

發明專利說明書

200529702

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93138782

※申請日期：93 年 12 月 14 日

※IPC 分類：H05B33/26
H01B1/02

一、發明名稱：

(中) 有機電致發光元件，導電層合體及顯示裝置
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 出光興產股份有限公司

(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

代表人：(中) 1. 富永一途

(英) 1. TOMINAGA, KAZUTO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內三丁目一番一號

(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 苫井重和

(英) TOMAI, SHIGEKAZU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 井上一吉

(英) INOUE, KAZUYOSHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 澀谷忠夫

(英) SHIBUYA, TADAO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 酒井俊男

(英) SAKAI, TOSHIO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 松原雅人
(英) MATSUBARA, MASATO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|-------|--------------|---------------|--|
| 1. 日本 | ； 2003/12/19 | ； 2003-422191 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 2004/03/23 | ； 2004-084016 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 2004/04/14 | ； 2004-118484 | ☒ 有主張優先權 |

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機電致發光（EL）元件、導電層合體、導電層合體的製造方法、有機電致發光元件用電極基板及顯示裝置。

【先前技術】

有機 EL 元件係由陽極、陰極、保持於兩者之間的發光層所構成。發光層中含有藉由自陽極供給之電洞與自陰極供給之電子的再結合能而發光之發光媒體層。通常，為促進自陽極供給之電洞之注入，於陽極和發光媒體層之間設置電洞注入層、電洞輸送層。又，為了促進自陰極供給之電子之注入，於陰極和發光媒體層之間設置電子注入層、電子輸送層。

為使電荷有效率的注入發光層中，陽極及陰極相當重要，因而其構成材料正蓬勃研究中。

有關電洞注入電極（陽極），一般而言，所使用之 ITO（錫摻雜氧化銦）之功函數為 4.6 至 5.0 eV，相對而言，以 TPD（三苯基二胺，TriPhenylDiamine）為代表的眾多電洞輸送材料的離子化電位係大至 5.6 eV。因此，電洞自 ITO 注入 TPD 之際，有 0.4 至 1.0 eV 的能量障壁存在。因而，為促進電洞自陽極注入電洞注入層，提高陽極表面功函數之方法甚為有效。

提高 ITO 功函數之手段揭示有使 ITO 表面富含氧之方

(2)

法。例如，日本專利特開平 8-167479 號公報中揭示，將 ITO 於室溫製膜後，於氧化性雰圍下加熱或照射氧電漿之方法，而 4.6 至 5.0eV 之功函數提昇至 5.1 至 6.0eV。又，日本特開 2000-68073 號公報中揭示，使濺射雰圍氣體之組成於 ITO 表面側成為富含氧，並使功函數增加至 5.0 至 6.0eV 之透明電極。

但是，此等方法有隨時間之經過而功函數降低之難處。

為了防止因放置於空氣中而功函數降低，日本特開 2001-284060 號公報，揭示於 ITO 製膜後注入氧離子之方法。具體言之，使用藉由高頻放電所生成之氧電漿，以加速電壓 5kV、15 分鐘之條件將離子注入 ITO，可增加至 5.2eV 至 6.0eV。依據該方法，氧離子注入後即使於空氣中放置 60 分鐘後仍可保持高功函數 6.0eV。然而，該方法欲發生高濃度之電漿，除藉由控制電極於基板上均勻照射離子用之裝置成為必要之外，欲於大面積均勻照射氧離子並不容易，而有難以保證一定品質之難處。

一方面，日本特開 2001-043980 號公報揭示，陰極若使用透明電極則陽極不一定需要為透明，因而材料之選擇範圍廣泛。亦記載 In-Zn-O、In-Sn-O、ZnO-Al、Zn-Sn-O 等導電性氧化物當然可作為適用材料，而亦可使用 Au、Pt、Ni、Pd 等金屬、或 Cr₂O₃、Pr₂O₅、NiO、Mn₂O₅、MnO₂ 等黑色之半導體氧化物。特別是若使用 Cr 即使功函數為較小之 4.5eV，亦可充分供應電洞，作為陽極材料甚

(3)

為優越。

然而，為進一步提高電洞注入性，原理上以功函數高者為佳。亦即，若電洞能自陽極順利注入至發光層，則有機 EL 元件驅動電壓之更低電壓化，以及藉由低電壓驅動之有機 EL 元件之使用壽命增長均成為可能。

一方面，關於有機 EL 元件之陰極，於陰極側放出來自發光層之發光時，為了良好效率的放出至外部，而要求陰極除了為低電阻外還要為高透明性。因此，大多使用可視光領域之光線透過率等光學特性優越之銀（Ag）。例如，日本特開 2001-043980 號公報揭示使用由 Mg-Ag 合金構成之陰極的有機 EL 元件。

然而，Ag 為擴散（migration）容易之金屬，由於擴散至形成 EL 元件之發光層等，而成為引起有機 EL 元件劣化或短路等之原因。

【發明內容】

本發明之目的是提供具有電洞注入性高之陽極，及／或不發生擴散等而安定之陰極的有機 EL 元件及顯示裝置。

如上述，日本特開 2001-043980 號公報揭示，陽極不僅可使用功函數高之金屬（Au、Pt、Ni、Pd 等），亦可使用功函數低屬於第 5 族或第 6 族之金屬（Cr，Mo，W，Ta，Nb 等）。本發明者等人，發現於此種功函數低屬於第 5 族或第 6 族之金屬中，藉由添加至少一種以上選自鐳

(4)

、銻、釹、釷、鎔之元素，於有效利用第 5 族、第 6 族金屬特有之密著性或微細加工性之同時，亦可提昇功函數，並進一步可提高電洞之注入效率（第一發明）。

又，發現以含 Ce 之氧化物燒結體為標靶，於特定之條件下，亦即氧分壓為 0.1Pa 以下之濺射雰圍中進行濺鍍，則可獲得功函數大、電洞注入效率大之導電層合體（第二發明）。

此外，有關陰極方面，發現於陰極層使用二種金屬之組合，而該等金屬之標準氧化還原電位滿足一定之關係時，可抑制元件內金屬原子之擴散（第三發明）。

依據本發明，係提供以下之有機 EL 元件、導電層合體、導電層合體之製造方法、有機電致發光元件用電極基板及顯示裝置。

1. 有機電致發光元件，該有機電致發光元件係由陰極、陽極以及介於前述陰極和陽極之間的發光層所構成，而前述陽極至少與發光層接觸之部分含有至少一種以上選自鐳、銻、釹、釷、鎔之元素，與至少一種以上選自鉻、鎢、鈾、鋮、銀、鈹、銅、鎳、鈷、鉬、鉑、矽之元素者。

2. 1 項記載之有機電致發光元件，其中前述至少一種以上選自鐳、銻、釹、釷、鎔之元素之合計濃度為 0.1 至 50 重量 % 者。

3. 1 或 2 項記載之有機電致發光元件，其中前述陽極至少與發光層接觸之部分係含有銻。

(5)

4. 1 至 3 項中任一項記載之有機電致發光元件，其中前述陽極至少與發光層接觸之部分之功函數為 5.0eV 以上者。

5. 具有電氣絕緣性之透明基材、以及於該透明基材上形成之透明導電膜的導電層合體，其中該透明導電膜至少含有含鈾（Ce）之氧化物，而該透明導電膜表面之鈾 3d 軌道電子之結合能，以 X 線光電子分光法測定之曲線圖中，以該結合能為 877eV 至 922eV 間之全波峰面積為 SA，以該結合能為 914eV 至 920eV 間之全波峰面積為 SB 時，前述 SB 及前述 SA 之面積比 SB/SA 之值係滿足下列式（1）者。

$$SB/SA < 0.13 \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$$

6. 5 項記載之導電層合體，其中前述透明導電膜含有至少一種選自銦（In）、錫（Sn）、鋅（Zn）、鋯（Zr）、鎵（Ga）所成金屬元素群之金屬元素，以及鈾（Ce）與氧（O）者。

7. 製造上述 5 又 6 項記載之導電層合體之方法，係以濺鍍法形成前述透明導電膜，而濺射雰圍中之氧分壓為 0.1Pa 以下者。

8. 有機電致發光元件用電極基板，係含有上述 5 至 7 中任一項記載之導電層合體及設置於該導電層合體上之金屬導體的有機電致發光元件用電極基板，其中前述透明導

(6)

電膜係驅動有機電發光層者。

9. 有機電致發光元件，包含上述 8 項記載之有機電致發光元件用電極基板、以及設置於該有機電致發光元件用電極基板上之有機電致發光層者。

10. 有機電致發光元件，包含上述 5 至 7 項中任一項記載之導電層合體、以及設置於前述導電層合體上之有機電致發光層者。

11. 有機電致發光元件，其係至少將陽極層、有機發光層及陰極層依序層合之有機電致發光元件，其中前述陰極層至少包含第一金屬和第二金屬，前述第一金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位（ $E(A)$ ）為 $-1.7(V)$ 以上，前述第二金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位（ $E(B)$ ）係滿足下述式（2）者：

$$E(A) - 1.1 \leq E(B) \quad (2)。$$

12. 有機電致發光元件，其係至少將陽極層、有機發光層、陰極層及透明導電層依序層合之有機電致發光元件，其中前述陰極層至少包含第一金屬和第二金屬，前述第一金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位（ $E(A)$ ）為 $-1.7(V)$ 以上，而前述第二金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位（ $E(B)$ ）係滿足下述式（2）者：

$$E(A) - 1.1 \leq E(B) \quad (2)$$

(7)

13. 11 或 12 項記載之有機電致發光元件，其中前述陰極層係以前述第一金屬為主成分者。

14. 11 至 13 項中任一項記載之有機電致發光元件，其中前述第一金屬係選自 Al、Cr、Ta、Zn、Fe、Ti、In、Co、Ni、Ge、Cu、Re、Ru、Ag、Pd、Pt、Au 所成組群之金屬者。

15. 11 至 14 項中任一項記載之有機電致發光元件，其中前述第二金屬係選自 Bi、Te、Sn、V、Mo、Nd、Nb、Zr 所成組群之金屬者。

16. 11 至 15 項中任一項記載之有機電致發光元件，其中前述陰極層係含有 0.1 重量%至 5.0 重量%之鹼金屬或鹼土金屬。

17. 11 至 16 項中任一項記載之有機電致發光元件，其中前述陰極層於波長 380nm 至 780nm 之光線透過率為 10%以上者。

18. 11 至 16 項中任一項記載之有機電致發光元件，其中前述第一金屬為 Ag 者。

19. 顯示裝置，其係含有上述 1 至 4、9、10 及 14 至 21 項中任一項記載之有機電致發光元件而構成者。

依據本發明，電洞係有效率的自陽極注入發光層，而有機 EL 元件之驅動電壓可能更低電壓化，以及因低驅動電壓而使用壽命可能增長。

本發明之導電層合體及有機 EL 元件用電極基板，因

(8)

具有高功函數，以導電層合體或有機 EL 元件用電極基板作為有機 EL 元件之電極使用，可能獲得定電流驅動時之電壓上升小、且以長壽命表現高輝度的有機 EL 元件。又，依據本發明之導電層合體之製造方法，可效率的獲得上述導電層合體。

本發明之有機 EL 元件，由於可抑制作為陰極層使用之金屬於元件內擴散，而可防止因金屬原子之擴散所引起之元件劣化或短路，而 EL 元件可能長壽命化。

【實施方式】

【實施發明之最佳形態】

參照以下圖式，詳細說明第一發明至第三發明之實施形態，惟本發明並非限定於此等實施形態。

〔第一發明〕

實施形態 1

第 1 圖係示本發明之有機 EL 元件之一實施形態之圖。係於基板 10 上形成陽極 20、絕緣層 30、發光層 40、陰極 50，而發光層 40 係由電洞注入層 42、電洞輸送層 44、發光媒體層 46 構成，陰極 50 係由金屬層 52、透明導電層 54 構成。絕緣層 30 並非必要不可缺者，惟為了防止陽極 20－陰極 50 間短路以設置為宜。

於發光媒體層 46 中，自陽極 20 供給之電洞和自陰極供給之電子再度結合能而發光。該發光係經由陰極 50 自上方放出。

(9)

本實施形態係陽極 20 至少與電洞注入層 42 接觸之部分含有至少一種以上選自鐳、銻、釹、釷、鎔之元素與至少一種以上選自鉻、鎢、鉭、鈮、銀、鈹、銅、鎳、鈷、鉬、鉑、矽之元素者。至少一種以上選自鐳、銻、釹、釷、鎔之元素的合計濃度較佳為該部分總元素之 0.1 至 50 重量%，更佳為 1 至 30 重量%。

該陽極 20 係藉由於功函數較低之元素中添加至少一種以上選自鐳、銻、釹、釷、鎔之元素，而提高功函數。因而，電洞自陽極 20 注入發光層 40 之效率提高。該結果使得有機 EL 元件之驅動電壓降低，由於低驅動電壓而使用壽命可能增長。較佳之功函數為 5.0eV 以上。

