

(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2004-355949

(P2004-355949A)

(43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10	H05B 33/10	3K007
B05C 5/00	B05C 5/00 101	4D075
B05C 5/02	B05C 5/02	4F041
B05D 5/06	B05D 5/06 B	
H05B 33/14	H05B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-152118 (P2003-152118)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成15年5月29日 (2003.5.29)	(72) 発明者	海老沢 晃 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	神戸 江美子 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	白井 智士 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	新海 正博 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL表示体の製造方法および有機EL製造装置

(57) 【要約】

【課題】塗布による特徴を生かすために、より低コストで簡便なパターンニング方法を適用した有機EL表示体の製造方法を提供する。

【解決手段】ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた少なくとも1種の有機層とを有する有機EL表示体の製造方法であって、前記有機層のうちの少なくとも1層がパターンニングされており、前記パターンニングされた有機層の形成を、ボールペンによる塗布により行う有機EL表示体の製造方法。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた少なくとも 1 種の有機層とを有する有機 EL 表示体の製造方法であって、  
前記有機層のうちの少なくとも 1 層がパターンニングされており、  
前記パターンニングされた有機層の形成を、ボールペンによる塗布により行う有機 EL 表示体の製造方法。

**【請求項 2】**

ボールペンにより塗布される領域の周辺に、テーパーをつけたエッジカバーを設けて、ボールペンによる塗布を行う請求項 1 の有機 EL 表示体の製造方法。

10

**【請求項 3】**

撥水表面をもつ前記エッジカバーを設けて、ボールペンによる塗布を行う請求項 2 の有機 EL 表示体の製造方法。

**【請求項 4】**

前記有機層のうちの少なくとも 1 層が高分子化合物を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかの有機 EL 表示体の製造方法。

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 4 のいずれかの有機 EL 表示体の製造方法に用いられるボールペンを有する有機 EL 製造装置。

**【請求項 6】**

ボールペンと、有機層形成用基板を載置する載置台と、パターンニングされた有機層の形成を行うためにボールペンおよび / または載置台を移動させる移動手段とを有する請求項 5 の有機 EL 製造装置。

20

**【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 表示体の製造方法に関し、高分子を用いた有機 EL 表示体のパターンニング方法に関する。さらに、本発明は有機 EL 表示体の製造方法に用いられる有機 EL 製造装置に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

有機 EL ディスプレイなどに用いられる有機 EL 素子は、低分子化合物を用いた真空蒸着法による有機層形成の提案（例えば、非特許文献 1 参照）をもとにデバイスが各種試作され、現在実用化の段階を迎えつつある。

30

**【0003】**

その一方、上記の低分子化合物は熱安定性が劣ることから、高分子化合物を用いた有機 EL 素子の開発が盛んに行われている。高分子化合物を使用した場合、低分子化合物にはない優れた熱安定性を得られることが期待できる。また、高分子化合物は塗布による素子作成が可能となるため、蒸着法に頼らざるをえない低分子化合物に比べて製造プロセスの簡略化が可能となる。

40

**【0004】**

ところで、ディスプレイを製造する上で、RGB 各素子の配置等のために材料のパターンニングが必要となる。高分子化合物を使用した塗布型の素子においては、グラビア印刷、スプレーコート等も試みられているが、インクジェット法が注目を集めており、薄膜トランジスタを有するガラス基板に形成された透明画素電極上層あるいは反射画素電極上層と、これらの電極上層に応じて対をなす反射電極あるいは透明電極との間に、各画素毎に形成される有機発光層の形成および配列をインクジェット方式により行うことが開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

**【0005】**

インクジェット法は優れたパターンニング方法であるが、大掛かりな設備が必要となるなど

50

、低コスト化が難しい。また、インクジェット法は非接触で塗布が行われるため、ノズル先端と塗布対象物との微細な距離を制御するための装置が必要となり、その制御の不具合などに起因して、パターンングに欠陥が生じる場合もある。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-12377号公報

【非特許文献1】

アプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters), 第51巻 (vol. 51), p 913 (1987)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、塗布による特徴を生かすために、より低コストで簡便なパターンング方法を適用した有機EL表示体の製造方法およびこれを実施するための有機EL製造装置を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、より簡単なパターンング方法としてボールペン方式を提案し、本発明をなすに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた少なくとも1種の有機層とを有する有機EL表示体の製造方法であって、前記有機層のうちの少なくとも1層がパターンングされており、前記パターンングされた有機層の形成を、ボールペンによる塗布により行う有機EL表示体の製造方法である。

