

(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2006-286664

(P2006-286664A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006. 10. 19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 51/50 (2006.01)</b>	H O 5 B 33/22 D	3 K O O 7
	H O 5 B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-100328 (P2005-100328)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成17年3月31日 (2005. 3. 31)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

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】

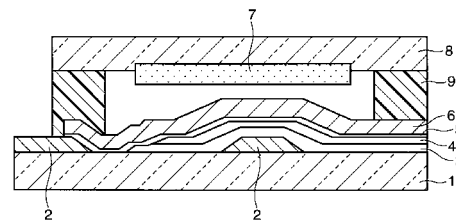
【課題】 電流駆動時に正孔輸送層に起因する有機発光層の劣化を抑制または防止した有機 E L 素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に有機発光層と有機正孔輸送層との積層体を有機正孔輸送層が前記陽極側に位置するように配置した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機正孔輸送層は、半導体または導電体の金属酸化物が添加された高分子型有機正孔輸送材料を含むことを特徴とする。

【選択図】 図 1

図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極と陰極の間に有機発光層と有機正孔輸送層との積層体を有機正孔輸送層が前記陽極側に位置するように配置した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機正孔輸送層は、半導体または導電体の金属酸化物が添加された高分子型有機正孔輸送材料を含む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】

前記金属酸化物および前記高分子型有機正孔輸送材料は、水溶性であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 3】

前記高分子型有機正孔輸送材料は、ポリ(エチレンジオキシ)チオフェンおよびポリスチレンスルホン酸からなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 4】

前記金属酸化物は、 $\text{MoO}_x$  および  $\text{VO}_x$  から選ばれる少なくとも 1 つの酸化物であることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか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(有機 EL 素子)に関し、特に高分子型有機正孔輸送材料を含む有機正孔輸送層を改良した有機 EL 素子に係わる。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機 EL 素子は、陽極と陰極の間に電気伝導性と発光性を備えた有機発光層を挟み、順方向に電圧を印加することで、陽極から正孔が、陰極から電子が有機発光層にそれぞれ注入され、正孔と電子が再結合し励起子を生成、その緩和に際して発光する自発光素子である。また、この有機 EL 素子は低温大面積化プロセスが可能なことから、次世代の薄膜ディスプレイへの応用が期待されている。

## 【0003】

このような有機 EL 素子において、陽極と陰極の間には有機発光層の他に、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層など数層が設けて電子や正孔の電極からの注入や移動度を調整している。正孔輸送層としては、特許文献 1 に開示されている PEDOT(ポリ(エチレンジオキシ)チオフェン; poly(ethylenedioxy)thiophene) に PSS(ポリスチレンスルホン酸; polystyrenesulphonic acid) をドーブした、いわゆる PEDOT:PSS のような高分子型正孔輸送材料から作られている。前記正孔輸送層を陽極と有機発光層の間に介在することによって、例えば ITO のような透明電極からなる陽極より有機発光層に直接正孔を注入する場合に比べて、正孔の注入障壁を低く(約 1.0V 約 0.5V)することが可能となる。

## 【特許文献 1】特開 2004 - 63408

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、正孔輸送層を備える有機 EL 素子は電流駆動時に正孔輸送層に起因する有機発光層の劣化が生じて寿命が短くなる問題があった。

## 【0005】

本発明は、電流駆動時に正孔輸送層に起因する有機発光層の劣化を抑制または防止した有機 EL 素子を提供しようとするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明によると、陽極と陰極の間に有機発光層と有機正孔輸送層との積層体を有機正孔

10

20

30

40

50

輸送層が前記陽極側に位置するように配置した有機EL素子において、

前記有機正孔輸送層は、半導体または導電体の金属酸化物が添加された高分子型有機正孔輸送材料を含むことを特徴とする有機EL素子が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、電流駆動時に正孔輸送層に起因する有機発光層の劣化を抑制または防止した長寿命の有機EL素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

