

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00801080.3

H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/26 (2006.01)
H05B 33/28 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100356608C

[22] 申请日 2000.4.27 [21] 申请号 00801080.3

[30] 优先权

[32] 1999. 4. 30 [33] JP [31] 124477/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/002796 2000.4.27

[87] 国际公布 WO2000/067531 日 2000.11.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.9

[73] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 细川地潮 川村久幸 中村浩昭

[56] 参考文献

WO97/34447A1 1997.9.18

WP97/47050A1 1997.12.11

审查员 李莹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 王永刚

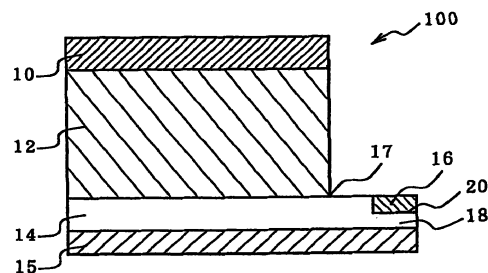
权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 9 页

[54] 发明名称

有机电致发光器件及其制造方法

[57] 摘要

一种具有阳极、半导体层、有机发光介质和阴极的有机 EL 器件，在以阳极或阴极中的任何一方的电极为第 1 电极、以另一方的电极为第 2 电极时，在第 1 电极与由非单晶材料构成的半导体层之间设置有机发光介质，同时使第 2 电极电连到上述半导体层的边缘部分上。由于第 1 电极与第 2 电极并不相向，故在可以使用各种电极材料同时，发光区域增大，因而可以提供明亮的有机电致发光器件。



1. 一种具有阳极、半导体层、有机发光介质和阴极的有机电致发光器件，

其特征是：在以阳极或阴极中的任何一方的电极为第 1 电极、以另一方的电极为第 2 电极时，

在第 1 电极与由非单晶材料构成的半导体层之间设置有机发光介质，同时使第 2 电极电连到上述半导体层的边缘部分上，其中，上述第 2 电极不面对上述第 1 电极。

2. 权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述第 2 电极电连到从上述半导体层的边缘部分向水平方向延伸的延长部分上。

3. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述第 2 电极电连到上述半导体层的 2 个部位以上的边缘部分上。

4. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述第 2 电极已网格状或梳状地图形化。

5. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述非单晶材料是从由 ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、和 ZnTeSe 构成的群中选出来的至少一种硫族化合物材料。

6. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述非单晶材料是从由 Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Si 构成的群中选出来的至少一种元素的氧化物的非简并半导体。

7. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述非单晶材料是无定形碳或类金刚石碳。

8. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述非单晶材料是导电性共轭聚合物、氧化剂添加聚合物、还原剂添加聚合物、氧化剂添加低分子化合物或还原剂添加低分子化合物。

9. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：把上

述半导体层的能带间隙定为 2.7eV 以上的值。

10. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：把上述半导体层的厚度作成为 1~700nm 范围内的值。

11. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：把上述半导体层电阻率作成为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的值。

12. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：把上述半导体层的电荷浓度作成为 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 范围内的值。

13. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：把上述半导体层的光透过率作成为 10% 以上。

14. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：在上述第 2 电极与上述有机发光介质之间设置电绝缘部分。

15. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：在上述第 2 电极与上述半导体层之间设置导电层。

16. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：上述半导体层允许 EL 发出的光发射到外部。

17. 权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件，其特征是：设置上述第 2 电极的辅助电极。

18. 一种具有阳极、半导体层、有机发光介质和阴极的有机 EL 器件的制造方法，

其特征是：在把上述阳极或阴极中的任何一方的电极当作第 1 电极、把另一方的电极当作第 2 电极时，具有下述工序：

形成上述第 2 电极的工序；

用非单晶材料，在上述第 2 电极的可以电连到边缘部分上的位置上，形成上述半导体层的工序；

在上述半导体层的至少一部分上形成上述有机发光介质的工序；

在上述有机发光介质上形成上述第 1 电极的工序，其中，上述第 1 电极不面对上述第 2 电极。

19. 权利要求 18 所述的有机电致发光器件的制造方法，其特征是：在形成上述第 2 电极的工序中，具有图形化工序。

20. 权利要求 18 或 19 所述的有机电致发光器件的制造方法，其特征是：在形成上述有机发光介质的工序之前，具有形成用于覆盖上述第 2 电极的电绝缘膜或非注入性的半导体层或金属层的工序。

有机电致发光器件及其制造方法

技术领域

本发明涉及有机电致发光器件（以下，常常叫做有机 EL 器件）及其制造方法。

说得更详细点，涉及对民用和工业用的显示装置（显示器等）合适的发光面积大而且可以使用种种有机材料的有机 EL 器件和能够以良好的效率得到这种有机 EL 器件的制造方法。

背景技术

例如，在日本专利杂志特开平 3-262170 号公报中，公开了现有的有机 EL 器件的一个例子。边参看图 13 边说明构成，把有机层 202 设置为被第 1 电极 201 和第 2 电极 203 夹在中间，而且至少第 1 电极 201 由无机半导体，例如 GaP、GaAlAs、GaAsP、ZnS 等的单晶半导体材料构成。

于是，在第 1 电极 201 为 n 型半导体的情况下，就把该第 1 电极 201 与第 2 有机层 202 的结面当作从第 1 电极 201 向有机层 202 进行电子注入的电子注入结，借助于隧道效应实现电子注入。

在第 1 电极 201 为 p 型半导体的情况下，就把该第 1 电极 201 与第 2 有机层 202 的结面当作从第 1 电极 201 向有机层 202 进行空穴注入的空穴注入结，借助于隧道效应实现空穴注入。

另外，在图 13 中，用符号 P 表示第 1 电极 201、用符号 O 表示有机层 202、用符号 M 表示第 2 电极 203。

但是，在特开平 3-262170 号公报中公开的有机 EL 器件，如图 13 所示，使第 1 电极 201 与第 2 电极 203 相向，从不论哪一个电极 201、203 取出 EL 发光。为此，发现下述问题：由于光透过率的关系，作为电极材料限制于透明材料，例如氧化铟锡（ITO）等，故效率良好地

取出蓝色光是困难的。

此外，在这样的有机 EL 器件中，由于由单晶材料构成电极 201、203，故制造上的制约大，为此，难于制作大面积的有机 EL 器件。

于是，在特开平 8-180974 号公报或 WO97/34447 号公报中，如图 14 所示，在电极 212 的一部分上设置辅助电极 213，以求实现作为电极整体的低电阻化。

但是，不论无机 EL 器件或有机 EL 器件，电极都是相向布置的，因此，电极本身仍必须使用 ITO 等的透明材料。

为此，本发明的发明人等对上述问题进行锐意研究的结果，发现：采用在阳极或阴极的任何一方的电极（第 1 电极）与由非单晶材料材料构成的半导体层之间设置有机发光介质，同时使另一方的电极（第 2 电极）电连到半导体层的边缘部分上的办法，就可以解决现有的问题。

因此，本发明的目的是提供可以使用范围广阔的种类的电极材料，且大面积的有机 EL 器件，提供能够以良好的效率得到这样的有机 EL 器件的制造方法。

发明内容

[1] 本发明的一个形态，在具有阳极、半导体层、有机发光介质和阴极的有机电致发光器件中，其特征是：在以阳极或阴极中的任何一方的电极为第 1 电极、以另一方的电极为第 2 电极时，在第 1 电极与由非单晶材料构成的半导体层之间设置有机发光介质，同时使第 2 电极电连到上述半导体层的边缘部分上，其中，上述第 2 电极不面对上述第 1 电极。

采用象这样地构成的办法，由于第 1 电极与第 2 电极实质上不相向，故不会因与取出到外部的光量等之间的关系而限制可以在这些电极中使用的材料。因此，不论哪一个电极都可以使用低电阻的不透明材料。

此外，由于用非单晶材料构成电极，故作成为大面积的有机 EL

器件是可能的。

再有，即便是在从半导体层把光取出到外部的情况下，第2电极也不会成为屏蔽构件，故可以增多能够取出到外部的光量。

[2] 此外，在构成本发明的有机EL器件时，理想的是，第2电极电连到从半导体层的边缘部分向水平方向延伸的延长部分上。

采用象这样地构成的办法，就可以使第2电极与半导体层之间的电连部位大面积化，使连接电阻稳定化，此外，可以防止第2电极和有机发光介质之间的短路。

而且，如后所述，在半导体层的水平延长部分中，第2电极，也可以在有机发光介质变成为同一平面的位置上形成，或者，在水平延长部分上设置凹部，在凹部内形成。

[3] 此外，在构成本发明的有机EL器件时，理想的是，第2电极电连到半导体层的2个部位以上的边缘部分上。

采用象这样地构成的办法，就可以把第2电极与半导体层之间的电连部位作成为大面积，即便是一个部位的电连部位变成为不良，也可以用别的电连部位确保导通。

[4] 此外，在构成本发明的有机EL器件时，理想的是，第2电极已网格状或梳状地图形化。

采用象这样地构成的办法，就可以使有机发光介质均一地发光，同时，可以增多能够取出到外部的光量。

[5] 此外，在构成本发明的有机EL器件时，理想的是非单晶材料是从由ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、和ZnTeSe构成的群中选出来的至少一种硫族化合物材料。

采用用这样的非单晶材料构成半导体层的办法，就可以容易地实现大面积化。此外，只要是由这些非单晶材料构成的半导体层，就可以增多能够取出到外部的光量。

[6] 此外，在构成本发明的有机EL器件时，理想的是，非单晶材料是从由Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Si构成的群中选出来的至少

一种金属氧化物的非简并半导体。

采用用这样的非单晶材料构成半导体层的办法，就可以容易地实现大面积化。此外，只要是由这些非单晶材料构成的半导体层，就可以增多能够取出到外部的光量。

[7] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，非单晶材料是无定形碳或类金刚石碳 (diamond like carbon)。

采用用这样的非单晶材料构成半导体层的办法，就可以容易地实现大面积化。

[8] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，非单晶材料是导电性共轭聚合物、氧化剂添加聚合物、还原剂添加聚合物、氧化剂添加低分子化合物或还原剂添加低分子化合物。

采用象这样地构成的办法，除去可以大面积化之外，还可以构成表面平滑性优良的半导体层，可以减少器件缺陷。

[9] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，把半导体层的能带间隙定为 2.7eV 以上的值。

采用象这样地构成的办法，由于可以提高半导体层的透明性，故可以增多能够取出到外部的 EL 光量。

[10] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，把半导体层的厚度作成为 $1\sim 700\text{nm}$ 范围内的值。

