

(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2004-111350

(P2004-111350A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

F I

H05B 33/22

H05B 33/22

H05B 33/10

H05B 33/14

テーマコード (参考)

3K007

A

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-101707 (P2003-101707)

(22) 出願日 平成15年4月4日 (2003.4.4)

(31) 優先権主張番号 2002-057334

(32) 優先日 平成14年9月19日 (2002.9.19)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817

三星エスディアイ株式会社

大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5

75番地

(74) 代理人 100095957

弁理士 亀谷 美明

(74) 代理人 100096389

弁理士 金本 哲男

(72) 発明者 ソ ミンチョル

大韓民国京畿道城南市盆唐区金谷洞 (番地

なし) カチマウル1団地ロッテアパート

116-802

最終頁に続く

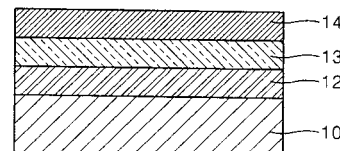
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及び有機電界発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】電極金属が発光層に浸透することを防止し、寿命及び効率を顕著に改善した有機電界発光素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】基板と、基板上に形成された第1電極10と、第1電極10上部に形成された高分子を含む発光層12と、発光層12上部に形成された第2電極14と、発光層12と第2電極14との間に形成され、第2電極14形成用金属が発光層12に浸透することを抑制するための金属浸透防止膜とが形成されたことを特徴とする有機EL素子を提供する。これにより、発光層12上部に第2電極14金属の蒸着時、第2電極14形成用金属が発光層12に浸透することを効果的に防止することができる。したがって、第2電極形成用金属浸透防止膜を形成しない場合に比べてEL素子の寿命はもとより効率を顕著に改善させることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、
前記基板上に形成された第 1 電極と、
前記第 1 電極上に形成された高分子を含む発光層と、
前記発光層上に形成され、第 2 電極の形成用金属が前記発光層に浸透することを抑制する金属浸透防止膜と、
前記金属浸透防止膜上に形成された前記第 2 電極と、
を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】

前記金属浸透防止膜は、ホール抑制層及び電子輸送層の少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】

前記ホール抑制層は、フェナントロリン系化合物、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、アルミニウム錯物、及びフッ素化された化合物よりなる群から選択された一つ以上を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記電子輸送層は、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物、イソチアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、ペリレン系化合物、アルミニウム錯物、及びガリウム錯物よりなる群から選択された一つ以上を含むことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

前記第 1 電極層と前記発光層との間にホール注入層がさらに含まれることを特徴とする請求項 1, 2, 3 または 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

前記ホール注入層は、PEDOT {poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)} / PSS (polystyrene parasulfonate) 及びスターバスト系物質の少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

前記ホール注入層と前記発光層との間に有機溶解性ホール輸送層をさらに含むことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記有機溶解性ホール輸送層は、アリルアミン系、ペリレン系、カルバゾール系、ヒドラゾン系、スチルベン系及びピロール系よりなる群から選択される、ホール輸送能力を有する 1 種の合成高分子、または、ポリスチレン、ポリ(スチレンーブタジエン)共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリ- α -メチルスチレン、スチレンーメチルメタクリレート共重合体、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチルテレフタレート、ポリエステルスルホン酸塩、ポリアリレート、フッ素化ポリイミド、透明フッ素樹脂及び透明アクリル系樹脂よりなる群から選択される 1 種以上の高分子と、アリルアミン系、ペリレン系、カルバゾール系、スチルベン系、ピロール系、及び誘導体を含むスターバスト系よりなる群から選択される 1 種以上のホール輸送能力を有する低分子とを分散させた混合物、のいずれかを含むことを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記基板と前記第 1 電極との間に、薄膜トランジスタ、及び前記薄膜トランジスタ上部に形成された絶縁膜をさらに含み、前記第 1 電極は、前記絶縁膜のビアホールを通じて薄膜トランジスタのソース及びドレイン電極と接続されていることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 または 8 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記金属浸透防止膜の厚さは、0.1～50nmであることを特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8または9のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項11】

前記金属浸透防止膜の厚さは、4～7nmであることを特徴とする請求項1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8または9のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項12】

基板上に第1電極を形成する段階と、

前記第1電極上に高分子を含む発光層を形成する段階と、

前記発光層上に、後工程で形成する第2電極の電極金属が前記発光層に浸透することを抑制する金属浸透防止膜を形成する段階と、

前記金属浸透防止膜上に第2電極を形成する段階と、

を含むことを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項13】

前記金属浸透防止膜は、スピンコーティングまたは蒸着方式のいずれかによって形成することを特徴とする請求項12に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項14】

前記発光層が、スピンコーティング、レーザ転写、またはインクジェットプリンティング方式のいずれかによって形成されることを特徴とする請求項12または13に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項15】

前記第1電極を形成する段階の後、前記発光層を形成する段階の前に、ホール注入層を形成する段階をさらに含むことを特徴とする請求項12, 13または14のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項16】

前記ホール注入層を形成する段階の後、前記発光層を形成する前に、有機溶解性ホール輸送層を形成する段階をさらに含むことを特徴とする請求項15に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項17】

前記ホール注入層は、前記ホール注入層形成用組成物をスピンコーティングした後、約100～200℃でアニーリングして形成することを特徴とする請求項15または16に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項18】

前記金属浸透防止膜を形成する段階の前に、約70～200℃でアニーリングする段階をさらに含むことを特徴とする請求項12, 13, 14, 15, 16または17のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子に係り、より詳細には高分子を含む発光層を採用した有機電界発光素子、及び有機電界発光素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機電界発光素子（有機EL素子）は、蛍光性または燐光性有機化合物薄膜に電流を流すことにより、電子とホールとが有機化合物薄膜層で結合しながら光が発生する素子である。この現象を利用した有機電解発光表示装置は、自発光型ディスプレイであって、軽量で部品が簡素であり、製作工程が簡単な構造を有しており、高画質、かつ広視野角を確保している。そして動画像を完璧に高色純度に具現でき、低消費電力、低電圧駆動で携帯用電子機器に適した電気的特性を有している。

