

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 29 日 (29.12.2005)

PCT

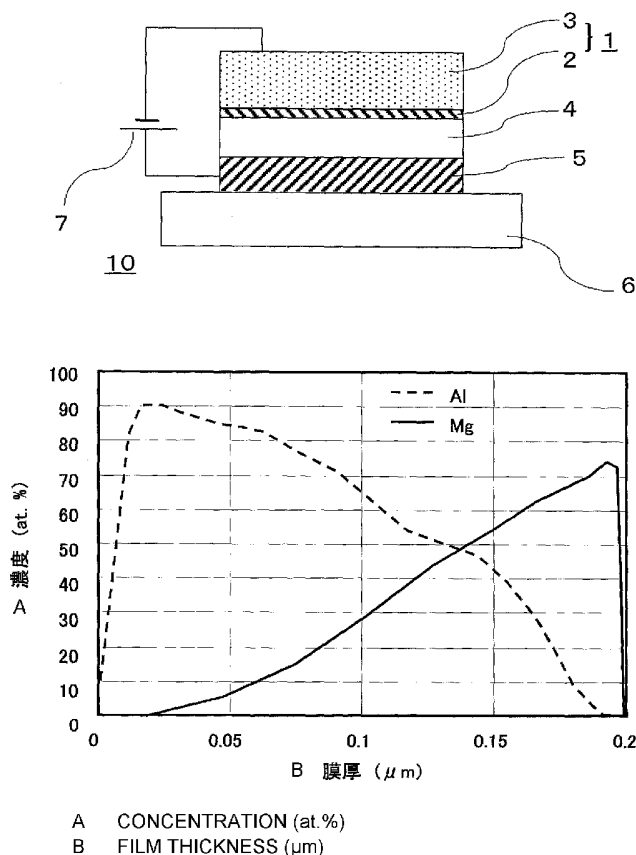
(10) 国際公開番号
WO 2005/125284 A1

- (51) 国際特許分類: **H05B 33/26**, 33/14, 33/22 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011018 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古市 眞治 (FU-
(22) 国際出願日: 2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005) RUICHI, Shinji) [JP/JP]; 〒3214333 栃木県真岡市大谷
(25) 国際出願の言語: 日本語 本町 1 2 - 2 4 Tochigi (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 森田 寛 (MORITA, Hiroshi); 〒1160013 東京
(30) 優先権データ: 特願2004-183376 2004 年 6 月 22 日 (22.06.2004) JP 都荒川区西日暮里 5 丁目 1 1 番 8 号 三共セントラ
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立 ルプラザビル 5 階 開明国際特許事務所 Tokyo (JP).
金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒
1058614 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC EL ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機 EL 素子



(57) Abstract: An organic EL element which has a cathode high in electron emission power, can increase the density of a current running through an organic EL layer and has a high light emitting efficiency. The cathode of the organic EL element consists of an insulating electron injection layer formed on the organic EL layer and a composite vapor deposition film having a gradient composition deposited on the insulating electron injection layer. The composite vapor deposition film practically consists of a low-work-function metal having a work function of less than 4.0eV and a low-resistivity metal having resistivity of less than $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. The composite vapor deposition film contains a low-work-function metal having a concentration of at least 70at.% in the vicinity of the boundary with electron injection layer and a low-resistivity metal having a concentration of at least 70at.% in the vicinity on the opposite surface side thereto, while providing a gradient composition between them.

(57) 要約: 電子放出能の大きい陰極を有して有機 EL 層を流れる電流密度を大きくすることができる発光効率の高い有機 EL 素子を開示している。有機 EL 素子の陰極は、有機 EL 層に形成された絶縁性電子注入層と、絶縁性電子注入層上に蒸着された傾斜組成を持った複合蒸着膜とからなっている。複合蒸着膜は 4.0 eV 未満の仕事関数を持った低仕事関数金属と、 $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の比抵抗を持った低比抵抗金属とから実質的になる。複合蒸着膜は、電子注入層との境界近傍に低仕事関数金属を 70 at. % 以上

の濃度に含有し、反対面近傍に低比抵抗金属を 70 at. % 以上の濃度に含有し、それらの間では傾斜組成となっている。



NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

有機EL素子

技術分野

- [0001] 本発明は、例えば自発光の平面型ディスプレイに用いるのに好適な有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子に関する。

背景技術

- [0002] ブラウン管(CRT)は、輝度が高く色再現性が良いことと安価であるため、現在ディスプレイとして多く使われている。しかし、奥行きが大きく、重く、また消費電力も大きいという問題があるため、軽量で高効率のフラットパネルディスプレイが盛んに研究、開発されている。既にアクティブマトリックス駆動などの液晶ディスプレイが商品化されているが、それは視野角が狭く、また、自発光でないため周囲が暗い環境下ではバックライトが必要であり、その消費電力が大きいことや、今後実用化が期待されている高精細度の高速ビデオ信号に対して十分な応答性能を有していない等の問題がある。
- [0003] これらの諸課題を解決する可能性のあるフラットパネルディスプレイとして、最近、有機発光材料を用いた有機電界発光素子(以下、有機EL素子もしくは単に有機ELと称する。)が注目されている。即ち、発光材料として有機EL層を用いることにより、自発光で、応答速度が速く、視野角依存性のないフラットパネルディスプレイの実現が期待される。
- [0004] 有機EL素子は透明基板(例えばガラス基板)上に、ITO(Indium Tin Oxide)等の透明電極(陽極)と、有機EL層と、低仕事関数の膜からなる電子注入層と、アルミニウム陰極とを例えば真空蒸着法で順次成膜した構造を持つ。そして、陽極である透明電極と陰極との間に直流電圧を選択的に印加することによって、透明電極から注入されたキャリアとしてのホールと、陰極から注入された電子とが電子注入層を経て移動し、電子とホールとの再結合が生じて、所定波長の発光が生じ、透明基板の側から観察できる。
- [0005] 電子注入電極材料つまり陰極材料に求められる特性としては、電子が出易いことで

