

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開2002 - 313582

(P2002 - 313582A)

(43)公開日 平成14年10月25日(2002.10.25)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C 3 K 0 0 7 A 5 C 0 9 4
G 0 9 F 9/30	330 365	G 0 9 F 9/30	330 Z 365 Z
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 10数)

(21)出願番号 特願2001 - 117851(P2001 - 117851)

(22)出願日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(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

(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

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

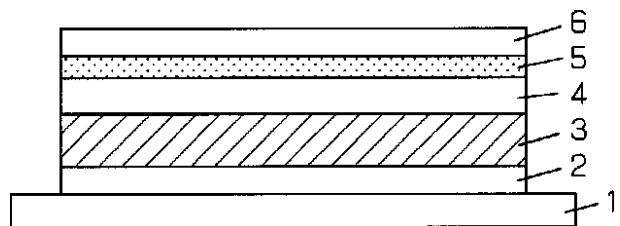
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子及び表示装置

(57)【要約】

【課題】 通常の下部から光を取り出す素子では十分な開口率が得難いだけでなく、上部の透明陰極を形成する際に、下層の有機発光機能層が劣化したり、あるいは十分な電子注入性能が得られない課題があった。またコントラストを向上させるには、偏向板等を別途表面に貼り付ける必要があった。また表示装置とした場合、電源供給線が原因となってクロストークが発生する課題があった。

【解決手段】 カーボンナノチューブ、グラファイトナノチューブ、カーボンブラック等を光吸収性かつ正孔注入性を有するバッファ層に用いる。また、C₆₀、C₇₀、アルカリ金属+ルイス塩基などを透明性、電子注入性、かつ、劣化防護性を有するバッファ層に用いる。また、T P T又はP S等を透明性、正孔注入性、かつ、劣化防護性を有するバッファ層に用いる。特定の電源供給線配置を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に陽極、発光機能層、陰極が順に積層され、陰極側から発光を取り出す発光素子であって、前記陽極と前記発光機能層との間に第1のバッファ層を有し、前記第1のバッファ層が光吸収性かつ正孔注入性を有する発光素子。

【請求項2】 第1のバッファ層が、可視光の反射率で10%以下であり、かつ、発光機能層に対して5V以下の電位差で、 1 mA/cm^2 以上の割合で正孔注入を維持できることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 第1のバッファ層が、カーボンナノチューブ、グラファイトナノチューブ、又は、カーボンブラックを少なくとも含有することを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項4】 基板上に陽極、発光機能層、陰極がこの順に積層され、陰極側から発光を取り出す発光素子であって、前記発光機能層と前記陰極との間に第2のバッファ層を有し、前記第2のバッファ層が透明性、電子注入性、かつ、劣化防護性を有する発光素子。

【請求項5】 第2のバッファ層が、 C_{60} 、 C_{70} 、又は、アルカリ金属に対してルイス塩基となりうる化合物を少なくとも含有することを特徴とする請求項4に記載の発光素子。

【請求項6】 基板上に陰極、発光機能層、陽極がこの順に積層され、陽極側から発光を取り出す発光素子であって、前記発光機能層と前記陽極との間に第3のバッファ層を有し、前記第3のバッファ層が、透明性、正孔注入性、かつ、劣化防護性を有する発光素子。

【請求項7】 第3のバッファ層が、 N, N' -ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)- N, N' -ジフェニルベンジジン(TPT)又は4-N, N -ジフェニルアミノ-フェニルスチルベン(PS)を少なくとも含有することを特徴とする発光素子。

【請求項8】 請求項1から7のいずれか1項に記載の発光素子に、前記発光素子を電氣的に駆動制御する素子を加えた表示装置。

【請求項9】 発光素子をマトリックス状に基板上に有し、前記発光素子が基板と反対側から発光を取り出す構造を有し、前記発光素子を電氣的に駆動する駆動素子を有し、前記発光素子と前記駆動素子に電圧を供給する電源接続ラインを有し、前記電源供給ラインの占める面積が前記発光素子の占める面積に対して20%以上である表示装置。

【請求項10】 発光素子をマトリックス状に基板上に有し、前記発光素子が基板と反対側から発光を取り出す構造を有し、前記発光素子を電氣的に駆動する駆動素子を有し、前記発光素子と前記駆動素子に電源から電圧を供給する電源接続ラインを有し、前記電源供給ラインの単位長さ当たりの抵抗値が、電源供給ラインの長さ方向

の領域に応じて異なる表示装置。

【請求項11】 発光素子又は駆動素子に近い部分に比べて、電源電圧に近い部分における電源供給ラインの単位長さ当たりの抵抗値が小さいことを特徴とする請求項10に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜エレクトロルミネセンス(EL)素子に関し、例えば平面型自発光表示装置をはじめ通信、照明その他の用途に供する各種光源として使用可能な自発光の素子に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、平面型の表示装置としてはLCDパネルが幅広く用いられているが、依然として応答速度が遅い、視野角が狭い等の欠点があり、またこれらを改善した多くの新方式においても特性が十分でなかったりパネルとしてのコストが高くなるなどの課題がある。そのような中で自発光で視認性に優れ、応答速度も速く広範囲な応用が期待できる新たな発光素子としての薄膜EL素子に期待が集まっている。特に室温で蒸着や塗布などの簡単な成膜工程を用いることのできる有機材料を素子の全部または一部の層に用いる薄膜EL素子は、有機EL素子とも呼ばれ、上述の特徴に加えて製造コストの魅力もあり多くの研究が行われている。

【0003】以下、現在一般に検討されている薄膜EL(有機EL)素子について概説する。

【0004】素子の各層は、透明基板上に正孔注入電極、正孔輸送層、発光層、陰極の順に積層して形成し、正孔注入電極と正孔輸送層間に正孔注入層を設けたり、発光層と陰極間に電子輸送層、さらに陰極との界面に電子注入層を設けることもある。このように各層に役割を機能分離させて担わせる事により各層に適切な材料選択が可能となり素子の特性も向上する。

