

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810185629.2

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 6 月 3 日

[11] 公开号 CN 101447556A

[22] 申请日 2004.12.8

[21] 申请号 200810185629.2

分案原申请号 200480037959.7

[30] 优先权

[32] 2003.12.19 [33] JP [31] 2003-422191

[32] 2004.3.23 [33] JP [31] 2004-084016

[32] 2004.4.14 [33] JP [31] 2004-118484

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 笈井重和 井上一吉 渋谷忠夫

酒井俊男 松原雅人

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 朱 丹

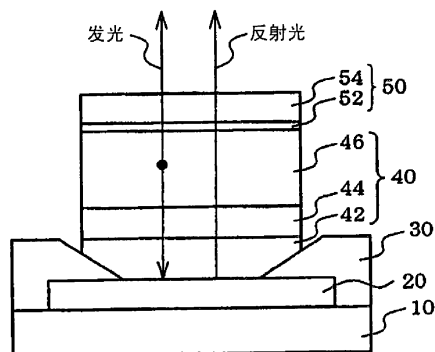
权利要求书 2 页 说明书 49 页 附图 6 页

[54] 发明名称

有机电致发光元件、导电层叠体和显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种有机电致发光元件，其由阴极(50)、阳极(20)、以及在上述阴极(50)和阳极(20)之间存在的发光层(40)构成，阳极(20)的至少与发光层(40)接触的部分含有从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素，和从铬、钨、钼、铌、银、钽、铜、镍、钴、钨、铂、硅中选择的至少一种以上的元素。通过该元件，可以有效地从阳极将空穴注入到发光层中，实现有机 EL 元件的驱动电压的进一步低电压化，以及基于低电压驱动的长寿命化。



1. 一种有机电致发光元件, 按顺序至少层叠有阳极层、有机发光层和阴极层, 其中

上述阴极层至少含有第一金属和第二金属,

上述第一金属的 25℃下的标准氧化还原电位 ($E(A)$) 为 $-1.7(V)$ 以上,

上述第二金属的 25℃下的标准氧化还原电位($E(B)$)满足下述式(2);

$$E(A) - 1.1 \leq E(B) \quad (2).$$

2. 一种有机电致发光元件, 按顺序至少层叠有阳极层、有机发光层、阴极层和透明导电层, 其中

上述阴极层至少含有第一金属和第二金属,

上述第一金属的 25℃下的标准氧化还原电位 ($E(A)$) 为 $-1.7(V)$ 以上,

上述第二金属的 25℃下的标准氧化还原电位($E(B)$)满足下述式(2);

$$E(A) - 1.1 \leq E(B) \quad (2).$$

3. 如权利要求 1 或者 2 所述的有机电致发光元件, 其中,

上述阴极层以上述第一金属为主要成分。

4. 如权利要求 1 或者 2 所述的有机电致发光元件, 其中,

上述第一金属是从 Al、Cr、Ta、Zn、Fe、Ti、In、Co、Ni、Ge、Cu、Re、Ru、Ag、Pd、Pt、Au 中选择的金属。

5. 如权利要求 1 或者 2 所述的有机电致发光元件, 其中,

上述第二金属是从 Bi、Te、Sn、V、Mo、Nd、Nb、Zr 中选择的金属。

6. 如权利要求 1 或者 2 所述的有机电致发光元件, 其中,

上述阴极层含有碱金属或碱土金属 0.1 重量%~5.0 重量%。

7. 如权利要求 1 或者 2 所述的有机电致发光元件, 其中,

上述阴极层的波长 380nm~780nm 处的光线透过率为 10%以上。

8. 如权利要求 1 或者 2 所述的有机电致发光元件, 其中, 上述第一金属是 Ag。

9. 一种显示装置，包括权利要求 1～8 中任意一项所述的有机电致发光元件而构成。

有机电致发光元件、导电层叠体和显示装置

本申请是分案申请，其母案申请的申请号：200480037959.7，申请日：2004.12.8，发明名称：有机电致发光元件、导电层叠体和显示装置

技术领域

本发明涉及有机电致发光（EL）元件、导电层叠体、导电层叠体的制造方法、有机电致发光元件用电极基板和显示装置。

背景技术

有机 EL 元件是由阳极、阴极、在两者之间保持的发光层构成。在发光层中包括通过由阳极提供的空穴和从阴极提供的电子的复合而发光的发光介质层。通常，为了促进由阳极提供的空穴的注入，空穴注入层或空穴输送层被设置在阳极和发光介质层之间。另外，为了促进由阴极提供的电子的注入，电子注入层或电子输送层被设置在阴极和发光介质层之间。

为了将电荷有效地注入到发光层中，阳极和阴极比较重要，对其构成材料的研究非常盛行。

关于空穴注入电极（阳极），通常所使用的 ITO（掺杂了锡的氧化铟）的功函数为 $4.6\sim 5.0\text{eV}$ ，以 TPD（三苯基二胺）为代表的多种空穴输送材料的电离电势较大，为 5.6eV 。为此，当从 ITO 向 TPD 中注入空穴时，存在 $0.4\sim 1.0\text{eV}$ 的能量垒。因此，为了促进从阳极向空穴注入层的空穴注入，提高阳极表面的功函数的方法是有效的。

作为提高 ITO 的功函数的方法，提出了使 ITO 表面富含氧的方法。例如，在特开平 8-167479 号公报中，公开了在室温下制膜 ITO 之后在氧化性气氛下加热或者氧等离子照射的方法， $4.6\sim 5.0\text{eV}$ 的功函数上升至 $5.1\sim 6.0\text{eV}$ 。另外，在特开 2000-68073 号公报中，公开了通过在 ITO 表面侧使溅射气氛气体的组成富含氧而将功函数增加至 $5.0\sim 6.0\text{eV}$ 的透明电极。

但是，这些方法存在随着时间的经过功函数降低的难点。

因此，为了防止因在空气中放置导致的功函数减少，在特开 2001-284060 号公报中，公开了在 ITO 制膜后进行氧离子注入的方法。具体而言，使用通过高频放电生成的氧等离子，在加速电压 5kV、15 分钟的条件向下向 ITO 中进行离子注入，此时可以使其增加至 5.2 eV~6.0 eV。通过该方法，即使在注入氧离子 60 分钟后放置于空气中，也能保持较高的功函数 6.0 eV。但是，就该方法而言，产生高浓度的等离子，需要用于通过控制电极而将离子均匀地照射在基板上的装置，并且不容易大面积地均匀照射氧离子，难以保证一定的质量。

另一方面，在特开 2001-043980 号公报中，公开了如果在阴极使用透明电极，阳极不需要为透明，材料的选择范围较宽。作为适合的材料，可以使用 In-Zn-O、In-Sn-O、ZnO-Al、Zn-Sn-O 等导电性氧化物，当然还可以使用 Au、Pt、Ni、Pd 等金属，或者 Cr₂O₃、Pr₂O₅、NiO、Mn₂O₅、MnO₂ 等黑色的半导体氧化物。特别是该文献中记载了如果使用 Cr，即使功函数比较小即为 4.5 eV，也可以充分提供空穴，作为阳极材料较出色。

但是，为了进一步提高空穴注入性，从原理上更优选功函数较高。即，如果能够从阳极顺利地将空穴注入到发光层中，能够实现有机 EL 元件的驱动电压的进一步低电压化、以及通过低电压驱动的有机 EL 元件的寿命化。

另一方面，关于有机 EL 元件的阴极，当从阴极侧取出来自发光层的发光时，为了有效地取出到外部，要求阴极除了具有低电阻之外，还需要透明性高。为此，大多使用可见光区域的光线透过率等光学特性出色的银 (Ag)。例如，在特开 2001-043980 号公报中，公开了使用了由 Mg-Ag 合金构成的阴极的有机 EL 元件。

但是，Ag 是容易扩散（迁移：migration）的金属，因为在形成 EL 元件的发光层等中扩散，所以成为引起有机 EL 元件的劣化或短路等的原因。

发明内容

本发明的目的在于，提供具有空穴注入性高的阳极、和/或不引起扩散

等而稳定的阴极的有机 EL 元件和显示装置。

如上所述，在特开 2001-043980 号公报中，公开了作为阳极，不使用功函数高的金属（Au、Pt、Ni、Pd 等），而能够使用属于功函数低的 5 族或 6 族的金属（Cr、Mo、W、Ta、Pd 等）。本发明人等发现，通过这些属于功函数低的 5 族或 6 族的金属中加入从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素，在发挥 5 族、6 族金属特有的密接性或微细加工性的同时，使功函数升高，可以进一步提高空穴的注入效率（第一发明）。

另外，还发现，以含有 Ce 的氧化物烧结体为靶，在特定的条件下、即在氧分压为 0.1Pa 以下的溅射气氛中，如果进行溅射，可以得到功函数大且空穴注入效率大的导电层叠体（第二发明）。

进而，还发现，关于阴极，当在阴极层组合使用两种金属，且这些金属的标准氧化还原电位满足一定的关系时，可以抑制元件内的金属原子的扩散（第三发明）。

通过本发明，提供以下的有机 EL 元件、导电层叠体、导电层叠体的制造方法、有机电致发光元件用电极基板和显示装置。

1. 一种有机电致发光元件，由阴极、阳极、以及在上述阴极和阳极之间存在的发光层构成，上述阳极的至少与上述发光层接触的部分含有从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素，和从铬、钨、钽、铌、银、钼、铜、镍、钴、钨、铂、硅中选择的至少一种以上的元素。

2. 在上述 1 记载的有机电致发光元件中，从上述镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素的总计浓度为 0.1~50wt%。

3. 在上述 1 或者 2 记载的有机电致发光元件中，上述阳极的至少与发光层接触的部分含有铈。

4. 在上述 1~3 记载的任意有机电致发光元件中，上述阳极的至少与发光层接触的部分的功函数为 5.0eV 以上。

5. 一种导电层叠体，具有电绝缘性的透明基材、在上述透明基材上形成的透明导电膜；上述透明导电膜包含至少含有铈（Ce）的氧化物，在采用 X 射线光电子分光法对上述透明导电膜的表面的位于铈 3d 轨道的电子的结合能进行测定而得到的曲线图中，当将上述结合能为 877 eV~922 eV 之间的总峰面积设为 SA，将上述结合能为 914 eV~920 eV 之间的总峰

面积设为 SB 时, 作为上述 SA 和上述 SB 的面积比的 SB/SA 的值满足下述式 (1)。

$$SB/SA < 0.13 \quad (1)$$

6. 在上述 5 记载的导电层叠体中, 上述透明导电膜含有从由铟 (In)、锡 (Sn)、锌 (Zn)、锆 (Zr)、镓 (Ga) 构成的金属元素组中选择的至少一种金属元素, 和铈 (Ce) 以及氧 (O)。

7. 一种导电层叠体的制造方法, 是制造上述 5 或者 6 记载的导电层叠体的方法, 上述透明导电膜通过溅射法形成, 使溅射气氛中的氧分压为 0.1Pa 以下。

8. 一种有机电致发光元件用电极基板, 包括上述 5~7 中任意一项记载的导电层叠体、和在上述导电层叠体上设置的金属导体, 上述透明导电膜驱动有机电致发光层。

9. 一种有机电致发光元件, 包括: 上述 8 记载的有机电致发光元件用电极基板、在上述有机电致发光元件用电极基板上设置的有机电致发光层。

10. 一种有机电致发光元件, 包括上述 5~7 任意一项记载的导电层叠体、和在上述导电层叠体上设置的有机电致发光层。

11. 一种有机电致发光元件, 按顺序至少层叠有阳极层、有机发光层和阴极层, 上述阴极层至少含有第一金属和第二金属, 上述第一金属的 25℃下的标准氧化还原电位 (E (A)) 为 -1.7 (V) 以上, 上述第二金属的 25℃下的标准氧化还原电位 (E (B)) 满足下述式 (2)。

$$E (A) - 1.1 \leq E (B) \quad (2)$$

12. 一种有机电致发光元件, 按顺序至少层叠有阳极层、有机发光层、阴极层和透明导电层, 上述阴极层至少含有第一金属和第二金属, 上述第一金属的 25℃下的标准氧化还原电位 (E (A)) 为 -1.7 (V) 以上, 上述第二金属的 25℃下的标准氧化还原电位 (E (B)) 满足下述式 (2)。

$$E (A) - 1.1 \leq E (B) \quad (2)$$

13. 在上述 11 或者 12 记载的有机电致发光元件中, 上述阴极层以上述第一金属为主要成分。

14. 在上述 11~13 记载的任意有机电致发光元件中, 上述第一金属

是从 Al、Cr、Ta、Zn、Fe、Ti、In、Co、Ni、Ge、Cu、Re、Ru、Ag、Pd、Pt、Au 中选择的金属。

15. 在上述 11~14 记载的任意有机电致发光元件中, 上述第二金属是从 Bi、Te、Sn、V、Mo、Nd、Nb、Zr 中选择的金属。

16. 在上述 11~15 记载的任意有机电致发光元件中, 上述阴极层含有碱金属或碱土金属 0.1 重量%~5.0 重量%。

17. 在上述 11~16 记载的任意有机电致发光元件中, 上述阴极层的波长 380nm~780nm 处的光线透过率为 10% 以上。

18. 在上述 11~17 记载的任意有机电致发光元件中, 上述第一金属是 Ag。

19. 一种显示装置, 是包括上述 1~4、9、10 和 14~21 中任意一项记载的有机电致发光元件而构成。

通过本发明, 可以有效地将空穴从阳极注入到发光层中, 实现有机 EL 元件的驱动电压的进一步低电压化, 以及通过低电压驱动的长寿命化。

另外, 本发明的导电层叠体和有机 EL 元件用电极基板具有高功函数, 所以可以将导电层叠体或者有机 EL 元件用电极基板用作有机 EL 元件的电极, 由此可以实现恒电流驱动时的电压上升减小、长寿命且高亮度的有机 EL 元件。另外, 通过本发明的导电层叠体的制造方法, 可以有效得到上述导电层叠体。

另外, 本发明的有机 EL 元件可以抑制作为阴极层而使用的金属在元件内的扩散, 可以防止由金属原子的扩散导致的元件的劣化或短路, 所以可以实现 EL 元件的长寿命化。

