

(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2009-70954

(P2009-70954A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	3 K 1 0 7
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10	
	H O 5 B 33/22 A	
	H O 5 B 33/22 C	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-236301 (P2007-236301)	(71) 出願人	000002369
(22) 出願日	平成19年9月12日 (2007.9.12)		セイコーエプソン株式会社
			東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
		(74) 代理人	100095728
			弁理士 上柳 雅誉
		(74) 代理人	100107261
			弁理士 須澤 修
		(74) 代理人	100127661
			弁理士 宮坂 一彦
		(72) 発明者	森井 克行
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC04 DD53 DD59 DD60 DD71 DD74 DD84 GG28

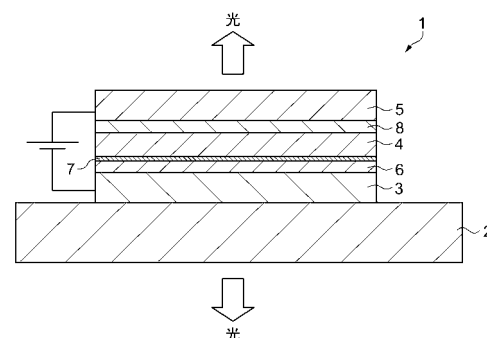
(54) 【発明の名称】 有機薄膜発光素子、表示装置、電子機器、及び有機薄膜発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 効率的に発光することができる有機薄膜発光素子を提供する。

【解決手段】 基板と、前記基板上に形成された、陰極として機能する第一の電極と、前記第一の電極上に形成された第一の金属酸化膜と、前記第一の金属酸化膜上に形成された金属化合物膜と、前記金属化合物膜上に形成された有機化合物膜と、前記有機化合物膜上に形成された第二の金属酸化膜と、前記第二の金属酸化膜上に形成された、陽極として機能する第二の電極とあって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極とを含み、前記金属化合物膜が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、

前記基板上に形成された、陰極として機能する第一の電極と、

前記第一の電極上に形成された第一の金属酸化膜と、

前記第一の金属酸化膜上に形成された金属化合物膜と、

前記金属化合物膜上に形成された有機化合物膜と、

前記有機化合物膜上に形成された第二の金属酸化膜と、

前記第二の金属酸化膜上に形成された、陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極とを含み、

前記金属化合物膜が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有することを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項 2】

基板と、

前記基板上に形成された、陰極として機能する第一の電極と、

前記第一の電極上に形成された金属化合物膜と、

前記金属化合物膜上に形成された有機化合物膜と、

前記有機化合物膜上に形成された金属酸化膜と、

前記金属酸化膜上に形成された、陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極とを含み、

前記金属化合物膜が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有することを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項 3】

前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属が、炭酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウムのうち少なくとも一つを含有することを特徴とする請求項 1、2 記載の有機薄膜発光素子。

【請求項 4】

前記第一の金属酸化物膜が、チタンを含有することを特徴とする請求項 1 記載の有機薄膜発光素子。

【請求項 5】

前記第二の金属酸化物膜が、モリブデンまたはバナジウムを含有することを特徴とする請求項 1 記載の有機薄膜発光素子。

【請求項 6】

前記金属酸化物膜が、モリブデンまたはバナジウムを含有することを特徴とする請求項 2 記載の有機薄膜発光素子。

【請求項 7】

前記有機化合物膜が、ベンゾチアジアゾール骨格を有する有機物を含むことを特徴とする請求項 1、2 記載の有機薄膜発光素子。

【請求項 8】

前記有機化合物膜が、高分子材料であることを特徴とする請求項 7 記載の有機薄膜発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 記載の有機薄膜発光素子を備えることを特徴とする表示装置。

【請求項 10】

請求項 9 記載の表示装置を備えることを特徴とする電子機器。

【請求項 11】

基板上に陰極として機能する第一の電極を形成する工程と、

前記第一の電極上に第一の金属酸化膜を形成する工程と、

前記第一の金属酸化膜上に金属化合物膜を形成する工程と、
前記金属化合物膜上に有機化合物膜を形成する工程と、
前記有機化合物膜上に第二の金属酸化膜を形成する工程と、
前記第二の金属酸化膜上に陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極を形成する工程とを含み、

前記金属化合物膜を形成する工程は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を形成する第一の工程と、当該形成されたアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を大気に晒す第二の工程とからなることを特徴とする有機薄膜発光素子の製造方法。

10

【請求項 1 2】

基板上に陰極として機能する第一の電極を形成する工程と、
前記第一の電極上に金属化合物膜を形成する工程と、
前記金属化合物膜上に有機化合物膜を形成する工程と、
前記有機化合物膜上に金属酸化膜を形成する工程と、
前記金属酸化膜上に陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極を形成する工程とを含み、

前記金属化合物膜を形成する工程は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を形成する第一の工程と、当該形成されたアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を大気に晒す第二の工程とからなることを特徴とする有機薄膜発光素子の製造方法。

20

【請求項 1 3】

前記第一の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物として、炭酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウムのうち少なくとも一つを用いることを特徴とする請求項 1 1、1 2 記載の有機薄膜発光素子の製造方法。

【請求項 1 4】

前記第一の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物の形成を真空蒸着により行うことを特徴とする請求項 1 1、1 2 記載の有機薄膜発光素子の製造方法。

30

【請求項 1 5】

前記第二の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を酸化させることを特徴とする請求項 1 1、1 2 記載の有機薄膜発光素子の製造方法。

【請求項 1 6】

前記第二の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を水と反応させることを特徴とする請求項 1 1、1 2 記載の有機薄膜発光素子の製造方法。

【請求項 1 7】

前記第二の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を、実質的に、300 K、1 気圧、及び 20 % の酸素分圧であると認められる環境下に晒すことを特徴とする請求項 1 1、1 2 記載の有機薄膜発光素子の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機薄膜発光素子、表示装置、電子機器、及び有機薄膜発光素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

下記の特許文献 1 及び特許文献 2 に記載された発光素子は、後者の特許文献 2 に記載されているように、封止されること無く、即ち、大気に晒されることを回避するための手段が講じられることなく、陽極から注入された正孔及び陰極から注入された電子が有機化合

50

物層で再結合することにより、発光することができる。

【0003】

【特許文献1】特開平10-12377号公報

【特許文献2】特開2007-53286号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記した従来の発光素子では、陽極から注入された正孔が有機化合物層を通過してしまい、それにより、有機化合物層内での正孔の濃度が低下し、その結果、有機化合物層へ電子を引き込もうとする力が小さくなることから、有機化合物内での正孔と電子との再結合が効率的に行われず、即ち、効率的に発光することができないという問題があった。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、上記した課題を解決すべく、以下の適用例により実現される。

【0006】

〔適用例1〕

適用例1の有機薄膜発光素子は、
基板と、

前記基板上に形成された、陰極として機能する第一の電極と、

20

前記第一の電極上に形成された第一の金属酸化膜と、

前記第一の金属酸化膜上に形成された金属化合物膜と、

前記金属化合物膜上に形成された有機化合物膜と、

前記有機化合物膜上に形成された第二の金属酸化膜と、

前記第二の金属酸化膜上に形成された、陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極とを含み、

前記金属化合物膜が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する。

【0007】

適用例1の有機薄膜発光素子によれば、前記金属化合物層が、陽極として機能する第二の電極から注入され、かつ第二の金属層及び有機化合物層を経た正孔をブロックすることにより、有機化合物層における正孔の濃度を上昇させる。これにより、陰極、第一の金属酸化膜層、及び金属化合物層を経て有機化合物層内へと電子を引き込む力を強めることができ、この結果、有機化合物層内での正孔と電子とに再結合を従来に比して効率的に行うことができ、即ち、従来に比して高効率に発光することが可能となる。

