

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年2月12日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013372 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/34, C04B 35/01, H05B 33/28, 33/22, 33/14, H01B 5/14
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/006539
- (72) 発明者: 井上一吉 (INOUE,Kazuyoshi); 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社中央研究所内 Chiba (JP). 川村久幸 (KAWA-MURA,Hisayuki); 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社中央研究所内 Chiba (JP).
- (22) 国際出願日: 2003年5月26日 (26.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 - 特願2002-226429 2002年8月2日 (02.08.2002) JP
 - 特願2002-283405 2002年9月27日 (27.09.2002) JP
 - 特願2002-301633 2002年10月16日 (16.10.2002) JP
 - 特願2002-307906 2002年10月23日 (23.10.2002) JP
 - 特願2002-323388 2002年11月7日 (07.11.2002) JP
- (74) 代理人: 伊藤 充 (ITO,Mitsuru); 〒160-0004 東京都新宿区四谷3丁目2-17 四谷中央ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: SPUTTERING TARGET, SINTERED BODY, CONDUCTIVE FILM FORMED BY USING THEM, ORGANIC EL DEVICE, AND SUBSTRATE USED FOR THE ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット及び焼結体及びそれらを利用して製造した導電膜、並びに有機EL素子及びそれに用いる基板

A	実施例	D			E	
		In/(In+Zn+Sn)	Zn/(In+Zn+Sn)	Sn/(In+Zn+Sn)	第三成分の元素M M/(全金属)	スパッタリングターゲット材の 仕事関数(*)
1-1	0.93	0.17	0	Ce 0.03	5.61	
1-2	0.93	0.17	0	Ce 0.06		
1-3	0.93	0.17	0	Sm 0.05		
1-4	0.93	0.17	0	Fu 0.10		
1-5	0.93	0.17	0	Bi 0.06		
1-6	0.89	0.06	0.05	Hf 0.03		
1-7	0.91	0	0.09	Ta 0.05		
1-8	0.91	0	0.09	Tb 0.05		
1-9	1.00	0	0	Ce 0.06	5.6	
B	比較例					
1-1	0.83	0.17	0	—	4.75 5.22	
1-2	0.91	0	0.09	—		
1-3	0	0	0	Ce 1	5.41	

(*) 仕事関数 (理研計器製: AC-1)、単位 ev
C

A...EXAMPLE
 B...COMPARATIVE EXAMPLE
 C...(*)WORK FUNCTION (RIKEN KEIKI CO., LTD., LTD MAKE:AC-1)
 UNIT ev
 D...ELEMENT OF THIRD COMPONENT
 M/(ALL METALS)
 E...WORK FUNCTION (*) OF MATERIAL OF SPUTTERING TARGET

(57) Abstract: A sintered body containing at least one kind of indium oxide, zinc oxide, and tin oxide and further containing at least one kind of hafnium oxide, tantalum oxide, lanthanide oxide, and bismuth oxide is prepared. A backing plate is attached to the sintered body to form a sputtering target. A conductive film is formed on a predetermined substrate by sputtering using this sputtering target. While maintaining the transparency of the conductive film at the same level as the conventional ones, a great work function is realized. Using this conductive film realizes an EL device having an improved hole injection efficiency.

[続葉有]

WO 2004/013372 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズの1種以上を成分として含む焼結体において、酸化ハフニウム、酸化タンタル、ランタノイド系酸化物、及び酸化ビスマスのいずれか1種以上の金属を含む焼結体を作成する。この焼結体にバックアッププレートを取り付けてスパッタリングターゲットを構成する。このスパッタリングターゲットを利用してスパッタリングにより導電膜を所定の基板上に製造する。この導電膜は透明性を従来と同程度に維持しつつ、大きな仕事関数を実現している。この導電膜を用いれば、正孔の注入効率が向上したEL素子等が実現可能である。

明 細 書

スパッタリングターゲット及び焼結体及びそれらを利用して製造した導電膜、並びに有機EL素子及びそれに用いる基板

5

技術分野

本発明は、LCD (Liquid Crystal Display : 液晶表示装置) や有機EL (Electroluminescence) 素子等に用いられる透明導電膜、特にその材料に関する。さらに、本発明は、その材料と同組成の焼結体やスパッタリングターゲットに関する。さらに、この焼結体などからなり、透明導電膜を成膜するためのスパッタリングターゲットに関する。

さらに、本発明は、上記有機EL (エレクトロルミネッセンス) 素子及びこの有機EL素子に用いる基板、さらにその製造方法に関する。さらに詳しく述べれば、民生用及び工業用の表示機器 (ディスプレイ) あるいはプリンターヘッドの光源等に用いることに好適な有機EL素子及びその有機EL素子に用いる基板及びその製造方法に関する。

また、有機EL素子は、「有機電界発光装置」や「有機電界発光素子」「有機EL発光装置」「有機EL表示装置」などと呼ぶ場合もある。また、本発明において、有機EL素子に用いられる基板は、電極が設けられているのでしばしば電極基板と呼ぶこともある。

さらに、本発明は、このような電極基板を用いた有機EL素子に関する。

背景技術

従来の表示装置

近年、LCDや有機EL表示装置の技術進歩が進み、高い表示性能と、高い省エネルギー性を実現する製品が数多く提供されている。これらLCDや有機EL表示装置は、小型で薄く作ることができるので、特に携帯電話やPDA (personal Digital Assistant)、パーソナルコンピュータ、ラップトップパソコン (ノート型コンピュータ)、テレビ受像器等の表示機として広く使用されている。

有機EL表示装置を構成する有機EL素子は、有機化合物を利用した発光素子であり、近年その性能の向上はめざましいものがある。

この有機EL素子の構造としては、透明電極からなる陽極と陰極の間に、どのような層を挿入するかによって、概ね以下のような種類に大別される

- 5 (1) 単層型は、陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層のみを設けた構造であり、記号的に書けば、陽極／発光層／陰極の構造をなしている。
- (2) 2層型は、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層の2層を形成してなる構造であり、記号的に書けば、陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の構造をなしている。
- 10 (3) 3層型は、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層と電子輸送層を形成してなる3層構造である。記号的に書けば、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極となる。
- (4) 4層型は、陽極と陰極との間に正孔注入層と正孔輸送層と発光層と電子輸送層とを形成してなる4層構造である。記号的に書けば、陽極／正孔注入層／
15 正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極となる。

いずれの素子構造を採用する場合でも、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子が、正孔輸送層あるいは電子注入層を介して発光層に到達し、この発光層においてこれら正孔と電子とが再結合するのである。

なお、EL素子と呼ぶことができる素子の中には、高分子化合物を利用した高
20 分子型の有機EL素子や、りん光発光を利用したりん光型発光素子なども含まれ、それぞれ研究が進められている。

従来の有機EL素子

上で述べたような(2個の)電極間に有機発光層を挟持した構造を有す有機EL素子は、以下に示す理由等から鋭意研究され、従来から開発の対象とされてい
25 る。

- (1) 完全固体素子であるため、取り扱いや製造が容易である。
- (2) 自己発光が可能であるため、発光部材を必要としない。
- (3) 視認性に優れているため、ディスプレイに好適である。
- (4) フルカラー化が容易である。

しかしながら、有機発光層は、有機物であり、一般に電子や正孔を輸送しにくいため劣化しやすく、長期間使用すると経時変化によってリーク電流が生じやすいという問題が知られている。

このような問題に対して、従来から種々の工夫がされてきた。

- 5 例えば、後述する特許文献1には、陽極の仕事関数と正孔輸送層のイオン化エネルギーとの間のエネルギー差を小さくし、長寿命化を図った有機EL素子が示されている。このような目的を達成するために、陽極に、酸化錫インジウム（ITO : Indium Tin Oxide）よりも仕事関数が大きく、かつ、導電性である金属酸化物材料を用いることが特許文献1に記載されている。このような導電性金属酸化物10 物としては、例えば、 RuO_x 、 MoO_3 、 V_2O_5 が記載されており、これらの金属酸化物を用いた有機EL素子が特許文献1に開示されている。

また、この特許文献1においては、光透過率（%）を向上させるために、これらの導電性の金属酸化物材料からなる薄膜とITOとを積層した2層構造の陽極が提案されている。

- 15 また、下記特許文献2には、透明電極に接続して金属線を配設し、透明電極の抵抗を減少させた有機EL素子が開示されている。

また、下記特許文献3には、同様に透明電極の上に仕事関数の小さな金属を配設し、透明電極の抵抗を減少させた有機EL素子が開示されている。

- 20 また、下記特許文献4には、EL素子において補助金属膜を用いている例が開示されている。補助金属膜上に特別に絶縁膜を配置し、絶縁破壊を防止している。

また、下記特許文献5には、長期間の使用を可能にすべく、電極と有機発光層との間に、絶縁性薄膜層を備えた有機EL素子が開示されている。この特許文献2に開示された有機EL素子は、具体的には、陽極層と有機発光層との間、ある25 いは陰極層と有機発光層との間に、窒化アルミニウムや窒化タンタル等からなる絶縁性薄膜層を備えた構成を採用している。

また、下記特許文献6には、*m*-MTDA TAやテトラアリールジアミン誘導体等を使用することのない低コストの有機EL素子を提供することを目的として、電極と有機発光層との間に、NiOに In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 又はB、

P, C, N, Oの少なくとも一つを添加した無機材料層、あるいは $Ni_{1-x}O$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$)よりなる無機材料層を形成した有機EL素子が開示されている。

また、下記特許文献7には、ITO表面をフッ素化して仕事関数 6.2 eV のITOを得る技術が開示されている。

「特許文献1」

特許第2824411号公報（特開平9-63771号公報）

「特許文献2」

特開平4-82197号公報

10 「特許文献3」

特開平5-307997号公報

「特許文献4」

特公平5-76155号公報

「特許文献5」

15 特開平8-288069号公報

「特許文献6」

特開平9-260063号公報

「特許文献7」

特開2000-277256号公報

20 「特許文献8」

特開平9-63771号公報

発明の開示

このように、有機EL素子や高分子有機EL素子、りん光発光型素子等において、正孔を陽極から注入し、さらにこの正孔を正孔輸送層を介して発光層に注入する必要がある。この注入を円滑に行うためには、この陽極と正孔輸送層の間のエネルギー障壁をできるだけ小さくすることが望ましいことは明らかである。このエネルギー障壁を小さくするためには、陽極材料の仕事関数と、正孔輸送層に用いられてる有機化合物の有するイオン化ポテンシャルとの間の差を小さくする

ことが必要である。

正孔輸送物質としては、さまざまな有機化合物が提案されているが、それらの中でも芳香族アミン系化合物、特にトリフェニルアミン誘導体や、カルバゾール誘導体が優れた機能を有するものとして知られている。そして、このトリフェニルアミン誘導体であるトリフェニルアミンでは、そのイオン化ポテンシャルは5.5～5.6エレクトロンボルトであり、カルバゾール誘導体であるポリビニルカルバゾールのイオン化ポテンシャルは5.8エレクトロンボルトである。

一方、透明導電膜としては、透明性がよくかつ電気抵抗が低いものとして、酸化インジウム-酸化スズ（ITO：Indium Tin Oxide）がよく知られている。そして、ITOの仕事関数は4.9エレクトロンボルトである。したがって、このような一般的な材料からなる陽極と正孔輸送層との間には、0.6～0.9エレクトロンボルトの比較的大きなエネルギー障壁が存在する。

このようなことから、例えば上記特許文献8（特開平9-63771号公報）においては、陽極と陰極の間に、有機化合物層を設けた有機発光素子における陽極として、ITOよりも仕事関数の大きな金属酸化物からなる薄膜を用いることが提案されている。

しかしながら、この金属酸化物の薄膜からなる陽極は、一般に透過率が低い。例えば酸化テルビウムの場合には、透過率は10%である。また、酸化バナジウムの場合には透過率は20%である。このような低い透過率を改良するためにITOの薄膜上に前記金属酸化物の300オングストローム以下の超薄膜を積層して2層構成とすることも提案されている。しかし、この2層構造を採用する場合においても透過率は40～60%程度であり、表示装置の透過率としては、かなり低い値と言わざるをえない。その結果、従来の金属酸化物の薄膜は、透明性が十分とはいえなかった。

25 第1の目的

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、その目的は、有機EL素子等の陽極となる透明性に優れた導電膜であって、従来より大きな仕事関数を有する導電膜を提供する。このような導電膜を用いることにより正孔の注入効率が向上したEL素子等を提供可能である。これが、本発明の第1の目的である。

後述するように、第1グループの発明の側面は、主にこの第1の目的を達成するためのものである。

次に、上記特許文献1に開示された有機EL素子は、 RuO_x 、 MoO_3 、 V_2O_5 等の金属酸化物材料を使用しても、正孔の移動性や耐久性がいまだ不十分であると考えられる。また、 RuO_x 、 MoO_3 、 V_2O_5 等の金属酸化物材料は、光吸収係数の値が 27000 cm^{-1} 以上であり、大きな値を示す。これは、着色の程度が強いことを意味する。したがって、これらの金属酸化物材料からなる陽極層は、可視光域における光透過率(%)が、例えばITOの約 $1/9 \sim 1/5$ という極端に低い値を示している。そのため、有機EL素子としては、発光効率が低かったり、外部に取り出せる光量が少ないという問題が存在する。また、これらの金属酸化物材料からなる薄膜とITOとを積層した2層構造の陽極を構成しても、光透過率(%)はITOの約 $1/2$ 程度であり、いぜんとして値が低く、実用に供する値ではないという問題の存在が確認できた。また、この2層構造の陽極層を構成する場合、ITOや金属酸化物薄膜の厚さを所定範囲内の値にそれぞれ制限しなければならず、製造上の制約が大きいという問題も見られる。

また、仕事関数はITOより大きくすることができるが、その抵抗値はITOと同等かもしくは大きくなり、実用上問題があった。

また、上記特許文献2に開示された有機EL素子では、絶縁性薄膜層に窒化アルミニウムや窒化タンタル等を使用しているため、この部分(絶縁性薄膜層)で電圧のロス(電圧降下)があり、結果として駆動電圧が高くなりやすいという問題が見られた。

第2の目的

そこで、本願の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、有機EL素子の電極層に特定の無機化合物を組み合わせて使用することにより、透明性や耐久性に優れ、しかも、低電圧(例えば、直流10V以下)の駆動電圧を印加した場合でも優れた発光輝度が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、特定の無機化合物を含有した電極層を備えさせることによって、透明性や耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を提供することを目的とする。さらに、本発明は、そのような

有機EL素子を効率的に製造可能な有機EL素子の製造方法を提供することを目的とする。これが、本発明の第2の目的である。後述する第2グループの発明の側面は、主としてこの第2の目的を達成しようとするものである。

第3及び第4の目的

- 5 また、上記特許文献7に開示された方法では、ITO表面をフッ素化しており、仕事関数は6.2 eVまで向上する。しかし、仕事関数は向上するが、その一方においてITOの表面が絶縁膜化してしまう。その結果、仕事関数向上の効果が得られにくいという問題がある。

上記問題について、本願発明者らが鋭意検討したところ、有機EL素子の電極
10 層に特定の金属酸化物とAg（又はAg等）を主成分とする多層膜を組み合わせ
て使用することによって優れた結果が得られることを見いだした。具体的には、
上記構成を採用することによって、透明性や耐久性に優れ、しかも、低電圧（例
えば、直流5V以下）の印加であっても優れた発光輝度が得られる有機EL素子
が構成できることを見いだされた。

- 15 すなわち、本発明は、特定の金属酸化物層とAg（又はAg等）を主成分とす
る薄膜層の組み合わせからなる電極層を備えたことにより、表面抵抗が著しく小
さく、透明性や耐久性に優れるとともに、低い駆動電圧を印加した場合でも高い
発光輝度が得られる有機EL素子およびそのような有機EL素子が効率的に得ら
れる有機EL素子用の（電極）基板およびそのような有機EL素子の製造方法を
20 提供することを目的とする。これが、本発明の第3及び第4の目的である。後述
する第3及び第4グループの発明の側面は、主にこの第3及び第4の目的を達成
するための発明である。

第5の目的

- また、上記特許文献2及び上記特許文献3に開示された有機EL素子において
25 は、補助として用いる金属線が形成する段差によって対向電極が断線し、表示欠
陥を生じやすいという問題があった。また金属配線から有機EL素子の有機層、
例えば正孔注入層に微小な電荷の注入が行われるため、いわゆるクロストークの
原因となりやすいという問題があった。

また、上記特許文献4に開示された無機EL素子においても、補助金属膜およ

び絶縁膜の膜厚から段差を生じ、対向電極が断線しやすいという問題があった。

また、上記文献7に開示されたITOの場合では、エッチング後の電極端部には凹凸が発生し、そのために、陽極、陰極間でリーク電流が流れ、発光輝度が低下したり、発光しなくなったりする問題があった。

上記問題について、本願発明者らが鋭意検討したところ、有機EL素子の電極層に特定の金属酸の補助配線を具備し、全面に仕事関数が5.6 eV以上、固有抵抗が10 Ω cm以上の表面層を有する多層膜を組み合わせて使用することにより、透明性や耐久性に優れ、しかも、低電圧（例えば、直流5 V以下）の印加でも優れた発光輝度が得られることを見いだされた。

すなわち、本発明は、特定の金属補助配線と表面薄膜層の組み合わせからなる電極層を備えたことにより、電極抵抗が著しく小さく、透明性や耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも対向電極の断線や、リーク電流によるクロストークのない発光輝度が高い有機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有機EL素子用の基板および有機EL素子用の製造方法を提供することを目的とする。これが、本発明の第5の目的である。後述する第5グループの発明の側面は、主にこの第5の目的を達成するためのものである。

本発明は、上記課題を解決するために、以下のような手段を採用する。

20 第1グループの発明

まず、第1グループの発明の側面を説明する。この第1グループの発明の側面は、主に後述する第1の実施の形態において詳細に説明されている。

スパッタリングターゲットに関する発明

上記課題を解決するために、本発明は、インジウム、亜鉛、スズから選ばれる1種以上の金属を成分として含むスパッタリングターゲットであって、第三成分としてハフニウム、タンタル、ビスマス又はランタノイド系金属からなる群から選ばれるすくなくとも1種以上の金属を含むことを特徴とするスパッタリングターゲットである。

このように、ハフニウム、タンタル等の金属を構成要素として含めたので、後

述する実施例のように、透明性を維持しつつ、仕事関数の値を大きくすることができる。

また、本発明は、前記ハフニウム等の第三成分金属の組成比率が1～20原子%であることを特徴とする。1原子%未満では、仕事関数の値を大きくする効果が少なく、一方、20原子%を超える場合には、導電性が低下するおそれがある。なお、ハフニウム等の第三成分金属の組成比率は、2～15原子%であることが好ましい。また、ハフニウム等の第三成分金属の組成比率は、3～10原子%であることがより好ましい。

また、本発明は、前記ランタノイド系金属が、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属からなることを特徴とする。

焼結体に関する発明

上記スパッタリングターゲットの典型的な例は金属酸化物等の焼結体である。

以下、この焼結体に関する発明を示す。

15 まず、本発明は、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズから選ばれる1種以上の金属を成分として含む焼結体であって、第三成分として酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ビスマス又はランタノイド系金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含むことを特徴とする焼結体である。

このように、酸化ハフニウム等を第三成分として含めたので、後述する実施例20のように、透明性を維持しつつ、仕事関数の値を大きくすることができる。

また、本発明は、上記焼結体の全量に対する前記ハフニウム等の前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子%であることを特徴とする。さらに、本発明は、前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウムから成る群から選ばれる少なくとも1種以上の金属25からなることを特徴とする。

また、本発明は、これまでに述べた焼結体を平板状に加工し、加工した焼結体に金属製バックングプレートを貼り合わせた構成のスパッタリングターゲットである。このスパッタリングターゲットをスパッタ装置に備え付け、焼結体と同様の組成の薄膜をスパッタリングによって製造することができる。

酸化インジウムと酸化亜鉛との合金を含むスパッタリングターゲットに関する発明

まず、本発明は、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物 (In_2O_3 (ZnO) $_m$: ここで m は 2 ~ 20 の整数) を含有する酸化インジウム合金 5 からなるスパッタリングターゲットであって、第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属酸化物を含み、スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が 1 ~ 20 原子%であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

10 六方層状化合物を含まない場合は、スパッタリングターゲット自体の導電性が低下する場合もある。本発明では、六方層状化合物を含ませることによって、導電率の低下を防止している。導電性は、 $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。 $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合には、スパッタリングの最中に異常放電をおこす場合があるからである。また、六方層状化合物の結晶粒径の大きさは 5 ミクロン以下が好ま 15 しい。大きい場合には、いわゆるノジュールの発生の原因になることも考えられるからである。

このような構成のスパッタリングターゲットによって、透明性を維持しつつ、低抵抗で仕事関数の大きな透明導電膜を成膜可能となる。

また、本発明は、前記スパッタリングターゲット中の前記酸化インジウムの含 20 有量を意味する $In / (In + Zn)$ の式の値が 0.5 ~ 0.97 であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

ここで、前記式中、 In は、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子%で示したものであり、 Zn は、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子%で示したものである。

25 上記の式の値が 0.5 未満では、得られる透明導電膜の導電性が低下するおそれがあり、一方、0.97 以上では、エッチングが困難になる可能性があるからである。上記式の値は、好ましくは、0.7 から 0.95 である。特に、0.8 ~ 0.95 がより一層好ましい。

また、本発明は、前記の酸化インジウムと酸化亜鉛とを含んだスパッタリング

ターゲット中に、さらに、酸化スズが成分として含まれることを特徴とする。

さらに、本発明は、酸化インジウムに酸化スズが0.03～0.3原子%の組成比率で含まれている酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が、1～20原子%であることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

このような構成において、酸化スズが0.03原子%未満では導電性が小さくなる（抵抗率が大きくなる）おそれがある。一方、酸化スズが0.3原子%を超える場合にも、導電性が小さくなる（抵抗率が大きくなる）おそれがあり、またエッチングが困難になる可能性もあるからである。

また、酸化スズの組成比率は、0.04～0.2原子%であれば好ましい。さらに酸化スズの組成比率は、0.05～0.15原子%であればより一層好ましい。

また、本発明は、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物（ $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$ ：ここでmは2～20の整数）を含有する酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上金属酸化物を含み、スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子%であり、かつ、各成分の原子%で算出した比率が、 $\text{In} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.5 \sim 0.95$ 、 $\text{Zn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.03 \sim 0.2$ 、 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.02 \sim 0.3$ 、の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

ここで、前記式中、Inは、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子%で示したものであり、Znは、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子%で示したものであり、Snは、スパッタリングターゲット中のスズの組成比率を原子%で示したものである。

このような構成によれば、上記式の通り、酸化スズの組成比率は0.3原子%～0.02原子%である。これは、酸化スズの組成比率が0.3原子%を超えると、導電性が低下したり、エッチングが困難になる場合も想定されるからである。一方、酸化スズの組成比率が、0.02原子%未満である場合には、スズの添5 加効果が認められない場合もあるからである。

これまで述べたスパッタリングターゲットが、上記以外の金属を含有しているももちろんかまわない。ただし、本発明の目的である仕事関数の値を大きくすることを阻害し、この値の低下をもたらさない物質とその添加量であることが条件である。さらに、透明性を低下させたり、導電性を低下（抵抗率を増大）させた10 りするような物質でないことも条件である。

透明性も低下させず、導電性も低下させず、仕事関数の値を大きくしたまま維持できる物質としては、たとえば、酸化ガリウム、酸化ゲルマニウム、酸化アンチモンなどが挙げられよう。

透明導電膜に関する発明

15 上で述べたスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングを行うことによって製造した導電膜は、本発明は、上で述べたスパッタリングターゲットと同様の組成を有するため、仕事関数の値が大きく、透明性に優れ、導電性も高い（抵抗率が小さい）導電膜となる。

また、本発明は、この透明導電膜において、仕事関数が5.6 eV以上である20 ことを特徴とする。5.6 eV以上であることによって、トリフェニルアミン等を用いた正孔輸送層と同様の仕事関数の値となるので、電極と正孔輸送層との間のエネルギー障壁が小さくなる。その結果、正孔の注入効率を向上させることが可能な有機EL素子等を提供することができる。

25 第2グループの発明

次に、第2グループの発明の側面を説明する。この第1グループの発明の側面は、主に後述する第2の実施の形態において詳細に説明されている。

まず、本発明の有機EL素子用基板は、少なくとも電極層と基材からなる有機EL素子用基板であって、当該電極層が、下記A-1群から選択される少なくとも

も一つの化合物、及びB-1群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする有機EL素子用基板である。

ここで、A-1群とは、Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイド(Chalcogenide)、酸窒化物、又は窒化物であり、B-1
5 群とは、ランタノイド系元素のカルコゲナイド、酸窒化物又は窒化物である。

また、本発明の有機EL素子用基板の別の構成は、少なくとも電極層と基材からなる有機EL素子用基板であって、当該電極層が、A-2群から選択される少なくとも一つの化合物、及びB-2群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする有機EL素子用基板である。

10 ここで、A-2群とは、Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物であり、B-2群とは、ランタノイド系元素のカルコゲナイドである。

本発明の有機EL素子用基板は、前記電極層が陽極層であることを特徴とする有機EL素子用基板である。

15 本発明の有機EL素子用基板は、前記電極層が陰極層であることを特徴とする有機EL素子用基板である。

これらの発明の構成によれば、A-1群の化合物と、B-1群の化合物とを組み合わせ使用するか、あるいはA-2群の化合物と、B-2群の化合物とを組み合わせ使用することにより、電極層のイオン化ポテンシャルを効率的に上昇さ
20 せることができる。したがって、上記本発明の有機EL素子用基板を用いて有機EL素子を構成すれば、耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を得ることができる。

また、このように構成した電極層は、エッチング特性にも優れているという特徴がある。さらに、このようにA-1群、A-2群、B-1群あるいはB-2群
25 の少なくとも一つの群にSiのカルコゲナイド又はその窒化物を電極層に含むことにより、その電極層を形成する際の基材との間の密着力をより向上させることができ、しかも、電極層をより均一に形成することができる。なお、これらの無機化合物により陽極層を構成した場合には、正孔の注入性を考慮して、イオン化ポテンシャルを5.6 eV以上の値とするのが好ましい。一方、陰極層を構成し

た場合には、電子の注入性を考慮して、イオン化ポテンシャルを 4.0 eV 未満の値とするのが好ましい。

本発明で示した材料は、イオン化ポテンシャルが 5.8 eV 以上にすることが可能であり、陽極の材料として極めて好適である。

5 また、本発明の有機EL素子用基板は、前記電極層が比抵抗値を $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることを特徴とする有機EL素子用基板である。

このような手段を採用れば、電極層の抵抗が高いことを原因として、表示画面中に発光ムラが生じる現象を防止することができる。

したがって、このように電極層の比抵抗値を制限することにより、電子や正孔
10 の注入性を向上させることができ、さらに、有機EL素子の駆動電圧をより低いものとすることができる。なお、逆に、電極層の構成材料の比抵抗値が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、比抵抗値が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の構成材料からなる電極層との2層構造とすることが好ましい。

また、本発明の有機EL素子用基板は、前記A-1群又はA-2群の化合物が
15、Sn、In及びZnのカルコゲナイド又は窒化物のいずれかである有機EL素子用基板である。これらの化合物は、A-1群又はA-2群の化合物の中でも特に消光性が低く、発光輝度が高い有機EL素子を構成することができる。

また、本発明の有機EL素子用基板は、前記B-1群又はB-2群の化合物が
20、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb及びHoの酸化物のいずれかである有機EL素子用基板である。これらの化合物を組み合わせる使用することにより、電極層におけるイオン化ポテンシャル及びバンドギャップエネルギーの値の調整がそれぞれ容易となる。

また、本発明の有機EL素子用基板は、前記電極層の全体量を 100 at. \% としたときに、前記B-1群又はB-2群の化合物の含有量を $0.5 \sim 30 \text{ at. \%}$
25の範囲内の値としてなる有機EL素子用基板である。このような範囲内の値とすることにより、高い透明性（光透過率）を維持したまま、電極層におけるイオン化ポテンシャルの値の調整をより容易とすることができる。また、このように構成された電極層は、酸等によるエッチング特性が優れているという特徴がある。

また、本発明の有機EL素子用基板は、前記電極層の膜厚を1～100nmの範囲内の値としてなる有機EL素子用基板である。このように構成することにより、より耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を製造することができる。また、このような範囲の電極層の厚さであれば、有機EL素子の厚さが過度に厚くなることもない。

次に、有機EL素子にかかる本発明の構成を説明する。

まず、本発明の有機EL素子は、少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に積層した構造を有する有機EL素子において、前記陽極層及び陰極層、又は、いずれか一方の電極層が、下記A-1群から選択される少なくとも一つの化合物、及び、下記B-1群から選択される少なくとも一つの化合物、を含有してなる有機EL素子である。

ここで、A-1群とは、Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物であり、B-1群とは、ランタノイド系元素のカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物である。

また、本発明の他の有機EL素子は、少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に積層した構造を有する有機EL素子において、前記陽極層及び陰極層、又は、いずれか一方の電極層が、下記A-2群から選択される少なくとも一つの無機化合物、及び、下記B-2群から選択される少なくとも一つの化合物、を含有してなる有機EL素子である。

ここで、A-2群とは、Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物であり、B-2群とは、ランタノイド系元素のカルコゲナイドである。

このようにA-1群の化合物と、B-1群の化合物とを組み合わせ使用するか、あるいはA-2群の化合物と、B-2群の化合物とを組み合わせ使用することにより、電極層のイオン化ポテンシャルを効率的に上昇させることができる。したがって、耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を得ることができる。また、このように構成した電極層は、エッチング特性にも優れているという特徴がある。さらに、このようにA-1群、A-2群、B-1群あるいはB-2群の少なくとも一つの群にSiのカルコゲナイ

ド又はその窒化物を電極層に含むことにより、その電極層を形成する際の基材との間の密着力をより向上させることができ、しかも、電極層をより均一に形成することができる。

なお、これらの化合物により陽極層を構成した場合には、正孔の注入性を考慮して、イオン化ポテンシャルを5.6 eV以上の値とするのが好ましい。一方、陰極層を構成した場合には、電子の注入性を考慮して、イオン化ポテンシャルを4.0 eV未満の値とするのが好ましい。本発明で示した材料は、イオン化ポテンシャルが5.8 eV以上にすることが可能であり、陽極材料として極めて好適である。

また、本発明の有機EL素子は、前記陽極層及び陰極層、又はいずれか一方の電極層、の比抵抗値を $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の値としてなる有機EL素子である。このような構成によって、電極層の抵抗が高いことを原因とする表示画面内の発光ムラの発生を防止することができる。

したがって、このように電極層の比抵抗値を制限することにより、電子や正孔の注入性を向上させることができる。さらに、有機EL素子の駆動電圧をより低いものとすることができる。なお、逆に、電極層の構成材料の比抵抗値が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、比抵抗値が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の構成材料からなる電極層との2層構造とすることが好ましい。

また、本発明は、前記A-1群又はA-2群の化合物が、Sn、In及びZnのカルコゲナイド又は窒化物のいずれかである有機EL素子である。これらの化合物は、A-1群又はA-2群の化合物の中でも特に消光性が低いため、より発光輝度が高い有機EL素子を実現できる。

また、本発明は、前記B-1群又はB-2群の化合物が、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb及びHoのいずれかの物質の酸化物である有機EL素子である。これらの化合物を組み合わせることで使用することにより、電極層におけるイオン化ポテンシャル及びバンドギャップエネルギーの値の調整がそれぞれ容易となる。

