

(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2009-266417

(P2009-266417A)

(43) 公開日 平成21年11月12日(2009.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/28 (2006.01)	H 0 5 B 33/28	3 K 1 0 7
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-111403 (P2008-111403)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成20年4月22日 (2008. 4. 22)		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	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	大山 淳史
			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	岩倉 靖
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置及びこれに使用される基板

(57) 【要約】

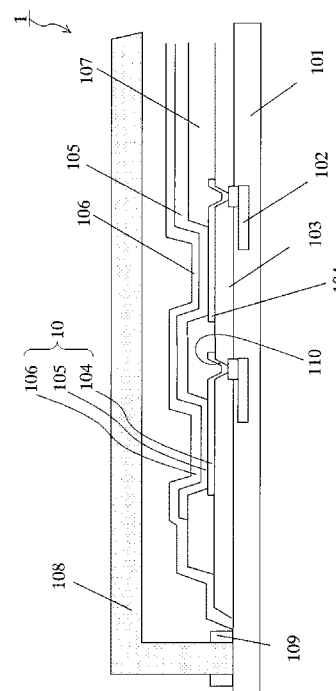
【課題】より低電圧で駆動し、より長期間の寿命耐久性を有する有機EL表示装置及びこの表示装置に使用される基板を提供する。

【解決手段】基板101上にInを含む透明導電体酸化物からなる陽極（下部電極104）が形成されている有機EL表示装置用基板において、該陽極が以下に示す関係式（1）を満たす材料で構成されることを特徴とする、有機EL表示装置用基板、及びこの基板を具備する表示装置1。

$$\frac{y}{x} \geq 0.4 \quad (1)$$

（式（1）において、xは、X線光電子分光法による陽極の最表面の O_{1s} に由来する530 eVにある主ピーク（ O_{1s} 主ピーク）の高さもしくは面積を表す。yは、当該主ピークから+2 eV以内にある O_{1s} サブピークの高さもしくは面積を表す。）

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に In を含む透明導電体酸化物からなる陽極が形成されている有機 EL 表示装置用基板において、

該陽極が以下に示す関係式 (1) を満たす材料で構成されることを特徴とする、有機 EL 表示装置用基板。

【数 1】

$$\frac{y}{x} \geq 0.4 \quad (1)$$

10

(式 (1) において、x は、X 線光電子分光法による陽極の最表面の O_{1s} に由来する 530 eV にある主ピーク (O_{1s} 主ピーク) の高さもしくは面積を表す。y は、当該主ピークから $+2\text{ eV}$ 以内にある O_{1s} サブピークの高さもしくは面積を表す。)

【請求項 2】

前記陽極がさらに以下に示す関係式 (2) を満たす材料で構成されることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機 EL 表示装置用基板。

【数 2】

$$0 < \frac{b}{a} \leq 0.3 \quad (2)$$

20

(式 (2) において、a は、X 線光電子分光法による陽極最表面の In_3d_5 に由来する 444 eV 付近にあるピーク高さもしくは面積を表す。b は、X 線光電子分光法による陽極最表面の C_{1s} に由来する 284 eV 以上 290 eV 以下のピーク高さもしくは面積を表す。尚、 b/a は原子換算比である。)

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の有機 EL 表示装置用基板を具備す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】

30

本発明は、有機 EL 表示装置及びこれに使用される基板に関する。

【背景技術】

【0002】

有機材料のエレクトロルミネセンス (electro-luminescence: 以下、EL と記す。) を利用した有機 EL 素子は、陽極と陰極との間に、有機キャリア輸送層や有機発光層を積層させた有機化合物層が設けられている素子である。また有機 EL 素子は、低電圧直流駆動による高輝度発光が可能な発光素子として注目されている。

【0003】

有機 EL 素子を使用した表示装置として、例えば、各画素に素子を駆動するための薄膜トランジスタ (thin film transistor: 以下「TFT」と記す) を設けたアクティブマトリックス型の表示装置がある。アクティブマトリックス型の表示装置は、高画質、長寿命という観点から特に開発が進んでいる。

40

【0004】

ところで、アクティブマトリックス型の表示装置を作製する際に、下部電極上に画素を区画する絶縁部材を設ける必要がある。ここで、下部電極上にあって画素を区画する絶縁部材は、フォトリソットを使用したパターニング及びエッチングにより所定の形状に形成される。このとき、下部電極の表面に、絶縁部材又はフォトリソットに由来する有機化合物成分又は無機化合物成分が表面汚染物として残留する場合がある。この表面汚染物は、駆動電圧の上昇や発光寿命の短縮化をもたらす表示装置の特性を損なう原因となるため、できる限り除去する必要がある。