30

【0008】

〔適用例2〕

適用例2の有機薄膜発光素子は、

基板と、

前記基板上に形成された、陰極として機能する第一の電極と、

40

前記第一の電極上に形成された金属化合物膜と、

前記金属化合物膜上に形成された有機化合物膜と、

前記有機化合物膜上に形成された金属酸化膜と、

前記金属酸化膜上に形成された、陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極とを含み、

前記金属化合物膜が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する。

【0009】

適用例2の有機薄膜発光素子によれば、適用例1と同様に金属化合物層を有するものの、適用例1と異なり、電子を輸送するための金属酸化膜（適用例1の第一の金属酸化膜

50

に相当（例えば、高光触媒活性できる酸化チタン）。）であって高温の下で製造される必要がある当該金属酸化膜を有しない。これにより、適用例 2 の有機薄膜発光素子は、適用例 1 の有機薄膜発光素子より劣るものの、従来の発光素子よりも優れた効率で発光することが可能となり、しかも、適用例 1 の有機薄膜発光素子に比して低温の下で製造することが可能となり、かつ、適用例 1 の有機薄膜発光素子に比して大気保存安定性良く発光することができ、即ち、適用例 1 の有機薄膜発光素子に比して長い時間発光することが可能となる。

【0010】

〔適用例 3〕

適用例 3 の有機薄膜発光素子は、適用例 1、2 の有機薄膜発光素子であって、
前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属が、炭酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウムのうち少なくとも一つを含有する。

10

【0011】

適用例 3 の有機薄膜発光素子によれば、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属が、炭酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウムのうち少なくとも一つを含有することにより、陽極として機能する第二の電極から注入される正孔を効率的にブロックすることから、従来に比して発光効率を向上させることが可能となる。

【0012】

〔適用例 4〕

適用例 4 の有機薄膜発光素子は、適用例 1 の有機薄膜発光素子であって、
前記第一の金属酸化物膜が、チタンを含有する。

20

【0013】

適用例 4 の有機薄膜発光素子によれば、前記第一の金属酸化物膜が、チタンを含有することにより、陰極として機能する第一の電極から注入された電子を有機化合物膜へ効率的に輸送することから、高い効率で発光することが可能となる。

【0014】

〔適用例 5〕

適用例 5 の有機薄膜発光素子は、適用例 1 の有機薄膜発光素子であって、
前記第二の金属酸化物膜が、モリブデンまたはバナジウムを含有する。

【0015】

〔適用例 6〕

適用例 6 の有機薄膜発光素子は、適用例 2 の有機薄膜発光素子であって、
前記金属酸化物膜が、モリブデンまたはバナジウムを含有する。

30

【0016】

適用例 5、6 の有機薄膜発光素子によれば、第二の金属酸化物膜及び金属酸化物膜が、モリブデンまたはバナジウムを含有することにより、前記第二の電極から注入された正孔を有機化合物膜へ効率的に輸送することから、高い効率で発光することが可能となる。

【0017】

〔適用例 7〕

適用例 7 の有機薄膜発光素子は、適用例 1、2 の有機薄膜発光素子であって、
前記有機化合物膜が、ベンゾチアヂアゾール骨格を有する有機物を含む。

40

【0018】

適用例 7 の有機薄膜発光素子によれば、前記有機化合物膜が、ベンゾチアヂアゾール骨格を有する有機物を含むことにより、正孔を第二の金属酸化物膜に効率的に輸送することから、高い効率で発光することが可能となる。

【0019】

〔適用例 8〕

適用例 8 の有機薄膜発光素子は、適用例 7 の有機薄膜発光素子であって、
前記有機化合物膜が、高分子材料である。

【0020】

50

適用例 8 の有機薄膜発光素子によれば、前記有機化合物膜が、高分子材料であることから、発光効率をより一層高めることが可能となる。

【0021】

〔適用例 9〕

適用例 9 の表示装置は、適用例 1 ～適用例 8 の有機薄膜発光素子を備える。

【0022】

適用例 9 の表示装置によれば、適用例 1 ～適用例 8 の有機薄膜発光素子を備えることにより、従来に比して発光効率良く表示することが可能となる。

【0023】

〔適用例 10〕

適用例 10 の電子機器は、適用例 9 の表示装置を備える。

【0024】

適用例 10 の電子機器によれば、適用例 9 の表示装置を備えることにより、当該電子機器が有する機能を表示性良く提供することが可能となる。

【0025】

〔適用例 11〕

適用例 11 の有機薄膜発光素子の製造方法は、

基板上に陰極として機能する第一の電極を形成する工程と、

前記第一の電極上に第一の金属酸化膜を形成する工程と、

前記第一の金属酸化膜上に金属化合物膜を形成する工程と、

前記金属化合物膜上に有機化合物膜を形成する工程と、

前記有機化合物膜上に第二の金属酸化膜を形成する工程と、

前記第二の金属酸化膜上に陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極を形成する工程とを含み、

前記金属化合物膜を形成する工程は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を形成する第一の工程と、当該形成されたアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を大気に晒す第二の工程とからなる。

【0026】

適用例 11 の有機薄膜発光素子の製造方法によれば、以下のような発光素子、即ち、前記金属化合物層が、陽極として機能する第二の電極から注入され、かつ第二の金属層及び有機化合物層を経た正孔をブロックすることにより、有機化合物層における正孔の濃度を上昇させ、陰極、第一の金属酸化膜層、及び金属化合物層を経て有機化合物層内へと電子を引き込む力を強めることができ、この結果、有機化合物層内での正孔と電子とに再結合を従来に比して効率的に行うことが可能な、即ち、従来に比して高効率に発光することが可能な発光素子を製造することができる。

【0027】

〔適用例 12〕

適用例 12 の有機薄膜発光素子の製造方法は、

基板上に陰極として機能する第一の電極を形成する工程と、

前記第一の電極上に金属化合物膜を形成する工程と、

前記金属化合物膜上に有機化合物膜を形成する工程と、

前記有機化合物膜上に金属酸化膜を形成する工程と、

前記金属酸化膜上に陽極として機能する第二の電極であって、前記基板及び前記第一の電極、又は、当該第二の電極のうちの少なくとも一方が光透過性を有する前記第二の電極を形成する工程とを含み、

前記金属化合物膜を形成する工程は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を形成する第一の工程と、当該形成されたアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を大気に晒す第二の工程とからなる。

【0028】

適用例 1 2 の有機薄膜発光素子の製造方法によれば、適用例 1 1 と同様に金属化合物層を有するものの、適用例 1 1 と異なり、電子を輸送するための金属酸化膜（適用例 1 1 の第一の金属酸化物膜に相当（例えば、酸化チタン）。）であって高温の下で製造される必要がある当該金属酸化膜を有しない有機薄膜発光素子、換言すれば、適用例 1 1 の有機薄膜発光素子より劣るものの、従来の発光素子よりも優れた効率で発光することが可能であり、かつ、適用例 1 1 の有機薄膜発光素子に比して大気保存安定性良く発光可能な、即ち、適用例 1 1 の有機薄膜発光素子に比して長い時間発光可能な有機薄膜発光素子を、適用例 1 1 の有機薄膜発光素子を製造するときの温度より低い温度の下で製造することが可能となる。

【0029】

10

〔適用例 1 3〕

適用例 1 3 の有機薄膜発光素子の製造方法は、適用例 1 1、1 2 の有機薄膜発光素子の製造方法であって、

前記第一の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物として、炭酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウムのうち少なくとも一つを用いる。

【0030】

適用例 1 3 の有機薄膜発光素子の製造方法によれば、前記第一の工程が、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属として、炭酸セシウム、酸化セシウム、水酸化セシウムのうち少なくとも一つを用いることにより、陽極として機能する第二の電極から注入される正孔を効率的にブロックする有機薄膜発光素子を製造することができる。

