

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/183093

発行日 平成28年1月21日 (2016. 1. 21)

(43) 国際公開日 平成25年12月12日 (2013. 12. 12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 C	3 K 1 0 7
H O 5 B 33/22 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	
	H O 5 B 33/22 A	
	H O 5 B 33/22 Z	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

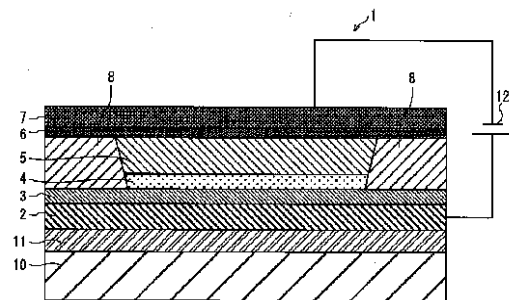
出願番号	特願2013-552037 (P2013-552037)	(71) 出願人	514188173 株式会社 J O L E D 東京都千代田区神田錦町三丁目2 3 番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/005404	(74) 代理人	110001900 特許業務法人 ナカジマ知的財産総合事務所
(22) 国際出願日	平成24年8月28日 (2012. 8. 28)	(72) 発明者	三島 孝介 大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-126955 (P2012-126955)	F ターム (参考)	3K107 AA01 BB01 BB02 CC23 DD71 DD74 DD84 DD90 DD96 FF14 HH05
(32) 優先日	平成24年6月4日 (2012. 6. 4)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機E L素子とその製造方法、有機E Lパネル、有機E L発光装置、および有機E L表示装置

(57) 【要約】

有機E L素子1は、陽極2および陰極7と、陽極2と陰極7との間に設けられ、有機材料を含む発光層5と、陽極2と発光層5との間に設けられたホール注入層3と、発光層5と陰極7との間に設けられた電子注入層7と、を備える。なお、ホール注入層3および電子注入層6は、それぞれ金属原子と硫黄原子とを含む。ホール注入層3および電子注入層6における硫黄濃度は、ホール注入層3に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が原子数比で9 6 p p m以上であって4 3 9 p p m以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極および第 2 電極と、
前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に設けられ、有機材料を含む発光層と、
前記第 1 電極と前記発光層との間に設けられた第 1 機能層と、
を備え、
前記第 1 機能層は金属原子と硫黄原子とを含み、
前記第 1 機能層における硫黄濃度は、前記第 1 機能層に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が原子数比で 9 6 p p m 以上であって 4 3 9 p p m 以下である、
有機 E L 素子。

10

【請求項 2】

前記第 2 電極と前記発光層との間に設けられた第 2 機能層を備え、
前記第 2 機能層は金属原子と硫黄原子とを含み、
前記第 2 機能層における硫黄濃度は、前記第 2 機能層に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が原子数比で 9 6 p p m 以上であって 4 3 9 p p m 以下である、
請求項 1 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 3】

前記第 1 電極は陽極であり、
前記第 2 電極は陰極であり、
前記第 1 機能層は、金属酸化物である $W O_x$ の状態で前記金属原子として W を含み、
前記第 2 機能層は、金属フッ化物である $N a F$ の状態で前記金属原子として N a を含む、
請求項 2 に記載の有機 E L 素子。

20

【請求項 4】

前記第 1 機能層における硫黄濃度が、前記第 2 機能層における硫黄濃度よりも大きい、
請求項 2 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 5】

前記第 1 電極を挟んで前記第 1 機能層とは反対側に、樹脂材料からなる平坦化層が設けられている、
請求項 4 に記載の有機 E L 素子。

30

【請求項 6】

請求項 1 に記載の有機 E L 素子を複数備える有機 E L パネル。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の有機 E L 素子および当該有機 E L 素子を駆動させる回路を備える有機 E L 発光装置。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の有機 E L 素子および当該有機 E L 素子を駆動させる回路を備える有機 E L 表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、有機電界発光素子（以下「有機 E L 素子」と称する）の構造に関し、特に、発光層の劣化を抑制する技術に関し、当該有機 E L 素子の製造方法、当該有機 E L 素子を備える表示パネル、発光装置、および表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機半導体を用いた各種機能素子の研究開発が進められており、代表的な機能素子として有機 E L 素子が挙げられる。有機 E L 素子は、電流駆動型の発光素子であり、陽極および陰極からなる電極対の間に、有機材料からなる発光層を含む機能層を設けた構成を有する。そして、有機 E L 素子は、電極対間に電圧を印加し、陽極から機能層に注入さ

50

れるホールと陰極から機能層に注入される電子とを再結合させ、これにより発生する電界発光現象によって発光する。このように、有機EL素子は、自己発光を行うため視認性が高くかつ完全固体素子であるため耐衝撃性に優れることから、各種有機EL表示パネルおよび有機EL表示装置における発光素子や光源としての利用が注目されている。

