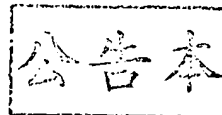


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)



764287

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96101308

※申請日期：96 年 01 月 12 日

※IPC 分類：H05B 33/14 (2006.01),

H01L 51/56 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 有機電激發光元件及其製造方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 電裝股份有限公司
(英) DENSO CORPORATION

代表人：(中) 1. 深谷紘一
(英)

地 址：(中) 日本國愛知縣刈谷市昭和町一一一
(英) 1-1, Showa-cho, Kariya-city, Aichi-pref., 448-8661 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 寺亮之介
(英) TERA, RYONOSUKE
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 井野功治
(英) INO, KOUJI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 森薰
(英) MORI, KAHORU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 石田泰三
(英) ISHIDA, TAIZOU
國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/01/23 ; 2006-013576 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/01/23 ; 2006-013576 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種有機電激發光發光元件及其製造方法。

【先前技術】

彩色有機電激發光顯示器一般於基板上具備依序層積有：濾色層、氣體阻障層及有機電激發光構造體而成的構成。

更具體據知為組合發出白色光的有機電激發光構造體與濾色器時，在透明的基板上依序層積：濾色層、保護層、氣體阻障層、以及進行發出白色光的有機電激發光構造體元件的構造。

在此，氣體阻障層是設來用以防止，起因於以樹脂所形成的濾色層和由保護層所揮發的水份等之白色發光有機電激發光構造體的暗點和發光效率降低等的缺點。

因此，氣體阻障層，係要求無針孔、其階梯覆蓋良好、極力解決崩裂等之缺陷等。進而，除此以外，也要求透明性、表面之平坦性等之性能。

在以往，氣體阻障層之例，係如日本特開第 2004-158199 號公報和特開第 2004-241371 號公報等所示，提供使用無機材料和金屬材料之氧化物、氮化物、氧氮化物者。又，其他也提供一種作為氣體阻障層，係使用吸水率小的有機材料之薄膜，或者例如，如日本特開第 2003-

(2)

109748 號公報所示，層積無機材料與有機材料而提昇氣體阻障性者。

而且，具有這樣的氣體阻障層之有機電激發光元件，係藉由於基板上形成濾色層，且在其上形成氣體阻障層，便在其上形成有機電激發光構造體所製造成。

在此，氣體阻障層的形成方法有：形成氣體阻障層的手段有：旋塗法、蒸鍍法、濺鍍法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、原子層成長法 (ALD、Atomic Layer Deposition) 等。

可是，習知此種有機電激發光元件，於氣體阻障層成膜後，在該氣體阻障層上形成有機電激發光構造體的電極時，使用微影法來進行電極圖案化。

此時，氣體阻障層會因電極的蝕刻液被侵蝕，且有形成針孔等缺陷之虞。因此，氣體阻障層必需為對電極的蝕刻液具有耐性的材料。

例如，電極材料一般雖是使用 ITO (銦錫氧化物)，但此時蝕刻液例如多半為使用王水等酸性液體的情形。

此時，曝露於蝕刻液的氣體阻障層為金層之氧化物和酸氮化物、氮化物，還有矽的氧化物和酸氮化物、氮化物，由於該氣體阻障層受到蝕刻液的侵蝕，因此結果，氣體阻障性變差。因此，對策上必須將氣體阻障層的膜增厚，或者設置化學性安定的保護層。

但是，氣體阻障層，一般藉由增厚其膜厚，由於其表面變粗，因此形成在該氣體阻障層之上的有機電激發光構

(3)

造體很容易產生被覆不良。

一旦產生這樣的被覆不良，擔心會有因暗點和電場集中之破壞等的顯示缺點和因氣體阻障層之所有應力增加產生崩裂，來自藉由氣體阻障層之光吸收增加的有機電激發光構造體之輸出光的損失、以及基板撓曲的影響等之缺點。

除此之外，會產生氣體阻障層的膜厚分佈，且會產生因氣體阻障層的光透過特性和干擾效應之元件內的發光特性不勻。發現尤其在基板採用樹脂基板時，該氣體阻障層之厚膜化的影響更顯著。又，此種厚膜化由生產性以及成本面來看，亦會招致氣體阻障層的構造和製造過程的複雜化。

又，在氣體阻障層方面，對抑制針孔和被覆不良等的缺陷，其形成手法的選定也很重要。

在上述之習知氣體阻障層之形成方法中，除了旋塗法原料需為液狀、為了燒成和硬化需要加熱等的後處理外，由於多數為樹脂材料和水玻璃等易吸水的原料，因此必需組合異種材料等予以層積化來確保氣體阻障性的做法。

又，在蒸鍍法和濺鍍法等之 PVD (Physical Vapor Deposition) 法方面，由於缺乏被覆性，還因來自團簇狀粒子之薄膜的脫落等極易形成缺陷和針孔，對確保氣體阻障性能則有增加膜厚的必要。

一方面，藉由普通的 CVD 法等形成氣體阻障層時，雖亦考慮基層之濾色層和保護層的耐熱性，以比較低溫進

(4)

行成膜，但此時，雖然被覆性被改善，但不光是膜的緻密性差，還因原料氣體的不完全反應於膜中形成缺陷，且氣體阻障性惡化。因此，有必要採用層積不同材料的氣體阻障層，或增加膜厚。

又，在藉由 CVD 法之一的原子層成長法形成氣體阻障層時，與上述之氣體阻障層的形成方法相比，能形成缺陷少的氣體阻障層。因此，雖然膜厚變薄亦能實現良好的氣體阻障性，但除了薄之外，仍擔心因上述之蝕刻過程等的影響擴大。

