(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6764200号

(P6764200)

(45) 発行日 令和2年9月30日 (2020.9.30)

(24)登録日 令和2年9月15日 (2020.9.15)

(51) Int.Cl.			FΙ		
H01L	51/50	(2006.01)	HO5B	33/22	А
HO5B	33/10	(2006.01)	HO5B	33/14	Α
			HO5B	33/10	

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 (62) 分割の表示	特願2019-156940 (P2019-156940) 令和1年8月29日 (2019.8.29) 特願2016-548919 (P2016-548919)	(73)特許権者	章 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市太町四丁目1番8号
(02) 71 8107 3271	の分割	(74)代理人	100107766
原出願日	平成27年9月16日 (2015.9.16)		弁理士 伊東 忠重
(65) 公開番号	特開2019-201231 (P2019-201231A)	(74) 代理人	100070150
(43) 公開日	令和1年11月21日 (2019.11.21)		弁理士 伊東 忠彦
審査請求日	令和1年8月29日 (2019.8.29)	(72)発明者	細野 秀雄
(31) 優先権主張番号	特願2014-190364 (P2014-190364)		東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国
(32) 優先日	平成26年9月18日 (2014.9.18)		立大学法人東京工業大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関		(72)発明者	戸田 喜丈
	日本国(JP)		東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国
			立大学法人東京工業大学内
			最終頁に続く

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属酸化物の薄膜、該薄膜を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子、太陽電池、および薄膜 の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子注入層および/またはホールブロック 層としての薄膜を有し、

前記薄膜は、亜鉛(乙n)、錫(Sn)、ケイ素(Si)および酸素(〇)を含み、 酸化物換算で、前記薄膜の酸化物の合計100mo1%に対して、SnOっが15mo

1%超、95mo1%以下の金属酸化物の薄膜であり、

当該製造方法は、

10 スパッタリング法によりチャンバー内で電子注入層および/またはホールブロック層と しての薄膜を形成する前に前記チャンバー内の圧力を8.0×10⁻⁴ Pa以下とした後 にスパッタリングガスを導入し、その後に前記チャンバー内の圧力を0.1 Pa~5.0 P a とし成膜する工程を含み、

前記スパッタリングガスは、NO(一酸化窒素)およびCO(一酸化炭素)からなる群から 選ばれるガスである、製造方法。

【請求項2】

前記薄膜は、酸化物換算で、前記薄膜の酸化物の合計100mo1%に対して、SnO っが35mo1%以上、60mo1%以下である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

20 前記薄膜は、酸化物換算で、前記薄膜の酸化物の合計100mo1%に対して、SiO

(2)

2 が 7 m o 1 %以上、30 m o 1 %以下である、請求項<u>1または2</u>に記載の製造方法。
【請求項4】
前記薄膜は、厚さが10 n m ~ 2000 n m である、請求項1乃至3のいずれか一項に

記載の製造方法。

【請求項5】

前記スパッタリング法で使用するターゲットは、 Z n、 S n、および S i を含み、前記 ターゲットにおける S i / (Z n + S n + S i)の原子数比は、 0 . 0 1 ~ 0 . 7 0 であ る、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

10

本発明は、金属酸化物の薄膜、該薄膜を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子、太 陽電池、および薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

[0002]

有機エレクトロルミネッセンス素子や太陽電池などの光電変換デバイスが、盛んに開発 されている。例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子は、ディスプレイ、バックライ トおよび照明用途等に広く用いられている。

【0003】

一般に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、2つの電極(陽極および陰極)と、こ 20
れらの電極間に設置された有機発光層とを有する。電極間に電圧を印加すると、それぞれの電極から、有機発光層にホールおよび電子が注入される。このホールと電子が有機発光層内で再結合した際に、結合エネルギーが生じ、この結合エネルギーによって有機発光層中の有機発光材料が励起される。励起した発光材料が基底状態に戻る際に発光が生じるため、これを利用することにより、発光素子が得られる。

【0004】

なお、通常の場合、有機エレクトロルミネッセンス素子は、さらに、ホール注入層および/またはホール輸送層、ならびに電子注入層および/または電子輸送層を有する。ホール注入層およびホール輸送層は、陽極と有機発光層の間に配置され、有機発光層にホールを選択的に注入する役割を有する。また、電子注入層および電子輸送層は、陰極と有機発光層の間に配置され、有機発光層に電子を選択的に注入する役割を有する(特許文献1)。これらの層を配置することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率が高められることが知られている。

[0005]

また、一般的な太陽電池は、一対の電極と、電極間に配置された光電変換層とを有する 。光の入射に伴い、光電変換層でホールと電子が発生する。このホールと電子が、それぞ れホールを取り出す側の電極と電子を取り出す側の電極から取り出されることにより、電 力が発生する。また、太陽電池が光検出器として働く場合は、光電変換層において、光が 電気信号に変換されることによって、光が検出される。

[0006]

40

30

太陽電池の場合も、バッファ層と呼ばれるn型半導体層を、電子が取り出される側の電 極と光電変換層との間に配置することが好ましい。この層を配置することにより、太陽電 池の変換効率を高めることができる。

【先行技術文献】 【特許文献】 【0007】 【特許文献1】特開2001-176667号公報 【発明の概要】 【発明が解決しようとする課題】 【0008】

しかしながら、光電変換デバイスの特性はいまだ不十分であり、光電変換デバイスの特 性を向上させるため、電子輸送層などの各層部材の性能向上が求められている。そのため 、特性を向上し得る層部材が求められている。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子 において、高い電子移動度を有する有機物は得られにくいので、電子輸送層を厚くした場 合、素子の駆動電圧が高くなることが多い。そのため、陰極と発光層の間隔を広げること が難しい。陰極は一般に仕事関数の低いアルミニウムやマグネシウムの金属が使用される ことが多いが、このように金属が発光層の50nm以下程度に近接した場合、金属の表面 でエバネッセント光(近接場光)と表面プラズモンがカップリングし光損失が生じる。こ のような損失は外部量子効率(発光層に注入する電子数に対して有機エレクトロルミネッ センス素子外部に放射される光子数の割合)を大きく低下させる原因となっている。 [0009]

本発明は、上述のような問題を鑑み、電子輸送性に優れた薄膜を提供することを課題の ーとする。また、本発明は、従来に比べて良好な安定性を有し、高い信頼性を有する有機 エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題の一とする。また、本発明は、従来 に比べて良好な安定性を有し、高い信頼性を有する太陽電池を提供することを課題の一と する。ここで、太陽電池には、光吸収と電流の発生に有機化合物を用いるものと、シリコ ンなどの無機物やガリウムヒ素などの無機化合物を用いる無機太陽電池を含む。さらに、 本発明は、電子輸送性に優れた薄膜の製造方法を提供することを課題の一とする。

【課題を解決するための手段】

[0010]

本発明は、

薄膜であって、

前記薄膜は、亜鉛(Zn)、錫(Sn)、ケイ素(Si)および酸素(O)を含み、 酸化物換算で、前記薄膜の酸化物の合計100mol%に対して、SnO,が15mo 1%超、95mo1%以下である、金属酸化物の薄膜を提供する。

[0011]

ここで、この金属酸化物の薄膜において、SiO。は、酸化物換算で、前記薄膜の酸化 物の合計100mo1%に対して、7mo1%以上、30mo1%以下であってもよい。

[0012]

また、本発明は、

薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記薄膜は、亜鉛(Zn)、錫(Sn)および酸素(O)を含み、酸化物換算で、前記 薄膜の酸化物の合計100mol%に対して、SnO₂が15mol%超、95mol% 以下の金属酸化物の薄膜である、有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

[0013]

また、本発明は、

薄膜を有する太陽電池であって、

前記薄膜は、亜鉛(Zn)、錫(Sn)および酸素(O)を含み、酸化物換算で、前記 薄膜の酸化物の合計100mol%に対して、SnO,が15mol%超、95mol% 以下の金属酸化物の薄膜である、太陽電池を提供する。

[0014]

さらに、本発明は、

前記の薄膜の製造方法であって、

スパッタリング法によりチャンバー内で薄膜を形成する前に前記チャンバー内の圧力を 8 × 1 0 ^{- 4} P a 以下とした後にスパッタリングガスを導入し、その後に前記チャンバー 内の圧力を0.1Pa~5.0Paとし成膜する薄膜の製造方法を提供する。

【発明の効果】

[0015]

本発明では、電子輸送性に優れた薄膜を提供することができる。本発明では、従来に比 べて良好な安定性を有し、高い信頼性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供

