

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 5 日(05.06.2014)



(10) 国際公開番号

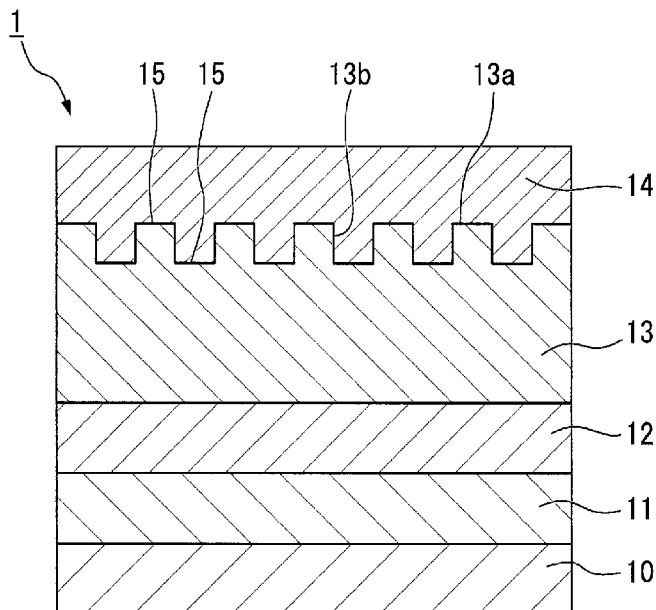
WO 2014/084159 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/26 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/28 (2006.01)
H05B 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081610
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 25 日(25.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-258908 2012 年 11 月 27 日(27.11.2012) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 近藤 邦夫(KONDO Kunio); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 山▲崎▼ 祐介(YAMAZAKI Yusuke); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 福地陽介(FUKUCHI Yousuke); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC EL ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 有機 EL 素子及びその製造方法



(57) Abstract: This organic EL element (1) is provided with: a pair of electrodes that face each other; and a light emitting layer (12) that is arranged between the pair of electrodes. With respect to the pair of electrodes, one electrode is a metal electrode (14) and the other electrode is a light transmitting electrode (11). A charge injection layer (13) that is formed of a metal oxide is provided on the light emitting layer (12) side of the metal electrode (14), and the interface (15) between the metal electrode (14) and the charge injection layer (13) is configured to have a recessed and projected structure.

(57) 要約: この有機 EL 素子 (1) は、対向する一対の電極と、この一対の電極の間に設けられた発光層 (12) と、を備える。一対の電極は、一方の電極が金属電極 (14) であるとともに、他方の電極が透光性電極 (11) である。金属電極 (14) の発光層 (12) 側には、金属酸化物からなる電荷注入層 (13) が設けられており、さらに、金属電極 (14) と電荷注入層 (13) との界面 (15) が凹凸構造とされている。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬ素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機ＥＬ素子及びその製造方法に関する。本願は、２０１２年１１月２７日に、日本に出願された特願２０１２－２５８９０８に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、薄型の発光素子として、低電力で高い輝度が得られる点、視認性の高さや応答速度の速さの点、寿命や消費電力の点からも優れた特性を備えた有機ＥＬ素子が注目されるようになってきている。このような有機ＥＬ素子は、例えば、薄型テレビのディスプレイ等への応用が進められている。

[0003] 一般に、有機ＥＬ素子は、透明材料からなる基板上に、透明電極、発光層及び金属電極が積層され、発光層から出射された光を基板側から取り出すように構成されている。一方、従来の有機ＥＬ素子においては、内部で発生した光を外部に取り出す際の光取り出し効率が約２０％と、決して高く無いのが実情である。このため、薄型テレビ等、有機ＥＬ素子が適用される機器の高性能化等に伴い、有機ＥＬ素子の発光強度をさらに向上させることが求められている。従来から、光取り出し効率の向上を目的として各種の提案がなされている。

[0004] 有機ＥＬ素子の光取り出し効率を低下させる要因の一つとしては、発光層から出射された光が、金属電極内に滞留するということが挙げられる。これは、発光層から出射された光のうち、金属電極等の金属層表面に入射して金属層の自由電子振動と結合し、表面プラズモンポラリトン（SPP；Surface Plasmon Polariton）として金属層表面に捕捉される光は、素子の外部に取り出されず、最終的に材料に吸収されるためである。本明細書では、この損失をプラズモン損失という。このような問題を解決するため、例えば、透明電極や発光層に低屈折率の微粒子を分散させることにより、プラズモン損失を低

減して光取り出し効率を向上させることが提案されている（例えば、特許文献 1 を参照）。

[0005] 特許文献 1 に記載の技術では、前述のようなプラズモン損失を一定程度で低減することはできる。しかし、基板側における光の取り出し等の問題があり、有機 EL 素子全体としての光取り出し効率を向上させることはできなかった。

[0006] 特に薄型テレビのディスプレイ等において、金属薄膜からなる金属電極の外側面に凹凸構造を形成することで、この金属電極側から指向性の高い光を取り出すことも提案されている（例えば、特許文献 2 を参照）。このような構造により、視聴者が視認する正面方向における光の利用効率を改善することができる。

[0007] 特許文献 2 に記載の技術においては、金属電極側から出射される光の指向性を高めることはできる。しかし、前述したような、発光層と金属電極との界面において生じるプラズモン損失を十分に低減させることはできなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2011-243625 号公報

特許文献 2：特開 2006-313667 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 前記特許文献 1、2 に記載された方法以外にも、例えば、金属電極の発光層側の面に凹凸構造を設けることで、表面プラズモンポラリトンとして捕捉された光を反射させ、伝播光として再び発光層側に取り出すことも提案されている。しかしながら、このような方法を採用して、仮に、表面プラズモンポラリトンとして金属電極に捕捉された光を発光層側に取り出そうとしても、発光層内で発生した光のうち、金属電極表面の表面プラズモンポラリトン

と結合するものの割合を抑制することはできない。そのため前記、光取り出し効率を向上させることは困難であった。

[0010] 本発明は前記問題に鑑みてなされたものである。発光層で発生した光が、金属電極表面の表面プラズモンと結合してプラズモン損失が生じるのを抑制するとともに、発光層から金属電極に向かう光を効果的に反射させることで光取り出し効率を向上することができる。これらの作用により、発光効率に優れた有機ＥＬ素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等は、前記問題を解決するために鋭意研究を重ねた。この結果、基板上に透光性電極、発光層及び金属電極が積層され、発光層から出射された光を基板側から取り出す構造の有機ＥＬ素子において、まず、発光層と金属電極との間に金属酸化物からなる電荷注入層を挿入することで、プラズモン損失を抑制する構成を採用した。さらに、電荷注入層の表面に凹部を設け、この電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造とすることで、プラズモン損失を抑制しながら界面における反射効率を向上させることにより、発光層からの光を再び発光層側に伝播させる構成を採用した。即ち、本発明者等は、発光層と金属電極との間に金属酸化物からなる電荷注入層を設けることでプラズモン損失を抑制する構成と、電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造とすることでプラズモンを抑制しながら反射効率を高める構成とを組み合わせることで、基板側からの光取り出し効率が従来に比べて著しく向上することを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の手段を採用するものである。

[0012] [１] 対向する一対の電極と、前記一対の電極の間に設けられた発光層と、を備え、前記一対の電極は、一方の電極が金属電極であるとともに、他方の電極が透光性電極であり、前記金属電極の発光層側には、金属酸化物からなる電荷注入層が設けられており、さらに、前記金属電極と前記電荷注入層との界面が凹凸構造とされていることを特徴とする有機ＥＬ素子。

[２] 前記透光性電極、前記発光層、前記電荷注入層及び前記金属電極

がこの順で積層されてなるとともに、前記透光性電極側、又は、前記金属電極側に基板が備えられてなることを特徴とする、前記〔１〕に記載の有機ＥＬ素子。

〔３〕 前記電荷注入層と前記金属電極との界面における前記凹凸構造が、前記電荷注入層、又は、前記金属電極の何れかの表面に形成された複数の凹部に由来する構造であることを特徴とする前記〔１〕又は〔２〕に記載の有機ＥＬ素子。

〔４〕 前記凹部の平面視形状が、矩形、多角形、円形、楕円形、長円形のいずれかであることを特徴とする前記〔３〕に記載の有機ＥＬ素子。

〔５〕 前記凹部の平面視形状が、長尺状であり、その短手方向の平均幅が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする前記〔３〕に記載の有機ＥＬ素子。

〔６〕 隣り合う前記凹部の短手方向における当該凹部の中心間平均距離が、 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする前記〔５〕に記載の有機ＥＬ素子。

〔７〕 前記電荷注入層をなす金属酸化物が、導電性を有する酸化インジウム錫、酸化インジウム亜鉛、酸化インジウムモリブデン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム亜鉛、酸化ガリウム亜鉛、酸化モリブデン、フッ素ドーパ酸化錫、ニオブドーパ酸化チタン、アンチモンドーパ酸化錫の内の少なくとも一種以上の酸化物を含むことを特徴とする前記〔１〕～〔６〕の何れか１項に記載の有機ＥＬ素子。

〔８〕 前記透光性電極をなす電極材料が、酸化インジウム錫、酸化インジウム亜鉛、酸化錫、酸化アルミニウム亜鉛、酸化ガリウム亜鉛の内の少なくとも一種以上の透光性酸化物を含むことを特徴とする前記〔１〕～〔７〕の何れか１項に記載の有機ＥＬ素子。

〔９〕 基板上に、透光性電極、発光層、電荷注入層及び金属電極をこの順で積層する有機ＥＬ素子の製造方法であって、前記基板上に透光性電極を形成する工程と、前記透光性電極上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の

少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層を形成する工程と、前記発光層上に金属酸化物を積層することによって電荷注入層を形成する工程と、前記電荷注入層の表面に複数の凹部を形成する工程と、前記電荷注入層の表面上に、前記複数の凹部を埋め込みながら金属材料を堆積させることにより、前記電荷注入層との界面を凹凸構造としながら金属電極を形成する工程と、を順次備えることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

[0013] [10] 基板上に、金属電極、電荷注入層、発光層及び透光性電極をこの順で積層する有機EL素子の製造方法であって、前記基板上に金属電極を形成する工程と、前記金属電極の表面に複数の凹部を形成する工程と、前記金属電極の表面上に、前記複数の凹部を埋め込みながら金属酸化物を堆積させることにより、前記金属電極との界面を凹凸構造としながら電荷注入層を形成する工程と、前記電荷注入層上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層を形成する工程と、前記発光層上に透光性電極を形成する工程と、を順次備えることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

[11] 前記基板の表面に複数の凹部を形成する工程を備え、前記基板上的前記凹部に由来する凹凸構造を形成しながら各層を積層することにより、前記電荷注入層と前記金属電極との界面を凹凸構造に形成することを特徴とする前記[9]又は[10]に記載の有機EL素子の製造方法。

[12] 仮支持基板上に、金属電極を形成し、該金属電極の表面に複数の凹部を形成した後、さらに、前記金属電極の表面上に、前記複数の凹部を埋め込みながら金属酸化物を堆積させることにより、前記金属電極との界面を凹凸構造としながら電荷注入層を形成することで第1の積層体を形成する工程と、基板上に、透光性電極を形成した後、該透光性電極上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層を形成することで第2の積層体を形成する工程と、前記第1の積層体の前記電荷注入層側と、前記第2の積層体の前記発光層側とを接合する工程と、を備えることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

