

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-162633

(P2016-162633A)

(43) 公開日 平成28年9月5日(2016.9.5)

|                             |            |             |
|-----------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I        | テーマコード (参考) |
| <b>H05B 33/28 (2006.01)</b> | H05B 33/28 | 3K107       |
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b> | H05B 33/14 | 4F100       |
| <b>B32B 15/08 (2006.01)</b> | B32B 15/08 |             |
| <b>H05B 33/02 (2006.01)</b> | H05B 33/02 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

|           |                            |          |                                   |
|-----------|----------------------------|----------|-----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2015-41457 (P2015-41457) | (71) 出願人 | 000003193                         |
| (22) 出願日  | 平成27年3月3日 (2015.3.3)       |          | 凸版印刷株式会社                          |
|           |                            |          | 東京都台東区台東1丁目5番1号                   |
|           |                            | (74) 代理人 | 100105854                         |
|           |                            |          | 弁理士 廣瀬 一                          |
|           |                            | (74) 代理人 | 100116012                         |
|           |                            |          | 弁理士 宮坂 徹                          |
|           |                            | (72) 発明者 | 増岡 宏一                             |
|           |                            |          | 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内         |
|           |                            | Fターム(参考) | 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC33    |
|           |                            |          | DD02 DD22 DD24 DD44X DD47X        |
|           |                            |          | FF06 FF15                         |
|           |                            |          | 4F100 AB01B AK01A BA03 BA07 BA10A |
|           |                            |          | BA10C DC21B GB41 JG01C JN01A      |
|           |                            |          | JN01C YY00B YY00C                 |

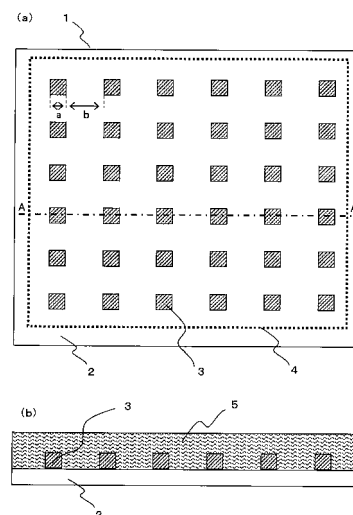
(54) 【発明の名称】 透明電極、及び有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57) 【要約】

【課題】金属層3により阻害される外観を解決可能な透明電極1、その透明電極1を備えた有機EL素子を提供する。

【解決手段】透明電極1は、透明基材2と、前記透明基材2上に、島状に間隔bを開けて配置され各島の大きさaが1μm以上100μm以下の範囲内で形成された金属層3と、前記金属層3を覆うように前記透明基材2上に形成された透明導電層5と、を有する。有機エレクトロルミネッセンス素子は前記透明電極1を備える。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透明基材と、前記透明基材上に、間隔を開けて配置された複数の島から構成されると共に各島の大きさが  $1\ \mu\text{m}$  以上  $100\ \mu\text{m}$  以下の金属層と、

前記金属層を覆うように前記透明基材上に形成された透明導電層と、を有することを特徴とする透明電極。

## 【請求項 2】

前記金属層の各島の配置間隔は、 $50\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1 に記載した透明電極。

## 【請求項 3】

前記金属層は、厚さが  $10\ \text{nm}$  以上  $1\ \mu\text{m}$  以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の透明電極。

## 【請求項 4】

前記金属層の各島の平面図形は、多角形または円形の中からいずれかひとつに限定し形成することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

## 【請求項 5】

前記島の配置は、ランダムに配置されていることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

## 【請求項 6】

前記金属層の導電率は、前記透明導電層の導電率以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

## 【請求項 7】

前記透明電極は、光の透過性が  $50\%$  以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の透明電極。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 請求項 7 のうちいずれか 1 項に記載した透明電極を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、透明電極、及び透明電極を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、塗布や印刷法を用いた透明電極の製造方法に好適な透明電極及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、液晶表示素子 (LCD) に続く次世代表示デバイスとして、有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、「有機 EL 素子」とも呼称する) 等、自発光素子を二次元配列した発光素子型の表示パネルを備えた発光素子の研究開発が行われている。

有機 EL 素子は、陽極と、陰極と、これらの一対の電極間に形成される有機 EL 層 (発光機能層) とを備える。有機 EL 層 (発光機能層) は、例えば、有機発光層、正孔注入層等を有する。そして、有機 EL 素子は、有機 EL 層中の有機発光層において正孔と電子が再結合することによって発生するエネルギーにより発光する。