【0003】

このような有機EL素子は、駆動方式によってパッシブマトリックス（PM）駆動方式と

10

20

30

40

50

アクティブマトリックス（AM）駆動方式とに分けられる。

【0004】

PM駆動方式によれば、第1電極と第2電極とが互いに直交するように単純マトリックスで配置して交差部分が画素領域になり、スキャンラインが順次を選択される時にデータラインの信号によって選択された画素領域が瞬間的に発光する。このようなPM駆動方式は、そのディスプレイ素子の構造と、これを製作するための工程が単純で製造コストがあまりかからないという長所があるが、高解像度及び大面積化が難しく消費電力が高いという短所がある。

【0005】

AM駆動方式によれば、スキャンラインとデータラインとの交差部ごとに多数の薄膜トランジスタ（TFT）と、前記TFTと電氣的に連結された画素電極とが配置されており、これら上部には共通電極が全面に塗布されている。そして画素領域がスイッチング素子であるTFTによって間接的に駆動されるので、画素に供給される電圧は互いに完全に独立かつ持続し、スキャンラインとデータラインとにかかる電氣的信号によって各画素が独立して駆動される。このようなAM駆動方式によって駆動される有機EL素子は、PM駆動方式の有機ELに比べて高解像度及び大面積化が可能であり、画質特性が優秀で消費電力が小さいだけでなく寿命が比較的長いという長所がある。

【0006】

また、有機EL素子は、有機化合物薄膜の形成材料によって低分子と高分子とに分けられる。低分子有機EL素子は、第2電極と第1電極との間に低分子発光層を基本的に形成し、発光層と第1電極との間にホール輸送層（Hole Transport Layer：HTL）を形成し、発光層と第2電極との間に電子輸送層（Electron Transport Layer：ETL）を形成して効率及び寿命特性を改善する（特許文献1～4）。

【0007】

高分子有機EL素子は、特許文献5に開示されたように、透明第1電極と金属第2電極との間に高分子発光層を形成する。ところで、この高分子EL素子は第1電極と第2電極との仕事関数値と、発光層を形成する高分子のHOMO（Highest Occupied Molecular Orbital）値、或いはLUMO（Lowest Occupied Molecular Orbital）値とが互いに一致しないために、有機EL素子の寿命特性及び発光効率特性が低下する問題点がある。この問題点を解決するために、第2電極形成材料として、発光層形成用高分子材料のLUMO値と類似した仕事関数を有する電極金属を利用する方法が提案された。

【0008】

しかし、赤色、緑色及び青色高分子発光層のうちいずれか一つの高分子発光層のLUMO値をカソード仕事関数値に近く合せれば、他の高分子発光層の効率低下をもたらす問題点がある。

【0009】

高分子有機EL素子を利用してフルカラーを具現する方法として、発光層をインクジェットプリンティング方式によって形成する方法が知られている（特許文献6～8）。インクジェットプリンティング方式を利用する場合、蒸着法を利用する場合に比べて発光層材料の消耗が少なく、大画面パターンニングが可能であるという利点がある。

【0010】

また、高分子有機EL素子を利用してフルカラーを具現する他の方法として、発光層をレーザー熱転写法（laser induced thermal imaging：LITI）によって形成する方法が知られている（特許文献9）。

【0011】

このような高分子有機EL素子では、発光層形成用高分子が電子輸送及びホール輸送の役割を同時に行えるという長所のために、第2電極と第1電極との間に単一膜形態の発光層を形成することが一般的であった。

【0012】

しかし、このように単一膜形態の発光層を利用する場合、第2電極形成用金属蒸着時に金属が発光層内部に広がって有機EL素子の安定性が大きく落ちる問題点が発生する（非特許文献1）。

【0013】

一方、特許文献10は、第2電極と第1電極との間に、第1電荷キャリア注入層と、半導電性共役化されたポリフェニレンビニレン（Poly phenylene vinylene：PPV）系高分子よりなる第1層及び第2層と、第2電荷キャリア注入層とが順次に積層された4層膜を採用した高分子有機EL素子を開示している。このように第2電極と第1電極との間に多層薄膜を形成することにより、電子輸送及びホール輸送の役割が十分でない高分子の特性を改善し、電荷キャリア注入層を追加的に形成して有機EL素子の効率を向上させることができる。

【0014】

【特許文献1】

米国特許第4,356,429号明細書

【特許文献2】

米国特許第4,539,507号明細書

【特許文献3】

米国特許第4,720,432号明細書

【特許文献4】

米国特許第4,769,292号明細書

【特許文献5】

米国特許第5,247,190号明細書

【特許文献6】

特開平10-153967号公報

【特許文献7】

WO98/24271号公報

【特許文献8】

米国特許第6,087,196号明細書

【特許文献9】

米国特許第5,998,085号明細書

【特許文献10】

米国特許第5,807,627号明細書

【非特許文献1】

Surface Science 500 (2002) 904-922

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

先にも述べたように、発光層が単一膜の場合は、第2電極形成用金属蒸着時に金属が発光層内部に広がって有機EL素子の安定性が大きく落ちる問題点が発生する。また、発光層が多層膜の場合には、多層薄膜形成のために上部層形成時に下部層が損傷されないようにするため、上部層及び下部層形成用材料としてスピンコーティング用有機溶媒に対する溶解度特性が相異なる高分子を使用せねばならず、膜形成時にスピンコーティング法を利用した場合に、発光層のパターニングが不可能でフルカラー具現がむずかしいという短所がある。

【0016】

本発明は、従来の有機電界発光素子が有する上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、高分子を含む発光層において、単層の発光層の場合に、第2電極形成用金属が発光層に浸透することを効果的に防止することができ、寿命及び効率特性を向上した、新規かつ改良された有機電界発光素子及び有機電界発光素子の製造方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明によれば、基板と、基板上に形成された第1電極と、第1電極上部に形成された高分子を含む発光層と、発光層上部に形成された第2電極と、発光層と第2電極との間に形成され、第2電極形成用金属が発光層に浸透することを抑制するための金属浸透防止膜とが形成されたことを特徴とする有機EL素子が提供される。或いはこの有機EL素子は、基板と、基板上に形成された第1電極と、第1電極上に形成された高分子を含む発光層と、発光層上に形成され、第2電極の形成用金属が発光層に浸透することを抑制する金属浸透防止膜と、金属浸透防止膜上に形成された第2電極と、を含むことを特徴とする有機EL素子とすることもできる。

10

【0018】

ここで、金属浸透防止膜は、ホール抑制層と電子輸送層のうち少なくともどちらか1つを含むことが好ましい。また、ホール抑制層は、フェナントロリン系化合物、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、アルミニウム錯物、及びフッ素化された化合物よりなる群から選択された一つ以上を含むことが望ましく、電子輸送層は、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物、イソチアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、ペリレン系化合物、アルミニウム錯物、及びガリウム錯物よりなる群から選択された一つ以上を含むことが望ましい。

