

JOLED特許：有機ELデバイスおよびその製造方法

本発明は、有機ELデバイスおよび有機ELデバイスを具備する表示装置およびそれらの製造方法に関する。

発光デバイスや、太陽電池、その他半導体デバイスなどの様々な電子デバイスに関する研究および開発が活発に行なわれている。なかでも、有機機能層を有する有機電子デバイスの一つである有機ELデバイスは、次世代の薄型ディスプレイとしてのアプリケーションが有望視されており、近年非常に活発に研究が行なわれている。

有機ELデバイスは、陽極と陰極とで、発光層を含む有機機能層を挟んだ構造を有する。有機ELデバイスでは、陽極から正孔を、陰極から電子を発光層に注入し、発光層内でそれらを再結合させて発光させる。有機ELデバイスは、自己発光のため視認性が高く、かつ、完全固体素子であることから、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有しており、各種表示装置における発光デバイスとしての利用が注目されている（例えば、特許文献1参照）。すでに有機ELデバイスは、携帯電話のメインディスプレイをはじめとして、各種用途への応用が始まっている。

現状の開発および応用段階では、低分子有機材料からなる発光層を有する有機ELデバイスの開発が先行している。低分子有機材料からなる発光層は、発光効率が高く、寿命が長いからである（例えば、特許文献2、3参照）。低分子有機材料の発光層は、真空蒸着などの真空プロセスで作製される。

しかしながら、この真空プロセスを用いた有機EL製造技術で、100インチ級の大型の有機ELディスプレイを量産レベルで作製するのは困難である。発光層を蒸着法で形成するとき用いる色（例えば、R、G、B）毎のマスクの配置を、精度よく保つことが困難だからである。また、蒸着法で形成された発光層を有する有機ELディスプレイは、コストの面でも、競合する液晶ディスプレイに劣っており、改善が求められている。

これに対して、有機機能層を湿式印刷法で形成する製造技術も知られている。印刷法は、材料使用効率や製造時間、製造装置のコスト面などで優位である。また印刷法で発光層を形成する場合、大面積パネルに配置された画素を塗り分けられるため、真空蒸着法で発光層を形成するときのような面内不均一の問題や蒸着層のパターニングに用いるメタルマスクのたわみに起因する問題が生じない。

以上のことから近年では、高分子有機材料からなる有機発光層を湿式印刷法で作製する研究および開発が盛んになってきている。湿式印刷法にはスピンコート法、インクジェット法、ダイコート印刷法、凸版印刷法、および凹版印刷法などがあるが、その中でもインクジェット法による有機発光層の形成方法に関する研究が盛んに行なわれている（例えば、特許文献4参照）。

一方で、インクジェット法などの印刷法で有機ELディスプレイの有機機能層を形成する場合、隣り合う画素に塗布された材料液が混入することによるディスプレイの混色を防止するために、バンクと呼ばれる隔壁が必要になる。高分子有機材料からなる有機機能層は、このようなバンクによって規定された領域内に材料液を塗布し、乾燥することで形成される。バンクは通常、フォトリソグラフィ法で、ポリイミドやアクリルなどの樹脂をパターニングすることで形成される。

また、インクジェット法で有機機能層を形成する場合、インクジェットノズルが目詰まりを起こさぬよう、高沸点、低粘度の材料液が用いられる。このような高沸点、低粘度の材料液は、材料の濃度が数パーセント（重量パーセント）という非常に希薄な溶液である。

このような材料液で、例えば最終膜厚（乾燥後膜厚）が、100nmの有機機能層を形成するには、塗布直後のウェット状態の塗膜の膜厚は10 μ m程度になる。バンクの高さは通常1から3 μ mであるため、バンクは、バンク自身の高さの3から10倍程度の高さの液滴を保持しなければならない。このため、バンクには材料液をはじく性質（撥液性）が求められる。

バンクに撥液性を付与する方法は、主にプラズマ処理とフッ素化合物の付与との二つの方法がある。

プラズマ処理とは、バンクが形成された基板をフッ化炭素系ガスのプラズマで処理することを意味する。プラズマ処理方法を、図1に示す従来の有機ELデバイスの構造断面図を用いて説明する。まず、図1に示すように、駆動用TFTを有したガラス基板などの基板100上に、画素電極101を形成した後、画素電極101の周縁

部に沿って、無機バンク102及び有機バンク103を形成する。有機バンク103はフォトリソグラフィ法で形成される。

有機バンク103をフォトリソグラフィ法で形成した場合、バンクの下地層（画素電極101）にバンクの残渣が付着することがある。このため、通常、バンクの形成後にバンク残渣（有機物）を除去するための処理を施す。バンク残渣を除去するための処理には、紫外光を照射することによりバンク残渣を分解する紫外光（UV）照射処理や、大気雰囲気中で酸素を処理ガスとする酸素プラズマ処理が含まれる（例えば、特許文献5）。このような処理を施すことにより、バンクの下地層（画素電極101）を清浄にし、下地層（画素電極101）の親液性を高めることができる。その後、フッ化炭素系ガスのプラズマでバンクを処理し、バンクに撥液性を付与する。その後、正孔輸送層104、発光層105、共通電極106を形成していく。このようにプラズマ処理によってバンクに撥液性を付与する場合、紫外光もしくは酸素プラズマ処理などによりバンク残渣が比較的容易に除去できる。

しかしながら、プラズマ処理では、プラズマ処理時に画素電極上にも微量ながらフッ素化合物が付着する。画素電極上に付着したフッ素化合物が有機機能層中に拡散するとデバイス特性が劣化してしまう。また、基板が大型化すると面方向に均一なプラズマ処理することが困難になり、面方向でバンクの撥液性のばらつきが生じることになり、素子ごとに有機機能層の膜厚および膜厚均一性のばらつきが生じる。

一方、フッ素化合物を付与することで、バンクに撥液性を付与する方法では、バンクの樹脂材料にフッ素化合物を含有させる。この方法ではプラズマ処理することなくバンクに撥液性を付与することができる。この方法ではフォトリソグラフィプロセスのみで撥液性を有するバンクを形成できるので、プロセスが簡略化でき低コストでの製造が可能になる。また、プラズマ処理時での課題であった大型基板での撥液性の基板内のばらつきの低下が大幅に低減されるため、特性の優れたデバイスを安価に製造することができる。

また、塗布形成される正孔注入層を平坦にするために、正孔注入層を画素電極が形成された基板一面にスピノコートなどで形成する技術が知られている（例えば特許文献6参照）。特許文献6では、準備した基板上に画素電極を形成し；画素電極が形成された基板一面にPEDOTなどを含む溶液をスピノコート法などで塗布することで正孔注入層を形成し；正孔注入層上にバンクを形成し、バンクによって規定された領域内に有機発光材料を塗布し、有機発光層を形成している。このため、特許文献6では、正孔注入層は素子ごとに分離しておらず、全ての素子が有する正孔注入層は連結している。また、特許文献6では、正孔注入層内に光触媒を分散させることで、正孔注入層表面の濡れ性を向上させ、正孔注入層上に塗布形成される有機発光層の膜厚を均一にすることを特徴とする。

特開2004-171951号公報 特開2007-288071号公報 特開2002-222695号公報
特許第3580092号明細書 特開2006-13139号公報 特開2004-235128号公報

