(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/156405 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/02 (2006.01) *H05B 33/28* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054217

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 21 日(21.02.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-062199 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 元村　勇也(MOTOMURA Yuya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 板井　雄一郎(ITAI Yuichiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 諸橋　佳奈(MOROHASHI Kana); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高松　猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階　航栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

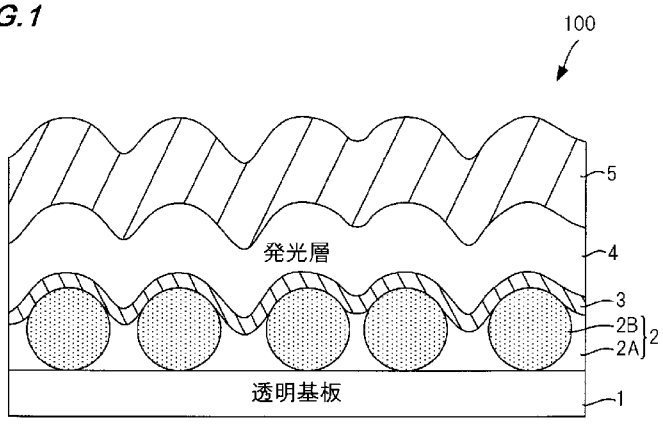
[続葉有]

(54) **Title**: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称 : 有機電界発光素子

[図1]

FIG.1



1... TRANSPARENT SUBSTRATE
4... LIGHT-EMITTING LAYER

(57) **Abstract**: Provided is an organic electroluminescent element that is low-cost and that can have an increased light extraction efficiency across a wide band. The organic EL element (100) is provided with: an optical layer (2) that is formed on a transparent substrate (1), has a uniform refractive index, and has concavities/convexities at the surface at the reverse side from the transparent substrate (1); a transparent electrode (3) formed on the optical layer (2); a light-emitting layer (4) formed on the transparent electrode (3); and a reflecting electrode (5) formed on the light-emitting layer (4). The optical layer (2) is configured from a binder layer (2A) and particles (2B). The size of the particles (2B) is no greater than 1000 nm, and the gap between convex portions of the surface of the optical layer (2) varies in the range of 100-1000 nm. If the frequency of occurrence of the most commonly present gap in the optical layer (2) is "1", the frequency of occurrence of a 1000 nm gap is at least 0.5.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/156405 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

広帯域での光取り出し効率を向上させることのできる安価な有機電界発光素子を提供する。 有機ＥＬ素子１００は、透明基板１上に形成され、透明基板１とは反対側の表面に凹凸を有する屈折率が均一な光学層２と、光学層２上に形成される透明電極３と、透明電極３上に形成される発光層４と、発光層４上に形成される反射電極５とを備える。光学層２は、バインダ層２Ａと粒子２Ｂとにより構成される。粒子２Ｂの粒径は１０００ｎｍ以下であり、光学層２の表面にある凸部同士の間隔は１００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲でばらついている。光学層２において最も多く存在する上記間隔の出現頻度を"１"としたとき、１０００ｎｍの上記間隔の出現頻度が０．５以上である。

明　細　書

発明の名称 ： 有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光（ＥＬ：エレクトロルミネセンス）素子に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ素子は、透明基板上に、透明電極と、発光層と、反射電極とをこの順に積層した構造が一般的である。

[0003] このような有機ＥＬ素子において、透明基板からの光取り出し効率を高めるための様々な工夫がなされている。

[0004] 例えば、特許文献１～４には、透明基板と透明電極の間の界面にランダムな凹凸を設けることで、広い波長領域での光取り出し効率を向上させた有機ＥＬ素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２００３－２４３１５２号公報

特許文献2：日本国特開２００６－２３６７４８号公報

特許文献3：日本国特開２０１２－１７８２７９号公報

特許文献4：日本国特開２０１２－２８３０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１～４には、透明基板と透明電極の間の界面に設ける凹凸の間隔を、どの程度ランダムにすれば光取り出し効率を向上させられるかについては考慮されていない。また、金型等を用いて凹凸を形成しているため、凹凸の間隔を細かく制御することが難しく、製造コストが高くなる。

[0007] 本発明の目的は、広い波長領域での光取り出し効率を向上させることのできる安価な有機電界発光素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の有機電界発光素子は、透明基板と、上記透明基板上に形成され、上記透明基板とは反対側の表面に凹凸を有する屈折率が均一な光学層と、上記光学層上に形成される透明電極と、上記透明電極上に形成される発光層と、上記発光層上に形成される反射電極と、を備え、上記光学層は、バインダ層と、上記バインダ層に埋められる粒子とにより構成され、上記粒子の粒径は１０００ｎｍ以下であり、上記光学層の表面にある凸部同士の間隔は、１００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲でばらついており、上記光学層において最も多く存在する上記間隔の出現頻度を“１”としたとき、１０００ｎｍの上記間隔の出現頻度が０．５以上であるものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、広い波長領域での光取り出し効率を向上させることのできる安価な有機電界発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態を説明するための有機ＥＬ素子の断面構成を示す図

