(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-58815
(P2013-58815A)
(43)公開日 平成25年3月28日(2013.3.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 51/50	**(2006.01)**	H05B	33/22	A	3K107
H05B 33/10	**(2006.01)**	H05B	33/10		
		H05B	33/22	C	
		H05B	33/14	A	

審査請求 有　請求項の数 14　ＯＬ　（全 20 頁）

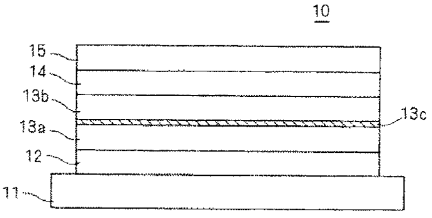
(21)出願番号 特願2012-287008 (P2012-287008)
(22)出願日 平成24年12月28日 (2012.12.28)
(62)分割の表示 特願2007-87980 (P2007-87980)の分割
原出願日 平成19年3月29日 (2007.3.29)

(71)出願人 511254491
エルジー　ディスプレイ　カンパニー　リミテッド
大韓民国　１４０－７１６，ソウル，ヨンサング，３ガ，ハンガングロ，６５－２２８，エルジー　ユープラス　ビルディング
(74)代理人 100094112
弁理士　岡部　譲
(74)代理人 100096943
弁理士　臼井　伸一
(74)代理人 100101498
弁理士　越智　隆夫
(74)代理人 100106183
弁理士　吉澤　弘司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機ＥＬ素子および有機ＥＬ素子の製造方法、並びに有機ＥＬディスプレイ

(57)【要約】
【課題】優れたキャリア注入効率が実現され、従来よりも低駆動電圧で発光輝度が高い有機ＥＬ素子及び有機ＥＬディスプレイを提供する。
【解決手段】基板１１上に形成した陽極である下部電極１２の上に、電子受容材料からなる層と、ホール輸送材料からなる層とを積層形成した後、積層構造体を、ホール輸送材料のガラス転移温度より３０℃低い温度から、ホール輸送材料のガラス転移温度より２００℃高い温度の範囲で加熱する。これにより、電子受容材料とホール輸送材料との酸化還元反応を生じさせて、電子受容層１３ａとホール輸送層１３ｂの間に、電荷移動錯体を含む界面領域１３ｃを生成させる。その後、発光層１４と陰極である上部電極１５とを順次形成する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機ＥＬ素子であって、
第１と第２の電極と、
前記第１及び第２の電極の間に設けられた発光層と、
を備え、
前記第１の電極と前記発光層との間に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかから成るキャリア注入促進層と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送層と、前記キャリア注入促進層と前記キャリア輸送層との間に形成される界面領域とを有し、
前記界面領域は、前記キャリア注入促進層を構成するキャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送層を構成するキャリア輸送材料が反応することにより生成された反応生成物からなる、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子。
【請求項２】
請求項１に記載の有機ＥＬ素子であって、
前記キャリア輸送材料及び前記キャリア注入促進材料は、ガラス転移温度を有し、
前記キャリア輸送材料のガラス転移温度は、前記キャリア注入促進材料のガラス転移温度よりも低い、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子。
【請求項３】
有機ＥＬ素子であって、
第１及び第２の電極と、
前記第１及び第２の電極の間に設けられた発光層と、
を備え、
前記第１の電極と前記発光層との間に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかであるキャリア注入促進材料と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送材料と、が反応して得られた電荷移動錯体を含むキャリア注入促進層を有する、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子。
【請求項４】
請求項３に記載の有機ＥＬ素子であって、
前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料は、ガラス転移温度を有し、
前記電荷移動錯体が形成される反応時の温度が前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高い、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子。
【請求項５】
請求項１ないし請求項４のいずれかに記載の有機ＥＬ素子であって、
前記第１の電極が陽極であり、
前記キャリアの種類がホールであって、
前記キャリア注入促進材料が前記電子受容材料である、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子。
【請求項６】
請求項１ないし請求項４のいずれかに記載の有機ＥＬ素子であって、
前記第１の電極が陰極であり、
前記キャリアの種類が電子であって、
前記キャリア注入促進材料が前記電子供与材料である、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子。
【請求項７】
有機ＥＬ素子の製造方法であって、

基板上に第１の電極を形成する工程と、
前記第１の電極上に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかであるキャリア注入促進材料からなるキャリア注入促進層と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送材料からなるキャリア輸送層とを積層して、積層構造体を形成する工程と、
前記積層構造体を加熱し、前記キャリア注入促進材料と前記キャリア輸送材料とを反応させて、前記キャリア注入促進層と前記キャリア輸送層との間に電荷移動錯体を含む界面領域を生成する工程と、
前記積層構造体上に発光層を形成する工程と、
前記発光層上に第２の電極を形成する工程と、
を有している、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。
【請求項８】
請求項７に記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、
前記キャリア輸送材料及び前記キャリア注入促進材料は、ガラス転移温度を有し、
前記キャリア注入促進材料のガラス転移温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高く、
前記積層構造体を加熱する温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高く、前記キャリア注入促進材料のガラス転移温度よりも低い、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。
【請求項９】
有機ＥＬ素子の製造方法であって、
基板上に第１の電極を形成する工程と、
前記第１の電極上に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかであるキャリア注入促進材料と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送材料と、からなる混合物層を形成する工程と、
前記混合物層を加熱し、前記キャリア注入促進材料と前記キャリア輸送材料とを反応させて、前記混合物層に電荷移動錯体を生成する工程と、
前記混合物層上に発光層を形成する工程と、
前記発光層上に第２の電極を形成する工程と、
を有している、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。
【請求項１０】
請求項９に記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、
前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料は、ガラス転移温度を有し、
前記混合層を加熱する温度は、前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高い、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。
【請求項１１】
請求項７ないし請求項１０のいずれかに記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、
前記第１の電極が陽極であり、
前記キャリアの種類がホールであって、
前記キャリア注入促進材料が前記電子受容材料である、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。
【請求項１２】
請求項７ないし請求項１０のいずれかに記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、
前記第１の電極が陰極であり、
前記キャリアの種類が電子であって、
前記キャリア注入促進材料が前記電子供与材料である、

ことを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。
【請求項１３】
請求項７に記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、
前記キャリア輸送材料がガラス転移温度を有する場合には、
前記積層構造体を加熱する温度は、第１温度から第２温度の範囲内に設定され、前記第１温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度より３０℃低い温度であり、前記第２温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度より２００℃高い温度である、
ことを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。
【請求項１４】
請求項１ないし請求項６のいずれかに記載の有機ＥＬ素子を、マトリックス状に多数個配列した、
ことを特徴とする有機ＥＬディスプレイ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機ＥＬ素子又は有機ＥＬディスプレイの発光特性を向上させる技術に関する。
【背景技術】
【０００２】
ガラス基板などの所定の基板上に、上面放射型（トップエミッション型）の有機ＥＬ素子を構成する場合、反射率の高い下部電極を該基板上に形成する必要がある。一般に反射率の高い金属としては、アルミニウムや銀あるいはこれらの合金などが挙げられるが、アルミニウムや銀の金属の仕事関数は小さい。そのため、これらの金属を下部電極に用いて陽極とし、その直上にアミン化合物などによるホール輸送層を設けたとしても、下部電極とホール輸送層を形成するアミン化合物のイオン化ポテンシャルとのエネルギーギャップが大きいために、ホールの注入効率は低い。
【０００３】
そのため、ホール輸送層そのものにホール注入効率を向上させる材料を使用し、ホール注入効率を向上させるという技術も提案されている（例えば、特許文献１参照）。
【０００４】
また、ダークスポットと呼ばれる非発光領域を低減することを目的として、ＩＴＯ電極上に形成したホール輸送層に対しそのガラス転移温度近傍の温度での加熱処理を行う技術も公知である（例えば、特許文献２参照）。
【０００５】
また、素子内に異物が介在することに起因するリーク電流の発生防止を目的として、ホール注入電極の上に形成したホール注入層をそのガラス転移温度以上の温度で加熱することにより、仮に異物が存在してもこれが有機物層内で包埋されるようにする技術も公知である（例えば、特許文献３および特許文献４参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特表２００６－５０３４４３号公報
【特許文献２】特開平９－２６６０７０号公報
【特許文献３】特開２０００－９１０６７号公報
【特許文献４】特開２００３－３１３６０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
低駆動電圧でより発光輝度の高い、トップエミッション型の有機ＥＬ素子を実現するという観点からは、上述のような特許文献１に開示されているような公知技術によっても、