しかしながら、フッ素化合物を含有する樹脂からなるバンクを形成する場合、バンクの下地層（画素電極または正孔注入層）上にバンクの残渣が付着するといった問題があった。バンクの下地層上に付着したバンクの残渣は、有機ELデバイスの発光効率の低下や低寿命化の原因となる。

一方、プラズマ処理法の説明で述べたように、フッ素化合物を含有する樹脂材料を用いてバンクを形成した後に、紫外光を照射したり、酸素プラズマ処理することでバンクの下地層上に付着したバンクの残渣を除去し、バンクの下地層を清浄にすることも考えられる。照射される紫外光の光源は、エキシマーランプや低圧水銀ランプである。また照射される紫外光の波長は通常、172nm、185nmまたは254nmから選択される。

しかし、フッ素化合物含有樹脂からなるバンクに、紫外光を照射したり、酸素プラズマ処理をすると、バンク自身が保有する撥液性も失われ、液滴を保持するというバンク本来の機能が失われる。これは、紫外光や酸素プラズマのエネルギーによりバンク表面の炭素-フッ素結合が開裂することで、バンク表面に存在していたフッ素が消失するためだと考えられる。

また、残渣を除去するために照射する紫外光の波長を比較的長く（例えば、約365nm）することで、紫外光のエネルギーを下げ、バンク表面の炭素-フッ素の結合が開裂しないように調節することも考えられる。しかし、照射する紫外光の波長を比較的長く（例えば、約365nm）した場合、バンクの残渣を除去することはほとんどできない。

以上のように、フッ素化合物含有樹脂をバンク材料として用いたときには、バンク残渣の除去とバンクの撥液性の保持との両立が困難という問題があった。

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、生産性が高く高品質な有機ELデバイスを安価に製造するために必要なフッ素化合物を含有する樹脂をバンク材料として用いたときでも、バンク残渣の除去とバンクの撥液性の保持とを両立することができる有機ELデバイスおよびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者は、正孔注入層に光触媒機能を付与することで、長波長（300～400nm）の低エネルギーの紫外光でバンク残渣を除去することができることを見出し、さらに検討を加え発明を完成させた。

すなわち本発明の第1は以下に示す有機ELデバイスに関する。

[1] 基板上に配置された画素電極と、前記画素電極上に配置され、光触媒機能を有する金属酸化物からなる正孔注入層と、前記正孔注入層上に塗布法で形成された有機機能層と、前記有機機能層の配置領域を規定し、フッ素含有樹脂からなるバンクと、前記バンクおよび有機機能層を覆うように配置された対向電極と、を有する有機ELデバイス。

[2] 前記正孔注入層は、酸化チタンを含む、[1]に記載の有機ELデバイス。

[3] 前記正孔注入層は、酸化タングステンをさらに含む、[2]に記載の有機ELデバイス。

[4] 前記正孔注入層は、酸化モリブデンをさらに含む、[2]に記載の有機ELデバイス。

[5] 前記正孔注入層は、酸化タングステンおよび酸化モリブデンをさらに含む、[2]に記載の有機ELデバイス。

[6] 前記バンク頂面におけるフッ素原子の濃度は、5～10atom%であり、前記バンク表面におけるアニソールの接触角度は、40～50°である、請求項1に記載の有機ELデバイス。

本発明の第2は以下に示す有機ELデバイスの製造方法に関する。

[7] 基板を準備するステップと、前記基板上に画素電極を形成するステップと、前記画素電極上に光触媒機能を有する金属酸化物からなる正孔注入層を形成するステップと、前記正孔注入層の少なくとも一部が露出するように、前記基板上にフッ素含有樹脂からなるバンクを形成するステップと、前記バンクを形成した後に、前記正孔注入層に光を照射するステップと、前記正孔注入層上に有機機能層を塗布法で形成するステップと、前記有機機能層上に対向電極を形成するステップと、を有する有機ELデバイスの製造方法。

[8] 前記光のピーク波長は、300nm～400nmである、[7]に記載の有機ELデバイスの製造方法。

[9] 前記正孔注入層は、蒸着法またはスパッタリング法によって形成される、[7]に記載の有機ELデバイスの製造方法。

本発明によれば、正孔注入層の光触媒機能によって、従来の短波長（254nmや172nm）の高エネルギーの紫外光よりも、長波長（300～400nm）の低エネルギーの紫外光でバンク残渣を除去することができる。このため、光照射によって、バンク表面の炭素-フッ素原子結合の開裂は起きず、バンクの撥液性が低下しない。したがって、本発明によれば、バンクの撥液性保持と正孔注入層上のバンク残渣の除去とを両立させることができる。

従来の有機ELデバイスの一例の断面図である。本発明のバンクの断面図である。本発明の一の実施の形態におけるアクティブマトリクス型有機ELデバイスの構造断面図である。本発明の一の実施の形態における有機ELデバイスの構造断面図である。本発明の一の実施の形態における有機ELデバイスの製造方法のフローを示す図である。実験例で照射した光のスペクトル分布を示すグラフである。

1. 本発明の有機ELデバイスの製造方法について

本発明の有機ELデバイスの製造方法は、1) 基板を準備する第1ステップと、2) 基板上に画素電極を形成する第2ステップと、3) 画素電極上に光触媒機能を有する金属酸化物からなる正孔注入層を形成する第3ステップと、4) 基板上にバンクを形成する第4ステップと、5) バンク形成後に正孔注入層に光を照射する第5ステップと、6) 正孔注入層上に有機機能層を形成する第6ステップと、7) 有機機能層上に対向電極を形成する第7ステップと、を有する。以下それぞれのステップについて詳細に説明する。

1) 第1ステップでは、基板を準備する。基板は、例えばガラス基板である。また基板は有機ELデバイスを駆動するためのTFEが内蔵されたTFEパネルでもよい。

2) 第2ステップでは、基板上に画素電極を形成する。画素電極は、例えば、スパッタリング法などにより、電極材料の膜を基板上に形成し；電極材料の膜をパターニングすることにより形成される。

3) 第3ステップでは、画素電極上に光触媒機能を有する金属酸化物からなる正孔注入層を形成する。このように本発明は、正孔注入層が光触媒機能を有することを特徴とする。このような光触媒機能を有する金属酸化物には、酸化チタン (TiO_x) が含まれる。正孔注入層は、酸化チタンのみからなる膜であってもよいが、酸化タングステン (WO_x) や酸化モリブデン (MoO_x) などの遷移金属酸化膜に酸化チタン (TiO_x) をドープした混合膜であってもよい。

正孔注入層を形成するには、正孔注入層の材料の膜を基板および画素電極上に形成し；正孔注入層の材料の膜をパターニングすればよい。正孔注入層の材料の膜を基板および画素電極上に形成するには、例えば、蒸着成膜法やスパッタリング法を用いればよい。

画素電極と正孔注入層とは、同時にパターニングされてもよいし、画素電極をパターニングした後に正孔注入層を形成してもよい。

4) 第4ステップでは基板上にバンクを形成する。バンクは、例えば、基板上に形成された感光性樹脂膜からなる膜を、フォトリソグラフィプロセスによってパターニングし、パターニングされた膜をベーク処理することにより形成される。感光性樹脂はネガ型であってもポジ型であってもよい。バンクは正孔注入層の少なくとも一部が露出するように形成される。すなわちバンクの底面は基板に接触するが、バンクの底面の一部は、正孔注入層上に位置されてもよい。

