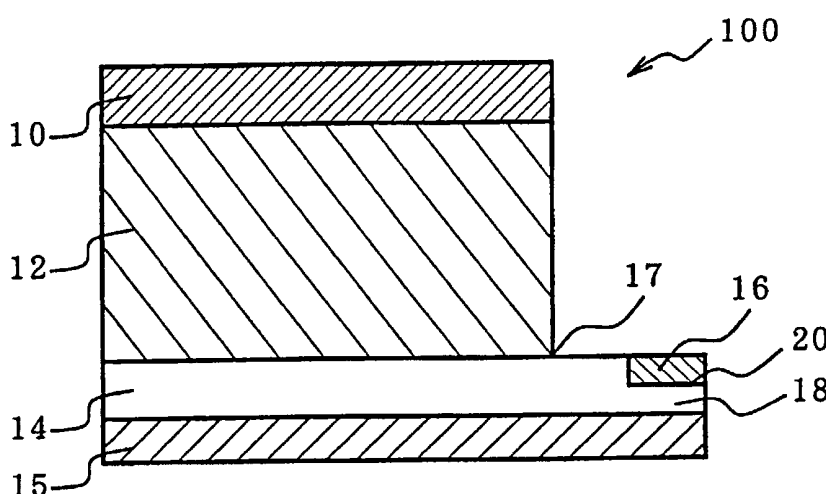


PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 H05B 33/26, 33/28, 33/14	A1	(11) 国際公開番号 WO00/67531 (43) 国際公開日 2000年11月9日(09.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02796 (22) 国際出願日 2000年4月27日(27.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/124477 1999年4月30日(30.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 細川地潮(HOSOKAWA, Chishio)(JP/JP) 川村久幸(KAWAMURA, Hisayuki)(JP/JP) 中村浩昭(NAKAMURA, Hiroaki)(JP/JP) 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP) (74) 代理人 渡辺喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.) 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目32番 第一NSビル5階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF (54)発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法  (57) Abstract An organic electroluminescent device comprises an anode, a semiconductor layer, an organic luminescent medium, and a cathode. Assuming that a first electrode is either an anode or cathode and a second electrode is the other, an organic luminescent medium is provided between the first electrode and a semiconductor layer with no single-crystal material, and the second electrode is connected electrically with an edge of the semiconductor layer. Since the first and second electrodes do not face each other, various electrode materials can be used, and the luminescent area increases, thus providing a brighter organic electroluminescent device.		

(57)要約

本発明は、陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法において、陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、第1の電極と非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体を設けるとともに、半導体層の縁部に対して第2の電極を電気接続する。

このように第1の電極と第2の電極とを対向させないで構成することにより、種々の電極材料を使用することができるようになり、また、発光面積を大きくすることができることから、取り出し光量が多い有機EL素子およびそのような有機EL素子を効率的に得られる製造方法を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LV ラトヴィア	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	MC モナコ	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MD モルドヴァ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MG マダガスカル	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	共和国	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR キリシャ	マリ	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	ML モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	MN モーリタニア	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MW マラウイ	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MX メキシコ	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MZ モザンビーク	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	NL オランダ	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NO ノールウェー	YU ニューゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KP 北朝鮮		
DK デンマーク	KR 韓国		

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

技術分野

この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する場合がある。）およびその製造方法に関する。

さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ等）に好適な発光面積が大きく、しかも種々の電極材料を使用することができる有機EL素子およびそのような有機EL素子が効率的に得られる製造方法に関する。

背景技術

従来の有機EL素子の一例が、例えば、特開平3-262170号公報に開示されている。第13図を参照しながら構成を説明すると、有機層202が第1の電極201と、第2の電極203とに挟まれて設けてあり、かつ、少なくとも第1の電極201が、無機半導体、例えば、GaP、GaAlAs、GaAsP、ZnS等の単結晶半導体材料から構成されている。

そして、第1の電極201がn型半導体である場合、当該第1の電極201と有機層202の接合面を、第1の電極201から有機層202への電子注入接合としてあり、すなわち、トンネル効果により電子注入を図っている。

また、第1の電極201が、p型半導体である場合、当該第1の電極201と有機層202の接合面を、第1の電極201から有機層202への正孔注入接合としてあり、トンネル効果により正孔注入を図っている。

なお、第13図中、第1の電極201を記号P、有機層202を記号O、第2の電極203を記号Mで表している。

しかしながら、特開平3-262170号公報に開示された有機EL素子は、第13図に示すように第1の電極201と、第2の電極203とを対向させ、いずれかの電極201、203からEL発光を取り出していた。そのため、光透過率の関係で、電極材料として透明材料、例えばインジウムチンオキサイド（ITO）等に制限されたり、青色光を効果的に取り出すことが困難であるという問題が見られた。

また、かかる有機EL素子においては、電極201、203を単結晶半導体材料から構成しているため、製造上の制約が大きく、そのため大面積の有機EL素子を作製することが困難であった。

そこで、特開平8-180974号公報、特開平11-31590号公報、あるいはWO97/34447号公報には、第14図に示すように、電極212の一部に補助電極213を設けて、電極全体としての低抵抗化を図っている。

しかしながら、いずれの無機EL素子あるいは有機EL素子も、電極同士は対向しており、そのため、依然として、電極自体にはITO等の透明材料を使用する必要があった。

そこで、本発明の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、陽極または陰極のいずれか一方の電極（第1の電極）と、非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体を設けるとともに、半導体層の縁部に対して、他方の電極（第2の電極）を電気接続することにより、従来の問題を解決できることを見出した。

よって、本発明は、幅広い種類の電極材料を使用することができ、しかも大面積の有機EL素子を提供すること、およびこのような有機EL素子が効率的に得られる製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

〔1〕 本発明の一つの態様は、陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機EL素子において、陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、第1の電極と非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体が設けてあるとともに、半導体層の縁部に対して第2の電極が電気接続してあることを特徴としている。

このように構成することにより、第1の電極および第2の電極が実質的に対向していないため、外部に取り出す光量等との関係で、これらの電極に使用可能な材料が制限されることがない。したがって、いずれの電極にも低抵抗の不透明材料を用いることができる。

また、電極を非単結晶材料から構成してあるため、大面積の有機EL素子とすることが可能である。

さらに、半導体層から光を外部に取り出した場合であっても、第2の電極が遮蔽

材とならないため、外部に取り出せる光量を多くすることができる。

〔2〕 また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極が、半導体層の縁部から水平方向に延設された延長部に対して電気接続してあることが好ましい。

このように構成することにより、第2の電極と半導体層との間の電気接続箇所を大面積とし、接続抵抗を安定化することができ、また、第2の電極と、有機発光媒体との間のショートを防止することができる。

なお、後述するように、半導体層の水平延長部において、第2の電極は、有機発光媒体と同一平面となる位置に形成しても良く、あるいは、水平延長部に凹部を設け、そこに形成しても良い。

〔3〕 また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極が、半導体層の2箇所以上の縁部に電気接続してあることが好ましい。

このように構成することにより、第2の電極と半導体層との間の電気接続箇所を大面積とすることができ、1箇所の電気接続箇所が不良となっても、他の電気接続箇所により導通を確保することができる。

〔4〕 また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極が、格子状またはくし型状にパターン化してあることが好ましい。

このように構成することにより、有機発光媒体を均一に発光させることができるとともに、外部に取り出すことができる光量を多くすることができる。

〔5〕 また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、およびZnTeSeからなる群から選択される少なくとも一つのカルコゲナイド材料であることが好ましい。

このような非単結晶材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。また、これらの非単結晶材料から構成された半導体層であれば、外部に取り出す光量を多くすることができる。

[6] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Siからなる群から選択される少なくとも一つの金属酸化物の非縮退半導体であることが好ましい。

このような非単結晶材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。また、これらの非単結晶材料から構成された半導体層であれば、外部に取り出す光量を多くすることができる。

[7] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、非晶質カーボンまたはダイヤモンドライクカーボンであることが好ましい。

このような非単結晶材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。

[8] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、導電性共役ポリマー、酸化剤添加ポリマー、還元剤添加ポリマー、酸化剤添加低分子化合物、または還元剤添加低分子化合物であることが好ましい。

このように構成することにより、大面積化が容易となる上、表面平滑性に優れた半導体層を構成することができ、素子欠陥を少なくすることができる。

[9] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、半導体層のバンドギャップを2.7 eV以上の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、半導体層の透明性を高めることができるため、外部に取り出させるEL光量を多くすることができる。

[10] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、半導体層の厚さを1～700 nmの範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、所定の強度が得られるとともに、半導体層の透明性を高めることができ、外部に取り出させるEL光量を多くすることができる。

[11] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、半導体層の比抵抗を

$1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、有機EL素子の駆動電圧をより低下させることができるとともに、発光面における輝度を均一化することができる。

[12] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、半導体層の電荷濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、有機EL素子の駆動電圧を低下させることができるとともに、有機発光媒体における励起状態の消光を防止することができる。

[13] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、半導体層の光透過率を10%以上の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、外部に取り出させるEL光量を多くすることができる。

なお、半導体層の光透過率は、透過する光の波長にも影響しており、通常、光透過率が10%程度であっても、半導体層のバンドギャップよりも小さいエネルギー（波長）の光であれば、例えば、80%以上の光透過率が容易に得られることが知られている。

[14] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極と、有機発光媒体との間に、電気絶縁部が設けてあることが好ましい。

このように構成することにより、第2の電極と、有機発光媒体との間のショートや表示画面のクロストークを確実に防止することができる。

[15] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、半導体層からEL発光を外部に取り出す構成とすることが好ましい。

このように構成すると、第1の電極において、種々の電極材料を使用することが可能となる。

[16] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極と、半導体層との間に、導電層が設けてあることが好ましい。

このように構成すると、第2の電極と、半導体層との間の接続抵抗を低下させることができ、さらに容易に電子や正孔の注入が可能となる。

[17] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、第2の電極に対し、補助電極が設けてあることが好ましい。

このように構成すると、第2の電極についてのさらなる低抵抗化が可能となり、有機EL素子の低電圧駆動が可能となる。

[18] また、本発明の別の態様は、陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機EL素子の製造方法であって、

陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、

第2の電極を形成する工程と、

非単結晶材料を用いて第2の電極が半導体層の縁部に電気接続できる位置に、半導体層を形成する工程と、

有機発光媒体を形成する工程と、

第1の電極を形成する工程と、

を含むことを特徴とする。

このように実施することにより、各種態様を有する有機EL素子の製造が容易となる。また、非単結晶材料を用いて半導体層を形成しているため、製造上の制約が少なく、大面積の有機EL素子を作製することが可能である。