20

【0031】

〔適用例 1 4〕

適用例 1 4 の有機薄膜発光素子の製造方法は、適用例 1 1、1 2 の有機薄膜発光素子の製造方法であって、

前記第一の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物の形成を真空蒸着により行う。

【0032】

〔適用例 1 5〕

適用例 1 5 の有機薄膜発光素子の製造方法は、適用例 1 1、1 2 の有機薄膜発光素子の製造方法であって、

30

前記第二の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を酸化させる。

【0033】

〔適用例 1 6〕

適用例 1 6 の有機薄膜発光素子の製造方法は、適用例 1 1、1 2 の有機薄膜発光素子の製造方法であって、

前記第二の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を水と反応させる。

【0034】

〔適用例 1 7〕

適用例 1 7 の有機薄膜発光素子の製造方法は、適用例 1 1、1 2 の有機薄膜発光素子の製造方法であって、

40

前記第二の工程は、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する化合物を、実質的に、300 K、1 気圧、及び 20 % の酸素分圧であると認められる環境下に晒す。

【発明を実施するための最良の形態】**【0035】**

以下、実施形態の有機薄膜発光素子、表示装置および電子機器について図面を参照して説明する。

【0036】

《発光素子》

50

図 1 は、実施形態の発光素子の実施形態の縦断面を模式的に示す図である。

【0037】

図 1 に示す発光素子（エレクトロルミネッセンス素子）1 は、基板 2 と、基板 2 上に形成された陰極（第一の電極）3 と、陰極 3 に対向する陽極（第二の電極）5 とを有する。発光素子 1 は、また、陰極 3 と陽極 5 との間（一对の電極間）に有機化合物層 4 が介挿され、さらに、有機化合物層 4 と陽極 5 との間に正孔注入性金属化合物層 8 が設けられ、有機化合物層 4 と陰極 3 との間に電子注入性金属化合物層 6 が設けられ、さらに、有機化合物層 4 と電子注入性金属化合物層 6 との間に、製膜後一定時間大気に放置することにより作製される正孔ブロック性金属化合物層 7 が設けられている。

【0038】

10

ここに封止構造は原理的には必要としない。しかしながら、電極の絶縁性を維持するなどの意味合いから封止構造を用いても何ら支障はない。

【0039】

基板 2 は、発光素子 1 の支持体となるものであり、さらにここでは陰極 3 が直接作製される支持体でもある。発光素子 1 は、光の取り出し方向を制限されるものではなく、基板 2 側から光を取り出す構成（ボトムエミッション型）の場合と、基板 2 とは反対側の陽極 5 から光を取り出す構成（トップエミッション型）の場合と、その両方が可能な場合（透明型）の 3 つが考えられる。ボトムエミッション型の場合、基板 2 および陰極 3 は、それぞれ、実質的に透明（無色透明、着色透明または半透明）であり、トップエミッション型の場合、陽極 5 が透明であり、透明型の場合、基板 2、陰極 3、及び陽極 5 が透明である。

20

【0040】

基板 2 の構成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料や、石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料等が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0041】

このような基板 2 の平均厚さは、特に限定されないが、0.1～30mm 程度であるのが好ましく、0.1～10mm 程度であるのがより好ましい。

30

【0042】

なお、トップエミッション型の場合、基板 2 には、透明基板および不透明基板のいずれも用いることができる。

【0043】

不透明基板としては、例えば、アルミナのようなセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼のような金属基板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成したもの、樹脂材料で構成された基板等が挙げられる。

【0044】

本構造における陰極 3 は、通常の有機 EL 素子と異なり仕事関数を小さくするという制約を受けない。つまり、仕事関数の大きな材料を用いることができ、大気下での安定性を獲得するためにはその方が望ましい。その他に求められる特性としては、導電性に優れていること、そしてボトムエミッション型および透明型の場合、その透過性に優れていることである。これらは陽極 5 においても同様であり、仕事関数が大きく、導電性に優れ、トップエミッション型および透明型の場合、透過性に優れている材料を用いることが望ましい。

40

【0045】

陰極 3 および陽極 5 の構成材料としては、例えば、ITO（インジウム酸化錫）、IZO（インジウム酸化亜鉛）、FTO（フッ素酸化錫）、 In_2O_3 、 SnO_2 、Sb 含有 SnO_2 、Al 含有 ZnO 等の酸化物、Au、Pt、Ag、Cu またはこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

50

【0046】

このような陰極3の平均厚さは、特に限定されないが、10～200nm程度であるのが好ましく、30～150nm程度であるのがより好ましい。また、Au、Pt、Ag、Cu等の不透過な材料を用いる場合でも、例えば平均厚さを10～30nm程度にすることで、ボトムエミッション型および透明型の陰極として使用することができる。

【0047】

一方、陽極5の平均厚さは、特に限定されないが、10～10000nm程度であるのが好ましく、30～50nm程度であるのがより好ましい。また、Au、Pt、Ag、Cu等の不透過な材料を用いる場合でも、例えば平均厚さを10～30nm程度にすることで、トップエミッション型および透明型の陽極として使用することができる。

10

【0048】

有機化合物層4は、発光を担う層であり、少なくとも発光材料を含む層である。それゆえ、発光材料と正孔輸送性有機材料との混合もしくは積層でも構わない。発光材料の構成材料としては、各種高分子の発光材料（高分子材料）、各種低分子の発光材料（低分子材料）を単独または組み合わせて用いることができる。特に、ベンゾチアジアゾール骨格（以下、「BTユニット」と称する。）を有する有機材料が少なくとも1種類含まれていることがより好適である。BTユニットを用いないことも可能である。その場合は後述する高分子材料、低分子材料をそれぞれ単独、混合して用いることができる。BTユニットを有する有機材料には、ポリ（ジオクチルフルオレンーアルトーベンゾチアジアゾール）（F8BT）、ポリ（N-ドデシル-2, 5, -ビス（2'-チエニル）ピロール-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール）（PTPTB 文献：C.J.Brabec et.al., Adv.Func.Mater. 12,709,(2002)を参照）、4, 7-ジフェニル-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（F1）、4, 7-ビス-ビフェニル-4-イル-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（F2）、4, 7-ジ（4-メトキシフェニル）-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（F3）、4, 7-ビス-（6-メトキシナフタレン-2-イル）-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（F4）、4, 7-ジ（2, 3-ジヒドロチエノ[3, 4-b][1, 4]ジオキシシ-5-イル）-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（F5）、4, 7-ジ（4-（N,N-ジメチルアミノ）フェニル）-ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（F6）（F1からF6 文献：Dmitry Aldakov et.al., Chem. Mater. 2005, 17, 5238-5241を参照）、4, 7-ビス[5-（4'-トリフルオロメチルフェニル）チオフェン-2-イル]ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（1）

20

30

（（1） 文献：Takahiro Kono et.al., Chem. Mater. 2007, 19, 1218-1220を参照）、4, 7-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（2）、4-（4-ジメチルアミノフェニル）-7-（4-ジフェニルアミノフェニル）-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（3）、4, 7-ビス（4-ジフェニルアミノフェニル）-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（4）、4, 7-ビス{4-[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]フェニル}-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（5）、4, 7-ビス{4-[N-（2-ナフチル）-N-フェニルアミノ]フェニル}-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（6）、4, 7-ビス（4'-ジフェニルアミノフェニル-4-イル）-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（7）、4, 7-ビス{5-[4-（ジフェニルアミノ）フェニル]-2-チエニル}-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（8）、4, 7-ビス{2-[4-（ジフェニルアミノ）フェニル]エチニル}-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（9）、4, 7-ビス{2-[4-（ジフェニルアミノ）フェニル]エチニル}-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（10）（（2）から（10） 文献：Shin-ichiro Kato et.al., Chem. Commun., 2004, 23422343を参照）及びその誘導体、そして2, 1, 3-ベンゾチアジアゾールが挙げられる。