【發明內容】

本發明為有鑑於上述問題所完成的發明，目的在於提供一於有機電激發光（電激發光）構造體與濾色器之間介設氣體阻障層而成的有機電激發光元件。進而，目的在於提供一種那樣的有機電激發光元件之製造方法。

有機電激發光元件係由：基板、濾色層、氣體阻障層、以及有機電激發光構造體所形成。濾色層、氣體阻障層及有機電激發光構造體，為依此順序層積在基板。氣體阻障層係為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜。對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率為 10atom% 以上者。

於上述元件中，能提昇對氣體阻障層成膜後之後工程的蝕刻液和洗淨液的氣體阻障層之耐性。又，膜厚變薄也能實現良好的氣體阻障性。

進而，有機電激發光元件之製造方法係由，在基板上

(5)

形成濾色層之工程、和將氣體阻障層利用原子層成長法，形成在濾色層上之工程、和在氣體阻障層上形成有機電激發光構造體之工程所形成。氣體阻障層係為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜。對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率為 10atom% 以上者。氣體阻障層之成膜時的前述基板之溫度為 100°C 以上、 400°C 以下。

於上述有機電激發光元件之製造方法中，能提昇對氣體阻障層成膜後之後工程的蝕刻液和洗淨液的氣體阻障層之耐性。又，膜厚變薄也能實現良好的氣體阻障性。進而，氣體阻障層能適當形成非晶質的薄膜。

【實施方式】

本發明人進行有關有機電激發光元件之預備實驗。亦即，本發明人進行如以下所述的檢討。

由水份吸水率低的、透氧、透水性低的、絕緣材料或高電阻材料、低應力、具有高透光性、膜厚和光透過特性均勻等之確保氣體阻障性的膜材料所形成，進而，為了發現對應用於後工程的洗淨工程之洗淨液和應用於有機電激發光構造體之電極圖案化的蝕刻液，具有高耐性的材料，進行調查檢討。

其結果，本發明人考慮，將在適於上述氣體阻障層的模材料中，Al（鋁）和 Ti（鈦）的金屬氧化物之 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 的非晶質薄膜，應用於氣體阻障層。在此， $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 中，x、y、z 分別為 Al、Ti、O 的原子數比率。

(8)

的金屬氧化物，Al、Ti、O 之原子數比率以 x 、 y 、 z 表示。

而且，該氣體阻障層 20 中， $Al_xTi_yO_z$ 之組成比中之對 Al 之 Ti 的原子數比率為 10atom% 以上。該原子數比率，具體上為使用上述之 Al 的原子數比率 x 及 Ti 的原子數比率 y ，而以 $\{y / (x + y)\} \times 100$ (單位：atom%) 來表示。

像這樣，藉由 $\{y / (x + y)\} \times 100 \geq 10\text{atom}\%$ ，該氣體阻障層 20 為後工程，對在有機電激發光構造體 30 之陽極 31 之形成前進行的洗淨工程所使用的溫水、該陽極 31 之圖案化所用的 ITO 蝕刻液具有高耐性。以下，對該 $Al_xTi_yO_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率，簡稱為「Ti 原子數比率」。

又，在本實施形態中，氣體阻障層 20 的膜厚，若為可確保氣體阻障性的厚度，即未特別限定，但以 30nm 以上為佳。若氣體阻障層 20 為 30nm 以上的膜厚，缺陷和針孔會受到抑制，易於實用電位發揮沒問題的氣體阻障性。

又，在本實施形態中，像這樣之膜厚 30nm 以上的氣體阻障層 20 的情形下，希望 Ti 原子數比率為 28atom% 以下。此乃考慮到氣體阻障層 20 具有，以實用電位確保有機電激發光元件 100 之電絕緣性的電阻值之點。有關此點在後面做詳細描述。

像這樣的氣體阻障層 20，雖可利用蒸鍍法和濺鍍法等之 PVD 法、一般的 CVD 法所形成，但最好使用原子層成

(9)

長法來形成。若藉由原子層成長法，即可形成緻密的膜質，膜厚很薄也易於實現被覆性優的氣體阻障層 20。

而且，在基板 11 之其中一面上亦即氣體阻障層 20 之上，形成有作為有機電子器件的有機電激發光構造體 30。就是，在本實施形態中，基板 11 之形成有機電激發光構造體 30 的其中一面，是藉由氣體阻障層 20 所被覆，且為在該基板 11 與氣體阻障層 20 之上，形成有機電激發光構造體 30 的形式。

該有機電激發光構造體 30，為在互相對向的一對電極 31、33 間配置包含有機發光材料之有機層 32 而成的構造體。該有機電激發光構造體 30，雖可採用通常之有機電激發光構造體所用的材料和膜構成，但針對具體構成的其中一例做描述。

在氣體阻障層 20 之上，先形成有作為透明導電膜的陽極（下部電極）31。該陽極 31 係為由 ITO 膜等之透明導電膜所形成，作為電洞注入電極的功能。

在本例中，陽極 31 係為利用濺鍍法成膜於氣體阻障層 20 之上的 ITO 膜（例如厚度 120nm），該陽極 31 係利用蝕刻等被圖案化，形成延伸至第 1 圖中之左右方向的條狀。

又，在本例中，該陽極 31，為直接接觸到氣體阻障層 20 而設置。就是，在此有機電激發光構造體 30 之基板 11 側的電極 31 之下部與氣體阻障層 20 直接接觸。

進而，為了防止在陽極 31 之邊緣的短路，藉由微影

(10)

