

(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 - 289355

(P2002 - 289355A)

(43)公開日 平成14年10月4日(2002.10.4)

(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
H 0 1 L 51/00		33/12	A
29/861		33/14	B
H 0 5 B 33/12		H 0 1 L 29/28	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 87133(P2001 - 87133)

(22)出願日 平成13年3月26日(2001.3.26)

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72)発明者 脇本 健夫

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 バイオ

ニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 中村 健二

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号 バイオ

ニア株式会社総合研究所内

(74)代理人 100079119

弁理士 藤村 元彦

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB06 AB18 BA06 CA01

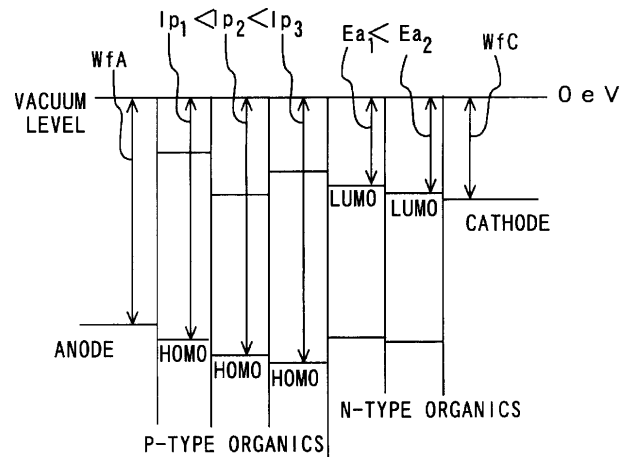
CB01 DA01 DB03 EB00 GA00

(54)【発明の名称】 有機半導体ダイオード及び有機エレクトロルミネセンス素子表示装置

(57)【要約】

【課題】 有機半導体ダイオードを提供する。

【解決手段】 互いに積層された、陽極側の正孔輸送能力を有する有機化合物からなる少なくとも1つの正孔輸送層と、陰極側の電子輸送能力を有する有機化合物からなる少なくとも1つの電子輸送層とからなり、接する正孔輸送層及び電子輸送層間への電圧印加時に非線形電流電圧特性を有する有機半導体ダイオードにおいて、最も陽極側の正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが最も陰極側の電子輸送層の電子親和力より大である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに積層された、陽極側の正孔輸送能力を有する有機化合物からなる少なくとも1つの正孔輸送層と、陰極側の電子輸送能力を有する有機化合物からなる少なくとも1つの電子輸送層とからなり、接する前記正孔輸送層及び電子輸送層間への電圧印加時に非線形電流電圧特性を有する有機半導体ダイオードであって、最も陽極側の前記正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが最も陰極側の前記電子輸送層の電子親和力より大であることを特徴とする有機半導体ダイオード。

【請求項2】 全ての隣接する2つの前記正孔輸送層の陽極側のイオン化ポテンシャルが他方のものより小であることを特徴とする請求項1記載の有機半導体ダイオード。

【請求項3】 全ての隣接する2つの前記電子輸送層の陰極側の電子親和力が他方のものより大であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機半導体ダイオード。

【請求項4】 各々が、陽極及び陰極間に積層された、発光機能を有し少なくとも電子輸送能又は正孔輸送能力を有する有機化合物からなる発光層並びに少なくとも正孔輸送能又は電子輸送能力を有する有機化合物からなるキャリア輸送層からなる有機エレクトロルミネセンス素子の複数を発光部として表示配列された有機エレクトロルミネセンス素子表示装置であって、前記有機エレクトロルミネセンス素子の各々に隣接して配置されかつ直列に接続された有機半導体ダイオードを備え、

前記有機半導体ダイオードの各々は、互いに積層された、陽極側の正孔輸送能力を有する有機化合物からなる薄膜の正孔輸送層と、陰極側の電子輸送能力を有する有機化合物からなる薄膜の電子輸送層とからなり、接する前記正孔輸送層及び電子輸送層間への電圧印加時に非線形電流電圧特性を有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子表示装置。

【請求項5】 前記有機半導体ダイオードの前記正孔輸送層及び電子輸送層の少なくとも一方は、前記発光層及びキャリア輸送層の少なくとも一方の有機化合物と同一であることを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネセンス素子表示装置。

【請求項6】 前記有機半導体ダイオード及び前記有機エレクトロルミネセンス素子は、互いに積層されていることを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネセンス素子表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、異なる電気特性を有する有機化合物薄膜の接合に供給された電子及び正孔の移動によって非線形電圧電流特性を発現させた2端子素子すなわち有機半導体ダイオードに関する。

【0002】

【従来の技術】電流の注入によって発光する有機化合物のエレクトロルミネセンス（以下、ELともいう）を利用して、かかる有機化合物を層状に薄膜形成した発光層を備えた有機EL素子（以下、有機EL素子ともいう）が知られている。低消費電力及び高表示品質並びに薄型化が可能なディスプレイとして、かかる有機EL素子の複数をマトリクス状に配列して構成される有機EL素子表示装置が注目されている。図1に示すように、各々の有機EL素子200は、陽極の透明電極201が形成されたガラス板などの透明基板1上に、電子輸送層、発光層、正孔輸送層などからなる少なくとも1層の有機材料層202、及び陰極の金属電極203が積層されたものである。透明電極201の陽極にプラス、金属電極203の陰極にマイナスの電圧を加え、すなわち、透明電極及び金属電極間に直流を印加することにより、有機材料層202の中の発光層が発光する。

【0003】有機EL素子は、容量性の発光素子であると考えられ、直流の発光駆動電圧が電極間に印加されると、電荷が容量成分に蓄積され、続いて当該素子の発光閾値電圧を越えると、有機材料層に電流が流れはじめ、この電流に略比例した強度で発光する。有機EL素子表示装置は、交差している行と列のライン交点において配置、いわゆるマトリクス状に配置された複数の発光画素すなわち有機EL素子からなる画像表示配列を有している発光装置である。この有機EL素子表示装置の駆動方法の一例には、単純マトリクス駆動方式と呼ばれるものがある。単純マトリクス駆動方式の表示装置は、複数の陽極ラインと陰極ラインとをマトリクス（格子）状に配置し、このマトリクス状に配置した陽極ラインと陰極ラインの各交点位置毎に有機EL素子を接続し、この陽極ラインと陰極ラインのいずれか一方を一定の時間間隔で順次選択して走査すると共に、この走査に同期して他方の線を駆動源で駆動することにより、任意の交点位置の有機EL素子を発光させるようにしたものである。この方式ではアクセス時間だけ各有機EL素子が点灯するので大型画面にするには、大電流及び高電圧が必要となる。

【0004】有機EL素子表示装置の大型画面化には、単純マトリクス駆動方式の他に、アクティブマトリクス駆動方式のものが考えられる。これは、各交点位置毎に薄膜トランジスタ（TFT:Thin Film Transistor）を用いてスイッチングによって画素毎に電流を供給して有機EL素子を発光させるようにしたものである。TFTにはp-Si、a-Siからなる素子が採用され得、また代わりにMOS-FET（Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor）を用い構成することもできる。したがって、アクティブマトリクス駆動方式では膨大なスイッチング回路基板が必要であり、基板上に無機材料の成膜が必要であるので、高温プロセスがその製造に用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】いずれの駆動方式においても、発光素子の瞬時輝度を低くして発光素子の劣化や破壊を防ぐために、非走査の非発光時、素子に逆方向電圧を印加するため、発光素子と直列に接続された整流器を設けること、が提案されている。そこで、本発明の目的は、比較的低温で作製できる有機半導体ダイオードを提供すること、並びに有機半導体ダイオードを共通の基板上に形成した有機EL素子表示装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の有機半導体ダイオードは、互いに積層された、陽極側の正孔輸送能力を有する有機化合物からなる少なくとも1つの正孔輸送層と、陰極側の電子輸送能力を有する有機化合物からなる少なくとも1つの電子輸送層とからなり、接する前記正孔輸送層及び電子輸送層間への電圧印加時に非線形電流電圧特性を有する有機半導体ダイオードであって、最も陽極側の前記正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが最も陰極側の前記電子輸送層の電子親和力より大であること
20 を特徴とする。かかる有機半導体ダイオードにおいては、全ての隣接する2つの前記正孔輸送層の陽極側のイオン化ポテンシャルが他方のものより小であることを特徴とする。かかる有機半導体ダイオードにおいては、全ての隣接する2つの前記電子輸送層の陰極側の電子親和力が他方のものより大であることを特徴とする。本発明の有機エレクトロルミネセンス素子表示装置は、各々が、陽極及び陰極間に積層された、発光機能を有し少なくとも電子輸送能又は正孔輸送能力を有する有機化合物
30 からなる発光層並びに少なくとも正孔輸送能又は電子輸送能力を有する有機化合物からなるキャリア輸送層からなる有機エレクトロルミネセンス素子の複数を発光部として表示配列された有機エレクトロルミネセンス素子表示装置であって、前記有機エレクトロルミネセンス素子の各々に隣接して配置されかつ直列に接続された有機半導体ダイオードを備え、前記有機半導体ダイオードの各々は、互いに積層された、陽極側の正孔輸送能力を有する有機化合物からなる薄膜の正孔輸送層と、陰極側の電子輸送能力を有する有機化合物からなる薄膜の電子輸送層とからなり、接する前記正孔輸送層及び電子輸送層間
40 への電圧印加時に非線形電流電圧特性を有することを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネセンス素子表示装置は、前記有機半導体ダイオードの前記正孔輸送層及び電子輸送層の少なくとも一方は、前記発光層及びキャリア輸送層の少なくとも一方の有機化合物と同一であることを特徴とする。かかる有機エレクトロルミネセンス素子表示装置は、前記有機半導体ダイオード及び前記有機エレクトロルミネセンス素子は、互いに積層されていることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面を参照しつつ説明する。図2は実施形態の有機半導体ダイオードを示す。図に示すように、有機半導体ダイオード11は、ガラスなどの絶縁性の基板1上に形成された陽極2上に、有機化合物からなる正孔輸送層3と有機化合物からなる電子輸送層4とが接触するように形成され、さらに電子輸送層4上に陰極7が成膜されている。陰極7は対向する陽極2と協働して正孔輸送層3及び電子輸送層4の接合に電界を印加する。すなわち、陰極7
10 は電子輸送性の電子輸送層4に電子を注入し、陽極2は正孔輸送性の正孔輸送層3に正孔を注入する。

