

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4144192号
(P4144192)

(45) 発行日 平成20年9月3日 (2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日 (2008.6.27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22

D

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/22

B

H O 5 B 33/10

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-159221 (P2001-159221)
 (22) 出願日 平成13年5月28日 (2001.5.28)
 (65) 公開番号 特開2002-56985 (P2002-56985A)
 (43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)
 審査請求日 平成16年2月26日 (2004.2.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-158585 (P2000-158585)
 (32) 優先日 平成12年5月29日 (2000.5.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 藤平 正道
 神奈川県川崎市麻生区下麻生1103-5
 (72) 発明者 チミッド ガンゾリック
 東京都町田市小川2-18-41 石田荘
 102
 (72) 発明者 佐藤 佳晴
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内

審査官 磯貝 香苗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有し、前記陽極と発光層との間に、分子量が1,000未満の正孔輸送材料と該正孔輸送材料を酸化しうる電子受容性化合物を含有する層が、湿式製膜法により形成されてなる有機電界発光素子を製造する方法であって、

前記正孔輸送材料と電子受容性化合物を含む層を湿式製膜法にて形成した後、60以上、該正孔輸送材料のガラス転移点以下の温度で加熱する工程を含むことを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 2】

前記正孔輸送材料と電子受容性化合物を含有する層におけるバインダー樹脂の含有量が、該層中50重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 3】

前記正孔輸送材料と電子受容性化合物を含有する層が、陽極に接して設けられた正孔注入層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 4】

前記正孔輸送材料が芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 5】

10

20

前記正孔輸送材料が2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン、スターバースト構造を有する芳香族アミン化合物、またはトリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子の製造方法。

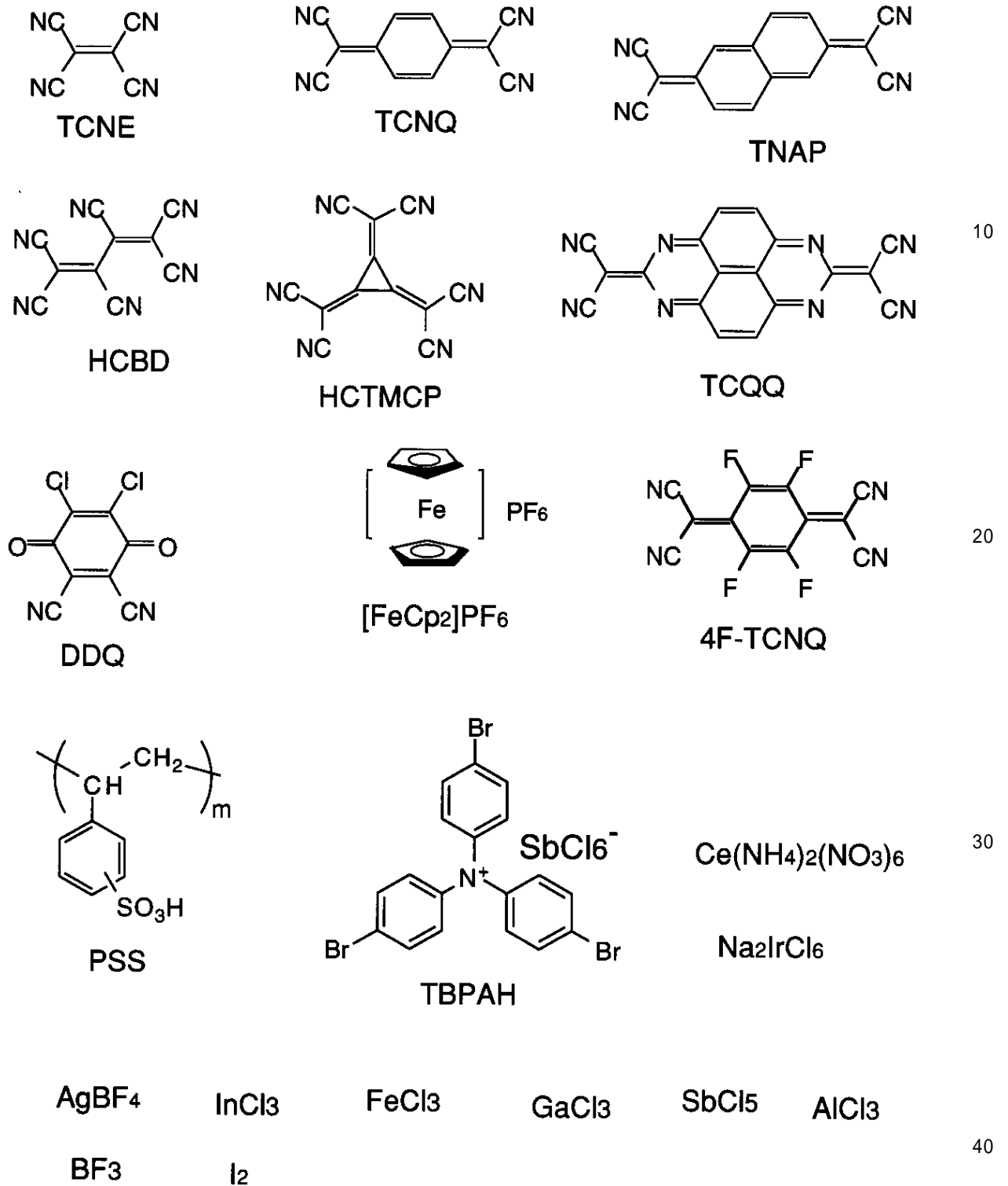
【請求項6】

前記電子受容性化合物が、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、及びアリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項7】

