

(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2005-123205

(P2005-123205A)

(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

H05B 33/14

H05B 33/28

F 1

H05B 33/14

H05B 33/28

テーマコード(参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2004-346571 (P2004-346571)  
 (22) 出願日 平成16年11月30日 (2004.11.30)  
 (62) 分割の表示 特願2003-202145 (P2003-202145)  
 の分割  
 原出願日 平成15年7月28日 (2003.7.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-309278 (P2002-309278)  
 (32) 優先日 平成14年10月24日 (2002.10.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003218  
 株式会社豊田自動織機  
 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地  
 (74) 代理人 100057874  
 弁理士 曽我 道照  
 (74) 代理人 100110423  
 弁理士 曽我 道治  
 (74) 代理人 100084010  
 弁理士 古川 秀利  
 (74) 代理人 100094695  
 弁理士 鈴木 憲七  
 (74) 代理人 100111648  
 弁理士 梶並 順  
 (74) 代理人 100122437  
 弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

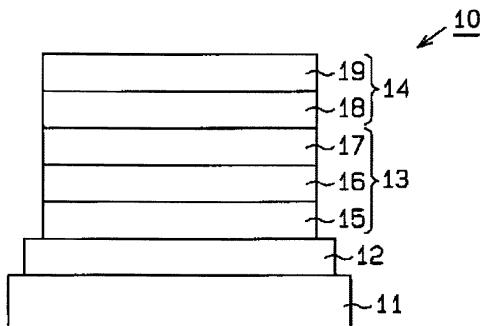
(54) 【発明の名称】有機EL素子

## (57) 【要約】

【課題】トップエミッション型の有機EL素子において、陰極に有機層に悪影響を与える高温のアニールを必要とするITO等の金属酸化物の透明電極を形成する必要が無く、前記金属酸化物の透明電極の形成に起因する不具合をなくす。

【解決手段】有機EL素子10は、陽極12と、少なくとも発光層17を含む有機層13と、陰極14とが基板11上に順次積層され、かつ前記発光層17の発光が前記基板11とは反対側から取り出されるように構成されている。有機層17は、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層とを含む。そして、蛍光ドーパントを含む発光層が燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に積層されている。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層された有機 E L 素子であって、

前記有機層が、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層とを含み、前記蛍光ドーパントを含む発光層が前記燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に積層されていることを特徴とする有機 E L 素子。

**【請求項 2】**

陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層され、かつ前記発光層の発光が前記基板とは反対側から取り出される有機 E L 素子であって、

前記有機層が、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層とを含み、前記蛍光ドーパントを含む発光層が前記燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に積層されていることを特徴とする有機 E L 素子。

**【請求項 3】**

前記蛍光ドーパントが、青色蛍光ドーパントであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機 E L 素子。

**【請求項 4】**

前記燐光ドーパントが、赤色燐光ドーパントであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

**【請求項 5】**

前記燐光ドーパントが、緑色燐光ドーパントであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

**【請求項 6】**

前記燐光ドーパントを含む発光層が、赤色燐光ドーパントと緑色燐光ドーパントとを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

**【請求項 7】**

前記燐光ドーパントを含む発光層が、赤色燐光ドーパントを含む発光層と緑色燐光ドーパントを含む発光層とからなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

**【請求項 8】**

前記蛍光ドーパントを含む発光層の陰極側に隣接して、ホール・ブロック層がさらに設けられたことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機 E L 素子。

**【請求項 9】**

前記陰極は、金属、金属合金又は金属化合物を材料として透明に形成された電子注入層と、前記電子注入層の前記有機層に対向する面と反対側の面を覆い、前記電子注入層を保護する役割を果たす金属又は金属合金により透明に形成された被覆層とから構成され、前記陰極の抵抗値が、前記陰極と同形状でかつ同位置に形成された ITO (インジウム錫酸化物) 製の透明電極の抵抗値以下となるように形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の有機 E L 素子。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機 E L (エレクトロルミネッセンス) 素子に係り、詳しくは陰極を透明電極とした有機 E L 素子に関する。

**【背景技術】****【0002】**

一般に、有機 E L 素子は、ガラス基板上に ITO (インジウム錫酸化物) で構成された透明電極 (陽極) を形成し、その透明電極上に発光層を含む有機層を形成し、さらに不透明な陰極を積層することによって形成され、発光層の発光をガラス基板側から取り出すものがある。このような素子をボトムエミッション型の素子という。ボトムエミッション型

10

20

30

40

50

の有機 E L 素子では、陰極は、発光層を基準にして光取出側とは反対側に設けられているため、特に透明である必要はなく、一般に、リチウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等比較的仕事関数の小さな金属や、金属酸化物、金属合金が使われている。

#### 【 0 0 0 3 】

このようなボトムエミッション型の有機 E L 素子において、陰極を改良した従来技術が提案されている。例えば、陰極の構造を、アルカリ金属を 6 モル % 以上含む合金層と、その上にアルカリ金属元素を含まない厚さ 5 0 n m 以上の難腐食性金属陰極層との 2 層構造とした従来技術が提案されている（例えば、特許文献 1 を参照。）。

#### 【 0 0 0 4 】

また、陰極としてアルカリ金属又は仕事関数 2 . 9 e V 以下のアルカリ土類金属を該アルカリ金属と該アルカリ土類金属との総量で 0 . 5 ~ 5 a t % 含有する厚さ 5 ~ 5 0 n m の合金領域と、仕事関数 3 . 0 e V 以上の金属からなる厚さ 5 0 ~ 3 0 0 n m の上部金属領域との 2 つの領域を設けたものも提案されている（例えば、特許文献 2 を参照。）。この従来技術では、前記合金領域及び上部金属領域は、合金領域が有機層側となるように順次形成され、当該陰極における酸素の存在濃度を 1 a t % 以下にしている。

#### 【 0 0 0 5 】

一方、発光層の発光をガラス基板と反対側から取り出すトップエミッション型の有機 E L 素子も提案されている（例えば、特許文献 3 を参照。）。特許文献 3 に記載された有機 E L 素子は、陽極に金属電極を使用し、陰極は極薄い（膜厚 0 . 5 ~ 2 0 n m ）電子注入金属層と、透明導電層（膜厚 2 0 0 n m の I n - Z n - O 系の透明導電膜）との積層構造となっている。

#### 【 0 0 0 6 】

また、有機 E L 素子を表示装置として使用する場合、その駆動方式としてパッシブマトリックス方式とアクティブマトリックス方式とがある。そして、アクティブマトリックス方式の方が有機 E L 素子に有利なことが多い。例えば、パッシブマトリックス方式に比較して、単位時間あたり同じ発光輝度を得るために実際発光する輝度が低くて済むことがある。

#### 【 0 0 0 7 】

一方、ボトムエミッション型であるとトップエミッション型であるとにかくわらず、陰極を透明電極とする場合に、 I T O 電極以外の透明陰極を提供することも要求されている。

#### 【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開平 4 - 2 1 2 2 8 7 号公報（明細書の段落 [ 0 0 2 2 ] ~ [ 0 0 4 3 ] 、図 1 ）

【特許文献 2】特開平 9 - 2 3 2 0 7 9 号公報（明細書の段落 [ 0 0 1 1 ] ~ [ 0 0 2 9 ] ）

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 4 3 9 8 0 号公報（明細書の段落 [ 0 0 1 4 ] ~ [ 0 0 1 5 ] 、図 1 ）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 9 】

本願発明者らは、銳意努力の結果、新規な透明陰極を備えた有機 E L 素子を見いたしました。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 1 0 】

本願発明者らが見いたした第一の有機 E L 素子は、陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層された有機 E L 素子である。前記有機層は、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層とを含む。そして、前記蛍光ドーパントを含む発光層は、前記燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に積層されている。

#### 【 0 0 1 1 】

10

20

30

40

50

また、本願発明者らが見いだした第二の有機EL素子は、陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層され、かつ前記発光層の発光が前記基板とは反対側から取り出される有機EL素子である。前記有機層は、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層とを含む。そして、前記蛍光ドーパントを含む発光層は、前記燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に積層されている。

#### 【0012】

このような本願発明の有機EL素子において、上記蛍光ドーパントが青色蛍光ドーパントであることが好ましい。また、上記燐光ドーパントが赤色燐光ドーパント及び緑色燐光ドーパントの少なくとも1つであることが好ましい。また、上記燐光ドーパントを含む発光層が、赤色燐光ドーパントと緑色燐光ドーパントとを含むことも好ましい。

また、上記燐光ドーパントを含む発光層が、赤色燐光ドーパントを含む発光層と緑色燐光ドーパントを含む発光層とからなることが好ましい。

また、蛍光ドーパントを含む発光層の陰極側に隣接して、ホール・ブロック層をさらに設けることが好ましい。

また、陰極は、金属、金属合金又は金属化合物を材料として透明に形成された電子注入層と、前記電子注入層の前記有機層に対向する面と反対側の面を覆い、前記電子注入層を保護する役割を果たす金属又は金属合金により透明に形成された被覆層とから構成され、前記陰極の抵抗値が、前記陰極と同形状でかつ同位置に形成されたITO(インジウム錫酸化物)製の透明電極の抵抗値以下となるように形成されていることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

以上の説明からも明らかなように、本願発明者らは、新規な透明陰極を備えた新規な構成の有機EL素子を見いだした。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

##### (第1の実施の形態)

以下、本発明を具体化した第1の実施の形態を図1にしたがって説明する。図1は有機EL素子の模式断面図である。

#### 【0015】

図1に示すように、有機EL素子10は、基板11上に陽極12と、少なくとも発光層を含む有機層13と、陰極14とが順次積層されて形成されている。基板11は透明なガラス基板よりなり、その上(図1では基板11の上面)に金属製の陽極12が形成されている。陽極12は可視光に対する反射性を有している。陰極14は透明に形成されている。すなわち、有機EL素子10は、発光層の発光が基板11と反対側から取り出されるトップエミッション型の有機EL素子である。

#### 【0016】

陽極12は、クロムをスパッタ法で成膜して例えば200nmの厚さに形成された後、フォトリソグラフ工程によるエッチングでパターニングされている。

陽極12上には、正孔(ホール)注入層15、正孔輸送層16、発光層17からなる有機層13が、陽極12側から前記の順で積層形成されている。正孔注入層15は、この実施の形態では、銅フタロシアニン(CuPc)よりなり、膜厚10nmの層になるように形成されている。正孔輸送層16は末端フェニルのメタ位にメチル基を持つトリフェニルアミンの4量体(TPTE)よりなり、膜厚10nmの層になるように形成されている。発光層17は8-キノリノール誘導体のアルミニウム錯体のトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q3)等の有機発光材料よりなり、膜厚65nmの層になるように形成されている。正孔注入層15、正孔輸送層16及び発光層17はいずれも $5 \times 10^{-5}$ Pa以下の圧力において蒸着により成膜されている。

#### 【0017】

陰極14は、金属、金属合金又は金属化合物により透明に形成された電子注入層18と、電子注入層18の有機層13に対向する面と反対側の面を覆い、電子注入層18を保護

10

20

30

40

50

する役割を果たす金属又は金属合金により透明に形成された被覆層19とから構成されている。この実施の形態では、電子注入層18及び被覆層19とも極薄い金属層で透明に形成されている。透明とは可視光の透過率が50%以上を意味する。また、極薄いとは50nm以下を意味する。そして、陰極14は、その抵抗値が、前記陰極14と同形状でかつ同位置に形成されたITO製の透明電極の抵抗値以下となるように形成されている。

#### 【0018】

この実施の形態では、電子注入層18はアルカリ土類金属のカルシウム(Ca)により形成され、被覆層19は銀(Ag)により形成されている。電子注入層18及び被覆層19も $5 \times 10^{-5}$ Pa以下の圧力において蒸着により成膜されている。すなわち、この実施の形態の有機EL素子10は陽極12上に順次積層形成された正孔注入層15から被覆層19までは全て蒸着により成膜されている。10

#### 【0019】

電子注入層18をカルシウムで形成する場合、膜厚は5~50nmの範囲が好ましい。この範囲であれば、透過率が50%より大きくなり、シート抵抗はさほど大きくならない。被覆層19を銀で形成する場合、膜厚は5~20nm、好ましくは7~11nmの範囲とする。5nmより薄いと良好な層を成膜するのが難しく、20nmより厚いと可視光の透過率が不十分となる。膜厚が7~11nmの範囲であれば、被覆層19の透過率は50%より大きくなり、シート抵抗はさほど大きくならない。

#### 【0020】

電子注入層18を形成するカルシウムの仕事関数は2.9eVであり、電子注入層18に隣接する有機層としての発光層17を構成するAlq3の最低非占有分子軌道(LUMO)準位は約-3.1eVである。すなわち、この実施の形態では、電子注入層18を形成する金属(カルシウム)の仕事関数が隣接する有機層(発光層17)のLUMO準位の絶対値以下である。また、銀は金属元素中で最も抵抗率が小さな元素であるため、被覆層19は電子注入層18を形成する金属より抵抗率が小さな材料で形成されている。20

#### 【0021】

被覆層19は、電子注入層18の酸化等の劣化を防止する層である。電子注入層18に好適な材料は一般に反応性が高く、電子注入層18のみで陰極14を構成すると酸化等の劣化が進行し易いが、被覆層19を設けることにより劣化を抑制する。

#### 【0022】

なお、有機EL素子10は陽極12、有機層13及び陰極14が、陽極12及び陰極14の電極取り出し側部分(いずれも図示せず)を露出させた状態で、有機層13が外気と接しないように、ガラスカバー(図示せず)で封止されている。30

#### 【0023】

次に、前記のように構成された有機EL素子10の製造方法を説明する。

有機EL素子10を製造する際は、先ず基板11上に陽極12を形成する。陽極12は、基板11上にスパッタ法によりクロムを膜厚200nmとなるように成膜する。次に、フォトリソグラフ工程においてエッチングでパターニングを行う。