50

【0005】

この表面汚染物は、非特許文献1にて開示されているX線光電子分光法により確認することができる。ここで非特許文献1によれば、下部電極であるITO電極表面を酸素プラズマ処理した後、X線光電子分光法によりこの下部電極の最表面の測定を行っている。また非特許文献1では、X線光電子分光法により O_{1s} 主ピークに+2 eV程度で隣接する位置に、 O_{1s} サブピークが観測されており、 O_{1s} サブピークが上述のような表面汚染物に由来するものであると結論している。

【0006】

また特許文献1では、非特許文献1と同様にITO電極に逆スパッタを施すことで O_{1s} サブピークを消失させることが開示されている。また、特許文献1には、逆スパッタ法で表面汚染物が除去されていること、並びに逆スパッタをITO電極表面に施すことによる有機EL表示装置の寿命特性及び正孔注入特性の向上についても開示している。

【0007】

しかし、非特許文献2及び3では、前述の O_{1s} サブピークをITO電極最表面における水酸基であると帰属している。また少なくともX線光電子分光測定によるスペクトルからでは、特許文献1で言うところの表面汚染物に由来するピーク並びに非特許文献2及び3で言うところのITO電極最表面における水酸基に由来するピークは同一位置かつ同一形状に出現している。このことから O_{1s} サブピークが結局何に由来するのかが判別できない。

【0008】

そこで、下部電極の表面に残留する表面汚染物と、下部電極の最表面状態とを区別し得る別の方法を探る必要がある。この方法が確立すれば、表面汚染物の残留状況及び下部電極の最表面状態に関する情報を把握することが可能となり、有機EL表示装置の特性を向上させることにつながる。

【0009】

一方、非特許文献4より、金属酸化物の表面に存在する水酸基が π 電子系や非共有電子対の吸着サイトになっているとの報告がなされている。もしそうであれば、有機EL表示装置を構成する下部電極の表面に一定量の水酸基を形成することで、その直上に成膜される正孔注入層と当該下部電極との相互作用が強くなり、デバイス特性の向上に繋がるものと考えられる。

【0010】

【特許文献1】特開2002-170666号公報

【非特許文献1】Applied Physics Letters 78(17), 2595(2001)

【非特許文献2】Corrosion science, 17, 1(1977)

【非特許文献3】Surface and Interface Analysis, 19, 595(1992)

【非特許文献4】IR Spectra of Adsorbed Species (1974)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、より低電圧で駆動し、より長期間の寿命耐久特性を有する有機EL表示装置及びこの表示装置に使用される基板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】

【0012】

本発明の有機EL表示装置用基板は、基板上にInを含む透明導電体酸化物からなる陽極が形成されている有機EL表示装置用基板において、

該陽極が以下に示す関係式(1)を満たす材料で構成されることを特徴とする。

【0013】

【数 1】

$$\frac{y}{x} \geq 0.4 \quad (1)$$

(式(1)において、 x は、X線光電子分光法による陽極の最表面の O_{1s} に由来する530 eVにある主ピーク(O_{1s} 主ピーク)の高さもしくは面積を表す。 y は、当該主ピークから+2 eV以内にある O_{1s} サブピークの高さもしくは面積を表す。)

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、より低電圧で駆動し、より長期間の寿命耐久特性を有する有機EL表示装置及びこの表示装置に使用される基板を提供することができる。また、本発明の基板を備える有機EL表示装置は、低電圧印加での駆動を実現すると共に、長期間安定した駆動を実現することができるため、従来と比べて性能が高い有機EL表示装置であるといえる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

まず本発明の有機EL表示装置用基板について説明する。本発明の有機EL表示装置用基板は、Inを含む透明導電体酸化物からなる陽極が基板上に形成されているものである。また、基板上に形成されている陽極は、以下に示す関係式(1)と関係式(2)を満たす材料で構成される。

【0016】

【数 2】

$$\frac{y}{x} \geq 0.4 \quad (1)$$

【0017】

式(1)において、 x は、X線光電子分光法による陽極の最表面の O_{1s} に由来する530 eVにある主ピーク(O_{1s} 主ピーク)の高さもしくは面積を表す。

【0018】

式(1)において、 y は、当該主ピークから+2 eV以内にある O_{1s} サブピークの高さもしくは面積を表す。

【0019】

式(1)において、 y/x は、好ましくは、0.5以上2.0以下である。

【0020】

x 及び y は、式(1)の関係を満たしていることにより、素子を駆動するために必要とする印加電圧を低減することができると共に、長期間にわたる安定した素子の駆動が可能となるため、有機EL表示装置の性能をより高めることができる。

【0021】

仮に、 x 及び y が式(1)の関係を満たさない場合は、有機EL表示装置の性能を向上させることができない。このため O_{1s} サブピークは、有機EL表示装置の性能、特に、経時的な輝度低下量を抑制させるのに必要なファクターであるといえる。従って、 O_{1s} サブピークは、陽極の構成材料である金属酸化物に存在する水酸基に由来するものであると考えられる。

