(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4226159号
(P4226159)
(45)発行日　平成21年2月18日(2009.2.18)　(24)登録日　平成20年12月5日(2008.12.5)

(51)Int.Cl.　F I
*H05B 33/10 (2006.01)*　H05B 33/10

請求項の数 7　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願平11-224065
(22)出願日　平成11年8月6日(1999.8.6)
(65)公開番号　特開2001-52861(P2001-52861A)
(43)公開日　平成13年2月23日(2001.2.23)
審査請求日　平成14年1月11日(2002.1.11)

(73)特許権者　000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号
(74)代理人　100065248
弁理士　野河　信太郎
(72)発明者　藤田　悦昌
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号
シャープ株式会社内
(72)発明者　川瀬　徳隆
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号
シャープ株式会社内

審査官　福島　浩司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機ＬＥＤディスプレイの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機ＬＥＤディスプレイの少なくとも１層の有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に２０℃で１０ｍｍＨｇ以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも１種含む有機ＬＥＤディスプレイの有機層形成用塗液を、インクジェット方式により吐出して塗膜を形成する工程と、塗液中の低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して前記少なくとも１層の有機層を形成する工程を含み、
（１）有機ＬＥＤディスプレイが有機材料からなる有機層を２層有し、その内の少なくとも１層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する２層の有機材料の融点のうち高い方の融点以下の温度で行われ、
（２）有機ＬＥＤディスプレイが有機材料からなる有機層を３層以上有し、その内の少なくとも１層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する２つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点を、他の互いに接する２つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点と比較して、最も低い融点以下の温度で行われ、
前記溶媒が、前記有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を２０重量％より多く含むことを特徴とする有機ＬＥＤディスプレイの製造方法。
【請求項２】

前記低揮発性の液状の溶媒が、有機材料の融点以下の沸点を有する請求項１に記載の有機ＬＥＤディスプレイの製造方法。
【請求項３】
前記有機層が多層積層膜からなる場合、低揮発性の液状の溶媒が、各層を形成する有機材料の変質温度又は、前駆体の変換温度の内の最も低い温度以下の沸点を有する請求項１に記載の有機ＬＥＤディスプレイの製造方法。
【請求項４】
前記低揮発性の液状の溶媒が、各層を形成する有機材料の融点のうち最も低い温度以下の沸点を有する請求項３に記載の有機ＬＥＤディスプレイの製造方法。
【請求項５】
前記低揮発性の液状の溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、１－プロパノール、オクタン、ノナン、デカン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン又はｏ－キシレンである請求項１～４のいずれか１つに記載の有機ＬＥＤディスプレイの製造方法。
【請求項６】
前記加熱乾燥が、有機材料の変質温度以下又は、前駆体の変換温度以上で行われる請求項５に記載の有機ＬＥＤディスプレイの製造方法。
【請求項７】
前記加熱乾燥が、有機材料の変質温度以下で行われる請求項６に記載の有機ＬＥＤディスプレイの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、有機ＬＥＤディスプレイの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、インクジェット方式による有機ＬＥＤディスプレイの製造に関し、ノズルでの目詰まりを防止し、連続して安定的に有機ＬＥＤディスプレイを得ることができる有機ＬＥＤディスプレイの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、発光層形成用の材料として高分子材料を用いた有機ＬＥＤディスプレイの作製にはスピンコート法が用いられていた。この方法は、発光層のパターニングが不可能であるため、この方法を実際のフルカラー表示パネルの作製方法に適用した例は報告されていない。
しかし、近年、パターニングを行うためのひとつの方法として、３原色を発光する発光層を、インクジェット方式により作製する方法が提案された（特開平10-12377号公報、特開平10-153967号公報、特開平11-54270号公報、特開平11-54272号公報、Appl．Phys．Lett．72,519,1998、Appl．Phys．Lett．72,2660,1998）。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、従来は高分子材料を溶解させる溶媒として、一部水が使用されているが、大部分は、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メタノールのような揮発性の高い溶剤が使用されている。そのため、これらの溶媒を用いてインクジェット方法により、画素を形成した場合、吐出後すぐに高分子材料が乾燥してしまう。その結果、平坦な膜が形成されず、有機ＬＥＤディスプレイに発光ムラを生じさせるといった問題が生じる。
また、複数回塗液を吐出させることにより層を形成する場合、上記と同様の原因により層内部で界面ができ、その結果、電気的特性が劣化するといた問題が生じる。
【０００４】

従来のインクジェット方式による印刷の分野では、低蒸気圧の溶剤を混合することをこの問題の対策としている。このような低蒸気圧の溶剤は沸点が高いことが知られている。この溶剤は、従来の印刷の場合には、紙に溶剤が染み込むため、残留溶剤の存在は問題とならない。しかし、有機ＬＥＤディスプレイの作製においては、ガラス等の基板上に塗液を吐出するため、残留溶媒は素子特性の劣化の原因となる。このため、有機ＬＥＤディスプレイの作製時には、残留溶剤を完全に除去する必要が生じる。そのため加熱乾燥により溶剤を飛ばす必要が生ずる（特開平１１－５４２７２号公報）。しかし、この特許においては乾燥温度を１２０℃以下にしており、このような温度では低揮発性の溶媒を完全に除去することは不可能である。

【０００５】

また、この様な溶剤を高温で加熱乾燥により除去する際、高分子材料にも熱が加えられることとなる。その結果、高分子材料の分解、変質等による素子の破壊、劣化が生じるという問題があった。更に、高分子材料からなる多層膜を形成した際に、加熱乾燥される層とこの層に接する層間で材料同士が混合することにより、素子特性の劣化が引き起こされるという問題もあった。

