

(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 7 月 17 日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号

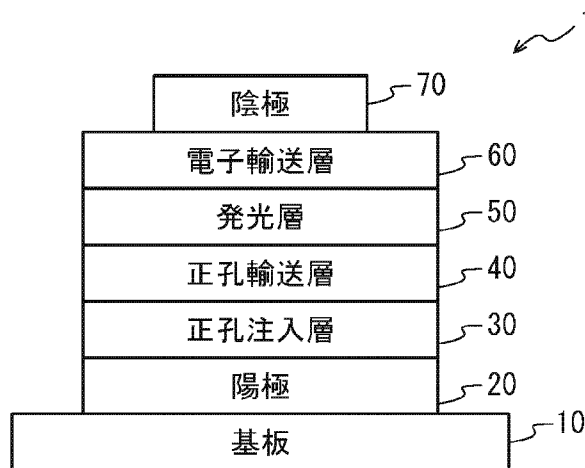
WO 2014/108949 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006672
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 13 日(13.11.2013)
- (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 2013-001122 2013 年 1 月 8 日(08.01.2013) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 青沼 昌樹(AONUMA, Masaki).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ナカジマ知的財産総合事務所, 外(NAKAJIMA & ASSOCIATES IP FIRM et al.); 〒5310072 大阪府大阪市北区豊崎三丁目 2 番 1 号淀川 5 番館 6 F Osaka (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, JP, 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 EL DEVICE

(54) 発明の名称: 有機 EL デバイス



- 10 Substrate
20 Positive electrode
30 Positive hole injection layer
40 Positive hole transport layer
50 Light-emitting layer
60 Electron transport layer
70 Negative electrode

(57) Abstract: An organic EL device comprising: a substrate; a positive electrode disposed on the substrate; a functional layer including a light-emitting layer, the functional layer disposed on the positive electrode; an electron transport layer comprising a material containing an organic compound, the electron transport layer disposed on the functional layer; and a translucent negative electrode disposed on the electron transport layer in a manner contacting the electron transport layer. The electron transport layer is adjusted such that permittivity is 2-10 under measuring conditions in which 1 MHz of AC voltage is applied.

(57) 要約: 基板、基板上に配置された陽極、発光層を含み陽極上に配置された機能層、有機化合物を含む材料から構成され機能層上に配置された電子輸送層、透光性を有し電子輸送層上に電子輸送層に接して配置された陰極とから構成された有機 EL デバイスである。電子輸送層は、その誘電率が 1 MHz の交流電圧を印加する測定条件で 2 以上 10 以下となるように調整されている。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、有機ＥＬデバイスに関し、特に、陰極から発光層への電子注入性を保証する電子輸送層の改良に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ（Electro Luminescence）デバイスの中には、基板上に陽極、発光層を含む機能層（ここでは、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、及び発光層）、及び陰極を同順に積層して、陰極側から光取り出しを行うものがある。

[0003] さらに、その中には、有機化合物を含む材料から構成される電子輸送層を機能層と陰極との間に配置して、発光層への電子注入性の向上を図るものがある。陰極は、通常、蒸着法やスパッタリング法などの薄膜法を用いて電子輸送層上に形成される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－６０４６８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところが、電子輸送層が有機化合物を含む材料から構成されているため、薄膜法で陰極を形成する際に、その表面の構成物が熱的に解離して変質しやすい。この変質した層は、発光層への電子注入性の低下や、発光の開始電圧の上昇などデバイス性能を低下させる要因となり得る。

[0006] そのため、変質層により電子輸送層の目的が阻害されることを抑制して、高性能な有機ＥＬデバイスの実現を図ることが求められる。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、電子輸送層の目的を適正に実現することを図り、もって高性能な有機ＥＬデバイスを提供するこ

とを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するため、本発明の一態様に係る有機ＥＬデバイスは、基板と、前記基板上に配置された陽極と、前記陽極上に配置された、発光層を含む機能層と、前記機能層上に配置された、有機化合物を含む材料から構成される電子輸送層と、前記電子輸送層上に当該電子輸送層と接して配置された、透光性を有する陰極と、を備える有機ＥＬデバイスであって、前記電子輸送層は、その比誘電率が１ＭＨｚ以上１ＧＨｚ以下の交流電圧を印加する測定条件で２以上１０以下となるように調整されている。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様に係る有機ＥＬデバイスによれば、電子輸送層の比誘電率が２以上１０以下となるように調整されていることにより、陰極形成の際に電子輸送層に形成された変質層の影響が抑制された高性能なデバイスの実現を図ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図１]本発明の実施の形態に係る有機ＥＬデバイス１を示す模式的な断面図である。

[図２]（ａ）は、本発明の実施の形態に係る電子輸送層６０の構成を示す模式的な断面図であり、（ｂ）は、本発明の実施の形態に係る評価素子１００の構成を示す模式的な断面図であり、（ｃ）は、（ｂ）に示す評価素子１００の等価回路図である。

[図３]（ａ）は、電子輸送層の合成比誘電率と電子電流との関係を示す図であり、（ｂ）は、電子輸送層の合成比誘電率と寿命との関係を示す図である。

[図４]電子輸送層の合成比誘電率と比誘電率測定に係る交流電圧の周波数との関係を示す図である。

[図５]電子輸送層の合成比誘電率と電子輸送層の層厚との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 《実施の形態に至る経緯》

