

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 234193

(P2003 - 234193A)

(43)公開日 平成15年8月22日(2003.8.22)

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C 3 K 0 0 7
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 11数)

(21)出願番号 特願2002 - 30846(P2002 - 30846)

(22)出願日 平成14年2月7日(2002.2.7)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 真下 精二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン

株式会社内

(74)代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外 1 名)

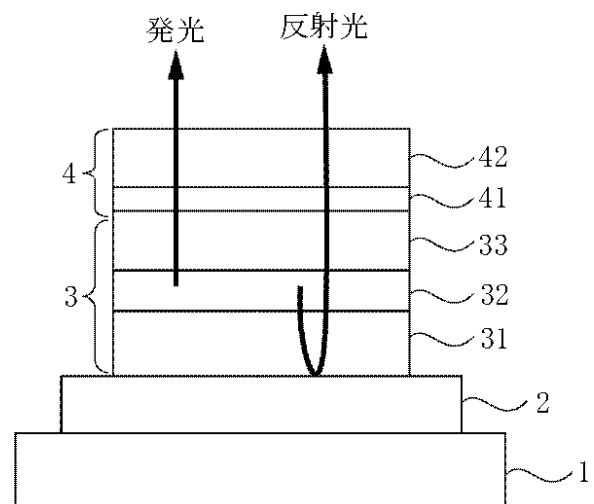
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB17 CC01 DB03 FA01

(54)【発明の名称】 有機発光素子およびその製造方法そして有機発光素子の陽極を有する基材

(57)【要約】

【課題】 高い反射率の陽極を有する基材およびそれを有する有機発光素子を提供する。

【解決手段】 主成分金属と副成分金属とからなり、かつ反射率が70%以上である陽極を有する基材及びそれを有する有機発光素子を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記陽極は、主成分金属と副成分金属とからなり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項2】 前記主成分金属がAgあるいはAlであることを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】 前記副成分金属は少なくとも周期律表の10族あるいは11族の金属を一種類は含むことを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項4】 前記金属は銅、パラジウム、金、ニッケル、白金であることを特徴とする請求項3に記載の有機発光素子。

【請求項5】 前記副成分金属は少なくとも仕事関数が4.5eV以上の金属を一種類は含むことを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項6】 陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記陽極は、少なくとも2層の積層体であり、それぞれの前記積層体は金属であり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項7】 前記積層体を構成する一つの層は、反射層であることを特徴とする請求項6に記載の有機発光素子。

【請求項8】 前記反射層は、AgあるいはAlであることを特徴とする請求項7に記載の有機発光素子。

【請求項9】 前記積層体において、有機層と接触する層は少なくとも周期律表の10族あるいは11族の金属を含むことを特徴とする請求項6に記載の有機発光素子。

【請求項10】 前記積層体において、有機層と接触する層は少なくとも仕事関数が4.5eV以上の金属を含むことを特徴とする請求項6に記載の有機発光素子。

【請求項11】 前記積層体において、有機層と接触する層は膜厚が30以下であることを特徴とする請求項6に記載の有機発光素子。

【請求項12】 前記発光素子は発光が前記陰極側から放出されることを特徴とする特許請求項1または6の有機発光素子。

【請求項13】 有機発光素子の製造方法であって、基材上に主成分金属と副成分金属とからなる陽極を形成する工程と前記陽極上に有機層を形成する工程と前記有機層を形成する工程後に陰極を形成する工程を有し、前記陽極は反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項14】 陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子の陽極を有する基

材において、前記陽極は、主成分金属と副成分金属とからなり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子の陽極を有する基材。

【請求項15】 陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子の陽極を有する基材において、前記陽極は、少なくとも2層の積層体であり、それぞれの前記積層体は金属であり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子の陽極を有する基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機発光素子に関し、詳しくは有機化合物からなる薄膜に電界を印加することにより光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0003】1987年コダック社の研究(Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))では、陽極にITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用いたホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型2層構成の素子で、10V程度の印加電圧において1000cd/m²程度の発光が報告されている。関連の特許としては、米国特許4,539,507号、米国特許4,720,432、米国特許4,885,211号等が挙げられる。

