



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103503190 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201380001017. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 14

H01L 51/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G09F 9/30 (2006. 01)

102944/2012 2012. 04. 27 JP

H01L 27/32 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/001738 2013. 03. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/161166 JA 2013. 10. 31

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 藤田浩史 冢本义朗 藤村慎也

大内晓

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 杨光军

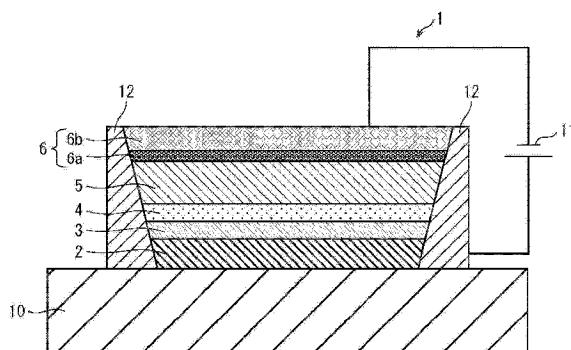
权利要求书1页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

有机EL元件和具备该元件的有机EL面板、有机EL发光装置、有机EL显示装置

(57) 摘要

一种有机EL元件(1),具备:阳极(2)和阴极(6);缓冲层(4);和设置于阳极(2)和缓冲层(4)之间,且包含能取得作为第1价数的+3以及作为第2价数的+2的Ni的氧化物NiO的空穴注入层(3)。在此,Ni³⁺的氧化物的导电性比Ni²⁺的氧化物的导电性大。另外,在空穴注入层(3)中,Ni³⁺的原子数相对于Ni²⁺的原子数之比为60%以上。



1. 一种有机 EL 元件,其具备:

阳极和阴极;

设置于所述阳极和所述阴极之间,且包含有机材料的有机功能层;和

设置于所述阳极和所述有机功能层之间,且包含能取得第 1 价数以及第 2 价数的过渡金属的氧化物的金属氧化物层,

所述过渡金属为所述第 1 价数时的该过渡金属的氧化物的导电性,比所述过渡金属为所述第 2 价数时的该过渡金属的氧化物的导电性大,

在所述金属氧化物层中,所述第 1 价数的所述过渡金属的原子数相对于所述第 2 价数的所述过渡金属的原子数之比为 60% 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,所述过渡金属是 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 中的任一种。

3. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,所述过渡金属是 Ni,所述第 1 价数为 +3,所述第 2 价数为 +2。

4. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,在所述金属氧化物层中,所述第 1 价数的所述过渡金属的原子数相对于所述第 2 价数的所述过渡金属的原子数之比为 79.1% 以上。

5. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,所述有机功能层包含胺类化合物。

6. 根据权利要求 1 所述的有机 EL 元件,所述有机功能层是下述层中的任一种:通过从所述阳极介由所述金属氧化物层注入的空穴和从所述阴极注入的电子再结合而发光的发光层;设置于所述金属氧化物层和所述阴极之间,将从该金属氧化物层注入的空穴输送到该阴极侧的空穴输送层;设置于所述阳极和所述金属氧化物层之间,抑制从所述阴极注入的电子进入到所述阳极的缓冲层。

7. 一种有机 EL 面板,具备多个权利要求 1 所述的有机 EL 元件。

8. 一种有机 EL 发光装置,具备权利要求 1 所述的有机 EL 元件。

9. 一种有机 EL 显示装置,具备权利要求 1 所述的有机 EL 元件。

有机 EL 元件和具备该元件的有机 EL 面板、有机 EL 发光装置、有机 EL 显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件(以下称为「有机 EL 元件」)的构造,特别是涉及在空穴注入层中提高空穴注入效率的技术、以及具备该有机 EL 元件的有机 EL 面板、有机 EL 发光装置、有机 EL 显示装置。

背景技术

[0002] 近年,使用有机半导体的各种功能元件的研究开发在进展,作为代表性的功能元件,可列举有机 EL 元件。有机 EL 元件是电流驱动型的发光元件,具有在由阳极和阴极构成的电极对之间设有包含由有机材料构成的发光层的功能层的构成。而且,有机 EL 元件,是在电极对间施加电压,使从阳极注入到功能层的空穴和从阴极注入到功能层的电子再结合,利用由此发生的电致发光现象来发光。这样,有机 EL 元件,由于进行自发光因此视认性高,并且由于是完全固体元件因此耐冲击性优异,因此作为各种有机 EL 显示面板以及有机 EL 显示装置中的发光元件或光源的利用受到关注。

[0003] 为了提高有机 EL 元件的发光效率,从电极对向功能层高效率地注入载流子(空穴以及电子)很重要。通常,要高效率地注入载流子,在各电极和功能层之间设置用于降低载流子注入时的能量势垒的注入层较有效。于是,设置于功能层和阴极之间的电子注入层中,例如,使用由金属配位化合物、噻二唑等形成的有机物层、由钡等金属、氟化钠等的离子键形成的结晶层。另外,设置于功能层和阳极之间的空穴注入层中,例如,使用由酞菁铜、PEDOT(导电性高分子)等形成的有机物层、由氧化钨(WO_x)、氧化镍(NiO_x)等形成的金属氧化物层。(专利文献 1、非专利文献 1)。其中,使用了 NiO_x 等的包含过渡金属原子的金属氧化物层作为空穴注入层的有机 EL 元件,曾有过空穴注入效率得到提高以及元件寿命得到改善的报告(专利文献 2、非专利文献 2)。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:特开 2011-044445 号公报

[0007] 专利文献 2:特开平 9-260063 号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献 1:Jens Meyer et al., Advanced materials 20, 3839-3843 (2008)。

[0010] 非专利文献 2:I-Min Chan et al., Applied Physics Letters 81, 1899 (2002)。

发明内容

[0011] 对于上述以往的有机 EL 元件,为了使有机 EL 元件以更高辉度发光,迫切希望使空穴注入效率进一步提高。

[0012] 本发明是鉴于上述情况而作的,其目的是提供进一步提高了空穴注入效率的有机 EL 元件。

[0013] 为了达到上述目的,本发明的一个方式涉及的有机 EL 元件,其特征在于,具备:阳极和阴极;设置于上述阳极和上述阴极之间,且包含有机材料的有机功能层;和设置于上述阳极和上述有机功能层之间,且包含能取得第 1 价数以及第 2 价数的过渡金属的氧化物的金属氧化物层,上述过渡金属为上述第 1 价数时的该过渡金属的氧化物的导电性,比上述过渡金属为上述第 2 价数时的该过渡金属的氧化物的导电性大,在上述金属氧化物层中,上述第 1 价数的过渡金属的原子数相对于上述第 2 价数的过渡金属的原子数的比为 60% 以上。

[0014] 本发明的一个方式涉及的有机 EL 元件,能够进一步提高空穴注入效率。

附图说明

[0015] 图 1 是表示实施方式涉及的有机 EL 元件 1 的构成的模式剖面图。

[0016] 图 2 是表示空穴单载流子元件的构成的模式剖面图。

[0017] 图 3 是表示空穴单载流子元件的施加电压和电流密度的关系曲线的器件特性图。

[0018] 图 4 是用于说明阳极与空穴注入层的界面的肖特基势垒的图。

[0019] 图 5 是表示 NiO_x 膜表面的 XPS 测定所得到的归属于 $\text{O}1s$ 的光谱和峰拟合所得到的解析结果的图。

[0020] 图 6 是表示 NiO_x 膜表面的 XPS 测定所得到的归属于 $\text{O}1s$ 的光谱的图。

[0021] 图 7 是表示 NiO_x 膜表面的价电子带附近的 XPS 光谱的图。

[0022] 图 8 是表示 NiO_x 膜表面的价电子带附近的 XPS 光谱的图。

[0023] 图 9 是表示空穴单载流子元件的驱动电压与 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的关系的图。

[0024] 图 10 是具备图 1 所示的有机 EL 面板的有机 EL 显示装置的外观图。

具体实施方式

[0025] [得到本发明的一个方式的经过]

[0026] 以下在具体说明本发明的方式之前,对得到本发明的方式的经过进行说明。

[0027] 近年,具备有机 EL 元件的各种显示装置和光源被广泛利用,希望使有机 EL 元件以更高辉度发光这一需求在进一步高涨。对此,本发明人希望通过使从由阴极以及阳极构成的电极对向有机功能层注入的载流子增大来回应该需求。另外,本发明人对于由电极对向有机功能层注入的载流子的增大方法之中、从由金属构成的阳极介由空穴注入层注入到有机功能层的空穴的注入效率的提高进行了研究。

[0028] 一般地,由阳极介由空穴注入层向有机功能层注入空穴时,从阳极的费米能级经由空穴注入层中的价电子带之中的最浅的能级(以下称为「价电子带上端」)注入到相邻的有机功能层。再者,空穴注入层的价电子带包含例如过渡金属原子 M 的主要 3d 轨道成分和氧原子的 2p 轨道成分。在此,当使由金属构成的阳极和由金属氧化物构成的空穴注入层接合时,在该接合界面会形成比较大的肖特基势垒。

