

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3950886号
(P3950886)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.		F I	
HO5B 33/28	(2006.01)	HO5B 33/28	
HO5B 33/10	(2006.01)	HO5B 33/10	
HO1L 51/50	(2006.01)	HO5B 33/14	A

請求項の数 3 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-324232 (P2004-324232)</p> <p>(22) 出願日 平成16年11月8日(2004.11.8)</p> <p>(62) 分割の表示 特願平10-322014の分割 原出願日 平成10年11月12日(1998.11.12)</p> <p>(65) 公開番号 特開2005-50828 (P2005-50828A)</p> <p>(43) 公開日 平成17年2月24日(2005.2.24) 審査請求日 平成17年5月10日(2005.5.10)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100079083 弁理士 木下 實三</p> <p>(74) 代理人 100094075 弁理士 中山 寛二</p> <p>(74) 代理人 100106390 弁理士 石崎 剛</p> <p>(72) 発明者 細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地</p> <p>審査官 東松 修太郎</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機EL表示素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と陰極の間に、有機発光体を含有する有機発光層が設けられている有機EL表示素子において、

前記陽極は、ハロゲン元素またはハロゲン元素を含む化合物種をプラズマ化、イオン化またはラジカル化したプラズマ、イオンまたはラジカルにより表面処理され、

この陽極の表面部中に、ハロゲン元素が含まれ、

前記表面部の厚さは0.1~10.0nmであり、

前記表面部には単位面積あたり $10^{15} \sim 10^{20}$ 個/cm³の濃度で前記ハロゲン元素が分布している

ことを特徴とする有機EL表示素子。

【請求項2】

請求項1に記載の有機EL表示素子において、

前記陽極は、導電性酸化物を含む

ことを特徴とする有機EL表示素子。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の有機EL表示素子の製造方法であって、

前記有機EL表示素子の前記陽極を、ハロゲン元素またはハロゲン元素を含む化合物種をプラズマ化、イオン化またはラジカル化したプラズマ、イオンまたはラジカルにより前記陽極の表面を処理し、

表面部の厚さを 0.1 ~ 10.0 nm とし、
この表面部に単位面積あたり $10^{15} \sim 10^{20}$ 個 / cm^3 の濃度で前記ハロゲン元素
を分布させる

ことを特徴とする有機 EL 表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平面ディスプレイ等に使用される有機 EL 表示素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

電界発光を利用した有機 EL 表示素子は、自己発光であるため、視認性が高く、また完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れている。有機 EL 表示素子は、このような特性を有しているため、各種表示装置の発光素子として幅広く利用されている。

【0003】

有機 EL 表示素子は、透明基板上に形成された透明電極と、この透明電極と対向する電極との間に、有機発光体を含有する有機発光層が設けられた基本構造を有する。このような透明電極は、ガラス基板上に ITO を蒸着して ITO 薄膜を形成し、この ITO 薄膜の所要部分にエッチングレジストを貼り、写真法で現像した後に ITO 薄膜をエッチングし、その後エッチングレジストを除去することにより形成している。

20

【0004】

このようにして形成された透明電極の表面は、種々の物質で汚染されていることがあるため、超音波洗浄を行った後、有機溶剤で洗浄していた。例えば、酸素を含有する気体組成のプラズマで処理することにより、ITO 薄膜表面の汚染物質を酸化除去すると共に、濡れ性を向上させて発光層の均一な形成を可能にした技術が開示されている（例えば、特許文献 1）。また、アルゴンプラズマにより透明電極を洗浄して炭素を除去する技術が開示されている（例えば、特許文献 2）。

【0005】

【特許文献 1】特開平 5 - 347188 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 142168 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 に開示される技術によれば、ITO 薄膜は、表面の酸素含有量が増えるため、仕事関数が大きくなる。これにより印加電圧は低減化するが、素子の耐久性は必ずしも改善しない。これは表面の酸素と有機正孔注入層が反応し、劣化が生じるためである。特許文献 2 に開示される技術によれば、表面が還元されて酸素含有量が低下するため、仕事関数は小さくなる。これにより素子の印加電圧は高くなり、また耐久性は低下する。

【0007】

そこで、本発明は、高性能、かつ高耐久性の有機 EL 表示素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、陽極と陰極の間に、有機発光体を含有する有機発光層が設けられている有機 EL 表示素子において、

前記陽極は、ハロゲン元素またはハロゲン元素を含む化合物種をプラズマ化、イオン化またはラジカル化したプラズマ、イオンまたはラジカルにより表面処理され、この陽極の表面部中に、ハロゲン元素が含まれ、

