

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 特 許 公 報 ( B 2 )

(11)特許番号

特許第3450304号  
(P3450304)

(45)発行日 平成15年9月22日(2003.9.22)

(24)登録日 平成15年7月11日(2003.7.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	A
		33/10	
		33/14	A
		33/22	A
			C

請求項の数13(全 26 頁)

(21)出願番号	特願2001-6964(P2001-6964)	(73)特許権者	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成13年1月15日(2001.1.15)	(72)発明者	松尾 三紀子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(65)公開番号	特開2001-267082(P2001-267082A)	(72)発明者	佐藤 徹哉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(43)公開日	平成13年9月28日(2001.9.28)	(72)発明者	杉浦 久則 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
審査請求日	平成13年1月15日(2001.1.15)	(74)代理人	100101823 弁理士 大前 要
(31)優先権主張番号	特願2000-4295(P2000-4295)	審査官	今関 雅子
(32)優先日	平成12年1月13日(2000.1.13)		
(33)優先権主張国	日本 ( J P )		

最終頁に続く

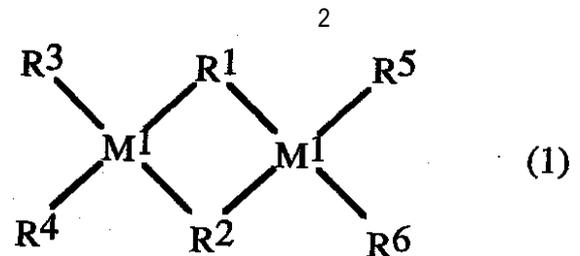
(54)【発明の名称】 電極体、それを備えた薄膜EL素子及びその製造方法、並びに薄膜EL素子を備えた表示装置及び照明装置

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記電子注入電極は、下記化学式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする薄膜EL素子。

【化1】



10 (前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、配位原子として少なくとも1つの窒素原子を備えた、含窒素芳香環若しくは含窒素芳香環誘導体を有する架橋配位子、及びハロゲン若しくは炭素数1~3のアルキルを有する架橋配位子であり、含窒素芳香環中の窒素を配位原子とするものからなる群より選ばれる何れか1つである。前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ水素、アルキル、アリール誘導体及び複素環誘導体からなる群より選ばれる何れか1つである。

3

前記M<sup>1</sup>はホウ素である。)

【請求項2】 請求項1に記載の薄膜EL素子であって、

前記電子注入電極は、

前記機能層上に設けられ、かつ前記化学式(1)で表される化合物と、低仕事関数金属とを含む層と、

前記層上に設けられ、かつ仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有することを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の薄膜EL素子であって、

前記電子注入電極は、透明又は半透明であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項4】 請求項3に記載の薄膜EL素子であって、

前記電子注入電極の可視光透過率は、50%以上であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項5】 請求項3または請求項4に記載の薄膜EL素子であって、前記正孔注入電極が、反射層を兼ねた反射電極であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項6】 請求項1～請求項5のいずれかに記載の薄膜EL素子であって、

前記化学式(1)で表される化合物と、低仕事関数金属を含む層は、厚み0.1～100nmの範囲内であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項7】 請求項1に記載の薄膜EL素子であって、

前記電子注入電極は、

前記機能層上に設けられ、かつ前記化学式(1)で表される化合物を含む層と、

前記化学式(1)で表される化合物を含む層上に設けられた低仕事関数金属とを含む層と、

前記低仕事関数金属とを含む層上に設けられた仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有することを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項8】 請求項7に記載の薄膜EL素子であって、

前記化学式(1)で表される化合物を含む層は、厚み0.1～100nmの範囲内で層状に又は島状に設けられていることを特徴とする薄膜EL素子。

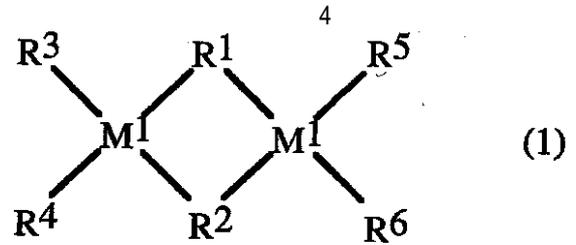
【請求項9】 電子注入電極と、

前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、

前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、

前記機能層は、前記電子注入電極よりも仕事関数の小さい低仕事関数金属と、下記化学式(1)で表される化合物とを含むことを特徴とする薄膜EL素子。

【化2】



(前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、配位原子として少なくとも1つの窒素原子を備えた、含窒素芳香環若しくは含窒素芳香環誘導体を有する架橋配位子、及びハロゲン若しくは炭素数1～3のアルキルを有する架橋配位子であり、含窒素芳香環中の窒素を配位原子とするものからなる群より選ばれる何れか1つである。前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ水素、アルキル、アリール誘導体及び複素環誘導体からなる群より選ばれる何れか1つである。前記M<sup>1</sup>はホウ素である。)

【請求項10】 請求項9に記載の薄膜EL素子であって、

前記低仕事関数金属及び化学式(1)で表される化合物は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で均一に含有されていることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項11】 請求項10に記載の薄膜EL素子であって、

前記低仕事関数金属及び化学式(1)で表される化合物は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で含有されており、かつ前記電子注入電極に向かう程高濃度に分布していることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項12】 請求項2～請求項11の何れか1項に記載の薄膜EL素子であって、

前記低仕事関数金属の仕事関数は、4eV以下であることを特徴とする薄膜EL素子。

【請求項13】 請求項12に記載の薄膜EL素子であって、

前記低仕事関数金属は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属であることを特徴とする薄膜EL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、発光ディスプレイ、並びに液晶ディスプレイ用バックライト等の照明に適用される薄膜EL素子及びその製造方法に関する。

又、当該薄膜EL素子を備えた表示装置及び照明装置に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス(以下、ELと略称する。)パネルを備えた薄膜EL素子は、視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。

【0003】この薄膜EL素子のうち、例えば有機化合物を構成材料とする有機EL素子については、これまで種々の報告がなされている。幾つかの報告のうち、例えばC.W.Tangらには有機発光層及び正孔輸送層を積層した構

造の有機発光素子（有機 E L 素子）について発表している（Applied Physics Letters, 51, 1987, P. 913.）。そして今日に至るまで、薄膜 E L 素子の研究開発は、基本的構成を備えたこの有機発光素子に基づいて進められてきた。

【0004】以下に、有機発光素子の基本的構造について説明する。図 16 は、従来の有機発光素子の構成を概略的に示す断面模式図である。有機発光素子は、同図に示す様に、ガラス基板 101 上に、透明電極 102、正孔輸送層 103、電子輸送性発光層 104 及び陰極 105 が順次積層された構造を有している。又、他の構成として、電子輸送性発光層 105 を電子輸送層と、発光層とに機能分離する場合もある。

【0005】尚、薄膜 E L 素子とは、透明電極 102 と陰極 105 との間に介装された各機能層が有機層、無機層又は有機層と無機層の混合層を含めた素子を意味する。又、有機発光素子とは、透明電極 102 と陰極 105 との間に介装された各機能層が有機層である場合を意味する。

【0006】ここで前記陰極 105 は、電子の注入が安定で、電子注入の容易な陰極として、仕事関数の低いアルカリ金属又はアルカリ土類金属と、アルミニウム、銀などの安定な金属との合金からなるものが使用されている。前記合金からなる陰極 105 の具体例としては、例えば特開平 5 - 121172 号公報に開示されている。当該公報によれば、アルミニウムとリチウムとからなる合金を使用し、かつ Li 濃度を 0.01 wt% 以上、0.1 wt% 以下という微量な量の範囲内で制御することが記載されている。そして、これにより発光効率が高く、かつ環境安定性の高い有機発光素子を実現する旨が記載されている。

【0007】前記公報に記載の先行技術に対して、陰極 105 に替えて、電子注入電極としての金属薄膜と、保護電極としての電極膜とが有機層上に順次積層した構造の有機 E L 素子も開示されている。前記金属薄膜は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属などの低仕事関数の金属材料からなり、前記電極膜は酸素や水に対しても安定な金属材料からなる。この様な構成により、電極膜が、水分等に対して反応性の高い金属薄膜を外部から保護し、これにより電子注入性を維持している。更に、Li 等を低濃度で制御する必要もないので、簡便なプロセスで作製可能にしている。

【0008】更に近年に於いては、図 17 に示す様に、電子輸送性発光層 104 と陰極 105 との間に電子注入層 106 を設けた構造の有機発光素子も開示されている（特開平 9 - 17574 号公報）。この電子注入層 106 にはアルカリ金属化合物が材料として使用されており、電子注入層 106 の層厚を最適化することにより、高輝度で発光できる旨が記載されている。更に、アルカリ金属化合物は化学的に安定であるので、特性の再現性

が高く、低印加電圧で高輝度発光の可能な有機 E L 素子が得られると記載されている。

【0009】又、絶縁物質からなる電子注入層に於いては、その層厚と、ダークスポット（発光しない領域）との関連等についても詳細に報告されている（T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 44, No. 8, p1245, 1997）。

【0010】更に、本願発明者等は、電子注入層の材料に、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属を中心金属に持つ特定の有機金属錯化合物を使用したり、又は電子不足化合物を使用した有機発光素子を開発している。これらの材料を用いた電子注入層を備える有機発光素子であると、低仕事関数の金属材料を使用することなく、高輝度で、長寿命の発光素子を得ることができる。

【0011】以上の様に、有機発光素子の開発に於いて、電子注入層は発光効率や寿命を決定する重要な要素であり、かかる観点から種々の改良がなされている。

【0012】ここで、実用化に向けてこれらの有機発光素子をデューティー駆動させた場合、瞬間輝度は数千～数万  $\text{cd}/\text{m}^2$  に及ぶ。従って、有機発光素子の駆動させる際には、その様な高輝度領域に於いても高効率性を維持する必要がある。よって、従来の有機発光素子に於いては、さらなる高輝度化を図る必要があるが、その為には電子注入特性に優れたアルカリ金属やアルカリ土類金属を含む電極の使用が必須となる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら低仕事関数の金属材料を用いた電極は、該金属の変質に起因して、素子特性が劣化することがある。よってこの劣化を防止する為、上述の様に、低仕事関数の金属化合物を用いた形態を採用する方法が試みられている。この方法では、無機金属化合物の場合、効率及び寿命の点で十分な改善は見られなかった。その一方、有機金属化合物の場合には、素子特性の劣化に対して若干の改善が図られたが、更なる向上を目指すには低仕事関数の金属単体を電極の材料として使用する必要があった。

【0014】以上のことから、反応性に富む低仕事関数の金属単体を電極材料として使用するには、当該金属単体の劣化を防止しなければならないという課題が生じた。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決すべくなされたものであり、その目的は、電子注入特性に優れた低仕事関数の金属を、例えば電子注入電極に含む薄膜 E L 素子に於いて、当該低仕事関数の金属の劣化を防止することにより、実用化に向けた高輝度化及び長寿命化を図ることにある。

【0016】本願発明者等は、薄膜 E L 素子の寿命特性の決定要因を究明し、そのメカニズムを抑止する構成を

適用することにより、薄膜 E L 素子の高輝度発光、高再現性を維持しつつ、長寿命化を実現するに至った。同時に、特性の優れた薄膜 E L 素子を定常的に作製できる製造方法も見出すと共に、高品位の表示装置及び照明装置を提供可能とするに至った。

【0017】(電極体)

(1) 本発明の第 1 の態様に係る電極体は、少なくとも仕事関数の異なる 2 種類以上の金属と、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質とを含むことを特徴とする。

【0018】前記の構成によれば、電子不足物質は強いルイス酸である為、電子を捕捉してアニオンとなる。このアニオンは、電子を受容することによってオクテット則を満たすことができる為、順反応の方が起こりやすくなる。この結果、電極体の中でアニオンの状態で安定に存在し続けることが可能となり、電子注入性に優れた電極にできる。

【0019】前記の構成に於いては、前記電子不足物質を含む電子不足物質層と、前記電子不足物質層上に設けられ、前記 2 種類以上の金属からなる合金を含む金属層とを有する構成とすることができる。

【0020】又、前記の構成に於いては、前記電子不足物質を含む電子不足物質層と、前記電子不足物質層上に設けられ、かつ前記低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層と、前記低仕事関数金属層上に設けられ、かつ前記仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有する構成とすることができる。

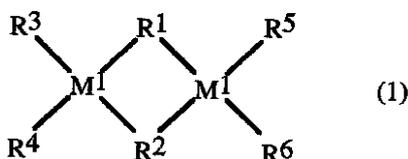
【0021】又、前記の構成に於いては、前記電子不足物質、及び前記低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層と、前記低仕事関数金属層上に設けられ、かつ前記仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有する構成とすることができる。

【0022】又、前記の構成に於いては、前記少なくとも仕事関数の異なる 2 種類以上の金属からなる合金と、前記電子不足物質とを同一層内に含む構成とすることもできる。

