

(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2006-114743

(P2006-114743A)

(43) 公開日 平成18年4月27日(2006.4.27)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	C 3K007
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	680
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
	H05B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2004-301405 (P2004-301405)	(71) 出願人 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成16年10月15日 (2004.10.15)	(74) 代理人 100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人 100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人 100119552 弁理士 橋本 公秀
		(72) 発明者 八浪 龍一 福岡県福岡市博多区美野島4丁目1番62 号 パナソニックコミュニケーションズ株 式会社内

最終頁に続く

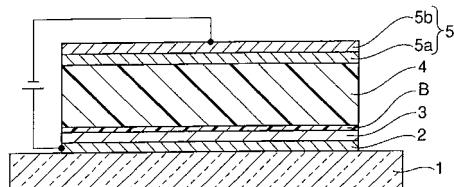
(54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセント素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、低輝度から光源用途等の高輝度まで幅広い範囲で駆動され、幅広い輝度の範囲にわたって安定に動作し、かつ寿命特性に優れた有機EL素子を提供する。

【解決手段】少なくとも一組の電極2,5を備え、前記電極2,5間は複数の機能層から構成され、該機能層は少なくとも1種類の高分子物質からなる発光機能を有した層4と、少なくとも1種類の酸窒化物からなる電荷注入層3とを含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一組の電極と、前記電極間に形成された複数の機能層とを具備し、前記機能層は少なくとも1種類の高分子物質からなる発光機能を有した層と、少なくとも1種類の無機酸窒化物からなる電荷注入層とを含む有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 2】

請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記機能層は少なくとも1種類のバッファ層を含む有機エレクトロルミネッセント素子。

10

【請求項 3】

請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記バッファ層が高分子層で構成される有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 4】

請求項1乃至3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記バッファ層が有機溶媒を含む有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 5】

請求項1乃至4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記バッファ層の電子親和力をあらわすエネルギー値の絶対値が前記発光機能を有した層の電子親和力をあらわすエネルギー値の絶対値よりも小さい有機エレクトロルミネッセント素子。

20

【請求項 6】

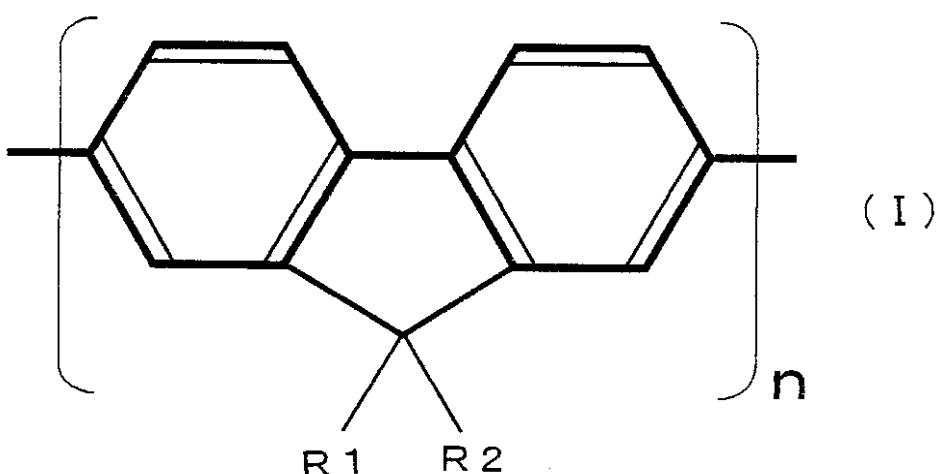
請求項1乃至5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記発光機能を有した層がフルオレン環を含む高分子化合物を含む有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項 7】

請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記発光機能を有した層が下記一般式(I)で表されるポリフルオレン及びその誘導体(R1、R2はそれぞれ置換基を表す)を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

30

【化1】



40

【請求項 8】

請求項1乃至5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、前記発光機能を有した層がフェニレンビニレン基を含む有機エレクトロルミネッセント素子。

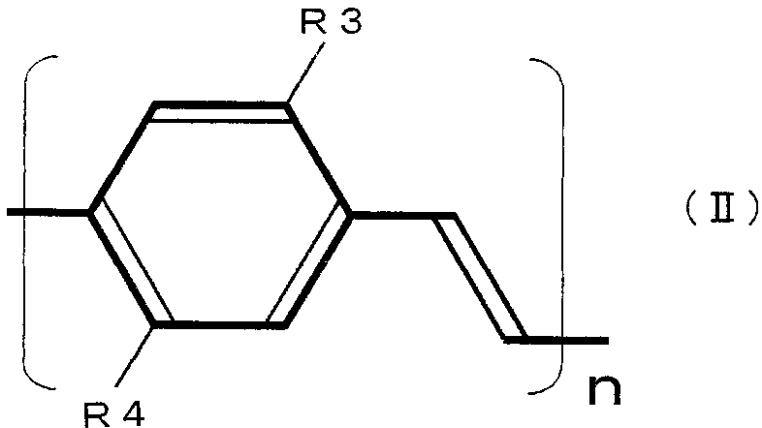
【請求項 9】

請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、

50

前記発光機能を有した層が下記一般式(II)で表されるポリフェニレンビニレン及びその誘導体(R3、R4はそれぞれ置換基を表す)を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【化2】



【請求項10】

請求項1乃至9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、
前記電荷注入層が遷移金属の無機酸窒化物を含む有機エレクトロルミネッセント素子。

20

【請求項11】

請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、
前記電荷注入層が酸窒化チタンを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項12】

請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、
前記電荷注入層がサイアロンを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

30

【請求項13】

請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、
前記電荷注入層がバリウムサイアロンを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項14】

請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、
前記電荷注入層が酸窒化シリコンを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

40

【請求項15】

請求項2乃至14のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、
前記バッファ層は、ホール注入側に配置された電荷注入層と発光機能を有した層との間に配置される有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項16】

請求項1乃至15のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセント素子であって、
前記一組の電極のうちの一方の電極である陽極は透光性基板上に形成されており、
前記電荷注入層は、前記陽極上に形成されたホール注入層と、
前記発光機能を有した層を介して前記ホール注入層に対向するように、前記発光機能を有した層の上に形成された電子注入層とで構成され、
前記電子注入層上には前記一組の電極のうち他方の電極である陰極が形成された有機エレクトロルミネッセント素子。

50

【請求項17】

少なくとも一組の電極と、前記電極間に形成された複数の機能層とを具備し、前記機能層は少なくとも1種類の高分子物質からなる発光機能を有した層と、少なくとも1種類の酸窒化物からなる電荷注入層とを含む有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法であって、

前記発光機能を有した層は、高分子化合物溶液を供給することによって形成される有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法であって、透光性基板表面に、電極を形成する工程と、
前記電極上に真空成膜法により無機酸窒化物層からなる電荷注入層を形成する工程と、
前記電荷注入層上に高分子化合物溶液を供給することによってバッファ層を形成する工程と、

前記バッファ層上に高分子化合物溶液を供給することによって少なくとも1種類の高分子物質からなる発光機能を有した層を形成する工程と、

前記発光機能を有した層上に電極を形成する工程とを含む有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法であって、前記発光機能を有した層を形成する工程は、塗布法である有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、携帯電話用のディスプレイや表示素子、各種光源などに用いられる電気的発光素子である有機エレクトロルミネッセント素子（以下「有機 E L 素子」と略記する）およびその製造方法に係り、特に有機薄膜に高分子発光材料を用い、表示用途等に用いられる低輝度から光源用途等の高輝度まで幅広い輝度範囲で駆動される有機 E L 素子に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

有機 E L 素子は固体蛍光性物質の電界発光現象を利用した発光デバイスであり、小型のディスプレイとして一部で実用化されている。

【0 0 0 3】

有機 E L 素子は発光層に用いられる材料の違いからいくつかのグループに分類することが出来る。代表的なもののひとつは発光層に低分子量の有機化合物を用いる素子で、主に真空蒸着を用いて作製される。そして今一つは本発明が関与するところの発光層に高分子化合物を用いる高分子有機 E L 素子である。

【0 0 0 4】

高分子有機 E L 素子は各機能層を構成する材料を溶解した溶液を用いることでスピンドルコート法やインクジェット法、印刷法等による薄膜作製が可能であり、その簡便なプロセスから低コスト化や大面積化が期待できる技術として注目されている。