【0005】正孔輸送層は N, N' -ビス(3-メチルフェニル)- N, N' -ジフェニルベンジジン(以下TPDと称する)、 N, N' -ビス(-ナフチル)- N, N' -ジフェニルベンジジン(以下NPDPと称する)、など、Tangらの用いたジアミン誘導体、特に日本国特許第2037475号に開示されたQ1-G-Q2構造のジアミン誘導体の真空蒸着膜が幅広く用いられている。ただし、Q1及びQ2は別個に窒素原子及び少なくとも3個の炭素鎖(それらの少なくとも1個は芳香族のもの)を有する基であり、Gはシクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基又は炭素-炭素結合からなる連結基である。これらの材料は一般に透明性に優れ、80nm程度の膜厚でもほぼ透明であり、且つ成膜性にも優れるためピンホ-ルなどの欠陥のない膜が得られ、素子の総膜厚を100nm程度にまで薄くしても短絡など信頼性上の問題が発生し難い特徴がある。

【0006】発光層もTangらの報告と同様に、トリ

ス(8-キノリノラト)アルミニウム等の電子輸送性発光材料を真空蒸着により数十nmの膜厚に形成して用いる構成が一般的である。種々の発光色を実現するなどの目的で、発光層は比較的薄膜とし、電子輸送層を20nm程度積層した、所謂ダブルヘテロ構造が採用されることもある。

【0007】陰極はTangらの提案したMgAg合金あるいはAlLi合金など、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金、またはLiFなど種々の電子注入層とアルミニウムなどの積層陰極が用いられることが多い。

【0008】またこのような正孔輸送層/電子輸送性発光層の積層構成とは別に、正孔輸送性発光層/電子輸送層の構成や、正孔輸送層/発光層/電子輸送層の構成も幅広く用いられている。いずれの層構成を用いた場合も透明基板、正孔注入電極、および陰極は上述のようなものが同様に用いられている。

【0009】一般に有機化合物では電子移動能に優れた化合物は得難く、正孔輸送層/電子輸送性発光層の積層構成では用いることの出来る化合物が比較的限られているのに対して、正孔輸送性発光層/電子輸送層、および正孔輸送層/発光層/電子輸送層の構成では幅広い材料を発光層に用いることができ、種々の発光色が得られる他、効率や寿命においても高性能のものが得られる可能性があり期待されている。

【0010】例えば、特開平2-250292号公報には、正孔輸送性発光層/電子輸送層の構成の素子で、正孔輸送性発光材料として[4-{2-(ナフタレン-1-イル)ビニル}フェニル]ビス(4-メトキシフェニル)アミンや、[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]ビス(4-メトキシフェニル)アミンを用い、オキサジアゾール誘導体を電子輸送層に用いた素子が開示されている。

【0011】また国際公開特許公報WO96/22273には、正孔輸送層/発光層/電子輸送層の構成の素子で、発光層として正孔輸送性発光材料である4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1-ビニル)-1,1'-ビフェニルを用いた有機薄膜EL素子が開示されている。

【0012】また1998年MRS春期年会G2.1講演では、正孔注入層/正孔輸送性発光層/正孔阻止層/電子輸送層の構成の素子で、正孔輸送性発光材料としてTangらの提案したQ1-G-Q2型化合物であるNPdを用いた素子が開示されている。

【0013】また、Journal of the Society for Information Display, vol.8, No.2, p93-97には、各画素の駆動に低温ポリシリコンTFTを用いた有機ELディスプレイが開示されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】このように有機EL素子およびそれを用いた表示素子が開示されているが、通常は透明基板上に透明陽極、有機層、陰極の順に形成し、陽極側から発光を取り出す構成となっているが、この構成では、特に各画素の駆動に低温ポリシリコンTFT等を用いたアクティブマトリクス有機ELディスプレイにおいては、大きな開口率を取り難い欠点があった。

【0015】また一般に、上部から光を取り出す構成とした場合、大きな開口率を実現しやすい反面、上部に透明電極を形成する際に、下層となる有機層が劣化してしまったり、劣化はしないまでも十分なキャリア注入特性が得られない課題があった。また、上部光取り出し構成とした場合には、外部から入射した光が下層となる陽極側で反射し、コントラストが悪くなるという問題があった。

【0016】そこで、本発明においては、また、透明性、キャリア(正孔又は電子)注入性、かつ、劣化防護性を有するバッファ層を用いることで電気特性に優れた、かつ、素子寿命の長い表示素子及び表示装置を提供し、又は、光吸収性かつ正孔注入性を有するバッファ層を用いることで高コントラストを有する表示素子及び表示装置を提供することを課題としている。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の発光素子は、基板上に陽極、発光機能層、陰極が順に積層され、陰極側から発光取り出す発光素子であって、前記陽極と前記発光機能層の間に第1のバッファ層を有し、前記第1のバッファ層が光吸収性かつ正孔注入性を有する。

【0018】そして、第1のバッファ層の特性として、可視光の反射率で10%以下であり、かつ、発光機能層に対して5V以下の電位差で、1mA/cm²以上の割合で正孔注入を持続できることが望ましい。

【0019】このような特性を有する第1のバッファ層の材料として、カーボンナノチューブ(CNT)、グラファイトナノチューブ(GNT)、又は、カーボンブラックを少なくとも含有することが望ましい。また、ポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体等のような導電性高分子でもよい。

【0020】上記に記載したカーボンナノチューブ(CNT)、グラファイトナノチューブ(GNT)、カーボンブラック、又は、導電性高分子のような材料をバッファ層に用いることにより、素子外部から入射した可視光を吸収するので、基板又は陽極で反射することを防ぐことができる。また、これらの材料は、正孔注入性をも有しているため、素子の駆動も妨げることがない。その結果、高コントラストを有する発光素子を実現出来る。

