

(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2004-335136

(P2004-335136A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/14

F I

H05B 33/22

H05B 33/14

B

A

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-125312 (P2003-125312)

(22) 出願日 平成15年4月30日 (2003.4.30)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三

(74) 代理人 100096965

弁理士 内尾 裕一

(72) 発明者 木村 俊秀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 DB03 FA01

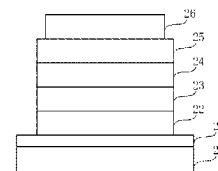
(54) 【発明の名称】 有機発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機発光素子の製造における歩留まり低下や製造コストの増大を防ぐ。

【解決手段】取り扱いが容易なドーパントを有する有機発光素子を提供する。具体的には、陰極電極26と電気的に実質接している有機化合物層25が少なくとも有機化合物とカリウム塩とから構成され、前記カリウム塩がカリウムカルボン酸塩である。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電氣的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカリウム塩とから構成され、前記カリウム塩がカリウムカルボン酸塩であることを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極と陰極間に少なくとも一層の有機化合物層を備える有機発光素子に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

図1は一般的な有機発光素子の積層構造を示す模式図である。図中、1は基板、2は陽極、3は正孔輸送層、4は発光層、5は電子輸送層、6は電子注入層、7は陰極をそれぞれ表している。このような有機発光素子の電子注入効率を向上させるために、電子注入層6に、ドナー（電子供与性）ドーパントとして機能する金属を有する有機層が設けられているものもある（例えば、特許文献1参照）。また同じ目的で、電子注入層6に、金属酸化物あるいは金属塩をドーパントとして有する有機層が設けられているものもある（例えば、特許文献2参照）。 20

【0003】

【特許文献1】

特開平10-270171号（第2頁、第9-13行、第1図）

【特許文献2】

特開平10-270172号（第2頁、第2-7行、第1図）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

以上に述べた従来の有機発光素子では、電子注入効率を向上させるために、電子注入層に仕事関数が小さい金属や、それら金属を含む金属酸化物、金属塩を前記ドーパントとして用いることが望ましい。しかし仕事関数が小さい金属は一般的に反応性が高く、取り扱いが困難である。また、そのような金属を含む金属酸化物や金属塩にも大気中での取り扱いが困難なものが多い。仕事関数が小さい金属を含む金属酸化物や金属塩の中には一部大気中での取り扱いが可能なものもあるが、その安定性のために、電子注入層のドーパントとして有機層中に導入することが難しい場合がある。以上のように、これら化合物のドーパントとしての取り扱いの難しさが、有機発光素子の製造において歩留まり低下や製造コストの増大の原因となっていた。 30

【0005】

【課題を解決するための手段】

よって本発明は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電氣的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカリウム塩とから構成され、前記カリウム塩がカリウムカルボン酸塩であることを特徴とする有機発光素子を提供する。 40

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に係る有機発光素子は、

（1）陽極及び陰極からなる一対の電極と、前記一対の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電氣的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカリウム塩とから構成され、前記カリウム塩がカリウムカルボン酸塩であることを特徴とする有機発光素子である。 50

【 0 0 0 7 】

また(2)前記カリウムカルボン酸塩がギ酸カリウム、酢酸カリウム、シュウ酸カリウム、フマル酸カリウム、安息香酸カリウム、フタル酸カリウム、クエン酸カリウム、ジクロロ酢酸カリウム、トリフロロ酢酸カリウムの中から少なくとも1つ選択されることを特徴とする(1)に記載の有機発光素子も好ましい。

【 0 0 0 8 】

また(3)陽極及び陰極からなる一对の電極と、前記一对の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電気的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカルシウム塩とから構成され、前記カルシウム塩がカルシウムカルボン酸塩であることを特徴とする有機発光素子も好ましい。

10

【 0 0 0 9 】

また(4)前記カルシウムカルボン酸塩がギ酸カルシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、フマル酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フタル酸カルシウムの中から少なくとも1つ選択されることを特徴とする(3)に記載の有機発光素子も好ましい。