[13] 前記電荷注入層、又は、前記金属電極の表面に、レーザーアブレーション法を用いてパルスレーザー光を照射することで前記表面の少なくとも一部を除去することにより、前記表面に複数の前記凹部を形成することを特徴とする前記[9]～[12]の何れか1項に記載の有機EL素子の製造方法。

[14] 前記電荷注入層を、蒸着法、スパッタ法、またはイオンプレーティング法の何れかの方法を用いて金属酸化物を堆積させることにより形成することを特徴とする前記[9]～[13]の何れか1項に記載の有機EL素子の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明に係る有機EL素子は、前述のような、対向する一对の電極と、この一对の電極の間に設けられた発光層とを備える。一对の電極は、一方の電極が金属電極であるとともに、他方の電極が透光性電極である。金属電極の発光層側には、金属酸化物からなる電荷注入層が設けられている。さらに、金属電極と電荷注入層との界面が凹凸構造とされた構成を採用している。前述のように、まず、発光層と金属電極との間に金属酸化物からなる電荷注入層を設けることで、プラズモン損失を抑制する効果が得られる。そして、電荷注入層、又は、金属電極の表面に凹部を設け、電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造とすることで、プラズモン損失を抑制しながら界面における反射効率を向上させることができる。すなわち、これらの構成により、発光層からの光を再び発光層側に伝播させる効果が得られる。このように、発光層と金属電極との間に金属酸化物からなる電荷注入層を設け、さらに、電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造とする各構成を組み合わせることで、基板側からの光取り出し効率が顕著に向上するので、発光効率に優れた有機EL素子を実現することが可能となる。

[0015] また、本発明に係る有機EL素子の製造方法によれば、前記各工程を備えることにより、金属電極と電荷注入層との界面を凹凸構造としながら各層を形成する方法を採用している。これにより、前述したような、発光層と金属

電極との間に金属酸化物からなる電荷注入層を備え、さらに、電荷注入層と金属電極との界面が凹凸構造とされた、高い光取り出し効率を有し、発光特性に優れた有機EL素子が得られる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明の実施形態である有機EL素子の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の実施形態である有機EL素子の製造方法の一例を模式的に示す断面図であり、(a)～(e)は、レーザーアブレーション法を用いて凹部を形成する方法を採用して、図1に示す有機EL素子を製造した場合の各工程を示す工程図である。

[図3]図3は、本発明の実施形態である有機EL素子の製造方法の他の例を模式的に示す断面図であり、(a)～(f)は、仮支持基板を用いた転写法を採用して、図1に示す有機EL素子を製造した場合の各工程を示す工程図である。

[図4]図4は、本発明の実施形態である有機EL素子の製造方法の他の例を模式的に示す断面図であり、(a)～(e)は、エッチング法を用いて凹部を形成する方法を採用して、図1に示す有機EL素子を製造した場合の各工程を示す工程図である。

[図5]図5は、本発明の他の実施形態である有機EL素子の例を模式的に示す断面図である。

[図6]図6は、本発明の他の実施形態である有機EL素子の製造方法の例を模式的に示す断面図であり、(a)～(e)は、図5に示す有機EL素子を製造した場合の各工程を示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の有機EL素子及びその製造方法の実施の形態について、図1～図6を適宜参照しながら説明する。

本発明において、金属電極及び透光性電極は一方が陽極で他方が陰極であるが、以下では、透光性電極を陽極、金属電極を陰極とする構成を例に挙げ

て説明する。

また、本発明の有機EL素子は本発明の効果を損ねない範囲で以下に記載していない層を備えてもよい。

[0018] [有機EL素子]

本発明に係る有機EL素子は、対向する一对の電極と、この一对の電極の間に設けられた発光層と、を備える。一对の電極は、一方の電極が金属電極であるとともに、他方の電極が透光性電極である。金属電極の発光層側には、金属酸化物からなる電荷注入層が設けられている。さらに、金属電極と電荷注入層との界面が凹凸構造とされ、本発明に係る有機EL素子が構成されている。そして、本実施形態で説明する有機EL素子1は、図1中に例示するように、基板10上に透光性電極11、発光層12、電荷注入層13及び金属電極14がこの順で積層されてなる。有機EL素子1は、基板1側を光取り出し側とする、ボトムエミッション構造の有機EL素子の一例である。

[0019] ここで、本実施形態で説明する例の有機EL素子1においては、図1に示すような、電荷注入層13と金属電極14との界面15における凹凸構造が、電荷注入層13の表面13aに複数形成された凹部13bに由来する構造とされている。

[0020] 基板10は、本実施形態の有機EL素子1の支持基板であり、例えば、透光性材料からなる基板が挙げられる。本実施形態の有機EL素子1は、この透光性基板上に前記層構造が形成されてなる。前述のような透光性を有する基板10としては、例えば、400～700nmの可視光における透過率が50%以上で、平滑な基板であることが好ましい。このような基板10として、具体的には、例えば、ガラス板やポリマー板等が挙げられる。ここで、ガラス板としては、特に、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、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、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等

が挙げられる。

[0021] 基板 10 として、前記透明樹脂やソーダガラス等を使用する場合には、光の透過性を損なわない範囲で、基板 10 の表面に酸化ケイ素膜等のバリア性薄膜を形成することがより好ましい。このバリア性薄膜により、基板 10 上に積層した透光性電極 11 等への水や酸素、金属イオン等の拡散を抑制できる。

[0022] ここで、基板 10 に用いられる材料としては、後述の発光層 12 から出射する光を基板 10 側から取り出すため、この光に対して透過性を有することが必要となる。本実施形態において説明する、「光に対し透過性である」とは、発光層 12 から発する一定の波長範囲の可視光を透過することができればよいという意味であり、可視光領域全域にわたって透明である必要はない。但し、本実施形態では、基板 10 は、可視光として、波長 450 nm～波長 700 nm の光を透過することが好ましい。透過率としては発光強度が最大である波長において、50%以上であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

[0023] 発光層から出射する光を基板側から取り出す必要がない場合（後述するトップエミッション構造の有機 EL 素子の場合）には、基板の材料としては、前記の透明材料に限定されず、不透明な材料も使用できる。このような材料として、具体的には、ケイ素（Si）、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）、白金（Pt）、タングステン（W）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）、ニオブ（Nb）、アルミニウム（Al）等の単体、またはこれらを含む合金、ステンレス等が挙げられる。不透明な基板の材料としては、発光層で発光した光をより多く外部へ取り出すために、光反射性の高い金属材料を採用することが好ましい。前記の光透過性を有する材料の表面に、光反射性の金属材料からなる光反射膜を形成したものをを用いてもよい。

[0024] 本実施形態において、透光性電極 11 は、金属電極 14 との間に電圧を印加することにより、発光層 12 へ正孔を注入する陽極として機能する。透光性電極 11 は、例えば、4.5 eV 以上の仕事関数を有する透光性の電極材

料からなることが好ましい。具体的には、透光性電極 11 の電極材料として、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化錫 (NE SA)、酸化アルミニウム亜鉛 (AZO)、酸化ガリウム亜鉛 (GZO) 等の透光性酸化物材料を用いることが好ましい。透光性酸化物材料の他に、金、銀、白金、銅等の金属材料や、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体およびこれらのポリマーとポリスチレンスルホン酸との混合物等の有機物からなる導電材料、グラフェンやCNT等の導電性カーボン材料等を用いてもよい。透光性電極 11 は、前記電極材料を、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法等の乾式成膜方法を用いて形成することができる。塗布成膜方法等の湿式成膜方法を採用することが可能な場合には、例えば、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法等の方法を用いて、透光性電極 11 を基板 10 上に薄膜として成膜、形成することができる。

[0025] ここで、発光層 12 からの発光を透光性電極 11 及び基板 10 から取り出すため、透光性電極 11 の発光に対する透過率が 10% 超となるように、電極材料や膜厚を適正化することが好ましい。

透光性電極 11 のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

透光性電極 11 の膜厚は、使用する電極材料にもよるが、前述した光透過率やシート抵抗等を勘案しながら、例えば、10 nm ~ 2 μ m の範囲で形成することができる。

一方、導電性が高いという観点では、50 nm 以上の膜厚が好ましく、高い光透過性が維持される点では、500 nm 以下の膜厚であることが好ましい。ここで、仕事関数は、例えば、紫外線光電子分光分析法等の方法によって測定することができる。

[0026] 発光層 12 は、注入された電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能を有している。さらに、発光層 12 は、電子と正孔の電荷再結合の場を提供することにより、これを発光につなげる発光機能も有する。ここで、

本実施形態の発光層 1 2 においては、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあっても良く、正孔と電子の移動度とキャリア濃度とで表される輸送能に大小があっても良い。

[0027] 発光層 1 2 に用いられる材料としては、長寿命な発光材料として従来公知のものを用いることが可能である。例えば、特開 2 0 1 1 - 1 3 9 0 4 4 号公報に記載の材料（特に、同公報の段落 0 1 0 0 に記載の有機物材料、並びに、段落 0 1 0 1 に記載の有機金属錯体材料）等を何ら制限なく用いることができる。

発光層 1 2 に用いられるホスト材料としては、例えば、特開 2 0 0 9 - 2 6 0 3 0 8 号公報に記載の材料（特に、同公報の段落 0 0 4 9 に記載の正孔輸送性を有するホスト材料、並びに、段落 0 0 5 4 に記載の電子輸送性を有するホスト材料）等を何ら制限無く用いることができる。

発光層 1 2 には、電子または正孔の輸送能を向上させる目的でドーパントを添加しても良い。この場合に用いられるドーパントとしても、従来公知のものを用いることが可能である。

[0028] 発光層 1 2 は、透光性電極 1 1 から正孔を受け取り、発光層 1 2 へ輸送するための、図示略の正孔輸送層を含んだ構成であってもよい。通常、このような正孔輸送層は、透光性電極と、発光層中の発光材料を含んだ層との間に設けられる。

前述のような正孔輸送層を形成する正孔輸送材料としては、従来公知の材料を使用することができる。例えば、N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ(3-メチルフェニル)-1, 1' - ビフェニル-4, 4' - ジアミン(TPD)、4, 4' - ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)、4, 4', 4' ' - トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)等のトリフェニルアミン誘導体；ポリビニルカルバゾール；前記トリフェニルアミン誘導体に、重合性置換基を導入して重合したポリマー化合物等が挙げられる。前記の正孔輸送材料は、1 種単独で用いても、あるいは、2 種以上を混合して用

いてもよく、異なる正孔輸送材料から形成された複数の正孔輸送層を積層してもよい。

[0029] 正孔輸送層と透光性電極 11 との間に、さらに、正孔注入障壁を緩和するための、図示略の正孔注入層が設けられていてもよい。このような正孔注入層を形成する材料としては、例えば、銅フタロシアニン、フルオロカーボン、二酸化ケイ素等、従来公知の材料が挙げられる。さらに、前記の正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料と、2, 3, 5, 6-テトラフルオロテトラシアノー 1, 4-ベンゾキノンジメタン (F4TCNQ) 等の電子受容体との混合物を用いることもできる。透光性電極 11 がITOやIZO等、導電性ポリマー以外の材料から形成される場合、正孔注入層としては、前記の材料に加えて、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の混合物 (PEDOT:PSS) 等の導電性ポリマーを用いることもできる。

