

(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2010-153119

(P2010-153119A)

(43) 公開日 平成22年7月8日(2010.7.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-328032 (P2008-328032)	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成20年12月24日 (2008.12.24)		富士ゼロックス株式会社
			東京都港区赤坂九丁目7番3号
		(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	廣瀬 英一
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

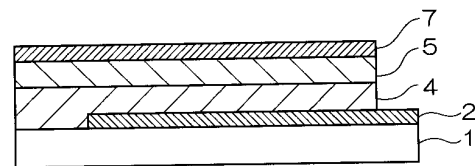
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及び表示媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電極としてITOを用いた場合に比べ、電極形成の際に低温及び低真空下で容易に作製され、発光ムラを抑えた素子寿命の長い有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】少なくとも一方が酸素及びガリウム元素を含有する電極2である一対の電極と、前記一対の電極間に配置された有機発光層4を含む有機化合物層4と、を有している。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方の電極が酸素及びガリウム元素を含有する一対の電極と、
前記一対の電極間に配置された有機発光層を含む有機化合物層と、
を有する有機電界発光素子。

【請求項 2】

酸素及びガリウム元素を含有する前記電極中に占める前記酸素の含有割合が、1 原子%
以上 30 原子% 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】

酸素及びガリウム元素を含有する前記電極は、ガリウム元素と活性化した酸素とを、酸
素及び水素の少なくとも一方を含む雰囲気下にて 100 以下で反応させる工程を設けて
形成されたことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記電極のイオン化ポテンシャルが、4.8 eV 以上 5.5 eV 以下の範囲であることを
特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子を備えた表示媒体。

【請求項 6】

前記有機電界発光素子は、少なくともマトリクス状又はセグメント状に配置されたこと
を特徴とする請求項 5 に記載の表示媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子及び表示媒体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強いと、広く
応用が期待されている。これまで、電界発光素子は無機蛍光体を用いたものが主流なもの
として使用されており、駆動には 200 V 以上、50 Hz 乃至 1000 Hz の交流電圧が
必要とされている。

【0003】

一方、有機化合物を用いた電界発光素子の研究は、最初アントラセン等の単結晶を用い
たものが始まりであり、膜厚は 1 mm 程度であり、駆動電圧は 100 V 以上であったため
、蒸着法による薄膜化が試みられてきた（例えば、非特許文献 1 参照）。これら素子の発
光は、電極の一方から電子が注入され、他方の電極から正孔が注入されることにより、素
子中の発光材料が高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が基底状態に戻る際
の余分なエネルギーを光として放出する現象である。これは、駆動電圧が 30 V と高く、
膜中における電子・正孔キャリアの密度が低いため、キャリアの再結合による励起子（エ
キシトン）の生成確率が低く十分な輝度を得られず、実用化には至らなかった。

【0004】

その後、1987 年に T a n g 等により、透明基板上に正孔輸送性有機低分子化合物と
電子輸送能を持つ蛍光性有機低分子化合物を真空蒸着法により極めて薄い薄膜を順次積層
した機能分離型の有機電界発光素子で、10 V 程度の低電圧で 1000 cd/m² 以上の
高輝度を得られるものが報告されている（例えば、非特許文献 2 及び特許文献 1 参照）。
それ以来、有機電界発光素子の研究、開発が活発に行なわれている。

【0005】

これら積層構造の電界発光素子は、電極として Indium Tin oxide (ITO ; 以下、単に
「ITO」と略記する。) と呼ばれる透明電極が使用されており、ITO の成膜には、高
真空及び 150 を超える成膜温度によるスパッタ成膜が用いられている。また、トップ
エミッション型の有機電界発光素子やフレキシブルな有機電界発光素子においては、電極

10

20

30

40

50

は有機薄膜上あるいは有機材料の基板上に形成される。

【特許文献 1】特開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報

【非特許文献 1】Thin Solid Films, 94, 171 (1982)

【非特許文献 2】"Organic electroluminescent diodes" Appl.Phys.Lett., 51, 913 (1987)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、電極としてITOを用いた場合に比べ、電極形成の際に低温及び低真空下で容易に作製され、発光ムラを抑えた素子寿命の長い有機電界発光素子及びこれを用いた表示媒体を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、
請求項 1 に係る発明は、
少なくとも一方の電極が酸素及びガリウム元素を含有する一対の電極と、
前記一対の電極間に配置された有機発光層を含む有機化合物層と、
を有する有機電界発光素子。

【0008】

請求項 2 に係る発明は、
酸素及びガリウム元素を含有する前記電極中に占める前記酸素の含有割合が、1 原子%以上30 原子%以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

20

【0009】

請求項 3 に係る発明は、
酸素及びガリウム元素を含有する前記電極は、ガリウム元素と活性化した酸素とを、酸素及び水素の少なくとも一方を含む雰囲気下にて100 以下で反応させる工程を設けて形成されたことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【0010】

請求項 4 に係る発明は、
前記電極のイオン化ポテンシャルが、4 . 8 e V 以上5 . 5 e V 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

30

【0011】

請求項 5 に係る発明は、
請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子を備えた表示媒体。

【0012】

請求項 6 に係る発明は、
前記有機電界発光素子は、少なくともマトリクス状又はセグメント状に配置されたことを特徴とする請求項 5 に記載の表示媒体。

【発明の効果】

【0013】

請求項 1 に係る発明によれば、電極としてITOを用いた場合に比べ、電極形成の際に低温及び低真空下で容易に作製され、発光ムラを抑えた素子寿命の長い有機電界発光素子が提供される。

40

請求項 2 に係る発明によれば、電極中にガリウム元素と共に含む酸素の含有割合を他の範囲とした場合に比べ、電極に透明性が与えられ、電極の電気的特性や機械的特性等の経時での物性変化及び電氣的抵抗が低く抑えられた有機電界発光素子が提供される。

請求項 3 に係る発明によれば、他の条件で反応させた場合に比べ、電極形成が低温で行なえ、例えば有機薄膜や有機材料を用いたフレキシブルな基材などの上に電極を形成してなる有機電界発光素子が提供される。

請求項 4 に係る発明によれば、イオン化ポテンシャルが他の範囲の場合に比べ、電極が

50

耐酸化性及び耐水性に優れ、より電極安定性に優れた有機電界発光素子が提供される。

請求項 5 に係る発明によれば、電極として I T O を用いた有機電界発光素子を備える場合に比べ、表示特性に優れた表示媒体が提供される。

請求項 6 に係る発明によれば、マトリクス状又はセグメント状でない構成に比べ、例えばインクジェット法等により容易に作製される表示媒体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を実施形態により詳細に説明する。

< 有機電界発光素子 >

本実施形態の有機電界発光素子は、少なくとも一方が酸素 (O) 及びガリウム元素 (G a) を含有する電極である一対の電極と、前記一対の電極間に配置された有機発光層を含む有機化合物層と、を設けて構成されたものである。

【 0 0 1 5 】

本実施形態の有機電界発光素子においては、有機化合物層を挟む一対の電極 (即ち、陽極及び陰極) の一方又は両方が、酸素及びガリウム元素を含むガリウム酸化物半導体電極 (以下、「 G a 酸化物電極」ということがある。) を用いて形成されることで、高い硬度と透明性を有すると共に、従来の I T O に比べ、発光ムラが抑えられ、素子寿命も長くなる。また、従来の I T O や金属電極を用いた電極形成では、その成膜に高真空及び 1 5 0