本発明では、バンクの撥液性が高い。バンクの撥液性を高めるには、バンクの材料をフッ素含有樹脂とすればよい。このように本発明では、所望の形状にパターニングされたフッ素樹脂含有組成物の膜を、ベーク処理する(加熱処理)することにより形成されうる。このため、バンクは、表面に炭素-フッ素原子結合を有する。また、バンクの形成後、バンクや正孔注入層表面をさらにプラズマ処理することにより、濡れ性を制御してもよい。

上述のように、いわゆるフォトリソグラフィプロセスでバンクを形成する場合、バンク材料の残渣を現像工程のみで除去することは一般的には困難である。このため、バンクの下地層(正孔注入層)にバンク残渣が付着する。正孔注入層に付着した残渣は、光学顕微鏡などによる目視観察では確認できなくても、分子レベルで残っている。有機ELデバイスにおいては、このような微少な残渣でも、デバイス特性を劣化させることがある。このため、バンク形成後にバンクの残渣の除去することが求められる。

5) 第5ステップでは、バンクによって規定された領域内の正孔注入層に光を照射する。光照射はチャンバー内で行うことが好ましい。照射する光は、長波長の紫外線であることが好ましい。ここで紫外線とは波長が10nm~400nmの光を意味する。より、具体的には照射する光のピーク波長は、300~400nmであることが好ましい。光のピーク波長が300nm未満であると、光照射によってバンクの撥液性が除去されるおそれがあり、光のピーク波長が400nm超であると、正孔注入層の光触媒機能を発現させることができないからである。照射する光は、例えば、365nmがメインピークであるブロードな波長であることが特に好ましい。また、照射する光は、波長が300nm未満の光を含まないことが好ましく、波長が350nm未満の光を含まないことがさらに好ましい。照射する光が、波長が300nm未満の光を含むとバンク頂面のフッ素原子が除去さ

れ、バンクの撥液性が除去されるおそれがあるからである。照射する光から、特定の波長の光をカットするには、例えばカットフィルターを用いればよい。

光の照射量（照度×照射時間）は特に限定されず、例えば、照度は $10 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ であり、照射時間は $10 \sim 200$ 分であればよい。

上述のように本発明の正孔注入層は光触媒機能を有するので、正孔注入層に光を照射することにより、正孔注入層の光触媒機能が発現する。正孔注入層の光触媒機能によって、正孔注入層表面に残存しているバンクの残渣が除去され、正孔注入層上にバンク残渣がほとんど残存しなくなる。ここで「光触媒」とは、光照射されることで、表面で強力な酸化力を発生させ、表面の有機化合物などを除去することができる材料である。以下、光触媒が酸化力を発生させるメカニズムについて説明する。

光触媒（酸化チタン）に一定（光触媒のバンドギャップエネルギー）以上のエネルギーを持つ光を照射すると、その表面から電子が放出され、正の電荷を持つ正孔が生成する。この正孔が大気中の水の水酸化イオン（ OH^- ）や酸素などと反応しOHラジカルやスーパーオキシドアニオン（ O_2^- ）などの活性酸素を生成する。これらの活性酸素は非常に反応性が高い。特にOHラジカルは、有機化合物の分子中の結合エネルギーより大きなエネルギーをもつため、有機化合物の分子中の結合を切断することができる。これにより、光触媒表面の有機物が分解される。

このため、正孔注入層（光触媒）に光を当てることで、正孔注入層上のバンク残渣（有機化合物）を除去することが可能となる。

次に、正孔注入層の光触媒機能を発現させるために必要な光の波長について説明する。酸化チタンは半導体で、光のエネルギーを得ることで自身が高エネルギーの状態となる。このとき、光から得たエネルギーが酸化チタンのバンドギャップエネルギー以上であった場合、価電子帯にあった電子は伝導帯にまで飛び上がり、酸化チタンは光が当たった表面の電子を放出し、光触媒機能が発現する。

光のエネルギー E は $E = h \nu$ （ h ：プランク定数（ $6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ） ν ：振動数）で求められ、振動数 ν は、 $\nu = c / \lambda$ （ c ：光速（ $3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ ） λ ：波長）で求められる。したがって、光のエネルギー E は以下の式で表すことができる。

$$E = h c / \lambda$$

また、酸化チタンのバンドギャップエネルギーは、 3.2 eV （ $= 5.12 \times 10^{-19} \text{ J}$ ）である。これを上記式に当てはめると、 λ （波長）は約 380 nm となる。したがって波長が 380 nm 以下の光を照射することで、正孔注入層の光触媒機能を発現させることができる。

このように、本発明では正孔注入層の光触媒機能によって、長波長（ $300 \sim 400 \text{ nm}$ ）の低エネルギーの紫外光でバンク残渣を除去することができる。このため、光照射によって、バンク表面の炭素-フッ素原子結合の開裂は起きず、バンクの撥液性が低下しない。

6) 第6ステップでは、正孔注入層上に有機機能層を湿式印刷法（塗布法）で形成する。湿式印刷法の例には、インクジェット法、ディスペンサー、ノズルコート、スピンコート、凹版印刷、凸版印刷などが含まれる。有機機能層を湿式印刷法で形成することで、大画面の基板に均一な膜厚の有機機能層を簡便に作製することができる。ここで「インクジェット法」とは、材料液をノズルから噴射し、所望の領域に塗布して、塗布膜を形成する手法である。

より具体的には、第6ステップでは、有機機能材料を含む材料液を、バンクによって規定された領域内に塗布する。塗布した材料液を乾燥させることで画素電極上に有機機能層を形成する。有機機能材料を含む材料液は、有機機能材料をアニソールやシクロヘキシルベンゼンなどの有機溶媒に溶解させることで調製される。

上述したように、本発明ではバンクの撥液性が保持されているので、有機機能層の材料液はバンクによって規定された領域から漏れ出すことはない。このため、本発明では、所望の領域に有機機能層を形成することができる。

有機機能層を形成した後、対向電極を積層して、さらに封止膜を形成することで、有機ELデバイスが作製される。

このように、本発明では正孔注入層の光触媒機能によって、長波長（300～400 nm）の低エネルギーの紫外光でバンク残渣を除去することができる。このため、光照射によって、バンク表面の炭素-フッ素原子結合の開裂は起きず、バンクの撥液性が低下しない。

したがって、本発明によれば、バンクの撥液性保持と正孔注入層上のバンク残渣の除去とを両立させることができ、生産性の高い印刷法で有機ELデバイスを作製することができる。このため、本発明によれば大型の有機ELパネル（例えば、100インチ級）を作製することが容易となり、大型の有機ELパネルを量産レベルで製造することが可能となる。

2. 本発明の有機ELデバイスについて

本発明の有機ELデバイスは上述した本発明の有機ELデバイスの製造方法によって製造された有機ELデバイスである。

本発明の有機ELデバイスは、基板と、基板上に配置された画素電極と、画素電極上に配置された正孔注入層と、正孔注入層上に塗布法で形成された有機機能層と、有機機能層の配置領域を規定するバンクと、有機機能層上に配置された対向電極とを有する。以下それぞれの構成部材について説明する。

〔基板〕

基板の材料は有機ELデバイスがボトムエミッション型か、トップエミッション型かによって異なる。例えば、ボトムエミッション型の場合、基板は、透明であることが求められる。したがってボトムエミッション型の場合、基板の材料の例にはガラスや石英、透明プラスチックなどが含まれる。一方、トップエミッション型の場合、基板が透明である必要はない。したがってトップエミッション型の場合、基板の材料は絶縁体であれば任意であり、例えば不透明プラスチックやシリコンなどである。