10



【図面の簡単な説明】 [0016]【図1】本発明の一実施例による有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を概略的に示 した断面図である。 【図2】例1で得られたZTSOの薄膜の回折パターンである。 【図3】例1で得られたZTSOの薄膜の光吸収特性である。 【図4】例1で得られたZTSOの薄膜のTaucプロットである。 10 【図5】例2で得られたZTSOの薄膜の光吸収特性である。 【図6】例3で得られたZTOの薄膜の回折パターンである。 【図7】例3で得られたZTOの薄膜の光吸収係数である。 【図8】例3で得られたZTOの薄膜の電子移動度である。 【図9】参考例で得られたTSOの薄膜の光吸収特性である。 【図10】参考例で得られた別のTSOの薄膜の光吸収特性である。 【発明を実施するための形態】 [0017]本願において、「金属酸化物であって、亜鉛(Zn)、錫(Sn)および酸素(O)を 含み、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mo1%に対して、SnO,が15m 20 o1%超、95mo1%以下であり、ケイ素(Si)を実質的に含まない金属酸化物」を 特に「ΖΤΟ」とも称する。 また、「金属酸化物であって、亜鉛(乙n)、錫(Sn)、ケイ素(Si)および酸素 (0)を含み、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mol%に対して、SnO。 が15mo1%超、95mo1%以下である金属酸化物」を、特に「ZTSO」とも称す る。 [0019]さらに、「ZTO」および「ZTSO」を、単に「金属酸化物」とも称し、これらの薄 膜をまとめて「金属酸化物の薄膜」とも称する。従って、本願において、「金属酸化物の 30 薄膜」には、ΖΤΟの薄膜およびΖΤSΟの薄膜が含まれる。 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2 & 0 \end{bmatrix}$ さらに、本願において、ΖΤΟおよびΖΤSΟの薄膜は、非晶質であっても、微結晶で あっても、非晶質と微結晶が混在するものであってもよい。 [0021](金属酸化物の薄膜) 本発明の一実施例では、亜鉛(Ζη)、錫(Sη)および酸素(Ο)を含み、酸化物換 算で、前記薄膜の酸化物の合計100mo1%に対して、SnO,が15mo1%超、9 5 m o 1 % 以下の金属酸化物(ZTOおよびZTSO)の薄膜が提供される。金属酸化物 の薄膜のうち、ケイ素(Si)を含む薄膜がZTSOの薄膜、ケイ素(Si)を実質的に 40 含まない薄膜がΖΤΟの薄膜である。 [0022](ZTSOの薄膜) 本発明の一実施例では、亜鉛(Ζn)、錫(Sn)、ケイ素(Si)および酸素(Ο) を含み、酸化物換算で、前記薄膜の合計100mo1%に対して、SnO。が15mo1 % 超、95mo1%以下である金属酸化物(ZTSO)の薄膜が提供される。SnO。は 、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mo1%に対して、15mo1%以下の場 合、結晶化温度が低く、各種のプロセスにおいて施される熱処理工程において結晶化しや すく、非晶質、微結晶、または非晶質と微結晶とが混在する薄膜の状態に保てない。Sn O 。は、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mol%に対して、95mol%超 の場合、焼結が難しく、良好な酸化物ターゲットが得られないので薄膜をつくるのが難し

(4)

できる。本発明では、従来に比べて良好な安定性を有し、高い信頼性を有する太陽電池を

提供できる。本発明では、電子輸送性に優れた薄膜の製造方法を提供できる。

11.

[0023]

ZTSOにおいて、SnO,は、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mol% に対して、例えば、30mo1%以上、70mo1%以下である。SnO,は、酸化物換 算で、前記金属酸化物の合計100mol%に対して、例えば、35mol%以上、60 mo1%以下であってもよく、40mo1%以上、50mo1%以下であることが好まし 11

[0024]

また、ZTSOにおいて、SiO。は、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100m o1%に対して、例えば、7mo1%以上、30mo1%以下である。SiO,は、酸化 物換算で、前記金属酸化物の合計100mo1%に対して、7mo1%以上、30mo1 %以下の場合、電子親和力が大きすぎず、体積抵抗率が高すぎない。SiOっは、酸化物 換算で、前記金属酸化物の合計100mo1%に対して、例えば、8mo1%以上、28 mol%以下であってもよく、10mol%以上、25mol%以下であることが好まし ι١.

[0025]

ZTSOの薄膜は、亜鉛(Zn)、錫(Sn)、およびケイ素(Si)を含むターゲッ トを用いて、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、形成することができる

[0026]

本願において、「気相蒸着法」とは、物理気相成膜(PVD)法、PLD法、スパッタ リング法、および真空蒸着法を含む、ターゲット原料を気化させてからこの原料を基板上 に堆積させる成膜方法の総称を意味する。

[0027]

スパッタリング法には、DC(直流)スパッタリング法、高周波スパッタリング法、ヘ リコン波スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、およびマグネトロンスパッ タリング法等が含まれる。スパッタリング法では、大面積領域に、比較的均一に薄膜を成 膜することができる。

[0028]

ターゲットは、Zn、Sn、およびSiを含むものであればよい。Zn、SnおよびS iは、単独のターゲットに含まれていてもよく、複数のターゲットに別々に含まれていて もよい。ターゲットにおいて、Zn、SnおよびSiは、それぞれ金属または金属酸化物 として存在してもよく、合金または複合金属酸化物として存在してもよい。金属酸化物ま たは複合金属酸化物は、結晶であってもよく、非晶質であってもよい。

【0029】

ターゲットは、Zn、SnおよびSiのほかに、Ti、In、Ga、Nb、およびA1 からなる群から選択される一以上のその他の金属成分を含んでもよい。Zn、Sn、Si およびその他の金属成分は、単独のターゲットに含まれていてもよく、複数のターゲット に別々に含まれていてもよい。ターゲットにおいて、Zn、Sn、Siおよびその他の金 属成分は、それぞれ金属または金属酸化物として存在してもよく、2種以上の金属の合金 または複合金属酸化物として存在してもよい。金属酸化物または複合金属酸化物は、結晶 であってもよく、非晶質であってもよい。

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 3 & 0 \end{bmatrix}$

ターゲットの相対密度は90%以上が好ましい。

[0031]

単独のターゲットを用いる場合、ターゲットにおけるSi/(Zn+Sn+Si)の原 子数比は、0.01~0.70であってもよく、0.05~0.30であってもよく、0 .07~0.25であってもよく、0.10~0.20であってもよい。原子数がこの範 囲であれば、焼結によって酸化物のバルク体を得やすい。また、原子数がこの範囲であれ ば、冷間等方圧加工法(CIP、Cold Isostatic Pressing)に

10

20

30

よって金属のバルク体を得やすい。

[0032]

ターゲットの組成分析は、XRF法等により行うことができる。なお、形成されるZT SOの薄膜における組成は、用いたターゲットの組成比と異なることがある。 [0033]

複数のターゲットを用いる場合、例えば、金属Snのターゲット、Znのターゲット、 およびSiのターゲットを同時にスパッタすることで、本発明の一実施例によるZTSO の薄膜を得ることができる。その他の複数のターゲットの組み合わせとしては、ZnOの ターゲット、SnO,のターゲット、およびSiO,のターゲット組み合わせ、ZnO、 SnO,およびSiO,を含み、ZnO比率の異なる複数のターゲットの組み合わせ、金 属ZnSnの合金ターゲットと金属Siのターゲットの組み合わせ、金属ZnSnの合金 ターゲットとSiO。のターゲットの組み合わせ、金属乙nまたは金属Snを含むターゲ ットとZnOおよびSiO。を含むターゲットの組み合わせなどが挙げられる。 [0034]

複数のターゲットを同時に用いる場合、それぞれのターゲットに印加する電力を調節す ることで所望の組成を有するZTSOの薄膜を得ることができる。

[0035]

スパッタリングガスの圧力(スパッタ装置のチャンバー内の圧力)は0.1 Pa~5. 0 P a の範囲が好ましく、0.3 P a ~ 4.0 P a がより好ましく、0.5 P a ~ 3.0 Paがさらに好ましい。この範囲であれば、酸素欠損の少ない酸化物薄膜が得られる。酸 化物薄膜中の酸素欠損が多い場合、可視光域に吸収が生じて着色したり、価電子帯近傍の サブギャップ準位が増加したり、電子移動度が低下する。酸素欠損を減らすためには、ス パッタリングガスに酸素を少量混入させてもよい。また、スパッタリングガスの圧力が0 .1 Pa~5.0Paの範囲であれば、スパッタリングガスの圧力が高すぎることがない ため、十分な成膜レートが得られる。

[0036]

スパッタリングガスを導入する前のチャンバー内の圧力は、成膜前の真空引きが不十分 でチャンバー内の気相成膜中の水分圧が高いと、薄膜中の乙n濃度が低下するため、水分 圧が3.0×10 ^{- 4} Pa以下が好ましく、3.0×10 ^{- 5} Pa以下がより好ましく、 3.0×10⁻⁶ Pa以下がさらに好ましい。これに対応して、スパッタリングガスを導 入する前のチャンバー内の圧力は、8.0×10⁻⁴Pa以下が好ましく、8.0×10 ⁻⁵ Pa以下がより好ましく、8.0×10 ⁻⁶ Pa以下がさらに好ましい。

[0037]

ターゲットと被成膜基板の間隔(T-S距離)は、2cm~20cmが好ましく、3c m~15cmがより好ましく、5cm~12cmがさらに好ましい。この範囲であれば、 T-S距離が小さすぎることがないため、被成膜基板の温度上昇を抑制でき、さらに厚さ が均一な薄膜が得られやすい。また、T-S距離が大きすぎることがないため、十分な成 膜レートを得ることができ、生産効率を低下させにくい。

[0038]

