

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-288490

(P2004-288490A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H05B 33/10	H05B 33/10	3K007
H05B 33/14	H05B 33/14	A
H05B 33/26	H05B 33/26	Z

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-79700 (P2003-79700)
 (22) 出願日 平成15年3月24日(2003.3.24)

(71) 出願人 000001443
 カシオ計算機株式会社
 東京都渋谷区本町1丁目6番2号
 (74) 代理人 100090033
 弁理士 荒船 博司
 (74) 代理人 100093045
 弁理士 荒船 良男
 (72) 発明者 熊谷 稔
 東京都八王子市石川町2951番地5 カ
 シオ計算機株式会社八王子研究所内
 (72) 発明者 田野 朋子
 東京都八王子市石川町2951番地5 カ
 シオ計算機株式会社八王子研究所内
 Fターム(参考) 3K007 AB15 DB03 FA01

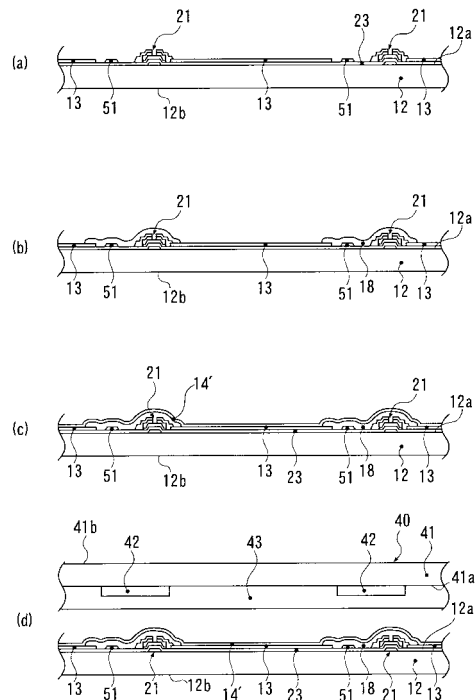
(54) 【発明の名称】 有機EL素子の製造方法及び有機ELパネルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機化合物含有液がより濡れやすくし、EL層を確実に成膜すること。

【解決手段】 透明基板12の表面12a上にアノード13, 13, ...をマトリクス状に形成する。アノード13, 13, ...は、EB蒸着法によって成膜し、これによりアノード13, 13, ...の中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となる。次いで、この透明基板12をシラザン化合物溶液に浸漬することで、シラザン化合物の膜を表層に形成する。透明基板12を放置することで、シラザン化合物を加水分解重合させて、珪素と酸素との主鎖にフルオロアルキル基が結合した濡れ性可変層14'を形成する。その後、光触媒膜43を透過した活性光線を圍繞領域19に照射して、圍繞領域19で濡れ性可変層14'の濡れ性を向上させる。親液性領域14aに有機化合物含有液を塗布することによって、EL層15を成膜し、次にEL層15上にカソード16を形成する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に第一電極、少なくとも一層以上の E L 層、第二電極の順に積層してなる有機 E L 素子を製造する有機 E L 素子の製造方法において、
表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下となる前記第一電極を前記基板上に形成する第一電極形成工程と、
前記 E L 層の材料を含有した有機化合物含有液に対してなじむ親液性膜を前記第一電極上に形成する工程と、
前記親液性膜上に前記有機化合物含有液を塗布することによって前記 E L 層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記第一電極形成工程には、E B 蒸着法によって表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下の前記第一電極を形成する工程を含む
ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 3】

前記第一電極形成工程には、前記第一電極を形成する工程と、その後該第一電極にソフトエッチングを施すことによって前記第一電極の表面粗さ R a を 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含む
ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

20

【請求項 4】

前記第一電極形成工程には、前記第一電極を形成する工程と、その後該第一電極に対してブラスト法を行うことによって前記第一電極の表面粗さ R a を 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含む
ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 5】

前記第一電極形成工程には、前記第一電極を形成する工程と、その後該第一電極上に膜厚 10 ~ 20 の無機物層を成膜する工程と、前記無機物層をマスクとして前記第一電極にエッチングを施す工程と、を含む
ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

30

【請求項 6】

複数の有機 E L 素子が基板上に配列されてなる有機 E L パネルを製造する有機 E L パネルの製造方法において、
表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上となる複数の第一電極を前記基板上に間隔を空けて形成する第一電極形成工程と、
活性光線の被照射によって有機化合物含有液に対する濡れ性が向上する濡れ性可変層を、前記複数の第一電極をまとめて被覆するように形成する工程と、
前記濡れ性可変層のうちそれぞれの前記第一電極に重なった領域に、前記濡れ性可変層を変性するための活性光線を照射する工程と、
前記濡れ性可変層のうちそれぞれの前記第一電極に重なった領域に有機化合物含有液を塗布することでそれぞれの前記第一電極上に、前記表面粗さ R a の二倍以上の厚さで少なくとも一層以上の E L 層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする有機 E L パネルの製造方法。

40

【請求項 7】

前記第一電極形成工程には、E B 蒸着法によって表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下の前記複数の第一電極を形成する工程を含む
ことを特徴とする請求項 6 に記載の有機 E L パネルの製造方法。

【請求項 8】

前記第一電極形成工程には、前記複数の第一電極を形成する工程と、その後前記複数の第一電極にソフトエッチングを施すことによって前記複数の第一電極の表面粗さ R a を 0

50

．5 nm以上前記EL層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする請求項6に記載の有機ELパネルの製造方法。

【請求項9】

前記第一電極形成工程には、前記複数の第一電極を形成する工程と、その後前記複数の第一電極に対してプラスト法を行うことによって前記複数の第一電極の表面粗さRaを0.5 nm以上前記EL層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする請求項6に記載の有機ELパネルの製造方法。

【請求項10】

前記第一電極形成工程には、前記複数の第一電極を形成する工程と、その後前記複数の第一電極上に膜厚10～20の無機物層を成膜する工程と、前記無機物層をマスクとして前記複数の第一電極にエッチングを施すことによって前記複数の第一電極の表面粗さRaを0.5 nm以上前記EL層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする請求項6に記載の有機ELパネルの製造方法。

【請求項11】

基板上に第一電極、少なくとも一層以上のEL層、第二電極の順に積層してなる有機EL素子を製造する有機EL素子の製造方法において、EB蒸着法によって前記第一電極を前記基板上に形成する第一電極形成工程と、前記EL層の材料を含有した有機化合物含有液に対してなじむ親液性膜を前記第一電極上に形成する工程と、前記親液性膜上に前記有機化合物含有液を塗布することによって前記EL層を形成する工程と、を含むことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項12】

前記第一電極は、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズのうちの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項11に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項13】

前記親液性膜は1 nm以下であり、前記第一電極の表面粗さRaはそれより大きいことを特徴とする請求項11又は12に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項14】

前記第一電極は、表面粗さRaを0.5 nm以上前記EL層の厚さの半分以下であることを特徴とする請求項11から13のいずれか一項に記載の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機EL (Electro Luminescence: エレクトロルミネセンス) 素子の製造方法、複数の有機EL素子が基板上に配列されてなる有機ELパネルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子はアノード、EL層、カソードの順に積層された積層構造を為しており、アノードとカソードの間に正バイアス電圧が印加されるとEL層において発光する。このような有機EL素子を画素として基板上にマトリクス状に配列して、各有機EL素子を所定の階調輝度で発光することによって画像表示を行う有機EL表示パネルが実現化されている。

【0003】

特許文献1には、有機EL素子の製造方法について記載されている。この文献に記載された製造方法では、アノード上に光触媒含有層を形成した後、この光触媒含有層をパターン状に露光することによって濡れ性の相違によるパターンを形成し、光触媒含有層に有機化合物含有液を湿式塗布することによってEL層を形成し、EL層上にカソードを形成する。この方法では、光触媒含有層の露光された部分は濡れ性が向上し、露光されていない部

分は濡れ性が低いから、露光された部分に E L 層が形成される。

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】

特開 2 0 0 1 - 2 3 7 0 6 9 号 公 報

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、光触媒含有層を露光して、露光部分の濡れ性が向上したのものとしても、まだ濡れ性が十分に高いとは言えない。従って、露光部分全体に有機化合物含有液が滲まないことがあり、有機化合物含有液が乾燥して形成された E L 層は、露光部分の中央で厚くなり、周辺で薄くなってしまい、E L 層の成膜不良が発生する。

10

そこで、本発明の目的は、有機化合物含有液をより濡れやすくし、E L 層を確実に成膜することである。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

以上の課題を解決するために、請求項 1 に記載の発明は、例えば図 1 ~ 図 2 に示すように、

基板（例えば、透明基板 1 7）上に第一電極（例えば、アノード 1 3）、少なくとも一層以上の E L 層（例えば、E L 層 1 5）、第二電極（例えば、カソード 1 6）の順に積層してなる有機 E L 素子（例えば、有機 E L 素子 1 1）を製造する有機 E L 素子の製造方法において、

20

表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下となる前記第一電極を前記基板上に形成する第一電極形成工程と、