【０００６】

更に、インクジェット方式を用いて有機ＬＥＤディスプレイを作製する場合、ノズルで目詰まりを起こすという問題が生じていた。目詰まりの解決方法として、吉森らは、イソプロピルアルコールを溶媒中に混入する方法を提案している（第59回応用物理学会学術講演会,16ｐ-YH-15）。しかし、この方法でも、完全に目詰まりを防止することはできなかった。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を鑑み、鋭意検討を行った結果、特定の性質の有機溶媒を含む有機ＬＥＤディスプレイの有機層形成用塗液を用い、インクジェット方式で有機層を形成することで、表面形状を平坦化することができ、層内部での界面の形成を防止でき、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となることを見い出した。また、塗液を用いて形成した塗膜を、所定の加熱乾燥工程に付すことで素子の破壊及び劣化を引き起こさないで残留溶媒を完全に除去すること、更には発光ムラを解消することが可能であることを見い出した。

【０００８】

かくして本発明によれば、発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機ＬＥＤディスプレイの少なくとも１層の有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に２０℃で１０ｍｍＨｇ以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも１種含む有機ＬＥＤディスプレイの有機層形成用塗液を、インクジェット方式により吐出して塗膜を形成する工程と、塗液中の低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して前記少なくとも１層の有機層を形成する工程を含み、

（１）有機ＬＥＤディスプレイが有機材料からなる有機層を２層有し、その内の少なくとも１層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する２層の有機材料の融点のうち高い方の融点以下の温度で行われ、

（２）有機ＬＥＤディスプレイが有機材料からなる有機層を３層以上有し、その内の少なくとも１層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する２つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点を、他の互いに接する２つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点と比較して、最も低い融点以下の温度で行われ、

前記溶媒が、前記有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を２０重量％より多く含むことを特徴とする有機ＬＥＤディスプレイの製造方法が提供される。

【０００９】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を説明する。
まず、本発明の対象の有機ＬＥＤディスプレイは、例えば図１に示す如き構成を有している。
図１の有機ＬＥＤディスプレイは、基板１上に、第１電極２、発光に寄与する有機層３及び第２電極４がこの順で形成された構成を有している。
【００１０】
有機層３は、少なくとも1層の発光層を有している。より詳しくは、発光層の単層構造、あるいは、電荷輸送層と発光層の多層構造であってもよい。ここで、電荷輸送層及び発光層自体も多層構造を有してもよい。ここで、本発明の有機ＬＥＤディスプレイの有機層形成用塗液は、有機層中の少なくとも１層を形成するために使用される。
【００１１】
有機ＬＥＤディスプレイの有機層形成用塗液は、発光層形成用塗液と電荷輸送層形成用塗液に大別できる。ここで、発光層形成用塗液には、発光層形成用の導電性、蛍光性又はその両方の性質を有する有機材料又はその前駆体を、低揮発性の液状の溶媒を少なくとも１種含む溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。
【００１２】
上記性質を有する溶媒を含むことで、塗液を基板、電極又は有機膜上に吐出した後でも、塗液はウエット状態を保ち続けることが可能となる。その結果、平坦な膜を形成することができ、発光ムラを解消することが可能となる。
また、吐出した塗液と接するように、更に塗液を吐出した際に、先に吐出した塗液と後に吐出した塗液とをウエット状態で混じり合わせることができる。そのため従来膜内に生じていた界面の形成を防ぐことができる。よって、電気特性の劣化を防止することが可能となる。
【００１３】
上記性質を有する溶媒を含むことで、塗液の揮発性が低下し、その結果、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となる。
また、溶媒は、有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度以下の沸点を有することが好ましい。ここで、変質温度とは、有機材料をある温度まで過熱し、冷却した際に、有機材料の特性が変わってしまう温度のことである。例えば、酸化温度、分解温度等が挙げられる。一方、変換温度とは、前駆体が、目的の有機材料に変換するときの温度である。例えば、イオン性のチオフェン環の置換基を有する非共役系高分子が、共役系高分子に変換する時の温度等が挙げられる。
【００１４】
上記沸点を持つ溶媒を用い、有機材料の変性温度以下又は前駆体の変換温度以上、及び前記低揮発性の溶媒の沸点以上の温度で加熱乾燥することで、有機材料に分解、変質等の熱的ダメージを与えることことなく、加熱乾燥により膜中の残留溶媒を完全に乾燥除去することが可能となる。その結果、残留溶媒に伴う電気的特性の劣化を防止できる。
【００１５】
また、好ましくは有機材料の融点以下、及び前記低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で加熱乾燥することがよい。これにより有機材料の熱的ダメージを完全に防止することができる。
また、有機層が多層積層膜からなる場合、有機溶媒の沸点が、各層を形成する有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度の内、最も低い温度以下であれば、より低温で残留溶媒を完全除去することが可能となる。
有機材料又はその前駆体としては、有機ＬＥＤディスプレイの有機層用の高分子発光材料又は前駆体、もしくは、有機ＬＥＤディスプレイの有機層用の公知の低分子発光材料等が挙げられる。
【００１６】
高分子発光材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、PFO、ポリ（ジアルキルフルオレン）（PDAF）、RO-PPP、CN-PPP、ポリ［２，５