[図2]光学層２の一部領域を発光層４側から見たときの図

[図3]実施例の有機ＥＬ素子の凸部間隔の分布を示す図

[図4]実施例の有機ＥＬ素子の凸部間隔の分布を示す図

[図5]比較例の有機ＥＬ素子の凸部間隔の分布を示す図

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

[0012] 図１は、本発明の一実施形態を説明するための有機ＥＬ素子の断面構成を示す図である。

[0013] 有機ＥＬ素子１００は、透明基板１と、透明基板１上に形成された透明基板１側の表面に凹凸を有する屈折率が均一な光学層２と、光学層２上に形成された透明電極３と、透明電極３上に形成された、有機又は無機の発光材料からなる有機発光層又は無機発光層を含む発光層４と、発光層４上に形成さ

れた反射電極５と、を備える。光学層２と透明電極３の間には補助配線があってもよい。発光層４は、必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等を含んでいてもよい。

[0014] 透明電極３と反射電極５のうち、一方は陽極、他方は陰極である。これら陽極と陰極との間に直流電圧を印加すると、陰極及び陽極から発光層４に含まれる有機発光層又は無機発光層に電子及び正孔が注入され、それらの再結合によって励起子が生成され、この励起子が失活する際の光の放出により、発光層４が発光する。発光層４から発せられた光を透明基板１側に取り出すことで、有機ＥＬ素子１００を照明や表示素子等に利用することができる。本実施形態では、発光層４として白色光を発光するものを用いる。

[0015] 透明基板１は、発光層４から発せられる光を十分に透過できる材料で構成されたものであればよく、例えばガラス基板、樹脂基板等が用いられる。

[0016] 光学層２は、光の回折現象により、透明基板１側に取り出すことのできる光を増やすために設けられる。

[0017] 光学層２は、バインダ層２Ａと、バインダ層２Ａに埋められた多数の粒子２Ｂとにより構成される。この多数の粒子２Ｂにより、光学層２の透明基板１とは反対側の表面に凹凸が形成される。粒子２Ｂは、図１では球状としているが、三角柱、四角柱等、様々な形状のものが用いられる。

[0018] 光学層２の表面にある凹凸の凸部同士の間隔は、可視光の波長域（一般的には３８０ｎｍ～７８０ｎｍ）を含みかつこの波長域よりも広い波長範囲でばらついている。このように、回折格子の格子間隔に相当する凸部同士の間隔がばらついていることで、可視光の波長域のうちの特定波長の光のみでなく、この波長域にある多くの波長の光で、光取り出し効率を向上させることが可能となる。

[0019] なお、上記波長範囲は、可視光の種々の波長において光取り出し効率を高めるために、１００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲としておくのがよい。

[0020] 凸部同士の間隔は、光学層２の表面に形成される全ての凸部と、この全ての凸部の各々に隣接する他の凸部との間隔のことを言う。ここで、隣接する

２つの凸部とは、この２つの凸部の頂部同士を結ぶ直線上に、この２つの凸部以外の別の凸部が配置されないもののことを言う。

[0021] 図２は、光学層２の一部領域を発光層４側から見たときの図であり、凸部同士の間隔を説明するための図である。図２に示す一部領域には、上記定義にしたがい、凸部の間隔として、符号２０，２１，２２，２３，２４，２５で示す６つの間隔が存在する。

[0022] 発明者は、光学層２の粒子２Ｂの粒径が１０００ｎｍ以下であり、更に、光学層２の表面に形成される凸部同士の間隔のうち、最も多く存在する第一の長さの間隔の出現頻度を “１”としたとき、上記波長範囲における長波長側の端部の波長と同じ第二の長さ（＝１０００ｎｍ）の間隔の出現頻度が０．５以上となっていることで、凸部同士の間隔を単にランダムにする場合と比較して、光取り出し効率を向上させられることを見出した。

[0023] なお、粒子２Ｂの粒径とは、粒子の平面視における面積に相当する大きさの円の直径である。光学層２における粒子２Ｂの粒径は２００ｎｍ～８００ｎｍの範囲であることが好ましく、３００ｎｍ～６００ｎｍの範囲であることがより好ましい。

[0024] 更に、発明者は、光学層２に含まれる全ての長さの上記間隔毎にその出現頻度をプロットした場合に、上記第一の長さから上記第二の長さの間において、出現頻度が非単調減少となっていることで、光取り出し効率を更に向上させられることを見出した。

[0025] 光学層２に含まれる全ての長さの上記間隔は、光学層２の凹凸が形成される面をレーザー顕微鏡によって撮像して得た顕微鏡画像に高速フーリエ変換（ＦＦＴ）処理を行うことで測定可能である。

[0026] ここまでは、光学層２の凸部同士の間隔の条件について説明したが、光学層２の表面に形成される凹凸の平均高さが大きすぎると、光学層２上に形成される透明電極３と反射電極５との間でリークが発生してしまう。このため、光学層２の表面に形成される凹凸の平均高さは２００ｎｍ以下にすることが好ましい。もちろん、リーク対策を他の手段（発光層４を平坦にする等）

で行えば、凹凸の平均高さは２００ｎｍより大きくしても構わない。凹凸の平均高さの下限値は、回折現象が期待できる程度の凹凸が形成されればよく、２０ｎｍ程度としておくのがよい。