【0023】更に、前記各構成に於ける前記電子不足物質は、下記化学式(1)で表される化合物であってもよい。

【0024】

【化 5】



(前記 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、配位原子として少なくとも 1 つの窒素原子を備えた、含窒素芳香環若しくは含窒素芳香環誘導体を有する架橋配位子、及び八口ゲン若しくは炭素

数 1 ~ 3 のアルキルを有する架橋配位子からなる群より選ばれる何れか 1 つである。前記 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ水素、アルキル、アリール誘導体及び配位原子として 1 つの窒素原子を備えた含窒素芳香環誘導体からなる群より選ばれる何れか 1 つである。前記 M<sup>1</sup> は中心金属である。)

【0025】(2) 本発明の第 2 の態様に係る電極体は、少なくとも仕事関数の異なる 2 種類以上の金属と、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0026】前記低仕事関数金属が電子を放出してカチオンになると、カチオンは価電子を失った最外殻軌道に電子を充填しようとして強い酸化作用を持つに至る。この低仕事関数金属に対して、捕捉物質はイオンの形で捕捉するので、低仕事関数金属が水等と反応して酸化物等の絶縁物になるのを防止できる。この結果、電極体の長寿命化が図れる。

【0027】前記の構成に於いては、前記捕捉層上に設けられ、かつ前記低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層と、前記低仕事関数金属層上に設けられ、かつ前記仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有する構成とすることができる。

【0028】又、前記の構成に於いては、前記捕捉物質を含む捕捉層と、前記捕捉層上に設けられ、前記 2 種類以上の金属からなる合金を含む金属層とを有する構成とすることができる。

【0029】又、前記の構成に於いては、前記捕捉物質、及び前記低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層と、前記低仕事関数金属層上に設けられ、かつ前記仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有する構成とすることができる。

【0030】(3) 本発明の第 3 の態様に係る電極体は、少なくとも仕事関数の異なる 2 種類以上の金属と、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質と、前記低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質とを含むことを特徴とする。

【0031】前記の構成によれば、電極体は電子不足物質を有すると共に、捕捉物質も含んでいるので、電子注入性に優れたものにでき、かつ長寿命化も図ることができる。

【0032】又、前記の構成に於いては、前記電子不足物質を含む電子不足物質層と、前記電子不足物質層に接し、かつ前記捕捉物質を含む捕捉層と、前記電子不足物質層又は捕捉層に接し、かつ前記低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層と、前記低仕事関数金属層に接し、かつ前記仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有する構成とすることができる。

【0033】又、前記の構成に於いては、前記電子不足

10

20

30

40

50

物質を含む電子不足物質層と、前記電子不足物質層上に設けられ、かつ前記捕捉物質及び前記低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層と、前記低仕事関数金属層上に設けられ、かつ前記仕事関数が最も大きい金属を含む保護金属層とを有する構成とすることができる。

【0034】(薄膜EL素子)本発明に係る薄膜EL素子は、以下に述べる(4)~(6)の態様を採用することができる。ここで、(1)~(3)は前記した第1~第3の態様にそれぞれ対応する。

【0035】(4)前記第1の態様に対応する、本発明の薄膜EL素子は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記電子注入電極は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属と、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質とを含むことを特徴とする。

【0036】前記の構成によれば、電子注入電極は電子輸送性に優れた電子不足物質を含んでいるので、機能層に効率よく電子を注入させることができる。この結果、発光効率の高い薄膜EL素子が得られる。

【0037】前記の構成に於いては、前記電子注入電極は、前記機能層上に設けられ、かつ前記電子不足物質を含む電子不足物質層と、前記電子不足物質層上に設けられ、前記少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む金属層とを有する構成とすることができる。

【0038】又、前記の構成に於いては、前記電子不足物質層に前記低仕事関数金属が含まれていてもよい。

【0039】又、前記第1の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記機能層は、少なくとも前記電子注入電極側に、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質を含むことを特徴とする。

【0040】前記の構成によれば、電子不足物質は機能層中に含まれているので、電子注入電極から注入された電子の機能層内での輸送性を向上させることができる。これにより、発光効率を向上させることができる。

【0041】前記の構成に於いて、前記電子不足物質は、前記電子注入電極側に、所定の範囲内で均一に含有された構成とすることができる。

【0042】又、前記の構成に於いて、前記電子不足物質は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で含有されており、かつ前記電子注入電極に向かう程高濃度に分布している構成とすることができる。

【0043】又、前記第1の態様に対応する、本発明の更に他の薄膜EL素子は、電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記機能層は、前記電子注入電極よりも仕事関数の小さい低仕事関数金属と、該低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質とを含むことを特徴とする。

【0044】前記の構成に於いて、前記電子不足物質は、前記電子注入電極側に、所定の範囲内で均一に含有された構成とすることができる。

【0045】又、前記の構成に於いて、前記電子不足物質は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で含有されており、かつ前記電子注入電極に向かう程高濃度に分布している構成とすることができる。

【0046】(5)前記第2の態様に対応する、本発明の薄膜EL素子は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記電子注入電極は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属と、前記金属のうち仕事関数の最も大きい金属以外の低仕事関数金属を金属イオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0047】前記の構成によれば、捕捉物質は、低仕事関数金属を金属イオンの形で捕捉することにより絶縁物となるのを抑制する。これにより、長期間にわたって低仕事関数金属による電子注入の安定化が図れる。よって、高輝度で発光させることができ、かつ発光寿命の長い薄膜EL素子を提供することができる。

【0048】前記の構成に於いては、前記電子注入電極は、前記機能層上に設けられ、かつ前記捕捉物質を含む捕捉層と、前記捕捉層上に設けられ、前記少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む金属層とを有する構成とすることができる。

【0049】又、前記の構成に於いては、前記捕捉層には前記低仕事関数金属が含まれていてもよい。

【0050】前記第2の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記機能層は、前記電子注入電極側に、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属を、イオンの形で捕捉する捕捉物質を含むことを特徴とする。

【0051】前記構成のように、機能層中に捕捉物質を含む場合にも、低仕事関数金属を金属イオンの形で捕捉して絶縁物となるのを抑制することができる。この結果、高輝度で長寿命の薄膜EL素子を提供することがで

きる。

【0052】前記構成に於いて、前記捕捉物質は、前記電子注入電極側に、所定の範囲内で均一に含有されていてもよい。

【0053】又、前記の構成に於いて、前記捕捉物質は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で含有されており、かつ前記電子注入電極に向かう程高濃度に分布していてもよい。

【0054】前記第2の態様に対応する、本発明の更に他の薄膜EL素子は、電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記機能層は、前記電子注入電極よりも仕事関数の小さい低仕事関数金属と、当該低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0055】前記の構成に於いて、前記低仕事関数金属及び捕捉物質は、前記電子注入電極側に、所定の範囲内で均一に含有されていてもよい。

【0056】又、前記の構成に於いて、前記低仕事関数金属及び捕捉物質は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で含有されており、かつ前記電子注入電極に向かう程高濃度に分布していてもよい。

【0057】(6)前記第3の態様に対応する、本発明の薄膜EL素子は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記電子注入電極は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属と、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属を、イオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0058】前記の構成によれば、電子注入電極は電子不足物質を有しているため、機能層に対する電子注入性に優れている。よって、発光効率を向上させることができる。又、捕捉物質も有しているため、低仕事関数金属が劣化して絶縁物となるのを防止できる。この結果機能層に安定して電子を注入し続けることが可能となり、素子の長寿命化を図ることができる。

【0059】前記の構成に於いて、前記電子注入電極は、前記電子不足物質を含む電子不足物質層と、前記電子不足物質層に接し、かつ前記捕捉物質を含む捕捉層と、前記2種類以上の金属を含む金属層とを有する構成とすることができる。

【0060】前記の構成に於いて、前記電子注入電極は、前記電子不足物質を含む電子不足物質層と、前記電子不足物質層に接し、かつ前記捕捉物質及び低仕事関数金属を含む捕捉層とを有する構成とすることができる。

【0061】又、前記第3の態様に対応する、本発明の

他の薄膜EL素子は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記機能層は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

10 【0062】前記構成のように、機能層中に電子不足物質と捕捉物質とを含む場合にも、発光効率を向上させると共に、素子の高輝度化・長寿命化を図ることができる。

【0063】前記の構成に於いて、前記電子不足物質及び捕捉物質は、前記電子注入電極側に、所定の範囲内で均一に含有されていてもよい。

20 【0064】前記の構成に於いて、前記電子不足物質及び捕捉物質は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で含有されており、かつ前記電子注入電極に向かう程高濃度に分布していてもよい。

【0065】又、前記第3の態様に対応する、本発明の更に他の薄膜EL素子は、電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記機能層は、前記電子注入電極よりも仕事関数の小さい低仕事関数金属と、当該低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質と、当該低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質とを含むことを特徴とする。

30 【0066】前記の構成に於いて、前記低仕事関数金属、電子不足物質及び捕捉物質は、前記電子注入電極側に、所定の範囲内で均一に含有されていてもよい。

【0067】又、前記の構成に於いて、前記低仕事関数金属、電子不足物質及び捕捉物質は、前記電子注入電極側に所定の範囲内で含有されており、かつ前記電子注入電極に向かう程高濃度に分布していてもよい。

40 【0068】又、前記第3の態様に対応する、本発明の更に他の薄膜EL素子は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有し、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質、又は前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質のうち何れか一方は、前記電子注入電極に含まれ、他方は前記機能層に含まれることを特徴とする。

50 【0069】(薄膜EL素子の製造方法)以上に述べた薄膜EL素子を製造する方法としては、以下に述べる(7)~(9)の態様を採用することができる。ここ

で、(7)~(9)は前記した(4)~(6)の態様にそれぞれ対応する。

【0070】(7)前記第1の態様に対応する、本発明の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を有する薄膜EL素子の製造方法であって、前記電子注入電極は、前記機能層側に、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質を含む電子不足物質層を形成する電子不足物質層形成工程と、前記機能層とは反対側に、前記2種類以上の金属を含む金属層を形成する金属層形成工程とを少なくとも行うことにより、前記電子注入電極を形成することを特徴とする。

【0071】又、前記第1の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を有する薄膜EL素子の製造方法であって、前記電子注入電極は、前記機能層側に、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属と、当該低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質とを含む電子不足物質層を形成する電子不足物質層形成工程を少なくとも行うことにより形成されることを特徴とする。

【0072】又、前記第1の態様に対応する、本発明の更に他の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質が、少なくとも前記電子注入電極側に分布する様に前記機能層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0073】又、前記第1の態様に対応する、本発明の更に他の薄膜EL素子の製造方法は、電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属と、該低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質とが、少なくとも前記電子注入電極側に分布する様に前記機能層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0074】前記した各方法によれば、低仕事関数金属の劣化を防止できるので、発光輝度の高い薄膜EL素子を製造できる。又、例えば電子注入電極が電子不足物質層と、低仕事関数金属を含む金属層とからなる場合には、当該金属層の層厚を更に薄くできるので、作業性の向上が図れる。又、面内での発光輝度のバラツキを抑制できるので、再現性よく素子を作製でき、製造プロセス

の信頼性を高めることができる。更に、歩留まりも向上させることができる。

【0075】(8)前記第2の態様に対応する、本発明の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記電子注入電極は、前記機能層側に、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質を含む捕捉層を形成する捕捉層形成工程と、前記機能層とは反対側に、前記2種類以上の金属からなる合金を含む金属層を形成する金属層形成工程とを少なくとも行うことにより形成されることを特徴とする。

【0076】又、前記第2の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記電子注入電極は、前記機能層側に、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質を含む捕捉層を形成する捕捉層形成工程と、前記機能層とは反対側に、前記2種類以上の金属からなる合金を含む金属層を形成する金属層形成工程とを少なくとも行うことにより形成されることを特徴とする。

【0077】又、前記第2の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属を、イオンの形で捕捉する捕捉物質が、少なくとも前記電子注入電極側に分布する様に前記機能層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0078】又、前記第2の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属と、該低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質とが、少なくとも前記電子注入電極側に分布する様に前記機能層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0079】前記した各方法によれば、製造プロセス中に於いてカチオンとなった低仕事関数金属を捕捉物質が捕捉するので、低仕事関数金属が劣化するのを抑制できる。この結果、発光輝度の高い薄膜EL素子を製造することができる。又、例えば電子注入電極が捕捉層と、低仕事関数金属を含む金属層とからなる場合には、当該金

10

20

30

40

50

属層の層厚を更に薄くできる。この結果、作業性の向上が図れる。又、面内での発光輝度のバラツキを抑制できるので、再現性よく素子を作製でき、製造プロセスの信頼性を高めることができる。更に、歩留まりも向上させることができる。

【0080】(9)前記第3の態様に対応する、本発明の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質を含む電子不足物質層を形成する電子不足物質層形成工程と、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質を含む捕捉層を形成する捕捉層形成工程と、前記電子不足物質層又は捕捉層上に、前記2種類以上の金属を含む金属層を形成する金属層形成工程とを少なくとも行うことにより形成されることを特徴とする。

