

(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2009-60012

(P2009-60012A)

(43) 公開日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 51/50 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/22 C	3 K 1 0 7
<b>H O 5 B 33/10 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/14 A	
	H O 5 B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-227725 (P2007-227725)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成19年9月3日(2007.9.3)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	塩谷 俊介
			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
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC04 CC12 CC21
			CC45 DD71 DD72 DD73 DD84
			FF19 GG06

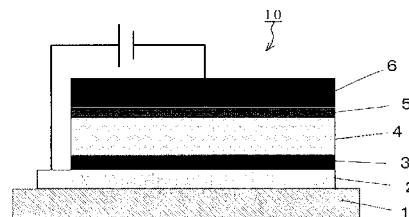
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法、並びに表示装置

(57) 【要約】

【課題】高効率かつ長寿命の有機電界発光素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】陽極2と陰極6と、陽極2と陰極6との間に挟持され少なくとも無機化合物層3と有機発光層4とを順次積層してなる積層体と、から構成され、無機化合物層3がホール輸送能を有し、無機化合物層3の仕事関数が膜厚方向において連続的に変化することを特徴とする、有機電界発光素子10。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

陽極と陰極と、  
該陽極と該陰極との間に挟持され少なくとも無機化合物層と有機発光層とを順次積層してなる積層体と、から構成され、  
該無機化合物層がホール輸送能を有し、  
該無機化合物層の仕事関数が膜厚方向において連続的に変化することを特徴とする、有機電界発光素子。

**【請求項 2】**

前記無機化合物層の組成が膜厚方向において連続的に変化す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。

10

**【請求項 3】**

前記無機化合物層が金属酸化物と構成材料とし、該金属酸化物を構成する金属元素と酸素原子との組成が膜厚方向に連続的に変化することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

**【請求項 4】**

前記無機化合物層の前記陽極側の仕事関数が、前記無機化合物層を挟持する二つの層の仕事関数又はイオン化ポテンシャルの中間準位よりも浅く、

前記無機化合物層の前記有機発光層側の仕事関数が、前記無機化合物層を挟持する二つの層の仕事関数又はイオン化ポテンシャルの中間準位よりも深いことを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

20

**【請求項 5】**

前記無機化合物層と前記有機発光層との間にさらに電子ブロック層を設けることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

**【請求項 6】**

前記有機発光層が塗布法によって形成されることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を具備した表示装置。

**【発明の詳細な説明】**

30

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機電界発光素子及びその製造方法、並びに表示装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

電界発光素子（EL 素子）は自発光型のため、視認性が高く、表示性能に優れ、高速応答が可能であり、さらには薄型化が可能であるため、フラットパネルディスプレイ等の表示素子として注目を集めている。

**【0003】**

電界発光素子の中でも、有機化合物を発光体とする有機電界発光素子は、無機電界発光素子と比較して低電圧駆動が可能なこと、大面積化が容易なこと、適当な発光材料を選択して所望の発光色が容易に得られること等の特徴を有している。このため有機電界発光素子は次世代ディスプレイとして活発に開発が行われている。

40

**【0004】**

ところで有機電界発光素子は、真空蒸着法等により成膜するドライプロセス法、又はスピンコート法、キャスト法、インクジェット法等により成膜するいわゆる塗布成膜法を用いて作製される。またドライプロセス法と塗布成膜法とを組み合わせる素子を作製する場合もある。

**【0005】**

ここで、塗布成膜法で作製される有機電界発光素子（以下、塗布型有機電界発光素子と

50

いう)は、ドライプロセス法で作製される有機電界発光素子と比較して、以下の利点を有する。

- ( i ) 低コストである
- ( i i ) 大面積が容易である
- ( i i i ) 微量なドーピングの制御性に優れる

#### 【 0 0 0 6 】

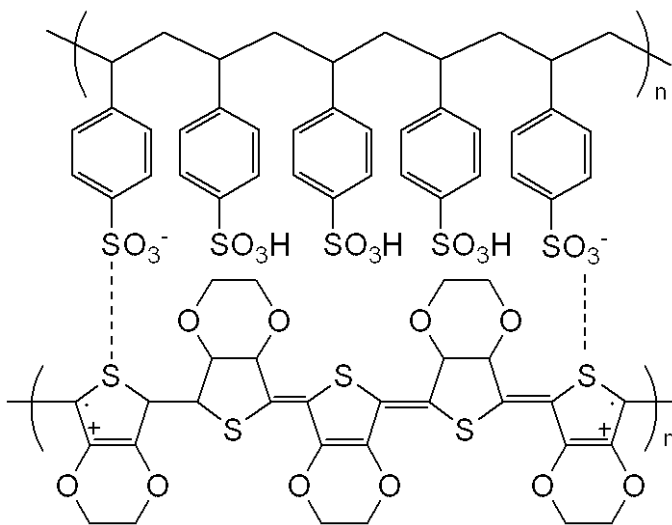
図 7 は、塗布型有機電界発光素子の一般的な構成を示す図である。図 7 の有機電界発光素子 1 1 0 は、基板 1 0 0 上に、陽極 1 0 1、ホール注入層 1 0 2、発光層 1 0 3、電子注入層 1 0 4 及び陰極 1 0 5 が順次設けられている。

#### 【 0 0 0 7 】

図 7 の有機電界発光素子 1 1 0 において、ホール注入層 1 0 2 は、一般的に下記式に示すポリチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合物 ( P E D O T : P S S ) を使用して、スピンコート等によって成膜される。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【 化 1 】



#### 【 0 0 0 9 】

ここで P E D O T : P S S は水に可溶であり、無極性溶媒には不溶である。このため、発光層 1 0 3 の構成材料を無極性溶媒に溶解して調製した溶液をホール注入層 1 0 2 ( P E D O T : P S S 膜 ) 上に滴下し、塗布プロセスによって発光層 1 0 3 を形成しても P E D O T : P S S 膜が溶出しない。従って、P E D O T : P S S は塗布型有機電界発光素子において好適なホール注入材料とされている。