法形成以絕緣材料所形成的絕緣膜 40。同樣的，藉由微影法形成用以分離陰極（上部電極）33 的隔壁 41。

在該陽極 31 之上，係在本例依順序形成有：以有機發光材料所形成的電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層作為有機層 32。

例如，真空蒸鍍法形成 20nm 的銅苯二甲藍作為電洞注入層。在其上，藉由真空蒸鍍法例如形成 40nm 的電洞輸送層，作為三苯胺基 4 量體（HOMO：5.4eV、LUMO：2.4eV、 E_g ：3.0eV）。

進而，添加 1% DCJT（HOMO：5.3eV、LUMO：3.2eV、 E_g ：2.1eV）作為紅色發光層之三苯胺基 4 量體，為藉由真空蒸鍍法，例如形成 2nm。

在其上，添加 1wt% 紫蘇烯（HOMO：5.5eV、LUMO：2.6eV、 E_g ：2.9eV）作為藍色發光層功能之螢光色素的 BAlq（HOMO：5.8eV、LUMO：3.0eV、 E_g ：2.8eV），為藉由真空蒸鍍法，例如形成 40nm。進而，作為電子輸送層之三乙醯丙酮鋁，為例如藉由真空蒸鍍法形成 20nm。

又，這些有機層 32 之上，雖未圖示，但作為電子注入層的 LiF，例如藉由真空蒸鍍法成膜 0.5nm，且在其上，作為屬於上部電極之陰極 33 的 Al，例如藉由真空蒸鍍法成膜 100nm。在此，陰極 33，為做成與陽極 31 直交之條狀者，形成朝第 2 圖中之左右方向延伸的條狀。

而且，藉由這些，形成進行白色發光的有機電激發光構造體 30（31、32、33）。而且，本例之有機電激發光元

(11)

件 100，為構成點陣顯示器。

就是，本例的有機電激發光構造體 30，係互相直交的條狀陽極 31 與利用隔壁 41 所分離的陰極 33 為交叉重合，這兩電極 31、33 的重合區域，為構成應進行發光顯示部分的顯示畫素。

在像這樣的本彩色有機電激發光顯示器 100 中，藉由外部電路等對陽極 31 與陰極 33 之間施加具有特定負載比的驅動用直流電壓，藉此在所希望的顯示畫素中，分別讓電洞（正孔）從陽極 31、電子從陰極 33 移動到有機層 32 中的發光層。

而且，這些電洞及電子會在該發光層內再結合，且利用該放射能讓螢光材料（本例中，為 DCJT、紫蘇烯及 BAlq）發光。該發光是通過濾色層 13，從基板 13 側被取出。

其次，針對本有機電激發光元件 100 的製造方法做描述。首先，在基板 11 之一面，利用旋塗法和微影法，依序形成濾色層 13 及保護層 14。藉由目前的工程，完成氣體阻障層 20 的基層部分。

接著，雖進行氣體阻障層 20 的形成，但在此例中，係針對利用上述之原子層成長法的成膜方法做描述。

先將形成到上述之保護層 14 的基板 11，設置真空室內，且進行加熱。在此，利用原子層成長法將氣體阻障層 20 成膜時，成膜時的基板 11 的溫度，若為能反應薄膜形成之原子層的溫度，即未特別限定，但 100℃ 以上、400℃

(12)

以下爲佳。

若根據本發明人，只要是 100°C 以上、 400°C 以下的基板溫度，雖然以 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的氣體阻障層 20 爲非晶質構造，但仍可藉由 X 射線繞射來確認。

進而，該基板溫度，以不滿濾色層 13 及保護層 14 之分解溫度的溫度爲佳在本例中，濾色層 13 及保護層 14 的分解溫度爲 230°C 左右，如果考慮該分解溫度與實現上述之非晶質構造的溫度，氣體阻障層 20 成膜時之基板 11 的溫度，例如可爲 225°C 左右。

像這樣，在真空室內加熱基板 11 之後，邊維持上述的基板溫度、邊在減壓下進行交互供給原料氣體而形成薄膜的原子層成長法，藉此形成以 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的氣體阻障層 20。

描述作爲氣體阻障層 20 的 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜之形成方法的其中一例。首先，將 TMA（三甲基鋁）氣體與 H_2O 氣體，與 N_2 載氣一起交互地供給到真空室內，將此循環，循環 5 次。其次，供給 TiCl_4 氣體與 H_2O 氣體，形成 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜。

將像這樣的 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜之形成過程的循環，重複循環 250 次，藉此就可在本例中，形成膜厚爲 120nm 的 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜。此時之 Al、Ti、O 的組成比爲 37：5：58。就是，在 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜方面， $x=37$ 、 $y=5$ 、 $z=58$ ，此時 Ti 原子數比率，約爲 12atom%。

該 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜的 Ti 之組成比亦即 Ti 原子數比率的

(13)

控制，可藉由改變上述之 TMA 及 H_2O 氣體的循環數（以下將此稱為 TMA 循環數）與 $TiCl_4$ 氣體及 H_2O 氣體的循環數（以下將此稱為 $TiCl_4$ 循環數）之比。

例如，在上述例所示的原子層成長法方面，如果 TMA 循環數較大， $Al_xTi_yO_z$ 膜的 Ti 原子數比率就較小，如果 $TiCl_4$ 循環數較大，Ti 原子數比率就較大。

