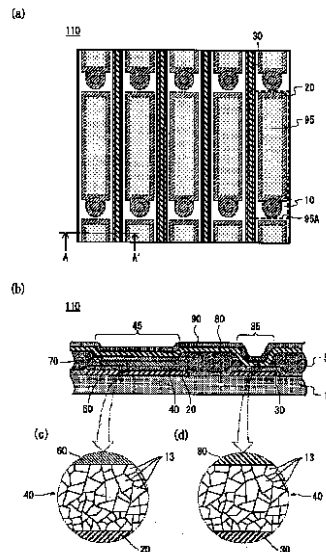
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置

(57) 【要約】

低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率を実現できる有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置を提供する。

基板10、第1電極20、補助配線30、ホール注入層40、機能層および第2電極90を具備し、ホール注入層40および第2電極90の各々は、第1電極20の上方および補助配線30の上方に連続して形成され、第2電極90と補助配線30とは、ホール注入層40を介して電気接続された有機EL表示パネル110において、ホール注入層40は金属酸化物膜であり、金属酸化物を構成する金属原子がその取り得る最大価数の状態およびそれよりも低い価数の状態で金属酸化物膜に含まれ、かつ、金属酸化物膜は、粒径がナノメートルオーダーの大きさである金属酸化物の結晶13を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、
前記基板上または前記基板内に形成された第 1 電極と、
前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して形成された補助配線と、
前記第 1 電極の上方に形成され、少なくとも発光層を含む機能層と、
前記機能層と前記第 1 電極との間に介在し前記機能層へのホール注入を行うホール注入層と、
前記機能層の上方に形成された第 2 電極と、を具備し、
前記ホール注入層および前記第 2 電極の各々は、前記第 1 電極の上方および前記補助配線
10 線の上方にも連続して形成され、
前記第 2 電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、
前記ホール注入層は金属酸化物膜を含んで構成され、
前記金属酸化物を構成する金属原子は、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および
当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれ、かつ、
前記金属酸化物膜は、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結
晶を含む、
有機 EL 表示パネル。

【請求項 2】

前記第 2 電極は、透明電極である、
請求項 1 に記載の有機 EL 表示パネル。

20

【請求項 3】

前記透明電極は、ITO または IZO である、
請求項 2 に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 4】

前記第 2 電極は、Al または Ag を主成分とする、
請求項 1 に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 5】

前記第 1 電極の上方および前記補助配線の上方に連続して形成された金属層を有し、
前記金属層は、
前記第 1 電極の上方では、前記第 2 電極と前記発光層との間に介在し、
前記補助配線の上方では、前記第 2 電極と前記ホール注入層との間に介在する、
請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。

30

【請求項 6】

前記金属層は、前記第 1 電極の上方にて、前記第 2 電極から前記発光層に電子を注入す
る電子注入層である、
請求項 5 に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 7】

前記金属層が Ba を含んでなる、
請求項 6 に記載の有機 EL 表示パネル。

40

【請求項 8】

前記補助配線は、ITO または IZO である、
請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 9】

前記第 1 電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が、前記補助配
線 10 線の上方に形成されている、
請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。

【請求項 10】

少なくとも前記補助配線上に形成されるホール注入層の膜厚が 4 nm 以上である、
請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネル。

50

- 【請求項 1 1】
前記第 1 電極を露出させた開口部および前記補助配線を露出させた領域を有する隔壁が、前記ホール注入層上に形成され、
前記発光層は、前記第 1 電極の上方であって前記隔壁の開口部内に形成されている
請求項 1 から請求項 1 0 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 2】
前記第 1 電極は画素単位に複数配置され、
前記隔壁の開口部は、前記複数の第 1 電極の各々に対応して形成されている、
請求項 1 1 に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 3】 10
前記第 1 電極は画素単位に複数配置され、
前記隔壁の開口部は、前記複数配置された第 1 電極のラインごとに、対応して形成されている、
請求項 1 1 に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 4】
前記ホール注入層と前記第 1 電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第 1 電極の最高被占軌道の結合エネルギーの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である、
請求項 1 から請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 5】 20
前記ホール注入層の膜厚は 2 nm 以上である、
請求項 1 から請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 6】
前記ホール注入層は、UPS スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する、
請求項 1 から請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 7】
前記ホール注入層は、XPS スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する、
請求項 1 から請求項 1 6 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 8】 30
前記ホール注入層は、UPS スペクトルの微分スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域に亘り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有する、
請求項 1 から請求項 1 7 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 1 9】
前記ホール注入層における前記占有準位は、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に存在している、
請求項 1 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 2 0】 40
前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーが、前記占有準位の結合エネルギーの近傍に位置づけられている、
請求項 1 から請求項 1 9 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 2 1】
前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーの差が $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以内である、
請求項 2 0 に記載の有機 E L 表示パネル。
- 【請求項 2 2】 50
前記占有準位の存在によって、前記第 1 電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記第 1 電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられ

ている、

請求項 1 から請求項 2 1 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 2 3】

前記第 1 電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第 1 電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である、

請求項 2 2 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 2 4】

前記占有準位の存在によって、前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記補助配線のフェルミレベルの近傍に位置づけられている、

請求項 1 から請求項 2 3 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 2 5】

前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記補助配線のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である、

請求項 2 4 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 2 6】

前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記第 2 電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記第 2 電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられている、

請求項 1 から請求項 2 5 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 2 7】

前記ホール注入層と前記第 2 電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第 2 電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である、

請求項 2 6 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 2 8】

前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記電子注入層のフェルミレベルの近傍に位置づけられている、

請求項 1 から請求項 2 7 のいずれか 1 項に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 2 9】

前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記電子注入層のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である、

請求項 2 8 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 3 0】

前記金属酸化物は酸化タンゲステンであり、

前記最大価数の状態の前記金属原子は 6 価のタンゲステン原子である、

請求項 1 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 3 1】

前記最大価数よりも低い価数の前記金属原子は 5 価のタンゲステン原子である、

請求項 3 0 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 3 2】

前記 5 価のタンゲステン原子の数を、前記 6 価のタンゲステン原子の数で割った値である W^{5+} / W^{6+} が 3.2% 以上である、

請求項 3 1 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 3 3】

前記 W^{5+} / W^{6+} が 3.2% 以上 7.4% 以下である、

請求項 3 2 に記載の有機 E L 表示パネル。

【請求項 3 4】

前記酸化タンゲステンで構成されるホール注入層の硬 X 線光電子分光スペクトルにおいて、6 価のタンゲステン原子の $4f_{7/2}$ 準位に対応した第 1 成分よりも低い結合エネルギー

10

20

30

40

50

一領域に第2成分が存在する、

請求項30に記載の有機EL表示パネル。

【請求項35】

前記第2成分は、前記第1成分のピークトップの結合エネルギーよりも0.3~1.8 eV低い結合エネルギー領域に存在する、

請求項34に記載の有機EL表示パネル。

【請求項36】

前記第2成分の面積強度は、前記第1成分の面積強度に対して、3.2~7.4%である、

請求項34または35のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。

10

【請求項37】

前記最大価数よりも低いタングステン原子の存在によって、前記酸化タングステンで構成されるホール注入層の電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8~3.6 eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している、

請求項30から請求項36のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。

【請求項38】

前記酸化タングステンで構成されるホール注入層は、粒径が5~10ナノメートルの大きさである前記酸化タングステンの結晶を複数個含む、

請求項30から請求項37のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。

【請求項39】

前記酸化タングステンで構成されるホール注入層の透過型電子顕微鏡観察による格子像において、1.85~5.55 の間隔で規則的に配列した線状構造が現れる、

請求項30から請求項38のいずれか1項に記載の有機EL表示パネル。

20

【請求項40】

前記格子像の2次元フーリエ変換像において、当該2次元フーリエ変換像の中心点を中心とした同心円状の明部が現れる、

請求項39に記載の有機EL表示パネル。

【請求項41】

前記中心点からの距離と、前記距離における前記2次元フーリエ変換像の輝度を規格化した数値である規格化輝度との関係を表すプロットにおいて、前記規格化輝度のピークが、中心点以外に1つ以上現れる、

請求項40に記載の有機EL表示パネル。

30

【請求項42】

前記プロットにおける前記中心点から最も近くに現れる前記規格化輝度のピークトップの位置に対応する前記距離と、前記規格化輝度のピークの立ち上がり位置に対応する前記距離との差をピーク幅とし、

前記ピークトップの位置に対応する前記距離を100としたときの前記ピーク幅が22よりも小さい、

請求項41に記載の有機EL表示パネル。

【請求項43】

基板と、

前記基板上または前記基板内に形成された第1電極と、

前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して形成された配線と、

前記第1電極の上方に形成され、有機材料を含む有機層と、

前記有機層と前記第1電極との間に介在し、金属酸化物を含む金属酸化物膜と、

前記有機層の上方に形成された第2電極と、を具備し、

前記金属酸化物膜および前記第2電極の各々は、前記第1電極の上方および前記配線の上方にも連続して形成され、

前記第2電極と前記配線とは、前記金属酸化物膜を介して電気接続され、

前記金属酸化物を構成する金属原子は、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および

40

50

当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれ、かつ、

前記金属酸化物膜は、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶を含む、

有機EL表示パネル。

【請求項44】

基板上または基板内に第1電極を形成する第1工程と、

前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して補助配線を形成する第2工程と

、
前記第1電極の上方及び前記補助配線の上方に連続したホール注入層を形成する第3工程と、

前記第1電極の上方に少なくとも発光層を含む機能層を形成する第4工程と、

前記機能層の上方および前記補助配線上の前記ホール注入層の上方に連続した第2電極を形成する第5工程と、を具備し、

前記第2電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、

前記第3工程において、

前記ホール注入層は、金属酸化物膜を含んで構成され、

前記金属酸化物を構成する金属原子が、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれるように、かつ、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶が含まれるように、前記金属酸化物膜を形成する、

有機EL表示パネルの製造方法。

【請求項45】

前記第3工程と前記第4工程との間に、前記第1電極上方の前記ホール注入層を露出させた開口部及び前記補助配線を露出させた領域を有する隔壁を前記ホール注入層上に形成する工程を、さらに具備し、

前記第4工程において、前記機能層は前記隔壁の前記開口部内に形成される、

請求項44に記載の有機EL表示パネルの製造方法。

【請求項46】

前記第3工程において、前記第1電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が前記補助配線の上方に形成される、

請求項44または請求項45のいずれか1項に記載の有機EL表示パネルの製造方法。

【請求項47】

前記第3工程において、

前記金属酸化膜は、酸化タングステン膜であり、

アルゴンガスと酸素ガスからなるスパッタガス、および、タングステンからなるターゲットを用い、前記スパッタガスの全圧が2.3Pa以上7.0Pa以下であるとともに、前記スパッタガスの全圧に対する前記酸素ガス分圧の割合が50%以上70%以下であり、かつ、前記ターゲットの単位面積当たりの投入電力である投入電力密度が1.5W/cm²以上6.0W/cm²以下であり、かつ、前記スパッタガスの全圧を投入電力密度で割った値である全圧/投入電力密度が0.7Pa・cm²/Wよりも大きい成膜条件下で、
前記酸化タングステン膜を成膜する、

請求項44～46のいずれか1項に記載の有機EL表示パネルの製造方法。

【請求項48】

前記第3工程において、

前記全圧/投入電力密度が3.2Pa・cm²/Wよりも小さい、

請求項47に記載の有機EL表示パネルの製造方法。

【請求項49】

基板上または基板内に第1電極を形成する第1工程と、

前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して配線を形成する第2工程と、

前記第1電極の上方及び前記配線の上方に連続した金属酸化物を含む金属酸化物膜を形

10

20

30

40

50

成する第 3 工程と、

前記第 1 電極の上方に有機材料を含む有機層を形成する第 4 工程と、

前記有機層の上方および前記配線上の前記金属酸化物膜の上方に連続した第 2 電極を形成する第 5 工程と、を具備し、

前記第 2 電極と前記配線とは、前記金属酸化物膜を介して電気接続され、

前記第 3 工程において、

前記金属酸化物を構成する金属原子が、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれるように、かつ、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶が含まれるように、前記金属酸化物膜を形成する、

10

有機 EL 表示パネルの製造方法。

【請求項 50】

請求項 1 から請求項 49 のいずれか 1 項に記載の有機 EL 表示パネルを備える有機 EL 表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電氣的発光素子である有機電界発光素子（以下「有機 EL 素子」と称する）を用いた有機 EL 表示パネルおよび有機 EL 表示装置に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、有機半導体を用いた各種機能素子の研究開発が進められており、代表的な機能素子として有機 EL 素子が挙げられる。有機 EL 素子は、電流駆動型の発光素子であり、陽極および陰極とからなる一对の電極対の間に有機材料からなる発光層を含む機能層を設けた構成を有する。そして、電極対間に電圧を印加し、陽極から機能層に注入されるホールと陰極から機能層に注入される電子とを再結合させ、これにより発生する電界発光現象によって発光する。有機 EL 素子は、自己発光を行うため視認性が高くかつ完全固体素子であるため耐衝撃性に優れることから、各種有機 EL 表示パネルおよび有機 EL 表示装置における発光素子や光源としての利用が注目されている。

【0003】

30

有機 EL 素子の発光光率を向上させるためには、電極から機能層へキャリア（ホールおよび電子）を効率よく注入することが重要である。一般に、キャリアを効率よく注入するためには、それぞれの電極と機能層との間に注入の際のエネルギー障壁を低くするための注入層を設けるのが有効である。このうち機能層と陽極との間に配設されるホール注入層には、銅フタロシアニンや PEDOT（導電性高分子）などの有機物、酸化モリブデンや酸化タングステンなどの金属酸化物が用いられている。また、機能層と陰極との間に配設される電子注入層には、金属錯体やオキサジアゾールなどの有機物、バリウムなどの金属が用いられている。

【0004】

40

中でも、酸化モリブデンや酸化タングステンなどの金属酸化物をホール注入層として用いた有機 EL 素子に関しては、ホール注入効率の改善や寿命の改善が報告されており（特許文献 1、2、非特許文献 1）、その改善にはホール注入層表面における金属酸化物の酸素欠陥に類する構造により形成される電子準位が影響しているとの報告がある（非特許文献 2）。

【0005】

一方、有機 EL 表示パネルの大判化に伴い、パネルを構成する各有機 EL 画素の、電極から電源に繋がる配線部の低抵抗化が必要とされている。特に、トップエミッション型のアクティブマトリクス有機 EL 表示パネルにおいては、ITO、IZO 等の透明電極材料を共通電極に用いる必要があるが、これらは比較的高抵抗のため、配線部としてはなるべく多用しないのが望ましい。

50

【0006】

これについて、例えば、特許文献3には、トップエミッション型の有機EL素子として、第2電極（共通電極）が補助配線に接続された構造の配線部を有する有機EL素子が開示されており、比較的高抵抗の共通電極の使用をなるべく抑えた配線部を実現している。ここで、補助配線とは、電源から共通電極へ電子を供給する構造を有する低抵抗配線のことである。

【0007】

補助配線は、発光部を遮らないよう非発光部に設けるのが好ましい。また、補助配線を非発光部に設ける場合、共通電極の上部と下部のどちらに設けてもよいが、下部に設ける構造は、薄膜トランジスタや画素電極などの形成工程を利用して補助配線も同時に形成できるため、より好ましい構造であると言える。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2005-203339号公報

【特許文献2】特開2007-288074号公報

【特許文献3】特開2002-318556号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Jingze Li et al., Synthetic Metals 151, 141 (2005).

20

【非特許文献2】Kaname Kanai et al., Organic Electronics 11, 188 (2010).

【非特許文献3】M. Stolze et al., Thin Solid Films 409, 254 (2002).

【非特許文献4】渡邊寛己 他, 有機EL討論会第7回例会予稿集 17 (2008).

【非特許文献5】I. N. Yakovkin et al., Surface Science 601, 1481 (2007).

【非特許文献6】Hyunbok Lee et al., Applied Physics Letters 93, 043308 (2008).

30

【非特許文献7】中山泰生 他, 有機EL討論会第7回例会予稿集 5 (2008).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記の金属酸化物膜を形成する方法としては、蒸着法またはスパッタ法が一般的に用いられている。この場合、金属酸化物膜を成膜する時点で既に先に基板に成膜されている層等の耐熱性を考慮して、通常200以下の低温の基板温度で成膜が行われている。

【0011】

ここで、一般にスパッタ法において低い基板温度で成膜を行うと、スパッタされ基板に到達した金属酸化物粒子の基板表面での拡散が抑えられるため、秩序性の低いアモルファス構造の金属酸化物膜が形成されやすい。さらに、低い基板温度で成膜を行った場合、膜組成や膜厚の均一性を保持することが困難であることも報告されている（非特許文献3）。

40

【0012】

金属酸化物膜がアモルファス構造である場合、注入されたホールを受容する膜中の部位、例えば酸素欠陥に類する部位が散在しているため、膜中のホールの伝導は、この散在した部位同士の間をホールがホッピングすることによって行われる。しかし、これを有機EL素子の駆動に利用するためには、有機EL素子に高い駆動電圧を印加する必要がある。すなわち、ホッピング伝導ではホール伝導効率が低いため、素子の駆動電圧が増大するという問題がある。

50

【 0 0 1 3 】

一方、共通電極の下部に補助配線を有する有機 E L 素子においては、一般には画素電極（陽極）と補助配線を同一膜で形成した後パターニングを行う。その後、ホール注入層を積層する。

【 0 0 1 4 】

ここで、銅フタロシアニンや P E D O T などのホール注入層は、補助配線の上には形成しないことが望まれる。なぜなら、これらのホール注入層は一般に高抵抗であるばかりでなく、補助配線の上に形成すると、補助配線から共通電極への電子の供給を阻害するからである。

【 0 0 1 5 】

具体的には、これらのホール注入層は、その最高被占軌道の結合エネルギーが、一般に陽極に使われる I T O などのフェルミレベルに近接するように設計されており、逆に最低空軌道の結合エネルギーは、当該フェルミレベルからは相当離れている。このため、陽極からこれらのホール注入層へは、ホール注入は比較的容易であるものの、電子注入は困難である。このことは発光部においては有利に働くが、補助配線と共通電極の接続部においては、陽極と同一の材料を用いた補助配線から、これらのホール注入層を介しての共通電極への電子の供給が出来ず、配線部の高抵抗化の原因となる。

10

【 0 0 1 6 】

またホール注入層に用いられる材料の中には、電子に対して化学的に不安定で、長時間電子を流し続けるとそれ自身が分解、劣化するものも多く、結果としてパネル特性の低下を招く恐れがある。

20

【 0 0 1 7 】

そこで、これらのホール注入層は、パターニング成膜により、補助配線の上には形成されないようにする必要がある。このようなパターニング成膜の方法としては、1) マスク蒸着やスクリーン印刷、インクジェット印刷等を用いて、画素電極上に選択成膜する方法と、2) 全面成膜形成した後に、フォトリソグラフィやドライエッチング等を用いて、補助配線上のみを選択除去する方法とがある。しかしながら、いずれの方法によっても、工程数の増加は製造コストを増大させ、またパーティクルの増加などに繋がり歩留まりの低下を招く。さらにパターニングの際のレジスト残渣等が補助配線上に抵抗成分として残り、配線部の更なる高抵抗化に繋がる恐れがある。

30

【 0 0 1 8 】

本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであって、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率を実現できる有機 E L 表示パネルおよび有機 E L 表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 9 】

上記目的を達成するため、本発明の一態様に係る有機 E L 表示パネルは、基板と、前記基板上または前記基板内に形成された第 1 電極と、前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して形成された補助配線と、前記第 1 電極の上方に形成され、少なくとも発光層を含む機能層と、前記機能層と前記第 1 電極との間に介在し前記機能層へのホール注入を行うホール注入層と、前記機能層の上方に形成された第 2 電極と、を具備し、前記ホール注入層および前記第 2 電極の各々は、前記第 1 電極の上方および前記補助配線の上方にも連続して形成され、前記第 2 電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、前記ホール注入層は金属酸化物膜を含んで構成され、前記金属酸化物を構成する金属原子は、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれ、かつ、前記金属酸化物膜は、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶を含む。

40

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明の一態様に係る有機 E L 表示パネルおよび有機 E L 表示装置は、ホール注入層を

50

、金属酸化物を含む金属酸化物膜で構成するとともに、当該金属酸化物を構成する金属原子を、最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態とすることで、金属酸化物膜中にホールおよび電子の伝導部位を持たせることができる。これに加え、当該ホール注入層の膜中に、粒径がナノメートルオーダーの大きさである金属酸化物結晶を含むことで、ホールおよび電子の伝導部位を多く持つ、結晶の表面や粒界が、ホール注入層内に数多く形成される。

【0021】

ホール注入層がこのような構成を有していることから、画素部のホール注入層と機能層との間のホール注入障壁を小さく抑えることができると共に、画素部の画素電極とホール注入層、および配線部の補助配線とホール注入層、ホール注入層と共通電極の間において、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。さらに、画素部においては、ホール注入層の膜厚方向にホールの伝導経路が張り巡らされているので、効率的なホール伝導を実現でき、配線部においては、ホール注入層中の前記伝導経路を電子が容易に移動できるので、配線部の良好な低抵抗を維持することができる。以上のことから、低い駆動電圧を実現できるとともに優れた発光効率を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

- 【図1】本発明の一態様に係る有機EL表示パネルを説明するための図である。
- 【図2】本発明の一態様に係る有機EL表示装置の全体構成を示す図である。
- 【図3】本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【図4】本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法を説明する断面図である。
- 【図5】ホールオンリー素子1Bの構成を示す模式的な断面図である。
- 【図6】ホール注入層の成膜条件に対するホールオンリー素子の駆動電圧の依存性を示すグラフである。
- 【図7】ホールオンリー素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- 【図8】評価デバイスとしての有機EL素子1の構成を示す模式的な断面図である。
- 【図9】有機EL素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- 【図10】有機EL素子の電流密度と発光強度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- 【図11】光電子分光測定用のサンプルの構成を示す模式的な断面図である。
- 【図12】酸化タングステン層のUPSスペクトルを示す図である。
- 【図13】酸化タングステン層のUPSスペクトルを示す図である。
- 【図14】図13のUPSスペクトルの微分曲線を示す図である。
- 【図15】大気曝露した酸化タングステン層のUPSスペクトルを示す図である。
- 【図16】本発明の酸化タングステン層のUPSスペクトルおよびXPSスペクトルを併せて示す図である。
- 【図17】本発明の酸化タングステン層と - NPD層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【図18】ホール注入層と機能層の注入サイトの効果を説明するための図である。
- 【図19】成膜条件cの酸化タングステン層と - NPD層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【図20】純水洗浄したIZO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【図21】純水洗浄後ドライエッチング処理したIZO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【図22】IPA洗浄したITO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【図23】IPA洗浄後酸素プラズマ処理したITO陽極と機能層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【図24】純水洗浄したIZO陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。
- 【図25】純水洗浄後ドライエッチング処理したIZO陽極と本発明のホール注入層の界

10

20

30

40

50

面エネルギーダイアグラムである。

【図 2 6】IPA 洗浄した ITO 陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。

【図 2 7】IPA 洗浄後酸素プラズマ処理した ITO 陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。

【図 2 8】アルミニウム陽極と本発明のホール注入層の界面エネルギーダイアグラムである。

【図 2 9】ホールオンリー素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。

【図 3 0】有機 EL 素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。

【図 3 1】酸化タンゲステン層の H X P S 測定による $W 5 p_{3/2}$ 、 $W 4 f_{5/2}$ 、 $W 4 f_{7/2}$ に帰属されるスペクトルを示す図である。

【図 3 2】図 9 に示すサンプル A に係るピークフィッティング解析結果を示す図 (a) と、サンプル E に係るピークフィッティング解析結果を示す図 (b) である。

【図 3 3】酸化タンゲステン層の U P S スペクトルを示す図である。

【図 3 4】三酸化タンゲステン結晶の構造を説明するための図である。

【図 3 5】酸化タンゲステン層の断面 T E M 写真である。

【図 3 6】図 3 5 に示す T E M 写真の 2 次元フーリエ変換像を示す図である。

【図 3 7】図 3 6 に示す 2 次元フーリエ変換像から輝度変化プロットを作成する過程を説明する図である。

【図 3 8】サンプル A、B、C における 2 次元フーリエ変換像と輝度変化プロットを示す図である。

【図 3 9】サンプル D、E における 2 次元フーリエ変換像と輝度変化プロットを示す図である。

【図 4 0】サンプル A、E の輝度変化プロット ((a)、(b)) と、各輝度変化プロットにおける中心点から最も近くに現れるピーク付近の拡大図 ((a 1)、(b 1)) と、(a 1) および (b 1) の各輝度変化プロットの 1 次微分を示す図 ((a 2)、(b 2)) である。

【図 4 1】酸化タンゲステン層が、主にナノクリスタル構造で形成される場合のホール伝導を模式的に示す図 (a) と、主にアモルファス構造で形成される場合のホール伝導を模式的に示す図 (b) である。

【図 4 2】実施の形態 2 に係る有機 EL パネルの構成を示す模式的な断面図 (a) と、ホール注入層付近の部分拡大図 (b) である。

【図 4 3】実施の形態 2 に係る有機 EL パネルの製造方法を説明する工程図である。

【図 4 4】実施の形態 2 に係る有機 EL パネルの製造方法を説明する工程図である。

【図 4 5】実施の形態 2 に係る有機 EL パネルの製造方法を説明する工程図である。

【図 4 6】実施の形態 2 の変形例に係る有機 EL パネルの製造方法を説明する工程図である。

【図 4 7】実施の形態 2 の変形例に係る有機 EL パネルの製造方法を説明する工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の一態様の概要

本発明の一態様に係る有機 EL 表示パネルは、基板と、前記基板上または前記基板内に形成された第 1 電極と、前記基板上または前記基板内に前記第 1 電極と離間して形成された補助配線と、前記第 1 電極の上方に形成され、少なくとも発光層を含む機能層と、前記機能層と前記第 1 電極との間に介在し前記機能層へのホール注入を行うホール注入層と、前記機能層の上方に形成された第 2 電極と、を具備し、前記ホール注入層および前記第 2 電極の各々は、前記第 1 電極の上方および前記補助配線の上方にも連続して形成され、前記第 2 電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、前記ホール注

10

20

30

40

50

入層は金属酸化物膜を含んで構成され、前記金属酸化物を構成する金属原子は、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれ、かつ、前記金属酸化物膜は、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶を含む。

【0024】

本態様によると、ホール注入層を、金属酸化物を含む金属酸化物膜で構成するとともに、当該金属酸化物を構成する金属原子を、最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態とすることで、金属酸化物膜中にホールおよび電子の伝導部位を持たせることができる。これに加え、当該ホール注入層の膜中に、粒径がナノメートルオーダーの大きさである金属酸化物結晶を含むことで、ホールおよび電子の伝導部位を多く持つ、結晶の表面や粒界が、ホール注入層内に数多く形成される。これにより、画素部においては、ホール注入層の膜厚方向にホールの伝導経路が張り巡らされているので、効率的なホール伝導を実現でき、配線部においては、ホール注入層中の前記伝導経路を電子が容易に移動できるので、配線部の良好な低抵抗を維持することができるので、低い駆動電圧を実現できるとともに優れた発光効率を実現できる。ここで、「ナノメートルオーダーの大きさ」とは、5～10nm程度の大きさを指しており、ホール注入層の膜厚よりも小さいこととする。

10

【0025】

また、本態様によると、配線部の補助配線とホール注入層、ホール注入層と共通電極の間はほとんど障壁なくキャリアの授受ができ、また配線部のホール注入層中を電子が容易に伝導できることから、補助配線上にホール注入層を形成してもなんら問題がなく、ホール注入層のパターニング工程が不要となることから、工程削減を可能とするだけでなく、安定した量産プロセスを実現できる。

20

【0026】

さらに、本態様によると、ホール注入層を、化学的に安定な酸化タングステンで構成しているので、バンク形成工程において、使用するアルカリ溶液や水、有機溶媒等を適切に選択することによりホール注入層の変質、分解を抑制することができる。したがって、素子完成後も、ホール注入層の形態、ならびに画素部におけるホール注入層から機能層へのホール注入効率、および配線部におけるホール注入層と共通電極の間のキャリアの授受を、良好に保持できる。これにより、有機EL表示パネルの量産プロセスに耐えることのできる有機EL素子の製造を行うことが可能となる。

30

【0027】

有機EL素子の発光層は、ホール注入層形成後に積層される。一般的に発光層は発光色毎（例えばR、G、B）に塗り分けられるが、画素間の混色を防ぎ高精細化を実現するため、画素間には、例えば、隔壁（以下、バンクと称する）が配置される。バンク形成工程では、一般的にフォトリソグラフィ法を用い、例えば、ホール注入層表面に、感光性のレジスト材料からなるバンク材料を塗布し、プリベークした後、パターンマスクを用いて感光させ、未硬化の余分なバンク材料をアルカリ溶液等で構成される現像液で洗い出し、最後に純水で洗浄する。このように、バンク形成工程では、アルカリ溶液、水、有機溶媒等を用いるが、例えばホール注入層が有機系の材料で形成されている場合は、それらによって材料が変質、分解などしてホール注入層が損なわれるため、所望のホール注入効率が得られないという問題が生ずる。これに対して、本発明の一態様に係るホール注入層の場合は、酸化タングステンで形成されているため、前記溶液によってホール注入層が変質、分解し難いため、そのような問題が生じ難い。

40

【0028】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第2電極は、透明電極である。

【0029】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記透明電極は、ITOまたはIZOである。

50

【0030】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第2電極は、Al（アルミニウム）またはAg（銀）を主成分とする。

【0031】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極の上方および前記補助配線の上方に連続して形成された金属層を有し、前記金属層は、前記第1電極の上方では、前記第2電極と前記発光層との間に介在し、前記補助配線の上方では、前記第2電極と前記ホール注入層との間に介在する。

【0032】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記金属層は、前記第1電極の上方にて、前記第2電極から前記発光層に電子を注入する電子注入層とする。

10

【0033】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記金属層として、Ba（バリウム）を含む金属層を設ける。