采用象这样地构成的办法，在可以得到规定的强度的同时，还可以提高半导体层的透明性，可以增多能够取出到外部的 EL 光量。

[11] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，把半导体层电阻率作成为 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 的范围内的值。

采用象这样地构成的办法，在可以使有机 EL 器件的驱动电压进一步降低的同时，还可以使发光面上的辉度均一化。

[12] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，把半导体层的电荷浓度作成为 $1\times 10^{12}\sim 1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 的范围内的值。

采用象这样地构成的办法，在可以使有机 EL 器件的驱动电压降低的同时，还可以防止有机发光介质中的激励状态的消光。

[13] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，把半导体层的光透过率作成为 10% 以上。

采用象这样地构成的办法，可以增多能够取出到外部的 EL 光量。

另外，半导体层的光透过率对通过的光的波长也有影响，通常，人们知道即便是光透过率为 10% 左右，如果是能量（波长）比半导体层的能带间隙小的光，也可以得到例如 80% 以上的光透过率。

[14] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，在第 2 电极与有机发光介质之间设置电绝缘部分。

采用象这样地构成的办法，就可以确实地防止第 2 电极与有机发光介质之间的短路或显示画面的串扰。

[15] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，作成为从半导体层把 EL 发光取出到外部的构成。

若象这样地构成，则第 1 电极中可以使用种种的电极材料。

[16] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，在第 2 电极与半导体层之间设置导电层。

若象这样地构成，则可以降低第 2 电极与半导体层之间的连接电阻，可以更为容易地进行电子或空穴的注入。

[17] 此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，对于第 2 电极设置辅助电极。

若象这样地构成，则对于第 2 电极的进一步地低电阻化将成为可能，有机 EL 器件的低电压驱动成为可能。

[18] 此外，本发明的另一个形态，是含有阳极、半导体层、有机发光介质和阴极的有机 EL 器件的制造方法，

其特征是：在把阳极或阴极中的任何一方的电极当作第 1 电极、把另一方的电极当作第 2 电极时，具有下述工序：

形成第 2 电极的工序；

用非单晶材料，在第 2 电极可以电连到半导体层的边缘部分上的位置上，形成半导体层的工序；

形成有机发光介质的工序；

形成第 1 电极的工序。

采用象这样地实施的办法，具有各种形态的有机 EL 器件的制造就会变得容易起来。此外，由于用非单晶材料形成半导体层，故制造上的制约少，可以制作大面积的有机 EL 器件。

[19] 此外，在实施本发明的有机 EL 器件的制造方法时，理想的是，在形成第 2 电极的工序中，具有图形化工序。

采用象这样地实施的办法，就可以以规定的图形形状使有机 EL 器件发光，此外，在具有多个图形的情况下，还可以使之电独立地发光。此外，采用象这样地实施的办法，也可以增大第 2 电极与半导体层之间的接触面积，使有机 EL 器件的低电压驱动成为可能。

[20] 此外，在实施本发明的有机 EL 器件的制造方法时，理想的是，在形成上述有机发光介质的工序之前，具有形成用来覆盖第 2 电极的电绝缘膜或非注入性的半导体层或金属层的工序。

采用象这样地实施的办法，就可以机械性地、化学性地保护第 2 电极，进而可以防止短路的发生，或者防止来自第 2 电极的空穴或电子的注入。

附图说明

图 1 是用来说明第 1 形态中的有机 EL 器件的构造的剖面图。

图 2 是用来说明第 1 形态的变形例中的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 1）。

图 3 是用来说明第 1 形态的变形例中的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 2）。

图 4 是用来说明第 1 形态的变形例中的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 3）。

图 5 是用来说明第 1 形态的变形例中的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 4）。

图 6 是用来说明第 1 形态的变形例中的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 5）。

图 7 是用来说明第 1 形态的变形例中的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 6）。

图 8 是用来说明第 1 形态的变形例中的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 7）。

图 9 是用来说明第 2 电极与半导体层之间的连接构造的说明图（其 1）。

图 10 是用来说明第 2 电极与半导体层之间的连接构造的说明图（其 2）。

图 11 是用来说明第 2 电极与半导体层之间的连接构造的说明图（其 3）。

图 12 是用来说明第 2 实施形态的制造方法的剖面图。

图 13 是用来说明现有的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 1）。

图 14 是用来说明现有的有机 EL 器件的构造的剖面图（其 2）。

具体实施方式

以下，参看附图，具体地对本发明的实施形态进行说明。另外，所要参看的附图，只不过是能够理解本发明那种程度地概略性地示出了各个构成成分的大小、形状和配置关系。因此，不能仅仅用图示例来限定本发明。此外，在图面中，常常省略表示剖面的斜线。

[实施形态 1]

首先，参看图 1，对本发明的有机 EL 器件中的实施形态 1 进行说明。图 1 是实施形态 1 中的有机 EL 器件 100 的剖面图，在支持基板 15 上边按照顺序形成由非单晶材料构成的半导体层 14、有机发光介质 12、和阴极（第 1 电极）10。接着，把阳极（第 2 电极）16 电连到从半导体层 14 的边缘部分向水平方向延伸的延长部分 18 上。

因此，采用象上述那样地构成的办法，由于可以从半导体层 14 把光取出到外部，故可以增多光量。此外，由于阳极（第 2 电极）16 与阴极（第 1 电极）10 实质上不相向，故可以使用范围广阔的种类的电

极材料，与外部之间的电连也变得容易起来，再有，由于用非单晶材料构成半导体层 14，故可以形成大面积的半导体层 14。因此，由于可以在其上边形成有机发光介质 12 等，故作为结果，可以作成为大面积的有机 EL 器件 100 的构成。

(1) 有机发光介质

① 构成材料

作为有机发光层使用的有机发光材料，理想的是同时具有以下 3 种功能。

(a) 电荷注入功能：在加上电场时，可以从阳极或空穴注入层注入空穴，同时，可以从阴极或电子注入层注入电子的功能。

(b) 输运功能：用电场力使注入进来的空穴或电子移动的功能。

(c) 发光功能：提供电子与空穴进行复合的场所，完成使之发光的功能。

但是，并不需要同时具有上述(a)~(c)的全部各种功能，例如，在空穴的注入输运性比电子的注入输运性好得多的材料中也有适合于用做有机发光材料的材料。因此，只要是促进有机发光层中的电子的移动，在有机发光层的中央附近可以与空穴进行复合的材料，就可以使用得很好。

在这里，为了提高有机发光层中的复合性，理想的是使有机发光材料的电子迁移率作成为 $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上。其理由是：当变成为不足 $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的值时，有时候有机 EL 器件的高速应答会变得困难起来，或者发光辉度降低。

因此，理想的是把有机发光材料的电子迁移率作成为 $1.1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的范围内的值，更为理想的是作成为 $1.2 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的范围内的值。

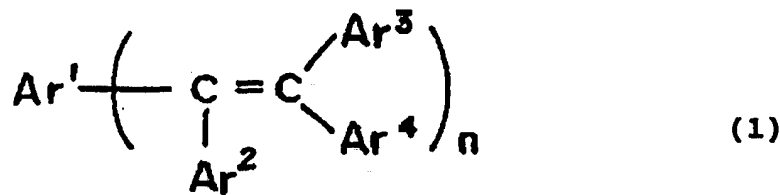
此外，理想的把电子迁移率作成为比有机发光层中的有机发光材料的空穴迁移率还小的值。其理由是：若电子迁移率变成为与此相反，则有时候会过度地限制可以在有机发光层中使用的有机发光材料，此外有时候发光辉度降低。

另一方面，有机发光材料的电子迁移率理想的是比空穴迁移率的1/1000倍还大的值，其理由是：若电子迁移率过小，有时候难于在有机发光层的中央附近与空穴进行复合，发光辉度仍然会降低。

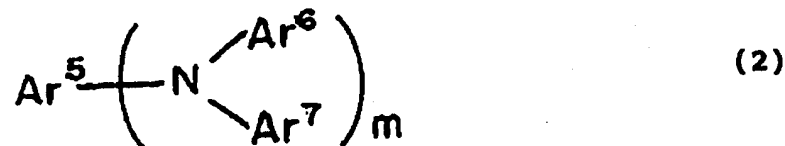
因此，比较理想的是有机发光层中的有机发光材料的空穴迁移率 (μ_h) 电子迁移率 (μ_e) 满足 $\mu_h/2 > \mu_e > \mu_h/500$ 的关系，更为理想的是满足 $\mu_h/3 > \mu_e > \mu_h/100$ 的关系。

此外，在实施形态1中，把用下式(1) ~ (3)表示的具有苯乙烯基的芳香族环化合物用做有机发光层。

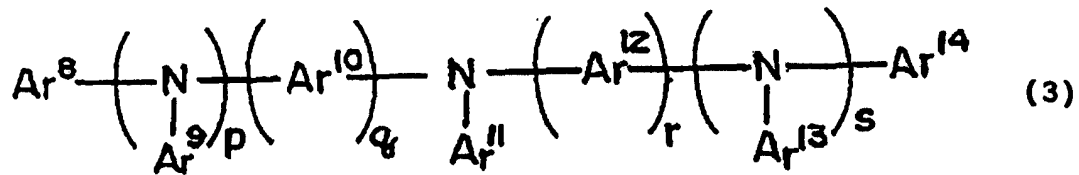
采用使用这样的具有苯乙烯基的芳香族环化合物的办法，就可以容易地满足上边所说的有机发光层中的有机发光材料的电子迁移率和空穴迁移率的条件。



[通用公式(1)中， Ar^1 是碳素数为6~50的芳香族基， Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 ，分别是氢原子或碳素数为6~50的芳香族基， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 中的至少一个是芳香族基，聚合数n是1~6的整数。]



[通用公式(2)中， Ar^5 是碳素数为6~50的芳香族基， Ar^6 和 Ar^7 ，分别是可以进行氢原子或碳素数为6~50置换的芳香族基，聚合数m是1~6的整数。]



[通用公式(3)中, Ar^8 和 Ar^{14} , 是碳素数为 6~50 的芳香族基, $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$, 分别是氮原子或碳素数为 6~50 的芳香族基, 聚合数 p 、 r 、 q 、 s 是 0 或 1。]

在这里, 上述芳香族基, 理想地说, 作为核原子数 5~40 的芳基, 可以举出苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、晕苯基、联苯基、联三苯基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二唑基、二苯基蒽基、吲哚基、咔唑基、吡啶基、苯并喹啉基、二苯并蒽基等。