ある。電子の出易さを示す物理特性として仕事関数があり、アルミニウム(Al)の仕事関数4.20~4.28eVよりも小さな値をした材料が求められる。仕事関数の小さな金属は、アルカリ金属とアルカリ土類金属であり、それらの仕事関数は4eV未満である。しかし、アルカリ金属とアルカリ土類金属は、活性度が高く空気中では直ぐに酸化や窒化されるため油中保管が必要である等、取り扱いが面倒である。

- [0006] 特許文献1に、陰極材料に低仕事関数のリチウム(Li)を用いることが開示されている。Liの仕事関数は約2.9である。インジウム(In)とリチウムとの合金母材を抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム法で蒸発させて陰極膜を形成する。陰極膜と有機層との界面からの厚さ0Åから10000Åの範囲にあるIn-Li合金陰極膜に含まれるLiの濃度を0.01wt%から0.1wt%にすることが好ましいと示されている。
- [0007] 特許文献2に、陰極材料として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物あるいはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の弗化物を用いること、具体的にはこれらの化合物は、酸化リチウム、フッ化リチウム、フッ化マグネシウムであることが示されている。これらの化合物は絶縁性であるため、0.5~10nmの厚さに形成する必要があると開示されている。
- [0008] 非常に薄いアルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはこれらの化合物の膜と、アルミニウムとを順に真空蒸着して、陰極を形成している。特に、フッ化リチウム(LiF)電子注入層とアルミニウム陰極との組合せが用いられることが多い。絶縁材であるフッ化リチウムを厚く製膜すると電流が流れなくなるため、数nmと非常に薄くする必要がある。
- [0009] 特許文献3は本発明の発明者が出願したものであり、金属の蒸気圧の差を利用して1回の蒸着作業で、蒸着初期は4.5eVよりも仕事関数が小さくしかも高い蒸気圧の金属で、蒸着終期が電気抵抗が低くしかも低い蒸気圧の金属からなる傾斜組成の膜およびその膜の蒸着に用いる蒸着材が開示されている。傾斜組成であるため、蒸着終期に用いる金属としてアルミニウム以外に銅、銀、金なども用いることができる。
- [0010] 上で述べた特許文献1と特許文献2とに記載されている有機EL素子は、その陰極あるいは陰極と有機EL層との間に設けられた電子注入層に仕事関数の小さいLiを含有している。しかし、リチウム化合物やリチウム合金の電気抵抗が大きいので電子

注入層を薄くするとともに含有するLi量を少なくしているために、有機EL層へ注入する電子数が少なくなつて有機EL素子を流れる電流が少なくなるという問題があった。

- [0011] 特許文献3に記載されている有機EL素子では、有機EL層の上に直接金属を蒸着しているので、金属の蒸着時に有機EL層が過熱されて有機EL層の陰極金属と接する部分が分解するおそれがある。更に、有機EL層に蒸着した高蒸気圧金属の仕事関数がLiよりも大きいことが多く、LiF電子注入層を陰極とした場合に比して、有機EL素子を流れる電流が小さくなることがあった。

特許文献1:特開平5-198380号公報

特許文献2:特開2001-203080号公報

特許文献3:特開2004-010918号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] そこで本発明の目的とするところは、電子放出能の大きい陰極を有して有機EL層を流れる電流密度を大きくすることができ、発光効率の高い有機EL素子を提供することである。
- [0013] 本発明の他の目的は、陰極素材の一部に製造途中や使用時の取扱いによって酸化や窒化を受けやすい活性の高い金属を用いているにもかかわらず、製造や取扱いの容易な有機EL素子を提供することである。
- [0014] 本発明の更なる目的は、低い光反射率を持った陰極を有し、映像コントラストの高い有機EL素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明の有機EL素子は、陽極と、陰極と、それらの間に介装している有機EL層とを持っている。その陰極は実質的に、有機EL層に一方の面が接して形成された絶縁性電子注入層と、その絶縁性電子注入層の他の面に蒸着され、4.0eV未満の仕事関数を持った低仕事関数金属と、 $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の比抵抗を持った低比抵抗金属とからなる傾斜組成を持った複合蒸着膜とからなる。絶縁性電子注入層は0.5~5nm厚で、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物あるいはフッ化物から構成されている。傾斜組成を持った複合蒸着膜は、絶縁性電子注入層の前記

他の面との境界近傍に、低仕事関数金属を70at. %以上の濃度に含有し、複合蒸着膜の境界の反対面近傍に、低比抵抗金属を70at. %以上の濃度に含有し、複合蒸着膜の境界近傍から反対面近傍に向かい低仕事関数金属の濃度が次第に低くなっているとともに、低比抵抗金属の濃度が次第に高くなっている。

[0016] 絶縁性電子注入層を構成するアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物あるいはフッ化物として、仕事関数が3.0eV未満のリチウム(Li), ナトリウム(Na), カリウム(K), セシウム(Cs), カルシウム(Ca), ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素の酸化物あるいはフッ化物が用いられることが好ましい。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物あるいはフッ化物は電気抵抗が極めて大きいので、電子注入層を厚く形成すると有機EL層を通して流れる電流が小さくなり有機EL素子の発光効率が低くなるので、5nm未満の厚さにする必要がある。電子注入層の厚さが0.5nm以下となると、電子注入層に含まれているアルカリ金属／アルカリ土類金属の原子数が少なくなると電子放出能が小さくなるので、電子注入層の厚さを0.5～5nmとする。

[0017] 傾斜組成を持った複合蒸着膜が絶縁性電子注入層の上に直接蒸着されており、複合蒸着膜の絶縁性電子注入層との境界近傍に70at.%以上の濃度の低仕事関数金属を含有している。低仕事関数金属から放出された電子が、電子注入層から放出された電子とともに有機EL層内に入って、発光に寄与する。

