

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3645642号  
(P3645642)

(45) 発行日 平成17年5月11日(2005.5.11)

(24) 登録日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H05B 33/22  
C09K 11/06

H05B 33/22  
C09K 11/06

D

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-68139	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成8年3月25日(1996.3.25)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開平9-260062		東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(43) 公開日	平成9年10月3日(1997.10.3)	(74) 代理人	100083297
審査請求日	平成15年3月24日(2003.3.24)		弁理士 山谷 皓榮
		(74) 代理人	100096530
			弁理士 今村 辰夫
		(74) 代理人	100103827
			弁理士 平岡 憲一
		(72) 発明者	荒井 三千男
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
			ィーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	森 匡見
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
			ィーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率が20 Ω・cm以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】

前記透明電極材料は、ITO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnOの少なくとも1つ又はこれらの複数の混合物からなることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】

前記無機半導体は、Si又はGeあるいはSi又はGeにB、P、C、N、Oのうち少なくとも1つを添加したものであることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機エレクトロルミネセンス素子に係り、特に長寿命で低コストの有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネセンス（EL）素子は、薄形の新しい発光源として注目されている。従来の有機EL素子は、図2に示す如く、ガラス基板に約1000～2000のITO（酸化インジウム・スズ）からなる透明電極を形成したITO基板1上に、ホール注入層2-1、ホール輸送層2-2、発光層3、電子注入輸送層4、陰極5等を形成することにより構成される。

【0003】

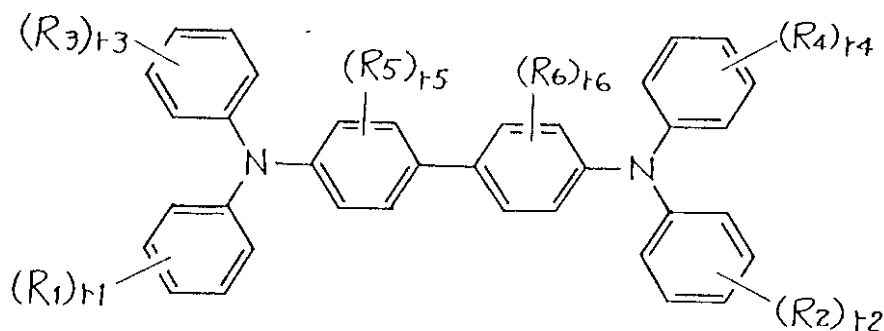
ホール注入層2-1としては、例えばm-MTDATA（4,4',4''-Tris（3-methylphenylphenylamino）triphenylamine）、ポリ（チオフェン-2,5-ジイル）、フタロシアニオン等を使用する。

【0004】

ホール輸送層2-2としては、例えば下記化1で示されるテトラアリアルジアミン誘導体を使用する。

【0005】

【化1】



（化1において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれアリアル基、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表す。 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ 及び $r_4$ は、それぞれ0又は1～5の整数である。 $R_5$ 及び $R_6$ は、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基又はハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_5$ 及び $r_6$ は、それぞれ0又は1～4の整数である。）

【0006】

発光層3としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体色素や前記化1で示すテトラアリアルジアミン誘導体と前記トリス（8-キノリノラト）アルミニウムの混合物等が使用される。この外テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネル、12-フタロペリノン誘導体、キナクリドン、ルブレン、クマリン、スチリン系色素等の有機蛍光体等が使用される。

【0007】

電子注入輸送層4としては、例えば前記トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用される。

【0008】

陰極5としては仕事関数の小さい材料、例えばLi、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらの2種以上を含む合金、例えばMgAg（例えば重量比10：1）を使用する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところで前記の如く構成された有機EL素子は、ホール注入層2-1としてm-MTDATA等を使用し、またホール輸送層2-2としてテトラアリアルジアミン誘導体等を使用