【0022】

また、本発明の基板上に形成されている陽極は、関係式(1)に加えて、さらに以下に示す関係式(2)を満たす材料で構成されるのが好ましい。

【0023】

【数 3】

$$0 < \frac{b}{a} \leq 0.3 \quad (2)$$

【0024】

式(2)において、aは、X線光電子分光法による陽極最表面の $I_{n_3d_5}$ に由来する444 eV付近にあるピーク高さもしくは面積を表す。

【0025】

式(2)において、bは、X線光電子分光法による陽極最表面の C_{1s} に由来する284 eV以上290 eV以下のピーク高さもしくは面積を表す。尚、 C_{1s} は、炭化水素化合物の存在を示す指標となるピークである。 10

【0026】

尚、式(2)において、 b/a は原子換算比である。

【0027】

a及びbが、式(2)の関係を満たしていることにより、素子を駆動するために必要とする印加電圧を低減することができると共に、長期間にわたる安定した素子の駆動が可能となるため、有機EL表示装置の性能をより高めることができる。

【0028】

以上のように、陽極のX線光電子分光測定において、評価対象を O_{1s} に由来するピークだけではなく C_{1s} に由来するピークも含めることにより、陽極の表面汚染状態をより正しく把握することができる。 20

【0029】

また、本発明の有機EL発光装置は、陽極の構成材料が式(1)及び式(2)の関係を満たすと有機EL表示装置の駆動特性、特に、経時的な輝度低下量がさらに抑制される。

【0030】

次に、本発明の有機EL表示装置を詳細に説明するが、以下に示される実施態様において取り上げられている材料はあくまでも例示に過ぎず、本発明はこれに限定されるものではない。

【0031】

図1は、本発明の有機EL表示装置の一実施形態に係るアクティブマトリックス型の有機EL表示装置を示す概略図である。図1に示される有機EL発光装置1は、基板101と、基板101に内蔵されている複数のTFT102とを有する。基板101には後述する有機EL素子10を駆動するための駆動回路(不図示)が素子毎に有機EL素子10の周辺に内蔵されている。これらの回路は、TFT102及び配線で構成され、外部取出し端子群(不図示)を通して外部回路と接続される。 30

【0032】

基板101上には、基板101に内蔵されたTFT102及び配線を覆ってその表面を絶縁化及び平坦化させることを目的として第一絶縁層103が設けられている。

【0033】

第一絶縁層103上には、下部電極(陽極)104、有機化合物層105及び上部電極(陰極)106がこの順に積層されてなる有機EL素子10が設けられている。有機EL素子10は、TFT102によって駆動され、TFT102に対応してマトリックス状に配置されている。ここで有機EL素子10は、有機EL表示装置1の画素として機能する。尚、有機EL素子10中の下部電極104と基板101上の配線とは、第一絶縁層103にパターニング形成されたコンタクトホール110を介して接続されている。また、上部電極106は全ての有機EL素子10に対して共通に形成されている。 40

【0034】

さらに、第一絶縁層103上には、第二絶縁層107が有機EL素子10に隣接するように配置されている。第二絶縁層107は、有機EL素子10を形成する際に、隣接する画素同士に有機EL素子10の、特に、発光層(不図示)を構成する材料が混和しないよ 50

うにするための隔壁として機能する。

【0035】

また、有機EL表示装置1は、有機EL素子10及び駆動回路の上に、表示装置の機械的強度の維持及び表示装置への水分透過防止を目的として、封止部材108が接着剤109により基板101に接着されている。

【0036】

次に、本発明の有機EL表示装置を構成する部材について説明する。

【0037】

基板101として、無アルカリガラス基板、ガラス／樹脂積層基板、PET、PS、PC、PN等の樹脂基板等が使用できる。

【0038】

TFT102として、例えば、以下の工程で作製されるものが挙げられる。

1. 基板上にPoly-Siからなるゲート電極を作製する
2. 次に、ゲート電極上にゲート絶縁膜を形成する
3. 次に、ゲート絶縁膜の上に、ゲート電極と整合するチャネル領域、Poly-Siからなるソース及びドレイン電極を有する半導体薄膜をそれぞれ設ける

【0039】

第一絶縁層103及び第二絶縁層107の構成材料は、いずれも成膜硬化後の体積抵抗率が $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であって、かつ何らかの手段でパターニングが可能である絶縁材料が使用される。第一絶縁層103及び第二絶縁層107の構成材料となる絶縁材料として、例えば、感光性(メタ)アクリル樹脂、ノボラック樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等の有機材料や、窒化珪素(SiN)、酸化窒化珪素(SiON)等の窒化珪素系無機材料を使用することが可能である。