又，本實施形態係發光層 40 之發光媒體層 46 所發生之發光，一部分直接自陰極 50 往外放出，一部分則向者陽極 20 之方向。由於陽極 20 係由至少一種以上選自鐳、銻、釹、釷、鎔之元素與至少一種以上選自鉻、鎢、鉭、鈮、銀、鈹、銅、鎳、鈷、鉬、鉑、矽之元素所構成，因而於發光媒體層 46 發生之發光，一部份於陽極 20 之界面反射而逆進，自陰極 50 側放射出。因而，發光層 40 所發生之發光可有效率的自上面放出。

又，本實施形態之有機 EL 元件為頂部發光型（Top Emission Type），惟陽極 20 亦可使用底部發光型（Bottom Emission Type）之有機 EL 元件。

本實施形態係發光層包含電洞注入層及電洞輸送層，惟該等層亦可省略。又，亦可含有電子注入層、電子輸送

層、付著改善層、障壁層等作為其他層。

實施形態 2

第 2 圖、第 3 圖、第 4 圖係示使用本發明之有機 EL 元件之顯示裝置之一實施形態圖。

第 2 圖係示主動矩陣型顯示裝置之一畫素分之等值電路圖。

主動矩陣型之顯示裝置係將多數畫素並列為矩陣狀，藉由回應給與之輝度信息而控制每一畫素之光強度以顯示圖畫像。主動矩陣方式，係將流過設於各畫素之有機 EL 元件之電流以設於畫素內部之主動元件(active element)(一般而言為絕緣柵極(gate)型電界效果電晶體之一種，為薄膜電晶體(Thin Film Transistor, TFT))加以控制。

畫素 PXL 係由有機 EL 元件 OLED、作為第一主動元件之薄膜電晶體 TFT1，作為第二主動元件之薄膜電晶體 TFT2 及保持電容 Cs 構成。有機 EL 元件大多情況下具有整流性，因而亦稱為 OLED(有機發光二極體, Organic Light Emitting Diode)，圖中係使用二極體之記號。圖示之例係以 TFT2 之源極 S 為基準電位(接地電位)，OLED 之陰極 K 為連接 Vdd(電源電位)之一方，陽極 20 係連接 TFT2 之漏極(drain) D。一方面，TFT1 之柵極 G 連接於掃描線 X，源極 S 連接於數據傳輸線 Y，漏極 D 連接於保持電容 Cs 及 TFT2 之柵極 G。

爲了操作 PXL，首先以掃描線 X 爲選擇狀態，對數據傳輸線 Y 施加表示輝度信息之電位 Vdata 時，TFT1 成爲導通狀態，保持電容 Cs 爲充電或放電，而 TFT2 之柵極電位係與數據傳輸電位 Vdata 一致。若掃描線 X 爲非選擇狀態時，TFT1 不導通，TFT2 自電氣數據傳輸線 Y 切離，而 TFT2 之柵極電位藉由保持電容 Cs 而保持安定。經由 TFT2 流至有機 EL 元件 OLED 之電流成爲回應 TFT2 之柵極/源極間電壓 Vgs 之值，OLED 係以回應 TFT2 供給之電流量之輝度而繼續發光。

第 2 圖所示之畫素 PXL 之電路構成係如上述，一旦進行 Vdata 之寫入，則至隨後改寫之一畫格 (frame) 之間，OLED 以一定之輝度繼續發光。將此種畫素 PXL 多數排列成如第 3 圖之矩陣狀，即可構成主動矩陣型顯示裝置。

如第 3 圖所示，本顯示裝置係選擇畫素 PXL 用之掃描線 X1 至 XN，與供給驅動畫素 PXL 用之輝度信息 (數據傳輸電位 Vdata) 之數據傳輸線 Y 配設成爲矩陣狀。掃描線 X1 至 XN 連接於掃描線驅動電路 60，而數據傳輸線 Y 連接於數據傳輸線驅動電路 62。藉由掃描線驅動電路 60 依次選擇掃描線 X1 至 XN，同時依數據傳輸線驅動電路 62 自數據傳輸線 Y 重複寫入 Vdata，即可顯示所要之畫像。相對於單純矩陣型之顯示裝置係各畫素 PXL 中所含之發光元件僅於選擇之瞬間發光，第 3 圖所示之主動矩陣型顯示裝置即使於寫入終了後，各畫素 PXL 之有機 EL 元件仍繼續發光，因而與單純矩陣型相較之下，有機 EL 元件之

(12)

峰值輝度（峰值電流）降低等方面，特別是對大型高精細之顯示器極為有利。

第 4 圖係表示第 2 圖所示畫素 PXL 之剖面構造的模式。但爲了容易圖示起見，僅顯示 OLED 和 TFT2。OLED 係將陽極 20、發光層 40 及陰極 50 依序重疊者。陽極 20 係各畫素分離，而基本上爲光反射性。陰極 50 係畫素間共通連接，基本上爲光透過性。

一方面，TFT2 係由於玻璃等構成之基板 70 上形成之柵極電極 72、重疊於其上之柵極絕緣膜 74、經該柵極絕緣膜 74 重疊於柵極電極 72 上方之半導體薄膜 76 所構成。該半導體薄膜 76 爲例如由多晶矽薄膜構成。TFT2 具備供給 OLED 電流通路之源極 S、通道 Ch 及漏極 D。通道 Ch 係位於柵極電極 72 之正上方。此底部柵極構造之 TFT2 係以層間絕緣膜 78 被覆，並於其上形成源極電極 80 及漏極電極 82。於此等之上經另外之層間絕緣膜 84 使前述之 OLED 成膜。

又，本實施形態係主動矩陣方式，惟亦可爲單純矩陣方式。本發明之顯示裝置亦可採用其他公知之構成。

[第二發明]

實施形態 3

第 5 圖係示本發明之有機 EL 元件之一實施形態圖。

有機 EL 元件 134 係相當於申請專利範圍記載之有機 EL 元件之一例者。此有機 EL 元件 134 係由玻璃基板 110

(13)

與透明導電膜 112 構成之透明導電基板 138、電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 以及陰極層 132 所構成。

於本實施形態中其特徵為製造具有功函數大之透明導電膜 112 的透明導電基板 138。又，藉由使用此種透明導電基板 138 作為電極，製造一定電流驅動時之電壓上升小，而使用壽命長，且高輝度之有機 EL 元件 134，亦為本實施形態之特徵。

以下，說明各構成部材及製造方法。

A. 導電層合體

本發明之導電層合體係具有電氣絕緣性透明基材以及於前述透明基材上形成之透明導電膜的導電層合體，其特徵為前述透明導電膜含有至少含鈰（Ce）之氧化物，以前述透明導電膜表面鈰之 3d 軌道電子（以下，亦簡稱為 3d 電子）之結合能，以 X 線光電子分光法（以下，亦簡稱為 XPS 法）測定之曲線圖（以下，亦簡稱為 Ce_{3d} 波峰）中，以前述結合能 877eV 至 922eV 間之全波峰面積為 SA，以前述結合能 914eV 至 920eV 間之全波峰面積為 SB 時，前述 SB 及前述 SA 之面積比 SB/SA 之值滿足下列式（1）者。

$$SB/SA < 0.13 \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$$

(14)

上述 SA 之對象範圍 877eV 至 922eV 係表示 Ce^{3+} 及 Ce^{4+} 之 3d 電子之結合能。上述 SB 之對象範圍 914eV 至 920eV 係表示 Ce^{4+} 之 3d 電子之結合能。因而分別計算 SA 及 SB 之結合能之波峰面積之比，即可能相對的規範上述透明導電膜之 Ce 中之 Ce^{4+} 之濃度為 SB/SA 之值。亦即，可能規範降低上述透明導電膜之 Ce 中 Ce^{4+} 濃度。

透明導電膜表面依據 XPS 法之鈾 3d 軌道之結合能圖譜之一例示於第 6 圖及第 7 圖。第 6 圖及第 7 圖之橫軸表示 Ce 之 3d 電子結合能之大小程度 (eV)，縱軸表示任意之相對值。依據 XPS 法之鈾 3d 軌道之結合能圖譜之測定條件詳述於實施例。

該第 6 圖及第 7 圖係示 Ce 之 3d 電子結合能圖譜中，877eV 至 922eV 間之全波峰面積 SA，以及 914eV 至 920eV 間之全波峰面積 SB。此處，全波峰面積係指第 6 圖及第 7 圖所示之上述各範圍 (877eV 至 922eV 或 914eV 至 920eV) 中，X 軸與 Ce 之 3d 電子之結合能圖譜所圍起之面積。該面積亦可謂等同第 6 圖 Ce 之 3d 電子之結合能圖譜，877eV 至 922eV (或 914eV 至 920eV) 之積分值。

又，第 6 圖所示之「Ce 之 3d 電子之結合能圖譜」相當於申請專利範圍記載之「前述透明導電膜表面之鈾 3d 軌道之電子結合能，以 X 線光電子分光法測定之曲線圖」之一例。

第 6 圖係示 SB 及 SA 之面積比 SB/SA 之值小於 0.13 時，鈾 3d 軌道之結合能圖譜之一例。第 7 圖係示 SB 及

(15)

SA 之面積比 SB/SA 之值大於 0.13 時，鈾 3d 軌道之結合能圖譜之一例。

本發明之透明導電膜其特徵係如第 6 圖所示，SB 及 SA 之面積比 SB/SA 之值小於 0.13。透明導電膜滿足該條件之情況下具有高功函數。

使用包含上述 (1) 式規範之透明導電膜的導電層合體於有機 EL 元件（以下，亦稱為有機電致發光元件）之陽極，可提供定電流驅動時之電壓上升小，使用壽命長且高輝度之有機 EL 元件。如上述，導電層合體之 SB/SA 之值只要小於 0.13 即可，較佳值為小於 0.08，更佳值為小於 0.03。

使用 X 線光電子分光分析裝置（以下亦稱為 XPS）所測定之透明導電膜表面之鈾 3d 軌道電子之結合能之曲線圖中，測定之波峰只要能滿足上述式 (1)，咸認該透明導電膜表面之功函數即成為 5.6eV 以上。該透明導電膜表面之功函數係以紫外光電子分光法測定。功函數之測定條件於實施例中詳述之。

本發明之導電層合體中，使紫外光電子分光法測定之功函數之值成為 5.6eV 以上之理由，係於具有功函數小於 5.6eV 之透明導電膜之導電層合體之情況下，除了使用此導電層合體製造之有機 EL 元件發光輝度會降低之外，有機 EL 元件之驅動電壓會增高，因而有時無法延長其使用壽命。

本發明之導電層合體其特徵係上述透明導電膜包含至

(16)

少一種選自銦（In）、錫（Sn）、鋅（Zn）、鋯（Zr）、鎵（Ga）所成金屬元素組群之金屬元素，與銻（Ce）及氧（O）者。此處，「包含」之典型一例為透明導電膜係含上述金屬原子作為構成元素。

B. 導電層合體之製造方法

本發明係製造上述導電層合體之方法，其特徵係以濺鍍法形成透明導電膜，而濺射雰圍中之氧分壓為 0.1 Pa 以下者。

本發明之導電層合體中之透明導電膜係藉由使用濺鍍靶之濺鍍法，於透明基材上形成。而以該濺鍍法進行製膜之際，可使用各種濺鍍裝置進行，特別適宜使用磁控管濺鍍裝置。

使用此磁控管裝置於透明基材上製造上述透明導電膜時之條件係如下述。首先，電漿之輸出功率係依據所用標靶之表面積、層合之透明導電膜之膜厚而變動。本發明中，該電漿輸出功率係以標靶表面積每 1cm^2 為 0.3 至 4 W 之範圍較佳。又，該時，藉由使製膜時間為 5 至 120 分鐘，即可獲得具有所要膜厚之透明導電膜。亦即，採用上述製膜時間即可獲得用於有機 EL 元件之適當膜厚。

此時，濺鍍時之雰圍氣體以使用氬、氮、氬等惰性氣體，以及此等氣體與氧之混合氣體為佳。濺鍍壓力係視濺鍍裝置之種類、透明基材－標靶間之距離、透明基材之溫度等而最適值隨之變動，惟以氧分壓 0.1 Pa 以下較佳，

(17)

0.02Pa 以下更佳。

如上述使氧分壓成爲 0.1Pa 以下之理由係因氧分壓超過 0.1Pa 時，透明導電膜中所含之 Ce^{3+} 較 Ce^{4+} 爲少，SB/SA 之值可能會成爲 0.13 以上。

又，如上述，SA 係透明導電膜之表面以 XPS 測定之 Ce_{3d} 波峰中，結合能 877eV 至 922eV 間之全波峰面積，SB 係結合能 914eV 至 920eV 間之全波峰面積。

又，該導電層合體中之透明基材並無特別限制，可使用公知之透明玻璃、石英、透明塑膠、透明陶瓷等構成之板狀部材或膜狀部材。

上述透明玻璃之具體例可舉如鈉鈣玻璃、鉛矽酸鹽玻璃、硼矽酸鹽玻璃、矽酸鹽玻璃、高矽酸玻璃、無鹼玻璃、磷酸鹽玻璃、鹼矽酸鹽玻璃、石英玻璃、鋁硼矽酸玻璃、鋇硼矽酸玻璃、鈉硼矽酸玻璃等。又，前述透明塑膠之具體例可舉如聚碳酸酯、聚芳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚醚磺系樹脂、不定形聚烯烴、丙烯酸樹脂、聚醯亞胺、聚磷腈、聚醚醚酮、聚醯胺、聚縮醛系樹脂等。