前記 E L 層の材料を含有した有機化合物含有液に対してなじむ親液性膜（例えば、パターン膜 1 4 の親液性領域 1 4 a）を前記第一電極上に形成する工程と、

前記親液性膜上に前記有機化合物含有液を塗布することによって前記 E L 層を形成する工程と、

を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法において、前記第一電極形成工程には、E B 蒸着法によって表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下の前記第一電極を形成する工程を含むことを特徴とする。

30

【 0 0 0 8 】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法において、前記第一電極形成工程には、前記第一電極を形成する工程と、その後該第一電極にソフトエッチングを施すことによって前記第一電極の表面粗さ R a を 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法において、前記第一電極形成工程には、前記第一電極を形成する工程と、その後該第一電極に対してプラスト法を行うことによって前記第一電極の表面粗さ R a を 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする。

40

【 0 0 1 0 】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 に記載の有機 E L 素子の製造方法において、前記第一電極形成工程には、前記第一電極を形成する工程と、その後該第一電極上に膜厚 1 0 ~ 2 0 の無機物層を成膜する工程と、前記無機物層をマスクとして前記第一電極にエッチングを施す工程と、を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

請求項 6 に記載の発明は、例えば図 1 ~ 図 2 に示すように、

複数の有機 E L 素子（例えば、有機 E L 素子 1 1 , 1 1 , ...）が基板（例えば、透明基板 1 7）上に配列されてなる有機 E L パネル（例えば、有機 E L 表示パネル 1 0）を製造す

50

る有機 E L パネルの製造方法において、
表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下となる複数の第一電極（例えば、アノード 1 3 , 1 3 , ... ）を前記基板上に間隔を空けて形成する第一電極形成工程と、
活性光線の被照射によって有機化合物含有液に対する濡れ性が向上する濡れ性可変層（例えば、濡れ性可変層 1 4 ' ）を、前記複数の第一電極をまとめて被覆するように形成する工程と、
前記濡れ性可変層のうちそれぞれの前記第一電極に重なった領域に、前記濡れ性可変層を変性するための活性光線を照射する工程と、
前記濡れ性可変層のうちそれぞれの前記第一電極に重なった領域に有機化合物含有液を塗布することでそれぞれの前記第一電極上に、前記表面粗さ R a の二倍以上の厚さで少なくとも一層以上の E L 層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする。

10

【 0 0 1 2 】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 6 に記載の有機 E L パネルの製造方法において、前記第一電極形成工程には、E B 蒸着法によって表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下の前記複数の第一電極を形成する工程を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 6 に記載の有機 E L パネルの製造方法において、前記第一電極形成工程には、前記複数の第一電極を形成する工程と、その後前記複数の第一電極にソフトエッチングを施すことによって前記複数の第一電極の表面粗さ R a を 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする。

20

【 0 0 1 4 】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 6 に記載の有機 E L パネルの製造方法において、前記第一電極形成工程には、前記複数の第一電極を形成する工程と、その後前記複数の第一電極に対してプラスト法を行うことによって前記複数の第一電極の表面粗さ R a を 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 1 0 に記載の発明は、請求項 6 に記載の有機 E L パネルの製造方法において、前記第一電極形成工程には、前記複数の第一電極を形成する工程と、その後前記複数の第一電極上に膜厚 1 0 ~ 2 0 の無機物層を成膜する工程と、前記無機物層をマスクとして前記複数の第一電極にエッチングを施すことによって前記複数の第一電極の表面粗さ R a を 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下に形成する工程と、を含むことを特徴とする。

30

【 0 0 1 6 】

請求項 1 ~ 1 0 に記載の発明では、第一電極の表面粗さ R a が 0 . 5 n m 以上前記 E L 層の厚さの半分以下であるため、第一電極上に形成されるとともに活性光線に照射された部分又は第一電極上に形成された親液性膜が接触角 2 5 ° 以下となり、より有機化合物含有液に対してなじみやすく、有機化合物含有液がより良く濡れる。そのため、有機化合物含有液が親液性膜又は露光された部分全体に滲み、E L 層の成膜不良を抑えることができる。

40

【 0 0 1 7 】

請求項 1 1 に記載の発明は、例えば図 1 ~ 図 2 に示すように、基板（例えば、透明基板 1 7 ）上に第一電極（例えば、アノード 1 3 ）、少なくとも一層以上の E L 層（例えば、E L 層 1 5 ）、第二電極（例えば、カソード 1 6 ）の順に積層してなる有機 E L 素子（例えば、有機 E L 素子 1 1 ）を製造する有機 E L 素子の製造方法において、E B 蒸着法によって前記第一電極を前記基板上に形成する第一電極形成工程と、前記 E L 層の材料を含有した有機化合物含有液に対してなじむ親液性膜（例えば、パターン膜 1 4 の親液性領域 1 4 a ）を前記第一電極上に形成する工程と、前記親液性膜上に前記有機化合物含有液を塗布することによって前記 E L 層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

50

【0018】

請求項11に記載の発明では、EB蒸着で第一電極を形成することにより、簡易な手法で第一電極の表面粗さRaをより大きくすることができる。そして、表面粗さRaが大きいために、EL層の材料となる有機化合物含有液の親液性膜に対する濡れ性がさらに改善され、EL層を均等な膜厚にすることができ、加えて親液性膜が第一電極と剥がれにくくなるとともに親液性膜の実面積が大きくなり、ひいてはEL層が親液性膜と剥がれにくくなるとともにEL層と親液性膜との接触面積が大きいため、第一電極からの見かけ上の単位面積当たりの電荷の注入効率が上昇し、輝度を向上することが可能となる。

【0019】

請求項12に記載の発明は、請求項11に記載の有機EL素子の製造方法において、前記第一電極は、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズのうちの少なくとも一つを含むことを特徴とする。

10

請求項12に記載の発明では、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズのうちの少なくとも一つを含むのでEB蒸着により表面粗さRaを粗くすることができる。

【0020】

請求項13に記載の発明は、請求項11又は12に記載の有機EL素子の製造方法において、前記親液性膜は1nm以下であり、前記第一電極の表面粗さRaはそれより大きいことを特徴とする。

請求項13に記載の発明では、第一電極の表面粗さRaを親液性膜の厚さより大きくすることにより親液性膜の表面を第一電極の表面に沿った凹凸形状となるようにすることができ、EL層と親液性膜とがみ合わせを良くすることができ、また親液性膜が薄いので高い電荷注入効率を維持することができる。

20

【0021】

請求項14の発明は、請求項11から13のいずれか一項に記載の有機EL素子の製造方法において、前記第一電極は、前記複数の第一電極の表面粗さRaを0.5nm以上前記EL層の厚さの半分以下であることを特徴とする。

請求項14の発明では、有機EL素子の第一電極がショートすることなく、また十分な濡れ性を得ることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下に、図面を用いて本発明の具体的な態様について説明する。ただし、発明の範囲を図示例に限定するものではない。また、以下の説明において、『平面視して』とは、『透明基板12(後述)に対して垂直な方向に見て』という意味である。

30

【0023】

図1は、本発明が適用された製造方法により製造された有機EL表示パネル10の平面図であり、図2は、図1に示された切断線S1-S2で破断して示した断面図である。

【0024】

有機EL表示パネル10は、画素が平面視してマトリクス状に配列されており、アクティブマトリクス駆動方式によりマトリクス表示を行うものである。この有機EL表示パネル10では、一つの画素につき一つの有機EL素子11と一つの画素回路が設けられている。画素回路は、周辺ドライバ(図示略)から信号線51及び走査線52を介して信号を入力し、入力した信号に従って有機EL素子11に流れる電流をオン・オフしたり、有機EL素子11の発光期間中に電流値を保持することで有機EL素子11の発光輝度を一定に保ったりするように設けられている。画素回路は、一つにつき少なくとも一つ以上のトランジスタから構成され、適宜コンデンサも付加されることもあるが、図1においては一例として画素回路が二つのトランジスタ21, 21から構成されたものとする。

40

【0025】

有機EL表示パネル10は平板状の透明基板12を有しており、透明基板12の表面12a上には、横方向に延在した複数の走査線52, 52, ...が形成されている。走査線52, 52, ...は、平面視して、ほぼ等間隔となって互いに平行に配列されている。走査線5

50

2, 52, ... は、導電性を有しており、透明基板 12 の表面 12a 一面に成膜されたゲート絶縁膜 23 によって被膜されている。このゲート絶縁膜 23 上には、縦方向に延在した複数の信号線 51, 51, ... が形成されており、平面視して信号線 51, 51, ... は走査線 52, 52, ... に対して直交している。信号線 51, 51, ... も、平面視して、ほぼ等間隔となって互いに平行に配列されている。

【0026】

透明基板 12 の表面 12a には、複数のトランジスタ 21, 21, ... が形成されている。各トランジスタ 21 は、ゲート電極 22、ゲート絶縁膜 23、半導体膜 24、不純物半導体膜 25, 26、ドレイン電極 27、ソース電極 28 から構成されており、これらが積層されてなる MOS 型電界効果薄膜トランジスタである。ゲート絶縁膜 23 は、透明基板 12 の表面 12a 一面に成膜されており、全てのトランジスタ 21, 21, ... に共通した層となっている。