【0004】また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、米国特許5,151,629号、米国特許5,409,783号、米国特許5,382,477号、特開平2-247278号公報、特開平3-255190号公報、特開平5-202356号公報、特開平9-202878号公報、特開平9-227576号公報等に記載されている。

【0005】さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ(Nature, 347, 539 (1990))により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン(PPV)を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、米国特許5,247,190号、米国特許5,514,878号、米国特許5,672,678号、特開平4-145192号公報、特開平5-247460号公

報等が挙げられる。

【0006】このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】また、最近では陽極を反射電極として用い、陰極を透明にして発光を陰極側から取り出す検討が行われている。特開2001-43980号公報では反射電極となる陽極材料として、Au、Pt、Ni、Pdの代わりに、周期律表の5族または6族に属する金属を用いることが示されている。しかしながら、5族または6族に属する金属は反射率がそれほど高くなく、効率的に発光を取り出すことができない。

【0008】本発明者はこのような先行技術に対して、陰極側から発光を取り出す構成の発光素子において、効率的に発光を取り出すために陽極材料に求められる条件として、可視域での反射率が高いことだけでなく有機層へのホール注入性がよいことにも注目をした。というのも、陽極として用いられてきた材料は有機層へのホール注入性をあげるため、仕事関数の高い材料が用いられてきたが、反射率が70%以上のものはこれまでほとんどなかった。

【0009】一方、反射率が高いAl、Agなどは仕事関数が低く、有機層へのホール注入性が悪いため、陽極には適さない。つまり、反射率及びホール注入性の両方を満足できる陽極材料を用いた有機発光素子の開発が行われていなかった。

【0010】本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、陽極として複数の金属を用いることで、極めて高効率で高輝度の光出力を有する有機発光素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記陽極は、主成分金属と副成分金属とからなり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子を提供する。

【0012】また本発明は、陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記陽極は、少なくとも2層の積層体であり、それぞれの前記積層体は金属であり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子を提供する。

【0013】また本発明は、有機発光素子の製造方法であって、基材上に主成分金属と副成分金属とからなる陽

極を形成する工程と前記陽極上に有機層を形成する工程と前記有機層を形成する工程後に陰極を形成する工程を有し、前記陽極は反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子の製造方法を提供する。

【0014】また本発明は、陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子の陽極を有する基材において、前記陽極は、主成分金属と副成分金属とからなり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子の陽極を有する基材を提供する。

【0015】また本発明は、陽極及び陰極とを有し、前記陽極と前記陰極間に挟持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子の陽極を有する基材において、前記陽極は、少なくとも2層の積層体であり、それぞれの前記積層体は金属であり、かつ反射率が70%以上であることを特徴とする有機発光素子の陽極を有する基材を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について説明する。

【0017】なお本発明における反射率とは、波長が450~650nmの光に対する反射率のことをいう。

【0018】図1に本発明における有機発光素子の構成の一例を示す。

【0019】基材1上に陽極2、有機層3、陰極4が形成されている。基材1は本実施形態においては、ガラス等のフレキシブルな基板である。有機層3はホール輸送層31、発光層32、電子輸送層33から構成されている。有機層の構成はこれに限られるものではなく、発光層を兼ねた輸送層を用いることで有機層を2層構成にしたり、あるいはホール注入層や電子注入層を設けることで、有機層の構成を4層、5層構成にするなど目的に応じて層構成を決める必要がある。

【0020】陽極2は、反射率が70%以上ある材料を用いる。具体的には、AgあるいはAl等が主成分金属となっており、これと少なくとも周期律表の10族または11族に属する金属が含まれている。好ましくは、銅、パラジウム、金、ニッケル、白金から選択される材料が含まれている。あるいは、仕事関数が4.5eV以上の金属が含まれている。AgあるいはAlがベースになっているため、陽極としての反射率が高くなっている。陽極の組成比に関しては、反射率、ホール注入性および膜安定性を考慮して決定することが望ましいが、AgあるいはAlの含有率は、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上である。陽極は複数の金属元素が相溶されている状態でも、あるいは粒状に分離している状態でもよい。