【0 0 0 5】

典型的な高分子有機 E L 素子は陽極及び陰極の間に電荷注入層、発光層等の複数の機能層を積層することで作製される。以下に代表的な高分子有機 E L 素子の構成及びその作製手順を説明する。

【0 0 0 6】

まず陽極としての I T O (インジウム錫酸化物) を成膜したガラス基板上に電荷注入層としての P E D O T : P S S (ポリチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合物：以下 P E D O T と記載する) 薄膜をスピンドルコートなどによって成膜する。P E D O T は電荷注入層として事実上の標準となっている材料であり、陽極側に配置されることでホール注入

層として機能する。

【0007】

PEDOT層の上に発光層としてポリフェニレンビニレン（以下PPVと表す）及びその誘導体、またはポリフルオレン及びそれらの誘導体がスピンドルコート法などによって成膜される。そしてこれら発光層上に真空蒸着によって陰極としての金属電極が成膜され素子が完成する。

【0008】

このように高分子有機ELは簡易なプロセスで作製することが出来るという優れた特徴を持っており、様々な用途への応用が期待されているが、十分に大きな発光強度を得ることが出来ない点、および長時間駆動する際、寿命が十分でない点、この2つが改善すべき課題となっている。10

【0009】

高分子有機EL素子の発光強度の低下、すなわち劣化は通電時間と素子を流れた電流の積に比例して進行するが、その詳細については未だ明らかになっておらず、鋭意研究が進められているところである。

【0010】

発光強度の低下の原因については様々な推測がなされているが、PEDOTの劣化はその主なもの一つとして考えられている。PEDOTは前述したようにポリスチレンスルホン酸とポリチオフェンという二つの高分子物質の混合物であって、前者はイオン性、後者は高分子鎖に局所的な極性がある。このような電荷の異方性に起因するクーロン相互作用により両者は緩やかな結合をし、それにより優れた電荷注入特性を発揮している。20

【0011】

PEDOTが優れた特性を発揮する為には両者の密な相互作用が不可欠であるが、一般に高分子物質の混合物は溶媒に対する微妙な溶解性の違いにより相分離を起こしやすいものである。これはPEDOTについても例外ではない（非特許文献1）。相分離を生じるということは2つの高分子の緩やかな結合は比較的容易に外れてしまうということを意味しており、PEDOTが有機EL素子中にあって駆動される際に不安定である可能性や、相分離の結果結合に寄与しなかった成分、特にイオン性の成分が通電に伴う電場によって拡散し、他の機能層に望ましくない作用を及ぼす可能性があることを示している。このようにPEDOTは優れた電荷注入特性を持っているが、決して安定な物質であるとは言えない。30

【0012】

このようなPEDOTに関連する懸念に対し、PEDOTそのものを廃してしまうという提案がなされている（非特許文献1）。この非特許文献1ではPEDOT層に代えて電子ブロック作用を有する酸化シリコン（SiO₂）層が用いられており、これはITO電極と発光層の間に何も無い場合と比較すると確かに効率は向上しているが、PEDOT層を備えた素子に比較するとかえって特性は悪化している。

【0013】

また、PEDOT層を備えたままで、電子ブロック機能を持ったバッファ層をPEDOT層と発光層の間に挿入するという提案もなされている（非特許文献2）。電子ブロック層を挿入すると、発光層と電子ブロック層の界面近傍のキャリア密度が増して発光効率が向上する。発光効率の向上は投入電力に対する発光強度の増大を意味するので、同一の光量を得る為に素子を通過する電流量は減少し、その結果PEDOT層の劣化は低減され、寿命特性が改善されるというものである。しかしながら、電流密度を更に増大していくと、それ以上電流密度を増大しても発光強度の増大を得ることができない領域に入る。このため、得られる輝度に限界があり、それ以上高輝度を得ることが出来ず、十分に満足できる輝度レベルに至っているとはいえないだけでなく、寿命についても十分ではない。40

特に、露光ヘッドなどにおいて露光用光源として用いられる場合には、高輝度特性が求められており、更なる高輝度化を求めて鋭意研究がなされている。

【0014】

10

20

30

40

50

以上、高分子有機ELに対する例について説明したが、先に述べたように有機EL素子には低分子材料を発光層に使用したいわゆる低分子有機EL素子というグループがあり、こちらでも発光特性改善の為の様々な提案がなされている。

【0015】

たとえば特許文献1及び非特許文献3では、ITO電極に代えてあるいはITO電極上に、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)等の酸化物薄膜を積層することで素子の駆動電圧の低減を図っている。この例では、素子の耐久性が乏しい理由を電極とホール輸送層あるいは発光層との障壁が高く、この障壁に無理な電圧がかかることに起因するものと考えられており、仕事関数が従来の陽極材料であるITOよりも大きい金属酸化物薄膜を用いることにより、電極とホール輸送層あるいは発光層との障壁を低くし、駆動電圧の低減および耐久性の向上を図っている(特許文献1及び非特許文献3)。

【0016】

【特許文献1】特開平9-63771号公報

【非特許文献1】Applied Physics Letters Vol. 79 p
p 1193 - 1195

【非特許文献2】Applied Physics Letters Vol. 80 p
p 2436 - 2438

【非特許文献3】Journal of Physics D: Applied Physics Vol. 29 pp 2750 - 2753

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、表示用途等に用いられる低輝度から光源用途等の高輝度まで幅広い範囲で駆動可能であって、幅広い輝度の範囲にわたって安定に動作し、かつ寿命特性に優れた有機EL素子を提供することを目的とする。

また、本発明は、安定に動作し寿命特性に優れた有機EL素子を容易に製造することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、少なくとも一組の電極と、前記電極間に形成された複数の機能層とを具備し、前記機能層は少なくとも1種類の高分子物質からなる発光機能を有した層と、少なくとも1種類の無機酸窒化物からなる電荷注入層とを含む。

【0019】

この構成によれば、電荷注入層として無機酸窒化物を用いることにより、発光強度が極めて大きく特性の安定な有機エレクトロルミネッセント素子を得ることができる。これは、2種類の高分子材料のクーロン相互作用による緩やかな結合が外れ易いPEDOTのように電流密度の増大に際しても、不安定となったりすることなく、安定な特性を維持することができ、発光強度を増大することができるようになったためと考えられる。このように少なくとも1種類の窒化物からなる電荷注入層を備えることで、広範囲の電流密度に亘って素子の発光強度および、発光効率を高レベルに維持することができ、また、寿命も向上する。従って、高輝度に至るまで、幅広い輝度範囲にわたって安定に動作し、かつ寿命特性に優れた有機エレクトロルミネッセント素子を実現することができる。ここで、発光層は共役系高分子であるのが望ましい。

【0020】

また本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記機能層が少なくとも1種類のバッファ層を含むものを含む。

この構成により、少なくとも1種類のバッファ層を用いることで、例えば電子の陽極への抜けを防止することができ、発光に寄与することなく電流が流れるのを防止することができる。

10

20

30

40

50

【0021】

また本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記バッファ層が高分子層で構成されるものを含む。

【0022】

また本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記バッファ層が有機溶媒を含むものを含む。

【0023】

この構成により、バッファ層を塗布法で形成することができるため、真空工程を経ることなく形成することができる。

【0024】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、バッファ層が、バッファ層の電子親和力をあらわすエネルギー値の絶対値（以下電子親和力と表現する）が前記発光機能を有した層の電子親和力よりも小さい材料を使用したものを含むもの。