10

【0027】

トランジスタ 21, 21, ... は保護絶縁膜 18 によって被覆されている。平面視して、保護絶縁膜 18 は、信号線 51, 51, ... 及び走査線 52, 52, ... に重なるようにして網目状に形成されている。平面視して、保護絶縁膜 18 が網目状に形成されることで、保護絶縁膜 18 によって囲繞された複数の囲繞領域 19, 19, ... が透明基板 12 上にマトリクス状に配列されたように形成される。保護絶縁膜 18 は、酸化シリコン (SiO_2) 及び窒化シリコン (SiN) といった無機珪素化合物で形成されている。

20

【0028】

次に、有機 EL 素子 11 について説明する。有機 EL 素子 11 は、透明基板 12 側から第一電極であるアノード 13、有機化合物からなる EL 層 15、第二電極であるカソード 16 の順に積層した積層構造となっている。アノード 13 は、可視光に対して透過性を有するとともに導電性を有し、比較的仕事関数の高いものである。アノード 13 は、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛若しくは酸化スズ又はこれらのうちの少なくとも一つを含む混合物（例えば、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム）で形成されている。

【0029】

平面視して、アノード 13, 13, ... は信号線 51, 51, ... と走査線 52, 52, ... に囲まれた領域にそれぞれ配設されており、アノード 13, 13, ... が互いに間隔をあけて且つマトリクス状になってゲート絶縁膜 23 上に配列されている。

30

【0030】

また、平面視して、アノード 13, 13, ... は囲繞領域 19, 19, ... にそれぞれ対応して臨んでいる。平面視して、囲繞領域 19 の面積がアノード 13 の面積より小さく、囲繞領域 19 がアノード 13 内に配されており、アノード 13 の外周部は保護絶縁膜 18 に重なっている。この例では、アノード 13 がトランジスタ 21 のソース電極 28 に接続されているが、画素回路の回路構成によっては他のトランジスタやコンデンサにアノード 13 が接続されていても良い。

【0031】

アノード 13, 13, ... 上にはパターン膜 14 が全ての有機 EL 素子 11, 11, ... に共通して成膜されており、パターン膜 14 が形成される前のアノード 13, 13, ... それぞれの中心線平均粗さ R_a は 0.5 nm 以上 EL 層 15 の厚さの半分以下である（つまり、EL 層 15 の厚さを $t \text{ [nm]}$ としたら、 $0.5 < R_a < t/2$ ）。中心線平均粗さ R_a が EL 層 15 の総厚の半分以上を超えると、アノード 13 の凸部での EL 層 15 の厚さがアノード 13 の凹部での EL 層 15 の厚さより極端に薄くなってしまい、電界が集中してアノード 13 とカソード 16 とがショートしてしまう恐れがある。パターン膜 14 は、透明基板 12 一面に形成されており、アノード 13, 13, ... とともに保護絶縁膜 18 も被覆している。パターン膜 14 は、アノード 13, 13, ... に重なっている領域において有機化合物含有液に対してなじんで有機化合物含有液が 40° 以下の接触角で濡れる性質（以下、「親液性」を示すという。）を備えた親液性領域 14a, 14a, ... と

40

50

、保護絶縁膜 18 に重なっている領域において有機化合物含有液をはじいて有機化合物含有液が 50°以下の接触角で濡れる性質（以下、「撥液性」を示すという。）を備えた撥液性領域 14b と、にパターン化されている。つまり、パターン膜 14 においては、撥液性領域 14b が平面視して網目状に形成されており、親液性領域 14a, 14a, ... が撥液性領域 14b に囲繞されるようにマトリクス状に形成されている。平面視して、親液性領域 14a の面積は囲繞領域 19 の面積よりも大きく、親液性領域 14a 内に囲繞領域 19 全体が含まれている。

【0032】

パターン膜 14 の親液性領域 14a は非常に薄く、その厚さは 0.0nm より厚く且つ 1nm 以下である。有機化合物含有液とは、EL 層 15 を構成した有機化合物又はその前駆体を含む液であり、EL 層 15 を構成した有機化合物又はその前駆体が溶媒に溶けた溶液であっても良いし、EL 層 15 を構成した有機化合物又はその前駆体が液体に分散した分散液であっても良い。このとき、有機化合物含有液は有機材のような親油性を示すものであっても水のような親水性を示すものであってもよい。

10

【0033】

平面視して、EL 層 15, 15, ... は、マトリクス状に配列されており、親液性領域 14a, 14a, ... 上にそれぞれ成膜されている。

【0034】

各 EL 層 15 は、有機化合物である発光材料で形成された層であって、アノード 13 から注入された正孔とカソード 16 から注入された電子を再結合させることで励起子を生成して発光する層である。また、各 EL 層 15 には、電子輸送性の物質が適宜混合されていても良いし、正孔輸送性の物質が適宜混合されていても良いし、電子輸送性の物質及び正孔輸送性の物質が適宜混合されていても良い。

20

【0035】

各 EL 層 15 は、アノード 13 から順に正孔輸送層、狭義の発光層、電子輸送層となる三層構造であったり、アノード 13 から順に正孔輸送層、狭義の発光層となる二層構造であったり、狭義の発光層からなる一層構造であったり、これらの層構造において適切な層間に電子或いは正孔の注入層が介在した積層構造であったりする。EL 層 15 は、有機化合物含有液を塗布すること（つまり、湿式塗布法）によって成膜される。EL 層 15 の厚さは、アノード 13 の中心線平均粗さ Ra の二倍以上である。

30

【0036】

カソード 16 は、全ての EL 層 15, 15, ... を被覆するように透明基板 12 一面に連続して形成されている。カソード 16 は、少なくとも仕事関数の低い材料を含み、具体的にはマグネシウム、カルシウム、リチウム若しくはバリウムや希土類からなる単体又はこれらの単体を少なくとも一種を含む合金で形成されている。更に、カソード 16 が積層構造となっても良く、例えば、上述のような低仕事関数材料で形成された膜上にアルミニウム、クロム等高仕事関数で且つ低抵抗率の材料で被膜した積層構造でも良い。また、カソード 16 は可視光に対して遮光性を有するのが望ましく、さらに、EL 層 15 から発する可視光に対して高い反射性を有するのが望ましい。つまり、カソード 16 が可視光を反射する鏡面として作用することで、光の利用効率を向上することができる。

40

【0037】

以上のように、パターン膜 14 及びカソード 16 は、全ての有機 EL 素子 11, 11, ... に共通した層となっており、アノード 13 及び EL 層 15 が有機 EL 素子 11 ごとに独立して形成されている。

【0038】

次に、図 3 及び図 4 を用いて有機 EL 表示パネル 10 の製造方法について説明する。まず、スパッタ法、PVD 法及び CVD 法等といった成膜工程、フォトリソグラフィ法等といったマスク工程、エッチング法等といった薄膜の形状加工工程を適宜行うことによって、信号線 51, 51, ... 及び走査線 52, 52, ... をパターンニング形成するとともに、画素ごとにアノード 13 及びトランジスタ 21, 21 を透明基板 12 の表面 12a 上に

50

パターンニング形成する(図3(a))。ここで、アノード13及びトランジスタ21をパターンニング形成するに際して、トランジスタ21のソース電極28とアノード13が接続されるように、レジストでマスクする。

【0039】

また、アノード13, 13, ...を形成するに際して、酸化インジウム、酸化亜鉛若しくは酸化スズ又はこれらのうちの少なくとも一つを含む混合物(例えば、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム)からなる透明導電層をゲート絶縁膜23一面に成膜するが、特にEB蒸着法(電子ビーム蒸着法)によって透明導電層を成膜する。EB蒸着法によって透明導電層を成膜すると、透明導電層の表面の中心線平均粗さ R_a が0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となる。透明導電層の成膜後に透明導電層にマスクを施し、マスクに従って透明導電層をエッチング等によって形状加工し、マスクを除去すると、中心線平均粗さ R_a が0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となるアノード13, 13, ...がマトリクス状にパターンニングされる。

10

アノード13の中心線平均粗さ R_a は、アノード13の表面の平均的凹凸の程度を示すものであり、アノード13の略面方向の所定の方向の直線軸をx軸とし、アノード13の略面の法線方向の軸をy軸としたとき、アノード13の表面の凹凸となる粗さ曲線 $f(x)$ は、以下の式(a)で表される。

$$y = f(x) \quad \dots (a)$$

で表すことができる。

ここで、アノード13のx軸方向に、位置0から位置sまでの(x軸方向に基準長さsの)粗さ曲線 $f(x)$ を抜き取り、アノード13の表面が描く曲線から粗さ曲線 $f(x)$ までの偏差の2乗和が最小となる粗さ曲線 $f(x)$ の平均線となる。粗さ曲線 $f(x)$ の平均線に平行な直線であって、且つこの平行な直線と粗さ曲線 $f(x)$ とで囲まれる面積のうち、凸側と凹側との面積が等しくなる粗さ曲線 $f(x)$ の中心線となる。

