

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3541294号

(P3541294)

(45) 発行日 平成16年7月7日(2004.7.7)

(24) 登録日 平成16年4月9日(2004.4.9)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H05B 33/10

H05B 33/10

B05B 7/04

B05B 7/04

B05D 3/10

B05D 3/10

E

H05B 33/14

H05B 33/14

A

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-265210 (P2000-265210)

(22) 出願日 平成12年9月1日(2000.9.1)

(65) 公開番号 特開2002-75641 (P2002-75641A)

(43) 公開日 平成14年3月15日(2002.3.15)

審査請求日 平成14年10月24日(2002.10.24)

(73) 特許権者 503360115

独立行政法人 科学技術振興機構

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 代理人 100087675

弁理士 筒井 知

(72) 発明者 藤田 克彦

福岡県福岡市南区井尻5-24-15-3

02

(72) 発明者 筒井 哲夫

福岡県春日市紅葉ヶ丘東8-66

審査官 里村 利光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製方法及作製装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層またはキャリア輸送層の原料となる有機材料が溶媒中に溶解または分散している原料液をエアロゾル化し、該エアロゾル中の前記溶媒を気化させることにより生成する前記有機材料の微粒子を基板上に付着させることによって該基板上に該有機材料の薄膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製方法。

【請求項2】

複数の有機材料を用いて前記各工程を複数回実施することにより基板上に複数種の有機材料の薄膜を形成することを特徴とする請求項1の有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製方法。

【請求項3】

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層またはキャリア輸送層の原料となる有機材料が溶媒中に溶解または分散している原料液の供給手段；搬送ガスの供給手段；エアロゾルを形成する手段；エアロゾルを加熱する手段；該エアロゾル加熱手段の端部に設けられ基板に対向する開口部；および基板を固定する基板ホルダーを備え、

原料液供給手段および搬送ガス供給手段により原料液および搬送ガスがエアロゾル形成手段に供給されて該ガス中に原料液が浮遊したエアロゾルが形成され、該エアロゾルがエアロゾル加熱手段を通過してエアロゾル中の溶媒が気化され前記有機材料の微粒子が生成し、該有機材料の微粒子が開口部を通して基板ホルダーに固定された基板表面に吹き付けら

10

20

れる構造を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製装置。

【請求項 4】

開口部および/または基板ホルダーが三次元的に移動可能となっていることを特徴とする請求項 3 の有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製装置。

【請求項 5】

エアロゾル形成手段として噴霧器を使用することを特徴とする請求項 3 または請求項 4 の有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜の製造技術分野に属し、特に、有機エレクトロルミネッセンス薄膜を作製する新規な方法と装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス（以下、ELと略称することがある）素子は、有機材料から成る薄膜の両面に電極を設け、その電極間に電圧を印加することによって両面の電極から有機薄膜中に注入される電子と正孔（キャリア）の再結合による発光を利用する電流駆動型の発光素子である。有機EL素子は低電圧で高輝度が得られ、薄型軽量なディスプレイなどへの応用が活発に進められている。また、有機化合物は無機物に比べ多様な材料を設計合成できるためデバイスのフルカラー化や長寿命化の実現が期待されている。これまでに性質の異なった有機材料を積層することで発光効率が飛躍的に上昇すること、使用される有機薄膜には数100nmという薄さと電流漏れのない無欠陥性が要求されるなどが知られている。

【0003】

現在有機EL素子に適用されている有機薄膜の製膜方法は真空蒸着法に代表されるドライプロセスとスピンコート法に代表されるウエットプロセスがある。ドライプロセスは膜厚のコントロールが容易、異なった材料の積層構造や適当な開口部を持ったマスクを用いた塗り分けが可能といった利点があるが、高分子材料や熱的に不安定な物質には使用できない、装置が大がかりでコストがかかるといった制約がある。一方のウエットプロセスでは高分子材料や熱的に不安定な物質に適用でき、装置が単純で大量生産に適したプロセスであるといった利点があるが、異なった材料の積層構造や塗り分けは困難、基板の平坦性が特に要求されるといった欠点がある。加えて、ウエットプロセスでは材料溶液の濃度は1%程度のものが必要とされ、溶解性の確保が材料設計にとって大きな制約条件となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前述した従来の薄膜作製法とは異なり、高分子材料や熱的に不安定な有機材料を原料とする製膜にも対応でき、異なった材料の積層構造や塗り分けが可能で、しかも材料溶液の濃度が極めて低い場合でも製膜できる、新しい有機薄膜作製法とその装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、有機材料の原料溶液を一旦エアロゾル化し、このエアロゾル中の溶媒を気化させることにより微細な有機材料の粒子が生成し、この有機材料の微粒子を基板上に付着させることによって有機EL素子を構成する有機薄膜が作成できることを実証し、この技術が前述の目的を達成することを見出し、本発明を導き出した。