## 【0003】

このような有機 EL 素子の光を取り出す側の透明電極としては、一般には、錫ドーパ酸化インジウム (Indium Tin Oxide: ITO) や、亜鉛ドーパ酸化インジウム (Indium Zinc Oxide: IZO) 等を用いて形成される。しかし、この透明電極は、低抵抗を得るためには、厚く均一な膜を形成しなければならない。このため、光透過率の減少、価格の高騰、形成プロセスにおける高温処理の手間等が発生するため、特に、フィルム上での低抵抗化には限界があった (例えば、特許文献 1 を参照)

10

20

30

40

50

。

【 0 0 0 4 】

そのため、近年では、ITOを用いない透明電極の技術が開示されており、例えば、一様な網目状、櫛形、または、グリッド型等の金属及び合金のうち少なくとも一方の細線構造部を配置した導電性面を作製し、その上に、例えば、導電性高分子材料を適当な溶媒に溶解または分散したインクを、塗布法や印刷法を用いて透明導電層を形成することによって、低抵抗な透明電極を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献2や特許文献3を参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 0 - 1 6 2 9 6 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 3 0 2 5 0 8 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 9 3 1 2 3 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

ところで、上述する細線構造を有した金属層と透明導電層を組み合わせる透明電極を採用した有機EL素子は、金属層の大きさや形状によっては、金属細線が視認され易く、外観を阻害する恐れがある。

20

本発明は、このような問題を解決しようとするものであり、金属層により阻害される外観を解決可能な透明電極、その透明電極を備えた有機EL素子を提供することを目的としている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

課題を解決するために、本発明の一態様である透明電極は、透明基材と、前記透明基材上に、間隔を開けて配置された複数の島から構成されると共に各島の幅が1 μm以上100 μm以下の金属層と、前記金属層を覆うように前記透明基材上に形成された透明導電層と、を有することを特徴とする。

また、本発明の一態様である有機エレクトロルミネッセンス素子は、本発明の一態様である透明電極を備えることを特徴とする。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明においては、金属層を島状の配置構造とし、さらにその各島の大きさを人間の視覚限界を考慮した範囲で選択することで、外観を改善することが可能となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本発明の第一実施形態に係る透明電極の構成を示す図であって、( a ) は平面図で、( b ) は図 1 ( a ) における A - A ' 線の断面図である。

【 図 2 】 本発明の第一実施形態に係る他の透明電極の構成の平面図を示す。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

以下、この発明の実施形態について図面を参照して説明する。

ここで、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なる。また、以下に示す実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、本発明の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造等が下記のものに特定するものでない。本発明の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

【 0 0 1 1 】

< 透明電極 1 の構成 >

50

本実施形態の透明電極 1 は、図 1 に示すように、透明基材 2 と、島状に配置された金属層 3 と透明導電層 5 とを備えている。

本実施形態の透明電極 1 は、有機 EL 素子に用いた場合に輝度を向上させる観点から、透明電極 1 の導電性面の表面抵抗率は  $0.01 \Omega / \square$  以上、 $100 \Omega / \square$  以下であることが好ましく、さらに好ましくは  $0.1 \Omega / \square$  以上、 $10 \Omega / \square$  以下である。

#### 【0012】

本実施形態の透明電極 1 は、LCD、エレクトロルミネッセンス素子、プラズマディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、太陽電池、タッチパネルなどの透明電極 1、電子ペーパーならびに電磁波遮蔽材などに用いることが出来るが、導電性、透明性に優れ、また平滑性も高いため、有機 EL 素子に用いることが好ましい。

10

#### 【0013】

(透明基材 2)

透明基材 2 は、例えば、プラスチックフィルム、プラスチック板、ガラスなどから構成される。

プラスチックフィルム及びプラスチック板の原料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン、EVA などのポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリサルホン (PSF)、ポリエーテルサルホン (PES)、ポリカーボネート (PC)、ポリアミド、ポリイミド、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース (TAC) などを用いることができる。

20

#### 【0014】

透明基材 2 は、表面平滑性に優れているものが好ましい。その表面の平滑性は、算術平均粗さ  $R_a$  が  $5 \text{ nm}$  以下且つ最大高さ  $R_y$  が  $50 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、さらに好ましくは算術平均粗さ  $R_a$  が  $1 \text{ nm}$  以下かつ  $R_y$  が  $20 \text{ nm}$  以下である。ここで、表面の平滑性は、原子間力顕微鏡 (AFM) 等による測定から算出することができる。