[0029] 可是,要使有机 EL 元件的空穴注入效率提高,需要从阳极向有机功能层注入较多的空穴,为此,需要较多的空穴越过肖特基势垒。要使空穴从阳极越过该肖特基势垒注入到空穴注入层,需要对有机 EL 元件施加电压。并且,该施加电压根据肖特基势垒的大小确定。

[0030] 本发明人发现:如果使用包含价数不同的过渡金属的氧化物的空穴注入层,则根

据价数的不同,过渡金属的氧化物的导电性发生变化,阳极与空穴注入层的界面的肖特基势垒的大小就会发生变化。由此究明了:如果调整空穴注入层中所含的过渡金属的各价数的原子数之比,使得构成空穴注入层的过渡金属的氧化物的导电性变大,则能够进一步提高空穴注入效率。本发明的方式是通过这样的过程得到的。

[0031] 以下说明本发明的实施方式的有机 EL 元件,接着叙述本发明的各性能确认实验的结果和考察。再者,各图中的构件尺寸与实际的不同。

[0032] [实施的一个方式的概要]

[0033] 作为本发明的一个方式的有机 EL 元件,其特征在于,具备:阳极和阴极;设置于上述阳极和上述阴极之间,且包含有机材料的有机功能层;和设置于上述阳极和上述有机功能层之间,且包含能取得第 1 价数以及第 2 价数的过渡金属的氧化物的金属氧化物层,上述过渡金属为上述第 1 价数时的该过渡金属的氧化物的导电性,比上述过渡金属为上述第 2 价数时的该过渡金属的氧化物的导电性大,在上述金属氧化物层中,上述第 1 价数的过渡金属的原子数相对于上述第 2 价数的过渡金属的原子数的比为 60% 以上。

[0034] 由此,能够进一步提高有机 EL 元件的空穴注入效率。

[0035] [实施方式]

[0036] <实施方式 1 >

[0037] 1. 构成

[0038] (有机 EL 元件)

[0039] 以下参照附图来详细说明本发明的实施方式。在此,本发明中的有机功能层,是指:通过从阳极介由金属氧化物层注入的空穴和从阴极注入的电子再结合(复合)而发光的发光层,设置于金属氧化物层和发光层之间、将从金属氧化物层注入的空穴输送到发光层的空穴输送层,设置于阳极和发光层之间、抑制从阴极注入的电子进入到阳极的缓冲层等的任一种,或将这些层之中的 2 层以上组合了的层,或者包含所有这些层的层。在本实施方式中,作为有机功能层,说明包含缓冲层以及发光层的例子。

[0040] 有机 EL 元件,例如,是采用湿法工艺涂布有机功能层而制造的涂布型。另外,有机 EL 元件具有下述构成,即具备:阳极以及阴极;设置于阳极和阴极之间的包含有机材料的有机功能层;设置于阳极和有机功能层之间的空穴注入层。在阳极以及阴极上连接有直流电源,从而从外部向有机 EL 元件供电。

[0041] 图 1 是表示本实施方式涉及的有机 EL 元件 1 的构成的模式剖面图。

[0042] 具体地讲,如图 1 所示,有机 EL 元件 1 是在基板 10 的单侧主面上按顺序层叠阳极 2、空穴注入层 3、缓冲层 4、发光层 5、阴极 6 而构成的。如上所述,在阳极 2 以及阴极 6 上连接有直流电源 11。以下对各层进行详细说明。

[0043] (基板 10)

[0044] 基板 10 是成为有机 EL 元件 1 的基材的部分。在基板 10 的表面,虽没有图示,但形成有用于驱动有机 EL 元件 1 的 TFT(薄膜晶体管)。另外,基板 10 由无碱玻璃构成。但基板 10 的材料不限于此,例如,能够使用钠玻璃、无荧光玻璃、磷酸系玻璃、硼酸系玻璃、石英、丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、聚碳酸酯系树脂、环氧系树脂、聚乙烯、聚酯、硅系树脂、或氧化铝等的绝缘性材料的任一种。

[0045] (阳极 2)

[0046] 阳极 2 形成于基板 1 中的 TFT 的上方。阳极 2 由 ITO (氧化铟锡) 构成。另外, 阳极 2 的厚度为 50nm。

[0047] (空穴注入层 3)

[0048] 空穴注入层 3 设置于阳极 2 和缓冲层 4 之间, 包含能取得作为第 1 价数的 +3 以及作为第 2 价数的 +2 的过渡金属 Ni 的氧化物 NiO_x 。Ni 的价数为 +3 时 (以下将该 Ni 称为 Ni^{3+}) 的 NiO_x 的导电性, 比 Ni 的价数为 +2 时 (以下将该 Ni 称为 Ni^{2+}) 的 NiO_x 的导电性大。另外, 在空穴注入层 3 中, Ni^{3+} 的原子数相对于 Ni^{2+} 的原子数之比为 60% 以上。

[0049] 在构成空穴注入层 3 的 NiO_x 的组成式中, x 是大致在 $0.5 < x < 2$ 的范围的实数。空穴注入层 3 优选尽量仅由 NiO_x 构成, 但也可以在通常水平可混入的程度包含微量的杂质。空穴注入层 3 的厚度为 10nm。再者, 空穴注入层 3 为了成为上述构成而在规定的成膜条件下形成。关于该规定的成膜条件的详细情况, 在「空穴注入层 3 的成膜条件」这一项中详细说明。

[0050] (缓冲层 4)

[0051] 缓冲层 4 包含作为胺类化合物的 TFB (poly (9, 9-di-n-octylfluorene-alt-(1, 4-phenylene-((4-sec-butylphenyl)imino)-1, 4-phenylene))). 通过由胺类化合物构成缓冲层 4, 能够将从空穴注入层 3 传导过来的空穴高效率地注入到在缓冲层 4 的上层所形成的功能层中。这是由于在胺类化合物中以氮原子的非共电子对为中心, 分布着 HOMO 的电子密度的缘故。由此, 分布着该 HOMO 的电子密度的部分, 成为缓冲层 4 中的空穴的注入位置。因此, 通过由胺类化合物构成缓冲层 4, 能够在缓冲层 4 侧形成空穴的注入位置。由此, 能够将从空穴注入层 3 传导过来的空穴效率好地注入到功能层中。缓冲层 4 的厚度为例如 20nm。

[0052] (发光层 5)

[0053] 发光层 5 由作为有机高分子的 F8BT (poly (9, 9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)) 构成。但是, 发光层 5 的材料不限于 F8BT, 可以使用公知的有机材料。发光层 5 的材料, 例如, 能够使用日本特开平 5 - 163488 号公报中所记载的类噻星 (oxinoid) 化合物、茈化合物、香豆素化合物、氮杂香豆素化合物、噻唑化合物、噻二唑化合物、紫环酮 (perinone) 化合物、吡咯并吡咯化合物、茈化合物、蒽化合物、茆化合物、荧蒽化合物、并四苯化合物、茈化合物、晕苯化合物、喹诺酮化合物及氮杂喹诺酮化合物、吡唑啉衍生物及吡唑啉酮衍生物、若丹明化合物、蒽 (chrysene) 化合物、茈化合物、环戊二烯化合物、茈化合物、二苯基苯醌化合物、苯乙烯基化合物、丁二烯化合物、双氰亚甲基吡喃化合物、双氰亚甲基噻喃化合物、荧光素化合物、吡喃酮化合物、噻喃酮化合物、硒吡喃酮化合物、碲吡喃酮化合物、芳香族坎利酮化合物、低聚亚苯基化合物、噻吨化合物、花青苷化合物、吡啶化合物、8-羟基喹啉化合物的金属配位化合物、2-联吡啶化合物的金属配位化合物、席夫碱 (Schiff's base) 与 III 族化合物的配位化合物、8-羟基喹啉 (噻星) 金属配位化合物、稀土类配位化合物等的荧光物质等。发光层 5 的厚度为例如 70nm。

[0054] (阴极 6)

[0055] 阴极 6, 例如由厚度 5nm 的氟化钠层 6a 和厚度 100nm 的铝层 6b 构成。但是, 不限于此, 阴极 6 也可以由一层的金属膜构成。

[0056] (隔壁层 12)

[0057] 隔壁层 12 由感光性抗蚀剂材料、例如丙烯酸系树脂构成。但是,不限于此,作为隔壁层 12 的材料,能够使用聚酰亚胺系树脂、酚醛清漆型酚树脂等的具有绝缘性的有机材料。

[0058] 2. 有机 EL 元件 1 的制造方法的概略

[0059] 接着,例示有机 EL 元件 1 整体的制造方法。

[0060] 首先,将基板 10 载置于溅射成膜装置的室内。然后,在室内采用规定的溅射气体通过以 ITO 膜为靶的反应性溅射在基板 10 上成膜由 ITO 构成的阳极 2。

[0061] 接着,在阳极 2 上成膜空穴注入层 3。作为成膜方法,优选采用高纯度的组成下的成膜容易的方法、例如溅射法来成膜。

[0062] 在采用溅射法的情况下,使用氩气作为溅射气体,使用氧气作为反应性气体,进行以 NiO 烧结体或金属 Ni 为靶的反应性溅射。具体而言,在导入了氩气以及氧气的室内,通过施加高电压使氩离子化,使该氩离子冲撞靶。通过氩离子对靶的冲撞而从靶释放出的 Ni 或 NiO_x 粒子与氧气反应,成为被调制了膜质的 NiO_x。由此,在阳极 2 上成膜由 NiO_x 构成的空穴注入层 3。

