

(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2009-37810

(P2009-37810A)

(43) 公開日 平成21年2月19日(2009.2.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-200098 (P2007-200098)
 (22) 出願日 平成19年7月31日 (2007.7.31)

(71) 出願人 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100089118
 弁理士 酒井 宏明
 (72) 発明者 土田 良彦
 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
 内
 (72) 発明者 小野 善伸
 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
 内
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC05 DD03 DD22
 DD25 DD27 DD30 EE28 FF15
 GG06 GG13 GG28

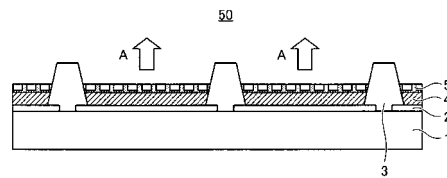
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 トップエミッション型の有機EL素子において、光取り出し効率を向上させる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に、下部反射電極2、有機発光層、および上部透明電極5がこの順に積層されてなり、有機発光層にて発生した光が基板1とは逆の方向に向けて出力されるトップエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子において、上部透明電極5の表面に複数の凹凸(突起5b, 15b)が形成されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に、下部反射電極、有機発光層、および上部透明電極がこの順に積層されてなり、前記有機発光層にて発生した光が前記基板とは逆の方向に向けて出力されるトップエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記上部透明電極の表面に複数の凹凸が形成されている

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】

前記上部透明電極の表面に形成された複数の凹凸は、前記上部透明電極の光出射方向に突設された錐体形状または錐台形状の凸部である

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

前記凸部は、ピッチが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲、高さが $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲の大きさである

ことを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

前記上部透明電極の表面に形成された複数の凹凸は、前記上部透明電極の表面に分散させたシリカ粒子をマスクとして用いてドライエッチングすることにより形成されている

ことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記シリカ粒子は、エタノールに分散されてスラリーとされ、当該スラリーが前記上部透明電極に塗布された後、乾燥されることにより前記上部透明電極の表面に分散される

ことを特徴とする請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記スラリーは、停止したスピナー上に載置された前記上部透明電極に塗布された後、前記スピナーが回転することにより乾燥される

ことを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記上部透明電極の表面に形成された複数の凹凸は、前記上部透明電極の表面に塗布されてナノプリント用モールドから凹凸形状を転写された樹脂層をマスクとして用いてドライエッチングすることにより形成されている

ことを特徴とする 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記樹脂層が光硬化性樹脂層であり、当該光硬化性樹脂層は前記ナノプリント用モールドを圧着した状態で紫外線を照射されて硬化する

ことを特徴とする請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

紫外線を照射されて硬化した前記光硬化性樹脂層は、酸素を含むガス中でドライエッチングされて膜厚を減少されることにより凹部の底面に前記上部透明電極を露出させる

ことを特徴とする請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

基板上に、下部反射電極、有機発光層、および上部透明電極がこの順に積層されてなり、前記有機発光層にて発生した光が前記基板とは逆の方向に向けて出力されるトップエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子の前記上部透明電極の表面に複数の凹凸を形成する方法であって、

前記凹凸は、前記上部透明電極の表面に分散させたシリカ粒子をマスクとして用いてドライエッチングすることにより形成する

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。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

前記シリカ粒子は、エタノールに分散されてスラリーとされ、当該スラリーが前記上部透明電極に塗布された後、乾燥されることにより前記上部透明電極の表面に分散されることを特徴とする請求項 1 0 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 1 2】

前記スラリーは、停止したスピナー上に載置された前記上部透明電極に塗布された後、前記スピナーが回転することにより乾燥される

ことを特徴とする請求項 1 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 1 3】

基板上に、下部反射電極、有機発光層、および上部透明電極がこの順に積層されてなり、前記有機発光層にて発生した光が前記基板とは逆の方向に向けて出力されるトップエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子の前記上部透明電極の表面に複数の凹凸を形成する方法であって、

