

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0043096  
H05B 33/10 (2006.01) (43) 공개일자 2006년05월15일

(21) 출원번호 10-2005-0014778

(22) 출원일자 2005년02월23일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00059307 2004년03월03일 일본(JP)

(71) 출원인 세이코 엡슨 가부시키가이샤  
일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 4-1

(72) 발명자 이시다 고헤이  
일본국 나가노켄 스와시 오와 3-3-5 세이코 엡슨 가부시키가이샤내

(74) 대리인 문두현  
문기상

심사청구 : 있음

(54) 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법 및 표시장치

요약

본 발명은 대향하는 양극 전극과 음극 전극의 사이에 적어도 일층의 발광 유닛을 갖는 적층형 유기 EL 소자에서, 각 발광층이 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획되어 이루어지는 유기 EL 소자를 높은 생산 효율로 제조하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

대향하는 투명 양극 전극과 음극 전극의 사이에, 적어도 일층의 발광층을 포함하고, 또한, 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획된 발광 유닛을 복수개 갖는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법으로서, 상기 전하 발생층의 적어도 하나를 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법 및 이 제조 방법에 의해 얻어지는 적층형 유기 EL 소자를 구비하는 표시 장치이다.

대표도

도 11

색인어

적층형 유기 EL 소자, 발광층, 전하 발생층, 토출 장치, 표시 장치.

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의해 제조되는 적층형 유기 EL 소자의 층구성 단면도.

도 2는 본 발명에 의해 제조되는 2층 적층형 유기 EL 소자의 층구성 단면도.

도 3은 실시예에 따른 잉크젯식 토출 장치의 개략도.

도 4는 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 방법의 공정도.

도 5는 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 6은 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 7은 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 8은 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 9는 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 10은 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 11은 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 12는 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

도 13은 실시예에 따른 적층형 유기 EL 소자의 제조 공정의 단면도.

[도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명]

1, 11 : 투명 기판

2 : 양극 전극

3-1, 3-2, 3-n : 발광 유닛

3a : 정공 주입/수송층

3b : 발광층

4-1, 4-2, 4-(n-1) : 전하 발생층

5 : 음극 전극

10A, 10B, 10C, 10D, 10E, 10F, 10G : 기체

12 : 회로 소자부

16 : 하지 보호막

17 : 반도체막

18 : 게이트 절연막

19 : 게이트 전극

21a : 제1 층간 절연막

21b : 제2 층간 절연막

22a, 22b : 컨택트홀

23 : 양극 전극

23a : 양극 전극(23)의 전극면

24 : 전원선

25 : 박막 트랜지스터

27 : 기능층

27a : 정공 주입/수송층(I)

27b : 발광층(I)

28(28a+ 28b) : बैं크부

28a : 무기물 बैं크층

28b : 유기물 बैं크층

29 : 개구부

30 : 전하 발생층

31 : बैं크부(II)

32a : 정공 주입/수송층(II)

32b : 발광층(II)

33 : 음극 전극

B' : 제2 조성물

122a, 122b : 토출 헤드

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 평면 광원이나 표시 소자에 이용되는 유기 일렉트로루미네선스 소자(이하, 「유기 EL 소자」라 함)의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 대향하는 투명 양극 전극과 음극 전극의 사이에, 적어도 일층의 발광층을 포함하고, 또한, 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획된 발광 유닛을 복수개 갖는 적층형 유기 EL 소자를 효율 좋게 제조하는 방법, 및 이 제조 방법에 의해 얻어진 적층형 유기 EL 소자를 구비하는 표시 장치에 관한 것이다.

대향하는 양극 전극과 음극 전극의 사이에 유기 화합물로 이루어지는 발광층을 갖는 유기 EL 소자는 최근, 저전압 구동의 대면적 표시 소자를 실현하는 것으로서 주목되고 있다(예를 들어, 비특허문헌 1). 그러나, 종래의 유기 EL 소자는 소자 수명의 관점에서는 디스플레이 표시 장치 용도에서 필요로 하는 약  $100 \text{ cd/m}^2$  정도의 휘도에서 약 1만 시간을 초과하는 반감 수명이 달성되기에 이른 것에 지나지 않으며, 조명 용도 등에서 필요로 하는 약  $1000 \text{ cd/m}^2 \sim$  약  $10000 \text{ cd/m}^2$  정도의 휘도에서 실용상 필요한 소자 수명을 얻는 것은 현단계에서는 여전히 어렵다고 여겨지고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해, 특허문헌 1에는 대향하는 양극 전극과 음극 전극의 사이에 복수개의 발광 유닛을 갖고, 각 발광 유닛이 각각 일층의 등전위면을 형성하는 층이 가시광의 투과율 50% 이상의 투명 전극 재료로 이루어지는 유기 EL 소자가 제안되어 있다.

그러나, 도전율이 높은(비저항이 높은) 물질을 사용하여 복수의 발광 유닛을 구획한 경우, 면방향(기판에 평행한 방향)으로의 도전성에 의해 발광 에어리어를 생각대로 규정하는 것이 곤란한 경우가 있었다. 또한, 이 문헌에 기재된 방법은 생산성이 떨어지는 것이었다.

특허문헌 2에는 대향하는 양극 전극과 음극 전극의 사이에 적어도 일층의 발광 유닛을 갖는 유기 EL 소자에서, 각 발광층이 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획되어 있으며, 상기 전하 발생층이  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 비저항을 갖는 전기적 절연층인 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자가 제안되어 있다. 이 문헌에 기재된 유기 EL 소자에 의하면, 양(兩) 전극 사이에 소정 전압이 인가되었을 때, 음극과 양극이 교차하는 영역에 존재하는 복수의 발광 유닛만이(마치 직렬적으로 접속된 것 같이) 동시에 발광하여, 종래형의 유기 EL 소자에서는 실현 불가능했던 높은 양자 효율(또는 전류 효율)을 실현할 수 있다.

그러나, 이 문헌에 기재된 유기 EL 소자의 전하 발생층은 저항 가열 증착법, 전자 빔 증착법, 레이저 빔 증착법, 스퍼터링법 등을 사용하는 방법으로 형성하고 있으며, 생산성이 낮다는 문제가 있었다.

따라서, 전하 발생층을 구성하는 유기 재료를 낭비하지 않고, 간단하며, 또한 미세하게 패터닝하여 성막하는 수단의 개발이 요구되었다.

[비특허문헌 1] "유기 EL의 모든 것", 키도 준지(城戸淳二) 저, 일본실업 출판사(2003년 2월 20일)

[특허문헌 1] 일본 특개2003-45676호 공보

[특허문헌 2] 일본 특개2003-272860호 공보

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 종래 기술의 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 상기 특허문헌 2에 기재된 바와 같이, 대향하는 양극 전극과 음극 전극 사이에 적어도 일층의 발광 유닛을 갖는 적층형 유기 EL 소자에서, 각 발광층이 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획되어 이루어지는 유기 EL 소자를 높은 생산 효율로 제조하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 대향하는 양극 전극과 음극 전극의 사이에 적어도 일층의 발광 유닛을 갖는 적층형 유기 EL 소자에서, 각 발광층이 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획되어 이루어지는 적층형 유기 EL 소자를 제조할 때에, 전하 발생층을 도출 장치를 사용하여 형성하면, 우수한 성능을 갖는 적층형 유기 EL 소자를 높은 생산 효율로 제조할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

이리하여 본 발명의 제1에 의하면, 하기의 (1)~(12)의 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법이 제공된다.

(1) 대향하는 투명 양극 전극과 음극 전극 사이에 적어도 일층의 발광층을 포함하고, 또한, 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획된 발광 유닛을 복수개 갖는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법으로서, 상기 전하 발생층의 적어도 하나를 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

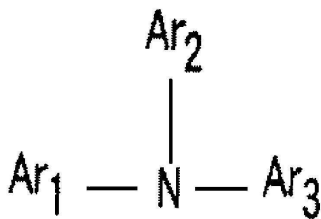
(2)  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 비저항을 갖는 전기 절연층인 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 (1)의 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(3) 가시광의 투과율이 50% 이상의 층인 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)의 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(4) 서로 다른 2 종류의 물질의 적층체 또는 혼합층으로 이루어지고, 상기 2 종류의 물질 사이에서 산화 환원 반응에 의한 라디칼 양이온과 라디칼 음이온으로 이루어지는 전하 이동 착체가 형성되어 이루어지는 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(5) (a) 이온화 퍼텐셜이 5.7 eV보다 작고, 홀 수송성 즉, 전자 공여성을 갖는 유기 화합물과, (b) 상기 (a)의 유기 화합물과 산화 환원 반응에 의한 전하 이동 착체를 형성할 수 있는 무기 물질 또는 유기 물질로 이루어지는 적층체 또는 혼합층으로 이루어지고, 상기 (a) 성분과 (b) 성분의 사이에서 산화 환원 반응에 의한 전하 이동 착체가 형성되어 있는 것인 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(6) 상기 (a) 성분으로서, 일반식 (I)



(식 중,  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$  및  $\text{Ar}_3$ 은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족 탄화수소기를 나타낸다)으로 표시되는 아릴아민 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 (5)의 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(7) 상기 (b) 성분의 무기 물질로서, 금속 산화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 (5) 또는 (6)의 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(8) 상기 (b) 성분의 무기 물질로서, 금속 할로젠화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 (5)~(7) 중 어느 하나에 기재된 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(9) 상기 (b) 성분의 유기 물질로서, 적어도 1개의 불소를 치환기로서 갖고, 전자 수용성을 갖는 유기 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 (5)~(8) 중 어느 하나에 기재된 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(10) 상기 (b) 성분의 유기 물질로서, 적어도 1개의 시아노기를 치환기로서 갖고, 전자 수용성을 갖는 유기 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 (5)~(9) 중 어느 하나에 기재된 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(11) 상기 발광 유닛을 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 (1)~(10) 중 어느 하나에 기재된 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

(12) 상기 발광 유닛이 정공 주입/수송층과 발광층으로 이루어지고, 상기 정공 주입/수송층 및/또는 발광층을 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 (1)~(11) 중 어느 하나에 기재된 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

본 발명에 의하면, 대향하는 양극 전극과 음극 전극의 사이에 적어도 일층의 발광 유닛을 갖는 적층형 유기 EL 소자에서, 각 발광층이 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획되어서 이루어지는 고품질의 적층형 유기 EL 소자를 높은 생산 효율로 제조할 수 있다.

본 발명의 제2에 의하면, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자를 구비하는 것을 특징으로 하는 표시 장치가 제공된다.

본 발명의 표시 장치는 높은 생산 효율로 얻어지는 고품질의 적층형 유기 EL 소자를 구비하므로, 저가격이며 내구성이 뛰어나고, 저전력이며, 또한 화상 표시가 뛰어난 표시 장치이다.

이하, 본 발명의 적층형 유기 EL 소자의 제조 방법 및 표시 장치에 대해서 상세하게 설명한다.