【0008】また、有機半導体ダイオード11は互いに積層された陽極側の正孔輸送層及び陰極側の電子輸送層とから構成されていればよく、図2とは逆の順序すなわち基板上に陰極、電子輸送層、正孔輸送層、陽極の順で積層されてもよい。正孔輸送層は正孔輸送能力を有する有機化合物からなり、電子輸送層は電子輸送能力を有する有機化合物からなる。陽極側の正孔輸送層のイオン化ポテンシャルが陰極側の電子輸送層の電子親和力より大
20 である。正孔輸送層及び電子輸送層は、それぞれ正孔輸送能及び電子輸送能力を有する有機化合物の薄膜からなる多層構造とすることができる。有機半導体ダイオードは、接する正孔輸送層及び電子輸送層間への電圧印加時に非線形電流電圧特性を有する。陰極は電子輸送層の電子親和力近傍又は小さい仕事関数を有し、陽極は陰極より大なる仕事関数を有する。なお、図3に示すように、電子親和力 E_a は0eVの基準エネルギー準位の真空準位(VACUUM LEVEL)から伝導帯CB下
30 端の最低空分子軌道(LUMO)準位へと測定したエネルギーである。イオン化ポテンシャル I_p は真空準位から価電子帯VB上端の最高被占分子軌道(HOMO)準位へと測定したエネルギーである。金属および金属酸化物材料について、陽極及び陰極の仕事関数 W_fA 、 W_fC は真空準位(0eV)から各フェルミ準位へと測定したエネルギーである。

【0009】本発明の有機半導体ダイオードで使用する陽極材料(ANODE)としては、仕事関数 W_fA がなるべく大きなものがよく、たとえば、4.5eV以上の金、白金、パラジウム、インジウムすず酸化物(以下、ITOという)、イリジウム亜鉛酸化物、酸化亜鉛やこれらの合金、あるいは、酸化錫、セレン、ヨウ化銅、ニッケル、などが好ましい。また、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリアニリンなどの導電性ポリマーも使用することができる。これらは単独で、あるいはITO上にポリアニリンを成膜した
40 ものよう二種以上を積層して用いることもできる。

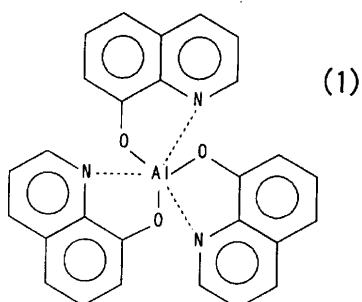
【0010】一方、陰極材料(CATHODE)としては、仕事関数 W_fC が小さな金属及び化合物、たとえば、4.5eV未満の銀、鉛、錫、アルミニウム、カルシウム、インジウム、クロム、リチウムなどのアルカリ金属、マ
50

グネシウムなどのアルカリ土類金属、またはこれらの合金、あるいは、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などが用いられる。

【0011】電子輸送層の電子輸送能力を有する電子輸送材料は、たとえば、下記式(1)~(35)に示される有機化合物から選択される。多層構造とする場合、図4に示すように、電子輸送材料(N-TYPE ORGANICS)はその電子親和力 E_a が正孔輸送層と接合する界面に近いほど小さくなるように選択される($E_{a1} < E_{a2}$)。すなわち、隣り合う2つの電子輸送層の陰極側の電子親和力が陽極側のものより大である。

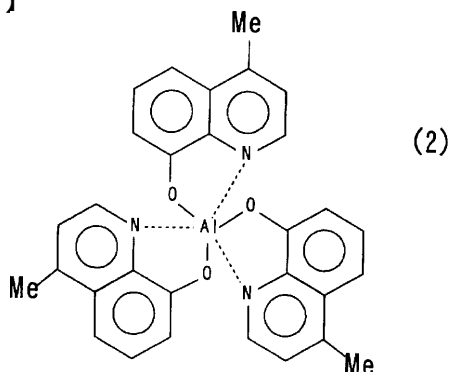
【0012】

【化1】



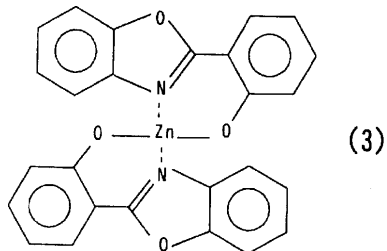
【0013】

【化2】



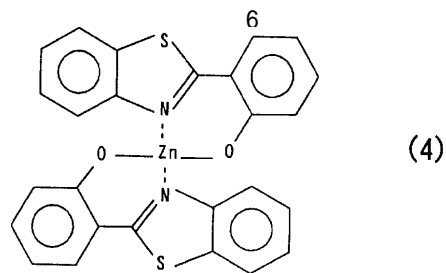
【0014】

【化3】



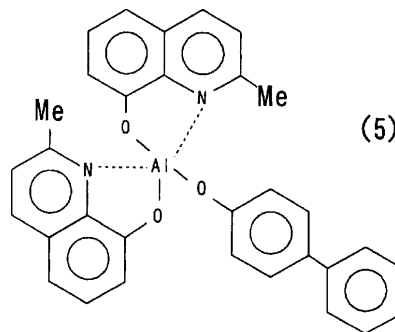
【0015】

【化4】



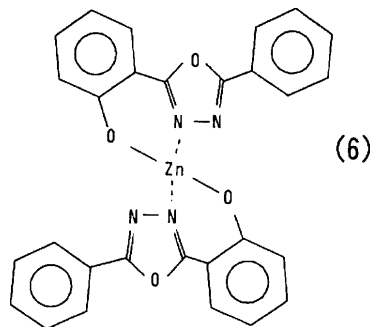
【0016】

【化5】



20 【0017】

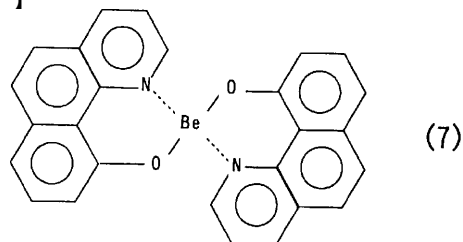
【化6】



30

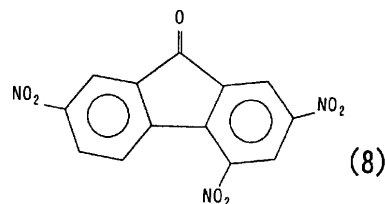
【0018】

【化7】



40 【0019】

【化8】



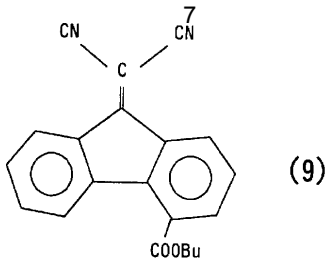
【0020】

【化9】

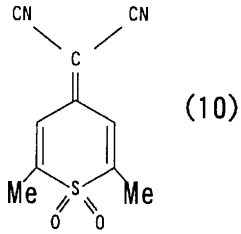
(5)