前記電子受容性化合物が下記化合物群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項6に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【化 1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機電界発光素子の製造方法に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、薄膜型の電界発光（EL）素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であ

る ZnS 、 CaS 、 SrS 等に、発光中心である Mn や希土類元素 (Eu 、 Ce 、 Tb 、 Sm 等) をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は、

- 1) 交流駆動が必要 (一般に $50 \sim 1000\text{ Hz}$)、
- 2) 駆動電圧が高い (一般に 200 V 程度)、
- 3) フルカラー化が困難で特に青色に問題がある、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】

しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いた EL 素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と 8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた EL 素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

10

【0004】

上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ (p-フェニレンビニレン)、ポリ [2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ (3-アルキルチオフェン)、ポリフルオレン等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合分散した素子の開発も行われている。

20

【0005】

ところで、有機電界発光素子の最大の課題は、駆動時の寿命であり、駆動時の不安定性の現象としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分 (ダークスポット) の発生等が挙げられる。これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化 (または凝集) 等に起因すると考えられている。特に、駆動電圧の上昇については陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。

【0006】

そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるために、両層の間に正孔注入層を設け、駆動電圧を低下させることが検討されている。この正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく、均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度 T_g が高いこと、好ましくは 300°C 以上の融点と 100°C 以上の T_g を有することが要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

30

【0007】

従来、正孔注入層の材料としても種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物 (特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン (特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物 (特開平4-320483号公報)、ポリチエニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物などが報告されている。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を挿入する方法において、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のためにスペクトルが変化したり、外観上着色して透明でなくなるという問題がある。

【0009】

スターバスト型芳香族トリアミンでは、イオン化ポテンシャルが低く透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に難点がある。

50

【 0 0 1 0 】

ポリエニレンピニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等の共役系ポリマーでは、可溶性に問題があり、プロセス上での問題がある。

【 0 0 1 1 】

また、電子受容性化合物を混合していない非共役系ポリマーを正孔輸送層に使用することが行われているが（特開平 9 - 188756号公報、特開平11 - 135262号公報）、素子の効率は特開平 9 - 188756号公報中17頁図 4 に記載されているように、6Vで20cd/m²と駆動電圧が高く、その時の発光効率も1cd/Aと低い。

【 0 0 1 2 】

更に、非共役系の正孔輸送性ポリマーに電子受容性化合物を混合することで低電圧駆動が可能なが開示されているが（特開平11 - 283750号公報）、ここで開示されるポリマーはガラス転移温度T_gが低いと考えられ、また、耐熱性が向上したとの記載もない。

【 0 0 1 3 】

このように有機電界発光素子の駆動時における電圧が高いこと、そして、耐熱性を含めた安定性が低いことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、特にフルカラーフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない。

【 0 0 1 4 】

また、従来の有機電界発光素子では、通常陽極として用いられるインジウム・スズ酸化物（ITO）は、その表面粗さが10nm程度の粗さ（Ra）を有するのに加えて、局所的に突起を有することが多く、素子作製時に短絡欠陥を生じるという問題もあった。

【 0 0 1 5 】

ポリマーを用いた正孔注入層は、層表面の平坦性が高く、ITOの平坦性をカバーするため好ましいが、正孔移動度の高さという点からは、一般に低分子化合物が好ましい。

【 0 0 1 6 】

特開平11 - 251067号公報には、正孔輸送材料と電子受容性化合物とからなる正孔注入層を真空蒸着法により形成することが開示されている。しかし、正孔注入層の形成に当たり、真空蒸着法を用いると電子受容性化合物が熱分解したり、真空蒸着装置内を腐食させる等の弊害があり、材料の選択幅が限られる。

【 0 0 1 7 】

本発明は、上記従来の問題点を解決し、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、高温において長期間に亘って安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【 0 0 1 8 】

本発明はまた、上述の陽極の表面粗さに起因する素子作製時の短絡欠陥を防止することができ、しかも、使用材料の選択幅を広げることができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【 0 0 1 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明の有機電界発光素子の製造方法は、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有し、前記陽極と発光層との間に、分子量が1,000未満の正孔輸送材料と該正孔輸送材料を酸化しうる電子受容性化合物を含有する層が、湿式製膜法により形成されてなる有機電界発光素子を製造する方法であって、前記正孔輸送材料と電子受容性化合物を含む層を湿式製膜法にて形成した後、60 以上、該正孔輸送材料のガラス転移点以下の温度で加熱する工程を含むことを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

即ち、本発明者らは、従来の問題点を解決し、高温において安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供するべく鋭意検討した結果、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に、分子量が1,000未満の正孔輸送材料と該正孔輸送材料を酸化しうる電子受容性化合物を含有する層を

10

20

30

40

50

、湿式製膜法により、好ましくは陽極に接する正孔注入層として設けることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】

本発明においては、正孔輸送材料と、これを酸化しうる電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。即ち、電子供与性の正孔輸送材料に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、この層の電気電導度が高くなる。このような層を設けることで、発光層と陽極との電氣的接合が改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。しかも、本発明では、分子量1,000未満の正孔輸送材料を用いることから、正孔移動度が高い。

10

【0022】

一般に、有機電界発光素子において、低分子化合物を用いて層を形成する場合、通常は真空蒸着法が使用されるが、本発明により、分子量が1,000未満の正孔輸送材料と電子受容性化合物とを含む層を湿式製膜法にて形成することにより、