電極からのホール注入性は十分でないという問題がある。また、発光層への電子の注入も、出来るだけ高効率であることが望ましいのは言うまでもない。

【０００８】

また、特許文献２ないし特許文献４に開示された技術は、ホール注入効率の改善を目的として加熱を行うものではなく、特許文献２ないし特許文献４には、加熱後にホール注入効率が向上することに関する開示も示唆もなんらなされてはいない。

【０００９】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、優れたキャリア注入効率が実現され、従来よりも低駆動電圧で発光輝度が高い有機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】

【００１０】

上記課題を解決するため、請求項１の発明は、有機ＥＬ素子であって、第１と第２の電極と、前記第１及び第２の電極の間に設けられた発光層と、を備え、前記第１の電極と前記発光層との間に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかから成るキャリア注入促進層と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送層と、前記キャリア注入促進層と前記キャリア輸送層との間に形成される界面領域とを有し、前記界面領域は、前記キャリア注入促進層を構成するキャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送層を構成するキャリア輸送材料が反応することにより生成された反応生成物からなる、ことを特徴とする。

【００１１】

請求項２の発明は、請求項１に記載の有機ＥＬ素子であって、前記キャリア輸送材料及び前記キャリア注入促進材料は、ガラス転移温度を有し、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度は、前記キャリア注入促進材料のガラス転移温度よりも低い、ことを特徴とする。

【００１２】

請求項３の発明は、有機ＥＬ素子であって、第１及び第２の電極と、前記第１及び第２の電極の間に設けられた発光層と、を備え、前記第１の電極と前記発光層との間に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかであるキャリア注入促進材料と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送材料と、が反応して得られた電荷移動錯体を含むキャリア注入促進層を有する、ことを特徴とする。

【００１３】

請求項４の発明は、請求項３に記載の有機ＥＬ素子であって、前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料は、ガラス転移温度を有し、前記電荷移動錯体が形成される反応時の温度が前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高い、ことを特徴とする。

【００１４】

請求項５の発明は、請求項１ないし請求項４のいずれかに記載の有機ＥＬ素子であって、前記第１の電極が陽極であり、前記キャリアの種類がホールであって、前記キャリア注入促進材料が前記電子受容材料である、ことを特徴とする。

【００１５】

請求項６の発明は、請求項１ないし請求項４のいずれかに記載の有機ＥＬ素子であって、前記第１の電極が陰極であり、前記キャリアの種類が電子であって、前記キャリア注入促進材料が前記電子供与材料である、ことを特徴とする。

【００１６】

請求項７の発明は、有機ＥＬ素子の製造方法であって、基板上に第１の電極を形成する工程と、前記第１の電極上に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかであるキャリア注入促進材料からなるキャリア注入促進層と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送材料からなるキャリア輸送層とを積層して、積層構造体を形成する工程と、前記積層構

造体を加熱し、前記キャリア注入促進材料と前記キャリア輸送材料とを反応させて、前記キャリア注入促進層と前記キャリア輸送層との間に電荷移動錯体を含む界面領域を生成する工程と、前記積層構造体上に発光層を形成する工程と、前記発光層上に第２の電極を形成する工程と、を有している、ことを特徴とする。

【００１７】

請求項８の発明は、請求項７に記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、前記キャリア輸送材料及び前記キャリア注入促進材料は、ガラス転移温度を有し、前記キャリア注入促進材料のガラス転移温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高く、前記積層構造体を加熱する温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高く、前記キャリア注入促進材料のガラス転移温度よりも低い、ことを特徴とする。

【００１８】

請求項９の発明は、有機ＥＬ素子の製造方法であって、基板上に第１の電極を形成する工程と、前記第１の電極上に、前記第１の電極から注入されるキャリアの種類に応じて電子受容材料もしくは電子供与材料のいずれかであるキャリア注入促進材料と、前記キャリアを前記第１の電極から前記発光層へと輸送するキャリア輸送材料と、からなる混合物層を形成する工程と、前記混合物層を加熱し、前記キャリア注入促進材料と前記キャリア輸送材料とを反応させて、前記混合物層に電荷移動錯体を生成する工程と、前記混合物層上に発光層を形成する工程と、前記発光層上に第２の電極を形成する工程と、を有している、ことを特徴とする。

【００１９】

請求項１０の発明は、請求項９に記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料は、ガラス転移温度を有し、前記混合層を加熱する温度は、前記キャリア注入促進材料及び前記キャリア輸送材料のガラス転移温度よりも高い、ことを特徴とする。

【００２０】

請求項１１の発明は、請求項７ないし請求項１０のいずれかに記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、 前記第１の電極が陽極であり、前記キャリアの種類がホールであって、前記キャリア注入促進材料が前記電子受容材料である、ことを特徴とする。

【００２１】

請求項１２の発明は、請求項７ないし請求項１０のいずれかに記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、 前記第１の電極が陰極であり、前記キャリアの種類が電子であって、前記キャリア注入促進材料が前記電子供与材料である、ことを特徴とする。

【００２２】

請求項１３の発明は、請求項７に記載の有機ＥＬ素子の製造方法であって、前記キャリア輸送材料がガラス転移温度を有する場合には、前記積層構造体を加熱する温度は、第１温度から第２温度の範囲内に設定され、前記第１温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度より３０℃低い温度であり、前記第２温度は、前記キャリア輸送材料のガラス転移温度より２００℃高い温度である、ことを特徴とする。

【００２３】

請求項１４の発明は、請求項１ないし請求項６のいずれかに記載の有機ＥＬ素子を、マトリックス状に多数個配列した、ことを特徴とする。

【発明の効果】

【００２４】

本発明によれば、従来よりもキャリアの注入効率が優れ、低駆動電圧でより輝度の高い有機ＥＬ素子及び有機ＥＬディスプレイが実現される。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０の構造を示す断面模式図である。