#### 【 0 0 1 0 】

塗布成膜法で発光層 1 0 3 を形成する場合は、上記の P E D O T : P S S 膜上にポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール、又はそれらの誘導体を使用して、スピンコート法等によって成膜される。次いで発光層 1 0 3 上に真空蒸着法によってフッ化リチウム等の電子注入層 1 0 4、陰極 1 0 5 としての金属電極が順次形成されて有機電界発光素子 1 1 0 が完成する。

#### 【 0 0 1 1 】

このように塗布型有機電界発光素子は、簡易なプロセスで作製することができるという優れた特徴を持っており、様々な用途への応用が期待されている。しかし塗布型有機電界発光素子は、十分に大きな発光強度を得ることができない点、及び寿命が十分でない点という改善すべき二つの課題を有している。

#### 【 0 0 1 2 】

十分に大きな発光強度を得ることができない原因については様々な推測がなされているが、ホール輸送層 1 0 2 の構成材料である P E D O T : P S S の劣化がその主な一つとして考えられている。これは、素子を通電する際に、スルホン基に由来する硫黄原子及び水

10

20

30

40

50

素原子、並びに不純物として含まれるナトリウム等のイオン性の成分が、発光層 103 へと拡散し発光層 103 内で望ましくない作用を起こしているためと考えられる。

【0013】

上述した問題を顧みて、PEDOT: PSS の代わりとなるホール輸送層の構成材料として、特許文献 1 に開示されている無機酸化物が提案されている。特許文献 1 ではバナジウムやモリブデン等の金属酸化物を ITO 電極上に形成し、さらにバッファ層（電子ブロッキング層）、発光層、電極（陰極）を順次積層した素子を作製している。特許文献 1 によれば、ホール輸送層の構成材料として無機酸化物を使用した素子は、ホール輸送層の構成材料として PEDOT: PSS を使用した素子と比較して、発光効率及び寿命において優れていることが示されている。

10

【0014】

また、蒸着型有機電界発光素子においても、同様の報告がある。例えば、特許文献 2, 3 等では、正孔注入層（正孔輸送層）の構成材料として無機化合物を使用することにより駆動電圧の低減及び耐久性の向上が図られることが示されている。

【0015】

また、有機電界発光素子において、各層の界面においてエネルギー障壁が大きい場合、駆動電圧が高くなったり、界面部分にチャージが蓄積されたりすることで、素子の寿命が短くなる場合がある。このため有機電界発光素子は、できるだけ界面のエネルギー障壁を小さくする方が好ましい。ここで、エネルギー障壁の問題を解決するために、特許文献 4 では、隣り合う二つの有機層を構成する有機化合物を混合させた層を当該二つの有機層の界面部分に挿入するという提案がなされている。これにより、二つの有機層の界面におけるエネルギー障壁を減少させる試みがなされている。

20

【0016】

【特許文献 1】特開 2006 - 114759 号公報

【特許文献 2】特開平 1 - 312873 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 63771 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 324680 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

特許文献 1 乃至 3 において、有機電界発光素子に含まれるホール注入層の構成材料として無機化合物を使用すると、確かに素子の特性は向上した。しかし、同時にホール注入層と他の層との界面障壁の発生、及びホール注入層自体の抵抗値の増加という問題点があり、素子のさらなる特性の向上には不十分な構成であった。

30

【0018】

また、特許文献 4 では、混合層を形成することで、確かに界面障壁を減少させることができた。しかし、無極性溶媒に溶解する有機化合物同士の接合であるため、塗布型有機電界発光素子への応用は困難である。

【0019】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、高効率かつ長寿命の有機電界発光素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持され少なくとも無機化合物層と有機発光層とを順次積層してなる積層体と、から構成され、該無機化合物層がホール輸送能を有し、該無機化合物層の仕事関数が膜厚方向において連続的に変化することを特徴とする。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、高効率かつ長寿命の有機電界発光素子及びその製造方法を提供するこ

50

とができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

まず本発明の有機電界発光素子について説明する。本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持され少なくとも無機化合物層と有機発光層とを順次積層してなる積層体と、から構成される。

【0023】

以下、図面を参照しながら、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、これによって本発明は限定されない。

【0024】

10

図1は、本発明の有機電界発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。図1に示す有機電界素子10は、基板1上に、陽極2、無機化合物層3、有機発光層4、電子注入層5及び陰極6が順次設けられている。

【0025】

ただし、本発明の有機電界発光素子の実施形態はこれに限定されるものではない。例えば、図1の実施形態において、電子輸送層及びホール輸送層のいずれかを介在層としてさらに設けてもよい。また、図1の実施形態において、後述する電子ブロック層をさらに設けてもよい。

【0026】

また、無機化合物層3と他の有機化合物層とを組み合わせるとホール注入層を形成している構成であってもよいし、電子注入層を具備していない構成であってもよい。

20

【0027】

本発明の有機電界発光素子において、無機化合物層3はホール輸送能を有し、この無機化合物層3の仕事関数は膜厚方向において連続的に変化する。

【0028】

ここで連続的に変化するとは、無機化合物層3の仕事関数が膜厚方向に進むに従い連続関数的に変化することをいう。また連続関数的に変化する形式としては、例えば、直線状、放物線状、指数関数的形状等が挙げられる。

【0029】

特に、本発明の有機電界発光素子は、無機化合物層3の仕事関数を膜厚方向において連続的に変化させることによって、無機化合物層3内で仕事関数が変化しない場合と比較して、駆動電圧の低電圧化、発光効率の向上、長寿命化が可能となる。また、無機化合物層3をその仕事関数が膜厚方向において連続的に変化させることによって、無機化合物層3を多層構造にして層ごとに仕事関数を変化させていく場合に比べて、各層の界面障壁を減少させることができる。従って、本発明の有機電界発光素子は、駆動電圧の低電圧化、発光効率の向上、長寿命化が可能となる。