[19] また、本発明の有機EL素子の製造方法を実施するにあたり、第2の電極を形成する工程において、パターン化する工程を含むことが好ましい。

このように実施することにより、有機EL素子を所定のパターン形状で発光させることができるし、また、複数のパターンを有する場合、電氣的に独立して発光させることができる。さらに、このように実施することにより、第2の電極と、半導体層との接触面積を増大させることもでき、有機EL素子の低電圧駆動が可能となる。

[20] また、本発明の有機EL素子の製造方法を実施するにあたり、第2の電極を被覆するための電気絶縁膜、または非注入性の半導体層もしくは金属層を形成する工程を含むことが好ましい。

このように構成することにより、第2の電極を機械的、化学的に保護することができ、さらには、ショートが発生を防止したり、第2の電極からの正孔や電子の注入を防止することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、第1の実施形態における有機EL素子の構造を説明するための断面図である。

第2図は、第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その1）。

第3図は、第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その2）。

第4図は、第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その3）。

第5図は、第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その4）。

第6図は、第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その5）。

第7図は、第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その6）。

第8図は、第1の実施形態の変形例における有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その7）。

第9図は、第2の電極と、半導体層との接続構造を説明するための図である（その1）。

第10図は、第2の電極と、半導体層との接続構造を説明するための図である（その2）。

第11図は、第2の電極と、半導体層との接続構造を説明するための図である（その3）。

第12図は、第2の実施形態にかかる製造方法を説明するための断面図である。

第13図は、従来の有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その1）。

第14図は、従来の有機EL素子の構造を説明するための断面図である（その2）。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態について具体的に説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

[第1の実施形態]

まず、第1図を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。第1図は、第1の実施形態における有機EL素子100の断面図であり、支持基板15上に、非単結晶材料からなる半導体層14と、有機発光媒体12と、陰極（第1の電極）10とが順次に形成してある。そして、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18に対して、陽極（第2の電極）16を電気接続してある。

したがって、このように構成してあることにより、半導体層14から光を外部に取り出すことができるため、光量を多くすることができる。また、陽極（第2の電極）16と陰極（第1の電極）10とが実質的に対向していないために、幅広い種類の電極材料を使用することができ、外部との電気接続も容易となる。さらに、半導体層14を非単結晶材料から構成してあるため、大面積の半導体層14を形成することができる。したがって、その上に有機発光媒体12等が形成できるため、結果として大面積の有機EL素子100の構成とすることが可能である。

（1）有機発光媒体

①構成材料

有機発光層の構成材料として使用する有機発光材料は、以下の3つの機能を併せ持つことが好ましい。

(a) 電荷の注入機能：電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができる一方、陰極あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能。

(b) 輸送機能：注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能。

(c) 発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能。

ただし、上記 (a) ～ (c) の各機能全てを併せ持つことは、必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性より大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。したがって、有機発光層における電子の移動が促進されて、有機発光層の中央付近で正孔と再結合可能な材料であれば好適に使用することができる。

ここで、有機発光層における再結合性を向上させるために、有機発光材料の電子移動度を、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の値とするのが好ましい。この理由は、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 未満の値となると、有機 EL 素子における高速応答が困難となったり、発光輝度が低下する場合があるためである。

したがって、有機発光材料の電子移動度を、 $1.1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $1.2 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

また、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度よりも、電子移動度を小さい値とすることが好ましい。この理由は、電子移動度がこの逆となると、有機発光層に使用可能な有機発光材料が過度に制限される場合があり、また、発光輝度が低下する場合があるためである。

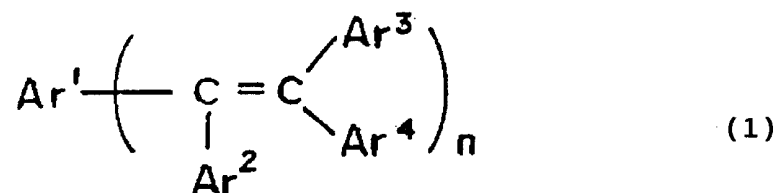
一方、有機発光材料の電子移動度は、正孔移動度の $1/1,000$ 倍よりも大きい値が好ましいが、その理由は、電子移動度が過度に小さくなると、有機発光層の中央付近で正孔と再結合することが困難となり、やはり発光輝度が低下する場合があるためである。

したがって、有機発光層における有機発光材料の正孔移動度 (μ_h) と電子移動度 (μ_e) とが、 $\mu_h/2 > \mu_e > \mu_h/500$ の関係を満足するのがより好ましく、 $\mu_h/3 > \mu_e > \mu_h/100$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

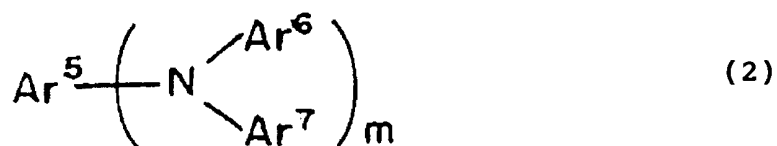
また、第 1 の実施形態において、有機発光層に、下記式 (1) ～ (3) で表されるスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することが好ましい。

このようなスチリル基を有する芳香族環化合物を使用することにより、上述した

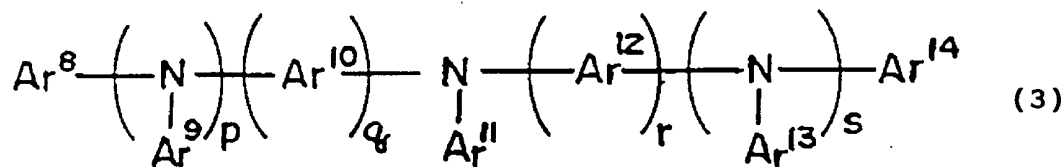
有機発光層における有機発光材料の電子移動度および正孔移動度の条件を容易に満足することができる。



〔一般式（１）中、 Ar^1 は、炭素数が６～５０の芳香族基であり、 Ar^2 、 Ar^3 、および Ar^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が６～５０の芳香族基であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、および Ar^4 の少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数 n は、１～６の整数である。〕



〔一般式（２）中、 Ar^5 は、炭素数が６～５０の芳香族基であり、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ水素原子または炭素数が６～５０の置換しても良い芳香族基であり、縮合数 m は、１～６の整数である。〕



〔一般式（３）中、 Ar^8 および Ar^{14} は、炭素数が６～５０の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が６～５０の芳香族基であり、縮合数 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ０または１である。〕

ここで、前記芳香族基は、好ましくは、核原子数５～４０のアリール基としては、

フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ピレニル、コロニル、ビフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル、ジベンゾクリセニル等が挙げられる。

また、同様に好ましい核原子数 5～40 のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナンスリレン、ピレニレン、コロニレン、ビフェニレン、ターフェニレン、ピローリレン、フラニレン、チオフェニレン、ベンゾチオフェニレン、オキサジアゾリレン、ジフェニルアントラニレン、インドリレン、カルバゾリレン、ピリジレン、ベンゾキノリレン、ジベンゾクリセニレン等が挙げられる。

なお、このような芳香族基は、さらに別の置換基により置換されていても良い。好ましい置換基として、炭素数 1～6 のアルキル基（エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、炭素数 1～6 のアルコキシ基（エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、核原子数 5～40 のアリール基、核原子数 5～40 のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数 5～40 のアリール基を有するエステル基、炭素数 1～6 のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

また、有機発光層に、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体を併用することも好ましい。

また、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料、例えば 4, 4'-ビス（2, 2'-ジフェニルビニル）ビフェニル等をホストとし、当該ホストに青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいはホストと同様の蛍光色素をドーブした材料を併用することも好適である。

②形成方法

次に、有機発光層を形成する方法について説明する。かかる形成方法は特に制限されるものではないが、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB

法（Langmuir-Blodgett 法）、スパッタリング法等の方法を採ることができる。例えば、真空蒸着法により形成する場合、蒸着温度 $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、不活性ガス中、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、成膜速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の条件を採ることが好ましい。

また、結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液状態とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、有機発光層を形成することができる。ここで、好ましい結着剤は、透明樹脂であり、特に好ましい結着剤としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリサルホン等が挙げられる。

③膜厚

有機発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、具体的に $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内の値であることが好ましい。この理由は、有機発光層の膜厚が 5 nm 未満となると、発光輝度や耐久性が低下する場合があります、一方、有機発光層の膜厚が $5 \mu\text{m}$ を超えると、印加電圧の値が高くなる場合があるためである。

したがって、発光輝度や印加電圧の値等とのバランスがより良好となることから、有機発光層の膜厚を $10 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $20 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

（２）半導体層

①構成材料

半導体層の構成材料としては、単結晶材料でなければ使用可能であるが、大別して、下記のカルコゲナイド材料、金属酸化物の非縮退半導体および有機半導体材料が好ましい。このような有機半導体材料から半導体層を構成することにより、大面積化を容易に図ることができる。また、これらの非単結晶材料から構成された半導体層であれば、透明性が高く、半導体層から外部に光を取り出した場合に光量を多くすることができる。

より具体的に言えば、カルコゲナイド材料としては、 ZnS 、 ZnSe 、 CdS 、 CdTe 、 ZnTe 、 MgS 、 MgSe 、 ZnSSe 、 ZnMgSSe 、 ZnCdSSe 、および ZnTeSe からなる群から選択される少なくとも一つが挙げられ

る。

これらのカルコゲナイド材料が、 $ZnSSe$ の三元系カルコゲナイド材料である場合、 ZnS_xSe_y ($x+y=1$, $0<x<1$, $0<y<1$) で表される範囲で、混晶化が可能である。また、 $ZnMgSSe$ の四元系カルコゲナイド材料の場合、 $Zn_pMg_gS_xSe_y$ ($p+g=1$, $0<p<1$, $0<g<1$, $x+y=1$, $0<x<1$, $0<y<1$) で表される範囲で、混晶化が可能である。

さらに、カルコゲナイド材料に、アクセプター材料やドナー材料をドーピングして、半導体層を低抵抗化することも好ましい。ここで、アクセプター材料は、半導体層において正孔を作り出すために添加される化合物であり、一方、ドナー材料は、半導体層において電子を作り出すために添加される化合物である。より具体的には、アクセプター材料またはドナー材料として、 Li 、 Cu 、 Na 、 Ag 、 N 、 F 等をドーピングすることが好ましい。

