

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-88419

(P2009-88419A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14 Z	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2007-259337 (P2007-259337)
 (22) 出願日 平成19年10月3日 (2007.10.3)

(71) 出願人 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 高橋 祐彦
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 幸一
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

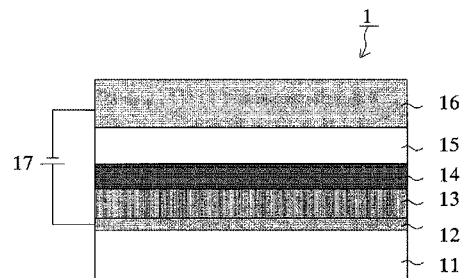
(54) 【発明の名称】 電界発光素子及びその製造方法、並びに表示装置

(57) 【要約】

【課題】半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光が極力押さえられた、半導体ナノ粒子からなる発光層を有する電界発光素子を提供する。

【解決手段】陽極（透明電極12）と陰極16と、該陽極と陰極16との間に挟持され少なくとも硬化膜層13と発光層（ナノ粒子発光層）14とがこの順で積層される積層体と、から構成され、発光層14と硬化膜層13とは隣接し、発光層14が半導体ナノ粒子を含み、硬化膜層13が少なくとも一種の架橋剤を含み該架橋剤が重合した硬化膜であることを特徴とする、電界発光素子1。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極と、
 該陽極と該陰極との間に挟持され少なくとも硬化膜層と発光層とがこの順で積層される積層体と、から構成され、
 該発光層と該硬化膜層とは隣接し、
 該発光層が半導体ナノ粒子を含み、
 該硬化膜層が少なくとも一種類の架橋剤を含み該架橋剤が重合した硬化膜であることを特徴とする、電界発光素子。

【請求項 2】

前記架橋剤が、アクリル化合物、スチレン化合物、エポキシ化合物あるいはオキセタン化合物、又はこれらの組み合わせからなることを特徴とする、請求項 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 3】

前記硬化膜に、正孔輸送性の高分子材料が含まれることを特徴とする、請求項 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 4】

前記架橋剤が、正孔輸送性を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の電界発光素子。

【請求項 5】

陽極を設けた基板上に、直接又は他の層を介して、架橋剤を含む第一の塗布液を塗布して架橋剤含有薄膜を形成する第一の工程と、
 該架橋剤含有薄膜に、紫外線照射処理及び加熱処理のいずれかを施し、架橋重合を進行させることで硬化膜層を形成する第二の工程と、
 該硬化膜層上に、半導体ナノ粒子を含む第二の塗布液を塗布して半導体ナノ粒子が含まれる発光層を形成する第三の工程と、
 を含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の電界発光素子を具備することを特徴とする、表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電界発光素子及びその製造方法、並びに表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子 (OLED; Organic Light Emitting Diode) は、蛍光又は燐光発光性有機化合物、電荷輸送性有機化合物等を薄膜状に形成し、電極で挟み込んだ構造の発光素子である。この電極間に電圧を印加することにより、電子と正孔とが有機薄膜中に注入され再結合することにより、発光性有機化合物内に励起子が生成し、この励起子が基底状態に戻る際に、OLED は光を放出する。

【0003】

OLED は、低電圧駆動、高発光効率、高速応答、自発光で視野角制限が無い、多様な発光波長、軽量といった特徴を持ち、薄型ディスプレイから照明まで、幅広い分野において次世代の発光デバイスとして期待されている。

【0004】

ところで、大きさが数 nm 乃至 20 nm 程度である半導体ナノ粒子は、発光材料として有用であり、多くの報告がなされている。例えば CdSe ナノ粒子は、発光性有機化合物と比べて、耐久性が高く、スペクトル幅が狭く、同一材料でも粒径により発光色の制御可

10

20

30

40

50

能である、といった特徴を持つ。さらに、CdSe/ZnS等のコアシェル構造にすることで、表面欠陥の不活性化や内部量子閉じ込めの増大といった効果が得られ、50%を超える高い内部量子効率が実現されている。このような半導体ナノ粒子を用いることで、バルクでは見られないような物理的・化学的性質が発現し、従来以上の特性をもつデバイスの実現が期待されている。

【0005】

また、半導体ナノ粒子の最表面を有機化合物からなる配位子で覆うと、半導体ナノ粒子同士が凝集することなく有機溶媒中に分散できる。これにより、電界発光素子の製作プロセスにおいて半導体ナノ粒子からなる薄膜を塗布成膜することが可能であり、低コストかつ大面積な発光デバイスへの対応も期待できる。

10

【0006】

一方、半導体ナノ粒子を発光材料とした電界発光素子に関してはいくつか報告されている。例えば、非特許文献1では、塗布による簡易なプロセスで、CdSe/ZnSナノ粒子薄膜を成膜することで得られた電界発光素子について、30nm前後の非常に狭いスペクトル幅を実現したことが報告されている。しかし、これまで報告されているナノ粒子を構成材料とする電界発光素子では、電圧を印加する際に、半導体ナノ粒子由来の発光とは別種の、スペクトル幅が広く、かつ発光ピーク位置も半導体ナノ粒子とは異なる発光スペクトルが混ざっていた。これは、正孔輸送層と電子輸送層とが発光層面内で半導体ナノ粒子を介することなく直接接合することで発生した界面由来の発光と考えられる。この界面が存在することにより、本来半導体ナノ粒子に期待されている高い色純度が得られないことが課題となっている。

20

【0007】

このような半導体ナノ粒子以外の発光を抑制するための手段としては、半導体ナノ粒子の面方向の密度が極力高く、正孔輸送層と電子輸送層との直接接合により発生する界面がほとんどないナノ粒子発光層を形成することが挙げられる。ここで非特許文献1では、半導体ナノ粒子と正孔輸送材料との混合液を塗布し、自然な相分離を利用して、正孔輸送層の上面にナノ粒子発光層を形成している。また、特許文献1ではナノ粒子を含む発光層を塗布形成する際に使用する溶媒を、ヘキサン等の下層の正孔輸送層を構成する高分子材料を溶解しない溶媒にすることで、ナノ粒子を含む発光層を高い膜密度で形成している。

30

【0008】

【特許文献1】特開2005-353595号公報

【非特許文献1】Nature, 2002, Vol. 420, p. 800

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、相分離を利用してナノ粒子発光層を形成する方法(例えば非特許文献1)では、塗布溶液中の半導体ナノ粒子の濃度や塗布条件、塗布後の膜の扱い等、種々の要因によりナノ粒子発光層の構造が大きく影響を受ける。そのため、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光の抑制が非常に困難である。一方、ナノ粒子発光層を塗布形成する際に使用する溶媒を工夫する手法(例えば特許文献1)では、下層の正孔輸送材料と、ナノ粒子発光層用塗布溶液として使用する溶媒との組み合わせが極度な限定を受けてしまう。

40

【0010】

また、半導体ナノ粒子以外の発光成分をカラーフィルター等により除去する構造にすると、少なからず半導体ナノ粒子由来の発光もカラーフィルターによる吸収を受けるため、素子の発光効率が低下する。

【0011】

さらに、塗布型のOLEDでよく使用される水溶性のポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS)等の高分子材料から構成される正孔注入層の上に、半導体ナノ粒子薄膜を溶液塗布によって均一に成膜するのは困難である。その上、成膜したとしても得られる素子において駆動時の安定性は著しく低いものである

50

。

【0012】

ところで、半導体ナノ粒子を含む電界発光素子において、半導体ナノ粒子が本来持つ発光特性を十分に活かすためには、半導体ナノ粒子以外の発光の混在を抑制することが必要である。また、半導体ナノ粒子を含む電界発光素子技術のさらなる発展のためには、材料・プロセス面での制限が少ない、ナノ粒子発光層の形成法が必要である。