40

【0049】

BTユニットを用いる場合、他の有機材料と混合して用いることができる。具体的には、電子デバイスとして機能する高分子材料（発光材料、電子輸送性材料、正孔輸送性有機材料）若しくは低分子（発光材料、電子輸送性材料、正孔輸送性有機材料）等が挙げられる。これらに制限されることはない。

【0050】

50

高分子の発光材料若しくは電子輸送性材料としては、例えば、トランス型ポリアセチレン、シス型ポリアセチレン、ポリ（ジフェニルアセチレン）（PDPA）、ポリ（アルキル、フェニルアセチレン）（PAPA）のようなポリアセチレン系化合物、ポリ（パラフェニレン）（PPV）、ポリ（2, 5-ジアルコキシパラフェニレン）（RO-PPV）、シアノ置換ポリ（パラフェニレン）（CN-PPV）、ポリ（2-ジメチルオクチルシリルパラフェニレン）（DMOS-PPV）、ポリ（2-メトキシ, 5-（2'-エチルヘキソキシ）パラフェニレン）（MEH-PPV）のようなポリパラフェニレン系化合物、ポリ（3-アルキルチオフェン）（PAT）、ポリ（オキシプロピレン）トリオール（POPT）のようなポリチオフェン系化合物、ポリ（9, 9-ジアルキルフルオレン）（PDAF）、ポリ（ジオクチルフルオレン-アルトベンゾチアゾール）（F8BT）、 α , ω -ビス[N, N'-ジ（メチルフェニル）アミノフェニル]-ポリ[9, 9-ビス（2-エチルヘキシル）フルオレン-2, 7-ジル]（PF2/6am4）、ポリ（9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレニル-オルトコ（アントラセン-9, 10-ジイル））のようなポリフルオレン系化合物、ポリ（パラフェニレン）（PPP）、ポリ（1, 5-ジアルコキシパラフェニレン）（RO-PPP）のようなポリパラフェニレン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK）のようなポリカルバゾール系化合物、ポリ（メチルフェニルシラン）（PMPS）、ポリ（ナフチルフェニルシラン）（PNPS）、ポリ（ビフェニルフェニルシラン）（PBPS）のようなポリシラン系化合物等が挙げられる。

10

20

【0051】

一方、低分子の発光材料若しくは電子輸送性材料としては、例えば、配位子に2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸を持つ、3配位のイリジウム錯体、ファクトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir(ppy)3）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（Alq3）、トリス（4-メチル-8キノリノレート）アルミニウム（III）（Almq3）、8-ヒドロキシキノリン亜鉛（Znq2）、（1, 10-フェナントロリン）-トリス-（4, 4, 4-トリフルオロ-1-（2-チエニル）-ブタン-1, 3-ジオネート）ユーロピウム（III）（Eu(TTA)3(phen)）、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィン プラチナム（II）のような各種金属錯体、ジスチルベンゼン（DSB）、ジアミノジスチルベンゼン（DADB）のようなベンゼン系化合物、ナフタレン、ナイルレッドのようなナフタレン系化合物、フェナントレンのようなフェナントレン系化合物、クリセン、6-ニトロクリセンのようなクリセン系化合物、ベリレン、N, N'-ビス（2, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）-3, 4, 9, 10-ペリレン-ジカルボキシイミド（BPPC）のようなベリレン系化合物、コロネンのようなコロネン系化合物、アントラセン、ビススチルアントラセンのようなアントラセン系化合物、ピレンのようなピレン系化合物、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（パラジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM）のようなピラン系化合物、アクリジンのようなアクリジン系化合物、スチルベンのようなスチルベン系化合物、2, 5-ジベンゾオキサゾールチオフェンのようなチオフェン系化合物、ベンゾオキサゾールのようなベンゾオキサゾール系化合物、ベンゾイミダゾールのようなベンゾイミダゾール系化合物、2, 2'-（パラフェニレンジビニレン）-ビスベンゾチアゾールのようなベンゾチアゾール系化合物、ビスチリル（1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン）、テトラフェニルブタジエンのようなブタジエン系化合物、ナフタルイミドのようなナフタルイミド系化合物、クマリンのようなクマリン系化合物、ベリノンのようなベリノン系化合物、オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物、アルダジン系化合物、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエン（PPCP）のようなシクロペンタジエン系化合物、キナクリドン、キナクリドンレッドのようなキナクリドン系化合物、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジンのようなピリジン系化合物、2, 2', 7, 7'-テトラフェニル-9, 9'-スピロフルオレンのようなスピロ化合物、フタロシアニン（H₂Pc）、銅フタロシアニンのよ

30

40

50

うな金属または無金属のフタロシアニン系化合物等が挙げられる。

【0052】

高分子の正孔輸送性有機材料としては、例えば、ポリアリールアミン、フルオレンーアリールアミン共重合体、フルオレンービチオフェン共重合体、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリヘキシルチオフェン、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂またはその誘導体等が挙げられる。

【0053】

また、上記化合物は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、ポリチオフェンを含有する混合物としては、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン／スチレンスルホン酸）（PEDOT／PSS）等が挙げられる。

【0054】

一方、低分子材料の正孔輸送性有機材料としては、例えば、1, 1-ビス（4-ジパラートリアミノフェニル）シクロヘキサン、1, 1'-ビス（4-ジパラートリルアミノフェニル）-4-フェニル-シクロヘキサンのようなアリールシクロアルカン系化合物、4, 4', 4''-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD1）、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（4-メトキシフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD2）、N, N, N', N'-テトラキス（4-メトキシフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD3）、N, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（ α -NPD）のようなジアミン系化合物、N, N, N', N'-テトラフェニル-パラフェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ（パラートリル）-パラフェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ（メタートリル）-メターフェニレンジアミン（PDA）のようなフェニレンジアミン系化合物、カルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾールのようなカルバゾール系化合物、スチルベン、4-ジパラートリルアミノスチルベンのようなスチルベン系化合物、OxZのようなオキサゾール系化合物、トリフェニルメタン、m-MTDATAのようなトリフェニルメタン系化合物、1-フェニル-3-（パラジメチルアミノフェニル）ピラゾリンのようピラゾリン系化合物、ベンジン（シクロヘキサジエン）系化合物、トリアゾールのようなトリアゾール系化合物、イミダゾールのようなイミダゾール系化合物、1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ジ（4-ジメチルアミノフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物、アントラセン、9-（4-ジエチルアミノスチリル）アントラセンのようアントラセン系化合物、フルオレノン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 7-ビス（2-ヒドロキシ-3-（2-クロロフェニルカルバモイル）-1-ナフチルアゾ）フルオレノンのようフルオレノン系化合物、ポリアニリンのようアニリン系化合物、シラン系化合物、1, 4-ジチオケト-3, 6-ジフェニル-ピロロ-（3, 4-c）ピロロピロールのようピロール系化合物、フローレンのようフローレン系化合物、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリンのようポルフィリン系化合物、キナクリドンのようキナクリドン系化合物、フタロシアニン、銅フタロシアニン、テトラ（ ϵ -ブチル）銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンのよう金属または無金属のフタロシアニン系化合物、銅ナフタロシアニン、バナジルナフタロシアニン、モノクロロガリウムナフタロシアニンのよう金属または無金属のナフタロシアニン系化合物、N, N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N, N'-ジフェニル-ベンジジン、N, N, N', N'-テトラフェニルベンジジンのようベンジジン系化合物等が挙げられる。

【0055】

この有機化合物層4の形成には、高分子材料を含む場合には、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、ワイヤーバーコート法、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、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。スピンコート法等の場合は基板上全面に塗布した後、フォトリソグラフィ等でパターンニングを行う。また、インクジェット印刷法等では、周囲を隔壁で囲まれた領域に滴下することで、所定の領域にのみ成膜できる。

