(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2012-248696
(P2012-248696A)
(43)公開日　平成24年12月13日(2012.12.13)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B	3K107
H05B 33/12	(2006.01)	H05B	33/12	C	

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2011-119538 (P2011-119538)
(22)出願日　平成23年5月27日 (2011.5.27)

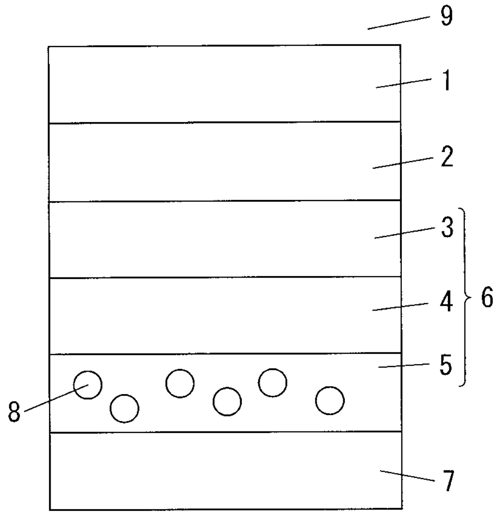
(71)出願人　000005821
パナソニック株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100087767
弁理士　西川　惠清
(74)代理人　100155745
弁理士　水尻　勝久
(74)代理人　100155756
弁理士　坂口　武
(74)代理人　100161883
弁理士　北出　英敏
(72)発明者　加藤　大貴
大阪府門真市大字門真１０４８番地　パナソニック電工株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】
【課題】光取出し量を増加させるとともに、ダークスポットの発生を抑えた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。
【解決手段】有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板１と、第１電極２と、発光層５を含む有機層６と、第２電極７とを備えている。発光層５は、この発光層５を構成する発光材料よりも低い屈折率の粒子８を、隣接する層との界面に接触しない状態で内部に有する。発光層５は、粒子８を含まない第１領域５１と、粒子８を第１領域５１との界面に含む第２領域５２とが積層されて形成されていてもよい。
【選択図】図１

1　基板
2　第１電極
5　発光層
6　有機層
7　第２電極
8　粒子



【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板と、第１電極と、発光層を含む有機層と、第２電極とを備え、前記発光層は、当該発光層を構成する発光材料よりも低い屈折率の粒子を、隣接する層との界面に接触しない状態で内部に有することを特徴とする、有機エレクトロルミネッセンス素子。
【請求項２】
前記発光層は、前記粒子を含まない第１領域と、前記粒子を第１領域との界面に含む第２領域とが積層されて形成されていることを特徴とする、請求項１に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、発光素子として有機エレクトロルミネッセンス素子が知られている。図３により、有機エレクトロルミネッセンス素子の光の伝搬を説明する。この有機エレクトロルミネッセンス素子では、基板１上に、光透過性のある第１電極２、ホール注入層３とホール輸送層４と発光層５とを含む有機層６、及び、反射性のある第２電極７が、順次形成されている。なお、有機層６は、他の層、例えば、電子注入層や電子輸送層などを含んでもよいが、図３では省略している。このような有機エレクトロルミネッセンス素子では、発光層５内の発光源１０で発生した光が基板に向かう方向に伝搬し、大気９に出射する。なお、第２電極７に向う光も存在するが、ここでは説明を省略する。
【０００３】
有機エレクトロルミネッセンス素子に使用される基板１の材料としては、優れた透明性、強度、低コスト、ガスバリア層、耐薬品性、耐熱性等の観点から、ガラスが多く用いられている。一般的なガラス基板材料であるソーダライムガラス等の屈折率は１．５２程度である。また、第１電極２が陽極であり、光透過性を示す場合、第１電極２には酸化インジウムに酸化錫をドープした酸化インジウム錫（ＩＴＯ）や酸化インジウム亜鉛（ＩＺＯ）がその優れた透明性と電気伝導性から広く用いられている。ここで、ＩＴＯやＩＺＯの屈折率は、その組成、成膜方法、結晶構造等により変化するが、ＩＴＯはおよそ１．７～２．３であり、ＩＺＯはおよそ１．９～２．４であり、いずれにしても非常に高い屈折率を持つ材料である。なお、大気９の屈折率は１．０である。
【０００４】
また、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層５などの有機層６に用いられる発光材料、電子輸送性材料、ホール輸送性材料等の屈折率は、一般的にベンゼン環をその分子構造内に多く含んだπ共役結合系の材料であることが多い。そのため、有機層６の屈折率はおよそ１．６～２．０程度のものが多く、一般的な有機材料に比べて屈折率が高い。
【０００５】
従って、一般的な有機エレクトロルミネッセンス素子においては、各層の屈折率の大小関係は、大気＜基板＜有機層＜第１電極（陽極）となっている。
【０００６】
ところで、ある媒質から屈折率の異なる媒質へと光が伝搬する場合、特に屈折率の高い媒質から屈折率の低い媒質に伝搬するときには、その界面では媒質間の屈折率により、スネルの法則から臨界角が決定される。そして、その臨界角以上の光は界面で全反射し、屈折率の高い媒質に閉じ込められ、導波光として失われる。
【０００７】
図３の形態においては、大気９、基板１、第１電極２、ホール輸送層４、発光層５の屈折率をそれぞれ、n_9、n_1、n_2、n_4、n_5、とする。このとき、基板１、第１電極２、ホール輸送層４、及び、発光層５が上記に示すような材料で形成されている場合、例