【0034】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記補助配線は、ITOまたはIZOである。

【0035】

前述のように、ITO、IZOからなる補助配線とホール注入層との間は、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。したがって、本態様の有機EL表示パネルは、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率の発揮を期待することができる。

20

【0036】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が、前記補助配線の上方に形成されている。

【0037】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、少なくとも前記補助配線上に形成されるホール注入層の膜厚が4nm以上である。

【0038】

本態様によれば、配線部の補助配線とホール注入層の間、およびホール注入層と金属層の間に、ショットキーオーミック接続が安定して形成され、安定したキャリアの授受を期待できるため、一層好適である。すなわち、補助配線とホール注入層の間の安定なショットキーオーミック接続のために2nm以上、ホール注入層と金属層の間の安定なショットキーオーミック接続のために2nm以上を確保することが好ましいことから、計4nm以上であれば一層好適であるといえる。

30

【0039】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極の上方に開口部を有する隔壁が、前記ホール注入層上に形成され、前記機能層は、前記隔壁の開口部内に形成されている。

40

【0040】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極は画素単位に複数配置され、前記隔壁の開口部は、前記複数の第1電極の各々に対応して形成されている。

【0041】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極は画素単位に複数配置され、前記隔壁の開口部は、前記複数配置された第1電極のラインごとに、対応して形成されている。

【0042】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層

50

と前記第1電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第1電極の最高被占軌道の結合エネルギーの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である。

【0043】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層の膜厚は2nm以上である。

【0044】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層は、UPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 eV$ 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する。

【0045】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層は、XPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 eV$ 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する。

【0046】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層は、UPSスペクトルの微分スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 eV$ 低い結合エネルギー領域に亘り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有する。

【0047】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層における前記占有準位は、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 eV$ 低い結合エネルギー領域内に存在している。

【0048】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーが、前記占有準位の結合エネルギーの近傍に位置づけられている。

【0049】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である。

【0050】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記第1電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記第1電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

【0051】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第1電極と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第1電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である。

【0052】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記補助配線のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

【0053】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記補助配線と前記ホール注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記補助配線のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である。

【0054】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記第2電極との積層界面において、前記占有準位の結

10

20

30

40

50

合エネルギーが前記第2電極のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

【0055】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層と前記第2電極との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記第2電極のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である。

【0056】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーが前記電子注入層のフェルミレベルの近傍に位置づけられている。

【0057】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記ホール注入層と前記電子注入層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記電子注入層のフェルミレベルの差が $\pm 0.3 eV$ 以内である。

【0058】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記金属酸化物は酸化タングステンであり、前記最大価数の状態の前記金属原子は6価のタングステン原子である。また、前記最大価数よりも低い価数の前記金属原子は5価のタングステン原子である。加えて、前記5価のタングステン原子の数を、前記6価のタングステン原子の数で割った値である W^{5+} / W^{6+} が3.2%以上である。このようにすることで、より良好なホール伝導効率を得ることができる。

【0059】

前述のように、トップエミッション型の有機EL素子においては、共通電極(第2電極)にITO、IZO等の透明電極材料を用いる必要があるが、それらは金属材料より抵抗率が高い。そのため、配線部に共通電極を多用すると、表示パネルが大面積化されるほど、発光画素間で共通電極の配線長に差異が生じ、電源供給部の端と表示パネルの中央の間で大きな電圧降下が発生し、それに応じて輝度に差が出るため、中央が暗くなる。つまり、表示パネル面の有機EL素子の配置位置によって電圧がばらつき、表示品質の低下を生じるといった課題がある。このため、前述のように低抵抗の補助配線を併用し、共通電極の使用を極力抑えた配線部を形成する。

【0060】

ここで、本発明における所定の物性を備えた酸化タングstenは、これらの透明電極材料ともショットキーオーミック接続するので、補助配線と透明電極材料との間に形成されても配線部の高抵抗化を引き起こさない。すなわち、補助配線とホール注入層、ホール注入層とITO、IZO等からなる共通電極との間は、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。その結果、本発明の一態様の有機EL表示パネルは、低電圧で駆動できるとともに優れた発光効率の発揮を期待することができる。

【0061】

また、有機EL素子の発光層と共通電極の間には、電子注入層としてBaなどの金属層が設けられることがある。また、ボトムエミッション型の有機EL素子においては、共通電極としてAgやAlなどの高反射率の金属材料を用いる。

【0062】

ここで、本発明における所定の物性を備えた酸化タングstenは、これらの金属ともショットキーオーミック接続するので、補助配線上に形成されても配線部の高抵抗化を引き起こさない。すなわち、補助配線とホール注入層、ホール注入層とBa、Al、Ag等からなる金属層や共通電極との間は、ほとんど障壁なくキャリアの授受ができる。その結果、本発明の一態様の有機EL表示パネルは、低電圧で駆動できるとともに、優れた発光効率の発揮を期待することができる。

【0063】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記 W^{5+} / W^{6+} が3.2%以上7.4%以下であることとしても、より良好なホール伝導効率を得ることが

10

20

30

40

50

できる。

【0064】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記酸化タングステンで構成されるホール注入層の硬X線光電子分光スペクトルにおいて、6価のタングステン原子の $4f_{7/2}$ 準位に対応した第1成分よりも低い結合エネルギー領域に第2成分が存在する。

【0065】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第2成分は、前記第1成分のピークトップの結合エネルギーよりも $0.3 \sim 1.8$ eV低い結合エネルギー領域に存在する。

10

【0066】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記第2成分の面積強度は、前記第1成分の面積強度に対して、 $3.2 \sim 7.4$ %である。

【0067】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルは、前記最大価数よりも低いタングステン原子の存在によって、前記酸化タングステンで構成されるホール注入層の電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6$ eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有している。

【0068】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記酸化タングステンで構成されるホール注入層は、粒径が $5 \sim 10$ ナノメートルの大きさである前記酸化タングステンの結晶を複数個含む。

20

【0069】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記酸化タングステンで構成されるホール注入層の透過型電子顕微鏡観察による格子像において、 $1.85 \sim 5.55$ の間隔で規則的に配列した線状構造が現れる。

【0070】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記格子像の2次元フーリエ変換像において、当該2次元フーリエ変換像の中心点を中心とした同心円状の明部が現れる。

30

【0071】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記中心点からの距離と、前記距離における前記2次元フーリエ変換像の輝度を規格化した数値である規格化輝度との関係を表すプロットにおいて、前記規格化輝度のピークが、中心点以外に1つ以上現れる。

【0072】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、前記プロットにおける前記中心点から最も近くに現れる前記規格化輝度のピークトップの位置に対応する前記距離と、前記規格化輝度のピークの立ち上がり位置に対応する前記距離との差をピーク幅とし、前記ピークトップの位置に対応する前記距離を100としたときの前記ピーク幅が22よりも小さい。

40

【0073】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの特定の局面では、基板と、前記基板上または前記基板内に形成された第1電極と、前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して形成された配線と、前記第1電極の上方に形成され、有機材料を含む有機層と、前記有機層と前記第1電極との間に介在し、金属酸化物を含む金属酸化物膜と、前記有機層の上方に形成された第2電極と、を具備し、前記金属酸化物膜および前記第2電極の各々は、前記第1電極の上方および前記配線の上方にも連続して形成され、前記第2電極と前記配線とは、前記金属酸化物膜を介して電気接続され、前記金属酸化物を構成する金属原子は、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数

50

の状態の前記金属酸化物膜に含まれ、かつ、前記金属酸化物膜は、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶を含む。

【0074】

本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法は、基板上または基板内に第1電極を形成する第1工程と、前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して補助配線を形成する第2工程と、前記第1電極の上方及び前記補助配線の上方に連続したホール注入層を形成する第3工程と、前記第1電極の上方に少なくとも発光層を含む機能層を形成する第4工程と、前記機能層の上方および前記補助配線上の前記ホール注入層の上方に連続した第2電極を形成する第5工程と、を具備し、前記第2電極と前記補助配線とは、前記ホール注入層を介して電気接続され、前記第3工程において、前記ホール注入層は、金属酸化物膜を含んで構成され、前記金属酸化物を構成する金属原子が、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれるように、かつ、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶が含まれるように、前記金属酸化物膜を形成する。

10

【0075】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法の特定の局面では、前記第3工程と前記第4工程との間に、前記第1電極上方の前記ホール注入層を露出させた開口部及び前記補助配線を露出させた領域を有する隔壁を前記ホール注入層上に形成する工程を、さらに具備し、前記第4工程において、前記機能層は前記隔壁の前記開口部内に形成される。

20

【0076】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法は、前記第3工程において、前記第1電極の上方に形成されたホール注入層と同一層のホール注入層が前記補助配線の上方に形成される。

【0077】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法の特定の局面では、前記第3工程において、前記金属酸化物膜は、酸化タングステン膜であり、アルゴンガスと酸素ガスからなるスパッタガス、および、タングステンからなるターゲットを用い、前記スパッタガスの全圧が2.3 Pa以上7.0 Pa以下であるとともに、前記スパッタガスの全圧に対する前記酸素ガス分圧の割合が50%以上70%以下であり、かつ、前記ターゲットの単位面積当たりの投入電力である投入電力密度が1.5 W/cm²以上6.0 W/cm²以下であり、かつ、前記スパッタガスの全圧を投入電力密度で割った値である全圧/投入電力密度が0.7 Pa·cm²/Wよりも大きい成膜条件下で、前記酸化タングステン膜を成膜する。

30

【0078】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法の特定の局面では、前記第3工程において、前記全圧/投入電力密度が3.2 Pa·cm²/Wよりも小さい。

【0079】

また、本発明の一態様に係る有機EL表示パネルの製造方法の特定の局面では、基板上または基板内に第1電極を形成する第1工程と、前記基板上または前記基板内に前記第1電極と離間して配線を形成する第2工程と、前記第1電極の上方及び前記配線の上方に連続した金属酸化物を含む金属酸化物膜を形成する第3工程と、前記第1電極の上方に有機材料を含む有機層を形成する第4工程と、前記有機層の上方および前記配線上の前記金属酸化物膜の上方に連続した第2電極を形成する第5工程と、を具備し、前記第2電極と前記配線とは、前記金属酸化物膜を介して電気接続され、前記第3工程において、前記金属酸化物を構成する金属原子が、当該金属原子が取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態で前記金属酸化物膜に含まれるように、かつ、粒径がナノメートルオーダーの大きさである前記金属酸化物の結晶が含まれるように、前記金属酸化物膜を形成する。

40

【0080】

50

本発明の一態様に係る有機EL表示装置は、上記いずれかに記載の有機EL表示パネルを備える。

【0081】

なお、本願において数値範囲を「～」を用いて記載した場合は、その下限値および上限値もその数値範囲に含むものとする。例えば、 $0.3 \sim 1.8 \text{ eV}$ と記載した場合は、その数値範囲に 0.3 eV および 1.8 eV が含まれる。

【0082】

本発明に至った経緯

第1に、本発明者らは、酸化モリブデンや酸化タングステン等の金属酸化物からなるホール注入層の表面に、酸素欠陥に類する構造が形成するフェルミ面近傍の占有準位が存在すれば、当該ホール注入層と機能層との界面において、当該フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーと、機能層の最高被占軌道の結合エネルギーとの差が小さくなり、素子の駆動電圧低減に有効であるということ、後述するような実験により確認した。

【0083】

さらに、この点に着目し、当該ホール注入層にフェルミ面近傍の占有準位が存在すれば、陽極、陰極、補助配線等の電極との界面においても、当該フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーと、電極のフェルミレベルとの差が小さくなり、良好なキャリアの授受が可能であるとの着想に至った。

【0084】

そして、フェルミ面近傍の占有準位を有する、金属酸化物からなるホール注入層は、比較的抵抗であり、かつ、Al等の金属材料からなる電極や、ITO、IZO等の比較的高抵抗の透明電極材料からなる電極との間に、ショットキーオーミック接続を実現できるという理由によって、補助配線上に形成されても配線部の高抵抗化を引き起こさない、という知見を得るに至った。

【0085】

第2に、金属酸化物等の結晶の周期性が途切れる表面や粒界では、酸素欠陥に類する構造が容易に形成されることが知られていた。そこで、本発明者らは、ホール注入層を形成する金属酸化物の結晶を微細化し、ホール注入層中の結晶粒界および表面に上記のフェルミ面近傍の占有準位を連続的に形成することで、ホール注入層にホールの伝導部位を持たせることを着想した。そして、ホール注入層におけるホール伝導性を向上させることにより、有機EL素子の駆動電圧が低減できることを、後述する実験により確認した。さらに、本発明者らは、ホール伝導性の良いホール注入層を形成するための成膜条件についても検討を行った。さらに、このホール伝導部位は、本質的にホールに限らず電子の伝導も可能であることに着眼し、当該ホール注入層が配線部に配設されても、電子はホール注入層中を容易に伝導し、この点においても配線部の良好な低抵抗を維持できる、という知見を得るに至った。

【0086】

第3に、本発明者らは、バンク形成工程において変質、分解され難いホール注入層を形成するための材料についても検討を行った。

【0087】

上記のように、有機EL素子の駆動電圧や寿命の改善を実現するホール注入層用の材料としては、無機材料である金属酸化物が好適であったが、実際に酸化モリブデンをホール注入層に用いて有機EL素子を製造してみると、バンク形成工程で用いられるアルカリ溶液、水、有機溶媒等によりホール注入層が変質、分解する可能性が示唆された。もしも、ホール注入層の変質、分解等の問題が発生すれば、発光部の画素電極上においてはホール注入層が本来有しているホール注入能力に支障を来し、配線部の補助配線上においては配線部の高抵抗化を引き起こすなどして、正常な有機EL素子の駆動が行えない原因となるほか、有機EL素子およびこれを用いた有機EL表示パネルの量産プロセスに耐えることが難しくなる。したがって、変質、分解を生じる可能性がある酸化モリブデンを用いてホール注入層を形成することは、必ずしも好ましいとは言えない。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

そこで、本発明者らは、変質、分解が生じる可能性がより低い酸化タングステンに着目し、しかも、酸化タングステンの中でも所定の物性を備えたものであれば、前記溶液等に対する溶解性または分解性が低く且つホール注入・伝導能力が高い、ことを突き止めた。

【 0 0 8 9 】

実施の形態 1

以下、本発明の一態様に係る有機 E L 表示パネルおよび有機 E L 表示装置を説明し、続いて各性能確認実験の結果と考察を述べる。なお、各図面における部材縮尺は、実際のものとは異なる。

【 0 0 9 0 】

[有機 E L 表示パネルの構成]

図 1 は、本発明の一態様に係る有機 E L 表示パネルを説明するための図であって、図 1 (a) は、有機 E L 表示パネルの要部を説明する部分平面図、図 1 (b) は、図 1 (a) における A - A ' 線に沿って切断した要部断面図である。

【 0 0 9 1 】

図 1 (a) に示すように、本実施の形態に係る有機 E L 表示パネル 1 1 0 では、発光部 9 5 を有する発光画素 9 5 A がマトリクス状に複数配置されており、陽極 (画素電極、第 1 電極) 2 0 は画素単位に複数配置され、補助配線 (配線にも該当する) 3 0 は各発光部 9 5 に沿って発光画素列ごとに配置して設けられている。

【 0 0 9 2 】

図 1 (b) に示すように、有機 E L 表示パネル 1 1 0 は、基板 1 0 と、基板 1 0 上に形成された陽極 2 0 および補助配線 3 0 と、陽極 2 0 および補助配線 3 0 上に形成されたホール注入層 (酸化タングステン層にも該当する) 4 0 と、ホール注入層 4 0 上に形成され、陽極 2 0 の上方に画素開口部 4 5、および補助配線 3 0 の上方に接続開口部 3 5 を有するバンク 5 0 と、バンク 5 0 の画素開口部 4 5 内に形成されたバッファ層 6 0 と、バンク 5 0 の画素開口部 4 5 内のバッファ層 6 0 上に形成された発光層 (有機層にも該当する) 7 0 と、それらの上面に形成された電子注入層 (金属層にも該当する) 8 0 と、電子注入層 8 0 上に形成された陰極 9 0 (共通電極、第 2 電極) と、等から構成されている。

【 0 0 9 3 】

ホール注入層 4 0 については、陽極 2 0 の上方に形成されたホール注入層と同一のホール注入層が補助配線 3 0 の上方に形成されている。すなわち、ホール注入層 4 0 は、図 1 (a) に記載された部分平面図の全面に亘って形成されている。また、電子注入層 8 0 および陰極 9 0 も、図 1 (a) に記載された部分平面図の全面に亘って形成されている。

【 0 0 9 4 】

補助配線 3 0 と陰極 9 0 とは、補助配線 3 0 に沿って設けられた接続開口部 3 5 において、ホール注入層 4 0 と電子注入層 8 0 を介して電氣的に接続され、陰極 9 0 から電源へと繋がる配線部を構成している。なお、接続開口部 3 5 における陰極 9 0 と補助配線 3 0 との間の層構造は、上記構造に限定されない。例えば、ホール注入層 4 0 および電子注入層 8 0 以外の層が含まれていても、あるいは電子注入層 8 0 がなくても良い。補助配線 3 0 から陰極 9 0 への電子の流れを阻止しない層構造であれば良く、このような多層構造を有する有機 E L 表示パネルも本発明に含まれ、本実施の形態に係る有機 E L 表示パネル 1 1 0 と同様の効果を有する。

【 0 0 9 5 】

発光部 9 5 は、画素開口部 4 5 に設けられた、ホール注入層 4 0、バッファ層 6 0、発光層 7 0 および電子注入層 8 0 から構成され、発光層 7 0 に注入された電子とホールの再結合により発生する光を陰極 9 0 側から放出する。なお、陽極 2 0 は、発光部 9 5 に対応して画素ごとに離間して設けられている。すなわち、発光部が R、G、B などのサブ画素から構成されている場合には、各サブ画素に対応した発光部 9 5 および陽極 2 0 がサブ画素ごとに離間して設けられている。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

基板

基板 10 は、有機 EL 素子の基材となる部分であり、例えば、無アルカリガラス、ソーダガラス、無蛍光ガラス、燐酸系ガラス、硼酸系ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂、またはアルミナ等の絶縁性材料のいずれかで形成することができる。

【0097】

図示していないが、基板 10 の表面には有機 EL 素子を駆動するための TFT (薄膜トランジスタ) が形成されている。

【0098】

陽極

陽極 20 は、例えば、Al からなる厚さ 400 nm の金属膜に、ITO からなる厚さ 20 nm の透明導電膜を積層させて構成される。なお、陽極 20 の構成はこれに限定されず、例えば ITO、IZO などの透明導電膜、Al、Ag などの金属膜、APC (銀、パラジウム、銅の合金)、ARA (銀、ルビジウム、金の合金)、MoCr (モリブデンとクロムの合金)、NiCr (ニッケルとクロムの合金) などの合金膜の単層から構成されていてもよい。また、それら透明導電膜、金属膜および合金膜の中から選択した複数の膜を積層させて構成することもできる。

【0099】

補助配線

補助配線 30 は、例えば、Al からなる厚さ 400 nm の金属膜に、ITO からなる厚さ 20 nm の透明導電膜を積層させて構成される。なお、補助配線 30 の構成はこれに限定されず、例えば ITO、IZO などの透明導電膜、Al、Ag などの金属膜、APC (銀、パラジウム、銅の合金)、ARA (銀、ルビジウム、金の合金)、MoCr (モリブデンとクロムの合金)、NiCr (ニッケルとクロムの合金) などの合金膜の単層から構成されていてもよい。また、それら透明導電膜、金属膜および合金膜の中から選択した複数の膜を積層させて構成することもできる。

【0100】

ホール注入層

ホール注入層 40 は、例えば、酸化タングステン (組成式 $W O_x$ において、 x は概ね $2 < x < 3$ の範囲における実数) を用いた、少なくとも膜厚が 2 nm 以上 (ここでは一例として 30 nm) の層として構成される。膜厚が 2 nm 未満であると、均一な成膜を行いにくく、また、画素部の陽極 20 とホール注入層 40 の間のショットキーオーミック接続を形成しにくいので、好ましくない。前記ショットキーオーミック接続は酸化タングステンの膜厚が 2 nm 以上で安定して形成されるため、これ以上の膜厚でホール注入層 40 を形成すれば、画素部の陽極 20 からホール注入層 40 への安定したホール注入効率を期待できる。

【0101】

さらに、酸化タングステンの膜厚が 4 nm 以上であれば、配線部の補助配線 30 とホール注入層 40 の間、およびホール注入層 40 と電子注入層 80 の間も、ショットキーオーミック接続が安定して形成され、安定したキャリアの授受を期待できるため、一層好適である。

【0102】

ホール注入層 40 はできるだけ酸化タングステンのみで構成されることが望ましいが、通常レベルで混入し得る程度であれば、極微量の不純物が含まれていてもよい。

【0103】

ここで、ホール注入層 40 は、所定の成膜条件で成膜することにより、金属酸化物の酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を持つ。この電子準位の存在により、画素部の陽極 20 からホール注入層 40、ホール注入層 40 からバッファ層 60 への良好なホール注入、および配線部の補助配線 30 とホール注入層 40、ホール注入層 40 と電子注入層 80 の間の良好なキャリア授受が可能となっている。この所定の成膜条件についての詳細は

10

20

30

40

50

後述する。

【0104】

図1(c)、(d)はそれぞれ、陽極20の上方におけるホール注入層40付近の部分拡大図と、補助配線30の上方におけるホール注入層40付近の部分拡大図である。ここで、ホール注入層40を構成する酸化タングステン層が上記所定の成膜条件で成膜されていることにより、図1(c)、(d)に示すように、酸化タングステンの結晶13を多数含んでいる。各々の結晶13の粒径はナノメートルオーダーである。例示するとホール注入層40が厚さ30nm程度であるのに対し、結晶13の粒径は5~10nm程度である。以下、粒径がナノメートルオーダーの大きさの結晶13を「ナノクリスタル13」と称し、ナノクリスタル13からなる層の構造を「ナノクリスタル構造」と称する。なお、ホール注入層40には、ナノクリスタル構造以外に、アモルファス構造が含まれていてもよい。

10

【0105】

上記のようなナノクリスタル構造を有するホール注入層40では、酸化タングステンを構成するタングステン原子は、自らが取り得る最大価数の状態および当該最大価数よりも低い価数の状態を有するように分布している。一般に、酸化タングステン層には酸素欠陥に類する構造が存在することがある。酸素欠陥に類する構造に含まれていないタングステン原子の価数は6価であり、一方、酸素欠陥に類する構造に含まれているタングステン原子の価数は6価よりも低い状態である。また、一般に、酸素欠陥に類する構造は結晶の表面に多く存在する。

20

【0106】

したがって、有機EL表示パネル110では、画素部においては陽極20とホール注入層40との間のホール注入障壁の緩和に加え、ホール注入層40中に5価のタングステン原子を分布させ、酸素欠陥に類する構造を形成させることによって、さらなるホール伝導効率の向上が望まれる。すなわち、酸化タングステンからなるホール注入層40にナノクリスタル構造を持たせることで、陽極20からホール注入層40に注入されたホールは、ナノクリスタル13の結晶粒界に存在する酸素欠陥に類する構造を伝導するので、ホールが伝導する経路を増やすことができ、ホール伝導効率の向上につながる。これにより有機EL表示パネル110は、駆動電圧の低減が効率よく図られる。さらに、配線部においては電子もナノクリスタル13の結晶粒界に存在する酸素欠陥に類する構造を伝導できるため、補助配線30上のホール注入層40が配線部の電子の伝導を妨げることはない。

30

【0107】

また、ホール注入層40は化学的耐性が高い、すなわち、不要な化学反応を起こしにくい酸化タングステンで構成されている。したがって、ホール注入層40が、同層の形成後に行われる工程等において用いられる溶液等と触れた場合であっても、変質、分解等によるホール注入層40の損傷を抑制することができる。このように、ホール注入層40が、化学的耐性が高い材料で構成されていることにより、ホール注入層40のホールおよび電子の伝導効率の低下を防ぐことができる。

【0108】

本実施の形態における酸化タングステンからなるホール注入層40は、ナノクリスタル構造のみから構成されている場合と、ナノクリスタル構造とアモルファス構造の両方から構成されている場合の双方を含むものとする。また、ナノクリスタル構造は、ホール注入層40の全体に存在することが望ましいが、画素部においては、陽極20とホール注入層40が接する界面から、ホール注入層40とバッファ層60が接する界面との間に、一箇所でも粒界が繋がっていれば、ホール注入層40の下端から上端へホールを効率よく伝導させることができ、配線部においては、補助配線30とホール注入層40が接する界面から、ホール注入層40と電子注入層80が接する界面との間に、一箇所でも粒界が繋がっていれば、ホール注入層40の下端から上端へ電子を効率よく伝導させることができる。

40

【0109】

なお、酸化タングステン結晶を含む層をホール注入層として用いる例自体は、過去にも

50

報告されている。例えば、非特許文献 1 からは、酸化タングステン層を 450 のアニーリングで結晶化することにより、ホール伝導効率が向上することが示唆される。しかしながら、非特許文献 1 には、大面積の酸化タングステン層の成膜条件や、基板上にホール注入層として成膜された酸化タングステンが基板上の他層に与える影響等に関して記載がなく、大型有機 EL 表示パネルの実用的な量産性が示されていない。さらに、ホール注入層に積極的に酸素欠陥に類する構造を有する酸化タングステンのナノクリスタルを形成することも示されていない。本発明の一態様に係るホール注入層は、化学反応を起こしにくく、安定であり、大型有機 EL 表示パネルの量産プロセスにも耐える酸化タングステン層で構成されている。さらに、酸化タングステン層に積極的に酸素欠陥に類する構造を存在させることにより、優れたホール伝導効率を実現している点で、従来技術と大きく異なるものである。

10

【0110】

前記の「酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を持つ」ということをより具体的に書くと、ホール注入層 40 は、その電子状態において、価電子帯の上端、すなわち価電子帯で最も低い結合エネルギーよりも、 $1.8 \sim 3.6$ eV 低い結合エネルギー領域内に占有準位が存在している。この占有準位がホール注入層 40 の最高占有準位であり、その結合エネルギー範囲はホール注入層 40 のフェルミレベル（フェルミ面）に最も近い。したがって、以降では、この占有準位を「フェルミ面近傍の占有準位」と称する。

【0111】

このフェルミ面近傍の占有準位が存在することで、ホール注入層 40 と機能層（ここではバッファ層 60）との積層界面では、いわゆる界面準位接続がなされ、バッファ層 60 の最高被占軌道の結合エネルギーが、ホール注入層 40 の前記フェルミ面近傍の占有準位の結合エネルギーと、ほぼ等しくなる。

20

【0112】

なお、ここで言う「ほぼ等しくなる」および「界面準位接続がなされた」とは、ホール注入層 40 とバッファ層 60 との界面において、前記フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーと、前記最高被占軌道で最も低い結合エネルギーとの差が、 ± 0.3 eV 以内の範囲にあることを意味している。

【0113】

さらに、ここで言う「界面」とは、ホール注入層 40 の表面と、当該表面から 0.3 nm 以内の距離におけるバッファ層 60 とを含む領域を指す。

30

【0114】

加えて、ホール注入層 40 は、その特徴として陽極 20 や補助配線 30、電子注入層 80 との界面において、いわゆるショットキーオーミック接続を形成している。

【0115】

なお、ここで言う「ショットキーオーミック接続」とは、陽極 20 や補助配線 30、電子注入層 80 のフェルミレベルと、前述したホール注入層 40 のフェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーとの差が、陽極 20 や補助配線 30、電子注入層 80 の表面からホール注入層 40 側への距離が 2 nm の位置において、 ± 0.3 eV 以内に小さく収まっている接続を言う。また、ここで言う「界面」とは、陽極 20 や補助配線 30、電子注入層 80 の表面と、当該表面からホール注入層 40 側に形成されるショットキーバリアを含む領域を指す。

40

【0116】

そして、このフェルミ面近傍の占有準位は、上記の界面だけでなく、ホール注入層 40 の層中においてもナノクリスタルの粒界に存在し、画素部においてはホールの伝導経路となり、良好なホール伝導効率を得ることができ、配線部においては電子の伝導経路となり、良好な低抵抗を維持することができる。その結果、本実施の形態の有機 EL 素子は、より低電圧での駆動が可能となる。

【0117】

なお、このようなフェルミ面近傍の占有準位は、全ての酸化タングステンが有している

50

ものではなく、特にホール注入層の内部や、バッファ層60との界面においては、後述する所定の成膜条件によって初めて形成できる、特有の準位である。

【0118】

バンク

バンク50は、例えば、絶縁性の有機材料（例えばアクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ノボラック型フェノール樹脂等）からなり、画素開口部45が複数の陽極20の各々に対応して形成された井桁構造、または、画素開口部45が複数配置された陽極20のラインごとに対応して形成されたストライプ構造をなすように形成されている。なお、バンク50は、本発明に必須の構成ではなく、有機EL素子を単体で使用する場合等には不要である。

10

【0119】

バッファ層

バッファ層60は、例えば、厚さ20nmのアミン系有機高分子であるTFB（poly（9,9-di-n-octylfluorene-alt-（1,4-phenylene-（（4-sec-butylphenyl）imino）-1,4-phenylene））で構成されている。

【0120】

発光層

発光層70は、例えば、厚さ70nmの有機高分子であるF8BT（poly（9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole））で構成される。しかしながら、発光層70はこの材料からなる構成に限定されず、公知の有機材料を含むように構成することが可能である。たとえば特開平5-163488号公報に記載のオキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物およびアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セレナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、チオキサテン化合物、アンスラセン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、8-ヒドロキシキノリン化合物の金属錯体、2-ピリジン化合物の金属錯体、シッフ塩とIII族金属との錯体、オキシシ金属錯体、希土類錯体等の蛍光物質等を挙げることができる。