40 使用されるスパッタリングガスは、特に限られない。スパッタリングガスは、不活性ガ スまたは希ガスであってもよい。酸素を含有してもよい。不活性ガスとしては、例えば、 N 。ガスが挙げられる。また、希ガスとしては、He(ヘリウム)、Ne(ネオン)、A r (アルゴン)、Kr (クリプトン)、およびX e (キセノン)が挙げられる。これらは 、単独で使用しても、他のガスと併用してもよい。あるいは、スパッタリングガスは、N O(一酸化窒素)やCO(一酸化炭素)のような還元性ガスであってもよい。

[0039]

(ZTOの薄膜)

本発明の一実施例では、亜鉛(Zn)、錫(Sn)および酸素(O)を含み、酸化物換 算で、前記金属酸化物の合計100mol%に対して、SnO,が15mol%超、95 mo1%以下であり、ケイ素(Si)を実質的に含まない金属酸化物(ZTO)の薄膜が

10

20

30

提供される。SnO2は、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mol%に対して、15mol%以下の場合、結晶化温度が低く、各種のプロセスにおいて施される熱処理 工程において結晶化しやすく、非晶質、微結晶、または非晶質と微結晶とが混在する状態 に保てない。SnO2は、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mol%に対して、95mol%超の場合、焼結が難しく、良好な酸化物ターゲットが得られないので薄膜 を得るのが難しい。

【0040】

ここでケイ素(Si)を実質的に含まないとは、ケイ素(Si)をまったく含まない、または、製造上不可避的に混入した不純物として前記金属酸化物の合計100mol%に対してSiO₂を0.1mol%以下含んでいてもよいことを意味する。SiO₂は前記金 10属酸化物の合計100mol%に対して0.05mol%以下であることがより好ましく、0.02mol%以下であることがさらに好ましい。

【0041】

ZTOにおいて、SnO₂は、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mol%に 対して、例えば、30mol%以上、70mol%以下である。SnO₂は、酸化物換算 で、前記金属酸化物の合計100mol%に対して、例えば、35mol%以上、60m ol%以下であってもよく、40mol%以上、50mol%以下であることが好ましい

【0042】

ZTOは、化学式がxZnO・(1 - x)SnO₂(x=0.85~0.05)で表わ ²⁰ されることが好ましい。ここで、xは、例えば、0.30~0.70の範囲であり、0. 40~0.65の範囲であってもよい。xは、0.50~0.60の範囲であることが好 ましい。ZTOは、複合酸化物の形態であることが好ましい。

【0043】

ZTOの薄膜は、前述のZTSOの薄膜と同様の方法により、形成することができる。 例えば、ZTOの薄膜は、亜鉛(Zn)および錫(Sn)を含むターゲットを用いて、気 相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、形成することができる。

【0044】

単独のターゲットを用いる場合、ターゲットにおけるZn/(Zn+Sn)の原子数比 は、0.02~0.90であってもよく、0.05~0.85であってもよく、0.40 30 ~0.65であってもよく、0.50~0.60であってもよい。 【0045】

ターゲットの組成分析は、XRF法等により行うことができる。なお、形成される金属酸化物の薄膜における組成は、用いたターゲットの組成比と異なることがある。

【0046】

複数のターゲットを用いる場合、例えば、金属SnのターゲットとZnOのターゲット を同時にスパッタすることで、本発明の一実施例によるZTOの薄膜を得ることができる 。その他の複数のターゲットの組み合わせとしては、ZnOのターゲットとSnO₂のタ ーゲットの組み合わせ、ZnOおよびSnO₂を含み、ZnO比率の異なる複数のターゲ ットの組み合わせなどが挙げられる。

40

50

【0047】

ZTOの薄膜を成膜する際も、前述のZTSOの場合と同様のスパッタリングガスを使用することができる。

【0048】

(金属酸化物の薄膜の特性等)

【0049】

前述のような金属酸化物(ZTOおよびZTSO)の薄膜の組成は、膜厚が200nm 以上の場合は、EPMAを用いて基板補正を行うことにより、分析することができる。また、金属酸化物の薄膜の組成は、膜厚が700nm以上の場合は、SEM-EDXを用いて、10kVの加速電圧で分析することができる。また、XRF法を用いて基板補正を行

(7)

うことでも、分析することができる。また、ICPを使用する場合、金属酸化物の薄膜は、1mm³以上の体積を使用することにより、分析することができる。

【 0 0 5 0 】

金属酸化物の薄膜が非晶質または非晶質の状態が支配的である場合には、X線回折において明確なピークが認められず、下記式(1)で表されるシェラーの式で求められる結晶 子径(シェラー径)が5.2 nm以下であるという特徴を有する。ZnO(ウルツ型)の 格子定数はa=0.33 nm、c=0.52 nmであるので、これは、結晶子における原 子の配列が16列以下である状態を意味する。シェラー径Lはシェラー定数をK、X線波 長を、半値幅を、ピーク位置をとすると、

L=K / (cos) 式(1)

で表される。シェラー定数 K は 0 .9 である。 X 線波長 は 0 .1 5 4 n m である。 【 0 0 5 1 】

金属酸化物の薄膜が非晶質または非晶質の状態が支配的である場合、金属酸化物の薄膜 は、平坦性に優れた膜となる。平坦性は原子間力顕微鏡(AFM)によって測定すること ができ、本発明においては、20μm平方の測定範囲において自乗平均面粗さ(二乗平均 平方根、RMS)が10nm以下であることが好ましい。5nm以下がより好ましく、2 nm以下がさらに好ましい。このような平坦度であることによって、化学機械研磨(CM P)工程を省略することができる。20μm平方の測定範囲におけるRMS粗さが10n mより大きい場合、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子のボトム電極とトップ電 極が局所的に近くなり、電気的に短絡しやすくなるため好ましくない。

[0052]

金属酸化物の薄膜の電子移動度は、10⁻⁴ cm² · V⁻¹ s⁻¹~10² cm² · V⁻¹ s⁻¹ ~ 10² cm² · V² · V⁻¹ s⁻¹ ~ 10² cm² · V² ·

【0053】

[0054]

金属酸化物の薄膜の電子密度は、1×10¹⁴ cm⁻³~1×10¹⁹ cm⁻³であっ てもよく、1×10¹⁵ cm⁻³~1×10¹⁸ cm⁻³であってもよく、1×10¹⁶ cm⁻³~1×10¹⁷ cm⁻³であってもよい。

30

10

20

このような電子移動度および電子密度を有する金属酸化物の薄膜は、導電性が高く、電 子輸送性が高い。そのため、電子輸送性膜として好適である。

【0055】

金属酸化物の薄膜の電子移動度は、ホール測定法またはタイムオブフライト(Time - of - Flight(TOF))法等により、求めることができる。金属酸化物の薄膜 の電子密度は、ヨウ素滴定法またはホール測定法等により求めることができる。 【0056】

金属酸化物の薄膜の電子親和力は、2.0 e V ~ 4.0 e V であってもよく、2.2 e 40 V ~ 3.5 e V であってもよく、2.5 e V ~ 3.0 e V であってもよい。電子親和力が 2.0 e V 以上であると、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子の層部材として用 いたときに、金属酸化物の薄膜の電子注入特性が良好になり、有機エレクトロルミネッセ ンス素子の発光効率が向上する。また、電子親和力が4.0 e V 以下であると、有機エレ クトロルミネッセンス素子から十分な発光が得られ易い。このように、金属酸化物の薄膜 は、電子注入性を有する電子輸送性膜としても好適である。

[0057]

金属酸化物の薄膜の電子親和力(Electron Affinity,略称EA)は、膜の組成によって制御可能であり、式(2)で推定される。

(8)

(9)

 $EA = 4 . 0 \times (ZnO) + 1 . 0 \times (SiO_{2}) + 4 . 7 \times (SnO_{2}) \qquad \vec{x}(2)$

ここで、(ZnO)、(SiO₂)および(SnO₂)は、それぞれZnO、SiO₂およびSnO₂のモル分率である。

【 0 0 5 8 】

このように金属酸化物の電子親和力は容易に制御可能であるため、各種最低空分子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital、略称L UMO)の異なる有機半導体に対しポテンシャル障壁を最適化することができる。有機エ レクトロルミネッセンス素子において、発光波長を変えるために電子親和力の異なる有機 発光材料が使用される。赤色など長波長発光のためには大きいLUMO、青色など短波長 発光のためには低いLUMOをもつ有機発光材料が用いられる。ポテンシャル障壁を最適 化することで、発光効率を高めることが出来る。また、太陽電池においても伝導帯オフセ ットを任意に調節できるため、変換効率を高めることが出来る。このため、太陽電池は、 無機太陽電池でも、有機太陽電池でもよい。

[0059]

金属酸化物のイオン化ポテンシャルは、5.5 e V ~ 8.5 e V であってもよく、5. 7 e V ~ 7.5 e V であってもよく、5.9 e V ~ 7.0 e V であってもよい。このよう に大きいイオン化ポテンシャルを有する金属酸化物の薄膜は、ホールブロック効果が高く 、電子のみを選択的に輸送することができる。そのため、金属酸化物の薄膜は、ホールブ ロック性を有する電子輸送性膜としても好適である。