[0018] 複合蒸着膜は、絶縁性電子注入層との境界と反対面近傍には、低比抵抗金属を70at.%以上の濃度で含んでいるので、リード線を接続する個所では電気抵抗が低くなっている。そして、複合蒸着膜は、絶縁性電子注入層との境界近傍からその反対面に向かい低仕事関数金属の濃度が次第に低くなり、低比抵抗金属の濃度が次第に高くなっているので、次第に電気抵抗が低くなっている。

[0019] 本発明の有機EL素子において、低仕事関数金属はリチウム(Li), ナトリウム(Na), マグネシウム(Mg), カルシウム(Ca), ストロンチウム(Sr), バリウム(Ba)およびマンガン(Mn)からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、低比抵抗金属は金(Au), 銀(Ag), 銅(Cu)およびアルミニウム(Al)からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であることが好ましい。

- [0020] 複合蒸着膜に含まれている低仕事関数金属が多くなると電子放出能が大となり有機EL素子に多くの電流が流れるので、低仕事関数金属の量が多いことは好ましい。しかし、低仕事関数金属は比較的比抵抗が高く、低仕事関数金属が増えると複合蒸着膜の残部として含まれる低比抵抗金属が少なくなつて複合蒸着膜の抵抗が増すので、低仕事関数金属の種類ごとに上限量を設けることが好ましい。低仕事関数金属のうちでもLi, Na, MgおよびCaは比抵抗が比較的低い元素なので、複合蒸着膜全体の中の平均含有量で5at.%まで含むことができる。比抵抗の高いSr、BaおよびMnは複合蒸着膜全体の中の平均含有量で0.8at.%まで含む場合に純アルミニウム膜を用いた場合と比べて多くの電流密度を得ることができる。Mnは、複合蒸着膜と電子注入層との間に低反射率を持つ界面を形成するので、それを利用する場合は3at.%まで含むことができる。これらの低仕事関数金属は複合蒸着膜全体の中に0.1at.%を超えた量を含有することで、それらの金属を添加した効果が出てくる。
- [0021] 本発明の有機EL素子において、低仕事関数金属が低比抵抗金属よりも高い蒸気圧を持つように選択されていることが好ましい。
- [0022] この明細書では、低い温度で蒸発する金属を「高蒸気圧」金属、高い温度で蒸発する金属を「低蒸気圧」金属と呼ぶ。低仕事関数金属が低比抵抗金属よりも高い蒸気圧を持っている場合、絶縁性電子注入層の上にこれらの金属を蒸着させるために低仕事関数金属と低比抵抗金属とを同時に加熱すると、低仕事関数金属がより高い蒸気圧を持っているために低仕事関数金属が低比抵抗金属よりも先に気化して電子注入層の上に低仕事関数金属を主に含んでいる層を形成する。より低い蒸気圧を持っている低比抵抗金属が続いて気化して、低仕事関数金属を主に含んでいる層の上に、低仕事関数金属と低比抵抗金属との混合物あるいは合金の層が形成される。蒸着層の厚さが厚くなるに従い、蒸着層中の低仕事関数金属の濃度が低くなり、低比抵抗金属の濃度が高くなる。最終的には低比抵抗金属の濃度が70at.%以上、100at.%近くになる。このように、低仕事関数金属が低比抵抗金属よりも高い蒸気圧を持っていると、傾斜組成を持った複合蒸着膜を一体的に一度の蒸着作業で形成することができる。

発明の効果

- [0023] 本発明の有機EL素子は、有機EL層に隣接した陰極として薄い絶縁性電子注入層と傾斜組成を持った複合蒸着膜とからなっており、複合蒸着膜の絶縁性電子注入層との境界近傍に70at.%以上の濃度に低仕事関数金属を持っているので、低仕事関数金属から放出された電子が電子注入層から放出された電子とともに有機EL層内に入り有機EL素子を通る電流の電流密度を、従来の絶縁性電子注入層だけからなる陰極あるいは低仕事関数金属を有機EL層に隣接させた陰極を持つ有機EL素子よりも大きくすることができて、大きな発光効率を得ることができる。
- [0024] また、本発明の有機EL素子は、酸化や窒化を受けやすい低仕事関数金属が安定な低比抵抗金属層によって覆われているので、製造途中や使用時の取扱いによって低仕事関数金属が損傷を受けることがない。
- [0025] さらに、低仕事関数金属としてMnを用いている本発明の有機EL素子においては、絶縁性電子放出層に隣接して傾斜組成を持った複合蒸着膜のMnリッチ層を有しており、Mnリッチ層は低い光反射率を持つので、映像コントラストを良くすることができる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]図1は、本発明の有機EL素子を説明するための断面図である。
- [図2]図2は、実施例1の有機EL素子に用いている1.66at.%Mg-残部Al傾斜組成を持った複合蒸着膜の膜厚方向のMgとAlとの組成分布を示すグラフである。
- [図3]図3は、実施例1の有機EL素子、従来例の有機EL素子(LiF絶縁性電子注入層と純アルミニウムとを陰極として用いたものと、傾斜組成を持った複合蒸着膜のみを陰極として用いたもの)および比較例の有機EL素子について、電流密度(mA/cm^2)を印加電圧(V)との関係で示すグラフである。
- [図4]図4は、実施例2の有機EL素子について、電流密度(mA/cm^2)を印加電圧(V)との関係で示すグラフである。
- [図5]図5は、実施例4の有機EL素子について、複合蒸着膜中のMn量をパラメータとして、電流密度(mA/cm^2)を印加電圧(V)との関係で示すグラフである。
- [図6]図6は、Mnをそれぞれ0.5at.%, 3.0at.%, 10.95at.%含み残部Alの膜の光反射率を波長との関係で示すグラフである。