特開 2002 - 289355

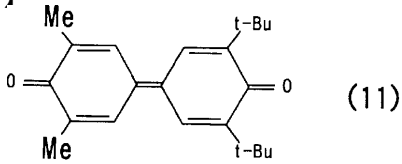
8



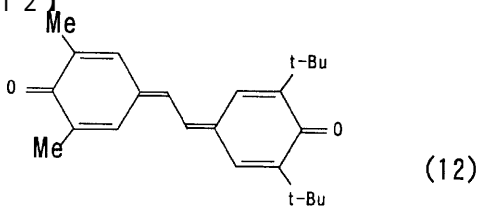
【0021】
【化10】



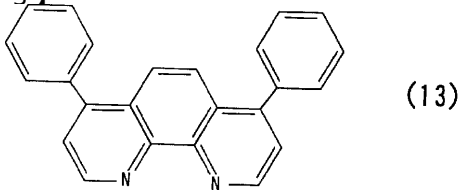
【0022】
【化11】



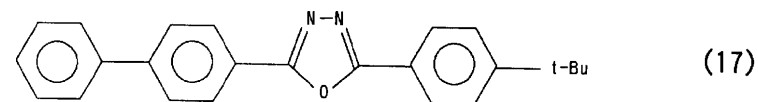
【0023】
【化12】



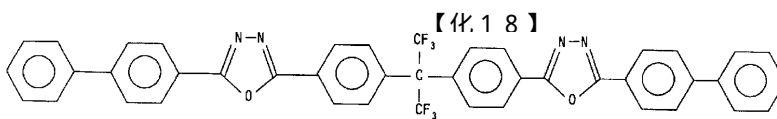
【0024】
【化13】



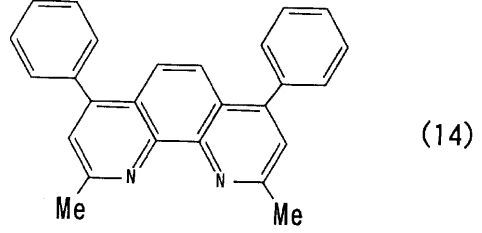
【0029】



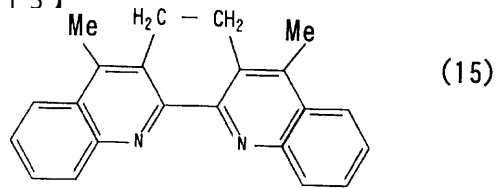
【0030】
【化19】



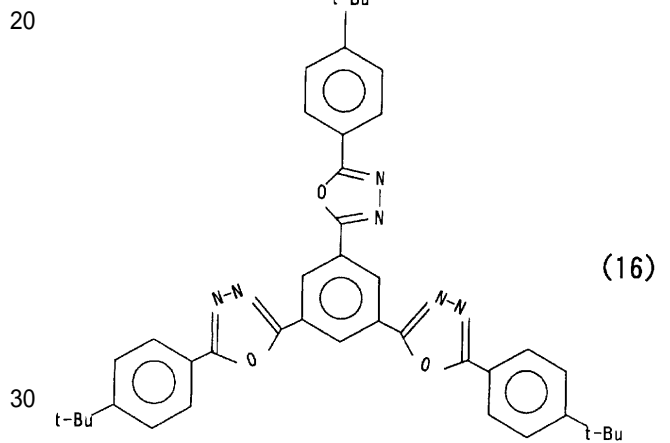
*【0025】
【化14】



10 【0026】
【化15】



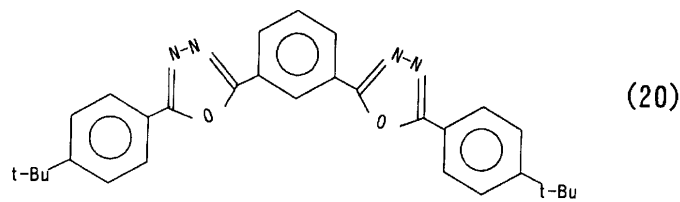
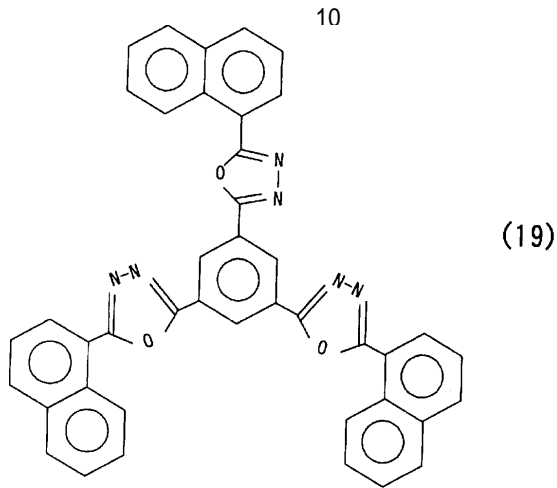
【0027】
【化16】



*【0028】
【化17】

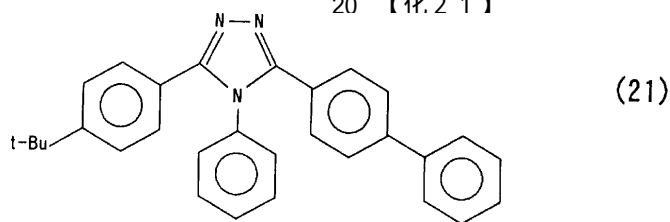
(6)

【0031】
【化20】



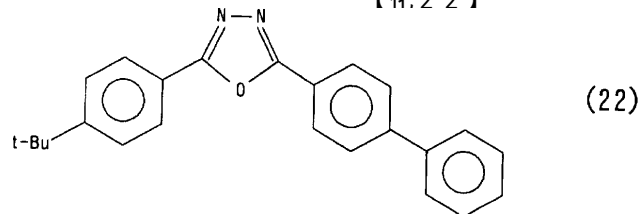
【0032】

20 【化21】



【0033】

【化22】

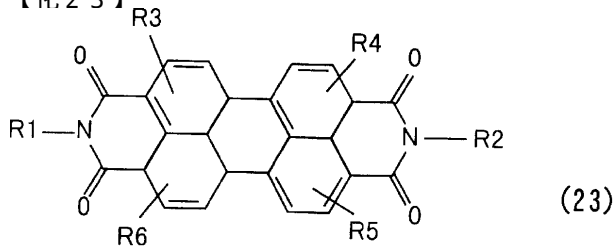


【0034】

【化23】

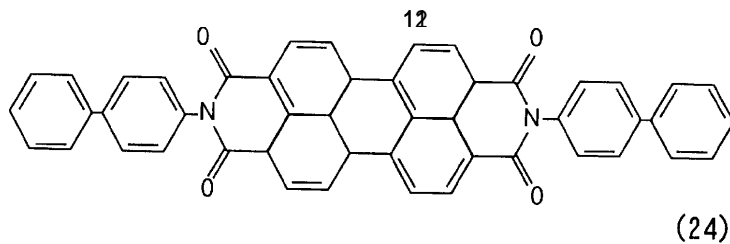
【0035】

【化24】

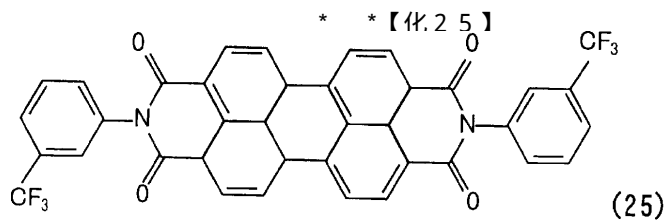


(式中、R1～R6はそれぞれ独立に水素、炭素数1～12のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数6～14のアリール基又はアリールオキシ基、複素環化合物基、シアノ基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、を示す。)

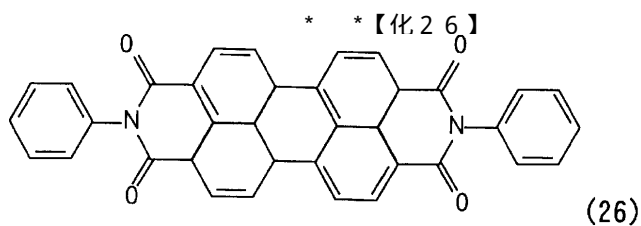
(7)



