



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))  
NE, SN, TD, TG).

## 明 細 書

**発明の名称**：有機エレクトロルミネッセンス素子

### 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に関する。

### 背景技術

[0002] 透明なガラス基板上の陽極と陰極の電極層の間に発光層を含む有機層が挟持された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）が知られている（例えば特許文献1～3、参照）。特許文献1には、陰極のピンホール対策のため陰極Al膜厚を100～200nmにするという提案が出されている。特許文献2には、放熱特性改善のためAg合金などの陰極厚みを0.2ミクロンから10ミクロンにするという提案が出されている。特許文献3には、短絡リペア対策のためAlやMgAg合金の陰極を70～90nmにするという提案が出されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-249380号公報  
特許文献2：特開平10-275681号公報  
特許文献3：特開2001-313170号公報

#### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：NATURE | V o l 4 5 9 | 1 4 | M a y 2 0 0 9

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 有機EL素子においては、陽極と陰極の間に電圧を印加すると発光層が発光する。発光光は陽極を透明とすることにより陽極とガラス基板を介して取り出される。

[0006] ところが、発光層から発せられた光は陽極-ガラス界面間及びガラス-空気界面間での全反射により閉じ込められて消衰する故に、発光層で生成され

た光のうち約20%程度の光しか外部に取り出すことができない光損失問題がある。これに対して、例えば、Ag陰極と発光層との間の電子輸送層の厚みを厚くして、光損失の1つであるプラズモン損失を抑えることとした有機EL素子も発表されている（例えば非特許文献1参照）。

[0007] このように、最近は陰極として反射率の高いAgを使用するようになってきている。しかし、特許文献1～3や非特許文献1の従来技術では、陰極の膜厚はあまり重要視されず、材料コストを考慮した陰極構造を提案していない。特許文献1～3にはプラズモン損失に関する記載がない。特許文献1～3や非特許文献1の従来技術では、陰極が単一金属による構成であり、発光層や電子輸送層に接する金属の膜厚が100nmあり、陰極金属を多く消費している。例えば、有機EL素子を照明パネルに適用した場合、陰極はパネル全面に構成されるため、Agなど貴金属を陰極に適用すると、資源の大量消費につながる問題となる。

[0008] 本発明は、上記した点に鑑みてなされたものであり、プラズモン共鳴による損失を起こさないようにすることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、透光性電極層及び反射金属電極層の間に挟持されて発光層を含む有機層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記反射金属電極層は、前記有機層に接する金属薄膜と、前記有機層と共に前記金属薄膜を挟むプラズモン損失防止誘電体膜と、を有することを特徴とする。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は本発明の実施例である有機EL素子の構成を模式的に示す概略断面図である。

[図2]図2は図1に示す有機EL素子の積層構成を模式的に示す概略断面図である。

[図3]図3は、本発明の他の実施例である有機EL素子の一部の断面図である。

[図4]図4は、本発明の更なる他の実施例である有機EL素子の一部の断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ説明する。

[0012] 図1に示すように、本発明の第1の実施例である有機EL素子は、透光性基板1上に、透光性電極層2と、有機層3と、反射金属電極層4とが順に積層されて、構成されている。有機層3に接する金属薄膜CFとプラズモン損失防止誘電体膜TFが複合電極として反射金属電極層4を構成している。金属薄膜CFが反射陰極として機能し、プラズモン損失防止誘電体膜TFがプラズモン損失防止部として機能する。

[0013] 金属薄膜CF上に積層されるプラズモン損失防止誘電体膜TFを構成する透光性材料は、その屈折率が有機層3特に金属薄膜CFに接する有機層の屈折率と同等以上の樹脂などの有機材料から選択される。例えば、プラズモン損失防止誘電体膜TFは正孔輸送性化合物から構成される。

[0014] なお、本明細書において、「屈折率が同等」とは、一方の屈折率と他方の屈折率との差が0.3未満、好ましくは0.2以下、とりわけ好ましくは0.1以下であることをいう。また屈折率が「低い」又は「高い」とは、測定上差が生じる程度に「低く」又は「高」ければよいが、実際上は0.1を超えて、好ましくは0.2を超えて、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.4以上、とりわけ好ましくは0.5以上差があつて低い又は高いことを示す。

[0015] 反射金属電極層4のプラズモン損失防止誘電体膜TF上にはこれと有機層3を覆う封止膜5が形成されている。封止膜5は有機層3を封止しこれを大気的水分や酸素から保護するものである。封止膜5は、例えば窒化シリコン、酸化シリコン又は窒化炭化シリコンなどの無機材料や、パリレンなどの有機材料などの単層膜、又は有機材料層と有機材料層の交互に積層した多層膜

から形成され得る。なお、有機層 3 の厚みは、例えば 100 nm 以上 5  $\mu$ m 以下に設定されている。

[0016] 図 2 に示すように、透光性電極層 2 と反射金属電極層の間に挟持された有機層 3 は、順に積層された正孔注入層 3 a、正孔輸送層 3 b、発光層 3 c、電子輸送層 3 d 及び電子注入層 3 e からなる。有機層 3 は発光積層体であり、これら積層構成に限定されることなく、少なくとも発光層を含み、或いは兼用できる電荷輸送層を含む積層構成であってもよい。有機層 3 は、上記積層構造から正孔輸送層 3 b を省いて構成しても、正孔注入層 3 a を省いて構成しても、正孔注入層 3 a と電子輸送層 3 d を省いて構成してもよい。