[0030] 発光層 12 は、陰極である金属電極 14 から電子を受け取り、発光層へ輸送するための、図示しない電子輸送層を、発光層と金属電極 14 との間に含んだ構成を採用してもよい。このような電子輸送層に用いることができる材料としては、従来公知の材料を使用することができる。例えば、アルミニウム錯体、亜鉛錯体、キノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノキサリン誘導体、トリアリールボラン誘導体、トリフェニルホスフィンオキサライド誘導体等が挙げられる。具体的には、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム (略称: Alq)、ビス [2- (2-ヒドロキシフェニル) ベンゾオキサゾラト] 亜鉛、ビス [2- (2-ヒドロキシフェニル) ベンゾチアゾラト] 亜鉛、2- (4-ビフェニル) -5- (4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。

[0031] 前記の電子輸送層と発光層との間に、図示略の正孔ブロック層が設けられていてもよい。正孔ブロック層を設けることで、正孔が発光層を通過することを抑え、発光層内で正孔と電子とを効率よく再結合することができる。このような正孔ブロック層も、発光層 12 に含まれる層の 1 つとして捉えるこ

とができる。前記の正孔ブロック層としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体等の公知の材料を用いることができる。

[0032] 発光層 1 2 を構成する前記の各層の厚さは、電荷の移動度や電荷注入バランス、発光する光の干渉等を考慮して、適宜選択することができ、特に限定されるものではない。本実施形態では、前記の各層の膜厚は、好ましくは 1 nm ~ 1 μ m、より好ましくは 2 nm ~ 500 nm、特に好ましくは 5 nm ~ 200 nm の範囲である。

[0033] 複数の層の膜厚を合計した発光層 1 2 の厚さは、透光性電極 1 1 と金属電極 1 4 との間の距離が 30 nm ~ 1 μ m、より好ましくは 50 nm ~ 500 nm となるような厚さであることが望ましい。発光層 1 2 の厚さを制御することにより、微小共振器構造を形成し、発光素子の外部へ取り出される光のスペクトルや強度を変えることができる。このような場合には、透光性電極および金属電極の何れか一方を、5 nm ~ 50 nm の厚さの金属薄膜、または、誘電体多層積層膜等を含む半反射電極として形成し、もう一方を金属等からなる反射電極として用いる。

[0034] 本実施形態の有機 EL 素子 1 に備えられる発光層 1 2 を形成する方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法等の乾式成膜方法を用いることができる。塗布成膜方法等の湿式成膜方法を採用することが可能な場合は、例えば、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法等、従来公知の方法を用いて発光層 1 2 を成膜することができる。

[0035] 電荷注入層 1 3 は、前述したように、発光層 1 2 と金属電極 1 4 との間に設けられる。この層は、金属電極 1 4 から発光層 1 2 への電子の注入を促進する。金属酸化物からなる電荷注入層 1 3 は、発光層 1 2 から出射された光が後述の金属電極 1 4 の表面プラズモンと結合して、表面プラズモンポラリトンとなって電荷注入層 1 3 と金属電極 1 4 との界面 1 5 に滞留するのを抑

制する。これによって発光のプラズモン損失を軽減する。これは、発光層 12 と金属電極 14 との間の距離を物理的に大きくすることで、これらの間でエネルギーが移動し難くすることにより、プラズモン損失を軽減することが可能になるためである。

電荷注入層 13 は、発光層 12 との界面が平坦となるように形成することで、電荷注入層 13 と金属電極 14 との間に後述する凹凸構造を有していても、駆動時に発光層 12 にかかる電界の面内分布を均一とすることができる。

[0036] 電荷注入層 13 をなす金属酸化物としては、前述したような、金属電極 14 から発光層 12 への電子注入の促進効果や、プラズモン損失の軽減効果が得られる材料であれば、特に限定されるものではない。例えば、電荷注入層 13 として、導電性を有する金属酸化物である、酸化インジウム錫 (ITO: Indium Tin Oxide: $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)、酸化インジウム亜鉛 (IZO: Indium Zinc Oxide: $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$)、酸化インジウムモリブデン (IMO: Indium Molybdenum)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化アルミニウム亜鉛 (AZO: Aluminum Zinc Oxide: $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$)、酸化ガリウム亜鉛 (GZO: Gallium Zinc Oxide: $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$)、酸化モリブデン (MoO_3)、フッ素ドープ酸化錫 (FTO: Fluorine Tin Oxide: F/SnO_2)、ニオブドープ酸化チタン (NTO: Niobium Titanium Oxide: Nb/TiO_2)、アンチモンドープ酸化錫 (ATO: Antimony Tin Oxide Sb/SnO_2) の内の少なくとも一種以上の酸化物を含む材料等を好適に用いることができる。

[0037] 図 1 に示すように、電荷注入層 13 の表面 13a には、複数の凹部 13b が形成されている。これにより、有機 EL 素子 1 は、電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 が、電荷注入層 13 上に形成された凹部 13b に由来する凹凸構造が形成された構成とされている。本実施形態の有機 EL 素子 1

は、電荷注入層 1 3 と金属電極 1 4 との界面 1 5 が凹凸構造とされていることで、前述したようなプラズモン損失の抑制効果がより顕著に得られる。また、発光層 1 2 から出射された光が前記の界面 1 5 に表面プラズモンとして捕捉された場合でも、この凹凸構造によって散乱させ、金属電極 1 4 表面に滞留することなく効果的に取り出される。そして、取り出された光が電荷注入層 1 3 及び発光層 1 2 に再入射して伝播し、基板 1 0 側から取り出されるので、光取り出し効率が向上する。以下、表面プラズモンを凹凸構造 1 5 によって散乱させ、散乱によって取り出された光を電荷注入層 1 3 および発光層 1 2 中へ伝播させることを単に「反射させる」というほか、表面プラズモンを散逸する前に発光層中に取り出すことを「反射率を向上させる」ということがある。

[0038] 電荷注入層 1 3 に形成される複数の凹部 1 3 b の形状の例としては、多角柱、円柱、すり鉢状、円錐台、円錐、多角錐台、多角錐などの形状が挙げられるが、界面 1 5 が凹凸構造となるように形成されていれば、特に限定されない。しかしながら、前述したようなプラズモン損失の抑制効果や、発光層 1 2 からの光の反射率の観点からは、凹部 1 3 b の平面視形状が、矩形、多角形、円形、楕円形、長円形、であることが好ましい。特に、角部が丸められた形状や、円形、楕円形、長円形とすることで、安定した製造が可能となる。

電荷注入層 1 3 に形成される複数の凹部 1 3 b は、例えば、平面視形状を、長尺状とすることができる。その場合には、その短手方向の平均幅が 0.1 ~ 10 μm の範囲であることが好ましく、さらに 0.5 ~ 5 μm の範囲である微細な幅の凹部であることがより好ましい。この場合、凹部 1 3 b は例えば、平面視で一方向に互いに平行に配置されるか、網目状に互いにラインが交差した網目状に配置される。そして、隣り合う各々の凹部 1 3 b の短手方向の中心間平均距離が、0.2 ~ 20 μm の範囲であることが好ましい。このような数値範囲とすることによって、捕捉された表面プラズモンを、熱散逸する前に反射させて注入層 1 3 および発光層 1 2 中に反射させることが

可能となる。

凹部 1 3 b は、面内の少なくとも一方向に周期的に配置することによって、隣り合う凹部 1 3 b からの反射光を互いに干渉させることができる。すなわち、凹部 1 3 b を発光層 1 2 中の特定の方向へ指向させる回折格子とすることが可能である。このような回折格子としての指向性を高めるためには、凹部 1 3 の短手方向の中心間平均距離が、0.3～1 μm の範囲であることが好ましい。

[0039] 本実施形態では、電荷注入層 1 3 における複数の凹部 1 3 b の形状やサイズ、ピッチ（中心間平均距離）を前記範囲として、電荷注入層 1 3 と金属電極 1 4 との界面 1 5 を凹凸構造とすることにより、前述したプラズモン損失の抑制効果が顕著に得られるとともに、発光層 1 2 から出射された光を反射させ、基板 1 0 側からの光取り出し効率を向上させる効果がより顕著となる。

[0040] 複数の凹部 1 3 b の深さは、後述する電荷注入層 1 3 の厚みを考慮して設定する必要がある。具体的には、電荷注入層 1 3 の厚みの 10～90% とすることが望ましく、且つ、10～500 nm とすることが望ましい。複数の凹部 1 3 b の深さを前記範囲とすることにより、電荷注入層 1 3 の最薄部における所定厚を確保しつつ、前記効果が十分に得られる。

[0041] 電荷注入層 1 3 の厚みとしては、プラズモン損失を抑制する観点から、発光層 1 2 と金属電極 1 4 との間の距離を所定以上で確保できる厚みとすることが望ましい。具体的には、50 nm～1 μm の範囲とすることが望ましい。電荷注入層 1 3 の厚みは、前述した複数の凹部 1 3 b の深さも考慮しながら設定することが好ましい。

[0042] 電荷注入層 1 3 は、前記の金属酸化物を、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法等の乾式成膜方法を用いて形成することができる。塗布成膜方法等の湿式成膜方法を採用することが可能な場合には、例えば、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペン

サー法等の方法等の方法によって、薄膜を成膜することで形成することができる。この際、下層の発光層 12 の溶解性が高い場合には、前記の乾式成膜方法を用いることが好ましい。下層の発光層 12 の耐熱性が低い場合には、湿式成膜方法を用いることが好ましい。前記方法中でも、イオンプレーティング法は、成膜速度を大きくすることが可能であることに加え、さらに、下層へ与えるダメージが小さい。そのため、特に、下層が有機層（発光層 12）である場合、その劣化を抑制できるという点で優れている。

[0043] 金属電極 14 は、電子を電荷注入層 13 または発光層 12 に注入する陰極である。直下の電荷注入層 13 に複数の凹部 13b が形成されていることにより、電荷注入層 13 側の面が凹凸形状とされている。これに伴い、電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 が凹凸構造とされている。金属電極 14 は、例えば、仕事関数が 4 eV 以下と小さい金属、合金、電気伝導性化合物、及び、これらの混合物を電極材料として用いることができる。このような電極材料の具体例としては、例えば、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、銀、さらに、これらの合金、また、マグネシウム・銀合金、アルミニウム／酸化アルミニウム、アルミニウム－リチウム合金、インジウム、希土類金属等を挙げることができる。

金属電極 14 は、前記電極材料を、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法等の乾式成膜方法を用いることができる。塗布成膜方法等の湿式成膜方法を採用することが可能な場合には、例えば、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法等の方法等の方法によって、電荷注入層 13 上に薄膜を成膜することで形成することができる。

[0044] 金属電極 14 のシート抵抗は、有機 EL 素子としての発光効率等を考慮すると、数百 $\Omega/\square$ 以下であることが好ましい。

金属電極 14 の膜厚は、材料にもよるが、電荷注入層 13 との界面 15 における凹凸構造のサイズやシート抵抗等を勘案しながら、10 nm～1 μ m

程度、好ましくは50～500nmの範囲とすることができる。

[0045] 発光層から出射する光を基板側から取り出す必要がない場合である他の実施形態の一例として、基板を発光層からみて金属電極側に配し、透光性電極側を光取り出し側とする、トップエミッション構造の有機EL発光素子が挙げられる。トップエミッション構造を採用する場合は、金属電極が、基板を兼ねることができる。この場合、金属材料からなる金属電極の厚さは、15nm～10mmの範囲が好ましく、50nm～2mmの範囲がより好ましい。