20

30

【0121】

機能層

本発明における機能層は、ホールを輸送するホール輸送層、注入されたホールと電子とが再結合することで発光する発光層、光学特性の調整または電子ブロックの用途に用いられるバッファ層等のいずれか、もしくはそれらの2層以上の組み合わせ、または全ての層を指す。本発明はホール注入層を対象としているが、有機EL素子はホール注入層以外に上記したホール輸送層、発光層等のそれぞれ所要機能を果たす層が存在する。機能層とは、本発明の対象とするホール注入層以外の、有機EL素子に必要な層を意味している。

40

【0122】

電子注入層

電子注入層80は、例えば、厚さ5nmのバリウム層で構成されており、陰極90から発光層70に電子を注入する機能を有する。電子注入層80は、陽極20の上方および補助配線30の上方に連続して形成されており、陽極20の上方では陰極90と発光層70との間に介在し、補助配線30の上方では陰極90とホール注入層40との間に介在する。本実施の形態のように、光を上方に取り出す方式（トップ・エミッション方式）において

50

は、電子注入層 80 は光透過性を有する必要があり、電子注入層を上記したように厚さ 5 nm のバリウム層で構成する場合には、光透過性を有する。なお、光を下方に取り出す方式(ボトムエミッション方式)においては、素子構造にも依存するが、電子注入層は必ずしも光透過性は求められない。

【0123】

陰極

陰極 90 は、例えば、ITO からなる厚さ 35 nm の透明導電膜を積層させて構成される。なお、陰極 90 の構成はこれに限定されず、IZO などの他の透明導電膜や、Al、Ag などの金属や APC (銀、パラジウム、銅の合金)、ARA (銀、ルビジウム、金の合金)、MoCr (モリブデンとクロムの合金)、NiCr (ニッケルとクロムの合金) などの合金からなる薄膜で構成されていてもよい。また、それら透明導電膜、金属膜および合金膜の中から選択した複数の膜を積層させて構成することもできる。

10

【0124】

陽極 20 および補助配線 30 には直流電源が接続され、外部より有機 EL 表示パネル 110 に給電されるようになっている。

【0125】

[有機 EL 表示装置の構成]

図 2 に基づいて、本発明の一態様に係る有機 EL 表示装置について説明する。図 2 は、本発明の一態様に係る有機 EL 表示装置の全体構成を示す図である。

20

【0126】

図 2 に示すように、有機 EL 表示装置 100 は、本発明の一態様に係る有機 EL 表示パネル 110 と、これに接続された駆動制御部 120 とを備え、ディスプレイ、テレビ、携帯電話等に用いられる。駆動制御部 120 は、4 つの駆動回路 121 ~ 124 と制御回路 125 とから構成されている。なお、実際の有機 EL 表示装置 100 では、有機 EL 表示パネル 110 に対する駆動制御部 120 の配置や接続関係については、これに限られない。

【0127】

[有機 EL 表示パネルの製造方法]

以下に、本実施の形態に係る有機 EL 表示パネルの製造方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

30

【0128】

図 3 および図 4 は、本発明の一態様に係る有機 EL 表示パネルの製造方法を説明する断面図である。

【0129】

まず、図 3 (a) に示すように、例えば TFT (Thin Film Transistor) とコンデンサなどで構成された駆動回路 (図示せず) を備えた基板 10 を用意する。そして、例えば真空蒸着法やスパッタリング法を用いて、Al からなる金属膜および ITO からなる透明導電膜を、順次基板 10 上の全面に形成する。その後、フォトリソグラフィ法を用いて、金属膜および透明導電膜をエッチングして、所定の位置に陽極 20 を、また陽極 20 と電氣的に絶縁された所定の位置に補助配線 30 を形成する。

40

【0130】

このとき、陽極 20 は、発光部に対応して個別に形成され、補助配線 30 は、二次元のマトリクス状に配列された発光画素の、例えば行または列に沿って、一次元的に配置して形成される。なお、基板 10 には、例えば、駆動回路などによる凹凸を解消するために、必要に応じて、平坦化層を設け、その上に陽極 20 と補助配線 30 とを形成してもよい。

【0131】

次に、図 3 (b) に示すように、ホール注入層 40 を、反応性スパッタ法で、陽極 20 上および補助配線 30 上に成膜する。具体的には、ターゲットを金属タングステンとし、反応性スパッタ法を実施する。スパッタガスとしてアルゴンガスを、反応性ガスとして酸素ガスを、それぞれチャンパー内に導入する。この状態で高電圧によりアルゴンをイオン

50

化しターゲットに衝突させる。このとき、スパッタリング現象により放出された金属タングステンが酸素ガスと反応して酸化タングステンとなり、基板 10 の陽極 20 上および補助配線 30 上に連続した状態でホール注入層 40 が成膜され、中間製品 110A が得られる。

【0132】

なお、この成膜条件は後述するように、アルゴンガスと酸素ガスから構成されるスパッタガスの全圧が 2.3 Pa 以上 7.0 Pa 以下であり、かつ、スパッタガスの全圧に対する酸素ガス分圧が 50% 以上 70% 以下であり、かつ、ターゲットの単位面積当たりの投入電力（投入電力密度）が 1.5 W/cm^2 以上 6.0 W/cm^2 以下であり、かつ、スパッタガスの全圧を投入電力密度で割った値である全圧 / 電力密度が $0.7 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^2 / \text{W}$ より大きくなるように設定することが好適である。この条件で成膜した酸化タングステンからなるホール注入層 40 はナノクリスタル構造を持ち、その表面と結晶粒界に酸素欠陥に類する構造が形成する電子準位を有する。

10

【0133】

次に、中間製品 110A をチャンバーから取り出す。

【0134】

次に、図 3 (c) に示すように、ネガ型のフォトレジスト 50A を全面に塗布する。

【0135】

次に、図 3 (d) に示すように、ネガ型のフォトレジスト 50A の上に、発光部と接続部に相当する位置に遮光部を有するフォトマスク 51 を位置合わせして載置する。そして、このフォトマスク 51 を介して、フォトリソグラフィ法を用いてフォトレジスト 50A を露光する。

20

【0136】

次に、図 3 (e) に示すように、現像処理をして、画素開口部 45 と接続開口部 35 を構成するバンク 50 を形成する。

【0137】

次に、図 4 (a) に示すように、例えばスピンコート法やインクジェット法によるウェットプロセスにより、アミン系有機分子材料を含む組成物インクを画素開口部 45 に滴下し、溶媒を揮発除去させる。これによりバッファ層 60 が形成される。

【0138】

次に、図 4 (b) に示すように、バッファ層 60 の表面に、同様の方法で、有機発光材料を含む組成物インクを画素開口部 45 に滴下し、溶媒を揮発除去させる。これにより、発光層 70 が形成される。

30

【0139】

なお、バッファ層 60、発光層 70 の形成方法はこれに限定されず、スピンコート法やインクジェット法以外の方法、例えばグラビア印刷法、ディスペンサー法、ノズルコート法、凹版印刷、凸版印刷等の公知の方法によりインクを滴下・塗布してもよい。

【0140】

続いて、図 4 (c) に示すように、例えば真空蒸着法により、電子注入層 80 を、発光層 70 上および接続開口部 35 のホール注入層 40 上に連続した状態で成膜する。

40

【0141】

さらに、図 4 (d) に示すように、同様の方法により、電子注入層 80 上に陰極 90 を成膜する。

【0142】

なお、図 1 には図示しないが、有機 EL 素子が完成後に大気曝露されるのを抑制する目的で、陰極 90 の表面にさらに封止層を設けるか、あるいは素子全体を空間的に外部から隔離する封止缶を設けることができる。封止層は例えば SiN (窒化シリコン)、SiON (酸窒化シリコン) 等の材料で形成でき、素子を内部封止するように設ける。封止缶を用いる場合は、封止缶は例えば基板 10 と同様の材料で形成でき、水分などを吸着するゲッターを密閉空間内に設ける。

50

【 0 1 4 3 】

以上の工程を経ることで、有機 E L 表示パネル 1 1 0 が完成する。

【 0 1 4 4 】

[各種実験と考察]

[1] ホール注入層から機能層へのホール注入効率に関する実験と考察

なお、本項では、ホール注入層 4 0 からバッファ層 6 0 へのホール注入効率を主に考察し、ホール注入層 4 0 のホール伝導効率については、次の [2] の項にて考察を行う。

【 0 1 4 5 】

酸化タングステンの成膜条件について

本実施の形態では、ホール注入層 4 0 を構成する酸化タングステンを所定の成膜条件で成膜することで、ホール注入層 4 0 に前記したフェルミ面近傍の占有準位を存在させ、ホール注入層 4 0 とバッファ層 6 0 との間のホール注入障壁を低減して、有機 E L 表示パネル 1 1 0 を低電圧駆動できるようにしている。

10

【 0 1 4 6 】

このような性能を得るための酸化タングステンの成膜方法としては、DC マグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは金属タングステンとし、基板温度は制御せず、チャンパー内ガスはアルゴンガスと酸素ガスで構成し、(1) アルゴンガスと酸素ガスから構成されるスパッタガスの全圧が 2 . 7 P a 以上 7 . 0 P a 以下であり、かつ、(2) スパッタガスの全圧に対する酸素ガス分圧が 5 0 % 以上 7 0 % 以下であり、かつ、(3) ターゲットの単位面積当たりの投入電力 (投入電力密度) が $1 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以上 $2 . 8 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以下となる成膜条件に設定して、反応性スパッタ法で成膜することが好適であると考えられる。

20

【 0 1 4 7 】

上記成膜条件の有効性は以下の諸実験で確認された。

【 0 1 4 8 】

まず、ホール注入層 4 0 からバッファ層 6 0 へのホール注入効率の、成膜条件依存性の評価を確実にするために、評価デバイスとしてホールオンリー素子を作製するものとした。

【 0 1 4 9 】

有機 E L 素子においては、電流を形成するキャリアはホールと電子の両方であり、有機 E L 素子の電気特性にはホール電流以外にも電子電流が反映されている。しかし、ホールオンリー素子では、陰極からの電子の注入が阻害されるため、電子電流はほとんど流れず、全電流はほぼホール電流のみから構成され、キャリアはほぼホールのみと見なせる。したがって、ホールオンリー素子は、ホール注入効率の評価に好適である。

30

【 0 1 5 0 】

具体的に作製したホールオンリー素子 1 B は、図 5 に示す構成とし、基板 9 上に厚さ 5 0 n m の I T O 薄膜からなる陽極 2 をスパッタ成膜法にて成膜し、陽極 2 上に厚さ 3 0 n m の酸化タングステンからなるホール注入層 4 を下記の各成膜条件で成膜し、ホール注入層 4 上に厚さ 2 0 n m のアミン系有機高分子である T F B からなるバッファ層 6 A、厚さ 7 0 n m の有機高分子である F 8 B T からなる発光層 6 B を各々スピンコート法で成膜し、さらに厚さ 1 0 0 n m の A u (金) からなる陰極 8 C を蒸着法で成膜して作製した。なお、ホールオンリー素子 1 B は、有機 E L 表示パネルの画素部におけるホール注入層からバッファ層へのホール注入効率を検討するための評価デバイスであるため、バンクや配線部は省略した。

40

【 0 1 5 1 】

この作製工程において、ホール注入層 4 は、DC マグネトロンスパッタ装置を用い、反応性スパッタ法で成膜した。チャンパー内ガスは、アルゴンガスおよび酸素ガスの少なくともいずれかから構成し、ターゲットは金属タングステンをを用いた。基板温度は制御せず、アルゴンガス分圧、酸素ガス分圧、全圧は各ガスの流量で調節するものとした。成膜条件は以下の表 1 に示すように、全圧、酸素ガス分圧、および投入電力の各条件を変化させ

50

るものとし、これにより各成膜条件で成膜したホール注入層4を備えるホールオンリー素子1B(素子No.1~14)を得た。なおこれ以降、酸素ガス分圧は、全圧に対する比(%)として表す。

【0152】

【表 1】

各ホールオニリー素子 1B の成膜条件

素子 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
酸素ガス 分圧 (%)	70	50	100	50	70	100	70	50	100	50	70	30	30	50
全圧 (Pa)	2.7	4.8	1.7	1.7	2.7	1.7	2.7	4.8	1.7	2.7	1.7	1.7	2.7	4.8
投入電力 (W)	500	500	500	500	250	250	1000	1000	1000	500	500	500	500	250
T-S (mm)	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113	113
成膜 Rate (nm/s)	0.164	0.14	0.111	0.181	0.057		0.308	0.311	0.246	0.154	0.153	0.364	0.177	0.049
膜厚 (nm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

10

20

30

40

【 0 1 5 3 】

上記 DC マグネトロンスパッタ装置の、投入電力と投入電力密度の関係を表 2 に示す。

【 0 1 5 4 】

50

【表 2】

投入電力 (W)	投入電力密度 (W/cm ²)
250	1.4
500	2.8
1000	5.6

10

20

30

40

【0155】

作製した各ホールオンリー素子1Bを直流電源DCに接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。以降、「駆動電圧」とは、電流密度10mA/cm²のときの印加電圧とする。

【0156】

この駆動電圧が小さいほど、ホール注入層4からバッファ層6Aへのホール注入効率は高いと推測される。なぜなら、各ホールオンリー素子1Bにおいて、ホール注入層4以外

50

の各部位の作製方法は同一であるから、ホール注入層 4 を除く、隣接する 2 つの層の間のホール注入障壁は一定と考えられる。また、後述のように、当該実験で用いた陽極 2 とホール注入層 4 は、ショットキーオーミック接続をしていることが、別の実験により確認されている。したがって、ホール注入層 4 の成膜条件による駆動電圧の違いは、ホール注入層 4 からバッファ層 6 A へのホール注入効率、およびホール注入層 4 自体のホール伝導効率を強く反映したものになる。

【 0 1 5 7 】

ここで、本項 酸化タングステンの成膜条件について の各実験における素子の特性には、ホール注入層 4 からバッファ層 6 A へのホール注入効率の他に、ホール注入層 4 のホール伝導効率も影響していると考えられる。しかしながら、当該素子の特性において、少なくともホール注入層 4 とバッファ層 6 A との間のホール注入障壁が強く反映されていることは、後述するエネルギーダイアグラムの評価結果からも明確である。

10

【 0 1 5 8 】

表 3 は、当該実験によって得られた、各ホールオンリー素子 1 B の、全圧、酸素ガス分圧、投入電力の各成膜条件に対する、駆動電圧の値である。表 3 中、各ホールオンリー素子 1 B の素子 No. は囲み数字で示している。

【 0 1 5 9 】

【表 3】

各ホールオンリー素子 1B の成膜条件と駆動電圧 (電流密度 10mA/cm ² のときの印加電圧値)			
全圧			
	1.7Pa	2.7Pa	4.8Pa
30%	⑫500W (未測定)	⑬500W (19V)	成膜できない
50%	④500W (19V)	⑩500W (19V)	⑭250W (13.7V) ②500W (13.7V) ⑧1000W (>20V)
70%	⑪500W (未測定)	⑤250W (14.7V) ①500W (18.2V) ⑦1000W (>20V)	成膜できない
100%	⑥250W (未測定) ③500W (>20V) ⑨1000W (>20V)	成膜できない	成膜できない
酸素ガス分圧			

*囲み数字は素子No.、括弧外の数値は投入電力、括弧内の数値は駆動電圧

10

20

30

40

【0160】

また、図6の(a)～(c)は、各ホールオンリー素子1Bの駆動電圧の成膜条件依存性をまとめたグラフである。図6(a)中の各点は、左から右に向かって、素子No. 4、10、2の駆動電圧を表す。図6(b)中の各点は、左から右に向かって、素子No. 13、10、1の駆動電圧を表す。さらに図6(c)中の各点は、左から右に向かって、素子No. 14、2、8の駆動電圧を表す。

【0161】

50

なお当該実験では、全圧が 2.7 Pa で酸素ガス分圧が 100% の場合、全圧が 4.8 Pa で酸素ガス分圧が 30% の場合、全圧が 4.8 Pa で酸素ガス分圧が 70% の場合、全圧が 4.8 Pa で酸素ガス分圧が 100% の場合は、いずれもガス流量などのスパッタ装置の制約で成膜を行えなかった。

【0162】

まず、駆動電圧の全圧依存性は、図 6 (a) からわかるように、酸素ガス分圧 50%、投入電力 500 W の条件下では、少なくとも全圧が 2.7 Pa 超 4.8 Pa 以下の範囲において、駆動電圧の明確な低減が確認できた。この傾向は、少なくとも全圧が 7.0 Pa 以下の範囲まで続くことが別の実験により分かった。したがって、全圧は 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下の範囲に設定することが望ましいと言える。

10

【0163】

次に、駆動電圧の酸素ガス分圧依存性は、図 6 (b) からわかるように、全圧 2.7 Pa、投入電力 500 W の条件下では、少なくとも酸素ガス分圧が 50% 以上 70% 以下の範囲において、酸素ガス分圧の上昇とともに駆動電圧の低下が確認できた。ただし、これ以上に酸素ガス分圧が上昇すると、別の実験により逆に駆動電圧の上昇が確認された。したがって、酸素ガス分圧は 50% 以上で上限を 70% 程度に抑えることが望ましいと言える。

【0164】

次に、駆動電圧の投入電力依存性は、図 6 (c) からわかるように、全圧 4.8 Pa、酸素ガス分圧 50% の条件下では、投入電力が 500 W 超で、急激に駆動電圧が上昇することが確認された。したがって、投入電力は 500 W 以下に抑えるのが望ましいと考えられる。なお、表 3 の素子 No. 1、3 を見ると、投入電力が 500 W であっても、全圧が 2.7 Pa 以下であれば、駆動電圧が上昇するという結果が確認できる。

20

【0165】

次に、各ホールオンリー素子 1 B のうち、代表して素子 No. 14、1、7 の電流密度印加電圧曲線を図 7 に示した。図中縦軸は電流密度 (mA/cm^2)、横軸は印加電圧 (V) である。素子 No. 14 は、上記した全圧、酸素ガス分圧、投入電力の望ましい条件をすべて満たしている。一方、素子 No. 1、7 は、上記望ましい条件を一部満たしていない。

【0166】

ここで、以降の説明のために、ホール注入層 4 (および後述の酸化タンゲステン層 12) の成膜条件に関しては、素子 No. 14 の成膜条件を成膜条件 a、素子 No. 1 の成膜条件を成膜条件 b、素子 No. 7 の成膜条件を成膜条件 c と呼ぶことにする。また、それに倣い、図 7 では、素子 No. 14 を HOD - a、素子 No. 1 を HOD - b、素子 No. 7 を HOD - c とともに記述した。

30

【0167】

図 7 に示されるように、HOD - a は HOD - b、HOD - c と比較して、最も電流密度印加電圧曲線の立ち上がりが高く、また最も低い印加電圧で高い電流密度が得られている。これにより、HOD - a は HOD - b、HOD - c と比較し、ホール注入層 4 からバッファ層 6 A へのホール注入効率が優れていることが推測される。なお、HOD - a は、各ホールオンリー素子 1 B の中で最も駆動電圧が低い素子である。

40

【0168】

以上は、ホールオンリー素子 1 B におけるホール注入層からバッファ層へのホール注入効率に関する検証であったが、本発明の有機 EL 表示パネルの画素部における有機 EL 素子においても、ホール注入層からバッファ層へのホール注入効率の成膜条件依存性は、本質的にホールオンリー素子 1 B と同じである。このことを確認するために、成膜条件 a、b、c のホール注入層を用いて、図 8 に示す各有機 EL 素子 1 を作製した。

【0169】

作製した有機 EL 素子 1 は、図 8 に示すように、陰極以外はホールオンリー素子 1 B と同一の構成である。具体的には、基板 9 上に厚さ 50 nm の ITO 薄膜からなる陽極 2 を

50

スパッタ成膜法にて成膜し、陽極 2 上に厚さ 30 nm の酸化タングステンからなるホール注入層 4 を成膜条件 a、b、c で成膜し、ホール注入層 4 上に厚さ 20 nm のアミン系有機高分子である TFB からなるバッファ層 6 A、厚さ 70 nm の有機高分子である F8BT からなる発光層 6 B を各々スピンコート法で成膜し、さらに厚さ 5 nm の Ba からなる電子注入層 8 A、厚さ 100 nm の Al からなる陰極 8 B を蒸着法で成膜して作製した。なお、有機 EL 素子 1 は、有機 EL 表示パネルの画素部におけるホール注入層からバッファ層へのホール注入効率を検討するための評価デバイスであるため、バンクや配線部は省略した。

【0170】

作製した成膜条件 a、b、c の各有機 EL 素子 1 を直流電源 DC に接続し、電圧を印加した。このときの電流密度 印加電圧曲線を図 9 に示した。図中、縦軸は電流密度 (mA/cm^2)、横軸は印加電圧 (V) である。

10

【0171】

なお、以降の説明のために、図 9 では、成膜条件 a の有機 EL 素子 1 を BPD - a、成膜条件 b の有機 EL 素子 1 を BPD - b、成膜条件 c の有機 EL 素子 1 を BPD - c と記述した。

【0172】

図 9 に示されるように、BPD - a は BPD - b、BPD - c と比較して、最も電流密度 印加電圧曲線の立ち上がりが高く、また最も低い印加電圧で高い電流密度が得られている。これは、それぞれ同じ成膜条件のホールオンリー素子である HOD - a、HOD - b、HOD - c と同様の傾向である。

20

【0173】

さらに、上記の各有機 EL 素子 1 について、電流密度の変化に応じた発光強度の関係を表す、発光強度 電流密度曲線を図 10 に示した。図中、縦軸は発光強度 (cd/A)、横軸は電流密度 (mA/cm^2) である。これより、少なくとも測定した電流密度の範囲では、BPD - a の発光強度が最も高いことがわかる。

【0174】

以上の結果により、ホール注入層 4 からバッファ層 6 A へのホール注入効率の成膜条件依存性が、有機 EL 素子 1 においても、ホールオンリー素子 1 B の場合と同様に作用していることが推測される。すなわち、当該実験の有機 EL 素子 1 において、ホール注入層 4 を構成する酸化タングステンを、DC マグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは金属タングステンとし、基板温度は制御せず、チャンパー内ガスはアルゴンガスと酸素ガスで構成し、全圧が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ酸素ガス分圧の全圧に対する比が 50% 以上 70% 以下であって、さらに投入電力密度が $1 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以上 $2.8 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以下となる成膜条件下で、反応性スパッタ法で成膜すると、ホール注入層 4 からバッファ層 6 A へのホール注入効率が高く、それにより優れた低電圧駆動と高い発光効率を実現されることが推測される。

30

【0175】

なお、上記においては、投入電力の条件は、表 2 をもとに改めて投入電力密度で表した。本実験で用いた DC マグネトロンスパッタ装置とは異なる DC マグネトロンスパッタ装置を用いる場合は、ターゲットのサイズに合わせて、投入電力密度が上記条件になるように投入電力を調節することにより、本実験と同様に、優れた低電圧駆動と高い発光効率の有機 EL 素子 1 を実現するホール注入層 4 が得られる。なお、全圧、酸素分圧については、装置やターゲットのサイズに依存しない。

40

【0176】

また、ホール注入層 4 の反応性スパッタ法による成膜時は、室温環境下に配置されるスパッタ装置において、基板温度を意図的には設定していない。したがって、少なくとも成膜前は基板温度は室温である。ただし、成膜中に基板温度は数 10 程度上昇する可能性がある。

【0177】

50

ホール注入層の電子状態について

本実施の形態の有機 E L 表示パネル 1 1 0 のホール注入層 4 0 を構成する酸化タングステンには、前記フェルミ面近傍の占有準位が存在している。このフェルミ面近傍の占有準位は、先の実験で示した成膜条件の調整により形成されるものである。詳細を以下に述べる。

【 0 1 7 8 】

前述の成膜条件 a、b、c で成膜した酸化タングステンにおける、前記フェルミ面近傍の占有準位の存在を確認する実験を行った。

【 0 1 7 9 】

成膜条件 a、b、c で、光電子分光測定用のサンプルを作製した。当該サンプルの構成としては、図 1 1 に示す 1 C のように、導電性シリコン基板 1 1 の上に、厚さ 1 0 n m の酸化タングステン層 1 2 (ホール注入層に該当する)を、前記の反応性スパッタ法により成膜した。以降、成膜条件 a のサンプル 1 C をサンプル a、成膜条件 b のサンプル 1 C をサンプル b、成膜条件 c のサンプル 1 C をサンプル c と記述する。

10

【 0 1 8 0 】

サンプル a、b、c は、いずれもスパッタ装置内において酸化タングステン層 1 2 を成膜した後、当該スパッタ装置に連結され窒素ガスが充填されたグローブボックス内に移送し、大気曝露しない状態を保った。そして、当該グローブボックス内でトランスファーベッセルに封入し、光電子分光装置に装着した。これにより、酸化タングステン層 1 2 を成膜後に大気曝露することなく、紫外光電子分光 (U P S) 測定を実施した。

20

【 0 1 8 1 】

ここで、一般に U P S スペクトルは、測定対象物の表面から深さ数 n m までにおける、価電子帯などの占有準位の状態を反映したものになる。そこで本実験では、U P S を用いて酸化タングステン層 1 2 の表層における占有準位の状態を観察するものとした。

【 0 1 8 2 】

U P S 測定条件は以下の通りである。なお、サンプル a、b、c では導電性シリコン基板 1 1 を用いたため、測定中チャージアップは発生しなかった。

【 0 1 8 3 】

光源 : H e I 線
 バイアス : なし
 出射角 : 基板法線方向
 測定点間隔 : 0 . 0 5 e V

30

図 1 2 に、サンプル a の酸化タングステン層 1 2 の U P S スペクトルを示す。横軸の結合エネルギーの原点は導電性シリコン基板 1 1 のフェルミレベルとし、左方向を正の向きとした。

【 0 1 8 4 】

以下、図 1 2 を用いて、酸化タングステン層 1 2 の各占有準位について説明する。

【 0 1 8 5 】

一般に酸化タングステンが示す U P S スペクトルにおいて、最も大きく急峻な立ち上がりは一意に定まる。この立ち上がりの変曲点を通る接線を線 (i)、その横軸との交点を点 (i i i) とする。これにより、酸化タングステンの U P S スペクトルは、点 (i i i) から高結合エネルギー側に位置する領域 (x) と、低結合エネルギー側に位置する領域 (y) に分けられる。

40

【 0 1 8 6 】

ここで、以下の表 4 に示した酸化タングステン層 1 2 の組成比によれば、サンプル a、b、c とともに、タングステン原子と酸素原子の数の比率がほぼ 1 : 3 である。なお、この組成比は、X 線光電子分光 (X P S) により求めた。具体的には、当該光電子分光装置を用い、前記 U P S 測定と同様に、酸化タングステン層 1 2 を大気曝露することなく X P S 測定し、酸化タングステン層 1 2 の表面から深さ数 n m までにおけるタングステンと酸素の組成比を見積もった。なお、表 4 には、酸化タングステン層 1 2 の成膜条件も併記してあ

50

る。

【 0 1 8 7 】

【 表 4 】

サンプル	サンプル a	サンプル b	サンプル c
成膜条件	成膜条件 a	成膜条件 b	成膜条件 c
全圧 (Pa)	4.8	2.7	2.7
酸素ガス分圧 (%)	50	70	70
投入電力 (W)	250	500	1000
組成比 (酸素÷タングステン)	3.0	2.9	2.8

10

20

30

40

【 0 1 8 8 】

この組成比から、サンプル a、b、c のいずれにおいても、酸化タングステン層 1 2 は少なくとも表面から深さ数 nm 以内の範囲において、三酸化タングステンを基本とする原子配置、つまり 6 つの酸素原子が 1 つのタングステン原子に対し 8 面体配位で結合し、8 面体が互いに頂点の酸素原子を共有する構造を基本構造に持つと考えられる。したがって、図 1 2 における領域 (x) は、三酸化タングステン結晶、あるいはその結晶の秩序が乱れた (ただし結合は切れておらず、上記基本構造が保たれている) アモルファス構造を持つ、上記基本構造に由来する占有準位であり、いわゆる価電子帯に対応する領域である。なお、本発明者は酸化タングステン層 1 2 の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、

50

サンプル a、b、c のいずれにおいても、上記基本構造が形成されていることを確認した。

【0189】

したがって、図12における領域(y)は、価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップに対応するが、本UPSスペクトルが示すように、酸化タングステンにはこの領域にも、価電子帯とは別の占有準位が存在することがあることが知られている。これは上記基本構造とは異なる別の構造に由来する準位であり、いわゆるバンドギャップ間準位(in-gap stateあるいはgap state)である。

【0190】

続いて図13に、サンプルa、b、cにおける各酸化タングステン層12の、領域(y)におけるUPSスペクトルを示す。図13に示すスペクトルの強度は、図12における点(iii)よりも3~4eVほど高結合エネルギー側に位置するピーク(ii)のピークトップの値で規格化した。図13にも図12の点(iii)と同じ横軸位置に点(ii)を示している。横軸は点(iii)を基準とした相対値(相対結合エネルギー)として表し、左から右に向かって結合エネルギーが低くなるように示している。

10

【0191】

図13に示されるように、サンプルaの酸化タングステン層12では、点(iii)からおおよそ3.6eV低い結合エネルギーの位置から、点(ii)からおおよそ1.8eV低い結合エネルギーの位置までの領域に、ピークの存在が確認できる。このピークの明瞭な立ち上がり位置を図中に点(iv)で示した。このようなピークは、サンプルb、

20

【0192】

本発明はこのように、UPSスペクトルにおいて点(ii)から1.8~3.6eV程度低い結合エネルギーの領域内に隆起(ピーク形状を持つとは限らない)した構造を持つ酸化タングステンを、ホール注入層として用いることにより、有機EL表示パネル110において優れたホール注入効率が発揮できるようになっている。

【0193】

ここで、当該隆起の程度が急峻であるほど、ホール注入効率が高くなる傾向があることが分かっている。したがって、図13に示すように、点(ii)から2.0~3.2eV程度低い結合エネルギーの領域は、比較的当該隆起構造を確認しやすく、かつ、その隆起が比較的急峻である領域として、特に重要であると言える。

