

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6331349号
(P6331349)

(45) 発行日 平成30年5月30日 (2018. 5. 30)

(24) 登録日 平成30年5月11日 (2018. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

H05B 33/10 (2006.01)

H05B 33/10

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

A

G02B 3/00 (2006.01)

H05B 33/22

B

H05B 33/22

D

G02B 3/00

A

請求項の数 4 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2013-238595 (P2013-238595)
 (22) 出願日 平成25年11月19日 (2013. 11. 19)
 (65) 公開番号 特開2015-99679 (P2015-99679A)
 (43) 公開日 平成27年5月28日 (2015. 5. 28)
 審査請求日 平成28年11月7日 (2016. 11. 7)

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区新宿四丁目1番6号
 (74) 代理人 100091292
 弁理士 増田 達哉
 (74) 代理人 100091627
 弁理士 朝比 一夫
 (74) 代理人 100116665
 弁理士 渡辺 和昭
 (74) 代理人 100164633
 弁理士 西田 圭介
 (74) 代理人 100179475
 弁理士 仲井 智至

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能層形成用インク、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

画素を構成する機能層を、液滴吐出により形成する際に用いる機能層形成用インクであって、

前記機能層形成用インクは、機能層形成材料と、前記機能層形成材料が溶解している溶媒と、前記溶媒に溶けていない固形分と、を含み、

前記機能層形成材料は、ポリスチレンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリビニルカルバゾール (P V K) およびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、オリゴアニリンおよびその誘導体、ポリアセチレンおよびその誘導体、アミン系高分子有機材料、ポリフルオレン誘導体 (P F)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体 (P P V)、ポリパラフェニレン誘導体 (P P P)、ポリチオフェン誘導体、ポリシラン系高分子有機材料、ホスト材料、および赤色、緑色または青色に発光する蛍光材料または燐光材料、のうちの少なくとも1種を含み、

大きさが $0.5 \mu\text{m}$ 以上である前記固形分の数が、 10 ml の前記機能層形成用インク中に7個以下であることを特徴とする機能層形成用インク。

【請求項 2】

前記画素は、面積が $27197 \mu\text{m}^2$ 以下であり、1つの前記画素に対する前記機能層形成用インクの供給量が $5.88 \times 10^{-2} \text{ L/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の機能層形成用インク。

【請求項 3】

10

20

大きさが $0.5 \mu\text{m}$ 以上である前記固形分の数が、 10 ml の前記機能層形成用インク中に 1 個未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の機能層形成用インク。

【請求項 4】

陽極と陰極との間に、複数の薄膜層からなり、発光機能を有する機能層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の機能層形成用インクを用いて、前記機能層のうちのいずれかの薄膜層を形成する工程を備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、機能層形成用インク、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクとして機能層形成材料を含む溶液を用い、膜形成領域に該溶液を塗布して固化させることにより機能層を形成する方法として、インクをノズルから液滴として吐出可能なインクジェットヘッドを用いた液滴吐出法が採用されている。液滴吐出法を用いることにより、必要な量のインクを液滴として膜形成領域に精度よく配置して安定した膜形状の機能層を形成することができる。

20

このような液滴吐出法により形成される機能層の例としては、配線層、半導体層、カラーフィルターにおける着色層、発光素子における発光層などが挙げられる。

機能層形成材料を含む溶液（インク）中に、異物（パーティクル）が含まれていると、膜形成領域に異物（パーティクル）が含まれた状態で機能層が形成されるため、機能層において本来の機能が得られない部分が生ずる。

【0003】

そこで、例えば、特許文献 1 には、有機発光媒体層のうち少なくとも 1 層を湿式成膜法により形成する際に用いられ、形成材料を溶媒に溶解または分散させてなる塗布液であって、塗布液に含まれる $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数が 50 個/ml 以下であることが示されている。

30

また、例えば、特許文献 2 には、高分子有機エレクトロルミネッセンス材料が有機溶媒に溶解してなる溶液を、孔径 $0.03 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ のフィルターで加圧濾過する工程を有する有機エレクトロルミネッセンスインク組成物の製造方法が開示されている。特許文献 2 に記載された実施例によれば、フィルターの孔径を $0.05 \mu\text{m}$ として濾過圧力と濾過速度とを調整したとしても、 10 ml の有機エレクトロルミネッセンスインク組成物に含まれる $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は 10 個となっている。 1 ml に換算すれば、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクル数は 1 個となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

40

【特許文献 1】特開 2007-95516 号公報

【特許文献 2】特開 2013-26164 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、画素ごとに電氣的に独立した有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置では、上記特許文献 1 の塗布液や上記特許文献 2 の有機エレクトロルミネッセンスインク組成物を用いて、有機発光媒体層のうちの 1 層を形成したとしても、膜形成領域である画素の大きさが微細になると、異物を含む画素が容易に欠陥としてカウントされてしまう。つまり、歩留まりよく表示装置を製造することが困難となるという課題があっ

50

た。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の形態または適用例として実現することが可能である。

【0007】

〔適用例〕本適用例に係わる機能層形成用インクは、複数の薄膜層からなる機能層のうちのいずれかの薄膜層を形成する際に用いる機能層形成用インクであって、前記機能層形成用インクは、機能層形成材料と、前記機能層形成材料を溶解させる溶媒とを含み、0.5 μm 以上のパーティクルの数が、10 ml中に7個以下であることを特徴とする。

10

【0008】

本適用例によれば、パーティクルの大きさと数とが管理されているので、この機能層形成用インクを用いれば、歩留まりよく薄膜層を形成可能である。

なお、液体中に含まれるパーティクルの大きさと数とを特定する方法としては、液中パーティクルカウンターを用いる方法が挙げられ、精度よく測定するには、試料の体積として少なくとも10 mlが必要と考えられる。つまり、10 mlを単位としてパーティクルの大きさと数とを特定することが好ましい。

【0009】

上記適用例に記載の機能層形成用インクにおいて、0.5 μm 以上のパーティクルの数が、10 ml中に1個未満であることが好ましい。

20

この構成によれば、機能層形成用インクが塗布される領域が小さくても、欠陥の発生が低減された薄膜層を形成できる。

【0010】

〔適用例〕本適用例に係わる機能層形成用インクの製造方法は、複数の薄膜層からなる機能層のうちのいずれかの薄膜層を形成する際に用いる機能層形成用インクの製造方法であって、調合後の前記機能層形成用インクに含まれる単位体積あたりのパーティクルの大きさと数とを測定する第1工程と、前記第1工程の結果に基づいてフィルターの孔径を選定する第2工程と、前記第2工程で選定された孔径のフィルターを用いて前記機能層形成用インクを濾過する第3工程とを有し、前記第2工程では、フィルターの孔径と、濾過後の0.5 μm 以上の大きさのパーティクルの数との関係からフィルターの孔径を選定することを特徴とする。

30

【0011】

本適用例によれば、パーティクルの大きさと数とが適正に管理された機能層形成用インクを製造することができる。

【0012】

上記適用例に記載の機能層形成用インクの製造方法において、前記第2工程では、濾過後の0.5 μm 以上のパーティクルの数が10 ml中に7個以下となるように、フィルターの孔径と、濾過回数とを決定することが好ましい。

この方法によれば、欠陥の発生がより低減された機能層形成用インクを製造することができる。

40

【0013】

〔適用例〕本適用例に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、陽極と陰極との間に、複数の薄膜層からなり、発光機能を有する機能層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、上記適用例に記載の機能層形成用インクを用いて、前記機能層のうちのいずれかの薄膜層を形成する工程を備えたことを特徴とする。

【0014】

〔適用例〕本適用例に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、陽極と陰極との間に、複数の薄膜層からなり、発光機能を有する機能層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、上記適用例に記載の機能層形成用インクの製造方法により製造された機能層形成用インクを用いて、前記機能層のうちのいずれかの薄膜

50

層を形成する工程を備えたことを特徴とする。

【0015】

これらの適用例によれば、パーティクルに起因する欠陥の発生を低減し、歩留まりよく有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】有機EL装置の電氣的な構成を示す等価回路図。

【図2】有機EL装置の構成を示す概略平面図。

【図3】有機EL装置の画素の構造を示す概略断面図。

【図4】有機EL装置の画素における有機EL素子の構成を示す模式図。

10

【図5】(a)～(e)は有機EL素子の製造方法を示す概略断面図。

【図6】(f)～(h)は有機EL素子の製造方法を示す概略断面図。

【図7】ダークスポット(DS)の大きさと異物の大きさとの関係を示すグラフ。

【図8】ダークスポット(DS)の大きさが画素の面積に占める面積の割合を示す表。

【図9】(a)は希釈後の機能層形成用インク中のパーティクルの測定結果を示すグラフ、(b)は希釈に用いた溶媒であるアセトンのパーティクルの測定結果を示すグラフ。

【図10】孔径が0.2μmのフィルターを用いて機能層形成用インクを濾過した後のパーティクルの測定結果を示すグラフ。

【図11】(a)は孔径が0.05μmのフィルターを用いて機能層形成用インクを10回濾過した後のパーティクルの測定結果を示すグラフ、(b)は20回濾過した後のパーティクルの測定結果を示すグラフ。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を具体化した実施形態について図面に従って説明する。なお、使用する図面は、説明する部分が認識可能な状態となるように、適宜拡大または縮小して表示している。

【0018】

なお、以下の形態において、例えば「基板上に」と記載された場合、基板の上に接するように配置される場合、または基板の上に他の構成物を介して配置される場合、または基板の上に一部が接するように配置され、一部が他の構成物を介して配置される場合を表すものとする。

30

【0019】

<有機エレクトロルミネッセンス装置>

まず、画素に有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を備えた自発光型の表示装置である有機EL装置の一例について、図1～図4を参照して説明する。図1は有機EL装置の電氣的な構成を示す等価回路図、図2は有機EL装置の構成を示す概略平面図、図3は有機EL装置の画素の構造を示す概略断面図、図4は有機EL装置の画素における有機EL素子の構成を示す模式図である。

