

(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2013-168501
(P2013-168501A)**

(43) 公開日 **平成25年8月29日(2013.8.29)**

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

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2012-30780 (P2012-30780)
 (22) 出願日 平成24年2月15日 (2012.2.15)

(71) 出願人 304036754
 国立大学法人山形大学
 山形県山形市小白川町1丁目4-12

(74) 代理人 100101878
 弁理士 木下 茂

(74) 代理人 100113561
 弁理士 石村 理恵

(72) 発明者 城戸 淳二
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大
 学法人山形大学大学院理工学研究科内

(72) 発明者 夫 勇進
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大
 学法人山形大学大学院理工学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 硫化亜鉛をホール注入性材料として適用することにより、効率向上を図ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一对の電極間に、少なくとも1層の有機層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、硫化亜鉛又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなるホール注入層を形成する、あるいはまた、一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数個備え、前記各発光ユニットが電荷発生層によって仕切られたマルチフォトンエミッション構造の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記電荷発生層を、硫化亜鉛、硫化亜鉛とアルカリ金属化合物の混合物又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなる層を含む構成とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一对の電極間に、少なくとも1層の有機層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、硫化亜鉛又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなるホール注入層を備えていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】

一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数個備え、前記各発光ユニットが電荷発生層によって仕切られたマルチフォトンエミッション構造の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電荷発生層が、硫化亜鉛、硫化亜鉛とアルカリ金属化合物の混合物又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなる層を含むものであることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 3】

前記金属酸化物が、酸化モリブデン、酸化バナジウム又は酸化タングステンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、低電圧化、高効率化を図ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称する）に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

有機EL素子は、有機化合物を発光材料とする自己発光型素子であり、高速度での発光が可能であるため、動画の表示に好適であり、また、素子構造が簡単でディスプレイパネルの薄型化やフレキシブル化が可能である等の特性を有している。このような優れた特性を有していることから、有機EL素子は、携帯電話や車載用ディスプレイとして、日常生活において普及しつつある。

さらに、近年では、上記のような薄型面発光という特長を生かして、次世代の照明としても注目されている。

【0003】

有機EL素子の基本的な素子構造は、一对の電極間に有機層を挟み込んだ構造であり、電流を印加することにより有機層が発光し、少なくとも一方の電極を光透過性とすることによって光を外部に取り出す仕組みとなっている。

30

このような有機EL素子の各層は、基本的には有機系材料により構成されるが、高温により劣化しやすい有機化合物の短所の補填や、発光効率の向上等を目的として、透光性を有する無機半導体材料も併せて使用されている。

【0004】

上記のような無機半導体材料としては、例えば、酸化亜鉛や硫化亜鉛がある。

酸化亜鉛は、有機EL素子のみならず、有機薄膜太陽電池等においても、透明電極として用いられた例が多くあるが、硫化亜鉛が有機EL素子の材料として用いられた例は少ない。

40

硫化亜鉛を用いた有機EL素子としては、例えば、特許文献1、2に、電子輸送層に適用することにより、電子注入性の向上や、応答速度の向上を図ることができることが記載されている。

また、特許文献3には、電極層を形成する際の有機層のダメージを緩和する目的で、半導体緩衝層として硫化亜鉛を適用することが記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開2000-215984号公報

【特許文献 2】特開2008-277799号公報

50

【特許文献3】特開2005-243411号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、従来の有機EL素子においては、硫化亜鉛が電子輸送層や保護層として用いられた例はあるものの、他の目的で適用した例はない。

本発明者らは、このような無機半導体である硫化亜鉛に着目し、有機EL素子のホール注入層への適用について検討したところ、有機EL素子の効率向上を図ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、硫化亜鉛をホール注入性材料として適用することにより、効率向上を図ることができる有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る有機EL素子は、一对の電極間に、少なくとも1層の有機層を備えた有機EL素子であって、硫化亜鉛又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなるホール注入層を備えていることを特徴とする。