符号の説明

- [0027] 1 陰極
2 絶縁性電子注入層
3 傾斜組成を持った複合蒸着膜
4 有機EL層
5 陽極
6 透明基板
7 直流電圧
10 有機EL素子

発明を実施するための最良の形態

- [0028] 以下、図面を参照しながら本発明の有機EL素子を実施例に基づいて詳細に説明する。図1は有機EL素子10の構造模式を示す断面図である。ガラス等の透明基板6の上にITO等の陽極5、有機EL層4、絶縁性電子注入層2と傾斜組成を持った複合蒸着膜3とからなる陰極1の順に積層されている。陽極5と陰極1の間に直流電圧7を印加し、有機EL層4を発光させる。
- [0029] 以下の実施例の有機EL素子では、基板6は0.5mm厚のガラス、陽極5は300nm厚のITO膜、有機EL層4は40nm厚のAlq(8-ヒドロキキノリンのアルミ錯体)である。
- [0030] 絶縁性電子注入層2は、0.5～5nm厚で、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物あるいはフッ化物から構成されている。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属として、仕事関数が3.0eV未満のLi, Na, K, Cs, Ca, SrおよびBaの少なくとも1種を用いるのが好ましく、これらの酸化物あるいはフッ化物として、LiFあるいはCs₂Oを用いるのがよい。有機EL層4上に絶縁性電子注入層2を真空蒸着で形成することができる。以下の実施例では、2nm厚のLiF層を絶縁性電子注入層2として用いた。
- [0031] 傾斜組成を持った複合蒸着膜3が絶縁性電子注入層2の上に蒸着されている。複合蒸着膜3は、4.0eV未満の仕事関数を持った低仕事関数金属と、 $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の比抵抗を持った低比抵抗金属とから実質的にできている。傾斜組成を持

った複合蒸着膜3の絶縁性電子注入層2との境界近傍に低仕事関数金属を70at. %以上の濃度に含有している。複合蒸着膜3の反対面すなわち図1では上面近傍には低比抵抗金属を70at. %以上の濃度に含有している。それらの間では、複合蒸着膜3の中で、電子注入層2から上に向かうにしたがって低仕事関数金属の濃度が次第に低くなっているとともに、低比抵抗金属の濃度が次第に高くなっている。

[0032] 以下の実施例では、傾斜組成を持った複合蒸着膜3は、低仕事関数金属からなる芯材と、その外周を覆っている低比抵抗金属スリーブとからなる円柱状複合蒸着材を真空中で加熱して、低仕事関数金属と低比抵抗金属とを蒸着して形成した。円柱状複合蒸着材を適当な長さに切断した切断片は、その切断面に低仕事関数金属が見える。低仕事関数金属として低比抵抗金属よりも高い蒸気圧を持つ金属を用いると、低仕事関数金属が低比抵抗金属よりも先に蒸発するので、電子注入層の上に低仕事関数金属の濃度が70at. %以上となった層が形成される。そして、低い蒸気圧を持つ低比抵抗金属が次に蒸発するので、低仕事関数金属の濃度が次第に低下し、低比抵抗金属の濃度が次第に高くなる。蒸着の終期には低仕事関数金属の蒸気なくなるので、低比抵抗金属が主になった組成膜となる。

[0033] 以下に説明する実施例を理解する上で、各金属元素の比抵抗、仕事関数、蒸気圧を参照する必要があると思われるので、それらを表1に示す。なお、仕事関数の値は光電子仕事関数と熱電子仕事関数との間に差があり、また不純物を含むと変わってくるが、本明細書では平均値的な値を用いる。蒸気圧は、金属材料データ・シート蒸発速度と蒸気圧との関係(出典:Honig, R. E. : RCA Review, 23, 567(1962))より 10^{-4} Torrにおける温度を読み取っている。

[0034] [表1]

		金属元素	比抵抗	仕事関数	蒸気圧
			$\times 10^{-6} \Omega \text{cm}$	e V	℃
低比抵抗金属		Au	2.2	5	1130
		Ag	1.62	4.4	830
		Cu	1.72	4.3	1030
		Al	2.65	4.2	980
低仕事関数 金属	アルカリ金 属	Li	9.4	2.91	360
		Na	4.6	2.34	160
	アルカリ土 類金属	Mg	4.46	3.63	360
		Ca	3.43	2.75	440
		Sr	30.7	2.61	370
		Ba	15.3	2.71	510
	他	Mn	43.1	3.83	720

実施例 1

[0035] 実施例1の有機EL素子は上に説明した図1に示す構造をしており、絶縁性電子注入層として2nm厚のLiF層を、傾斜組成を持った複合蒸着膜として実質的に1.66at. %Mgと残部Alからなる平均組成膜を用いた。ここでMgが低仕事関数金属で、Alが低比抵抗金属である。膜の平均組成は、蒸着に用いた蒸着材の組成で表している。

[0036] ここで形成した傾斜組成を持った複合蒸着膜を蒸着終期面(上面)から蒸着初期面(LiF層との境界)まで膜厚方向にオージェで分析した結果を図2に示す。図2から、LiF層との境界近傍(膜厚0.2 μm 近く)ではMgが70at. %以上の濃度となっており、上面近傍(膜厚0 μm 近く)ではAlが70at. %以上の濃度となっていることがわかる。またその間では上面に向かうにしたがってMg濃度が低下し、Al濃度が上昇している。図2では、オージェ分析で検出されたMgとAl以外の酸素や窒素等の元素は省いて図示しているので、MgとAlとの濃度を合計しても100at. %にはならない。

[0037] LiF電子注入層上に1.66at. %Mg－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜を形成した陰極を持つ本発明の有機EL素子について、有機EL層の電流密度と陽極と陰極との間に印加した直流電圧との関係を測定して、その結果を図3に示す。図3

には、LiF電子注入層上に純アルミニウム膜を形成した従来の有機EL素子、LiF電子注入層を付けずに有機EL層上に直接1.66at. %Mg－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜を形成した従来の有機EL素子、およびLiF電子注入層上に6.62at. %Mg－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜を形成した比較例の有機EL素子についても電流密度と印加電圧との関係を併せて示す。