[0063] 接着,在空穴注入层 3 的表面,采用例如旋涂法或喷墨法的湿法工艺滴下包含胺类化合物和溶剂的墨,使溶剂挥发而将其除去。由此,在空穴注入层 3 上形成缓冲层 4。

[0064] 进而,在缓冲层 4 的表面,采用同样的方法滴下包含有机发光材料和溶剂的墨,使溶剂挥发而将其除去。由此,在缓冲层 4 上形成发光层 5。

[0065] 再者,缓冲层 4 以及发光层 5 的形成方法不限于旋涂法和喷墨法。例如,也可以采用照相凹版印刷法、分墨法、喷涂法、凹版印刷、凸版印刷等公知方法来滴下以及涂布墨。

[0066] 最后,在发光层 5 的表面采用真空蒸镀法成膜氟化钠层 6a、铝层 6b。由此,在发光层 5 上形成阴极 6。

[0067] 再者,虽在图 1 中没有图示,但为了抑制在有机 EL 元件 1 完成后电极对各种有机功能层暴露于大气中,可以在阴极 6 的表面进一步设置封止层。具体而言,只要设置由例如 SiN (氮化硅)、SiON (氮氧化硅) 等构成的封止(密封)层使得将有机 EL 元件 1 封止于内部即可。另外,也可以设置将有机 EL 元件 1 整体在空间上与外部隔离的封止罐来替代封止层。具体而言,只要设置由例如与基板 10 同样的材料构成的封止罐,并在密闭空间内部设置吸附水分等的吸气剂(getter)即可。

[0068] 经过以上的工序,从而完成有机 EL 元件 1。

[0069] 3. 空穴注入层 3 的成膜条件

[0070] (概要)

[0071] 首先,对空穴注入层 3 的成膜条件的概要进行叙述。在本实施方式中,将构成空穴注入层 3 的 NiO_x 在规定的成膜条件下成膜。由此,在空穴注入层 3 中,Ni³⁺ 的原子数相对于 Ni²⁺ 的原子数之比达到 60% 以上。

[0072] 作为具体的空穴注入层 3 的成膜方法,只要使靶为 NiO,采用利用 RF (Radio Frequency) 磁控溅射装置的溅射法即可。另外,该溅射时,对基板温度不进行控制,室内气体由氩气或氩气、与氧气的混合气体构成。

[0073] 根据该成膜方法,室内的总压在大于 2.0Pa 的范围越大,投入功率密度在小于

4. $93\text{W}/\text{cm}^2$ 的范围越小,则当驱动完成的有机 EL 元件时,空穴注入效率越高。对此,以下进行详细说明。

[0074] (使用空穴单载流子元件的实验)

[0075] 为了确认上述成膜条件的有效性,进行了从阳极 2 向空穴注入层 3 的空穴注入效率的成膜条件依赖性的评价。作为评价器件,制作了图 2 所示的空穴单载流子元件(Hole Only Device:HOD)1B。

[0076] 如图 2 所示,空穴单载流子元件 1B,是将图 1 的有机 EL 元件 1 中的阴极 6 替换成由金构成的阴极 9 的元件。具体而言,形成为下述结构:在基板 10 上,依次层叠了厚度 50nm 的由 ITO 薄膜构成的阳极 2、厚度 10nm 的由 NiO_x 构成的空穴注入层 3、厚度 20nm 的由 TFB 构成的缓冲层 4、厚度 70nm 的由 F8BT 构成的发光层 5、厚度 100nm 的由金构成的阴极 9。另外,在空穴单载流子元件 1B 的制造工序中,空穴注入层 3 是采用使用 RF 磁控溅射装置的溅射法成膜、或在高真空槽室中采用电子束蒸镀法成膜。

[0077] 在此,在实际工作的有机 EL 元件 1 中,形成电流的载流子是空穴以及电子这两者。因此,在有机 EL 元件 1 的电特性上,除了空穴电流以外,还反映着电子电流。但是,在空穴单载流子元件 1B 中,由于阴极由金构成,来自阴极的电子的注入受阻,所以形成电流的载流子大致仅为空穴。因此,如果使用空穴单载流子元件 1B,则载流子可视为仅为空穴,因此能够进行空穴注入效率的评价。

[0078] (空穴注入层的成膜条件)

[0079] 表 1 是表示空穴注入层 3 的成膜条件的表。成膜条件 A、B、C 下的成膜方法为溅射法,成膜条件 D 下的成膜方法为电子束蒸镀法。

[0080] 表 1

[0081]

	成膜方法	总压 (Pa)	氧分压 (%)	投入功率密度 (W/cm^2)
成膜条件 A	溅射	8.0	50	2.47
成膜条件 B	溅射	8.0	0	2.47
成膜条件 C	溅射	2.0	0	4.93
成膜条件 D	电子束蒸镀	-	-	-

[0082] 在成膜条件 A、B、C 下的溅射法中,由氩气和氧气的至少任一种构成室内气体,作为靶使用了 NiO 烧结体。对基板温度不进行控制,总压用各气体的流量来调节。另一方面,在成膜条件 D 下的电子束蒸镀法中,蒸镀源使用 NiO 烧结体平板(tablet),在真空度 $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 左右的高真空中以约 0.1 埃/秒的蒸镀速率来成膜。

[0083] 以下,表 1 所示之中,将在成膜条件 A 下成膜空穴注入层的空穴单载流子元件 1B 称为 HOD-A,将在成膜条件 B 下成膜空穴注入层的空穴单载流子元件 1B 称为 HOD-B,将在成膜条件 C 下成膜空穴注入层的空穴单载流子元件 1B 称为 HOD-C,将在成膜条件 D 下成膜空穴注入层的空穴单载流子元件 1B 称为 HOD-D。

[0084] (空穴单载流子元件的空穴注入效率的评价的概要)

[0085] 为了评价空穴单载流子元件的空穴注入效率,进行了以下的实验。该实验是将在各成膜条件 A ~ D 下制作的各空穴单载流子元件连接于直流电源 11 来进行的。使此时施加于空穴单载流子元件的电压变化,将测定到的电流值换算成元件的每单位面积的值即电流密度,制成了施加电压与电流密度的关系曲线。

[0086] 但是,可以认为,对有机 EL 元件的驱动电压依赖于空穴注入层中的空穴注入效率。这是由于各空穴单载流子元件的制造方法只有空穴注入层 3 的成膜条件不同,其他的各层的制造方法相同的缘故。因此,可以认为除了空穴注入层 3 之外的、相邻的 2 个层的界面处的空穴注入的能量势垒为一定。

[0087] 另外,包括在该实验中使用的空穴单载流子元件在内的任意成膜条件下的空穴单载流子元件,在空穴注入层 3 与缓冲层 4 界面都能级连续,在该界面几乎不形成能量势垒,这已通过和本实验不同的实验而得到确认。该界面的能级连续,是由于构成空穴注入层 3 的 NiO_x 的价电子带上端较多地含有处于部分占有状态的 $\text{Ni}3d$ 成分而产生。这样,可以认为由于在该界面能级连续因此空穴注入效率非常高。因此可以说,空穴注入层 3 的由成膜条件所致的空穴注入效率的不同,强有力地反映了从阳极 2 向空穴注入层 3 的空穴注入效率。

[0088] 图 3 是表示各空穴单载流子元件的施加电压和电流密度的关系曲线的器件特性图。在图 3 中,纵轴为电流密度(mA/cm^2),横轴为施加电压(V)。另外,在图 3 中,可看到下述倾向:按成膜条件 D、C、B、A 的顺序,施加相同电压时的电流密度变大。

[0089] 表 2 是表示由该实验得到的 HOD-A ~ HOD-D 的各样品的驱动电压值的表。在此,将有机 EL 元件 1 的驱动电压作为“用于实现作为实用的具体值的电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的对有机 EL 元件的施加电压”。

[0090] 表 2

[0091]

	驱动电压(V)
HOD-A	16.9
HOD-B	17.7
HOD-C	20.4
HOD-D	23.4

[0092] 如表 2 所示,HOD-A、HOD-B、HOD-C、HOD-D 的驱动电压分别为 16.9V、17.7V、20.4V、23.4V。即,可观察到能够以成膜条件 D、C、B、A 的顺序降低驱动电压的倾向。驱动电压能够降低是因为空穴单载流子元件的空穴注入效率提高,因此即使是小的驱动电压也能够实现所希望的电流密度。这样,HOD-A、HOD-B,相比于 HOD-C、HOD-D,空穴注入效率提高了。

[0093] 4. 空穴注入层的价电子带上端的深度的研究

[0094] (与成膜条件的变化相伴的空穴注入效率提高的机理)

[0095] 认为在空穴单载流子元件 1B 中,对空穴注入效率给予上述那样的影响的是空穴注入层的成膜条件的变化。以下就随着该成膜条件的变化而使空穴注入效率提高的机理进行详细考察。