前記凹凸は、前記上部透明電極の表面に塗布されてナノプリント用モールドから凹凸形状を転写された樹脂層をマスクとして用いてドライエッチングすることにより形成する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。

10

【請求項 1 4】

前記樹脂層が光硬化性樹脂層であり、当該光硬化性樹脂層を前記ナノプリント用モールドを圧着させた状態で紫外線を照射して硬化させる

ことを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

20

【請求項 1 5】

紫外線を照射されて硬化した前記光硬化性樹脂層を、酸素を含むガス中でドライエッチングして膜厚を減少させることにより凹部の底面に前記上部透明電極を露出させる

ことを特徴とする請求項 1 4 に記載の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】

【0001】

本発明は薄膜エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関し、特にトップエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子（以後、有機 EL 素子と称す）およびその製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

上記有機 EL 素子において、従来、EL 発光を観察する側の基体表面にて外光が反射しハレーションが発生して表示が見づらい等の欠点があった。そのため、従来、ハレーション防止機能を有し、外光の反射防止を可能にした有機 EL 素子を提供することを目的として、透明基板上に少なくとも透明電極と有機層と上部電極を設けてなる有機 EL 素子において、透明基板の有機 EL 素子を設置した側と反対側の表面を平均粗さ $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲に表面加工を施すことが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

【特許文献 1】特開平 6 - 5368 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

有機 EL 素子を発光態様に基づいて分類すると、有機 EL 素子にて発生した光が駆動回路（基板）の方向に向けて出力される「ボトムエミッション型」と、有機 EL 素子にて発生した光が駆動回路（基板）のとは逆の方向に向けて出力される「トップエミッション型」とに大別される。トップエミッション型の有機 EL 素子の光取り出し面側には透明電極が形成される。この透明電極と外気（空気）の界面では、材料の屈折率差が大きいため、全反射の臨界角が小さくなり、光が透明電極内を伝搬し減衰する現象が起こることがある。これを原因として発光強度が低下するといった問題があり改善が望まれていた。

50

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、トップエミッション型の有機EL素子において、素子の光取り出し面側にて外光を散乱させ全反射を抑制して光取り出し効率を向上させる有機EL素子およびその製造方法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 】

【 0 0 0 6 】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明の有機EL素子は、基板上に、下部反射電極、有機発光層、および上部透明電極がこの順に積層されてなり、有機発光層にて発生した光が基板とは逆の方向に向けて出力されるトップエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子において、上部透明電極の表面に複数の凹凸が形成されていることを特徴とする。

10

【 0 0 0 7 】

また、本発明の有機EL素子の製造方法は、基板上に、下部反射電極、有機発光層、および上部透明電極がこの順に積層されてなり、有機発光層にて発生した光が基板とは逆の方向に向けて出力されるトップエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子の上部透明電極の表面に複数の凹凸を形成する方法であって、凹凸は、上部透明電極の表面に分散させたシリカ粒子をマスクとして用いてドライエッチングすることにより形成することを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

さらにまた、本発明の有機EL素子の他の製造方法は、凹凸は、上部透明電極の表面に塗布されてナノプリント用モールドから凹凸形状を転写された樹脂層をマスクとして用いてドライエッチングすることにより形成することを特徴とする。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明の有機EL素子によれば、トップエミッション型の有機EL素子において、光を出力する側に設けられた上部透明電極の表面に複数の凹凸が形成されているので、素子の光取り出し面側にて外光を散乱させ全反射を抑制して光取り出し効率を向上させるという効果を奏する。

【 0 0 1 0 】

また、本発明のシリカ粒子をマスクとして用いた有機EL素子の製造方法によれば、部透明電極の表面に適切な形状の凹凸を容易に形成することができ、従来のものに比べて光出力の大きい有機EL素子を得ることができる。

30

【 0 0 1 1 】

さらにまた、本発明のナノプリント用モールドを利用した有機EL素子の製造方法によれば、部透明電極の表面に適切な形状の凹凸を正確に形成することができ、従来のものに比べて精度の高い光出力の有機EL素子を得ることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

以下に、本発明にかかる有機EL素子およびその製造方法の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、この実施の形態によりこの発明が限定されるものではない。

40

【 0 0 1 3 】

実施の形態 1 .