【0003】

ところで、有機EL素子において、発光層に水が侵入することで発光層が劣化すると、有機EL素子の発光特性や寿命が劣化するおそれがある。この問題に対して、例えば、パネル周辺部等にゲッター剤を配置することで、外部から発光層への水の侵入を抑制した有機EL表示パネルが提案されている。また、有機EL素子の積層構造を覆うように封止部材を配置することで、外部から発光層への水の侵入を抑制した有機EL素子が提案されている（特許文献1）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-73499号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記従来の有機EL素子に対し、水の侵入による発光層の劣化を、より確実に抑制したいという要請がある。

20

【0006】

本発明は上記を鑑みてなされたものであって、水の侵入による発光層の劣化を、より確実に抑制した有機EL素子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】

【0007】

上記目的を達成するため、本発明の一態様に係る有機EL素子は、第1電極および第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に設けられ、有機材料を含む発光層と、前記第1電極と前記発光層との間に設けられた第1機能層と、を備え、前記第1機能層は金属原子と硫黄原子とを含み、前記第1機能層における硫黄濃度は、前記第1機能層に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が原子数比で96ppm以上であって439ppm以下である。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明の一態様に係る有機EL素子では、水の侵入による発光層の劣化を、より確実に抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施の形態に係る有機EL素子1の構成を示す模式的な断面図である。

【図2】図1に示した有機EL素子1の製造方法を示す模式的な断面図であり、(a)は基板上に陽極を形成する工程、(b)は陽極上にホール注入層を成膜する工程、(c)はホール注入層上に隔壁層を形成する工程を、それぞれ示す断面図である。

40

【図3】図1に示した有機EL素子1の製造方法を示す模式的な断面図であり、(a)はホール注入層上にホール輸送層および発光層を形成する工程、(b)は発光層上に電子注入層および陰極を形成する工程を、それぞれ示す断面図である。

【図4】硫黄が水をトラップするメカニズムを示す図であり、(a)は比較例に係る図であり、(b)は図1に示した有機EL素子1に係る図である。

【図5】硫黄濃度と相対寿命値の関係を示す図である。

【図6】硫黄濃度と相対発光効率の関係を示す図である。

【図7】図1に示した有機EL素子1を備えた表示パネルの外観図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0010】

[本発明の一態様を得るに至った経緯]

以下、実施の一態様を具体的に説明するに先立ち、実施の一態様を得るに至った経緯について説明する。

【0011】

近年、有機EL素子を備えた各種表示装置や光源が広く利用され、有機EL素子の発光特性や寿命の劣化を抑制したいという要請がさらに高まっている。これに対して、発明者らは、発光層への水の侵入による発光層の劣化を抑制することで、この要請に応えようとした。

【0012】

検討の結果、発明者らは、外部からの水のみならず、発光層に近接した箇所が発生した水が発光層に侵入するおそれがあることに気付いた。当該箇所としては、有機材料からなる隔壁、基板、および平坦化膜等がある。そして、発明者らは、発光層への水の侵入を抑制する構成として硫黄原子を含む機能層を用いることを考えた。その結果、有機EL素子において電極と発光層との間に硫黄原子を含む機能層を形成すれば、当該箇所が発生した水の発光層への侵入を抑制でき、水の侵入による発光層の劣化を、より確実に抑制できることが明らかになった。本発明の態様はこのような経緯により得られたものである。

【0013】

以下、実施の一態様の有機EL素子を説明し、続いて実施の一態様の各性能確認実験の結果と考察を述べる。なお、各図面における部材縮尺は、実際のものとは異なる。

【0014】

[実施の一態様の概要]

本発明の一態様である有機EL素子は、第1電極および第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に設けられ、有機材料を含む発光層と、前記第1電極と前記発光層との間に設けられた第1機能層と、を備え、前記第1機能層は金属原子と硫黄原子とを含み、前記第1機能層における硫黄濃度は、前記第1機能層に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が原子数比で96ppm以上であって439ppm以下である。

【0015】

これにより、有機EL素子において、水の侵入による発光層の劣化をより確実に抑制できる。

【0016】

また、前記第2電極と前記発光層との間に設けられた第2機能層を備え、前記第2機能層は金属原子と硫黄原子とを含み、前記第2機能層における硫黄濃度は、前記第2機能層に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が原子数比で96ppm以上であって439ppm以下であってもよい。

【0017】

また、前記第1電極は陽極であり、前記第2電極は陰極であり、前記第1機能層は金属酸化物である WO_x の状態の前記金属原子としてWを含み、前記第2機能層は金属フッ化物である WO_x の状態の前記金属原子としてNaを含んでもよい。