- ・使用できる材料の幅が広がる。従って、T_gの高い材料を、広い範囲から選ぶことができ、素子の耐熱性を高めることができる。

- ・表面平坦性の高い層が得られる。このため、このような層を、陽極上に形成することにより、前述の陽極の表面粗さが緩和され、良好な表面平滑化効果が得られ、素子作製時の短絡欠陥が防止される。

という優れた効果が奏される。

20

【0023】

なお、本発明に係る分子量が1,000未満の正孔輸送材料とこれを酸化しうる電気受容性化合物とを含む層において、バインダー樹脂の含有量は50重量%以下であることが好ましい。また、この層は、正孔輸送性を示す層であり、陽極と発光層との間であればどこにあっても良く、後掲の図1～3に示す如く、陽極上に直接設けるものに何ら限定されないが、陽極（無機材料）との電氣的接合が良く、耐熱性を高めることができるというこの層の長所を十分に生かすためには、陽極と接する位置に正孔注入層として形成するのが最も有利である。

【0024】

本発明において、正孔輸送材料としては、例えば、

芳香族アミン化合物

フタロシアンイン誘導体又はポルフィリン誘導体

ジアリールアミノ基を有する8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体

オリゴチオフェン誘導体

が挙げられる。

30

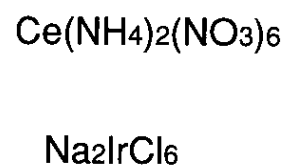
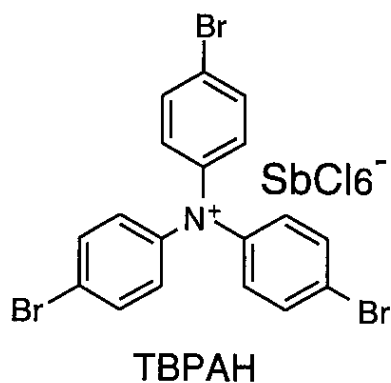
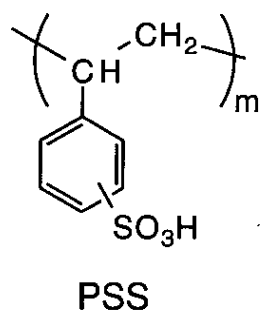
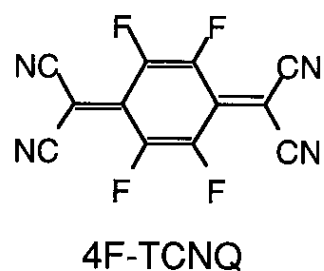
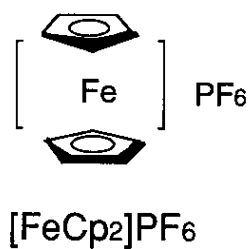
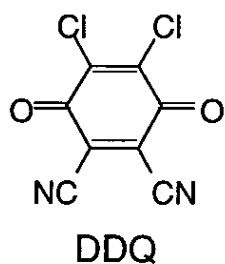
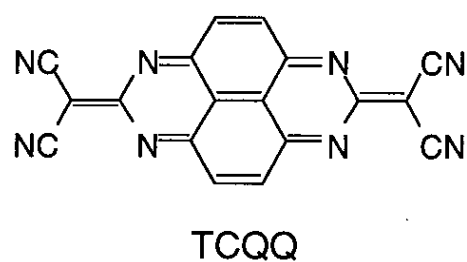
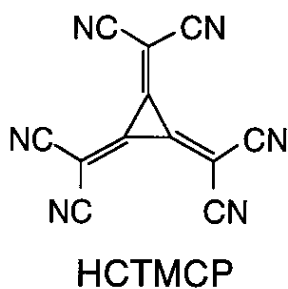
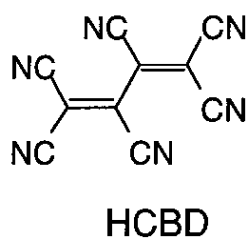
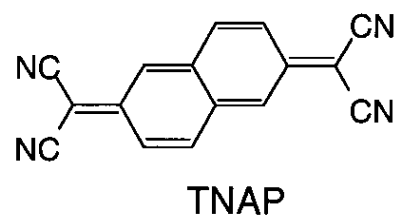
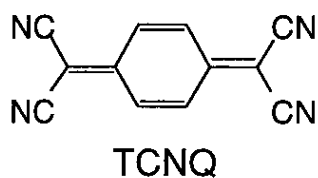
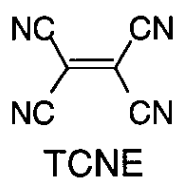
【0025】

また、この正孔輸送材料を酸化しうる電子受容性化合物としては、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、及びアリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上、好ましくは下記化合物群から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

40

【0026】

【化2】



【 0 0 2 7 】

本発明の有機電界発光素子の製造方法のように加熱工程を経ることにより、得られる膜に含有される分子のマイグレーションを活性化し、熱的に安定な薄膜構造に到達させることができ、膜の表面平坦性を向上させると共に、素子の発光効率を向上させることができる。

【 0 0 2 8 】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の有機電界発光素子の製造方法の実施の形態を詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

図 1 ~ 3 は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、1 は基板、2 は陽極、3 は正孔注入層、4 は正孔輸送層、5 は発光層、6 は電子輸送層、7 は陰極を各々表わす。