30

【0030】

図2は、図1の有機電界発光素子を構成する各層のエネルギーレベルを示す図である。図2では、陽極2から有機発光層4にかけて無機化合物層3の仕事関数が連続的に減少（連続関数的に減少）している場合を示している。図2に示すように、陽極の仕事関数より発光層のイオン化ポテンシャルが深い場合は、無機化合物層3の仕事関数を陽極2から有機発光層4にかけて連続的に減少させるのが好ましい。これにより、陽極2と無機化合物層3の陽極側とのエネルギー差、及び有機発光層4と無機化合物3の有機発光層側とのエネルギー差はそれぞれ小さくなる。このように無機化合物層3の仕事関数は、好ましくは、無機化合物層3と隣り合うそれぞれの層の仕事関数との差が小さくなるように連続的に変化させる。こうすることで、有機発光層4へのホールの注入性が向上する。

40

【0031】

無機化合物層3の構成材料として使用される無機化合物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化銀、酸化銅、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化タンゲステン、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ス

50

カンジウム、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化シリコン、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化鉛、酸化アンチモン、酸化ビスマス、あるいは希土類酸化物等の各種金属酸化物、及び  $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  等の複合金属酸化物が挙げられる。また、 $\text{CuI}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{PbBr}$  等のハロゲン化物、 $\text{CuS}$ 、 $\text{ZnS}$  等の硫化物、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{AlN}$  等の  $\text{II-VI}$  族、 $\text{III-V}$  族の化合物、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$  等の  $\text{VI}$  族化合物、 $\text{SiC}$  等の炭化物等も使用できる。

#### 【0032】

上述した無機化合物の中で、好ましくは、金属酸化物である。金属酸化物は安定性が高く、また金属種を逐一変化させると、これに対応して仕事関数を変化させることが可能である。また、金属元素と酸素原子との組成を変化させることにより、化合物の仕事関数を多彩に変化させることが可能である。また、これらの金属化合物はホール注入性を示す。さらにこれらの金属化合物は、安定性が高いので素子安定性を高めることが可能となる。以上より、金属酸化物を無機化合物層 3 の構成材料として使用すると、高効率かつ長寿命の有機電界発光素子が提供できる。

10

#### 【0033】

無機化合物層 3 の仕事関数を連続的に変化させる方法として、好ましくは、無機化合物層 3 の構成材料の組成を連続的に変化させる。ここで無機化合物は、不定比の材料が多く存在し、その組成の変化によって仕事関数も変化する。このため、本発明の有機電界発光素子は、無機化合物層 3 の組成を変化させることで仕事関数を連続的に変化させることが可能である。組成を連続的に変化させるためには、成膜時の環境を連続的に変化させることによって達成される。このため、本発明の有機電界発光素子は、無機化合物層 3 内の仕事関数を連続的に変化させることが容易である。

20

#### 【0034】

構成材料として、例えば、酸化物を使用する場合は、徐々に酸素の含有量を増加させたり、減少させたりすることで、仕事関数を連続的に変化させることができる。また、酸化物以外にも、例えば硫化物等カルコゲン化合物、沃化物等のハロゲン化合物、窒化物、炭化物も同様に対応する元素（硫黄原子、ハロゲン原子、窒素原子、炭素原子）を加減することにより仕事関数を連続的に変化させることができる。即ち、上記酸化物の場合と同様に、金属元素と対になる元素の含有量を変化させて仕事関数を変化させることができる。

30

#### 【0035】

また、本発明ではこれ以外にも、例えば酸化物から窒化物へ、酸化物からハロゲン化合物へ、といったように、異なる化合物へ連続的に組成を変化させることで仕事関数を連続的に変化させることも可能である。また、 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ （ $\text{A}$  及び  $\text{B}$  は金属元素）のような複合化合物の場合においても  $x$ 、 $y$  及び  $z$  の値をそれぞれ変化させて所望の仕事関数に変化させることが可能である。

#### 【0036】

また、無機化合物層の組成比を連続的に変化させることにより、無機化合物層の仕事関数を連続的に変化させる場合、成膜後の熱処理工程や駆動時の温度上昇により構成元素の一部が拡散することにより連続的な組成分布が消失してしまう場合も考えられる。この問題を解決するためには所望の場所に、窒化物や炭化物等の共有結合性の高い層を設ければよい。これにより、上記構成元素の拡散を防ぐことが可能である。

40

#### 【0037】

一方、有機電界発光素子において、有機発光層のイオン化ポテンシャルは、一般的に 5 . 0 乃至 6 . 5 eV 程度であり、一般的に陽極として用いられる  $\text{ITO}$  等の仕事関数（5 . 0 eV 程度）と比較して、エネルギー準位が深いことが多い。このため、本発明の有機電界発光素子において、好ましくは、無機化合物層は後述する要件を満たす。即ち、図 2 に示すように、無機化合物層 3 の陽極 2 側の仕事関数は、無機化合物層 3 を挟持する二つの層の仕事関数もしくはイオン化ポテンシャルの中間準位よりも浅い。また、無機化合物

50

層 3 の有機発光層 4 側の仕事関数は、無機化合物層 3 を挟持する二つの層の仕事関数もしくはイオン化ポテンシャルの中間準位よりも深い。尚、ここでいう中間準位とは、陽極 2 の仕事関数と有機発光層 4 のイオン化ポテンシャルとのちょうど中間に位置するエネルギーレベルをいう。