[0017] 有機層 3 を成膜する手法として、スパッタリング法や真空蒸着法などの乾式塗布法や、スクリーン印刷、スプレー法、インクジェット法、スピンコート法、グラビア印刷、ロールコータ法などの湿式塗布法が知られている。例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層を湿式塗布法でベタ膜として均一に成膜して、電子輸送層及び電子注入層を、それぞれ乾式塗布法でベタ膜として均一に順次成膜してもよい。また、すべての機能層を湿式塗布法でベタ膜として均一に順次成膜してもよい。

[0018] 発光層 3 c までの機能層に正孔を供給する陽極の透光性電極層 2 は、ITO (Indium-tin-oxide) や ZnO、ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (所謂、AZO)、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO (所謂、IZO)、SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (所謂、ATO)、RuO<sub>2</sub> などにより構成され得る。さらに、透光性電極層 2 は、有機 EL 材料から得られる発光波長において少なくとも 10% 以上の透過率を持つ材料を選択することが好ましい。

[0019] 透光性電極層 2 は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

[0020] 発光層 3 c までの機能層に電子を供給する陰極の金属薄膜 CF には、限定されないが、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金などの金属が使われる。なお、これらの材料は、1 種のみで用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0021] 金属薄膜CFの材料としては、効率良く電子注入を行う為に仕事関数の低い金属が含まれること好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀などの適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金などの低仕事関数合金電極が挙げられる。金属薄膜CFの膜厚20nmの銀薄膜は透過率50%を有する。同金属薄膜としての膜厚10nmのAl膜は透過率50%を有する。同金属薄膜としての膜厚20nmのMgAg合金膜は透過率50%を有する。なお、金属薄膜で金属薄膜CFを構成する場合、その膜厚の下限値は5nmあれば導電性を確保することができる。

[0022] 金属薄膜CFはスパッタ法や真空蒸着法などにより有機層3上に、単層膜、又は多層膜として形成され得る。

[0023] この有機EL素子においては、有機層3は透光性電極層2及び金属薄膜CFの間に接して挟持されている故に、透光性電極層2と金属薄膜CFとを介して有機層3に駆動電圧が印加されることにより、有機層3内の発光層3cにおいて生成された光は透光性電極層2を通過して、さらに金属薄膜CFで反射した後に透光性電極層2を通過して透光性基板1の表面から取り出される。

[0024] [有機層3の機能層]

[正孔注入層]

正孔注入層3aは、電子受容性化合物（所謂、正孔輸送性化合物）を含有する層とすることが好ましい。

[0025] 湿式塗布法で形成する場合、正孔注入層形成用組成物は通常、正孔注入層の構成材料として正孔輸送性化合物及び溶媒を含有する。溶媒としては、限定されるものではないが、例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒などが挙げられる。エーテル系溶媒としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（所

謂、PGMEA)などの脂肪族エーテル、1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソールなどの芳香族エーテル、などが挙げられる。

[0026] エステル系溶媒としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチルなどの芳香族エステル、などが挙げられる。

[0027] 芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、3-イロプロピルビフェニル、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレンなどが挙げられる。

[0028] アミド系溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、などが挙げられる。その他、ジメチルスルホキシド、なども用いることができる。これらの溶媒は1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

[0029] 正孔輸送性化合物は、重合体などの高分子化合物であっても、単量体などの低分子化合物であってもよいが、低分子化合物であることが好ましい。

[0030] 正孔輸送性化合物としては、陽極から正孔注入層への電荷注入障壁の観点から4.5 eV~6.0 eVのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン銅(所謂、CuPc)に代表されるフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ベンジルフェニル誘導体、フルオレン基で3級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、シラナミン誘導体、ホスファミン誘導体、キナクリドン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ポリキノリン誘導体、ポリキノキサリン誘導体、カーボンなどが挙げられる。ここで誘導体とは、例えば、

芳香族アミン誘導体を例にするならば、芳香族アミンそのもの及び芳香族アミンを主骨格とする化合物を含むものであり、重合体であっても、単量体であってもよい。

[0031] また、正孔輸送性化合物としては、ポリチオフェンの誘導体である3, 4-エチレンジオキシチオフェンを高分子量ポリスチレンスルホン酸中で重合してなる導電性ポリマー（所謂、PEDOT/PSS）もまた好ましい。さらに、PEDOT/PSSのポリマーの末端をメタクリレートなどでキャップしたものであってもよい。

[0032] 正孔注入層の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、このような化合物のうち何れか1種を単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。2種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物1種又は2種以上と、その他の正孔輸送性化合物1種又は2種以上とを併用することもできる。非晶質性、可視光の透過率の点から、正孔注入層には芳香族アミン化合物が好ましく、特に芳香族三級アミン化合物が好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

[0033] 正孔注入層形成用組成物中の、正孔輸送性化合物の濃度は、膜厚の均一性の点で通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上、また、通常70重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。この濃度が高すぎると膜厚ムラが生じる可能性があり、また、低すぎると成膜された正孔注入層に欠陥が生じる可能性がある。

[0034] 正孔注入層形成用組成物は電子受容性化合物に加えて、さらに、その他の成分を含有させてもよい。その他の成分の例としては、各種の有機EL材料、バインダー樹脂、塗布性改良剤などが挙げられる。なお、その他の成分は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0035] 湿式塗布法により正孔注入層を形成する場合、通常は、正孔注入層を構成する材料を適切な溶媒と混合して成膜用の組成物を調製し、この正孔注入層形成用組成物を適切な手法により、陽極上に塗布して成膜し、乾燥することにより正孔注入層を形成する。