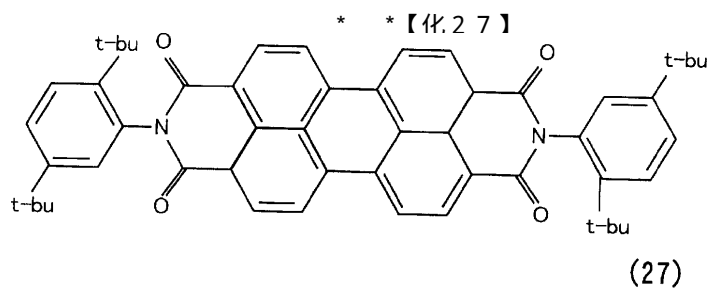
【0036】



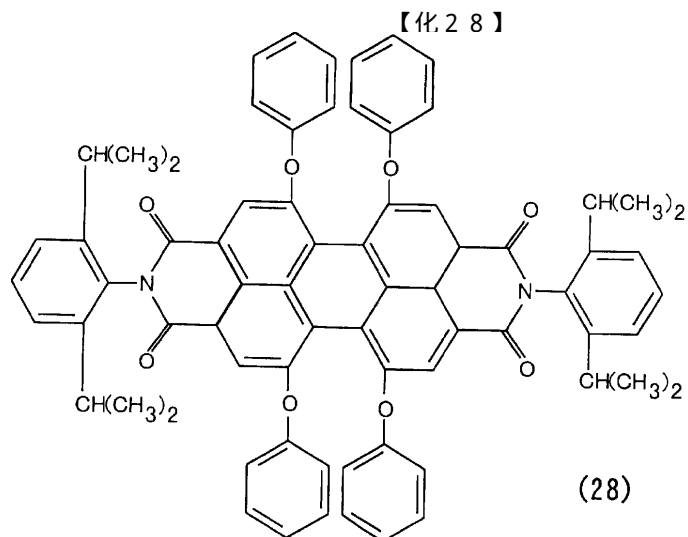
【0037】



【0038】



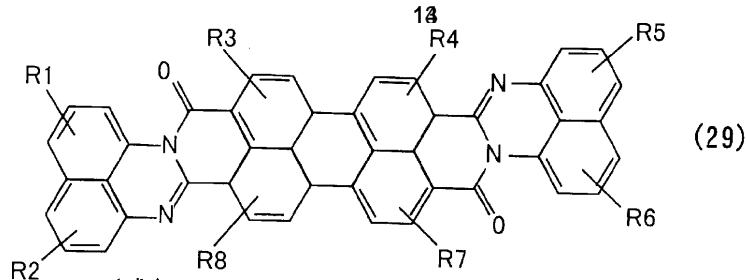
【0039】



【0040】

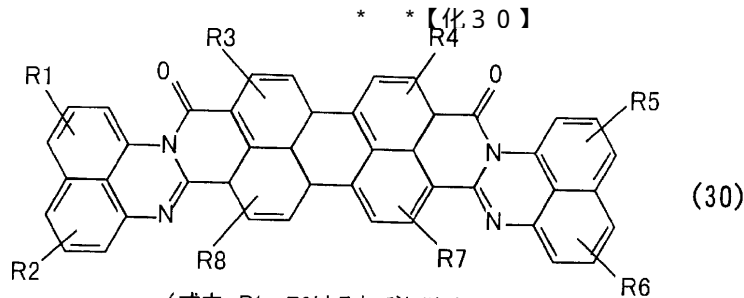
【化.29】

(8)



(式中、R1~R8はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基又はアリールオキシ基、複素環化合物基、シアノ基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、を示す。)

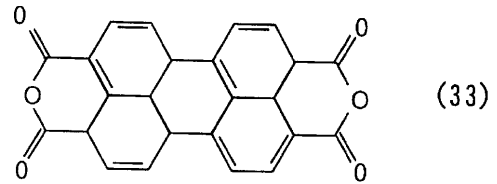
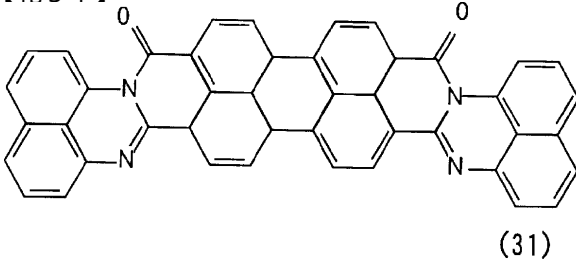
【0041】



(式中、R1~R8はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基又はアリールオキシ基、複素環化合物基、シアノ基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、を示す。)

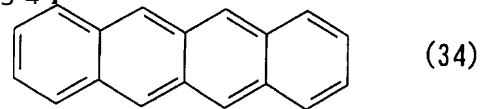
【0042】

【化31】



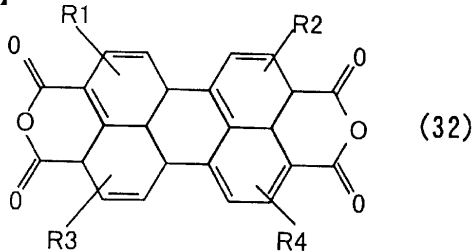
【0045】

20 【化34】



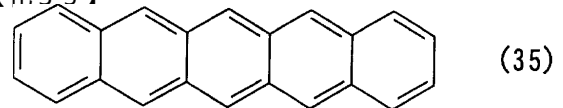
【0043】

【化32】



【0046】

【化35】



30

(式中、R1~R4はそれぞれ独立に水素、炭素数1~12のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数6~14のアリール基又はアリールオキシ基、複素環化合物基、シアノ基、ハロゲン基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、を示す。)

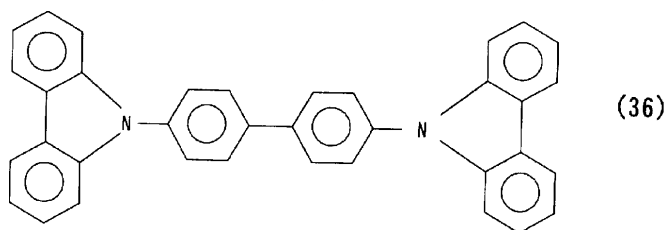
【0044】

【化33】

【0047】また、上記式(23)~(35)に示されるペリレン誘導体などの縮合環化合物は電子輸送層の電子輸送能力を有する電子輸送材料として好ましく用いられる。正孔輸送層の正孔輸送能力を有する正孔輸送材料は、たとえば、下記式(36)~(64)に示される有機化合物から選択される。多層構造とする場合、図4に示すように、正孔輸送材料(P-TYPE ORGANICS)はそのイオン化ポテンシャル I_p が電子輸送層と接合する界面に近いほど大きくなるように選択される($I_{p1} < I_p$)

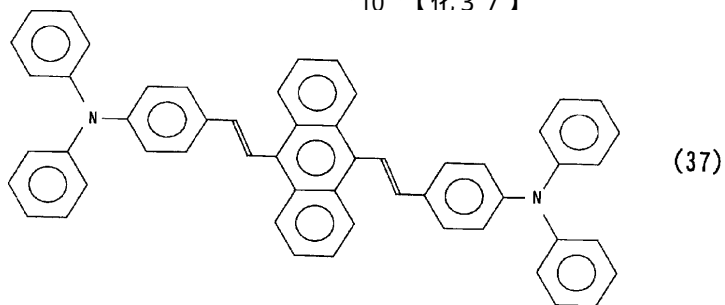
2 < I p 3)。すなわち、隣接する2つの正孔輸送層の陽極側のイオン化ポテンシャルが陰極側のものより小である。