本願の発明者は、薄膜法を用いて種々の条件でITOからなる陰極を電子輸送層上に形成した有機ELデバイスを用意した。まず、これら有機ELデバイスの陰極表面をSEM (Scanning Electron Microscope) により観察した。観察の結果、成膜条件によって、陰極の表面状態が異なることが確認された。さらに、BS-SIMS (Back Side Secondary Ion Mass Spectrometry) により測定した結果、成膜条件によって、インジウムInの浸入度、酸素Oの浸入度が異なることが確認された。浸入度とは、インジウムInまたは酸素Oが検出された位置から陰極までの電子輸送層の膜厚を意味する。これらの結果から、本願の発明者は、電子輸送層における陰極との界面領域が変質して変質層が形成されていると推測した。

[0012] 上記の観察および測定の結果から、電子輸送層に占める変質領域の大きさに相関して、有機ELデバイスの性能に差が生じることが確認された。これにより、電子輸送層に形成された変質層の物理状態は不明であるが、変質層が有機ELデバイスの性能に影響を与える要因であることが判明した。

[0013] そこで、本願の発明者は、電子輸送層を対象として、変質層とデバイス性能との相関を良好に指標する物理変数の抽出を試みた。この際、多層構造である実際のデバイスでは、複数の層の影響が重畳するので、電子輸送層がデバイス性能に与える影響のみを分離し難く、変質層の物理状態を反映した結果を得ることができなかった。そのため、実際のデバイスと同一の材料からなる、陽極、電子輸送層及び陰極のみを同順で積層させた評価素子を用いて検討した。

[0014] 本願の発明者は、シート抵抗、仕事関数、透過率、反射率などの物理変数を対象として測定を行った。しかしながら、変質層の物理状態を良好に反映した結果を得ることができなかった。その理由は、上記のように電子輸送層の層厚がナノオーダーであるために、変質層の物理状態を敏感に捉えていない

ことにあると推定した。

[0015] 再度、現状の測定機器の測定限界を考慮して鋭意検討した末、電子輸送層は基本的に絶縁体と見なし得ることから、電子輸送層を誘電体として近似することが可能であることに着目した。測定機器の観点から言えば、インピーダンス抵抗測定装置（例えば、東陽テクニカ製：誘電体測定システム 1 2 6 0 9 6 W 型）は、 $|Z| > 100 M\Omega$ の高抵抗サンプルを測定することが可能であり、mHz から GHz の広範囲に亘り測定条件を変化させて測定することが可能であるとともに、分解能レンジも比較的幅広いという利点をもつ。

[0016] この着目点に従い、電子輸送層の比誘電率、詳細には変質層とその残余である本体層との合成比誘電率の測定を行った。その結果、電子輸送層の比誘電率が、デバイス性能との相関を良好に指標するものであるとの知見を得た。

[0017] なお、本明細書においては、電子輸送層の「比誘電率」には、実際のデバイスと同一の材料からそれぞれなる陽極、電子輸送層及び陰極のみを同順で積層させた評価素子を測定して得られた電子輸送層の比誘電率を用いている。これは、実際のデバイスにおける電子輸送層の比誘電率を精密に測定することが実質的に困難であるため、評価素子における電子輸送層の比誘電率が実際のデバイスにおける電子輸送層の比誘電率と等価であるとみなして代用している。

[0018] 《本発明の一態様の特徴的構成》

本発明の一態様に係る有機 EL デバイスは、基板と、前記基板上に配置された陽極と、前記陽極上に配置された、発光層を含む機能層と、前記機能層上に配置された、有機化合物を含む材料から構成される電子輸送層と、前記電子輸送層上に当該電子輸送層と接して配置された、透光性を有する陰極と、を備える有機 EL デバイスであって、前記電子輸送層は、その比誘電率が 1 MHz 以上 1 GHz 以下の交流電圧を印加する測定条件で 2 以上 10 以下となるように調整されている。

[0019] また、本発明の一態様に係る有機ＥＬデバイスの特定の局面では、電子輸送層は、層厚が３０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下である。

[0020] また、本発明の一態様に係る有機ＥＬデバイスの特定の局面では、陰極は、マグネトロンスパッタリング法を用いて形成されている。

[0021] また、本発明の一態様に係る有機ＥＬデバイスの特定の局面では、陰極は、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｚｎ、及びＧａのうち少なくとも１つの元素と酸素元素とからなる導電性酸化物を含む材料から構成されている。

[0022] 《実施の形態》

図１は、実施の形態に係る有機ＥＬデバイス１を示す模式的な断面図である。

[0023] 図１に示すように、有機ＥＬデバイス１は、基板１０上に、陽極２０、正孔注入層３０、正孔輸送層４０、発光層５０、電子輸送層６０及び陰極７０が順次積層された構成である。ここで、正孔注入層３０、正孔輸送層４０及び発光層５０が、本発明にいう機能層に相当する。

[0024] [構成部材]

＜基板＞

基板１０は、公知のＴＦＴ（薄膜トランジスタ）基板とされ、基材の表面に発光層５０を駆動させるためのＴＦＴ（不図示）が形成されている。

[0025] 基板１０の基材の構成材料としては、例えば、ガラス材料、樹脂材料、アルミナ等の絶縁材料が採用される。

[0026] ＜陽極＞

陽極２０は、導電性の材料からなり、その厚さは、例えば２００ｎｍである。

[0027] 陽極２０の構成材料としては、例えば、アルミニウム合金、ＡＰＣ（銀、パラジウム、銅の合金）、ＡＲＡ（銀、ルビジウム、金の合金）等の合金材料が採用される。

[0028] 陽極２０は、例えば、真空蒸着法やスパッタリング法を用いて形成される。

[0029] 陽極 20 は、発光層 50 から発せられた光の一部を光取出し側（ここでは、陰極 70 側）に反射させる反射部材としての機能も兼ねている。

[0030] <正孔注入層>

正孔注入層 30 は、例えば、 MoO_x （酸化モリブデン）、 WO_x （酸化タングステン）又は $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_z$ （モリブデン-タングステン酸化物）などの金属酸化物から構成され、反応性スパッタリング法を用いて形成される。