【0025】

この構成により、電荷の抜けをブロックすることができ、電荷が発光層内で有效地に発光に寄与するようにすることができる。

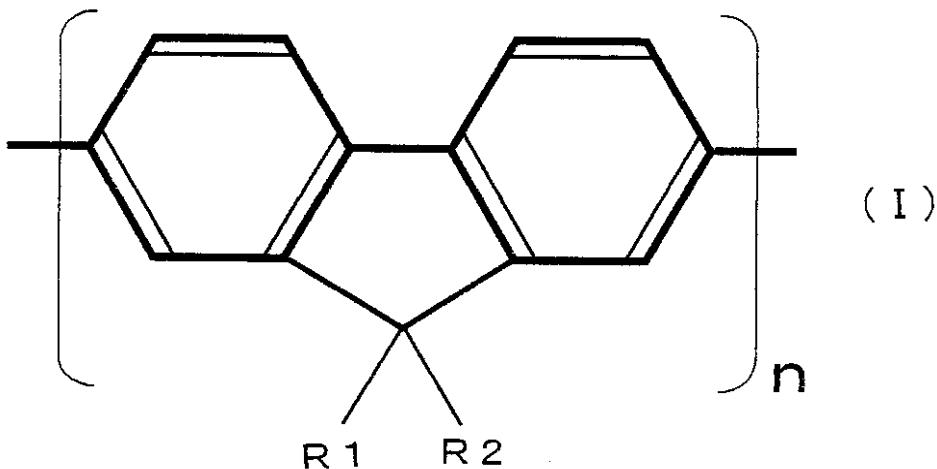
【0026】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記発光機能を有した層がフルオレン環を含む高分子化合物を含むものを含む。ここでフルオレン環を含む高分子化合物とは、フルオレン環に所望の基が結合してポリマーを構成しているものをいう。種々の基を結合した高分子化合物が市販されているが、詳細はわからないものが多いためここでは説明を省略する。

【0027】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記発光機能を有した層が下記一般式（I）で表されるポリフルオレン及びその誘導体（R₁、R₂はそれぞれ置換基を表す）を含むものを含む。

【化3】



【0028】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記発光機能を有した層がフェニルビニレン基を含むものを含む。

【0029】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記発光機能を有した層が下記一般式（II）で表されるポリフェニルビニレン及びその誘導体（R₃、R₄はそれぞれ置換基を表す）を含むものを含む。

【0030】

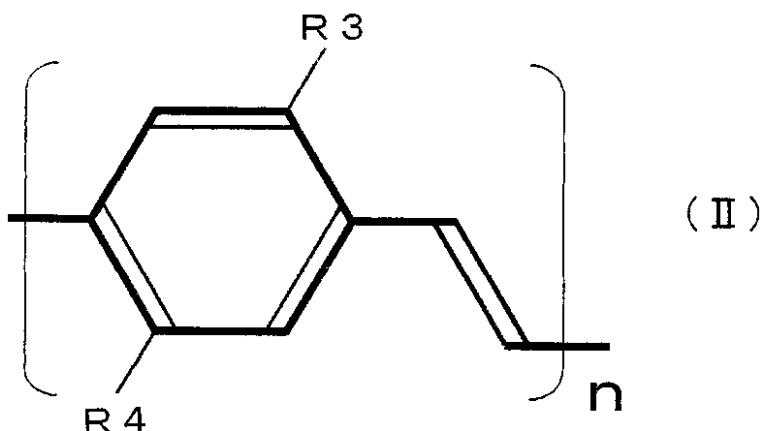
10

20

30

40

【化4】



【0031】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、電荷注入層が、遷移金属の酸窒化物を含むものを含む。

【0032】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、電荷注入層が、前記電荷注入層が酸窒化チタンを含むものを含む。

【0033】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記電荷注入層がサイアロンを含むものを含む。

【0034】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記電荷注入層がバリウムサイアロンを含むものを含む。

【0035】

例えば、酸窒化シリコン(SiON)、ルテニウム(Ru)の酸窒化物結晶Ru₄Si₂O₇N₂等も極めて耐熱性(1500)が高く安定な物質であることから薄く成膜することにより、電荷注入層として適用可能である。この場合はゾルゲル法で成膜した後、熱処理を行なうことにより成膜することができる。

【0036】

この他、サイアロンは強度が高く、耐熱性、耐衝撃性あるいは耐食性に優れた特性をもつことから電荷注入層として有効であることが確認された。このバリウムサイアロン(BaSiAlON)の他、セリウムサイアロン(CeSiAlON)、リチウムサイアロン(LiSiAlON)、マグネシウムサイアロン(MgSiAlON)、スカンジウムサイアロン(ScSiAlON)、イットリウムサイアロン(YSiAlON)、エルビウムサイアロン(ErSiAlON)、ネオジムサイアロン(NdSiAlON)などのIA、IIA、IIIB族の元素を含むサイアロン、または多元サイアロン等の酸窒化物が適用可能である。これらはCVD法、スパッタリング法などで形成可能である。この他、窒化珪素酸ランタン(LaSiON)、窒化珪素酸ランタンユーロピウム(LaEuSi₂O₂N₃)、等も適用可能である。これらはおおむね絶縁体であることが多いため、膜厚は1nmから5nm程度と薄くする必要がある。またこれらの化合物はエキシトンの閉じ込め効果が大であり、電子注入を行なう側に形成してもよい。

【0037】

また本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記バッファ層が、ホール注入側に配置された電荷注入層と発光機能を有した層との間に配置されるものを含むものを含む。

この構成により、電子の抜けをブロックすることができ、電子が発光機能を有した層内で有効に発光に寄与するようにすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

また本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記陽極が透光性基板上に形成されており、前記電荷注入層が、前記陽極上に形成されたホール注入層と、前記発光機能を有した層を介して前記ホール注入層に対向するように、前記発光機能を有した層の上に形成された電子注入層とで構成され、前記電子注入層上には陰極が形成されたものを含むものを含む。すなわち、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、透光性基板上に形成された陽極と、前記陽極上に形成されたホール注入層と、前記ホール注入層上に形成されたバッファ層と、前記発光機能を有した層を介して前記ホール注入層に対向するように、前記発光機能を有した層上に形成された電子注入層と、陰極とで構成されたものを含む。

10

この構成により、電子の抜けを生じ易いホール注入層側に電子ブロック層等のバッファ層が形成されており、かつこれらの層の上に発光機能を有した層が形成されるため、発光機能を有した層がホール注入層の成膜時にダメージを受けるのを防止することができる。ここで陰極としては、電子の注入を容易にするためのカルシウム(Ca)層やバリウム(Ba)層など仕事関数の小さい層を発光層側に配した多層構造体として形成するのが望ましい。

【 0 0 3 9 】

また本発明の方法は、少なくとも一組の電極と、前記電極間に形成された複数の機能層とを具備し、前記機能層は少なくとも1種類の高分子物質からなる発光機能を有した層と、少なくとも1種類の酸窒化物からなる電荷注入層とを含む有機エレクトロルミネッセント素子の製造方法であって、前記発光機能を有した層は、高分子化合物溶液を供給することによって形成される。

20

【 0 0 4 0 】

この方法によれば、発光機能を有した層の形成が、塗布法、インクジェット法、ゾルゲル法などにより溶液を供給することによって発光機能を有した層が形成されるため、真空工程を経ることなく形成することができ、設備投資が少なくかつ大面積化が容易となる。

【 0 0 4 1 】

また本発明の方法は、透光性基板表面に、電極を形成する工程と、前記電極上に真空成膜法により酸窒化物層からなる電荷注入層を形成する工程と、前記電荷注入層上に高分子化合物溶液を供給することによってバッファ層を形成する工程と、前記バッファ層上に高分子化合物溶液を供給することによって少なくとも1種類の高分子物質からなる発光機能を有した層を形成する工程と、前記発光機能を有した層上に電極を形成する工程とを含む。

30

【 0 0 4 2 】

この方法によれば、電荷注入層が真空成膜法によって形成されるため、劣化が少なく、高輝度長寿命化に有效であり、後続工程は湿式工程で実現されるため、設備投資が少なくかつ大面積化が容易となる。

【 0 0 4 3 】

なお、上記化合物においては価数の異なる化合物も存在し易く、例示したもの以外にも価数の異なる化合物の形をとるものも含むものとする。

40

【 0 0 4 4 】

また、発光機能を有した層とは、単に発光機能のみを有した層に限定されるものではなく、電荷輸送機能など、他の機能を有しているものを含むものとする。なお以下実施の形態では発光層と簡略化する。

【 発明の効果 】**【 0 0 4 5 】**

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子によれば、従来達成し得なかつた高輝度に至るまで幅広い輝度範囲にわたって安定に動作し、かつ寿命特性に優れているため、表示用途の温和な駆動条件域から、強電界、大電流、高輝度という厳しい駆動条件下に至るまで安定した電荷注入と発光効率の維持を実現することが可能となる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0046】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。