【 0 0 1 0 】

また(5)陽極及び陰極からなる一对の電極と、前記一对の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電気的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカリウム塩とから構成され、前記カリウム塩がカリウムアルコキシドであることを特徴とする有機発光素子も好ましい。

20

【 0 0 1 1 】

また(6)前記カリウムアルコキシドがカリウムエトキシド、カリウムプロポキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムブトキシド、カリウム - t e r t - ブトキシド、カリウム - 1 - メチルプロポキシド、カリウム - 2 - メチルプロポキシドの中から少なくとも1つ選択されることを特徴とする(5)に記載の有機発光素子の好ましい。

【 0 0 1 2 】

また(7)陽極及び陰極からなる一对の電極と、前記一对の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電気的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカルシウム塩とから構成され、前記カルシウム塩がカルシウムアルコキシドであることを特徴とする有機発光素子も好ましい。

30

【 0 0 1 3 】

また(8)前記カルシウムアルコキシドがカルシウムメトキシド、カルシウムエトキシド、カルシウムプロポキシド、カルシウムイソプロポキシド、カルシウムブトキシド、カルシウム - t e r t - ブトキシド、カルシウム - 1 - メチルプロポキシド、カルシウム - 2 - メチルプロポキシドの中から少なくとも1つ選択されることを特徴とする(7)に記載の有機発光素子も好ましい。

【 0 0 1 4 】

また(9)陽極及び陰極からなる一对の電極と、前記一对の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電気的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカリウム塩とから構成され、前記カリウム塩が硫酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カリウム、ヘキサフロロゲルマニウム酸カリウム、ヘキサフロロけい酸カリウム、ヘキサフロロアルミン酸カリウム、ヘキサフロロりん酸カリウム、ヘキサフロロけい酸カリウム、テトラフロロアルミン酸カリウム、四チオン酸カリウム、チオ硫酸カリウム、チオ酢酸カリウム、トリフロロメタンスルホン酸カリウム、カリウムトリメチルシラノラート、トリチオカルボン酸カリウムの中から少なくとも1つ選択されることを特徴とする有機発光素子も好ましい。

40

【 0 0 1 5 】

また(10)陽極及び陰極からなる一对の電極と、前記一对の電極間に備えられている有

50

機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、前記陰極電極と電氣的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカルシウム塩とから構成され、前記カルシウム塩がカルシウムヘプタフロロペンタンジオネート、カルシウムアセチルアセトナート、カルシウム - 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ヘプタフロロ - 2, 2 - ジメチル - 3, 5 - オクタンジオネート、カルシウム - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート、フロロりん酸カルシウム、トリフロロメタンスルホン酸カルシウム、りん酸水素カルシウム、水酸化カルシウム、水素化カルシウムの中から少なくとも1つ選択されることを特徴とする有機発光素子も好ましい。

【0016】

また(11)(1)乃至(10)いずれか1つに記載の有機発光素子において、前記有機化合物層の膜厚が20nm以上であることを特徴とする有機発光素子も好ましい。

10

【0017】

つまり本発明は前記課題の解決のため、低仕事関数金属の塩でありながら取り扱いが容易なドーパントを有する有機発光素子を提供することを目的とする。

【0018】

具体的には、陽極及び陰極からなる一对の電極と、前記一对の電極間に備えられている有機化合物層とから少なくとも構成されている有機発光素子であって、上記陰極電極と電氣的に実質接している前記有機化合物層が少なくとも有機化合物とカリウム塩またはカルシウム塩とから構成され、前記カリウム塩またはカルシウム塩が、ギ酸カリウム、ギ酸カルシウムをはじめとする取り扱いが容易な塩の中から少なくとも1つ選択されることを特徴とする有機発光素子を提供する。

20

【0019】

アルカリ金属やアルカリ土類金属は一般的に低い仕事関数を有しており、これらの塩を前記有機化合物層にドーブすることによって電子注入効率が改善されるが、陰極材料の種類によってはカリウムまたはカルシウム程度の低い仕事関数でなければ十分な電子注入効率が得られない場合もある。一方、仕事関数が低い金属ほど塩の反応性が高いため取り扱いは難しくなるため、材料の取り扱いの観点からはカリウムまたはカルシウム程度の仕事関数あるいはそれより高い仕事関数が望ましい。このように前記有機化合物層にドーブする材料の仕事関数の低さ(電子注入効率を向上させる効果)は取り扱いの容易さと相反する関係にあるが、本発明で使用されるカリウムまたはカルシウムの塩は、電子注入効率の向上に必要な低い仕事関数を有する金属塩の中で特に取り扱いが容易であることを特徴とし、電子注入効率の向上と取り扱いの容易さを同時に達成することができる。