附图说明

图 1 是表示实施方式 1 的有机 EL 元件的图。

图 2 是表示实施方式 2 的一个像素的等效电路的图。

图 3 是表示实施方式 2 的有源矩阵型显示装置的图。

图 4 是表示实施方式 2 的一个像素的截面结构的图。

图 5 是表示实施方式 3 的有机 EL 元件的图。

图 6 是表示相当于本发明的铈 3d 轨道的结合能谱的一例的曲线图。

图 7 是表示不与本发明相当的铈 3d 轨道的结合能谱的一例的曲线图。

图 8 是表示实施方式 4 的有机 EL 元件的图。

图 9 是表示透明导电基板的制造工序的说明图。

图 10 是表示实施例中的制膜材料的化学式的图。

具体实施方式

下面，参照附图，详细说明第一发明～第三发明的实施方式，但本发明并不被这些实施方式所限定。

[第一发明]

实施方式 1

图 1 是表示本发明的有机 EL 元件的一个实施方式的图。在基板上形成阳极 20、绝缘层 30、发光层 40、阴极 50，发光层 40 由空穴注入层 42、空穴输送层 44、发光介质层 46 构成，阴极 50 由金属层 22、透明导电层 24 构成。绝缘层 30 不是必不可少的层，但为了防止在阳极 20—阴极 50 之间出现短路，所以优选设置该层。

在发光介质层 46 中，由阳极 20 提供的空穴和由阴极提供的电子发生复合而发光。该发光通过阴极 50 从上面被取出。

在本实施方式中，在阳极 40 的至少与空穴注入层 42 接触的部分，含有从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素，和从铬、钨、钼、铌、银、钯、铜、镍、钴、钨、铂、硅中选择的至少一种以上的元素。从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素的总计浓度，优选为该部分的全部元素的 0.1～50wt%，更优选为 1～30wt%。

在该阳极 20 中，通过在功函数比较低的元素中加入从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素，功函数增加。为此，空穴从阳极 20 向发光层 40 的注入效率提高。其结果，有机 EL 元件的驱动电压降低，可以实现低电压驱动引起的长寿命化。功函数优选为 5.0eV 以上。

另外，在本实施方式中，由发光层 40 的发光介质层 46 产生的发光，一部分直接从阴极 50 向外部放出，另一部分朝向阳极 20 方向。阳极 20 由从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素，和从铬、钨、钼、

铟、银、钯、铜、镍、钴、钼、铂、硅中选择的至少一种以上的元素构成，由发光介质层 46 产生的发光被其与阳极 20 的界面反射一部分而逆行，从阴极 50 一侧发射出来。因此，可以有效地从上面取出由发光层 40 产生的发光。

另外，本实施方式的有机 EL 元件是顶部发射型，但阳极 20 还可以用于底部发射型的有机 EL 元件。

另外，本实施方式在发光层中包括空穴注入层、空穴输送层，但还可以省略这些层。另外，还可以包括电子注入层、电子输送层、附着改善层、阻挡层等作为其他层。

实施方式 2

图 2、3、4 是表示使用了本发明的有机 EL 元件的显示装置的一个实施方式的图。

图 2 是表示有源矩阵型显示装置的一个像素部分的等效电路的图。

在有源矩阵型显示装置中，将多个像素排列成矩阵状，按照被提供的亮度信息控制每个像素的光强度，由此来显示图像。有源矩阵方式是通过设置在像素内部的有源元件（通常是作为绝缘栅型场效应晶体管的一种的薄膜晶体管（TFT）），控制在设置于各像素上的有机 EL 元件中流过的电流。

像素 PXL 是由有机 EL 元件 OLED、作为第一有源元件的薄膜晶体管 TFT1、作为第二有源元件的薄膜晶体管 TFT2 以及保持电容 Cs 构成。有机 EL 元件在大多数情况下具有整流性，所以有时被称为 OLED（有机发光二极管），图中使用二极管的符号。在图示的例子中，以 TFT2 的源极 S 为基准电位（接地电位），OLED 的阴极 K 连接在 Vdd（电源电位）上，另一方面，阳极 20 连接在 TFT2 的漏极 D 上。另一方面，TFT1 的栅极 G 连接在扫描线 X 上，源极 S 连接在数据线 Y 上，漏极 D 连接在保持电容 Cs 和 TFT2 的栅极 G 上。

为了使 PXL 进行工作，首先，当使扫描线 X 为选择状态，向数据线 Y 施加显示亮度信息的数据电位 Vdata 时，TFT1 导通，保持电容 Cs 被充电或放电，TFT2 的栅极电位与数据电位 Vdata 一致。当使扫描线 X 为非选择状态时，TFT1 断开（OFF），TFT2 从数据线 Y 被电断开，但 TFT2

的栅极电位通过保持电容 C_s 被稳定保持。借助 TFT2 流过有机 EL 元件 OLED 的电流成为与 TFT2 的栅极/源极间电压 V_{gs} 对应的值, OLED 以与 TFT2 所提供的电流量相对应的亮度持续发光。

如上所述, 在图 2 所示的像素 PXL 的电路构成中, 如果写入一次 Vdata, 接着, OLED 在一帧之间以一定的亮度持续发光直到 Vdata 被重写。如果将多个这样的像素 PXL 如图 3 所示排列成矩阵状, 可以构成有源矩阵型显示装置。

如图 3 所示, 就本显示装置而言, 用于选择像素 PXL 的扫描线 $X_1 \sim X_N$ 、和提供用于驱动像素 PXL 的亮度信息(数据电位 Vdata)的数据线 Y 被设置成矩阵状。扫描线 $X_1 \sim X_N$ 连接在扫描线驱动电路 60 上, 另一方面, 数据线 Y 连接在数据线驱动电路 62 上。通过扫描线驱动电路 60 顺次选择扫描线 $X_1 \sim X_N$, 同时通过数据线驱动电路 62 从数据线 Y 重复 Vdata 的写入, 由此可以显示需要的图像。相对于在简单矩阵型的显示装置中, 在各像素 PXL 中含有的发光元件只在所选择的瞬间发光, 在图 3 所示的有源矩阵型显示装置中, 在写入结束后各像素 PXL 的有机 EL 元件仍持续发光, 所以与简单矩阵型相比, 更可以降低有机 EL 元件的峰值亮度(峰值电流), 从上述等角度出发, 在特别大型的高清晰度的显示器中变得有利。

图 4 模式地表示图 2 所示的像素 PXL 的截面结构。不过, 为了容易图示, 只显示 OLED 和 TFT2。OLED 按顺序层叠有阳极 20、发光层 40 和阴极 50。阳极 20 按照每个像素分离, 基本上为光反射性。阴极 50 在各像素之间被公共连接, 基本上为光透过性。

另一方面, TFT2 包括: 在由玻璃等构成的基板 70 的上面形成的栅电极 72、在其上面重叠的栅绝缘膜 74、和借助该栅绝缘膜 74 在栅电极 72 的上面重叠的半导体薄膜 76。该半导体薄膜 76 例如由多晶硅薄膜构成。TFT2 具备: 成为被提供给 OLED 的电流的通路的源极 S、沟道 Ch 和漏极 D。沟道 Ch 位于栅电极 72 的正上方。该底部栅极结构的 TFT2 被层间绝缘膜 78 所覆盖, 在其上形成有源电极 80 和漏电极 82。在它们的上面借助其他层间绝缘膜 84 形成有上述的 OLED 膜。

另外, 本实施方式是有源矩阵方式, 但还可以是简单矩阵方式。另外,

本发明的显示装置还可以采取公知的其他构成。

[第二发明]

实施方式3

图5是表示本发明的有机EL元件的一个实施方式的图。

有机EL元件134相当于在技术方案的范围内记载的有机EL元件的一个例子。该有机EL元件134包括：由玻璃基板110和透明导电膜112所构成的透明导电基板138、空穴输送层126、有机发光层128、电子注入层130、阴极132。

在本实施方式中，其特征在于，制造具有功函数大的透明导电膜112的透明导电基板138。另外，本实施方式的特征还在于，通过使用这样的透明导电基板138作为电极，制造恒电流驱动时的电压上升小、长寿命且高亮度的有机EL元件134。

下面，对各构成部件和制造方法进行说明。

A. 导电层叠体

本发明的导电层叠体是具备电绝缘性的透明基材、和在上述透明基材上形成的透明导电膜的导电层叠体，上述透明导电膜包含至少含有铈(Ce)的氧化物，在采用X射线光电子分光法(下面有时会记为XPS法)对位于上述透明导电膜的表面的铈3d轨道的电子(下面有时会简单地记为3d电子)的结合能进行测定而得到的曲线图(下面有时称为Ce_{3d}峰值)中，当将上述结合能为877 eV~922 eV之间的总峰面积设为SA，将上述结合能为914 eV~920 eV之间的总峰面积设为SB时，作为上述SA/上述SB的面积比的SB/SA的值满足下述式(1)。

$$SB/SA < 0.13 \quad (1)$$

在这里，作为上述SA的对象范围的877eV~922eV，表示Ce³⁺和Ce⁴⁺的3d电子的结合能。作为上述SB的对象范围的914eV~920eV，表示Ce⁴⁺的3d电子的结合能。因此，通过计算SA和SB的各自的结合能的峰面积的比，可以用SB/SA的值相对规定上述透明导电膜的Ce中的Ce⁴⁺的浓度。即，可以较低地规定上述透明导电膜的Ce中的Ce⁴⁺的浓度。

在图6和图7中表示透明导电膜表面的基于XPS法的铈3d轨道的结合能谱的一个例子。其中，图6和图7的横轴表示Ce的3d电子的结合能

的大小 (eV), 纵轴表示任意的相对值。另外, 就基于 XPS 法的 Ce 的 3d 电子的结合能谱的测定条件, 用实施例进行详细描述。

在这些图 6 和图 7 中, 在 Ce 的 3d 电子的结合能谱中, 表示作为 877eV~922eV 之间的总峰面积的 SA、和作为 914eV~920eV 之间的总峰面积的 SB。在这里, 总峰面积是指在图 6 和图 7 所示的上述各范围 (877eV~922eV、或者 914eV~920eV) 内, 由 X 轴和 Ce 的 3d 电子的结合能谱所包围的面积。该面积等于图 6 的 Ce 的 3d 电子的结合能谱中在 877eV~922 eV (或者 914eV~920eV) 之间积分的值。

另外, 图 6 所示的“Ce 的 3d 电子的结合能谱”相当于在技术方案的范围记载的“采用 X 射线光电子分光法对上述透明导电膜的表面的位于铈 3d 轨道的电子的结合能进行测定而得到的曲线图”的一个例子。

在图 6 中, 表示在作为 SB 和 SA 的面积比的 SB/SA 的值不到 0.13 的情况下, 铈 3d 轨道的结合能谱的一个例子。另一方面, 在图 7 中, 表示在作为 SB 和 SA 的面积比的 SB/SA 的值大于 0.13 的情况下, 铈 3d 轨道的结合能谱的一个例子。

本发明的透明导电膜的特征如图 6 所示, 作为 SB 和 SA 的面积比的 SB/SA 的值不到 0.13。当透明导电膜满足该条件时, 具有高功函数。

通过在有机 EL 元件 (下面有时会记为有机电致发光元件) 的阳极中使用包括用上述 (1) 式规定的透明导电膜的导电层叠体, 可以提供恒定电流驱动时的电压上升小、长寿命且高亮度的有机 EL 元件。如上所述, 导电层叠体的 SB/SA 的值可以不到 0.13。但优选的值为不到 0.08, 更优选的值为不到 0.03。

在使用 X 射线光电子分光分析装置 (下面有时会记为 XPS), 对透明导电膜表面的位于铈 3d 轨道的电子的结合能进行测定而得到的曲线图中, 如果所测定的峰值满足上述式 (1), 被认为该透明导电膜表面的功函数为 5.6eV 以上。另外, 该透明导电膜表面的功函数通过紫外光电子分光法来测定。另外, 关于功函数的测定条件, 用实施例详细描述。

在本发明的导电层叠体中, 使通过紫外光电子分光法测定的功函数的值为 5.6 eV 以上的理由在于, 当导电层叠体具有功函数不到 5.6eV 的透明导电膜时, 使用该导电层叠体制造的有机 EL 元件, 除了发光亮度降低之

外，有时会增高有机 EL 元件的驱动电压，无法实现其寿命的延长。

本发明提供一种导电层叠体，其特征在于，上述透明导电膜包括：从由铟 (In)、锡 (Sn)、锌 (Zn)、锆 (Zr)、镓 (Ga) 构成的金属元素组中选择的至少一种金属元素，和铈 (Ce) 以及氧 (O)。另外，在这里，“包括的”的一个典型例子是透明导电膜含有上述金属原子作为构成元素。

B. 导电层叠体的制造方法

本发明提供一种导电层叠体的制造方法，是制造上述导电层叠体的方法，其特征在于，采用溅射法形成透明导电膜，使溅射气氛中的氧分压为 0.1Pa 以下。

本发明的导电层叠体中的透明导电膜，通过使用了溅射靶的溅射法形成透明基材上。此外，当进行通过该溅射法的制膜时，可以使用各种溅射装置进行，但特别适合使用磁控溅射装置。

使用该磁控溅射装置、在透明基材上对上述透明导电膜进行制膜时的条件如下所示。首先，等离子的输出依据所使用的靶的表面积或层叠的透明导电膜的膜厚发生变动。在本发明中，优选使该等离子输出在每 1cm^2 靶表面积为 0.3~4W 的范围。另外，此时，通过使制膜时间为 5~120 分钟，可以得到具有需要膜厚的透明导电膜。即，通过采用上述制膜时间，可以得到用于有机 EL 元件的适当膜厚。

此时，作为溅射时的气氛气体，优选使用氩气、氮气、氦气等惰性气体，以及这些气体与氧的混合气体。另外，关于溅射压力，根据溅射装置的种类、透明基材—靶间的距离、透明基材的温度等，最佳值发生改变，关于氧分压，优选为 0.1Pa 以下，进一步优选为 0.02Pa 以下。

像这样使氧分压为 0.1Pa 以下的理由在于，当氧分压超过 0.1Pa 时，在透明导电膜中含有的 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 相比减少，SB/SA 的值变为 0.13 以上。