そして、ボールペンにより塗布される領域の周辺に、テーパをつけたエッジカバーを設けて、ボールペンによる塗布を行うことが好ましく、さらには、撥水表面をもつ前記エッジカバーを設けて、ボールペンによる塗布を行うことが好ましい。

また、前記有機層のうちの少なくとも1層が高分子化合物を含有する有機EL表示体であることが好ましい。

また、本発明の製造方法には、ボールペンを有する有機EL製造装置が用いられ、具体的に用いられるのは、ボールペンと、有機層形成用基板を載置する載置台と、パターンングされた有機層の形成を行うためにボールペンおよび/または載置台を移動させる移動手段とを有する有機EL製造装置である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明で得られる有機EL表示体は、ホール注入電極(陽極)と電子注入電極(陰極)とを有し、これらの電極間に少なくとも1種の有機層を有するものであり、有機層のうちの少なくとも1層はパターンングされているが、パターンングされた有機層の形成は、ボールペンによる塗布により行う。

【0012】

このように、ボールペンにより有機層のパターンングを行っているので、簡便であり、手軽にパターンングを行うことができる。また、ボールペンの移動を制御するXYロボットなどの制御手段の精度に応じた塗布が可能となるため、比較的容易に高精度の塗布が可能となる。また、接触型の塗布であるため、非接触型のインクジェット法と異なり、塗布欠陥も生じにくい。

【0013】

本発明の有機EL表示体を製造するのに用いられる有機EL製造装置の一構成例を図1に示す。

【0014】

10

20

30

40

50

図 1 に示される有機 EL 製造装置 1 は、ボールペン 11 を有し、パターンニングされた有機層が形成される有機層形成用基板 2 を載置する載置台 12 を備える。載置台 12 の有機層形成用基板 2 の載置部分には、図示のように、有機層形成用基板 2 の水平面 (X - Y 面) のうち Y 方向への移動を可能とする Y 方向移動ステージ 12S が設けられている。また、ボールペン 11 には、ボールペン 11 と有機層形成用基板 2 との接触圧力を一定に保つための接触圧力調整用ダンパー 13 が取り付けられており、さらには、ボールペン 11 の水平面 (X - Y 面) のうち X 方向への移動を可能とする X 方向移動手段 14 が設けられている。接触圧力調整用ダンパー 13 は、バネ、エアシリンダー、オイルダンパー、磁石やこれらの組合せにより接触圧力を調整するように構成されている。また、これらの手段を用いることなく、ボールペン 11 の自重のみで圧力を調整するようにしてもよい。この場合の接触圧力は、有機層形成用基板 2 を傷つけない程度の圧力で、通常 10 mg (98  $\mu$ N) 以下、好ましくは 1 mg (9.8  $\mu$ N) 以下である。下限に特に制限はないが、通常 0.1 mg (0.98  $\mu$ N) 程度である。

10

## 【0015】

また、有機 EL 製造装置 1 は、ボールペン 11 を上下方向 (Z 軸方向) に移動させ、ボールペン 11 と有機層形成用基板 2 との接触を制御する Z 軸方向移動手段 (図 1 では図示せず。) を有する。

## 【0016】

図 2 は、ボールペン 11 の Z 軸方向の移動を模式的に示すものである。図 2 には、ボールペン 11 の Z 軸方向の移動を制御する Z 軸方向移動手段 15 が示されている。図 2 例では、Z 軸方向移動手段 15 はボールペン 11 の接触圧力調整用ダンパー 13 に取り付けられており、図 2 (a) には、塗布作業の開始に際し、ボールペン 11 が有機層形成用基板 2 と離間している様子が、図 2 (b) には、ボールペン 11 の移動により有機層形成用基板 2 と接触している様子が、また、図 2 (c) には、ボールペン 11 による塗布が終了し、有機層形成用基板 2 からボールペン 11 が退避した様子が示されている。