[0031] <正孔輸送層>

正孔輸送層 40 は、例えば、（4-ブチルフェニル）ジフェニルアミン（TFB）、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物などのアミン系有機高分子材料から構成され、当該構成材料を含むインクを塗布し、乾燥させることにより形成される。正孔輸送層 40 の厚さは、例えば 20 nm である。

[0032] <発光層>

発光層 50 は、例えば、F8-F6（F8（ポリジオクチルフルオレン）と F6（ポリジヘキシルフルオレン）との共重合体）から構成され、当該構成材料を含むインクを塗布し、乾燥させることにより形成される。

[0033] <電子輸送層>

電子輸送層 60 は、例えば、真空蒸着法を用いて形成され、その厚さは、例えば、30 nm 以上 150 nm 以下である。

[0034] 電子輸送層 60 の構成材料としては、有機化合物を含むものが用いられ、例えば、電子注入性を有する n 型ドーパント材料と電子輸送性を有するホスト材料（有機化合物）とからなる材料が採用される。この場合、より具体的には、例えば、電子輸送層 60 を CT（Charge Transfer）錯体から構成してもよい。

[0035] 電子輸送層 60 の比誘電率は、例えば、1 MHz の交流電圧を印加する測定条件で 2 以上 10 以下である。

[0036] <陰極>

陰極 70 は、透光性導電性材料からなり、例えば、薄膜法、真空蒸着法やスパッタリング法を用いて形成される。陰極 70 を構成する透光性導電性材料としては、例えば、ITO（酸化インジウムスズ）、IZO（酸化インジウム亜鉛）、IGZO（酸化インジウムガリウムスズ）など、In、Sn、Ti、Al、Zn、及びGaのうち少なくとも1つの元素と酸素元素とからなる導電性酸化物を用いることができる。

[0037] 〔光取り出し〕

有機ELデバイス1は、トップエミッション型であり、発光層50で発せられた光は、陰極70側から取り出される。

[0038] 具体的には、有機ELデバイス1は、正孔注入層30および正孔輸送層40から発光層50に正孔が、電子輸送層60から発光層50に電子が効率よく注入され、発光層50においてキャリア（正孔及び電子）の再結合に基づく発光がなされる構成となっている。

[0039] そして、陽極20が光反射性を有し、陰極70が透光性を有する。これにより、陰極70側からの発光層50の発光の取り出し効率が高められている。

[0040] 《電子輸送層の比誘電率について》

図2（a）は、本発明の実施の形態に係る電子輸送層60を示す模式的な断面図である。図2（b）は、本発明の実施の形態に係る評価素子100を示す模式的な断面図であり、図2（c）は、評価素子100の等価回路図である。

[0041] ＜変質層＞

図2（a）に示すように、電子輸送層60は、本体層61と変質層62とから構成される。

[0042] 変質層62は、薄膜法を用いて陰極70を電子輸送層60上に形成する際に、電子輸送層60の表面に与えられる熱エネルギー等により電子輸送層60の一部が変質したものである。変質層62の層厚は、陰極70の形成条件および電子輸送層60の構成材料によって変化するが、例えば、15nm以

下程度とされる。

[0043] 本実施形態における変質層は、その層中に変質した部分と変質していない部分が混在している場合を含む概念である。また、変質層の層厚は、たとえば、前述したように、BS-SIMSで測定したインジウムInまたは酸素Oの浸入度で表される。

[0044] <評価素子>

評価素子100は、電子輸送層の比誘電率を測定するための測定用素子である。上述のように、有機ELデバイス1における電子輸送層60の比誘電率を精度よく測定することは困難である。そこで、電子輸送層60と等価な電子輸送層60aの比誘電率をもって電子輸送層60の誘電率に代替させることとした。

[0045] 図2(b)に示すように、評価素子100は、基板10a上に、陽極20a、電子輸送層60a及び陰極70aが順次積層された構成である。基板10a、陽極20a、電子輸送層60a及び陰極70aは、図1に示す有機ELデバイス1の基板10、陽極20、電子輸送層60、及び陰極70と同一の条件で形成される。

[0046] <比誘電率>

電子輸送層60aは、キャリアを有さないが、電子が注入された場合に電子を輸送する機能を有するものである。電子輸送層60aは、基本的に絶縁体であり、誘電体として近似することが可能である。つまり、本体層61aと変質層62aとから構成される電子輸送層60aは、図2(c)に示すように、本体層61aを電気容量C1、変質層62aを電気容量C2とするそれぞれのコンデンサが直列接続したものとみなすことが可能である。

[0047] 詳細には、本体層61aと変質層62aとにおいて、層の面内方向（厚さ方向に直交する方向）の面積は同一である。また、本体層61aおよび変質層62aの層厚は、どちらもナノオーダーであり、双方の層厚の差は極小さいものである。したがって、これらの電気容量に差を生じさせるパラメータは、主に比誘電率であると考えることができる。

[0048] そこで、電子輸送層 60a の比誘電率、詳細には、本体層 61a と変質層 62a との合成比誘電率が、変質層 62 に係る電子輸送層 60 の特性を指標するパラメータとして採用される。

[0049] 《検証実験》

本願の発明者は、電子輸送層の比誘電率とデバイス性能との関係を検証すべく、検証実験を行った。検証実験は、種々の形成条件で陰極を形成した有機 EL デバイスを作製し、デバイス性能を示す代表的な指標として、電子電流および寿命について測定を行った。それとともに、上記と同様の形成条件で評価素子を作製し、電子輸送層の比誘電率の測定を行った。以下、検証結果について説明する。

[0050] (デバイス性能と電子輸送層の比誘電率との相関性)