前述透明陶瓷之具體例可舉如藍寶 (sapphire)、PLZT、 CaF_2 、 MgF_2 、ZnS 等。附帶一提，透明基材之材質或厚度等係視作爲目的之導電性透明基材，亦即導電層合體之用途、或該導電性透明基材所要求之透明性等而適當加以選擇。

於上述透明基材之上，使用含有至少含鈰 (Ce) 氧化物的氧化物標靶，以濺鍍法使透明導電膜成膜。該氧化物

(18)

標靶係以例如氧化物燒結體為佳。

此處，構成製膜之透明導電膜之組成物，必須於以往公知之透明導電性金屬氧化物（ In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 Cd-In-O 系、 Zn-Al-O 系、 In-Sn-O 系、 In-Zn-O 系、 Zn-Sn-O 系、 Cd-Sn-O 系等）中混合銻。

當使用如上所得之導電層合體作為有機 EL 元件用電極時，該導電層合體之透明導電膜之導電性不夠高之情況下，將金屬導體層合於該透明導電膜上，可降低驅動時之歐姆耗損，而可期待提升導電性。特別是被動矩陣型之有機 EL 元件之情況，由於採用以順次掃描使顯示電極部發光之方式，與主動型之有機 EL 元件比較，咸認其效果更大。

C. 有機電致發光（EL）元件用電極基板

本發明係包含上述導電層合體以及設於該導電層合體上之金屬導體的有機電致發光素子用電極基板，其特徵為前述透明導電膜係驅動有機電致發光層者。

該金屬導體中所用之金屬係為了提升透明導電膜之導電性，而層合於透明導電膜上者，只要是電傳導度大於透明導電膜之金屬即可，並無特別限制。但是，由於透明導電膜與金屬界面之氧化還原反應，使透明導電膜上之金屬蝕刻後，透明導電膜表面之功函數會變小。因而，於金屬導體中所用金屬之功函數以約 4.0eV 以上為佳。又，金屬導體中所用金屬之更佳功函數為 4.5eV 以上。

(19)

金屬導體係爲了自有機發光層以良好效率放出光，因而以金屬細線爲佳。以下說明該金屬細線。

金屬細線之製作方法係於導電層合體之透明導電膜上面，以濺鍍法或真空蒸鍍法等真空製程進行金屬製膜後，藉由蝕刻將該製膜之金屬加工爲細線圖案之一般方法。本發明係以該一般手法，於透明導電膜上面製作金屬細線。又，該金屬之蝕刻液並無特別限制，惟宜選擇幾乎不會毀損製膜金屬下方之透明導電膜之蝕刻液。該類蝕刻液爲例如磷酸、乙酸、硝酸之混合酸。於該等混合酸中亦可添加磺酸、聚磺酸等。

又，該金屬細線之構成宜爲 2 層、3 層等多層，而由 2 種以上之合金構成者亦佳。其多層構造之構成例可列舉如 Ti/Al/Ti、Cr/Al/Cr、Mo/Al/Mo、In/Al/In、Zn/Al/Zn、Ti/Ag/Ti 等。又，2 種以上之合金可列舉如 Al-Si、Al-Cu、Al-Nd、Cu-Zr、Cu-Ni、Cu-Cr、Mo-V、Mo-Nb、Ag-Au-Cu、Ag-Pd-Cu 等。

D.有機 EL 元件

本發明係以包含上述有機 EL 元件用電極基板及設置於前述有機 EL 元件用電極基板上之有機電致發光層爲特徵之有機 EL 元件。

又，本發明係以包含上述導電層合體及設置於前述導電層合體上之有機電致發光層爲特徵之有機 EL 元件。

本發明之有機 EL 元件係如上述，含有功函數大的導

(20)

電層合體（或有機 EL 元件用電極基板）。因而，該有機 EL 元件以定電流驅動時之電壓上升小，而可期待使用壽命長且為高輝度。

又，本發明之效果對要求瞬間高輝度動作之被動驅動方式之有機 EL 元件特別有效，惟對主動驅動方式之有機 EL 元件亦同樣可期待高輝度且使用壽命長之效果。

[第三發明]

本發明之有機 EL 元件具有至少將陽極層、有機發光層、陰極層依該順序層合之構成，而陰極層至少含有第一金屬和第二金屬。

陰極層使用之第一金屬，其 25℃ 之標準氧化還原電位（ $E(A)$ ）係 $-1.7(V)$ 以上。

第一金屬之較佳例為 Al、Cr、Ta、Zn、Fe、Ti、In、Co、Ni、Ge、Cu、Re、Ru、Ag、Pd、Pt、Au 等。較佳為 Ag、Cr、Cu、Pt 或 Au，特別以 Ag 為佳。

第二金屬為其 25℃ 之標準氧化還原電位（ $E(B)$ ）與第一金屬之關係滿足下述式（2）者。

$$E(A) - 1.1 \leq E(B) \quad (2)$$

第二金屬之標準氧化還原電位 $E(B)$ 較佳係滿足

$E(A) - 0.5 \leq E(B)$ ，更佳係滿足

$E(A) - 0.3 \leq E(B)$ 。

(21)

第二金屬可配合第一金屬適當選擇之。較佳為 Bi、Te、Sn、Ni、V、Mo、Nd、Nb、Zr 等金屬，特別以 Bi、Te、Ni 或 Nb 為佳。

本發明中藉由組合使用上述第一金屬和第二金屬，可獲得透明性優越且耐久性優越之陰極。因而，可製造耐久性優越之有機 EL 元件。此係推定第一金屬之遷移或溶出被第二金屬抑制之故。

本說明書中，標準氧化還原電位係指 25℃、1 氣壓下水中之平衡電位（對標準氫電極）。

陰極層係以第一金屬為主成分較佳。[主成分]係指陰極層中與所含第一金屬以外之配合成分之各配合量相較，第一金屬量為多之意。陰極層中第一金屬所佔之量較佳為 60 重量%至 99.9 重量%，特別以 80 重量%至 99 重量%為佳。

陰極層除上述第一及第二金屬之外，以含鹼金屬或鹼土金屬 0.1 重量%至 5.0 重量%為佳。據此可降低陰極層之功函數，而使電子順利的注入電子輸送層。鹼金屬或鹼土金屬在陰極層所占配合量較佳為 1 重量%至 10 重量%，特別佳為 2 重量%至 5 重量%。

鹼金屬或鹼土金屬之中，以 Li、Mg、Ca、或 Cs 特別佳。

陰極層以波長 380nm 至 780nm 之光線透過率為 10% 以上較佳。光線透過率小於 10%，則因發光層發生之光不能充分放出，元件之發光效率可能降低。光線透過率較佳

(22)

為 20%以上，特別佳為 30%以上。本說明書中光線透過率係指波長 380nm 至 780nm 之平均光線透過率。

陰極層係藉由公知之方法，例如，將各金屬以一定之比率同時進行蒸鍍之方法、將各金屬同時進行濺鍍等方法即可形成。

陰極層之厚度以 0.1 至 10nm 為佳，0.1 至 5nm 更佳。

本發明之有機 EL 元件中，有關陽極層、有機發光層等其他構成要素，只要是有機 EL 元件所使用之公知物即可使用並無特別限制。以下說明本發明之有機 EL 元件之具體例。又，本發明之有機 EL 元件並非限定於該實施形態者。

實施形態 4

第 8 圖係示本發明一實施形態之有機 EL 元件之圖。

有機 EL 元件 90 係於基板 91 上，依以下順序層合陽極層 92、電洞輸送層 93、有機發光層 94、電子輸送層 95、陰極 96、及透明導電層 97 而構成。

基板 91 係支持有機 EL 元件之物。陽極層 92 係將電洞供給至元件內，而陰極層 96 及透明導電層 97 係供給電子。電洞輸送層 93 係自陽極 92 接收電洞，而輔助電洞往有機發光層 94 輸送之輔助層。同樣的，電子輸送層 95 係自陰極 96 接收電子，而輔助電子往有機發光層 94 輸送之輔助層。有機發光層 94 係藉由電子與電洞之再結合而發

(23)

生光之層。

有機 EL 元件 90 係藉由於陽極 92 及陰極 96 間施加電壓，將電子及電洞供給至有機發光層 94 使發光。而自陰極層 96 側放出光。有機 EL 元件 90 具有包含上述金屬組合之陰極層 96。以往之 EL 元件於陰極層 96 使用之金屬，例如 Ag 等會因元件之驅動而變質，而擴散至電子輸送層 95 或有機發光層 94 等，因而成為使有機層劣化、與陽極層 2 短路而成為短路等之原因。

本發明之有機 EL 元件由於可抑制陰極層所使用金屬之擴散，而可有效防止因金屬擴散引起之元件劣化，因而可使元件之使用壽命增長化。

有機 EL 元件 90 中，基板 91 可使用玻璃、聚酯等高分子薄膜或非晶矽（Amorphous Silicon）等。

陰極層 92 可使用氧化銦-氧化錫（ITO）、氧化銦-氧化鋅（IZO）等透明電極、Cr、Au 等金屬。膜厚以 100nm 至 200nm 為佳。

電洞輸送層 93 可使用公知物，例如聚-N-乙炔吡啶衍生物、聚苯撐乙炔衍生物、聚苯撐衍生物、聚噻吩、聚甲基苯基矽烷、聚苯胺、三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷衍生物、吡啶啉衍生物、吡啶啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮（chalcone）衍生物、噁唑衍生物、吡啶衍生物、苯乙烯蔥衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、二苯乙烯衍生物、紫質（porphyrin）衍生物（酞菁等）、芳族三級胺化合物、苯

(24)

乙烯胺衍生物、丁二烯化合物、聯苯胺衍生物、聚苯乙烯衍生物、三苯基甲烷衍生物、三苯基苯衍生物、星狀聚胺 (star-burst polyamine) 衍生物等。

有機發光層 94 以主體化合物 (host compound) 與摻雜劑構成者為佳。主體化合物至少輸送電子或電洞之一種電荷。主體化合物之較佳者可例舉如公知之咪唑衍生物、具有含氮原子之縮合雜環骨架之化合物等。主體化合物亦可為高分子化合物。成為主體之高分子化合物可例舉如含咪唑之單體、二聚物、三聚物等之寡聚物；具有咪唑基之高分子化合物等。

電子輸送層 95 可使用公知之噁二唑衍生物、三唑衍生物、三吡啉衍生物、硝基取代之芴酮衍生物、4H-硫醌二氧化物、二苯基醌衍生物、亞芴基甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯嵌萘衍生物、羥基喹啉衍生物、喹啉錯合物衍生物等。

透明導電層 97 可使用公知之透明導電材料，例如氧化錫、ITO、IZO 等。亦可使用聚苯胺、聚噻吩、焦吡咯 (ポリピロール) 或該等之衍生物等有機材料，特別以使 IZO 於 150℃ 以下之低溫製膜者為佳。

[實施例]

第一發明

實施例 1

製造第 1 圖所示構成之有機 EL 元件。

(25)

使用鉻與鈾之合金（功函數： 5.3eV ）作為陽極 20，於玻璃基板 10 上以 DC（直流電流，direct current）濺鍍法使該合金成膜為膜厚 200nm 。使用氬（Ar）作為濺射氣體，壓力為 0.2Pa 、DC 輸出功率為 300W 。使用微影蝕刻技術，形成預定形狀之圖案而獲得陽極 20，蝕刻液係使用 ETCH-1（三洋化成工業（股）製）。藉由該蝕刻液即可對鉻進行高精密度且良好再現性的加工。此外，於要求加工精密度之情況，亦可藉由乾蝕刻加工，可使用氯（ Cl_2 ）和氧（ O_2 ）之混合氣體作為蝕刻氣體。特別是使用活性離子蝕刻（RIE：Reactive Ion Etch），可高精密度加工且可控制蝕刻面之形狀。以預定之條件進行蝕刻時，可錐狀加工，而可減低陰極 50—陽極 20 間之短路。

繼之，於該基板 10 上，藉由濺鍍使二氧化矽（ SiO_2 ）形成膜厚 200nm 之絕緣層 30。使用微影蝕刻技術，將 SiO_2 加工使成為於陽極 20 上設置開口之樣式。 SiO_2 之蝕刻係使用氟酸與氟化銨之混合液。該開口部為有機 EL 素子之發光部分。

繼之，將該玻璃基板 10 置於真空蒸鍍裝置內，藉蒸鍍形成發光層 40 及陰極 50 之金屬層 52。發光層 40 係使用 4、4'、4''-參（3-甲基苯基苯基胺基）三苯胺（MTDATA）作為電洞注入層 42，雙（N-蔡基）-N-苯基聯苯胺（ α -NPD）作為電洞輸送層 44，8-喹啉酚鋁錯合物（Alq）作為發光媒體層 46。陰極 50 之金屬層 52 係使用鎂與銀之合金（Mg:Ag）。發光層 40 所屬之各材料係各將

(26)