20

## 【0017】

なお、図 2 では、図 1 と共通の部材は、同一符号を用いて示している。

## 【0018】

このなかで、図 2 (b) のように、ボールペン 11 が有機層形成用基板 2 と接触したときのボールペン 11 の接触圧力の調整について説明する。

30

## 【0019】

例えば、ボールペン 11 は、被塗布物である有機層形成用基板 2 に塗布を行う塗布部とこの塗布部を収納するホルダ部とを有するものであってよく、まず、図 2 例のように接触圧力調整ダンパー 13 を設けることなく、ボールペンの自重により接触圧力を調整する場合について述べる。このような場合、ボールペン 11 は、ボールペン 11 の有機層形成用基板 2 との接触面であるボールペン 11 の塗布部先端部を有機層形成用基板 2 の表面に押し当てたときに、ボールペン 11 の塗布部が、塗布部を収納するホルダ部の移動量を打ち消す方向に相対的に摺動するように構成してもよい。これにより、ボールペン 11 の塗布部先端部を、有機層形成用基板 2 の表面に押し当てる際の接触圧力 (押圧力) を細かく制御する必要がなくなるので、ボールペン 11 の塗布部先端部を有機層形成用基板 2 の表面に押し当てる機構を簡易に構成できる。また、ボールペン 11 の塗布部の自重に応じて、塗布部先端部を有機層形成用基板 2 の表面に押し当てる接触圧力 (押圧力) が変化するので、ボールペン 11 の塗布部の質量を調整するだけの簡易な方法により接触圧力 (押圧力) を調整できる。

40

## 【0020】

一方、図 2 例のように、接触圧力調整用ダンパー 13 により調整する場合は、前記のように、ボールペン 11 に設けたバネやオイルダンパー (油圧機構) などの適宜の手段が用いられるが、ボールペン 11 に圧力センサを設け、この圧力センサによって検出された接触圧力 (押圧力) に基づいて、バネの弾性力や油圧力を制御すると好適である。

## 【0021】

50

本発明の有機EL製造装置は、図示例に限らず、種々のものであってよく、例えば、ボールペン11のX方向の移動にかえて、有機層形成用基板2をY方向のみならず、X方向に移動するように構成することもでき、また、ステージ12Sの動きを固定して、ボールペン11の動きのみによってX、Y方向、Z軸方向の移動を制御することもできる。

【0022】

ボールペン11は、被塗布面に対し、球体の回転により塗布液を供給する構造を有し、液だめのタンクを背後に備えたものなど、前記した構成のものなどを含め、通常使用されている構造のものを特に制限なく用いることができる。

【0023】

また、有機層形成用基板2は、ボールペン11によって塗布設層される有機層が、未だ設層されていない前段階のものであり、例えば、図3の工程に従って作製された有機層形成用基板2c(図3(c))がある。

10

【0024】

図3は、有機層形成用基板2cを作製する工程を模式的に示すものである。

【0025】

まず、図3(a)に示されるように、ガラス基板等の所定の基板20上に、ITO等の電極21を所定の線幅および厚さでストライプ状に形成する。このようにして得られた基板2aの平面図を(a-1)に、そのI-I線断面図を(a-2)に示す。

【0026】

次に、図3(b)に示されるように、画素領域を分離するためにSiO<sub>2</sub>等の絶縁性無機材料で第1の絶縁層バンク22を形成する。このようにして得られた基板2bの平面図を(b-1)に、そのII-II線断面図を(b-2)に示す。第1の絶縁層バンク22は、電極21の厚さより0~100nm程度厚くなるような高さにする。

20

【0027】

そして、図3(c)に示されるように、さらに、第1の絶縁層バンク22上に、この全面をほぼ覆うように、ポリイミド等の絶縁性樹脂で第2の絶縁層バンク23を形成する。このようにして得られた有機層形成用基板2cの平面図を(c-1)に、そのIII-III線断面図を(c-2)に示す。第2の絶縁層バンク23は、第1の絶縁層バンク22の厚さより0~10μm程度厚くなるような高さとする。

【0028】

第1および第2の絶縁層バンク22、23は、エッジカバーを構成する。エッジカバーは、ボールペンにより塗布される領域、即ち、図示例では、電極21の露出領域の周辺に設けられるものであり、(c-2)に示されるように、ボールペンでなぞりやすいようにテーパーが設けられている。

30

【0029】

また、絶縁性樹脂で形成された第2の絶縁層バンク23は撥水処理されていることが好ましく、これにより、電極21の露出領域に塗布液が集まりやすくなる。本発明における撥水処理は、水のみならず、塗布液の溶媒ないし分散媒をはじく性質をもたせるように行う処理一般をいい、例えばフッ素化処理などがある。

【0030】

有機層形成用基板は、これに限らず、目的用途に応じて種々のものを用いることができる。

40

【0031】

例えば、ITO等の電極で全面を被覆した基板を用い、ボールペンで描画することで有機層をパターン化することもできる。さらには、ホール注入輸送層等の電荷注入輸送性の層をボールペンで描画し、その後、その基板全面に発光層をスピコートなどにより塗布設層し、ボールペンで描画した領域の電荷注入輸送能力の違いを利用して描画領域のみを発光させるような構成とすることもできる。