【0013】

本発明の目的は、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光が極力押さえられた、半導体ナノ粒子からなる発光層を有する電界発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の電界発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持され少なくとも硬化膜層と発光層とがこの順で積層される積層体と、から構成され、該発光層と該硬化膜層とは隣接し、該発光層が半導体ナノ粒子を含み、該硬化膜層が少なくとも一種の架橋剤を含み該架橋剤が重合した硬化膜であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光が極力押さえられた、半導体ナノ粒子からなる発光層を有する電界発光素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

まず、本発明の電界発光素子について説明する。本発明の電界発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持され少なくとも硬化膜層と発光層とがこの順で積層される積層体と、から構成される。また該発光層と該硬化膜層とは隣接する。

【0017】

以下、図面を参照しながら本発明の電界発光素子について詳細に説明する。

【0018】

図1は、本発明の電界発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。図1の電界発光素子1は、基板11上に、透明電極12、硬化膜層13、発光層14、電子輸送層15及び陰極16が順次設けられている。尚、透明電極12と陰極16とは、電源17を介して電氣的に接続されている。

【0019】

図2は、本発明の電界発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。図2の電界発光素子2は、図1の電界発光素子1において、透明電極12と硬化膜層13との間に正孔注入層21が設けられている。

【0020】

図3は、本発明の電界発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。図3の電界発光素子3は、図2の電界発光素子2において、発光層14と電子輸送層15との間に正孔ブロック層31が設けられている。

【0021】

ただし、本発明の電界発光素子の実施形態はこれらに限定されず、介在層として、電子注入層、正孔輸送層、電子ブロック層等をさらに設けてもよい。

【0022】

ここで、本発明の電界発光素子において、発光層14は半導体ナノ粒子を含む層である。以下、発光層14は、ナノ粒子発光層と呼ぶことがある。

【0023】

ナノ粒子発光層14に含まれる半導体ナノ粒子とは、エネルギー吸収による励起状態からの緩和、もしくは、ナノ粒子中での電荷再結合により発光する微粒子である。また、この微粒子の粒径は、0.1nm乃至1μmであり、好ましくは、1nm乃至20nmである。

10

20

30

40

50

【0024】

半導体ナノ粒子として、具体的には、I I - V I 族半導体である Z n S、Z n O、Z n S e、Z n T e、C d S、C d S e、C d T e 等、I I I - V 族半導体である I n P、G a N、G a A s 等、I V 族半導体である S i、G e 等が挙げられる。

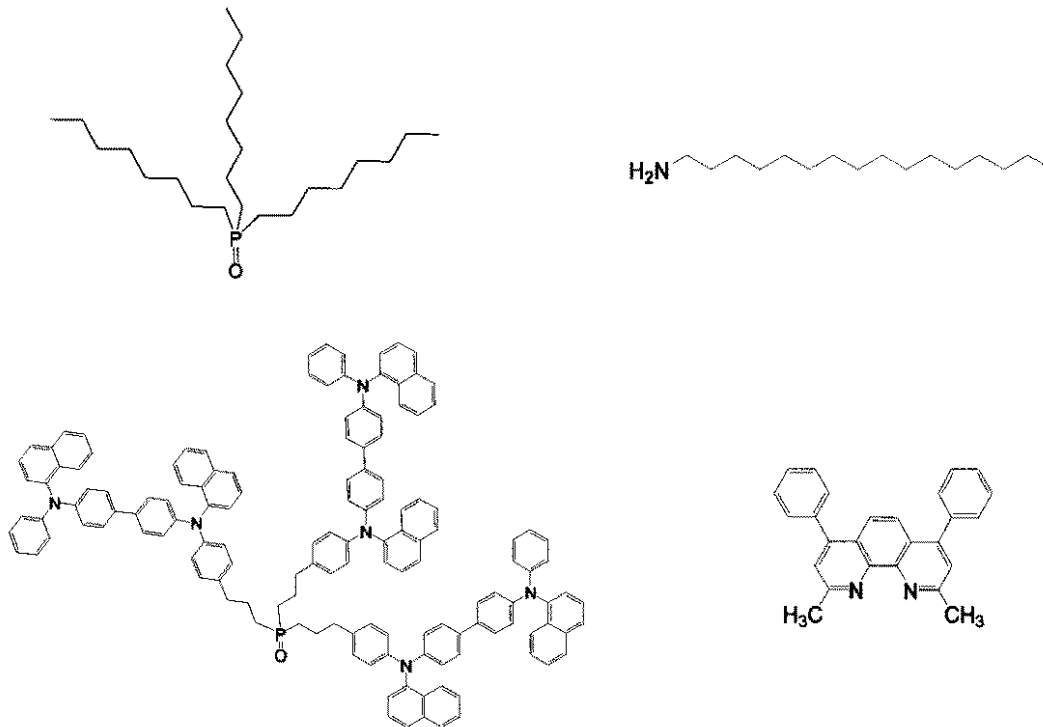
【0025】

これらの半導体からなるナノ粒子発光材料は、二種類以上の化合物からなるコアシェル構造であってもよい。また、上記半導体材料中に微量の別の化学種がドーブされていてもよい。ナノ粒子発光層 1 4 を構成する半導体ナノ粒子発光材料としては、発光スペクトルの半値幅が狭いこと、粒径により発光色制御が可能なることから、C d S e ナノ粒子が望ましい。特に、C d S e の表面が Z n S で被覆された構造の C d S e / Z n S コアシェル型ナノ粒子が、優れた発光量子収率を示すことから望ましい。ここで半導体ナノ粒子の表面は、トリオクチルフォスフィンオキサイド (T O P O) のような有機系配位子で覆われていてもよい。また、半導体ナノ粒子への電荷注入効率を向上させる目的で、正孔輸送性及び電子輸送性のいずれかを有する有機化合物系配位子を使用してもよい。ここで有機化合物系配位子の構造としては、下記に示されるものが例示されるが、本発明はこれらに限定されない。

10

【0026】

【化 1】



20

30

【0027】

一方、本発明の電界発光素子において、硬化膜層 1 3 は少なくとも一種の架橋剤を含みこの架橋剤が重合した硬化膜である。

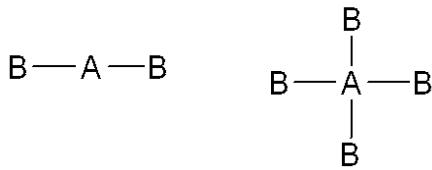
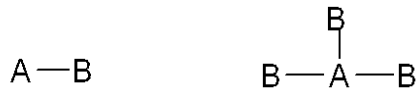
40

【0028】

硬化膜に含まれ硬化膜層 1 3 を形成する架橋剤としては、加熱や紫外線照射等により、分子間で架橋重合を形成する化合物を使用する。架橋剤の構造としては、架橋重合を形成する官能基を分子内に少なくとも 1 つ以上有することが必要である。具体的には、下記に示されるものが例示される。

【0029】

【化 2】



10

(式中、Aは分子骨格を表し、Bは架橋重合を形成する官能基を表す。)