[0036] 正孔注入層の膜厚は、通常5 nm以上、好ましくは10 nm以上、また、通常1000 nm以下、好ましくは500 nm以下の範囲である。

[0037] [正孔輸送層]

正孔輸送層3bの材料としては、従来、正孔輸送層の構成材料として用いられている材料であればよく、例えば、前述の正孔注入層に使用される正孔輸送性化合物として例示したものが挙げられる。また、アリールアミン誘導体、フルオレン誘導体、スピロ誘導体、カルバゾール誘導体、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、シロール誘導体、オリゴチオフェン誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが挙げられる。また、例えば、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリアリールアミン誘導体、ポリビニルトリフェニルアミン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリアリーレン誘導体、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン誘導体、ポリアリーレンビニレン誘導体、ポリシロキサン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)誘導体などが挙げられる。これらは、交互共重合体、ランダム重合体、ブロック重合体又はグラフト共重合体のいずれであってもよい。また、主鎖に枝分かれがあり末端部が3つ以上ある高分子や、所謂 dendrimer であってもよい。

[0038] 湿式塗布法で正孔輸送層を形成する場合は、正孔注入層の形成と同様にして、正孔輸送層形成用組成物を調製した後、湿式成膜後、乾燥させる。

[0039] 正孔輸送層形成用組成物に、正孔輸送性化合物の他、溶媒を含有する。用いる溶媒は正孔注入層形成用組成物に用いたものと同様である。また、成膜条件、乾燥条件なども正孔注入層の形成の場合と同様である。

- [0040] 正孔輸送層は、正孔輸送性化合物の他、各種の有機EL材料、バインダー樹脂、塗布性改良剤などを含有していてもよい。
- [0041] 正孔輸送層の膜厚は、通常5 nm以上、好ましくは10 nm以上であり、また通常300 nm以下、好ましくは100 nm以下である。
- [0042] 上記したように少なくとも正孔注入層3 a又は正孔輸送層3 bは厚く塗布されることが好ましいので、陽極2から発光層3 cまでの正孔注入層3 a及び／又は正孔輸送層3 bの膜厚の合計は少なくとも100 nmであることが好ましい。
- [0043] [発光層]
- 発光層3 cは赤、緑及び青発光の独立した発光層であってもそれらの混合発光層であってもよい、また、正孔輸送の性質を有する化合物（正孔輸送性化合物）、或いは、電子輸送の性質を有する化合物（電子輸送性化合物）を含有させることもできる。有機EL材料をドーパント材料として使用し、正孔輸送性化合物や電子輸送性化合物などをホスト材料として適宜使用してもよい。有機EL材料については特に限定はなく、所望の発光波長で発光し、発光効率が良好である物質を用いればよい。
- [0044] 有機EL材料としては、任意の公知の材料を適用可能である。例えば、蛍光材料であってもよく、燐光材料であってもよいが、内部量子効率の観点から燐光材料を用いることが好ましい。発光層は単層構造としても、或いは所望により複数の材料からなる多層構造とすることもできる。例えば、青色発光層は蛍光材料を用い、緑色や赤色の発光層は燐光材料を用いるなど、様々な組み合わせで用いてもよい。また、発光層の間に拡散防止層を設けることもできる。
- [0045] 青色発光を与える蛍光材料（青色蛍光色素）としては、例えば、ナフタレン、ペリレン、ピレン、クリセン、アントラセン、クマリン、p-ビス（2-フェニルエテニル）ベンゼン及びそれらの誘導体などが挙げられる。
- [0046] 緑色発光を与える蛍光材料（緑色蛍光色素）としては、例えば、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、Alq<sub>3</sub> (tris (8-hydroxy-quinoline) alumi

num) などのアルミニウム錯体などが挙げられる。

- [0047] 黄色発光を与える蛍光材料（黄色蛍光色素）としては、例えば、ルブレン、ペリミドン誘導体などが挙げられる。
- [0048] 赤色発光を与える蛍光材料（赤色蛍光色素）としては、例えば、DCM (4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントンなどが挙げられる。
- [0049] 燐光材料としては、例えば、長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）第7～11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられる。周期表第7～11族から選ばれる金属として、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金などが挙げられる。錯体の配位子としては、（ヘテロ）アリールピリジン配位子、（ヘテロ）アリールピラゾール配位子などの（ヘテロ）アリール基とピリジン、ピラゾール、フェナントロリンなどが連結した配位子が好ましく、特にフェニルピリジン配位子、フェニルピラゾール配位子が好ましい。ここで、（ヘテロ）アリールとは、アリール基又はヘテロアリール基を表す。
- [0050] 燐光材料として、具体的には、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（所謂、Ir(ppy)<sub>3</sub>）、トリス（2-フェニルピリジン）ルテニウム、トリス（2-フェニルピリジン）パラジウム、ビス（2-フェニルピリジン）白金、トリス（2-フェニルピリジン）オスミウム、トリス（2-フェニルピリジン）レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリンなどが挙げられる。
- [0051] 有機EL材料として用いる化合物の分子量は、通常10000以下、好ましくは5000以下、より好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下、また、通常100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、更に好ましくは400以上の範囲である。有機EL材料の分子量

が小さすぎると、耐熱性が著しく低下したり、ガス発生の原因となったり、膜を形成した際の膜質の低下を招いたり、或いはマイグレーションなどによる機能層のモルフォロジー変化を招来する場合がある。一方、有機EL材料の分子量が大きすぎると、有機化合物の精製が困難となってしまうたり、湿式塗布法で形成する場合の溶媒に溶解させる際に時間を要したりする傾向がある。

