(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3777812号
(P3777812)
(45)発行日　平成18年5月24日(2006.5.24)　(24)登録日　平成18年3月10日(2006.3.10)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 51/50 (2006.01)　H05B 33/22 A
H05B 33/14 A

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平10-217039
(22)出願日　平成10年7月31日(1998.7.31)
(65)公開番号　特開平11-162647
(43)公開日　平成11年6月18日(1999.6.18)
審査請求日　平成15年3月14日(2003.3.14)
(31)優先権主張番号　特願平9-264102
(32)優先日　平成9年9月29日(1997.9.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001270
コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100078215
弁理士　皆崎　英士
(74)代理人　100103115
弁理士　北原　康廣
(72)発明者　植田　秀昭
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
(72)発明者　古川　慶一
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネセンス素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層が電子輸送材料と金属ハロゲン化物の混合膜であり、前記電子輸送材料と前記金属ハロゲン化物との混合割合が体積比で２０：１～１：１であって、該電子注入層の膜厚が０．１～２０ｎｍであることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。
【請求項２】
該電子注入層に混合される金属ハロゲン化物の仕事関数が４．２ｅＶ以下であることを特徴とする請求項１記載の有機エレクトロルミネセンス素子。
【請求項３】
前記電子注入層の膜厚が０．１～１ｎｍ未満であることを特徴とする請求項１又は２に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。
【請求項４】
前記発光層が２種以上の発光物質を含有することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【０００２】
【従来の技術】
有機エレクトロルミネセンス素子は、電気信号に応じて発光しかつ発光物質として有機化合物を用いて構成された素子である。
【０００３】
有機エレクトロルミネセンス素子は、基本的には有機発光層および該層をはさんだ一対の対向電極より構成されている。発光は電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、発光層中の発光体がより高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が元の基底状態に戻る際に、その余分なエネルギーを光として放出する現象である。
【０００４】
そして、発光効率を上げるために、上記基本的構成に加え、正孔を注入する電極にはさらに正孔注入層を設けたり、電子を注入する電極には電子輸送層を設けたりする構成が取られている。
【０００５】
有機エレクトロルミネセンス素子の例としては、発光体として単結晶アントラセンなどが用いられたものが、米国特許第３５３０３２５号公報明細書に記載されている。また、特開昭５９－１９４３９３号公報には正孔注入層と有機発光層を組み合わせたものが提案されている。特開昭６３－２９５６９５号公報には有機質正孔注入輸送層、有機質電子注入輸送層を組み合わせたものが提案されている。
【０００６】
これら積層構造の電界発光素子は、有機蛍光体と電荷輸送性の有機物（電荷輸送材）及び電極を積層した構造となっており、それぞれの電極より注入された正孔と電子が電荷輸送材中を移動して、それらが再結合することによって発光する。有機蛍光体としては、８－キノリノールアルミニウム錯体やクマリン化合物など蛍光を発する有機色素などが用いられている。また、電荷輸送材としては、例えばＮ，Ｎ'－ジ（ｍ－トリル）Ｎ，Ｎ'－ジフェニルベンジジンや、１，１－ビス［Ｎ，Ｎ－ジ（ｐ－トリル）アミノフェニル］シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、４－（Ｎ，Ｎ－ジフェニル）アミノベンズアルデヒド－Ｎ，Ｎ－ジフェニルヒドラゾン化合物等があげられる。さらに、銅フタロシアニンのようなポルフィリン化合物も提案されている。
【０００７】
ところで、有機エレクトロルミネセンス装置は、高い発光特性を有しているが、発光時の安定性や保存安定性の点で充分ではなく、実用化には至っていない。素子の発光時の安定性、保存安定性における問題点の一つとして、電荷輸送材の安定性が指摘されている。電界発光素子の有機物で形成される層は数十～数百ナノメーターと非常に薄く、単位厚さ当りに加えられる電圧は非常に高い。また、発光や通電による発熱もあり、従って電荷輸送材には電気的、熱的あるいは化学的な安定性が要求される。
【０００８】
有機エレクトロルミネセンス素子の発光開始電圧の低減のため陰極にアルミニウム以外のものを使用したものが特開平２－１５５９５号公報、特開平３－３７９９４号公報、特開平４－１３２１９１号公報、特開平５－１２１１７２号公報等に記載されている。
【０００９】
また、電子注入層として電子輸送材料と金属を混合した膜を用いたものが特開平４－１３２１８９号公報や特開平７－２６８３１７号公報に記載されている。
【００１０】
しかしながら、アルミニウム以外の金属を使用したものは、成膜条件が難しく、酸化しやすい等の問題があり、電子輸送材料と金属を混合する場合においても同様の問題が発生した。
【００１１】
電子注入層として用いる金属が蒸着時に酸化されると、粉状のものができてしまい均質な