図 3 は、電子輸送層の合成比誘電率とデバイス性能（電子電流、寿命）との関係を示す検証結果であり、図 3 (a) が合成比誘電率と電子電流との関係を示し、図 3 (b) が合成比誘電率と寿命との関係を示す。ここでは、初期輝度 8000 cd/m^2 となる電圧を印加し、当該電圧を維持した状態で、輝度が半減するまでの時間を寿命とした。

[0051] 本検証実験に用いた有機 EL デバイス試料および評価素子における陰極の形成条件は、次のとおりである。図 3 (a) および図 3 (b) において斜線四角印で示す、Al を構成材料とする蒸着法による陰極の形成条件は、抵抗加熱により、成膜レート 1 nm/s 、基板温度 50°C の条件とした。図 3 (a), (b) において斜線三角印で示す、ITO を構成材料とするスパッタリング法による陰極の形成条件は、マグネトロンスパッタリング法により、ガス圧力 0.6 Pa 、アルゴン流量 200 sccm ($3.38 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)、酸素流量 10 sccm ($1.69 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)、放電パワー 5.4 W/cm^2 、周波数 250 kHz の条件とした。図 3 (a), (b) において斜線丸印で示す、ITO を構成材料とする蒸着法による陰極 70a の形成条件は、プラズマガン法により、ガス圧力 0.7 Pa 、アルゴン流量 300 sccm ($5.07 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)、酸素流

量 35 sccm ($5.915 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)、水蒸気流量 5 sccm ($8.45 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)、基板温度 50°C の条件とした。また、電子輸送層の層厚は 80 nm とし、電子輸送層の比誘電率の測定は、インピーダンス抵抗測定装置を用いて、直流電圧 5 V 、交流電圧 200 mV 、周波数 1 MHz の条件で容量電圧を測定することにより行った。

[0052] 図3(a)は、合成比誘電率と電子電流の値を、最小2乗法により直線プロットしたものである。図3(a)に示すように、合成比誘電率の増加に伴い電子電流は直線的に増加するという結果が得られた。その理由は、合成比誘電率の大きさの違いにより電子輸送層の界面における電気二重層の密度に差異が生じることに起因していると推測される。つまり、電気二重層の密度が高いほど、電界強度の増加に従い電子輸送層と陰極との界面におけるエネルギー障壁がより小さくなり、それに伴い抵抗が減少することにより電子注入性が高められると推測される。

[0053] 電子電流が $2. \times 10^{-5} \text{ mA}$ 以上であれば、良好なデバイス性能を実現することができると考えられる。図3(a)より、合成比誘電率が2のときに、電子電流は $2. \times 10^{-5} \text{ mA}$ とほぼ等しい値となっている。従って、電子輸送層の合成比誘電率は、少なくとも2以上とすることが望ましい。

[0054] また、SEMによる観察結果から、Alを構成材料として蒸着法で陰極を形成したもの(図3(a)、図3(b)においては斜線四角印で示す)は、他の2つに比べて電子輸送層が変質し難いことが窺われた。従って、電子輸送層の合成比誘電率の上限値は10としておけば十分であると考えられる。

[0055] また、図3(a)に示すように、陰極の構成材料がITOのものは、Alのものに比して、電子電流が小さい。これについて、2つの原因が考えられる。第1に、Alと異なりITOを電子輸送層上に均一な膜として良質に形成するためには、スパッタリング法を用いて比較的高エネルギーの粒子を電子輸送層の表面に到達させる必要があり、蒸着法では粒子のエネルギーが十分でない。つまり、ITOを構成材料として蒸着法で陰極を形成した場合、ITOの組成物を均一に膜形成できない領域があるために、電子電流が小さ

くなっているのではないかと考えられる。第2に、スパッタリング法は、蒸着法に比して高エネルギーの粒子が電子輸送層の表面に到達するため、電子輸送層の表面が変質しやすい。つまり、ITOを構成材料としてスパッタリング法で陰極を形成した場合、ITOからなる均一な膜（陰極）を良質に形成することを可能とするが、他方で電子輸送層に変質層が形成されやすいため、電子電流が小さくなっていると考えられる。

[0056] 次に、図3（b）に示すように、寿命についても、電子電流の結果と同様にして電子輸送層の合成比誘電率の増加に伴い寿命が増加するという結果が得られた。その理由は、上述の電子電流の場合と同様に、陰極と電子輸送層との界面における抵抗が小さくなり発光開始電圧が低減されることによると推測される。

[0057] また、電子電流の結果と同様にして、電子輸送層の合成比誘電率が2以上10以下の範囲（図3（b）において破線で示す矢印Aの範囲）内であれば、良好なデバイス性能を実現するための寿命が確保される。

[0058] 以上説明したように、電子輸送層の合成比誘電率を2以上10以下の範囲に調整することにより、変質層によるデバイス性能の低下が抑制され、高性能な有機ELデバイスを実現することが可能となる。

[0059] 特に、スパッタリング法を用いて陰極が形成された場合、電子輸送層に変質層が形成されやすく、電子輸送層の特性が低下しやすい。しかし、その場合においても、電子輸送層の比誘電率を2以上10以下の範囲に調整することにより、電子輸送層の特性を適正に発現させることが可能となる。

[0060] また、例えば、陰極の構成材料としてITOを始めとする、IZO（酸化インジウム亜鉛）、IGZO（酸化インジウムガリウムスズ）など、In、Sn、Ti、Al、Zn、及びGaのうち少なくとも1つの元素と酸素元素とからなる導電性酸化物を採用した場合、陰極の透光性及び導電性を共に高めることが可能となる。そして、これらの材料を用いる場合は、上記のようにスパッタリング法を用いて形成する必要がある。しかし、その場合においても、電子輸送層の比誘電率を2以上10以下の範囲に調整することにより