【0081】又、前記第3の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属と、前記低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質を含む層を形成する工程を少なくとも行うことにより形成されることを特徴とする。

【0082】又、前記第3の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質を含む電子不足物質層を形成する電子不足物質層形成工程と、前記低仕事関数金属と、該低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質を含む捕捉層を形成する捕捉層形成工程とを少なくとも行うことにより形成されることを特徴とする。

【0083】又、前記第3の態様に対応する、本発明の更に他の薄膜EL素子の製造方法は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕

捉物質とが、少なくとも前記電子注入電極側に分布する様に前記機能層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0084】又、前記第3の態様に対応する、本発明の他の薄膜EL素子の製造方法は、電子注入電極と正孔注入電極との間に、両電極により加えられた電場によって発光する機能層を備えた薄膜EL素子の製造方法であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属と、該低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、該低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質とが、少なくとも前記電子注入電極側に分布する様に前記機能層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0085】前記した各方法によれば、電子不足物質及び捕捉物質が低仕事関数金属の劣化を防止するので、発光輝度の高い薄膜EL素子を製造することができる。又、作業性の向上が図れ、かつ再現性が良好であるので製造プロセスの信頼性を一層高めることができる。更に、歩留まりの向上も図れる。

【0086】本発明に係る表示装置は、以下に述べる(10)~(12)の態様を採用することができる。ここで、(10)~(12)は前記した第1~第3の態様にそれぞれ対応する。

【0087】(10)前記第1の態様に対応する、本発明の表示装置は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた表示装置であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質を含むことを特徴とする。

【0088】又、前記第1の態様に対応する、本発明の他の表示装置は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた表示装置であって、前記電子注入電極又は機能層には、該電子注入電極を構成する金属よりも仕事関数の小さい低仕事関数金属が含まれており、前記機能層には、前記低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質を含むことを特徴とする。

【0089】(11)前記第2の態様に対応する、本発明の表示装置は少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた表示装置であって、前記電子注入電極は、前記金属のう

ち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属を、イオンの形で捕捉する捕捉物質を含むことを特徴とする。

【0090】前記第2の態様に対応する、本発明の他の表示装置は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた表示装置であって、前記電子注入電極又は機能層には、該電子注入電極を構成する金属よりも仕事関数の小さい低仕事関金属が含まれており、前記機能層には、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質が含まれることを特徴とする。

【0091】(12)前記第3の態様に対応する、本発明の表示装置は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた表示装置であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属を、金属イオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0092】又、前記第3の態様に対応する、本発明の他の表示装置は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた表示装置であって、前記電子注入電極又は機能層には、該電子注入電極を構成する金属よりも仕事関数の小さい低仕事関金属が含まれており、前記機能層には、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0093】又、前記第3の態様に対応する、本発明の更に他の表示装置は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた表示装置であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属を、金属イオンの形で捕捉する捕捉物質、又は前記低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質の何れか一方は前記電子注入電極に含まれ、他方は前記機能層に含まれることを特徴とする。

【0094】前記した各構成によれば、高発光効率で高信頼性の薄膜EL素子を用いることにより高品位の表示

装置を提供できる。又、例えばデューティー駆動をさせる際にも高品位な画像表示が可能であり、かつ長期にわたる寿命の低減を抑制して高信頼性が確保することができる。

【0095】本発明に係る照明装置は、以下に述べる(13)~(15)の態様を採用することができる。ここで、(13)~(15)は前記した第1~第3の態様にそれぞれ対応する。

【0096】(13)前記第1の態様に対応する、本発明の照明装置は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた照明装置であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質を含むことを特徴とする。

【0097】又、前記第1の態様に対応する、本発明の他の照明装置は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた照明装置であって、前記電子注入電極又は機能層には、該電子注入電極を構成する金属よりも仕事関数の小さい低仕事関金属が含まれており、前記機能層には、前記低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質が含まれることを特徴とする。

【0098】(14)前記第2の態様に対応する、本発明の照明装置は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた照明装置であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属を、イオンの形で捕捉する捕捉物質を含むことを特徴とする。

【0099】又、前記第2の態様に対応する、本発明の他の照明装置は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜EL素子を備えた照明装置であって、前記電子注入電極又は機能層には、該電子注入電極を構成する金属よりも仕事関数の小さい低仕事関金属が含まれており、前記機能層には、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質が含まれることを特徴とする。

【0100】(15)前記第3の態様に対応する、本発明の照明装置は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以

上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜 E L 素子を備えた照明装置であって、前記電子注入電極は、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属を、金属イオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0101】又、前記第3の態様に対応する、本発明の他の照明装置は、正孔注入電極と、前記正孔注入電極と対をなす電子注入電極と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜 E L 素子を備えた照明装置であって、前記電子注入電極又は機能層には、該電子注入電極を構成する金属よりも仕事関数の小さい低仕事関数金属が含まれており、前記機能層には、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質と、前記低仕事関数金属をイオンの形で捕捉する捕捉物質とを含むことを特徴とする。

【0102】又、前記第3の態様に対応する、本発明の更に他の照明装置は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む電子注入電極と、前記電子注入電極と対をなす正孔注入電極と、前記電子注入電極と正孔注入電極との間に設けられ、かつ両電極により加えられた電場によって発光する機能層とを有する薄膜 E L 素子を備えた照明装置であって、前記金属のうち仕事関数が最も大きい金属以外の低仕事関数金属を、金属イオンの形で捕捉する捕捉物質、又は前記低仕事関数金属から放出された電子を受容する電子不足物質の何れか一方は前記電子注入電極に含まれ、他方は前記機能層に含まれることを特徴とする

【0103】前記した各構成によれば、面発光体でかつ、フレキシブルな照明装置が提供できる、この結果、従来の間接照明等による明るさの損失を招来することなく、新規な照明装置を提供し、新規な照明空間の創造が図れる。

【0104】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0105】(実施の形態1)本発明に係る薄膜 E L 素子の実施の形態について、以下に説明する。図1は、本実施の形態1に係る薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【0106】同図に示す様に、本実施の形態に係る薄膜 E L 素子10は、基板11上に、少なくとも正孔注入電極12と、この正孔注入電極12と対をなす電子注入電極14と、正孔注入電極12と電子注入電極14との間に設けられた機能層13とを積層した構成である。

【0107】前記基板11は、上述した正孔注入電極12等を支持できるものであれば良い。更に、機能層13にて発光した光を、基板11側から取り出す場合には、可視光に対して透明性又は半透明性を有していればよい。この様なものとしては、例えばコーニング1737(商品名、コーニング社製)等のガラス基板やポリエステル等その他の樹脂フィルム基板等が例示できる。

【0108】前記正孔注入電極12は、正孔を機能層13に注入する機能を有する電極である。機能層13にて発光した光を基板11側から取り出す場合には、正孔注入電極12が透明性又は半透明性を有している必要がある。この場合、正孔注入電極12としては、例えばITO(インジウム錫酸化物)膜を用いることができる。又、ITOの他にSnO(酸化錫)、Ni(ニッケル)、Au(金)、Pt(白金)又はPd(パラジウム)等も用いることができる。

【0109】前記正孔注入電極12の層厚は、必要とされるシート抵抗値及び可視光透過率から決定される。但し、薄膜 E L 素子は、例えば液晶表示素子と比較して駆動電流密度が高いので、シート抵抗値を小さくするのが好ましい。この為、正孔注入電極12は100nm以上の層厚で用いられることが多い。

【0110】前記機能層13は、主に電場を加えられることにより発光する機能を有している。機能層13は、発光層単独からなる場合であってもよく、又複数の層を積層して機能分離させた層構造であってもよい。層構造の場合には、本発明に係る薄膜 E L 素子は各種態様を採用することができる。以下では、基板11側から順に正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を積層した場合を例に挙げて説明する。

【0111】前記正孔輸送層は、正孔注入電極12から正孔を受け取り、これを発光層まで輸送する機能を有する。又、電子の侵入を妨げる機能も有している。この正孔輸送層に用いる材料としては、例えば特開平7-126615号公報に記載のテトラフェニルベンジジン化合物、トリフェニルアミン3量体及びベンジジン2量体、特開平8-48656号公報に記載の種々のトリフェニルジアミン誘導体、特開平7-65958号公報に記載のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(MTPD)、特開平10-228982号公報に記載のトリフェニルアミン4量体が挙げられる。更に、例示した材料のうちトリフェニルアミンを基本骨格として持つ誘導体が好ましく、特にトリフェニルアミン4量体がより好ましい。

【0112】前記電子輸送層は、電子注入電極14から電子を受け取り、これを発光層まで輸送する機能を有する。又、正孔の侵入を妨げる機能も有している。この電子輸送層に用いる材料としては、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alqと略称す

る。)が好ましい。又、Alqの他にも、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム等の金属錯体、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン等が挙げられる。尚、正孔輸送層、電子輸送層の材料としては、以上に列挙した有機材料の他、p層又はn層を形成する無機材料を採用することもできる。

【0113】前記正孔輸送層及び電子輸送層の層厚は、10~1000nmの範囲内であることが好ましい。又、これらの層は更に複数の層で構成することもできる。即ち、正孔輸送層を複数層とする場合には、発光層に近づく程イオン化ポテンシャルが小さくなる様に各層を積層させることができる。又、電子輸送層を複数層とする場合には、発光層に近づく程電子親和力が大きくなる様に各層を積層させることができる。

【0114】前記発光層は、正孔輸送層から注入された正孔と、電子輸送層から注入された電子とが結合して、その結合エネルギーが光として放射される層を言う。この発光層としては、例えば正孔輸送性発光層、電子輸送性発光層、バイポーラ性発光層等が例示できる。又、発光層に用いる材料としては、前記Alq又はその誘導体の他、これらの化合物にクマリン6、DCM(4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン)又はフェノキサゾン9といった色素をドーブしたものが挙げられる。又、トリフェニルアミンにルブレンをドーブしたのも採用できる。又、前記した有機材料に限らず、無機蛍光材料を用いることもできる。この無機蛍光材料を使用する場合には、例えば高分子マトリックス中に無機蛍光材料を分散する等して塗布形成すればよい。

【0115】この様に、前記機能層13としては、正孔輸送層/発光層/電子輸送層の層構造の場合を例にして説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、発光層/電子輸送層又は正孔輸送層/発光層の層構造であってもよく、或いは正孔輸送層/キャリアブロック層/電子輸送層の層構造とすることもできる。更に、正孔輸送層と電子輸送層との間に、バソクプロイン等の正孔ブロック層を積層し、正孔輸送層を発光させる様な層構造も採用することができる。又、発光層単独であってもよい。

【0116】上述の正孔輸送層、電子輸送層及び発光層など機能層13を構成する各層については、アモルファス状態の均質な膜構造であることが望ましい。膜構造が結晶化すると、素子の駆動電圧を高くする必要が生じ、又電荷担体の注入効率も低下してデバイス特性が劣化するからである。

【0117】前記電子注入電極14は、少なくとも仕事関数の異なる2種類以上の金属を含む金属層15と、電子不足物質を含む電子不足物質層16とから構成されており、電子を機能層13に注入することを基本的機能と

して備えている。

【0118】前記金属層15は、例えば仕事関数が小さく電子注入障壁の低い金属と、この金属に比べて仕事関数が大きく安定な金属とを含み構成される合金とすることができる。又、後述する複数の金属層が積層した積層電極であってもよい。

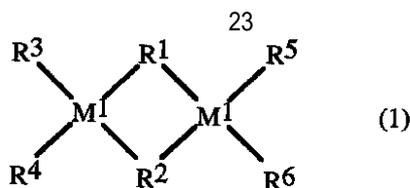
【0119】前記合金としては、例えばTangらの提案したMg-Ag合金又はAl-Li合金等が例示できる。又、Ca-Ag合金、Li-Al-Zn合金、Ca-Al合金、Mg-Al合金、Sn-Al-Li合金、Bi-Al-Li合金、In-Al-Li合金等も採用可能である。前記仕事関数の小さい金属(低仕事関数金属)とは、上述の安定な金属と比較して相対的に仕事関数の小さい金属を指す。具体的には、Li、Na、K、Rb、Cs及びFrからなるアルカリ金属や、Be、Mg、Ca、Sr、Ba及びRaからなるアルカリ土類金属等が好ましい。これら低仕事関数金属は、電子を放出しやすい性質を持っているので、発光層内部への電子注入が極めて容易になり、薄膜EL素子の高輝度化を可能とする。尚、低仕事関数金属が放出する電子は最外殻にある価電子であり、例えばLiなどのアルカリ金属では2s軌道、Na等のアルカリ土類金属では3s軌道の電子が放出され、低仕事関数金属はカチオン(正のイオン)となる。