## 1) 적층형 유기 EL 소자의 제조 방법

본 발명의 적층형 유기 EL 소자의 제조 방법은 대향하는 투명 양극 전극과 음극 전극의 사이에 적어도 일층의 발광층을 포함하고, 또한 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획된 발광 유닛을 복수개 갖는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법으로서, 상기 전하 발생층의 적어도 하나를 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에서, 「발광 유닛」이란 적어도 일층의 발광층을 포함하는 층 구조를 갖고, 종래형 유기 EL 소자의 구성 요소 중 양극 전극과 음극 전극을 제외한 구성 요소를 가리킨다. 상기 「발광 유닛」으로서는 예를 들어, (양극 전극)/발광층/(음극 전극), (양극 전극)/정공 주입/수송층/발광층/(음극 전극) 등의 주행성을 갖는 것을 들 수 있다.

또한, 「전하 발생층」이란 전압 인가에서 소자의 음극 방향으로 홀을 주입하고, 양극 방향으로 전자를 주입하는 역할을 하는 층을 의미하며, 바람직하게는  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  이상, 보다 바람직하게는  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 비저항을 갖는 전기 절연성의 층이다.

도 1에, 본 발명의 제조 방법에 의해 제조되는 적층형 유기 EL 소자의 일례의 구조 단면도를 나타낸다. 도 1에 나타내는 적층형 유기 EL 소자는 양극 전극(2)과 음극 전극(5)의 사이에 n개의 발광 유닛(3-1~3-n)이 전하 발생층(4-1~4-(n-1))으로 구획되어서 형성되어 있다. 즉, 유리 기판(투명 기판)(1) 위에 차례로, 양극 전극을 구성하는 투명 양극 전극(2), 발광 유닛(3-1), 전하 발생층(4-1), 발광 유닛(3-2), 전하 발생층(4-2), ..., 전하 발생층(4-(n-1)), 발광 유닛(3-n)이 반복되고, 마지막에 음극 전극(5)이 적층되어 있다. 이들 중 유리 기판(투명 기판)(1), 투명 양극 전극(2), 발광 유닛(3-n)(단, n은 자연수를 나타낸다. 이하 동일), 음극 전극(5)은 주지의 요소이며, 전하 발생층(4-n)에 의해 구획된 복수의 발광 유닛(3-n)이 양 전극 사이에 존재하는 점이 종래의 유기 EL 소자와 다르다.

이하, 본 발명의 적층형 유기 EL 소자의 제조 방법을, 도 1에 나타내는 적층형 유기 EL 소자 중, 도 2에 개략도로서 나타내는 2층 적층형 유기 EL 소자를 예로 들어서, 상세하게 설명한다.

도 2에 나타내는 적층형 유기 EL 소자는 하측으로부터, 투명 기판(1), 양극 전극(2), 발광 유닛(3-1), 전하 발생층(4-1), 발광 유닛(3-2), 음극 전극(5)으로 구성되어 있다. 또한, 발광 유닛(3-1 및 3-2)은 모두 정공 주입/수송층(3a)과 발광층(3b)의 2층 구조를 갖고 있다. 본 실시예에서는 상기 층 구성 중, 발광 유닛(3-1), 전하 발생층(4-1) 및 발광 유닛(3-2)을 토출 장치를 사용해서 형성하는 것이다.

본 실시예에 사용하는 토출 장치는, 토출물을 토출 헤드에 의해 잉크젯 방식에 의해 토출하는 것이면 좋다. 예를 들어, 가열 발포에 의해 기포를 발생시켜, 액적(液滴)의 토출을 행하는 써멀(thermal) 방식의 토출 수단, 피에조 소자를 이용하는 압축에 의해, 액적의 토출을 행하는 피에조 방식의 토출 장치 등을 들 수 있다.

본 실시예에 사용하는 토출 장치의 일례를 도 3에 나타낸다. 도 3은 이 발명의 실시예에 따른 연료 전지를 제조할 때에 사용되는 잉크젯식의 토출 장치(120a)의 구성의 개략을 나타내는 도면이다. 이 토출 장치(120a)는 기판 위에 토출물을 토출하는 잉크젯 헤드(122)를 구비하고 있다. 이 잉크젯 헤드(122)는 헤드 본체(124) 및 토출물을 토출하는 다수의 노즐이 형성되어 있는 노즐 형성면(126)을 구비하고 있다. 이 노즐 형성면(126)의 노즐로부터 토출물, 즉, 정공 주입/수송층 형성 재료가 토출된다.

또한, 토출 장치(120a)는 기관을 올려 놓는 테이블(128)을 구비하고 있다. 이 테이블(128)은 소정의 방향, 예를 들어, X축 방향, Y축 방향 및 Z축 방향으로 이동 가능하게 설치되어 있다. 또한, 테이블(128)은 도면 중의 화살표로 나타낸 바와 같이 X축을 따른 방향으로 이동함으로써, 도시를 생략하는 벨트 컨베이어(belt conveyer)에 의해 반송되는 처리 기관을 테이블(128) 위에 올려 놓아, 토출 장치(120a) 내에 수용한다.

또한, 잉크젯 헤드(122)에는 노즐 형성면(126)에 형성되어 있는 노즐로부터 토출되는 토출물인, 정공 주입/수송층 형성 재료를 수용하고 있는 탱크(130)가 접속되어 있다. 즉, 탱크(130)와 잉크젯 헤드(122)는 토출물을 반송하는 토출물 반송관(132)에 의해 접속되어 있다.

이 토출물 반송관(132)은 토출물 반송관(132)의 유로(流路) 내의 대전을 방지하기 위한 토출물 유로부 어스(earth) 조인트(132a)와 헤드부 기포 배제(排除) 밸브(132b)를 구비하고 있다. 이 헤드부 기포 배제 밸브(132b)는 후술하는 흡인 캡(140)에 의해 잉크젯 헤드(122) 내의 토출물을 흡인하는 경우에 사용된다. 즉, 흡인 캡(140)에 의해 잉크젯 헤드(122) 내의 토출물을 흡인할 때에는 이 헤드부 기포 배제 밸브(132b)를 닫힌 상태로 하고, 탱크(130)측으로부터 토출물이 유입하지 않는 상태로 한다. 그리고, 흡인 캡(140)으로 흡인하면, 흡인되는 토출물의 유속이 상승하여, 잉크젯 헤드(122) 내의 기포가 신속하게 배출되게 된다.

또한, 토출 장치(120a)는 탱크(130) 내에 수용되어 있는 토출물의 수용량, 즉, 탱크(130) 내에 수용되어 있는 토출물의 액면(液面)(134a)의 높이를 제어하기 위한 액면 제어 센서(136)를 구비하고 있다. 이 액면 제어 센서(136)는 잉크젯 헤드(122)가 구비하는 노즐 형성면(126)의 선단부(126a)와 탱크(130) 내의 액면(134a)의 높이의 차(h)(이하, 수두(水頭)값이라 함)를 소정의 범위 내로 유지하는 제어를 행한다. 액면(134a)의 높이를 제어함으로써, 탱크(130) 내의 토출물(134)이 소정의 범위 내의 압력으로 잉크젯 헤드(122)로 보내지게 된다. 그리고, 소정의 범위 내의 압력으로 토출물(134)을 보냄으로써, 잉크젯 헤드(122)로부터 안정적으로 토출물(134)을 토출할 수 있다.

잉크젯 헤드(122)의 노즐 형성면(126)에 대향하여 일정한 거리를 두고, 잉크젯 헤드(122)의 노즐 내의 토출물을 흡인하는 흡인 캡(140)이 배치되어 있다.

이 흡인 캡(140)은 도 3 중에 화살표로 나타내는 Z축을 따른 방향으로 이동 가능하게 구성되어 있으며, 노즐 형성면(126)에 형성된 복수의 노즐을 둘러싸도록 노즐 형성면(126)에 밀착하여, 노즐 형성면(126)과의 사이에 밀폐 공간을 형성하여 노즐을 외기로부터 차단할 수 있는 구성으로 되어 있다.

흡인 캡(140)에 의한 잉크젯 헤드(122)의 노즐 내의 토출물의 흡인은, 잉크젯 헤드(122)가 토출물(134)을 토출하지 않는 상태, 예를 들어, 잉크젯 헤드(122)가 퇴피(退避) 위치 등으로 퇴피하고 있으며, 테이블(128)이 파선으로 나타내는 위치에서 퇴피하고 있을 때에 행해진다.

또한, 이 흡인 캡(140)의 아랫쪽에는 유로가 설치되어 있으며, 이 유로에는 흡인 밸브(142), 흡인 이상을 검출하는 흡인압 검출 센서(144) 및 튜브 펌프 등으로 이루어지는 흡인 펌프(146)가 배치되어 있다. 또한, 이 흡인 펌프(146) 등으로 흡인되고, 유로를 반송되어 온 토출물(134)은 폐액 탱크(148) 내에 수용된다.

또한, 본 실시예에서는 토출 장치로서, 정공 주입/수송층 형성 재료를 토출하는 토출 장치, 발광층 형성 재료를 토출하는 토출 장치, 및 전하 발생층 형성 재료를 토출하는 토출 장치를 사용하지만, 이들 토출 장치는 토출물이 다른 점을 제외하면, 도 3에 나타내는 토출 장치(120a)와 동일한 구성의 것이다.

다음에, 도 4에 나타내는 공정도 및 도면을 참조하여 도 2에 나타내는 2층 적층형 유기 EL 소자의 제조 방법을 상세하게 설명한다.

도 2에 나타내는 2층 적층형 유기 EL 소자는 도 4에 나타낸 바와 같이, 뱅크부 형성 공정(S2), 표면 처리 공정(S3), 정공 주입/수송층(I) 형성 공정(S4), 발광층(I) 형성 공정(S5), 전하 발생층 형성 공정(S6), 정공 주입/수송층(II) 형성 공정(S7), 발광층(II) 형성 공정(S8), 음극 전극 형성 공정(S9)을 거쳐서 제조된다. 또한, 제조 공정은 예시하는 것에 한정되는 것이 아니며, 필요에 따라서 다른 공정이 제거되는 경우, 또는 추가되는 경우도 있다.

## 시작(S1)

우선, 뱅크부 형성 공정(S2)에 제공하는 기관(10A)을 준비한다.

기관(10A)의 구조 단면도를 도 5에 나타낸다. 도 5 중, 11은 투명 기관, 12는 회로 소자부이다. 회로 소자부(12)와 기관(11)의 사이에는 실리콘 산화막으로 이루어지는 하지 보호막(16)이 형성되고, 이 하지 보호막(16) 위에 다결정 실리콘으로 이루어지는 섬 형상의 반도체막(17)이 형성되어 있다. 이 반도체막(17)의 좌우 영역에는 소스 영역 및 드레인 영역이 고농도 양이온 주입에 의해 각각 형성되어 있다. 그리고 양이온이 주입되지 않는 중앙부가 채널 영역으로 되어 있다. 또한, 도 5에서는 소스 영역, 드레인 영역 및 채널 영역의 구별을 생략하고 있다(이하 동일).