このように、硫化亜鉛をホール注入層として用いることにより、有機EL素子の低電圧化を図ることができる。

【0009】

また、本発明に係る他の有機EL素子は、一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数個備え、前記各発光ユニットが電荷発生層によって仕切られたマルチフォトンエミッション構造の有機EL素子（以下、MPE素子と略称する）であって、前記電荷発生層が、硫化亜鉛、硫化亜鉛とアルカリ金属化合物の混合物又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなる層を含むものであることを特徴とする。

MPE素子においても、このように発光ユニット間の電荷発生層に硫化亜鉛を用いることにより、有機EL素子の低電圧化を図ることができ、また、高効率化を図ることができる。

【0010】

上記の有機EL素子においては、金属酸化物が、酸化モリブデン、酸化バナジウム又は酸化タングステンであることが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、硫化亜鉛を適用することによって、ホール注入特性が向上し、駆動電圧の低減化が図られ、効率が向上した有機EL素子を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1に係る有機EL素子の層構造を模式的に示した概略断面図である。

【図2】実施例2に係る2ユニットのMPE素子の層構造を模式的に示した概略断面図である。

【図3】実施例1の試料1～4に係る各有機EL素子の電流密度 - 電圧曲線を示したグラフである。

【図4】実施例1の試料4～8に係る各有機EL素子の電流密度 - 電圧曲線を示したグラフである。

【図5】実施例2に係る各有機EL素子の外部量子効率 - 発光輝度曲線を示したグラフである。

【図6】実施例3に係る各有機EL素子の電流密度 - 電圧曲線を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について、より詳細に説明する。

10

20

30

40

50

本発明に係る有機EL素子は、一对の電極間に、少なくとも1層の有機層を備えた有機EL素子であって、硫化亜鉛又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなるホール注入層を備えていることを特徴とするものである。

このように、硫化亜鉛をホール注入層として用いることにより、低電圧駆動の有機EL素子を構成することができる。

【0014】

上記のようなホール注入層を備えた本発明に係る有機EL素子の層構造は、基板上に一对の電極を備え、前記電極間に少なくとも1層の有機層を備えた構造からなる。これらの層構造を具体的に示すと、陽極/ホール注入層/発光層/陰極、陽極/ホール注入層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/ホール注入層/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、陽極/ホール注入層/ホール輸送層/発光層/ホール阻止層/電子輸送層/電子注入層/陰極等の構造が挙げられる。さらに、ホール輸送発光層、電子輸送発光層等をも含む公知の積層構造であってもよい。

10

【0015】

前記ホール注入層は、硫化亜鉛のみで構成されていてもよく、あるいはまた、硫化亜鉛と金属酸化物の混合物により構成されていてもよい。硫化亜鉛と金属酸化物の混合物層である方が、より優れたホール注入性が得られる傾向にある。

前記金属酸化物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン等が好適に用いられる。

また、硫化亜鉛と金属酸化物の混合物層とする場合には、等量で混合することが好ましい。

20

【0016】

また、本発明に係る他の有機EL素子は、一对の電極間に、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数個備え、前記各発光ユニットが電荷発生層によって仕切られたMPE素子において、前記電荷発生層が、硫化亜鉛、硫化亜鉛とアルカリ金属化合物の混合物又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなる層を備えているものである。

このように、MPE素子においても、発光ユニット間の電荷発生層が硫化亜鉛を含む層を有していることにより、有機EL素子の低電圧化を図ることができ、また、高効率化を図ることができる。

【0017】

図2に、本発明に係るMPE素子の層構成の一例を示す。この素子は、発光ユニットを2個備えたMPE素子であるが、発光ユニットの個数は特に限定されない。

このMPE素子は、陽極1と陰極5の一对の電極間に、発光層6を含む発光ユニットを2個備え、前記各発光ユニットが電荷発生層7によって仕切られた構造を有している。そして、陽極1に接してホール注入層2、その上にホール輸送層3を備え、また、電荷発生層7の陽極側及び陰極5に接して電子注入層8を備えている。なお、発光ユニットの構成は、必ずしもこれに限定されない。

30

【0018】

本発明に係るMPE素子は、前記発光ユニット間の電荷発生層7が、硫化亜鉛、硫化亜鉛とアルカリ金属化合物の混合物又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物からなる層を含むものであることを特徴としている。