－ビス［2-（Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリエチルアンモニウム）エトキシ］－１，４－フェニレン－オルト－１，４－フェニレン］ジブロマイド（PPP-$NEt_3^+$）、ポリ［２－メトキシ－５－（２′－エチルヘキシルオキシ）］－パラ－フェニレンビニレン（MEH-PPV）、ポリ［５－メトキシ（２－プロポキシサルフォニド）－１，４－フェニレンビニレン］（MPS-PPV）、ポリ［２，５－ビスヘキシルオキシ－１，４－フェニレン（１－シアノビニレン）］（CN-PPV）、ポリアルキルチオフェン（PAT）等が挙げられる。

【００１７】

低分子発光材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、テトラフェニルブタジエン（TPB）、クマリン、ナイルレッド、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

塗液には、導電性及び蛍光性のない高分子材料が含まれていてもよい。例えば、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等が挙げられる。

【００１８】

また、必要に応じてpH調整剤、粘度調整剤、浸透促進剤等の添加剤、有機ＬＥＤ用、有機光導電体用の公知のホール輸送材料（例えば、Ｎ，Ｎ‘－ビス－（３－メチルフェニル）－Ｎ，Ｎ‘－ビス－（フェニル）ベンジジン（TPD）、Ｎ，Ｎ’－ジ（ナフタレン－１－イル）－Ｎ，Ｎ‘－ジフェニルベンジジン（NPD）等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない）、電子輸送材料（例えば、オキサジアゾール誘導体（ＯＸＯ）、アルミキノリール錯体（$Alq_3$）等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない）等の電荷輸送材料、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。

【００１９】

また、有機材料又はその前駆体を溶解もしくは分散させる溶媒には、２０℃で１０ｍｍＨｇ以下の蒸気圧を有する常温で低揮発性の液状の溶媒が少なくとも１種含まれている。そのような有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモエチルエーテル、グリセリン等の多価アルコール及びその誘導体、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド化合物、シクロヘキサノンのような脂環族ケトン、1-プロパノールのような脂肪族アルコール、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ｏ－キシレン等のベンゼン誘導体が挙げられる。これら有機溶媒は、１種で又は複数種組合わせて使用することができる。

【００２０】

また、上記溶媒には、20℃での蒸気圧が１０ｍｍＨｇより大きな有機溶媒が含まれていてもよい。そのような有機溶媒としては、メタノール、ジクロロメタン、ベンゼン等が挙げられる。また、蒸気圧が大きな有機溶媒は、その使用量が、溶媒中で８０重量％以下であることが好ましい。

ここで、溶媒中の発光層形成用の有機材料又はその前駆体の添加量は、使用する溶媒及び材料によっても相違するが、１０～０．０１重量％の範囲であることが好ましい。０．０１重量％未満の場合、粘度が低すぎるので好ましくなく、１０重量％以上の場合、粘度が高すぎるので好ましくない。

【００２１】

次に、電荷輸送層形成用塗液としては、電荷輸送層形成用の導電性、蛍光性又はその両方の性質を有する有機材料又はその前駆体を、少なくとも20℃での蒸気圧が１０ｍｍＨｇ以下である有機溶媒を含む溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

【００２２】

有機材料及びその前駆体としては、有機ＬＥＤ用、有機光導電体用の公知の高分子電荷輸送材料又はその前駆体、もしくは、有機ＬＥＤ用、有機光導電体用の公知の低分子電荷輸送材料が挙げられる。

高分子電荷輸送材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができ

る。例えば、PPV、ポリナフタレンビニレン（PNV）、ポリアニリン（PANI）、３，４－ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDT）、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、ポリビニルカルバゾール（PVCz）、ポリTPD、ポリオキサジアゾール誘導体（ポリOXZ）等が挙げられる。
高分子電荷輸送材料の前駆体としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、ＰＰＶの前駆体（Pre-PPV）、ＰＮＶの前駆体（Pre-PNV）等が挙げられる。
【００２３】
低分子電荷輸送材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、TPD、NPD、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。
塗液には、導電性及び蛍光性のない高分子材料が含まれていてもよい。例えば、PC、PMMA等が挙げられる。
また、必要に応じてpH調整剤、粘度調整剤、浸透促進剤等の添加剤、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。
溶媒には、上記発光層形成用塗液で挙げた有機溶媒をいずれも使用することができる。
【００２４】
ここで、溶媒中の電荷輸送層形成用の有機材料又はその前駆体の添加量は、使用する溶媒及び材料によっても相違するが、１０～０．０１重量％の範囲であることが好ましい。０．０１重量％未満の場合、粘度が低くなりすぎるので好ましくなく、１０重量％以上の場合、粘度が高くなりすぎるので好ましくない。
また、図１の有機ＬＥＤディスプレイには、各画素の発光層の重なり、膜厚分布を考慮すると、各画素間に隔壁５を形成したほうが好ましい。更に、コントラストの観点から、基板の外側には、偏光板７が設けられていることが好ましい。更にまた、信頼性の観点からは、有機ＬＥＤ素子の第２電極上には、封止膜又は封止基板６を設けることが好ましい。
【００２５】
図１の有機ＬＥＤの基板１としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、石英基板、ガラス基板、プラスチック基板等が挙げられる。
また、有機層３は、１層又は複数層からなり、その内の少なくとも１層が、本発明による有機ＬＥＤディスプレイの有機層形成用塗液を用いて形成される。
【００２６】
次に、基板及び第１電極が透明である場合は、有機層からの発光は、基板側から放出されるので、発光効率を高めるため、第２電極が反射電極であること、又は、第2電極上に反射膜を有することが好ましい。逆に、第２電極を透明材料で構成して、有機層からの発光を第２電極側から放出させることもできる。この場合には、第１電極が反射電極であること、又は、第１電極と基板との間に反射膜を有することが好ましい。
【００２７】
ここで、透明電極としては、CuI、ITO、$SnO_2$、ZnO等の透明材料を使用することができる。反射電極としては、アルミニウム、カルシウム等の金属、マグネシウム‐銀、リチウム‐アルミニウム等の合金、マグネシウム/銀のような金属同士の積層膜、フッ化リチウム/アルミニウムのような絶縁体と金属との積層膜等を使用することができる。更に、反射膜としては、公知の金属膜を使用することができる。
【００２８】
隔壁５は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。また、隔壁の材質としては、本発明の有機層に対して、不溶又は難溶であることが好ましい。また、ディスプレイとしての表示品位を上げる目的で、ブラックマトリックス用の材料を用いることがより好ましい。
【００２９】
次に、各画素に対応した第１電極間と第２電極間の接続方法について説明する。第１電極又は第２電極は、図２に示すように、それぞれの画素に独立の電極としてもよい。図２中、１は基板、２は第１電極、４は第２電極を意味する。また、図３に示すように、有機層