基板の材料にポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホンなどのプラスチックを用いれば、フレキシブル有機ELデバイスを製造することもできる。また、基板は、有機ELデバイスを駆動するための金属配線やトランジスタ回路が形成されたTFTパネルでもよい。

〔画素電極〕

画素電極は、基板上に配置された導電性部材である。画素電極は、通常陽極として機能する。画素電極の材料の例には、Al、Ag、およびそれらの合金が含まれる。画素電極の厚さは、例えば、100～300 nmである。また、画素電極は、後述する正孔注入層とともに、スパッタ成膜法により形成されることが好ましい。これにより、画素電極と正孔注入層とを同一の真空層により形成することが可能となり、製造プロセスの簡略化が実現される。

〔正孔注入層〕

正孔注入層は、画素電極上に配置され、正孔を安定的に有機発光層へ注入する機能を有する。また、正孔注入層は正孔の生成を補助する機能も有する。正孔注入層によって、有機ELデバイスの駆動電圧が低電圧化され、デバイスが長寿命化する。正孔注入層の膜厚は、例えば、5 nm～50 nm程度にすることが好ましい。

正孔注入層の表面は平坦であることが好ましい。正孔注入層の表面は平坦であると、正孔注入層上に形成される有機機能層も平坦になり、デバイス内で有機機能層の厚さが均一になる。有機機能層の厚さが均一になると、両極間での電界の偏りとこれに起因する劣化の加速、画素内の局所発光やショートを防止することができる。

本発明では、正孔注入層が光触媒機能を有する金属酸化物からなること特徴とする。このような光触媒機能を有する金属酸化物には、酸化チタン (TiO_x) が含まれる。酸化チタン (TiO_x) が正孔注入層として機能することは、例えば特開平5-343183号公報に記載されている。また、正孔注入層はさらに、遷移金属酸化物である酸化モリブデン (MoO_x)、酸化タングステン (WO_x)、またはそれらの混合物を含んでもよい。すなわち、正孔注入層は酸化タングステン (WO_x) や酸化モリブデン (MoO_x) などの遷移金属酸化膜に酸化

チタン (TiO_x) をドーピングした混合膜であってもよい。酸化チタンと酸化タングステン (WO_x) や酸化モリブデン (MoO_x) などとの混合膜が光触媒機能を有することは、例えば特開平10-147771号公報に記載されている。

このように光触媒機能を有する金属酸化物から正孔注入層を形成することで、正孔注入層に光触媒機能が付与される。一方、光触媒機能を有さない正孔注入層に光触媒機能を有する金属酸化物（光触媒）を分散させることで、正孔注入層に光触媒機能を付与することも考えられる。しかし正孔注入層に光触媒を分散させることで、正孔注入層に光触媒機能を付与する場合、正孔注入層表面に占める光触媒の面積が比較的小さく、正孔注入層の表面に十分な光触媒機能を付与することができない。

上述したように、本発明では長波長（300～400nm）の低エネルギーの紫外光の照射によって発現する正孔注入層の光触媒機能によって、正孔注入層上にバンク残渣（つまりフッ素樹脂）がほとんど残存しなくなる。より具体的には、正孔注入層表面におけるバンクの成分であるフッ素原子の濃度が0.1atom%以下であることを意味する。正孔注入層表面におけるフッ素原子濃度は、積層された機能層を除去して正孔注入層表面を露出させ、X線光電子分光分析装置（XPSまたはESCA）で測定すればよい。

[バンク]

バンクは、有機機能層の配置領域を規定する隔壁である。バンクは正孔注入層の少なくとも一部が有機機能層と接触できるように、基板上に配置される。バンクの高さ（バンクの底面とバンクの頂点との距離）は、0.1 μm ～2 μm であり、特に0.8 μm ～1.2 μm であることが好ましい。バンクの高さが2 μm 以上であった場合、後述する対向電極がバンクによって分断される恐れがある。また、バンクの高さが0.8 μm 以下であった場合、バンクによって規定された領域内に塗布されたインクがバンクから漏れ出すおそれがある。また、バンクは順テーパ状であることが好ましい。

バンクの材料は、絶縁体（体積抵抗率が $10^5 \Omega \cdot cm$ 以上）である。バンクの材料の体積抵抗率が $10^5 \Omega \cdot cm$ 未満の材料であると、画素電極と対向電極間でリーク電流が生じたり、隣接画素間でリーク電流が生じたりする。リーク電流が生じると、消費電力の増加などの様々な問題が生じる。

バンクの材料は、フッ素含有樹脂である。フッ素含有樹脂に含まれるフッ素化合物の例には、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、三フッ化エチレン、およびこれらの共重合体などが含まれる。またフッ素含有樹脂に含まれる樹脂の例には、フェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂およびこれらの組み合わせが含まれる。フッ素含有樹脂のフッ素原子の濃度は特に限定されないが、0.1～30atom%であることが好ましい。

上述のように湿式印刷法で形成される有機機能層の材料液における有機機能材料の濃度は数重量%と低いので、所望の膜厚の有機機能層を得るためには、バンクの、3から10倍程度の高さの液滴をバンク内に保持しなければならない。このためバンクは高い撥液性を有することが求められる。

一方バンクが親液性であると、正孔注入層の表面（親液性）と、バンク表面との、親撥液性の差異が小さくなり、有機機能層の材料液を、バンクによって規定された領域内に選択的に保持することが困難となる。

上述のように本発明では、長波長（300～400nm）の低エネルギーの紫外光でバンク残渣を除去することができるので、バンク表面の炭素-フッ素原子結合の開裂は起きず、バンク表面のフッ素原子の濃度が高いまま保持される。これにより、バンク表面の撥液性が保持される。「バンク表面のフッ素原子の濃度が高い」とは、バンク表面のフッ素原子の濃度が5～10atom%であることを意味する。また、「バンク表面の撥液性が高い」とは、バンク表面のアニソールの接触角度が40～50°であることを意味する。

また、本発明では、バンクがバンクの厚さ方向に沿ってフッ素濃度の勾配を有していることが好ましい。具体的には、バンクのフッ素濃度は、バンクの底面からバンクの頂点に向かって徐々に高くなることが好ましい。さらに具体的には、本発明では、バンク表面のフッ素原子濃度は、5～10atom%であることが好ましく、バ

バンクの底面におけるフッ素濃度は0～3 a t o m%であることが好ましい。フッ素原子濃度は、X線光電子分光分析装置（X P SまたはE S C Aとも称する）で測定されることができる。

このように、バンクの厚さ方向に沿ってフッ素濃度の勾配を形成するには、バンクの形状を順テーパ状とし、バンクを、所望の形状にパターニングされたフッ素樹脂含有組成物の膜を、ベーク処理することで形成すればよい。

以下、バンクの形状を順テーパ状とし、バンクを、所望の形状にパターニングされたフッ素樹脂含有組成物の膜を、ベーク処理することで形成することで、バンクの高さ方向に沿ってフッ素濃度の勾配が発生するメカニズムについて説明する。表1はフッ素樹脂含有組成物の膜をベーク処理する（加熱処理）することにより形成されたバンクの高さとバンク表面におけるフッ素濃度との関係を示した表である。