【0038】

上述したように、有機発光層のイオン化ポテンシャルは陽極の仕事関数よりも深いエネルギーレベルである。このため、陽極 2 と有機発光層 4 との間に設けられる層は、単層、複数層の如何に関わらず、陽極から有機発光層にかけて仕事関数もしくはイオン化ポテンシャルを徐々に深い準位にしていくことが好ましい。本発明の有機電界発光素子では無機化合物層 3 の各界面の仕事関数を適宜設定することで、ホールを陽極から有機発光層へより効率的に注入することが可能となる。

10

【0039】

また、無機化合物層において、陽極側の仕事関数を陽極もしくは陽極側で隣り合う層と近い値にし、有機発光層側の仕事関数を、発光層もしくは発光層側で隣り合う層と近い値にする。こうすることで、各界面のエネルギー障壁をさらに減少させることができる。

【0040】

また、本発明の有機電界発光素子において、図 1 に示されるように、無機化合物層 3 が陽極 2 と直接接している場合は、陽極 2 と接している側を例えば金属等の高導電性を有する組成にしてもよい。こうすることにより、陽極 2 と無機化合物層 3 との接合をオーミック接合にすることが可能となり、ホールの注入性を向上させることができる。

20

【0041】

また、本発明の有機電界発光素子において、無機化合物層を構成する材料の組成が所望の仕事関数となるが導電性が低い場合であっても、他に導電性の高い組成を層中に設けることで、層全体の抵抗を低減するように調整することが可能となる。このため、本発明の有機電界発光素子は駆動電圧の低電圧化が可能となる。特に所望の仕事関数となるが導電性が著しく低い組成である場合は、例えば、低誘電性の層（低導電組成層）を薄くする一方で、高誘電性の層（高導電組成層）を厚くする。

【0042】

低誘電組成層及び高誘電組成層を設ける例を、図面を参照しながら以下に説明する。図 3 は、低誘電組成層及び高誘電組成層を設ける第一の例をエネルギーレベルで示す図である。この第一の例では、陽極 2 側が高誘電組成層 7 であり、有機発光層 4 側が低誘電組成層 8 である。この第一の例において、導電性を高くするには、低誘電組成層 8 の膜厚を薄くすればよい。図 4 は、低誘電組成層及び高誘電組成層を設ける第二の例をエネルギーレベルで示す図である。この第二の例では、陽極 2 側が低誘電組成層 8 であり、有機発光層 4 側が低誘電組成層 9 である。この第二の例において、導電性を高くするには、低誘電組成層 8 と低誘電組成層 9 との間に高誘電組成層 7 を設けると共に低誘電組成層 8 及び 9 の膜厚を薄くする。これにより有機電界発光素子の低抵抗化が図られる。

30

【0043】

また、本発明の有機電界発光素子は、図 2 に示すように、無機化合物層 3 のエネルギーギャップを陽極 2 から有機発光層 4 に向かうに従い連続的に広くなるような組成（ワイドバンドギャップ）にする。このような組成にすることで、電子が有機発光層 4 から無機化合物層 3 へ移動することを防ぐ電子ブロック能を発現することが可能となるため、電子とホールとをより効率よく再結合させることが可能となる。

40

【0044】

図 5 は、本発明の有機電界発光素子における第二の実施形態をエネルギーレベルにて示す図である。図 5 の有機電界発光素子 20 は、無機化合物層 3 と有機発光層 4 との間に電子ブロック層 10 が設けられている。無機化合物層 3 は、結晶粒界や欠陥に起因するトラップ準位が存在する場合がある。このため、無機化合物層 3 のバンドギャップを有機発光層 4 よりも大きくしても、トラップ準位の存在によって電子が無機化合物層 3 内で捕捉される。その結果、電子が有機発光層 4 を通り抜けてしまう場合がある。この問題を解決す

50

るために、好ましくは、図 5 に示すように無機化合物層 3 と有機発光層 4 との間に電子ブロック層 10 を設ける。これにより無機化合物層 3 へ電子がすり抜けるのを防ぐことが可能となる。

#### 【0045】

無機化合物層 3 が多結晶体の場合、結晶粒界や欠陥由来のトラップ準位により有機発光層 4 からのリーク電流が生じる場合がある。本発明の有機電界発光素子において、無機化合物層 3 と有機発光層 4 の間に電子ブロック層 11 を設けることにより、無機化合物層 3 への電子の洩れを低減することができ、より高効率かつ長寿命の有機電界発光素子を提供することができる。

#### 【0046】

尚、電子ブロック層 11 は、有機発光層 4 よりも電子親和力が小さい値で、かつ p 型の化合物であることが好ましい。例えばフタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、ピラゾリン、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーラルカン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また上記の化合物以外にも、絶縁性を有する材料として、SiN や SiO<sub>2</sub>、シロキサン化合物等を例示することもできる。

#### 【0047】

次に、本発明の有機電界発光素子を構成する他の部材について説明する。

#### 【0048】

基板 1 として使用される材料としては、ガラス、セラミック、化合物、金属、プラスチック等特に制限されることはない。素子の構成がボトムエミッションタイプである場合は、ガラス等の透明な基板が使用される。一方、トップエミッションタイプである場合は、基板下部への光の漏れを防ぐ為に金属基板を使用したり、ガラス基板等に Ag 等の陰極材料を形成してミラー構造を形成したりする。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜等を付加して発色光をコントロールすることも可能である。また、基板上に薄膜トランジスタを作成し、それに接続して素子を作成することも可能である。

#### 【0049】

陽極 2 の構成材料としては、仕事関数になるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン、クロム等の金属単体あるいはこれらを組み合わせた合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物、さらには、CuI 等のハロゲン化合物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、複数の種類を併用して使用してもよい。また、陽極は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