30

【0194】

なお、以降、UPSスペクトルにおける当該隆起構造を、「フェルミ面近傍の隆起構造」と称する。このフェルミ面近傍の隆起構造に対応する占有準位が、前記した「フェルミ面近傍の占有準位」である。

【0195】

次に、上記フェルミ面近傍の隆起構造をより明確にするために、図13に示したサンプルa、b、cのUPSスペクトルにおける規格化強度の微分を計算した。

【0196】

具体的には、グラフ解析ソフトウェア「IGOR Pro 6.0」を用い、図13に示すUPSスペクトルについて2項スムージング(スムージングファクターは1とした)を11回行い、その後中心差分法による微分処理を行った。これはUPS測定時のバックグラウンドノイズなどのばらつき要因を平滑化し、微分曲線をスムーズにし、下記の議論を明快にするためである。

40

【0197】

この処理により得られた微分曲線を図14に示した。図14中の点(ii)、(iv)は図13と同一の横軸位置である。

【0198】

図14に示す微分曲線によれば、サンプルb、cの酸化タングステン層12では、光電子分光装置で測定可能な結合エネルギーから点(iv)に至るまでの領域(v)において

50

は、微分値は0付近をほぼ前後するのみであり、さらに点(i v)から高結合エネルギー側におおよそ1.2 eVまでの領域(v i)では、微分値は高結合エネルギー側に向かって、ほぼその増加率を増しながら漸増していくのみである。そして、この領域(v)、(v i)におけるサンプルb、cの各微分曲線の形状は、当該各微分曲線の元である図13に示したサンプルb、cのUPSスペクトルとほぼ相似である。したがって、サンプルb、cの領域(v)、(v i)におけるUPSスペクトルとその微分曲線の形状は、指数関数的な形状であると言える。

【0199】

一方、サンプルaの酸化タングステン層12では、点(i v)付近から高結合エネルギー側に向かって急峻な立ち上がりを見せており、領域(v)、(v i)における微分曲線の形状は指数関数的な曲線の形状とは明らかに異なっている。このようなサンプルaについては、図13の微分前のスペクトルにおいても、点(i v)付近から隆起し始め、また指数関数的なスペクトル形状とは異なる、フェルミ面近傍の隆起構造を持つことが確認できる。

10

【0200】

このようなサンプルaの特性は、言い換えると、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりおおよそ1.8~3.6 eV低い範囲内にフェルミ面近傍の占有準位が存在し、特に、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりおおよそ2.0~3.2 eV低い範囲内にて、この範囲に対応するフェルミ面近傍の隆起構造が、UPSスペクトルで明瞭に確認できるものである。

20

【0201】

次に、成膜後大気曝露せずに図13のUPSスペクトルを測定したサンプルa、b、cの酸化タングステン層12に対し、常温にて大気曝露を1時間行った。そして、再びUPS測定を行い、これによるスペクトルの変化を確認した。その前記領域(y)におけるUPSスペクトルを図15に示す。横軸の取り方は図13と同様であり、図中の点(i i i)、(i v)は図13と同一の横軸位置である。

【0202】

図15に示したUPSスペクトルによれば、サンプルb、cの酸化タングステン層12では、大気曝露前と同様にフェルミ面近傍の隆起構造は確認できない。これに対し、サンプルaの酸化タングステン層12では、大気曝露後には強度やスペクトル形状に変化はみられるものの、依然としてフェルミ面近傍の隆起構造の存在を確認できる。これにより、サンプルaについては、一定時間大気曝露を行っても、大気曝露前の特性が維持でき、周辺雰囲気に対して一定の安定性を有することがわかる。

30

【0203】

以上では、サンプルa、b、cについて測定したUPSスペクトルに対して議論を行ったが、上記フェルミ面近傍の隆起構造は、XPSや硬X線光電子分光測定で得たスペクトルでも同様に確認することができる。

【0204】

図16は、サンプルaの酸化タングステン層12の、前記大気曝露後のXPSスペクトルである。なお、比較のため、サンプルaの酸化タングステン層12のUPSスペクトル(図12と同一のもの)を重ね書きした。

40

【0205】

XPS測定条件は、光源がAl K線であること以外は、前述のUPS測定条件と同様である。ただし測定点の間隔は0.1 eVとした。図16において、図中の点(i i i)は図12と同一の横軸位置であり、横軸は図13と同様に、点(i i i)を基準とした相対結合エネルギーで示している。また、XPSスペクトルにおける図12の(i)に該当する線を、図16中で(i)'で示した。

【0206】

図16に示すように、サンプルaの酸化タングステン層12におけるフェルミ面近傍の隆起構造は、XPSスペクトルにおいても、UPSスペクトルの場合と同様に、価電子帯

50

で最も低い結合エネルギーよりもおおよそ 1.8 ~ 3.6 eV 低い範囲内にて、相当の大きさの隆起構造として、存在を明確に確認することができる。なお、別の実験により、硬 X 線光電子分光のスペクトルでも同様にフェルミ面近傍の隆起構造が確認できた。

【0207】

なお、上記測定においては、光電子分光測定用のサンプルとして、有機 EL 素子 1 (図 8) の構造とは別に、導電性シリコン基板 11 の上に酸化タングステン層 12 を形成してなるサンプル 1C (図 11) を用いた。これは単に、測定中のチャージアップを防ぐための措置であり、本発明の有機 EL 表示パネル 110 の構造を当該構成に限定するものではない。

【0208】

本発明者が行った別の実験によれば、図 8 に示す有機 EL 素子 1 の構成 (基板 9 の片面に ITO からなる陽極、および酸化タングステンからなるホール注入層を、順次積層した構成) を有するサンプルを用い、UPS、XPS 測定を行った場合は、成膜条件 b、c の酸化タングステン層の測定中にチャージアップが発生した。

【0209】

しかしながら、チャージアップをキャンセルする中和銃を併用すれば、ホール注入層の各占有準位の示す結合エネルギーの絶対値 (例えば、光電子分光装置自体のフェルミレベルを原点とするときの結合エネルギーの値) は、光電子分光測定用サンプル 1C の酸化タングステン層 12 のものとは異なることがあるものの、少なくともバンドギャップから価電子帯で最も低い結合エネルギーに至る範囲においては、サンプル 1C と同様の形状のスペクトルが得られている。

【0210】

ホール注入層から機能層へのホール注入効率に関する考察

酸化タングステンからなるホール注入層において、UPS スペクトル等でフェルミ面近傍の隆起構造として確認できるフェルミ面近傍の占有準位が、ホール注入層から機能層へのホール注入効率に作用する原理は、以下のように考えることができる。

【0211】

酸化タングステンの薄膜や結晶に見られる、前記フェルミ面近傍の占有準位は、酸素欠陥に類する構造に由来することが、実験および第一原理計算の結果から多数報告されている。

【0212】

具体的には、酸素原子の欠乏により形成される隣接したタングステン原子の 5d 軌道同士の結合軌道や、酸素原子に終端されることなく膜表面や膜内に存在するタングステン原子単体の 5d 軌道に、前記フェルミ面近傍の占有準位が由来するものと推測されている。これらの 5d 軌道は、半占あるいは非占状態であれば、有機分子と接触したとき、相互のエネルギー安定化のために、有機分子の最高被占軌道から電子を引き抜くことが可能であると推測される。

【0213】

実際、酸化タングステンと、触媒作用やエレクトロクロミズム、フォトクロミズムなど、多くの共通した物性を持つ酸化モリブデンにおいては、その薄膜上に有機低分子の -NPD からなる層を積層すると、-NPD 分子から酸化モリブデン薄膜に電子が移動するとの報告がある (非特許文献 4 参照) 。

【0214】

なお、本発明者は、酸化タングステンにおいては、隣接したタングステン原子の 5d 軌道同士の結合軌道よりも結合エネルギーが低い、タングステン原子単体の半占 5d 軌道あるいはそれに類似した構造が、フェルミ面近傍の占有準位に該当するものと考えられる。

【0215】

図 17 は、本発明のフェルミ面近傍の占有準位を持つ酸化タングステン層と、-NPD 層との界面における、エネルギーダイアグラムである。

【0216】

10

20

30

40

50

図17中では、まず、当該酸化タングステン層（ホール注入層に該当する）における、価電子帯で最も低い結合エネルギー（図中「価電子帯上端」と表記した）と、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置に相当する、フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギー（図中「in-gap state上端」と表記した）を示している。UPSスペクトルにおいては、価電子帯上端は図12の点（iii）に該当し、in-gap state上端は図13の点（iv）に該当する。

【0217】

そして、さらに当該酸化タングステン層の上に、-NPD（機能層に該当する）を積層したときの、-NPD層の膜厚と、-NPDの最高被占軌道の結合エネルギー、また真空準位との関係も示している。ここで、-NPDの最高被占軌道の結合エネルギーとは、UPSスペクトルにおける、当該最高被占軌道によるピークの立ち上がり位置の結合エネルギーであり、言い換えれば-NPDの最高被占軌道で最も低い結合エネルギーである。

10

【0218】

具体的には、ITO基板上に成膜した当該酸化タングステン層を、光電子分光装置と当該装置に連結された超高真空蒸着装置との間で基板を往復させながら、UPS測定と-NPDの超高真空蒸着とを繰り返すことで、図17のエネルギーダイアグラムを得た。UPS測定中にチャージアップは確認されなかったため、図17では、縦軸の結合エネルギーをITO基板のフェルミレベルを原点とした絶対値表記にしている。

20

【0219】

図17から、-NPD層の厚さが少なくとも0~0.3nmの範囲、つまり当該酸化タングステン層と-NPD層との界面付近においては、当該酸化タングステン層のin-gap state上端と、-NPDの最高被占軌道の結合エネルギーはほぼ等しく、言わば互いの準位が接続した状態（前述の界面準位接続の状態）になっていることがわかる。なお、ここで言う「等しい」とは、実際上多少の差を含んでおり、具体的には±0.3eV以内の範囲を指す。

【0220】

さらに、図17は、前記界面準位接続が、偶然によるものではなく、酸化タングステンと-NPDとの相互作用により実現していることを示している。

30

【0221】

例えば、界面における真空準位の変化（真空準位シフト）は、その変化の向きから、界面に電気二重層が、酸化タングステン層側を負、-NPD層側を正として形成されていることを示す。また、その真空準位シフトの大きさが2eV近くと非常に大きいため、当該電気二重層は、物理吸着等ではなく、化学結合に類する作用により形成されたと考えるのが妥当である。すなわち、前記界面準位接続は、酸化タングステンと-NPDとの相互作用により実現していると考えられるべきである。

【0222】

本発明者は、具体的な相互作用として、以下のメカニズムを推察している。

【0223】

まず、フェルミ面近傍の占有準位は、上述のとおり、酸素欠陥に類する構造を構成しているタングステン原子の5d軌道に由来するものである。これを、以下「隆起構造のW5d軌道」と称する。

40

【0224】

当該酸化タングステン層の表面において、隆起構造のW5d軌道に、-NPD分子の最高被占軌道が近づくと、相互のエネルギー安定化のために、-NPD分子の最高被占軌道から、隆起構造のW5d軌道に電子が移動する。これにより、界面に電気二重層が形成され、図17に見られるような真空準位シフト、界面準位接続が起こる。

【0225】

さらに具体的には、-NPD等のアミン系有機分子の最高被占軌道は、一般にその電子密度がアミン構造の窒素原子に偏って分布しており、当該窒素原子の非共有電子対を主

50

成分として構成されていることが、第一原理計算による結果として多数報告されている。このことから、特に、当該酸化タングステン層と、アミン系有機分子の層との界面においては、アミン構造の窒素原子の非共有電子対から、隆起構造のW 5 d軌道に電子が移動すると推察される。

【0226】

上記の推察を支持するものとしては、前述のように酸化タングステンと共通の物性を持つ酸化モリブデンの蒸着膜と、 - N P D、F 8 B Tとの各界面において、図17で示した酸化タングステン層と - N P D層の界面準位接続と同様の界面準位接続の報告がある（非特許文献2、6、7参照）。

【0227】

本発明の有機EL表示パネルのホール注入層が持つ、機能層に対する優れたホール注入効率は、以上の界面準位接続により説明することができる。すなわち、フェルミ面近傍の占有準位を持つ酸化タングステンからなるホール注入層と、隣接した機能層との間で、界面準位接続が起こり、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置の結合エネルギーと、機能層の最高被占軌道の立ち上がり位置の結合エネルギーがほぼ等しくなる。ホール注入は、この接続された準位間で起こる。したがって、本発明のホール注入層と機能層との間のホール注入障壁は、ほぼ無いに等しい。

【0228】

しかしながら、フェルミ面近傍の占有準位を形成する要因である酸素欠陥に類する構造が全く無い酸化タングステンというものが、現実に存在するとは考えにくい。例えば、前述のサンプルb、c等、光電子分光スペクトルにおけるフェルミ面近傍の隆起構造がない酸化タングステンにおいても、酸素欠陥に類する構造が、極めてわずかにでも存在はしていると考えるのが妥当である。

【0229】

これに対し、先の実験が示すように、サンプルaの酸化タングステン層12に該当するホール注入層を持つホールオンリー素子HOD - aおよび有機EL素子BPD - aが優れた低電圧駆動を示す理由を、図18を用いて説明する。

【0230】

酸化タングステン層に機能層を積層するとき、機能層を構成する有機分子の最高被占軌道と、酸化タングステン層のフェルミ面近傍の占有準位とが相互作用するには、その界面において、有機分子の最高被占軌道の電子密度が高い部位（例えば、アミン系有機分子におけるアミン構造の窒素原子。図中「注入サイト(y)」で示す）と、酸化タングステン層表面の酸素欠陥に類する構造（図中「注入サイト(x)」で示す）が、相互作用する距離まで接近（接触）する必要がある。

【0231】

しかし、図18(b)に示すように、前述のサンプルb、c等、フェルミ面近傍の隆起構造が存在しない酸化タングステン層には、注入サイト(x)が存在するとしても、その数密度は、UPSスペクトルにおいてフェルミ面近傍の隆起構造を発現するまでに至らないほど小さい。したがって、注入サイト(y)が注入サイト(x)と接触する可能性が非常に低い。注入サイト(x)と注入サイト(y)が接触するところにおいてホールが注入されるのであるから、サンプルb、cはその効率が極めて悪いことがわかる。

【0232】

これに対し、図18(a)に示すように、前述のサンプルa等、フェルミ面近傍の隆起構造を持つ酸化タングステン層には、注入サイト(y)が豊富に存在する。したがって、注入サイト(y)が注入サイト(x)と接触する可能性が高く、ホール注入層から機能層へのホール注入効率が高いことがわかる。

【0233】

ここまでの一連の考察をより確実にするために、さらに、フェルミ面近傍の隆起構造が全く確認できない、成膜条件cの酸化タングステン層に対しても、図17と同様に、 - N P D層との界面におけるエネルギーダイアグラムを測定した。

10

20

30

40

50

【0234】

図19にその結果を示す。ここで、上記のように、当該酸化タンゲステン層では、フェルミ面近傍の隆起構造に該当する *in-gap state* 上端が全く確認できなかった。そこで、ホール注入に使われる準位の別の候補として、UPSスペクトルにおいてフェルミ面近傍の隆起構造の位置よりも高結合エネルギー側に見られる、当該隆起構造とは別の構造(図12の(z))の立ち上がり位置(「第2 *in-gap state* 上端」と表記した)と、価電子帯上端とを、図19中に示した。

【0235】

しかしながら、図19の -NPD の最高被占軌道は図17とは全く異なり、第2 *in-gap state* 上端にも、価電子帯上端にも、全く近づいておらず、つまり全く界面準位接続が起こっていない。これは、第2 *in-gap state* も、価電子帯も、 -NPD の最高被占軌道とはほとんど相互作用していないことを意味する。そして、仮に第2 *in-gap state* 上端から -NPD の最高被占軌道にホールが注入されるとしても、その注入障壁は 0.75 eV と、ほぼ0であった図17の場合に比べ極めて大きい。

10

【0236】

この注入障壁の差は、成膜条件 a、b、c のホールオンリー素子1B、有機EL素子1の駆動電圧や発光効率に大きく影響していると考えられる。すなわち、成膜条件 a、b、c の各ホールオンリー素子1B、有機EL素子1の特性の違いは、本発明の有機EL表示パネル110が、ホール注入層から機能層への優れたホール注入効率を持つことを強く示唆するものと考えられるのである。

20

【0237】

以上をまとめると、本発明の有機EL表示パネル110が優れたホール注入効率を持つことは、次のように説明できる。

【0238】

まず、酸化タンゲステンからなるホール注入層が、その光電子分光スペクトルにおいて、フェルミ面近傍の隆起構造を持つ。これは、酸素欠陥に類する構造、そしてそれに由来するフェルミ面近傍の占有準位が、当該ホール注入層の表面に少なからず存在することを意味する。

30

【0239】

そして、フェルミ面近傍の占有準位自体は、隣接する機能層を構成する有機分子から電子を奪うことで、有機分子の最高被占軌道と界面準位接続する作用を持つ。

【0240】

したがって、ホール注入層の表面に、少なからず酸素欠陥に類する構造が存在すれば、フェルミ面近傍の占有準位と、有機分子の最高被占軌道の電子密度が高い部位とが接触する確率が高く、界面準位接続の作用が効率的に起こり、ホール注入層から機能層への優れたホール注入効率が発現することになる。

【0241】

陽極からホール注入層へのホール注入効率に関する考察

次に、陽極と、本発明の酸化タンゲステンからなるホール注入層との間に形成される、ショットキーオーミック接続、およびその安定性(陽極の材料や表面状態に対する依存性)について説明する。

40

【0242】

1. 陽極とホール注入層との間のホール注入障壁について

まず、陽極と機能層を直接積層した従来構成の有機EL素子における、陽極と機能層との界面付近におけるエネルギーダイアグラムを、図20~23にそれぞれ示す。なお、ここでは機能層として -NPD を用いた。また、図中の縦軸の結合エネルギーは、陽極のフェルミレベルを原点とした絶対値表記にしている。

【0243】

図20、21のように、陽極をIZOで構成する場合、当該陽極の表面に対し、純水洗

50

浄のみを行ったもの（図20）、また純水洗浄後さらにドライエッチング処理を行ったもの（図21）とで、陽極のフェルミレベルと機能層の最高被占軌道との間のホール注入障壁は、いずれも1 eV超という相当な大きさであり、しかもその大きさが、IZO表面に対する処理の違いで大きく変動していることが分かる。

【0244】

また、図22、23のように、陽極をITOで構成する場合においても、当該陽極の表面に対し、IPA（イソプロパノール）洗浄のみを行ったもの（図22）、またIPA洗浄後さらに酸素プラズマで処理したもの（図23）とも、やはり相当な高さのホール注入障壁が存在することが分かる。

【0245】

これらの図20～23に示すように、従来有機EL素子では、陽極材料の種類や陽極の表面状態によって、陽極と機能層との間ホール注入障壁が相当に変動するほか、障壁自体も大きく、駆動電圧の面において改善の余地があったことを確認できる。

【0246】

一方、陽極と、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層を積層した場合の、陽極と本発明のホール注入層との界面付近におけるエネルギーダイアグラムを、図24～28にそれぞれ示す。

【0247】

図24、25は、陽極をIZOで構成する場合である。図20、21と同様に、当該陽極の表面に対し、純水洗浄のみを行ったもの（図24）、また純水洗浄後さらにドライエッチング処理を行ったもの（図25）をそれぞれ作製し、その上に本発明のホール注入層を積層している。

【0248】

図26、27は、陽極をITOで構成する場合である。図22、23と同様に、当該陽極の表面に対し、IPA洗浄のみを行ったもの（図26）、またIPA洗浄後さらに酸素プラズマで処理したもの（図27）をそれぞれ作製し、その上に本発明のホール注入層を積層している。

【0249】

さらに、図28は、陽極をAlで構成する場合である。当該陽極を成膜した後、その表面が自然酸化されないように、大気曝露することなく本発明のホール注入層を積層している。

【0250】

これらの図24～28に示される結果から、次のことがわかる。

【0251】

まず、図24～28のすべてにおいて、ホール注入層の膜厚がおよそ2 nm未満においては、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置であるin-gap state上端の結合エネルギーは比較的急峻に変化しているが、膜厚2 nm以上においては、ほぼ一定である。そして、その一定となった結合エネルギーの値は、陽極のフェルミレベルに非常に近く、差は±0.3 eV以内に収まっている。これは、言い換えれば、図24～28のすべてにおいて、陽極と本発明のホール注入層の間では、ショットキーバリアの幅が2 nm程度の良好なショットキーオーミック接続が実現されている、ということの意味する。

【0252】

さらに、図24、25のIZO陽極、また図26、27のITO陽極においては、ホール注入層の膜厚が2 nm以上における陽極のフェルミレベルとin-gap state上端との結合エネルギー差は、陽極の表面状態に依存せず、ほぼ同じ値（高々0.02 eVのずれ）となっている。

【0253】

したがって、次のことが言える。まず、陽極の材料がIZO、ITO、Alのいずれでも、陽極と本発明のホール注入層は、ホール注入層の膜厚が2 nm以上であれば、ショットキーオーミック接続する。さらに、陽極の表面状態が少なくとも上記したいずれの処理

10

20

30

40

50

を経た場合のものでも、この接続は依然良好に保たれるばかりでなく、その接続の程度（上記の結合エネルギー差）も、陽極の表面状態の違いに依存することなく、極めて安定した一定の状況を維持しているのである。

【0254】

これらの結果から、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層を用いれば、陽極の仕事関数や表面状態を一定にするための諸作業、つまり陽極材料を厳密に選択したり、ホール注入層形成直前の陽極の表面状態を高度に一定に維持したりするなどの特別な配慮を行わなくても、陽極からホール注入層への良好なホール注入効率を期待できる。

【0255】

以上をまとめると、本発明における酸化タングステンからなるホール注入層は、フェルミ面近傍に占有準位を有することで、当該準位の作用により、陽極の仕事関数や表面状態にほとんど影響を受けずに陽極とショットキーオーミック接続を実現し、具体的には、陽極の表面からホール注入層側への距離が2 nmの位置において、陽極のフェルミレベルと当該占有準位の結合エネルギー差が $\pm 0.3 eV$ 以内に収まっている。その結果、陽極とホール注入層との間のホール注入障壁を相当に緩和することができる。

10

【0256】

ここで、本発明のホール注入層は、前述のように当該占有準位の作用により、機能層との間のホール注入障壁も極めて小さい。したがって、陽極からホール注入層へ、またホール注入層から機能層へと、ほとんど障壁を受けることなくホールを注入することができる。このように、ホール注入層と機能層との間のホール注入障壁のみならず、陽極とホール注入層との間のホール注入障壁をも緩和することで、一層、良好な素子の低電圧駆動を実現できる。さらに、ホール注入効率の向上を図れば、駆動時に素子にかかる負荷が軽減されるため、素子の駆動寿命を延ばすことも期待できる。

20

【0257】

2. ショットキーオーミック接続の安定性の確認

上記のように、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層は、膜厚が2 nm以上であれば、陽極との間に安定したショットキーオーミック接続を形成できる。このことを素子の特性によっても確認した。

【0258】

まず、前述のホールオンリー素子HOD-aを用いて、本発明のホール注入層における、陽極からホール注入層へのホール注入効率の膜厚依存性を評価した。

30

【0259】

ここでのホールオンリー素子HOD-aのホール注入層は、前述の成膜条件a（表4）で成膜し、膜厚は5～30 nmの範囲とした。また、比較のために、ホール注入層を省略した、すなわち陽極とパルファ層を直接積層した素子も作製した（以降「膜厚0 nm」と称する）。他の各層の構成は酸化タングステンの成膜条件についての項にて述べたものと同じである。

【0260】

ホールオンリー素子HOD-aは、膜厚0 nmの素子を除き、ホール注入層がいずれも成膜条件aで成膜されているため、ホール注入層からパルファ層へのホール注入効率は全て同等と考えられる。さらに、ホール注入層の膜厚以外の構成も同一である。したがって、ホールオンリー素子HOD-aの特性には、ホール注入層の膜厚、および陽極とホール注入層との間のショットキーオーミック接続の形成の程度が主に影響するはずである。

40

【0261】

ここで、まず、ホール注入層の電気抵抗の影響が考えられる。ホール注入層の膜厚が大きいほどホール注入層の抵抗は増加する。しかしながら、成膜条件aのホール注入層の抵抗率は、パルファ層や発光層の100分の1以下であることが、別の実験により確認された。したがって、ホールオンリー素子HOD-aの特性には、ホール注入層の膜厚の違いによる抵抗の違いはほとんど寄与しない。

【0262】

50

したがって、ホールオンリー素子HOD - aは、膜厚0 nmの素子を除き、陽極とホール注入層との間に一定のショットキーオーミック接続を形成できていれば、全て同等の特性になるはずである。

【0263】

作製したホール注入層の膜厚が0 nm、5 nm、30 nmの各ホールオンリー素子HOD - aを直流電源に接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。以降、「駆動電圧」とは、電流密度10 mA/cm²のときの印加電圧とする。

【0264】

各ホールオンリー素子HOD - aの駆動電圧を表5に示す。

【0265】

【表 5】

ホール注入層の膜厚 [nm]	駆動電圧 [V]
0	30.0
5	20.1
30	20.2

10

20

30

40

【0266】

膜厚 0 nm の素子の駆動電圧は相当に高くなっている。これは、本発明のホール注入層を持たないために、陽極とバッファ層との間に大きなホール注入障壁が生じているためと考えられる。一方、膜厚 5 nm、30 nm の各素子では、駆動電圧が低く抑えられており、その値も膜厚に依存せず、ほぼ同じであることがわかる。これより、ホール注入層の膜厚が少なくとも 5 nm 以上であるとき、陽極と本発明のホール注入層の間には、ほぼ一定のショットキーオーミック接続が形成され、陽極からホール注入層への良好なホール注入効率が実現していると考えられる。

【0267】

次に、有機 EL 素子 BPD - a においても、本発明のホール注入層における、陽極から

50

ホール注入層へのホール注入効率の膜厚依存性を評価した。ホール注入層の膜厚は2～30 nmの範囲とした。

【0268】

当該有機EL素子BPD-aも、ホール注入層の膜厚以外の構成は全て同一であるから、陽極とホール注入層との間に一定のショットキーオーミック接続を形成できていれば、全て同等の特性になるはずである。

【0269】

作製したホール注入層の膜厚が2 nm、5 nm、15 nm、20 nm、30 nmの各有機EL素子BPD-aを直流電源に接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。以降、「駆動電圧」とは、電流密度10 mA/cm²のときの印加電圧とする。

10

【0270】

各有機EL素子BPD-aの駆動電圧を表6に示す。

【0271】

【表 6】

ホール注入層の膜厚 [nm]	駆動電圧 [V]
2	8.6
5	8.4
15	8.7
20	8.7
30	8.4

10

20

30

40

【0272】

駆動電圧はいずれも低く、良好である。素子の作製上必然的に生じる各層の膜厚のばらつきなどを考慮すれば、これらの駆動電圧は、膜厚に依存せず、十分に同等と見なせる。これより、ホールオンリー素子HOD - aの場合と同様に、当該有機EL素子BPD - aにおいても、ホール注入層の膜厚が2nm以上であるとき、陽極と本発明のホール注入層の間に、ほぼ一定のショットキーオーミック接続が形成されていると考えられる。

【0273】

続いて、有機EL素子BPD - aを用いて、本発明のホール注入層の膜厚と、素子の駆動寿命との関係についても評価を行った

当該有機EL素子BPD - aは、表6で用いたものと同じ構成であり、ホール注入層の

50

膜厚は2～30nmの範囲とし、また、比較のために、ホール注入層を省略した膜厚0nmの素子も作製した。

【0274】

各素子ともホール注入層の膜厚以外の構成は同一であり、したがって、陽極とホール注入層との間に一定のショットキーオーミック接続を形成できていれば、同程度の寿命が期待できる。

【0275】

作製したホール注入層の膜厚が0nm、2nm、5nm、30nmの各素子を直流電源に接続し、電流密度10mA/cm²の定電流で駆動し、発光輝度の駆動時間による変化を測定した。

【0276】

各素子において、輝度が駆動開始時の60%に低下するまでの輝度低下時間を表7に示す。

【0277】

【表 7】

ホール注入層の膜厚 (nm)	0	2	5	30
輝度低下時間 (時間)	100	150	150	170

10

20

30

40

【0278】

これより、まず、膜厚 0 nm の素子は輝度の低下が速く、つまり寿命が短いことがわかる。これは、本発明のホール注入層を持たないために、陽極とバッファ層との間に大きなホール注入障壁が生じ、定電流を流すためには駆動電圧を高くする必要があり、素子への負荷が高くなることが大きく影響していると考えられる。

【0279】

一方、膜厚 2 nm、5 nm、30 nm の各素子は、膜厚 0 nm の素子に比べ輝度低下が遅く、つまり寿命が長い。これは、本発明のホール注入層により、ホール注入障壁が効果的に緩和され、駆動電圧が低くて済み、素子への負担が軽減されたためであると考えられる。

50

【0280】

そして、膜厚2 nm、5 nm、30 nmの各素子は、いずれも良好で同程度の輝度低下を示している。したがって、やはりホール注入層の膜厚が2 nm以上であれば、陽極と本発明のホール注入層の間に、ほぼ一定のショットキーオーミック接続が形成され、このためホール注入層の膜厚が2 nm以上の素子は駆動電圧が同程度となり、同程度の寿命を示すと考えられる。

【0281】

以上の実験により、本発明の酸化タングステンからなるホール注入層は、膜厚が2 nm以上であれば、陽極との間に安定したショットキーオーミック接続を形成できることが、素子特性によっても確認された。

10

【0282】

なお、本発明者は、表1および図6、7、9、10の素子の作製において、ホール注入層の成膜前にITO陽極の表面に対して、アルゴンイオンスパッタ処理を行って陽極の洗浄を行ったところ、ホール注入層の成膜条件に関わらず、陽極とホール注入層の間にショットキーオーミック接続がなされることを他の実験で確認した。