*【0048】
【化36】



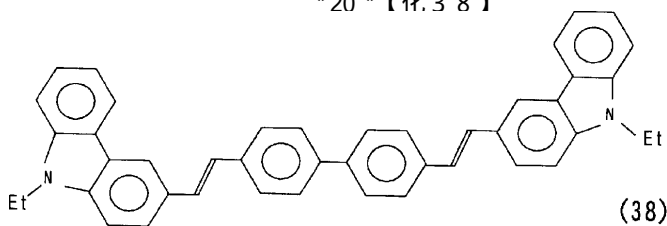
【0049】

10【化37】



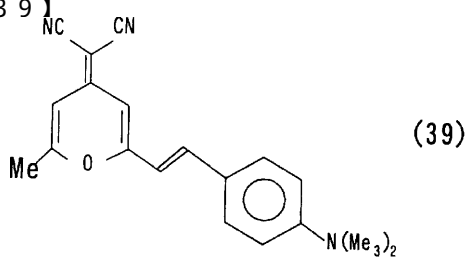
【0050】

20【化38】

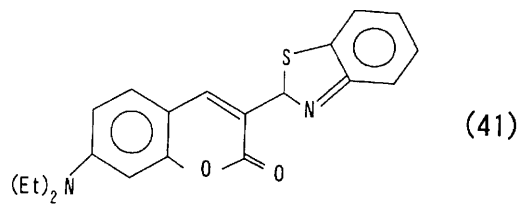


【0051】

【化39】



30

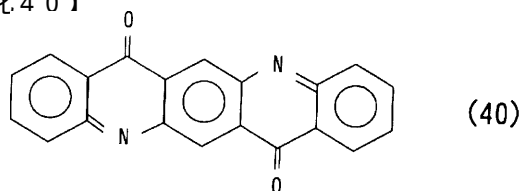


【0054】

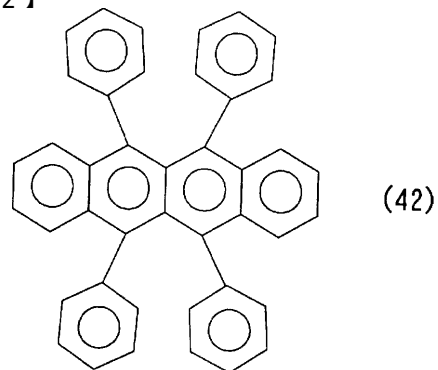
【化42】

【0052】

【化40】



40



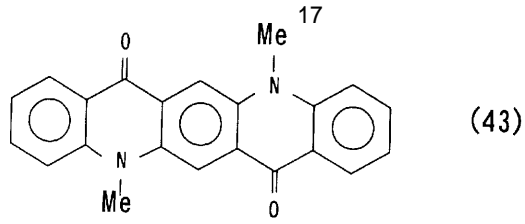
【0053】

【化41】

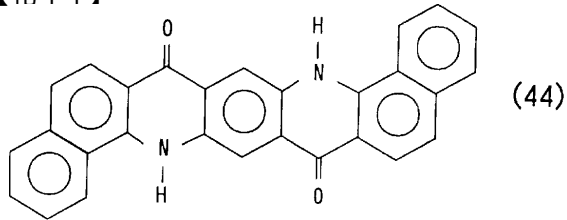
【0055】

【化43】

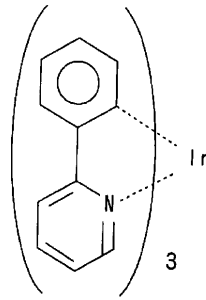
(10)



【0056】
【化44】

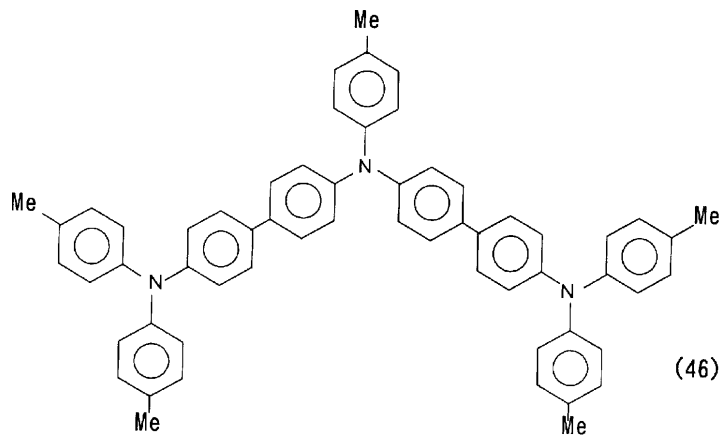


*【0057】
【化45】



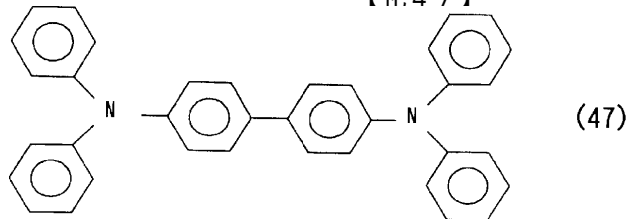
*
10

【0058】
【化46】



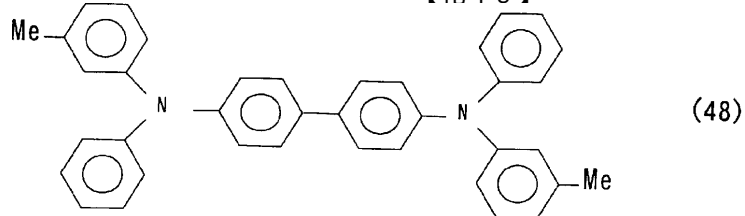
【0059】

* *【化47】



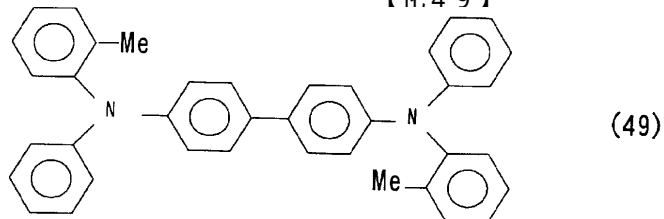
【0060】

【化48】



【0061】

【化49】

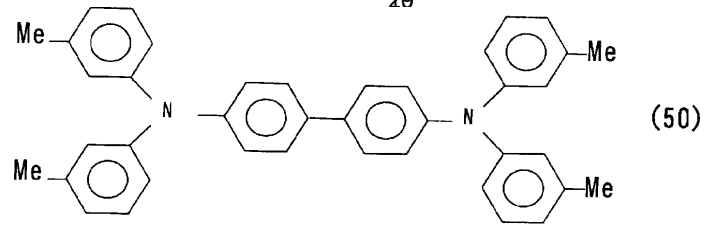


【0062】

【化50】

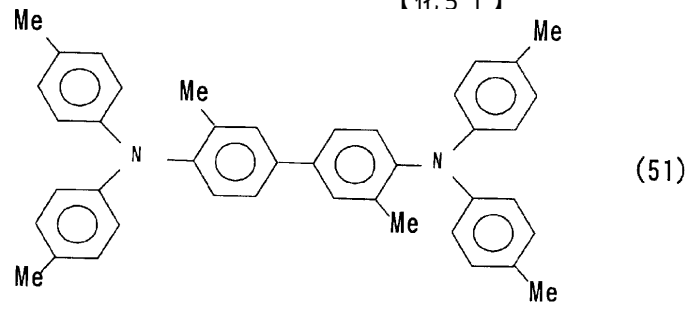
(11)

29



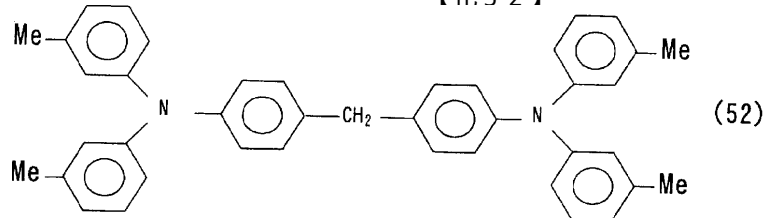
【0063】

* * 【化51】



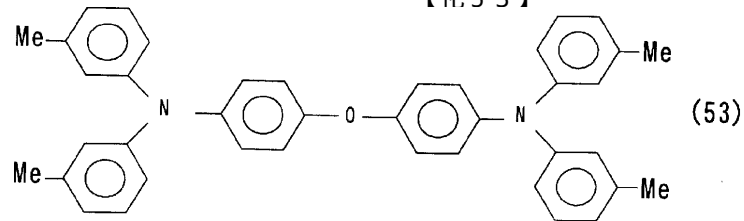
【0064】

* * 【化52】



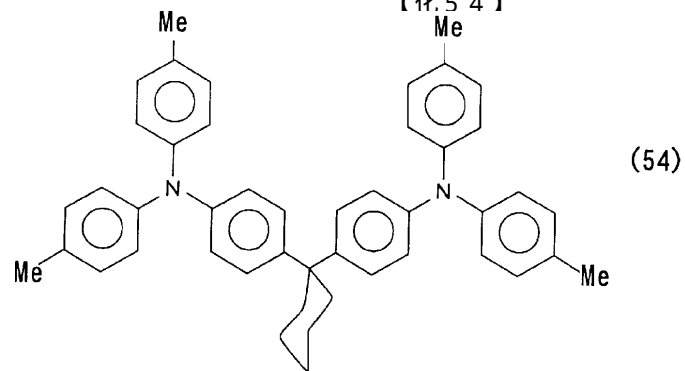
【0065】

* * 【化53】



【0066】

【化54】

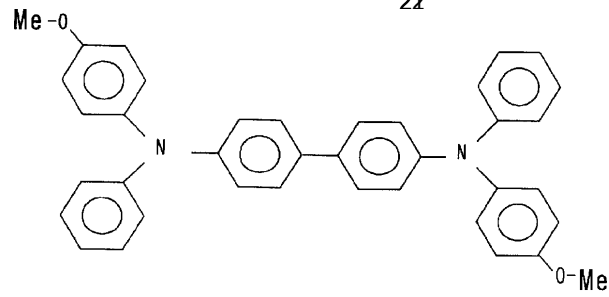


【0067】

【化55】

(12)

