

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4396163号
(P4396163)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int.Cl.	F I
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/22 D
	H 0 5 B 33/14 A

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-271759 (P2003-271759)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー
(22) 出願日	平成15年7月8日(2003.7.8)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(65) 公開番号	特開2005-32618 (P2005-32618A)	(73) 特許権者	501231510
(43) 公開日	平成17年2月3日(2005.2.3)		城戸 淳二
審査請求日	平成17年11月11日(2005.11.11)		山形県米沢市林泉寺3-12-16
		(74) 代理人	100100022 弁理士 伊藤 洋二
		(74) 代理人	100108198 弁理士 三浦 高広
		(74) 代理人	100111578 弁理士 水野 史博
		(72) 発明者	鈴木 晴視 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陰極として機能する下部電極(20)の上に、有機EL材料からなる発光層(31)、ホール注入層(40)、陽極として機能する上部電極(50)を順次形成してなる有機EL素子において、

前記上部電極は、スパッタ法で形成されたものであって、可視光を透過するものであり

、
前記ホール注入層は、電子受容性を有する遷移金属系の酸化物からなる無機膜で構成されており、前記ホール注入層(40)の直下に位置する下地層として、ホール輸送層(33)としての銅フタロシアニンからなる有機膜が形成されていることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】

前記遷移金属系の酸化物からなる無機膜および前記銅フタロシアニンからなる有機膜は、蒸着してなる蒸着膜であ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】

前記銅フタロシアニンからなる有機膜を第1のホール輸送層(33)とし、前記第1のホール輸送層(33)の直下に、第2のホール輸送層(32)としての前記銅フタロシアニンとは別の有機物からなる有機膜が形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項4】

10

20

前記下部電極（20）と前記発光層（31）との間には電子輸送層（30）が設けられており、

前記発光層（31）と前記電子輸送層（30）との間には、前記発光層（31）から前記電子輸送層（30）へのホールの突き抜けを防止するホールブロック層（60）が設けられていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一つに記載の有機EL素子。

【請求項5】

前記ホール注入層（40）は、2nm以上20nm以下の厚さであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか一つに記載の有機EL素子。

【請求項6】

前記遷移金属系の酸化物は、酸化バナジウム、酸化モリブデンおよび酸化ルテニウムから選択されるものであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一つに記載の有機EL素子。

10

【請求項7】

前記ホール注入層（40）は、無機物のルイス酸もしくは有機物のルイス酸が添加されたものであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか一つに記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関する。

【背景技術】

20

【0002】

有機EL素子は、自己発光のため視認性に優れ、かつ、数V～数十Vの低電圧駆動が可能のため駆動回路を含めた軽量化が可能である。そこで薄膜型ディスプレイ、照明、バックライトとしての活用が期待できる。

【0003】

このような有機EL素子は、一般に、基板の上に下部電極、有機EL材料からなる発光層、上部電極を順次形成してなり、下部電極をITO（インジウムチンオキサイド）等の透明導電膜等からなる陽極として機能させ、上部電極を金属膜等からなる陰極として機能させて発光層に電荷を注入し、発光を行うようにしている。そして、この一般的な構成では、発光層の光は下部電極側から取り出される。

30

【0004】

このような一般的な構成に対して、上部電極をITO等からなる透明電極として可視光を透過するものとし、発光層からの光を上部電極側から取り出す構成にしたものがある。このような構成はいわゆるトップエミッション構造といわれている。

【0005】

このトップエミッション構造を採用する場合、パネル全体が透明であるデバイスを形成することが可能である。また、トップエミッション構造にすることで、アクティブ駆動で問題となる開口率の向上が見込まれ、輝度低下特性の優れたデバイスも形成可能である。

【0006】

この開口率の向上について具体的に述べると、アクティブ駆動では、各画素毎に下部電極の下側に画素駆動用のTFT（薄膜トランジスタ）が設けられるが、下部電極側から光の取り出しを行う場合、画素中にTFTが占める領域では光が透過せず、その領域の分、開口率が小さくなる。

