

(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2005-310707**(P2005-310707A)**(43) 公開日 **平成17年11月4日(2005.11.4)**(51) Int.Cl.⁷**H05B 33/28****H05B 33/14**

F I

H05B 33/28

H05B 33/14

テーマコード (参考)

3K007

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-129646 (P2004-129646)

(22) 出願日 平成16年4月26日 (2004. 4. 26)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 朝日 昇

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 新井 猛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 BA06 CB01 DB03

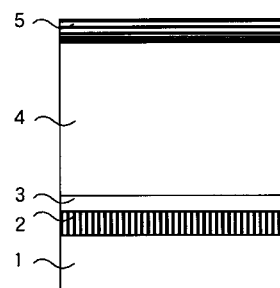
(54) 【発明の名称】 有機EL素子及び有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】発光効率を損なうことなく、耐久性に優れた有機EL素子及び有機EL表示装置を提供することを目的とする。

【解決手段】陽極と陰極との間に複数の薄膜層を含む有機EL素子であって、前記陽極上に厚さ2 nm以下の炭素層を有することを特徴とする有機EL素子。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極との間に複数の薄膜層を含む有機 E L 素子であって、前記陽極上に厚さ 2 n m 以下の炭素層を有することを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 2】

請求項 1 記載の有機 E L 素子をマトリクス状に複数配置した有機 E L 表示装置であって、炭素層が複数の陽極に跨って形成されていることを特徴とする有機 E L 表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる装置であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な有機 E L 素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、新しい発光表示素子の一つとして有機 E L (エレクトロルミネッセンス) 素子が注目されている。本素子は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが両極に挟まれた有機発光層内で再結合することにより発光するものである。薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

【0003】

有機 E L 素子の代表的な構成は、基板上に第一電極、有機物からなる発光層を含む薄膜層および第二電極が順次積層された構造をしている。薄膜層の構成は、たとえば図 2 に示したように正孔輸送層 6、発光層 7、電子輸送層 8 の構成や、図 3 に示したように正孔輸送層 6、電子輸送性発光層 9 の構成、あるいは図 4 に示したように正孔輸送性発光層 10、電子輸送層 8 などの構成が考えられている。

【0004】

第一電極 (陽極) としては透明なインジウムスズ酸化物 (ITO) を用い、この ITO を通して発光を取り出すことが一般的である。しかし、ITO は平面の平滑性が悪く有機層との密着性も悪いため、長時間安定に発光を保つことが困難であった。

【0005】

そこで、電極の表面平滑性を向上させ、発光効率や発光安定性を向上させることを目的として、基板の第一電極上に非晶質の炭素層を形成することが考えられている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0006】

しかしながら、この方法では炭素層を厚く形成すると発光が吸収されるため、発光効率の低下を招いてしまうという課題があった。発光効率が低いと高輝度を要する画像の出力ができなくなり、所望の輝度を出力するための消費電力量が多くなるばかりか、駆動電流や駆動電圧が大きくなって耐久性を低減させる原因となる。

【特許文献 1】特開平 7 - 130468 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる従来技術の課題を解決し、発光効率を損なうことなく耐久性に優れた有機 E L 素子及び有機 E L 表示装置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】

【0008】

筆者らは、意外にも炭素層を極めて薄く形成することで、上記目的を達成できることを見い出した。すなわち本発明は、陽極と陰極との間に複数の薄膜層を含む有機 E L 素子であって、前記陽極上に厚さ 2 n m 以下の炭素層を有することを特徴とする有機 E L 素子である。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0009】

本発明により、発光効率を損なうことなく耐久性の向上が可能な有機EL素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の有機EL素子の形態について説明する。

【0011】

図1は、本発明の有機EL素子の構成の一態様である。基板1上に陽極2、炭素層3、発光層を含む薄膜層4、陰極5が順に形成されているが、基板上に積層される順番はこの逆であっても良い。また、薄膜層は図2～図4に示すいずれの構成でも良い。すなわち、図2に示すように正孔輸送層6、発光層7、電子輸送層8の構成や、図3に示すように正孔輸送層6、電子輸送性発光層9の構成、あるいは図4に示すように正孔輸送性発光層10、電子輸送層8などの構成をとることができる。