회로 소자부(12)에는 하지 보호막(16) 및 반도체막(17)을 덮는 투명한 게이트 절연막(18)이 형성되고, 이 게이트 절연막(18) 위의 반도체막(17)의 채널 영역에 대응하는 위치에는 예를 들어, Al, Mo, Ta, Ti, W 등으로 구성되는 게이트 전극(19)이 형성되어 있다. 이 게이트 전극(19) 및 게이트 절연막(18) 위에는 투명한 제1 층간 절연막(21a)과 제2 층간 절연막(21b)이 형성되어 있다. 또한, 제1, 제2 층간 절연막(21a, 21b)을 관통하며, 반도체막(17)의 소스 영역, 드레인 영역에 각각 연통하는 콘택트 홀(22a, 22b)이 형성되어 있다.

그리고, 제2 층간 절연막(21b) 위에는 ITO 등으로 이루어지는 투명한 양극 전극(23)이 소정의 형상으로 패터닝되어서 형성되고, 이 양극 전극(23)은 콘택트 홀(22a)을 통해서 소스 영역에 접속되어 있다.

양극 전극 재료로서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, ITO(인듐·주석 산화물), IZO(인듐·아연 산화물) 등의 투명 도전 재료를 사용할 수 있다.

또한, 제1 층간 절연막(21a) 위에는 도시되지 않은 전원선이 배열 설치되어 있으며, 이 전원선(24)은 콘택트홀(22b)을 통해서 드레인 영역에 접속되어 있다.

이와 같이, 회로 소자부(12)에는 각 양극 전극(23)에 접속된 구동용 박막 트랜지스터(25)가 각각 형성되어 있다.

#### 뱅크부 형성 공정(S2)

이어서, 도 5에 나타낸 기관(10A)을 뱅크부 형성 공정(S2)에 제공한다. 이 공정에서는 우선, 제2 층간 절연막(21b) 위에 무기물 뱅크층(28a)을 형성한다. 이 무기물 뱅크층(28a)은 형성 위치에 무기물 막을 형성한 후, 이 무기물 막을 포토리소그래피 기술 등에 의해 패터닝함으로써 형성한다. 이 때, 무기물 뱅크층(28a)의 일부는 양극 전극(23)의 주연부와 겹치도록 형성한다.

이어서, 무기물 뱅크층(28a) 위에 유기물 뱅크층(28b)을 형성한다. 이 유기물 뱅크층(28b)도 무기물 뱅크층(28a)과 마찬가지로 포토 리소그래피 기술 등에 의해 패터닝하여 형성한다. 이와 같이 하여, 무기물 뱅크층(28a)과 유기물 뱅크층(28b)으로 이루어지는 뱅크부(28)가 형성된다. 또한, 이에 따라, 각 뱅크부(28) 사이에는 양극 전극(23)에 대하여 윗쪽으로 개구한 개구부(29)가 형성된다. 이 개구부(29)는 화소 영역을 규정한다.

#### 표면 처리 공정(S3)

다음의 표면 처리 공정(S3)에서는 친액화 처리 및 발액화 처리가 행해진다. 친액화 처리를 실시하는 영역은 무기물 뱅크층(28a)의 제1 적층부 및 양극 전극(23)의 전극면이다. 이들 영역은 예를 들어 산소를 처리 가스로 하는 플라즈마 처리에 의해 친액성으로 표면처리 된다. 이 플라즈마 처리는 양극 전극(23)인 ITO의 세정 등도 겸하고 있다. 또한, 친액화 처리는 유기물 뱅크층(28b)의 벽면부 및 유기물 뱅크층(28b)의 상면부에도 실시된다. 예를 들어, 4불화메탄을 처리 가스로 하는 플라즈마 처리에 의해 표면이 불화 처리(발수성으로 처리)된다.

이 표면 처리 공정을 행함으로써, 후 공정에서 토출 장치를 사용하여 기능층(27)을 형성할 때에, 기능 액적을 화소 영역에 보다 확실하게 착탄시킬 수 있으며, 또한, 화소 영역에 착탄한 기능 액적이 개구부(29)로부터 넘치는 것을 방지하는 것이 가능해진다.

이상의 공정을 거침으로써, 도 6에 나타내는 표시 장치 기체(10B)가 얻어진다.

이 표시 장치 기체(10B)는 도 3에 나타낸(또는 이와 동일한) 액적 토출 장치의 세트 테이블(128)에 올려 놓고, 이하의 정공 주입/수송층(I) 형성 공정(S4), 발광층(I) 형성 공정(S5) 및 전하 발생층 형성 공정(S6)이 행해진다.

#### 정공 주입/수송층(I) 형성 공정(S4)



정공 주입/수송층 형성 공정(S4)에서는 도 3에 나타내는 액적 토출 헤드(122)로부터 정공 주입/수송층 형성 재료를 함유하는 제1 조성물을 화소 영역인 각 개구부(29) 내에 토출한다. 그 후, 건조 처리 및 열 처리를 행하여, 제1 조성물에 함유되는 극성 용매를 증발시켜, 양극 전극(전극면(23a))(23) 위에 정공 주입/수송층(27a)을 형성한다.

이상과 같이 하여, 도 7에 나타내는 기관(10C)을 얻는다.

#### 발광층 형성 공정(S5)

이어서, 발광층 형성 공정(S5)에 대해서 설명한다.

발광층은 도 3에 나타내는 것과 동일한 토출 장치를 사용하여 발광층 형성에 사용하는 제2 조성물을 토출하여 형성할 수 있다.

발광층 형성 공정에서는 상술한 바와 같이, 정공 주입/수송층(27a)의 재용해를 방지하기 위해서, 발광층 형성시에 사용하는 제2 조성물의 용매로서, 정공 주입/수송층(27a)에 대하여 불용(不容)의 비극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 그 한편으로, 정공 주입/수송층(27a)은 비극성 용매에 대한 친화성이 낮기 때문에, 비극성 용매를 포함하는 제2 조성물을 정공 주입/수송층(27a) 위에 토출하여도 정공 주입/수송층(27a)과 발광층(27b)을 밀착시킬 수 없게 되거나, 또는 발광층(27b)을 균일하게 도포할 수 없을 우려가 있다.

여기서 비극성 용매 및 발광층 형성 재료에 대한 정공 주입/수송층(27a)의 표면의 친화성을 높이기 위해서, 발광층 형성 전에 표면 처리(표면 개질 처리)를 행하는 것이 바람직하다. 이 표면 처리는 발광층 형성시에 사용하는 제2 조성물의 비극성 용매와 동일 용매 또는 이것과 유사한 용매인 표면 개질재를 정공 주입/수송층(27a) 위에 도포하고, 이것을 건조시킴으로써 행한다.

이러한 처리를 실시함으로써, 정공 주입/수송층(27a)의 표면이 비극성 용매에 친화성이 양호해지고, 그 후의 공정에서 발광층 형성 재료를 함유하는 제2 조성물을 정공 주입/수송층(27a)에 균일하게 도포할 수 있다.

즉, 도 8에 나타낸 바와 같이, 각 색 중 어느 한 색(도 8의 예에서는 청색(B))에 대응하는 발광층 형성 재료를 함유하는 제2 조성물(B')을 기능 액적으로서 화소 영역(개구부(29)) 내에 토출 헤드(122a)로부터 주입한다. 화소 영역 내에 주입된 제2 조성물(B')은 정공 주입/수송층(27a)에 퍼져서 개구부(29) 내에 채워진다. 또한, 만일 제2 조성물이 화소 영역으로부터 벗어나서 뱅크부(28)의 상면에 착탄한 경우에도, 이 상면은 상술한 바와 같이 발액 처리가 실시되어 있으므로, 제2 조성물이 개구부(29) 내로 굴러 들어가기 쉽게 되어 있다.

그 후, 건조 공정 등을 행함으로써, 토출 후의 제2 조성물을 건조 처리하여, 제2 조성물에 함유되는 비극성 용매를 증발시켜서, 도 9에 나타낸 바와 같이, 정공 주입/수송층(27a) 위에 발광층(27b)이 형성된다. 도 9의 경우, 청색(B)에 대응하는 발광층(27b)이 형성되어 있다.

다음에, 도 8에 나타내는 것과 동일한 기능 액적 토출 헤드를 사용하여, 상술한 청색(B)에 대응하는 발광층(27b)의 경우와 동일한 공정을 차례로 행하여, 다른 색(적색(R) 및 녹색(G))에 대응하는 발광층(27b)을 형성한다.

또한, 발광층(27b)의 형성 순서는 예시한 순서에 한정되는 것이 아니며, 어떠한 순서로 형성해도 좋다. 예를 들어, 발광층 형성 재료에 따라서 형성하는 순서를 결정하는 것도 가능하다. 또한, 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B)의 3색의 배열 패턴으로서 스트라이프 배열, 모자이크 배열 및 델타 배열 등이 있다.

발광층(27b)은 적색(R), 녹색(G) 또는 청색(B) 중 어느 한 색으로 발광하는 것이며, 발광층 형성 재료(발광 재료)를 함유하는 제2 조성물(기능액)을 토출함으로써 형성된다.

제2 조성물의 용매(비극성 용매)로서는 정공 주입/수송층(27a)에 대하여 불용인 공지의 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 비극성 용매를 발광층(27b)의 제2 조성물에 사용함으로써, 정공 주입/수송층(27a)을 재용해시키지 않고 발광층(27b)을 형성할 수 있다. 그리고, 발광층(27b)에서는 정공 주입/수송층(27a)으로부터 주입된 정공과 음극 전극으로부터 주입되는 전자가 발광층에서 재결합하여 발광하도록 구성되어 있다.

발광층 형성 재료로서는 예를 들어, 시아노폴리페닐렌비닐렌 전구체, 색의 유기 발광 재료로서, 2-13',4'-디하이드록시페닐-3,5,7-트리히드록시-1-벤조피릴륨퍼클로레이트와, 1,1-비스-(4-N,N-디톨릴아미노페닐)시클로헥산과의 혼합물 등의 적색 발광 재료;

폴리페닐렌비닐렌 전구체, 2,3,6,7-테트라히드로-11-옥소-1H,5H,11H-(1)벤조피라노[6,7,8-ij]-퀴놀리딘-10-카르본산과, 1,1-비스-(4-N,N-디톨릴아미노페닐)시클로헥산과의 혼합물 등의 녹색 발광 재료;

알미늄 퀴놀리놀 착체, 트리스(8-히드록시퀴놀리놀)알미늄과, 2,3,6,7-테트라히드로-9-메틸-11-옥소-1H,5H,11H-(1)벤조피라노[6,7,8-ij]-퀴놀리딘과의 혼합물 등의 청색 발광 재료; 등을 들 수 있다.

또한 기타로서, 아로마틱디아민 유도체(TPD), 옥시디아졸 유도체(PBD), 옥시디아졸다이어머(OXD-8), 디스틸아릴렌 유도체(DSA), 베릴륨벤조퀴놀리놀 착체(Bebq), 트리페닐아민 유도체(MTDATA), 루블렌, 퀴나크리돈, 트리아졸 유도체, 폴리페닐렌, 폴리알킬플루오렌, 폴리알킬티오펜, 아조메틴아연 착체, 폴리피린아연 착체, 벤조옥사졸아연 착체, 페난트롤린 유로퓸 착체를 사용할 수 있지만, 이것에 한정되는 것이 아니다.