を超える成膜温度によるスパッタ法などの高温成膜が必要とされ、高額な設備を要するほか、有機薄膜やフレキシブルな有機基材にダメージを与え、有機電界発光素子の特性に不具合を生じることがあったのに対し、ガリウム酸化物半導体電極では、比較的低温で形成され、有機薄膜や有機基材に与えるダメージが抑えられる。

【 0 0 1 6 】

G a 酸化物電極は、元素として G a と酸素のみを含むものであってもよいが、この他にも水素、炭素等の第 3 の元素が必要に応じて含まれていてもよい。本実施形態では、特に水素が含まれていることが好ましい。この場合、水素が、 G a と酸素との結合により発生したダングリングボンドや構造欠陥を補償することによって電気的な安定性、化学的安定性、機械的な安定性を増す。

【 0 0 1 7 】

G a 酸化物電極の厚み方向の組成は、均一であってもよいが、 G a と酸素とを含む組成であれば、膜の厚み方向において組成に傾斜構造を有していたり、多層構造に構成されたものであってもよい。

【 0 0 1 8 】

G a 酸化物電極の厚み方向における酸素の濃度分布は、電極等を支持する支持基材側に向かって減少していてもよいし、支持基材側に向かって増加していてもよい。

【 0 0 1 9 】

G a 酸化物電極は、酸素の含有割合が 1 原子 % 以上 3 0 原子 % 以下の範囲であることが好ましい。酸素の電極中に占める含有割合は、 1 原子 % 以上であると、金属ガリウムのな柔らかさや不透明さが回避され、電極に透明性が得られると共に、大気中の酸素や酸化雰囲気中における耐酸化性に優れ、経時での電気的特性や機械的特性等の物性変化及び抵抗

が低く抑えられる。また、 3 0 原子 % 以下であると、低抵抗になり電極として適する。中でも、酸素の電極中に占める含有割合は、上記同様の理由から、 2 原子 % 以上 3 0 原子 % 以下であることがより好ましく、 3 原子 % 以上 3 0 原子 % 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 2 0 】

また、 G a 酸化物電極中に水素を含む場合、 G a 酸化物電極中の水素の含有量としては、 0 . 1 原子 % 以上 3 0 原子 % 以下の範囲が好ましく、 0 . 5 原子 % 以上 2 0 原子 % 以下の範囲がより好ましい。水素の含有量は、 0 . 1 原子 % 以上であると、膜内部の構造的な乱れが低減され、電気的に安定で機械的特性が良好になり、 3 0 原子 % 以下であると、水素の硬度や化学的安定性 (特に耐水性) などへの影響が少なく、高い硬度及び化学的安定

10

20

30

40

50

性（特に耐水性）などが保てる。

【0021】

さらに、Ga酸化物電極に含まれる水素量は、結合のフレキシビリティや電気特性の点で、Ga酸化物電極を構成する主な2つの元素（Ga及び酸素）全体に対して、0.1原子%以上50原子%以下の範囲が好ましく、1原子%以上40原子%以下の範囲であることがより好ましい。

【0022】

Ga酸化物電極中には、炭素が含まれていてもよい。この場合、Ga酸化物電極中における炭素の含有量は、15原子%以下であることが好ましい。炭素が半導体膜中で $-CH_2$ 、 $-CH_3$ として存在するため、炭素の含有量を15原子%以下にすると、Ga酸化物電極の内部に含まれる水素が少なく抑えられるため、結果としてGa酸化物電極の大気中での化学的安定性等がより高められる。

10

【0023】

Ga酸化物電極中に含まれるGaや窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）等の元素の前記含有量は、ラザフォードバックスキタリング（RBS）により求められる値である。

ここで、前記ラザフォードバックスキタリング（RBS）について詳述する。RBSでは、加速器（NEC社製の3SDH Pelletron、エンドステーション、CE&A社製のRBS-400）及びシステムとして3S-R10が用いられ、解析にはCE&A社製のHYPERAプログラム等が用いられる。

20

RBSの測定条件は、以下の通りである。

- ・ He^{++} イオンビームエネルギー：2.275 eV
- ・ 検出角度：160°入射ビームに対して Grazing Angle 約109°
- ・ RBS測定

測定では、厚み方向の分布を含めて測定される。具体的には、 He^{++} イオンビームを試料に対して垂直に入射し、検出器をイオンビームの方向に対して160°の位置にセットし、後方散乱されたHeのシグナルを測定する。検出したHeのエネルギーと強度から組成比と膜厚を決定する。組成比と膜厚を求める精度を向上させるために二つの検出角度でスペクトルを測定してもよい。深さ方向分解能や後方散乱力学の異なる二つの検出角度で測定しクロスチェックすることにより精度が向上する。ターゲット原子によって後方散乱されるHe原子の数は、1) ターゲット原子の原子番号、2) 散乱前のHe原子のエネルギー、3) 散乱角度の3つの要素のみにより決まる。測定された組成から密度を計算によって仮定して、これを用いて膜厚を算出する。密度の誤差は20%以内である。なお、Ga酸化物電極の全体中における各元素の含有量は測定される。

30

【0024】

また、Ga酸化物電極中の水素の含有量は、ハイドロジェンフォワードスキタリング（HFS）により求められる値である。HFSは、加速器（NEC社製の3SDH Pelletron、エンドステーション、CE&A社製のRBS-400）が用いられ、システムとして3S-R10が用いられる。解析には、CE&A社製のHYPERAプログラムが用いられる。

40

HFSの測定条件は、以下の通りである。

- ・ He^{++} イオンビームエネルギー：2.275 eV
- ・ 検出角度：160°入射ビームに対して Grazing Angle 30°
- ・ HFS測定

測定は、 He^{++} イオンビームの方向に対して、検出器が30°に、試料が法線から75°になるようにセットすることにより、試料の前方に散乱する水素のシグナルを拾う。このとき、検出器を薄いアルミ箔で覆い、水素とともに散乱するHe原子を取り除くことがよい。定量は、参照用試料と被測定試料との水素のカウントを阻止能で規格化した後に比較することによって行なう。参照用試料としては、Si中にHをイオン注入した試料と白雲母を使用する。白雲母は、水素濃度が約6.5 atomic %であることが知られている。最表面に吸着している水素（H）は、清浄なSi表面に吸着しているH量を差し引

50

くことによって行なわれる。

【0025】

G a 酸化物電極の結晶性 / 非結晶性は特に限定されないが、微結晶、多結晶、あるいは、非晶質のいずれであってもよい。

なお、G a 酸化物電極は、安定性や硬度から微結晶が含まれた非晶質、非晶質が含まれた微結晶 / 多結晶であってもよいが、半導体膜表面の平滑性や摩擦の点からは非晶質であることが好ましい。結晶性 / 非晶質性は、R H E E D (反射高速電子線回折) 測定により得られた回折像の点や線の有無により判別する。また、非晶質性は、X 線回折スペクトル測定によっても回折角に固有の鋭いピークが現れないことによっても判別される。