また、本発明は、前記電極層の全体量を100 at. %としたときに、前記B-1群又はB-2群の化合物の含有量を0.5~30 at. %の範囲内の値としてなる有機EL素子である。このような範囲内の値とすることにより、高い透明

性（光透過率）を維持したまま、より容易に電極層におけるイオン化ポテンシャルの値の調整を行うことができる。また、このように構成された電極層は、酸等によるエッチング特性が優れているという特徴がある。

また、本発明は、前記電極層の膜厚を1～100nmの範囲内の値としてなる5有機EL素子である。このように構成することにより、より耐久性に優れるとともに、駆動電圧が低く、しかも発光輝度が高い有機EL素子を得ることができる。また、このような範囲の電極層の厚さであれば、有機EL素子の厚さが過度に厚くなることもない。

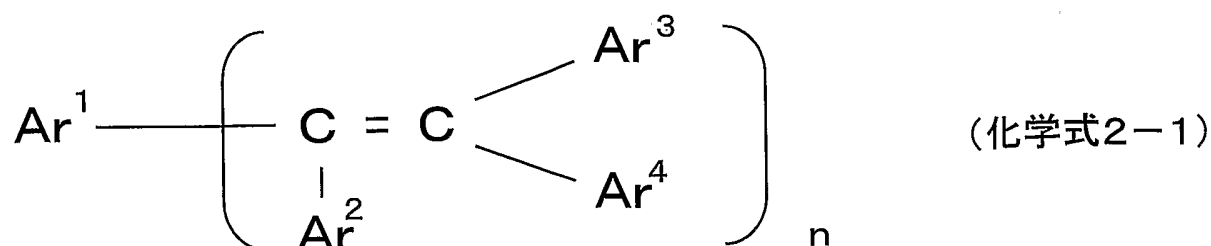
また、本発明は、前記陽極層と有機発光層との間、及び、前記陰極層と有機発10光層との間、もしくはいずれか一方の間に、前記A-1群から選択される少なくとも一つの無機化合物及びB-1群から選択される少なくとも一つの化合物を含有する無機薄膜層、又は、前記A-2群から選択される少なくとも一つの化合物及びB-2群から選択される少なくとも一つの化合物を含有する無機薄膜層を設けてなる有機EL素子である。

15 このように無機薄膜層をさらに設けることにより、リーク電流を効率的に抑止することができ、有機EL素子の高効率化を図ることができ、しかも、耐久性も向上する。

なお、陽極層と有機発光層との間に無機薄膜層を設ける場合には、陽極層と無機薄膜層との組成を異なるようにすることが非常に好ましい。具体的には、陽極20層に、A-1群化合物/B-1群化合物=70～90at. %/0.5～10at. %からなる化合物を使用した場合には、無機薄膜層には、A-1群化合物/B-1群化合物=50～90at. %未満/10at. %超～50at. %からなる化合物を使用することが好ましい。また、A-2及びB-2群の化合物を用いた場合も同様である。

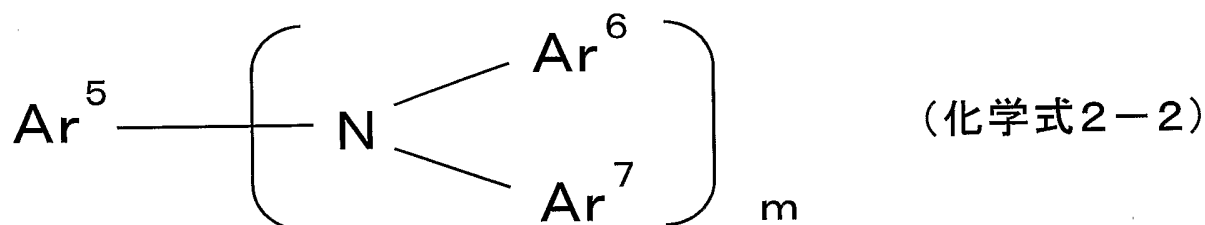
25 また、本発明は、前記有機発光層が、下記一般式（化学式2-1）～（化学式2-3）のいずれかの構造式で表されるスチリル基を有する芳香族化合物の少なくとも一つを含んでなる有機EL素子である。

「化学式2-1」



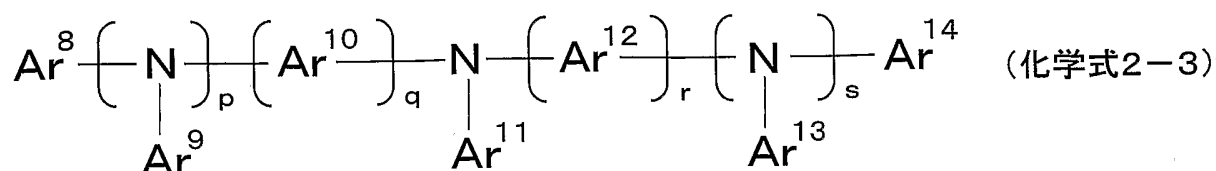
ここで、一般式（化学式2-1）中、 Ar^1 は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 Ar^2 、 Ar^3 、及び Ar^4 は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～40の芳香族基であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、及び Ar^4 の少なくとも一つは芳香族5基であり、縮合数 n は、1～6の整数である。

「化学式2-2」



ここで、一般式（化学式2-2）中、 Ar^5 は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 Ar^6 及び Ar^7 は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～40の芳香族基10であり、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 m は、1～6の整数である。

「化学式2-3」



ここで、一般式（化学式2-3）中、 Ar^8 及び Ar^{14} は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～40

の芳香族基であり、 $A r^8 \sim A r^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ 0 又は 1 である。

また、本発明は、これまで述べた有機 EL 素子の製造方法において、前記電極層をスパッタリング法により形成し、前記有機発光層を真空蒸着法により形成することを特徴とする有機 EL 素子の製造方法である。このように形成すると、緻密で、均一な膜厚を有する正孔注入層や有機発光層を形成することができる。したがって、より均一な発光輝度を有する有機 EL 素子を提供することができる。

第 3 グループの発明

10 上記課題を解決するために、第 3 グループの発明の側面は、以下のような手段を採用する。

有機 EL 素子用電極基板の発明

1. まず、本発明は、有機電界発光層を駆動する電極と、基材と、を備える有機 EL 素子用電極基板において、前記電極が、次の 2 層の積層体から成ることを
15 特徴とする有機 EL 素子用電極基板である。

(1) 仕事関数が 5.6 eV を超える値である金属酸化物の薄膜層

(2) Ag を主成分とする薄膜層

さて、多層膜を構成として採用する場合、最外層または有機発光層と接する面は金属酸化物層にする必要がある。その理由は、低電圧化、発光輝度向上、耐久
20 性の向上等の効果が小さいからである。

上で示した手段を採用すれば、最外層または有機発光層と接する面は金属酸化物層にすることができるのである。

ここで、仕事関数が 5.6 eV 以上であるとしたのは、この条件を満たさない場合には、低電圧化、発光輝度向上、耐久性の向上等の効果が小さいためである
25 。

2. 次に、本発明は、上記有機 EL 素子用電極基板において、前記金属酸化物の薄膜層の仕事関数が 5.8 eV 以上であることを特徴とする。

上述したように、仕事関数が 5.6 eV 以上である必要があるが、より好ましくは、5.8 eV 以上である。

なお、この値は、成膜後、空气中で測定した値であり、UV洗浄等を施す以前の値（洗浄前の値）である。この仕事関数は、理化学技研社製「AC-1」を光電子放出法により測定した。測定試料に3.5～6.5 eVの光を照射し、試料より放出される電子を計測した。仕事関数は、電子が放出されるのに要する照射光エネルギーより得られる。

3. 次に、本発明は、上で述べた電極基板において、前記金属酸化物の薄膜層が、酸化インジウムを主成分とし、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、ランタノイド系金属酸化物の群から選択される少なくとも一種以上の金属酸化物を含有することを特徴とする。

10 4. さらに、前記電極基板において、前記金属酸化物の薄膜層が、主成分として、前記酸化インジウムに加え、酸化亜鉛又は酸化スズを含むことを特徴とする。

このように、本発明は、金属酸化物の薄膜層の主成分として酸化インジウムを含む。更に、酸化亜鉛および/又は酸化スズを含む物である。

15 例えば、酸化インジウム+酸化亜鉛を主成分とする場合には、 $I_n / (I_n + Z_n) = 0.5 \sim 0.95$ 原子%とすることが望ましい。ここで、 $I_n / (I_n + Z_n)$ は、金属酸化物の薄膜層中のインジウム原子と亜鉛原子の個数の総和中におけるインジウム原子の比率を表す。

上記 $I_n / (I_n + Z_n)$ の値は、好ましくは0.7～0.9、より好ましくは0.8～0.9の比率にする。この値が0.5未満では、金属酸化物の薄膜層の導電性が低下する場合があります、その一方、0.95を超えるとエッチング特性が劣る場合があるからである。

また、例えば、酸化インジウム+酸化スズを主成分とする場合には、 $I_n / (I_n + S_n) = 0.7 \sim 0.95$ 原子%とすることが望ましい。ここで、 $I_n / (I_n + S_n)$ は、金属酸化物の薄膜層中のインジウム原子とスズ原子の個数の総和中におけるインジウム原子の比率を表す。

上記 $I_n / (I_n + S_n)$ の値は、好ましくは0.8～0.95、より好ましくは0.85～0.95の比率にする。この値が0.7未満の場合や、0.95を超える場合では、金属酸化物の薄膜層の導電性が低下する場合があるからであ

る。

また、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、ランタノイド系金属酸化物の添加量は全金属原子に対して0.1から20原子%未満、好ましくは、1から10原子%未満、より好ましくは、1～5原子%未満である。添加量が、0.51原子%未満では、添加の効果が意味のある程度に至らず、仕事関数が5.6 eV以上とすることができない場合があるからである。一方、添加量が20原子%以上では、金属酸化物の薄膜が絶縁膜化して導電性が低下する問題があるからである。

5. また、本発明は、上で述べた電極基板において、前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウムの群から選択される少なくとも一種以上の金属酸化物であることを特徴とする。

なお、本発明において、電極を構成する当該多層膜の表面抵抗は $10 \Omega / \square$ 未満がよい。好ましくは、 $6 \Omega / \square$ 未満、より好ましくは $4 \Omega / \square$ 未満がよい。

6. また、本発明は、上記電極基板において、前記Agを主成分とする薄膜層が、仕事関数が5.0以上である金属を含有していることを特徴とする。

7. さらに、本発明は、上記仕事関数が5.0以上の金属が、Au、Ir、Ni、Pd、Ptから選択された1種または2種以上の金属を含有することを特徴とする。

これら6、7の発明のように、仕事関数が5.0以上の金属を添加することにより、Ag層の安定性が増す。添加量としては、0.01から5wt%以下、好ましくは0.1～2wt%、より好ましくは1～2wt%である。

これは、添加量が0.01未満では、添加の効果が小さく、一方、添加量が5wt%超の場合はAg薄膜層の導電性を低下させてしまう場合や高価になる場合があるためである。

また、第三成分として、安定性や抵抗値、反射率に影響しない範囲で別の金属(Cu、Co、Zrなど)を添加しても良い。

本発明を利用して、有機EL素子、たとえば有機EL素子を構成した場合、以下のような膜厚を採用することが好ましい。

(1) 陽極より光を取り出す場合

この場合、「A g を主成分とする薄膜層」（単に A g 薄膜と呼ぶ場合もある）の厚さは 3 ~ 15 nm、好ましくは 5 ~ 10 nm である。その理由は、A g 薄膜の厚さが 3 nm 未満では、陽極の抵抗値が下がらない場合もあるからである。一方、A g 薄膜の厚さが 15 nm を超える場合には、透過率が低下して、発光層からの光の取り出し効率が低下する可能性があるからである。

また、金属酸化物の薄膜層（単に酸化物層と呼ぶ場合もある）の厚さは A g 層からの反射を押さえるために 10 ~ 200 nm の範囲から選ぶことが可能である。この酸化物層の厚さは好ましくは、20 ~ 50 nm、より好ましくは 25 ~ 40 nm の範囲から選ぶことがよい。この酸化物層の厚さが 10 nm 未満の場合は、A g 層の安定化が達成できず、有機 EL 素子の耐久性が低下することも想定されるからである。一方、この酸化物層の厚さが 200 nm を超える場合は、透過率が低下し、光の取り出しの効率の低下を招くおそれがあるためである。

(2) 陰極より光を取り出す場合

この場合、A g 層は、発光層からの光を陰極側へ反射する目的で厚い膜にすることができる。A g 層の厚さの範囲は、30 ~ 300 nm、好ましくは、50 ~ 250 nm、より好ましくは 100 ~ 200 nm にするのが良い。

この A g 層の厚さを 300 nm 以上にすると、厚膜となりすぎるので、電極端面でのリーク電流の発生等が起こる場合がある。逆に、A g 層の厚さを 30 nm 未満にした場合には、光を陰極側へ反射する機能が弱くなってしまっておそれがある。この A g 層の反射の機能を発揮させるという観点からは、この A g 層の厚さは 30 nm 以上好ましくは 50 nm 以上にすることが望まれる。

有機 EL 素子の発明

上で述べた有機 EL 素子用電極基板と同様の特徴を有する有機 EL 素子の発明を以下示す。これらは、上で述べた有機 EL 素子用電極基板と同様の作用を有する。

本発明は、上記課題を解決するために、少なくとも陽極層と、有機電界発光層と、陰極層とを積層した構造を有する有機 EL 素子において、前記陽極層又は陰極層のいずれか一方又は両方の電極が、仕事関数が 5.6 eV を超える値である

金属酸化物の薄膜層、および、A g を主成分とする薄膜層、の積層体から成ることを特徴とする有機 E L 素子である。

また、本発明は、前記金属酸化物の薄膜層の仕事関数が 5.8 e V 以上であることを特徴とする。

- 5 また、本発明は、前記金属酸化物の薄膜層が、酸化インジウムを主成分とし、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、ランタノイド系金属酸化物の群から選択される少なくとも一種以上の金属酸化物を含有することを特徴とする。

また、本発明は、前記金属酸化物の薄膜層が、主成分として、前記酸化インジウムに加え、酸化亜鉛又は酸化スズを含むことを特徴とする。

- 10 また、本発明は、前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウムの群から選択される少なくとも一種以上の金属酸化物であることを特徴とする。

また、本発明は、前記 A g を主成分とする薄膜層が、仕事関数が 5.0 以上である金属を含有していることを特徴とする。

- 15 また、本発明は、仕事関数が 5.0 以上の金属が、A u、I r、N i、P d、P t から選択された 1 種または 2 種以上の金属を含有することを特徴とする。

有機 E L 素子の製造方法の発明

また、本発明は、上で述べた有機 E L 素子の製造方法において、前記電極をスパッタリング法により形成し、前記有機電界発光層を真空蒸着法により形成する

- 20 ことを特徴とする有機 E L 素子の製造方法である。

第 4 グループの発明

上記課題を解決するために、第 4 グループの発明の側面は、以下のような手段を採用する。

- 25 1. まず、本発明は、有機電界発光層を駆動する電極と、基材と、を備えた有機 E L 素子用電極基板において、前記電極が、5.6 e V を超える仕事関数を有する金属酸化物の陽極薄膜層、および、金属細線から成る積層体であることを特徴とする。

ここで、仕事関数が 5.6 e V 以上であるとしたのは、この条件を満たさない

場合には、低電圧化、発光輝度向上、耐久性の向上等の効果が小さい場合があるからである。

また、金属細線がないと、陽極の電極抵抗が大きくなり、仕事関数が大きくなり発光輝度の向上などの効果が薄れる場合があるからである。

5 2. 次に、本発明は、上記金属酸化物の陽極薄膜層の仕事関数が5.8 eV以上の金属酸化物の陽極薄膜層であることを特徴とする。

上述したように、仕事関数が5.6 eV以上である必要があるが、より好ましくは5.8 eV以上である。なお、この値は、UV洗浄後、空气中、理化学技研製AC-1で測定した値である。

10 3. 次に、本件発明は、前記金属酸化物の陽極薄膜層が、酸化インジウムを主成分とし、加えて酸化亜鉛および／又は酸化スズを主成分とし、さらに、ランタノイド系金属酸化物を含有することを特徴とする。

ランタノイド系元素の添加により、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズを主成分とする金属酸化物の薄膜層の仕事関数を有効に5.6 eV以上にすることが
15 できる。

上記主成分として示した金属以外では、仕事関数を有効に5.6 eV以上にするために、ランタノイド系元素の添加量を増やさなければならない。しかし、添加量を増やすと抵抗値が増大し、透過率が低下し、エッチング特性が低下する場合がある。

20 4. 次に、本件発明は、上記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウムから選択した1又は2以上の金属酸化物であることを特徴とする。

例えば、酸化インジウム+酸化亜鉛を主成分とする場合には、 $I_n / (I_n + Z_n) = 0.5 \sim 0.98$ 原子%とすることが好ましい。

25 上記 $I_n / (I_n + Z_n)$ の値は、好ましくは0.7~0.95、より好ましくは0.8~0.9の比率にする。この値が0.5未満では、金属酸化物膜の導電性が低下する場合があります、その一方、0.98を超えるとエッチング特性が劣る場合があるからである。

また、例えば、酸化インジウム+酸化スズを主成分とする場合には $I_n / (I$

$n + S_n) = 0.7 \sim 0.98$ 原子%とすることが望ましい。

上記 $I_n / (I_n + S_n)$ の値は、好ましくは $0.8 \sim 0.95$ 、より好ましくは $0.85 \sim 0.95$ の比率にする。この値が 0.7 未満又は 0.98 を超える場合では、金属酸化物の薄膜層の導電性が低下する場合があるからである。

5 また、例えば、酸化インジウム+酸化スズ+酸化亜鉛を主成分とする場合には、 $I_n / (I_n + S_n + Z_n) = 0.5 \sim 0.98$ 原子%とすることが望ましい。

上記 $I_n / (I_n + S_n + Z_n)$ の値は、好ましくは $0.7 \sim 0.95$ 、より好ましくは $0.8 \sim 0.95$ の比率にする。この値が 0.5 未満では、金属酸化
10 物膜の導電性が低下する場合があり、 0.98 を超えるとエッチング特性が劣る場合があるからである。

また、ランタノイド系金属酸化物の添加量は全金属原子に対して 0.1 から 20 原子%未満、好ましくは、 1 から 10 原子%未満、より好ましくは、 $1 \sim 5$ 原子%未満であることが望ましい。この値が 0.1 原子%未満では、添加効果が出
15 ず仕事関数が 5.6 eV 以上にならない場合があり、 20 原子%以上では、薄膜が高抵抗化して導電性が低下するおそれがあるからである。

また、薄膜層の厚みは $10 \sim 500 \text{ nm}$ であり、好ましくは $30 \sim 300 \text{ nm}$ 、より好ましくは $30 \sim 200 \text{ nm}$ が望ましい。この値が、 10 nm 以下では、薄膜層の機械的な強度に問題が発生する場合があり、 500 nm 以上では、エッ
20 チング特性に問題が生じたり、成膜時間が長くなってしまう場合もあるからである。

また、成膜時の酸素分圧は、 $0 \sim 5\%$ に設定するのが良い。好ましくは、 $0 \sim 2\%$ 、より好ましくは $0 \sim 1\%$ にする。この値が、 5% 以上では、抵抗が高くなる場合があるからである。

25 また、陽極層の結晶性は、非晶質が望ましい。陽極層の結晶性が非晶質であれば、エッチング時の端面（エッチング面）の残渣が解消され、また、電極がテープ状になり、対向電極の断線等のトラブルが解消できるからである。

5. 本発明は、上記有機 EL 素子用基板において、金属細線が Ag、Al、Cu のいずれかを主成分とすることを特徴とする。

6. 本発明は、上記有機EL素子用基板において、金属細線が仕事関数5.0以上の金属を添加してあることを特徴とする。

7. 本発明は、上記有機EL素子用基板において、仕事関数が5.0 eV以上の金属が、Au、Ir、Ni、Co、Pd、Ptから選択された1種又は2種以上の金属を含むことを特徴とする。

仕事関数が5.0以上の金属を添加することにより、金属細線の安定性が増す。添加量としては、0.01から5wt%以下、好ましくは0.1~2wt%より好ましくは0.5~2wt%である。この値が、0.01未満では、添加の効果が小さく、5wt%超の添加ではAg薄膜層等の導電性を低下させてしまう場合や高価になる場合があるからである。

また、第三成分として、安定性や抵抗値に影響しない範囲で別の金属を添加しても良い。

上記金属細線の厚みは、10~500nm、好ましくは20~400nmが望ましい。この値が、10nm未満では、陽極の抵抗値が下がらない問題が生じる場合があり、500nm超では、電極の段差が大きくなり、リーク電流が発生してしまう可能性があるからである。

上記金属細線の幅（短辺方向）は、陽極薄膜層の幅（短辺方向）より短くしなければならない。金属細線の幅（短辺方向）は、陽極薄膜層の幅の2~40%、好ましくは3~30%、より好ましくは、4~25%である。

8. 本発明は、上記有機EL素子用電極基板が、上記金属酸化物の陽極薄膜層上に保護膜を有することを特徴とする。保護膜を設ければ金属細線の耐久性が向上するからである。

上記保護層は、金属細線のエッチング液によりエッチングできる材料であり、導電性を有することが望まれる。このような材質としては、酸化インジウム-酸化亜鉛から成る非晶質の透明導電膜が好適に使用できる。その場合のインジウムの比率は、 $In/(In+Zn) = 0.2 \sim 0.98$ が使用でき、好ましくは0.5~0.95、より好ましくは0.7~0.9である。

9. 本発明は、有機EL素子用電極基板の製造方法において、前記基材に金属酸化物の陽極薄膜層を積層し、次に、金属細線から成る金属薄膜層を積層するス

テップと、燐酸、硝酸、酢酸の混酸により前記金属薄膜層をエッチングするステップと、前記エッチングの後、さらに蔞酸によりエッチングして前記陽極薄膜層をパターニングするステップと、を含むことを特徴とする。

10. また、本発明は、有機EL素子用電極基板の製造方法において、前記基
5 材が、ガラス基板であることを特徴とする。

ここで、上記陽極薄膜層は蔞酸を含むエッチング液によりエッチング可能である。蔞酸濃度は、1～20wt%の水溶液、好ましくは2～10wt%水溶液、より好ましくは2～5wt%が好ましい。1wt%以下では、十分なエッチング速度が得られず、20wt%以上では、蔞酸の結晶が析出する可能性があるからで
10 ある。また、金属を腐蝕するおそれのない酸を添加することもできる。

金属をエッチングする酸は、陽極薄膜層にダメージを与えない酸なら特に制限なくどのような酸でも使用できるが、燐酸、硝酸、酢酸の混酸がより有用に使用できる。それぞれの酸の配合比率は、特に制限はない。しかし、もちろん金属薄膜の十分なエッチング速度が得られ、陽極薄膜層にダメージを与えない配合にす
15 ることが好ましい。また、濃度に関しても、特別の制限はない。しかし、金属薄膜の十分なエッチング速度が得られ、陽極薄膜層にダメージを与えない濃度とすることが好ましい。したがって必要に応じて水で希釈することも望ましい。

1.1. 有機電界発光層を駆動する電極と、基材と、を備えた有機EL素子用電
20 極基板であって、前記電極が、5.6eVを超える仕事関数を有する金属酸化物の陽極薄膜層、および、金属細線から成る積層体である有機EL素子用電極基板を用いた有機EL素子において、前記有機電界発光層と、前記電極と対抗する陰極層と、を含むことを特徴とする。

ここで、有機EL素子は、上記有機EL素子用電極基板と同様の作用効果を奏する。

25 第5グループの発明

以下、第5グループの本発明の側面を説明する。この第5グループは、主に後述する第5の実施の形態において詳細に説明されている。

1. 本発明は、上記有機電界発光層を駆動する電極と、酸化インジウムを含む透明導電薄膜と、金属細線と、金属酸化物の薄膜層とをこの順で基材上に積層し

た有機EL素子用基板であって、上記金属酸化物の薄膜層が5.6 eVより大きい仕事関数、および $10E+4 \Omega \text{ cm}$ 以上の比抵抗を有することを特徴とする。

仕事関数が5.6 eV以上であれば、有機物への正孔注入効率が良く、発光輝度が向上し、寿命が伸びるからである。仕事関数は、好ましくは5.8 eV以上5、より好ましくは6.0以上である。

また、上記金属酸化物の薄膜層の厚みは1~100 nmであり、好ましくは5~50 nm、より好ましくは5~20 nmである。薄膜層の厚みが1 nm以下では、薄膜層の効果が出ない場合があり、薄膜層の厚みが100 nm以上では、薄膜層の陽極間抵抗が小さくなり、クロストークの原因になる場合がある。

10 薄膜層が電極基板を覆う部分は、ディスプレイ部分および/又は配線部分であり、外部との電極取り出し部は、覆ってもよいし、覆わなくてもよい。

2. 本発明は、上記有機電界発光層を駆動する電極と、金属細線と、酸化インジウムを含む透明導電薄膜と、金属酸化物の薄膜層とをこの順で基材上に積層した有機EL素子用基板であって、上記金属酸化物の薄膜層が5.6 eVより大きい仕事関数、および $10E+4 \Omega \text{ cm}$ 以上の比抵抗を有することを特徴とする。

本発明は、上記1に記載された発明の構成の順番を入れ替えたものである。すなわち、酸化インジウムを含む透明導電薄膜と、金属細線との積層する順番を入れ替えたものである。このような構成でも発明の作用・効果は上記1と同様である。

20 3. 本発明は、上記金属酸化物の薄膜層の仕事関数が、 $10E+4 \Omega \text{ cm}$ ~ $10E+8 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする。

比抵抗が $10E+4 \Omega \text{ cm}$ 以下では、陽極間の抵抗が小さくなり、クロストークの原因となるからである。また、比抵抗が $10E+8 \Omega \text{ cm}$ 以上では、抵抗が大きくなりすぎて、正孔注入効率が低下する場合があるからである。

25 4. 本発明は、上記金属酸化物層の薄膜層の仕事関数が、5.8 eV以上であることを特徴とする。

前述したように、仕事関数は、好ましくは5.8 eV以上、より好ましくは6.0以上である。

5. 本発明は、上記金属酸化物が酸化亜鉛又は酸化スズの少なくとも一方を含

むことを特徴とする。

酸化インジウム+酸化スズ系を主成分とする場合には、 $I n / (I n + S n) = 0.6 \sim 0.98 \text{ at} \%$ とすることが好ましい。より好ましくは $0.75 \sim 0.95 \text{ at} \%$ である。

5 酸化インジウム+酸化亜鉛+酸化スズ系の場合には、 $I n / (I n + Z n + S n) = 0.6 \sim 0.98 \text{ at} \%$ が好ましい。より好ましくは、 $0.75 \sim 0.95 \text{ at} \%$ である。ここで、 $\text{at} \%$ とは、原子%を意味する。

6. 本発明は、上記金属酸化物が少なくとも1種のランタノイド系酸化物を含むことを特徴とする。

10 ランタノイド系金属酸化物の含有量は、全体の金属原子に対して $5 \sim 50 \text{ at} \%$ であり、好ましくは $10 \sim 40 \text{ at} \%$ である。更に好ましくは $10 \sim 30 \text{ at} \%$ である。ランタノイド系金属酸化物の含有量が $5 \text{ at} \%$ 未満では、抵抗が低くなる場合があり、仕事関数が低下する場合があるためである。また、ランタノイド系金属酸化物の含有量が $50 \text{ at} \%$ 超では、絶縁膜化する場合があり、
15 仕事関数も低下する場合があるからである。ここで、 $\text{at} \%$ とは、原子%を意味する。

このように金属酸化物として、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズを含み、ランタノイド系金属酸化物を含有していることが望ましい。

7. 本発明は、上記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化プラセ
20 オジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウムからなる群から選択される酸化物であることを特徴とする。

8. 本発明は、上記金属細線が、 $A g$ 、 $A l$ 及び $C u$ からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする。

金属細線は、 $10 \mu \Omega \text{ cm}$ 未満の比抵抗を有する金属であることが望ましく、
25 特に $A g$ 、 $A l$ 、 $C u$ を使用することが望ましい。

9. 本発明は、上記金属細線が、仕事関数が 5.0 eV 以上である金属を含むことを特徴とする。

金属細線が主成分とする $A g$ 、 $A l$ 、 $C u$ の安定化のために、仕事関数 5.0 eV 以上の金属を添加することが望ましい。

10. 本発明は、上記仕事関数 5.0 eV 以上の金属が、Au、Ir、Ni、Co、Pd、Pt からなる群より選択した 1 種又は 2 種以上の金属であることを特徴とする。

このように、仕事関数 5.0 eV 以上の金属として、Au、Ir、Ni、Co、Pd、Pt を使用するのが望ましい。なお、上記金属細線の性能に悪影響を与えない範囲で、上記以外の金属を添加することも好ましい。例えば、Mo、Zr、等の金属である。

また、これらの金属のエッチング液は、特に制限はないが、下部の透明導電薄膜にダメージを与えないエッチング液を選択するのが望ましい。例えば、10 酢酸一硝酸の混酸である。なお、この混酸に、スルホン酸、ポリスルホン酸等を添加することも可能である。

また、この金属細線から成る金属層は単層である必要はなく、他の金属により金属層がサンドイッチされていてもよい。他の金属としては、例えば、Ti、Cr、Mo、In、Zn 等の金属が挙げられる。

15 また、金属細線が、他の金属によりサンドイッチされている具体例としては、Ti/Al/Ti、Cr/Al/Cr、Mo/Al/Mo、In/Al/In、Zn/Al/Zn、Ti/Ag/Ti 等が挙げられる。

11. 本発明は、上述した 1. ~ 10. にそれぞれ記載の有機 EL 素子用電極基板、陰極層および有機電界発光層からなる有機 EL 素子であることを特徴とする。

ここで、有機 EL 素子は、上記有機 EL 素子用電極基板と同様の作用効果を奏する。

図面の簡単な説明

25 図 1 は、実施例 1-1 から実施例 1-9、比較例 1-1 から比較例 1-3 までのスパッタリングターゲットの組成を表す表を示す図である。

図 2 は、実施例 1-1 から実施例 1-9、比較例 1-1 から比較例 1-3 までのスパッタリングターゲットを用いて製造した導電性薄膜の特性を表す表を示す図である。

- 図 3 は、実施形態 2-1 における有機 EL 素子の断面図である。
- 図 4 は、実施形態 2-2 における有機 EL 素子の断面図である。
- 図 5 は、実施形態 2-3 における有機 EL 素子の断面図である。
- 図 6 は、実施形態 2-4 における有機 EL 素子の断面図である。
- 5 図 7 は、実施形態 2-5 における真空蒸着装置の斜視図である。
- 図 8 は、実施形態 2-5 における真空蒸着装置の断面図である。
- 図 9 は、基板における測定点の説明に供する図である。
- 図 10 は、本実施の形態における電極基板の断面図である。
- 図 11 は、本実施の形態における有機 EL 素子の断面図である。
- 10 図 12 は、本実施の形態における電極基板の製造過程の一連の断面図である。
- 図 13 は、本実施の形態における電極基板の断面図である。
- 図 14 は、本実施の形態における有機 EL 素子の断面図である。
- 図 15 は、本実施の形態における電極基板の製造過程の一連の断面図である。
- 図 16 は、本実施の形態における電極基板の断面図である。
- 15 図 17 は、本実施の形態における他の形式の電極基板の断面図である。
- 図 18 は、本実施の形態における有機 EL 素子の断面図である。
- 図 19 は、各種物質の化学式を表した図である。