- [0038] 本発明の有機EL素子(LiF上に1.66at. %Mg－残部Al)では印加電圧が約5Vから電流が流れ始めて、従来の有機EL素子や比較例の有機EL素子よりも電流密度が大きくなっている。LiF電子注入層を持たない従来の有機EL素子では印加電圧が6V以上になってはじめて電流が流れ始めている。比較例の有機EL素子では傾斜組成を持った複合蒸着膜のなかに比抵抗の高いMgを6.62at. %と多量に含むことによる抵抗が高くなったことのためにMgの低仕事関数の効果が失われているものと考えられる。LiF絶縁性電子注入層上に形成した5.0at. %Mg－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜の例は図3に示していないが、その場合はMgの低仕事関数の効果とMgの比抵抗の高いことによる逆効果とが相殺されて、LiF電子注入層上に純アルミニウム膜を形成した有機EL素子の特性とほぼ同じとなった。0.1at. %Mg－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜を有する有機EL素子の電流密度を別途調べたところ、LiF絶縁性電子注入層上に純アルミニウム膜を形成した有機EL素子の特性を少し超えた程度であった。0.1at. %Mg－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜のようにMg含有量の低い場合は、Mgの比抵抗の高いことによる影響はほとんどないが、Mgの低仕事関数の効果もほとんど現れない。そこでMgは0.1at. %を超えて含む必要がある。

実施例 2

- [0039] 図1に示す有機EL素子で、LiF絶縁性電子注入層の上に形成した傾斜組成を持った複合蒸着膜を、実施例1の1.66at. %Mg－残部Alに代えて、1.75at. %Mg－残部Ag、1.30at. %Mg－残部Cu、1.60at. %Mg－残部Auそれぞれとして、それぞれの有機EL素子について、電流密度と印加電圧との関係を測定した。その結果を図4のグラフに示している。なお、図4には1.66at. %Mg－残部Alの場合も比較のために併せて示している。Ag, Cu, Auを複合蒸着膜の残部成分に用いた場

合、Alを複合蒸着膜の残部成分に用いた場合と同じ傾向の電流密度が得られているので、Ag, Cu, AuはAlと互換可能であることがわかる。

実施例 3

[0040] 図1に示す有機EL素子で、LiF絶縁性電子注入層の上に形成した傾斜組成を持った複合蒸着膜を、実施例1の1.66at. %Mg-残部Alに代えて、0.7at. %Li-残部Al、0.7at. %Na-残部Al、0.7at. %Ca-残部Al、0.7at. %Sr-残部Al、0.75at. %Ba-残部Alそれぞれとして、それぞれの有機EL素子について、陽極と陰極との間にDC10Vの直流電圧を印加して電流密度を測定した。電流密度の測定結果を表2に示す。

[0041] [表2]

傾斜組成を持った複合蒸着膜	電流密度 (mA/cm ²) (DC10Vにおける)
0.7at. %Li-残部Al	295
0.7at. %Na-残部Al	392
0.7at. %Ca-残部Al	325
0.7at. %Sr-残部Al	245
0.75at. %Ba-残部Al	250
1.66at. %Mg-残部Al	280

[0042] 表2の電流密度から明らかなように、アルミニウム中にLi, Na, Ca, Sr, Baをそれぞれ約0.7at. %含む傾斜組成を持った複合蒸着膜をLiF絶縁性電子注入層の上に設けた有機EL素子は何れも、図3のグラフに示すLiF絶縁性電子注入層の上に純アルミニウム膜をつけた陰極をもった従来の有機EL素子での印加電圧DC10Vにおける電流密度約225mA/cm²(図3のグラフ参照)よりも大きな電流密度を持っている。Li, Na, Ca, Sr, Baはいずれも仕事関数は2.34~2.91という低い値なので、比抵抗の違いが電流密度の違いとなって現れているものと考えられる。Srは比抵抗がAlの比抵抗の約12倍なので、0.7at. %Sr-残部Alの場合は、0.7at. %Li-残部Al、0.7at. %Na-残部Alおよび0.7at. %Ca-残部Alそれぞれの傾斜組

成を持った複合蒸着膜をLiF絶縁性電子注入層上に持っているものに比して電流密度が小さくなっている。0.75at. %Ba－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜ではBa量が上限の0.8at. %に近い量含んでいるのと、Baの比抵抗が大きいので、純アルミニウムの場合の約225mA/cm²よりも少しだけ高い250mA/cm²の電流密度となっている。

- [0043] この結果からLi, Na, Ca, SrあるいはBaを含む傾斜組成を持った複合蒸着膜は本発明の有機EL素子に用いることができることが明らかとなった。なお、複合蒸着膜の中にLi, Na, Ca, SrあるいはBaが0.1at. %を超えて含まれることで、純アルミニウム膜の場合よりも電流密度が大きくなり低仕事関数の効果が発揮できる。

実施例 4

- [0044] 図1に示す有機EL素子で、LiF絶縁性電子注入層の上に形成した傾斜組成を持った複合蒸着膜を、実施例1の1.66at. %Mg－残部Alに代えて、Mn－残部Alとした。複合蒸着膜のMn含有量を0at. %から10.95at. %まで変化させたそれぞれの有機EL素子について、有機EL層の電流密度と印加した直流電圧との関係を測定して、その結果を図5に示している。Mn含有量が0.8at. %では電流密度が純アルミニウム膜(Mn含有量:0at. %)の電流密度とほぼ同じとなり、0.8at. %を超えたMn含有量では純アルミニウム膜の場合の電流密度よりも低くなっている。Mn含有量が3.0at. %となると電流密度が更に低くなるが、0.5at. %Mn－残部Alの傾斜組成を持った複合蒸着膜をLiF絶縁性電子注入層上に設けた有機EL素子の電流密度の約1/2となっており、LiFを用いていない場合よりもはるかに大きな電流密度となっている。Mnは4.0eV未満の仕事関数を持っているので本発明の有機EL素子の陰極に含むことで電流密度を上げることができるが、Mnの比抵抗が大きいのでMnの持つ低仕事関数効果を有効にするには傾斜組成をもった複合蒸着膜中のMn含有量を0.1～0.8at. %にする必要がある。Mnの比抵抗が大きいので、0.8at. %を超えてMnを添加するとMnの持つ低仕事関数効果はなくなってしまう。