30

【0020】

本発明者は、陰極に接する有機層中にドーブする材料として、容易に入手可能で、大気中で簡便に取り扱うことができ、抵抗加熱等の一般的な手法により成膜することが可能で、かつ有機発光素子の電子注入効率を向上させる作用を有する材料を見出した。

【0021】

以下、そのような材料を使用してなされる本発明の実施例について説明する。

【0022】

(実施例1)

40

以下、本実施形態の具体的な実施例として、ギ酸カリウムをドーパントとして用いた素子の構造と作製手順、測定した素子特性を示す。図2は実施例1および比較例1、比較例2に記載した有機発光素子の積層構造を示す模式図である。図中、10は基板、11は陽極、12は正孔輸送層、13は発光層、14は有機化合物層、15は陰極をそれぞれ表している。次に実施例1の有機発光素子作製手順を示す。

【0023】

透明基板10上に酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜し陽極11とした。その後陽極11をアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄して乾燥し、さらにUVオゾン洗浄した。

【0024】

50

続いて真空蒸着装置（アルバック機工株式会社製）に洗浄済みの基板と材料を取り付け、 1×10^{-6} Torrまで排気した後、陽極 11 上に N, N' - α - ジナフチルベンジジン（ α - NPD）を 35 nm の膜厚となるように成膜して正孔輸送層 12 を形成し、さらにその上にトリス[8 - ヒドロキシキノリナート]アルミニウム（アルミキノリン）を 15 nm の膜厚となるように成膜して発光層 13 を形成した。次に、前記発光層 13 の上に、Alq3 とギ酸カリウムを体積比 9 : 1 の割合で混合されるように各々の蒸着速度を調節して 35 nm の厚さに成膜し有機化合物層 14 とした。最後に、前記有機化合物層 14 の上に陰極 15 としてアルミニウムを 150 nm 蒸着した。

【0025】

上記作製手順により得られた有機発光素子に直流電圧を印加し、発光特性を調べた。その結果この素子は、輝度 500 cd/m² を得るのに必要な電圧と電流密度がそれぞれ 4.6 V と 15 mA/cm² であり、その時の電力効率は 2.3 lm/W であった。

【0026】

（比較例 1）

実施例 1 と同様な条件にて、陽極電極 11 である ITO 上にまず正孔輸送層 12 として α - NPD を 35 nm の膜厚で成膜し、その上に、発光層 13 として Alq3 を 15 nm の膜厚で成膜した。次に、有機化合物層 14 として Alq3 とカリウムを膜厚比 9 : 1 の割合で混合されるように試みたが、反応性の高い金属カリウムを大気環境下で成膜装置へ投入することができず、成膜が行えなかった。そのため、有機化合物層 14 にカリウム等のアルカリ金属を導入した素子を製作するためには、大気や水分と接触しない環境下でアルカリ金属を取り扱い、成膜するような特殊な作業環境が必要となる。そのような作業環境の構築には、コストがかかるとともに、素子作製にかかる時間は、通常環境下に比べ長く、素子作製のスループットは低くなる。

【0027】

（比較例 2）

実施例 1 と同様な条件にて、有機化合物層 14 のドーパントとしてギ酸カリウムの代わりにフッ化リチウムを用いたことを除いては実施例 1 と同様の方法で素子を作製した。得られた素子に直流電圧を印加して発光特性を調べた。

【0028】

その結果この素子は、輝度 500 cd/m² を得るのに必要な電圧と電流密度がそれぞれ 11 V と 60 mA/cm² であり、その時の電力効率は 0.24 lm/W であった。