[0027] なお、凹凸の平均高さは、凹凸の凹部の底部から凸部の頂部までの高さの平均のことを意味し、例えば次のようにして求めることができる。

[0028] 凹凸パターンを原子間力顕微鏡などにより観察し、その観察から表面微細凹凸体の断面図を得る。１つの凹部の底までの深さは、両隣の２つの凸部の頂部から凹部の底までの距離の和の１／２である。そこで、無作為に抽出した１０個以上の各凹部について、このように両隣の２つの凸部の頂部から凹部の底までの距離の和を求め、更にその１／２をそれぞれ求め、得られた値の平均値を平均高さとする。

[0029] 以上のような構成の光学層２は、例えば、アクリル等の樹脂製の粒子を分散させたバインダを透明基板１に塗布することによって形成することができる。

[0030] 光学層２に用いられるバインダ層の材料としては、透明性のある適宜の樹脂が用いられる。

[0031] この樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン、ポリアクリルニトリル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ジアクリルフタレート樹脂、セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、その他の熱可塑性樹脂や、これらの樹脂を構成する単量体の２種以上の共重合体等が挙げられる。

[0032] 光学層２は、透明電極３から入射する光が内部において散乱しないように、バインダ層２Ａの屈折率と粒子２Ｂの屈折率との関係を定めておくのがよい。

[0033] バインダ層２Ａの屈折率と粒子２Ｂの屈折率の差を０．１以下、好ましく

は０．０５以下とすることで、光学層２の屈折率を実質的に均一にすることができ、光学層２内部での光の散乱を効果的に防ぐことができる。この結果、光学層２に入射した光が散乱によって発光層４側に戻る量を減らすことができ、有機ＥＬ素子１００の光取り出し効率を高くすることができる。

[0034] また、光学層２と透明基板１との界面での光の散乱を防ぐためにも、バインダ層２Ｂと透明基板１とはほぼ同じ屈折率にしておくことが好ましい。

[0035] 透明電極３は、発光層４から発せられる光を十分に透過でき、かつ、発光層４に含まれる材料よりも導電性が十分に高い導電性材料で構成された電極である。透明電極３の材料には、例えばＩＴＯや、ＰＥＤＯＴ－ＰＳＳ等の導電性高分子が用いられる。

[0036] 透明電極３に用いられる導電性高分子としては、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセチレン、ポリカルバゾール、ポリアセチレン、ポリエチレンジオキシチオフェン等の導電性高分子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらを単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

[0037] 図１に示すように、透明電極３は、光学層２の表面にある凹凸の形状を反映した形状となっており、透明電極３の発光層４側の表面には、光学層２側の表面と同等の凹凸が形成される。

[0038] 図１では、発光層４の反射電極５側の面には、透明電極３の発光層４側の面に形成された凹凸を反映した形状の凹凸が形成されている。しかし、発光層４の反射電極５側の面は、平坦であってもよい。

[0039] 反射電極５は、発光層４から発せられる光を反射することができ、かつ、発光層４に用いられる材料よりも導電性の十分に高い導電性材料で構成される。反射電極５は、例えばアルミニウム、銀等が用いられる。

[0040] 次に、有機ＥＬ素子１００の製造方法の一例を説明する。

[0041] （ガラス基板表面処理）

ガラス基板（コーニング社製、Ｅａｇｌｅ　ＸＧ、屈折率１．５１）を洗浄容器に入れ、中性洗剤中で超音波洗浄した後、純水中で超音波洗浄し、１

２０℃で１２０分間加熱乾燥を行った。ガラス基板はシランカップリング処理を行った。

[0042]（光学層形成工程）

バインダとしてＴＭＰＴ（新中村化学工業株式会社製）２５００ｍｇ及びＥＡ－２００（大阪ガスケミカル株式会社製）６５０ｍｇと、溶媒としてＰＧＭＥ（プロピレングリコールモノメチルエーテル）１２０００ｍｇ及びＭＥＫ（メチルエチルケトン）４５００ｍｇとを、ローラー、スターラーにより攪拌し、十分に混合させてバインダ層材料液を形成する。

[0043] 次に、このバインダ層材料液に対し、架橋アクリル系粒子（テクポリマー（積水化成品工業株式会社製、登録商標））合計４５００ｍｇと、重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン社製）３０ｍｇを添加し、スターラーにて攪拌して光学層２の材料液を形成する。

[0044] ガラス基板にワイヤーバーを用いて上記光学層２の材料液を塗布し、その後、ＵＶ照射（３６５ｎｍ）を１０分間行い硬化させて、光学層２を形成する。

[0045] こうしてできた光学層２に含まれる粒子２Ｂの数をＮとし、光学層２が形成される透明基板１上の平面領域内に粒子２Ｂが重ならないように最密に配置したときの粒子２Ｂの数をＭとしたとき、Ｎ＝α×Ｍ（αは１以上の自然数）である場合、光学層２の粒子密度はαであるという。

[0046] 光学層２の凸部同士の間隔に関する上記条件は、材料液に含まれる粒子の粒径と上記αの値とを調整することで実現可能である。粒子密度αは１．５以上が好ましく、２以上がより好ましい。