【図２】第２の実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０の構造を示す断面模式図である。

【図３】第３の実施の形態に係る有機ＥＬ素子３０の構造を示す断面模式図である。

【図４】第４の実施の形態に係る有機ＥＬ素子４０の構造を示す断面模式図である。
【図５】実施例１と比較例１のテストデバイスについての電流電圧特性を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００２６】
＜第１の実施の形態＞
＜有機ＥＬ素子の構成概要＞
図１は、本発明の第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０の構造を示す断面模式図である。本実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０は、基板１１の上に形成されてなるものであり、下部電極１２と、キャリア注入促進層としての電子受容層１３ａと、キャリア輸送層としてのホール輸送層１３ｂと、発光層１４と、上部電極１５とがこの順に積層形成された構造を有する発光素子である。なお、図１に示す各層の厚みの関係は、あくまで図示の都合上のものであって、実際の有機ＥＬ素子１０における厚みの関係を反映したものではない（以降の図においても同様）。
【００２７】
有機ＥＬ素子１０においては、陽極として機能する下部電極１２と陰極として機能する上部電極１５との間に電圧を印加することで、下部電極１２から発光層１４に向けて輸送されたホール（正孔）と、上部電極１５から発光層１４へと注入された電子とが発光層１４において再結合し、これによって励起された発光層１４中の有機分子が基底状態に戻る際に、所定の発光波長での発光が生じる。
【００２８】
基板１１は、その上に形成される有機ＥＬ素子１０を保持するに十分な、機械的および熱的強度を有しているものであれば、その材質は限定されない。具体的には、ステンレス等の金属板、ガラス板、ＰＥＴ、ポリプロピレン又はアクリルなどの樹脂板などを、基板１１として好適に用いることが出来る。
【００２９】
下部電極１２は、本実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０において陽極として作用する電極である。下部電極１２は、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀又は金等、あるいはそれらの合金や、酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属物を用いて、スパッタリング法などの公知の薄膜形成方法によって形成するのが好適である。なお、有機ＥＬ素子１０を上面放射型（トップエミッション型）に構成する場合、下部電極１２において発光層１４からの光を反射させる必要があることから、下部電極１２には、反射率の高い金属、例えば、アルミニウムや銀、あるいはこれらの合金を用いて形成する必要がある。
【００３０】
電子受容層１３ａは、キャリアであるホールの注入を促進する作用を有する。また、ホール輸送層１３ｂは、注入電極である下部電極１２から発光層１４へとキャリアであるホールを輸送する輸送能を有する。
【００３１】
電子受容層１３ａを構成する電子受容材料には、発光層からの電子を受容しやすく、かつホール輸送材料を酸化する性質を有している材料であれば、無機材料でも有機材料でも使用可能である。具体的には、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモン、五酸化二バナジウム、酸化タングステン又は酸化モリブデン等の無機材料や、ピラジン誘導体、ヘキサアザトリヘニレン誘導体、キノン類、あるいはシアノ基又はニトロ基等の電子受容性の大きな置換基を有した、フルオラニル、トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、ヘキサシアノブタジエン、テトラシアノエチレン、テトラシアノベンゼン、ジメチルテトラシアノキノジメタン、ＤＤＱ、クロラニル等の有機材料があるが、これらに限られるものではなく、これらを混合して用いる態様であってもよい。なお、電子受容層１３ａの厚み寸法は、例えば０．１ｎｍから１００ｎｍ、好ましくは５ｎｍから５０ｎｍに設定されている。
【００３２】

ホール輸送層１３ｂを構成するホール輸送材料としては、電子受容層１３ａを形成する電子受容材料によって酸化を受けやすい物質を用いるのが好適である。具体的には、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－（１，１’－ビフェニル）－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）又は４，４’－ビス［Ｎ－（ナフチル）－Ｎ－フェニル－ア ミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン又は４，４’，４”－トリス（Ｎ－（３－メチルフェニル）Ｎ－フェニル アミノ）トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）などスターバースト芳香族アミン化合物があるが、これらに限定されるものではなく、これらを混合して用いる態様であってもよい。なお、ホール輸送層１３ｂの厚み寸法は、例えば１ｎｍから３００ｎｍ、好ましくは５ｎｍから５０ｎｍに設定されている。

【００３３】

電子受容層１３ａと、ホール輸送層１３ｂとの間には、さらに界面領域１３ｃが介在している。界面領域１３ｃは、電子受容層１３ａを構成する電子受容材料が、ホール輸送層１３ｂを構成するホール輸送材料を酸化し、両層の界面にて酸化還元反応が生じることによって形成された反応生成領域である。

【００３４】

界面領域１３ｃは、基板１１の上に形成した下部電極１２の上に、電子受容層１３ａを構成する電子受容材料からなる層（これを、反応前電子受容層と称する）と、ホール輸送層１３ｂを構成するホール輸送材料からなる層（これを、反応前ホール輸送層と称する）とを、例えば真空蒸着などによって単に積層形成しただけでは生成されず、この積層構造体を加熱処理することにより形成される。

【００３５】

本実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０においては、下部電極１２と発光層１４の間に、電子受容層１３ａとホール輸送層１３ｂのみならず、界面領域１３ｃを有することで、下部電極１２からのホール注入効率の著しい向上が実現されている。界面領域１３ｃの詳細については後述する。

【００３６】

発光層１４は、ホールと電子との再結合に基づく有機分子の励起発光を生じさせる層である。発光層１４は、公知の発光性有機材料を用いて、例えば真空蒸着法などにより形成することができる。具体的には、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、ＣＰＤ、オキシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン又はイミダゾールキレート化オキシノイド化合物等、あるいはそれらの誘導体などの蛍光発光性有機材料や、イリジウム錯体など燐光発光性有機金属錯体が、発光層１４の形成材料として挙げられる。ただし、これらを単独で用いる場合に限定されるものではなく、必要に応じてこれらを混合して用いてもよい。

【００３７】

上部電極１５は、本実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０において陰極として作用する電極である。上部電極１５の構成材料は、発光層１４に対し電子注入を行うできるものであれば特に制限は無く、具体的にはナトリウム、カリウム又はルビジウム等のアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウム又はストロンチウム等のアルカリ土類金属や、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、アルミニウム、亜鉛又は錫などの低仕事関数の金属、あるいはそれらの合金などを好適に用いることができる。上部電極１５は、例えば真空蒸着法などにより形成可能である。

【００３８】

さらに、下部電極１２と発光層１４との間に、例えば電子ブロッキング層、が挿入され

たり、発光層１４と上部電極１５との間に、例えばホールブロッキング層、電子輸送層、電子注入層などの、１つ以上の機能層が、挿入された態様であってもよい。なお、ホール輸送層１３ｂ上に、別途他の機能層を挿入するものであってもよい。

【００３９】

＜界面領域＞

次に、本実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０の界面領域１３ｃについて、より詳細に説明する。

【００４０】

上述したように、界面領域１３ｃは、下部電極１２の上に反応前電子受容層と反応前ホール輸送層とを順次積層したうえで、加熱処理により両者の界面にて酸化還元反応を生じさせることで形成されてなる反応生成領域である。なお、界面領域１３ｃの厚みは、加熱処理前のホール輸送層１３ｂの厚み寸法よりも小さく、界面領域１３ｃは例えば１ｎｍから３０ｎｍに形成されている。

【００４１】

反応前電子受容層と反応前ホール輸送層とを積層しただけの状況では、分子レベルでみると、両層を構成する電子受容材料の分子とホール輸送材料の分子とが乱雑に接触しているだけである。従って、両化合物の間の酸化還元反応が進行することはほとんどなく、それゆえ、界面に反応生成物はほとんど存在しない。しかしながら、該積層構造体を加熱すると、両化合物の界面において酸化還元反応が進行しやすいように分子レベルでの再配置がまず進行し、その後、両化合物が酸化還元反応を起こす。その結果、反応生成物として電荷移動錯体が形成され、かかる錯体によって、界面領域１３ｃが構成されると考えられる。