[0052] なお、有機EL材料は、いずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせと比率で併用してもよい。発光層における有機EL材料の割合は、通常0.05重量%以上、通常35重量%以下である。有機EL材料が少なすぎると発光ムラを生じる可能性があり、多すぎると発光効率が低下する可能性がある。なお、2種以上の有機EL材料を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。発光層における含有量が最も多い成分をホスト材料とより少ない成分をゲスト材料と呼ぶ。

[0053] 発光層には、その構成材料として、正孔輸送性化合物を含有させてもよい。ここで、正孔輸送性化合物のうち、低分子量の正孔輸送性化合物の例としては、前述の正孔注入層3aにおける正孔輸送性化合物として例示した各種の化合物のほか、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(所謂、NPB)に代表される、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン類や、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミンなどのスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物や、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物や、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレンなどのスピロ化合物などが挙げられる。

[0054] なお、発光層において、正孔輸送性化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0055] 発光層における正孔輸送性化合物の割合は、通常0.1重量%以上、通常65重量%以下である。正孔輸送性化合物が少なすぎると短絡の影響を受け

やすくなる可能性があり、多すぎると膜厚ムラを生じる可能性がある。なお、2種以上の正孔輸送性化合物を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

[0056] 発光層には、その構成材料として、電子輸送性化合物を含有させてもよい。ここで、電子輸送性化合物のうち、低分子量の電子輸送性化合物の例としては、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(所謂、BND)や、2,5-ビス(6'-(2',2''-ビピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール(所謂、PyPySPyPy)や、バソフェナントロリン(所謂、BPhen)や、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(所謂、BCP、バソクプロイン)、2-(4-ビフェニル)-5-(p-ターシャルブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(所謂、tBu-PBD)や、4,4'-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)ビフェニル(所謂、CBP)などが挙げられる。なお、発光層において、電子輸送性化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0057] 発光層における電子輸送性化合物の割合は、通常0.1重量%以上、通常65重量%以下である。電子輸送性化合物が少なすぎると短絡の影響を受けやすくなる可能性があり、多すぎると膜厚ムラを生じる可能性がある。なお、2種以上の電子輸送性化合物を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

[0058] 湿式塗布法で形成する場合、発光層は、上記発光層材料を適切な溶媒に溶解させて発光層形成用組成物を調製し、それを用いて湿式成膜後、乾燥させ、溶媒を除去することにより、形成される。よって、湿式塗布法で形成する場合、発光層塗布液には、発光層となるべき少なくとも2種類の固形分(ホスト材料とゲスト材料)が溶質として溶媒に分散又は溶解されて、調製される。用いる溶媒は正孔注入層形成用組成物に用い得る上記溶媒から選択され得る。

[0059] 発光層を形成するための発光層形成用組成物に対する発光層用溶媒の比率

は、通常0.01重量%以上、通常70重量%以下、である。なお、発光層用溶媒として2種以上の溶媒を混合して用いる場合には、これらの溶媒の合計がこの範囲を満たすようにする。

[0060] 発光層の膜厚は通常3 nm以上、好ましくは5 nm以上、また、通常200 nm以下、好ましくは100 nm以下の範囲である。発光層の膜厚が、薄すぎると膜に欠陥が生じる可能性があり、厚すぎると駆動電圧が上昇する可能性がある。

[0061] [電子輸送層]

電子輸送層3dは、有機EL素子の発光効率を更に向上させることを目的として設けられるもので、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる電子輸送性化合物より形成される。

[0062] 電子輸送層に用いられる電子輸送性化合物としては、通常、陰極の導電性膜CF又は電子注入層3eからの電子注入効率が高く、且つ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物を用いる。このような条件を満たす化合物としては、例えば、Alq3や10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-ヒドロキシフラボン金属錯体、5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン、キノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

[0063] なお、電子輸送層の材料は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0064] 電子輸送層の形成方法に制限はなく、湿式塗布法または乾式塗布法で形成することができる。湿式塗布法で形成する場合、電子輸送層は、上記電子輸送層材料を適切な溶媒に溶解させて電子輸送層形成用組成物を調製し、それ

を用いて湿式成膜後、乾燥させ、溶媒を除去することにより、形成される。用いる溶媒は正孔注入層形成用組成物に用い得る上記溶媒から選択され得る。

[0065] 電子輸送層の膜厚は、通常1 nm以上、好ましくは5 nm以上、また、通常300 nm以下、好ましくは100 nm以下の範囲である。

[0066] [電子注入層]

電子注入層3eは、陰極から注入された電子を効率良く電子輸送層や発光層へ注入する役割を果たす。例えば、電子注入層3eには、バソフェナントロリンなどの含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送化合物が挙げられる。また、有機電子輸送化合物の電子注入層3eに電子供与性材料をドーピングすることにより、電子注入効率を高めることができる。電子供与性材料には、例としては、ナトリウムやセシウムなどのアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属、それらの化合物(CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiF)や、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウムなどのアルカリ金属などが用いられる。電子注入層3eの膜厚は、通常、5 nm以上、中でも10 nm以上が好ましく、また、通常200 nm以下、中でも100 nm以下が好ましい。

[0067] 電子注入層の形成方法に制限はなく、湿式塗布法または乾式塗布法で形成することができる。湿式塗布法で形成する場合、電子注入層は、上記電子注入層材料を適切な溶媒に溶解させて電子注入層形成用組成物を調製し、それを用いて湿式成膜後、乾燥させ、溶媒を除去することにより、形成される。用いる溶媒は正孔注入層形成用組成物に用い得る上記溶媒から選択され得る。