えば、n_9＝１．０、n_1＝１．５２、n_2＝１．９、n_4＝１．６、n_5＝１．８、とすることができる。なお、ホール注入層３は、ホール輸送層４との屈折率差が小さいことが多いので、ホール注入層３とホール輸送層４との境界面での光の屈折は無視するとともにホール注入層３とホール輸送層４を一体の層のように考えてもよい。

【０００８】

発光層５の発光源１０から大気９及び基板１への光の伝搬はスネルの法則を用いて算出することができる。発光層５からホール輸送層４、ホール輸送層４から第１電極２、第１電極２から基板１、基板１から大気９への入射角をそれぞれ、θ_{5-4}、θ_{4-2}、θ_{2-1}、θ_{1-9}とし、大気９への出射角をθ_9とすると、スネルの法則より次式（１）の関係が成り立つ。

【０００９】

【数１】

$$n_5 \sin\theta_{5-4} = n_4 \sin\theta_{4-2} = n_2 \sin\theta_{2-1} = n_1 \sin\theta_{1-9} = n_9 \sin\theta_9 \qquad (1)$$

【００１０】

この式（１）より発光層５よりも低い屈折率を有するホール輸送層４、基板１、大気９に着目すると、

【００１１】

【数２】

$$n_5 \sin\theta_{5-4} = n_4 \sin\theta_{4-2} \qquad (2)$$

【００１２】

【数３】

$$n_5 \sin\theta_{5-4} = n_9 \sin\theta_9 \qquad (3)$$

【００１３】

【数４】

$$n_5 \sin\theta_{5-4} = n_1 \sin\theta_{1-9} \qquad (4)$$

【００１４】

となる。そして、上記の屈折率の値から、発光層５から見たときのホール輸送層４、基板１、大気９との臨界角はそれぞれ、６３°、５８°、３４°となり、発光層５の発光源１０から出射された光が、これらの角度以上で入射した場合、発光層５、第１電極２、基板１に閉じ込められて導波光として失われる。

【００１５】

よって、有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層５の発光源１０から斜めに高角度に出射した光は、基板１と大気９の界面及び第１電極２と基板１の界面で全反射する現象が発生する（図３の矢印参照）。そして、光の全反射が発生すると、光取り出し効率が低下するといった問題が生じる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【００１６】

【非特許文献１】Applied PhysicsLetters, 71(9), p.1145, 1997

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１７】

全反射ロスを低減し光取り出し効率を高めるために、非特許文献１の方法が開示されている。この文献に開示された素子は、ガラス（基板１）上に、ＩＴＯ（第１電極２）、ポリアニリン（ホール輸送層４）とポリ（２－メトキシ５－（２’－エチル）ヘキソキシ－フェニレンビニレン)（以下ＭＥＨ－ＰＰＶ、発光層５）、及び、Ｃａ（陰極７）が形成

された構造となっている。なお、図３におけるホール注入層３は有していない構造となっている。ところで、この文献においては、ポリアニリン層の役割は特に指定されていないが、ポリアニリンは一般にホール輸送性材料として知られているので、ポリアニリンをホール輸送層４として考えてもよい。