[0096] 图4是用于说明阳极2与空穴注入层3的界面的肖特基势垒的图。图4的左侧的图以及右侧的图,分别表示阳极2与空穴注入层3接合前以及接合后。另外,将ITO的费米能级记为 E_x ,将空穴注入层的传导带下端、费米能级、价电子带上端分别记为 C_b 、 E_f 、 V_b 。

[0097] 在空穴单载流子元件1B中,构成空穴注入层3的 NiO_x ,与由ITO构成的阳极2接合。伴随着该接合,在ITO与 NiO_x 的界面授受电荷,如图4所示,在该界面产生肖特基势垒 E_s 。在此,为了空穴从ITO的费米能级 E_x 越过肖特基势垒 E_s 向 NiO_x 的价电子带上端 V_b 移动,需要如上述那样对有机EL元件1施加电压。

[0098] 在此, NiO_x 的价电子带上端 V_b 越浅,则肖特基势垒 E_s 越小。另外,肖特基势垒 E_s 越小,则即使是对有机EL元件施加了相同电压的情况,也有越多的空穴能够越过肖特基势垒 E_s 。即, NiO_x 的价电子带上端 V_b 越浅,则肖特基势垒 E_s 越小,因此能够进一步提高空穴注入效率。

[0099] 然而,构成空穴注入层3的 NiO_x 中所含的Ni,大部分由 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 构成。并且,可以认为在空穴注入层3中,原子数比 Ni^{3+}/Ni^{2+} 根据成膜条件而不同。在此, Ni^{3+} 原子,相对于周围的 Ni^{2+} 原子,电荷大了+1。因此,若使 Ni^{3+}/Ni^{2+} 增大,则能够实效性地使掺杂到空穴注入层3中的空穴增大。因此,若使 Ni^{3+}/Ni^{2+} 增大,则 NiO_x 的价电子带的上端 V_b 向浅的方向移位。(NiO_x 的XPS测定)

[0100] 为了确认上述的 Ni^{3+}/Ni^{2+} 的增大使价电子带上端向浅的方向移位的效果,对在成膜条件A~D向制成的 NiO_x 膜进行了X射线光电子分光(XPS)测定实验。

[0101] (XPS测定条件)

[0102] 使用设备:X射线光电子分光装置PHI5000VersaProbe(アルバック・ファイ公司制)

[0103] 光源:Al K α 线

[0104] 光电子出射角:基板法线方向

[0105] 测定点间隔:0.1eV

[0106] (具体的测定方法)

[0107] 首先,在表1所示的成膜条件A~D下制作了XPS测定用的样品。具体而言,通过在成膜于玻璃板上的ITO导电性基板上,在成膜条件A~D下成膜厚度10nm的空穴注入层3,作为XPS测定用的样品。(下面,将在成膜条件A~D下制作的XPS测定用样品分别称为样品A、样品B、样品C、样品D。),接着,对样品A~D的各空穴注入层3的表面进行了XPS测定。

[0108] (O1s光谱的峰归属)

[0109] 首先,研究了空穴注入层3中的Ni的原子数比 Ni^{3+}/Ni^{2+} 。原子数比 Ni^{3+}/Ni^{2+} 的研究,是通过将解析O1s光谱得到的峰分成与 Ni^{2+} 原子配位的O原子的O1s能级、与 Ni^{3+} 原子配位的O原子的O1s能级来进行的。以下对此详细说明。

[0110] 图5是表示 NiO_x 膜表面的XPS测定所得到的归属于O1s的光谱和峰拟合解析结果的图。

[0111] 图5(a)表示样品A的O原子的O1s能级的光谱。

[0112] 在图5中,横轴表示结合能,相当于以X射线为基准时的在各能级存在的光电子的能量,将左方向作为正的方向。即,横轴上所示的结合能,是将所使用的X射线即AlK α 线

的能量(1486.6eV)作为零时的、在各能级存在的光电子的能量。另外,在图5中,纵轴表示光电子强度,相当于所观测到的光电子的个数的相对值。

[0113] 如图5(a)所示,第1峰在结合能529eV附近被观测到,第2峰在相比于第1峰较高的结合能侧观测到。第1峰以及第2峰,从图的右方朝左方,归属为分别以与 Ni^{2+} 原子配位的O原子的O1s能级、与 Ni^{3+} 原子配位的O原子的O1s能级为来源的峰。

[0114] (O1s光谱的峰拟合解析)

[0115] 在此,构成O1s的光谱的这些峰的面积比,反映了测定范围内的Ni原子中的 Ni^{3+} 、 Ni^{2+} 的存在比率(原子数比 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$)。因此,为了将这些峰的面积比定量来研究原子数比 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$,首先,对于归属为 Ni^{2+} 的峰,如以下那样进行了峰拟合解析。具体而言,使用光电子分光解析用软件「PHI Multipak」进行了峰拟合解析。

[0116] 首先,在O1s光谱的结合能525eV至535eV的范围,采用Shirley法减去背景(background)。然后,将在结合能528eV至530eV之间最大的光电子强度值作为1,将结合能为525eV时的光电子强度值作为0,来将纵轴的光电子强度标准化。再者,以下,图5、图6中的光电子强度,只要没有特别说明,是指该标准化了的值。

[0117] 接着,将归属于与 Ni^{2+} 原子配位的O原子的成分(以下称为 Ni^{2+} 成分)的拟合函数的峰顶的结合能,作为在O1s的光谱的528eV至530eV之间光电子强度值最大的结合能,将峰顶的强度作为1。另外,将在比 Ni^{2+} 成分的峰顶低的结合能侧标准化光电子强度为0.5的结合能与 Ni^{2+} 成分的峰顶的结合能之差,作为 Ni^{2+} 成分的拟合函数的半值半宽。拟合函数使用Gaussian函数与Lorentzian函数的混合函数,Gaussian函数在函数整体中所占的混合比固定为85%,得到了如图5(b)所示的 Ni^{2+} 成分的拟合函数。

[0118] 进而,将从结合能525eV至535eV的光电子强度的总面积减去在上述 Ni^{2+} 成分的拟合中使用的函数的面积所得的面积,如图5(c)所示作为 Ni^{3+} 成分的面积。

[0119] 与样品A同样地,对样品B、C、D也进行了上述的 NiO_x 膜表面的XPS测定以及O1s的光谱的峰拟合解析。

[0120] 图6是表示 NiO_x 膜表面的XPS测定所得到的归属于O1s的光谱的图。将由此得到的样品A~D的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 值示于表3。

[0121] 表3

[0122]

	$\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (%)
成膜条件A	105.9
成膜条件B	79.1
成膜条件C	55.2
成膜条件D	6.2

[0123] 如表3所示,关于 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$,样品A最大,接下来,样品B、样品C依次减少,样品D最小。因此在成膜条件A~C下,可以说有下述倾向:总压越大,进而,室内的总压在大于2.0Pa的范围越大,投入功率密度在小于 $4.93\text{W}/\text{cm}^2$ 的范围越小,则 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 越增大。

[0124] (NiO_x 的价电子带上端的光谱的解析)

[0125] 接着,为了研究构成空穴注入层的 NiO_x 的价电子带上端的深度,解析了 NiO_x 的价电子带上端的光谱。

[0126] 图 7 是表示样品 A 中的 NiO_x 的价电子带附近的 XPS 光谱的图。从图 7 能够读取 NiO_x 的价电子带上端的结合能,读取 NiO_x 的价电子带上端的深度。以下对此详细说明。

[0127] 一般地,在 NiO_x 所呈现的 XPS 光谱中,最大且陡峭的上升是唯一确定的。将通过该上升的拐点的切线设为(a),将在低结合能侧该上升开始的更低结合能侧的背景线的辅助直线设为(b)。此时,若将切线(a)与辅助直线(b)的交点设为(c),则能够读取交点(c)而作为价电子带上端的结合能。

[0128] 图 8 是表示样品 A ~ D 中的 NiO_x 膜表面的价电子带附近的 XPS 光谱的图。通过上述的方法,以图 8 的光谱为基础,读取了样品 A ~ D 的价电子带上端的结合能。再者,在图 8 中,横轴所示的结合能,是将各样品中的 NiO_x 的费米能级作为基准(零)时的、在各能级存在的光电子的能量。

[0129] 表 4 是从图 8 读取的、样品 A ~ D 中的 NiO_x 膜的价电子带上端的结合能的值。

[0130] 表 4

[0131]

	价电子带上端的结合能(eV)
成膜条件 A	0.31
成膜条件 B	0.56
成膜条件 C	0.62
成膜条件 D	0.74

[0132] 关于价电子带上端的结合能,样品 A 最小,接下来,样品 B、样品 C 依次增大,样品 D 最大。

[0133] 由这些结果可知,当使 NiO_x 的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 增大时, NiO_x 的价电子带上端的结合能减少。在此, NiO_x 的价电子带上端的结合能减少表明 NiO_x 的价电子带上端变浅。因此可以认为,通过使 NiO_x 的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 增大, NiO_x 的价电子带上端变浅,能够使在阳极与空穴注入层的界面形成的肖特基势垒较小。其结果可以认为,能够进一步提高空穴单载流子元件 1B 的空穴注入效率。