[0046] 本発明に係る有機EL素子は、図1に示すようなボトムエミッション構造に限定されるものではない。

例えば、図5に例示するように、基板20上に、金属電極24、電荷注入層23、発光層22及び透明電極21が順次積層された構成、即ち、基板上の積層構造が、図1とは上下関係が反対の構造であるトップエミッション構造を採用しても構わない。トップエミッション構造を採用した場合には、最上層の電極である透明電極側を光取り出し側とすれば良い。

[0047] 図5に例示するトップエミッション構造の有機EL素子2においても、本発明の、金属電極24と電荷注入層23との界面25が凹凸構造とされてなる構成を適用することが可能である。

[0048] 本実施形態では、透光性電極11を陽極、金属電極14を陰極とした場合を例に挙げて説明しているが、透光性電極11を陰極、金属電極14を陽極とした構成でもよい。このような構成の場合、発光層12中は、発光材料を含む層より金属電極側に正孔注入層、正孔輸送層を含んでもよいし、この発光材料を含む層より透光性電極側に電子注入層、電子輸送層を含んでもよい。他の実施形態においても同様である。

[0049] [有機EL素子の製造方法]

前述のような有機EL素子1を製造する方法としては、例えば、以下のような方法を採用することができる。

本実施形態では、前記説明において例示した材料及び方法により、基板1

0上に、透光性電極11、発光層12、電荷注入層13、金属電極14を順次形成することで有機EL素子1を製造することができる。あるいは、基板10上において、前記の金属電極14と同様の金属電極から、前記の透光性電極11と同様の透明電極へと、前記と反対の順序で各層を形成することも可能である。

[0050] 以下、図1に示す層構造を有する有機EL素子1の製造方法の一例を、図2(a)～(e)の工程図を参照しながら説明する。

具体的には、本実施形態の有機EL素子1の製造方法は、以下に示す各工程を順次備える。

(1) 基板10上に透光性電極11を形成する工程(図2(a))。

(2) 透光性電極11上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層12を形成する工程(図2(b))。

(3) 発光層12上に金属酸化物を積層することによって電荷注入層13を形成する工程(図2(c))。

(4) 電荷注入層13の表面13aに複数の凹部13bを形成する工程(図2(d))。

(5) 電荷注入層13の表面13a上に、複数の凹部13bを埋め込みながら金属材料を堆積させることにより、電荷注入層13との界面15を凹凸構造としながら金属電極14を形成する工程(図2(e))。

[0051] (1) 基板上に透光性電極を形成する工程

本実施形態では、図2(a)に示すように、まず、前記の如く例示した透光性材料からなる支持基板である基板10上に、陽極材料からなる薄膜を、蒸着やスパッタリング等の方法を用いて成膜することで、透光性電極11を形成する。このとき、膜厚が10nm～1μmの範囲、より好ましくは20～1000nmの範囲で形成する。

[0052] (2) 透光性電極11上に発光層12を形成する工程

次に、図2(b)に示すように、透光性電極11上に発光層12を形成す

る。この発光層 1 2 は前述したような有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を用いることができる。この発光層 1 2 の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により、発光層材料を薄膜化することで形成できる。発光層 1 2 を形成する際、その蒸着条件は使用する化合物（有機発光材料）や、目的とする発光層の結晶構造等を勘案しながら、適正な条件を選択することが好ましい。

透光性電極 1 1 上に発光層 1 2 を形成する前に、有機材料からなる図示略の正孔注入層を形成した後、この上に発光層 1 2 を形成する方法を採用することも可能である。

[0053] （３）発光層上に電荷注入層を形成する工程

次に、図 2（c）に示すように、この発光層 1 2 上に金属酸化物を堆積させることにより、電荷注入層 1 3 を形成する。この電荷注入層 1 3 は、前述したような、導電性を有する金属酸化物である ITO、IZO、IMO、ZnO、AZO、GZO、MoO₃、FTO、NTO、ATO の内の少なくとも一種以上の酸化物を含む材料を用いることができる。この電荷注入層 1 3 の形成方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD 法等の乾式成膜方法を用いることができる。塗布成膜方法等の湿式成膜方法を採用することが可能な場合には、例えば、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法等の公知の方法を用いて薄膜化する方法を採用することができる。前記方法の中でも、均質な膜を生産性良く得られる観点から、抵抗加熱蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法を用いることが好ましい。その条件についても、下層の発光層への影響および使用する金属酸化物材料や目的とする結晶構造等を勘案しながら、適正な条件を選択することができる。

[0054] （４）電荷注入層の表面に複数の凹部を形成する工程

次に、本実施形態では、図 2（d）に示すように、電荷注入層 1 3 の表面

13aに複数の凹部13bを形成する。

具体的には、図2（d）に示すように、例えば、レーザーアブレーション法を用いて、電荷注入層13の表面13aにパルスレーザー光Rを照射することで、この表面13aの一部を除去することにより、複数の微細な凹部13bを形成する。

[0055] ここで、レーザーアブレーションとは、パルスレーザー光を固体表面に照射した際に、固体構成物質が原子、分子、プラズマ状態となって爆発的に放出される現象であり、固体表面には放出痕が残る。レーザーアブレーション法は、このような作用を利用して、固体表面を加工する方法である。

一般的に、パルスレーザーを固体表面に照射する場合、パルスレーザー光の照射強度がある大きさ以上になると、固体表面で、電子的、熱的、光化学的及び力学的エネルギーに変換される。このエネルギーにより、中性原子、分子、正負のイオン、クラスター等が射出される。このとき発生するプラズマの電子温度は数千度にも上ると考えられている。レーザーアブレーションは、このような非平衡プロセスで、固体の表面がエッチングされる作用である。

[0056] レーザーアブレーション法において用いられる加工用のレーザーとしては、例えば、パルス炭酸ガスレーザーの他、QスイッチNd:YAGレーザーやその高調波、チタンサファイアレーザー、エキシマレーザー等を用いることができる。特に、材料の吸収が大きい紫外レーザーや、熱拡散を無視できる短パルスレーザーを用いた場合には、高い加工精度が得られ、真空紫外レーザーを用いた場合には、より高い加工精度が得られるというメリットがある。このように、加工精度の高いレーザーアブレーション法を用いることで、固体表面に溝加工等を行う際に三次元微細加工を行うことが可能になる。

[0057] 電荷注入層13に形成する複数の凹部13bを、前述したレーザーアブレーション法を用いて形成する場合には、まず、形成する凹部の径や深さ、形成位置やピッチ等を考慮しながら、パルスレーザーの照射条件を設定する。そして、図2（d）に示すように、電荷注入層13の表面13aに、順次、

パルスレーザー光Rを照射し、電荷注入層13の表面13aの一部を除去（エッチング）することにより、複数の凹部13bを形成する。

[0058] より高い加工性を実現するためには、レーザー照射による被加工部の周辺への熱の影響を極力排除する必要がある。被加工部周辺が過熱された場合、この部分が溶融して隆起したり（例えば、隕石の落下跡のような形状等）、材料組成が変化したりし、好ましくない。このような熱の影響を最小限にするには、レーザーのパルス幅は、短いほどよい。例えば、レーザーのパルス幅として100 p s e c以下が好ましく、10 p s e c以下がより好ましく、1 p s e c以下がさらに好ましい。

[0059] ここで、通常のレーザーアブレーション法の場合、一度のレーザー照射で一つの穴（凹部）しか形成できない。しかし以下に説明する方法を採用することで、一度のレーザー照射で複数の凹部を形成することが可能となる。

即ち、1本のレーザー光をハーフミラーなどで2本以上に分離し、これらを互いに一定の角度でもって被加工部に照射することにより、光干渉像が発生し、レーザー強度の強弱を発生させることができる（レーザー干渉法）。その像は、レーザー光が2本の場合には、互いに平行な複数の直線となる。レーザー光が3本以上の場合には、互いの光線の位相を調整することにより、点列となる。これにより、一度のレーザー照射によって複数の凹部を形成することが可能となる。

[0060] レーザー光を分離する手段としては、例えば、金属ハーフミラーや誘電体多層膜ハーフミラー、偏光子、回折格子を用いたものがある。特に、回折格子を用いた場合、分離光が全て同じ面側に出射されるため、他の手法に比べて複雑な光学系が必要ないというメリットがある。回折格子としては、光学樹脂、光学ガラス、金属等の表面又は内部に周期的構造を設けたものの他、液晶に電界を印加し、面内方向に屈折率分布を持たせる液晶型空間光変調器（LCOS-SLM）も用いることができる。このようなLCOS-SLMを用いると、電界面内分布を変えることにより、任意のピッチ・配列の回折格子を形成することが可能となる。

[0061] 本実施形態においては、電荷注入層 13 の表面 13 a に複数の凹部 13 b を形成する方法として、前記のレーザーアブレーション法を例に挙げて説明しているが、本発明では、これには限定されない。例えば、本発明では、一般的な湿式、乾式のエッチング法等を用いて電荷注入層 13 に凹部 13 b を形成することも可能である。しかし、加工精度や生産性等を考慮すると、レーザーアブレーション法を用いることが最も好ましい。

[0062] ここで、図 4 (a) ~ (e) に、一般的なエッチング法を用いて電荷注入層 13 の表面 13 a に複数の凹部 13 b を形成した場合の工程を示す。

この場合、まず、図 2 (a) ~ (c) に示す工程と同様の方法で、基板 10 上に電荷注入層 13 までを成膜する。

次いで、図 4 (a) に示すように、電荷注入層 13 上にレジスト膜を従来公知の成膜方法及び材料を用いて形成する。その後、図 4 (b) に示すように、パターニングしてマスク 40 を形成する。

次いで、図 4 (c) に示すように、パターニングされたマスク 40 を用いて電荷注入層 13 をエッチングすることにより、電荷注入層 13 の表面 13 a に複数の凹部 13 b を形成する。

次いで、図 4 (d) に示すように、電荷注入層 13 の表面 13 a 上に形成されたマスク層 40 をエッチングで除去する。この工程は、図 4 (c) に示す工程におけるエッチングを、マスク 40 が無くなるまでオーバーエッチングで行うことにより、省略することが可能である。

その後、図 4 (e) に示すように、後述する工程と同じ条件（図 2 (e) も参照）で、電荷注入層 13 の表面 13 a 上に、複数の凹部 13 b を埋め込みながら金属材料を堆積させる。これにより、電荷注入層 13 との界面 15 を凹凸構造としながら金属電極 14 を形成する。

[0063] さらに、電荷注入層 13 の表面 13 a に複数の凹部 13 b を形成する他の方法として、最初に均一膜厚（層の上部が平坦な構造）の金属酸化物層を形成した後に、凹部 13 b を除く面内領域に金属酸化物を形成する方法がある。具体的には、前記した乾式成膜法あるいは湿式成膜法によって均一膜厚の

金属酸化物層を形成した後、例えば、乾式成膜法により、凹部 13b 以外の部分に相当する領域に、開口部を有するマスクを用いて金属酸化物を形成することができる。これにより、電荷注入層 13 の表面 13a に凹凸構造を形成することができる。前記マスクを用いずに凹凸構造を形成することも可能である。具体的には、例えば凹部 13b を形成するのにスパッタ法や蒸着法等を用い、成膜レート等の成膜条件を調整することにより金属酸化物を面内の特定の位置に凝集させ、面内に不均一な膜厚分布を持った電荷注入層 13 を形成することができる。