【0120】更に、電子注入電極14には、前記低仕事関数金属よりも仕事関数の大きい金属が含まれている。この仕事関数の大きい金属は、低仕事関数金属を保護して劣化を防止する機能を果たす。低仕事関数金属は水分や酸素等に対して反応性が高いので、この低仕事関数金属をより安定した金属との合金とすることにより、空气中の水分等から保護することができる。その結果、機能層13に安定して電子注入を行うことができる。ここで、仕事関数の大きい金属としては、例えばAl、Zn、Ag、In、Sn、Bi、Pd、Cu等が挙げられる。

【0121】前記電子不足物質層16は、少なくとも電子不足物質を含み構成されている。電子不足物質とは、原子価軌道数に比べ価電子数が不足する物質である。この電子不足物質としては、Li、Be、Mg、B、Zn、Al等の電子不足物質を形成し易い原子が他の原子と多中心結合して得られる種々の電子不足有機金属化合物や電子不足無機金属化合物が適用可能である。

【0122】前記電子不足有機金属化合物としては、例えば3中心2電子結合を形成して安定化しているアルキル化Alや、下記化学式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0123】  
【化6】



【0124】ここで、前記 $R^1$ 及び $R^2$ は、配位原子として少なくとも1つの窒素原子を有する含窒素芳香環若しくはその環誘導体を有する架橋配位子、又はハロゲン若しくは炭素数1~3のアルキルを有する架橋配位子であり、含窒素芳香環中の窒素を配位原子とするものである。前記少なくとも1つの窒素原子を含む含窒素芳香環を有する架橋配位子に於いて、窒素原子を1つ含む含窒素芳香環を有した架橋配位子としては、例えばピロール、ピリジン、オキサゾール、3,3'-ピピリジン-5,5'-ジイル等が例示できる。又、窒素原子を2つ以上含む含窒素芳香環を有する架橋配位子としては、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、フタラジン、1H-インダゾール、オキサジアゾール、9,10-フェナントロリン、トリアゾール、トリアジン、テトラジン、テトラゾール等が例示できる。又、前記ハロゲンとしては、F、Cl、Br、I、Atが例示できる。更に、炭素数1~3のアルキルを有する架橋配位子としては、メチル、エチル、ブチルが例示できる。

【0125】又、前記 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ水素、アルキル、アリール誘導体及び配位原子として1つの窒素原子を備えた含窒素芳香環誘導体からなる群より選ばれる何れか1つであって、前記アルキルとしては、メチル、エチル等が例示できる。又、前記アリール誘導体としては、フェニル、トリル、ピリジル、トリアゾール、テトラゾール、インダゾール等が例示できる。又、前記含窒素芳香環誘導体としては、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール等が例示できる。又、前記 $M^1$ は、Be、Mg、Ca、B、Al及びGaからなる原子群より選ばれた何れか1つの金属元素又は半金属元素である。

【0126】前記化学式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば4,4,8,8-テトラエチルピラザボール、1,3,5,7-テトラメチルピラザボール、ピラザボール等が挙げられる。

【0127】又、電子不足無機金属化合物としては、LiH、BeH<sub>2</sub>等が例示できる。特に陰極に接する機能層13が有機化合物で構成される場合には、前記した電子有機金属錯化合物が好ましい。

【0128】この電子不足物質は閉殻を完成していない為、強い電子受容性を有し、かつ電子輸送性に優れている。従って、従来に於いては、低仕事関数金属を用いずに、電子不足物質を電子注入材料として使用することもあった。

【0129】尚、参考までに述べると、現在のところ中

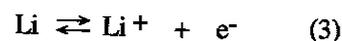
性分子間の結合の説明には、ルイス-ラングミュアの原子価理論(Lewis-Langmuir's theory of valency、八隅説(octet theory))が用いられているが、この電子不足物質に関しては、その理論を適用して結合状態を説明するのは困難である。しかし、幾つかの原子軌道を組み合わせる分子軌道をつくる理論であると、電子不足物質は容易に説明することができる。電子不足物質の更なる詳細については、無機化学書、理化学辞典等に記載されている。

10 【0130】このような電子不足物質を含む電子不足物質層16を電子注入電極14に設けたのは、以下に述べる低仕事関数金属の劣化メカニズムを究明し、この劣化メカニズムに着想を得たことによる。

【0131】低仕事関数金属の一例としてLiを挙げて、低仕事関数金属の劣化抑制メカニズムを説明する。先ず、電子注入電極14中に含まれるLiは、下記反応式(3)に示す様に、電子を放出してLiカチオンとなる。

【0132】

20 【化7】

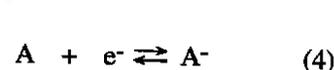


【0133】反応式(3)が可逆的に連続して電子の授受を行えば、Liの劣化は本来的に生じないはずである。しかし、Liカチオンは非常に反応性に富み、強い酸化作用を有している。よって、Liカチオンは、その生成時に、素子内又は素子の保存環境内に存在する窒素等と容易に反応してしまう。つまり、Liの窒化物(絶縁物)が生成してしまい、前記反応式(3)は不可逆となる。この結果、機能層13に対する安定的な電子注入能が低下し、素子の劣化を招来していた。

30 【0134】その一方、電子不足物質層16に金属層15から電子が注入されると、電子不足物質は強いルイス酸である為、電子は電子不足物質に捕捉されてしまう。これにより、アニオン(A<sup>-</sup>)が生成する。

【0135】

【化8】



40 式中、Aは電子不足物質を表す。

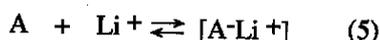
【0136】ここで、A<sup>-</sup>は、電子を受容することによってオクテット則を満たすことができる為、順反応の方が起こりやすくなる。従って、アニオンの状態で安定に存在し続けることができる。この結果、電子不足物質が含まれる電子不足物質層16は、極めて電子輸送性に優れた層としての機能を果たし、より多くの電子を発光層に注入することが可能となる。これにより、正孔と電子の再結合率を増大させて発光効率を向上させることができる。

50 【0137】又、このA<sup>-</sup>は、Liカチオンに対して弱

いルイス塩基として作用するので、電子注入電極 14 と電子不足物質層 16 との界面で下記反応式 (5) に示す反応が起こり、錯体を形成する。又、Li カチオンの一部はアブレーションにより電子不足物質層 16 内に侵入するので、当該電子不足物質層 16 内部でも反応は起こっている。

【0138】

【化9】



【0139】次いで、このイオンコンプレックスの様な状態の中間体から、更にルイス酸 (A) と Li の中性分子に戻る。つまり、電子不足物質は低仕事関数金属が酸化物や窒化物等に変化するのを防止するので、電子注入電極 14 が持つ高い電子注入性を維持することができる。この結果、高輝度発光を実現しつつ、素子の長寿命化が図れる。

【0140】又、電子不足物質層 16 の平均層厚は、0.1 ~ 100 nm の範囲内であることが好ましい。電子不足物質層 16 がほぼ均一な層厚の単分子層状である場合、その層厚は電子不足物質の種類にもよるが概ね 0.1 nm 以上となり、それより薄い層厚の電子不足物質層 16 を形成することが困難だからである。その一方、層厚が 100 nm より大きいと、印加電圧が上昇し素子の劣化を招来するので好ましくない。

【0141】次に、本実施の形態 1 に係る薄膜 EL 素子の製造方法について説明する。先ず、基板 11 上に、従来公知の方法にて正孔注入電極 12 を形成する。具体的には、例えば正孔注入電極 12 が ITO 膜の場合、スパッタ法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の成膜方法を採用することができる。これらの成膜方法を採用するのは、ITO 膜の透明性を向上させ、かつ抵抗率を低下させることができる。

【0142】続いて、電子注入電極 14 上に機能層 13 を形成する。この機能層 13 は、前にも述べた様に、種々の態様を採用することができるが、例えば機能層 13 側から順に正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を形成する場合の、各層の成膜方法としては、真空蒸着法を採用するのが好ましい。この方法であると、アモルファス状態の均質な薄膜の形成が可能となるからである。更に、真空中で連続して各層を形成すれば、各層間の界面に不純物が付着するのを防止できる。この結果、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化といった特性の改善が図れる。又、これら各層を真空蒸着法によって形成するにあたり、ある層が複数の化合物を含む場合、これらの化合物を各々入れた各ポート (蒸着母材を装填した容器) を個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。更に、予めこれらの化合物を混合したものを蒸着させてもよい。又、前記真空蒸着法以外の成膜方法としては、スピ

布法や、ラングミュア・プロジェクト (LB) 法などを採用することもできる。前記溶液塗布法の場合には、ポリマー等のマトリクス物質中に各化合物を分散させて行う構成としてもよい。

【0143】次に、機能層 13 上に、真空蒸着法により電子不足物質層 16 を形成する。蒸着条件としては特に限定されるものではなく、所望の薄膜が形成される様に適宜設定すればよい。具体的には、例えば蒸着速度 0.01 ~ 0.5 nm/sec、真空圧力  $10^3 \sim 10^6$  Pa の条件下で蒸着を行えば、良好な膜構造の電子不足物質層 16 が形成できる。

【0144】次いで、電子不足物質層 16 上に、例えば蒸着法又はスパッタ法により金属層 15 を形成する。ここで、低仕事関数金属は、金属層 15 の形成過程に於いて酸化物又は窒化物等に変化し、素子形成の当初から既に劣化が始まっている。この為、従来の素子に於いては、発光輝度が理論上の値よりも低かった。

【0145】しかしながら、本実施の形態に於いては、金属層 15 を電子不足物質層 16 上に形成するので、低仕事関数金属の劣化を防止することができる。より詳細には、次の通りである。低仕事関数金属は成膜プロセス中に於いても電子を放出してカチオンとなる。この放出された電子は、電子不足物質に受容される為、これにより電子不足物質のアニオンが生成する。このアニオンは、カチオンが水や酸素等と反応して酸化物等に変化する前に、カチオンとの間で電子の授受を行い、その結果として電荷移動が起こる。これにより、低仕事関数金属は基底状態に戻る為、低仕事関数金属が酸化物等に変化して劣化するのを抑制する。これにより、酸化物等の含有が極めて少ない金属層 15 を形成でき、素子の高輝度発光を可能にする。

【0146】又、前記した様に、低仕事関数金属の劣化を防止できるので、金属層 15 の層厚を更に薄くすることもできる。この結果、作業性を良好なものにする。加えて、面内での発光輝度のバラツキを抑制できるので、再現性よく素子を作製できると共に、歩留まりも向上させることができる。

【0147】この様に、本実施の形態 1 に係る薄膜 EL 素子の製造方法によれば、従来の薄膜 EL 素子と比較して極めて発光輝度の高い薄膜 EL 素子を、作業性及び再現性よく製造することができる。

【0148】ここで、薄膜 EL 素子が pn 接合を有する場合には、当該薄膜 EL 素子は起電力を持っている為、通電していない状態に於いても素子内では電子の授受が行われている。よって、無負荷の保存状態に於いても前記した反応式 (3) ~ (5) の反応が進んでいると考えてよい。更に、反応式 (3) ~ (5) の反応は、pn 接合を有する薄膜 EL 素子の製造プロセスに於いても起こっている。よって、この場合に於いても、発光輝度の高い薄膜 EL 素子を、作業性及び再現性よく、かつ歩留ま

りを向上させて製造することができる。

【0149】尚、本実施の形態に於いては、電子注入電極 1 4 が合金を含む金属層 1 5 と電子不足物質層 1 6 とからなる場合を例にして説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、図 2 に示すように、電子注入電極 1 4 は、機能層 1 3 側から順に電子不足物質層 1 6、低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層 1 7、前記低仕事関数金属よりも仕事関数が大きい金属を含む保護金属層 1 8 が積層された積層電極体であってもよい。この場合、低仕事関数金属層 1 7 及び保護金属層 1 8 の成膜は蒸着法やスパッタ法等により行うことができる。

【0150】又、図 3 に示すように、電子注入電極 1 4 は、機能層 1 3 側から順に低仕事関数金属 2 1 を含む電子不足物質層 1 6 及び保護金属層 1 8 が積層された積層電極体であってもよい。この場合、電子不足物質層 1 6 の層厚は 0.1 ~ 1000 nm の範囲内であることが好ましい。電子不足物質層 1 6 がほぼ均一な層厚の単分子層状である場合、その層厚は電子不足物質の種類及び電子不足物質の含有量にもよるが概ね 0.1 nm 以上となる。つまり、それより薄い層厚の電子不足物質層 1 6 を形成することが困難だからである。その一方、層厚が 1000 nm より大きいと、印加電圧が上昇し素子の劣化を招来するので好ましくない。更に、電子不足物質の含有濃度は 30 ~ 99 モル% の範囲内であればよい。30 モル% 以下であると、電子輸送性を十分に向上させることができず、低仕事関数金属の劣化も防止できなくなるので好ましくない。その一方、99 モル% 以上であると、相対的に低仕事関数金属の割合が低下して、為電子注入量が減少するので好ましくない。又、電子不足物質層 1 6 の成膜は、電子不足物質と低仕事関数金属との共蒸着により行うことができる。保護金属層 1 8 の成膜は前述と同様蒸着法やスパッタ法等により行うことができる。