【0047】

(実施の形態1)

図1に本発明の実施の形態における高分子有機EL素子の構成図を示す。

【0048】

本実施の形態では、透光性の基板1上に形成された透光性の陽極2上に、電荷注入層3として金属酸窒化物薄膜を形成するとともに、この上に電子プロック機能を持つバッファ層Bとしての高分子材料層と、発光層4としての高分子材料を順次積層し、この上に陰極5を形成したことを特徴とするものである。10

【0049】

すなわち、本実施の形態の有機エレクトロルミネッセント素子は、図1に示すように、透光性のガラス材料からなる基板1と、この基板1上に形成された陽極2としてのITO(インジウム錫酸化物)、更にこの上層に形成された電荷注入層3としての金属酸窒化物薄膜、バッファ層Bとしての高分子材料からなる電子プロック層と、高分子材料からなる発光層4と、金属材料で形成された陰極5とで構成される。

【0050】

上記有機EL素子の陽極2をプラス極として、また陰極5をマイナス極として直流電圧又は直流電流を印加すると、発光層4には、陽極2から電荷注入層3バッファ層Bを介してホールが注入されるとともに、陰極5から電子が注入される。発光層4では、このようにして注入されたホールと電子とが再結合し、これに伴って生成される励起子が励起状態から基底状態へ移行する際に発光現象が起るというわけである。20

【0051】

本実施の形態の有機エレクトロルミネッセント素子によれば、電荷注入層3が金属酸窒化物薄膜で構成されており、ホールの注入を容易にすることができると共にバッファ層4によって電子の抜けをプロックすることができ、電子が発光機能を有した層内で効率的に発光に寄与するようにすることができる。従って、良好な発光特性を得ることができ、高温下でも信頼性の高い素子を得ることができる。

【0052】

次に本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の製造工程について説明する。30

まずガラス基板1上にスパッタリング法によりITO薄膜、続いて反応性スパッタリング法により、金属酸窒化物薄膜を形成し、これらをフォトリソグラフィによりパターニングすることにより、陽極2および電荷注入層3を形成する。

この後塗布法により高分子材料からなるバッファ層Bおよび発光層4を塗布形成する。そして最後に陰極5を形成する。

このように本発明の方法によれば、バッファ層Bおよび発光層4が高分子材料を塗布することにより形成されるため、製造が容易でかつ大面積化が可能である。

【実施例1】

【0053】

次に本発明の実施例について説明する。

構造としては図1に示したものと同様であり、図1を参照しつつ説明する。

本実施例1の有機エレクトロルミネッセント素子は、厚さ1mmのコーニング7029#と指称されているガラス製の基板1と、この上層に形成された厚さ20nmのITO薄膜からなる陽極2と、この陽極2の上層に形成された厚さ20nmの酸窒化チタン薄膜からなる電荷注入層3と、電荷注入層3上に形成された、厚さ20nmのポリフルオレン系化合物であるバッファ層Bとしてのポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-アルト-コ-(N,N'-ジフェニル)-N,N'ジ(p-ブチル-オキシフェニル)-1,4-ジアミノベンゼン]Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(N,N'-diphenyl)-N,N'di(p-butyl-oxyphenyl)-1,4-diaminobenzene)]と、厚さ80nmのポリフルオレン系化合物であるポリ[(40

50

9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-コ-1,4-ベンゾ-{2,1'-3}-チアジアゾール)] Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-1,4-benzo-{2,1'-3}-thiadiazole]からなる発光層4と、発光層4上に形成された厚さ20nmのカルシウム(Ca)層5aと厚さ100nmのアルミニウム(Al)層5bとからなる陰極5とで構成されている。

バッファ層材料及び発光材料はたとえば日本シーベルヘグナー社にて購入可能である。

【0054】

このようにして形成された電荷注入層として酸窒化チタンを用いた有機エレクトロルミネッセント素子(図1)(以下「酸窒化チタン素子」とする)を直流電源に接続し、印加した電圧とその時に流れた電流値を単位面積あたりの値に換算したものの関係をプロットした。このときの電流密度 印加電圧曲線を測定した。縦軸は電流密度(mA/cm²)、横軸は印加電圧(V)である。またこのとき、酸窒化チタン素子の上記電流密度と、そのとき酸窒化チタン素子から取り出された光の強度の関係を測定し発光強度 電流密度曲線を求めた。そして比較の為に図1の素子の酸窒化チタン薄膜をPEDOTに代えた比較例1の素子(PEDOT素子とする)について同時にプロットした。また、比較の為に比較例1のPEDOT素子に加えて図1の素子からバッファ層薄膜を除いた比較例2の素子(バッファ層をもたない素子とする)をも同時に測定した。

【0055】

その結果、比較例1に比べ実施例1の酸窒化チタン素子の場合、立ち上がりがより早く、傾きが急峻であり、電流密度800(mA/cm²)を超えてもIV特性はほぼ直線性を維持することが線性を維持することができる事がわかった。

【0056】

そして、驚くべきことに、発光強度 電流密度曲線については、発光強度が一桁から40000(cd/m²)を超える極めて広範囲で良好な直線性を維持していることがわかった。これに対し、比較例1の素子では発光強度 電流密度曲線が直線性を示すのはせいぜい40000(cd/m²)までであり、それ以上の発光強度を得ることはできなかった。一方比較例2のバッファ層をもたない素子では、電流密度に対して得られる発光強度が小さく、電流が有效地に発光に寄与していないことがわかる。

これらの結果から、本発明の実施例1の有機エレクトロルミネッセント素子である酸窒化チタン素子は、幅広い発光強度範囲にわたり安定に動作し、高効率の発光強度を得ることができることがわかる。

【0057】

また、実施例1の酸窒化チタン素子を一定電流値(140mA/cm²)で駆動した際の発光輝度の時間変化、ならびに電流値を一定に保つ為に必要となる印加電圧の時間変化を測定した。ここでもそれを測定した。ここでも比較の為に比較例1のPEDOT素子の値を同時にプロットした。その結果、実施例1の酸窒化チタン素子によれば長時間にわたって印加電圧の上昇もなく信頼性の高い駆動を実現することができた。また実施例1の酸窒化チタン素子および比較例1のPEDOT素子の経過時間と発光強度との関係を測定した結果、実施例1の酸窒化チタン素子によれば長時間にわたって発光強度の低下がより少なくてすみ、より長寿命である事がわかった。

【0058】

以上のように、比較例1のPEDOT素子は比較的低い電圧から電流が流れはじめるものの、PEDOT膜の抵抗が高いために電圧を上げてもあまり電流密度が上昇しない。また、高い電圧域、即ち大電流密度の領域では飽和傾向が観察され、それ以上電流密度の増大を図ることは不可能であることがわかる。これに対して本発明の実施例1の酸窒化チタン素子は、低い電流値から電流が流れ、かつ酸窒化チタン薄膜の抵抗が低い為にその電圧に対する上昇は速やかかつ直線的である。これは酸窒化チタン薄膜が電荷注入層としてPEDOTを上回るきわめて良好な特性を有していることを示している。さらに、本発明の実施例1の酸窒化チタン素子は大電流領域においてもPEDOT素子のような飽和は一切観察されない。このような特性は有機EL素子の電圧-電流密度特性として理想的なものである。酸窒化チタン素子のこのような優れた特性は次に説明する発光強度においても

10

20

30

40

50

様な傾向である。

【0059】

このように、P E D O T 素子は、電流密度が低い領域では電流に比例して発光強度が増大していくがその傾向は速やかに頭打ちになり、飽和傾向が観察された大電流領域では急激に輝度が低下している。これは高い電流密度によって劣化が急激に進行したものと考えられる。評価後の素子表面は目視でも分かる程度の変色を呈しており不可逆な変化を受けている。実際、評価後の素子を再び評価しても初期の特性は一切再現しない。また、バッファ層をもたない素子はP E D O T 素子のような頭打ちの傾向こそ見られないものの、ほとんどの領域に渡ってP E D O T 素子よりも発光強度が低い。これはバッファ層をもたない素子がバッファ層による電子ブロック機能を欠いているため、陰極から発光層に注入された電子の一部が発光に寄与しないまま酸窒化チタン薄膜へ抜けてしまっているためと考えられる。