另外，如上所述，在通过 XPS 对透明导电膜的表面进行测定而得到的 Ce_{3d} 峰值中，SA 是结合能为 877eV~922eV 之间的总峰面积，SB 是结合能为 914eV~920eV 之间的总峰面积。

另外，对该导电层叠体中的透明基材没有特别限制，可以使用公知的由透明玻璃、石英、透明塑料、透明陶瓷等构成的板状构件或薄膜状构件。

另外，作为上述透明玻璃的具体例子，可以举出钠钙玻璃、铅硅酸盐

玻璃、硼硅酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、高硅酸玻璃、无碱玻璃、磷酸盐玻璃、碱性硅酸盐玻璃、石英玻璃、铝硼硅酸玻璃、钡硼硅酸盐玻璃、钠硼硅酸盐玻璃等。

另外，作为上述透明塑料的具体例子，可以举出聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚醚砜系树脂、无定形聚烯烃、丙烯酸树脂、聚酰亚胺、聚磷腈、聚醚醚酮、聚酰胺、聚缩醛系树脂等。

作为上述透明陶瓷的具体例子，可以举出蓝宝石、PLZT、 CaF_2 、 MgF_2 、 ZnS 等。因此，就透明基材的材质或厚度等而言，根据目的导电性透明基材、即导电层叠体的用途、或该导电性透明基材所要求的透明性等进行适当选择。

在上述的透明基材上面，使用包含至少含有铈（Ce）的氧化物的氧化物靶，采用溅射法制作透明导电膜。该氧化物靶例如优选由氧化物烧结体构成。

在这里，关于构成已制作的透明导电膜的组合物，需要在以往公知的透明导电性金属氧化物（ In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 Cd-In-O 系、 Zn-Al-O 系、 In-Sn-O 系、 In-Zn-O 系、 Zn-Sn-O 系、 Cd-Sn-O 系等）混合铈。

当将这样得到的导电层叠体用作有机 EL 元件用的电极时，在该导电层叠体中的透明导电膜的导电性不够高的情况下，通过在该透明导电膜上层叠金属导体，降低驱动时的欧姆损失，提高导电性。特别是在为无源矩阵型的有机 EL 元件的情况下，采用通过顺次扫描使显示电极部发光的方式，所以与有源型的有机 EL 元件相比，被认为其效果更大。

C. 有机电致发光（EL）元件用电极基板

本发明提供有机电致发光元件用电极基板，其包括上述导电层叠体、和在上述导电层叠体上设置的金属导体，其特征在于，上述透明导电膜驱动有机电致发光层。

用于该金属导体的金属是层叠在透明导电膜上以使透明导电膜的导电性提高的金属，只要是导电率比透明导电膜大的金属，就没有特别限制。不过，通过在透明导电膜和金属的界面处的氧化还原反应，对透明导电膜上的金属进行蚀刻之后的透明导电膜表面的功函数有时会减小。为此，用

于金属导体的金属的功函数优选大致为 4.0eV 以上。另外，用于金属导体的金属的更优选的功函数为 4.5eV 以上。

为了有效地取来自有机发光层的光，金属导体优选为细金属线。下面，对该细金属线进行说明。

就细金属线的制作方法而言，通常是在导电层叠体的透明导电膜的上面，通过溅射法或真空蒸镀法等真空过程进行金属的制膜，然后通过蚀刻将已制膜的金属加工成细线图案。本发明采用该常用方法在透明导电膜的上面制作细金属线。

另外，对该金属的蚀刻液没有特别限制，但理想的是选择对透明导电膜几乎没有损坏的蚀刻液，其中的透明导电膜位于被制膜的金属的下方。这样的蚀刻液例如是磷酸、醋酸、硝酸的混酸。另外，还优选在该混酸中添加磺酸、聚磺酸等。

另外，该细金属线的构成还优选为 2 层、3 层等的多层结构，还优选由 2 种以上的合金构成。作为其多层结构的构成例子，可以举出 Ti / Al / Ti、Cr / Al / Cr、Mo / Al / Mo、In / Al / In、Zn / Al / Zn、Ti / Ag / Ti 等。另外，作为 2 种以上的合金，可以举出 Al-Si、Al-Cu、Al-Nd、Cu-Zr、Cu-Ni、Cu-Cr、Mo-V、Mo-Nb、Ag-Au-Cu、Ag-Pd-Cu 等。

D. 有机 EL 元件

本发明是一种有机 EL 元件，其特征在于，包括上述有机 EL 元件用电极基板、和在上述有机 EL 元件用电极基板上设置的有机电致发光层。

另外，本发明还是一种有机 EL 元件，其特征在于，包括上述导电层叠体、和在上述导电层叠体上设置的有机电致发光层。

本发明的有机 EL 元件如上所述，含有功函数大的导电层叠体（或者有机 EL 元件用电极基板）。为此，该有机 EL 元件可望实现恒电流驱动时的电压上升小、长寿命以及达到高亮度。

另外，本发明的效果在要求瞬时的高亮度工作的无源驱动方式的有机 EL 元件中特别有效，但即使在有源驱动方式的有机 EL 元件中，也一样可望实现高亮度、长寿命的效果。

[第三发明]

本发明的有机 EL 元件具有按顺序至少层叠了阳极层、有机发光层、阴极层的构成，阴极层至少含有第一金属和第二金属。

在阴极层中使用的第一金属的、在 25℃下的标准氧化还原电位 ($E(A)$)，为 $-1.7(V)$ 以上。

作为第一金属的优选例子，可以举出 Al 、 Cr 、 Ta 、 Zn 、 Fe 、 Ti 、 In 、 Co 、 Ni 、 Ge 、 Cu 、 Re 、 Ru 、 Ag 、 Pd 、 Pt 、 Au 等。优选的是 Ag 、 Cr 、 Cu 、 Pt 或者 Au ，特别优选 Ag 。

就第二金属而言，其在 25℃下的标准氧化还原电位 ($E(B)$) 与第一金属的关系满足下述式 (2)。

$$E(A) - 1.1 \leq E(B) \quad (2)$$

第二金属的标准氧化还原电位 ($E(B)$)，优选满足

$$E(A) - 0.5 \leq E(B), \text{ 更优选满足 } E(A) - 0.3 \leq E(B).$$

第二金属可以与第一金属相适应而适当选择。优选 Bi 、 Te 、 Sn 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Nd 、 Nb 、 Zr 等金属，特别优选 Bi 、 Te 、 Ni 或者 Nb 。

在本发明中，通过组合使用上述的第一金属和第二金属，可以得到透明性出色且耐久性出色的阴极。因此，可以制造耐久性出色的有机 EL 元件。推测这是因为第一金属的迁移或溶出被第二金属所抑制。

另外，在本说明书中，标准氧化还原电位是指在 25℃、一个大气压下的水中的平衡电位（对标准氢电极）。

阴极层优选以第一金属为主要成分。“主要成分”是指第一金属的量比阴极层中含有的第一金属以外的配合成分的各配合量还多。第一金属占阴极层的量优选为 60 重量%~99.9 重量%，特别优选为 80 重量%~99 重量%。

阴极层优选除了上述第一和第二金属之外，还含有碱金属或碱土金属 0.1 重量%~5.0 重量%。由此，可以降低阴极层的功函数，电子向电子输送层的注入变得顺畅。碱金属或碱土金属在阴极层所占的配合量优选为 1 重量%~10 重量%，特别优选为 2 重量%~5 重量%。

在碱金属或碱土金属当中，特别优选 Li 、 Mg 、 Ca 或者 Cs 。

阴极层的在波长 380nm~780nm 处的光线透过率优选为 10% 以上。如果光线透过率不到 10%，无法充分取出在发光层产生的光，所以有可能出现元件的发光效率降低。光线透过率优选为 20% 以上，特别优选为 30% 以上。另外，在本说明书中，光线透过率是指在波长 380nm~780nm 处的平均光线透过率。

阴极层可以通过公知的方法、例如以一定的比率同时蒸镀各金属的方法、同时溅射个金属等方法而形成。

阴极层的厚度优选为 0.1~10nm，更优选为 0.1~5nm。

在本发明的有机 EL 元件中，关于阳极层、有机发光层等其他构成要素，可以没有特别限制地使用在有机 EL 元件中使用的公知部件。下面，对本发明的有机 EL 元件的具体例子进行说明。另外，本发明的有机 EL 元件并不限于该实施方式。

实施方式 4

图 8 是表示作为本发明的一个实施方式的有机 EL 元件的图。

有机 EL 元件 90 具有在基板 91 上按顺序依次层叠阳极层 92、空穴输送层 93、有机发光层 94、电子输送层 95、阴极 96、以及透明导电层 97 的结构。

基板 91 支撑有机 EL 元件。阳极层 92 向元件内提供空穴，阴极层 96 和透明导电层 97 提供电子。空穴输送层 93 是从阳极 92 接收空穴，有助于向有机发光层 94 输送空穴的层。同样，电子输送层 95 是从阴极 96 接收电子，有助于向有机发光层 94 输送电子的层。有机发光层 94 是通过电子和空穴的复合而产生光的层。

在有机 EL 元件 90 中，具有含有上述的金属的组合物阴极层 96。在以往的 EL 元件中，用于阴极层 96 的金属例如 Ag 等因元件的驱动而发生变质，扩散到电子输送层 95 或有机发光层 94 等中，所以成为使有机层劣化、或与阳极层 2 的短路等的原因。

在本发明的有机 EL 元件中，可以抑制在阴极层中使用的金属的扩散，所以可以有效防止由金属的扩散引起的元件的劣化。因此，可以实现元件的长寿命化。

在有机 EL 元件 90 中，基板 91 可以使用玻璃、聚酯等高分子薄膜或

非晶硅等。

阳极层 92 使用氧化铟—氧化锡 (ITO)、氧化铟—氧化锌 (IZO) 等透明电极, 使用 Cr、Au 等金属。膜厚优选为 100nm~200nm。

在空穴输送层 93 中可以使用公知的物质, 例如聚—N—乙烯咔唑衍生物、聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚亚苯基、聚噻吩、聚甲基苯基硅烷、聚苯胺、三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基链烷衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉—5—酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、咔唑衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茚衍生物、腺衍生物、芪衍生物、卟啉衍生物 (酞菁等)、芳香族叔胺化合物、苯乙烯胺衍生物、丁二烯化合物、联苯胺衍生物、聚苯乙烯衍生物、三苯基甲烷衍生物、四苯基苯衍生物、星爆 (star-burst) 聚胺衍生物等。

有机发光层 94 优选由主体化合物和掺杂剂构成。主体化合物输送电子或空穴中的至少一方电荷。作为主体化合物的优选的例子, 可以举出公知的咔唑衍生物、具有含氮原子的缩合杂环骨架的化合物等。主体化合物可以是高分子化合物。作为成为主体的高分子化合物, 可以举出含有咔唑的单体、二聚体、三聚体等低聚物, 具有咔唑基的高分子化合物等。

在电子输送层 95 中可以使用公知的噁二唑衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、硝基取代茚酮衍生物、二氧化吡喃衍生物、二苯基醌衍生物、亚茚基甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二萘嵌苯衍生物、8—羟基喹啉衍生物、喹啉衍生物等。

透明导电层 97 中可以使用公知的透明导电材料, 例如氧化锡、ITO、IZO 等。另外, 还可以使用聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、或它们的衍生物等有机材料。特别优选在 150℃ 以下的低温下对 IZO 进行制膜。

[实施例]

第一发明

实施例 1

制造图 1 所示的构成的有机 EL 元件。

作为阳极 20, 使用铬和铈的合金 (功函数: 5.3eV)。通过 DC 溅射在玻璃基板 10 上以 200nm 的膜厚使该合金成膜。溅射气体, 使用氩气 (Ar), 压力为 0.2Pa, DC 输出为 300W。使用平版印刷技术, 形成规定形状的图

案,得到阳极 20。作为蚀刻液,使用 ETCH-1(三洋化成工业(株)制)。可以通过该蚀刻液高精度且高再现性地加工铬。进而,在要求加工精度的情况下,还可以进行基于干蚀刻的加工。作为蚀刻气体,可以使用氯(Cl_2)和氧(O_2)的混合气体。特别是如果使用活性离子蚀刻(RIE),可以进行高精度的加工,而且可以控制蚀刻面的形状。如果在规定的条件下进行蚀刻,可以进行锥(taper)状的加工,可以降低阴极 50—阳极 20 之间的短路。

接着,通过溅射在该基板 10 上形成膜厚为 200nm 的二氧化硅(SiO_2)膜,并用作绝缘层 30。使用平版印刷技术,按照在阳极 20 上设置开口的方式加工 SiO_2 。在 SiO_2 的蚀刻中使用了氢氟酸和氟化胺的混合液。该开口部成为有机 EL 元件的发光部分。

接着,将该玻璃基板 10 放入真空蒸镀装置中,通过蒸镀形成了发光层 40 和阴极 50 的金属层 52。关于发光层 40,使用 4,4',4,4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(MTDATA)作为空穴注入层 42,使用双(N-萘基)-N-苯基联苯胺(α -NPD)作为空穴输送层 44,使用 8-羟基喹啉铝络合物(Alq)作为发光介质层 46。在阴极 50 的金属层 52 中使用镁和银的合金(Mg:Ag)。属于发光层 40 的各材料,分别以 0.2g 填充到电阻加热用的舟皿中,安装在真空蒸镀装置的规定电极上。关于金属层 52,将镁 0.1g、银 0.4g 填充到舟皿中,安装在真空蒸镀装置的规定电极上。在将真空室减压至 $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 之后,向各舟皿施加电压,顺次加热进行蒸镀。通过使用金属掩模,只在规定部分上蒸镀发光层 40 和金属层 52。规定的部分是指在基板 10 上阳极 20 漏出的部分。由于不容易只在阳极 20 露出的部分进行高精度的蒸镀,因此以覆盖阳极 20 露出的全体部分的方式(到达绝缘层 30 的边缘的方式)设计蒸镀掩模。首先,蒸镀 30nm 的 MTDATA 作为空穴注入层 42,蒸镀 20nm 的 α -NPD 作为空穴输送层 44,蒸镀 50nm 的 Alq 作为发光介质层 46。进而,共蒸镀镁和银,在发光介质层 46 上成膜金属层 52。镁和银的成膜速度比为 9:1,膜厚为 10nm。