[0134] 6. 效果

[0135] 以上叙述了关于空穴单载流子元件 1B 中的空穴注入层 3 的空穴注入效率的评价,空穴单载流子元件 1B,是除了阴极 9 以外与图 1 所示的实际工作的有机 EL 元件 1 相同的构成。因此,在有机 EL 元件 1 中,也可以认为从阳极 2 向空穴注入层 3 的空穴注入效率的成膜条件依赖性与空穴单载流子元件 1B 相同。因此可以认为,在有机 EL 元件 1 中,通过 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 增大,价电子带上端的结合能变小,能够进一步提高空穴注入效率。以下对于能够获得本发明的效果的范围进行叙述。

[0136] 图 9 是表示空穴单载流子元件 1B 的驱动电压和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的关系的图。在图 9 中,

横轴为空穴单载流子元件 1B 的驱动电压,纵轴为 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例。

[0137] 如图 9 所示, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 越大,则空穴单载流子元件 1B 的驱动电压越小。有机 EL 元件 1 的驱动电压,因该元件所具备的器件的构成而不同,但大致为 20V 左右。因此,可以认为如果能使有机 EL 元件的驱动电压为 20V 以下,则能够降低以往的驱动电压。因此,如果空穴注入层 3 中的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 为 60% 以上,则能够如图 9 所示降低驱动电压,因此能够提高空穴注入效率。另外,如果空穴注入层 3 中的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 为 79.1% 以上,则能够将驱动电压进一步降低为 17.7V 以下。其结果,由于能够进一步提高空穴注入效率所以是优选的。

[0138] 进而,通过上述的实验能够确认到,通过在达到成膜条件 A、B 的范围的成膜条件下进行成膜,能够降低驱动电压。这样,在有机 EL 元件 1 中,能够使阳极 2 和空穴注入层 3 之间的肖特基势垒较小,能够降低有机 EL 元件 1 的驱动电压。其结果,在驱动时施加于有机 EL 元件 1 的负荷得到减轻,因此也能够期待延长有机 EL 元件 1 的驱动寿命。

[0139] [变形例]

[0140] 本发明的一个方式涉及的有机 EL 元件,不限于单一地使用元件的结构。也能够通过将多个有机 EL 元件作为像素集成于基板上,来构成有机 EL 发光装置。这样的有机 EL 发光装置,可通过适当设定各元件中的各层的膜厚来实施,例如能够用作照明装置等。

[0141] 1. 有机 EL 元件的制造方法

[0142] 在通过喷墨法等的涂布工序形成与各像素对应的发光层的情况下,优选在空穴注入层上设置划分各像素的堤。通过设置堤,能够防止在涂布工序中由与各色对应的发光层材料构成的墨彼此相互混合。作为堤形成工序,例如有下述方法:在空穴注入层表面涂布由感光性的抗蚀剂材料构成的堤材料,预烘后,使用图案掩模进行感光,用显像液冲洗未固化的多余的堤材料,最后用纯水洗涤。本发明也能够应用于经过了这样的堤形成工序的由金属氧化物构成的空穴注入层。

[0143] 2. 有机 EL 元件的层结构

[0144] 本发明的一个方式涉及的有机 EL 元件,可以是所谓的底部发光(Bottom Emission)型的结构,还可以是所谓的顶部发光(Top Emission)型的结构。

[0145] 3. 空穴注入层的成膜条件

[0146] 在上述实施方式中,如表 1 所示,成膜条件 A、成膜条件 B、成膜条件 C 的投入功率的条件用投入功率密度表示。但是,在使用与在本实验中所用的 RF 磁控溅射装置不同的 RF 磁控溅射装置的情况下,可以根据靶背面的磁铁的尺寸而调节投入功率,使得投入功率密度达到上述条件。由此,能够与本发明同样地得到空穴注入效率优异的由 NiO_x 构成的空穴注入层 3。再者,关于总压、氧分压,不依赖于装置和靶尺寸以及靶磁铁尺寸。

[0147] 另外,在通过溅射法进行空穴注入层的成膜时,在配置于室温环境下的溅射装置中,没有特意地设定基板温度。因此,至少成膜前的基板温度为室温。但是,在成膜中,会有基板温度上升数十℃左右的可能性。

[0148] 再者,空穴注入层 3 的形成方法,不限于溅射法和蒸镀法,例如,也能够采用 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等公知的方法来成膜。

[0149] 4. 空穴注入层的材料

[0150] 在上述实施方式等中,由 NiO_x 构成了空穴注入层。但是,不限于此,也可以由 Ni 以外的过渡金属原子 M 的氧化物构成空穴注入层。作为 Ni 以外的过渡金属原子 M,可以考虑

能取得第 1 价数和第 2 价数的 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu 等。

[0151] 例如,如果过渡金属原子 M 为 Ni、Co,则可以认为通过使 M^{3+}/M^{2+} 增大,能够减小包含过渡金属 M 的氧化物膜 MO_x 的价电子带上端的结合能。另外,如果过渡金属原子 M 为 Cr,则可以认为通过使 Cr^{4+}/Cr^{3+} 增大,能够减小包含过渡金属 M 的氧化物膜 MO_x 的价电子带上端的结合能。

[0152] 5. 有机 EL 元件的应用例

[0153] 本发明的一个方式涉及的有机 EL 元件,能够应用于图 10 所示的有机 EL 面板 100 中。另外,本发明的一个方式涉及的有机 EL 元件,也能够应用于有机 EL 发光装置以及有机 EL 显示装置中。通过应用于有机 EL 面板、有机 EL 发光装置以及有机 EL 显示装置中,能够确保这些装置的驱动电压较低,并且能够实现发光特性优异的装置。

[0154] 关于有机 EL 面板,既可以配置 1 个有机 EL 元件,也可以配置多个与以相同色发光的红色、绿色、蓝色的各像素对应的有机 EL 元件,也可以配置多个相同色的有机 EL 元件。有机 EL 发光装置,能够利用于例如照明装置等中。有机 EL 显示装置能够利用于例如有机 EL 显示器等中。

[0155] 产业上的利用可能性

[0156] 本发明的有机 EL 元件,能够合适地利用于例如家庭用或公共设施、或者办公用的各种显示装置、电视装置、便携型电子设备用显示器等中所使用的有机 EL 装置中。

[0157] 附图标记说明

[0158] 1 有机 EL 元件

[0159] 1A 空穴单载流子元件

[0160] 2 阳极

[0161] 3 空穴注入层

[0162] 4 缓冲层(功能层)

[0163] 5 发光层(功能层)

[0164] 6 阴极

[0165] 6a 氟化钠层

[0166] 6b 铝层

[0167] 9 阴极(金层)