#### 【0050】

有機発光層 4 は、電界を加えると発光する有機化合物であれば何でもよい。例えば、低分子化合物系であれば、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ピラン、キナクリドン、ルブレン及びそれらの誘導体、イリジウム-フェニルピリジン錯体に代表される燐光性金属錯体が例示される。また、高分子化合物系であれば、ポリビニルカルバゾールやポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン及びそれらの誘導体を例示することができる。

#### 【0051】



また有機発光層 4 は、単一の有機化合物で構成されていてもよく、ホスト - ゲスト系であってもよい。ホスト - ゲスト系である場合、その組み合わせは、低分子化合物同士の組み合わせ、高分子化合物と低分子化合物との組み合わせ、高分子化合物同士の組み合わせのいずれでもよい。

【 0 0 5 2 】

電子注入層 5 を構成する材料は、電子伝導性を有していれば何でもよい。例えば  $\text{LiF}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaO}$  等に例示されるように、アルカリ金属やアルカリ土類金属のフッ化物、炭酸化合物、酸化物等を挙げることができる。また、上記材料以外にも電子伝導性を有する有機化合物も好適に使用される。例えば、アルミニウムキノリン錯体 ( $\text{Alq}$ ) 等のキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等が挙げられる。

10

【 0 0 5 3 】

陰極 6 を構成する材料は、仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体が挙げられる。またこれらの金属単体を組み合わせた合金も使用することができる。例えば、リチウム - インジウム、ナトリウム - カリウム、マグネシウム - 銀、アルミニウム - リチウム、アルミニウム - マグネシウム、マグネシウム - インジウム等が挙げられる。酸化錫インジウム等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、複数の種類を併用して使用してもよい。また、陰極は一層で構成されていてもよく、複数の層で構成されていてもよい。

20

【 0 0 5 4 】

陽極 2 及び陰極 6 は、少なくともいずれか一方は透明又は半透明であることが望ましい。

【 0 0 5 5 】

電子輸送層は、電子を輸送する材料であれば何でもよい。例えば電子注入層 5 で例示したような電子輸送性材料を用いることが可能である。

【 0 0 5 6 】

またホール輸送層は、ホールを輸送する材料であれば何でもよい。例えばフタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、ピラゾリン、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 5 7 】

尚、本発明の有機電界発光素子において、作製した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリバラキシレン、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜又は光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属等をカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

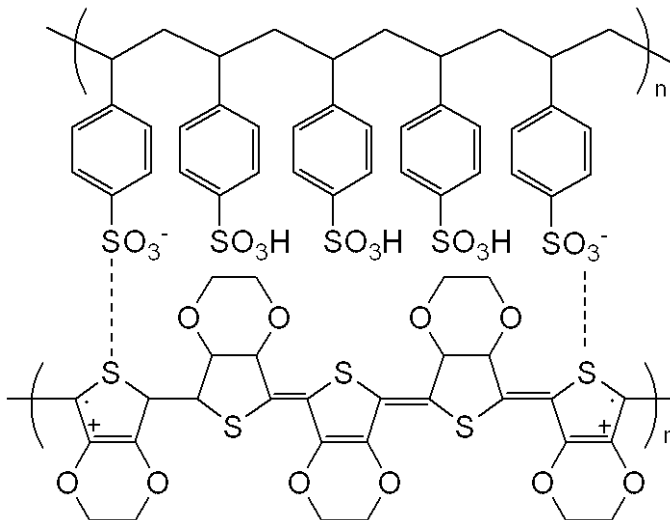
40

【 0 0 5 8 】

次に、本発明の有機電界発光素子の製造方法について説明する。本発明の有機電界発光素子は、有機発光層が塗布法によって形成されることを特徴とする。一般的に塗布プロセスで作製される有機電界発光素子はホール注入層として下記式で示される PEDOT : PSS が使用される。

【 0 0 5 9 】

## 【化 2】



10

## 【0060】

これは、PEDOT:PSSが水溶性であるが、有機化合物を溶解する無極性溶媒に対して不溶である性質に基づく。このためPEDOT:PSSを形成した後、無極性溶媒に溶解される有機化合物からなる層を形成することにより、積層化が可能となる。しかし、上述したようにPEDOT:PSSはスルホン基由来の硫黄原子や水素原子、さらには不純物として含まれるナトリウム等のイオン性成分が、素子を通電するときに有機発光層へと拡散する。このため、素子の長寿命化が困難である。

20

## 【0061】

一方で、本発明の有機電界発光素子に含まれる無機化合物層を構成する無機化合物は、PEDOT:PSSと比較して化合物自体の安定性が高い。このためPEDOT:PSSが抱える問題である、PEDOT:PSSの劣化によって発生する成分が有機発光層へと拡散して、これにより素子の発光特性に影響を与える問題は生じない。また、無機化合物層を構成する無機化合物は、PEDOT:PSSと同様に有機溶剤に対して耐性を有している。このため、有機発光層を形成するときに使用する塗布液を無機化合物層上に塗布しても無機化合物層の構成材料が溶出する恐れがない。従って、本発明の有機電界発光素子は、塗布型有機電界発光素子として長寿命な素子を提供することが可能となる。

30

## 【0062】

ところで無機化合物層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法等が挙げられる。

また、層内の仕事関数を連続的に変化させる方法として、具体的には組成勾配をつけることが挙げられる。組成勾配をつける方法としては、例えば反応性スパッタ法を用いて反応ガスの分圧を変化させて方法、多元蒸着で蒸着レートを変化させる方法、有機金属気相成長法を用いて有機金属の種類やガス圧を変化させる方法等が例示される。また、これらの他に、無機化合物層の成膜手法としては、ゾルゲル法や塗布法も挙げることができる。ここで、無機化合物層が金属酸化物で構成される場合、金属膜を成膜した後で熱酸化によって酸化物膜を成膜する方法を用いることも可能である。

