

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-28377

(P2012-28377A)

(43) 公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)

(51) Int.Cl.

HO1L 51/50 (2006.01)

F 1

HO5B 33/14

A

テーマコード(参考)

HO5B 33/22

A

HO5B 33/22

C

3K107

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2010-162751 (P2010-162751)

(22) 出願日

平成22年7月20日 (2010.7.20)

(71) 出願人 502356528

株式会社 日立ディスプレイズ
千葉県茂原市早野3300番地

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 110000154

特許業務法人はるか国際特許事務所

(72) 発明者 豊田 裕訓

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社
日立ディスプレイズ内

(72) 発明者 伊藤 雅人

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社
日立ディスプレイズ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機EL表示装置

(57) 【要約】

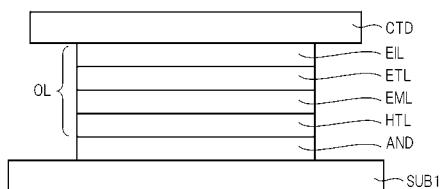
【課題】長寿命化した有機EL素子を用いた有機EL表示装置を提供する。

【解決手段】基板の一方の面に、第1電極、有機層、及び第2電極が順に積層されてなる有機EL素子を備え、有機層は、発光層と、当該発光層の第2電極側に隣接するキャリア輸送層と、を含み、当該有機EL素子に対して深さ方向の飛行時間型二次イオン質量分析を行った場合に、発光層及びキャリア輸送層内において検出される塩素イオンの検出量の最大値 V_{C1} と、当該最大値が検出される深さにおいて検出される炭素イオン検出量 V_c と、の間に、

$$V_{C1} / V_c = 2.5 \times 10^{-5}$$

の関係が成り立つ有機EL表示装置である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の一方の面に、第1電極、有機層、及び第2電極が順に積層されてなる有機EL素子を備えた有機EL表示装置であって、

前記有機層は、発光層と、当該発光層の前記第2電極側に隣接するキャリア輸送層と、を含み、

前記有機EL素子に対して深さ方向の飛行時間型二次イオン質量分析を行った場合に、前記発光層及び前記キャリア輸送層内において検出される塩素イオンの検出量の最大値 V_{c_1} と、当該最大値が検出される深さにおいて検出される炭素イオン検出量 V_c と、の間に、

$$V_{c_1} / V_c = 2.5 \times 10^{-5}$$

の関係が成り立つことを特徴とする有機EL表示装置。

【請求項 2】

請求項1に記載の有機EL表示装置において、

前記 $V_{c_1} / V_c = 2.5 \times 10^{-5}$ の関係が、前記発光層の前記第1電極側の界面より前記キャリア輸送層側の界面に近く、かつ、前記キャリア輸送層の前記第2電極側の界面より前記発光層側の界面に近い位置で成り立つことを特徴とする有機EL表示装置。

【請求項 3】

請求項1に記載の有機EL表示装置において、

前記第1電極は陽極であり、

前記第2電極は陰極であり、

前記キャリア輸送層は電子輸送層である

ことを特徴とする有機EL表示装置。

【請求項 4】

基板の一方の面に、第1電極、有機層、及び第2電極が順に積層されてなる有機EL素子を備えた有機EL表示装置であって、

前記有機層は、発光層と、当該発光層の前記第2電極側に隣接するキャリア輸送層と、を含み、

前記有機EL素子に対して深さ方向の飛行時間型二次イオン質量分析を行った場合に、前記発光層の前記第1電極側の界面より前記キャリア輸送層側の界面に近く、かつ、前記キャリア輸送層の前記第2電極側の界面より前記発光層側の界面に近い位置で検出されるフッ素イオンの検出量の最大値 V_F と、当該最大値が検出される深さにおいて検出される炭素イオン検出量 V_c と、の間に、

$$V_F / V_c = 1.0 \times 10^{-4}$$

の関係が成り立つことを特徴とする有機EL表示装置。

【請求項 5】

請求項4に記載の有機EL表示装置において、前記第1電極は陽極であり、

前記第2電極は陰極であり、

前記キャリア輸送層は電子輸送層である

ことを特徴とする有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という）を発光させて画素の表示制御を行う有機EL表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

フラットパネル型の表示装置の一種として、薄型・軽量の自発光型表示装置である有機EL表示装置が注目されている。有機EL表示装置には、いわゆるボトムエミッション型とトップエミッション型とがある。ボトムエミッション型の有機EL表示装置においては

10

20

30

40

50

、ガラス基板などの絶縁基板上に、透明電極（ITO等）、電界の印加により発光する有機多層膜（有機発光層）、及び反射性の金属電極を順次積層することにより、発光機構である有機EL素子（OLED素子）が形成される。この有機EL素子は、絶縁基板上においてマトリクス状に多数配列される。さらに、これらの積層構造を覆うように封止キャップと呼ばれる基板が配置されることで、有機EL素子は外部の雰囲気から遮断されている。この有機EL素子に対して、透明電極と金属電極との間に電界を印加すると、有機多層膜にキャリア（ホールと電子）が注入され、有機多層膜が発光する。ボトムエミッション型の有機EL表示装置は、この有機多層膜からの光をガラス基板側から外部に出射する。

【0003】

一方、トップエミッション型の有機EL表示装置は、ボトムエミッション型とは逆に、基板上に、反射性を有する金属電極、有機発光層、ITO等の透明電極を順次積層して形成される有機EL素子を備え、金属電極と透明電極との間に電界を印加することで有機多層膜が発光し、この光を透明電極側から出射する構成となっている。トップエミッション型では、封止缶として、ガラス板を好適とする透明基板（封止基板）が使用される。

【0004】

有機EL素子の発光原理は以下のとおりである。すなわち、有機蛍光材料を含む有機多層膜に陰極から一方のキャリアである電子を、陽極から他方のキャリアであるホールを注入する。両キャリアが有機層の中で再結合すると励起子が生成する。この励起子が基底状態に戻るときに発光する。この有機多層膜は、基板上に積層される多層の有機層で構成され、例えば、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層の4層で形成される。また、電子輸送層の上にさらに電子注入層を有する5層の有機層で形成されることもある（例えば特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-95759号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