#### 【0024】

次に有機層13を構成する正孔注入層15、正孔輸送層16、発光層17を $5 \times 10^{-5}$ Pa以下の圧力において蒸着によりそれぞれ所定の膜厚となるように順次成膜する。次に陰極14を構成する電子注入層18及び被覆層19を、有機層13の形成時と同様に $5 \times 10^{-5}$ Pa以下の圧力において蒸着によりそれぞれ所定の膜厚となるように順次成膜する。すなわち、有機層13及び陰極14を構成する各層は同じ蒸着装置内で成膜される。そして、最後に陽極12、有機層13及び陰極14がガラスカバーで封止される。ガラスカバーの基板11に対する取り付け作業は例えば窒素ガス雰囲気で行われる。40

#### 【0025】

次に、前記のように構成された有機EL素子10の作用を説明する。

有機EL素子10の陽極12及び陰極14間に直流電圧が印加されると、陽極12から正孔注入層15を介して正孔輸送層16に正孔が注入され、正孔輸送層16に注入された

10

20

30

40

50

正孔は正孔輸送層16のTPTEにより、発光層17まで輸送される。一方、陰極14を構成する電子注入層18から発光層17に電子が注入される。そして、発光層17において正孔と電子が再結合し、有機発光材料が励起状態となり、当該材料が基底状態に戻る際に光を発する。

#### 【0026】

陰極14が電子注入層18と被覆層19との2層構造で、両層とも金属層で透明に形成されている。したがって、陰極14にITO等の金属酸化物の透明電極を形成する必要が無く、前記金属酸化物の透明電極の形成に起因する不具合をなくすことができる。

#### 【0027】

前記のように構成された有機EL素子10（実施例1）と、有機EL素子10の陽極12を膜厚200nmのITO層に、陰極14を膜厚150nmのアルミニウム層にそれぞれ変更し、ボトムエミッション型とした点を除いて同じ構成の有機EL素子（比較例1）について、11mA/cm<sup>2</sup>で発光特性をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

#### 【0028】

#### 【表1】

	最大強度 波長(nm)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	パワー効率 (lm/w)	電流効率 (cd/A)
実施例1	540	1009.6	5.1	5.7	9.2
比較例1	541	1005.2	5.3	5.4	9.1

#### 【0029】

表1に示すように、実施例1の有機EL素子10は比較例1の有機EL素子に比較して、印加電圧が若干低く、輝度、パワー効率及び電流効率の点で優れていた。したがって、陰極14を金属で構成し、透明性を持たすためにその膜厚を極薄く形成しても、従来のボトムエミッション型の構成の有機EL素子と同程度以下の印加電圧で同等以上の発光特性を有する有機EL素子10が得られることが確認された。

#### 【0030】

このように、本実施の形態に係る有機EL素子10は、光取り出し側に配設された陰極14が、金属により透明に形成された電子注入層18と、電子注入層18の有機層13に対向する面と反対側の面を覆い、電子注入層18を保護する役割を果たす金属により透明に形成された被覆層19とから構成され、そして、陰極14の抵抗値が、前記陰極14と同形状でかつ同位置に形成されたITO製の透明電極の抵抗値以下となるように形成されている。

このように構成された有機EL素子は、以下に挙げるような効果を奏する。

#### 【0031】

（1）透明陰極を蒸着法によって形成できる。

電子注入層18及び被覆層19の膜厚が薄く、成膜を蒸着で行っても生産性がさほど低下しないためスパッタ法等により成膜する必要がない。したがって、透明陰極形成時に有機層13に大量の熱が加わることがなくなり、透明陰極形成時に有機層13に劣化や変質等のダメージを与える可能性を極めて小さくできる。

#### 【0032】

（2）アニーリングが不要である。

前記したように、本実施の形態に係る透明陰極は、アニーリングを行わなくても実用上十分な抵抗率が得られるからである。したがって、従来のようにアニーリング処理を行うことで有機層にダメージを与えることがなくなる。

#### 【0033】

（3）透明陰極形成時における有機層13へのダメージを防止するための層（ダメージ防

10

20

30

40

50

止層)を設ける必要がない。

上記したように、透明陰極形成時に有機層13へダメージを与える可能性が極めて低いからである。これにより、ダメージ防止層形成時に有機層13を劣化等させてしまうことがなくなり、ダメージ防止層が存在することでの透過率の低下もなく、また、この層を設けない分、従来の有機EL素子よりも薄くすることも可能になる。

#### 【0034】

上記(1)~(3)からも明らかなように、本実施の形態に係る透明陰極を採用することで、陰極を蒸着法によって形成できるため、陰極等製造時に有機層13を劣化させずにする。

#### 【0035】

(4)発光層17での発光効率を高くすることができる。

電子注入層18を形成する材料の仕事関数が隣接する有機層13のLUMO準位以下であるため、電子注入層18から有機層13への電子の注入が良好に行われるからである。

#### 【0036】

(5)有機層への電子注入効率を高くすることができる。

電子注入層18を形成する材料はアルカリ土類金属であるため、アルカリ金属及びアルカリ土類金属以外の金属で電子注入層18を形成した場合に比較して、電子注入効率が高くなる。

#### 【0037】

(6)透過率を高くできる。

電子注入層18を形成する材料としてカルシウムが使用されているため、他の金属に比較して電子注入層18の透過率が向上し、結果として輝度向上に役立つ。

#### 【0038】

(7)陰極14全体としての抵抗を下げることができる。

被覆層19は電子注入層18より抵抗率が小さな材料で形成されているため、被覆層19を電子注入層18より厚くすることで、陰極14全体としての抵抗を下げることができる。

したがって、電子注入層18を被覆層19より厚く形成した構成に比較して、酸化等の劣化が進行し易い電子注入層18の保護効果が向上する。

#### 【0039】

(8)有機EL素子10を駆動する際に必要な印加電圧を低くすることができる。

被覆層19の材料は銀であるからである。つまり、被覆層19の材料として、金属で最も抵抗率の小さな銀が使用されているため、他の金属を使用した場合に比較して、被覆層19の膜厚が同じであれば、有機EL素子10を駆動する際に必要な印加電圧を低くすることができる。

また、印加電圧が同じ場合は、被覆層19の膜厚を薄くでき、陰極14全体としての透過率を高くして、発光層17の発光の取り出し効率を高めることができる。

#### 【0040】

(9)従来に比して生産性向上等の効果を得ることができる。

電子注入層18の材料であるカルシウムと、被覆層19の材料である銀はいずれも蒸着による成膜が簡単なため、有機層13から一貫して同じ蒸着装置で陰極14の形成を行うことができるからである。

また、有機層13を形成した後、中間製品を、陰極14を形成するために別の装置へと搬送する必要がなく、搬送中に有機層13の表面に環境中のパーティクルが付着する虞がないからである。

#### 【0041】

次に、本発明に係る第2の実施の形態について説明する。

#### 【0042】

(第2の実施の形態)

この実施の形態では、有機層の構成が第1の実施の形態と異なり、その他の構成は同じ

10

20

30

40

50

である。前記実施の形態と同様の部分については同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。

図2に示すように、有機EL素子20は、基板11上に陽極12と、有機層21と、陰極14とが順次積層されて形成されている。

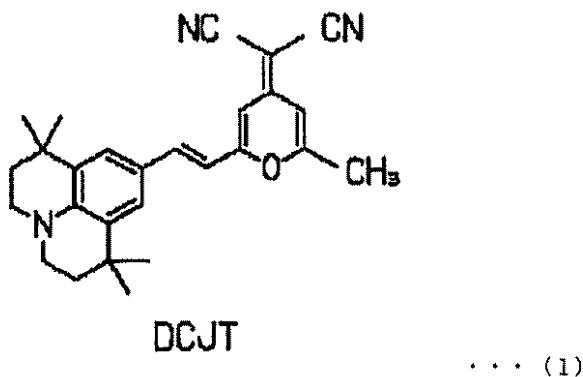
有機層21は、正孔注入層15、正孔輸送層16及び第1発光層22a、第2発光層22b及び第3発光層22cの5層で構成され、3層構成の発光層22が正孔輸送層16上に積層形成されている。発光層22は、赤色発光層としての第1発光層22aと、青色発光層としての第2発光層22bと、緑色発光層としての第3発光層22cとが正孔輸送層16上に順次積層されて白色発光層を構成している。

【0043】

第1発光層22aは、TPTEをホストとし、DCJTをドーパントとして膜厚5nmに形成されている。DCJTはTPTEに対して0.5wt%になるように含有されている。DCJTは次の化学式(1)で表される。

【0044】

【化1】



【0045】

第2発光層22bは、4,4'-bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-biphenyl(DPVBi)をホストとし、4,4'-[bis(9-ethyl-3-carbazovinylene)-1,1'-biphenyl](BCzVBi)をドーパントとして膜厚30nmに形成されている。BCzVBiはDPVBiに対して5.0wt%になるように含有されている。

【0046】

第3発光層22cは、Alq3をホストとし、10-(2-benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]quinolizin-11-one(C545T)をドーパントとして膜厚20nmに形成されている。C545TはAlq3に対して1.0wt%になるように含有されている。

【0047】

この実施の形態の有機EL素子20も前記実施の形態の有機EL素子10と同様にして、基板11上に金属製の陽極12を形成した後、有機EL素子20及び陰極14が蒸着により順次形成される。

【0048】

前記のように構成された有機EL素子20(実施例2)と、有機EL素子20の陽極12を膜厚200nmのITO層に、陰極14を膜厚200nmのアルミニウム層にそれぞれ変更した点を除いて同じ構成の有機EL素子(比較例2)とについて、11mA/cm<sup>2</sup>で発光特性をそれぞれ測定した。結果を表2に示す。

【0049】

10

20

30

40

## 【表2】

	ピーク波長(nm)	輝度(cd/m <sup>2</sup> )	電圧(V)	パワー効率(lm/W)	電流効率(cd/A)
実施例2	460,515,600	1392.3	7.8	5.1	12.6
比較例2	460,520,595	1305.0	7.5	5.0	11.9

## 【0050】

表2に示すように、実施例2の有機EL素子20は比較例2の有機EL素子に比較して、印加電圧が若干高いが、輝度、パワー効率及び電流効率の点で優れていた。したがって、発光層の構成を変えても、従来のボトムエミッション型の構成の有機EL素子と同等以上の発光特性を有する有機EL素子20が得られることが確認された。

10

## 【0051】

この実施の形態では第1の実施の形態の(1)~(9)と同様の効果を有する他に、次の効果を有する。

(10) フルカラーの表示装置に使用できる。

発光層22は白色発光を行うため、有機EL素子20をカラーフィルタと組み合わせることで、上記表示装置としても使用できる。

## 【0052】

なお、上記した有機EL素子は、少なくとも下記条件を備えていれば上記した作用効果を得ることができ、ITOによる透明陰極を有する従来のトップエミッション型の有機EL素子に対して同等以上の性能を備えることができる。

20

(i) 陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次形成され、かつ、前記発光層から発せられた光を基板とは反対側から取り出すトップエミッション型構造を取り、陰極が、電子注入層と被覆層とから構成され、かつ、下記要件を備えている。

- ・電子注入層は、金属、金属合金又は金属化合物を材料として透明に形成されている。なお、透明とは、素子外部へ取り出す光に対して透明であれば足り、この光の透過率が少なくとも50%以上であることを言う。

- ・被覆層は、金属又は金属合金により透明に形成された層であり、電子注入層における有機層に対向する面とは反対側の面を覆う、電子注入層を外部から保護するための層である。

- ・陰極の抵抗値が、同形状かつ同位置にITOで形成された透明電極の抵抗値以下になるようにされている。

30

## 【0053】

したがって、本実施の形態に係る有機EL素子は、例えば以下のように変形することができる。また、以下の変形例を適宜組み合わせた構成とすることも当然に可能である。

## 【0054】

- ・電子注入層18に採用する材料の変形例

電子注入層18は金属、金属合金又は金属化合物により透明に形成されればよいが、金属及び金属合金の方が金属化合物に比較して一般に抵抗率が小さいため、抵抗の点からは金属及び金属合金が好ましく採用される。

40

## 【0055】

- ・電子注入層18形成用の材料として特に好適な材料の例

電子注入層18には、上記したような材料の中でも、特に、アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)及びアルカリ土類金属(Ca、Ba、Sr、Ra)が好ましく含有される。つまり、電子注入層18を、アルカリ金属、アルカリ土類金属、これらの金属の合金、又はこれらの金属を含有する金属化合物で構成するとよい。また、望ましくは、これらの金属により形成される。その理由は、これらの金属が、他の金属に比較して仕事関数が小さいためである。

例えば、入手し易いアルカリ金属及びアルカリ土類金属の仕事関数(単位eV)は、Li:2.93、K:2.28、Cs:1.95、Ca:2.9であり、入手し易い他の金属の仕事関数(単位eV)は、Al:4.28、Ag:4.26、Cr:4.5、Cu:

50

4 . 6 5 、 Mg : 3 . 3 6 、 Mo : 4 . 6 である。したがって、これらの材料は特に好ましく採用される。

また、仕事関数が小さい金属化合物を電子注入層 18 の材料として使用してもよい。金属化合物では仕事関数の値に大きな幅がある。比較的仕事関数の小さな金属化合物の仕事関数（単位 eV）は次の値となり、以下のような材料が好ましく採用される。

NdC : 2 . 2 4 ~ 4 . 1 0  
TaC : 3 . 0 5 ~ 3 . 9 8  
ThO<sub>2</sub> : 1 . 6 6 ~ 6 . 3 2  
TiC : 2 . 3 5 ~ 4 . 0 9  
ZrC : 2 . 1 8 ~ 4 . 2 2

10

#### 【0056】

- ・電子注入層 18 形成用材料と隣接する有機層 13 との関係性についての構成例

電子注入層 18 を形成する材料は、その仕事関数が隣接する有機層 13 の LUMO 準位の絶対値以下であることが好ましい。アルカリ金属及びアルカリ土類金属はこの条件を満たす。