【0060】

これに対して酸窒化チタン素子の優位性は明らかである、低い電流密度域でもP E D O T 素子と同等、そして高い電流密度域まで電流に比例した発光強度の増大を示している。発光強度の増大は電流密度に比例しており幅広い電流域においてその発光の効率が一定であることを示している。また、評価後の素子は非常に大きな電流を流したにもかかわらずほとんど劣化は観察されず繰り返し評価を行っても同様の特性を得ることができる。

【0061】

この事実は実に驚くべきことである。評価に用いられた素子の発光部分の面積は10m²であり、その厚みは高々数百nmである。例えば印加電圧を7Vとすると、素子には50mAつまり500mA/cm²の電流密度で電流が流れるが、このとき、この極めて小さく薄い素子に対して実に300mW以上ものエネルギーが投入されていることになる。有機E L 素子は投入した電力の光への変換比率である発光効率が高いが、それでもなお熱の発生は避けられないものであって、酸窒化チタン素子も評価後は素手では触れぬほどに高温になっている。しかも、これはガラス基板を介してのことであり、発光時の素子そのものの温度はきわめて高くなっていることが容易に推測できるものである。

【0062】

このように、酸窒化チタン薄膜を電荷注入層として用いることにより優れた特性を示す理由については、明確には理解されていないが、一般的な電荷注入機構のモデルをもとに推測して解釈すると以下のようになる。以下の説明はあくまで推測に過ぎず実際の現象はまだ解明されていない。

図2はもっとも単純な有機E L 素子の電荷のエネルギー状態を説明するための概略説明図である。また、図3は図2の素子構成に電荷注入層としてのP E D O T 層を追加した素子の電荷のエネルギー状態を説明するための簡易説明図、図4は図2の素子構成に電荷注入層としての酸窒化チタン層を追加した素子の電荷のエネルギー状態を説明するための概略説明図である。

【0063】

図2において、120は陽極のエネルギーレベルを示す線、121は陰極のエネルギーレベルを示す線、122は陽極と発光を司る機能層（以下発光層とする）との界面を示す線、123は陰極と発光層との界面を示す線、124は発光層の最高占有軌道（以下HOMO）、125は最低非占有軌道（以下LUMO）、126は陽極上のホール、127は発光層に注入されたホール、128は陰極上の電子、129は発光層に注入された電子、130は発光層に注入されたホール127と発光層に注入された電子129の再結合を表す線である。

【0064】

また、図3において、160は電荷注入層としてのP E D O T の部位を表し、161は陽極とP E D O T 層の界面を示す線、162はP E D O T 層と発光層の界面を示す線、163はP E D O T 層内のホール、164はP E D O T 内の準位のエネルギーレベルを示す線である。また、図4において、150は電荷注入層としての酸窒化チタン薄膜の部位を

表し、151は陽極と酸窒化チタン薄膜の界面を示す線、152は酸窒化チタン薄膜と発光層の界面を示す線、153は酸窒化チタン薄膜内のホール、154は酸窒化チタン薄膜内の準位のエネルギーレベルを示す線である。

【0065】

説明に先立ち、図2及び3、4はあくまで簡略化、モデル化された図であることを注記する。これらは現象の説明のために最低限必要となる概念を示したものであり、実際の素子動作過程はより複雑なものであることは言うまでもない。

まず、図2を用いてもっとも単純な有機EL素子の動作について説明する。

【0066】

有機EL素子の発光は無機LEDなどと同様にホールと電子の再結合エネルギーが光の形で解放されることで生じる。まず、図2に示すように、陽極上のホール126が発光層のHOMO124に注入され、また陰極上の電子128が発光層のLUMOに注入される。発光層に注入されたホール127及び電子129は印加された電界にしたがって発光層内を対極側に互いに逆方向に移動する。それぞれの電荷は発光層を移動する途中で一定の確率で対電荷と出会いホール-電子対、いわゆるエキシトンを生成する。エキシトンはいわばエネルギーの塊であって、このエネルギーが光の形で開放されると素子は発光を生じる。

【0067】

次に、本発明における電荷の注入について詳細に説明する。

図2において陽極のエネルギーレベルを示す線120と発光層のHOMOを示す線27に注目する。図2中におけるこれらの線の位置はそのまま電場のエネルギーを示しており、線20と線127の高さの違いはそのまま両者のエネルギーレベルの違いを示しているものとする。エネルギーレベルが異なるということはそれぞれのエネルギーレベルにあるホールは異なるエネルギーを持っていることを意味しており、一般に図2のような表現においてホールはより下方にあるものが高いエネルギーを持ち、電子はより上方にあるものが高いエネルギーを持つと定義されている。よって、発光層内のホール127は陽極上のホール126よりも高いエネルギーを持っていることになる。このとき、よりエネルギーの低い陽極上のホール126を発光層内に注入するためにはホール126とホール127の差に見合ったエネルギーを外部より与える必要があり、素子に印加される電圧の一部がこれに充当される。

【0068】

上記から、キャリアの注入を行うには単にエネルギーレベルの差に相当する電圧を印加すれば良いだけであるかのように思われるが、実際には電荷注入層を用いることによって、実質的にはより低い電圧でキャリアの注入が可能になる。これは陽極、陰極いずれにおいても同様であるが、ここでは本発明に関係するところである陽極側の現象に絞ってさらに説明を加える。

【0069】

図3は図2に示した最も単純な有機EL素子の陽極側に電荷注入層としてのPEDOT60を設けた素子のエネルギーレベルを説明するための図である。PEDOTのもつエネルギーレベルは実質的に1つと考えてよく、それは陽極と発光層のエネルギーレベルの中間に位置するように構成されるのが一般的である。

【0070】

さて、ホールの注入が行われるとき、ホールは陽極から発光層へエネルギーレベルを飛び越えて遷移するが、その遷移確率はホールの持つ平均的なエネルギーと遷移するエネルギーレベルの差に依存する。ホールの持つ平均エネルギーが大きく、エネルギーレベルの差が小さいほどより多くのホールが発光層へ注入される。このとき図2の構成の素子よりも図3の構成の素子のほうがよりホール注入が容易になるのは、PEDOTのエネルギーレベル164が陽極のエネルギーレベル120と発光層のエネルギーレベル124の中間にあるからである。図2及び3の構成の素子において同一の印加電圧、即ち同一のエネルギーがホールに与えられた場合、図3の素子では発光層のエネルギーレベル127に比較

10

20

30

40

50

してより小さなエネルギーレベルの差のところに P E D O T のエネルギーレベル 1 6 4 があるためここにはきわめて容易に遷移が生じる。また、P E D O T のエネルギーレベル 1 6 4 に到達したホールは同様の理由で容易に発光層のエネルギーレベル 1 2 4 に遷移する。

【 0 0 7 1 】

この様子は擬人化して考えるとより直感的な理解を得やすいものである。即ち、人間が高い段差を登るときの様子を考えてみる。このとき、大きな段差を一気に登るよりは、中間に一段踊り場があって、二段階に分けて登ったほうが楽である。これと同じことが注入されるホールにも言えるということである。段差を登るという行為で最終的に獲得される位置エネルギーは踊場の有無にかかわらず同じであるが、そこにいたるまでの過程がより容易に行われるようになる。

【 0 0 7 2 】

さて、本実施の形態で説明している酸窒化チタン薄膜は P E D O T よりもより容易に電荷注入を実現できるものである。その理由を再度擬人化した類推を引用するならば、P E D O T では踊場が設けられたのに対し、酸窒化チタン薄膜では階段を設けたに等しくなり、より段差を登るのが楽になったと表現できる。

【 0 0 7 3 】

図 4 において酸窒化チタン薄膜 1 5 0 内には複数のエネルギーレベル 1 5 4 がある。これが階段として表現されたエネルギーレベルである。陽極 1 2 0 から発光層 1 2 4 にいたるエネルギーレベルがより細分化されることにより酸窒化チタン薄膜内を移動するホール 1 5 3 にとって複数の互いに差の小さなエネルギーレベル 1 5 3 間を遷移することはきわめて容易なことになる。