【0020】

図1に示すように、有機EL装置100は、互いに交差する複数の走査線112及び複数のデータ線113と、複数のデータ線113のそれぞれに対して並列する電源線114とを有している。複数の走査線112が接続される走査線駆動回路103と、複数のデータ線113が接続されるデータ線駆動回路104とを有している。また、複数の走査線112と複数のデータ線113との各交差部に対応してマトリックス状に配置された複数の画素107を有している。

40

【0021】

画素107は、発光素子である有機EL素子130と、有機EL素子130の駆動を制御する画素回路111とを有している。

【0022】

有機EL素子130は、陽極としての画素電極131と、陰極としての対向電極134

50

と、画素電極 1 3 1 と対向電極 1 3 4 との間に設けられた発光機能を有する機能層 1 3 2 とを備えている。このような有機 E L 素子 1 3 0 は電氣的にダイオードとして表記することができる。機能層 1 3 2 の詳しい構成については後述するが、機能層 1 3 2 は発光層を含む複数の薄膜層により構成されている。なお、対向電極 1 3 4 は複数の画素 1 0 7 に亘る共通電極として形成されている。

【 0 0 2 3 】

画素回路 1 1 1 は、スイッチング用トランジスタ 1 2 1 と、駆動用トランジスタ 1 2 2 と、蓄積容量 1 2 3 とを含んでいる。2つのトランジスタ 1 2 1, 1 2 2 は、例えば n チャンネル型もしくは p チャンネル型の薄膜トランジスタ (T F T ; Thin Film transistor) や M O S トランジスタを用いて構成することができる。

10

【 0 0 2 4 】

スイッチング用トランジスタ 1 2 1 のゲートは走査線 1 1 2 に接続され、ソースまたはドレインのうち一方がデータ線 1 1 3 に接続され、ソースまたはドレインのうち他方が駆動用トランジスタ 1 2 2 のゲートに接続されている。

駆動用トランジスタ 1 2 2 のソースまたはドレインのうち一方が有機 E L 素子 1 3 0 の画素電極 1 3 1 に接続され、ソースまたはドレインのうち他方が電源線 1 1 4 に接続されている。駆動用トランジスタ 1 2 2 のゲートと電源線 1 1 4 との間に蓄積容量 1 2 3 が接続されている。

【 0 0 2 5 】

走査線 1 1 2 が駆動されてスイッチング用トランジスタ 1 2 1 がオン状態になると、そのときにデータ線 1 1 3 から供給される画像信号に基づく電位がスイッチング用トランジスタ 1 2 1 を介して蓄積容量 1 2 3 に保持される。該蓄積容量 1 2 3 の電位すなわち駆動用トランジスタ 1 2 2 のゲート電位に応じて、駆動用トランジスタ 1 2 2 のオン・オフ状態が決まる。そして、駆動用トランジスタ 1 2 2 がオン状態になると、電源線 1 1 4 から駆動用トランジスタ 1 2 2 を介して画素電極 1 3 1 と対向電極 1 3 4 とに挟まれた機能層 1 3 2 にゲート電位に応じた大きさの電流が流れる。有機 E L 素子 1 3 0 は、機能層 1 3 2 を流れる電流の大きさに応じて発光する。

20

なお、画素回路 1 1 1 の構成は、これに限定されるものではない。例えば、駆動用トランジスタ 1 2 2 と画素電極 1 3 1 との間に、駆動用トランジスタ 1 2 2 と画素電極 1 3 1 との間の導通を制御する発光制御用トランジスタを備えていてもよい。

30

【 0 0 2 6 】

図 2 に示すように、有機 E L 装置 1 0 0 は、赤色 (R)、緑色 (G)、青色 (B) の発光 (発光色) が得られる画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B を有している。各画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B は略矩形状であり、表示領域 E においてマトリックス状に配置されている。画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B のそれぞれには、対応する色の発光が得られる有機 E L 素子 1 3 0 (図 3 参照) が設けられている。同色の発光が得られる画素 1 0 7 が図面上において垂直方向 (列方向あるいは画素 1 0 7 の長手方向) に配列し、異なる発光色の画素 1 0 7 が図面上において水平方向 (行方向あるいは画素 1 0 7 の短手方向) に R, G, B の順で配列している。すなわち、異なる発光色の画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B が所謂ストライプ方式で配置されている。

40

以降、異なる発光色の画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B を総称して画素 1 0 7 と呼ぶこともある。また、異なる発光色の画素 1 0 7 が配列する方向を X 方向、同色の画素 1 0 7 が配列する方向を Y 方向として説明する。

【 0 0 2 7 】

このような有機 E L 装置 1 0 0 を表示装置として用いるならば、異なる発光色が得られる 3 つの画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B を 1 つの表示画素単位 1 0 8 として、それぞれの画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B は電氣的に制御される。これによりフルカラー表示が可能となる。

【 0 0 2 8 】

なお、異なる発光色の画素 1 0 7 R, 1 0 7 G, 1 0 7 B の平面形状と配置は、これに

50

限定されるものではなく、例えば、デルタ方式、モザイク方式の配置であってもよい。また、画素１０７は、赤色（Ｒ）、緑色（Ｇ）、青色（Ｂ）の３色に対応して設けられることに限定されず、赤色（Ｒ）、緑色（Ｇ）、青色（Ｂ）以外の例えば黄色（Ｙ）の発光が得られる画素１０７を含んでいてもよい。

【００２９】

図３に示すように、有機ＥＬ装置１００は、素子基板１０１上に設けられた、赤色の発光が得られる有機ＥＬ素子１３０Ｒと、緑色の発光が得られる有機ＥＬ素子１３０Ｇと、青色の発光が得られる有機ＥＬ素子１３０Ｂとを有している。つまり、画素１０７Ｒに有機ＥＬ素子１３０Ｒが設けられ、画素１０７Ｇに有機ＥＬ素子１３０Ｇが設けられ、画素１０７Ｂに有機ＥＬ素子１３０Ｂが設けられている。有機ＥＬ素子１３０Ｒ、１３０Ｇ、１３０Ｂのそれぞれは、陽極としての画素電極１３１と、画素電極１３１上に形成された発光層を含む機能層１３２とを有している。また、機能層１３２を介して画素電極１３１と対向するように形成された共通電極としての対向電極１３４を有している。

10

【００３０】

発光色に対応させて画素電極１３１を、画素電極１３１Ｒ、１３１Ｇ、１３１Ｂと呼ぶこともある。同様に、発光色に対応させて機能層１３２を機能層１３２Ｒ、１３２Ｇ、１３２Ｂと呼ぶこともある。機能層１３２Ｒ、１３２Ｇ、１３２Ｂのそれぞれは、複数の薄膜層を含んでいる。複数の薄膜層のうち少なくとも１つの薄膜層が、後述する機能層形成用インクを用いて、液滴吐出法（インクジェット法）により成膜されている。機能層１３２の詳細な構成と形成方法については、後述する。

20

【００３１】

画素電極１３１Ｒ、１３１Ｇ、１３１Ｂのそれぞれは、その周囲の一部を覆って設けられた隔壁１３３によって区画されている。隔壁１３３は、例えば、多官能アクリル系樹脂などの絶縁性を有する感光性樹脂材料を用いて形成されている。

【００３２】

画素電極１３１は、素子基板１０１上に形成された駆動用トランジスタ１２２の３端子のうちの１つに接続している。対向電極１３４は、例えば、ＧＮＤなどの固定電位が与えられている。画素電極１３１と対向電極１３４との間に駆動電位を印加することにより、画素電極１３１から機能層１３２に正孔が注入され、対向電極１３４から機能層１３２に電子が注入される。機能層１３２に含まれる発光層では、注入された正孔と電子が励起子（エキシトン）を形成し、励起子（エキシトン）が消滅する際（電子と正孔とが再結合する際）にエネルギーの一部が蛍光や燐光となって放出される。

30

【００３３】

本実施形態の有機ＥＬ装置１００は、ボトムエミッション型の構造となっており、機能層１３２Ｒ、１３２Ｇ、１３２Ｂで発光した光を対向電極１３４で反射させて素子基板１０１側から取り出す。したがって、素子基板１０１はガラスなどの透明基板を用いる。また、素子基板１０１に対して封着層１３５を介して対向配置される封止基板１０２は、透明基板及び不透明基板のいずれも用いることができる。不透明基板としては、例えば、アルミナなどのセラミックス、ステンレススチールなどの金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したものの他に、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などが挙げられる。

40

【００３４】

素子基板１０１には、有機ＥＬ素子１３０を駆動する画素回路１１１が設けられている。すなわち、素子基板１０１の一方の表面を覆う下地絶縁膜１１５上に、駆動用トランジスタ１２２の半導体層１２２ａが形成されている。半導体層１２２ａは例えばポリシリコンからなる。この半導体層１２２ａを覆ってゲート絶縁膜１１６が形成されている。

【００３５】

また、半導体層１２２ａのうち、ゲート絶縁膜１１６を挟んでゲート電極１２６と重なる領域がチャネル領域とされている。なお、このゲート電極１２６は、図示省略された走査線１１２に電氣的に接続されている。半導体層１２２ａ及びゲート電極１２６を覆って、第１層間絶縁膜１１７が形成されている。

50

【0036】

また、半導体層122aのうち、チャネル領域のソース側には、低濃度ソース領域及び高濃度ソース領域122cが設けられる一方、チャネル領域のドレイン側には低濃度ドレイン領域及び高濃度ドレイン領域122bが設けられて、所謂LDD(Light Doped Drain)構造となっている。これらのうち、高濃度ソース領域122cは、ゲート絶縁膜116と第1層間絶縁膜117とにわたって開孔するコンタクトホール125aを介して、ソース電極125に接続されている。このソース電極125は、電源線114(図示せず)の一部として構成されている。一方、高濃度ドレイン領域122bは、ゲート絶縁膜116と第1層間絶縁膜117とに亘って開孔するコンタクトホール124aを介して、ソース電極125と同一配線層に設けられたドレイン電極124に接続されている。