に対応したストライプ状の第１電極と第２電極が、共通の基板上で互いに直交するように構成してもよい。更に、図４に示すように、第1電極又は第2電極が、薄膜トランジスタ(TFT)を、介して共通の電極（ソースバスライン、ゲートバスライン）に接続されていてもよい。図４中、１１はＴＦＴ、１２はソースバスライン、１３はゲートバスラインを意味する。

次に、有機ＬＥＤディスプレイの発光層の配置について説明する。

【００３０】

本発明の有機ＬＥＤディスプレイは、図５に示すように、ディスプレイの各部分が異なる発光色を持つエリアから構成されていてもよい。なお、図５は、図２の第１電極上に発光層を配置した例である。図中、８は赤色発光画素、９緑色発光画素、１０青色発光画素を意味している。

【００３１】

図５の構成以外にも、図６（ａ）に示すように、有機層が、マトリックス状に配置され、そのマトリックス状に配置された有機層が、好ましくは、各々が赤色（Ｒ）発光画素８、緑色（Ｇ）発光画素９、青色（Ｂ）発光画素１０から構成されていてもよい。また、図６（ａ）の画素の配列に代えて、図６（ｂ）及び（ｃ）に示すような配列でもよい。更に、図６（ｄ）に示すように、赤色（Ｒ）発光画素、緑色（Ｇ）発光画素、青色（Ｂ）発光画素の割合を１：１：１の比以外の比にしてもよい。また更に、各画素の発光面積は同一であっても、異なっていてもよい。なお、図６（ａ）はストライプ配置、図６（ｂ）はモザイク配置、図６（ｃ）はデルタ配置、図６（ｄ）はスクウェア配置と称される。

【００３２】

次に、本発明による有機層の形成法について説明する。図７に示すように、本発明では、有機層をインクジェット方式により形成することが好ましい。図７中、１４はインクジェットプリンターヘッドを意味する。ここで、本発明をみたす有機層が発光層の場合、第１電極上又は電荷輸送層上に発光層形成用塗液を吐出することで形成することができる。また、本発明をみたす有機層が電荷輸送層の場合、第１電極上、電荷輸送層上又は発光層上に電荷輸送層形成用塗液を吐出することで形成することができる。

【００３３】

なお、本発明では、有機層のうち少なくとも１層がインクジェット方式により形成されていさえすれば、他の層はどのような方法で形成してもよい。他の層の形成方法は、本発明の方法でもよく、公知の方法（例えば、真空蒸着法等のドライプロセスや、ディップコート、スピンコート法等のウエットプロセス）でもよい。

ここで、有機層が多層積層膜からなる有機ＬＥＤディスプレイを作製する場合には、接する膜間での材料の混合を防ぐため、後に作製する層に使用する溶媒は先に形成してある層を溶解させないものを使用することが好ましい。

【００３４】

次に、1画素を形成する際には、1液のみの吐出でもよいし、図８に示すように多液を同一の場所に吐出させてもよいし、図９に示すように異なる場所に吐出させてよい。

塗液を吐出するノズルは、各発光色で異なるノズルを用いることが好ましい。更に、１つの発光色でも、製造速度を考えると複数のノズルを用いることが好ましい。また、液の吐出方式としては、作製する有機ＬＥＤディスプレイの発光色の配置により、コンティニアスタイプでもよいし、オンデマンドタイプでもよい。また更に、熱による有機発光材料又はその前駆体を、溶解又は分散した塗液の変質を防ぐためピエゾ方式が好ましい。

加熱乾燥は、本発明の条件を満たしさえすれば、１層毎に行ってもよいし、多層膜を形成した後に行ってもよいし、陰極を形成した後に行ってもよい。

【００３５】

具体的には、有機層が１層からなる場合においては、溶媒中に含まれる常温で低揮発性の有機溶媒の沸点以上の温度で加熱乾燥する必要がある。更に、溶媒の内で沸点の最も高い溶媒の沸点以上で加熱乾燥することが好ましい。特に、溶媒の内で沸点の最も高い溶媒の沸点以上、かつ、有機材料の変質温度以下で加熱乾燥を行うことがより好ましい。更に、

溶媒の内で沸点の最も高い溶媒の沸点以上、かつ有機材料の融点以下で行うことがより好ましい。

【００３６】

加熱乾燥は、大気下、不活性ガス下で行ってもよい。この内、材料の酸化を防ぐために不活性ガス下で行うことがより好ましい。また、大気圧下で行ってもよいが、減圧下で行ってもよい。

また、有機層が、互いに接する２層から構成されている場合は、加熱乾燥の温度を、2つの層を形成する有機材料の融点のうち高い方の融点以下にすることが好ましい。これにより層間での材料の混合を防ぐことが可能となり、その結果、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【００３７】