有機EL素子の最重要課題は長寿命化である。点灯時間の経過に伴って有機EL素子の輝度や電圧・電流特性が低下する原因は、まだ十分に解明されているとは言い難い。劣化原因として材料起因、素子構造起因、蒸着プロセス起因などが指摘されているが、詳細はよく理解されていないのが現状である。本発明の目的は、長寿命化した有機EL素子を用いた有機EL表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本出願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、以下のとおりである。

【0008】

（1）基板の一方の面に、第1電極、有機層、及び第2電極が順に積層されてなる有機EL素子を備えた有機EL表示装置であって、前記有機層は、発光層と、当該発光層の前記第2電極側に隣接するキャリア輸送層と、を含み、前記有機EL素子に対して深さ方向の飛行時間型二次イオン質量分析を行った場合に、前記発光層及び前記キャリア輸送層内において検出される塩素イオンの検出量の最大値 V_{c1} と、当該最大値が検出される深さにおいて検出される炭素イオン検出量 V_c と、の間に、

$$V_{c1} / V_c \leq 2.5 \times 10^{-5}$$

の関係が成り立つことを特徴とする有機EL表示装置。

【0009】

（2）（1）の有機EL表示装置において、前記 $V_{c1} / V_c \leq 2.5 \times 10^{-5}$ の関係が、前記発光層の前記第1電極側の界面より前記キャリア輸送層側の界面に近く、かつ

10

20

30

40

50

、前記キャリア輸送層の前記第2電極側の界面より前記発光層側の界面に近い位置で成り立つことを特徴とする有機EL表示装置。

【0010】

(3)(1)の有機EL表示装置において、前記第1電極は陽極であり、前記第2電極は陰極であり、前記キャリア輸送層は電子輸送層であることを特徴とする有機EL表示装置。

【0011】

(4)基板の一方の面に、第1電極、有機層、及び第2電極が順に積層されてなる有機EL素子を備えた有機EL表示装置であって、前記有機層は、発光層と、当該発光層の前記第2電極側に隣接するキャリア輸送層と、を含み、前記有機EL素子に対して深さ方向の飛行時間型二次イオン質量分析を行った場合に、前記発光層の前記第1電極側の界面より前記キャリア輸送層側の界面に近く、かつ、前記キャリア輸送層の前記第2電極側の界面より前記発光層側の界面に近い位置で検出されるフッ素イオンの検出量の最大値 V_F と、当該最大値が検出される深さにおいて検出される炭素イオン検出量 V_c と、の間に、 $V_F / V_c = 1.0 \times 10^{-4}$

の関係が成り立つことを特徴とする有機EL表示装置。

【0012】

(5)(4)の有機EL表示装置において、前記第1電極は陽極であり、前記第2電極は陰極であり、前記キャリア輸送層は電子輸送層であることを特徴とする有機EL表示装置。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、有機EL表示装置に用いられる有機EL素子の長寿命化を図ることができる。有機EL表示装置の寿命はほぼ有機EL素子の寿命で決まるため、有機EL素子の長寿命化を図ることにより有機EL表示装置の長寿命化が実現される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】有機EL素子の構造例を説明する模式断面図である。

【図2A】ドーパント分子の励起子エネルギー軌道の説明図である。

【図2B】ドーパント分子の励起子エネルギー軌道の説明図である。

【図3】塩素化合物が存在しない場合の有機EL素子の発光機構をエネルギー準位で説明する図である。

【図4】塩素化合物がキャリアのトラップサイトになる場合の有機EL素子の発光機構をエネルギー準位で説明する図である。

【図5】有機EL素子の深さ方向に対するTOF-SIMS分析による分析結果の一例を示す図である。

【図6】Clイオン指標値と通電後相対輝度との関係を示す図である。

【図7】Fイオン指標値と通電後相対輝度との関係を示す図である。

【図8】有機層と陽極との界面におけるC₂イオン検出量に対するClイオン検出量の比と、通電後相対輝度との関係を示す図である。

【図9A】本発明の実施例1に係る有機EL表示装置の構造を示す平面図である。

【図9B】本発明の実施例1に係る有機EL表示装置の構造を示す断面図である。

【図10】本発明の実施例1に係る有機EL表示装置と、マスク洗浄液としてジクロロメタンを使用した有機EL表示装置との素子寿命の比較結果を説明する図である。

【図11A】本発明の実施例1に係る有機EL表示装置のTOF-SIMS分析の結果を示す図である。

【図11B】マスク洗浄液としてジクロロメタンを使用した有機EL表示装置のTOF-SIMS分析の結果を示す図である。

【図12】本発明の一実施形態に係るボトムエミッション型の有機EL表示装置における、1画素付近の構成例を説明する断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

まず、有機EL素子の動作原理について説明する。

【0016】

図1は、有機EL素子の構造例を説明する模式断面図である。同図に示されるように、有機EL素子を製造する際には、ガラスなどで形成された絶縁基板SUB1の一方の面(正面)に、まず第1の電極(ここでは陽極ANDとする)がITO(Indium Tin Oxide)等を用いて成膜される。この陽極AND上に、ホール輸送層HTL、発光層EML、電子輸送層ETL、及び電子注入層EILの各層が、有機材料の蒸着等により順次成膜される。このホール輸送層HTL、発光層EML、電子輸送層ETL、及び電子注入層EILにより、有機層OLが形成される。さらにこの有機層OLの上に、第2の電極(ここでは陰極CTD)が成膜される。なお、ここでは4層により有機層OLが形成されたこととしたが、有機層OLはさらにホール輸送層HTLの下側(絶縁基板SUB1側)にホール注入層HILを含んでもよい。また、電子注入層EILを含まなくともよい。

10

【0017】

ホール注入層HIL及びホール輸送層HTLは、陽極ANDから注入されたホール(正孔)を発光層EMLに輸送する機能を有し、電子注入層EIL及び電子輸送層ETLは、陰極CTDから注入された電子を発光層EMLに輸送する機能を有する。発光層EMLは、一般に、キャリア(ホール、電子)を輸送する機能を有するホスト材料に蛍光発光機能を有するゲスト材料(ドーパント)を共蒸着した有機膜であり、ホール輸送層HTLから注入されたホールと電子輸送層ETLから注入された電子は、発光層EML中の分子内で再結合する。ここで、ドーパント分子内でホールとキャリアが再結合した場合、直接励起子が形成される。一方、ホスト分子内で再結合しホスト分子の励起子が形成された場合にも、そのエネルギーがドーパントに移動することで、ドーパント分子の励起子が形成される。