40

## 【0063】

本発明の有機電界発光素子を、同一面内に複数配置し画素を形成することにより、表示装置を構成することができる。尚、本発明の表示装置の駆動方法は、パッシブマトリクス方式であっても、アクティブマトリクス方式であってもよい。パッシブマトリクス方式とは、電極をX方向とY方向の格子状に張り巡らせ、これらの電極にそれぞれタイミングを合わせて電圧をかけることによって、交差する場所の画素を点灯させる方式をいう。一方、アクティブマトリクス方式とは、電極をX方向とY方向の格子状に張り巡らせ、さらにそれぞれの交点（画素）にスイッチの役割をするトランジスタを配置することで、1つ1つの画素を独立に制御し画素を点灯させる方式をいう。ここで本発明の有機電界発光素子を具備することにより、高効率かつ長寿命の表示装置を提供することが可能となる。

50

## 【実施例】

## 【0064】

以下、本発明の実施例について説明する。

## 【0065】

<無機化合物層となる薄膜の評価>

後述する実施例において、無機化合物層3の構成部材として使用する $\text{MoO}_x$ は、 $\text{Mo}$  (4N)ターゲットをアルゴンと酸素との混合ガス雰囲気下でDCスパッタすることにより得られる。尚、DCスパッタをするときの混合ガスの全圧は約0.3Paであり、パワーは400Wである。この条件下で酸素分圧を変えながら $\text{MoO}_x$ 薄膜をDCスパッタで形成し、形成した薄膜の仕事関数を大気中光電子分光装置により測定した。

10

## 【0066】

図6は、 $\text{MoO}_x$ 薄膜における仕事関数の酸素分圧依存性を示す図である。ここで酸素分圧が25%以下の場合、 $\text{MoO}_x$ 薄膜は室温で約 $1.0 \times 10^5 \text{ S/cm}$ と非常に高い導電性を有している。また図6より、酸素分圧が25%以下の条件化で形成された薄膜は、 $\text{Mo}$ 金属の仕事関数(4.2eV乃至4.4eV)と同程度であることが示されている。このことから酸素分圧が25%以下の場合、 $\text{MoO}_x$ 薄膜は $\text{Mo}$ 金属膜( $x=0$ )であると考えられる。

## 【0067】

一方、酸素分圧が25%乃至35%の場合は、 $\text{MoO}_x$ 薄膜は室温で $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 乃至 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ の導電性を有している。また図6より、酸素分圧が25%乃至35%の条件化で形成された薄膜は、酸素分圧が増加すれば仕事関数が4.5eVから6.0eVまで急激に上昇することが示されている。このことから酸素分圧が25%乃至35%の場合は、 $\text{MoO}_x$ 薄膜中に $\text{Mo}$ の酸化数が3価や4価の $\text{MoO}_2$  ( $x=2$ )や $\text{Mo}_2\text{O}_3$  ( $x=1.5$ )等の組成が存在し、これらの組成が $\text{MoO}_x$ 薄膜の導電性に寄与している。

20

## 【0068】

他方、酸素分圧が35%を超える場合は、 $\text{MoO}_x$ 薄膜は絶縁性を有しており、仕事関数は一定の値をとる。このことから酸素分圧が35%を超える場合は、 $\text{MoO}_x$ 薄膜中に $\text{Mo}$ の酸化数が6価でかつ絶縁性の $\text{MoO}_3$  ( $x=3$ )の組成が支配的である。

## 【0069】

また本実施例において、ITOの仕事関数は約4.8eVであり、オリゴフルオレン化合物のイオン化ポテンシャルが約6.0eVである。そのため、無機化合物層3を形成するときは、はじめに酸素濃度を低くしてITOと接する面が $\text{Mo}$ 金属になるように成膜する。こうすることで、陽極2と無機化合物層3との接触抵抗を小さくすることができる。一方で、そこからさらに薄膜を形成するに従い連続的に酸素分圧を高くしていく。こうすることで、膜厚方向で連続的に仕事関数が変化するようになり、有機発光層4側の仕事関数が約6.0eVとなる。こうすることで、無機化合物層3と有機発光層4とのエネルギー障壁を減少することができる。従って、ITOと $\text{MoO}_x$ 膜との間及び $\text{MoO}_x$ 膜と有機発光層との間の界面のエネルギー障壁がいずれも小さくなり、有機発光層へより効率的にホールが注入される。また、連続的に酸素分圧を上昇させながら $\text{MoO}_x$ 薄膜を形成することにより、絶縁部分の領域を薄くすることができるため、 $\text{MoO}_x$ 薄膜全体の抵抗値を低下させることができる。

30

40

## 【0070】

<実施例1>

図1に示される素子構成である有機電界発光素子を作製した。この有機電界発光素子を作製する際に、構成部材として以下の化合物等を使用した。

基板1：ガラス基板

陽極2：酸化錫インジウム (ITO)

無機化合物層3： $\text{MoO}_x$  (酸素含有量( $x$ 値)は連続的に変化させた。)

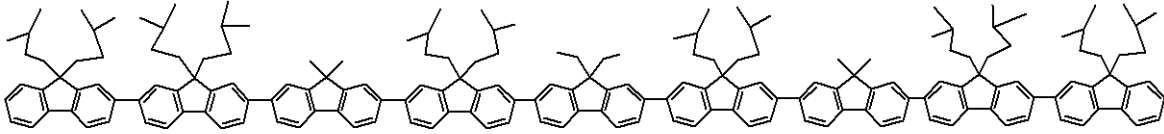
有機発光層4：下記に示すオリゴフルオレン化合物(ホスト)及び下記に示すIr (

50

$C_8\text{-piq})_3$  (ゲスト)