20

粗さ曲線 $f(x)$ から粗さ曲線 $f(x)$ の中心線の方向に沿った位置0から位置sの中心線平均粗さ R_a は、以下の式(b)で表される。

【数1】

$$R_a = \frac{1}{s} \int_0^s |f(x)| dx \quad \dots (b)$$

30

【0040】

アノード13, 13, ...及びトランジスタ21, 21, ...の形成後、PVD法及びCVD法等といった成膜工程、フォトリソグラフィ法等といったマスク工程、エッチング法といった薄膜の形状加工工程を行うことによって、アノード13, 13, ...を囲繞するように網目状の保護絶縁膜18を形成する。保護絶縁膜18を形成することによって、保護絶縁膜18に囲繞された囲繞領域19, 19, ...が形成され、各囲繞領域19においてアノード13が露出している(図3(b))。

【0041】

次いで、透明基板12の表面12a側を即ちアノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面を洗浄する。洗浄としては、大気圧未満の減圧下における酸素プラズマ洗浄であっても良いし、紫外線/オゾン洗浄であっても良い。その後、アノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面、透明基板12の裏面、その他全体を純水で洗浄する。次いで、透明基板12に例えば窒素ガスといった不活性ガスを吹き付けて、透明基板12を乾燥させる。

40

【0042】

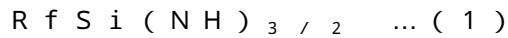
次いで、フッ素を含む官能基を有したシラン化合物、特にシラン化合物の中でも、フッ素を含む官能基を有したシラザン化合物からなる膜を透明基板12の表面12a側にコーティングする。具体的には、フッ素を含む官能基を有したシラザン化合物を含有した溶液(以下、シラザン系溶液という。)に透明基板12を浸漬し、その後透明基板12を引き上げることによって、透明基板12の表面12a側にシラザン系溶液を塗布する(

50

ディップコート法)。

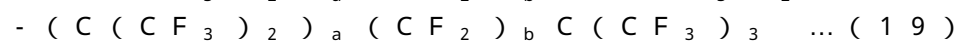
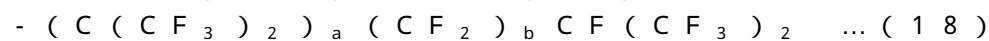
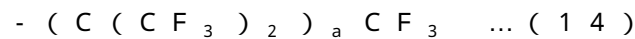
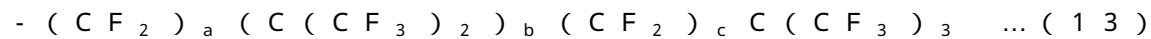
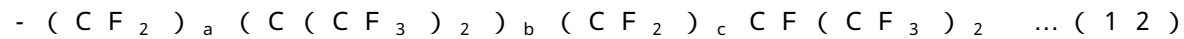
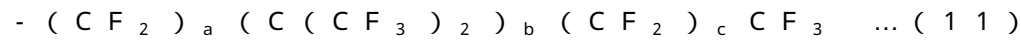
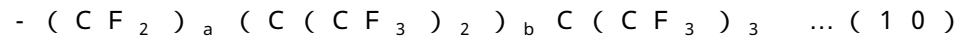
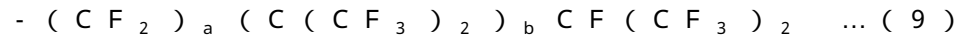
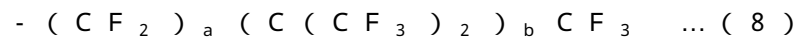
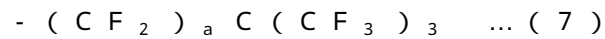
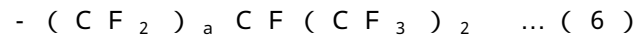
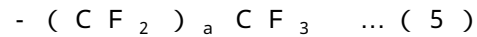
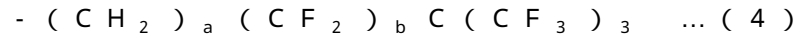
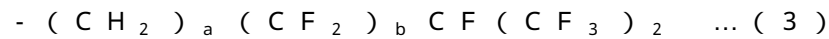
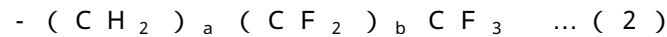
【0043】

ここで、「フッ素を含む官能基を有したシラザン化合物」とは、Si - N - Si結合を有し、N又は/及びSiにフッ素を含む官能基が結合したものであり、例えば次の一般式(1)で表すオリゴマー又はポリマーが挙げられる。



一般式(1)においてRfは、フッ素を含む官能基である。

「フッ素を含む官能基」としては、フルオロアルキル基があり、例えば、次の一般式(2)~(19)で表す官能基が挙げられる。



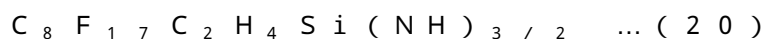
一般式(2)~(19)においてa, b, cはいずれも整数である。

【0044】

シラザン系溶液の溶媒としては、フッ素系溶剤が挙げられる。

【0045】

ここでは、シラザン化合物として、次の一般式(20)及び化学構造式(21)で表せるシラザンオリゴマー(KP-801M:信越化学工業株式会社製)を用いる。そして、上述のディップコート工程においては、このシラザンオリゴマーを溶質としてm-キシレンヘキサフロライド溶媒に溶かしたシラザン系溶液(濃度3wt%)に透明基板12を約一分間浸漬する。

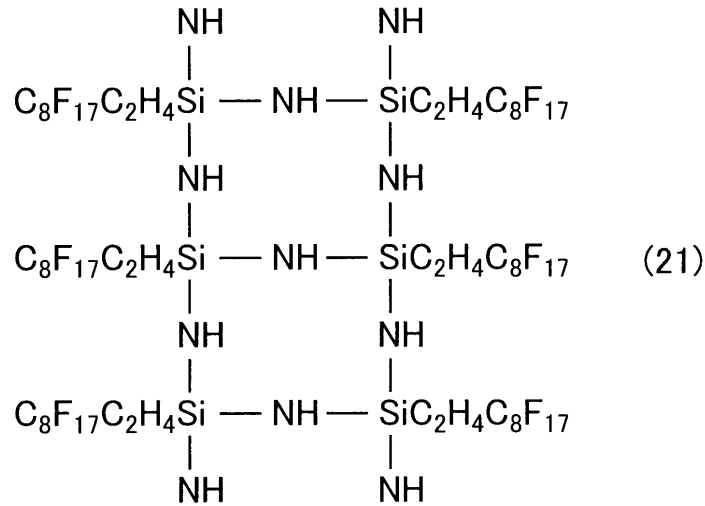


【化1】

10

20

30



10

【0046】

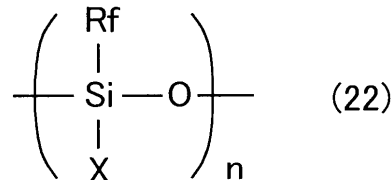
次いで、透明基板12に例えば窒素ガスといった不活性ガスを吹き付けて、シラザン系溶液の溶媒を蒸発させることで、シラザン化合物がアノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面に堆積した状態となる。

【0047】

次いで、透明基板12を10~30分間放置すると、雰囲気中の水分によってシラザン化合物が加水分解・重合するとともに保護絶縁膜18と化学的に結合する。これにより、図3(c)に示すように、フッ素を含む官能基が結合した重合体からなる濡れ性可変層14'が、アノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18全体を覆うように一面に成膜される。濡れ性可変層14'に含まれる重合体は、次の一般式(22)で表される。

20

【化2】



30

【0048】

一般式(22)において、Rfは上述したようにフッ素を含む官能基であって撥液性を示す官能基であり、Xはシラザン化合物と結合したアノード13の原子若しくは原子団、保護絶縁膜18の原子若しくは原子団、アノード13若しくは保護絶縁膜18の表面と結合したシラザン化合物の一部の原子若しくは原子団、又は、化学構造式(21)におけるNH基を置換した基を構成する原子若しくは原子団のいずれかであり、nは100以上の整数である。シラザン化合物が一般式(20)で表されるシラザンオリゴマーの場合には、RfはC₈F₁₇C₂H₄となり、XがOとなる。シラザン化合物は活性が高く、アノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18にも吸着しやすいから、濡れ性可変層14'がアノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面に化学吸着した状態で成膜される。従って、濡れ性可変層14'においては、シラザン化合物の単分子ユニットにおける主鎖であるRf-Si-X-基又はRf-Si-基が、アノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面に対して略垂直方向に配列するとともに隣接する単分子ユニットのSiが、アノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面に沿った方向に対して加水分解により酸素をエーテル結合の状態では重合されている。つまり、シラザン化合物は、アノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面の面方向に重合されるとともに、アノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面に形成された、単分子ユニットにおける主鎖であるRf-Si-X-基又はRf-Si-基の上方に、更に単分子ユニットにおける主鎖Rf-Si-X-基又はRf-Si-基が積み重なるということが殆どなくなる。このため、濡れ性可変