此外, 作为同样理想的核原子数 5~40 的亚芳基, 可以举出苯撑、萘撑、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚晕苯基、亚联苯基、亚联三苯基、亚吡咯基、亚呋喃基、亚噻吩基、亚苯并噻吩基、亚二唑基、二苯基亚蒽基、亚吲哚基、亚咔唑基、亚吡啶基、亚苯并喹啉基、亚二苯并蒽基等。

另外, 这样的芳香族基也可以用别的置换基置换。作为理想的置换基, 可以举出碳素数为 1~6 的烷基(乙烷基、甲烷基、*i*-丙烷基、*n*-丙烷基、*s*-丁烷基、*t*-丁烷基、戊烷基、己烷基、环戊烷基、环己烷基等)、碳素数为 1~6 的烷氧基(乙烷氧基、甲烷氧基、*i*-丙烷氧基、*n*-丙烷氧基、*s*-丁烷氧基、*t*-丁烷氧基、戊烷氧基、己烷氧基、环戊烷氧基、环己烷氧基等)、核原子数为 5~40 的丙烯基、用核原子数为 5~40 的丙烯基置换的氨基、具有原子数为 5~40 的丙烯基的醚基、具有碳素数为 1~6 的烷基的醚基、氰基、硝基、卤原子等。

此外在有机发光层中, 同时使用苯并噻唑系、苯并咪唑系、苯并恶唑系等的荧光增白剂, 或苯乙烯基苯系化合物、以 8-羟基喹啉诱导体为配位子的金属络合物, 也是理想的。

此外, 同时使用以二苯乙烯基亚芳基骨架的有机发光材料, 例如 4,4'-双(2,2-联苯乙烯)联苯等为主材料, 向该主材料中掺入从蓝色到红

色的强的荧光色素，例如香豆素系或与主材料同样的荧光色素的材料，也是合适的。

② 形成方法

其次，对形成有机发光层的方法进行说明。这样的形成方法没有什么特别限制，可以采用例如真空蒸镀法、旋转涂敷法、浇注法、LB法（Langmuir-Blodgett法）和溅射法等的方法。例如，在用真空蒸镀法形成的情况下，理想的是采用下述条件：蒸镀温度 $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、在惰性气体中、真空度为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、成膜速度 $0.01 \sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

此外，使粘接剂和有机发光材料溶于溶剂内变成为溶液状态之后，即便是采用用旋转涂敷法等使之薄膜化，也可以形成有机发光层。在这里，理想的粘接剂是树脂，作为特别理想的粘接剂，可以举出聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酰亚胺、聚砜等。

③ 膜厚

对于有机发光层的膜厚没有什么特别限制，可以根据状况适当进行选择，具体地说， $5\text{nm} \sim 5$ 微米范围内的值是理想的。其理由如下：当有机发光层的膜厚不足 5nm 时，有时候发光辉度或耐久性会降低，另一方面，当有机发光层的膜厚超过了 5 微米时，有时候所加电压的值会变高。

因此，从发光辉度或所加电压的值等的平衡将变得更好的角度看，较为理想的是使有机发光层的膜厚变成为 $10\text{nm} \sim 3$ 微米范围内的值，更为理想的是变成为 $20\text{nm} \sim 1$ 微米范围内的值。

(2) 半导体层

① 构成材料

作为半导体层的构成材料。虽然只要不是单晶材料都可以使用，但粗分起来，理想的是下述的硫化物材料、金属氧化物的非简并半导体和有机半导体材料。采用用这样的有机半导体材料构成半导体层的办法，就可以容易地实现大面积化。此外，只要是用这些非单晶材料构成的半导体层，透明性就高，在从半导体层把光取出到外部的情况

下，就可以增多光量。

说得更具体点，作为硫化物材料，可以举出从由 ZnS、ZnSe、CdS、CdTe、ZnTe、MgS、MgSe、ZnSSe、ZnMgSSe、ZnCdSSe、和 ZnTeSe 构成的群中选出来的至少一种硫族化合物材料。

在这些硫化物材料是 ZnSSe 的三元系硫化物材料的情况下，在可以用 ZnS_xSe_y ($x+y=1, 0<x<1, 0<y<1$) 表示的范围内，混晶化是可能的。此外，在是 ZnMgSSe 的四元系硫化物材料的情况下，在可以用 $Zn_pMg_gS_xSe_y$ ($p+g=1, 0<p<1, 0<g<1, x+y=1, 0<x<1, 0<y<1$) 表示的范围内，混晶化是可能的。

再有，向硫化物材料内掺入受主材料或施主材料使半导体层低电阻化也是理想的。在这里，受主材料是为了在半导体层中产生出空穴而添加进的化合物，另一方面，施主材料是为了在半导体层中产生出电子而添加进的化合物。更为具体地说，作为受主或施主材料。理想的是掺入 Li、Cu、Na、Ag、N、F 等。

另外，关于这样的受主材料或施主材料的添加量，虽然没有什么特别限制，但具体地说，理想的是作成为 0.01~5 摩尔%的范围内的值。其理由是：当该添加量不足 0.01 摩尔%时，有时候不能发现添加效果，另一方面，当该添加量超过了 5 摩尔%时，有时候会难于形成均质的半导体层。因此，更为理想的是把受主材料或施主材料的添加量作成为 0.1~2 摩尔%范围内的值。

此外，作为金属氧化物的非简并半导体，可以举出从由 Al、Sn、Zn、In、Cd、Mg、Si 构成的群中选出来的至少一种金属氧化物的非简并半导体。

这些金属氧化物的非简并半导体（电荷浓度不足 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ），虽然通常在三元系或四元系中使用，但采用对杂质量或氧空穴量进行控制，或对组成比进行控制的办法，可以作成为理想的电荷浓度或电阻率值的范围内的值。例如， SnO_2 与 Al 的组合，虽然通常用做简并半导体，但采用把 Al 当作施主杂质添加进 3~10 原子%的办法，就可以变成为非简并半导体。再有，InZnO 虽然通常用做简并半导体，但采

用把 Si、Mg、Al 当作施主杂质添加进 1~20 原子%的办法，就可以变成非简并半导体。

此外有机半导体材料的理想的材料之一，可以举出无定形碳或金刚石碳。

这些有机半导体材料，还可以含有氢原子，或者，添加进硼、磷等的受主性材料或施主性材料，使之变成 p 型或 n 型的半导体材料。

此外，在构成本发明的有机 EL 器件时，理想的是，非单晶材料是导电性共轭聚合物、氧化剂添加聚合物、还原剂添加聚合物、氧化剂添加低分子化合物或还原剂添加低分子化合物。

作为这样的导电性共轭聚合物，可以使用聚苯胺及其诱导体，聚噻吩及其诱导体（参看特开平 8-48858 号公报和特开平 7-90060 号公报），作为添加氧化剂的聚合物或低分子化合物，可以使用主链或侧链中含有丙烯基胺或噻吩低聚物的聚合物。此外，作为添加还原剂的聚合物或低分子化合物，有具有含氮多环的化合物。

另外，作为向聚合物或低分子化合物中添加的氧化剂，可以举出路易斯酸，例如，氯化铁、氯化铵、氯化铝等。同样，作为向聚合物或低分子化合物中添加的还原剂，可以举出碱土族金属、稀土族金属、碱金属化合物、碱土族化合物或稀土族化合物。此外，在这些化合物中还含有前边所说的碱金属或碱土族金属的有机络合物（配位子为有机物）。

② 半导体层的特性

此外，从使之效率良好地把光从半导体层取出到外部的角度来看，理想的是把半导体层的光透过率作成为 10%以上的值，较为理想的是作成为 50%以上的值，更为理想的是作成为 70%以上的值。

此外，从增大半导体层的发光辉度的值的角度来看。理想的是把带隙（能带间隙）作成为 2.7eV 以上的值。

其理由是：采用把带隙作成为比 2.7eV 还大的值的办法，就会减少电子或空穴越过有机发光介质向半导体层移动的事态的发生。为此，就可以提高空穴或电子之间复合的效率，就可以提高有机 EL 器件的

发光辉度。

此外，理想的是把半导体层中的电荷浓度作成为 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 的范围内的值。

其理由是：若半导体层的电荷浓度不足 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ，则驱动电压将显著地升高，另一方面，若半导体层的电荷浓度超过了 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，则有时候会产生作为金属起作用的情况，在有机发光介质中产生的激励状态变成为易于失去激活状态。

因此，较为理想的是把半导体层的电荷浓度作成为 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的范围内的值，更为理想的是作成为 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 范围内的值。

此外，理想的是把半导体层电阻率作成为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内的值。其理由是：若半导体层的电阻率值不足 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，则有时候会产生作为金属起作用的情况，在有机发光介质中产生的激励状态变成为易于失去激活状态，另一方面，若半导体层的电阻率值超过了 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ，则驱动电压将显著地升高。

但是，在使之形成典型的大小的有机 EL 器件的象素（例如 300 微米×300 微米），并进行直流驱动（DC 驱动）的情况下，更为理想的是使半导体层的电阻率值变成为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内的值。采用使半导体层的电阻率值变成为这样的范围内的值的办法，就可以得到更为均一的发光。

此外，在使之形成典型的大小的有机 EL 器件的象素，并使之进行脉冲驱动的情况下，更为理想的是作成为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内的值。采用使半导体层的电阻率值变成为这样的范围内的值的办法，就可以根据占空比，在规定时间内流过大电流。

③ 膜厚

半导体层的膜厚，理想的是作成为 $1 \sim 700 \text{nm}$ 的范围内的值。其理由是：若不足 1nm ，则有时候就会变成为不连续，另一方面，若超过了 700nm 则有时候光的取出效率会降低。

因此，较为理想的是把半导体层的膜厚作成为 $5 \sim 500 \text{nm}$ 的范围

内的值，更为理想的是作成为 10 ~ 300nm 的范围内的值。

(3) 电极

倘采用本发明，由于阳极和阴极实质上并不相向，可以从半导体层把光取出到外部，故可以显著地降低从光透过率等的观点来看的种类限制。另外，在本发明中，决定把这些阳极和阴极中的任意一方当作第 1 电极，把另一方当作第 2 电极。因此，既可以把阳极当作第 1 电极，把阴极当作第 2 电极，也可以把阴极当作第 1 电极，把阳极当作第 2 电极。