[0047]（透明電極形成工程）

光学層２上に、補助配線としてＡｇを１００ｎｍ、金属マスクを介して成膜し、その後、ＩＴＯを真空蒸着装置によってスパッタ蒸着して透明電極３を形成する。

[0048]（発光層形成工程）

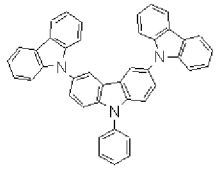
透明電極３上に、ＨＡＴＣＮ（ヘキサアザトリフェニレン　ヘキサカルボ

ニトリル）を厚み１０ｎｍとなるように真空蒸着して正孔注入層を形成する。

[0049] 正孔注入層上に、α－ＮＰＤ（Ｂｉｓ［Ｎ－（１－ｎａｐｈｔｈｙｌ）－Ｎ－ｐｈｅｎｙｌ］ｂｅｎｚｉｄｉｎｅ）を厚み５００ｎｍとなるように真空蒸着して、第一の正孔輸送層を形成する。

[0050] 第一の正孔輸送層上に、下記構造式で表される有機材料Ａを厚み５ｎｍとなるように真空蒸着して、第二の正孔輸送層を形成する。

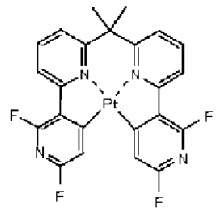
[0051] [化1]



有機材料A

[0052] 次に、第二の正孔輸送層上に、ＭＣＰ（メタージカルバゾ－９－リ　ルベンゼン）をホスト材料として、このホスト材料に対して４０質量％の燐光発光材料である下記構造式で表される発光材料Ａをドープした材料を厚み３０ｎｍとなるように真空蒸着して、有機発光層を形成する。

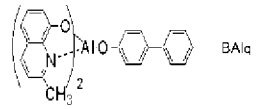
[0053] [化2]



発光材料A

[0054] 有機発光層上に、下記構造式で表されるＢＡｌｑ（Ｂｉｓ－（２－ｍｅｔｈｙｌ－８－ｑｕｉｎｏｌｉｎｏｌａｔｏ）－４－（ｐｈｅｎｙｌ－ｐｈｅｎｏｌａｔｅ）－ａｌｕｍｉｎｉｕｍ（ＩＩＩ））を厚み３９ｎｍとなるように真空蒸着して、第一の電子輸送層を形成する。

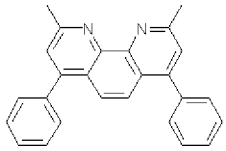
[0055] [化3]



BAlq

[0056] 第一の電子輸送層上に、下記構造式で表されるＢＣＰ（２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン）を厚み１ｎｍとなるように真空蒸着して、第二の電子輸送層を形成する。

[0057] [化4]



BCP

[0058] 第二の電子輸送層上にＬｉＦを厚み１ｎｍとなるように蒸着して電子注入層を形成する。これにより、発光層４の形成を終了する。

[0059] （反射電極形成工程）

電子注入層の上にアルミニウムを厚み２００ｎｍとなるように蒸着して、反射電極５を形成する。

[0060] （封止工程）

窒素ガス雰囲気中にて乾燥剤を貼り付け、透明基板との設置面に封止材を塗った封止ガラス缶にて、透明基板１以外の構成要素を封止する。

[0061] 有機ＥＬ素子１００によれば、上記のように、材料液の塗布によって光学層を形成することができる。また、光学層の凸部同士の間隔を、粒子の粒径や密度によって容易に調整することができる。したがって、製造コストを増大させることなく、光取り出し効率を向上させることができる。

[0062] 次に、上記構成の有機ＥＬ素子１００において光取出し効率を検証した結果を以下に説明する。

実施例

[0063] ＜実施例１＞

光学層を構成する粒子の粒径を３００ｎｍとし、光学層における粒子の密度α＝２として、上記製造方法により有機ＥＬ素子を製造した。実施例１の素子では、バインダ層材料に含まれる２つのバインダの混合比を調整することで、光学層における粒子とバインダ層との屈折率差を０．０１にした。実

施例１の素子は、光学層の凸部の分布が図３のグラフに示すようなものとなった。図３に示すグラフは、横軸に凸部同士の間隔を示し、縦軸に、凸部の間隔毎の出現頻度を、最も多く存在する間隔の出現頻度を１としたときの相対頻度として示している。

[0064] ＜実施例２＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとした以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。実施例２の素子は、光学層の凸部の分布が図３に示すようなものとなった。

[0065] ＜実施例３＞

光学層を構成する粒子の粒径を８００ｎｍとした以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。実施例３の素子は、光学層の凸部の分布が図３に示すようなものとなった。

[0066] ＜実施例４＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとし、α＝３とした以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。実施例４の素子は、光学層の凸部の分布が図４に示すようなものとなった。図４に示すグラフの横軸及び横軸は図３と同じである。

[0067] ＜実施例５＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとし、α＝４とした以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。実施例５の素子は、光学層の凸部の分布が図４に示すようなものとなった。

[0068] ＜実施例６＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとし、透明電極を構成する材料をＰＥＤＯＴ－ＰＳＳに変更した以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。実施例６の素子は、光学層の凸部の分布が、実施例２の素子とほぼ同じになった。

[0069] ＜実施例７＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとし、光学層における粒子とバ

インダ層との屈折率差が０．０５となるように調整した以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。実施例７の素子は、光学層の凸部の分布が、実施例２の素子とほぼ同じになった。

[0070] ＜実施例８＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとし、α＝１．５とした以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。実施例８の素子は、光学層の凸部の分布が図４に示すようなものとなった。