なお、このようなアクセプター材料やドナー材料の添加量については、特に制限されるものではないが、具体的に、 $0.01\sim 5$ モル%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる添加量が 0.01 モル%未満となると、添加効果が発現しない場合があるためであり、一方、かかる添加量が 5 モル%を超えると、凝集してしまい、均質な半導体層を形成することが困難となる場合があるためである。したがって、アクセプター材料やドナー材料の添加量を $0.1\sim 2$ モル%の範囲内の値とすることがより好ましい。

また、金属酸化物の非縮退半導体としては、 Al 、 Sn 、 Zn 、 In 、 Cd 、 Mg 、 Si からなる群から選択される少なくとも一つが挙げられる。

これらの金属酸化物の非縮退半導体（電荷濃度 $1\times 10^{20}cm^{-3}$ 未満）は、通常、三元系や四元系で用いられるが、ドーパント量や酸素空孔量を制御したり、あるいは組成比を制御することにより、好ましい電荷濃度や比抵抗値の範囲内の値とすることができる。例えば、 SnO_2 および Al の組み合わせは、通常、縮退半導体として用いられているが、 Al をドナー不純物として $3\sim 10$ 原子%添加することにより、非縮退半導体とすることができる。さらに、 $InZnO$ は、通常、縮退半導体として用いられているが、 Si 、 Mg 、 Al をドナー不純物として $1\sim 20$ 原子%添加することにより、非縮退半導体とすることができる。

また、有機半導体材料の好ましいものの一つは、非晶質カーボンやダイヤモンド

カーボンが挙げられる。

これらの有機半導体材料は、水素原子をさらに含有しても良いし、あるいは、ボロン、リンなどのアクセプター性材料またはドナー性材料を添加して、p型あるいはn型の半導体材料とすることも好ましい。

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、非単結晶材料が、導電性共役ポリマー、酸化剤添加ポリマー、還元剤添加ポリマー、酸化剤添加低分子化合物、または還元剤添加低分子化合物であることも好ましい。

このような導電性共役ポリマーとしては、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体（特開平8-48858号公報および特開平7-90060号公報参照）、酸化剤を添加するポリマーまたは低分子化合物としては、アリールアミンまたは含チオフェンオリゴマーを主鎖または側鎖に含有するポリマーなどを用いることができる。また、還元剤を添加されるポリマーまたは低分子化合物としては、含窒素複素環を有する化合物がある。

なお、ポリマーや低分子化合物に添加する酸化剤としては、ルイス酸、例えば、塩化鉄、塩化アンチモン、塩化アルミニウム等が挙げられる。同様に、ポリマーや低分子化合物に添加する還元剤としては、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ化合物、アルカリ土類化合物、または希土類化合物等が挙げられる。さらに、これらの化合物には、前記したアルカリ金属、またはアルカリ土類金属の有機錯体（配位子が有機物）も含まれる。

②半導体層の特性

また、半導体層から外部に光を効果的に取り出せることから、半導体層の光透過率を10%以上の値とすることが好ましく、50%以上の値とすることがより好ましく、70%以上の値とすることがさらに好ましい。

また、半導体層の発光輝度の値を大きくすることができることから、バンドギャップ（エネルギーギャップ）を2.7 eV以上の値とすることが好ましい。

この理由は、バンドギャップを2.7 eVより大きな値とすることにより、優れた電子障壁効果または正孔障壁効果が得られることより、電子または正孔が有機発光媒体を超えて半導体層へ移動することが少なくなる。そのため、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子の発光輝度を高めることができる。

また、半導体層における電荷濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とするのが好ましい。

この理由は、半導体層の電荷濃度が $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 未満となると、駆動電圧が著しく高くなり、発光が不均一となる場合があるためであり、一方、半導体層の電荷濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えると、金属として作用する場合が生じ、有機発光媒体で生じる励起状態が失活しやすくなる場合があるためである。

したがって、半導体層の電荷濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

また、半導体層の比抵抗値を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、半導体層の比抵抗値が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となると、金属として作用する場合が生じ、有機発光媒体で生じる励起状態が失活しやすくなる場合があるためであり、一方、半導体層の比抵抗値が $1 \times 10^9 \text{ cm}$ を超えると、駆動電圧が著しく高くなる場合があるためである。

ただし、典型的な大きさの有機EL素子の画素（例えば $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ）を形成し、直流駆動（DC駆動）させる場合には、半導体層の比抵抗値を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。半導体層の比抵抗値をこのような範囲内の値とすることにより、より均一な発光を得ることができる。

また、典型的な大きさの有機EL素子の画素を形成し、パルス駆動させる場合には、半導体層の比抵抗値を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。半導体層の比抵抗値をこのような範囲内の値とすることにより、デューティ比に応じて、所定時間内に大電流を流すことができる。

③膜厚

半導体層の膜厚を $1 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、半導体層の膜厚が 1 nm 未満となると、連続膜でなくなる場合があるためであり、一方、半導体層の膜厚が 700 nm を超えると、光取り出しの効率が低下する場合があるためである。

したがって、半導体層の膜厚を $5 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

(3) 電極

本発明によれば、陽極と陰極とが実質的に対向しておらず、半導体層から外部に光を取り出すことができるため、光透過率等の観点からの種類制限を著しく低減させることができる。なお、本発明においては、これら陽極および陰極のいずれか一方を第1の電極とし、もう一方を第2の電極とするものとする。したがって、第1の電極を陽極とし、第2の電極を陰極とすることもでき、あるいは、第1の電極を陰極とし、第2の電極を陽極とすることもできる。

以下、電極に用いる材料の例を挙げるが、第2の電極は前述の半導体層への注入を良好にできるならば各種金属または電気伝導性化合物が用いられることができる。

ただし、第2の電極としての陽極または陰極より、正孔や電子が注入されると、これらの電荷は、半導体層の縁部である電気接続箇所を通過して、面積が大きい半導体層へと移動するのであり、そのため、当該電気接続箇所の接続抵抗を考慮して、第2の電極の構成材料を選定することが好ましい。

①陽極

陽極としては、仕事関数の大きい（例えば、 4.0 eV 以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド（ITO、Indium Tin Oxide）、インジウム亜鉛オキサイド（IZO、Indium Zinc Oxide）、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

また、陽極の膜厚も特に制限されるものではないが、 $10\sim 1,000\text{ nm}$ の範囲内の値とするのが好ましく、 $10\sim 200\text{ nm}$ の範囲内の値とするのがより好ましい。

②陰極

一方、陰極には、仕事関数の小さい（例えば、 4.0 eV 未満）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀、タングステン、タンタルータングステン合金、チタン、クロム、アルミニウムータングステン合金、アルミニウムーチタン合金等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

また陰極の膜厚も特に制限されるものではないが、 $10\sim 1,000\text{ nm}$ の範囲

内の値とするのが好ましく、10～200 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

③電極位置

陽極または陰極を、半導体層の縁部と電気接続する第2の電極とした場合の、この第2の電極の位置や接続構造について、第1図～第11図を参照しながら説明する。ここで、電気接続とは、陽極または陰極を半導体層に連結または接触することにより、通電が可能な状態となる接続のことである。そのため、接続抵抗を1 k Ω 以下の値とすることが好ましく、100 Ω 以下の値とすることがより好ましい。

ただし、本発明における第2の電極の位置や接続構造は、第1図～第11図に示す位置に限られるものではなく、これらの構造等を適宜組み合わせたものであっても良く、さらに半導体層の縁部と電気接続可能な位置であれば、図示した以外の位置であっても良い。

第1図は、一部上述したように、第1の実施形態の有機EL素子100における第2の電極16の位置を示しており、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18に凹部20が設けてあり、この凹部20内に陽極（第2の電極）16が形成されている。

このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16と半導体層14との間の電気接続箇所を大面積としたり、ショートが発生を防止したり、さらには、外部との電気接続が容易となる。また、このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16の上面と、半導体層14の上面とが一致して平坦となるため、絶縁性等の処理が容易となる。

第2図は、第1の実施形態の変形例（その1）の有機EL素子102における第2の電極16の位置を示しており、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18の表面に、陽極（第2の電極）16が形成されている。このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16と半導体層14との間の電気接続箇所を大面積とすることができる。また、第2の電極16と、有機発光媒体12との間の距離を長くすることができるため、ショートが発生を有効に防止することができる。さらに、第1の電極10と、第2の電極16とは、それぞれ同一方向であって、この第2図では上面方向が露出しているため、これを利用して外部との電気接続が容易となる。

第3図は、第1の実施形態の変形例（その2）の有機EL素子104における第2の電極16の位置を示しており、半導体層14の縁部17から水平方向に延設された延長部18であって、有機発光媒体12が設けられた側と反対側に第2の電極16が形成されていることを示している。

このような位置に第2の電極16を形成すると、第2の電極16と半導体層14との間の電気接続箇所を大面積とすることができ、また、電気絶縁性処理を施すことなく第2の電極16と、有機発光媒体12との間のショート発生を有効に防止することができる。なお、この例でも、第1図に示されたものと同様の理由により、延長部18に凹部22が設けられており、この中に第2の電極16が形成されている。

第4図は、第1の実施形態の変形例（その3）の有機EL素子106における第2の電極16の位置を示しており、第2の電極16が、半導体層の縁部（側端）17に対し、直接的に形成されていることを示している。

このような位置に第2の電極16を形成すると、横方向の有機EL素子106の構成をコンパクトにすることができる。

第5図は、第1の実施形態の変形例（その4）であって、有機EL素子112において2箇所第2の電極16、23が設けられた例を示している。すなわち、第2の電極16、23が、半導体層14の両側における縁部（側端）17に対し、延設部18を介して形成されていることを示している。

このように複数の第2の電極16、23を形成すると、これら第2の電極16、23と、半導体層14における延設部18との接触面積が大きくなり、電子や正孔の注入が容易となる。また、いずれか一方の第2の電極16、23と、半導体層14における延設部18との間で、導通不良が発生したとしても、もう一方の第2の電極16、23により、半導体層14におけるもう一方の延設部18との間の導通を維持することができる。

第6図は、第1の実施形態の変形例（その5）であって、半導体層14の縁部にテーパ24が設けられており、そのテーパ24上に、第2の電極16が形成されていることを示している。

このようにテーパ状に半導体層14および第2の電極16を形成すると、接触面積が大きくなり、電子や正孔の注入が容易となる。

なお、この第1の実施形態の変形例（その5）においては、第6図上、テーパ24が右下がりに形成されていることを示しているが、この逆に、テーパが右上がりに形成されていても良い。また、この第1の実施形態の変形例（その5）においては、第6図上、テーパ24における断面形状が三角形に形成されていることを示しているが、この断面形状が台形であっても良い。