【0021】また、本発明の他の発光素子は、基板上に陽極、発光機能層、陰極がこの順に積層され、陰極側から発光を取り出す発光素子であって、前記発光機能層と前記陰極との間に第2のバッファ層を有し、前記第2のバッファ層が透明性、電子注入性、かつ、劣化防護

性を有する。

【0022】第2のバッファ層の材料として、 C_{60} 、 C_{70} 、又は、アルカリ金属に対してルイス塩基となりうる化合物を少なくとも含有することが望ましい。

【0023】 C_{60} 、 C_{70} 、又は、アルカリ金属に対してルイス塩基となりうる化合物を少なくとも含有する材料は、劣化防護性を有しているため、この材料で有機薄膜上をカバーしておく、その表面に透明電極(ITO)のようなRFプラズマスパッタ工程で成膜する材料を形成しても、RFプラズマスパッターで発生する真空紫外光、プラズマ活性種等による化学劣化から、下地の有機薄膜を保護する性能を有する。その結果、これらの材料をバッファ層に用いることにより、ITO成膜時の発光機能層の劣化を抑制するとともに、高効率長寿命が両立できる発光素子を実現出来ることを見出した。

【0024】また、本発明の他の発光素子は、基板上に陰極、発光機能層、陽極がこの順に積層され、陽極側から発光を取り出す発光素子であって、前記発光機能層と前記陽極の間に第3のバッファ層を有し、前記第3のバッファ層が、透明性、正孔注入性、かつ、劣化防護性を有する。

【0025】第3のバッファ層として、 N, N' -ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)- N, N' -ジフェニルベンジジン(TPT)又は4-N, N-ジフェニルアミノ-フェニルスチルベン(PS)を少なくとも含有することが望ましい。

【0026】 N, N' -ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)- N, N' -ジフェニルベンジジン(TPT)又は4-N, N-ジフェニルアミノ-フェニルスチルベン(PS)、これらの複合層は、劣化防護性を有している。その結果、上記と同様にこれらの材料をバッファ層に用いることにより、ITO成膜時の発光機能層の劣化を抑制するとともに、高効率長寿命が両立できる発光素子を実現出来ることを見出した。

【0027】また、本発明の他の表示装置は、マトリクス状に発光素子を基板上に有し、前記発光素子が基板と反対側から発光を取り出す構造を有し、前記発光素子を電氣的に駆動する駆動素子を有し、前記発光素子と前記駆動素子に電圧を供給する電源接続ラインを有し、前記電源供給ラインの占める面積が前記発光素子の占める面積に対して20%以上である。

【0028】また、本発明の他の表示装置は、マトリクス状に発光素子を基板上に有し、前記発光素子が基板と反対側から発光を取り出す構造を有し、前記発光素子を電氣的に駆動する駆動素子を有し、前記発光素子と前記駆動素子に電源から電圧を供給する電源接続ラインを有し、前記電源供給ラインの単位長さ当たりの抵抗値が、電源供給ラインの長さ方向の領域に応じて異なる表示装置である。

【0029】また、本発明の他の表示装置は、発光素子

又は駆動素子に近い部分に比べて、電源電圧に近い部分における電源供給ラインの単位長さ当たりの抵抗値が小さいことを特徴とする表示装置である。

【0030】上記のように電源ラインを構成することにより、表示装置として各画素に電源電圧を供給する接続配線を、クロストーク等の無い画像品質に優れた表示装置とするとともに、高効率長寿命が両立できる発光素子を実現出来ることを見出した。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に係る発光素子ならびにそれらを用いた表示装置について説明する。

【0032】(実施例1)本発明の実施の形態に係る発光素子は、少なくとも基板上に陽極、発光機能層、陰極がこの順に積層され、陰極側から発光を取り出す発光素子である。ここで発光機能層とは、実際に発光する発光層だけでなく、正孔輸送層/電子輸送性発光層、正孔輸送性発光層/電子輸送層、正孔輸送層/発光層/電子輸送層のような種々の構成を総称するものである。さらに陽極側に正孔注入層、陰極側に電子注入層等を有してもよい。

【0033】本発明の実施の形態として、通常発光素子と同様に適当な透明または不透明の基板を用い、当該基板上に上記の素子構成を形成する手法を用いることが出来る。発光を素子外に取り出すために、本発明の実施の形態としては上部の陰極が少なくとも透明または半透明な電極である必要がある。下部の陽極は透明であっても不透明であっても良いが、透明の場合はその下部に反射層または光吸収層(無反射層)を設ける必要があり、不透明の場合は陽極自身が反射層または光吸収層(無反射層)としての役割を有する必要がある。高コントラストと高効率を両立するためには、下部電極を反射型とした場合には、表示装置の表面に偏光板を設けて外光反射を抑制する手段を併せ持つ必要がある。