【００１８】

そして、非特許文献１では、全反射のロスを少なくするため、ＭＥＨ－ＰＰＶ（発光層５）に発光材料であるＭＥＨ－ＰＰＶよりも低い屈折率を持つ粒径３０～８０ｎｍのSiO_2を混合している。そして、屈折率の比較的低いSiO_2粒子を混合することにより、発光層５の屈折率が低くなって量子効率が改善されている。しかしながら、この文献では、SiO_2粒子と発光材料を同一の溶媒に混合し、成膜しているため、ホール輸送層４と発光層５の界面や第２電極７と発光層５の界面にSiO_2粒子が存在しているものと考えられ、その結果、界面での電子、ホールの移動が阻害され、ダークスポットが発生するなどの問題が生じる。

【００１９】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、光取出し量を増加させるとともに、ダークスポットの発生を抑えた有機エレクトロルミネッセンス素子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】

【００２０】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板と、第１電極と、発光層を含む有機層と、第２電極とを備え、前記発光層は、当該発光層を構成する発光材料よりも低い屈折率の粒子を、隣接する層との界面に接触しない状態で内部に有することを特徴とするものである。

【００２１】

前記発光層は、前記粒子を含まない第１領域と、前記粒子を第１領域との界面に含む第２領域とが積層されて形成されていることが好ましい。

【発明の効果】

【００２２】

本発明によれば、発光層が発光材料よりも低い屈折率の粒子を含むことで、発光層の屈折率が低減し、発光層が発光材料のみからなる場合と比較して、光取り出し量を増加させることができるものであるとともに、粒子が発光層と隣接する層との界面に存在しないことで、ダークスポットの発生を抑制することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【００２３】

【図１】有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態の一例を示す概略断面図である。

【図２】有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態の他の一例を示す概略断面図である。

【図３】有機エレクトロルミネッセンス素子における光の伝搬を説明する概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

図１に、有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成の一例を示す。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板１と、第１電極２と、発光層５を含む有機層６と、第２電極７とをこの順で備えている。本形態では、有機層６は、第１電極２と発光層５との間に、ホール注入層３及びホール輸送層４をこの順で備えている。有機層６には、発光層５以外に、他の層、例えば、電子輸送層、電子注入層などを適宜、設けてもよい。また、発光層５は、発光層５を構成する発光材料よりも低い屈折率の粒子８を、隣接する層との界面に接触しない状態で、発光層６の内部に有している。すなわち、発光層５に含まれる粒子８は、発光層５の界面に存在しておらず、発光層５と隣接する層（本形態ではホール輸送層４及び第２電極７）に接さない構造となっている。

【００２５】
基板１としては、基板側片面発光や、両面発光の場合、光を透過させるものであれば特に制限されることなく、適宜の材料の基板１を使用することができる。例えばソーダガラスや無アルカリガラス等のリジッドな透明ガラス板、ポリカーボネートやポリエチレンテレフタレート等のフレキシブルな透明プラスチック板など、任意のものを用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、基板反対側片面発光にしてもよい。この場合、基板１としては、上記のようなリジッドな透明ガラス板、透明プラスチック板、フレキシブルな透明プラスチック板に加え、光の透過性は無いが、優れた強度、低コスト、ガスバリア層、耐薬品性、耐熱性等を持つものを用いることができる。さらに、リジッドな金属板、フレキシブルな金属箔など、導電性を示すものは、電極としての機能を果たす可能性があるため、より好ましい。基板１とは反対面から光を取り出す場合も、発光層５の屈折率を下げることで光取り出し量が向上する。

【００２６】
基板１においては、屈折率を、１．５～１．７程度に設定することができる。また、基板１の厚みを、１０～１０００μｍ程度に設定することができる。

【００２７】
第１電極２及び第２電極７の少なくとも一方は、光を取り出すために光透過性の電極として形成される。第１電極２、第２電極７の材料としては、光透過性を持つ電極の場合、金などの金属、ＣｕＩ、ＩＴＯ（インジウムースズ酸化物）、$ＳｎＯ_2$、ＺｎＯ、ＩＺＯ（インジウムー亜鉛酸化物）、ＧＺＯ（ガリウムー亜鉛酸化物）などの金属酸化物などが挙げられる。これらの材料を用い、真空蒸着法や、スパッタリング法などによって電極を形成することができる。ＩＴＯやＩＺＯの屈折率は、その組成、成膜方法、結晶構造等により変化するが、ＩＴＯはおよそ１．７～２．３であり、ＩＺＯはおよそ１．９～２．４である。