前記表面部の厚さは 0.1 ~ 10.0 nm であり、

前記表面部には単位面積あたり $10^{15} \sim 10^{20}$ 個 / cm^3 の濃度で前記ハロゲン元

50

素が分布している

__ことを特徴とする。

【0009】

前記陽極の材料は、高仕事関数を有する、金属、導電性酸化物、半導性又は絶縁性の酸化物を使用するのが好ましい。高仕事関数を有する材料とすることにより、素子の印加電圧を低くでき、また耐久性が向上する。例えば、Au、Pt、Pd等の金属、 SnO_2 : Sb、 $\text{ZnO} : \text{Al}$ 、 In_2O_3 -ZnO、 In_2O_3 Sn、 Ga_2O_3 : Sn等の導電性酸化物、 $\text{VOx}(1 \times 2)$ 、 $\text{RuOx}(1 \times 3/2)$ 、 $\text{SiOx}(1 \times 2)$ 、 $\text{TiOx}(1 \times 2)$ 等の酸化物を挙げることができる。特に、非晶質酸化物は、その表面粗さ(中心線平均粗さRa)を0.1~20nmとすることができるので好ましい。

10

【0010】

その他の好ましい具体例は、非晶質炭素、ダイヤモンドライク・カーボン(DLC)、p型ダイヤモンド、等である。前記ハロゲン元素の具体例は、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨウ素(I)である。

また、前記陽極の表面部の厚さが0.1nm未満では、フッ素等の添加効果が不充分となる。逆に、表面部の厚さが10.0nmを超えると、フッ素等が添加された部分の膜厚が厚いため、この添加部分が絶縁化していることもあり、電荷の注入が阻害される。また、添加部分が10.0nmを超えた場合、高エネルギーのプラズマなどで添加処理することになるので、添加部分の膜の凹凸により素子が短絡する虞れがある。

__注入力としては、陽極表面の前記元素の濃度が $10^{15} \sim 10^{20}$ 個/cm³となるようにするのが好ましい。

20

【0011】

本発明では、前記陽極は、導電性酸化物を含むことが好ましい。

陽極を導電性酸化物で形成することにより、仕事関数が大きくなる。導電性酸化物の中でも、特に1kΩ以下表面抵抗を保有しているものが好ましい。

【0013】

本発明の有機EL表示素子の製造方法は、前記有機EL表示素子を製造する方法であって、

前記有機EL表示素子の前記陽極を、ハロゲン元素又はハロゲン元素を含む化合物種をプラズマ化、イオン化またはラジカル化したプラズマ、イオンまたはラジカルにより前記陽極の表面を処理し、

30

表面部の厚さを0.1~10.0nmとし、

この表面部に単位面積あたり $10^{15} \sim 10^{20}$ 個/cm³の濃度で前記ハロゲン元素を分布させる

ことを特徴とする。

前記プラズマの好ましい出力は、0.1~10.0W/cm²、特に好ましくは0.5~5.0W/cm²である。出力が0.1W/cm²未満の場合には、本発明の効果が得られにくくなり、逆に10.0W/cm²を超えると、添加部分の膜の凹凸が激しくなる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0014】

図面を参照して本発明の一実施形態に係る有機EL表示素子を、その製造方法と共に説明する。まず、図1に示すように、透明基板11上に陽極12を形成する。この陽極12は、高仕事関数を有する、金属、導電性酸化物、半導性又は絶縁性酸化物よりなる。次に、この陽極12が形成された基板11をプラズマ処理装置(図示せず)内にセットし、窒素、イオウ、セレン、テルル、リン及びハロゲン元素より選ばれた少なくとも1種の元素をプラズマ化して前記陽極12の表面を処理する。この処理によって、窒素、イオウ、セレン、テルル、リン及びハロゲン元素より選ばれた少なくとも1種の元素が含まれた陽極12の表面部13が形成される。

【0015】

50

次に、図2に示すように、この陽極12上に有機発光体を含有する有機発光層14を形成した後、この有機発光層14上に陰極15を形成する。なお、本実施形態では、フッ素、窒素等の元素をプラズマ化して陽極表面を処理したが、プラズマ化の代わりに、イオン化又はラジカル化して陽極表面を処理してもよい。

【実施例】

【0016】

〔実施例1〕

In、Snの酸化物(In-Sn-O、Sn：8mol%)をガラス基板上に製膜し、これを陽極付きの基板とした。In-Sn-Oは導電性酸化物である。次に、In-Sn-O膜を有する基板をプラズマ処理装置にセットし、CF₄ガスをプラズマ源として出力70W(1W/cm²)でプラズマ化し、この基板を20秒間処理した。この基板をX線光電子分光装置(XPS)で分析した結果、表面深さ1nmの範囲にフッ素が10¹⁸個/cm³の濃度で含まれていることが判明した。また、この基板を光電子分光装置〔理研精器(株)製AC-1型〕にセットし、大気圧下でイオン化エネルギーを計測した結果、5.58eVと高仕事関数であった。

