

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月9日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/017503 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004993
- (22) 国際出願日: 2010年8月6日(06.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 原田 健史(HARADA, Kenji). 西山 誠司(NISHIYAMA, Seiji). 小松 隆宏(KOMATSU, Takahiro). 竹内 孝之(TAKEUCHI, Takayuki). 大内 暁(OHUCHI, Satoru). 塚本 義朗(TSUKAMOTO, Yoshiaki). 藤村 慎也(FUJIMURA, Shinya). 坂上 恵(SAKANOUE, Kei).

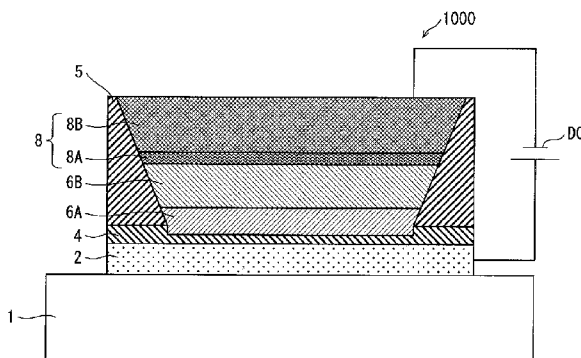
- (74) 代理人: 中島 司朗. 外(NAKAJIMA, Shiro et al.); 〒5310072 大阪府大阪市北区豊崎三丁目2番1号淀川5番館6F Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機EL素子

[図1]



(57) Abstract: Provided is an organic electroluminescence element that exhibits high light-emitting efficiency in low voltage driving, that can withstand mass-production processes of an organic electroluminescence display panel, and with which an excellent hole injection efficiency is achieved. Specifically, an anode (2), a hole injection layer (4), a buffer layer (6A), a light-emitting layer (6B), and a cathode (8) are laminated in sequence on one face of a substrate (10), to constitute the organic electroluminescence element (1000). Banks (5) are formed on the surface of the hole injection layer (4) so as to surround the buffer layer (6A) and layers thereabove. The hole injection layer (4) is formed by executing sputtering to form a thin film of tungsten oxide thereon. In this formation, film is formed such that the occupancy level, with respect to the electron state of the tungsten oxide, is made to exist within a range of bond energy that is 1.8 to 3.6 eV lower than the lowest bond energy within the valence band, to reduce the hole-injection barrier against the buffer layer (6A). A recess section (4a) is formed on the upper face of the hole injection layer (4), and the inner faces of the recess section are made to come in contact with a functional layer (the buffer layer (6A) or the light-emitting layer (6B)).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/017503 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、有機 EL ディスプレイパネルの量産プロセスに耐え、かつ、優れたホール注入効率を実現し、低電圧駆動で高い発光効率を持つ有機 EL 素子を提供する。具体的には基板 10 の片面に、陽極 2、ホール注入層 3、バッファ層 6A、発光層 6B、陰極 8 を順次積層して有機 EL 素子 1 を構成する。ホール注入層 3 の表面に、前記バッファ層 6A 以上の構成を取り囲むようにバンク 12 を形成する。ホール注入層 3 は酸化タンゲステン薄膜をスパッタ成膜して形成する。このとき、酸化タンゲステンをその電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりも 1.8 ~ 3.6 eV 低い結合エネルギーの範囲内に占有準位を存在させるように成膜し、前記バッファ層 6A に対するホール注入障壁を低減する。ホール注入層 3 の上面に凹部 4a を形成し、当該凹部の内面を機能層 (バッファ層 6A または発光層 6B) に接触させる。

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬ素子

技術分野

[0001] 本発明は、電氣的発光素子である有機電界発光素子（以下「有機ＥＬ素子」と称する）に関し、特に、低輝度から光源用途等の高輝度まで幅広い輝度範囲を低電力で駆動するための技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機半導体を用いた各種機能素子の研究開発が進められている。

[0003] 代表的な機能素子として、有機ＥＬ素子がある。有機ＥＬ素子は電流駆動型の発光素子であり、陽極および陰極とからなる一対の電極対の間に、有機材料を含んでなる機能層を設けた構成を有する。機能層には、発光層、バッファ層等が含まれる。機能層と陽極との間には、ホールを注入するためのホール注入層が配設されることがある。駆動には電極対間に電圧を印加し、陽極から機能層に注入されるホールと、陰極から機能層に注入される電子との再結合によって発生する、電界発光現象を利用する。自己発光を行うため視認性が高く、かつ、完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子や光源としての利用が注目されている。

[0004] 有機ＥＬ素子は、使用する機能層材料の種類によって大きく２つの型に分類される。第一に、主として低分子材料を機能層材料とし、これを蒸着法などの真空プロセスで成膜してなる蒸着型有機ＥＬ素子である。第二に、高分子材料や薄膜形成性の良い低分子材料を機能層材料とし、これをインクジェット法やグラビア印刷法等のウェットプロセスで成膜してなる塗布型有機ＥＬ素子である。

[0005] これまでは、発光材料の発光効率が高いことや駆動寿命が長い等の理由により、蒸着型有機ＥＬ素子の開発が先行しており（例えば、特許文献１、２参照）、すでに携帯電話用ディスプレイや小型テレビなどで実用化が始まっ

ている。

[0006] 蒸着型有機ＥＬ素子は、小型の有機ＥＬパネル用途には好適であるが、例えば１００インチ級のフルカラー大型有機ＥＬパネルに適用することは非常に困難である。その要因は製造技術にある。蒸着型有機ＥＬ素子を用いて有機ＥＬパネルを製造する場合、一般に発光層を色ごと（例えばＲ、Ｇ、Ｂ）に分けて成膜する際にはマスク蒸着法が用いられる。しかし、パネルが大面積になると、マスクとガラス基板の熱膨張係数の違い等により、マスクの位置合わせ精度を保つことが困難になるため、正常なディスプレイを作製することができない。これらを克服するために、白色の発光層材料を全面に使用し、ＲＧＢのカラーフィルタを設けて塗り分けを回避する方法があるが、この場合は取り出せる光が発光量の１／３になるため、原理的に消費電力が増大するという欠点がある。

[0007] そこで、この有機ＥＬパネルの大型化については、塗布型有機ＥＬ素子を用いて実現しようという試みが始まっている。前述したように、塗布型有機ＥＬ素子では、機能層材料をウェットプロセスによって作製する。このプロセスでは機能層を所定位置に塗り分ける際の位置精度が基本的に基板サイズに依存しないため、大型化に対する技術的障壁が低いというメリットがある。

[0008] 一方、有機ＥＬ素子の発光効率を向上させる研究開発も盛んに行われている。有機ＥＬ素子を効率よく、低消費電力かつ高輝度で発光させるためには、電極から機能層へキャリア（ホールおよび電子）を効率よく注入することが重要である。一般にキャリアを効率よく注入するためには、それぞれの電極と機能層との間に、注入の際のエネルギー障壁を低くするための注入層を設けるのが有効である。このうちホール注入層としては、銅フタロシアニンや酸化モリブデンをはじめとする蒸着膜や、PEDOTなどの塗布膜が用いられている。中でも酸化モリブデンを用いた有機ＥＬ素子においては、ホール注入効率の改善や寿命の改善が報告されている（例えば、特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特許3369615号公報
特許文献2：特許3789991号公報
特許文献3：特開2005-203339公報
特許文献4：特開2003-249375号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：Jingze Li et al.、Synthetic Metals 151、141（2005）
非特許文献2：渡邊寛己 他、有機EL討論会第7回例会予稿集、17（2008）
非特許文献3：Hyunbok Lee et al.、Applied Physics Letters 93、043308（2008）
非特許文献4：小泉健二 他、第56回応用物理学関係連合講演会予稿集、3 Op-ZA-11（2009）
非特許文献5：中山泰生 他、有機EL討論会第7回例会予稿集、5（2008）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、上記した利点を有する塗布型有機EL素子においては、現状よりも一層良好な低電圧駆動性や発光効率の向上が求められている。特に、塗布型有機EL素子を製造する場合において、ホール注入効率の更なる改善や寿命のより一層の改善が求められている。
- [0012] 本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであって、ホール注入層と機能層との間のホール注入障壁が低く、優れたホール注入効率を発揮し、これにより良好な低電圧駆動が期待できる有機EL素子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

- [0013] 上記課題を解決するために、本発明の一態様は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、１または複数の層からなる機能層と、前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、前記発光層を規定するバンクと、を備え、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含み、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有し、前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、前記凹入構造における凹部の内面が前記機能層に接触している構成とする。

発明の効果

- [0014] 本発明の一態様の有機EL素子では、ホール注入層が酸化タングステンを含んで構成されている。さらに、このホール注入層は、その電子状態において、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有するように構成されている。この占有準位が存在することで、ホール注入層と機能層との間のホール注入障壁を小さく抑えることができる。その結果、本発明の一態様の有機EL素子は、ホール注入効率が高く、低電圧で駆動できるとともに、優れた発光効率の発揮を期待することができる。
- [0015] ところで、ホール注入層が上記した所定の占有準位を有する酸化タングステンで構成されている場合、製造工程においてホール注入層の膜厚が減少する（以下、膜減りとも記載する）という特有かつ新たな問題を生じ、バンクで規定された領域の発光部面内における輝度ばらつきや素子寿命の低下等、発光特性に影響を及ぼすおそれがある。
- [0016] これに対し、上記した本発明の一態様の有機EL素子では、ホール注入層が、機能層側の表面の一部が他の表面部分よりも陽極側に位置する凹入構造をなすように形成される。さらに、ホール注入層の凹部の内面（底面及び側面）には機能層が接触するように形成される。このため、ホール注入層に対

する機能層の濡れ性が向上し、たとえホール注入層が膜減りを生じても、機能層材料の塗布むらを防止して高精細なパターンニングにより素子を良好に形成できる。従って、輝度ばらつきや素子寿命の低下等の問題の発生を防止して、発光特性に対する影響の発生を未然に防止することができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]実施の形態に係る有機EL素子の構成を示す模式的な断面図である。
- [図2]ホールオンリー素子の構成を示す模式的な断面図である。
- [図3]ホール注入層の成膜条件に対するホールオンリー素子の駆動電圧の依存性を示すグラフである。
- [図4]ホールオンリー素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- [図5]作製した有機EL素子の印加電圧と電流密度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- [図6]作製した有機EL素子の電流密度と発光強度の関係曲線を示すデバイス特性図である。
- [図7]光電子分光測定用のサンプルの構成を示す模式的な断面図である。
- [図8]酸化タングステンのUPSスペクトルを示す図である。
- [図9]酸化タングステンのUPSスペクトルを示す図である。
- [図10]図9のUPSスペクトルの微分曲線を示す図である。
- [図11]大気曝露した酸化タングステンのUPSスペクトルを示す図である。
- [図12]本発明の酸化タングステンのUPSスペクトルおよびXPSスペクトルを併せて示す図である。
- [図13]酸化タングステンと α -NPDの界面エネルギーダイアグラムである。
- 。
- [図14]ホール注入層と機能層の注入サイトの効果を説明するための図である。
- 。
- [図15]ホール注入層の膜減り量と膜密度の関係を示すグラフである。
- [図16]本発明の実施の形態2に係る発光素子の各層の積層状態を示す模式図

である。

[図17] 図 1 6 における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

[図18] 変形例に係る発光素子の図 1 6 における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

[図19] 変形例に係る発光素子の図 1 6 における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

[図20] 発光層の最適膜厚を説明するための模式図である。

[図21] 変形例に係る発光素子の図 1 6 における一点鎖線で囲まれた部分の拡大図である。

[図22] 本発明の実施の形態 2 に係る発光素子の製造方法を説明する工程図である。

[図23] 図 2 2 に続く本発明の実施の形態 2 に係る発光素子の製造方法を説明する工程図である。

[図24] 本発明の実施の形態 3 に係る発光素子の各層の積層状態を示す模式図である。

[図25] 本発明の実施の形態 3 に係る発光素子の製造方法を説明する工程図である。

[図26] 本発明の実施の形態 4 に係る発光素子の各層の積層状態を示す模式図である。

[図27] 本発明の実施の形態 4 に係る発光素子の製造方法を説明する工程図である。

[図28] 本発明の実施の形態 5 に係る表示装置等を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明の一態様である有機 EL 素子は、陽極と、陰極と、前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、1 または複数の層からなる機能層と、前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、前記発光層を規定するバンクと、を備え、前記ホール注入層は、酸化タングステンを含み、価電子帯で最も低い結合エネルギーより 1.8 ~ 3

． 6 e V 低い結合エネルギー領域内に占有準位を有し、前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、前記凹入構造における凹部の内面が前記機能層に接触しているものとする。

[0019] また、前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーが前記占有準位の結合エネルギーの近傍に位置づけられていてもよい。

[0020] また、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーの差が ± 0.3 e V 以内でもよい。

[0021] また、前記ホール注入層は、UPS スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより 1.8 ～ 3.6 e V 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有していてもよい。

また、前記ホール注入層は、XPS スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより 1.8 ～ 3.6 e V 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有していてもよい。

[0022] また、前記ホール注入層は、UPS スペクトルの微分スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより 2.0 ～ 3.2 e V 低い結合エネルギー領域に渡り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有していてもよい。

[0023] また、前記機能層は、アミン系材料を含んでいてもよい。

[0024] また、前記機能層は、ホールを輸送するホール輸送層、注入されたホールと電子とが再結合することにより発光する発光層、光学特性の調整または電子ブロックの用途に用いられるバッファ層の少なくともいずれかであってもよい。

[0025] また、前記ホール注入層における前記占有準位は、価電子帯で最も低い結合エネルギーより 2.0 ～ 3.2 e V 低い結合エネルギー領域内に存在していてもよい。

[0026] また、前記バンクは撥液性であり、前記ホール注入層は親液性である構成とすることもできる。ここで「親液性」及び「撥液性」との用語は、相対的な意味で用いている。上記のように、バンクは少なくともその表面が撥液性となっており、一方、電荷注入輸送層は親液性のある金属化合物からなる場合、電荷注入輸送層の表面はバンクの表面よりも親液性であり、バンクの表面は電荷注入輸送層の表面よりも撥液性である。そして、親液性である電荷注入輸送層の表面はインクに対して相対的に濡れ性が良く、撥液性であるバンクの表面はインクに対して相対的に濡れ性が悪い。なお、親液性及び撥液性は、例えば、バンク又は電荷注入輸送層の表面に対するインクの接触角で定義することが可能であり、例えば、接触角が 10° 以下の場合を親液性、接触角が 35° 以上の場合を撥液性と定義することができる。

[0027] また、本発明の一態様である表示装置は、上記有機EL素子を備えていてもよい。

[0028] また、本発明の一態様である有機EL素子の製造方法は、陽極を準備する陽極準備工程と、アルゴンガスと酸素ガスにより構成されたガスをスパッタ装置のチャンバー内のガスとして用い、前記ガスの全圧が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ、酸素ガス分圧の全圧に対する比が 50% 以上 70% 以下であって、さらにターゲット単位面積当たりの投入電力密度が 1 W/cm^2 以上 2.8 W/cm^2 以下となる成膜条件下で、前記陽極の上方に前記酸化タングステン層を成膜する酸化タングステン層形成工程と、前記酸化タングステン層の上方に、レジスト材料を含むレジスト膜を形成し、現像液によりエッチング処理し、バンクを形成するバンク形成工程と、前記バンクを形成した後、前記酸化タングステン層表面に付着するレジスト残渣を洗浄液を用いて洗浄するとともに、前記洗浄液で前記酸化タングステン層の一部を溶解させ、上面の一部分が上面の他の部分よりも前記陽極側に位置し、内底面と前記内底面に連続する内側面とを備える凹部を有するホール注入層を形成するホール注入層形成工程と、前記バンクにより規定された領域内にインクを滴下し、前記ホール注入層の前記凹部の内面に前記インクを接触するよう

に塗布して乾燥させ、機能層を形成する機能層形成工程と、前記機能層の上方に、陰極を形成する陰極形成工程とを有する。

[0029] また、本発明の一態様である有機EL素子の製造方法は、陽極を準備する陽極準備工程と、アルゴンガスと酸素ガスにより構成されたガスをスパッタ装置のチャンバー内のガスとして用い、前記ガスの全圧が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ、酸素ガス分圧の全圧に対する比が 50% 以上 70% 以下であって、さらにターゲット単位面積当たりの投入電力密度が 1 W/cm^2 以上 2.8 W/cm^2 以下となる成膜条件下で、前記陽極の上方に前記酸化タングステン層を成膜する酸化タングステン層形成工程と、前記酸化タングステン層の上方に、レジスト材料を含むレジスト膜を形成し、現像液によりエッチング処理し、バンクを形成するとともに、前記現像液により前記タングステン層表面に付着するレジスト残渣を洗浄し、且つ、前記洗浄液により前記酸化タングステン層の一部を溶解させ、その上面の一部が上面の他の部分よりも前記陽極側に位置し、内底面と前記内底面に連続する内側面とを備える凹部を有するホール注入層を形成するホール注入層形成工程と、前記バンクにより規定された領域内にインクを滴下し、前記ホール注入層の前記凹部の内面に前記インクを接触するように塗布して乾燥させ、機能層を形成する機能層形成工程と、前記機能層の上方に、陰極を形成する陰極形成工程とを有するものとする。

[0030] ここで、「レジスト材料を含むレジスト膜」とは、「バンク材料としてのレジスト材料を含む、バンク膜としてのレジスト膜」を指す。

[0031] ここで本発明の一態様である有機EL素子の製造方法では、前記酸化タングステン層を、前記酸化タングステン層形成工程により、UPSスペクトルが、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有するように成膜してもよい。

[0032] また、本発明の一態様である有機EL素子の製造方法では、前記酸化タングステン層形成工程により、UPSスペクトルの微分スペクトルが、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領

域に渡り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有するように前記酸化タングステン層を成膜してもよい。

[0033] 以下、本発明の実施の形態の有機ＥＬ素子を説明し、続いて本発明の各性能確認実験の結果と考察を述べる。

[0034] なお、各図面における部材縮尺は、実際のものとは異なる。

<実施の形態１>

（有機ＥＬ素子の構成）

図１は、本実施の形態における有機ＥＬ素子１０００の構成を示す模式的な断面図である。

[0035] 有機ＥＬ素子１０００は、機能層をウェットプロセスにより塗布して製造する塗布型であって、ホール注入層４と、所定の機能を有する有機材料を含んでなる各種機能層（ここではバッファ層６Ａおよび発光層６Ｂ）が互いに積層された状態で、陽極２および陰極８からなる電極対の間に介設された構成を有する。

[0036] 具体的には図１に示すように、有機ＥＬ素子１０００は、基板１の片側主面に対し、陽極２、ホール注入層４、バッファ層６Ａ、発光層６Ｂ、陰極８（バリウム層８Ａおよびアルミニウム層８Ｂ）とを同順に積層して構成される。

[0037] 基板１は、例えば、ソーダガラス、無蛍光ガラス、燐酸系ガラス、硼酸系ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコーン系樹脂、又はアルミナ等の絶縁性材料を用いて構成される。その一方の表面には所定のＴＦＴ配線が形成されている。

[0038] 陽極２は、例えば、ＡＰＣ（銀、パラジウム、銅の合金）、ＡＲＡ（銀、ルビジウム、金の合金）、ＭｏＣｒ（モリブデンとクロムの合金）、ＮｉＣｒ（ニッケルとクロムの合金）等で形成することができる。トップエミッション型の発光素子の場合は、光反射性の材料で形成することが好ましい。

（ホール注入層）

ホール注入層 4 は、厚さ 30 nm の酸化タングステン薄膜（層）からなる。その組成式 (WO_x) において、 x は概ね $2 < x < 3$ の範囲における実数である。

[0039] ホール注入層 4 はできるだけ酸化タングステンのみで構成されることが望ましいが、通常レベルで混入し得る程度に、極微量の不純物が含まれていてもよい。

[0040] ここで、当該ホール注入層 4 は特定の成膜条件で成膜されている。これにより、その電子状態において、価電子帯の上端、すなわち価電子帯で最も低い結合エネルギーよりも、1.8 ~ 3.6 eV 低い結合エネルギー領域内に占有準位が存在している。この占有準位がホール注入層 4 の最高占有準位に該当し、すなわち、その結合エネルギー範囲はホール注入層 4 のフェルミ面に最も近い。従って、以降では、この占有準位を「フェルミ面近傍の占有準位」と称する。

[0041] このフェルミ面近傍の占有準位が存在することで、ホール注入層 4 と機能層（ここではバッファ層 6A）との積層界面では、いわゆる界面準位接続がなされ、バッファ層 6A の最高被占軌道の結合エネルギーが、ホール注入層 4 の前記フェルミ面近傍の占有準位の結合エネルギーと、ほぼ等しくなる。

[0042] なお、ここで言う「ほぼ等しくなる」および「界面準位接続がなされた」とは、ホール注入層 4 とバッファ層 6A との界面において、前記フェルミ面近傍の占有準位で最も低い結合エネルギーと、前記最高被占軌道で最も低い結合エネルギーとの差が、 ± 0.3 eV 以内の範囲にあることを意味している。

[0043] さらに、ここで言う「界面」とは、ホール注入層 4 の表面と、当該表面から 0.3 nm 以内の距離におけるバッファ層 6A とを含む領域を指す。

[0044] また、前記フェルミ面近傍の占有準位は、ホール注入層 4 の全体に存在することが望ましいが、少なくともバッファ層 6A との界面に存在すればよい。

（バンク）

ホール注入層 4 の表面には、絶縁性材料からなるバンク 5 が、一定の台形断面を持つストライプ構造または井桁構造をなすように形成される。バンク 5 は、樹脂等の有機材料又はガラス等の無機材料で形成される。有機材料の例には、アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ノボラック型フェノール樹脂等が挙げられ、無機材料の例には、 SiO_2 （シリコンオキサイド）、 Si_3N_4 （シリコンナイトライド）等が挙げられる。バンク 5 は、有機溶剤耐性を有することが好ましく、また可視光をある適度透過させることが好ましい。さらに、バンク 5 はエッチング処理、ベーク処理等がされることがあるので、それらの処理に対する耐性の高い材料で形成されることが好ましい。各々のバンク 5 に区画されたホール注入層 4 の表面には、バッファ層 6 A と、RGB のいずれかの色に対応する発光層 6 B からなる機能層が形成されている。図 1 に示すように、有機 EL 素子 1000 を有機 EL パネルに適用する場合には、基板 1 上に RGB の各色に対応する一連の 3 つの素子 1000 を 1 単位（画素、ピクセル）とし、これが複数単位にわたり並設される。