図1は本発明の実施の形態1の有機EL素子の断面図である。図2は上部透明電極の表面の凹凸の様子を示す斜視図である。図1に示すトップエミッション型の高分子有機EL素子50は、以下の構成を有している。すなわち、ガラス基板1の上に、複数の下部反射電極2が形成され、隣接する下部反射電極2の間には、それぞれ下部反射電極2を囲むようにバンク3が設けられている。バンク3は隣接する下部反射電極2のそれぞれの周縁部の上に堤状に形成されている。バンク3の開口部には、図示しない有機発光層を含む有機EL層4が形成されている。そして、有機EL層4の上面に上部透明電極5が形成されている。上部透明電極5と下部反射電極2とは、対向する一对の電極を構成している。

50

【0014】

このような構成の有機EL素子50においては、上部透明電極5と下部反射電極2との間に電圧を印加して電流を流すと、両電極から注入されたキャリア(電子及び正孔)が有機発光層で再結合する結果、有機発光層が発光する。有機発光層にて生成された光は、下部反射電極2にて反射され、上部透明電極5を透過して、ガラス基板1とは逆の方向である図1中矢印A方向に向けて出力される。

【0015】

上部透明電極5は、図2に示すように平板状の電極本体5aと、電極本体5aの第一面(光出射方向外側面)に形成された複数の錐体形状の突起5bとから構成されている。凹凸を形成する複数の突起5bの大きさ(錐体形の下部大径部の直径であるとともに、錐体形のピッチ)は、0.1~5 μ mの範囲とされている。一方、凹凸を形成する複数の突起5bの高さ(凹凸形状の最も高い部分と最も低い部分との差)は、0.1~0.3 μ mの範囲とされている。なお、図示しない1つの画素領域の大きさは、数10 μ m \times 数 μ mの大きさである。すなわち、凹凸形状の大きさ(ピッチ)は、画素領域の大きさ(ピッチ)よりも遙かに小さい。ここで隣り合う突起5bのピッチは、上記のように0.1~5 μ mであるので、突起5bは、少なくとも画素領域の長さ方向に10個程が形成される。

10

【0016】

図3は上部透明電極に形成される凹凸の他の形状の例を示す斜視図である。上部透明電極5に形成される凹凸形状は、その作製方法により、錐台形状の上部透明電極15のようにもできる。上部透明電極15は、平板状の電極本体15aと、電極本体15aの第一面に形成された複数の錐台形状の突起15bとから構成されており、図2に示したものと概略同様の効果を得ることができる。

20

【0017】

このような構成の有機EL素子50によれば、トップエミッション型の有機EL素子において光を出力する側に設けられた上部透明電極5の表面に複数の凹凸が形成されているので、素子の光取り出し面側にて外光を散乱させることにより、全反射を抑制して光取り出し効率を向上させることができる。

【0018】

次に各層の材料の説明をする。

<ガラス基板>

ガラス基板1は、有機EL素子50が形成される支持基板である。本実施の形態にかかる有機EL装置に用いるガラス基板1は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板、これらを積層したものなどが用いられる。

30

【0019】

<有機EL素子の構成>

本実施の形態にかかる有機EL素子50の構造としては、少なくとも陰極が光透過性を有する透明又は半透明である一对の陽極(第1電極(下部反射電極))及び陰極(第2電極(上部透明電極))からなる電極間に、少なくとも1つの発光層を有するものであり、発光層には低分子及び/又は高分子の有機発光材料が用いられる。

40

【0020】

有機EL素子において、陰極、陽極、発光層以外の層としては、陰極と発光層との間に設けるもの、陽極と発光層との間に設けるものが挙げられる。陰極と発光層の間に設けるものとしては、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層等が挙げられる。