【００４２】

なお、反応前電子受容材料層と反応前ホール輸送材料層はいずれもごく薄く、せいぜい数十ｎｍから数百ｎｍ程度の厚みに形成されるので、加熱処理後に界面領域１３ｃが存在していることを確認することは必ずしも容易ではないが、例えば、赤外反射吸収分光法により、加熱処理前後のホール輸送層１３の赤外吸収スペクトルをそれぞれ測定し、両者の差スペクトルを取った場合に、電子受容材料とホール輸送材料のいずれにも帰属しない新たな吸収帯が検出されることにより確認することができる。換言すると、かかる新たな吸収帯が確認されることで、電子受容層１３ａとホール輸送層１３ｂとを加熱処理した要因に基づき、加熱処理後の電子受容層１３ａとホール輸送層１３ｂとの間に、界面領域１３ｃが形成されていることを想定することができる。

【００４３】

界面領域１３ｃを形成するための加熱処理の方法は、特に限定されるものではないが、ヒータープレートに反応前電子受容層と反応前ホール輸送層とを積層した基板を接触させる手法や、該基板を加熱された不活性ガス雰囲気に保持する手法や、前記基板に赤外線又はマイクロウエーブ等を照射して該基板を加熱する手法などを用いるのが好適である。

【００４４】

加熱処理の温度は、電子受容材料とホール輸送材料との酸化還元反応が進行するのに必要な温度に設定されればよく、これは両者の構成材料によって異なる。必ずしも、両者を溶融させる必要はないが、電子受容材料とホール輸送材料との組合せによっては、後者のみが溶融する温度での加熱が、反応促進の観点からは好適な場合もある。従って、両者がガラス転移温度を有する材料である場合、ホール輸送材料のガラス転移温度は、電子受容材料のガラス転移温度よりも低く設定することが好ましい。この場合、加熱温度は、ホール輸送材料のガラス転移温度より高く、電子受容材料のガラス転移温度よりも低く設定される。また、ホール輸送材料がガラス転移温度を有する材料であれば、加熱温度は、ホール輸送材料のガラス転移温度より３０℃低い温度から、ホール輸送材料のガラス転移温度より２００℃高い温度の範囲に設定するのが、分子の再配置を効果的に引き起こし、電荷移動錯体の生成を促進するという点において好適である。

【００４５】

加熱処理は、有機材料の劣化、変質を防止するという観点から、酸素のない、もしくは酸素含有量が小さい雰囲気、例えば窒素又はアルゴンなどの不活性ガスあるいはこれらの混合雰囲気中で、または、真空下で行うことが好ましい。

【００４６】

加熱処理の時間は特に限定されるものではないが、通常、１～６０分間程度である。１分より短い場合は界面領域１３ｃが十分に生成しない可能性が高く、また、６０分も加熱処理を行えば、良好な作用効果を奏する界面領域１３ｃが生成されることから、それ以上の加熱は不要である。

【００４７】

こうした加熱処理で形成された界面領域１３ｃの効果は、陽極からのホール注入電流を測定することができるシングルキャリアデバイスをテストデバイスとして作製し、該テストデバイスについて下部電極１２と上部電極１５との間に直流電圧を印加して、電流電圧特性を測定することにより確認することが出来る（詳細は、後述する実施例１および比較例１参照）。

【００４８】

具体的には、有機ＥＬ素子１０の発光層１４に代えてホール輸送性物質からなる層を上部電極１５の直下に設けたものを作製し、これをテストデバイスとすればよい。

【００４９】

図５は、係るテストデバイスについての通電実験の結果の一例を示す図である。図５において黒丸にて示すのが、界面領域１３ｃを有するテストデバイスについての結果例である。比較のため、界面領域１３ｃを有していない、つまりは加熱処理を行わなかったテストデバイスについての結果例を、白丸にて示す。具体的には、後述する比較例１に示す構成材料および作製手順で作製したテストデバイスについての結果である。

【００５０】

黒丸で示した、界面領域１３ｃを有するテストデバイスは、これを有しないテストデバイスに比べ、順方向電圧におけるホール電流が１０００倍以上増加している。係るテストデバイスにおいては移動キャリアがホールのみであるということを鑑みると、この結果は、陽極である下部電極１２からのホール注入効率が高い状態が実現されていることを意味している。すなわち、電荷移動錯体からなる界面領域１３ｃを備えることで、陽極である下部電極１２からのホール注入が容易となる状態が、換言すれば、ホール注入が促進される状態が実現されているといえる。

【００５１】

そして、界面領域１３ｃを備えることで高いホール注入効率が高められた有機ＥＬ素子１０では、界面領域１３ｃを備えない（加熱処理を行っていない）有機ＥＬ素子よりも低駆動電圧と高発光輝度とが実現されてなる。

【００５２】

界面領域１３ｃを設ける態様は、有機ＥＬ素子１０をトップミッション型に形成する場合に特に好適である。上述のように、有機ＥＬ素子１０をトップエミッション型に形成する場合、反射率を考慮して仕事関数の小さいアルミニウムや銀などの金属を下部電極１２に用いたとしても、電荷移動錯体を含む界面領域１３ｃを形成することでホールの注入が容易となる状態が実現されるので、ホール注入効率を向上させることが出来るからである。

【００５３】

以上、説明したように、本実施の形態によれば、陽極として機能する下部電極と発光層との間に電子受容層とホール輸送層を設けるだけでなく、電子受容層とホール輸送層の間に両層の構成物質の酸化還元反応により生じた、電荷移動錯体を含む界面領域を設けることで、ホール注入が容易となる状態が実現される。これにより、従来よりもホール注入効率が優れ、低駆動電圧でより輝度の高い有機ＥＬ素子を実現することが出来る。特に、反射率の高いアルミニウムや銀などを下部電極に用いながら、低駆動電圧でより輝度の高いトップエミッション型の有機ＥＬ素子を、好適に実現することが出来る。

【００５４】
<第２の実施の形態>
第１の実施の形態においては、電子受容材料とホール輸送材料との酸化還元反応により形成された電荷移動錯体を含む界面領域を、陽極と発光層の間に設けることで、ホール注入効率の向上を実現しているが、電荷移動錯体を含むことによりホール注入効率の向上を実現する態様は、第１の実施の形態で示した態様に限られるものではない。
【００５５】
図２は、本発明の第２の実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０の構造を示す断面模式図である。本実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０は、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０と同様に、基板２１の上に、下部電極２２と、キャリア注入促進層としての正孔注入促進層２３と、発光層２４と、上部電極２５とがこの順に積層形成された構造を有する発光素子である。このうち、基板２１、下部電極２２、発光層２４、上部電極２５は、それぞれ、第１の実施の形態における基板１１、下部電極１２、発光層１４、上部電極１５と同様の構成であるので、詳細な説明は省略する。
【００５６】
本実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０の正孔注入促進層２３は、下部電極１２から高い注入効率でのホール注入が実現されるように構成される点は、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０の界面領域１３ｃと同様であるが、その具体的構成は相違する。
【００５７】
正孔注入促進層２３は、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０において電子受容層１３ａを構成し、ホール注入促進作用（キャリア注入促進作用）を有する電子受容材料と、ホール輸送層１３ｂを構成し、ホール輸送材料とからなる混合物層を、例えば、下部電極２２上に両者を共蒸着するなどして形成した後、第１の実施の形態において界面領域１３ｃを形成したのと同様の加熱処理に供することによって形成された層である。従って、正孔注入促進層２３には、第１の実施形態に係る有機ＥＬ素子１０が有する界面領域１３ｃに相当する層は、明確には存在していない。なお、正孔注入促進層２３の厚み寸法は、例えば１ｎｍから１０００ｎｍ、好ましくは３ｎｍから１００ｎｍに設定されている。
【００５８】
しかしながら、本実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０についても、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０と同様に、加熱処理を行わず混合物層の上に発光層や上部電極を形成してなる有機ＥＬ素子に比して良好な発光特性を有する。
【００５９】
加熱処理前の混合物層においては、電子受容材料の分子とホール輸送材料の分子とが分子レベルで分散した状態にある。この状態においては、第１の実施の形態のようにそれぞれの化合物からなる層を積層した場合に比べて、両者の分子がより分散して接触している。従って、第１の実施の形態と同様の加熱処理を行えば、少なくとも第１の実施の形態において界面領域１３ｃが形成される程度には、あるいはさらにそれ以上に、電子受容材料とホール輸送材料との間の酸化還元反応は進行する。
【００６０】
加熱処理の温度は、電子受容材料とホール輸送材料との酸化還元反応が進行するのに必要な温度に設定されればよく、これは両者の構成材料によって異なる。両者の分子をより接近させて酸化還元反応を促進する観点から、両者は溶融する材料であることが好ましい。従って、両者がガラス転移温度を有する材料である場合、加熱処理の温度は、両者のガラス転移温度よりも高く設定されていることが好ましい。かかる場合、分子の再配置を効果的に引き起こし、正孔注入促進層の生成を促進するという点において好適である。
【００６１】
すなわち、混合物層を加熱することで形成された正孔注入促進層２３においては、層全体で両者の分子レベルでの再配置がまず起こり、両者の酸化還元反応が進行することで、界面領域１３ｃに含まれているものと同様の電荷移動錯体が、微細に分散して存在する状態が実現される。これにより、陽極である下部電極２２からのホールの注入が容易となる