【0030】

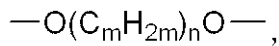
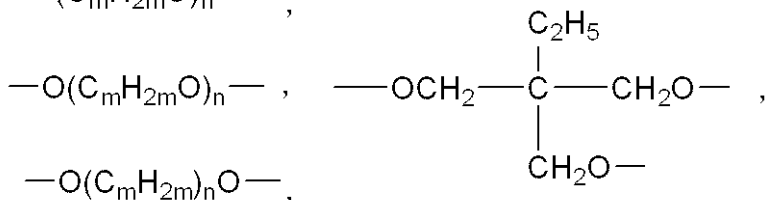
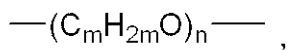
ここで、Aで表される分子骨格として、アルキル骨格、エーテル系骨格、共役骨格等が例示されるが特に限定されない。好ましくは、下記に示される部分構造、又はこれらの部分構造を二種類以上組み合わせる部分構造である。尚、Aで表される分子骨格には同一種の部分構造を2個以上連結してなる部分構造も含まれる。

【0031】

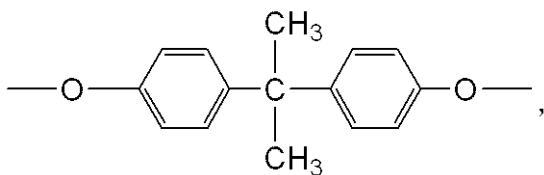
【化 3】



20



30



(式中、n及びmは、それぞれ1以上、好ましくは、1以上12以下の整数を表す。Arは芳香族基、アリールアミノ基、縮合多環基、ヘテロ環基等のアリール基を表す。)

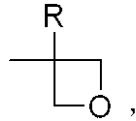
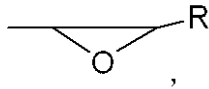
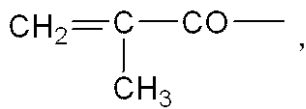
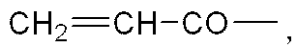
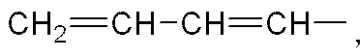
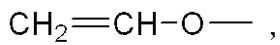
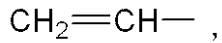
【0032】

一方、Bで表される架橋重合を形成する官能基は、重合方法を適宜選択すれば特に制限はないが、加熱や紫外線照射等、硬化の容易さから、特に下記に示される官能基が望ましい。

40

【0033】

【化 4】



10

(式中、Rは水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基を表す。)

【0034】

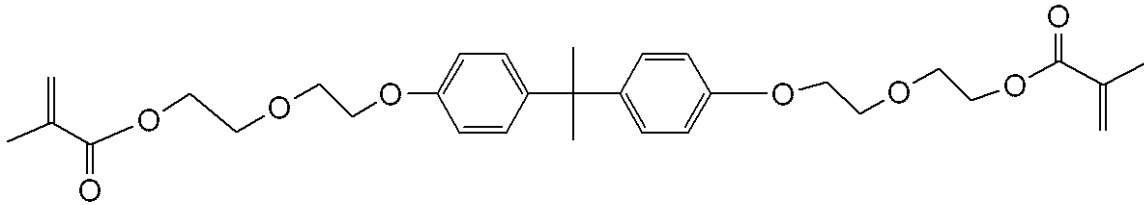
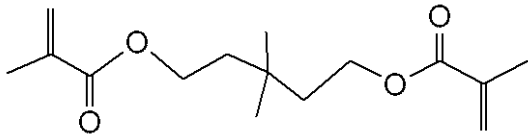
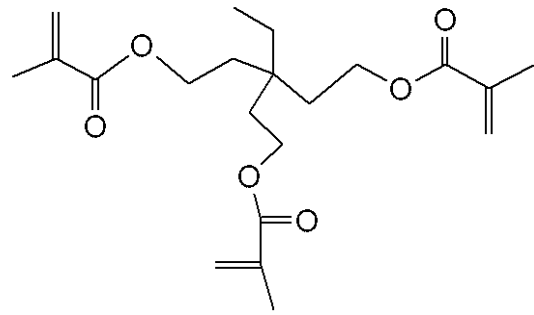
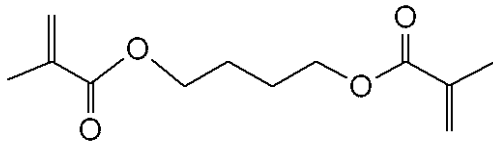
上記の分子骨格A及び官能基Bを組み合わせた架橋剤である化合物として、好ましくは、アクリル化合物、スチレン化合物、エポキシ化合物又はオキセタン化合物である。これらの化合物は、薄膜を塗布した後、紫外線照射処理及び加熱処理のいずれかを行うことにより、容易に架橋重合反応を進行することができる。これらの化合物は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を組み合わせて使用してもよい。架橋剤として使用されるアクリル化合物、スチレン化合物、エポキシ化合物及びオキセタン化合物の具体例を以下に示す。ただし本発明はこれに限定されない。

20

【0035】

【化5】

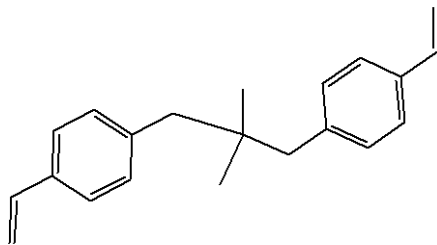
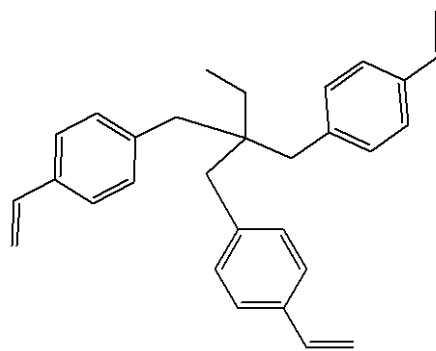
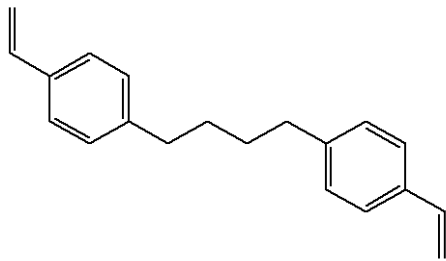
アクリル化合物



10

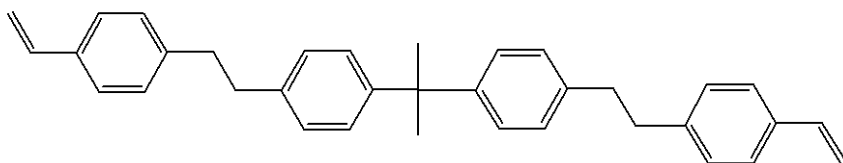
20

スチレン化合物



30

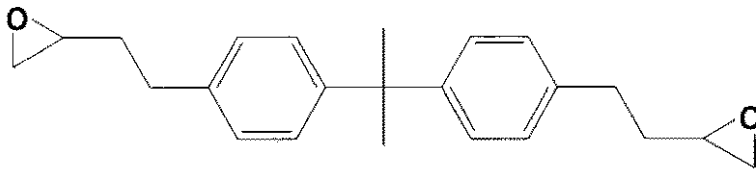
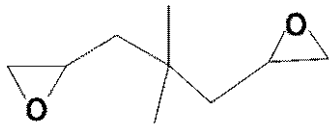
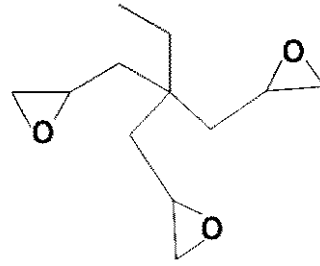
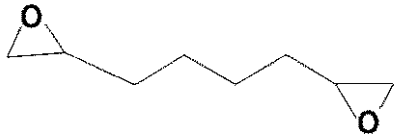
40