【0032】

ボールペンで描画する場合の線幅は通常0.1~1mmであり、設定した線幅の±10%

50

以内の精度で描画することができる。図3のように、予め画素領域を指定してその部分をボールペンで塗布する場合は、フォトリソグラフィにより、ITO等の電極領域の微細な描画も可能であるが、上記と同程度の線幅とすることが好ましい。また、絶縁層の撥水処理等の基板側の工夫により精度を向上させることが可能である。

【0033】

本発明で得られる有機EL表示体は、少なくとも1層の有機層が高分子化合物を含有することが好ましく、特に、ボールペンによりパターンニング形成される有機層が高分子化合物を含有することが好ましい。ボールペンによる塗布の場合、手軽さから自然乾燥することなども考えると、良好な膜性を得るには結晶化しやすい低分子化合物ではなく高分子化合物を含有する方が有利である。また、ボールペンのインクの粘性を好適範囲に保つ上でも高分子化合物の使用は好ましい。

10

【0034】

ボールペンに充填される塗布液は、溶液であっても分散液であってもよい。また、発光層用の塗布液とする場合は、溶質あるいは分散質として、高分子の発光材料を用いてもよいが、発光色の選択性の容易さからは、ビニル系の高分子化合物に色素を分散させたものが用いられる。これらについては、後述する。

【0035】

本発明において、有機層を形成するための有機材料としては、一般に有機EL素子に用いられているような発光材料、電荷輸送材料（電子輸送性材料とホール輸送性材料の総称である。）などを用いることができる。

20

【0036】

例えば、高分子発光材料を用いた発光層や、高分子発光材料と電荷輸送材料との混合発光層、あるいはこのような発光層と陰極（電子注入電極）との間に電子注入輸送性材料を含有する電子注入輸送層を有していたり、発光層と陽極（ホール注入電極）との間にホール注入輸送性材料を含有するホール注入輸送層を有していてもよい。また、これら電子注入輸送層、ホール注入輸送層に代えて、無機材料による高抵抗の電子注入輸送層や、ホール注入輸送層を有していてもよい。

【0037】

本発明において、有機層は、塗布法で形成した有機EL素子としての機能を確保する上で、高分子化合物を含有することが好ましい。

30

【0038】

このような高分子化合物の分子量は、重合体の場合、重量平均分子量M<sub>w</sub>で表して、5000以上、通常、5000～300万程度である。

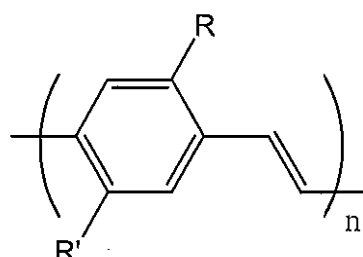
【0039】

具体的には、主に、発光材料、ホール輸送性材料として用いられるものであるが、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンサルフォネート（PEDOT/PSS）、ポリビニルカルbazol（PVK）、ポリアニリン/ポリスチレンサルフォネート（PANI/PSS）、下記式（P-1）のポリパラフェニレンビニレン誘導体（PPV誘導体）、および下記式（P-2）のポリアリールフルオレン誘導体のいずれか、またはこれらの混合物を挙げることができる。

40

【0040】

【化1】



(P-1)

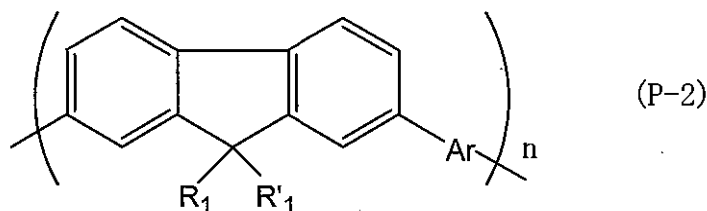
50

## 【0041】

(Rは2-エチルヘキシルオキシ基であり、R'はメトキシ基であり、nは重合度を表し、Mwは50000である。)

## 【0042】

## 【化2】



10

## 【0043】

(R<sub>1</sub>およびR'<sub>1</sub>は各々アルキル基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香環基または複素環基であり、nは重合度を表し、Mwは5000~300万である。)

## 【0044】

また、発光層は1層であっても2層以上あってもよく、発光層と電荷輸送層で複数層を形成していてもよい。さらに、発光層は、高分子発光材料以外に、下記の発光材料、電荷輸送材料を含有していてもよい。また、前記高分子発光材料および/または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させてもよい。

20

## 【0045】

本発明の高分子発光材料と共に使用できる既知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ポリメチン系、キサントン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、テトラフェニルプタジエンおよびその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

## 【0046】

本発明に使用することのできる電荷輸送材料としては、種々の電子輸送性材料、ホール輸送性材料を用いることができ、特に限定されるものではない。

30

## 【0047】

ホール輸送性材料としては、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等を挙げることができる。

## 【0048】

電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノロンおよびその誘導体、ナフトキノロンおよびその誘導体、アントラキノロンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレンおよびその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体等の金属錯体等を挙げることができる。