【0026】

G a 酸化物電極は、その結晶性 / 非結晶性が、微結晶、多結晶あるいは非晶質のいずれの場合においても、その内部構造に結合欠陥や、転位欠陥、結晶粒界の欠陥などが多く含まれる傾向にある。このため、これらの欠陥の不活性化のために、G a 酸化物の半導体膜 (電極) 中には、水素及び / 又はハロゲン元素が含まれていてもよい。G a 酸化物の半導体膜中の水素やハロゲン元素は結合欠陥などに取り込まれて、反応活性点を消失させ、電気的な補償を行う働きを有するため、G a 酸化物電極内のキャリアの拡散や移動に係するトラップが抑制される。

【0027】

G a 酸化物電極のイオン化ポテンシャルは、4 . 8 e V 以上 5 . 5 e V 以下の範囲が好ましい。イオン化ポテンシャルが前記範囲内であると、耐酸化性及び耐水性が向上し、安定性により優れる。中でも、イオン化ポテンシャルは、上記と同じ理由から、5 . 0 e V 以上 5 . 5 e V 以下の範囲が好ましく、5 . 1 e V 以上 5 . 5 e V 以下の範囲がより好ましい。

【0028】

また、G a 酸化物電極は、抵抗値が $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲であるのが好ましい。抵抗値が前記範囲内であると、電気的特性が安定し、有機電界発光素子の発光ムラがより低減される。

【0029】

次に、本実施形態の有機電界発光素子の構成について詳述する。

本実施形態の有機電界発光素子は、支持基板上に支持された2つの電極を含む電極対と、電極間に配置された有機発光層を含む有機化合物層とを有しており、対をなす2つの電極のうち、少なくとも一方の電極が酸素とG a 元素とを含む。本実施形態において、有機発光層を含む有機化合物層は、その層構成が特に限定されるものではない。

【0030】

次に、G a 酸化物電極の製造方法について説明する。

G a 酸化物電極には、例えば、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法、有機金属気相成長法、分子線エキタピシー法、蒸着、スパッタリング等の公知の気相成膜法等が利用されるが、有機金属気相成長法を用いることが好ましい。この場合、酸素を含む物質を反応に必要なエネルギー状態又は励起状態に活性化する活性化手段によって、前記酸素を含む物質を活性種とし、前記活性種と、活性化していないG a を含む有機金属化合物とを反応させることにより、基材上にG a 酸化物半導体膜を形成することが好ましい。

これにより、有機電界発光素子の有機化合物層や有機材料を含む基材に熱的なダメージを与えることなく、有機電界発光素子が形成される。なお、G a 酸化物電極の形成に際しては、基材の表面を予めプラズマによりクリーニングしてもよい。

【0031】

G a 酸化物電極の形成は、通常は、酸素を含む物質、G a 原子を含む有機金属化合物、又はこれらを気化したガスを、基材が配置された反応室 (成膜室) 内にて、反応室へと各々の成分又はこれらを含むガスを供給しつつ、反応を終えたガスを反応室から排気しながら行なわれる。かかる観点からは、G a を含む有機金属化合物を、酸素を含む物質を活性化する活性化手段の下流側に導入することが好ましい。これにより、G a を含む有機金属

10

20

30

40

50

化合物が導入された位置よりも上流側で活性化された酸素を含む物質が、活性化手段の下流側で合流するため、活性化していないGaを含む有機金属化合物と活性化した酸素を含む物質とを反応させる工程が設けられる。

この工程では、Ga酸化物電極の層構成にもよるが、基材が有機材料を含む場合には、Ga酸化物膜を基材上に形成する際の基材表面の最高温度は、100以下であることが好ましく、50以下であることが好ましく、基材表面の最高温度は常温に近ければ近いほど好ましい。基材表面の最高温度が100以下であると、基材の変形が抑えられ、基材に含まれる有機材料の分解等の回避によりその物性を良好に保てる。

【0032】

以下、Ga酸化物電極の作製方法について図5を参照して詳細に説明する。図5は、電極の形成に用いる成膜装置の一例を示す概略構成図であり、図5(A)は、成膜装置を側面から見た場合の概略断面図であり、図5(B)は、図5(A)中のA1-A2線断面図である。

図5中において、10は成膜室、11は排気口、12は基体回転部、13は基体ホルダー、14は基板、15はガス導入部、16はシャワーノズル、17はプラズマ拡散部、18は高周波電力供給部、19は平板電極、20はガス導入管、21は高周波放電管部である。

【0033】

図5に示す成膜装置において、成膜室10の一端には、不図示の真空排気装置に接続された排気口11が設けられており、成膜室10の排気口11が設けられた側と反対側に、高周波電力供給部18、平板電極19、及び高周波放電管部21からなるプラズマ発生装置が設けられている。

【0034】

このプラズマ発生装置は、高周波放電管部21と、高周波放電管部21内に配置され、放電面が排気口11側に設けられた平板電極19と、高周波放電管部21外に配置され、平板電極19の放電面と反対側の面に接続された高周波電力供給部18とから構成されている。なお、高周波放電管部21には、高周波放電管部21内にガスを供給するためのガス導入管20の一端が接続されており、このガス導入管20の他端は、不図示の第1のガス供給源に接続されている。

【0035】

本実施形態では、図5に示す成膜装置に設けられたプラズマ発生装置に代えて、図6に示すプラズマ発生装置を用いてもよい。図6は、図5に示す成膜装置において利用されるプラズマ発生装置の他の例を示す概略構成図であり、プラズマ発生装置の側面図である。

図6中、22が高周波コイル、23が石英管を表し、20は、図5中に示すガス導入管と同様である。このプラズマ発生装置は、石英管23と、石英管23の外周面沿って設けられた高周波コイル22とからなり、石英管23の一端は成膜室10(図6中是不図示)と接続されている。また、石英管23の他端には、石英管23内にガスを導入するためのガス導入管20が接続されている。

【0036】

平板電極19の放電面側には、図5に示すように、放電面と略平行な棒状のシャワーノズル16が接続されており、シャワーノズル16の一端は、ガス導入管15と接続され、このガス導入管15は成膜室10外に設けられた不図示の第2のガス供給源と接続されている。

【0037】

また、成膜室10内には、基体回転部12が設けられており、円筒状の基体114が、シャワーノズルの長手方向と基体114の軸方向とが略平行に対面するように基体ホルダー13を介して基体回転部12に取り付けられており、この基体114の外周面に平板状の基板14(図5(B)のように例えば4枚)を貼り付け、固定されている。成膜に際しては、基体回転部12が回転することによって、基板14が周方向に回転し、Ga酸化物電極が形成されるようになっている。

10

20

30

40

50

なお、円筒状の基体 114 を固定する基体ホルダー 13 に代えて、平板状の基板を固定する基体ホルダーを取り付けてもよい。

【0038】

GaO 膜 (Ga 酸化物電極) の形成は、上記の成膜装置を用いて、例えば以下のように実施される。

まず、H₂ ガスとHe ガスと酸素ガスとをガス導入管 20 から高周波放電管 21 内に導入すると共に、高周波電力供給部 18 から平板電極 19 に 13.56 MHz のラジオ波を供給する。この際、平板電極 19 の放電面側から排気口 11 側へと放射状に広がるようにプラズマ拡散部 17 が形成される。ここで、ガス導入管 20 から導入された 3 種類のガスは、成膜室 10 を平板電極 19 側から排気口 11 側へと流れる。平板電極 19 は電極の周りをアースシールドで囲んだものでもよい。