【 0 0 3 0 】

基板 1 は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【 0 0 3 1 】

基板 1 上には陽極 2 が設けられる。陽極 2 は正孔注入層 3 への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極 2 は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び / またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック等により構成される。陽極 2 の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子等を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板 1 上に塗布することにより陽極 2 を形成することもできる。陽極 2 は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常 60 % 以上、好ましくは 80 % 以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常 10 ~ 1000nm、好ましくは 20 ~ 500nm 程度である。不透明でよい場合は陽極 2 は基板 1 と同一でもよい。また、上記の陽極 2 の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【 0 0 3 2 】

図 1 ~ 3 に示す素子構造においては、陽極 2 の上に正孔注入層 3 が設けられる。この正孔注入層 3 に用いられる材料に要求される条件としては、陽極 2 からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【 0 0 3 3 】

本発明の有機電界発光素子は、好ましくはこの正孔注入層 3 を、分子量 1,000 未満の正孔輸送材料と該正孔輸送材料を酸化しうる電子受容性化合物を含有する層とする。また、本発明においては、この正孔注入層 3 を湿式製膜法で陽極 2 上に形成することにより、素子の駆動電圧を下げるとともに、陽極 2 の ITO 表面を平坦化し、電極間の短絡を防止し、更には正孔注入層 3 の構成材料の選択の幅を広げるといった効果を得る。

【 0 0 3 4 】

この正孔注入層 3 に用いる正孔輸送材料としては、 $0.01\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 以上の正孔移動度を有する材料であれば使用可能である。この目的に適う材料として、芳香族アミン化合物が挙げられる。例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平 5 - 234681 号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74 巻、985 頁、1997 年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175 頁、1996 年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91 巻、209 頁、1997 年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて 2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 3 5 】

正孔輸送材料としては、フタロシアニン誘導体又はポルフィリン誘導体も用いることができる。これらの化合物の好ましい具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンコバルト (II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅 (II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛 (II)

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンバナジウム (IV) オキシド

10

5,10,15,20-テトラ (4-ピリジル) -21H,23H-ポルフィン

29H,31H-フタロシアニン

銅 (II) フタロシアニン

亜鉛 (II) フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅 (II) 4,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H-フタロシアニン

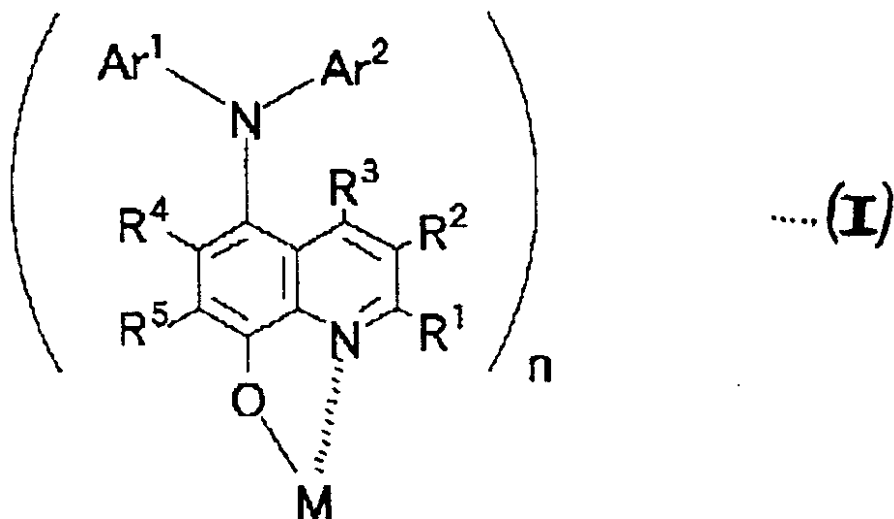
【 0 0 3 7 】

また、正孔輸送材料としては、ジアリールアミノ基を有する 8 - ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体を用いることもでき、例えば、下記一般式 (I) で表されるものが挙げられる。

20

【 0 0 3 8 】

【 化 3 】



30

【 0 0 3 9 】

((I) 式中、Ar¹及びAr²は、各々独立して置換基を有していてもよい芳香族基または芳香族複素環基を示し、R¹~R⁵は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。なお、R¹とR²、R²とR³、或いはR⁴とR⁵とは環を形成していてもよく、また、R¹~R⁵のいずれかがアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、2級若しくは3級アミノ基、アミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す場合には、このものは更にその炭化水素部分に置換基を有していてもよい。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Sc,

40

50

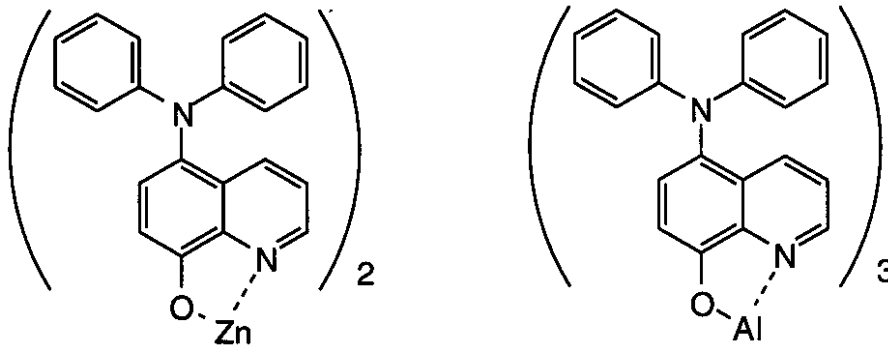
Y, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sm, EuまたはTbを表し、nは2から4までの整数を示す。)