10

【0037】

ソース電極125及びドレイン電極124が形成された第1層間絶縁膜117の上層には、第2層間絶縁膜118が形成されている。この第2層間絶縁膜118は、画素回路111を構成する駆動用トランジスタ122などや、ソース電極125、ドレイン電極124などによる表面の凹凸をなくすために形成されたものであり、CMP(Chemical Mechanical Polishing)などの平坦化処理が施されている。

【0038】

そして、画素電極131が、この第2層間絶縁膜118の表面上に形成されると共に、第2層間絶縁膜118に設けられたコンタクトホール118aを介してドレイン電極124に接続されている。すなわち、画素電極131は、ドレイン電極124を介して、半導体層122aの高濃度ドレイン領域122bに接続されている。対向電極134は、GNDに接続されている。したがって、駆動用トランジスタ122により、前述した電源線114から画素電極131に供給され対向電極134との間で流れる駆動電流が制御される。これにより、画素回路111は、所望の有機EL素子130R, 130G, 130Bを発光させカラー表示を可能としている。

20

【0039】

このような有機EL素子130を有する素子基板101は、熱硬化型エポキシ樹脂などを封着部材として用いた封着層135を介して封止基板102と隙間なくベタ封止されている。

【0040】

本実施形態の有機EL装置100の有機EL素子130は、後述する製造方法を用いて製造されており、異なる発光色が得られる機能層132R, 132G, 132Bの形成においてそれぞれパーティクル(異物)の混入が低減され、所望の発光輝度と発光寿命とが得られる。

30

【0041】

なお、本実施形態の有機EL装置100は、ボトムエミッション型に限定されず、例えば画素電極131を光反射性の導電材料を用いて形成し、陰極としての対向電極134を透明な導電材料を用いて形成して、有機EL素子130の発光を画素電極131で反射させて、封止基板102側から取り出すトップエミッション型の構造としてもよい。また、トップエミッション型とする場合、有機EL素子130の発光色に対応させたカラーフィルターを各有機EL素子130R, 130G, 130Bに対応させて設ける構成としてもよい。さらには、有機EL装置100がカラーフィルターを有する場合、有機EL素子130から白色発光が得られる構成としてもよい。

40

【0042】

次に、有機EL素子130R, 130G, 130Bの具体的な構成について、図4を参照して説明する。

図4に示すように、有機EL装置100は、素子基板101上に設けられた、赤色の発光が得られる有機EL素子130Rと、緑色の発光が得られる有機EL素子130Gと、青色の発光が得られる有機EL素子130Bとを有している。

【0043】

50

赤色の発光が得られる有機EL素子130Rは、陽極としての画素電極131Rと、画素電極131Rに対向配置される陰極としての対向電極134と、画素電極131Rと対向電極134との間において、画素電極131R側から順に積層された、正孔注入層132a、正孔輸送層132b、赤(R)の発光層132cR、青(B)の発光層132cB、電子輸送層132d、電子注入層132eを有している。

緑色の発光が得られる有機EL素子130Gは、陽極としての画素電極131Gと、画素電極131Gに対向配置される陰極としての対向電極134と、画素電極131Gと対向電極134との間において、画素電極131G側から順に積層された、正孔注入層132a、正孔輸送層132b、緑(G)の発光層132cG、青(B)の発光層132cB、電子輸送層132d、電子注入層132eを有している。

10

青色の発光が得られる有機EL素子130Bは、陽極としての画素電極131Bと、画素電極131Bに対向配置される陰極としての対向電極134と、画素電極131Bと対向電極134との間において、画素電極131B側から順に積層された、正孔注入層132a、正孔輸送層132b、青(B)の発光層132cB、電子輸送層132d、電子注入層132eを有している。

【0044】

画素電極131R、131G、131Bのそれぞれは、仕事関数大きい、例えばITO(Indium Tin Oxide)などの透明電極材料を用いて気相プロセスにより形成されている。

対向電極134は、有機EL素子130R、130G、130Bに共通した陰極として、仕事関数が小さい例えばAlなどの電極材料を用いて気相プロセスにより形成されている。

20

【0045】

図4では図示を省略したが、画素電極131R、131G、131Bのそれぞれは表面処理が施された隔壁133により区画されている。隔壁133により区画された膜形成領域に、画素電極131R、131G、131Bのそれぞれに対応して、正孔注入層132a、正孔輸送層132bが液相プロセスによって順に塗り分けられて形成されている。また、画素電極131Rに対応する正孔輸送層132b上に、発光層132cRが液相プロセスによって塗り分けられて形成され、画素電極131Gに対応する正孔輸送層132b上に、発光層132cGが液相プロセスによって塗り分けられて形成されている。

30

【0046】

一方で、青(B)の発光層132cB、電子輸送層132d、電子注入層132eは、3つの有機EL素子130R、130G、130Bに亘って共通に気相プロセスを用いて形成されている。本実施形態における気相プロセスは例えば真空蒸着法である。また、液相プロセスは例えば液滴吐出法(インクジェット法)である。

【0047】

3つの有機EL素子130R、130G、130Bに亘って共通に気相プロセスを用いて形成される青(B)の発光層132cBは、電子輸送性のホスト材料を含んで構成されている。したがって、赤(R)の発光層132cRに青(B)の発光層132cBを積層しても、有機EL素子130Rにおいて赤色の発光が得られる。また、緑(G)の発光層132cGに青(B)の発光層132cBを積層しても、有機EL素子130Gにおいて緑色の発光が得られる。青(B)の発光層132cBを有する有機EL素子130Bからは当然ながら青色の発光が得られる。

40

【0048】

なお、画素電極131R、131Gと発光層132cR、132cGとの間、あるいは発光層132cBと対向電極134との間に、キャリア(正孔や電子)の移動を制御するための他の薄膜層が形成されていてもよい。また、電子輸送層132dや電子注入層132eは、陰極としての対向電極134や発光層132cBの構成によっては、どちらか一方を削除することもできる。

以降、有機EL素子130R、130G、130Bの構成について、より具体的に説明

50

する。

【0049】

[陽極]

陽極としての画素電極131R, 131G, 131Bは、正孔注入層132aに正孔を注入する電極である。

この画素電極131R, 131G, 131Bの構成材料としては、特に限定されないが、仕事関数が大きく、導電性に優れる材料が好適に用いられ、例えば、ITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide)、 In_2O_3 、 SnO_2 、フッ素添加 SnO_2 、Sb添加 SnO_2 、ZnO、Al添加ZnO、Ga添加ZnO等の金属酸化物、Au、Pt、Ag、Cuまたはこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

このような画素電極131R, 131G, 131Bの膜厚は、特に限定されないが、10nm~200nmの範囲にあることが好ましく、30nm~150nmの範囲にあることがより好ましい。

【0050】

[正孔注入層]

正孔注入層132aは、正孔注入材料を含んだ溶液(機能層形成用インク)を所定の膜形成領域に塗布して、乾燥・加熱することにより形成されている(液相プロセス)。正孔注入材料としては、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)等のポリチオフェン誘導体にドーパントとしてのポリスチレンスルホン酸(PSS)を加えた混合物(PEDOT:PSS)や、ポリスチレン、ポリピロール、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリアニリン、オリゴアニリン、ポリアセチレンやその誘導体などを挙げることができる。

20

正孔注入層132aの膜厚は、特に限定されないが、10nm~150nmの範囲にあることが好ましい。

【0051】

[正孔輸送層]

正孔輸送層132bは、有機EL素子130R, 130G, 130Bにおいて、正孔注入層132aと発光層132cR, 132cG, 132cBとの間に設けられ、発光層132cR, 132cG, 132cBに対する正孔の輸送性(注入性)を向上させると共に、発光層132cR, 132cG, 132cBから正孔注入層132aに電子が侵入して、正孔注入層132aの機能が低下することを抑制するために設けられている。すなわち、発光層132cR, 132cG, 132cBにおける正孔と電子との結合による発光の効率を改善するものである。

30

【0052】

正孔輸送層132bは、正孔輸送材料を含んだ溶液(機能層形成用インク)を所定の膜形成領域に塗布して乾燥・加熱すること(液相プロセス)により、有機EL素子130R, 130G, 130Bの正孔注入層132aに接し、有機EL素子130R, 130G, 130Bに共通して形成されている。

正孔輸送材料としては、例えば、トリフェニルジアミン(TPD)などのアミン系化合物のポリマーが好適に用いられる。そのほかポリフルオレン誘導体(PF)やポリパラフェニレンビニレン誘導体(PPV)、ポリパラフェニレン誘導体(PPP)、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリチオフェン誘導体、ポリメチルフェニルシラン(PMPS)を含むポリシラン系などの高分子有機材料を挙げることができる。

40

正孔輸送層132bの膜厚は、特に限定されないが、15nm~25nmの範囲にあることが好ましい。

【0053】

[発光層132cR, 132cG]

赤色の発光が得られる発光層132cR及び緑色の発光が得られる発光層132cGは、それぞれ、ホスト材料にゲスト材料としての発光材料がドーブされた発光層形成材料を

50

含む溶液（機能層形成用インク）を所定の膜形成領域に塗布して乾燥・加熱すること（液相プロセス）により、有機EL素子130R、130Gの正孔輸送層132bに接し、有機EL素子130R、130Gに対応して選択的に形成されている。

【0054】

ホスト材料としては、TDAPB（1,3,5-トリス-（N,N-ビス-（4-メトキシ-フェニル）-アミノフェニル）-ベンゼン）、CBP（4,4'-bis(9-dicarbazolyl)-2,2'-biphenyl）、BALq（Bis-（2-methyl-8-quinolinolate）-4-（phenylphenolate）aluminium）、mCP（N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene:CBP誘導体）、CDBP（4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl）、DCB（N,N'-Dicarbazolyl-1,4-dimethene-benzene）、P06（2,7-bis(diphenylphosphineoxide)9,9-dimethylfluorene）、SimCP（3,5-bis(9-carbazolyl)tetraphenylsilane）、UGH3（W-bis(triphenylsilyl)benzene）などの低分子材料が挙げられる。これらの低分子のホスト材料はいずれも電子輸送性を有している。