透明基材 2 の表面の平滑性は、熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂等の下塗り層を付与して平滑化してもよいし、研磨などの機械加工によって平滑にすることもできる。また、高分子層の塗布、接着性を向上させるため、コロナ、プラズマ、UV / オゾンによる表面処理をしてもよい。

30

#### 【0015】

また、大気中の酸素、水分を遮断する目的でガスバリア層を設けるのが好ましい。ガスバリア層の形成材料としては、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物、金属窒化物が使用できる。これらの材料は、水蒸気バリア機能のほかに酸素バリア機能も有する。特に、バリア性、耐溶剤性、透明性が良好な窒化シリコン、酸化窒化シリコンが好ましい。また、ガスバリア層は必要に応じて多層構成にすることも可能である。その場合、無機層のみで構成してもよいし、無機層と有機層で構成してもよい。ガスバリア層の形成方法は、材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法を用いることができる。また、ガスバリア層の厚さに関しては特に限定されないが、典型的には 1 層あたり  $5 \text{ nm}$  以上  $500 \text{ nm}$  以下の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは 1 層あたり  $10 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下である。ガスバリア層は透明基材 2 の少なくとも一方の面に設けられ、両面に設けられるのが好ましい。

40

#### 【0016】

(金属層 3)

金属層 3 としては、電気抵抗が低いことが好ましく、その材料は例えば  $107 \text{ S / cm}$  以上の電気伝導度を有する材料が使用される。かかる導電材料の具体例としては、アルミニウム、銀、クロミニウム、金、銅、タンタル、モリブデン等の金属および / またはその合金を挙げることができる。これらの中でも、電気導電度の高さ、および材料のハンドリングの容易さの観点から、アルミニウム、クロミニウム、銅、銀およびその合金が好まし

50

い。

【0017】

本実施形態の金属層3は、上述の導電材料を、透明基材2の表面に対して島状に所定間隔を開けて配置することで構成する。

配置条件としては、人間の視覚限界を考慮させて決定する。

すなわち、空間周波数と視覚特性の関係から、視認距離が30cmの場合に、人間の目は基本的に300(84.7 $\mu$ m)~400(63.5 $\mu$ m)dpi以上の解像度を区別できないとされている。このため、金属層3が視認されない条件として、金属層3を構成する島の大きさaが100 $\mu$ m以下を選択することが好ましい。ここで、視認距離は30cmより遠い場合もあるため、前記視覚限界の範囲よりやや大きめのサイズ(大きさa)を選択している。

10

【0018】

金属層3の各島の平面図形は、多角形または円形であれば、いずれの図形を選択しても構わない。但し、選択する平面図形はひとつに限定することが好ましい。これは2種類以上の形が隣接して存在すると、金属層3が視認されやすくなる恐れがあるためである。また、各島の平面図形は、正多角形などの異方性が小さい対称な図形形状が好ましい。

ここで、島の大きさaとは、例えば、平面図形(平面形状)が長方形形状の場合には、長辺の長さとする。島の平面図形が多角形形状の場合、その重心点を通り一番長い長さを大きさaとする。また島の平面図形が円形の場合には、その直径を大きさaとする。

20

【0019】

又は、島間の間隔bが短い側(図1(a)及び図2では上下方向)の島の並び方向に対し直交する方向での長さを、島の大きさaと定義しても良い。

逆に、透過領域となる島同士の間隔bは、視認されるべき条件として、50 $\mu$ m以上を選択することが好ましい。この際は、30cmよりも近づいて視認する場合があるため、視覚限界よりもやや小さめの間隔を選択している。

また、金属層3の島の大きさaの下限値は、後述するプロセスにおいて、技術的な精度を考慮して、1 $\mu$ mとすることが好ましい。

【0020】

これより、金属層3の各島の大きさaを1 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下とし、島同士の配置間隔bを50 $\mu$ m以上の範囲を選択する。島同士の配置間隔bの上限は、光の透過率や透明電極1を採用する素子で要求される性能から限定される。

30

金属層3の高さ(厚さ)は所望の導電性に応じて決めればよいが、0.01 $\mu$ m以上、10 $\mu$ m以下が好ましく、さらに好ましくは0.1 $\mu$ m以上、1 $\mu$ m以下である。また、金属層3は必要に応じて多層構成にすることも可能である。その場合、同一導電材料のみで構成してもよいし、異なる導電材料で構成してもよい。