【0021】ここで、反射率の測定方法について説明する。60×25のガラス基板上に陽極材料の成膜を行い、日立製の分光光度計U-3010を用いて反射率の

測定を行う。

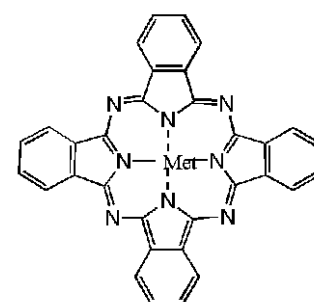
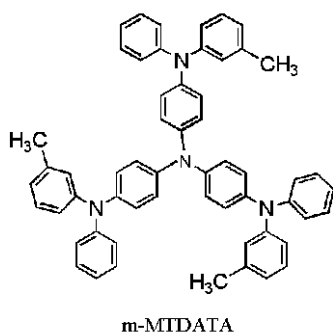
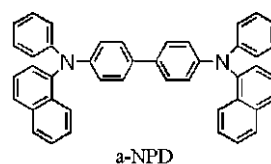
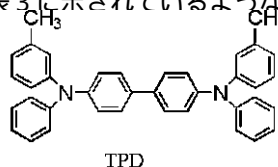
【0022】本実施形態において陽極の反射率は良好な発光効率を維持するため70%以上であることが好ましい。さらに、80%以上では発光効率の向上ができ、より好ましくは90%以上であり、陽極側への発光のほとんどを反射できるようになるため発光効率の大幅な向上が可能となる。

【0023】ホール輸送層に関しては、表1と5に表される有機材料を用いることができる。

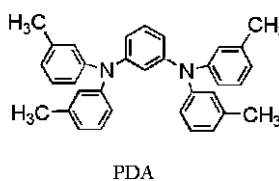
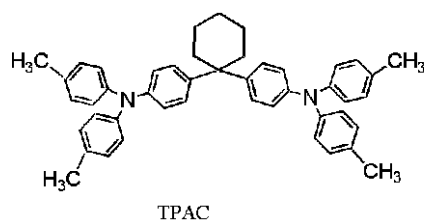
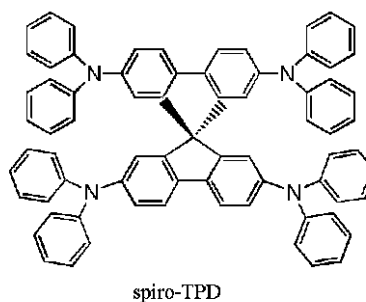
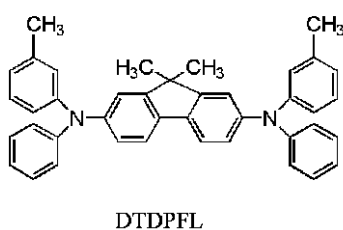
【0024】また、有機材料だけではなく、無機材料を用いてもよい。用いられる無機材料としては、a-Si、a-SiCなどがあげられる。

【0025】電子輸送層、発光層としては、表2に表される材料を用いることができる。

【0026】また、表3に示されているようなドーパン*



Met-Pc



【0030】

*ト色素を電子輸送層やホール輸送層にドーピングすることもできる。あるいは発光層として、これらの材料を例えば表4に示されるような電子輸送性材料、あるいはホール輸送性材料にドーピングした層を電子輸送層とホール輸送層の間に設けても良い。また、表6で示されているようなポリマー系材料を用いることもできる。

【0027】以上に挙げた、ホール輸送材料、電子輸送材料、発光性材料はあくまで代表的なものであり、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0028】また、有機層の厚みは10μmより薄く、好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.01~0.5μmの厚みに薄膜化することが好ましい。