【００２８】
また、金属ナノ粒子、金属ナノワイヤーを保持する透過性物質をスピンコート、スクリーン印刷、ディップコート、ダイコート、キャスト、スプレーコート、グラビアコートすることでも光透過性の電極を形成することができる。この透過性物質としては、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、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種以上の共重合体が挙げられる。金属ナノ粒子、金属ナノワイヤーなどの導電性を持つ物質としては、銀、金等の金属の微粒子に加え、インジウムー錫酸化物（ＩＴＯ）、インジウムー亜鉛酸化物（ＩＺＯ）、錫酸化物等の金属酸化物の微粒子、導電性高分子、導電性の有機材料、ドーパント（ドナーまたはアクセプタ）含有有機材料、導電体と導電性有機材料（高分子含む）の混合物などを挙げることができる。

【００２９】
第１電極２又は第２電極７が光透過性を有さない電極の場合、電極材料として、Ａｌ、Ａｇなどを用いることができるが、これらと他の電極材料を組み合わせて積層構造などとして構成するものであってもよい。このような電極材料の組み合わせとしては、アルカリ金属とＡｌまたはＡｇとの積層体、アルカリ金属のハロゲン化物とＡｌまたはＡｇとの積層体、アルカリ金属の酸化物とＡｌまたはＡｇとの積層体、アルカリ土類金属や希土類金属とＡｌまたはＡｇとの積層体、これらの金属種と他の金属との合金などが挙げられ、具体的には、例えばナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、リチウム、マグネシウム、バリウムなどとＡｌとの積層体、カルシウムとＡｇとの積層体、マグネシウムー銀混合物、マグネシウムーインジウム混合物、アルミニウムーリチウム合金、ＬｉＦ／Ａｌ混合物／積層体、Ａｌ／$Ａｌ_2Ｏ_3$混合物などを例として挙げることができる。上記に挙げた材料や形態は一例であり、これらに限定されるものではない。なお、光透過性電極に対向する

電極を光反射性の電極として形成した場合、本実施形態では、この反射性電極で反射した光の全反射ロスも低減することが可能である。

【００３０】

第１電極２及び第２電極７の厚みとしては、特に限定されるものではないが、例えば、５０～２００ｎｍ程度に設定することができる。また、光透過性電極においては、屈折率を、例えば、１．５～２．４程度に設定することができる。

【００３１】

有機層６において、発光層５を形成する発光材料（有機エレクトロルミネッセンス材料）としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体、トリス（４－メチル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、トリス（５－フェニル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トリー（ｐ－ターフェニル－４－イル）アミン、ピラン、キナクリドン、ルブレン、及びこれらの誘導体、あるいは、１－アリール－２，５－ジ（２－チエニル）ピロール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、ポリフルオレン誘導体、及び、これらの発光性化合物からなる基を分子の一部分に有する化合物あるいは高分子等が挙げられる。また、上記化合物に代表される蛍光色素由来の化合物のみならず、いわゆる燐光発光材料、例えばＩｒ錯体、Ｏｓ錯体、Ｐｔ錯体、ユーロピウム錯体等々の発光材料、又はそれらを分子内に有する化合物若しくは高分子も好適に用いることができる。これらの材料は、必要に応じて、適宜選択して用いることができる。

【００３２】

有機層６における発光層５以外の層、具体的には、ホール注入層３及びホール輸送層４、並びに、電子輸送層、電子注入層は、電子又はホールを注入又は輸送する機能を有する適宜の材料で形成することができる。

【００３３】

有機層６を構成する各層の厚みとしては、特に限定されるものではないが、例えば、発光層５を１０～１００ｎｍ程度に、ホール注入層３を１０～１００ｎｍ程度に、ホール輸送層４を１０～１００ｎｍ程度に、電子注入層を１～５０ｎｍ程度に、電子輸送層を１０～１００ｎｍ程度に、それぞれ設定することができる。また、有機層６を構成する各層の屈折率としては、特に限定されるものではないが、発光層５を１．６～２．０程度に、ホール注入層３を１．５～１．８程度に、ホール輸送層４を１．５～１．８程度に、それぞれ設定することができる。