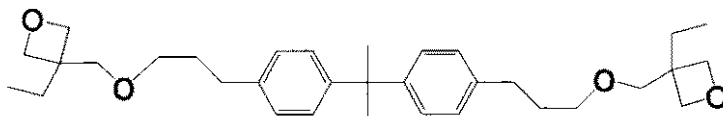
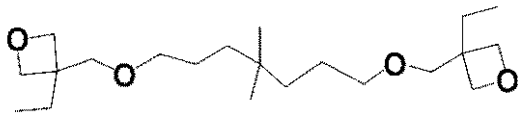
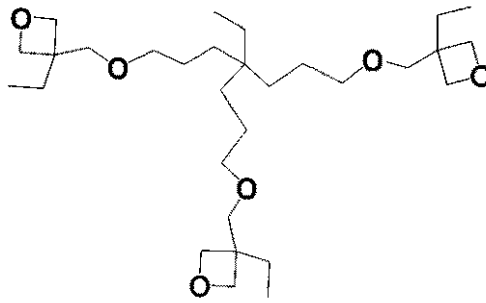
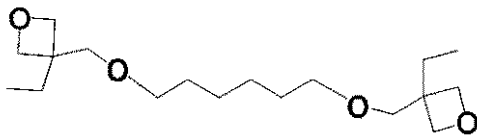
【0036】

【化 6】

エポキシ化合物



オキセタン化合物



【 0 0 3 7 】

本発明の電界発光素子において、硬化膜層 1 3 は、陽極となる透明電極 1 2 とナノ粒子発光層 1 4 との間に構成され、かつナノ粒子発光層 1 4 に隣接する層である。またナノ粒子発光層 1 4 内において効率的に電子と正孔との再結合を起こすためにも、硬化膜層 1 3 に正孔輸送能を付与することがより望ましい。

10

20

30

40

50

【0038】

ここで硬化膜に正孔輸送能を付与する方法としては、以下に挙げる方法が考えられる。

【0039】

(1) 硬化膜層13中に正孔輸送性材料を含有させる方法(第一の方法)

(2) 硬化膜層13を構成する架橋剤分子自体に正孔輸送能を付与する方法(第二の方法)

第一の方法のように、硬化膜層13中に正孔輸送性の高分子材料を含有することにより、硬化膜層13からナノ粒子発光層14への正孔輸送能を向上することができる。また、第二の方法のように、硬化膜層13の構成材料である架橋剤自体が正孔輸送性を有していても同様の効果が得られる。以下、これらの手法について説明する。

10

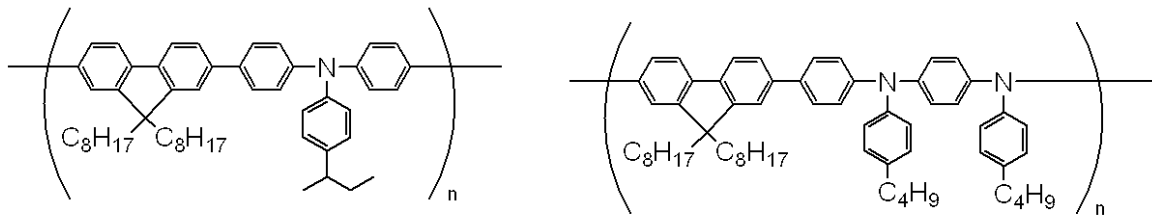
【0040】

まず、第一の方法について説明する。硬化膜層13中に正孔輸送性材料を含有させることは、具体的には、硬化膜層13を形成するための架橋剤含有溶液を調製する段階で、架橋剤の他に、正孔輸送性材料も合わせて溶解しておくことをいう。その上で、架橋剤含有溶液を塗布・硬化して硬化膜層13を形成することにより、硬化膜層13内に正孔輸送性材料が含まれることになる。これによって正孔輸送性を有する硬化膜層13を形成することができる。この第一の方法で使用される正孔輸送性材料は特に制限は無く、公知の材料を使用することができるが、硬化膜層13形成時及び形成後における硬化膜層13の膜構造安定性の観点から、正孔輸送性の高分子材料が好ましい。具体例を下記に示すが、本発明はこれらの構造に限定されない。

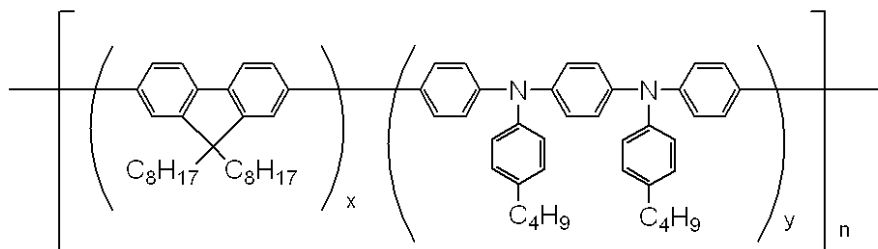
20

【0041】

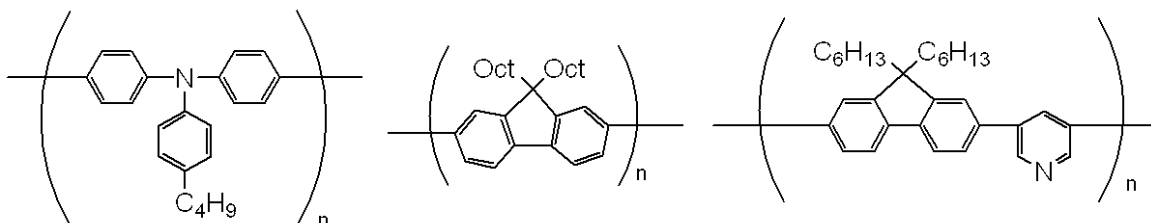
【化7】



30



40



【0042】

架橋剤含有溶液を調製する場合、架橋剤に対する正孔輸送性材料の重量比として、0 .

50

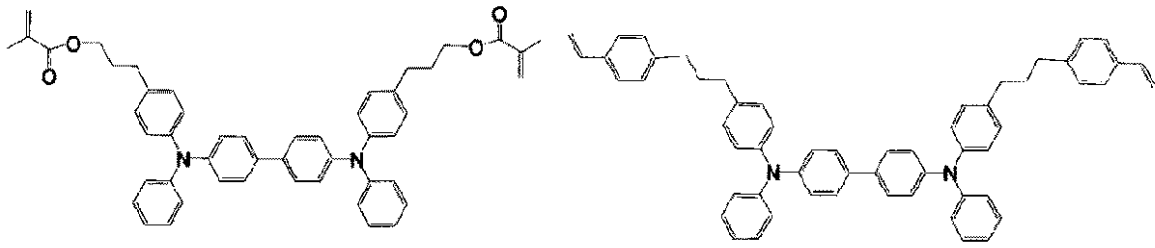
2以上2以下が望ましい。重量比が0.2未満であると、硬化膜層13形成時の正孔輸送能が不十分となり、また重量比が2を超えると、架橋剤間の重合が不十分となり硬化膜層13の膜構造安定性が低下する。