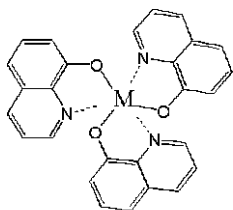
【0029】

【表1】表1 ホール輸送性化合物

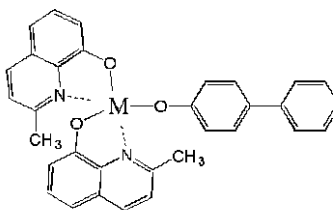
【表2】表2 電子輸送性発光材料

(5)

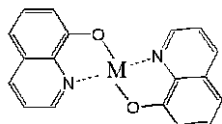
8



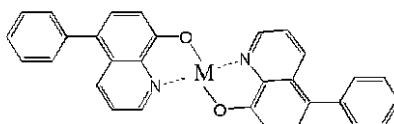
M : Al, Ga



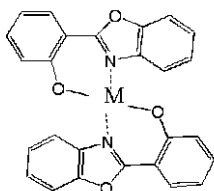
M : Al, Ga



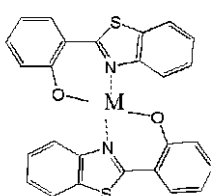
M : Zn, Mg, Be



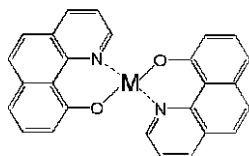
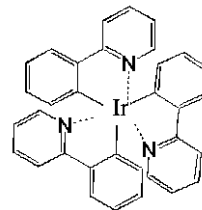
M : Zn, Mg, Be



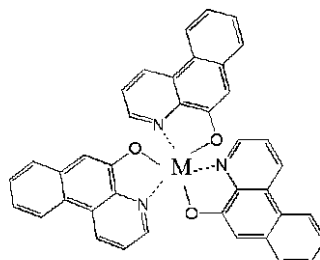
M : Zn, Mg, Be



M : Zn, Mg, Be



M : Zn, Mg, Be

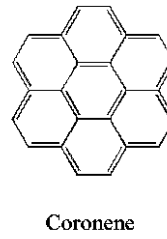
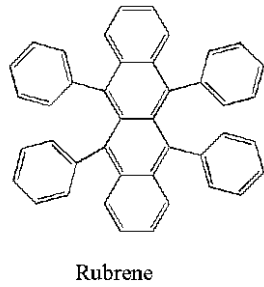
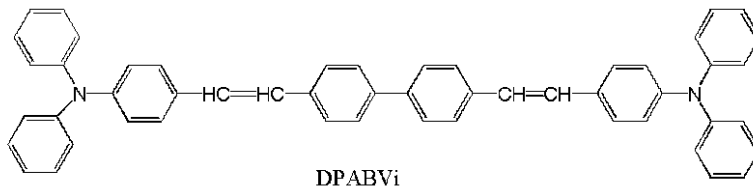
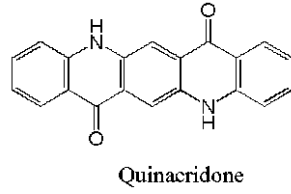
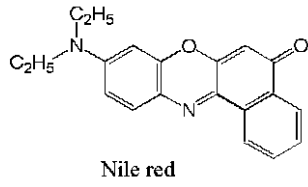
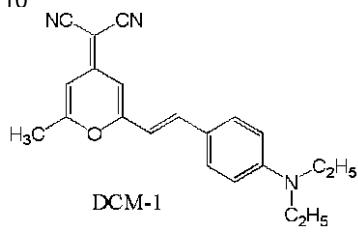
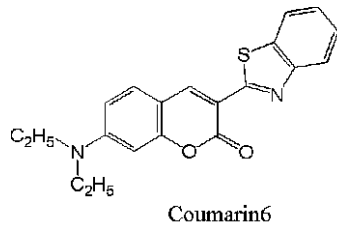