【0021】

ここで、金属層3を配置することで、光の透過率が減少するが、減少は出来るだけ小さいことが重要で、島同士の間隔bを狭くしすぎたり、島の大きさaを大きく取りすぎたりすることなく、光の透過率は50%以上を確保することが好ましく、さらに好ましくは80%以上とすることが重要である。

40

金属層3の配置の仕方は、前記条件が含まれていれば、自由に配置してよい。但し、図1に示すように、秩序よく配列した場合、選択する金属層3の島のサイズ(大きさa)や配置間隔bおよび視認距離により、線状に視認される可能性がある。このため、図2に示すように、金属層3の配置をランダムに構成することで、より金属層3を視認しづらいレイアウトを選択してもよい。

【0022】

(透明導電層5の構成)

次に、透明導電層5の詳細な構成について説明する。

透明導電層5は、塗布法により形成する。

透明導電層5を形成する溶液は、透明導電層5となる材料と溶媒とを含む。

50

透明導電層 5 の材料は、導電性を示す高分子化合物を含むことが好ましい。高分子化合物は、ドーパントを含有していてもよい。高分子化合物の導電性は、導電率で  $10^{-5}$  以上  $10^5$  S / cm 以下の範囲内であり、好ましくは  $10^{-3}$  以上  $10^5$  S / cm 以下の範囲内である。また、透明導電層 5 は、実質的に導電性を示す高分子化合物から成ることが好ましい。

#### 【0023】

透明導電層 5 を構成する材料としては、例えば、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等を用いることが可能である。ドーパントとしては、公知のドーパントを用いることが可能であり、その例としては、ポリスチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{SbF}_5$  等のルイス酸が挙げられる。また、導電性を示す高分子化合物は、ドーパントが高分子化合物に直接結合した自己ドーブ型の高分子化合物であってもよい。

10

#### 【0024】

また、透明導電層 5 は、ポリチオフェン及びポリチオフェンのうち少なくとも一方の誘導体を含んで構成されることが好ましく、実質的には、ポリチオフェン及びポリチオフェンのうち少なくとも一方の誘導体から成ることが好ましい。なお、ポリチオフェン及びポリチオフェンのうち少なくとも一方の誘導体は、ドーパントを含有していてもよい。

ポリチオフェン、ポリチオフェンの誘導体、または、ポリチオフェンとポリチオフェンの誘導体との混合物は、水及びアルコール等の水系溶媒に溶解、もしくは分散しやすいため、塗布法に用いられる塗布液の溶質として、好適に用いられる。また、これらは、導電性が高く、電極材料として好適に用いられる。さらに、これらは、HOMOエネルギーが 5.0 eV 程度であり、通常の有機 EL 素子に用いられる有機発光層の HOMO エネルギーとの差が 1 eV 程度と低く、有機発光層に正孔を効率的に注入することが可能であるため、特に、陽極の材料として好適に用いることが可能である。また、これらは、透明性が高く、有機 EL 素子の発光取り出し側の電極として好適に用いられる。

20

#### 【0025】

また、透明導電層 5 は、ポリアニリン及びポリアニリンのうち少なくとも一方の誘導体を含んで構成されることが好ましく、実質的には、ポリアニリン及びポリアニリンのうち少なくとも一方の誘導体から成ることが好ましい。なお、ポリアニリン及びポリアニリンのうち少なくとも一方の誘導体は、ドーパントを含有していてもよい。

30

ポリアニリン及びポリアニリンのうち少なくとも一方の誘導体は、導電性及び安定性に優れるために、電極材料として好適に用いられる。また、透明性が高く、有機 EL 素子の発光取り出し側の電極として好適に用いられる。

#### 【0026】

膜厚は、所望の導電性に応じて決めればよいが、好ましくは透明電極 1 が高い平滑性を得られるように選択するとよい。理由として、透明電極 1 が凹凸のある表面形状である場合に、有機 EL 素子と組合せると、不均一な表面形状の影響を受けて、発光ムラや陰極層とのショート欠陥が発生する恐れがある。そのため、図 1 の (b) の様に、透明導電層 5 は金属層 3 の膜厚と同等以上であることが好ましい。