20

【0018】

図2A及び図2Bは、ドーパント分子の励起子エネルギー軌道の説明図である。前述のようにして形成されたドーパント励起子は、図2Aに示すように、最高占有軌道HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)に1電子、最低非占有軌道LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)に1ホールが存在する励起分子である。ここで、有機EL素子においてはドーパントとして蛍光量子収率の高い材料を使用しているので、ドーパント励起子は蛍光を発して基底状態に戻る。図2Bは、この基底状態に戻った際のドーパント分子のエネルギー軌道を示している。

30

【0019】

以上が有機EL素子の正常な発光過程の一例である。しかし、現状の有機EL素子は長時間発光させると次第に効率が低下する問題があり、この問題を解決することが有機EL素子の最重要課題となっている。

【0020】

以下、有機EL素子の劣化現象をより詳細に記述する。有機EL素子を電流量一定で連続通電して発光させた場合、主に二つの劣化現象が起こる。第一は、輝度が徐々に低下する現象であり、第二は、電圧が徐々に上昇する現象である。第一の輝度低下は、発光層EML中のドーパント励起子生成効率の低下が原因と考えられる。第二の電圧上昇は、各輸送層における易動度低下、あるいは界面でのキャリア注入障壁の増大が原因と考えられる。しかし、これらの劣化を引き起こす化学反応についてはよく理解されていない。

40

【0021】

本発明者等は、有機EL素子の劣化を引き起こす要因のひとつが、クリーンルーム内あるいは蒸着装置内のハロゲン化合物のコンタミネーションであることを実験から見出した。ここでのハロゲン化合物とは、具体的には塩素化合物およびフッ素化合物を指す。クリーンルーム内のハロゲン化合物としては、樹脂、水道水、人体等から由来するものが考えられる。また、蒸着装置内のハロゲン化合物としては、使用部材、部材用の洗浄液の残渣

50

等から由来するものが考えられる。

【0022】

有機層OLに含まれる塩素化合物としては、塩素原子を分子内に含有する有機物及び無機物の双方が考えられ、有機塩酸塩や塩酸などがあり得る。具体例として、クリーンルーム内においては塩化ビニル、塩化ビニリデン、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、塩化ナトリウム、そして蒸着装置内においてはクロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどが挙げられる。フッ素化合物についても、フッ素原子を分子内に含有する有機物及び無機物の双方が有機層OLに含まれ得る。具体例としては、クリーンルーム内または蒸着装置内において、フッ化水素やテフロン（登録商標）等のフッ素樹脂などが挙げられる。

10

【0023】

ITOを形成した絶縁基板SUB1に付着したハロゲン化合物、及び蒸着膜中に取り込まれたハロゲン化合物は、有機EL素子を発光させるために通電すると、電気化学的反応により次第に分解反応が進行して、キャリアのトラップサイトになると考えられる。以下、ハロゲン化合物の有無による有機EL素子の発光機構の違いを、図3及び図4を用いて説明する。なお、この図3及び図4では、有機層OLはホール注入層HIL、ホール輸送層HTL、発光層EML、及び電子輸送層ETLの4層から構成されることとしている。

20

【0024】

図3は、ハロゲン化合物が存在しない場合の有機EL素子の発光機構をエネルギー準位により説明する図である。有機EL素子を通電すると、ホール注入層材料及びホール輸送層材料は酸化されてラジカルカチオンに、電子輸送層材料は還元されてラジカルアニオンになる。これらのラジカルカチオンやラジカルアニオンが隣接する分子を酸化あるいは還元することにより、キャリアが次々に輸送される。図3では、ホールを示すラジカルアニオンを「丸で囲んだ-」で、電子を示すラジカルカチオンを「丸で囲んだ+」で示している。

20

【0025】

一般に、ラジカルカチオンやラジカルアニオンは比較的不安定な状態であるが、有機EL素子に使用する材料は、このようなラジカルイオン状態でも構造変化を起こさない安定な材料が選ばれている。したがって、不純物を含まない有機EL素子においては、図3に示すように、隣接分子間で酸化還元を繰り返すことによりキャリアが発光層EMLに輸送される。しかし、有機層OL中にハロゲン化合物が含まれていると、このハロゲン化合物がホール注入層材料やホール輸送層材料のラジカルカチオン、電子輸送層材料のラジカルアニオンと反応して、次の図4に示すようにキャリアをトラップする準備を形成する。

30

【0026】

図4は、ハロゲン化合物がキャリアのトラップサイトになる場合の有機EL素子の発光機構をエネルギー準位により説明する図である。ホール注入層HILおよびホール輸送層HTL中では、トラップサイトによりホールがトラップされて正に帯電するため易動度が低下する。このため、一定の電流を流すにはより高い電圧が必要になる。同様に、電子輸送層ETL中では、トラップサイトにより電子がトラップされて負に帯電するため、やはり易動度が低下する。このため、一定の電流を流すにはより高い電圧が必要になる。

40

【0027】

図4に示すように、ハロゲン化合物がトラップサイトとなる有機EL素子においては、陰極CTDと陽極ANDの間に印加する電圧は、初期状態では図3に示す V_0 でよいが、劣化後は、図4に示す V_1 の電圧が必要となってしまう。すなわち、($V_1 - V_0$)の分だけ印加すべき電圧が上昇する。また、界面でトラップが形成された場合にも、チャージが溜まるため電圧が上昇する。また、発光層EMLにはホールも電子も注入されるため、発光層EML中のハロゲン化合物が変質すると、ホールトラップも電子トラップも共に形成され電圧が上昇する。ハロゲン化合物の変質により発光層EML中に形成されたトラップは、電圧上昇と同時に輝度低下も引き起こす。すなわち、発光層内に注入されたホールと電子との再結合が、変質したハロゲン化合物分子内で起こるようになる。変質