【0283】

図17で用いた方法と同様に、上記の処理後のITO陽極上への各成膜条件によるホール注入層の成膜とUPS測定とを繰り返したところ、ホール注入層の膜厚がおよそ2 nm以内では、成膜条件に関わらずフェルミ面近傍の隆起構造が確認され、陽極とショットキーオーミック接続を形成していた。しかし、膜厚が大きくなると、図13のように、成膜条件によってフェルミ面近傍の隆起構造の有無が異なるものとなった。

20

【0284】

これは、アルゴンイオンスパッタによって当該ITO陽極の表面に酸素欠陥が形成されることにより、ホール注入層の成膜開始直後においては、酸化タングステンの酸素原子が当該ITO陽極側に奪われやすくなり、このため界面近傍のみにおいては、ホール注入層に酸素欠陥に類する構造が多くなるからと考えられる。このため、当該ITO陽極とホール注入層の間には、本発明のショットキーオーミック接続が形成される。

【0285】

ホール注入層の成膜開始後、膜厚が数nm以上になれば、以降は各成膜条件で決まる膜質で様に成膜されるため、ホール注入層の膜厚が30 nmである表1および図6、7、9、10の素子の特性は、成膜条件に依存するものになる。

30

【0286】

[2] ホール注入層におけるホール伝導効率に関する実験と考察

上述したように、本実施の形態における有機EL表示パネル110では、ホール注入層40(図1)をナノクリスタル構造としている。このようにすることで、ホール注入層40中に、陽極20からホール注入層40に注入されたホールが伝導する経路を増やすことができるので、有機EL表示パネル110の駆動電圧の低減が図られる。

【0287】

ここで、本発明者は、ホール注入層40を構成する酸化タングステンを所定の成膜条件で成膜することで、ホール注入層40にナノクリスタル構造を意図的に存在させることができることを見出した。先ず、この所定の成膜条件について詳細に説明する。

40

【0288】

ホール注入層40の成膜にはDCマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは金属タングステンとした。基板温度の制御は行わなかった。スパッタガスはアルゴンガスで構成し、反応性ガスは酸素ガスで構成し、各々のガスを同等の流量とし、反応性スパッタ法で成膜することが好適であると考えられる。なお、ホール注入層40の成膜方法はこれに限定されず、スパッタ法以外の方法、例えば蒸着法、CVD法等の公知の方法により成膜することもできる。

【0289】

ナノクリスタル構造を持つ酸化タングステンからなるホール注入層40を形成するため

50

には、基板に飛来する原子やクラスターが、基板上に先に形成された規則的な構造を壊さない程度の低運動エネルギーで基板に到達し、基板上を動きながら互いに規則性を持って結合できることが必要と考えられ、このためには出来る限り低い成膜レートで成膜されることが望ましい。

【0290】

ここで、本発明者らは後述する実験結果より、反応性スパッタ法において上記の低い成膜レートを実現できる成膜条件としては、(4)アルゴンガスと酸素ガスから構成されるスパッタガスの全圧が2.3 Pa以上7.0 Pa以下であり、かつ、(5)スパッタガスの全圧に対する酸素ガス分圧が50%以上70%以下であり、かつ、(6)ターゲットの単位面積当たりの投入電力(投入電力密度)が 1.5 W/cm^2 以上 6.0 W/cm^2 以下であり、かつ、(7)スパッタガスの全圧を投入電力密度で割った値である全圧/電力密度が $0.7 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$ より大きくなるように設定することで、ナノクリスタル構造を持つ酸化タングステンからなるホール注入層40を得、有機EL表示パネル110の駆動電圧の低減効果を確認した。

10

【0291】

なお、上記(4)に関し、後述する実験においては、全圧は上限値が4.7 Paであるが、少なくとも7.0 Paまでは同様の傾向を示すことが、別途確認されている。

【0292】

また、上記(5)に関し、後述する実験においては、全圧に対する酸素ガス分圧の割合は50%に設定されているが、少なくとも50%以上70%以下において、駆動電圧の低減が確認されている。

20

【0293】

さらに、上記(7)に関し、補足説明する。アルゴンガスと酸素ガスの流量が同等の場合、投入電力密度と全圧によって膜質が決定すると考えられる。(6)の投入電力密度は、スパッタされターゲットから放出されるタングステン原子やタングステンクラスターの数と運動エネルギーを変化させる。つまり、投入電力密度を低くすることによって、ターゲットから放出されるタングステンの数が減少し、運動エネルギーも低下し、基板に飛来するタングステンを少なくかつ低運動エネルギーにでき、低成膜レートでの膜形成が期待できる。また、(4)の全圧は、ターゲットから放出されたタングステン原子やタングステンクラスターの平均自由行程を変化させる。つまり、全圧が高いとタングステン原子やタングステンクラスターが、基板に到達するまでにチャンパー内のガスと衝突を繰り返す確率が上昇して、タングステン原子やタングステンクラスターの飛来方向が分散し、かつ運動エネルギーも衝突で失うことによって、基板に到達するタングステンを少なくかつ低運動エネルギーにでき、低成膜レートでの膜形成が期待できる。

30

【0294】

しかし、投入電力密度と全圧をそれぞれ単独で制御して成膜レートを変化させるには、限界があると考えられる。そこで、全圧を投入電力密度で割った値を、新たに成膜レートを決めるパラメータとして採用し、成膜条件(7)を決定した。

【0295】

以上より、本実施の形態のナノクリスタル構造を形成するための成膜条件は、上記の(4)~(7)を満たすことが好ましいと考えられる。ここで(7)のパラメータの上限値については、後述する実験の範囲内では $3.13 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$ 以下であり、 $3.2 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$ よりも小さければよいと考えられ、より確実には $3.1 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^2/\text{W}$ 以下であることが好ましいと考えられる。しかし、上述の成膜レートとナノクリスタル構造に関する考察から、成膜レートは低いほど好ましく、したがって必ずしも上限値には制約されないと考えられる。以上から、成膜条件(7)を決定した。

40

【0296】

なお、上記パラメータの値が大きい程成膜レートが低く、上記パラメータの値が小さい程成膜レートが高くなるのが、別の実験により確認された。

【0297】

50

次に、上記成膜条件の有効性を確認するための諸実験を行った。

【0298】

まず、ホール注入層40のホール伝導効率の、成膜条件依存性の評価を行うため、評価デバイスとしてホールオンリー素子1Bを作製した。具体的に作製したホールオンリー素子1Bは、図5に示すものと同様の構成とした。

【0299】

表8に示すA～Eの5通りの成膜条件のホール注入層4で構成される、各ホールオンリー素子1Bを作製した。以下、成膜条件Aで成膜したホールオンリー素子1BをHOD-A、成膜条件Bで成膜したホールオンリー素子1BをHOD-B、成膜条件Cで成膜したホールオンリー素子1BをHOD-C、成膜条件Dで成膜したホールオンリー素子1BをHOD-D、成膜条件Eで成膜したホールオンリー素子1BをHOD-Eと称する。

10

【0300】

なお、表8に示す成膜条件Aと表4に示す成膜条件aを比較すると、全圧がわずかに異なるのみで、両者はほぼ同条件である。

【0301】

【表8】

成膜条件	全圧 (Pa)	酸素分圧 (%)	投入電力密度 (W/cm ²)	全圧/電力密度 (Pa·cm ² /W)
A	4.70	50	1.50	3.13
B	4.70	50	3.00	1.57
C	4.70	50	6.00	0.78
D	2.35	50	1.50	1.57
E	2.35	50	6.00	0.39

20

30

【0302】

作製した各ホールオンリー素子1Bを直流電源DCに接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値(電流密度)に換算した。

【0303】

各ホールオンリー素子1Bの印加電圧と電流密度の関係を図29に示す。図中縦軸は電流密度(mA/cm²)、横軸は印加電圧(V)である。

【0304】

また、各ホールオンリー素子1Bの駆動電圧を表9に示す。なお、ここでの「駆動電圧」は、電流密度0.3mA/cm²のときの印加電圧とした。

40

【0305】

ここで、各ホールオンリー素子1Bのホール注入層4以外の構成は同一であるから、ホール注入層4を除く、隣接する2つの層の間のホール注入障壁や、ホール注入層4を除く各層のホール伝導効率は、各素子で一定と考えられる。このことから、駆動電圧が小さいほど、ホール注入層40のホール伝導効率は高いと推測される(理由については後ほど考察する)。

【0306】

【表 9】

サンプル名	駆動電圧(V)
HOD-A	6.25
HOD-B	7.50
HOD-C	8.50
HOD-D	8.50
HOD-E	9.49

10

【0307】

表 9 および 図 2 9 に示されるように、HOD - E は他の素子に比べ、最も電流密度 印加電圧曲線の立ち上がりが遅く、最も駆動電圧が高い。したがって、HOD - A、B、C、D は、全圧を下げるるとともに投入電力密度を最大にした成膜条件で作製した HOD - E と比較して、ホール伝導効率が優れていると推測される。

20

【0308】

以上は、ホールオンリー素子 1 B におけるホール注入層 4 のホール伝導効率に関する検証であったが、本発明の有機 EL 表示パネルの画素部における有機 EL 素子においても、ホール注入層のホール伝導効率の成膜条件依存性は、本質的にホールオンリー素子 1 B と同じである。このことを確認するために、評価デバイスとして有機 EL 素子 1 を作製した。作製した有機 EL 素子 1 は、図 8 に示すものと同様の構成である。

【0309】

以下、成膜条件 A で成膜した有機 EL 素子 1 を BPD - A、成膜条件 B で成膜した有機 EL 素子 1 を BPD - B、成膜条件 C で成膜した有機 EL 素子 1 を BPD - C、成膜条件 D で成膜した有機 EL 素子 1 を BPD - D、成膜条件 E で成膜した有機 EL 素子 1 を BPD - E と称する。

30

【0310】

作製した成膜条件 A ~ E の各有機 EL 素子 1 を直流電源 DC に接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。

【0311】

各有機 EL 素子 1 の印加電圧と電流密度の関係を図 3 0 に示す。図中縦軸は電流密度（ mA / cm^2 ）、横軸は印加電圧（V）である。

【0312】

また、各有機 EL 素子 1 の駆動電圧を表 1 0 に示す。なお、ここでの「駆動電圧」は、電流密度 $8 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のときの印加電圧とした。

40

【0313】

【表 10】

サンプル名	駆動電圧 (V)
BPD-A	9.25
BPD-B	11.25
BPD-C	11.50
BPD-D	12.25
BPD-E	14.00

10

【0314】

表 10 および図 30 に示されるように、BPD-E は他の素子に比べ、最も電流密度印加電圧曲線の立ち上がりが遅く、最も駆動電圧が高い。これは、それぞれ同じ成膜条件のホールオンリー素子 HOD-A ~ E と同様の傾向である。

【0315】

以上の結果により、ホール注入層 4 のホール伝導効率の成膜条件依存性が、有機 EL 素子 1 においても、ホールオンリー素子 1 B の場合と同様に作用していることが確認された。すなわち、有機 EL 素子 1 においても、成膜条件 A、B、C、D の範囲となる成膜条件で成膜を行うことにより、良好なホール注入層 4 のホール伝導効率を得られ、それにより低電圧駆動が実現されていると推測される。

20

【0316】

なお、上記においては、投入電力の条件は、表 8 に示したように投入電力密度で表した。本実験で用いたものと異なる DC マグネトロンスパッタ装置を用いる場合は、投入電力密度が上記条件になるように投入電力を調節することにより、本実験と同様に、優れたホール伝導効率の酸化タングステン層からなるホール注入層を得ることができる。なお、全圧、酸素分圧については、装置に依存しない。

30

【0317】

また、ホール注入層 4 の反応性スパッタ法による成膜時は、室温環境下に配置されるスパッタ装置において、基板温度を意図的には設定していない。したがって、少なくとも成膜前の基板温度は室温である。ただし、成膜中に基板温度は数 10 程度上昇する可能性がある。

【0318】

なお、本発明者は別の実験により、酸素分圧を上げすぎた場合には逆に駆動電圧が上昇してしまうことを確認している。したがって、酸素分圧は 50% ~ 70% であることが望ましい。

40

【0319】

以上の実験結果より、低電圧駆動には成膜条件 A、B、C、D で作製したホール注入層を備える有機 EL 素子が好ましく、より好ましくは成膜条件 A、B で作製した有機 EL 素子である。以下、成膜条件 A、B、C、D で作製したホール注入層を備える有機 EL 素子を画素部とする有機 EL 表示パネルを本願の対象とする。

【0320】

ホール注入層のタングステンの化学状態について

本実施の形態に係るホール注入層 40 を構成する酸化タングステン層には、5 価のタングステン原子が存在している。この 5 価のタングステン原子は、先の実験で示した成膜条件の調整により形成されるものである。詳細を以下に述べる。

50

【0321】

前述の成膜条件A～Eで成膜した酸化タングステンの化学状態を確認するために、硬X線光電子分光測定（以下、単に「HXP S測定」と称する）実験を行った。ここで、一般に硬X線光電子分光スペクトル（以下、単に「HXP Sスペクトル」と称する）からは、測定対象物の膜の深さ数十nmまでに渡る情報、言い換えれば膜のバルクの情報が得られ、測定深さは、表面の法線と光電子を検出する方向とがなす角度によって決まる。本実験では、酸化タングステン層の厚み方向全体の価数の状態を観察するために、上記角度を調整し、40°に決定した。

【0322】

HXP S測定条件は以下の通りである。なお、測定中、チャージアップは発生しなかった。

【0323】

（HXP S測定条件）

S P r i n g - 8のビームラインBL46XUを使用。

【0324】

光源 : シンクロトロン放射光（エネルギー8keV）

バイアス : なし

出射角 : 基板法線方向とのなす角が40°

測定点間隔 : 0.05eV

表8に示すA～Eの各成膜条件でHXP S測定用のサンプルを作製した。ガラス上に成膜されたITO基板の上に、厚さ30nmの酸化タングステン層（ホール注入層40と見なす）を、前記の反応性スパッタ法で成膜することにより、HXP S測定用のサンプルとした。以降、成膜条件A、B、C、D、Eで作製したHXP S測定用サンプルを、それぞれサンプルA、サンプルB、サンプルC、サンプルD、サンプルEと称する。

【0325】

サンプルA～Eの各ホール注入層40に対してHXP S測定を行った。その結果のスペクトルを図31に示す。横軸は結合エネルギーであり、ITO基板のフェルミレベルを原点とし、左方向を正の向きとした。縦軸は光電子強度である。

【0326】

図31に示す結合エネルギー領域には3つのピークが観測され、各ピークは図の左から右に向かって、それぞれタングステンの $5p_{3/2}$ 準位（ $W5p_{3/2}$ ）、 $4f_{5/2}$ 準位（ $W4f_{5/2}$ ）、 $4f_{7/2}$ 準位（ $W4f_{7/2}$ ）に対応するピークであると帰属した。

【0327】

次に、各サンプルのスペクトルの $W5p_{3/2}$ 、 $W4f_{5/2}$ 、 $W4f_{7/2}$ に帰属された各ピークに対し、光電子分光解析用ソフト「XPSP EAK 4.1」を用いてピークフィッティング解析を行った。まず、硬X線のエネルギーに対する光イオン化断面積から、 $W4f_{7/2}$ 、 $W4f_{5/2}$ 、 $W5p_{3/2}$ に対応する各成分それぞれの面積強度比を、 $W4f_{7/2} : W4f_{5/2} : W5p_{3/2} = 4 : 3 : 10.5$ に固定した。次に、表11に示すように、 $W4f_{7/2}$ の6価に帰属される成分（ $W^{6+}4f_{7/2}$ ）のピークトップの位置を結合エネルギー35.7eVに合わせた。次に、 $W5p_{3/2}$ 、 $W4f_{5/2}$ 、 $W4f_{7/2}$ それぞれの表面光電子に帰属される成分、6価に帰属される成分、5価に帰属される成分のピークトップの位置と半値幅の初期値を、表11に示す範囲内に設定した。また、各成分のフィッティングに用いるGaussian-Lorentzianの混合関数におけるLorentzian関数の比率の初期値も、表11に示す範囲内に設定した。さらに、各成分の面積強度の初期値を、上記の強度比を保った上で任意に設定した。そして、各成分の面積強度を上記の強度比を保ちながら動かし、また各成分のピーク位置、半値幅、Lorentzian関数の比率を表11の範囲内で動かし、最大100回最適化計算することにより、最終的なピークフィッティング解析結果を得た。

【0328】

10

20

30

40

【表 1 1】

	W5p _{3/2}			W4f _{5/2}			W4f _{7/2}		
	W ^{sur} 5p _{3/2}	W ⁶⁺ 5p _{3/2}	W ⁵⁺ 5p _{3/2}	W ^{sur} 4f _{5/2}	W ⁶⁺ 4f _{5/2}	W ⁵⁺ 4f _{5/2}	W ^{sur} 4f _{7/2}	W ⁶⁺ 4f _{7/2}	W ⁵⁺ 4f _{7/2}
帰属ピーク									
ピーク エネルギー値 (eV)	42.30 ∩ 43.07	41.20 ∩ 41.30	39.70 ∩ 38.65	38.75 ∩ 39.13	37.80 ∩ 37.85	36.72 ∩ 36.95	36.60 ∩ 36.90	35.70 (基準)	34.60 ∩ 34.80
ピーク 半値幅 (eV)	1.73 ∩ 2.40	1.93 ∩ 2.24	1.8 ∩ 2.86	1.40 ∩ 1.60	0.87 ∩ 0.98	0.90 ∩ 1.50	1.40 ∩ 1.60	0.87 ∩ 0.98	0.90 ∩ 1.50
Lorentzian関数 の比率(%)	0	13 ∩ 40	0 ∩ 25	0 ∩ 57	0 ∩ 6	0 ∩ 20	0 ∩ 57	0 ∩ 6	0 ∩ 20

10

20

30

40

【0329】

最終的なピークフィッティング解析結果を図32に示す。図32(a)は、サンプルAの解析結果、図32(b)はサンプルEの解析結果である。

【0330】

両図において、破線(sample A、sample E)は実測スペクトル(図31のスペクトルに相当)、二点鎖線(surface)は表面光電子に帰属される成分(W^{sur}5p_{3/2}、W^{sur}4f_{5/2}、W^{sur}4f_{7/2})、点線(W⁶⁺)は6価に帰属される成分(

50

$W^{6+} 5 p_{3/2}$ 、 $W^{6+} 4 f_{5/2}$ 、 $W^{6+} 4 f_{7/2}$ ）、一点鎖線 (W^{5+}) は 5 価に帰属される成分 ($W^{5+} 5 p_{3/2}$ 、 $W^{5+} 4 f_{5/2}$ 、 $W^{5+} 4 f_{7/2}$) である。実線 (f i t) は、二点鎖線と点線と一点鎖線で示す各成分を足し合わせたスペクトルである。

【 0 3 3 1 】

図 3 2 の破線と実線のスペクトルは非常に良く一致しており、すなわち $W 5 p_{3/2}$ 、 $W 4 f_{5/2}$ 、 $W 4 f_{7/2}$ の各準位に帰属されるピークは、いずれもホール注入層 4 0 の表面からの光電子に帰属される成分 (s u r f a c e) と、ホール注入層 4 0 の層内に含まれる 6 価に帰属される成分 (W^{6+}) および 5 価に帰属される成分 (W^{5+}) の足し合わせで良く説明できることが分かる。

【 0 3 3 2 】

また、図 3 2 (a) のサンプル A では、6 価に帰属される各成分 (W^{6+}) に対して 0 . 3 ~ 1 . 8 e V 低い結合エネルギー領域に、対応した 5 価に帰属される成分 (W^{5+}) が存在することが確認できる。一方、図 3 2 (b) のサンプル E では、そのような 5 価に帰属される成分は確認できない。分かりやすくするために、図 3 2 (a) および (b) のそれぞれの右側に、丸で囲んだ部分の拡大図を示した。これによれば、サンプル A でははっきりと W^{5+} の一点鎖線の山 (図中 (c) で示した) が存在していること確認できるが、サンプル E では確認できない。さらに、拡大図の細部に着目すると、サンプル A ではピークフィッティング結果の各成分の足し合わせである実線 (f i t) と、6 価の成分のみの点線 (W^{6+}) との間で大きく「ずれ」がある一方で、サンプル E ではサンプル A ほどの「ずれ」はない。すなわち、サンプル A におけるこの「ずれ」が 5 価のタングステン原子の存在を示唆するものであると推察される。

【 0 3 3 3 】

次に、サンプル A ~ E における、6 価のタングステン原子に対する 5 価のタングステン原子の数の比率である W^{5+} / W^{6+} を算出した。この比率は、各サンプルのピークフィッティング解析結果において、5 価に帰属される成分の面積強度を、対応する 6 価に帰属される成分の面積強度で除算することにより算出した。

【 0 3 3 4 】

なお、5 価に帰属される成分と、対応する 6 価に帰属される成分の面積強度比は、 $W 5 p_{3/2}$ 、 $W 4 f_{5/2}$ 、 $W 4 f_{7/2}$ のいずれにおいても、測定原理上同じ値になる。実際、本検討においても同じ値であることを確認している。そこで、以降の考察では、 $W 4 f_{7/2}$ のみを用いている。

【 0 3 3 5 】

表 1 2 にサンプル A ~ E の $W 4 f_{7/2}$ における W^{5+} / W^{6+} を示す。

【 0 3 3 6 】

【表 1 2】

サンプル名	W^{5+}/W^{6+}
サンプルA	7.4%
サンプルB	6.1%
サンプルC	3.2%
サンプルD	3.2%
サンプルE	1.8%

【 0 3 3 7 】

表 1 2 に示す W^{5+} / W^{6+} の値によれば、ホール注入層 4 0 中の 5 価のタングステン原子

の割合が最も高いのはサンプル A であり、続いてサンプル B、サンプル C、サンプル D の順にその割合が小さくなる傾向があり、サンプル E は最も小さい。また、表 10 と表 12 の結果を比較すると、ホール注入層 40 中の 5 価のタングステン原子の割合が高いほど、有機 EL 素子の駆動電圧が低くなる傾向があることがわかる。

【0338】

なお、上記の H X P S 測定を用いて、タングステンと酸素の組成比を求めることにより、サンプル A ~ E とも、ホール注入層 40 中のタングステン原子と酸素原子の数の比率は、層全体の平均として、ほぼ 1 : 3 であることが確認された。この比率より、サンプル A ~ E のいずれにおいても、ホール注入層 40 はほぼ全体にわたって、三酸化タングステンを基本とする原子配置を基本構造に持つと考えられる。なお、本発明者はホール注入層 40 の X 線吸収微細構造 (X A F S) 測定を行い、サンプル A ~ E のいずれにおいても、上記基本構造が形成されていることを確認した。

10

【0339】

ホール注入層 40 の電子状態について

本実施の形態の酸化タングステンからなるホール注入層 40 は、フェルミ面近傍の占有準位を有する。この占有準位の作用により、ホール注入層 40 とバッファ層 60 との間で界面準位接続がなされ、ホール注入層 40 とバッファ層 60 との間のホール注入障壁が小さく抑えられている。これにより、本実施の形態の有機 EL 素子は、低電圧での駆動が可能となる。

20

【0340】

そして、このフェルミ面近傍の占有準位は、後述のように、上記の界面だけでなく、ホール注入層 40 の層中においてもナノクリスタルの粒界に存在し、ホールの伝導経路となっている。その結果、ホール注入層 40 は良好なホール伝導効率を得ることができ、本実施の形態の有機 EL 表示パネルは、より低電圧での駆動が可能となる。

【0341】

前述のサンプル A ~ E の各ホール注入層 40 に対し、このフェルミ面近傍の占有準位の存在を確認する実験を、UPS 測定を用いて行った。

【0342】

サンプル A ~ E は、いずれもスパッタ装置内においてホール注入層 40 を成膜した後、当該スパッタ装置に連結され窒素ガスが充填されたグローブボックス内に移送し、大気曝露しない状態を保った。そして、当該グローブボックス内でトランスファーベッセルに封入し、光電子分光装置に装着した。これにより、ホール注入層 40 を成膜後に大気曝露することなく、UPS 測定を実施した。

30

【0343】

UPS 測定条件は以下の通りである。なお、測定中チャージアップは発生しなかった。

【0344】

光源 : He I 線

バイアス : なし

出射角 : 基板法線方向

測定点間隔 : 0.05 eV

40

図 33 に、サンプル A、E の各ホール注入層 40 の、領域 (y) における UPS スペクトルを示す。ここで、領域 (y) や点 (i i i) 等の記号は、図 12、13 で説明した通りであり、横軸は点 (i i i) を原点とした相対的な結合エネルギーである。

【0345】

図 33 に示されるように、サンプル A のホール注入層 40 では、価電子帯の立ち上がりの位置である点 (i i i) からおよそ 3.6 eV 低い結合エネルギーの位置から、点 (i i i) からおよそ 1.8 eV 低い結合エネルギーの位置までの領域に、図 13 で述べたフェルミ面近傍の隆起構造が確認できる。一方、このような隆起構造は、サンプル E では確認できない。なお、サンプル B、C、D においても、上記の隆起構造は確認され、その形状、規格化強度に、サンプル A との大きな差は見られなかった。

50

【0346】

しかしながら、UPS測定は表層のみの評価である。そこで、ホール注入層40の膜全体に渡ってもフェルミ面近傍の隆起構造が存在するかを、サンプルA、Eの各ホール注入層4のHXP測定で確認したところ、サンプルAではやはり隆起構造が確認され、一方サンプルEではやはり確認できなかった。

【0347】

以上の実験より、成膜条件A～Dのホール注入層40は、フェルミ面近傍の占有準位を有することが確認された。このように、光電子スペクトルにおいて点(iii)から1.8～3.6eV程度低い結合エネルギーの領域内に隆起(ピークとは限らない)した構造を持つ酸化タングステン層、すなわちフェルミ面近傍の占有準位を有する酸化タングステン層を、ホール注入層として用いることにより、成膜条件A～Dで形成されたホール注入層を有する有機EL表示パネルは、優れたホール伝導効率を発揮できるようになっている。

10

【0348】

ここで、本実施の形態で述べた一連のホールオンリー素子1B、有機EL素子1の特性には、陽極2からホール注入層4へのホール注入効率、ホール注入層4からバッファ層6Aへのホール注入効率よりも、ホール注入層4におけるホール伝導効率が大きく影響していると考えられる。その理由を以下に述べる。

【0349】

成膜条件A、B、C、Dで成膜した各ホール注入層4では、前述したように、いずれもUPS測定において、フェルミ面近傍の隆起構造が確認された。このことは、図18で説明すれば、これらのホール注入層4には、いずれも注入サイト(x)がUPSで確認できる程度の数密度で存在していることを意味する。さらに、隆起構造の形状や規格化強度は、A、B、C、Dの各ホール注入層4で大差なく、したがって、注入サイト(x)の数密度は、A、B、C、Dの各ホール注入層4で同程度と考えられる。そして、成膜条件Aが、先の成膜条件aと同等であることを考慮すれば、成膜条件A、B、C、Dの各ホール注入層4は、いずれもバッファ層6Aの注入サイト(y)の数密度に対し、十分な数密度の注入サイト(x)を持っていると考えられる。つまり、成膜条件A、B、C、Dの各ホール注入層4は、ホール注入層4からバッファ層6Aへのホール注入効率に関しては、同程度と見なせる。

20

30

【0350】

そして、成膜条件A～Dのホール注入層は、このようにフェルミ面近傍の隆起構造を同程度に持つから、陽極2とホール注入層4の間には、前述のようにショットキーオーミック接続が形成される。したがって、成膜条件A、B、C、Dの各ホール注入層4は、陽極2からホール注入層4へのホール注入効率に関しても、同程度と見なせる。

【0351】

ところが、表9のHOD-A、B、C、Dの駆動電圧は、いずれも良好であるものの、2.25Vの開きがある。したがって、ホール注入層4からバッファ層6A、および陽極2からホール注入層4へのホール注入効率以外の要素が、この開きに影響していることになる。この開きに影響する要素は、残りのひとつ、つまりホール注入層4自体のホール伝導効率と考えられるのである。

40

【0352】

なお、成膜条件Eのホール注入層4はフェルミ面近傍の隆起構造が確認されないことから、成膜条件Eの素子の駆動電圧には、ホール注入層4のホール伝導効率とともにホール注入層4とバッファ層6A、および陽極2とホール注入層4の間のホール注入障壁が影響すると考えられる。しかしながら、以降で述べるタングステンの価数およびナノクリスタル構造とホール伝導の関係から、成膜条件Eのホール注入層4はホール伝導効率が非常に低いことが容易に推測される。

【0353】

W^{5+} / W^{6+} の値とホール伝導効率の関係に関する考察

50

図34は酸化タングステン結晶の構造を説明するための図である。本実施の形態の酸化タングステンは、前述したようにタングステンと酸素の組成比がほぼ1:3であるから、ここでは三酸化タングステンを例に挙げて説明する。

【0354】

図34に示すように、三酸化タングステンの結晶は、6つの酸素原子が1つのタングステン原子に対し8面体配位で結合し、その8面体同士が頂点の酸素原子を共有する構造を持つ。(なお、図34では、単純化のために8面体が三酸化レニウムのように整然と並んだ絵で示しているが、実際は8面体同士がやや歪んで配置している。)

この、6つの酸素と8面体配位で結合したタングステン原子が、6価のタングステン原子である。一方で、6価より価数が低いタングステン原子とは、この8面体配位が何らかの形で乱れたものに対応する。典型的には、配位している6つの酸素原子のうちのひとつが抜け酸素欠陥となっている場合で、このとき、残された5つの酸素原子と結合しているタングステン原子は5価となる。

【0355】

一般に金属酸化物に酸素欠陥が存在するときは、電気的な中性を維持するために、抜けた酸素原子が残した電子が欠陥周囲の金属原子に供給され、これにより金属原子の価数は低くなる。5価のタングステン原子は、このようにして電子がひとつ供給されており、したがって、抜けた酸素原子との結合に使われていた電子ひとつと合わせて、ひとつの非共有電子対を有していると考えられる。