[0064] (5) 電荷注入層の表面上に金属電極を形成する工程

そして、本実施形態では、図 2 (e) に示すように、電荷注入層 13 の表面 13a 上に、複数の凹部 13b を埋め込みながら金属材料を堆積させることにより、電荷注入層 13 との界面 15 を凹凸構造としながら金属電極 14 を形成する。

[0065] 具体的には、図 2 (e) に例示したように、電荷注入層 13 の表面 13a 上に、前述したような金属電極材料を、例えば、蒸着法やスパッタ法を用いて、複数の凹部 13b を埋め込みながら堆積させることにより、金属電極 14 を形成する。この際の蒸着条件やスパッタ条件については、従来からこの分野における電極形成で用いられている条件を、何ら制限無く採用することができる。

[0066] 本実施形態では、前記手順によって電荷注入層 13 の表面 13a 上に金属電極 14 を積層することにより、支持基板である基板 10 上に、透光性電極 11、発光層 12、電荷注入層 13 及び金属電極 14 が順次形成されてなる有機 EL 素子 1 を製造することができる。

ここで、本実施形態では、前記各手順によって形成された電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 が、電荷注入層 13 の表面 13a に形成された複数の凹部 13b に由来する凹凸構造として形成される。このような構造により、本実施形態の製造方法で得られる有機 EL 素子 1 では、発光層 12 から出射された光が、電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 に形成され

た凹凸構造で効果的に反射される。この反射された光は、電荷注入層 13 及び発光層 12 側に再入射して基板 10 側から取り出され、光取り出し効率の高いものとなる。

[0067] 本実施形態の有機 EL 素子 1 を製造する方法は、図 2 (a) ~ (e) や図 4 (a) ~ (e) に示すような工程を備える方法に限定されるものではない。例えば、図 3 (a) ~ (f) の各工程に示すように、有機 EL 素子 1 の上層と下層を別々に積層、形成した後、それらを接合する転写法を用いることも可能である。

[0068] このような方法としては、例えば、以下に示す各工程を備える方法を採用することができる。各層の具体的な成膜方法や、凹凸構造の形成方法は、前述した方法と同様であり、その詳しい説明を省略する。

[0069] (1) 第 1 の積層体を形成する工程

第 1 の積層体を形成する工程では、まず、図 3 (a) に示すように、仮支持基板 30 上に金属電極 14 を形成する。

次いで、図 3 (b) に示すように、金属電極 14 の表面 14 a に複数の凹部 14 b を形成する。この際、前述と前記同様の方法を用いることができる。例えば、金属電極 14 の表面 14 a にレジスト膜を形成した後、凹部に対応する部分を露光除去することでパターニングし、残ったレジスト膜をマスクとして金属電極 14 をエッチングすることにより、複数の凹部 14 b を形成することができる。

凹部 14 b の形成には、レーザーアブレーション法を用いることも可能である。具体的には、金属電極の表面 14 a にパルスレーザー光を照射することで、この表面 14 a の一部を除去することにより、複数の微細な凹部 14 b を形成する。

[0070] 次いで、図 3 (c) に示すように、金属電極 14 の表面 14 a 上に、複数の凹部 14 b を埋め込みながら金属酸化物を堆積させる。これにより、金属電極 14 との界面を凹凸構造としながら電荷注入層 13 を形成することで、第 1 の積層体を形成する。この際、前述した方法と同様の材料及び条件を用

いて電荷注入層 13 を形成することができる。

[0071] (2) 第2の積層体を形成する工程

第2の積層体を形成工程は、前述したような、図2(a)、(b)に示す方法と同様である。基板10上に透光性電極11を形成した後、この透光性電極11上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層12を形成することで、第2の積層体を形成する。

[0072] (3) 接合工程

次いで、図3(d)、(e)に示すように、前記(1)で得られた第1の積層体の電荷注入層13側と、前記(2)で得られた第2の積層体の発光層12側とを接合する。

具体的には、電荷注入層13と発光層12とを重ね合わせ、この部分を加熱処理する、あるいは加圧処理することにより、電荷注入層13と発光層12とを接合する。

[0073] そして、図3(f)に示すように、前記の方法で第2の接合体と接合された第1の接合体から、仮支持基板30をリフトオフ法等の方法で除去する。

以上のような各工程により、転写法を用いて、図1に示すようなボトムエミッション構造の有機EL素子1を製造することが可能である。

[0074] また、基板上における積層構造を、図1に示す有機EL素子1とは反対の構造とされてなるトップエミッション構造の有機EL素子、即ち、図5に示すような、基板20上に、金属電極24、電荷注入層23、発光層22及び透光性電極21がこの順で積層された有機EL素子2を製造する場合には、例えば、以下に説明する方法を採用することができる。ここで、図6(a)～(e)は、図5に示す有機EL素子2を製造する際の工程図である。

[0075] まず、図6(a)に示すように、基板20上に陰極である金属電極24を形成する。

次いで、図6(b)に示すように、金属電極24の表面24aに、前述した電荷注入層13に形成された凹部13bの場合と同様の方法で、複数の凹

部 2 4 b を形成する。

次いで、図 6 (c) に示すように、金属電極 2 4 の表面 2 4 a 上に、凹部 2 4 b を埋め込みながら金属酸化物材料を堆積させることにより、電荷注入層 2 3 を形成する。

次いで、図 6 (d) に示すように、電荷注入層 2 3 上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層することで発光層 2 2 を形成した後、図 6 (e) に示すように、発光層 2 2 上に透光性電極材料を積層することにより、陽極である透光性電極 2 1 を形成する。

このような手順により、図 5 に示すような、基板 2 0 上に、金属電極 2 4 、電荷注入層 2 3 、発光層 2 2 及び透光性電極 2 1 が順次積層された構成とされ、最上層の透光性電極 2 1 側が光取り出し側とされた、トップエミッション構造の有機 E L 素子 2 を製造することができる。

[0076] 本発明に係る製造方法において、電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造に形成するための他の方法としては、例えば、基板の表面に複数の凹部を形成する方法が挙げられる。この場合、まず、基板の表面に、エッチング等により凹部を形成するか、あるいは、基板の表面に凸部を形成することにより、基板の表面に凹凸構造を形成する。その後、基板上の凹部を埋め込むように凹凸構造を形成しながら、基板上に金属電極材料を堆積させることで、基板上に金属電極を積層する。さらに、図 1、5 に示す有機 E L 素子 1、2 のような層構造となるように、各層を順次積層してゆく。この際、直下の層の凹部のみを埋め込むことにないよう、概ね均一の厚さで各層を形成することにより、基板の凹凸構造を維持（形成）したまま積層することで、金属電極と電荷注入層の界面を凹凸構造に形成することが可能となる。

[0077] 以上説明したように、本実施形態の有機 E L 素子 1 は、対向する一对の電極と、この一对の電極の間に設けられた発光層 1 2 とを備える。一对の電極は、一方の電極が金属電極 1 4 であるとともに、他方の電極が透光性電極 1 1 である。金属電極 1 4 の発光層 1 2 側には、金属酸化物からなる電荷注入層 1 3 が設けられている。さらに、金属電極 1 4 と電荷注入層 1 3 との界面

が凹凸構造とされた構成を採用している。このように、まず、発光層 12 と金属電極 13 との間に金属酸化物からなる電荷注入層 13 を設けることで、プラズモン損失を抑制する効果が得られる。そして、電荷注入層 13 の表面 13 a に凹部 13 b を設け、電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 を凹凸構造とすることで、プラズモン損失を抑制しながら、界面 15 における反射効率を向上させることにより、発光層 12 からの光を再び発光層 12 側に伝播させることができる。このように、発光層 12 と金属電極 14 との間に金属酸化物からなる電荷注入層 13 を設け、さらに、電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 を凹凸構造とする各構成を組み合わせることで、基板 10 側からの光取り出し効率が顕著に向上し、発光効率に優れた有機 EL 素子 1 が実現できる。

[0078] 本発明に係る有機 EL 素子 1 の製造方法は、前記各工程を備えることにより、金属電極 14 と電荷注入層 13 との界面 15 を凹凸構造としながら各層を形成する方法を採用している。これにより、前述したような、発光層 12 と金属電極 14 との間に金属酸化物からなる電荷注入層 13 を備え、さらに、電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 が凹凸構造とされた、高い光取り出し効率を有し、発光特性に優れた有機 EL 素子 1 が得られる。

実施例

[0079] 次に、実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。本発明は、本実施例によってその範囲が制限されるものではない。本発明に係る有機 EL 素子は、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0080] [有機 EL 素子の作成] (実施例 1、2)

実施例 1、2 では、図 1 に示すような、基板 10 上に透光性電極 11、発光層 12、電荷注入層 13 及び金属電極 14 がこの順で積層されてなり、電荷注入層 13 と金属電極 14 との界面 15 が凹凸構造とされた有機 EL 素子 1 を作成した。具体的には、25 mm 角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅 4 mm の 2 本の ITO 電極（透光性電極 11）がストライプ状に形成

されたITO（酸化インジウム錫）付き基板（ニッポ電機（株）製）を用いて有機EL素子1を作製した。

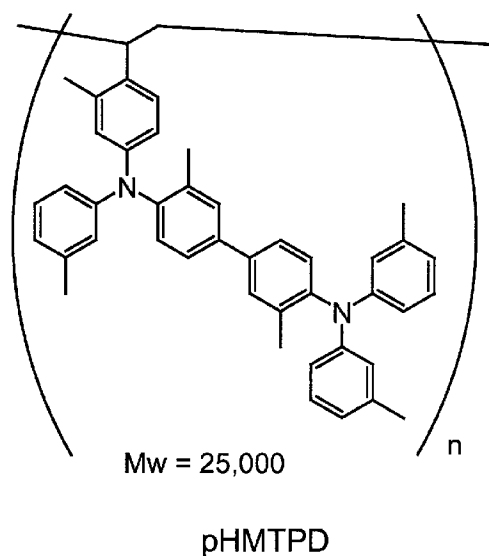
[0081] まず、前記のITOからなる透光性電極11上に、下記化学式1で示したpHMTPDの3質量%トルエン溶液を、スピンコート法（回転数：3000rpm）により塗布する。その後、窒素雰囲気下、120℃で1時間放置し乾燥することで、正孔輸送層を形成した。

[0082] 次に、前記の正孔輸送層上に、下記化学式2に示すIr(ppy)₃と、化学式3に示すCBPを、質量比5：95で共蒸着することにより、20nmの厚さの発光層を形成した。さらに発光層12上に、化学式4に示すTMBを蒸着して30nmの厚さの電子輸送層を形成した。このようにして、正孔輸送層、発光層および電子輸送層が順に積層された有機化合物層（発光層12）を形成した。

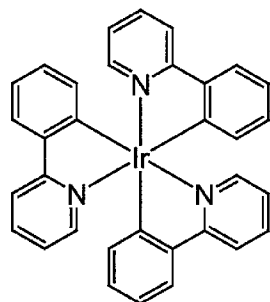
[0083] ここで、下記化学式1に示すpHMTPDは、国際公開第2011/052625号（WO11/052625）に記載された方法に従って合成した。下記化学式2に示すIr(ppy)₃と、化学式3に示すCBPは、東京化成工業社製のものを使用した。