50

したハロゲン化合物は蛍光発光能がないので、再結合エネルギーは熱に変換される。つまり、変質したハロゲン化合物は熱失活サイトになる。

【0028】

本発明者らは、ハロゲン化合物が有機EL素子内に取り込まれた場合に、有機EL素子の素子寿命がどの程度低下するかを調査した。以下ではまず、ハロゲン化合物として塩素化合物を含んだ有機EL素子についての調査結果を示す。

【0029】

具体的に、塩素化合物としてジクロロメタンを用い、種々の濃度でジクロロメタンを共蒸着して、それぞれ塩素化合物の含有量が異なる複数の有機EL素子を作製した。これらの有機EL素子のそれぞれに対し、イオンミリングを行いながら飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS; Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) による分析を行うことで、有機EL素子の深さ方向に対するC1イオン検出量のプロファイルを評価した。そして、測定されたC1イオンの強度と、素子寿命との相関を評価した。ここで、TOF-SIMSを行う際には、1次イオン源にBi₃⁺⁺イオン、イオンミリング種としてCs⁺イオンを用い、加速電圧はそれぞれ25kV, 2kVとした。

10

【0030】

上記測定の結果が、図5及び図6に示されている。図5は、ある一つの有機EL素子について、TOF-SIMS分析の結果測定されたC1イオン（塩素イオン）およびC₂イオン（炭素イオン）の検出量（強度）を、イオンミリング開始からの処理時間に対してプロットしたグラフである。グラフの横軸は、イオンミリング開始からの処理時間を表しており、陰極CTD表面からの深さ方向の距離に対応している。また、グラフの縦軸は、測定された各イオンの検出量を表している。この検出量の値は、単位時間、単位面積あたりに検出されたイオンの個数であって、塩素イオンの検出量の値が大きいほど、その値が測定された位置に塩素化合物が多く含まれていることを示している。

20

【0031】

図5に示すように、塩素化合物を含有する有機EL素子においては、有機層OL中よりC1イオンが観測される。特に、有機層OL中において、発光層EMLと電子輸送層ETLとの間の界面（すなわち、発光層EMLの絶縁基板SUB1から遠い側の界面）付近（図中丸で囲んだ箇所）で、C1イオンのピークが表れている。すなわち、電子輸送層ETL及び発光層EML内においてC1イオン検出量が最大値となる位置は、発光層EMLの陽極AND側の界面より電子輸送層ETL側の界面に近く、かつ、電子輸送層ETLの陰極CTD側の界面より発光層EML側の界面に近い位置になっている。なお、本実施形態において、電子輸送層ETLと発光層EMLの界面近傍とは、電子輸送層ETLと発光層EMLの界面を含む±10nm（界面から電子輸送層ETL側に10nmの深さと、界面から発光層EML側に10nmの深さの領域）である。一方、有機層OLを構成する有機化合物に起因するC₂イオンも観測されているが、このC₂イオンの検出量は、有機層OL中において略一定である。そこで、以下では、有機層OLのうち、電子輸送層ETLから発光層EMLまでの間ににおいてC1イオンの検出量のピークが現れる位置（すなわち、電子輸送層ETL及び発光層EML内においてC1イオンの検出量が最大値となる位置）における、C₂イオンの検出量V_cに対するC1イオンの検出量の最大値V_{c1}の比（V_{c1}/V_c）を、発光層EMLと電子輸送層ETLとの間の界面におけるC1イオン強度を示す指標値として用いることとする。この指標値を、以下ではC1イオン指標値という。

30

【0032】

図6は、所定の通電時間（ここでは12時間）が経過した時点における相対輝度（すなわち、通電開始時の輝度に対する所定時間経過後の輝度の比）と、C1イオン指標値との関係をプロットした結果を示している。また、図6でプロットした有機EL素子は、発光層EMLと電子輸送層ETLの界面近傍におけるC1イオン検出量の異なる複数の有機EL素子を使用し、それぞれの有機EL素子に対して所定の時間通電を行った。図6において、例えば、相対輝度が1.0であれば、通電開始時の輝度と、継続通電後の輝度に変

40

50

化が見られない。通常、通電後、有機EL素子の劣化が始まり、輝度が低下する。この相対輝度が1.0に近いほど素子寿命が良好であることを示す。実験から、図6に示されるように、C1イオン指標値が大きな有機EL素子ほど、所定時間通電した後の相対輝度が小さくなっていることが分かった。これは、発光層EMLと電子輸送層ETLの界面近傍において、C1イオン指標値が大きな有機EL素子ほど、素子寿命が悪化することを示している。そして、図6のグラフから、C1イオン指標値が 2.5×10^{-5} を超えると、急激に通電後相対輝度が劣化することが分かる。また、C1イオン指標値が 2.5×10^{-5} 以下になると、通電後相対輝度は約1.0となり、有機EL素子の寿命が大幅に向上することが分かる。

【0033】

10

以上の結果から、有機EL素子に対して前述の測定条件でTOF-SIMS分析を行った際、発光層EML及び電子輸送層ETL内におけるC1イオンの検出量の最大値 V_{C1} と、当該最大値が検出される位置において検出されるC₂イオンの検出量 V_C について、以下の関係が成り立つ有機EL素子を作製することで、素子寿命を大幅に向上させることができる。

$$V_{C1} / V_C = 2.5 \times 10^{-5}$$

【0034】

同様の傾向は、フッ素化合物を含有する有機EL素子についても確認された。ここで、C1イオン指標値と同様に、TOF-SIMS分析の結果測定された、電子輸送層ETL及び発光層EML内におけるFイオンの検出量が最大値となる深さにおける、C₂イオンの検出量 V_C に対するFイオン(フッ素イオン)の検出量の最大値 V_F の比(V_F / V_C)を、発光層EMLと電子輸送層ETLとの間の界面におけるFイオン強度を示す指標値(Fイオン指標値)として用いることとする。図7は、フッ素化合物の含有量を変化させて作製した複数の有機EL素子のそれぞれに対して通電を行い、所定の通電時間が経過した時点における相対輝度と、Fイオン指標値との関係をプロットした結果を示している。図7に示すように、C1イオンの場合と同様、Fイオン指標値が大きな有機EL素子ほど、素子寿命が悪化することが分かった。そして、図7のグラフから、測定限界(1.0×10^{-4})以下までFイオン指標値が小さくなると、有機EL素子の寿命が向上することが分かる。