10

【0017】

〔比較例1〕

実施例1と同様に本比較例に係る基板を作製したが、プラズマ源としてCF₄ガスの代わりにO₂ガスを使用した。得られた基板について、X線光電子分光装置(XPS)で分析した結果、フッ素成分は検出されなかった。また、この基板を光電子分光装置でイオン化エネルギーを計測した結果、仕事関数が5.23eVと実施例1の基板より劣っていた。

20

【0018】

〔実施例2〕

実施例1に係るIn-Sn-O膜を有する基板に、正孔注入層として銅フタロシアニンを30nm、TPD(正孔輸送層)を20nm、電子輸送性発光層としてAlq(8-ヒドロキシキノリンのAl錯体)を60nm、陰極としてAl-Li合金(Li：3at%)を100nm、順次真空蒸着して本実施例に係る有機EL表示素子を作製した。この素子に5V印加したところ、2mA/cm²が流れ、70cd/m²の緑色発光を得た。初期値が500cd/m²であるこの素子の輝度が半減する時間を測定したところ、1000hrであった。

30

【0019】

〔比較例2〕

比較例1に係るIn-Sn-O膜を有する基板に、正孔注入層として銅フタロシアニンを30nm、TPD(正孔輸送層)を20nm、電子輸送性発光層としてAlq(8-ヒドロキシキノリンのAl錯体)を60nm、陰極としてAl-Li合金(Li：3at%)を100nm、順次真空蒸着して本比較例に係る有機EL表示素子を作製した。この素子に5V印加したところ、2mA/cm²が流れ、65cd/m²の緑色発光を得た。初期値が500cd/m²であるこの素子の輝度が半減する時間を測定したところ、400hrであった。

【0020】

〔実施例3~5〕

実施例2と同様にして各実施例に係る有機EL表示素子を作製した。但し、プラズマ源及び添加した元素は、表1に示す通りである。各素子について、上記実施例と同様に、イオン化エネルギー、輝度の半減時間、及び70cd/m²の緑色発光を得るのに必要な電圧を測定した。それらの結果を表1に示す。

40

【0021】

【表1】

	基板	プラズマ源	添加元素	イオン化エネルギー	輝度半減時間	電圧
実施例1	In-Sn-O	CF ₄	F	5.58eV	—	—
実施例2	In-Sn-O	CF ₄	F	5.58eV	1000hr	5.0V
実施例3	In-Sn-O	CClF ₃	Cl、F	5.45eV	900hr	4.5V
実施例4	In-Sn-O	PH ₃	P	5.35eV	800hr	5.0V
実施例5	In-Sn-O	H ₂ S	S	5.45eV	980hr	4.6V

10

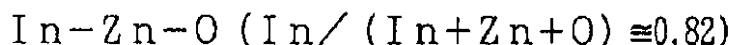
【0022】

〔実施例6～8〕

実施例2と同様にして各実施例に係る有機EL表示素子を作製した。但し、陽極として、下記化学式1の酸化物、及びSnO₂:F（フッ素添加酸化スズ）又は下記化学式2の酸化物を積層した。また、プラズマ源及び添加した元素は、表2に示す通りである。

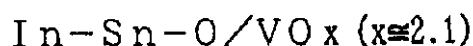
【0023】

【化1】



【0024】

【化2】



20

【0025】

前記In-Zn-Oは非晶質誘電性酸化物、SnO₂:Fは結晶質誘電性酸化物、In-Sn-O/VO_xは導電性酸化物/高仕事関数半導性酸化物である。各素子について、上記実施例と同様に、イオン化エネルギー、輝度の半減時間、及び100cd/m²の緑色発光を得るのに必要な電圧を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

	基板	プラズマ源	添加元素	イオン化エネルギー	輝度半減時間	電圧
実施例6	In-Zn-O	CF ₄	F	5.67eV	1200hr	3.8V
実施例7	SnO ₂ :F	CF ₄	F	5.35eV	600hr	5.0V
実施例8	In-Sn-O/VO _x	CF ₄	F	5.75eV	780hr	4.3V

30

【0027】

実施例6～8に係る素子は、比較例1と比べると、高仕事関数の陽極が得られており、また素子の耐久性（寿命）も著しく向上していることがわかる。更に、輝度100cd/m²が得られる際の所要の電圧も低下している。

40

【0028】

〔実施例9、10〕

実施例5と同様にして実施例9、10に係る有機EL表示素子を作製した。但し、プラズマ源として、実施例9では、H₂Seを使用した。実施例10では、TeCl₄を加熱して熔融状態とし、これにAr気体をバブルした後、プラズマ装置に導入した。各素子について、上記実施例と同様に、イオン化エネルギー、輝度の半減時間、及び100cd/m²の緑色発光を得るのに必要な電圧を測定した。それらの結果を表3に示す。