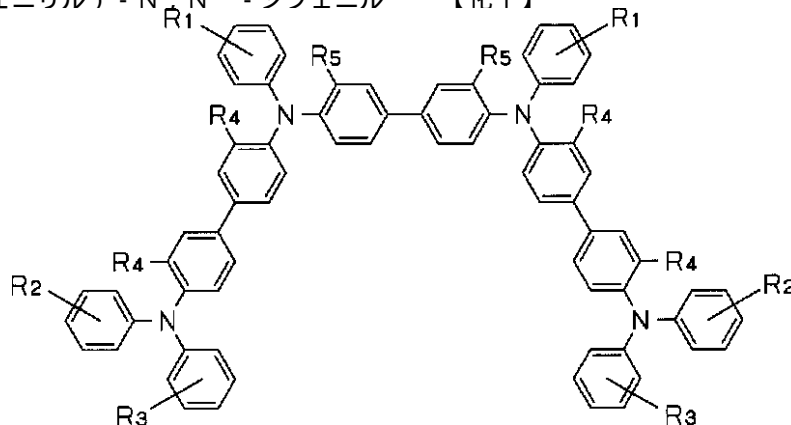
【0034】具体的な作製について、以下に述べる。

【0035】透明基板上に陽極を形成した基板として、市販のITO付きガラス基板(三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0.7mm、シート抵抗約14 Ω / \square)を用い、陰極との重なりにより発光面積が1.4×1.4mmとなるようにフォトリソグラフィによりパターン化した。なお、基板は、本発明の実施の形態に係る発光素子を担持出来るものであればよく、コーニング1737ガラスなどの通常のガラス基板が用いられる事が多いが、ポリエステルその他の樹脂フィルムなども用いる事が出来る。フォトリソ後の基板処理は市販のレジスト剥離液(ジメチルスルホキシドとN-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液)に浸漬して剥離を行った後、アセトンでリンスし、さらに発煙硝酸中に1分間浸漬して完全にレジストを除去した。ITO表面の洗浄は、基板の裏面表面の両面を十分に行い、テトラメ

チルアンモニウムハイドロオキシドの0.238%水溶液を十分に供給しながら、ナイロンブラシによる機械的な擦り洗浄を行った。その後、純水で十分にすすぎ、スピン乾燥を行った。その後、市販のプラズマリアクター（ヤマト科学株式会社製、PR41型）中で、酸素流量20sccm、圧力0.2Torr、高周波出力300Wの条件で1分間の酸素プラズマ処理を行った。

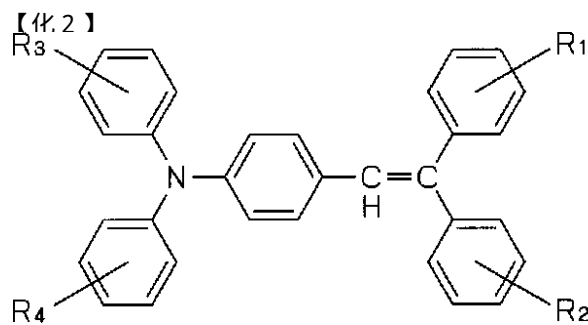
【0036】このように準備した陽極付基板の陽極上に、無反射正孔注入層としてCNT層をスラリーから塗布形成した後、真空槽内に配置した。真空蒸着装置は市販の高真空蒸着装置（日本真空技術株式会社製、EBV-6DA型）を改造した装置を用いた。主たる排気装置は排気速度1500リットル/minのターボ分子ポンプ（大阪真空株式会社製、TC1500）であり、到達真空度は約 1×10^{-6} Torr以下であり、全ての蒸着は $2 \sim 3 \times 10^{-6}$ Torrの範囲で行った。また全ての蒸着はタングステン製の抵抗加熱式蒸着ボートに直流電源（菊水電子株式会社製、PAK10-70A）を接続して行った。

【0037】このようにして真空層中に配置した基板上に、正孔輸送層としてN,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニル*



【0041】（式中R1、R2、R3、R4、R5は同一でも異なってもよく、R1、R2、R3は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、R4、R5は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す）

【0042】



【0043】（式中R1、R2、R3、R4は同一でも

*ベンジジン（TPT、保土ヶ谷化学株式会社製）を蒸着速度0.3（nm/s）で、4-N,N-ジフェニルアミノ-フェニル Stilben（PS）を蒸着速度0.01（nm/s）で共蒸着し、膜厚約80（nm）のブレンド型正孔輸送層を形成した。

【0038】次に、電子輸送性発光層として、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq₃、同仁化学株式会社製）を0.3 nm/sの蒸着速度で膜厚約40 nmに形成した。

【0039】なお、本素子において発光機能層は一般的な正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を幅広く用いることも出来る。正孔注入層としてはITOの表面粗さの平滑化や正孔注入効率の向上による低駆動電圧化、長寿命化などの目的のために、スターバーストアミン誘導体、オリゴアミン誘導体等を用いることが多い。正孔輸送層としては前述のTPD、NPDの他、TPD等の一般的な正孔輸送材料と下記の（化1）、（化2）、又は、（化3）に示すような、正孔輸送材料とのブレンド型正孔輸送層を用いることもできる（特開平11-260559号公報）。

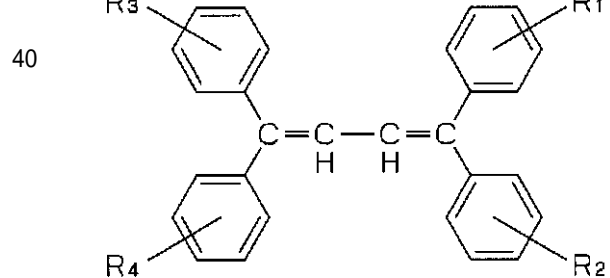
【0040】

【化1】

異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、又は、低級アルコキシ基を表す）

【0044】

【化3】



【0045】（式中R1、R2、R3、R4は同一でも異なってもよく、水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、またはジベンジルアミノ基を表す）

電子輸送層としてはTangらがトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用いて以来、幅広く検討されている金属錯体系はもちろん、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体その他の材料も幅広く用いることが出来る。

【0046】次に、透明電子注入層として、MgAg共蒸着層を膜厚約10(nm)に形成した。MgとAgの蒸着速度比は10:1となるように設定した。

【0047】次に、透明陰極としてITO層を膜厚約100(nm)に形成した。ITOの成膜は基板温度室温で、通常のマグネトロンスパッタ装置を用いて定法で行った。

【0048】最後に、測定用のバックアップ金属陰極として、透明陰極(ITO)上に、Al蒸着膜を膜厚約100(nm)に形成した。このAl膜はマスク蒸着により、発光部分は開口部となっており、上部電極(透明陰極)から取り出された光の測定には影響を与えないように形成した。

【0049】このようにして作成した発光素子は、蒸着槽内を乾燥室素でリークした後、乾燥室素雰囲気下で、コーニング7059ガラス製の蓋を接着剤(アネルパ株式会社製、商品名スーパーバックシール953-7000)で貼り付けてサンプルとした。