【0040】

有機EL素子10は、上述したように下部電極104、有機化合物層105及び上部電極106をこの順に積層してなるものである。

【0041】

下部電極104を構成する材料として、好ましくは、ITO、IZO、ITZO等のインジウム系酸化物を含む透明導電膜である。下部電極104は、単一の層で構成されてもよいし、複数の層で構成されてもよい。

【0042】

有機化合物層105は、発光層又は発光性を有する層を有するものであるが、その材質及び必要に応じて当該有機化合物層を複数の層で構成してもよい。このとき有機化合物層105の層組成は、特に制限されるものではない。具体的には、有機化合物層105は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層等を含み、これらの層を適宜積層して構成される。尚、有機化合物層105のうち下部電極104と接触する層を構成する材料は、アミノ基を含有する有機化合物とするのが好ましい。

【0043】

上部電極106を構成する材料としては、ITO、IZO、ITZO等のインジウム系酸化物を含む透明導電膜、Al、Mg、Au等の金属材料が使用できる。上部対向電極106は、単一の層で構成されてもよいし、複数の層で構成されてもよい。

【0044】

封止部材108は、ガラス製の封止部材を使用してもよい。また、上部電極106を形成した後にSiN、SiO₂、有機高分子等を単層もしくは異なる材質の層を複数積層して前記ガラス封止部材108の代替としてもよい(不図示)。

【0045】

本発明の有機EL表示装置の製造方法の具体例を以下に示す。ただし本発明はこれに限定されない。

【0046】

図1の有機EL表示装置1は、まず、下部電極や絶縁層を備えた有機EL表示装置用の

10

20

30

40

50

基板を作製する。具体的には、TFT102を備える基板101上に、第一絶縁層103を所望のパターンで形成する。次に、この第一絶縁層103上に下部電極104を所望のパターンで形成する。次に、第一絶縁層103上又は下部電極104上に第二絶縁層107を所望のパターンに形成する。これにより下部電極や絶縁層を備えた有機EL表示装置用の基板が作製される。

【0047】

この有機EL表示装置用の基板を作製するプロセスにおいて、第一絶縁層103、下部電極104及び第二絶縁層107の各部材をそれぞれパターンニングする方法は、公知の方法を採用することができる。

【0048】

次に、この有機EL表示装置用の基板に対して、以下に示す処理を施す。

【0049】

まずこの有機EL表示装置用の基板に備わっている下部電極104に対して、X線光電子分光装置の内部に設置されている Ar^+ 銃にて逆スパッタを施す。逆スパッタの条件は、 Ar^+ 銃への加速電圧にして1kV以下、照射時間にして10s以下の条件で実施する。

【0050】

次に、当該基板に備わっている下部電極104に対して、X線光電子分光装置の内部に真空接続されて設置されている酸素プラズマ装置を使用して酸素プラズマ処理を施す。処理を行う場合、酸素流量は10slm程度、プラズマ装置の電源電力にして1W以下が好適な条件である。

【0051】

尚、酸素プラズマ処理の代わりに、当該基板に対して、アルカリ性溶液への浸漬処理を施してもよい。この場合、好ましくは、アルカリ性溶液への浸漬処理を施した後、 Ar^+ 銃による逆スパッタをさらに施す。またアルカリ性溶液への浸漬処理を施す前に酸による溶液処理を行うのも好ましい。

【0052】

有機EL表示装置用の基板について、上述した逆スパッタ等の処理を施すことにより、当該基板に備わっている下部電極104は、X線光電子分光法で測定したときに、式(1)及び式(2)で示される特性を有することになる。尚、上述した逆スパッタ法等の処理は、例えば、 Ar 銃により Ar を直接に対象物に照射するため、ターゲットは不要である。従って、上記X線光電子分光法で用いるX線光電子分光装置に比較的容易に担持させることが可能であり、その操作も簡易に行うことが可能である。

【0053】

以上のようにして本発明の基板を作製した後、下部電極104上に有機化合物層105、上部電極106を、蒸着・スパッタ・塗布等の公知の方法で形成する。

【0054】

上部電極106を形成した後は、接着剤109により封止部材108と基板101とを接着させる。以上により本発明の有機EL表示装置が得られる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例をもって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施例に限定されるものではない。

【0056】

<実施例1>

本実施例では図1に示すアクティブマトリクス型の有機EL表示装置で使用する電極付基板を以下に方法により製造した。

【0057】

TFT102及び回路配線(不図示)が形成されている基板101に、フォトレジストA(JSR社製、ポジレジスト性アクリル樹脂)を塗布し、第一絶縁層103になる薄膜

10

20

30

40

50

を形成した。次に、 100°C で5分間加熱することで当該薄膜中の溶媒を蒸発した。次に、マスクを介してUV照射を行った後、UV光を露光した部分をアルカリ液で除去することで当該薄膜のパターニングを行なった。次に、 120°C で30分加熱することでレジストに含まれる感光性酸発生剤を失活した。次に、レジストAが硬化しかつ熱分解されない温度(250°C)まで $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ のペースで昇温した後、その温度で60分間加熱してフォトリソレジストAを硬化した。以上の工程を経ることによりパターニングされた第一絶縁層103を形成した。このとき第一絶縁層103の膜厚は $2\mu\text{m}$ であった。尚、第一絶縁層103は、透明な層であり、TFT等を設けることで凹凸が生じた基板を平坦化させる機能を有する。