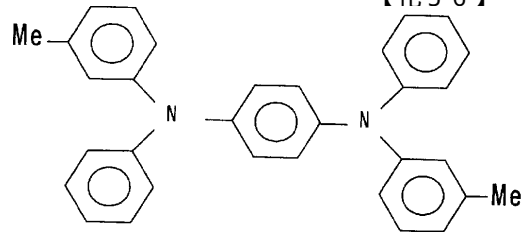
22



(55)

【0068】

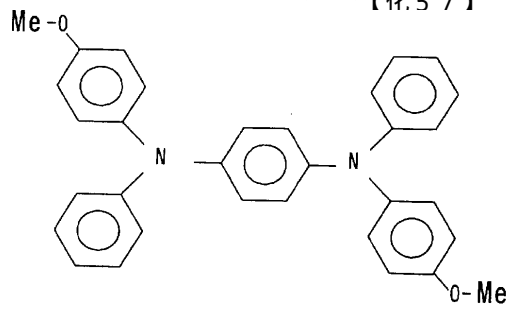
* * 【化56】



(56)

【0069】

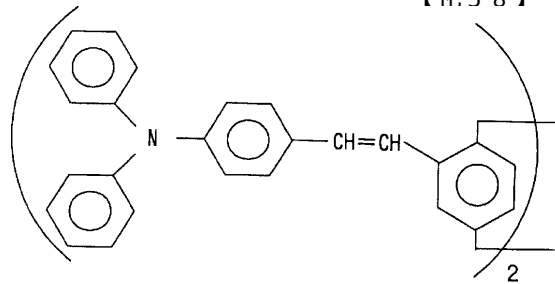
* * 【化57】



(57)

【0070】

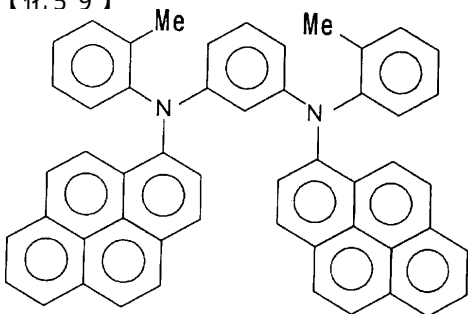
【化58】



(58)

【0071】

【化59】



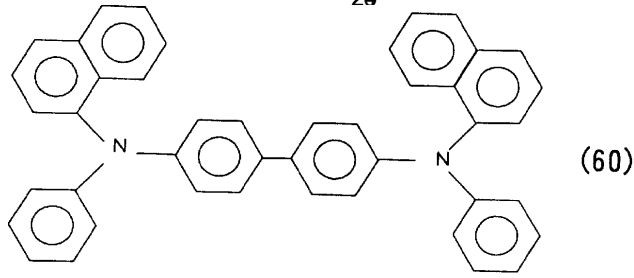
(59)

【0072】

【化60】

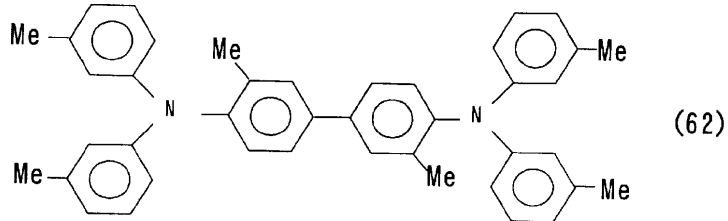
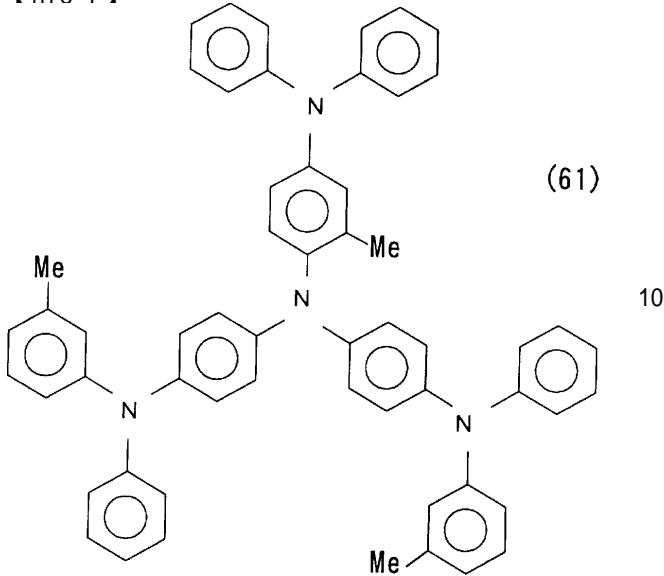
(13)

28

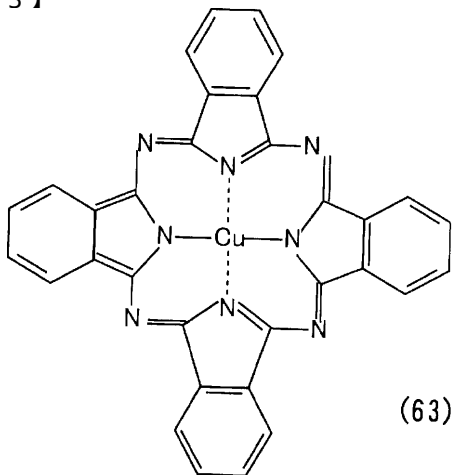


【0073】
【化61】

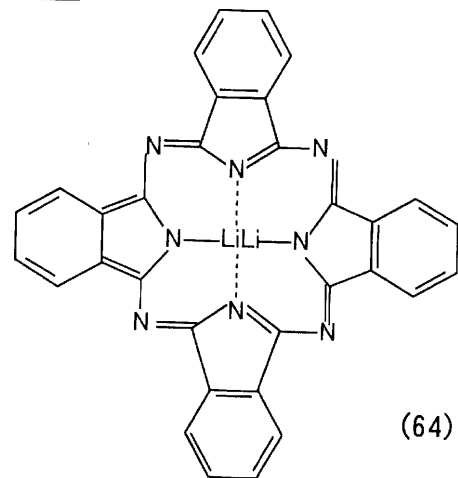
*【0074】
*【化62】



【0075】
【化63】



30



【0076】
【化64】

【0077】なお、上記式(1)~(64)中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、Buはブチル基を示し、t-Buは第3級ブチル基を示す。上記(63)式に正孔輸送能力を有する銅フタロシアニン、いわゆるCuPcを示したが、これはポルフィリン誘導体に

含まれ、ポルフィリン誘導体には以下の物質、ポルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II)、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛(II)、5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキサイド、アルミニウムフタロシアニクロライド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン、クロムフタロシアニンフルオライド、も正孔輸送層として用いられ得る。

【0078】なお、正孔輸送層又は電子輸送層内には、上記式の物質以外のものが含まれてもよく、たとえば蛍光材料又は燐光材料をドーピングすることもできる。また、各層のキャリア密度を高めるための無機あるいは有機材料をドーピングすることもできる。さらに、正孔輸送層又は電子輸送層は、それぞれ有機化合物からなる各輸送能を持つ複数の材料からなる混合層として共蒸着して形成してもよく、更に、その混合層を1層以上設けてもよい。

【0079】上記有機化合物の正孔輸送材料及び電子輸送材料は一種の半導体であり、それぞれp型有機半導体材料及びn型有機半導体材料(以下単に、p型材料とn型材料ともいう)と考えられる。発明者は、これら有機輸送材料の電子親和力、イオン化ポテンシャル、電子エネルギーバンドギャップ、フェルミ準位及び移動度、並びにこれらの有機化合物薄膜の厚みを考慮することにより、有機pn接合を適切に形成することができ、かかる有機pn接合を用いて有機半導体ダイオードが得られることを知見した。

【0080】上記有機化合物の薄膜において、電気特性の異なる有機薄膜の積層、すなわち接合界面の電気特性は、各有機薄膜層のイオン化ポテンシャル、電子エネルギーバンドギャップ、フェルミ準位、キャリア移動度、陽極と陰極の仕事関数などにより、素子自体の特性が決定される。有機pn接合は、エネルギーバンドギャップの違った2種の隣接した有機化合物薄膜を積層することにより構成される。熱平衡時においては、2種の有機化合物材料におけるフェルミ準位は全体として一定である。熱平衡は自由電子、正孔のキャリアが接合面を通して拡散することにより達成され、その結果、接合内に内部電界が形成される。この内部電界により、真空準位の移動及びバンド端の曲がりが生じる。p型材料と有機n型材料の伝導帯の間で生じた内部電界は、n型材料領域からしみ出る電子のp型材料領域への移動を防ぐ電位バリアとして働く。また、価電子帯の間で生じた内部電界は、p型材料領域からの正孔のn型材料への移動を防ぐ別の電位バリアとして働く。