【0029】

【表 3】

	基板	プラズマ源	添加元素	イオン化エネルギー	輝度半減時間	電圧
実施例 9	In-Sn-O	H ₂ Se	Se	5.5eV	800hr	5.3V
実施例 10	In-Sn-O	TeCl ₄	Te, Cl	5.7eV	1200hr	4.0V

【 0 0 3 0 】

〔実施例 1 1、1 2〕

実施例 1 1 の場合、イオンビームガンに N₂ を導入してイオン化し、加速電圧 5 0 0 V で実施例 1 に係る In - Sn - O 膜を有する基板に窒素イオンを打ち込んだ。実施例 1 と同様に X 線光電子分光装置で分析した結果、表面深さ 1 n m の範囲に窒素が $1 0^{19}$ 個 / c m³ の濃度で含まれていた。窒素イオンの注入深さは、1 ~ 2 n m であった。

【 0 0 3 1 】

実施例 1 2 の場合、ラジカルビームガンに NH₃ を導入してイオン化し、実施例 1 に係る In - Sn - O 膜を有する基板に窒素ラジカルを打ち込んだ。X 線光電子分光装置で分析した結果、表面深さ 1 n m の範囲に窒素が $1 0^{20}$ 個 / c m³ の濃度で含まれていた。窒素イオンの注入深さは、1 n m 前後であった。各基板を使用し、実施例 2 と同様にして各実施例に係る有機 E L 表示素子を作製した。各素子について、上記実施例と同様に、イオン化エネルギー、輝度の半減時間、及び $7 0 \text{ c d} / \text{m}^2$ の緑色発光を得るのに必要な電圧を測定した。それらの結果を表 4 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 4】

	基板	表面処理法	添加元素	イオン化エネルギー	輝度半減時間	電圧
実施例 11	In-Sn-O	イオンビームガン	N	5.35eV	1000hr	4.5V
実施例 12	In-Sn-O	ラジカルビームガン	N	5.4eV	950hr	4.7V

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 3 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る有機 E L 表示素子の製造方法を示す断面図である。

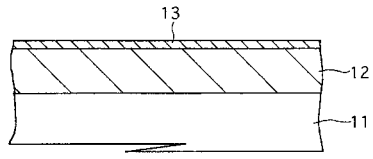
【図 2】同実施形態に係る有機 E L 表示素子の製造方法を示す断面図である。

【符号の説明】

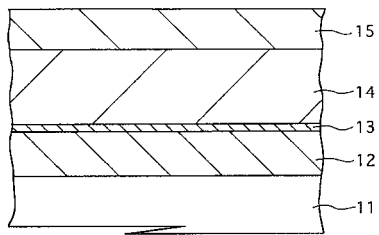
【 0 0 3 4 】

- 1 1 透明基板
- 1 2 陽極
- 1 3 表面部
- 1 4 有機発光層
- 1 5 陰極

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10 - 241862 (JP, A)
特開平03 - 077208 (JP, A)
特開平10 - 228982 (JP, A)
特開昭63 - 241805 (JP, A)
特開平07 - 161274 (JP, A)
特開平08 - 167479 (JP, A)
特開平07 - 141268 (JP, A)
特開平06 - 188074 (JP, A)
特表2000 - 512795 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

H05B 33/28

H05B 33/10

专利名称(译)	有机EL显示元件及其制造方法		
公开(公告)号	JP3950886B2	公开(公告)日	2007-08-01
申请号	JP2004324232	申请日	2004-11-08
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	細川地潮		
发明人	細川 地潮		
IPC分类号	H05B33/28 H05B33/10 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/10 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/CB01 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD22 3K107/DD46 3K107/DD46X 3K107/FF15 3K107/GG23		
代理人(译)	刚石崎		
其他公开文献	JP2005050828A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供高性能和高耐用的有机EL显示器件，并提供其制造方法。解决方案：有机EL显示装置具有有机发光层14，该有机发光层14具有设置在阳极12和阴极15之间的有机发光材料。阳极12在其表面部分13中含有卤素。含有导电氧化物的阳极12是优选的。阳极12的表面部分13的厚度为0.1至10.0nm是优选的。制造有机EL显示装置的方法包括用制成等离子体的元件处理阳极12的表面的步骤。Ž

	基板	プラズマ源	添加元素	イオン化エネルギー	輝度半減時間	電圧
実施例1	In-Sn-O	CF ₄	F	5.58eV	—	—
実施例2	In-Sn-O	CF ₄	F	5.58eV	1000hr	5.0V
実施例3	In-Sn-O	CClF ₃	Cl、F	5.45eV	900hr	4.5V
実施例4	In-Sn-O	PH ₃	P	5.35eV	800hr	5.0V
実施例5	In-Sn-O	H ₂ S	S	5.45eV	980hr	4.6V