40

【0019】

前記電荷発生層における硫化亜鉛を含む層は、上記のホール注入層と同様に、硫化亜鉛のみで構成されていてもよく、あるいはまた、硫化亜鉛とアルカリ金属化合物の混合物又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物により構成されていてもよい。硫化亜鉛単独で用いられるよりも、硫化亜鉛とアルカリ金属化合物の混合物又は硫化亜鉛と金属酸化物の混合物層である方が、より優れたホール注入性が得られる傾向にある。

前記アルカリ金属化合物としては、LiF、8-ヒドロキシキノリノラトリチウム(Liq)、NaF、KF、Cs₂CO₃等が好適に用いられる。

また、前記金属酸化物としては、従来の電荷発生層において用いられている公知の電荷

50

発生材料である、例えば、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン等が好適に用いられる。

【0020】

なお、前記有機EL素子の構成層のうち、本発明に係るホール注入層又は電荷発生層のうちの硫化亜鉛を含む層以外の層に用いられる成膜材料は、特に限定されるものではなく、公知のものから適宜選択して用いることができ、低分子系又は高分子系のいずれであってもよい。

前記各層の膜厚は、各層同士の適応性や求められる全体の層厚さ等を考慮して、適宜状況に応じて定められるが、通常、5 nm ~ 5 μmの範囲内であることが好ましい。

【0021】

上記各層の形成方法は、蒸着法、スパッタリング法等などのドライプロセスでも、ナノパーティクル分散液を用いる方法、インクジェット法、キャスト法、ディップコート法、パーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等のウェットプロセスであってもよい。

【0022】

また、電極は、各デバイスにおいて公知の材料及び構成でよく、特に限定されるものではない。例えば、有機EL素子の場合には、ガラスやポリマーからなる透明基板上に透明導電性薄膜が形成されたものが用いられ、ガラス基板に陽極として酸化インジウム錫（ITO）電極が形成された、いわゆるITO基板が一般的である。一方、陰極は、Al等の仕事関数の小さい（4 eV以下）金属や合金、導電性化合物により構成される。

【実施例】

【0023】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）

図1に示すような層構成からなる有機EL素子を作製した。

陽極1はITOを備えたガラス基板による透明電極とし、その上に、ホール注入層（[HIL]）2を形成し、ホール輸送層3としてNPD（膜厚40 nm）、発光層4としてAlq₃（膜厚60 nm）を積層した。その上に、陰極5としてLiF（膜厚0.5 nm）及びAl（膜厚80 nm）を順次積層した。

上記のようにして作製した有機EL素子の層構成を簡略化して表すと、ITO/[HIL]/NPD(40)/Alq₃(60)/LiF(0.5)/Al(80)である。

上記層構成において、ホール注入層2を下記表1に示すように変化させて、各種素子試料を作製した。試料2, 3のホール注入層は、硫化亜鉛（ZnS）と酸化モリブデン（MoO₃）を積層したものであり、試料4~9のホール注入層は、ZnSとMoO₃の所定比率で共蒸着したものである。

【0024】

10

20

30

【表 1】

試料No.	ホール注入層 (HIL)
1	— (リファレンス)
2	ZnS (5) / MoO ₃ (10)
3	MoO ₃ (10) / ZnS (5)
4	MoO ₃ :ZnS 1:1 (10)
5	MoO ₃ :ZnS 1:4 (10)
6	MoO ₃ :ZnS 2:3 (10)
7	MoO ₃ :ZnS 3:2 (10)
8	MoO ₃ :ZnS 4:1 (10)

【0025】

図3, 4に、上記各素子試料についての電流密度 - 電圧曲線を示す。

図3, 4に示した曲線から分かるように、ZnSとMoO₃の混合比1:1の共蒸着膜(試料4)が最も低電圧であり、また、混合比が1:1から離れるほど高電圧化することが認められた。

【0026】

(実施例2)

図2に示すような層構成からなる発光ユニットを2個備えたMPE素子(試料10)を作製した。

陽極1はITOを備えたガラス基板による透明電極とし、その上に、ホール注入層2としてZnSとMoO₃の混合比1:1の共蒸着膜(膜厚10nm)、ホール輸送層3としてNPD(膜厚65nm)を形成し、発光ユニット([EL])6として緑色発光ドープドC545Tを1重量%ドープしたAlq₃(膜厚35nm)及びAlq₃(膜厚35nm)を順次積層した。