以下，举出在电极中使用的材料的例子，但只要可以良好地进行向上述半导体层的注入，第 2 电极就可以使用各种金属或电传导性化合物。

但是，当从作为第 2 电极的阳极或阴极注入电子或空穴时，这些电荷就通过作为半导体层的边缘部分的电连部位，向面积大的半导体层移动，为此，理想的是考虑到该电连部位的连接电阻后再选定第 2 电极的材料。

① 阳极

作为阳极，理想的是使用功函数大（例如，4.0eV 以上）的金属、合金、电传导性化合物或它们的混合物。具体地说，可以单独使用氧化铟锡（ITO, Indium Tin Oxide）、氧化铟锌（IZO, Indium Zinc Oxide）、氧化锌、金、白金、钯等一种，或把 2 种以上组合起来使用。

此外，阳极的膜厚虽然也没有什么特别限制，但理想的是作成为 10 ~ 1000nm 的范围内的值，更为理想的是作成为 10 ~ 200nm 的范围内的值。

② 阴极

另一方面，在阴极中，理想的是使用功函数小（例如，不足 4.0eV）的金属、合金、电传导性化合物或它们的混合物。具体地说，可以单独使用镁、铝、铟、锂、钠、银、钨、钽-钨合金、钛、铬、铝-钨合金、铝-钛合金等一种，或把 2 种以上组合起来使用。

此外，阴极的膜厚也没有什么特别限制，但理想的是作成为 10 ~

1000nm 的范围内的值，更为理想的是作为 10~200nm 的范围内的值。

③电极位置

边参看图 1~图 11 边对把阳极或阴极当作与半导体层的边缘部分电连的第 2 电极的情况下的该第 2 电极的位置或连接构造进行说明。在这里，所谓电连，就是采用把阳极或阴极连接到半导体层上的办法，使连接电阻变成为 $1\text{k}\Omega$ 以下的值。为此，理想的是使连接电阻变成为 $1\text{k}\Omega$ 以下的值，更为理想的是变成为 100Ω 以下的值。

但是，本发明中的第 2 电极的位置或连接构造，并不限定于图 1~图 11 所示的位置，也可以把这些构造进行适当的组合，只要是可以与半导体层的边缘部分进行电连的位置，也可以是图中所示位置以外的位置。

图 1，一部分如上所述，示出了实施形态 1 的有机 EL 器件 100 中的第 2 电极 16 的位置，在从半导体层 14 的边缘部分 17 向水平方向延伸的延长部分 18 上设置凹部 20，在该凹部 20 内形成阳极（第 2 电极）16。

若在这样的位置上形成第 2 电极 16，就会使第 2 电极 16 与半导体层 14 之间的电连部位变成为大面积，防止短路的发生，还将使得与外部之间的电连变得容易起来。此外，若在这样的位置上形成第 2 电极 16，由于第 2 电极 16 的上表面与半导体层 14 的上表面因一致而变成为平坦，故绝缘性等的处理将变得容易起来。

图 2 示出了实施形态 1 的变形例（其 1）的有机 EL 器件 102 中的第 2 电极 16 的位置，在从半导体层 14 的边缘部分 17 向水平方向延伸的延长部分 18 的表面上，形成阳极（第 2 电极）16。若在这样的位置上形成第 2 电极 16，则可以使第 2 电极 16 与半导体层 14 之间的电连部位变成为大面积。此外，由于可以加长第 2 电极 16 与有机发光介质 12 之间的距离，故还可以有效地防止短路的发生。再有，第 1 电极 10 与第 2 电极 16，由于是同一方向且在图 2 中上表面方向分别露了出来，故利用他们进行与外部之间的电连会变得容易起来。

图 3 示出了实施形态 1 的变形例（其 2）的有机 EL 器件 104 中的第 2 电极 16 的位置，示出的是从半导体层 14 的边缘部分 17 向水平方向延伸的延长部分 18，且在已与设置了有机发光介质 12 的一侧相反的一侧形成了第 2 电极 16。

若在这样的位置上形成第 2 电极 16，则可以使第 2 电极 16 与半导体层 14 之间的电连部位变成为大面积，此外无须施行电绝缘性处理就可以有效地防止第 2 电极 16 与有机发光介质 12 之间的短路的发生。另外，在本例中也出于与图 1 所示的构造的同样的理由，在延长部分 18 上设置凹部 22，在其中形成第 2 电极 16。

图 4 示出了实施形态 1 的变形例（其 3）的有机 EL 器件 106 中的第 2 电极 16 的位置，示出的是对于半导体层的边缘部分（侧端）17 直接形成第 2 电极 16 的变形例。

若在这样的位置上形成第 2 电极 16，则可以使横向的有机 EL 器件 106 的构成紧凑化。

图 5 是实施形态 1 的变形例（其 4），示出的是在有机 EL 器件中在 2 个部位设置第 2 电极 16、23 的例子。就是说，示出的是对于半导体层 14 的两侧的边缘部分（侧端）17，中间存在着延长部分 18 地形成第 2 电极 16、23。

如果象这样地形成多个第 2 电极 16、23，则将使这些第 2 电极 16、23 与半导体层 14 的延长部分 18 之间的接触面积变大，使电子或空穴的注入变得容易起来。此外即便是假定在不论哪一方的第 2 电极 16、23 与半导体层 14 的延长部分 18 之间发生了导通不良，也可以用另一方的第 2 电极 16、23 维持与半导体层 14 的另一方的延长部分 18 之间的导通。

图 6 是实施形态 1 的变形例（其 5），示出的是在半导体层 14 的边缘部分设置斜坡 24，在斜坡 24 上边形成第 2 电极 16 的情况。

若象这样地斜坡状地形成半导体层 14 和第 2 电极 16，则将增大接触面积，使得易于注入电子或空穴。

另外，在该实施形态 1 的变形例（其 5）中，在图 6 上边虽然示

出的是右下斜地形成斜坡 24 的情况，但是也可以与之相反，形成右上斜地形成斜坡 24。此外，在该实施形态 1 的变形例（其 5）中，在图 6 上边虽然示出的是把斜坡 24 的剖面形状形成为三角形的情况，但是其剖面形状也可以是台形。

图 7 是实施形态 1 的变形例（其 6），示出了在第 1 电极 10 一侧也设置半导体层 9 的例子。就是说，示出的是在半导体层 9 的侧端形成了第 1 电极 10 的情况。

若象这样地形成第 1 电极 10，在消除对于第 1 电极的种种的限制的同时，由于可以使用不透明的电阻材料，故电子或空穴的注入将变得容易起来。

图 8 是实施形态 1 的变形例（其 7），示出的是在半导体层 14 的边缘部分上设置台阶，在该台阶上边形成导电层 25，再在该导电层 25 上边形成第 2 电极 16 的情况。

采用象这样地使半导体层 14 与第 2 电极 16 台阶状地进行接触的同时再形成导电层 25 的办法，在增大接触面积的同时，还会使低电阻化变得容易起来。

图 9 示出了半导体层 14 与第 2 电极 16 之间的连接状态和连接位置。图 9(a)和(b)示出了平面图，图 9(c)和(d)示出了剖面图。

倘采用这样的形态，从会增大接触面积来看是理想的，或者，从可以得到优良的连接可靠性来看，理想的是，如图 9(a)所示，把半导体层 14 的顶端部分作成为分割构造，或如图 9(b)所示，把半导体层 14 的顶端部分作成为开孔构造。

同样，出于同样的理由，理想的是，如图 9(c)所示，在半导体层 14 的顶端部分设置凹部，或如图 9(d)所示，在半导体层 14 的顶端部分上形成山形。

此外，图 10 示出了实施形态 1 的变形例（其 8）的有机 EL 器件 108 中的第 2 电极 34 的位置，示出的是省略了有机发光介质和第 1 电极的状态。在本例中，第 2 电极 34，已图形化并轨道状地设置有多条。此外，半导体层 32 也已沿着第 2 电极 34 图形化并轨道状地设置多条。

这样一来，第 2 电极 34 就沿着半导体层 32 的边缘部分（侧端）36 进行电连。

因此，若在这样的位置上形成第 2 电极 34，则采用给第 1 电极（未画出来）与第 2 电极 34 之间加上电压的办法，就可以有效地防止由在半导体层 32（未画出来）中的电阻产生的电压减小（电压下降）。

此外，在重要的位置上形成第 2 电极 34 的情况下，例如把第 1 电极配置为与第 2 电极 34 垂直的情况下，就可以把有机 EL 器件（象素）108 配置成矩阵状。因此，就可以从大面积的半导体层 32 的发光面取出多的光量，而且，还可以提供薄型的显示装置。

图 11 示出了实施形态 1 的变形例（其 9）的有机 EL 器件 110 中的第 2 电极 40 的位置，图 11(a)平面式地示出了第 2 电极 40 被网格状地图形化后形成与支持基板 2 上边的情况，图 11(b)，剖面式地示出了把半导体层 44 设置为使得把该第 2 电极 40 和一部分露出来的支持基板 42 整个面地覆盖起来的情况。图 11(c)剖面式地示出了在图 11(b)所示的半导体层 44 上边，整个面地形成有机发光介质 46，再在其上边，形成图形化的第 1 电极 48 的有机 EL 器件 110 中，把光从用符号 T 所示的部位取出到外部的情况。

因此，若在这样的位置上形成第 2 电极 40，则可以把第 2 电极 40 与半导体层 44 之间的电连部位变成大面积，可以有效地防止由在半导体层中的电阻产生的电压减小（电压下降）。此外，还可以把有机 EL 器件（象素）110 配置成矩阵状。因此，就可以从大面积的半导体层 4 的发光面取出多的光。

另外，在一个象素中，在第 2 电极和半导体层中也可以含有上述构成。再有，也可以把图 11 所示的构成体当作一个点（象素的一部分），进行 2 维排列变成成为矩阵构造。

（4） 支持基板

其次，对有机 EL 器件中的支持基板 15 进行说明。这样的支持基板，只要是机械强度优良，水分或氧的透过性小的基板，就可以不加变动地使用在该种有机 EL 器件中常用的那些基板。具体地说，例如，

可以举出厚度 100 ~ 2000 微米的玻璃基板或陶瓷基板。

此外，在通过在支持基板上边形成的半导体层把光取出到外部的情况下，理想的是把该支持基板的光透过率作成为 90% 以上的值，较为理想的是作成为 93% 以上的值，更为理想的是作成为 98% 以上的值。

(5) 构成例

实施形态 1 的有机 EL 器件，虽然把阳极当作第 2 电极、把阴极当作第 1 电极，实质是作成为①的构成，但是，理想的是与其它的构成要素，例如空穴注入层或电子注入层进行组合，采用②~④的有机 EL 器件的构成。