高さ（ μ m）	水接触角	アニソール接触角	フッ素濃度（a t o m %）
1	81.2°	45.5°	7.5
0.9	78.9°	43.0°	6.9
0.8	76.5°	40.6°	6.3
0.7	74.1°	38.2°	5.6
0.6	71.7°	35.7°	5.0
0.5	69.4°	33.3°	4.3
0.4	67.0°	30.8°	3.7
0.3	64.6°	28.4°	3.0
0.2	62.2°	25.9°	2.4
0.1	59.9°	23.5°	1.7

表1に示されるように、バンクが高くなればなるほど、バンクの表面におけるフッ素濃度は高くなり、水接触角およびアニソール接触角ともに大きくなる（濡れ性が低くなる）。

また、上述のようにバンクの形状が順テーパ状であると、その壁面においてバンクの高さに勾配が生じる。つまり図2に示されるように、バンクの高さは、16 a、16 b、16 cの順に小さくなる。

前述の通り、低いバンクの表面のフッ素成分の密度が低くなり；高いバンクの表面のフッ素成分の密度が高くなる。よって、図2に示される順テーパ状のバンク16のうち、16 aで示される（バンクが高い）箇所におけるフッ素濃度は相対的に高く、かつ16 cで示される（バンクが低い）箇所におけるフッ素濃度は相対的に低くなる。したがって、バンク16におけるフッ素濃度は16 a、16 b、16 cの順に低くなる。図2において、10はT F Tパネルである。

このように、バンクの高さ方向にフッ素濃度の勾配を発生させることで、バンクの高さ方向に沿った濡れ性の勾配を得ることができる。これにより、濡れ性の低いバンク表面16 aが、バンクによって規定される機能層の材料の漏れ出しを抑制するという、バンク本来の役割を果たすとともに；バンク壁面の下部16 cの濡れ性が高いため、バンクにより規定される領域全体に、つまりバンクと当該領域の接線まで有機機能層が確実に配置される。

[有機機能層]

有機機能層は、少なくとも有機発光層を含む層である。有機機能層は、上述のように正孔注入層上に湿式印刷法（塗布法）で形成される。有機機能層をインクジェットやスピコートのような湿式成膜法で成膜することで大型の基板に、簡易で均一な有機機能層を形成することができる。有機機能層の厚さは、特に限定されないが、例えば50～200 n m程度であればよい。

有機機能層が有する有機発光層に含まれる有機E L材料は、高分子有機E L材料および低分子有機E L材料のいずれでもよいが、塗布法により形成する観点からは高分子有機E L材料が好ましい。また、高分子有機E L材

料からなる有機発光層を有する有機ELデバイスは、デバイス構造が簡単であり、膜の信頼性が高く、低電圧駆動という特徴を有する。

高分子有機EL材料には、芳香環または縮合環のような共役系を持った高分子あるいは π 共役系高分子が含まれる。このような高分子有機EL材料の例には、ポリフェニレンビニレン (PPV) およびその誘導体、ポリアセチレン (polyacetylene) およびその誘導体、ポリフェニレン (polyphenylene (PP)) およびその誘導体、ポリパラフェニレンエチレン (polyparaphenylene ethylene) およびその誘導体、ポリ3-ヘキシルチオフェン (poly-3-hexylthiophene (P3HT)) およびその誘導体、ポリフルオレン (polyfluorene (PFO)) およびその誘導体、ポリスピロフルオレン誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体などが含まれる。

有機機能層は、有機発光層に加えて、正孔輸送層 (インターレイヤ) を有してもよい。正孔輸送層は、有機発光層に正孔を効率よく運ぶ機能、および画素電極 (または正孔注入層) への電子の侵入をブロックする機能を有する。また、正孔輸送層は有機発光層と正孔注入層との界面での励起子の失活を防止する。したがって、正孔輸送層は、画素電極と有機発光層との間に配置される。

正孔輸送層の材料は、正孔輸送性の有機材料である。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を意味し、p-型の有機半導体とも呼ばれる。正孔輸送性の材料は高分子材料でも低分子材料であってもよく、トリフェニルアミン、ポリアニンなどが挙げられる。

また、正孔輸送層上に有機発光材料を含む材料液を塗布する際に、正孔輸送層が材料液に溶出しにくいよう、正孔輸送層内の正孔輸送材料は、架橋されていることが好ましい。正孔輸送材料を架橋するには、正孔輸送層の材料液に架橋剤を含有させればよい。架橋剤の例には、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが含まれる。正孔輸送層は、正孔輸送層の材料液 (例えば、正孔輸送層の材料をアニソールやシクロベンゼンなどの有機溶媒に溶解させた溶液) を、正孔注入層上に塗布することで形成される。正孔輸送層の厚さは、特に限定されないが、例えば10~40nm程度であればよい。

[対向電極]

対向電極は、有機機能層上に配置される導電性部材である。対向電極は通常陰極として機能し、電子をデバイス内 (特に有機発光層) に注入する機能を有する。

対向電極の材料は、有機ELデバイスがボトムエミッション型か、トップエミッション型かによってその材料が異なる。有機ELデバイスがトップエミッション型の場合には、対向電極が透明である必要があるため、対向電極の材料を、透過率が80%以上の導電性部材とすることが好ましい。これにより、発光効率が高いトップエミッション有機ELデバイスを得ることができ、消費電力が低く寿命が長い有機ELデバイスを得ることができる。

このような、透明電極は、特に限定されるものではないが、金属酸化物層であってもよい。この金属酸化物層の材料の例には、インジウム錫酸化物 (以下、「ITO」とも称する) やインジウム亜鉛酸化物 (以下、「IZO」とも称する) などが含まれる。

一方、有機ELデバイスがボトムエミッション型の場合、対向電極の材料は、光反射性および導電性を有するものであれば任意である。

また、有機機能層と対向電極との間には、電子注入層が配置されてもよい。電子注入層とは、有機発光層への電子注入の障壁を低減し有機ELデバイスの駆動電圧を低電圧化する機能と、励起子失活を抑制する機能とを有する。これにより、電子注入を安定化し素子を長寿命化すること、および透明陰極との密着を強化し発光面の均一性を向上させ素子欠陥を減少させることが可能となる。

電子注入層の材料の例には、バリウムやアルミニウム、フタロシアニン、フッ化リチウム、バリウム-アルミニウム積層体などが含まれる。電子注入層の厚さは、例えば、2~50nm程度である。

有機ELデバイスは、対向電極上に封止膜を有する。封止膜は、デバイスを水分から保護する機能を有する。有機ELデバイスが封止膜を有しないと、水分によって電極と有機機能層との剥離等が進行し、ダークスポット

(暗欠陥点)と呼ばれる点状または円状の無発光の欠陥が成長する。封止膜は、例えば、SiN、SiON、または有機膜からなる。また、封止膜の厚さは、例えば、20～5000nm程度である。

このような有機ELデバイスは有機ELディスプレイに適用されてもよい。有機ELディスプレイは、マトリクス状に配置された本発明の有機ELデバイスを具備する。

以下、図面を参照しながら、本発明の一の実施の形態を説明する。以下の図面においては、説明の簡潔化のため、実質的に同一の機能を有する構成要素を同一の参照符号で示す。また、本発明は以下の実施の形態に限定されない。

[本発明の有機ELデバイス]

図3は、本発明の有機ELデバイスの断面図である。図3に示された有機ELデバイス1はトップエミッション型であり、かつアクティブマトリクス型である。

図3に示された有機ELデバイス1は、TFTパネル10と、陽極12と、正孔注入層13と、正孔輸送層14と、有機発光層15と、バンク16と、電子注入層18と、透明陰極20と、透明封止膜22とを備える。