【0018】

また、前記第1機能層における硫黄濃度が、前記第2機能層における硫黄濃度よりも大きくてもよい。

【0019】

また、前記第1電極を挟んで前記第1機能層とは反対側に、樹脂材料からなる平坦化層が設けられていてもよい。

【0020】

[実施の形態]

<実施の形態1>

1. 構成

(有機EL素子)

10

20

30

40

50

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しつつ、詳細に説明する。図1は、本実施の形態に係る有機EL素子1の構成を示す模式的な断面図である。なお、本実施の形態で説明する有機EL表示素子1は、発光層からの光をガラス基板の反対側から取り出すトップエミッション型である。具体的には、有機EL表示素子1に設けられたA1（アルミニウム）からなる陰極の厚みが極小さく、陰極が光透過性を有する構成となっている。また、有機EL表示素子1は、例えば、有機機能層をウェットプロセスにより塗布して製造する塗布型である。陽極および陰極には直流電源が接続され、有機EL素子の外部より有機EL素子に給電されるようになっている。

【0021】

具体的には図1に示すように、有機EL素子1は、平坦化層11が形成された基板10の片側主面上に、第1電極としての陽極2、第1機能層としてのホール注入層3、ホール輸送層4、発光層5、第2機能層としての電子注入層6、第2電極としての陰極7を同順に積層して構成される。発光層5等は、隣り合う隔壁層8の間に形成されている。また、上述のように、陽極2および陰極7には直流電源12が接続されている。以下、各層について詳しく説明する。

（基板10）

基板10は、有機EL素子1の基材となる部分である。基板10の表面には、図示していないが、有機EL素子1を駆動するためのTFE（薄膜トランジスタ）が形成されている。また、基板10は、無アルカリガラスからなる。基板10の材料はこれに限らず、例えば、ソーダガラス、無蛍光ガラス、燐酸系ガラス、硼酸系ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂、またはアルミナ等の絶縁性材料のいずれかを用いることができる。

（平坦化層11）

平坦化層11は、基板10上に形成され、基板10表面の凹凸を平坦化するための層である。また、平坦化層11は、陽極2を挟んでホール注入層3とは反対側に設けられ、アクリル系樹脂からなる。平坦化層11の材料はこれに限らず、例えば、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂等の樹脂材料からなる。

（陽極2）

陽極2は、基板10におけるTFEの上方に形成されている。陽極2は、アルミ合金、ITO（酸化インジウムスズ）の積層構造からなる。陽極2の厚みは、例えばアルミ合金が400nm、ITOが15nmである。陽極2はこれに限らず、例えば、銀合金およびIZO、ZnOのいずれかからなる積層構造等、を用いることができる。

（ホール注入層3）

ホール注入層3は、陽極2と発光層5との間に設けられ、 WO_x （酸化タングステン）および硫黄原子を含む。ホール注入層3に含まれる WO_x の組成式において、 x は概ね $0.5 < x < 2$ の範囲における実数である。なお、ホール注入層3は、 WO_x を含む構成に限らず、ホール注入性材料を含むように構成されていればよい。ここでいうホール注入性材料とは、陽極2からホール注入層3へホールが移動しやすい材料である。より具体的には、ホール注入性材料は、陽極2とホール注入層3とが接触した時に、陽極2のフェルミ準位とホール注入層3の価電子帯のうち最も浅いエネルギー準位との間のエネルギー障壁が所定値よりも小さいものをいう。

【0022】

ホール注入層3における硫黄濃度は、 S （硫黄）／ W （タングステン）の質量比から換算した S ／ W の原子数比で求められる。また、当該硫黄濃度は、96ppm以上であって439ppm以下である。ホール注入層3の厚みは、5nmである。

（ホール輸送層4）

ホール輸送層4は、TFB（poly（9，9-dioctyl-fluorene-co-N-（4-butylphenyl）-diphenylamine）等が用いられるが、これに限ったものではない。ホール輸送層4の材料は、ポリフルオレン系、ポリ

フエニレンビニレン系、ペンダント型、デンドリマー型、塗布型の低分子系を含め、溶媒に溶解させ、塗布して薄膜を形成出来るものであれば種類を問わない。

【0023】

ホール輸送層4をアミン系有機分子で構成することにより、ホール注入層3から伝導されてきたホールを、ホール輸送層4より上層に形成される機能層に効率的に注入することが可能となる。すなわち、アミン系の有機分子においては、窒素原子の非共有電子対を中心にHOMOの電子密度が分布しているため、この部分がホールの注入サイトとなる。このように、ホール輸送層4がアミン系有機分子を含んでいることにより、ホール輸送層4側にホールの注入サイトを形成することができる。