40

【0007】

しかし、上部電極側から光の取り出しを行う場合、TFTの領域に関係なく光を取り出すことができ、開口率低下の問題は回避される。

【0008】

従来では、このようなトップエミッション構造の場合、通常、下部電極側を陽極として機能させ、上部透明電極を陰極として機能させる構成としている（例えば、特許文献1参照）。そのために、陰極である透明電極からの電子注入特性をいかに向上させるかがポイ

50

ントであった。

【0009】

上記した一般的な構成では、陰極はAl（アルミニウム）等の金属である。例えばAlの仕事関数は3.8eV程度なので、上記の一般的な構成では、適切な電子注入電極すなわち陰極が実現できている。しかし、ITO等の透明電極を陰極とする場合、例えば、ITOの仕事関数は5eV程度であるので電子注入性に劣るものとなる。

【0010】

この問題を回避するために、最近、トップエミッション構造において、下部電極を陰極として機能させ、上部透明電極を陽極として機能させるものが、数は少ないものの提案されている（非特許文献1参照）。

10

【0011】

この非特許文献1のなかで、上部透明電極を陽極として利用する場合の課題として、上部透明電極からのホールの注入が問題となることが明らかにされている。これは、陽極の仕事関数の不整合によってホールの注入が行われにくくなることが原因であるとされている。

【0012】

具体的には、上記の一般的な構成において、下部透明電極を陽極として用いる場合には、下部透明電極を形成した後、その電極をUV（紫外線）やプラズマを用いた表面処理等によって表面改質（酸化）をすることが可能である。それによって、陽極である下部透明電極の仕事関数を大きくして、ホールの注入障壁を小さくすることが可能である。

20

【0013】

しかし、上記非特許文献1に記載のトップエミッション構造のように、上部透明電極を陽極として利用する場合は、有機膜の上に直接、上部透明電極を形成することになる。そのため、上述した表面改質の手法が、陽極である上部透明電極に対して使用できず、上部透明電極のホールの注入障壁が大きいままであり、ホール注入効率が非常に小さくなる。

【0014】

これに対して、さらに、上記非特許文献1では、ペンタセンという非常に導電率の高い有機材料を、ホール注入層として上部透明電極の下地に40nm程度形成することで、ホール注入効率が向上することが述べられている。

【特許文献1】特表2000-507029号公報

30

【非特許文献1】T. Dobbertin、外8名、「Inverted top-emitting organic light-emitting diodes using sputter-deposited anodes」、APPLIED PHYSICS LETTERS、(米国)、VOLUME 2、NUMBER 2、p. 284-286

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

ところで、上記非特許文献1に記載のトップエミッション構造において、上部透明電極を形成する場合、すなわち上部電極としてITO等の透明導電膜を成膜する場合には、通常スパッタ法が用いられる。

40

【0016】

しかしながら、この場合、そのスパッタ時に下地の有機膜すなわちホール注入層であるペンタセンが熱やイオンによりダメージを受けて、ホール注入性が低下することが問題となる。

【0017】

本発明は上記問題に鑑み、陰極として機能する下部電極の上に、有機EL材料からなる発光層、ホール注入層、陽極として機能する上部電極を順次形成してなるトップエミッション構造の有機EL素子において、上部電極を形成する際のホール注入層のダメージを抑制し、高いホール注入効率の確保を実現することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0020】

上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明では、陰極として機能する下部電極(20)の上に、有機EL材料からなる発光層(31)、ホール注入層(40)、陽極として機能する上部電極(50)を順次形成してなる有機EL素子において、前記上部電極は、スパッタ法で形成されたものであって、可視光を透過するものであり、前記ホール注入層は、電子受容性を有する遷移金属系の酸化物からなる無機膜で構成されており、前記ホール注入層(40)の直下に位置する下地層として、ホール輸送層(33)としての銅フタロシアニンからなる有機膜が形成されていることを特徴としている。

本発明は、実験的に見出されたものであり、本発明のホール注入層(40)は、無機材料からなる無機膜で構成されているため、有機膜からなる従来のホール注入層に比べて熱やイオンによるダメージを受けにくい。また、電子受容性を有するのでホール注入層として適切に機能する。