【0029】

（実施例 2）

本実施例は、陽極に、反射電極として機能するクロム（Cr）、陰極に、透明な発光取り出し電極として機能するインジウム錫酸化物（ITO）を用いた発光素子、すなわちトップエミッション型素子への適用例を示す。

【0030】

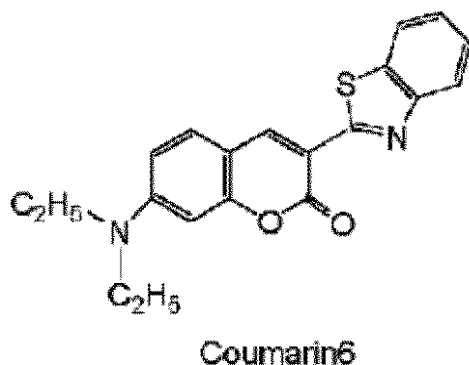
図 3 は実施例 2 ~ 7 および比較例 3 に記載した有機発光素子の積層構造を示す模式図である。図中、20 は陽極側の基板であり、21 は正孔注入用の陽極であり、反射電極であるクロム（Cr）を示し、22 は正孔輸送層、23 は発光層、24 は電子輸送層、25 は有機化合物層、26 は発光取り出し用の透明電極である ITO を示している。

【0031】

基板 20 上にクロム（Cr）をスパッタ法にて 200 nm の膜厚で成膜し、陽極電極 21 を得た。その後、該基板に UV / オゾン洗浄を施した。続いて、実施例 1 と同様な条件にて、陽極電極 21 であるクロム（Cr）の上にまず正孔輸送層 22 として α - NPD を 50 nm の膜厚で成膜し、その上に発光層 23 として、下記化学式 1 :

【0032】

【化 1】

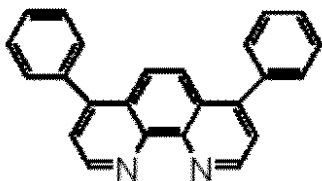


10

で表されるクマリン 6 (1 . 0 w t %) と A l q 3 の共蒸着膜を 3 0 n m の膜厚で成膜した。次に、電子輸送層 2 4 として、化学式 2 :

【 0 0 3 3 】

【 化 2 】



20

で表される、フェナントロリン化合物を 1 0 n m 成膜した。そして、有機化合物層 2 5 として、化学式 2 で表されるフェナントロリン化合物とギ酸カリウムを膜厚比 9 : 1 の割合で混合されるよう、各々の蒸着速度を調整して 4 0 n m の厚さに成膜した。続いて、有機化合物層 2 5 まで成膜した基板を、別のスパッタ装置 (大阪真空製) へ移動させ、前記有機化合物層 2 5 上にインジウム錫酸化物 (I T O) をスパッタ法にて 1 5 0 n m 成膜し、透明な発光取り出し陰極電極 2 6 を得た。

30

【 0 0 3 4 】

このようにして、基板 2 0 上に、陽極電極 2 1、正孔輸送層 2 2、発光層 2 3、電子輸送層 2 4、有機化合物層 2 5、および陰極電極 2 6 を設け、発光素子を得た。本実施例において、電子輸送層 2 4 は、ホールブロッキング層としての機能も兼ね備えている。

【 0 0 3 5 】

上記作製手順により得られた有機発光素子に直流電圧を印加し、発光特性を調べた。その結果この素子は、輝度 5 0 0 c d / m² を得るのに必要な電圧と電流密度がそれぞれ 5 . 1 V と 2 2 m A / c m² であり、その時の電力効率は 1 . 4 1 m / W であった。

【 0 0 3 6 】

40

(実施例 3 ~ 7)

実施例 3 ~ 7 は、実施例 2 と同様な条件にて、有機化合物層 2 5 のドーパントとしてギ酸カリウムの代わりに本発明の他の材料を用いたことを除いては実施例 2 と同様の方法で素子を作製した例である。ドーパントとして用いた材料と結果を表 1 に記載する。

【 0 0 3 7 】

(比較例 3)

実施例 2 と同様な条件にて、有機化合物層 2 5 にドーパントを混合せず、化学式 2 で表されるフェナントロリン化合物のみで成膜することを除いては実施例 2 と同様の方法で素子を作製した。得られた素子に直流電圧を印加して発光特性を調べた。