【0081】有機pn接合に順方向にバイアス電圧をかけた場合、電子は陰極よりn型材料に、正孔は陽極よりp型材料に注入される。注入された電子と正孔はpn接合の界面に蓄積される。バイアス電圧が一定の閾値を越えたときに、電子は電位バリアを越えてpn接合のn型からp型材料領域に入り、拡散して正孔と再結合して失われる。これらキャリアの注入はたとえば有機EL素子などの外部回路へ電流として流れる。

【0082】電子輸送層及び正孔輸送層の少なくとも一方が多層構造で構成された場合、陰極から注入された電子は、エネルギーレベルの低い方へ移動するため、n型材料の電子輸送層の各層の最低空分子軌道準位(LUMO)を順に経由してp型材料の正孔輸送層に到達する。一方、陽極から注入された正孔は、エネルギーレベルの高い方へ移動するため、p型材料の正孔輸送層の各層の最高被占分子軌道準位(HOMO)を順に経由してn型材料の電子輸送層へ移動する。よって、多層構造で構成された場合、p型材料の正孔輸送層は、そのイオン化ポテンシャルは陽極に近いほど小さくなるように、p型材料から選択される。また、多層構造で構成された場合、n型材料の電子輸送層は、その電子親和力は陰極に近いほど大きくなるように、n型材料から選択される。

【0083】本発明の有機半導体ダイオードで用いられる有機pn接合を形成するp型有機半導体及びn型有機半導体の薄膜は、周知の方法、たとえば、真空蒸着、スピコート、スパッタリング、または、ゾルーゲルなどの方法により成膜することができる。有機半導体薄膜の厚みは、それぞれ500nm以下が好ましく、より好ましくは、10nmから200nmまでである。したがって、有機pn接合としての厚みは1000nm以下であれば良く、好ましくは1nmから500nmまでであり、より好ましくは20nmから400nmまでである。

【0084】本発明の有機半導体ダイオード素子は、一般に高温プロセスを必要とする無機質絶縁材料を用いないために、比較的低温で素子を作製でき、有機EL素子の電流制御などの有機機能素子の制御に適している。具体的に、正孔輸送層にポルフィリン誘導体を、電子輸送層にはペリレン誘導体を用いて有機半導体ダイオードを作製して、その特性を評価した。

<実施例1>膜厚1100のITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に以下の薄膜を真空蒸着法によって真空度 5.0×10^{-6} Torrで積層させた。

【0085】まず、ITO上に、第1正孔輸送層として上記(64)式のポルフィリン誘導体(以下、LiPcという)を蒸着速度3 /秒で50nmの厚さに形成した。次に、第1正孔輸送層上に、第2正孔輸送層として上記CuPcを蒸着速度3 /秒で50nmの厚さに形成した。次に、第2正孔輸送層上に、第3正孔輸送層として上記(48)式のいわゆるTPDを蒸着速度3 /

秒で50nmの厚さに形成した。

【0086】この後、第3正孔輸送層上に、第1電子輸送層として上記(27)式のペリレン誘導体(以下、単にPery-1という)を蒸着速度3 /秒で50nm蒸着した。次に、第1電子輸送層上に、第2電子輸送層として上記(28)式のペリレン誘導体(以下、単にPery-2という)を蒸着速度3 /秒で50nmの厚さに形成した。

【0087】さらに、第2電子輸送層上に、陰極としてマグネシウム(Mg)を10 /秒で100nm積層し、有機半導体ダイオードを作製した。

<実施例2>上記LiPcの第1正孔輸送層材料と上記TPD第3正孔輸送層材料との成膜順序並びに上記Pery-1の第1電子輸送層材料と上記Pery-2の第2電子輸送層材料との成膜順序を入れ替えて成膜した以外、実施例1と同一である実施例2の有機半導体ダイオードを作製した。

<実施例3>上記Pery-1の第1電子輸送層材料と上記Pery-2の第2電子輸送層材料との成膜順序を入れ替えて成膜した以外、実施例1と同一である実施例3の有機半導体ダイオードを作製した。

【0088】この得られた有機半導体ダイオードを一定電流値0.1mA/mm²でそれぞれ駆動したところ、図5の各曲線に示す電流-電圧特性を示した。第1~第3正孔輸送層のイオン化ポテンシャルI_pはそれぞれI_p(LiPc)=4.9eV、I_p(CuPc)=5.1eV、I_p(TPD)=5.4eVであり、第1及び第2電子輸送層材料の電子親和力E_aはE_a(Pery-1)=3.67eV、E_a(Pery-2)=3.85eVであるので、図5から明らかなように、全ての隣接する2つの正孔輸送層の陽極側のイオン化ポテンシャルが陰極側のものより小であれば、良好な整流特性が得られることが分かる。また、全ての隣接する2つの電子輸送層の陰極側の電子親和力が陽極側のものより大であれば、良好な整流特性が得られることが分かる。

<更なる実施例>図6に、単純マトリクス駆動方式による有機EL素子表示装置における表示パネルの一部を示す。この表示パネル109はマトリクス状に配置された発光画素111の複数からなり、各発光画素111は赤色R、緑色G及び青色Bの3つの発光部(有機EL素子)からなる。1つの発光部当たり、1個の有機半導体ダイオード111からなる整流回路と有機半導体ダイオード111に直列接続された有機EL素子200とから構成される。このような発光部組合せユニットが各画素ごとに全画素数の数だけ形成されている。発光部組合せユニットは直交する陽極ライン21及び陰極ライン71の交差部位近傍に配置され、各発光部の有機EL素子には陽極ライン21が、有機半導体ダイオード111には陰極ライン71が接続されている。

【0089】有機EL素子表示装置の有機EL素子は、ガラスなどの透明基板1上にて、高仕事関数の透明陽

極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層及び低仕事関数の陰極が積層された、陰極及び陽極間に有機材料層(正孔輸送層、発光層及び電子輸送層)が挟まれた三層構造を有している。

【0090】さらに、発光層が正孔輸送性を有する発光材料からなるものであれば、正孔輸送層を省いた二層構造であってもよい。また、発光層が電子輸送性を有する発光材料からなるものであれば、電子輸送層を省いた二層構造であってもよい。一方、有機EL素子は正孔輸送層、発光層、電子輸送層をそれぞれ複数層で構成して多層構造とすることもできる。よって、有機EL素子は、陽極及び陰極間に積層された、発光機能を有し少なくとも電子輸送能又は正孔輸送能力を有する有機化合物からなる発光層、並びに少なくとも正孔輸送能又は電子輸送能力を有する有機化合物からなるキャリア輸送層から構成されればよい。

【0091】有機半導体ダイオードは、図6に示すように、島状に有機EL素子から電気的に独立して形成されるが、図7に示すように、電極接続部81によって互いに電気的に接続して形成される。これにより、直列に接続された有機半導体ダイオード11及び有機EL素子200はともに基板上に配置され得る。よって、本発明によれば有機半導体ダイオードと有機EL素子をアレイ状に一緒に作製することが可能となる。すなわち、有機EL素子表示装置において、有機半導体ダイオードの正孔輸送層及び電子輸送層の少なくとも一方は、有機EL素子の発光層及びキャリア輸送層の少なくとも一方の有機化合物と同一とすることができる。たとえば、有機EL素子及び有機半導体ダイオードの正孔輸送層を共通とすることができる。

【0092】さらに、図8に示すように、有機EL素子及び有機半導体ダイオードの各々は互いに隣接して配置され得、互いに積層して構成できる。ここで、有機薄膜ダイオードを有機EL素子上に形成するための有機半導体ダイオードの電極面積は、有機半導体ダイオードの容量を小さくするためなるべく小さく形成することが好ましいが、整流作用が劣化しない大きさであることが必要である。

【0093】また、本発明による有機EL素子表示装置は、発光部の有機EL素子とこれに直列に接続された有機半導体ダイオードとの各層の膜厚及び電極の面積を変化させることにより、それぞれの静電容量について有機EL素子よりも小さい静電容量で有機半導体ダイオードを構成できるので、一走査における発光時間を容量の放出電荷による残留発光分だけ増やすことができる。故に、素子の瞬間輝度を低下させても十分な発光輝度を得られるため、発光部の劣化が抑制されるので発光パネルの寿命を向上させることができる。

【0094】

【発明の効果】以上の如く本発明によれば、低温プロセスを製造を可能とする有機半導体ダイオードを得ることができる。有機EL素子と有機半導体ダイオードを組み合わせることで、有機薄膜成膜プロセスだけでディスプレイパネルが作製できる。シリコン基板を使わずに有機薄膜でダイオード素子を作製できるので、有機ELパネルの単純な製造プロセスで、マトリクス駆動方式の有機EL素子表示装置の大型フルカラーディスプレイが作製可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子を示す概略構造断面図。