また、有機層を積層構造とし、電子注入層を形成する材料の仕事関数を、有機層の内で電子注入層と隣接する層における LUMO 準位の絶対値以下としても、良好な有機 EL 素子を提供できる。

#### 【0057】

- ・電子注入層 18 を、安定性の高い材料とする構成例

電子注入層 18 を合金としても良い。仕事関数の小さな金属は化学的に不安定なため単独で使用するより、合金として使用する方が、安定性が増す場合が多いからである。

#### 【0058】

- ・電子注入層 18 を、有機層 13 への電子注入性の高い材料とする構成例

電子注入層 18 を、金属単体で構成すると、合金で構成した場合と比較して電子注入が効率よく行われるからである。なお、電子注入層 18 は表面を被覆層 19 により覆われているため、仕事関数の小さな金属単独で電子注入層 18 を形成しても被覆層 19 により保護される。

#### 【0059】

- ・電子注入層 18 を完全に均一な層としない変形例

電子注入層 18 は必ずしも有機層 13 の全面にほぼ均一に形成されていれば、均一な層を成さずにピンホール等があつてもよい。電子注入層 18 は被覆層 19 に被覆されているため、被覆層 19 をピンホールのない均一な層に形成することで、電子注入層 18 にピンホールがあつても支障はないからである。

なお、被覆層は、一般に 7 ~ 11 nm に構成するとよい。この程度の膜厚に構成すれば、前記したような効果が得られ、さらに電子注入層 18 のピンホールを補うこともできる。

また、電子注入層 18 を島状に形成してもよい。電子注入層が島状であるとは、電子注入層 18 の平均膜厚が、この層を構成する化合物の単分子膜の膜厚以下であることをいう。電子注入層 18 を複数の化合物で構成する場合には、各化合物による単分子膜の膜厚の平均値以下の平均膜厚にするとよい。

#### 【0060】

- ・被覆層 19 を、電子注入層 18 形成用材料よりも抵抗率が小さな材料で形成する構成例

被覆層 19 は電子注入層 18 を形成する材料より抵抗率が小さな材料で形成するのが好ましい。アルカリ金属とアルカリ土類金属の抵抗率を比較するとアルカリ土類金属の方が小さい。例えば、カルシウムの抵抗率は  $3 . 9 1 \times 1 0 ^{-6}$  m で、カリウムの抵抗率は  $6 . 1 5 \times 1 0 ^{-6}$  m、リチウムの抵抗率は  $8 . 5 5 \times 1 0 ^{-6}$  m である。抵抗率が小さく、安定な金属としては銀 ( $1 . 5 9 \times 1 0 ^{-6}$  m)、銅 ( $1 . 6 7 \times 1 0 ^{-6}$  m)、アルミニウム ( $2 . 6 5 \times 1 0 ^{-6}$  m)、金 ( $2 . 3 5 \times 1 0 ^{-6}$  m) 等が挙げられる。

40

50

## 【0061】

- ・公知の有機EL素子の構成を採用する例

有機層13, 21の構成は、第1～第2の実施の形態のように、正孔注入層15、正孔輸送層16及び発光層17, 22の3種類で構成するものに限らず、公知の有機EL素子の構成を適宜採用することができる。

例えば、正孔注入層15及び正孔輸送層16の一方を無くしたり、両方をなくしたりしてもよい。また、正孔注入材料と正孔輸送材料とを混合した層を陽極12と発光層17, 22との間に設けてもよい。また、発光層17, 22と電子注入層18との間に電子輸送層を設けてもよい。発光層17, 22のみからなるものとしてもよい。

## 【0062】

より具体的には、有機層を、例えば以下のような層構成とすることもできる。  
10

- ・(陽極) / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)
- ・(陽極) / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / (陰極)
- ・(陽極) / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)
- ・(陽極) / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / (陰極)
- ・(陽極) / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)
- ・(陽極) / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / (陰極)
- ・(陽極) / 発光層 / 電子注入輸送層 / (陰極)
- ・(陽極) / 発光層 / (陰極)

なお、上記層構成例における有機層中の電子注入層は、本実施の形態における陰極の電子注入層とは異なり、有機層において陰極から電子を注入される層のことを意味する。  
20

## 【0063】

つまり、有機層に求められる下記機能を、単層で実現しても良く、複数の層によって実現しても良い。

- ・電子注入機能

電極(陰極)から電子を注入される機能。電子注入性。

- ・ホール注入機能

電極(陽極)からホール(正孔)を注入される機能。ホール注入性。

- ・キャリア輸送機能

電子及びホールの少なくとも一方を輸送する機能。キャリア輸送性。  
30

電子を輸送する機能は電子輸送機能(電子輸送性)と言い、ホールを輸送する機能はホール輸送機能(ホール輸送性)と言う。

- ・発光機能

注入・輸送された電子及びキャリアを再結合させて励起子を発生させ(励起状態となり)、基底状態に戻る際に光を発する機能。

## 【0064】

当然、公知の有機層を構成する他の層を設けることもできる。

## 【0065】

- ・公知の有機EL素子に採用される有機材料を構成する例

当然、正孔注入層15や正孔輸送層16、発光層17, 22を形成する有機材料は、第1及び第2の実施の形態に記載されたものに限らない。  
40

例えば、正孔注入材料としてTPTEに代えて、トリフェニルアミンの二量体(TPD)やTPDの二つのフェニル基をナフチル基に変えた化合物としてもよい。電子輸送材料としては、例えば、オキサジアゾールやトリアゾール構造を含む化合物あるいはトリニトロフルオレノン(TNF)がある。発光材料も前記実施の形態の材料に限らず使用できる。

以下に、有機層を、正孔注入輸送層、発光層及び電子注入輸送層で構成する例について記載し、あわせて、他の構成を採用する場合についても説明する。

## 【0066】

### 《正孔注入輸送層》

正孔注入輸送層は、陽極 10 と発光層との間に設けられる層であり、陽極 10 から正孔が注入され、注入された正孔を発光層へ輸送する層である。一般に、正孔注入輸送層のイオン化ポテンシャルは、陽極 10 の仕事関数と発光層のイオン化ポテンシャルの間になるように設定され、通常は 5.0 eV ~ 5.5 eV に設定される。

図 1 に示す有機 EL 素子は、正孔注入輸送層を備えることにより次のような性質を有する。

- ・ 駆動電圧が低い。
- ・ 陽極 10 から発光層への正孔注入が安定化するので素子が長寿命化する。
- ・ 陰極 10 と発光層との密着性が上がるため、発光面の均一性が高くなる。
- ・ 陽極 10 の突起などを被覆し素子欠陥を減少できる。

### 【0067】

また、正孔注入輸送層は、発光層よりも光取り出し側に設けられる場合には、取り出す光に対して透明に形成される。正孔注入輸送層を形成可能な材料の中から、薄膜化された際に上記光に対して透明な材料が適宜選択され、一般には取り出す光に対する透過率が 10 % よりも大きくなるように設定される。

### 【0068】

正孔注入輸送層形成用の材料としては、正孔注入輸送層に以上の性質を付与するものであれば特に制限はなく、光伝導材料の正孔注入材料として用いることができる公知の材料や、有機 EL 素子の正孔注入輸送層に使用されている公知の材料などの中から任意の材料を選択して用いることができる。

### 【0069】

例えば、フタロシアニン誘導体やトリアゾール誘導体、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、ポリシラン誘導体、イミダゾール誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドロゾン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、ポルフィリン化合物、ポリアリールアルカン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体、チオフェンオリゴマーなどの導電性高分子オリゴマー、フタロシアニン誘導体、カルバゾール誘導体、キナクリドン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物などを挙げることができる。

### 【0070】

トリアリールアミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミンの二量体～四量体、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(4'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メトキシフェニル)アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミノ]ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、1,1'-ビス[4'-[N,N-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]フェニル]シクロヘキサン、9,10-ビス[N-(4'-メチルフェニル)-N-(4'-n-ブチルフェニル)アミノ]フェナントレン、3,8-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)-6-フェニルフェナントリジン、4-メチル-N,N-ビス[4'',4''-ビス[N',N'-ジ(4-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル-4-イル]アニリン、N,N'-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N,N'-ジフェニル-1,3-ジアミノベンゼン、N,N'-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N,N'-ジフェニル-1,4-ジアミノベンゼン、5,5"-ビス[4-(ビス[4-メチルフェニル]アミノ)フェニル]-2,2':5',2"-ターチオフェン、1,3,5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリイル)トリフェニルアミン、4,4',4"-トリス[N-(3',4'-メチルフェニル)]-N-フ

10

20

30

40

50

エニルアミノ]トリフェニルアミン、4',4'',4'''-トリス[N,N-ビス(4',  
-tert-ブチルフェニル-4''"-イル)アミノ]トリフェニルアミン、1,3,  
5-トリス[N-(4'-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ベンゼン  
などを挙げることができる。

## 【0071】

ポルフィリン化合物としては、例えば、ポルфин、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルфин銅(I)<sup>1</sup>、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルфин亜鉛(I)<sup>1</sup>、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルфинなどを挙げることができる。

## 【0072】

フタロシアニン誘導体としては、例えば、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどを挙げることができる。

## 【0073】

芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物としては、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノフェニル、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N,N,N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル)スチルベン、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾールなどを挙げができる。また、芳香族ジメチリデン系化合物も、正孔注入輸送層310の材料として使用することができる。

## 【0074】

カルバゾール誘導体としては、例えばカルバゾールビフェニルやN-メチル-N-フェニルヒドラゾン-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、ポリビニルカルバゾール、Nイソプロピルカルバゾール、Nフェニルカルバゾールなどを挙げることができる。

## 【0075】

正孔注入輸送層は、上記したような材料の一種から形成してもよく、複数の材料を混合して形成してもよい。また、同一組成又は異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

## 【0076】

正孔注入輸送層は、材料を陽極上に、例えば真空蒸着法やスピンドル法、キャスト法、L B 法等の公知の薄膜成膜法によって形成すればよい。

膜厚は、選択する材料にもよるが、通常は5 nm ~ 5 μmである。

## 【0077】

## 《発光層》

発光層は、主として有機材料で構成され、陽極10側及び陰極側からそれぞれ正孔及び電子が注入され、正孔及び電子の少なくとも一方を輸送して両者を再結合し、励起子を作り(励起状態となり)、励起子が基底状態に戻る際に光を発する層である。

10

20

30

40

50

## 【0078】

- したがって、発光層形成用の材料（有機材料）は、以下の機能を有していればよい。
- ・正孔注入輸送層（又は陽極10）から正孔を注入することができる正孔注入機能。
  - ・電子注入輸送層から電子を注入することができる電子注入機能。
  - ・注入された正孔及び電子の少なくとも一方を電界の力によって移動させる輸送機能。
  - ・電子と正孔の再結合し、励起状態（励起子）を生成する機能。
  - ・励起状態から基底状態に戻る際に光を生成する機能。

## 【0079】

以上の機能を備えた材料としては、代表的なものとしては、例えばA1q3やBe-ベンゾキノリノール（BeBq2）を挙げることができる。

10

また、以下のような材料も採用できる。

## 【0080】

2,5-ビス(5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス(5,7-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-t-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフィン、2,5-ビス([5-, -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサイゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサイゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾオキサイゾリル、2-[2-[4-クロロフェニル]ビニル]ナフト[1,2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系；2,2'-(p-フェニレン)-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系；2-[2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル]ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤や、

20

## 【0081】

ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノルリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノニル)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体；ジリチウムエピンドリジオン等の金属キレート化オキシノイド化合物；1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン等のスチリルベンゼン系化合物；2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジン等のジスチルピラジン誘導体；ナフタルイミド誘導体；ペリレン誘導体；オキサジアゾール誘導体；アルダジン誘導体；シクロペンタジエン誘導体；スチリルアミン誘導体；クマリン系誘導体；芳香族ジメチリデン誘導体；アントラセン；サリチル酸塩；ピレン；コロネンや、

30

## 【0082】

ファク-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C2')イリジウム(アセチルアセトナート)、6-ジ(フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2')イリジウム(アセチルアセトナート)、イリジウム(III)ビス[4,6-ジ(フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2']ピコリネート、プラチウ

40

50

ム(II)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジネートN,C2')(2,4-ペンタネジオネート)、プラチウム(II)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジネートN,C2')(6-メチル-2,4-ヘプタネジオネート-O,O)、ビス(2-(2'-ベンゾ[4,5-a]チエニル)ピリジネート-プラチウム(II)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジネートN,C3')イリジウム(アセチルアセトナト)等の熒光発光材料など。

## 【0083】

また、発光層は、エレクトロルミネッセンスの生成機能を担う材料(有機発光材料/ドーパント)と、その他の機能を担う材料(ホスト材)とを含有してもよい。この場合、ホスト材が、キャリア注入及びキャリア輸送を行い、再結合により励起状態となる。励起状態となったホスト材は、励起エネルギーをドーパントに移動させる。ドーパントは、基底状態に戻る際に光を生成する。また、ホスト材がドーパントにキャリアを輸送し、ドーパント内で再結合を行い、ドーパントが基底状態に戻る際に光を生成する機構も採用できる。

ドーパントとしては、一般に、蛍光材料や熒光材料が用いられる。

## 【0084】

ホスト材は、以上の機能を備えていればよく、公知の材料を用いることができる。例えば、ジスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアミン誘導体、キノリノラト系金属錯体、トリアリールアミン誘導体、アゾメチソ引導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、シロール誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ジカルバゾール誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、クマリン誘導体、ピレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ベンゾピラン誘導体、ユーロピウム錯体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体が挙げられる。