40

50

層 1 4 ' の厚さは、実質的に単分子ユニットにおける主鎖（ここでは重合体としての側鎖に相当。）である R f - S i - X - 基又は R f - S i - 基の長さに等しくなる。またこの濡れ性可変層 1 4 ' は、各単分子ユニットにおける主鎖の中のフッ素を含む官能基 R f が濡れ性可変層 1 4 ' の表面側に配置するように重合されているから、表面では各官能基 R f の撥液性によって有機化合物含有液に対して撥液性を示す。

【 0 0 4 9 】

次いで、透明基板 1 2 を放置した後に、透明基板 1 2 の表面 1 2 a 側を m - キシレンヘキサフロイド液ですすぐことで、アノード 1 3 , 1 3 , ... 及び保護絶縁膜 1 8 の表面に堆積した未反応のシラザン化合物を洗い流す。このとき、アノード 1 3 , 1 3 , ... では、中心線平均粗さ R a が 0 . 5 n m 以上 E L 層 1 5 の厚さの半分以下と凹凸の差が大きく、一画素当たりのアノード 1 3 の表面積が十分大きいので、アノード 1 3 表面上の濡れ性可変層 1 4 ' が塗布された実面積も大きい。

10

【 0 0 5 0 】

次いで、図 3 (d) に示すように、透明基板 1 2 にフォトマスク基板 4 0 を対向させて更に後述するフォトマスク基板 4 0 の光触媒膜 4 3 に活性光線を照射することで生じる触媒作用により濡れ性可変層 1 4 ' がパターン膜 1 4 となる。活性光線としては、可視光線、紫外線、赤外線等があるが、後述する光触媒膜 4 3 を励起するものである。

【 0 0 5 1 】

ここで、フォトマスク基板 4 0 について説明する。フォトマスク基板 4 0 は活性光線を透過する透明基板 4 1 を有し、この透明基板 4 1 の一方の面 4 1 a には、圍繞領域 1 9 , 1 9 , ... に対応するようにマトリクス状に配列された複数の開口部を有するマスク 4 2 が網目状に形成され、約 0 . 2 μ m 厚の光触媒膜 4 3 がマスク 4 2 全体を被覆するように一方の面 4 1 a 上に成膜されている。つまり、マスク 4 2 は、保護絶縁膜 1 8 に対応するパターンに形成されている。マスク 4 2 によって圍繞される開口部の開口面積は、圍繞領域 1 9 の面積よりやや大きくなっている。

20

【 0 0 5 2 】

マスク 4 2 は活性光線を反射したり、吸収したりし、活性光線を透過しない。光触媒膜 4 3 は、酸化チタン (T i O ₂)、酸化亜鉛 (Z n O)、酸化スズ (S n O ₂)、チタン酸ストロンチウム (S r T i O ₃)、酸化タングステン (W O ₃)、酸化ビスマス (B i ₂ O ₃) 及び酸化鉄 (F e ₂ O ₃) の中から選ばれる一種又は二種以上の物質で形成されている。ここでは、酸化チタンを光触媒膜 4 3 として用いる。酸化チタンは、アナターゼ型とルチル型があり本発明では何れも使用することができるが、アナターゼ型の酸化チタンは励起波長が 3 8 0 n m 以下であるからより好ましい。

30

【 0 0 5 3 】

以上のようなフォトマスク基板 4 0 の上方に活性光線を照射する光源を配置し、透明基板 4 1 の裏面 4 1 b から面 4 1 a に向けて活性光線を照射する。マスク 4 2 では活性光線が遮蔽されるが、マスク 4 2 によって圍繞された開口部を通過してマスク 4 2 の無い部分では光触媒膜 4 3 に照射される。従って、濡れ性可変層 1 4 ' のうちマスク 4 2 に重なる領域つまり保護絶縁膜 1 8 上の領域には、活性光線が入射しないが、それぞれの圍繞領域 1 9 に重なる領域には活性光線が入射する。

40

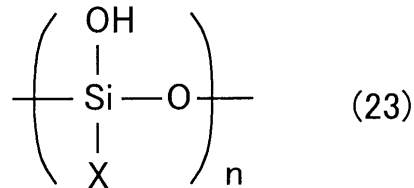
活性光線が光触媒膜 4 3 を透過する際に活性酸素種 (\cdot O H) が生成され、この活性酸素種が濡れ性可変層 1 4 ' と化学反応を引き起こす。濡れ性可変層 1 4 ' のうち圍繞領域 1 9 , 1 9 , ... に重なった領域には、光触媒膜 4 3 を透過した活性酸素種が到達し、保護絶縁膜 1 8 に重なった領域には、マスク 4 2 によって活性光線が遮蔽されるから活性酸素種が届かない。このように光触媒の作用は、光触媒膜 4 3 に活性光線が入射することによって活性酸素種が発生し、発生した活性酸素種がフォトマスク基板 4 0 と濡れ性可変層 1 4 ' との間の気相を拡散し、濡れ性可変層 1 4 ' に到達した活性酸素によって濡れ性可変層 1 4 ' の化学構造を変化させる。なお、マスク 4 2 によって圍繞される開口部の開口面積が圍繞領域 1 9 の面積よりもやや大きいため、それぞれの圍繞領域 1 9 よりもやや外側にも活性酸素種が到達する。

50

【0054】

濡れ性可変層14'のうちマスク42と重ならない領域は、光触媒の作用により生成された活性酸素種(・OH)により撥液性を示すRf基が脱離して、親水性を示す水酸基に置換され、一般式(23)に示すようになる。

【化3】



10

この領域が親液性領域14aである。親液性領域14aは、フッ素を含む官能基(上記Rf)が分解・脱離し、水酸基に置換されるために、有機化合物含有液に対して親液性を示し、後述するEL層15を構成する材料が含まれる液体をはじくことなくこの液体を親液性領域14aの表面に均一に成膜することが可能になる。このとき、アノード13, 13, ...では、中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下と凹凸の差が大きく、一画素当たりのアノード13の表面積が十分大きいので、アノード13表面の濡れ性可変層14'が塗布された実面積も大きい。

【0055】

更に、親液性領域14aにおいては、珪素と酸素からなる重合体における主鎖がアノード13, 13, ...の表面に沿った状態で形成され、且つ、撥液性を示すフッ素を含む官能基が水酸基に置換されるため、膜厚も単分子ユニットにおける主鎖(ここでは重合体としての側鎖に相当。)であるHO-Si-X-基又はHO-Si-基の長さに等しく、1nm以下と非常に薄くすることができる。そのため、活性酸素種が生成された領域であるアノード13, 13, ...上では、パターン膜14の膜厚が非常に薄くなり、親液性領域14a自体が正孔等の電荷の注入、輸送に支障をきたすことはほとんどない。

20

そして、濡れ性可変層14'のうちマスク42と重なる領域には、活性酵素が到達しないから化学変化が起きず、EL層15を構成する材料が含まれる液体に対して依然撥液性を示す。この領域が、撥液性領域14bである。撥液性領域14bは、親液性領域14aと連続して形成されているとともに親液性領域14aよりもほぼフッ素を含む官能基Rfの

30

【0056】

以上のように濡れ性可変層14'を部分的に露光することによってパターン膜14を形成した後、それぞれの囲繞領域19内にEL層15をアノード13の中心線平均粗さRaの二倍以上の膜厚となるように成膜する。EL層15, 15, ...の成膜は、液滴吐出技術(インクジェット技術)を応用して行う。つまり、図4(e)に示すように、EL層15の構成材料を含有した有機化合物含有液を吐出することのできるノズル70を透明基板12に対向させて、駆動装置によって透明基板12に対して相対的にノズル70を水平面に沿って移動させつつ、ノズル70が囲繞領域19上に位置した時にノズル70から有機化合物含有液を液滴として一回又は複数回吐出する。これにより、有機化合物含有液の液滴が

40

【0057】

着弾した液滴が親液性領域14aで広がって膜になり、そしてその膜が固化することによって、EL層15が形成される。パターン膜14は囲繞領域19内において親液性領域14aとなっているため、着弾した液滴が濡れやすいとともにしみやすく、有機化合物含有液が囲繞領域19内全体にいきわたる。

【0058】

特に、アノード13, 13, ...の中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下に粗く形成されているため、親液性領域14aの表面積が広がって、親液性

50

領域 1 4 a に液滴が濡れやすい。これは以下のように説明することができる。

【 0 0 5 9 】

固体表面に対する液滴の濡れは、二つの因子によって決まる。一つは、固体を構成する物質とその表面を濡らす液滴との組み合わせによって決まる化学的因子であり、もう一つは、固体表面のミクロな凹凸構造の因子である。

平らな面における接触角 θ は、固体と液滴の表面張力、及び固体と液滴との界面張力の釣り合いによって決まり、次の Young の式が成り立つ。

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \theta \quad \dots (24)$$

ここで、 γ_s は固体の表面張力、 γ_L は液滴の表面張力、 γ_{sL} は固体と液体との界面張力である。表面が平らでなく微細な凹凸構造を有している、マクロ的な面積に比べ実表面積は大きくなる。表面積が r 倍大きくなったとすると式 (24) 中の固体の表面張力、固体と液体との界面張力のみ r を乗じる必要がある。

$$\cos \theta_f = r (\gamma_s - \gamma_{sL}) / \gamma_L \quad \dots (25)$$

ここで、 θ_f は粗い表面上での接触角である。 r は常に 1 より大きな正の数であるから、 $\cos \theta$ が正であるかつまり $< 90^\circ$ であるか、 $\cos \theta$ が負であるかつまり $> 90^\circ$ であるかによって、 $\cos \theta_f$ は大きな正又は負の値となる。つまり、表面が粗くなることによって濡れる表面は、より濡れるようになり、はじく表面はよりはじくようになる。