20

【0035】

30

以上より、有機EL素子に対して前述の測定条件でTOF-SIMS分析を行った際、発光層EML及び電子輸送層ETL内におけるFイオンの検出量の最大値 V_F と、当該最大値が検出される位置において検出されるC₂イオンの検出量 V_C について、以下の関係が成り立つ有機EL素子を作製することで、素子寿命を向上させることができる。

$$V_F / V_C = 1.0 \times 10^{-4}$$

【0036】

40

なお、以上の説明では、C1イオンについても、Fイオンについても、発光層EMLと電子輸送層ETLとの間の界面に現れるピークを問題としている。ここで、図5に示すように、ホール輸送層HTLと陽極ANDとの間の界面にも、C1イオンの検出量のピークが現れている。しかしながら、この陽極ANDとの界面に存在するハロゲン化合物は、発光層EMLと電子輸送層ETLとの間の界面に存在するハロゲン化合物と比較すると、相対的に有機EL素子の寿命に及ぼす影響は小さいことが分かった。図8は、図6と同様に、複数の有機EL素子のそれぞれに対して通電を行い、所定の通電時間が経過した時点における相対輝度と、(C1イオン検出量のピーク値) / (C₂イオン検出量)の値との関係をプロットした結果を示している。ただし、図6と異なり、図8では、ホール輸送層HTLと陽極ANDとの間の界面に現れるC1イオンの検出量のピーク位置を用いて値の算出を行っている。この図から分かるように、ホール輸送層HTLと陽極ANDとの間の界面で測定されたC1イオンの検出量と、有機EL素子の素子寿命との間には明確な相関が見られない。このように有機EL素子の寿命と相関があるのは、発光層EMLと電子輸送層ETLの界面近傍のC1イオン含有量(検出量)である。発光層EMLと電子輸送

50

層 E T L との間の界面近傍の C₁ イオン検出量を低減することで有機 E L 素子の寿命を向上することができる。本実施形態では、電子輸送層 E T L と発光層 E M L の界面を含む 20 nm の深さ方向の領域（界面から ± 10 nm の深さの範囲）において、C₁ イオンの検出量の最大値 V_{C₁} と、当該最大値が検出される位置において検出される C₂ イオンの検出量 V_C の関係が、V_{C₁} / V_C = 2.5 × 10⁻⁵ を満たす。或いは、電子輸送層 E T L と発光層 E M L の界面を含む 20 nm の深さ方向の領域（界面から ± 10 nm の深さの範囲）において、F イオンの検出量の最大値 V_F と、当該最大値が検出される位置において検出される C₂ イオンの検出量 V_C の関係が、V_F / V_C = 1.0 × 10⁻⁴ を満たす。

【実施例 1】

10

【0037】

以下、上述した特徴を備えた有機 E L 素子を含む有機 E L 表示装置の実施例について、説明する。図 9 A は、本実施例 1 に係る有機 E L 表示装置の構造を模式的に示す平面図である。また、図 9 B は、当該有機 E L 表示装置の構造を模式的に示す断面図であって、図 9 A に示す有機 E L 表示装置を IXB - IXB 線に沿って切断した様子を示している。

【0038】

本実施例 1 に係る有機 E L 表示装置は、以下のようにして製造した。すなわち、まず、板厚が 7 mm、縦横サイズが 50 mm × 50 mm の大きさのガラス製の絶縁基板 S U B 1 の一面に、酸化ケイ素膜を C V D 法により成膜した。酸化ケイ素膜は、いわゆる下地膜である。この上に陽極となる I T O をスパッタで形成し、次いでフォト工程にて 1 mm 幅のストライプパターンを形成し、陽極 A N D を形成した。

20

【0039】

絶縁基板 S U B 1 の中央部の 20 mm × 20 mm の部分に、有機 E L 素子を構成する有機層 O L として、N P D、クマリンをドープした A 1 q 3、A 1 q 3、リチウムを順次蒸着して、有機 E L 素子構造を形成した。厚さは、それぞれ 60 nm、30 nm、20 nm、1 nm とした。次に、1 mm 幅のアルミニウム（厚さ 200 nm）を陽極 A N D と直交するように蒸着して陰極 C T D とした。最後に、乾燥剤 D C N を装填した封止キャップ S U B 2 を絶縁基板 S U B 1 に被せ、UV 硬化型シール材 S L を用いて封止キャップ S U B 2 の周囲を封止した。

【0040】

30

本実施例では、有機 E L 素子中への塩素化合物の混入源として、有機材料蒸着用のマスク（以下、蒸着マスク）に着目した。蒸着マスクは、有機層 O L のうち、特に発光層 E M L を形成する際に用いられる。発光層 E M L は、赤（R）、緑（G）、青（B）などの各発光色に対応する画素を形成するために、これらの発光色ごとに別々に蒸着される。そのため、2 色め以降の発光層 E M L を蒸着する際には、既に絶縁基板 S U B 1 に蒸着した他の色の発光層 E M L を覆うように蒸着マスクが配置される。ところが、蒸着マスクは、蒸着時に熱せられるために表面に付着した物質が揮発しやすく、また、絶縁基板 S U B 1 に最も近接する部材である。そのため、蒸着マスクは有機 E L 素子を最も汚染させやすい部材の一つであると考えられる。さらに、上述したように蒸着マスクは発光層 E M L を覆うように配置されることから、特に発光層 E M L の絶縁基板 S U B 1 側と反対側の界面（ここでは、発光層 E M L と電子輸送層 E T L との間の界面）を汚染させやすいと想定される。また、通常、付着した有機材料の効率的な除去を目的に、ジクロロメタン（化学式：C H₂ C l₂）を用いて蒸着マスクの洗浄が行われているが、このようなハロゲン化合物が有機 E L 素子に混入した場合、その反応性の高さから、有機材料を変質させてしまう可能性が考えられる。これらより、蒸着マスクの洗浄にジクロロメタンを使用しないことで、ジクロロメタンの有機 E L 素子中への混入を避け、素子寿命を向上させることができると考えた。なお、1 色めの発光層 E M L を蒸着する際、2 色め乃至 3 色めの素子は発光層 E M L とホール輸送層 H T L の界面が C₁ で汚染される。しかし、発光層 E M L とホール輸送層 H T L の界面の C₁ イオン強度と有機 E L 素子との寿命には相関が見られないことは実験により確認済みである。