【0019】

さらに、第1電極層と発光層との間に追加してホール注入層が含まれてもよい。また、ホール注入層と発光層との間に有機溶解性ホール輸送層がさらに含まれてもよい。

20

【0020】

ホール注入層は、(1) PEDOT {poly(3,4-ethylenedioxythiophene)} / PSS (polystyrene parasulfonate) 及び(2) スターバスト系物質の少なくともいずれかを含むことが好ましい。

【0021】

有機溶解性ホール輸送層は、(1) アリルアミン系、ペリレン系、カルバゾール系、ヒドラゾン系、スチルベン系及びピロール系よりなる群から選択される、ホール輸送能力を有する1種の合成高分子または、(2) ポリスチレン、ポリ(スチレンーブタジエン)共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリ- α -メチルスチレン、スチレンーメチルメタクリレート共重合体、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチルテレフタレート、ポリエステルスルホン酸塩、ポリアリレート、フッ素化ポリイミド、透明フッ素樹脂及び透明アクリル系樹脂よりなる群から選択される1種以上の高分子と、アリルアミン系、ペリレン系、カルバゾール系、スチルベン系、ピロール系及びこのような誘導体を含むスターバスト系よりなる群から選択される1種以上のホール輸送能力を有する低分子とを分散させた混合物のいずれかを含むことが好ましい。

30

【0022】

金属浸透防止膜の厚さは、0.1~50nmであることが望ましいが、4~7nmであれば、より望ましい。

40

【0023】

また、基板と第1電極との間に薄膜トランジスタが形成されてもよく、薄膜トランジスタ上部に絶縁膜がさらに形成され、第1電極は絶縁膜のビアホールを通じて薄膜トランジスタのソース及びドレイン電極と接続されていることが好ましい。

【0024】

こうして、発光層と第2電極の間に金属浸透防止膜を形成することにより、発光層上部に第2電極金属の蒸着時、第2電極形成用金属が発光層に浸透することを効果的に防止することができる。したがって、第2電極形成用金属浸透防止膜を形成しない場合に比べてEL素子の寿命はもとより効率を顕著に改善させることができる。

50

【0025】

上記有機電界発光素子を製造するために、基板上に第1電極を形成する段階と、第1電極上部に高分子を含む発光層を形成する段階と、発光層上部に発光層への電極金属の浸透を抑制する金属浸透防止膜を形成する段階と、金属浸透防止膜上部に第2電極を形成する段階とを含むことを特徴とする有機電界発光素子の製造方法が提供される。

【0026】

第1電極層と発光層との間にホール注入層が形成される段階を含んでもよく、ホール注入層は、ホール注入層形成用組成物をスピンコーティングした後、約100～200℃でアニーリングして形成されることが好ましい。

【0027】

また、ホール注入層と発光層との間に有機溶解性ホール輸送層が形成される段階を含んでもよい。

【0028】

発光層は、スピンコーティング、レーザ転写またはインクジェットプリンティング方式のいずれかによって形成されることが好ましい。

【0029】

金属浸透防止膜は、スピンコーティングまたは蒸着方式によって形成されることが好ましく、金属浸透防止膜を形成する前には、約70～200℃でアニーリングすることが望ましい。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下に添付図面を参照しながら、本実施形態にかかる有機電界発光素子及び有機電界発光素子の製造方法について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0031】

本実施の形態の有機EL素子においては、発光層と第2電極との間に金属浸透防止膜が形成される。ここで、金属浸透防止膜は、第2電極形成用金属が発光層に浸透または広がることを防止できるものであればその膜の積層構造及び構成が特別に制限されないが、ホール抑制層、及び電子輸送層（ETL）のうち少なくとも1つを含むことが望ましい。

【0032】

高分子発光層を採用した有機EL素子においては、共通カソードの材料選択がかなり難しい。これを詳細に説明すれば、高分子のLUMO値が2.3～3.5 eVまで広範囲に現れるので、青色発光高分子のLUMO値とカソードの仕事関数値を互いに近く合せた場合には、緑色発光高分子及び赤色発光高分子の効率が低下する。しかし本実施の形態では、前述したホール抑制層とETLとがバッファとして作用するために赤色、緑色及び青色発光高分子と関係なく共通電極を選択して使用しても効率、寿命などの特性が優れている。すなわち、本実施の形態の有機EL素子は、共通電極の材料選択の幅が広がる。

【0033】

図1～図5は、本実施の形態の有機EL素子の積層構造を概略的に示す断面図である。図1を参照すれば、第1電極10上部に高分子を含む発光層12が積層され、発光層12上部に第2電極形成用の金属浸透防止膜となるホール抑制層13が積層されており、その上部には第2電極14が形成される。

【0034】

図2の有機EL素子においては、第1電極10と発光層12との間にホール注入層11が形成されている。図3の有機EL素子は、発光層12上部に形成された第2電極形成用金属浸透防止膜として、ホール抑制層13の代りにETL15が形成されたことを除いては図2の場合と同じ積層構造を有する。

【0035】

図4の有機EL素子は、高分子を含有する発光層12上部に形成された第2電極形成用金

10

20

30

40

50

属浸透防止膜として、ホール抑制層 13 の代りにホール抑制層 13 と ETL 15 とが順次に積層された 2 層膜を使用することを除いては、図 2 と同じ積層構造を有する。

【0036】

図 5 の有機 EL 素子は、発光層 12 とホール注入層 11 との間に有機溶解性ホール輸送層 16 をさらに形成したことを除いては、図 4 の有機 EL 素子と同じ構造を有している。この時、有機溶解性ホール輸送層 16 は、ホール注入層 11 から発光層 12 への不純物浸透を抑制する役割をする。有機溶解性ホール輸送層は、水溶性のホール注入層なしでも使用可能である。

【0037】

図 1 ～図 5 の積層構造を有する有機 EL 素子の製造方法は、次の通りである。まず、基板（図示せず）上部にパターニングされた第 1 電極 10 を形成する。ここで基板は通常の有機 EL 素子で使われる基板を使用するが、透明性、表面平滑性、取扱容易性及び防水性の優れるガラス基板または透明プラスチック基板が望ましい。そして基板の厚さは 0.3 ～ 1.1 mm であることが望ましい。