第7図は、第1の実施形態の変形例（その6）であって、第1の電極10側にも半導体層9が設けられた例を示している。すなわち、第1の電極10が、半導体層9の側端における縁部に対して、形成されていることを示している。

このように第1の電極10を形成すると、第1の電極に対する種類制限がなくなる一方、不透明の低抵抗材料が使用できるため、電子や正孔の注入が容易となる。

第8図は、第1の実施形態の変形例（その7）であって、半導体層14の縁部に階段が設けられており、その階段上に、導電層25が形成されており、その導電層25上に第2の電極16が形成されていることを示している。

このように半導体層14および第2の電極16を階段状に接触させるとともに、さらに導電層25を形成することにより、接触面積が大きくなるとともに、低抵抗化が容易となる。

第9図は、半導体層14と第2の電極16との接続状態および接続位置を示している。第9図（a）および（b）が平面図を示しており、第9図（c）および（d）が断面図を示している。

このような形態を採ることにより接触面積が大きくなることから好ましく、あるいは、優れた接続信頼性が得られることから、第9図（a）に示すように半導体層14の先端部を分割構造としたり、第9図（b）に示すように半導体層14の先端部を穴開き構造としたりすることが好ましい。

また、同様の理由から、第9図（c）に示すように半導体層14の先端部に凹部を設けたり、第9図（d）に示すように半導体層14の先端部に山型を形成することも好ましい。

また、第10図は、第1の実施形態の変形例（その8）の有機EL素子108における第2の電極34の位置を示しており、有機発光媒体および第1の電極等を省略した状態で示している。この例では、第2の電極34が、パターン化されてレール状に複数本設けてある。また、半導体層32も第2の電極34に沿って、パター

ン化されてレール状に複数本設けてある。そして、第2の電極34が、半導体層32の縁部（側端）36に沿って電気接続されている

よって、このような位置に第2の電極34を形成すると、第1の電極（図示せず。）と、第2の電極34との間に電圧を印加することにより、半導体層32（図示せず。）での抵抗による電圧減少（電圧降下）を効果的に防ぐことができる。

また、このような位置に第2の電極34を形成した場合、例えば第2の電極34に垂直に第1の電極を配置した場合に、有機EL素子（画素）108をマトリクス状に配置することができる。したがって、大面積の半導体層32の発光面から多くの光量を取り出すことができ、しかも薄型の表示装置を提供することができる。

第11図は、第1の実施形態の変形例（その9）の有機EL素子110における第2の電極40の位置を示しており、第11図（a）は、第2の電極40が、格子状にパターン化されて支持基板42上に形成されていることを平面的に示しており、また、第11図（b）は、この第2の電極40および一部露出した支持基板42を全面的に覆うように半導体層44が設けられていることを断面的に示している。さらに、第11図（c）は、第11図（b）に示す半導体層44上に、全面的に有機発光媒体46が形成され、その上に、パターン化された第1の電極48が形成された有機EL素子110において、記号Tで示される箇所から外部に光が取り出されることを断面的に示している。

したがって、このような位置に第2の電極40を形成すると、第2の電極40と半導体層44との間の電気接続箇所を大面積とすることができ、半導体層での抵抗による電圧減少（電圧降下）を効果的に防ぐことができる。また、このような位置に第2の電極40を形成すると、第1の電極（図示せず。）との配置関係で、有機EL素子（画素）110をマトリクス状に配置することができる。そして、大面積の半導体層44の発光面から多くの光を取り出すことができる。

なお、一画素の中に第2の電極と半導体層とに上記構成を含んでも良い。さらに、第11図に示す構成体をドット（画素の一部）として2次元配列しマトリックス構造としても良い。

（4）支持基板

次に、有機EL素子における支持基板15について説明する。かかる支持基板は、

機械的強度に優れ、水分や酸素の透過性が少ないものであれば、この種の有機EL素子に常用されているものをそのまま用いることができる。具体的には、例えば、厚さ100～2,000 μm のガラス基板やセラミックス基板等を挙げることができる。

また、支持基板上に形成してある半導体層を介して外部に光を取り出す場合には、当該支持基板の光透過率を90%以上の値とすることが好ましく、93%以上の値とすることがより好ましく、98%以上の値とすることがさらに好ましい。

(5) 構成例

第1の実施形態の有機EL素子は、陽極を第2の電極とし、陰極を第1の電極として、実質的に①の構成としてあるが、他の構成要素、例えば正孔注入層や電子注入層と組み合わせて②～④の有機EL素子の構成を採ることも好ましい。

また、陽極を第1の電極とし、陰極を第2の電極とした⑤～⑧の有機EL素子の構成を採ることも好ましい。

以下に、好ましい有機EL素子の構成例①～⑧を具体的に例示する。

- ①基板／半導体層（＋陽極（第2の電極））／有機発光層／陰極（第1の電極）
- ②基板／半導体層（＋陽極）／正孔注入層／有機発光層／陰極
- ③基板／半導体層（＋陽極）／有機発光層／電子注入層／陰極
- ④基板／半導体層（＋陽極）／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極
- ⑤基板／半導体層（＋陰極（第2の電極））／有機発光層／陽極（第1の電極）
- ⑥基板／半導体層（＋陰極）／電子注入層／有機発光層／陽極
- ⑦基板／半導体層（＋陰極）／有機発光層／正孔注入層／陽極
- ⑧基板／半導体層（＋陰極）／電子注入層／有機発光層／正孔注入層／陽極

[第2の実施形態]

次に、本発明の第2の実施形態である有機EL素子の製造方法について第12図(a)～(d)を参照しながら説明する。

第12図(a)～(d)は、第2の実施形態にかかる製造方法の各工程における有機EL素子を模式的に示す説明図である。なお、以下の説明では、有機EL素子の製造方法を中心に説明するものとし、構成材料等については、第1の実施形態で

説明した内容と同様とすることができる。

1 陽極（第2の電極）の形成

第12図（a）は、支持基板15上に、陽極（第2の電極）16を設けた状態を示している。

この陽極16の形成方法は特に制限されるものでないが、例えば、スパッタリング法（蒸着法）と、フォトリソグラフィ法とを組み合わせることで所定位置に形成することができる。具体的には、支持基板15上に、スパッタリング法を用いて全面的に陽極層を形成し、次いで、フォトリソグラフィ法によりパターン化して、将来的に半導体層14の縁部17と電気接続される位置に、正確に陽極16を形成することができる。

なお、支持基板上の陽極形成位置に凹部を設けておき、そこに陽極を形成することにより、支持基板の上面位置と、陽極表面位置とを一致させて、平坦とすることができる。したがって、このように陽極を形成すると、後工程で半導体層を形成した場合に、半導体層の縁部と確実に電気接続することができる。また、このように陽極を形成すると、陽極が電気絶縁性の支持基板内に埋設されることになり、電気絶縁性材料を用いることなく、後工程で形成される有機発光媒体との電気絶縁性を確実に保持することができる。

2 半導体層の形成

第12図（b）は、支持基板15上であって、陽極（第2の電極）16に隣接させて半導体層14を設けた状態を示している。すなわち、陽極16を、端部17において電気接続可能な状態に半導体層14を設けた状態を示している。

この半導体層14の形成方法についても特に制限されるものでないが、例えば、前工程に続いて、スパッタリング法（蒸着法）を実施することにより、所定位置に形成することができる。すなわち、前工程で陽極層をエッチングした後に、レジストを剥離して、さらに半導体層14を全面的に形成し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングすることにより、半導体層14を所定位置に容易かつ短時間に形成することができる。

なお、陽極16と半導体層14を一部重ねた状態、例えば、第3図に示すように凹部22を設けて半導体層14を形成する場合には、さらにフォトリソグラフィ法を用いて、半導体層14を所定位置に形成することも好ましい。

③有機発光媒体の形成

第12図(c)は、半導体層14上に有機発光媒体12を設けた状態を示している。この有機発光媒体12の形成方法も特に制限されるものでないが、例えば、蒸着時に、穴開きマスクを用いることにより所定位置に形成することができる。また、有機発光媒体12を、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、中間界面層等から構成する場合には、各層の形成につき、それぞれ蒸着工程を繰り返すことにより正確に形成することができる。

また、有機発光媒体12を形成する際に、陽極16上に、電気絶縁性層(図示せず)を設けて、陽極を被覆しておくことが好ましい。このように電気絶縁性層を形成することにより、陽極と有機発光媒体との間の電気絶縁性を確実に確保することができる。したがって、有機EL素子を構成した場合のショートやクロストークの発生を有効に防止することができる。

なお、このような電気絶縁性層は、例えば、光硬化性のエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、およびシロキサン系樹脂等から構成するのが好ましい。また、電気絶縁層に代るものとして、例えば、非電荷注入性の半導体層や、金属層が挙げられる。

④陰極(第1の電極)の形成

第12図(d)は、有機発光媒体12上に陰極(第1の電極)10を設け、有機EL素子106を構成した状態を示している。この陰極(第1の電極)10についても、上述したように、例えば、スパッタリング法(蒸着法)と、フォトリソグラフィ法とを組み合わせることで所定位置に形成することができる。

以上説明したように、第2の実施形態では、半導体層14の形成を、陽極16の形成後に行っているが、この逆の順序で実施することも好ましい。すなわち、先に半導体層14を形成し、次いで陽極16を形成することにより、例えば、第1図、第2図および第10図に示すような有機EL素子100、102、108を容易に作製することができる。また、基板上に第2の電極を形成する場合の他、第1の電極を基板上に設け、さらに有機発光媒体半導体層を設けた後、半導体層の縁部に第2の電極を設けても良い。

実施例

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

[実施例 1]

(1) 有機 EL 素子の作製

①陰極（第 2 の電極）の形成

厚さ 1.1 mm、縦 200 mm、横 200 mm の透明なガラス基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、 N_2 （窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）およびオゾンを用いてさらに 10 分間洗浄した。次いで、洗浄したガラス基板上に、スパッタリング装置（日本真空技術（株）製）を用いて、Al/Si 合金（Si 濃度：1 原子%）からなる薄膜（膜厚 100 nm）を形成した。この Al/Si 合金薄膜を、フォトリソグラフィを用いて、第 11 図（a）に示すように格子状にパターン化（線幅：20 μm 、格子ピッチ：320 μm ）した。したがって、陰極（第 2 の電極）を、半導体層の縁部にて、電気接続した構成とすることができる。

