

(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2005-268191

(P2005-268191A)

(43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/28	H05B 33/28	3K007
C23C 14/08	C23C 14/08	4K029
H05B 33/14	C23C 14/08	K
	H05B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-83226 (P2004-83226)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成16年3月22日 (2004.3.22)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎

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表示素子

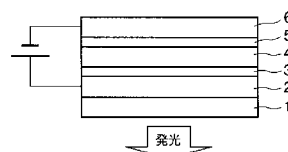
(57) 【要約】

【課題】 正孔を効率良く正孔輸送層へ注入する機能およびEL発光層で発せられた光を取り出すための光透過性、さらには電極として機能するための電気伝導性に優れた透明導電膜からなる陽極を備えた有機EL表示素子を提供する。

【解決手段】 透明基板、透明な陽極、正孔輸送層、発光層および陰極を備えた有機EL素子であって、

前記透明な陽極は、実質的にインジウムおよびジルコニウムおよび酸素からなる透明導電膜であることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板、透明な陽極、正孔輸送層、発光層および陰極を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記透明な陽極は、実質的にインジウムおよびジルコニウムおよび酸素からなる透明導電膜であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示素子。

【請求項 2】

前記透明導電膜は、0.5～8原子%のジルコニウム、40～55原子%のインジウムおよび残部が実質的に酸素からなる組成を有することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機EL表示素子は赤、緑、青の各発光色が得られる有機固体に陽極および陰極の各電極からそれぞれキャリアである正孔および電子を注入し、その注入された正孔および電子が再結合する際に発光する現象を利用して表示を行う素子である。有機EL表示素子は、ガラス基板上に形成された透明導電膜を陽極とし、その上に正孔輸送層、EL発光層、電子輸送層、陰極の順で形成した構造をとり、EL発光層で得られた発光を透明導電膜である陽極側から取り出す。前記陽極に用いられる透明導電膜材料としては、酸化錫(SnO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、アルミニウムドープ酸化亜鉛($\text{ZnO}:\text{Al}$)などがあるが、正孔の注入効率、膜抵抗の低さから In_2O_3 に錫をドープしたインジウム錫酸化膜(Indium-Tin-Oxide :ITO膜)が通常用いられている。

【0003】

前記有機EL表示素子の発光特性を向上させる観点から、陽極である透明導電膜には正孔を効率良く正孔輸送層へ注入する機能およびEL発光層で発せられた光を取り出すための光透過性、さらには電極として機能するための電気伝導性に優れていることが要求される。正孔輸送層への正孔注入機能の指標としては、仕事関数が用いられる。仕事関数とは、固体表面から真空中に電子を取り出すために必要とする最小限のエネルギーであり、真空中の静止自由電子の準位を基準として測定したフェルミ準位の深さに相当する。高い正孔注入効率を得るためには、高い仕事関数が得られる材料を陽極として用い、陽極/正孔輸送層界面の電位障壁を小さくすることが有効となる。通常、陽極に用いられる前記ITO膜は光透過性と電気伝導性に対しては優れた性能を有しているものの、仕事関数は4.8eV程度であり、有機EL素子の発光特性向上にはさらに高い仕事関数が得られる陽極材料が必要となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、正孔を効率良く正孔輸送層へ注入する機能およびEL発光層で発せられた光を取り出すための光透過性、さらには電極として機能するための電気伝導性に優れた透明導電膜からなる陽極を備えた有機EL表示素子を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に係る有機EL表示素子は、透明基板、透明な陽極、正孔輸送層、発光層および陰極を備えた有機EL素子であって、

前記透明な陽極は、実質的にインジウムおよびジルコニウムおよび酸素からなる透明導電膜であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、従来のITO膜と同等以上の導電性および光透過性を有し、さらに高い仕事関数を有する透明導電膜からなる陽極を備え、高効率かつ長寿命の優れた発光特性を有する有機EL表示素子を実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明に係る有機EL表示素子を図面を参照して詳細に説明する。