【 0 0 7 4 】

では、なぜ酸窒化チタン薄膜内には、階段と表現される複数のエネルギーレベル 1 5 4 が生じるのであろうか。これは酸窒化チタン薄膜の組成に由来するものと解釈できる。

【 0 0 7 5 】

本実施の形態における酸窒化チタン薄膜は、反応性スパッタリングで作製された非晶質の薄膜である。成膜時の環境は還元的雰囲気であり、その中で基板上に堆積する過程で酸窒化チタンは還元を受ける。還元を受けた酸窒化チタンは、T i N の他に、より小さい価数を持ついくつかの酸窒化物を生じる。還元を受けるということは電子を受け取るということに等しいため、還元され価数が小さくなつた酸窒化物は価数が大きな酸窒化物よりも電子を放しやすい状態、即ちホールを受け取りやすい状態になる。これは即ち図 2 から 4 で表現されるところのより上方のエネルギーレベルを持つということに等しい。

【 0 0 7 6 】

結果的に、図 4 の酸窒化チタンのエネルギーレベル 1 5 4 として示しているような複数の値からなるエネルギーレベルの段状構造を生じることになる。図 4 の酸窒化チタンのエネルギーレベル 1 5 4 は最方にあるエネルギーレベルに相当し、上方に向かって価数が小さくなっていくものと解釈できる。

【 0 0 7 7 】

このようにして前述した階段と表現される複数のエネルギーレベル 1 5 4 が生じると考えられる。また、より正確には、価数の異なる酸窒化物によるもののほか、非晶質膜に起因するエネルギーレベルの多様化も考慮されるべきである。酸化物や窒化物、酸窒化物で通常議論されるところのエネルギーレベルは結晶状態を基準にしたものであり、非晶質膜のようなダンギングボンドの多い複雑な構造においては、あらゆる化合物が多かれ少なかれここで説明したような複数のエネルギーレベルを持った薄膜となっていることが多い。

【 0 0 7 8 】

以上説明してきたように、駆動電圧の低減をはかるとともに、後述するように陽極側での電子の抜けを防止し無効電流を低減することにより高効率化をはかることができるが、発光強度を得るために大電流となる。大電流域において P E D O T 素子の劣化が急激に

10

20

30

40

50

進むのは発生する熱による劣化の促進が顕著に表れることが大きな原因と考えられる。これに対し、酸窒化チタンは無機物質であり、本質的に熱に対して非常に堅牢であることから、幅広い電流密度域にわたって安定した特性を維持しつづけるという結果が得られているものと考えられる。

【0079】

このような酸窒化チタンの熱に対して堅牢であるという特徴は、高分子有機EL素子に応用された時にその優位性を最大限に發揮するものである。一般に低分子有機EL素子は機能層を構成する低分子有機化合物群が真空蒸着によって成膜され、基板上でアモルファス薄膜となっているという構成上、高温環境に弱い。これは、機能層が高温にさらされた時に低分子有機化合物の結晶化が進行してしまい素子の特性が劣化するからである。結晶化温度は高々百台であって、この結晶化温度を蒸着に必要な昇華特性を保ったままいかに高く出来るかが低分子有機EL材料の一つの課題となっている。つまり、発光層などの有機物質からなる機能層が熱に対して弱い為に、電荷注入層である酸窒化チタンが熱に対して堅牢であっても、その特性を活かしきれないのである。

【0080】

これに対し、高分子有機EL材料は高温環境に強い。それは、高分子材料が長い分子鎖を複雑に絡み合わせることで薄膜を構成しているからである。高分子材料には明確な結晶化温度は存在せず、ガラス転移点という軟化開始温度とも言うべき指標があるのみである。さらに、多くの高分子有機EL材料では明確なガラス転移点すら観察されないことがある。つまり、別の表現をすれば、高分子有機EL材料は高温にさらされてもその絡み合った構成上、自由に動いて結晶化することが出来ないのである。このような高分子材料に一般的な特徴は、高分子材料が有機EL素子に応用される時、耐熱性という大きな優位性となって現れる。

【0081】

このように、本実施例の酸窒化チタン素子は、本質的に熱に強い酸窒化チタン薄膜と高分子有機EL材料が組み合わさることで、大電流密度下のきわめて厳しい条件においてもなお安定な素子を構成できており、本来酸窒化チタンに期待された良好な電荷注入特性という機能以上の大きな効果を実現している。

【0082】

ここで、PEDOTも高分子であるのになぜPEDOT素子は急激に劣化するのかという疑問が生じるが、これは高分子の熱に対する安定性と矛盾するものではない。

【0083】

すでに述べたように、PEDOT素子の良好な電荷注入特性は2種類の高分子が微妙に相互作用することで得られている。大電流密度下でのPEDOT素子の急激な劣化はPEDOTを構成する高分子材料そのものが劣化しているのではなく、その物理的な構造が変化している為に生じているものである。つまり、変化は2種類の高分子材料のケーロン相互作用による緩やかな結合が外れたり、生じている相分離の状態が変化したりしているのである。PEDOTの特性はその構造によるところが大であり構造が変化するとその特性は失われてしまう。

【0084】

さて、このように酸窒化チタン素子は優れた特性を有しているが、前述したような大電流領域での有機EL素子の駆動は現在ではまだ一般的なものではなく、一見すると実用上の意味は大きくないようと思われる。しかしながら、露光ヘッドのような光源として用いる場合には高輝度のものが必要となる。また、ディスプレイで用いられるような低輝度の温和な駆動条件下においても緩慢ながら劣化が進行するのは事実であり、これは熱によって促進されることが明らかになっている。即ち、有機EL素子の劣化も他の多くの化学現象と同様活性化エネルギーに基づく反応速度論に支配されているのである。これはつまり、温和な駆動条件下での劣化は厳しい条件下で進行する現象をゆっくりと観察していることに他ならないということを示している。したがって、本実施の形態で示すところの酸窒化チタン素子のように大電流密度という厳しい条件下でも安定でPEDOT素子よりも優

10

20

30

40

50

れている素子は温和な駆動条件でも同様に優れた特性を持っていることは明らかである。

【0085】

ここで、 140 mA/cm^2 という一定の電流密度で酸窒化チタン素子とP E D O T 素子を駆動した際の発光輝度と、一定電流を流す為に必要となる印加電圧をプロットした結果、 140 mA/cm^2 の電流を流した際には2つの素子とも 15000 cd/m^2 付近の高い輝度で発光する。この輝度はなおディスプレイなどの一般的な用途を考える際には高いものであるが、P E D O T 素子も電流密度に対して比例する発光を示している領域であるので両者を比較するには好適である。

【0086】

また、酸窒化チタン素子がその寿命特性においてもP E D O T 素子を大きく上回っていることは明らかである。また素子の状態変化の一指標となる印加電圧の時間変化もP E D O T 素子と比較して酸窒化チタン素子のそれは緩慢であり、素子の安定性を良く表しているといえる。この両者の関係はディスプレイなどで要求されるようなより温和な条件でも反転するようなことは無い。

【実施例2】

【0087】

次に本発明の実施例2について説明する。

前記実施例1では発光層としてポリフルオレン系化合物を用いたが、この例では発光層4としてPPV系の材料であるポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン]Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]を用いている。この材料も実施例1と同様にたとえば日本シーベルヘグナー社より購入可能である。

他の構造については前記実施例1と同様に構成した。

この場合、実施例1の場合よりもさらに発光強度を高めることができる。

【0088】

なお前記実施例1および実施例2では、基板1としてはガラス基板を用いたが、ガラスに限定されるものではない。一般的にガラスが用いられる。本実施例でもガラス基板を採用している。基板材料としてはガラスのほかにプラスチックフィルム等をはじめとする多くの材料が提案されているが、そのいずれも本発明における基板1として採用可能である。また、光放出方向を基板と反対側の面方向とするならば、セラミック基板あるいは金属基板など遮光性の基板を用いてもよい。