更に、有機層が、３層以上から構成されている場合は、層が接する界面が複数個存在することとなる。そのため、加熱乾燥の温度は、互いに接する２つの層の有機材料の融点の内、高い方の融点を比較して、最も低い融点以下にすることが好ましい。これにより層間での材料の混合を防ぐことが可能となり、その結果、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【００３８】

具体的には、例えば、2層構造の場合、ITO上に200℃の融点、160℃の融点を持つ有機材料を積層した場合は、接する2つの層を形成する有機材料の融点のうち高い方の融点とは200℃である。従って、加熱乾燥の温度は200℃以下となる。

3層構造の場合、ITO上に180℃の融点、200℃の融点、160℃の融点を持つ有機材料を積層した場合は、互いに接する層を構成する有機材料とは、180℃の融点の有機材料と２００℃の融点を持つ有機材料、２００℃の融点を持つ有機材料と１６０℃の融点を持つ有機材料のことである。互いに接する2つの層（180℃と２００℃、200℃と160℃）を形成する有機材料の融点のうち高い融点とは、200℃と200℃である。従って、加熱乾燥の温度は200℃以下となる。

【００３９】

しかし、同じ3層構造でも、ITO上に180℃の融点、160℃の融点、200℃の融点を持つ有機材料を積層した場合は、互いに接する層を構成する有機材料とは、180℃の融点の有機材料と160℃の融点を持つ有機材料、160℃の融点を持つ有機材料と200℃の融点を持つ有機材料のことである。互いに接する2つの層（180℃と160℃、160℃と200℃）を形成する有機材料の融点のうち高い融点とは、180℃と200℃である。従って、この内の低い融点とは180℃となり加熱乾燥の温度は180℃以下となる。

【００４０】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

（実施例１）

20×50ｍｍで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、４mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。

【００４１】

次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各１０分間の超音波洗浄と、１０分間のUVオゾン処理、１０分間の$O_2$プラズマ処理に付した。

次に、PC0.6ｇ、NPD0.14g、TPB0.12g及びPBD0.14gを、クロロベンゼン9ｇに溶かして、緑色発光層形成用塗液を作製した。

次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにてガラス基板上に100nmの発光層を形成した。

次に、蒸着法により0.9nm のLiF層を発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機ＬＥＤディスプレイを得た。

得られた有機ＬＥＤディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。

【００４２】

（比較例１）

クロロベンゼンの代わりにジクロロメタン９ｇを用いたこと以外は実施例１と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。

【００４３】

（実施例２）

発光層形成後に60℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。

【００４４】

（実施例３）

発光層形成後に150℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。

【００４５】

（実施例４）

クロロベンゼンの代わりにo-ジクロロベンゼン９ｇを用いたこと以外は実施例1と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。

【００４６】

（実施例５）

発光層形成後に100℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例４と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。

【００４７】

（実施例６）

発光層形成後に190℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例４と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。

【００４８】

（実施例７）

発光層形成後に360℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例４と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。

【００４９】

（実施例８）

20×50ｍｍで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、４mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。

【００５０】

次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各１０分間の超音波洗浄と、１０分間のUVオゾン処理、１０分間の$0_2$プラズマ処理に付した。

次に、PC0.8ｇ及びNPD0.2gをクロロベンゼン9ｇに溶かして正孔輸送層形成用塗液を作製した

次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて80nmの正孔輸送層をガラス基板上に形成した。

次に、ポリエチレンオキシド0.6ｇ、NPD0.14g、C60.12g、PBD0.14gをo-キシレン9ｇに溶かして発光層形成用塗液を作製した

【００５１】

次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて60nmの発光層を正孔輸送層上に形成した。

次に、PC0.8ｇ及びPBD0.2gをクロロベンゼン9ｇに溶かして電子輸送層形成用塗液を作製した

次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて80nmの電子輸送層を発光層上に形成した。

次に、蒸着法により0.9nm のLiF層を電子輸送層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、

幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機ＬＥＤディスプレイを得た。
得られた有機ＬＥＤディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。
【００５２】
（実施例９）
電子輸送層形成後に190℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例８と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。
【００５３】
（実施例１０）
電子輸送層形成後に250℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例８と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。
【００５４】
（実施例１１）
20×50ｍｍで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、４mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。
次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各１０分間の超音波洗浄と、１０分間のUVオゾン処理、１０分間の$O_2$プラズマ処理に付した。
【００５５】
次に、Pre-PPV0.01ｇをメタノールとシクロヘキサノールの70：30（重量比）の混合溶媒9.99ｇに溶かして緑色発光層形成用塗液を作製した。
次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて100nmの発光層をガラス基板上に形成した。
次に、窒素雰囲気下で180℃で2時間加熱処理し、Pre-PPVをPPVに変換した。
次に、発光層上に真空蒸着法により$Alq_3$を60nm積層し、電子輸送層とした。
次に、蒸着法により0.9nm のLiF層を電子輸送層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することにより有機ＬＥＤディスプレイを得た。
得られた有機ＬＥＤディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。
【００５６】
（比較例２）
メタノールとシクロヘキサノールの混合溶媒の代わりに、メタノール９．９９ｇ用いたこと以外は実施例１１と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。
【００５８】
（実施例１３）
20×50ｍｍで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、４mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。
次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各１０分間の超音波洗浄と、１０分間のUVオゾン処理、１０分間の$O_2$プラズマ処理に付した。
次に、3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン（以下、PEDTと略す。）1gをメタノール9gに溶かした液を用いてスピンコート法により、60nmの正孔輸送層をガラス基板上に形成した。
【００５９】
次に、PAT0.01ｇをｏ－キシレン9.99ｇに溶かして赤色発光層形成用塗液を作製した。
次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて100nmの発光層を正孔輸送層上に形成した。
次に、蒸着法により0.9nm のLiF層を発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機ＬＥＤディスプレイを得た。
得られた有機ＬＥＤディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。
【００６０】