【0008】

本発明に係る有機EL表示素子は、図1に示すようにガラス基板1上に透明導電膜からなる陽極2、正孔輸送層3、EL発光層4、電子輸送層5および陰極6をこの順序で形成した構造を有する。 10

【0009】

前記透明導電膜は、実質的にインジウムおよびジルコニウムおよび酸素からなる。この透明導電膜は、具体的には酸化インジウム(InO_x ; 例えば In_2O_3)に4価の価数をもつZrをドーピングしたインジウム-ジルコニウム酸化膜から構成される。

【0010】

前記透明導電膜であるインジウム-ジルコニウム酸化膜は、インジウム錫酸化膜(ITO膜)と同等以上の透明性および電気伝導性を有する。ITO膜は、酸化インジウム(In_2O_3)に錫(Sn)をドーピングしたもので、透明導電膜材料である In_2O_3 にSnをドーピングすることで電気伝導のキャリアとなる電子を生成、増加させることにより高導電性を得ている。これは3価のIn原子のサイトに4価のSn原子が置換されることで1個の電子が生成されるメカニズムに起因している。前記インジウム-ジルコニウム酸化膜は、Snと同様に4価の価数をもつZrを In_2O_3 から得られる InO_x 膜にドーピングした構成を有することから、ITO膜同等以上の透明性および電気伝導性を実現できる。 20

【0011】

前記インジウム-ジルコニウム酸化膜は、膜中のZr含有量により光透過性、導電性、仕事関数などの特性が大きく変化する。導電性はキャリア電子濃度と電子移動度の積で表せ、上述したようにZrをドーピングすることによりキャリア電子を増加させる。このため、Znを適正量未満にすると、導電性の優れた透明導電膜を得ることが困難になる。一方、Znが適正量を超えて過剰にドーピングされると、ZrはInと置換されず不純物として膜中に存在しキャリア電子の移動度を低下させるため、結果として導電性を劣化させる虞がある。また、Zrの過剰のドーピングは膜中のInやZrの金属成分の酸素に対する比率を高めるため光透過性の劣化も生じさせる虞がある。仕事関数については、Zrの含有量の増加に伴って増大する傾向をとる。以上のことから、インジウム-ジルコニウム酸化膜中のZr含有量が0.5~8原子%、より好ましくは0.8~4原子%、インジウム含有量が40~55原子%、より好ましくは45~50原子%であることが望ましい。 30

【0012】

前記インジウム-ジルコニウム酸化膜は、例えば In_2O_3 ターゲットをDC放電させ、 ZnO_2 ターゲットをRF放電させる多元ターゲットの使用によるスパッタ成膜する方法を採用することができる。この ZnO_2 ターゲットをRF放電させてスパッタを行なう際、そのターゲットへの投入電力を変化させることによって、Znのドーピング量を制御することが可能である。 40

【0013】

以上、本発明に係る有機EL表示素子に用いる陽極を構成する透明導電膜は、実質的にインジウムおよびジルコニウムおよび酸素からなり、インジウム錫酸化膜(ITO膜)と同等以上の透明性、電気伝導性、さらにITO膜に比べて大きな仕事関数を有する。

【0014】

前記透明導電膜は、酸化インジウム(InO_x ; 例えば In_2O_3)に4価の価数をもつZrをドーピングしたインジウム-ジルコニウム酸化膜から構成され、Zr含有量が0.5~8原子%、インジウム含有量が40~55原子%である時、透明性、電気伝導性に優れ、大 50

きな仕事関数を発現できる。特に、Zr含有量が0.8~4原子%、Inが45~50原子%の時に仕事関数5 eV以上、比抵抗 $2.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、可視領域(波長400~700 nm)での光透過率80%以上と良好な特性を有する透明導電膜が得られる。