【0021】

電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する層であり、電子輸送層は、電子注入層又は陰極により近い電子輸送層からの電子注入を改善する機能を有する層である。また、電子注入層、若しくは電子輸送層が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層を正孔ブロック層と称することがある。正孔の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、ホール電流のみを流す素子を作製し、その電流値の減少で堰

50

き止める効果を確認することが可能である。

【0022】

陽極と発光層との間に設けるものとしては、正孔注入層・正孔輸送層、電子ブロック層等が挙げられる。

【0023】

正孔注入層は、陰極からの正孔注入効率を改善する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔注入層又は陽極により近い正孔輸送層からの正孔注入を改善する機能を有する層である。また、正孔注入層、又は正孔輸送層が電子の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層を電子ブロック層と称することがある。電子の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、電子電流のみを流す素子を作製し、その電流値の減少で堰き止める効果を確認することが可能である。

10

【0024】

また、本実施の形態にかかる有機EL装置に用いる有機EL素子としては、陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた有機EL素子、陰極と発光層との間に電子輸送層を設けた有機EL素子、陰極と発光層との間に電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた有機EL素子等が挙げられる。例えば、具体的には、以下のa)~d)の構造が例示される。

- a) 陽極 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- c) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- d) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

20

(ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0025】

ここで、発光層とは発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

30

【0026】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0027】

また、本実施の形態にかかる有機EL装置に用いる有機EL素子としては、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた有機EL素子としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた有機EL素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けた有機EL素子が挙げられる。例えば、具体的には、以下のe)~p)の構造が挙げられる。

40

- e) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 陰極
- f) 陽極 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- g) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- h) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- i) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- j) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- k) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電荷輸送層 / 陰極
- l) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- m) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- n) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷輸送層 / 陰極

50

o) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

p) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

【0028】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス装置が有する有機層は、有機発光層以外の層を含んでいても良い。具体的には、有機化合物を含む正孔注入層、有機化合物を含む正孔輸送層、有機化合物を含む電子注入層、有機化合物を含む電子輸送層、有機化合物を含む正孔ブロック層、有機化合物を含む電子ブロック層が挙げられる。該有機層は第1の電極に直接接して設けられても良く、第1の電極上に他の層を介して設けられても良い。第1の電極と有機層との間の他の層としては、無機化合物からなる正孔注入層、無機化合物からなる電子注入層が挙げられる。

10

【0029】

< 陽極 >

本実施の形態にかかる有機EL素子の第1電極である陽極には、たとえば透明電極または半透明電極として、電気伝導度の高い金属酸化物、金属硫化物や金属の薄膜を用いることができ、透過率が高いものが好適に利用でき、用いる有機層により適宜、選択して用いる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作製された膜 (NES A など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

20

【0030】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nm ~ 10 μmであり、好ましくは20 nm ~ 1 μmであり、さらに好ましくは50 nm ~ 500 nmである。

【0031】

< 正孔注入層 >

正孔注入層は、陽極と正孔輸送層との間、または陽極と発光層との間に設けることができる。正孔注入層を形成する材料としては、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。

30

【0032】

< 正孔輸送層 >

正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、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、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体などが例示される。

40

【0033】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有

50

するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0034】

<発光層>

発光層は、本発明においては有機発光層であり、通常、主として蛍光またはりん光を発光する有機物化合物(低分子化合物または高分子化合物)を有する。なお、さらにドーパント材料を含んでも良い。本発明において用いることができる発光層を形成する材料としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0035】

色素系材料

色素系材料としては、例えば、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体化合物、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマーなどが挙げられる。

【0036】

金属錯体系材料

金属錯体系材料としては、例えば、イリジウム錯体、白金錯体等の三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体など、中心金属に、Al、Zn、BeなどまたはTb、Eu、Dyなどの希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造などを有する金属錯体などを挙げることができる。

【0037】

高分子系材料

高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体や金属錯体系発光材料を高分子化したものなどが挙げられる。

【0038】

上記発光性材料のうち、青色に発光する材料としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、およびそれらの重合体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体やポリフルオレン誘導体などが好ましい。