[0068] 図3を参照しつつ有機EL素子の動作を、発光層3cに560 nmを中心ピーク波長(以下λという)とする発光スペクトルの発光材料を用いた場合で説明する。

[0069] 本実施例において、発光点と陰極とし機能する金属薄膜CFと間の距離は

光学的に $\lambda/4$ の3倍（奇数倍）に設定してある。すなわち、発光層3cは、金属薄膜CFからの光学的距離が発光層3cの発光ピーク波長の $1/4$ の3倍以上の奇数倍である発光面を有するように、設計されている。ここでは、560nmの場合、 $\lambda/4 = 140$ で屈折率1.8なので、 $(140/1.8) \times 3 = 233$ となり、金属薄膜CFから発光中心までの距離は233nmである。光の最小ビーム径は $\lambda$ であるので、発光点での光のエネルギー分布の最小径は560nmということが出来る。発光層を含む有機層の平均屈折率を1.8とすれば、エネルギー分布は物理的には $560/1.8 = 311$ nm（半径155.5nm）の距離範囲内である。

[0070] 図3において発光点から半径155.5nmの破線で示す円を重ねてみるとエネルギーの端が、電子注入層3eの中間程に位置し、金属薄膜CFに達していない。すなわち、金属薄膜CFは、発光面から発光層3cの発光ピーク波長の $1/2$ 波長分以上離れた位置に配置されていることが好ましい。

[0071] 金属薄膜CFの発光層側と外側のプラズモン損失防止誘電体膜側との屈折率は同等以上なので、破線で示す円内すべての角度において全反射条件が成立せず、エバネッセント光は発生せず、プラズモン共鳴も起きない。

[0072] エバネッセント光は全反射の時の高屈折率側から低屈折率側に染み出し、低屈折率層が薄膜（波長以下膜厚）で染み出したエバネッセント光がその外側の屈折率が高いものがあればもとの光に戻る性質がある。また、エバネッセント光と所定の角度から入射した光により生じる表面プラズモンとが共鳴を起こし（プラズモン共鳴）、プラズモン損失となり、反射光のレベルが急激に減少する。しかし、本実施例ではエバネッセント光は発生しない。

[0073] 図3において上向きの光L1は金属薄膜CFで反射した光と同じ位相なので、強め合って、ガラス基板1から出力される。

[0074] 図3において横向きの光L2は発光した時点で、エネルギー分布内に存在するが、全反射条件を満足しないので、そのまま横向きに光は減衰しながら進む。

[0075] 図3において斜め上向きの臨界角以内の光L3はそのまま正孔輸送層3b

、正孔注入層 3 a 及び透光性電極層 2 を通過する。透光性電極層 2 及びガラス基板界面で臨界角以上の光 L 4 は全反射を繰り返し減衰しながら進む。

[0076] 図 3 において斜め下の光 L 5 は発光時点からそのまま進み、金属薄膜 C F へ至る。プラズモン損失防止誘電体膜 T F を用いた故に、プラズモン共鳴を防いでいる。この場合もエバネッセント光は発生せず、プラズモン共鳴も生じない。

[0077] 図 3 において下向きの光 L 6 もエバネッセント光は生じず、金属薄膜 C F で反射され光路長が  $\lambda / 4$  なので位相は往復で  $\lambda / 2$  ずれる。さらに金属薄膜 C F での金属反射のため、位相がさらに  $\pi$  ずれており、結局発光した光と同じ位相の光となっている。よって、上へ向かった光と同位相のため、強め合って出力される。

[0078] 以上のように、金属薄膜 C F を発光層 3 c から遠い位置すなわち  $3 \times \lambda / 4$  に配置し、金属薄膜 C F の反対側に、有機層と同等以上の屈折率を有するプラズモン損失防止誘電体膜 T F を設けて構成したので、発光時の損失を減少し、プラズモン損失を抑える効果を得ることができる。

[0079] かかるプラズモン損失抑制効果の説明をする。

[0080] 一般的な有機 E L 構造の場合、薄膜金属だけで陰極を構成し、その外側が大気や不活性ガスにしたとき、屈折率 1.8 の発光層で全方向に発光した光のなかで、陰極に向かった光は、陰極の外の屈折率 1.0 との関係で、臨界角以上で、陰極で全反射し、エバネッセント光が発生する。エバネッセント光は陰極平面に垂直の方向に指数関数的に振幅が減少してにじみ出る。そして、エバネッセント光により、金属陰極の光取り出しとは反対側に表面プラズモンを励起する。

[0081] 金属陰極の界面への入射光の角度とその膜厚の関係により、エバネッセント光と、表面プラズモンが共鳴を起こすことが知られており、共鳴時、反射はほとんど無くなり、発光素子としては損失となる。

[0082] 金属薄膜 C F が A g の時、膜厚 20 nm ~ 80 nm のときに所定の角度で共鳴がおきる。膜厚によって吸収の度合いが異なり、膜厚 50 nm 程度の時

がもっとも吸収が大きい。膜厚 20 nm 以下の時は分極が十分でなく、入射光は透過する。

[0083] 本実施例では膜厚 50 nm の Ag の金属薄膜 CF に誘電体のプラズモン損失防止誘電体膜 TF を積層することで、Ag の吸収により表面プラズモンの生成を防ぎエバネッセント光との共鳴を防止している。

[0084] さらに、プラズモン損失防止誘電体膜 TF の屈折率を発光層の屈折率と同等以上にするとことにより、金属-誘電体での全反射も起こらず、エバネッセント光も発生しない。