【0024】

なお、ホール輸送層4は、陽極2と発光層5との間に含まれる層の組み合わせが、陽極2から発光層5へのホールの注入を円滑に行える場合、省略することもできる。

(発光層5)

発光層5は、有機高分子であるF8BT (poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)) からなる。しかしながら、発光層5の材料はF8BTに限らず、公知の有機材料を用いてもよい。発光層5の材料は、例えば、オキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物およびアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セレナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、チオキサンテン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、8-ヒドロキシキノリン化合物の金属錯体、2-ビピリジン化合物の金属錯体、シッフ塩とIII族金属との錯体、オキシシ金属錯体、希土類錯体等の蛍光物質等を用いることができる。発光層5の厚みは、例えば、70nmである。

(電子注入層6)

電子注入層6は、NaF (フッ化ナトリウム) および硫黄原子を含む。電子注入層6における硫黄濃度は、S/Naの質量比から換算でしたS/Naの原子数比で求められる。また、当該硫黄濃度は、96ppm以上であって439ppm以下である。電子注入層6の厚みは、例えば、5nmである。

(陰極7)

陰極7は、Alからなる。陰極7の厚みは、例えば、5nmである。

(隔壁層8)

隔壁層8は、感光性レジスト材料、例えば、アクリル系樹脂からなる。しかしながら、これに限らず、隔壁層8の材料としては、ポリイミド系樹脂、ノボラック型フェノール樹脂などの絶縁性を有する有機材料を用いることができる。

2. 有機EL素子1の製造方法

以下、有機EL表示パネル1の製造方法を例示する。

【0025】

図2および図3は、有機EL素子1の製造方法を示す模式的な断面図である。

【0026】

まず、図2(a)に示すように、平坦化層11が形成された基板10上に、Al合金、ITOからなる陽極2を形成する。具体的には、チャンバー内に反応性ガスを導入しつつターゲット材をスパッタリングすることにより、平坦化層11が形成された基板10上にAl合金、ITO膜を成膜する。

【0027】

そして、ITO膜上に、陽極2に対応した形状のマスクパターンを形成する。その後、マスクパターンの形成されたAl合金、ITO膜を、エッチング液を用いてエッチングする。

【0028】

次に、図2(b)に示すように、陽極2上に、 WO_x を含むホール注入層3を成膜する。Wのような高融点金属を用いるため、ホール注入層3の成膜にはスパッタリング法が用いられる。

【0029】

さらに、図2(c)に示すように、ホール注入層3上に隔壁層8を形成する。具体的には、まず、隔壁層8の材料層を、ホール注入層3および平坦化層11が形成された基板10を覆うように、例えば、スピンコート法などを用いて積層する。次に、隔壁層8の材料層の上方に、マスクを形成する。マスクの形状は、隔壁層8を形成しようとする箇所に開口が設けられた形状である。この状態でフォトリソグラフィ法を用いパターンニングすることにより、隔壁層8を形成できる。

【0030】

次に、図3(a)に示すように、ホール注入層3上にホール輸送層4、発光層5、を順に成膜する。具体的には、ホール輸送層4を成膜するには、画素領域120におけるホール注入層3の表面に、例えば、インクジェット法によるウェットプロセスにより有機材料と溶媒とを含むインクを滴下し、溶媒を揮発させて除去すればよい。発光層5に関しても同様の方法で成膜できる。なお、ホール注入層4および発光層5の形成方法はインクジェット法に限らない。例えば、スピンコート法、グラビア印刷法、ディスペンサー法、ノズルコート法、凹版印刷、凸版印刷等の公知の方法によりインクを滴下および塗布してもよい。

【0031】

最後に、図3(b)に示すように、発光層5上に、NaFを含む電子注入層6、Alを含む陰極7を順に成膜する。NaやAlのような低融点金属を用いるため、電子注入層6および陰極7の成膜にはスパッタリング法または真空蒸着法が用いられる。

【0032】

以上の工程を経ることで、有機EL表示パネル1が完成する。

3. ホール注入層3および電子注入層6に含まれる硫黄原子による水のトラップ

有機EL素子1では、ホール注入層3および電子注入層6に含まれる硫黄原子により、侵入した水がトラップされることにより、発光層5への水の侵入を抑制でき、発光層5の劣化を抑制できると考えられる。なお、本構成においてトラップされる水は、アクリル系樹脂からなる平坦化層11および隔壁層8から発生すると考えられる。以下、これについて詳細に説明する。

【0033】

図4は、ホール注入層3および電子注入層6に含まれる硫黄原子が水をトラップするメカニズムを示す図である。図4(a)が比較例に係る図であり、図4(b)が本実施の形態に係る図である。