最后,移至其他真空室内,通过同样的掩模,使 In—Zn—O 系的透明导电层 54 成膜。在成膜中使用 DC 溅射。就成膜条件而言,使用氩气和

氧的混合气体（体积比 Ar: O₂=1000: 5）作为溅射气体，压力为 0.3Pa，DC 输出为 40W，膜厚为 200nm。

在玻璃基板 10 上使阳极 20 成膜，测定其反射率，结果在波长 460nm 处为 65%。另外，测定波长 460nm 处层叠阴极 50 的透过率，结果为 52%。

在本实施例的有机 EL 元件的阳极—阴极之间施加 25mA/cm² 的电流，结果驱动电压为 7V，从阴极 50 侧观测 930cd/m² 的发光亮度。与朝向阳极 20 方向的发光相当的量被反射并逆行，从阴极 50 侧发射出来。可以确认良好的载体注入特性和发光特性。另外，在发光面未见黑斑。如此得到的 EL 元件的评价结果如表 1 所示。

另外，功函数使用理研计器（株）制 AC-1 进行测定。

实施例 2

在玻璃基板 10 上使镱和镧的合金（Cr: La=90: 10）成膜作为阳极 20，并使膜厚为 200nm，除此之外，与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 3

在玻璃基板 10 上使银和钕的合金（Ag: Nd=90: 10）成膜作为阳极 20，并使膜厚为 200nm，除此之外，与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 4

在玻璃基板 10 上使钼和钐的合金（Mo: Sm=95: 5）成膜作为阳极 20，并使膜厚为 200nm，除此之外，与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 5

在玻璃基板 10 上使钨和铕的合金（W: Eu=95: 5）成膜作为阳极 20，并使膜厚为 200nm，除此之外，与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 6

在玻璃基板 10 上使银、钯、铜和铈的合金（Ag: Pd: Cu: Ce=95: 0.5: 1: 3.5）成膜作为阳极 20，并使膜厚为 200nm，除此之外，与实施例

1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 7

在玻璃基板 10 上使钽和钕 (Ta: Nd=50: 50) 的合金成膜作为阳极 20, 并使膜厚为 200nm, 除此之外, 与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 8

在玻璃基板 10 上使铌和铈的合金 (Nb: Ce=50: 50) 成膜作为阳极 20, 并使膜厚为 200nm, 除此之外, 与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 9

在玻璃基板 10 上使镍、钴和铈的合金 (Ni: Co: Ce=60: 20: 20) 成膜作为阳极 20, 并使膜厚为 200nm, 除此之外, 与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 10

在玻璃基板 10 上使铂和钐的合金 (Pt: Sm=95: 5) 成膜作为阳极 20, 并使膜厚为 200nm, 除此之外, 与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 11

在玻璃基板 10 上使硅和钕的合金 (Si: Nd=90: 10) 成膜作为阳极 20, 并使膜厚为 200nm, 除此之外, 与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

实施例 12

在玻璃基板 10 上, 作为阳极 20, 采用溅射法使银成膜且膜厚为 190nm, 然后以膜厚 10nm 使氧化铬和氧化铈的合金 (CrO_2 : CeO_2 =90: 10) 成膜, 除此之外, 与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

比较例 1

在玻璃基板 10 上, 使透明导电膜的 ITO 成膜作为阳极 20, 并使膜厚为 200nm, 除此之外, 与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。在如此制作的有机 EL 元件的阳极—阴极之间施加 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流, 结果驱动电压

为 8.5V，来自阴极 50 侧的发光亮度为 250cd/m^2 ，与实施例 1 的有机 EL 元件相比，较小。这表示向阳极 20 方向传播的发光几乎不发生反射，而向玻璃基板 10 侧射出。

比较例 2

在玻璃基板 10 上使银和铝的合金（Ag: Al=50: 50）成膜作为阳极 20，并使膜厚为 200nm，除此之外，与实施例 1 完全相同地制作 EL 元件。如此得到的 EL 元件的评价结果显示于表 1。

表 1

	阳极构成组成比	功函数 (eV)	阳极的反射率 (%)	元件驱动电压 (V)	发光亮度 ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)
实施例 1	Cr:Ce=95:5	5.3	65	7.0	930
实施例 2	Cr:La=90:10	5.2	60	6.8	930
实施例 3	Ag:Nd=90:10	5.0	70	7.2	950
实施例 4	Mo:Sm=95:5	5.0	65	7.2	880
实施例 5	W:Eu=95:5	5.0	60	7.2	650
实施例 6	Ag:Pd:Cu:Ce =95:0.5:1:3.5	5.3	70	6.5	850
实施例 7	Ta:Nd=50:50	5.2	60	6.5	810
实施例 8	Nb:Ce=50:50	5.3	60	6.5	780
实施例 9	Ni:Co:Ce =80:10:10	5.3	60	6.6	800
实施例 10	Pt:Sm=95:5	5.1	60	6.8	850
实施例 11	Si:Nd=90:10	5.0	60	6.5	800
实施例 12	CrO_2 : CeO_2 =95:5	5.5	55	6.5	800
比较例 1	ITO	4.9	5	8.5	300
比较例 2	Ag:Al=50:50	4.0	70	13.0	800

由表 1 可知，就实施例的有机 EL 元件而言，空穴的注入性高，所以

驱动电压低，元件的发热受到抑制，所以认为发光亮度高。另外，因为可以有效地从上面取出在发光层 40 产生的发光，所以可以得到良好的上面发光。

第二发明

在有关本发明的实施例中，铈 3d 轨道的结合能的测定是使用 X 射线光电分光分析装置（アルバックファイ公司制，ESCA5400，X 射线源：Mg-K α ）而进行的。作为该 X 射线光电分光分析装置的检测器，使用静电半球型的检测器，将该检测器的通过能（pass energy）设定为 35.75eV，峰值的基准是将 C_{1s} 设定成 284.6eV 而测定的。另外，图 6 和图 7 所示的透明导电膜表面的铈 3d 轨道的结合能谱也在该条件下进行测定。

另外，在下述的实施例中测定的“透明导电膜表面的铈 3d 轨道的结合能谱”，都相当于技术方案中记载的“采用 X 射线光电分光法对上述透明导电膜的表面的位于铈 3d 轨道的电子的结合能进行测定而得到的曲线图”的一个例子。

另外，在下述的任意实施例中，SA 是指铈 3d 轨道的结合能谱中的 877eV~922eV 之间的总峰面积，SB 是指该谱图中的 914eV~920eV 之间的总峰面积。

另外，就透明导电膜的功函数的值而言，在对透明导电膜进行 UV（紫外线）清洗之后，在空气中用光电分光装置（理研计器公司制，AC-1）进行测定。

实施例 13

（1）透明导电基板的制造准备（靶 1 的制作）

按照如下所述的比率分别准备氧化铟、氧化锡、氧化铈的粉末（所有粉末的平均粒径为 1 μ m 以下）材料，并收容于湿式球磨机容器内，其比率是：作为铟的摩尔比的 In/（In+Sn+Ce）的值为 0.9，作为锡的摩尔比的 Sn/（In+Sn+Ce）的值为 0.05，作为铈的摩尔比的 Ce/（In+Sn+Ce）的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎，得到粉碎物。

另外，如上所述，当在数学式中使用 Sn、In、Ce 等元素符号时，各元素符号表示该元素的摩尔数。另外，在下述的实施例中，在数学式中使

用 Zn、Ga 等的情况下，同样地，各元素符号表示该元素的摩尔数。

接着，对得到的粉碎物进行造粒，然后压制成形为直径 4 英寸、厚 5mm 的尺寸，得到成形体。将该成形体收容到烧成炉中之后，在 1400℃ 的温度下加热烧成 36 小时，制作透明导电膜 112 用的靶 1。

(2) 透明导电基板的制造

图 9 是表示本实施例中的透明导电基板 138 的制造工序的说明图。首先，在高频溅射装置的真空槽内配置厚度为 1.1mm、纵长 25mm、横宽 75mm 的透明玻璃基板 110、以及制作成的上述靶 1。运转高频溅射装置，在减压到上述真空槽内的真空度达到 5×10^{-4} Pa 的状态下，将氩气和氧（其体积比为 80：20）导入到上述真空槽内，使溅射压力为 0.1Pa。此时，氧气的分压为 0.02Pa。图 9（1）表示该玻璃基板 110 的状态，该玻璃基板 110 相当于技术方案范围内的透明基材的一个例子。另外，这些溅射气体的成分比和溅射气体中的氧分压显示于表 2 中。

表 2

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
阳极层材料	In ₂ O ₃ SnO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ CeO ₂	In ₂ O ₃ ZnO CeO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ ZrO ₂ CeO ₂
溅射气体	Ar: O ₂ =80: 20	Ar100%	Ar: O ₂ =95: 5	Ar100%	Ar100%
溅射氧分压/Pa	0.02	0	0.005	0	0
辅助配线	Al	Ag	—	Mo	Cr
Ce3d 峰面积比 SB/SA	0.12	0.02	0.025	0.029	0.029
功函数/eV	5.6	5.8	5.9	5.6	5.6
光透过率/%	89	89	89	89	89
阳极层比电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}$	5.4×10^{-3}	7.7×10^{-4}	4.9×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
空穴输送层材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚/nm	60	60	60	60	60
有机发光层材料	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1
膜厚/nm	40	40	40	40	40
电子注入层材料	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚/nm	20	20	20	20	20
阴极层材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚/nm	200	200	200	200	200
施加 5V 时的电流密度 (mA/cm ²)	1.8	2.0	1.0	2.0	2.0
发光亮度/nit	141	160	160	141	140
1000hr 后的电压上升率	1.7	1.4	1.6	1.7	1.4
判定*	○	○	○	○	○

*: 亮度 100nit 以上且 1000hr 之后的电压上升率为 2.0 以内时为○, 在其以外时为×。

在上述气氛下,在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200℃、使接通电力为 100W、制膜时间为 14 分钟的条件下,使用上述靶 1 进行溅射。其结果,通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112,得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

接着,在氩气中,使用 Al 靶,在透明导电膜 112 上形成厚 120nm 的由 Al 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9 (3) 所示。

接着,使用由磷酸—硝酸—醋酸水溶液(磷酸:硝酸:醋酸=16:1:1)构成的蚀刻液,对透明导电膜 112/金属膜 114 进行蚀刻,使金属膜 114 的宽度为 20 μ m,由此在透明导电膜 112 上形成由 Al 构成的细金属线 116。其状态如图 9 (4) 所示。

随后,如图 9 (5) 所示,通过草酸水溶液,对使用上述靶 1 在玻璃基板 110 上制成的透明导电膜 112 进行蚀刻。通过该蚀刻,按照将一根由 Al 构成的细金属线 116 配置在透明导电膜 112 的一端的方式进行构图。下面,将这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外,下面,将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 相当于技术方案范围中记载的有机电致发光元件用电极基板的一个例子。该透明导电基板 138 如图 9 (5) 所示。

另外,使用靶 1 而制作的透明导电膜 112 的宽度为 90 μ m。另外,在上述蚀刻中得到的由 Al 构成的细金属线 116 相当于技术方案范围中记载的金属导体的一个例子。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗,进而在 N₂(氮气)气氛中使其干燥,然后使用 UV(紫外线)和臭氧,清洗 10 分钟。

(3) 透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 1 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定,结果其值为 $5.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外,对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行测定,结果其值为 89%。另外,使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行测定,结果其值为 5.6eV。另外,这些测定结果如表 2 所示。

接着,使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行测定。该测定的结果是,作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.12。该测定结果也如表 2 所示。

(4) 有机 EL 元件的形成

在真空蒸镀装置的真空槽内的基板托架上,安装透明导电基板 138,接着,将该真空槽内减压至 1×10^{-6} Torr 以下的真空度。在该状态下,在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上,顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132,得到有机 EL 元件 134。其状态显示于图 5。另外,在从形成上述有机发光层 128 到形成上述阴极层 132 期间,在真空槽内维持真空状态。如此,在本实施方式中,在一定的真空条件下进行制膜。另外,该有机 EL 元件 134 相当于技术方案范围记载的有机电致发光元件的一个例子。

关于通过真空蒸镀法形成这样的有机 EL 元件 134 时的条件(材料和顺序),在下面依次说明。

首先,使用 TBDB 作为空穴输送层 126 的材料,在透明导电基板 138 的透明导电膜 112 上真空蒸镀 60nm 的空穴输送层 126。接着,使用 DPVDPAN 和 D1 作为有机发光层 128 的材料,真空条件下在上述空穴输送层 126 上共蒸镀 40nm 的有机发光层 128。此时的 DPVDPAN 的蒸镀速度为 40nm/s, D1 的蒸镀速度为 1nm/s。

接着,使用 Alq 作为电子注入层 130 的材料,在上述有机发光层 128 上真空蒸镀 20nm 的电子注入层 130。最后,真空蒸镀 Al 和 Li,在电子注入层 130 上形成阴极层 132,由此形成有机 EL 元件 134。此时的 Al 的蒸镀速度为 1nm/s, Li 的蒸镀速度为 0.01nm/s, Al/Li 膜的厚度为 200nm。

另外,上述各层的材料以及它们的膜厚显示于表 2。另外, TBDB 或 DPVDPAN、D1、Alq 的化学式如图 10 所示。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极,将透明导电膜 112 作为正极,在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$,测定有机 EL 元件 134 的发光亮度,结果其值为 141nit (cd/m^2)。另外,确认其发光色为蓝色。

进而,作为耐久性评价,以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 来恒电流驱动有机 EL 元件 134, 当以 V_0 作为最初的电压,以 V 作为经过 1000 小时后的电压时,电压上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.7。

实施例 14

(1) 透明导电基板的制造准备 (靶 2 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化铯的粉末 (所有粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下) 并将各材料收容于湿式球磨机容器内,其比率是:作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ce})$ 的值为 0.95,作为铯的摩尔比的 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎,得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理,对该粉碎物进行造粒,压制成形,进行加热烧成,由此制作透明导电膜 112 用的靶 2。

(2) 透明导电基板的制造

首先,在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 2。运转高频溅射装置,在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的状态下,将氩气导入到真空槽内,使溅射压力为 0.1Pa 。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态。另外,此时,在上述真空槽内,溅射气体的成分为氩气 100%,氧分压为 0Pa (表 2)。