第 3 圖是表示調查 $TiCl_4$ 循環數為 1 時，對 TMA 循環數之比的 Ti 原子數比率之變化結果的圖。如第 3 圖所示，TMA 循環數之比變大，連帶 Ti 原子數比率變小，藉由這些循環數的控制，就能控制 Ti 原子數比率。而且，在第 3 圖之範例中，當 TMA 循環數之比為 6 以上時，就能實現 Ti 原子數為 10atom% 以上。

再者，像這樣來控制 Ti 原子數比率，除了上述之循環數的控制以外，藉由改變基板 11 的溫度也行。若根據本發明人的調查，提高基板溫度，會讓 Ti 原子數比率變大，降低基板溫度，會讓 Ti 原子數比率變小。

這樣一來，形成在氣體阻障層 20 後，在形成有機電激發光構造體 30 之陽極 31 前，進行該陽極 31 之基層部分的洗淨。該洗淨工程，係例如以 $50^\circ C$ 的溫水浸泡、 $25^\circ C$ 的流水以及使用鹼性洗淨液來進行。乾燥為旋乾式。

而且，接著在基板 11 之一面上亦即氣體阻障層 20 之上，形成有機電激發光構造體 30。

在本例中，先在氣體阻障層 20 之上以 $200^\circ C$ 的成膜溫度，利用濺鍍法將 ITO 膜予以成膜，且將此利用微影法，

(14)

而圖案化成電極形狀，藉此形成陽極 31。此時，ITO 的蝕刻液，為使用混合硝酸與鹽酸、水的混酸。

其次，在陽極 31 之間利用微影法形成絕緣膜 40，接著在其上，利用微影法形成隔壁 41。其次，在陽極 31 之上利用真空蒸鍍法形成，依序形成有：如上述例所示的電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層而成的有機層 32。

其次，在有機層 32 之上利用真空蒸鍍法成膜，作為上述電子注入層的 LiF、以及作為上部電極的陰極 33。這些有機層 32 和陰極 33 之利用真空蒸鍍的成膜溫度，為室溫左右。這樣，具有作為上述第 1 圖、第 2 圖所示的氣體阻障層 2 的 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜，就能完成作為彩色有機電激發光顯示器的有機電激發光元件 100。

再者，此後為了阻斷來自有機電激發光構造體 30 之表面的水份，可藉由具有乾燥劑的不銹鋼或玻璃的密封罐，亦可以僅利用含微量氧的不活性氣體（ N_2 氣體等）或不活性氣體，密封有機電激發光構造體 30 的外表面側。

可是，在本實施形態中，氣體阻障層 20，為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜，且對該 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 的組成比之 Al 的 Ti 之原子數比率（亦即 Ti 原子數比率）為 10atom% 以上者。採用此種氣體阻障層 20，是以如下所述之本發明人所進行的實驗結果為基礎。

首先，在非晶質薄膜成為易確保氣體阻障性的膜之後，來調查 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之 Ti 原子數比率與對後工程所用的洗

(15)

淨液、蝕刻液之耐性的關係。

第 4 圖為表示有關其耐性的調查結果之其中一例的圖，且為表示對 Al 之 Ti 的原子數比率（就是 Ti 原子數比率，單位：atom%）與利用洗淨液之氣體阻障層 20 的蝕刻量（單位：nm）之關係的圖。

在此，蝕刻量，為在基板 11 形成改變 Ti 原子數比率的氣體阻障層 20，且將此在作為上述之洗淨液的 50℃ 之溫水中浸漬 30 分鐘後，來測定該氣體阻障層 20 被蝕刻部分的厚度。

如第 4 圖所示，若 Ti 原子數比率為 10atom% 以上，氣體阻障層 20 的蝕刻量實際為 0，對作為洗淨液的溫水之氣體阻障層 20 的耐性，可說很充分。

又，雖然針對 Ti 原子數比率與利用該溫水以外的其他洗淨液及 ITO 蝕刻液的氣體阻障層 20 之蝕刻量的關係，也做同樣的調查，但出現與該第 4 圖所示之結果同樣的傾向。就是，如果 Ti 原子數比率為 10atom% 以上，就可得到充分確保對各種洗淨液及蝕刻液之耐性的結果。

又，若根據本發明人的瞭解， $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜之氣體阻障性，並不大仰賴 Ti 原子數比率，較為仰賴其膜厚。就是， $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜的膜厚愈厚，氣體阻障性愈為提昇。

若根據本發明人的檢討，如上所述，就能確認，只要膜厚為 30nm 以上就能確保氣體阻障性，由此，在本實施形態中，理想上氣體阻障層 20 的膜厚為 30nm 以上。與習知之以一般的 Al_2O_3 膜等所形成的氣體阻障層之膜厚需為

(18)

以上，如所述，若藉由本實施形態之有機電激發光元件 100，就能如上述的來構成氣體阻障層 20 之組成及構造，提昇對氣體阻障層 20 成膜後的後工程中之蝕刻液和洗淨液的氣體阻障層 20 之耐性。其結果，可提供高品質及高壽愈的彩色有機電激發光。

進而，利用原子層成長法來形成氣體阻障層 20，就能讓膜質被緻密化，適合高被覆性且薄膜化者。而且，如上所述，藉由控制原子層成長法的各循環數和基板溫度，就能適當控制氣體阻障層 20 的膜質和 Ti 原子數比率。

再者，由上述之第 4 圖、第 5 圖所示的結果推定，只要 Ti 原子數比率是在如這些圖所示的最佳範圍，就可得到上述的效果。因此，作為氣體阻障層 20 的 $Al_xTi_yO_z$ 膜，除原子層成長法以外，例如在以濺鍍和一般的 CVD 等所成膜的情形下，亦可期待上述的效果。