TFTパネル10は、プレート40と、プレート40の上に配置されたトランジスタ素子50A、50Bと、トランジスタ素子を覆うようにプレート40上に配置された平坦化膜57とを有する。

プレート40は、例えば、ガラス板である。また、プレート40は、樹脂からなるフレキシブルプレートであってもよい。

プレート40の上に配置されたトランジスタ素子(50A、50B)は、薄膜トランジスタ(TFT)である。トランジスタ素子50(50Aと50B)は、ソース・ドレイン電極51と、ソース・ドレイン電極51に接触して形成される半導体層52と、半導体層52の上に形成されたゲート絶縁膜53と、ゲート絶縁膜53の上に配置されたゲート電極54とを含む。2つのトランジスタ素子50(50Aと50B)は、配線55によって互いに電気的に接続されている。この構造により、有機ELデバイス1は、アクティブマトリクス型の構造を有する。

平坦化膜57は、トランジスタ素子を覆うようにプレート40上に配置される。平坦化膜57によって、TFTパネル10の表面が平坦になる。プレート40と、トランジスタ素子50と、平坦化膜57とで、基板構造体であるTFTパネル10を構成している。

図3に記載された有機ELデバイス1は、トップエミッション構造を有している。つまり、陽極12と透明陰極20との間に電圧を印加すると、有機発光層15で発光が生じ、透明陰極20および透明封止膜22を通じて光70は外に(上方に)出射する。また、有機発光層15で生じた発光のうち、TFT基板10側に向かった光は、陽極12で反射され、透明陰極20および透明封止膜22を通じて光70として外に(上方に)出射する。したがって、陽極12が光反射性を有することが重要である。

トップエミッション構造の有機ELデバイス1は、一般的なボトムエミッション構造の有機ELデバイスと比較して、発光面積率を大きくすることができる。つまり、トップエミッション構造であれば、陽極12の下にトランジスタ素子50などを配置できるのに対し;ボトムエミッション構造の場合には、トランジスタ素子50などを陽極12と同一平面に配置しなければならないからである。

陽極12は、TFT基板10の表面上に積層され、透明陰極20に対して正の電圧を有機ELデバイス1に印加する画素電極である。陽極12を構成する陽極材料の例には、反射率の高い金属であるAl、Ag、またはそれらの合金(例えばAPC)などが含まれる。陽極12の厚さは、例えば、100～300nmである。

正孔注入層13は、陽極12の表面上に配置される。上述のように本発明では正孔注入層13が光触媒機能を有することを特徴とする。

また、図3の有機ELデバイス1では、正孔注入層13は光透過性を有することが好ましい。正孔注入層13が高い光透過性を有すると有機発光層15で生じた光を陽極12へロスなく伝達し;画素電極12から反射して

きた光を透明陰極 20 の方向へロスなく伝達できるからである。このように、正孔注入層 13 が高い光透過性を有すると有機 EL デバイス 1 の発光効率が向上する。

正孔注入層 13 の膜厚は、例えば、10 nm ~ 100 nm 程度にすることが好ましい。正孔注入層 13 の膜厚が 100 nm 以上であると、正孔注入層 13 の光透過性が低下するからである。

正孔輸送層 14 は、正孔注入層 13 上に配置される。ただし正孔輸送層 14 は、その隣接層である正孔注入層 13 や有機発光層 15 の性能により、省略される場合もある。

有機発光層 15 は正孔輸送層 14 上に配置される。電子注入層 18 は有機発光層 15 上に配置され、透明陰極 20 は、電子注入層 18 上に配置される。透明封止膜 22 は、透明陰極 20 上に配置される。

[本発明の有機 EL デバイスの製造方法]

次に、本発明の一の実施の形態に係る有機 EL デバイスの製造方法について説明する。図 4 は、本発明の一の実施の形態に係る有機 EL デバイスの断面図であり、図 5 A ~ 図 5 L は、本発明の一の実施の形態に係る有機 EL デバイスの製造方法を説明する工程図である。

まず、図 5 A に示されるように、TFT パネル 10 を準備する。上述のように TFT パネル 10 は、プレート 40 と、プレート 40 の上に配置されたトランジスタ素子 50 A、50 B と、トランジスタ素子を覆うようにプレート 40 上に配置された平坦化膜 57 とを有する。

次に、TFT パネル 10 の上に陽極 12 となる金属膜 12' を形成する (図 5 B)。金属膜 12' は、例えば、Al または Ag あるいはそれらの合金からなる膜を、スパッタ成膜法により形成することが好ましい。金属膜 12' を、スパッタ成膜法により形成するには、例えば、Ag 合金ターゲットと TFT パネル 10 とをチャンバー内に設置し；チャンバー内を真空状態にしたのち、アルゴン (Ar) や窒素 (N₂) などのガスを導入し；ターゲットと TFT パネル 10 との間に電圧を印加すればよい。これにより、イオンが発生し、このイオンが Ag 合金ターゲットに衝突し、ターゲット粒子がはじき飛ばされる。はじき飛ばされたターゲット粒子が TFT パネルに付着し、Ag 合金膜が形成されて、金属膜 12' となる。

次に、金属膜 12' の上に、レジストマスク 81 を形成する (図 5 C)。レジストマスク 81 は、陽極 12 の形成領域 (位置・形状) を規定する。レジストマスク 81 は、金属膜 12' の上に形成されたフォトリソグラフィ法によってパターンニングすることによって形成すればよい。

次に、レジストマスク 81 をマスクとして、ウェットエッチングで金属膜 12' をパターンニングし、陽極 12 を形成する (図 5 D)。ここでの金属膜 12' をウェットエッチングするには、例えば、工程仕掛かり品を、燐酸と硝酸と酢酸の酸系混合液中に浸漬させればよい。

次に、レジストマスク 81 を除去する (図 5 E)。レジストマスク 81 は、例えば、工程仕掛かり品をアセトンやジメチルホルムアミド、市販のレジスト剥離液中に浸漬することで、溶解され、除去される。レジストマスク 81 を除去した後、TFT パネルをイソプロピルアルコール (IPA) や純水を用いて洗浄する。このようにしてレジストが除去される。

次に、陽極 12 を覆うように正孔注入層 13 をスパッタ成膜法によって成膜する (図 5 F)。正孔注入層 13 をスパッタ成膜法により形成するには、例えば、ターゲットとして TiO₂ 焼結体ターゲットを、工程仕掛かり品とともにチャンバー内に配置し；チャンバー内を真空状態にしたのち、Ar ガスを導入し；ターゲットと工程仕掛かり品との間に電圧を印加すればよい。これにより、Ar イオンが発生し、このイオンがターゲットに衝突し、ターゲット粒子がはじき飛ばされる。はじき飛ばされたターゲット粒子が工程仕掛かり品に付着することで、陽極 12 上に正孔注入層 13 が形成される。

形成された正孔注入層 13 はエッチングされて、所望の領域にのみ配置されてもよい。また、金属膜 12' と正孔注入層 13 とを成膜し、その後、レジストマスクを配置して、正孔注入層 13 のエッチングと金属膜 12' のエッチング (図 5 D) とを同時に行ってもよい。

次に、バンク 1 6 を形成する。バンク 1 6 を形成するには、まず、正孔注入層 1 3 を覆うように T F T パネル 1 0 の上に、感光性樹脂をスリットコート法やスピコート法を用いて塗布して、感光性樹脂層 8 2 を成膜する（図 5 G）。そして、感光性樹脂層 8 2 をプリベークし、感光性樹脂層 8 2 に含まれる溶媒を除去する。