【0006】

かくして、本発明に従えば、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層またはキャリア輸送層の原料となる有機材料が溶媒中に溶解または分散している原料液をエアロゾル化し、エアロゾル中の溶媒を気化させることにより生成する有機材料の微粒子を基板上に付着

10

20

30

40

50

させることによって基板上に有機材料の薄膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製方法が提供される。本発明の有機EL薄膜の作製方法の好ましい態様に従えば、複数の有機材料を用いて上記のような各工程を複数回実施することにより基板上に複数種の有機材料の薄膜を形成する。

#### 【0007】

本発明は、さらに、上記のごとき有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製方法の実施に使用される装置を提供し、本発明の有機EL薄膜作製装置は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層またはキャリア輸送層の原料となる有機材料が溶媒中に溶解または分散している原料液の供給手段；搬送ガスの供給手段；エアロゾルを形成する手段；エアロゾルを加熱する手段；該エアロゾル加熱手段の端部に設けられ基板に対向する開口部；および基板を固定する基板ホルダーを備え、

10

原料液供給手段および搬送ガス供給手段により原料液および搬送ガスがエアロゾル形成手段に供給されて該ガス中に原料液が浮遊したエアロゾルが形成され、該エアロゾルがエアロゾル加熱手段を通過してエアロゾル中の溶媒が気化され前記有機材料の微粒子が生成し、該有機材料の微粒子が開口部を通して基板ホルダーに固定された基板表面に吹き付けられるような構造を有する。本発明の有機EL薄膜の作製装置の好ましい態様においては、上記の開口部および/または基板ホルダーが三次元的に移動可能となっており、またエアロゾル形成手段として噴霧器を使用する。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

20

本発明の重要な特徴の一つは、原料となる有機材料が溶媒中に溶解または分散している原料液を予めエアロゾル化する、すなわち、該原料液が液体粒子（一般的に1～100 $\mu$ m程度のサイズをもつ）として気体（搬送ガス）中に浮遊したエアロゾルを形成させることにある。そして、このエアロゾルを構成する液体粒子から溶媒を気化させ除去することにより、さらに粒径の小さい実質的に有機材料のみから成る微粒子（一般的には10～1000nm程度の大きさの粒子）が生成し、この微粒子を基板表面に吹き付け（噴射し）付着させることにより基板上に有機薄膜の薄膜が形成される。このように本発明は、有機材料そのものを微粒子状態で基板に付着させるという従来には見られない新しい有機薄膜の作製技術を提供するものである。

#### 【0009】

30

以下の説明からも理解されるように、本発明に従えば、特に高温や真空の条件下でなくても、原料となる有機材料が適当な溶媒中に溶解または分散している原料液が得られれば、この原料液をエアロゾル化した後、溶媒を気化させることにより生成する有機材料の微粒子を基板に付着させ製膜化することができる。

#### 【0010】

したがって、本発明に従えば、従来の真空蒸着法によっては製膜が困難な高分子材料や加熱によって変質する金属錯体を溶媒に溶解または分散させた原料液から、これらの材料を薄膜化し膜の両側に設けた電極間に電圧を印加することで発光する有機EL素子を作製することができる。また、本発明によれば、従来のウェットプロセスでは製膜化が不可能であった0.1%以下の希薄な原料液から形成したエアロゾルからでも、基板に有機材料が付着する以前に溶媒の気化、濃縮（溶媒の除去）を行うことにより有機薄膜EL素子に使用可能な有機薄膜を作製することができる。

40

#### 【0011】

さらに、本発明に従えば原料溶液の組成を変え複数の有機材料を用いて上記のごとき工程を複数回実施することにより高分子材料や熱的に不安定な材料を含む性質の異なった異種（複数種の）有機材料の薄膜が形成された有機薄膜を作製することができる。特に、有機材料の微粒子が通る開口部または基板を固定する基板ホルダーを移動させて製膜を実施することにより、基板上に異種の有機材料が塗り分けられたり重層（積層）された有機薄膜や膜厚の分布が制御された有機薄膜を作製することができる。

#### 【0012】

50

以下、本発明の有機EL薄膜作製方法と作製装置の概念図に沿って本発明の実施の形態をさらに説明する。本発明の有機EL薄膜作製装置は、図1に示されるように、原料となる有機材料が溶媒中に溶解または分散している原料液の供給手段1、搬送ガスの供給手段2、エアロゾルを形成する手段3、エアロゾルを加熱する手段4、エアロゾル加熱手段4の端部に設けられ基板5に対向する開口部4aおよび基板を固定する基板ホルダー6を備える。