보다 구체적으로는 일본 특개소63-70257호 공보, 일본 특개소63-175860호 공보, 일본 특개평2-135361호 공보, 일본 특개평2-135359호 공보, 일본 특개평3-152184호 공보에 기재되어 있는 것 등, 공지된 것을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2 종류 이상을 혼합해서 사용해도 좋다.

이상과 같이 하여, 도 10에 나타낸 바와 같이, 양극 전극(23) 위에 기능층(27), 즉, 정공 주입/수송층(27a) 및 발광층(27b)이 형성된 기관(10D)을 얻는다.

#### 전하 발생층(I) 형성 공정(S6)

이어서, 전하 발생층(I) 형성 공정(S6)으로 이행한다.

전하 발생층은 도 11에 나타내는 액적 토출 헤드(122b)로부터, 전하 발생층 형성 재료를 함유하는 조성물을 발광층(27b) 및 बैं크부(28) 위의 소정 위치에 토출하고, 그 후, 건조 처리 및 열처리를 행함으로써 형성할 수 있다.

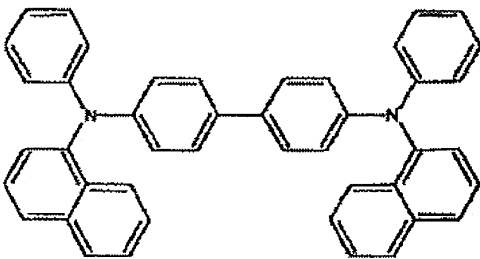
본 실시예에서 형성하는 전하 발생층은 바람직하게는  $1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  이상, 보다 바람직하게는  $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 비저항을 갖는 전기 절연성의 층이다. 또한, 본 실시예에서 형성하는 전하 발생층은 가시광의 투과율이 50% 이상의 층인 것이 바람직하다. 가시광의 투과율이 50% 미만이면, 생성한 광(光)이 전하 발생층을 통과할 때에 흡수되어, 복수의 발광 유닛을 갖고 있어도 원하는 양자 효율(전류 효율)이 얻어지지 않게 될 우려가 있기 때문이다.

사용하는 전하 발생층 형성 재료로서는 전압 인가에서 소자의 음극 방향으로 홀을 주입하고, 양극 방향으로 전자를 주입하는 역할을 하는 층을 형성할 수 있는 것이면, 특별하게 제한되지 않는다. 전하 발생층을 형성하는 재료로서는 무기 물질이라도 유기 물질이라도 사용 가능하지만, 서로 다른 2 종류의 물질의 적층체 또는 혼합층으로 이루어지고, 이 2 종류의 물질 사이에서 산화 환원 반응에 의한 라디칼 양이온과 라디칼 음이온으로 이루어지는 전하 이동 착체가 형성되어 있으며, 상기 전하 이동 착체 중의 라디칼 양이온 상태와 라디칼 음이온 상태가 전압 인가시에 각각 음극 방향과 양극 방향으로 이동함으로써, 상기 전하 발생층의 음극측에 접하는 발광 유닛으로 홀을 주입하고, 전하 발생층의 양극측에 접하는 발광 유닛으로 전자를 주입하는 것인 것이 바람직하다.

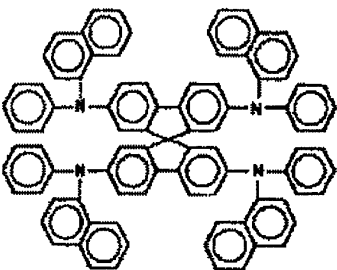
전하 발생층 형성 재료로서 사용할 수 있는 유기 화합물로서는 상기 일반식 (I)으로 나타내는 아릴아민 화합물, 적어도 1개의 불소를 치환기로서 갖고, 전자 수용성을 갖는 유기 화합물을 들 수 있다.

상기 아릴아민 화합물로서는 특별하게 한정되지는 않지만, 예를 들어, 일본 특개평6-25659호 공보, 일본 특개평6-203963호 공보, 일본 특개평6-215874호 공보, 일본 특개평7-145116호 공보, 일본 특개평7-224012호 공보, 일본 특개평7-157473호 공보, 일본 특개평8-48656호 공보, 일본 특개평7-126226호 공보, 일본 특개평7-188130호 공보, 일본 특개평8-40995호 공보, 일본 특개평8-40996호 공보, 일본 특개평8-40997호 공보, 일본 특개평7-126225호 공보, 일본 특개평7-101911호 공보, 일본 특개평7-97355호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 화합물류를 들 수 있다.

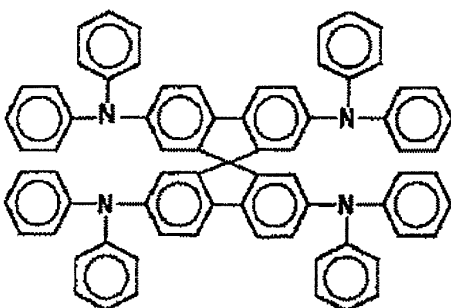
보다 구체적으로는 N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)프로판, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, 비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)페닐메탄, N,N'-디페닐-N,N'-디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-비스(디페닐아미노)퀴드리페닐, 4-N,N-디페닐아미노-(2-디페닐비닐)벤젠, 3-메톡시-4'-N,N-디페닐아미노스티벤젠, N-페닐카르바졸, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-시클로헥산, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)-4-페닐시클로헥산, 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)-페닐메탄, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[4(디-p-톨릴아미노)스티릴]스티벤, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐-N-페닐카르바졸, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4''-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]p-터페닐, 4,4'-비스[N-(3-아세나프테닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]나프탈렌, 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4''-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐-아미노]p-터페닐, 4,4'-비스[N-(2-페난트릴)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(8-플루오란테닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-피레닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-페릴레닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-코로네닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 2,6-비스(디-p-톨릴아미노)나프탈렌, 2,6-비스[디-(1-나프틸)아미노]나프탈렌, 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌, 4,4''-비스[N,N-디(2-나프틸)아미노]터페닐, 4,4'-비스{N-페닐-N-[4-(1-나프틸)페닐]아미노}비페닐, 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-피레닐)-아미노]비페닐, 2,6-비스[N, N-디(2-나프틸)아미노]플루오렌, 4,4''-비스(N,N-디-p-톨릴아미노)터페닐, 비스(N-1-나프틸)(N-2-나프틸)아민, 하기의 식:



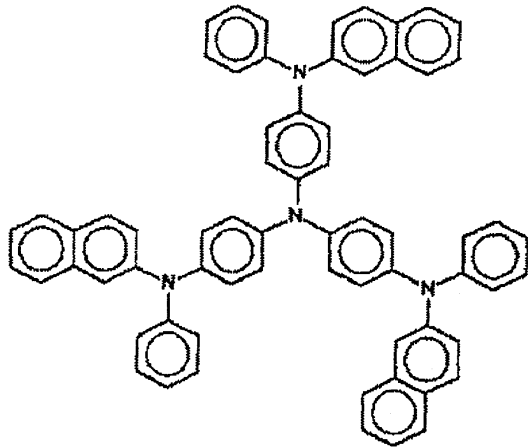
으로 표시되는 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(α-NPD), 하기의 식:



으로 표시되는 스피로-NPB, 하기의 식:



으로 표시되는 스피로-TAD, 하기의 식:



으로 표시되는 2-TNATA 등을 들 수 있다.

또한, 이들 아릴아민 화합물은 유리 전이점이 90℃ 이상인 것이 소자의 내열성의 관점에서 바람직하다.

본 발명에서는 기타, 종래 유기 EL 소자의 제작에 사용되고 있는 공지의 것을 적절히 사용할 수 있다.

또한, 적어도 1개의 불소를 치환기로서 갖고, 전자 수용성을 갖는 유기 화합물로서는 DDQ(디시아노디클로로퀴논), TNF(트리니트로플루오렌), TCNQ(테트라시아노퀴노디메탄), 4F-TCNQ 등을 들 수 있다.

상기 전하 발생층 형성 재료로서 사용할 수 있는 무기 화합물로서는 산화바나듐( $V_2O_5$ ), 산화레늄( $Re_2O_7$ ) 등의 금속 산화물; 염화제2철, 브롬화제2철, 요오드화 제2철, 염화알루미늄, 브롬화알루미늄, 요오드화알루미늄, 염화갈륨, 브롬화갈륨, 요오드화갈륨, 염화인듐, 브롬화인듐, 요오드화인듐, 5염화안티몬, 5불화비스, 3불화붕소 등의 금속 할로젠화물; 등을 들 수 있다.

이들 중에서도, 상기 전하 발생층 형성 재료로서, (a) 이온화 퍼텐셜이 5.7 eV보다 작고, 홀 수송성 즉, 전자 공여성을 갖는 유기 화합물, 및 (b) 상기 (a)의 유기 화합물과 산화 환원 반응에 의한 전하 이동 착체를 형성할 수 있는 무기 물질 또는 유기 물질로 이루어지는 적층체 또는 혼합층으로 이루어지고, 상기 (a) 성분과 (b) 성분 사이에서 산화 환원 반응에 의한 전하 이동 착체가 형성하고 있는 것이 더욱 바람직하다.

또한, 일반적으로 전자 공여성을 갖는 유기 화합물이 용이하게 라디칼 양이온 상태로 되기 위해서는 이온화 퍼텐셜이 5.7 eV보다 작은 것이 바람직하다. (a) 성분의 유기 화합물의 이온화 퍼텐셜이 5.7 eV 이상이면, (b) 성분의 물질과 산화 환원 반응을 일으키기 어렵게 되고, 결과적으로 본 발명에서의 전하 이동 착체의 형성도 곤란해지기 때문이다.

또한, 전하 발생층을 구성하는 2 종류의 화합물이 산화 환원 반응에 의해 전하 이동 착체를 형성할 수 있는 것인지의 여부는 분광학적 분석 수단에 의해 확인할 수 있다. 구체적으로는 2 종류의 화합물이 각각 단독으로는 파장 800~2000 nm의 근적외 영역에 흡수 스펙트럼의 피크를 나타내지 않으나, 2 종류의 화합물의 혼합막에서는 파장 800~2000 nm의 근적외 영역에 흡수 스펙트럼의 피크가 있으며, 2 종류의 화합물 사이에서의 전자 이동을 명확하게 시사하는 존재(또는 증거)로서 확인할 수 있다.

이상과 같이 하여, 도 11에 나타낸 바와 같이, 기능층(27)(발광층(27b)) 및 बैं크부(28) 위에 전하 발생층(30)이 형성된 기판(10E)을 얻는다.

#### 정공 주입/수송층(II) 형성 공정(S7) 및 발광층(II) 형성 공정(S8)

다음에, 상기에서 얻은 기판(10E)을 사용하여, 상기 बैं크부의 형성과 동일하게 하여 बैं크부(II)(31)를 형성하고, 상기 정공 주입/수송층(I)의 형성과 동일하게 하여, 전하 발생층(30) 위에 정공 주입/수송층(II)(32a)을 형성하고(S7), 상기 발광층(I)과 동일하게 하여, 정공 주입/수송층(II)(32a) 위에 발광층(II)(32b)을 형성한다(S8).

이상과 같이 하여, 도 12에 나타내는 기관(10F)을 얻는다.