そして、電子注入層8としてZnS(膜厚5nm)、LiF(膜厚1nm)及びAl(膜厚1nm)、電荷発生層7としてZnSとMoO₃の混合比1:1の共蒸着膜(膜厚10nm)及びNPD(膜厚65nm)を順次積層した。

再度、上記と同様の発光ユニット6を積層し、その上に、電子注入層8としてZnS(膜厚5nm)及びLiF(膜厚0.5nm)、陰極5としてAl(膜厚80nm)を順次積層した。

【0027】

なお、比較のため、上記の試料10の素子の層構成のうち、発光ユニットを1個、発光ユニット間の電荷発生層7及び電子注入層8を形成しない1ユニット素子(試料9)も作製した。

【0028】

さらに、試料10を基本として、ZnSを用いずに、1ユニット素子(試料11)及び発光ユニットを2個備えたMPE素子(試料12)を作製した。

なお、膜厚は、陰極から発光領域までの距離を1ユニットで76.47nm、2ユニットで229.41nmとなるように調整した。

上記において作製した各有機EL素子の層構成を表2にまとめて示す。

30

40

50

【 0 0 2 9 】

		試料No.			
		9	10	11	12
発光層ユニット数		1	2	1	2
層	材料	膜厚 (nm)			
陽極	ITO				
ホール注入層	ZnS:MoO ₃ 1:1	10	10	—	—
ホール輸送層	NPD	65	65	75	75
発光ユニット	NPD:C545T 1wt%	35	35	35	35
	Alq ₃	35	35	40	40
電子注入層	ZnS	—	5	—	—
	LiF	—	1	—	1
	Al	—	1	—	1
電荷発生層	ZnS:MoO ₃ 1:1	—	10	—	—
	MoO ₃	—	—	—	5
	NPD	—	65	—	70
発光ユニット	NPD:C545T 1wt%	—	35	—	35
	Alq ₃	—	35	—	40
電子注入層	ZnS	5	5	—	—
陰極	LiF	0.5	0.5	1	1
	Al	80	80	80	80

【 0 0 3 0 】

図5に、上記各素子試料についての外部量子効率 - 発光輝度曲線を示す。

図5に示した曲線から分かるように、2ユニットのMPE素子とした場合、ZnSを用いた素子(試料10)の方が高効率であることが認められた。

【 0 0 3 1 】

(実施例3)

光学距離を考慮せずに、合計膜厚を一定として、下記表3の試料13~17に示すような層構成からなる1ユニット素子及び2ユニットのMPE素子を作製した。2ユニットのMPE素子は、電子注入層をLiFとLi_qにしたものをそれぞれ作製した。また、ZnSを用いない素子と用いた素子での比較を行った。

【 0 0 3 2 】

【表 3】

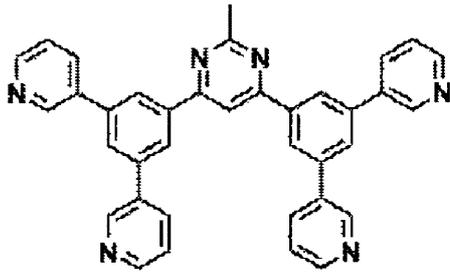
		試料No.				
		13	14	15	16	17
発光層ユニット数		1	2	2	1	2
層	材料	膜厚 (nm)				
陽極	ITO					
ホール注入層	ZnS:MoO ₃ 1:1	—	—	—	5	5
	MoO ₃	10	5	5	—	—
ホール輸送層	NPD	40	20	20	40	20
発光ユニット	NPD:Rub 8wt%	10	5	5	10	5
	Alq ₃ :Rub 8wt%	10	5	5	10	5
電子輸送層	B3PyMPM	40	20	20	35	15
電子注入層	ZnS	—	—	—	—	5
	LiF	—	1	—	—	—
	Liq	—	—	1	—	1
	Al	—	1	1	—	1
電荷発生層	ZnS:MoO ₃ 1:1	—	—	—	—	5
	MoO ₃	—	5	5	—	—
	NPD	—	20	20	—	20
発光ユニット	NPD:Rub 8wt%	—	5	5	—	5
	Alq ₃ :Rub 8wt%	—	5	5	—	5
電子輸送層	B3PyMPM	—	20	20	—	15
電子注入層	ZnS	—	—	—	5	5
	LiF	1	1	1	1	1
陰極	Al	80	80	80	80	80