【0050】このようにして得た発光素子サンプルは、次のようにして評価を行った。

【0051】初期の評価は素子の蒸着後ガラス蓋を接着*

してから12時間後に常温常湿の通常の実験室環境で行い、発光効率(cd/A)、1000(cd/m²)発光時の駆動電圧を評価した。また初期輝度が1000(cd/m²)となる電流値で、常温常湿の通常の実験室環境で直流定電流駆動で連続発光試験を行った。この試験から、輝度が半減(500cd/m²)に達した時間を寿命として評価した。

【0052】DC駆動電源は直流定電流電源(アドバンテスト株式会社製、商品名マルチチャンネルカレントボルトテージコントローラーTR6163)を用い、電圧電流特性を測定するとともに、輝度は輝度計(東京光学機械株式会社製、商品名トプコンルミネセンスメーターBM-8)によって測定した。輝度ムラ、黒点(非発光部)等の発光画像品質は、50倍の光学顕微鏡により観察した。

【0053】また、基板に対して45度の角度から白色光源を照射し、基板面での照度を100ルクスとした場合の、発光素子の表面輝度100(cd/m²)の場合のコントラストを測定した。コントラストは発光素子の表面輝度を100(cd/m²)に設定した状態で、発光を切り切りした場合の、輝度計で素子正面から測定した輝度実測値の比で表した。

【0054】これらの評価結果を(表1)に示す。

【0055】

【表1】

番号	内容	発光効率 (cd/A)	駆動電圧 (V)	輝度半減 寿命(hr)	コントラスト	その他 (輝度ムラなど)
実施例1	ITO/CNT/TPT+PS(80)/Alq3(40)/MgAg(10)/ITO	6.2	8.0	3500	>100	良好
実施例2	ITO/GNT/TPT+PS(80)/Alq3(40)/MgAg(10)/ITO	5.6	7.9	3700	>100	良好
実施例3	ITO/カーボンブラック/TPT+PS(80)/Alq3(40)/MgAg(10)/ITO	5.4	8.1	3100	>100	良好
実施例4	ITO/Al/導電層/TPT+PS(80)/Alq3(40)/C60(5)/ITO/偏向板	8.7	5.9	3400	>100	良好
実施例5	ITO/Al/導電層/TPT+PS(80)/Alq3(40)/C70(5)/ITO/偏向板	6.4	5.1	3300	>100	良好
実施例6	ITO/Al/導電層/TPT+PS(80)/Alq3(40)/Bohen+Li(20)/ITO/偏向板	9.4	5.0	3100	>100	良好
実施例7	ITO/Al/導電層/TPT+PS(80)/Alq3(40)/BCP+Li(20)/ITO/偏向板	10.4	5.1	3000	>100	良好
実施例8	ITO/Al/導電層/TPT+PS(80)/Alq3(40)/m-MDATA+Li(20)/ITO/偏向板	10.2	5.0	3200	>100	良好
実施例12	ITO/MgAg(10)/Alq3(40)/TPT+PS(80)/ITO/偏向板	6.0	5.3	3100	>100	良好
比較例1	ITO/TPT+PS(80)/Alq3(40)/MgAg(10)/ITO	3.9	9.0	1500	90	良好
比較例2	ITO/TPT+PS(80)/Alq3(40)/MgAg(10)/ITO/偏向板	1.9	10.9	700	>100	良好
比較例3	ITO/Al/導電層/TPT+PS(80)/Alq3(40)/MgAg(10)/ITO/偏向板	3.0	10.8	1500	>100	良好

【0056】本実施例によれば、高い発光効率を有し、低い駆動電圧で、且つコントラストにも優れた自発光で視認性に優れた発光が得られ、連続発光試験においても輝度低下が小さく、黒点や輝度ムラなどの不具合も無く、極めて長期間にわたって安定して使用できる発光素子を実現できた。

【0057】特に本発光素子においては、従来の有機EL素子と異なり、素子表面にコントラスト向上のための偏向板等の貼り付けが不要であるため、コスト的にも高温信頼性的も大きなメリットがある。

【0058】また、本素子の無反射正孔注入層に用いたCNT層は、単体の測定を行ったところ、可視光反射率が1%以下であった。また、本CNT層と本素子で用いたブレンド型正孔輸送層を積層した構成で、正孔注入性能を調べたところ、少なくとも5Vの電位差で1mA/cm²以上の正孔注入が観測された。

【0059】(実施例2)実施例1の無反射正孔注入層として、CNT層の代わりにGNT層を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成した。

50 【0060】このようにして、陽極(ITO)上に、無

反射正孔注入層としてGNT層を形成した以外は実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0061】その結果を(表1)に示す。

【0062】また、本素子の無反射正孔注入層に用いたGNT層は、単体の測定を行ったところ、可視光反射率が1%以下であった。また、本GNT層と本素子で用いたブレンド型正孔輸送層を積層した構成で、正孔注入性能を調べたところ、少なくとも5Vの電位差で1mA/cm²以上の正孔注入が観測された。

【0063】(実施例3)実施例1の無反射正孔注入層として、CNT層の代わりにカーボンブラック層を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成した。なお、CNT、GNT、カーボンブラックは、通常に入手可能な各種の材料を幅広く用いることができる。

【0064】このようにして、陽極(ITO)上に、無反射正孔注入層としてカーボンブラック層を形成した以外は実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0065】その結果を(表1)に示す。

【0066】また、本素子の無反射正孔注入層に用いたカーボンブラック層は、単体の測定を行ったところ、可視光反射率が1%以下であった。また、本カーボンブラック層と本素子で用いたブレンド型正孔輸送層を積層した構成で、正孔注入性能を調べたところ、少なくとも5Vの電位差で1mA/cm²以上の正孔注入が観測された。