[0045] なお、バンク 5 は本発明に必須の構成ではなく、有機 EL 素子 1000 を単体で使用する場合等には不要である。

（バッファ層）

バッファ層 6 A は、厚さ 20 nm のアミン系有機高分子である TFB（ $\text{poly}(9,9\text{-dinoctylfluorene-alt-(1,4-phenylene-((4\text{-sec-butylphenyl})\text{imino})-1,4\text{-phenylene}))$ ）で構成される。

（発光層）

発光層 6 B は、厚さ 70 nm の有機高分子である F8BT（ $\text{poly}(9,9\text{-dinoctylfluorene-alt-benzothiadiazole})$ ）で構成される。しかしながら、発光層 6 B はこの材料からなる構成に限定されず、公知の有機材料を含むように構成することが可能である。たとえば特開平 5-163488 号公報に記載のオキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾー

ル化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物およびアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セレナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、チオキサンテン化合物、アンスラセン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、8-ヒドロキシキノリン化合物の金属錯体、2-ビピリジン化合物の金属錯体、シッフ塩とⅠⅠⅠ族金属との錯体、オキシニル錯体、希土類錯体等の蛍光物質等を挙げることができる。発光層6Bが高分子材料からなる層を含む場合は、その層を、例えばインクジェット法、ノズルコート法などの印刷技術によって発光層6Bを形成することができるため、低分子材料を用いた蒸着法に比べ大判化に対して容易に低コスト化に対応できる効果がある。

(機能層)

本発明における機能層は、ホールを輸送するホール輸送層、注入されたホールと電子とが再結合することで発光する発光層、光学特性の調整または電子ブロックの用途に用いられるバッファ層等のいずれか、もしくはそれら2層以上の組み合わせ、または全ての層を指す。本発明はホール注入層を対象としているが、有機EL素子はホール注入層以外に上記したホール輸送層、発光層等のそれぞれ所要機能を果たす層が存在する。機能層とは、本発明の対象とするホール注入層以外の、有機EL素子に必要な層を指している。

(その他電極、基板等)

陰極8は、厚さ5nmのバリウム層8Aと、厚さ100nmのアルミニウム層8Bを積層して構成される。

[0046] 陽極 2 および陰極 8 には電源 DC が接続され、外部より有機 EL 素子 1000 に給電されるようになっている。

[0047] 基板 1 は、無アルカリガラス、ソーダガラス、無蛍光ガラス、燐酸系ガラス、硼酸系ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂、またはアルミナ等の絶縁性材料のいずれかで形成することができる。

(有機 EL 素子の作用および効果)

以上の構成を持つ有機 EL 素子 1000 では、ホール注入層 4 に前記フェルミ面近傍の占有準位が存在することにより、バッファ層 6A との間のホール注入障壁が小さくなっている。このため、駆動時に有機 EL 素子 1000 に電圧を印加すると、ホール注入層 4 における前記フェルミ面近傍の占有準位から、バッファ層 6A の最高被占軌道に対して、低電圧で比較的スムーズにホールが注入され、高いホール注入効率が発揮される。

[0048] なお、酸化タングステンをホール注入層として用いる構成自体については、過去に報告されている（非特許文献 1 参照）。しかしながら、この報告で得られた最適なホール注入層の膜厚は 0.5 nm 程度であり、電圧電流特性に及ぼす膜厚依存性も大きく、大型有機 EL パネルを量産するだけの実用性は示されていない。さらに、ホール注入層に積極的にフェルミ面近傍の占有準位を形成することも示されていない。本発明は、化学的に比較的安定で、大型有機 EL パネルの量産プロセスにも耐える酸化タングステンからなるホール注入層において、所定のフェルミ面近傍の占有準位を存在させ、これにより優れたホール注入効率を得、有機 EL 素子において低電圧駆動を実現した点で、従来技術と大きく異なるものである。

[0049] 次に、有機 EL 素子 1000 の全体的な製造方法を例示する。

(有機 EL 素子の製造方法)

まず、基板 1 をスパッタ成膜装置のチャンバー内に載置する。そしてチャンバー内に所定のスパッタガスを導入し、反応性スパッタ法に基づき、厚さ 50 nm の ITO からなる陽極 2 を成膜する。

- [0050] 次に、ホール注入層 4 を成膜するが、反応性スパッタ法で成膜することが好適である。特に、大面積の成膜が必要な大型有機 EL パネルに本発明を適用する場合には、蒸着法等で成膜すると、膜厚等にムラが生じるおそれがある。反応性スパッタ法で成膜すれば、このような成膜ムラの発生の回避は容易である。
- [0051] 具体的には、ターゲットを金属タングステンに交換し、反応性スパッタ法を実施する。スパッタガスとしてアルゴンガス、反応性ガスとして酸素ガスをチャンバー内に導入する。この状態で高電圧によりアルゴンをイオン化し、ターゲットに衝突させる。このとき、スパッタリング現象により放出された金属タングステンが酸素ガスと反応して酸化タングステンとなり、基板 1 の陽極 2 上に成膜される。
- [0052] なお、この成膜条件は後述するように、ガス圧（全圧）が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ酸素ガス分圧の全圧に対する比が 50% 以上 70% 以下であって、さらにターゲット単位面積当たりの投入電力（投入電力密度）が 1 W/cm^2 以上 2.8 W/cm^2 以下となるように設定することが好適である。この工程を経ることで、価電子帯で最も低い結合エネルギーから 1.8 ~ 3.6 eV 低い結合エネルギー領域内に占有準位を持つホール注入層 4 が形成される。
- [0053] 次に、バンク材料として、例えば感光性のレジスト材料、好ましくはフッ素系材料を含有するフォトリソ材料を用意する。このバンク材料をホール注入層 4 上に一様に塗布し、プリベークした後、所定形状の開口部（形成すべきバンクのパターン）を持つマスクを重ねる。そして、マスクの上から感光させた後、未硬化の余分なバンク材料を現像液で洗い出す。最後に純水で洗浄することでバンク 5 が完成する。
- [0054] ここで、本実施の形態では、ホール注入層 4 がアルカリ溶液や水、有機溶媒等に対して耐性を持つ酸化タングステンで構成されている。したがって、バンク形成工程において、すでに形成されているホール注入層 4 が当該溶液や純水等に触れても、溶解、変質、分解等による損傷が抑制される。このよ

うにホール注入層 4 の形態が維持されることによっても、有機 EL 素子 1000 が完成した後は、当該ホール注入層 4 を介し、バッファ層 6 A に効率よくホール注入を行うことができ、低電圧駆動を良好に実現できることとなる。

[0055] 続いて、隣接するバンク 5 の間に露出しているホール注入層 4 の表面に、例えばインクジェット法やグラビア印刷法によるウェットプロセスにより、アミン系有機分子材料を含む組成物インクを滴下し、溶媒を揮発除去させる。これによりバッファ層 6 A が形成される。

[0056] 次に、バッファ層 6 A の表面に、同様の方法で、有機発光材料を含む組成物インクを滴下し、溶媒を揮発除去させる。これにより発光層 6 B が形成される。

[0057] なお、バッファ層 6 A、発光層 6 B の形成方法はこれに限定されず、インクジェット法やグラビア印刷法以外の方法、例えばディスペンサー法、ノズルコート法、スピコート法、凹版印刷、凸版印刷等の公知の方法によりインクを滴下・塗布しても良い。

続いて、発光層 6 B の表面に真空蒸着法でバリウム層 8 A、アルミニウム層 8 B を成膜する。これにより陰極 8 が形成される。

[0058] なお、図 1 には図示しないが、有機 EL 素子 1000 が大気に曝されるのを抑制する目的で、陰極 8 の表面にさらに封止層を設けるか、あるいは素子 1000 全体を空間的に外部から隔離する封止缶を設けることができる。封止層は例えば SiN（窒化シリコン）、SiON（酸窒化シリコン）等の材料で形成でき、素子 1000 を内部封止するように設ける。封止缶を用いる場合は、封止缶は例えば基板 1 と同様の材料で形成でき、水分などを吸着するゲッターを密閉空間内に設ける。

[0059] 以上の工程を経ることで、有機 EL 素子 1000 が完成する。

<各種実験と考察>

（酸化タングステンの成膜条件について）

本実施の形態では、ホール注入層 4 を構成する酸化タングステンを所定の

成膜条件で成膜することで、ホール注入層 4 に前記したフェルミ面近傍の占有準位を存在させ、ホール注入層 4 とバッファ層 6 A との間のホール注入障壁を低減して、有機 EL 素子 1000 を低電圧駆動できるようにしている。

[0060] このような性能を得るための酸化タングステンの成膜方法としては、DC マグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは金属タングステンとし、基板温度は制御せず、チャンバー内ガスはアルゴンガスと酸素ガスで構成し、ガス圧（全圧）が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ酸素ガス分圧の全圧に対する比が 50% 以上 70% 以下であって、さらにターゲット単位面積当たりの投入電力（投入電力密度）が 1 W/cm^2 以上 2.8 W/cm^2 以下となる成膜条件に設定して、反応性スパッタ法で成膜することが好適であると考えられる。

[0061] 上記成膜条件の有効性は以下の諸実験で確認された。

[0062] まず、ホール注入層 4 からバッファ層 6 A へのホール注入効率の、成膜条件依存性の評価を確実にするために、評価デバイスとしてホールオンリー素子を作製するものとした。

[0063] 有機 EL 素子においては、電流を形成するキャリアはホールと電子の両方であり、したがって有機 EL 素子の電気特性には、ホール電流以外にも電子電流が反映されている。しかし、ホールオンリー素子では陰極からの電子の注入が阻害されるため、電子電流はほとんど流れず、全電流はほぼホール電流のみから構成され、すなわちキャリアはほぼホールのみと見なせるため、ホール注入効率の評価に好適である。

[0064] 具体的に作製したホールオンリー素子は、図 1 の有機 EL 素子 1000 における陰極 8 を、図 2 に示す陰極 9 のように金に置き換えたものである。すなわち図 2 に示すように、基板 1 上に厚さ 50 nm の ITO 薄膜からなる陽極 2 を形成し、さらに陽極 2 上に厚さ 30 nm の酸化タングステンからなるホール注入層 4、厚さ 20 nm のアミン系有機高分子である TFB からなるバッファ層 6 A、厚さ 70 nm の有機高分子である F8BT からなる発光層 6 B、厚さ 100 nm の金からなる陰極 9 を順次積層した構成とした。なお

、評価デバイスのため、バンク 5 は省略した。

[0065] この作製工程において、ホール注入層 4 は、DC マグネトロンスパッタ装置を用い、反応性スパッタ法で成膜した。チャンバー内ガスは、アルゴンガスおよび酸素ガスの少なくともいずれかから構成し、ターゲットは金属タングステンを用いた。基板温度は制御せず、アルゴンガス分圧、酸素ガス分圧、全圧は各ガスの流量で調節するものとした。成膜条件は以下の表 1 に示すように、全圧、酸素ガス分圧、および投入電力の各条件を変化させるものとし、これにより各成膜条件で成膜したホール注入層 4 を備えるホールオンリー素子 1000B（素子 No. 1～14）を得た。なおこれ以降、酸素ガス分圧は、全圧に対する比（%）として表す。

[0066]

[表1]

[0067] 上記DCマグネトロンスパッタ装置の、投入電力と投入電力密度の関係を表2に示す。

[0068] [表2]

投入電力 (W)	投入電力密度 (W/cm ²)
250	1.4
500	2.8
1000	5.6

[0069] 作製した各ホールオンリー素子1000Bを直流電源DCに接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧を変化させ、電圧値に応じて流れた電流値を素子の単位面積当たりの値（電流密度）に換算した。以降、「駆動電圧」とは、電流密度10mA/cm²のときの印加電圧とする。

[0070] この駆動電圧が小さいほど、ホール注入層4のホール注入効率は高いと言える。なぜなら、各ホールオンリー素子1000Bにおいて、ホール注入層4以外の各部位の作製方法は同一であるから、ホール注入層4を除く、隣接する2つの層の間のホール注入障壁は一定と考えられる。また、当該実験で用いた陰極2とホール注入層4は、オーミック接続をしていることが、別の実験により確認されている。したがって、ホール注入層4の成膜条件による駆動電圧の違いは、ホール注入層4からバッファ層6Aへのホール注入効率を強く反映したものになる。

[0071] 表3は、当該実験によって得られた、各ホールオンリー素子1000Bの、全圧、酸素ガス分圧、投入電力の各成膜条件に対する、駆動電圧の値である。表3中、各ホールオンリー素子1000Bの素子No. は囲み数字で示している。

[0072]

[表3]

各ホールオンリー素子1Bの成膜条件と駆動電圧（電流密度10mA/cm ² のときの印加電圧値）		全圧		
		1.7Pa	2.7Pa	4.8Pa
30%	酸素	⑫500W（未測定）	⑬500W（19V）	成膜できない
50%	ガス	④500W（19V）	⑩500W（19V）	⑭250W（13.7V） ②500W（13.7V） ⑧1000W（>20V）
70%	分圧	⑪500W（未測定）	⑤250W（14.7V） ①500W（18.2V） ⑦1000W（>20V）	成膜できない
100%		⑥250W（未測定） ③500W（>20V） ⑨1000W（>20V）	成膜できない	成膜できない

*囲み数字は素子No.、括弧内の数値は投入電力、括弧内の数値は駆動電圧

[0073] また、図3の（a）～（c）は、各ホールオンリー素子1000Bの駆動電圧の成膜条件依存性をまとめたグラフである。図3（a）中の各点は、左から右に向かって、素子No. 4、10、2の駆動電圧を表す。図3（b）中の各点は、左から右に向かって、素子No. 13、10、1の駆動電圧を

表す。さらに図 3 (c) 中の各点は、左から右に向かって、素子 No. 14、2、8 の駆動電圧を表す。

[0074] なお当該実験では、全圧が 2.7 Pa で酸素ガス分圧が 100% の場合、全圧が 4.8 Pa で酸素ガス分圧が 30% の場合、全圧が 4.8 Pa で酸素ガス分圧が 70% の場合、全圧が 4.8 Pa で酸素ガス分圧が 100% の場合は、いずれもガス流量などのスパッタ装置の制約で成膜を行えなかった。

[0075] まず、駆動電圧の全圧依存性は、図 3 (a) からわかるように、酸素ガス分圧 50%、投入電力 500W の条件下では、少なくとも全圧が 2.7 Pa 超 4.8 Pa 以下の範囲において、駆動電圧の明確な低減が確認できた。この傾向は、少なくとも全圧が 7.0 Pa 以下の範囲まで続くことが別の実験により分かった。したがって、全圧は 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下の範囲に設定することが望ましいと言える。

[0076] 次に、駆動電圧の酸素ガス分圧依存性は、図 3 (b) からわかるように、全圧 2.7 Pa、投入電力 500W の条件下では、少なくとも酸素ガス分圧が 50% 以上 70% 以下の範囲において、酸素ガス分圧の上昇とともに駆動電圧の低下が確認できた。ただし、これ以上に酸素ガス分圧が上昇すると、別の実験により逆に駆動電圧の上昇が確認された。したがって、酸素ガス分圧は 50% 以上で上限を 70% 程度に抑えることが望ましいと言える。

[0077] 次に、駆動電圧の投入電力依存性は、図 3 (c) からわかるように、全圧 4.8 Pa、酸素ガス分圧 50% の条件下では、投入電力が 500W 超で、急激に駆動電圧が上昇することが確認された。したがって、投入電力は 500W 以下に抑えるのが望ましいと考えられる。なお、表 3 の素子 No. 1、3 を見ると、投入電力が 500W であっても、全圧が 2.7 Pa 以下であれば、駆動電圧が上昇するという結果が確認できる。

[0078] 次に、各ホールオンリー素子 1000B のうち、代表して素子 No. 14、1、7 の電流密度—印加電圧曲線を図 4 に示した。図中縦軸は電流密度 (mA/cm^2)、横軸は印加電圧 (V) である。素子 No. 14 は、上記した全圧、酸素ガス分圧、投入電力の望ましい条件をすべて満たしている。一方

、素子N o. 1、7は、上記望ましい条件を一部満たしていない。

[0079] ここで、以降の説明のために、ホール注入層4（および後述の酸化タングステン層80）の成膜条件に関しては、素子N o. 14の成膜条件を成膜条件A、素子N o. 1の成膜条件を成膜条件B、素子N o. 7の成膜条件を成膜条件Cと呼ぶことにする。また、それに倣い、図4および表3では、素子N o. 14をHOD-A、素子N o. 1をHOD-B、素子N o. 7をHOD-Cとも記述した。

[0080] 図4に示されるように、HOD-AはHOD-B、HOD-Cと比較して、最も電流密度—印加電圧曲線の立ち上がりが早く、また最も低い印加電圧で高い電流密度が得られている。すなわち、HOD-AはHOD-B、HOD-Cと比較し、ホール注入効率が優れていることが明快である。なお、HOD-Aは、各ホールオンリー素子1000Bの中で最も駆動電圧が低い素子である。

[0081] 以上は、ホールオンリー素子1000Bにおけるホール注入層4のホール注入効率に関する検証であったが、ホールオンリー素子1000Bは、陰極以外はまったく図1の有機EL素子1000と同一の構成である。したがって、有機EL素子1000においても、ホール注入層4からバッファ層6Aへのホール注入効率の成膜条件依存性は、本質的にホールオンリー素子1000Bと同じである。このことを確認するために、成膜条件A、B、Cのホール注入層4を用いた各有機EL素子1000を作製した。

[0082] 具体的に作製した各有機EL素子1000は、図1に示すように、基板1上に厚さ50nmのITO薄膜からなる陽極2を形成し、さらに陽極2上に厚さ30nmの酸化タングステンからなるホール注入層4、厚さ20nmのアミン系有機高分子であるTFBからなるバッファ層6A、厚さ70nmの有機高分子であるF8BTからなる発光層6B、厚さ5nmのバリウムおよび厚さ100nmのアルミニウムからなる陰極8を順次積層した構成とした。なお、評価デバイスのため、バンク5は省略した。

[0083] 作製した成膜条件A、B、Cの各有機EL素子1000を直流電源DCに

接続し、電圧を印加した。このときの印加電圧と、各々の電圧値に応じて流れた電流値について、素子の単位面積当たりの値に換算したときの関係を表す、電流密度—印加電圧曲線を図5に示した。図中縦軸は電流密度 (mA/cm^2)、横軸は印加電圧 (V) である。

[0084] なお、以降の説明のために、図5では、成膜条件Aの有機EL素子1000をBPD-A、成膜条件Bの有機EL素子1000をBPD-B、成膜条件Cの有機EL素子1000をBPD-Cと記述した。

[0085] 図5に示されるように、BPD-AはBPD-B、BPD-Cと比較して、最も電流密度—印加電圧曲線の立ち上がりが早く、また最も低い印加電圧で高い電流密度が得られている。これは、それぞれ同じ成膜条件のホールオンリー素子であるHOD-A、HOD-B、HOD-Cと同様の傾向である。

[0086] さらに、上記作製した各有機EL素子1000について、電流密度の変化に応じた発光強度の関係を表す、発光強度—電流密度曲線を図6に示した。図中、縦軸は発光強度 (cd/A)、横軸は電流密度 (mA/cm^2) である。この図6によれば、少なくとも測定した電流密度の範囲では、BPD-Aが最も発光強度が高いことが確認された。

[0087] 以上の結果により、ホール注入層4のホール注入効率の成膜条件依存性が、有機EL素子1000においても、ホールオンリー素子1000Bの場合と同様に作用していることが確認された。すなわち、当該実験の有機EL素子1000において、ホール注入層4を構成する酸化タングステンを、DCマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットは金属タングステンとし、基板温度は制御せず、チャンバー内ガスはアルゴンガスと酸素ガスで構成し、全圧が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ酸素ガス分圧の全圧に対する比が50%以上70%以下であって、さらに投入電力密度が $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上 $2.8\text{ W}/\text{cm}^2$ 以下となる成膜条件下で、反応性スパッタ法で成膜すると、ホール注入層4からバッファ層6Aへのホール注入効率が良く、それにより優れた低電圧駆動と高い発光効率が実現されることが確認された。

[0088] なお、上記においては、投入電力の条件は、表 2 をもとに改めて投入電力密度で表した。本実験で用いた DC マグネトロンスパッタ装置とは異なる DC マグネトロンスパッタ装置を用いる場合は、ターゲットのサイズに合わせて、投入電力密度が上記条件になるように投入電力を調節することにより、本実験と同様に、優れたホール注入効率の酸化タングステンからなるホール注入層 4 を得ることが出来る。なお、全圧、酸素分圧については、装置やターゲットのサイズに依存しない。

[0089] また、ホール注入層 4 の反応性スパッタ法による成膜時は、室温環境下に配置されるスパッタ装置において、基板温度を意図的には設定していない。したがって、少なくとも成膜前は基板温度は室温である。ただし、成膜中に基板温度は数 10℃程度上昇する可能性がある。

[0090] なお、成膜条件 A でホール注入層 4 を作製した有機 EL 素子 1000 が、本実施の形態の有機 EL 素子 1000 であり、前記したフェルミ面近傍の占有準位を持つ。これについては、以降で考察する。

(ホール注入層の電子状態について)

本実施の形態の有機 EL 素子 1000 のホール注入層 4 を構成する酸化タングステンには、前記フェルミ面近傍の占有準位が存在している。このフェルミ面近傍の占有準位は、先の実験で示した成膜条件の調整により形成されるものである。詳細を以下に述べる。

[0091] 前述の成膜条件 A、B、C で成膜した酸化タングステンにおける、前記フェルミ面近傍の占有準位の存在を確認する実験を行った。

[0092] 各成膜条件で、光電子分光測定用のサンプルを作製した。当該サンプルの構成としては、図 7 に示す 1A のように、導電性シリコン基板 70 の上に、厚さ 10 nm の酸化タングステン層 80 (ホール注入層 4 に該当する) を、前記の反応性スパッタ法により成膜した。以降、成膜条件 A のサンプル 1A をサンプル A、成膜条件 B のサンプル 1A をサンプル B、成膜条件 C のサンプル 1A をサンプル C と記述する。

[0093] サンプル A、B、C は、いずれもスパッタ装置内において酸化タングステ

ン層80を成膜した後、当該スパッタ装置に連結され窒素ガスが充填されたグローブボックス内に移送し、大気曝露しない状態を保った。そして、当該グローブボックス内でトランスファーベッセルに封入し、光電子分光装置に装着した。これにより、酸化タングステン層80を成膜後に大気曝露することなく、紫外光電子分光（UPS）測定を実施した。

[0094] ここで、一般にUPSスペクトルは、測定対象物の表面から深さ数nmまでにおける、価電子帯などの占有準位の状態を反映したものになる。そこで本実験では、UPSを用いて酸化タングステン層80の表層における占有準位の状態を観察するものとした。

[0095] UPS測定条件は以下の通りである。なお、サンプルA、B、Cでは導電性シリコン基板70を用いたため、測定中チャージアップは発生しなかった。測定点間隔は0.05 eVとした。