M : Al, Ga

【0031】

【表3】表3 発光材料

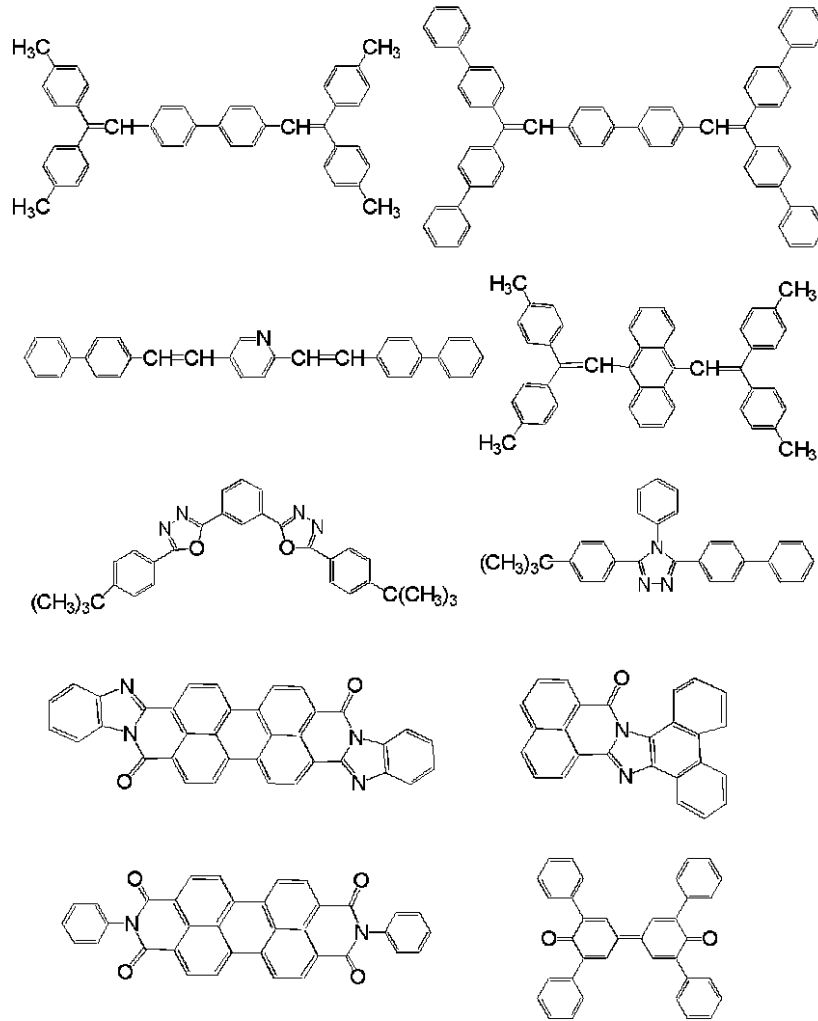
(6)