【0067】(実施例4)実施例1の無反射正孔注入層の形成を行わずに、陽極(ITO)の酸素プラズマ処理後に、直ちに陽極(ITO)上に光反射層としてAl蒸着膜を膜厚約100(nm)に形成し、さらに透明陽極として市販の導電性高分子層を塗布形成した後、ブレンド型正孔輸送層の形成を行った。また透明電子注入層として形成したMgAg層の代わりに、バックミンスターフラレンC60(サイエンスラボラトリー株式会社)蒸着膜を膜厚5(nm)に形成した。また素子表面には素子内に外部から入射した外光が、Al光反射層で反射し再び外部に取り出されるのを防ぐため、市販の偏向板と1/4波長板を貼り付けた。

【0068】その他の素子構成、条件等は全て実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0069】その結果を(表1)に示す。

【0070】(実施例5)実施例1の無反射正孔注入層の形成を行わずに、陽極(ITO)の酸素プラズマ処理後に、直ちに陽極(ITO)上に光反射層としてAl蒸着膜を膜厚約100(nm)に形成し、さらに透明陽極として市販の導電性高分子層を塗布形成した後、ブレンド型正孔輸送層の形成を行った。また透明電子注入層と

して形成したMgAg層の代わりに、バックミンスターフラレンC70(サイエンスラボラトリー株式会社)蒸着膜を膜厚5(nm)に形成した。また素子表面には素子内に外部から入射した外光が、Al光反射層で反射し再び外部に取り出されるのを防ぐため、市販の偏向板と1/4波長板を貼り付けた。

【0071】その他の素子構成、条件等は全て実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

10 【0072】その結果を(表1)に示す。

【0073】(実施例6)実施例1の無反射正孔注入層の形成を行わずに、陽極(ITO)の酸素プラズマ処理後に、直ちに陽極(ITO)上に光反射層としてAl蒸着膜を膜厚約100(nm)に形成し、さらに透明陽極として市販の導電性高分子層を塗布形成した後、ブレンド型正孔輸送層の形成を行った。また透明電子注入層として形成したMgAg層の代わりに、アルカリ金属/ルイス塩基共蒸着層を膜厚20(nm)に形成した。アルカリ金属は金属Li、ルイス塩基はBPhen(アルドリッチ株式会社製ビスフェニルフェナントロリン)を用い、モル比で1対1となるように共蒸着を行った。また素子表面には素子内に外部から入射した外光が、Al光反射層で反射し再び外部に取り出されるのを防ぐため、市販の偏向板と1/4波長板を貼り付けた。

20 【0074】その他の素子構成、条件等は全て実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0075】その結果を(表1)に示す。

【0076】(実施例7)実施例1の無反射正孔注入層の形成を行わずに、陽極(ITO)の酸素プラズマ処理後に、直ちに陽極(ITO)上に光反射層としてAl蒸着膜を膜厚約100(nm)に形成し、さらに透明陽極として市販の導電性高分子層を塗布形成した後、ブレンド型正孔輸送層の形成を行った。また透明電子注入層として形成したMgAg層の代わりに、アルカリ金属/ルイス塩基共蒸着層を膜厚20(nm)に形成した。アルカリ金属は金属Li、ルイス塩基はBCP(アルドリッチ株式会社製バソクプロイン、ビスフェニルジメチルフェナントロリン)を用い、モル比で1対1となるように共蒸着を行った。また素子表面には素子内に外部から入射した外光が、Al光反射層で反射し再び外部に取り出されるのを防ぐため、市販の偏向板と1/4波長板を貼り付けた。

40 【0077】その他の素子構成、条件等は全て実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0078】その結果を(表1)に示す。

【0079】(実施例8)実施例1の無反射正孔注入層の形成を行わずに、陽極(ITO)の酸素プラズマ処理後に、直ちに陽極(ITO)上に光反射層としてAl蒸

着膜を膜厚約100(nm)に形成し、さらに透明陽極として市販の導電性高分子層を塗布形成した後、ブレンド型正孔輸送層の形成を行った。また透明電子注入層として形成したMgAg層の代わりに、アルカリ金属/ルイス塩基共蒸着層を膜厚20(nm)に形成した。アルカリ金属は金属Li、ルイス塩基はm-MDATA(バンドー化学株式会社製スターバーストアミン、トリス[p-(m-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]アミン)を用い、モル比で1対1となるように共蒸着を行った。

【0080】その他の素子構成、条件等は全て実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。また素子表面には素子内に外部から入射した外光が、Al光反射層で反射し再び外部に取り出されるのを防ぐため、市販の偏向板と1/4波長板を貼り付けた。

【0081】その結果を(表1)に示す。

【0082】(比較例1)実施例1において、無反射正孔注入層の形成を行わない以外は全て実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のよう

【0083】その結果を(表1)に示す。

【0084】(比較例2)実施例1において、無反射正孔注入層の形成を行わない以外は実施例1と同様にして発光素子サンプルを作成し、また素子表面には素子内に外部から入射した外光が、Al光反射層で反射し再び外部に取り出されるのを防ぐため、市販の偏向板と1/4波長板を貼り付けた以外は、実施例1に記載のように評価を行った。

【0085】その結果を(表1)に示す。

【0086】(比較例3)実施例4において、透明電子注入層としてC₆₀の代わりに、実施例1と同様にMgAg層を用いた以外は実施例4と同様にして発光素子サンプルを作成し、実施例1に記載のように評価を行った。

【0087】その結果を(表1)に示す。

【0088】(表1)において各実施例および比較例の素子構成は略号によって略記されており、TPTは、N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、PSは、4-N,N'-ジフェニルアミノ-フェニルスチルベン、Alq3は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、Alは、アルミニウム、Liは、リチウム、BPhenは、ビスフェニルフェナントロリン、BCPは、バクプロイン(ビスフェニルジメチルフェナントロリン)、m-MDATAは、トリス[p-(m-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]アミンを表し、左から積層構成を表す記号として/で区切って陽極側から順に記載した。()内の数字は膜厚をnmで示し、+はドーピング混合など両成分の共存膜を示す。