[0071] ＜比較例１＞

光学層を省略した以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。

[0072] ＜比較例２＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとし、α＝１とした以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。比較例２の素子は、光学層の凸部の分布が図５に示すようなものとなった。図５に示すグラフの横軸及び横軸は図３と同じである。

[0073] ＜比較例３＞

光学層を構成する粒子の粒径を１５００ｎｍとした以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。比較例３の素子は、光学層の凸部の分布が図５に示すようなものとなった。

[0074] ＜比較例４＞

光学層を構成する粒子の粒径を５００ｎｍとし、光学層における粒子とバインダ層との屈折率差が０．１５となるように調整した以外は、実施例１と同様の方法で有機ＥＬ素子を作製した。比較例４の素子は、光学層の凸部の分布が図５に示すようなものとなった。

[0075] このようにして作製した各素子について、外部量子効率と駆動電圧を測定した。外部量子効率と駆動電圧は、浜松ホトニクス製「Ｃ９９２０－１２」を用い、２．５ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流を素子に流したときの外部量子効率と素子に加わった電圧値を読みとった。測定結果と素子構成をまとめたものを、以

下の表１，２に示す。

[0076] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
透明電極	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	PEDOT	ITO	ITO
光学層（上段:粒子径、下段:密度）	300nm	500nm	800nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm
	2層	2層	2層	3層	4層	2層	2層	1.5層
量子効率(1000cd/cm^2)	19.8%	21.6%	18.4%	20.9%	19.1%	21.2%	21.8%	18.4%
電圧(1000cd/cm^2)	12.9V	12.4V	12.5V	11.7V	12.2V	12.6V	12.1V	12.8V
1000nmでの相対頻度	0.97	0.90	0.82	1.00	1.00	0.90	0.90	0.57
粒子とﾊﾞｲﾝﾀﾞ層の屈折率差	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01

[0077] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
透明電極	ITO	ITO	ITO	ITO
光学層（上段:粒子径、下段:密度）	なし	500nm	1500nm	500nm
	なし	1層	2層	2層
量子効率(1000cd/cm^2)	10.5%	13.1%	14.4%	10.1%
電圧(1000cd/cm^2)	15.1V	15.0V	1.30V	12.5V
1000nmでの相対頻度	-	0.25	1.00	0.90
粒子とﾊﾞｲﾝﾀﾞ層の屈折率差	-	0.01	0.01	0.15

[0078] 実施例１～８と比較例２との比較により、間隔＝１０００ｎｍにおける相対頻度が０．５以上になっていると、量子効率が高くなることがわかる。

[0079] また、比較例３は、間隔＝１０００ｎｍにおける相対頻度が１であり、間隔＝１０００ｎｍにおける相対頻度が０．５以上という要件を満たしているが、量子効率は１４．４％と低い。これは、粒子の粒径が１５００ｎｍと大きいために、相対頻度の高い間隔が長波長側に偏ることで、量子効率が落ちるためと考えられる。実施例１～８のように、粒径を１０００ｎｍ以下とすることで、相対頻度の高い間隔が、１００ｎｎ～１０００ｎｍの波長範囲で分散することになり、量子効率を高めることができる。

[0080] また、比較例４は、間隔＝１０００ｎｍにおける相対頻度が０．９であるが、量子効率は１０．１％と低い。これは、光学層において粒子とバインダ

層の屈折率差が大きく、光学層内において光の散乱が生じてしまっているためと考えられる。実施例１～８と比較例４の結果から、光学層において粒子とバインダ層の屈折率差が０．１以下となっていることで、量子効率の低下を防げることが分かる。

[0081] また、実施例１，２，６，７は、実施例３，８と比べると量子効率が高くなっている。実施例１，２，６，７に共通するのは、相対頻度が“１”になる間隔から１０００ｎｍの間隔までの間において、相対頻度が非単調減少となっていることである。非単調減少とは、値が下がり続けるのではなく、途中で上がったり、途中で変化がなくなったりすることを言う。

[0082] 相対頻度がピークから単調減少するということは、相対頻度の高い間隔が１００ｎｎ～１０００ｎｍの波長範囲で分散しにくくなることを意味する。したがって、相対頻度が非単調減少になる分布を光学層に持たせることで、実施例１，２，６，７の結果からも分かるように、光取り出し効率をより向上させることができる。

[0083] また、実施例１，２，３，６，７の結果から、光学層の粒子の粒径は、３００ｎｍ～６００ｎｍの範囲にあれば、最も効率を上げられることがわかる。これは、有機ＥＬ素子に用いる有機ＥＬ材料は、屈折率が１．８程度と高いため、可視光（３８０ｎｍ～７８０ｎｍ）の波長範囲が、この有機ＥＬ材料中では波長２００ｎｍ～４５０ｎｍとなり、この範囲に光学層の粒径があれば、可視光全体での取り出し効率を挙げられるためである。

[0084] 以上説明してきたように、本明細書には以下の事項が開示されている。

[0085] 開示された有機電界発光素子は、透明基板と、上記透明基板上に形成され、上記透明基板とは反対側の表面に凹凸を有する屈折率が均一な光学層と、上記光学層上に形成される透明電極と、上記透明電極上に形成される発光層と、上記発光層上に形成される反射電極と、を備え、上記光学層は、バインダ層と、上記バインダ層に埋められる粒子とにより構成され、上記粒子の粒径は１０００ｎｍ以下であり、上記光学層の表面にある凸部同士の間隔は、１００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲でばらついており、上記光学層において最