状態が、換言すれば、ホール注入が促進される状態が実現されている。この電荷移動錯体を正孔注入促進層２３に含む有機ＥＬ素子２０において、低駆動電圧と高発光輝度とが実現することは、本発明の発明者によって確認されている。
【００６２】
なお、優れたホールの注入効率が実現されることから、本実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０についても、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０と同様に、陽極として作用する下部電極２２を反射率は高いが仕事関数の小さい金属で形成したとしても、良好なホール注入効率が得られる。すなわち、トップエミッション型の有機ＥＬ素子に構成する場合に特に好適である。
【００６３】
本実施の形態のように、電子受容材料とホール輸送材料とからなる混合物層を加熱し、両者の間で酸化還元反応を生じさせて電荷移動錯体を微細に分散させた正孔注入促進層を、陽極として機能する下部電極の上に備える態様であっても、従来よりもホール注入効率が優れ、ホール注入が容易となる状態が実現される。これにより、低駆動電圧でより輝度の高い有機ＥＬ素子を実現することが出来る。特に、ホール注入効率が優れたトップエミッション型の有機ＥＬ素子を好適に実現することが出来る。
【００６４】
また、第１および第２の実施の形態によれば、有機ＥＬ素子において、陽極と発光層との間に電子受容性およびホール輸送性を有する材料からなる層を介在させるとともに、その中に電子受容材料とホール輸送材料との酸化還元反応によって生成された電荷移動錯体を含むようにすることで、従来よりもホール注入効率が優れ、低駆動電圧でより輝度の高い有機ＥＬ素子が実現される、といえる。
【００６５】
また、第１又は第２の実施の形態に係る有機ＥＬ素子を、マトリックス状に多数個配列することによって、有機ＥＬディスプレイを作製することができる。かかる有機ＥＬディスプレイは、上述したホール注入効率の優れた有機ＥＬ素子を多数個有するため、各有機ＥＬ素子が高輝度に発光することによって、高輝度のディスプレイを実現することができる。また、ＲＧＢ（赤、緑、青）の各色に対応する有機ＥＬ素子を有する有機ＥＬディスプレイを作製する場合、全てのＲＧＢの有機ＥＬ素子に、同じ電子受容性およびホール輸送性を有する材料からなる層を介在させて、酸化還元反応によって電荷移動錯体を生成することで、成膜工程を単純化することができ、生産効率を向上させることができる。
【００６６】
＜第３の実施の形態＞
第１および第２の実施の形態では、ホール注入効率の向上を実現する態様について説明しているが、本実施の形態では、類似した構成を有することによって電子注入効率の向上が実現される有機ＥＬ素子について説明する。
【００６７】
図３は、本発明の第３の実施の形態に係る有機ＥＬ素子３０の構造を示す断面模式図である。本実施の形態に係る有機ＥＬ素子３０は、基板３１の上に、下部電極３２と、キャリア注入促進層としての電子供与層３３ａと、キャリア輸送層としての電子輸送層３３ｂと、発光層３４と、上部電極３５とがこの順に積層形成された構造を有する発光素子である。
【００６８】
有機ＥＬ素子３０においては、陰極として機能する下部電極３２と陽極として機能する上部電極３５との間に電圧を印加することで、下部電極３２から発光層３４に向けて輸送された電子と、上部電極３５から発光層３４へと注入されたホールとが発光層１４において再結合し、これによって励起された発光層１４中の有機分子が基底状態に戻る際に、所定の発光波長での発光が生じる。
【００６９】
基板３１、発光層３４は、それぞれ、第１の実施の形態における基板１１、発光層１４

と同様であり、また、下部電極３２と上部電極３５とは、第１の実施の形態における下部電極１２と上部電極１５とを入れ替えたものに相当するので、いずれも詳細な説明は省略する。

【００７０】

有機ＥＬ素子３０においては、必要に応じて、下部電極３２と発光層３４の間に、正孔ブロッキング層を挿入したり、発光層３４と上部電極３５との間に、電子ブロッキング層、ホール輸送層、ホール注入層などの、１つ以上の機能層が挿入されていてもよい。なお、電子輸送層３３ｂ上に、別途他の機能層を挿入するものであってもよい。

【００７１】

電子供与層３３ａと、下部電極３２から高い注入効率での電子注入を促進する目的で下部電極３２の直上に形成されている。また、電子輸送層３３ｂは、電子供与層３３ａから注入された電子を発光層３４に供給する目的で電子供与層３３ａの直上に形成されている。なお、電子供与層３３ａは、キャリアである電子を注入する作用を有する。また、電子輸送層３３ｂは、下部電極３２から発光層３４へとキャリアである電子を輸送する輸送能を有する。

【００７２】

電子供与層３３ａを構成する電子供与材料には、発光層に電子を供与しやすく、かつ電子輸送材料を還元する性質を有している材料であれば使用することが可能である。例えば、ナトリウム、カリウム又はルビジウム等のアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウム又はストロンチウム等のアルカリ土類金属や、スカンジウム、イットリウム又はランタノイドの単体、あるいはそれらの合金、あるいはそれらの金属錯体等を用いることができる。すなわち、電子供与材料には、単体物質が含まれる。なお、電子供与層３３ａの厚み寸法は、例えば０．１ｎｍから１０００ｎｍ、好ましくは５ｎｍから５０ｎｍに設定されている。

【００７３】

電子輸送層３３ｂを構成する電子輸送材料としては、電子供与層３３ａを形成する電子供与材料によって還元を受けやすい物質を用いるのが好適である。電子輸送材料としては、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体、ビス（４－メチル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ジスチルアリーレン誘導体、シロール化合物、２，２’，２”－（１，３，５－ベンゼントリル）トリス－［１－フェニル－１Ｈ－ベンツイミダゾール］、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体又はフェナントロリン誘導体などがあげられる。なお、電子輸送層３３ｂの厚み寸法は、例えば０．１ｎｍから３００ｎｍ、好ましくは５ｎｍから５０ｎｍに設定されている。