【0015】

このような特性を持つ透明導電膜からなる陽極は、その大きな仕事関数を有することから正孔を効率良く正孔輸送層へ注入することができ、かつEL発光層で発せられた光を良好に透過してガラス基板から取り出すことができ、さらには電極として良好に機能させることができる。その結果、このような透明導電膜からなる陽極を備えた有機EL表示素子は高効率かつ長寿命などの優れた発光特性を有する。

10

【0016】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(実施例1)

ガラス基板上にマグネトロンスパッタリングを用い、酸化インジウム(In_2O_3)ターゲットと酸化ジルコニウム(ZrO_2)ターゲットを同時に放電させることによりインジウム-ジルコニウム酸化膜を形成した。ターゲットサイズは、 In_2O_3 、 ZrO_2 いずれも直径5インチであり、ガラス基板はコーニング社製商品名; 1737の基板を用いた。使用したスパッタリング装置は、一つのチャンバー内に複数のスパッタカソードを有し、同一チャンバー内にて In_2O_3 ターゲットと ZrO_2 ターゲットを同時にスパッタ放電させることが可能となっている。 In_2O_3 ターゲットは、DC放電、 ZrO_2 ターゲットはRF放電とし、 In_2O_3 放電投入パワーをDC400Wに一定、 ZrO_2 放電投入パワーをRF0~400Wで変化させた。以下にスパッタリング条件の詳細を示す。

20

【0017】

<多元スパッタ条件>

- ・スパッタガス：アルゴン(Ar)、
- ・スパッタガス流量：24 sccm、
- ・スパッタ圧力：0.57 Pa、
- ・放電パワー： In_2O_3 ；DC400W(放電電圧-295V、放電電流1.4A)

、
 ZrO_2 ；RF0W~400W、

30

- ・基板温度：室温、
- ・膜厚：85 nm。

【0018】

前記スパッタリング条件にて形成したインジウム-ジルコニウム酸化膜において、 ZrO_2 放電投入パワーと膜中のZr含有量およびZr/In組成比との関係を図2に示す。膜中元素の定量には、X線光電子分光装置(Surface Science Instruments社製商品名; SSX-100)を用いた。なお、測定を行う際には予め膜表面をArイオンでスパッタし、表面汚染を除去して測定した。

【0019】

(比較例1)

40

ガラス基板上に以下のスパッタリング条件によりITO膜を形成した。使用したスパッタリング装置は、実施例1で用いたものと同じで、ターゲットには90wt% In_2O_3 - 10wt% SnO_2 の焼結体ターゲットを用いた。

【0020】

<スパッタ条件>

- ・スパッタガス：アルゴン(Ar) + 酸素(O_2)、
- ・スパッタガス流量：Ar；24 sccm、 O_2 ；0.5 sccm、
- ・スパッタ圧力：0.57 Pa、
- ・放電パワー：DC500W(放電電圧-270V、放電電流1.85A)、
- ・基板温度：室温、

50

・膜厚：120 nm。

【0021】

実施例1で成膜したインジウム - ジルコニウム酸化膜および比較例1で成膜したITO膜の仕事関数および比抵抗を図3、光透過率を図4に示す。なお、仕事関数は大気圧光電子分光装置（理研計器製商品名；AC - 1）を用いて測定した。比抵抗は、四探針抵抗測定器（共和理研製商品名K - 705RM）により測定したシート抵抗と膜厚の積から算出した。光透過率は、分光光度計（オリンパス社製商品名；OSP - SP100）を用い、ガラス基板分の透過率を除いた膜のみの透過率を測定した。

【0022】

図3および図4が明らかなように実施例1のインジウム - ジルコニウム酸化膜は比較例1のITO膜に比べて比抵抗が同程度であるが、仕事関数が大きく、かつ光透過率が400 ~ 450 nmの短波長域でも高いことがわかる。

【0023】

特に、実施例1のインジウム - ジルコニウム酸化膜においてZrO₂RF放電パワーが200Wのスパッタ条件のとき（Zr含有量；1.35原子%、In含有量；47.78原子%）、比抵抗が最小の $7.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、このとき仕事関数は5.37 eV、光透過率は可視領域全体で80%と良好な特性が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】有機EL表示素子の画素部の断面構造を示す図。