も多く存在する上記間隔の出現頻度を“１”としたとき、１０００ｎｍの上記間隔の出現頻度が０．５以上であるものである。

[0086] 開示された有機電界発光素子は、上記光学層に含まれる全ての長さの上記間隔毎に出現頻度をプロットした場合に、上記光学層において最も多く存在する上記間隔から１０００ｎｍの上記間隔までの間において、上記出現頻度が非単調減少となっているものを含む。

[0087] 開示された有機電界発光素子は、上記光学層に含まれる上記粒子の数が、上記光学層が形成される平面領域内に上記粒子が重ならないように最密に配置したときの上記粒子の数の１．５倍以上となっているものを含む。

[0088] 開示された有機電界発光素子は、上記粒子の粒径が、３００ｎｍ～６００ｎｍの範囲にあるものを含む。

[0089] 開示された有機電界発光素子は、上記粒子と上記バインダ層との屈折率の差が０．１以下であるものを含む。

[0090] 開示された有機電界発光素子は、上記凹凸の平均高さが２０ｎｍ～２００ｎｍの範囲にあるものを含む。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明によれば、広い波長領域での光取り出し効率を向上させることのできる安価な有機電界発光素子を提供することができる。

[0092] 以上、本発明を特定の実施形態によって説明したが、本発明はこの実施形態に限定されるものではなく、開示された発明の技術思想を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

本出願は、２０１３年３月２５日出願の日本特許出願（特願２０１３－０６２１９９）に基づくものであり、その内容はここに取り込まれる。

符号の説明

[0093] １００ 有機ＥＬ素子

１ 透明基板

２ 光学層

２Ａ バインダ層

２Ｂ　粒子

３　透明電極

４　発光層

５　反射電極

請求の範囲

[請求項1] 透明基板と、

前記透明基板上に形成され、前記透明基板とは反対側の表面に凹凸を有する屈折率が均一な光学層と、

前記光学層上に形成される透明電極と、

前記透明電極上に形成される発光層と、

前記発光層上に形成される反射電極と、を備え、

前記光学層は、バインダ層と、前記バインダ層に埋められる粒子とにより構成され、

前記粒子の粒径は１０００ｎｍ以下であり、

前記光学層の表面にある凸部同士の間隔は、１００ｎｍ～１０００ｎｍの範囲でばらついており、

前記光学層において最も多く存在する前記間隔の出現頻度を“１”としたとき、１０００ｎｍの前記間隔の出現頻度が０．５以上である有機電界発光素子。

[請求項2] 請求項１記載の有機電界発光素子であって、

前記光学層に含まれる全ての前記間隔毎に出現頻度をプロットした場合に、前記光学層において最も多く存在する前記間隔から１０００ｎｍの前記間隔までの間において、前記出現頻度が非単調減少となっている有機電界発光素子。

[請求項3] 請求項１又は２記載の有機電界発光素子であって、

前記光学層に含まれる前記粒子の数が、前記光学層が形成される平面領域内に前記粒子が重ならないように最密に配置したときの前記粒子の数の１．５倍以上となっている有機電界発光素子。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項記載の有機電界発光素子であって、

前記粒子の粒径は、３００ｎｍ～６００ｎｍの範囲にある有機電界発光素子。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項記載の有機電界発光素子であって、

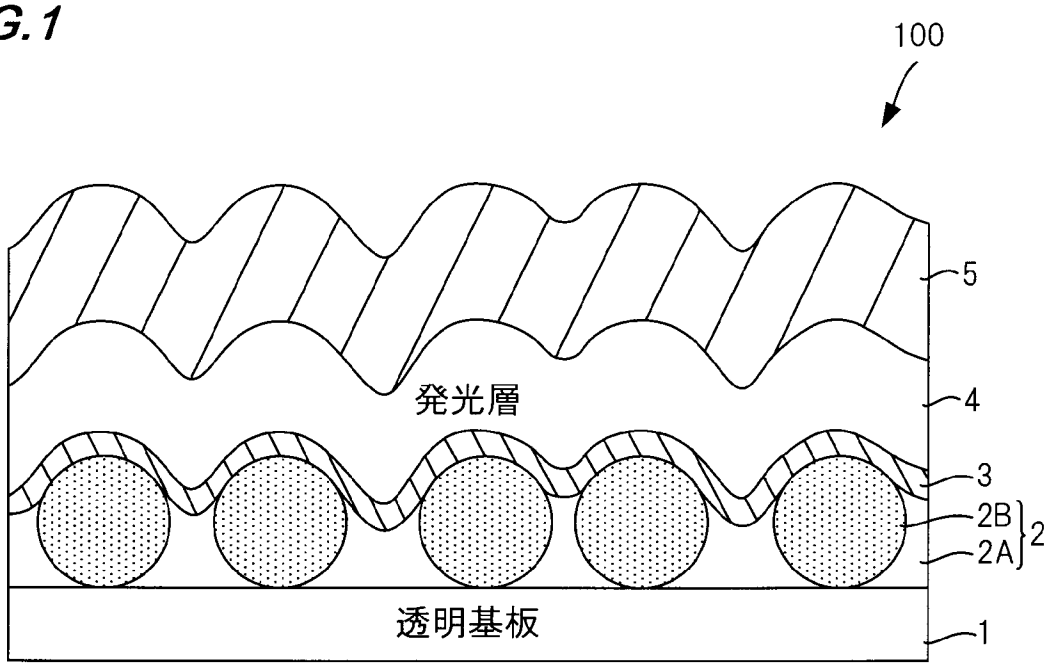
前記粒子と前記バインダ層との屈折率の差は０．１以下である有機電界発光素子。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項記載の有機電界発光素子であって、