膜が形成できなかったり、白濁して金属色の膜が形成できず電極として使用できなくなり、素子を発光させられなくなるなどの問題がある。
また、これまでに電子注入層として良好な特性を有するものがまだ得られていないのが現状である。
【００１２】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は以上のような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、発光強度が大きく、繰り返し使用しても安定した性能を発揮する有機エレクトロルミネセンス素子を提供することにある。
【００１３】
【課題を解決するための手段】
本発明は、少なくとも陽極、発光層、電子注入層および陰極を設けた有機エレクトロルミネセンス素子において、電子注入層が電子輸送材料と金属ハロゲン化物の混合膜であり、前記電子輸送材料と前記金属ハロゲン化物との混合割合が体積比で２０：１～１：１であって、該電子注入層の膜厚が０．１～２０ｎｍであることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子に関する。
【００１４】
【発明の実施の形態】
本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は陽極（１）と陰極（５）の両電極間に少なくとも発光層および電子注入層を設けてなる。本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子の電子注入層が電子輸送材料と金属ハロゲン化物の混合膜であり、前記電子輸送材料と前記金属ハロゲン化物との混合割合が体積比で２０：１～１：１であって、該電子注入層の膜厚が０．１～２０ｎｍであることを基本的な特徴にしている以下、さらに図１を参照しながら本発明を説明する。図１は本発明が適用可能な有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例を示している。図中、（１）は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層（２）と有機発光層（３）、電子注入層（４）および陰極（５）が順次積層されている。
【００１５】
有機エレクトロルミネセンス素子の陽極（１）として使用される導電性物質としては４ｅＶよりも大きい仕事関数をもつものがよく、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、錫、金などおよびそれらの合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの導電性金属化合物が用いられる。
【００１６】
陰極（５）を形成する金属としてはアルミニウム、銀や４ｅＶよりも小さい仕事関数を持つもの、例えばマグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガンおよびそれらの合金が用いられる。
【００１７】
有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光が見られるように、少なくとも陽極（１）あるいは陰極（５）は透明電極にする必要がある。この際、陰極に透明電極を使用すると、透明性が損なわれやすいので、陽極を透明電極にすることが好ましい。
【００１８】
透明電極を形成する場合、透明基板上に、上記したような導電性物質を用い、蒸着、スパッタリング等の手段やゾルゲル法あるいは樹脂等に分散させて塗布する等の手段を用いて所望の透光性と導電性が確保されるように形成すればよい。
【００１９】
透明基板としては、適度の強度を有し、有機エレクトロルミネセンス素子作製時、蒸着等による熱に悪影響を受けず、透明なものであれば特に限定されないが、係るものを例示すると、ガラス基板、透明な樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等を使用することも可能である。ガラス基板上に透明電極が形成されたものとしてはＩＴＯ、ＮＥＳＡ等の市販品が知られているがこれらを