又，只要本發明的有機電激發光元件，是在基板上，至少依序層積濾色層、氣體阻障層、以及有機電激發光構造體即可，亦可為只是這些的層積構造，也可更進一步中介設置上述之保護層和除此以外的層。

又，有機電激發光構造體的構成，並不限於上述的具體例，通常可採用有機電激發光構造體所用的材料和膜構成，或者在將來也能運用於有機電激發光構造體的材料和膜構成。

本發明雖為參照最佳實施例所做記述，但可理解本發明並不限於該實施例和構造者。本發明也包含各式各樣的

(19)

變形例和均等範圍內的變形。除此之外可以理解，最佳的各種組合和形態，或者那些只為一要素，包含那以上或那以下的其他組合和形態，也納入本發明的範疇和思想範圍。

【圖式簡單說明】

有關本發明之上述目的及其他目的、特徵和優點，係邊參照所附圖面邊藉由下述的詳細記述變得更明確。其圖面，係

第 1 圖為有關本發明之實施形態的有機電激發光元件之概略剖面圖。

第 2 圖為沿著第 1 圖之 II-II 線的概略剖面圖。

第 3 圖為表示對 TiCl_4 循環數為 1 時之 TMA 循環數之比的 Ti 原子數比率之變化座標圖。

第 4 圖為表示 Ti 原子數比率與利用洗淨液的氣體阻障層之蝕刻量的關係之座標圖。

第 5 圖為表示 Ti 原子數比率與薄片電阻之關係的座標圖。

【主要元件符號說明】

11：基板

12：陰罩

13：濾色層

14：保護層

(20)

20 : 氣體阻障層

30 : 有機電激發光構造體

31 : 陽極

32 : 有機層

33 : 陰極

40 : 絕緣膜

41 : 隔壁

100 : 有機電激發光元件

五、中文發明摘要

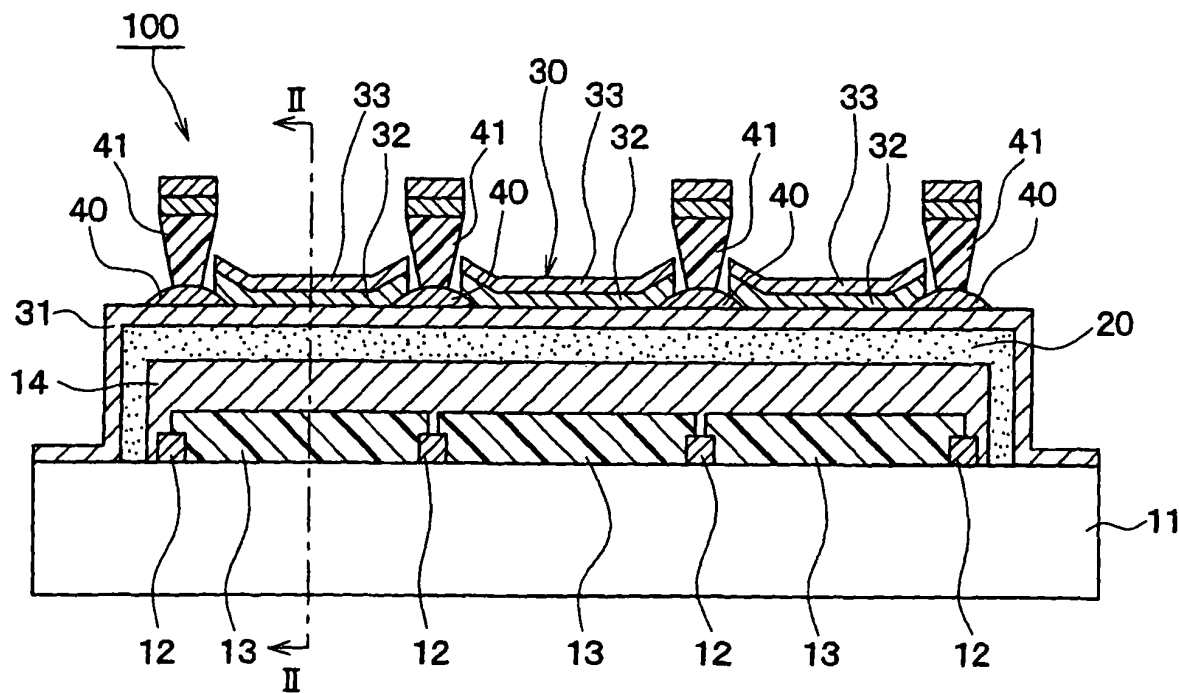
發明之名稱：有機電激發光元件及其製造方法

有機電激發光元件係由：基板（11）、濾色層（13）、氣體阻障層（20）、以及有機電激發光構造體（30）所形成。濾色層（13）、氣體阻障層（20）及有機電激發光構造體（30），為依此順序層積在基板（11）。氣體阻障層（20）係為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜。對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率為 10atom% 以上者。