0.2 g 分別充填於電阻加熱用舟皿 (boat) 內並安裝於真空蒸鍍裝置之規定電極上。金屬層 52 係將鎂 0.1 g、銀 0.4 g 充填於舟皿，並安裝於真空蒸鍍裝置之規定電極上。將真空室減壓至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 之後，對各舟皿施加電壓，依序加熱而蒸鍍之。藉由使用金屬遮罩而僅蒸鍍規定之部分之發光層 40 及金屬層 52。規定之部分係指基板 10 上，陽極 20 露出之部分。由於僅陽極 20 之露出部分高精密度蒸鍍相當困難，因而設計如將陽極 20 之露出部分全體包覆（如絕緣層 30 之邊緣）之蒸鍍遮罩。首先，蒸鍍 30 nm 之 MTDATA 作為電洞注入層 42，20 nm 之 α -NPD 作為電洞輸送層 44，50 nm 之 Alq 作為發光媒體層 46。再使鎂及銀共蒸鍍而於發光媒體層 46 上使金屬層 52 成膜。鎂與銀係成膜速度比為 9:1、膜厚為 10 nm。

最後，移至另一真空室，經相同遮罩使 In-Zn-O 系之透明導電層 54 成膜，成膜係使用 DC 濺鍍。成膜條件係使用氬與氧之混合氣體（體積比 $\text{Ar}:\text{O}_2=1000:5$ ）作為濺射氣體，壓力為 0.3 Pa，DC 輸出功率為 40 W，膜厚為 200 nm。

於玻璃基板 10 上使陽極 20 成膜並測定其反射率，於波長 460 nm 時為 65%。又，以波長 460 nm 測定層合陰極 50 之透過率為 52%。

於本實施例之有機 EL 元件之陽極－陰極間施加 25 mA/cm^2 之電流時，驅動電壓為 7 V，而自陰極 50 側觀測到 930 cd/m^2 之發光輝度。往陽極 20 方向發光之相當量係反射而逆進，自陰極 50 側放射，可確認良好之載子（

(27)

carrier) 注入特性及發光特性。又，於發光面未見到黑點。如此所得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

功函數係使用理研計器 (股) 製 AC-1 測定之。

實施例 2

除了玻璃基板 10 上係由鉻與鐳之合金 (Cr:La=90:10) 以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 3

除了玻璃基板 10 上係由銀與釹之合金 (Ag:Nd=90:10) 以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 4

除了玻璃基板 10 上係由鉬與釷之合金 (Mo:Sm=95:5) 以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 5

除了玻璃基板 10 上係由鎢與銩之合金 (W:Eu=95:5)

(28)

以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 6

除了玻璃基板 10 上係由銀、鈮、銅與銻之合金（ $\text{Ag}:\text{Pd}:\text{Cu}:\text{Ce}=95:0.5:1:3.5$ ）以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 7

除了玻璃基板 10 上係由鉭與釹之合金（ $\text{Ta}:\text{Nd}=50:50$ ）以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 8

除了玻璃基板 10 上係由鈮與銻之合金（ $\text{Nb}:\text{Ce}=50:50$ ）以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 9

除了玻璃基板 10 上係由鎳、鈷與銻之合金（

(29)

Ni:Co:Ce=60:20:20) 以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 10

除了玻璃基板 10 上係由鉑與釷之合金 (Pt:Sm=95:5) 以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 11

除了玻璃基板 10 上係由矽與釹之合金 (Si:Nd=90:10) 以膜厚 200nm 成膜作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

實施例 12

除了玻璃基板 10 上之陽極 20 係以濺鍍法使銀以膜厚 190nm 成膜後，使氧化鉻與氧化銻之合金 ($\text{CrO}_2:\text{CeO}_2=90:10$) 以膜厚 10nm 成膜之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。如上述操作而得之 EL 元件之評估結果示於表 1。

比較例 1

(30)

除了玻璃基板 10 上係使透明導電膜之 ITO 成膜為 200nm 作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。於如上製作之有機 EL 元件之陽極－陰極間施加 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流時，驅動電壓成為 8.5，自陰極 50 側之發光輝度為 $250\text{cd}/\text{m}^2$ ，較實施例 1 之有機 EL 元件為小。此係表示傳輸至陽極 20 方向之發光幾乎不反射而自玻璃基板 10 側放出。

比較例 2

除了玻璃基板 10 上係使銀與鋁之合金（Ag:Al=50:50）成膜為 200nm 作為陽極 20 之外，與實施例 1 完全相同地製作 EL 元件。由此而製作之有機 EL 元件之評估結果示於表 1。

【表 1】

	陽極構成 組成比	功函數 (eV)	陽極之 反射率 (%)	元件 驅動壓 (V)	發光輝度 (cd · m ⁻²)
實施例 1	Cr:Ce=95:5	5.3	65	7.0	930
實施例 2	Cr:La=90:10	5.2	60	6.8	930
實施例 3	Ag:Nd=90:10	5.0	70	7.2	950
實施例 4	Mo:Sm=95:5	5.0	65	7.2	880
實施例 5	W:Eu=95:5	5.0	60	7.2	650
實施例 6	Ag:Pd:Cu:Ce= 95:0.5:1:3.5	5.3	70	6.5	850
實施例 7	Ta:Nd=50:50	5.2	60	6.5	810
實施例 8	Nb:Ce=50:50	5.3	60	6.5	780
實施例 9	Ni:Co:Ce= 80:10:10	5.3	60	6.6	800
實施例 10	Pt:Sm=95:5	5.1	60	6.8	850
實施例 11	Si:Nd=90:10	5.0	60	6.5	800
實施例 12	CrO ₂ :CeO ₂ = 95:5	5.5	55	6.5	800
比較例 1	ITO	4.9	5	8.5	300
比較例 2	Ag:Al=50:50	4.0	70	13.0	800

(32)

由表 1 可明瞭，實施例之有機 EL 元件由於電洞之注入性高因而驅動電壓降低，咸認因元件之發熱受到抑制而發光輝度高。又，由於可有效率的自上面放出發光層 40 發生之發光，因而可能獲得良好之上方發光。

第二發明

本發明相關之實施例中，銻 3d 軌道之結合能之測定係使用 X 線光電子分光分析裝置（阿巴庫發（ULVAC-PHI）公司製，ESCA5400，X 線源： $Mg-K\alpha$ ）進行。該 X 線光電子分光分析裝置之檢測器係使用靜電半球型之檢測器，此檢測器之脈衝能係設定為 35.75eV ，峰值基準係以 C_{1s} 設定為 284.6eV 測定之。第 6 圖及第 7 圖所示透明導電膜表面之銻 3d 軌道之結合能圖譜亦係於該條件下測定下述實施例中測定之「透明導電膜表面之銻 3d 軌道之結合能圖譜」係任一者均相當於申請專利範圍所記載「前述透明導電膜表面之銻 3d 軌道電子之結合能以 X 線光電子分光法測定之曲線圖」之一例。

下述之任一實施例中，SA 係指銻 3d 軌道之結合能圖譜中 877eV 至 922eV 間之全波峰面積，SB 係指該圖譜中 914eV 至 920eV 間之全波峰面積。

又，透明導電膜之功函數之值係將透明導電膜以 UV（紫外線）洗淨之後，於空氣中以光電子分光裝置（理研計器公司製，AC-1）測定。

(33)

實施例 13

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 1 之作成)

將氧化銦、氧化錫、氧化銻之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.9，錫之莫耳比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05，且銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。將該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末以 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

如上述，In、Sn、Ce 等元素符號使用於數式中時，各元素符號係表示該元素之莫耳數。於下述實施例中，數式中使用 Zn、Ga 等時，同樣地各元素符號亦表示該元素之莫耳數。

繼之，將所得之粉碎物造粒後，壓塑成形為直徑 4 英吋、厚度 5mm 之大小，而得成形體。將該成形體置入煅燒爐後，以 1400°C 之溫度加熱煅燒 36 小時，作成透明導電膜 112 用之標靶 1。

(2) 透明導電基板之製造

第 9 圖係示本實施例中表示透明導電基板 138 之製造步驟之說明圖。首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置厚度 1.1mm，縱 25mm，橫 75mm 之透明玻璃基板 110，以及作成之上述標靶 1。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣及氧 (

(34)

其體積比為 80:20) 導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.1Pa。此時，氧之分壓為 0.02Pa。第 9(1) 圖係示該玻璃基板 110 之樣子，該玻璃基板 110 係相當於申請專利範圍中透明基材之一例。該等濺射氣體之成分比及濺射氣體中之氧分壓示於表 2 中。

【表 2】

	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17
陽極層材料	In ₂ O ₃ SnO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ CeO ₂	In ₂ O ₂ ZnO CeO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ ZrO ₂ CeO ₂
濺射氣體	Ar:O ₂ =80:20	Ar100%	Ar:O ₂ =95:5	Ar100%	Ar100%
濺射氧氣	0.02	0	0.005	0	0
補助配線	Al	Ag	-	Mo	Cr
Ce3d 波峰面積比 (SB/SA)	0.12	0.02	0.025	0.029	0.029
功函數/Ev	5.6	5.8	5.9	5.6	5.6
光透過率/%	89	89	89	89	89
陽極層電阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	5.4×10^{-3}	7.7×10^{-4}	4.9×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
電洞輸送層材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚/nm	60	60	60	60	60
有機發光層材料	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、 D1
膜厚/nm	40	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚/nm	20	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚/nm	200	200	200	200	200
5V 施加時之電流密度 (mA/cm ²)	1.8	2.0	1.0	2.0	2.0
發光輝度/nit	141	160	160	141	140
1000hr 後之電壓上昇率	1.7	1.4	1.6	1.7	1.4
判定※	○	○	○	○	○

※輝度 100nit 以上，且 1000 小時後之電壓上升率為 2.0 以內時為○，其他為 X。

(36)

於上述霧圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200℃、輸入電力為 100W、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 1 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9（2）圖。

然後接著於氬氣中，使用鋁標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之鋁薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9（3）圖。

繼之，使用由磷酸－硝酸－乙酸（磷酸：硝酸：乙酸＝16:1:1）構成之蝕刻液，對透明導電膜 112/金屬膜 114 進行蝕刻，藉由使金屬膜 114 之寬成為 20 μ m，而於透明導電膜 112 上形成由鋁構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9（4）圖。

其後，如第 9（5）圖所示，將使用上述標靶 1 於玻璃基板 110 上製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻。藉由該蝕刻進行圖案化，使 1 條由鋁構成之金屬細線 116 配置於透明導電膜 112 之一端。下文將進行上述圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件用電極基板一例。該透明導電基板 138 示於第 9（5）圖。

使用標靶 1 製膜之透明導電膜 112 之寬為 90 μ m。由

(37)

上述蝕刻而得之鋁構成之金屬細線 116 係相當於申請專利範圍記載之金屬導體之一例。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N_2 （氮氣）雰圍中乾燥後，使用 UV（紫外線）及臭氧洗滌 10 分鐘。

（3）透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 1 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $5.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率（波長 550nm 之光透過率），其值為 89%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置（理研計器公司製，AC-1）測定，其值為 5.6eV。該等測定結果示於表 2 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.12。該等測定結果亦示於表 2 中。

（4）有機 EL 元件之形成

將透明導電基板 138 裝置於真空蒸鍍裝置之真空槽內的基板架，繼之將該真空槽內減壓使真空度達 $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 以下。於該狀態下，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。該樣式示於第 5 圖。於形成上述有機發光層 128 後

(38)

至形成陰極層 132 層之間，使真空槽內維持真空狀態。本實施型態係於一定真空條件下進行製膜。又，該有機 EL 元件 134 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件之一例。

以下依序說明藉由真空蒸鍍法形成此種有機 EL 元件 134 之條件（材料及程序）

首先使用 TBDB 作為電洞輸送層 126 之材料，於透明導電基板 138 之透明導電膜 112 上真空蒸鍍 60nm 之電洞輸送層 126。繼之使用 DPVDPAN 及 D1 作為有機發光層 128 之材料，於真空下，於上述電洞輸送層 126 上共蒸鍍 40nm 之有機發光層 128，此時 DPVDPAN 之蒸鍍速度為 40nm/s，D1 之蒸鍍速度為 1nm/s。

繼之，使用 Alq 作為電子注入層 130 之材料，於上述有機發光層 128 上真空蒸鍍 20nm 之電子注入層 130。最後藉由使用鋁及鋰進行真空蒸鍍，於電子注入層 130 上形成陰極層 132 而形成有機 EL 元件 134。此時鋁之蒸鍍速度為 1nm/s，Li 之蒸鍍速度為 0.01nm/s，Al/Li 之膜厚為 200nm。

上述各層之材料及該等之膜厚示於表 2。TBDB 或 DPVDPAN、D1、Alq 之化學式示於第 10 圖。

（5）所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直

(39)

流電壓。

此時之電流密度為 $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $141\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.7。

實施例 14

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 2 之作成)

將氧化銦、氧化銻之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ce})$ 之值成為 0.95，銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末經 72 小時進行混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 2。

(2) 透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13 同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 2。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 之減壓狀態下

(40)

，將氬氣導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.1Pa 。此時，氧之分第 9 (1) 圖係示該玻璃基板 110 之樣式。此時上述真空槽內濺射氣體之成分為氬氣 100%，氧分壓當然為 0Pa (表 2)。

於上述雰圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200°C 、輸入電力為 100W 、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 2 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9 (2) 圖。

然後接著於氬氣中，使用銀標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之銀薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9 (3) 圖。