発明を実施するための最良の形態

- 20 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、形状及び配置関係を概略的に示してあり、実際の素子等とは各部の比率は異なる。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。

25 実施の形態 1 グループ

以下、本発明の好適な実施の形態 1 グループを図面に基づき説明する。

本実施の形態では、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ粉末を所定の割合で混合し、さらに、第三成分として、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマス粉末を所定量を秤量し、混合した。こ

の混合物を48時間湿式粉砕機により粉砕後、乾燥造粒し、プレスにより成型した後、1380～1480℃にて焼結を行い焼結体を得た。この焼結体は、請求の範囲におけるスパッタリングターゲットの一つの例に相当する。

また、酸化インジウムと酸化亜鉛とが混合されている場合は、その中に酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方晶層状化合物 ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$: ここで m は2～20の整数) を含有している。たとえば、後述する実施例1から実施例6においては、このような酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方晶層状化合物 ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{ZnO})_m$: ここで m は2～20の整数) を含有することによって、より低抵抗化がなされていると考えられる。

10 この焼結体を、切削加工により4インチφ5mm (t) の板に加工し、メタルインジウムによって、無酸素銅のバックングプレートに貼り合わせてスパッタリングターゲットを構成した。本特許においては、焼結体等のスパッタリングターゲットをバックングプレートに貼り合わせたものも「スパッタリングターゲット」と呼ぶ。

15 本実施の形態においては、組成の異なる複数種類のスパッタリングターゲットを作成した。図1の表には、複数種類の各スパッタリングターゲットの組成が示されている。

[実施例1-1～実施例1-5]

図1の表に示されているように、実施例1-1～実施例1-5は、酸化スズの割合が0の例である。そして、実施例1-1～実施例1-5は、インジウムが約93原子%であり、亜鉛が約17原子%のスパッタリングターゲットである。なお、図1の表中、インジウム、亜鉛やスズの組成割合は、そこに示された計算式から明らかのように、インジウムと亜鉛とスズの総和についての割合であり、スパッタリングターゲットの全量に対する割合ではないことに留意されたい。

25 実施例1-1は、上述したインジウム約93原子%、亜鉛約17%の組成に加えて、さらに、酸化セリウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例1-1のスパッタリングターゲットは、セリウム (Ce) を3原子%含んでいる。

実施例1-2は、上述したインジウム約93原子%、亜鉛約17%に加えて、さらに、酸化セリウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例1-2のス

パッタリングターゲットは、セリウム (Ce) を 6 原子% 含んでいる。

実施例 1-3 は、上述したインジウム約 93 原子%、亜鉛約 17% に加えて、さらに、酸化サマリウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 1-3 のスパッタリングターゲットは、サマリウム (Sm) を 5 原子% 含んでいる。

5 実施例 1-4 は、上述したインジウム約 93 原子%、亜鉛約 17% に加えて、さらに、酸化ユウロピウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 1-4 のスパッタリングターゲットは、ユウロピウム (Eu) を 10 原子% 含んでいる。このように本実施例では、ランタノイドの例として、セリウム、サマリウム、ユウロピウムを示したが、もちろん他のランタノイドでもかまわない。

10 実施例 1-5 は、上述したインジウム約 93 原子%、亜鉛約 17% に加えて、さらに、酸化ビスマスの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 1-5 のスパッタリングターゲットは、ビスマス (Bi) を 6 原子% 含んでいる。

[実施例 1-6 ~ 実施例 1-9]

図 1 の表に示されているように、実施例 1-6 は、酸化インジウム、酸化亜鉛
15 酸化スズのすべての粉末を混合した例である。

実施例 1-6 は、インジウムが約 89 原子% であり、亜鉛が約 6 原子% であり、スズが約 5 原子% のスパッタリングターゲットである。さらに、酸化ハフニウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 1-6 のスパッタリングターゲットは、ハフニウム (Hf) を 5 原子% 含んでいる。

20 実施例 1-7 は、酸化亜鉛の割合が 0 の例である。そして、酸化インジウムと酸化スズの粉末を混合した例である。実施例 7 は、インジウムが約 91 原子% であり、スズが約 9 原子% であるスパッタリングターゲットである。さらに、酸化タンタルの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 1-7 のスパッタリングターゲットは、タンタル (Ta) を 5 原子% 含んでいる。

25 実施例 1-8 は、インジウムが約 91 原子% であり、スズが約 9 原子% であるスパッタリングターゲットである。さらに、酸化テルビウムの粉末を所定量加えている。この結果、実施例 8 のスパッタリングターゲットは、テルビウム (Tb) を 5 原子% 含んでいる。

実施例 1-9 は、酸化インジウム 100% であるスパッタリングターゲットで

ある。さらに酸化セリウム粉末を所定量加えている。この結果、実施例1-9のスパッタリングターゲットは、セリウム(Ce)を6原子%含んでいる。

このようにして作成したスパッタリングターゲットを用いてRFマグネトロンスパッタ装置を用いて、ガラス基板(コーニング社製#7059)及び東レ社製
5 ポリエチレンテレフタレートフィルム基板に製膜を行った。

こうして製造した薄膜の物性を測定した結果が、図2の表に示されている。図2に示した表は、上記実施例1-1~1-9及び比較例1-1~1-3のスパッタリングターゲットを用いて導電膜を製造し、この導電膜の透明性や仕事関数の値を示した表である。さらに、この表には、上記実施例1-1~実施例1-9及
10 び比較例1-1~1-3のスパッタリングターゲット自体の物性も示されている。

まず、この表に示されているように、実施例1-1では、スパッタリングターゲットの密度が 6.62 g/cc であり、バルク抵抗率は $2.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例1-1のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜
15 した薄膜の抵抗率は、 $960 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は89%であった。また、仕事関数は 5.72 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例1のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $980 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は87%であった。また、仕事関数は 5.55 eV であった。

20 なお、薄膜の抵抗率は、四探針法(三菱油化製:ロレスタ)で計測した。また、透明性は、波長 550 nm における透過率である。仕事関数は、理研計器製のAC-1で計測した。エッチング特性は、表中◎は残渣が全くない場合を意味し、○が残渣がない場合、△が微量の残渣がある場合、×が大量の残渣がある場合もしくはエッチングができなかった場合をそれぞれ意味する。これは以下の説明
25 でも同様である。

実施例1-2では、スパッタリングターゲットの密度が 6.71 g/cc であり、バルク抵抗率は $0.87 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例1-2のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $1850 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は90%であった。また、仕事関数は 5.62 eV であり

、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 1-2 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $1880 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は89%であった。また、仕事関数は 5.93 eV であった。

- 5 実施例 1-3 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.76 g/cc であり、バルク抵抗率は $1.03 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 1-3 のスパッタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $750 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は88%であった。また、仕事関数は 6.03 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 1-3 のスパ
- 10 ッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $810 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は87%であった。また、仕事関数は 5.93 eV であった。

実施例 1-4 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.81 g/cc であり、バルク抵抗率は $2.4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 1-4 のスパッタリ

15 グターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $460 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は89%であった。また、仕事関数は 5.78 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 1-4 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $610 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は88%であった。また、仕事関数は 5.73 eV で

20 あった。

実施例 1-5 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.93 g/cc であり、バルク抵抗率は $0.82 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例 1-5 のスパッタリ

25 ングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $880 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は87%であった。また、仕事関数は 5.63 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例 1-5 のスパッタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $960 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は87%であった。また、仕事関数は 5.61 eV であった。

実施例 1-6 では、スパッタリングターゲットの密度が 6.95 g/cc であ

り、バルク抵抗率は $0.96 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例1-6のスputタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $670 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は88%であった。また、仕事関数は 5.62 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例1-6のスputタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $750 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は88%であった。また、仕事関数は 5.60 eV であった。

実施例1-7では、スputタリングターゲットの密度が 6.92 g/cc であり、バルク抵抗率は $0.72 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例1-7のスputタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $540 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は89%であった。また、仕事関数は 6.20 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。また、この実施例1-7のスputタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $540 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は88%であった。また、仕事関数は 6.17 eV であった。

実施例1-8では、スputタリングターゲットの密度が 6.91 g/cc であり、バルク抵抗率は $1.05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例1-8のスputタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $840 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は89%であった。また、仕事関数は 6.20 eV であり、エッチング時に、残渣が全くみられなかった。この実施例1-8のスputタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $860 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は88%であった。また、仕事関数は 5.61 eV であった。

実施例1-9では、スputタリングターゲットの密度が 6.78 g/cc であり、バルク抵抗は $2.8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この実施例1-9のスputタリングターゲットを用いてガラス基板上に成膜した成膜の抵抗率は、 $1250 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は89%であった。また、仕事関数は 5.68 eV であり、エッチング特性は、残渣が全くみられなかった。この実施例1-9のスputタリングターゲットを用いてフィルム基板上に成膜した薄膜の抵抗率は、 $1450 \mu\Omega$

・ cm であり、透明性は 88% であった。また、仕事関数は 5.66 eV であった。

これらの実施例 1-1 ~ 1-9 の薄膜の X 線解析により結晶性を評価したところ、ピークは観察されず、すべて非晶質であることが確認された。

5 以上述べたように、本実施例によれば、高い透明性を維持しつつ、仕事関数の大きな導電膜を得ることができる。

次に、3 種類の比較例についても、上記実施例と同様にスパッタリングによって薄膜を作成した。そして、その作成した薄膜の物性を同じく図 2 の表に示した。

10 図 2 の表に示されているように、比較例 1-1 のスパッタリングターゲットの密度は 6.65 g/cc であり、バルク抵抗率は $2.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この比較例 1 のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にガラス基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、 $380 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89% であった。仕事関数は 5.22 eV であり、エッチング特性は、残渣が全

15 くみられなかった。また、比較例 1 のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にフィルム基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、 $420 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 88% であった。また、仕事関数は 5.18 eV であった。

そして、比較例 1-2 のスパッタリングターゲットの密度は 6.85 g/cc

20 であり、バルク抵抗率は $0.46 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。この比較例 1-2 のスパッタリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にガラス基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、 $170 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 90% であった。仕事関数は 4.92 eV であり、エッチング特性は、大量の残渣がみられ、エッチングが不可能となった。また、比較例 1-2 のスパッタリングターゲットを用

25 いて、上記実施例と同様にフィルム基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、 $680 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、透明性は 89% であった。また、仕事関数は 4.88 eV であった。

さらに、比較例 1-3 のスパッタリングターゲットの密度は、 6.90 g/cc であり、バルク抵抗率は $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であった。この比較例 1-3 のスパッ

タリングターゲットを用いて、上記実施例と同様にガラス基板上に r f マグネトロンスパッタリング法により、薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、 $M\Omega \cdot cm$ 以上であり、透明性は 89%であった。仕事関数は 5.58 eV であり、エッチング特性は、エッチングできずエッチングが不可能であった。また、比較例 15-3 のスパッタリングターゲットを用いて、同様にフィルム基板上に薄膜を形成した。この薄膜の抵抗率は、 $M\Omega \cdot cm$ 以上であり、透明性は 88%であった。また、仕事関数は 5.55 eV であった。

このように、実施例と比較例とを対比して理解されるように、実施例のスパッタリングターゲットは、透明性 87 パーセント以上を維持しつつ、いずれも仕事関数の値が 5.50 eV 以上である。したがって、実施例に示したような薄膜を透明電極として用いた有機 EL 素子や有機りん光型発光素子を製造すれば、正孔注入率が向上した素子を得ることができる。

実施の形態 1 グループのまとめ

以上述べたように、第 1 グループの本発明の側面によれば、ランタノイドやハフニウム等の金属を含有させることにより、透明性を維持しつつ、仕事関数の大きな透明導電膜を提供することができる。その結果、本発明によれば、正孔注入効率が向上した有機 EL 素子や有機りん光型素子を得ることが可能となる。

実施の形態 2 グループ

20 [実施形態 2-1]

まず、図 3 を参照して、本発明の有機 EL 素子におけるの実施形態 2-1 について説明する。図 3 は、有機 EL 素子 100 の断面図である。この図に示すように、有機 EL 素子 100 は、陽極層 10、有機発光層 14 及び陰極層 16 を、基板（図示せず）上に順次に積層した構造である。

25 以下、実施形態 2-1 における特徴的な部分である陽極層 10 及び有機発光層 14 を中心に説明する。その他の構成部分、例えば、陰極層 16 等の構成や製法についてはごく簡単に説明するものとし、言及していない部分については、有機 EL 素子の分野において一般的に知られている各種の構成や製法を採ることができる。

なお、実施形態 2-1 においては、陽極層 10 を、以下に述べる A-1 群又は A-2 群（以下、これを A 群と総称する）及び B-1 群又は B-2 群（以下、これを B 群と総称する）からなる化合物から構成している。しかしながら、上記無機化合物の仕事関数を 4.0 eV 未満の値とした上で、陰極層 16 を、上記無機化合物から構成しても良い。

(1) 陽極層 10 の構成材料

本実施の形態 2-1 の陽極層 10 は、下記 A-1 群の無機化合物及び B-1 群の化合物を組み合わせる構成、又は、下記 A-2 群の無機化合物及び B-2 群の化合物を組み合わせる構成、のいずれかを採用している。ただし、A-1 群の無機化合物及び B-1 群の化合物の組み合わせと、A-2 群の無機化合物及び B-2 群の化合物の組み合わせと、の間にはその一部において重複している化合物がある。

A-1 群：Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mg のカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物

A-2 群：Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mg のカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物

B-1 群：ランタノイド系元素のカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物

B-2 群：ランタノイド系元素のカルコゲナイド

このように、A 群と B 群の 2 種の化合物を組み合わせる理由は、上述したように、いずれか一方（A 群又は B 群）のみの化合物（有機化合物又は無機化合物）では、イオン化ポテンシャルの値を効率的に上昇させることが困難なためである。具体的には、イオン化ポテンシャルを 5.8 eV を超える値まで上昇させることが困難となるためである。

したがって、A-1 群の無機化合物及び B-1 群の化合物を組み合わせ、又は A-2 群の無機化合物及び B-2 群の化合物を組み合わせ、陽極層 10 を構成することにより、イオン化ポテンシャルを極めて大きな値である 5.8 eV 以上とすることができる。その結果、耐久性や透明性に優れるとともに、駆動電圧が低く（比抵抗が低い）、しかも発光輝度が高い有機 EL 素子を得ることができる。

また、A-1群の無機化合物及びB-1群の化合物を組み合わせた化合物、あるいはA-2群の無機化合物及びB-2群の化合物を組み合わせた化合物、は、酸、例えば、塩酸や酢酸によるエッチング特性が優れているという特徴を有する。具体的には、酸処理部と、非処理部との境界における断面が平滑であり、当該酸処理部と、非処理部との領域を明確に区別することができる。よって、このよ

5 酸処理部と、非処理部との領域を明確に区別することができる。よって、このよ
うな無機化合物で構成した電極層は、電極パターンのエッチング精度に優れており、微小電極や複雑な形状の電極であっても、断線や変形、あるいは抵抗値増加等が少なくなるという効果が得られる。

A群無機化合物

10 なお、より具体的なA-1群の無機化合物としては、 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 GeO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 SnO_2 、 PbO 、 In_2O_3 、 ZnO 、 GaO 、 CdO 、 ZnS 、 ZnCe 、 CdSe 、 $\text{In}_x\text{Zn}_y\text{O}$ ($0.2 \leq x/(x+y) \leq 0.95$)、 ZnOS 、 CdZnO 、 CdZnS 、 MgInO 、 CdInO 、 MgZnO 、 GaN 、 InGaN 、 MgZnSSe 等が挙げられる。

15 また、具体的なA-2群の無機化合物としては、上記A-1群の無機化合物から SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)等を除いた化合物が挙げられる。ここで、もちろん、 ZnO はZnの酸化物であり、 ZnS はZnの硫化物をそれぞれ意味しているが、特に、本実施の形態では、ZnとO、ZnとSはそれぞれ1:1の比率で正規組成しているばかりでなく、それからはずれた比率の化合物も含む。

20 また、A-1群及びA-2群の無機化合物では、特に、Sn、In及びZnのカルコゲナイド又はこれらの窒化物が好ましい材料である。この理由も、一部上述したように、これらの化合物は、A-1群及びA-2群の無機化合物の中でも吸収係数が小さく、特に消光性が低く、透明性に優れているため、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ためである。また、上述したGe、

25 Sn、Zn及びCdのカルコゲナイドにおいては、特に、これらの酸化物であることがより好ましい。

B群化合物

また、具体的なB-1群の化合物としては、 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O

3、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃、CeN、PrN、NdN、SmN、EuN、GdN、TbN、DyN、HoN、ErN、TmN、YbN、LuN等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、具体的なB-2群の化合物としては、Ce₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、5、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₄O₇、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃からなる群から選択した一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

これらのB-1群及びB-2群の化合物のうち、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb及びHoの酸化物、すなわち、CeO_x、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Tb₁₀4O₇、及びHo₂O₃であることがより好ましい。この理由も、一部上述したように、これらの無機化合物を使用することにより、陽極層10におけるイオン化ポテンシャルの値をより効率的に上昇させることができるためである。

B群（B-1群又はB-2群）化合物の含有量

次に、B群（B-1群又はB-2群を単にB群と称する）の化合物の含有量に15 ついて説明する。かかるB群の化合物の含有量を、陽極層10の全体量を100at.%としたときに、0.5～30at.%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、B群の化合物の含有量が0.5at.%未満となると、陽極層10のイオン化ポテンシャルの調整性が悪化するためである。具体的には、イオン化ポテンシャルを5.65～6.40eVの範囲内に調整することが困難となる20 場合があるためである。一方、B群の化合物の含有量が30at.%を超えると、導電性が低下したり、着色したり、あるいは透明性（光透過率）が低下する場合があるためである。

したがって、陽極層10におけるイオン化ポテンシャルの値の調整性と、透明性等とのバランスがより良好となることから、B群の化合物の含有量を、陽極層25 の全体量を100at.%としたときに、0.8～20at.%の範囲内の値とすることがより好ましく、1～10at.%の範囲内の値とすることがよりさらに好ましい。

A群（A-1群又はA-2群）化合物の含有量

なお、A群（A-1群又はA-2群を単に、A群と称する）の無機化合物の含

有量は、陽極層 10 を A 群 (A-1 群又は A-2 群) 及び B 群 (B-1 群又は B-2 群) の化合物から構成する場合には、全体量である 100 at. % から、かかる B 群の化合物の含有量を差し引いた値となる。したがって、B 群の化合物の含有量が陽極層 10 の中で 0.5 ~ 30 at. % の範囲内の値の場合は、A 群の無機化合物の陽極層 10 中の含有量は、70 ~ 99.5 at. % の範囲内の値となる。

ただし、陽極層 10 内に、A 群及び B 群以外の化合物 (第三成分) を含む場合には、当該第三成分の含有量を考慮して、A 群の無機化合物の含有量を定めることが好ましい。

10 陽極層の膜厚及び構造

また、陽極層 10 の膜厚は、特に制限されるものではないが、具体的に、0.5 ~ 1000 nm の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、陽極層 10 の膜厚が 0.5 nm 未満となると、長期間使用した場合に、ピンホールが生じて、リーク電流が観察される場合があるためであり、一方、陽極層 10 の膜厚が 1000 nm を超えると、電極の透明性が低くなり、発光輝度が低下する場合があるためである。したがって、耐久性と駆動電圧の値等のバランスがより良好となるため、陽極層 10 の膜厚を 1.0 ~ 800 nm の範囲内の値とするのがより一層好ましく、2.0 ~ 300 nm の範囲内の値とするのがさらにより一層好ましい。また、陽極層 10 の構造についても、特に制限されるものでなく、単層構造であっても、二層以上の複層構造であっても良い。したがって、より高い透明性 (光透過率) やより高い導電性を得たい場合には、より透明性の高い導電電極層やより導電性の高い導電電極層、例えば ITO や In_2O_3 - ZnO 上に積層し、二層構造とすることもできる。

陽極層の比抵抗

25 次に、陽極層 10 の比抵抗について説明する。かかる比抵抗の値は特に制限されるものではないが、例えば、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の値とすることが好ましい。この理由は、比抵抗の値が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となると、画素内の発光の不均一性が生じるほか、製造する有機 EL 素子の駆動電圧が高くなる場合があるためである。したがって、より低い駆動電圧を達成するために、陽極層 10 の比抵抗を $40 \text{ m}\Omega$

・ cm 以下の値とするのがより好ましく、 $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の値とするのがさらにより好ましい。なお、陽極層 10 の比抵抗の値は、四探針法抵抗測定機を用いて、表面抵抗を測定した上、別途膜厚を測定することにより、算出することができる。

5 陽極層の形成方法

次に、陽極層 10 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特定の方法に制限されるものではない。例えば、スパッタリング法、蒸着法、スピコート法、キャスト法を用いたゾルゲル法、スプレーパイロリシス法、イオンプレーティング法等の方法を採ることができる。特に、高周波マグネトロンスパッタリング法を採ることが好ましい。具体的には、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 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ の条件でスパッタリングすることが好ましい。

(2) 有機発光層

次に、有機発光層の説明を行う。

15 有機発光層の構成材料

有機発光層 14 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とともに、陰極層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：注入された正孔及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 14 における電子の移動が促進されて、有機発光層 14 の内部の中央付近で正孔と電子が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 14 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、 $1.2 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 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14における有機発光材料の正孔移動度よりも、電子移動度の値を小さくするのが好ましい。この関係が逆の場合には、有機発光層14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可能性があるためである。一方、有機発光材料の電子移動度を、正孔移動度の値の $1/1000$ よりも大きくすることが好ましい。電子移動度が過度に小さくなると、有機発光層14の内部の中央近傍で正孔と電子が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14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、本実施形態2-1において、有機発光層14には、上述した一般式(2-1)～(2-3)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14における有機発光材料の電子移動度及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(2-1)～(2-3)における炭素数が6～40の芳香族基のうち、好ましい核原子数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、ベンゾキノリル等が挙げられる。

また、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、ベンゾキノリレン等が挙げられる。なお、炭素数が6～40の芳香族基は、さらに置換基により置換されていても良く、好ましい置換基としては、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14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ピングしたものを併用することも好適である。

20 有機発光層の形成方法

次に、有機発光層14を形成する方法について説明する。かかる形成方法は特定の方法に限定されるものではない。例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、スパッタリング法等の方法を採用することができる。例えば、真空蒸着法により形成する場合は、蒸着温度50～450℃、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa、成膜速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃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所定の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14を形成することができる。なお、有機発光層14は、形成方法や形成条件を適宜選択し

、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化されて形成された膜である分子堆積膜とすることが好ましい。通常、この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは、凝集構造や高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により十分に
5 区別することができる。

有機発光層の膜厚

有機発光層 14 の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜適切な膜厚を選択することができるが、現実には 5 nm ~ 5 μm の範囲内の値が好ましい場合が多い。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
10 耐久性が低下する場合があります。一方、有機発光層 14 の膜厚が 5 μm を超えると、印加電圧の値が高くなる場合が多いためである。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 14 の膜厚を 10 nm ~ 3 μm の範囲内の値とすることがより好ましく、20 nm ~ 1 μm の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

15 (3) 陰極層

陰極層 16 には、仕事関数の小さい（例えば、4.0 eV 未満の）金属、合金、電気電導性化合物又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、セシウム、銀等の一種を単独で、又は二種以上を組み合わせて使用することができる。ま
20 た陰極層 16 の厚さも特に制限されるものではないが、10 ~ 1000 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。

(4) その他

また、図 3 には示さないが、有機 EL 素子 100 への水分や酸素の侵入を防止
25 するための封止層を、有機 EL 素子 100 全体を覆うように設けることも好ましい。好ましい封止層の材料としては、テトラフルオロエチレンと、少なくとも一種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体；共重合主鎖中に環状構造を有する合フッ素共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエ

チレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体等が挙げられる。

さらに、好ましい封止層の材料としては、吸収率1%以上の吸水性物質；吸水率0.1%以下の防湿性物質；In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属；MgO, SiO, SiO₂, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O, Y₂O₃, TiO₂等の金属酸化物；MgF₂, LiF, AlF₃, CaF₂等の金属フッ化物；パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素；及び当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させた組成物等が挙げられる。

また、封止層の形成にあたっては、真空蒸着法、スピコート法、スパッタリング法、キャスト法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、反応性スパッタリング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法等を適宜採用することができる。

[実施形態2-2]

次に、図4を参照して、この発明の実施形態2-2について説明する。図4は、実施形態2-2における有機EL素子102の断面図であり、陽極層10、無機薄膜層12、有機発光層14及び陰極層16を、基板上（図示せず。）に順次に積層した構造を有していることを表している。このように無機薄膜層12を設けることにより、注入された正孔を効率的に輸送することができる。したがって、無機薄膜層12を設けることにより、有機EL素子102の低電圧駆動が可能となるとともに、耐久性も向上する。

なお、実施形態2-2の有機EL素子102における特徴的な事項は、陽極層10と、有機発光層14との間に、無機薄膜層12を挿入してあることである。この点以外は、実施形態2-1の有機EL素子100と同一の構造を有している。

したがって、以下の説明は、主に、実施形態2-2における特徴的な部分である無機薄膜層12についてのものであり、その他の構成部分、例えば陰極層16

等については、第1の実施形態と同様の構成であるので実施の形態2-1の説明を参照されたい。

まず、無機薄膜層12を構成する無機化合物としては、上述した陽極層10を構成するA群(A-1群又はA-2群)及びB群(B-1群又はB-2群)の化合物の組み合わせが挙げられる。したがって、かかるB群の化合物の含有量を、陽極層10と同様に、無機薄膜層の全体量を100at.%としたときに、0.5~50at.%の範囲内の値とすることが好ましく、1.0~40at.%の範囲内の値とすることがより好ましく、5.0~30at.%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。また、その膜厚や形成方法についても、陽極層10と同様の構成とすることが好ましい。

ただし、陽極層10と有機発光層14との間に無機薄膜層12を設ける場合には、陽極層10と無機薄膜層14との組成を異ならせる必要がある。具体的に、陽極層10には、A群(A-1群又はA-2群)/B群(B-1群又はB-2群)=70~90at.%/0.5~10at.%からなる化合物を使用し、一方、無機薄膜層12には、A群(A-1群又はA-2群)/B群(B-1群又はB-2群)=50~90at.%未満/10at.%超~50at.%からなる無機化合物を使用することが好ましい。この理由は、B群(B-1群又はB-2群)の化合物量がこの範囲外となると、透明性が低下したり、比抵抗が大きくなり、電極として好ましくないためである。

20 [実施形態2-3]

次に、図5を参照して、この発明の実施形態2-3について説明する。図5は、実施形態2-3における有機EL素子104の断面図であり、陽極層10、無機薄膜層12、正孔輸送層13、有機発光層14及び陰極層16を、基板上(図示せず。)に順次に積層した構造を有していることを表している。

25 本実施の形態2-3においては、実施の形態2-1や2-2に加え、正孔輸送層13をさらに設けることにより、注入された正孔を効率的に輸送することができる。したがって、正孔輸送層13を設けることにより、有機EL素子104の低電圧駆動が可能となるとともに、耐久性も向上する。

なお、本実施形態2-3の有機EL素子104は、無機薄膜層12と、有機発

光層 1 4 との間に、正孔輸送層 1 3 を挿入してある点を除いては、実施形態 2 - 2 の有機 EL 素子 1 0 2 と同一の構造を有している。したがって、以下の説明は、実施形態 2 - 3 における特徴的な部分である正孔輸送層 1 3 を中心に行う。その他の構成部分、例えば陰極層 1 6 等については、実施形態 2 - 1 や 2 - 2 と同様の構成とすることができるので、上記実施の形態 2 - 1 や 2 - 2 の説明を参照されたい。

(1) 正孔輸送層 1 3 の構成材料

正孔輸送層 1 3 は、有機化合物又は無機化合物で構成することが好ましい。このような有機材料としては、例えば、フタロシアニン化合物、ジアミン化合物、含ジアミンオリゴマー及び含チオフェンオリゴマー等を挙げることができる。また、好ましい無機化合物の材料としては、例えば、アモルファスシリコン (α -Si)、 α -SiC、マイクロクリスタルシリコン (μ C-Si)、 μ C-SiC、II-VI 族化合物、III-V 族化合物、非晶質炭素、結晶質炭素及びダイヤモンド等を挙げることができる。また、別種の無機材料として、酸化物、フッ化物及びチッ化物が挙げられ、より具体的には、 Al_2O_3 、 SiO 、 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 GaN 、 InN 、 $GaInN$ 、 GeO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 LiF 、 SrO 、 CaO 、 BaO 、 MgF_2 、 CaF_2 、 UgF_2 、 SiN_x ($1 \leq x \leq 4/3$) 等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、正孔移動度が $1 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 以上の値 (印加電圧 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V} / \text{cm}$) であり、かつ、イオン化ポテンシャルの値が 5.5 eV 以下の値となるように構成材料を選択することが好ましい。

(2) 正孔輸送層 1 3 の構造及び形成方法

また、正孔輸送層 1 3 は、一層構造に限らず、例えば、二層構造又は三層構造であっても良い。さらに、正孔輸送層 1 3 の膜厚についても特に制限されるものではないが、例えば $0.5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内の値とするのが好ましい。また、正孔輸送層 1 3 の形成方法についても特に制限はなく種々の方法を採用可能である。しかし現実的には、正孔注入層の形成方法と同様の方法を採用することが好ましい。

[実施形態 2 - 4]

次に、図 6 を参照して、この発明の実施形態 2-4 について説明する。図 6 は、実施形態 2-4 における有機 EL 素子 106 の断面図であり、陽極層 10、無機薄膜層 12、正孔輸送層 13、有機発光層 14、電子注入層 15 及び陰極層 16 を、基板上（図示せず。）に順次に積層した構造を有していることを表している。このように、本題 4 の実施の形態においては、電子注入層 15 を設けることにより、電子を効率的に注入する機能を発揮することができる。したがって、電子注入層 15 を設けることにより、電子の有機発光層 14 への移動が容易となり、有機 EL 素子 106 の応答性能が改善される。

なお、実施形態 2-4 における有機 EL 素子 106 の特徴的な点は、有機発光層 14 と陰極層 16 との間に、電子注入層 15 を挿入してある点である。この点除けば、実施の形態 2-4 の有機 EL 素子 106 は、実施形態 2-3 の有機 EL 素子 104 と同一の構造を有している。したがって、以下の説明は、実施形態 2-4 における特徴的な部分である電子注入層 15 を中心に行い、その他の構成部分については、上で述べた実施の形態 2-1 ~ 2-3 と同様の構成、もしくは有機 EL 素子の分野において一般的に公知な構成、を採用することができる。

(1) 電子注入層の構成材料

電子注入層 15 は、有機化合物あるいは無機化合物から構成することが好ましい。特に、有機化合物から構成することにより、陰極からの電子の注入性や耐久性により優れた有機 EL 素子とすることができる。ここで、好ましい有機化合物としては、8-ヒドロキシキノリンやオキサジアゾール、あるいはこれらの誘導体、例えば、8-ヒドロキシキノリンを含む金属キレートオキシノイド化合物等が挙げられる。

また、電子注入層 15 を無機化合物で構成する場合、この無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層 15 が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができるのである。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド（酸化物、硫化物、セレン化物、テルル化物）、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子

注入層 15 がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子注入層 15 を半導体で構成する場合、好ましい半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層 15 を構成する無機化合物は、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層 15 がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