使用してもよい。

【００２０】

図１においては上記した陽極（１）上に正孔注入輸送層（２）が形成された構成をしている。正孔注入輸送層（２）は、化合物を蒸着して形成してもよいし、該化合物を溶解した溶液や適当な樹脂とともに溶解した液をディップコートやスピンコートして形成してもよい。

【００２１】

正孔注入輸送層を蒸着法で形成する場合、その厚さは、通常１～２００ｎｍ、好ましくは５～１００ｎｍであり、塗布法で形成する場合は、５～５００ｎｍ程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【００２２】

正孔注入輸送層に用いられる正孔注入輸送材としては、公知のものが使用可能で、例えばＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミン、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（４－メチルフェニル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミン、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（１－ナフチル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミン、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（２－ナフチル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミン、Ｎ，Ｎ'－テトラ（４－メチルフェニル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミン、Ｎ，Ｎ'－テトラ（４－メチルフェニル）－１，１'－ビス（３－メチルフェニル）－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'－ビス（３－メチルフェニル）－４，４'－ジアミン、Ｎ，Ｎ'－ビス（Ｎ－カルバゾリル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミン、４，４'，４"－トリス（Ｎ－カルバゾリル）トリフェニルアミン、Ｎ，Ｎ'，Ｎ"－トリフェニル－Ｎ，Ｎ'，Ｎ"－トリス（３－メチルフェニル）－１，３，５－トリ（４－アミノフェニル）ベンゼン、４，４'，４"－トリス［Ｎ，Ｎ'，Ｎ"－トリフェニル－Ｎ，Ｎ'，Ｎ"－トリス（３－メチルフェニル）］トリフェニルアミンなどを挙げることができる。これらのものは２種以上を混合して使用してもよい。

【００２３】

正孔注入輸送層（２）の上には有機発光層（３）が形成されている。有機発光層（３）に用いられる有機発光体としては、公知のものを使用可能で、例えばエピドリジン、２，５－ビス［５，７－ジ－ｔ－ペンチル－２－ベンゾオキサゾリル］チオフェン、２，２'－（１，４－フェニレンジビニレン）ビスベンゾチアゾール、２，２'－（４，４'－ビフェニレン）ビスベンゾチアゾール、５－メチル－２－｛２－［４－（５－メチル－２－ベンゾオキサゾリル）フェニル］ビニル｝ベンゾオキサゾール、２，５－ビス（５－メチル－２－ベンゾオキサゾリル）チオフェン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン、１，４－ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン、２－（４－ビフェニル）－６－フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウムトリスオキシン、マグネシウムビスオキシン、ビス（ベンゾ－８－キノリノール）亜鉛、ビス（２－メチル－８－キノリノラート）アルミニウムオキサイド、インジウムトリスオキシン、アルミニウムトリス（５－メチルオキシン）、リチウムオキシン、ガリウムトリスオキシン、カルシウムビス（５－クロロオキシン）、ポリ亜鉛－ビス（８－ヒドロキシ－５－キノリノリル）メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシン、１，２－フタロペリノン、１，２－ナフタロペリノンなどを挙げることができる。

【００２４】

また、一般的な蛍光染料、例えば蛍光クマリン染料、蛍光ペリレン染料、蛍光ピラン染料、蛍光チオピラン染料、蛍光ポリメチン染料、蛍光メシアニン染料、蛍光イミダゾール染料等も、使用できる。このうち、特に、好ましいものとしては、キレート化オキシノイド

化合物が挙げられる。

【００２５】

有機発光層は上記した発光物質の単層構成でもよいし、発光の色、発光の強度等の特性を調整するために、多層構成としてもよい。また、２種以上の発光物質を混合したり発光層に他の発生物質をドープしてもよい。

【００２６】

蒸着法で形成する場合、発光層の厚さは、通常１～２００ｎｍ、好ましくは１～１００ｎｍであり、塗布法で形成する場合は、５～５００ｎｍ程度に形成すればよい。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると発光効率はよくなるがブレイクダウンしやすくなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。