40

#### 【0027】

##### (透明電極 1 の製造方法)

以下、透明電極 1 の製造方法について、図 1 及び図 2 を用いて説明する。

透明電極 1 は、透明基材 2 上に、金属層 3、透明導電層 5 を、この順に形成して製造する。すなわち、透明電極 1 の製造方法は、金属層 3 を形成する金属層 3 形成工程と、透明導電層 5 を形成する透明導電層形成工程とを含む。

#### 【0028】

##### (金属層工程)

金属層 3 を形成する方法としては、特に制限はなく、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、または、金属薄膜を熱圧縮するラミネート法等により、金属層 3 の構成材料から成る膜を形成した後に、フォトリジストを用いたエッチング法に

50

より前述したパターンを形成する方法を用いることが可能である。

【0029】

また、金属層3を形成する方法としては、例えば、金属層3となる材料を含む溶液からの成膜を用いることが可能である。この場合、溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、金属層3となる材料を溶解させるものであれば、特に制限はない。また、溶液からの成膜方法としては、例えば、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、スリットコート法、インクジェットプリント法、ノズルプリント法等の塗布法を用いることが可能である。特に、前述したパターンを直接形成することが可能な成膜方法が好ましく、適宜選択可能であるが、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法等の印刷法、インクジェットプリント法、ノズルプリント法等の吐出による塗布法が好適である。その後、乾燥固化させて金属層3を形成する。

10

【0030】

(透明導電層形成工程)

透明導電層形成工程では、透明導電層形成領域4の全面に亘り、透明導電層5の材料を含む溶液を、金属層3上を含む透明基材2に塗布される。さらに、透明導電層形成領域4に塗布導電材料を塗布して、透明導電層5を成膜する(図1(a)参照)。

【0031】

透明導電層5の成膜方法としては、例えば、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、スリットコート法、インクジェットプリント法、ノズルプリント法等の塗布法を用いることが可能である。特に、透明導電層形成領域4を全面に亘って成膜するため、一様に塗布成膜する方法が好ましく、適宜選択可能であるが、スピンコート法、バーコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スリットコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、ロールコート法等の塗布法が好適である。

20

【0032】

次に、透明導電層形成領域4の全面に塗布導電材料が塗布された透明基材2を、乾燥処理室内で、例えば、100以上の温度条件で加熱処理する。これにより、塗布導電材料を含む溶液に含まれる溶媒を気化させて、透明基材2及び金属層3の上に塗布導電材料を固着させて、透明導電層5を形成する。

30

【0033】

(有機EL素子の構成)

次に、有機EL素子の詳細な構成について説明する。

本実施形態における有機EL素子は、上述した構成の透明電極1を備える。

また、有機EL素子は、透明電極1を陽極として用い、有機発光層、陰極については、有機EL素子に一般的に使われている材料・構成等、任意のものを用いることが可能である。

40

【0034】

有機EL素子の素子構成としては、例えば、以下に示す(A)~(E)等、各種の構成のものを用いることが可能である。

(A)陽極/有機発光層/陰極

(B)陽極/正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/陰極

(C)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/陰極

(D)陽極/正孔注入層/有機発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(E)陽極/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/陰極

なお、前記の(A)~(E)中に示す記号「/」は、記号「/」を挟む各層が隣接して積層されていることを示す。これは、以降の説明に関しても同様である。

50

## 【 0 0 3 5 】

また、有機 E L 素子は、2 層以上の有機発光層を有する構成としてもよい。2 層以上の有機発光層を有する有機 E L 素子としては、例えば、以下の ( F ) に示す層構成を用いることが可能である。

( F ) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 電荷発生層 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

また、3 層以上の有機発光層を有する有機 E L 素子としては、具体的には、( 電荷発生層 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 ) を、一つの繰り返し単位として、以下の ( G ) に示す繰り返し単位を 2 つ以上含む層構成を用いることが可能である。

10

## 【 0 0 3 6 】

( G ) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / ( 該繰り返し単位 ) / ( 該繰り返し単位 ) / . . . / 陰極

なお、前記の層構成において、陽極、陰極、有機発光層以外の各層は、必要に応じて削除することが可能である。

ここで、電荷発生層とは、電界を印加することにより、正孔と電子を発生する層である。電荷発生層としては、例えば、酸化バナジウム、ITO、酸化モリブデン等からなる薄膜を用いることが可能である。

## 【 0 0 3 7 】

以下、陽極と有機発光層との間に設けられる層、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、陰極と発光層との間に設けられる層、電子輸送層、電子注入層、陰極の各層について説明する。

20

( 陰極と発光層との間に設けられる層 )