(2) 電子親和力

また、実施形態 2-4 における電子注入層 15 の電子親和力は、 $1.8 \sim 3.6 \text{ eV}$ の範囲内の値とすることが好ましい。電子親和力の値が 1.8 eV 未満となると、電子注入性が低下し、駆動電圧の上昇、発光効率の低下をまねく傾向があり、一方で、電子親和力の値が 3.6 eV を超えると、発光効率の低い錯体が発生しやすくなったり、ブロッキング接合の発生を効率的に抑制することができる。したがって、電子注入層の電子親和力を、 $1.9 \sim 3.0 \text{ eV}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、さらに $2.0 \sim 2.5 \text{ eV}$ の範囲内の値とすることがより一層好ましい。また、電子注入層 15 と有機発光層 14 との電子親和力の

差を1.2 eV以下の値とすることが好ましく、0.5 eV以下の値とすることがより好ましい。この電子親和力の差が小さいほど、電子注入層15から有機発光層14への電子注入が容易となり、応答性能が改善された有機EL素子106を構成することができる。

5 (3) エネルギーギャップ

また、実施形態2-4における電子注入層15のエネルギーギャップ（バンドギャップエネルギー）を2.7 eV以上の値とすることが好ましく、3.0 eV以上の値とすることがより好ましい。このように、エネルギーギャップの値を所定値以上、例えば2.7 eV以上と大きな値とすることによって、正孔が有機発光層14を超えて電子注入層15に移動してしまうことを少なくすることができる。したがって、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子106の発光輝度が高まるとともに、電子注入層15自体が発光することを回避することができる。

(4) 構造

15 次に、無機化合物からなる電子注入層15の構造について説明する。かかる電子注入層15の構造は特に制限されるものではなく、例えば、一層構造であっても良く、あるいは、二層構造又は三層構造であっても良い。また、電子注入層15の厚さについても特に制限はなく、状況により種々の厚みを採用することができる。現実的には、例えば0.1 nm~1000 nmの範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、無機化合物からなる電子注入層15の厚さが0.1 nm未
20 満となると、電子注入性が低下したり、あるいは機械的強度が低下する場合があるためである。その一方、無機化合物からなる電子注入層15の厚さが1000 nmを超えると、高抵抗となるため、有機EL素子106の応答性能が劣化、すなわち高速応答が困難となったり、あるいは成膜に長時間を要する場合があるた
25 めである。したがって、無機化合物からなる電子注入層15の厚さは0.5~100 nmの範囲内の値とするのがより好ましく、1~50 nmの範囲内の値とするのがより一層好ましい。

(5) 形成方法

次に、電子注入層15を形成する方法について説明する。電子注入層15の形

成方法については、均一な厚さを有する薄膜層として形成できれば特に制限があるものではない。例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、スッパリング法等、各種の方法を適用することができる。

[実施形態 2-5]

5 次に、本発明の実施形態 2-5 について説明する。実施形態 2-5 は、複数の無機化合物を用いた場合であっても、構成材料の組成比が均一である、エッチング特性や透明性に優れた陽極層 16 が得られる。結果として、駆動電圧が小さく、しかも発光輝度や耐久性に優れた有機 EL 素子が効率的に得られる製造方法を提供するものである。すなわち、実施形態 2-5 においては、特定のターゲット
10 及びスパッタリング法を用いて、陽極層 16 を形成することを第 1 の特徴としている。また、実施形態 2-5 は、例えば、複数の有機発光材料を用いた場合であっても、構成材料の組成比が均一な有機発光層 14 が得られる。結果として、駆動電圧が小さく、高い発光輝度が得られ、しかも耐久性に優れた有機 EL 素子が効率的に得られる製造方法を提供するものである。すなわち、実施形態 2-5 に
15 においては、特定の真空蒸着法を用いて、複数の有機化合物から有機発光層 14 を形成することを第 2 の特徴としている。

構成材料の組成比が均一であるという特性を有する有機 EL 素子を得るために、少なくとも陽極層 10 と有機発光層 14 とを、大気に露出せず、一貫した同一真空条件で形成することが好ましい。実施形態 2-5 においては、スパッタリン
20 グ法を実施する真空槽と真空蒸着法を実施する真空槽とを共用していることを第 3 の特徴としている。その理由は、構成材料の組成比が均一な特性を有する有機 EL 素子を得るためである。そこで、実施形態 2-5 においては、一つの真空槽内に、スパッタリング法を実施するために必要な加熱装置及び、基板保持手段のみならず、真空蒸着法を実施するために必要な加熱装置、蒸着源等を備える
25 ことにより、スパッタリング法を実施する真空管と真空蒸着法を実施する真空槽とを共有することができる。なお、実施形態 2-5 の変形例として、スパッタリング用の真空槽と真空蒸着用の真空槽とをそれぞれ別途に設け、それらを予め連結しておく構成も採用可能である。このような変形よれば、真空蒸着法を実施した後所定の搬送装置により基板をスパッタリング法用の真空槽内に移動させるこ

とによって、真空槽を共有する場合と同様の結果が得られる。また、本実施の形態 2-5 で説明する有機 EL 素子の構成は、理解の容易のため、実施形態 2-5 と同様としてある。

実施形態 2-5 において採用した製造方法によれば、下記に示す各層を、それぞれ 5 ぞれに対応する製法により形成した。

陽極層 10 : 高周波マグネトロンスパッタリング法

無機薄膜層 12 : 高周波マグネトロンスパッタリング法

正孔輸送層 13 : 真空蒸着法

有機発光層 14 : 真空蒸着法

10 電子注入層 15 : 真空蒸着法

陰極層 16 : 真空蒸着法

(1) 陽極層及び無機薄膜層の形成

陽極層 10 及び無機薄膜層 12 を高周波マグネトロンスパッタリング法で形成するにあたり、A 群 (A-1 群又は A-2 群) 及び B 群 (B-1 群又は B-2 群) 15) の化合物からなるターゲットを用いることが好ましい。具体的には、ターゲットは、少なくとも A 群 (A-1 群又は A-2 群) 及び B 群 (B-1 群又は B-2 群) を所定割合で含んでいなければならない。また、原材料であるターゲット (平均粒子径 1 μ m 以下) は、溶液法 (共沈法) (濃度 : 0.01 ~ 10 mol / リットル、溶媒 : 多価アルコール等、沈殿形成剤 : 水酸化カリウム等)、物理混 20 合法 (攪拌機 : ボールミル、ビーズミル等、混合時間 : 1 ~ 200 時間) を用いることにより均一に混合された後、焼結 (温度 1200 ~ 1500 $^{\circ}$ C、時間 10 ~ 72 時間、より好ましくは、24 ~ 48 時間) し、さらに成型 (プレス成型や HIP 成型等) して得られたものが好ましい。このときに、成型する際の昇温速度を 1 ~ 50 $^{\circ}$ C / 分の範囲内の値とするのがより好ましい。これらの方法により 25 得られたターゲットは、構成材料の組成比が均一であるという特性を有しているという特徴がある。なお、スパッタリング条件だけで組成比等を調節することができることから、A 群 (A-1 群又は A-2 群) 及び B 群 (B-1 群又は B-2 群) の化合物を、それぞれ別に、スパッタリングすることも好ましい。

また、スパッタリングの条件は、特に制限されるものでないが、アルゴン等の

不活性ガス中、プラズマ出力をターゲットの表面積 1 cm^2 あたり $0.3 \sim 4 \text{ W}$ 、真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、成膜速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、成膜時間 $5 \sim 120$ 分、基板温度 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ の条件を採ることが好ましい。このようなスパッタリング条件であれば経済的であり、また、均一な膜厚を有する緻密な陽極層 16 及び無機薄膜層 12 を形成することができるからである。

(2) 有機発光層 14 の形成

図 7 及び図 8 を参照して、異なる蒸着材料を同時に蒸発させて有機発光層 14 を形成する方法を説明する。まず、真空蒸着装置 201 を用い、基板 203 に当該基板 203 を自転させるための回転軸線 213A を設定する。次に、蒸着源 212A ~ 212F をそれぞれ基板 203 の回転軸線 213A から離れた位置に配設し、基板 203 を自転させる。それと同時に、当該基板 203 に対向して配置した複数の蒸着源 212A ~ 212F から異なる蒸着材料を同時に蒸発させて蒸着を行う。このようにして、有機発光層 14 を得ることができる。

ここで、図 7 及び図 8 に示す真空蒸着装置 201 は、真空槽 210 と、この真空槽 210 内の上部に設置された基板 203 を固定するための基板ホルダ 211 と、この基板ホルダ 211 の下方に対向配置された蒸着材料を充填するための複数 (6 個) の蒸着源 212A ~ 212F とを含んで構成されている。この真空槽 210 は、排気手段 (図示せず) により、内部を所定の減圧状態に維持できるようになっている。なお、蒸着源の数は、図面上 6 つ示されているが、これに限定されるものではなく、5 つ以下であっても良く、あるいは 7 つ以上であっても良い。

また、基板ホルダ 211 は、基板 203 の周縁部を支持する保持部 212 を備え、真空槽 210 内で、基板 203 を水平に保持するように構成されている。この基板ホルダ 211 の上面の中央部分には、基板 203 を回転 (自転) させるための回転軸部 213 が垂直方向に立設されている。この回転軸部 213 には、回転騒動手段であるモータ 214 が接続され、モータ 214 の回転動作により、基板ホルダ 211 に保持された基板 203 が、当該基板ホルダ 211 とともに回転軸部 213 を回転中心として自転するようになっている。すなわち、基板 203 の中心には、回転軸部 213 による回転軸線 213A が垂直方向に設定されてい

る。

次に、このように構成された真空蒸着装置 201 を用いて、二種類の有機発光材料（ホスト材料とドーパント材料）から、有機発光層 12 を基板 203 上に成膜する方法について、具体的に説明する。まず、図 7 に示すような平面正形状 5 の基板 203 を用意し、この基板 203 を基板ホルダ 211 の保持部 212 に係止して水平な状態とする。この点、図 7 に示す基板 203 が水平状態に保持されているということは、基板 203 が基板ホルダ 211 の保持部 212 に係止して水平な状態であることを示している。

ここで、有機発光層 12 を成膜するにあたり、仮想円 221 上で、隣接する二 10 つの蒸着源 212 B 及び 212 C に、ホスト材料とドーパント材料とをそれぞれ充填する。充填の後、排気手段により真空槽 210 内を所定の真空度、例えば 1.0×10^{-4} Torr になるまで減圧する。次いで、蒸着源 212 B 及び 212 C を加熱して、各蒸着源 212 B 及び 212 C からそれぞれホスト材料とドーパント材料とを同時に蒸発させる。それと同時に、モータ 214 を回転騒動させて 15、基板 203 を回転軸線 213 A に沿って所定速度、例えば 1 ~ 100 rpm で回転させる。このようにして、基板 203 を自転させながらホスト材料とドーパント材料とを共蒸着して有機発光層 12 を成膜する。このとき、図 8 に示すように、蒸着源 212 B 及び 212 C は、基板 203 の回転軸線 213 A から、水平方向に所定距離 M だけずれた位置に設けられているので、基板 203 の回転によ 20り、ホスト材料やドーパント材料等の蒸着材料における基板 203 への入射角度を規則的に変化させることができる。したがって、蒸着材料を基板 203 に対して一様に付着させることができ、電子注入層 15 の膜面内で、蒸着材料の組成比が均一である薄膜層を確実に成膜することができる。例えば、濃度ムラが ±10%（モル換算）である薄膜層を成膜することができることである。また、このよ 25うに蒸着を実施することにより、基板 203 を公転させなくても良いので、そのスペースや設備が不要になり、最小限のスペースで経済的に成膜を行うことができる。ここで、基板 203 を公転させるとは、基板以外に存在する回転軸の周りを回転させることをいい、自転させる場合よりも広い空間が必要となる。

また、同時蒸着を実施するにあたり、基板 203 の形状は特に限定されること

はない。一例として、図 7 に示すように、基板 203 が短形平板状であり、基板 203 の辺の長さがそれぞれ同一である場合には、この基板 203 の回転軸線 213A を中心とする仮想円 221 の円周上に沿って複数の蒸着源 212A ~ 212F を配設し、仮想円 221 の半径を M、基板 203 の一辺の長さを L としたとき、 $M > (1/2) \times L$ を満足するような短形平板状であることが望ましい。これに対し、基板 203 の辺の長さがそれぞれ同一でなく、異なる場合には、最も長い辺の長さを L とする。このように構成することにより、複数の蒸着源 212A ~ 212F から、基板 203 に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるので、蒸着材料の組成比をより容易に制御することができる。また、このように構成することにより、蒸着材料が、基板 203 に対して一定の入射角度を以て蒸着されるため、垂直に入射することがなくなり、膜面内における組成比の均一性を一層向上させることができる。

また、実施形態 2-5 の製造方法を実施するにあたり、図 7 に示すように、複数の蒸着源 212A ~ 212F を、基板 203 の回転軸線 213A を中心とする仮想円 221 の円周上に配設し、複数の蒸着源 212A ~ 212F の配設数（個数）を n としたときに、各蒸着源 212A ~ 212F を、仮想円 221 の中心から $360^\circ / n$ の角度で配設することが好ましい。例えば、蒸着源 212 を 6 個配設する場合には、仮想円 221 の中心から 60° の角度で配設することが好適である。このように配置すると、基板 203 の各部分に対して、複数の蒸着材料を順次重ねるように成膜できるので、膜の厚さ方向において、組成比が規則的に異なる薄膜層を容易に成膜することができる。

次に、上述した同時蒸着方法により成膜した有機発光層 14 における組成の均一性についてより詳細に説明する。一例として、ホスト材料として Alq を用い、ドーパント材料として Cs を用い、図 9 に示す基板 203 を 5 rpm で回転させながら、厚さ約 1000 オングストローム（設定値）の薄膜層を以下の条件で同時蒸着した。

Alq の蒸着速度： 0.1 ~ 0.3 nm/s

Cs の蒸着速度： 0.1 ~ 0.3 nm/s

Alq / Cs の膜厚： 1000 オングストローム（設定値）

なお、A 1 q の化学構造式は図 1 9 に示されている。

次いで、図 9 に示すガラス基板 2 0 3 上の測定点 (4 A ~ 4 M) における得られた薄膜層の膜厚を、触針式膜厚計を用いて測定するとともに、C s / A 1 (A 1 q 中の A 1) 組成比 (原子比) を X 線光電子分光装置 (X P S) を用いて測定した。なお、図 9 に示すガラス基板 2 0 3 上の測定点 (4 A ~ 4 M) は、基板 2 0 3 の表面を、予め 1 6 等分して、一辺の長さ P が 5 0 m m の正方形の区画を設定し、これらの区画における任意の角部 (1 3 箇所) としたものである。得られた結果を表 2 - 1 に示す。

「表 2 - 1」

表2-1

測定点	膜厚(A)	Cs/Al
4A	1053	1.0
4B	1035	1.0
4C	1047	1.0
4D	1088	1.1
4E	1091	1.0
4F	1093	1.1
4G	1082	1.1
4H	1075	1.0
4I	1082	1.1
4J	1065	1.1
4K	1010	1.0
4L	1008	1.0
4M	1025	1.0

一方、ガラス基板 203 を回転させないほかは、上記同時蒸着方法と同様の蒸着条件において、厚さ約 1000 オングストローム（設定値）の薄膜層を形成した。得られた薄膜層の測定点（4A～4M）におけるの膜厚及び Cs/A1 の組成比（原子比）を測定し、結果を表 2-2 に示す。

「表 2-2」

表2-2

測定点	膜厚(A)	Cs/A1
4A	895	0.6
4B	941	1.1
4C	884	1.1
4D	911	0.7
4E	922	1.1
4F	1022	0.8
4G	919	1.2
4H	1015	1.3
4I	1067	0.7
4J	908	1.2
4K	895	0.5
4L	920	1.0
4M	950	1.1

これらの結果から明らかなように、上述した同時蒸着方法によれば、基板 203 上の測定点（4A～4M）にて、膜厚が 1008～1093 オングストロームの範囲内という極めて均一な厚さで、かつ、Cs/A1 の組成比（原子比）が 1.0～1.10 の範囲内という極めて均一な組成比である薄膜層が得られること

が確認された。一方、上述した同時蒸着方法と異なる製造方法を用いた場合、基板203上の測定点(4A~4M)にて、膜厚が884~1067オングストロームの範囲内の値であり、Cs/A1の組成比が0.6~1.3の範囲内の値であることが確認された。

5 実施例

[実施例2-1]

(1) 有機EL素子の製造準備(ターゲットの作成)

酸化インジウムと酸化セリウムとの粉末(平均粒子径1 μ m以下)を、Ce/(In+Ce)のモル比が0.05になるように、湿式ボールミル容器内に収容し、72時間にわたって混合粉碎した。次いで、得られた粉碎物を造粒してから、直径4インチ、厚さ5mmの寸法にプレス成形した。これを焼成炉に収容した後、1400 $^{\circ}$ Cの温度で、36時間加熱焼成し、陽極層10用のターゲット2-1を製造した。

(2) 陽極層10の形成

次いで、高周波スパッタリング装置と真空蒸着装置における共用の真空槽内に厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板及び、得られたターゲット2-1を配置し、高周波スパッタリング装置を稼働して、厚さ75nmの透明電極膜を陽極層10として形成し基板を得た。なお、真空度を 3×10^{-4} Paまで減圧した状態で、アルゴンガスに酸素ガスを混入したガスを封入し、当該雰囲気中において、到達真空度 5×10^{-4} Pa、基板温度25 $^{\circ}$ C、投入電力100W、成膜時間14分の条件で、スパッタリングした。以下、このガラス基板と陽極層10とを併せて基板とする。続いて、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N₂(窒素ガス)雰囲気中で乾燥させた後、UV(紫外線)及びオゾンを用いて10分間洗浄した。この状態で、基板における陽極層10のイオン化ポテンシャルの値をAC-1(理研計器社製)を用いて測定したところ、6.20eVであった。また、陽極層10を形成した基板の光透過率(波長550nm)を測定したところ、89%であった。

(3) 真空蒸着装置における処理

真空槽の基板ホルダに基板を装着し、次いで、真空槽内を、 1×10^{-6} Torr

r以下の真空度になるまで減圧した後、基板の陽極層10及び無機薄膜層12上に、正孔輸送層13、有機発光層14、電子注入層15及び陰極層16を順次積層して有機EL素子を得た。なお、このとき、有機発光層14の形成から陰極層16の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく、同一真空条件であった5。

まず、正孔輸送材料として、上述したTBDBを60nm真空蒸着した。次に発光層としてDPVDPAANとD1を真空下で40nm共蒸着した。このときのDPVDPAANの蒸着速度：は40nm/sであり、D1の蒸着速度は1nm/sであった。

10 なお、TBDBの化学構造式は、図19に示されている。また、DPVDPAANの化学構造式も、図19に示されている。また、D1の化学構造式も、図19に示されている。

次いで、電子注入層としてAlqを20nm真空蒸着した。

最後に、Al及びLiを真空蒸着し、電子注入層15上に陰極層16を形成し15、有機EL素子とした。このときのAlの蒸着速度は1nm/sであり、Liの蒸着速度は0.01nm/sであり、Al/Liの膜厚は200nmであった。

(4) 有機EL素子の評価得られた有機EL素子における陰極層16をマイナス(-)電極、陽極層10をプラス(+)電極として、両電極間に4.8Vの直20流電圧を印加した。このときの電流密度は2.0mA/cm²であり、発光輝度は164nit(cd/m²)であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10mA/cm²で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

「表2-3」

表2-3

	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4
陽極層材料	酸化In/ 酸化Ce	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Nd/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Sm/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Eu/
IP(eV)	6.20	5.85	5.95	5.80
膜厚(nm)	75	75	75	75
光透過率(%)*	89	89	88	88
正孔輸送材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60	60	60
発光層材料	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN
膜厚(nm)	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200	200	200
電圧(V)	4.8	5.3	5.0	5.1
発光輝度(cd/m ²)	164	158	168	165
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上

*: ガラスリファレンス

「表 2 - 4」

表2-4

	実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	比較例2-1
陽極層材料	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Tb/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Ho/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Sm/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/
IP(eV)	5.84	5.82	5.98	5.23
膜厚(nm)	75	75	75	75
光透過率(%)*	88	88	89	89
正孔輸送材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60	60	60
発光層材料	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN
膜厚(nm)	D1 40	/D1 40	/D1 40	/D1 40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200	200	200
電圧(V)	5.1	5.1	4.9	6.0
発光輝度(cd/m ²)	165	166	164	166
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上

*:ガラスリファレンス

[実施例2-2]

実施例2-1におけるターゲット2-1のかわりに、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化ネオジウムとからなる、インジウムのモル比 ($In / (In + Sn + Zn)$) が0.8であり、スズのモル比 ($Sn / (In + Sn + Zn)$) が0.1であり、亜鉛 ($Zn / (In + Sn + Zn)$) のモル比が0.1であるターゲット2-3を用いた。その他の製造条件は実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。なお、陽極層10のイオン化ポテンシャルの値は、5.85 eVであった。得られた有機EL素子に実施例1と同様に、電極間に5.3 Vの直流電圧を印加したところ、電流密度の値は2.0 mA/cm²であり、発光輝度は158 nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。

[実施例 2-3]

実施例 2-1 におけるターゲット 2-1 のかわりに、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化サマリウムとからなる、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + S_n + Z_n)$) が 0.8 であり、スズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n + Z_n)$) が 0.1 であり、亜鉛 ($Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$) のモル比が 0.1 であり、かつ、金属全体におけるサマリウムのモル比 ($S_m / (I_n + S_n + Z_n + S_m)$) が 0.04 であるターゲット 2-4 を用いた。その他の製造条件は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。なお、陽極層 10 のイオン化ポテンシャルの値は、5.95 eV であった。得られた有機 EL 素子に実施例 1 と同様に、電極間に 5.0 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 168 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。

[実施例 2-4]

実施例 2-1 におけるターゲット 2-1 のかわりに、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化ユウロピウムとからなる、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + S_n + Z_n)$) が 0.8 であり、スズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n + Z_n)$) が 0.1 であり、亜鉛 ($Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$) のモル比が 0.1 であり、かつ、金属全体におけるユウロピウムのモル比 ($E_u / (I_n + S_n + Z_n + E_u)$) が 0.04 であるターゲット 2-5 を用いた。その他の製造条件は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。なお、陽極層 10 のイオン化ポテンシャルの値は、5.80 eV であった。得られた有機 EL 素子に実施例 1 と同様に、電極間に 5.1 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 165 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。

[実施例 2-5]

実施例 2-1 におけるターゲット 2-1 のかわりに、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化テルビウムとからなる、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + S_n + Z_n)$) が 0.8 であり、スズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n + Z_n)$) が 0.1 であり、亜鉛 ($Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$) のモル比が 0.

1 であり、かつ、金属全体におけるテルビウムのモル比 ($Tb / (In + Sn + Zn + Tb)$) が 0.06 であるターゲット 2-6 を用いた。その他の製造条件は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。なお、陽極層 10 のイオン化ポテンシャルの値は、5.84 eV であった。得られた有機 EL 素子に実施例 1
5 と同様に、電極間に 5.1 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 165 mA/cm² であり、発光輝度は 95 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。

[実施例 2-6]

実施例 2-1 におけるターゲット 2-1 のかわりに、酸化インジウムと、酸化
10 スズと、酸化亜鉛と、酸化ホルニウムとからなる、インジウムのモル比 ($In / (In + Sn + Zn)$) が 0.8 であり、スズのモル比 ($Sn / (In + Sn + Zn)$) が 0.1 であり、亜鉛 ($Zn / (In + Sn + Zn)$) のモル比が 0.1 であり、かつ、金属全体におけるホルニウムのモル比 ($Ho / (In + Sn + Zn + Ho)$) が 0.12 であるターゲット 2-7 を用いた。その他の製造条件
15 は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。なお、陽極層 10 のイオン化ポテンシャルの値は、5.82 eV であった。得られた有機 EL 素子に実施例 1 と同様に、電極間に 5.1 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 166 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。

20 [実施例 2-7]

実施例 2-1 におけるターゲット 2-1 のかわりに、酸化インジウムと、酸化
スズと、酸化亜鉛と、酸化セリウムとからなる、インジウムのモル比 ($In / (In + Sn + Zn)$) が 0.8 であり、スズのモル比 ($Sn / (In + Sn + Zn)$) が 0.1 であり、亜鉛 ($Zn / (In + Sn + Zn)$) のモル比が 0.1
25 であり、かつ、金属全体におけるセリウムのモル比 ($Ce / (In + Sn + Zn + Ce)$) が 0.06 であるターゲット 2-8 a を用いた。その他の製造条件は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作成した。なお、陽極層 10 のイオン化ポテンシャルの値は、5.98 eV であった。得られた有機 EL 素子に実施例 1 と同様に、電極間に 4.9 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0

mA/cm²であり、発光輝度は164nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。

[実施例2-8]

実施例1におけるターゲット2-1のかわりに、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化セリウムとからなる、インジウムのモル比($I_n / (I_n + S_n)$)が0.9であり、スズのモル比($S_n / (I_n + S_n)$)が0.1であるターゲット2-8bを用いて75nmの膜厚に成膜した基板に、酸化亜鉛を主体とし、金属全体におけるセリウムのモル比($C_e / (Z_n + C_e)$)が0.05であるターゲットを用いて20nmの膜厚を成膜した基板を用いた。その他の製造条件は実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。なお、陽極層10のイオン化ポテンシャルの値は、6.18eVであり、透過率は79%であった。また、得られた有機EL素子に実施例1と同様に、電極間に4.8Vの直流電圧を印加した。このときの電流密度は2.0mA/cm²であり、発光輝度は162nit(cd/m²)であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10mA/cm²で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

[比較例2-1]

実施例2-1におけるターゲット2-1のかわりに、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛とからなる、インジウムのモル比($I_n / (I_n + S_n + Z_n)$)が0.6であり、スズのモル比($S_n / (I_n + S_n + Z_n)$)が0.3であり、亜鉛($Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$)のモル比が0.1であるターゲット2-9を用いた。その他は、実施例1と同様に有機EL素子を作成した。なお、陽極層10のイオン化ポテンシャルの値は、5.23eVであった。得られた有機EL素子に実施例1と同様に、電極間に6.0Vの直流電圧を印加したところ、電流密度の値は2.0mA/cm²であり、発光輝度は166nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。

実施の形態2グループのまとめ

以上、詳細に説明したように、本発明の有機EL素子によれば、特定の有機化合物からなる陽極層等を備えることにより、透明性や耐久性に優れ、駆動電圧が

低くとも、高い発光輝度が得られる有機EL素子を提供することができるようになった。また、特定の無機化合物からなる陽極層等は、優れたエッチング特性を有していることも確認された。

また、本発明の有機EL素子用基板によれば、このような良好な性能を示す有機EL素子を容易に製造することができる。

また、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、上述した透明性や耐久性に優れ、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度が得られる有機EL素子を効率的に提供することができるようになった。

10 実施の形態 3 グループ

以下、第3グループの発明に関する実施の形態を図面に基づいて説明する。

[実施例 3-1]

(1) 有機EL素子用基板の製造準備 (ターゲットの作成)

まず、有機EL素子の電極をスパッタリング法で形成する際に用いるスパッタリングターゲットを作成する。

まず、酸化インジウムと酸化セリウムとの粉末 (平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下) を、湿式ボールミル容器内に収容し、72時間にわたって混合粉砕した。この際、全体の量に対する酸化セリウムのモル比 (このモル比を $Ce / (In + Ce)$ で表す) が0.05となるように、混合粉砕する。

20 次いで、得られた粉砕物を造粒してから、直径4インチ、厚さ5mmの寸法にプレス成形した。これを焼成炉に収容した後、 1400°C の温度で、36時間加熱焼成し、陽極層用のターゲット3-1を作成した。

なお、本実施の形態3では有機EL素子について説明を行うが、この有機EL素子は、請求の範囲の有機電界発光装置の一例に相当する。

25 (2) 陽極層の形成

次いで、高周波スパッタリング装置と真空蒸着装置における共用の真空槽内に厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板310および、上記作成したターゲット3-1およびAgターゲット (Ag: 98.5wt%、Pd: 0.5%、Cu: 1.0wt%) を配置する。

そして、高周波スパッタリング装置を稼働して、ガラス基板 310 上に、厚さ 35 nm の金属酸化物層 312 a、厚さ 5 nm の Ag 薄膜 14、厚さ 35 nm の金属酸化物層 312 b、を形成した。このようにして、この 3 層から成る陽極層 316 を備えた電極基板 318 が得られた。この様子が図 1 に示されている。

- 5 ここで、ガラス基板 310 は、請求の範囲の「基材」の一例に相当する。本実施例では、ガラス基板 310 を用いたが、用途によってはプラスチック基板や、シリコンウェハ等の基板でも良い。また、このようなスパッタリングによって、陽極層を形成する工程は、請求の範囲における「電極をスパッタリング法により形成し、」の一例に相当する。すなわち、陽極層 316 は、請求の範囲の「電極
- 10 」の一例に相当する。

なお、真空度を 5×10^{-4} Pa まで減圧した状態で、アルゴンガスに酸素ガスを混入したガスを封入し、当該雰囲気中において、真空度 3×10^{-1} Pa、基板温度 25℃、投入電力 100 W、成膜時間 14 分の条件で、スパッタリングを行っている。

- 15 以下、このガラス基板 310 と陽極層 316 とを併せた電極基板 318 を単に基板 318 と呼ぶ。この基板 318 は請求の範囲の有機電界発光装置用電極基板の一例に相当する。

続いて、この基板 318 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

20 て 10 分間洗浄した。

(3) 測定結果

基板の UV 洗浄前後における陽極層 316 の仕事関数の値を AC-1（理研計器社製）を用いて測定したところ、5.85 eV（洗浄前）、6.20 eV（洗浄後）であった。また、陽極層 316 を形成した基板の光透過率（波長 550 nm）を測定したところ、84%であった。表面抵抗を 4 端針法で測定したところ

25 4.6 Ω /□であった。

(4) 有機 EL 素子の形成

次に、真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに上記「基板」を装着し、次いで、真空槽内を、 1×10^{-6} Torr 以下の真空度になるまで減圧した後、基

板 3 1 8 の陽極層 3 1 6 に、正孔輸送層 3 2 0、有機発光層 3 2 2、電子注入層 3 2 4 および陰極層 3 2 6 を順次積層して有機 EL 素子を得た。この様子が図 2 に示されている。

なお、このとき、正孔輸送層 3 2 0 の形成から陰極層 3 2 6 の形成までの間は 5、一度も真空状態を破ることなく、同一真空条件であった。

このような真空蒸着によって、有機発光層 3 2 2 を形成する工程は、請求の範囲における「有機電界発光層を真空蒸着法により形成すること」の一例に相当する。すなわち、有機発光層 3 2 2 は、請求の範囲の「有機電界発光層」の一例に相当する。

10 まず、正孔輸送層 3 2 0 として、TBDB を 60 nm 真空蒸着した。次に有機発光層 3 2 2 として DPVDPAN と D1 を真空下で 40 nm 共蒸着した。この時の DPVDPAN の蒸着速度は 40 nm/s であり、D1 の蒸着速度は 1 nm/s であった。

次いで、電子注入層 3 2 4 として Alq を 20 nm 真空蒸着した。最後に、Al 1 および Li を真空蒸着し、電子注入層 3 2 4 上に陰極層 3 2 6 を形成し、有機 EL 素子 3 0 を製造した。なお、この時の Al の蒸着速度は 1 nm/s であり、Li の蒸着速度は 0.01 nm/s であり、Al/Li の膜厚は 200 nm であった。