10

【0039】

次に、水素をキャリアガスとして用いて希釈したトリメチルガリウムガスをガス導入管 15、活性化手段である平板電極 19 の下流側に位置するシャワーノズル 16 を介して成膜室 10 に導入することによって、基板 14 の表面にガリウム (Ga) と酸素を含む非単結晶膜が成膜される。

【0040】

有機材料を用いた基板を用いる場合には、成膜時の基板 14 の表面温度は、100 以下が好ましく、80 以下がより好ましく、50 以下が特に好ましい。基板 14 表面の温度が、成膜開始当初は 100 以下であっても、プラズマの影響で 150 より高くなる場合には、基体や有機薄膜が熱で損傷を受ける場合があるため、この影響を考慮して基板 14 の表面温度を制御することが好ましい。

20

【0041】

基板 14 の表面温度は、加熱及び/又は冷却手段 (不図示) によって制御してもよいし、放電時の自然な温度上昇に任せてもよい。基板 14 を加熱する場合には、ヒータを基体 114 の外側や内側に設置してもよい。基板 14 を冷却する場合には、基体 114 の内側に冷却用の気体又は液体を循環させてもよい。

また、放電による基板 14 の表面温度の上昇を避けたい場合には、基板 14 の表面に当たる高エネルギーの気体流を調節することが効果的である。この場合、ガス流量や放電出力、圧力などの条件を所要温度となるように調整する。

30

【0042】

Ga を含むガスとしては、例えば、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム等を含むガスが用いられる。また、これらのガスは、2 種以上混合してもよい。

【0043】

Ga の供給材料として酸素原子を含む有機金属化合物を用い、Ga と酸素とを主に含む GaO 膜を形成する場合、成膜室 10 内には活性水素が存在することが好ましい。活性水素は、キャリアガスとして使用する水素ガスや有機金属化合物に含まれる水素原子から供給されるものでもよい。また、キャリアガスとして、ヘリウムなどの希ガスや水素を組み合わせれば、ヘリウムなどの希ガスと水素とによる基板 14 の表面で成長する膜のエッチング効果により、100 以下の低温でも、高温成長時と同等の水素の少ない非晶質の Ga と酸素の化合物が形成される。

40

【0044】

上述した方法により、活性化された水素、酸素、希ガス、及び Ga が基板 14 の表面近傍に存在し、さらに活性化された希ガスや水素が、有機金属化合物を構成するメチル基やエチル基等の炭化水素基の水素を分子として脱離させる効果を有する。それゆえ、基板 14 の表面には、水素含有量が少なく、酸素と Ga が三次元的な結合を構成する硬質膜であり表面層が低温で形成される。

【0045】

図 5 に示す成膜装置のプラズマ発生手段は、高周波発振装置を用いたものであるが、これに限定されるものではなく、例えば、マイクロ波発振装置を用いたり、エレクトロサイ

50

クロトロン共鳴方式やヘリコンプラズマ方式の装置を用いてもよい。また、高周波発振装置の場合は、誘導型でも容量型でもよい。

さらに、これらの装置を２種以上組み合わせて用いてもよく、あるいは同種の装置を２つ以上用いてもよい。プラズマの照射によって基板１４表面の温度が上昇しないためには、高周波発振装置が好ましいが、熱の照射を防止する装置を設けてもよい。

【００４６】

２種以上の異なるプラズマ発生装置（プラズマ発生手段）を用いる場合には、同じ圧力で同時に放電が生起されるようにすることが好ましい。また、放電する領域と、成膜する領域（基体が設置された部分）とに圧力差を設けてもよい。これらの装置は、成膜装置内をガスが導入される部分から排出される部分へと形成されるガス流に対して直列に配置してもよいし、いずれの装置も基体の成膜面に対向するように配置してもよい。

例えば、２種のプラズマ発生手段をガス流に対して直列に設置する場合、図５に示す成膜装置を例に挙げると、シャワーノズル１６を電極として成膜室１０内に放電を起こさせる第２のプラズマ発生装置として利用される。この場合、ガス導入部１５を介して、シャワーノズル１６に高周波電圧を印加して、シャワーノズル１６を電極として成膜室１０内に放電を起こさせる。あるいは、シャワーノズル１６を電極として利用する代わりに、成膜室１０内の基板１４とプラズマ発生領域である平板電極１９とに挟まれた位置に円筒状の電極を設けて、この円筒状電極を利用して成膜室１０内に放電を起こさせる。

【００４７】

また、異なる２種のプラズマ発生装置を同一の圧力下で利用する場合、例えば、マイクロ波発振装置と高周波発振装置とを用いる場合、励起種の励起エネルギーを大きく変えることができ、膜質の制御に有効である。また、放電は大気圧近傍で行なってもよい。大気圧近傍で放電を行う場合にはキャリアガスとしてHeを使用することが望ましい。

【００４８】

本実施形態の有機電界発光素子においては、陽極及び陰極のいずれか一方又は両方の電極が酸素とGa元素とを含み、陽極及び陰極の一对の電極間に有機化合物層として少なくとも有機発光層が配置された構造であればよい。有機化合物層が１つの場合は、有機化合物層は、電荷輸送能を持つ発光層を意味し、有機化合物層が複数の場合（即ち、各層が異なる機能を有する機能分離型の場合）は、少なくともいずれか一層が発光層であり、この発光層は電荷輸送能を持つ発光層であってもよい。この場合、発光層あるいは電荷輸送能を持つ発光層とその他の層とで構成される層構成の具体例としては、下記（１）乃至（３）が挙げられる。

【００４９】

（１）発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

（２）正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

（３）正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、から形成される層構成。

これら層構成（１）乃至（３）の発光層及び電荷輸送能を持つ発光層以外の層は、電荷輸送層や電荷注入層としての機能を有する。

なお、層構成（１）乃至（３）のいずれの層構成においても、陽極及び陰極のいずれか一方の電極が酸素とGa元素とを含んでいればよい。

【００５０】

以下、図面を参照しつつ、より詳細に説明するが、本実施形態の有機電界発光素子はこれらに限定されるものではない。

図１乃至図４は、本実施形態の有機電界発光素子の層構成を説明するための模式的断面図であって、図１、図２、図３の場合は、有機化合物層が複数の場合の一例であり、図４の場合は、有機化合物層が１つの場合の例を示す。なお、図１乃至図４において、同一の機能を有するものは同じ符号を付して説明する。

【 0 0 5 1 】

図 1 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、電極 2、発光層 4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 並びに背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (1) に相当するものである。但し、符号 5 で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層 4 の背面電極 7 側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極 7 がこの順に積層される。

【 0 0 5 2 】

図 2 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、電極 2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、発光層 4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 並びに背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (2) に相当するものである。但し、符号 3 で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、電極 2 の背面電極 7 側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 4 がこの順に積層される。また、符号 5 で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層 4 の背面電極 7 側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極 7 がこの順に積層される。