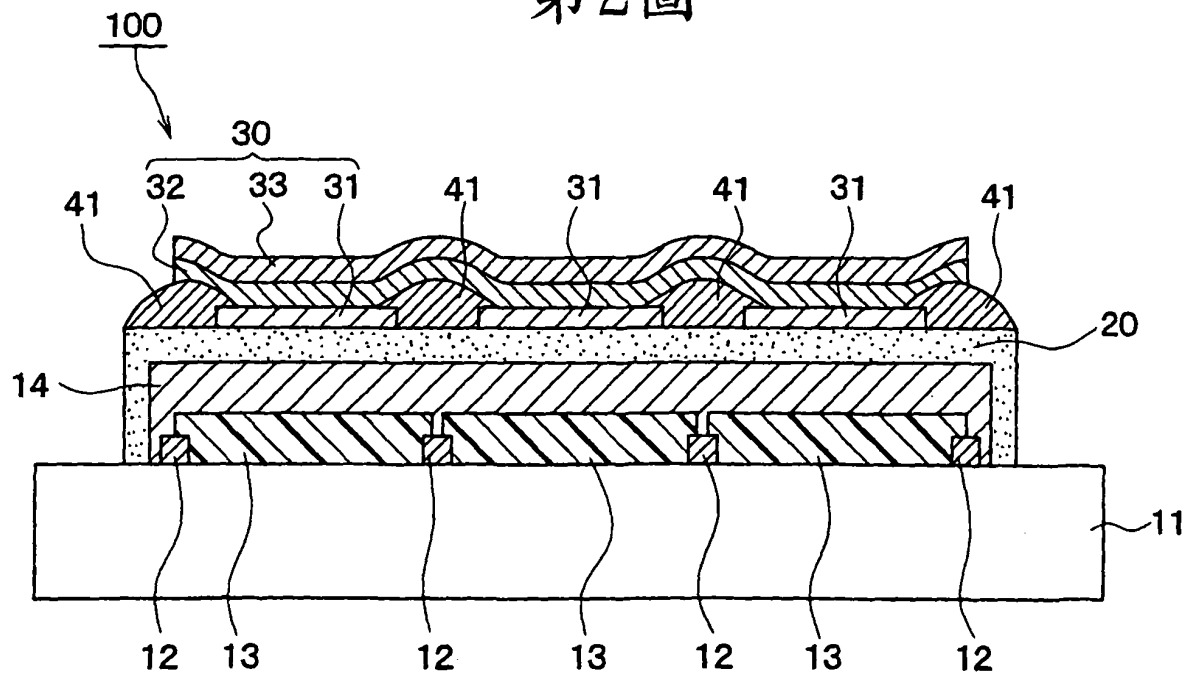
六、英文發明摘要

發明之名稱：

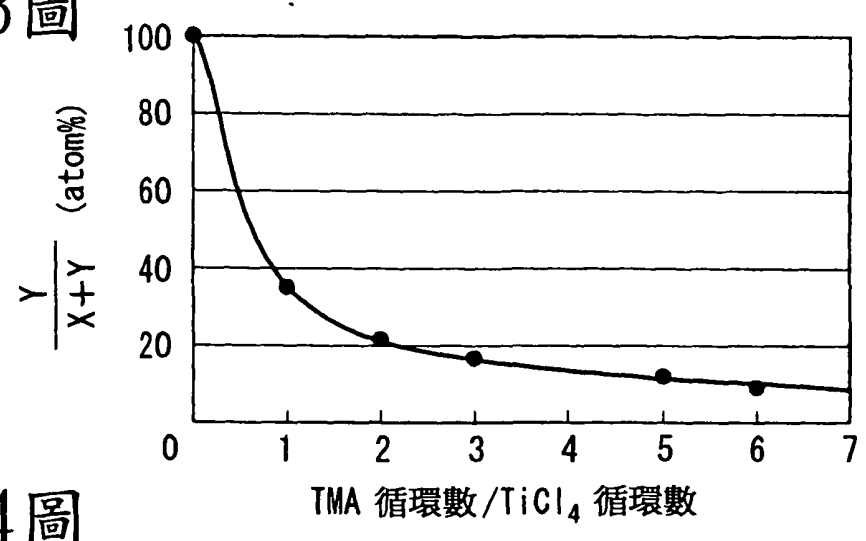
第1圖



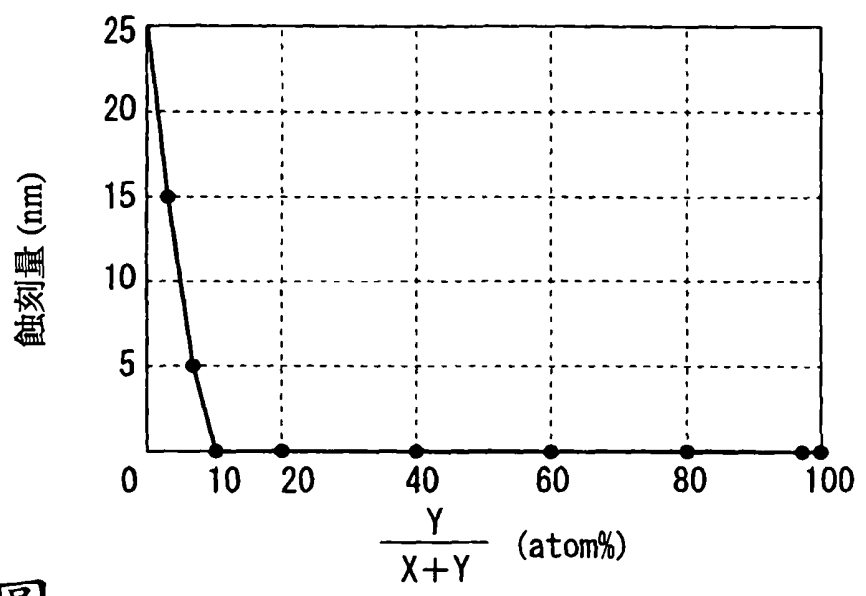
第2圖



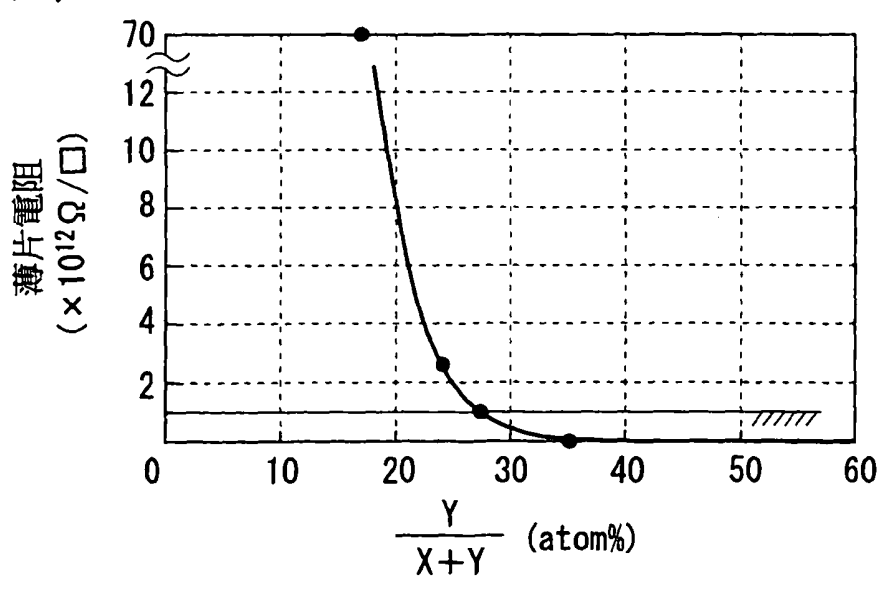
第3圖



第4圖



第5圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：

- 11：基板
- 12：陰罩
- 13：濾色層
- 14：保護層
- 20：氣體阻障層
- 30：有機電激發光構造體
- 31：陽極
- 32：有機層
- 33：陰極
- 40：絕緣膜
- 41：隔壁
- 100：有機電激發光元件

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(6)

又，非晶質薄膜，若為結晶性的薄膜，易以其粒界為間隙，引起透水等，氣體阻障性的確保較為困難。若氣體阻障層為非晶質薄膜，與結晶性的膜相比，較易確保氣體阻障性。

而且，針對該 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 更進一步檢討時，若對該 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率為特定之範圍，如後述之第 4 圖所示，於實驗中發現對應用於後工程之洗淨工程的洗淨液和應用於有機電激發光構造體之電極圖案化的蝕刻液，具有高耐性者。

亦即，本發明係氣體阻障層為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜，且對該 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成態的 Al 之 Ti 的原子數比率為 10atom% 以上者為其特徵。

若藉此，氣體阻障層為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜，由於對該 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率為 10atom% 以上，因此能提昇對氣體阻障層成膜後之後工程的蝕刻液和洗淨液的氣體阻障層之耐性。

又，更進一步檢討的結果，得知若氣體阻障層的膜厚為 30nm 以上，確保氣體阻障性，但若對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率為 28atom% 以下，如後述的第 5 圖所示，就能實現維持 $1 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以上之密封電阻的氣體阻障層。