【0055】

発光材料としては、蛍光材料、燐光材料、いずれも用いることができる。蛍光材料としては、アメリカンダイソース社製のADS111RE（赤色）、ADS108GE（緑色）（Poly[{9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene}-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene}]]が挙げられる。

燐光材料としては、Bt2Ir（acac）（Bis（2-phenylbenzothiozolato-N,C2'）Iridium（III）（acetylacetonate））、Btp2Ir（acac）（Bis（2,2'-benzothienyl）-pyridinato-N,C3）Iridium（acetylacetonate））などのイリジウム錯体、PtOEP（2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-2,1H,23H-porphine,platinum（II））などの白金錯体が挙げられ、前述したホスト材料に添加することで赤色の燐光を得ることができる。

また、Ir（ppy）3（Fac-tris（2-phenylpyridine）Iridium）、Ppy2Ir（acac）（Bis（2-phenyl-pyridinato-N,C2）Iridium（acetylacetonate））などのイリジウム錯体が挙げられ、前述したホスト材料に添加することで緑色の燐光を得ることができる。

【0056】

発光層132cR、132cGの膜厚は、特に限定されないが、5nm～100nmの範囲にあることが好ましく、10nm～50nmの範囲にあることがより好ましい。

【0057】

[発光層132cB]

青色の発光が得られる発光層132cBは、気相プロセスにより上述した電子輸送性を有する低分子のホスト材料にゲスト材料（発光材料）をドーピングして、有機EL素子130R、130G、130Bに共通して形成されている。

発光層132cBのホスト材料としては、アントラセン誘導体を用いることが好ましい。また、発光層132cBのゲスト材料（発光材料）は、蛍光材料、燐光材料のいずれも使用することができる。蛍光材料としては、アメリカンダイソース社製のADS136BE（青色）が挙げられる。

燐光材料としては、FIrpic（Iridium-bis（4,6-difluorophenyl-pyridinato-N,C2）-picolinate）、Ir（pmb）3（Iridium-tris（1-phenyl-3-methylbenzimidazolin-2-ylidene-C,C（2'）））、FIrN4（Iridium（III）bis（4,6-difluorophenylpyridinato）（5-（pyridin-2-yl）-tetrazolate））、FIrtaz（Iridium（III）bis（4,6-difluorophenylpyridinato）（5-（pyridine-2-yl）-1,2,4-triazolate））などのイリジウム錯体が挙げられ、前述したホスト材料に添加することで青色の燐光を得ることができる。

【0058】

[電子輸送層]

10

20

30

40

50

電子輸送層 132d は、気相プロセスを用いて形成され、陰極としての対向電極 134 から電子輸送層 132d に注入された電子を発光層 132cB に輸送する機能を有するものである。また、電子輸送層 132d は、発光層 132cB から電子輸送層 132d へ通過しようとする正孔をブロックする機能を有する場合もある。

【0059】

電子輸送層 132d を構成する電子輸送材料としては、特に限定されないが、蒸着法などの気相プロセスを用いて形成し得るように、例えば、BALq、OXD-1(1,3,5-トリ(5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール))、BCP(Bathocuproine)、PBD(2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-オキサジアゾール)、TAZ(3-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール)、DPVBi(4,4'-ビス(1,1-ビスージフェニルエテニル)ピフェニル)、BND(2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール)、DTVBi(4,4'-ビス(1,1-ビス(4-メチルフェニル)エテニル)ピフェニル)、BBd(2,5-ビス(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)などを挙げることができる。

10

【0060】

また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、フェナンソロリン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン誘導体、フルオレン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン誘導体、ジフェノキノン誘導体、ヒドロキシキノリン誘導体などを挙げることができる。これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0061】

電子輸送層 132d の膜厚は、特に限定されないが、1nm~100nmの範囲にあることが好ましく、5nm~50nmの範囲にあることがより好ましい。

【0062】

[電子注入層]

電子注入層 132e は、気相プロセスを用いて形成され、対向電極 134 から電子輸送層 132d への電子の注入効率を向上させる機能を有するものである。

この電子注入層 132e の構成材料(電子注入材料)としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、あるいはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物を挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0063】

アルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Csが挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、例えば、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられる。

【0064】

アルカリ金属の化合物としては、例えば、LiF、Li₂CO₃、LiCl、NaF、Na₂CO₃、NaCl、CsF、Cs₂CO₃、CsClなどのアルカリ金属塩が挙げられる。また、アルカリ土類金属の化合物としては、例えば、CaF₂、CaCO₃、SrF₂、SrCO₃、BaF₂、BaCO₃などのアルカリ土類金属塩が挙げられる。

40

【0065】

電子注入層 132e の膜厚は、特に限定されないが、0.01nm~10nmの範囲であることが好ましく、0.1nm~5nmの範囲であることがより好ましい。

【0066】

[陰極]

陰極としての対向電極 134 は、電子注入層 132e に電子を注入する電極である。

この対向電極 134 の構成材料としては、仕事関数の小さい材料を用いるのが好ましい。また、蒸着法などの気相プロセスを用いて形成し得るように、例えば、Li、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb、Ag、Cu、Al、Cs、Rb、

50

Auまたはこれらを含む合金等が用いられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ（例えば、複数層の積層体等）用いることができる。

【0067】

特に、本実施形態のように、ボトムエミッション構造の有機EL装置100とする場合、対向電極134には光透過性が求められず、対向電極134の構成材料としては、例えば、Al、Ag、AlAg、AlNd等の金属または合金が好ましく用いられる。このような金属または合金を対向電極134の構成材料として用いることにより、対向電極134の電子注入効率及び安定性の向上を図ることができる。

ボトムエミッション構造における対向電極134の膜厚は、特に限定されないが、50nm～1000nmの範囲にあることが好ましく、100nm～500nmの範囲にあることがより好ましい。

10

【0068】

有機EL装置100をトップエミッション構造とする場合、対向電極134の構成材料としては、MgAg、MgAl、MgAu、AlAg等の金属または合金を用いるのが好ましい。このような金属または合金を対向電極134の構成材料として用いることにより、対向電極134の光透過性を維持しつつ、対向電極134の電子注入効率及び安定性の向上を図ることができる。

トップエミッション構造における対向電極134の膜厚は、特に限定されないが、1nm～50nmの範囲にあることが好ましく、5nm～20nmの範囲にあることがより好ましい。

20

【0069】

機能層132R、132G、132Bに含まれる正孔注入層132a、正孔輸送層132b、発光層132cR、132cGを形成する際に用いられる液相プロセスとしては、インクジェットヘッドのノズルから溶液（機能層形成用インク）を液滴として吐出する液滴吐出法（インクジェット法）を用いることが好ましい。液滴吐出法（インクジェット法）によれば、所望の膜形成領域に所定量の溶液を液滴として精度よく吐出することができる。液滴吐出法（インクジェット法）以外の液相プロセスとしては、スピコート法（パイロゾル法）、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法などを挙げることができる。

30

【0070】

気相プロセスとしては、蒸着法、スパッタ法、イオンビーム法などを挙げることができる。成膜時に先に形成された膜に熱などの影響を与え難い点で蒸着法を用いることが好ましい。

【0071】

< 有機EL素子の製造方法 >

次に、本実施形態の有機EL素子の製造方法について、図5～図6を参照して説明する。図5(a)～(e)及び図6(f)～(h)は有機EL素子の製造方法を示す概略断面図である。本実施形態の有機EL素子の製造方法は、本発明の機能層形成用インクが適用されたものである。したがって、機能層132のうち正孔注入層132a、正孔輸送層132b、発光層132cRが液相プロセスによって形成される有機EL素子130Rを例に挙げて説明する。すなわち、図5及び図6は有機EL素子130Rの製造方法を示すものである。以降、機能層形成用インクについて、説明の都合上、単に「インク」と呼ぶこととする。

40

【0072】

まず、図5(a)に示すように、画素電極131Rの周囲（外縁部分）を覆って、画素電極131Rが設けられた領域を区画する隔壁133を形成する（隔壁形成工程）。隔壁133で区画された領域が機能層形成材料を含むインクが塗布される膜形成領域となる。

【0073】

隔壁133の具体的な形成方法としては、画素電極131Rが設けられた素子基板10

50

1の表面を覆って、例えば多官能アクリル系樹脂が含まれた溶液をスピンコート法などの方法により塗布して乾燥し、感光性樹脂層を形成する。その後、フォトリソグラフィ法により感光性樹脂層をパターンニングして隔壁133を形成する方法が挙げられる。

【0074】

画素電極131Rを含む膜形成領域に、後の工程で上記インクを塗布することから、上記インクに対して隔壁133の表面が撥液性を示し、被吐出物の一例である画素電極131Rの表面が親液性を示すように表面処理が施される。

表面処理の方法としては、まず酸素を処理ガスとしてプラズマ処理し、画素電極131Rの表面と隔壁133の表面(壁面を含む)を活性化させ親液化する。続いて、CF₄などのフッ素系処理ガスを用いてプラズマ処理する。これにより、アクリル系樹脂からなる隔壁133の表面のみにフッ素系処理ガスが反応して、隔壁133の表面を選択的に撥液化する方法が挙げられる。

なお、表面が撥液性を有する隔壁133の形成方法は、これに限定されず、例えば、フッ素系の撥液性材料を含んだ多官能アクリル系樹脂を用いて隔壁133を形成する方法を採用してもよい。

【0075】

次に、正孔注入層形成工程では、図5(b)に示すように、隔壁133で区画された膜形成領域のそれぞれに、正孔注入材料を含むインク60を塗布する。インク60の塗布は、インクジェットヘッド50と素子基板101とを対向配置して、相対的に移動させる間に、インクジェットヘッド50のノズルからインク60を液滴として吐出するインクジェット法(液滴吐出法)を用いる。塗布されたインク60は、隔壁133で区画された膜形成領域に充填されて界面張力により盛り上がる。そして、塗布されたインク60を例えば大気雰囲気下で加熱・乾燥して、図5(c)に示すように画素電極131Rに接した正孔注入層132aを形成する。また、本実施形態では、乾燥後の正孔注入層132aの膜厚がおよそ130nmとなるように、インクジェットヘッド50から所定量のインク60を液滴として膜形成領域に吐出した。