前記凹凸の平均高さは２０ｎｍ～２００ｎｍの範囲にある有機電界発光素子。

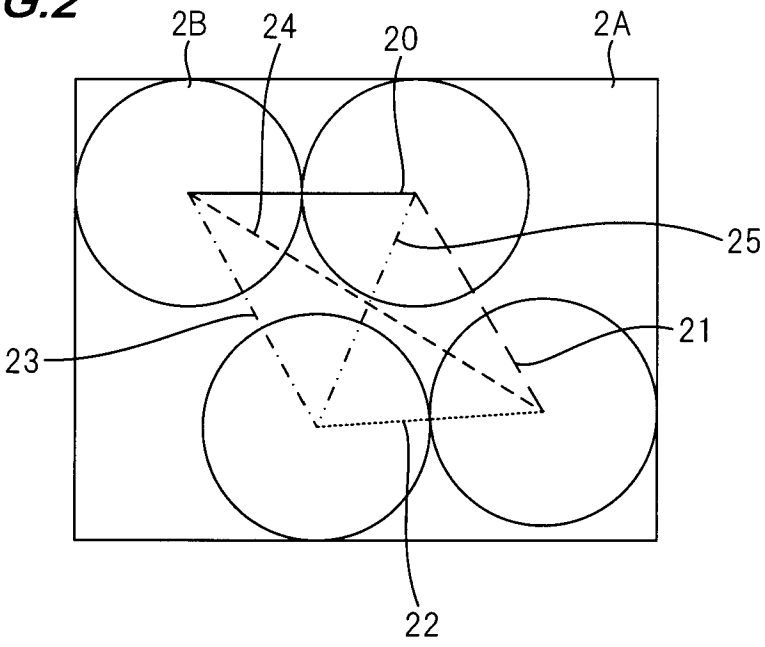
[図1]

FIG.1



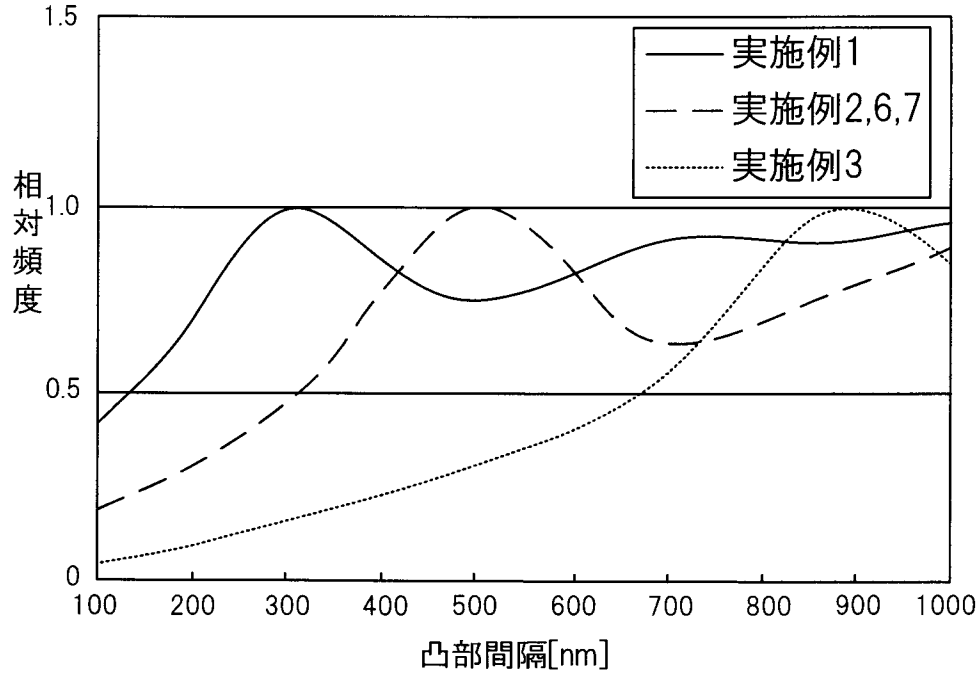
[図2]