10

【0009】

この実施形態に係る有機EL素子は、陽極と陰極の間に有機発光層と有機正孔輸送層との積層体を有機正孔輸送層が前記陽極側に位置するように配置され、その有機正孔輸送層は、半導体または導電体の金属酸化物が添加された高分子型有機正孔輸送材料を含む。

【0010】

前記陽極は、例えばITO(インジウム酸化物に錫をドーブした材料)のような透明導電材料から作られる。

【0011】

前記陰極は、例えば仕事関数の小さなアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる金属(例えばLi, Ca, Baなど)の層にAlを積層した構造を有する。この陰極において、Alは酸化し易いアルカリ金属やアルカリ土類金属の保護膜としても作用する。なお、この陰極と有機発光層の間に例えばCsF等からなる陰極バッファ層を介在させることを許容する。

20

【0012】

前記有機発光層は、例えば高分子型のポリパラフェニレンビニレンやポリフルオレン骨格を有する材料から作られている。

【0013】

前記高分子型有機正孔輸送材料は、例えばポリ(3,4-エチレンジオキシ)チオフェン(PEDOT)にポリスチレンスルホン酸またはその塩(PSSとして総称)をドーピングしたPEDOT:PSSを用いることができる。このPEDOT:PSSは、水溶性であるため、液体状態で有機正孔輸送層を成膜する、インクジェット、印刷技術等を採用することが可能になる。

30

【0014】

前記高分子型有機正孔輸送材料に添加される半導体または導電体の金属酸化物としては、例えば $MoO_x$ および $VO_x$ から選ばれる少なくとも1つの酸化物が好ましい。特に、 $MoO_x$ は、電気伝導性を有するのみでなく、その仕事関数が-5V程度であり、ITO等の陽極から発光層(HOMOレベルが5.5~6V程度)への正孔注入を容易にする利点がある。また、水溶性の $MoO_x$ を用いた場合には、水溶性の前記PEDOT:PSSに予め混ぜてインクジェット、印刷技術等により有機正孔輸送層を成膜することが可能になる。

【0015】

40

以上、実施形態によれば有機正孔輸送層として半導体または導電体の金属酸化物が添加された高分子型有機正孔輸送材料を含む構成にすることによって、陽極、陰極間への電圧印加時に有機発光層に陽極から正孔を有機正孔輸送層を通して、陰極から電子をそれぞれ注入し、正孔と電子が再結合して自発光させる際に前記有機正孔輸送層に起因する有機発光層の劣化を抑制または防止することができる。

【0016】

特に、高分子型有機正孔輸送材料であるPEDOT:PSSに金属酸化物である $MoO_x$ および $VO_x$ から選ばれる少なくとも1つの酸化物(例えば $MoO_x$ )を添加した有機正孔輸送層においては陽極、陰極間への電圧印加時の有機発光層の劣化を抑制または防止することができる。これは、次のような機構によるものと考えられる。

50

## 【0017】

すなわち、電圧印加時（駆動時）の有機発光層の劣化は有機正孔輸送層のPEDOT:PSS中のPSSから分離した $\text{SO}_3$ が有機発光層に拡散すること起因すると考えられている。添加した $\text{MoO}_x$ は、PEDOT:PSSの高分子鎖中に入り込むことでPSSからの $\text{SO}_3$ の分離を抑制し、さらに $\text{SO}_3$ を含む高分子鎖自体の有機発光層への拡散を抑制する。とりわけ、水溶性の $\text{MoO}_x$ はPEDOT:PSSに高分子鎖中に $\text{Mo}_{2x}^{+}$ と $x\text{O}_2^{-}$ の形でイオン化して入り込んで、高分子鎖を固定することを期待できる。