【００２７】

有機発光層（３）の上に、電子注入層（４）として電子輸送材料と金属酸化物または金属ハロゲン化物の混合膜を形成する。

【００２８】

電子注入層（４）に用いられる電子輸送材料としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、クマリン誘導体、キレート化オキシノイド化合物等を挙げることができる。これらの内でも耐熱性の点からキレート化オキシノイド化合物が特に良好である。

【００２９】

上記した有機発光体物質が、電子輸送機能を有する場合は、該有機発光体物質を電子注入層の電子輸送材料として用いてもよい。その際、有機発光物質と電子注入層構成に使用する電子輸送材料とは同じ物質とすることが好ましい。係る材料としてはキレート化オキシノイド化合物、ベンゾオキサゾール錯体、ベンゾチアゾール錯体等が使用でき、中でもキレート化オキシノイド化合物が好ましい。

【００３０】

電子注入層に混合する金属酸化物および／または金属ハロゲン化物としては４．２ｅＶよりも小さい仕事関数を持つものがよく、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化ストロンチウム、フッ化イットリウム、フッ化リチウム、臭化リチウム、酸化リチウム、臭化マグネシウム等が用いられる。特に、発光特性や成膜性の点からフッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、酸化リチウムが良好である。

【００３１】

電子輸送材料と金属酸化物または金属ハロゲン化物の混合割合（電子輸送材料：金属酸化物および／または金属ハロゲン化物）は、１００：１～１：１．２、好ましくは２０：１～１：１である。

【００３２】

電子注入層（４）は真空蒸着法で形成され、その厚さは、０．１～２０ｎｍである。形成する膜厚が厚いほど発光させるための印加電圧を高くする必要があり発光効率が悪く有機エレクトロルミネセンス素子の劣化を招きやすい。また膜厚が薄くなると均一に成膜することがむつかしく欠陥を生じやすくなり、発光効率も悪くなり有機エレクトロルミネセンス素子の寿命が短くなる。なお、電子注入層など上記各層の膜厚は水晶発振式膜厚計を用いて測定することができる。

【００３３】

電子注入層に用いる電子輸送材料と金属酸化物または金属ハロゲン化物の混合膜は通常の抵抗過熱法やスパッタリング法、ＥＢ蒸着法、イオンプレーティング法、イオン化蒸着法等公知の色々な蒸着法で成膜することができる。

【００３４】

図２～図４に別の構成の有機エレクトロルミネセンス素子を示した。

図２において、（１）は陽極であり、その上に、正孔注入輸送層（２）、有機発光層（３）、電子輸送層（６）、電子注入層（４）、および陰極（５）が順次積層された構成をとっており、該電子注入層が電子輸送材料と金属酸化物または金属ハロゲン化物の混合膜である。

【００３５】

図３において、（１）は陽極であり、その上に、正孔注入層（７）と正孔輸送層（８）、有機発光層（３）、電子輸送層（６）、電子注入層（４）および陰極（５）が順次積層された構成をとっており、該電子注入層が電子輸送材料と金属酸化物または金属ハロゲン化物の混合膜である。

【００３６】

図４において、（１）は陽極であり、その上に、正孔注入層（７）、正孔輸送層（８）、有機発光層（３）、電子注入層（４）および陰極（５）、封止膜（９）が順次積層された構成をとっており、該電子注入層が電子輸送材料と金属酸化物または金属ハロゲン化物の混合膜である。

【００３７】

図２または図３に示したごとく、電子輸送層（６）を形成する場合、その膜厚は１～２００ｎｍ程度、好ましくは１～１００ｎｍ程度になるように形成する。電子輸送材料としては先に電子注入層で説明した、電子輸送材料と同様のものを使用することができる。電子輸送材料として前記した有機発光体の電子輸送機能を利用して電子輸送層（６）を形成する場合、発光層にも同一の物質を適用し、ドープした構成の発光層とすることができる。例えば電子輸送層をアルミニウムトリスオキシンで形成することも可能で、この場合発光層はアルミニウムトリスオキシンに発光体をドープした層で構成することが好ましい。電子輸送層は、発光層と同様に、蒸着法や塗布法等の従来公知の方法により形成することができる。