[0096] 光源 : He I線
バイアス : なし
出射角 : 基板法線方向

図8に、サンプルAの酸化タングステン層80のUPSスペクトルを示す。横軸の結合エネルギーの原点は基板70のフェルミ面とし、左方向を正の向きとした。

[0097] 以下、図8を用いて、酸化タングステン層80の各占有準位について説明する。

[0098] 一般に酸化タングステンが示すUPSスペクトルにおいて、最も大きく急峻な立ち上がりは一意に定まる。この立ち上がりの変曲点を通る接線を線（i）、その横軸との交点を点（iii）とする。これにより、酸化タングステンのUPSスペクトルは、点（iii）から高結合エネルギー側に位置する領域（x）と、低結合エネルギー側（すなわちフェルミ面側）に位置する領域（y）に分けられる。

[0099] ここで、以下の表4に示した酸化タングステン層80の組成比によれば、サンプルA、B、Cとも、タングステン原子と酸素原子の数の比率がほぼ1

: 3である。なお、この組成比は、X線光電子分光（XPS）により求めた。具体的には、当該光電子分光装置を用い、前記UPS測定と同様に、酸化タングステン層80を大気曝露することなくXPS測定し、酸化タングステン層80の表面から深さ数nmまでにおけるタングステンと酸素の組成比を見積もった。なお、表4には、酸化タングステン層80の成膜条件も併記してある。

[0100] [表4]

サンプル	サンプルA	サンプルB	サンプルC
成膜条件	成膜条件A	成膜条件B	成膜条件C
全圧 (Pa)	4.8	2.7	2.7
酸素ガス分圧 (%)	50	70	70
投入電力 (W)	250	500	1000
組成比 (酸素÷タングステン)	3.0	2.9	2.8

[0101] この組成比から、サンプルA、B、Cのいずれにおいても、酸化タングステン層80は少なくとも表面から深さ数nm以内の範囲において、三酸化タングステンを基本とする原子配置、つまり酸素原子がタングステン原子に対し8面体配位で結合した、歪んだルチル構造（8面体が互いに頂点の酸素原子を共有する構造）を基本構造に持つと考えられる。したがって、図8における領域（x）は、三酸化タングステン結晶、あるいはその結晶の秩序が乱れた（ただし結合は切れておらず、上記基本構造が保たれている）非晶質が持つ、上記基本構造に由来する占有準位であり、いわゆる価電子帯に対応する領域である。なお、本願発明者は酸化タングステン層80のX線吸収微細構造（XAFS）測定を行い、サンプルA、B、Cのいずれにおいても、上記基本構造が形成されていることを確認した。

[0102] したがって、図8における領域（y）は、価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップに対応するが、本UPSスペクトルが示すように、酸化タングステンにはこの領域にも、価電子帯とは別の占有準位が存在することがあること

が知られている。これは上記基本構造とは異なる別の構造に由来する準位であり、いわゆるバンドギャップ間準位 (in-gap stateあるいはgap state) である。

[0103] 続いて図9に、サンプルA、B、Cにおける各酸化タングステン層80の、領域(y)におけるUPSスペクトルを示す。図9に示すスペクトルの強度は、図8における点(iii)よりも3~4 eVほど高結合エネルギー側に位置するピーク(ii)のピークトップの値で規格化した。図9にも図8の点(iii)と同じ横軸位置に点(iii)を示している。横軸は点(iii)を基準とした相対値(相対結合エネルギー)として表し、左から右(フェルミ面側)に向かって結合エネルギーが低くなるように示している。

[0104] 図9に示されるように、サンプルAの酸化タングステン層80では、点(iii)からおおよそ3.6 eV低い結合エネルギーの位置から、点(ii)からおおよそ1.8 eV低い結合エネルギーの位置までの領域に、ピークの存在が確認できる。このピークの明瞭な立ち上がり位置を図中に点(iv)で示した。このようなピークは、サンプルB、Cでは確認できない。

[0105] 本発明はこのように、UPSスペクトルにおいて点(iii)から1.8~3.6 eV程度低い結合エネルギーの領域内に隆起(ピークとは限らない)した構造を持つ酸化タングステンを、ホール注入層として用いることにより、有機EL素子において優れたホール注入効率が発揮できるようになっている。

[0106] ここで、当該隆起の程度が急峻であるほど、ホール注入効率が高くなることが分かっている。したがって、図9に示すように、点(iii)から2.0~3.2 eV程度低い結合エネルギーの領域は、比較的当該隆起構造を確認しやすく、かつ、その隆起が比較的急峻である領域として、特に重要であると言える。

[0107] なお、以降、UPSスペクトルにおける当該隆起構造を、「フェルミ面近傍の隆起構造」と称する。このフェルミ面近傍の隆起構造に対応する占有準位が、前記した「フェルミ面近傍の占有準位」である。

- [0108] 次に、上記フェルミ面近傍の隆起構造をより明確にするために、図9に示したサンプルA、B、CのUPSスペクトルにおける規格化強度の微分を計算した。
- [0109] 具体的には、グラフ解析ソフトウェアIGOR Pro 6.0を用い、図9に示すUPSスペクトルについて2項スムージング（スムージングファクターは1とした）を11回行い、その後に中心差分法による微分処理を行った。これはUPS測定時のバックグラウンドノイズなどのばらつき要因を平滑化し、微分曲線をスムーズにし、下記の議論を明快にするためである。
- [0110] この処理により得られた微分曲線を図10に示した。図10中の点（ i_i ）、（ i_v ）は図9と同一の横軸位置である。
- [0111] 図10に示す微分曲線によれば、サンプルB、Cの酸化タングステン層80では、光電子分光装置で測定可能な結合エネルギーから点（ i_v ）に至るまでの領域（ v ）においては、微分値は0付近をほぼ前後するのみであり、さらに点（ i_v ）から高結合エネルギー側におおよそ1.2 eVまでの領域（ v_i ）では、微分値は高結合エネルギー側に向かって、ほぼその増加率を増しながら漸増していくのみである。そして、この領域（ v ）、（ v_i ）におけるサンプルB、Cの各微分曲線の形状は、当該各微分曲線の前である図9に示したサンプルB、CのUPSスペクトルとほぼ相似である。したがって、サンプルB、Cの領域（ v ）、（ v_i ）におけるUPSスペクトルとその微分曲線の形状は、指数関数的な形状であると言える。
- [0112] 一方、サンプルAの酸化タングステン層80では、点（ i_v ）付近から点（ i_{ii} ）に向かって急な立ち上がりを見せており、領域（ v ）、（ v_i ）における微分曲線の形状は指数関数的な曲線の形状とは明らかに異なっている。このようなサンプルAについては、図9の微分前のスペクトルにおいても、点（ i_v ）付近から隆起し始め、また指数関数的なスペクトル形状とは異なる、フェルミ面近傍の隆起構造を持つことが確認できる。
- このようなサンプルAの特性は、言い換えると、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりおおよそ1.8～3.6 eV低い範囲内にフェルミ面近傍の占

有準位が存在し、特に、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりおおよそ2.0～3.2 eV低い範囲内にて、対応するフェルミ面近傍の隆起構造が、UPSスペクトルで明瞭に確認できるものである。

[0113] 次に、成膜後大気曝露せずに図9のUPSスペクトルを測定したサンプルA、B、Cの酸化タングステン層80に対し、常温にて大気曝露を1時間行った。そして、再びUPS測定を行い、これによるスペクトルの変化を確認した。その前記領域(y)におけるUPSスペクトルを図11に示す。横軸の取り方は図9と同様であり、図中の点(i i i)、(i v)は図9と同一の横軸位置である。

[0114] 図11に示したUPSスペクトルによれば、サンプルB、Cの酸化タングステン層80では、大気曝露前と同様にフェルミ面近傍の隆起構造は存在しない。これに対し、サンプルAの酸化タングステン層80では、大気曝露後には強度やスペクトル形状に変化はみられるものの、依然としてフェルミ面近傍の隆起構造が存在することが確認できる。これにより、サンプルAについては、一定時間大気曝露を行っても、大気曝露前の特性が維持でき、周辺雰囲気に対して一定の安定性を有することがわかる。

[0115] 以上では、サンプルA、B、Cについて測定したUPSスペクトルに対して議論を行ったが、上記フェルミ面近傍の隆起構造は、XPSや硬X線光電子分光測定でも同様に確認することができる。

[0116] 図12は、サンプルAの酸化タングステン層80の、前記大気曝露後のXPSスペクトルである。なお、比較のため、サンプルAの酸化タングステン層80のUPSスペクトル(図8と同一のもの)を重ね書きした。

[0117] XPS測定条件は、光源がAl K α 線であること以外は、前述のUPS測定条件と同様である。図12において、図中の点(i i i)は図8と同一の横軸位置であり、横軸は図9と同様に、点(i i i)を基準とした相対結合エネルギーで示している。また、XPSスペクトルにおける図8の(i)に該当する線を、図12中で(i)'で示した。

[0118] 図12に示すように、サンプルAの酸化タングステン層80におけるフェ

ルミ面近傍の隆起構造は、XPSスペクトルにおいても、UPSスペクトルの場合と同様に、価電子帯で最も低い結合エネルギーよりもおよそ1.8～3.6 eV低い範囲にて、相当の大きさの隆起構造として、存在を明確に確認することができる。なお、別の実験により、硬X線光電子分光でも同様にフェルミ面近傍の隆起構造が確認できた。

[0119] なお、上記測定においては、光電子分光測定用のサンプルとして、図1に示す有機EL素子1000の構造とは別に、導電性シリコン基板70の上に酸化タングステン層80を形成してなるサンプル1A（図7）を用いた。これは単に、測定中のチャージアップを防ぐための措置であり、本発明の有機EL素子の構造を当該構成に限定するものではない。

[0120] 本願発明者が行った別の実験によれば、図1に示す有機EL素子1000の構成（基板1の片面にITOからなる陽極2、および酸化タングステンからなるホール注入層4を、順次形成した構成）を有するサンプルを用い、UPS、XPS測定を行った場合は、測定中にチャージアップが発生した。

[0121] しかしながら、チャージアップをキャンセルする中和銃を併用すれば、ホール注入層4の各占有準位の示す結合エネルギーの絶対値（例えば、光電子分光装置自体のフェルミ面を原点とするときの結合エネルギーの値）は、サンプル1Aの酸化タングステン層80のものとは異なることがあるものの、少なくともバンドギャップから価電子帯で最も低い結合エネルギーに至る範囲においては、サンプル1Aと同様の形状のスペクトルが得られている。

（ホール注入効率に関する考察）

酸化タングステンからなるホール注入層において、UPSスペクトル等でフェルミ面近傍の隆起構造として確認できるフェルミ面近傍の占有準位が、ホール注入効率に作用する原理は、以下のように考えることができる。

[0122] 酸化タングステンの薄膜や結晶に見られる、前記フェルミ面近傍の占有準位は、酸素欠陥やその類似の構造に由来することが、実験および第一原理計算の結果から多数報告されている。

[0123] 具体的には、酸素原子の欠乏により形成される隣接したタングステン原子

の5d軌道同士の結合軌道や、酸素原子に終端されることなく膜表面や膜内に存在するタングステン原子単体の5d軌道に由来するものと推測されている。これらの5d軌道は、半占あるいは非占状態であれば、有機分子と接触したとき、相互のエネルギー安定化のために、有機分子の最高被占軌道から電子を引き抜くことが可能であると推測される。

[0124] 実際、酸化タングステンと、触媒作用やエレクトロクロミズム、フォトリソリズムなど、多くの共通した物性を持つ酸化モリブデンにおいては、その薄膜上に有機低分子の α -NPDからなる層を積層すると、 α -NPD分子から酸化モリブデン薄膜に電子が移動するとの報告がある（非特許文献2参照）。

[0125] なお、本願発明者は、酸化タングステンにおいては、隣接したタングステン原子の5d軌道同士の結合軌道よりも結合エネルギーが低い、タングステン原子単体の半占5d軌道あるいはそれに類似した構造が、フェルミ面近傍の占有準位に該当するものと考える。

[0126] 図13は、本発明のフェルミ面近傍の占有準位を持つ酸化タングステン層と、 α -NPD層との界面における、エネルギーダイアグラムである。

[0127] 図13中では、まず、当該酸化タングステン層（ホール注入層に該当する）における、価電子帯で最も低い結合エネルギー（図中「価電子帯上端」と表記した）と、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置の結合エネルギー（図中「in-gap state上端」と表記した）を示している。UPSスペクトルにおいては、価電子帯上端は図8の点（iii）に該当し、in-gap state上端は図9の点（iv）に該当する。

[0128] そして、さらに当該酸化タングステン層の上に、 α -NPD（機能層に該当する）を積層したときの、 α -NPD層の厚さと、 α -NPDの最高被占軌道の結合エネルギー、また真空準位との関係も示している。ここで、 α -NPDの最高被占軌道の結合エネルギーとは、UPSスペクトルにおける、当該最高被占軌道によるピークの立ち上がり位置の結合エネルギーである。

[0129] 具体的には、ITO基板上に成膜した当該酸化タングステン層を、光電子

分光装置と当該装置に連結された超高真空蒸着装置との間で基板を往復させながら、UPS測定と α -NPDの超高真空蒸着とを繰り返すことで、図13のエネルギーダイアグラムを得た。UPS測定中にチャージアップは確認されなかったため、図13では、縦軸の結合エネルギーをITO基板のフェルミ面を原点とした絶対値表記にしている。

[0130] 図13から、 α -NPD層の厚さが少なくとも0~0.3nmの範囲、つまり当該酸化タングステン層と α -NPD層との界面付近においては、当該酸化タングステン層の*in-gap state*上端と、 α -NPDの最高被占軌道の結合エネルギーはほぼ等しく、言わば互いの準位が接続した状態になっていることがわかる（以降、これを「界面準位接続」と称す）。なお、ここで言う「等しい」とは、實際上多少の差を含んでおり、具体的には ± 0.3 eV以内の範囲を指す。

[0131] さらに、図13は、前記界面準位接続が、偶然によるものではなく、酸化タングステンと α -NPDとの相互作用により実現しているものであることを示している。

[0132] 例えば、界面における真空準位の変化（真空準位シフト）は、その変化の向きから、界面に電気二重層が、酸化タングステン層側を負、 α -NPD層側を正として形成されていることを示す。また、その真空準位シフトの大きさが2 eV近くと非常に大きいため、電気二重層は化学結合に類する作用により形成されたと考えるのが妥当である。すなわち、前記界面準位接続は、酸化タングステンと α -NPDとの相互作用により実現していると考えべきである。

[0133] 本願発明者は、具体的な相互作用として、以下のメカニズムを推察している。

[0134] まず、フェルミ面近傍の占有準位は、上述のとおり、タングステン原子の5d軌道に由来するものである。これを、以下「隆起構造のW5d軌道」と称する。

[0135] 当該酸化タングステン層の表面において、隆起構造のW5d軌道に、 α -

NPD分子の最高被占軌道が近づくと、相互のエネルギー安定化のために、 α -NPD分子の最高被占軌道から、隆起構造のW5d軌道に電子が移動する。これにより、界面に電気二重層が形成され、真空準位シフト、界面準位接続が起こる。

[0136] さらに具体的には、 α -NPD分子の最高被占軌道は、その確率密度がアミン構造の窒素原子に偏って分布しており、当該窒素原子の非共有電子対を主成分として構成されていることが、第一原理計算による結果として多数報告されている。このことから、当該酸化タングステン層と、アミン系有機分子の層との界面においては、アミン構造の窒素原子の非共有電子対から、隆起構造のW5d軌道に電子が移動すると推察される。

[0137] 上記の推察を支持するものとしては、前述のように酸化タングステンと共通の物性を持つ酸化モリブデンの蒸着膜と、アミン系有機分子であるNPB、 α -NPD、F8BTとの各界面において、図13で示した酸化タングステン層と α -NPD層の界面準位接続と同様の界面準位接続の報告がある（非特許文献3、4、5参照）。

[0138] 本発明の有機EL素子のホール注入層が持つ、優れたホール注入効率は、以上の界面準位接続により説明することができる。すなわち、フェルミ面近傍の占有準位を持つ酸化タングステンからなるホール注入層と、隣接した機能層との間で、界面準位接続が起こり、フェルミ面近傍の占有準位の立ち上がり位置の結合エネルギーと、機能層の最高被占軌道の結合エネルギーがほぼ等しくなる。ホール注入は、この接続された準位間で起こる。したがって、機能層の最高被占軌道にホール注入するときのホール注入障壁は、ほぼ無に等しい。

[0139] しかしながら、フェルミ面近傍の占有準位を形成する要因である酸素欠陥やその類似の構造がまったく無い酸化タングステンというものが、現実に存在するとは考えにくい。例えば、前述のサンプルB、C等、光電子分光スペクトルにおけるフェルミ面近傍の隆起構造がない酸化タングステンにおいても、酸素欠陥やその類似の構造が、極めてわずかにでも存在はしていると考

えるのが妥当である。

[0140] これに対し、先の実験が示すように、サンプルAの酸化タングステン層80に該当するホール注入層4を持つホールオンリー素子HOD-Aおよび有機EL素子BPD-Aが優れたホール注入効率を示す理由を、図14を用いて説明する。

[0141] 酸化タングステン層に機能層を積層するとき、機能層を構成する有機分子の最高被占軌道と、酸化タングステン層のフェルミ面近傍の占有準位とが相互作用するには、界面において、有機分子において最高被占軌道の確率密度が高い部位（例えば、アミン系有機分子におけるアミン構造の窒素原子。図中「注入サイト（y）」で示す）と、酸化タングステン層の酸素欠陥やその類似の構造（図中「注入サイト（x）」で示す）が、相互作用する距離まで接近（接触）する必要がある。

[0142] しかし、図14（b）に示すように、前述のサンプルB、C等、フェルミ面近傍の隆起構造が存在しない酸化タングステン層には、注入サイト（x）が存在するとしても、その数密度は、UPSスペクトルにおいてフェルミ面近傍の隆起構造を発現するまでに至らないほど小さい。したがって、注入サイト（y）が注入サイト（x）と接触する可能性が非常に低い。注入サイト（x）と注入サイト（y）が接触するところにおいてホールが注入されるのであるから、サンプルB、Cはその効率が極めて悪いことがわかる。

[0143] これに対し、図14（a）に示すように、前述のサンプルA等、フェルミ面近傍の隆起構造を持つ酸化タングステン層には、注入サイト（y）が豊富に存在する。したがって、注入サイト（y）が注入サイト（x）と接触する可能性が高く、ホール注入効率が高いことがわかる。

[0144] 以上をまとめると、本発明の有機EL素子が優れたホール注入効率を持つことは、次のように説明できる。

[0145] まず、酸化タングステンからなるホール注入層が、その光電子分光スペクトルにおいてフェルミ面近傍の隆起構造を持つ。これは、酸素欠陥やその類似の構造が、その表面に少なからず存在することを意味する。

[0146] そして、フェルミ面近傍の占有準位自体は、隣接する機能層を構成する有機分子から電子を奪うことで、有機分子の最高被占軌道と界面準位接続する作用を持つ。

[0147] したがって、ホール注入層の表面に、少なからず酸素欠陥やその類似の構造がすれば、フェルミ面近傍の占有準位と、有機分子の最高被占軌道の確率密度が高い部位とが接触する確率が高く、界面準位接続作用が効率的に起こり、優れたホール注入効率が発現することになる。

(ホール注入層の膜減りについて)

本願発明者らは、バンク形成工程を経た有機EL素子の特性を確認するため、上記した評価デバイス(バンク5を省略した構造)とは別に、新たにバンク5を追加した有機EL素子1000(図1)を作製して実験を行った。その結果、上記評価デバイスのように低電圧駆動が可能であり、発光特性が良好に向上することを確認した。

[0148] ここで本願発明者らは、作製した有機EL素子を確認したところ、ホール注入層の厚みが当該層を形成した直後に比べて薄くなっている(以下、「膜減り」と記載する。)ことを見出した。本願発明者らは、このホール注入層の膜減りがバンク形成工程にて発生しているものと推測した。そこでホール注入層の膜減り現象を究明するため、さらに以下の確認実験を行った。

[0149] 具体的手法として、まずガラス基板上にホール注入層となる酸化タンゲステンからなる層を、スパッタリングにより成膜した(成膜条件はホールオンリー素子と同一条件とした)。そして、このホール注入層の上に、所定の樹脂材料(東京応化工業株式会社製「TFR」シリーズ)からなる樹脂材料層を、スピコート法に基づき積層し(室温、2500rpm/25sec)、ベーク処理(100℃、90sec)を経て作製した。次に、現像処理(TMAH2.38%溶液使用、現像時間60sec)及び洗浄処理(純水使用、洗浄時間60sec)を行った。その後、樹脂材料層を剥離した。この樹脂材料層の配設と現像処理、洗浄処理は、実際のバンク形成工程を想定したものである。

[0150] この実験条件と結果を表5に示す。また、表5中の膜密度と膜減り量の関係を示すグラフを図15に示す。

[0151] [表5]

サンプル	サンプルA	サンプルB	サンプルC
全圧 (Pa)	4.8	2.7	2.7
Ar : O ₂	100 : 100	43 : 100	43 : 100
投入電力 (W)	250	500	1000
膜密度 (g/cm ³)	5.43	6.09	6.33
膜減り量 (nm)	57.7	25	20.9
備考/成膜装置	SMD	SOLC IET	SOLC IET

[0152] 表5の実験結果に示すように、ホール注入層である酸化タングステン層は

、成膜直後の膜厚（80 nm）に対し、最終的に23 nm程度の膜厚になった。これにより、実に約57 nm程度の膜厚分に至る酸化タングステン層が膜減りにより消失したことが確認された（特性が最良であるサンプルAを参照）。

[0153] また図15に示すように、酸化タングステン層の膜減り量と膜密度の間には相当の因果関係が存在し、膜密度が低いほど膜減り量が多いことが分かった。

[0154] この理由は、現時点において必ずしも明確ではないが、表4、5と図15のグラフより、酸化タングステン層は、発光特性等の膜特性が良好なほど膜密度が低いことが分かっている。なお本願発明者らが行った別の検討によって、酸化タングステン層は層中に酸素欠陥に由来する構造を有することにより膜密度が低下し、良好なホール注入性が得られるため、素子の低電圧駆動を実現できるものと推測することができる。

[0155] また、本願発明者らが酸化タングステン層の膜減り原因を調べたところ、現像処理または洗浄処理において使用する溶剤により、酸化タングステン層が溶解して発生することを突き止めた。上記のように酸化タングステン層が酸素欠陥に由来する構造を持つと膜密度が低下するが、これは層内に微小な結晶構造が多数形成されるためであると思われる。このように微小な結晶構造の多数形成により、バンクを形成する際の成膜プロセスにおいて用いられる溶剤（現像液、洗浄液等）が酸化タングステン層中に浸入しやすくなり、これに起因して膜減りを発生するものと考えられる。