次に開口部 8 5 を規定するマスク（不図示）を介して感光性樹脂層 8 2 を紫外光で露光する。紫外光の波長は 3 6 5 n m をピークとするブロード光である。バンクの材料がポジ型材料の場合は、露光された部分がアルカリ溶液に可溶となり次工程の現像工程で除去される。逆にバンク材料がネガ型材料の場合は、露光された部分において架橋反応が進行し、アルカリ溶液に不溶となる。

次に感光性樹脂層 8 2 をアルカリ溶液で現像する。前述のように感光性樹脂がポジ型であるか、ネガ型であるかによって、アルカリ溶液に溶解する部分が異なり、露光パターンに合わせて材料が溶解する。次にバンクの材料を硬化させるためにバンクをポストベークする。ポストベークの温度は、約 2 0 0 ° C で、ポストベークの時間は 6 0 分程度でよい。以上の工程によって得られたバンク 1 6 の厚さは、例えば、1 0 0 ~ 3 0 0 0 n m 程度である。

バンクの形成後、バンク 1 6 や正孔注入層 1 3 の表面をプラズマ処理して、濡れ性を制御してもよい。後述の有機材料の塗布（図 5 J）の精度を高めるためである。

次に、開口部 8 5 内の正孔注入層 1 3 に紫外光 3 0 を照射する（図 5 I）。照射する光は 3 6 5 n m がメインピークであるブロードな波長であることが好ましい。照射時間は 1 ~ 2 0 0 分が望ましい。照射する光の光源は、上記の感光性樹脂層 8 2 の露光に用いた紫外光の光源と同じであってよい。このように、光触媒機能を有する正孔注入層に、長波長（3 6 5 n m）の低エネルギーの紫外光を照射することで、正孔注入層上のバンク残渣を除去することができる。

次に、バンク 1 6 の開口部 8 5 に、有機発光層 1 5 の材料液を塗布する（図 5 J）。有機発光層 1 5 の材料液の塗布は、例えばインクジェット法を用いて行う。これによりバンク 1 6 によって規定された領域（開口部 8 5）内に有機発光層 1 5 が形成される。また、有機発光層 1 5 の形成前に、インクジェット法を用いて、正孔輸送層 1 4 を形成してもよい。

次に、有機発光層 1 5 の上に電子注入層 1 8 を形成する（図 5 K）。電子注入層 1 8 は、例えば蒸着法によって形成する。電子注入層 1 8 を蒸着法によって形成するには、例えば B a 原料が配置されたるつぼと工程仕掛かり品とをチャンバー内に配置し；チャンバー内を真空状態にしたのち、るつぼを加熱すればよい。るつぼの加熱方法には、抵抗加熱式、電子ビーム式、高周波誘導式などがある。これにより、蒸発した B a が、工程仕掛かり品に付着し B a 膜が形成される。

次に、電子注入層 1 8 の上に透明陰極 2 0 を形成する（図 5 L）。透明陰極 2 0 は、蒸着法やスパッタ成膜法によって電子注入層 1 8 を覆う層（ベタ層）を形成することによって得られる。透明陰極 2 0 を蒸着法やスパッタ成膜法によって形成するには、例えば I T O 原料が配置されたるつぼと工程仕掛かり品とをチャンバー内に配置し；チャンバー内を真空状態にしたのち、るつぼを電子ビームで加熱すればよい。これにより、蒸発した I T O が工程仕掛かり品に付着し、I T O 膜が形成される。その後、必要に応じて I T O 膜を所定の形状にパターンニングしてもよい。

最後に、透明陰極 2 0 の上に透明封止膜 2 2 を形成すると（図 3 参照）、本実施の形態の有機 E L デバイス 1 が得られる。透明封止膜 2 2 の形成は、スパッタ成膜法によって透明陰極 2 0 を覆う層（ベタ層）を形成することによって行えばよい。透明封止膜 2 2 をスパッタ成膜法によって形成するには、例えば、S i N ターゲットと、工程仕掛かり品とをチャンバー内に配置し；チャンバー内を真空状態にしたのち、A r ガスを導入し；S i N ターゲットと工程仕掛かり品との間に電圧を印加すればよい。これにより、A r イオンが発生し、このイオンがターゲットに衝突し、ターゲット粒子がはじき飛ばされる。はじき飛ばされたターゲット粒子は工程仕掛かり品に付着し、S i N 膜が形成される。その後、必要に応じて S i N 膜を所定の形状にパターンニングしてもよい。なおパターンニングの手段は、ウェットエッチングに限らずドライエッチングでもよい。

正孔注入層の光触媒機能によって長波長（300～400 nm）の低エネルギーの紫外光でバンク残渣を除去することができることを示すため、以下の実験を行った。

（実験例1）

100 mm角のガラス基板に（松浪硝子工業株式会社製 EAGLE 2000）、正孔注入層のモデルとして酸化チタン（ TiO_x ）膜をスパッタリング法により50 nm成膜した。成膜条件は、ターゲットを TiO_2 焼結体とし、Arガス圧を約1 Paとし、RF出力を300 Wとした。

形成した酸化チタン（ TiO_x ）膜上に、バンクをフォトリソグラフィ法により形成した。バンクの材料として旭硝子製のフッ素化合物含有アクリル樹脂を用いた。また、バンクの材料として露光された部分が架橋反応し硬化するネガ型材料を用いた。バンクは、スピコート法により形成された塗膜を温度100℃で2分間プリベークし；フォトマスクを介して紫外光を照射し；0.2%のTMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液（東京応化製NMD-3）を用いて現像することでパターンニングされた。紫外光は、365 nmをメインピークとするブロード光とした。照射した紫外光のスペクトル分布を図6に示す。露光強度は、20 mW/cm²とし、露光時間を10秒間とした。次に純水にて現像液の洗浄を行なった後、クリーンオープンにて温度220℃で60分間、バンクをポストベークすることでサンプルを作製した。

作製したサンプル全体（正孔注入層とバンク）に紫外光を照射した。紫外光は、365 nmをメインピークとするブロード光とした。また、照射時間は200分とした。

（比較例1）

比較例1では、サンプル全体に紫外光を照射しなかったこと以外は、実験例1と同様にサンプルを作製した。

（比較例2）

比較例2では、酸化チタン（ TiO_x ）の代わりに酸化タングステン（ WO_x ）を正孔注入層の材料に用いた以外は、実験例1と同様にサンプルを作製した。

酸化タングステン膜（正孔注入層）の成膜条件は、ターゲットをW（タングステン）とし、スパッタ出力を250 Wとし、Ar流量を100 sccmとし、O₂流量を100 sccmとし、ガス圧4.5 Paとした。

（比較例3）

比較例3では、酸化チタン（ TiO_x ）の代わりに酸化タングステン（ WO_x ）を正孔注入層の材料に用いたこと、サンプル全体に照射する紫外光の波長を254 nmとしたこと、および紫外光の照射時間を1分としたこと以外は、実験例1と同様にサンプルを作製した。

（比較例4）

比較例4では、バンクを形成しなかったこと、およびサンプル全体に紫外光を照射しなかったこと以外は、実験例1と同様にサンプルを作製した。

測定方法

作製したサンプルのバンク表面におけるアニソールの接触角を三洋貿易株式会社製の接触角計DSA100を用いて測定した。一方、比較例4では、バンクの形成を行っていないため、バンク表面のアニソールの接触角を測定しなかった。