【００３８】

図３、図４に示す有機エレクトロルミネセンス素子においては、図１の正孔注入輸送層を正孔注入層(７)と正孔輸送層(８)との２層に機能分離した構成を取っている。かかる正孔注入層(７)は公知の材料、例えば、フタロシアニン化合物、導電性高分子化合物、アリールアミン化合物等を使用し、蒸着等の手段により厚さ１～３０ｎｍ程度に形成される。また、正孔輸送層(８)は公知の材料、例えば、ベンジジン化合物、アリールアミン化合物、スチリル化合物等を使用し、蒸着等の手段により厚さ１０～２００ｎｍ程度に形成される。

【００３９】

図４に示したごとく封止層（９）を形成する場合、酸化珪素、酸化亜鉛、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム等の化合物を用い、真空蒸着法によって薄膜を形成することにより、厚さ５～１０００ｎｍ程度に形成される。

【００４０】

陰極（５）と陽極（１）の１組の透明電極は、各電極にニクロム線、金線、銅線、白金線等の適当なリード線（１０）を接続し、有機エレクトロルミネセンス素子は両電極に適当な電圧（Ｖｓ）を印加することにより発光する。

【００４１】

本発明は、電子注入層に電子輸送材料と金属酸化物または金属ハロゲン化物の混合膜を用いることで電子の注入性が向上し、また膜厚を０．１～２０ｎｍと薄くすることにより、電界強度を大きくすることで非常に電子の流れがスムーズになり、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を発光させるために必要な発光開始電圧は低くてよく、そのために安定して長時間の発光を可能ならしめていると考えられる。

【００４２】

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、各種の表示装置、あるいはディスプレイ装置等に適用可能である。

【００４３】

以下に実施例を記載し本発明を説明する。なお、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、下記実施例は、使用される発光物質、発光補助材料、電荷輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法に限定する意図のものではない。

【００４４】

実施例１

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミンを蒸着により、厚さ６０ｎｍの薄膜を形成した。

【００４５】

その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により６０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

その上に電子注入層としてフッ化リチウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：１０の体積比で５ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

【００４６】

次に、陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【００４７】

実施例２

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミンを蒸着により、厚さ６０ｎｍの薄膜を形成した。

【００４８】

その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により６０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

その上に電子注入層としてフッ化リチウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：１０の体積比で２ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

【００４９】

次に、陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【００５０】

実施例３

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミンを蒸着により、厚さ６０ｎｍの薄膜を形成した。

【００５１】

その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により６０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

その上に電子注入層としてフッ化リチウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：５の体積比で１ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

【００５２】

次に、陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。

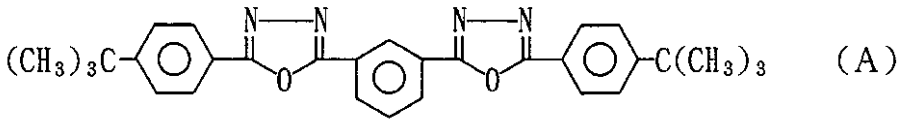
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【００５３】

実施例４

インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層としてＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（３－メチルフェニル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミンを

蒸着により、厚さ６０ｎｍの薄膜を形成した。
【００５４】
その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンを蒸着により６０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
その上に電子注入層としてフッ化リチウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：１の体積比で０．５ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００５５】
次に、陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００５６】
比較例１
実施例１において、電子注入層を設けないこと以外は実施例１と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００５７】
実施例５
インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（１－ナフチル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミンを蒸着により、厚さ５５ｎｍの薄膜を形成した。
【００５８】
その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを５重量％ドープさせたものを共蒸着により１０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
次に、電子輸送層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により４５ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００５９】
その上に電子注入層としてフッ化マグネシウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：５の体積比で２ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００６０】
最後に陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００６１】
比較例２
実施例５において、電子注入層として、マグネシウムを抵抗加熱による蒸着にて２ｎｍの厚さになるように形成する以外は、実施例５と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００６２】
比較例３
実施例５において、電子注入層として、マグネシウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：５の体積比で２ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。次に陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００６３】
比較例４
実施例５において、電子注入層として、下記式のオキサジアゾール化合物(Ａ)を抵抗加熱による蒸着法にて２ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。次に陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００６４】
【化１】



（A）

【００６５】
実施例６
インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（１－ナフチル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミンを蒸着により、厚さ５５ｎｍの薄膜を形成した。
その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを５重量％ドープさせたものを共蒸着により１０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００６６】
次に、電子輸送層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により４５ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
その上に電子注入層としてフッ化イットリウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：１の体積比で１ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００６７】
最後に陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００６８】
実施例７
インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入層として、４，４'，４"－トリス［Ｎ，Ｎ'，Ｎ"－トリフェニル－Ｎ，Ｎ'，Ｎ"－トリス（３－メチルフェニル）］トリフェニルアミンを蒸着により厚さ１５ｎｍの薄膜を形成した。
【００６９】
次に、正孔注入層の上に、正孔輸送層としてＮ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（４－メチルフェニル）－１，１'－ビス（３－メチルフェニル）－４，４'－ジアミンを蒸着により、厚さ４５ｎｍの薄膜を形成した。
【００７０】
その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを５重量％ドープさせたものを共蒸着により３０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
次に、電子輸送層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により３０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００７１】
その上に電子注入層としてフッ化マグネシウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：３の体積比で２ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
最後に、陰極として１０：１の原子比のＭｇおよびＡｇを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００７２】
実施例８
インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、Ｎ，Ｎ'－ジフェニル－Ｎ，Ｎ'－ビス（１－ナフチル）－１，１'－ジフェニル－４，４'－ジアミンを蒸着により、厚さ５５ｎｍの薄膜を形成した。
その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを５重量％ドープさせたものを共蒸着により１０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００７３】
次に、電子輸送層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により４５ｎｍの厚さになる

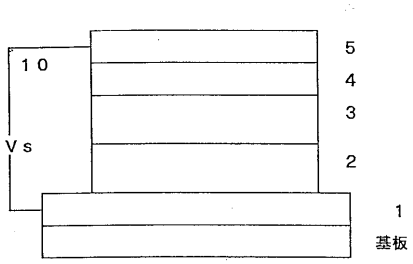
ように薄膜を形成した。
その上に電子注入層として臭化リチウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：１の体積比で２ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
最後に陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００７４】
参考例１
インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（１－ナフチル）－１，１’－ジフェニル－４，４’－ジアミンを蒸着により、厚さ５５ｎｍの薄膜を形成した。
その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを５重量％ドープさせたものを共蒸着により１０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００７５】
次に、電子輸送層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により４５ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
その上に電子注入層として酸化リチウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：１の体積比で２ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
最後に陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００７６】
参考例２
インジウムスズ酸化物被覆ガラスの基板上に正孔注入輸送層として、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（１－ナフチル）－１，１’－ジフェニル－４，４’－ジアミンを蒸着により、厚さ５５ｎｍの薄膜を形成した。
その上に有機発光層として、アルミニウムトリスオキシンにルブレンを５重量％ドープさせたものを共蒸着により１０ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
【００７７】
次に、電子輸送層としてアルミニウムトリスオキシンを蒸着により４５ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
その上に電子注入層として酸化イットリウムとアルミニウムトリスオキシンを抵抗加熱による共蒸着法にて１：３の体積比で１ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
最後に陰極としてアルミニウムを蒸着により２００ｎｍの厚さになるように薄膜を形成した。
このようにして、有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００７８】
比較例５
実施例７において、電子注入層を設けないこと以外は実施例７と全く同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。
【００７９】
評価
実施例１～８、参考例１～２および比較例１～５で得られた有機エレクトロルミネセンス素子を、そのガラス電極を陽極として、直流電圧を除々に電圧を印加した時に発光を開始する電圧（Ｖ）および、５Ｖの直流電圧をかけた時の発光輝度（ｃｄ／ｃｍ^2）、１０Ｖの直流電圧をかけた時の発光輝度（ｃｄ／ｃｍ^2）を測定した。
また、５ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で５時間作動させた時の初期出力の維持率（％）［５時間後の出力（ｍＷ／ｃｍ^2）／初期出力（ｍＷ／ｃｍ^2）×１００］を求めた。測定結果を表１にまとめて示す。
【００８０】