【００３４】

ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層５に用いられる発光材料は、ベンゼン環をその分子構造内に多く含んだπ共役結合系の材料が多く、その屈折率は１．６～２．０程度のものが多い。そのため、発光材料よりも屈折率の低い粒子８は、屈折率が１．６より低い物質を用いることが好ましい。屈折率の下限は特にないが、現実的には大気９よりも高いものであり、例えば、１．１より高いものであってよい。

【００３５】

粒子８の材料としては、シリカ、炭酸カルシウム、フッ化マグネシウムなどの金属や金属化合物などからなる粒子８が挙げられる。また、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、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、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、その他の樹脂や、フッ素を含む低分子化合物などにより構成される粒子８が挙げられるが、これらに限られるものではない。

【００３６】

さらに、上記に示した金属や金属化合物などからなる粒子８のなかでも、粒子内に空隙を含み通常（空隙がない場合）よりも低い屈折率を示す、金属化合物や金属酸化物などからなる多孔質粒子がさらに好ましい。これらの多孔質粒子としてはシリカ多孔質粒子が挙げられる。シリカ多孔質粒子としては、中空シリカ、ナノポーラスシリカ、メソポーラスシリカなどが挙げられる。

【００３７】

多孔質シリカの屈折率は、その空隙率［体積％］より、

（シリカの屈折率）×（１－空隙率／１００）　＋　空隙率／１００

で求められる。

【００３８】

この空隙率は高い方が好ましく、例えば、空隙率を２０～４０体積％にすることができる。

【００３９】

発光層５に混合する発光材料よりも屈折率の低い粒子８は、一般的な有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層５が数十ｎｍ～数百ｎｍであるため、その大きさ（粒径）は１０～１００ｎｍが好ましい。なお、粒子８の粒径は、レーザー回折粒度分布計などを用いたレーザー回折散乱法や、電子顕微鏡などにより測定することができる。

【００４０】

メソポーラスシリカは、例えば、メソ孔に界面活性剤を有する界面活性剤複合シリカ微粒子を調製し、この界面活性剤複合シリカ微粒子から界面活性剤を抽出して除去することにより製造することができる。具体的には、例えば、まず、水、$ＮＨ_3$水溶液、エチレングリコール、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（ＣＴＡＢ）、１，３，５－トリメチルベンゼン（ＴＭＢ）、テトラエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシランを混合し撹拌して界面活性剤複合シリカ微粒子を作製する。次に、イソプロパノール、５Ｎ－ＨＣｌ、ヘキサメチルジシロキサンを混合して攪拌しておき、これに界面活性剤複合シリカ微粒子の合成反応液を添加し、攪拌・還流する。以上の操作により、界面活性剤複合シリカ微粒子から界面活性剤及び疎水部含有添加物が抽出され、粒子表面がトリメチルシリル化されたメソポーラスシリカ微粒子が得られる。そして、トリメチルシリル化後の溶液を遠心分離後、液を除去し、沈殿した固相にエタノールを加え、振とう機で粒子をエタノール中で振とうすることでメソポーラスシリカ微粒子が洗浄される。さらに、作製したメソポーラスシリカ微粒子にイソプロパノールを加えて、振とう機で再分散させることにより、イソプロパノールに分散したメソポーラスシリカ微粒子が得られる。以上の例は、メソポーラスシリカの製法の一例であり、この製法に限定されるものではない。

【００４１】

発光層５に含まれる粒子８が、発光層５と隣接する層との界面に接触しないようにするには、図２に示すように、発光層５が複数の領域が積層されて形成されていることが好ましい。具体的には、次のようにして発光層５を形成することができる。まず、基板１の表面に光透過性のある第１電極２、ホール注入層３、ホール輸送層４を順に成膜した積層体を形成する。次に、この積層体のホール輸送層４の表面に対して、発光材料のみを成膜し、発光層５の第１領域５１を形成する。そして、発光層５の第１領域５１の表面に、発光材料よりも屈折率の低い粒子８のみを積層する。この粒子８の積層は、粒子分散液の塗布や、粒子の吹き付けなどにより行うことができる。そしてさらに、粒子８が積層された表面に、発光材料のみを成膜し、発光層５の第２領域５２を形成する。このとき、粒子８は第１領域５１に付着したり、粒子８同士で付着したりしているので、第２領域５２によって埋め込まれることとなる。そして、第２領域５２は、第１領域５１との界面に粒子８が存在する領域として形成される。そして、必要に応じ有機層の他の層を積層した後、第２電極７をその上に成膜することで、図２に示すような有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。この有機エレクトロルミネッセンスでは、複数の粒子８が発光層５の内部において略同一平面上に配置されている。また、第１領域５１と第２領域５２とは同じ発光