下記化学式4に示すTMBは、Aldrich社製のものを使用した。

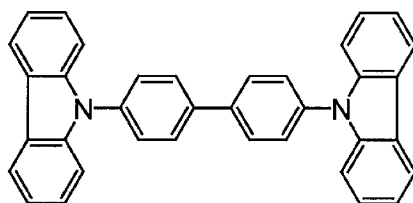
[0084] [化1]



[0085] [化2]

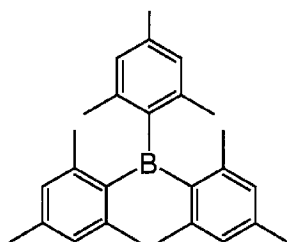
Ir(ppy)₃

[0086] [化3]



CBP

[0087] [化4]



TMB

[0088] 次に、発光層 12 の上に、導電性を有する金属酸化物である ITO を、イオンプレーティング法を用いて積層することにより、膜厚が 120 nm の電荷注入層 13 を積層成膜した。

次いで、レーザーアブレーション法を用いて、電荷注入層 13 の表面 13a にパルスレーザー光 R を点集光し、平行線状に走査することで表面 13a の一部を除去し、平面視形状が長尺状（長円形）の複数の凹部 13b を形成

した。この際、加工用のレーザーとしてYb-YAG超短パルスレーザーを用いた。パルスレーザー光の照射条件は、下記表1に示す条件として、電荷注入層13の表面13aに、下記表1に示すような、形状、平均幅（長円形の短手方向の横幅）、平均距離（中心間平均距離）、最大深さ、とされた複数の凹部13bを形成した。

[0089] 次に、電荷注入層13の表面13a上に、蒸着法を用いて、凹部13bを埋め込みながらアルミニウム電極材料を積層成膜した。これにより、表面13aからの厚みが150nmとされ、且つ、ストライプ状に配列された幅3mm×2本の金属電極14を、陽極である透光性電極11の延在方向に対して直交するように形成し、平面視で縦4mm×横3mmの有機EL素子1を4個作製した。この有機EL素子1は、図1に示すように、電荷注入層13と金属電極14との界面15が凹凸構造とされている。

[0090] そして、プログラマブル直流電圧／電流源（（株）アドバンテスト社製：TR6143）を用いて、前記手順で作成した有機EL素子1に電圧を印加して発光させ、その発光輝度を輝度計（（株）トプコン社製：BM-8）を用いて測定した。

実施例1、2において得られた、最大発光外部量子効率、一定電流駆動時における発光輝度（cd/m²）と、各製造条件の一覧を下記表1に示す。最大発光外部量子効率は、後述する電荷注入層を設けていない比較例1の最大発光外部量子効率を1とした場合の相対値である。

[0091]

[表1]

No.	電荷注入層				レーザーアブレーション条件					評価結果	
	材質	凹部			パルス 中心波長	パルス幅	レーザー出力 (基板上) (mW/ μm^2)	走査速度 (mm/s)	イナートガス	最大発光外部 量子効率	発光輝度 (cd/ m^2)
		形状	平均幅 (μm)	平均距離 (μm)	最大深さ (nm)						
実施例1	ITO	すり鉢状	1.2	2.5	50	515nm	1ps	0.2	300mm/s	N ₂ (比較例1×1.5)	1000
実施例2	ITO	すり鉢状	0.8	1.5	50	515nm	1ps	0.1	300mm/s	N ₂ (比較例1×1.6)	1000

[0092] (実施例 3 ～ 6)

実施例 3 ～ 6 では、前記実施例 1、2 におけるレーザーの走査に代えて、LCOS-SLM を回折格子として用いてレーザー光を 2 本に分割した。これら分割したレーザー光を互いに一定の角度をもって電荷注入層 13 の表面 13a 上に照射することにより、縞状の干渉パターン（凹部 13b に対応）を一度にアブレーション加工した。

実施例 3 ～ 6 では、前記実施例 1、2 のような基板 10 上に順次各層を積層する方法（図 2（a）～（e）に示す工程を参照）に代えて、図 3（a）～（f）に示す工程のような転写法を用いた。その他の手順、条件については実施例 1、2 と同様にして、図 1 に示すような有機 EL 素子 1 を作製した。

[0093] そして、前記同様の方法で、最大発光外部量子効率、一定電流駆動時における発光輝度（ cd/m^2 ）を測定し、その結果と各製造条件の一覧を下記表 2 に示した。

[0094] [表 2]

No.	電荷注入層					評価結果	
	材質	凹部				最大発光外部量子効率	発光輝度 (cd/m^2)
		形状	平均幅 (μm)	平均距離 (μm)	最大深さ (nm)		
実施例 3	ITO	四角柱	2	4	50	(比較例 1 $\times$ 1.3)	1000
実施例 4	ITO	円柱	2	4	50	(比較例 1 $\times$ 1.5)	1000
実施例 5	ITO	円柱	5	12	80	(比較例 1 $\times$ 1.25)	1000
実施例 6	ITO	円柱	2	4	20	(比較例 1 $\times$ 1.25)	1000

[0095] (比較例 1)

比較例 1 では、電荷注入層を設けず、また、図 1 に示すような金属電極の下面側における凹凸構造を形成しなかった。これらの点を除き、実施例 1、

2と同様にして有機EL素子を作製した。その最大発光外部量子効率及び一定電流駆動時における発光輝度を求め、結果を下記表3に示した。

[0096] [表3]

No.	電荷注入層					評価結果	
	材質	凹部				最大発光外部量子効率	発光輝度 (cd/m ²)
		形状	平均幅 (μm)	平均距離 (μm)	平均深さ (nm)		
比較例1	—	—	—	—	—	1	1000
比較例2	ITO	—	—	—	—	(比較例1×1.05)	1000

[0097] (比較例2)

比較例2では、発光層と金属電極との間に電荷注入層を設けたものの、この電荷注入層に凹部を形成せず、電荷注入層と金属電極との間を凹凸構造としなかった。この点を除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、その最大発光外部量子効率及び一定電流駆動時における発光輝度を求め、結果を表3に示した。

[0098] [評価結果]

表1及び表2に示すように、発光層と金属電極との間に金属酸化物からなる電荷注入層を設け、さらに、電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造とされた本発明の構成を有する実施例1～6の有機EL素子は、最大発光外部量子効率が、電荷注入層を設けていない比較例1の最大発光外部量子効率に対し、1.25～1.6倍(125～160%)であり、比較例1、2に比べて発光効率に優れている。また、発光輝度が概ね1000(cd/m²)と高特性であることが明らかとなった。これは、前記の電荷注入層を設けることでプラズモン損失が抑制され、さらに、前記のような凹凸構造を採用することで発光層からの光の反射効率が高められることで、基板側からの光取り出し効率が顕著に向上したためと考えられる。

[0099] 一方、発光層と金属電極との間に電荷注入層を設けなかった比較例1にお

いては、発光輝度が1000 (cd/m²)と、実施例1～6と較べて遜色がない。しかし、最大発光外部量子効率の実施例1～6に比べて著しく劣っていることがわかる。

発光層と金属電極との間に電荷注入層を設けたものの、この電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造としなかった比較例2においては、最大発光外部量子効率が、比較例1に対して1.05倍(105%)と、比較例1に比べれば光取り出し効率が向上している。しかし、実施例1～6に比べて大きく劣っていることがわかる。

[0100] 以上説明したような実施例の結果により、発光層と金属電極との間に金属酸化物からなる電荷注入層を設けることでプラズモン損失を抑制し、さらに、電荷注入層と金属電極との界面を凹凸構造とすることで、プラズモン損失を抑制しながら反射効率を高めることで、基板側からの光取り出し効率が顕著に向上し、発光効率が高められることが明らかである。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明に係る有機EL素子は、発光特性や寿命特性に優れていることから、例えば、テレビジョンやコンピュータ用モニター、民生用TV、大型表示ディスプレイ、携帯電話や各種携帯端末等に用いられる各種表示装置に好適である。

符号の説明

[0102] 1、2…有機EL素子、10、20…基板、11、21…透光性電極(陽極)、12、22…発光層、13、23…電荷注入層、13a…表面、13b…凹部、14、24…金属電極(陰極)、14a、24a…表面、14b、24b…凹部、15…界面、30…仮支持基板、40…マスク、

請求の範囲

- [請求項1] 対向する一対の電極と、
前記一対の電極の間に設けられた発光層と、を備え、
前記一対の電極は、一方の電極が金属電極であるとともに、他方の電極が透光性電極であり、
前記金属電極の発光層側には、金属酸化物からなる電荷注入層が設けられており、
さらに、前記金属電極と前記電荷注入層との界面が凹凸構造とされていることを特徴とする有機EL素子。
- [請求項2] 前記透光性電極、前記発光層、前記電荷注入層及び前記金属電極がこの順で積層されてなるとともに、前記透光性電極側、又は、前記金属電極側に基板が備えられてなることを特徴とする、請求項1に記載の有機EL素子。
- [請求項3] 前記電荷注入層と前記金属電極との界面における前記凹凸構造が、前記電荷注入層、又は、前記金属電極の何れかの表面に形成された複数の凹部に由来する構造であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機EL素子。
- [請求項4] 前記凹部の平面視形状が、矩形、多角形、円形、楕円形、長円形のいずれかであることを特徴とする請求項3に記載の有機EL素子。
- [請求項5] 前記凹部の平面視形状が、長尺状であり、その短手方向の平均幅が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項3に記載の有機EL素子。
- [請求項6] 隣り合う前記凹部の短手方向における当該凹部の中心間平均距離が、 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項5に記載の有機EL素子。
- [請求項7] 前記電荷注入層をなす金属酸化物が、導電性を有する酸化インジウム錫、酸化インジウム亜鉛、酸化インジウムモリブデン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム亜鉛、酸化ガリウム亜鉛、酸化モリブデン、フッ素

ドーパ酸化錫、ニオブドーパ酸化チタン、アンチモンドーパ酸化錫の内の少なくとも一種以上の酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 ～請求項 6 の何れか 1 項に記載の有機 EL 素子。

[請求項 8] 前記透光性電極をなす電極材料が、酸化インジウム錫、酸化インジウム亜鉛、酸化錫、酸化アルミニウム亜鉛、酸化ガリウム亜鉛の内の少なくとも一種以上の透光性酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 の何れか 1 項に記載の有機 EL 素子。

[請求項 9] 基板上に、透光性電極、発光層、電荷注入層及び金属電極をこの順で積層する有機 EL 素子の製造方法であって、
前記基板上に透光性電極を形成する工程と、
前記透光性電極上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層を形成する工程と、
前記発光層上に金属酸化物を積層することによって電荷注入層を形成する工程と、
前記電荷注入層の表面に複数の凹部を形成する工程と、
前記電荷注入層の表面上に、前記複数の凹部を埋め込みながら金属材料を堆積させることにより、前記電荷注入層との界面を凹凸構造としながら金属電極を形成する工程と、を順次備えることを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

[請求項 10] 基板上に、金属電極、電荷注入層、発光層及び透光性電極をこの順で積層する有機 EL 素子の製造方法であって、
前記基板上に金属電極を形成する工程と、
前記金属電極の表面に複数の凹部を形成する工程と、
前記金属電極の表面上に、前記複数の凹部を埋め込みながら金属酸化物を堆積させることにより、前記金属電極との界面を凹凸構造としながら電荷注入層を形成する工程と、
前記電荷注入層上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層を形成する工程と、