インク60は、例えば溶媒としての3-フェノキシトルエンに正孔注入材料であるポリビニルカルバゾール(PVK)を2.0wt%程度の濃度で溶解させたものである。

【0076】

次に、正孔輸送層形成工程では、図5(d)に示すように、隔壁133で区画された膜形成領域に正孔輸送材料を含むインク70を塗布する。インク70の塗布もインクジェットヘッド50を用いる。インク70は、例えば正孔輸送材料としてのポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-co-(4,4'-(N-(4-sec-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)](TFB)を1.5wt%~2.0wt%の濃度範囲で含んだ3-フェノキシトルエン溶液を用いる。塗布されたインク70は、隔壁133で区画された膜形成領域に充填されて界面張力により盛り上がる。そして、塗布されたインク70を例えば窒素雰囲気下で加熱・乾燥して、図5(e)に示すように、正孔注入層132aに接した正孔輸送層132bを形成する。乾燥後の正孔輸送層132bの膜厚がおよそ20nmとなるように、インクジェットヘッド50から所定量の上記インク70を液滴として吐出した。

【0077】

次に、発光層形成工程では、図6(f)に示すように、隔壁133で区画された膜形成領域に発光層形成材料を含むインク80Rを塗布する。インク80Rの塗布もインクジェットヘッド50を用いる。インク80Rは、例えば前述したホスト材料に、赤色の発光が得られる発光材料が加えられた発光層形成材料を1.0wt%~2.0wt%の濃度で含む3-フェノキシトルエン溶液を用いる。塗布されたインク80Rは、隔壁133で区画された膜形成領域に充填されて界面張力により盛り上がる。そして、塗布されたインク80Rを例えば5Pa以下の真空度で減圧乾燥を30分行った後に、乾燥機(オーブン)にて窒素雰囲気中で130、10分間乾燥して、図6(g)に示すように正孔輸送層132bに接した発光層132cRを形成する。乾燥後の発光層132cRの膜厚がおよそ4

10

20

30

40

50

5 nmとなるように、インクジェットヘッド50から所定量の上記インク80Rを液滴として吐出した。

【0078】

次に、気相プロセスにより、発光層132cB、電子輸送層132d、電子注入層132e、陰極としての対向電極134を形成する。具体的には、前述した各層の材料を例えば真空蒸着法により逐次成膜して、図6(h)に示すように、隔壁133で区画された膜形成領域と、露出した隔壁133の表面とを覆って、各層を積層形成する。特に、機能層132の熱による損傷を防止できるという点では、対向電極134を真空蒸着法で形成することが好ましい。また、機能層132に外部から水分や酸素などのガスが浸入して、機能層132の発光機能や発光寿命が低下することを防ぐために、対向電極134の表面を覆うように、ガスバリア性を有する例えばシリコンの酸化物や窒化物あるいはシリコンの酸窒化物などの無機材料を成膜してもよい。これにより、優れた発光特性（発光輝度、発光寿命など）を有する有機EL素子130Rができあがる。

【0079】

なお、有機EL装置100における有機EL素子130Gの製造方法は、上記有機EL素子130Rの製造方法を適用し、発光層形成工程において緑色の発光が得られる発光材料とホスト材料とが加えられた発光層形成材料を含むインク80Gを用いる。発光層形成工程以外の工程は同じである。また、有機EL装置100における有機EL素子130Bの製造方法は、上記有機EL素子130Rの製造方法を適用し、発光層形成工程において、発光層132cBを気相プロセスで形成する以外は、正孔注入層132a、正孔輸送層132b、電子輸送層132d、電子注入層132e、対向電極134の各薄膜層を形成する工程は同じである。

【0080】

< 機能層形成用インクとその製造方法 >

上記した有機EL素子130R、130G、130Bの製造工程において、用いられるインク60、70、80R、80Gのそれぞれは、本発明の機能層形成用インクが適用されたものであって、機能層形成用インク中に含まれるパーティクルの大きさと数とが管理されている。以降、本発明の機能層形成用インクとその製造方法について、図7～図11を参照して説明する。

【0081】

図7はダークスポット(DS)の大きさと異物の大きさとの関係を示すグラフ、図8はダークスポット(DS)の大きさが画素の面積に占める面積の割合を示す表である。

【0082】

まず、図7及び図8を参照して機能層形成用インク中に含まれるパーティクル(異物)とダークスポット(DS)との関係について説明する。

例えば有機EL素子130Rは、画素電極131と対向電極134との間に機能層132Rを有している。機能層132Rは、正孔注入層132a、正孔輸送層132b、発光層132cR、発光層132cB、電子輸送層132d、電子注入層132eを含んでいる。前述したように、これらの各薄膜層の膜厚の範囲からすると、機能層132Rの膜厚の範囲は、46nm～385nmとなる。機能層132Rが上記した薄膜層以外の薄膜層を含むとしても、その膜厚の最大値は、例えば駆動電圧や発光寿命などの発光特性を考慮しても、およそ500nm(0.5μm)以下であろう。例えば、機能層132Rの膜厚よりも大きな導電性のパーティクル(0.5μm以上の大きさの導電性のパーティクル)が、機能層132Rに混入すると、画素電極131と対向電極134とが電氣的に短絡して、有機EL素子130Rは発光しなくなる。つまり、有機EL素子130Rを含む画素107Rは欠陥画素となる。そればかりか、有機EL素子130Rが電氣的に短絡して過剰な電流が流れるようになると、短絡した有機EL素子130Rと同時に発光させたい他の有機EL素子130に十分な電流を流すことが困難となり、発光むらが発生するおそれがある。したがって、導電性のパーティクルが機能層形成用インクに混入することは最も避けたい。

10

20

30

40

50

【0083】

一方で、機能層形成用インクに含まれるパーティクルが絶縁性であっても、当該パーティクルが存在する部分では機能層132Rに電流が流れないので、当該パーティクルが存在する部分が発光しない暗点（ダークスポット；DS）となる。

【0084】

そこで、発明者らは、試作した複数の有機EL装置100（サンプル）を点灯させて観察することにより、ダークスポット（DS）の大きさとダークスポット（DS）を生じさせたパーティクル（異物）の大きさとの関係を調べた。なお、ここで言う「大きさ」とは最大径を指す。

【0085】

試作した有機EL装置100の表示領域Eの対角の長さはおよそ3Inch（インチ）であり、画素数は15105である。1つの表示画素単位108は、R、G、Bの3つの画素107を有している。試作品における1つの画素107の有機EL素子130の発光領域の大きさ（ほぼ膜形成領域の大きさに相当）は、 $27197\mu\text{m}^2$ である。

【0086】

複数の試作品の有機EL素子130Rを点灯させて確認した結果、図7に示すように、ダークスポット（DS）の大きさとパーティクル（異物）の大きさの間には、相関関係があることが分かった。具体的には、ダークスポット（DS）の大きさが例えばおよそ $10\mu\text{m}$ であるとき、その原因であるパーティクル（異物）の大きさは、最も小さいものでおよそ $3\mu\text{m}$ 程度であった。また、ダークスポット（DS）の大きさがおよそ $25\mu\text{m}$ であるとき、その原因であるパーティクル（異物）の大きさは、最も小さいものでおよそ $6\mu\text{m}$ であった。ダークスポット（DS）の原因であるパーティクル（異物）の大きさはダークスポット（DS）の大きさの $1/3$ 、 $5 \sim 1/8$ である。つまり、パーティクル（異物）が存在する部分だけでなく、その周辺においても、適正な薄膜層の構成となっていないことから、発光が正常に行われない領域が存在する。なお、図7に示したグラフにおいて、相関関係を示す近似1次直線の傾きはおよそ0.33である。また、試作品の製造中に明らかに環境由来で混入した大きさが $20\mu\text{m}$ 以上のパーティクル（異物）を含むダークスポット（DS）を除外して、ダークスポット（DS）の大きさとパーティクル（異物）の大きさとの関係を調べた。

【0087】

一方で、ダークスポット（DS）を有する画素107が実質的に欠陥画素となるか否かは、ダークスポット（DS）により画素107の輝度が所定の値に対してどの程度低下するかによる。たとえダークスポット（DS）を含んでいても輝度の低下の割合が小さければ視認され難くなり、欠陥画素と判断されない。画素107の輝度の低下の割合は、画素107の面積に占めるダークスポット（DS）の面積の割合に比例するものと考えられる。

【0088】

図8に示すように、例えば、有機EL装置100のパネル仕様における表示領域Eの対角の長さを55Inch（インチ）として、画素数を $3840 \times 2160 = 8294400$ （以降、この画素数を4K2Kと呼ぶ）とすると、1つの画素面積は例えば $11729\mu\text{m}^2$ となる。この画素面積において、例えば、大きさが $4\mu\text{m}$ （ $12.6\mu\text{m}^2$ ）のダークスポット（DS）が占める面積の割合は0.11%となる。同様に、大きさが $10\mu\text{m}$ （ $78.5\mu\text{m}^2$ ）のダークスポット（DS）が占める面積の割合は0.67%となり、大きさが $20\mu\text{m}$ （ $314\mu\text{m}^2$ ）のダークスポット（DS）が占める面積の割合は2.68%となる。

【0089】

また、例えば、同じ4K2Kの画素数でもパネル仕様において表示領域Eの対角の長さを42Inch（インチ）とすると、1つの画素面積は例えば $6840\mu\text{m}^2$ となる。この画素面積において、例えば、大きさが $4\mu\text{m}$ （ $12.6\mu\text{m}^2$ ）のダークスポット（DS）が占める面積の割合は0.18%となる。同様に、大きさが $10\mu\text{m}$ （ $78.5\mu\text{m}^2$ ）のダークスポット（DS）が占める面積の割合は1.15%となり、大きさが2