40

## 【0049】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているものなどを挙げることができる。

## 【0050】

特にホール輸送性材料としては4,4-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル、電子輸送性材料としては2-(4-ピフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノ

50

、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムが好ましい。

【0051】

これらのうち、電子輸送性の化合物とホール輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用するとよい。これらの化合物は各々単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

【0052】

電荷輸送材料の使用量は、使用する化合物の種類などにより異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない範囲で最適な添加量を決めればよい。通常、発光材料に対して1~40%(質量百分率)であり、より好ましくは2~30%(質量百分率)である。

【0053】

また、有機層として上記の発光層以外に電子注入輸送層、ホール注入輸送層などを有していてもよい。有機材料からなる電子注入輸送層、ホール注入輸送層に用いられる電子輸送性材料、ホール輸送性材料は上記の材料のなかから、発光層や電極等との関係で好適なものをを用いればよい。

10

【0054】

上記高分子発光材料を用いた場合の発光層の厚さとしては0.5nm~10 $\mu$ m、好ましくは1nm~1 $\mu$ mである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには、10~500nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~200、好ましくは60~100の温度で加熱乾燥することが望ましい。

20

【0055】

また、電荷注入輸送層を発光層の下層に形成する場合、発光層の形成に加熱重合工程を要するときは、ある程度の耐熱性が必要となる。この場合、好ましくはガラス転移温度が100以上、より好ましくは150以上、特に200以上の化合物が好ましい。ガラス転移温度の上限に特に制限はないが、300程度である。

【0056】

有機のホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。ホールの注入層と輸送層とを設ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。

30

【0057】

本発明の有機層形成に用いられる溶媒ないし分散媒としては、有機材料が溶解ないし分散し、塗布に際して障害が生じないものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エーテル系等一般に用いられているものを使用することができる。なかでも、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが好ましい。また、分散媒としては水なども用いられる。高分子材料の場合、高分子材料の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒ないし分散媒に0.1%(質量百分率)以上溶解ないし分散させることができる。高分子以外の有機材料の場合も同様の含有量としてよい。

40

【0058】

陰極(電子注入電極)は、無機電子注入層等の電子注入層とを組み合わせる場合は、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、その材料として、特に限定される必要はなく、通常金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al, Ag, In, Ti, Cu, Au, Mo, W, Pt, PdおよびNi、特にAl, Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。これら陰極の厚さは、電子を高抵抗の無機電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、厚さは50~500nm程度とすればよい。

【0059】

50

また、陰極（電子注入電極）として必要に応じて下記のものを用いてもよい。例えば、K、Cs、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg・Mg合金（Ag量0.1～50%（原子比））、Al・Li合金（Li量0.01～14%（原子比））、In・Mg合金（Mg：50～80%（原子比））、Al・Ca合金（Ca量0.01～20%（原子比））等が挙げられる。陰極（電子注入電極）の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、厚さは1～500nm程度とすればよい。陰極（電子注入電極）の上には、さらに補助電極（保護電極）を設けてもよい。

10

**【0060】**

補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100～500nmの範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまいう等といった弊害が生じてくる。補助電極は、組み合わせる電子注入電極の材料により最適な材料を選択して用いればよい。例えば、電子注入効率を確保することを重視するのであればAl等の低抵抗の金属を用いればよく、封止性を重視する場合には、TiN等の金属化合物を用いてもよい。

20

**【0061】**

陰極（電子注入電極）と補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とすればよい。

**【0062】**

陽極（ホール注入電極）の材料は、無機ホール注入輸送層、または有機のホール注入輸送層へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化スズ（SnO<sub>2</sub>）および酸化亜鉛（ZnO）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSnO<sub>2</sub>の混合比は、1～20%（質量百分率）、さらには5～12%（質量百分率）が好ましい。また、IZOでのIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するZnOの混合比は、通常、12～32%（質量百分率）程度である。

30

**【0063】**

陽極（ホール注入電極）は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）を含有していてもよい。酸化シリコン（SiO<sub>2</sub>）の含有量は、ITOに対するSiO<sub>2</sub>のモル比で0.5～10%程度が好ましい。SiO<sub>2</sub>を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

**【0064】**

光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。その場合の電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。このような電極は陽極であることが多い。

40

**【0065】**

さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子上を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等が好ましい。また、この

50

封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0066】

本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板（例えばガラス、石英など）、結晶基板（例えば、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなど）が挙げられ、また、これらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また、金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