【0040】

上記一般式(I)で表される化合物の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

【0041】

【化4】



10

【0042】

その他、 π -セキシチオフェン等のオリゴチオフェン誘導体も、好ましい正孔輸送材料の例として挙げられる。

20

【0043】

なお、このような正孔輸送材料の分子量が1,000以上であると、低分子化合物を用いることによる正孔移動度の向上効果が得られないため、本発明において、正孔輸送材料としては分子量1,000未満、好ましくは400~800のものを用いる。

【0044】

正孔注入層3を形成する上記正孔輸送材料と混合して用いられる、正孔輸送材料を酸化して正孔注入層の導電率を向上させる電子受容性化合物としては、酸化剤が好ましく用いられ、特にハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、アリアルアミンとハロゲン化金属又はルイス酸との塩が好適である。

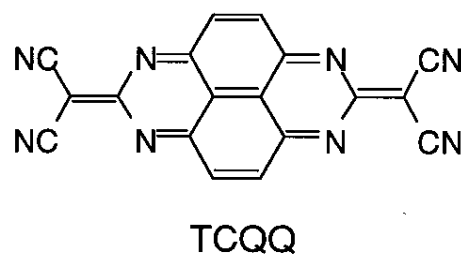
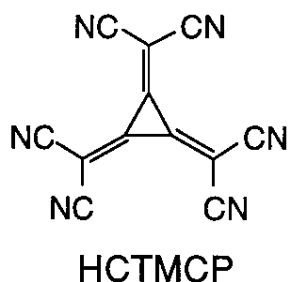
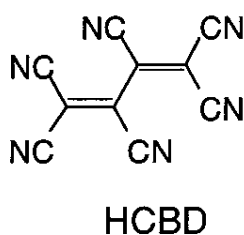
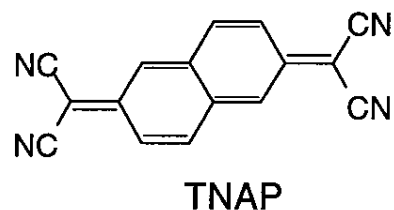
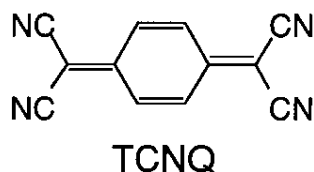
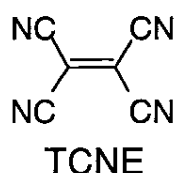
【0045】

このような電子受容性化合物の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

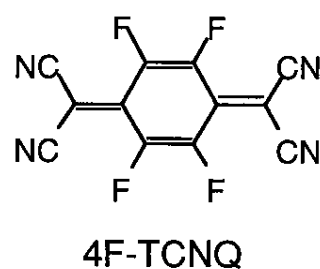
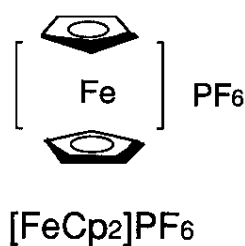
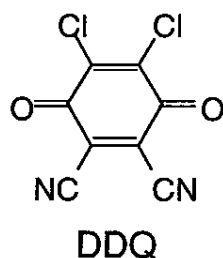
30

【0046】

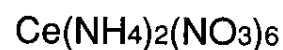
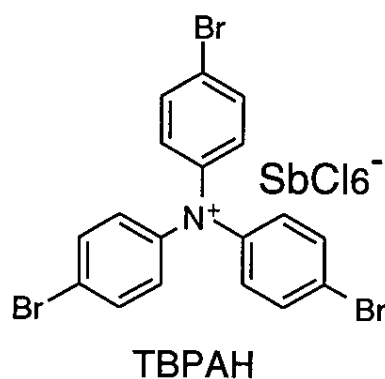
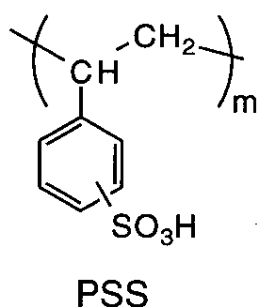
【化5】



10



20



30



40

【 0 0 4 7 】

なお、正孔注入層 3 中の電子受容性化合物の前記正孔輸送材料に対する含有量は、通常 0.1 ~ 50 モル %、特に 1 ~ 30 モル % の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明において、前記正孔輸送材料と電子受容性化合物とを含有する正孔注入層 3 は湿式製膜法により前記陽極 2 上に形成される。例えば、前記正孔輸送材料と電子受容性化合物の所定量に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤等を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法やディップコート法などの湿式製膜法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して正孔注入層 3 を形成する。

【 0 0 4 9 】

50

なお、バインダー樹脂を含有する場合、その種類や含有量によっては、該層における正孔移動度が低下する恐れがある。よって正孔移動度の面からは、バインダー樹脂の含有量は、該層中50重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましく、実質的にバインダー樹脂を含有しない場合が最も好ましい。

【0050】

本発明における、前記正孔輸送材料と電子輸送性化合物を含む層は、上述の如く、湿式製膜及び乾燥工程のみで形成することも可能であるが、更に加熱工程を経ることにより、得られる膜に含まれる分子のマイグレーションを活性化し、熱的に安定な薄膜構造に到達させることができ、これにより膜の表面平坦性が向上し、かつ素子の発光効率が向上するため好ましい。