前記発光層上に透光性電極を形成する工程と、を順次備えることを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。

[請求項11] 前記基板の表面に複数の凹部を形成する工程を備え、前記基板上的前記凹部に由来する凹凸構造を形成しながら各層を積層することにより、前記電荷注入層と前記金属電極との界面を凹凸構造に形成することを特徴とする請求項９又は請求項１０に記載の有機ＥＬ素子の製造方法。

[請求項12] 仮支持基板上に、金属電極を形成し、該金属電極の表面に複数の凹部を形成した後、さらに、前記金属電極の表面上に、前記複数の凹部を埋め込みながら金属酸化物を堆積させることにより、前記金属電極との界面を凹凸構造としながら電荷注入層を形成することで第１の積層体を形成する工程と、

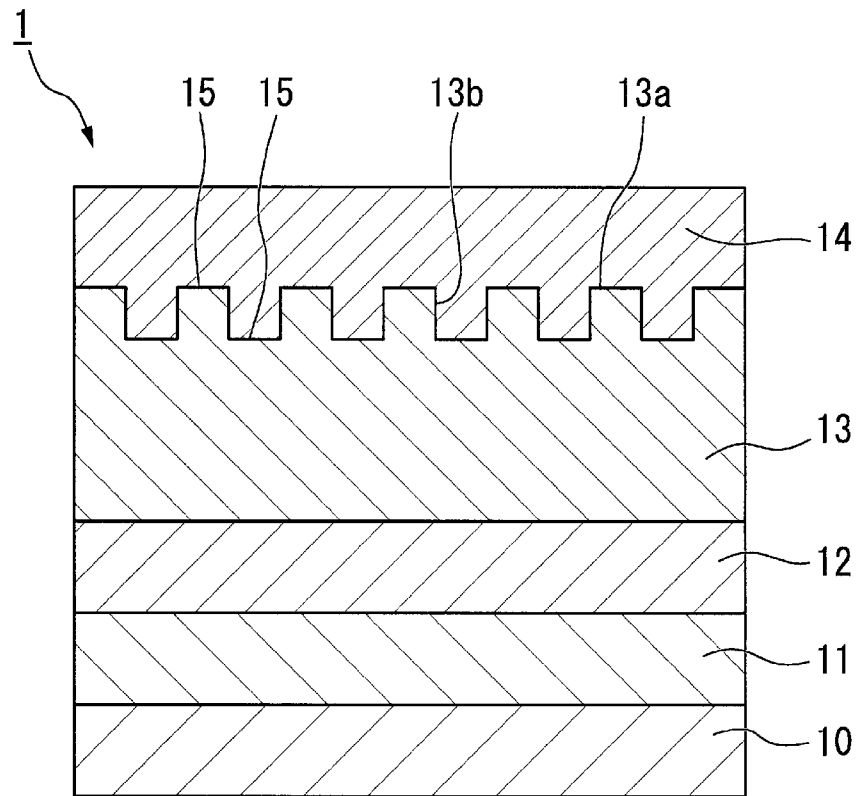
基板上に、透光性電極を形成した後、該透光性電極上に、有機物材料又は有機金属錯体材料の少なくとも何れかを含む発光材料を積層して発光層を形成することで第２の積層体を形成する工程と、

前記第１の積層体の前記電荷注入層側と、前記第２の積層体の前記発光層側とを接合する工程と、を備えることを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。

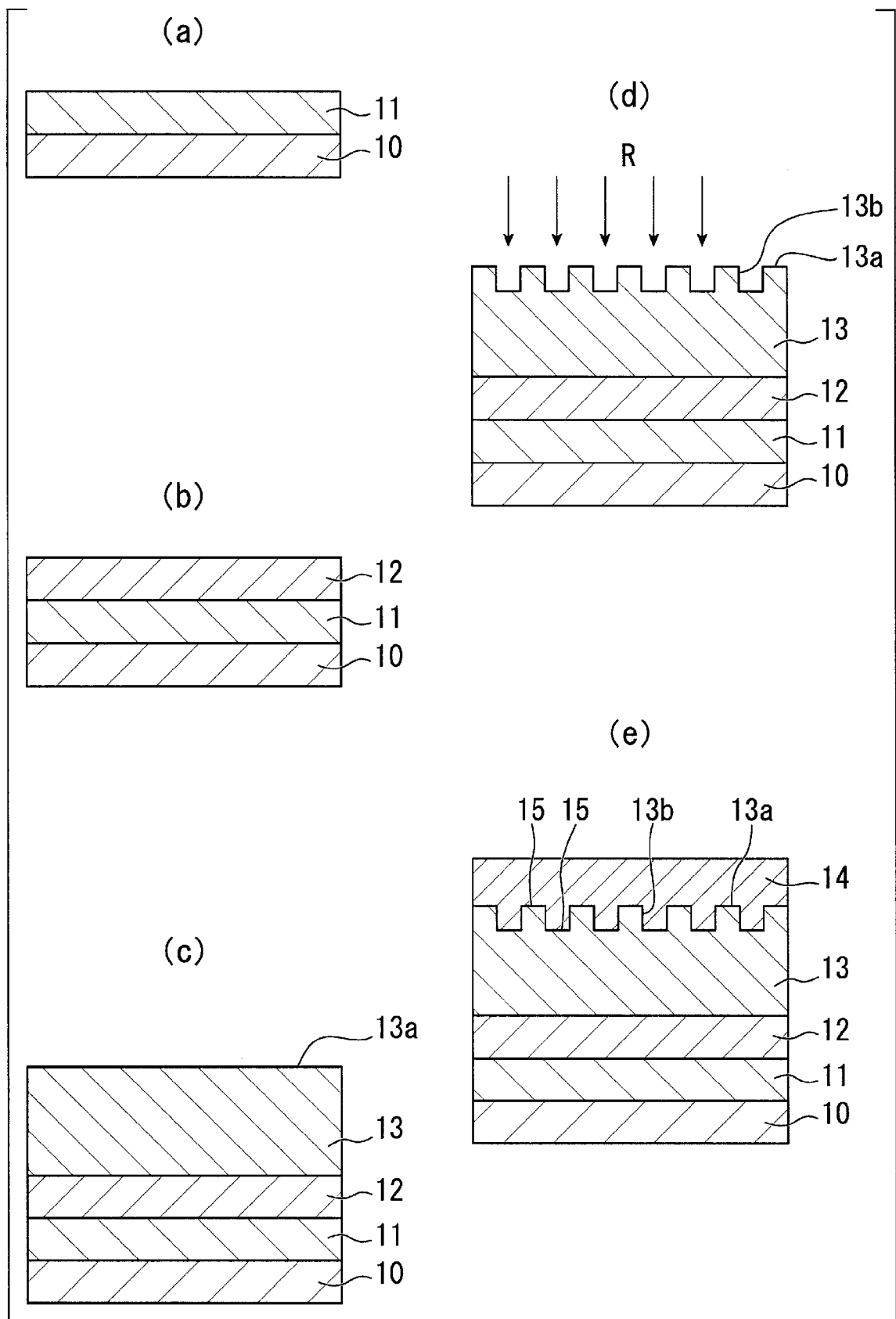
[請求項13] 前記電荷注入層、又は、前記金属電極の表面に、レーザーアブレーション法を用いてパルスレーザー光を照射することで前記表面の少なくとも一部を除去することにより、前記表面に複数の前記凹部を形成することを特徴とする請求項９～請求項１２の何れか１項に記載の有機ＥＬ素子の製造方法。

[請求項14] 前記電荷注入層を、蒸着法、スパッタ法、またはイオンプレーティング法の何れかの方法を用いて金属酸化物を堆積させることにより形成することを特徴とする請求項９～請求項１３の何れか１項に記載の有機ＥＬ素子の製造方法。

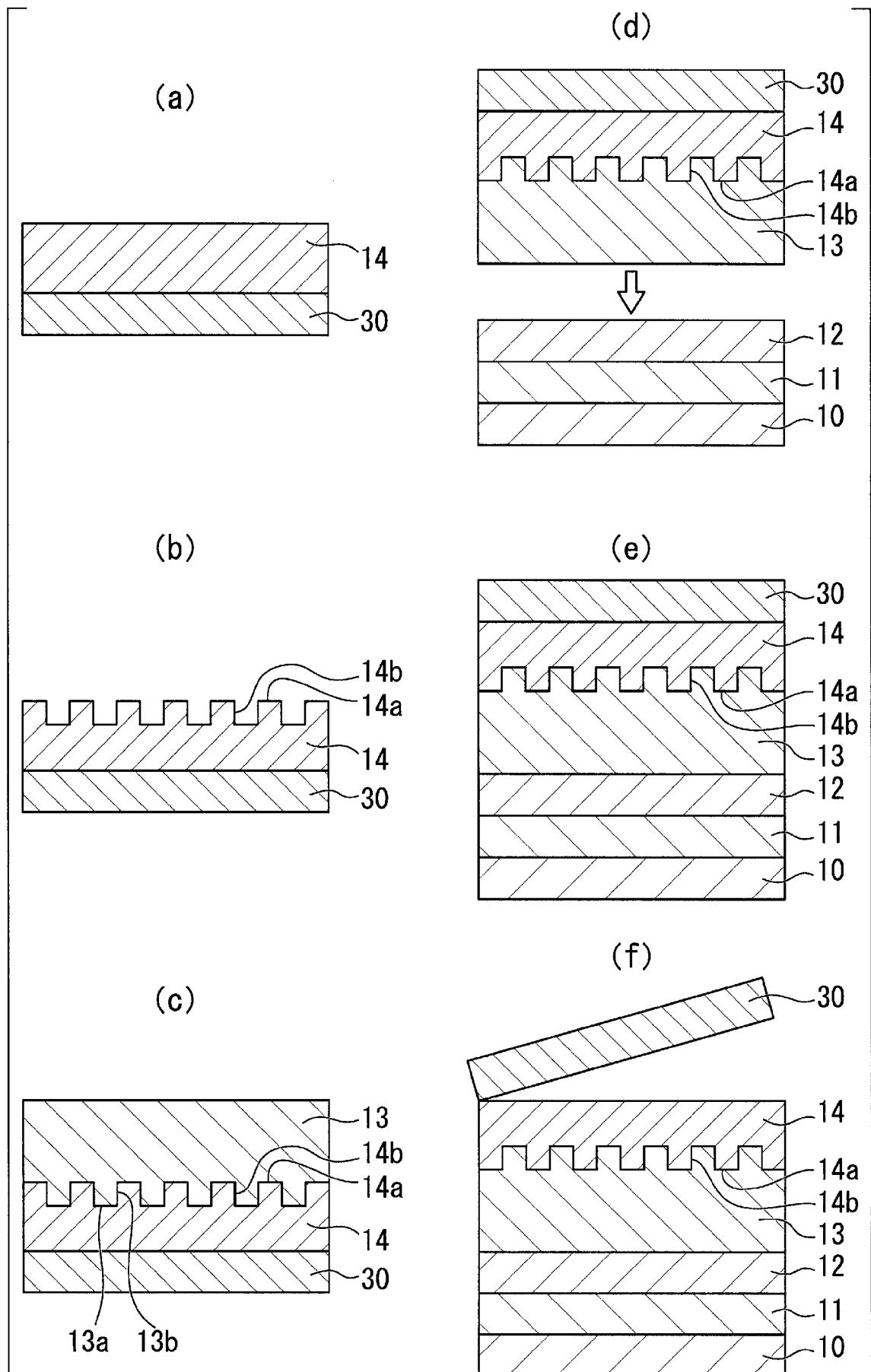
[図1]