## 【0085】

蛍光材料は、蛍光性の材料(蛍光色素、蛍光ドーパント)であり、ホスト材からのエネルギーを得て基底状態に遷移する際に発光する、常温において励起状態の一重項から発光を取り出すことのできる材料である。また、室温において、ホスト材から輸送されたキャリアを再結合して励起状態となり、基底状態に戻る際に光を発する材料も採用できる。一般には、高い蛍光量子効率を有する材料が選ばれ、添加量はホスト材に対して0.01重量%以上20重量%以下である。

## 【0086】

蛍光材料は、以上の性質を備えた公知の材料を適宜選択すればよく、例えば、ユーロピウム錯体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、ポルフィリン誘導体、クマリン誘導体、ユーロピウム錯体、ルブレン誘導体、ナイルレッド、2-(1,1-ジメチルエチル)-6-(2-(2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル-1H,5H-ベンゾ(i,j)キノリジン-9-イル)エテニル)-4H-ピラン-4H-イリデン)プロパンジニトリル(DCJTB)、DCM、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ジスチリルアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、アントラセン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、クリセン誘導体、フェナントレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ルブレン誘導体等が挙げられる。

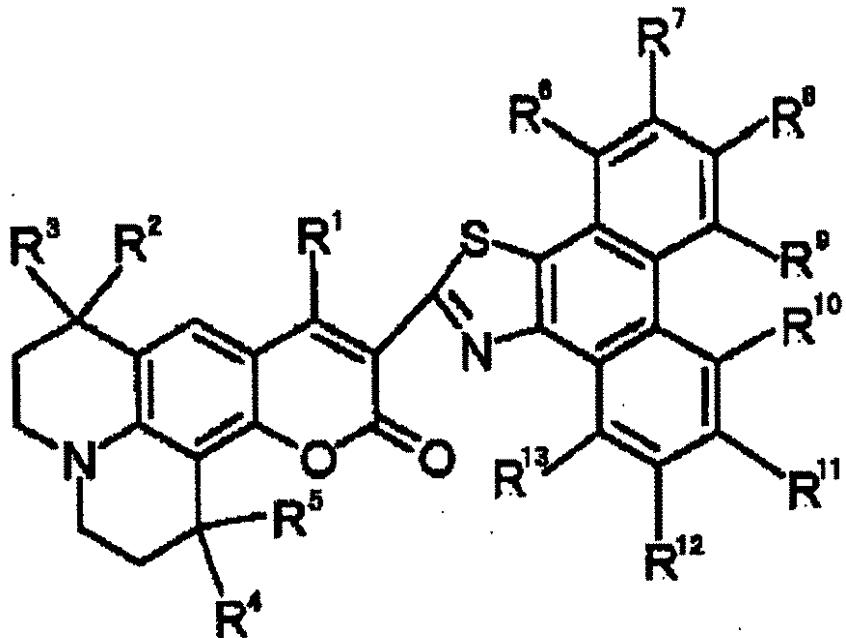
## 【0087】

クマリン誘導体としては、例えば、下記一般式1で表されるものが挙げができる。

## 【0088】

【化2】

一般式1：



10

20

30

40

【0089】

一般式1において、R<sup>1</sup>乃至R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭化水素基を表し、その炭化水素基は置換基を1又は複数有していてもよい。R<sup>1</sup>乃至R<sup>5</sup>における炭化水素基としては、通常、脂肪族炭化水素基、好ましくは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、2-ペンテニル基などの炭素数5までの短鎖長脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、さらには、これらの組合せによる炭化水素基が挙げられる。斯かる炭化水素基における水素原子は、その1又は複数が、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などのエステル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、さらには、これらの組合せによる置換基によって置換されていてもよい。有機EL素子の用途にもよるけれども、好ましいのはR<sup>2</sup>乃至R<sup>5</sup>のすべてが脂肪族炭化水素基であるクマリン誘導体であり、とりわけ、R<sup>2</sup>乃至R<sup>5</sup>がすべてメチル基であるクマリン誘導体は、物性においても経済性においても特に優れている。

【0090】

一般式1におけるR<sup>6</sup>乃至R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。R<sup>6</sup>乃至R<sup>13</sup>における置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、2-ペンテニル基、ヘキシル基、イソヘキシル

50

基、5-メチルヘキシリル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基などの炭素数20までの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチル基などの脂環式炭化水素基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、メシチル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビフェニリル基などの芳香族炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基、プロポキカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのエステル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、さらには、これらの組合せによる置換基が挙げられる。

10

20

30

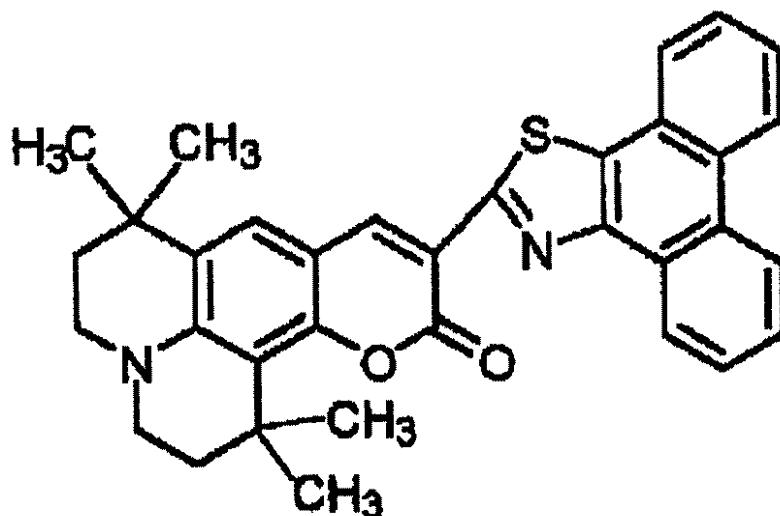
## 【0091】

さらに具体的には、下記化学式1～化学式23で表されるものが挙げられる。これらの化合物のように、上記一般式1で表される一群のクマリン誘導体は融点やガラス転移点が高く、その結果として、熱安定性が大きい。