在上述气氛下,在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C 、使接通电力为 100W 、制膜时间为 14 分钟的条件,使用上述靶 2 进行溅射。其结果,通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 12,得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

接着,在氩气中,使用 Ag 靶,在透明导电膜 112 上形成厚 120nm 的由 Ag 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9 (3) 所示。

接着,使用由磷酸—硝酸—醋酸水溶液 (磷酸:硝酸:醋酸=8:1:8) 构成的蚀刻液,对透明导电膜 112/金属膜 114 进行蚀刻,使金属膜 114 的宽度为 $20\mu\text{m}$,由此在透明导电膜 112 上形成由 Ag 构成的细金属线 116。其状态如图 9 (4) 所示。

随后,如图 9 (5) 所示,通过草酸水溶液,对使用上述靶 2 制作的透明导电膜 112 进行蚀刻,使图案与实施例 13 相同,使其宽度为 $90\mu\text{m}$ 。将

这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外，下面将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 相当于技术方案范围中记载的有机电致发光元件用电极基板的一个例子。该透明导电基板 138 如图 9(5) 所示。另外，在上述蚀刻中得到的由 Ag 构成的细金属线 116 相当于技术方案范围中记载的金属导体的一个例子。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗，进而在 N_2 (氮气) 气氛中使其干燥，然后使用 UV(紫外线) 和臭氧，清洗 10 分钟。

(3) 透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 2 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定，结果其值为 $7.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外，对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行测定，结果其值为 89%。另外，使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行测定，结果其值为 5.8eV。另外，这些测定结果如表 2 所示。

接着，使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行测定。该测定的结果是，作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.02。该测定结果也如表 2 所示。

(4) 有机 EL 元件的形成

如图 5 所示，与实施例 13 一样，在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上，顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132，得到有机 EL 元件 134。另外，该有机 EL 元件 134 相当于技术方案范围记载的有机电致发光元件的一个例子。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极，将透明导电膜 112 作为正极，在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 2.0 mA/cm^2 ，测定有机 EL 元件 134 的发光亮度，结果其值为 160nit (cd/m^2)。另外，确认其发光色为蓝色。

进而，作为耐久性评价，以 10 mA/cm^2 来恒定电流驱动有机 EL 元件 134，当以 V_0 作为最初的电压，以 V 作为经过 1000 小时后的电压时，电

压上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.4。

实施例 15

(1) 透明导电基板的制造准备 (靶 3 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化锌、氧化铈的粉末 (所有粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下) 并将各材料收容于湿式球磨机容器内, 其比率是: 作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Ce})$ 的值为 0.90, 作为锌的摩尔比的 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Ce})$ 的值为 0.05, 作为铈的摩尔比的 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{Ce})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎, 得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理, 对该粉碎物进行造粒, 压制成形, 进行加热烧成, 由此制作透明导电膜 112 用的靶 3。

(2) 导电层叠体的制造

首先, 在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 3。运转高频溅射装置, 在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的状态下, 将氩气和氧 (其体积比为 95: 5) 导入到上述真空槽内, 使溅射压力为 0.1Pa 。此时, 氧气的分压为 0.005Pa 。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态。另外, 这些溅射气体的成分比和溅射气体中的氧分压显示于表 2 中。

在上述气氛下, 在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C 、使接电力为 100W 、制膜时间为 14 分钟的条件, 使用上述靶 3 进行溅射。其结果, 通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112, 得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

随后, 通过草酸水溶液, 对使用上述靶 3 进行制膜的透明导电膜 112 进行蚀刻, 并使其宽度为 $90\mu\text{m}$ 。将按照使其宽度为 $90\mu\text{m}$ 的方式构图而制作的透明导电膜 112 称为图案化电极 118。

另外, 将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为导电层叠体 136。该导电层叠体 136 相当于技术方案范围中记载的导电层叠体的一个例子。

在异丙醇中对该导电层叠体 136 进行超声波清洗, 进而在 N_2 (氮气) 气氛中使其干燥, 然后使用 UV (紫外线) 和臭氧, 清洗 10 分钟。

(3) 导电层叠体的物性的测定结果

对使用靶 3 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定, 结果其值为 $4.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外, 对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行了测定, 结果其值为 89%。另外, 使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的导电层叠体 136 中的透明导电膜 112 的功函数进行了测定, 结果其值为 5.9eV。另外, 这些测定结果如表 2 所示。

接着, 使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行测定。该测定的结果是, 作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.025。该测定结果也如表 2 所示。

(4) 有机 EL 元件的形成

与实施例 13 一样, 在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上, 顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132, 得到有机 EL 元件 134。另外, 该有机 EL 元件 134 相当于技术方案范围记载的有机电致发光元件的一个例子。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极, 将透明导电膜 112 作为正极, 在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 1.0mA/cm^2 , 测定有机 EL 元件 134 的发光亮度, 结果其值为 160nit (cd/m^2)。另外, 确认其发光色为蓝色。

进而, 作为耐久性评价, 以 10mA/cm^2 来恒定电流驱动有机 EL 元件 134, 当以 V_0 作为最初的电压, 以 V 作为经过 1000 小时后的电压时, 电压上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.6。

实施例 16

(1) 透明导电基板的制造准备(靶 4 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化锡、氧化铈的粉末(所有粉末的平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 以下)并将各材料收容于湿式球磨机容器内, 其比率是: 作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 的值为 0.90, 作为锡的摩尔比的 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 的值为 0.05, 作为铈的摩尔比的 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎, 得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理, 对该粉碎物进行造粒, 压制成形, 进行加热烧成, 由此制作透明导电膜 112 用的靶 4。

(2) 透明导电基板的制造

首先, 在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 4。运转高频溅射装置, 在减压到上述真空槽内的真空度达到 5×10^{-4} Pa 的状态下, 将氩气导入到真空槽内, 使溅射压力为 0.1 Pa。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态。另外, 此时, 在上述真空槽内, 溅射气体的成分为氩气 100%, 氧分压为 0 Pa (表 2)。

在上述气氛下, 在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C、使接电力为 100 W、制膜时间为 14 分钟条件下, 使用上述靶 4 进行溅射。其结果, 通过在玻璃基板 110 上形成厚 110 nm 的透明导电膜 112, 得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

接着, 在氩气中, 使用 Mo 靶, 在透明导电膜 112 上形成厚 120 nm 的由 Mo 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9 (3) 所示。

接着, 使用六氰和铁 (III) 酸钾和氢氧化钠的水溶液, 对透明导电膜 112/Mo 薄膜 114 进行蚀刻, 在透明导电膜 112 上形成宽 20 μ m 的由 Mo 构成的细金属线 116。其状态如图 9 (4) 所示。

随后, 如图 9 (5) 所示, 通过草酸水溶液, 对使用上述靶 4 进行制膜的透明导电膜 112 进行蚀刻, 并使图案与实施例 13 相同, 使其宽度为 90 μ m。将这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外, 下面, 将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 相当于技术方案范围中记载的有机电致发光元件用电极基板的一个例子。该透明导电基板 138 如图 9 (5) 所示。另外, 在上述蚀刻中得到的由 Mo 构成的细金属线 116 相当于技术方案范围中记载的金属导体的一个例子。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗, 进而在 N₂ (氮气) 气氛中使其干燥, 然后使用 UV (紫外线) 和臭氧, 清洗 10 分钟。

(3) 透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 4 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定, 结果

其值为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外,对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行了测定,结果其值为 89%。另外,使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行了测定,结果其值为 5.6eV。另外,这些测定结果如表 2 所示。

接着,使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行测定。该测定的结果是,作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.029。该测定结果也如表 2 所示。

(4) 有机 EL 元件的形成

如图 5 所示,与实施例 13 一样,在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上,顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132,得到有机 EL 元件 134。另外,该有机 EL 元件 134 相当于技术方案范围记载的有机电致发光元件的一个例子。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极,将透明导电膜 112 作为正极,在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 2.0mA/cm^2 ,测定有机 EL 元件 134 的发光亮度,结果其值为 141nit (cd/m^2)。另外,确认其发光色为蓝色。

进而,作为耐久性评价,以 10mA/cm^2 来恒定电流驱动有机 EL 元件 134,当以 V_0 作为最初的电压,以 V 作为经过 1000 小时后的电压时,电压上升率 ($=V/V_0$) 被抑制在 1.7。

实施例 17

(1) 透明导电基板的制造准备(靶 5 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化锆、氧化铈的粉末(所有粉末的平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 以下)并将各材料收容于湿式球磨机容器内,其比率是:作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ 的值为 0.90,作为锆的摩尔比的 $\text{Zr}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ 的值为 0.05,作为铈的摩尔比的 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Zr}+\text{Ce})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎,得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理,对该粉碎物进行造粒,压制成

形, 进行加热烧成, 由此制作透明导电膜 112 用的靶 5。

(2) 透明导电基板的制造

首先, 在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 5。运转高频溅射装置, 在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的状态下, 将氩气导入到真空槽内, 使溅射压力为 0.1Pa 。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态, 相当于技术方案范围内记载的透明基材的一个例子。另外, 此时, 在上述真空槽内, 溅射气体的成分为氩气 100%, 氧分压为 0Pa (表 2)。

在上述气氛下, 在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C 、使接通电力为 100W 、制膜时间为 14 分钟的条件下, 使用上述靶 5 进行溅射。其结果, 通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112, 得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

接着, 在氩气中, 使用 Cr 靶, 在透明导电膜 112 上形成厚 120nm 的由 Cr 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9 (3) 所示。

接着, 使用硝酸高铈铵和高氯酸的水溶液, 对透明导电膜 112/Cr 薄膜 114 进行蚀刻, 使金属膜 114 的宽度为 $20 \mu\text{m}$, 由此在透明导电膜 112 上形成由 Cr 构成的细金属线 116。其状态如图 9 (4) 所示。

随后, 如图 9 (5) 所示, 通过草酸水溶液, 对使用上述靶 5 制膜形成的透明导电膜 112 进行蚀刻, 使图案与实施例 13 相同, 其宽度为 $90 \mu\text{m}$ 。将这样进行构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外, 下面, 将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 相当于技术方案范围中记载的有机电致发光元件用电极基板的一个例子。该透明导电基板 138 如图 9 (5) 所示。另外, 在上述蚀刻中得到的由 Cr 构成的细金属线 116 相当于技术方案范围中记载的金属导体的一个例子。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗, 进而在 N_2 (氮气) 气氛中使其干燥, 然后使用 UV (紫外线) 和臭氧, 清洗 10 分钟。

(3) 透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 5 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定, 结果

其值为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外,对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行了测定,结果其值为 89%。另外,使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行了测定,结果其值为 5.6eV。另外,这些测定结果如表 2 所示。

接着,使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行了测定。该测定的结果是,作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.029。该测定结果也如表 2 所示。

(4) 有机 EL 元件的形成

如图 5 所示,与实施例 13 一样,在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上,顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132,得到有机 EL 元件 134。另外,该有机 EL 元件 134 相当于技术方案范围记载的有机电致发光元件的一个例子。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极,将透明导电膜 112 作为正极,在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 2.0mA/cm^2 ,测定有机 EL 元件 134 的发光亮度,结果其值为 140nit (cd/m^2)。另外,确认其发光色为蓝色。

进而,作为耐久性评价,以 10mA/cm^2 恒定电流驱动有机 EL 元件 134,当以最初的电压为 V_0 ,以经过 1000 小时后的电压为 V 时,电压上升率($= V/V_0$)被抑制在 1.4。

实施例 18

(1) 透明导电基板的制造准备(靶 6 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化镓、氧化铈的粉末(所有粉末的平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 以下)并将各材料收容于湿式球磨机容器内,其比率是:作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ 的值为 0.90,作为镓的摩尔比的 $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ 的值为 0.05,作为铈的摩尔比的 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ga}+\text{Ce})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎,得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理,对该粉碎物进行成形,加热烧

成，制作透明导电膜 112 用的靶 6。

(2) 透明导电基板的制造

首先，在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 6。运转高频溅射装置，在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的状态下，将氩气导入到真空槽内，使溅射压力为 0.1Pa 。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态。另外，此时，在上述真空槽内，溅射气体的成分为氩气 100%，氧分压为 0Pa (表 3)。

表 3

	实施例 18	实施例 19	比较例 3	比较例 4	比较例 5
阳极层材料	In ₂ O ₃ GaO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂ CeO ₂	In ₂ O ₃ CeO ₂	In ₂ O ₃ SnO ₂	In ₂ O ₃ ZnO
溅射气体	Ar100%	Ar: O ₂ =80: 20	Ar: O ₂ =70: 30	Ar: O ₂ =90: 10	Ar100%
溅射氧分压/Pa	0	0.1	0.15	0.01	0
辅助配线	Mo/Al/Mo	Al	Al	Al	Al
Ce3d 峰面积比 SB/SA	0.029	0.12	0.13	无 Ce 峰值	无 Ce 峰值
功函数/eV	5.6	5.6	4.9	4.8	4.9
光透率/%	90	89	89	91	89
阳极层比电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}$	5×10^{-4}	5×10^{-3}	8.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
空穴输送层材料	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB	TBDB
膜厚/nm	60	60	60	60	60
有机发光层材料	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1	DPVDPAN、D1
膜厚/nm	40	40	40	40	40
电子注入层材料	Alq	Alq	Alq	Alq	Alq
膜厚/nm	20	20	20	20	20
阴极层材料	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li	Al/Li
膜厚/nm	200	200	200	200	200
施加 5V 时的电流密度 (mA/cm ²)	2.0	1.6	1.3	1.4	1.4
发光亮度/nit	135	108	60	80	90
1000hr 后的电压上升率	1.4	1.9	3.0	1.5	1.5
判定*	○	○	×	×	×

*: 亮度 100nit 以上且 1000hr 以后的电压上升率为 2.0 以内时为○, 在其以外时为×

在上述气氛下,在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200℃、使接电力为 100W、制膜时间为 14 分钟条件下,使用上述靶 6 进行溅射。其结果,通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112,得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