、電子輸送層の特性を適正に発現させることが可能となる。

[0061] (電子輸送層の合成比誘電率の周波数依存性)

図4は、電子輸送層の合成比誘電率と測定時に印加する交流電圧の周波数との関係を示すものである。

[0062] 図4に示す陰極の形成条件は、図3に示したものと同一条件である。また、合成比誘電率の測定条件は、周波数を変化させる以外は図3に示したものと同一の条件であり、電子輸送層の層厚は80nmである。

[0063] 図4に示すように、1000～100000Hzの範囲では各試料間で電子輸送層の合成比誘電率に大きな違いは見られなかった。しかし、1000000Hz(1MHz)においては、図4において斜線三角印で示す、ITOを構成材料としてスパッタリング法で陰極を形成した有機ELデバイス試料で合成比誘電率が低下し、顕著な周波数依存性を示した。

[0064] 電子輸送層中に形成される変質層は、陰極の形成条件に起因して電子輸送層の構成物質や膜質が変化することにより形成される。例えば、面内に均一に形成されずに複数の結晶化領域が集合した状態となる場合があると考えられる。そのため、変質層における外部電場に対する分極の感受率にばらつきが生じ、高周波の交流電圧を印加しないと、より良く変質層の物理状態を反映した電子輸送層の比誘電率を得られない場合があると考えられる。つまり、たとえば1000Hz～10000Hzの低周波数の交流電圧を印加して測定した場合、仮に電子輸送層の合成比誘電率が2～10の範囲内であったとしても、変質層の状態を正しく反映しないケースが含まれる可能性があり、十分な電子電流、寿命が得られない可能性がある。

[0065] そのため、図4に示すように、1MHz(1000000Hz)の交流電圧を印加する条件で比誘電率を測定することにより、変質層の物理状態を良好に反映した電子輸送層の合成比誘電率を得ることが可能となる。

[0066] なお、印加する交流電圧の周波数は、1MHz以上の高周波であれば特に限定されない。例えば、現行の測定装置を考慮すれば、上限は1GHz(1000000000Hz)とされる。つまり、1MHz以上1GHz以下の

範囲の交流電圧を印加する測定条件で、電子輸送層の合成比誘電率が2以上10以下の範囲となるように、電子輸送層は調整される。詳細には、1 MHz以上1 GHz以下の範囲における任意の周波数を用いた測定において、電子輸送層の合成比誘電率が2以上10以下の範囲となればよい。特に、1 MHz以上1 GHz以下の範囲の全てにおいて、電子輸送層の合成比誘電率が2以上10以下の範囲となるのが望ましい。

[0067] なお、図4には示していないが、周波数5 MHzの交流電圧を印加して、電子輸送層の合成比誘電率を測定したところ、1 MHzの場合の測定結果とほぼ同等の測定結果が得られた。

[0068] (電子輸送層の比誘電率の層厚依存性)

図5は、電子輸送層の合成比誘電率と層厚との関係を示すものである。

[0069] 図5に示す陰極の形成条件は、図3に示したものと同一条件である。また、合成比誘電率の測定条件は、周波数を250 kHzとした以外は図3に示したものと同一の条件である。

[0070] 図5に示すように、材料が同一の場合、陰極の形成に用いられる薄膜法の種類が同一であれば、電子輸送層の層厚が変わっても、電子輸送層の合成比誘電率の大きさにあまり大きな違いは見られなかった。一方、材料が同一で(ここでは、ITO)層厚が同一であっても、薄膜法の種類が異なると、電子輸送層の合成比誘電率に大きな違いが見られた。これは、電子輸送層の表面を含む近傍に形成される変質層の物理状態は、電子輸送層の層厚よりも陰極の形成に用いられる薄膜法の種類により強く依存していることを示している。つまり、電子輸送層の層厚がナノオーダーの範囲、具体的には30 nm以上150 nm以下の範囲においては、陰極の形成に用いられる材料および薄膜法の種類が同一である限り、層厚を増加させても変質層が電子輸送層の特性に与える影響は低減し難い。

[0071] そのため、図3に示した測定結果を併せて考慮すれば、電子輸送層の層厚が30 nm以上150 nm以下の範囲においては、電子輸送層の比誘電率を2以上10以下の範囲に調整して電子輸送層の特性を適正に発現させること

は、特に好適である。

[0072] 《その他の事項》

以上、本発明を実施の形態に基づいて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されるものではなく、以下に示すような構成を採用することも可能である。

[0073] <基板>

基板における基材の構成材料としては、無アルカリガラス、ソーダガラス、無蛍光ガラス、燐酸系ガラス、硼酸系ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂、またはアルミナ等の絶縁性材料を採用することが可能である。

[0074] <陽極>

陽極は、実施の形態のように反射層のみから構成することなく、例えば、反射層と透光性導電材料からなる透光層とが順次積層された構成、当該透光層のみからなる構成、反射層を異なる材料からなる層が複数積層された構成などを採用することが可能である。

[0075] 陽極の構成材料としては、反射層につき、MoCr（モリブデンとクロムの合金）、NiCr（ニッケルとクロムの合金）などの合金材料、透光層につき、ITO（酸化インジウムスズ）、IZO（酸化インジウム亜鉛）、IGZO（酸化インジウムガリウムスズ）など、In、Sn、Ti、Al、Zn、及びGaのうち少なくとも1つの元素と酸素元素とからなる導電性酸化物などを採用することが可能である。