（比較例３）
o-キシレンの代わりに、ベンゼンを９．９９ｇ用いたこと以外は実施例１３と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。
【００６１】
（比較例４）
発光層形成後に140℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は比較例３と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。
【００６２】
（実施例１４）
発光層形成後に160℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例１３と同様にして有機ＬＥＤディスプレイを得た。
【００６３】
以上の実施例により作製したディスプレイに直流電圧を印加したときの200mA/$cm^2$での、電気的特性としての輝度を測定した。得られた結果を表１に示す。また、以上の実施例により作製した塗液を使用して、インクジェットプリンターにより吐出試験を行った結果も合わせて表1に示す。なお、吐出試験の評価基準は、○を100回で吐出不良が生じなかったものとし、×を１００回未満で吐出不良が生じたものとした。
【００６４】
【表１】

| | 有機溶媒 | | | 有機材料等 | | 加熱温度 (℃) | 電気特性 輝度 (cd/m²) | 吐出試験 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 有機溶媒 | 沸点 (℃) | 蒸気圧 (mmHg) | 有機材料等 | 融点/変質温度 (℃) | | | |
| 実施例１ | ｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 132 | 8.99 | PC | 210/330 | ―― | 28 | ○ |
| 比較例１ | ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ | 40 | 356 | PC | 210/330 | ―― | 24 | × |
| 実施例２ | ｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 132 | 8.99 | PC | 210/330 | 60 | 64 | ○ |
| 実施例３ | ｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 132 | 8.99 | PC | 210/330 | 150 | 156 | ○ |
| 実施例４ | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | ―― | 26 | ○ |
| 実施例５ | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | 100 | 60 | ○ |
| 実施例６ | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | 190 | 152 | ○ |
| 実施例７ | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | 360 | 40 | ○ |
| 実施例８ | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | ―― | 178 | ○ |
| | o-ｷｼﾚﾝ | 142 | 4.87 | PEO | 150/300 | | | ○ |
| | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | | | ○ |
| 実施例９ | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | 190 | 340 | ○ |
| | o-ｷｼﾚﾝ | 142 | 4.87 | PEO | 150/300 | | | ○ |
| | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | | | ○ |
| 実施例10 | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | 250 | 140 | ○ |
| | o-ｷｼﾚﾝ | 142 | 4.87 | PEO | 150/300 | | | ○ |
| | o-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 180 | 1.00 | PC | 210/330 | | | ○ |
| 実施例11 | ﾒﾀﾉｰﾙ | 65 | 97.3 | Pre-PPV | ＞300 | 180 | 1200 | ○ |
| | ｼｸﾛﾍｷｻﾉｰﾙ | 161 | 0.9 | | | | | |
| 比較例２ | ﾒﾀﾉｰﾙ | 65 | 97.3 | Pre-PPV | ＞300 | 180 | 300 | × |
| 実施例12 | ﾒﾀﾉｰﾙ | 65 | 97.3 | Pre-PPV | ＞300 | 180 | 250 | ○ |
| | ｸﾞﾘｾﾘﾝ | 290 | 0.000006 | | | | | |
| 実施例13 | o-ｷｼﾚﾝ | 142 | 4.87 | PAT | ＞300 | ―― | 170 | ○ |
| 実施例14 | o-ｷｼﾚﾝ | 142 | 4.87 | PAT | ＞300 | 160 | 350 | ○ |
| 比較例３ | ﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 80 | 75.2 | PAT | ＞300 | ―― | 160 | × |
| 比較例４ | ﾍﾞﾝｾﾞﾝ | 80 | 75.2 | PAT | ＞300 | 140 | 180 | × |

表１から、１０ｍｍＨｇ以下の２０℃での蒸気圧の溶媒を使用した塗液は、ノズルでの目詰まりが生じず、インクジェットプリンター方式に使用するのに適していることが分かった。

また、実施例１と比較例１、実施例１３と比較例３を比較すると、輝度を劣化させることなくインクジェットプリンタ方式で発光層を形成できることが分かった。

【００６５】

更に、実施例２と３、実施例４～７、実施例８と９、実施例１３と１４とを比較すると、有機材料の変質温度以下で加熱乾燥を行うことで、輝度を向上できることが分かった。

【００６６】

（実施例１５）

130nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法により、220μmピッチで200μm幅の陽極としてのITOからなるストライプ状の透明電極を作製した。

次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各１０分間の超音波洗浄と、１０分間のUVオゾン処理、１０分間の$O_2$プラズマ処理に付した。

次に、感光性ポリイミドを用いて、透明電極と平行の方向には220μmピッチ、40μm幅、5μm膜厚で、透明電極と直行する方向には320μmピッチで、40μm幅、5μm膜厚の格子状の隔壁をフォトレジスト法により作製した。