[0156] ところで一般的には、上記のような膜減りを生じると酸化タングステン層の膜厚が管理しづらくなり、また、素子完成後のホール注入特性に何らかの影響があると懸念される。このため、仮にこのようなホール注入層の膜減りの発生を当業者が知得することとなった場合には、酸化タングステンをを用いてホール注入層を構成することに躊躇すると想定される。

[0157] しかしながら本願発明者らは、あえてこの点を鋭意検討した末、例えば現像条件の変更（現像液濃度を2.38%から0.2%前後まで低下させる）

、またはベーク条件の変更を適切に行うことで、酸化タングステン層の膜減り量を調節できることを見出した。これにより、膜減りを考慮した酸化タングステン層の膜厚制御が可能となる。そこで本願発明者らは、このホール注入層の膜減り量の調節に係る技術を拠り所とし、さらに現実的な発光素子の試作について検討を進め、以下の技術的事項を確認するに至った。

[0158] 発光素子の試作の手順として、まず陽極上に酸化タングステンを含むホール注入層を成膜した。このホール注入層上にバンク材料層を積層し、その後、バンク材料層を、機能層を形成するための開口部を有する所定の形状にパターンニングした（このとき露光、現像、洗浄の各処理を実施する）。その後、前記開口部に対応する位置に機能層を成膜する。機能層上に陰極を形成した。

[0159] この方法で得られた素子の構造を確認したところ、ホール注入層の前記開口部に対応する領域において、酸化タングステンが溶解してなる窪みが形成され、これによってホール注入層は全体として凹入構造を有するように構成されていることを確認した。

[0160] ここで、ホール注入層における凹部の内底面と内側面により囲まれる隅部に着眼し、機能層を構成するインク材料を凹部の隅部を含む内面に対して塗布することにより、機能層の濡れ性が向上し、良好な機能層が形成できであろうとの知見を得た。

[0161] そこで本願発明者らは次の実施の形態に示すように、バンクに規定された領域においては、機能層側の表面を凹入構造に形成するとともに、当該凹入構造内の凹部の内面が機能層に接触する構成に着想したものである。

[0162] 次に、本発明の別の実施の形態について、実施の形態 1 との差異を中心に説明する。

[0163] <実施の形態 2>

（発光素子の概略構成）

図 16 は、実施の形態 2 に係る発光素子 1000C の各層の積層状態を示す模式図であり、図 17 は、図 16 における一点鎖線で囲まれた部分の拡大

図である。

[0164] 図 16 に示すように、実施の形態 2 に係る発光素子 1000C は、RGB の各ピクセルがマトリックス状又はライン状に配置されてなるトップエミッション型の有機 EL 素子であり、各ピクセルは基板 1 上に各層を積層した積層構造となっている。

[0165] 実施の形態 1 の素子 1000 との違いとして、発光素子 1000C では、陽極（陽極 2）の上面に、ITO 層 3 を介してホール注入層 4 を配設している。またバッファ層 6A は省略し、発光層 6B の上に電子注入層 7、陰極 8 の上に封止層 9 を配設している。

[0166] 基板 1 上には、陽極 2 がマトリックス状又はライン状に形成されており、陽極 2 上に、ITO（酸化インジウムスズ）層 3 及び、電荷注入輸送層としてのホール注入層 4 がその順で積層されている。なお、ITO 層 3 が陽極 2 上にのみ積層されているのに対し、ホール注入層 4 は陽極 2 の上方だけでなく基板 1 の上面側全体に亘って形成されている。

[0167] ホール注入層 4 上には、ピクセルを規定するバンク 5 が形成されており、バンク 5 で規定された領域内に発光層 6B が積層されている。さらに、発光層 6B の上には、電子注入層 7、陰極 8、及び封止層 9 が、それぞれバンク 5 で規定された領域を超えて隣のピクセルのものと連続するように形成されている。

[0168] バンク 5 で規定された領域は、ITO 層 3、ホール注入層 4、発光層 6B、及び電子注入層 7 がその順で積層された多層積層構造となっており、それらの積層構造で機能層が構成されている。なお、機能層にはホール輸送層や電子輸送層等の他の層が含まれていても良い。

[0169] （発光素子の各部構成）

陽極 2 は、ここでは単層構造としており、Ag（銀）で形成されている。なお、陽極 2 は、例えば、APC（銀、パラジウム、銅の合金）、ARA（銀、ルビジウム、金の合金）、MoCr（モリブデンとクロムの合金）、NiCr（ニッケルとクロムの合金）等で形成されていても良い。トップエミ

ッション型の発光素子の場合は、光反射性の材料で形成されていることが好ましい。

[0170] ITO層3は、陽極2及びホール注入層4の間に介在し、各層間の接合性を良好にする機能を有する。

[0171] ホール注入層4は、実施の形態1のものと同様であり、良好なホール注入特性を得ることのできる成膜条件により成膜された、酸化タングステン(WO_x)層で構成されている。この材料を用いて構成されたホール注入層4は、バンク5の表面と比較して親液性を有することができる。

(ホール注入層について)

ここで図17に示すように、ホール注入層4は、バンク5の底面に沿って隣のピクセル方向に広がっていると共に、バンク5で規定された領域においてはバンク5底面のレベルよりも沈下した凹入構造に形成されており、所定の溶剤により溶解されて形成された凹部4a(図17において網目のハッチングで示す部分)を備える。そして、ホール注入層4は、バンク5で規定された領域だけが他の領域と比べて膜厚が薄くなっており、前記他の領域の膜厚は全体に亘って略均一である。ホール注入層4が親液性を有する金属化合物からなるため、凹部4aの内面4bはインクに対して濡れ性が良い。したがって、バンク5で規定された領域に滴下されたインクが凹部4aの内面4bに密着しやすく、インクがバンク5で規定された領域に留まりやすい。

[0172] なお、ホール注入層4は、少なくともバンク5の底面における端縁部5aのレベルよりも沈下した凹入構造であれば良く、底面全体のレベルよりも沈下した凹入構造である必要はない。本実施の形態では、底面における端縁部5aのレベルより沈下しているが、底面における中央部5bのレベルより沈下していない凹入構造となっているが、例えば、図17に二点鎖線5cで示すように、中央部5bのバンクの底面のレベルを端縁部5aに揃え、バンク5の底面を平坦にする等して、バンク5の底面全体のレベルより沈下した凹入構造としても良い。

[0173] ホール注入層4は、バンクの下端縁5d相当部位から沈下した凹入構造で

あって、具体的には、ホール注入層 4 の上面におけるバンク 5 に規定された領域が下端縁 5 d 相当部位から基板 1 の上面に対して略垂直下方に沈下している。このように、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位から沈下した凹入構造である場合は、発光層 6 B の膜厚を広範囲に亘って均一にすることができ、発光層 6 B に輝度むらが生じにくい。

[0174] なお、ホール注入層 4 は、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位から沈下した凹入構造に限らず、例えば、図 18 に示すように、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位よりも隣のピクセル側に寄った部位から沈下した構造としても良い。さらに、バンク 5 の下端縁 5 d 相当部位よりもピクセル中央側に寄った部位から沈下した凹入構造であっても良く、その場合は凹部 4 a の輪郭が図 18 に二点鎖線 10 で示すような形状になる。

[0175] さらに、ホール注入層 4 の凹入構造はカップ状であって、より具体的には、凹部 4 a の内面 4 b が、基板 1 の上面と略平行且つ平坦であって発光層 6 B の底面 6 a に接触する内底面 4 c と、当該内底面 4 c の端縁から基板 1 の上面と略垂直な方向に向けて延びており、前記発光層 6 B の側面 6 b に接触する内側面 4 d とで構成されている。このように、凹入構造がカップ状である場合は、内側面 4 d の存在によって凹部 4 a 内のインクが基板 1 の上面と平行な方向へ移動しにくくなるため、バンク 5 で規定された領域にインクをより安定にとどめておくことができる。しかも、凹入構造をカップ状にすると、凹部 4 a の内面 4 b の面積が大きくなり、インクとホール注入層 4 との密着する面積が大きくなるため、バンク 5 で規定された領域にインクをより安定にとどめておくことができる。したがって、発光層 6 B の高精細なパターンニングが可能である。

[0176] なお、ホール注入層 4 の凹入構造はカップ状に限定されず、図 19 に示すように、例えば凹部 4 a の断面形状（図 19 において網目のハッチングで示す部分）が略扇形又は略逆三角形等となる皿状であっても良い。

[0177] 図 17 に戻って、凹部 4 a の平均深さ t は本願発明では特に特定されるものではないが、例えば $5 \sim 100 \text{ nm}$ とすることができる。凹部 4 a の平均

深さ t が 5 nm 以上であれば、凹部 4 a 内に十分な量のインクを溜めることができ、バンク 5 で規定された領域にインクを安定に留めることができる。さらに、バンク 5 端部まで発光層 6 B がはじかれることなく形成されるため、電極 2、8 間のショートを防ぐことができる。

[0178] なお、凹部 4 a の平均深さ t は、触針式段差計もしくは A F M（原子間力顕微鏡）にてホール注入層 4 の表面輪郭を測定し、当該表面輪郭から山となる部分の平均高さと谷となる部分の平均高さとの差を求めて、得ることができる。

[0179] 一方、発光層 6 B の膜厚は特に特定されるものではないが、例えば発光層 6 B の乾燥後の平均膜厚 h が 100 nm 以上の場合において凹部 4 a の平均深さ t が 100 nm 以下であれば、バンク 5 で規定された領域における発光層 6 B の膜厚を均一にすることができる。

[0180] さらに、発光層 6 B の平均膜厚 h と凹部 4 a の平均深さ t との差は 20 nm 以下であることが好ましい。発光層 6 B の平均膜厚 h が凹部 4 a の平均深さ t よりも小さ過ぎる場合は（例えば、 $t - h > 20$ nm の場合は）、図 20（a）に示すように、凹部 4 a の内側面 4 d に発光層 6 B と接触していない部分（発光層 6 B が未塗布の部分）が生じ、その部分において電極 2、8 間のショートが発生するおそれがある。また、発光層 6 B の平均膜厚 h が凹部 4 a の平均深さ t よりも大き過ぎる場合は（例えば、 $h - t > 20$ nm の場合は）、図 20（b）に示すように、バンク 5 の撥液性により発光層 6 B のバンク近傍部分 6 c の膜厚が他の部分よりも薄くなり、当該発光層 6 B の断面形状が略凸形となって、膜厚の違いに起因する発光むらが生じるおそれがある。

[0181] なお、凹部 4 a の内側面 4 d は発光層 6 B の側面 6 b の少なくとも一部に接触していれば良い。例えば、図 17 や図 20（b）に示すように発光層 6 B の平均膜厚 h が凹部 4 a の平均深さ t よりも大きい、若しくは、それらが同じ大きさである場合は、前記発光層 6 B の側面 6 b の少なくとも一部である下方側にだけ前記凹部 4 a の内側面 4 d が接触する。一方、図 20（a）

に示すように発光層 6 B の平均膜厚 h が凹部 4 a の平均深さ t よりも小さい場合は、前記発光層 6 B の側面 6 b の全体に前記凹部 4 a の内側面 4 d が接触する。

[0182] 図 2 1 に示すように、ホール注入層 4 の凹部 4 a 内には、例えば I L 層（中間層）などの親液性層 1 2 が、発光層 6 B の下側に形成されていても良い。この場合は、凹部 4 a の内底面 4 c ではなく親液性層 1 2 の上面 1 2 a にインクが滴下されることになるが、それでも前記上面 1 2 a が親液性であるため、バンク 5 で規定された領域にインクを安定にとどめることができる。但し、親液性層 1 2 によって凹部 4 a が完全に埋まってしまうと前記凹部 4 a の内側面 4 d がインクと接触しなくなってしまうため、前記親液性層 1 2 の平均膜厚 g は凹部 4 a の平均深さ t よりも薄いことが好ましい。

[0183] なお、ホール輸送層 1 2 は、厚み 10 nm ~ 20 nm 程度の層であって、ホール注入層 4 から注入された正孔（ホール）を有機発光層 6 B 内へ輸送する機能を有する。ホール輸送層 1 2 としては、ホール輸送性の有機材料を用いる。正孔輸送性の有機材料とは、生じた正孔を分子間の電荷移動反応により伝達する性質を有する有機物質である。これは、p-型の有機半導体と呼ばれることもある。

[0184] ホール輸送層 1 2 は、高分子材料でも低分子材料であってもよいが、湿式印刷法で製膜される。上層である有機発光層 6 B を形成する際に、これに溶出しにくいよう、架橋剤を含むことが好ましい。正孔輸送性の材料の例としてはフルオレン部位とトリアリールアミン部位を含む共重合体や低分子量のトリアリールアミン誘導体を用いることが出来る。架橋剤の例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどを用いることができる。この場合、ポリスチレンスルホン酸をドーブしたポリ（3、4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT-PSS）や、その誘導体（共重合体など）で形成されていることが好適である。

[0185] バンク 5 は、樹脂等の有機材料又はガラス等の無機材料で形成されており絶縁性を有する。有機材料の例には、アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、

ノボラック型フェノール樹脂等が挙げられ、無機材料の例には、 SiO_2 （シリコンオキサイド）、 Si_3N_4 （シリコンナイトライド）等が挙げられる。バンク5は、有機溶剤耐性を有することが好ましく、また可視光をある適度透過させることが好ましい。さらに、バンク5はエッチング処理、ベーク処理等がされることがあるので、それらの処理に対する耐性の高い材料で形成されることが好ましい。

[0186] バンク5は、少なくとも表面が撥液性である。したがって、バンク5を親液性の材料で形成する場合は、撥水処理を施す等して表面を撥液性にする必要がある。

[0187] また、バンク5は、ピクセルバンクであっても、ラインバンクであっても良い。ピクセルバンクの場合、ピクセルごと発光層6Bの全周を囲繞するようにバンク5が形成される。一方、ラインバンクの場合、複数のピクセルを列ごと又は行ごとに区切るようにバンク5が形成され、バンク5は発光層6Bの行方向両側又は列方向両側だけに存在し、発光層6Bは同列又は同行のものが連続した構成となる。

[0188] 電子注入層7は、陰極8から注入された電子を発光層6Bへ輸送する機能を有し、例えば、バリウム、フタロシアニン、フッ化リチウム、これらの組み合わせ等で形成されることが好ましい。

[0189] 陰極8は、ここでは例えばITO、IZO（酸化インジウム亜鉛）等を用いて単層構造で形成される。トップエミッション型の発光素子の場合は、光透過性の材料で形成されることが好ましい。

[0190] 封止層9は、発光層6B等が水分に晒されたり、空気に晒されたりすることを抑制する機能を有し、例えば、 SiN （窒化シリコン）、 SiON （酸窒化シリコン）等の材料で形成される。トップエミッション型の発光素子の場合は、光透過性の材料で形成されることが好ましい。

[0191] <発光素子1000Cの製造方法>

図22は、実施の形態2に係る発光素子1000Cの製造方法を説明する工程図であり、図23は、図22に続く発光素子1000Cの製造方法を説

明する工程図である。

- [0192] 発光素子 1000C の製造工程では、まず、図 22 (a) に示すように、ガラス製の基板 1 上に例えばスパッタリングにより Ag 薄膜を形成し、当該 Ag 薄膜を例えばフォトリソグラフィでパターニングすることによりマトリックス状又はライン状に陽極 2 を形成する。なお、Ag 薄膜は真空蒸着等で形成しても良い。
- [0193] 次に、図 22 (b) に示すように、例えばスパッタリングにより ITO 薄膜を形成し、当該 ITO 薄膜を例えばフォトリソグラフィによりパターニングすることにより ITO 層 3 を形成する。
- [0194] 続いて、所定の溶剤に対して溶解可能である金属化合物を含む薄膜 11 を形成する。例えば、 WO_x 又は $MoWO_x$ を含む組成物を用いて、真空蒸着法、スパッタ法などによって、基板 1 の上面側全体に亘って均一な膜厚となるように、 WO_x 又は $MoWO_x$ の薄膜 11 を形成する。
- [0195] 次に、図 22 (c) に示すように、例えばフォトリソグラフィ法によって各ピクセル領域（陽極 2 が配置された領域）を取り囲むようにバンク 5 を形成する。その場合、例えば、薄膜 11 上に塗布等により、バンク材料としてのレジスト材料を含む、バンク膜としてのレジスト膜（例えば樹脂膜）を形成し、さらに当該レジスト膜上にレジストパターンを形成し、その後現像液によりエッチング処理してレジスト膜の所望の部位を除去しバンク 5 のパターンを形成する。なお、バンク 5 を無機物材料で形成する場合は、例えば CVD 法等を用いる。エッチング後に残った薄膜 11 の表面に付着するレジスト残渣は、例えばフッ酸等で除去する。さらに、必要に応じてバンク 5 の表面に撥液処理を施す。
- [0196] 次に、図 22 (d) に示すように、薄膜 11 の一部を溶かして凹部 4a を形成しホール注入層 4 とする。これにより、ホール注入層 4 は、バンク 5 で規定された領域だけが他の領域よりも膜厚が薄い構成となる。凹部 4a の形成は、例えば、レジスト残渣除去後のバンク 5 表面に残留するフッ酸等の不純物を純水で洗浄する純水洗浄の際に、その純水で薄膜 11 上面におけるバ

ンク 5 で規定された領域を溶かすことによって行う。その場合、所定の溶剤とは純水であり、凹部 4 a の深さ及び形状は純水洗浄の条件を変えることにより適宜調整可能である。

[0197] 具体的な方法としては、例えば、スピコーターで基板 1 を回転させておき、回転中の基板 1 上に純水（例えば室温）を垂らして洗浄する。その後、基板 1 を回転させ続けながら純水を垂らすのを止めて水を切る。この場合、純水を垂らす時間により凹部 4 a の深さ及び形状を調節可能である。また、薄膜 1 1 の溶解速度は純水の温度によっても変わるため、純水の温度によって凹部 4 a の深さ及び形状を調節することも可能である。

[0198] 凹部 4 a の形成方法は上記に限定されない。例えば、バンク 5 を形成後、薄膜 1 1 の表面に付着するレジスト残渣を純水等の洗浄液を用いて洗浄すると共に、前記洗浄液により前記薄膜 1 1 の一部を溶解させて凹部 4 a を形成しても良い。その場合、所定の溶剤とは洗浄液である。また、現像液によりレジスト膜をエッチング処理しバンク 5 を形成すると共に、前記現像液により薄膜 1 1 の表面に付着するレジスト残渣を洗浄し、かつ、前記薄膜 1 1 の一部を溶解させて凹部 4 a を形成しても良い。その場合、現像液が所定の溶剤である。

[0199] バンク形成処理の際に用いられる洗浄液や現像液などの溶剤を用いて薄膜 1 1 を溶解させホール注入層 4 を形成する場合は、凹部 4 a を形成するために別途に所定の溶剤を用いる必要がなく、また、前記凹部 4 a を形成するための追加の工程を実施する必要もないため、生産効率が良い。

[0200] なお、凹部 4 a の形成は上記所定の溶剤を用いる場合に限定されず、例えば、まず、スパッタとフォトリソを用いて陽極 2 が配置された領域を除いた全ての領域に WO x 又は MoWO x の薄膜を形成し、その上から全ての領域に WO x 又は MoWO x の薄膜を形成することによって、陽極 2 が配置された領域に凹型のホール注入層 4 を形成する等他の方法で行っても良い。

[0201] 次に、図 23 (e) に示すように、バンク 5 で規定された領域内に例えばインクジェット法によりインクを滴下し、そのインクをホール注入層 4 の内

底面 4 c および内側面 4 d に沿って塗布して乾燥させて発光層 6 B を形成する。なお、ディスペンサー法、ノズルコート法、スピンコート法、凹版印刷、凸版印刷等によりインクを滴下しても良い。

[0202] 次に、図 2 3 (f) に示すように、例えば真空蒸着により電子注入層 7 となるバリウム薄膜を形成し、図 2 3 (g) に示すように、例えばスパッタリングにより陰極 8 となる I T O 薄膜を形成し、図 2 3 (h) に示すように、さらに封止層 9 を形成する。

[0203] <実施の形態 3>

実施の形態 3 に係る発光素子 1 0 0 0 D は、ホール注入層の下に I T O 層が形成されていない点、及び、ホール注入層の上に保護膜が形成される点が、実施の形態 2 に係る発光素子 1 0 0 0 C とは大きく異なる。以下では、実施の形態 2 と異なる点について重点的に説明し、実施の形態 2 と同様の点については重複を避けるため説明を簡略若しくは省略する。

[0204] (発光素子 1 0 0 0 D の構成)

図 2 4 は発光素子 1 0 0 0 D の各層の積層状態を示す模式図である。図 2 4 に示すように発光素子 1 0 0 0 D は、基板 1 0 1 上に陽極である陽極 1 0 2 が形成されており、その上に電荷注入輸送層としてのホール注入層 1 0 4 及び保護層 1 1 0 がその順で積層されている。なお、ホール注入層 1 0 4 が基板 1 0 1 の上面側全体に亘って形成されているのに対し、保護層 1 1 0 は陽極 1 0 2 の上方には形成されていない。また、陽極 1 0 2 とホール注入層 1 0 4 との間に I T O 層は介在していない。

[0205] ホール注入層 1 0 4 上にはピクセルを区画するバンク 1 0 5 が形成されており、バンク 1 0 5 で区画された領域内に発光層 1 0 6 B が積層され、発光層 1 0 6 B の上には、電子注入層 1 0 7、陰極である陰極 1 0 8 及び封止層 1 0 9 が、それぞれバンク 1 0 5 で区画された領域を超えて隣のピクセルのものと連続するように形成されている。

[0206] (発光素子の製造方法)

図 2 5 は発光素子 1 0 0 0 D の製造方法を説明する工程図である。発光素

子 1000D の製造工程では、まず、図 25 (a) に示すように、ガラス製の基板 101 上に Al (アルミニウム) 系の材料で陽極 102 を形成し、その上に、後にホール注入層 104 となる WO_x 又は $MoWO_x$ の薄膜 111 を形成し、さらにその上に、後に保護層 110 となる WO_x 又は $MoWO_x$ の薄膜 112 を形成する。当該薄膜 112 はバンク 105 形成時のエッチングの際にホール注入層 104 を保護する機能を有する。