## 【0092】

## 【化3】

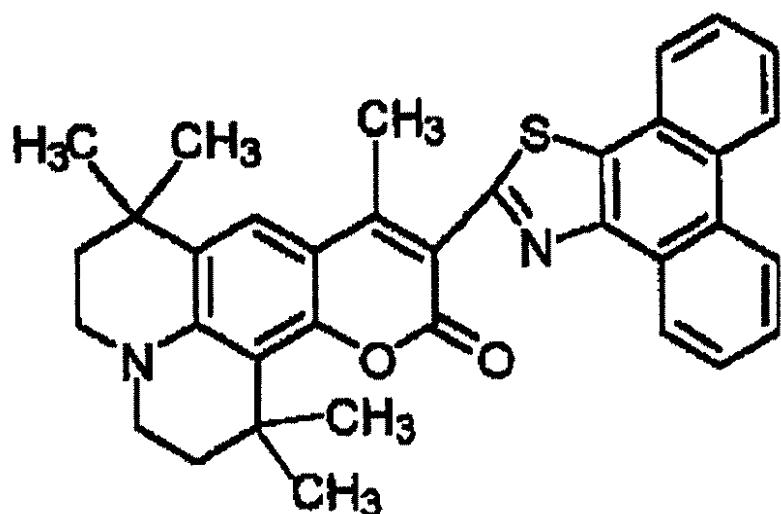
## 化学式1：



## 【0093】

【化4】

化学式2：



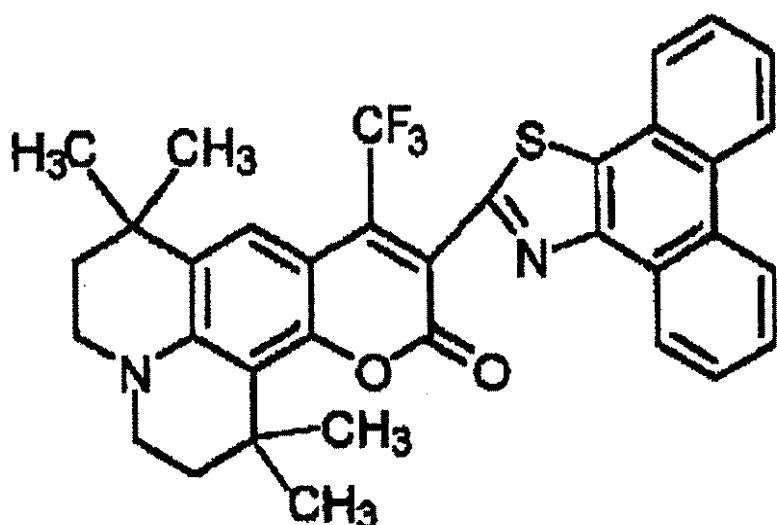
10

【0094】

【化5】

化学式3：

20

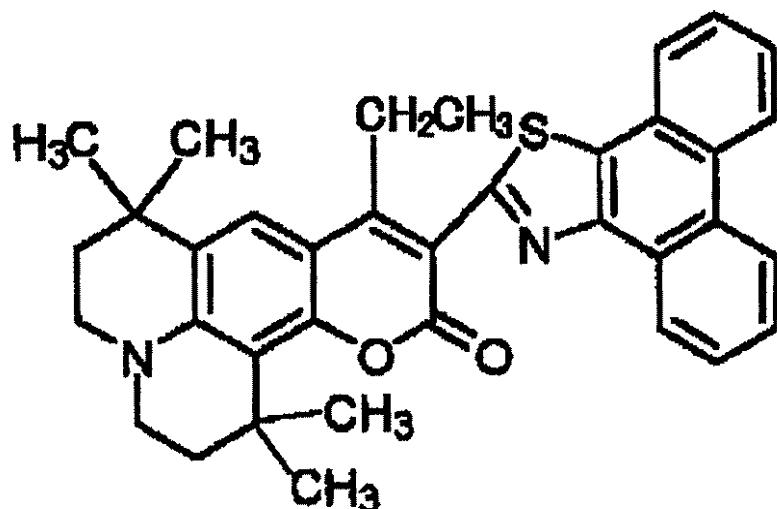


30

【0095】

【化6】

化学式4：



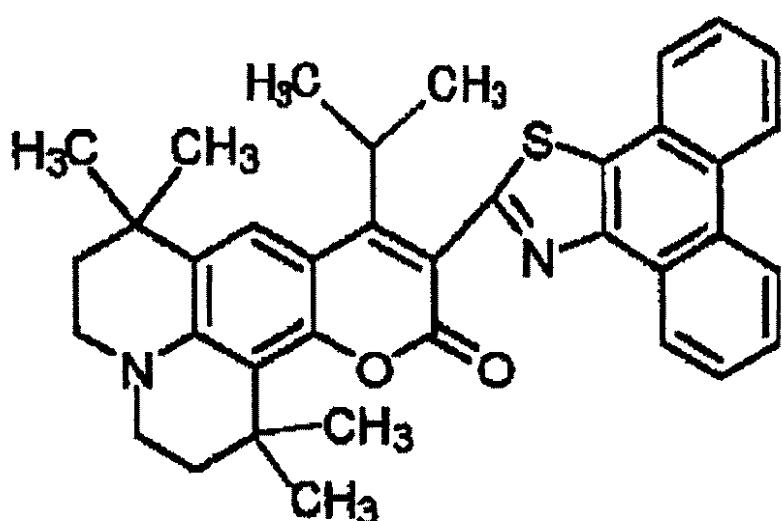
10

【0096】

【化7】

化学式5：

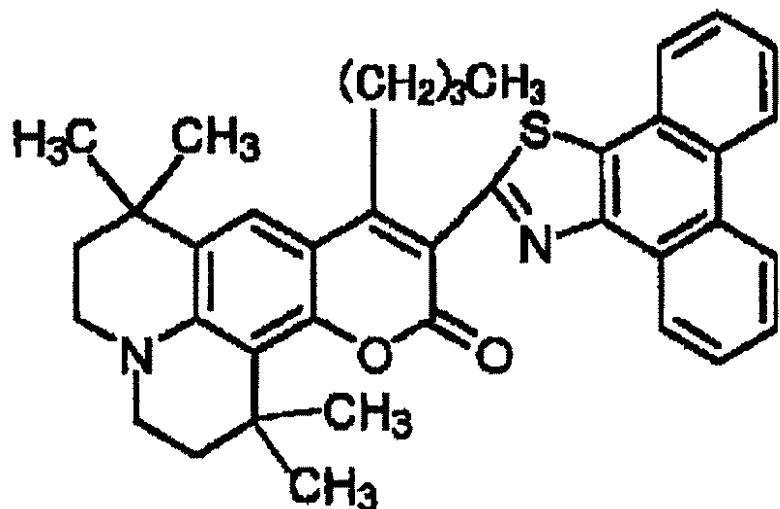
20



30

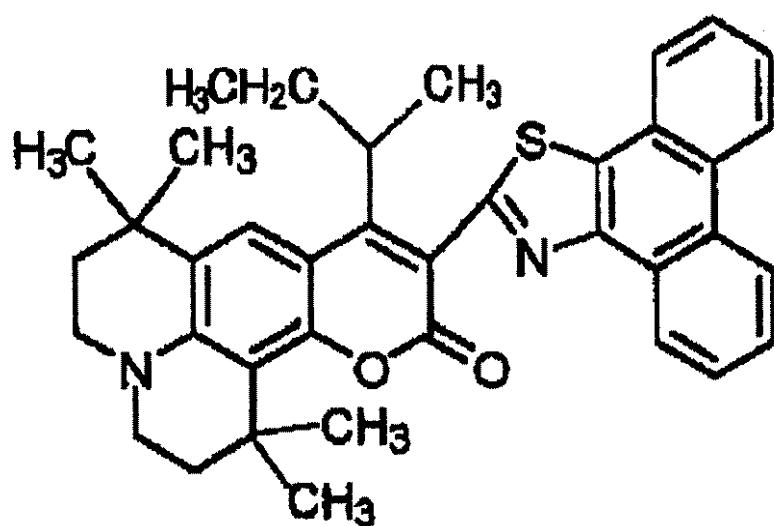
【0097】

【化 8】  
化学式6：



10

【0 0 9 8】  
【化 9】  
化学式7：



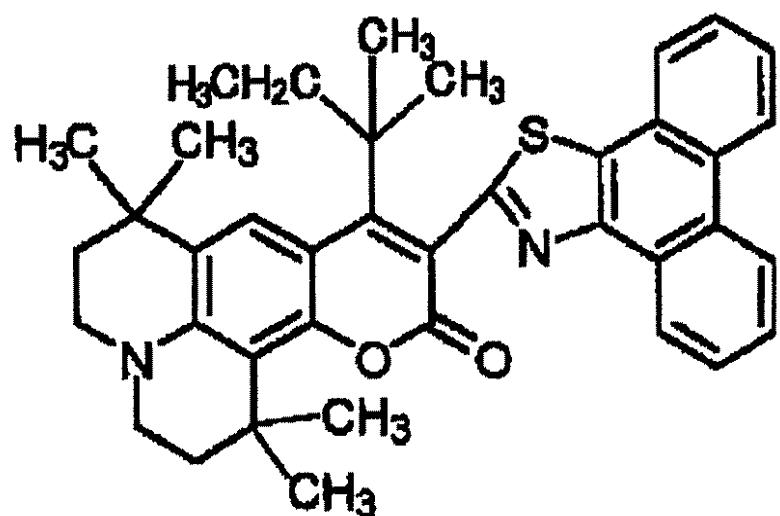
20

30

【0 0 9 9】

【化 1 0】

化学式8：

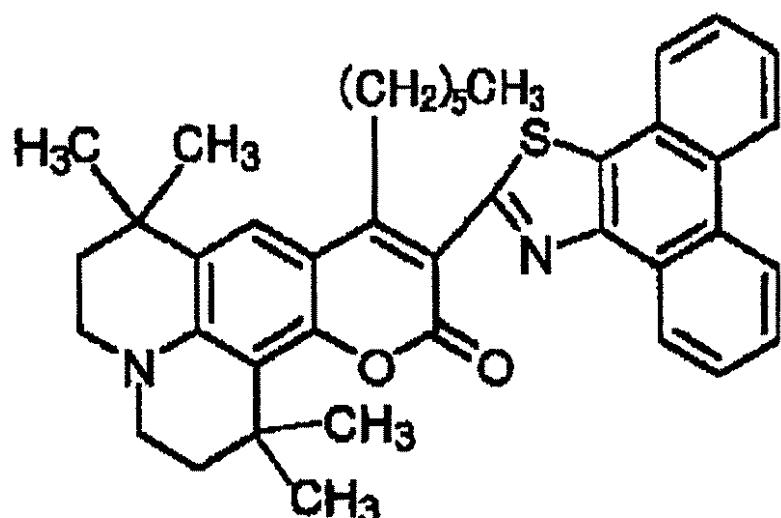


10

【0 1 0 0】

【化 1 1】

化学式9：



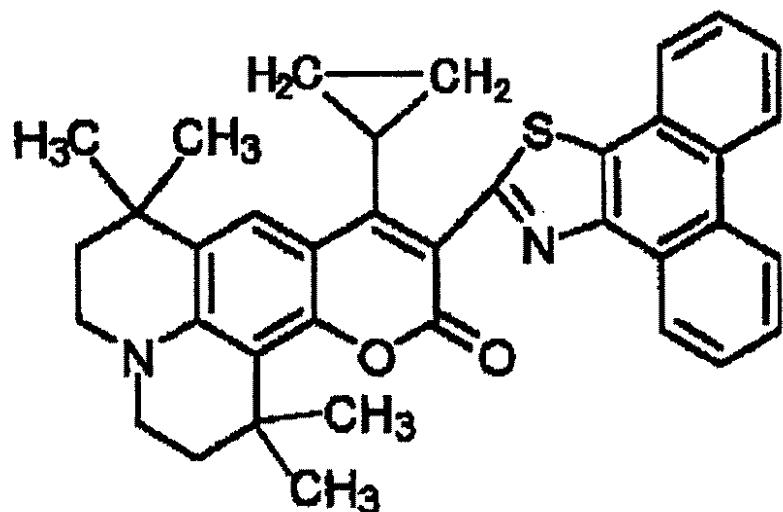
20

30

【0 1 0 1】

【化12】

化学式10：



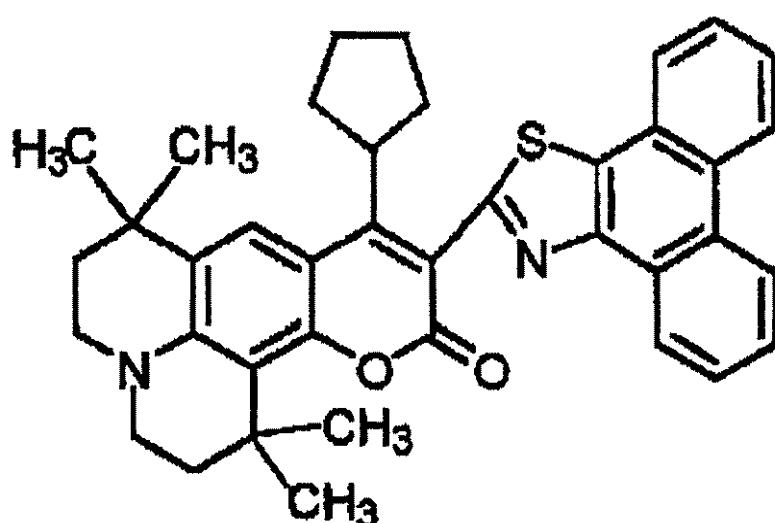
10

【0102】

【化13】

化学式11：

20

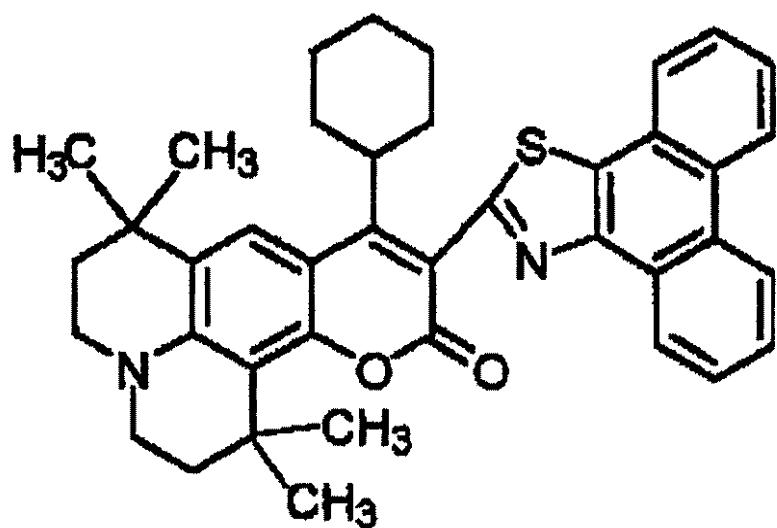


30

【0103】

【化14】

化学式12：



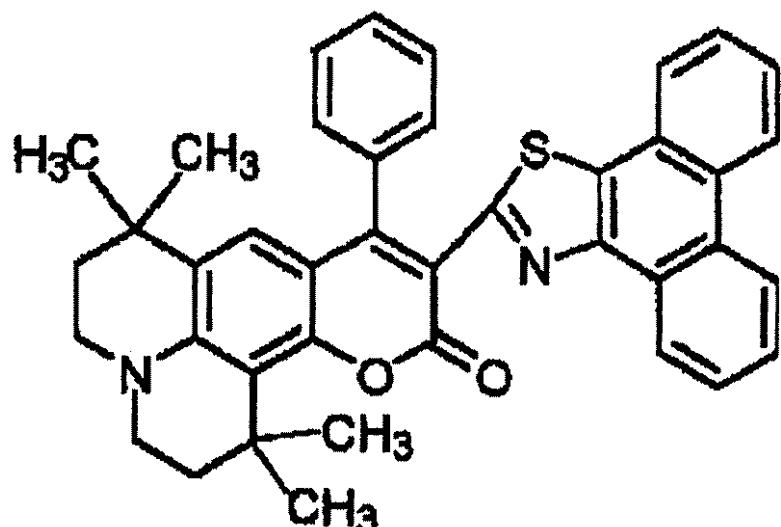
10

【0104】

【化15】

化学式13：

20

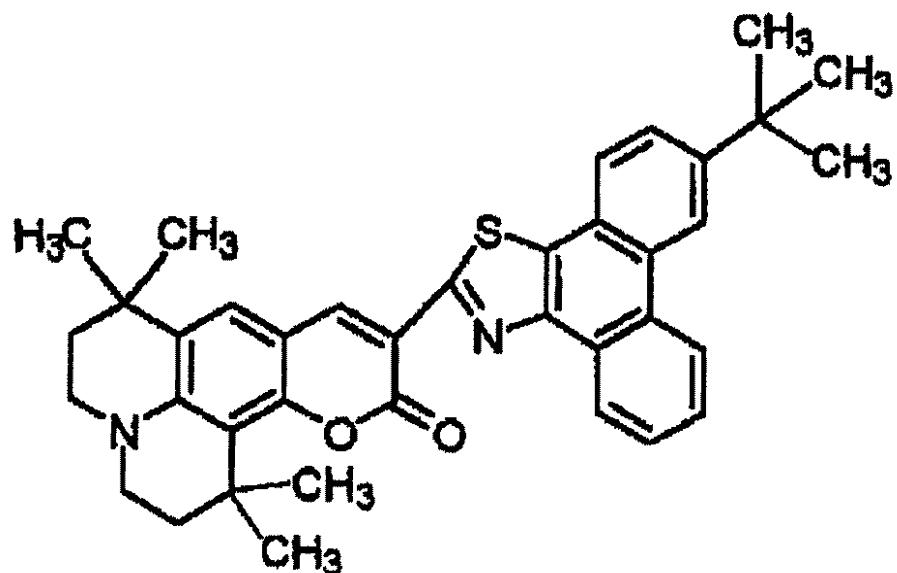


30

【0105】