10

【0051】

具体的には、前記正孔輸送材料と電子受容性化合物を含む層を湿式製膜法にて形成した後、用いた正孔輸送材料のガラス転移点T_g以下の温度で加熱する。この加熱温度は、正孔輸送材料のガラス転移点T_gより10℃以上低温であることが好ましい。また、加熱処理による効果を十分に得るためには、60℃以上で処理する。加熱時間は通常1分～8時間程度である。

【0052】

前述の如く、従来の有機電界発光素子では、ITO等の陽極2の表面粗さに起因する素子作製時の短絡の問題があったが、このように湿式製膜法により形成された正孔注入層は、表面が平滑なものとなるため、この短絡の問題を解消することができる。

20

【0053】

このようにして形成される正孔注入層3の膜厚は、通常5～1000nm、好ましくは10～500nmである。

【0054】

正孔注入層3の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極7から注入された電子と正孔注入層3から輸送された正孔を効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。

【0055】

このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平8-315983号公報）、シロール誘導体等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔注入層3上に積層形成される。

30

【0056】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること（J.Appl.Phys.,65巻,3610頁,1989年）等が行われている。この方法の利点は、

40

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
 - 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
 - 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
 - 4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、
- 等が挙げられる。

【0057】

素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドーピングすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、ペリレン等の縮

50

合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）を、ホスト材料に対して0.1～10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。発光層のホスト材料に上記ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の蛍光色素をドーピングする方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

【0058】

高分子系の発光層材料としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。これらの材料は正孔注入層と同様にスピンコートやディップコート等の方法により正孔注入層3上に塗布して薄膜形成される。

10

【0059】

このようにして形成される発光層5の膜厚は、通常10～200nm、好ましくは30～100nmである。

【0060】

素子の発光特性を向上させるために、図2に示すように、正孔輸送層4を正孔注入層3と発光層5との間に設けたり、さらには、図3に示す様に電子輸送層6を発光層5と陰極7との間に設けるなど機能分離型にすることが行われる。

【0061】

図2及び図3の機能分離型素子において、正孔輸送層4の材料としては、正孔注入層3からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層と直接接する層であるために、発光を消光する物質が含まれていないことが望ましい。

20

【0062】

このような正孔輸送材料としては、すでに、正孔注入層を形成する正孔輸送材料として挙げた、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平5-234681号公報）、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J.Lumin.,72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem.Comm.,2175頁、1996年）、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物（Synth.Metals,91巻、209頁、1997年）等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0063】

上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン（Polym.Adv.Tech.,7巻、33頁、1996年）等の高分子材料が挙げられる。

40

【0064】

正孔輸送層4は上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記正孔注入層3上に積層することにより形成される。

【0065】

塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種または2種以上に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により正孔注入層3上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。ここで、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常50重量%以下が好ましい。

50

【0066】

真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極2および正孔注入層3が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成する。

【0067】

このようにして形成される正孔輸送層4の膜厚は、通常10~300nm、好ましくは30~100nmである。このように薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0068】

また、電子輸送層6に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に発光層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体、オキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年) やそれらをポリメタクリル酸メチル (PMMA) 等の樹脂に分散した系、フェナントロリン誘導体 (特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0069】

陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0070】

陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上で有効である。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0071】

さらに、陰極7と発光層5または電子輸送層6の界面にLiF、 MgF_2 、 Li_2O 等の極薄絶縁膜 (膜厚0.1~5nm) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。

【0072】

図1~3は、本発明で採用される素子構造の一例であって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極7、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示したものについても、前記各構成層を逆の構造に積層することも可能である。また、各層間に前述の層以外の任意の層が形成されていても良い。

【0073】

なお、図1~3においては、前記正孔輸送材料と電子受容性化合物を含有する層を、陽極に接する正孔注入層として設けてあるが、本発明においては、この層は必ずしも正孔注入層である必要はなく、陽極と発光層との間に設けられていれば良い。ただし、この湿式製膜法で形成される層を正孔注入層として陽極に接して設けることにより、陽極の表面粗さに起因する素子の短絡の問題を解消することができ、また、耐熱性の高い層を陽極に接して設けることで高温下での安定性も高められ、好ましい。

【0074】

【実施例】

次に、実験例、製造例、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

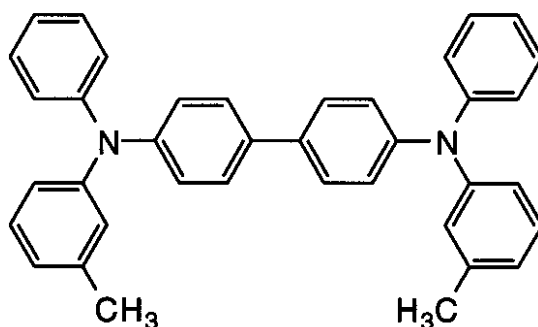
【0075】

実験例 1

ITOガラス基板を、アセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、正孔輸送材料として以下に示す芳香族アミン化合物：4,4'-ビス[N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルと、電子受容性化合物として SbCl_5 を20モル%（前記芳香族アミン化合物に対して）含有する1,2-ジクロロメタン溶液（芳香族アミン化合物の濃度5mM）を、上記ITOガラス基板上にスピコート（スピナ回転数1,000rpm；スピナ回転時間40秒）した。その後、真空中で室温にて1時間乾燥して、15nmの膜厚の均一な薄膜を得た。