又，更進一步檢討的結果，得知若氣體阻障層的膜厚為 30nm 以上，確保氣體阻障性，但若對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 Al 之 Ti 的原子數比率為 28atom% 以下，如後述的第

(7)

5 圖所示，就能實現維持 $1 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以上之密封電阻的氣體阻障層。

就是，上述構成中，甚至如果氣體阻障層之膜厚為 30nm 以上，對 Al 之 Ti 的原子數比率為 28atom% 以下，即可形成具有一面確保氣體阻障性、一面以實用電位來確保有機電激發光元件之電絕緣性的電阻值的氣體阻障層。

第 1 圖為表示有關本發明之實施形態的有機電激發光元件 100 之概略剖面構成圖。又，第 2 圖為表示沿著第 1 圖之 II-II 線的概略剖面構成圖

基板 11 係由：玻璃基板、樹脂製的基板（樹脂基板）等所形成。本例中，基板 11 為由玻璃基板所形成的透明基板 11。

在該基板 11 的其中一面上，設有屬於光之三原色的紅、藍、綠之濾色層 13。再者，在此，於基板 11 之其中一面上形成有，用以分離濾色層 13 的陰罩（黑色矩陣）12，且在此設有濾色層 13。該陰罩 12 用來遮光，由樹脂和金屬所形成，配合需要而設置。

在該上部，配合需要形成平坦化層，形成透明的保護層 14。再者，該保護層 14 可省略，沒有也沒關係。這些濾色層 13 與保護層 14，主要以丙烯酸系的樹脂所形成。而且，在保護層 14 之上，以被覆該保護層 14 的方式，形成有氣體阻障層 20。

該氣體阻障層為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的無機膜，且為非晶質的薄膜亦即非晶質薄膜。該 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 為 Al 與 Ti

1 μ m 左右的相比，本實施形態的氣體阻障層 20，能大幅地薄膜化。

又，在本實施形態的氣體阻障層 20 中， $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 的 Ti 原子數比率並不太大，就是，如果 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜接近 TiO_2 膜的話， $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜，由於半導體之性質增強，且電氣導電性升高，因此很不理想。

因此，Ti 原子數比率變大，連帶氣體阻障層 20 的電阻率變小，且有無法增厚氣體阻障層 20 之虞。本實施形態的氣體阻障層 20 雖能大幅的薄膜化，但理想上需要 30nm 以上的膜厚，某種程度，電阻率不高的話，難以將膜厚增厚。