②半導体層の形成

陰極が形成されたガラス基板に対し、アルゴンプラズマ洗浄を施した後、このガラス基板上に、真空蒸着装置（日本真空技術（株）製）を用いて、膜厚 150 nm の ZnSe と $ZnCl_2$ を同時蒸着して n 型半導体層を形成した。また、ZnSe の蒸着は、真空度 1×10^{-6} Torr (1.33×10^{-4} Pa)、加熱温度 760 ~ 780 °C の条件で行い、 $ZnCl_2$ の蒸着は、半導体層の比抵抗値が $3 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ となるように行った。

なお、4 端子法にて半導体層の電荷濃度を測定し、 $5 \times 10^{15} cm^{-3}$ であることを確認した。

③有機発光媒体の形成

次いで、以下の構成材料を各膜厚となるように順次に蒸着し、有機発光媒体を形成した。なお、Alq は発光層、NPD は正孔輸送層、TPD74 は正孔注入層、CuPc は中間界面層としてそれぞれ機能する。

Alq（8-ヒドロキシキノリンの Al 錯体）：60 nm

NPD（N, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジン）：20 nm

TPD74（4, 4'-ビス（N, N'-ジ（m-トリル）アミノ）-4''-フ

エニルトリフェニルアミン) : 20 nm
CuPc (銅フタロシアニン) : 20 nm

④陽極 (第1の電極) の形成

最後に、陽極 (第1の電極) として、Auを20 nm、Alを100 nmの膜厚に蒸着し、実施例1の有機EL素子を得た。

(2) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、陽極 (第1の電極) と陰極 (第2の電極) との間に、DC 7 Vの電圧を印加したところ、半導体層を介して、緑色発光が得られた。そして、 3 mA/cm^2 の電流が流れ、その際の発光輝度は 54 cd/m^2 であった。さらに、初期発光輝度を 100 cd/m^2 として定電流駆動したところ、480時間の半減寿命が得られた。

[実施例2]

(1) 有機EL素子の作製

①陽極 (第2の電極) の形成

実施例1と同様に、格子状にパターン化 (線幅: $20 \mu\text{m}$ 、格子ピッチ: $320 \mu\text{m}$) されたAl/Si合金薄膜を形成して、陽極 (第2の電極) とした。

②半導体層の形成

陽極が形成されたガラス基板をアルゴンプラズマ洗浄した後、この基板の上に、真空蒸着装置 (日本真空技術 (株) 製) を用いて、膜厚が30 nmとなるようにCdSとCuとを同時蒸着してp型半導体層を形成した。また、かかる蒸着は、真空度 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ($1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)、基板温度 160°C の条件で行い、Cuの蒸着は、半導体層の比抵抗値が $2 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$ となるように行った。また、4端子法にて半導体層の電荷濃度を測定し、 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であることを確認した。

なお、応用物理, 31, 1770 (1992年) に記載されているように、別途、得られたCdSおよびCuの組み合わせからなる半導体層は、p型半導体としての特性を示すことを確認した。

③有機発光媒体の形成

次いで、実施例1で使用したTPD74、NPDおよびAlqを順次に蒸着して、

それぞれの膜厚を200 nm、20 nm、および60 nmとした有機発光媒体を形成した。なお、TPD74は、正孔注入層、NPDは、正孔輸送層、Alqは、発光層としてそれぞれ機能する。

④陰極（第1の電極）の形成

最後に、陰極（第1の電極）として、LiF（0.5 nm）を蒸着し、次いで、Alを200 nmの膜厚に蒸着し、実施例2の有機EL素子を得た。

（2）有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、陰極（第1の電極）と陽極（第2の電極）との間に、DC7 Vの電圧を印加したところ、半導体層を介して、緑色発光が得られた。そして、 2.7 mA/cm^2 の電流が流れ、その際の発光輝度は 32 cd/m^2 であった。さらに、初期発光輝度を 100 cd/m^2 として定電流駆動したところ、620時間の半減寿命が得られた。

[実施例3]

（1）有機EL素子の作製

実施例3では、有機半導体層の効果を検討した。すなわち、実施例2におけるCdSとCuの組み合わせからなる半導体層の代りに、半導性を示す高分子であるPEDOT（3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン、バイエル社製）からなる膜厚70 nm半導体層を、水溶液の状態でスピンコートした後、120℃で、真空乾燥して形成したほかは、実施例2と同様に有機EL素子を作製した。

（2）有機EL素子の評価

陰極（第1の電極）と陽極（第2の電極）との間に、DC7 Vの電圧を印加したところ、 5.2 mA/cm^2 の電流が流れ、半導体層を介して、発光輝度が 180 cd/m^2 の緑色発光が得られた。そして、初期発光輝度を 100 cd/m^2 として定電流駆動したところ、790時間の半減寿命が得られた。得られた結果を表1に示す。

なお、半導体層の面抵抗を測定したところ、 $1.6 \text{ k}\Omega$ であり、比抵抗は $1.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[比較例 1]

(1) 有機EL素子の作製

実施例 1 における格子状にパターン化（線幅： $20\ \mu\text{m}$ 、格子ピッチ： $320\ \mu\text{m}$ ）されたAl/Si合金薄膜（陰極）を形成しなかったほかは、実施例 1 と同様に有機EL素子を作製した。

(2) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、半導体層と陽極（第 1 の電極）との間に、DC 7 V の電圧を印加したところ、半導体層に給電した付近にて、直径 5 mm 程度のスポット的な発光しか得られなかった。

すなわち、陰極を設けず、 $3 \times 10^3\ \Omega \cdot \text{cm}$ と高抵抗の半導体層に電圧を直接印加しても、ほとんど発光せず、有機EL素子として機能しないことを確認した。

[比較例 2]

(1) 有機EL素子の作製

実施例 1 におけるAl/Si合金薄膜（陰極）を格子状にパターン化せずに、全面的に形成したほかは、実施例 1 と同様に有機EL素子を作製した。

(2) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子において、Al/Si合金薄膜とAu/Al（陰極）との間に、DC 7 V の電圧を印加したところ、 $3.6\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、発光輝度は、 $0.6\ \text{cd}/\text{m}^2$ であった。すなわち、外部に取り出せる光量が、実施例 1 と比較すると、 $1/50$ 程度に低下したが、全面的に形成した陰極および半導体層を介して外部に光を取り出すと、陰極および半導体層にEL発光が吸収されるためと思われる。

したがって、実施例 1 のようにAl/Si合金薄膜（陰極）をパターン化して、半導体層の縁部に対して電気接続することの優位性が確認された。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
第 2 の電極	パターン 陰極	パターン 陽極	パターン 陽極	無し	非パターン 陰極
半導体層	ZnSe/ZnCl ₂	CdS/Cu	PEDOT	ZnSe/ZnCl ₂	ZnSe/ZnCl ₂
E L 発光 取出面	半導体層	半導体層	半導体層	半導体層	陰極/ 半導体層
発光輝度 (cd/m ²)	5 4	3 2	1 8 0	発光せず	0. 6
半減寿命 (時間)	4 8 0	6 2 0	7 9 0	0	0

産業上の利用性

本発明の有機 E L 素子によれば、第 1 の電極（陽極または陰極）と非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体を設け、かつ、半導体層の縁部に第 2 の電極（陰極または陽極）を電気接続することにより、第 1 の電極と第 2 の電極とを実質的に対向させる必要がなくなった。したがって、以下のような効果が得られるようになった。

①第 1 の電極と、第 2 の電極とが実質的に対向しておらず、半導体層から E L 発光を外部に取り出すことができるようになった。

したがって、従来、光透過率等の関係で使用することができなかった電極材料を使用することができ、選択範囲が著しく広がった。例えば、低抵抗の金属材料を使用することができるようになり、したがって、低電圧駆動が可能であり、消費電力が低く、しかも、応答速度が速い有機 E L 素子を提供することができるようになった。

また、半導体層から E L 発光を取り出した場合であっても、第 2 の電極が半導体層の縁部に設けてあるため、第 2 の電極が遮光部材とならず、効率的に E L 発光を外部に取り出すことができるようになった。

さらに、光透過率等の関係で、従来、半導体単結晶において吸収され、取り出しが困難であった青色発光についても、効率的に外部に取り出すことができるようになった。

②非単結晶材料から半導体層を形成しているため、大面積の半導体層を効率的に形成することができるようになった。したがって、このような半導体層上に有機発光媒体等を形成することにより、均一な特性を有し、かつ大面積の有機EL素子を提供することができるようになった。

③第2の電極の位置が有機発光媒体の横方向に設けてあるため、第2の電極と第1の電極の短絡が防げるようになった。すなわち短絡は素子の表示欠陥となるので、本発明の構成によりこのような表示欠陥を有効に取り除くことができるようになった。

④半導体層に無機半導体材料を用いた場合には、耐熱性や耐久性に優れており、例えば、1000時間以上の長時間駆動をさせても、半導体層と第2電極とが剥離することなく、しかも、発光輝度の劣化が少ない有機EL素子を提供することができるようになった。

また、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、第2の電極を形成する工程と、非単結晶材料を用いて第2の電極の縁部に接続可能な位置に、半導体層を形成する工程と、有機発光媒体を形成する工程と、第1の電極を形成する工程と、を含むことにより、各形成工程順序の選択性が広がった。また、非単結晶材料を半導体層に使用することから、均一な特性を有し、かつ大面積の有機EL素子を容易に製造することができるようになった。さらに、第1の電極と第2の電極とを対向させて形成する必要がなくないため、取り出し光量を多くすることができるとともに、幅広い電極材料を使用することができるようになった。

請 求 の 範 囲

1 陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、

陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、

第1の電極と非単結晶材料からなる半導体層との間に有機発光媒体が設けてあるとともに、前記半導体層の縁部に対して第2の電極が電気接続してあ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。

2 前記第2の電極が、前記半導体層の縁部から水平方向に延設された延長部に対して電気接続してあ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。

3 前記第2の電極が、前記半導体層の縁部に対して、2箇所以上で電気接続してあることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4 前記第2の電極が、格子状またはくし形状にパターン化してあることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5 前記非単結晶材料が、ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、およびZnTeSeからなる群から選択される少なくとも一つのカルコゲナイド材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6 前記非単結晶材料が、Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Siからなる群から選択される少なくとも一つの金属酸化物の非縮退半導体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7 前記非単結晶材料が、非晶質カーボンまたはダイヤモンドライクカーボンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8 前記非単結晶材料が、導電性共役ポリマー、酸化剤添加ポリマー、還元剤添加ポリマー、酸化剤添加低分子化合物、または還元剤添加低分子化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9 前記半導体層のバンドギャップを2.7 eV以上の値とすることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 前記半導体層の厚さを1～700 nmの範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11 前記半導体層の比抵抗を $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12 前記半導体層の電荷濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13 前記半導体層の光透過率を10%以上の値とすることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