【0076】

【化6】



【0077】

この試料の平均表面粗さ（Ra）をAFM（原子間力顕微鏡；セイコーインスツルメンツ社製SPA300HV/SPI3800N）により測定したところ、1nmと非常に平滑であった。一方、膜を形成しないITOガラス基板のRaは7.5nmであった。

【0078】

この結果から、有機膜を塗布法により湿式製膜することで、ITOガラス基板の平坦化効果が得られることが確認された。

【0079】

製造例 1

図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0080】

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜120nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15 Ω /sq）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて3mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0081】

このITOガラス基板上に、実験例1と同一条件で4,4'-ビス[N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルと SbCl_5 をスピコートし、15nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層3を形成した。

【0082】

次に、上記正孔注入層3を塗布成膜した基板1を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr（約 2.7×10^{-4} Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたタンタルボードに入れた芳香族アミン化合物：4,4'-ビス[N-(m-トリ

ル) -N-フェニルアミノ] ピフェニルを、タンタルボートに通電加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は 3×10^{-6} Torr (約 4×10^{-4} Pa)、蒸着速度は0.2nm/秒で、膜厚75nmの膜を正孔注入層3の上に積層して正孔輸送層4を完成させた。

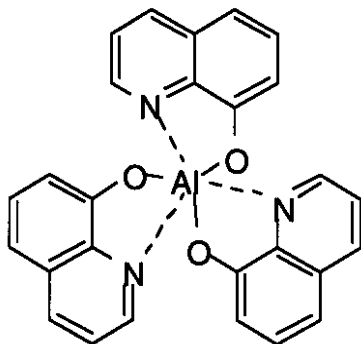
【0083】

引続き、発光層5の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 、を正孔輸送層4と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体の蒸着速度は0.25nm/秒で、蒸着時の真空度は 3×10^{-6} Torr (約 4×10^{-4} Pa)、蒸着された発光層5の膜厚は75nmであった。

【0084】

【化7】

10



20

【0085】

さらに、陰極からの電子注入を容易にするために、電子輸送層6として安息香酸のリチウム塩を、蒸着速度0.5nm/秒、蒸着時の真空度 3×10^{-6} Torr (約 4×10^{-4} Pa)の条件において、膜厚2nmで形成した。

【0086】

上記の正孔輸送層4、発光層5及び電子輸送層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0087】

ここで、電子輸送層6までの蒸着を行った素子に、陰極蒸着用のマスクとして3mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させた。このマスク交換作業は真空をやぶらずに行った。

30

【0088】

続いて、陰極7として、アルミニウムを蒸着速度1nm/秒で電子輸送層6上に膜厚90nmで形成した。蒸着時の真空度は 6.0×10^{-5} Torr (約 8×10^{-4} Pa)であった。陰極蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0089】

以上の様にして、3mm×3mmのサイズの有機電界発光素子が得られた。この素子を陰極蒸着装置から取り出した後、大気中において陽極と陰極間に順方向の電圧を印加して発光特性を測定した。この素子の輝度-電圧特性を図4のグラフに示す。図4より明らかなように、この素子が輝度 100cd/m^2 に達する電圧は5.6Vと低電圧であった。

40

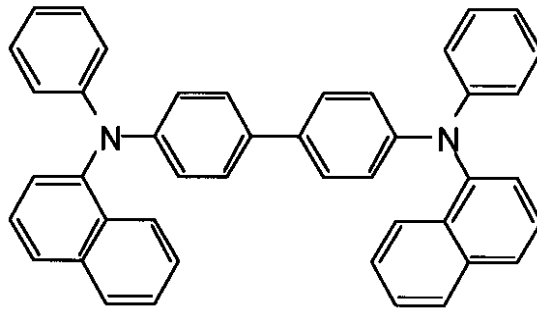
【0090】

製造例2

正孔注入層を形成する正孔輸送材料として以下の構造式に示す芳香族アミン化合物：4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルを用いた他は、製造例1と同様にして素子を作製し、得られた素子の輝度-電圧特性を調べ、結果を図4に示した。図4より明らかなように、この素子が輝度 100cd/m^2 に達する電圧は5.6Vと低電圧であった。

【0091】

【化8】



10

【 0 0 9 2 】

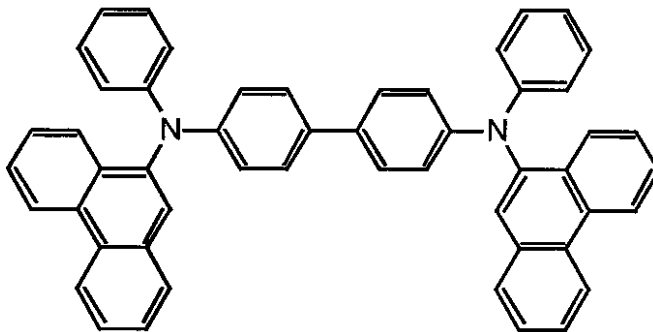
実験例 2

実験例 1 と同様にして洗浄した I T O 基板上に、正孔輸送材料として下記に示す芳香族アミン化合物を用い、電子受容性化合物として T B P A H (ト リ ス (4 - プ ロ モ フ ェ ニ ル) ア ミ ニ ウ ム ヘ キ サ ク ロ ロ ア ン チ モ ネ ー ト) を用いた他は、実験例 1 と同様にして塗布、乾燥を行って、正孔輸送材料と電子受容性化合物とを含む薄膜を膜厚 25nm で形成した。用いた正孔輸送材料のガラス転移温度 T_g は 146 であつた。