10

【 0 0 5 3 】

図 3 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、電極 2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、発光層 4 並びに背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (3) に相当するものである。但し、符号 3 で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、電極 2 の背面電極 7 側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 4 がこの順に積層される。

20

【 0 0 5 4 】

図 4 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、電極 2、電荷輸送能を持つ発光層 6 及び背面電極 7 が順次積層されたものである。

【 0 0 5 5 】

また、トップエミッション構造や陰極・陽極共に透明電極を用いて透過型にする場合、更には図 1 乃至図 4 の層構成を複数段積重ねた構造とする場合も可能である。

【 0 0 5 6 】

以下、各々について詳しく説明する。

図 1 乃至図 4 に表される有機電界発光素子の層構成の場合、透明絶縁体基板 1 は、発光を取り出すため透明なものが好ましく、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられるがこれに限られるものではない。

30

なお、上記「透明」とは、可視領域の光の透過率が 1 0 % 以上であることを意味し、更に透過率が 7 5 % 以上であることが好ましい。以下これに準ずる。

【 0 0 5 7 】

また、電極 2 は、発光を取り出すため透明又は半透明であってよく、正孔の注入を行なうため仕事関数の大きなものが好ましく、イオン化ポテンシャルが 4 . 8 e V 以上 5 . 5 e V 以下のものが好ましい。この点で、電極 2 は、本実施形態の酸素及びガリウムを含む G a 酸化物電極で好適に構成される。

なお、前記「半透明」とは、可視領域の光の透過率が 6 0 % 以上であることを意味し、更に透過率が 8 0 % 以上であることが好ましい。以下これに準ずる。

40

【 0 0 5 8 】

電極 2、特に本実施形態の G a 酸化物電極の厚みとしては、機械的強度、可視領域の透過率の点で、0 . 2 μ m 以上 2 . 0 μ m 以下の範囲が好ましい。

【 0 0 5 9 】

図 1 乃至図 3 に表される有機電界発光素子の層構成の場合、前記正孔輸送層及び電荷輸送層としては、例えば、テトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、スピロフルオレン誘導体、アリアルヒドラゾン誘導体、ポルフィリン系化合物等が用いられる。これらの中では、非晶質性、可視光の透過率が良いことから、テトラフェニレンジアミン誘導体、スピロフルオレン誘導体、トリフェニルアミン誘導体が好ましい。特に、芳香族三級アミン化合物が好ましい。

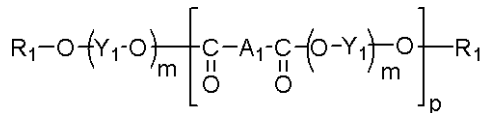
50

【 0 0 6 0 】

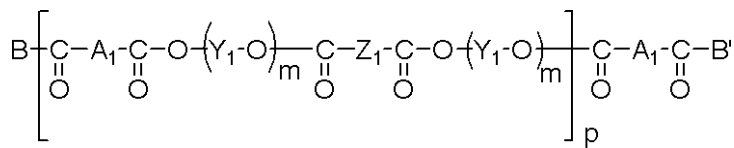
前記芳香族三級アミン化合物は、種類に特に限定はないが、平滑性、非晶質性の観点から、重量平均分子量が10000以上1000000以下の高分子化合物が好ましい。好ましい芳香族三級アミン化合物としては、下記一般式（I - 1）及び（I - 2）で表される高分子化合物が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 】



(I-1)



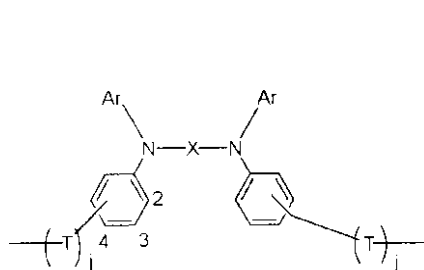
(I-2)

【 0 0 6 2 】

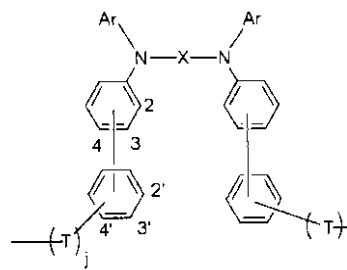
前記一般式（I - 1）及び（I - 2）において、 A_1 は、下記一般式（II - 1）又は（II - 2）で表される構造から選択される少なくとも一種を表し、 R_1 は、置換もしくは無置換の芳香環数2乃至10の1価の多核芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香環数2乃至10の1価の縮合芳香族炭化水素基、炭素数1乃至6の1価の直鎖状炭化水素基、炭素数2乃至10の1価の分枝鎖状炭化水素基、ヒドロキシル基を表す。 Y_1 は、2価のアルコール残基を表し、 Z_1 は2価のカルボン酸残基を表し、 m は1乃至5の整数を表し、 p は5乃至5000の整数を表す。また、 B 及び B' はそれぞれ独立に、 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 、又は $O-(Y_1-O)_m-CO-Z_1-CO-OR_2$ で表される基（但し、 Y_1 、 Z_1 、及び m は、上記と同義である。 R_2 は、水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、又は置換もしくは無置換のアラルキル基を表す。）を表す。

【 0 0 6 3 】

【 化 2 】



(II-1)



(II-2)

【 0 0 6 4 】

前記一般式（II - 1）及び（II - 2）において、 Ar は、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換の芳香環数2乃至10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香環数2乃至10の1価の縮合芳香族炭化水素、又は置換もしくは無置換の1価の芳香族複素環を表す。 j は、0又は1を表し、好ましくは1である。 T は、炭素数1乃至6の2価の直鎖状炭化水素基、又は炭素数2乃至10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表す。 X は、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換の芳香環数2乃至10の2価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香環数2乃至10の2価の縮合芳香族炭化水素、又は置換もしくは無置換の2価の芳香族複素環を表す。

【0065】

さらに、正孔輸送層及び電荷輸送層には、成膜性の向上、ピンホール防止等のため、適切な樹脂（ポリマー）、添加剤を加えてもよい。

具体的な樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、ポリ - N - ビニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂等が挙げられる。

また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

10

【0066】

また、電荷注入性を向上させる場合は、正孔注入層や電子注入層を用いる場合があるが、正孔注入材料としては、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、フタロシアニン誘導体、インダンスレン誘導体、ポリアルキレンジオキシチオフェン誘導体等が用いられる。また、これらには、ルイス酸、スルホン酸等を混合してもよい。電子注入材料としては、Li、Ca、Ba、Sr、Ag、Au等の金属、LiF、MgF等の金属フッ化物、MgO、Al₂O₃、LiO等の金属酸化物が用いられる。

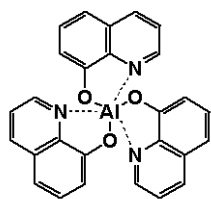
【0067】

発光層に用いる発光材料としては、固体状態で高い発光量子効率を示す化合物を用いる。発光材料は、低分子化合物又は高分子化合物のいずれでもよく、有機低分子である場合の好適な例としては、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が、高分子の場合の好適な例としては、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体等が用いられる。好適な具体例として、下記の化合物（X - 1）乃至（X - 17）が用いられるが、これらに限定されたものではない。