【0043】

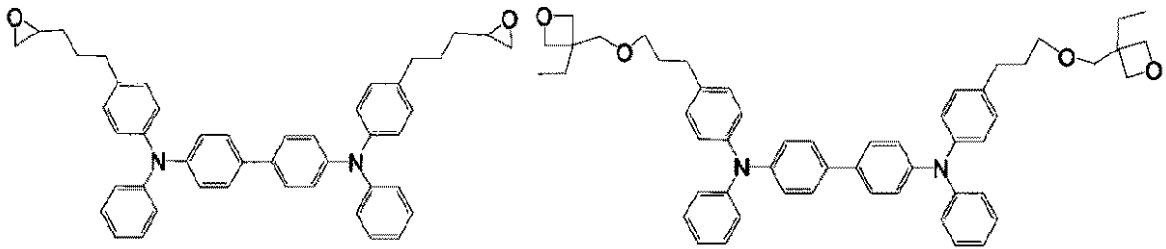
次に、第二の方法について説明する。硬化膜層13を構成する架橋剤分子自体に正孔輸送能を付与することとは、具体的には、架橋剤分子の分子骨格に正孔輸送性の構造を盛り込むことをいう。正孔輸送性の構造としては、芳香族環、アリールアミン、縮合多環、ヘテロ環等の構造が挙げられる。特にアリールアミン、チオフェン、カルバゾールといった構造を有することが、正孔輸送能の観点から望ましい。以下に正孔輸送能を有する架橋剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0044】

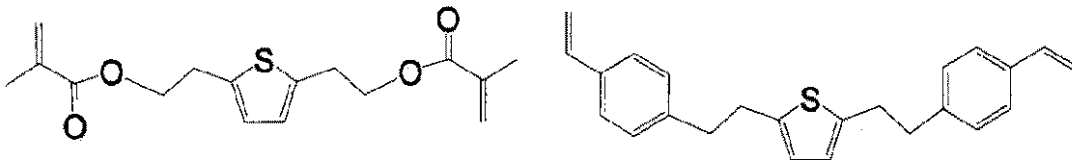
【化 8】



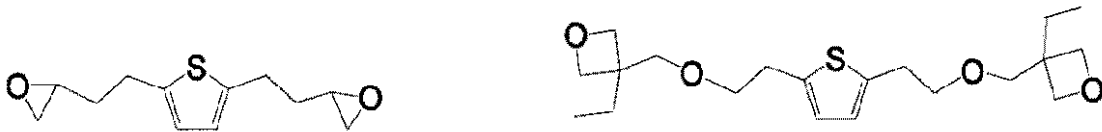
10



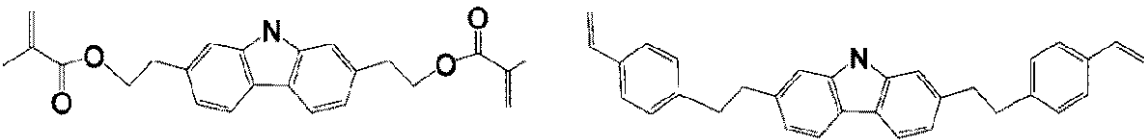
20



30



40



50

【 0 0 4 5 】

上記に示した正孔輸送性を有する架橋剤を使用して、硬化膜層 13 を形成することで、正孔輸送性を有する硬化膜層 13 が得られる。尚、正孔輸送性を有する架橋剤に、さらに正孔輸送性の高分子材料等を混合して硬化膜層 13 を形成してもよい。

【0046】

次に、本発明の電界発光素子を構成する他の部材について説明する。

【0047】

電子輸送層 15 の構成材料は、特に限定されないが、公知の電子輸送性材料又は電荷輸送性材料から選ぶことができる。具体的には、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノリノールアルミニウム錯体等の有機金属錯体等の有機化合物が挙げられる。その他、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体、フッ化リチウム等の金属フッ化物又は炭酸セシウム等の金属酸化物を単独、もしくは上記有機化合物と混合したものが使用できる。電子輸送層 15 と共に電子注入層を形成する場合、その構成材料は電子輸送層 15 と同様の材料を使用することができる。

10

【0048】

陽極となる材料は仕事関数になるべく大きなものがよい。例えば、金、銀、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれら金属単体を組み合わせた合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用して使用してもよい。また、陽極は単一の層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

20

【0049】

一方、陰極 16 となる材料は仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいはこれら金属単体を複数組み合わせた合金又はこれらの塩等を使用することができる。酸化錫インジウム (ITO) 等の金属酸化物の利用も可能である。また、陰極は単一の層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

30

【0050】

本発明の電界発光素子で使用される基板 11 は、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が挙げられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜等を使用して発色光をコントロールすることも可能である。

【0051】

本発明の電界発光素子は、最終的に保護層で覆われていることが好ましい。保護層の素材としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni 等の金属単体、MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, TiO₂ 等の金属酸化物、MgF₂, LiF, AlF₃, CaF₂ 等の金属フッ化物、SiN_x, SiO_xN_y 等の窒化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも一種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率 1% 以上の吸水性物質、吸水率 0.1% 以下の防湿性物質等が挙げられる。

40

50

【0052】

本発明の電界発光素子は、さらに種々の公知の工夫を加えることにより、光取り出し効率や色純度を向上させることができる。例えば、基板表面形状を加工する（例えば、微細な凹凸パターンを形成する）、基板・ITO電極層・有機化合物層の屈折率を制御する、基板・ITO電極層・有機化合物層の膜厚を制御すること等が挙げられる。このような工夫を加えることにより、光の取り出し効率を向上させ、外部量子効率を向上させることが可能である。また、開口率を向上させる目的で陽極側から発光を取り出す、いわゆる、トップエミッション方式であってもよいし、光緩衝によって色純度を調整するキャビティ構造を使用してもよい。

【0053】

次に、本発明の電界発光素子の製造方法について説明する。本発明の電界発光素子の製造方法は、以下の工程を含むことを特徴とする。

(a) 陽極を設けた基板の上に、直接又は他の層を介して、架橋剤を含む第一の塗布液を塗布して架橋剤含有薄膜を形成する工程（第一の工程）

(b) この架橋剤含有薄膜に、紫外線照射処理及び加熱処理のいずれかを施し、架橋重合を進行させることで硬化膜層13を形成する工程（第二の工程）

(c) この硬化膜層上に、半導体ナノ粒子を含む第二の塗布液を塗布して半導体ナノ粒子が含まれる発光層（ナノ粒子発光層）14を形成する工程（第三の工程）

【0054】

以上の3つの工程を経ることで、半導体ナノ粒子のみからなる、面方向密度の高い発光層（ナノ粒子発光層）14を形成することができる。この結果、さらに電子輸送層や陰極を形成して電界発光素子を形成した際、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光が抑制された、電界発光素子が得られる。

【0055】

まず、第一の工程について説明する。硬化膜層13を形成するときは、前もって架橋剤を含む第一の塗布液を調製する必要がある。このとき溶質となる架橋剤は一種類でもよく、二種類以上の架橋剤を混合したものでよい。また使用する架橋剤やその後の硬化処理の条件によっては、上記第一の塗布液に重合開始剤を混合してもよい。一方、第一の塗布液の調製で使用する溶媒は、架橋剤を溶解する有機溶媒であれば特に制限はない。例えば、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロエタン、アセトニトリル、これらの溶媒を混合した混合溶媒等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0056】

次に、調製した第一の塗布液を塗布し架橋剤含有薄膜を形成する。具体的には、予め溶媒洗浄やUVオゾン洗浄等により表面処理をしたITO等の透明電極を有するガラス基板の上に、第一の塗布液を滴下・塗布し、スピンコート等を行うことにより、架橋剤含有薄膜を形成する。このとき形成される架橋剤含有薄膜の膜厚は、第一の塗布液の濃度と塗布条件とにより制御することができる。架橋剤含有薄膜の膜厚は、望ましくは1nm以上100nm以下であり、特に望ましくは、5nm以上50nm以下である。架橋剤含有薄膜の膜厚が5nm未満の場合、塗布成膜時の膜の均一性が不十分となる場合がある。一方、架橋剤含有薄膜の膜厚が50nmを越えると、素子駆動時の駆動電圧が上昇し、素子特性が低下する場合がある。