【0038】

第 1 電極 10 の形成材料には、ホール注入が容易な伝導性金属またはその酸化物があり、具体的な例として ITO (Indium Tin Oxide: スズ添加酸化インジウム)、IZO (Indium Zinc Oxide: 酸化インジウム亜鉛)、ニッケル、白金、金、イリジウムなどを使用する。

【0039】

第 1 電極 10 が形成された基板を洗浄した後、UV とオゾンを用いた洗浄処理 (UV オゾン処理) を実施する。この時、洗浄方法にはイソプロパノール (IPA)、アセトンなどの有機溶媒を利用する。

【0040】

洗浄された基板の第 1 電極 10 上部にホール注入層 11 を選択的に形成する。このようにホール注入層 11 を形成すれば、第 1 電極 10 と発光層 12 との接触抵抗を下げると同時に、発光層 12 に対する第 1 電極 10 のホール輸送能力が向上して素子の駆動電圧及び寿命特性が改善される効果を得られる。

【0041】

このようなホール注入層 11 の形成材料には、水溶性物質である PEDOT {poly (3,4-ethylenedioxythiophene)} / PSS (polystyrene parasulfonate)、或いはスターバスト系物質などの水溶性物質を使用し、このような物質を利用して第 1 電極 10 上部にスピンコーティングした後、これを乾燥させてホール注入層 11 を形成する。ここで、ホール注入層 11 の厚さは 30 ～ 200 nm である。もし、ホール注入層 11 の厚さが範囲を外れる場合には、ホール注入特性が良好でないので望ましくない。

【0042】

乾燥温度は、100 ～ 250 °C であることが望ましく、特に約 200 °C であることがより望ましい。ホール注入層 11 上部に発光層 12 を形成するが、発光層 12 が LITI 法によって形成される場合には、発光層 12 とホール注入層 11 との間には図 5 に図示されたように有機溶解性ホール輸送層 16 を形成することもある。

【0043】

有機溶解性ホール輸送層 16 の形成材料には、ホール輸送能力があって、トルエン、キシレンのような有機溶媒に対する溶解度特性が優れていれば、いずれも使用可能である。このような材料の具体的な例として、(1) アリルアミン系、ペリレン系、カルバゾール系、ヒドラゾン系、スチルベン系及びピロール系よりなる群から選択されるホール輸送能力を有する 1 種の合成高分子、または (2) ポリスチレン、ポリ (スチレンーブタジエン) 共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリ- α -メチルスチレン、スチレンーメチルメタクリレート共重合体、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチルテレフタレート、ポリエステルスルホン酸塩、ポリアリレート、フッ素化ポリイミド、透明フッ素樹脂及

び透明アクリル系樹脂よりなる群から選択される1種以上の高分子と、アリルアミン系、ペニレン系、カルバゾール系、スチルベン系、ピロール系及びこのような誘導体を含むスターバスト系よりなる群から選択された1種以上のホール輸送能力を有する低分子を分散させた混合物とを使用することが望ましい。ここで、混合物は高分子に低分子を10～80質量%分散させて製造することが望ましい。

【0044】

有機溶解性ホール輸送層16の形成方法には、スピンコーティング法などを利用する。ここで有機溶解性ホール輸送層16の厚さは、10～200nm、特に約20nmであることが望ましい。

【0045】

ホール注入層11の上部に発光層12を形成する。この時、発光層12の形成時にはLITI法、インクジェットコーティング法、スピンコーティング法などを利用する。もし、発光層12の形成時にLITI法を利用する場合には、先にも述べたようにホール注入層11上部に有機溶解性ホール輸送層16を形成することが望ましい。

【0046】

発光層の製造方法についてより詳細に説明すれば次の通りである。LITI法を適用するための工程条件は特別に制限されないが、以下の特許文献に記述された方法によって実施できる。

【0047】

例えば、韓国特許第1998-051814号公報、米国特許第5,998,085号明細書、米国特許第5,220,348号明細書、米国特許第5,256,506号明細書、米国特許第5,278,023号明細書、米国特許第5,308,737号明細書がある。

【0048】

LITI法は、図6に示されたように転写用支持フィルム28下部に発光層22、層間絶縁膜26及び光熱変換層(LTHC層)27が順次に形成されるドナーフィルムにおいて、所定厚さにコーティングされた発光層22をレーザビームにより転写させて基板上にパターンニングされた発光層22'を形成する。発光層22の厚さは、10～100nmであることが望ましい。発光層22'下部には第1電極24、ホール注入層23、HTL25が順次形成される。

【0049】

インクジェットプリンティング法によって発光層を形成する方法は、EL素子に通常利用される工程条件(例えば米国特許第6,087,196号公報に開示された工程条件)によって実施してもよい。

【0050】

また、スピンコーティング法によって発光層を形成する方法は次の通りである。まずホール注入層の全面に赤(R)、緑(G)及び青(B)発光層形成用組成物のうちの1つをスピンコーティングした後、これを乾燥させる。次いで、パターンニングしてR、G、B発光層のうち一つの発光層を形成する。

【0051】

その後、結果物上部に残りの発光層形成用組成物を利用して前述した過程を反復して、パターンニングされたR、G及びB発光層を形成する。この時、発光層形成用組成物は発光材料と有機溶媒とより構成され、有機溶媒としては下部の膜を溶解しないものを使用する必要がある。

【0052】

本実施の形態の発光層の形成材料は特別に制限されず、具体的な例としてフルオレン系高分子、ポリパラフェニレンビニレンまたはその誘導体、スピロポリフルオレン系高分子を使用する。

【0053】

また、本実施の形態の発光層形成材料は、前述した物質以外に光学的に非活性のマトリッ

10

20

30

40

50

クス型高分子、発光高分子よりバンドギャップが大きくてエネルギー伝達を誘発できるホスト型高分子及び低分子、ホール輸送性高分子及びホール輸送性低分子、正孔輸送性高分子及び正孔輸送性低分子などのドーパ剤を含有することもある。この時、ドーパ剤の含量は発光層形成材料によって可変的であるが、一般的に発光層形成材料100重量部を基準として30～80重量部であることが望ましい。もし、ドーパ剤の含量が範囲を外れれば有機EL素子の発光特性が低下して望ましくない。