- [0045] しかし、多量のMnを含有する膜では可視光に対する光反射率が低くなる。膜平均組成で0.5at. %－残部Al、3.0at. %－残部Al、10.95at. %－残部Alそれぞれの成分を持つ傾斜組成を持った複合蒸着膜では、蒸着初期に形成された膜部分

をオージェ分析した結果それぞれ約70at. %、約85at. %、約90at. %のMn含有量を持つことが判明した。これらの複合蒸着膜を400nm～700nmの波長について光反射率を測定した結果を図6に示している。純アルミニウム膜の光反射率を基準として各複合蒸着膜の光反射率を百分率で表している。図6から、0.5at. %－残部Al、3.0at. %－残部Al、10.95at. %－残部Alのいずれの場合も可視光領域において低い反射率を持つことがわかる。しかし、3.0at. %を超えてMnを含む傾斜組成を持った複合蒸着膜は図5に示したように低い電流密度となるので、3.0at. %以下のMnを含むことが好ましい。

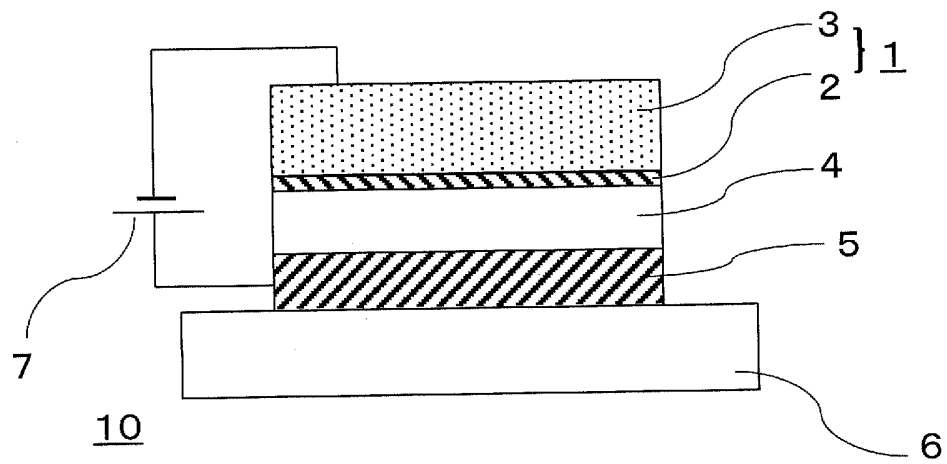
産業上の利用可能性

- [0046] 以上説明したように、本発明の有機EL素子は、有機EL層に隣接した陰極として薄い絶縁性電子注入層と傾斜組成を持った複合蒸着膜とを有するので、有機EL素子を流れる電流密度を従来のものよりも大きくすることができて、大きな発光効率を得ることができ、応答速度が速く、視野角依存性のないフラットパネルディスプレイに用いることが期待される。