【００７４】

電子供与層３３ａと、電子輸送層３３ｂとの間には、さらに界面領域３３ｃが介在している。界面領域３３ｃは、電子供与層３３ａを構成する電子供与材料が、電子輸送層３３ｂを構成する電子輸送材料を還元する酸化還元反応が生じることによって形成された反応生成領域である。なお、界面領域３３ｃの厚み寸法は、加熱処理前の電子輸送層３３ｂよりも小さく、界面領域３３は例えば１ｎｍから３０ｎｍに形成されている。

【００７５】

界面領域３３ｃは、基板３１の上に形成した下部電極３２の上に、電子供与層３３ａを構成する電子供与材料からなる層（これを、反応前電子供与層と称する）と、電子輸送層３３ｂを構成する電子輸送材料からなる層（これを、反応前電子輸送層と称する）とを、例えば真空蒸着などによって単に積層形成しただけでは生成されず、この積層構造体に対して、第１の実施の形態と同様の加熱処理を施すことにより形成される。これは、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０の界面領域１３ｃと同様に、加熱処理によって、両層を構成する電子供与材料の分子と電子輸送材料の分子の再配置がまず進行し、その後、電荷移動錯体を含む界面領域３３ｃが形成されると考えられる。

【００７６】

加熱処理の温度は、例えば６０℃以上、３００℃以下に設定されており、電子供与材料と電子輸送材料との酸化還元反応が進行するのに必要な温度に設定されればよく、これは両者の構成材料によって異なる。必ずしも、両者を溶融させる必要はないが、電子供与材料と電子輸送材料との組合せによっては、後者のみが溶融する温度での加熱が、反応促進の観点からは好適な場合もある。また、両者がガラス転移温度を有する場合、電子輸送材料のガラス転移温度は、電子供与材料のガラス転移温度よりも低く設定することが好ましい。この場合、加熱温度は、電子輸送材料のガラス転移温度より高く、電子供与材料のガラス転移温度よりも低く設定される。また、電子輸送材料がガラス転移温度を有する材料であれば、加熱温度は、電子輸送材料のガラス転移温度より３０℃低い温度から、電子輸送材料のガラス転移温度より２００℃高い温度の範囲に設定するのが、分子の再配置を効果的に引き起こし、電荷移動錯体の生成を促進するという点において好適である。

【００７７】

界面領域３３ｃは、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０の界面領域１３ｃがホールの注入を容易にする役割を果たすのと同様に、電子の注入を容易にする役割を果たす。すなわち、有機ＥＬ素子３０においては、電子供与層３３ａと電子輸送層３３ｂとの間に界面領域３３ｃが存在することにより、界面領域３３ｃを備えない（加熱処理を行っていない）有機ＥＬ素子よりも、陰極である下部電極３２からの電子の注入が容易な状態が、換言すれば、電子注入が促進される状態が実現されている。これにより、有機ＥＬ素子３０においては、低駆動電圧と高発光輝度が実現される。

【００７８】

本実施の形態によれば、陰極として機能する下部電極と発光層との間に電子供与層と電子輸送層を設けるだけでなく、電子供与層と電子輸送層の間に両層の構成物質の酸化還元反応により生じた、電荷移動錯体を含む界面領域３３ｃを設けることで、電子注入が容易となる状態が実現される。これにより、従来よりも電子注入効率が優れ、低駆動電圧でより輝度の高い有機ＥＬ素子を実現することが出来る。

【００７９】

＜第４の実施の形態＞

第３の実施の形態においては、電子供与材料と電子輸送材料との酸化還元反応により形成された、電荷移動錯体を含む界面領域３３ｃを、陰極と発光層の間に設けることで、電子注入効率の向上を実現しているが、電荷移動錯体を含むことにより電子注入効率の向上を実現する態様は、第３の実施の形態で示した態様に限られるものではない。

【００８０】

図４は、本発明の第４の実施の形態に係る有機ＥＬ素子４０の構造を示す断面模式図である。本実施の形態に係る有機ＥＬ素子４０は、第３の実施の形態に係る有機ＥＬ素子３０と同様に、基板４１の上に、下部電極４２と、注入促進層としての電子注入促進層４３と、発光層４４と、上部電極４５とがこの順に積層形成された構造を有する発光素子である。このうち、基板４１、下部電極４２、発光層４４、上部電極４５は、それぞれ、第３の実施の形態における基板３１、下部電極３２、発光層３４、上部電極３５と同様であるので、詳細な説明は省略する。

【００８１】

本実施の形態に係る有機ＥＬ素子４０の電子注入促進層４３は、下部電極４２から高い注入効率での電子注入が実現されるように構成される点は、第３の実施の形態に係る有機ＥＬ素子３０の界面領域３３ｃと同様であるが、その具体的構成は相違する。

【００８２】

電子注入促進層４３は、第３の実施の形態に係る有機ＥＬ素子３０において電子供与層３３ａを構成する、電子注入促進作用（キャリア注入促進作用）を有する電子供与材料と、電子輸送層３３ｂを構成する電子輸送材料とからなる混合物層であって、例えば、下部電極４２上に両者を共蒸着するなどして形成した後、第３の実施の形態において界面領域３３ｃを形成したのと同様の加熱処理に供することによって形成された層である。従って、電子注入促進層４３には、第３の実施形態に係る有機ＥＬ素子３０が有する界面領域３

３ｃに相当する領域は、明確には存在していない。なお、電子注入促進層４３の厚み寸法は、例えば１ｎｍから１０００ｎｍ、好ましくは３ｎｍから１００ｎｍに設定されている。

【００８３】

しかしながら、本実施の形態に係る有機ＥＬ素子４０についても、第３の実施の形態に係る有機ＥＬ素子３０と同様に、加熱処理を行わず混合物層の上に発光層や上部電極を形成してなる有機ＥＬ素子に比して良好な発光特性を有する。

【００８４】

加熱処理前の混合物層においては、電子供与材料の分子と電子輸送材料の分子とが分子レベルで分散した状態にある。この状態においては、第３の実施の形態のようにそれぞれの材料からなる層を積層した場合に比べて、両者の分子がより分散して接触している。従って、第３の実施の形態と同様の加熱処理を行えば、少なくとも第３の実施の形態において界面領域３３ｃが形成される程度には、あるいはさらにそれ以上に、電子供与材料と電子輸送材料との間の酸化還元反応は進行する。

【００８５】

加熱処理の温度は、電子供与材料と電子輸送材料との酸化還元反応が進行するのに必要な温度に設定されればよく、これは両者の構成材料によって異なる。両者の分子をより接近させて酸化還元反応を促進する観点から、両者は溶融する材料であることが好ましい。従って、両者がガラス転移温度を有する材料である場合、加熱処理の温度は、両者のガラス転移温度よりも高く設定されていることが好ましい。かかる場合、分子の再配置を効果的に引き起こし、電子注入促進層の生成を促進するという点において好適である。

【００８６】

すなわち、混合物層を加熱することで形成された層全体で両者の分子レベルでの再配置がまず起こり、両者の酸化還元反応が進行することで、結果的に、加熱処理後の界面領域３３ｃに含まれているものと同様の電荷移動錯体が微細に分散して存在する状態が実現される。

【００８７】

第２の実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０の正孔注入促進層２３に分散して存在する電荷移動錯体がホールの注入を容易にする役割を果たすのと同様に、本実施の形態に係る有機ＥＬ素子４０においては、電子注入促進層４３に電荷移動錯体が分散して存在することにより、陰極である下部電極４２からの電子の注入が容易となる状態が、換言すれば、電子注入が促進される状態が実現されている。これによりＥＬ素子４０においては、低駆動電圧と高発光輝度とが実現される。