【0032】

【表4】

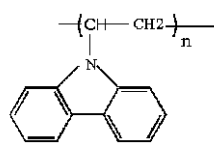
表4 発光層マトリックス材料および電子輸送材料



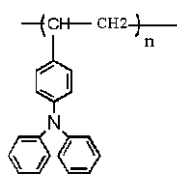
【0033】

【表5】表5 ポリマー系ホール輸送性材料

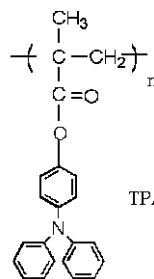
13



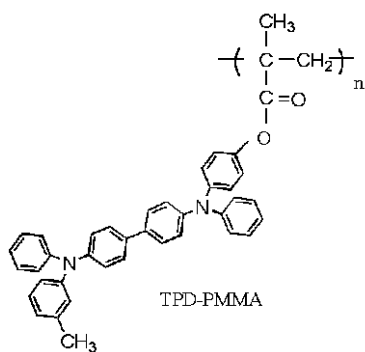
PVCz



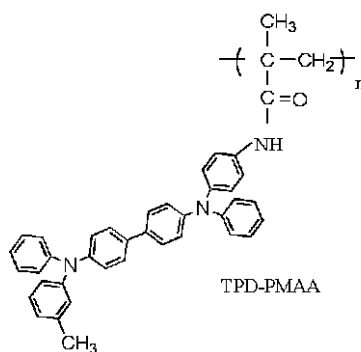
DPA-PS



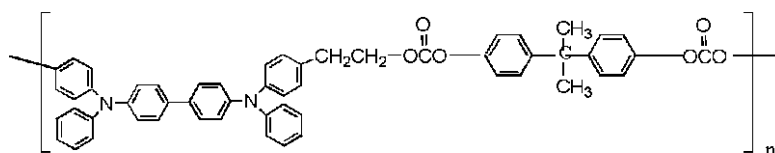
TPA-PMMA



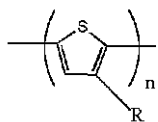
TPD-PMMA



TPD-PMAA

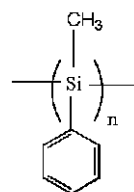


TPD-PCA

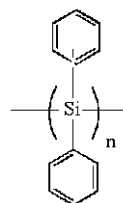


R: C6H13, C8H17, C12H25

Poly thiophene



Poly silicone

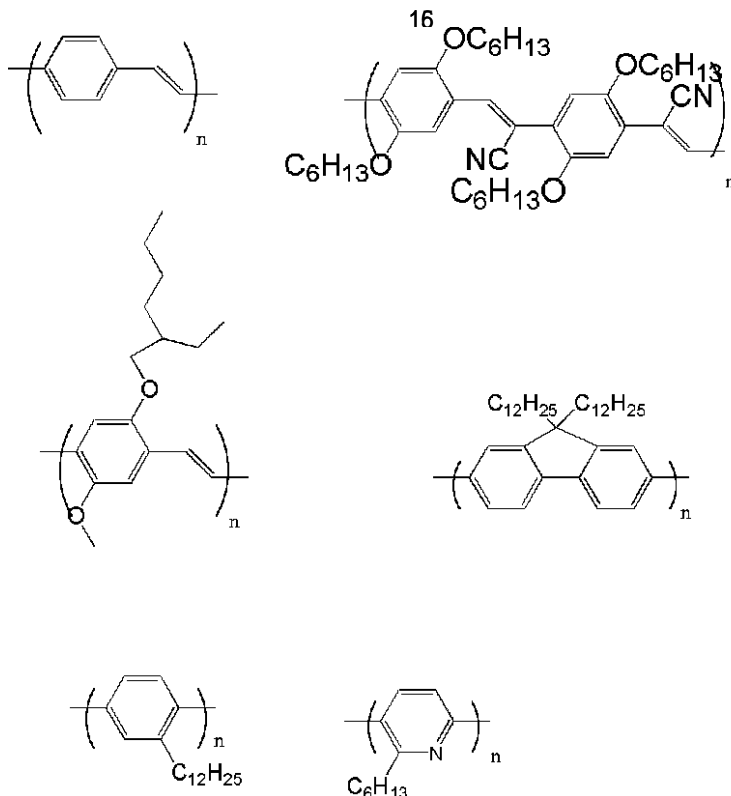


【0034】

【表6】表6 ポリマー系発光材料および電荷輸送性

材料

(9)



【0035】陰極4は薄膜の電子注入金属層41と透明導電層42の積層構造である。あるいは、電子注入性に優れた有機層上に設ける場合には透明導電層のみでもよい。

【0036】この発光素子にDC電圧を印加することにより、陰極を通して有機発光素子からの良好な発光を確認することができる。

【0037】このように、本発明は複数の金属を用いることで得られる陽極を反射電極として用いることで、陰極側から発光を取り出す素子において、より具体的には陽極をAgあるいはAlを主成分金属とし、これに少なくとも周期律表の10族あるいは11族の金属もしくは仕事関数が4.5eV以上の金属を含む電極を用いることにより、70%以上の反射率が得られるようになるため、発光を効率よく取り出せると同時に有機層へのホール注入性も向上し、有機発光素子の素子特性を飛躍的に向上させることが可能となった。