【0054】

前述した物質の具体的な例には、ポリスチレン、ポリスチレンーブタジオンコポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリー α -メチルスチレン、スチレンーメチルメタクリレートコポリマー、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルスルホン酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリアクリレート、フッ素化ポリイミド、透明フッ素系樹脂、透明アクリル系樹脂、アリルアミン、ペリル系化合物、ピロール系化合物、ヒドラゾン系化合物、カルバゾール系化合物、スチルベン系化合物、スターパス系化合物、オキサジアゾール系化合物などをあげられる。

10

【0055】

発光層12の膜厚は、10～100nm範囲であることが望ましい。もし、発光層12の厚さが10nm未満である場合には、発光効率が低下し、100nmを超過する場合には駆動電圧が上昇して望ましくない。

【0056】

発光層12を形成した後には70～200℃でアニーリング過程を実施することもある。このようにアニーリングを実施すれば有機EL素子の寿命が改善される利点がある。

20

【0057】

発光層12上部には、金属浸透防止膜を形成する。この時、金属浸透防止膜としては、蒸着またはスピンコーティング方法を利用してホール抑制層13、またはETL15、またはホール抑制層13及びETL15を形成する。ここで、ホール抑制層13は、発光物質で形成されるエキシトンのETL15への移動を止めるか、ホールのETL15への移動を止める役割をする。

【0058】

ホール抑制層13及びETL15を蒸着方式によって形成する場合、オープンマスクを利用して連続的に第2電極まで形成できるので、微細金属マスクを使用する時のような複雑な製造工程を行う必要がなく、製造工程を単純化できる。

30

【0059】

ホール抑制層13及びETL15をスピンコーティング方式によって形成する場合、ホール抑制層形成用材料とETL形成材料とを溶媒に溶解してホール抑制層形成用組成物とETL形成用組成物とを各々製造し、これを発光層が形成された基板全面にスピンコーティング及び乾燥する。この時に使用する溶媒は発光層を溶解させないようにIPA、エタノールのような極性非陽子性溶媒を使用する。

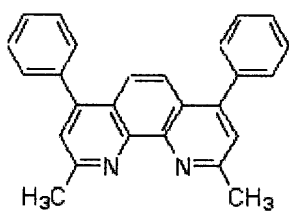
【0060】

ホール抑制層13の形成材料には、化1～2に示されるフェナントロリン系化合物（例：UDC社、BCP）、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物（例：PBD）、アルミニウム錯物（UDC社、下記構造式のBALq）、フッ素化された化合物（例：TOYOTA、CF-X、CF-Y）などを使用し、この他にも発光層形成材料のイオン化ポテンシャルより最小限0.5eV大きくて電子親和度は発光層とETLとの中間値を有する材料であればいずれも使用できる。

40

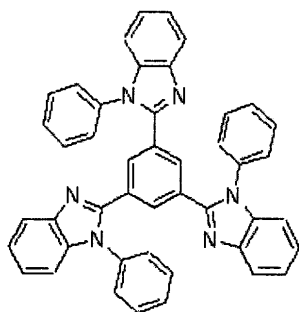
【0061】

【化1】



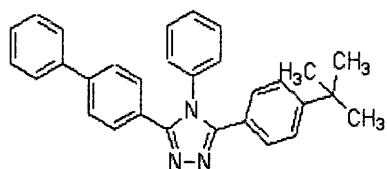
フェナントロリン含有有機化合物

10



20

イミダゾール含有有機化合物

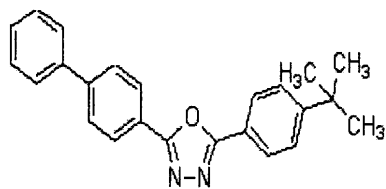


30

トリアゾール含有有機化合物

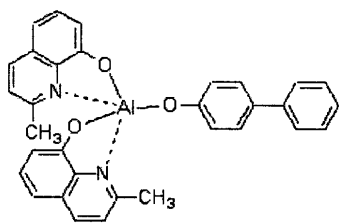
【0062】

【化2】



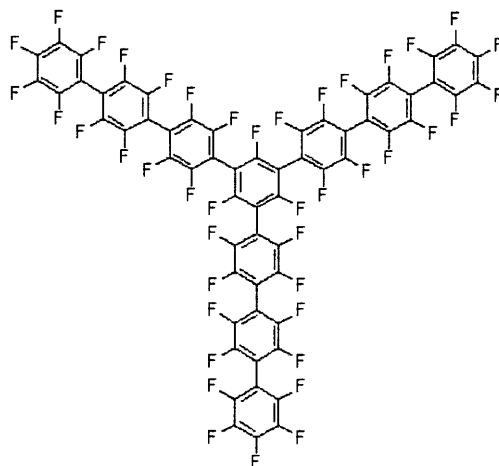
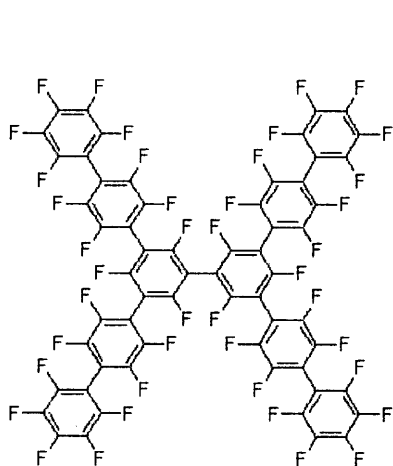
40

オキサジアゾール含有化合物



B A 1 q

10



20

フッ素化された化合物

【0063】

ETL15の形成材料には、化3～5に示されるオキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物、イソチアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、ペリレン系化合物、アルミニウム錯物（例：Alq₃（トリス（8-キノリノレート）-アルミニウム）、BA1q、SA1q、Almq₃、ガリウム錯物（例：Ga q' ₂ OPiv、Ga q' ₂ OAc、2（Ga q' ₂）））を使用する。

30

【0064】

【化3】



40

オキサゾール

イソオキサゾール

チアゾール

イソチアゾール



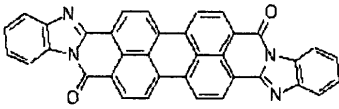
50

オキサジアゾール

チアジアゾール

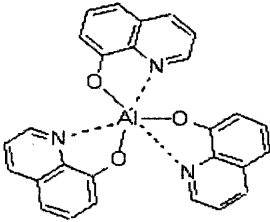
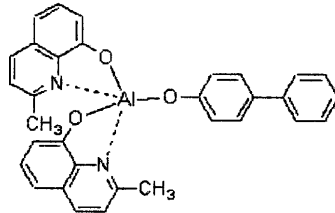
【0065】