[0168] 10 基板

[0169] 11 直流电源

[0170] 12 隔壁层

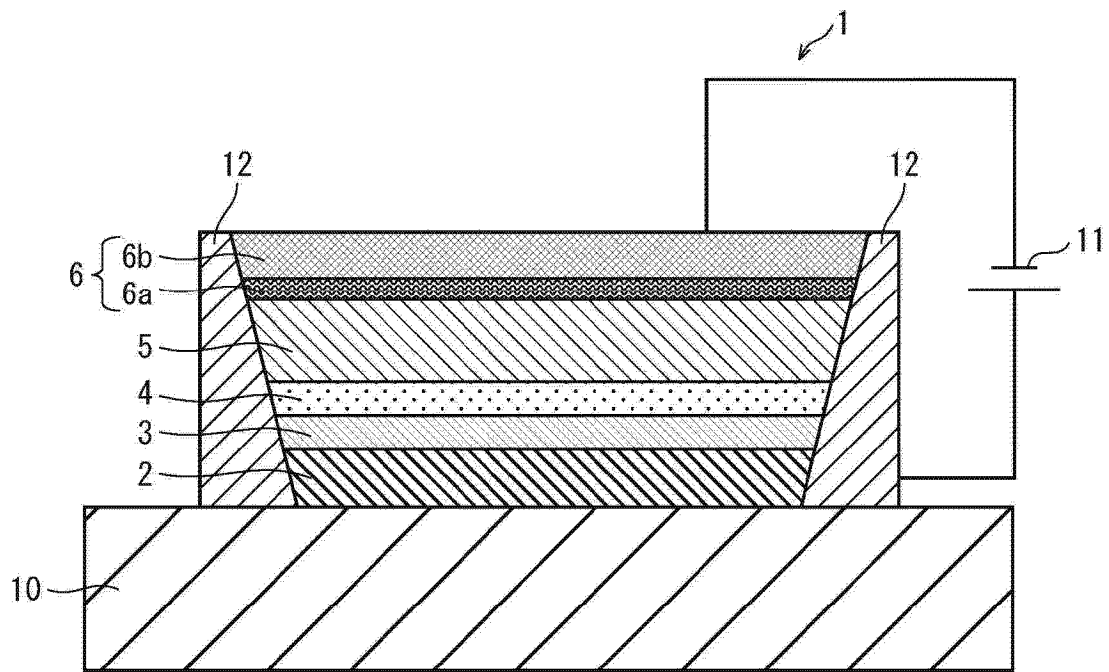


图 1

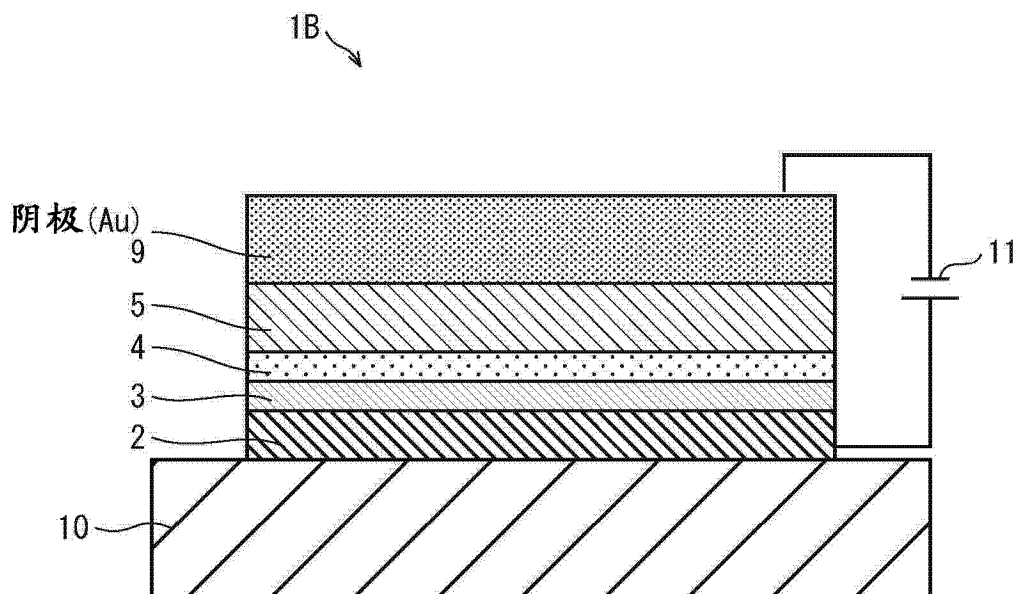


图 2

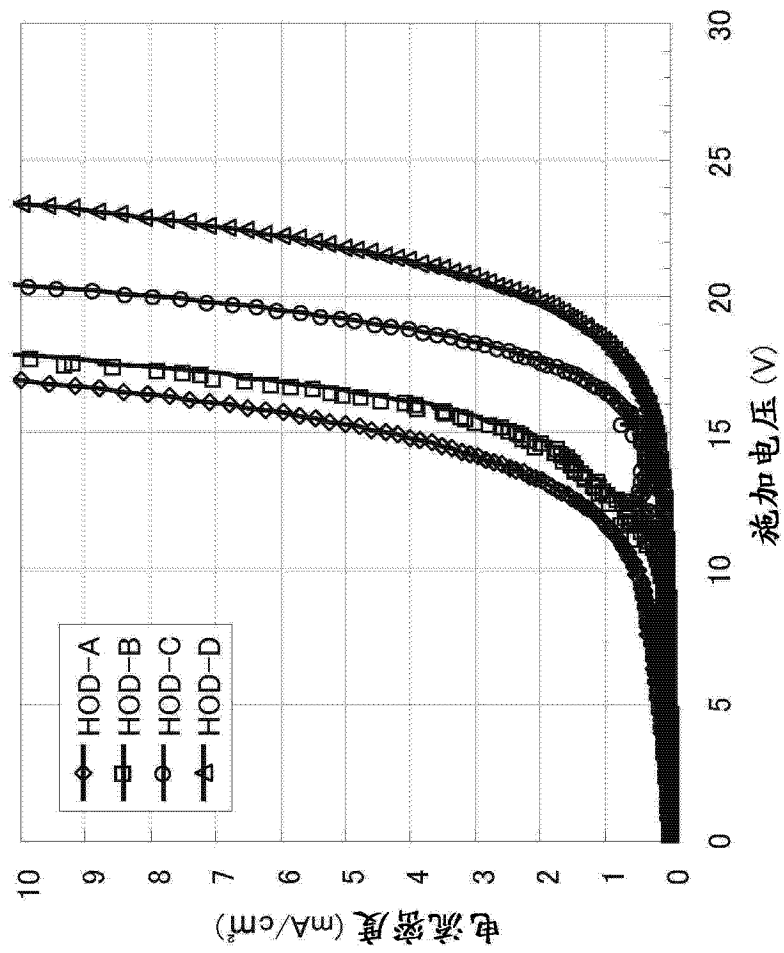


图 3

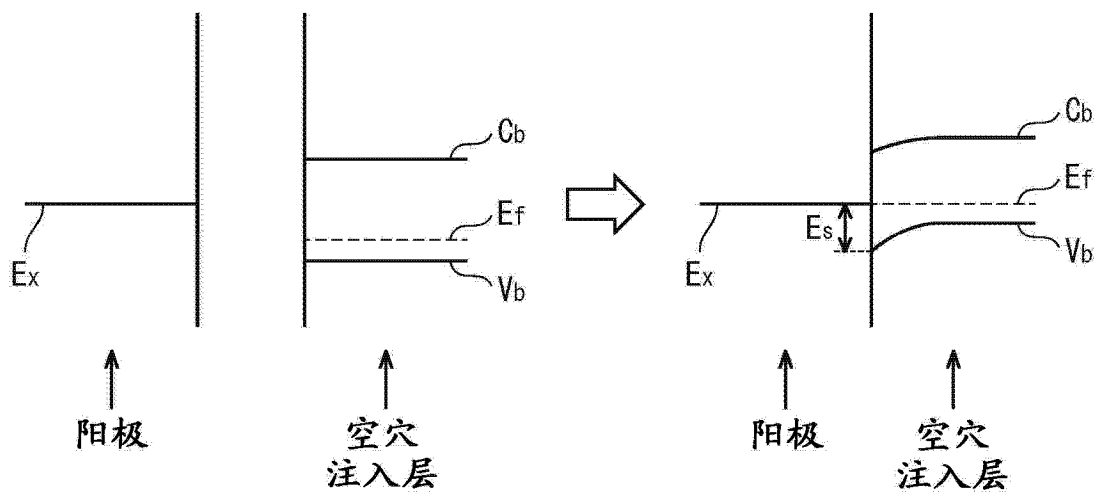


图 4

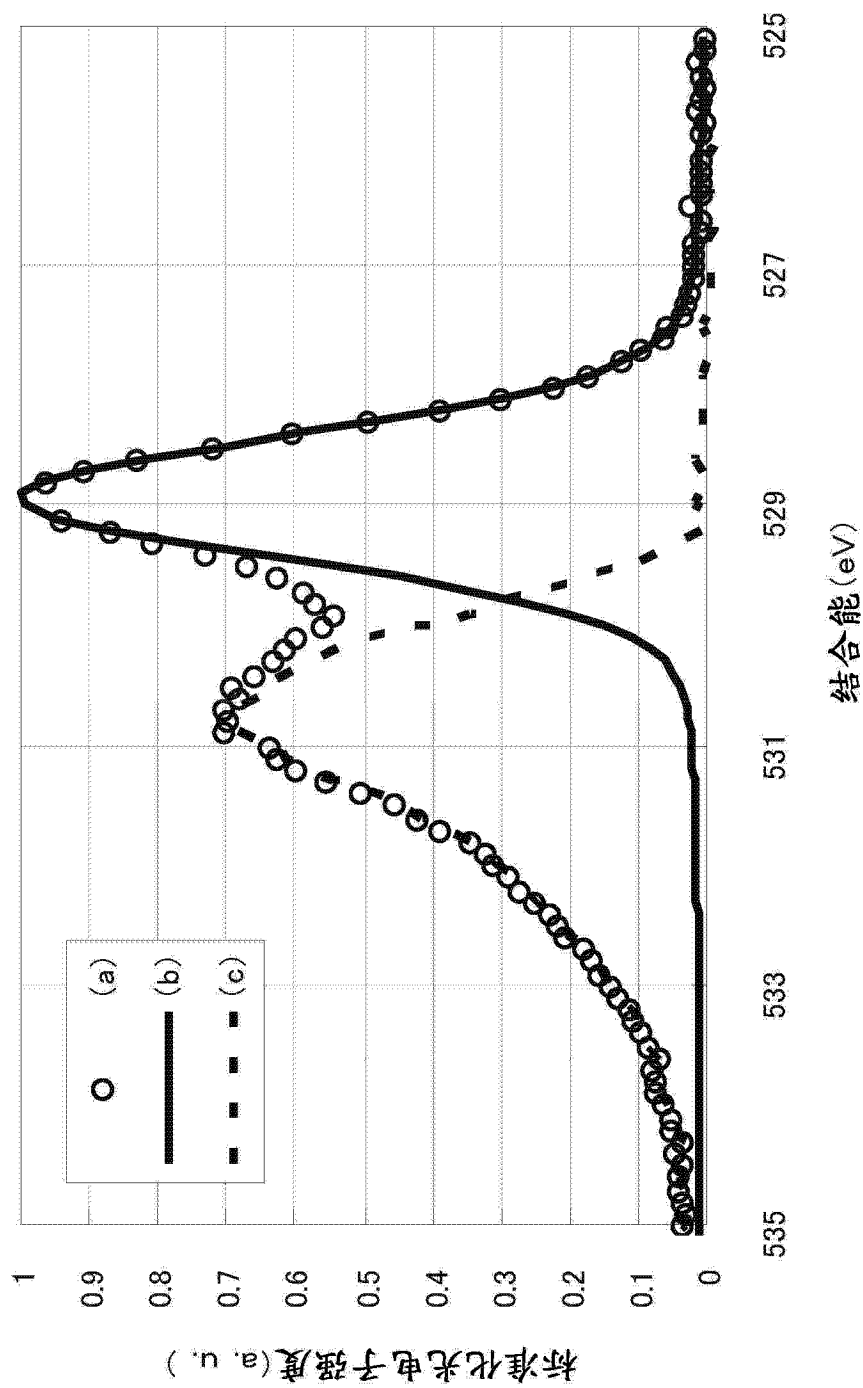


图 5

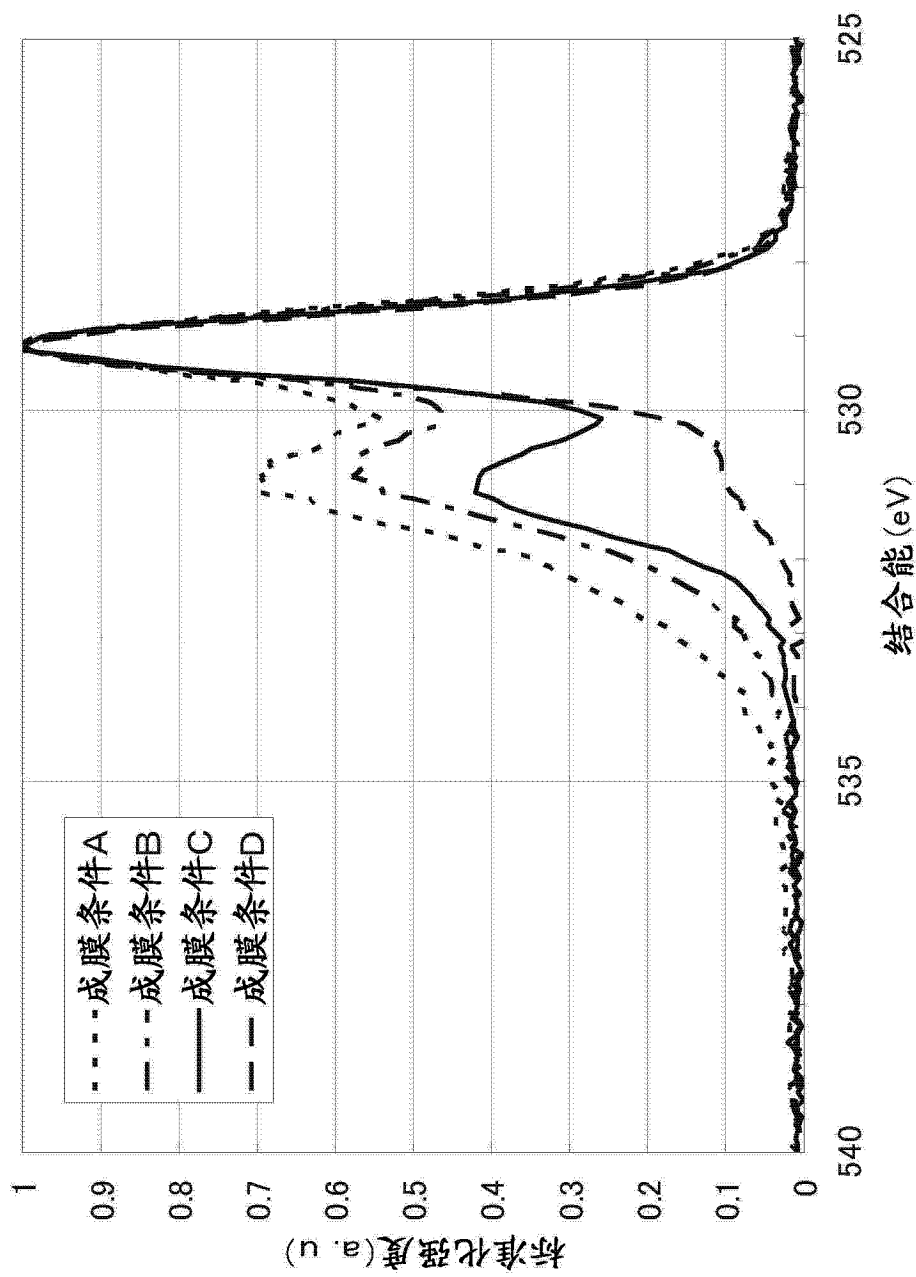


图 6

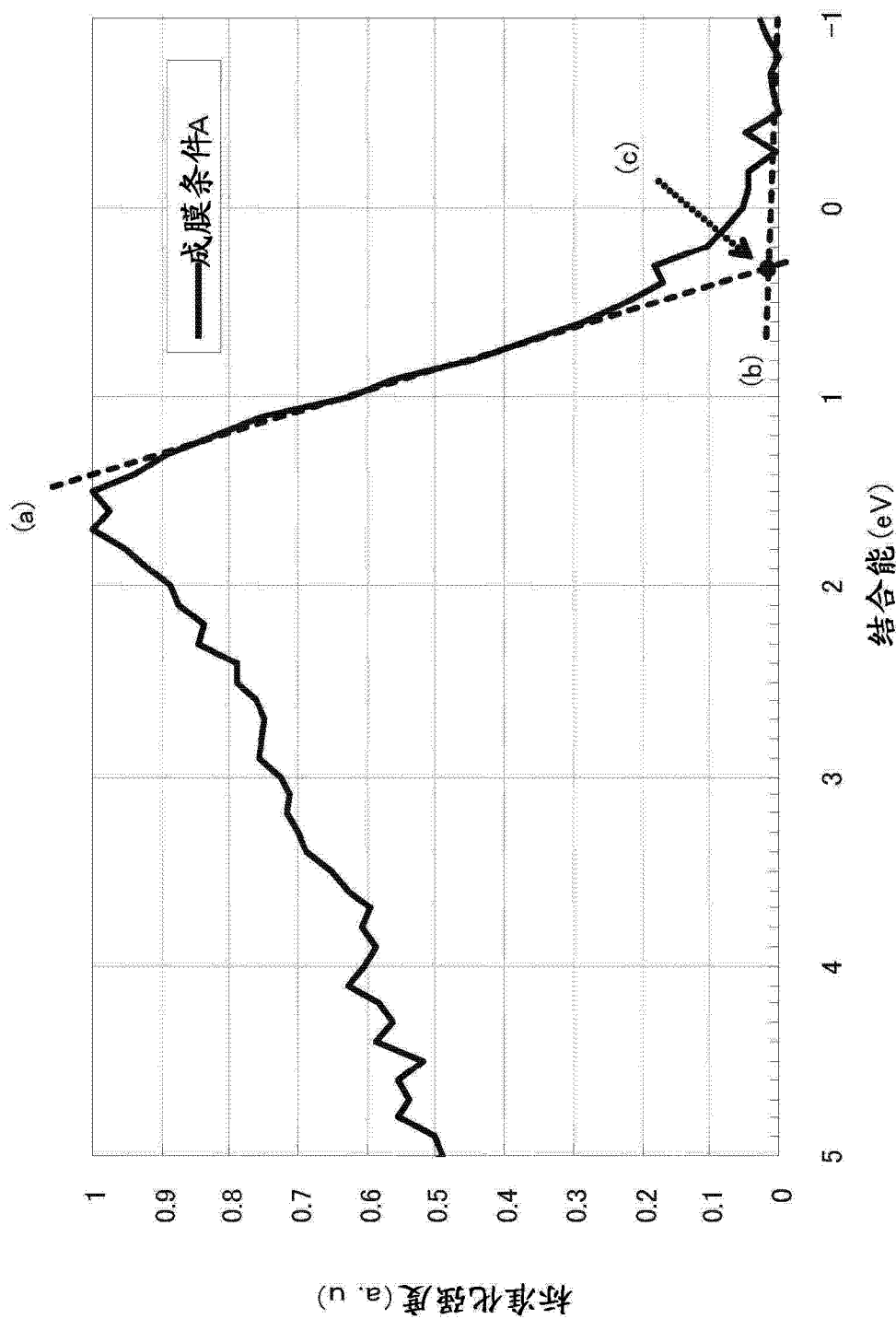


图 7