[0085] いずれも、プラズモン共鳴が起こらないので、金属薄膜 CF での光は反射し、プラズモン損失無く取り出すことができる。

[0086] 図 4 に第 2 の実施例である有機 EL 素子の一部断面図を示す。なお、上記実施例と同一符号で示した構成部分は、上記実施例の有機 EL 素子と同様であるので、それらの説明は省略する。上記実施例では Ag の金属薄膜 CF の単層を設けても、光取り出しの反対側の金属薄膜 CF 上にプラズモン損失防止誘電体膜 TF を積層してプラズモン共鳴を防いでいるが、第 2 の実施例では金属薄膜 CF を多層としても構成できる。

[0087] 図 4 に示す第 2 の実施例では、有機層 3 に接する陰極を、例えば薄い Ag の金属薄膜本体 CF 1 とその上に積層した Al の保護金属膜 CF 2 との 2 層とし、さらに保護金属膜 CF 2 上にプラズモン損失防止誘電体膜 TF を積層している。

[0088] 保護金属膜 CF 2 はエバネッセント光が減衰する厚みに設定される。例えば Ag の金属薄膜本体 CF 1 が膜厚 20 nm ~ 80 nm の場合、プラズモン共鳴の影響が出始めるのが膜厚 20 nm であり、最大で膜厚 50 nm あたりの金属薄膜本体 CF 1 である。プラズモン共鳴がかなり少なくなる厚さが 80 nm なので、金属薄膜本体 CF 1 のトータルの厚みの最小値が 80 nm である。

[0089] 一般的に、誘電体-金属-真空のクレッチマン配置の場合、エバネッセント光が届く範囲にて 1 波長未満で指数関数的に振幅が減少するので表面プラ

ズモンの真空中側の減衰距離が300nm程度である（「表面プラズモンの基礎と応用」J. Plasma Fusion Res. Vol. 84, No. 1 (2008) 10-18)の第15～16頁の式(53)～(55)参照)。よって、表面プラズモンの誘電体TF側のエバネッセント光が届く範囲も300nm程度であり、影響の変化が少なくなる金属薄膜本体CF1と保護金属膜CF2のトータル膜厚を例えば200nmを上限とすることが好ましい。金属-誘電体界面からの距離が離れるにつれて表面プラズモンの振幅は指数関数的に減衰するが、減衰距離（振幅の $1/e$ になる距離）は金属側のほうが誘電体側より急激に減衰する故に、金属薄膜本体CF1の膜厚を保護金属膜CF2の膜厚より薄くすることができる。

[0090] また、プラズモン損失防止誘電体膜TFに樹脂を用いた場合、樹脂の溶剤が有機層3の有機材に悪影響を及ぼす可能性があるが、第2の実施例によれば、保護金属膜CF2を金属薄膜本体CF1とプラズモン損失防止誘電体膜TFの間に設置してあるので、当該影響を緩和できる。

[0091] 第2の実施例によれば、陰極を例えばAgの金属薄膜本体CF1としてもこれに接している保護金属膜CF2をローコストのAl, Mg, Crなどで構成できる。よって、金属薄膜本体を薄くすることができる故に低コストで性能を保ったまま、プラズモン損失を起こさない有機EL素子が提供できる。また、保護金属膜CF2には電流が流れないので、異種金属の接触かつ腐食環境における腐食などの心配がない。この構成の場合、保護金属膜CF2を接地しても良い。

[0092] なお、上記の何れの実施例では、透光性基板1として、石英やガラスの板、金属板や金属箔、曲げられる樹脂基板、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの合成樹脂の透明板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機EL素子が劣化することがあるので好ましくない。よって、合成樹脂基板の少なくとも片面に

緻密なシリコン酸化膜などを設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

[0093] なお、上記の何れの実施例では有機層を発光積層体としているが、無機材料膜の積層によっても発光積層体を構成できる。

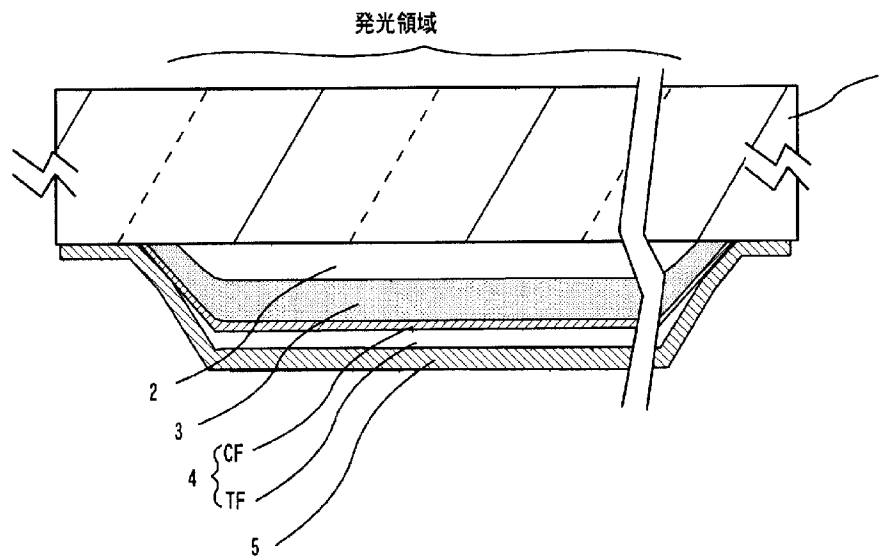
### 符号の説明

- [0094] 1 透光性基板  
2 透光性電極層  
3 有機層  
3 a 正孔注入層  
3 b 正孔輸送層  
3 c 発光層  
3 d 電子輸送層  
3 e 電子注入層  
5 封止膜  
T F プラズモン損失防止誘電体膜  
C F 金属薄膜