以上により、親液性領域 1 4 a がより濡れるようになる。

【 0 0 6 0 】

親液性領域 1 4 a は、0 nm より長く 1 nm 以下の厚さであり、アノード 1 3 の中心線平均粗さ R_a が 0.5 nm 以上 EL 層 1 5 の厚さの半分以下と凹凸の差が大きいので、親液性領域 1 4 a の表面は凹凸があり、平滑でない状態となっている。したがって EL 層 1 5 はパターン膜 1 4 の凹凸に噛み合うように成膜されるので EL 層 1 5 とパターン膜 1 4 との間で剥離が生じにくい。加えて、囲繞領域 1 9 よりやや外側にも活性光線が入射して囲繞領域 1 9 よりも広い親液性領域 1 4 a が形成されているから、EL 層 1 5 となる液滴の親液性領域 1 4 a での接触角が低くなるので有機化合物含有液が確実に囲繞領域 1 9 内全体にいきわたる。そのため、EL 層 1 5 が均等な厚さで成膜されるとともに、EL 層 1 5 とパターン膜 1 4 との間に剥離が生じにくくなり、不良の発生率を抑えることができる。さらに、それぞれの親液性領域 1 4 a の周囲は撥液性領域 1 4 b となっているため、有機化合物含有液が撥液性領域 1 4 b に滲むことがない。そのため、隣り合う二つの画素の有機化合物含有液同士が混ざり合うことがない。したがって、常に均等な厚さで EL 層 1 5, 1 5, ... を成膜することができ、隣り合う二つの画素が互いに異なる発光色の有機化合物含有液の場合に色純度の高い発色ができる。

【 0 0 6 1 】

なお、EL 層 1 5 が積層構造である場合には、それぞれの層について有機化合物含有液を準備し、囲繞領域 1 9 内にそれぞれの有機化合物含有液を順にノズルで吐出することでそれぞれの層を積層していく。例えば、EL 層 1 5 が正孔注入層、狭義の発光層からなる二層構造の場合には、正孔注入層の有機化合物含有液（正孔注入層を構成する有機化合物（例えば、導電性高分子である PEDOT（ポリチオフェン））と、ドーパントである PSS（ポリスチレンスルホン酸））が水系溶媒に分散した分散液）を各囲繞領域 1 9 内に吐出することで正孔注入層を成膜し、次いで、狭義の発光層の有機化合物含有液（ポリフルオレン系発光材料が例えばトルエン、キシレン、テトラリンといった有機溶媒に溶解した溶液）を各囲繞領域 1 9 内に吐出することで EL 層 1 5 を成膜する。この場合でも、パターン膜 1 4 のうち各親液性領域 1 4 a では、正孔注入層の有機化合物含有液がなじみ、撥液性領域 1 4 b では正孔注入層の有機化合物含有液がはじかれる。

【 0 0 6 2 】

次いで、窒素雰囲気中でホットプレートによる乾燥、又は、真空中でのシーズヒータによる乾燥を行って、残留した溶媒を除去する。次いで、蒸着やスパッタ法等の PVD 法及び CVD 法といった成膜方法によって、EL 層 1 5, 1 5, ... を被覆するようにしてカソー

10

20

30

40

50

ド16を一面に成膜する(図4(e))。EL層15は囲繞領域19内全体にいきわたって形成されているから、カソード16が直接アノード13に接触することもなく、カソード16とアノード13がショートすることがない。カソード16の成膜後、封止樹脂、封止ガラスといった封止材でこれら有機EL素子11, 11, ...を封止するが、特にメタルキャップ、ガラス等の封止基板に紫外線硬化樹脂又は熱硬化性接着剤を塗布して、その封止基板をカソード16側に貼り合わせるのが望ましい。

【0063】

以上のように製造された有機EL表示パネル10では、画素回路が信号線51及び走査線52を介して入力した信号に従って有機EL素子11に電流を流す。有機EL素子11では、アノード13からEL層15へ正孔が注入され且つカソード16からEL層15へ電子が注入されることで、電流が流れる。そして、EL層15において正孔及び電子が輸送されて、EL層15にて正孔及び電子が再結合することによってEL層15で発光する。アノード13, 13, ...及び透明基板12が透明であるため、EL層15で発した光は透明基板12の裏面12bから出射し、裏面12bが表示面となる。

【0064】

以上のように、本実施の形態では、シラザン化合物を加水分解・重合させることで濡れ性可変層14'を成膜し、珪素と酸素で構成された重合体としての主鎖がアノード13, 13, ...及び保護絶縁膜18の表面に沿った状態で全面に形成され、各囲繞領域19内において親液性領域14aの実質的な厚さが、濡れ性可変層14'の単分子ユニットにおける主鎖からフッ素を含む官能基Rfを除く厚さとなり非常に薄い。従って、アノード13とEL層15との間にパターン膜14が介在してもパターン膜14の絶縁性を無視することができ、アノード13からEL層15へ正孔が注入されることが阻害されない。アノード13, 13, ...では、中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下と凹凸の差が大きいため濡れ性可変層14'が塗布された実面積も大きいので、必然的に濡れ性可変層14'とEL層15との接触面積が大きくなる。したがって濡れ性可変層14'からEL層15への正孔を注入する実面積も大きいので、より輝度(cd/m²)を向上することができる。

【0065】

また、濡れ性可変層14'を成膜する前に酸素プラズマ洗浄又は紫外線/オゾン洗浄を行い、その後更に純水で洗浄するから、撥液性を有する非常に薄い濡れ性可変層14'を簡単に成膜することができる。特に、純水で洗浄したため、保護絶縁膜18上に撥液性の濡れ性可変層14'を確実に成膜することができる。これは、純水で洗浄しなかった場合には保護絶縁膜18上に撥液性の濡れ性可変層14'を十分に成膜することができないこともあるので、純水洗浄によって保護絶縁膜18の表層に付着させた水分子でシラザン化合物の加水分解重合反応を起させている。

【0066】

また、本実施形態では、濡れ性可変層14'内に光触媒を含有させないで、フォトマスク基板40を通じて濡れ性可変層14'に活性酸素種を照射することで、濡れ性可変層14'を部分的に反応させている。濡れ性可変層14'のうち活性光線の照射された領域が親液性領域14aになり、アノード13からEL層15へ正孔が注入されることは阻害されないとともに、パターン膜14がEL層15に化学的に影響を与えることもない。

【0067】

また、濡れ性可変層14'のうち活性光線の照射された領域が親液性領域14aになり、特に親液性領域14a内でもアノード13に重なっている部分は中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となっていることからより濡れやすいから、EL層15が囲繞領域19全体にいきわたってしみやすい。これによりEL層15が囲繞領域19全体にいきわたって均一に成膜されているから、アノードとカソードの間でショートが生じない。また、EL層15とパターン膜14との間に剥離が生じにくいから、発光したEL層15にダークスポットが発生しにくい。

【0068】

10

20

30

40

50

なお、上述の説明では、EB蒸着法によってアノード13を形成することによって中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となるように形成したが、以下の三通りの何れか方法によって中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となるアノード13を形成しても良い。

【0069】

〔別の方法(1)〕

トランジスタ21, 21, ...をパターンニングする時に、酸化インジウム、酸化亜鉛若しくは酸化スズ又はこれらのうちの少なくとも一つを含む混合物(例えば、錫ドーブ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドーブ酸化インジウム)からなる透明導電層をゲート絶縁膜23一面に成膜するが、中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下であれば、その成膜方法EB蒸着法に限らず、イオンプレーティング法、スパッタ法、その他のPVD法、CVD法であっても良い。透明導電層の成膜後に透明導電層にマスクを施し、マスクに従って透明導電層を形状加工し、マスクを除去すると、アノード13, 13, ...がマトリクス状にパターンニングされる(図3(a))。

10

【0070】

アノード13, 13, ...及びトランジスタ21, 21, ...の形成後、上述の場合と同様にアノード13, 13, ...を囲繞するように網目状の保護絶縁膜18を形成する(図3(b))。

【0071】

次いで、アノード13, 13, ...の露出した部分に対してソフトエッチングを施すことによって、配向性によるエッチングレートの差によりアノード13, 13, ...の表面は中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となるように形成される。そして、以上に説明した場合と同じようにパターン膜14、EL層15, 15, ...、カソード16を形成する。