【0056】

この場合に用いられる溶媒には、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒や、メチルエチルケトン（MEK）、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルイソプロピルケトン（MIPK）、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール（DEG）、グリセリン等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1，2-ジメトキシエタン（DME）、1，4-ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）、テトラヒドロピラン（THP）、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジエチレングリコールエチルエーテル（カルビトール）等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMA）等のアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、または、これらを含む混合溶媒等が挙げられる。

【0057】

これらの中でも、溶媒としては、非極性溶媒が好適であり、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。

【0058】

なお、分解せず成膜が可能ならば、高分子材料を含む材料であっても、以下の気相成膜法を用いることもできる。

【0059】

低分子材料の場合には、真空蒸着法等の気相成膜法を用いることができる。混合物の場合は共蒸着等の気相成膜法を用いる。塗布法により、結晶化等せずに良好な薄膜が形成されるときは、上記塗布法も用いることができる。有機化合物層4の膜厚は特に限定されないが、電子デバイスの種類により、最適な値にすることができる。

【0060】

このような有機化合物層4の平均厚さは、特に限定されないが、10～150nm程度であるのが好ましく、40～100nm程度であるのがより好ましい。

【0061】

有機化合物層4は、正孔注入性金属化合物層8から注入された正孔を輸送するとともに、電子注入性金属化合物層6から製膜後一定時間大気に放置することにより作製される正孔ブロック性金属化合物層7を経由して電子を受け取る。そして正孔と電子とが再結合し、この再結合に際して放出されたエネルギーによりエキシトン（励起子）が生成し、エキ

シトンが基底状態に戻る際にエネルギー（蛍光やりん光）を放出（発光）する。この時、より高効率に正孔と電子とを再結合させ、電子注入性金属化合物層 6 上での有機化合物層 4 の化学的劣化を防ぐことを目的とし、正孔ブロック性金属化合物層 7 は配置される。

【0062】

これらの中でも、有機化合物層 4 の構成材料としては、高分子の発光材料を主とするものが好ましい。液相プロセスにより製膜が可能な高分子材料は、高価な装置を必要とせず、より低エネルギーで作製できる。

【0063】

電子注入性金属化合物層 6 は陰極 3 より電子を注入し有機化合物層 4 へと輸送する。このような電子注入性金属化合物層 6 を構成する金属酸化物としては、伝導バンドのエネルギー準位が高いものが好ましく、特に限定されないが、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化鉄 (Fe_2O_3) 等があげられ、これらのうち 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0064】

この電子注入性金属化合物層 6 の成膜方法については、特に制限されるものではなく、気相成膜法であるプラズマ CVD、熱 CVD、レーザー CVD 等の化学蒸着法 (CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、溶射法、そして液相成膜法である電解メッキ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、ゾル・ゲル法、MOD 法、スプレー熱分解法、微粒子分散液を用いたドクターブレード法、スピニングコート法、インクジェット法、スクリーンプリンティング法などの印刷技術を用いることができる。本構造では、スプレー熱分解法を用いた。

【0065】

このような電子注入性金属化合物層 6 の平均厚さは、特に限定されないが、1~1000 nm 程度であるのが好ましく、20~200 nm 程度であるのがより好ましい。

【0066】

正孔ブロック性金属化合物層 7 は、陽極 5 より正孔注入性金属化合物層 8 を経由して有機化合物層 4 に注入された大量の正孔をブロックし、有機化合物層 4 で効率よく電子と再結合させるものである。この正孔ブロック性金属化合物層 7 には、大気下で安定に存在する絶縁性の薄膜が好ましい。

【0067】

このような正孔ブロック性金属化合物層 7 を構成する金属化合物としては、エネルギーギャップの広いものが好ましく、特に限定されないが、酸化セシウム (Cs_2O)、酸化カルシウム (CaO) などアルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物やその他の金属酸化物が挙げられ、これらのうち 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0068】

ここでは、大気下での高安定性が第一条件であるため、大気下で平衡状態近くまで放置することでその材料を作製した。その時間は、15 分以上 24 時間未満である。さらに、ここでは、より安価に安全に所望の薄膜を作製するために炭酸化合物を用いた。炭酸化合物は、製膜時もしくは製膜後大気下で金属酸化物に変化する。さらに金属によっては金属水酸化物まで変化する。その程度は、放置する環境に依存する。つまり、素子を大気下で放置して、劣化していく過程を素子作製中にすでに取り入れていることになる。これにより、素子化後の水分および酸素による化学変化がもたらす空隙などの界面の変化を回避もしくは軽減でき、素子の長寿命化につながると考えられる。膜厚は、正孔をブロックし、かつ電子を注入する機能が必要なため、1~50 nm が好適であり、特に 5~30 nm がより好適である。

【0069】

このような正孔ブロック性金属化合物層 7 の成膜方法については、特に制限されるものではなく、気相成膜法であるプラズマ CVD、熱 CVD、レーザー CVD 等の化学蒸着法 (CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、溶射法、そして液相成膜法である電解メッキ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、

ゾル・ゲル法、MOD法、スプレイ熱分解法、微粒子分散液を用いたドクターブレイド法、スピンコート法、インクジェット法、スクリーンプリンティング法などの印刷技術を用いることができる。本構造では、真空蒸着法を用いた。

【0070】

このような正孔ブロック性金属化合物層7の平均厚さは、特に限定されないが、1～100nm程度であるのが好ましく、5～20nm程度であるのがより好ましい。

【0071】

正孔注入性金属化合物層8は陽極5より正孔を注入し有機化合物層4へと輸送する。このような正孔注入性金属化合物層8を構成する金属酸化物としては、仕事関数が大きな化合物が好ましく、特に限定されないが、例えば、酸化バナジウム(V_2O_5)、酸化モリブテン(MoO_3)、酸化ルテニウム(RuO_2)等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0072】

これらの中でも、特に、酸化バナジウムもしくは酸化モリブテンを主成分とするものが好適である。酸化バナジウムもしくは酸化モリブテンを主材料として構成することにより、正孔注入性金属化合物層8を前述した能力に特に優れたものとすることができる。

【0073】

この正孔注入性金属化合物層8の成膜方法については、特に制限されるものではなく、気相成膜法であるプラズマCVD、熱CVD、レーザーCVD等の化学蒸着法(CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、溶射法、そして液相成膜法である電解メッキ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、ゾル・ゲル法、MOD法、スプレイ熱分解法、微粒子分散液を用いたドクターブレイド法、スピンコート法、インクジェット法、スクリーンプリンティング法などの印刷技術を用いることができる。本構造では、真空蒸着法を用いた。

【0074】

このような正孔注入性金属化合物層8の平均厚さは、特に限定されないが、1～1000nm程度であるのが好ましく、5～50nm程度であるのがより好ましい。

【0075】

本構造では特に必要としないが、封止構造の構成材料としては、一般的に用いられる封止材料を用いることができる。例えば、Al、Au、Cr、Nb、Ta、Tiまたはこれらを含む合金、酸化シリコン、各種樹脂材料等を挙げることができる。

【0076】

要約すれば、有機化合物層4と陰極3の間、そして有機化合物層4と陽極5の間に、金属化合物を設け、さらに主たるキャリア、即ち、正孔を有機化合物層4にとどめるためにブロック層を挿入し、それを大気下で放置することにより作製したことに特徴とする。

【0077】

有機化合物層4と陰極3の間の電子注入性金属化合物層6は、陰極3自身に大気安定な仕事関数の大きな材料を用いることを可能にした。通常、電子注入のために仕事関数の小さい材料を陰極に使用が必要があるところを、その内部の電子注入部に、伝導バンドのエネルギー準位の高い、既に酸化した金属酸化物を用いることで、大気下での安定な電子注入を実現したものである。そのため、陰極3と金属酸化物(電子注入性金属化合物層6)との十分な電氣的、物理的接触が必要であり、そのため、一例として基板2側に陰極3を配する構造をとった。これにより、十分な温度等のプロセスを与えることができる。その観点からは、以下の実施例で示す金属酸化物系導電材料を陰極3とし、その上に例えば熱分解法などの電極との接触を十分にとれる過程が含まれる工程により作製されることがより好ましい。もちろんその他の方法でも可能である。