【化4】



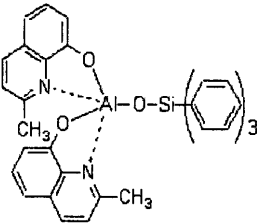
ペリレン系化合物

10

A l q₃

B a l q

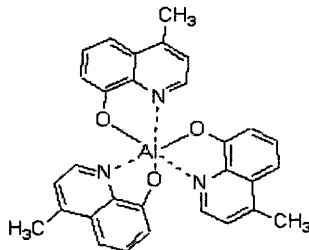
20



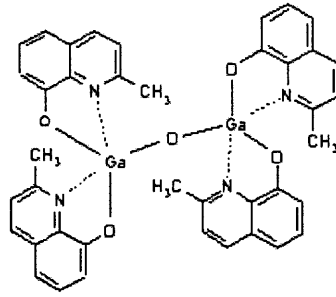
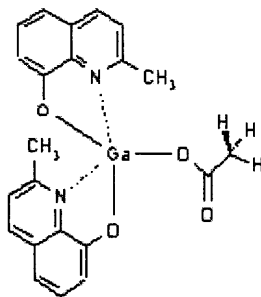
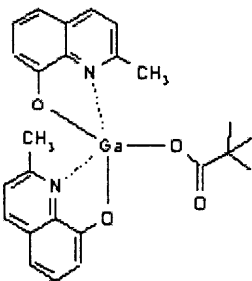
S A l q

【0066】

【化5】

A l m q₃

30



40

G a q' ₂ O P i vG a q' ₂ O A c ,2 (G a q' ₂)

【0067】

金属浸透防止膜の総厚さは、0.1～50nm、特に4～7nmであることが望ましい。
もし、金属浸透防止膜の厚さが0.1nm未満である場合には電子輸送能力やホール抑制能力など各層の効果が減少し、50nmを超過する場合には浸透防止膜自体からの発光効

50

果によって色座標が変わる等の現象が発生して望ましくない。

【0068】

前述したように浸透防止膜を形成した後は、その上部に第2電極14を形成し、結果物を封止して有機EL素子を完成する。第2電極14は仕事関数が小さな金属、すなわち、Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg, Mg合金を利用してこれを蒸着して形成する。第2電極14の厚さは5～300nmであることが望ましい。

【0069】

図7は、本実施の形態によるAM方式の有機EL素子の構造を示す断面図である。図7を参照すれば、このような有機EL素子は画像が表示される画素部20と画素部20を駆動する駆動部40とよりなる。

10

【0070】

図7を参照すれば、画素部20は、透明基板308とその上部には複数の絶縁膜とが積層されてなされる。ここで、複数の絶縁膜はバッファ絶縁膜309、中間絶縁膜311、層間絶縁膜312及び平坦化膜316が順次に積層されてなされる。

【0071】

平坦化膜316上部には第1電極、ホール注入層、発光層及び第2電極を含むパネル（画素）部分が連結配置される。これを詳細に説明すれば、第1電極301上部にはホール注入層303、発光層304、ホール抑制層305、ETL306及び第2電極307が順次形成される。この時、ホール注入層303、発光層304、ホール抑制層305、ETL306及び第2電極307は図3に図示されたように駆動部40まで連結されている。

20

【0072】

一方、駆動部40には能動駆動のためのTFTが配置される。すなわち、透明基板308の上部にはバッファ絶縁膜309が形成され、この上部には半導体層310が設けられる。ここで半導体層310はポリシリコンよりなる。

【0073】

半導体層310上部にはこれと対応してゲート電極315が配置され、ゲート電極315を埋め込む層間絶縁膜312と、半導体層310の両側にソース電極313、ドレイン電極314が各々コンタクトホール313aを通じて形成されている。

【0074】

ソース電極313及びドレイン電極314上部には平坦化膜316が形成されている。そして画素領域20の第1電極301はビアホール318を通じてドレイン電極314と電氣的に連結されている。駆動部40の平坦化膜316上には、層間絶縁膜317が形成され、層間絶縁膜317の上に、ホール注入層303、発光層304、ホール抑制層305、ETL306及び第2電極307が画素領域20から延びて形成されている。

30

【0075】

以下、本実施の形態を下記実施例にて製造し、特性を比較する。

【0076】

（実施例1～5）

パターニングされたITO基板を洗浄した後、これを15分間UVオゾン処理してホール注入層形成用組成物（Bayer社、PEDOT/PSS）を5000rpmの条件で62nm厚さにスピニングした後、これを200℃で5分間乾燥させてホール注入層を形成した。

40

【0077】

ホール注入層上部に有機溶解性HTL形成用組成物を2500rpmで25nm厚さにスピニングして有機溶解性HTLを形成した。ここでHTL形成用組成物は、BFEポリマー（Dow Chemical社製）0.05gとトルエン10mLとを混合して準備した。

【0078】

これと別途に、発光層を形成するためのLITI用転写フィルムを次のように準備した。発光高分子として、1：1混合重量比のBlueJ（Dow Chemical社製）と

50

ポリスチレン（Aldrich社， $M_w = 2500$ ）との混合物を使用し，これをトルエン溶媒に1.0～1.5重量%の濃度で溶解した後，60℃で3時間，十分に攪拌した。この混合物を2000rpmで支持フィルム上に65nm厚さにコーティングして発光層を形成し，その上部に層間絶縁膜及びLTHC層を順次に形成することによってLITI用ドナーフィルムを完成した。

【0079】

ドナーフィルムの発光層をレーザ転写して有機溶解性HTLの上部に発光層を形成し，これを120℃の温度で1時間アニーリングした後，これを冷却して有機物蒸着器にローディングした。次いで，BALqとAlq₃とを下記の表1と同じ厚さに順次に蒸着して，ホール抑制層（HBL：Hole Blocking Layer）とETLとを形成した。次いで，このETL上部にLiFとAlとを順次に蒸着して各々1nmと300nm厚さのLiF層とAl層とを積層することによって有機EL素子を完成した。