#### 【0013】

本発明で使用される有機材料には、ポリフェニレンビニレン、ポリフルオレンなどの有機高分子化合物、トリスキノリノレートアルミニウムなどの金属錯体など多くの例があるが、溶媒に0.001%以上程度の濃度で溶解または分散する化合物であれば使用可能である。

10

#### 【0014】

図1において、7は上記のように溶媒に有機材料が溶解または分散した原料液の貯蔵器であり、この原料液は原料液供給手段（一般に、適当なポンプと流量測定装置とから成る）によってエアロゾル形成手段3に送られる。さらに、エアロゾル形成手段には、搬送ガス供給手段2により、窒素、アルゴン、ヘリウム、空気などのガスが搬送ガスとして送られる。搬送ガス供給手段3は、一般に、上記のようなガスのポンペ、および、ポンペに連結されガス流量とガス圧力を測定および制御する装置とから構成され、後述するように基板表面にまで有機材料を導くことができるようなガス流量と圧力が確保されるようにする。

#### 【0015】

エアロゾル形成手段3に供給された原料液と搬送ガスから、原料液が1~100 $\mu$ m程度の大きさの液体粒子として気体（搬送ガス）中に浮遊したエアロゾルが形成される。原料液をエアロゾル化する手段3として好ましい例は噴霧器を使用する、すなわち、原料液と搬送ガスを混合して、高速噴射させることによりエアロゾルを形成させるものである。エアロゾル形成手段としては、この他に超音波振動子を使う方法などがあるが、上記のごときエアロゾルを形成することができるものであれば、いずれも利用することができる。

20

#### 【0016】

エアロゾル形成手段3において形成されたエアロゾルは、次に、搬送ガスによって搬送されてエアロゾル加熱手段4を通過し、この間にエアロゾルの溶媒が気化し除去されて、さらに粒径が小さくなり10~1000nm程度の有機材料の微粒子が生成する。このエアロゾル加熱手段4は、気流の温度を溶媒の気化に最適に保つと同時にエアロゾルの流れを妨げない構造を有し、溶媒や有機材料の種類、気流の流量、原料液の濃度などによって最適な温度が選択される。エアロゾル加熱手段として好ましい例は、円筒形の導通路の外周面に電熱ヒーターのような適当な加熱手段が配備された構造のものであり、エアロゾル形成手段から送られるエアロゾルは円筒形導通路の先端部を通して軸方向に導かれ、円筒形導通路の後端部に設けられた後述の開口部4aを通して基板表面に吹き付けられる（噴射される）。本発明においては、エアロゾルのような微小粒子の状態では溶媒を気化させるが、微小粒子は表面積が大きいため大気中の沸点よりはるかに低い温度で溶媒が気化するという特徴を持つ。したがって、本発明に従えば、溶媒としてテトラヒドロフラン、クロロホルム、ジメチルホルムアミドやジメリルスルホキシドなどの有機溶媒のほか、水も使用

30

40

#### 【0017】

溶媒が気化し粒子が小さくなったエアロゾル、すなわち、有機材料の微粒子が搬送ガス中に浮遊したエアロゾルは開口部4aを通して、基本ホルダー6によって固定され適当なハウジング8に入れた基板5の表面（製膜面）へ導かれて有機材料の薄膜が形成される。開口部の面積、数、形状は製膜条件によって変更される。製膜範囲を限定する場合、0.1~20mm<sup>2</sup>の開口部面積を有するノズルが用いられる。ノズルの位置や方向を変化させることで製膜位置を移動し、基板上での複数の有機材料の塗り分けや積層化、膜厚の分布制御を行うことができる。

#### 【0018】

50

薄膜を形成する基板は、典型的にはインジウム錫酸化物透明導電性薄膜（以下、ITO薄膜と呼称する）を表面にもつガラスなどの透明固体が用いられるが、金、アルミなどの金属薄膜を持ったものやシリコン基板などを用いることもできる。固体基板電極表面は保護や電極特性の改善を目的にバッファ層としてフタロシアニン蒸着膜やポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子を形成して用いる場合もある。

#### 【0019】

基板5の上の製膜面は基板を固定する基本ホルダー6によって基板背面から温度を調節されるが、表側から赤外線ヒーター等を用いて加熱する場合もある。基板ホルダー6は可動ステージを有し基板の位置を変化させることができる。前述のノズルとの組み合わせにより基板上での製膜位置を変え、有機物質の塗り分けや膜厚制御が可能となる。

10

#### 【0020】

所定の時間製膜を続け、所定の厚さの有機薄膜が形成された後、有機薄膜上部に電極を作成する。典型的にはアルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、カルシウム、マグネシウム-銀合金などの金属の薄膜を蒸着により製膜する。金属薄膜と有機薄膜の間にはバッファ層としてフッ化リチウムなど無機誘電体、酸化リチウムなどの金属酸化物やアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンを含む有機薄膜などが挿入されることもある。