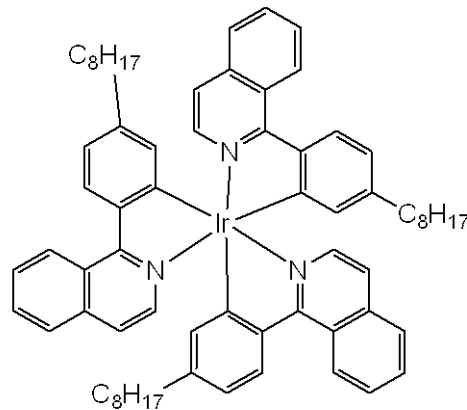
【0071】

【化3】



オリゴフルオレン化合物 (ホスト)

10



$Ir(C_8\text{-piq})_3$  (ゲスト)

20

電子注入層5 :  $Cs_2CO_3$

陰極6 : Al

【0072】

次に、有機電界発光素子の具体的な製造工程を示す。まず、ガラス基板（基板1）上にITOをスパッタ法により成膜し陽極2を形成した。このとき陽極の膜厚を100nmとした。

【0073】

30

次に、Mo金属をターゲットとして、DCスパッタにより $MoO_x$ 薄膜を成膜して無機化合物層3を形成した。まず $MoO_x$ 薄膜の成膜にあたり装置内を0.2Pa乃至0.3PaのArガス雰囲気下にした。次いで、装置内のガスの圧力を0.2Pa乃至0.3Paで維持しながら $O_2$ の添加を開始した。 $O_2$ を添加する際に、 $O_2$ の分圧が5% / 分の割合で増加するように行い、 $O_2$ の分圧が混合ガスの全体に対して50%となるまで $O_2$ の添加を行った。また成膜時においてDCスパッタのパワーは20Wで行った。上記の方法で $MoO_x$ からなる無機化合物層3を成膜した。このとき無機化合物層3の膜厚は約30nmであった。

【0074】

40

次に、ホストであるオリゴフルオレン化合物と、ゲストである $Ir(C_8\text{-piq})_3$ とを、1,2-ジクロロプロパン溶媒に溶解させ塗布液を調製した。このときホストとゲストとの重量混合比は、99:1であり、溶質（ホスト及びゲスト）と溶媒との混合比は、1:99であった。次いで、調製した塗布液を上記の無機化合物層3上に1000rpmでスピン塗布して有機発光層4を成膜した。このとき有機発光層4の膜厚は約80nmであった。

【0075】

次に、 $Cs_2CO_3$ を抵抗加熱蒸着により成膜し、電子注入層6を形成した。このとき電子注入層6の膜厚は2.4nmであった。次に、Alを抵抗加熱蒸着により成膜し陰極7を形成した。このとき陰極の膜厚を80nmとした。最後に、窒素雰囲気下で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止を行った。以上のようにして有機電界発光素

50

子を得た。

#### 【0076】

得られた素子について、ITO電極を正極、Al電極を負極にして、10Vの直流電圧を印加すると素子に電流が流れた。このときの電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>であり、輝度12cd/m<sup>2</sup>の赤色の発光が観測された。

#### 【0077】

##### <実施例2>

実施例1において有機発光層と無機化合物層との間に、後述する方法で電子ブロック層をさらに設けた以外は、実施例1と同様に素子を作製した。

#### 【0078】

本実施例において電子ブロック層の構成材料をポリビニルカルバゾール(PVK)とした。本実施例において、電子ブロック層は、PVKの1.0重量%クロロベンゼン溶液を調製して、この溶液を1000rpmでスピン塗布し成膜することにより形成した。このとき電子ブロック層の膜厚は約30nmであった。

#### 【0079】

得られた素子について、実施例1と同様に評価したところ、10Vの直流電圧を印加したときに素子に電流が流れた。このときの電流密度は32mA/cm<sup>2</sup>であり、輝度400cd/m<sup>2</sup>の赤色の発光が観測された。

#### 【0080】

本実施例と実施例1とを比較すると、電子ブロック層(PVK層)を挿入したことにより素子の高抵抗化が見られたものの、発光効率については本実施例の方が良好であった。またPVKはLUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)レベルが、約2eVとオリゴフルオレン化合物の約3eVに比べて低い。このため、PVK層は電子ブロック層として働き素子の高効率化につながることが分かった。

#### 【0081】

##### <比較例1>

実施例2において、無機化合物層3を設けない以外は実施例2と同様の方法で素子を作製した。得られた素子について実施例2と同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0082】

##### <比較例2>

実施例2において、スパッタリングによって無機化合物層3を形成する際に、装置内のO<sub>2</sub>の分圧を50%と一定にした以外は実施例2と同様の方法で素子を作製した。得られた素子について実施例2と同様に測定・評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0083】

##### 【表1】

	最大外部量子効率 (%)	電圧(V) @50cd/m <sup>2</sup>
実施例1	0.3	18
実施例2	3.8	5.2
比較例1	1.4	9.0
比較例2	2.5	7.4

#### 【0084】

表1から、実施例2で作製した有機電界発光素子は、比較例1及び比較例2と比べて高効率かつ低電圧であることが分かる。実施例2で無機化合物層3の構成部材として使用し

た  $\text{MoO}_x$  は、ITO との接触界面部分は  $\text{Mo}$  金属であるので、陽極 2 と無機化合物層 3 との接触抵抗は非常に小さいと考えられる。一方、 $\text{MoO}_x$  の電子ブロック層側あるいは有機発光層側の仕事関数は約  $6.0 \text{ eV}$  であり、PVK もしくは有機発光層 4 の構成材料の HOMO レベルと近い値である。このため無機化合物層 3 と、電子ブロック層 11 又は有機発光層 4 との界面のエネルギー障壁が小さいと考えられる。また、図 6 で示したように  $\text{O}_2$  濃度を調整することにより、 $\text{MoO}_x$  の組成は連続的に変化しているため、陽極側の仕事関数の値からスムーズにホールのポテンシャルを有機発光層側の仕事関数の値に移動させることができる。上記理由から、ITO から有機発光層へより効率的にホールが注入され高効率になったと考えられる。以上より、実施例 2 から、無機化合物層の組成を連続的に変化させ、無機化合物層と隣り合う層との仕事関数の差を小さくすることで高効率かつ長寿命な有機電界発光素子を提供することが可能であることが分かる。