【0078】

有機化合物層4と陽極5の間の正孔注入性金属化合物層8は、大気下でより安定な素子を実現するため、ここでも金属化合物層、特に金属酸化物層を用いた。ここでは、有機化合物層4と正孔注入性金属酸化物層8との電氣的、物理的接触を確実なものにするため、

プロセス上の観点から気相成膜法を用いることがより好ましい。もちろんその他の方法でも可能である。

【0079】

加えて、有機化合物層4と電子注入性金属化合物層6の間に、正孔ブロック性金属化合物層7として、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸化合物薄膜を大気下で放置することにより、その環境において平衡状態に達した金属化合物薄膜を用いた。ここでは、上記二つの特徴で達成した大気下での安定かつ効率的な発光をさらに高効率、高安定なものにした。具体的には、過剰な正孔が陰極3に抜けることを防ぐと共に、有機化合物層4／電子注入性金属化合物層6界面で発生しやすい酸化および水分による物理的電氣的接触の不良を改善するものである。

10

【0080】

これら三つの特徴により、電子は大気安定な陰極3から、正孔も大気安定な陽極5から有機化合物層4に注入される。

【0081】

《製造方法》

このような発光素子1は、例えば、次のようにして製造することができる。以下では、有機化合物層4を、高分子材料を主材料として構成する場合を代表に説明する。

【0082】

[1] まず、基板2を用意し、この基板2上に陰極3を形成する。陰極3は、例えば、プラズマCVD、熱CVD、レーザーCVD等の化学蒸着法(CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、溶射法のような気相成膜法、電解メッキ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、ゾル・ゲル法、MOD法のような液相成膜法、金属箔の接合等を用いて形成することができる。FTOはスパッタ法が難しく、CVD法やスプレー熱分解法が用いられる。

20

【0083】

[2] 次に、陰極3上に電子注入性金属化合物層6を形成する。電子注入性金属化合物層6は、例えば、前述のような気相成膜法や液相成膜法等を用いて形成することができる。これらの中でも、電子注入性金属化合物層6は、液相成膜法のスプレー熱分解法を用いて形成するのがより好ましい。スプレー熱分解法によれば、電子注入性金属化合物層6をより緻密にかつ陰極3との接触よく形成することができ、その結果、前述したような効果がより顕著なものとなる。

30

【0084】

[3] 次に、電子注入性金属化合物層6上に正孔ブロック性金属化合物層7を形成する。正孔ブロック性金属化合物層7は、例えば、前述のような気相成膜法や液相成膜法等を用いて形成することができる。これらの中でも、正孔ブロック性金属化合物層7は、簡便な方法である真空蒸着法で形成するのがより好ましい。また、作製方法として、ここでは、大気と平衡状態になった金属化合物を用いるために、大気放置を行う。放置時間としては、15分程度から24時間程度が適当であるが、特に1時間程度から12時間程度が最適である。放置する環境は、今後素子が放置される環境に近い状態であれば特に問わない。ここでは、安全かつ安価な材料として、直接、金属や金属酸化物を用いるのではなく、変化しても安全で扱いが簡単な炭酸化物を用いる。その結果、前述したような効果がより顕著なものとなる。

40

【0085】

[4] 次に、正孔ブロック性金属化合物層7の上面に、有機化合物層4としてBTユニットを含んだ発光性の高分子材料を形成する。もちろん、この中に正孔輸送性材料を混ぜることも可能であり、先に発光性高分子材料を形成しておき、その上に正孔輸送材料を形成する積層も可能である。また、BTユニットを含む材料を混ぜることも可能である。ここでは単層成膜の例を示す。積層はこれを繰り返すことによって実現できる。

【0086】

まず、有機化合物層4を構成する高分子材料を溶媒(液状媒体)に溶解して液状材料を

50

調製する。溶媒としては、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒や、メチルエチルケトン（MEK）、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルイソプロピルケトン（MIPK）、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール（DEG）、グリセリン等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1，2－ジメトキシエタン（DME）、1，4－ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）、テトラヒドロピラン（THP）、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジエチレングリコールエチルエーテル（カルビトール）等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N－ジメチルアセトアミド（DMA）等のアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1，2－ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、または、これらを含む混合溶媒等が挙げられる。

10

【0087】

20

これらの中でも、溶媒としては、非極性溶媒が好適であり、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。

【0088】

次に、この液状材料を電子注入性金属化合物層6上に供給して、液状被膜を形成する。この液状材料の供給方法としては、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、ワイヤーバーコート法、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、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。かかる塗布法によれば、液状被膜を比較的容易に形成することができる。

30

【0089】

次に、液状被膜中から溶媒を除去する。

〔5〕 次に、有機化合物層4の上に、正孔注入性金属化合物層8を形成する。正孔注入性金属化合物層8は、例えば、前述のような気相成膜法や液相成膜法等を用いて形成することができる。

【0090】

これらの中でも、正孔注入性金属化合物層8は、気相成膜法を用いて形成するのがより好ましい。気相成膜法によれば、有機化合物層4の表面を壊すことなく清浄にかつ陽極5と接触よく形成することができ、その結果、前述したような効果がより顕著なものとなる。

40

【0091】

〔6〕 次に、最終工程として正孔注入性金属化合物層8上に陽極5を形成する。陽極5は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、金属箔の接合等を用いて形成することができる。以上により、実施形態の発光素子1の製造は、完了する。もし行うのであれば、この後封止工程を行えばよい。

【0092】

（実施例）

50

次に、実施例の発光素子について説明する。

【0093】

〈1. 発光素子の製造〉

(実施例1)

[1] まず、米国Hartford Glass社で市販されている平均厚さ2.3mmのFTO付き透明ガラス基板(基板2)を用意した。

【0094】

[2] 次に、FTO電極(陰極)3を亜鉛粉末と4N塩酸によりエッチングし、パターン形成を行った。

【0095】

[3] 次に、このFTO電極3上に、スプレイ熱分解法により、平均厚さ100nmの酸化チタン(TiO_2)層(電子注入性金属化合物層6)を形成した(Journal of European Ceramic Society 19,p903(1999)もしくはCeramic Trans.109,p473(2000)などを参照)。ここでは、ジイソプロポキシ・ビスアセチルアセトナトチタニウム溶液とエタノールを質量比1:10で混合し、450℃で過熱された[2]記載のFTO電極3上にスプレイ塗布した。

【0096】

[4] 次に、このスプレイ熱分解法により作製された酸化チタン層の上に、平均厚さ20nmのセシウム化合物層を真空蒸着法により形成した。その後、大気下(25℃、50RH%)に12時間放置した。結果として、炭酸セシウム、酸化セシウム層、水酸化セシウムを含み得る正孔ブロック性金属化合物7が形成された。

【0097】

[5] 次に、ADS社製ポリフルオレン誘導体ADS133YEを1.0wt%でキシレンに溶解させ、上記正孔ブロック性金属化合物7上に、スピンコート法(1000rpm)により塗布した後、乾燥させた。なお、液状材料の乾燥条件は、大気化、室温とした。これで有機化合物層4が完成する。

【0098】

[6] ここからの正孔注入性金属化合物層8の作製と陽極5の作製工程は、真空蒸着機内で行う。ここで、有機化合物層4の上に酸化モリブテン(MoO_3)層(正孔注入性金属化合物層8)を平均厚さ5nmで蒸着した。

【0099】

[7] の連続工程で、平均厚さ40nmで金(Au)(陽極5)を蒸着した。

【0100】

(実施例2)