[0076] <正孔注入層>

正孔注入層の構成材料としては、実施形態の金属酸化物以外に、当該金属酸化物を構成する金属の窒化物や酸窒化物などを採用することが可能である。

[0077] <正孔輸送層>

正孔輸送層の構成材料としては、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール

誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリフィリン化合物、ブタジエン化合物、ポリスチレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンジン誘導体などを採用することが可能である。

[0078] <発光層>

発光層の構成材料としては、オキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物およびアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セレナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、チオキサンテン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、8-ヒドロキシキノリン化合物の金属錯体、2-ビピリジン化合物の金属錯体、シッフ塩とⅠⅠⅠ族金属との錯体、オキシシ金属錯体、希土類錯体等の蛍光物質、などを採用することが可能である。

[0079] <電子輸送層>

電子輸送層の構成材料としては、CT錯体となる材料群以外にも、有機化合物のみからなる材料や、有機化合物と無機物質とからなる材料でもよい。

[0080] CT錯体となる材料群につき、ホスト材料としては、BCP（バソキュプロイン）やBphen（バソフェナントロリン）、Alq3（トリス（8-キノリノラト）アルミニウム）、NTCDA（ナフタレンテトラカルボン酸

二無水物)等の材料、 n 型ドーパント材料としては、有機化合物として CoCp_2 (コバルトセン)、 TTN (ジチロシンの硝酸タリウム (I I I))、 PyB (ピリジニウムベタイン)、ルテニウム錯体として $\text{Ru}(\text{terpy})_2$ 、クロム錯体として $\text{Cr}(\text{bby})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{TMB})_3$ 等の材料、無機物質としてアルカリ金属やアルカリ土類金属などを採用することが可能である。

[0081] ここで、ホスト材料と n 型ドーパント材料との組み合わせや成膜条件によっては、必ずしも CT 錯体が形成されない場合がある。このような場合、 n 型ドーパント材料の HOMO 準位とホスト材料の LUMO 準位との差を小さく抑えることで、例えば、当該準位差を $2\sim 4\text{ eV}$ 以下、より好ましくは 1 eV 以内にすることで、良好な電子輸送性が期待できる。

[0082] <陰極>

陰極としては、 Al などの金属材料からなる超薄膜 (例えば厚み 10 nm)の金属層でもよく、当該金属層と実施の形態の陰極との積層構造としてもよい。

[0083] また、陰極の形成条件としては、上記実施の形態に挙げた条件に限定されない。例えば、材料に ITO を用いる場合、放電パワーは $4.5\sim 10\text{ W/cm}^2$ 、ガス圧力は $0.3\sim 1.5\text{ Pa}$ 、酸素流量は $5.5\sim 11.5\text{ sccm}$ であってもよい。放電パワー、ガス圧力、および酸素流量が上記の範囲内であれば、電子輸送層の合成比誘電率は $2\sim 10$ の範囲内を満たすと考えられる。

[0084] <封止層>

陰極上に、発光層が水分や空気等により劣化するのを抑制するための封止層を形成した構成でもよい。封止層の構成材料としては、窒化シリコン、酸化窒化シリコン等を採用することが可能である。

[0085] <有機ELデバイス>

有機ELデバイスとしては、本実施の形態である単体の有機EL素子以外にも、基板上に複数の有機EL素子を配設した有機EL表示パネルや有機EL表示装置等を採用することが可能である。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の有機ＥＬデバイスは、有機ＥＬ素子、有機ＥＬパネル及び有機ＥＬ表示装置等に好適に利用可能である。

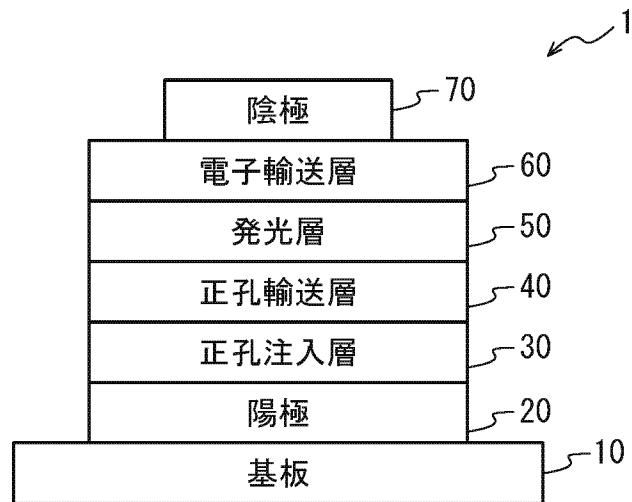
符号の説明

- [0087] 1 有機ＥＬデバイス
- 1 0 基板
 - 2 0 陽極
 - 3 0 正孔注入層
 - 4 0 正孔輸送層
 - 5 0 発光層
 - 6 0 電子輸送層
 - 7 0 陰極