## 【0018】

したがって、電圧印加時（駆動時）の有機発光層の劣化を抑制または防止することによって長寿命の有機EL素子を得ることが可能になる。

10

## 【0019】

以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

## 【0020】

（実施例1）

例えば24mm角、0.7mm厚さのガラス基板表面に例えば厚さ150nmのITOをスパッタにより堆積した後、ストライプ状にパターンングすることにより陽極を形成した。つづいて、約2%のPEDOT:PSS水溶液と白色粉末状の酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )を28の純水に溶解した0.049%の $\text{MoO}_3$ 水溶液とを(PEDOT:PSS水溶液) : ( $\text{MoO}_3$ 水溶液) = 10 : 2になるように混合した混合水溶液を前記陽極を含むガラス基板表面に3000~4000rpm程度の回転数でスピンコーティングし、発光領域以外の膜を除去した後200で焼成することにより正孔輸送層を形成した。

20

## 【0021】

次いで、正孔輸送層表面にポリフルオレン系の青色発光ポリマーをテトラリン溶媒に約2%の濃度で溶解したインクを2000~3000rpmの回転数でスピンコーティングした後、150で焼成することにより有機発光層を形成した。なお、発光ポリマーインクの塗布、焼成プロセスはグローブボックス内の窒素雰囲気中で行った。つづいて、抵抗加熱方式の真空蒸着により0.5nmのCsFからなる陰極バッファ層を形成し、さらに同真空蒸着により10nmのMg膜および150nmのAl膜を成膜して陰極を形成した。その後、厚さ0.5mmの溝にCaO系ゲッタ材（乾燥剤）を取付けた厚さ1.6mmのカバーガラスを前記ガラス基板にその乾燥剤が前記陰極側に位置するように対向配置し、UV硬化樹脂を用いて封止することにより図1に示す有機ELダイオードを製造した。

30

## 【0022】

得られた有機ELダイオードは、表面にストライプ状をなす例えば厚さ150nmのITOからなる陽極2が形成されたガラス基板1を備えている。PEDOT:PSSに酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )が0.49重量%添加された正孔輸送層3は、前記陽極2を含む前記ガラス基板1表面に形成されている。有機発光層4は、前記正孔輸送層3表面に形成されている。陰極バッファ層5は、有機発光層4を含む基板1上に形成されている。陰極6は、陰極バッファ層5表面に形成されている。乾燥剤7を取付けたカバーガラス8は、UV硬化樹脂からなる枠状封止材9を介して前記ガラス基板1に対向配置し、固定されている。すなわち、前記有機発光層4の領域は前記ガラス基板1、乾燥剤7を取付けたカバーガラス8および枠状封止材9により封止されている。

40

## 【0023】

（比較例1）

正孔輸送層がPEDOT:PSSのみからなる以外、実施例1と同様な方法で図1に示す有機ELダイオードを製造した。

## 【0024】

得られた実施例1および比較例1のダイオードについて、電流電圧特性を調べた。図2の(A)、(B)は、PEDOT:PSS+ $\text{MoO}_3$ からなる正孔輸送層を備えた実施例1のダイオードの電流電圧特性を示す特性図である。図3の(A)、(B)は、PEDOT:PSSからなる正孔輸送層を備えた比較例1のダイオードの電流電圧特性を示す特性

50

図である。

【0025】

図2の(A)、(B)、図3の(A)、(B)から明らかなように実施例1および比較例1のダイオードはキャリア電流(この場合、正孔の輸送)は殆ど変わらないことがわかる。

【0026】

また、実施例1および比較例1のダイオードについて、初期輝度が約 $500\text{ cd/m}^2$ となる電流で低電流駆動をしたときの正面輝度の経時変化を調べた。図4は、PEDOT: PSS + MoO<sub>3</sub>からなる正孔輸送層を備えた実施例1のダイオードにおける駆動時間に対する輝度および電圧の変化を示す特性図である。図5にPEDOT: PSSからなる正孔輸送層を備えた比較例1のダイオードにおける駆動時間に対する輝度および電圧の変化を示す特性図である。