前記工程[3]を省略する。それ以外は全て実施例1と同様に発光素子1を作製した。実施例1の発光素子1を示す図1と、実施例2の発光素子1を示す図2との比較から明らかであるように、実施例2の発光素子1は、電子注入性金属化合物層6(図1に図示)のみが存在しない発光素子である。

【0101】

(比較例1)

比較例1として、即ち、従来の発光素子として、前記工程[4]を省略した以外は実施例1と同様である発光素子を製造した。つまり、比較例1の発光素子は、電子注入性金属化合物層6のみがない発光素子である。

【0102】

〈2. 評価〉

各実施例および比較例で製造した発光素子について、それぞれ、初期の発光効率および500時間大気放置後の発光効率の評価を行った。この発光効率の評価は、直流電源により、0Vから6Vに電圧を印加し、電流値を測定し、輝度を輝度計により測定することで行った。

【0103】

10

20

30

40

50

その結果を、それぞれ、図 3 および図 4 に示す。図 3 に示すように、各実施例の発光素子は、いずれも、比較例（特開2007-53286号公報で報告した未封止で大気安定な発光素子）の発光素子に比べて、発光効率および輝度に優れるものであった。特に実施例 1 は劇的な改善である。実施例 2 においても、高電圧下では上回っており、酸化チタン層を作製する際の高温プロセスを持たない点を加味すると総合的に大きな改善と言える。比較例 1 のデータは、特開2007-53286号公報で報告したものをを用いた。

【0104】

もう少し具体的に見ると、実施例 1 については、発光効率および輝度共に 10 倍以上向上している。これは、これまで再結合せずに他方の電極に抜けていたキャリア、即ち、正孔が新規に導入された”大気放置により作製させる正孔ブロック性金属化合物層 7”によりブロックされ、有効に利用されたものと考えられる。この結果、ここには示さないが通電寿命も 1.5 倍から 2 倍程度向上している。実施例 2 に関しても同様である。そもそも電子注入能の低い FTO から低電圧で電子注入が実現しているのは、”大気放置により作製させる正孔ブロック性金属化合物層 7”で正孔がブロックされ蓄積されたものによる局所的電場による引き込みと考えられる。これにより、プラスチック基板の利用が容易になった。

【0105】

また、図 4 では各実施例および比較例の未封止の素子を 500 時間大気下で放置した後の効率について示した。比較例 1 では、0 ~ 6V の範囲で発光を確認することができなかった。一方、実施例 1 および 2 は、わずかなしきい値電圧の上昇は見られるものの発光は確認できた。これにより未封止での大気安定かつ高発光効率の発光素子 1 の実現が確認された。なお、ここには示さないが、正孔注入性金属酸化物層 8 として酸化モリブデンを用いた実施例 2 は実施例 1 と同等の結果を得た。

【0106】

《表示装置》

上述した実施形態の発光素子 1 は、例えば光源等として使用することができる。また、複数の発光素子 1 をマトリックス状に配置することにより、ディスプレイ装置（実施形態の表示装置）を構成することができる。

【0107】

なお、ディスプレイ装置の駆動方式としては、特に限定されず、アクティブマトリックス方式、パッシブマトリックス方式のいずれであってもよい。

【0108】

次に、実施形態の表示装置を適用したディスプレイ装置の一例について説明する。

【0109】

図 5 は、実施形態の表示装置を適用したディスプレイ装置の実施形態を示す縦断面図である。図 5 に示すディスプレイ装置 10 は、基体 20 と、この基体 20 上に設けられた複数の発光素子 1 とで構成されている。

【0110】

基体 20 は、基板 21 と、この基板 21 上に形成された回路部 22 とを有している。

【0111】

回路部 22 は、基板 21 上に形成された、例えば酸化シリコン層からなる保護層 23 と、保護層 23 上に形成された駆動用 TFT（スイッチング素子）24 と、第 1 層間絶縁層 25 と、第 2 層間絶縁層 26 とを有している。

【0112】

駆動用 TFT 24 は、シリコンからなる半導体層 241 と、半導体層 241 上に形成されたゲート絶縁層 242 と、ゲート絶縁層 242 上に形成されたゲート電極 243 と、ソース電極 244 と、ドレイン電極 245 とを有している。

【0113】

このような回路部 22 上に、各駆動用 TFT 24 に対応して、それぞれ、発光素子 1 が設けられている。また、隣接する発光素子 1 同士は、第 1 隔壁部 31 および第 2 隔壁部 3

10

20

30

40

50

2により区画されている。

【0114】

本実施形態では、各発光素子1の陰極3およびその上に作製された電子注入性金属酸化物層6は、画素電極を構成し、各駆動用TFT24のドレイン電極245に配線27により電氣的に接続されている。また、各発光素子1の陽極5とその下に作製された正孔注入性金属酸化物層8は、共通とされている。

【0115】

ディスプレイ装置10は、単色表示であってもよく、各発光素子1に用いる発光材料を選択することにより、カラー表示も可能である。このようなディスプレイ装置10（本発明の表示装置）は、各種の電子機器に組み込むことができる。

10

【0116】

《電子機器》

図6は、実施形態電子機器を適用したモバイル型（またはノート型）のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

【0117】

この図において、パーソナルコンピュータ1100は、キーボード1102を備えた本体部1104と、表示部を備える表示ユニット1106とにより構成され、表示ユニット1106は、本体部1104に対しヒンジ構造部を介して回動可能に支持されている。

【0118】

このパーソナルコンピュータ1100において、表示ユニット1106が備える表示部が前述のディスプレイ装置10で構成されている。

20

【0119】

図7は、実施形態の電子機器を適用した携帯電話機（PHSも含む）の構成を示す斜視図である。

【0120】

この図において、携帯電話機1200は、複数の操作ボタン1202、受話口1204および送話口1206とともに、表示部を備えている。携帯電話機1200において、この表示部が前述のディスプレイ装置10で構成されている。

【0121】

図8は、実施形態の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。なお、この図には、外部機器との接続についても簡易的に示されている。

30

【0122】

ここで、通常のカメラは、被写体の光像により銀塩写真フィルムを感光するのに対し、デジタルスチルカメラ1300は、被写体の光像をCCD（Charge Coupled Device）などの撮像素子により光電変換して撮像信号（画像信号）を生成する。

【0123】

デジタルスチルカメラ1300におけるケース（ボディー）1302の背面には、表示部が設けられ、CCDによる撮像信号に基づいて表示を行う構成になっており、被写体を電子画像として表示するファインダとして機能する。デジタルスチルカメラ1300において、この表示部が前述のディスプレイ装置10で構成されている。

40

【0124】

ケース1302の内部には、回路基板1308が設置されている。この回路基板1308は、撮像信号を格納（記憶）し得るメモリが設置されている。また、ケース1302の正面側（図示の構成では裏面側）には、光学レンズ（撮像光学系）やCCDなどを含む受光ユニット1304が設けられている。

【0125】

撮影者が表示部に表示された被写体像を確認し、シャッターボタン1306を押下すると、その時点におけるCCDの撮像信号が、回路基板1308のメモリに転送・格納される。

【0126】

50

また、このデジタルスチルカメラ1300においては、ケース1302の側面に、ビデオ信号出力端子1312と、データ通信用の入出力端子1314とが設けられている。そして、図示のように、ビデオ信号出力端子1312にはテレビモニタ1430が、データ通信用の入出力端子1314にはパーソナルコンピュータ（PC）1440が、それぞれ必要に応じて接続される。さらに、所定の操作により、回路基板1308のメモリに格納された撮像信号が、テレビモニタ1430や、パーソナルコンピュータ1440に出力される構成になっている。