TBDB や、DPVDPAN、D1、Alq の化学式が図 19 に示されている 20。

(5) 製造した有機 EL 素子の評価

得られた有機 EL 素子 3 3 0 における陰極層 3 2 6 をマイナス (-) 電極、陽極層 3 1 6 をプラス (+) 電極として、両電極間に 4.3 V の直流電圧を印加した。このときの電流密度は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 160 nit (cd/m²) であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久評価として、10 mA/cm² で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 3-1 の結果が表 3-1 中に示されている。

「表 3-1」

表3-1

	実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4
陽極層材料	酸化In/ 酸化Ce/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Nd/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Sm/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Pr/
仕事関数(eV)(洗浄前)	5.85	5.81	5.84	5.80
仕事関数(eV)(洗浄後)	6.20	5.85	5.95	5.85
膜厚(nm)				
酸化物/Ag/酸化物	35/5/35	35/5/35	35/5/35	35/5/35
光透過率(%)*	85	85	84	84
表面抵抗(Ω/\square)	4.6	4.3	3.9	4.0
正孔輸送材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60	60	60
発光層材料	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN
膜厚(nm)	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200	200	200
電圧(V)	4.3	4.8	4.5	4.6
発光輝度(cd/m ²)	160	156	164	161
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上

*:ガラスリファレンス

[実施例3-2]

実施例3-1におけるターゲット3-1の代わりに、以下に示すターゲット3-3を用いた。このターゲット3-3は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化ネオジウムとからなるターゲットであり、その具体的な組成は以下の通りである。ここで、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛とを主成分金属と呼ぶ。

まず、主成分金属中でのインジウムのモル比 ($In / (In + Sn + Zn)$ で表す) が0.8であり、主成分金属中でのスズのモル比 ($Sn / (In + Sn + Zn)$ で表す) が0.1であり、主成分金属中での亜鉛のモル比 ($Zn / (In + Sn + Zn)$ で表す) が0.1であり、かつ、金属全体におけるネオジウムの

モル比 ($\text{Nd} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Nd})$) で表す) が 0.06 である。

ターゲット 3-1 の代わりにターゲット 3-3 を用いた点以外は、上記実施例 3-1 と同様にして、有機 EL 素子 330 を作成した。

なお、陽極層 316 を作成した際の、仕事関数の値は、5.81 eV (洗浄前 5)、5.85 eV (洗浄後) であった。また、陽極層 316 の表面抵抗は、4.3 Ω / \square であった。

また、得られた有機 EL 素子 330 に実施例 3-1 と同様に、電極間に 4.8 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA / cm^2 であり、発光輝度は 156 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA / cm^2 で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 3-2 の結果も表 3-1 中に示されている。

[実施例 3-3]

実施例 3-1 におけるターゲット 3-1 の代わりに、以下に示すターゲット 3-4 を用いた。このターゲット 3-4 は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化サマリウムとからなるターゲットであり、その具体的な組成は以下の通りである。

主成分金属中におけるインジウムのモル比 ($\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn})$) が 0.8 であり、主成分金属中におけるスズのモル比 ($\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn})$) が 0.1 であり、主成分金属中における亜鉛 ($\text{Zn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn})$) のモル比が 0.1 であり、かつ、金属全体におけるサマリウムのモル比 (このモル比は $\text{Sm} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Sm})$ で表す) が 0.04 である。

ターゲット 3-1 の代わりにターゲット 3-4 を用いたほかは、実施例 3-1 と同様にして、有機 EL 素子 330 を作成した。

25 なお、陽極層 316 の仕事関数の値は、5.84 eV (洗浄前)、5.95 eV (洗浄後) であった。また、陽極層 316 の表面抵抗は、3.9 Ω / \square であった。得られた有機 EL 素子 330 に実施例 3-1 と同様にして、電極間に 4.5 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA / cm^2 であり、発光輝度は 164 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さ

らに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、 1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例3-3の結果も表3-1中に示されている。

[実施例3-4]

- 5 実施例3-1におけるターゲット3-1の代わりに、以下に示すターゲット3-5を用いた。このターゲット3-5は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化プラセオジウムとからなるターゲットであり、その具体的な組成は以下の通りである。

主成分金属中におけるインジウムのモル比 ($\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn})$) が
10 0.8 であり、主成分金属中におけるスズのモル比 ($\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn})$) が 0.1 であり、主成分金属中における亜鉛 ($\text{Zn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn})$) のモル比が 0.1 であり、かつ、金属全体におけるプラセオジウムのモル比 ($\text{Pr} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Pr})$) が 0.04 である。

ターゲット3-1の代わりにターゲット3-5を用いたほかは、実施例3-1
15 と同様にして、有機EL素子330を作成した。なお、陽極層316の仕事関数の値は、 5.80 eV (洗浄前)、 5.85 eV (洗浄後)であった。また、陽極層316の表面抵抗は、 $4.0\ \Omega/\square$ であった。

得られた有機EL素子330に実施例3-1と同様に、電極間に 4.6 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度
20 は 161 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、 1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例3-4の結果も表3-1中に示されている。

[実施例3-5]

- 25 実施例3-1におけるターゲット3-1の代わりに、以下に示すターゲット3-6を用いた。このターゲット3-6は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化タンタルとからなるターゲットであり、その具体的な組成は以下の通りである。

主成分金属中におけるインジウムのモル比 ($\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{Zn})$) が

0.8であり、主成分金属中におけるスズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n + Z_n)$) が0.1であり、主成分金属中における亜鉛 ($Z_n / (I_n + S_n + Z_n)$) のモル比が0.1であり、かつ、金属全体におけるタンタルのモル比 ($Ta / (I_n + S_n + Z_n + Ta)$) が0.06である。

- 5 ターゲット3-1の代わりにターゲット3-6を用いたほかは、実施例3-1と同様にして、有機EL素子330を作成した。なお、陽極層316の仕事関数の値は、5.60 eV (洗浄前)、5.64 eV (洗浄後)であった。また、陽極層316の表面抵抗は、4.8 Ω /□であった。

得られた有機EL素子330に実施例3-1と同様に、電極間に5.1Vの直
10 流電圧を印加したところ、電流密度の値は162 mA/cm²であり、発光輝度は62 nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA/cm²で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例3-5の結果は表3-2中に示されている。

- 15 「表3-2」

表3-2

	実施例3-5	実施例3-6	実施例3-7	実施例3-8
陽極層材料	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Ta/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Nb/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Hf/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn/ 酸化Sm/
仕事関数(eV)(洗浄前)	5.60	5.64	5.61	5.72
仕事関数(eV)(洗浄後)	5.64	5.71	5.65	5.95
膜厚(nm)				
酸化物/Ag/酸化物	35/5/35	35/5/35	35/5	35/100/35
光透過率(%)*	83	83	83	
表面抵抗(Ω/\square)	5.3	4.8	5.6	0.2
正孔輸送材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60	60	60
発光層材料	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN
	D1	/D1	/D1	/D1
膜厚(nm)	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Mg/Ag 酸化In/酸化Zn
膜厚(nm)	200	200	200	5 75 (総厚み:80)
電圧(V)	4.8	4.7	4.8	4.4
発光輝度(cd/m ²)	162	165	163	166
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上

*:透過率:ガラスリファレンス

[実施例3-6]

実施例3-1におけるターゲット3-1の代わりに、以下に示すターゲット3-7を用いた。このターゲット3-7は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化ニオブとからなるターゲットであり、その具体的な組成は以下の通りである。

主成分金属中におけるインジウムのモル比 ($In / (In + Sn + Zn)$) が0.8であり、主成分金属中におけるスズのモル比 ($Sn / (In + Sn + Zn)$) が0.1であり、主成分金属中における亜鉛 ($Zn / (In + Sn + Zn)$)

) のモル比が 0.1 であり、かつ、金属全体における Nb のモル比 ($Nb / (In + Sn + Zn + Nb)$) が 0.12 である。

ターゲット 3-1 の代わりにターゲット 3-7 を用いたほかは、実施例 3-1 と同様にして、有機 EL 素子 330 を作成した。

5 なお、陽極層 316 の仕事関数の値は、5.64 eV (洗浄前)、5.71 eV (洗浄後) であった。また、陽極層 316 の表面抵抗は、4.8 Ω / \square であった。

得られた有機 EL 素子 330 に実施例 3-1 と同様に、電極間に 5.1 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA / cm^2 であり、発光輝度
10 は 166 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA / cm^2 で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 3-6 の結果も表 3-2 中に示されている。

[実施例 3-7]

15 実施例 3-1 におけるターゲット 3-1 の代わりに、以下に示すターゲット 3-8 を用いた。このターゲット 3-8 は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛と、酸化ハフニウムとからなるターゲットであり、その具体的な組成は以下の通りである。

主成分金属中におけるインジウムのモル比 ($In / (In + Sn + Zn)$) が
20 0.8 であり、主成分金属中におけるスズのモル比 ($Sn / (In + Sn + Zn)$) が 0.1 であり、主成分金属中における亜鉛 ($Zn / (In + Sn + Zn)$) のモル比が 0.1 であり、かつ、金属全体におけるハフニウムのモル比 ($Hf / (In + Sn + Zn + Hf)$) が 0.06 である。

ターゲット 3-1 の代わりにターゲット 3-8 を用いたほかは、実施例 3-1
25 と同様にして、有機 EL 素子 330 を作成した。なお、陽極層 316 の仕事関数の値は、5.61 eV (洗浄前)、5.65 eV (洗浄後) であった。また、陽極層 316 の表面抵抗は、5.6 Ω / \square であった。

得られた有機 EL 素子 330 に実施例 3-1 と同様に、電極間に 4.8 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA / cm^2 であり、発光輝度

は163nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例3-7の結果も表3-2中に示されている。

5 [実施例3-8]

実施例3-3におけるターゲット3-4を用いて、陽極層316の膜厚を酸化物層：35nm、金属層：100nm、酸化物層：35nmとして形成した。また、陰極の構成をMg/Agの膜厚：5nm、および、酸化インジウムと酸化亜鉛 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=0.85$) から成る透明導電膜：75nmとした。

10 ここで $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ は、インジウムと亜鉛の全量に対するインジウムのモル比を表す。これらの点以外は、実施例3-1と同様にして有機EL素子330を作成した。

陽極層316の仕事関数の値は、5.72eV (洗浄前)、5.95eV (洗浄後)であった。また、陽極層316の表面抵抗は、 $0.2\ \Omega/\square$ であった。

15 得られた有機EL素子330に実施例3-1と同様に、電極間に4.4Vの直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度は166nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

20 なお、実施例3-8の結果も表3-2中に示されている。

[比較例3-1]

実施例3-1におけるターゲット3-1の代わりに、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化亜鉛とからなるターゲット3-9を用いた。ターゲット3-9の具体的な構成は、以下の通りである。

25 ターゲット3-9においては、主成分金属中のインジウムのモル比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) が0.6であり、主成分金属中のスズのモル比 ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) が0.3であり、主成分金属中の亜鉛 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) のモル比が0.1である。このターゲット3-9を用いた他は、実施例3-1と同様にして、有機EL素子330を作成した。

なお、陽極層 316 の仕事関数の値は、4.65 eV (洗浄前)、5.23 eV (洗浄後) であった。得られた有機 EL 素子 330 に実施例 3-1 と同様に、電極間に 6.0 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 166 nit であった。また、発光色は青色であること 5 を確認した。

なお、比較例 3-1 の結果は表 3-3 中に示されている。

「表 3-3」

表 3-3

	比較例 3-1	比較例 3-2
陽極層材料	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Zn	酸化Ce
仕事関数(eV) (洗浄前)	4.65	5.25
仕事関数(eV) (洗浄後)	5.23	5.46
膜厚(nm)	75	
酸化物/Ag/酸化物		35/5/35
光透過率(%)*	89	
表面抵抗(Ω/\square)	15.8	測定不可
正孔輸送材料	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60
発光層材料	DPVDPAN /D1	DPVDPAN /D1
膜厚(nm)	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200
電圧(V)	6.0	
発光輝度(cd/m)	166	
半減寿命		

* : 透過率: ガラスリファレンス

[比較例 3-2]

実施例 3-1 におけるターゲット 3-1 の代わりに、酸化セリウム 100% のターゲットを用いた。その他の点は実施例 3-1 と同様にして成膜を行った。

この結果、陽極層 316 の仕事関数の値は、5.25 eV (洗浄前)、5.456 eV (洗浄後) と計測された。なお、陽極層 316 の表面抵抗は、表面が絶縁性であり測定できなかった。

なお、比較例 3-2 の結果も表 3-3 中に示されている。

実施の形態 3 グループのまとめ

以上、詳細に説明したように、本発明の有機有機 EL 素子によれば、特定の無機化合物からなる電極 (例えば陽極層等) を備えることにより、透明性や耐久性に優れ、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度が得られる有機 EL 素子を提供することができるようになった。

また、本発明で示した特定の無機化合物からなる陽極層等は、エッチング特性が劣化しないことも確認された。

また、本発明の有機 EL 素子によれば、上述した透明性や耐久性に優れ、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度が得られる有機 EL 素子を効率的に提供することができるようになった。

また、本発明の電極基板によれば、上記のような効果が得られる有機 EL 素子を製造することができる。

また、本発明の製造方法によれば、上記のような効果が得られる有機 EL 素子を製造することができる。

実施の形態 4 グループ

以下、本発明の好適な実施の形態 4 グループを図面に基づいて説明する。

「実施例 4-1」

(1) 有機 EL 素子用基板の製造準備 (ターゲットの作成)

まず、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化セリウムとの粉末 (平均粒子径 1 μm 以下) を、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + S_n)$) が 0.9 であり、スズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n)$) が 0.1 であり、かつ、金属全体におけ

るセリウムとのモル比 ($Ce / (In + Sn + Ce)$) が 0.05 になるように、湿式ボールミル容器内に収容し、72 時間にわたって混合粉碎する。

次いで、得られた粉碎物を造粒してから、直径 4 インチ、厚さ 5 mm の寸法にプレス成形した。これを焼成炉に収容した後、1400 °C の温度で、36 時間加熱焼成し、金属酸化物の薄膜層用のターゲット 4-1 とした。

また、酸化インジウムと酸化亜鉛との粉末 (平均粒子径 1 μ m 以下) を、 $Zn / (In + Zn)$ のモル比が 0.15 になるように、湿式ボールミル容器内に収容し、72 時間にわたって混合粉碎した。

次いで、得られた粉碎物を造粒してから、直径 4 インチ、厚さ 5 mm の寸法に 10 プレス成形した。これを焼成炉に収容した後、1400 °C の温度で、36 時間加熱焼成し、陽極層用の IZO ターゲットとした。

次に、Ag に Cu を 0.7 wt %、Au を 0.8 wt % 添加した金属ターゲットを作成し、これを Ag ターゲットと呼ぶ。

また、Cu に Ni を 1.7 wt %、Co を 1.3 wt % 添加した金属ターゲット 15 を作成し、これを Cu ターゲットと呼ぶ。また、純 Al 金属ターゲットを Al ターゲットと呼ぶ。

(2) 有機 EL 素子用基板の製造

次に、有機 EL 素子用基板の製造について説明する。この様子が図 12 に示されている。

20 高周波スパッタリング装置にて、真空槽内に厚さ 1.1 mm、縦 25 mm、横 75 mm の透明なガラス基板 410 および、作成したターゲット 4-1、IZO ターゲットおよび Al ターゲットを配置し、高周波スパッタリング装置を稼働して、到達真空度 5×10^{-4} Pa まで減圧した状態で、アルゴンガスのみを封入する。図 12 (1) はガラス基板 410 を示しており、請求の範囲における「基材 25」の一例に相当する。

当該雰囲気中において、真空度を 3×10^{-1} Pa、基板温度を室温、投入電力を 100 W、成膜時間を 14 分の条件で、スパッタリングし、ターゲット 4-1 を用いて厚さ 110 nm の金属酸化物の薄膜層 412 をアルゴンガス中で形成した。この様子が図 12 (2) に示されている。

次に、引き続きA1ターゲットを用いて厚さ120nmのA1薄膜414をアルゴンガス中で形成した。この様子が図12(3)に示されている。

さらに、IZOターゲットを用いて酸素ガスを混入したアルゴンガス中で厚み20nmのIZO薄膜416を形成した。この様子が図12(4)、図13に示5 5 されている。

なお、上記A1薄膜414上に、保護膜であるIZO薄膜416を設けることは必須ではないが、設けた方が好ましい。

続いて、硝酸一磷酸一酢酸水溶液にて、IZO薄膜/A1薄膜をエッチングして、20 μ m幅のIZO/A1細線418を形成した。この様子が図12(5)10 に示されている。

その後、この基板のターゲット4-1で成膜した金属酸化物の薄膜層をIZO/A1細線418がターゲット4-1で作成した薄膜電極のサイドに1本含まれる配置となるようなパターンとするべく、蔭酸水溶液にてエッチングした。このようにパターニングを行って作成した電極をパターニング電極と呼ぶ。この様子15 が図12(6)に示されている。

なお、ターゲット4-1で成膜した金属酸化物の薄膜層の幅は90 μ mにするのが好ましい。また、上記エッチングして得られたA1細線414は金属細線の一例に相当する。さらに、IZO/A1細線418は金属細線上に保護膜を設けた一例に相当する。

20 この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N₂(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10分間洗浄した。

(3) 測定結果

上記パターニング電極(電極幅:90 μ m、電極長さ:100mm)の抵抗を25 2端針法で測定したところ2.5k Ω であった。また、ターゲット4-1からのみ成膜した金属酸化物の薄膜層412の比抵抗は、 $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。また、パターニング電極の光透過率(波長550nm)を測定したところ、89%であった。基板のUV洗浄後における陽極層412の仕事関数の値をAC-1(理研計器社製)を用いて測定したところ、6.06eVであった。

なお、測定結果については、表 4-1 中に示されている。

(4) 有機 EL 素子の形成

真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに上記「基板」を装着し、次いで、真空槽内を、 1×10^{-6} Torr 以下の真空度になるまで減圧した後、基板の陽極層 412 に、正孔輸送層 426、有機発光層 428、電子注入層 430 および陰極層 432 を順次積層して有機 EL 素子 434 を得た。この様子が図 14 に示されている。

なお、このとき、有機発光層 428 の形成から陰極層 432 の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく、同一真空条件であった。

10 ここで、有機 EL 素子 434 は請求の範囲の有機電界発光素子に相当する。

まず正孔輸送材料として TBDB を 60 nm 真空蒸着した。次に有機発光層 428 として DPVDPAN と D1 を真空下で 40 nm 共蒸着した。この時の DPVDPAN の蒸着速度は 40 nm/s であり、D1 の蒸着速度は 1 nm/s であった。

15 次に、電子注入層 430 として Alq を 20 nm 真空蒸着した。最後に、Al および Li を真空蒸着し、電子注入層 430 上に陰極層 432 を形成し、有機 EL 素子 434 を作成した。

この時の Al の蒸着速度は 1 nm/s であり、Li の蒸着速度は 0.01 nm/s であり、Al/Li の膜厚は 200 nm であった。

20 なお、これらについては、表 4-1 中に示されている。また、TBDB や、DPVDPAN、D1、Alq の化学式が図 19 に示されている。

(5) 製造した有機 EL 素子の評価

得られた有機 EL 素子 434 における陰極層 432 をマイナス (-) 電極、陽極層 412 をプラス (+) 電極として、両電極間に 4.4 V の直流電圧を印加した。

このときの電流密度は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 161 nit (cd/m²) であった。また、発光色は青色であつたことを確認した。

さらに、耐久性評価として、10 mA/cm² で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 4-1 の結果が表 4-1 中に示されている。

「表 4-1」

表4-1

	実施例4-1	実施例4-2	実施例4-3	実施例4-4
陽極層材料	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Ce	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Ce	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Ce	酸化In/ 酸化Zn/ 酸化Sm
(補助配線)	Al	Al	Al	Ag
金属酸化物の保護層	IZO	IZO	—	—
IP(eV) (洗浄後)	6.05	5.85	5.85	5.90
光透過率(%) *	89	89	89	89
電極抵抗(k Ω)	2.5	2.4	2.4	2.4
陽極層の比抵抗 (Ω cm)	$3 \times 10E-3$	$8 \times 10E-4$	$8 \times 10E-4$	$7 \times 10E-4$
正孔輸送材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60	60	60
発光層材料	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN
膜厚(nm)	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200	200	200
電圧(V)	4.4	4.3	4.4	4.4
発光輝度(cd/m ²)	161	164	163	156
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上

*: ガラスリファレンス

「実施例 4-2」

実施例 4-1 におけるターゲット 4-1 の代わりに、以下に示すターゲット 4-5-2 を用いた。ターゲット 4-2 を用いたほかは、実施例 4-1 と同様に、有機 EL 素子 4-3-4 を作成した。

ターゲット 4-2 は酸化インジウムと、酸化スズと、酸化セリウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($In / (In + Sn)$) は 0.9 であ

り、スズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n)$) は 0.1 であり、かつ、金属全体におけるセリウムのモル比 ($Ce / (I_n + S_n + Ce)$) は 0.03 である。

なお、陽極層の仕事関数の値は、 5.85 eV であった。また、電極抵抗は、 $2.4 \text{ k}\Omega$ であった。

5 上記手段により得られた有機 EL 素子 434 に実施例 4-1 と同様に、電極間に 4.3 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度は 164 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。

さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、100
10 0 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 4-2 の結果も表 4-1 中に示されている。

「実施例 4-3」

実施例 4-2 における IZO ターゲットによる保護膜を使用しないほかは、実施例 4-2 と同様に、有機 EL 素子 434 を作成した。

15 なお、陽極層の仕事関数の値は、 5.85 eV であった。また、電極抵抗は、 $2.4 \text{ k}\Omega$ であった。

電極間に 4.4 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度は 163 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動した
20 ところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 4-3 の結果も表 4-1 中に示されている。

「実施例 4-4」

実施例 4-1 におけるターゲット 4-1 の代わりに、以下に示すターゲット 4
25 -4 を用いた。また、金属ターゲットとしては Al ターゲットの代わりに、Ag ターゲットを用いた。なお、IZO 保護膜 416 は使用していない。そのほかは、実施例 4-1 と同様にして有機 EL 素子 434 を作成した。

ターゲット 4-4 は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化サマリウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + Z_n)$) は 0.9

であり、スズ ($S_n / (I_n + S_n)$) のモル比は 0.1 であり、かつ、金属全体におけるサマリウムのモル比 ($S_m / (I_n + Z_n + S_m)$) は 0.03 である。

なお、陽極層 412 の仕事関数の値は、5.90 eV であった。また、電極抵抗は、2.4 k Ω であった。

上記手段により得られた有機 EL 素子 434 に実施例 4-1 と同様に、電極間に 4.4 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 156 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。

10 さらに、耐久性評価として、10 mA/cm² で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 4-4 の結果も表 4-1 中に示されている。

「実施例 4-5」

15 実施例 4-1 におけるターゲット 4-1 の代わりに、ターゲット 4-5 を用いた。また、金属ターゲットとしては Al ターゲットの代わりに、Ag ターゲットを用いた。そのほかは、実施例 4-1 と同様の条件で、有機 EL 素子 434 を作成した。

ターゲット 4-5 は、酸化インジウムと、酸化亜鉛と、酸化プラセオジウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + Z_n)$) は 0.9 であり、スズのモル比 ($S_n / (I_n + Z_n)$) は 0.1 であり、かつ、金属全体におけるプラセオジウムのモル比 ($P_r / (I_n + S_n + P_r)$) は 0.04 である。

なお、陽極層 412 の仕事関数の値は、5.81 eV であった。また、電極抵抗は、2.5 k Ω であった。

25 得られた有機 EL 素子 434 に実施例 4-1 と同様に、電極間に 4.5 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 161 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA/cm² で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 4 - 5 の結果は表 4 - 2 中に示されている。

「表 4 - 2」

表4-2

	実施例4-5	実施例4-6	実施例4-7	比較例4-1
陽極層材料	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Pr	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Nd/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Tb	酸化In/ 酸化Sn/
(補助配線) 金属酸化物の保護層	Ag	Cu IZO	Ag IZO	Ag IZO
IP(eV)(洗浄後)	5.81	5.80	5.90	5.25
光透過率(%)*	89	87	87	90
電極抵抗(k Ω)	2.5	2.6	2.5	2.4
陽極層の比抵抗 (Ω cm)	$2 \times 10E-3$	$7 \times 10E-3$	$4 \times 10E-2$	$4 \times 10E-4$
正孔輸送材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60	60	60
発光層材料	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN
	D1	/D1	/D1	/D1
膜厚(nm)	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200	200	200
電圧(V)	4.5	4.5	4.6	5.3
発光輝度(cd/m 2)	161	158	166	162
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	

*:透過率:ガラスリファレンス

「実施例 4 - 6」

- 5 実施例 4 - 1 におけるターゲット 4 - 1 の代わりに、ターゲット 4 - 6 を用いた。また、金属ターゲットとしては Al ターゲットの代わりに、Cu ターゲットを用いた。そのほかは、実施例 4 - 1 と同様に、有機 EL 素子 4 3 4 を作成した。

ターゲット 4 - 6 は酸化インジウムと、酸化スズと、酸化ネオジウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($In / (In + Sn)$) は 0.9 で

あり、スズのモル比 ($S n / (I n + S n)$) は 0.1 であり、かつ、金属全体におけるネオジウムのモル比 ($N d / (I n + S n + N d)$) は 0.06 である。

なお、陽極層 412 の仕事関数の値は、5.80 eV であった。また、電極抵抗は、2.6 k Ω であった。

得られた有機 EL 素子 434 に実施例 4-1 と同様に、電極間に 4.5 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 158 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA/cm² で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 4-6 の結果も表 4-2 中に示されている。

「実施例 4-7」

実施例 4-1 におけるターゲット 4-1 の代わりに、ターゲット 4-7 を用いた。また、金属ターゲットとしては Al ターゲットの代わりに、Ag ターゲットを用いた。そのほかは、実施例 4-1 と同様に、有機 EL 素子 434 を作成した。

ターゲット 4-7 は、酸化インジウムと、酸化スズと、酸化テルビウムとから組成されている。インジウムのモル比 ($I n / (I n + S n)$) は 0.9 であり、スズのモル比 ($S n / (I n + S n)$) は 0.1 であり、金属全体におけるテルビウムのモル比 ($T b / (I n + S n + T b)$) は 0.06 である。

なお、陽極層 412 の仕事関数の値は、5.90 eV であった。また、電極抵抗は、2.5 k Ω であった。

得られた有機 EL 素子 434 に実施例 4-1 と同様に、電極間に 4.6 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発光輝度は 166 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA/cm² で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 4-7 の結果も表 4-2 中に示されている。

「比較例 4-1」

実施例 4-1 におけるターゲット 4-1 の代わりに、ITO ターゲットを用い、金属ターゲットに Ag ターゲットを用いたほかは、実施例 4-1 と同様に、有機 EL 素子を作成した。

なお、陽極層 4-1-2 の仕事関数の値は、 5.25 eV であった。得られた有機 EL 素子に実施例 4-1 と同様に、電極間に 5.3 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度は 162 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。

なお、比較例 4-1 の結果も、表 4-2 中に示されている。

実施の形態 4 グループのまとめ

10 以上、詳細に説明したように、本発明の有機電界発光層を駆動する電極が、 5.6 eV を超える仕事関数を有する金属酸化物の陽極薄膜層、および、金属細線から成る積層体である有機発光素子用電極基板を用いたことを特徴とする有機 EL 素子によれば、特定の無機化合物から成る陽極層等を備えることにより、透明性や耐久性に優れ、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度が得られる有機 EL 素子

15 を提供することができるようになった。

また、特定の無機化合物から成る陽極層等は、優れたエッチング特性を有していることも確認された。

また、本発明の電極基板によれば、上記のような効果が得られる有機電界発光装置を製造することができる。

20 また、本発明の製造方法によれば、上記のような効果が得られる有機電界発光装置を製造することができる。

実施の形態 5 グループ

以下、本発明の好適な実施の形態 5 グループを図面に基づいて説明する。

25 「実施例 5-1」

(1) 有機 EL 素子用基板の製造準備 (ターゲットの作成)

酸化インジウムと酸化スズとの粉末 (平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下) を、 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn})$ のモル比が 0.1 になるように、湿式ボールミル容器内に収容し、72 時間にわたって混合粉碎した。次に、上記手段により得られた粉碎物を造粒し

てから、直径4インチ、厚さ5mmの寸法にプレス成形した。これを焼成炉に收容した後、1500℃の温度で、36時間加熱焼成し、陽極層用のターゲットを作成し、このターゲットをITOターゲットと呼ぶ。

酸化インジウムと酸化亜鉛との粉末（平均粒子径1μm以下）を、Zn/(In+Zn)のモル比が0.15になるように、湿式ボールミル容器内に收容し、72時間にわたって混合粉碎した。次に、上記手段により得られた粉碎物を造粒してから、直径4インチ、厚さ5mmの寸法にプレス成形した。これを焼成炉に收容した後、1400℃の温度で、36時間加熱焼成し、陽極層用のターゲットを作成し、このターゲットをIZOターゲットと呼ぶ。

10 また、酸化インジウムと酸化セリウムとの粉末（平均粒子径1μm以下）を、Ce/(In+Ce)のモル比が0.18になるように、湿式ボールミル容器内に收容し、72時間にわたって混合粉碎した。次に、上記手段により得られた粉碎物を造粒してから、直径4インチ、厚さ5mmの寸法にプレス成形した。これを焼成炉に收容した後、1400℃の温度で、36時間加熱焼成し、陽極層用の
15 ターゲットを作成し、このターゲットをターゲット5-1と呼ぶ。

次に、AgにCuを0.7wt%、Auを0.8wt%添加した金属ターゲットを作成し、このターゲットをACAターゲットと呼ぶ。

また、AgにPdを0.5wt%、Cuを1.0wt%添加した金属ターゲットを作成し、このターゲットをAPCターゲットと呼ぶ。

20 また、AlにPtを0.5wt%添加した金属ターゲットを作成し、このターゲットをAlターゲットと呼ぶ。

(2) 有機EL素子用基板の製造

次に、有機EL素子用基板の製造について説明する。この様子が図15に示されている。

25 高周波スパッタリング装置にて、真空槽内に厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板および、得られた陽極装用のITOターゲット、陽極装用のターゲット5-1及び、金属ターゲットであるAlターゲットを配置し、高周波スパッタリング装置を稼働して、到達真空度 5×10^{-4} Paまで減圧した状態で、アルゴンガスに酸素ガスを4%混入したガスを封入する。図15(1

)はガラス基板を示しており、請求の範囲における「基材」の一例に相当する。なお、基材の上に電極を設けたものを「電極基板」と呼ぶ。

当該雰囲気中において、真空度を 3×10^{-1} Pa、基板温度室温、投入電力 100 W、成膜時間 14 分の条件で、ITO ターゲットを用いてスパッタリングし、厚さ 110 nm の ITO 膜をアルゴンガス中で形成した。この様子が図 15 (2) に示されている。

次に、Al ターゲットを用いて厚さ 120 nm の Al 薄膜をアルゴンガス中で形成した。なお、基板温度は 100 °C である。この様子が図 15 (3) に示されている。

10 続いて、硝酸—磷酸—酢酸水溶液にて、Al 薄膜をエッチングして、20 μ m 幅の Al 細線を形成した。この様子が図 15 (4) に示されている。また、この Al 細線が請求の範囲における「補助配線として金属よりなる細線」の一例に該当する。