繼之，使用由磷酸－硝酸－乙酸水溶液 (磷酸 : 硝酸 : 乙酸 = 8 : 1 : 8) 構成之蝕刻液，對透明導電膜 112 / 金屬膜 114 進行蝕刻，藉由使金屬膜 114 之寬成為 $20\mu\text{m}$ ，而於透明導電膜 112 上形成由銀構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9 (4) 圖。

其後，如第 9 (5) 圖所示，與實施例 13 同樣進行圖案化，將使用上述標靶 2 製膜之透明導電膜 112 以草酸水溶液進行蝕刻，使其寬成為 $90\mu\text{m}$ 。以如上進行圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 係相當於申請專利範

(41)

圖記載之有機電致發光元件用電極基板一例。該透明導電基板 138 示於第 9 (5) 圖。又，由上述蝕刻而得之由銀構成之金屬細線 116 係相當於申請專利範圍記載之金屬導體之一例。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N_2 (氮氣) 雰囲気中乾燥後，使用 UV (紫外線) 及臭氧洗滌 10 分鐘。

(3) 透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 2 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $7.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率 (波長 550nm 之光透過率)，其值為 89%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置 (理研計器公司製，AC-1) 測定，其值為 5.8eV。該等測定結果示於表 2 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.02。該測定結果亦示於表 2 中。

(4) 有機 EL 元件之形成

如第 5 圖所示，與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。該有機 EL 元件 134 係相當於申請專

(42)

利範圍記載之有機電致發光元件之一例。

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

此時之電流密度為 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $160\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.4。

實施例 15

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 3 之作成)

將氧化銦、氧化鋅、氧化銻之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.90，鋅之莫耳比 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05，且銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。將該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末以 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用

(43)

之標靶 3。

(2) 導電層合體之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13 同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 3。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣及氧氣（其體積比為 95:5）導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.1Pa 。此時，氧之分壓為 0.005Pa 。第 9

(1) 圖係示該玻璃基板 110 之樣式。此時上述真空槽內濺射氣體之成分比及濺射氣體中之氧分壓示於表 2 中。

於上述雰圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200°C 、輸入電力為 100W 、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 3 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9 (2) 圖。

然後，以草酸溶液對使用上述標靶 3 製膜之透明導電膜 112 進行蝕刻，使其寬成為 $90 \mu\text{m}$ 。將如上進行圖案化使其寬成為 $90 \mu\text{m}$ 而作成之透明導電膜 112 稱為圖案化電極 118。

又，玻璃基板 110 與該圖案化電極 118 總稱為導電層合體 136。該導電層合體 136 係相當於申請專利範圍記載之導電層合體之一例。

該導電層合體 136 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N_2 （氮氣）雰圍中乾燥後，使用 UV（紫外線）及臭氧洗

(44)

滌 10 分鐘。

(3) 導電層合體之物性之測定結果

測定使用標靶 3 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率（波長 550nm 之光透過率），其值為 89%。經 UV 洗淨後之導電層合體 136 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置（理研計器公司製，AC-1）測定，其值為 5.9eV。該等測定結果示於表 2 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.025。該測定結果亦示於表 2 中。

(4) 有機 EL 元件之形成

與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於導電層合體 136 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。該有機 EL 元件 134 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件之一例。

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

(45)

此時之電流密度為 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $160\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.6。

實施例 16

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 4 之作成)

將氧化銦、氧化錫、氧化銻之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.90，錫之莫耳比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05，且銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。將該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末以 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 4。

(2) 透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13 同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 4。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 之減壓狀態下

(46)

，將氬氣導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.1Pa 。此時上述真空槽內濺鍍氣體之成分為氬氣 100% ，氧分壓當然為 0Pa （表 2）。

於上述雰圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200°C 、輸入電力為 100W 、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 4 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9（2）圖。

然後接著於氬氣中，使用鉬標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之鉬薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9（3）圖。

繼之，使用鐵氰化鉀（六氰化鐵（III）鉀，（ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ）與氫氧化鈉之水溶液，對透明導電膜 112/鉬薄膜 114 進行蝕刻，而於透明導電膜 112 上形成由 $20\mu\text{m}$ 寬之鉬構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9（4）圖。

其後，如第 9（5）圖所示，與實施例 13 同樣進行圖案化，將該使用標靶 4 製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻，使其寬成為 $90\mu\text{m}$ 。將如上進行圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件用電極基板一例。該透明導電基板 138 示於第 9（5）圖。又，由上述蝕刻而得之鉬構成

(47)

之金屬細線 116 係相當於申請專利範圍記載之金屬導體之一例。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N_2 （氮氣）雰囲気中乾燥後，使用 UV（紫外線）及臭氧洗滌 10 分鐘。

（3）透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 4 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率（波長 550nm 之光透過率），其值為 89%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置（理研計器公司製，AC-1）測定，其值為 5.6eV。該等測定結果示於表 2 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.029。該測定結果亦示於表 2 中。

（4）有機 EL 元件之形成

如第 5 圖所示，與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。該有機 EL 元件 134 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件之一例。

(48)

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

此時之電流密度為 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $141\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.7。

實施例 17

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 5 之作成)

將氧化銦、氧化鋅、氧化銻之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ 之值成為 0.90，鋅之莫耳比 $\text{Zr}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05，且銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。將該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末以 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 5。

(49)

(2) 透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13 同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 5。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣導入上述真空槽內，使濺鍍壓力成為 0.1Pa 。第 9(1) 圖係示該玻璃基板 110 之樣子，係相當於申請專利範圍中透明基材之一例。此時上述真空槽內濺鍍氣體之成分為氬氣 100%，氧分壓當然為 0Pa (表 2)。

於上述雰囲気中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200°C 、輸入電力為 100W 、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 5 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9(2) 圖。

然後接著於氬氣中，使用鉻標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之鉻薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9(3) 圖。

繼之，使用硝酸銻銨與過氧酸之水溶液，對透明導電膜 112/鉻薄膜 114 進行蝕刻，藉由使金屬膜 114 之寬成為 $20 \mu\text{m}$ ，而於透明導電膜 112 上形成由鉻構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9(4) 圖。

其後，如第 9(5) 圖所示，與實施例 13 同樣進行圖案化，將該使用標靶 5 製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻，使其寬成為 $90 \mu\text{m}$ 。將如上進行圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極

(50)

118。

下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件用電極基板一例。該透明導電基板 138 示於第 9 (5) 圖。又，由上述蝕刻而得之鉻構成之金屬細線 116 係相當於申請專利範圍記載之金屬導體之一例。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N_2 (氮氣) 雰囲気中乾燥後，使用 UV (紫外線) 及臭氧洗滌 10 分鐘。

(3) 透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 5 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率 (波長 550nm 之光透過率)，其值為 89%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置 (理研計器公司製，AC-1) 測定，其值為 5.6eV。該等測定結果示於表 2 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.029。該測定結果亦示於表 2 中。

(4) 有機 EL 元件之形成

如第 5 圖所示，與實施例 13 同樣進行，依序將電洞

(51)

輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。該有機 EL 元件 134 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件之一例。

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

此時之電流密度為 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $140\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.4。

實施例 18

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 6 之作成)

將氧化銦、氧化鎵、氧化銻之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ 之值成為 0.90，鎵之莫耳比 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05，且銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。將該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末以 72 小時混合粉碎，而得粉碎

(52)

物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 6。

(2) 透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13 同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 6。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.1Pa 。此時上述真空槽內濺鍍氣體之成分為氬氣 100%，氧分壓當然為 0Pa (表 3)。

(53)

【表 3】

	實施例 18	實施例 19	比較例 3	比較例 4	比較例 5
陽極層材料	In ₂ O ₃ GaO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂	In ₂ O ₃ ZnO
濺射氣體	Ar100%	Ar:O ₂ =80:20	Ar:O ₂ =70:30	Ar:O ₂ =90:10	Ar100%
濺射氧氣	0	0.1	0.15	0.01	0
補助配線	Mo/Al/Mo	Al	Al	Al	Al
Ce3d 波峰面積比(SB/SA)	0.029	0.12	0.13	無 Ce 波峰	無 Ce 波峰
功函數/eV	5.6	5.6	4.9	4.8	4.9
光透過率/%	90	89	89	91	89
陽極層電阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	5×10^{-4}	5×10^{-3}	8.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
電洞輸送層材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚/nm	60	60	60	60	60
有機發光層材料	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1
膜厚/nm	40	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚/nm	20	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚/nm	200	200	200	200	200
5V 施加時之電流密度 (mA/cm ²)	2.0	1.6	1.3	1.4	1.4
發光輝度/nit	135	108	60	80	90
1000hr 後之電壓上升率	1.4	1.9	3.0	1.5	1.5
判定※	○	○	x	x	x

※ 輝度 100nit 以上，且 1000 小時後之電壓上升率為 2.0 以內時為○，其他為 X。

(54)

於上述霧圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200℃、輸入電力為 100W、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 6 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9(2) 圖。

然後接著於氬氣中，使用鉬標靶及鋁標靶形成 Mo(10nm)/Al(100nm)/Mo(10nm) 之金屬膜 114。

繼之，使用鐵氰化鉀與氫氧化鈾之水溶液對鉬薄膜進行蝕刻，使用由磷酸－硝酸－乙酸水溶液（磷酸：硝酸：乙酸=16:1:1）對鋁薄膜進行蝕刻，藉由使 (Mo/Al/Mo) 之金屬膜 114 之寬成為 20 μm，而於透明導電膜 112 上形成由 (Mo/Al/Mo) 構成之金屬細線 116。

其後，與實施例 13 同樣進行圖案化，將該使用標靶 6 製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻，使其寬成為 90 μm。將如上進行圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

下文將玻璃基板 110 與該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件用電極基板一例。又，由上述蝕刻而得之 (Mo/Al/Mo) 構成之金屬細線 116 係相當於申請專利範圍記載之金屬導體之一例。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N₂（氮氣）霧圍中乾燥後，使用 UV（紫外線）及臭氧洗滌 10 分鐘。

(55)

(3) 透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 6 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率（波長 550nm 之光透過率），其值為 90%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置（理研計器公司製，AC-1）測定，其值為 5.6eV。該等測定結果示於表 3 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.029。該測定結果亦示於表 3 中。

(4) 有機 EL 元件之形成

與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。該有機 EL 元件 134 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件之一例。

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

此時之電流密度為 2.0 mA/cm^2 ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 135nit (cd/m^2)。又，確認其發光

(56)

色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率（ $=V/V_0$ ）被抑制在 1.4。

實施例 19

（1）透明導電基板之製造準備（標靶 7 之作成）

將氧化銦、氧化錫、氧化銻之粉末（任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下），以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.90，錫之莫耳比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05，且銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。將該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末以 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13（1）相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 7。

（2）透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13 同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 7。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣及氧（其體積比為 80:20）導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.5Pa 。此此時，氧之分壓為 0.1Pa 。第 9

(57)

(1) 圖示該玻璃基板 110 之樣式。該等濺射氣體之成分比及濺射氣體中之氧分壓示於表 3 中。

於上述雰圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200℃、輸入電力為 100W、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 7 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9(2) 圖。

然後接著於氬氣中，使用鋁標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之鋁薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9(3) 圖。

繼之，使用由磷酸－硝酸－乙酸水溶液（磷酸：硝酸：乙酸=16:1:1）對透明導電膜 112/金屬膜 114 進行蝕刻，藉由使金屬膜 114 之寬成為 20 μm ，而於透明導電膜 112 上形成由鋁構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9(4) 圖。

其後，如第 9(5) 圖所示，與實施例 13 同樣進行圖案化，將使用標靶 7 製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻，使其寬成為 90 μm 。將如上進行圖案化所作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件用電極基板之一例。該透明導電基板 138 示於第 9(5) 圖。又，由上述蝕刻而得之鋁構

(58)

成之金屬細線 116 係相當於申請專利範圍記載之金屬導體之一例。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N₂（氮氣）氛圍中乾燥後，使用 UV（紫外線）及臭氧洗滌 10 分鐘。

（3）透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 7 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率（波長 550nm 之光透過率），其值為 89%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置（理研計器公司製，AC-1）測定，其值為 5.6 eV。該等測定結果示於表 3 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.12。該測定結果亦示於表 3 中。

（4）有機 EL 元件之形成

如第 5 圖所示，與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。該有機 EL 元件 134 係相當於申請專利範圍記載之有機電致發光元件之一例。

(59)

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

此時之電流密度為 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $108\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.9。

比較例 3

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 8 之作成)

將氧化銦、氧化銻之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ce})$ 之值成為 0.95，銻之莫耳比 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末經 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 8。

(2) 透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13

(60)

同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 8。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣及氧（其體積比為 70:30）導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.5Pa 。此時，氧之分壓為 0.15Pa 。第 9（1）圖係示該玻璃基板 110 之樣式。該等濺射氣體之成分比及濺射氣體中之氧分壓示於表 3 中。

於上述雰圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200°C 、輸入電力為 100W 、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 8 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9（2）圖。

然後接著於氬氣中，使用鋁標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之鋁薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9（3）圖。

繼之，使用由磷酸－硝酸－乙酸水溶液（磷酸：硝酸：乙酸 = 16:1:1）對透明導電膜 112/金屬膜 114 進行蝕刻，藉由使金屬膜 114 之寬成為 $20 \mu\text{m}$ ，而於透明導電膜 112 上形成由鋁構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9（4）圖。