【0033】

なお、表2において、Rubとはルブレンであり、また、B3PyMPMは、下記(化1)に示す化合物である。

【0034】

【化 1】



B3PyMPM

【 0 0 3 5】

図 6 に、上記各素子試料についての電流密度 - 電圧曲線を示す。

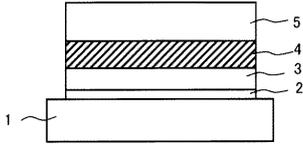
図 6 に示した曲線から分かるように、2 ユニットの M P E 素子とした場合、電子注入層に L i F を用いた素子（試料 1 4）は高電圧化した。電子注入層に L i q を用い、これに接して Z n S と M o O₃ の混合蒸着膜による電荷発生層を形成した素子（試料 1 7）が最も低電圧駆動であった。立ち上がりこそ 1 ユニット素子の 2 倍の電圧であったが、その後は 1 ユニット素子と同等の電流密度 - 電圧特性を示した。

【符号の説明】

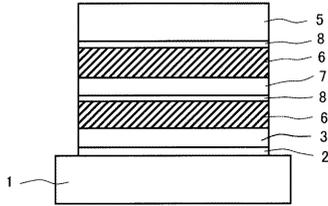
【 0 0 3 6】

- 1 陽極
- 2 ホール注入層
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 陰極
- 6 発光ユニット
- 7 電荷発生層
- 8 電子注入層

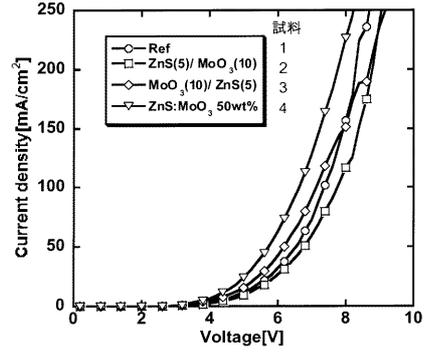
【 図 1 】



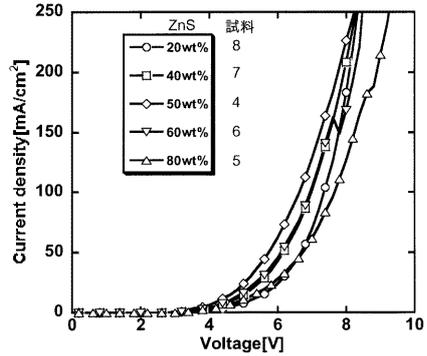
【 図 2 】



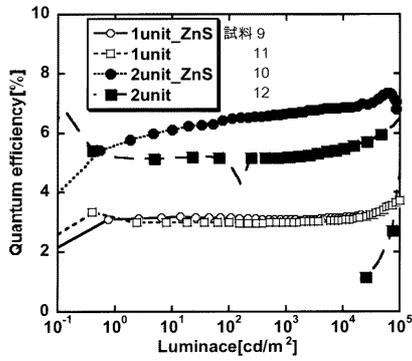
【 図 3 】



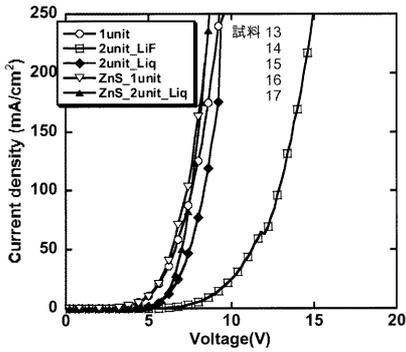
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 三浦 太樹

山形県米沢市城南四丁目3 - 1 6 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB08 CC03 CC12 CC24 DD52 DD73 DD84