【0127】

なお、実施形態の電子機器は、図6のパーソナルコンピュータ（モバイル型パーソナルコンピュータ）、図7の携帯電話機、図8のデジタルスチルカメラの他にも、例えば、テレビや、ビデオカメラ、ビューファインダ型、モニタ直視型のビデオテープレコーダ、ラップトップ型パーソナルコンピュータ、カーナビゲーション装置、ページャ、電子手帳（通信機能付も含む）、電子辞書、電卓、電子ゲーム機器、ワードプロセッサ、ワークステーション、テレビ電話、防犯用テレビモニタ、電子双眼鏡、POS端末、タッチパネルを備えた機器（例えば金融機関のキャッシュディスペンサー、自動券売機）、医療機器（例えば電子体温計、血圧計、血糖計、心電表示装置、超音波診断装置、内視鏡用表示装置）、魚群探知機、各種測定機器、計器類（例えば、車両、航空機、船舶の計器類）、フライトシュミレータ、その他各種モニタ類、プロジェクター等の投射型表示装置等に適用することができる。

【0128】

以上、実施形態の発光素子、表示装置および電子機器を、図示の実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらに限定されるものでない。

【図面の簡単な説明】

【0129】

【図1】実施例1の発光素子の縦断面を模式的に示す図である。

【図2】実施例2の発光素子の縦断面を模式的に示す図である。

【図3】各実施例および比較例1で製造された未封止発光素子に対して、初期の発光効率および輝度の評価を行った結果を示すグラフである。

【図4】各実施例および比較例1で製造された未封止発光素子に対して、500時間大気放置後の発光効率の評価を行った結果を示すグラフである。

【図5】実施形態の表示装置を適用したディスプレイ装置の実施形態を示す縦断面図である。

【図6】実施形態の電子機器を適用したモバイル型（またはノート型）のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

【図7】実施形態の電子機器を適用した携帯電話機（PHSも含む）の構成を示す斜視図である。

【図8】実施形態の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。

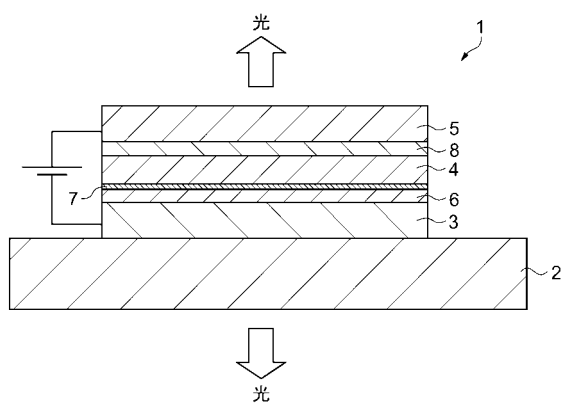
【符号の説明】

【0130】

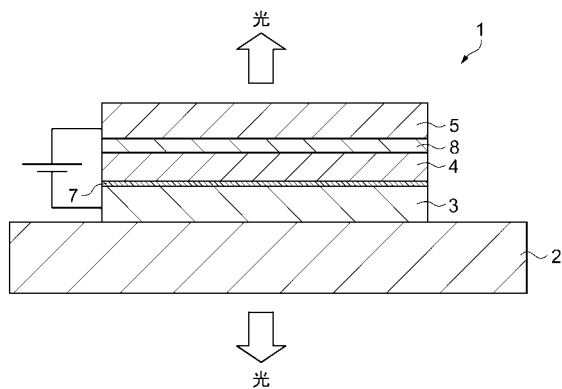
1…発光素子、2…基板、3…陰極、4…有機化合物層、5…陽極、6…電子注入性金属化合物層、7…大気放置により作製される正孔ブロック性金属化合物層、8…正孔注入性金属化合物層、10…ディスプレイ装置、20…基体、21…基板、22…回路部、23…保護層、24…駆動用TFT、241…半導体層、242…ゲート絶縁層、243…ゲート電極、244…ソース電極、245…ドレイン電極、25…第1層間絶縁層、26…第2層間絶縁層、27…配線、31…第1隔壁部、32…第2隔壁部、1100…パーソナルコンピュータ、1102…キーボード、1104…本体部、1106…表示ユニット、1200…携帯電話機、1202…操作ボタン、1204…受話口、1206…送話口、1300…デジタルスチルカメラ、1302…ケース（ボディ）、1304…受光ユニット、1306…シャッターボタン、1308…回路基板、1312…ビデオ信号

出力端子、1 3 1 4…データ通信用の入出力端子、1 4 3 0…テレビモニタ、1 4 4 0…パーソナルコンピュータ。

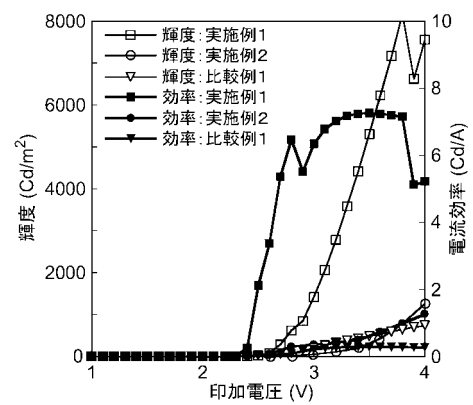
【図 1】



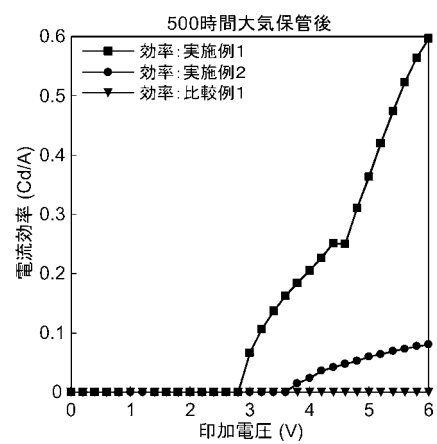
【図 2】



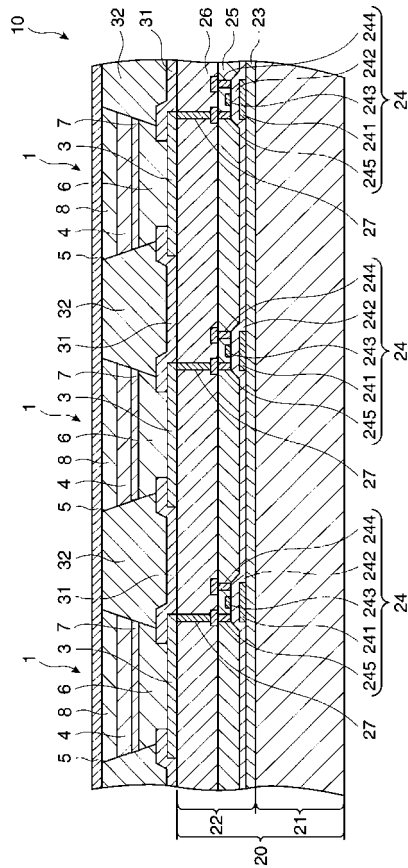
【図 3】



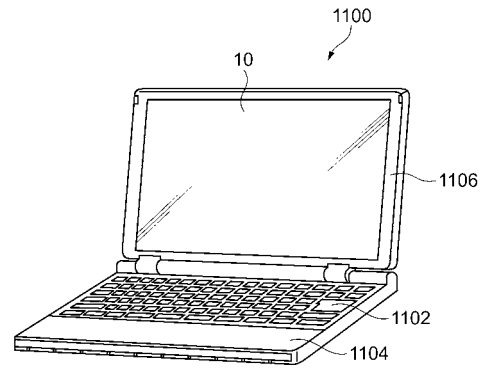
【図 4】



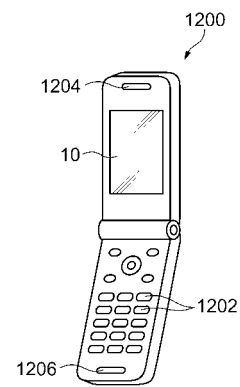
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