10

【0027】

図4および図5から明らかなように実施例1のダイオードは、比較例1のダイオードに比べて輝度劣化が抑制され、寿命が向上することがわかる。実施例1のダイオードは、初期輝度が半減するまでの時間(輝度半減寿命)で現すと、比較例1のダイオードに比べて約1.8倍の長寿命化を有する。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】実施例1の有機ELダイオードを示す断面図。

【図2】実施例1の有機ELダイオードの電流電圧特性を示す特性図。

20

【図3】比較例1の有機ELダイオードの電流電圧特性を示す特性図。

【図4】実施例1の有機ELダイオードにおける駆動時間に対する輝度および電圧の変化を示す特性図。

【図5】比較例1の有機ELダイオードにおける駆動時間に対する輝度および電圧の変化を示す特性図。

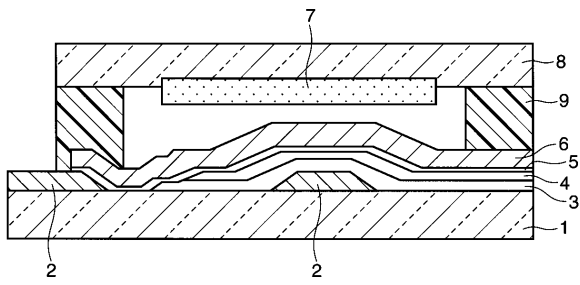
【符号の説明】

【0029】

1...ガラス基板、2...陽極、3...正孔輸送層、4...有機発光層、6...陰極、8...カバーガラス、9...枠状封止材。

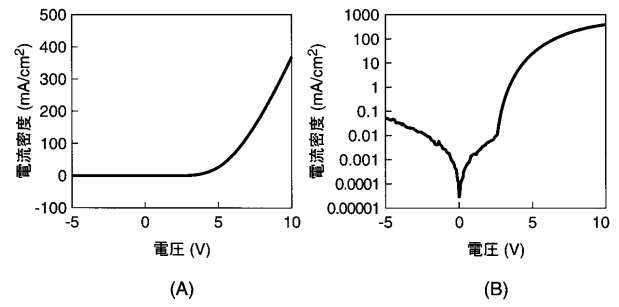
【図 1】

図 1



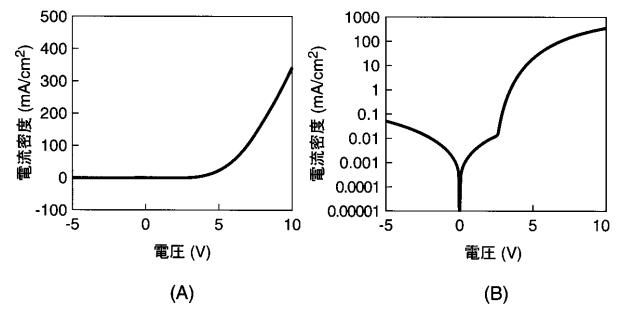
【図 2】

図 2



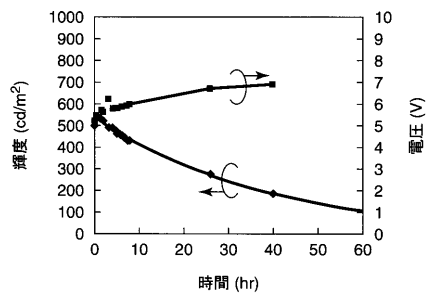
【図 3】

図 3



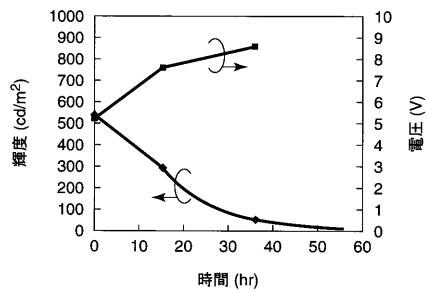
【図 4】

図 4



【図 5】

図 5



---

フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 大川 秀樹

神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝生産技術センター内

(72)発明者 戸野谷 純一

神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝生産技術センター内

F ターム(参考) 3K007 AB11 DB03 FA01