よって、本発明によれば、陽極として機能する透明な上部電極(50)を有するトップエミッション構造の有機EL素子において、上部電極(50)を形成する際のホール注入層(40)のダメージを抑制し、高いホール注入効率の確保を実現することができる。また、本発明では、ホール注入層(40)は、遷移金属系の酸化物からなるものであるが、一般に酸化物は絶縁性であるが、遷移金属系の酸化物は電子受容性を有するため、ホール注入層として適切に機能する。そのため、ホール注入層(40)を構成する無機材料として、遷移金属系の酸化物を採用することができる。さらに、本発明では、ホール注入層(40)の直下に位置する下地層として、ホール輸送層(33)としての銅フタロシアニンからなる有機膜が形成されているが、ホール注入層(40)としてはイオン化ポテンシャルが小さい方が、陽極である上部電極(50)からホール注入層(40)を介して発光層(31)へ、ホールが注入されやすい。その点、銅フタロシアニンは比較的イオン化ポテンシャルが小さいので、上部電極(50)から発光層(31)へのホールの注入がスムーズになる。さらに、銅フタロシアニンは、アモルファスではなく結晶性の膜であるので、有機膜に比べて銅フタロシアニン膜自体が熱に対して安定である。そのため、銅フタロシアニン膜の上に位置し無機膜であるホール注入層(40)が、高温で剥離しにくいものになる。

また、請求項2に記載の発明では、遷移金属系の酸化物からなる無機膜および銅フタロシアニンからなる有機膜は、蒸着してなる蒸着膜であることを特徴としている。

また、請求項3に記載の発明では、銅フタロシアニンからなる有機膜を第1のホール輸送層(33)とし、第1のホール輸送層(33)の直下に、第2のホール輸送層(32)としての銅フタロシアニンとは別の有機物からなる有機膜が形成されていることを特徴としている。

【0021】

請求項4に記載の発明では、下部電極(20)と発光層(31)との間には電子輸送層(30)が設けられており、発光層(31)と電子輸送層(30)との間には、発光層(31)から電子輸送層(30)へのホールの突き抜けを防止するホールブロック層(60)が設けられていることを特徴とする。それによれば、発光層(31)から電子輸送層(30)へのホールの突き抜けを防止することができる。また、請求項5に記載の発明では、前記ホール注入層(40)は、2nm以上20nm以下の厚さであることを特徴とする。

【0022】

ホール注入層(40)が薄すぎると、上部電極形成時にダメージが入りやすくホール注入層として機能しにくく、厚すぎると、ホール注入層中のホール移動の抵抗成分が大きくなり、ホール注入効率が低下しやすい。本発明者の検討によれば、ホール注入層(40)が2nmから20nmの膜厚であり、好ましくは3nmから10nm程度であればよい。

【0025】

具体的に、遷移金属系の酸化物としては、請求項6に記載の発明のように、酸化バナジ

10

20

30

40

50

ウム、酸化モリブデンおよび酸化ルテニウムから選択されるものを採用することができる。

【0026】

また、請求項7に記載の発明のように、ホール注入層(40)は、無機物のルイス酸もしくは有機物のルイス酸が添加されたものとしてもよい。それによれば、電子受容性が高まり、ホール注入性のさらなる向上が実現できる。

【0027】

具体的に、無機物のルイス酸としては塩化第二鉄等が挙げられ、有機物のルイス酸としてはDDQ(ジシアノジクロロキノン)、TNF(トニトロノフルオレノン)、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)等が挙げられる。

10

【0031】

なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。なお、以下の各実施形態相互において、同一の部分には図中、同一符号を付してある。

【0033】

(第1実施形態)

20

図1は本発明の第1実施形態に係る有機EL素子S1の概略断面構成を示す図である。基板10は、可視光を透過可能な基板つまり透明基板であり、ガラスや透明樹脂からなる。本例では、基板10はガラス基板10である。

【0034】

ガラス基板10の上に、陰極として機能する下部電極20が形成されている。本例では、下部電極20は、100nm程度の厚さの反射電極として銀とマグネシウム(Ag-Mg)を9:1で共蒸着した層からなる。

【0035】

下部電極20の上には、有機EL材料からなる発光層31を含む有機層30、31、32、33が形成されている。これら有機層30~33は一般的な有機EL素子に用いられるホール輸送性材料、電子輸送性材料、蛍光色素等を採用することができる。