FIG.2



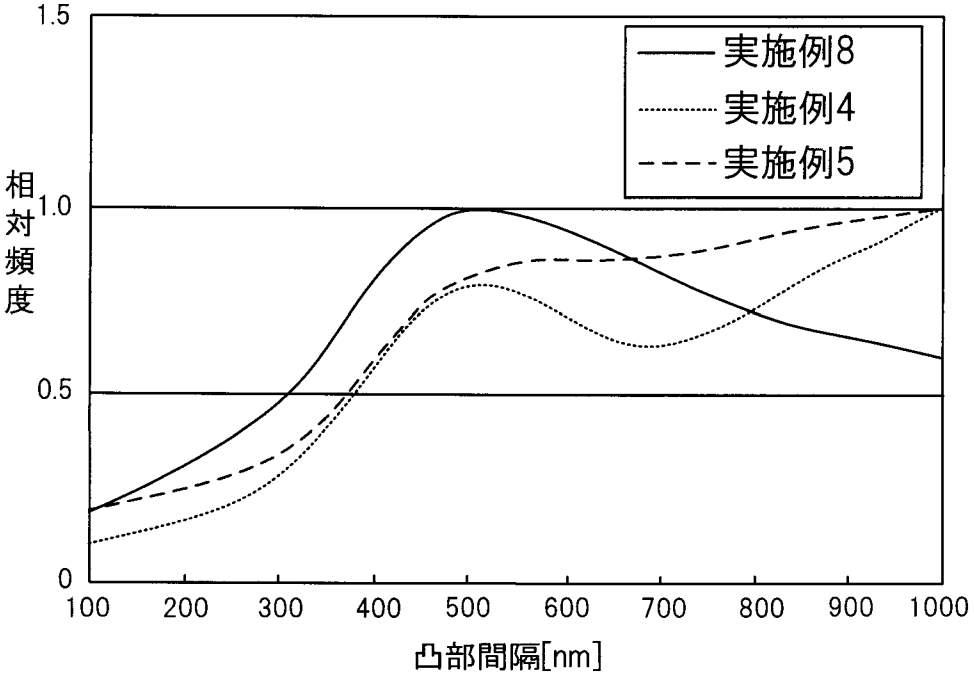
[図3]

FIG.3



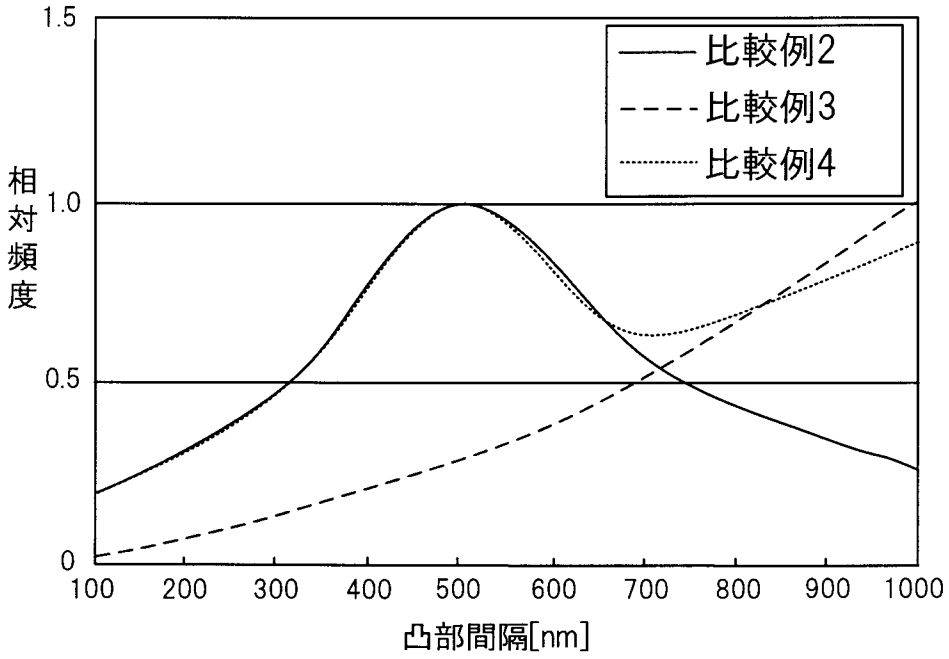
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5


1.5
1.0
0.5
0
相対頻度
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
凸部間隔[nm]
比較例2
比較例3
比較例4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/054217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/02(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/28*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H05B33/02, H01L51/50, H05B33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/148823 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims 1 to 8; paragraphs [0026] to [0061] & US 2013/0062654 A1	1-6
A	JP 2011-243290 A (Hitachi, Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims 1 to 20; paragraphs [0054] to [0070] & US 2011/0278557 A1 & EP 2387085 A1	1-6
A	JP 2010-186613 A (Hitachi Displays, Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims 1 to 10; paragraphs [0032] to [0047] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 March, 2014 (26.03.14)	08 April, 2014 (08.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/054217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-210204 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims 1 to 6; paragraphs [0029] to [0033] (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５４２１７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/02, H01L51/50, H05B33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2011/148823 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.12.01, 【請求項1】-【請求項8】, 段落【0026】-【0061】 & US 2013/0062654 A1	1-6
A	JP 2011-243290 A (株式会社日立製作所) 2011.12.01, 【請求項1】-【請求項20】, 段落【0054】-【0070】 & US 2011/0278557 A1 & EP 2387085 A1	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２６．０３．２０１４	国際調査報告の発送日 ０８．０４．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　９１０８ 濱野　隆 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-186613 A（株式会社日立ディスプレイズ）2010.08.26, 【請求項1】-【請求項10】，段落【0032】-【0047】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-210204 A（大日本印刷株式会社）2006.08.10, 【請求項1】-【請求項6】，段落【0029】-【0033】 (ファミリーなし)	1-6