【0151】更に、図 4 に示すように、電子注入電極 1 4 は、電子不足物質 2 0、低仕事関数金属 2 1 及び低仕事関数金属 2 1 よりも仕事関数の大きい金属を含む単一層であってもよい。この場合の電子注入電極 1 4 の成膜方法としては、共蒸着を採用することができる。

【0152】又、本実施の形態に於いては、前記電子不足物質層 1 6 が層状である場合を例にして説明したが、本発明はこれに何ら限定されるものではない。例えば、前記図 1 に示す薄膜 E L 素子にあっては機能層 1 3 と、金属層 1 5 との間に島状に設けることができる。又前記図 2 に示す薄膜 E L 素子にあっては機能層 1 3 と、低仕事関数金属層 1 7 との間に島状に設けることができる。これらの構成であっても、低仕事関数金属の劣化を抑制し、素子の発光寿命を向上させることが可能である。

【0153】(実施の形態 2) 本発明に係る薄膜 E L 素子の他の実施の形態について、以下に説明する。尚、前

記実施の形態 1 の薄膜 E L 素子に於ける構成要素と同様の機能を有する構成要素については、同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0154】本実施の形態 2 に係る薄膜 E L 素子は、前記実施の形態 1 に係る薄膜 E L 素子と比較して、電子不足物質が電子注入電極ではなく機能層中に含まれる点が異なる。

【0155】図 5 (a) は、本実施の形態 2 に係る薄膜 E L 素子を概略的に示す断面図であって、電子不足物質が機能層中に分布している状態を示している。同図に示す電子注入電極 2 2 は、少なくとも仕事関数の異なる 2 種類以上の金属からなる合金を含む金属層である。又、機能層 2 3 は、基本的には前記実施の形態 1 に係る機能層と同様の機能を有するが、本実施の形態に於いては更に、電子不足物質 2 0 が含有されている。この電子不足物質 2 0 は、機能層 2 3 に於ける電子注入電極 2 2 側に分布する様に設けられている。電子不足物質 2 0 の存在範囲は、電子注入電極 2 2 と機能層 2 3 との界面から、該機能層 2 3 の層厚に対して約 2 / 3 程度の範囲内とすることができる。ここで、機能層 2 3 の層厚は、例えば 50 ~ 1000 nm である。尚、電子不足物質 2 0 は機能層 2 3 の層内全体にわたって均一に分布していてもよい。

【0156】ここで、例えば機能層が正孔注入電極側から順に、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層が積層して形成されたものである場合、電子不足物質 2 0 は少なくとも電子輸送層中に含まれる。この電子輸送層中では、隣接する分子間の電子の授受により、アニオン(ラジカル)分子が連続的に生成し、電子が層内をホッピング移動している。ところで、通常用いられている電子輸送材料であると、基底状態での安定性が高い為、電子を受容してアニオン(ラジカル)状態になっても、すぐに基底状態に回帰してしまう。つまり、電子を放出する逆反応が生じやすい。これに対して、電子不足物質から生成したアニオンは、更に電子を受容することによってオクテット則を満たすことができる為、順反応が起こりやすい。これにより、アニオンの状態で安定して存在し続けることができる。このことから分かる様に、電子不足物質は電子輸送性に極めて優れているので、機能層 2 3 への電子の輸送は良好となる。この結果、素子は高輝度にて発光することができ、かつ発光効率の向上も図れる。

【0157】又、前記電子不足物質 2 0 は、同図 (b) に示すように、電子注入電極 2 2 に近づく程高濃度に分布させることもできる。電子不足物質のアニオン(A<sup>-</sup>)と低仕事関数金属のカチオンとの反応は、機能層 2 3 と電子注入電極 2 2 との界面で反応が起こる頻度が高い。一部のカチオンはアブレーションにより機能層 2 3 中に侵入するが、機能層 2 3 の内部に向かう程少なくなるので、電子不足物質アニオンとカチオンとの反応の頻

度も減少していく。よって、前記構成の様に、濃度勾配を設ければ、低仕事関数金属のカチオンに対して効率よく電子を供与することができる。

【0158】電子不足物質20の含有濃度は0.1モル%以上、99.9モル%以下の範囲内であることが好ましい。含有濃度が0.1モル%より小さいと、電子輸送性を向上させることができない。その一方、含有濃度が99.9モル%より大きいと、電子不足物質からなる単独層に限りなく近づく結果、機能層23は発光機能を十分に果たさなくなる。更に、電子不足物質20が機能層23と電子注入電極22との界面から所定の範囲内に均一に分布している場合、又は機能層23の層内全体に均一に分布している場合には、電子不足物質20の含有濃度は0.1モル%以上、50.0モル%以下の範囲内であることがより好ましい。

【0159】前記電子不足物質20が分布する機能層23の成膜は次の様にして行う。まず、機能層23のうち電子不足物質20を含有させない部分を正孔注入電極12上に蒸着法により形成しておく。次いで、電子不足物質と機能層材料とを所定の混合比になる様に蒸着速度を制御して共蒸着させる。これにより、電子不足物質20が電子注入電極22側に所定の範囲内で均一に分布した機能層23を形成することができる。一方、電子注入電極22に近づく程、電子不足物質20を高濃度に分布させた機能層23を形成する場合には、蒸着温度を上げる(具体的には電流量を増やす)ことにより形成することができる。

【0160】尚、前記機能層23には、図6に示すように、低仕事関数金属21も電子不足物質20と同様に含有させてもよい。この場合、低仕事関数金属21は、電子注入電極22に近づく程高濃度に分布させることもできる。ここで、低仕事関数金属21の含有量は、0.01重量%以上、99.9重量%以下の範囲内とすることができる。含有量が0.01重量%より小さいと、電子注入能が低下して発光効率が減少するので好ましくない。その一方、含有量が99.9重量%より大きいと、低仕事関数金属からなる単独層に限りなく近づく結果、機能層23は十分な発光機能を果たさなくなる。

【0161】更に、前記電子注入電極22は、機能層23側から順に低仕事関数金属を含む低仕事関数金属層及び前記低仕事関数金属よりも仕事関数が高い金属を含む保護金属層が積層された積層電極体であってもよい。

【0162】(実施の形態3)本発明に係る薄膜EL素子の更に他の実施の形態について、以下に説明する。尚、前記実施の形態1の薄膜EL素子に於ける構成要素と同様の機能を有する構成要素については、同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0163】本実施の形態3に係る薄膜EL素子は、前記実施の形態1に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質を含む電子不足物質層に替えて捕捉物質を含む捕

捉層を設けた点が異なる。より詳細には、以下の通りである。

【0164】図7は、本実施の形態3に係る薄膜EL素子を示す断面模式図である。同図に示す様に、本実施の形態に係る薄膜EL素子30は、基板11上に、少なくとも正孔注入電極12と、この正孔注入電極12と対をなす電子注入電極31と、正孔注入電極12と電子注入電極31との間に設けられた機能層13とを積層した構成である。

10 【0165】前記電子注入電極31は、金属層15と、捕捉物質を含む捕捉層32とから構成されており、電子を機能層13に注入することを基本的機能として備えている。

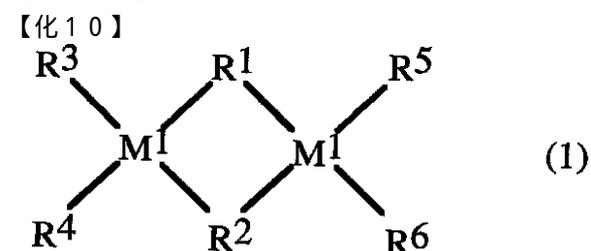
【0166】前記捕捉層32は、少なくとも捕捉物質を含み構成されている。捕捉物質とは、その捕捉物質が有している非共有電子対を低仕事関数金属のカチオンに供与して電子対を共有する、配位結合をすることのできる物質である。

20 【0167】捕捉物質を構成する原子であって、非共有電子対の属する原子としては、酸素、硫黄、セレン、窒素、リン、砒素などが挙げられる。

【0168】又、これらの原子を含む複素環式化合物であってもよい。この場合、複素環のヘテロ原子としては、酸素、硫黄、窒素、砒素等が例示できる。又、捕捉物質は、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、チオカルボニル基等の官能基を備える化合物であってもよい。更に、これらの官能基を2以上有し、低仕事関数金属のイオンを多座配位することが可能な、1,10-フェナントロリン等のキレート剤であってもよい。

30 【0169】特に、電子を受容する電子受容性捕捉物質が最も好ましく、この様な電子受容性捕捉物質としては、下記化学式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0170】



40 【0171】ここで、前記R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、配位原子として少なくとも1つの窒素原子を有する含窒素芳香環若しくはその環誘導体を有する架橋配位子、又はハロゲン若しくは炭素数1~3のアルキルを有する架橋配位子であり、含窒素芳香環中の窒素を配位原子とするものである。前記少なくとも1つの窒素原子を含む含窒素芳香環を有する架橋配位子に於いて、窒素原子を1つ含む含窒素芳香環を有した架橋配位子としては、例えばピロール、ピリジン、オキサゾール、3,3'-ピピリジン-5,5'-ジイル等が例示できる。又、窒素原子を2つ

以上含む含窒素芳香環を有する架橋配位子としては、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、フタラジン、1H-インダゾール、オキサジアゾール、9,10-フェナントロリン、トリアゾール、トリアジン、テトラジン、テトラゾール等が例示できる。又、前記ハロゲンとしては、F、Cl、Br、I、Atが例示できる。更に、炭素数1~3のアルキルを有する架橋配位子としては、メチル、エチル、ブチルが例示できる。

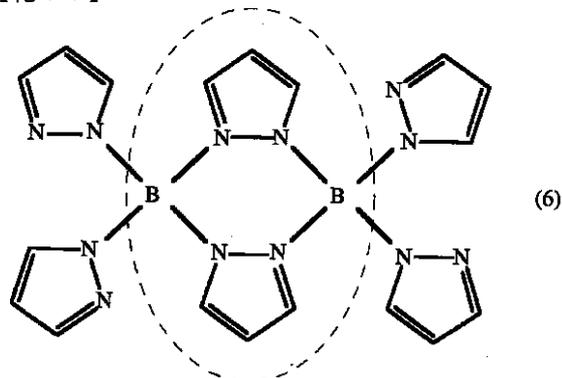
【0172】又、前記R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、それぞれ水素、アルキル、アリール誘導体及び複素環誘導体からなる群より選ばれる何れか1つであって、R<sup>9</sup>~R<sup>12</sup>のうち少なくとも1つは非共有電子対を有した配位子である。前記アルキルとしては、メチル、エチル等が例示できる。又、前記アリール誘導体としては、フェニル、トリル、ピリジル、トリアゾール、テトラゾール、インダゾール等が例示できる。更に、前記複素環誘導体としては、ピロール、ピリジン、オキサゾール、3,3'-ピピリジン-5,5'-ジイル、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピラジン、ピリミジン、フタラジン、1H-インダゾール、オキサジアゾール、9,10-フェナントロリン、トリアゾール、トリアジン、テトラジン、テトラゾール等の誘導体が例示できる。

【0173】又、前記M<sup>2</sup>は、Be、Mg、Ca、B、Al及びGaからなる原子群より選ばれた何れか1つの金属元素又は半金属元素である。

【0174】前記化学式(2)で表される化合物の具体例としては、下記化学式(6)で表される4,4,8,8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザポール(以下、PPZBと略称する。)が例示できる。

【0175】

【化11】



【0176】尚、化学式(6)の波線内に示された部分はピラザポール構造を示している。このピラザポール構造は、2個の架橋配位子(ピラゾール)がそれぞれ2個のホウ素と橋かけ結合でつながった環状構造である。この橋かけ結合部分では電子数が不足しているので、PPZBは電子不足物質の一種でもある。よって、PPZBは電子受容性を有している。

【0177】以上の様な捕捉物質を含む捕捉層32を電子注入電極14に設けた技術的意義は、以下に述べる通りである。

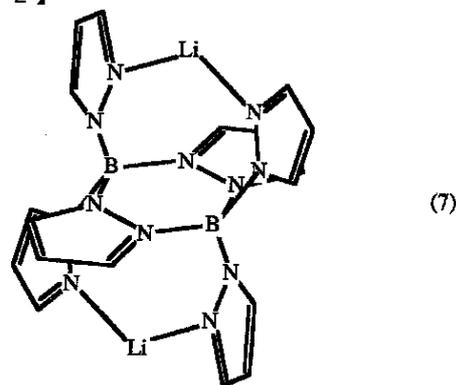
【0178】捕捉物質としてPPZB、低仕事関数金属としてLiを例に挙げて、低仕事関数金属の劣化抑制メカニズムを説明する。前記実施の形態1に於いても述べた様に、電子注入電極14中に含まれるLiは、電子を放出してLiカチオンとなる(前記反応式(3)参照)。