【0089】

基板1としては、例えば、透光性または半透光性のソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミニケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英ガラス等の、無機酸化物ガラス、無機フッ化物ガラス、等の無機ガラス、或いは、透光性または半透光性のポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルスルファン、ポリフッ化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリレート、非晶質ポリオレフィン、フッ素系樹脂等の高分子フィルム等、或いは、透光性または半透光性の As_2S_3 、 $\text{As}_{40}\text{S}_{10}$ 、 $\text{S}_{40}\text{Ge}_{10}$ 等のカルコゲノイドガラス、 ZnO 、 Nb_2O 、 Ta_2O_5 、 SiO 、 Si_3N_4 、 HfO_2 、 TiO_2 等の金属酸化物および窒化物等の材料、或いは、遮光性のシリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、ガリウム砒素、窒化ガリウム等の半導体材料、或いは、顔料等を含んだ前述の透光性基板材料、表面に絶縁処理を施した金属材料、等から適宜選択して用いることができ、複数の基板材料を積層した積層基板を用いることもできる。

【0090】

また、陽極2としてはITOからなる電極が用いられる。ITOは導電性が高くかつ光の透過性が良い為、光取り出し側の電極として多く用いられる。前記実施例におけるITOはスパッタリングによって基板上に成膜された後、フォトリソグラフィ技術を用いて適切にパターニングされたものである。また、陽極側に光を取り出さない場合には遮光性の金属材料で構成することも可能である。電極材料としては、ITO、酸化錫(SnO_2)、

10

20

30

40

50

酸化亜鉛 (ZnO) 等の透明導電膜の他、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、錫 (Sn)、タンゲステン (W)、金 (Au) など、仕事関数の大きな金属あるいはその合金、窒化物などを用いることができる。また、安定で信頼性の高い電荷注入層を用いているため、電極としては低抵抗でかつ必要とする物性を備えた材料で構成すればよく、選択の自由度が高い。これにより電極自体の劣化を防止することができる。

【0091】

前記実施例において電荷注入層 3 として機能する酸窒化チタン薄膜は、陽極 2 としての ITO がパターニングされた基板 1 上に真空蒸着によって成膜されている。前記実施例では酸窒化チタン薄膜の膜厚は 20 nm である。酸窒化チタン薄膜の膜厚は特に制限は無いが、均一な膜質を得ることができれば、極端に薄いものも有効である。一般的に極端に薄い膜あるいは厚い膜は該して均一な膜質が得られなくなる場合が多いので注意が必要である。また、酸窒化チタン薄膜は若干着色している為あまりに厚くすると光の取り出し効率が低下するが、用途によっては多少の着色はむしろ発光 / 非発光のコントラスト比を大きくするという効果があり好都合な場合もある。酸窒化チタン膜の厚さの範囲は概ね 1 nm から 200 nm の範囲が本発明の実施に適している。また酸窒化チタンに代えてバリウムサイアロン等の強固で耐熱性の高いサイアロンを用いることにより、より信頼性の向上をはかることができる。

【0092】

なお、図 1 に示した酸窒化物からなる電荷注入層 3 としては前述したように酸窒化チタンなどの酸窒化物が同様の特性を示す。また、やや注入特性が劣るものの上記金属を含む多くの遷移金属の酸窒化物においても有効である。

【0093】

また、良好な電子ブロック機能を得るために、本発明におけるバッファ層 B の電子親和力は発光層の電子親和力よりも小さいものを用いるのが望ましい。一例としてポリ [9,9-ジオクチルフルオレン - コ - N - (4-ブチルフェニル)-ジフェニルアミン] (poly [9,9-dioctylfluorene - co - N - (4-butylphenyl)diphenylamine]) などのポリフルオレン系化合物などがあげられるが、バッファ層材料は発光層材料によって制限を受けることになる。本実施例で用いられたバッファ層は発光材料に対して十分小さな電子親和力を持っており、要件を満たしている。本実施例におけるバッファ層の膜厚は 10 nm であってスピンコート法によって酸窒化チタン薄膜上に積層される。バッファ層薄膜は 10 nm で電子ブロックの機能を供することが出来る。バッファ層薄膜の膜厚を増すことは結果的に素子の駆動電圧を上昇させることになるため厚すぎるのは好ましいことではない。概ね 50 nm 以下が望ましいものである。またバッファ層としては、電子ブロック機能のみならず、密着性の向上、あるいは電荷注入層と、発光層との間のエネルギー順位を持つような材料であってもよい。さらにはスピンコート法によって形成するものだけでなく、電荷注入層を真空蒸着などのドライプロセスで形成する場合にはバッファ層についても無機物で構成し、順次連続的に成膜するようにしてもよい。

【0094】

さらにまた、高分子有機 EL 材料のような特別な電気的特性を備えていない、一般にプラスチックと呼ばれているような物質、即ちポリスチレン系化合物やポリカーボネート系化合物、アクリル系化合物等を用いることも可能である。これらの物質は絶縁性が高いが、絶縁性が高いということは即ちバンドギャップが大きいということを意味し、一般にこれらプラスチックの電子親和力は小さい。もちろん絶縁性が高いので膜厚を大きくすると素子の駆動電圧が上昇することになり望ましいことではないが、膜厚を適切に設定することで本発明を実現することが出来るものである。

【0095】

このように、バッファ層 B としては、高分子化合物のほか、無機物でもよく、機能としても前記実施例のように電子ブロック機能をもたなくともよい。例えば、発光層と電荷注入層との密着性の向上を図ることのできる材料、電子のもれを抑制しうる程度にホールの

注入障壁を低くするような材料であればよい。発光層がポリフルオレンのように電子輸送性の高い材料である場合には電子プロック機能をもつバッファ層を持つことは必須であるが、PPVのように電子輸送性の低い材料である場合には、電子プロック機能が無くてもよい場合もある。

【0096】

また、バッファ層Bについては前述したように発光層4を構成する高分子有機EL材料にあわせて適宜選択される必要がある。前記実施例では、バッファ層Bの要件は発光層4の電子親和力よりも小さな電子親和力を有することであるので、たとえば本来発光層として利用できるような化合物を用いることも可能である。したがって、化学式(I)及び化学式(II)に示したような化合物及びそれらの誘導体を含む多くの物質が選択可能である。10

【0097】

前記実施例1および2では、発光層4としてはスピンドルコートで成膜されたポリフルオレン系化合物やPPV系化合物を用い膜厚は約80nmとした。発光層4の膜厚は素子の使用条件に合わせて適宜変更されるべきものである。本発明の実施の為には50~200nmの範囲の膜厚が適している。これについても他の薄膜と同様、あまりに膜厚が薄いと均一な膜が得られにくくなり、また膜厚が厚い場合は駆動の為に必要となる電圧が高くなりすぎるので好ましくない。20

【0098】

(実施の形態2)

図5は本発明の実施の形態2における有機EL素子の要部を示す断面図である。

【0099】

図示する有機EL素子は、前記実施の形態1と異なるのは、バッファ層Bを持たない点である。なお、他の構成について、実施の形態1において用いた図1と同様になっている。

【0100】

以上の説明において、有機EL素子は直流駆動となっているが、交流電圧または交流電流、あるいはパルス波で駆動してもよい。

【0101】

また、有機EL素子で発光した光は基板1側から取り出すようになっているが、基板1と反対面(ここでは陰極5)側から、あるいは側面から取り出すようにしてもよい。30

【0102】

なお、本発明において、発光層としてはポリフルオレン系化合物やPPV系化合物の他にもこれらを含むコポリマー、また低分子系の発光材料を高分子骨格に化学的に結合したいわゆるペンダントタイプの高分子化合物、高分子有機EL材料と低分子有機EL材料との混合物、さらにはそれらをブレンドして用いる等適宜変更可能である。

【0103】

ポリフルオレン及びPPVの構造はそれぞれ化学式(I)と化学式(II)に示されているが、これらを基本骨格とする誘導体はきわめて数多くのものが提案されている。たとえば、(WO9813408)あるいは(WO0228983)にPPV及びポリフルオレンの誘導体の例と詳細な説明がなされている。これらの化合物群はいずれも共役系高分子化合物といわれる物質群であり、適切なバッファ材料と組み合わせることで発光層として用いることができ、本発明の効果を実現できるものである。40

【0104】

ここで発光層としてホール輸送性が高い材料を用いる場合はホールプロック機能を持つバッファ層を陰極側に配置することによりより発光効率を高めることができる。

【0105】

いわゆるペンダント型の高分子材料は高分子骨格と従来低分子有機EL素子で用いられている発光材料を結合させることで得ることが出来、その組み合わせは膨大であるのでここでその例を一々取り上げることは現実的でない。また、高分子有機EL材料と低分子有50