20

この方法では、アノード13, 13, ...の形成方法が、EB蒸着法に限定されないため、アノード13, 13, ...の形成方法の自由度が増す。

【0072】

〔別の方法(2)〕

トランジスタ21, 21, ...をパターンニングする時に、PVD法又はCVD法によって、酸化インジウム、酸化亜鉛若しくは酸化スズ又はこれらのうちの少なくとも一つを含む混合物(例えば、錫ドーブ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドーブ酸化インジウム)からなる透明導電層をゲート絶縁膜23一面に成膜する。透明導電層の成膜後に透明導電層にマスクを施し、マスクに従って透明導電層を形状加工し、マスクを除去すると、アノード13, 13, ...がマトリクス状にパターンニングされる(図3(a))。アノード13, 13, ...及びトランジスタ21, 21, ...の形成後、上述の場合と同様にアノード13, 13, ...を囲繞するように網目状の保護絶縁膜18を形成する(図3(b))。

30

【0073】

次いで、アノード13, 13, ...の露出した部分に向けてケイ砂等のブラスト材を吹き付けることによって(ブラスト法)、アノード13, 13, ...の表面は中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となるように形成される。ブラスト材としてケイ砂を用いるブラスト法を特にサンドブラスト法という。次いで、アノード13, 13, ...の表面に付着したブラスト材を水洗等により洗い流す。

40

そして、以上に説明した場合と同じようにパターン膜14、EL層15, 15, ...、カソード16を形成する。

以上のようなブラスト法は薬品を用いず行うことができるため、薬品の廃棄・処理するという問題がない。

【0074】

〔別の方法(3)〕

トランジスタ21, 21, ...をパターンニングする時に、PVD法又はCVD法によって、酸化インジウム、酸化亜鉛若しくは酸化スズ又はこれらのうちの少なくとも一つを含む混

50

合物（例えば、錫ドーブ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドーブ酸化インジウム）からなる透明導電層をゲート絶縁膜23一面に成膜する。透明導電層の成膜後に透明導電層にマスクを施し、マスクに従って透明導電層を形状加工し、マスクを除去すると、アノード13, 13, ...がマトリクス状にパターンニングされる（図3（a））。アノード13, 13, ...及びトランジスタ21, 21, ...の形成後、上述の場合と同様にアノード13, 13, ...を囲繞するように網目状の保護絶縁膜18を形成する（図3（b））。

【0075】

次いで、アノード13, 13, ...の露出した部分に、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等の無機物を10~20（オングストローム）の膜厚でスパッタ法により成膜する。無機物層の膜厚が10~20と非常に極薄であるため、その膜は所々で欠陥があって非連続となっている。そして、無機物層をマスクとしてウェットエッチング又はドライエッチングをアノード13, 13, ...に施すことにより、アノード13, 13, ...の表面は中心線平均粗さRaが0.5nm以上EL層15の厚さの半分以下となるように形成される。エッチング後に無機物層を除去しなくても良い。

そして、以上に説明した場合と同じようにパターン膜14、EL層15, 15, ...、カソード16を形成する。

この方法では、アノード13, 13, ...上に無機物層のマスクを施しているため、エッチング方法、エッチング条件の制限が緩くなり、アノード13, 13, ...に対してエッチングすることができる環境が厳しく制限されない。

【0076】

なお、本発明は上記実施の形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、種々の改良並びに設計の変更を行っても良い。

例えば、上記実施形態の有機EL表示パネル1は自発光式であるため、ページプリンタといった画像形成装置の線走査機構に用いることができる。

また、上述の説明では、カソード16が全ての有機有機EL素子11, 11, ...について共通しているが、カソードとアノードの配置を代えて有機有機EL素子11各画素ごとにカソードを形成しても良い。

また、板状の透明基板12の代わりにシート状の透明なフィルム基板であっても良い。

【0077】

また、上述の説明では液滴吐出法によって複数のEL層15, 15, ...をパターンニングしていた。しかしながら、パターン膜14では親液性領域14a, 14a, ...がマトリクス状にパターンニングされているため、有機化合物含有液をパターン膜14に塗布して透明基板12を回転させること（スピコート法）によって、複数のEL層15, 15, ...をマトリクス状にパターンニングすることができる。また、パターン膜14の親液性と撥液性のパターンニングを利用して、ディップコート法又はダイコート法によって複数のEL層15, 15, ...をマトリクス状にパターンニングしても良い。更には、平版印刷法、凹版印刷法、凸版印刷法を用いて複数のEL層15, 15, ...をマトリクス状にパターンニングしても良い。

【0078】

また、上述の説明ではディップコート法によって濡れ性可変層14'を成膜したが、スピコート法、刷毛塗り法又は蒸着法によって濡れ性可変層14'を成膜しても良い。

【0079】

また、上述の説明では濡れ性可変層14'に光触媒が含まれていないが、光触媒を含有したシラザン系溶液を塗布することによって濡れ性可変層14'に光触媒を含有させても良い。この場合には、フォトマスク基板40に光触媒膜43を設けなくても良い。

【0080】

また、フッ素を含む官能基を有するシラン化合物として、シラザン化合物を挙げたが、シランカップリング剤（加水分解重合可能なフルオロアルキル基含有珪素化合物）といった他のシラン化合物やその他の撥液性を示す官能基でもよく、置換される官能基は水酸基以外の親液性の官能基であっても良い。

10

20

30

40

50

【0081】

また、保護絶縁膜18をパターンングした後であって濡れ性可変層14'を成膜する前に、図5に示すように保護絶縁膜18に重なるようにして網目状の仕切り壁20をパターンングしても良い。仕切り壁20の幅は、透明基板12に近づくとつれて大きく、保護絶縁膜18の幅より狭い。仕切り壁20は、絶縁性を有しており、ポリイミド樹脂、ノボラック樹脂、アクリル樹脂等といった樹脂で形成されている。

【0082】

【実施例】

以下に、実施例を挙げることにより、本発明をさらに具体的に説明する。

第一の実施例では、上記実施形態で説明したようにITOからなるアノード13, 13, ...をEB蒸着法で成膜した。アノード13, 13, ...の中心線平均粗さRaを、原子間力顕微鏡(AFM)で上記(b)式に沿ってカットオフ値12.5 μ として測定したところ、10.5nmであった。この場合に、フォトマスク基板40を用いて露光する前に、濡れ性可変層14'のうちアノード13に重なった部分(撥液性を示す)に有機化合物含有液を滴下し、有機化合物含有液の接触角を測定した。更に、フォトマスク基板40を用いて露光した後にアノード13に重なった親液性領域14aに有機化合物を滴下し、有機化合物含有液の接触角を測定した。有機化合物含有液として、PEDOT及びPSSを水系溶媒に分散させた分散液にエタノールを添加したもの(有機化合物含有液No.1)と、有機化合物含有液No.1よりもエタノールの添加量を二倍にした(有機化合物含有液No.2)ものを用いた。有機化合物含有液No.1の重量比は、水：エタノール：PEDOT及びPSS = 94.25wt%：5wt%：0.75wt%であり、有機化合物含有液No.2の重量比は、水：エタノール：PEDOT及びPSS = 89.25wt%：10wt%：0.75wt%である。有機化合物含有液にエタノールを添加したのは、エタノールを添加しないと分散液の粘性が高くてインクジェットヘッドを用いた液滴吐出法で分散液を連続して塗布することができないためである。有機化合物含有液No.1のエタノール添加量は、液滴吐出法で実用することのできる下限であり、有機化合物含有液No.1より少ない添加量では液滴吐出法で連続して液滴を吐出することができない。

【0083】

第二の実施例では、アノード13, 13, ...をHDAP-IP法(イオンプレーティング法)で成膜し、アノード13, 13, ...の中心線平均粗さRaを0.8nmとした。第三の実施例では、アノード13, 13, ...をスパッタ法で成膜し、アノード13, 13, ...の中心線平均粗さRaを4.1nmとした。そして、実施例と同様にして、露光前の濡れ性可変層14'のうちアノード13に重なった部分(撥液性を示す)に有機化合物含有液を滴下し、有機化合物含有液の接触角を測定するとともに、露光後にアノード13に重なった親液性領域14aに有機化合物を滴下し、有機化合物含有液の接触角を測定した。測定結果を表1に示す。

【0084】

【表1】

アノードの成膜方法	中心線平均粗さRa	露光前の濡れ性可変層14'への接触角		露光後の親液性領域14aでの接触角	
		有機化合物含有液No.1	有機化合物含有液No.2	有機化合物含有液No.1	有機化合物含有液No.2
HDAP-IP法	0.8nm	101.4°	107.8°	24.8°	22.5°
スパッタ法	4.1nm	100.2°	107.7°	24.9°	20.9°
EB蒸着法	10.5nm	114.6°	123.7°	13.2°	12.0°

【0085】

10

20

30

40

50

表 1 からわかるように、露光後の接触角を比較すると、HDAP-IP法の場合、スパッタ法の場合、EB蒸着法の場合の順に接触角が小さくなり、EB蒸着法を用いてアノード 13 を成膜すると有機化合物含有液が親液性領域 14 a で最も濡れやすいことがわかる。また、EB蒸着法の場合は、他の方法の場合に比較して、露光前では接触角が最も大きく、有機化合物含有液を最もはじきやすいことがわかる。更に、EB蒸着法の場合、他の方法の場合に比較して、露光前から露光後の間で接触角の変化率が最も大きいことがわかる。