此外，采用把阳极当作第 1 电极、把阴极当作第 2 电极的⑤~⑧的有机 EL 器件的构成，也是理想的。

以下具体地例示出理想的有机 EL 器件的构成例①~⑧。

①基板/半导体层(+阳极(第 2 电极))/有机发光层/阴极(第 1 电极)

②基板/半导体层(+阳极)/空穴注入层/有机发光层/阴极

③基板/半导体层(+阳极)/有机发光层/电子注入层/阴极

④基板/半导体层(+阳极)/空穴注入层/有机发光层/电子注入层/阴极

⑤基板/半导体层(+阴极(第 2 电极))/有机发光层/阳极(第 1 电极)

⑥基板/半导体层(+阴极)/电子注入层/有机发光层/阳极

⑦基板/半导体层(+阴极)/有机发光层/空穴注入层/阳极

⑧基板/半导体层(+阴极)/电子注入层/有机发光层/空穴注入层/阳极

[实施形态 2]

其次，边参看图 12(a)~(d)边对本发明的实施形态 2 的有机 EL 器件的制造方法进行说明。

图 12(a)~(d)的说明图模式性地示出了实施形态 2 的制造方法的各个工序中的有机 EL 器件。另外,在以下的说明中,以 EL 器件的制造方法为中心进行说明,对于构成材料等可以假定为与在实施形态 1 中所说明的内容是一样的。

① 阳极(第 2 电极)的形成

图 12(a)示出了在支持基板 15 上边设置有阳极(第 2 电极) 16 的状态。

该阳极 16 的形成方法,没有什么特别限制,可以使溅射法(蒸镀法)与光刻法进行组合在规定的位置上形成。具体地说,在支持基板 15 上边,用溅射法在整个面上形成阳极层,接着,用光刻法进行图形化,就可以在与将来的半导体层 14 的边缘部分 17 电连的位置上,正确地形成阳极 16。

另外,采用在支持基板上边的阳极形成位置上预先设置凹部,在该凹部内形成阳极的办法,就可以使支持基板的上表面位置与阳极表面位置一致,使之平坦。因此,若这样地形成阳极,则在后工序中形成半导体层的情况下就可以确实地与半导体层的边缘部分进行电连。此外,若象这样地形成阳极,结果就变成把阳极埋设在电绝缘性的支持基板内,就可以确实地保持与在后工序中形成的有机发光介质之间的电绝缘性而无须使用电绝缘材料。

② 半导体层的形成

图 12(b)示出的是在支持基板 15 上边与阳极(第 2 电极) 16 相邻接地设置半导体层 14 的状态。就是说,示出的是把半导体层 14 设置为在端部 17 处可以电连阳极 16 的状态。

对于该半导体层 14 的形成方法也没有什么特别限制,例如,采用在前工序之后,实施溅射法(蒸镀法)的办法,就可以在规定的位置上形成。就是说,采用在前工序中对阳极层进行了刻蚀之后,剥离光刻胶,再在整个面上形成半导体层 14,用光刻法进行图形化的办法,就可以在规定的位置上,容易且短时间地形成半导体层 14。

另外,在阳极 16 与半导体层 14 一部分重叠的状态,例如,如图

3 所示，设置凹部 22 形成半导体层 14 的情况下，再用光刻法，在规定的位罝上形成半导体层 14，也是理想的。

③ 有机发光介质的形成

图 12(c)示出了已在半导体层 14 上边设置有机发光介质 12 的状态。该有机发光介质 12 的形成方法也没有什么特别限制，例如，在蒸镀时采用使用开孔掩模的办法，就可以在规定的位罝上形成。此外，在由发光层、空穴输运层、空穴注入层、中间界面层等构成有机发光介质的情况下，对于各层的形成，采用分别反复进行蒸镀工序的办法，就可以正确地形成。

此外，在形成有机发光介质 12 之际，理想的是在阳极 16 上边设置电绝缘层（未画出来）预先把阳极覆盖起来。采用象这样地形成电绝缘层的办法，就可以确实地确保阳极与有机发光介质之间的电绝缘性。因此，可以有效地防止构成有机 EL 器件的情况下的短路或串扰的发生。

另外，这样的电绝缘层，理想的是由光硬化性的环氧系树脂、丙烯系树脂和硅氧烷系树脂等构成。此外作为取代电绝缘层的层，例如，可以举出非电荷注入性的半导体层或金属层。

④ 阴极（第 1 电极）的形成

图 12(d)示出了在有机发光介质 12 上边设置阴极（第 1 电极）10，构成有机 EL 器件 106 的状态。对于该阴极（第 1 电极）10，如上所述，也可以使溅射法（蒸镀法）和光刻法进行组合在规定的位罝上形成。

如上所述，在实施形态 2 中，虽然是在形成了阳极 16 之后再形成半导体层 14，但是也可以用与之相反的顺序实施。就是说，采用先形成半导体层 14 接着再形成阳极 16 的办法，可以容易地制作例如如图 1、图 2 和图 10 所示的那种有机 EL 器件。此外，除去在基板上边形成第 2 电极的情况之外，也可以在基板上边设置第 1 电极，再设置有机发光介质半导体层之后，在半导体层的边缘部分上设置第 2 电极。

实施例

以下，用实施例进一步详细地说明本发明。

[实施例 1]

(1) 有机 EL 器件的制作

①阴极（第 2 电极）的形成

用异丙醇超声清洗厚度 1.1mm、宽 200mm、长 200mm 的透明玻璃基板，再在 N₂（氮气）气氛中使之干燥后，用 UV（紫外线）和臭氧再清洗 10 分钟。接着，在清洗干净的基板上边，用溅射装置（日本真空技术（株）生产），形成由 Al/Si 合金（Si 浓度：1 原子%）构成的薄膜（膜厚 100nm），用光刻技术，如图 11(a)所示，进行网格状图形化（线宽：20 微米，网格节距：320 微米）。借助于此，可以作成为把阴极（第 2 电极）连接到半导体层的边缘部分上的构成。

②半导体层的形成

在对已形成了阴极的玻璃基板实施了氩等离子体清洗之后，在该玻璃基板上边，用真空蒸镀装置（日本真空技术（株）生产）经同时蒸镀膜厚 150nm 的 ZnSe 和 ZnCl₂ 形成 n 型半导体层。此外，ZnSe 的蒸镀，在真空度 1×10^{-6} Torr (1.33×10^{-4} Pa)、加热温度 760 ~ 780℃ 的条件下进行，ZnCl₂ 的蒸镀，要进行为使得半导体层的电阻率值变成 $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

另外，用四端子法测定半导体层的电荷浓度，确认为 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

③有机发光介质的形成

接着，依次蒸镀以下的构成材料使得变成为各个膜厚，形成有机发光介质。另外 Alq、NPD、TPD74、CuPc 分别作为发光层、空穴输运层、空穴注入层、中间界面层起作用。

Alq（8-羟基喹啉（8-hydroxyquinoline）的铝络合物）：60nm

NPD（N，N'-二-(1-萘基)-N,N'-联苯-4,4'-联苯胺）：20nm

TPD74(4,4'-双-(N,N-二-间甲苯基氨基)-4''-苯基-三苯胺)：20nm

CuPc（铜酞菁）：20nm

④阳极（第 1 电极）的形成

最后，作为阳极（第1电极），蒸镀20nm的Au、100nm的Al，得到实施例1的有机EL器件。

(2) 有机EL器件的评价

在所得到的有机EL器件中，给阳极（第1电极）和阴极（第2电极）之间加上DC7V的电压，通过半导体层，得到绿色发光。接着，流过 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流，这时的发光辉度为 $54\text{cd}/\text{m}^2$ 。使初始发光辉度变成 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 以进行恒流驱动，得到480小时的半衰寿命。

[实施例2]

(1) 有机EL器件的制作

① 阳极（第2电极）的形成

与实施例1同样，形成网格状地图形化（线宽：20微米，网格节距：320微米）的Al/Si合金薄膜，制作成阳极（第2电极）。

② 半导体层的形成

在对已形成了阳极的玻璃基板实施了氩等离子体清洗之后，在该玻璃基板上边，用真空蒸镀装置（日本真空技术（株）生产）使膜厚变成 30nm 那样地同时蒸镀CdS和Cu形成p型半导体层。此外，这样的蒸镀，在真空度 $1\times 10^{-6}\text{Torr}$ （ $1.33\times 10^{-4}\text{Pa}$ ）、基板温度 160°C 的条件下进行，Cu的蒸镀，要进行为使得半导体层的电阻率值变成 $2\times 10\Omega\cdot\text{cm}$ 。此外，用四端子法测定半导体层的电荷浓度，确认为 $4\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。

另外，如应用物理31，1770（1992年）所述的那样，由另外得到的CdS和Cu的组合构成的半导体层，被确认呈现出作为p型半导体的特性。

③ 有机发光介质的形成

接着，依次蒸镀在实施例1中使用的TPD74、NPD和Alq，形成把各自的膜厚作成为 200nm 、 20nm 和 60nm 的有机发光介质。另外，TPD74、NPD和Alq分别作为空穴注入层、空穴运输层、发光层起作用。

④阴极（第1电极）的形成

最后，作为阴极（第1电极）蒸镀 LiF（0.5nm），接着，蒸镀膜厚 200nm 的 Al，得到实施例 2 的有机 EL 器件。

(2)有机 EL 器件的评价

在所得到的有机 EL 器件中，给阴极（第1电极）和阳极（第2电极）之间加上 DC7V 的电压，通过半导体层，得到绿色发光。接着，流过 $2.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流，这时的发光辉度为 $32\text{cd}/\text{m}^2$ 。使初始发光辉度变成成为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 以进行恒流驱动，得到 620 小时的半衰寿命。

[实施例 3]

(1)有机 EL 器件的制作

在实施例 3 中，研究有机半导体层的效果。就是说，除去在水溶液的状态下旋转涂敷之后，在 120°C 下真空干燥形成由作为呈现半导电性的高分子的 PEDOT（3,4-聚乙烯二羟噻吩，バイエル公司生产）构成的膜厚 70nm 的半导体层来取代实施例 2 中的由 CdS 和 Cu 的组合构成的半导体层之外，与实施例 2 同样地制作有机 EL 器件。

(2) 有机 EL 器件的评价

给阴极（第1电极）和阳极（第2电极）之间加上 DC7V 的电压，流过 $5.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流，通过半导体层，得到发光辉度变成成为 $180\text{cd}/\text{m}^2$ 绿色发光。接着，使初始发光辉度变成成为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 进行恒流驱动，得到 790 小时的半衰寿命。所得到的结果示于表 1。