【0080】

実施例1～5は，上記方法によって同様に作製され，表1に示すようにHBL厚及びETL厚のみがそれぞれ異なっている。

【0081】

（実施例6）

Alq₃層（ETL）の厚さが5nm～5.5nmに変化されたことを除いては，実施例5と同じ方法によって実施して有機EL素子を完成した。

【0082】

（実施例7）

発光層の形成後，アニーリング温度が170℃に変化されたことを除いては，実施例1と同じ方法によって実施して有機EL素子を完成した。

【0083】

（実施例8～12）

パターニングされたITO基板を洗浄した後，これを15分間UVオゾン処理してホール注入層形成用組成物（Bayer社，PEDOT/PSS）を5000rpmの条件で62nm厚さにスピンコーティングした。次いで，前記過程によって得られた結果物をグローブボックス内へ移して200℃の温度で5分間乾燥させてホール注入層を形成した。

【0084】

ホール注入層上部に，発光層形成用組成物を4000rpmの条件でスピンコーティングして65nm厚さの発光層を形成した。ここで発光層形成用組成物は発光高分子（Blue-J，Dow Chemical社製）0.1～0.15gとトルエン10mLとを混合して製造した。

【0085】

セルを120℃で1時間アニーリングして再び冷却した後，有機物蒸着器にローディングした。次いで，BALqとAlq₃とを下記表1と同じ厚さに順次に蒸着してHBLとETLとを形成した。次いで，このETL上部にLiFとAlとを順次に蒸着して各々1nmと300nm厚さのLiF層とAl層とを形成して第2電極を形成することによって有機EL素子を完成した。

【0086】

実施例8～12は，上記方法によって同様に作製され，表1に示すようにHBL厚及びETL厚のみがそれぞれ異なっている。

【0087】

（実施例13）

Alq₃（ETL）層の厚さが5nmから7.5nmに変化されたことを除いては，実施例12と同じ方法によって実施して有機EL素子を完成した。

【0088】

（実施例14）

パターニングされたITO基板を洗浄した後，これを15分間UV-O₃処理してホール

10

20

30

40

50

注入層形成用組成物（Bayer社，PEDOT／PSS）を5000rpmの条件で62nm厚さにスピニングした。前記過程によって得た結果物をグローブボックス内へ移して200℃の温度で5分間乾燥させてホール注入層を形成した。

【0089】

ホール注入層の上部に、発光層形成用組成物を4000rpmの条件でスピニングして60nm厚さの発光層を形成した。ここで発光層形成用組成物は発光高分子（Blue-J，Dow Chemical社製）0.1～0.15gとトルエン10mLとを混合して製造した。

【0090】

発光層を形成した後、これを135℃で1時間アニーリングし、発光層上部にAlq₃を5.5nm厚さに蒸着してETLを形成した。ETL上部にLiFとAlとを順次に蒸着して各々1nmと300nm厚さのLiF層とAl層とを形成して第2電極を形成することによって有機EL素子を完成した。 10

【0091】

（実施例15）

発光層形成後、アニーリング温度が135℃から170℃に変化されたことを除いては、実施例14と同じ方法によって実施して有機EL素子を完成した。

【0092】

（実施例16）

発光層形成用組成物の製造時、発光高分子としてBlue-J（Dow Chemical社製）の代わりにCovion Blue（Dow Chemical社製）を使用したことを除いては、実施例12と同じ方法によって実施して有機EL素子を完成した。 20

【0093】

（実施例17）

発光層上部にAlq₃層を10nm厚さに形成したことを除いては、実施例16と同じ方法によって実施して有機EL素子を完成した。

【0094】

（比較例1）

発光層上部に第2電極形成用金属浸透防止膜を形成せずに第2電極を形成したことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して有機EL素子を完成した。 30

【0095】

実施例1～5，実施例8～12及び比較例1によって製造された有機EL素子において、色座標，効率，駆動電圧及び寿命特性を調べ，その評価結果は下記表1に示した。下記表1で寿命は初期輝度の50％になる時間を示す。

【0096】

【表1】

区分	HBL厚 (nm)	ETL厚 (nm)	色座標 (y)	効率	寿命 @100nits
実施例1	5.5	0	0.26	3.0	87
実施例2	5.5	10	0.31	5.7	350
実施例3	5.5	5	0.28	5.7	385
実施例4	0	10	0.30	5.0	330
実施例5	0	5	0.27	3.1	360
実施例8	5.5	0	0.25	2.5	58
実施例9	5.5	10	0.30	5.5	280
実施例10	5.5	5	0.27	5.5	270
実施例11	0	10	0.29	4.1	240
実施例12	0	5	0.25	2.9	260
比較例1	0	0	0.23	1.2	2.5

10

20

【0097】

表1から分かるように、HBLとETLなしに発光層だけを有している有機EL（比較例1）は寿命が2.5時間であるのに対して、金属浸透防止膜として、HBLまたはETL、或いはHBL及びETLを形成した有機EL（実施例8～12）の寿命が比較例1の場合の約100倍以上である最大280時間まで延びた。そして、金属浸透防止膜として、HBLまたはETL、或いはHBL及びETLを形成し、発光層をLITI法によって形成した有機EL（実施例1～5）はHTLの追加導入によって寿命が全般的に向上し、比較例1に比べて150倍以上である最大385時間まで延びた。

30

【0098】

比較例1及び実施例12によって製造された有機EL素子において、寿命特性を調べ、その結果を図8（a）及び図8（b）に各々示した。図8（a）は比較例1によって製造された有機ELの素子の寿命特性グラフであり、図8（b）は実施例12によって製造された有機EL素子の寿命特性を示したグラフである。

【0099】

図8（a）及び図8（b）を参照すれば、実施例12の有機EL素子は比較例1の場合に比べて寿命が顕著に改善するということを容易に確認できた。実施例6～7、14～15及び比較例1によって製造された有機EL素子において、各種特性を調べて下記表2に示した。

40

【0100】

【表2】

	アニーリング 温度 (°C)	色座標 (y)	効率	寿命 @100 nits
実施例6	120	0.20	2.5	330
	120	0.21	2.3	375
実施例7	170	0.19	2.7	915
	170	0.21	2.5	680
実施例14	135	0.19	1.9	285
	135	0.19	1.9	250
実施例15	170	0.18	1.9	610
	170	0.19	2	486
比較例1	120	0.23	1.2	2.5

10

20

【0101】

表2から分かるように、発光層形成後にアニーリングを実施してETLを形成する有機EL素子（実施例6～7及び実施例14～15）は、HBLとETLなしに発光層だけを有している場合（比較例1）に比べて寿命特性が改善され、特に実施例7の有機EL素子は最大寿命が約915時間まで延びた。