10

20

30

40

50

0 μm (314 μm^2) のダークスポット (DS) が占める面積の割合は4.59%となる。

【0090】

また、例えば、パネル仕様において表示領域Eの対角の長さを55 Inch (インチ) とし、画素数を $7680 \times 4320 = 33177600$ (以降、この画素数を8K4Kと呼ぶ) とすると、1つの画素面積は例えば2932 μm^2 となる。この画素面積において、例えば、大きさが4 μm (12.6 μm^2) のダークスポット (DS) が占める面積の割合は0.43%となる。同様に、大きさが10 μm (78.5 μm^2) のダークスポット (DS) が占める面積の割合は2.68%となり、大きさが20 μm (314 μm^2) のダークスポット (DS) が占める面積の割合は10.71%となる。

10

【0091】

前述したように、欠陥画素と判断されるか否かは、上記画素面積に占めるダークスポット (DS) の面積 (大きさ) による。発明者らが上記画素面積別にダークスポット (DS) を観察したところでは、上記画素面積に占めるダークスポット (DS) の面積 (大きさ) が1.0%を越えると当該画素における輝度の低下が認識されることが分かった。

したがって、画素面積が27197 μm^2 の場合に許容できるダークスポット (DS) の大きさは、およそ18.6 μm である。そうすると、当該ダークスポット (DS) の原因となる異物の許容できる大きさは、前述した1/8を当てはめると2.3 μm となる。同様にして、画素面積が11729 μm^2 の場合に許容できるダークスポット (DS) の大きさは、およそ12.2 μm 、許容できる異物の大きさは1.5 μm となる。画素面積が6840 μm^2 の場合に許容できるダークスポット (DS) の大きさは、およそ9.3 μm であり、許容できる異物の大きさは1.2 μm となる。画素面積が2932 μm^2 の場合に許容できるダークスポット (DS) の大きさは、およそ6.1 μm であり、許容できる異物の大きさは0.8 μm となる (図8参照)。

20

【0092】

画素の大きさは製品設計上で任意に設定されるものであるから、画素107に設けられる有機EL素子130の機能層132のうち少なくとも1層の薄膜層を液相プロセスで形成する場合、用いられる機能層形成用インク中に含まれるパーティクルは極力少なくすることが好ましい。一方で、機能層形成用インクから微小なパーティクルを除外する方法として、フィルターを用いて機能層形成用インクを濾過する方法は、労力と時間とを要し、製造プロセスにおける生産性に影響を及ぼすものである。

30

【0093】

図7に示した、ダークスポット (DS) の大きさと実際のパーティクル (異物) の大きさとの相関関係から、画素数が上記8K4Kの場合でも、機能層形成用インク中のパーティクル (異物) が欠陥画素 (輝度の低下が認識される画素) に結びつくことが無いようにするには、ダークスポット (DS) の大きさがおよそ6.0 μm 以上となる0.8 μm 以上のパーティクルの数を管理する必要がある。画素面積は設計事項であることからマージンを考慮するならば、ダークスポット (DS) の大きさがおよそ4.0 μm 以上となる0.5 μm 以上のパーティクルの数を管理することが好ましい。言い換えれば、大きさが0.5 μm 未満のパーティクルの数の管理については、それほど厳しくしなくてもよい。

40

【0094】

そこで、調査後 (フィルタリング前) の機能層形成用インクに含まれるパーティクルについて測定を試みた。パーティクルの測定には、RION社製の液中パーティクルカウンター (KS-42BF) を用いた。この液中パーティクルカウンターは、センサー内の透明な流路 (フローセル) に交わる光ビームを照射し、照射領域を通過する粒子によってもたらされる散乱光量からパルスをつくり、波高分析して、粒子 (パーティクル) の粒径、個数を求める光散乱方式が採用されている。検出可能な粒子の最小径は0.2 μm である。測定のために上記流路 (フローセル) を10 ml/min (分) の速度で試料を通過させている。2~4回の測定を行い、測定の平均値を測定結果とした。

【0095】

50

調合後（フィルタリング前）の機能層形成用インクには相当量のパーティクルが含まれていると考えられるため、光散乱方式の上記液中パーティクルカウンターで原液の測定を行うことは不適當である。そこで、原液でなく溶媒で原液を希釈したものを試料とした。具体的には、溶媒として関東化学株式会社製のＥＬグレード（電子材料グレード）のアセトンを用い、１００倍に希釈したものを試料とした。

【００９６】

図９（ａ）は希釈後の機能層形成用インク中のパーティクルの測定結果を示すグラフ、図９（ｂ）は希釈に用いた溶媒であるアセトンのパーティクルの測定結果を示すグラフである。

【００９７】

図９（ａ）に示したパーティクルの測定結果は、機能層形成材料としての発光層形成材料を溶媒としての３－フェノキシトルエンに濃度が１．０ｗｔ％となるように溶解させた後、アセトンで１００倍に希釈した試料を上記液中パーティクルカウンターで測定した結果に基づいて、希釈前のパーティクルの数を推測したものである。

図９（ａ）の測定結果（推測値）によれば、１０ｍｌの機能層形成用インク中には、粒径が０．２μｍ以上のパーティクルが４８９８５４１７個、粒径が０．３μｍ以上のパーティクルが１１１７５０００個、粒径が０．４μｍ以上のパーティクルが８０４１６７個、粒径が０．５μｍ以上のパーティクルが２０４１６７個、粒径が１μｍ以上のパーティクルが２９１６７個、粒径が１．５μｍ以上のパーティクルが６２５０個、粒径が２．０μｍ以上のパーティクルが４１６７個、含まれていた。

【００９８】

なお、この測定結果は、図９（ｂ）に示すように、希釈に用いたアセトン中のパーティクルを含むものである。ちなみに、１０ｍｌのＥＬグレードのアセトン中には、粒径が０．２μｍ以上のパーティクルが１３５０個、粒径が０．３μｍ以上のパーティクルが３０８個、粒径が０．４μｍ以上のパーティクルが１２１個、粒径が０．５μｍ以上のパーティクルが６１個、粒径が１．０μｍ以上のパーティクルが１３個、粒径が１．５μｍ以上のパーティクルが６個、粒径が２．０μｍ以上のパーティクルが３個、含まれていた。したがって、希釈に用いたアセトン（ＥＬグレード）中に含まれる異物の数は、希釈後の機能層形成用インク中に含まれるパーティクルの数と比較すれば無視できる水準である。

【００９９】

次に、フィルターを用いて機能層形成用インク（原液）を濾過した後のパーティクルの測定結果について図１０を参照して説明する。図１０は孔径が０．２μｍのフィルターを用いて機能層形成用インクを濾過した後のパーティクルの測定結果を示すグラフである。なお、フィルタリング後の機能層形成用インク中のパーティクルの測定には、ＲＩＯＮ社製の液中パーティクルカウンターＫＳ－４２Ａを用いた。この液中パーティクルカウンターＫＳ－４２Ａが検出可能な粒子の最小径は０．１μｍである。

【０１００】

まず、本実施形態において濾過に用いたフィルターは、所定の孔径を有するメッシュフィルターを備えたカプセル型のフィルターである。メッシュフィルターの材料としては、例えば、フッ素系樹脂であるＰＦＡ（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）やＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、ＰＰ（ポリプロピレン）、ＰＥ（ポリエチレン）などが挙げられる。メッシュフィルターの孔径は濾過したいパーティクルの粒径に応じて選定することができる。機能層形成用インクはカプセル型のフィルターに加圧注入されることによって濾過（フィルタリング）される。

【０１０１】

孔径が０．２μｍのフィルターを用いて上記した機能層形成用インクを濾過した後のパーティクルの測定結果を図１０に示す。実際には、１１０ｍｌの機能層形成用インクをフィルターによって濾過し、濾過後の機能層形成用インクを試料として前述した液中パーティクルカウンターＫＳ－４２Ａを用いて測定した。図１０に示すように、濾過後の１０ｍｌの機能層形成用インク中には、粒径が０．１μｍ以上のパーティクルが１２３３６３個

10

20

30

40

50

、粒径が0.15 μm以上のパーティクルが118575個、粒径が0.2 μm以上のパーティクルが96588個、粒径が0.3 μm以上のパーティクルが5218個、粒径が0.5 μm以上のパーティクルが559個、含まれていた。つまり、粒径が0.5 μm以上のパーティクルを除去しようとして、孔径が0.5 μmよりも小さい0.2 μmのフィルターを用いて濾過したとしても、濾過後の機能層形成用インクには、粒径が0.5 μm以上のパーティクルが559個含まれる。

【0102】

そこで、孔径が0.2 μmのフィルターで濾過した後の機能層形成用インクを用いて複数の有機EL装置100（サンプル）を試作し、ダークスポット（DS）の発生状況を検証した。具体的には、濾過後の機能層形成用インクを使用して、複数の有機EL素子130Rを形成し、ダークスポット（DS）の発生状況とパーティクル（異物）との関係を調べた。

10

【0103】

前述したように、試作品の有機EL装置100（画素数が15105個）における有機EL素子130の膜形成領域の面積（発光領域の面積）はおよそ27197 μm²である。また、前述した有機EL素子の製造方法に基づいて、1つの有機EL素子130Rを形成するために使用する、正孔注入層形成用のインク60がおよそ420 ng、正孔輸送層形成用のインク70が384 ng、発光層形成用のインク80Rが297 ngであり、合計が1101 ngとなる。したがって、複数の有機EL素子130Rを形成するのに用いられるインクの総量は、1101 ng × 15105 = 16.6 mg、およそ0.016 mlである。