【0034】

図4(a)に示す比較例では、ホール注入層13および電子注入層16には硫黄原子が含まれていない。そのため、平坦化層11および隔壁層8から水がホール注入層13および電子注入層16に侵入すると、ホール注入層13および電子注入層16にトラップされることなく、発光層5に水が容易に侵入してしまう。これにより、発光層5が劣化してしまう。

【0035】

一方、図4(b)に示す本実施の形態では、ホール注入層3および電子注入層6には硫黄原子が含まれている。なお、ホール注入層3における硫黄濃度は、電子注入層6における硫黄濃度よりも大きくなっている。

【0036】

図4 (b) に示すように、平坦化層11および隔壁層8から水がホール注入層3および電子注入層6に侵入すると、ホール注入層3および電子注入層6内の硫黄原子によりトラップされ、発光層5に水が侵入することを抑制できる。このように発光層5への水の侵入を抑制することにより、発光層5の劣化を抑制できる。

【0037】

なお、ホール注入層3および電子注入層6内における硫黄原子が水をトラップするメカニズムについては以下のように考えられる。ホール注入層3および電子注入層6内における硫黄原子は、例えばスルホ基 (SO_3)、スルホニル基 (SO_2)、チオール基 (SH) などに含まれて存在していると考えられる。このとき、ホール注入層3および電子注入層6に水が侵入すると、親水性を有するスルホ基、スルホニル基、チオール基などに水が引き寄せられてトラップされることとなる。このように、硫黄原子を含む官能基と水との相互作用により、ホール注入層3および電子注入層6内における水のトラップが行われると考えられる。

4. 実験

(電子注入層6に関する実験の概要)

実験の結果、電子注入層6に一定の範囲の濃度で硫黄原子が含まれていると、発光層5の劣化を抑制できることがわかった。これについて、以下で詳細に説明する。

(硫黄濃度の下限)

電子注入層6に含まれる硫黄濃度が所定値よりも小さいと、硫黄原子による水のトラップの効果が十分でなくなると考えられる。そのため、硫黄濃度には下限の条件が存在する。

【0038】

図5は、電子注入層6における硫黄濃度と相対寿命値との関係を示す図である。図5における横軸は硫黄濃度 [ppm] であり、縦軸は相対寿命値 [%] である。ここでいう硫黄濃度を求めるために、まず、SIMS (二次イオン質量分析法) 分析により、有機EL素子1の各層に含まれるSの質量を求めた。さらに、電子注入層6において、S/Naの質量比を求め、さらにS/Naの原子数比を換算した。

【0039】

図5に示すように、硫黄濃度が大きくなるほど、相対寿命値が大きくなっている。ここでは、相対寿命値が急激に低下する箇所における硫黄濃度に注目し、電子注入層6における硫黄濃度は、電子注入層6に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が96 ppm以上であればよいとする。

(硫黄濃度の上限)

ところで、電子注入層6に含まれる硫黄濃度が所定値よりも大きいと、発光層5において電子とホールとの再結合により発生した励起子が失活しやすくなり、発光層5の発光効率が低下すると考えられる。そのため、硫黄濃度は上記した下限の条件のみならず、上限の条件も存在する。

【0040】

図6は、電子注入層6における硫黄濃度と相対発光効率 [%] を示す図である。図6における横軸は硫黄濃度 [ppm] であり、縦軸は相対発光効率 [%] である。ここでいう硫黄濃度は、SIMS分析で求めたS/Naの質量比から換算したS/Naの原子数比とした。

【0041】

図6に示すように、硫黄濃度が大きくなるほど、発光効率が小さくなっている。ここでは、発光効率が急激に低下する箇所における硫黄濃度に注目し、電子注入層6における硫黄濃度は、439 ppm以下であればよいとする。

(結果およびホール注入層3への適用)

上述のように、電子注入層6における硫黄濃度は、電子注入層6に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が96 ppm以上439 ppm以下であれば、発光層5の劣化を抑制できる。そして、電子注入層6のみならず、ホール注入層3についても同様のことがい

える。すなわち、ホール注入層 3 における硫黄濃度は、ホール注入層 3 に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が 9 6 p p m 以上 4 3 9 p p m 以下であれば、発光層 5 の劣化を抑制できる。

5. 効果

有機 E L 素子 1 では、陽極 2 と発光層 5 との間に硫黄原子を含むホール注入層 3 を形成することで、水の侵入による発光層の劣化を抑制できる。また、陰極 7 と発光層 5 との間にも硫黄原子を含む電子注入層 6 を形成することで、水の侵入による発光層 5 の劣化をより確実に抑制できる。また、ホール注入層 3 における硫黄濃度が、電子注入層 6 における硫黄濃度よりも大きくなっている。これにより、平坦化層 1 1 から発光層 5 への水の侵入を効果的に抑制できる。以上により、有機 E L 素子 1 の発光特性や寿命が劣化をより確実に抑制できる。