14 前記第2の電極と、前記有機発光媒体との間に、電気絶縁部が設けてあることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15 前記第2の電極と、前記半導体層との間に、導電層が設けてあることを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

16 前記半導体層からEL発光を外部に取り出す構成としてあることを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

17 前記第2の電極の補助電極が設けてあることを特徴とする請求項1～16のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

18 陽極と、半導体層と、有機発光媒体と、陰極とを含む有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

前記陽極または陰極のいずれか一方の電極を第1の電極とし、もう一方の電極を第2の電極としたときに、

前記第2の電極を形成する工程と、

非単結晶材料を用いて前記第2の電極の縁部に接続できる位置に、前記半導体層を形成する工程と、

前記有機発光媒体を形成する工程と、

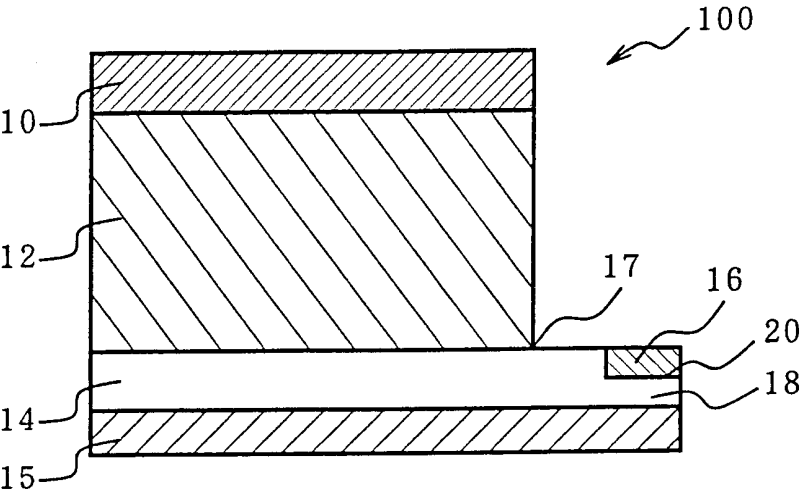
前記第1の電極を形成する工程と、

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表示素子の製造方法。

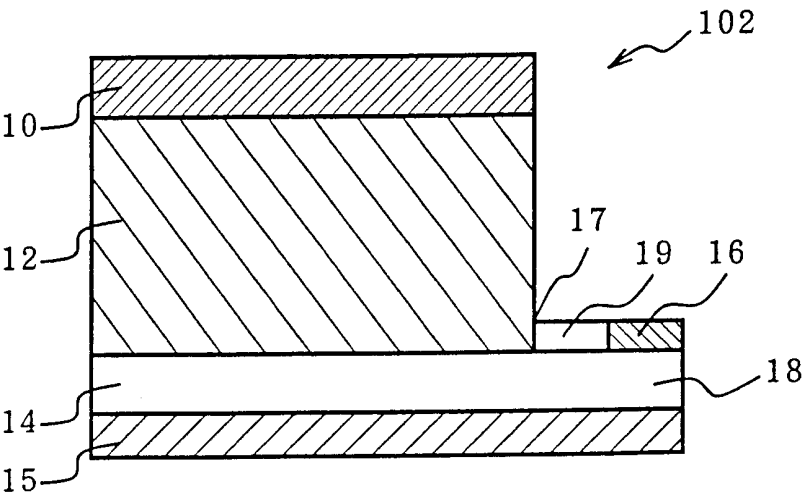
19 前記第2の電極を形成する工程において、パターン化する工程を含むことを特徴とする請求項18に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

20 前記第2の電極を被覆するための電気絶縁膜、または非注入性の半導体層もしくは金属層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項18または19に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