【0039】

また、緑色に発光する材料としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、およびそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

【0040】

また、赤色に発光する材料としては、クマリン誘導体、チオフェン環化合物、およびそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

【0041】

ドーパント材料

発光層中に発光効率の向上や発光波長を変化させるなどの目的で、ドーパントを添加す

10

20

30

40

50

ることができる。このようなドーパントとしては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンなどを挙げることができる。

【0042】

<電子輸送材料>

電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、ナフトキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体等が例示される。

10

【0043】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ピフェニル)-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、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

20

【0044】

<電子注入層>

電子注入層は、電子輸送層と陰極との間、または発光層と陰極との間に設けられる。電子注入層としては、発光層の種類に応じて、Ca層の単層構造からなる電子注入層、または、Caを除いた周期律表IA族とIIA族の金属であり且つ仕事関数が1.5~3.0 eVの金属およびその金属の酸化物、ハロゲン化物および炭酸化物の何れか1種または2種以上で形成された層とCa層との積層構造からなる電子注入層を設けることができる。仕事関数が1.5~3.0 eVの、周期律表IA族の金属またはその酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。また、仕事関数が1.5~3.0 eVの、Caを除いた周期律表IIA族の金属またはその酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

30

【0045】

<陰極>

本実施の形態にかかる有機EL素子の第2電極である陰極には、透明電極、または、半透明電極として、金属、グラファイトまたはグラファイト層間化合物、ZnO(亜鉛オキサイド)等の無機半導体、ITO(インジウム・スズ・オキサイド)やIZO(インジウム・亜鉛・オキサイド)などの導電性透明電極、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等の金属酸化物などが挙げられる。金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン等の遷移金属；錫、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム；およびそれらのうち2つ以上の合金等があげられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。また、陰極を2層以上の積層構造としてもよい。この例としては、上記の金属、金属酸化物、フッ化物、これらの合金と、アルミニウム、銀、クロム等の金属との積層構造な

40

50

どが挙げられる。

【0046】

本発明の素子は、陰極に透明導電膜を用いてもよく、陰極上に透明導電膜を積層してもよい。陰極に透明導電膜を用いる場合は、例えば、電子注入層上に透明導電膜を積層する。また、陰極上に透明導電膜を積層する場合は、光が陰極を透過するように陰極の膜厚を薄くする。透明導電膜材料としては、ITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide)、ZTO (Zinc Tin Oxide) 等があげられる。

【0047】

次に実際の有機EL素子50の作製方法を説明する。上部透明電極5に凹凸を形成する方法として、球状シリカを用いて形成する方法を実施例1、その一部改善した方法を実施例2、ナノインプリント技術を利用して形成する方法を実施例3として説明する。

10

【実施例1】

【0048】

まず、トップエミッション型の高分子有機EL素子の作製をする
(トップエミッション型素子の作製)

スパッタ法にて成膜されたITO/Ag/ITO積層膜(厚さ250nm/150nm/250nm)からなる反射電極がパターンニングされたガラス基板を有機溶媒、アルカリ洗剤、超純水で洗浄して、その後乾燥させたものに、UV/O₃装置にてUV/O₃処理を行う。

20

【0049】

基板のITO両側に、ポリ(3,4)エチレンジオキチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(Bytron PTP AI 4083:HCスタルクビーテック社製)の懸濁液を0.5ミクロン径のフィルターでろ過して、その後この懸濁液をスピコートにより70nmの厚みで成膜して、大気中においてホットプレート上で200で10分間加熱して乾燥させる。

【0050】

次いで、これにキシレンとアニソールを1:1に混合した溶媒を用いて高分子有機発光材料(ルメーションGP1300:サメイション社製)の1.5重量%の溶液を作製する。この溶液を先にByrton Pを製膜した基板の上にスピコートを用い80nmの膜厚に成膜する。