【0058】

次に、第一絶縁層103上に、真空蒸着法により膜厚 200nm のAl膜を形成した。次に、このAl膜上に、スパッタ法により膜厚 50nm のITO膜を形成した。次に、このITO膜上に、レジスト(クラリアント社製、AZ3100)を塗布した後、マスクを介してUV照射を行った。続いて現像液で処理することで、UV照射を受けない部分のみを除去した。次に、ITOエッチング液にて、レジストを除去した部分(レジスト開口部)に露出しているITO膜を除去した。次に、レジスト剥離液によって残留レジストを剥離することで、パターニングされたAl膜とITO膜とからなる下部電極104を形成した。

【0059】

次に、レジストB(東レ社製、ポジレジスト性ポリイミド樹脂)を塗布し、第二絶縁層107になる薄膜を形成した。次に、 80°C で5分間加熱することで当該薄膜中の溶媒を蒸発した。次に、マスクを介してUV照射を行った後、UV光を露光した部分をアルカリ液で除去することで当該薄膜のパターニングを行った。次に、 120°C で30分加熱することでレジストに含まれる感光性酸発生剤を失活した。次に、レジストBが硬化しかつ熱分解されない温度(230°C)まで $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ のペースで昇温した後、その温度で60分間加熱してレジストBを硬化した。以上の工程を経ることによりパターニングされた第二絶縁層107を形成した。このとき第二絶縁層107の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0060】

次に、第一絶縁層103、下部電極104及び第二絶縁層107が形成されている基板101をX線光電子分光装置に導入した(第一工程)。次に、このX線光電子分光装置内部に設置されている Ar^{+} 銃にて、加速電圧 2000V 、照射時間 15s の条件で、基板101のITO電極部分に対して逆スパッタ処理を行なった(第二工程)。次に、真空下において、真空状態でX線光電子分光装置内部と接続するように設置されている酸素プラズマ装置に、基板101を1分以内に移動させた後、酸素流量 5s l m 、プラズマ電源 0.5W の条件で10分間酸素プラズマ処理を施した(第三工程)。

【0061】

以上の方法により、本実施例の電極付基板を得た。ここで、上記第一工程～第三工程におけるX線光電子分光測定の結果を下記表1に示す。尚、下記表1に示される数値はピーク高さ比を表す。

【0062】

【表1】

	O_{1s} サブピーク/ O_{1s} 主ピーク	$\text{C}_{1s}/\text{In}_3\text{d}_5$
第一工程	0.3	0.5
第二工程	0.2	0.3
第三工程	0.65	0.2

【0063】

表1より、第一工程、即ち、無処理状態におけるITO由来の O_{1s} サブピーク/ O_{1s} 主

10

20

30

40

50

ピーク高さ比 (x/y) は、第二工程の段階でより小さくなっている。即ち、 O_{1s} サブピーク強度が減少し、単ピークに近い状態になった。これは逆スパッタにより ITO の表面状態が削られることで、内部にある均一なバルクが露出し始めているからと考えられる。また、第二工程により C_{1s}/In_3d_5 比 (b/a) が減少している。これは、ITO 膜上の付着している炭化水素系の不純物が逆スパッタリングによって消失したため表面がよりきれいになっているからと考えられる。

【0064】

一方、第三工程の段階では、 x/y が大きく増加しているが、 b/a がさらに減少した。このため、第三工程により表面がさらにきれいになっていることが示された。この事実から、例えば、非特許文献 1 や特許文献 1 に記載されているように、 O_{1s} サブピークが所謂表面汚染のみを起源とするピークである、と結論つけることはできないことがわかる。即ち、本実施例のように O_{1s} ピークと C_{1s} ピークとの同時期観察により、 O_{1s} サブピークの本質を維持したまま ITO 膜の表面汚染を除去することが可能である。また上記の第一工程～第三工程を経ることにより、基板 101 上に設けられている ITO 膜の表面の真正状態を獲得することも可能になる。

【0065】

他方、第三工程における O_{1s} サブピークの増加は、例えば、非特許文献 2 や非特許文献 3 に記載されている X 線光電子分光法による測定データの傾向と極めてよく一致する。このことから、 O_{1s} サブピークは金属酸化物表面における水酸基であると帰属される。