接着,在氩气中,使用 Mo 靶和 Al 靶,形成 Mo (10nm) /Al (100nm) /Mo (10nm) 的金属膜 114。

接着,使用六氰和铁(III)酸钾和氢氧化钠的水溶液,对 Mo 薄膜进行蚀刻,使用磷酸一硝酸一醋酸水溶液(磷酸:硝酸:醋酸=16:1:1),对 Al 薄膜进行蚀刻,使 (Mo/Al/Mo) 的金属膜 14 的宽度为 20 μ m,由此在透明导电膜 112 上形成由 (Mo/Al/Mo) 构成的细金属线 116。

随后,为了使图案与实施例 13 相同,利用草酸水溶液,对使用该靶 6 形成的透明导电膜 112 进行蚀刻,使其宽度为 90 μ m。将这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外,下面,将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 相当于技术方案范围中记载的有机电致发光元件用电极基板的一个例子。另外,在上述蚀刻中得到的由 (Mo/Al/Mo) 构成的细金属线 116 相当于技术方案范围中记载的金属导体的一个例子。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗,进而在 N₂(氮气)气氛中使其干燥,然后使用 UV (紫外线) 和臭氧,清洗 10 分钟。

(3) 透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 6 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定,结果其值为 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外,对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行了测定,结果其值为 90%。另外,使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行了测定,结果其值为 5.6eV。另外,这些测定结果如表 3 所示。

接着,使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行测定。该测定的结果是,作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.029。该测定结果也如表 3 所示。

(4) 有机 EL 元件的形成

与实施例 13 一样,在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上,顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132,得到有机 EL 元件 134。另外,该有机 EL 元件 134 相当于技术方案范围记载的有机电致发光元件的一个例子。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极,将透明导电膜 112 作为正极,在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$,测定有机 EL 元件 134 的发光亮度,结果其值为 $135\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。另外,确认其发光色为蓝色。

进而,作为耐久性评价,以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒定电流驱动有机 EL 元件 134,当以最初的电压为 V_0 ,以经过 1000 小时后的电压为 V 时,电压上升率($=V/V_0$)被抑制在 1.4。

实施例 19

(1) 透明导电基板的制造准备(靶 7 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化锡、氧化铈的粉末(所有粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下)并将各材料收容于湿式球磨机容器内,其比率是:作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 的值为 0.90,作为锡的摩尔比的 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 的值为 0.05,作为铈的摩尔比的 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Ce})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎,得到粉碎物。

通过与上述实施例 13(1)相同的处理,对该粉碎物进行造粒,压制成形,进行加热烧成,由此制作透明导电膜 112 用的靶 7。

(2) 透明导电基板的制造

首先,在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 7。运转高频溅射装置,在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的状态下,将氩气和氧(其体积比为 80:20)导入到上述真空槽内,使溅射压力为 0.5Pa 。此时,氧分压为 0.1Pa 。图 9(1)表示该玻璃基板 110 的状态。另外,这些溅射气体的成分比和溅射气体的氧分压显示于表 3 中。

在上述气氛下,在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C 、使接

通电力为 100W、制膜时间为 14 分钟的条件下，使用上述靶 7 进行溅射。其结果，通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112，得到导电层叠体 136。其状态如图 9（2）所示。

接着，在氩气中，使用 Al 靶，在透明导电膜 112 上形成厚 120nm 的由 Al 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9（3）所示。

接着，使用磷酸—硝酸—醋酸水溶液（磷酸：硝酸：醋酸=16：1：1），对透明导电膜 112/金属膜 114 进行蚀刻，使金属膜 114 的宽度为 20 μ m，由此在透明导电膜 112 上形成由 Al 构成的细金属线 116。其状态如图 9（4）所示。

随后，如图 9（5）所示，为使图案与实施例 13 相同，利用草酸水溶液，对使用该靶 7 形成的透明导电膜 112 进行蚀刻，并使其宽度为 90 μ m。将这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外，下面，将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 相当于技术方案范围中记载的有机电致发光元件用电极基板的一个例子。该透明导电基板 138 如图 9（5）所示。另外，在上述蚀刻中得到的由 Al 构成的细金属线 116 相当于技术方案范围中记载的金属导体的一个例子。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗，进而在 N₂（氮气）气氛中使其干燥，然后使用 UV（紫外线）和臭氧，清洗 10 分钟。

（3）透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 7 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定，结果其值为 $5.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外，对图案化电极 118 的光透过率（波长 550nm 处的光透过率）进行测定，结果其值为 89%。另外，使用光电子分光装置（理研计器公司制、AC-1）对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行测定，结果其值为 5.6eV。另外，这些测定结果如表 3 所示。

接着，使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行测定。该测定的结果是，作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.12。该测定结果也如表 3 所示。

(4) 有机 EL 元件的形成

如图 5 所示, 与实施例 13 一样, 在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上, 顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132, 得到有机 EL 元件 134。另外, 该有机 EL 元件 134 相当于技术方案范围记载的有机电致发光元件的一个例子。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极, 将透明导电膜 112 作为正极, 在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$, 测定有机 EL 元件 134 的发光亮度, 结果其值为 $108\text{nit} (\text{cd}/\text{m}^2)$ 。另外, 确认其发光色为蓝色。

进而, 作为耐久性评价, 以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒定电流驱动有机 EL 元件 134, 当以最初的电压为 V_0 , 以经过 1000 小时后的电压为 V 时, 电压上升率 ($= V/V_0$) 被抑制在 1.9。

比较例 3

(1) 透明导电基板的制造准备 (靶 8 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化铯的粉末 (所有粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下) 并将各材料收容于湿式球磨机容器内, 其比率是: 作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ce})$ 的值为 0.95, 作为铯的摩尔比的 $\text{Ce}/(\text{In}+\text{Ce})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎, 得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理, 对该粉碎物进行造粒, 压制成形, 进行加热烧成, 由此制作透明导电膜 112 用的靶 8。

(2) 透明导电基板的制造

首先, 在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 8。运转高频溅射装置, 在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的状态下, 将氩气和氧 (其体积比为 70: 30) 导入到上述真空槽内, 使溅射压力为 0.5Pa 。此时, 氧的分压为 0.15Pa 。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态。另外, 这些溅射气体的成分比和溅射气体中的氧分压显示于表 3 中。

在上述气氛下, 在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C 、使接

通电力为 100W、制膜时间为 14 分钟的条件下，使用上述靶 8 进行溅射。其结果，通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112，得到导电层叠体 136。其状态如图 9（2）所示。

接着，在氩气中，使用 Al 靶，在透明导电膜 112 上形成厚 120nm 的由 Al 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9（3）所示。

接着，使用磷酸—硝酸—醋酸水溶液（磷酸：硝酸：醋酸=16：1：1），对透明导电膜 112/金属膜 114 进行蚀刻，使金属膜 114 的宽度为 20 μ m，由此在透明导电膜 112 上形成由 Al 构成的细金属线 116。其状态如图 9（4）所示。

随后，如图 9（5）所示，对利用该靶 8 制成的透明导电膜 112，利用草酸水溶液进行蚀刻，以使其图案与实施例 13 相同。将这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外，下面，将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 如图 9（5）所示。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗，进而在 N₂（氮气）气氛中使其干燥，然后使用 UV（紫外线）和臭氧，清洗 10 分钟。

（3）透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 8 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定，结果其值为 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外，对图案化电极 118 的光透过率（波长 550nm 处的光透过率）进行测定，结果其值为 89%。另外，使用光电子分光装置（理研计器公司制、AC-1）对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行测定，结果其值为 4.9eV。另外，这些测定结果如表 3 所示。

接着，使用 XPS 对上述图案化电极 118 表面中的 Ce_{3d} 峰值进行测定。该测定的结果是，作为上述 SB 和上述 SA 的面积比的 SB/SA 的值为 0.13。该测定结果也如表 3 所示。

（4）有机 EL 元件的形成

如图 5 所示，与实施例 13 一样，在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上，顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132，得到有机 EL 元件 134。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极，将透明导电膜 112 作为正极，在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 $1.3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，测定了有机 EL 元件 134 的发光亮度，结果其值为 60nit (cd/m^2)。另外，确认其发光色为蓝色。

进而，作为耐久性评价，以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒定电流驱动有机 EL 元件 134，当以最初的电压为 V_0 ，以经过 1000 小时后的电压为 V 时，电压上升率($=V/V_0$) 为 3.0，变化较大。

比较例 4

(1) 透明导电基板的制造准备(靶 9 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化锡的粉末(所有粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下)并将各材料收容于湿式球磨机容器内，其比率是：作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn})$ 的值为 0.95，作为锡的摩尔比的 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn})$ 的值为 0.05。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎，得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理，对该粉碎物进行造粒，压制成形，进行加热烧成，由此制作透明导电膜 112 用的靶 9。

(2) 透明导电基板的制造

首先，在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 9。运转高频溅射装置，在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的状态下，将氩气和氧(其体积比为 90: 10)导入到上述真空槽内，使溅射压力为 0.1Pa。此时，氧的分压为 0.01Pa。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态。另外，这些溅射气体的成分比和溅射气体的氧分压显示于表 3 中。

在上述气氛下，在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C 、使接电力为 100W、制膜时间为 14 分钟的环境下，使用上述靶 9 进行溅射。其结果，通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112，得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

接着，在氩气中，使用 Al 靶，在透明导电膜 112 上形成厚 120nm 的由 Al 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9 (3) 所示。

接着,使用磷酸—硝酸—醋酸水溶液(磷酸:硝酸:醋酸=16:1:1),对透明导电膜 112/金属膜 114 进行蚀刻,使金属膜 114 的宽度为 $20\mu\text{m}$,由此在透明导电膜 112 上形成由 Al 构成的细金属线 116。其状态如图 9(4)所示。

随后,如图 9(5)所示,对利用该靶 9 制成的透明导电膜 112,利用草酸水溶液进行蚀刻,以使其图案与实施例 13 相同。将这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外,下面,将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电基板 138。该透明导电基板 138 如图 9(5)所示。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗,进而在 N_2 (氮气)气氛中使其干燥,然后使用 UV(紫外线)和臭氧,清洗 10 分钟。

(3) 透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 9 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定,结果其值为 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外,对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行测定,结果其值为 91%。另外,使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行测定,结果其值为 4.8eV。另外,这些测定结果如表 3 所示。另外,因为在该透明导电膜 112 中不含 Ce,所以没有实施 XPS 的测定。

(4) 有机 EL 元件的形成

如图 5 所示,与实施例 13 一样,在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上,顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132,得到有机 EL 元件 134。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极,将透明导电膜 112 作为正极,在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$,测定了有机 EL 元件 134 的发光亮度,结果其值为 80nit (cd/m^2)。另外,确认其发光色为蓝色。

进而,作为耐久性评价,以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒定电流驱动有机 EL 元件 134,当以最初的电压为 V_0 ,以经过 1000 小时后的电压为 V 时,电压上升率(=

V/V_0) 成为 1.5。

比较例 5

(1) 透明导电基板的制造准备 (靶 10 的制作)

按照如下所述的比率准备氧化铟、氧化锌的粉末 (所有粉末的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下) 并将各材料收容于湿式球磨机容器内, 其比率是: 作为铟的摩尔比的 $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ 的值为 0.93, 作为锌的摩尔比的 $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn})$ 的值为 0.03。用 72 小时的时间对收容到该湿式球磨机容器内的上述粉末进行混合粉碎, 得到粉碎物。

通过上述实施例 13 (1) 相同的处理, 对该粉碎物进行造粒, 压制成形, 进行加热烧成, 由此制作透明导电膜 112 用的靶 10。

(2) 透明导电基板的制造

首先, 在高频溅射装置的真空槽内配置与实施例 13 相同的玻璃基板 110、以及上述靶 110。运转高频溅射装置, 在减压到上述真空槽内的真空度达到 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的状态下, 将氩气导入到上述真空槽内, 使溅射压力为 0.1Pa 。图 9 (1) 表示该玻璃基板 110 的状态。另外, 此时, 在上述真空槽内, 溅射气体的成分为氩气 100%, 氧分压为 0Pa (表 3)

在上述气氛下, 在使真空槽内的玻璃基板 110 的温度为 200°C 、使接电力为 100W 、制膜时间为 14 分钟的条件, 使用上述靶 110 进行溅射。其结果, 通过在玻璃基板 110 上形成厚 110nm 的透明导电膜 112, 得到导电层叠体 136。其状态如图 9 (2) 所示。

接着, 在氩气中, 使用 Al 靶, 形成厚 120nm 的由 Al 薄膜构成的金属膜 114。其状态如图 9 (3) 所示。

接着, 使用磷酸—硝酸—醋酸水溶液 (磷酸: 硝酸: 醋酸 = 16: 1: 1), 对透明导电膜 112/金属膜 114 进行蚀刻, 使金属膜 114 的宽度为 $20\mu\text{m}$, 由此在透明导电膜 112 上形成由 Al 构成的细金属线 116。其状态如图 9 (4) 所示。

随后, 如图 9 (5) 所示, 对利用该靶 10 制成的透明导电膜 112, 利用草酸水溶液进行蚀刻, 以使其图案与实施例 13 相同。将这样构图而制作的细金属线 116 和透明导电膜 112 总称为图案化电极 118。

另外, 下面, 将玻璃基板 110、和该图案化电极 118 总称为透明导电

基板 138。该透明导电基板 138 如图 9 (5) 所示。

在异丙醇中对该透明导电基板 138 进行超声波清洗,进而在 N_2 (氮气)气氛中使其干燥,然后使用 UV(紫外线)和臭氧,清洗 10 分钟。

(3) 透明导电基板的物性的测定结果

对使用靶 10 进行制膜而成的透明导电膜 112 的比电阻进行测定,结果其值为 $4.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另外,对图案化电极 118 的光透过率(波长 550nm 处的光透过率)进行测定,结果其值为 89%。另外,使用光电子分光装置(理研计器公司制、AC-1)对 UV 清洗后的透明导电基板 138 中的透明导电膜 112 的功函数进行测定,结果其值为 4.9eV。另外,这些测定结果如表 3 所示。另外,因为在该透明导电膜 112 中不含 Ce,所以没有实施 XPS 的测定。

(4) 有机 EL 元件的形成

如图 5 所示,与实施例 13 一样,在透明导电基板 138 的图案化电极 118 上,顺次层叠空穴输送层 126、有机发光层 128、电子注入层 130、阴极层 132,得到有机 EL 元件 134。