【００８８】

本実施の形態のように、電子供与材料と電子輸送材料とからなる混合物層を加熱し、両者の間の酸化還元反応を生じさせて電荷移動錯体を微細に分散させた電子注入促進層を陰極である下部電極の上に備える態様であっても、電子注入が容易となる状態が実現される。これにより、従来よりも電子注入効率が優れ、低駆動電圧でより輝度の高い有機ＥＬ素子を実現することが出来る。

【００８９】

また、第３および第４の実施の形態によれば、有機ＥＬ素子において、陰極と発光層との間に電子供与材料および電子輸送材料からなる層を介在させるとともに、その中に電子供与材料と電子輸送材料との酸化還元反応によって生成された電荷移動錯体を含むようにすることで、従来よりも電子注入効率が優れ、低駆動電圧でより輝度の高い有機ＥＬ素子が実現される、といえる。

【００９０】

また、第３又は第４の実施の形態に係る有機ＥＬ素子を、マトリックス状に多数個配列することによって、有機ＥＬディスプレイを作製することができる。かかる有機ＥＬディスプレイは、上述した電子注入効率の優れた有機ＥＬ素子を多数個有するため、各有機ＥＬ素子が高輝度に発光することによって、高輝度のディスプレイを実現することができる

。また、ＲＧＢ（赤、緑、青）の各色に対応する有機ＥＬ素子を有する有機ＥＬディスプレイを作製する場合、全てのＲＧＢの有機ＥＬ素子に、同じ電子供与材料と電子輸送材料からなる層を介在させて、酸化還元反応によって電荷移動錯体を生成することで、成膜工程を単純化することができ、生産効率を向上させることができる。

【実施例】

【００９１】

（実施例１）

本実施例においては、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０が界面領域１３ｃを備えることによるホール注入効率の向上を確認すべく、テストデバイスを作製しその通電実験を行った。

【００９２】

まず、基板１１に相当するガラス基板上にスパッタリング法により形成したアルミニウム薄膜を、定法によりパターニングして、下部電極１２を形成した。この下部電極１２が形成された基板を洗浄・乾燥したのち、真空装置内に配置して、該真空装置内を１０$^{-5}$Ｐａまで減圧した。

【００９３】

この状態で、ガラス基板上に、電子受容材料としての酸化モリブデンを０．１ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で５．０ｎｍ蒸着することにより反応前電子受容層を形成した。引き続き、反応前電子受容層上に、ホール輸送材料としてのα－ＮＰＢを０．２ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で２５ｎｍ蒸着することにより、反応前ホール輸送層を形成した。

【００９４】

得られた積層構造体を、ＩＲランプヒータを用いてガラス基板の裏面側から加熱した。加熱温度は１７０℃、加熱時間は２０分間とした。これにより、ホール輸送層１３を形成した。すなわち、酸化モリブデンとα－ＮＰＢの酸化還元反応を生じさせて酸化モリブデンとα－ＮＰＢとの間に、電荷移動錯体を含む界面領域１３ｃを形成した。

【００９５】

加熱後の積層構造体を冷却ブロックを用いて２５℃まで冷却した後、ホール輸送材料としてα－ＮＰＢを０．２ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で１００ｎｍの厚みに形成した。さらに、銀を０．５ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で１００ｎｍ蒸着し上部電極１５を形成した。下部電極１２と上部電極１５はいずれも、６ｍｍ幅の帯状に形成し、かつ、上面視した場合に互いに直交するように形成した。

【００９６】

以上により、有効面積３６ｍｍ^{2}のテストデバイスを得た。得られたテストデバイスについて、直流電圧を印加して電流電圧特性を測定した。

【００９７】

（比較例１）

本比較例では、反応前ホール輸送層を形成した後に、加熱処理を行わない以外は、実施例１と同じ操作で、テストデバイスを得た。得られたテストデバイスについて、直流電圧を印加して電流電圧特性を測定した。

【００９８】

実施例１と比較例１のテストデバイスについての電流電圧特性を示すのが図５である。図５からわかるように、界面領域１３ｃを有する実施例１のテストデバイスの順方向電圧におけるホール電流は、比較例１のテストデバイス場合の約１０００倍である。すなわち、界面領域１３ｃを有することで、ホール注入特性の著しい向上が実現されることがわかる。

【００９９】

（実施例２）

本実施例では、第１の実施の形態に係る有機ＥＬ素子１０の構造を基本とし、さらにホール輸送層と電子注入層とを有する有機ＥＬ素子を作製した。反応前電子受容層とホール輸送層とを積層形成し、加熱処理を行った後、冷却プレートで冷却するところまでは、実

施例１と同様に行った。

【０１００】

冷却後、α－ＮＰＢを０．２ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で１２．０ｎｍ蒸着することによりさらにホール輸送層を形成したうえで、Ａｌｑを０．２ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で５７０ｎｍ蒸着することにより、発光層１４を形成した。この上に、フッ化リチウムを０．０１ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で０．５ｎｍ蒸着することにより電子注入層を形成し、マグネシウムと銀をそれぞれ０．０１ｎｍｓ$^{-1}$：０．０９ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で、合計２０．０ｎｍ共蒸着することにより、陰極である上部電極を形成した。下部電極１２と上部電極１５はいずれも、６ｍｍ幅の帯状に形成し、かつ、上面視した場合に互いに直交するように形成した。

【０１０１】

以上により、有効発光面積３６ｍｍ^{2}の有機ＥＬ素子を得た。得られた有機ＥＬ素子について、１０ｍＡｃｍ$^{-2}$の定電流を駆動したときの、駆動電圧と輝度特性とを測定した。

【０１０２】

（実施例３）

本実施例では、第２の実施の形態に係る有機ＥＬ素子２０の構造を基本とし、さらにホール輸送層と電子注入層とを有する有機ＥＬ素子を作製した。

【０１０３】

下部電極２２の形成までは実施例１と同様に行い、基板を洗浄・乾燥したのち、真空装置内に配置して、１０$^{-5}$Ｐａまで減圧した。この基板上に、電子受容材料としての酸化モリブデンとホール輸送材料としてのα－ＮＰＢとを、それぞれ０．０１ｎｍｓ$^{-1}$と０．２ｎｍｓ$^{-1}$の蒸着速度で合計３０ｎｍ共蒸着することにより、混合物層を形成した。

【０１０４】

得られた積層構造体を、ＩＲランプヒータを用いてガラス基板の裏面側から加熱した。加熱温度は１７０℃、加熱時間は２０分間とした。これにより、酸化モリブデンとα－ＮＰＢの酸化還元反応を生じさせて、電荷移動錯体を含む正孔注入促進層２３を形成させた。

【０１０５】

加熱処理の後は、実施例２と同様の処理を行い、有機ＥＬ素子を形成した。得られた有機ＥＬ素子について、１０ｍＡｃｍ$^{-2}$の定電流を駆動したときの、駆動電圧と輝度特性とを測定した。