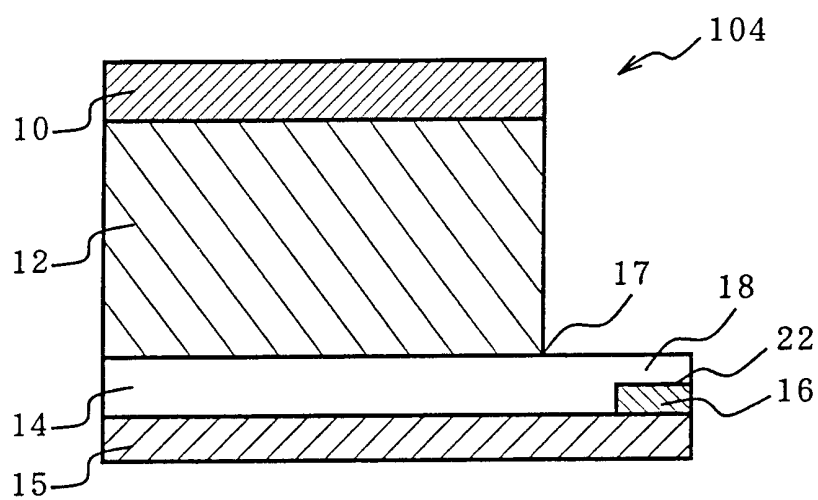
第1図



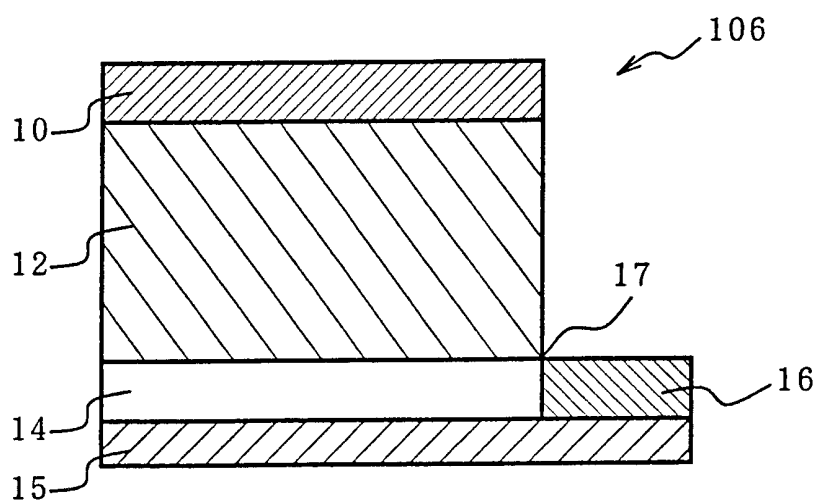
第2図



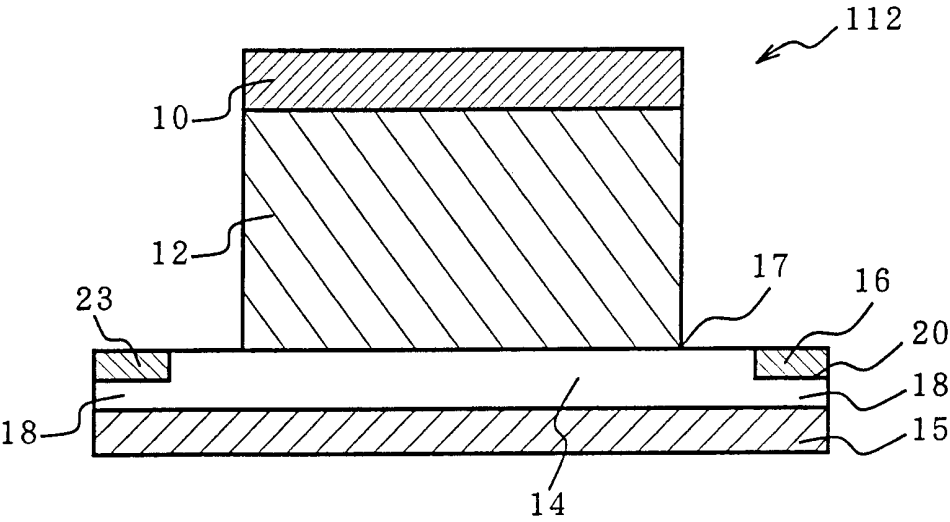
第3図



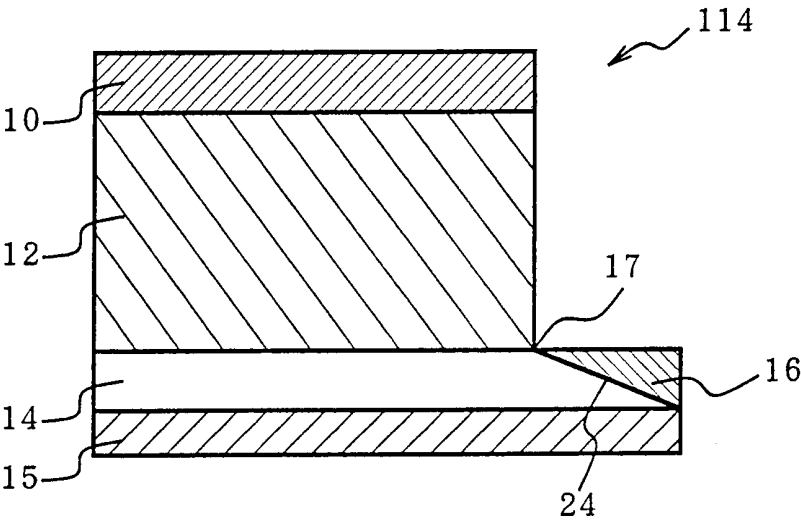
第4図



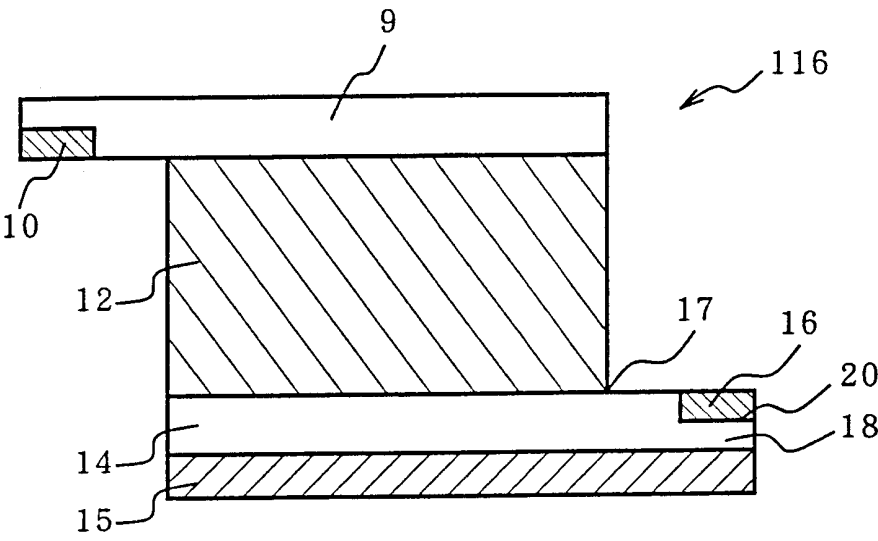
第 5 図



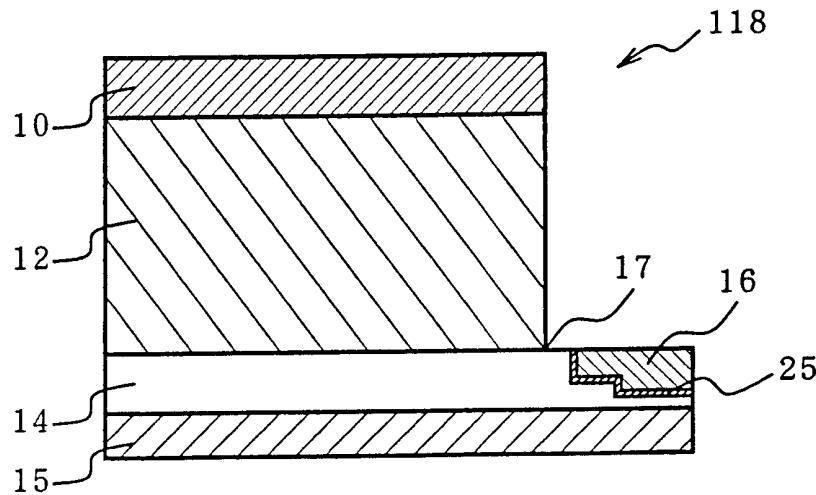
第 6 図



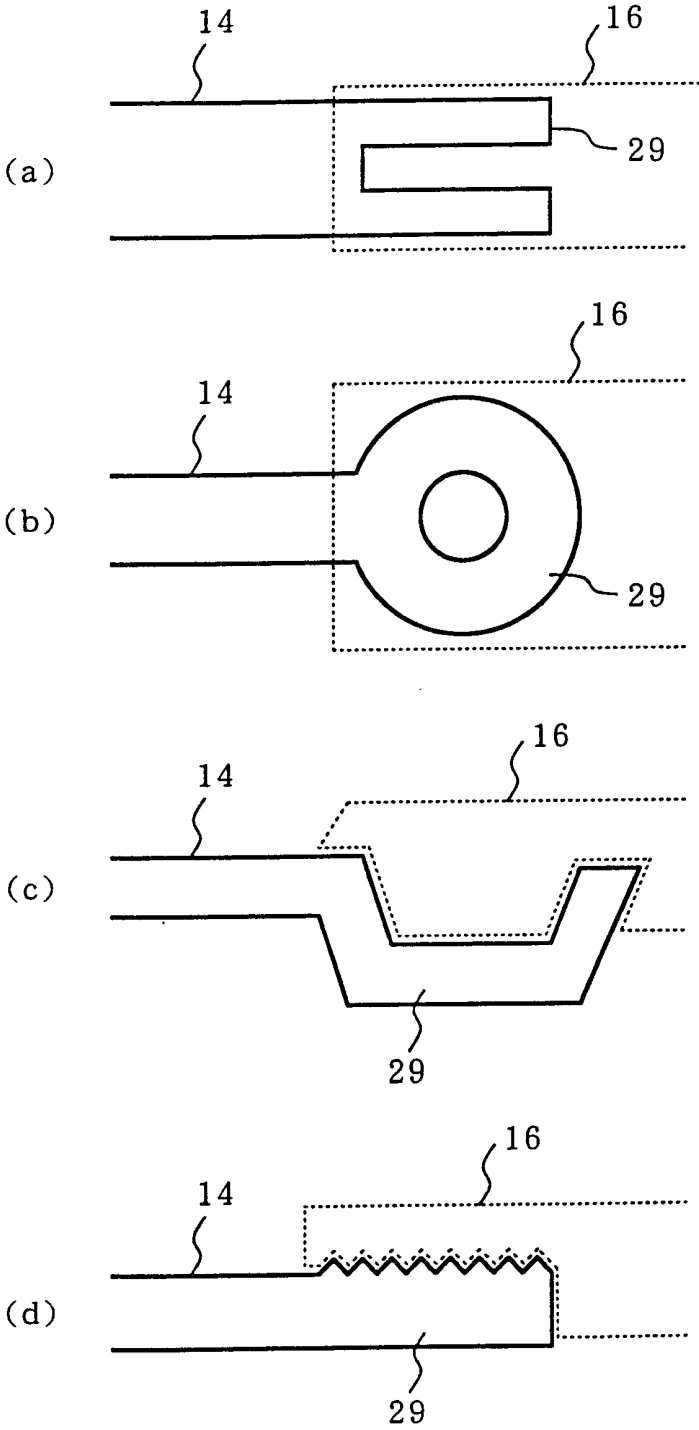
第 7 図



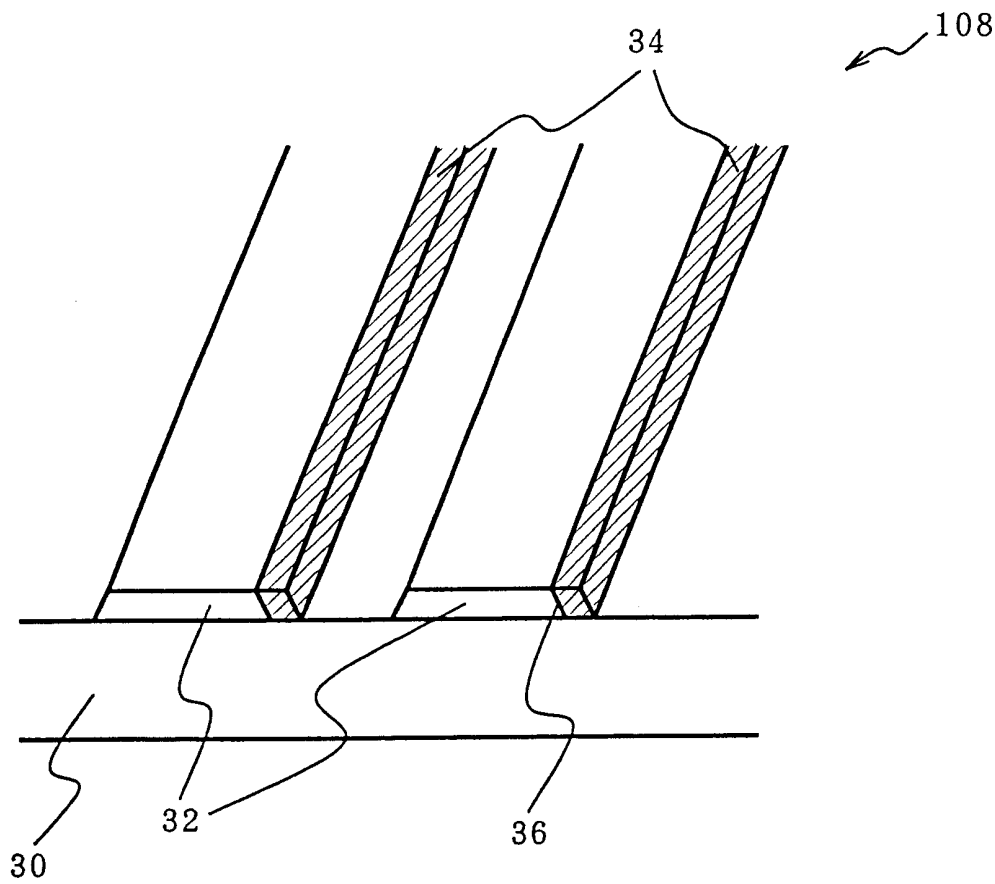
第 8 図



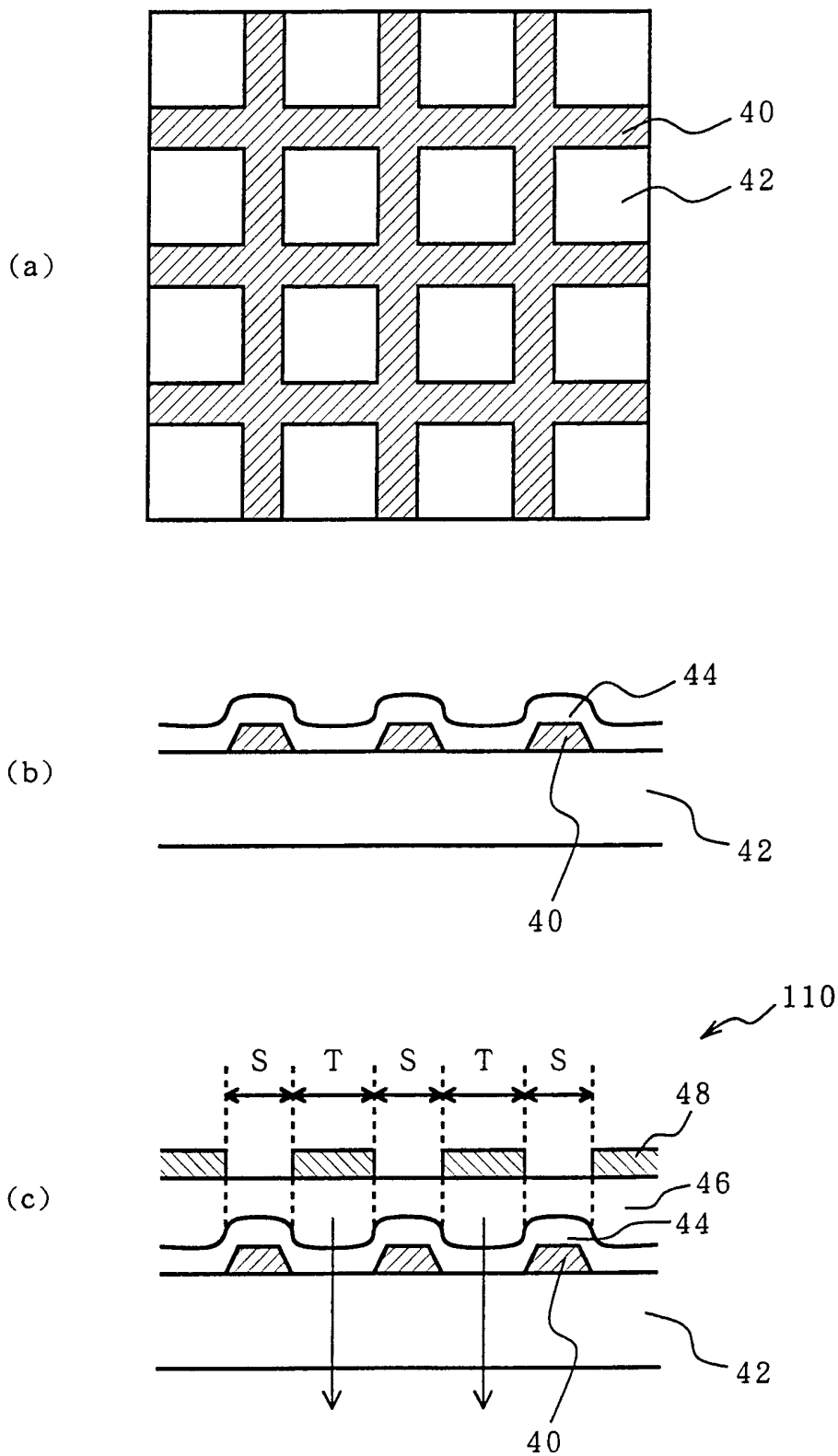
第 9 図



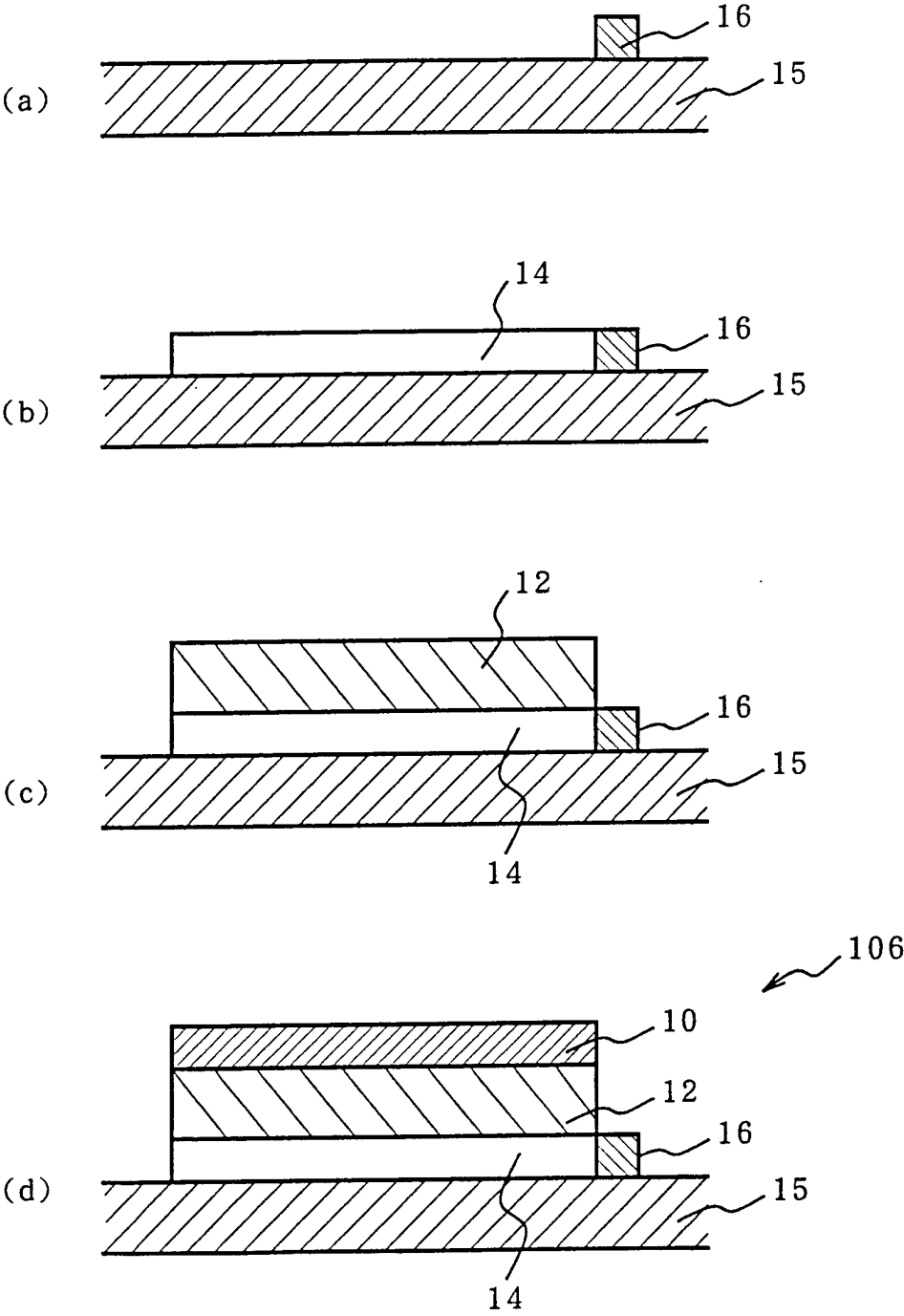
第 1 0 図



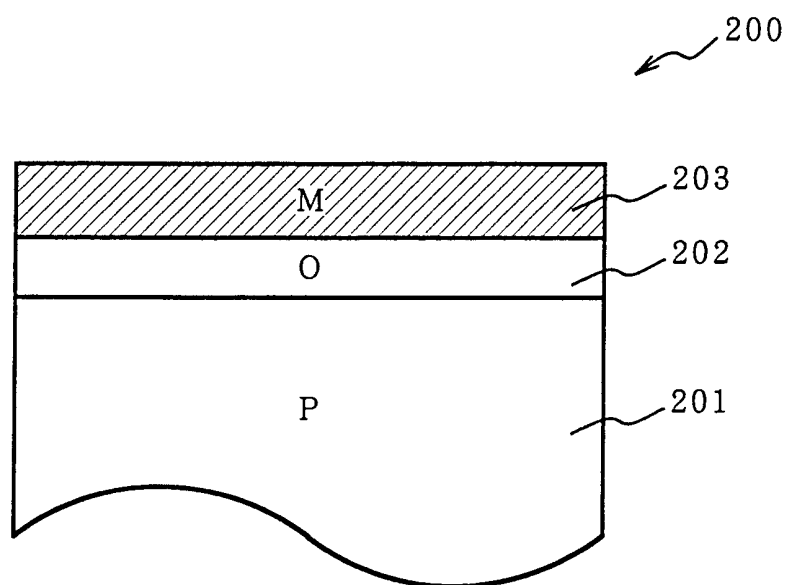
第 1 1 図



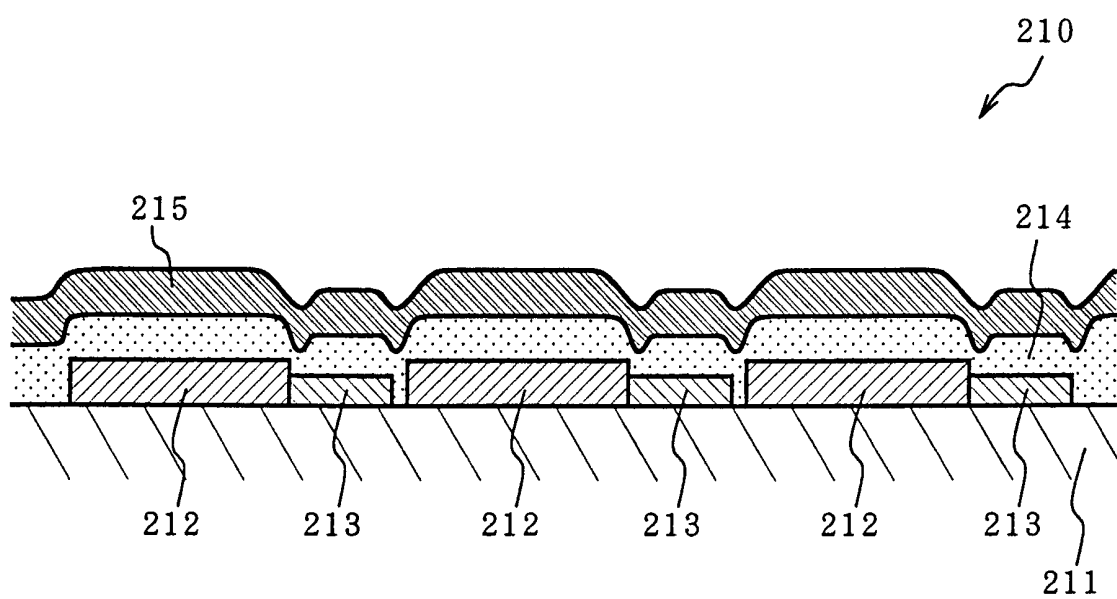
第 1 2 図



第 1 3 図



第 1 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05B 33/26, H05B 33/28, H05B 33/14

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 H05B 33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

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	WO, 97/34447, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 September, 1997 (18.09.97), Full text & EP, 888035, A1	1-20
Y	WO, 97/47050, A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION), 11 December, 1997 (11.12.97), Full text & JP, 11-511895, A	1-20
A	JP, 4-14215, A (NKK Corporation), 20 January, 1992 (20.01.92) (Family: none)	1-2
A	JP, 60-12696, A (NEC Corporation), 23 January, 1985 (23.01.85) (Family: none)	20
A	US, 5399936, A (Pioneer Electronic Corporation), 21 March, 1995 (21.03.95) & JP, 5-307997, A	1



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 document 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