(5) 所制造的有机 EL 元件的评价

将得到的有机 EL 元件 134 中的阴极层 132 作为负极,将透明导电膜 112 作为正极,在两电极之间施加 5.0V 的直流电压。

此时的电流密度为 $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$,测定有机 EL 元件 134 的发光亮度,结果其值为 90nit (cd/m^2)。另外,确认其发光色为蓝色。

进而,作为耐久性评价,以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒定电流驱动有机 EL 元件 134,当以最初的电压为 V_0 ,以经过 1000 小时后的电压为 V 时,电压上升率($= V/V_0$)成为 1.5。

第三发明

实施例 20

按照如下所示的步骤制造图 8 所示的有机 EL 元件。

使用厚 1.1mm 的玻璃作为基板 91,在其上通过溅射使 50nm 的 Cr 成膜,作为阳极层 92。在异丙醇中对该带 Cr 的玻璃进行超声波清洗 5 分钟,然后用纯水清洗 5 分钟,最后再次用异丙醇进行 5 分钟的超声波清洗。

将清洗后的基板固定在市售的真空蒸镀装置(日本真空技术(株)制)

的基板托架上，在钼制电阻加热舟皿中放入 N, N' - 二苯基 - N, N' - 双 - (3-甲基苯基) - (1, 1' - 联苯基) - 4, 4' - 二胺（下面，成为 TPDA）200mg，另外，还在其他钼制电阻加热舟皿中放入 4, 4' - (2, 2-二苯基乙烯基) 联苯（下面，称为 DPVBi），将真空室内减压至 1×10^{-4} Pa。

接着，将已放入了 TPDA 的上述电阻加热舟皿加热至 $215 \sim 220^\circ\text{C}$ ，以 $0.1 \sim 0.3\text{nm/sec}$ 的蒸镀速度在带 Cr 的玻璃基板上堆积 TPDA，形成膜厚 60nm 的空穴输送层 93。此时的基板温度为室温（约 25°C ）。

不将其从真空室中取出，而是将已放入 DPVBi 的上述钼制电阻加热舟皿加热至 220°C ，以 $0.1 \sim 0.2\text{nm/sec}$ 的蒸镀速度在空穴输送层 93 上堆积 DPVBi，使膜厚 40nm 的有机发光层 94 成膜。此时的基板温度也为室温。

如上所述，从真空室中取出顺次有阳极层 92、空穴输送层 93、有机发光层 94 成膜的基板，在上述发光层的上面设置不锈钢制的掩模，然后再固定在基板托架上。

接着，在钼制电阻加热舟皿中放入铝螯合物（Alq: (8-羟基喹啉) 铝）200mg，并安装到真空室内。

进而，向包覆氧化铝的钨制筐（basket）中放入银（Ag）锭 8g，另外，在另外的钼制舟皿中放入铋（Bi）带 1g，进而还在另外钼制舟皿中放入镁（Mg）1g。然后将真空室内减压至 2×10^{-4} Pa，首先，将已放入 Alq 的舟皿通电加热至 280°C ，以 0.3nm/sec 的蒸镀速度将 Alq 蒸镀 20nm，使电子输送层 95 成膜。

接着，将 Ag 以 9nm/sec 的速度、将 Bi 以 0.8nm/sec 的速度、将 Mg 以 0.2nm/sec 的速度，分别同时蒸镀，得到膜厚 2nm 的由 Ag-Bi-Mg 蒸镀膜构成的阴极层 96。通过高频感应等离子发光分光分析装置（ICP）对 Ag、Bi、Mg 在阴极层中所占的含量进行测定，其结果分别为 90 重量%、8 重量%、2 重量%。

最后，作为透明导电层 97，采用常规的溅射法形成膜厚 150nm 的 ITO，制作图 8 所示的有机 EL 元件。

实施例 21～实施例 34、和比较例 6～比较例 8

除了如表 4～6 所示更改阴极层的构成之外，与实施例 20 一样制作有

机 EL 元件。

关于在实施例 21~实施例 34、和比较例 6~比较例 8 中制作的有机 EL 元件，阴极层的组成、各金属的标准氧化还原电位、阴极层的光线透过率、和性能评价的结果如表 4~6 所示。另外，评价通过以下的方法进行。

(1) 金属的标准氧化还原电位

以与在各实施例中制作的阴极层相同的条件，在玻璃基板上蒸镀金属。将该试样浸渍在通过盐桥与标准氢电极（半电池）连接的 0.1M 高氯酸锂的水溶液中，用恒电位仪（北斗电工公司制）进行电位测定。

(2) 阴极层的光线透过率

在形成有机 EL 元件时，在 EI 基板托架的附近设置玻璃基板，仅在阴极成膜时打开光闸（shutter），由此以单层膜（2nm）在玻璃基板上形成 Ag—Bi—Mg 蒸镀膜。使用分光光度计（UV—3100：岛津制作所制）测定该带蒸镀膜的基板在 380nm~780nm 处的光线透过率，评价该波长区域的平均光线透过率。

(3) 发光强度

通过 CS—1000（ミノルタ制），对使电极间的电流为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的、元件的初始发光亮度进行测定。

(4) 寿命试验

在（3）的条件下，对元件在室温下连续驱动 2000 小时后的元件发光强度进行评价。

(5) 元件的劣化评价

关于（4）的寿命试验后的元件，用光学显微镜（倍率：20 倍）从阴极侧观察元件的表面，评价试验前后的外观变化。

(6) 评价

当寿命试验后的发光强度为初始发光强度的 0.5 倍以上，而且在劣化评价中金属电极几乎没有出现变化时，评价为○，在其以外时，评价为×。

表 4

	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
A.第一金属*1	Ag: 0.78	Cr: -0.42	Ce: 0.0	Zn: -0.96	Al: -1.66	Ti: -0.37	In: -0.34	Co: 1.92
B.第二金属*2	Bi: -0.32	Te: -0.34	Sn: 0.15	V: -0.26	Zr: -1.53	Cr: -0.42	Nb: -0.75	Pt: 1.20
C.第三成分	Mg	Mg	Li	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
上述 A:B:C 成分的组成 (重量比)	90:8:2	50:48:2	60:35:5	90:5:5	80:10:10	75:20:5	60:30:10	50:30:20
阴极的光线透过率(%)	70	30	35	20	50	30	40	35
发光强度 (cd/m ²)	250	150	160	100	180	100	120	110
2000 小时后的发光强度 (cd/m ²)	190	130	100	80	150	80	90	90
寿命试验后的外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
评价	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 表中的数字是第一金属或第二金属的标准氧化还原电位 (V vs. NHE)。

表 5

	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34
A.第一金属*1	Ni: -0.23	Ce: 0.0	Cu: 0.34	Ru: 0.46	Pd: 0.92	Pt: 1.20	Ag: 0.78
B.第二金属*1	Bi: -0.32	Te: -0.34	Sn: 0.15	V: -0.26	Ge: 0.0	Cu: 0.34	Bi: -0.32
C.第三成分	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	无
上述 A:B:C 成分的组成 (重量比)	48:40:12	80:10:10	60:30:10	85:10:5	85:10:5	90:8:2	80:20:0
阴极的光线透过率 (%)	35	45	40	30	35	15	70
发光强度 (cd/m ²)	105	150	150	120	130	250	150
2000 小时后的发光强度 (cd/m ²)	80	120	120	90	100	190	120
寿命试验后的外观	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
评价	○	○	○	○	○	○	○

*1: 表中的数字是第一金属或第二金属的标准氧化还原电位 (V vs. NHE)。

表 6

	比较例 6	比较例 7	比较例 8
A.第一金属*1	Ag: 0.78	Ag: 0.78	V: -0.26
B.第二金属*1	Zn : -0.96	无	Zr: -1.53
C.第三成分	Mg	Mg	Mg
上述 A:B:C 成分的组成（重量比）	60:30:10	90:0:10	80:15:5
阴极的光线透过率（%）	70	92	30
发光强度（cd/m ² ）	150	200	100
2000 小时后的发光强度（cd/m ² ）	30	30	10
寿命试验后的外观	有斑点	有斑点	有斑点
评价	×	×	×