【0356】

以上から推測される、5価のタングステン原子を有する本実施の形態のホール注入層40におけるホール伝導のメカニズムは、例えば以下の通りである。

【0357】

5価のタングステン原子は、自身が持つ非共有電子対から電子をホールに供与することが可能である。したがって、5価のタングステン原子同士がある程度近接して存在すれば、ホール注入層に印加された電圧によって、ホールは5価のタングステン原子の非共有電子対の間をホッピングで移動することも可能である。さらに、5価のタングステン原子同士がほぼ隣接していれば、非共有電子対に対応する5d軌道同士の重なりが大きくなり、ホッピングをしなくても容易に移動が可能である。

【0358】

すなわち、本実施の形態では、ホール注入層40中に存在する5価のタングステン原子の間を、ホールが伝導していると考えられるのである。

【0359】

上記の推測に基づけば、サンプルAのように W^{5+}/W^{6+} の値が大きい、すなわち5価のタングステン原子の割合が高いホール注入層40では、5価のタングステン原子同士がより近接、隣接しやすくなるため、低電圧でホール伝導しやすく、有機EL素子において優れたホール伝導効率を発揮できると考えられる。

【0360】

なお、サンプルC、Dにおいては、 W^{5+}/W^{6+} の値がサンプルAほど高くはないが、3.2%程度であっても、素子は良好な低電圧駆動であった。これより、 W^{5+}/W^{6+} の値は3.2%程度以上であれば良いと考えられる。

【0361】

ホール注入層40における酸化タングステンの微細構造について

本実施の形態のホール注入層40を構成する酸化タングステン層には、ナノクリスタル構造が存在している。このナノクリスタル構造は、成膜条件の調整により形成されるものである。詳細を以下に述べる。

【0362】

表8の成膜条件A~Eで成膜した各ホール注入層40におけるナノクリスタル構造の存在を確認するために、透過電子顕微鏡(TEM)観察実験を行った。

【0363】

10

20

30

40

50

TEM観察用のサンプルにおけるホール注入層40は、DCマグネトロンスパッタ装置を用いて成膜した。具体的には、ガラス上に成膜されたITO基板の上に、厚さ30nmの酸化タングステン層（ホール注入層40と見なす）を前記の反応性スパッタ法により成膜した。

【0364】

以降、成膜条件A、B、C、D、Eで作製したTEM観察用サンプルを、それぞれサンプルA、B、C、D、Eと称する。

【0365】

ここで、一般にTEM観察は、観察する面に対して、サンプルの厚み方向を薄くして観察を行う。本実施の形態では、ホール注入層40の断面を観察するものとし、収束イオンビーム（FIB）装置を用いたサンプル加工により当該断面を作製し、さらに厚さ50nm程度の薄片にした。FIB加工とTEM観察の条件は以下の通りである。

10

【0366】

（FIB加工条件）

使用機器：Quanta 200（FEI社製）

加速電圧：30kV（最終仕上げ5kV）

薄片膜厚：約50nm

（TEM観察条件）

使用機器：トプコンEM-002B（トプコンテクノハウス社製）

観察方法：高分解能電子顕微鏡法

加速電圧：200kV

20

図35に、サンプルA～Eの各ホール注入層40の断面のTEM観察写真を示す。写真の倍率は、写真内に記載したスケールバーに従う。また、最暗部から最明部までを256階調に分割し表示している。

【0367】

サンプルA、B、C、Dの各TEM写真では、部分的に明部が同方向に配列していることによる、規則的な線状構造が確認される。スケールバーから、この線状構造はおおよそ1.85～5.55の間隔で配列していることがわかる。一方で、サンプルEでは明部が不規則に分散しており、規則的に配列した線状構造は確認されなかった。

30

【0368】

一般にTEM写真において、上記のような線状構造がある領域は、一つの微細な結晶を表している。図35のTEM写真では、この結晶の大きさは、おおよそ5nm～10nm程度のナノサイズと見て取れる。したがって、上記の線状構造の有無は、次のように言い換えられる。すなわち、サンプルA、B、C、Dでは酸化タングステンのナノクリスタル構造が確認できるが、一方でサンプルEでは確認できず、ほぼ全体がアモルファス構造と考えられる。

【0369】

図35のサンプルAのTEM写真において、ナノクリスタルの任意の1つを白線の輪郭線にて図示した。なお、この輪郭線は正確なものではなく、あくまで例示である。なぜなら、TEM写真には断面の最表面だけではなく、その下層の様子も写り込んでいるため、正確な輪郭を特定することが困難であるからである。この輪郭線で囲んだナノクリスタルの大きさは、おおよそ5nm程度と読める。

40

【0370】

図35のTEM観察写真を2次元フーリエ変換した結果（2次元フーリエ変換像と称する）を、図36に示す。この2次元フーリエ変換像は、図35のTEM観察写真の逆空間における波数の分布であり、したがってTEM観察写真の周期性を示すものである。具体的には、図36の2次元フーリエ変換像は、図35のTEM写真を画像処理ソフト「LAviView Version #1.77」を用い、フーリエ変換を行って作成した。

【0371】

サンプルA、B、C、Dの2次元フーリエ変換像では、中心点（点）を中心とした、

50

比較的明瞭な3本ないしは2本の同心円状の明部が確認される。一方、サンプルEでは、この同心円状の明部は不明瞭である。

【0372】

上記の同心円状の明部の「不明瞭さ」は、図35のTEM写真における秩序性の崩れを示している。つまり、同心円状の明部が明瞭に確認できるサンプルA、B、C、Dのホール注入層40は秩序性、規則性が比較的高く、サンプルEのホール注入層40は秩序性、規則性が低いことを示している。

【0373】

上記の秩序性を明確にするために、図36の各2次元フーリエ変換像から、像の中心点からの距離に対する輝度の変化を示すグラフを作成した。図37は、その作成方法の概要を示す図であり、サンプルAを例として示している。

10

【0374】

図37(a)に示すように、2次元フーリエ変換像を、その中心点を回転中心として0°から359°まで1°刻みに回転させ、1°回転毎に、中心点から図のX軸方向の距離に対する輝度を測定する。そして、この1°回転毎の測定結果を全て足し合わせて360で割ることで、中心点からの距離に対する平均輝度(規格化輝度と称する)を得た。中心点からの距離を横軸に、各距離における規格化輝度を縦軸としてプロットしたものが図37(b)である。なお、2次元フーリエ変換像の回転には「Microsoft Office Picture Manager」を用い、中心点からの距離と輝度の測定には、画像処理ソフト「ImageNos」を用いた。以下、図37で説明した方法で作成した、中心点からの距離と、各距離における規格化輝度との関係を示すプロットを「輝度変化プロット」と称する。

20

【0375】

図38、39に、サンプルA～Eの輝度変化プロットを示す。各サンプルとも、中心点の高輝度部とは別に、矢印で示したピークを有することが分かる。以下、この輝度変化プロットにおける、中心点から最も近くに現れる矢印のピークを「ピークP1」と称する。

【0376】

図38、39から、サンプルEのピークP1に比べて、サンプルA、B、C、DのピークP1は鋭い凸形状を持っていることがわかる。この各サンプルのピークP1の鋭さを、数値化して比較した。図40はその評価方法の概要を示す図であり、サンプルAおよびEを例として示している。

30

【0377】

図40(a)、(b)は、それぞれサンプルAおよびEの輝度変化プロットであり、図40(a1)、(b1)はそのピークP1付近の拡大図である。図中に「L」で示した「ピークP1のピーク幅L」を、ピークP1の「鋭さ」を示す指標として用いることにする。

【0378】

この「ピークP1のピーク幅L」をより正確に決定するために、図40(a1)、(b1)の輝度変化プロットを一次微分し、それを図40(a2)、(b2)に示した。図40(a2)、(b2)において、ピークP1のピークトップに対応する横軸の値と、当該ピークトップから中心点に向かって最初に微分値が0となる位置に対応する横軸の値との差を、ピーク幅Lとする。

40

【0379】

ピークP1のピークトップに対応する横軸の値を100として規格化したときの、サンプルA～Eにおけるピーク幅Lの値を表13に示す。

【0380】

【表 1 3】

サンプル名	ピーク幅L
サンプルA	16.7
サンプルB	18.1
サンプルC	21.3
サンプルD	21.9
サンプルE	37.6

10

【0381】

表 1 3 に示すように、ピーク幅 L は、サンプル A が最も小さく、サンプル B、C、D の順に大きくなり、サンプル E で最大となっている。ここで、サンプル C、D のピーク幅 L はサンプル A ほど小さくはない。しかしながら、21.9 程度の値であっても、成膜条件 C、D のホール注入層を持つ有機 EL 素子は、前述の通り良好なホール伝導効率を得られている。

20

【0382】

表 1 3 のピーク幅 L の値は、図 3 6 の 2 次元フーリエ変換像における、中心点から最も近い同心円状の明部の明瞭さを示している。ピーク幅 L の値が小さいほど、同心円状の明部の広がり小さく、したがって、2 次元フーリエ変換前の図 3 5 の TEM 写真における規則性、秩序性が高くなる。これは、TEM 写真において、ナノクリスタル構造が占める面積の割合が大きくなることに対応すると考えられる。反対に、ピーク幅 L の値が大きいほど、同心円状の明部の広がりが大きく、したがって、2 次元フーリエ変換前の図 3 5 の TEM 写真における規則性、秩序性が低くなる。これは、TEM 写真において、ナノクリスタル構造が占める面積の割合が低くなることに対応すると考えられる。

30

【0383】

ナノクリスタル構造とホール伝導効率との関係に関する考察

本実施の形態の各実験によって、次のことがわかった。ホール伝導効率が良いホール注入層は、膜全体にわたってフェルミ面近傍の占有準位を持ち、5 価のタングステン原子の割合が高く、ナノクリスタル構造を持ち、膜構造の規則性、秩序性が高い。逆に、ホール伝導効率が悪いホール注入層は、膜全体にわたってフェルミ面近傍の占有準位が確認されず、5 価のタングステン原子の割合が非常に低く、ナノクリスタル構造も確認できず、膜構造の規則性、秩序性が低い。この各実験結果の相関関係を、以下に考察する。

【0384】

まず、ナノクリスタル構造（膜構造の規則性）と、5 価のタングステン原子の関係について述べる。

40

【0385】

本実施の形態の各成膜条件のホール注入層は、前述のように、いずれもタングステンと酸素の組成比がほぼ 1 : 3 である。したがって、成膜条件 A、B、C、D のホール注入層で見られた、膜構造の規則性の要因であるナノクリスタルは、三酸化タングステンの微結晶であると考えられる。

【0386】

ここで、一般に、ナノスケールの微結晶内部に酸素欠陥が生じた場合、そのサイズの小ささ故に、酸素欠陥が影響を及ぼす領域が相対的に非常に大きくなるため、微結晶は大きく歪み、その結晶構造の維持が困難になる。したがって、酸素欠陥に類する構造に由来する 5 価のタングステン原子が、ナノクリスタルの内部に含まれる可能性は低い。

50

【0387】

しかし、ナノクリスタルの表面や、ナノクリスタル同士の粒界に関しては、この限りではない。一般に、結晶の周期性が途切れる表面や粒界では、いわゆる表面酸素欠陥などの、酸素欠陥に類する構造が容易に形成される。例えば非特許文献5は、三酸化タングステン結晶の表面は、最表面のタングステン原子の半数が酸素原子に終端されていない構造の方が、最表面のタングステン原子の全てが酸素原子に終端された構造よりも安定であると報告している。このようにして、ナノクリスタルの表面や粒界には、酸素原子に終端されていない5価のタングステン原子が多く存在していると考えられる。

【0388】

一方で、成膜条件Eのホール注入層は、5価のタングステン原子はほとんどなく、ナノクリスタルは確認されず、膜全体が規則性に乏しいアモルファス構造である。これは、三酸化タングステンの基本構造である8面体構造同士は、互いに途切れることなく頂点の酸素を共有している（したがって5価のタングステン原子にはならない）ものの、その8面体の並び方に周期性、秩序性がないためと考えられる。

【0389】

次に、フェルミ面近傍の占有準位と、5価のタングステン原子の関係について述べる。

【0390】

フェルミ面近傍の占有準位は酸素欠陥に類する構造に由来すると考えられている。また、5価のタングステン原子も酸素欠陥に類する構造に由来する。すなわち、フェルミ面近傍の占有準位と5価のタングステン原子は、同じ酸素欠陥に類する構造がその形成要因である。具体的には、5価のタングステン原子などが持つ酸素原子との結合に使われていない5d軌道がフェルミ面近傍の占有準位であるとの推測が多数報告されている。

【0391】

以上から、ホール伝導効率が良いホール注入層では、ナノクリスタルの表面や粒界に5価のタングステン原子が多く隣接して存在し、したがって、表面や粒界において、5価のタングステン原子の5d軌道同士の重なりが大きく、フェルミ面近傍の占有準位が連続的に存在していると推察される。一方で、ホール伝導効率が悪いホール注入層では、酸素欠陥に類する構造およびそれに由来する5価のタングステン原子はアモルファス構造中にほとんどなく、そのためフェルミ面近傍の占有準位がほとんど存在しないと推察される。

【0392】

続いて、本発明のホール注入層のホール伝導のメカニズムについてさらに考察する。すでに、ホール注入層40中に存在する5価のタングステン原子の間をホールが伝導している、と考察したが、上記の各実験結果の相関関係から、さらに具体像を推測することが可能である。

【0393】

まず、成膜条件Eのホール注入層のように、主にアモルファス構造で形成されている酸化タングステンからなるホール注入層における、ホール伝導を説明する。図41(b)はホール注入層において、アモルファス構造15が支配的であり、ナノクリスタル13が少ない（あるいは全くない）場合における、ホール14の伝導を示す図である。ホール注入層に電圧が印加されると、アモルファス構造15中では、離散して存在する5価のタングステン原子のうち比較的近接しているもの間で、ホール14のホッピングが起こる。そして、電界の力を受けて、ホール14は近接する5価のタングステン原子の間をホッピングしながら、バッファ層側へ移動していく。つまり、アモルファス構造15中では、ホッピング伝導によりホール14が移動する。

【0394】

ここで、成膜条件Eのホール注入層のように、5価のタングステン原子が極めて少ない場合、5価のタングステン原子間の距離が長く、この長距離間をホッピングするためには非常に高い電圧を印加する必要がある、したがって素子の駆動電圧は高くなる。

【0395】

なお、この高電圧化を避けるためには、5価のタングステン原子、したがって酸素欠陥

10

20

30

40

50

に類する構造をアモルファス構造 15 中に増やせば良く、実際、例えば真空蒸着法による所定の条件で酸化タングステンを成膜すれば、酸素欠陥に類する構造を多く含むアモルファス膜を作製することは可能である。

【0396】

しかしながら、このような酸素欠陥に類する構造を多量に含むアモルファス膜では、化学的な安定性は失われてしまい、さらに、酸素欠陥に類する構造の光吸収現象に由来する、明らかな着色も生じてしまうため、有機 EL 表示パネルの量産に対して実用的ではない。この点、本発明のホール注入層は、タングステンと酸素の組成比がほぼ 1 : 3 であることから膜全体としては酸素欠陥に類する構造が少なく、かつ、結晶構造を形成している。したがって、化学的な安定性が比較的良好に保たれ、着色も低減されている。

10

【0397】

なお、図 41 (b) でナノクリスタル 13 の表面にホール 14 が到達した場合、ナノクリスタル 13 の表面には 5 価のタングステン原子が多く存在し、このためホールの授受が可能であるフェルミ面近傍の占有準位が、表面に隣接して存在し、したがってナノクリスタル 13 の表面に限れば、ホール 14 の移動は容易である。しかしながら、バッファ層にホール 14 が到達するためには、結局アモルファス構造 15 を経由せざるを得ないため、ホール伝導効率は向上しない。

【0398】

次に、本発明のナノクリスタル構造を有する酸化タングステン層におけるホール伝導を説明する。図 41 (a) はホール注入層において、アモルファス構造 15 が少なく（あるいは全くなく）、一方でナノクリスタル 13 が数多く存在している場合における、ホール 14 の伝導を示す図である。まず、上記と同様に、ナノクリスタル 13 の表面や粒界には、5 価のタングステン原子が多く隣接して存在し、このためホールの授受が可能であるフェルミ面近傍の占有準位が、表面や粒界にほぼ連続して存在している。しかも、図 41 (a) ではナノクリスタル 13 が数多く存在していることにより、それぞれの表面や粒界がさらに連結している。すなわち、ナノクリスタル 13 間を連結した表面や粒界による、図の太矢印のような連続したホールの伝導経路が存在している。これにより、ホール注入層に電圧が印加されると、ホール 14 は、この連結した表面や粒界に広がっているフェルミ面近傍の占有準位を容易に伝導し、低駆動電圧でバッファ層に到達できるのである。

20

【0399】

以上の考察から、良好なホール伝導効率を示す金属酸化物層の構造としては、(1) ホールの授受を担う部分が存在すること、および (2) それが連続的に存在していること、が重要であると考えられる。したがって、(1) 自身が取り得る最大価数より低い価数の金属原子が層中に存在し、(2) ナノクリスタル構造を形成している、金属酸化物層が、ホールの伝導に好適な構造と言える。

30

【0400】

補助配線、電子注入層とホール注入層の間のショットキーオーミック接続、ホール注入層中のホールおよび電子の伝導に関する考察

上記では、有機 EL 素子における陽極とホール注入層に関して考察するという観点から、キャリアとしてはホールと表現し、また電流は陽極からホール注入層への方向のみを議論した。しかしながら、陽極等の電極と本発明のホール注入層の間のショットキーオーミック接続は、電流の方向を電極からホール注入層のみに限定するものではない。

40

【0401】

前述のように、フェルミ面近傍の占有準位は、酸素欠陥に類する構造における、酸素原子と結合していないタングステン原子の 5d 軌道が持つ電子によるものであり、これは価電子帯の電子や、有機分子の持つ電子とは異なり、比較的自由に動けるキャリアである。言わば、フェルミ面近傍の占有準位は、電子の出し入れが容易な n 型半導体のドナー準位、あるいは金属的な準位である。したがって、電極との電子の授受（ホールの授受とも言い換えられる）は双方向に容易であり、容易であるからこそショットキーオーミック接続を実現しているのである。実際、本発明者らは、別の実験により、ITO、IZO、Al

50

、Baと本発明のホール注入層の2層構造において、双方向にオーミックに電流が流れることを確認した。

【0402】

電極と本発明のホール注入層の間の、上記のようなショットキーオーミック接続は、当然ながら補助配線とホール注入層の間、またホール注入層と電子注入層の間においても形成されており、これらの層の間ではキャリアの授受が容易である。このため、補助配線と電子注入層の間に位置している本発明のホール注入層が、ホール注入層から電子注入層への電子の注入を妨げたり、補助配線からホール注入層への電子の注入を妨げたりすることはない。この点において、本発明のホール注入層は、例えば補助配線からの電子の注入が困難な銅フタロシアニンやPEDOT等のホール注入層とは、大きく異なるものである。

10

【0403】

さらに、本発明のホール注入層はナノクリスタル構造を有し、上述の金属的な準位であるフェルミ面近傍の占有準位が、ナノクリスタルの表面や粒界に連続して存在している。したがって、この連続した金属的な準位を介して、電子（ホールとも言い換えられる）が容易に膜中を伝導できる。このことにより、画素部においては素子の良好なホール伝導効率が実現され、また配線部においてはホール注入層が介在しても良好な低抵抗が維持されるのである。

【0404】

ここで、補助配線と電子注入層が直接接続する場合に比べれば、本発明のホール注入層が補助配線と電子注入層の間に介在することで、接続部の抵抗自体は大きくなる。しかしながら、本発明のホール注入層は、ナノクリスタル構造を持つため、有機物からなる一般の機能層に比べ極めて抵抗率が低く、また膜厚も通常の有機EL素子の構成においては高々数十nm以内であるから、画素部、配線部を含めた有機EL表示パネル全体の抵抗に対する本発明のホール注入層の抵抗の寄与は極めて小さい。したがって、本発明のホール注入層が接続部に介在していても、実質的な配線部の高抵抗化を引き起こすことはなく、本発明のホール注入層を用いた有機EL表示パネルにおいては、補助配線上にホール注入層を形成しないようにする工程は必要がない。

20

【0405】

なお、本実施の形態では、接続部においては本発明のホール注入層に電子注入層が積層されているが、接続部の電子注入層は必ずしも必要ではなく、省略することができる。この場合は、ホール注入層と共通電極が直接ショットキーオーミック接続するから、やはり配線部の高抵抗化を引き起こすことはない。

30

【0406】

また、発光層を形成した後、主に有機材料や無機材料からなる電子輸送層を、発光部と接続部に連続して形成しても良い。この場合、接続部においては本発明のホール注入層と当該電子輸送層が隣接することになる。ここで、前述の通り、本発明のホール注入層は、そのフェルミ面近傍の占有準位により、n型半導体や金属としての性質を持つ。したがって、当該電子輸送層との界面において、いわゆるpn接合を起こすことがなく、エネルギー障壁の小さい界面を形成でき、本発明のホール注入層から当該電子輸送層への電子の注入は比較的容易である。本発明のホール注入層は、この点においても、当該電子輸送層との電子の授受が困難な銅フタロシアニンやPEDOT等のホール注入層とは、大きく異なるものである。

40

【0407】

なお、本実施の形態の有機EL表示パネル110では、基板10の上方に設けられた陽極（第1電極）20と補助配線30がホール注入層40を介して並設されているが、陽極20と補助配線30の間は数十 μm の隔りがあるため、同じホール注入層40を介して極性の異なる陽極20と補助配線30とが短絡を起こす問題はない。

【0408】

実施の形態2

[有機EL表示パネルの全体構成]

50

図42(a)は、本実施の形態に係る有機EL表示パネル110Cの構成を示す模式的な断面図である。図42(b)はホール注入層40C付近の部分拡大図である。

【0409】

有機EL表示パネル110Cは、例えば、機能層をウェットプロセスにより塗布して成膜する塗布型であって、ホール注入層40Cと、所定の機能を有する有機材料を含んでなる各種機能層が互いに積層された状態で、陽極20Cおよび陰極90Cからなる電極対の間に介設された構成を有する。

【0410】

具体的には、有機EL表示パネル110Cは、基板10Cの片側主面に対し、陽極20C、ITO層25C、ホール注入層40C、バッファ層60C、発光層70C、電子注入層85C、陰極90C、封止層95Cを同順に積層して構成される。また、基板10Cの前記片側主面には、陽極20Cと離間した位置に補助配線30Cが形成されており、補助配線30C上にも、ITO層25C、ホール注入層40C、陰極90C、封止層95Cが積層されている。以下、有機EL表示パネル110との違いを中心に説明する。

10

【0411】

陽極・補助配線

陽極20Cは、画素単位ごと複数マトリックス状に配置されており、補助配線30Cは、画素列ごとに各陽極20Cに沿って配置して設けられている。

【0412】

ITO層

ITO(酸化インジウムスズ)層25Cは、陽極20Cとホール注入層40Cの間に介在し、各層間の接合性を良好にする機能を有する。有機EL表示パネル110Cでは、ITO層25Cを陽極20Cと分けているが、ITO層25Cを陽極20Cの一部とみなすこともできる。

20

【0413】

また、ITO層25Cは、補助配線30Cとホール注入層40Cの間にも介在する。有機EL表示パネル110Cでは、ITO層25Cを補助配線30Cと分けているが、ITO層25Cを補助配線30Cの一部とみなすこともできる。

【0414】

ホール注入層

ホール注入層40Cは、実施の形態1のホール注入層40と同様に、所定の成膜条件で成膜された、少なくとも2nm以上の膜厚(ここでは一例として30nm)の酸化タングステン層で構成されている。これにより、画素部(図42(a)の省略波線の左側)においては、ホール注入層40Cとバッファ層60Cは界面準位接続しており、ITO層25Cとホール注入層40Cはショットキーオーミック接続している。また、配線部(図42(a)の省略波線の右側)においては、ITO層25Cとホール注入層40C、ホール注入層40Cと陰極90Cがショットキーオーミック接続している。これらのショットキーオーミック接続を具体的に言えば、ITO層25Cおよび陰極90Cのフェルミレベルと、それらの表面からホール注入層40C側への距離が2nmの位置におけるフェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーとの差が、 $\pm 0.3\text{ eV}$ 以内に収まっている。これにより有機EL表示パネル110Cでは、画素部においては従来構成に比べてITO層25Cとホール注入層40Cの間、ホール注入層40Cとバッファ層60Cの間のホール注入障壁が緩和され、配線部においてはITO層25Cとホール注入層40Cの間、ホール注入層40Cと陰極90Cの間のキャリアの授受が容易であり、良好な低電圧駆動が可能となっている。

30

40

【0415】

ホール注入層40Cを構成する酸化タングステンは、その組成式 WO_x において、 x が概ね $2 < x < 3$ の範囲における実数である。ホール注入層40Cは可能な限り高純度の酸化タングステンで構成することが望ましいが、通常レベルで混入し得る程度の微量の不純物が含まれていてもよい。

50

【 0 4 1 6 】

なお、ホール注入層 4 0 C の所定の成膜条件については [有機 E L 表示パネル 1 1 0 C の製造方法] の項で述べる。実施の形態 1 と同様に、ホール注入層 4 0 C を構成する酸化タングステン層が上記所定の成膜条件で成膜されていることにより、図 4 2 (b) に示すように、酸化タングステンのナノクリスタル 1 3 C を多数含んでいる。なお、ホール注入層 4 0 C には、ナノクリスタル構造以外に、アモルファス構造が含まれていてもよい。

【 0 4 1 7 】

電子注入層・陰極・封止層

電子注入層 8 5 C は、電子を陰極 9 0 C から発光層 7 0 C へ注入する機能を有し、例えば、膜厚 5 n m 程度のバリウム、厚さ 1 n m 程度のフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、あるいはこれらを組み合わせた層で形成されることが好ましい。

10

【 0 4 1 8 】

陰極 9 0 C は、例えば、膜厚 1 0 0 n m 程度の I T O 層から構成される。

【 0 4 1 9 】

陽極 2 0 C および補助配線 3 0 C には直流電源が接続され、外部より有機 E L 表示パネル 1 1 0 C に給電されるようになっている。

【 0 4 2 0 】

封止層 9 5 C は、有機 E L 表示パネル 1 1 0 C が水分や空気に晒されることを抑制する機能を有し、例えば、S i N (窒化シリコン)、S i O N (酸窒化シリコン) 等の材料で形成される。トップエミッション型の有機 E L 素子の場合は、光透過性の材料で形成されることが好ましい。

20

【 0 4 2 1 】

[有機 E L 表示パネル 1 1 0 C の製造方法]

次に、図 4 3 ~ 4 7 を用いて、有機 E L 表示パネル 1 1 0 C の全体的な製造方法を例示する。

【 0 4 2 2 】

まず、基板 1 0 C 上に例えばスパッタ法により銀からなる薄膜を形成し、当該薄膜を例えばフォトリソグラフィでパターニングすることにより、マトリックス状に陽極 2 0 C および補助配線 3 0 C を形成する (図 4 3 (a))。なお、当該薄膜は真空蒸着法等で形成しても良い。

30

【 0 4 2 3 】

引き続き、例えばスパッタ法により I T O 薄膜を形成し、当該 I T O 薄膜を例えばフォトリソグラフィによりパターニングすることにより、陽極 2 0 C および補助配線 3 0 C 上に I T O 層 2 5 C を形成する。続いて、後述する所定の成膜条件で、酸化タングステンを含む薄膜 4 0 X を形成する (図 4 3 (b))。

【 0 4 2 4 】

次に、薄膜 4 0 X 上に有機材料からなるバンク材料を用いてバンク材料層 5 0 X を形成し、バンク材料層 5 0 X の一部を除去して薄膜 4 0 X の一部を露出させる (図 4 3 (c))。バンク材料層 5 0 X の形成は、例えば塗布等により行うことができる。バンク材料層 5 0 X の除去は、所定の現像液 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 溶液等) を用いてパターニングをすることにより行うことができる。

40

【 0 4 2 5 】

このとき、薄膜 4 0 X を構成する酸化タングステンは、化学耐性は良好ではあるものの、T M A H 溶液には少し溶ける性質をもつので、前記現像液により薄膜 4 0 X の表面に付着するバンク残渣を洗浄すると、薄膜 4 0 X の露出部分が浸食され、凹入構造が形成される (図 4 4 (a))。この結果、陽極 2 0 C に対応した凹部 4 0 a、および補助配線 3 0 C に対応した凹部 4 0 b を具備するホール注入層 4 0 C が形成される。

【 0 4 2 6 】

次に、バンク材料層 5 0 X の表面に例えばフッ素プラズマ等による撥液処理を施して、バンク 5 0 C を形成する。続いて、陽極 2 0 C に対応するようバンク 5 0 C で規定された

50

領域内に、例えばインクジェット法により有機材料を含む組成物インクを滴下し、そのインクを乾燥させてバッファ層 60°C、発光層 70°C を形成する（図 44（b））。補助配線 30°C に対応しバンク 50°C で規定された領域内には、バッファ層 60°C、発光層 70°C を形成しない。なお、ディスペンサー法、ノズルコート法、スピンコート法、凹版印刷、凸版印刷等によりインクを滴下しても良い。

【0427】

次に、例えば真空蒸着法により、電子注入層 85°C となるバリウム薄膜を発光層 70°C 上に形成する（図 45（a））。

【0428】

次に、例えばスパッタ法により、陰極 90°C となる ITO 薄膜を全面に亘って形成する（図 45（b））。

10

【0429】

次に、陰極 90°C の上に対して、封止層 95°C を形成する（図 45（c））。

【0430】

以上で有機 EL 表示パネル 110°C が完成する。

【0431】

次に、ホール注入層 40°C（薄膜 40X）の成膜条件について述べる。ホール注入層 40°C（薄膜 40X）は、反応性スパッタ法で成膜することが好適である。具体的には、金属タングステンをターゲットとし、アルゴンガスをスパッタガスとし、酸素ガスを反応性ガスとしてチャンパー内に導入する。この状態で高電圧によりアルゴンをイオン化し、ターゲットに衝突させる。このとき、スパッタリング現象により放出された金属タングステンが酸素ガスと反応して酸化タングステンとなり、ITO 層 25°C 上に酸化タングステン層が成膜される。