20

【0104】

複数の試作品を確認した結果、大きさが0.5 μm以上のパーティクル（異物）によってダークスポット（DS）となった数の平均は、1.4個であった。つまり、試作品における複数の有機EL素子130Rの製造には、0.016 mlの機能層形成用インクを使うので、液中パーティクルカウンター（KS-42A）によって計測された粒径が0.5 μm以上のパーティクルの数（559個）の0.0016倍の0.894個のうちの1.4個（16.0%）がダークスポット（DS）になったと考えられる。液中パーティクルカウンターによって計測される粒径が0.5 μm以上のパーティクルの中にはダークスポット（DS）とならない、例えば機能層形成材料が溶媒に溶け切れていないことで生ずる粒子が存在するものと考えられる。言い換えれば、ダークスポット（DS）となり得るパーティクルとは、機能層形成用インク中に含まれる不純物であって、溶媒に溶解しない固形分を指すものである。

30

【0105】

機能層形成用インクに含まれるパーティクルをより低減するために、フィルターの孔径と濾過の回数とについて検証してみた。具体的には、孔径がさらに小さい0.05 μmのフィルターを用いて濾過を行った後の機能層形成用インクのパーティクルを液中パーティクルカウンター（KS-42BF；検出可能な粒子の最小径が0.2 μm）にて測定した。測定結果を図11に示す。図11（a）は孔径が0.05 μmのフィルターを用いて機能層形成用インクを2回濾過した後のパーティクルの測定結果を示すグラフ、図11（b）は20回濾過した後のパーティクルの測定結果を示すグラフである。なお、グラフ中のパーティクルの数は、複数回の測定の平均値を小数点以下1桁まで表示した。

40

【0106】

図11（a）に示すように、孔径が0.05 μmのフィルターを用いて2回濾過した後の機能層形成用インク中には、粒径が0.2 μm以上のパーティクルが989.5個、粒径が0.3 μm以上のパーティクルが275.5個、粒径が0.4 μm以上のパーティクルが106個、粒径が0.5 μm以上のパーティクルが40.5個、粒径が0.6 μm以上のパーティクルが25個、粒径が0.7 μm以上のパーティクルの数が18個、粒径が0.8 μm以上のパーティクルが10個、粒径が1.0 μm以上のパーティクルが6.5個、粒径が1.5 μm以上のパーティクルが2.5個、粒径が2.0 μm以上のパーティ

50

クルが 0.5 個、含まれていた。

【0107】

例えば、画素数が上記 8K4K (55 Inch) の有機 EL 装置 100 では、膜形成領域の総面積が $2932 \mu\text{m}^2 \times 7680 \times 4320 = 97276 \text{cm}^2$ となり、前述した 3 Inch の試作品に対して 237 倍の量のおよそ 3.792ml のインクを使うことになる。したがって、2 回濾過した後の機能層形成用インクを用いたとしても、 3.792ml のインク中には、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが $40.5 \text{個} \times 3.792 \div 10 = 15.357$ 個存在すると予測される、そのうちの 16.0% にあたる 2.4 個が許容できないダークスポット (DS) となって欠陥画素が生じてしまう。10 ml 中の $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数を 7 個以下とすると、許容できないダークスポット (DS) の数、つまり欠陥画素の数が 5 個未満となるので、実際の製品の製造における品質保証水準として受け入れられる水準と考えられる。

10

【0108】

図 11 (b) に示すように、孔径が $0.05 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて 20 回濾過した後の機能層形成用インク中には、粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが 165.3 個、粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが 48.7 個、粒径が $0.4 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが 13 個、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが 5 個、粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが 2 個、粒径が $1.5 \mu\text{m}$ のパーティクルが 1.7 個、含まれていた。したがって、この状態の機能層形成用インクを用いて画素数が上記 8K4K (55 Inch) の有機 EL 装置 100 を製造した場合には、 3.792ml のインク中には、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが $5 \text{個} \times 3.792 \div 10 = 1.896$ 個存在すると予測される、そのうちの 16.0% にあたる 3 個が許容できないダークスポット (DS) となる。つまり、孔径が $0.05 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて 20 回程度濾過を行えば、十分に実用に耐えうる機能層形成用インクを供給できる。ゆえに、輝度の低下が認識される欠陥画素を 5 個未満とするには、10 ml 中の機能層形成用インクに含まれる粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数を 7 個以下とすることが好ましい。また、より微細な画素サイズ (例えば画素数が 8K4K) への対応や複数の薄膜層からなる機能層 132 のうち発光層以外の例えば正孔注入層 132a や正孔輸送層 132b を液相プロセスで形成することを考慮すると、同一の画素 107 に異物が重複して含まれる確率は実際にはかなり低いことが考えられるものの、10 ml 中の機能層形成用インクに含まれる粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数を 1 個未満とすることがより好ましい。

20

30

【0109】

このような機能層形成用インクの製造方法は、調合後 (フィルタリング前) の機能層形成用インクに含まれる単位体積 (10 ml) あたりのパーティクルの大きさと数とを測定する第 1 工程と、第 1 工程の結果に基づいてフィルターの孔径を選定する第 2 工程と、第 2 工程で選定された孔径のフィルターを用いて機能層形成用インクを濾過する第 3 工程とを有する。そして、第 2 工程では、フィルターの孔径と、濾過後の $0.5 \mu\text{m}$ 以上の大きさのパーティクルの数との関係からフィルターの孔径を選定することが好ましい。

また、第 2 工程では、濾過後の $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数が 10 ml 中に 7 個以下となるように、フィルターの孔径と、濾過回数とを決定することが好ましい。さらには、濾過後の $0.5 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルの数が 10 ml 中に 1 個未満となるように、フィルターの孔径と、濾過回数とを決定することがより好ましい。

40

これによりパーティクルの大きさと数とが管理された機能層形成用インクを製造することができる。

なお、機能層形成用インクを濾過する第 3 工程は、同じ孔径のフィルターを用いて繰り返し濾過を行ってもよいし、異なる孔径のフィルターを用いて孔径を段階的に小さくしながら繰り返して濾過を行ってもよい。濾過に掛かる時間を考慮するならば、先に大きな孔径のフィルターで濾過してから、小さな孔径のフィルターに切り替えて濾過することが好ましい。

また、前述した有機 EL 素子 130 の製造方法において、機能層形成用インクをインク

50

ジェットヘッド50から液滴として吐出させる吐出装置の構成としては、インクジェットヘッド50への機能層形成用インクの供給経路に孔径が異なるフィルターを直列に配置することが考えられる。

【0110】

本発明は、上記した実施形態に限られるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う機能層形成用インクならびに該機能層形成用インクを適用する有機EL素子の製造方法もまた本発明の技術的範囲に含まれるものである。上記実施形態以外にも様々な変形例が考えられる。以下、変形例を挙げて説明する。

【0111】

(変形例1) 本発明の機能層形成用インクを適用可能な有機EL素子は、陽極としての画素電極131と陰極としての対向電極134との間に、発光層132cR(または発光層132cG)と発光層132cBとを有するものに限定されない。液相プロセスで形成される発光層は1つでもよいし、機能層132を構成する複数の薄膜層のうち少なくとも1層の薄膜層が機能層形成用インクを用いて形成されるものであればよい。

【0112】

(変形例2) 本発明の機能層形成用インクを適用可能な素子は、有機EL素子に限定されない。例えば、有機半導体素子、MEMSの構造体、マイクロレンズなどの微小光学素子などが挙げられる。

したがって、機能層形成用インクに含まれる機能層形成材料や機能層形成材料を溶解させる溶媒の構成は、前述した機能層形成用インクとしてのインク60, 70, 80G, 80Rの構成に限定されない。また、インクジェットヘッド50を用いて機能層形成用インクを塗布する場合(液滴吐出法を用いる場合)、機能層形成用インクがインクジェットヘッド50のノズル内で乾燥して目詰まりが生ずることを防ぐために、機能層形成材料を溶解させる溶媒は、沸点が200 以上であることが好ましい。さらには、インクジェットヘッド50を用いてノズルから機能層形成用インクの液滴を安定的に吐出するには、機能層形成用インクの粘度が30mPa・s(秒)以下であることが好ましい。

【符号の説明】

【0113】

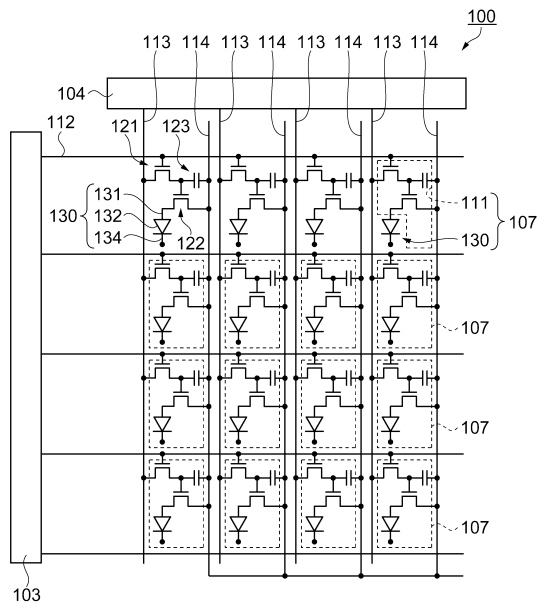
60, 70, 80G, 80R...機能層形成用インクとしてのインク、100...有機EL装置、130, 130B, 130G, 130R...有機EL素子、131, 131B, 131G, 131R...陽極としての画素電極、132, 132B, 132G, 132R...機能層、134...陰極としての対向電極。