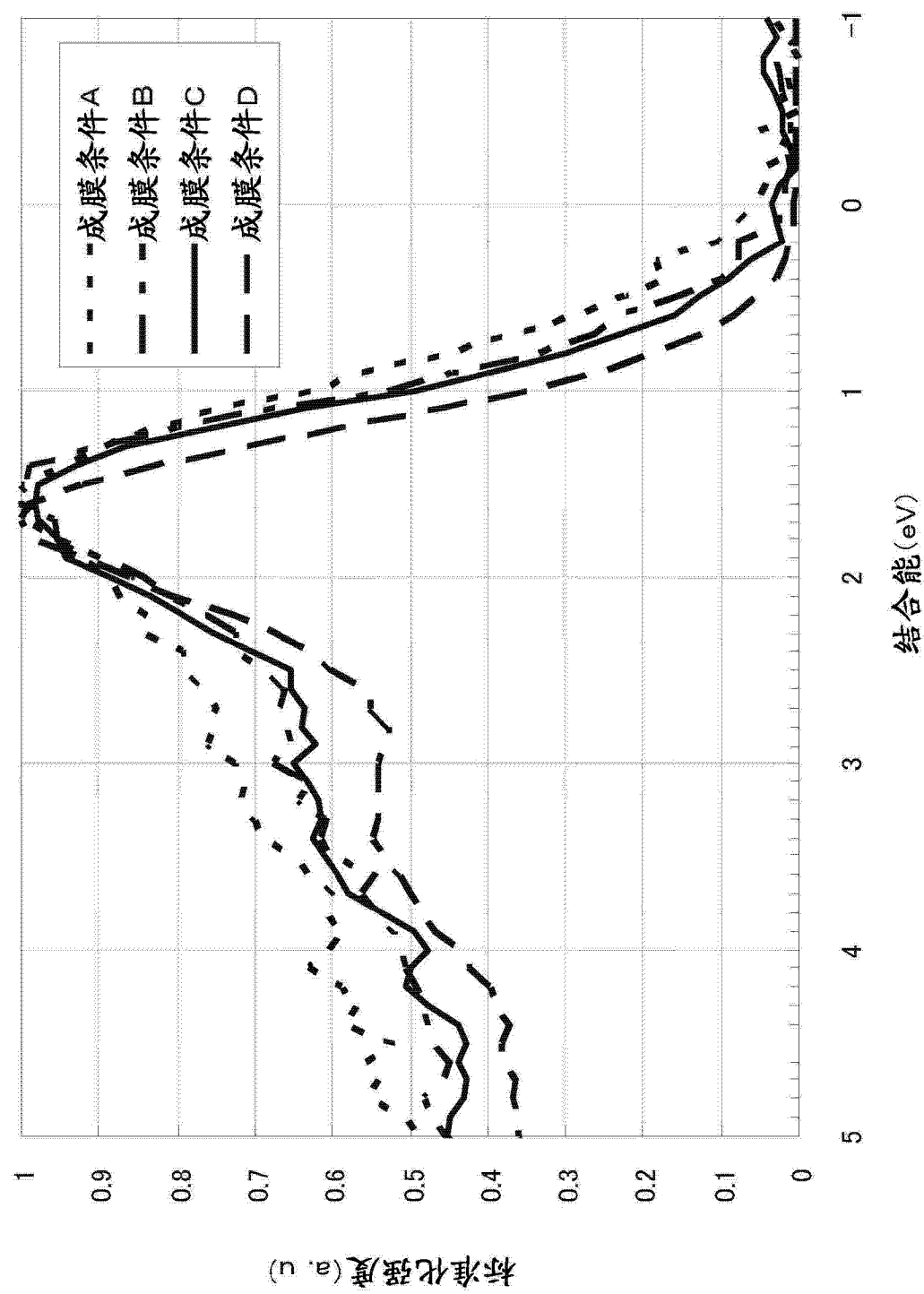


图 8

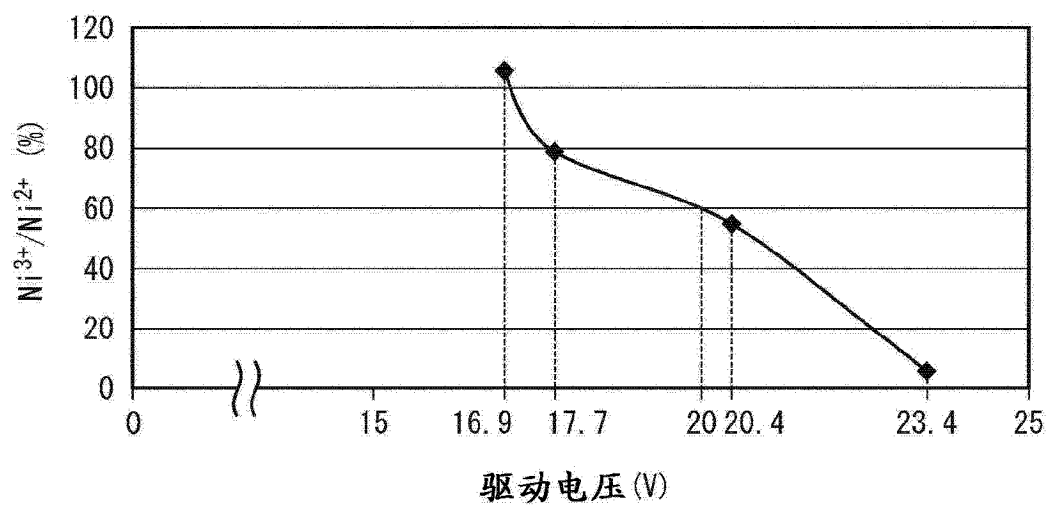


图 9

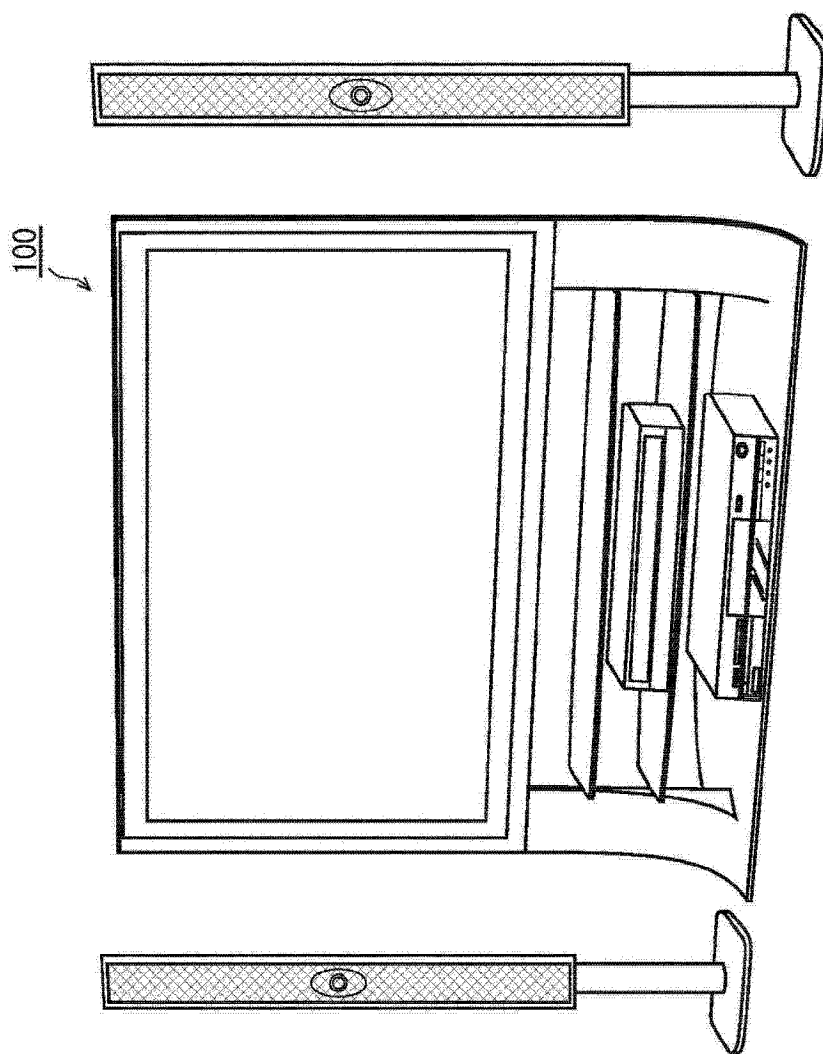


图 10

专利名称(译)	有机EL元件和具备该元件的有机EL面板、有机EL发光装置、有机EL显示装置		
公开(公告)号	CN103503190A	公开(公告)日	2014-01-08
申请号	CN201380001017.2	申请日	2013-03-14
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
[标]发明人	藤田浩史 冢本义朗 藤村慎也 大内晓		
发明人	藤田浩史 冢本义朗 藤村慎也 大内晓		
IPC分类号	H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/52 H01L51/5088 H01L2251/552 H01L51/5096		
代理人(译)	段承恩 杨光军		
优先权	2012102944 2012-04-27 JP		
其他公开文献	CN103503190B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机EL元件(1)，具备：阳极(2)和阴极(6)；缓冲层(4)；和设置于阳极(2)和缓冲层(4)之间，且包含能取得作为第1价数的+3以及作为第2价数的+2的Ni的氧化物NiO的空穴注入层(3)。在此，Ni³⁺的氧化物的导电性比Ni²⁺的氧化物的导电性大。另外，在空穴注入层(3)中，Ni³⁺的原子数相对于Ni²⁺的原子数之比为60%以上。