【 0 0 9 3 】

【化 9】

20



30

【 0 0 9 4 】

この膜を窒素雰囲気中、115 で 6 0 分加熱処理したものと、加熱処理しないものについて、その表面粗さを A F M で測定し、結果を表 1 に示した。表 1 より、加熱処理により、膜表面の平坦化効果が得られることがわかる。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

	加熱処理	Ra [nm]	Rz [nm]
実験例2	なし	2.6	25.5
	あり	1.4	13.2

40

【 0 0 9 6 】

実施例 1 , 比較例 3

実験例 2 と同様にして正孔注入層を形成した他は、製造例 1 と同様にして素子を作製した。

【 0 0 9 7 】

即ち、比較例 3 では、正孔注入層の形成に当たり、湿式製膜後加熱処理を行わずに実験

50

例 2 と同様に行い、その他は製造例 1 と同様にして素子を作製した。また、実施例 1 では、正孔注入層の形成に当たり、湿式製膜後加熱処理を行って実験例 2 と同様に行い、その他は製造例 1 と同様にして素子を作製した。

【 0 0 9 8 】

各素子の発光特性を表 2 に示す。表 2 より、湿式製膜後の加熱処理により、発光効率が改善されることがわかる。

【 0 0 9 9 】

【表 2】

	加熱処理	発光輝度 [cd/m ²] @250mA/cm ²	発光効率 [lm/W] @100 cd/m ²	輝度／電流 [cd/A]
比較例 3	なし	5490	1	2.4
実施例 1	あり	7030	1.1	3

10

【 0 1 0 0 】

比較例 1

正孔注入層として膜厚15nmの銅フタロシアニン層を用いた他は、製造例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子の輝度 - 電圧特性を調べ、図 4 に示した。図 4 より明らかにように、この素子が輝度100cd/m² に達する電圧は7.0V と製造例 1 , 2 に比べて高かった。

20

【 0 1 0 1 】

比較例 2

正孔注入層を設けない他は、製造例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子の輝度 - 電圧特性を調べ、結果を図 4 に示した。図 4 より明らかにように、この素子が輝度100cd/m² に達する電圧は11.0V と高電圧であった。

【 0 1 0 2 】

【発明の効果】

以上詳述した通り、陽極と陰極との間に、低分子の正孔輸送材料と電子受容性化合物とを含有する層を湿式製膜法により形成した本発明の有機電界発光素子によれば、低電圧での高発光効率駆動が可能で、しかも耐熱性が良好な素子が提供される。

30

【 0 1 0 4 】

従って、本発明による有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOA コンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用表示素子として、その技術的価値は大きいものである。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。

【図 2】 本発明の有機電界発光素子の実施の形態の他の例を示す模式的な断面図である。

。

【図 3】 本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示す模式的な断面図である。

。

【図 4】 製造例 1 , 2 及び比較例 1 , 2 で作製した素子の輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

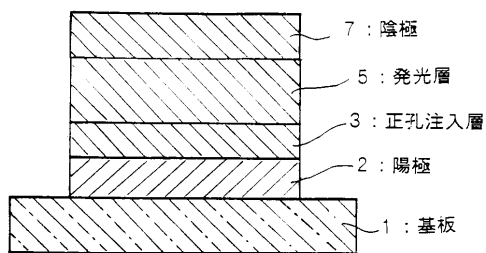
【符号の説明】

1 基板

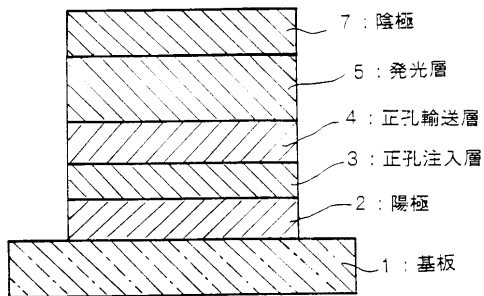
50

- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

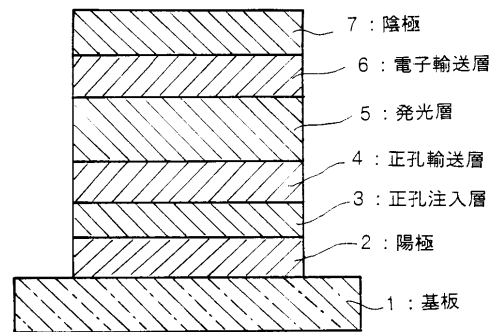
【図 1】



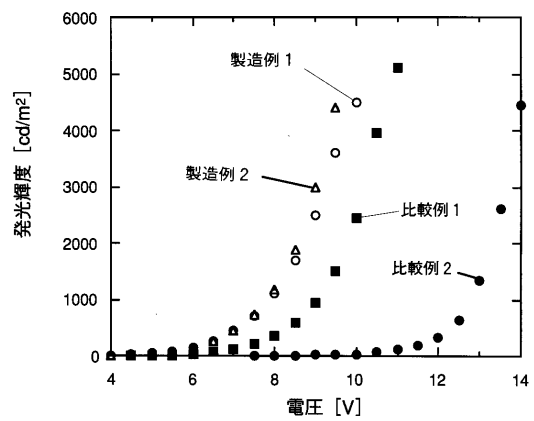
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第00/001203(WO,A1)

特開2000-311784(JP,A)

特開平11-204260(JP,A)

特開平11-111463(JP,A)

特開2000-243576(JP,A)

特開2001-244079(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01L 51/50-51/56

H01L 27/32