【化16】

化学式14：



10

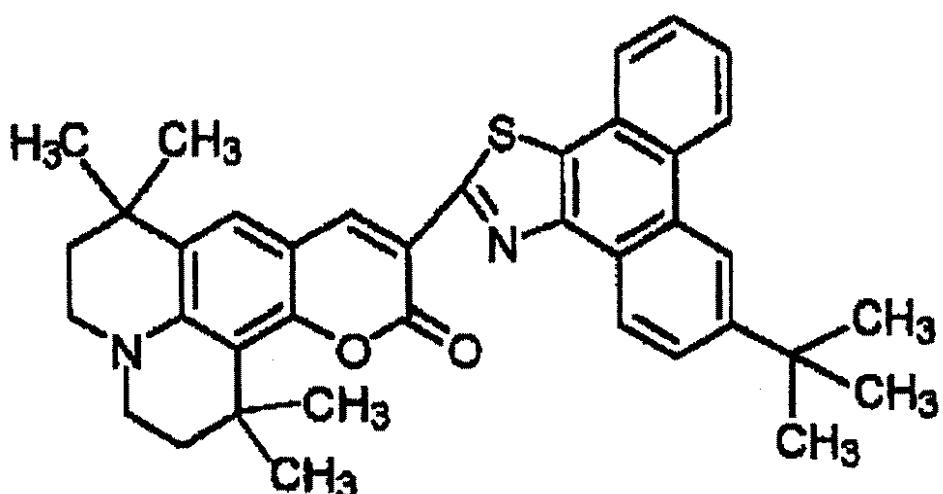
20

30

【0106】

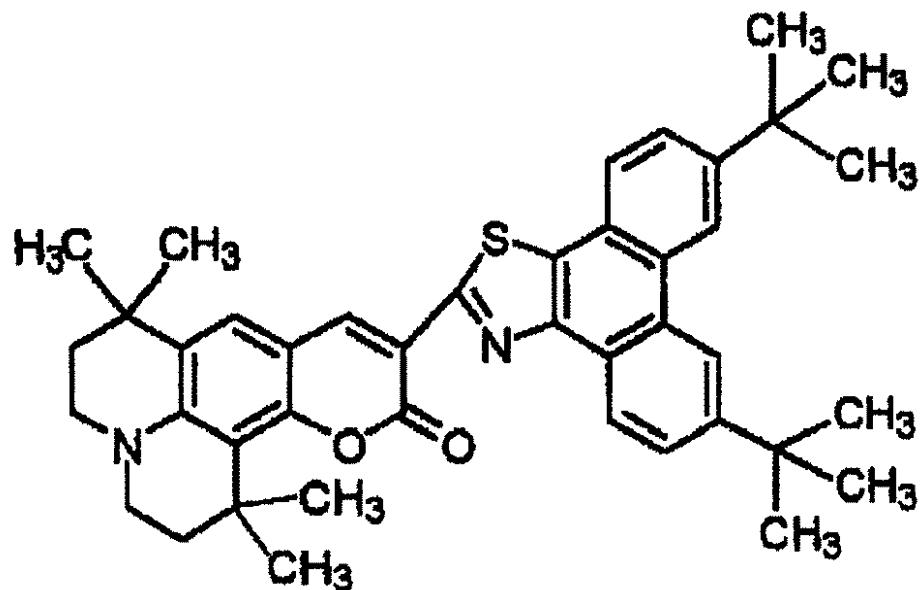
【化17】

化学式15：



【0107】

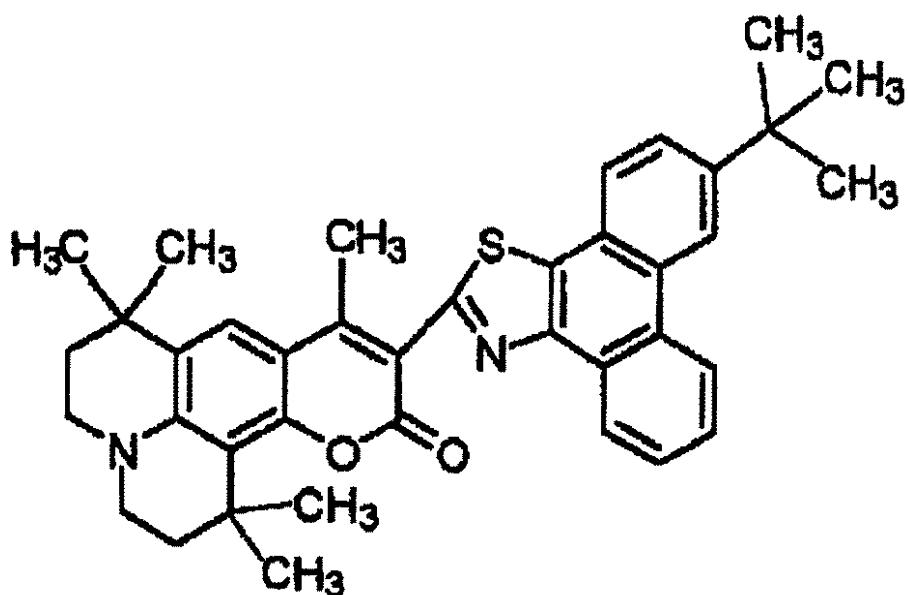
【化18】  
化学式16：



【0108】

【化19】

化学式17：



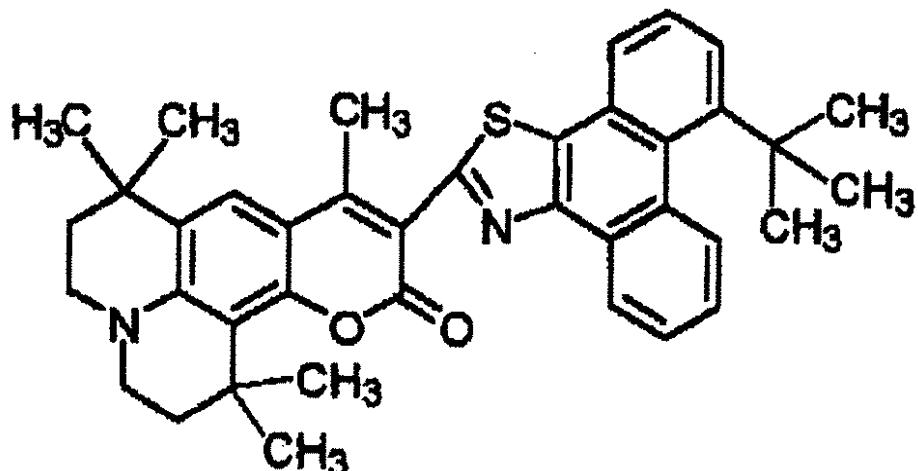
【0109】

20

40

【化 2 0】

化学式18：



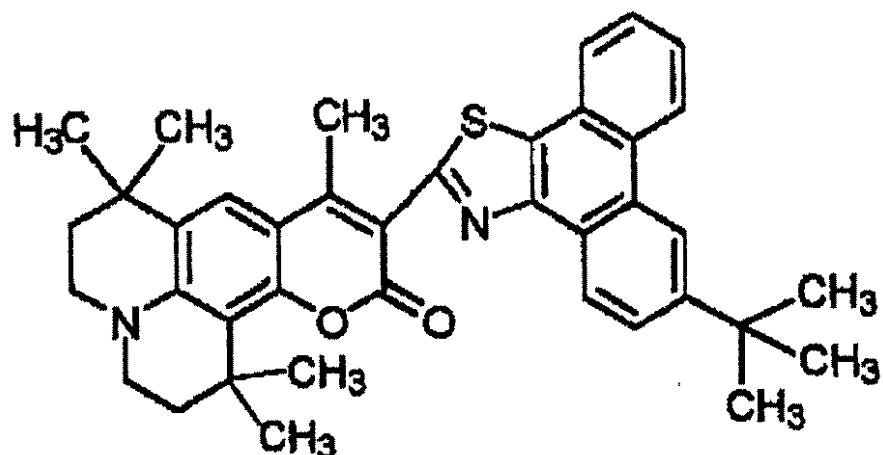
10

【0 1 1 0】

【化 2 1】

化学式19：

20

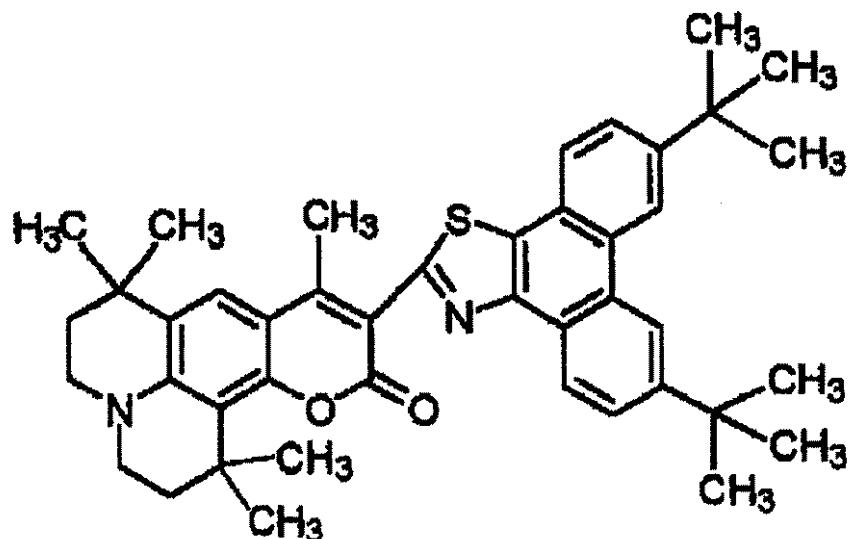


30

【0 1 1 1】

【化 2 2】

化学式20：



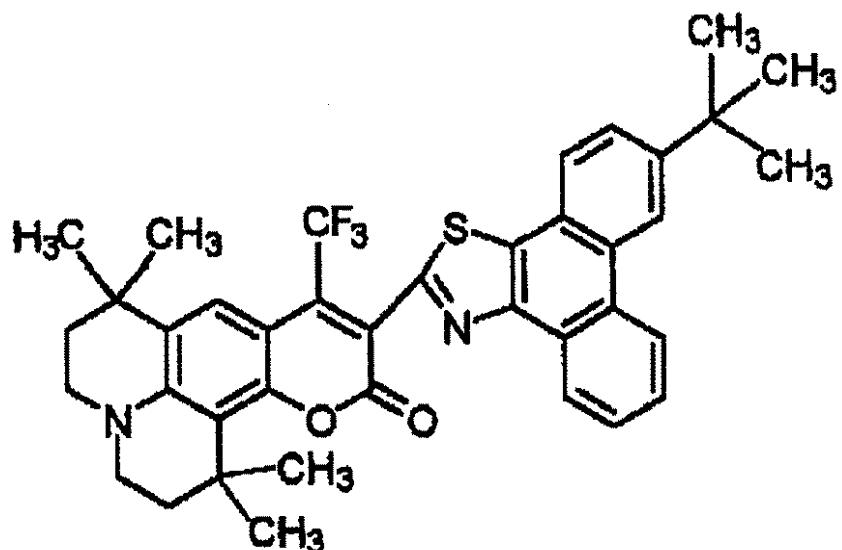
40

50

【0 1 1 2】

【化 2 3】

化学式21：

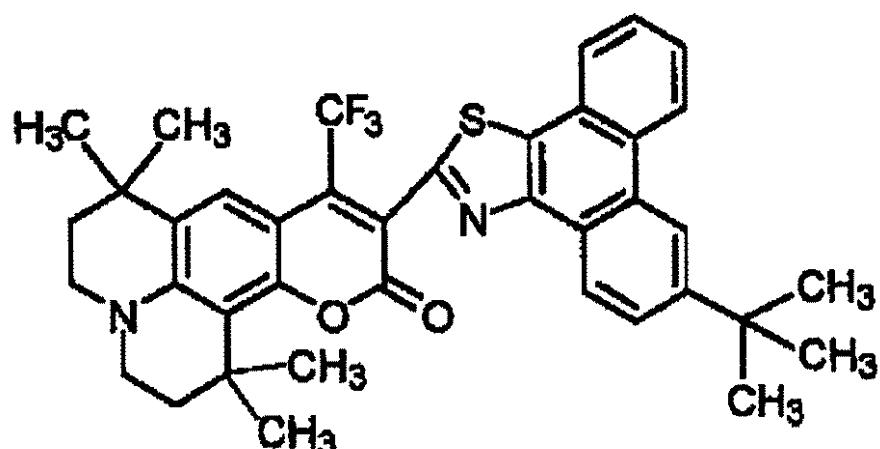


10

【0 1 1 3】

【化 2 4】

化学式22：



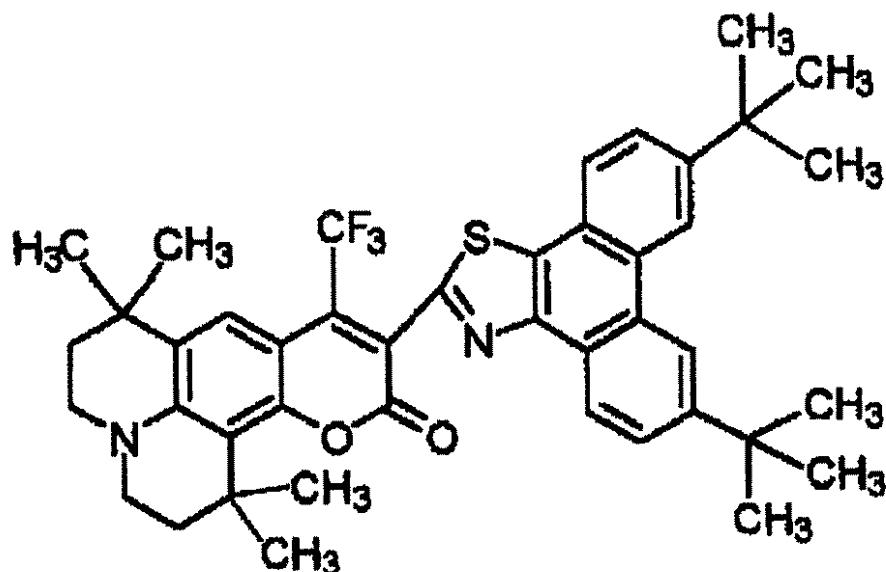
20

30

【0 1 1 4】

【化25】

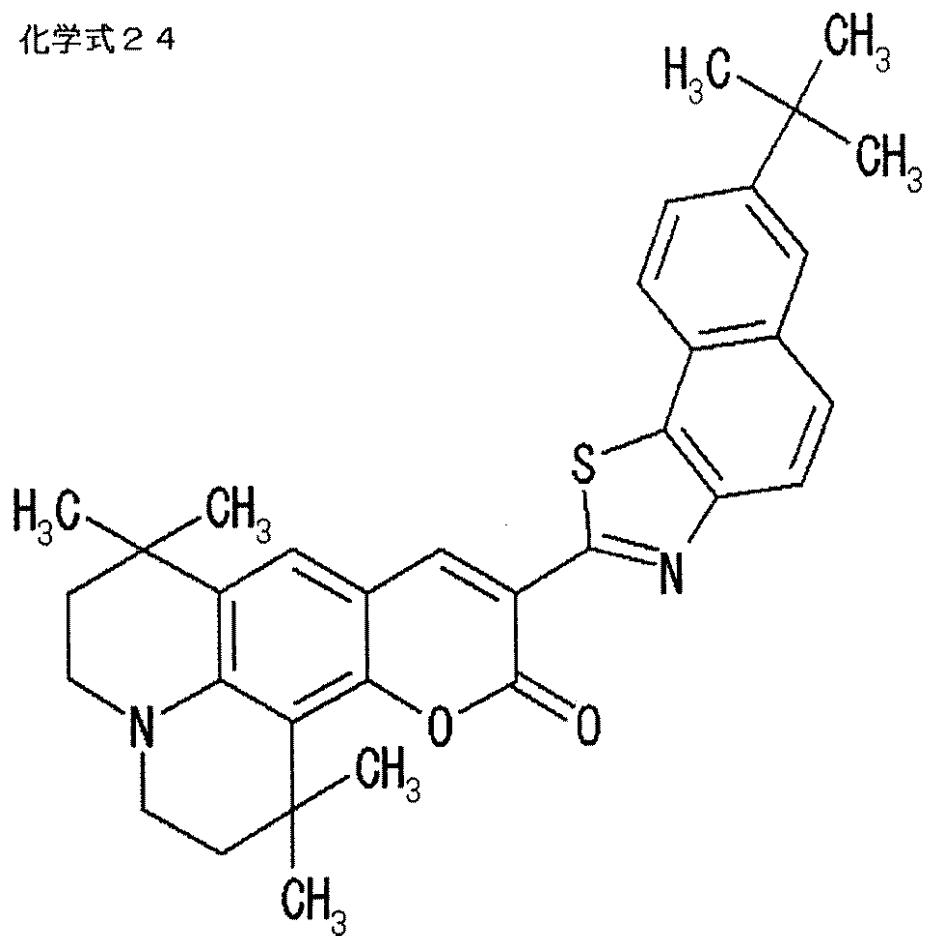
化学式23：



【0115】

【化26】

化学式24



【0116】

熐光材料は、熐光性の材料（熐光色素、熐光ドーパント）であり、ホスト材からのエネ

50

ルギーを得て基底状態に遷移する際に発光する、常温において励起状態の一重項及び三重項から発光を取り出すことのできる材料である。また、燐光材料としては、ホスト材から輸送されたキャリアを再結合し、励起状態となり、基底状態に戻る際に一重項及び三重項からの光を取り出すことのできる材料も採用できる。