【0057】

尚、硬化膜層13を形成する前に、電極付基板の上にPEDOT/ PSS等からなる正孔注入層21を形成し、この正孔注入層21を介した上で、硬化膜層13を形成すると、素子駆動時の正孔注入効率が向上し、素子特性が向上するため望ましい。

【0058】

次に、第二の工程について説明する。架橋重合を進行させる手段である紫外線照射処理及び加熱処理はいずれも、ラジカルを発生する反応であり、発生したラジカルによって架橋重合が進行する。また、紫外線照射、加熱といった方法は、手法の簡便さ、硬化の均一さの面から考慮しても望ましい。

10

20

30

40

50

【0059】

紫外線照射処理に用いる紫外線源は、架橋剤含有薄膜内の架橋剤分子が吸収をもつ波長域で発光し、架橋剤分子間のラジカル重合を進行させるものであれば特に制限はない。例えば高圧水銀ランプ等を用いることができる。

【0060】

一方、加熱による硬化処理においては、電界発光素子形成時の発光領域面に対して、均一に加熱処理が行われる条件であれば特に制限は無い。例えば、ホットプレートや炉等で加熱処理を施すことが可能である。加熱処理時の加熱温度については、架橋剤含有薄膜内に含まれる架橋剤の種類に依存する。このため、架橋剤間で十分な架橋重合が進行するような加熱温度・加熱時間を選択すればよい。

10

【0061】

上述した、紫外線照射処理、加熱処理のいずれを行うにしても、不活性気体で満たされた条件で行うのが望ましく、具体的には窒素やアルゴンで満たされた環境で行うのが望ましい。

【0062】

ところで、第一の工程の後第二の工程の前に、架橋剤含有薄膜中に残存する溶媒成分を除去する目的で、架橋重合（重合処理）を目的とする加熱処理とは別に、別途加熱処理過程を設けてもよい。この場合の加熱温度は、架橋剤含有薄膜を塗布形成する際に使用した溶媒の沸点以上とするのが望ましい。ただし、減圧条件下又は真空条件下で加熱処理する場合は、減圧度・真空度に応じて加熱温度も低くしてもよい。また、硬化膜層13において、膜中に残存する未硬化の架橋剤や重合開始剤を除去する目的で、有機溶媒による洗浄処理や追加加熱処理等を繰り返してもよい。

20

【0063】

次に、第三の工程について説明する。第二の塗布液を調製する際に使用する溶媒としては、下地となる硬化膜層13を溶解しないものであり、かつ半導体ナノ粒子を安定に分散できる有機溶媒であれば特に制限は無い。例えば、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロエタン、アセトニトリル、これらを組み合わせた混合溶媒等が挙げられるが、これらに限定されない。また、第二の塗布液を塗布成膜してナノ粒子発光層14を形成するときは不活性気体で満たされた条件で行うのが望ましい。具体的には窒素やアルゴンで満たされた環境で塗布成膜するのが望ましい。

30

【0064】

第二の塗布液を塗布成膜して形成されるナノ粒子発光層14の膜厚は、第二の塗布液中のナノ粒子の濃度及び塗布条件により制御することができる。形成されるナノ粒子発光層14の膜厚は、望ましくは、2nm以上100nm以下であり、特に望ましくは、5nm以上30nm以下である。ナノ粒子発光層14の膜厚が5nm未満の場合は、発光面内においてナノ粒子が存在しない領域が発生する可能性が高く、素子駆動時に、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光が混在することがある。一方、ナノ粒子発光層14の膜厚が30nmを超えると、素子駆動時の電圧上昇が著しく素子特性が低下することがある。

【0065】

尚、ナノ粒子発光層14を塗布形成後、層内に残存する溶媒成分を除去する目的で、追加加熱処理を行ってもよい。この場合の加熱温度は、第二の塗布液を調製する際に使用した溶媒の沸点以上とするのが望ましいが、減圧条件下又は真空条件下で加熱処理する場合は、減圧度・真空度に応じて加熱温度を低くしてもよい。このように本発明の電界発光素子では、予め硬化膜層13を設けることで、ナノ粒子発光層14を直接かつ単独で形成することが可能である。このため、ナノ粒子発光層14において、面方向におけるナノ粒子の膜密度を第二の塗布液中のナノ粒子の濃度及び塗布条件によって高めることができるので、素子駆動時に、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光を極力抑制することが可能である。

40

【0066】

以上のようにして形成されたナノ粒子発光層の上に、必要に応じて正孔ブロック層31

50

、電子輸送層 15、電子注入層、陰極 16 等を真空蒸着等により形成し、素子に封止処理を行うことで、本発明の電界発光素子が得られる。

【0067】

先程説明したが、本発明の電界発光素子には保護層を設けてもよい。ここで保護層の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法を適用できる。

【0068】

次に、本発明の電界発光素子を具備する表示装置について説明する。以下、図面を参照して、アクティブマトリクス方式を例にとり、本発明の表示装置を詳細に説明する。

【0069】

図4は、表示装置の一形態である、本発明の電界発光素子と駆動手段とを備えた表示装置の構成例を模式的に示す図である。図4の表示装置40は、走査信号ドライバー41、情報信号ドライバー42、電流供給源43が配置され、それぞれゲート選択線G、情報信号線I、電流供給線Cに接続される。ゲート選択線Gと情報信号線Iの交点には、画素回路44が配置される。走査信号ドライバー41は、ゲート選択線G1、G2、G3・・・Gnを順次選択し、これに同期して情報信号ドライバー42から画像信号が情報信号線I1、I2、I3・・・Inのいずれかを介して画素回路44に印加される。

【0070】

次に、画素の動作について説明する。図5は、図4の表示装置に配置されている1つの画素を構成する回路を示す回路図である。図5の画素回路50においては、ゲート選択線Giに選択信号が印加されると、第一の薄膜トランジスタ(TFT1)51がONになり、コンデンサー(C_{add})52に画像信号Iiが供給され、第二の薄膜トランジスタ(TFT2)53のゲート電圧を決定する。電界発光素子54には第二の薄膜トランジスタ(TFT2)(53)のゲート電圧に応じて電流供給線Ciより電流が供給される。ここで、第二の薄膜トランジスタ(TFT2)53のゲート電位は、第一の薄膜トランジスタ(TFT1)51が次に走査選択されるまでコンデンサー(C_{add})52に保持される。このため、電界発光素子54には、次の走査が行われるまで電流が流れ続ける。これにより1フレーム期間中常に電界発光素子54を発光させることが可能となる。

【0071】

図6は、図4の表示装置で用いられるTFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。TFT基板の製造工程の一例を示しながら、構造の詳細を以下に説明する。図6の表示装置60を製造する際には、まずガラス等の基板61上に、上部に作られる部材(TFT又は有機層)を保護するための防湿膜62がコートされる。防湿膜62を構成する材料として、酸化ケイ素又は酸化ケイ素と窒化ケイ素との複合体等が用いられる。次に、スパッタリングによりCr等の金属を製膜することで、所定の回路形状にパターニングしてゲート電極63を形成する。続いて、酸化シリコン等をプラズマCVD法又は触媒化学気相成長法(catalytic-CVD法)等により製膜し、パターニングしてゲート絶縁膜64を形成する。次に、プラズマCVD法等により(場合によっては290℃以上の温度でアニールして)シリコン膜を製膜し、回路形状に従ってパターニングすることで半導体層65を形成する。

【0072】

さらに、この半導体膜65にドレイン電極66とソース電極67とを設けることでTFT素子68を作製し、図5に示すような回路を形成する。次に、このTFT素子68の上部に絶縁膜69を形成する。次に、コンタクトホール(スルーホール)70を、金属からなる電界発光素子用の陽極71とソース電極67とが接続するように形成する。