另外，测定半导体层的面电阻，为 $1.6\text{k}\Omega$ ，电阻率为 $1.1\times 10^2\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[比较例 1]

(1) 有机 EL 器件的制作

除去不形成实施例 1 中的网格状图形化（线宽：20 微米，网格节距：320 微米）的 Al/Si 合金薄膜（阴极）之外，与实施例 1 同样地制作有机 EL 器件。

(2) 有机 EL 器件的评价

在所得到的有机 EL 器件中，给半导体层与阳极（第 1 电极）之间加上 DC7V 的电压，在给半导体层供给的电压附近，只能得到直径 5mm 左右的光斑状的发光。

就是说，已确认：不设置阴极，即便是给 $3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 这么高的高电阻的半导体层直接加上电压，也几乎不发光，作为有机 EL 器件不起作用。

[比较例 2]

(1) 有机 EL 器件的制作

除去整个面地形成实施例中的 Al/Si 合金薄膜（阴极）而不网格状图形化之外，与实施例 1 同样地制作有机 EL 器件。

(2) 有机 EL 器件的评价

在所得到的有机 EL 器件中，给 Al/Si 合金薄膜与 Au/Al（阴极）之间加上 DC7V 的电压，流动 3.6mA/cm^2 的电流，发光辉度为 0.6cd/m^2 。就是说，取出到外部的光量与实施例 1 比较降低到 1/50 左右，这被认为是若通过整个面地形成的阴极和半导体层把光取出到外部，则 EL 发光会被阴极和半导体层吸收的缘故。

因此，象实施例 1 那样使 Al/Si 合金薄膜（阴极）图形化后电连到半导体层的边缘部分上的作法的优越性得到确认。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
第 2 电极	图形化阴极	图形化阳极	图形化阳极	无	非图形化阴极
半导体层	ZnSe/ZnCl ₂	CdS/Cu	PEDOT	ZnSe/ZnCl ₂	ZnSe/ZnCl ₂
EL 发光取出面	半导体层	半导体层	半导体层	半导体层	阴极/半导体层
发光辉度 (cd/m ²)	54	32	180	不发光	0.6
半衰寿命 (小时)	480	620	790	0	0

工业上的利用性

倘采用本发明的有机 EL 器件，采用在第 1 电极（阳极或阴极）与由非单晶材料构成的半导体层之间设置有机发光介质，而且，把第 2 电极（阳极或阴极）电连到半导体层的边缘部分上的办法，实质上就没有必要使第 1 电极与第 2 电极相向。因此变成为可以得到以下那样的效果。

① 变成为使得可以从半导体层把 EL 发光取出到外部，而第 1 电极与第 2 电极实质上不相向。

因此，可以使用以往因光透过率等的关系而不能使用的那些电极材料，选择范围显著地变宽。例如变成为可以使用低电阻的金属材料，因而可以进行低电压驱动，变成为可以提供能耗降低，而且，应答速度快的有机 EL 器件。

此外，即便是在从半导体层驱除 EL 发光的情况下，由于第 2 电极设置在半导体层的边缘部分上，故第 2 电极也不会变成为遮光构件，变成为可以以良好的效率把 EL 发光取出到外部来。

再有，即便是以光透过率等的关系，以往在半导体单晶中难于吸收、取出的蓝色发光，也变得可以以良好的效率取出到外部来了。

② 由于用非单晶材料形成半导体层，故变成为可以效率良好地形成大面积的半导体层。因此，采用在这样的半导体层上边形成有机发光介质等的办法，就变成为可以提供具有均一的特性且大面积的有机 EL 器件。

③ 由于在有机发光介质的横方向上设置第 2 电极的位置，故变成为可以防止第 2 电极与第 1 电极的短路。就是说由于短路将变成为器件的显示缺陷，故变成为可以借助于本发明的构成有效地除去这样的显示缺陷。

④ 在半导体层使用无机半导体材料的情况下，变成为可以提供耐热性和耐久性优良，例如，即便是进行 1000 小时以上的长时间驱动，半导体层和第 2 电极也不会剥离而且发光辉度的劣化也小的有机 EL

器件。

此外，倘采用本发明的有机 EL 器件的制造方法，在把阳极或阴极中的任何一方当作第 1 电极，把另一方的电极当作第 2 电极时，采用具备：形成第 2 电极的工序；使用非单晶材料在可以连接到第 2 电极的边缘部分上的位置上形成半导体层的工序；形成有机发光介质的工序和形成第 1 电极的工序的办法，使得各个形成工序顺序的选择变得宽广起来。此外，由于半导体层使用非单晶材料，故变成为可以容易地制造具有均一的特性且大面积的有机 EL 器件。再有，由于没有必要使第 1 电极与第 2 电极相向地形成，故变成为可以增大取出光量的同时，还可以使用范围广阔的单晶材料。