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 6 & 0 \end{bmatrix}$

金属酸化物の光学バンドギャップは、2.7 e V ~ 5.5 e V であってもよく、2.8 e V ~ 4.5 e V であってもよく、3.1 e V ~ 4.0 e V であってもよく、3.2 e V ~ 4.0 e V であってもよい。このように大きな光学バンドギャップを有する金属酸化物 の薄膜は、可視光域で光吸収係数を小さくでき透明であるため、光電変換半導体素子の中 間層とした際に光を遮ることがないため好ましい。

[0061]

金属酸化物の薄膜の厚さは、これに限られるものではないが、2000nm以下であってもよく、400nm以下であってもよく、2000nm以下であってもよい。10nm以上であってもよく、70nm以上であってもよく、100nm以上であってもよく、140nm以上であってもよい。10nm以上であると、ピンホールが生じにくく、金属酸化物の薄膜に接して配置される2つの薄膜層が短絡しにくいため、金属酸化物のホールプロック性または電子輸送性が有効に作用し、素子の特性が低下しにくい。また、2000nm以下であると、薄膜の形成に長時間を要せず、素子の作製コストが低減される。 【0062】

金属酸化物の薄膜の屈折率は、1.50~2.00であってもよく、1.60~1.9 5であってもよく、1.70~1.90であってもよい。有機物層は、一般に、1.6~ 1.8の屈折率を有しており、金属酸化物の薄膜との屈折率差が小さいため、金属酸化物 の薄膜と有機物層の界面における全反射による損失が少ないという効果が得られる。

【0063】

金属酸化物の薄膜は、単独で提供されても、基板上に形成された状態で提供されてもよい。後者の場合、基板の材質は、特に限られない。基板は、例えばガラスのような、70 0 を超える高温であまり良好な耐熱性を有さない材料で構成されてもよい。

【0064】 本発明の一実施例による金属酸化物の薄膜は、有機エレクトロルミネッセンス素子や太 陽電池などの光電変換デバイス用の層部材等に適用することができる。例えば、有機エレ クトロルミネッセンス素子や太陽電池において電子輸送性が求められる層、具体的には電 子輸送層、電子注入層、およびホールブロック層からなる群から選択される一以上の層に 適用した場合、光電変換デバイスの特性をよりいっそう高めることが可能となる。例えば 、良好な安定性を有し、高い信頼性を有する光電変換デバイスを提供することができる。 10

20

また、有機エレクトロルミネッセンス素子の場合は、発光効率を高めることが可能になる 。また、太陽電池の場合は、変換効率を高めることが可能になる。

【 O O 6 5 】

金属酸化物の薄膜は、非晶質または非晶質の状態が支配的である方が薄膜の平坦性が向 上しやすい。また、金属酸化物の薄膜は、非晶質または非晶質の状態が支配的である方が 電子親和力と組成との関係が線形性を有しやすいため、光電変換素子として複数のバンド を選択しやすい。さらに、金属酸化物の薄膜は、非晶質または非晶質の状態が支配的であ る方が均質な膜が得られやすい。金属酸化物の薄膜は、非晶質に比べて微結晶の方が膜厚 方向に配向しやすいため、微結晶が支配的である方が膜厚方向の電子的な特性を向上しや すい。

[0066]

(有機エレクトロルミネッセンス素子)

本発明の一実施例による金属酸化物の薄膜は、有機エレクトロルミネッセンス素子の層 部材として用いることができる。本発明の一実施例による有機エレクトロルミネッセンス 素子は、一対の電極である陽極および陰極と、陽極と陰極の間に発光層とを有し、発光層 と陰極の間には、「金属酸化物の薄膜」が配置される。この「金属酸化物の薄膜」は、電 子輸送層、電子注入層、およびホールブロック層から選ばれる一以上の層として配置され ればよい。

[0067]

すなわち、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、

金属酸化物の薄膜が電子輸送層として配置された構造;

金属酸化物の薄膜が電子注入層として配置された構造;

金属酸化物の薄膜がホールブロック層として配置された構造;

金属酸化物の薄膜が電子輸送層と電子注入層とを兼ねて配置された構造;

金属酸化物の薄膜が電子輸送層とホールブロック層とを兼ねて配置された構造;

金属酸化物の薄膜が電子輸送層と電子注入層とホールブロック層とを兼ねて配置された構造;のいずれかであってよい。

【0068】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極の間に発光層を有し、発光 層と陰極の間に、

金属酸化物の薄膜が陰極に接して配置された構造;

金属酸化物の薄膜が発光層に接して配置された構造;

金属酸化物の薄膜が陰極および発光層に接して配置された構造;

金属酸化物の薄膜が陰極と発光層のいずれにも接せずに配置された構造;

のいずれかであってよい。金属酸化物の薄膜が発光層に接して配置される場合、金属酸化物の薄膜は発光層との屈折率差が小さいため、金属酸化物の薄膜と発光層の界面における 全反射による損失が少ないという効果が得られる。

[0069]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構成としては、例えば下記(a)~(h)が挙げられる。

(a)陰極、金属酸化物の薄膜、発光層、陽極

(b)陰極ヽ電子注入層ヽ金属酸化物の薄膜ヽ発光層ヽ陽極

(c) 陰極 \ 電子注入層 \ 金属酸化物の薄膜 \ ホールブロック層 \ 発光層 \ 陽極

(d)陰極、金属酸化物の薄膜、ホールブロック層、発光層、陽極

(e)陰極、金属酸化物の薄膜、電子輸送層、発光層、陽極

(f) 陰極 \ 金属酸化物の薄膜 \ 電子輸送層 \ ホールブロック層 \ 発光層 \ 陽極

(g)陰極、電子輸送層、金属酸化物の薄膜、発光層、陽極

(h)陰極ヽ電子注入層ヽ電子輸送層ヽ金属酸化物の薄膜ヽ発光層ヽ陽極

なお、上記の素子構成は例示であり、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の構

成はこれに限定されるものではない。また、陽極と発光層との間には、陽極側から順に、

10

30

40

50

ホール注入層、ホール輸送層、および電子ブロック層からなる群から選択される一以上の 層が設けられていてもよい。

【0070】

以下、図面を参照して、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「有機EL素子」とも称する)の一実施例について説明する。図1には、本発明の一実施例による 有機EL素子の概略的な断面図を示す。図1は、上記(c)の素子構成において、さらに ホール注入層、ホール輸送層、および電子ブロック層を有する例を示している。 【0071】

図1に示すように、本発明の一実施例による有機エレクトロルミネッセンス素子100 (有機EL素子100)は、基板110上に、陰極120、電子注入層130、電子輸送 層140、ホールブロック層145、発光層150、電子ブロック層155、ホール輸送 層160、ホール注入層170、および陽極180をこの順に積層することにより構成される。

【0072】

ただし、ホール注入層170、ホール輸送層160、電子ブロック層155、ホールブ ロック層145、および電子注入層130からなる群から選択される一以上の層は、省略 されてもよい。

【0073】

本発明の一実施例による有機 EL素子100では、電子輸送層140が「金属酸化物の 薄膜」で構成されるという特徴を有する。

【0074】

通常の場合、電子輸送層140は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q 3)のような有機物で構成される。しかしながら、A1q3のような有機物は比較的電子 移動度が低く、導電性が悪い。そのため、この材料を電子輸送層として使用するには、十 分な電子輸送性を確保するために、層の厚さを薄くする必要がある。しかしながら、膜厚 を薄くすると、前述の金属電極表面におけるエバネッセント光(近接場光)と表面プラズ モンによる光損失が生じる。このプラズモンによる損失は、発光部と電極の間隔が近いほ ど大きく、間隔が30nmでは70%程度、50nmでは30%程度損失する。つまり、 発光部と金属電極の間隔が30nmの場合、発光部で発生した光の70%はプラズモンに よって吸収されてしまうことを意味している。また、膜厚を薄くすると、層状の薄膜を得 ることが難しくなるおそれがある。一方、膜厚を厚くすると、十分な導電性が得られず、 電子輸送性が不十分になったり、有機EL素子の発光に必要な電圧が増加したりするおそ れがある。

【0075】

また、Alq3のような有機物は、比較的安定性が悪く、大気に触れると容易に劣化してしまう問題がある。このため、Alq3製の電子輸送層のハンドリングは、制御された 環境下で実施する必要があり、その結果、製造プロセスが煩雑となるおそれがある。 【0076】

また、Alq3のような有機物は、比較的ホールの移動度が高いという性質がある。このため、Alq3製の電子輸送層を使用すると、発光層150で電子と再結合しなかった 4 ホールが電子輸送層140を通過し陰極120に到達してしまい、発光効率が低下するお それがある。

[0077]

このように、電子輸送層に十分な導電性が得られなかった場合、電子輸送層に劣化が生 じた場合、またはホールが電子輸送層を通過してしまった場合、有機 E L 素子に所望の発 光特性が得られなくなったり、有機 E L 素子の信頼性が低下したりする可能性がある。 【0078】

これに対して、本発明の一実施例による有機 E L 素子100では、電子輸送層140と して金属酸化物の薄膜が配置される。金属酸化物の薄膜は、良好な導電性を有する。従っ て、電子輸送層140として金属酸化物の薄膜を使用した場合、従来のA1q3のように 10