또한, 본 실시예에서는 상기 정공 주입/수송층 형성 재료, 발광층 형성 재료, 및 전하 발생층 형성 재료를 함유하는 잉크 조성물은 다음과 같은 특성을 갖는 것이 바람직하다.

잉크 조성물의 점도는 바람직하게는 1~20 mPa·s이며, 특히 바람직하게는 2~8 mPa·s이다. 잉크 조성물의 점도가 1 mPa·s 미만인 경우, 토출량의 제어가 곤란해질 뿐만 아니라, 고형분 농도가 과소로 되어 충분한 막을 형성할 수 없는 경우가 있다.

20 mPa·s를 초과하는 경우, 노즐 구멍으로부터 잉크 조성물을 원활하게 토출시킬 수 없을 우려가 있으며, 노즐 구멍을 크게 하는 등의 장치의 사양을 변경할 필요가 생길 경우가 있다. 또한, 점도가 큰 경우, 잉크 조성물 중의 고형분이 석출하기 쉽고, 노즐 구멍의 막힘 빈도가 높아진다.

잉크 조성물의 표면 장력은 바람직하게는 20~70 mN/m이며, 특히 바람직하게는 25~45 mN/m이다. 이 범위의 표면 장력으로 함으로써, 잉크 토출시의 비행 구부러짐을 억제할 수 있다. 표면 장력이 20 mN/m 미만이면, 잉크 조성물의 노즐면 위에서의 젖음성(wettability)이 증대하기 때문에, 잉크 조성물을 토출할 때에, 잉크 조성물이 노즐 구멍의 주위에 비대칭으로 부착하는 경우가 있다. 이 경우, 노즐 구멍에 부착한 조성물과 토출하고자 하는 부착물과의 상호간에 인력이 작용하기 때문에, 잉크 조성물은 불균일한 힘에 의해 토출되게 되어, 목표 위치에 도달할 수 없는 소위 비행 구부러짐이 발생하고, 물론 그 빈도도 높아진다. 또한, 70 mN/m을 초과하면 노즐 선단에서의 메니스커스의 형상이 안정하지 않기 때문에 잉크 조성물의 토출량, 토출 타이밍의 제어가 곤란해진다.

잉크젯용 헤드에 설치된 잉크 조성물을 토출하는 노즐면을 구성하는 재료에 대한 접촉각은 바람직하게는 30°~170°이며, 특히 바람직하게는 35°~65°이다. 잉크 조성물이 이 범위의 접촉각을 가짐으로써, 잉크 조성물의 비행 구부러짐을 제어할 수 있으며, 정밀한 패터닝이 가능해진다. 이 접촉각이 30° 미만인 경우, 잉크 조성물의 노즐면을 구성하는 재료에 대한 젖음성이 증대하기 때문에, 표면 장력의 경우와 마찬가지로, 비행 구부러짐이 발생한다. 또한, 170°를 초과하면, 잉크 조성물과 노즐 구멍의 상호 작용이 극소로 되고, 노즐 선단에서의 메니스커스의 형상이 안정하지 않기 때문에 잉크 조성물의 토출량, 토출 타이밍의 제어가 곤란해진다.

여기서 비행 구부러짐은 잉크 조성물을 상기 노즐로부터 토출시켰을 때에, 도트가 착탄한 위치가, 목표 위치에 대하여 50  $\mu$ m 이상의 어긋남을 발생하는 것을 의미한다. 주로 노즐 구멍의 젖음성이 불균일한 경우나 잉크 조성물의 고형 성분의 부착에 의한 막힘 등에 의해 발생한다.

또한, 잉크 조성물의 고형분 농도는 조성물 전체에 대하여 0.01~10.0wt%가 바람직하고, 0.1~5.0wt%가 더욱 바람직하다. 고형분 농도가 너무 낮으면 필요한 막두께를 얻기 위해서 토출 횟수가 많아지게 되고 양산 효율이 나쁘게 된다. 또한, 너무 높아도 점도가 높아지게 되어 토출성에 영향을 준다.

상기 고형분은 실온에서의 증기압이 0.005~50 mmHg인 적어도 하나 이상의 용매에 용해 또는 분산하여 있는 것이 바람직하다. 건조되기 어려운 용매를 사용함으로써 잉크 조성물이 노즐 구멍에서 건조하여, 점도 증가, 응집, 고형분의 부착이 일어나는 것을 방지할 수 있다.

그러나, 증기압이 0.005 mmHg을 밑도는 용매는 성막 과정에서 용매의 제거가 곤란하기 때문에 적합하지 않다.

이러한 용매로서는  $\gamma$ -부틸락톤, N-메틸피로리돈(NMP), 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논(DMI) 및 그 유도체 등의 비(非)프로톤성 환상(環狀) 극성 용매, 또는 칼비톨아세테이트(CA), 부틸칼비톨아세테이트(BCA) 등의 글리콜에테르계 초산을 들 수 있다. CA, BCA 등의 용매는 성막성을 높이는 점에서도 유효하다. 한편, 메탄올(MeOH), 에탄올(EtOH), 프로필알코올 등의 저급 알코올은 표면 장력, 점도의 조정에 유효하지만, 휘발성이 높기 때문에, 20wt% 이하인 것이 바람직하다.

#### 음극 전극 형성 공정(S9)

마지막으로, 음극 전극(대향 전극) 형성 공정(S9)으로 이행한다.

음극 전극 형성 공정(S9)에서는 발광층(II)(32b) 및 बैं크부(II)(31)의 전면에 음극 전극(33)(대향 전극)을 예를 들어, 증착법, 스퍼터링법, CVD법 등에 의해 형성한다. 이 음극 전극(33)은 본 실시예에서는 예를 들어, 칼슘층과 알루미늄층을 적층하여 형성하고 있다.

음극 전극 재료로서는 일반적으로는 일함수가 작은 금속, 또는 그들을 함유하는 합금, 금속 산화물 등이 사용되는 경우가 많다. 구체적으로는 Li 등의 알칼리 금속, Mg, Ca 등의 알칼리 토금속, Eu 등의 희토류 금속 등으로 이루어지는 금속 단체(單體), 또는 이들 금속과 Al, Ag, In 등과의 합금 등을 들 수 있다. 또한, 음 전극과 유기층의 계면에 금속 도핑된 유기층을 사용하는 구성(일본 특개평10-270171호 공보, 일본 특개2001-102175호 공보 참조)에서는 음 전극은 도전성 재료라면, 그 일함수 등의 성질은 특별히 제한되지 않는다.

마찬가지로, 일본 특개평11-233262호 공보 및 일본 특개2000-182774호 공보에 개시한 기술을 사용하여, 음극 전극에 접하는 유기층을 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 및 희토류 금속 이온의 적어도 1 종을 함유하는 유기 금속 착체화합물에 의해 구성하는 경우, 상기 착체 화합물 중에 함유되는 금속 이온을 진공 중에서 금속으로 환원할 수 있는 금속, 예를 들어, Al, Zr, Ti, Si 등의 (열환원성) 금속, 또는 이들 금속을 함유하는 합금을 음 전극 재료로서 사용할 수도 있다.

이들 중에서도 특히, 배선 전극으로서 일반적으로 널리 사용되고 있는 알루미늄이 증착의 용이함, 광반사율의 높음, 화학적 안정성 등의 관점에서 바람직하다.

또한, 일본 특개2002-332567호 명세서에 기재된 방법을 사용하여 ITO 성막을 유기막에 손상이 없는 스퍼터링법에 의해 행하는 경우는 예를 들어, 일본 특개평10-270171호 공보에 기재되어 있는 금속 도핑된 유기층을 전자 주입층으로 사용함으로써, 상술한 ITO나 IZO와 같은 투명 도전 재료를 음극 재료로 사용할 수 있다.

이와 같이 함으로써, 음극, 양극의 양 전극을 투명으로 하여(유기막도 전하 발생층과 마찬가지로 투명이기 때문에) 투명한 발광 소자를 만들 수도 있으며, 상술한 일반적인 유기 EL 소자의 경우와는 반대로, 양극을 금속으로 하고 음극을 투명 전극으로 함으로써, 기관측에서가 아니라 성막면측으로부터 광을 취출하는 구조로 할 수도 있다.

이상과 같이 하여, 음극 전극(33)을 형성하여, 도 13에 나타내는 기관(10G)을 얻는다.

그 후는 이 음극 전극(33)의 상부에 도시를 생략하는 밀봉 부재에 의해 밀봉하는 밀봉 처리나 배선 처리 등의 기타 처리 등을 실시함으로써, 목적으로 하는 2층 적층형 유기 EL 소자를 얻을 수 있다.

또한, 본 실시예에서는 양극측으로부터 성막을 개시하고 있지만, 음극측으로부터 성막을 개시할 수도 있다.

얻어지는 본 실시예의 적층형 유기 EL 소자는 종래의 유기 EL 소자와는 달리, 발광 위치가 띄엄띄엄 분산하여 복수 존재하고 있는 것이 큰 특징이기 때문에, 각 발광 위치로부터 광반사 전극까지의 광학 막두께가 모두  $1/4$  파장의 대략 기수배( $\lambda \times (2n-1)/4$ , 단,  $n=1, 2, 3\cdots$ )일 때에 가장 고효율의 발광 효율을 얻을 수 있다.

또한, 반대로, 이러한 번잡하고 엄밀한 막두께 조정의 필요성으로부터 벗어나기 위해서는, 종래 광반사 전극이었던 음극 전극(이 경우에는 양극 전극이 투명 전극으로 된다)을 흑색화하여 무반사 전극으로 하거나, 또는 (발광층으로부터 보아) 상기 음극 전극 방향에 존재하는 적어도 일층을 광흡수층으로서 기능시킬 수 있으면, 상기 광 간섭 효과에 기인하는 문제를 고려할 필요가 없게 된다. 이 경우에는 반사광을 이용할 수 없는 결과로 되지만, 적어도 상술한 상쇄 현상이라는 최악의 사태를 회피할 수 있다. 또한 역으로, 광반사 전극이 양극 전극인 경우는 상기 양극 전극 그 자신이 상기 양극 전극 방향에 존재하는 적어도 일층이 광흡수 기능을 갖고 있으면 좋다. 또한, 어느 한쪽의 전극측이 광반사면을 갖고 있으면 (이 경우는 다른 한쪽의 전극이 투명 전극으로 된다) 원리적으로는 상기 광 간섭 효과에 기인하는 문제를 고려할 필요가 없어진다.

본 발명에 의하면, 하기 (i)~(iv)에 열거한 특징을 갖는 적층형 유기 EL 소자를 높은 생산 효율로 제조할 수 있다.

(i) 종래의 유기 EL 소자에서는 「외부 회로에서 측정되는 전자(수)/초에 대한, 광자(수)/초의 비」인 양자 효율의 상한은 이론상,  $1(=100\%)$ 이었으나, 도 1에 나타내는 유기 EL 소자에서는 이론상의 한계는 없다. 즉, 전하 발생층에 의해 구획된 각 발광 유닛의 양자 효율(각 발광 유닛을 (외관상) 통과하는 전자(수)/초와, 각 발광 유닛으로부터 방출되는 광자(수)/초의 비(比)로 정의된다)의 총합이 적층형 유기 EL 소자의 양자 효율로 되고, 그 값에 상한은 없다.