10 【0179】このLiカチオンに対して、PPZBは非共有電子対を供与し、下記化学式(7)に示すように、Li(カチオン)を挟むように配位して新たな環構造(キレート環)を形成する。この様にして生成したキレート錯体は、その立体効果から安定度の高い構造となっている。

【0180】

【化12】

20



30 【0181】よって、捕捉層32を設けたことにより、Li等の低仕事関数金属が酸化物や窒化物等の絶縁物となるのを防止し、機能層13に安定して電子が供給される様にできる。この結果、高輝度発光を実現しつつ、素子の長寿命化が図れる。

【0182】又、PPZBは電子不足物質でもあるので電子輸送性に優れており、この結果、より多くの電子を発光層に注入することも可能である。

40 【0183】又、捕捉層32の平均層厚は、0.1~100nmの範囲内であることが好ましい。捕捉層32がほぼ均一な層厚の単分子層状である場合、その層厚は捕捉物質の種類にもよるが概ね0.1nm以上となり、それより薄い層厚の捕捉層32を形成することが困難だからである。その一方、層厚が100nmより大きいと、印加電圧が上昇し素子の劣化を招来するので好ましくない。

【0184】次に、本実施の形態2に係る薄膜EL素子の製造方法について説明する。先ず、前記実施の形態1と同様にして、基板11上に正孔注入電極12を形成した後、電子注入電極14上に機能層13を形成する。

50 【0185】次に、機能層13上に、真空蒸着法により捕捉層32を形成する。蒸着条件としては特に限定され

るものではなく、所望の膜構造が形成される様に適宜設定すればよい。具体的には、例えば蒸着速度  $0.01 \sim 0.5 \text{ nm/sec}$ 、真空圧力  $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa}$  の条件下で蒸着を行えば、良好な膜構造の捕捉層 32 が形成できる。

【0186】次いで、捕捉層 32 上に、例えば蒸着法又はスパッタ法により金属層 15 を形成する。ここで、低仕事関数金属は、金属層 15 の形成過程に於いて酸化物又は窒化物等に変化し、素子形成の当初から既に劣化が始まっている。この為、従来の素子に於いては、発光輝度が理論上の値よりも低かった。

【0187】しかしながら、本実施の形態に於いては、金属層 15 を捕捉層 32 上に形成するので、低仕事関数金属の劣化を防止することができる。より詳細には、次の通りである。低仕事関数金属は成膜プロセスに於いても電子を放出してカチオンとなる。この金属カチオンは、水や酸素等と反応して酸化物や窒化物となる前に、捕捉物質によって捕捉される。これにより、低仕事関数金属の劣化を防止して金属層 15 を形成でき、高輝度発光を可能にする。

【0188】又、低仕事関数金属劣化の防止は、金属層 15 の層厚を更に薄くすることができ、これにより作業性を良好にすることができる。加えて、面内での発光輝度のバラツキを抑制できるので、再現性よく素子を作製できると共に、歩留まりも向上させることができる。

【0189】この様に、本実施の形態 2 に係る薄膜 E L 素子の製造方法によれば、従来の薄膜 E L 素子と比較して極めて発光輝度の高い薄膜 E L 素子を、作業性及び再現性よく製造することができる。

【0190】尚、本実施の形態に於いては、電子注入電極 31 が合金を含む金属層 15 と捕捉層 32 とからなる場合を例にして説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、図 8 に示すように、電子注入電極 14 は、機能層 13 側から順に、捕捉層 32、低仕事関数金属層 17、保護金属層 18 が積層された積層電極体であってもよい。

【0191】又、図 9 に示すように、電子注入電極 31 は、機能層 13 側から順に、低仕事関数金属 21 を含む捕捉層 32、保護金属層 18 が積層された積層電極体であってもよい。この場合、捕捉層 32 の層厚は  $0.1 \sim 1000 \text{ nm}$  の範囲内であることが好ましい。捕捉層 32 がほぼ均一な層厚の単分子層状である場合、その層厚は捕捉物質の種類にもよるが概ね  $0.1 \text{ nm}$  以上となる。つまり、それより薄い層厚の捕捉層 32 を形成することが困難だからである。その一方、層厚が  $1000 \text{ nm}$  より大きいと、印加電圧が上昇し素子の劣化を招来するので好ましくない。更に、捕捉物質の含有濃度は  $30 \sim 99 \text{ mol\%}$  の範囲内であればよい。  $30 \text{ mol\%}$  以下であると、電子輸送性を十分に向上させることができず、低仕事関数金属の劣化も防止できなくなるので好ましく

ない。その一方、  $99 \text{ mol\%}$  以上であると、相対的に低仕事関数金属の割合が低下して電子注入量が減少するので好ましくない。又、捕捉層 32 の成膜は、捕捉物質と低仕事関数金属との共蒸着により行うことができる。保護金属層 18 の成膜は前述と同様蒸着法やスパッタ法等により行うことができる。

【0192】更に、図 10 に示すように、電子注入電極 31 は、捕捉物質 33、低仕事関数金属 21 及び低仕事関数金属 21 よりも仕事関数の大きい金属を含む単一層であってもよい。この場合の電子注入電極 31 の成膜方法としては、共蒸着を採用することができる。

【0193】又、本実施の形態に於いては、前記捕捉層 32 が層状である場合を例にして説明したが、本発明はこれに何ら限定されるものではない。例えば、捕捉層 32 と、前記金属層 15 又は低仕事関数金属層 17 との間に、島状に設けてもよい。この様な態様であっても、低仕事関数金属の劣化を抑制し、素子の発光寿命を向上させることが可能である。

【0194】(実施の形態 4) 本発明に係る薄膜 E L 素子の更に他の実施の形態について、以下に説明する。尚、前記実施の形態 3 の薄膜 E L 素子に於ける構成要素と同様の機能を有する構成要素については、同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0195】本実施の形態 4 に係る薄膜 E L 素子は、前記実施の形態 3 に係る薄膜 E L 素子と比較して、捕捉物質が電子注入電極ではなく機能層中に含まれる点が異なる。

【0196】図 11 (a) は、本実施の形態 4 に係る薄膜 E L 素子を概略的に示す断面図であって、捕捉物質が機能層中に均一に分布している場合を表している。同図に示す電子注入電極 35 は、少なくとも仕事関数の異なる 2 種類以上の金属からなる合金を含む金属層である。又、機能層 36 は、基本的には前記実施の形態 1 に係る機能層と同様の機能を有するが、本実施の形態に於いては更に捕捉物質 33 が含有されている。この捕捉物質 33 は、機能層 36 に於ける電子注入電極 35 側に分布する様に設けられている。捕捉物質 33 の存在範囲は、機能層 36 と電子注入電極 35 との界面から、該機能層 36 の  $2/3$  程度の範囲内とすることができる。ここで、機能層 36 の層厚は、例えば  $50 \sim 1000 \text{ nm}$  である。尚、捕捉物質 33 は機能層 36 の層内全体にわたって均一に分布していてもよい。

【0197】又、前記捕捉物質 33 は、同図 (b) に示すように、電子注入電極 35 に近づく程高濃度に分布させることもできる。捕捉物質と低仕事関数金属のカチオンとの反応は、機能層 36 と電子注入電極 35 との界面で反応が起こる頻度が高い。一部のカチオンはアブレーションにより機能層 36 中に侵入するが、機能層 36 の内部に向かう程少なくなるので、捕捉物質とカチオンとの反応の頻度も減少していく。よって、前記構成の様

に、濃度勾配を設ければ、低仕事関数金属のカチオンに対して効率よく電子を供与することができる。

【0198】捕捉物質33の含有濃度は0.1モル%以上、99.9モル%以下の範囲内であることが好ましい。含有濃度が0.1モル%より小さいと、低仕事関数金属のカチオンを配位結合等により十分に捕捉することができない。その一方、含有濃度が99.9モル%より大きいと、捕捉物質からなる単独層に限りなく近づく結果、機能層36は発光機能を十分に果たさなくなる。更に、捕捉物質33が機能層36と電子注入電極35との界面から所定の範囲内に均一に分布している場合、又は機能層36の層内全体に均一に分布している場合には、捕捉物質33の含有濃度は0.1モル%以上、50.0モル%以下の範囲内であることがより好ましい。

【0199】尚、前記機能層36には、図12に示すように、低仕事関数金属21も捕捉物質33と同様に含有させることもできる。この場合、低仕事関数金属21は、電子注入電極35に近づく程高濃度に分布させることもできる。ここで、低仕事関数金属21の含有量は、0.01重量%以上、99.9重量%以下の範囲内で含有させることができる。含有量が0.01重量%より小さいと、電子注入能が低下して発光効率が減少するので好ましくない。その一方、含有量が99.9重量%より大きいと、低仕事関数金属からなる単独層に限りなく近づく結果、機能層36は発光機能を十分に果たさなくなる。

【0200】更に、前記電子注入電極35は、機能層36側から順に低仕事関数金属層及び保護金属層が積層された積層電極体であってもよい。

【0201】前記捕捉物質33が分布する機能層36の成膜は、前記実施の形態2で説明したのと同様の方法で行う。即ち、機能層36のうち捕捉物質33を含有させない部分を正孔注入電極12上に蒸着法により予め形成しておく。次いで、捕捉物質と機能層材料とを所定の混合比になる様に蒸着速度を制御して共蒸着させ、これにより捕捉物質33が電子注入電極35側に所定の範囲内で均一に分布した機能層36を形成する。一方、電子注入電極35に近づく程、捕捉物質33を高濃度に分布させた機能層36を形成する場合には、蒸着温度を上げる（具体的には電流量を増やす）ことにより形成する。

【0202】（実施の形態5）本発明に係る薄膜EL素子の他の実施の形態について、以下に説明する。尚、前記各実施の形態の薄膜EL素子に於ける構成要素と同様の機能を有する構成要素については、同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0203】本実施の形態5に係る薄膜EL素子は、前記各実施の形態1に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質及び捕捉物質の双方を用いた点が異なる。より詳細には、以下の通りである。

【0204】図13は、本実施の形態5に係る薄膜EL

素子を示す断面模式図である。同図に示す様に、本実施の形態に係る薄膜EL素子40は、基板11上に、少なくとも正孔注入電極12と、この正孔注入電極12と対をなす電子注入電極41と、正孔注入電極12と電子注入電極41との間に設けられた機能層13とを積層した構成である。

【0205】前記電子注入電極41は、機能層13側から順に、電子不足物質層16、捕捉層32及び金属層15が積層され積層電極体である。電子不足物質層16は電子輸送性に優れているので、より多くの電子を機能層13に注入し、これにより正孔と電子の再結合率を増大させて発光効率を向上させる。その一方、捕捉層32は低仕事関数金属が酸化物等に変化する前に捕捉して、低仕事関数金属の劣化を防止する。よって、同一素子内に電子不足物質層16と捕捉層32とを設けたことにより、よって、発光寿命を向上させ、かつ高輝度発光が可能となる。

【0206】又、前記電子注入電極41は、金属層15に替えて、捕捉層32側から順に低仕事関数金属層及び保護金属層18が積層された積層電極体であってもよい。

【0207】更に、図14に示すように、電子注入電極41は、機能層13側から順に、電子不足物質層16、捕捉物質33を含む低仕事関数金属層22及び保護金属層18が積層された積層電極体であってもよい。

【0208】又、前記電子注入電極41は、電子不足物質と捕捉物質とを同一層内に含み、この層の上に前記金属層15を積層し、或いは低仕事関数金属層及び保護金属層を積層したものであってもよい。

【0209】尚、電子不足物質は電子輸送性に優れ、捕捉物質は低仕事関数金属の捕捉に有効であることから、捕捉層32は低仕事関数金属を含む金属層15又は低仕事関数金属層22側に設けるのが有利である。但し、低仕事関数金属のカチオンの機能層13への拡散は、機能層13中の発光材料の励起状態を失活させる恐れがある。よって、これを防止する観点から電子注入電極41を形成する場合には、機能層13側から順に、捕捉層32 / 電子不足物質層16 / 金属層15を積層させてもよい。或いは、機能層13側から順に捕捉層32 / 電子不足物質層16 / 低仕事関数金属層22 / 保護金属層18を積層させてもよい。

【0210】（実施の形態6）本発明に係る薄膜EL素子の更に他の実施の形態について、以下に説明する。尚、前記実施の形態3の薄膜EL素子に於ける構成要素と同様の機能を有する構成要素については、同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【0211】本実施の形態6に係る薄膜EL素子は、前記実施の形態3に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質及び / 又は捕捉物質が電子注入電極ではなく機能層中に含まれる点が異なる。

【0212】より具体的には、例えば図15(a)に示すように、電子不足物質20及び捕捉物質33が電子注入電極31側に分布する様に設けられた機能層51上に、金属層15からなる電子注入電極を積層した構成とすることができる。