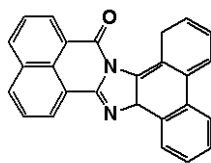
20

【0068】

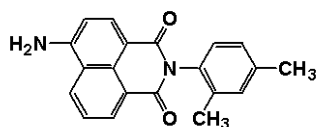
【化 3】



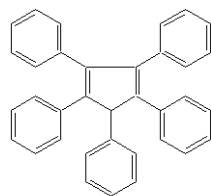
(X-1)



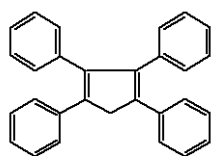
(X-2)



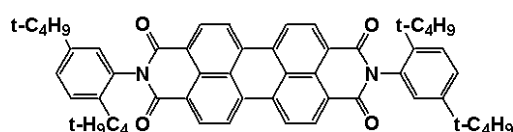
(X-3)



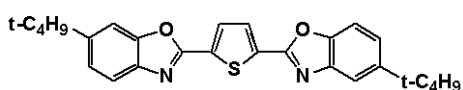
(X-4)



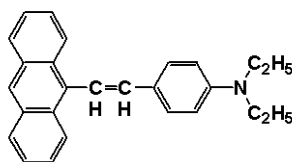
(X-5)



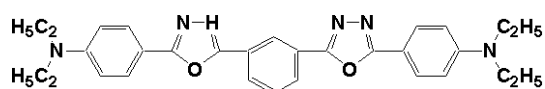
(X-6)



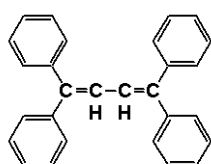
(X-7)



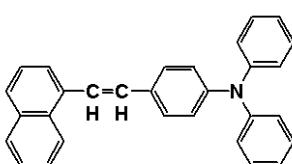
(X-8)



(X-9)



(X-10)



(X-11)

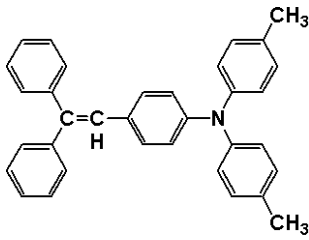
【 0 0 6 9 】

10

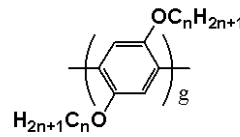
20

30

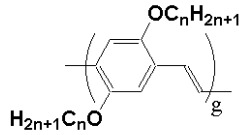
【化 4】



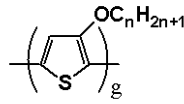
(X-12)



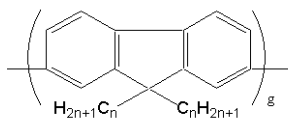
(X-13)



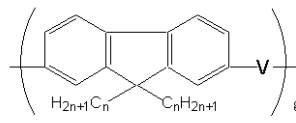
(X-14)



(X-15)



(X-16)



(X-17)

【0070】

なお、上記化合物 (X-17) の構造式中の V は、前記一般式 (II-1) 及び (II-2) の X と同じ 2 価の有機基を表し、上記化合物 (X-13) 乃至 (X-17) の構造式中の n 及び g は、それぞれ独立に、1 以上の整数を表す。

【0071】

また、有機電界発光素子の耐久性向上あるいは発光効率向上を目的として、上記発光材料にゲスト材料として発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。該色素化合物のドーピングの割合としては、対象となる層の 0.001 質量% 乃至 40 質量%、好適には 0.01 質量% 乃至 10 質量% である。このドーピングに用いられる色素化合物としては、発光材料との相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が

用いられ、好適にはクマリン誘導体、DCM 誘導体、キナクリドン誘導体、ペリミドン誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン誘導体、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスニウム、イリジウム、白金、及び金などの金属錯体化合物等が用いられる。

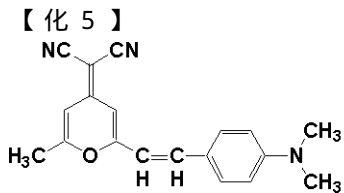
好適な具体例として、下記の化合物 (XI-1) 乃至 (XI-6) が用いられるが、これらに限定されたものではない。

【0072】

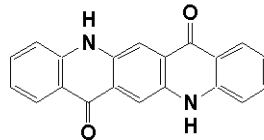
10

20

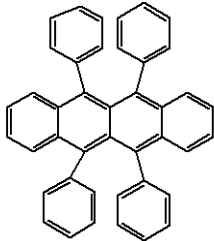
30



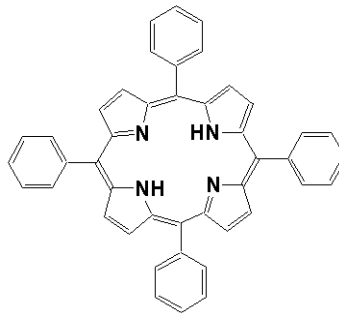
(X I - 1)



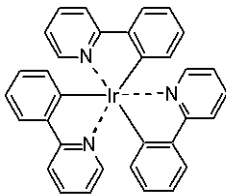
(X I - 2)



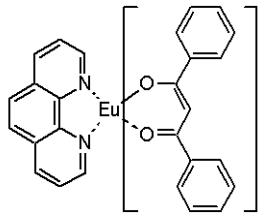
(X I - 3)



(X I - 4)



(X I - 5)



(X I - 6)

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層 6 は、目的に応じて機能（正孔輸送能、あるいは電子輸送能）が付与された前記電荷輸送性ポリエステル中に、発光材料（好適には、前記発光材料（X - 1）乃至（X - 17）から選ばれる少なくとも 1 種）を 50 質量％以下で分散させた有機化合物層であるが、有機電界発光素子に注入される正孔と電子のバランスを調節するために電荷輸送材料を 10 質量％乃至 50 質量％分散させてもよい。

前記電荷輸送材料としては、電子移動度を調節する場合、電子輸送材料としてオキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、フルオレニデンメタン誘導体等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

図 1 乃至図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、Ga 酸化物電極で好適に構成される電極 2 の対抗電極として用いられる背面電極 7 には、真空蒸着が行なえ、電子注入を行なうため仕事関数の小さな金属、金属酸化物、金属フッ化物等が使用される。金属としては、マグネシウム、アルミニウム、金、銀、インジウム、リチウム、カルシウム及びこれらの合金が挙げられる。金属酸化物としては、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化スズインジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛等が挙げられる。また、金属フッ化物としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウムが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

また、背面電極 7 上には、さらに素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al などの金属、MgO, SiO₂, TiO₂ 等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウ

レア樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法が適用される。

【0076】

これら図1乃至図4に示される有機電界発光素子は、まず電極2の上に各有機電界発光素子の層構成に応じた個々の層を順次形成することにより作製される。なお、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、或いは、電荷輸送能を持つ発光層6は、上記各材料を真空蒸着法、もしくは、適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて前記透明電極上にスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法等により形成される。