图 1

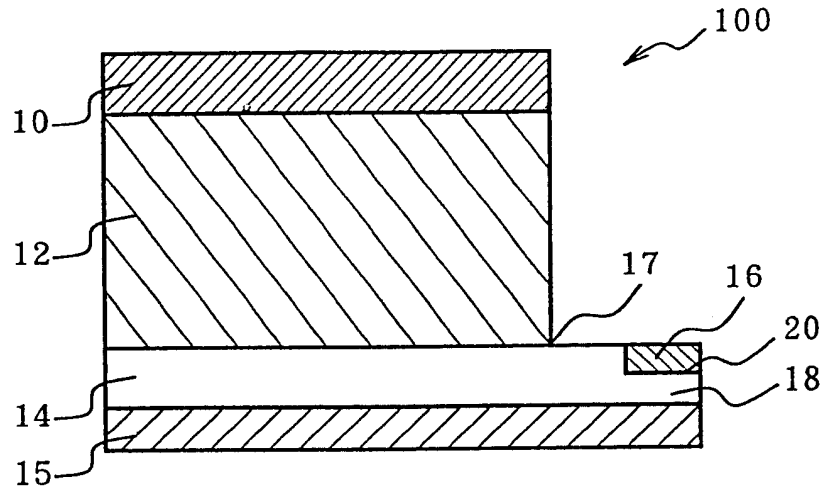


图 2

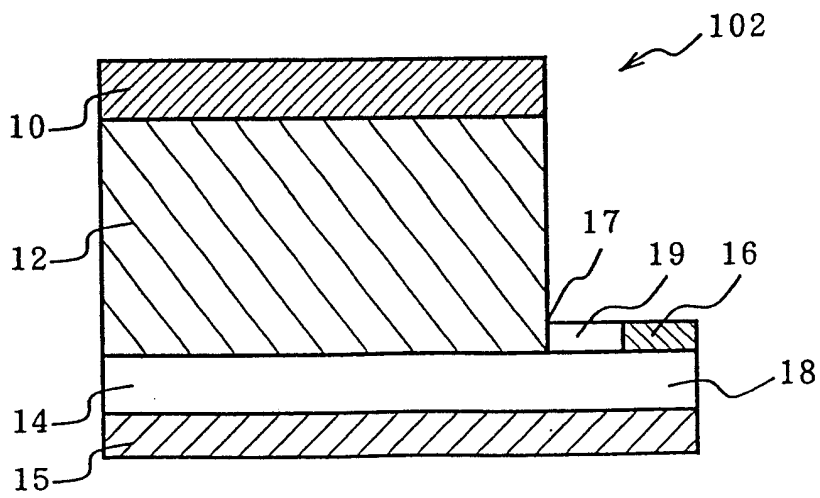


图 3

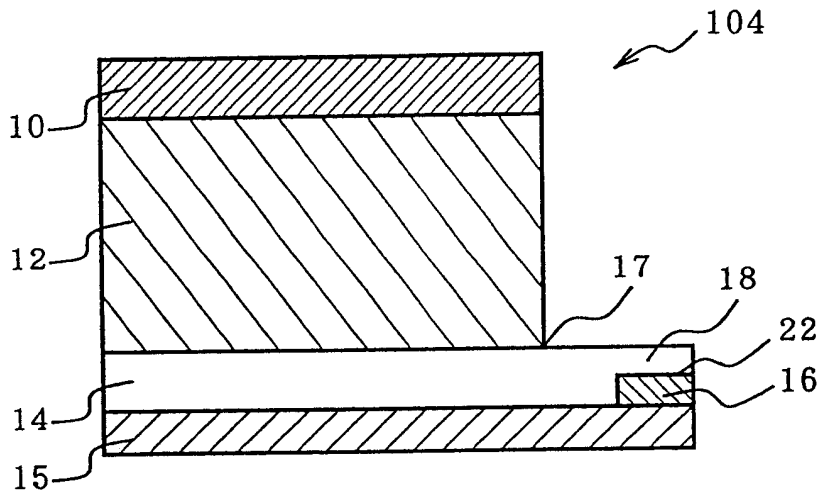


图 4

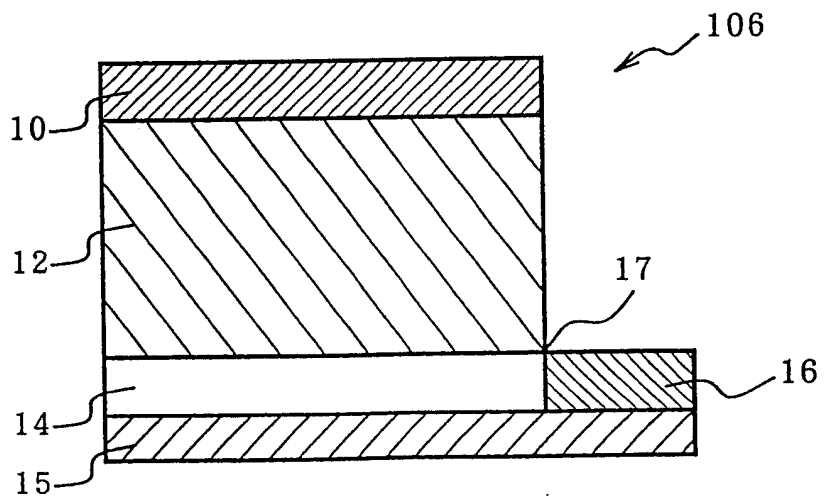


图 5

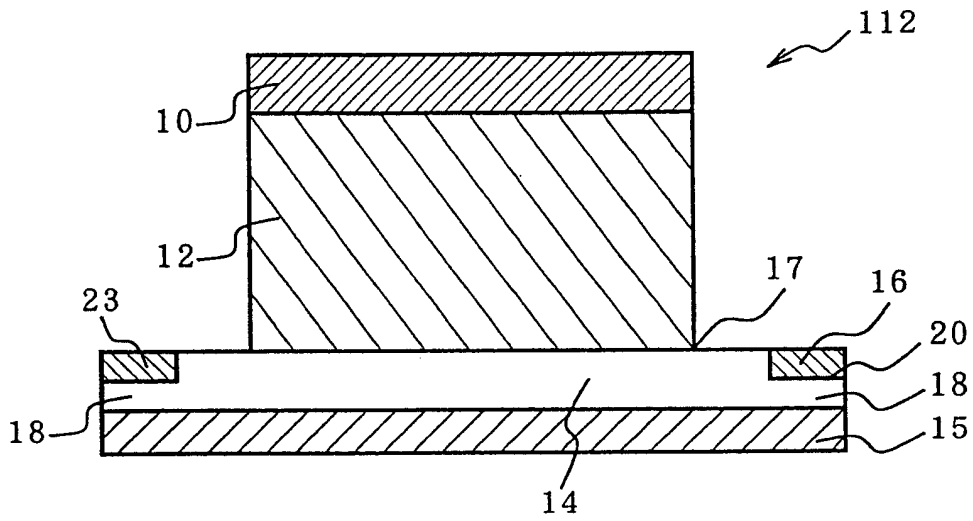


图 6

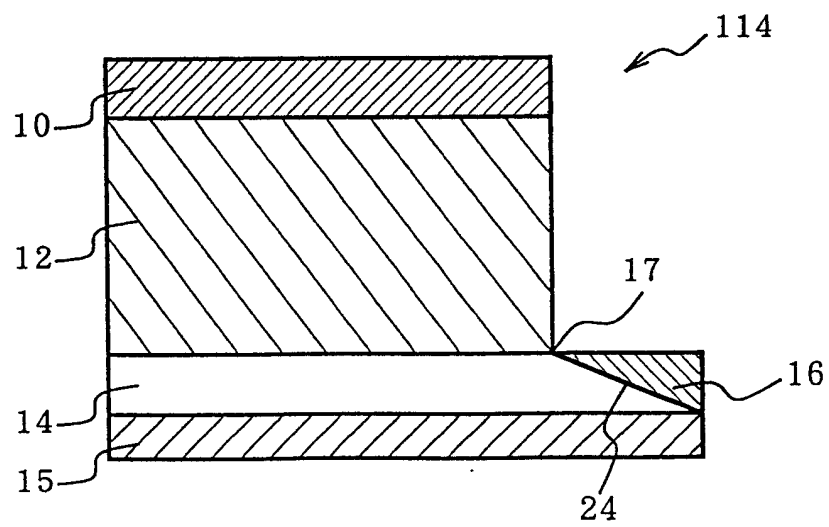


图 7

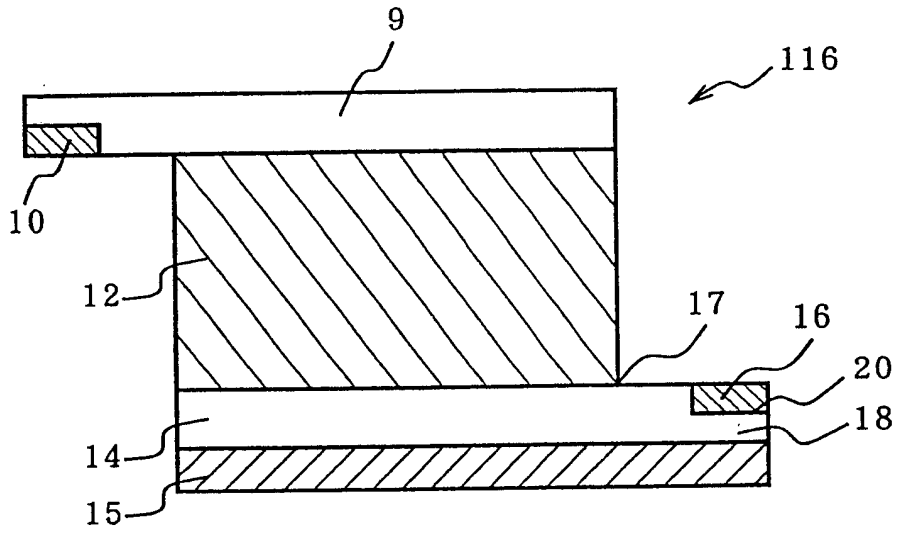