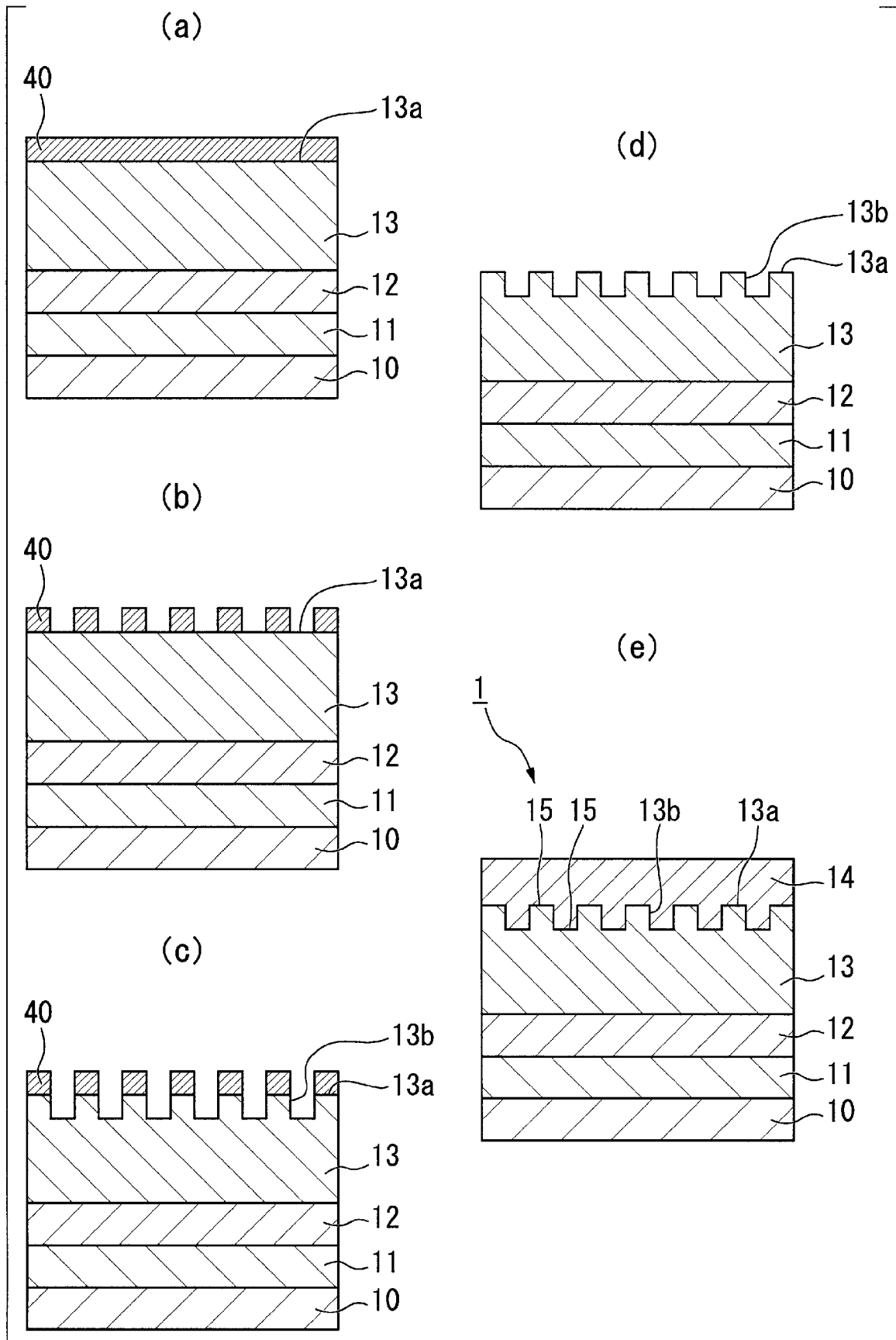
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

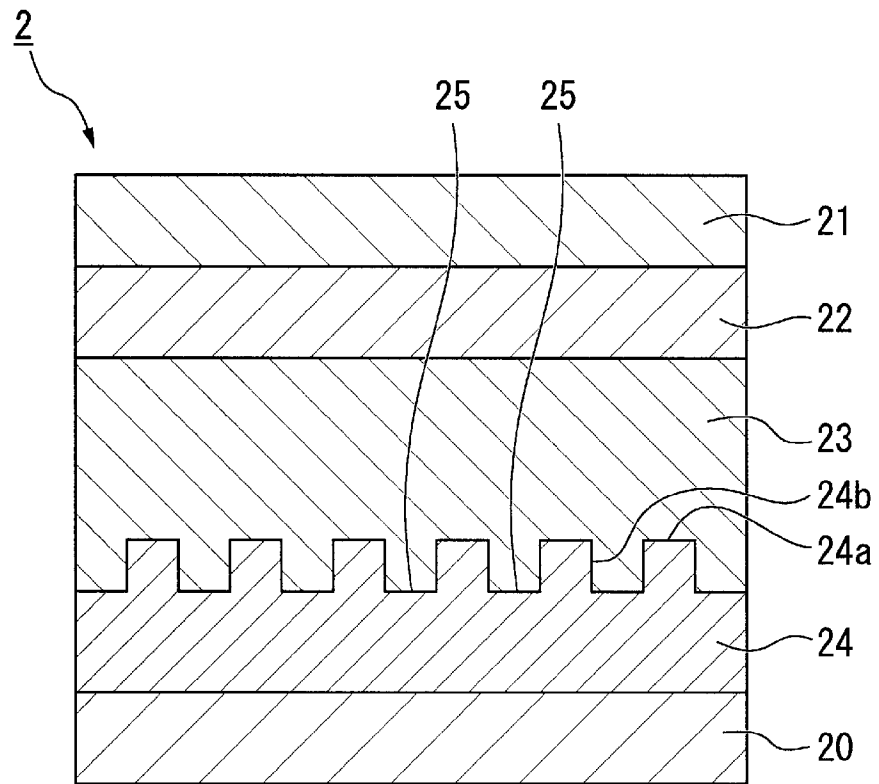


Figure 1 consists of five cross-sectional views, labeled (a) through (e), illustrating the sequential steps of a semiconductor device's fabrication:

- (a)** Shows a substrate 20 with a thin layer 24. A layer 24a is formed on top of layer 24.
- (b)** Shows the formation of a series of rectangular protrusions 24b on the surface of layer 24a.
- (c)** Shows the formation of a second layer 23 on top of the protrusions 24b and the remaining surface of layer 24a.
- (d)** Shows the formation of a third layer 22 on top of layer 23. Two vertical lines 25 are shown passing through layers 22, 23, and 24a, reaching the substrate 20.
- (e)** Shows the final structure with an additional layer 21 on top of layer 22. The vertical lines 25 continue through layer 21. A dimension line labeled '2' indicates the total thickness of the stack of layers 21, 22, 23, 24, and 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/26(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/26, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10, H05B33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-204019 A (Panasonic Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), paragraphs [0001], [0009], [0018], [0024] to [0029], [0034], [0047]; all drawings & WO 2012/127746 A1 & TW 201301600 A	1-8
X Y	JP 2008-235605 A (Toshiba Matsushita Display Technology Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claim 1; paragraphs [0011], [0022] to [0024], [0034], [0035]; fig. 2, 3 (Family: none)	1-7 8
X Y	JP 2006-269251 A (Seiko Epson Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0029], [0038]; fig. 5 (Family: none)	1-7 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2014 (10.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-178279 A (Asahi Kasei Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 1, 2; paragraphs [0018], [0040] to [0042], [0051]; fig. 2 (Family: none)	1-6, 8 7
Y	JP 2007-265659 A (Nippon Seiki Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claim 1; paragraphs [0019], [0020] (Family: none)	4-6, 13
X Y A	JP 2009-140915 A (Canon Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), paragraphs [0001] to [0114]; all drawings & JP 2009-140894 A & US 2011/0101386 A1 & US 2011/0193116 A1 & WO 2009/064021 A1 & WO 2009/064020 A1	1-7, 9-11, 14 8, 13 12
X Y A	JP 2009-140913 A (Canon Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), paragraphs [0112] to [0163]; all drawings & JP 2009-140894 A & US 2010/0219427 A1 & US 2011/0193116 A1 & WO 2009/064019 A1 & WO 2009/064020 A1	1-7, 9-11, 14 8, 13 12
X Y	JP 2007-234254 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraphs [0097] to [0101]; fig. 5, 6 (Family: none)	1-7 8
Y	JP 2003-115377 A (NEC Corp.), 18 April 2003 (18.04.2003), paragraph [0030]; fig. 2 & US 2003/0062520 A1 & US 2005/0026530 A1 & KR 10-2003-0029467 A & CN 1411325 A	11
P, X	JP 2013-175403 A (Panasonic Corp.), 05 September 2013 (05.09.2013), paragraphs [0011], [0012], [0029], [0038], [0087]; fig. 1 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/26(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/26, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10, H05B33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-204019 A（パナソニック株式会社）2012.10.22, 段落【0001】、【0009】、【0018】、【0024】－【0029】、【0034】、【0047】、全図 & WO 2012/127746 A1 & TW 201301600 A	1－8
X Y	JP 2008-235605 A（東芝松下ディスプレイテクノロジー株式会社）2008.10.02, 請求項1, 段落【0011】、【0022】－【0024】、【0034】、【0035】、図2, 図3（ファミリーなし）	1－7 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

池田 博一

2 0

3 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-269251 A (セイコーエプソン株式会社) 2006.10.05, 段落【0029】、【0038】、図5 (ファミリーなし)	1-7 8
X Y	JP 2012-178279 A (旭化成株式会社) 2012.09.13, 請求項1, 2, 段落【0018】、【0040】-【0042】、【0051】、図2 (ファミリーなし)	1-6, 8 7
Y	JP 2007-265659 A (日本精機株式会社) 2007.10.11, 請求項1, 段落【0019】、【0020】 (ファミリーなし)	4-6, 13
X Y A	JP 2009-140915 A (キヤノン株式会社) 2009.06.25, 段落【0001】-【0114】、全図 & JP 2009-140894 A & US 2011/0101386 A1 & US 2011/0193116 A1 & WO 2009/064021 A1 & WO 2009/064020 A1	1-7, 9- 11, 14 8, 13 12
X Y A	JP 2009-140913 A (キヤノン株式会社) 2009.06.25, 段落【0112】-【0163】、全図 & JP 2009-140894 A & US 2010/0219427 A1 & US 2011/0193116 A1 & WO 2009/064019 A1 & WO 2009/064020 A1	1-7, 9- 11, 14 8, 13 12
X Y	JP 2007-234254 A (三洋電機株式会社) 2007.09.13, 段落【0097】-【0101】、図5、図6 (ファミリーなし)	1-7 8
Y	JP 2003-115377 A (日本電気株式会社) 2003.04.18, 段落【0030】、図2 & US 2003/0062520 A1 & US 2005/0026530 A1 & KR 10-2003-0029467 A & CN 1411325 A	11
P, X	JP 2013-175403 A (パナソニック株式会社) 2013.09.05, 段落【0011】、【0012】、【0029】、【0038】、【0087】、図1 (ファミリーなし)	1-8