16 June, 2000 (16.06.00)Date of mailing of the international search report
27 June, 2000 (27.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02796

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-91083, A (Sony Corporation), 31 March, 2000 (31.03.00) (Family: none)	1

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02796

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B 33/26、 H05B 33/28、 H05B 33/14

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. Cl⁷ H05B 33/00-33/28

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 1940-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000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	WO, 97/34447, A1 (出光興産株式会社) 18. 9月. 1997 (18.09.97) 全文 & EP, 888035, A1	1-20
Y	WO, 97/47050, A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 11. 12月. 1997 (11.12.97) 全文 & JP, 11-511895, A	1-20

☒ 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

16.06.00

国際調査報告の発送日

27.06.00

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)

今関 雅子

3X

9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3371

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
A	J P, 4-14215, A (日本鋼管株式会社) 20. 1月. 1992 (20.01.92) (ファミリーなし)	1-2
A	J P, 60-12696, A (日本電気株式会社) 23. 1月. 1985 (23.01.85) (ファミリーなし)	20
A	US, 5399936, A (Pioneer Electronic Corporation) 21. 3月. 1995 (21.03.95) & J P, 5-307997, A	1
A	J P, 2000-91083, A (ソニー株式会社) 31. 3月. 2000 (31.03.00) (ファミリーなし)	1