30

【0036】

本例では、図1において下部電極20の直上に位置する電子輸送層30は、アルミキノリノール(Alq3)を20nm蒸着した層からなり、その上に位置する発光層31は、Alq3を40nm蒸着した層からなる。

【0037】

また、その上に位置するホール輸送層32、33は2層構成となっており、下から順に、ナフチル・フェニル・ベンゼン(-NPD)を40nm蒸着してなるホール輸送層32、銅フタロシアニン(CuPc)を15nm蒸着してなるホール輸送層33となっている。

40

【0038】

ホール輸送層33の上には、ホール注入層40が形成されている。本実施形態では、ホール注入層40は、無機材料を含むものであって電子受容性を有するものである。そして、ホール注入層40は、2nm以上20nm以下の厚さであることが好ましい。

【0039】

このようなホール注入層40は、無機材料として遷移金属系の酸化物を含むものに行うことができる。具体的に、遷移金属系の酸化物としては、酸化バナジウム、酸化モリブデンおよび酸化ルテニウム等から選択されるものを採用することができる。

【0040】

本例では、ホール注入層40は、酸化バナジウム(V_2O_5)を5nm蒸着してなる層と

50

している。そして、ホール注入層40の上には、陽極として機能する上部電極50が形成されている。本例では、上部電極50は厚さ150nmのITOとしている。

【0041】

このような有機EL素子S1は、例えば、次のようにして製造される。ガラス基板10の上に、蒸着法により、厚さ100nmのAg-Mgからなる下部電極20を形成し、Alq3を20nm蒸着し、さらに40nm蒸着して電子輸送層30、発光層31を形成する。

【0042】

さらに、その上に-NPDを40nm蒸着し、CuPcを15nm蒸着してホール輸送層32、33を形成し、その上に、酸化バナジウム(V_2O_5)を5nm蒸着してホール注入層40を形成する。

10

【0043】

そして、スパッタ法により厚さ150nmのITO膜からなる上部電極50を形成する。ここで、スパッタ条件は、プラズマパワーは5nm/min(パワー:500W程度)、アルゴンガスも微量の酸素を導入して成膜することができる。こうして、上記した本例の有機EL素子S1ができあがる。

【0044】

ところで、本実施形態のホール注入層40は、無機材料を含むものであるため、上記したペンタセンのような有機膜からなる従来のホール注入層に比べて熱やイオンによるダメージを受けにくい。また、電子受容性を有するのでホール注入層として適切に機能する。

20

【0045】

よって、本実施形態によれば、陽極として機能する透明な上部電極50を有するトップエミッション構造の有機EL素子S1において、上部電極50を形成する際のホール注入層40のダメージを抑制し、高いホール注入効率の確保を実現することができる。

【0046】

また、上述したように、ホール注入層40は、2nm以上20nm以下の厚さであることが好ましいが、これは、ホール注入層40が薄すぎると、上部電極50の形成時にダメージが入りやすくホール注入層として機能せず、厚すぎると、ホール注入層40中のホール移動の抵抗成分が大きくなり、ホール注入効率が低下するためである。

【0047】

本発明者の検討によれば、ホール注入層40が2nmから20nmの膜厚であり、好ましくは3nmから10nm程度であればよい。

30

【0048】

また、上述したように、ホール注入層40に含まれる無機材料として遷移金属系の酸化物を採用できるが、これは、一般の酸化物が絶縁性であるのに対して、遷移金属系の酸化物は電子受容性を有するため、ホール注入層として適切に機能するためである。

【0049】

本実施形態の有機EL素子S1の効果について、具体的に述べる。上記したガラス基板10の上に、Ag-Mgからなる下部電極20、Alq3からなる電子輸送層30、発光層31、それぞれ-NPD、CuPcからなるホール輸送層32、33、 V_2O_5 からなるホール注入層40、ITO膜からなる上部電極50を順次形成してなる有機EL素子S1を形成した。

40

【0050】

この有機EL素子S1については、色度座標(0.320、0.63)の緑色発光が得られることを確認した。そして、この有機EL素子S1の発光特性を調べた結果を図2に示す。図2では、比較例として図1においてホール注入層40の無い構成とした素子についての発光特性も並記してある。