必要に応じて陰極と有機発光層の間に設けられる層としては、例えば、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層等が挙げられる。また、陰極と有機発光層との間に電子注入層と電子輸送層との両方の層が設けられる場合、陰極に接する層を電子注入層といい、この電子注入層を除く層を電子輸送層という。

## 【 0 0 3 8 】

電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する層である。

電子輸送層は、陰極、電子注入層または陰極により近い層からの電子注入を改善する機能を有する層である。

30

正孔ブロック層は、正孔の輸送を堰き止める機能を有する層である。

なお、電子注入層及び電子輸送層のうち少なくとも一方の層が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が正孔ブロック層を兼ねることがある。

## 【 0 0 3 9 】

( 正孔注入層 )

正孔注入層は、陽極と正孔輸送層との間、または、陽極と有機発光層との間に設けることが可能である。

正孔注入層を構成する材料としては、公知の材料を適宜用いることが可能であり、特に制限はない。したがって、正孔注入層を構成する材料としては、例えば、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアン系、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、酸化バナジウム、酸化タンタル、酸化モリブデン等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体等を用いることが可能である。

40

## 【 0 0 4 0 】

正孔注入層の成膜方法としては、例えば、正孔注入層となる材料 ( 正孔注入材料 ) を含む溶液からの成膜を用いることが可能である。

溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、正孔注入材料を溶解させるものであれば、特に制限はなく、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶

50

媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒、水を用いることが可能である。

【 0 0 4 1 】

溶液からの成膜方法としては、例えば、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、スリットコート法、インクジェットプリント法、ノズルプリント法等の塗布法を用いることが可能である。

【 0 0 4 2 】

また、正孔注入層の厚さとしては、5 nm以上300 nm以下の範囲内程度であることが好ましい。これは、正孔注入層の厚さが5 nm未満では、製造が困難になる傾向があるためである。一方、正孔注入層の厚さが300 nmを越えると、駆動電圧や、正孔注入層に印加される電圧が大きくなる傾向となるためである。

10

【 0 0 4 3 】

(正孔輸送層)

正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、特に制限はないが、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)4, 4'-ジアミノビフェニル(TPD)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPB)等の芳香族アミン誘導体、ポリビニルカルバゾールまたはその誘導体、ポリシランまたはその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンまたはその誘導体、ポリチオフェンまたはその誘導体、ポリアリールアミンまたはその誘導体、ポリピロールまたはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)またはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)またはその誘導体等を用いることが可能である。

20

【 0 0 4 4 】

また、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、上述した材料の中でも、ポリビニルカルバゾールまたはその誘導体、ポリシランまたはその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体ポリアニリン、またはその誘導体、ポリチオフェンまたはその誘導体、ポリアリールアミンまたはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)またはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)またはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましい。なお、低分子の正孔輸送材料の場合は、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

30

【 0 0 4 5 】

正孔輸送層の成膜方法としては、特に制限はないが、低分子の正孔輸送材料では、高分子バインダーと正孔輸送材料とを含む混合液からの成膜を用いることが可能であり、高分子の正孔輸送材料では、正孔輸送材料を含む溶液からの成膜を用いることが可能である。

また、溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば、特に制限はなく、正孔注入層の項で例示した溶媒を、その一例として用いることが可能である。また、溶液からの成膜方法としては、上述した正孔注入層の成膜法と同様の塗布法を用いることが可能である。

40

【 0 0 4 6 】

正孔輸送層の厚さは、特に制限されないが、目的とする設計に応じて適宜変更することが可能であり、例えば、1 nm以上1000 nm以下の範囲内程度であることが好ましい。これは、正孔輸送層の厚さが1 nm未満となると、製造が困難になる傾向や、正孔輸送の効果が十分に得られない等の傾向があるためである。一方、正孔輸送層の厚さが1000 nmを超えると、駆動電圧及び正孔輸送層に印加される電圧が大きくなる傾向があるためである。したがって、正孔輸送層の厚さは、好ましくは、1 nm以上1000 nm以下の範囲内であるが、より好ましくは、2 nm以上500 nm以下の範囲内であり、さらに好ましくは、5 nm以上200 nm以下の範囲内である。

50

## 【 0 0 4 7 】

## ( 有機発光層 )

有機発光層は、主として蛍光または燐光を発光する有機物（低分子化合物及び高分子化合物）を有する。なお、有機発光層は、さらにドーパント材料を含んでもよい。

有機発光層を形成する材料としては、例えば、以下のものを用いることが可能である。

## ・色素系材料

色素系材料としては、例えば、シクロペンダミン誘導体、キナクドリン誘導体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体化合物、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等を用いることが可能である。