【0089】(実施例9)実施例1から8に開示した発

光素子をマトリクス状に配置した表示装置を作成した。アクティブマトリクス駆動素子部分を形成し、各画素毎に配置されたアクティブマトリクス駆動素子と電気的に接続されるように、実施例1から7に開示した発光素子を形成し、発光部に対応した開口部を有する上部Al陰極は表示装置全体で共通とした。

【0090】このようにして作成された表示装置は、発光素子として実施例1から7のいずれに開示したものをを用いた場合にも、高輝度で高効率、低消費電力で動画の応答性やコントラストにも優れ、極めて視認性にも優れた表示を実現できた。また連続動作試験においても極めて長時間にわたって輝度低下等の変化は認められなかった。

【0091】(実施例10)実施例9に開示した表示装置において、各画素毎に配置されたアクティブマトリクス駆動陽極と薄膜トランジスタを介して接続されている電源供給ラインを下記のように設計した以外は、実施例9と同様に表示装置を作成した。上記電源供給ラインはその太さを、各画素内におけるこの電源供給ラインの占める面積が20%以上となる太さ以上に設計した。20%以下とするとクロストークの発生が問題となる可能性が高く、その場合、配線を厚くして対応することになる。しかし、配線を厚くすると製品の不良発生率が多くなると考えられる。

【0092】このようにして作成された表示装置は、発光素子として実施例1から8のいずれに開示したものをを用いた場合にも、高輝度で高効率、低消費電力で動画の応答性やコントラストにも優れ、極めて視認性にも優れた表示を実現できた。また高精細高解像度で且つ多階調の表示装置とした場合にも、クロストーク等の不具合の無い良好な表示品位を実現できた。また連続動作試験においても極めて長時間にわたって輝度低下等の変化は認められなかった。

【0093】(実施例11)実施例9に開示した表示装置において、各画素毎に配置されたアクティブマトリクス駆動陽極と薄膜トランジスタを介して接続されている電源供給ラインを下記のように設計した以外は、実施例9と同様に表示装置を作成した。上記電源供給ラインはその単位長さ当たりの抵抗値が、表示装置の電源給電点から離れるほどに大きくなるように分布を持たせた設計とした。より具体的には、表示装置の右上から電源供給する設計とし、縦方向には配線の太さが、上に行くほど太く、横方向には配線の太さが右に行くほど太い設計とした。

【0094】このようにして作成された表示装置は、発光素子として実施例1から8のいずれに開示したものをを用いた場合にも、高輝度で高効率、低消費電力で動画の応答性やコントラストにも優れ、極めて視認性にも優れた表示を実現できた。また高精細高解像度で且つ多階調の表示装置とした場合にも、クロストーク等の不具合の

全くない極めて良好な表示品位を実現できた。また実施例10と比較すると、平均的に電源供給ラインが占める面積を減らすことが可能となった。また連続動作試験においても極めて長時間にわたって輝度低下等の変化は認められなかった。

【0095】(実施例12)透明基板上に陰極を形成した基板として、市販のITO付きガラス基板(三容真空株式会社製、サイズ100×100mm×t=0.7mm、シート抵抗約14 Ω /sq)を用い、陽極との重なりにより発光面積が1.4×1.4mmとなるようにフォトリソグラフィによりパターン化した。フォトリソ後の基板処理は市販のレジスト剥離液(ジメチルスルホキシドとN-メチル-2-ピロリドンとの混合溶液)に浸漬して剥離を行った後、アセトンでリンスし、さらに発煙硝酸中に1分間浸漬して完全にレジストを除去した。ITO表面の洗浄は、基板の裏面表面の両面を十分にを行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの0.238%水溶液を十分に供給しながら、ナイロンブラシによる機械的な擦り洗浄を行った。その後、純水で十分にすすぎ、スピン乾燥を行った。その後、市販のプラズマリアクター(ヤマト科学株式会社製、PR41型)中で、酸素流量20sccm、圧力0.2Torr、高周波出力300Wの条件で1分間の酸素プラズマ処理を行った後、真空槽内に配置した。真空蒸着装置は市販の高真空蒸着装置(日本真空技術株式会社製、EBV-6DA型)を改造した装置を用いた。主たる排気装置は排気速度1500リットル/分のターボ分子ポンプ(大阪真空株式会社製、TC1500)であり、到達真空度は約 1×10^{-6} Torr以下であり、全ての蒸着は2~3× 10^{-6} Torrの範囲で行った。また全ての蒸着はタングステン製の抵抗加熱式蒸着ポートに直流電源(菊水電子株式会社製、PAK10-70A)を接続して行った。

【0096】このようにして真空層中に配置したITO膜付基板のITO上に、電子注入層として、MgAg共蒸着層を膜厚約10(nm)に形成した。MgとAgの蒸着速度比は10:1となるように設定した。

【0097】次に、電子輸送性発光層として、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃、同仁化学株式会社製)を0.3nm/sの蒸着速度で膜厚約400nmに形成した。

【0098】さらに、正孔輸送層として下記の耐プラズマ耐性に優れたブレンド型正孔輸送層を設けた。N,N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPT、保土ヶ谷化学株式会社製)を蒸着速度0.3(nm/s)で、4-N,N'-ジフェニルアミノ-2-フェニルスチルベン(PS)を蒸着速度0.01(nm/s)で共蒸着し、膜厚約80(nm)のブレンド型正孔輸送層を形成した。

【0099】次に、透明陽極としてITO層を膜厚約100(nm)に形成した。ITOの成膜は基板温度室温で、通常のマグネトロンスパッタ装置を用いて定法で行った。

【0100】最後に、測定用のバックアップ金属陰極として、透明陽極(ITO)上に、Al蒸着膜を膜厚約100(nm)に形成した。このAl膜はマスク蒸着により、発光部分は開口部となっており、上部電極(透明陰極)から取り出された光の測定には影響を与えないように形成した。