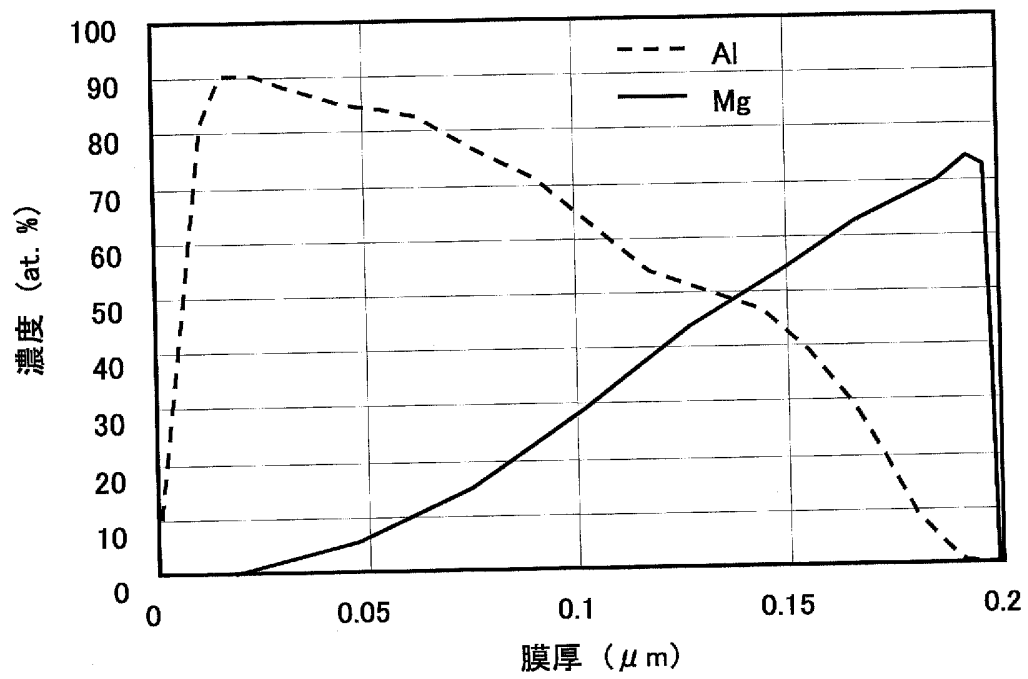
請求の範囲

- [1] 陽極と、陰極と、それらの間に介装している有機EL層とを持っている有機EL素子において、
- 前記陰極は、
- 前記有機EL層に一方の面が接して形成された絶縁性電子注入層と、
- その絶縁性電子注入層の他の面に蒸着され、4.0eV未満の仕事関数を持った低仕事関数金属と、 $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の比抵抗を持った低比抵抗金属とから実質的になる傾斜組成を持った複合蒸着膜とからなり、
- 前記絶縁性電子注入層は0.5～5nm厚で、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物あるいはフッ化物から構成されており、
- 傾斜組成を持った前記複合蒸着膜は、
- 絶縁性電子注入層の前記他の面との境界近傍に、前記低仕事関数金属を70at. %以上の濃度に含有し、
- 複合蒸着膜の前記境界と反対面近傍に、前記低比抵抗金属を70at. %以上の濃度に含有し、
- 複合蒸着膜の前記境界近傍から前記反対面近傍に向かい前記低仕事関数金属の濃度が次第に低くなっているとともに、前記低比抵抗金属の濃度が次第に高くなっている
- ことを特徴とする有機EL素子。
- [2] 前記低仕事関数金属はLi, Na, Mg, Ca, Sr, BaおよびMnからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、前記低比抵抗金属はAu, Ag, CuおよびAlからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素である
- 請求項1記載の有機EL素子。
- [3] 前記低仕事関数金属が前記低比抵抗金属よりも高い蒸気圧を持つ請求項2記載の有機EL素子。

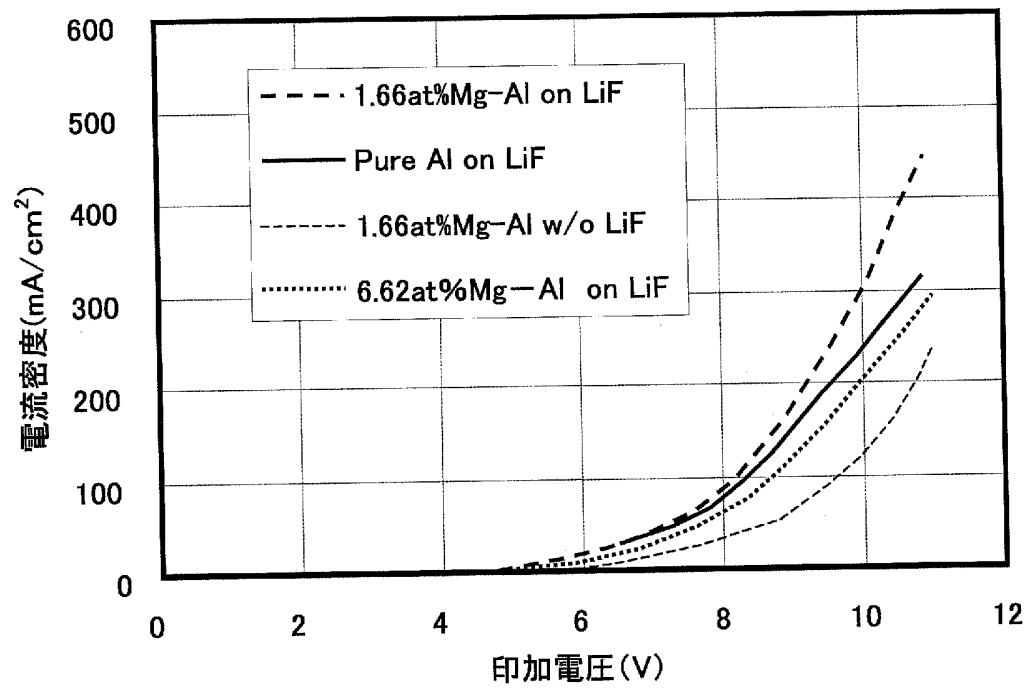
[図1]



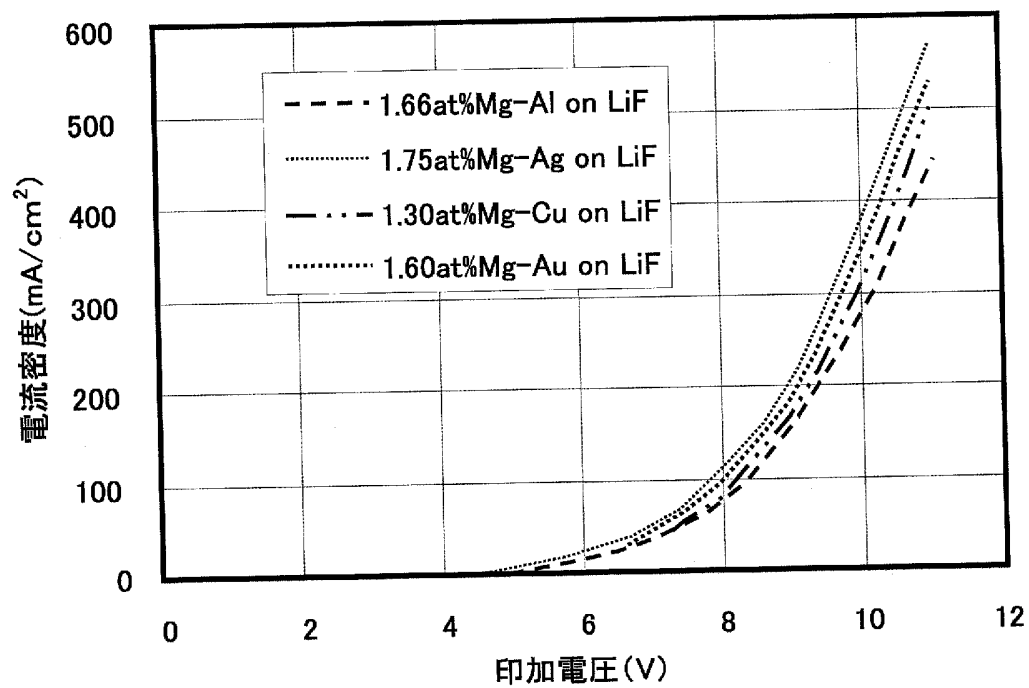
[図2]