10

【0012】

本発明の炭素層は、陽極上にスパッタリングや電子ビーム蒸着などの方法、あるいはCVD法やCOガスなどの吸着によって形成することができる。陽極上に炭素層を有することにより、有機層と陽極との界面における密着性が向上し、長期にわたり安定な発光を得ることが可能となる。本発明における炭素層の厚さは2nm以下であり、好ましくは1nm以下である。厚さの下限は特に限定されないが、1分子層程度以上あればよい。極めて薄くすることで光吸収による発光効率の損失を最小限に留めつつ耐久性を向上できる。形成する炭素層の厚さの制御は、たとえば水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで行うことができる。陽極上の炭素層の存在は、XPS等の表面分析で確認することができる。また、炭素層は吸光係数が大きいいため、透過率等から膜厚を測定することができる。

20

【0013】

本発明の有機EL素子において、発光層はホスト材料とゲスト材料とを有することが好ましい。

【0014】

発光層を形成するホスト材料は、具体的には、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体などが使用できる。

30

【0015】

ホスト材料にドーブするゲスト材料は特に限定されるものではないが、具体的には従来から知られている、ペリレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、ジシアノキノジメタン(DCM)や4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルユロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(DCJT)、4-(ジシアノメチレン)-2-t-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルユロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(DCJT B)などのジシアノメチレン誘導体、ペリノン、クマリン誘導体、パイロメタン誘導体、シアニン色素などが使用できる。これらのゲスト材料は、ホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。また、発光層には発光を担う、すなわち分子が励起されて発光を行うゲスト材料の他、発光は行わないが電子や正孔の輸送性を向上させたり膜の安定性を向上させるための材料を添加しても良い。

40

【0016】

正孔輸送層を形成する正孔輸送材料としては、電界を与えられた電極間において陽極か

50

らの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためには適切なイオン化ポテンシャルを持ち、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れた物質であることが要求される。このような条件を満たす物質としては有機物でも無機物でもよく、特に限定されるものではないが、N, N'-ジフェニル-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)、TPD2量体、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(α -ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(α -NPD)などのトリフェニルアミン誘導体、ビスカルバゾリル誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの既知の正孔輸送材料を使用できる。これらの正孔輸送材料は単独でも用いられるが、異なる正孔輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

10

【0017】

電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れた物質であることが要求される。耐久性に優れた材料として、分子量が大きく耐熱性に優れた化合物が好ましい。このような条件を満たす物質としては有機物でも無機物でもよく、特に限定されるものではないが、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビスチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、シロール誘導体などが使用できる。以上の電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

20

【0018】

陰極と陽極は素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために陽極は透明または半透明であることが望ましい。

【0019】

陽極に用いる材料は、光を取り出すために透明または半透明であれば、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)酸化亜鉛インジウム(IZO)などの導電性金属酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300 Ω /□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10 Ω /□程度の基板の供給も可能になっていることから、20 Ω /□以下の低抵抗の基板を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。ITO膜形成方法は、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

30

40

【0020】

ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されており、これらも使用できる。

【0021】

陰極に用いる材料は、電子を効率よく発光層に注入できる物質であれば特に限定されない。一般的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、また

50

はこれらの金属とリチウム、セシウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金や多層積層などが好ましい。特に主成分としてはアルミニウム、銀、マグネシウムが電気抵抗値や製膜しやすさ、膜の安定性、発光効率などの面から好ましい。

【0022】

薄膜層の形成は、均質で平滑しかもピンホールのない膜を得るために、通常、抵抗加熱蒸着や電子ビーム蒸着が使用されるが、スパッタリングやイオンプレーティング法、イオン化蒸着法、分子積層法、コーティング法など、特に限定されるものではない。

【0023】

以上の技術は、どのような発光色に対しても適用することができる。とくに、複数の発光色からなるフルカラーまたはマルチカラー表示が可能なディスプレイの場合にも応用することができ、アクティブ型とパッシブ型のいずれの駆動方式にも適用が可能である。さらに本発明では、多数の陽極が存在するディスプレイを作製する場合においても特別にパターンニングをする必要はない。すなわち、炭素層が薄いので電極間どうしの短絡が発生することがないため、マスクレスで基板全面に形成することが可能である。