【0051】

本実施形態の有機EL素子S1によれば、図2に示すように、その発光特性として、60mA/cm²で1000cd/m²の高輝度な素子が得られた。また、発光効率は、図2

50

中のグラフ線の傾きから求められるが、本実施形態では、ホール注入層 40 の無い比較例の素子と比べて、発光効率は 2 倍の 1.6 cd/A に向上した。また、本実施形態では発光面もムラは無く良好であった。

【0052】

さらに、上記した本実施形態の例では、ホール注入層 40 の直下に位置する下地層として、ホール輸送層 33 としての CuPc からなる膜が形成されていることも特徴である。

【0053】

ホール注入層 40 としてはイオン化ポテンシャル (I_p) が小さい方が、陽極である上部電極 50 からホール注入層 40 を介して発光層 31 へ、ホールが注入されやすい。その点、CuPc は比較的 I_p が小さいので、上部電極 50 から発光層 31 へのホールの注入がスムーズになる。

10

【0054】

ちなみに、上記した本実施形態の例において、ITO からなる上部電極 50 の I_p は $4.7 \sim 4.8 \text{ eV}$ 、 V_2O_5 からなるホール注入層 40 の I_p は 5.3 eV 、CuPc からなるホール輸送層 33 の I_p は 5.3 eV 、 -NPD からなるホール輸送層 32 の I_p は 5.4 eV であり、これら各層間の I_p の変化がスムーズなものとなっている。

【0055】

さらに、CuPc は、アモルファスではなく結晶性の膜であるので、有機膜に比べて CuPc 膜自体が熱に対して安定である。そのため、CuPc 膜 33 の上に位置し無機材料を含む膜であるホール注入層 40 は、高温で剥離しにくいものになり、安定した膜となる。

20

【0056】

(第 2 実施形態)

図 3 は、本発明の第 2 実施形態に係る有機 EL 素子 S2 の概略断面構成を示す図である。本実施形態は、上記第 1 実施形態において、電子輸送層 30 と発光層 31 との間にホールブロック層 60 を介在させたことが相違点である。

【0057】

このホールブロック層 60 により、発光層 31 から電子輸送層 30 へのホールの突き抜けを防止するようにしている。

【0058】

具体的には、基板 10、下部電極 20、有機膜 30、31、32、33、ホール注入層 40、上部電極 50 は、上記第 1 実施形態と同様の材質例とすることができる。

30

【0059】

そして、ホールブロック層 60 としては、蒸着法により形成された厚さ 20 nm の I_p (イオン化ポテンシャル) $> 6.0 \text{ eV}$ の材料からなる層とすることができる。例えば BCP (2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン) などが挙げられる。

【0060】

このような具体的な構成とした本実施形態の有機 EL 素子 S2 によれば、その発光効率は、上記図 2 に示した第 1 実施形態の有機 EL 素子の発光効率に比べて 2 cd/A に向上した。

40

【0061】

この結果は、ホール注入層 40 を形成することで、発光層 31 において過剰なホールが存在することを示し、さらに、ホールブロック層 60 を挿入することで、下部電極 20 である陰極に突き抜けるホールを抑制したことが発光効率の向上に寄与していることを示す。

【0062】

そして、このことは、本実施形態および上記第 1 実施形態のようにホール注入性を改善した場合、反対側の陰極である下部電極 20 側からの電子との注入バランスをいかに整えるかが発光効率の向上に重要であることを示している。

50

【0063】

(第3実施形態)

また、ホール注入層40としては、無機物のルイス酸もしくは有機物のルイス酸が添加されたものであってもよい。

【0064】

無機物のルイス酸としては塩化第二鉄等が挙げられ、有機物のルイス酸としてはDDQ(ジシアノージクロロキノン)、TNF(トニトロフルオレノン)、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)等が挙げられる。

【0065】

例えば、そのような本実施形態のホール注入層40としては、DDQ(ジシアノージクロロキノン)を、酸化バナジウム(V_2O_5)に5%ドープした構造とすることができる。これは、共蒸着により形成することができる。