[0207] 次に、図 25 (b) に示すように、薄膜 112 上にバンク 105 を形成する。具体的には、薄膜 112 上にレジスト材料を含むレジスト膜を形成し、さらに当該樹脂膜上にレジストパターンを形成し、その後現像液によりエッチング処理してレジスト膜の所望の部位を除去し、バンク 105 のパターンを形成する。なお、形成後のバンク 105 表面に残ったフッ酸等の不純物は純水等の洗浄液で洗浄し除去するが、その洗浄液によって薄膜 112 の上面におけるバンク 105 で規定された領域が溶けて沈下する。

[0208] さらに、図 25 (c) に示すように、洗浄液による処理を続けると、薄膜 112 のバンク 105 で規定された領域の全てが溶けて保護層 110 の状態になる。そして、薄膜 112 が溶けたことによって薄膜 111 が露出するため、当該薄膜 111 の上面におけるバンク 105 で規定された領域が溶けて沈下し、凹部 104 a が形成される。このようにしてホール注入層 104 が形成される。

[0209] 次に、図 25 (d) に示すように、バンク 105 で規定された領域内に発光層 106 B を形成する。その後の工程は実施の形態 2 に係る工程と同じであるため省略する。

[0210] <実施の形態 4>

実施の形態 4 に係る発光素子 1000E は、ホール注入層が形成されている領域が、実施の形態 3 に係る発光素子 1000D とは大きく異なる。以下では、実施の形態 3 と異なる点について重点的に説明し、実施の形態 3 と同様の点については重複を避けるため説明を簡略若しくは省略する。

[0211] (発光素子の構成)

図26は発光素子1000Eの各層の積層状態を示す模式図である。図26に示すように発光素子1000Eは、基板201上に陽極である陽極202が形成されており、その上に電荷注入輸送層としてのホール注入層204及び保護層210がその順で積層されている。ホール注入層204は、基板1の上面全体に亘って形成されておらず、陽極202上及び当該陽極202の周辺部のみに形成されている。一方、保護層210は陽極202の上方には形成されていない。

[0212] ホール注入層204上にはピクセルを区画するバンク205が形成されており、バンク205で区画された領域内に発光層206Bが積層され、発光層206Bの上には、電子注入層207、陰極である陰極208及び封止層209が、それぞれバンク205で区画された領域を超えて隣のピクセルのものと連続するように形成されている。

[0213] (発光素子の製造方法)

図27は発光素子1000Eの製造方法を説明する工程図である。発光素子1000Eの製造工程では、まず、図27(a)に示すように、ガラス製の基板101上にA1系の材料で陽極102を形成し、次に、陽極102の露出面(上面及び側面)を酸化させることによってホール注入層204となる酸化膜211を形成し、さらにその上に、後に保護層210となる WO_x 又は $MoWO_x$ の薄膜212を形成する。

[0214] 次に、図27(b)に示すように、薄膜212上にバンク205を形成する。バンク205表面に残ったフッ酸等の不純物は純水等の洗浄液で洗浄し除去するが、その洗浄液によって薄膜212上面のバンク205で規定された領域が溶けて沈下する。

[0215] さらに、図27(c)に示すように、洗浄液による処理を続けると、薄膜212はバンク205で規定された領域が全て溶けて最終形態である保護層210の状態になる。また、薄膜212が溶けたことによって酸化膜211のバンク205で規定された領域が露出するため、その領域の上面も溶けて沈下し、凹部204aが形成される。このようにしてホール注入層204が

形成される。

[0216] 次に、図 27 (d) に示すように、バンク 205 で規定された領域内に発光層 206B を形成する。その後の工程は実施の形態 2 に係る工程と同じであるため省略する。

[0217] <実施の形態 5>

図 28 は、実施の形態 5 に係る表示装置等を示す斜視図である。図 28 に示すように、本発明の一態様に係る表示装置 300 は、R、G、又は B の光を出射する各ピクセルが行方向及び列方向にマトリックス状に規則的に配置されてなる有機 EL ディスプレイであって、各ピクセルが本発明の一態様に係る発光素子で構成されている。

[0218] (変形例)

以上、本実施の形態に係る発光素子、表示装置、および発光素子の製造方法を実施の形態に基づいて具体的に説明してきたが、本発明の一態様に係る発光素子、表示装置、および発光素子の製造方法は、上記の実施の形態に限定されない。

[0219] また、発光素子は、トップエミッション型に限定されず、ボトムエミッション型であっても良い。

[0220] <その他の事項>

本明細書において言及する占有準位とは、少なくとも 1 つの電子によって占められた電子軌道による電子準位、いわゆる半占軌道の準位を内含するものとする。

[0221] 本発明の有機 EL 素子は、素子単独で用いる構成に限定されない。複数の有機 EL 素子を画素として基板上に集積することにより有機 EL パネルを構成することもできる。このような有機 EL ディスプレイは、各々の素子における各層の膜厚を適切に設定することにより実施可能である。

産業上の利用可能性

[0222] 本発明の有機 EL 素子は、携帯電話用のディスプレイやテレビなどの表示素子、各種光源などに利用可能である。いずれの用途においても、低輝度が

ら光源用途等の高輝度まで幅広い輝度範囲で低電圧駆動される有機ＥＬ素子として適用できる。このような高性能により、家庭用もしくは公共施設、あるいは業務用の各種ディスプレイ装置、テレビジョン装置、携帯型電子機器用ディスプレイ、照明光源等として、幅広い利用が可能である。

符号の説明

- [0223]
- 1 TFT基板
 - 2、102、202 陽極
 - 3 ITO（インジウム酸化スズ）層
 - 4、104、204 ホール注入層（酸化タングステン層）
 - 4a 凹部
 - 4c 凹部の内底面
 - 4d 凹部の内側面
 - 5、105、205 バンク
 - 5a バンクの底面
 - 5c バンクの底面のレベル
 - 5d バンクの下端縁
 - 6A バッファ層
 - 6B、106B、206B 発光層
 - 6a 発光層の底面
 - 6b 発光層の側面
 - 7 電子注入層
 - 8、108、208 陰極
 - 8A バリウム層
 - 8B アルミニウム層
 - 9 封止層
 - 10 基板
 - 70 導電性シリコン基板
 - 80 酸化タングステン層

300 表示装置

1000、1000C~1000E 有機EL素子

1000A 光電子分光測定用サンプル

1000B ホールオンリー素子

請求の範囲

- [請求項1] 陽極と、
陰極と、
前記陽極と前記陰極との間に配置され、有機材料を用いてなる発光層を含む、1または複数の層からなる機能層と、
前記陽極と前記機能層との間に配置されたホール注入層と、
前記発光層を規定するバンクと、を備え、
前記ホール注入層は、酸化タングステンを含み、
価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8～3.6 eV低い結合エネルギー領域内に占有準位を有し、
前記バンクに規定された領域においては前記機能層側の表面の一部が他の部分よりも前記陽極側に位置する凹入構造に形成され、
前記凹入構造における凹部の内面が前記機能層に接触している
有機EL素子。
- [請求項2] 前記占有準位の存在によって、前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーが前記占有準位の結合エネルギーの近傍に位置づけられている
請求項1に記載の有機EL素子。
- [請求項3] 前記ホール注入層と前記機能層との積層界面において、前記占有準位の結合エネルギーと前記機能層の最高被占軌道の結合エネルギーの差が±0.3 eV以内である
請求項1に記載の有機EL素子。
- [請求項4] 前記ホール注入層は、UPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8～3.6 eV低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有する
請求項1～3のいずれかに記載の有機EL素子。
- [請求項5] 前記ホール注入層は、XPSスペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8～3.6 eV低い結合エネルギー領域

内に、隆起した形状を有する

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

[請求項6] 前記ホール注入層は、UPS スペクトルの微分スペクトルにおいて、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域に渡り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有する

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

[請求項7] 前記機能層は、アミン系材料を含んでいる

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

[請求項8] 前記機能層は、ホールを輸送するホール輸送層、注入されたホールと電子とが再結合することにより発光する発光層、光学特性の調整または電子ブロックの用途に用いられるバッファ層の少なくともいずれかである

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

[請求項9] 前記ホール注入層における前記占有準位は、価電子帯で最も低い結合エネルギーより $2.0 \sim 3.2 \text{ eV}$ 低い結合エネルギー領域内に存在している

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

[請求項10] 前記バンクは撥液性であり、前記ホール注入層は親液性である

請求項 1 に記載の有機 EL 素子。

[請求項11] 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の有機 EL 素子を備える表示装置。

[請求項12] 陽極を準備する陽極準備工程と、

アルゴンガスと酸素ガスにより構成されたガスをスパッタ装置のチャンバー内のガスとして用い、前記ガスの全圧が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ、酸素ガス分圧の全圧に対する比が 50% 以上 70% 以下であって、さらにターゲット単位面積当たりの投入電力密度が 1 W/cm^2 以上 2.8 W/cm^2 以下となる成膜条件下で、前記

陽極の上方に前記酸化タングステン層を成膜する酸化タングステン層形成工程と、

前記酸化タングステン層の上方に、レジスト材料を含むレジスト膜を形成し、現像液によりエッチング処理し、バンクを形成するバンク形成工程と、

前記バンクを形成した後、前記酸化タングステン層表面に付着するレジスト残渣を洗浄液を用いて洗浄するとともに、前記洗浄液で前記酸化タングステン層の一部を溶解させ、上面の一部分が上面の他の部分よりも前記陽極側に位置し、内底面と前記内底面に連続する内側面とを備える凹部を有するホール注入層を形成するホール注入層形成工程と、

前記バンクにより規定された領域内にインクを滴下し、前記ホール注入層の前記凹部の内面に前記インクを接触するように塗布して乾燥させ、機能層を形成する機能層形成工程と、

前記機能層の上方に、陰極を形成する陰極形成工程と、

を有する有機EL素子の製造方法。

[請求項13]

陽極を準備する陽極準備工程と、

アルゴンガスと酸素ガスにより構成されたガスをスパッタ装置のチャンバー内のガスとして用い、前記ガスの全圧が 2.7 Pa 超 7.0 Pa 以下であり、かつ、酸素ガス分圧の全圧に対する比が 50% 以上 70% 以下であって、さらにターゲット単位面積当たりの投入電力密度が 1 W/cm^2 以上 2.8 W/cm^2 以下となる成膜条件下で、前記陽極の上方に前記酸化タングステン層を成膜する酸化タングステン層形成工程と、

前記酸化タングステン層の上方に、レジスト材料を含むレジスト膜を形成し、現像液によりエッチング処理し、バンクを形成するとともに、前記現像液により前記タングステン層表面に付着するレジスト残渣を洗浄し、且つ、前記洗浄液により前記酸化タングステン層の一部

を溶解させ、その上面の一部が上面の他の部分よりも前記陽極側に位置し、内底面と前記内底面に連続する内側面とを備える凹部を有するホール注入層を形成するホール注入層形成工程と、

前記バンクにより規定された領域内にインクを滴下し、前記ホール注入層の前記凹部の内面に前記インクを接触するように塗布して乾燥させ、機能層を形成する機能層形成工程と、

前記機能層の上方に、陰極を形成する陰極形成工程と、

を有する有機EL素子の製造方法。

[請求項14]

前記酸化タングステン層形成工程では、前記酸化タングステン層を、UPSスペクトルが、価電子帯で最も低い結合エネルギーより1.8～3.6 eV低い結合エネルギー領域内に、隆起した形状を有するように成膜する

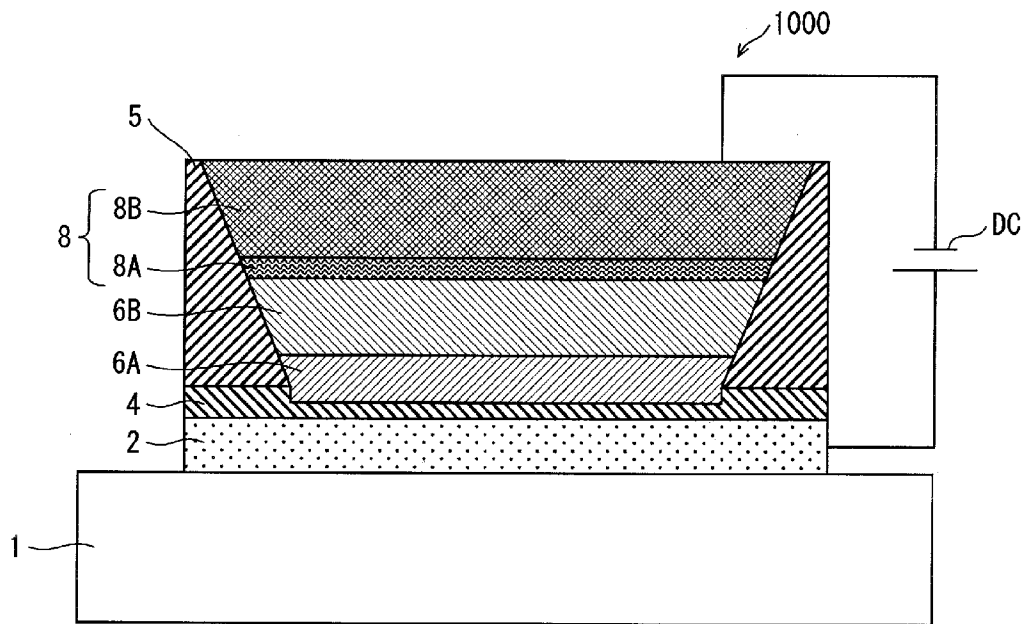
請求項12記載の有機EL素子の製造方法。

[請求項15]

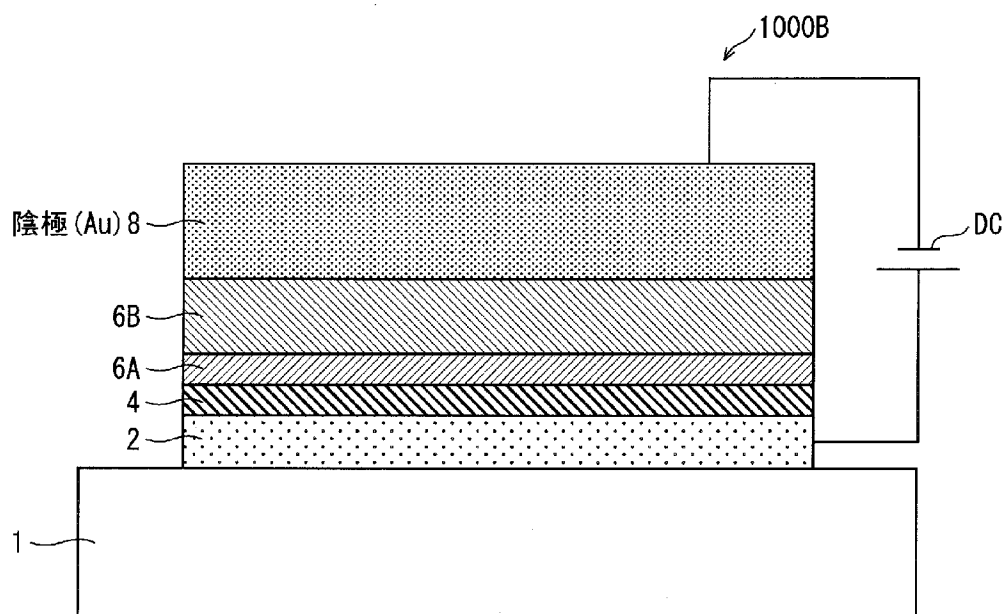
前記酸化タングステン層形成工程では、UPSスペクトルの微分スペクトルが、価電子帯で最も低い結合エネルギーより2.0～3.2 eV低い結合エネルギー領域に渡り、指数関数とは異なる関数として表される形状を有するように前記酸化タングステン層を成膜する、

請求項12記載の有機EL素子の製造方法。

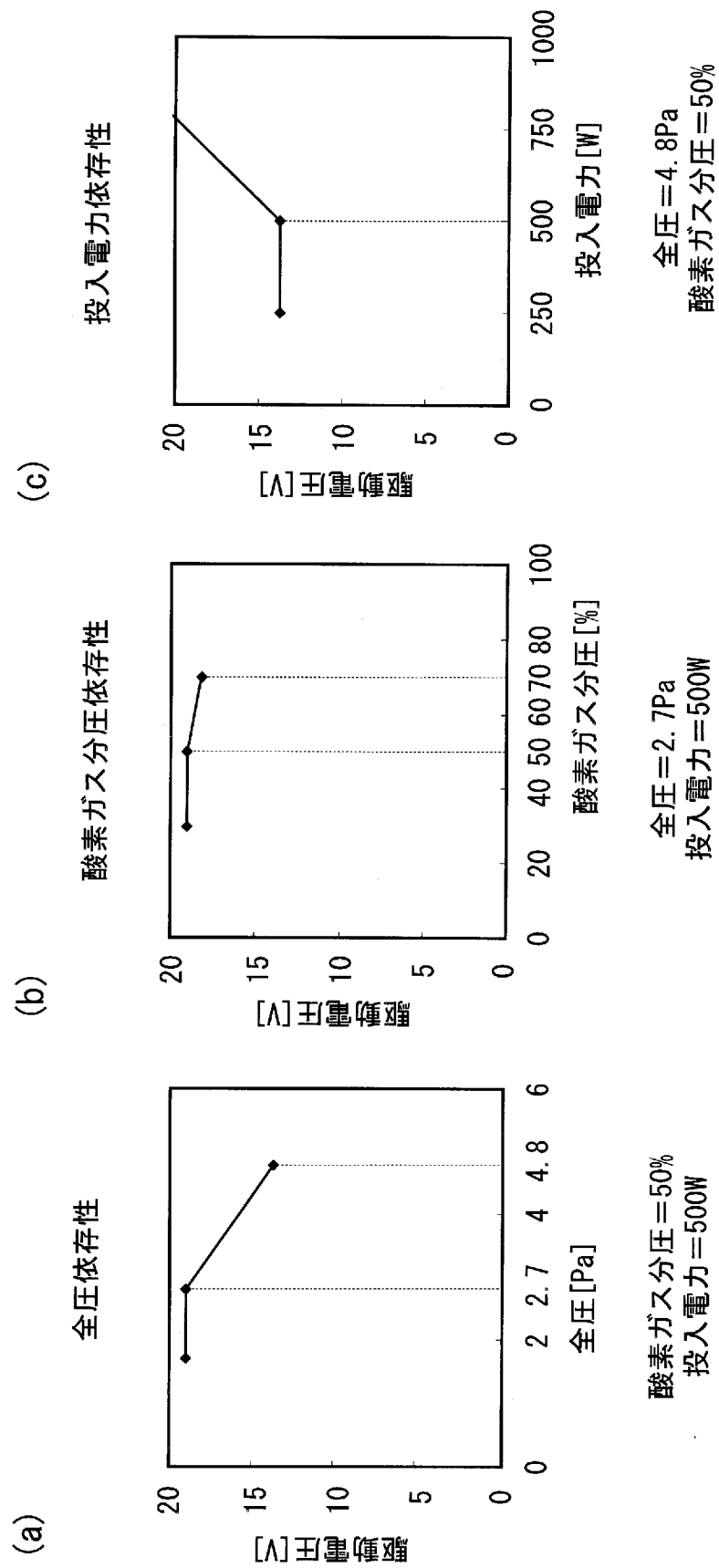
[図1]



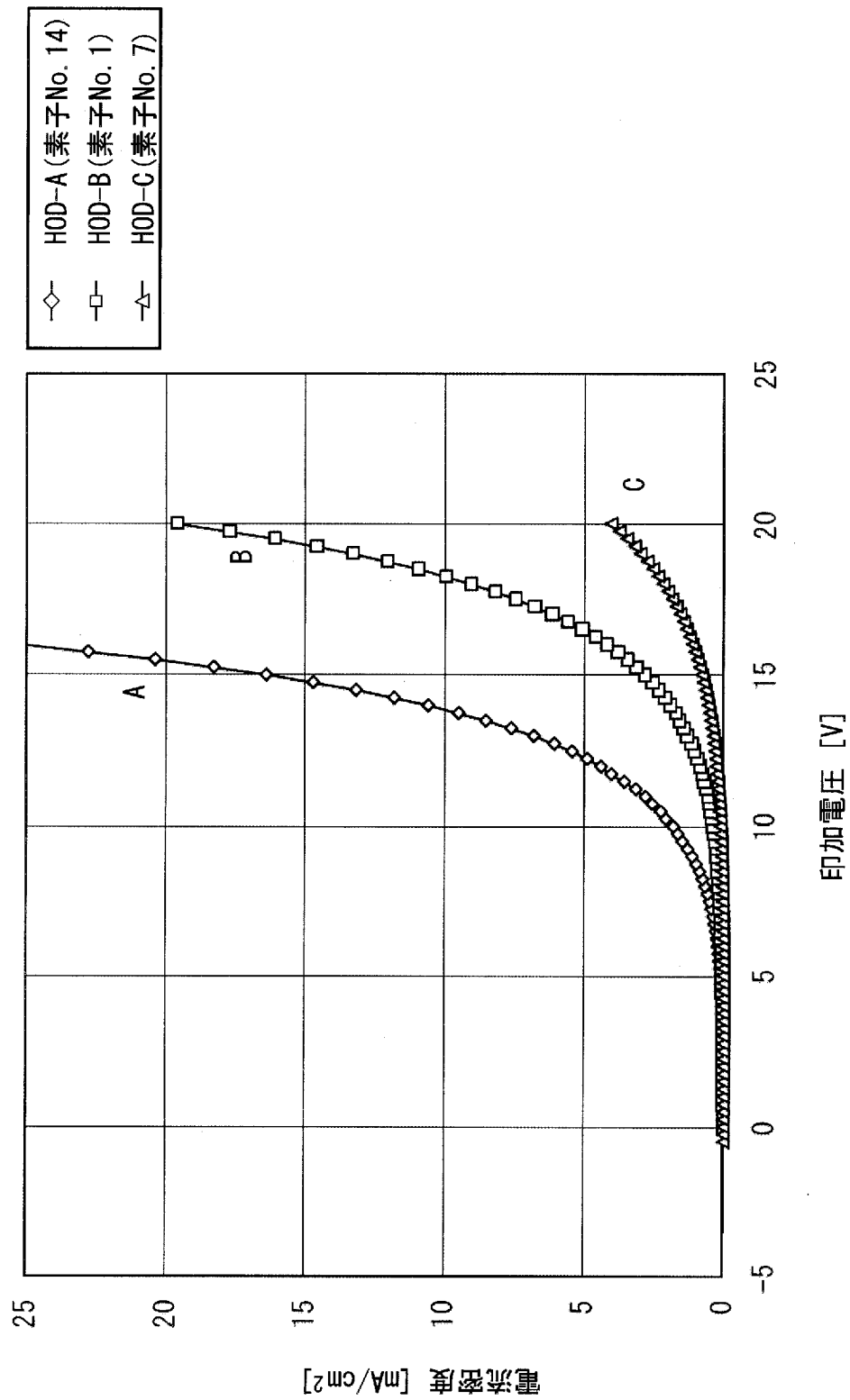
[図2]