【0066】

<実施例 2>

本実施例では図 1 に示すアクティブマトリクス型の有機 EL 表示装置で使用する基板を以下の工程で製造した。

【0067】

まず基板上に、第一絶縁層 103、下部電極 104 及び第二絶縁層 107 を実施例 1 と同様の方法により形成することで電極付基板を作製した。

【0068】

次に、この電極付基板を X 線光電子分光装置に導入した（第一工程）。次に、X 線光電子分光装置内部に設置されている Ar^+ 銃により、実施例 1 と同様の条件で Ar^+ 逆スパッタ処理を ITO 表面に施した（第二工程）。次に、電極付基板を X 線光電子分光装置から一旦取り出し、10 重量%モノエタノールアミン水溶液に 5 分間揺動・浸漬した後、純水にて 10 分間流水水洗してから、オープン中にて $120^\circ C$ で 30 分間加熱することで電極付基板を脱水乾燥した。次に、この電極付基板を再び X 線光電子分光装置に導入した（第三工程）。次に、当該装置内部に設置されている Ar^+ 銃にて、加速電圧 500 V、照射時間 5 秒という条件で、電極付基板の ITO 電極部分に対して再度逆スパッタ処理を行った（第四工程）。

【0069】

以上の方法により、本実施例の電極付基板を得た。ここで、上記第一工程～第四工程における X 線光電子分光測定の結果を下記表 2 に示す。尚、下記表 2 に示される数値はピーク高さ比を表す。

【0070】

【表 2】

	O_{1s} サブピーク/ O_{1s} 主ピーク	C_{1s}/In_3d_5
第一工程	0.3	0.5
第二工程	0.2	0.3
第三工程	0.6	0.5
第四工程	0.55	0.2

10

20

30

40

50

【0071】

表2より、第一工程及び第二工程における測定結果は、実施例1と同様であると思われる。ここで第三工程を行うことにより、露出されたITO電極のバルクにアルカリ処理を施すことにより、水酸基が生成していると考えられる。しかし一方で C_{1s} の量も増大していることから、ウェット処理に伴う表面汚染量の増加も考えられる。実際、第四工程の段階では C_{1s} ピークのピーク強度が激減することから、上記の「表面汚染量の増加」という考察は支持される。尚、第四工程において、 O_{1s} のサブピークの帰属は実施例1と同様である。

【0072】

一方で O_{1s} サブピーク/ O_{1s} 主ピーク比 (y/x 値) が変化しているが、これは O_{1s} 主ピークの絶対強度が第三工程において低下することに起因する。この理由は定かではないが、例えば、多量の表面汚染によりITO電極の最表面に露出する O_{1s} が見かけ上被覆されているので、X線照射による光電子放出量が減少したように見える可能性が考察される。

【0073】

<実施例3>

本実施例では図1に示すアクティブマトリクス型の有機EL表示装置で使用する基板を以下の工程で製造した。

【0074】

まず基板上に、第一絶縁層103、下部電極104及び第二絶縁層107を実施例1と同様の方法により形成することで電極付基板を作製した。

【0075】

次に、この電極付基板を5% 蔞酸水溶液中に揺動しながら室温で10分間処理した後、純水による流水水洗を10分間行った。次に、この電極付基板を実施例2と同様の方法で10重量%モノエタノールアミン水溶液による処理を施した後、流水水洗を行ってから、オーブン中にて120℃で30分間加熱することで脱水乾燥した。

【0076】

次に、この電極付基板を、X線光電子分光装置に導入した(第一工程)。次に、このX線光電子分光装置内部に設置されている Ar^+ 銃により、実施例2の第四工程と同様の条件にてITO表面に対して Ar^+ 逆スパッタ処理を施した(第二工程)。

【0077】

以上の方法により、本実施例の電極付基板を得た。ここで、上記第一工程及び第二工程におけるX線光電子分光測定の結果を下記表3に示す。尚、下記表3に示される数値はピーク高さ比を表す。

【0078】

【表3】

	O_{1s} サブピーク/ O_{1s} 主ピーク	C_{1s}/In_3d_5
第一工程	0.6	0.5
第二工程	0.45	0.2

【0079】

表3より、第一工程における基板の状態は、実施例2の第三工程と同様の状態であると思われる。実際、第二工程により C_{1s} ピーク強度が激減することから、ITO電極の表面がきれいになっているといえる。また第二工程において、 O_{1s} サブピークの帰属は実施例1に記した状態と同じ状態である。