【0102】

実施例16～17及び比較例1によって製造された有機EL素子において、発光効率及び寿命特性を調べて図9に示した。図9を参照すれば、実施例16～17によれば、比較例1と同じく経時的に発光効率が多少減少するが、比較例1の場合に比べて寿命特性は顕著に向上した。

30

【0103】

以上、添付図面を参照しながら本実施形態にかかる有機電界発光素子及び有機電界発光素子の製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【0104】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の有機EL素子において、発光層と第2電極の間に金属浸透防止膜を形成することにより、発光層上部に第2電極金属の蒸着時、第2電極形成用金属が発光層に浸透することを効果的に防止することができる。したがって、第2電極形成用金属浸透防止膜を形成しない場合に比べてEL素子の寿命はもとより効率を顕著に改善させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態による有機EL素子の積層構造の例を概略的に示す断面図である。

【図2】実施の形態による有機EL素子の積層構造の例を概略的に示す断面図である。

【図3】実施の形態による有機EL素子の積層構造の例を概略的に示す断面図である。

【図4】実施の形態による有機EL素子の積層構造の例を概略的に示す断面図である。

【図5】実施の形態による有機EL素子の積層構造の例を概略的に示す断面図である。

【図6】本実施の形態による発光層をLITI方式によって形成する過程を概略的に示す

50

説明図である。

【図 7】本実施の形態による A M 駆動方式の有機 E L 素子の構造を示す概略断面図である。

【図 8】本実施の形態による有機 E L 素子において、経時的な輝度特性変化を示した説明図であり、(a)は、比較例 1、(b)は実施例 1 2 を示している。

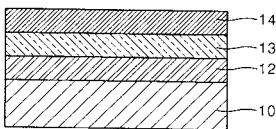
【図 9】本実施の形態による有機 E L 素子において、経時的な輝度特性変化を示した説明図であり、実施例 9 ～ 1 0 及び比較例 1 によって製造された場合である。

【符号の説明】

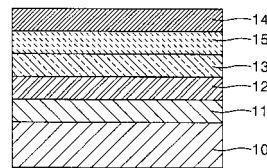
- 1 0 第 1 電極
- 1 1 ホール注入層
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール抑制層
- 1 4 第 2 電極
- 1 5 E T L
- 1 6 有機溶解性ホール輸送層

10

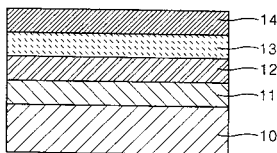
【図 1】



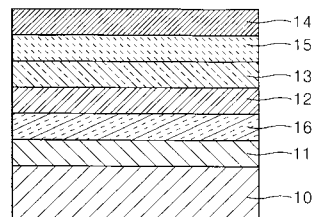
【図 4】



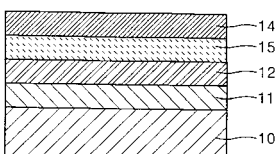
【図 2】



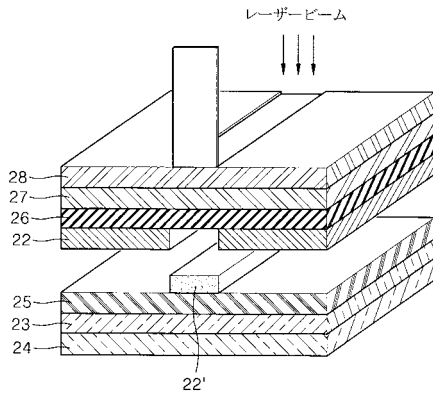
【図 5】



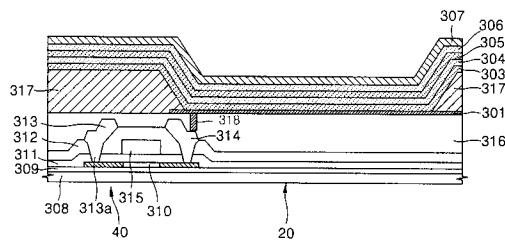
【図 3】



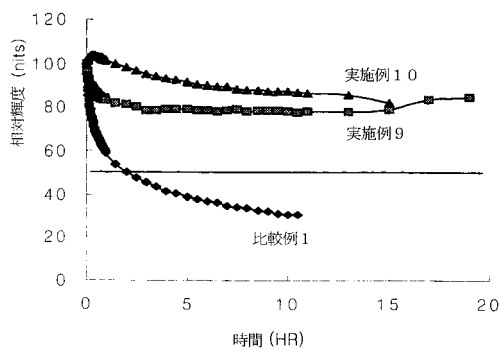
【図 6】



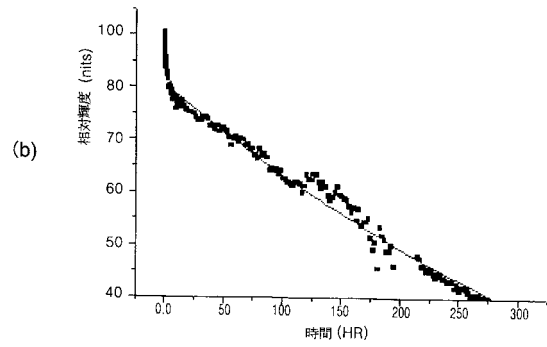
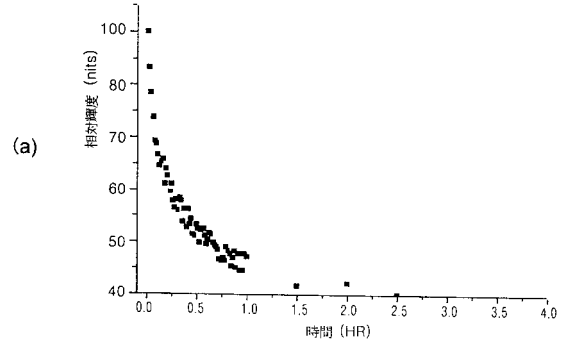
【図 7】



【図 9】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 金 茂顯

大韓民国京畿道水原市八達区靈通洞（番地なし） シンナムシル豊林アパート 6 0 1－1 5 0 1

(72)発明者 陳 炳斗

大韓民国京畿道城南市盆唐区金谷洞（番地なし） カチマウル1団地ロッテアパート 1 1 1－4 0
2

(72)発明者 鄭 遵孝

大韓民国京畿道水原市勸善区勸善洞（番地なし） 斗山東亜アパート 1 0 9－1 1 0 5

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB18 DB03 FA01