30

20

、層の厚さを50nm程度にする必要はなくなる。

【 0 0 7 9 】

また、金属酸化物の薄膜は、安定な無機材料で構成されるため、空気に触れても変質したり、劣化したりすることがない。従って、従来のAlq3製の電子輸送層のように、制御された環境化でハンドリングを行わなければならず、製造プロセスが煩雑になるという問題が解消される。

【0080】

さらに、金属酸化物の薄膜は、陰極120から発光層150への電子注入障壁を緩和さ せるのに良好な電子親和力を有する。そのため、本発明では、発光効率の高い有機EL素 子を得ることができる。

【0081】

加えて、金属酸化物の薄膜は、イオン化ポテンシャルが大きいという特徴を有する。従って、金属酸化物の薄膜はいわゆるホールブロック効果を有する。すなわち、発光層150で電子と再結合しなかったホールが電子輸送層140を通過し陰極120に到達することを防ぎ、電子とホールの再結合確率が高くなる。そのため、本発明では、発光効率の高い有機EL素子を得ることができる。

【0082】

電子輸送層140として金属酸化物の薄膜が配置されることにより、ハンドリングが容易で、信頼性の高い有機EL素子を提供することが可能になる。

【0083】

ここで、一般に、有機EL素子のような有機デバイスを安定的かつ安価に製造するため には、電子輸送層として、平坦性および均質性に優れた非晶質薄膜を用いることが好まし い。ただし、従来の非晶質薄膜は、有機デバイスの製造過程において、熱処理の際に結晶 化が生じ、薄膜が変質してしまうという問題がある。

【0084】

しかしながら、本発明による金属酸化物の薄膜は、比較的結晶化温度が高く、従来のような、有機デバイスの製造過程中の熱処理によって、薄膜が変質するという問題を有意に 抑制することができる。従って、本発明による金属酸化物の薄膜を使用した場合、有機デ バイスの製造後も、電子輸送層の平坦性および均質性を維持することができる。

【0085】

なお、このような観点からは、ZTOの薄膜は、SnO₂が、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mo1%に対して、40mo1%以上、60mo1%以下であることが が好ましく、45mo1%以上、55mo1%以下であることがより好ましい。 【0086】

同様に、ZTSOの薄膜は、SiO₂が、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100 mol%に対して、7mol%以上であることが好ましく、8mol%以上であることが より好ましく、10mol%以上であることがさらに好ましい。

【0087】

また、有機デバイスの生産性を向上させるには、パターニング性が良好で、成膜速度の 大きな電子輸送層を使用することが好ましい。

【 0 0 8 8 】

この点に関し、本発明の一実施例による金属酸化物の薄膜(ZTOの薄膜およびZTS Oの薄膜)は、いずれも成膜速度が大きく、エッチング特性に優れるという特徴を有する 。特に、金属酸化物の薄膜をスパッタリング法により形成する場合は、使用するスパッタ リングガスに適した組成を有するターゲットを、金属または酸化物の中から選択できるた め、大きな成膜速度を得ることができる。また、本発明の一実施例による金属酸化物の薄 膜は、組成を制御することにより、湿式および乾式のいずれのエッチング処理においても 、良好なエッチング特性を得ることができる。

[0089]

ZTSOは、ZTOに比べて結晶化温度が高く、各種のプロセスにおいて施される熱処 ⁵⁰

10

30

20

理工程においても結晶化しにくく、相対的には非晶質状態を保ちやすい。また、ZTSO は、ZTOに比べて電子親和力が高くなりやすく、有機半導体への電子注入や電子輸送に 相対的には適している。ZTOは、ZTSOよりも導電率が高くなりやすく、厚く堆積し ても素子の電圧増加が少ない。そのため、ZTOは、有機EL素子に利用した場合、エバ ネッセント光(近接場光)と表面プラズモンがカップリングして生じる光損失を低減しや すい。

【0090】

次に、図1に示した有機EL素子100を構成する各層の構成について、より詳しく説 明する。

[0091]

(基板110)

基板110は、上部に有機EL素子100を構成する各層を支持する役割を有する。基板110の材質は特に限られない。図1において、有機EL素子100の光取り出し面を 下側(すなわち基板110側)とする場合、基板110は、透明な材料で構成される。例 えば、基板110として、ガラス基板またはプラスチック基板等が使用される。

【 0 0 9 2 】

(陰極120)

陰極120は、通常、金属で構成される。なお、有機EL素子100の光取り出し面を 下側(すなわち基板110側)とする場合、陰極120は、透明な材料で構成される。陰 極120として、例えばITO(インジウムスズ酸化物)のような透明金属酸化物薄膜が 使用される。

20

10

【0093】

陰極120は、例えば、アルミニウム、銀、金、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロム、タンタル、または、前述の金属の合金のような金属材料であってもよい。あるいは、陰極120は、例えば、ITO、アンチモン酸化物(Sb203)、ジルコニウム酸化物(ZrO2)、スズ酸化物(SnO2)、亜鉛酸化物(乙nO)、IZO(Indium Zinc Oxide)、AZO(ZnO-Al2O3:アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物)、GZO(ZnO-Ga2O3:ガリウムがドーピングされた亜鉛酸化物)、NbドープTiO2、TaドープTiO2、およびIWZO(In2O3-WO3-ZnO:三酸化タングステンおよび酸化亜鉛がドーピングされたインジウム酸化物)等の金属酸化物であってもよい。

30

【0094】

陰極120の成膜方法は、特に限られない。陰極120は、蒸着法(真空蒸着法、電子 ビーム蒸着法)、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法およびスパッタリ ング法等により、成膜してもよい。

【0095】

典型的には、陰極120の厚さは、50nm~150nmの範囲である。透明電極として金属材料を使用する場合の陰極120の厚さは、2nm~50nmの範囲であるのが好ましい。

【0096】

(電子注入層130)

電子注入層130は、電子注入性を有する材料から選定される。電子注入層130は、 フッ化リチウム、炭酸セシウム、塩化ナトリウム、フッ化セシウム、酸化リチウム、酸化 バリウム、炭酸バリウム、および8-キノリノラトリチウムからなる群から選ばれる一以 上であってもよい。

【0097】

電子注入層130は、カルシウム原子およびアルミニウム原子を含む非晶質酸化物のエレクトライドの薄膜により形成されてもよい。

【0098】

ここで、「非晶質酸化物のエレクトライド」とは、カルシウム原子、アルミニウム原子 および酸素原子から構成される非晶質を溶媒とし、電子を溶質とする溶媒和からなる非晶 質固体物質を意味する。非晶質酸化物中の電子は、陰イオンとして働く。電子はバイポー ラロンとして存在してもよい。バイポーラロンは、2つのケージが隣接し、さらにそれぞ れのケージに、電子(溶質)が包接されて構成されている。ただし、非晶質酸化物のエレ クトライドの状態は上記に限られず、ひとつのケージに2つの電子(溶質)が包接されて もよい。また、これらのケージが複数凝集した状態でもよく、凝集したケージは微結晶と みなすこともできるため、非晶質中に微結晶が含まれた状態も本発明において非晶質とみ なす。

(14)

[0099]

「非晶質酸化物のエレクトライド」の薄膜におけるアルミニウム原子とカルシウム原子 のモル比(Ca/A1)は、0.3~5.0の範囲が好ましく、0.55~1.00の範 囲がより好ましく、0.8~0.9の範囲がさらに好ましく、0.84~0.86の範囲 が特に好ましい。

[0100]

「非晶質酸化物のエレクトライド」の組成は、12CaO・7Al,Oュであることが 好ましいが、これに限られず、例えば、下記の(1)~(4)の化合物が例示される。 (1) Ca原子の一部乃至全部が、Sr、Mg、および / または Baなどの金属原子に置 換された同型化合物。例えば、Ca原子の一部乃至全部がSrに置換された化合物として は、ストロンチウムアルミネートSrn2Aln4O33があり、CaとSrの混合比が 任意に変化された混晶として、カルシウムストロンチウムアルミネートCa₁。」、Sr x A l _{1 4} O _{3 3} (x は 1 ~ 1 1 の整数;平均値の場合は 0 超 1 2 未満の数)などがある

(2) A 1 原子の一部乃至全部が、S i 、G e 、G a 、 I n 、および B からなる群から選 択される一種以上の原子に置換された同型化合物。例えば、 C a 1 2 A 1 1 0 S i 4 O 3 、などが挙げられる。

(3) 1 2 C a O ・ 7 A 1 2 O 3 (上記 (1)、 (2) の化合物を含む) 中の金属原子お よび/または非金属原子(ただし、酸素原子を除く)の一部が、Ti、V、Cr、Mn、 Fe、Co、Ni、およびCuからなる群から選択される一種以上の遷移金属原子もしく は典型金属原子、Li、Na、およびKからなる群から選択される一種以上のアルカリ金 属原子、またはCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、 およびYbからなる群から選択される一種以上の希土類原子と置換された同型化合物。 (4) ケージに包接されているフリー酸素イオンの一部乃至全部が、他の陰イオンに置換 された化合物。他の陰イオンとしては、例えば、H⁻、H₂⁻、H²⁻、O⁻、O₂⁻、 OH⁻、F⁻、Cl⁻、およびS²⁻などの陰イオンや、窒素(N)の陰イオンなどがあ

(5)ケージの骨格の酸素の一部が、窒素(N)などで置換された化合物。

[0101]