10

【0067】

さらに、本発明では素子を平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0068】

基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0069】

本発明の有機EL表示体は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL表示体として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度とされる。

【0070】

本発明の有機EL表示体は、例えば、基板/第1の電極（陽極）/有機層（発光層を含む）/第2の電極（陰極）とが順次積層された構成としてもよいし、この逆の積層構成としてもよい。積層構成は、例えば、ディスプレイの仕様や作製プロセス等により、適宜最適なものに決定すればよい。

20

【0071】

本発明の有機EL表示体は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し/書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0072】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

30

【0073】

実施例1

10cm画のITO（1500厚）付きガラス基板（コーニング社製7059）をアルカリ洗剤、純水、エタノール、アセトンにて超音波洗浄し、最後にUV/O<sub>3</sub>処理を施した。次に、水に分散した下記構造のポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸（PEDOT/PSS：m、nは重合度）を直径0.5mmのボールペンのカートリッジに充填した。この分散液中のPEDOT/PSSの含有率は、2%（質量百分率）である。基板およびボールペンを図1の装置にセットし、基板上に“TDK”という文字をボールペンにて描き、200にて5分間乾燥した。この時、描かれた部分のPEDOT/PSSの膜厚は500であり、線幅は0.15mmであった。次に、2%（質量百分率）濃度の下記構造のポリビニルカルバゾール（PVK：nは重合度、Mw=100,000）と、ポリマーのモノマーユニットに対して3mol%となるようにテトラフェニルブタジエン（TPB）を加えたトルエン溶液を用いて、スピンコートにより基板上に膜厚1000の発光層を形成した。次に、この発光層上に、電子注入層としてのLiF層（膜厚6）、および補助電極としてのAl層（膜厚2500）をこの順で真空蒸着して陰極層を形成し、陰極層側の面を封止して目的の有機EL素子を得た。

40

【0074】

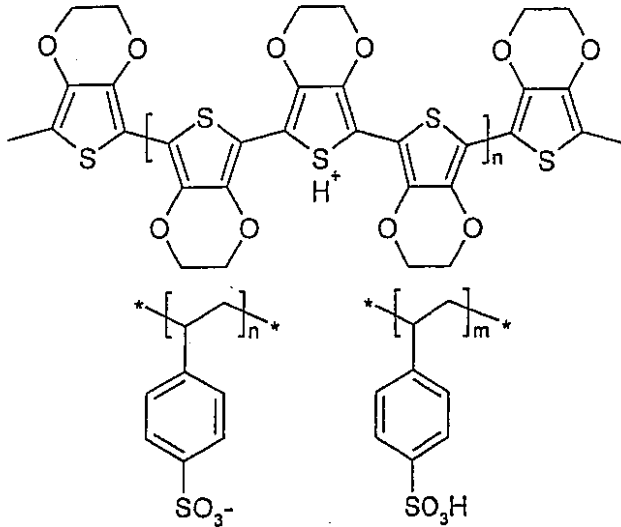
ITOを陽極に、Alを陰極につなぎ8Vの電圧をかけたところ、“TDK”の文字がTPB由来の青色に発光しており、ボールペンにてパターンニングが可能であることが確認で

50

きた。PEDOT/PSSが塗布された部分は、PEDOT/PSSのホール注入能力により、PEDOT/PSS未塗布の部分よりも低電圧で発光するためである。このデバイスでは、15Vの電圧でもPEDOT/PSS未塗布の部分からの発光は見られなかった。