その後、この基板の ITO ターゲットで成膜した ITO 膜を Al 細線が ITO
15 ターゲットで作成した ITO 電極がサイドに少なくとも 1 本含まれる配置となるようなパターンとするべく、蔘酸水溶液にてエッチングした。この様子が図 15 (5) に示されている。このようにパターニングを行って作成した電極をパターンニング電極と呼ぶ。

なお、ITO ターゲットで成膜した ITO 膜の幅は 90 μ m にするのが好ましい。
20 い。

次に、この基板と何も成膜していない基板を真空槽内に戻し、ターゲット 5-1 により金属酸化物の薄膜 20 nm を基板温度 200 °C にて、電極取り出し部を除いて全面に形成した。この様子が図 15 (6) に示されている。また、この有機 EL 素子用基板が請求の範囲における有機電界発光素子用電極基板の一例に相
25 当する。

次に、この基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、N₂ (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 10 分間洗浄した。

(3) 測定結果

基板のUV洗浄後における陽極層の仕事関数の値をAC-1（理研計器社製）を用いて測定したところ、 6.18 eV （洗浄後）であった。また、陽極層を形成した基板の光透過率（波長 550 nm ）を測定したところ、 88% であった。上記パターニング電極（電極幅： $90\text{ }\mu\text{m}$ 、電極長さ： 100 mm ）抵抗を2端5針法で測定したところ $2.5\text{ k}\Omega$ であった。また、ターゲット5-1からのみ成膜した金属酸化物の薄膜層の比抵抗は、 $10\text{ E}+5\text{ }\Omega\text{ cm}$ であった。

なお、測定結果については、表5-1中に示されている。

(4) 有機EL素子の形成

真空蒸着装置における真空槽の基板ホルダに上記「基板」を装着し、次いで、10 真空槽内を、 $1\times 10^{-6}\text{ Torr}$ 以下の真空度になるまで減圧した後、基板の陽極層上に、正孔輸送層520、有機発光層522、電子注入層524および陰極層526を順次積層して有機EL素子530を得た。この様子が図18に示されている。

なお、このとき、有機発光層の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空15 状態を破ることなく、同一真空条件であった。

ここで、有機EL素子は請求の範囲の有機EL発光装置の一例に相当する。

まず正孔輸送材料としてTBDBを 60 nm 真空蒸着した。次に発光層としてDPVDPANとD1を真空下で 40 nm 共蒸着した。この時のDPVDPANの蒸着速度は 40 nm/s であり、D1の蒸着速度は 1 nm/s であった。

20 次に、電子注入層としてAlqを 20 nm 真空蒸着した。最後に、AlおよびLiを真空蒸着し、電子注入層上に陰極層を形成し、有機EL素子とした。

この時のAlの蒸着速度は 1 nm/s であり、Liの蒸着速度は 0.01 nm/s であり、Al/Liの膜厚は 200 nm であった。

なお、これらについては、表5-1中に示されている。また、TBDB、DP25 VDPAN、D1、Alqの化学式が図19に示されている。

(5) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子における陰極層をマイナス（-）電極、陽極層をプラス（+）電極として、両電極間に 4.3 V の直流電圧を印加した。

このときの電流密度は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度は 163 nit （

c d / m 2) であつた。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA / c m 2 で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかつた。

なお、実施例5-1の結果が表5-1中に示されている。

5 「表5-1」

表5-1

	実施例5-1	実施例5-2	実施例5-3	実施例5-4
陽極層材料 (補助配線) 金属酸化物の保護層	ITO+ Al 酸化In/ 酸化Ce	ITO+ Al 酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Ce	IZO+ Al 酸化In/ 酸化Zn/ 酸化Ce	ITO+ APC 酸化In/ 酸化Zn/ 酸化Sm
仕事関数(eV)(洗浄後)	6.18	6.05	5.95	5.90
光透過率(%)*	88	88	89	88
電極抵抗(kΩ)	2.5	2.4	2.6	2.3
金属酸化物薄膜層の比抵抗(Ωcm)	10E+5	10E+5	10E+7	10E+6
正孔輸送材料 膜厚(nm)	TBDB 60	TBDB 60	TBDB 60	TBDB 60
発光層材料 膜厚(nm)	DPVDPAN 40	DPVDPAN 40	DPVDPAN 40	DPVDPAN 40
電子注入層材料 膜厚(nm)	Alq 20	Alq 20	Alq 20	Alq 20
陰極層材料 膜厚(nm)	Al/Li 200	Al/Li 200	Al/Li 200	Al/Li 200
電圧(V)	4.3	4.2	4.6	4.4
発光輝度(cd/m ²)	163	158	163	158
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上

*:ガラスリファレンス

なお、本実施例5-1では、ガラス基板を用いたが、「基材」としては、ガラス基板、プラスチック基板、シリコンウエハ又はカラーフィルター色変換基板等を用いても良い。

「実施例5-1の2」

10 実施例5-1の変形例として、酸化インジウムを主成分とする透明導電薄膜と

、補助配線として金属よりなる細線との積層する順番を入れ替えても好ましい。このような構成でも発明の作用・効果は上記実施例 5-1 と同様である。なお、積層の順番を入れ替えた構成の断面図が図 17 に示されている。

「実施例 5-2」

5 実施例 5-1 におけるターゲット 5-1 の代わりに、以下に示すターゲット 5-2 を用いた。ターゲット 5-2 を用いた他は、実施例 5-1 と同様に、有機 EL 素子を作成した。

ターゲット 5-2 は酸化インジウムと、酸化スズと、酸化セリウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + S_n)$) は 0.9 であり、スズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n)$) は 0.1 であり、かつ、金属全体におけるセリウムのモル比 ($C_e / (I_n + S_n + C_e)$) は 0.16 である。

なお、陽極層の仕事関数の値は、6.05 eV であった。電極抵抗は、2.4 k Ω であった。得られた有機 EL 素子に実施例 5-1 と同様に、電極間に 4.2 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発
15 光輝度は 158 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA/cm² で定電流駆動したところ、1000 時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例 5-2 の結果も表 5-1 中に示されている。

「実施例 5-3」

20 実施例 5-1 におけるターゲット 5-1 の代わりに、以下に示すターゲット 5-3 を用いた。ターゲット 5-3 を用いた他は、実施例 5-1 と同様に、有機 EL 素子を作成した。

ターゲット 5-3 は酸化インジウムと、酸化亜鉛と、酸化セリウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + Z_n)$) は 0.9 であり、亜鉛 ($Z_n / (I_n + Z_n)$) のモル比は 0.1 であり、かつ、金属全体におけるセリウムのモル比 ($C_e / (I_n + Z_n + C_e)$) は 0.15 である。

なお、陽極層の仕事関数の値は、5.95 eV であった。電極抵抗は、2.6 k Ω であった。得られた有機 EL 素子に実施例 5-1 と同様に、電極間に 4.6 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm² であり、発

光輝度は163nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例5-3の結果も表5-1中に示されている。

5 「実施例5-4」

実施例5-1におけるターゲット5-1の代わりに、以下に示すターゲット5-4を用いた。また、金属ターゲットとしてはAlターゲットの代わりに、APCターゲットを用いた。その他は、実施例5-1と同様にして有機EL素子を作成した。

10 ターゲット5-4は酸化インジウムと、酸化スズと、酸化サマリウムとから組成されている。また、インジウムのモル比($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$)は0.9であり、スズ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$)のモル比は0.1であり、かつ、金属全体におけるサマリウムのモル比($\text{Sm}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Sm})$)は0.18である。

15 なお、陽極層の仕事関数の値は、 5.90 eV であった。また、電極抵抗は、 $2.3\text{ k}\Omega$ であった。得られた有機EL素子に実施例5-1と同様に、電極間に 4.4 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度は158nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、1
20 000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例5-4の結果も表5-1中に示されている。

「表5-2」

表5-2

	実施例5-5	実施例5-6	実施例5-7	比較例5-1
陽極層材料 (補助配線)	IZO+	IZO+	ITO+	IZO+
金属酸化物の保護層	ACA	APC	ACA	Al
	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Pr	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Nd/	酸化In/ 酸化Sn/ 酸化Tb	酸化In/ 酸化Sn/
仕事関数(eV)(洗浄後)	5.84	5.82	5.95	5.25
光透過率(%)*	88	88	87	89
電極抵抗(k Ω)	2.6	2.7	2.6	2.8
金属酸化物の薄膜層の 比抵抗(Ω cm)	10E+6	10E+6	10E+7	10E-4
正孔輸送材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚(nm)	60	60	60	60
発光層材料	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN	DPVDPAN
	D1	/D1	/D1	/D1
膜厚(nm)	40	40	40	40
電子注入層材料	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚(nm)	20	20	20	20
陰極層材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚(nm)	200	200	200	200
電圧(V)	4.5	4.5	4.6	5.2
発光輝度(cd/m ²)	166	165	161	
半減寿命	1000時間以上	1000時間以上	1000時間以上	

*:透過率:ガラスリファレンス

「実施例5-5」

実施例5-1におけるターゲット5-1の代わりに、以下に示すターゲット5-5を用いた。また、金属ターゲットとしてはAlターゲットの代わりに、ACAターゲットを用いた。その他は、実施例5-1と同様にして有機EL素子を作成した。

ターゲット5-5は酸化インジウムと、酸化スズと、酸化プラセオジウムとから組成されている。また、インジウムのモル比($In / (In + Sn)$)は0.9であり、スズのモル比($Sn / (In + Sn)$)は0.1であり、かつ、金属

全体におけるプラセオジウムのモル比 ($P r / (I n + S n + P r)$) は 0. 20 である。

なお、陽極層の仕事関数の値は、5. 84 eVであった。また、電極抵抗は、2. 6 k Ω であった。得られた有機EL素子に実施例5-1と同様に、電極間に
5 4. 5 Vの直流電圧を印加したところ、電流密度の値は2. 0 mA/cm²であり、発光輝度は166 nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA/cm²で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例5-5の結果は表5-2中に示されている。

10 「実施例5-6」

実施例5-1におけるターゲット5-1の代わりに、以下に示すターゲット5-6を用いた。また、金属ターゲットとしてはA1ターゲットの代わりに、APCターゲットを用いた。その他は、実施例5-1と同様にして有機EL素子を作成した。

15 ターゲット5-6は酸化インジウムと、酸化スズと、酸化ネオジウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($I n / (I n + S n)$) は0. 9であり、スズのモル比 ($S n / (I n + S n)$) は0. 1であり、かつ、金属全体におけるNdのモル比 ($N d / (I n + S n + N d)$) は0. 15である。

なお、陽極層の仕事関数の値は、5. 82 eVであった。また、電極抵抗は、
20 2. 7 k Ω であった。得られた有機EL素子に実施例5-1と同様に、電極間に4. 5 Vの直流電圧を印加したところ、電流密度の値は2. 0 mA/cm²であり、発光輝度は165 nitであった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、10 mA/cm²で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

25 なお、実施例5-6の結果も表5-2中に示されている。

「実施例5-7」

実施例5-1におけるターゲット5-1の代わりに、以下に示すターゲット7を用いた。また、金属ターゲットとしてはA1ターゲットの代わりに、ACAターゲットを用いた。その他は、実施例5-1と同様にして有機EL素子を作成し

た。

ターゲット7は酸化インジウムと、酸化スズと、酸化テルビウムとから組成されている。また、インジウムのモル比 ($I_n / (I_n + S_n)$) は0.9であり、スズのモル比 ($S_n / (I_n + S_n)$) は0.1であり、金属全体におけるテルビウムのモル比 ($T_b / (I_n + S_n + T_b)$) は0.16である。

なお、陽極層の仕事関数の値は、 5.95 eV であった。また、電極抵抗は、 $2.6 \text{ k}\Omega$ であった。得られた有機EL素子に実施例5-1と同様に、電極間に 4.6 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であり、発光輝度は 161 nit であった。また、発光色は青色であることを確認した。さらに、耐久性評価として、 10 mA/cm^2 で定電流駆動したところ、1000時間以上経過後にも、特にリーク電流の発生は見られなかった。

なお、実施例5-7の結果も表5-2中に示されている。

「比較例5-1」

実施例5-1におけるターゲット5-1の代わりに、IZOターゲットを用い、金属ターゲットにA1ターゲットを用いたほかは、実施例5-1と同様に、有機EL素子を作成した。

なお、陽極層の仕事関数の値は、 5.25 eV であった。得られた有機EL素子に実施例5-1と同様に、電極間に 5.2 V の直流電圧を印加したところ、電流密度の値は 2.0 mA/cm^2 であった。また、発光色は青色であることを確認した。但し、陽電極間に電流が流れ単一画素での発光はできず、単純マトリックス駆動は不可能であった。

なお、比較例5-1の結果も表5-2中に示されている。

実施の形態5グループのまとめ

以上、詳細に説明したように、本発明の有機電界発光素子用電極基板を用いて有機EL発光装置を構成すれば、特定の無機化合物からなる陽極層等を備えることにより、透明性や耐久性に優れ、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度が得られる有機EL発光装置を提供することができるようになった。また、特定の無機化合物からなる陽極層等は、優れたエッチング特性を有していることも確認された。

また、本発明の有機EL素子によれば、上述した透明性や耐久性に優れ、駆動電圧が低くとも、高い発光輝度が得られる有機EL素子を効率的に提供することができるようになった。

請求の範囲

1. インジウム、亜鉛、スズから選ばれる1種以上の金属を成分として含むスパッタリングターゲットであって、
第三成分としてハフニウム、タンタル、ビスマス、又はランタノイド系金属からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属を含むことを特徴とするスパッタリングターゲット。
2. 請求の範囲第1項記載のスパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属の組成比率が1～20原子%であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のスパッタリングターゲット。
3. 前記ランタノイド系金属が、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、テルビウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属からなることを特徴とする請求の範囲第1項又は請求の範囲第2項に記載のスパッタリングターゲット。
4. 酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズから選ばれる1種以上の金属を成分として含む焼結体であって、
第三成分として酸化ハフニウム、酸化タンタル、酸化ビスマス、又はランタノイド系金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含むことを特徴とする焼結体。
5. 請求の範囲第4項記載の焼結体の全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子%であることを特徴とする請求の範囲第4項記載の焼結体。
6. 前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属からなることを特徴とする請求の範囲第4項又は請求の範囲第5項に記載の焼結体。
7. 平板状に加工された請求の範囲第4項～請求の範囲第6項のいずれかに記載の焼結体と、
前記焼結体に貼り合わされた金属性バックングプレートと、
を備えたことを特徴とするスパッタリングターゲット。

8. 酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物 ($In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$: ここでmは2~20の整数) を含有する酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットにおいて、

第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、

スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1~20原子%であることを特徴とするスパッタリングターゲット。

9. 前記スパッタリングターゲット中の前記酸化インジウムの含有量を意味する $In / (In + Zn)$ の式の値が0.5~0.97であることを特徴とする請求の範囲第8項記載のスパッタリングターゲット。ここで、前記式中、Inは、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子%で示したものであり、Znは、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子%で示したものである。

10. 前記スパッタリングターゲット中に、さらに、酸化スズが含まれることを特徴とする請求の範囲第8項又は請求の範囲第9項に記載のスパッタリングターゲット。

11. 酸化インジウムに酸化スズ0.03~0.3原子%の組成比率で含まれている酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、

スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1~20原子%であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のスパッタリングターゲット。

12. 酸化インジウムと酸化亜鉛からなる六方層状化合物 ($In_2O_3 \cdot (ZnO)_m$: ここでmは2~20の整数) を含有する酸化インジウム合金からなるスパッタリングターゲットであって、

第三成分として酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸

化テルビウム又は酸化ビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を含み、

スパッタリングターゲットの全量に対する前記第三成分金属酸化物の組成比が1～20原子%であり、

5 かつ、各成分の原子%で算出した比率が、 $I_n / (I_n + Z_n + S_n) = 0.5 \sim 0.95$ 、 $Z_n / (I_n + Z_n + S_n) = 0.03 \sim 0.2$ 、 $S_n / (I_n + Z_n + S_n) = 0.02 \sim 0.3$ 、の範囲にあることを特徴とするスパッタリングターゲット。

10 ここで、前記式中、 I_n は、スパッタリングターゲット中のインジウムの組成比率を原子%で示したものであり、 Z_n は、スパッタリングターゲット中の亜鉛の組成比率を原子%で示したものであり、 S_n は、スパッタリングターゲット中のスズの組成比率を原子%で示したものである。

13. 請求の範囲第1項～請求の範囲第12項のいずれかに記載のスパッタリングターゲット又は焼結体から成膜された透明導電膜。

15 14. 仕事関数が5.6 eV以上であることを特徴とする請求の範囲第13項記載の透明導電膜。

15. 少なくとも電極層と基材からなる有機EL素子用基板であって、当該電極層が、下記A-1群から選択される少なくとも一つの化合物、及びB-1群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする有機
20 EL素子用基板。

A-1群：Si, Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物。

B-1群：ランタノイド系元素のカルコゲナイド、酸窒化物又は窒化物。

16. 少なくとも電極層と基材からなる有機EL素子用基板であって、当該電極層が、下記A-2群から選択される少なくとも一つの化合物、及びB-2群から選択される少なくとも一つの化合物を含むことを特徴とする有機
25 EL素子用基板。

A-2群：Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物。

B-2群：ランタノイド系元素のカルコゲナイド。

17. 前記電極層が陽極層であることを特徴とする請求の範囲第15項又は請求の範囲第16項に記載の有機EL素子用基板。
18. 前記電極層が陰極層であることを特徴とする請求の範囲第15項又は請求の範囲第16項に記載の有機EL素子用基板。
19. 前記電極層が比抵抗値が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であることを特徴とする請求の範囲第15項又は請求の範囲第16項に記載の有機EL素子用素子用基板。
20. 前記A-1群又はA-2群の化合物が、Sn、In及びZnのカルコゲナイド又は窒化物のいずれかである請求の範囲第15項～請求の範囲第19項のいずれか1項に記載の有機EL素子用基板。
21. 前記B-1群又はB-2群の化合物が、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb及びHoの酸化物のいずれかである請求の範囲第15項～請求の範囲第20項のいずれか1項に記載の有機EL素子用基板。
22. 前記電極層の全体量を $100\ \text{at.}\%$ としたときに、前記B-1群又はB-2群の化合物の含有量を $0.5\sim 30\ \text{at.}\%$ の範囲内の値としてなる請求の範囲第15項～請求の範囲第21項のいずれか1項に記載の有機EL素子用基板。
23. 前記電極層の膜厚を $1\sim 100\ \text{nm}$ の範囲内の値としてなる請求の範囲第15項～請求の範囲第22項のいずれか1項に記載の有機EL素子用基板。
24. 少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に積層した構造を有する有機EL素子において、前記陽極層及び陰極層、又は、いずれか一方の電極層が、下記A-1群から選択される少なくとも一つの化合物、及び、下記B-1群から選択される少なくとも一つの化合物、を含有してなる有機EL素子。

A-1群：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mgのカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物

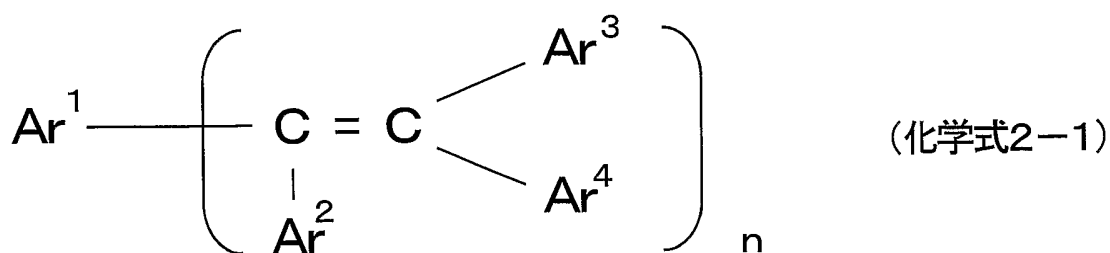
B-1群：ランタノイド系元素のカルコゲナイド、酸化窒素、又は窒化物

- 。
25. 少なくとも陽極層と、有機発光層と、陰極層とを順次に積層した構造を有する有機EL素子において、前記陽極層及び陰極層、又は、いずれか一方の電極層が、下記A-2群から選択される少なくとも一つの化合物、及び、下記B-2群から選択される少なくとも一つの化合物、を含有してなる有機EL素子。
- A-2群：Ge, Sn, Pb, Ga, In, Zn, Cd, Mgのカルコゲナイド、酸窒化物、又は窒化物
- B-2群：ランタノイド系元素のカルコゲナイド。
- 10 26. 前記陽極層及び陰極層、又はいずれか一方の電極層、の比抵抗値を $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の値としてなる請求の範囲第24項又は請求の範囲第25項記載の有機EL素子。
27. 前記A-1群又はA-2群の化合物が、Sn, In及びZnのカルコゲナイド又は窒化物のいずれかである請求の範囲第24項～請求の範囲第26項のいずれか1項に記載の有機EL素子。
- 15 28. 前記B-1群又はB-2群の化合物が、Ce, Nd, Sm, Eu, Tb及びHoのいずれかの物質の酸化物である請求の範囲第26項又は請求の範囲第27項のいずれか1項に記載の有機EL素子。
29. 前記電極層の全体量を100 at. %としたときに、前記B-1群又はB-2群の化合物の含有量を0.5～30 at. %の範囲内の値としてなる請求の範囲第24項～請求の範囲第28項のいずれか1項に記載の有機EL素子。
- 20 30. 前記電極層の膜厚を1～100 nmの範囲内の値としてなる請求の範囲第24項～請求の範囲第29項のいずれか1項に記載の有機EL素子。
- 25 31. 前記陽極層と有機発光層との間、及び、前記陰極層と有機発光層との間、もしくはいずれか一方の間に、前記A-1群から選択される少なくとも一つの化合物及びB-1群から選択される少なくとも一つの化合物を含有する無機薄膜層、又は、前記A-2群から選択される少なくとも一つの化合物及びB-2群から選択される少なくとも一つの化合物を含有する無

機薄膜層を設けてなる請求の範囲第24項～請求の範囲第30項のいずれか1項に記載の有機EL素子。

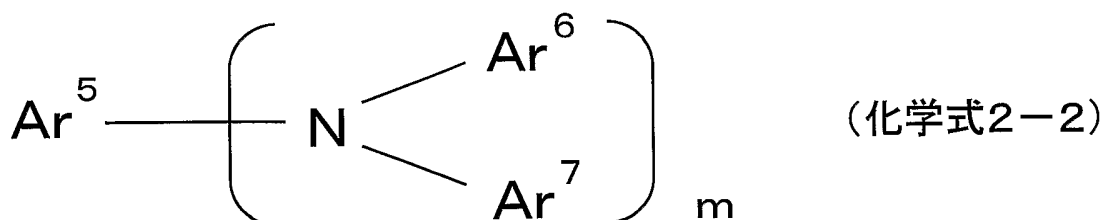
32. 前記有機発光層が、下記一般式(化学式2-1)～(化学式2-3)のいずれかの構造式で表されるスチリル基を有する芳香族化合物の少なくとも一つを含んでなる請求の範囲第24項～請求の範囲第31項のいずれか

「化学式2-1」



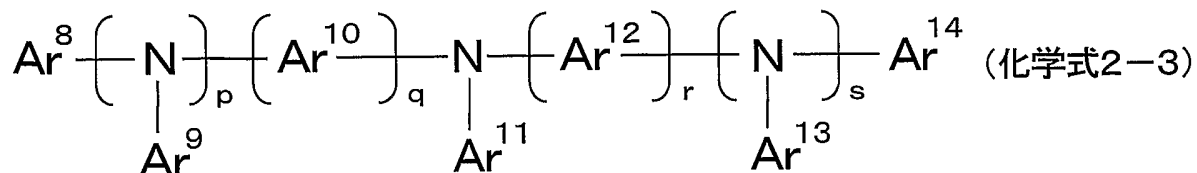
ここで、一般式(化学式2-1)中、 Ar^1 は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 Ar^2 、 Ar^3 、及び Ar^4 は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～40の芳香族基であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、及び Ar^4 の少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数 n は、1～6の整数である。

「化学式2-2」



ここで、一般式(化学式2-2)中、 Ar^5 は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 Ar^6 及び Ar^7 は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～40の芳香族基であり、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 m は、1～6の整数である。

「化学式2-3」



ここで、一般式（化学式2-3）中、 Ar^8 及び Ar^{14} は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ0又は1である。

5 33. 請求の範囲第24項～請求の範囲第32項のいずれか1項に記載の有機EL素子の製造方法において、前記電極層をスパッタリング法により形成し、前記有機発光層を真空蒸着法により形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

34. 有機電界発光層を駆動する電極と、基材と、を備えた有機EL素子用電極基板において、

前記電極が、仕事関数が5.6 eVを超える値である金属酸化物の薄膜層、及び、Agを主成分とする薄膜層、の積層体からなることを特徴とする有機EL素子用電極基板。

35. 前記金属酸化物の薄膜層の仕事関数が5.8 eV以上であることを特徴とする請求の範囲第34項記載の有機EL素子用電極基板。

36. 前記金属酸化物の薄膜層が、酸化インジウムを主成分とし、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、ランタノイド系金属酸化物の群から選択される少なくとも1種以上の金属酸化物を含有することを特徴とする請求の範囲第34項又は請求の範囲第35項に記載の有機EL素子用電極基板。

37. 前記金属酸化物の薄膜層が、主成分として、前記酸化インジウムに加え、酸化亜鉛及び／又は酸化スズを含むことを特徴とする請求の範囲第36項記載の有機EL素子電極基板。

- 3 8. 前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウムの群から選択される少なくとも1種以上の金属酸化物であることを特徴とする請求の範囲第36項又は請求の範囲第37項に記載の有機EL素子用電極基板。
- 5 3 9. 前記Agを主成分とする薄膜層が、仕事関数が5.0以上である金属を含有していることを特徴とする請求の範囲第34項～請求の範囲第38項のいずれかに記載の有機EL素子用電極基板。
- 4 0. 仕事関数が5.0以上の金属が、Au、Ir、Ni、Pd、Ptから選択された1種又は2種以上の金属を含有することを特徴とする請求の範囲10 第39項記載の有機EL素子用電極基板。
- 4 1. 少なくとも陽極層と、有機電界発光層と、陰極層とを積層した構造を有する有機EL素子において、
前記陽極層又は陰極層のいずれか一方又は両方の電極が、仕事関数が5.6 eVを超える値である金属酸化物の薄膜層、及び、Agを主成分とする15 薄膜層、の積層体からなることを特徴とする有機EL素子。
- 4 2. 前記金属酸化物の薄膜層の仕事関数が5.8 eV以上であることを特徴とする請求の範囲第41項記載の有機EL素子。
- 4 3. 前記金属酸化物の薄膜層が、
酸化インジウムを主成分とし、
20 酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、ランタノイド系金属酸化物の群から選択される少なくとも1種以上の金属酸化物を含有することを特徴とする請求の範囲第41項又は請求の範囲第42項に記載の有機EL素子。
- 4 4. 前記金属酸化物の薄膜層が、
25 主成分として、前記酸化インジウムに加え、酸化亜鉛又は酸化スズを含むことを特徴とする請求の範囲第43項記載の有機EL素子。
- 4 5. 前記ランタノイド系金属酸化物が、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウムの群から選択される少なくとも1種以上の金属酸化物であることを特徴とする請求の範囲第4

3項又は請求の範囲第44項に記載の有機EL素子。

46. 前記Agを主成分とする薄膜層が、仕事関数が5.0以上である金属を含有していることを特徴とする請求の範囲第41項～請求の範囲第45項のいずれかに記載の有機EL素子。

5 47. 仕事関数が5.0以上の金属が、Au、Ir、Ni、Pd、Ptから選択された1種又は2種以上の金属を含有することを特徴とする請求の範囲第46項記載の有機EL素子。

48. 請求の範囲第41項～請求の範囲第47項のいずれかに記載の有機EL素子の製造方法において、前記電極をスパッタリング法により形成し、前記有機電界発光層を真空蒸着法により形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

49. 有機電界発光層を駆動する電極と、基材と、を備えた有機EL素子用電極基板において、

15 前記電極が、5.6eVを超える仕事関数を有する金属酸化物の陽極薄膜層、及び、金属細線からなる積層体であることを特徴とする有機EL素子用電極基板。

50. 前記金属酸化物の陽極薄膜層の仕事関数が5.8eV以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の有機EL素子用電極基板。

51. 前記金属酸化物の陽極薄膜層が、

20 酸化インジウムを主成分とし、加えて酸化亜鉛及び／又は酸化スズを主成分とし、

さらに、ランタノイド系金属酸化物を含有することを特徴とする請求の範囲第49項又は請求の範囲第50項に記載の有機EL素子用電極基板。

52. 前記ランタノイド系金属酸化物が、

25 酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウムから選択した1又は2以上の金属酸化物であることを特徴とする請求の範囲第51項記載の有機EL素子用電極基板。

53. 前記金属細線がAg、Al、Cuのいずれか1種以上を主成分とすることを特徴とする請求の範囲第49項～請求の範囲第52項のいずれかに記

載の有機EL素子用電極基板。

5 4. 前記金属細線には仕事関数5.0 eV以上の金属を添加してあることを特徴とする請求の範囲第53項記載の有機EL素子用電極基板。

5 5. 前記仕事関数が5.0 eV以上の金属が、Au、Ir、Ni、Co、Pd、Ptから選択された1種又は2種以上の金属であることを特徴とする請求の範囲第54項記載の有機EL素子用電極基板。

5 6. 前記有機EL素子用電極基板が、
前記金属酸化物の陽極薄膜層上に保護膜を有することを特徴とする請求の範囲第49項又は請求の範囲第50項に記載の有機EL素子用電極基板
10 .