【表１】

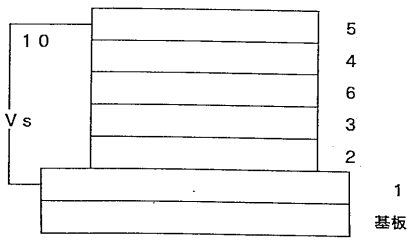
	発光開始電圧（Ｖ）	５Ｖでの発光輝度(cd／m²)	１０Ｖでの発光輝度(cd／m²)	初期出力の維持率（％）
実施例１	３．５	１２	４１０	９０
実施例２	３．０	５１	５２４０	９５
実施例３	３．０	６２	７４４０	９３
実施例４	３．０	８２	１４５３０	９４
比較例１	９．０	０	２０	４３
実施例５	３．０	７０	１０１６０	９１
比較例２	４．０	２５	３９４２	７７
比較例３	３．５	３４	４５９０	８０
比較例４	８．０	０	５０	５７
実施例６	３．０	８０	１２９４０	９２
実施例７	３．０	９０	１４９７０	９３
実施例８	３．５	５５	６１００	９０
参考例１	３．０	７５	１０３５０	９２
参考例２	３．５	１８	１７００	８９
比較例５	３．５	３７	４７２５	８３

【００８１】
表１からわかるように、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は低電位で発光を開始し、良好な発光輝度を示した。
また、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は出力低下が少なく、寿命の長い安定な発光を観測することができた。
【００８２】
【発明の効果】
本発明により、有機エレクトロルミネセンス素子の電子注入層に特定の化合物を含有させることにより発光強度が大きく発光開始電圧が低い耐久性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。
【図２】　本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。
【図３】　本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。
【図４】　本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の一構成例の概略断面図。
【符号の説明】
１：陽極、２：正孔注入輸送層、３：有機発光層、４：電子注入層、５：陰極、６：電子輸送層、７：正孔注入層、８：正孔輸送層、９：封止膜、１０：リード線

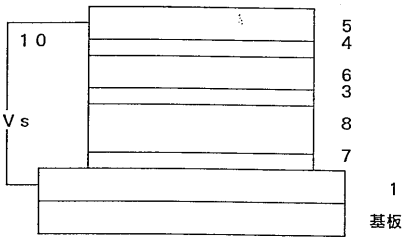
【図１】



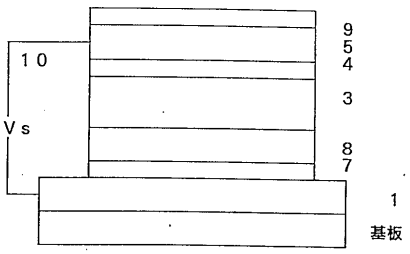
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　寺阪　佳久
大阪府大阪市中央区安土町二丁目３番１３号大阪国際ビル　ミノルタ株式会社内

審査官　森　竜介

(56)参考文献　特開平１０－２７０１７２（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１６２９５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 51/50-56