20

【0432】

なお、この成膜条件は、実施の形態 1 と同様、（4）チャンパー内のガスの全圧が 2.3 Pa 以上 7.0 Pa 以下であり、かつ、（5）全圧に対する酸素ガス分圧の割合が 50% 以上 70% 以下であり、かつ、（6）ターゲットの単位面積当たりの投入電力（投入電力密度）が 1.5 W/cm² 以上 6.0 W/cm² 以下であり、かつ、（7）全圧を投入電力密度で割った値である全圧 / 電力密度が 0.7 Pa·cm² / W より大きくなるように設定することが好適である。このような成膜条件により、ナノクリスタル構造を有する酸化タングステンからなるホール注入層 40°C が形成される。

30

【0433】

陽極および補助配線形成工程からバンク形成工程までの別の工程例

次に図 46、47 を用いて、陽極および補助配線形成工程からバンク形成工程までのプロセスの別例を説明する。なお、当該プロセスでは、基板 10°C の表面に平坦化膜 17°C を形成する構成を例示している。

【0434】

まず、基板 10°C 上にポリイミドやアクリル等の絶縁性樹脂材料を用いて平坦化膜 17°C を形成する。当該平坦化膜 17°C の上に、蒸着法に基づき、Al 合金薄膜 20X、IZO 薄膜 25X、薄膜（酸化タングステン膜）40X の 3 層を順次形成する（図 46（a））。

40

【0435】

次に、陽極 20°C、IZO 層 25D、ホール注入層 40D の 3 層、および、補助配線 30°C、IZO 層 25D、ホール注入層 40D の 3 層を形成させたい領域に、フォトリソグラフィ法によりレジストパターン R を形成する（図 46（b））。

【0436】

続いて、レジストパターン R に覆われていない薄膜 40X の領域をドライエッチング（D/E）処理し、パターニングする（図 46（c））。このドライエッチング処理では、薄膜 40X のみを選択的にエッチングするため、F 系ガスと N₂ ガスの混合ガス、もしくは

50

はF系ガスとO₂ガスの混合ガスのいずれかを用いる。具体的なドライエッチング処理の設定条件は一例として以下の通りに定めることができる。

【0437】

(ドライエッチング条件)

処理対象；酸化タングステン膜

エッチングガス；フッ素系ガス(SF₆、CF₄CHF₃)

混合ガス；O₂、N₂

混合ガス比；CF₄：O₂ = 160：40

供給パワー；Source 500W、Bias 400W

圧力；10～50mTorr

エッチング温度；室温

上記ドライエッチング処理を実施後、ホール注入層40Dが形成される。その後はO₂ガスでアッシング処理を行うことで、次のウェットエッチング(W/E)処理におけるレジストパターンRの剥離を容易にしておく。

【0438】

次に、ウェットエッチング処理により、レジストパターンRに覆われていないIZO薄膜25X、Al合金薄膜20Xの領域をパターニングする(図46(d))。エッチャントとして、硝酸、リン酸、酢酸、水の混合液を用い、IZO薄膜25X、Al合金薄膜20Xの2層を一括してウェットエッチングする。

【0439】

具体的なウェットエッチング処理の設定条件は一例として以下の通りに定めることができる。

【0440】

(ウェットエッチング条件)

処理対象；IZO薄膜及びAl合金薄膜

エッチャント；リン酸、硝酸、酢酸の混合水溶液

溶剤の混合比率；任意(一般的な条件で混合可能)

エッチング温度；室温よりも低くする。

【0441】

なお、当該ウェットエッチング処理を良好に行うため、上層のIZO薄膜25Xの膜厚としては20nm以下が好ましい。膜厚が20nmを超えると、サイドエッチング量が多くなるからである。

【0442】

また、IZO薄膜を用いてIZO層を形成する代わりに、ITO薄膜を用いてITO層を形成することも勿論可能である。

【0443】

以上のプロセスを経ると、陽極20CとIZO層25Dの2層、および、補助配線30CとIZO層25Dの2層が形成される。その後、レジスト剥離工程を実施してレジストパターンRを除去することで、パターニングされた陽極20C、IZO層25D、ホール注入層40Dの3層構造、および、補助配線30C、IZO層25D、ホール注入層40Dの3層構造を得ることができる(図47(a))。このプロセスでは、ホール注入層40Dは、陽極20CとIZO層25Dの2層、および、補助配線30CとIZO層25Dの2層に対応する位置に合わせて形成される。

【0444】

次に、露出している平坦化膜17Cの表面にバンク材料層50X(不図示)を形成し、これをパターニングすることで、バンク50Cが形成される(図47(b))。

【0445】

なお、その後は上記した方法で所定のインクを調整し、これをバンク50Cに規定された領域に順次滴下・乾燥することで、パuffa層60C、発光層70Cをそれぞれ形成することができる(図47(c))。

10

20

30

40

50

【0446】

なお、上記した実施の形態1における実験および考察は、当然ながら実施の形態2におけるホール注入層40C、40Dについても当てはまるものである。

【0447】

<その他>

以上、本発明の一態様に係る有機EL表示パネル、および、有機EL表示装置を具体的に説明してきたが、上記実施の形態は、本発明の構成および作用・効果を分かり易く説明するために用いた例であって、本発明の内容は、上記の実施の形態に限定されない。例えば、理解を容易にするために挙げた各部のサイズや材料などは、あくまでも典型的な一例に過ぎず、本発明がそれらサイズや材料などに限定されるものではない。

10

【0448】

本発明の一態様に係る有機EL表示パネルは、いわゆるトップエミッション型の構成でもよく、いわゆるボトムエミッション型の構成でもよい。

【0449】

トップエミッション型では図1に示す態様以外に、画素電極および補助配線を金属膜のみとした構成を採ることもできる。この場合、発光部の構成は、例えば基板側から画素電極(金属膜)/ホール注入層/パuffa層/発光層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となり、接続部の構成は、例えば基板側から補助配線(金属膜)/ホール注入層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となる。

20

【0450】

また、ボトムエミッション型では、例えば画素電極および補助配線を透明導電膜で、共通電極を金属膜で構成し、発光部の構成は、例えば基板側から画素電極(透明導電膜)/ホール注入層/パuffa層/発光層/電子注入層/共通電極(金属膜)となり、接続部の構成は、例えば基板側から補助配線(透明導電膜)/ホール注入層/電子注入層/共通電極(金属膜)となる。

【0451】

さらに、本発明は両面発光方式の態様も可能であり、この場合の発光部の構成は、例えば基板側から画素電極(透明導電膜)/ホール注入層/パuffa層/発光層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となり、接続部の構成は、例えば基板側から補助配線(透明導電膜)/ホール注入層/電子注入層/共通電極(透明導電膜)となる。このとき、さらに補助配線として、部分的に金属膜を設ける構成としてもよい。

30

【0452】

以上の態様において、共通電極下の電子注入層は、金属層に限定されず、主に有機材料や無機材料からなる電子注入層、電子輸送層、あるいはその両方から構成されたものでも良い。

【0453】

本発明において言及する「占有準位」とは、少なくとも1つの電子によって占められた電子軌道による電子準位、いわゆる半占軌道の準位を内含するものとする。

【0454】

本発明のホール注入層の成膜方法は、反応性スパッタ法に限定されず、例えば蒸着法、CVD法等を用いることもできる。

40

【0455】

実施の形態1では、図40に示したピークP1の立ち上がり位置を、図40(a2)、(b2)において、ピークP1のピークトップから中心点に向かって最初に微分値が0になる位置とした。しかし、ピークP1の立ち上がり位置の決定方法はこれに限らず、例えば、図40(a1)を例に説明すると、ピークP1近傍の規格化輝度の平均値をベースラインとし、当該ベースラインとピークP1近傍のグラフとの交点をピークP1の立ち上がり位置とすることもできる。

【0456】

本発明の有機EL表示パネルでは、ホール注入層と発光層の間にホール輸送層を形成し

50

てもよい。ホール輸送層は、ホール注入層から注入されたホールを発光層へ輸送する機能を有する。ホール輸送層としては、ホール輸送性の有機材料を用いる。ホール輸送性の有機材料とは、生じたホールを分子間の電荷移動反応により伝達する性質を有する有機物質である。これは、p型の有機半導体と呼ばれることもある。

【0457】

ホール輸送層の材料は、高分子材料または低分子材料のいずれを用いてもよく、例えば湿式印刷法で成膜できる。上層である発光層を形成する際に、発光層の材料と混ざらないよう、ホール輸送層の材料は、架橋剤を含むことが好ましい。ホール輸送層の材料としては、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を例示できる。架橋剤の例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどを用いることができる。この場合、ポリスチレンスルホン酸をドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT:PSS)や、その誘導体(共重合体など)で形成されていることが好適である。

10

【0458】

上記の実施の形態では、バンク材料として、有機材料が用いられていたが、無機材料を用いることもできる。この場合、バンク材料層の形成は、有機材料を用いる場合と同様、例えば塗布等により行うことができる。バンク材料層の除去は、バンク材料層上にレジストパターンを形成し、その後、所定のエッチング液(テトラメチルアンモニウムヒドロキシオキサイド(TMAH)溶液等)を用いてエッチングをすることにより行うことができる。

20

【0459】

また、本発明の一態様として、画素電極上と補助配線上のホール注入層は、互いに分離されていても何ら問題はない。

【0460】

さらに、本発明の一態様として、有機EL表示パネルの駆動方式は、アクティブマトリクス方式に限定するものではなく、例えばパッシブマトリクス方式であってもよい。

【産業上の利用可能性】

【0461】

本発明の一態様に係る有機EL素子の製造方法で製造される有機EL表示パネルは、携帯電話用のディスプレイやテレビなどの表示素子、各種光源などに利用可能である。いずれの用途においても、低輝度から光源用途等の高輝度まで幅広い輝度範囲で低電圧駆動される有機EL表示パネルとして適用できる。このような高性能により、家庭用もしくは公共施設、あるいは業務用の各種ディスプレイ装置、テレビジョン装置、携帯型電子機器用ディスプレイ、照明光源等として、幅広い利用が可能である。

30

【符号の説明】

【0462】

- 1 有機EL素子(評価デバイス)
- 1B ホールオンリー素子
- 1C 光電子分光用サンプル
- 2、20、20C 陽極(第1電極)
- 4、12、40、40C、40D ホール注入層(酸化タングステン層)
- 6A、60、60C パッファ層
- 6B、70、70C 発光層(有機層)
- 8A バリウム層
- 8B アルミニウム層
- 8C 陰極(Au)
- 9、10、10C 基板
- 11 導電性シリコン基板
- 13 ナノクリスタル
- 14 ホール

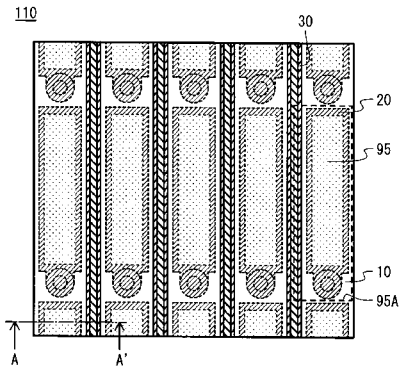
40

50

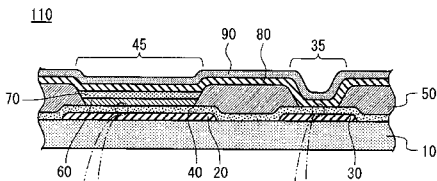
1 5	アモルファス構造	
1 7 C	平坦化膜	
2 0 X	Al合金薄膜	
2 5 C	ITO層	
2 5 D	IZO層	
2 5 X	IZO薄膜	
3 0、3 0 C	補助配線（配線）	
3 5	接続開口部	
4 0 X	薄膜（酸化タンゲステン膜）	
4 0 a、4 0 b	凹部	10
4 5	画素開口部	
5 0、5 0 C	バンク（隔壁）	
5 0 A	フォトレジスト	
5 0 X	バンク材料層	
5 1	マスク	
8 0、8 5 C	金属層（電子注入層）	
9 0、9 0 C	陰極（第2電極）	
9 5	発光部	
9 5 A	発光画素	
9 5 C	封止層	20
1 0 0	有機EL表示装置	
1 1 0、1 1 0 C	有機EL表示パネル	
1 1 0 A	中間製品	
1 2 0	駆動制御部	
1 2 1 ~ 1 2 4	駆動回路	
1 2 5	制御回路	
D C	直流電源	

【 図 1 】

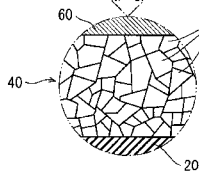
(a)



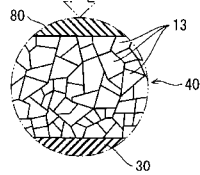
(b)



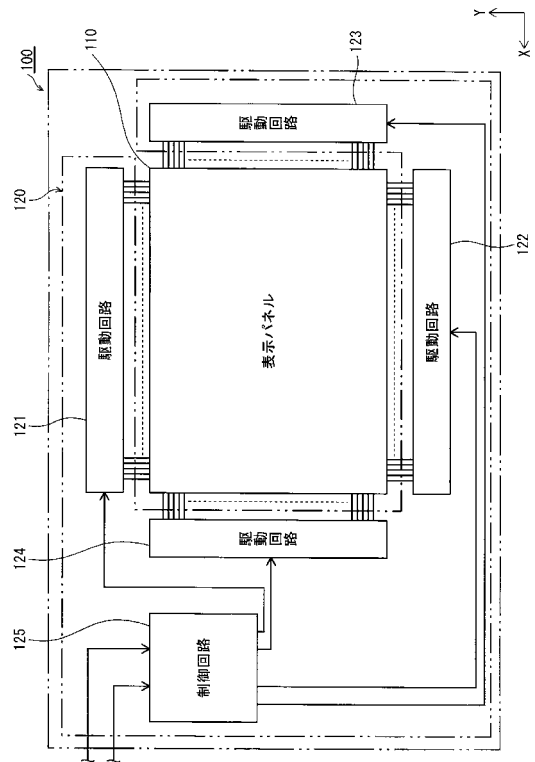
(c)



(d)

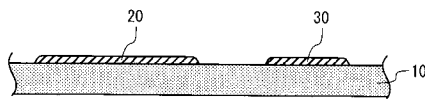


【 図 2 】

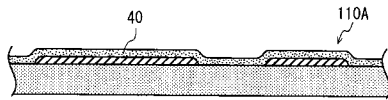


【 図 3 】

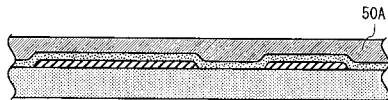
(a)



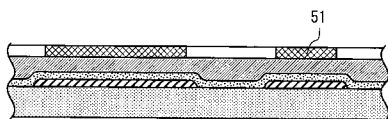
(b)



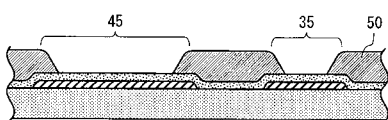
(c)



(d)

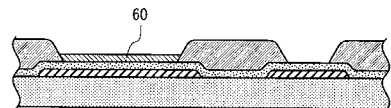


(e)

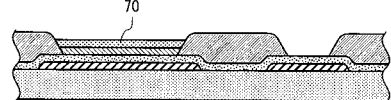


【 図 4 】

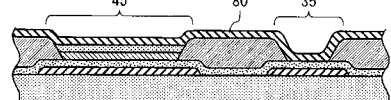
(a)



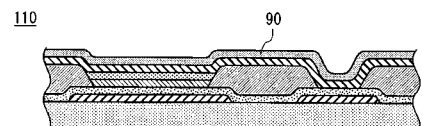
(b)



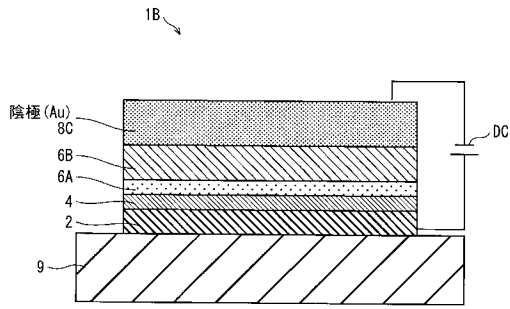
(c)



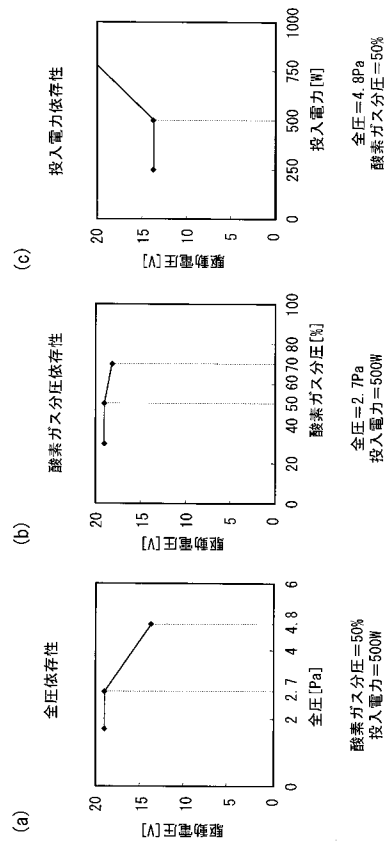
(d)