10

【0042】

なお、有機 E L 素子 1 では、陽極 2 と発光層 5 との間に硫黄原子を含むホール注入層 3 を形成し、陰極 7 と発光層 5 との間にも硫黄原子を含む電子注入層 6 を形成している。しかしながら、これに限らず、陽極 2 と発光層 5 との間に硫黄原子を含むホール注入層 3 を形成すれば、本発明の効果を奏することができる。

〔変形例〕

本発明の一態様に係る有機 E L 素子は、素子を単一で用いる構成に限定されない。複数の有機 E L 素子を画素として基板上に集積することにより、有機 E L 発光装置を構成することもできる。このような有機 E L 発光装置は、各々の素子における各層の膜厚を適切に設定することにより実施可能であり、例えば、照明装置等として利用することが可能である。

20

1. 有機 E L 素子の層構成

本発明の一態様に係る有機 E L 素子は、実施の形態で示したトップエミッション型に限らず、いわゆるボトムエミッション型の構成でもよい。

2. ホール注入層の材料

上記実施の形態等では、ホール注入層が WO_x を含むよう構成したが、これに限らない。ホール注入層としては、 WO_x に限らず、遷移金属の酸化物をいずれかを含む構成であればよい。なお、遷移金属とは、W、Mo（モリブデン）、V（バナジウム）などをいう。また、酸化物に限らず、遷移金属単体を含む構成であってもよい。

30

【0043】

このとき、ホール注入層における硫黄濃度は、S / 遷移金属の質量比から換算した S / 遷移金属の原子数比で求められる。また、当該硫黄濃度は、ホール注入層に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が 9 6 p p m 以上であって 4 3 9 p p m であればよい。

【0044】

また、ホール注入層は、無機材料系に限らず、PEDOT:PSS (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly-(styrenesulfonate)) などに代表される有機材料であってもよい。

3. 電子注入層の材料

上記実施の形態等では、電子注入層が NaF を含むよう構成したが、これに限らない。電子注入層としては、NaF に限らず、アルカリ金属のフッ化物またはアルカリ土類金属のフッ化物を含む構成であればよい。なお、アルカリ金属とは、Li（リチウム）、Na、K（カリウム）、Rb（ルビジウム）Cs（セシウム）、Fr（フランシウム）をいう。また、アルカリ土類金属とは、Be（ベリリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）をいう。また、電子注入層としては、フッ化物に限らず、アルカリ金属単体またはアルカリ土類金属単体を含む構成であってもよい。

40

【0045】

このとき、電子注入層における硫黄濃度は、S / (アルカリ金属またはアルカリ土類金属) の質量比から換算した S / (アルカリ金属またはアルカリ土類金属) の原子数比で求

50

められ、当該硫黄濃度は電子注入層に含まれる金属と硫黄との比である硫黄濃度が96 ppm以上であって439 ppmであればよい。

4. 有機EL素子の適用例

本発明の一態様に係る有機EL素子は、有機ELパネルに適用することができる。有機ELパネルに適用することで、発光特性に優れた有機ELパネルを実現できる。

【0046】

上記有機EL表示パネルは、単独での装置として、そのまま販売経路に流通できる。しかしながら、これに限らず、図7に示すように、本発明の一態様に係る有機EL素子を備えた有機ELパネル20は、デジタルテレビ等の発光装置に組み込まれて流通してもよい。

10

【0047】

有機ELパネルについては、有機EL素子を1つ配置してもよいし、同じ色に発光する赤色、緑色、青色の各画素に対応する有機EL素子を複数個配置してもよいし、同じ色の有機EL素子を複数個配置してもよい。

【0048】

本発明の一態様に係る有機EL素子は、有機EL発光装置および有機EL表示装置にも適用することができる。有機EL発光装置は、例えば、照明装置等に利用することができる。有機EL表示装置は、例えば、有機ELディスプレイ等に利用することができる。

5. その他

上記実施の形態等では示していないが、有機EL素子にさらなる封止部材を設けたり、ゲッター剤を配置したりしてもよい。

20

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の有機EL素子は、例えば、家庭用もしくは公共施設、あるいは業務用の各種表示装置、テレビジョン装置、携帯型電子機器用ディスプレイ等に用いられる有機EL装置に好適に利用可能である。