其後，如第 9（5）圖所示，將使用上述標靶 8 於玻璃基板 110 上製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻以作成與實施例 13 相同之圖案。將如上進行圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

(61)

又，下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 示於第 9 (5) 圖。

將該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N_2 (氮氣) 雰圍中乾燥後，使用 UV (紫外線) 及臭氧洗滌 10 分鐘。

(3) 透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 8 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率 (波長 550nm 之光透過率)，其值為 89%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置 (理研計器公司製，AC-1) 測定，其值為 4.9 eV。該等測定結果示於表 3 中。

繼之，使用 XPS 測定上述圖案化電極 118 表面之 Ce_{3d} 波峰。該測定之結果，上述 SB 及上述 SA 之面積比 SB/SA 之值為 0.13。該測定結果亦示於表 3 中。

(4) 有機 EL 元件之形成

如第 5 圖所示，與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。

(62)

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

此時之電流密度為 $1.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $60\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 變化甚大達 3.0。

比較例 4

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 9 之作成)

將氧化銦、氧化錫之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn})$ 之值成為 0.95，錫之莫耳比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ 之值成為 0.05 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末經 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 9。

(2) 透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13

(63)

同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 9。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣及氧（其體積比為 90:10）導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.1Pa 。此時，氧之分壓為 0.01Pa 。第 9（1）圖係示該玻璃基板 110 之樣式。該等濺射氣體之成分比及濺射氣體中之氧分壓示於表 3 中。

於上述雰圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200°C 、輸入電力為 100W 、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 9 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9（2）圖。

然後接著於氬氣中，使用鋁標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之鋁薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9（3）圖。

繼之，使用由磷酸－硝酸－乙酸水溶液（磷酸：硝酸：乙酸 = 16:1:1）對透明導電膜 112/金屬膜 114 進行蝕刻，藉由使金屬膜 114 之寬成為 $20 \mu\text{m}$ ，而於透明導電膜 112 上形成由鋁構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9（4）圖。

其後，如第 9（5）圖所示，將使用標靶 9 製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻，以作成與實施例 13 相同之圖案。將如上進行圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明

(64)

導電基板 138。該透明導電基板 138 示於第 9 (5) 圖。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N_2 (氮氣) 雰囲気中乾燥後，使用 UV (紫外線) 及臭氧洗滌 10 分鐘。

(3) 透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 9 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率 (波長 550nm 之光透過率)，其值為 91%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置 (理研計器公司製，AC-1) 測定，其值為 4.8eV。該等測定結果示於表 3 中。該透明導電膜 112 中不含鉍，因而不進行 XPS 之測定。

(4) 有機 EL 元件之形成

如第 5 圖所示，與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

(65)

此時之電流密度為 $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 $80\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 定電流驅動有機 EL 元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率 ($=V/V_0$) 為 1.5。

比較例 5

(1) 透明導電基板之製造準備 (標靶 10 之作成)

將氧化銦、氧化鋅之粉末 (任一種粉末之平均粒子均為 $1\mu\text{m}$ 以下)，以銦之莫耳比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ 之值成為 0.93，鋅之莫耳比 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn})$ 之值成為 0.07 之比率，準備各材料並裝至濕式球磨機容器內。該裝至濕式球磨機容器內之上述粉末經 72 小時混合粉碎，而得粉碎物。

將該粉碎物進行與上述實施例 13 (1) 相同之處理，並經造粒、壓塑成形、加熱煅燒而作成透明導電膜 112 用之標靶 10。

(2) 透明導電基板之製造

首先，於高頻濺鍍裝置之真空槽內，配置與實施例 13 同樣之玻璃基板 110 以及上述標靶 10。開動高頻濺鍍裝置而於上述真空槽內之真空度達到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 之減壓狀態下，將氬氣導入上述真空槽內，使濺射壓力成為 0.1Pa 。第 9 (1) 圖係示該玻璃基板 110 之樣式。此時上述真空槽內

(66)

濺鍍氣體之成分為氬氣 100%，氧分壓當然為 0Pa（表 3）。

於上述雰圍中，於真空槽內玻璃基板 110 之溫度為 200℃、輸入電力為 100W、製膜時間 14 分鐘之條件下，使用上述標靶 10 進行濺鍍。其結果，藉由於玻璃基板 110 上形成厚度 110nm 之透明導電膜 112，而獲得導電層合體 136。其樣式示於第 9（2）圖。

然後接著於氬氣中，使用鋁標靶於透明導電膜 112 上形成由厚度 120nm 之鋁薄膜所構成之金屬膜 114。其樣式示於第 9（3）圖。

繼之，使用由磷酸－硝酸－乙酸水溶液（磷酸：硝酸：乙酸=16:1:1）對透明導電膜 112/金屬膜 114 進行蝕刻，藉由使金屬膜 114 之寬成為 20 μ m，而於透明導電膜 112 上形成由鋁構成之金屬細線 116。其樣式示於第 9（4）圖。

其後，如第 9（5）圖所示，將使用標靶 10 製膜之透明導電膜 112，以草酸水溶液進行蝕刻，以作成與實施例 13 相同之圖案。如上進行圖案化而作成之金屬細線 116 及透明導電膜 112 總稱為圖案化電極 118。

下文將玻璃基板 110 及該圖案化電極 118 總稱為透明導電基板 138。該透明導電基板 138 示於第 9（5）圖。

該透明導電基板 138 於異丙醇中以超音波洗淨，再於 N₂（氮氣）雰圍中乾燥後，使用 UV（紫外線）及臭氧洗滌 10 分鐘。

(3) 透明導電基板之物性之測定結果

測定使用標靶 10 製膜之透明導電膜 112 之電阻率，其值為 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。測定圖案化電極 118 之光透過率（波長 550nm 之光透過率），其值為 89%。經 UV 洗淨後之透明導電基板 138 中透明導電膜 112 之功函數，以光電子分光裝置（理研計器公司製，AC-1）測定，其值為 4.9eV。該等測定結果示於表 3 中。由於該透明導電膜 112 中不含銻，因而不進行 XPS 之測定。

(4) 有機 EL 元件之形成

如第 5 圖所示，與實施例 13 同樣進行，依序將電洞輸送層 126、有機發光層 128、電子注入層 130 及陰極層 132 層合於透明導電基板 138 之圖案化電極 118 上，而獲得有機 EL 元件 134。

(5) 所製造之有機 EL 元件之評估

以所得有機 EL 元件 134 之陰極層 132 作為負電極，透明導電膜 112 作為正電極，於兩電極間施加 5.0V 之直流電壓。

此時之電流密度為 1.4 mA/cm^2 ，測定有機 EL 元件 134 之發光輝度，其值為 90nit (cd/m^2)。又，確認其發光色為藍色。

此外耐久性之評估係以 10 mA/cm^2 定電流驅動有機 EL

(68)

元件 134，以最初之電壓為 V_0 ，經 1000 小時後之電壓為 V 時，其電壓上升率（ $=V/V_0$ ）為 1.5。

第三發明

實施例 20

依下列順序製作第 8 圖所示之有機 EL 元件

使用 1.1mm 厚之玻璃作為基板 91，於其上濺鍍鉻使成膜為 50nm 作為陽極層 92。將該附有鉻之玻璃於異丙醇中以超音波洗淨 5 分鐘後，以純水洗淨 5 分鐘，最後再於異丙醇中以超音波洗淨 5 分鐘。

將洗淨後之基板固定於市售真空蒸鍍裝置（日本真空技術（股）製）之基板架，於鉬製電阻加熱舟皿內裝入 200mg 之 N，N'-二苯基-N，N'-雙-（3-甲基苯基）-（1，1'-聯苯基）-4，4'-二胺（下文稱為 TPDA），又於另外之鉬製電阻加熱舟皿內裝入 200mg 之 4，4'-（2，2-二苯基乙烯基）聯苯（下文稱為 DPVBi），將真空室減壓至 1×10^{-4} Pa。

繼之，將裝有 TPDA 之上述電阻加熱舟皿加熱至 215 至 220℃，以 0.1 至 0.3nm/sec 之蒸鍍速度將 TPDA 堆積於附有鉻之玻璃基板上，成膜為膜厚 60nm 之電洞輸送層 93。此時之基板溫度為室溫（約 25℃）。

將該電洞輸送層留在真空室內，並將裝有 DPVBi 之上述鉬製電阻加熱舟皿加熱至 220℃，以 0.1 至 0.2nm/sec 之蒸鍍速度將 DPVBi 堆積於電洞輸送層 93 上，成膜為膜

(69)

厚 40nm 之有機發光層 94。此時之基板溫度亦為室溫。

將如上述依陽極層 92、電洞輸送層 93、有機發光層 94 順序成膜之基板自真空室取出，於上述發光層上設置不鏽鋼製遮罩，再度固定於基板架上。

繼之，於鉬製電阻加熱舟皿內裝入 200mg 之鋁螯合錯合物（Alq:參（8-喹啉酚）鋁），裝著於真空室內。

於經氧化鋁包覆之錫製籃中裝入 8g 銀（Ag）錠，又於另外之鉬製舟皿內裝入 1g 鉍（Bi）帶，再於另外之鉬製舟皿內裝入 1g 鎂（Mg）。然後，將真空室減壓至 2×10^{-4} Pa，而首先將裝有 Alq 之舟皿通電加熱至 280℃，以 0.3nm/sec 之蒸鍍速度將 Alq 蒸鍍 20nm 成膜為電子輸送層 95。

繼之，分別將銀以 9nm/sec、鉍以 0.8nm/sec、鎂以 0.2nm/sec 之速度同時蒸鍍，形成膜厚 2nm 之由 Ag-Bi-Mg 蒸鍍膜構成之陰極層 96。

陰極層中所佔 Ag、Bi、Mg 之含有量以高頻感應偶合電漿源發光分光分析裝置（ICP，Inductively coupled plasma emission spectroscopy）測定，其結果分別為 90 重量%、8 重量%、2 重量%。

最後以一般之濺鍍法形成膜厚 150nm 之 ITO 作為透明導電層 97，而製作第 8 圖所示之有機 EL 元件。

實施例 21 至 34 以及比較例 6 至 8

除了將陰極層之構成變更如表 4 至 6 所示者外，其餘與實施例 20 同樣操作而製作有機 EL 元件。

(70)

實施例 21 至 34 以及比較例 6 至 8 所製作之有機 EL 元件，其陰極層之組成、各金屬之標準氧化還原電位、陰極層之光線透過率以及性能評估之結果示於表 4 至 6。又，評估係依據下述方法進行。

(1) 金屬之標準氧化還原電位

與各實施例製作之陰極同樣之條件，於玻璃基板上蒸鍍金屬。將該試料浸漬於以標準氫電極（半電池）以及鹽橋連接之 0.1M 過氯酸鋰水溶液中，以恆電位儀（potentiostat，日本北斗電工社製）測定電位。

(2) 陰極層之光線透過率

於有機 EL 元件之形成時，將玻璃基板設置於 EL 基板架附近，僅陰極成膜時打開閘門，於玻璃基板上形成 Ag-Bi-Mg 蒸鍍膜之單層膜（2nm）。以分光光度計（UV-3100:島津製作所製）測定該附有蒸鍍膜之基板於 380 至 780nm 中之光線透過率，評估該波長領域之平均光線透過率。

(3) 發光強度

以 CS-1000（米諾塔（Minolta）製）測定使電極間電流為 30mA/cm² 時之元件初期發光輝度。

(4) 使用壽命試驗

(71)

以（3）之條件，將元件於室溫下連續驅動 2000 小時後，評估元件之發光強度。

（5）元件之劣化評估

將經（4）使用壽命試驗後之元件，以光學顯微鏡（倍率：20）自陰極側觀察元件之表面，評估試驗前後之外觀變化。

（6）評估

壽命試驗後之發光強度為初期發光強度之 0.5 倍以上，且劣化評估中未見到金屬電極變化者為○、其餘為×。

【表 4】

	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27
A.第一金屬 ^{*1}	Ag:0.78	Cr:-0.42	Ge:0.0	Zn:-0.96	Al:-1.66	Ti:-0.37	In:-0.34	Co:1.92
B.第二金屬 ^{*1}	Bi:-0.32	Te:-0.34	Sn:0.15	V:-0.26	Zr:-1.53	Cr:-0.42	Nb:-0.75	Pt:1.20
c.第三成分	Mg	Mg	Li	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
上記 A:B:C 成分之組成 (重量比)	90:8:2	50:48:2	60:35:5	90:5:5	80:10:10	75:20:5	60:30:10	50:30:20
陰極之光線透過率(%)	70	30	35	20	50	30	40	35
發光強度 (cd/m ²)	250	150	160	100	180	100	120	110
2000 小時之發光強度 (cd/m ²)	190	130	100	80	150	80	90	90
壽命試驗後之外觀	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化
評估	○	○	○	○	○	○	○	○