【 0 0 3 8 】

50

その結果この素子は、輝度 500 cd/m^2 を得るのに必要な電圧と電流密度がそれぞれ 15 V と 23 mA/cm^2 であり、その時の電力効率は 0.46 lm/W であった。

【0039】

上記本発明の実施例および比較例の結果を[表1]にまとめた。本発明の有機発光素子で使用するドーパントは取り扱いが容易だった。また本発明の有機発光素子は、光取り出し電極が陽極である素子構成と陰極である素子構成の両方の構成において高効率であり、本発明で使用される炭酸塩が発光素子の電子注入効率を向上させることが示された。このように本発明の低仕事関数でなおかつ取り扱いが容易なドーパントは、トップエミッション型素子を含む有機発光素子において好適に用いることができる。

【0040】

また本発明では前記有機化合物層の膜厚を 20 nm 以上の厚さにすることが望ましい。これは、前記有機化合物層が薄すぎると陰極成膜時（特にスパッタなどによる透明陰極成膜時）に発光層などが光化学的影響、化学的影響などの悪影響を受ける可能性や、膜の凹凸などにより電子注入が不均一になる可能性があるためである。

【0041】

【表1】

	使用したドーパント材料	大気下取り扱い	輝度 500 cd/m^2 の時の		
			電圧 (V)	電流密度 (mA/cm^2)	電力効率 (lm/W)
実施例1	ギ酸カリウム	容易	4.6	15	2.3
比較例1	カリウム	困難	—	—	—
比較例2	フッ化リチウム	—	11	60	0.24
実施例2	ギ酸カリウム	容易	5.1	22	1.4
実施例3	ギ酸カルシウム	容易	6.3	20	1.2
実施例4	カリウムエトキシド	容易	5.5	23	1.2
実施例5	カルシウムメトキシド	容易	6.2	25	1.0
実施例6	硫酸カリウム	容易	6.5	22	1.1
実施例7	カルシウムヘプタフロロペンタンジオネート	容易	6.2	24	1.1
比較例3	なし	—	15	23	0.46

【0042】

なお、本発明の有機発光素子は真空蒸着法以外の、例えばインクジェット法やスピンコート法などの成膜方法によって作製することも可能である。また、本発明の有機発光素子で使用される低仕事関数でなおかつ取り扱いが容易なカリウム塩またはカルシウム塩は他のドーパントと組み合わせて使用することも可能であり、組み合わせて使用されるドーパントは本発明で使用される他のドーパントでもよく、本発明で使用されるドーパントではなくてもよい。

【0043】

【発明の効果】

本発明の取り扱いが容易なドーパントを有する有機発光素子により、有機発光素子の製造における歩留まり低下や製造コスト増大を防ぐことができる。

【0044】

本発明で使用される低仕事関数金属の塩は、電子注入効率の向上に必要な低い仕事関数を有する金属塩の中で特に取り扱いが容易であることを特徴とし、電子注入効率の向上と取り扱いの容易さを同時に達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的な発光素子の積層構造例を示す模式図である。

【図 2】本発明および比較例の発光素子の積層構造例を示す模式図である。

【図 3】本発明および比較例の発光素子の積層構造例を示す模式図である。

【符号の説明】

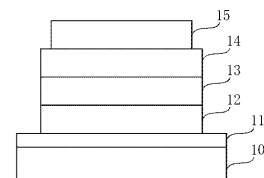
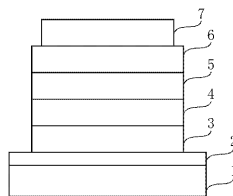
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入層
- 7 陰極
- 10 透明基板
- 11 陽極透明電極 (ITO)
- 12 正孔輸送層
- 13 発光層
- 14 有機化合物層
- 15 陰極 (アルミニウム)
- 20 基板
- 21 陽極 (クロム)
- 22 正孔輸送層
- 23 発光層
- 24 電子輸送層
- 25 有機化合物層
- 26 陰極透明電極 (ITO)

10

20

【図 1】

【図 2】



【 図 3 】