#### 【0021】

##### 【実施例】

以下に本発明の特徴をさらに明かにするため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

20

##### 実施例1

開口部4aは直径5mmの円形とし、開口部と製膜面の距離は10mmとした。ITO電極層が所定のパターンに形成された大きさ15mm×10mmの透明な基板を紫外線/オゾン洗浄した後、60℃に設定された基板ホルダーに密着させた。有機材料としては高分子物質であるメトキシ-エチルヘキソキシ-ポリフェニレンビニレン(MEH-PPV)の0.005%テトラヒドロフラン(THF)溶液を用いた。搬送ガス供給手段から窒素ガスを4.5L/minで流しながら溶液をエアロゾル生成用噴霧器によってエアロゾル化し、60℃に保った気化管(エアロガス加熱手段)を通して基板に向け噴射した。基板ホルダーを開口部からの距離が一定になるような条件で上下左右に動かしながら有機膜の厚さが200nmになるまで30分噴射を続けた。

30

次いで、有機薄膜が形成された基板を真空蒸着器に移し、Mg/Ag(1/9)を200nm薄膜上部に蒸着し、電子注入電極とした。得られた有機EL素子を10Vの直流電源につなぎ駆動したところ発光し発光素子として動作することが確認できた。

#### 【0022】

##### 実施例2

開口部4aの大きさは直径0.8mmの円形とし、開口部と製膜面の距離は2mmとした。実施例1と同様の基板を用意し、70℃に加温した基板ホルダーに密着させた。原料液Aとして高分子物質であるポリビニルカルバゾールの0.01%のトルエン溶液、原料液Bとしてトリスキノリノレートアルミニウム(以下Alqと称する)の0.01%溶解したトルエン溶液を用いた。搬送ガス供給手段から窒素ガスを0.1L/minで流しながら原料液Aをエアロゾル生成用噴霧器によってエアロゾル化し、65℃に保った気化管を通して基板に向け噴射した。基板ホルダーを開口部からの距離が一定になるような条件で上下左右に動かしながら基板全面にわたって有機膜の厚さが50nmになるまで噴射を続けた。

40

#### 【0023】

そののち原料液Bに切り替え、基板上の2mm×2mmの領域直上で開口部が基板ホルダーからの距離が一定になるように動かしした。この領域で有機膜薄膜の厚さが50nm(2種類の積層構造で有機膜の合計厚さが100nm)になるまで噴射した。続いて開口部が前述の領域から5mm離れた基板上の領域上へ来るまで基板ホルダーを動かし、原料液Cを使って同様に2mm×2mmの領域で50nmの厚さになるまで製膜を行なった。

50

## 【 0 0 2 4 】

次いで、有機薄膜が形成された基板を真空蒸着器に移し、Mg / Ag ( 1 / 9 ) を 2 0 0 nm 薄膜上部に蒸着し、電子注入電極とした。得られた有機 E L 素子を 1 0 V の直流電源につなぎ駆動したところ原料液 B から製膜した領域は緑に原料液 C から製膜した領域は赤く発光し塗り分けされた発光素子として動作することが確認できた。

## 【 0 0 2 5 】

## 【 発明の効果 】

本発明に従えば、従来は製膜法の制約から限定されていた有機薄膜の作成に使用できる有機材料の種類が飛躍的に増加する。特に優秀な電気的光学的特性を有しながら熱安定性がよくないことや気化しない、溶解性が低いという理由で薄膜用材料としては用いられなかった高分子材料や金属錯体といった化合物が有機 E L 用薄膜として用いることができ、発光素子としての性能が著しく向上した有機 E L 素子が実現する。

10

## 【 図面の簡単な説明 】

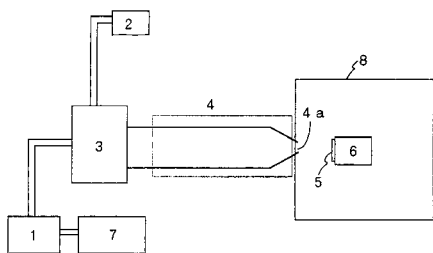
【 図 1 】 本発明に従う有機エレクトロルミネッセンス薄膜の作製方法と作製装置の概念図である。

## 【 符号の説明 】

- 1 原料液供給手段
- 2 搬送ガス供給手段
- 3 エアロゾル形成手段
- 4 エアロゾル加熱手段
- 4 a 開口部
- 5 基板
- 6 基板ホルダー

20

## 【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭56-116293(JP,A)  
特開平10-202153(JP,A)  
特開2001-232251(JP,A)  
特開2001-353454(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
H05B33/00-28