また、アルバックファイ株式会社製のTRIFTHを用いて、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）によりサンプルの正孔注入層上の元素分析を行なった。測定条件は、照射イオン： Ga^+ 、一次イオンエネルギー：18 keV、イオン照射面積：30 μm角、分析・解析領域：15×30 μmとした。バンク材料の特徴的な元素はフッ素（F）であるため、測定データは F^- イオンと TiO_2^- イオンを抽出し、表2には下地（ TiO_2^- イオンもしくは WO_3^- ）の強度比で規格化した F^- イオンの強度比を示した。測定結果を表2に示す。

測定結果

表2には、実験例1および比較例1から4までの、 F^- イオン強度比で表す正孔注入層上のバンク残渣量と、

アニソールの接触角で表すバンクの撥液性が示される。F⁻イオン強度比が高いほど、正孔注入層上にバンク残渣が付着していることを示し、バンク表面におけるアニソールの接触角が大きいほどバンクの撥液性が高いことを示す。

	サンプル条件	正孔注入層上残渣量 (F ⁻ イオン強度比) [c o u n t s]	バンク撥液性 (アニソール接触角) [d e g r e e]
実験例 1	TiO _x + UV 365 nm	2. 454	46
比較例 1	TiO _x (UV無し)	1. 122 × 10	50
比較例 2	WO _x + UV 365 nm	1. 060 × 10	45
比較例 3	WO _x + UV 254 nm	1. 641	23
比較例 4	TiO _x (バンク無し)	3. 014 × 10 ⁻²	—

実験例1では、F⁻イオン強度比は2. 454であった。これは、正孔注入層の光触媒機能が発現しない比較例1のF⁻イオン強度比(1. 122 × 10)および正孔注入層の光触媒機能が発現しない比較例2のF⁻イオン強度比(1. 060 × 10)の1/10程度である。また、実験例1のF⁻イオン強度比(2. 454)は、短波長(高エネルギー)のUVを照射する比較例3のF⁻イオン強度比(1. 641)と同程度であった。

これらの結果は、光触媒機能を有する正孔注入層(酸化チタン膜)に長波長(365 nm)の低エネルギーの紫外光を照射することで、短波長(254 nm)の高エネルギーの紫外光を照射したときと同程度に、バンク残渣を除去できることを示唆する。これにより、有機ELデバイスとしての特性が向上すると考えられる。

一方、バンクを形成しなかった比較例4では、F⁻イオン強度比は3. 014 × 10⁻²であった。この結果は、実験例1の光触媒機能によってもバンクの残渣が全ては除去されないことを示す。

また、実験例1では、バンク表面におけるアニソールの接触角で46°であった。これは、紫外光がバンクに照射されない比較例1のバンク表面におけるアニソールの接触角(50°)と同程度であった。また実験例1と同様に長波長(300~400 nm)の低エネルギーの紫外光をバンクに照射した比較例2のバンク表面におけるアニソールの接触角(45°)も紫外光がバンクに照射されない比較例1のそれ(50°)と同程度であった。

この結果は、フッ素含有樹脂からなるバンクに長波長(365 nm)の低エネルギーの紫外光を照射してもバンクの撥液性は失われないことを示唆する。一方、短波長の紫外光をバンクに照射する比較例3では、バンク表面におけるアニソールの接触角で23°であった。この結果は、短波長の紫外光照射によってバンクの撥液性が失われることを示す。このようにバンクの撥液性が失われると、バンクによって規定された領域内に材料液を溜め込むというバンク本来の機能が失われる。

以上の結果から、光触媒機能を有する正孔注入層(酸化チタン膜)に長波長(365 nm)の低エネルギーの紫外光を照射することで、バンクの残渣を除去することと、バンクの撥液性の保持との両立が実現できることが示される。

次に、バンクの表面におけるアニソールの接触角が、長波長の紫外光をバンクに照射する実験例1および比較例2では高いまま(46°)保持され、短波長の紫外光をバンクに照射する比較例3では大幅に低下した(23°)理由について考察する。

表3には、分子の結合エネルギー、紫外光のエネルギーおよびラジカルのエネルギーの値(文献値)が示される。表3に示されるように炭素原子とフッ素原子との結合エネルギーは472 kJ/molであるのに対して、波長25

4 nmの紫外光のエネルギーは472 kJ/molであった。このため、短波長（波長254 nm）の紫外光をバンクに照射する比較例3では、バンク表面の炭素原子とフッ素原子の結合が切れ、フッ素原子がバンク表面から消失する。これにより、比較例3では、バンクの撥液性が失われた（アニソールの接触角が低下した）と考えられる。

また、波長が365 nmの紫外光のエネルギーは328 kJ/molとC-F結合のエネルギーより低い。このため長波長（365 nm）の紫外光をバンクに照射する実験例1および比較例2では、炭素-フッ素結合が開裂せず、バンク表面にフッ素が残存したと考えられる。

また、実験例1では、酸化チタン（TiO₂）への紫外光照射により空気中の水が還元されOH⁻ラジカルが発生する。このOH⁻ラジカルが正孔注入層上の有機物を分解するので、正孔注入層上のバンク残渣が減少したと考えられる。

一方、同時にOH⁻ラジカルは、バンク表面の炭素-フッ素結合へもアタックするとも考えられる。しかし、フッ素原子は電子吸引力が強く、負の電荷を帯びている。このため、OH⁻とCF⁻の負の電荷同士が反発しあう。これにより、OH⁻ラジカルの炭素-フッ素結合へのアタックは緩和されると考えられる。以上より、光触媒機能を用いた実験例1では、バンク表面の炭素-フッ素結合の開裂は抑制され、バンク表面にフッ素が残存した結果、バンクの撥液性が保持されたと考えられる。

	(結合) エネルギー kJ/mol
H-C結合 (CH ₃)	457
C-F結合 (CH ₃ F)	472
波長254 nm 紫外光	472
波長365 nm 紫外光	328
OH ⁻ ラジカル	465

本出願は、2009年12月4日出願の特願2009-276825に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

本発明によれば、バンクの撥液性保持と正孔注入層上のバンク残渣の除去とを両立させることができ、生産性の高い印刷法で特性の優れた有機ELデバイスを作製することができる。このため、本発明によれば大型の有機ELパネル（例えば、100インチ級）を低コストで作製することができる。よって本発明は、ディスプレイデバイスの画素発光源、液晶ディスプレイのバックライト、各種照明光源として有用であり、特に、TF Tと組み合わせたアクティブマトリクス有機ELディスプレイパネルに有用である。

1、2 有機ELデバイス

10 TF Tパネル

12 陽極

13 正孔注入層

14 正孔輸送層

15 有機発光層

16 バンク

- 1 8 電子注入層
 - 2 0 透明陰極
 - 2 2 透明封止膜
 - 3 0 紫外光
 - 4 0 プレート
 - 5 0 トランジスタ素子
 - 5 0 A、5 0 B TFT
 - 5 1 ソース・ドレイン電極
 - 5 2 半導体層
 - 5 3 ゲート絶縁膜
 - 5 4 ゲート電極
 - 5 5 配線
 - 5 7 平坦化膜
 - 7 0 光
 - 8 1 レジストマスク
 - 8 2 感光性樹脂層
- 85 開口部**