【0073】

この陽極71の上に、多層あるいは単層の有機層72と、陰極73とを順次積層するこ

10

20

30

40

50

とにより、表示装置 60 を得ることができる。このとき、電界発光素子の劣化を防ぐために第一の保護層 74 や第二の保護層 75 を設けてもよい。本発明の電界発光素子を具備した表示装置を駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。また、本発明の電界発光素子は、発光材料として発光ピークの幅が狭い半導体ナノ粒子を使用しているので、カラーフィルター等を介さずとも色純度が高い、表示装置が実現できる。

【0074】

尚、上記の表示装置は、スイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板や MIM 素子、a-Si 型等でも容易に応用することができる。

【実施例】

【0075】

(実施例 1)

本実施例では、基板上に、陽極、正孔注入層、硬化膜層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び陰極が順次設けられている電界発光素子を作製した。

【0076】

まず ITO 電極 (陽極) が設けられているガラス基板 (基板) の表面を純水、イソプロピルアルコールで順次洗浄した後、40 分間 UV オゾン洗浄を施し、基板表面の付着物を除去した。次に、PEDOT/ PSS 水溶液を ITO 電極表面上にスピンコートした後、大気中において 200 で 10 分加熱処理を施し、次いで窒素雰囲気下において 200 で 10 分加熱処理を施すことで正孔注入層 (PEDOT/ PSS 薄膜) を形成した。このとき正孔注入層の膜厚は 30 nm であった。

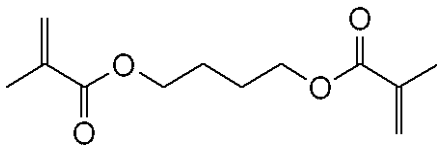
【0077】

次に、以下に示す試薬、溶媒を混合し、第一の塗布液を調製した。

下記に示される 1, 4-ブタンジオールジメタクリレート (架橋剤) : 20 mg

【0078】

【化 9】

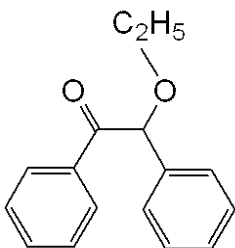


1, 4-ブタンジオールジメタクリレート

下記に示されるベンゾインエチルエーテル (重合開始剤) : 1 mg

【0079】

【化 10】



ベンゾイン
エチルエーテル

トルエン : 5 ml

【0080】

次に、窒素雰囲気下において、この第一の塗布液を上記正孔注入層上に滴下し、スピンコートすることにより、架橋剤含有薄膜を形成した。次に、この架橋剤含有薄膜に対して、高圧水銀ランプを用いて紫外線照射処理を 5 分間施した。次いで、150 で 10 分間加熱処理を行うことによって、硬化膜層を形成した。このとき硬化膜層の膜厚は 15 nm

10

20

30

40

50

であった。

【0081】

次に、この硬化膜上に、コア粒径4nmで波長605nmに発光ピークを持つCdSe/ZnSナノ粒子(エヴィデント社製、濃度5mg/ml)のトルエン溶液を滴下し、スピコートすることにより発光層を形成した。このとき発光層の膜厚は20nmであった。

【0082】

次に、バソフェナントロリンを真空蒸着することにより電子輸送層を形成した。このとき電子輸送層の膜厚は40nmであった。次に、フッ化リチウムを真空蒸着することにより電子注入層を形成した。このとき電子注入層の膜厚は0.5nmであった。次に、アルミニウムを真空蒸着することにより背面電極を形成した。このとき背面電極の膜厚は120nmであった。最後に窒素封止することにより電界発光素子を得た。

10

【0083】

得られた電界発光素子について、駆動させた際に得られる発光のスペクトルを評価した。その結果、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光がほとんど観測されないことがわかった。

【0084】

(実施例2)

実施例1において、以下に示す試薬、溶媒を使用して第一の塗布液を調製した以外は、実施例1と同様の方法により電界発光素子を作製した。

20

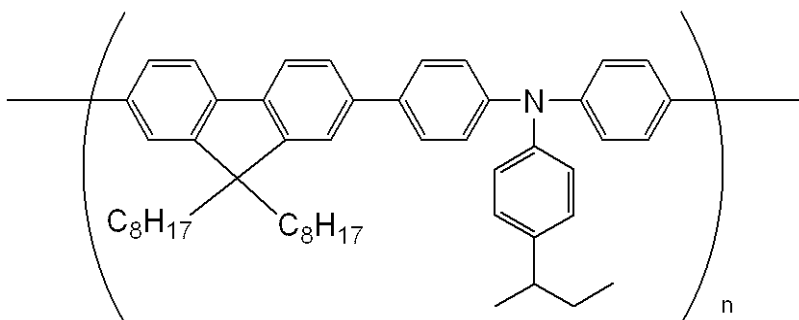
1,4-ブタンジオールジメタクリレート(架橋剤): 20mg

ベンゾインエチルエーテル(重合開始剤): 1mg

下記に示される正孔輸送材料: 12mg

【0085】

【化11】



30

トルエン: 5ml

【0086】

得られた素子について、実施例1と同様に駆動時の発光スペクトルを評価した。図7は、本実施例の電界発光素子を輝度100cd/m²で電界発光させた際の発光スペクトルを示す図である。図7に示される発光スペクトルより、半導体ナノ粒子以外の化合物に由来する発光がほとんど観測されないことがわかった。

40

【0087】

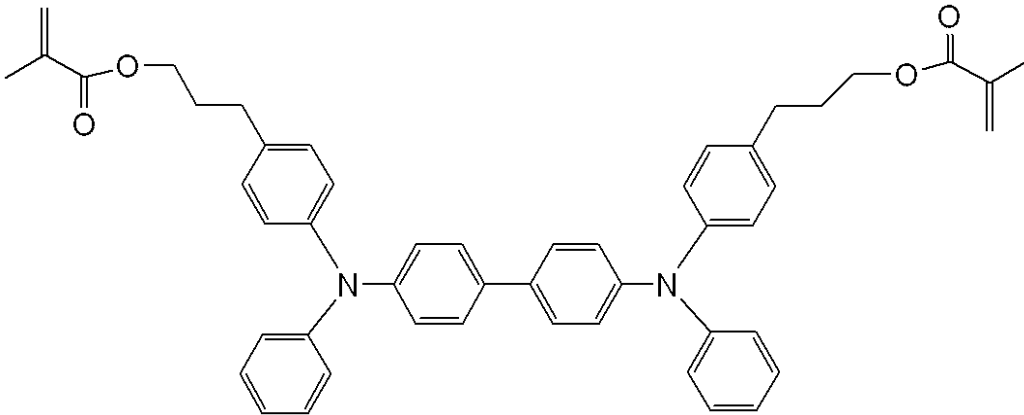
(実施例3)

実施例1において、以下に示す試薬、溶媒を使用して第一の塗布液を調製した以外は、実施例1と同様の方法により電界発光素子を作製した。尚、本実施例で使用する架橋剤は正孔輸送性を有する。

下記に示す架橋剤: 20mg

【0088】

【化 1 2】



メチルイソブチルケトン：5 ml

【0089】

得られた素子について、実施例 1 と同様に駆動時の発光スペクトルを評価した。その結果、半導体ナノ粒子以外の発光がほとんど観測されないことがわかった。

【0090】

(比較例 1)