10

## 【 0 0 4 8 】

## ・金属錯体系材料

金属錯体系材料としては、例えば、イリジウム錯体、白金錯体等の三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体等、中心金属に、Al、Zn、Be等、または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を用いることが可能である。

20

## 【 0 0 4 9 】

## ・高分子系材料

高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、前記色素体や金属錯体系発光材料を高分子化したもの等を用いることが可能である。

## 【 0 0 5 0 】

上述した発光性材料のうち、青色に発光する材料としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体及びそれらの重合体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等を用いることが可能である。

30

また、上述した発光性材料のうち、緑色に発光する材料としては、キナクドリン誘導体、クマリン誘導体及びそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等を用いることが可能である。

## 【 0 0 5 1 】

また、上述した発光性材料のうち、赤色に発光する材料としては、クマリン誘導体、チオフェン環化合物及びそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体等を用いることが可能である。

## ・ドーパント材料

発光効率の向上や発光波長を変化させる目的で、有機発光層中にドーパントを添加することが可能である。

40

## 【 0 0 5 2 】

ドーパントとしては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクドリン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン等を用いることが可能である。なお、有機発光層の厚さは、通常では、約2 nm以上200 nm以下の範囲内である。

## 【 0 0 5 3 】

有機発光層の成膜方法としては、有機発光材料を含む溶液からの成膜を用いることが可能である。また、溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、有機発光材料を溶解させる

50

ものであれば、特に制限はなく、正孔注入層の項で例示した溶媒を、その一例として用いることが可能である。また、溶液からの成膜方法としては、上述した正孔注入層の成膜法と同様の塗布法を用いることが可能である。

【0054】

(陰極と発光層との間に設けられる層)

必要に応じて陰極と有機発光層の間に設けられる層としては、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層等が挙げられる。陰極と有機発光層との間に電子注入層と電子輸送層との両方の層が設けられる場合、陰極に接する層を電子注入層といい、この電子注入層を除く層を電子輸送層という。

【0055】

電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する層である。

電子輸送層は、陰極、電子注入層または陰極により近い層からの電子注入を改善する機能を有する層である。

正孔ブロック層は、正孔の輸送を堰き止める機能を有する層である。

なお、電子注入層及び電子輸送層のうち少なくとも一方が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が正孔ブロック層を兼ねることがある。

【0056】

(電子輸送層)

電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、公知のものを用いることが可能であり、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンまたはその誘導体、ベンゾキノ

ンまたはその誘導体、ナフトキノ

ンまたはその誘導体、アントラキノ

ンまたはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンまたはその誘導体、フルオレノンまたはその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンまたはその誘導体、ジフェノキノ

ン誘導体、8-ヒドロキシキノ

リンまたはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンまたはその誘導体、ポリキノキサ

リンまたはその誘導体、ポリフルオレンまたはその誘導体等を用いることが可能である。

【0057】

これらのうち、電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノ

ンまたはその誘導体、アントラキノ

ンまたはその誘導体、8-ヒドロキシキノ

リンまたはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンまたはその誘導体、ポリキノキサ

リンまたはその誘導体、ポリフルオレンまたはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-

ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノ

ン、アントラキノ

ン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0058】

電子輸送層の成膜方法としては、特に制限はないが、低分子の電子輸送材料では、高分子

バインダーと電子輸送材料とを含む混合液からの成膜を用いることが可能であり、高分子

の電子輸送材料では、電子輸送材料を含む溶液からの成膜を用いることが可能である。

溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、電子輸送材料を溶解させるものであれば、特に制限はなく、正孔注入層の項で例示した溶媒を、その一例として用いることが可能である。また、溶液からの成膜方法としては、上述した正孔注入層の成膜法と同様の塗布法を用いることが可能である。

【0059】

電子輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、目的とする設計に応じて適宜変更することが可能であるが、少なくとも、ピンホールが発しないような膜厚が必要である。したがって、電子輸送層の膜厚としては、例えば、1nm以上1000nm以下の範囲内程度であることが好ましく、より好ましくは、2nm以上500nm以下の範囲内であり、さらに好ましくは、5nm以上200nm以下の範囲内である。

【0060】

(電子注入層)

電子注入層を構成する材料としては、有機発光層の種類に応じて最適な材料が適宜選択され、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の