。

【0077】

正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、並びに、電荷輸送能を持つ発光層6の膜厚は、各々10 μ m以下、特に0.001 μ m以上5 μ m以下の範囲であることが好ましい。上記各材料（前記非共役系高分子、発光材料等）の分散状態は分子分散状態でも微結晶などの粒子状態でも構わない。塗布液を用いた成膜法の場合、分子分散状態とするために分散溶媒は上記各材料の分散性及び溶解性を考慮して選択する必要がある。粒子状に分散するためには、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェイカー、アトライター、ホモジナイザー、超音波法等が利用される。

【0078】

図1及び図2に示す有機電界発光素子の場合には、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより、本実施形態の有機電界発光素子が得られる。また、図3に示す有機電界発光素子の場合には、発光層4の上に、図4に示す有機電界発光素子の場合には、電荷輸送能を持つ発光層6の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本実施形態の有機電界発光素子が得られる。

【0079】

<表示装置>

本実施形態の表示媒体は、前記本実施形態のGa酸化物電極を有する有機電界発光素子を備えたことを特徴とし、この有機電界発光素子がマトリクス状及びセグメント状の少なくともいずれかに配置されていることが好ましい。本実施形態において、有機電界発光素子をマトリクス状に配置する場合、電極のみをマトリクス状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をマトリクス状に配置する態様であってもよい。また、本実施形態において有機電界発光素子をセグメント状に配置する場合、電極のみをセグメント状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をセグメント状に配置する態様であってもよい。

【0080】

前記マトリクス状又はセグメント状の有機化合物層は、例えばインクジェット法を用いることにより容易に形成される。

【0081】

マトリクス状に配置した有機電界発光素子及びセグメント状に配置した有機電界発光素子から構成される表示媒体の駆動装置及び駆動方法としては、従来公知のものが用いられる。

【実施例】

【0082】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

【0083】

(実施例1)

10

20

30

40

50

< 電極の作製 >

支持体として 0.7 mm のガラス基板を用い、支持体への Ga 酸化物電極の形成は、図 5 に示す構成を有する成膜装置を用いて行なった。具体的には、成膜装置の成膜室 10 内の基体ホルダー 13 上の円筒形の基体 114 の外周面（曲面）に、ガラス基板 14 を貼り付けて固定した。次に、排気口 11 を介して成膜室 10 内を、圧力が 0.1 Pa 程度になるまで真空排気した。次に、ヘリウム（He）ガスと水素ガスと酸素ガスとを混合した混合ガスをガス導入管 20 から、直径 50 mm の電極 19 が設けられた高周波放電管部 21 内に 350.1 sccm（水素ガス 200 sccm、He ガス 150 sccm、3% He 希釈酸素ガス 0.1 sccm）導入し、高周波電力供給部 18 及びマッチング回路により、13.56 MHz のラジオ波を出力 80 W にセットし、チューナでマッチングを取って電極 19 から放電を行なった。このときの反射波は、0 W であった。

10

【0084】

次に、水素ガスをキャリアガスとしたトリメチルガリウムガスを含む混合ガスを、ガス導入部 15 を介してシャワーノズル 16 から成膜室 10 内のプラズマ拡散部 17 に、トリメチルガリウムガスの流量が 3 sccm となるように導入した。このとき、バロトロン真空計で測定した成膜室 10 内の反応圧力は 40 Pa であった。

【0085】

この成膜装置により 5 分間成膜を行なうことにより、ガラス基板に膜厚 0.15 μ m の水素を含む GaO 膜を形成した。なお、成膜に際しては、加熱は行なわなかった。また、Al パイプに貼り付けておいた温度測定用ステッカー（Wahl 社製、テンプ・プレート P/N 101）の色を成膜後に確認したところ、40 であった。

20

【0086】

Ga 酸化物電極の分析・評価

上記のようにガラス基板に成膜するに際し、これと同時に Si 基板に成膜したサンプル膜の赤外線吸収スペクトル測定を実施したところ、微小の Ga-H 結合、Ga-O 結合に起因するピークが確認された。このことから、Ga 酸化物電極中には、ガリウムと酸素と水素とが含まれていることを確認した。

【0087】

また、RHEED（反射高速電子線回折）測定により得られた回折像には、点や線がみられないハローパターンのみが見え、膜は非晶質膜であることを確認した。

30

【0088】

上記のようにガラス基板に成膜するに際し、これと同時に Si 基板に成膜したサンプル膜の組成をラザフォード・バック・スカタリング（RBS）とハイドロジェン・フォワードスカタリング（HFS）により測定したところ、電極中の酸素の量は 1 原子%であることを確認した。また、酸素は膜全体に分布しており、炭素は検出されなかった。この結果から、形成された膜は、非晶質膜で水素を含んだ GaO 膜であることを確認した。この GaO 膜のイオン化ポテンシャルは、5.0 eV であった。次いで、この GaO 膜に対し、短冊状のフォトマスクを用いてフォトリソグラフィによりパターンニングを行ない、更にエッチング処理することにより、短冊状の Ga 酸化物電極（幅 2 mm）を形成した。次に、この電極を中性洗剤、超純水、アセトン（電子工業用、関東化学社製）及びイソプロパノール（電子工業用、関東化学社製）を用い超音波を各 5 分間加えて洗浄し、スピコーターで乾燥させた後、さらに紫外線オゾン洗浄を行なった。

40

【0089】

前記 Ga 酸化物電極が形成されたガラス基板の電極形成面に、正孔注入輸送層として、ポリ（3,4）エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸（Bayer 社製、Bytron PCH8000）の懸濁液を、スピコーターにより 80 nm の厚みで成膜し、ホットプレート上で 200、15 分間乾燥した。次いで、正孔注入輸送層上に、既述の発光材料の具体例化合物 X-16（n=8）のキシレン溶液をスピコーターにより 90 nm の厚みで成膜した。続いてこの上に、短冊状の穴が設けられている金属性マスクを用いてバリウムを 10 nm 蒸着した後、アルミニウム 100 nm を蒸着し、背面

50

電極をGa酸化物電極と交差するように形成した。このようにして有機電界発光素子を作成した。この有機電界発光素子の有効面積は、 0.04 cm^2 であった。

【0090】

(実施例2)

実施例1において、3%He希釈酸素ガスを 0.1 sccm から 1 sccm に変更して酸素の含有量が15原子%のGa酸化物電極を作製したこと以外は、実施例1に準じて、有機電界発光素子を作製した。また、このGa酸化物電極のイオン化ポテンシャルは、 5.1 eV であった。

【0091】

(実施例3)

実施例1において、3%He希釈酸素ガスを 0.1 sccm から 2 sccm に変更して酸素の含有量が28原子%のGa酸化物電極を作製したこと以外は、実施例1に準じて、有機電界発光素子を作製した。また、このGa酸化物電極のイオン化ポテンシャルは、 5.2 eV であった。

【0092】

(実施例4)

実施例1において、3%He希釈酸素ガスを 0.1 sccm から 3 sccm に変更して酸素の含有量が35原子%のGa酸化物電極を作製したこと以外は、実施例1に準じて、有機電界発光素子を作製した。また、このGa酸化物電極のイオン化ポテンシャルは、 5.4 eV であった。

【0093】

(比較例1)