【0080】

<実施例4>

本実施例では、上記実施例1～3で作製した基板において、 $y/x = 0.4$ 以上かつ

10

20

30

40

50

／ $a = 0.3$ 以下であるものを使用して図1に示される有機EL表示装置を製造した。

【0081】

まず実施例1～3のいずれか方法でITO電極について表面処理を施した基板を真空蒸着装置の中に導入した。次に、第二絶縁層107で区画されている画素108のうち青色画素の位置に対応する位置に開口部を有する第一のマスクを配置した。次に、当該マスクを介して真空蒸着法により α -NPDを成膜することでアミノ基含有の正孔輸送層を形成した。このとき正孔輸送層の膜厚を40nmとした。次に、ゲストであるペリレンと、ホストであるAlq₃とを、ゲストが膜中で15重量%になるよう調整して共蒸着することで青色発光層を形成した。このとき青色発光層の膜厚を20nmとした。

【0082】

次に第二絶縁層107で区画されている画素108のうち緑色画素に対応する位置に開口を有する第二のマスクを配置した。次に、当該マスクを介して真空蒸着法により α -NPDを成膜することでアミノ基含有の正孔輸送層を形成した。このとき正孔輸送層の膜厚を40nmとした。次に、ゲストであるBtpIr(acac)と、ホストであるAlq₃とを、ゲストが膜全体に対して15重量%になるように調整して共蒸着することで緑色発光層を形成した。このとき緑色発光層の膜厚を20nmとした。

【0083】

次に、第二絶縁層107で区画されている画素108のうち赤色画素に対応する位置に開口を有する第三のマスクを配置した。次に、当該マスクを介して真空蒸着法により α -NPDを40nmを成膜することでアミノ基含有の正孔輸送層を形成した。このとき正孔輸送層の膜厚を40nmとした。次に、ゲストであるCBPと、ホストであるAlq₃とを、ゲストが膜全体に対して15重量%になるように調整して共蒸着することで赤色発光層を形成した。このとき赤色発光層の膜厚を35nmとした。

【0084】

次に、第三のマスクをはずした後、真空蒸着法によりBCPを成膜することで電子輸送層を形成した。このとき電子輸送層の膜厚を50nmとした。次に、真空蒸着法によりLiFを成膜することで電子注入層を形成した。このとき電子注入層の膜厚を1nmとした。

【0085】

次に、電子注入層まで形成されている基板を外気にさらすことなくスパッタ装置に移した後、IZOを成膜することで上部電極106を形成した。このとき上部電極106の膜厚を200nmとした。

【0086】

次に、この基板を、乾燥N₂充填雰囲気下にある所謂グローブボックスに移動し、外部からの水分を遮断するための封止操作を行った。具体的には、一定の厚さのガラス基板内側をくりぬき、くりぬいた部分に酸化バリウムや酸化カルシウムを含有する吸湿性フィルムを貼付したガラス封止部材110を、接着剤109を介して上部対向電極106まで形成した基板の最表面に接着固定した。

【0087】

次に、当該基板を上記グローブボックスから取り出した後、駆動電流もしくは電圧供給用の外部配線を当該基板に結線した。以上により有機EL表示装置を得た。

【0088】

得られた有機EL表示装置について電流もしくは電圧を印加することによって画素部からの発光を確認した。また実施例1～3で作製した陽極付基板を使用し表示装置を作製することにより画素面内において均一な発光が示された。また、後述の比較例での有機EL表示装置と比較して、駆動電圧が低下し経時的な輝度低下量が抑制された。また初期輝度10%低下時の経過時間は、後述する比較例1の表示装置と比べておよそ1.5倍であった。

【0089】

このように本実施例の有機EL表示装置は、従来の表示装置と比べてデバイス特性の改

10

20

30

40

50

善効果が見られている。また、この改善効果は上記の y/x 値が大きいほど向上する傾向が見られた（但し、 b/a 値は 0.3 以下である）。

【0090】

このデバイス特性の向上が見られる理由は定かではないが、以下のメカニズムが考えられる。即ち、実施例 1～3 の方法で基板の、特に、下部電極の表面を処理することにより、下部電極の最表面に水酸基が導入されている。その直上に正孔輸送層の構成材料が蒸着により密着成膜されると、当該下部電極の表面に存在する水酸基と当該構成材料とが水素結合を形成することで正孔輸送層は安定化する。特に、正孔輸送の構成材料がアミノ基を含む化合物である場合、当該アミノ基が水素結合の基点となり得る。実際に、非特許文献 4 において、表面に存在する水酸基が π 電子系や非共有電子対の吸着サイトになっているとの報告がある。以上より、本実施形態の有機 EL 表示装置は、従来例と比較して正孔輸送性が向上しているものと考えられる。

10

【0091】

即ち、水酸基が存在する下部電極の最表面と、正孔注入層の構成材料との相互作用により下部電極上に正孔注入層の構成材料が安定的に存在することによって、各画素において正孔注入効率がよい状態が長い間維持されるというメカニズムが考察することができる。

【0092】

<実施例 5>

実施例 4 において、 $y/x = 0.4$ 以上かつ $b/a = 0.3$ 以上に制御した陽極付基板を使用する以外は、実施例 4 と同様の方法により有機 EL 表示装置を作製した。