電子注入層130の成膜方法は、特に限られないが、蒸着法で成膜してもよい。例えば 40 10⁻³ Pa~10⁻⁷ Paの真空中で電子注入材料を加熱し、蒸着してもよい。また スパッタリング法等により、成膜してもよい。

電子注入層130の厚さは、一般的に0.5nm~2.0nmが好ましい。薄すぎると 電子注入の効果が小さく、厚過ぎると体積電気抵抗が高くなってしまうためである。 なお、電子注入層130は、省略してもよい。

[0103]

(電子輸送層140)

前述のように、有機EL素子100において、電子輸送層140には、金属酸化物の薄 膜が使用される。

[0104]

10

20

30

金属酸化物の薄膜で構成される電子輸送層140は、前述のとおり、良好な電子移動度 を有する。この電子移動度は、従来の電子輸送層に使用されるAlq3のような有機電子 輸送層と比較して、数桁大きい。金属酸化物の薄膜を使用すれば、電子輸送層140の膜 厚を厚くしても、有機EL素子の発光に必要な電圧が増加しにくいため、有機電子輸送層 では困難な厚い層とすることができる。

(15)

【0105】

金属酸化物の薄膜で構成される電子輸送層140の厚さは、例えば、70nm~200 0nmであってもよく、100nm~1500nmが好ましく、200nm~1000n mがより好ましく、300nm~500nmがさらに好ましい。電子輸送層140をこの ような厚さとすることで、前述のプラズモンによる光損失を低減することができ、光学設 計によって光取出し効率を改善すれば、外部量子効率を改善することができる。また、有 機物からなる電子輸送層を用いる場合と比較して、有機EL素子の短絡を抑制することが 可能である。これにより、有機EL素子の信頼性や歩留まりを向上させることができる。 この有機EL素子の短絡の抑制効果は、アクティブマトリクスなどの細かい画素からなる ディスプレイ用途でも効果があるが、特に大きな画素からなる照明用途で、より顕著な効 果となる。また、電子輸送層140は上述のような厚さとすることで、薄膜の作製に長時 間を要さず、製造コストを抑制することができる。電子輸送層140は上述した成膜方法 により成膜できる。

[0106]

(ホールブロック層145)

ホールブロック層145は、ホールブロック性を有する材料から選定される。ホールブ ロック層は、例えば最高被占分子軌道(Highest Occupied Molec ular Orbital、略称HOMO)基準の高い材料等であってもよい。あるいは 、無機酸化物、金属酸化物等であってもよい。例えば、IGZO(In-Ga-Zn-O)、ITO(In-Sn-O)、ISZO(In-Si-Zn-O)、IGO(In-G a-O)、ITZO(In-Sn-Zn-O)、IZO(In-Zn-O)、およびIH ZO(In-Hf-Zn-O)等であってもよい。

[0107]

なお、ホールブロック層145は、省略してもよい。

[0108]

(発光層150)

発光層150は、有機EL素子用の発光材料として知られる材料で構成されてもよい。 【0109】

発光層150は、例えば、エピドリジン、2,5-ビス[5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,2'-(1,4-フェニレンジビニレン)ビ スベンゾチアゾール、2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール、5-メチル-2-{2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル} ベンゾオキサゾール、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン 、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ペリノン 、1,4-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、アクリジン、 スチルベン、2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾオキサゾール、アルミニウム トリスオキシン、マグネシウムビスオキシン、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、 ビス(2-メチル-8-キノリノラールト)アルミニウムオキサイド、インジウムトリス オキシン、アルミニウムトリス(5-メチルオキシン)、リチウムオキシン、ガリウムト リスオキシン、カルシウムビス(5-クロロオキシン)、ポリ亜鉛-ビス(8-ヒドロキ シ-5-キノリノリル)メタン、ジリチウムエピンドリジオン、亜鉛ビスオキシン、1, 2-フタロペリノン、1,2-ナフタロペリノン等であってもよい。

【 0 1 1 0 】

発光層150は、蒸着法または転写法などの乾式プロセスで成膜してもよい。あるいは 、発光層150は、スピンコート法、スプレーコート法、グラビア印刷法などの湿式プロ ⁵⁰

10

20

セスで成膜してもよい。

【0111】

典型的には、発光層150の厚さは、1nm~100nmの範囲である。また、発光層 はホール輸送層と兼用されてもよい。

【0112】

(電子ブロック層155)

電子ブロック層155は、電子ブロック性を有する材料から選定される。

【0113】

電子ブロック層155は、有機材料、例えばLUMO準位の低い材料であってもよい。 例えば、トリス(フェニルピラゾール)イリジウム(Tris(phenylpyraz 10 ole)iridium:Ir(ppz)3))等であってもよい。

【0114】

(ホール輸送層160)

ホール輸送層160は、ホール輸送性を有する材料から選定される。

【0115】

ホール輸送層160は、例えば、アリールアミン系化合物、カルバゾール基を含むアミン化合物およびフルオレン誘導体を含むアミン化合物などであってもよい。具体的には、 ホール輸送層160は、4,4' - ビス [N - (ナフチル) - N - フェニル - アミノ] ビ フェニル(- N P D)、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(T P D)、2 - T N A T A、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 T D A T A)、4, 4' - N,N' - ジカルバゾールビフェニル(C B P)、スピロ - N P D、スピロ - T P D 、スピロ - T A D、T N B などであってもよい。

【0116】

ホール輸送層160は、従来の一般的な成膜プロセスを用いて成膜することができる。 【0117】

典型的には、ホール輸送層160の厚さは、1nm~100nmの範囲である。

【0118】

なお、ホール輸送層160は、省略してもよい。

【0119】

(ホール注入層170)

ホール注入層170は、ホール注入性を有する材料から選定される。

【0120】

ホール注入層170は、有機物、例えば、CuPcおよびスターバーストアミン等であってもよい。あるいは、ホール注入層170は、金属酸化物、例えば、モリブデン、タン グステン、レニウム、バナジウム、インジウム、スズ、亜鉛、ガリウム、チタンおよびア ルミニウムから群から選定される一以上の金属を含む酸化物材料であってもよい。

【0121】

ー般に、有機物層の上に成膜されるトップ電極をスパッタリング法により成膜する場合 、有機物層のスパッタダメージにより有機EL素子の特性が劣化することが知られている ⁴⁰ 。金属酸化物は、有機物よりもスパッタ耐性が高いため、有機物層の上に金属酸化物層を 成膜することで、有機物層へのスパッタダメージを軽減することができる。 【0122】

ホール注入層170の成膜方法は、特に限られない。ホール注入層170は、蒸着法または転写法などの乾式プロセスで成膜してもよい。あるいは、ホール注入層170は、ス ピンコート法、スプレーコート法、グラビア印刷法などの湿式プロセスで成膜してもよい

[0123**]**

典型的には、ホール注入層170の厚さは、1nm~50nmの範囲である。 なお、ホール注入層170は、省略してもよい。 30

10

30

40

【0124】

(陽極180)

陽極180としては、通常、金属または金属酸化物が使用される。使用材料は、仕事関数が4eV以上であるものが好ましい。有機EL素子100の光取り出し面を陽極180 側とする場合、陽極180は、透明である必要がある。

【0125】

陽極180は、例えば、アルミニウム、銀、錫、金、炭素、鉄、コバルト、ニッケル、 銅、亜鉛、タングステン、バナジウム、または、前述の金属の合金のような金属材料であ ってもよい。あるいは、陽極180は、例えば、ITO、アンチモン酸化物(Sb₂O₃)、ジルコニウム酸化物(ZrO₂)、スズ酸化物(SnO₂)、亜鉛酸化物(ZnO) 、IZO(Indium Zinc Oxide)、AZO(ZnO-Al₂O₃:アル ミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物)、GZO(ZnO-Ga₂O₃:ガリウムがド ーピングされた亜鉛酸化物)、NbドープTiO₂、TaドープTiO₂およびIWZO (In₂O₃-WO₃-ZnO:三酸化タングステンおよび酸化亜鉛がドーピングされた インジウム酸化物)等の金属酸化物であってもよい。

【0126】

陽極180の成膜方法は、特に限られない。陽極180は、蒸着法、スパッタリング法 、塗布法等の公知の成膜技術により、形成してもよい。

【 0 1 2 7 】

典型的には、陽極180の厚さは、50nm~150nmの範囲である。透明電極とし ²⁰ て金属材料を使用する場合の陽極180の厚さは、2nm~50nmの範囲であるのが好 ましい。

【0128】

なお、図1の例では、陰極120が基板110により近い側に配置され、陽極180が 基板110からより遠い側に配置される場合を例に、有機EL素子の構成について説明した。

【0129】

しかしながら、本発明において、有機EL素子の構成は、これに限られるものではない。例えば、図1の構成とは反対に、陽極180が基板110により近い側に配置され、陰極120が基板110からより遠い側に配置されてもよい。この場合、有機EL素子は、図1において、基板110を除く層120~180の部分が上下反転されたような構成となる。

[0130]

一般に、有機 EL素子において、陰極と陽極の間に存在する各層(以下、まとめて「有 機層」と称する)は、水分などの環境成分によって特性が劣化する傾向にある。このため 、有機層は、なるべく水分などの環境因子から遮蔽することが好ましい。また、有機層は 、物理的な接触にも比較的弱いため、機械的強度を高めることが好ましい。