30

【0051】

取り出した電極部分や封止エリア部分の発光層を除去し、真空チャンバーに導入し加熱室に移す(以後、製造工程は真空中あるいは窒素中で行われ、製造過程の素子が大気中に曝されることはない)。次に、真空中(真空度は 1×10^{-4} Pa以下)温度約100で60分加熱する。

【0052】

その後、蒸着チャンバーに基板を移し、陰極マスクとアライメントし発光部及び取り出し電極部に陰極(上部透明電極)が成膜されるように蒸着する。陰極は、抵抗加熱法にてBa金属を加熱し蒸着速度約2 / sec、膜厚50にて蒸着、電子ビーム蒸着法を用いてAlを蒸着速度約2 / sec、膜厚100にて蒸着する。

40

【0053】

(電子注入層をBa/Al(薄膜)、ITO透明導電膜を形成)

次に、FTS社製対向ターゲットストップ装置に基板を移動し、マスクとアライメントをして、ITOターゲットとArガスを用いてBa/Al電子注入層を含む領域に、上部透明電極となるITO膜を0.4μm成膜して、高分子有機EL素子を得る。

【0054】

次いで、上部透明電極に凹凸を形成する。

(球状シリカを用いて上部透明電極に凹凸パターン形成する工程)

無機粒子として球状シリカ(ハイプレシカ(平均粒径1μm):宇部日東化成(株)社

50

製)を用い、これをエタノールに分散させた4重量%スラリーを用いる。このスラリーを停止しているスピナー上で、上記高分子有機EL素子が形成された基板上のITO形成領域に塗布した後、スピナーを回転して基板を乾燥させ、基板表面にシリカ粒子が分散した状態をつくる。続いて、この基板表面を深さ0.5 μm までドライエッチングすることにより、シリカ粒子をマスクとして、ITOをエッチングしITO表面に凸部を形成する。

【0055】

ドライエッチングは、ICPドライエッチング装置を用い、圧力2.0Pa、塩素ガス、3塩化硼素ガス、アルゴンガスを用いて処理する。このエッチングにより、ITOが基板面に垂直方向に約0.5 μm エッチングされ、シリカの横サイズは約0.5 μm に減少する。つまり、シリカの直下には、高さ0.3 μm の凸形状を有するITO表面が得られる。このとき形成された凸部側面のテーパ角は約50°である。ドライエッチング後、凸部頂部に残っているシリカ粒子を綿棒にて除去する。このようにして表面が凹凸状になっているITO陰極(上部透明電極)を有する高分子有機EL素子を得る。

10

【0056】

素子作成後、不活性雰囲気下のグローブボックスに移す。ついで、あらかじめ用意しておいたUV硬化樹脂が周辺に塗布されている封止ガラスと貼り合わせ、真空に保ちその後大気圧に戻し、UVを照射することで固定し、高分子有機EL素子を作製する。

【0057】

こうして得られた高分子有機EL素子の陰極と陽極に電圧を印加したところ、明瞭な発光が認められた。比較のために同じ条件で作製したITO陰極に凹凸を形成しなかった素子に比べて、同一電流において高い光出力を示す。

20

【実施例2】

【0058】

アクティブマトリックスディスプレイやパッシブマトリックスディスプレイなどの場合には、上記実施例1の工程のうち、陰極(上部透明電極)のITOパターンを形成後、このITO表面だけに球状シリカを付着させる目的で、基板表面にCF₄プラズマ等を用いた撥水処理をしておくことが好ましい。ITO表面は撥水処理によっても親水性を保持しているため、球状シリカは主にITO表面のみに付着する。この後は、実施例1と同じ方法でドライエッチングを行うことにより、陰極(上部透明電極)であるITO表面に凹凸を作製することができる。

30

【実施例3】

【0059】

まず、トップエミッション型の高分子有機EL素子の作製をする。
(トップエミッション型の高分子有機EL素子の作製をする)