【0213】又、同図(b)に示すように、前記金属層15に替えて、機能層51側から順に低仕事関数金属層17、保護金属層18を積層した構成とすることもできる。

【0214】更に、電子不足物質20又は捕捉物質33の何れか一方が機能層中に含まれ、他方が電子注入電極が含まれる様な態様であってもよい。

【0215】(その他の事項)尚、前記各実施の形態に於いては、基板上に正孔注入電極、機能層、電子注入電極を順次設けた態様について説明したが、本発明はこれに何ら限定されるものではない。例えば、基板上に電子注入電極、機能層、正孔注入電極を順次積層した素子であってもよい。

【0216】更に、前記各実施の形態に於いては、基板側から面発光させる薄膜EL素子を例にして説明したが、電子注入電極側から光を取り出すことも可能である。本発明に於いては、例えば前記実施の形態1、実施の形態3又は実施の形態5で述べた様に、例えば機能層上に電子不足物質層及び/又は捕捉層を設けるので、低仕事関数金属層等を成膜する際に、機能層へのダメージを軽減することができる。機能層へのダメージの軽減は、A1等からなる保護金属層に替えて、透明又は半透明の導電性膜の成膜を可能とする。ここで、透明又は半透明の導電性膜としては、ITO、Au、又はMg-Ag合金若しくはAg-Pd-Cu合金等の合金薄膜等が挙げられる。この結果、次の様な新たな効果を奏することができる様になった。即ち、ガラス基板等からなる透明な基板を通して光を得る場合、機能層で発光した光の全てが基板を透過するのではなく、その一部は当該基板内を全反射することにより失われていた。しかし、前記の構成であれば、基板を透過させずに光を取り出せるので、光の損失を低減し、光の取り出し効率を大幅に改善することができる。尚、この場合の電子注入電極の可視光透過率は、50%以上であることが好ましく、更に70%以上であることがより好ましい。

【0217】又、前記各実施の形態に於いては、直流駆動型の薄膜EL素子を例にして説明したが、本発明はこれに何ら限定されるものではない。例えば、交流駆動型、又はパルス駆動型とすることも可能である。

【0218】又、本発明に係る電子不足物質及び/又は捕捉物質を有する電極は、薄膜EL素子以外に、バイオセンサーや光電変換素子(例えば光電池、光センサー)にも適用可能である。

【0219】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を更に

具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、下記実施例1~実施例3は電子不足物質を用いた薄膜EL素子に関し、下記実施例4~実施例7は捕捉物質を用いた薄膜EL素子に関し、実施例8~実施例10は電子不足物質及び捕捉物質を用いた薄膜EL素子に関する。

【0220】(実施例1) 先ず、ガラス基板上にスパッタリング法により、ITO(Indium Tin Oxide)膜(正孔注入電極)を成膜した。次に、正孔輸送層材料としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミンを用い、蒸着法により前記ITO膜上に正孔輸送層を形成した。正孔輸送層の層厚は50nmとした。

【0221】続いて、有機発光層材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用い、蒸着法により前記正孔輸送層上に有機発光層(発光層)を形成した。有機発光層の層厚は50nmとした。更に、電子不足物質として4,4',8,8'-テトラフェニルピラザボールを用い、蒸着法により前記有機発光層上に電子不足物質層を形成した。電子不足物質層の層厚は1nmとした。

【0222】次に、蒸着法により、層厚が0.5nmのLi膜(低仕事関数金属層)を前記電子不足物質層上に形成した。更に、前記Li膜上に、層厚が100nmのAl膜(保護金属層)を形成した。これにより、本発明薄膜EL素子を作製した。

【0223】この薄膜EL素子のITO膜及びAl膜に電源を接続し、直流電圧を印加して発光特性を測定した。その結果、約4Vの印加で輝度(発光度)は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は5.0cd/Aであった。

【0224】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約700時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0225】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0226】(実施例2) 本実施例2に係る薄膜EL素子は、前記実施例1に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質層を設けた代わりに、電子不足物質が含有された発光層を設けた点異なる。

【0227】本実施例2に係る有機発光層は次の様に形成した。即ち、有機発光層材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用い、蒸着法により正孔輸送層上に、有機発光材料単独からなる層(層厚40nm)を形成した。続いて、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムと、電子不足物質としての4,4',8,8'-テトラフェニルピラザボールとを共蒸着させ、有機発光材料中に電子不足物質が均一に分布した層(層厚10

nm)を形成した。これにより、有機発光層(発光層、層厚50nm)を形成した。尚、有機発光層材料と、電子不足物質材料との重量比は9:1となる様にした。

【0228】更に、本実施例2に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約4Vの印加で輝度(発光度)は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は5.0cd/Aであった。

【0229】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約700時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0230】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0231】(実施例3)本実施例3に係る薄膜EL素子は、前記実施例1に係る薄膜EL素子と比較して、Li層に電子不足物質を含有させた点異なる。

【0232】ここで、本実施例3に係る電子不足物質層は、Liと電子不足物質とのモル比が1:1となる様に、共蒸着により有機発光層上に形成した。更に、本実施例2に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約4Vの印加で輝度(発光度)は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は5.0cd/Aであった。

【0233】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約700時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0234】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0235】(実施例4)本実施例4に係る薄膜EL素子は、前記実施例1に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質層に替えて、捕捉層を設けた点異なる。

【0236】ここで、本実施例4に係る捕捉層は、捕捉物質として電子受容性の4,4,8,8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールを用い、蒸着法により前記有機発光層上に形成した。捕捉層の層厚は1nmとした。

【0237】更に、本実施例4に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約4Vの印加で輝度(発光度)は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は6.0cd/Aであった。

【0238】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約700時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0239】又、前記の薄膜EL素子を100個×10

0個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0240】(実施例5)本実施例5に係る薄膜EL素子は、前記実施例4に係る薄膜EL素子と比較して、捕捉層の層厚を1nmから2nmに替えた点異なる。

【0241】更に、本実施例4に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約4Vの印加で輝度(発光度)は約600cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は6.0cd/Aであった。

【0242】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約1000時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0243】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0244】(実施例6)本実施例6に係る薄膜EL素子は、前記実施例5に係る薄膜EL素子と比較して、捕捉層を設けた代わりに、捕捉物質が含有された有機発光層を設けた点異なる。

【0245】本実施例6に係る有機発光層は次の様にして形成した。即ち、有機発光層材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用い、蒸着法により正孔輸送層上に、有機発光材料単独からなる層(層厚40nm)を形成した。続いて、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムと、捕捉物質としての4,4,8,8-テトラキス(1H-ピラゾール-1-イル)ピラザボールとを共蒸着させ、有機発光材料中に捕捉物質が均一に分布した層(層厚10nm)を形成した。これにより、有機発光層(発光層、層厚50nm)を形成した。尚、有機発光層材料と、捕捉物質材料との重量比は8:2となる様にした。

【0246】更に、本実施例6に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約4Vの印加で輝度(発光度)は約600cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は6.0cd/Aであった。

【0247】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約1000時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0248】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0249】(実施例7)本実施例7に係る薄膜EL素子は、前記実施例5に係る薄膜EL素子と比較して、Li層に捕捉物質を含有させた点異なる。

【0250】ここで、本実施例3に係る電子不足物質層

10

20

30

40

50

は、Liと捕捉物質とのモル比が1:2となる様に、共蒸着により有機発光層上に形成した。

【0251】更に、本実施例2に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約4Vの印加で輝度(発光度)は約600cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は6.0cd/Aであった。

【0252】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約1000時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0253】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0254】(実施例8)本実施例8に係る薄膜EL素子は、前記実施例1に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質層上に捕捉層を設けた点異なる。より詳細には、層厚が30nmの有機発光層上に、層厚10nmの電子不足物質層及び層厚5nmの捕捉層が順次設けられている。又、本実施例8に於いては、陽極としてAl膜の代わりに層厚100nmのITO膜を形成した。

【0255】本実施例8に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約5Vの印加で輝度(発光度)は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は5.5cd/Aであった。

【0256】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約1800時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0257】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0258】(実施例9)本実施例9に係る薄膜EL素子は、前記実施例8に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質層の代わりに、電子不足物質が含有された有機発光層(層厚20nm)を設けた点異なる。

【0259】本実施例9に係る有機発光層は次の様に形成した。即ち、有機発光層材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用い、蒸着法により正孔輸送層上に、有機発光材料単独からなる層(層厚20nm)を形成した。続いて、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムと、電子不足物質としての4,4,8,8-テトラフェニルピラザボールとを共蒸着させ、有機発光材料中に電子不足物質が均一に分布した層(層厚20nm)を形成した。これにより、有機発光層(発光層、層厚40nm)を形成した。尚、有機発光層材料と、電子不足物質材料との重量比は1:1となる様にした。

【0260】更に、本実施例9に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、

約5Vの印加で輝度(発光度)は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は5.5cd/Aであった。

【0261】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約1800時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0262】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0263】(実施例10)本実施例10に係る薄膜EL素子は、前記実施例8に係る薄膜EL素子と比較して、Li膜中に捕捉物質を含有させた点異なる。

【0264】ここで、本実施例10に係る捕捉層は、捕捉物質材料と、Liとのモル比が1:2となる様に、共蒸着により電子不足物質層上に形成した。

【0265】更に、本実施例10に係る薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を調べたところ、約5Vの印加で輝度(発光度)は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は5.5cd/Aであった。

【0266】更に、本実施例に係る薄膜EL素子に対して定電流連続点灯試験を行った。その結果、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約1800時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0267】又、前記の薄膜EL素子を100個×100個のマトリクス状に配置した表示装置を作製した。この表示装置に動画を表示させたところ、良好な画像が得られることが確認された。

【0268】(比較例1)本比較例1に係る比較用薄膜EL素子は、前記実施例1に係る薄膜EL素子と比較して、電子不足物質層を有さない点異なる。

【0269】この比較用薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を測定したところ、約5Vの印加で輝度は約300cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は3.5cd/Aであった。

【0270】更に、定電流連続点灯試験も行ったところ、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約1000時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0271】(比較例2)本比較例2に係る比較用薄膜EL素子は、前記実施例1に係る薄膜EL素子と比較して、Li膜を備えていない点異なる。

【0272】この比較用薄膜EL素子について、前記実施例1と同様にして発光特性を測定したところ、約4Vの印加で輝度は約500cd/m<sup>2</sup>であり、発光効率は4.5cd/Aであった。

【0273】更に、定電流連続点灯試験も行ったところ、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で、輝度半減期は約550時間であった。以上の結果を下記表1に示す。

【0274】(結果)下記表1から明らかな様に、電子不足物質及び/又は捕捉物質を含む本発明薄膜EL素子

10

20

30

40

50

は、比較用薄膜 E L 素子と比べて、発光効率が高く発光特性に優れていることが分かった。又、初期輝度に対する輝度半減期も長く、この結果寿命の低下が抑制されて\*

\* いることが確認された。

【 0 2 7 5 】

【 表 1 】

	印加電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)	初期輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	輝度半減期 (hr)
実施例 1	4	5 0 0	5 . 0	3 0 0	7 0 0
実施例 2	4	5 0 0	5 . 0	3 0 0	7 0 0
実施例 3	4	5 0 0	5 . 0	3 0 0	7 0 0
実施例 4	4	5 0 0	6 . 0	3 0 0	7 0 0
実施例 5	4	6 0 0	6 . 0	3 0 0	1 0 0 0
実施例 6	4	6 0 0	6 . 0	3 0 0	1 0 0 0
実施例 7	4	6 0 0	6 . 0	3 0 0	1 0 0 0
実施例 8	5	5 0 0	5 . 5	3 0 0	1 8 0 0
実施例 9	5	5 0 0	5 . 5	3 0 0	1 8 0 0
実施例 1 0	5	5 0 0	5 . 5	3 0 0	1 8 0 0
比較例 1	5	3 0 0	3 . 5	3 0 0	1 0 0
比較例 2	4	5 0 0	4 . 5	3 0 0	5 5 0

【 0 2 7 6 】

【発明の効果】以上の様に、本発明に係る薄膜 E L 素子によれば、低仕事関数金属のカチオンを捕捉できるので、低仕事関数金属の劣化を抑制できる。この結果、素子の発光効率を向上させ、寿命特性を飛躍的に向上させることができる。

【 0 2 7 7 】又、本発明に係る薄膜 E L 素子の製造方法によれば、製造プロセス中にも生じていた低仕事関数金属の劣化を抑制し、作業性、再現性に優れ、歩留まりを向上させて、発光効率が高く、発光寿命の長い薄膜 E L 素子を作製することができる。

【 0 2 7 8 】又、本発明に係る薄膜 E L 素子を備えた表示装置によれば、高発光効率で高信頼性、長寿命な薄膜 E L 素子を備えているので、高品位の表示装置を提供することができる。

【 0 2 7 9 】又、本発明に係る薄膜 E L 素子を備えた照明装置によれば、高発光効率で高信頼性、長寿命な発光特性を有していることから、例えば液晶ディスプレイ用のバックライトなどにも適用可能な高品位の照明装置を提供することができる。