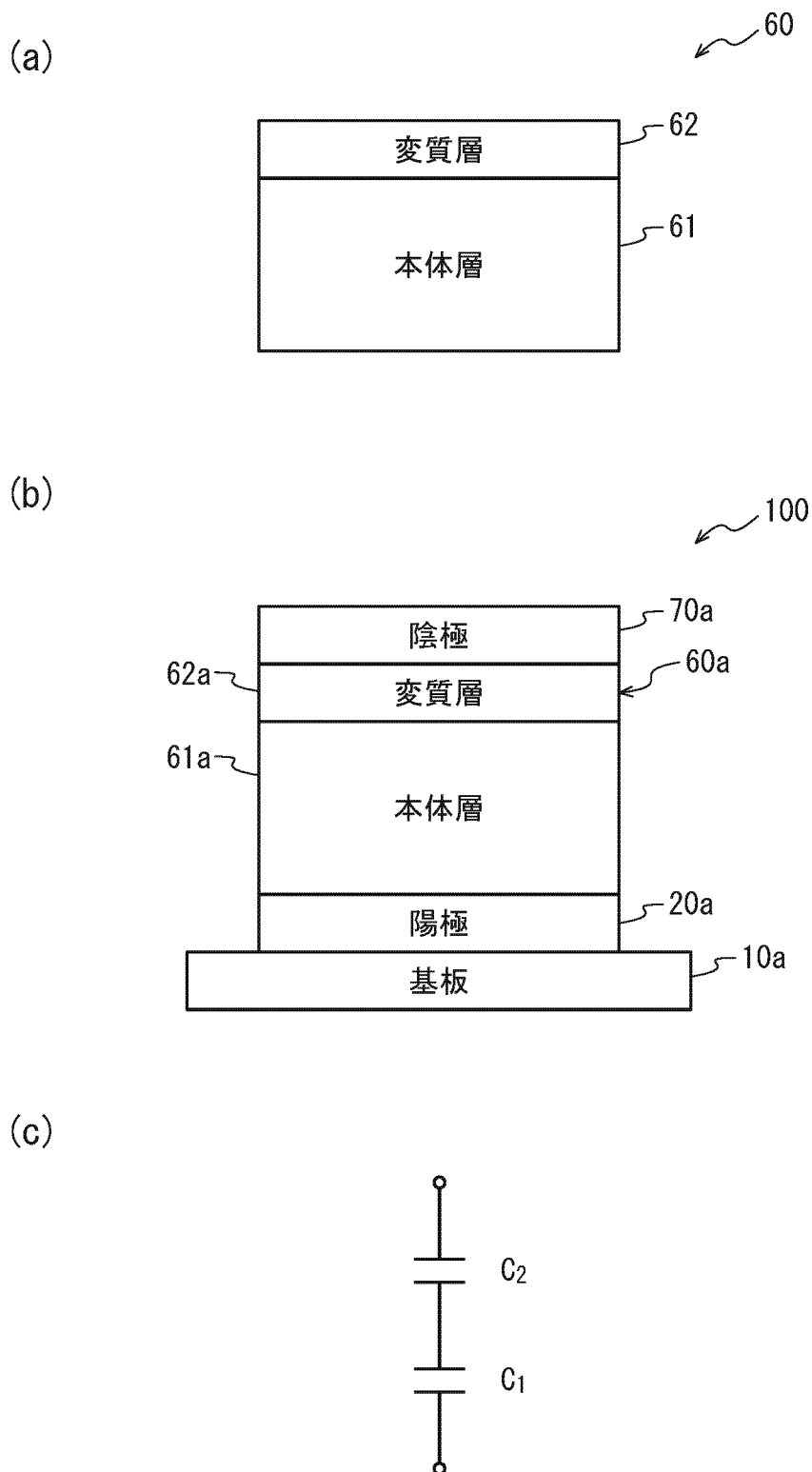
請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
前記基板上に配置された陽極と、
前記陽極上に配置された、発光層を含む機能層と、
前記機能層上に配置された、有機化合物を含む材料から構成される電子輸送層と、
前記電子輸送層上に当該電子輸送層と接して配置された、透光性を有する陰極と、を備える有機ELデバイスであって、
前記電子輸送層は、その比誘電率が1MHz以上1GHz以下の交流電圧を印加する測定条件で2以上10以下となるように調整されている
ことを特徴とする有機ELデバイス。
- [請求項2] 前記電子輸送層は、層厚が30nm以上150nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の有機ELデバイス。
- [請求項3] 前記陰極は、マグネトロンスッパタリング法を用いて形成されている
ことを特徴とする請求項1又2に記載の有機ELデバイス。
- [請求項4] 前記陰極は、In、Sn、Ti、Al、Zn、及びGaのうち少なくとも1つの元素と酸素元素とからなる導電性酸化物を含む材料から構成されている
ことを特徴とする請求項3に記載の有機ELデバイス。

[図1]

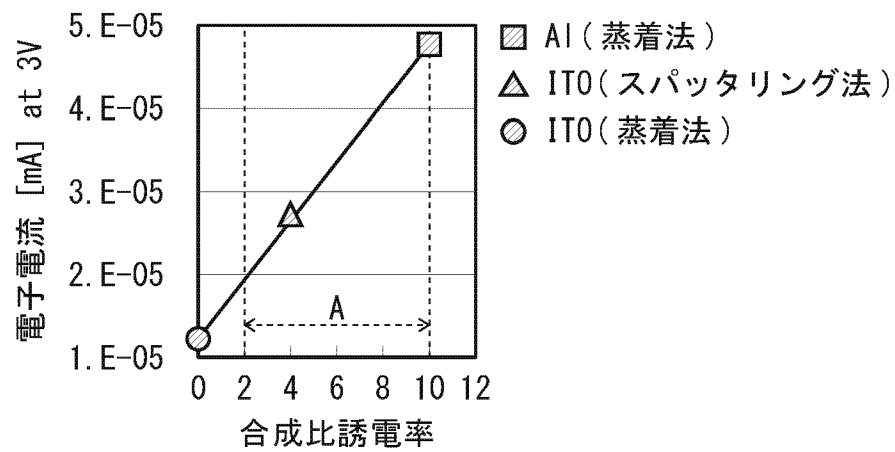


[図2]