5 7. 請求の範囲第49項～請求の範囲第56項のいずれかに記載の有機EL素子用電極基板の製造方法において、

前記基材に金属酸化物の陽極薄膜層を積層し、次に、金属細線からなる金属薄膜層を積層するステップと、

15 燐酸、硝酸、酢酸の混酸により前記金属薄膜層をエッチングするステップと、

前記エッチングの後、さらに蔭酸によりエッチングして前記陽極薄膜層をパターンニングするステップと、

を含むことを特徴とする有機EL素子用電極基板の製造方法。

20 5 8. 請求の範囲第57項記載の有機EL素子用電極基板の製造方法において、

前記基材が、ガラス基板であることを特徴とする有機EL素子用電極基板の製造方法。

5 9. 有機電界発光層を駆動する電極と、基材と、を備えた有機EL素子用電極基板であって、前記電極が、5.6 eVを超える仕事関数を有する金属酸化物の陽極薄膜層、及び、金属細線からなる積層体である有機EL素子用電極基板を用いた有機EL素子において、

前記有機電界発光層と、

前記電極と対抗する陰極層と、

を含むことを特徴とする有機EL素子。

60. 有機電界発光層を駆動する電極と、
酸化インジウムを含む透明導電薄膜と、
金属細線と、
金属酸化物の薄膜層と
をこの順で基材上に積層した有機EL素子用基板であって、前記金属酸化物の薄膜層が5.6 eVより大きい仕事関数、及び $10E+4 \Omega \text{ cm}$ 以上の比抵抗を有することを特徴とする有機EL素子用電極基板。
61. 有機電界発光層を駆動する電極と、
金属細線と、
酸化インジウムを含む透明導電薄膜と、
金属酸化物の薄膜層と
をこの順で基材上に積層した有機EL素子用基板であって、前記金属酸化物の薄膜層が5.6 eVより大きい仕事関数、及び $10E+4 \Omega \text{ cm}$ 以上の比抵抗を有することを特徴とする有機EL素子用電極基板。
62. 前記金属酸化物の薄膜層の仕事関数が、 $10E+4 \Omega \text{ cm} \sim 10E+8 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求の範囲第60項又は請求の範囲第61項に記載の有機EL素子用電極基板。
63. 前記金属酸化物層の薄膜層の仕事関数が、5.8 eV以上であることを特徴とする請求の範囲第60項～請求の範囲第62項のいずれか1項に記載の有機EL素子用電極基板。
64. 前記金属酸化物が酸化亜鉛又は酸化スズの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求の範囲第60項～請求の範囲第63項のいずれか1項に記載の有機EL素子用電極基板。
65. 前記金属酸化物が少なくとも1種のランタノイド系酸化物を含むことを特徴とする請求の範囲第60項～請求の範囲第64項のいずれか1項に記載の有機EL素子用電極基板。
66. 前記ランタノイド系金属酸化物が、
酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム

、酸化テルビウムからなる群から選択される酸化物であることを特徴とする請求の範囲第60項～請求の範囲第65項のいずれか1項に記載の有機EL素子用電極基板。

67. 前記金属細線が、Ag、Al及びCuからなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第60項～請求の範囲第66項のいずれか1項に記載の有機EL素子用電極基板。
68. 前記金属細線が、仕事関数が5.0 eV以上である金属を含むことを特徴とする請求の範囲第60項～請求の範囲第67項のいずれか1項に記載の有機EL素子用電極基板。
69. 前記仕事関数5.0 eV以上の金属が、Au、Ir、Ni、Co、Pd、Ptからなる群より選択した1種又は2種以上の金属であることを特徴とする請求の範囲第68項記載の有機EL素子用電極基板。
70. 請求の範囲第60項～請求の範囲第69項に記載の有機EL素子用電極基板、陰極層及び有機電界発光層からなる有機EL素子。

図1

実施例	In / (In+Zn+Sn)	Zn / (In+Zn+Sn)	Sn / (In+Zn+Sn)	第三成分の元素M / (全メタル)	スパッタリングターゲット材の仕事関数(*)
1-1	0.93	0.17	0	Ce 0.03	5.61
1-2	0.93	0.17	0	Ce 0.06	
1-3	0.93	0.17	0	Sm 0.05	
1-4	0.93	0.17	0	Eu 0.10	
1-5	0.93	0.17	0	Bi 0.06	
1-6	0.89	0.06	0.05	Hf 0.05	
1-7	0.91	0	0.09	Ta 0.05	
1-8	0.91	0	0.09	Tb 0.05	
1-9	1.00	0	0	Ce 0.06	5.6
比較例					
1-1	0.83	0.17	0	—	4.75 5.22
1-2	0.91	0	0.09	—	
1-3	0	0	0	Ce 1	5.41

(*)仕事関数(理研計器製:AC-1)、単位 ev

図2

実施例	密度 g/cc	バルク抵抗率 ミリΩ cm	ガラス基板				フィルム基板		
			抵抗率*1	透明性*2	仕事関数*3	エッチング特性*4	抵抗率*1	透明性*2	仕事関数*3
1-1	6.62	2.3	960	89	5.72	◎	980	87	5.70
1-2	6.71	0.87	1850	90	6.03	◎	1890	89	5.93
1-3	6.76	1.03	750	88	5.82	◎	810	87	5.80
1-4	6.81	2.4	460	89	5.78	◎	610	88	5.73
1-5	6.93	0.82	880	87	5.63	◎	960	87	5.61
1-6	6.95	0.96	670	88	5.62	◎	750	88	5.60
1-7	6.92	0.72	540	89	6.20	◎	540	88	6.17
1-8	6.91	1.05	840	89	5.65	◎	860	88	5.61
1-9	6.78	2.8	1250	89	5.68	◎	1450	88	5.66
比較例									
1-1	6.65	2.5	380	89	5.22	◎	420	88	5.18
1-2	6.85	0.46	170	90	4.92	×	680	89	4.88
1-3	6.90	測定不可	測定不可	89	5.58	×	測定不可	88	5.55