[0131**]**

この点、本発明の一実施形態による有機 EL素子では、化学的耐久性に優れる金属酸化物の薄膜によって、有機層を表面安定化(passivation)することができる。 また、機械的強度に優れる金属酸化物の薄膜によって、有機層を物理的にも保護することができる。

[0132]

例えば、図1に示した有機EL素子100の構成では、電子輸送層140として使用される金属酸化物の薄膜により、陰極120および電子注入層130を化学的および物理的に保護することができる。また、例えば、図1において、基板110を除く層120~1 80の部分が上下反転された構成の場合、金属酸化物の薄膜により、ホールブロック層1 45~陽極180までの各層を、化学的および物理的に保護することができる。 【0133】

本発明の一実施形態では、このような効果により、有機EL素子の製造過程においても 50

、半製品を大気中で容易に搬送することが可能になり、有機EL素子の製造が簡便となる。
【0134】
本発明の有機EL素子は、以下のいずれかの構成であってよい。
(1)基板、陰極、および陽極をこの順に有し、基板側を光取出し面とする構成;
(2)基板、陰極、および陽極をこの順に有し、陽極側を光取出し面とする構成;

(3) 基板、陽極、および陰極をこの順に有し、基板側を光取出し面とする構成;

(4) 基板、陽極、および陰極をこの順に有し、陰極側を光取出し面とする構成。

本発明の有機EL素子は、開口率の観点から、上記(2)および(4)の構成をとるのが 好ましい。また、有機EL素子の輝度安定性の観点から、上記(1)または(2)の構成 ¹⁰ をとるのが好ましい。

[0135]

本発明の有機EL素子の他の実施例として、有機EL素子100は、電子注入層130 として金属酸化物の薄膜が配置された構成であってもよい。金属酸化物の薄膜は、陰極1 20から発光層150への電子注入障壁を緩和させるのに良好な電子親和力を有している ため、電子注入層として好適に機能できる。

【0136】

また、本発明の有機EL素子の他の実施例として、有機EL素子100は、ホールブロック層145として金属酸化物の薄膜が配置された構成であってもよい。金属酸化物の薄膜は、ホールブロック効果が高い、大きなイオン化ポテンシャルを有するため、ホールブロック層として好適に機能できる。

20

40

50

【0137】

なお、有機EL素子100において、電子輸送層140として金属酸化物の薄膜を配置 しない場合、電子輸送層140は、電子輸送性を有する材料で構成されてもよい。電子輸 送性を有する材料としては、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq 3)、バトクプロイン(BCP)、ビス(2-メチル-8-キノリノレート)-4-(フ ェニルフェノラト)アルミニウム(BAlq)が挙げられる。あるいは、発光層と兼用さ れる電子輸送層を配置してもよい。

【0138】

有機EL素子を構成する各材料の化学的安定性において、一般的には、仕事関数の低い 30 陰極および電子注入層の化学的安定性が乏しく、長期間使用した場合に酸化などの化学反応を生じ劣化することが、有機ELデバイスそのものの長期安定性を律速していると考えられる。そのため、本発明の有機EL素子のように、化学的に安定でガス透過性の低い金属酸化物の薄膜により構成された電子輸送層で陰極および電子注入層を覆うことで、A1 q3のような有機物を使用した場合に比べて、有機EL素子の寿命が長くなる効果も得られる。

【0139】

なお、本発明の有機EL素子は、カルシウム原子およびアルミニウム原子を含む非晶質 酸化物のエレクトライドの薄膜である電子注入層または陰極が配置されない構成であって もよい。

[0140]

(太陽電池)

前述した本発明の「金属酸化物の薄膜」は、太陽電池の層部材として用いることができ る。太陽電池は、一対の電極と、一対の電極の間に光電変換層とを有する。一対の電極は 、電子を取り出す側の電極およびホールを取り出す側の電極からなる。本発明の太陽電池 では、光電変換層と電子を取り出す側の電極の間に、「金属酸化物の薄膜」が配置される

[0141]

本発明の太陽電池の構成は、前述の有機 EL素子で説明した(a) ~ (h) であってもよく、図 1 の有機 EL素子 1 0 0 の構成であってもよい。太陽電池のホールを取り出す側

の電極は、有機 E L 素子の陽極と読み替えればよい。太陽電池の電子を取り出す側の電極 は、有機 E L 素子の陰極と読み替えればよい。太陽電池の光電変換層は、有機 E L 素子の 発光層と読み替えればよい。

【0142】

金属酸化物の薄膜を、光電変換層と陰極との間に配置することで、良好な安定性を有し 、高い信頼性を有する太陽電池を提供することができる。また、変換効率を向上させるこ とが可能となる。金属酸化物は前述のように電子親和力が2.0 e V ~ 4.0 e V という 比較的低い範囲で膜組成により制御可能であるという特徴がある。電子親和力が比較的低 いため太陽電池の開放電圧が高くなりやすく、変換効率を高めやすい。変換効率(%)は 短絡電流、開放電圧、フィルファクターの積を入射光強度で除算して得られる。ここで、 短絡電流は電圧が0 V の時の電流値、開放電圧は電流が0 A の時の電圧、フィルファクタ ーは開放電圧に短絡電流を乗算した値に対する最大出力の割合である。

10

【0143】

また、 膜組成により電子親和力を制御できるため、各種光電変換層に対し伝導帯オフセットを調節しやすい。 伝導帯オフセットは大きすぎると電子の流れの妨げになり、太陽電池の内部抵抗が増加する。結果として、フィルファクターが低下し、変換効率が低下する。 また、 伝導帯オフセットが小さすぎると、 再結合を抑制できないため、 短絡電流が減少し変換効率が低下する。

【0144】

光電変換層は、特に限られず、化合物系のCu-In-Se、Cu-In-Ga-Se 20 、Cd-Te、Ga-Asであってもよいし、Si系の結晶Si、非晶質Si、有機物系 であってもよい。

【実施例】

【0145】

以下、本発明の実施例について説明する。

[0146]

各例において、以下の方法により、被成膜基板上に金属酸化物の薄膜を成膜したサンプ ルを作製し、その特性を評価した。

[0 1 4 7 **]**

(例1)スパッタリング法により成膜されたZTSOの薄膜

(スパッタリング条件)

成膜装置には、RFマグネトロンスパッタ装置(エイコー社製)を使用した。スパッタ リングターゲットには、直径3インチで、酸化物換算のモル%表記で、ZnOを45%、 SnO₂を45%、SiO₂を10%含む焼結体ターゲットを使用した。

【0148】

まず、厚さ1mmの光学研磨された石英基板をスパッタ装置のチャンバー内に導入した 。スパッタ装置のチャンバー内を2×10⁻⁶ Pa以下の圧力に減圧した後、チャンバー 内にスパッタリングガスとして、アルゴン(Ar)と酸素(O₂)の混合ガスを導入した 。アルゴン(Ar)ガスにはG1グレード(純度99.9995vol.%)のものを 使用し、流速は19.9sccmとした。また、酸素ガスにはG1グレード(純度99. 99995vol.%)のものを使用し、流速は0.1sccmとした。 【0149】

その後、スパッタ装置のチャンバー内の圧力を0.4 Paとしてから、カソードに100WのRF電力を印加し、プラズマを発生させ、8分間成膜した。ターゲットと石英基板の距離は、10cmとした。これにより、厚み125nmの金属酸化物の薄膜が得られた。厚みはXRR(X線反射率法)により測定した。

【0150】

(評価 X線回折)

得られた薄膜について、ゼーマンボーリン法によりX線回折スペクトルを測定した。ゼ ーマンボーリン法については、日本金属学会会報第27巻第6号461~465頁(19 ⁵⁰

88)に示されている。ここでは、加速電圧45kV、放電電流200mAの条件で電子 線をCuに照射し、発生したCuK 線を入射角0.5°に固定してサンプルに照射し、 回折パターンを得た。

【0151】

図2には、得られた回折パターンを示す。横軸は回折強度(任意単位)であり、縦軸は 回折角度2 (°)である。回折パターンはハローパターンであった。この結果から、得 られた薄膜は、X線回折的に非晶質、または非晶質の状態が支配的であることが確認され た。

(評価 光吸収特性)

得られた薄膜について反射率および透過率を測定し、光吸収特性を評価した。

【0152】

図3には、薄膜の光吸収特性を示す。また、図4には、薄膜のTaucプロットを示す

【0153】

さらに、図4に示す得られた光吸収係数のTaucプロットから光学バンドギャップを 求めた。得られた薄膜の光学バンドギャップは、3.1 e V であった。

【0154】

(例2) P L D 法により成 膜された Z T S O の 薄 膜

成型した Z n O - S n O ₂ - S i O ₂の混合粉末を焼結(1 3 0 0 ,5時間、空気中)して、ターゲットを作製した。ターゲットには、組成の異なる 2 種類のものを使用した ²⁰