材料が用いられることによって、積層後は一体化した発光層５を形成する。なお、発光層５の作製方法は、この方法に限定されるものではない。例えば、上記のように作製した発光層５の第１領域５１（発光材料領域）の上に、粒子８と発光材料とを混合した混合領域を成膜して形成し、さらにその上に発光材料のみを成膜して発光材料領域を形成するようにしてもよい。

【００４２】

発光層５内における粒子８の量としては、特に限定されるものではないが、屈折率の低下と発光性の確保の観点から、例えば、発光層５全体に対しての体積率が、２０～４０体積％であることが好ましい。

【００４３】

上記の有機エレクトロルミネッセンス素子では、発光層５が発光材料よりも低い屈折率の粒子を含むことで、発光層５の屈折率が低減される。また、発光層５に存在する屈折率の低い粒子８は、発光源１０から斜めに高角度に出射した光など、発光源１０からの光を全反射しにくいものとすることができる（図３参照）。これは、第１電極２と基板１の界面、及び、基板１と大気９の界面での臨界角を大きくすることができるためであると推測される。また、光の角度を発光層５で変化させて全反射しにくい角度で発光層５から基板１に向かって光を出射するためであると推測される。このように、本実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光層５に粒子８が含まれていることにより、発光層５が発光材料のみからなる場合と比較して、第１電極２から基板１への光取出し量、及び、基板１から大気９への光取出し量を増加させることができるので、光取り出し効率を向上することができるものである。また、低屈折率の粒子８が発光層５と隣接する層との界面に存在しないことで、ダークスポットの発生を抑制することができるものである。

【実施例】

【００４４】

（実施例１）

（低屈折率粒子の調製）

冷却管、攪拌機、温度計を取り付けたセパラブルフラスコに、$Ｈ_2Ｏ$：１２０ｇ、２５％$ＮＨ_3$水溶液：５．４ｇ、エチレングリコール：２０ｇ、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（ＣＴＡＢ）：１．２ｇ、１，３，５－トリメチルベンゼン（ＴＭＢ）：１．５８ｇ（物質量比ＴＭＢ／ＣＴＡＢ＝４）、ＴＥＯＳ：１．２９ｇ、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン：０．２３ｇを混合し、６０℃で４時間攪拌することで、界面活性剤複合シリカ微粒子を作製した。

【００４５】

次に、イソプロパノール：３０ｇ、５Ｎ－ＨＣｌ：６０ｇ、ヘキサメチルジシロキサン：２６ｇを混合し、７２℃で攪拌しておき、界面活性剤複合シリカ微粒子の合成反応液を添加し、３０分間攪拌・還流した。以上の操作により、界面活性剤複合シリカ微粒子から界面活性剤及び疎水部含有添加物が抽出され、粒子表面がトリメチルシリル化されたメソポーラスシリカ微粒子を得た。

【００４６】

トリメチルシリル化後の溶液を２０，０００ｒｐｍ，２０分間で遠心分離後、液を除去した。沈殿した固相にエタノールを加え、振とう機で粒子をエタノール中で振とうすることでメソポーラスシリカ微粒子を洗浄した。２０，０００ｒｐｍ，２０分間で遠心分離し、液を除去しメソポーラスシリカ微粒子を得た。

【００４７】

作製したメソポーラスシリカ微粒子０．２ｇにイソプロパノール３．８gを加えて、振とう機で再分散させたところ、イソプロパノールに分散したメソポーラスシリカ微粒子を得た。メソポーラスシリカ微粒子の粒子径は、約５０ｎｍであった。また、同様の方法にて、メソポーラスシリカ微粒子を１－ブタノールに再分散させた溶液を調製した。メソポーラスシリカ微粒子の屈折率（波長６５０ｎｍ）は、１．３であった。