【0038】更に、本実施形態の有機発光素子を表示装置（例えばディスプレイ）として用いる場合、光取出し側に例えば円偏光版等の視認性向上部材を設けてもよい。

【0039】なお、上述基材とは非フレキシブルな部材の他に、フレキシブルな基材例えばPET等を用いてもよい。

【0040】[実施例1]以下に、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。

【0041】図2は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図2は基材上にAg-Ru-Au合金を陽極2として、DCスパッタリングにより成膜する。組

成比（重量比）はAg:Ru:Au=87:5:8である。陽極の膜厚は150nmである。また、この膜の反射率を測定したところ波長450nmにおいて90%であった。次に、フォトリソグラフィ技術により、陽極をパターニングする。今回はウェットエッチングにより所望の形状に加工した。陽極のパターニングにはドライエッチングを用いてもよい。

【0042】次に、図2に示すように、陽極と陰極のショートを防止するための絶縁層を設ける。本実施例では、絶縁層の材料としてSiO₂を用いた。陽極上にスパッタリング法により150nm成膜する。絶縁層の材料、膜厚および成膜方法はこれらに限定されるものではない。陽極上の発光領域に相当する部分のSiO₂をフォトリソグラフィ法により加工する。今回はフッ酸系のエッチャントによりウェットエッチングを行った。SiO₂の加工はその他ドライエッチングやリフトオフ法などを用いてもよい。本実施例では絶縁層を設けたが必ずしも必要な層というわけではない。

【0043】次に、ホール輸送層31としてN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ピフェニル)-4,4'-ジアミン（以下TPD）を、発光層兼電子輸送層32としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム（以下Alq3）を順次真空蒸着法により先程加工し陽極が露出した部分を完全に覆うように蒸着マスクを介して基材に蒸着する。ここで、TPD、Alq3の膜厚はそれぞれ50nmである。

【0044】なお、蒸着時の真空度は 2×10^{-6} Torrであり、成膜速度は0.2~0.3nm/sとし

た。

【0045】次に、陰極としてまずAlLiを真空蒸着法により5nm成膜する。Alに対するLiの含有率は1.5wt%である。陰極蒸着時の真空度は 1×10^{-5} Torrであり、成膜速度は0.5nm/sとした。

【0046】最後に、透明導電膜としてITOをDCスパッタリングにより150nm成膜する。透明導電膜の材料、膜厚および成膜方法はこれに限るものではない。ここで、陰極の透過率を測定したところ、波長450nmにおいて56%であった。

*10

	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)
実施例1	6.0	755
比較例1	12.0	<10

【0050】実施例1の素子は比較例1の素子と比べると明らかに素子特性が向上していることが確認できた。

【0051】このように、陽極を反射電極として用いて、陰極側から発光を取り出す素子において、反射率の高いAgと周期律表の11族に属するAuを含有する金属を陽極として用いることにより、90%以上の反射率を持つと同時に有機層へのホール注入性の飛躍的な向上*

*【0047】ここで、比較例1として陽極にAg単体を用いた素子を作成した。陽極にAgを用いた以外は実施例1と同じプロセス条件で素子を作成した。ここで、今回用いたAgの反射率は波長450nmで96%であった。

【0048】実施例1及び比較例1の素子の特性を表7に示す。

【0049】
【表7】表7

*が可能となった。

【0052】[実施例2-6]陽極材料のみ以下の材料に変えて、同様に有機発光素子を作成し評価したところ表8のような結果となった。

【0053】
【表8】表8

	陽極材料	組成比	反射率 (450nm)	素子特性
実施例2	Ag-Pd-Au	85:5:10	83%	825cd/m ² (6V)
実施例3	Ag-Pt	87:13	86%	803cd/m ² (6V)
実施例4	Ag-Cr-Au	80:10:10	71%	610cd/m ² (6V)
実施例5	Ag-Pd-Cu	90:8:2	73%	623cd/m ² (6V)
実施例6	Al-Ni-Cu	90:7:3	82%	715cd/m ² (6V)
比較例2	Al	100	92%	<5cd/m ² (12V)