10

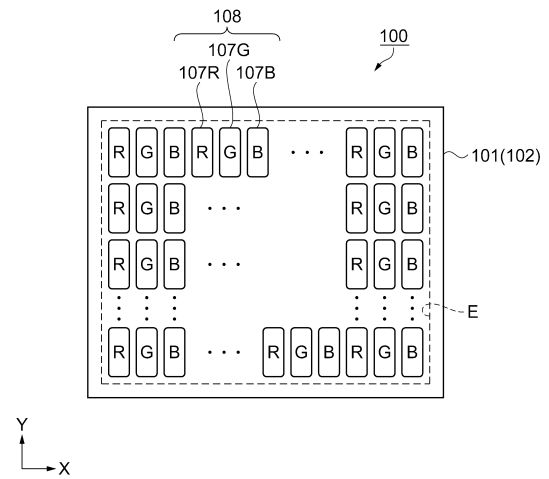
20

30

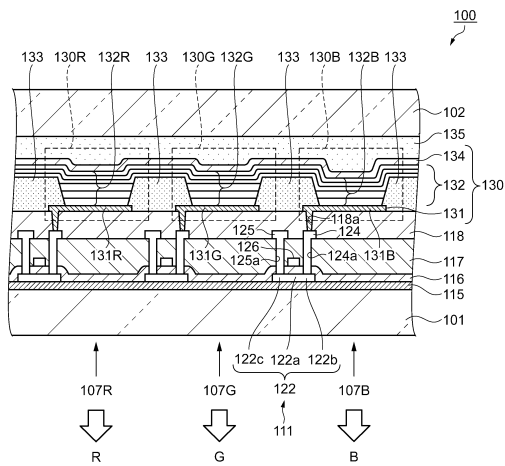
【図 1】



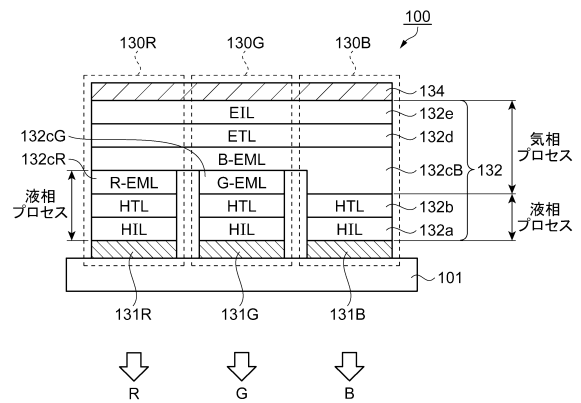
【図 2】



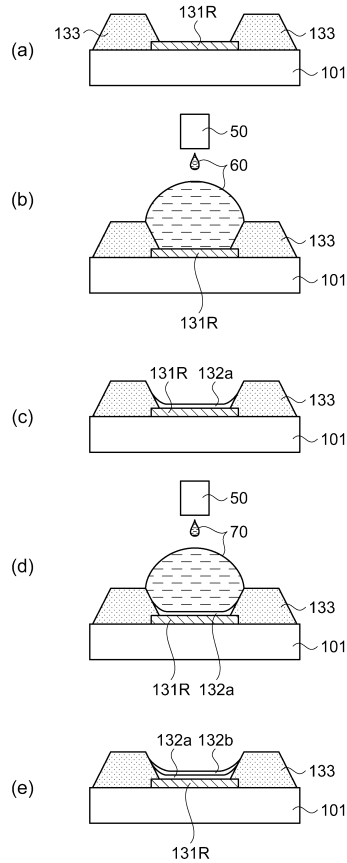
【図 3】



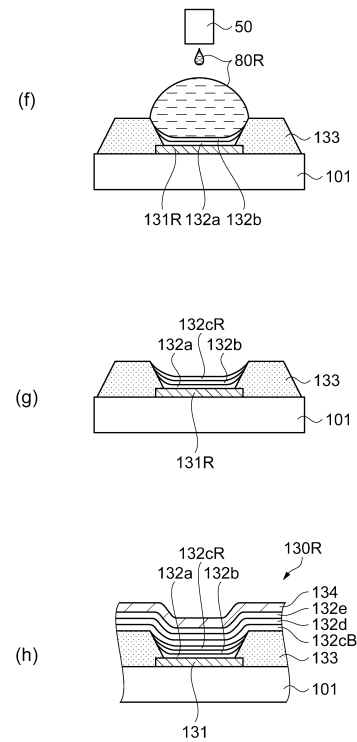
【図 4】



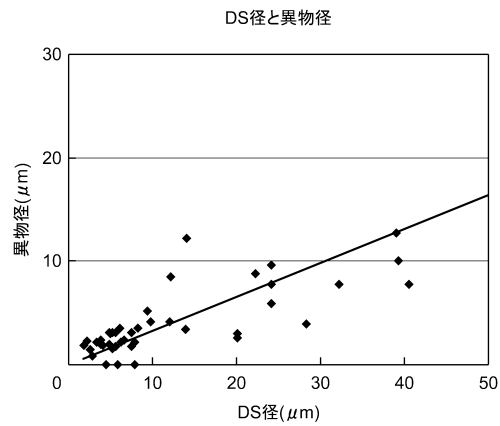
【図 5】



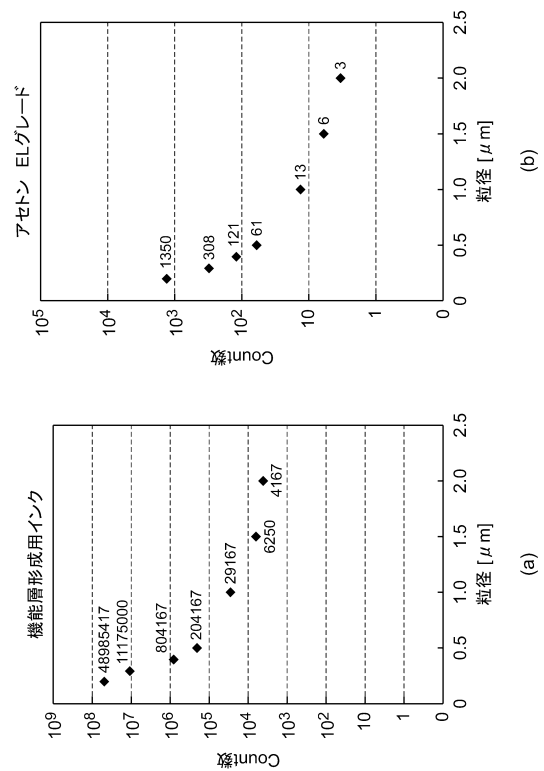
【図 6】



【図 7】



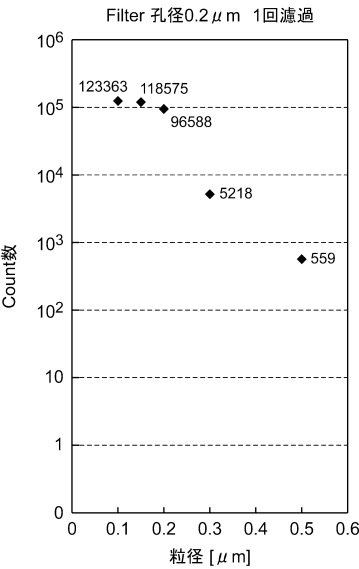
【図 9】



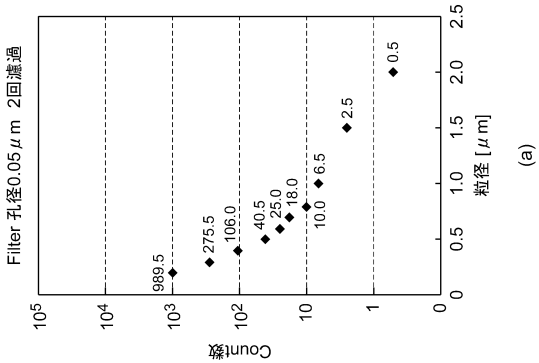
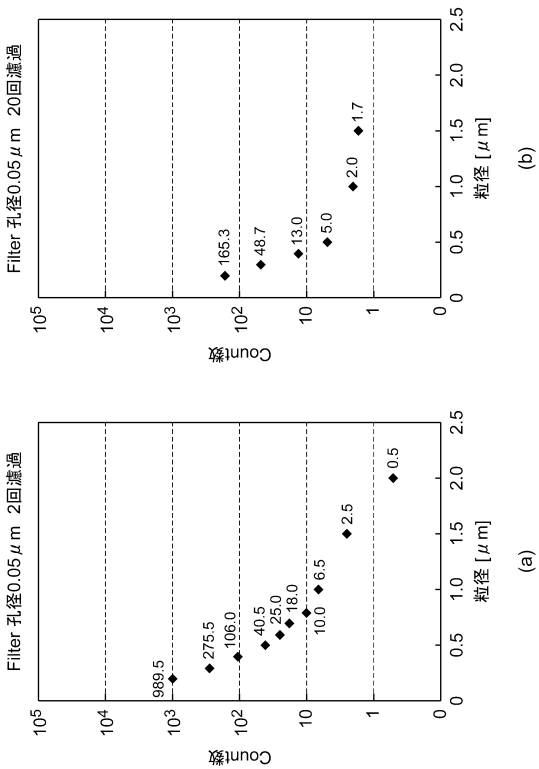
【図 8】

パネル仕様	画素面積 (μm ²)	DSの大きさ			許容DSφ (μm)	許容異物φ (μm)
		4 μmφ (12.6 μm ²)	10 μmφ (78.5 μm ²)	20 μmφ (314 μm ²)		
試作品(31Inch)	27197	0.05%	0.29%	1.15%	18.6	2.3
4K2K(55Inch)	11729	0.11%	0.67%	2.68%	12.2	1.5
4K2K(42Inch)	6840	0.18%	1.15%	4.59%	9.3	1.2
8K4K(55Inch)	2932	0.43%	2.68%	10.71%	6.1	0.8

【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

- (72)発明者 今村 光治
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
- (72)発明者 内田 昌宏
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
- (72)発明者 園山 卓也
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 国際公開第2013/154076(WO, A1)
国際公開第2007/026579(WO, A1)
特開2002-359073(JP, A)
特開2010-212354(JP, A)
特開2013-026164(JP, A)
特開2011-197448(JP, A)
特開2003-347050(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0140213(US, A1)
米国特許出願公開第2004/0137652(US, A1)
欧州特許出願公開第02557898(EP, A1)
米国特許出願公開第2011/0024668(US, A1)
特開2007-095516(JP, A)
米国特許出願公開第2007/0167537(US, A1)
米国特許出願公開第2012/0128890(US, A1)
米国特許出願公開第2010/0265307(US, A1)
米国特許出願公開第2015/0064828(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/10
G02B 3/00
H01L 51/50