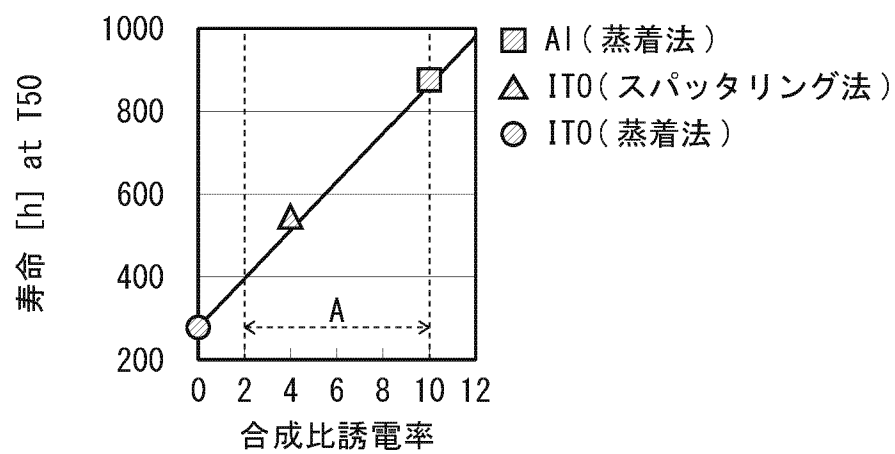


[図3]

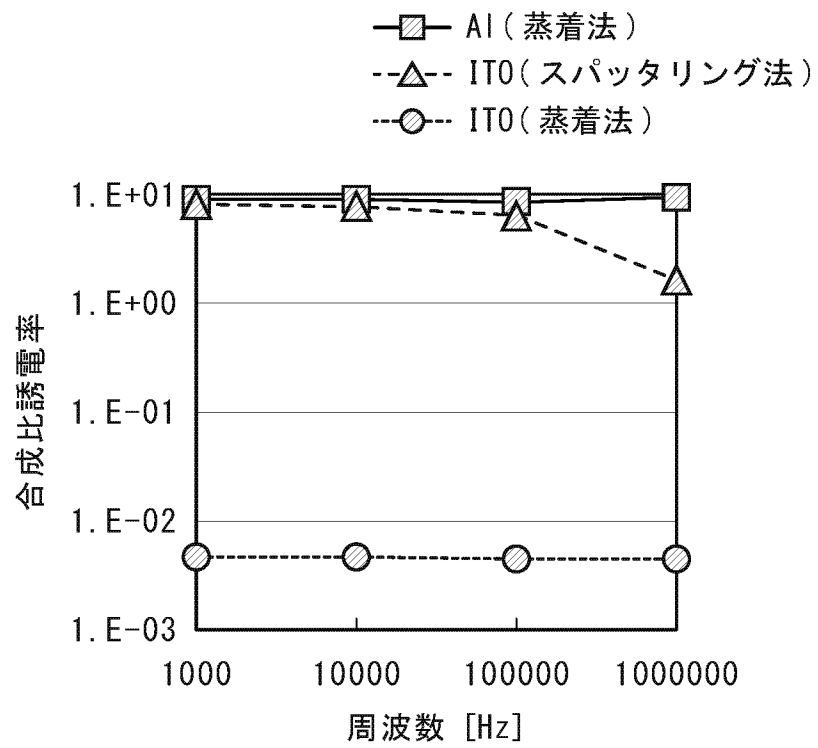
(a)



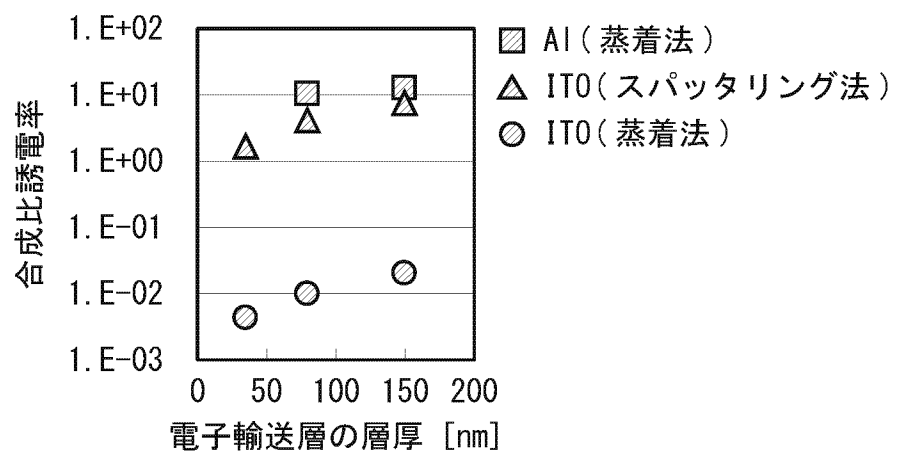
(b)



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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.
X	JP 2013-4368 A (Panasonic Corp.), 07 January 2013 (07.01.2013), paragraphs [0062] to [0068]; fig. 5 (Family: none)	1-4
P, X	JP 2013-137973 A (Panasonic Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), paragraphs [0053] to [0060]; fig. 4 to 8 (Family: none)	1-4
P, A	WO 2013/118210 A1 (Panasonic Corp.), 15 August 2013 (15.08.2013), paragraph [0065] (Family: none)	1-4

☐ 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
03 February, 2014 (03.02.14)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2014 (18.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 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（I P C））

Int.Cl. 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X	J P 2 0 1 3 - 4 3 6 8 A（パナソニック株式会社） 2 0 1 3 . 0 1 . 0 7, 【0 0 6 2】 - 【0 0 6 8】, 【図 5】 （ファミリーなし）	1 - 4
P, X	J P 2 0 1 3 - 1 3 7 9 7 3 A（パナソニック株式会社） 2 0 1 3 . 0 7 . 1 1, 【0 0 5 3】 - 【0 0 6 0】, 【図 4】 - 【図 8】 （ファミリーなし）	1 - 4

☒ 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

0 3 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
P, A	WO 2013/118210 A1 (パナソニック株式会社) 2013.08.15, [0065] (ファミリーなし)	1-4