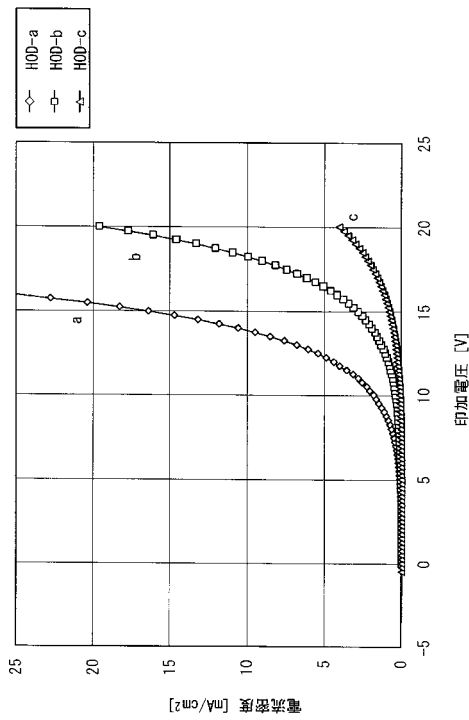
【 図 5 】



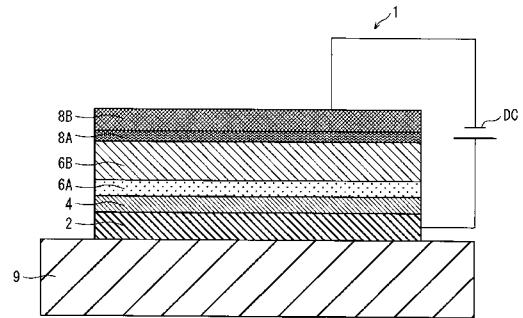
【 図 6 】



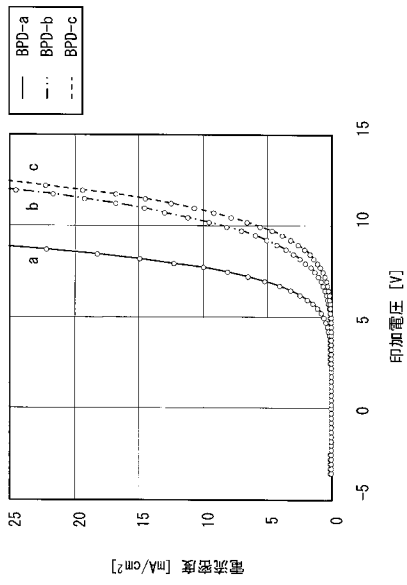
【 図 7 】



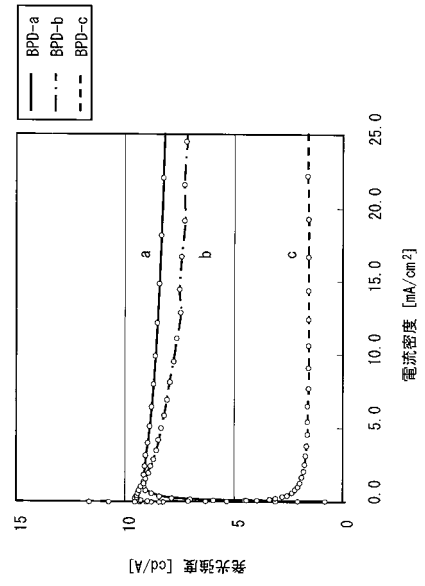
【 図 8 】



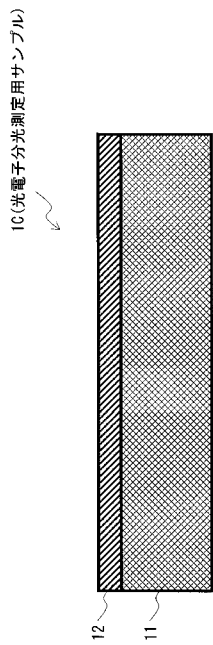
【 図 9 】



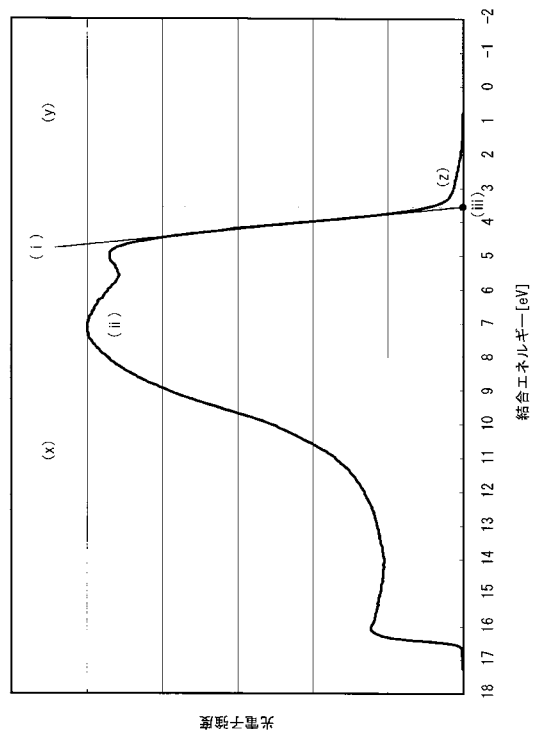
【 図 10 】



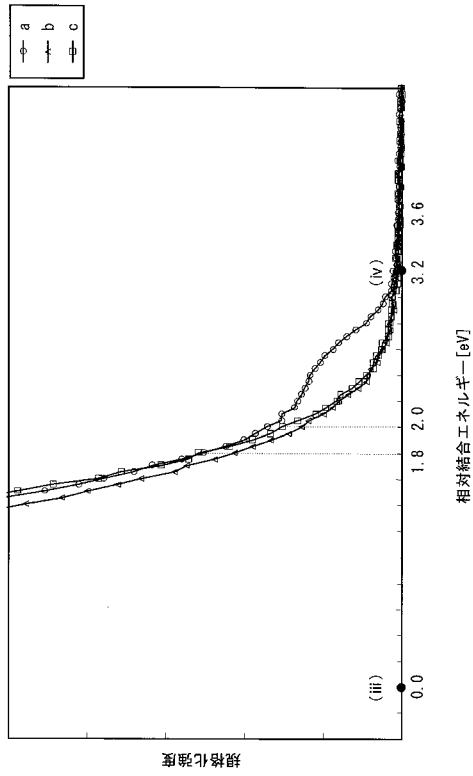
【 図 11 】



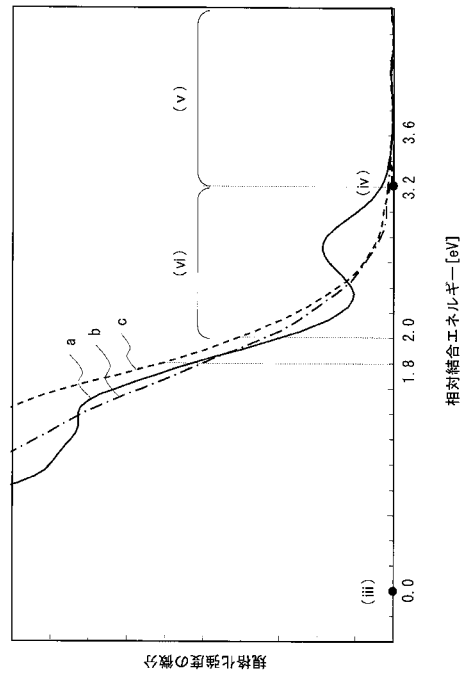
【 図 12 】



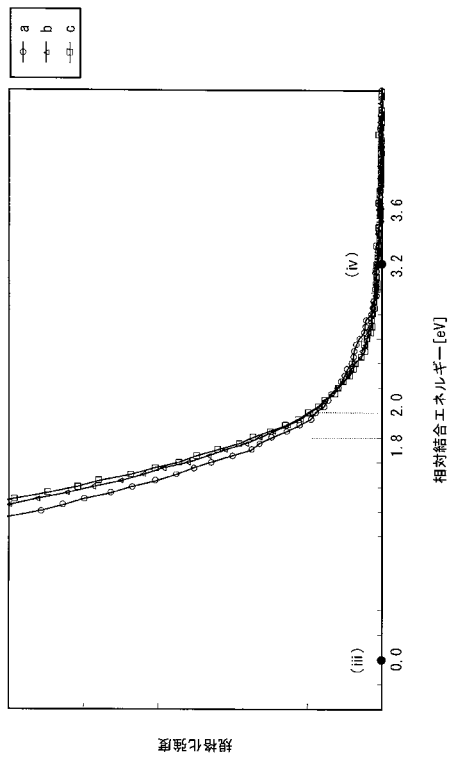
【 図 1 3 】



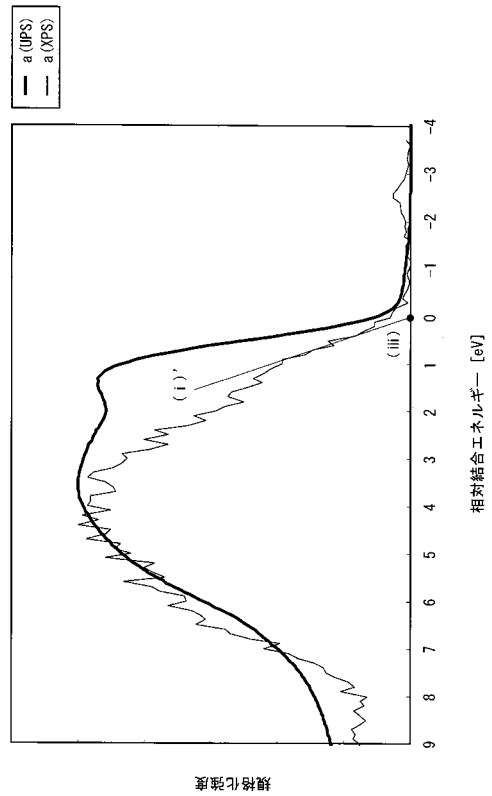
【 図 1 4 】



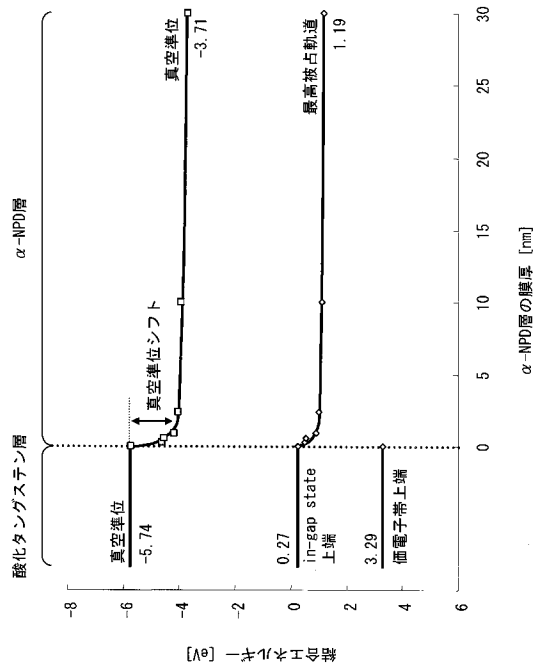
【 図 1 5 】



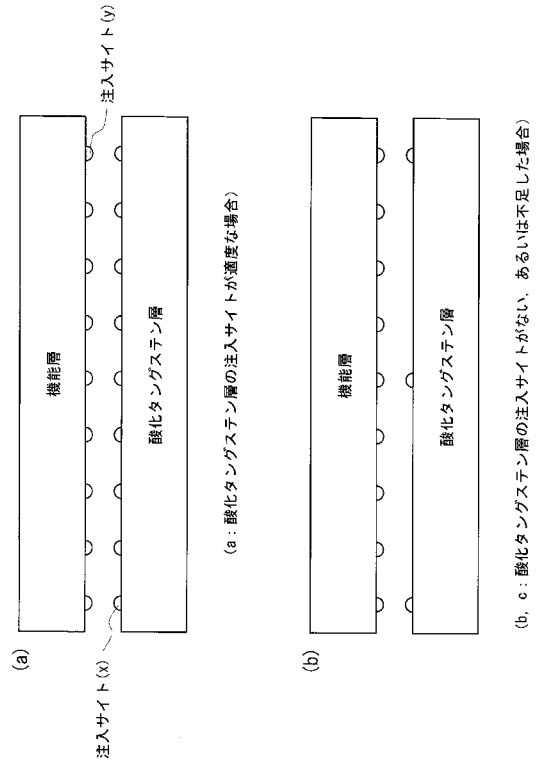
【 図 1 6 】



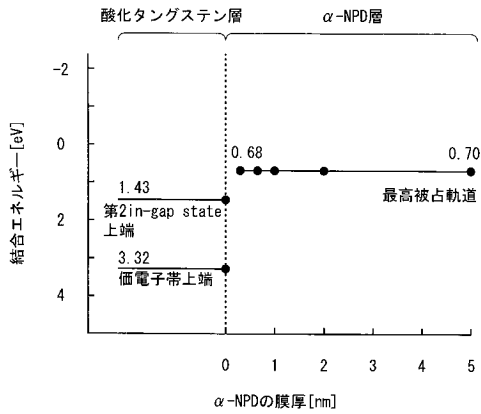
【 図 1 7 】



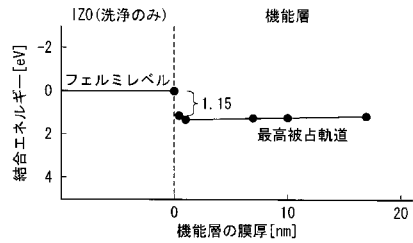
【 図 1 8 】



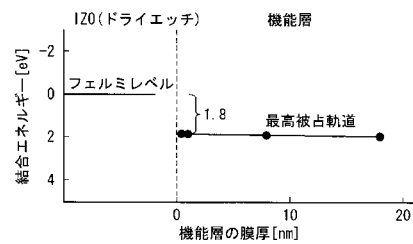
【 図 1 9 】



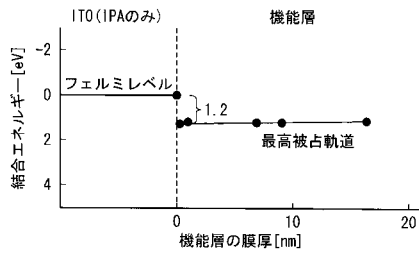
【 図 2 0 】



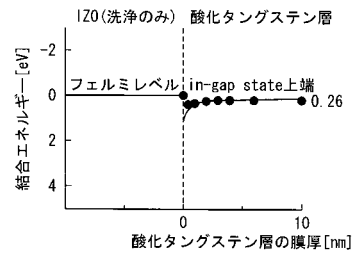
【 図 2 1 】



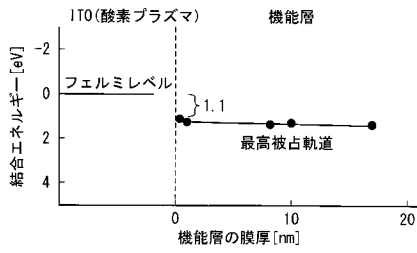
【 図 2 2 】



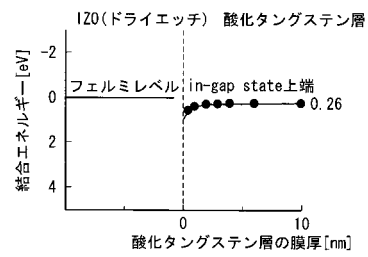
【 図 2 4 】



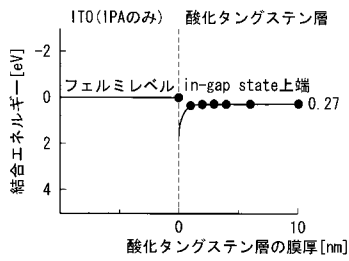
【 図 2 3 】



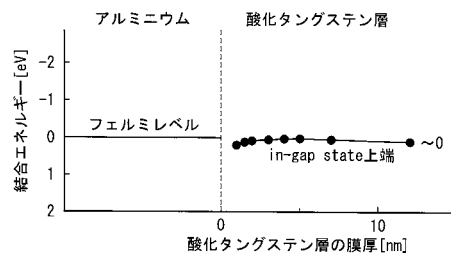
【 図 2 5 】



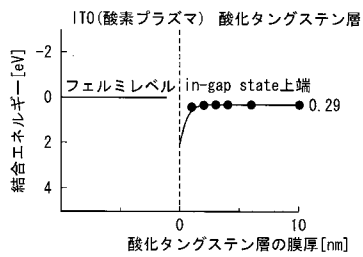
【 図 2 6 】



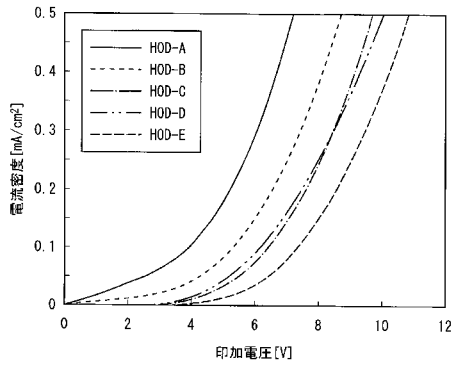
【 図 2 8 】



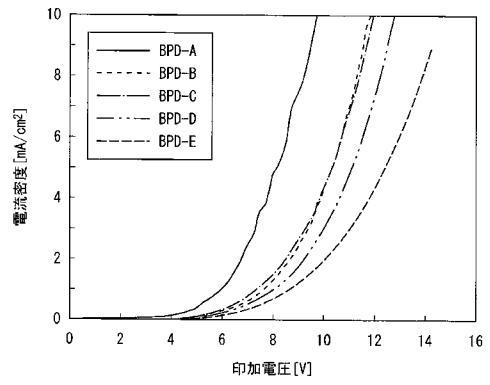
【 図 2 7 】



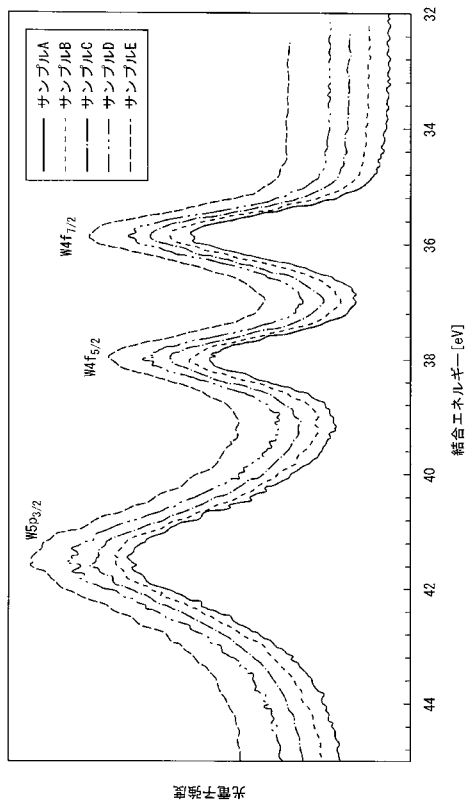
【 図 2 9 】



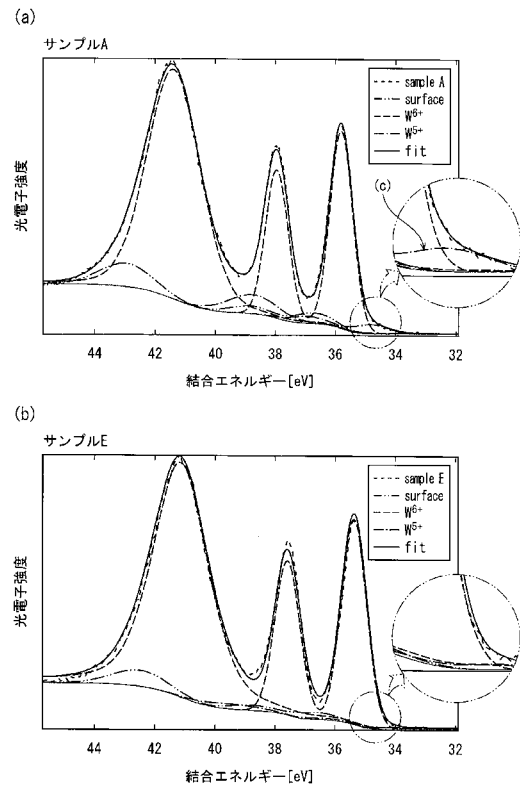
【 図 3 0 】



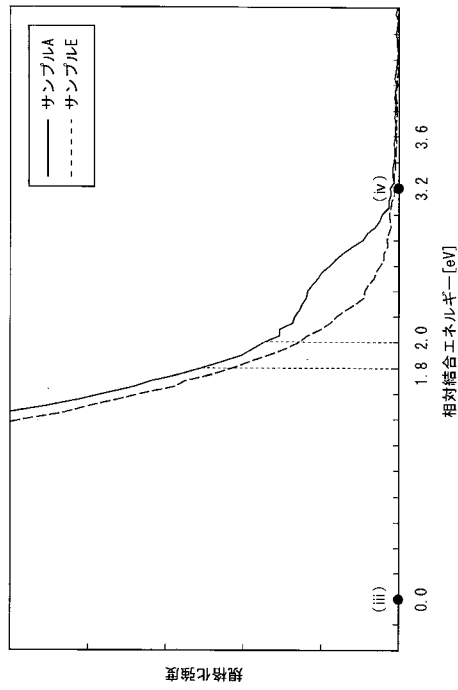
【 図 3 1 】



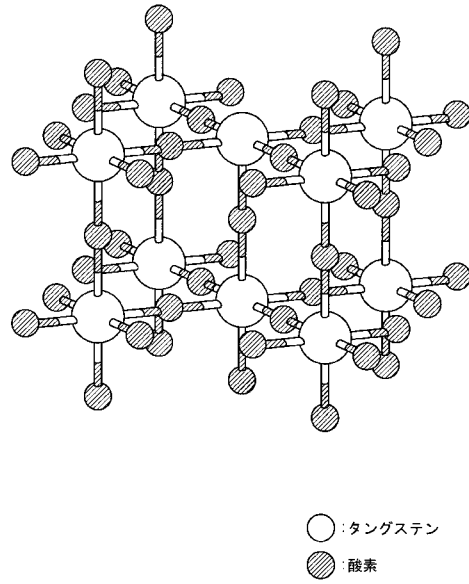
【 図 3 2 】



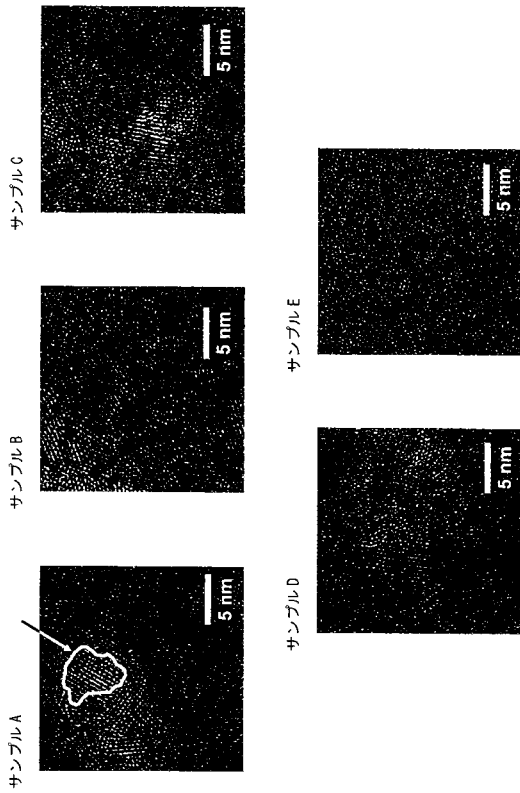
【 図 3 3 】



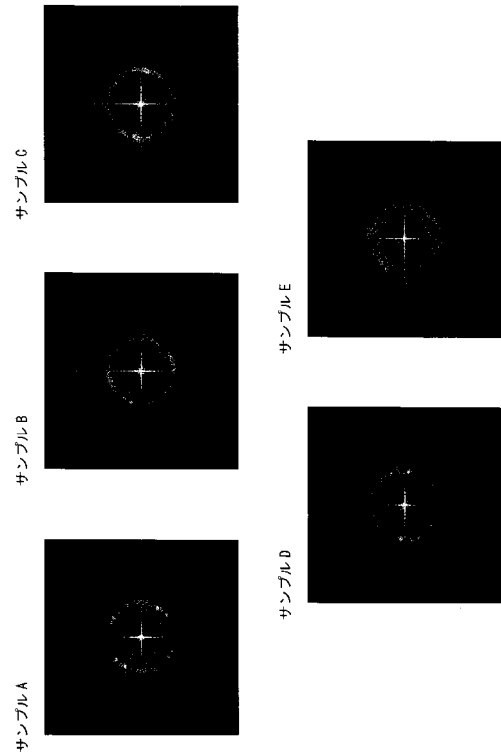
【 図 3 4 】



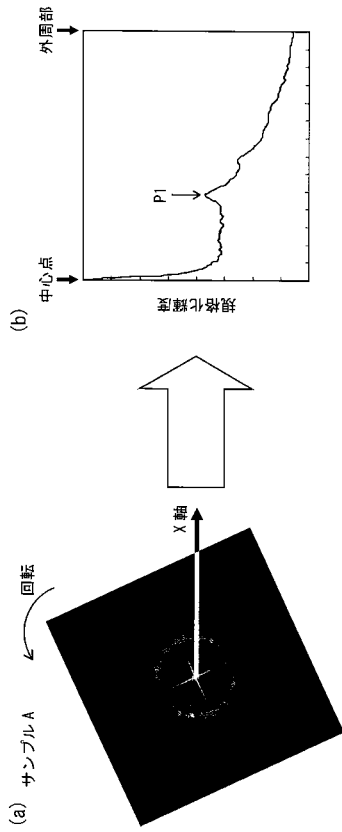
【 図 3 5 】



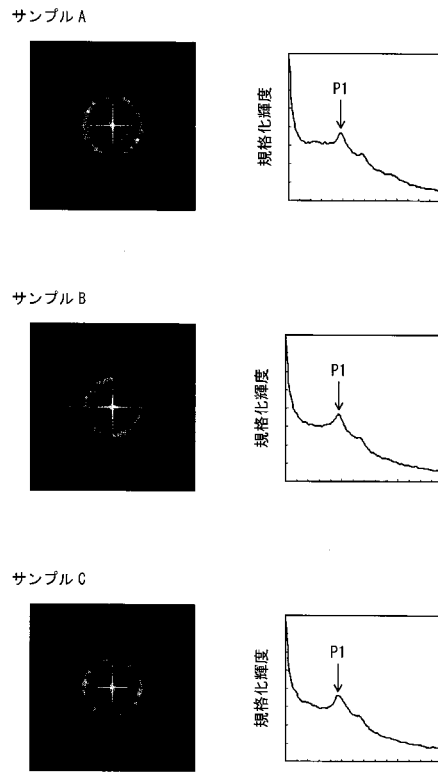
【 図 3 6 】



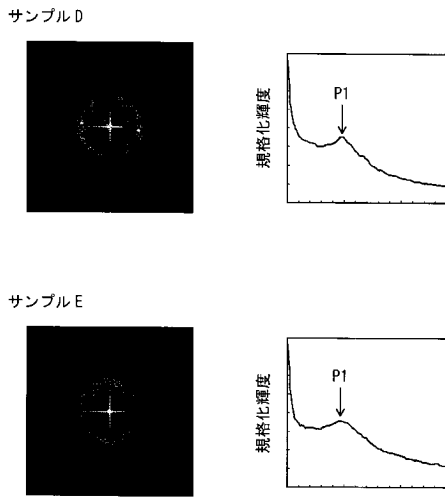
【 図 3 7 】



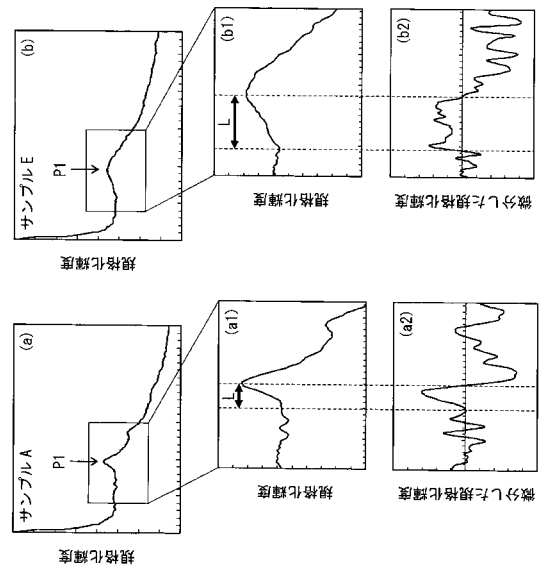
【 図 3 8 】



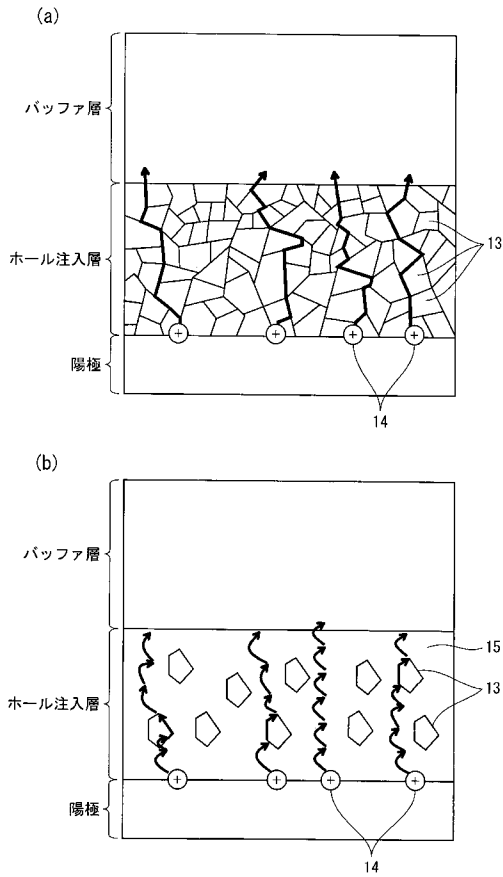
【 図 3 9 】



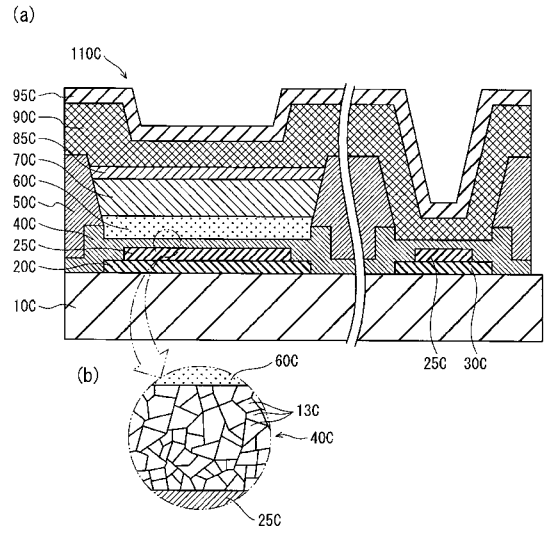
【 図 4 0 】



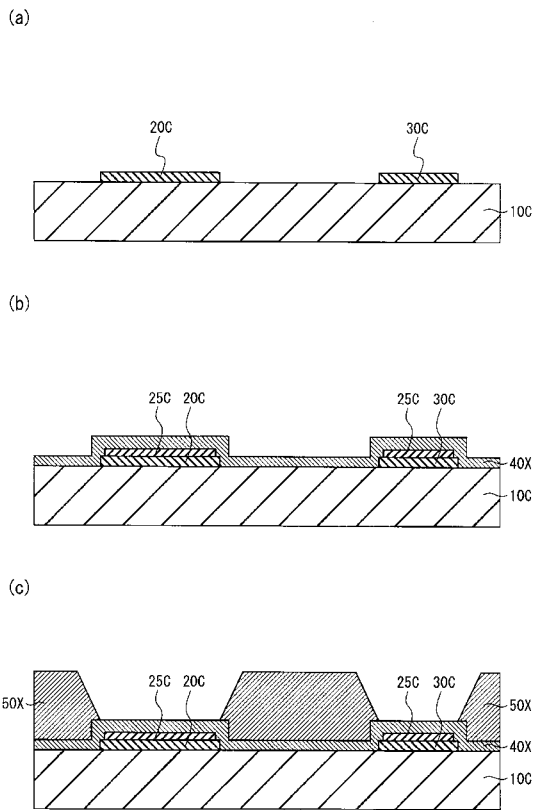
【 図 4 1 】



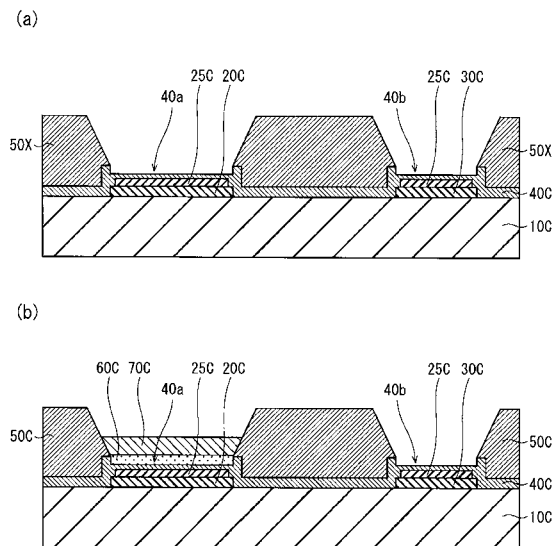
【 図 4 2 】



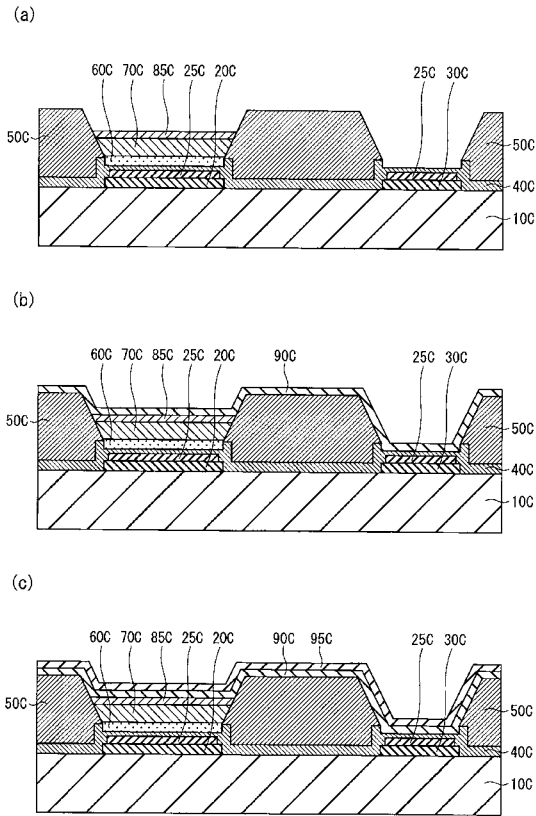
【 図 4 3 】



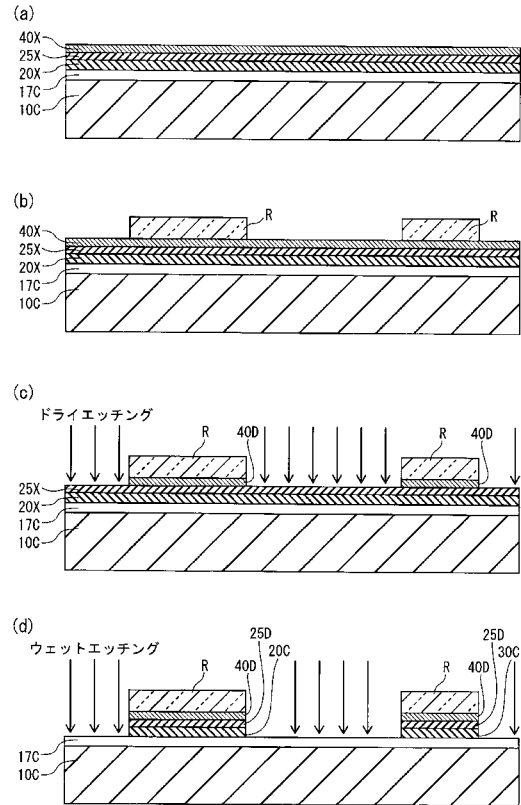
【 図 4 4 】



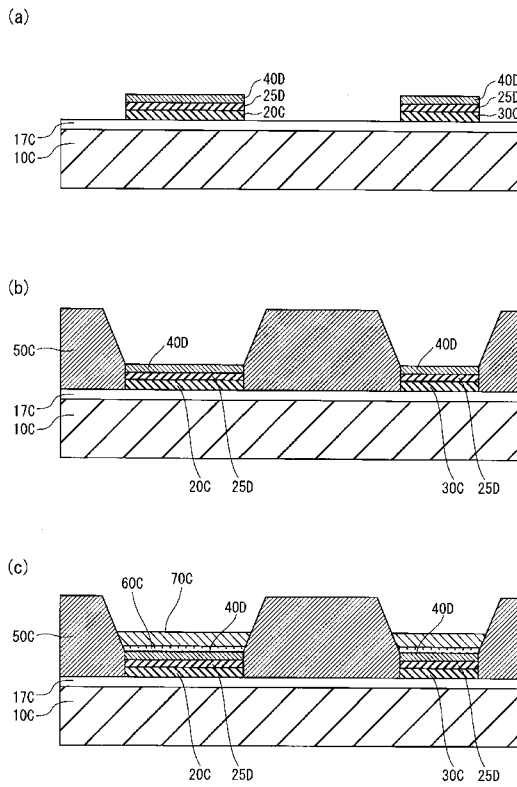
【 図 4 5 】



【 図 4 6 】



【 図 4 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/000963
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, H05B33/10, H05B33/12, H05B33/22, H05B33/26, H05B33/28 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-103374 A (Panasonic Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraphs [0104] to [0120] & US 2010/0102310 A1	1-50
A	JP 2009-260306 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0145] to [0157] & US 2009/0243478 A1	1-50
A	JP 2009-277788 A (Panasonic Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraphs [0021] to [0059] & US 2009/0284141 A1	1-50
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 May, 2012 (01.05.12)		Date of mailing of the international search report 15 May, 2012 (15.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-073499 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), paragraphs [0021] to [0046] & US 2007/0029929 A1 & EP 1753029 A2 & CN 1913171 A	1-50
A	WO 2010/070798 A1 (Panasonic Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraphs [0071] to [0128]; fig. 1B & US 2010/0302221 A1 & KR 10-2010-0095518 A & CN 101911832 A	1-50
P,A	WO 2012/17495 A1 (Panasonic Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), claims; paragraphs [0070] to [0178] (Family: none)	1-50
P,A	WO 2012/017502 A1 (Panasonic Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), claims; paragraphs [0070] to [0179] (Family: none)	1-50
P,A	WO 2012/017503 A1 (Panasonic Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraphs [0059] to [0162] (Family: none)	1-50

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 0 9 6 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, H05B33/10, H05B33/12, H05B33/22, H05B33/26, H05B33/28			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2010-103374 A (パナソニック株式会社) 2010.05.06, [0104]-[0120] & US 2010/0102310 A1	1-50	
A	JP 2009-260306 A (凸版印刷株式会社) 2009.11.05, [0145]-[0157] & US 2009/0243478 A1	1-50	
A	JP 2009-277788 A (パナソニック株式会社) 2009.11.26, [0021]-[0059] & US 2009/0284141 A1	1-50	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 01.05.2012		国際調査報告の発送日 15.05.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 西岡 貴央	20 4407
		電話番号 03-3581-1101	内線 3271

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 0 9 6 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-073499 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2007.03.22, [0021]-[0046] & US 2007/0029929 A1 & EP 1753029 A2 & CN 1913171 A	1-50
A	WO 2010/070798 A1 (パナソニック株式会社) 2010.06.24, [0071]-[0128], [図 1B] & US 2010/0302221 A1 & KR 10-2010-0095518 A & CN 101911832 A	1-50
P, A	WO 2012/17495 A1 (パナソニック株式会社) 2012.02.09, [請求の範囲], [0070]-[0178] (ファミリーなし)	1-50
P, A	WO 2012/017502 A1 (パナソニック株式会社) 2012.02.09, [請求の 範囲], [0070]-[0179] (ファミリーなし)	1-50
P, A	WO 2012/017503 A1 (パナソニック株式会社) 2012.02.09, [0059]-[0162] (ファミリーなし)	1-50

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/10

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74) 代理人 100148194

弁理士 小林 義周

(72) 発明者 小松 隆宏

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 大内 暁

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 山田 隆太

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 藤田 浩史

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 藤村 慎也

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 西山 誠司

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 年代 健一

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 菅野 恒

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 矢田 修平

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC21 CC45 DD03 DD27 DD37 DD44Y

DD44Z DD46Y DD46Z DD71 DD84 DD89 FF15 FF16 FF19 GG05

GG28

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机EL显示面板和有机EL显示装置		
公开(公告)号	JPWO2012153445A1	公开(公告)日	2014-07-28
申请号	JP2012547769	申请日	2012-02-14
[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		
[标]发明人	小松隆宏 大内暁 山田隆太 藤田浩史 藤村慎也 西山誠司 年代健一 菅野恒 矢田修平		
发明人	小松 隆宏 大内 暁 山田 隆太 藤田 浩史 藤村 慎也 西山 誠司 年代 健一 菅野 恒 矢田 修平		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/26 H05B33/22 H05B33/12 H05B33/10		
CPC分类号	H01L27/3276 H01L51/5088 H05B33/26		
FI分类号	H05B33/22.C H05B33/26.Z H05B33/14.A H05B33/22.Z H05B33/12.B H05B33/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD03 3K107/DD27 3K107/DD37 3K107/DD44Y 3K107/DD44Z 3K107/DD46Y 3K107/DD46Z 3K107/DD71 3K107/DD84 3K107/DD89 3K107/FF15 3K107/FF16 3K107/FF19 3K107/GG05 3K107/GG28		
代理人(译)	中岛四郎 川端弘治 木村浩一 土田由纪夫 小林 義周		
优先权	2011106596 2011-05-11 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种有机EL显示面板和有机EL显示装置，其可以以低电压驱动并且可以实现优异的发光效率。设置基板10，第一电极20，辅助配线30，空穴注入层40，功能层和第二电极90，并且空穴注入层40和第二电极90分别位于第一电极20和辅助配线的上方。在连续形成在30上方的有机EL显示面板110中，第二电极90和辅助布线30经由空穴注入层40电连接，空穴注入层40是金属氧化物膜。构成金属氧化物的金属原子以可以取的最大化合价的状态和低于该化合价的状态包含在金属氧化物膜中，并且金属氧化物膜的粒径为纳米级。金属氧化物晶体13的尺寸为。

110

30