【００４８】

（素子の作製）

基板１として無アルカリガラス板（コーニング社製「Ｎｏ．１７３７」、屈折率１．５０～１．５３（波長５００ｎｍ）、厚み０．７μｍ）を用いた。この基板１上に、ＩＴＯ（スズドープ酸化インジウム）ターゲット（東ソー製）を用いてスパッタを行い、膜厚１５０ｎｍのＩＴＯ層を形成した。得られたＩＴＯ層付ガラス基板を、Ａｒ雰囲気下２００℃で１時間アニール処理を行い、シート抵抗１８Ω／□の第１電極２を形成した。第１電極２の波長６５０ｎｍでの屈折率をＳＣＩ社製ＦｉｌｍＴｅｋで測定したところ２．０５であった。

【００４９】

次に、第１電極２上にポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸（ＰＥＤＯＴ－ＰＳＳ）（Ｈ．Ｃ．Ｓｔａｒｃｋ社製「ＣＬＥＶＩＯＳ　Ｐ　ＡＩ４０８３」、ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ＝１：６）を膜厚３０ｎｍになるようにスピンコーターで塗布し、１５０℃で１０分間焼成することにより、ホール注入層３を作製した。ホール注入層３の波長６５０ｎｍでの屈折率をＳＣＩ社製ＦｉｌｍＴｅｋで測定したところ１．５５であった。

【００５０】

次に、ＴＦＢ（Poly[(９,９-dioc tylfluorenyl-２,７-diyl)-co-(４,４’-(N-(４-sec-butylphenyl))diphenylamine)]）（アメリカンダイソース社製「HoleTransport Polymer ADS259BE」）をＴＨＦ溶媒に溶解した溶液を、ホール注入層３の上に膜厚１２ｎｍになるようにスピンコーターで塗布してＴＦＢ被膜を作製し、これを２００℃で１０分間焼成することによって、ホール輸送層４を作製した。ホール輸送層４の波長６５０ｎｍでの屈折率をＳＣＩ社製ＦｉｌｍＴｅｋで測定したところ１．７であった。

【００５１】

次に、赤色高分子（アメリカンダイソース社製「LightEmittingpolymer ADS111RE」、波長６５０ｎｍでの屈折率約１．７）をＴＨＦ溶媒に溶解した溶液を、ホール輸送層４の上に膜厚が２０ｎｍになるようにスピンコーターで塗布し、１００℃で１０分間焼成することによって、発光層５のうちの、発光材料のみを含む第１領域５１を作製した。この第１領域５１の上に、上記で調製したメソポーラスシリカを１－ブタノールに分散させた溶液を塗布した。さらにその上に、赤色高分子（アメリカンダイソース社製「Light Emitting polymer ADS111RE」）をＴＨＦ溶媒に溶解した溶液を、スピンコーターで塗布し、１００℃で１０分間焼成することによって、発光層５のうち、発光材料よりも低い屈折率を持つ粒子を、第１領域５１との界面に有する第２領域５２を作製した。このとき、発光層５の全体の膜厚が１００ｎｍになるように成膜した。発光層５の波長６５０ｎｍでの屈折率をＳＣＩ社製ＦｉｌｍＴｅｋで測定したところ１．６０であった。

【００５２】

発光層５の上に電子注入層として、Ｂａ（高純度化学製）を５ｎｍの膜厚で真空蒸着により形成した。そして、電子注入層の上にＡｌ（高純度化学社製）を８０ｎｍの膜厚で真空蒸着し、陰極として第２電極７を形成した。これにより有機エレクトロルミネッセンス素子が得られた。

【００５３】

この後、上記の各層を形成した基板１を露点－８０℃以下のドライ窒素雰囲気のグローブボックスに大気に暴露することなく搬送した。一方、硝子製の封止キャップに吸水剤（ダイニック社製）を貼り付けると共に封止キャップの外周部に紫外線硬化樹脂製のシール剤を塗布したものを予め用意した。そしてグローブボックス内で各層を囲むように封止キャップを基板１にシール剤で張り合わせ、紫外線照射してシール剤を硬化させることによって、各層を封止キャップで封止し、封止された有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