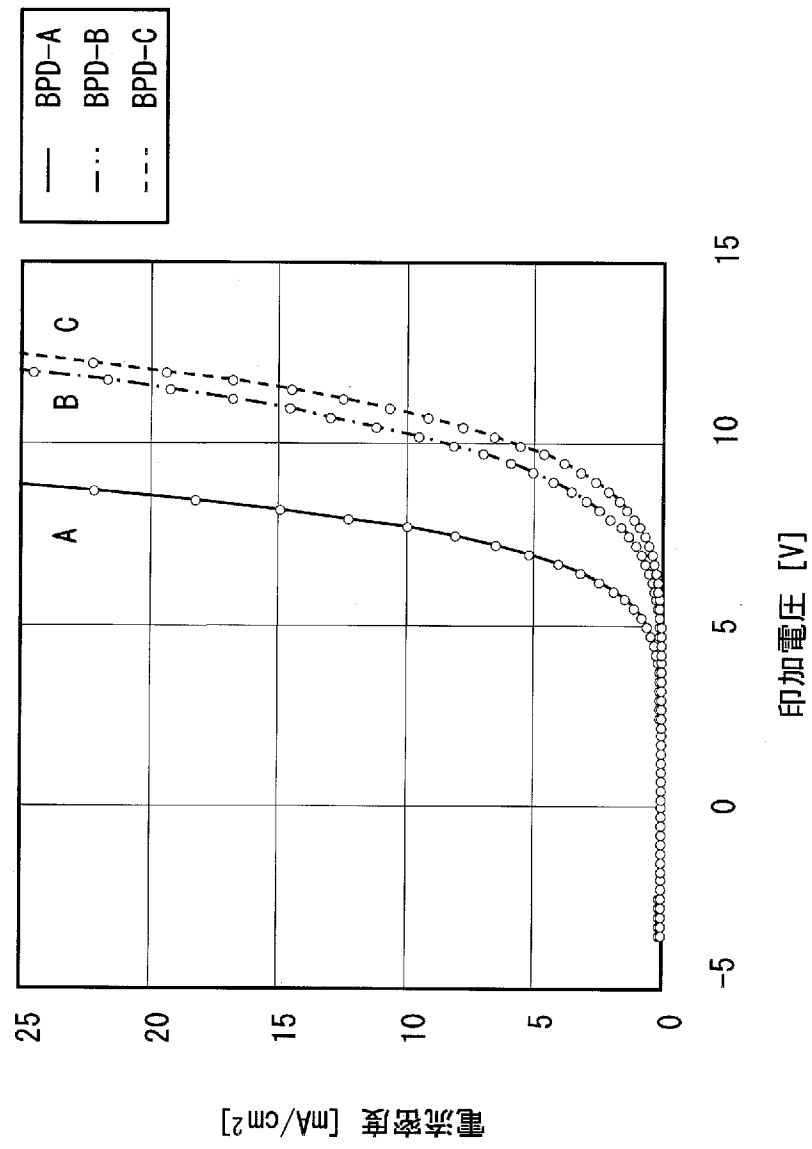
[図3]



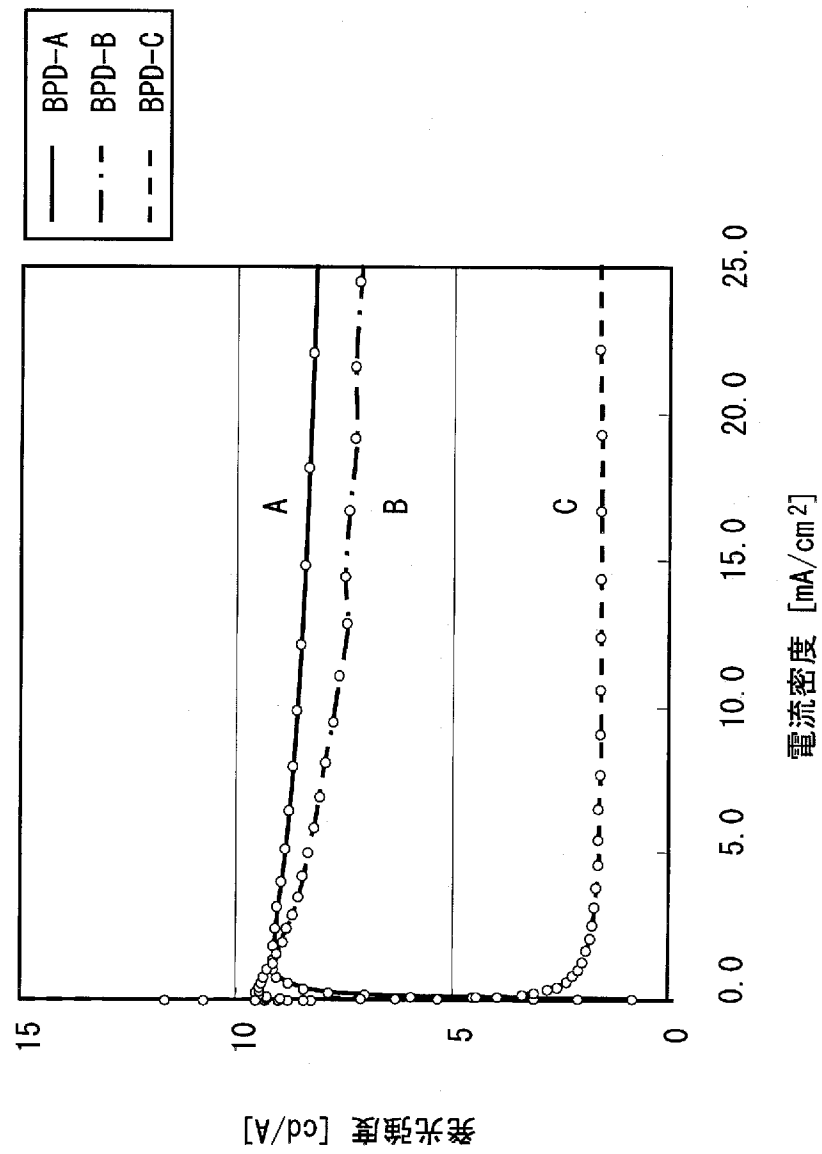
[図4]



[図5]

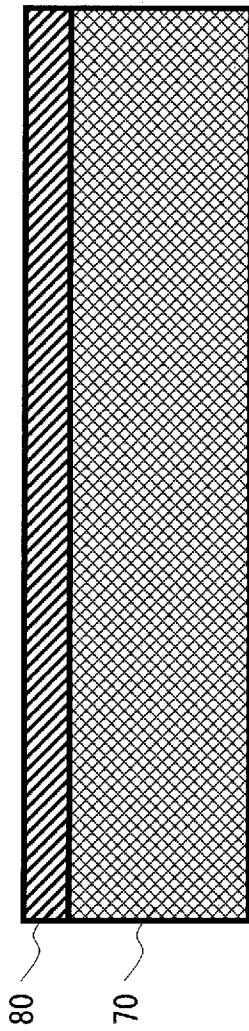


[図6]

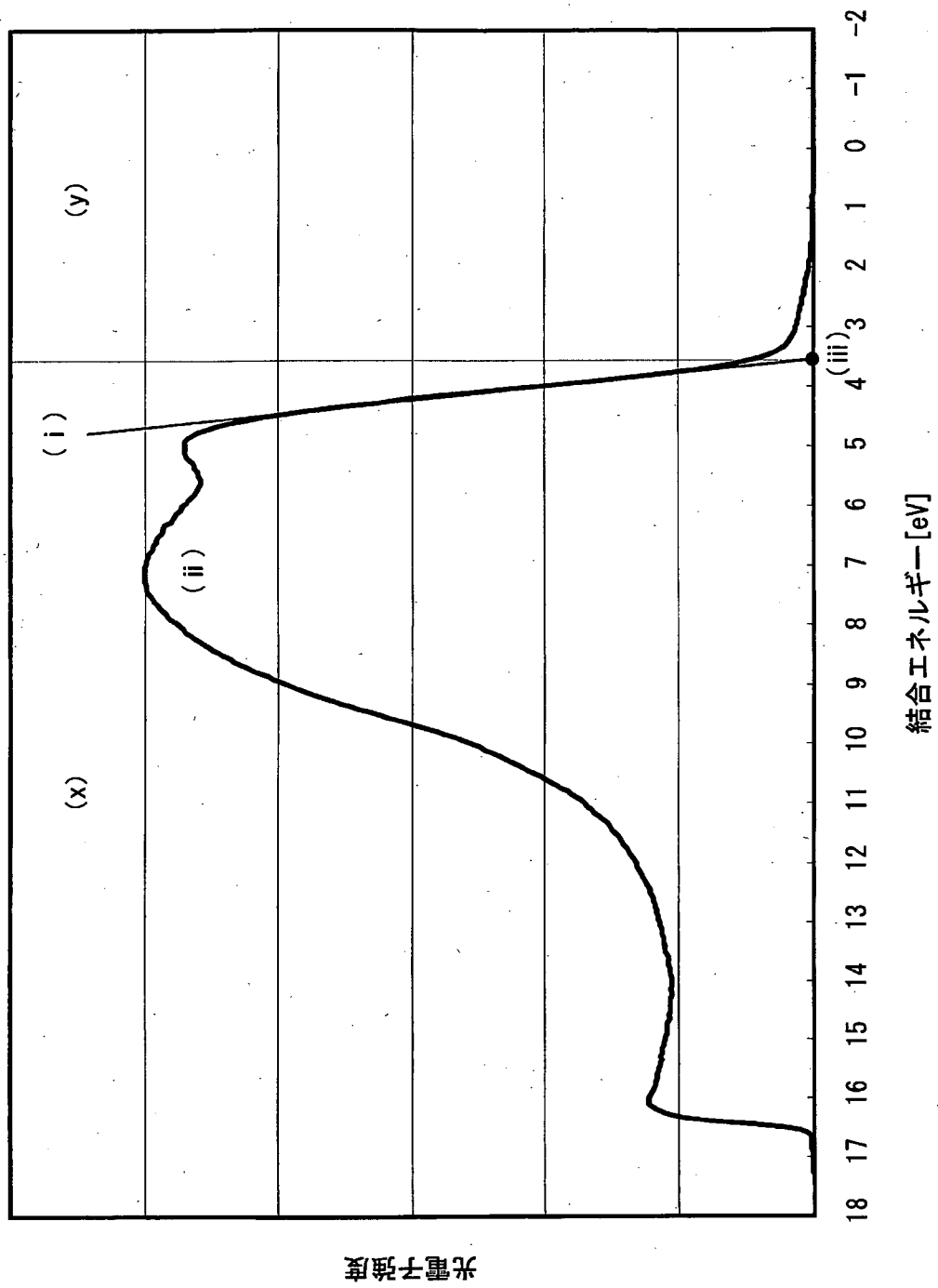


[図7]

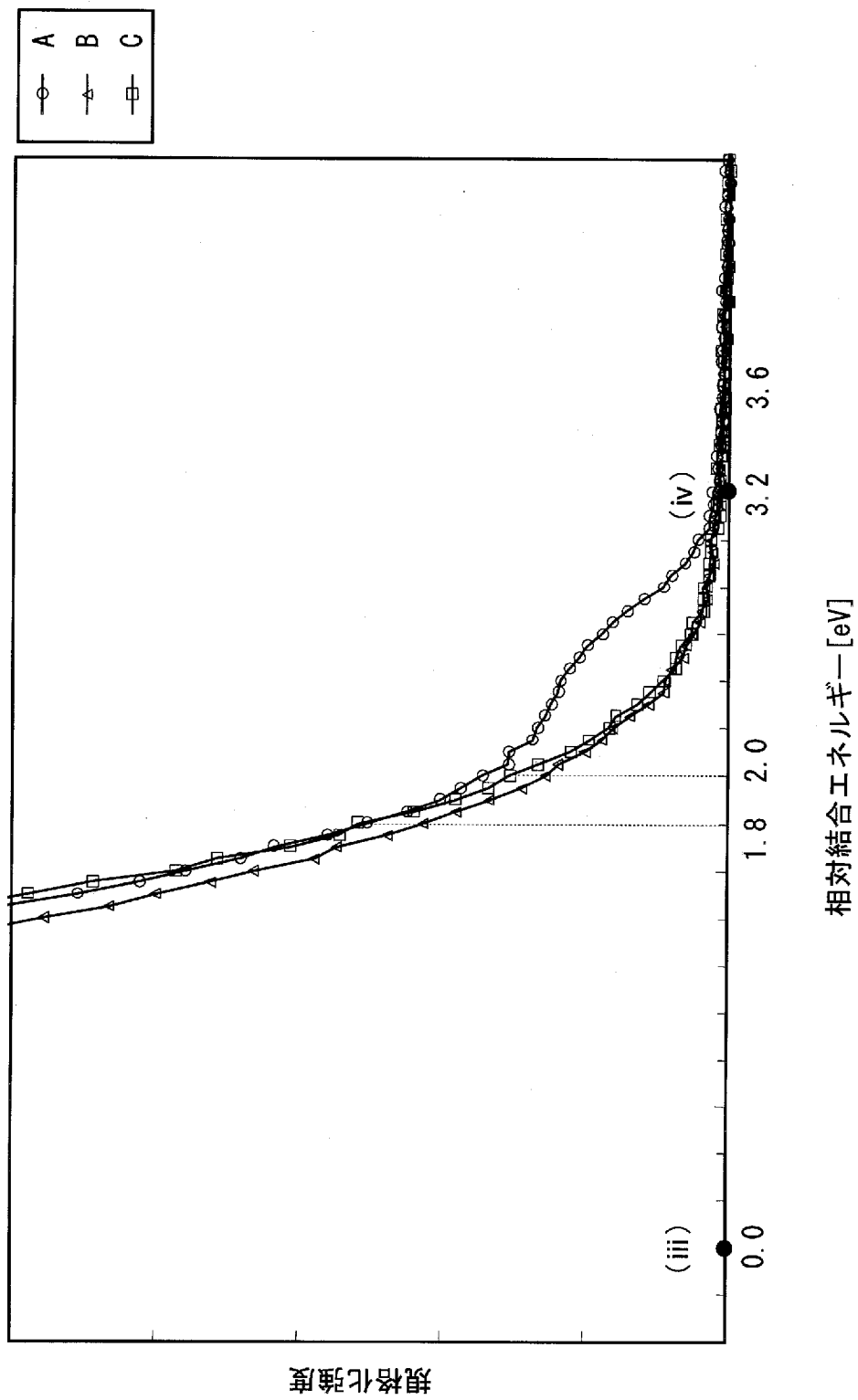
1000A (光電子分光測定用サンプル)



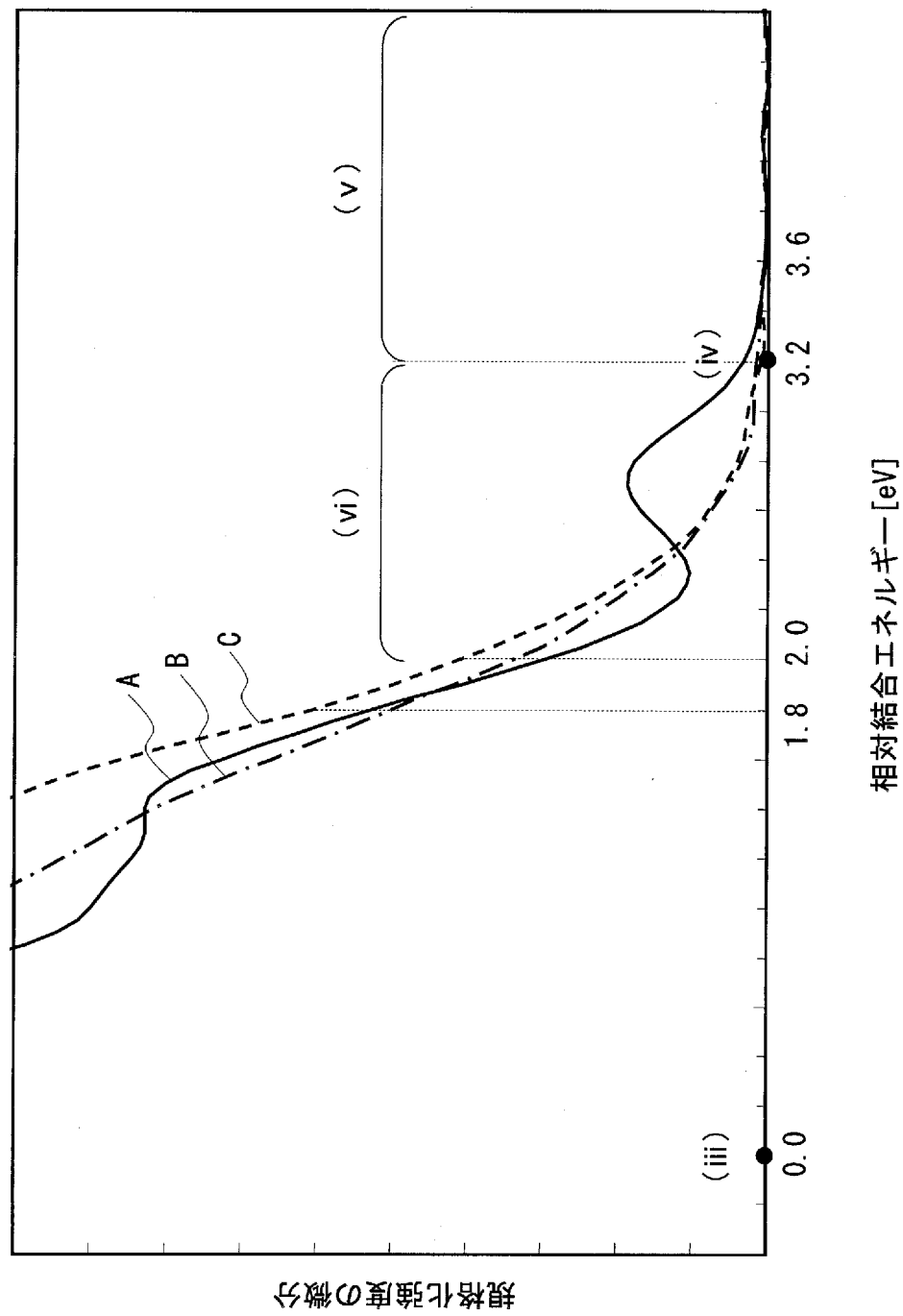
[図8]



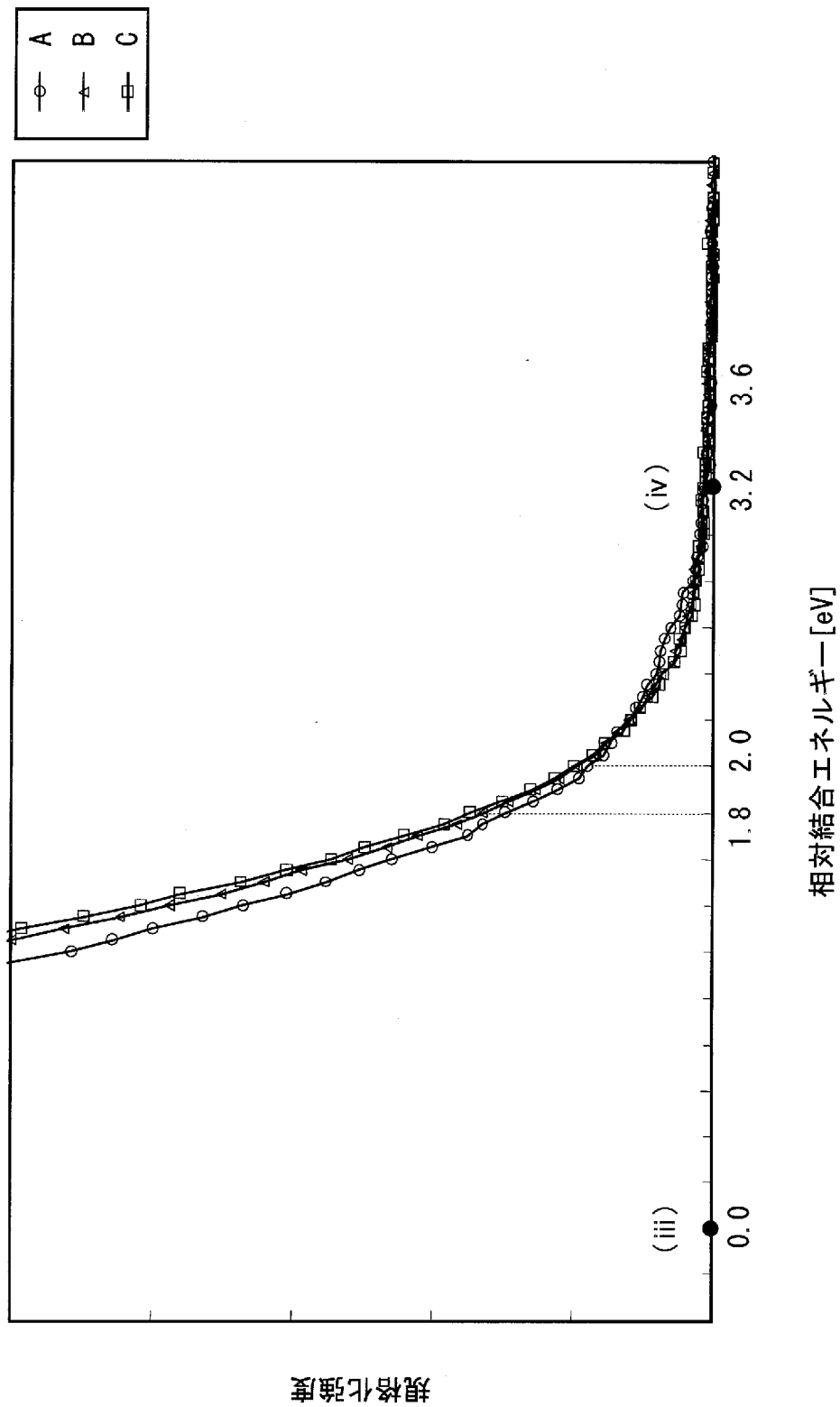
[図9]