20

【図2】ZrO₂放電投入パワーとインジウム - ジルコニウム酸化膜中のZr含有量およびZr / In組成比との関係を示す図。

【図3】実施例1のインジウム - ジルコニウム酸化膜および比較例1のITO膜の仕事関数および比抵抗を示す特性図。

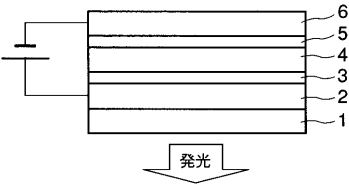
【図4】実施例1のインジウム - ジルコニウム酸化膜および比較例1のITO膜の光透過率を示す特性図。

【符号の説明】

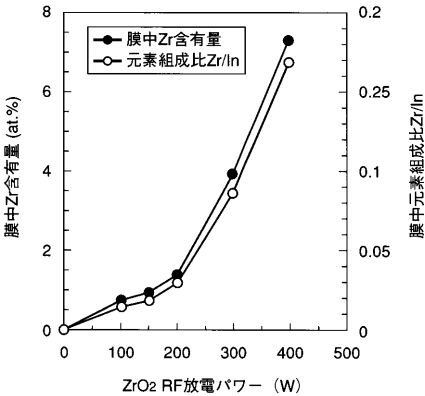
【0025】

1 ... ガラス基板、2 ... 陽極、4 ... EL発光層、6 ... 陰極。

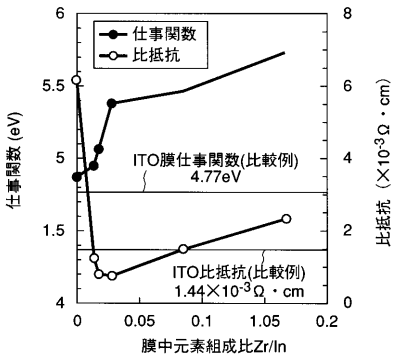
【図 1】



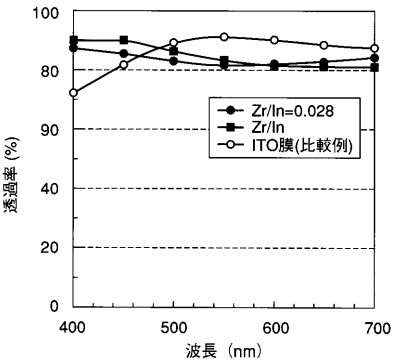
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 澤田 雅人

神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝生産技術センター内

(72)発明者 樋口 勝敏

神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝生産技術センター内

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB06 CB01 DA01 DB03 FA01

4K029 AA09 BA50 BC09 CA05 DC05 DC16 DC34 DC35

专利名称(译)	有机电致发光显示元件		
公开(公告)号	JP2005268191A	公开(公告)日	2005-09-29
申请号	JP2004083226	申请日	2004-03-22
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东芝		
申请(专利权)人(译)	东芝公司		
[标]发明人	澤田雅人 樋口勝敏		
发明人	澤田 雅人 樋口 勝敏		
IPC分类号	H05B33/28 C23C14/08 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/28 C23C14/08.D C23C14/08.K H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/FA01 4K029/AA09 4K029/BA50 4K029/BC09 4K029/CA05 4K029/DC05 4K029/DC16 4K029/DC34 4K029/DC35 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC05 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD22 3K107/DD46X 3K107/FF14		
代理人(译)	河野 哲 中村诚		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种透明导电膜，该透明导电膜具有将空穴有效地注入到空穴传输层中的功能，用于提取从EL发光层发出的光的透光性，以及用作电极的导电性。提供具有阳极的有机EL显示装置。一种有机EL器件，包括透明基板，透明阳极，空穴传输层，发光层和阴极，透明阳极是基本上由铟，锆和氧组成的透明导电膜。[选型图]图1