10

【0066】

このような構成としたホール注入層40において、上記した各ルイス酸のドープ濃度は、酸化バナジウム等のホール注入・輸送性材料に対して10倍以内程度がよい。

【0067】

これは、10倍を超えると酸化分子すなわち酸化バナジウム等の膜中濃度が極端に少なくなり、上部電極50の形成時におけるホール注入層40のダメージ防止の効果が発現しにくくなるためである。

【0068】

なお、上記各実施形態において示した各例の素子構造は、単純化した素子構造であり、下部電極20や発光層31等は、他の構造を使ってもよい。

20

【0069】

例えば、上記例では、発光層31に蛍光色素をドープしていないが、ドープしてもよい。また、下部電極20に透明電極を用いれば、非発光時には透明で、発光時に両面から発光を確認する構成とすることも可能である。

【0070】

また、ホール注入層40の形成方法として、その下地の有機膜の分解などを避けるために、ダメージの入りにくい蒸着法を用いる。

【0071】

また、一方で、上部透明電極の構造すなわちトップエミッション構造ではなく、上述した一般的な構造の有機EL素子ではあるけれども、ホール注入層として、酸化バナジウムを用いたものが、特開平9-63771号公報に提案されている。

30

【0072】

この場合、トップエミッション構造でないことから、下部電極であるITOの表面処理後にホール注入層を形成できるため、ホール注入層を30nmと厚い酸化バナジウム層にすることで高いホール注入効率を得ている。

【0073】

つまり、この従来公報における酸化バナジウムを用いた構成は、ITOの表面処理が可能な一般的な有機EL素子構造におけるものであり、本発明とは課題が違う。また、電荷注入層としての酸化バナジウム層のメカニズムも違うと考えており、その結果、上記実施形態では、酸化バナジウム層は厚さが2nm程度と薄くてもホール注入特性を向上させている。

40

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】本発明の第1実施形態に係る有機EL素子を示す概略断面図である。

【図2】第1実施形態に係る有機EL素子の発光特性を示す図である。

【図3】本発明の第2実施形態に係る有機EL素子を示す概略断面図である。

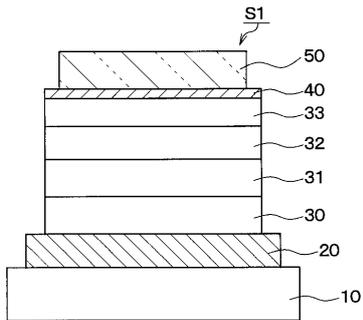
【符号の説明】

【0075】

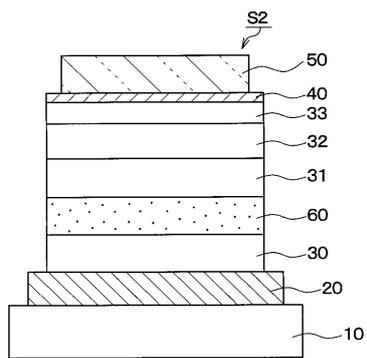
50

- 20 ... 下部電極、31 ... 発光層、
- 33 ... ホール注入層の直下に位置する下地層としてのホール輸送層、
- 40 ... ホール注入層、50 ... 上部電極。

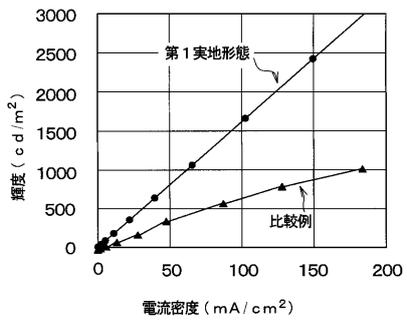
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 城戸 淳二
奈良県北葛城郡広陵町馬見北9丁目4番地3

審査官 井亀 諭

(56)参考文献 特開2003-068472(JP,A)
特開2003-187963(JP,A)
特開2003-151769(JP,A)
特開2003-178882(JP,A)
特開2001-196167(JP,A)
特開平10-308284(JP,A)
特開平09-063771(JP,A)
特開2000-208264(JP,A)
特開2000-223276(JP,A)
特表2002-532847(JP,A)
特表2001-527688(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 27/32
H01L 51/50 - 51/56