ITO/Ag/ITO(厚さ250nm/150nm/250nm)がパターンニングされ、その上に厚さ3 μm のポリイミド系樹脂膜をパターンニングして形成されたバンクを有するガラス基板を準備し、これを洗浄し、乾燥させた後に、UV/O₃装置にて基板表面処理を行う。その後は、実施例1と同様の工程を行って実施例1と同様に高分子有機EL素子を得る。

40

【0060】

次いで、上部透明電極に凹凸を形成する。

(ナノインプリント技術を利用して上部透明電極に凹凸を形成する工程)

図4-1から図4-6はナノインプリント技術を利用して上部透明導電膜に凹凸を形成するそれぞれの工程を示す断面図である。

図4-1に示すように、まず、ナノインプリント用樹脂膜(マスク)である光硬化性樹脂層11を、スピコート塗布により上部透明電極5の表面に形成し、画素内部の厚さ0.5 μm となるようにする。次にナノインプリント装置に、基板をセットし、石英製ガラス上に、光硬化性樹脂層11に凹凸を形成するパターンが形成されたナノインプリント用モールド12を用い、基板とモールド12の位置合わせを行った後、圧着する。

【0061】

50

図 4 - 2 に示すように、モールド 1 2 を圧着した状態で紫外線を照射して、光硬化性樹脂を硬化させる。その後、図 4 - 3 に示すように、モールド 1 2 を基板から剥がす。剥がれた後の光硬化性樹脂 1 1 の表面にはモールド 1 2 の凹凸が転写されている。

【 0 0 6 2 】

図 4 - 4 に示すように、その後、この光硬化性樹脂 1 1 を酸素を含むガス中でドライエッチングして膜厚を減少させることにより、前の工程で形成した凹部の光硬化性樹脂 1 1 を除去し凹部の底面部に上部透明電極 5 を露出させる。

【 0 0 6 3 】

図 4 - 5 に示すように、次に、塩素を含むガス中でドライエッチングを行い、光硬化性樹脂層 1 1 をマスクとして上部透明電極 5 をエッチングして上部透明電極 5 に $0.3 \mu\text{m}$ の凹部を形成する。

【 0 0 6 4 】

図 4 - 6 に示すように、エッチング終了後、光硬化性樹脂層 1 1 を除去して、上部透明電極 5 の表面に凹凸の形成された高分子有機 E L 素子を得る。

こうして得られた高分子有機 E L 素子の上部透明電極 5 と下部反射電極 2 に電圧を印加したところ、明瞭な発光が認められた。比較のために同じ条件で作製した上部透明電極 5 に凹凸加工を行わなかった素子に比べて、同一電流において高い精度を示す。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 5 】

以上のように、本発明にかかる有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法は、アクティブマトリクスディスプレイやパッシブマトリクスディスプレイなどのフラットパネルディスプレイに用いる有機 E L 素子に適用されて有用なものである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 6 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態 1 の有機 E L 素子の断面図である。

【 図 2 】 上部透明電極の表面の凹凸の様子を示す斜視図である。

【 図 3 】 上部透明電極に形成される凹凸の他の形状の例を示す斜視図である。

【 図 4 - 1 】 ナノインプリント技術を利用して上部透明導電膜に凹凸を形成するプロセス工程図であり、ナノインプリント用樹脂膜形成の後、ナノプリント用モールドの位置合わせを行う様子を示す断面図である。

【 図 4 - 2 】 ナノプリント用モールドを圧着した状態で紫外線を照射して、光硬化性樹脂を硬化させる様子を示す断面図である。

【 図 4 - 3 】 ナノプリント用モールドを基板から剥がす様子を示す断面図である。

【 図 4 - 4 】 光硬化性樹脂をドライエッチングして膜厚を減少させて上部透明電極を露出させる様子を示す断面図である。

【 図 4 - 5 】 光硬化性樹脂層をマスクとして上部透明電極をエッチングする様子を示す断面図である。

【 図 4 - 6 】 エッチング終了後、光硬化性樹脂層を除去する様子を示す断面図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 7 】