40

50

【0041】

本実施例に係る有機EL表示装置について、マスク洗浄液としてのジクロロメタンの使用の有無による有機EL素子の寿命の違いを比較する測定を行った。素子寿命は、有機EL素子を一定の直流電流で通電した際の輝度の変化量で評価した。その結果を図10のグラフに示す。このグラフにおいて、印のプロットがマスク洗浄液としてジクロロメタンを用いなかった本実施例の有機EL表示装置の測定結果を示し、×印のプロットは比較例としてジクロロメタンをマスク洗浄に使用して製造した有機EL表示装置の測定結果を示している。この図から明らかなように、ジクロロメタンをマスク洗浄液として使用しなかった本実施例の有機EL表示装置は、ジクロロメタンを使用した場合と比較して輝度劣化が小さくなっている。寿命が向上していることが確認された。たとえば、ジクロロメタンを使用した場合でも、装置の投入直前に蒸着マスク上の異物を除去するために、蒸着マスクを純水によって長時間洗浄することでジクロロメタンを除去し、有機EL素子のC1イオンを低減できる。

10

【0042】

また、マスク洗浄液としてのジクロロメタンの使用の有無による有機EL素子中のC1イオンの検出量の違いを比較した。この評価のための分析法としては、既に述べたTOF-SIMSを用いた。すなわち、イオンミリングを行いながらTOF-SIMS分析を行うことで、有機EL素子の深さ方向のイオン強度プロファイルを測定した。その測定結果を、図11A及び図11Bのグラフに示す。図11Aは、本実施例1に係る有機EL表示装置の測定結果を、図11Bは、比較例としてジクロロメタンをマスク洗浄に使用して製造した有機EL表示装置の測定結果を、それぞれ示している。両結果を比較したところ、マスク洗浄液としてジクロロメタンを用いなかった場合は、用いた場合と比較して発光層EMLと電子輸送層ETLとの間の界面に現れるC1イオン検出量のピークが小さかった。以上より、蒸着マスクの洗浄方法を変更することで、有機EL素子に混入する塩素化合物の量が減少し、有機EL表示装置の寿命を向上できることが確認された。なお、図6のグラフに示されるC1イオン指標値の異なる複数の有機EL素子も、蒸着マスクの洗浄条件を変化させて作製している。

20

【0043】

図12は、本発明の一実施形態に係るボトムエミッション型の有機EL表示装置における、1画素付近の構成例を説明する断面図である。1画素には1つの有機EL素子が含まれている。さらに、本実施形態に係る有機EL表示装置はアクティブ・マトリクス型であり、ガラス製の絶縁基板SUB1の正面に薄膜トランジスタTFTが形成されている。この薄膜トランジスタTFTで駆動される一方の電極である陽極ANDと、他方の電極である陰極CTDと、これらの電極の間に挟まれる有機層OLと、により発光部が構成されている。なお、薄膜トランジスタTFTは、ポリシリコン半導体層PSI、ゲート絶縁層ISI、ゲート線（ゲート電極）GL、ソース・ドレイン電極SD、層間絶縁層IS2及びIS3で構成される。

30

【0044】

有機層OLは、例えば、陽極AND側から順に、ホール輸送層HTL、発光層EML、電子輸送層ETL、及び電子注入層EILの積層により形成される。なお、ホール輸送層HTLの下層にホール注入層HILを設けてよい。

40

【0045】

画素電極である陽極ANDは、パッシベーション層PSVの上層に成膜された透明導電層（ITO等）で構成され、パッシベーション層PSVと層間絶縁層IS3に形成されたコンタクトホールを介して薄膜トランジスタTFTのソース・ドレイン電極SDに電気的に接続されている。さらに、陽極AND上に絶縁層を塗布することでバンクBNKが形成され、このバンクBNKで囲まれた凹部内に有機層OLが蒸着される。なお、有機層OLは、インクジェット等の塗布手段で形成されてもよい。そして、この有機層OLとバンクBNKを覆って陰極CTDがベタ膜で形成されている。

【0046】

50

この有機EL表示装置は、ボトムエミッション型なので、図中で二点差線の矢印により示すように、発光層EMLから発せられた光Lが絶縁基板SUB1の表面から外部に出射する。したがって、陰極CTDは光反射能を有する材料で形成される。絶縁基板SUB1の正面側には、封止キャップSUB2（封止ガラス基板）が貼り合わされ、図示しない周辺部を周回するシール内部を真空状態に封止している。

【0047】

なお、以上の説明においては、ボトムエミッション型の有機EL表示装置について説明したが、本発明の実施の形態に係る有機EL表示装置は、トップエミッション型であってもよい。また、以上の説明では、有機層OLに対して、陽極ANDが絶縁基板SUB1側に配置され、陰極CTDが封止キャップSUB2側に配置されることとしたが、陽極ANDと陰極CTDとは逆に配置されてもよい。この場合にも、発光層EMLの絶縁基板SUB1側と逆側の界面（ここでは発光層EMLとホール輸送層HTLとの間の界面）近傍で測定されるClイオン指標値やFイオン指標値が所定値以下となるように有機EL表示装置を製造することで、有機EL表示装置の長寿命化を図ることができる。

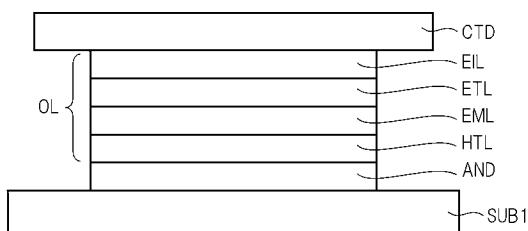
10

【符号の説明】

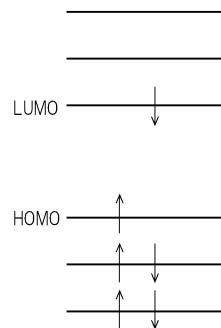
【0048】

SUB1 絶縁基板、AND 陽極、OL 有機層、HTL ホール注入層、HTL ホール輸送層、EML 発光層、ETL 電子輸送層、EIL 電子注入層、CTD 陰極、SUB2 封止キャップ、DCD 乾燥剤、SL シール材。