20

【0093】

次に、実施例 4 と同様の方法で当該有機 EL 表示装置の発光を評価した。その結果、画素面内では均一な発光を示し、後述する比較例 1 の有機 EL 表示装置と比較してデバイス特性の改善効果が見られた。具体的には、駆動電圧の低下、経時的な輝度低下量の抑制という効果が見られた。また初期輝度 10% 低下時の経過時間（耐久特性）は、後述する比較例 1 の有機 EL 表示装置に対しておよそ 1.3 倍であった。

【0094】

一方、実施例 4 の有機 EL 表示装置と比較すると、駆動電圧が 0.5 V 以下の範囲で上昇し、上記耐久特性も若干低い値となった。

【0095】

従って、実施例 4 及び 5 より、X 線光電子分光測定において観測される C_{1s} 値を小さくすることにより表示装置の特性が向上することを示している。言い換えれば、下部電極表面に存在する炭化水素化合物からなる不純物を除去することで表示装置の特性が向上することを示している。なぜならこのような不純物を除去することにより、水酸基が導入された下部電極の最表面に正孔注入層材料がより安定的に存在することになるので、正孔注入効率の向上の効果が、より長期間にわたって維持されるからである。

30

【0096】

<比較例 1>

本比較例では図 1 に示すアクティブマトリクス型の有機 EL 表示装置で使用する基板を以下の工程で製造した。

40

【0097】

まず基板上に、第一絶縁層 103、下部電極 104 及び第二絶縁層 107 を実施例 1 と同様の方法により形成することで陽極付基板を作製した。

【0098】

次に、この陽極付基板を X 線光電子分光装置に導入した（第一工程）。次に、この X 線光電子分光装置の内部に設置されている Ar^+ 銃にて、陽極付基板の ITO 電極部分に対して、加速電圧 500 V、照射時間 5 秒の条件で逆スパッタ処理を行った（第二工程）。

【0099】

以上の方法により、本実施例の電極付基板を得た。ここで、上記第一工程及び第二工程における X 線光電子分光測定の結果を下記表 4 に示す。尚、下記表 4 に示される数値は

50

ーク高さ比を表す。

【0100】

【表4】

	O_{1s} サブピーク/ O_{1s} 主ピーク	C_{1s}/In_3d_5
第一工程	0.35	0.4
第二工程	0.3	0.2

【0101】

10

第一工程においては、 C_{1s} 値よりITO電極表面の汚染が推定されるが、第二工程で行った逆スパッタ工程によりITO電極表面の汚染は低減・除去されることが示された。しかし本比較例では、ITO電極の最表面に水酸基を積極的に形成していなかった。

【0102】

次に、上記の工程で作製した基板のうち、 $y/x = 0.3$ 及び $b/a = 0.2$ で制御されているものを使用して、実施例4と同様の方法により有機EL表示装置を作製した。

【0103】

この表示装置について実施例4と同様に評価した。その結果、実施例4及び5の表示装置と比較して、駆動電圧の上昇や経時的な輝度低下量（耐久特性）の増大が見られた。即ち、有機EL表示装置の品質の劣化が顕著に発生することが示された。

20

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明の有機EL表示装置用基板を備えるアクティブマトリクス型有機EL表示装置を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【0105】

- 1 有機EL表示装置
- 10 有機EL素子部
- 101 基板
- 102 薄膜トランジスタ（TFT）
- 103 第一絶縁層（平坦化層）
- 104 下部電極（陽極）
- 105 有機化合物層
- 106 上部電極（陰極）
- 107 第二絶縁層（素子分離膜）
- 108 ガラス封止部材
- 109 接着剤
- 110 コンタクトホール

30

フロントページの続き

(72)発明者 山▲崎▼ 拓郎

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC12 CC21 DD22 DD46X FF14

专利名称(译)	有机EL显示装置和用于其的基板		
公开(公告)号	JP2009266417A	公开(公告)日	2009-11-12
申请号	JP2008111403	申请日	2008-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	大山淳史 岩倉靖 山崎拓郎		
发明人	大山 淳史 岩倉 靖 山▲崎▼ 拓郎		
IPC分类号	H05B33/28 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD22 3K107/DD46X 3K107/FF14		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决问题的方法：提供一种由较低电压驱动并且具有更长寿命的寿命耐久特性的有机EL显示装置及其使用的基板。解决方案：用于有机EL显示装置的基板被配置为使得由包括In的透明导电氧化物制成的正电极（下电极104）形成在基板101上，而正电极由满足关系式（1） $y/x \geq 0.4$ 。显示装置1包括基板。在表达式（1）中，x表示源自最外表面的O 1s的530eV处的主峰（O 1s主峰）的高度或面积并且y表示距离主峰在+ 2eV内的O 1s子峰的高度或面积。Ž