- 1 ガラス基板
- 2 下部反射電極
- 3 バンク
- 4 有機発光層を含む有機 E L 層
- 5 , 1 5 上部透明電極 (I T O)
- 5 b , 1 5 b 突起
- 1 1 光硬化性樹脂層
- 1 2 ナノプリント用モールド
- 5 0 有機 E L 素子

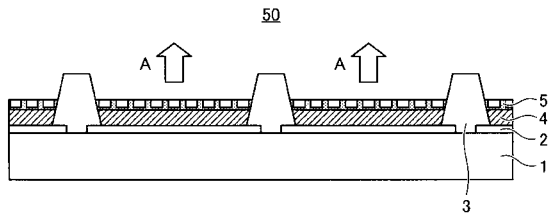
10

20

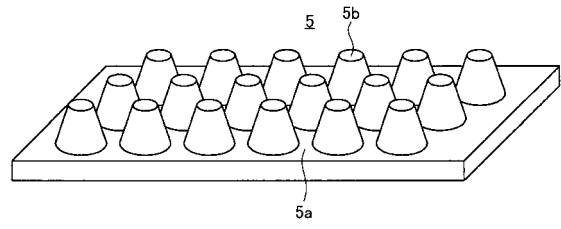
30

40

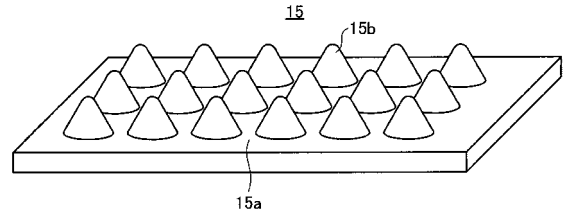
【 図 1 】



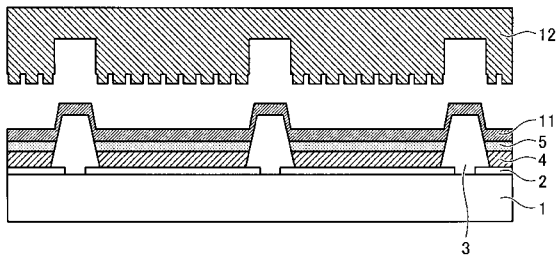
【 図 2 】



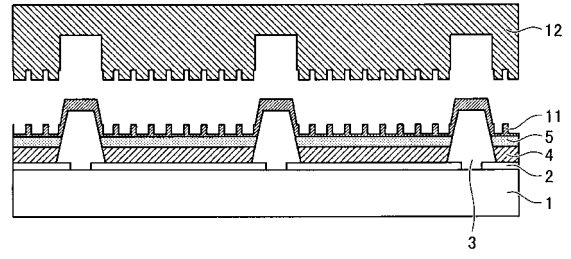
【 図 3 】



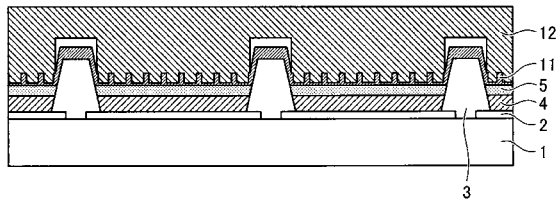
【 図 4 - 1 】



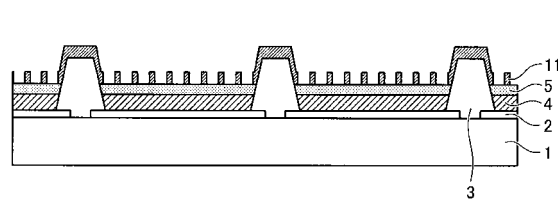
【 図 4 - 3 】



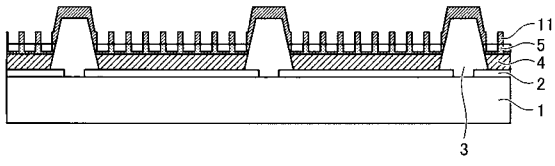
【 図 4 - 2 】



【 図 4 - 4 】



【 図 4 - 5 】



【 図 4 - 6 】