燐光材料の添加量(ドープ量)は、一般には、ホスト材に対して0.01重量%以上30重量%以下とされる。

#### 【0117】

燐光材料は、常温において励起状態における一重項状態及び三重項状態からの発光を利用できる材料であれば特に限定なく、発光層用の燐光材料として選択される公知の材料、例えば、ファク-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C2')イリジウム(アセチルアセトナート)、6-ジ(フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2'イリジウム(アセチルアセトナート)、イリジウム(III)ビス[4,6-ジ(フルオロフェニル)-ピリジネート-N,C2']ピコリネート、プラチウム(II)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジネートN,C2')(2,4-ペンタネジオネート)、プラチウム(II)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジネートN,C2')(6-メチル-2,4-ヘプタネジオネート-O,O)、ビス(2-(2'-ベンゾ[4,5-a]チエニル)ピリジネート-プラチウム(II)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジネートN,C3')イリジウム(アセチルアセトナート)などを用いることができる。一般には燐光発光性の重金属錯体を用いられることが多い。

例えば、緑色燐光材料としては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いることができる。赤色燐光材料としては、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H23H-ボルفينプラチナ(I)を用いることができる。また、これらの材料の中心金属を他の金属又は非金属に変えてよい。

#### 【0118】

発光層は、例えば真空蒸着法やスピンドルコート法、キャスト法、LB法等の公知の薄膜化法により、正孔注入輸送層上に設ければよい。

膜厚は、採用する材料にもよるが、一般には1nm~100nm程度であり、好ましくは2~50nm程度である。

#### 【0119】

また、同一層内にドーパントを複数添加することで、発光色が混色化したり、二以上の光を発したり、ホスト材から低エネルギーの第一ドーパントへエネルギー移動した後に、より低いエネルギーの第二ドーパントへエネルギーを効率よく移動させたりすることが可能になる。

ホスト材がドーパントにキャリアを輸送し、キャリアにおいて再結合を起こす機構を採用する場合には、キャリア移動の効率化を図ることができる。

#### 【0120】

なお、発光層が発する光の色度や彩度、明度、輝度等の調整は、発光層を形成する材料の種類の選択と、添加量の調整、膜厚の調整などによって行える。

#### 【0121】

また、前記したように発光層を積層構造とし、各層が少なくとも他の一層とは異なる波長(ピーク波長)の光を発するようにしてもよい。このような積層構造によって白色を表現する場合には、例えば以下のようない層構成を採用すればよい。

- ・(陽極側)/赤色発光層/青色発光層/緑色発光層/(陰極側)
- ・(陽極側)/赤色発光層/緑色発光層/青色発光層/(陰極側)
- ・(陽極側)/緑色発光層/青色発光層/赤色発光層/(陰極側)
- ・(陽極側)/緑色発光層/赤色発光層/青色発光層/(陰極側)
- ・(陽極側)/青色発光層/赤色発光層/緑色発光層/(陰極側)
- ・(陽極側)/青色発光層/緑色発光層/赤色発光層/(陰極側)
- ・(陽極側)/赤色及び緑色発光層/青色発光層/(陰極側)

10

20

30

40

50

- ・(陽極側) / 青色発光層 / 赤色及び緑色発光層 / (陰極側)
- ・(陽極側) / 赤色発光層 / 緑色及び青色発光層 / (陰極側)
- ・(陽極側) / 緑色及び青色発光層 / 赤色発光層 / (陰極側)
- ・(陽極側) / 赤色及び青色発光層 / 緑色発光層 / (陰極側)
- ・(陽極側) / 緑色発光層 / 赤色及び青色発光層 / (陰極側)
- ・(陽極側) / 赤色、緑色及び青色発光層(白色発光層) / (陰極側)

#### 【0122】

以上の層構成では、赤色、緑色及び青色によって白色を表現しているが、青色発光層 / 黄色発光層や水色発光層 / 橙色発光層、緑色発光層 / 紫色発光層のように、補色関係にある色を発して白色を表現しても良い。当然、白色以外の色を表現しても良い。

10

#### 【0123】

青色発光層は、好ましくは、発光色が青色のドーパントとホスト材とを例えれば共蒸着などによって混合して、赤色及び緑色発光層よりも陰極側に形成する。

発光色が青色のドーパントとしては、公知の青色発光用のドーパントを適宜採用でき、例えば、ジスチリルアミン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、アントラセン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、クリセン誘導体、フェナントレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン等を挙げることができる。

#### 【0124】

青色発光層用のホスト材としては、発光色が青色のドーパントの有機EL素子の発光層で用いられる公知のホスト材を適宜採用でき、例えば、ジスチリルアリーレン誘導体、スチルベン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、コロネン誘導体、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム(BA1q)等を挙げることができる。

20

#### 【0125】

発光色が赤色のドーパントとしては、例えば、ユーロピウム錯体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、ポルフィリン誘導体、ナイルレッド、2-(1,1-ジメチルエチル)-6-(2,(2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル-1H,5H-ベンゾ(ij)キノリジン-9-イル)エテニル)-4H-ピラン-4H-イリデン)プロパンジニトリル(DCJTB)、DCM等を挙げることができる。

30

#### 【0126】

発光色が緑色のドーパントとしては、例えば、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体等を挙げることができる。

#### 【0127】

赤色発光層や緑色発光層に用いるホスト材としては、発光色が赤色や緑色のドーパントの有機EL素子の発光層で用いられる公知のホスト材を適宜採用でき、例えば、ジスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアミン誘導体、キノリノラト系金属錯体、トリアリールアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、シロール誘導体、ジカルバゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体、ベンゾピラン誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体等を挙げることができ、A1q3、トリフェニルアミンの4量体、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)が特に好ましく用いられる。

40

#### 【0128】

赤色及び緑色発光層などの複数色を発する発光層は、例えば、それぞれの色を発するドーパントとホスト材とを共蒸着などによって混合させて形成することができる。

#### 【0129】

発光層の発光色の調整手法には以下のようない法もある。これらの一つは複数の手法を用いて発光色を調整すればよい。

#### 【0130】

50

- ・発光層よりも光取り出し側にカラーフィルタを設けて調整する手法。

カラーフィルタは、透過する波長を限定することで発光色を調整する。カラーフィルタとしては、例えば青色のフィルターとしては酸化コバルト、緑色のフィルターとしては酸化コバルトと酸化クロムの混合系、赤色のフィルターとしては酸化鉄などの公知の材料を用い、例えば真空蒸着法などの公知の薄膜成膜法を用いて基板2上に形成してもよい。

#### 【0131】

- ・発光を促進したり阻害したりする材料を添加して発光色を調整する手法。

例えば、ホスト材からエネルギーを受け取り、このエネルギーをドーパントへ移す、いわゆるアシストドーパントを添加し、ホスト材からドーパントへのエネルギー移動を容易にできる。アシストドーパントとしては、公知の材料から適宜選択され、例えば上記したホスト材やドーパントとして利用できる材料から選択されることがある。

#### 【0132】

- ・発光層よりも光取り出し側にある層（基板2を含む）に、波長を変換する材料を添加して発光色を調整する手法。

この材料としては公知の波長変換材料を用いることができ、例えば、発光層から発せられた光を他の低エネルギー波長の光に変換する蛍光変換物質を採用することができる。蛍光変換物質の種類は目的とする有機EL装置から出射させようとする光の波長と発光層から発せられる光の波長とに応じて適宜選択される。また、蛍光変換物質の使用量は濃度消光を起さない範囲内でその種類に応じて適宜選択可能であるが、透明樹脂（未硬化のもの）に対して $10^{-5}$ ～ $10^{-4}$ モル／リットル程度が適当である。蛍光変換物質は1種のみを用いてもよいし、複数種を併用してもよい。複数種を併用する場合には、その組合せにより青色光、緑色光および赤色光以外に、白色光や中間色の光を放出することができる。蛍光変換物質の具体例としては、下記(a)～(c)に示す物質が挙げられる。

#### 【0133】

- (a) 紫外光によって励起されて青色光を放出するもの

1,4-ビス(2-メチルスチリン)ベンゼン、トランス-4,4-ジフェニルスチルベン等のスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン等のクマリン系色素、4,4-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル等の芳香族ジメチリディン系色素。

#### 【0134】

- (b) 青色光によって励起されて緑色光を放出するもの

2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-トリフルメチルキノリジノ(9,9a,1-g)クマリン(クマリン153)等のクマリン色素等。

#### 【0135】

- (c) 青色から緑色にかけての波長の光によって励起されて橙色から赤色にかけての波長の光を放出するもの

4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリルリル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-フェニル-6-(2-(9-ユロリジル)エテニル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ジ(2-(9-ユロリジル)エテニル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(2-(9-ユロリジル)エテニル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(2-(9-ユロリジル)エテニル)-4H-チオピラン等のシアニン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)-ピリジウム-パーコラレイト(ピリジン1)等のピリジン系色素、ローダミンB、ローダミン6G等のキサンチン系色素、オキサジン系色素等。

#### 【0136】

##### 《電子注入輸送層》

電子注入輸送層は、陰極と発光層との間に設けられる層であり、陰極から注入された電子を発光層へ輸送する層であり、有機EL素子に以下の性質を付与する。

- ・駆動電圧が低くなる。

10

20

30

40

50

- ・陰極から発光層への電子注入が安定化するため、長寿命化する。
- ・陰極と発光層との密着性が上がるため、発光面の均一性を高くできる。
- ・陰極の突起などを被覆し、素子欠陥を減少できる。

#### 【0137】

電子注入輸送層形成用の材料としては、光伝導材料の電子注入材料として用いることができる公知の材料や、有機EL装置の電子注入輸送層に使用されている公知の材料の中から任意の材料が選ばれ、一般的には電子親和力が陰極の仕事関数と発光層の電子親和力の間になるような材料が用いられる。

具体的には、1,3-ビス[5'--(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2'-イル]ベンゼンや2-(4-ビフィニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール誘導体や；3-(4'-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4"-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体；なども用いることができる。トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、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ノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、アントラキノジメタン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、シロール誘導体、フェナントロリン誘導体、イミダゾピリジン誘導体等も用いることができる。  
10

#### 【0138】

また、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム、5-ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5-ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩などの有機金属錯体も好適に選択されるが、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体も特に好適に選択される。具体例としては、オキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムやトリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムなどが挙げられる。また、これらの金属錯体の中心金属がインジウム、マグネシウム、銅、カルシウム、スズ、亜鉛又は鉛に置き代わった金属錯体なども挙げられる。メタルフリーあるいはメタルフタロシアニン又はそれらの末端がアルキル基、スルホン基などで置換されているものも好ましく用いられる。  
20  
30

#### 【0139】

電子注入輸送層は、上記したような材料一種のみで形成してもよく、複数を混合して形成してもよい。また、同一組成又は異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

#### 【0140】

電子注入輸送層は、上記したような材料を用いて、スパッタリング法やイオンプレーティング法、真空蒸着法、スピンドルコート法、電子ビーム蒸着法などの公知の薄膜形成法によって形成される。

膜厚は、用いる材料によっても異なるが、通常は5nm～5μmである。

#### 【0141】

なお、電子注入輸送層は、発光層よりも光取り出し側に設けられる場合には、取り出す光に対して透明である必要がある。そのため、上記したような電子注入輸送層を形成可能な材料の中から、薄膜化された際に上記光に対して透明な材料が適宜選択され、一般には取り出す光に対する透過率が10%よりも大きくなるように設定される。  
40

#### 【0142】

##### 《その他の層、添加剤》

本実施の形態に係る有機EL素子には、上記層以外の公知の層を設けてもよく、また、構成する層に公知の添加剤(ドーパント)等を添加させても(ドーピングしても)よい。

#### 【0143】

例えば、電子輸送層や正孔輸送層、正孔注入層等、前記した層構成例で示した層を設け  
50

る場合には、これらの層に担わせる機能（キャリア輸送機能、キャリア注入機能）に着目し、前記したような材料の中から適当な材料を選択し、前記した各層等同様に作製すればよい。

また、例えば、以下のようにも変形できる。

#### 【0144】

##### 上記した層間に設ける層

層同士の密着性を向上させたり、電子注入性又は正孔注入性を向上させたりするための層を設けてもよい。

例えれば、陰極を形成する材料と電子注入輸送層を形成する材料とを共蒸着させた陰極界面層（混合電極）を両者の間に設けてもよい。これにより、発光層と陰極との間に存在する電子注入のエネルギー障壁を緩和できる。また、陰極と電子注入輸送層との密着性を向上させることもできる。

陰極界面層形成用の材料は、陰極界面層に以上の性能を付与する材料であれば特に制限なく採用でき、公知の材料も用いることができる。例えれば、フッ化リチウム、酸化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化物、塩化物、硫化物等を用いることができる。陰極界面層は、単独の材料で形成してもよいし、複数の材料によって形成してもよい。

膜厚は0.1nm～10nm程度であり、好ましくは0.3nm～3nmである。

陰極界面層は陰極界面層内で膜厚を均一に形成してもよいし、不均一に形成してもよく、島状に形成してもよく、真空蒸着法などの公知の薄膜成膜法によって形成することができる。

#### 【0145】

上記したような各層間の少なくとも一つに、正孔や電子、励起子等の移動を阻止する層（ロック層）を設けても良い。例えれば、発光層の陰極側に隣接して、正孔が発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、ホール・ロック層を設けても良い。ホール・ロック層形成用の材料としては、例えれば、トリアゾール誘導体やオキサジアゾール誘導体、BA1q、フェナントロリン誘導体などの既知の材料を挙げることができるが、特にこれに限定されることはない。

#### 【0146】

上記したような各層間の少なくとも一つに、正孔や電子の注入障壁を緩和する層（バッファ層）を設けても良い。例えれば、陽極とホール注入輸送層輸送層、又は陽極に隣接して積層される有機層の間に、ホール注入に対する注入障壁を緩和する目的でバッファ層を挿入してもよい。このバッファ層形成用の材料としては、例えれば銅フタロシアニンなどの既知の材料が用いられるが、特にこれに限定されることはない。