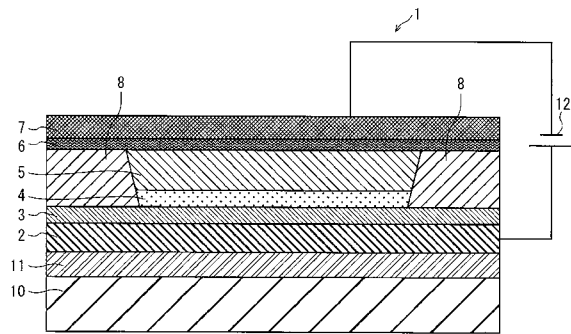
【符号の説明】

【0050】

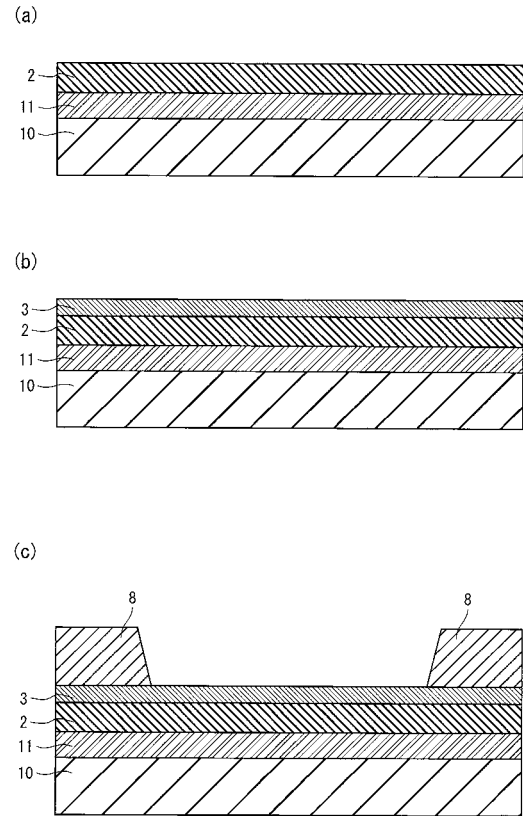
- 1 有機EL素子
- 2 陽極
- 3、13 ホール注入層
- 4 ホール輸送層
- 5 発光層
- 6、16 電子注入層
- 7 陰極
- 8 隔壁層
- 10 基板
- 11 平坦化層
- 12 直流電源