【 0 2 8 0 】以上に説明したように、本発明の構成によれば、本発明の各課題を十分に達成することができる。よって、本発明の産業上の意義は大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 に係る薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 2】本発明の実施の形態 1 に係る他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 3】本発明の実施の形態 1 に係る更に他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 4】本発明の実施の形態 1 に係る更に他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 5】本発明の実施の形態 2 に係る薄膜 E L 素子を示す断面模式図であって、同図 ( a ) は電子不足物質が機能層中に均一に分布している状態を示し、同図 ( b ) は電子不足物質が濃度勾配を有して機能層中に分布している状態を示す。

【図 6】本発明の実施の形態 2 に係る他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 7】本発明の実施の形態 3 に係る薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 8】本発明の実施の形態 3 に係る他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 9】本発明の実施の形態 3 に係る更に他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 1 0】本発明の実施の形態 3 に係る更に他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 1 1】本発明の実施の形態 4 に係る薄膜 E L 素子を示す断面模式図であって、同図 ( a ) は捕捉物質が機能層中に均一に分布している状態を示し、同図 ( b ) は捕捉物質が濃度勾配を有して機能層中に分布している状態を示す。

【図 1 2】本発明の実施の形態 4 に係る他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 1 3】本発明の実施の形態 5 に係る薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 1 4】本発明の実施の形態 5 に係る他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 1 5】本発明の実施の形態 6 に係る薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 1 6】従来の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【図 1 7】従来の他の薄膜 E L 素子を示す断面模式図である。

【符号の説明】

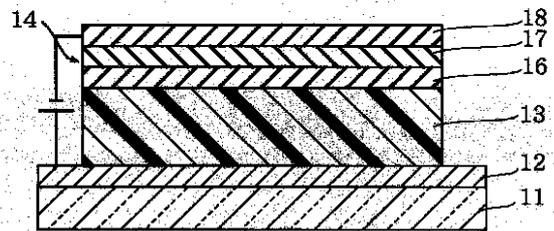
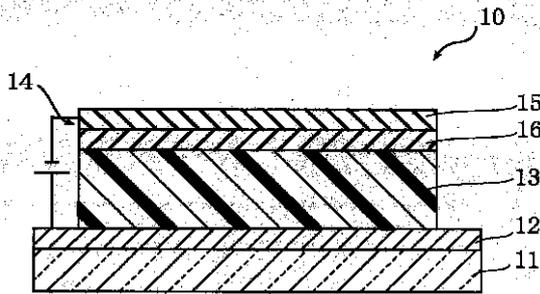
- 10、30、40 薄膜EL素子
- 11 基板
- 12 正孔注入電極
- 13、23、36、51 機能層
- 14 電子注入電極
- 15 金属層
- 16 電子不足物質層

- \* 17 低仕事関数金属層
- 18 保護金属層
- 20 電子不足物質
- 21 低仕事関数金属
- 22、31、35、41 電子注入電極
- 32 捕捉層
- 33 捕捉物質

\*

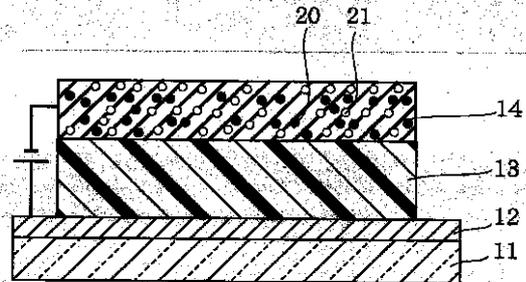
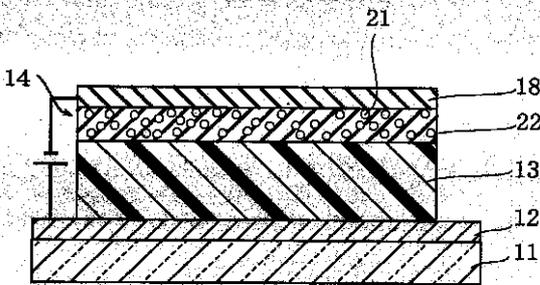
【図1】

【図2】



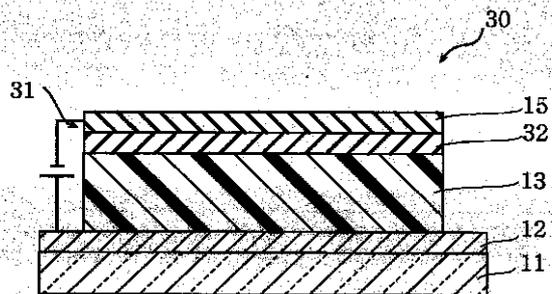
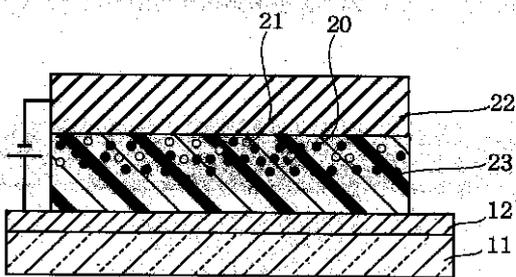
【図3】

【図4】

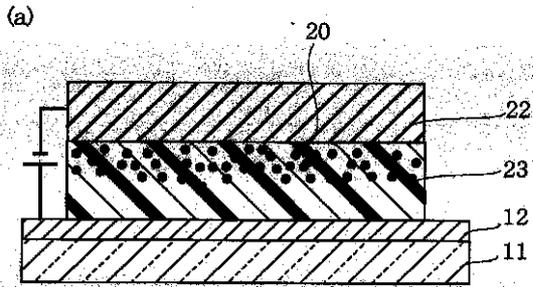


【図6】

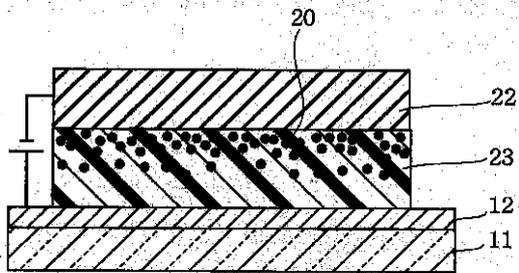
【図7】



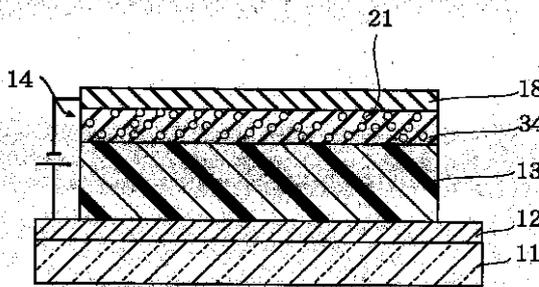
【図5】



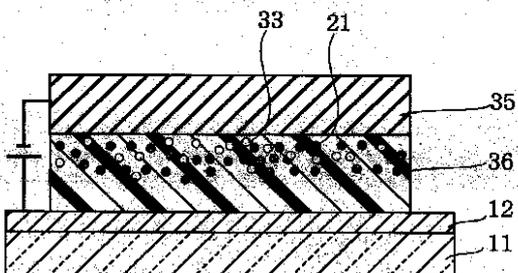
(b)



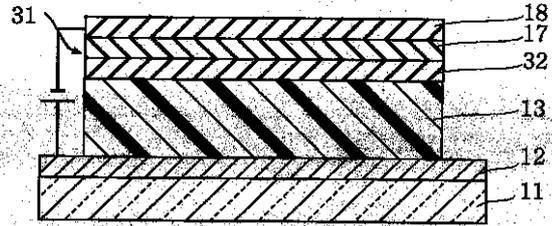
【図9】



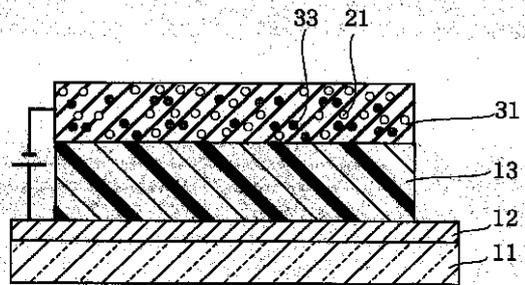
【図12】



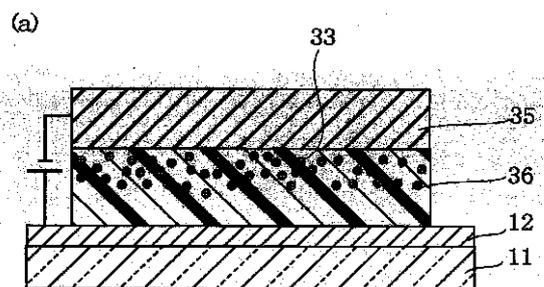
【図8】



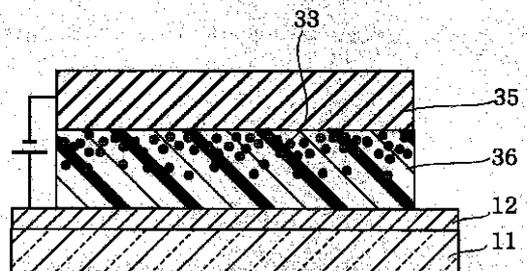
【図10】



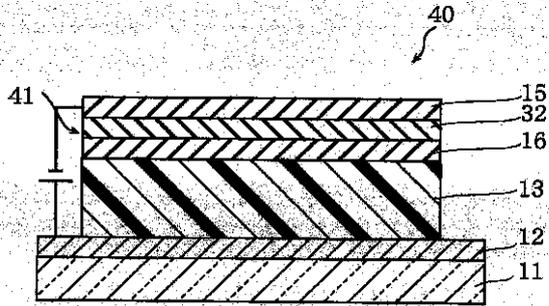
【図11】



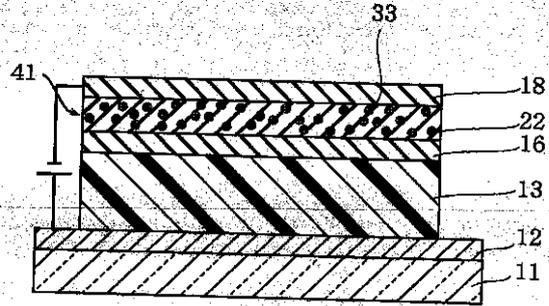
(b)



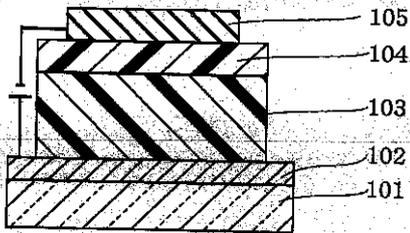
【圖 13】



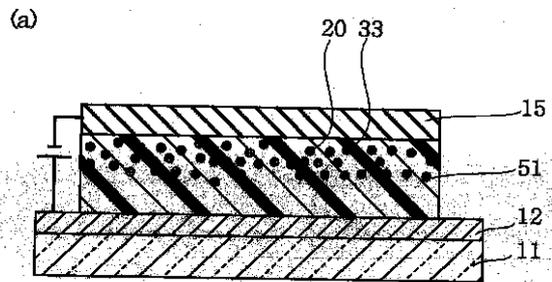
【圖 14】



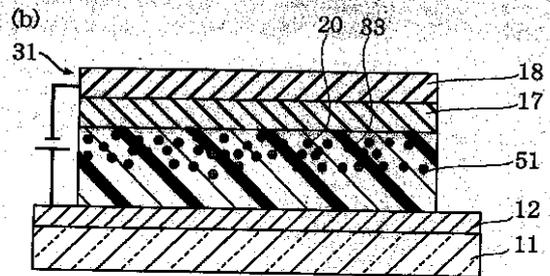
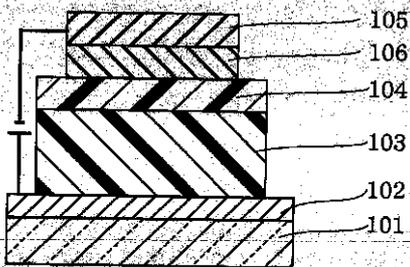
【圖 16】



【圖 15】



【圖 17】



## フロントページの続き

(56) 参考文献 特開2001 - 3044 ( J P , A )  
特開 平10 - 270171 ( J P , A )  
特開 平 7 - 268317 ( J P , A )  
特開 平 7 - 26255 ( J P , A )  
特開 平 4 - 230997 ( J P , A )  
特開 平 8 - 259939 ( J P , A )  
特開 平 8 - 225579 ( J P , A )  
特開 平11 - 233262 ( J P , A )  
特開 平 9 - 316441 ( J P , A )  
特開 平11 - 121176 ( J P , A )  
特開 平11 - 121177 ( J P , A )  
特開 平 8 - 31574 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)  
H05B 33/00 - 33/28