#### 【0147】

##### 保護層

有機EL素子が酸素や水分と接触するのを防止する目的で、基板と反対側に、保護層（封止層、パッシベーション膜）を設けてもよい。

保護層に使用する材料としては、例えれば、有機高分子材料、無機材料、さらには光硬化性樹脂などを挙げることができ、保護層に使用する材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。保護層は、一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

有機高分子材料の例としては、クロロトリフルオロエチレン重合体、ジクロロジフルオロエチレン重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体とジクロロジフルオロエチレン重合体との共重合体等のフッ素系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート等のアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂などを挙げることができる。

10

20

30

40

50

無機材料としては、ポリシラザン、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属硫化物などを挙げることができる。

#### 【0148】

なお、以上のような材料に、前記した蛍光変換物質を添加してもよい。

また、有機EL素子を、例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト添加フルオロカーボン油などの不活性物質中に封入して保護することができる。

#### 【0149】

当然、缶封止によって保護しても良い。具体的には、外部からの水分や酸素を遮断する目的で、有機層を封止板、封止容器等の封止部材により封止してもよい。封止部材を背面側の電極側のみに設置しても、有機EL素子全体を封止部材で覆ってもよい。有機層を封止でき外部の空気を遮断することができれば、封止部材の形状、大きさ、厚さ等は特に限定されない。封止部材に用いる材料としては、ガラス、ステンレススチール、金属（アルミニウム等）、プラスチック（ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリカーボネート等）、セラミック等が使用できる。

#### 【0150】

封止部材を有機EL素子に設置する際には、適宜封止剤（接着剤）を用いてもよい。有機EL素子全体を封止部材で覆う場合は、封止剤を用いずに封止部材同士を熱融着してもよい。封止剤としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂等が使用可能である。

#### 【0151】

さらに封止容器と有機EL素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を挿入してもよい。水分吸収剤は特に限定されず、具体例としては酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等が挙げられる。不活性液体としてはパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤（パーカーフルオロアルカン、パーカーフルオロアミン、パーカーフルオロエーテル等）、塩素系溶剤、シリコーンオイル類等が使用可能である。

#### 【0152】

正孔注入輸送層、電子注入輸送層へのドーピング

正孔注入輸送層や電子注入輸送層に、蛍光材料又は発光材料などの有機発光材料（ドーパント）をドープし、これらの層でも光を発するようにしてもよい。

#### 【0153】

陰極に隣接する層へのアルカリ金属やアルカリ金属化合物のドーピング

陰極にアルミニウムなどの金属を用いる場合に、陰極と有機発光層31との間のエネルギー障壁を緩和するために、陰極に隣接する層へアルカリ金属やアルカリ金属化合物をドーピングしてもよい。添加した金属や金属化合物により有機層が還元されてアニオンが生成するため、電子注入性が高まり、印加電圧が低くなる。アルカリ金属化合物としては、例えは酸化物、フッ化物、リチウムキレートなどが挙げられる。

#### 【0154】

##### ・陽極12形成材料を変形する例

陽極12を形成する材料は、クロムに限らず、他の金属やITO等の透明導電材料で形成してもよい。なお、仕事関数が大きいものの方が正孔を注入し易いため好ましく採用されうる。仕事関数（単位eV）は、クロムが4.5、ニッケルが5.15、金が5.1、パラジウムが5.55、ITOが4.8、銅が4.65である。

より具体的には次のように構成することができる。

#### 【0155】

陽極は、正孔注入輸送層等の有機層に正孔を注入する電極である。したがって、陽極形

10

20

30

40

50

成用の材料は、この性質を陽極に付与する材料であればよく、一般には金属、合金、電気伝導性の化合物及びこれらの混合物等、公知の材料が選択され、表面（正孔注入輸送層1と接する面）の仕事関数が4eV以上になるように製造される。

陽極形成用の材料としては、例えば以下のものがある。

#### 【0156】

I TO（インジウム-スズ-オキサイド）、IZO（インジウム-亜鉛-オキサイド）、酸化スズ、酸化亜鉛、亜鉛アルミニウム酸化物、窒化チタン等の金属酸化物や金属窒化物；

金、白金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、鉛、クロム、モリブデン、タンゲステン、タンタル、ニオブ等の金属；

これらの金属の合金やヨウ化銅の合金等、

ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリフェニレンスルフィド等の導電性高分子など。

#### 【0157】

陽極は、発光層よりも光取り出し側に設けられる場合には、一般に、取り出す光に対する透過率が10%よりも大きくなるように設定される。可視光領域の光を取り出す場合には、可視光領域で透過率の高いITOが好適に用いられる。

反射性電極として用いられる場合には、以上のような材料の内、外部へ取り出す光を反射する性能を備えた材料が適宜選択され、一般には金属や合金、金属化合物が選択される。

#### 【0158】

陽極は、上記したような材料一種のみで形成してもよく、複数を混合して形成してもよい。また、同一組成又は異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

#### 【0159】

陽極の抵抗が高い場合には、補助電極を設けて抵抗を下げるといい。補助電極は、銅、クロム、アルミニウム、チタン、アルミニウム合金、銀合金等の金属もしくはこれらの積層物が陽極に部分的に併設された電極である。

#### 【0160】

陽極は、上記したような材料を用いて、スパッタリング法やイオンプレーティング法、真空蒸着法、スピンドル法、電子ビーム蒸着法などの公知の薄膜形成法によって形成される。

また、陽極表面を洗浄するために、UVオゾン洗浄やプラズマ洗浄を行うといい。また、プラズマ洗浄を行うことで、陽極表面の仕事関数を変えることもできる。有機EL素子の短絡や欠陥の発生を抑制するためには、粒径を微小化する方法や成膜後に研磨する方法により、表面の粗さを二乗平均値として20nm以下に制御するとよい。

#### 【0161】

陽極の膜厚は、使用する材料にもよるが、一般に5nm~1μm程度、好ましくは10nm~1μm程度、さらに好ましくは10~500nm程度、特に好ましくは10nm~300nm程度、望ましくは10~200nmの範囲で選択される。

陽極のシート電気抵抗は、好ましくは、数百 / 以下、より好ましくは、5~50 / 程度に設定される。

#### 【0162】

- ・陽極12に光反射性を持たせない構成例

陽極12は光に対する反射性を有していないともよい。

ただし、反射性を有する方が発光層17, 22から陽極12側に向かった光が陽極12で反射されて陰極14側から出射されるため、陽極12の反射光を利用しない形態に比較して、陰極14から出射する光量を多くすることができる。したがって、発光層17, 22の発光量を少なくしても必要な光量を得ることができ、消費電力量を低減することができる。

## 【0163】

- ・非透明基板を採用した構成

基板11は透明でなくてもよい。例えば金属、セラミックス等の硬質材を使用してもよく、樹脂等のフレキシブル基板を使用してもよい。

基板は、具体的には以下のように構成すればよい。

## 【0164】

基板は、有機EL素子を支える、主として板状の部材である。有機EL素子は、構成する各層が非常に薄いため、一般に基板によって支えられた有機ELデバイスとして作製される。

## 【0165】

基板は、有機EL素子が積層される部材であるため、平面平滑性を有していることが好ましい。

また、基板は、発光層よりも光取り出し側にある場合には取り出す光に対して透明とされる。

## 【0166】

基板としては、上記した性能を有していれば公知のものを用いることができる。一般には、ガラス基板やシリコン基板、石英基板などのセラミックス基板や、プラスチック基板が選択される。また、金属基板や支持体に金属泊を形成した基板なども用いられる。さらに、同種又は異種の基板を複数組み合わせた複合シートからなる基板を用いることもできる。

## 【0167】

なお、上記実施の形態においては、上記(i)のように陰極の抵抗値を規定したが、このように規定する代わりに、以下のように陰極のシート抵抗を規定しても、前記同等の良好な透明陰極を備えたトップエミッション型の有機EL素子を提供できる。

- ・陰極のシート抵抗を0 / を超えて10 / 以下となるようにする。

## 【0168】

また、上記(i)のように陰極の抵抗値を規定しなくても、良好な透明陰極を備えたトップエミッション型の有機EL素子を提供できる。つまり、下記(ii)のように構成すれば、透明陰極としてITOを採用した従来のトップエミッション型の有機EL素子と比較して、同等以上の性能を有するトップエミッション型の有機EL素子が得られ、さらに上記(i)のように陰極の抵抗値を規定したり、上記したように陰極のシート抵抗を規定したりすると極めて良好な有機EL素子を得ることができる。

## 【0169】

(ii)陽極、有機層及び陰極が基板上に順次積層され、有機層から発せられた光を基板とは反対側、つまり陰極側から取り出すトップエミッション型の素子において、陰極を以下のようにした有機EL素子。

- ・電子注入層と被覆層とで構成されている。
- ・電子注入層は、金属、金属合金又は金属化合物を材料として透明に形成され、有機層と接するように設けられる。
- ・被覆層は、金属又は金属合金を材料として透明に形成され、電子注入層の有機層と対向する面とは反対側の面を覆うように形成され、電子注入層を外部から保護する。

## 【0170】

また、上記説明からも明らかなように、上記陰極は、ITOによる従来の透明陰極と比して同等以上の作用効果を有することから、トップエミッション型素子用としてのみに限定されず、ボトムエミッション型素子用としても用いることができる。さらに換言すれば、上記陰極は、有機層を基準にして光取出側に配置される場合に、前記したように極めて良好な電極として機能し、従来のITOによる透明陰極に代わりうる。より具体的には、下記(iii)~(v)のいずれかの有機EL素子は、従来のITOにより形成された透明陰極を備えた有機EL素子に代わりうる。

## 【0171】

10

20

30

40

50

( i i i ) 陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層され、かつ前記発光層の発光が、当該発光層を基準にして少なくとも陰極側から取り出される有機 E L 素子であって、

前記陰極は、金属、金属合金又は金属化合物を材料として透明に形成された電子注入層と、前記電子注入層の前記有機層に対向する面と反対側の面を覆い、前記電子注入層を保護する役割を果たす金属又は金属合金により透明に形成された被覆層とから構成され、前記陰極の抵抗値が、前記陰極と同形状でかつ同位置に形成された ITO (インジウム錫酸化物) 製の透明電極の抵抗値以下となるように形成されている有機 E L 素子。

#### 【 0 1 7 2 】

( i v ) 陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層され、かつ前記発光層の発光が、当該発光層を基準にして少なくとも陰極側から取り出される有機 E L 素子であって、

前記陰極は、金属、金属合金又は金属化合物を材料として透明に形成された電子注入層と、前記電子注入層の前記有機層に対向する面と反対側の面を覆い、前記電子注入層を保護する役割を果たす金属又は金属合金により透明に形成された被覆層とから構成され、シート抵抗が 0 / を超えて 10 / 以下となるように形成されていることを特徴とする有機 E L 素子。

#### 【 0 1 7 3 】

( v ) 陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層され、かつ前記発光層の発光が、当該発光層を基準にして少なくとも陰極側から取り出される有機 E L 素子であって、

前記陰極は、金属、金属合金又は金属化合物を材料として透明に形成された電子注入層と、前記電子注入層の前記有機層に対向する面と反対側の面を覆い、前記電子注入層を保護する役割を果たす金属又は金属合金により透明に形成された被覆層とから構成されていることを特徴とする有機 E L 素子。

#### 【 0 1 7 4 】

( v i ) 陽極と、少なくとも発光層を含む有機層と、陰極とが基板上に順次積層され、かつ前記発光層の発光が前記基板とは反対側から取り出される有機 E L 素子であって、

前記有機層が、蛍光ドーパントを含む発光層と燐光ドーパントを含む発光層とを含み、前記蛍光ドーパントを含む発光層が前記燐光ドーパントを含む発光層よりも陰極側に積層されていることを特徴とする有機 E L 素子。

#### 【 0 1 7 5 】

なお、上記 ( i ) の有機 E L 素子のみならず、( i i ) ~ ( v i ) のいずれの素子も、それぞれ ( i ) の素子と同様に変形することができ、また、上記変形例を組み合わせた構成にすることもできる。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 1 7 6 】

【図 1】第 1 の実施の形態の有機 E L 素子の模式図。

【図 2】第 2 の実施の形態の有機 E L 素子の模式図。

#### 【 符号の説明 】

#### 【 0 1 7 7 】

1 0 , 2 0 ... 有機 E L 素子、1 1 ... 基板、1 2 ... 陽極、1 3 , 2 1 ... 有機層、1 4 ... 陰極、1 7 , 2 2 ... 発光層、1 8 ... 電子注入層、1 9 ... 被覆層。

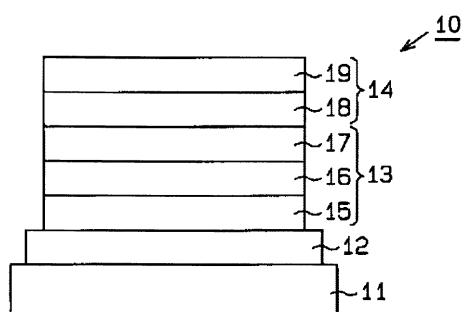
10

20

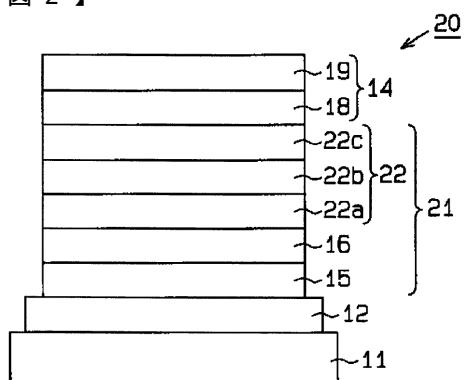
30

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 中川 敏  
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 竹内 万善  
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 長柄 良明  
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 飯島 敏樹  
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 川澄 一仁  
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内

F ターム(参考) 3K007 CB01 DB03