【００５４】

（比較例１）

発光層５について、赤色高分子（アメリカンダイソース社製「Light Emitting polymer

ADS111RE」）をＴＨＦ溶媒に溶解した溶液を、ホール輸送層４の上に膜厚が１００ｎｍになるようにスピンコーターで塗布し、１００℃で１０分間焼成することによって、発光層５を成膜した。それ以外は、実施例１と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。発光層５の波長６５０ｎｍでの屈折率をＳＣＩ社製ＦｉｌｍＴｅｋで測定したところ１．７０であった。

【００５５】

（比較例２）

発光層５について、赤色高分子（アメリカンダイソース社製「Light Emitting polymer ADS111RE」）と、実施例１にて調製したメソポーラスシリカとをＴＨＦ溶媒に混合した溶液（発光材料：メソポーラスシリカは体積比で４：１）を、ホール輸送層４の上に膜厚が１００ｎｍになるようにスピンコーターで塗布し、１００℃で１０分間焼成することによって、発光層５を成膜した。それ以外は、実施例１と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。発光層５の波長６５０ｎｍでの屈折率をＳＣＩ社製ＦｉｌｍＴｅｋで測定したところ１．６０であった。

【００５６】

（評価）

実施例、比較例で得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の特性の評価を表１に示す。

【００５７】

表１にみられるように、発光層５に低屈折率の粒子８を含み、発光層５の屈折率を低減させた実施例１の素子は、粒子８を含まない通常の屈折率の発光層５を有する比較例１に比べて、光取出し効率が向上している。また、低屈折率の粒子８が、ホール輸送層４、及び、電子注入層と接している比較例２では、ダークスポットが発生し、光取り出し性を評価することができなかった。

【００５８】

【表１】

	発光層の構造	発光層の屈折率	光取り出し効率比
実施例１	粒子を内部に含む （界面接触なし）	１．６	１．１倍
比較例１	発光材料のみ	１．７	１．０倍
比較例２	粒子が界面に存在する	１．６	ダークスポット発生 により評価できず

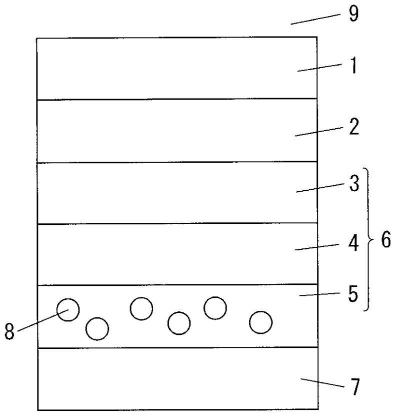
【符号の説明】

【００５９】

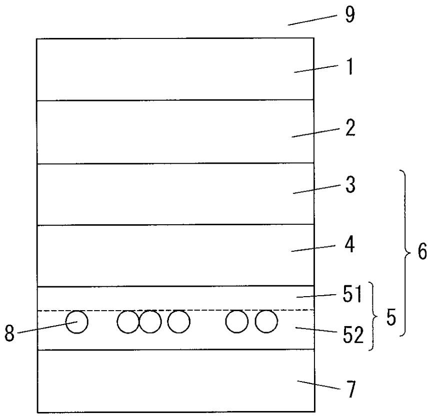
１　基板
２　第１電極
３　ホール注入層
４　ホール輸送層
５　発光層
６　有機層
７　第２電極
８　粒子
９　大気
５１　第１領域
５２　第２領域

【図１】

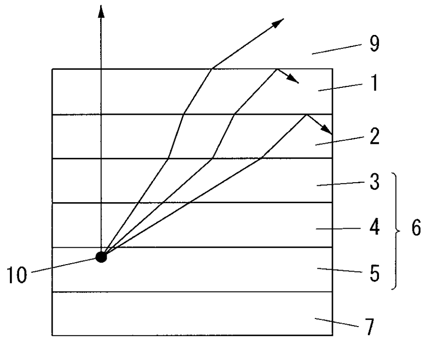
1　基板
2　第１電極
5　発光層
6　有機層
7　第２電極
8　粒子



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　山木　健之
大阪府門真市大字門真１０４８番地　パナソニック電工株式会社内
(72)発明者　山名　正人
大阪府門真市大字門真１０４８番地　パナソニック電工株式会社内
(72)発明者　矢部　裕城
大阪府門真市大字門真１０４８番地　パナソニック電工株式会社内

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC05 CC27 DD11 DD22 DD28 DD51 DD53 DD54
DD57 FF06 FF14