実施例1において、3%He希釈酸素ガスを 0 sccm として酸素の含有量が0原子%の電極を作製したこと以外は、実施例1に準じて、有機電界発光素子を作製した。

ところが、電極は光が透過せず、有機電界発光素子として評価できなかった。なお、イオン化ポテンシャルは、 4.3 eV であった。

【0094】

(比較例2)

実施例1において、Ga酸化物電極に代え、ガラス基板にITO膜(膜厚 $0.15\text{ }\mu\text{m}$)をスパッタ法により成膜したこと以外は、実施例1に準じて、有機電界発光素子を作製した。また、このGaO電極のイオン化ポテンシャルは、 4.7 eV であった。

【0095】

有機電界発光素子の評価

以上のように作製した有機電界発光素子に対し、乾燥窒素中で、Ga酸化物電極側をプラス、背面電極側をマイナスとして直流電圧を印加して測定し、下記の評価を行なった。結果を表1に示す。

(1)発光特性

直流駆動(DC駆動)方式で初期輝度を 500 cd/m^2 としたときの駆動電流密度により、発光特性を比較し、実施例4の値を1.0として規格化して相対評価した。

(2)発光寿命

25℃下で、直流駆動(DC駆動)方式で初期輝度を 500 cd/m^2 とし、実施例4の有機電界発光素子の輝度(初期輝度 L_0 : 500 cd/m^2)が輝度 L /初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点での駆動時間を1.0として規格化した場合の相対時間、及び有機電界発光素子の輝度が輝度 L /初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点での電圧上昇分(=電圧/初期駆動電圧)により、発光寿命を相対評価した。

【0096】

10

20

30

40

【表 1】

	酸素含有量	イオン化ポテンシャル [eV]	輝度500cd/m ² 時の駆動電圧(相対値)	初期輝度500cd/m ² , 定電流駆動時の輝度半減時間 (相対値)
実施例1	1%	5.0	0.86	1.6
実施例2	15%	5.1	0.89	2.1
実施例3	28%	5.2	0.95	1.7
実施例4	35%	5.4	1.0	1.0
比較例1	0%	4.3	—	—
比較例2	ITO膜	4.7	1.10	0.9

10

【0097】

前記表1に示すように、実施例では、透明性の電極が得られ、また、従来のITO膜に比べ、発光ムラの指標となる駆動電圧が低く抑えられ、発光寿命も大きく向上した。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】実施形態の有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

20

【図2】実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【図3】実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【図4】実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【図5】(A)は、電極の形成に用いる成膜装置の一例を側面から見た場合の概略断面図を表し、(B)は、(A)のA1 - A2線断面図である。

【図6】プラズマ発生装置の他の例を示す概略構成図である。

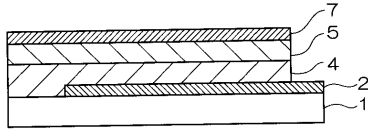
【符号の説明】

【0099】

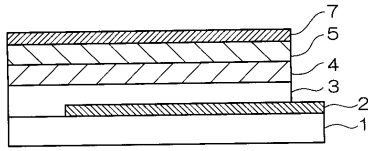
- 1・・・透明絶縁体基板
- 2・・・Ga酸化物電極
- 3・・・正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層
- 4・・・発光層
- 5・・・電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層
- 6・・・電荷輸送能を有する発光層
- 7・・・背面電極

30

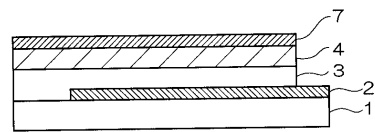
【 図 5 】



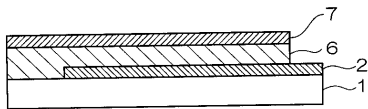
【 図 2 】



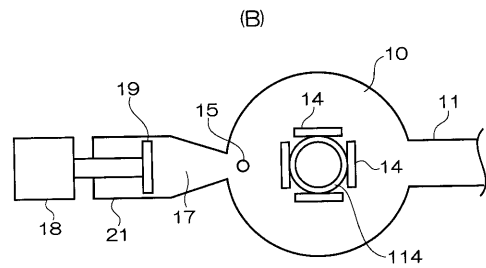
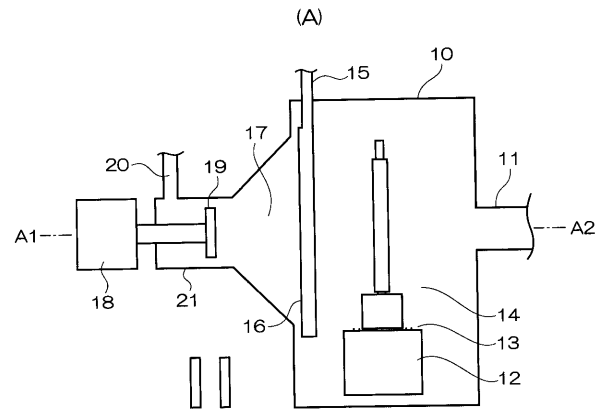
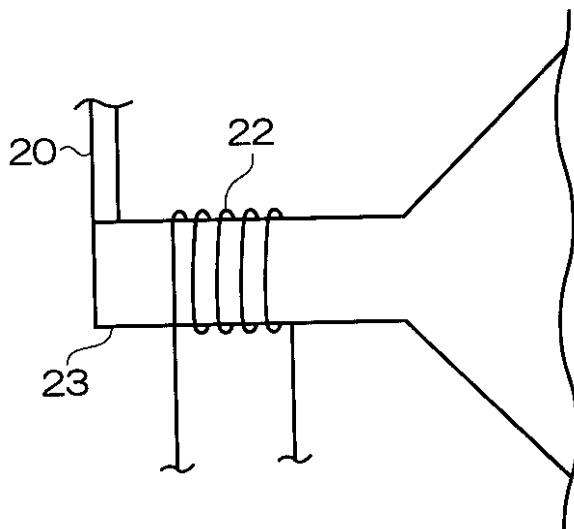
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 岩永 剛

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 鳥越 誠之

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 八木 茂

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC21 CC31 CC45 DD27 DD46X EE02 EE03 EE08
FF14 FF19 GG28

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示介质		
公开(公告)号	JP2010153119A	公开(公告)日	2010-07-08
申请号	JP2008328032	申请日	2008-12-24
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	廣瀬英一 岩永剛 鳥越誠之 八木茂		
发明人	廣瀬 英一 岩永 剛 鳥越 誠之 八木 茂		
IPC分类号	H05B33/26 H01L51/50 H05B33/28		
FI分类号	H05B33/26.Z H05B33/14.A H05B33/28		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC31 3K107/CC45 3K107/DD27 3K107/DD46X 3K107/EE02 3K107/EE03 3K107/EE08 3K107/FF14 3K107/FF19 3K107/GG28		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种有机电致发光器件，与使用ITO作为电极的情况相比，该有机电致发光器件在形成电极时易于在低温和低真空下制造，并且抑制了发光不均匀并且具有长的器件寿命。一对电极，其中至少一个是包含氧和镓元素的电极2，以及有机化合物层4，有机化合物层4包括设置在该对电极之间的有机发光层4。[选型图]图1