実施例 1 において、硬化膜層を形成する代わりに、非特許文献 1 に記載の方法で N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン (TPD) からなる正孔輸送層を形成した。また非特許文献 1 に記載の方法でナノ粒子発光層を形成した。これらを除いては、実施例 1 と同様の方法により電界発光素子を作製した。

【0091】

得られた素子について、実施例 1 と同様に駆動時の発光スペクトルを評価した。図 8 は、本比較例の電界発光素子を輝度 100 cd/m^2 で電界発光させた際の発光スペクトルを示す図である。図 8 に示される発光スペクトルより、半導体ナノ粒子由来の発光のほかに、波長 500 nm 付近にピークを持つ、半値幅の広い発光が混在していることがわかった。

【0092】

(比較例 2)

実施例 1 において、硬化膜層を設けず、正孔注入層 (PEDOT/PSS 薄膜) を形成する際に、PEDOT/PSS 水溶液を塗布した後、大気中において 200°C で 10 分加熱処理し、次いで窒素雰囲気下において 200°C で 10 分加熱処理を施した。これらを除いては、実施例 1 と同様の方法により電界発光素子を得た。

【0093】

得られた素子を駆動すると、極短時間非常に暗く発光した後、素子破壊が起きた。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】本発明の電界発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。

【図 2】本発明の電界発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。

【図 3】本発明の電界発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。

【図 4】表示装置の一形態である、本発明の電界発光素子と駆動手段とを備えた表示装置の構成例を模式的に示す図である。

【図 5】図 4 の表示装置に配置されている 1 つの画素を構成する回路を示す回路図である。

【図 6】図 4 の表示装置で用いられる TFT 基板の断面構造の一例を示した模式図である。

【図 7】実施例 2 で得られた電界発光素子を輝度 100 cd/m^2 で電界発光させた際の発光スペクトルを示す図である。

【図 8】比較例 1 で得られた電界発光素子を輝度 100 cd/m^2 で電界発光させた際の

10

20

30

40

50

発光スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

【0095】

1, 2, 3, 5 4 電界発光素子

1 1 基板

1 2 透明電極

1 3 硬化膜層

1 4 発光層(ナノ粒子発光層)

1 5 電子輸送層

1 6 陰極

1 7 電源

2 1 正孔注入層

3 1 正孔ブロック層

4 0, 6 0 表示装置

4 1 走査信号ドライバー

4 2 情報信号ドライバー

4 3 電流供給源

4 4, 5 0 画素回路

5 1 第一の薄膜トランジスタ(TFT1)

5 2 コンデンサー(C_{add})

5 3 第二の薄膜トランジスタ(TFT2)

6 1 基板

6 2 防湿層

6 3 ゲート電極

6 4 ゲート絶縁膜

6 5 半導体膜

6 6 ドレイン電極

6 7 ソース電極

6 8 TFT素子

6 9 絶縁膜

7 0 コンタクトホール(スルーホール)

7 1 陽極

7 2 有機層

7 3 陰極

7 4 第一の保護層

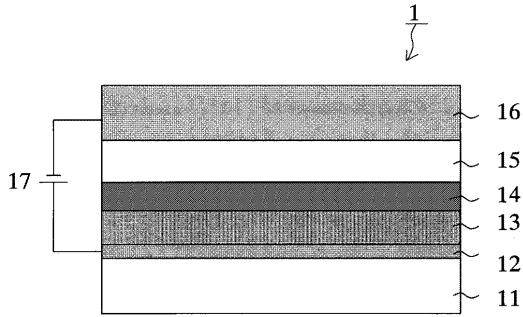
7 5 第二の保護層

10

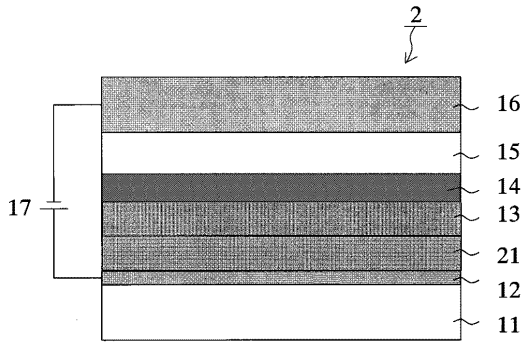
20

30

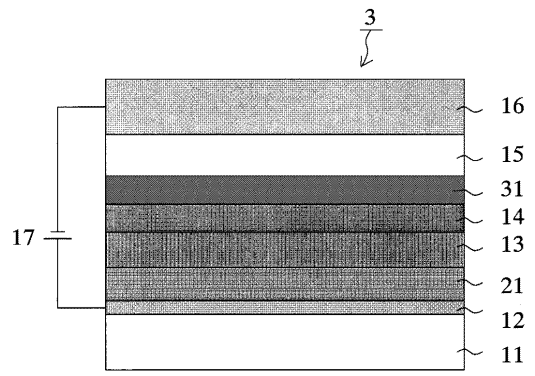
【 図 1 】



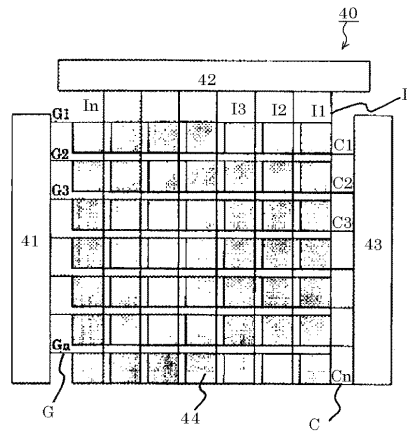
【 図 2 】



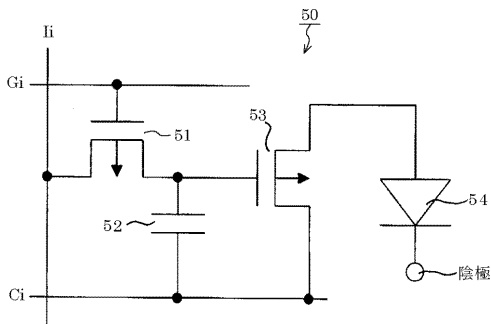
【 図 3 】



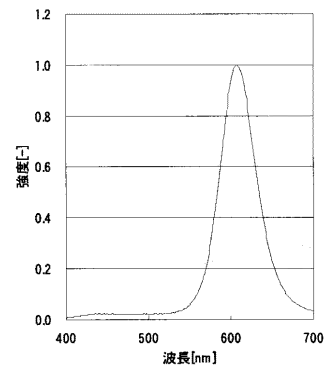
【 図 4 】



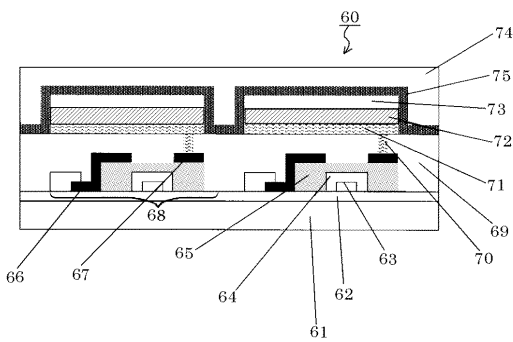
【 図 5 】



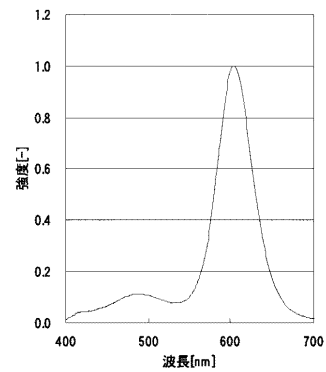
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 上野 和則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA06 BB01 CC04 CC45 DD57 DD71 DD73 DD78 DD79 GG06
GG28