30

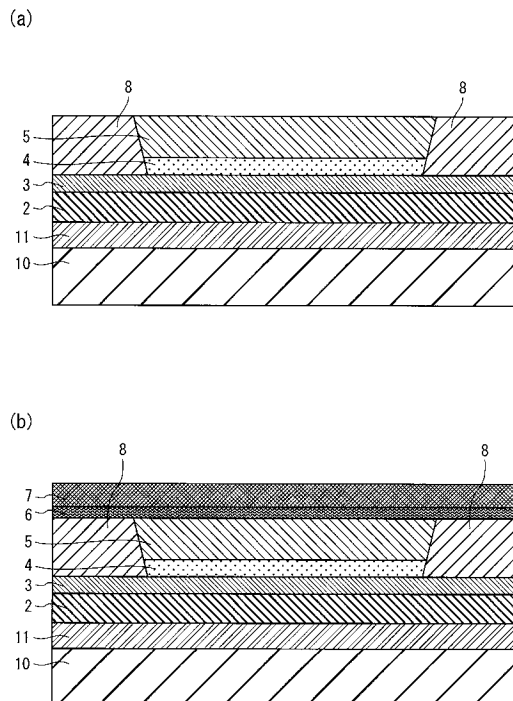
【図 1】



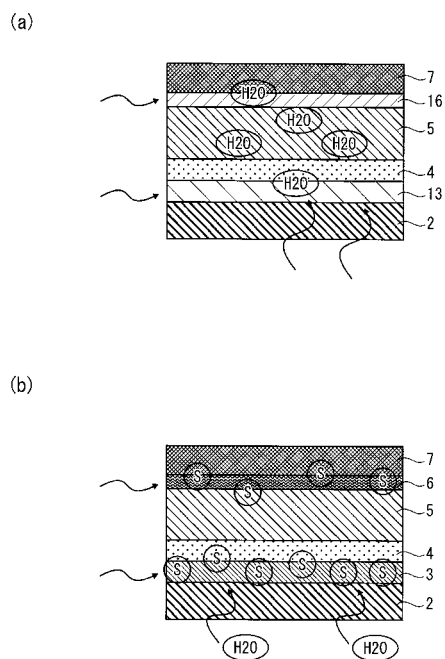
【図 2】



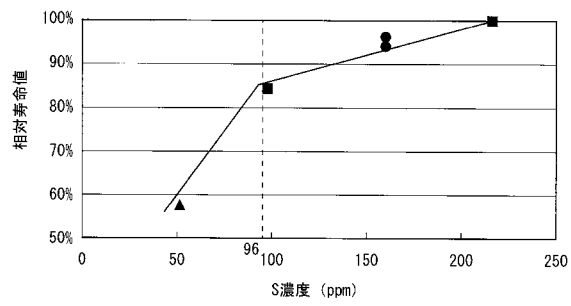
【図 3】



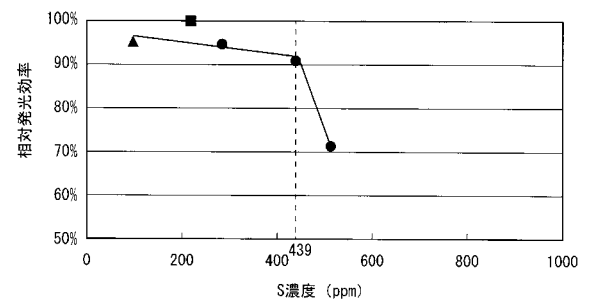
【图 4】



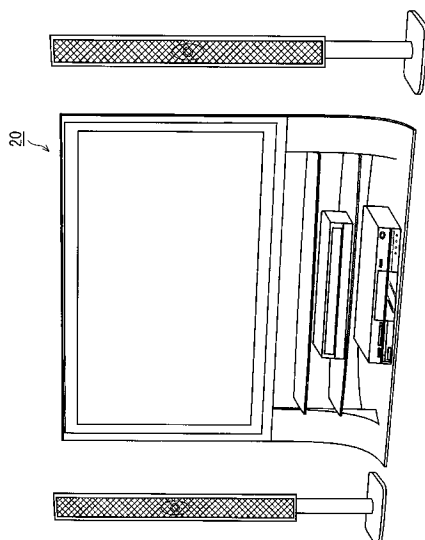
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/005404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(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)

H01L51/50, G09F9/30, H01L27/32

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2000-223278 A (NEC Corp.), 11 August 2000 (11.08.2000), claims 1 to 12 & US 6456003 B1	1-8
A	JP 2005-353401 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims 1 to 30; paragraphs [0060], [0061] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-251732 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 September 2003 (09.09.2003), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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
27 November, 2012 (27.11.12)Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/005404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-103374 A (Panasonic Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims 1 to 14 & US 2010/0102310 A1	1-8
A	WO 2011/161726 A1 (Panasonic Corp.), 29 December 2011 (29.12.2011), claims 1 to 13 & CN 102473847 A	1-8
A	JP 2006-135337 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims 1 to 14 & US 2006/0097632 A1 & KR 10-2006-0040453 A & CN 1802050 A	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 5 4 0 4	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(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. H01L51/50, G09F9/30, H01L27/32			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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	
A	JP 2000-223278 A（日本電気株式会社）2000.08.11, 【請求項1】-【請求項12】 & US 6456003 B1	1-8	
A	JP 2005-353401 A（大日本印刷株式会社）2005.12.22, 【請求項1】-【請求項30】 , 段落【0060】 , 【0061】 (ファミリーなし)	1-8	
A	JP 2003-251732 A（凸版印刷株式会社）2003.09.09, 全文 (ファミリーなし)	1-8	
☒ 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 27.11.2012		国際調査報告の発送日 11.12.2012	
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） 濱野 隆 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 9108

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 0 5 4 0 4
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
A	JP 2010-103374 A (パナソニック株式会社) 2010.05.06, 【請求項 1】 - 【請求項 14】 & US 2010/0102310 A1	1-8
A	WO 2011/161726 A1 (パナソニック株式会社) 2011.12.29, [請求項 1]-[請求項 13] & CN 102473847 A	1-8
A	JP 2006-135337 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.05.25, 【請求項 1】 - 【請求項 14】 & US 2006/0097632 A1 & KR 10-2006-0040453 A & CN 1802050 A	1-8

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机EL器件及其制造方法，有机EL面板，有机EL发光器件，有机EL显示器件		
公开(公告)号	JPWO2013183093A1	公开(公告)日	2016-01-21
申请号	JP2013552037	申请日	2012-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	日本有机雷特显示器股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	株式会社JOLED		
[标]发明人	三島孝介		
发明人	三島 孝介		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5237 H01L27/32 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5259		
FI分类号	H05B33/22.C H05B33/14.A H05B33/22.A H05B33/22.Z		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC23 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD84 3K107/DD90 3K107/DD96 3K107/FF14 3K107/HH05		
优先权	2012126955 2012-06-04 JP		
其他公开文献	JP6111483B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机EL元件1包括阳极2和阴极7，设置在阳极2和阴极7之间并包含有机材料的发光层5以及设置在阳极2和发光层5之间的空穴注入层3和设置在发光层5与阴极7之间的电子注入层6。另外，空穴注入层3和电子注入层6分别含有金属原子和硫原子。空穴注入层3和电子注入层6中的硫浓度使得空穴注入层3中包含的金属和硫之间的比例即硫浓度以原子数比计为96ppm以上且439ppm以下。