機 E L 材料との混合物についてもその種類は膨大である。これらの技術の詳細は（「有機 E L 素子とその工業化最前線」（株）エヌティーエス）に記載されている。

【0106】

なお、発光層を高分子材料（ポリマー材料）で構成することにより、大面積でも均一な膜厚で製膜できることから大面積の有機 E L 素子の作成が可能となる。また、発光層の熱に対する安定性が高くなるとともに、層間の界面における欠陥やピンホールの発生を抑制することができるため、安定性の高い有機 E L 素子を形成することができる。

【0107】

なお、これらの機能層（発光層、或いは、必要に応じて形成される正孔注入層、電子注入層）を高分子材料で形成する場合、スピンドローティング法や、キャスティング法や、ディップティング法や、バーコード法や、ロールコート法等の湿式成膜法であってもよい。これにより、大規模な真空装置が不要であるため、安価な設備で製膜が可能となるとともに、容易に大面積な有機 E L 素子の作成が可能となるとともに、有機 E L 素子の各層間の密着性が向上するため、素子における短絡を抑制することができ、安定性の高い有機 E L 素子を形成できる。

【0108】

また、カラーの表示装置などに用いる場合には R G B の各色の発光を実現する発光層の塗り分けが必要となるが、インクジェット法などを用いることにより、容易に塗り分けを実現することができる。

【0109】

また、有機エレクトロルミネッセンス素子の陰極 5 としては、仕事関数の低い金属もしくは合金が用いられ、Ca-Al の 2 層構造の他、Ba-Al の 2 層構造、あるいは Ca、Ba、In、Mg、Ti 等の金属や、Mg - Ag 合金、Mg - In 合金等の Mg 合金や、Al - Li 合金、Al - Sr 合金、Al - Ba 合金等の Al 合金等が用いられる。あるいは $\text{Li}_2\text{O} / \text{Al}$ や LiF / Al 等の積層構造は陰極材料として好適である。

【0110】

仕事関数の小さい金属を用いた光透過性の高い超薄膜を形成し、その上部に透明電極を積層することで、透明陰極を形成することもできる。この透明陰極を用いることで、いわゆるトップエミッションと呼ばれる素子構成をとることができます。

【0111】

なお、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子を構成する各層の成膜については上記方法に限定されるものではなく、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、分子線エピタキシー法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法、MOCVD 法などの真空成膜法、あるいはゾルゲル法、ラングミュア・プロジェット法（LB 法）、レイヤーバイレイヤー法、スピンドローティング法、インクジェット法、ディップコーティング法、スプレー法などの湿式法などから適宜選択可能であり、結果的に本発明の効果を奏効し得るように形成可能な方法であれば、いかなるものでもよいことはいうまでもない。

【0112】

このように、電荷注入層としての無機化合物とバッファ層としての高分子物質を有する高分子有機 E L 素子は、電流密度の広い範囲に亘って素子の発光強度、発光効率が高いレベルで維持され、また、良好な寿命特性を示す。従って、幅広い輝度の範囲にわたって安定に動作し、かつ寿命特性に優れた有機エレクトロルミネッセント素子を実現することができる。

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明にかかる有機 E L 素子は、幅広い輝度の範囲にわたって安定に動作し、かつ寿命特性に優れているのでフラットパネルディスプレイや表示素子、光源などを含む広範な応用において有用である。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0114】

【図1】本発明の実施の形態1における高分子有機EL素子の構成図である。

【図2】本発明の実施例1の作用を説明するためのバンド構造図である。

【図3】本発明の実施例1の作用を説明するためのバンド構造図である。

【図4】本発明の実施例1の作用を説明するためのバンド構造図である。

【図5】本発明の実施の形態2における高分子有機EL素子の構成図である。

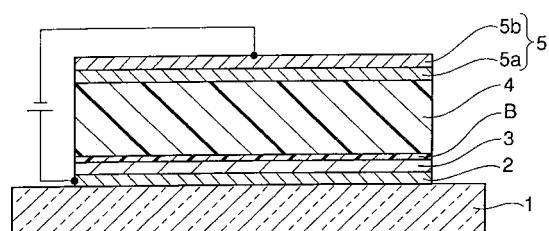
【符号の説明】

【0115】

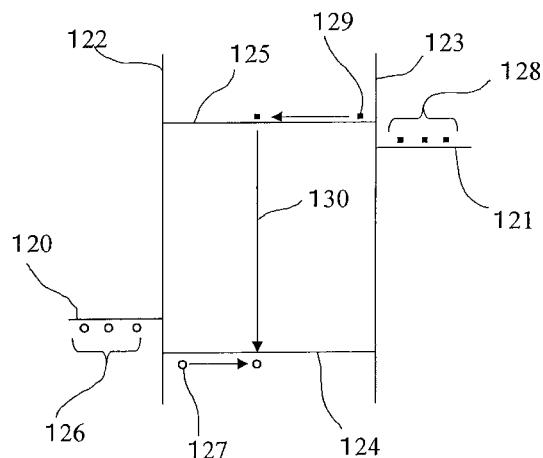
- | | |
|---|-------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 電荷注入層 |
| B | バッファ層 |
| 4 | 発光層 |
| 5 | 陰極 |

10

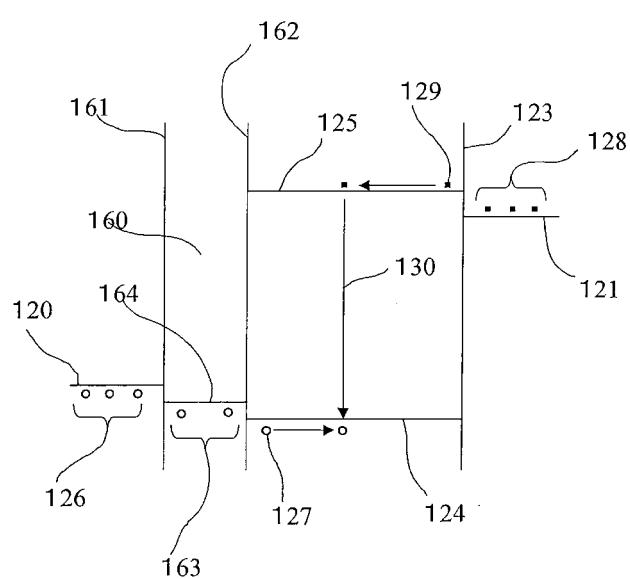
【図1】



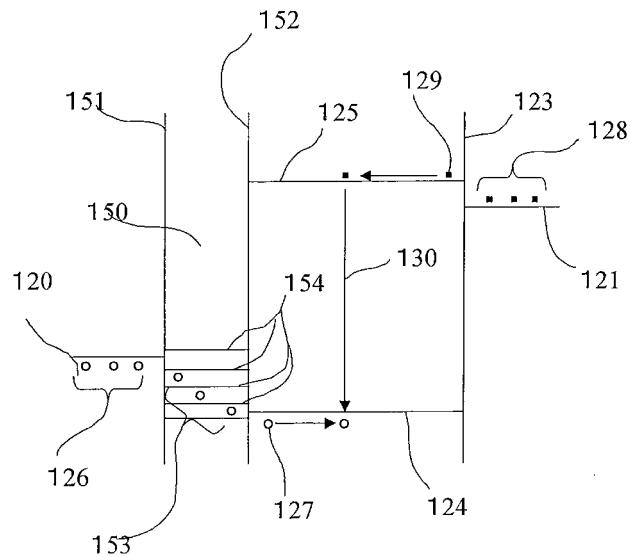
【図2】



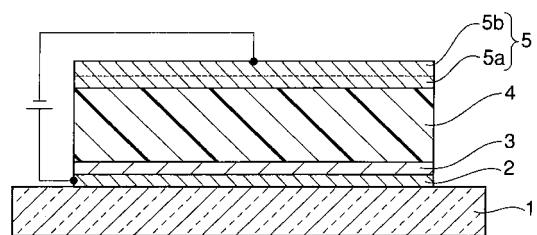
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 坂上 恵

福岡県福岡市博多区美野島4丁目1番62号 パナソニックコミュニケーションズ株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 DB03 FA01