【0075】

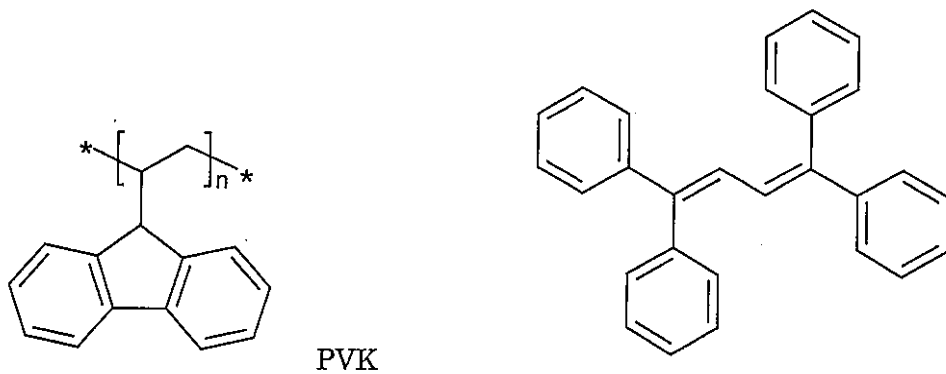
【化3】



PEDOT/PSS

【0076】

【化4】



PVK

TPB

【0077】

実施例2

図3に示した工程で得られた有機層形成用基板を用いて実験を行った。ITO(1500 40  
厚)の幅は0.5mmであり、SiO<sub>2</sub>、ポリイミドに覆われていない露出している部分の幅は0.3mmであり、長さは0.5mmである。また、ポリイミドは撥水処理が施されており、塗布された溶液は、ITOとSiO<sub>2</sub>上に集まりやすくなっている。SiO<sub>2</sub>層の厚さは1600とし、ポリイミド層の厚さは2000とし、ポリイミド層にはテーパーを設けた。

【0078】

2% (質量百分率)濃度のポリビニルカルバゾール(PVK)と、ポリマーのモノマーユニットに対して3mol%となるようにテトラフェニルブタジエン(TPB)を加えたトルエン溶液を青色発光層塗布溶液、TPBに変えてクマリン6(C6)を加えた溶液を緑色発光層塗布溶液、TPBに変えてローダミン6Gを加えた溶液を赤色発光層塗布溶液と 50

し、それぞれを直径 1.0 mm のボールペンのカートリッジに充填した。

【0079】

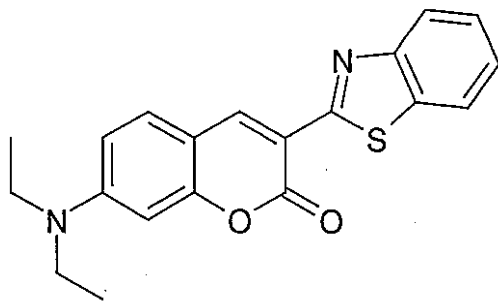
実施例 1 と同様に基板洗浄を行った後、図 1 の装置を用い、ITO に沿って線状に、青色、緑色、赤色の順に繰り返し塗布を行った。塗布された溶液は速やかに ITO と SiO<sub>2</sub> 上に集まり、レベリングした後乾燥した。発光層の厚さは 1000 であった。次いで、実施例 1 と同様の電子注入層、補助電極を全面に形成し、最後に封止を行い目的の有機 EL 素子を得た。

【0080】

ITO を陽極に、Al を陰極につないで素子を発光させた場合、選択する ITO によって、発光色が青、緑、赤のそれぞれになることが確認でき、ボールペン方式により有機 EL 素子のパターンングが可能であることが示された。

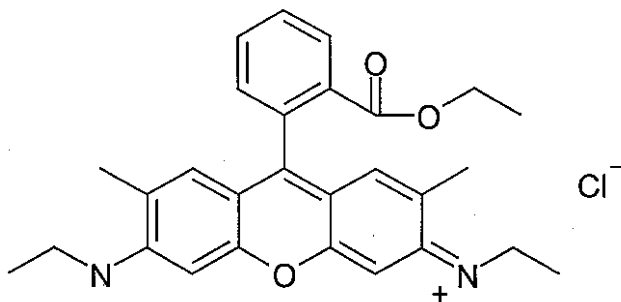
【0081】

【化 5】



クマリン6

20



ローダミン6G

30

【0082】

【発明の効果】

本発明によれば、低コストで簡便に、有機層のパターンングを行うことができる。さらにいえば、インクジェット法のような、ノズル先端と塗布対象物との微細な距離を制御するための装置が不要であり、その制御ミスによりミスパターンングを生じることもない。それに加え、本発明は塗布対象物の表面に凹凸が存在する場合でも細かな距離制御機構を必要とせず簡易な構成により好適に塗布することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機 EL 製造装置の概略構成図である。