*1: 四探針法(三菱油化製: ロレスタ)、単位: μΩ cm

*2: 550nmにおける透過率、単位: %

*3: 仕事関数(理研計器製: AC-1)、単位: eV

*4: エッチング特性は、各薄膜を稀酸水溶液と燐酸-酢酸-硝酸系混酸によりエッチングした後の残渣の有無で判定

◎: 残渣が全くない ○: 残渣なし △: 微量の残渣あり ×: 大量の残渣、もしくはエッチング不可

測定不可: 抵抗率 > MΩ・cm

図3

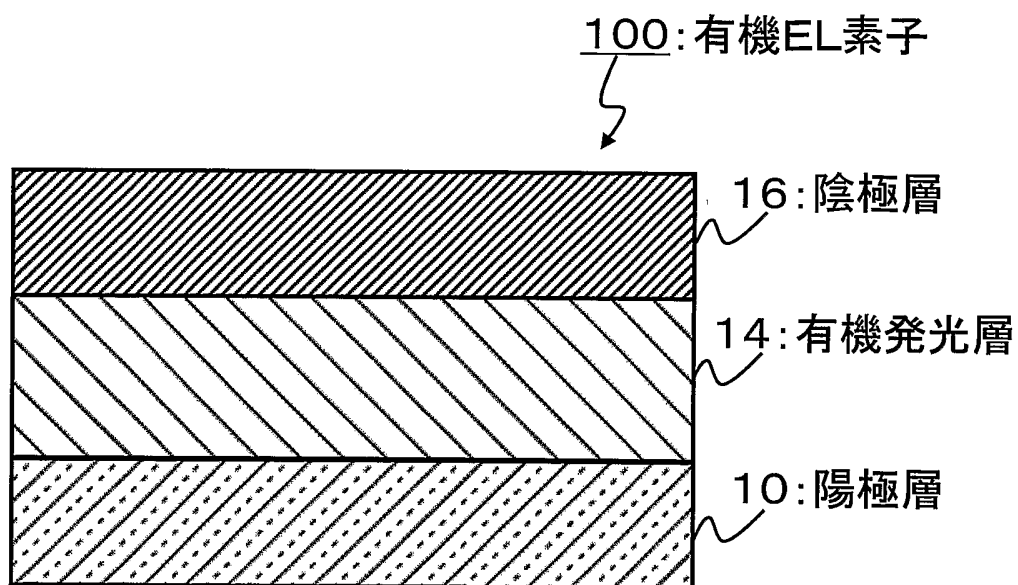


図4

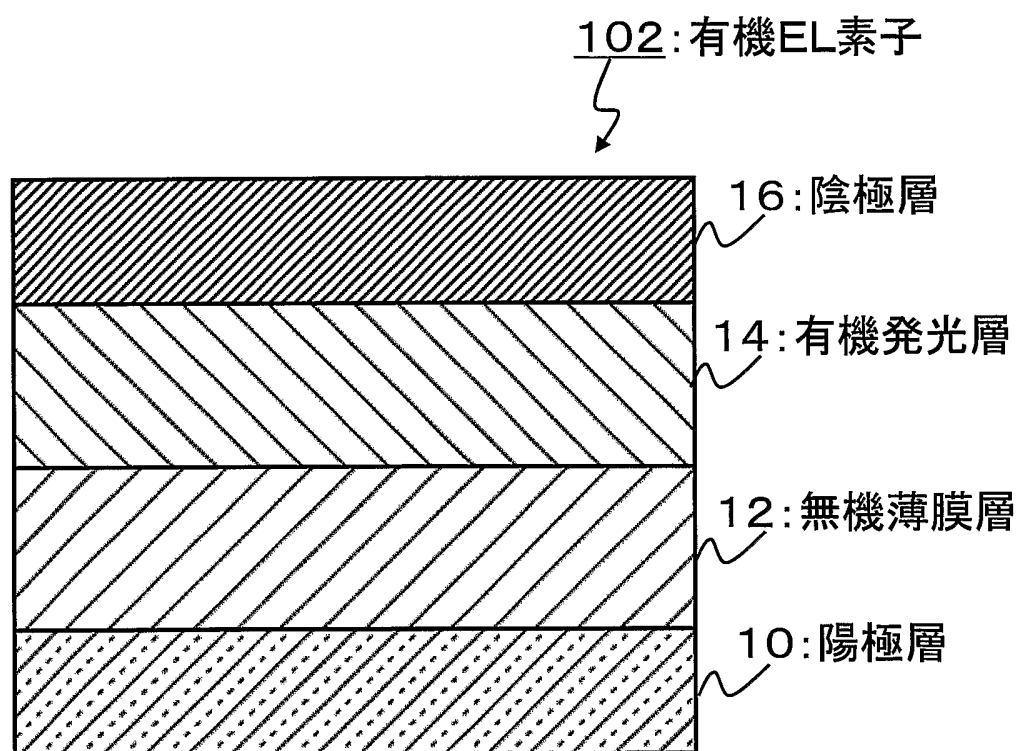


図5

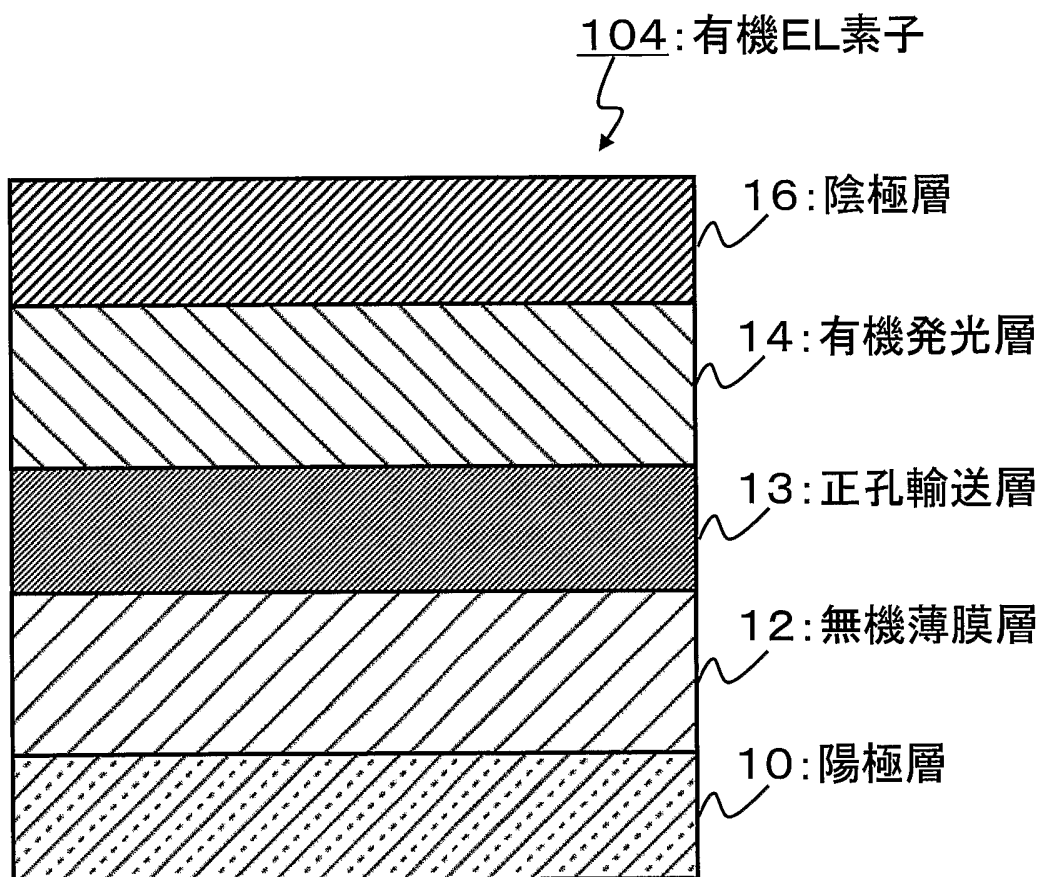


図6

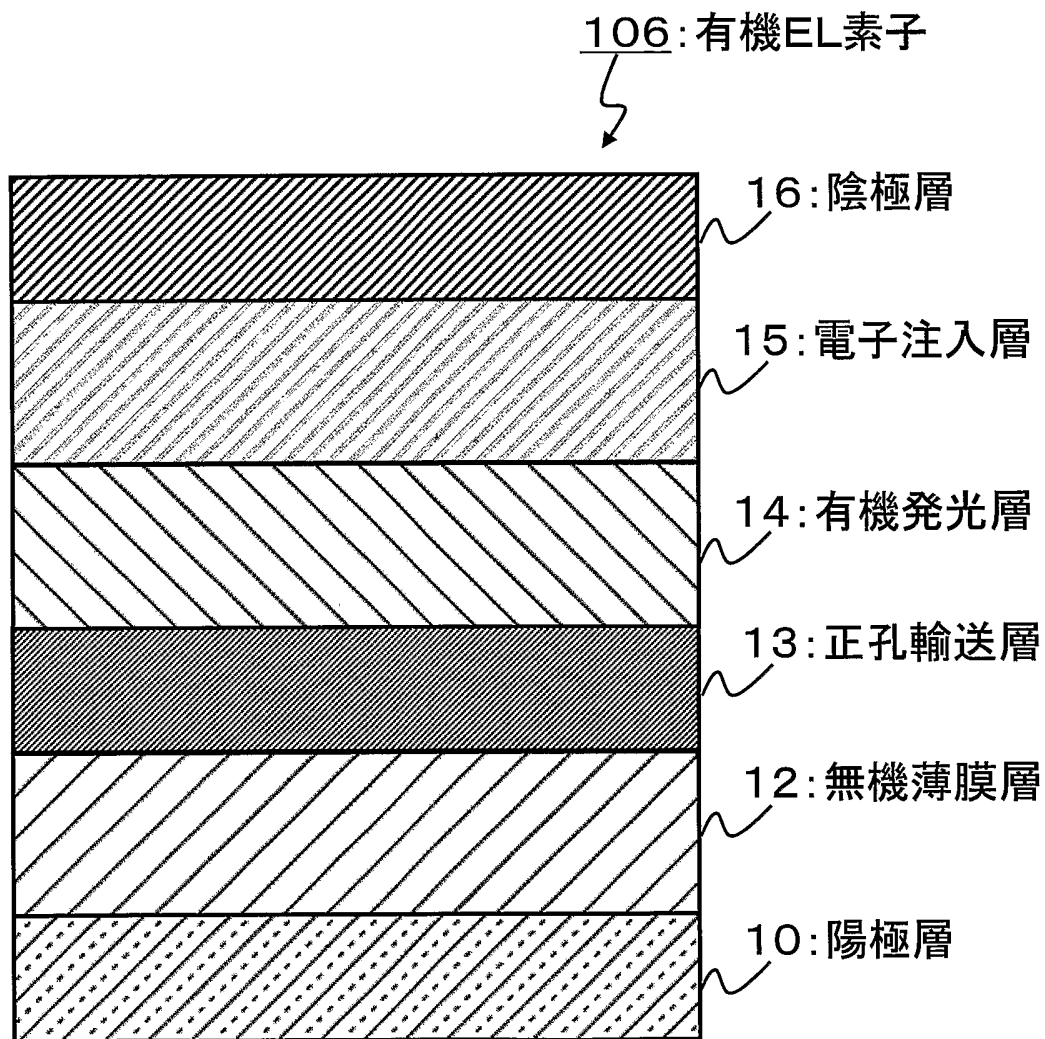


図7

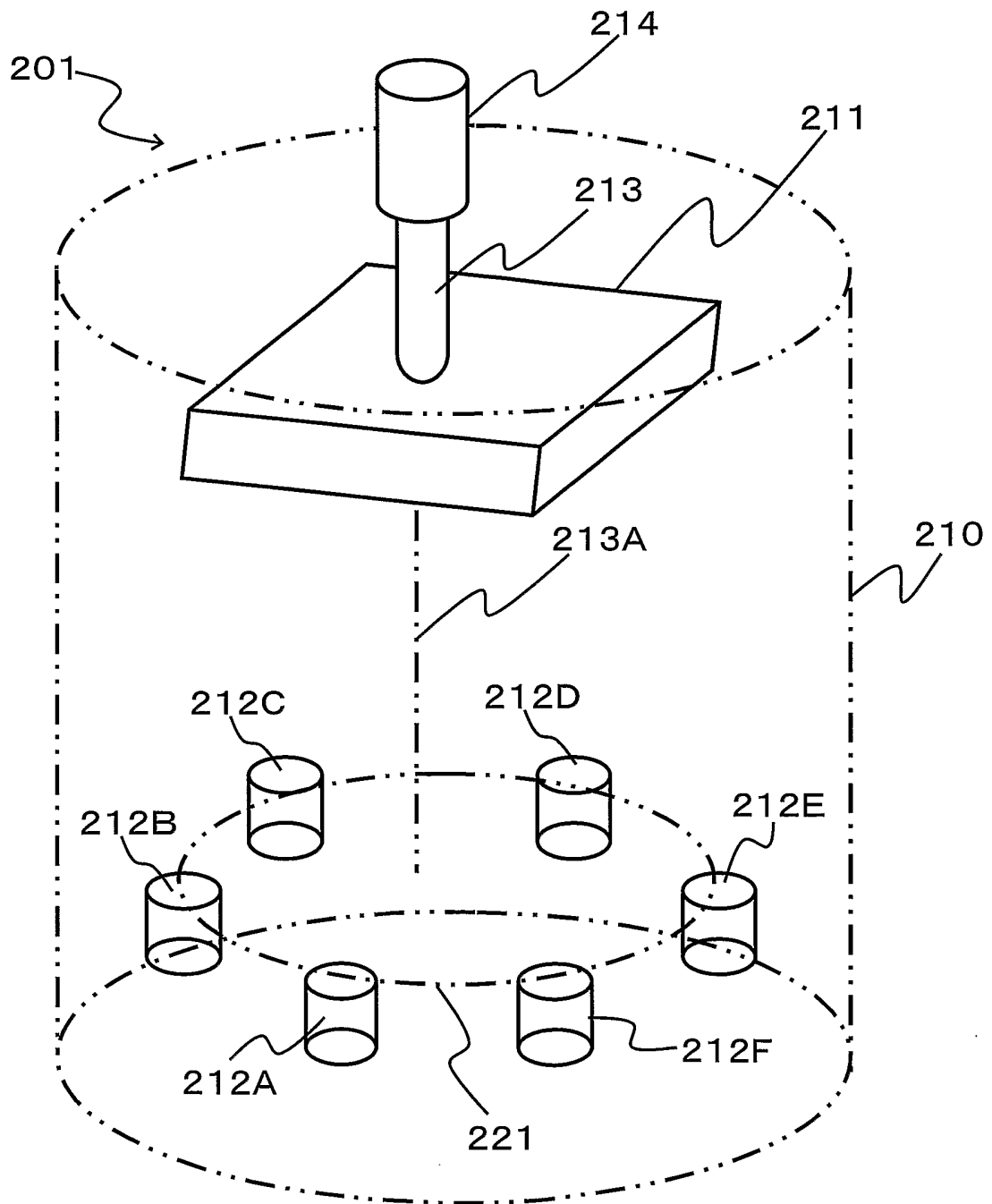


図8

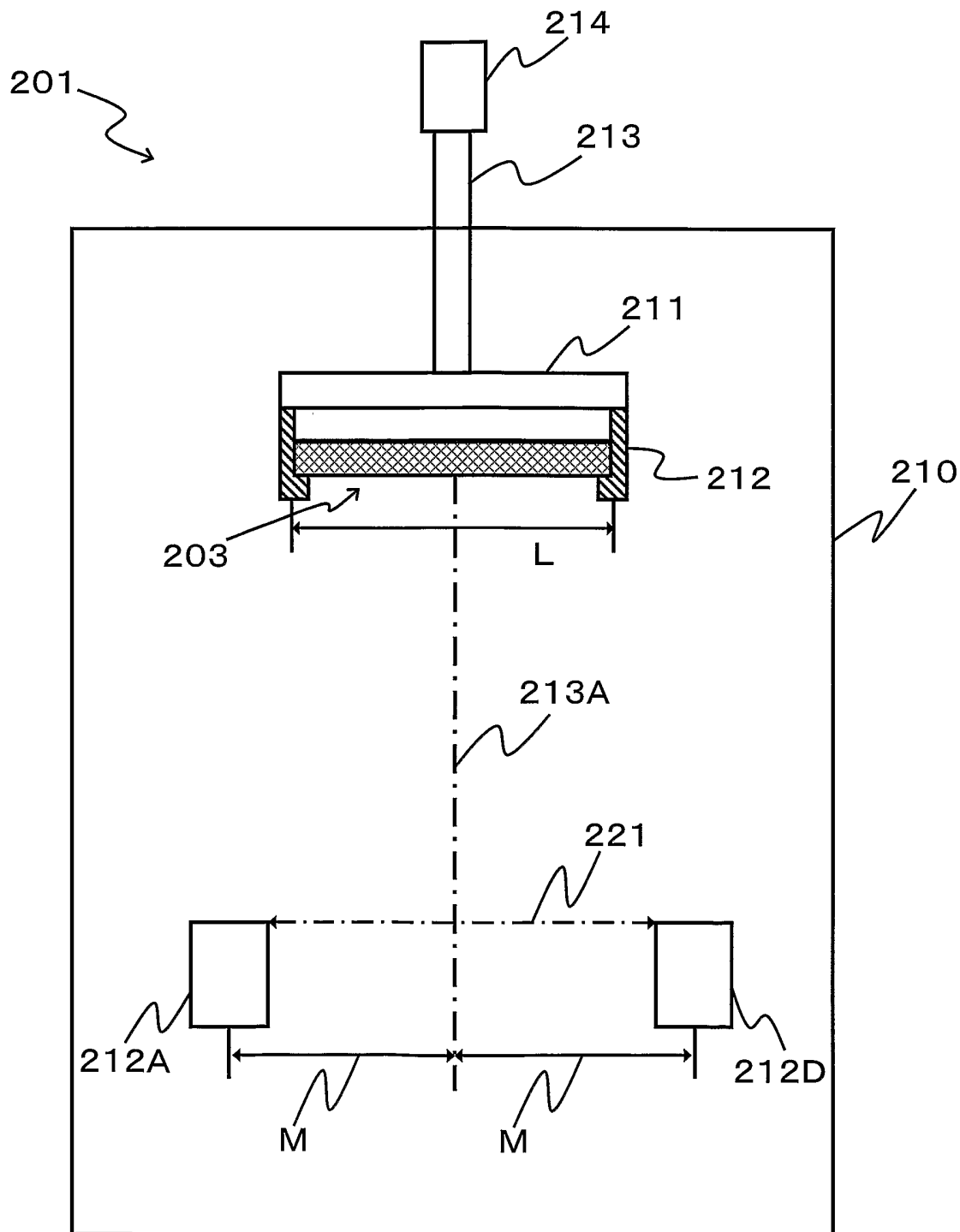


図9

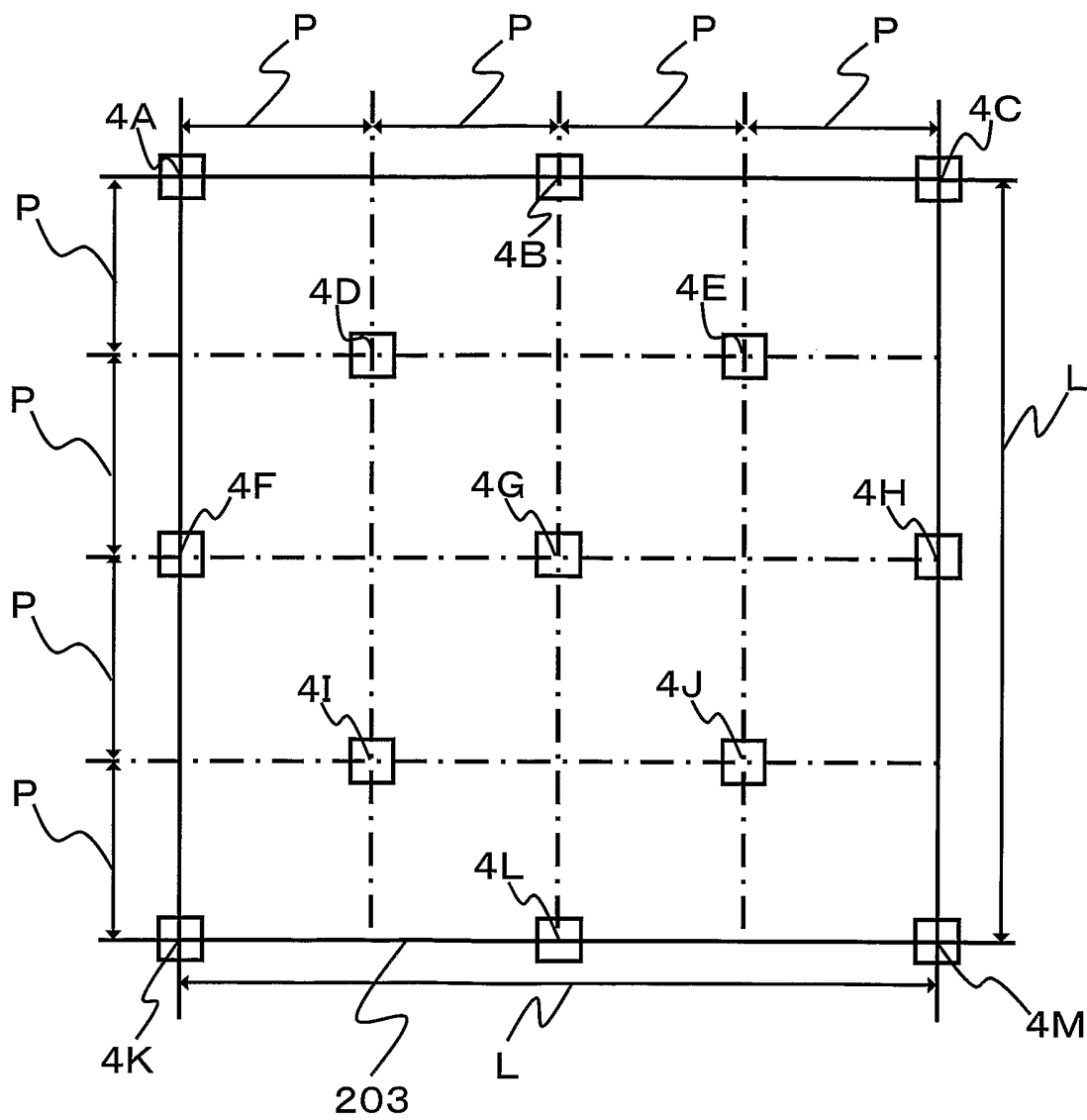


図10

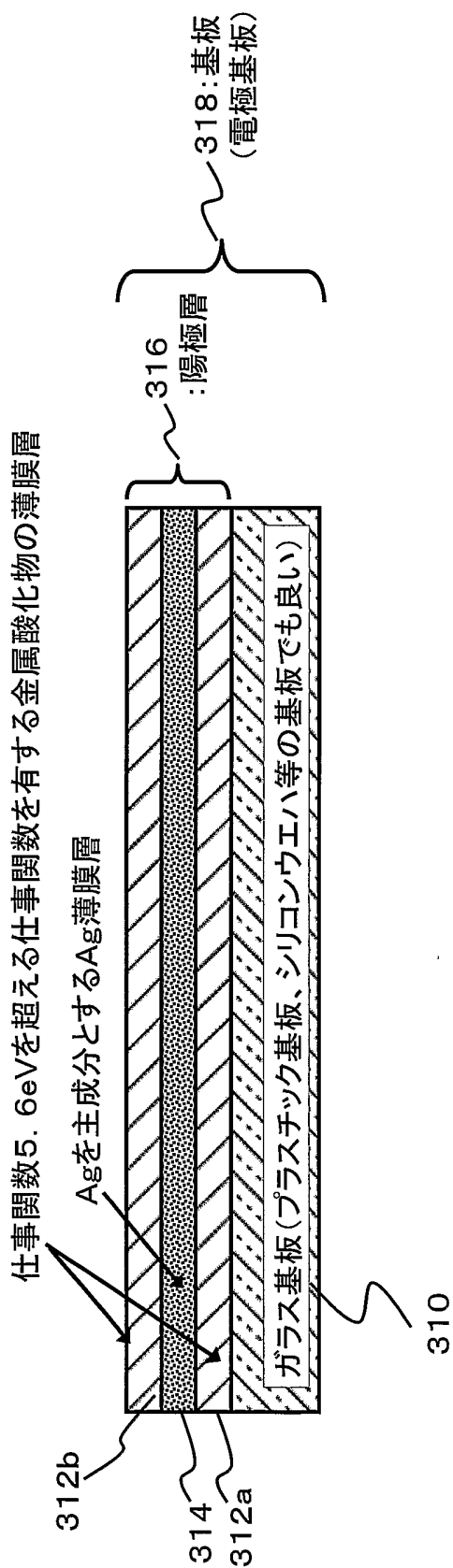


図11

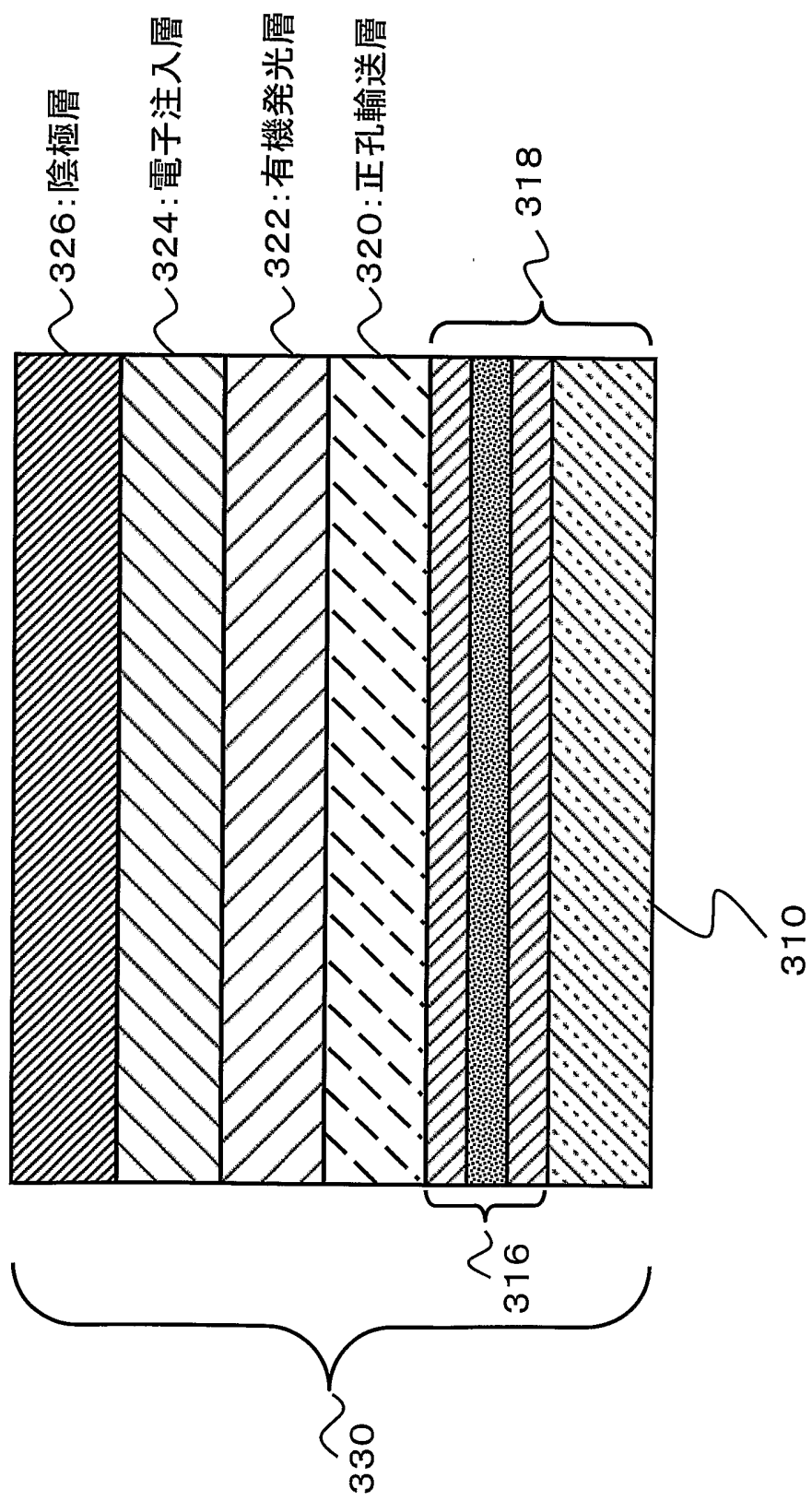


図12

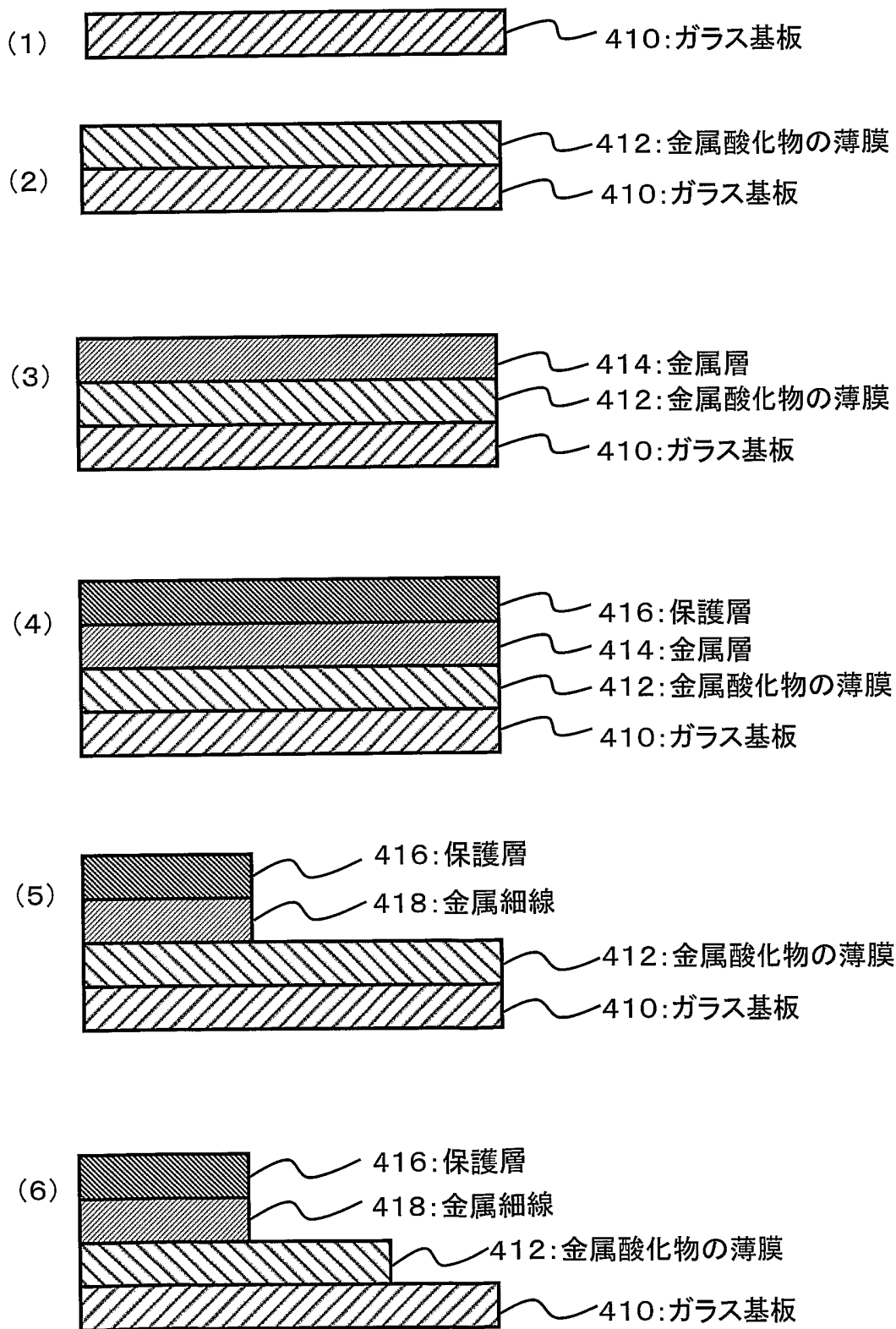


図13

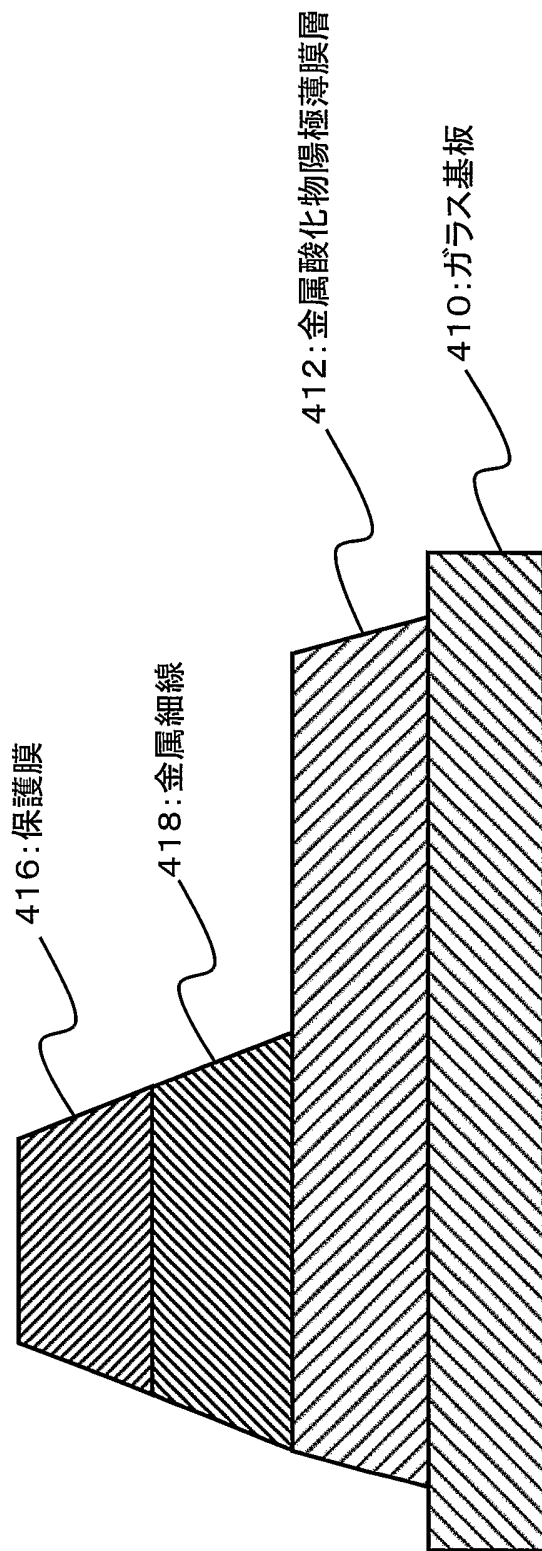


図14

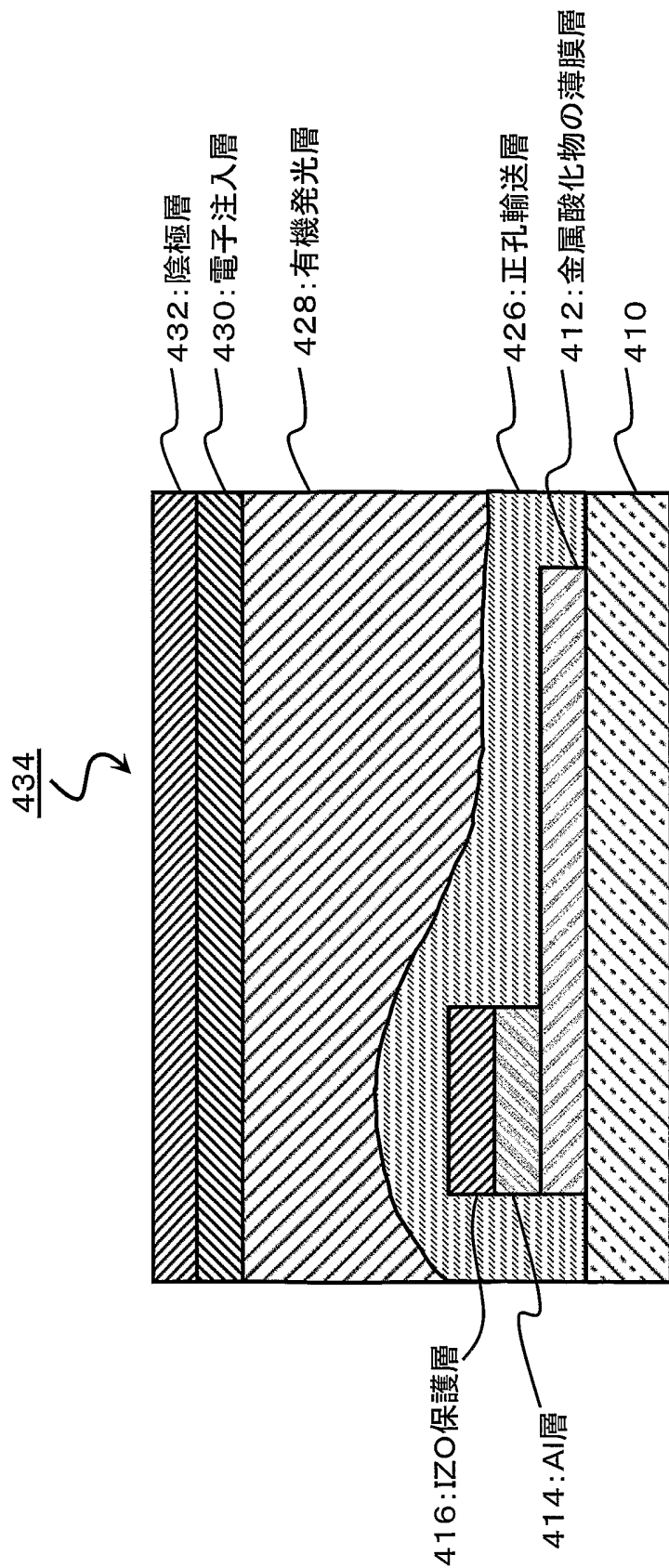


図15

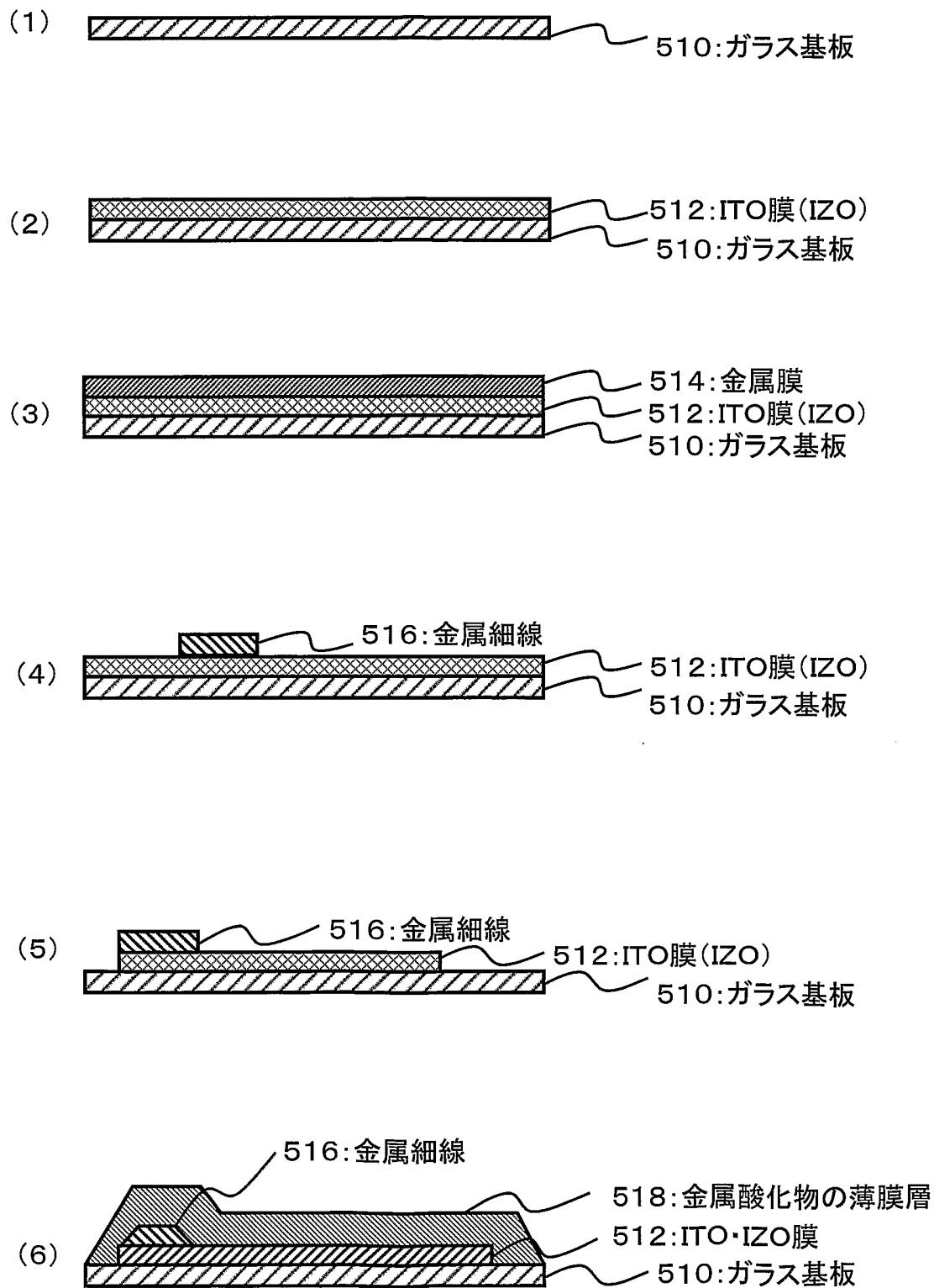


図16

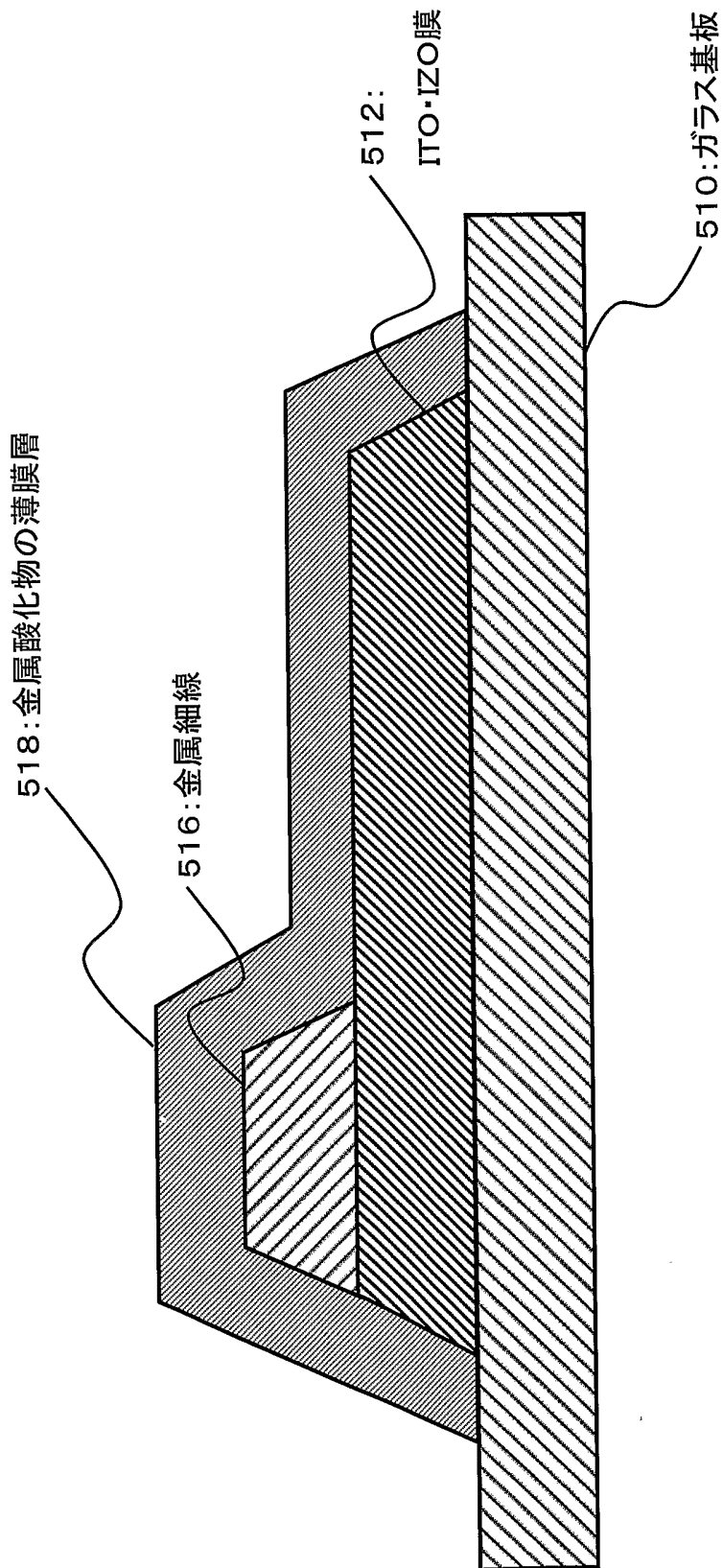


図17

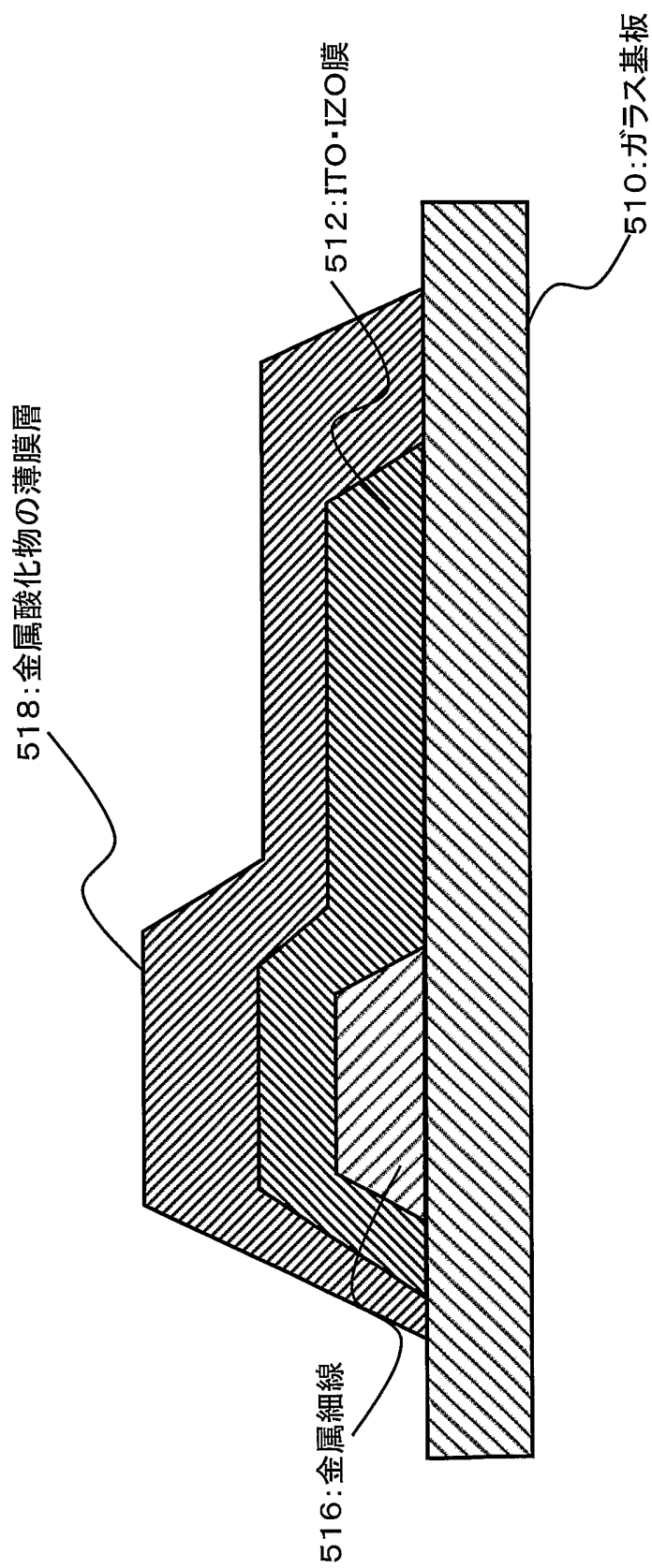
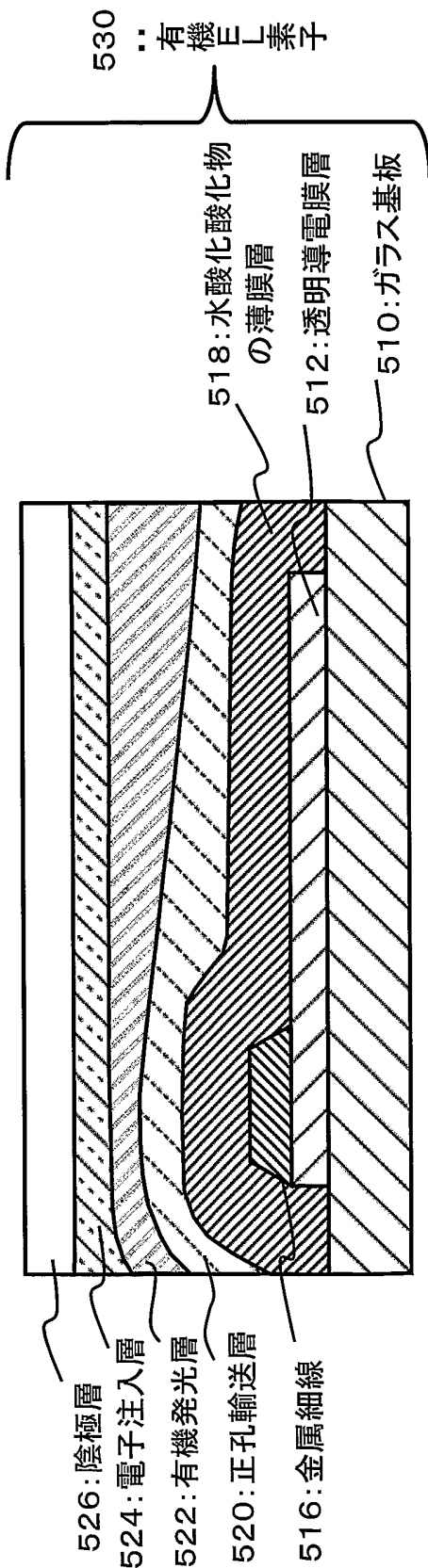
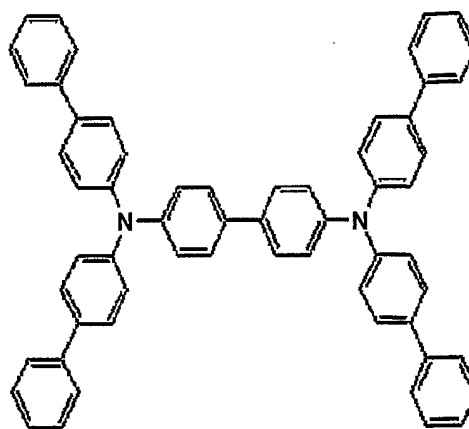


図18

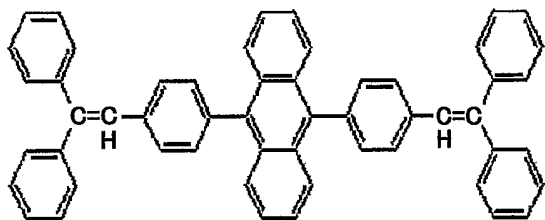


100 / 109

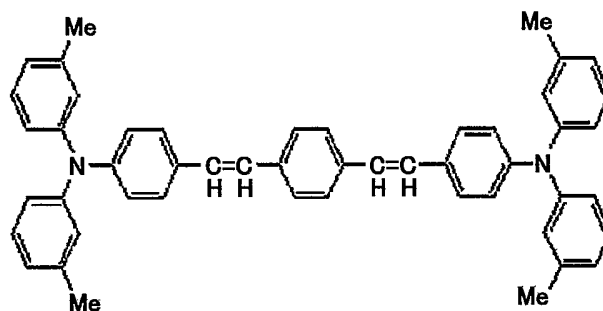
図19



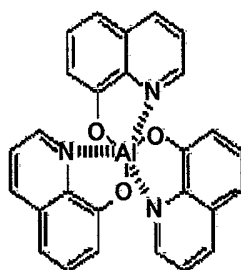
TBDB



DPVDPAN



D1



Alq

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C14/34, C04B35/01, H05B33/28, 33/22, 33/14, H01B5/14

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 C23C14/00-14/58, C04B35/01, H05B33/28, 33/22, 33/14,
H01B5/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L[IC=C23C-014/34 and H05B-033/28 and work(W) function]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 97/01853 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 16 January, 1997 (16.01.97), Description; page 8, lines 6 to 17; page 16, lines 5 to 17 & JP 9-150477 A Claim 1; Par. No. [0024]	1-14 15-70
X	JP 9-161542 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 20 June, 1997 (20.06.97), Claims 1, 2; Par. No. [0026] (Family: none)	1-10, 13, 14
X	JP 3-15106 A (Tosoh Corp.), 23 January, 1991 (23.01.91), Claims; tables 1, 2 (Family: none)	1-7, 13, 14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 August, 2003 (26.08.03)	Date of mailing of the international search report 09 September, 2003 (09.09.03)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06539

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4497700 A (Flachglas Aktiengesellschaft), 05 February, 1985 (05.02.85), Claims & EP 120408 A2 & JP 59-184745 A Claims 3, 4	1-7, 13, 14
P, X	JP 2003-68470 A (Sony Corp.), 07 March, 2003 (07.03.03), Claims; Par. Nos. [0023], [0030] to [0032]; Figs. 1 to 5 (Family: none)	15-33
Y	JP 2002-110365 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims 1 to 3; Par. No. [0026] (Family: none)	34-70
Y	WO 00/67531 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 09 November, 2000 (09.11.00), Description; pages 8 to 23; claims; Figs. 1 to 8 EP 1111967 A1 & US 2001/9351 A1	15-70
Y	JP 2000-48966 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 18 February, 2000 (18.02.00), Claims; Par. Nos. [0005], [0013], [0018] (Family: none)	15-70
Y	US 5399936 A (Pioneer Electronic Corp.), 21 March, 1995 (21.03.95), Claims; columns 3 to 4; Figs. 11, 13 & JP 5-307997 A Claims; Par. No. [0009]; Fig. 11	49-70
A	JP 2001-176670 A (Yoshio TANIGUCHI), 29 June, 2001 (29.06.01), Claim 1; Par. No. [0013] (Family: none)	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06539

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-3, 8-14 are directed to a sputtering target.

Claims 4-7, 13, 14 are directed to a sintered body.

The technical feature common to claims 15-33 is the composition of an electrode layer, the technical feature common to claims 34-48 is a multilayer electrode of a metal oxide thin-film layer and a thin-film layer largely containing Ag, the technical feature common to claims 49-59 is a multilayer electrode composed of a metal oxide anode thin-film layer and a metal fine wire, the technical feature of claims 60-70 is an electrode substrate for an organic EL device where an electrode for driving an organic electric field luminous layer, a transparent conductive thin (Continued to extra sheet.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06539

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

film, a metal fine wire, and a metal oxide thin-film layer are formed.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/34, C04B35/01
H05B33/28, 33/22, 33/14, H01B5/14

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 C23C14/00-14/58, C04B35/01
H05B33/28, 33/22, 33/14, H01B5/14

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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003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)
WPI/L [IC=C23C-014/34 and H05B-033/28 and work(W)function]

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
X Y	WO 97/01853 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD) 1997. 01. 16, 明細書第8頁第6-17行, 第16頁第5-17行& JP 9-150477 A 請求項1, 段落番号24	1-14 15-70
X	JP 9-161542 A (出光興産株式会社) 1997. 06. 20, 請求項1, 2, 段落番号26 (ファミリーなし)	1-10, 13, 14
X	JP 3-15106 A (東ソー株式会社)	1-7, 13, 14

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 26. 08. 03

国際調査報告の発送日 09.09.03

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)
瀬良 聡機  4G 9046
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
	1991.01.23, 特許請求の範囲, 表1, 表2 (ファミリーなし)	
X	US 4497700 A (Flachglas Aktiengesellschaft) 1985.02.05, claims & EP 120408 A2 & JP 59-184745 A 特許請求の範囲第3, 4項	1-7, 13, 14
PX	JP 2003-68470 A (ソニー株式会社) 2003.03.07, 特許請求の範囲, 段落番号23, 30-32, 図1-5 (ファミリーなし)	15-33
Y	JP 2002-110365 A (出光興産株式会社) 2002.04.12, 請求項1-3, 段落番号26 (ファミリーなし)	34-70
Y	WO 00/67531 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD) 2000.11.09, 明細書第8頁-第23頁, 請求の範囲, 第1-8図 & EP 1111967 A1 & US 2001/9351 A1	15-70
Y	JP 2000-48966 A (出光興産株式会社) 2000.02.18, 特許請求の範囲, 段落番号5, 13, 18 (ファミリーなし)	15-70
Y	US 5399936 A (Pioneer Electronic Corporation) 1995.03.21, claims, 第3-4欄, 図11, 13 & JP 5-307997 A 特許請求の範囲, 段落番号9, 図11	49-70
A	JP 2001-176670 A (谷口 彬雄) 2001.06.29, 請求項1, 段落番号13 (ファミリーなし)	18

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 1.7条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-3, 8-14は、スパッタリングターゲットに関するものである。

請求の範囲4-7, 13, 14は焼結体に関するものである。

また、請求の範囲15-33は、電極層の組成に技術的特徴があり、請求の範囲34-48は、金属酸化物薄膜層とAgを主成分とする薄膜層との積層体電極に技術的特徴を有し、請求の範囲49-59は、金属酸化物陽極薄膜層と金属細線との積層体電極に技術的特徴を有し、請求の範囲60-70は、有機電界発光層を駆動する電極、透明導電薄膜、金属細線、金属酸化物薄膜層の積層された有機EL素子用電極基板に技術的特徴を有する。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。