いずれの場合も、親液性領域 14 a の接触角が 25°以下となり有機化合物含有液の成膜に有効であることが確認された。特にEB蒸着法では特に中心線平均粗さ Ra が 10 nm 以上になり、親液性領域 14 a の接触角が 15°以下となり、著しく接触角の改善がみられた。また撥液性領域 14 b の接触角も 110°を越えているため、精度の高いEL層 15 の成膜を行うことができる。

10

【0086】

【発明の効果】

本発明によれば、第一電極の表面粗さ Ra が大きいため、第一電極上に形成された親液性膜、第一電極上に形成されるとともに活性光線に照射された部分が、より有機化合物含有液に対してなじみやすく、有機化合物含有液がより良く濡れる。そのため、有機化合物含有液が親液性膜又は露光された部分全体に滲み、EL層の成膜不良を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【図 1】本発明を適用した有機EL表示パネルを示した平面図である。

【図 2】図 1 に示された有機EL表示パネルの断面図である。

【図 3】図 1 に示された有機EL表示パネルの製造工程を示した図面である。

【図 4】図 3 の続きの製造工程を示した図面である。

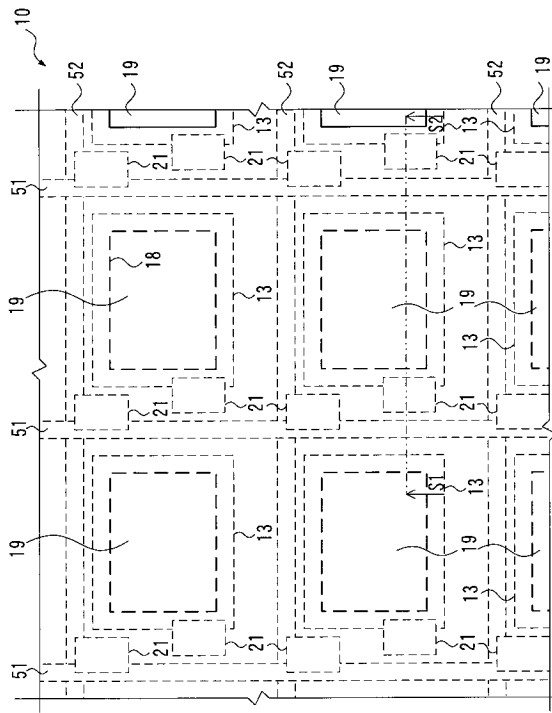
【図 5】図 1 に示された有機EL表示パネルとは別の有機EL表示パネルを示した断面図である。

【符号の説明】

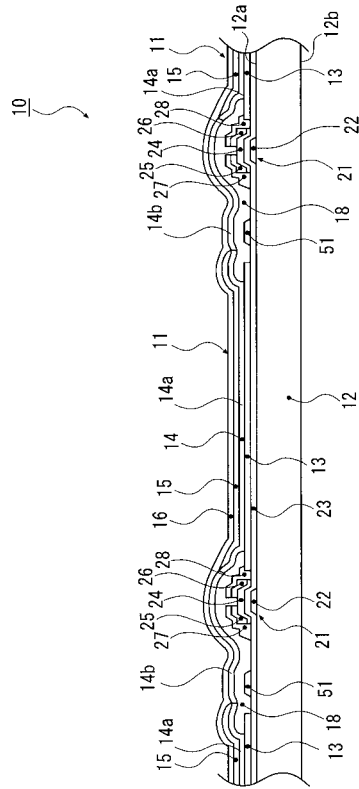
- 10 有機EL表示パネル（有機ELパネル）
- 11 有機EL素子
- 12 透明基板（基板）
- 13 アノード（第一電極）
- 14' 濡れ性可変層
- 14 パターン膜
- 14 a 親液性領域（親液性膜）
- 14 b 撥液性領域
- 15 EL層
- 16 カソード（第二電極）

30

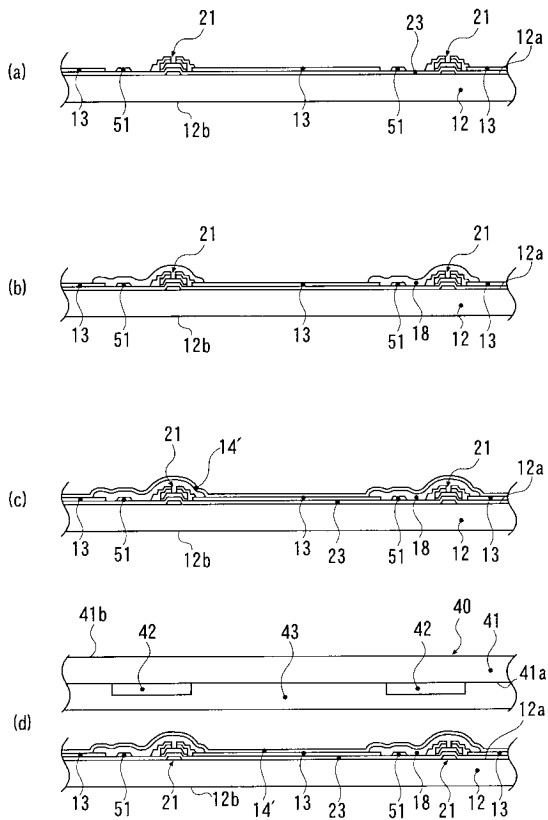
【 図 1 】



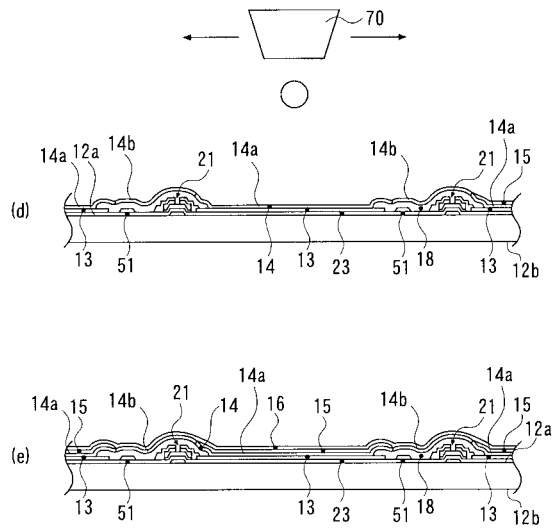
【 図 2 】



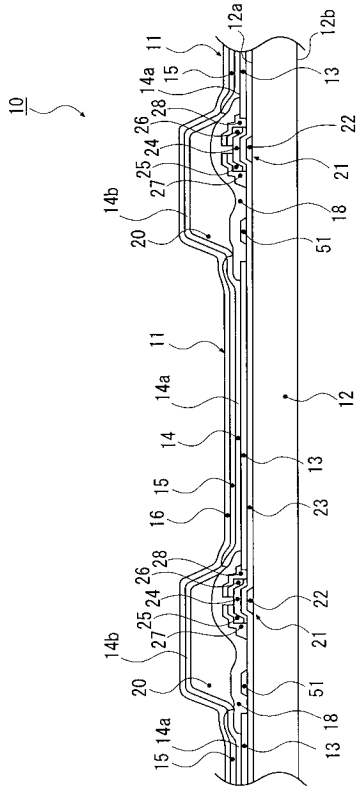
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



专利名称(译)	有机EL元件的制造方法和有机EL面板的制造方法		
公开(公告)号	JP2004288490A	公开(公告)日	2004-10-14
申请号	JP2003079700	申请日	2003-03-24
[标]申请(专利权)人(译)	卡西欧计算机株式会社		
申请(专利权)人(译)	卡西欧计算机有限公司		
[标]发明人	熊谷稔 田野朋子		
发明人	熊谷 稔 田野 朋子		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/26		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/26.Z G09F9/30.365 G09F9/30.365.Z H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB15 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC45 3K107/DD22 3K107/DD46X 3K107/FF08 3K107/FF15 3K107/GG04 3K107/GG06 3K107/GG08 3K107/GG23 3K107/GG24 3K107/GG28 5C094/AA42 5C094/AA55 5C094/BA27 5C094/DA13 5C094/FB01 5C094/FB04 5C094/GB10 5C094/JA08		
其他公开文献	JP4258239B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：使含有有机化合物的液体更易润湿，并确保形成EL层。 解决方案：阳极13、13 ...以矩阵形式形成在透明基板12的表面12a上。阳极13、13，...通过EB气相沉积法形成，使得阳极13、13，...的中心线平均粗糙度Ra为EL层15的厚度的0.5nm以上且一半以下。 然后，将透明基板12浸入硅氮烷化合物溶液中以在表面上形成硅氮烷化合物的膜。通过原样保留透明基板12，硅氮烷化合物被水解和聚合以形成润湿性可变层14；其中氟代烷基键合到硅和氧的主链上。之后，已经穿过光催化膜43的光化射线被施加到周围区域19，以改善周围区域19中的润湿性可变层14的润湿性。 通过将含有有机化合物的液体施加到亲液区域14a来形成EL层15，然后在EL层15上形成阴极16。 [选择图]图3