*1:表中之數字為第一金屬或第二金屬之標準氧化還原電位 (V vs.NHE)。

【表 5】

	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34
A.第一金屬 ^{*1}	Ni:-0.23	Ge:0.0	Cu:0.34	Ru:0.46	Pd:0.92	Pt:1.20	Ag:0.78
B.第二金屬 ^{*1}	Bi:-0.32	Te:-0.34	Sn:0.15	V:-0.26	Ge:0.0	Cu:0.34	Bi:-0.32
c.第三成分	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	無
上記 A:B:C 成分之組成(重量比)	48:40:12	80:10:10	60:30:10	85:10:5	85:10:5	90:8:2	80:20:0
陰極之光線透過率(%)	35	45	40	30	35	15	70
發光強度 (cd/m ²)	105	150	150	120	130	250	150
2000 小時之發光強度 (cd/m ²)	80	120	120	90	100	190	120
壽命試驗後之外觀	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化	無變化
評估	○	○	○	○	○	○	○

*¹:表中之數字為第一金屬或第二金屬之標準氧化還原電

位 (V vs.NHE)。

(74)

【表 6】

	比較例 6	比較例 7	比較例 8
A.第一金屬 ^{*1}	Ag:0.78	Ag:0.78	V:-0.26
B.第二金屬 ^{*1}	Zn:-0.96	無	Zr:-1.53
c.第三成分	Mg	Mg	Mg
上記 A:B:C 成分之組成(重量比)	60:30:10	90:0:10	80:15:5
陰極之光線透過率(%)	70	90	30
發光強度 (cd/m ²)	150	200	100
2000 小時之發光強度 (cd/m ²)	30	30	10
壽命試驗後之外觀	有斑點	有斑點	有斑點
評估	×	×	×

^{*1}:表中之數字為第一金屬或第二金屬之標準氧化還原電

位 (V vs.NHE)。

由表 4 至 6 所示之結果，本發明之有機 EL 元件由於抑制陰極層之劣化，而可確認與比較例相較之下其使用壽命長。

本發明之有機 EL 元件及顯示裝置可利用作為各種民生用及工業用顯示器，具體而言可利用作為行動電話、PDA、汽車導航器、監視器、電視等之顯示器。

【圖式之簡單說明】

第 1 圖係示實施形態 1 之有機 EL 元件之圖。

(75)

第 2 圖係示實施形態 2 之一畫素之等值電路圖。

第 3 圖係示實施形態 2 之主動矩陣型顯示裝置之圖。

第 4 圖係示實施形態 2 之一畫素之剖面構造之圖。

第 5 圖係示實施形態 3 之有機 EL 元件之圖。

第 6 圖係示本發明相當於銻 3d 軌道之結合能圖譜之一例之曲線圖。

第 7 圖係示本發明相當於銻 3d 軌道之結合能圖譜之一例之曲線圖。

第 8 圖係示實施形態 4 之有機 EL 元件之圖。

第 9 圖係示透明導電基板製造步驟之說明圖。

第 10 圖係示實施例中製膜材料之化學式之圖。

【主要元件符號說明】

- 10 玻璃基板
- 20 陽極
- 30 絕緣層
- 40 發光層
- 42 電洞注入層
- 44 電洞輸送層
- 46 發光媒體層
- 50 陰極
- 52 金屬層
- 54 透明導電層
- 70 基板

(76)

- 72 柵 極 電 極
- 76 半 導 體 薄 膜
- 78 層 間 絕 緣 膜
- 74 柵 極 絕 緣 膜
- 80 源 極 電 極
- 82 漏 極 電 極
- 84 層 間 絕 緣 膜
- 90 有 機 EL 元 件
- 91 基 板
- 92 陽 極 層 (陽 極)
- 93 電 洞 輸 送 層
- 94 有 機 發 光 層
- 95 電 子 輸 送 層
- 96 陰 極 層 (陰 極)
- 97 透 明 導 電 層
- 110 玻 璃 基 板
- 112 透 明 導 電 膜
- 114 金 屬 膜
- 116 金 屬 細 線
- 118 圖 案 化 電 極
- 126 電 洞 輸 送 層
- 128 有 機 發 光 層
- 130 電 子 注 入 層
- 132 陰 極 層

(77)

134 有機 EL 元件

136 導電層合體

138 透明導電基板

五、中文發明摘要

發明之名稱：有機電致發光元件，導電層合體及顯示裝置

本發明係關於有機電致發光（Electrolumincence，EL）元件，該有機電致發光元件係由陰極 50、陽極 20 以及介於陰極 50 與陽極 20 間之發光層 40 所構成，而陽極 20 至少與發光層 40 接觸之部分含有至少一種以上選自鐳、銻、鉍、釷、釷、釷、釷之元素與至少一種以上選自鉻、鎢、鉭、鈮、銀、鈮、銅、鎳、鈷、鉬、鉑、矽之元素者。

該元件係電洞有效率的自陽極注入發光層，而有機 EL 元件之驅動電壓可更低電壓化，以及因低驅動電壓而使用壽命可能增長。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1.一種有機電致發光元件，其特徵為由

陰極、

陽極、以及

介於該陰極與陽極間之發光層所構成，

而該陽極至少與發光層接觸之部分含有至少一種以上選自鐳、銻、釷、釷、銻之元素，與至少一種以上選自鉻、鎢、鉭、鈮、銀、鈮、銅、鎳、鈷、鉬、鉑、矽之元素。

2.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件，其中該選自鐳、銻、釷、釷、銻之至少一種以上元素之合計濃度為 0.1 至 50 重量%。

3.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件，其中該陽極至少與發光層接觸之部分含有銻。

4.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件，其中該陽極至少與發光層接觸之部分之功函數為 5.0 eV 以上者。

5.一種導電層合體，其係具有電氣絕緣性之透明基材及於該透明基材上形成之透明導電膜者，

其特徵為該透明導電膜含有至少含有 (Ce) 之氧化物，

於該透明導電膜表面之銻 3d 軌道電子之結合能，於以 X 線光電子分光法測定之圖譜中，以該結合能 877 eV 至 922 eV 間之全波峰面積為 SA，以該結合能 914 eV 至 920 eV

(2)

間之全波峰面積為 S_B 時，該 S_B 及該 S_A 之面積比 S_B/S_A 之值係滿足下列式 (1) 者：

$$S_B/S_A < 0.13 \cdots (1)。$$

6. 如申請專利範圍第 5 項之導電層合體，其中，
前述透明導電膜含有
至少一種選自銦 (In)、錫 (Sn)、鋅 (Zn)、鋁 (Zr)、鎵 (Ga) 所成金屬元素群之金屬元素，以及
鈾 (Ce) 及氧 (O) 者。

7. 一種導電層合體的製造方法，係製造申請專利範圍第 5 或 6 項之導電層合體之方法，其特徵為以濺鍍法形成該透明導電膜，而濺射雰圍中之氧分壓為 0.1 Pa 以下者。

8. 一種有機電致發光元件用電極基板，其係包含
申請專利範圍第 5 或 6 項之導電層合體、以及
設置於該導電層合體上之金屬導體，
其特徵為該透明導電膜係驅動有機電場發光層者。

9. 一種有機電致發光元件，其特徵為包含
申請專利範圍第 8 項之有機電致發光元件用電極基板、以及

設置於該有機電致發光元件用電極基板上之有機電場發光層者。

10. 一種有機電致發光元件，其特徵係包含
申請專利範圍第 5 或 6 項之導電層合體、以及

(3)

設置於該導電層合體上之有機電場發光層。

11.一種有機電致發光元件，其係至少依序將陽極層、有機發光層及陰極層層合之有機電致發光元件，其特徵為

該陰極層至少包含第一金屬和第二金屬，

該第一金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位 (E (A)) 為 -1.7 (V) 以上，

前述第二金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位 (E (B)) 係滿足下述式 (2) 者

$$E (A) - 1.1 \leq E (B) \quad (2) .$$

12.一種有機電致發光元件，其係至少係將陽極層、有機發光層、陰極層及透明導電層依序層合之有機電致發光元件，其特徵為，

該陰極層至少包含第一金屬和第二金屬，

該第一金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位 (E (A)) 為 -1.7 (V) 以上，

而前述第二金屬於 25℃ 之標準氧化還原電位 (E (B)) 係滿足下述式 (2) 者

$$E (A) - 1.1 \leq E (B) \quad (2) .$$

13.如申請專利範圍第 11 或 12 項之有機電致發光元件，其中該陰極層係以該第一金屬為主成分者。

14. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之有機電致發光元

(4)

件，其中前述第一金屬係選自 Al、Cr、Ta、Zn、Fe、Ti、In、Co、Ni、Ge、Cu、Re、Ru、Ag、Pd、Pt、Au 所成組群之金屬者。

15. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之有機電致發光元件，其中前述第二金屬係選自 Bi、Te、Sn、V、Mo、Nd、Nb、Zr 所成組群之金屬者。

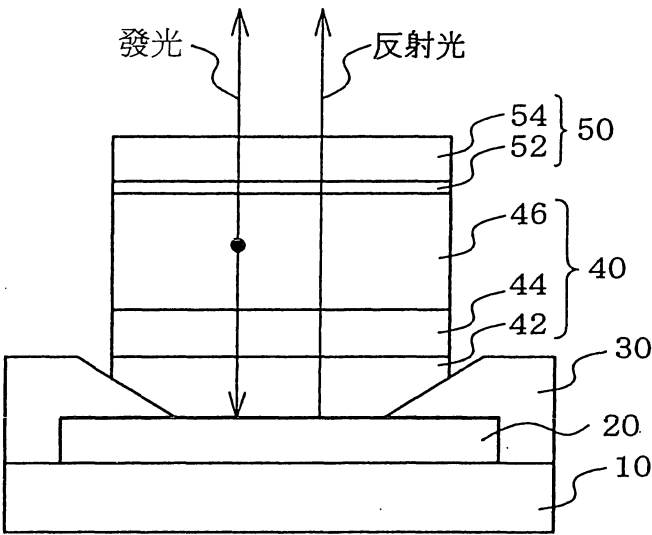
16. 如申請專利範圍第 11 至 12 項中任一項之有機電致發光元件，其中該陰極層係含有 0.1 重量%至 5.0 重量%之鹼金屬或鹼土金屬者。

17. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之有機電致發光元件，其中該陰極層於波長 380nm 至 780nm 之光線透過率為 10%以上者。

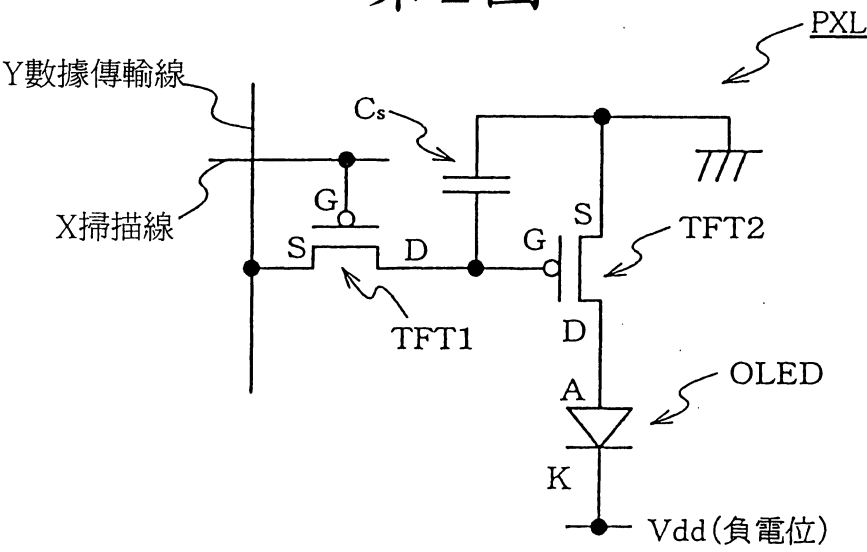
18. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之有機電致發光元件，其中該第一金屬為 Ag 者。