10

20

30

40

50

しているが、これらの有機化合物はいずれも非常に高価なものであり、そのためこれを使用した有機EL素子はこれまた高価なものにならざるを得なかった。

【0010】

従って本発明の目的は、このような高価なm-MTDATAやテトラアリアルジアミン誘導体等の有機化合物をホール注入層やホール輸送層として使用しない、しかも寿命の長い有機EL素子を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の有機EL素子では、電極と発光層の間に、透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成し、該無機材料層の抵抗率を $20 \cdot \text{cm}$ 以下にする。

10

【0012】

これにより非常に高価なm-MTDATAやさらにテトラアリアルジアミン誘導体等を使用することなく、しかも無機材料層を形成することにより寿命の長い有機EL素子を安価に構成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の一実施の形態を図1にもとづき説明する。図1において他図と同記号は同一部分を示し、1はITO基板、2-0はホール注入輸送層、5は陰極、6は電子注入輸送層兼発光層である。

20

【0014】

ITO基板1は、例えば透明なガラス基板上にITOの透明電極を $2000$  形成したものである。

ホール注入輸送層2-0は、ITO基板1上にマグネトロンスパッタリング法によりITOとSiを同時蒸着したものであり無機材料層である。この場合、Siの割合は $60 \text{ vol} \%$ 以下、好ましくは $20 \text{ vol} \%$ 以下であって、 $50 \sim 1000$  程度の膜厚にスパッタリングする。その後低抵抗化するために $\text{N}_2$  雰囲気中で $100 \sim 500$  で数分 $\sim 10$  時間熱処理した。

【0015】

この熱処理後のホール注入輸送層2-0の上に、電子注入輸送層兼発光層6となるトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを抵抗加熱により、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の減圧下で、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/sec}$ で約 $1100$  蒸着した。

30

【0016】

そしてこの電子注入輸送層兼発光層6の上に、陰極5となるMgAg電極を形成するため、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の減圧下でMgAg(重量比10:1)を蒸着速度 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/sec}$ で約 $2000$  共蒸着した。このようにして図1に示す有機EL素子を得た。

【0017】

ITOのSi含有量と抵抗率は、図3に示す如き特性を有する。Si含有量が約 $60 \text{ vol} \%$ のとき抵抗率は $20 \cdot \text{cm}$ であり、 $20 \text{ vol} \%$ 以下のとき約 $10 \cdot \text{cm}$ 以下となり、抵抗率は大きく低下する。

40

【0018】

本発明の他の実施の形態を次に説明する。前記実施の形態では、電極と発光層の間に無機材料層を形成するときITO及びSiを同時に蒸着したが、このSiの代わりにSi-Bを使用することができる。この場合、Si及びBのそれぞれの粉末を、Bの量が $0.01 \sim 20 \text{ wt} \%$ に混合した混合ターゲットを作製してITOとBを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。

【0019】

また、この無機材料層の形成に際して、Arガス中に $\text{N}_2$  ガスを混合して(混合比 $0.1 \sim 100 \text{ vol} \%$ )蒸着を行うことにより、ITOとNを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。また $\text{O}_2$  を $0.1 \sim 20 \text{ vol} \%$  Arガス中に混合することに

50

より、ITOとOを含むSiとのホール注入輸送層を形成することができる。

【0020】

ITOの代わりに $In_2O_3$ 、ZnOまたは $SnO_2$ の少なくとも1種を使用することもできるし、Siの代わりにGeまたはGaを使用することもできる。またこのSiまたはGe、GaにB、C、N、OまたはPの少なくとも1種を含有させることができる。

【0021】

なお、電子注入輸送層兼発光層の代りに、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素とテトラアリアルジアミン誘導体の混合物からなる発光層と、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムからなる電子注入輸送層を使用することができる。

【0022】

発光層にはこの外に、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネル、12-フタロペリノン誘導体、キナクリドン、ルブレン、クマリン、スチリル系色素等の有機蛍光体等が使用できる。またそれらを発光層にドーピングすることもできる。

【0023】

電子注入輸送層としては、例えば前記トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体色素、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオロレン誘導体等が使用できる。

【0024】

また陰極5としては例えばLi、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらを2種類以上を含む合金が使用できる。