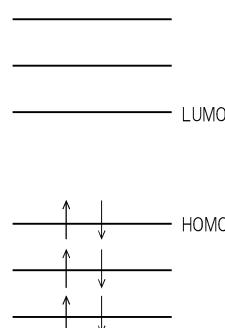
【図1】



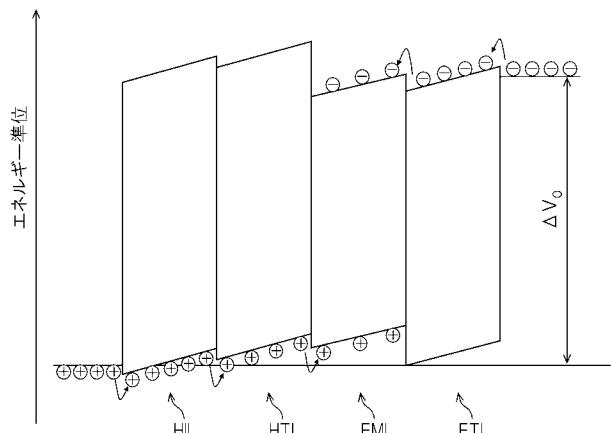
【図2A】



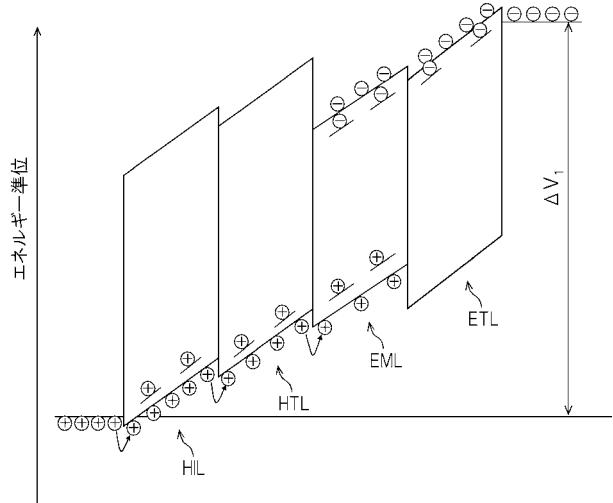
【図2B】



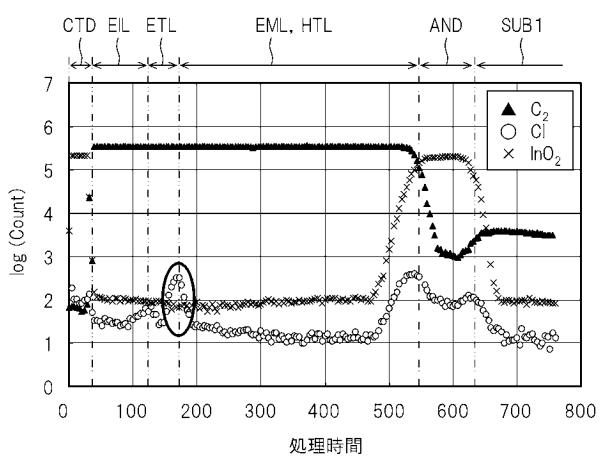
【図3】



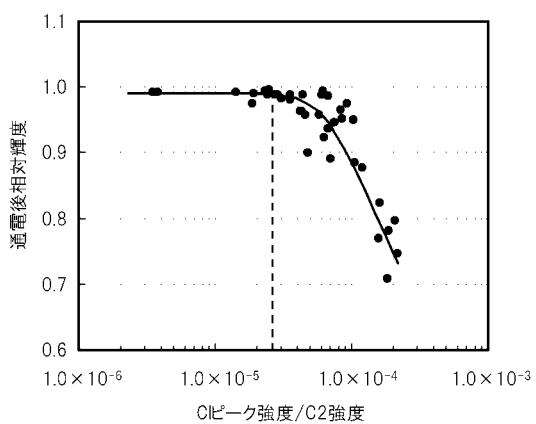
【図4】



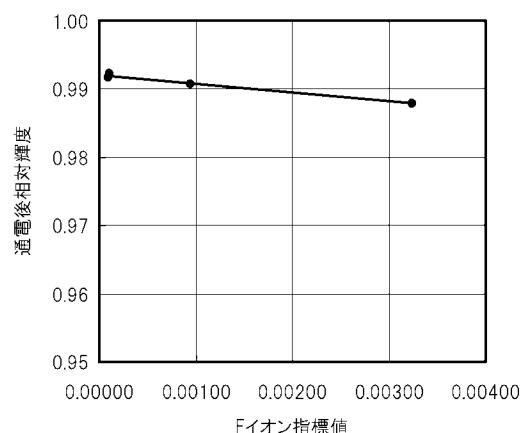
【図5】



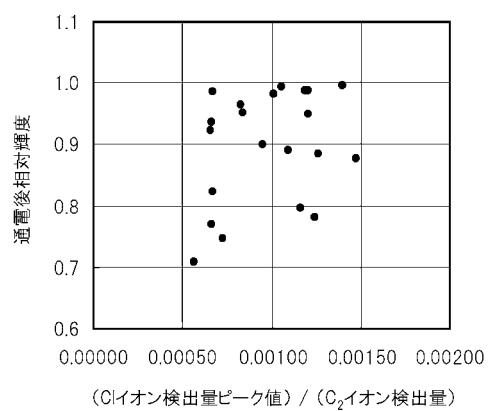
【図6】



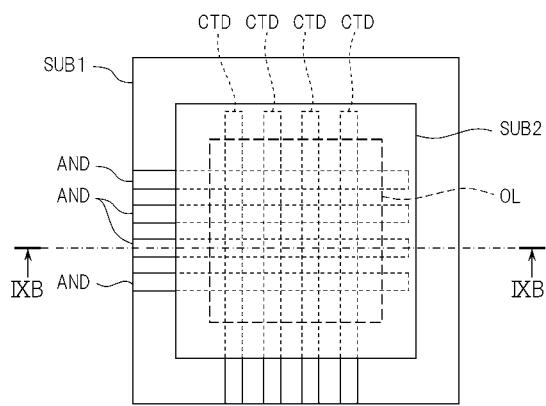
【図7】



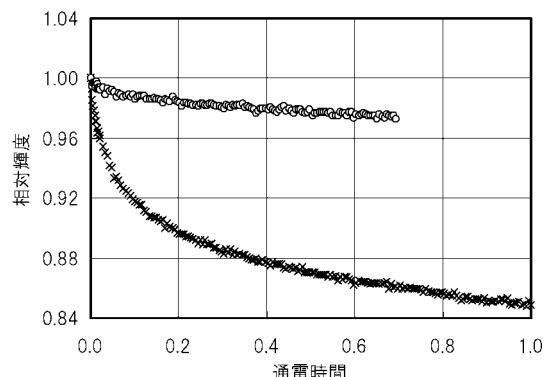
【図8】



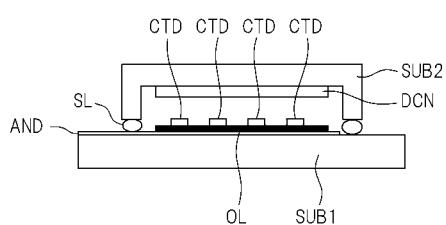
【図9 A】



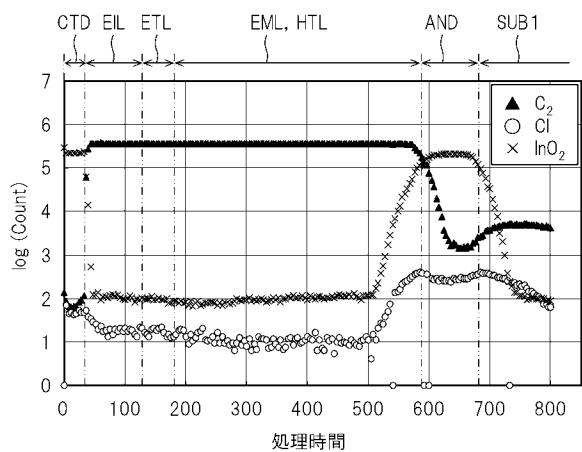
【図10】



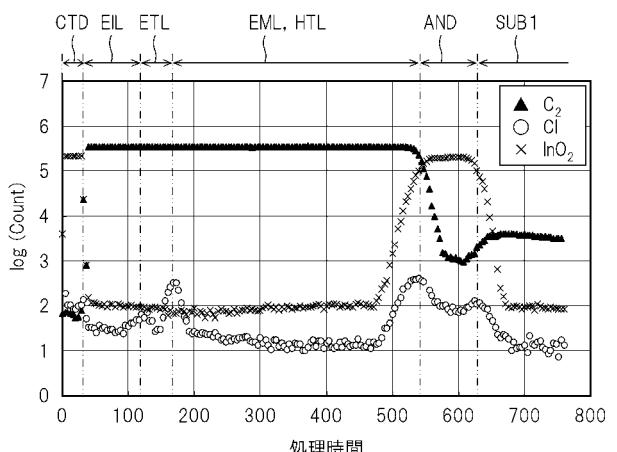
【図9 B】



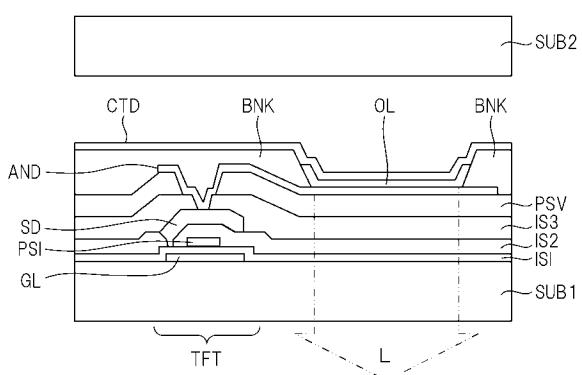
【図 1 1 A】



【図 1 1 B】



【図 1 2】



フロントページの続き

(72)発明者 金子 好之
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立ディスプレイズ内

(72)発明者 奥中 正昭
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立ディスプレイズ内

(72)発明者 軍司 雅和
千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立ディスプレイズ内

(72)発明者 池田 勉
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 佐藤 信彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 石川 信行