19. 一種顯示裝置，其特徵為含有申請專利範圍第 1 至 4 項及第 9 至 12 項中任一項之有機電致發光元件而構成者。

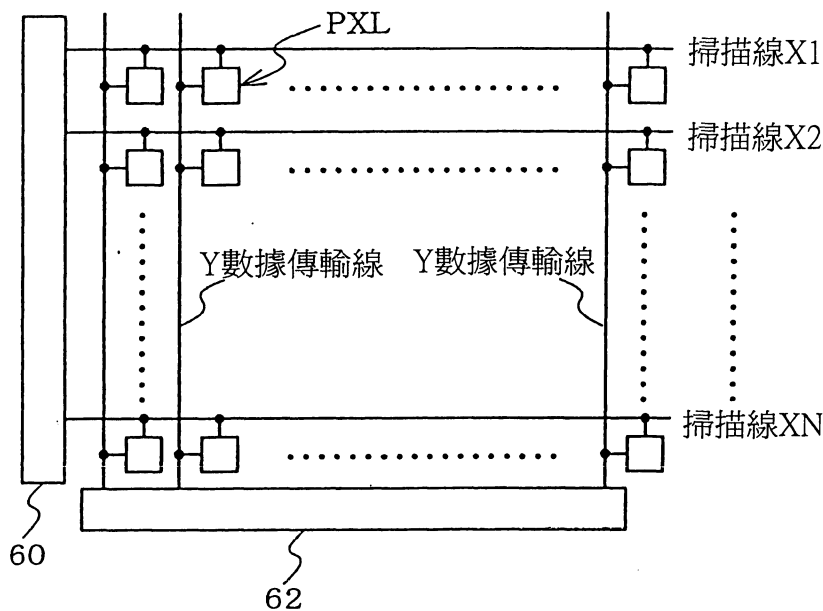
第1圖



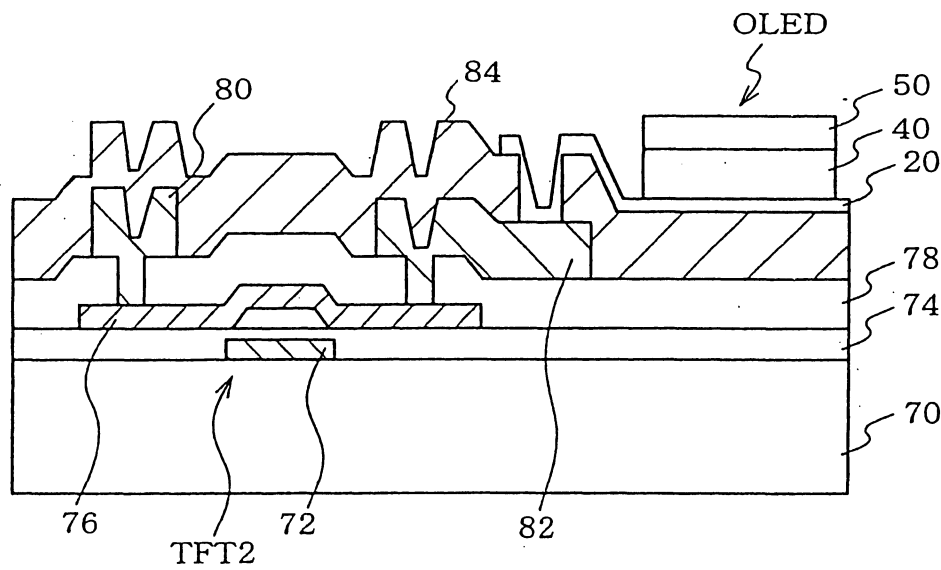
第2圖



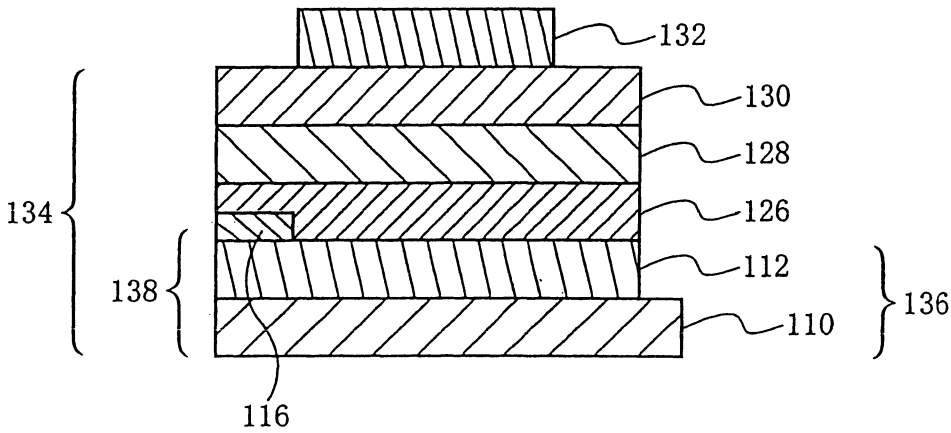
第3圖



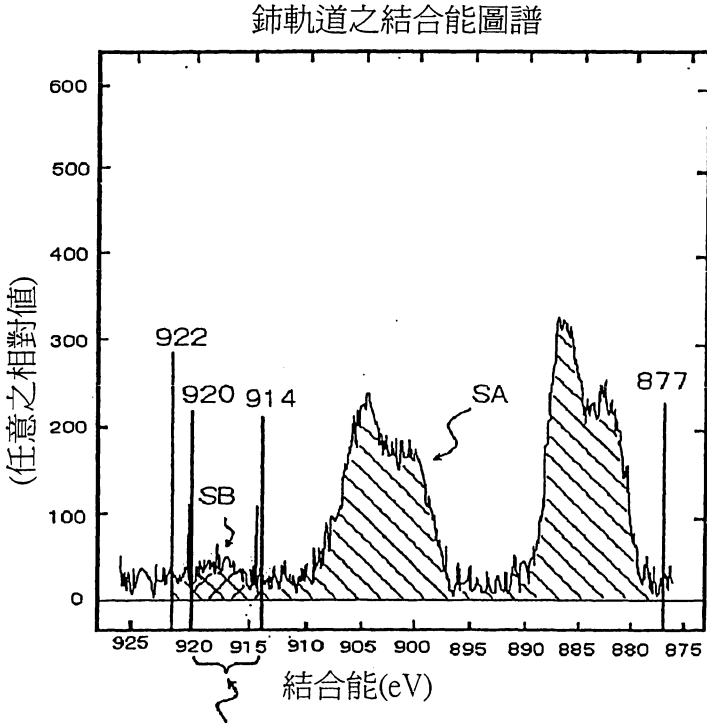
第4圖



第5圖



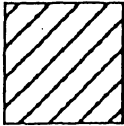
第6圖



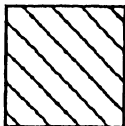
源自 Ce^{4+} 之圖譜。→SB

該值以小者為佳

上圖為 $\frac{\text{SB}}{\text{SA}} < 0.13$ 。

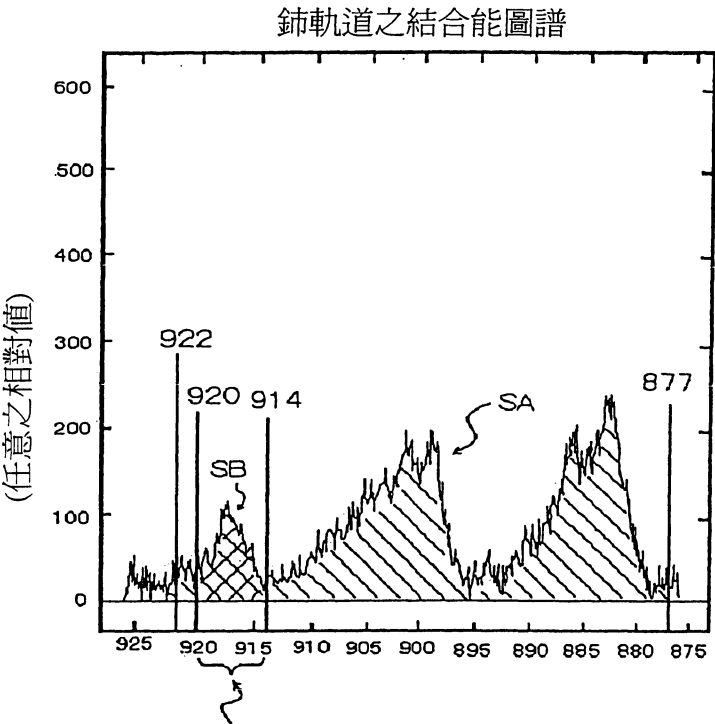


... SB



... SA

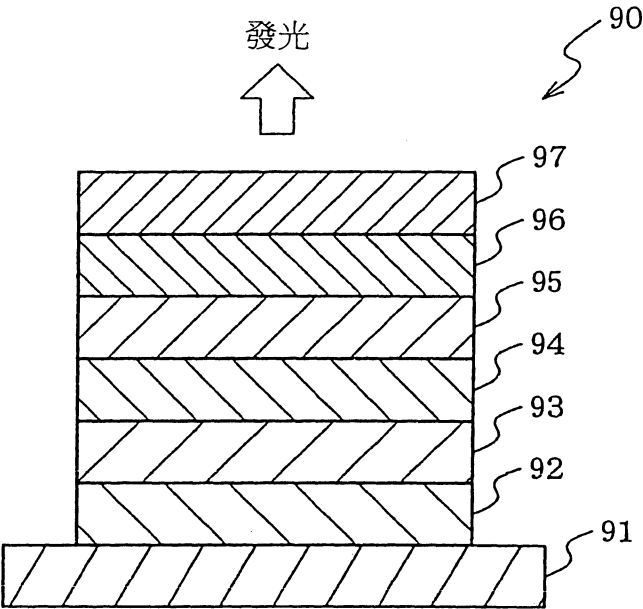
第7圖



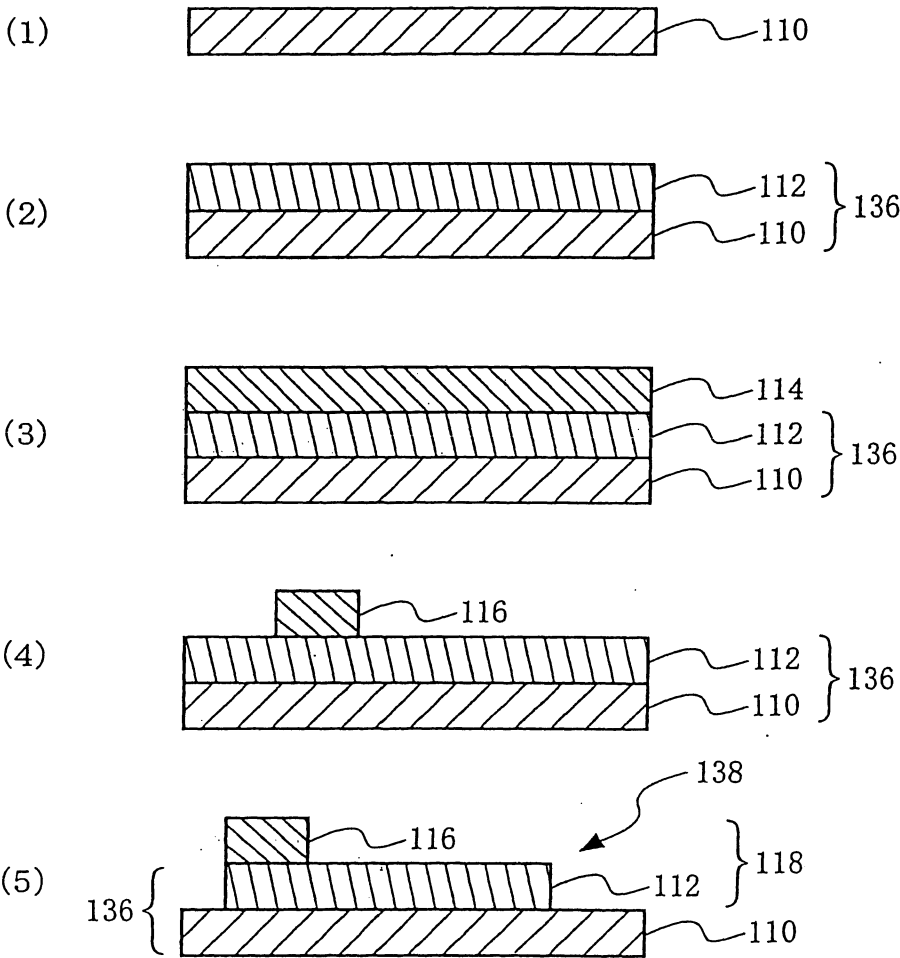
源自 Ce^{4+} 之圖譜。→SB
該值以小者為佳
上圖為 $\frac{\text{SB}}{\text{SA}} \geq 0.13$ 。



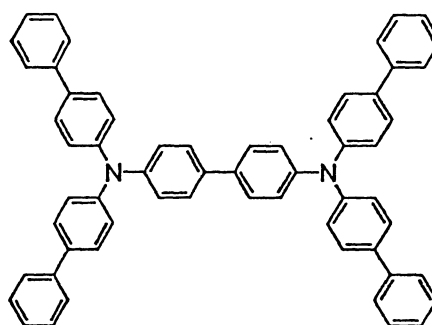
第8圖



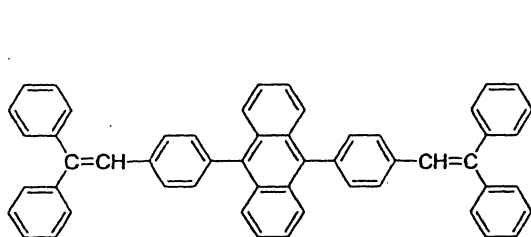
第9圖



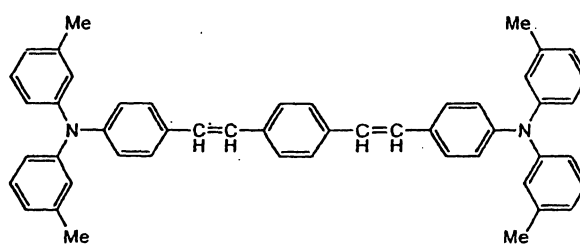
第10圖



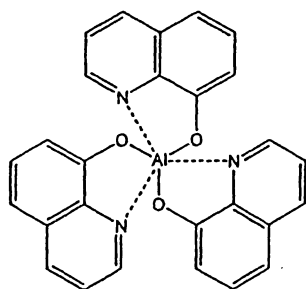
TBDB



DPVDPAN



D1



Alq

七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10	玻 璃 基 板
20	陽 極
30	絕 緣 層
40	發 光 層
42	電 洞 注 入 層
44	電 洞 輸 送 層
46	發 光 媒 體 層
50	陰 極
52	金 屬 層
54	透 明 導 電 層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：