通常爲了讓線掃描方式的彩色有機電激發光元件的陰極間產生絕緣所需要的氣體阻障層 20 的薄片電阻，爲 $1.0 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以上。

再者，該薄片電阻的單位 $\Omega / \square$ ，爲相當於正方形之單位面積的電阻。而且，氣體阻障層 20 的薄片電阻，如果比這還低的話，會產生漏電流流到電極間、亮度降低以及畫素遲鈍、通電破壞等之缺點。

於是，本發明人，爲了確保氣體阻障性，針對作爲膜厚爲 30nm 的氣體阻障層 20 之 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜，來調查 Ti 原子數比率與薄片電阻的關係，求得對有機電激發光元件之電絕緣性最佳的 Ti 原子數比率。於第 5 圖表示其結果之一例。

第 5 圖爲表示 Ti 原子數比率與薄片電阻（單位： $\times$

(17)

$10^{12} \Omega / \square$) 之關係的圖。由該第 5 圖即可明白，於 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 膜中，膜厚為 30nm 以上，且為了保持 $10^{12} \Omega / \square$ 以上的薄片電阻，Ti 原子數比率需為 28% atom 以下。

就是，在本實施形態的氣體阻障層 20 中，膜厚為 30nm 以上，Ti 原子數比率為 28atom% 以下的話，就能實現具有一面確保氣體阻障性、一面以實用電位確保有機電激發光元件之電絕緣性的電阻值的層 20。

亦即，作為本實施形態的有機電激發光元件 100，而來製作上述之具體例所示的元件，且針對此來表示確認動作狀態的範例。試驗條件為在 65°C 、95% RH 的環境氣內進行動作，且確認此時的動作時間與發光狀態的變化。

得知在本實施形態的有機電激發光元件 100 中，可抑制暗點、由陰極 33 的邊緣部所產生之暗區的進行。此乃表示在氣體阻障層 20 並未產生針孔和裂痕等的缺陷。

對此，在使用以習知之 Al_2O_3 膜所形成的氣體阻障層之有機電激發光元件中，確認會產生且進行暗點、暗區。

此乃表示在形成氣體阻障層之後的溫水洗淨工程和 ITO 蝕刻時，會腐蝕氣體阻障層，且氣體阻障性能降低。

如此動作試驗之結果所示，本實施形態之有機電激發光元件，確認在高溫高濕條件下，亦可藉由氣體阻障層 20 發揮較高的氣體阻障性。

此乃表示除了因沒有針孔和缺陷之原子層成長法的成膜之薄膜特徵外，本氣體阻障層 20，亦無習知所見之因洗淨液的侵蝕、腐蝕或變質，且化學性很安定。

十、申請專利範圍

第 096101308 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 99 年 10 月 13 日修正

1. 一種有機電激發光元件，其特徵為：

由：

基板（11）、

濾色層（13）、

氣體阻障層（20）、以及

有機電激發光構造體（30）所形成，

濾色層（13）、氣體阻障層（20）以及有機電激發光構造體（30），為依此順序被層積在基板（11）上，

且氣體阻障層（20）為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜，

且對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 x ， y 滿足 $\{y/(x+y)\} \times 100 \geq 10\text{atom}\%$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載的有機電激發光元件，其中，

氣體阻障層（20），為利用原子層成長法所形成而成。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的有機電激發光元件，其中，

氣體阻障層（20）的膜厚為 30nm 以上，且對

99年10月13日修(更)正替換頁

Al_xTi_yO_z 之組成比的 x , y 滿足 $\{ y / (x + y) \} \times 100 \leq 28 \text{atom\%}$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的有機電激發光元件，其中，

基板（11）為玻璃基板。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的有機電激發光元件，其中，

基板（11）為樹脂基板。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載的有機電激發光元件，其中，

更具有保護層（14），保護層（14）被配置在濾色層（13）與氣體阻障層（20）之間。

7. 如申請專利範圍第 6 項所記載的有機電激發光元件，其中，

保護層（14），為由壓克力樹脂所形成。

8. 如申請專利範圍第 7 項所記載的有機電激發光元件，其中，

有機電激發光構造體（30）為由：下部電極（31）、有機層（32）及上部電極（33）所形成，下部電極（31）、有機層（32）以及上部電極（33）為以依此順序被層積在氣體阻障層（20），且有機層（32）為由：電洞注入層、電洞輸送層、發光層及電子輸送層所形成。

9. 一種有機電激發光元件之製造方法，其特徵為：
由：

將濾色層 (13) 形成在基板上的工程；和

將氣體阻障層 (20) 利用原子層成長法，形成在濾色層 (13) 上的工程；和

將有機電激發光構造體 (30) 形成在氣體阻障層 (20) 上的工程所形成，

氣體阻障層 (20) 為由 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 所形成的非晶質薄膜，

且對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 x, y 滿足 $\{ y / (x + y) \} \times 100 \geq 10 \text{ atom\%}$ ，

氣體阻障層 (20) 之成膜時的前述基板 (11) 之溫度為 100°C 以上、 400°C 以下。

10. 如申請專利範圍第 9 項所記載的有機電激發光元件之製造方法，其中，

氣體阻障層 (20) 的膜厚為 30 nm 以上，且對 $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 之組成比的 x, y 滿足 $\{ y / (x + y) \} \times 100 \leq 28 \text{ atom\%}$ 。

11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項所記載的有機電激發光元件之製造方法，其中，

基板 (11) 為玻璃基板。

12. 如申請專利範圍第 9 或 10 項所記載的有機電激發光元件之製造方法，其中，

基板 (11) 為樹脂基板。