图 8

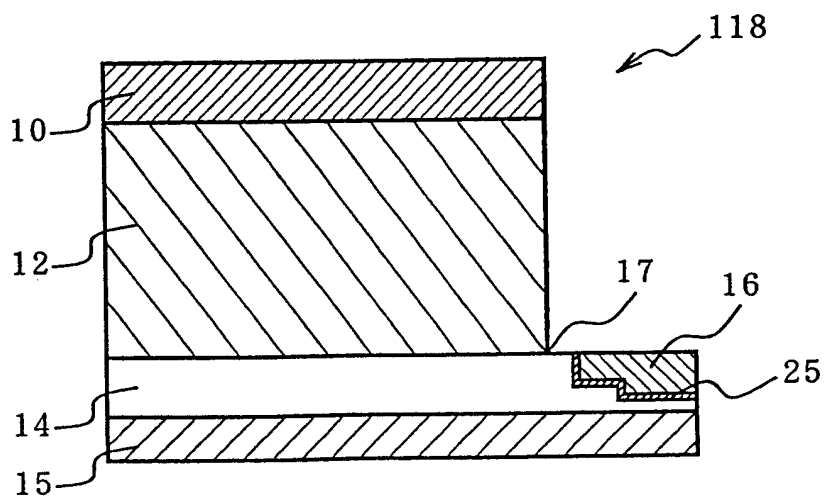


图 9

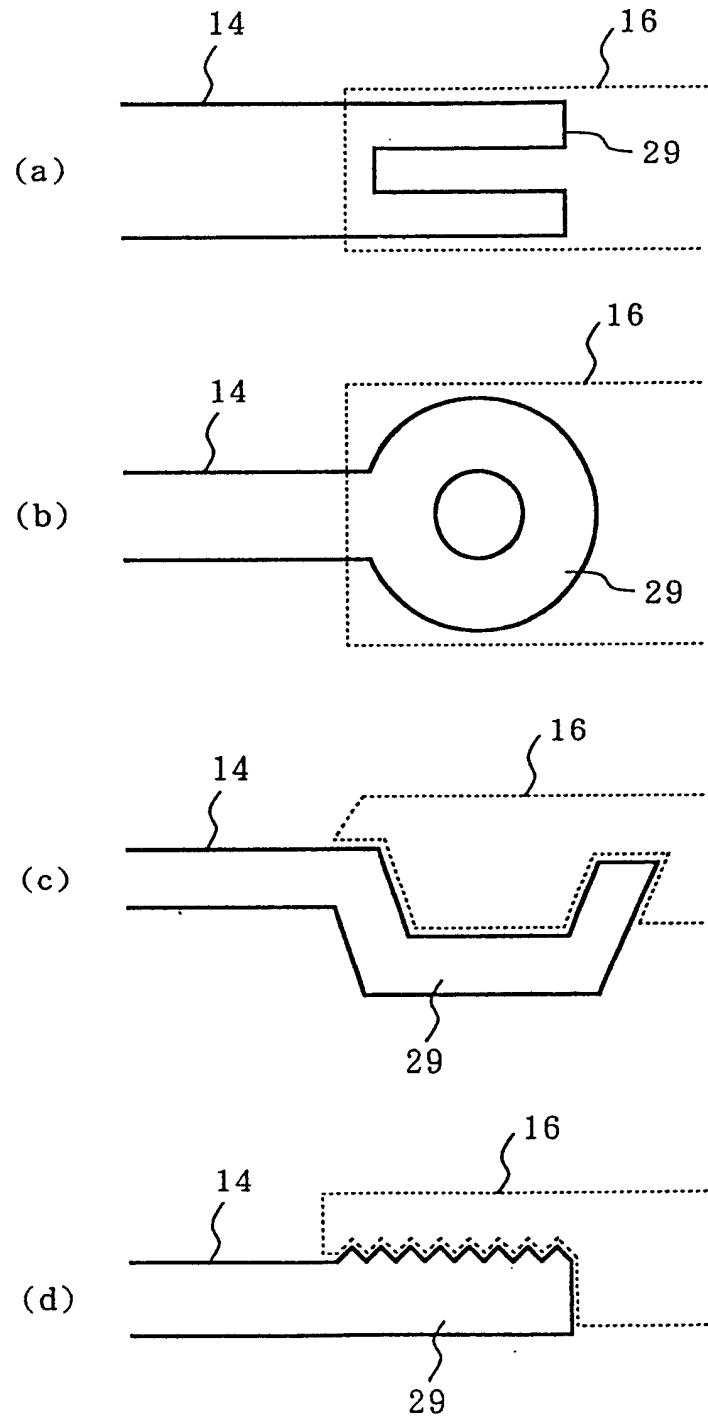


图 10

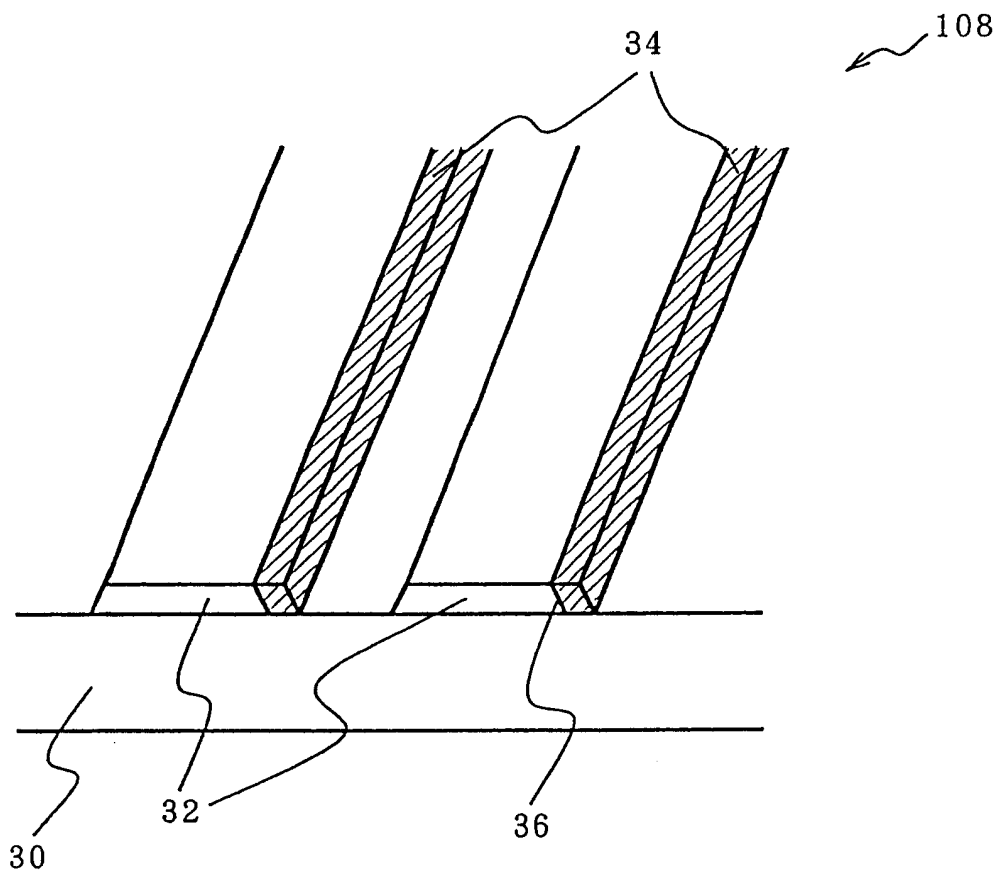


图 11

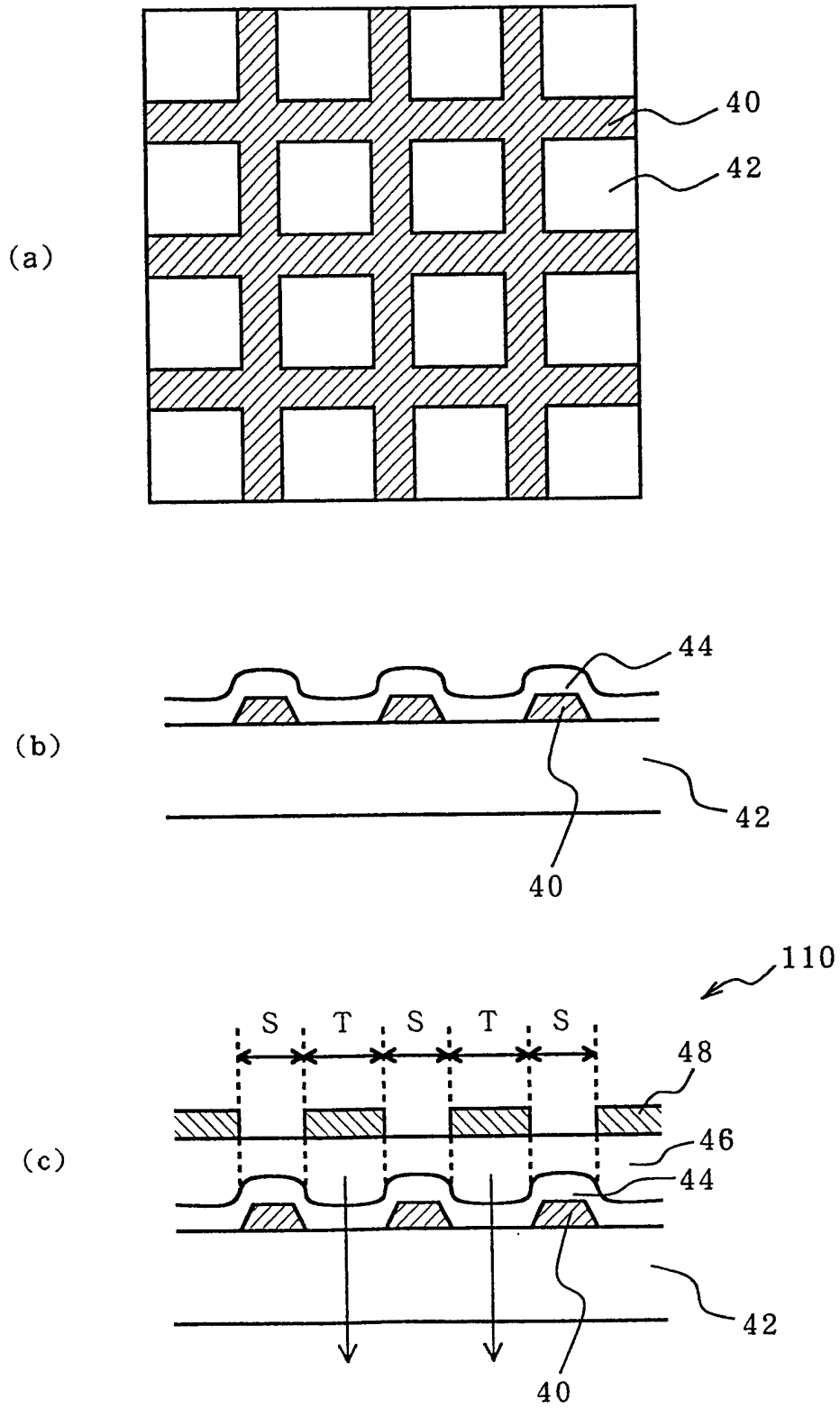


图 12

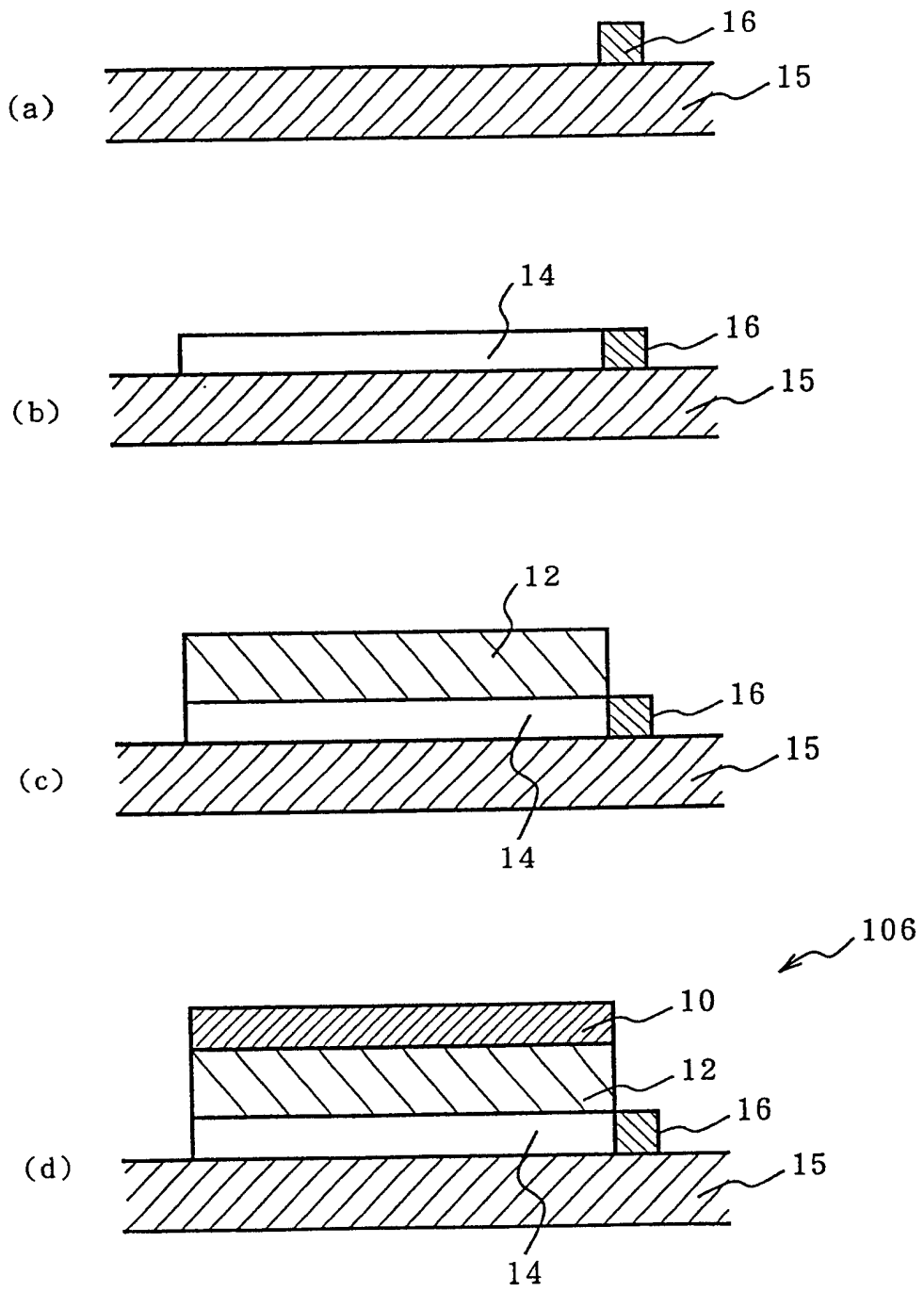


图 13

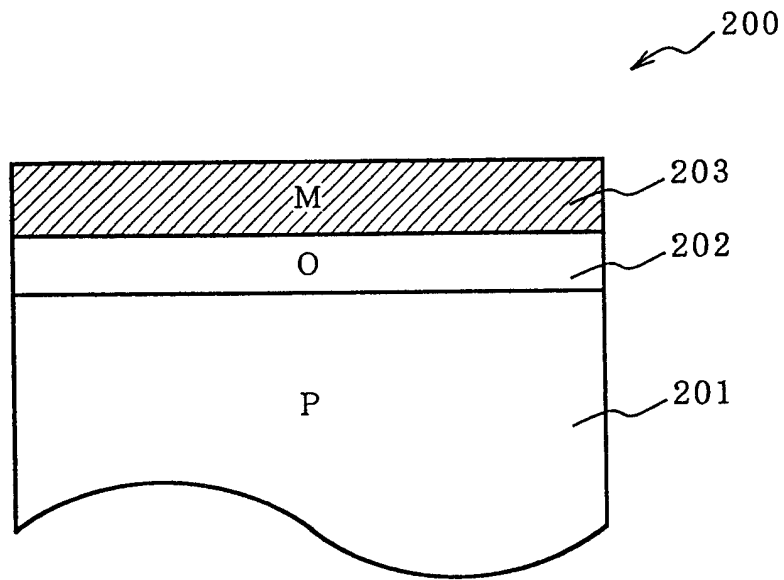


图 14