10

【産業上の利用可能性】

【0085】

以上より、本発明の有機電界発光素子は、高効率かつ長寿命な素子であることが示される。従って、本発明の有機電界発光素子は、ディスプレイパネル又は表示装置の構成デバイスとして利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図 1】本発明の有機電界発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。

【図 2】図 1 の有機電界発光素子を構成する各層のエネルギーレベルを示す図である。

20

【図 3】低誘電組成層及び高誘電組成層を設ける第一の例をエネルギーレベルで示す図である。

【図 4】低誘電組成層及び高誘電組成層を設ける第二の例をエネルギーレベルで示す図である。

【図 5】本発明の有機電界発光素子における第二の実施形態をエネルギーレベルにて示す図である。

【図 6】 $\text{MoO}_x$  薄膜における仕事関数の酸素分圧依存性を示す図である。

【図 7】塗布型有機電界発光素子の一般的な構成を示す図である。

【符号の説明】

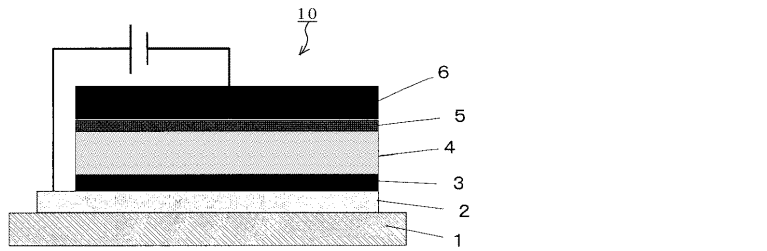
【0087】

30

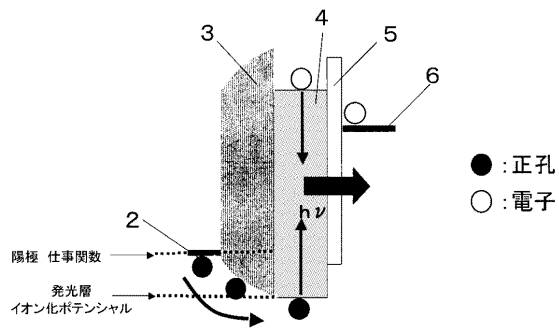
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 無機化合物層
- 4 有機発光層
- 5 電子注入層
- 6 陰極
- 7 高導電組成層
- 8 低導電組成層
- 9 低導電組成層
- 10, 20, 110 有機電界発光素子
- 11 電子ブロック層
- 100 基板
- 101 陽極
- 102 ホール注入層
- 103 発光層
- 104 電子注入層
- 105 陰極

40

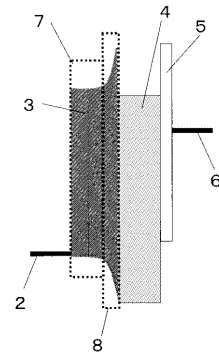
【図 1】



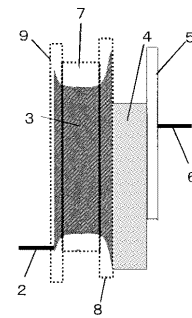
【図 2】



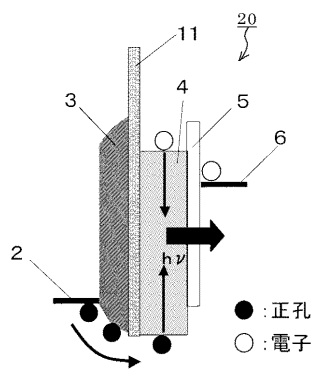
【図 3】



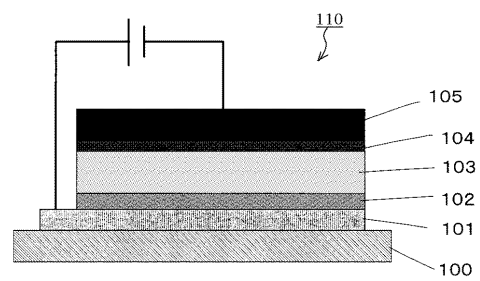
【図 4】



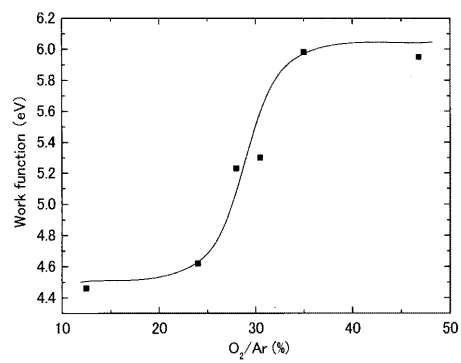
【図 5】



【図 7】



【図 6】



专利名称(译)	有机电致发光器件，其制造方法，显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2009060012A</a>	公开(公告)日	2009-03-19
申请号	JP2007227725	申请日	2007-09-03
[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	塩谷俊介		
发明人	塩谷 俊介		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5088 H01L51/0042 H01L2251/5346		
FI分类号	H05B33/22.C H05B33/14.A H05B33/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD73 3K107/DD84 3K107/FF19 3K107/GG06		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供具有高效率的长寿命有机场效应元件，并提供其制造方法。ŽSOLUTION：有机场效应元件10包括阳极2和阴极6，以及夹在阳极2和阴极6之间并通过至少堆叠无机化合物层3和有机发光层4形成的叠层。在该顺序中，有机场效应元件使得无机化合物层3具有空穴传输能力并且沿着膜厚度方向的功函数连续变化。Ž