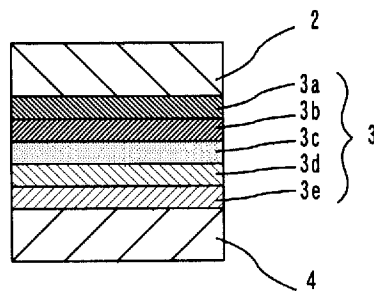
## 請求の範囲

- [請求項1] 透光性電極層及び反射金属電極層の間に挟持されて発光層を含む有機層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、  
前記反射金属電極層は、前記有機層に接する金属薄膜と、前記有機層と共に前記金属薄膜を挟むプラズモン損失防止誘電体膜と、を有す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。
- [請求項2] 前記プラズモン損失防止誘電体膜は前記有機層の屈折率と同等以上の屈折率を有す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。
- [請求項3] 前記金属薄膜は20nm～80nmの膜厚を有するAg膜を含むことを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記金属薄膜は前記有機層に接するAg膜の金属薄膜本体と前記有機層反対側に上に積層された保護金属膜とを含み、前記保護金属膜は金属薄膜本体と異なる金属であり、前記金属薄膜の合計厚さが80nm～200nmの範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 前記発光層は、前記金属薄膜からの光学的距離が前記発光層の発光ピーク波長の $1/4$ の3倍以上の奇数倍である発光面を有することを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項6] 前記封止膜は、前記発光層の発光ピーク波長の $1/2$ 波長分以上前記発光面から離れた位置に配置されていることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

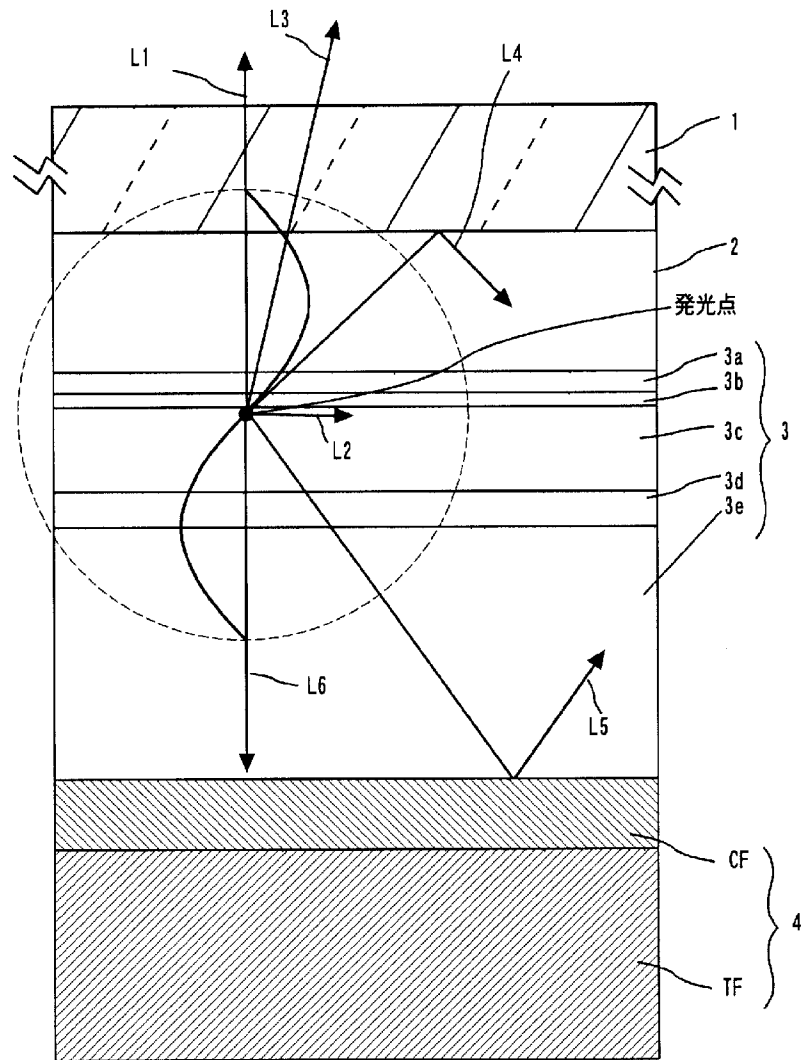
[図1]