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC21 DD50 DD71 DD74 FF00 FF14 GG28 GG33

GG56

专利名称(译)	有机EL表示装置		
公开(公告)号	JP2012028377A	公开(公告)日	2012-02-09
申请号	JP2010162751	申请日	2010-07-20
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所 佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	日立显示器有限公司 佳能公司		
[标]发明人	豊田 裕訓 伊藤 雅人 金子 好之 奥中 正昭 軍司 雅和 池田 勉 佐藤 信彦 石川 信行		
发明人	豊田 裕訓 伊藤 雅人 金子 好之 奥中 正昭 軍司 雅和 池田 勉 佐藤 信彦 石川 信行		
IPC分类号	H01L51/50		
FI分类号	H05B33/14.A H05B33/22.A H05B33/22.C G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD50 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/FF00 3K107/FF14 3K107/GG28 3K107/GG33 3K107/GG56 5C094/AA37 5C094/BA03 5C094/BA27 5C094/CA19 5C094/JA01		
其他公开文献	JP5646893B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题提供使用具有长寿命的有机EL元件的有机EL显示装置。有机EL器件包括在基板的一个表面上依次堆叠的第一电极，有机层和第二电极。有机层包括发光层，发光层的第二电极侧其中，当在有机EL元件上进行深度方向的飞行时间二次离子质谱分析时，在发光层和载流子传输层中检测到的氯离子浓度在最大检测值V Cl 和在检测到最大值的深度处检测到的碳离子检测量V c 之间， $V Cl / V c \leq 2.5 \times 10^{-5}$ 满意是满意的。点域1