*1: 表中的数字是第一金属或第二金属的标准氧化还原电位（V vs. NHE）。

由表4~6的结果可以确认,本发明的有机EL元件抑制阴极层的劣化,与比较例的元件相比,寿命更长。

产业上的可利用性

本发明的有机EL元件和显示装置,可以用作各种民用工业用的显示器,具体而言可以用作移动电话、PDA、导航装置、监视器、TV等的显示器。

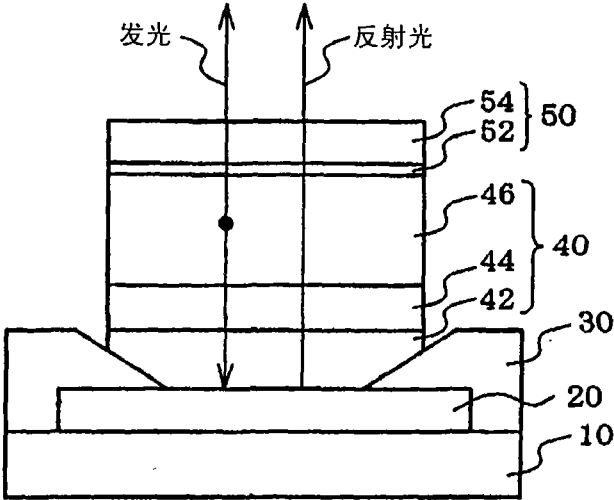


图 1

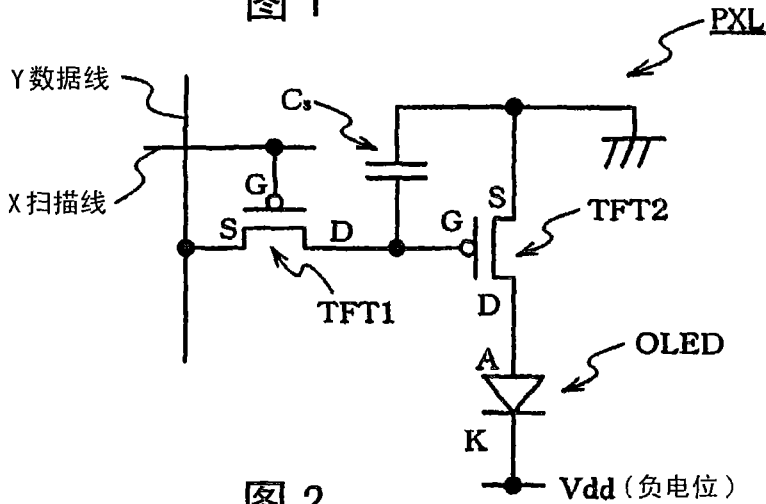


图 2

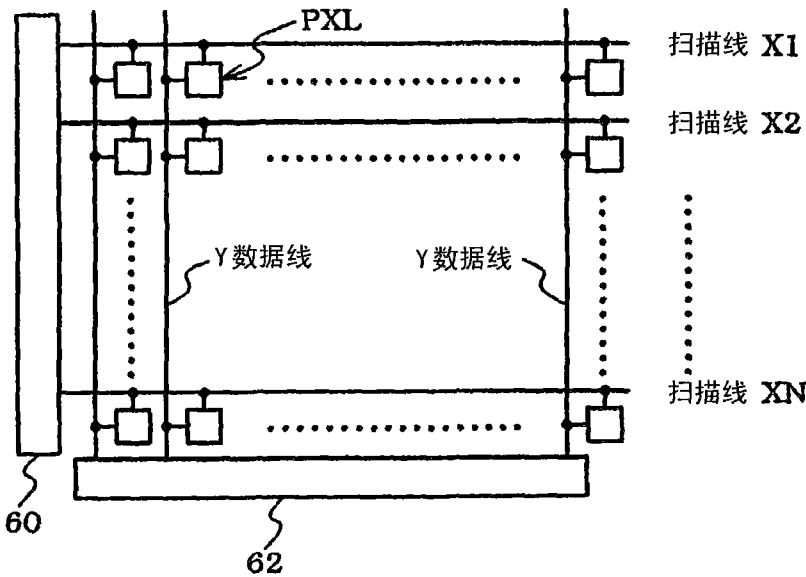


图 3

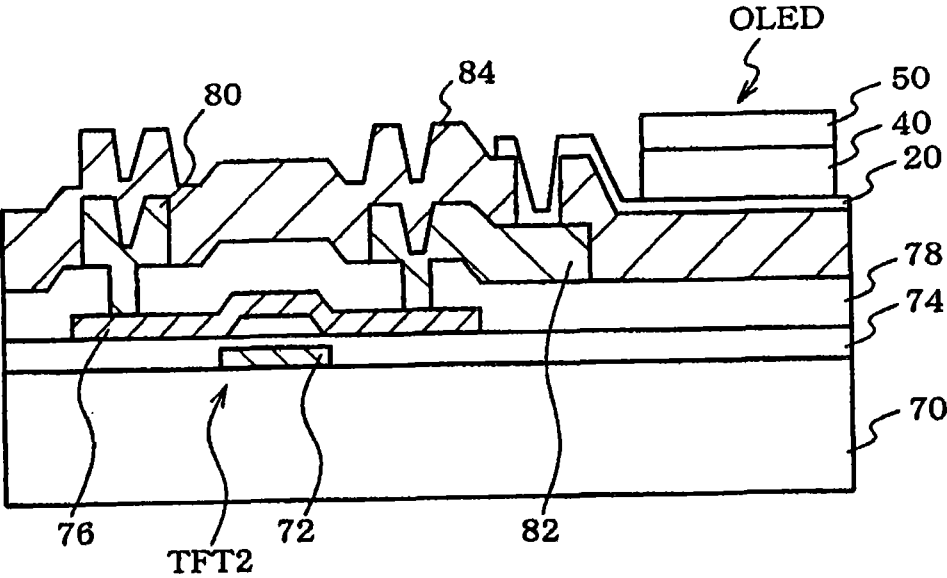


图 4

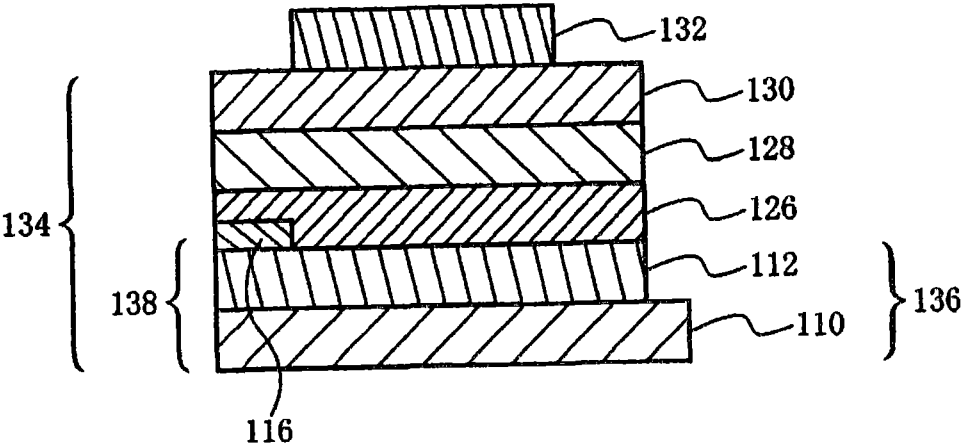
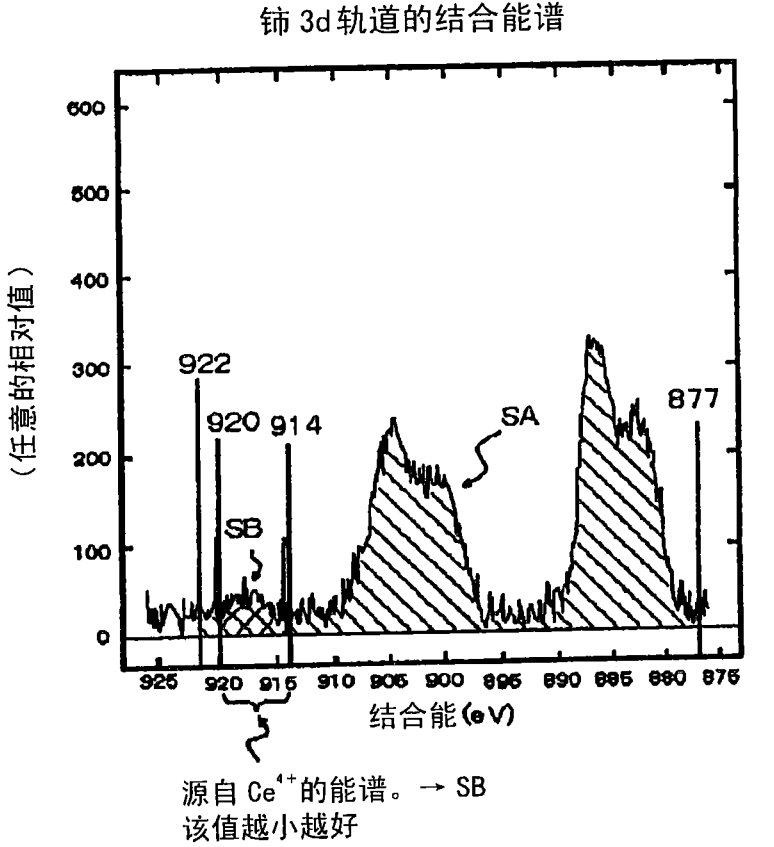


图 5

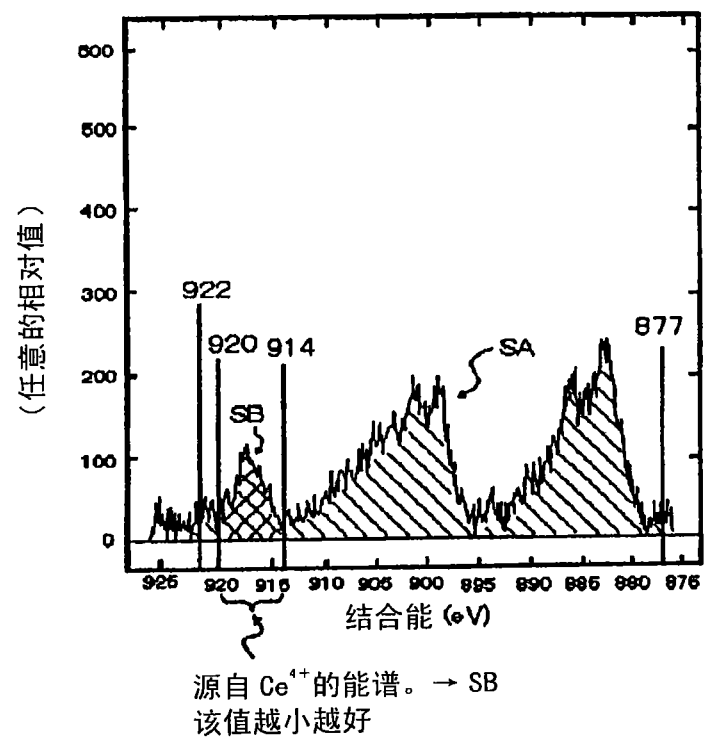


在上面的曲线图中, $\frac{SB}{SA} < 0.13$



图 6

铈 3d 轨道的结合能谱



在上面的曲线图中, $\frac{SB}{SA} \geq 0.13$



图 7

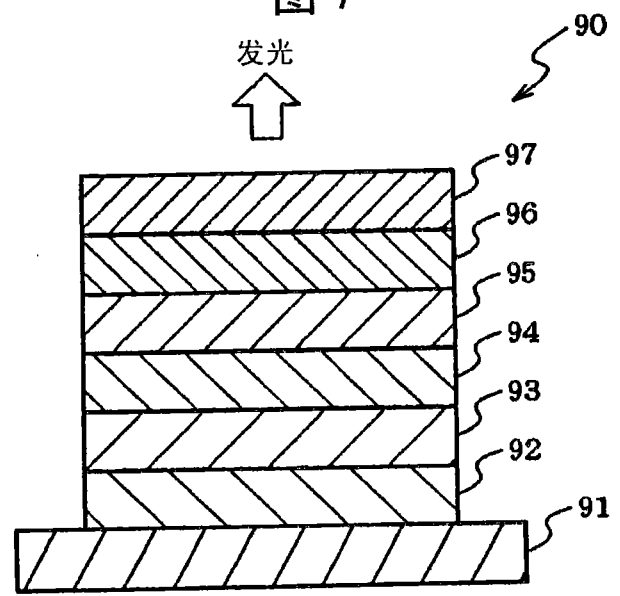


图 8

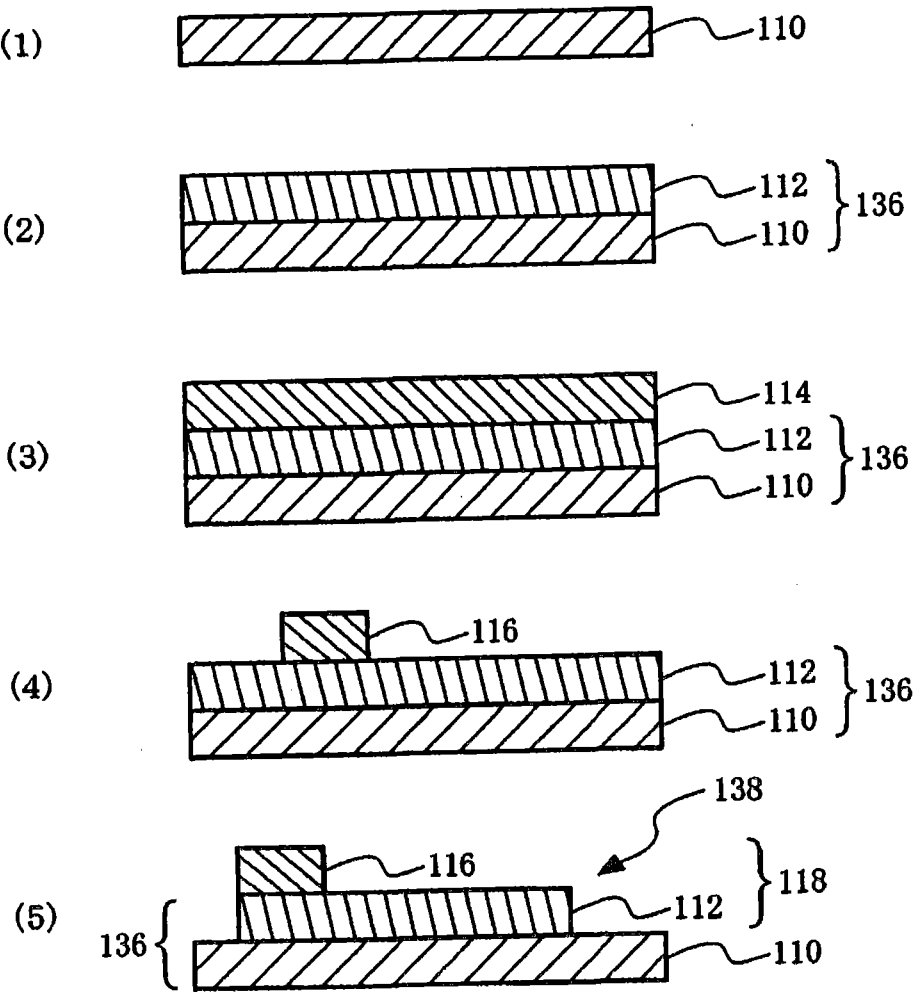


图 9

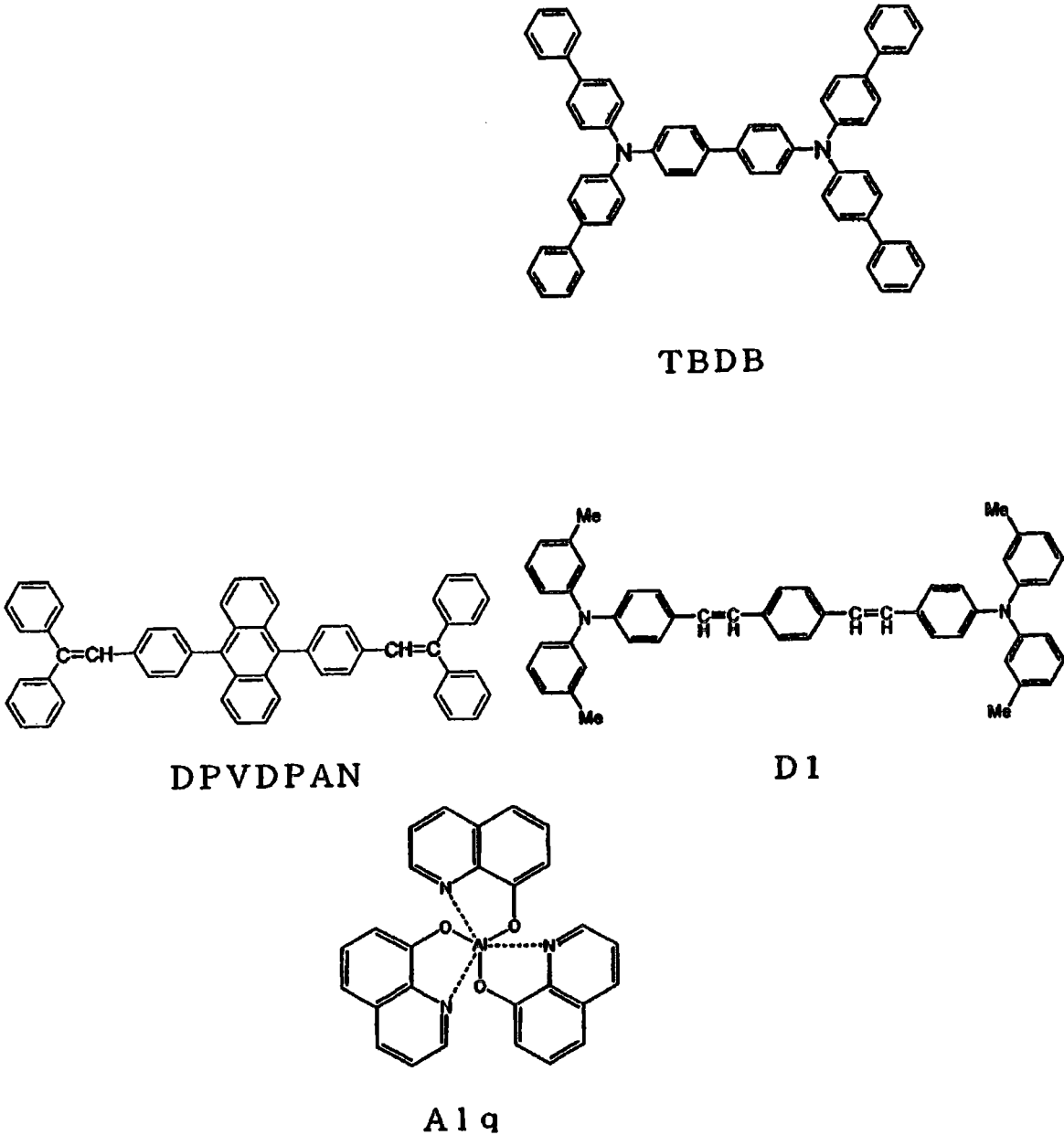


图 10

专利名称(译)	有机电致发光元件、导电层叠体和显示装置		
公开(公告)号	CN101447556A	公开(公告)日	2009-06-03
申请号	CN200810185629.2	申请日	2004-12-08
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	宫井重和 井上一吉 渋谷忠夫 酒井俊男 松原雅人		
发明人	宫井重和 井上一吉 渋谷忠夫 酒井俊男 松原雅人		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/52 H01L51/54		
代理人(译)	朱丹		
优先权	2003422191 2003-12-19 JP 2004118484 2004-04-14 JP 2004084016 2004-03-23 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光元件，其由阴极(50)、阳极(20)、以及在上述阴极(50)和阳极(20)之间存在的发光层(40)构成，阳极(20)的至少与发光层(40)接触的部分含有从镧、铈、钕、钐、铕中选择的至少一种以上的元素，和从铬、钨、钽、铌、银、钡、铜、镍、钴、钼、铂、硅中选择的至少一种以上的元素。通过该元件，可以有效地从阳极将空穴注入到发光层中，实现有机EL元件的驱动电压的进一步低电压化，以及基于低电压驱动的长寿命化。