(ii) 종래의 유기 EL 소자의 휘도는 전류 밀도에 대략 비례하고, 고휘도를 얻기 위해서는 높은 전류 밀도가 필요했다. 한편, 소자 수명은 전류 밀도에 반비례하기 때문에, 고휘도 발광은 소자 수명을 짧게 한다. 이에 대하여, 본 발명에 의해 얻어지는 적층형 유기 EL 소자에서는 예를 들어, 원하는 전자 밀도에서  $n$ 배의 휘도를 얻고자하는 경우에는 전극 사이에 존재하는 동일한 구성의 발광 유닛을  $n$ 개로 함으로써, 전류 밀도를 상승시키지 않고  $n$ 배의 휘도를 실현할 수 있으므로, 소자 수명을 길게 할 수 있다.

(iii) 종래형의 유기 EL 소자는 구동 전압의 상승은 전력 변환 효율( $W/W$ )의 저하를 초래할 뿐이었으나, 도 1에 나타내는 유기 EL 소자는  $n$ 개의 발광 유닛을 전극 사이에 존재시키면 발광 개시 전압도 대략  $n$ 배로 되어, 양자 효율도  $n$ 배로 되므로, 이론상 전력 변환 효율( $W/W$ )은 변화하지 않는다.

(iv) 종래형의 유기 EL 소자에서는 발광 유닛이 1개밖에 없기 때문에, 발광 유닛을 구성하는 막중에 존재하는 핀 홀 등의 영향으로 음극 양극 사이에 단락이 발생한 경우에는 무발광 소자로 되어 사용할 수 없으나, 도 1에 나타내는 유기 EL 소자에서는 하나의 발광 유닛에 단락이 발생했다고 해도, 다른 발광 유닛에 단락이 발생하지 않는 것이라면, 발광 소자로서 사용 가능하다.

## 2) 표시 장치

본 발명의 표시 장치는 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 적층형 유기 EL 소자를 구비하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 표시 장치에서, 유기 EL 소자의 배치 위치, 크기 등은 특히 한정되지 않고, 임의의 위치, 원하는 크기의 것을 배치시킬 수 있다.

본 발명의 표시 장치로서는 예를 들어, 텔레비전(대형, 중형), 퍼스널 컴퓨터용 디스플레이, PDA, 디지털 카메라, 카 내비게이션(car-navigation)용 디스플레이 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 적층형 유기 EL 소자는 전자 페이퍼로서도 적합하다.

### 발명의 효과

본 발명의 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법에 의하면, 대향하는 양극 전극과 음극 전극의 사이에 적어도 일층의 발광 유닛을 갖는 적층형 유기 EL 소자에서, 각 발광층이 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획되어서 이루어지는 고품질의 적층형 유기 EL 소자를 높은 생산 효율로 제조할 수 있다.

본 발명에 의하면 또한 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자를 구비하는 표시 장치가 제공되며, 이 표시 장치는 높은 생산 효율로 얻어지는 고품질의 적층형 유기 EL 소자를 구비하므로, 저가격이며 내구성이 뛰어나고, 저전력이며, 또한 화상 표시가 뛰어나다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

대향하는 투명 양극 전극과 음극 전극의 사이에 적어도 일층의 발광층을 포함하고, 또한, 적어도 일층으로 이루어지는 전하 발생층에 의해 구획된 발광 유닛을 복수개 갖는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법으로서, 상기 전하 발생층의 적어도 하나를 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서,

$1.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 비저항을 갖는 전기 절연층인 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

가시광의 투과율이 50% 이상의 층인 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

### 청구항 4.

제1항에 있어서,

서로 다른 2 종류의 물질의 적층체 또는 혼합층으로 이루어지고, 상기 2 종류의 물질 사이에서 산화 환원 반응에 의한 라디칼 양이온과 라디칼 음이온으로 이루어지는 전하 이동 착체가 형성되어 이루어지는 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

### 청구항 5.

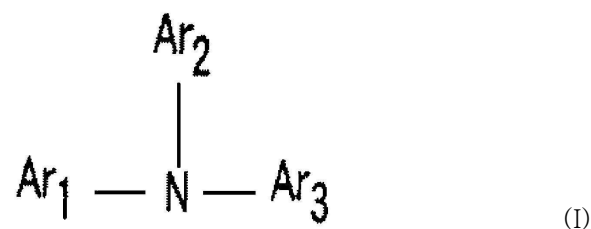
제1항에 있어서,

(a) 이온화 퍼텐셜이 5.7 eV보다 작고, 전자 공여성을 갖는 유기 화합물과, (b) 상기 (a)의 유기 화합물과 산화 환원 반응에 의한 전하 이동 착체를 형성할 수 있는 무기 물질 및/또는 유기 물질로 이루어지는 적층체 또는 혼합층으로 이루어지고, 상기 (a) 성분과 (b) 성분의 사이에서 산화 환원 반응에 의한 전하 이동 착체가 형성되어 이루어지는 전하 발생층을 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

### 청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 (a) 성분으로서, 일반식 (I):



(식 중,  $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$  및  $\text{Ar}_3$ 은 각각 독립적으로 치환기를 가져도 좋은 방향족 탄화수소기를 나타낸다.)로 표시되는 아릴아민 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

### 청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서,



상기 (b) 성분의 무기 물질로서, 금속 산화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

#### 청구항 8.

제5항에 있어서,

상기 (b) 성분의 무기 물질로서, 금속 할로겐화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

#### 청구항 9.

제5항에 있어서,

상기 (b) 성분의 유기 물질로서, 적어도 1개의 불소를 치환기로서 갖고, 전자 수용성을 갖는 유기 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

#### 청구항 10.

제5항에 있어서,

상기 (b) 성분의 유기 물질로서, 적어도 1개의 시아노기를 치환기로서 갖고, 전자 수용성을 갖는 유기 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

#### 청구항 11.

제1항에 있어서,

상기 발광 유닛을 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

#### 청구항 12.

제1항에 있어서,

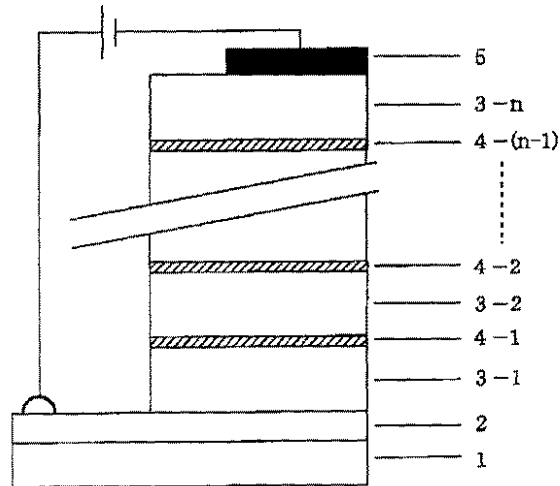
상기 발광 유닛이 정공 주입/수송층과 발광층으로 이루어지고, 상기 정공 주입/수송층 및/또는 발광층을 토출 장치를 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자의 제조 방법.

#### 청구항 13.

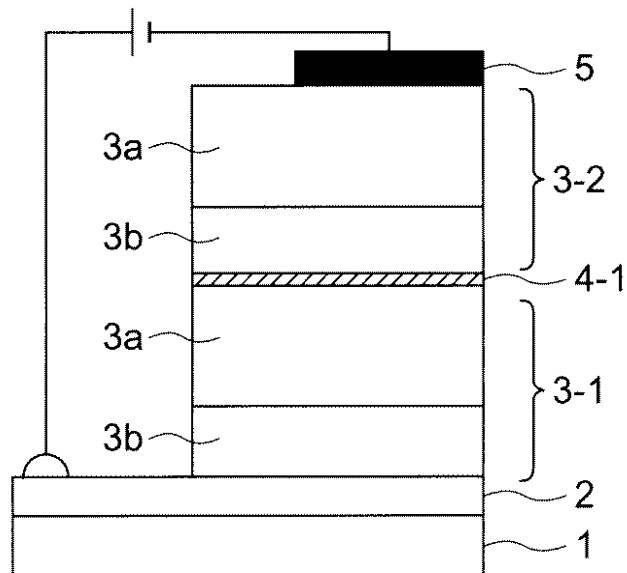
제1항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어지는 적층형 유기 일렉트로루미네선스 소자를 구비하는 것을 특징으로 하는 표시 장치.