このようにして得られた有機EL素子では、その無機材料層の抵抗率を測定したところ $20 \cdot cm \sim 1 \cdot cm$ であった。抵抗率は低い程良く、特に $20 \cdot cm$ 以上の場合は駆動電圧が高くなるため、大きな電源電圧が必要となって消費電力が大きくなったり、絶縁破壊に至ることもある。また電流値も減少するため発光輝度が低下するものとなる。しかし本発明ではこのような問題はない。

【0025】

また $10 mA / cm^2$ の定電流駆動において、初期輝度 $270 cd / m^2$ 、電圧7V、輝度半減期が5000時間の有機EL素子を得た。

この場合、従来の有機EL素子の半減期が2500時間であるのに比較して、長寿命のもので得ることができ、また従来の無機材料層を使用した有機EL素子の初期値が $100 cd / m^2$ であるのに比べ、これまた輝度の明るい有機EL素子を提供することができた。

【0026】

しかも無機材料層を使用したので、有機材料層に比較してそのコストを大幅に抑えることが可能となった。

さらにITO膜上に直接発光層を形成すると両者は密着性が良くなく、発光層の膜質も劣化しやすく、ダークスポットやリークが発生し易い。しかし両者の間にITO+Si、Ge等の、つまりITO、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、ZnO等の透明電極材料と無機半導体の混合物からなる無機材料層を形成することにより、ITO膜等の電極層と発光層との間にダークスポットやリークが発生することなく、ITO等の電極層と発光層の接続状態は良好なものとなる。しかも良好な透明状態も保持することができる。また入手し易い材料で構成できる。

【0027】

SiやGeにBのような第3族元素やPのような第5族元素を使用することによりさらに抵抗値を低下させることができる。また、C、N、Oを使用することにより膜質を安定させることができる。従って、B、Pの少なくとも1つと、C、N、Oの少なくとも1つをそれぞれ添加すれば、抵抗値の低下した安定な膜質のものを提供することができる。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば無機材料層の抵抗値を $20 \cdot cm$ 以下にしたので駆動電圧を高くするこ

10

20

30

40

50

となく、発光輝度の良好な有機EL素子を得ることができた。

【0029】

しかも、発光寿命の長い有機EL素子を得ることができた。

さらに無機材料層として、入手し易いものを使用して有機EL素子を構成することができるので、安価な有機EL素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態図である。

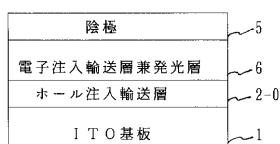
【図2】従来例説明図である。

【図3】ITOのSi含有量と抵抗率特性図である。

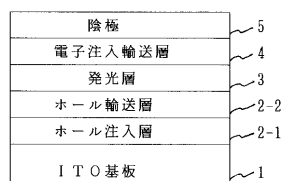
【符号の説明】

- 1 ITO基板
- 2 - 0 ホール注入輸送層
- 2 - 1 ホール注入層
- 2 - 2 ホール輸送層
- 3 発光層
- 4 電子注入輸送層
- 5 陰極
- 6 電子注入輸送層兼発光層

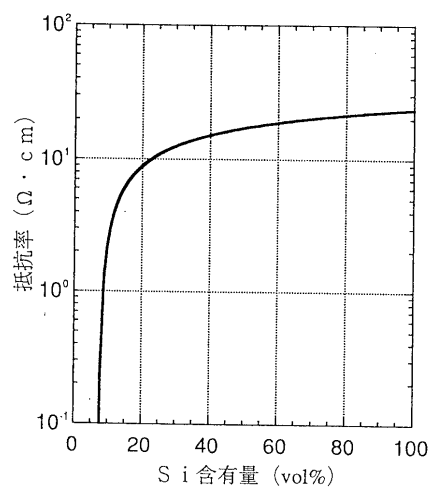
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ・ディ・ケイ株式会社内

審査官 里村 利光

(56)参考文献 特開平08-012968(JP,A)

特開平02-139893(JP,A)

特開平07-026255(JP,A)

特開平03-077299(JP,A)

特開平08-045352(JP,A)

特開平01-312873(JP,A)

特開平02-207488(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H05B33/00-33/28