【0101】このようにして作成した発光素子は、蒸着槽内を乾燥窒素でリークした後、乾燥窒素雰囲気下で、コーニング7059ガラス製の蓋を接着剤(アネルバ株式会社製、商品名スーパーバックシール953-7000)で貼り付けてサンプルとした。

【0102】このようにして得た発光素子サンプルは、実施例1と同様に実施例1に記載のように評価を行った。

【0103】本実施例によれば、高い発光効率を有し、低い駆動電圧で、且つコントラストにも優れた自発光で視認性に優れた発光が得られ、連続発光試験においても輝度低下が小さく、黒点や輝度ムラなどの不具合もなく、極めて長期間にわたって安定して使用できる発光素子を実現できた。

【0104】

【発明の効果】本発明に係る発光素子では、陽極と発光機能層の間に、光吸収性かつ正孔注入性を有するバッファ層を設けることにより、高い発光効率を有し、ムラや黒点などの欠陥もなく、低い駆動電圧で自発光で視認性に優れた発光が得られ、外部に偏向板等を用いることなく高コントラストが得られ、連続発光試験においても輝度低下が小さく、少ない消費電力で、極めて長期間にわたって安定して使用できる発光素子を実現できる。

【0105】また、本発明に係る発光素子では、発光機能層と陰極との間に、透明性、電子注入性、かつ、劣化防護性を有するバッファ層を設けることにより、高い発光効率を有し、ムラや黒点などの欠陥もなく、低い駆動電圧で自発光で視認性に優れた発光が得られ、連続発光試験においても輝度低下が小さく、少ない消費電力で、極めて長期間にわたって安定して使用できる発光素子を実現できる。

【0106】また、本発明に係る表示装置では、電源供給ラインの占める面積が発光素子の占める面積に対して20%以上にする事により、クロストーク等の不具合の全くない極めて良好な表示品位を実現できるものである。また連続動作試験においても極めて長時間にわたって輝度低下等の変化は認められない優れた安定性を実現できる。

【0107】また、本発明に係る表示装置では、電源供給ラインの単位長さ当たりの抵抗値が、電源供給ライン

の長さ方向の領域に応じて異ならせることにより、クロストーク等の不具合の全くない極めて良好な表示品位を実現できるものである。また連続動作試験においても極めて長時間にわたって輝度低下等の変化は認められない優れた安定性を実現できる。

【0108】さらに、電源電圧に近い部分における電源供給ラインの単位長さ当たりの抵抗値が小さくすることによっても、クロストーク等の不具合の全くない極めて良好な表示品位を実現できるものである。また連続動作試験においても極めて長時間にわたって輝度低下等の変

*化は認められない優れた安定性を実現できる。

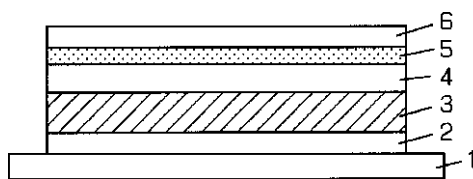
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の表示素子の断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ITO
- 3 カーボンナノチューブ(CNT)
- 4 TPTとPSの混合層
- 5 MgAg
- 6 ITO

【図1】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 脇田 尚英
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
- (72)発明者 上村 強
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

- Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB11 AB17 BA06
CA01 CA05 CB01 CB03 CC00
DA01 DB03 EB00
5C094 AA04 AA09 AA24 AA31 AA48
AA53 AA55 BA27 CA19 DA13
DB01 DB04 EA04 EA05 ED20
FA02 FB01 FB02 FB12 JA01
JA02 JA03

专利名称(译)	发光装置和显示装置		
公开(公告)号	JP2002313582A	公开(公告)日	2002-10-25
申请号	JP2001117851	申请日	2001-04-17
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业有限公司		
[标]发明人	佐藤 徹哉 松尾 三紀子 杉浦 久則 脇田 尚英 上村 強		
发明人	佐藤 徹哉 松尾 三紀子 杉浦 久則 脇田 尚英 上村 強		
IPC分类号	H01L51/50 G09F9/30 H01L27/32 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	B82Y10/00 H01L51/5088 H01L51/5092		
FI分类号	H05B33/22.C H05B33/22.A G09F9/30.330.Z G09F9/30.365.Z H05B33/14.A B82Y20/00 G09F9/30.330 G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB17 3K007/BA06 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/CB03 3K007/CC00 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 5C094/AA04 5C094/AA09 5C094/AA24 5C094/AA31 5C094/AA48 5C094/AA53 5C094/AA55 5C094/BA27 5C094/CA19 5C094/DA13 5C094/DB01 5C094/DB04 5C094/EA04 5C094/EA05 5C094/ED20 5C094/FA02 5C094/FB01 5C094/FB02 5C094/FB12 5C094/JA01 5C094/JA02 5C094/JA03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC21 3K107/CC32 3K107/CC33 3K107/CC36 3K107/CC45 3K107/DD03 3K107/DD22 3K107/DD27 3K107/DD39 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD81 3K107/DD82 3K107/DD83 3K107/EE03 3K107/EE27 3K107/FF04 3K107/FF06 3K107/FF15		
其他公开文献	JP2002313582A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用普通的元件难以从下部提取光来获得足够的开口率，并且当在上部形成透明阴极时，下部有机发光功能层劣化或不能获得足够的电子注入性能。有一个我无法解决的问题。另外，为了提高对比度，需要将偏转板等分别安装在表面上。此外，在显示装置的情况下，存在由于电源线而引起串扰的问题。解决方案：碳纳米管，石墨纳米管，炭黑等用于具有光吸收性能和空穴注入性能的缓冲层。此外，C60，C70，碱金属+路易斯碱等用于具有透明性，电子注入性和劣化保护性的缓冲层。另外，TPT或PS用于具有透明性，空穴注入性质和劣化保护性质的缓冲层。安排一条特定的电源线。