【図 2】本発明の有機 EL 製造装置のボールペンの Z 軸方向の動きを説明する図である。

【図 3】本発明に用いる有機層形成用基板の製造工程を示す図である。

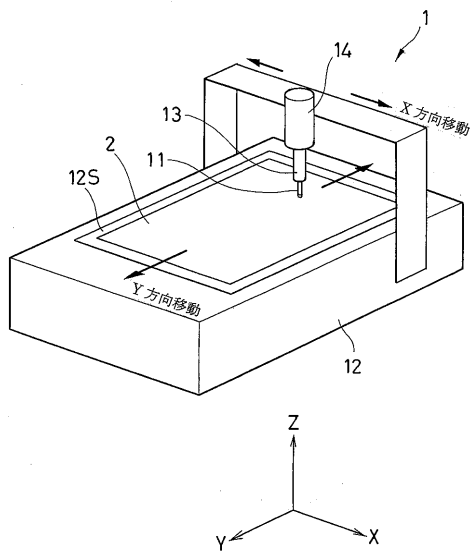
【符号の説明】

- 1 有機 EL 装置
- 2、2c 有機層形成用基板
- 11 ボールペン
- 12 載置台
- 12S Y 方向移動ステージ

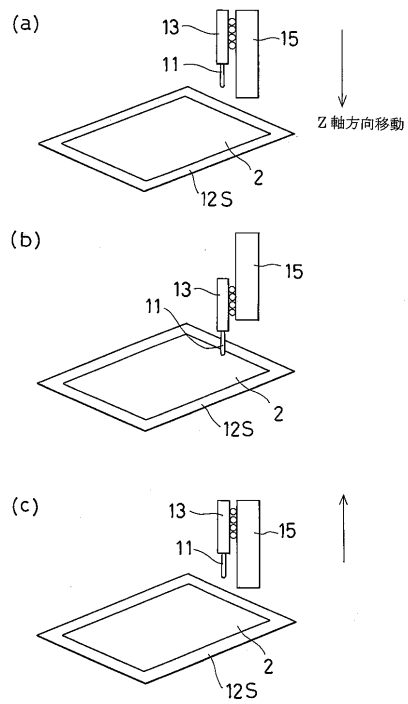
50

- 1 3 接触圧力調整用ダンパー
- 1 4 X方向移動手段
- 1 5 Z軸方向移動手段

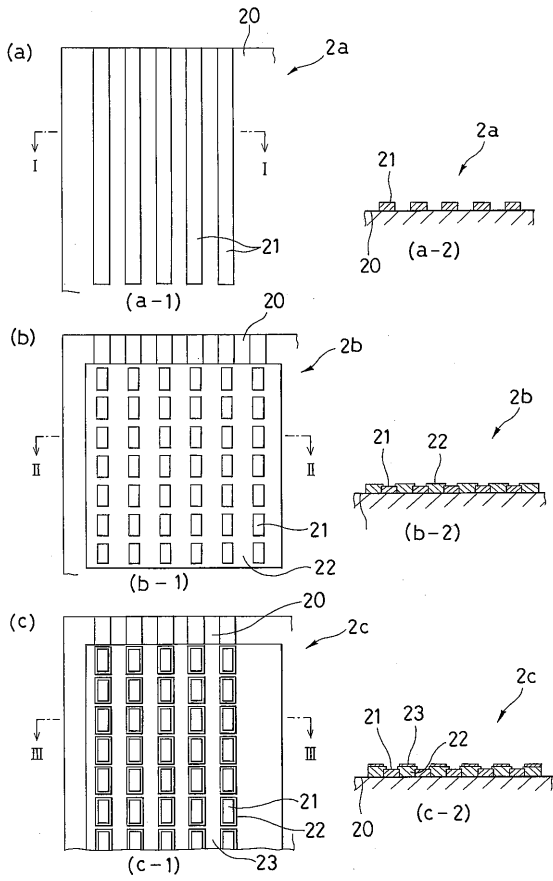
【図1】



【図2】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01  
4D075 AC01 AC08 AC09 AC88 CB08 DA06 DB13 DC24 EA07 EB31  
EB39 EC07  
4F041 AA02 AA05 AB01 BA12 BA36

专利名称(译)	有机EL显示器的制造方法和有机EL制造装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004355949A</a>	公开(公告)日	2004-12-16
申请号	JP2003152118	申请日	2003-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	海老沢晃 神戸江美子 白井智士 新海正博		
发明人	海老沢 晃 神戸 江美子 白井 智士 新海 正博		
IPC分类号	H05B33/10 B05C5/00 B05C5/02 B05D5/06 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/10 B05C5/00.101 B05C5/02 B05D5/06.B H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4D075/AC01 4D075/AC08 4D075/AC09 4D075/AC88 4D075/ CB08 4D075/DA06 4D075/DB13 4D075/DC24 4D075/EA07 4D075/EB31 4D075/EB39 4D075/EC07 4F041/AA02 4F041/AA05 4F041/AB01 4F041/BA12 4F041/BA36 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/ CC45 3K107/DD60 3K107/DD89 3K107/GG06 3K107/GG11 3K107/GG24 3K107/GG35		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机EL显示器的制造方法，其应用低成本和简单的图案化方法以证明涂层的特性。ŽSOLUTION：这是有机EL显示器的制造方法，其具有空穴注入电极，电子注入电极和设置在这些有机层之间的至少一种有机层。至少在一层进行图案化，并且通过用圆珠笔施用来形成图案化的有机层。Ž