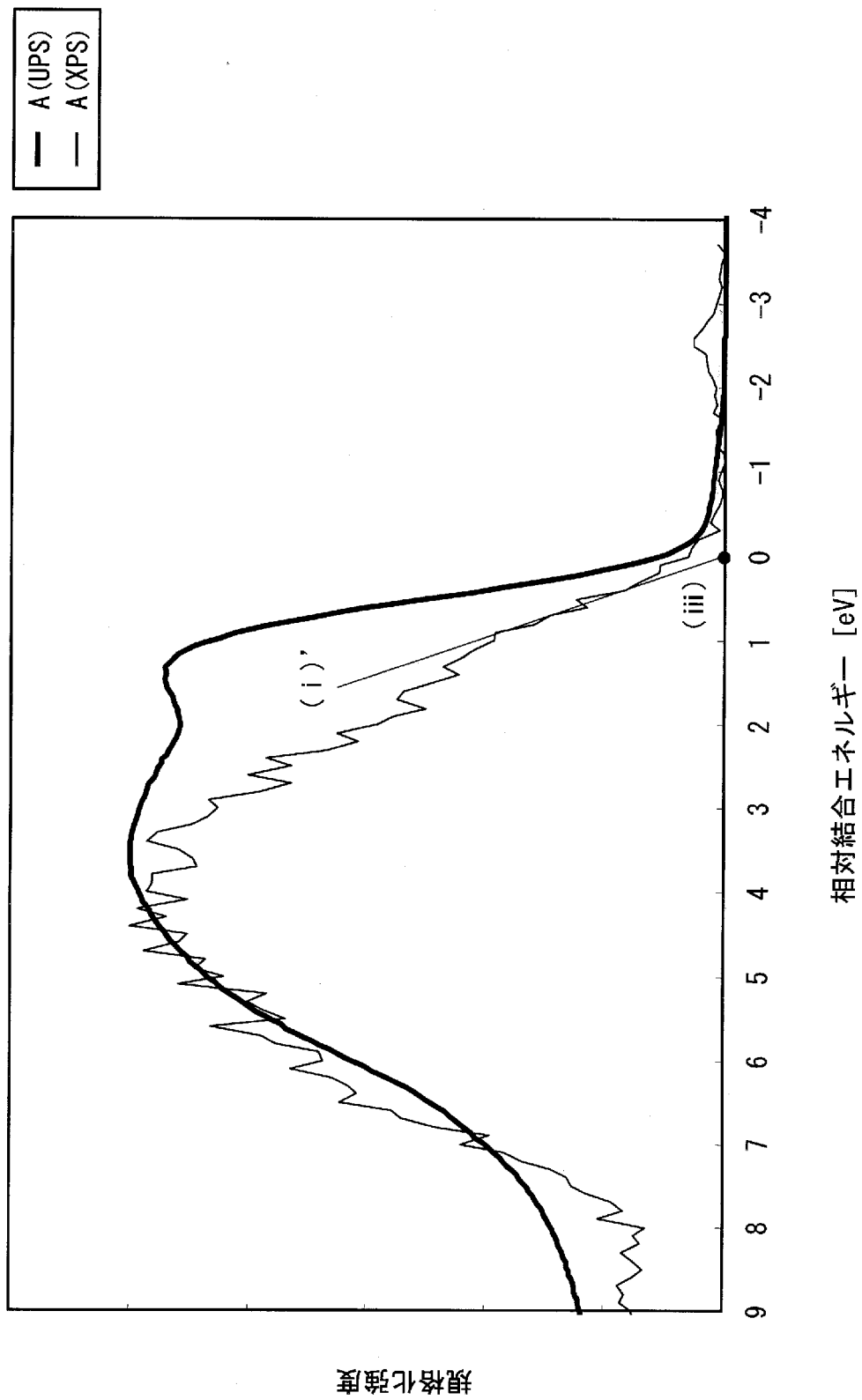
[図10]



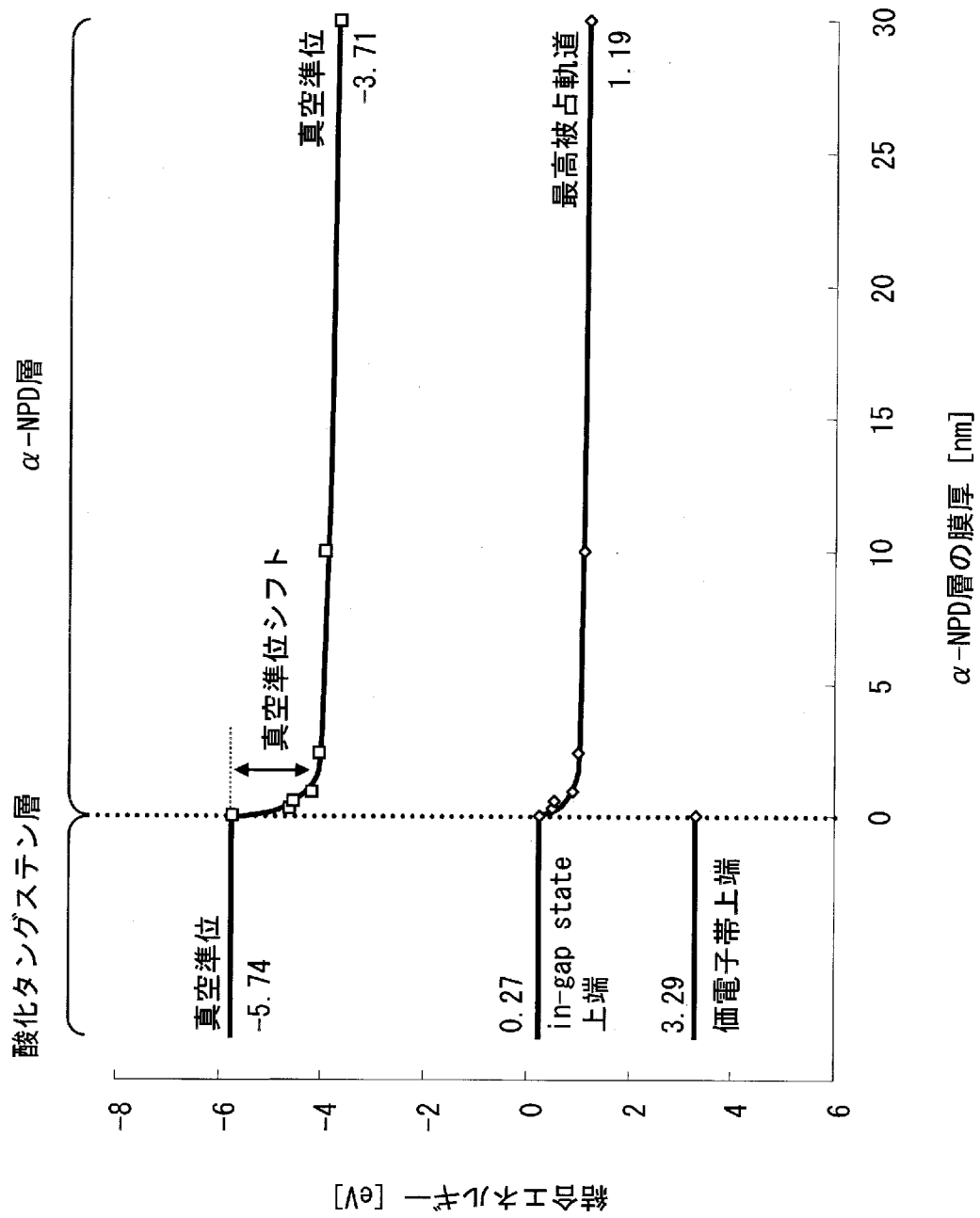
[図11]



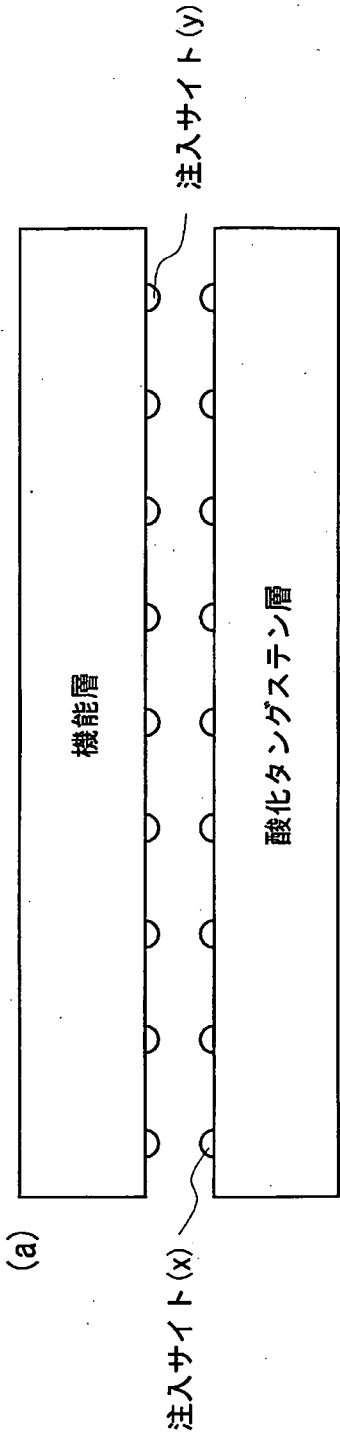
[図12]



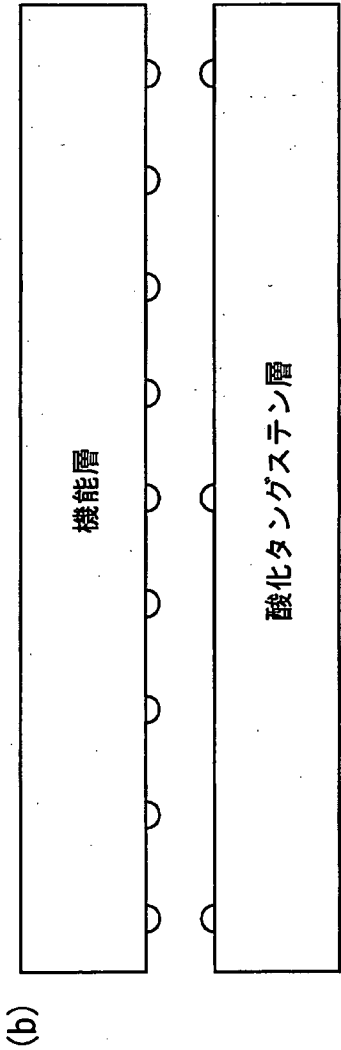
[図13]



[図14]

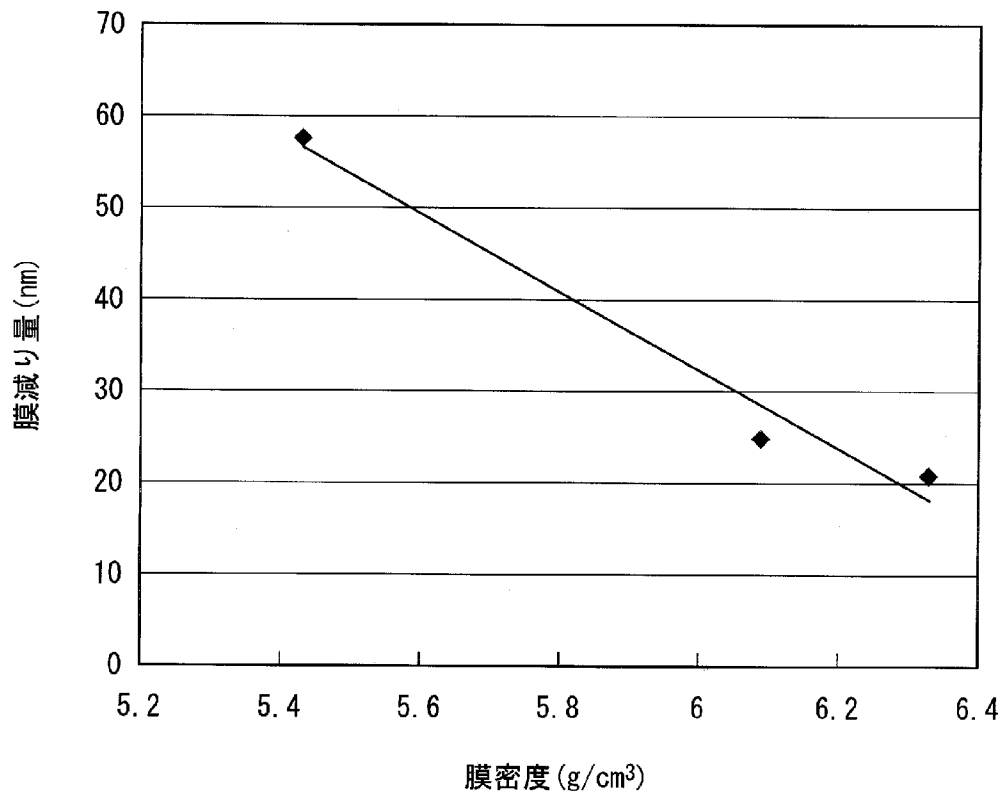


(A : 酸化タングステン層の注入サイトが適度な場合)

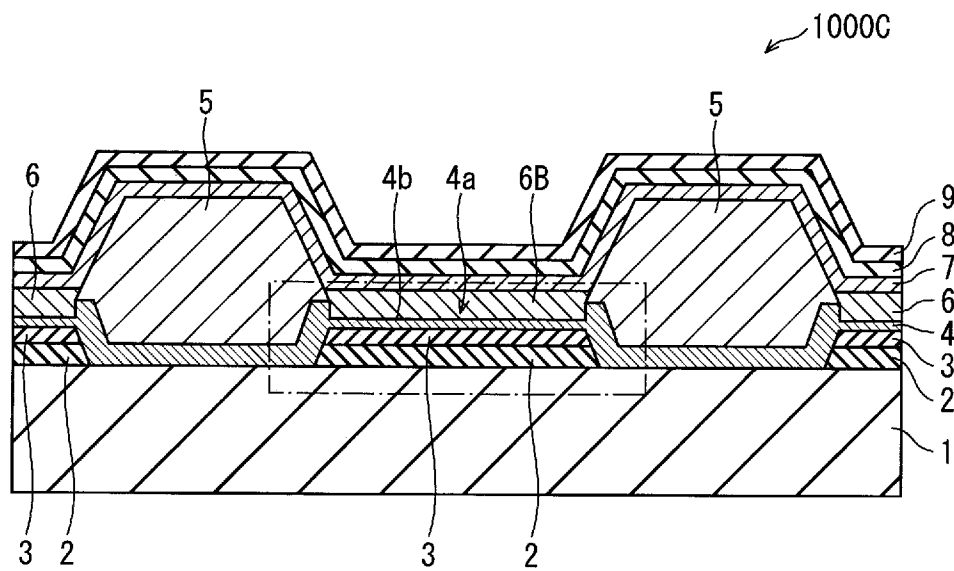


(B, C : 酸化タングステン層の注入サイトがない、あるいは不足した場合)

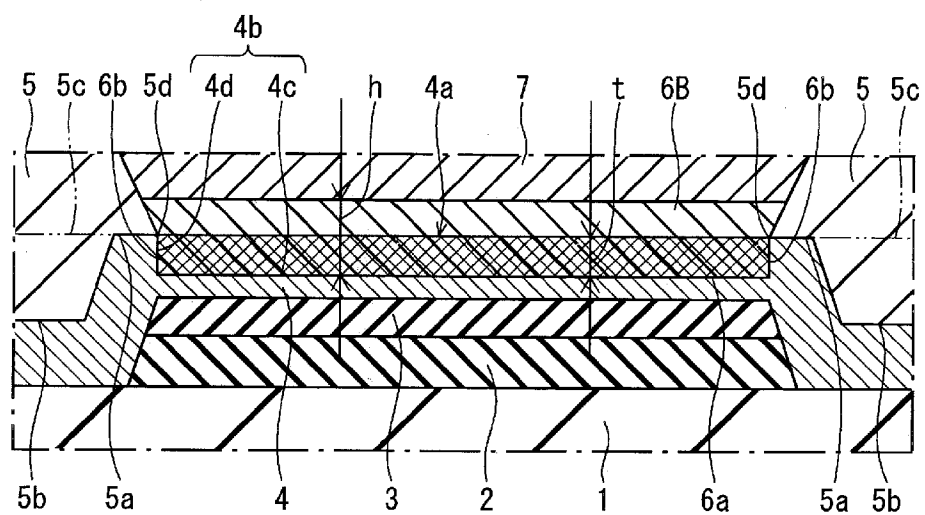
[図15]



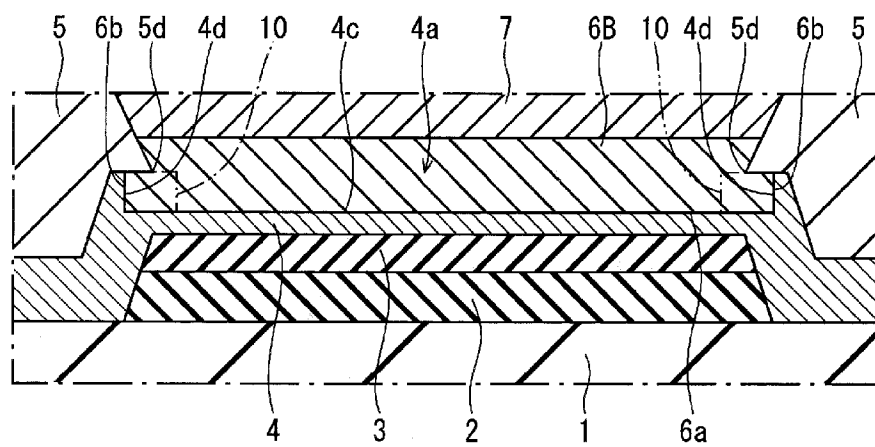
[図16]



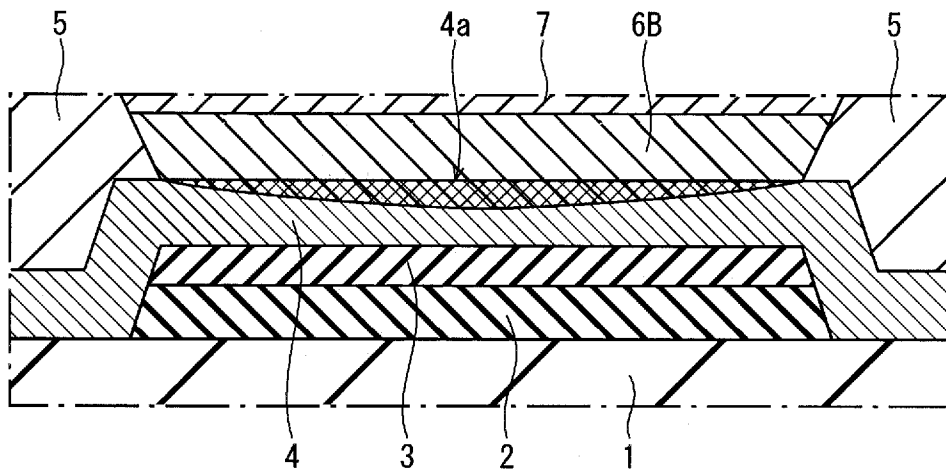
[図17]



[図18]

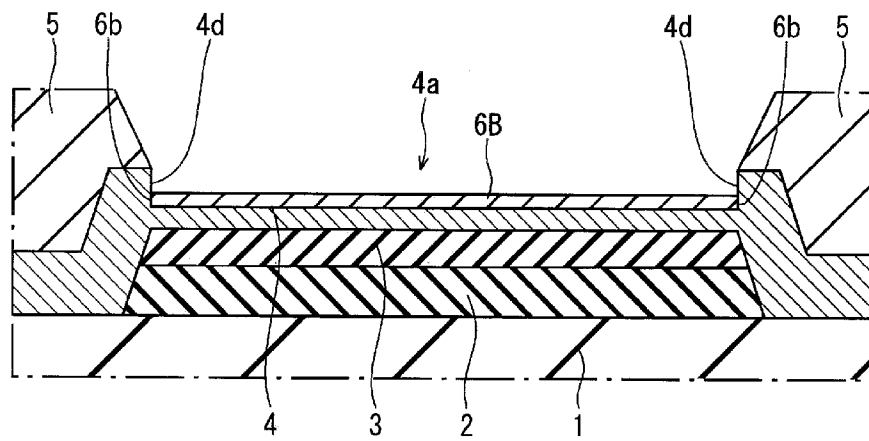


[図19]

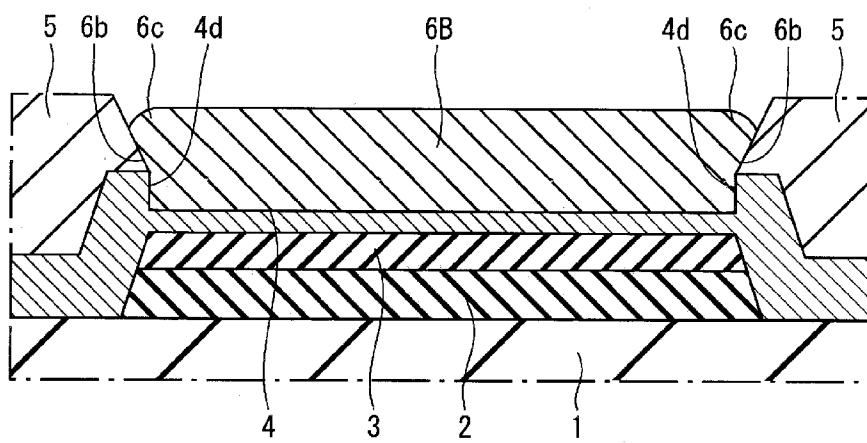


[図20]

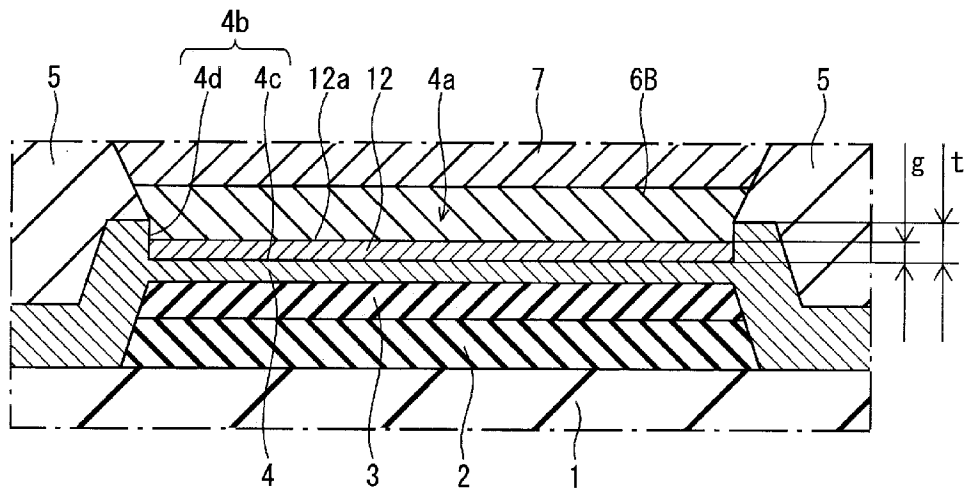
(a)