[0155**]**

これらのターゲットを用いて、 PLD法(KrFエキシマレーザー:波長248nm) により、厚さ1mmの光学研磨された石英基板上にZTSOの薄膜を成膜した。具体的に は、真空チャンバー内に石英基板を設置し、3×10⁻⁶Paまで排気してから、真空チ ャンバー内に酸素を導入し、圧力が5.0Paの環境下で成膜を実施した。これにより、 いずれも厚み150nmの金属酸化物の薄膜が得られた。

[0156]

XRF法により、得られた2種類のZTSOの薄膜の組成を確認したところ、それぞれ 、モル比で、Zn:Sn:Si=45:45:10、およびZn:Sn:Si=47.5 ³⁰ :47.5:5であった。

【0157】

(評価 光吸収特性)

得られた薄膜について反射率および透過率を測定し、光吸収特性を評価した。

[0158]

図 5 には、両薄膜の光吸収特性を示す。両薄膜は可視域で透明であることが分かった。 さらに、得られた光吸収特性のTaucプロットから光学バンドギャップを求めた。その 結果、Zn:Sn:Si=45:45:10の組成を有する薄膜の光学バンドギャップは 、3.1eVであり、Zn:Sn:Si=47.5:47.5:5の組成を有する薄膜の 光学バンドギャップは、3.2eVであった。

40

10

【0159】

(評価 ホール効果測定)

得られた薄膜(Zn:Sn:Si=45:45:10の組成を有する薄膜)について、 ホール効果測定法により、電子濃度および電子移動度を測定した。金属酸化物の薄膜上に 、6mm間隔で厚み10nmのTiと厚み100nmのAuを積層した電極をEB蒸着に よって成膜し、電極とした。測定の結果、薄膜の電子密度は1.6×10¹⁶ cm⁻³、 電子移動度は3.8 cm² V⁻¹ s⁻¹ であった。

[0160]

(例3) PLD法により成膜されたZTOの薄膜
成型したZnO-SnO₂の混合粉末を、空気中で1300 にて5時間焼結して、タ ⁵⁰

ーゲットを作製した。ターゲットには、組成の異なる6種類のものを使用した。 [0161]

これらのターゲットを用いて、PLD法(KrFエキシマレーザー:波長248nm) により、光学研磨された1mmの石英基板上にZTOの薄膜(6種類)を成膜した。具体 的には、真空チャンバー内に石英基板を設置し、3×10⁻⁶ Paまで排気してから、真 空チャンバー内に酸素を導入し、圧力が5.0Paの環境下で成膜を実施した。これによ り、いずれも厚み150nmの金属酸化物の薄膜が得られた。

[0162]

各薄膜の組成をXRF法により評価したところ、化学式×ZnO・(100-x)Sn 10 〇 , において、 x (m o l %)は、それぞれ、 6 、 1 5 、 3 6 、 4 9 、 6 3 、 7 4 であっ た。

[0163]

図6には、それぞれの薄膜において得られたX線回折パターンを示す。図6に示すよう に、いずれの薄膜においても、回折パターンには明確なピークは認められず、ハローが観 察された。このことから、何れの薄膜も、非晶質あるいは非晶質が支配的な状態であるこ とがわかった。

[0164]

得られた薄膜について反射率および透過率を測定し、光吸収特性を評価した。

[0165]

20 図7には、各薄膜の光吸収特性を示す。各薄膜は可視域で透明であることがわかる。 [0166]

30

図8には、ホール測定により得られた各薄膜の電子移動度を示す。何れの薄膜において も、電子移動度として、5~20cm²V⁻¹s⁻¹の値が得られた。

[0167]

(参考例)

ここで、「金属酸化物であって、錫(Sn)、ケイ素(Si)および酸素(O)を含み 、酸化物換算で、前記非晶質金属酸化物の合計100mol%に対して、SnOっが15 mo1%以上、95mo1%以下である非晶質金属酸化物」を、特に「TSO」と称する

[0168]

TSOにおいて、SnO,は、酸化物換算で、前記金属酸化物の合計100mo1%に 対して、例えば、50mo1%以上、93mo1%以下である。60mo1%以上、90 mo1%以下であってもよく、70mo1%以上、85mo1%以下であることが好まし 11.

【0169】

TSOは、化学式がxSiO,・(1-x)SnO,(x=0.05~0.85)で表 わされることが好ましい。ここで、x(モル比)は、例えば、0.07~0.50の範囲 であり、0.10~0.40の範囲であってもよい。×は、0.15~0.30の範囲で あることが好ましい。TSOは、複合金属酸化物の形態であることが好ましい。

[0170**]**

例えば、TSOの薄膜は、ケイ素(Si)および錫(Sn)を含むターゲットを用いて 、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、形成することができる。 [0171]

単独のターゲットを用いる場合、ターゲットにおけるSiノ(Sn+Si)の原子数比 は、0.05~0.85であってもよく、0.07~0.50であってもよく、0.10 ~ 0 . 4 0 であってもよく、 0 . 1 5 ~ 0 . 3 0 であってもよい。 [0172]

TSOは、Snの価数が変化しやすく、成膜条件の微妙な違いによって膜の性質が変化 してしまうため、ZTSO、ZTOに比べて、均一性、再現性に課題がある。しかし、Z TSO、ZTOに比較的近い特性を有する場合がある。

50

[0173]

成型したSiO, - SnO,の混合粉末を、空気中で1300 にて5時間焼結して、 ターゲットを作製した。ターゲットには、組成の異なる2種類のものを使用した。 [0174]

これらのターゲットを用いて、PLD法(KrFエキシマレーザー:波長248nm) により、光学研磨された1mmの石英基板上にZTOの薄膜(2種類)を成膜した。具体 的には、真空チャンバー内に厚さ1mmの光学研磨された石英基板を設置し、3x10^ ⁶ Paまで排気してから、真空チャンバー内に酸素を導入し、圧力が5.0 Paの環境下 で成膜を実施した。

[0175]

10

両薄膜の組成をXRF法により評価したところ、化学式×SiO 。・(1 - ×)SnO 。において、 x (モル比)は、それぞれ0.15、0.30であった。 [0176]

図9および図10には、得られた薄膜の光吸収係数を示す。薄膜は、可視光域で透明で あった。両薄膜について、Taucプロットから求めた光学バンドギャップは、それぞれ 2.8 e V お よ び 3.0 e V で あ っ た。

【産業上の利用可能性】

[0177]

本発明の金属酸化物の薄膜は、有機エレクトロルミネッセンス素子や有機太陽電池等の 20 光電変換デバイスに適用することができる。有機エレクトロルミネッセンス素子は、複数 の発光層を中間層で接続し積層したタンデム構造でもよい。太陽電池は、有機太陽電池で も無機太陽電池でもよく、複数の光電変換層を接続し積層したタンデム構造でもよい。 [0178]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、表示装置の表示素子として用いること ができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置は、様々な電子 機器に適用することができる。例えば、テレビ受像機等の表示機器、デジタルカメラ等の 撮像機器、コンピュータ等のデジタル情報処理機器、携帯電話等の携帯端末装置などの表 示部に、表示装置として組み込むことができる。また、車両内の表示部またはカーナビゲ ーション装置の表示部などに、表示装置として組み込むことができる。

[0179]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた表示装置は、建築構造物または移 動体(車両、航空機もしくは船舶等)の、窓、扉、天井、床、壁、仕切り等に備えられて いてもよい。また、広告用表示装置として、公共交通機関車両、街中の広告板、広告塔な どに備えられていてもよい。有機エレクトロルミネッセンス素子は、照明装置の光源や表 示装置の光源として用いてもよい。

本願は2014年9月18日に出願した日本国特許出願2014-190364号に基 づく優先権を主張するものであり同日本国出願の全内容を本願に参照により援用する。 【符号の説明】

1 0 0 有機エレクトロルミネッセンス素子 1 1 0 基板 1 2 0 陰極 1 3 0 電子注入層 140 電子輸送層 145 ホールブロック層 150 発光層 155 電子ブロック層 160 ホール輸送層 170 ホール注入層

40

【図1】



【図2】

(23)





















【図8】









フロントページの続き

(出願人による申告)平成26年、独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(ACCEL) 「 エレクトライドの物質科学と応用展開」産業技術力強化法17条の適用を受ける特許出願

(72)発明者	渡邊 暁	
	東京都千代田区丸の内一丁目5番1号	AGC株式会社内
(72)発明者	渡邊 俊成	
	東京都千代田区丸の内一丁目5番1号	AGC株式会社内
(72)発明者	伊藤和弘	
	東京都千代田区丸の内一丁目5番1号	AGC株式会社内
(72)発明者	宮川 直通	
	東京都千代田区丸の内一丁目5番1号	AGC株式会社内
(72)発明者	中村 伸宏	

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 AGC株式会社内

審査官 井亀 諭

(56)参考文献 特開2012-049487(JP,A)

特開2014-055324(JP,A) 中国特許出願公開第103346221(CN,A)

Liu Bo-zhi, et al., QD-LED devices using ZnSnO as an electron-transporting layer, Acta Physica Sinica, 2 0 1 3 年 8月 5日, Volume 62, Issue 15, Article number 158504 Jiwan Kim et al., Effects of oxide electron transport layer on quantum dots light emit ting diode with an organic/inorganic hybrid structure, Electronic Materials Letters, 2 0 1 3 年, volume 9, pages779-782

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

H 0 5 B 3 3 / 1 0