【0054】このように、陽極材料としてAg、Alベースの材料にPd、Au、Pt、Ni、Cu等の10族、11族の金属あるいは仕事関数が4.5eV以上の金属を含有することで可視域における反射率を70%以上と高くでき、発光の取り出し効率が向上すると同時に有機層へのホールの注入性が良いため発光効率の高い素子を作成することが可能となった。

【0055】[実施例7]本発明の実施例7の素子の構成を図3に示す。基材上にAlを150nm成膜し、続いてAuをスパッタリング法により10nm成膜する。積層するAuの膜厚はこれに限るものではなく、積層後の

反射率、有機層へのホール注入性等を考慮し目的に応じて最適化することが望ましい。また、陽極は3層以上にすることも可能である。その場合は、有機層に接する層の金属材料は、少なくとも周期律表の10族あるいは11族の金属もしくは仕事関数が4.5eV以上の金属を含む必要がある。

【0056】この膜の反射率は波長450nmにおいて83%であった。その後、フォトリソグラフィ技術により所望の形状にパターンニングする。

【0057】基材をUV洗浄後、有機膜成膜以降のプロセスは実施例1と同様に行った。

【0058】このようにして作成した素子にDC6Vを印加したところ、743cd/m²の発光を得た。

【0059】Auの膜厚を厚くしていくと陽極の反射率が低下するため、Auの膜厚は30以下であることが望ましい。

【0060】また、本実施例ではAuを用いたが、Auの代わりにPt、Pd、Ir、Rhを積層した素子をそれぞれ作成したところ、どれもAl単体を陽極に用いた素子よりも素子特性が格段に向上した。

【0061】本実施例のように反射率の高いAl電極上に、非常に薄いAuを積層する事でAl電極の反射率を極力落とさずに発光特性の良い有機発光素子を作成することが可能となった。

【0062】

【発明の効果】このように、本発明により、反射率が高くかつホール注入性の高い陽極が開発でき、有機発光素子の素子特性を飛躍的に向上させることが可能となっ

*た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

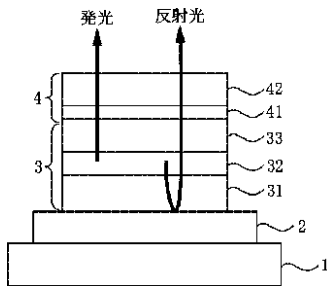
【図2】実施例1における有機発光素子の断面図である。

【図3】実施例7における有機発光素子の断面図である。

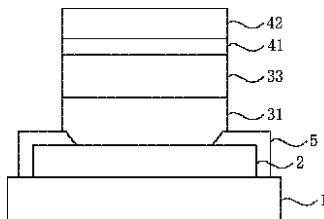
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 陽極
- 3 有機層
- 4 陰極
- 5 絶縁層
- 31 ホール輸送層
- 32 発光層
- 33 電子輸送層

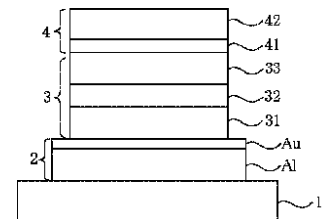
【図1】



【図2】



【図3】



专利名称(译)	有机发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	JP2003234193A	公开(公告)日	2003-08-22
申请号	JP2002030846	申请日	2002-02-07
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	真下精二		
发明人	真下 精二		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.C H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/26.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB17 3K007/CC01 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC05 3K107/DD03 3K107/DD23 3K107/DD24 3K107/DD27 3K107/DD44X 3K107/FF06 3K107/FF15 3K107/FF19		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有高反射率的阳极的基板和具有该基板的有机发光器件。提供一种基板，该基板具有由主成分金属和副成分金属构成且反射率为70%以上的阳极，以及具有该阳极的有机发光元件。