10

【実施例】

【0024】

以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0025】

20

実施例 1

ITO透明導電膜を120nmに堆積させたガラス基板を38×46mmに切断した後、ITOをフォトリソグラフィ法により38×13mmの長方形にパターンニングした。次に、得られた基板をアルカリ洗浄液（フルウチ（株）製、“セミコクリン”56）で10分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV/オゾン処理してスパッタ装置内に設置し、真空容器内を 1×10^{-3} Paまで排気した。毎分30回転で基板を回転させながら、0.2PaのArガス雰囲気中で炭素ターゲットをスパッタして、炭素層を1nmの厚さに形成した。その後、スパッタ装置から基板を取り出して真空蒸着装置内に移し、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、正孔輸送材料として銅フタロシアニン（CuPc）を10nm、次にN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（ α -ナフチル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（ α -NPD）を50nm蒸着し、続いて発光層としてホスト材料トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq₃）を50nmの厚さに積層した。さらに電子輸送層表面をリチウムの蒸気に曝してドーピング（膜厚換算量0.5nm）した。陰極用マスクを装着し、アルミニウムを120nm蒸着して陰極とした。膜厚はすべて水晶振動子膜厚計でモニターした。

30

【0026】

このようにして作製したEL素子を室温において4mA/cm²の電流密度で発光させたところ、発光効率は4.1cd/Aであった。発光効率（輝度）は色彩色度計（ミノルタ（株）製、CS-100）を用いて測定した。また、20mA/cm²の電流密度で連続点灯させた場合の初期輝度（A）に対する500時間後の輝度（B）の割合（B/A）を示す輝度保持率は0.70であった。

40

【0027】

実施例 2

炭素層を2nmの厚さに形成した以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子を4mA/cm²の電流密度で発光させたところ、発光効率は4.0cd/Aで、輝度保持率は0.70であった。

【0028】

比較例 1

炭素層を形成しない以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子を4mA/

50

cm^2 の電流密度で発光させたところ、発光効率は 3.9 cd/A で、輝度保持率は 0.55 であった。

【0029】

比較例2

炭素層を 5 nm の厚さに形成した以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子を 4 mA/cm^2 の電流密度で発光させたところ、発光効率は 3.5 cd/A で、輝度保持率は 0.69 であった。

【0030】

比較例3

炭素層を 10 nm の厚さに形成した以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子を 4 mA/cm^2 の電流密度で発光させたところ、発光効率は 3.4 cd/A で、輝度保持率は 0.68 であった。

【0031】

比較例4

炭素層を 30 nm の厚さに形成した以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子を 4 mA/cm^2 の電流密度で発光させたところ、発光効率は 2.6 cd/A で、輝度保持率は 0.60 であった。

【0032】

以上の実施結果として炭素層の膜厚に対する発光効率と耐久性を表す輝度保持率の比較を表1にまとめた。

【0033】

【表1】

	炭素層膜厚	発光効率(cd/A)	輝度保持率
実施例1	1 nm	4.1	0.70
実施例2	2 nm	4	0.70
比較例1	0 nm	3.9	0.55
比較例2	5 nm	3.5	0.69
比較例3	10 nm	3.4	0.68
比較例4	30 nm	2.6	0.60

【0034】

本発明を実施していない素子と比較して、本発明を実施した素子ではいずれも発光効率を損なうことなく耐久性を大きく向上させることが可能となった。

【0035】

実施例3

図5に有機EL表示装置の構造例の概略を示す。作製の手順は以下の通りである。

【0036】

ITO透明電極膜のついたガラス基板を $120 \times 100 \text{ mm}$ の大きさに切断した。通常の写真リソグラフィ法によってITOを長さ 90 mm 、ピッチ $300 \mu\text{m}$ (ITO幅 $270 \mu\text{m}$) $\times$ 272 本にパターン加工して、ストライプ状第一電極11 (陽極)を得た。

【0037】

実施例1の場合と同様にこの基板を洗浄し、UV-オゾン処理を施してからスパッタ装置内に設置し、真空容器内を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気した。毎分30回転で基板を回転させながら、 0.2 Pa のArガス雰囲気中で炭素ターゲットをスパッタして、炭素層3を 2 nm の厚さに基板全面に形成した。その後、スパッタ装置から基板を取り出して真空蒸

10

20

30

40

50

着装置内に移し、装置内の真空度が 2×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。基板を回転させながら、銅フタロシアニンを 10 nm、 α -NPD を 50 nm 順に蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに、Alq₃ を 50 nm 蒸着して有機発光層を形成し、この有機層をリチウム蒸気にさらしてドーピング（膜厚換算量 0.5 nm）した。次に、磁性体からなるシャドーマスクを基板前方に、磁石を基板後方に置いてこれらを固定し、Al を 240 nm の厚さに蒸着して、長さ 100 mm、ピッチ 300 μ m（Al 幅 250 μ m） $\times$ 200 本のストライプ状第二電極 12（陰極）を形成した。膜厚はすべて水晶振動子膜厚計でモニターした。