次に、実施例４と同様にしてガラス基板上にストライプ状の青色発光層を形成した。
【００６７】
次に、実施例１３と同様にしてガラス基板上で青色発光層と平行に緑色発光層を形成した。
次に、実施例１８と同様にしてガラス基板上で青色発光層と平行に赤色発光層を形成した。
次に、蒸着法により0.9nm のLiF層を各発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅300μm、ピッチ320μmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機ＬＥＤディスプレイを得た。
得られた有機ＬＥＤディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。
以上のようにして作製した有機ＬＥＤディスプレイは、陽極及び陰極間でのショートは観測されなかった。また、作製した有機ＬＥＤディスプレイに40Vのパルス電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。
【００６８】
（実施例１６）
ガラス基板上に、薄膜トランジスタを形成してから、実施例１５と同様の陽極及び隔壁を形成した。
次に、実施例１５と同様にして青色、緑色、赤色の発光層を形成した。
次に、蒸着法により0.9nm のLiF層を発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅300μm、ピッチ320μmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機ＬＥＤディスプレイを得た。
得られた有機ＬＥＤディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。
以上のようにして作製した有機ＬＥＤディスプレイに5V直流電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。
【００６９】
【発明の効果】
本発明の製造方法に使用する塗液によれば、溶媒中に２０℃１０ｍｍＨｇ以下の蒸気圧を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも１種類使用することにより、塗液を基板、電極又は有機膜上に吐出した後でも、塗液をウエット状態にち続けることが可能となる。
その結果、平坦な膜を形成することができ、発光ムラを解消することが可能となる。また、吐出した塗液に接するように、更に塗液を吐出した際に、先に吐出した塗液と後に吐出した塗液とをウエット状態で混合することができるので、従来膜内に生じていた界面の形成を防ぐことができる。そのため、界面の形成に伴う、電気特性の劣化を防止することが可能となる。
【００７０】
また、前記溶媒が含有されることにより塗液の揮発性が低下し、その結果、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となる。
また、溶媒中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒が、有機材料の変質温度又は前駆体の有機材料への変換温度以下の沸点を有する場合、有機材料の変性温度以下又は前駆体の変換温度以上で加熱乾燥すれば、有機材料に分解、変質等の熱的ダメージを与えることことなく、残留溶媒を完全に乾燥除去することが可能となる。よって、残留溶媒に伴う電気的特性の劣化を防止できる。
また、更に溶媒中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒が、有機材料の融点以下の沸点を有する場合、完全に電気的特性の劣化を防止できる。
【００７１】
また、有機層が多層積層膜からなる場合、有機溶媒の沸点を、各層を形成する有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度の内最も低い温度以下にすることで、より低い加熱条件で残留溶媒を完全除去することが可能となる。
また、本発明の塗液を用い、インクジェット方式により形成される有機層を少なくとも１層含む２層積層膜を有する有機ＬＥＤディスプレイの製造工程において、加熱乾燥の温度

を、上記条件を満たし、かつ、接する2つの層を形成する有機材料の融点のうち高い方の融点以下に設定することで、加熱乾燥により接する２層が混じり合うことによる、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【００７２】

また、本発明の塗液を用い、インクジェット方式により形成される有機層を少なくとも１層を含む3層以上の多層積層膜を有する有機ＬＥＤディスプレイは、層が接する界面が複数個存在する。この場合、加熱乾燥の温度を、互いに接する２つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点と、他の互いに接する２つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点とを比較して、最も低い融点以下の温度に設定することで接する層が混じり合うことによる、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【００７３】

以上、本発明によれば、従来のインクジェット方法を用いて作製した有機ＬＥＤディスプレイで問題になっていた、表面形状、層内部で形成される界面、残留溶剤による電気的特性の劣化、インクジェットプリンターのノズルでの目詰まり等の問題を解決することが可能となり、優れた電気的特性を持つ有機ＬＥＤディスプレイを簡単に、安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の有機ＬＥＤディスプレイの概念断面図である。

【図２】本発明の有機ＬＥＤディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図３】本発明の有機ＬＥＤディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図４】本発明の有機ＬＥＤディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図５】本発明の有機ＬＥＤディスプレイの発光層の配置の概念部分平面図である。

【図６】本発明の有機ＬＥＤディスプレイの発光層の配置の概念部分平面図である。

【図７】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概略図である。

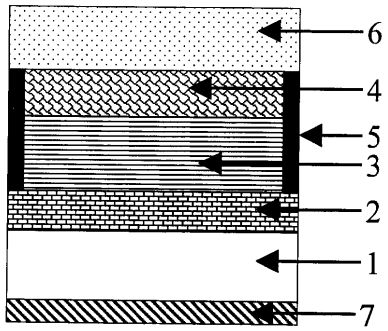
【図８】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概念部分断面図と概念部分平面図である。

【図９】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概念部分断面図と概念部分平面図である。

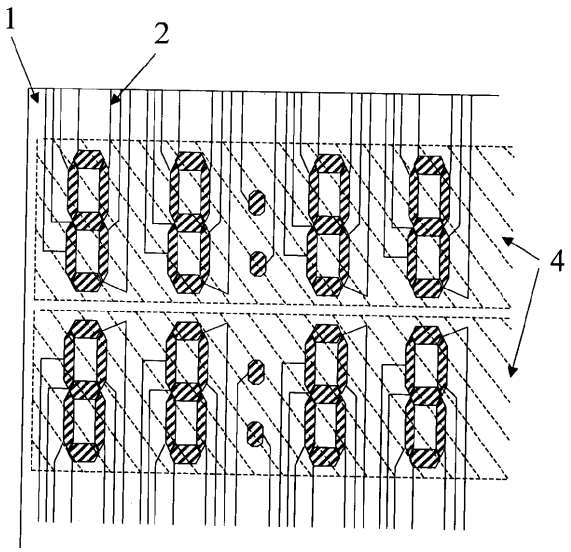
【符号の説明】

１　基板
２　第1電極
３　有機層
４　第2電極
５　隔壁
６　封止膜又は封止基板
７　偏光板
８　赤色発光画素
９　緑色発光画素
１０　青色発光画素
１１　TFT
１２　ソースバスライン
１３　ゲートバスライン
１４　インクジェットプリンターヘッド