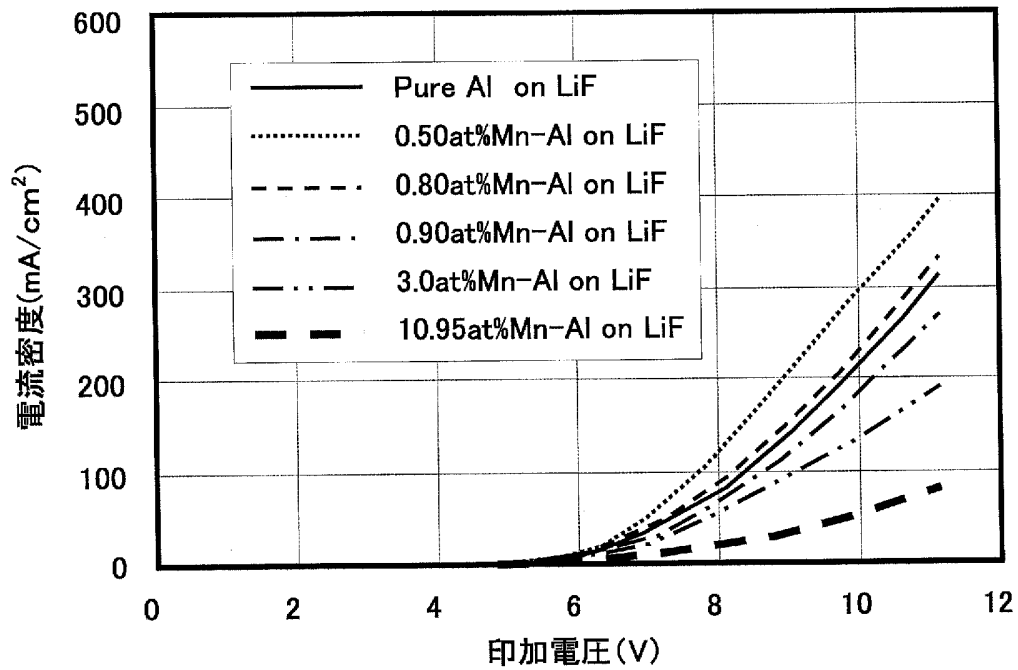
[図3]



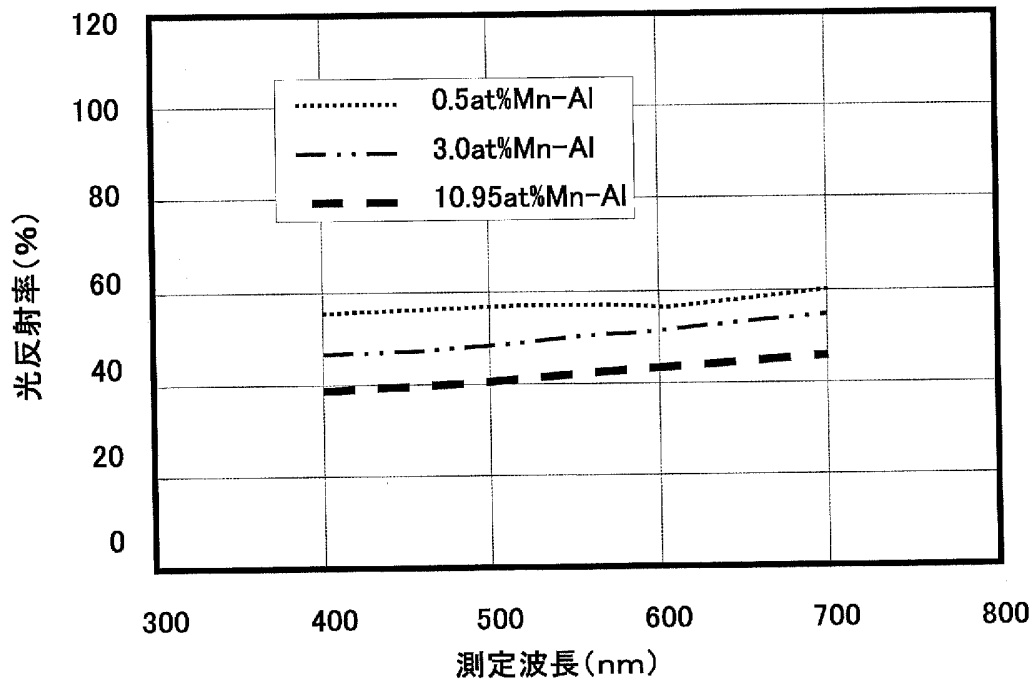
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05B33/26, 33/14, 33/22

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)

Int.Cl⁷ H05B33/26, 33/14, 33/22

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
Y	JP 11-111467 A (Minolta Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99), Par. Nos. [0011] to [0044], [0057] to [0058]; Figs. 1 to 4 & US 2002/0041975 A1	1-3
Y	JP 2004-10918 A (Hitachi Metals, Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Full text; all drawings & KR 2003094503 A & CN 1467540 A	1-3
Y	JP 2001-52877 A (Toyota Motor Corp.), 23 February, 2001 (23.02.01), Par. No. [0056] (Family: none)	1-3



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

07 July, 2005 (07.07.05)

Date of mailing of the international search report

26 July, 2005 (26.07.05)

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ H05B33/26, 33/14, 33/22

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.⁷ H05B33/26, 33/14, 33/22

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
Y	JP 11-111467 A (ミノルタ株式会社) 1999. 04. 23, 【0011】～【0044】、【0057】～【0058】、 【図1】～【図4】 & US 2002/0041975 A1	1-3

☒ 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

07. 07. 2005

国際調査報告の発送日

26.07.2005

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)

森 竜介

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2V

3208

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-10918 A (日立金属株式会社) 2004. 01. 15, 全文、全図面 & KR 2003094503 A & CN 1467540 A	1-3
Y	JP 2001-52877 A (トヨタ自動車株式会社) 2001. 02. 23, 【0056】 (ファミリー無し)	1-3