【０１０６】

（比較例２）

加熱処理を行わない以外は実施例２と同じ操作を行って、有機ＥＬ素子を作製し、１０ｍＡｃｍ$^{-2}$の定電流を駆動したときの、駆動電圧と輝度特性とを測定した。

【０１０７】

（比較例３）

加熱処理を行わない以外は実施例３と同じ操作を行って、有機ＥＬ素子を作製し、１０ｍＡｃｍ$^{-2}$の定電流を駆動したときの、駆動電圧と輝度特性とを測定した。

【０１０８】

実施例２、実施例３、比較例２、および比較例３で作製した有機ＥＬ素子を１０ｍＡｃｍ$^{-2}$の低電流駆動したときの、駆動電圧、輝度特性を表１に示す。

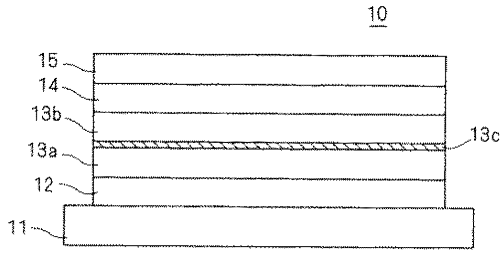
【０１０９】

【表１】

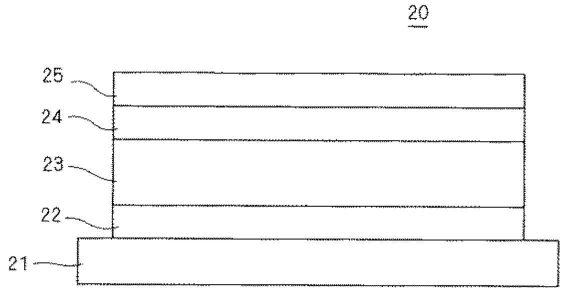
	駆動電圧/V	輝度/cdm^{-2}
実施例２	6.2	370
実施例３	5.9	390
比較例２	7.8	320
比較例３	7.1	330

【０１１０】
表１に示すように、加熱処理を行った実施例２の有機ＥＬ素子の方が、加熱処理を行わなかった比較例２の有機ＥＬ素子に比べて低電圧で駆動でき、発光効率も高いこと、および、加熱処理を行うことにより電荷移動錯体を正孔注入促進層２３の内部に分散させた実施例３の有機ＥＬ素子の方が、加熱処理を行わなかった比較例３の有機ＥＬ素子に比べて、低電圧で駆動でき、発光効率が高いことが確認された。
【０１１１】
すなわち、電子受容材料とホール輸送材料との酸化還元反応により生成される電荷移動錯体を、陽極として機能する下部電極と発光層との間のホール輸送層内に有するようにすることで、低駆動電圧で発光輝度の高い有機ＥＬ素子を実現することが出来ることが確認された。
【０１１２】
また、実施例２と実施例３とを比較すると、電子受容材料とホール輸送材料とが混合され、その中に電荷移動錯体が分散して存在するようにホール輸送層を形成した実施例３に係る有機ＥＬ素子の方が、より低駆動電圧で発光輝度の高いことも確認された。
【符号の説明】
【０１１３】
１０、２０、３０、４０　有機ＥＬ素子
１１、２１、３１、４１　基板
１２、２２、３２、４２　下部電極
１３ａ　電子受容層
１３ｂ　ホール輸送層
１３ｃ、３３ｃ　界面領域
１４、２４、３４、４４　発光層
１５、２５、３５、４５　上部電極
２３　正孔注入促進層
３３ａ　電子供与層
３３ｂ　電子輸送層
４３　電子注入促進層

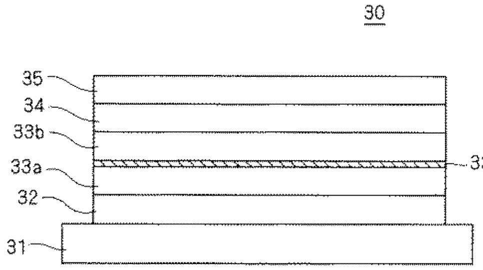
【図１】


10
15
14
13b
13a
12
11
13c

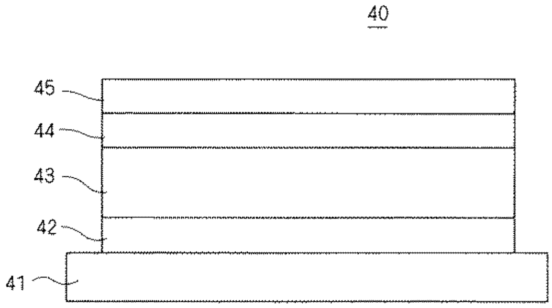
【図２】


20
25
24
23
22
21

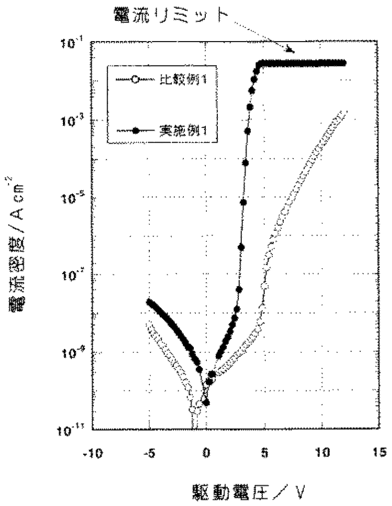
【図３】


30
35
34
33b
33a
32
31
33c

【図４】


40
45
44
43
42
41

【図５】

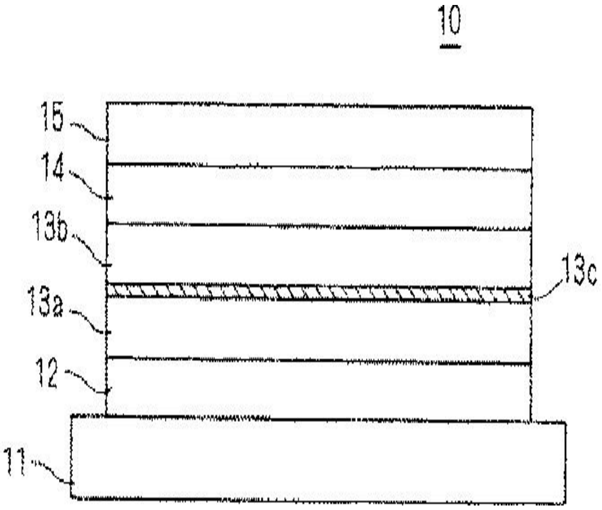

電流リミット
比較例1
実施例1
電流密度／Acm^{-2}
駆動電圧／V
-10
-5
0
5
10
15

フロントページの続き

(74)代理人　100160967
弁理士　▲濱▼口　岳久
(72)発明者　小川　浩充
滋賀県野洲市市三宅６５６番地　株式会社京セラディスプレイ研究所内

Ｆターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC12 DD72 DD75 DD78 FF05 FF17 GG01
GG26 GG28

专利名称(译)	有机EL器件和制造有机EL器件的方法，以及有机EL显示器		
公开(公告)号	JP2013058815A	公开(公告)日	2013-03-28
申请号	JP2012287008	申请日	2012-12-28
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	Eruji显示有限公司		
[标]发明人	小川浩充		
发明人	小川 浩充		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10		
FI分类号	H05B33/22.A H05B33/10 H05B33/22.C H05B33/14.A G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/DD72 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/FF05 3K107/FF17 3K107/GG01 3K107/GG26 3K107/GG28 5C094/AA07 5C094/AA24 5C094/BA27 5C094/GB10		
代理人(译)	臼井伸一 吉泽博 ▲滨▼口 岳久		
其他公开文献	JP5892924B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供有机EL元件和有机EL显示器，其具有优异的载流子注入效率和更高的发光亮度，同时具有比过去更小的驱动电压。溶剂：有机EL元件制造方法包括：层压和形成层在基板11上形成的作为阳极的下电极12上由电子接受材料和由空穴传输材料构成的层构成;在比空穴传输材料的玻璃化转变温度低30°C的温度至高于空穴传输材料的玻璃化转变温度200°C的温度范围内加热层压板，以引起氧化还原反应。电子接受材料和空穴传输材料由此在电子接受材料13a和空穴传输材料13b之间形成含有电荷转移络合物的界面区域13c;然后，依次形成发光层14和作为阴极的上电极15。