10

20

30

40

50

うち少なくとも一つを含む合金、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物、または、これらの物質の混合物等を用いることが可能である。

【0061】

アルカリ金属、アルカリ金属の酸化物、ハロゲン化物及び炭酸化物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、フッ化ナトリウム、酸化カリウム、フッ化カリウム、酸化ルビジウム、フッ化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化セシウム、炭酸リチウム等を用いることが可能である。

【0062】

また、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物及び炭酸化物としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、酸化バリウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、炭酸マグネシウム等を用いることが可能である。

【0063】

なお、電子注入層は、2層以上を積層した積層体で構成されていてもよい。この場合、電子注入層を構成する材料としては、例えば、フッ化リチウム/カルシウム等を用いることが可能である。

また、電子注入層は、各種蒸着法、スパッタリング法、各種塗布法等により形成される。

また、電子注入層の膜厚としては、1nm以上1000nm以下の範囲内程度が好ましい。

【0064】

(陰極)

陰極の材料としては、仕事関数が小さく、有機発光層への電子注入が容易な材料、電気導電度が高い材料、可視光反射率の高い材料のうち、少なくとも一つの材料を用いることが好ましい。具体的には、陰極の材料としては、例えば、金属、金属酸化物、合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物、酸化亜鉛等の無機半導体等を用いることが可能である。

【0065】

また、陰極の材料として用いる金属としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属やIII-b属金属等を用いることが可能である。これらの金属の具体的な例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンゲステン、錫、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロビウム、テルビウム、イッテルビウム等を挙げることが可能である。

【0066】

また、陰極の材料として用いる合金としては、上述した金属のうち少なくとも一種を含む合金を用いることが可能である。具体的には、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金等を用いることが可能である。

【0067】

陰極は、必要に応じて透明電極1とされるが、それらの材料としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫、ITO、IZO等の導電性酸化物、ポリアニリンまたはその誘導体、ポリチオフェンまたはその誘導体等の導電性有機物を用いることが可能である。

なお、陰極は、2層以上の積層構造としてもよい。また、電子注入層を陰極として用いてもよい。

【0068】

陰極の膜厚は、電気導電度や耐久性を考慮して、適宜選択することが可能であるが、例えば、10 nm以上1000 nm以下の範囲内であり、好ましくは20 nm以上1000 nm以下の範囲内であり、さらに好ましくは、50 nm以上500 nm以下の範囲内である。

本実施形態の有機EL素子は、自発光型ディスプレイ、液晶用バックライト、照明等に用いることが可能である。

【0069】

<作用効果>

本実施形態の透明電極1は、図1の(a)に示すように、金属層3を島状に配置する際、人間の視覚限界を考慮して、金属層3の各島の大きさaは1  $\mu$ m以上、100  $\mu$ m以下、島同士の配置間隔bは50  $\mu$ m以上の範囲から選択して形成している。

この構成によれば、金属層3を構成する島の大きさa及び間隔bが人間の視覚限界を考慮した範囲で選択する。さらに金属層3を覆うように透明基材2上に透明導電層5を形成させ、視認性を向上させる。

【0070】

すなわち、金属層3が視認されず且つ低抵抗な透明電極1とすることが可能となり、例えば有機EL素子と組み合わせると、発光外観が金属層3に阻害されことなく且つ発光ムラ等の欠陥のない発光素子が得られる。

以上、本発明の実施形態を詳述してきたが、実際には、前記の実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の変更があっても本発明に含まれる。

【符号の説明】

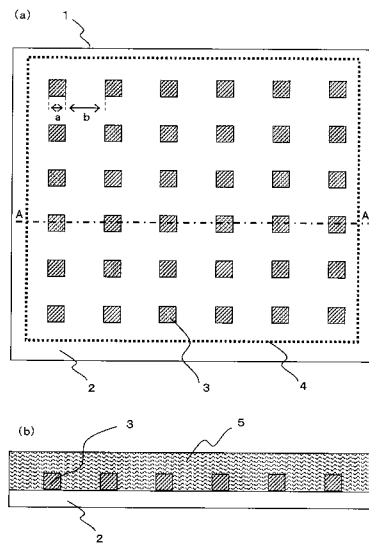
【0071】

- 1 透明電極
- 2 透明基材
- 3 金属層
- 4 透明導電層形成領域
- 5 透明導電層
- a 島の大きさ
- b 島間の間隔

10

20

【図 1】



【図 2】