【0038】

互いに直交するストライプ状第一電極 11 とストライプ状第二電極 12 によって薄膜層 4 が挟まれており、両電極の交点に有機 EL 素子（1 画素）が形成されたパッシブ型の表示装置である。画素の大きさは 270 μ m $\times$ 250 μ m であり、画素数は 272 $\times$ 200 個である。

【0039】

上記表示装置の第一電極を信号線、第二電極を走査線として、線順次駆動によるパターン表示を行った。線順次駆動条件は、フレーム周波数 60 Hz（インターレース）、デューティ比 1/200 である。

【0040】

各信号線に 0.1 mA の電流を流して全面発光させたところ、輝度は 55 cd/m² であり、またどのようなパターンに対しても望ましい表示結果が得られた。

【0041】

比較例 5

炭素層を 5 nm の厚さに形成した以外は実施例 3 と同様にして表示装置を作製した。実施例 3 と同様、信号線に 0.1 mA の電流を流して全面発光させたところ、輝度は 50 cd/m² であった。しかし、パターンの表示内容によっては、隣接した信号線どうしが短絡している箇所があるため、非発光であるべき画素に対しても電流が流れて発光し、所望の表示を得ることができなかった。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】本発明の実施形態の一態様を示す有機 EL 素子の断面図。

30

【図 2】従来の有機 EL 素子の一態様を示す断面図。

【図 3】従来の有機 EL 素子の別の一態様を示す断面図。

【図 4】従来の有機 EL 素子の別の一態様を示す断面図。

【図 5】本発明の有機 EL 表示装置の構造例を示す概略図。

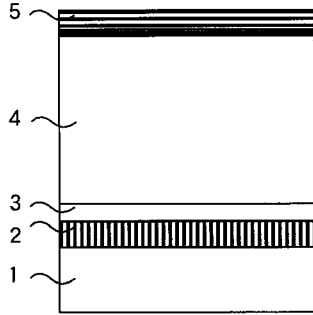
【符号の説明】

【0043】

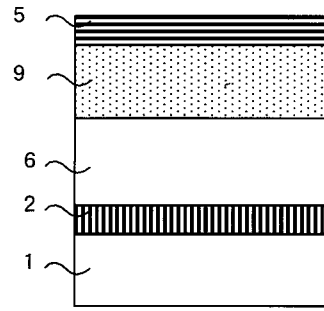
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 炭素層
- 4 薄膜層
- 5 陰極
- 6 正孔輸送層
- 7 発光層
- 8 電子輸送層
- 9 電子輸送性発光層
- 10 正孔輸送性発光層
- 11 ストライプ状第一電極
- 12 ストライプ状第二電極

40

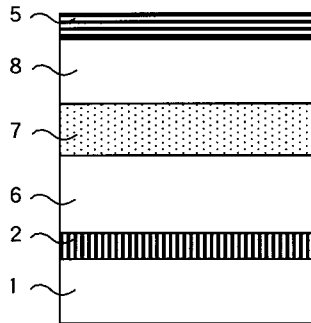
【図 1】



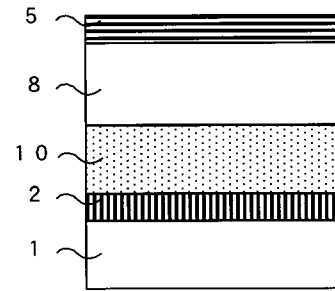
【図 3】



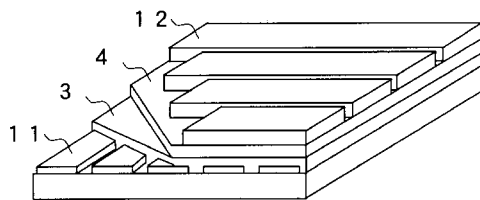
【図 2】



【図 4】



【図 5】



专利名称(译)	有机EL素子及び有机EL表示装置		
公开(公告)号	JP2005310707A	公开(公告)日	2005-11-04
申请号	JP2004129646	申请日	2004-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	朝日昇 藤森茂雄 新井猛		
发明人	朝日 昇 藤森 茂雄 新井 猛		
IPC分类号	H05B33/28 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/BA06 3K007/CB01 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD81 3K107/FF15		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供耐久性优异且不损害发光效率的有机EL元件和有机EL显示装置。有机EL元件在阳极和阴极之间具有多个薄膜层，其特征在于，在阳极上设置厚度为2nm以下的碳层。[选型图]图1