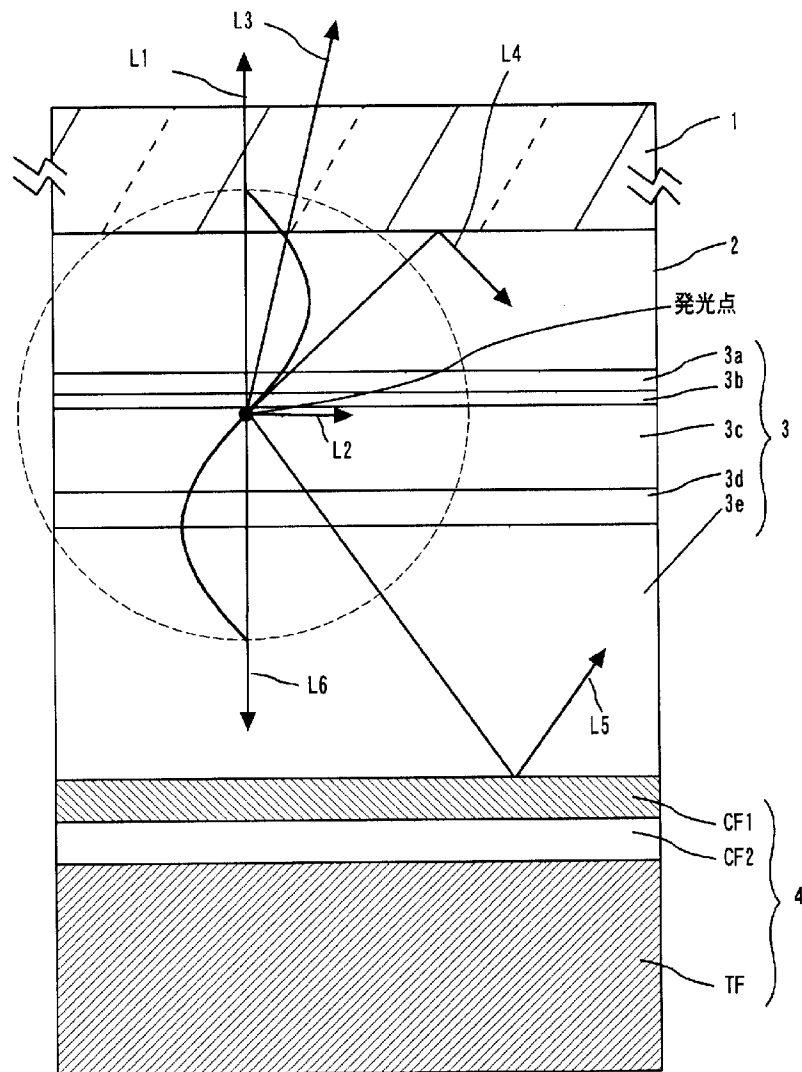
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/065739

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L51/50(2006.01) i, H05B33/26(2006.01) i

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)

H01L51/50, H05B33/26

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2008-543074 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 27 November 2008 (27.11.2008), paragraphs [0005] to [0026]; fig. 1 & US 2008/0218063 A1 & EP 1891691 A & WO 2006/129265 A2 & KR 10-2008-0022574 A & CN 101189745 A	1-6
Y	WO 2011/043083 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0019] to [0064] (Family: none)	1-6

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  
22 August, 2012 (22.08.12)

Date of mailing of the international search report  
04 September, 2012 (04.09.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-521423 A (LG Chem, Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), paragraph [0049]; fig. 15 & US 2011/0073897 A1 & EP 2282361 A2 & WO 2009/142462 A2 & KR 10-2009-0122022 A & CN 102037580 A	1-6
Y	JP 2011-198540 A (Canon Inc.), 06 October 2011 (06.10.2011), claim 1; paragraphs [0016] to [0032]; fig. 5 & CN 102194857 A & KR 10-2011-0105334 A	1-6
Y A	JP 2007-157514 A (Sony Corp.), 21 June 2007 (21.06.2007), paragraph [0057] & US 2007/0145350 A1	3 1, 2, 4-6
Y A	JP 11-220171 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 10 August 1999 (10.08.1999), paragraphs [0006] to [0007]; fig. 1 & US 6075652 A & EP 757262 A1 & WO 1996/025677 A1 & CN 1146810 A	4 1-3, 5, 6
Y A	JP 2012-94812 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraphs [0002] to [0007] (Family: none)	4 1-3, 5, 6
Y A	JP 2000-243573 A (Pioneer Corp.), 08 September 2000 (08.09.2000), claim 3 & US 6505901 B1 & EP 1030382 A2 & DE 60042802 D	5, 6 1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i

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. H01L51/50, H05B33/26

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 請求項の番号
Y	JP 2008-543074 A (コーニングレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ) 2008.11.27, 段落【0005】 - 【0026】, 【図1】 & US 2008/0218063 A1 & EP 1891691 A & WO 2006/129265 A2 & KR 10-2008-0022574 A & CN 101189745 A	1-6
Y	WO 2011/043083 A1 (出光興産株式会社) 2011.04.14, 段落 [0019] - [0064] (ファミリーなし)	1-6

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 22.08.2012	国際調査報告の発送日 04.09.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 井 亀 諭	20	4844
	電話番号 03-3581-1101 内線 3271		

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 請求項の番号
Y	JP 2011-521423 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2011.07.21, 段落【0049】 , 【図15】 & US 2011/0073897 A1 & EP 2282361 A2 & WO 2009/142462 A2 & KR 10-2009-0122022 A & CN 102037580 A	1-6
Y	JP 2011-198540 A (キヤノン株式会社) 2011.10.06, 【請求項1】 , 段落【0016】 - 【0032】 , 【図5】 & CN 102194857 A & KR 10-2011-0105334 A	1-6
Y A	JP 2007-157514 A (ソニー株式会社) 2007.06.21, 段落【0057】 & US 2007/0145350 A1	3 1, 2, 4-6
Y A	JP 11-220171 A (豊田合成株式会社) 1999.08.10, 段落【0006】 - 【0007】 , 【図1】 & US 6075652 A & EP 757262 A1 & WO 1996/025677 A1 & CN 1146810 A	4 1-3, 5, 6
Y A	JP 2012-94812 A (豊田合成株式会社) 2012.05.17, 段落【0002】 - 【0007】 (ファミリーなし)	4 1-3, 5, 6
Y A	JP 2000-243573 A (パイオニア株式会社) 2000.09.08, 【請求項3】 & US 6505901 B1 & EP 1030382 A2 & DE 60042802 D	5, 6 1-4