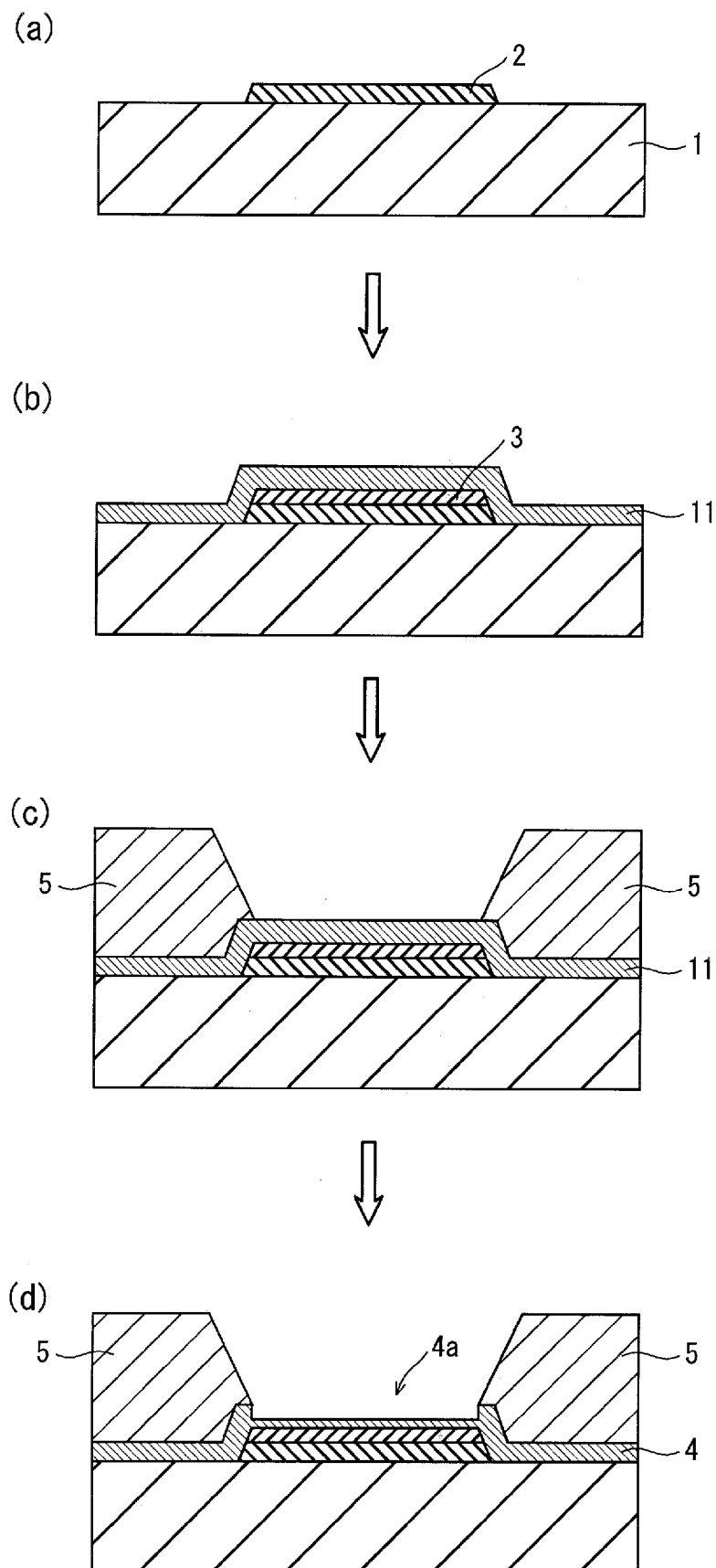
(b)



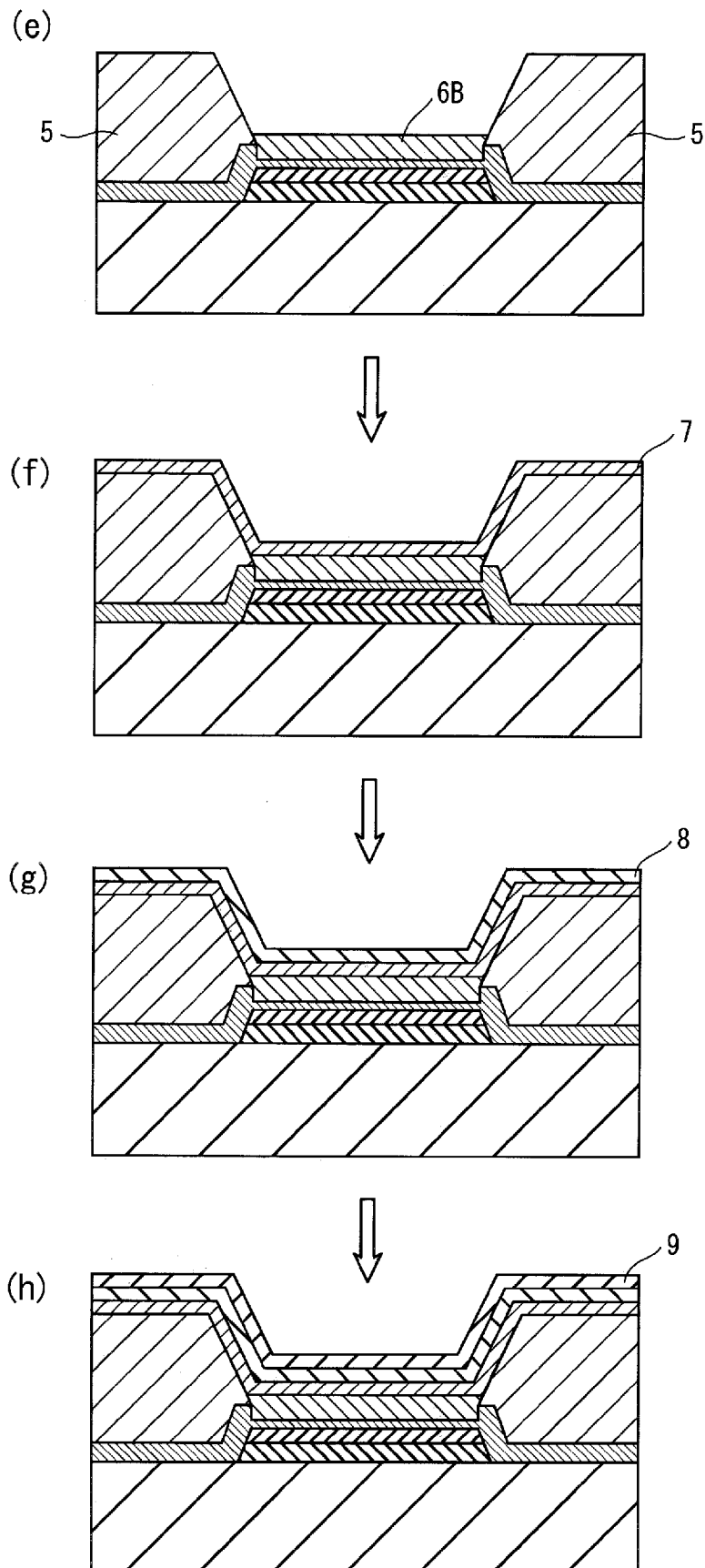
[図21]



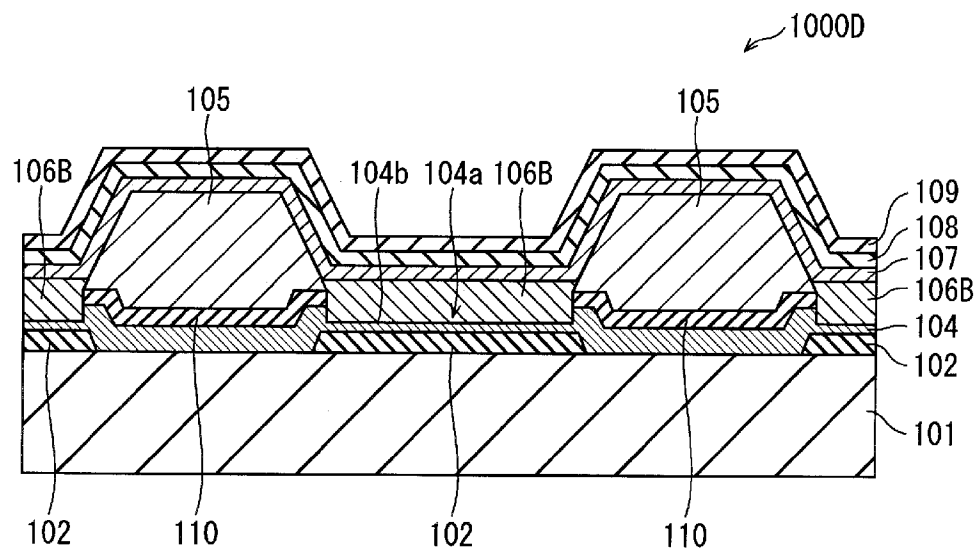
[図22]



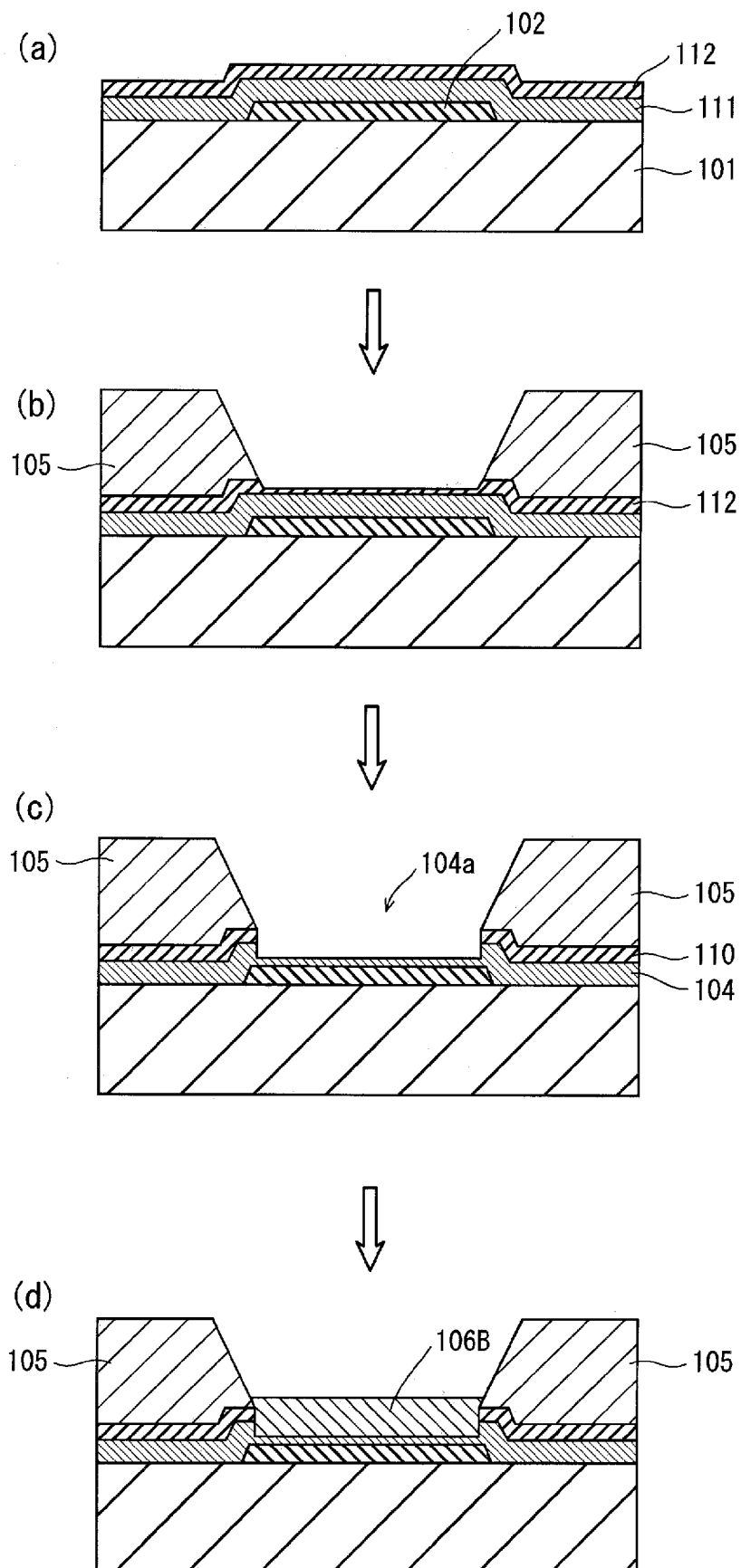
[図23]



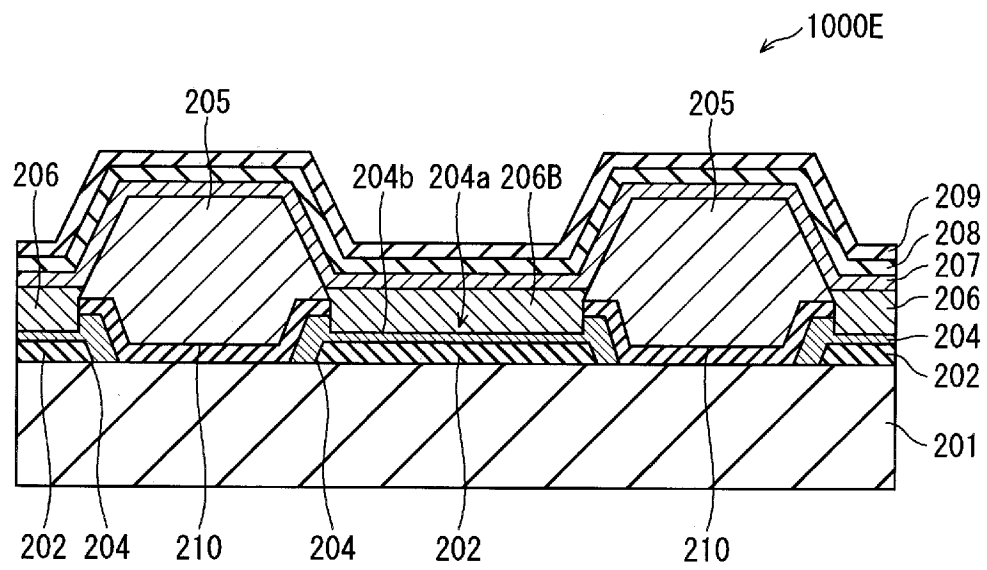
[図24]



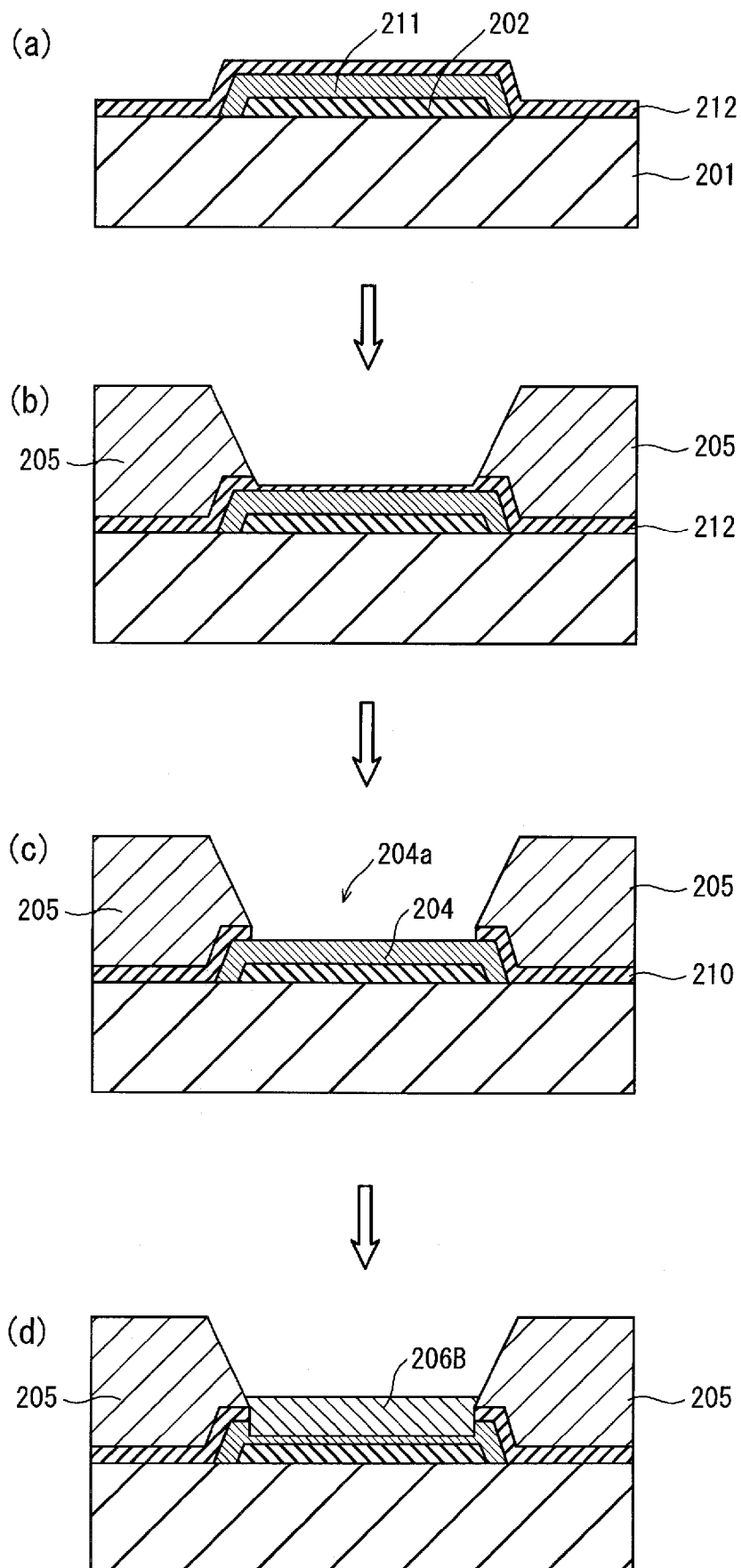
[図25]



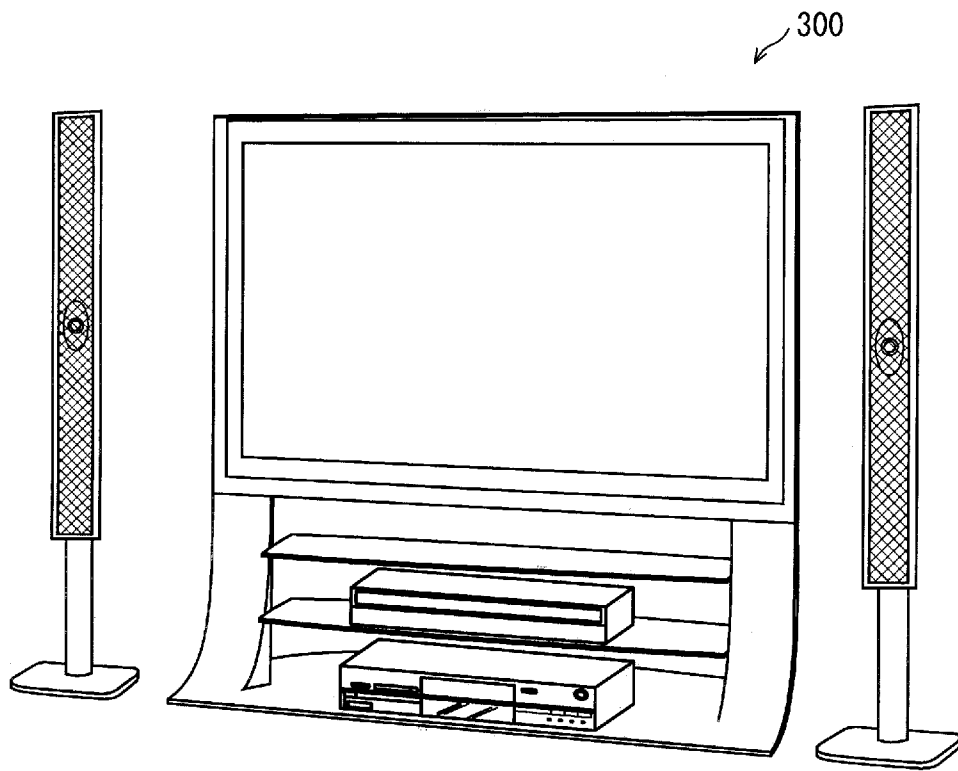
[図26]



[図27]



[図28]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50 (2006.01) i, H05B33/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/032444 A1 (Panasonic Corp.), 25 March 2010 (25.03.2010), entire text; all drawings & WO 2010/032443 A1	1-15
A	JP 2010-10670 A (Panasonic Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraph [0014]; fig. 6 (Family: none)	1-15
A	JP 2010-50107 A (Panasonic Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), entire text; all drawings & JP 4418525 B & WO 2009/107323 A1 & KR 10-2009-0121272 A	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2010 (27.08.10)Date of mailing of the international search report
07 September, 2010 (07.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004993

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Min Jung Son, et al., Interface electronic structures of organic light-emitting diodes with WO ₃ interlayer: A study by photoelectron spectroscopy, Organic Electronics, 2009, Vol. 10, Issue 4, pages 637-642	1-15
A	Kenji KOIZUMI et al., "α-NPD/MoO ₃ Kaimen ni Okeru Denshi Kozo", 2009 Nen Shunki Dai 56 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, separate vol.3, 30 March 2009 (30.03.2009), page 1279	1-15
A	Kaname kanai, et al., Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer, Organic Electronics, 2010.02, Vol. 11, Issue 2, pages 188-194	1-15
A	JP 2010-103374 A (Panasonic Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraph [0012] & US 2010/0102310 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50, H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/032444 A1 (パナソニック株式会社) 2010.03.25, 全文、 全図 & WO 2010/032443 A1	1-15
A	JP 2010-10670 A (パナソニック株式会社) 2010.01.14, 【0014】 【図6】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-50107 A (パナソニック株式会社) 2010.03.04, 全文、全図 & JP 4418525 B & WO 2009/107323 A1 & KR 10-2009-0121272 A	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 洋平

2 0

3 2 1 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Min Jung Son, et al., Interface electronic structures of organic light-emitting diodes with WO3 interlayer: A study by photoelectron spectroscopy, Organic Electronics, 2009, Vol. 10, Issue 4, pages 637-642	1-15
A	小泉健二 他, α -NPD/MoO ₃ 界面における電子構造, 2009年春期 第56回応用物理学関係連合講演会予稿集, 第3分冊, 2009.03.30, 第1279頁	1-15
A	Kaname kanai, et al., Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer, Organic Electronics, 2010.02, Vol. 11, Issue 2, pages 188-194	1-15
A	JP 2010-103374 A (パナソニック株式会社) 2010.05.06, 【0012】 & US 2010/0102310 A1	1-15