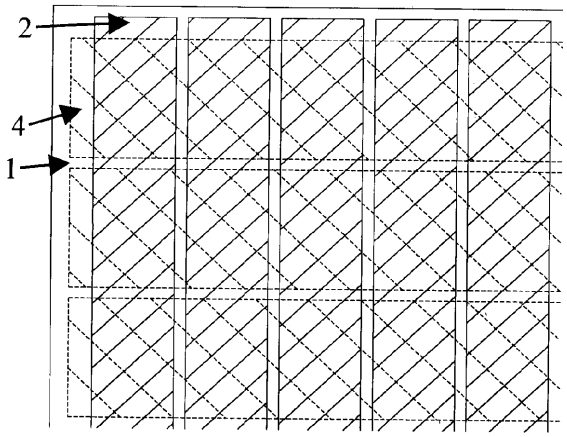
【図１】



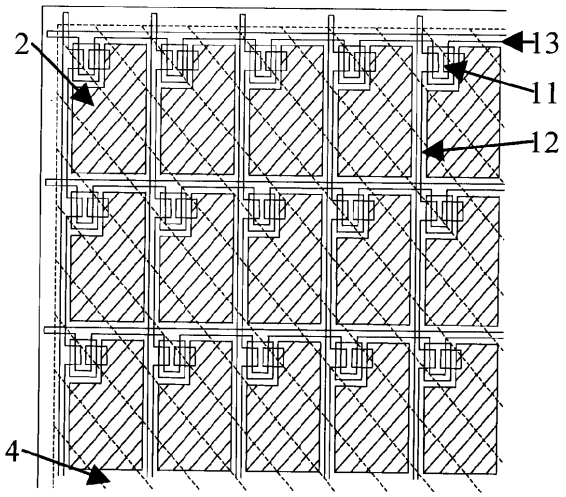

【図２】



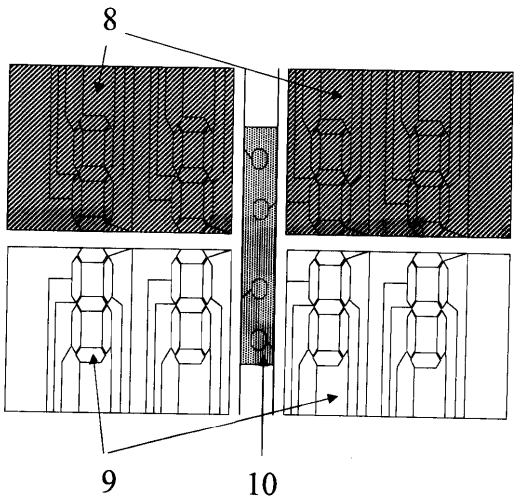

【図３】



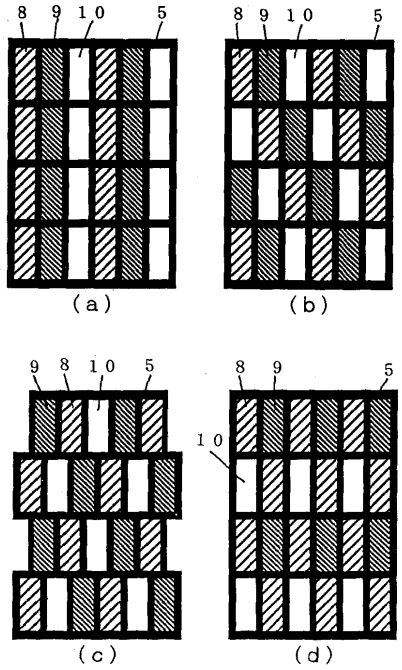

【図４】



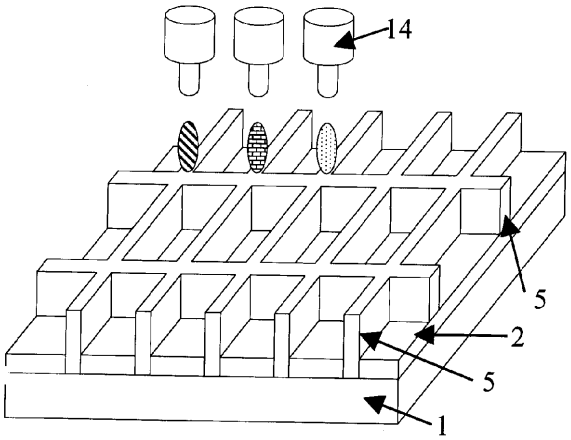
【図５】



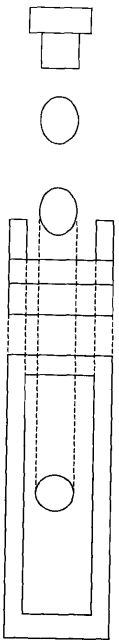

【図６】



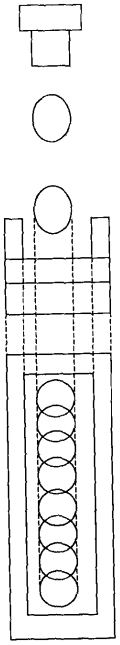

【図７】




【図８】



【図９】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１１－０４０３５８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０５４２７０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１０６２７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３２３２７６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－００８０６９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２６５７８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０５５５５５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０９１０８１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－００６８７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０４９２４７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H05B 33/10