도면

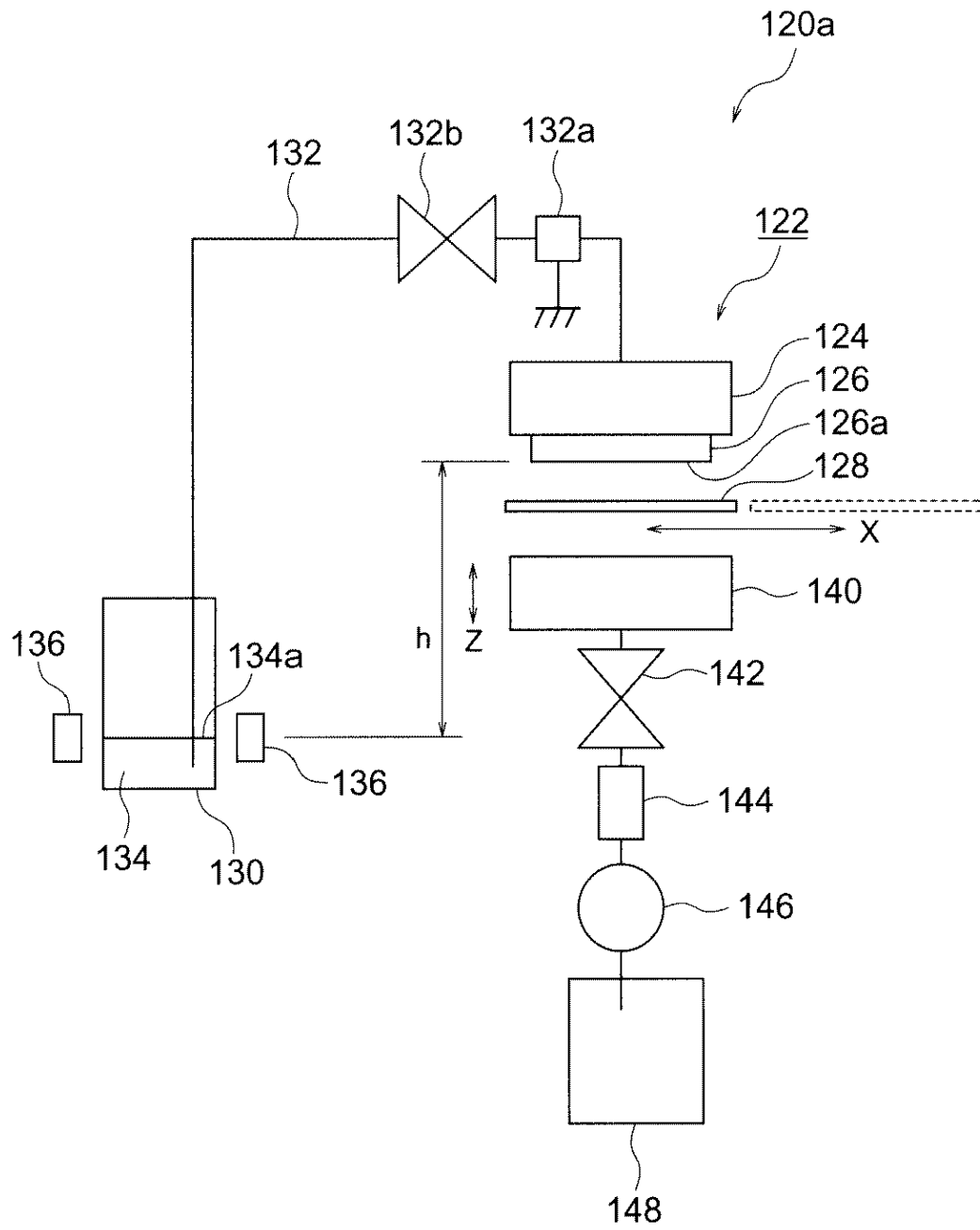
도면1



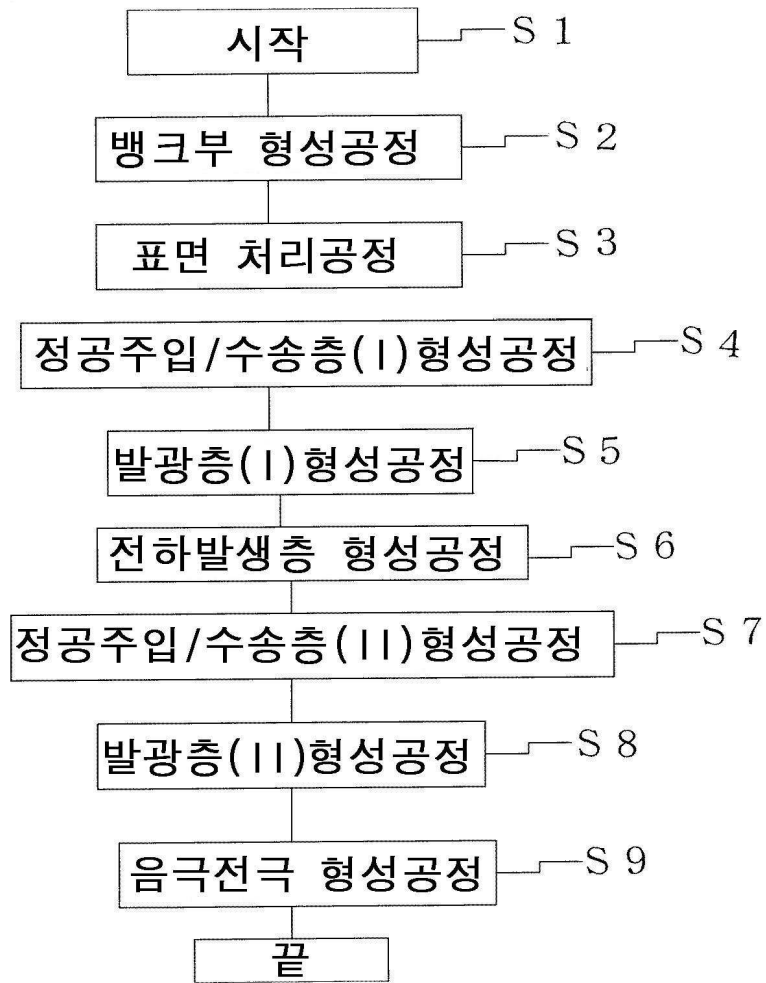
도면2



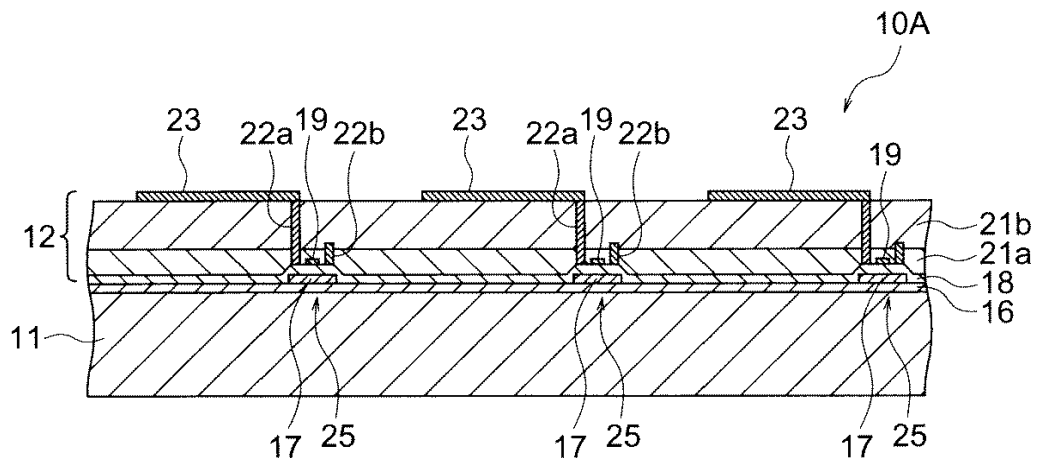
도면3



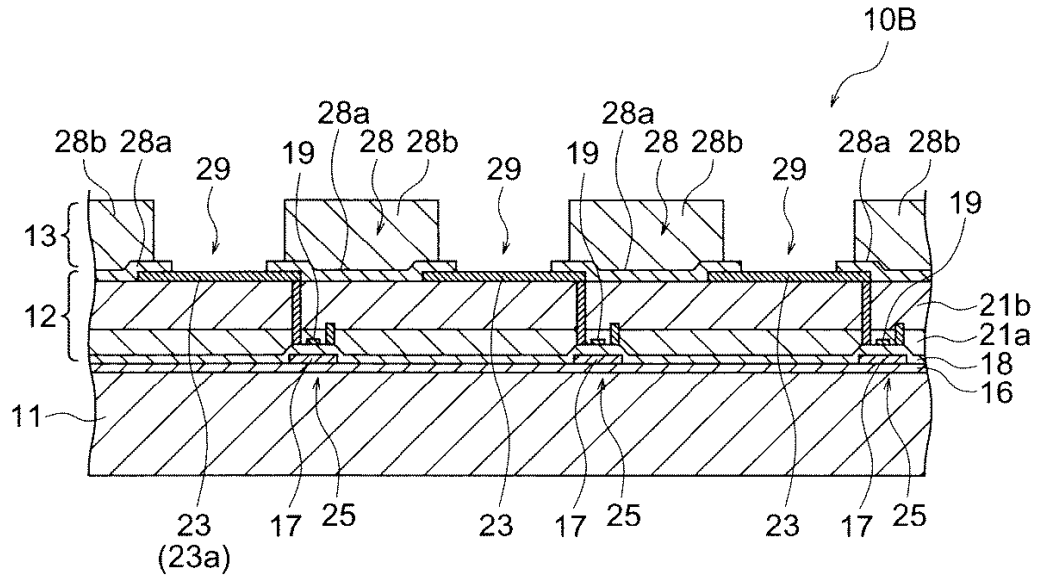
도면4



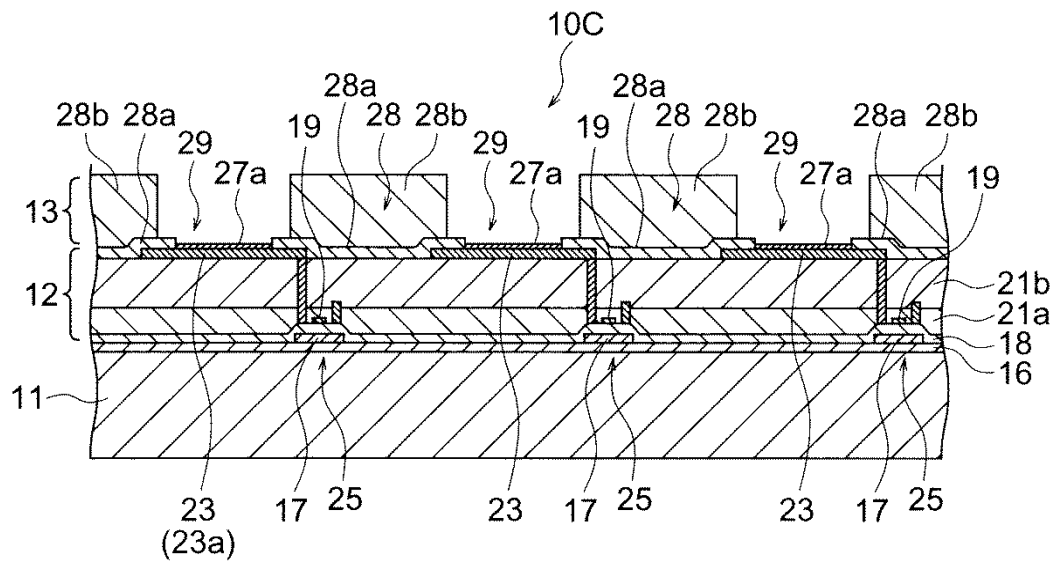
도면5



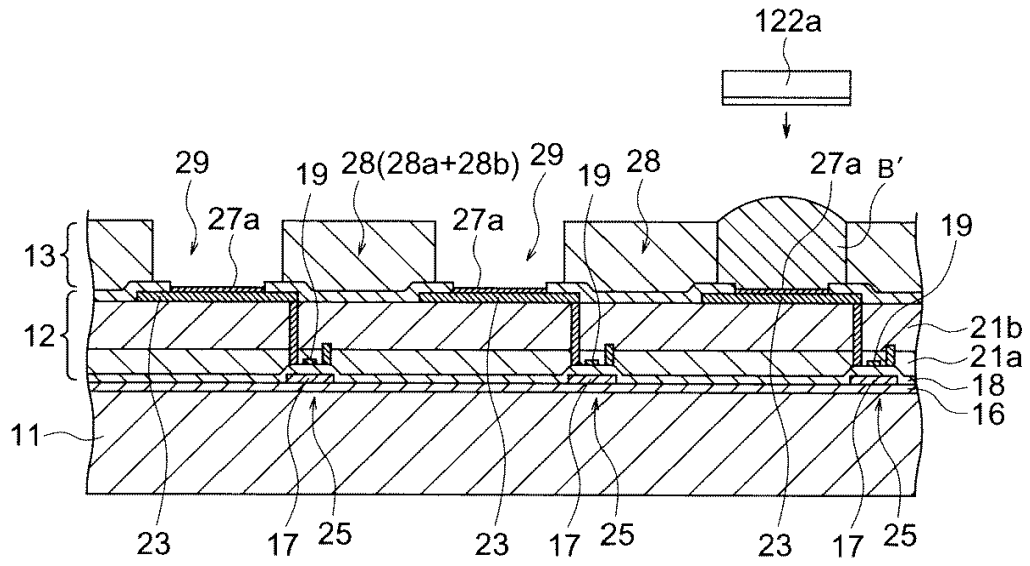
도면6



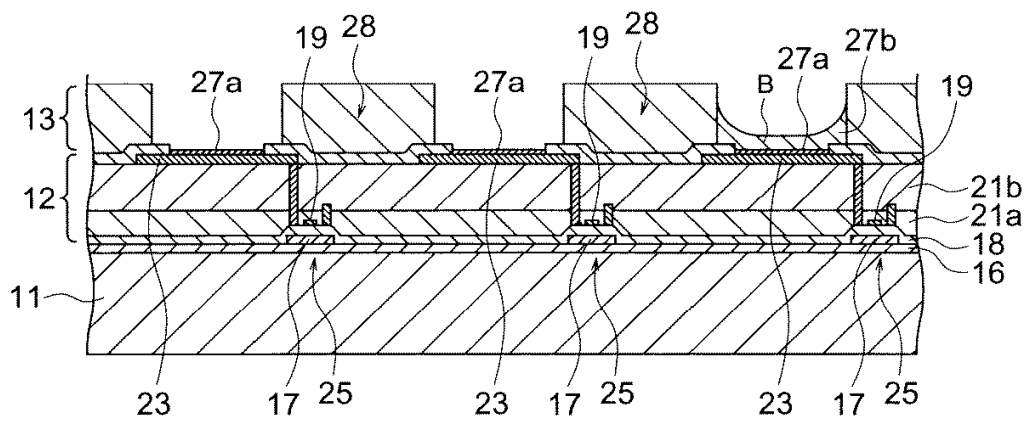
도면7



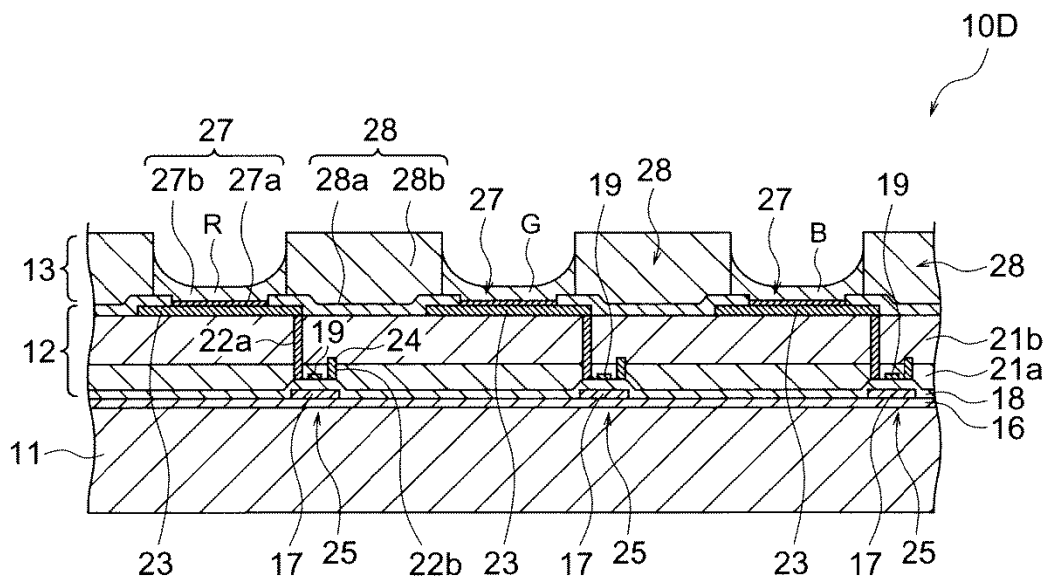
도면8



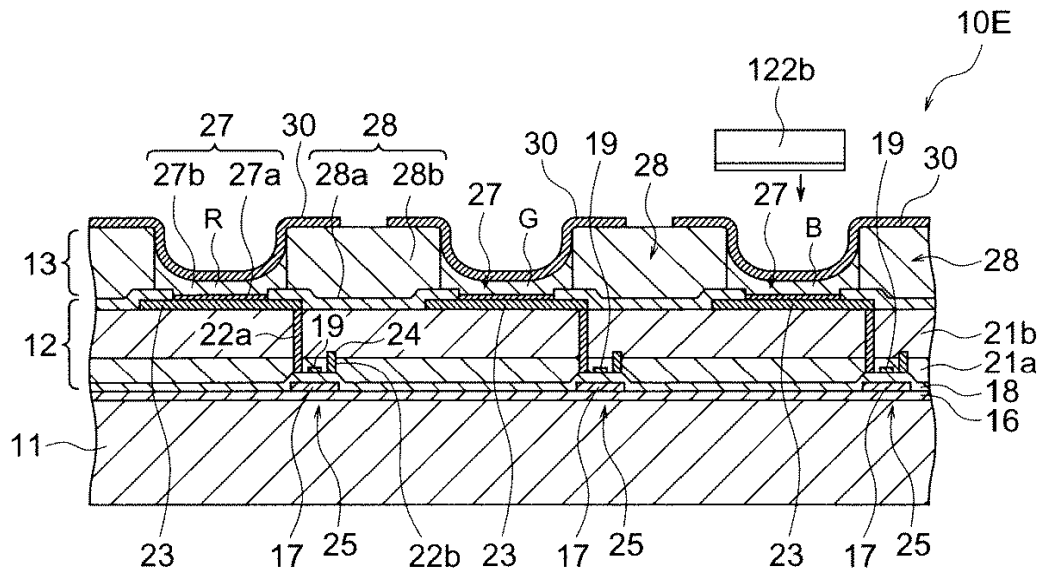
도면9



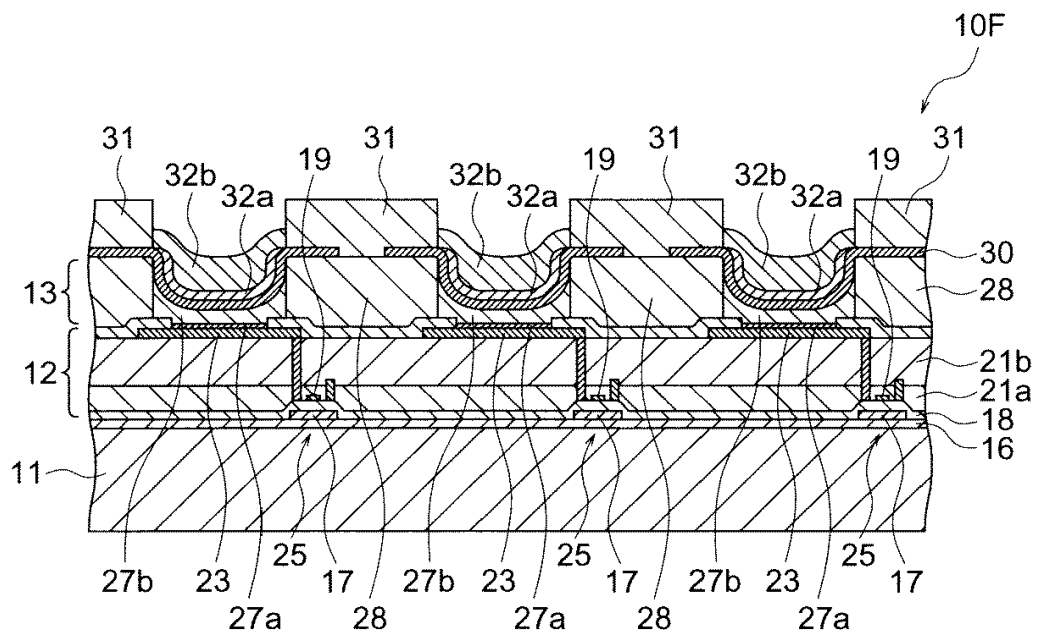
도면10



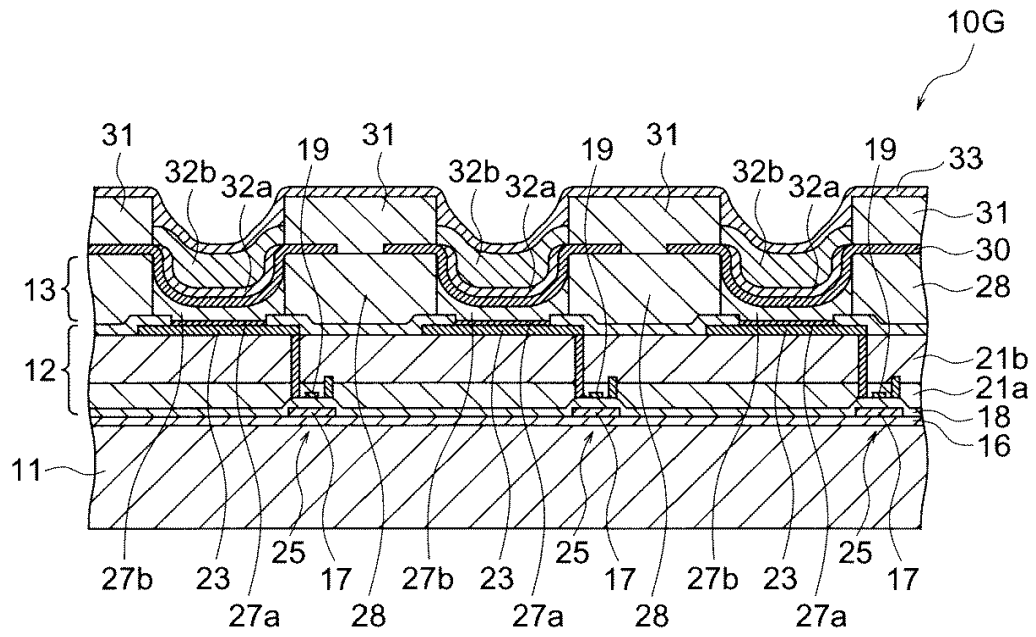
도면11



도면12



도면13





专利名称(译)	用于制造层状有机电致发光器件的方法和设备		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060043096A</a>	公开(公告)日	2006-05-15
申请号	KR1020050014778	申请日	2005-02-23
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
[标]发明人	ISHIDA KOHEI		
发明人	ISHIDA,KOHEI		
IPC分类号	H05B33/10 B05D1/26 B05D5/06 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L27/3209 H01L51/5278 H01L51/0059 H01L27/3246		
代理人(译)	MOON , KI 桑		
优先权	2004059307 2004-03-03 JP		
其他公开文献	KR100691703B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

# 摘要(译)

本发明的目的在于提供一种用于制造有机电致发光显示器的方法，该有机电致发光显示器在相对的阳极电极和阴极电极之间用电荷产生层分段，其中每个发光层由堆叠有机电致发光显示器构成，其具有至少至少一层的第一层，并且以高生产效率制造。在相对的透明阳极电极和阴极电极之间的至少第一层的发光层可以称为显示装置，其包括并包括堆叠有机电致发光显示器，此外，至少在一层具有堆叠体的制造方法有机电致发光元件，其是具有用电荷产生层分割多个的发光单元的堆叠有机电致发光元件的制造方法，并且使用放电装置和该制造方法形成电荷产生层中的至少一个。堆叠有机电致发光显示器，发光层，电荷产生层，放电器件，显示器件。