【図2】有機半導体ダイオードを示す概略構造断面図。

【図3】二層構造の有機半導体ダイオードのエネルギー準位を示す図。

【図4】多層構造の有機半導体ダイオードのエネルギー*

*準位を示す図。

【図5】実施例の有機半導体ダイオードの電流電圧特性を示すグラフ。

【図6】単純マトリクス駆動方式による有機EL素子表示装置における表示パネルの部分平面図。

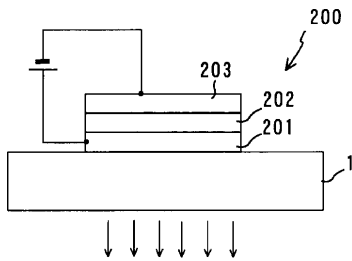
【図7】直列接続された有機半導体ダイオード及び有機EL素子を示す概略構造断面図。

【図8】他の実施例の直列接続された有機半導体ダイオード及び有機EL素子を示す概略構造断面図。

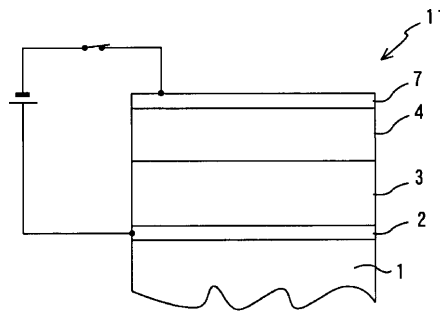
10 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 電子輸送層
- 7 陰極

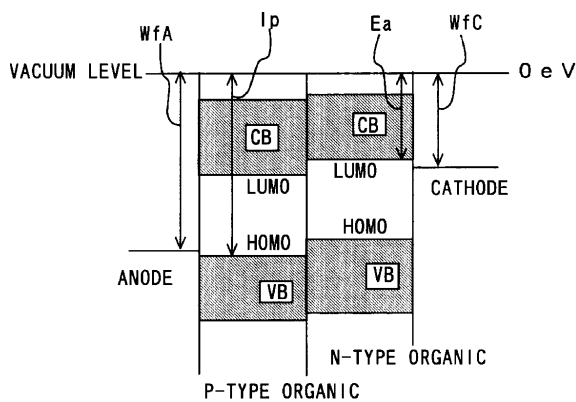
【図1】



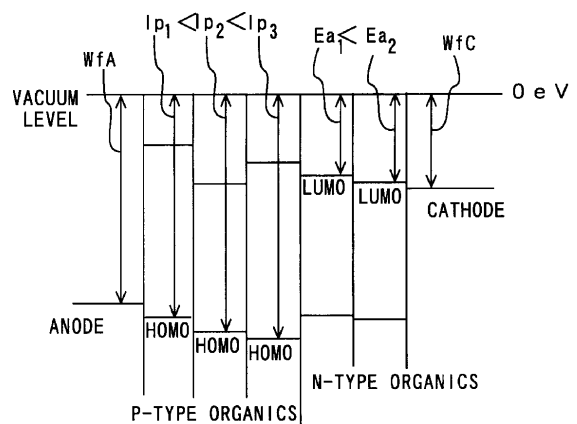
【図2】



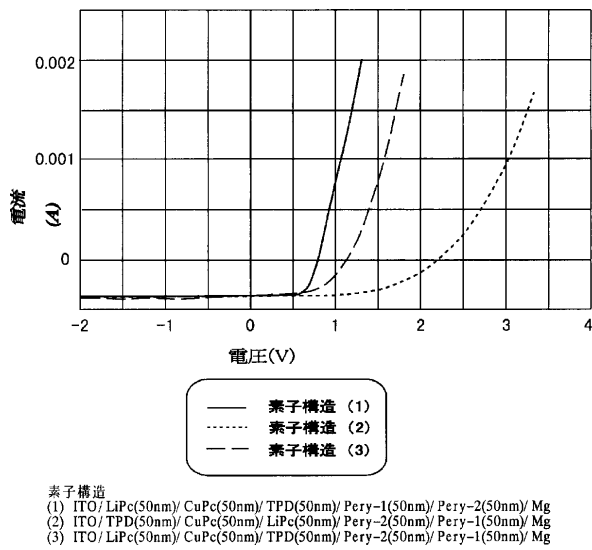
【図3】



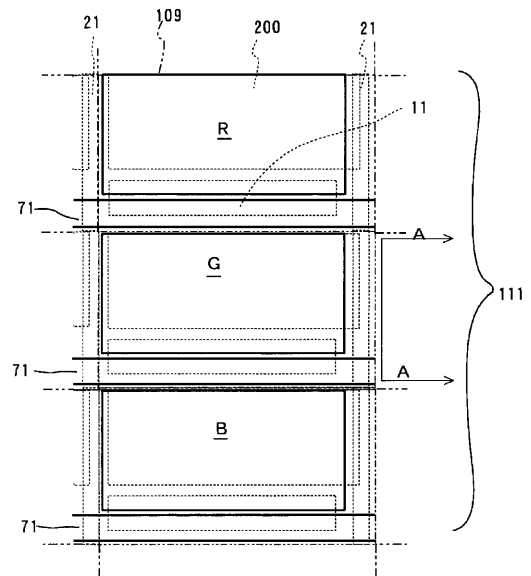
【図4】



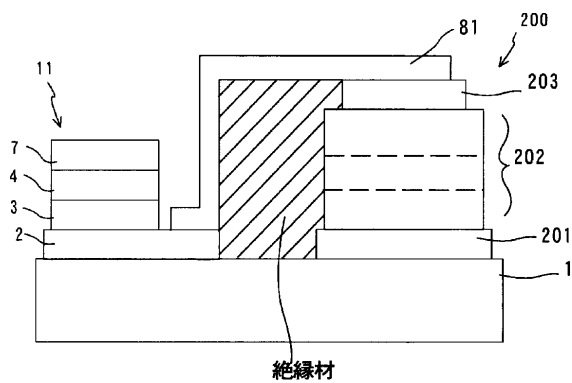
【図5】



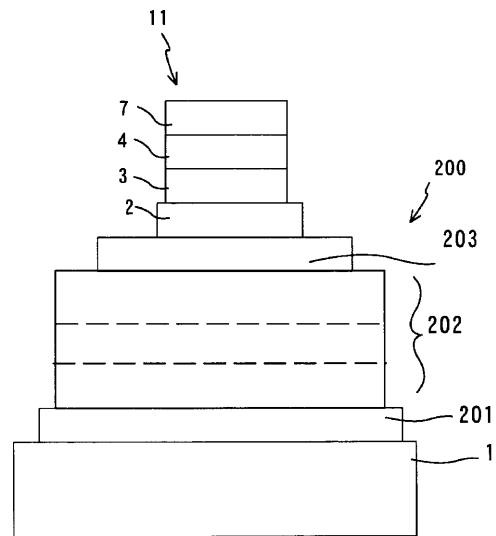
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H05B 33/14

識別記号

F I
H 0 1 L 29/91

テ-マ-ド (参考)
G

专利名称(译)	有机半导体二极管和有机电致发光元件显示装置		
公开(公告)号	JP2002289355A	公开(公告)日	2002-10-04
申请号	JP2001087133	申请日	2001-03-26
[标]申请(专利权)人(译)	日本先锋公司		
申请(专利权)人(译)	先锋公司		
[标]发明人	脇本 健夫 中村 健二		
发明人	脇本 健夫 中村 健二		
IPC分类号	H01L51/50 H01L27/32 H01L29/861 H01L35/24 H01L51/00 H01L51/05 H01L51/30 H05B33/08 H05B33/12 H05B33/22 H05B33/14		
CPC分类号	H01L27/3281 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0053 H01L51/0059 H01L51/0077 H01L51/0078 H01L51/0081 H01L51/0583 H01L2924/0002		
FI分类号	H05B33/22.C H05B33/22.A H05B33/12.B H05B33/14.A H01L29/28 H01L29/91.G H01L27/28 H01L27/32 H01L29/28.100.A H01L29/28.250.F H01L29/28.250.H H01L29/28.500		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/GA00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/EE02 3K107/EE10 3K107/FF19 3K107/HH03 3K107/HH05		
代理人(译)	藤村元彦		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种有机半导体二极管。 解决方案：至少一层由在阳极侧具有空穴传输能力的有机化合物制成的空穴传输层和至少一层由在阴极侧具有电子传输能力的有机化合物制成的电子传输层彼此层叠在一起。 在相邻的空穴传输层和电子传输层之间施加电压时具有非线性电流-电压特性的有机半导体二极管中，最阳极侧的空穴传输层的电离电势是最阴极侧的电子传输层的电子亲和势。 更大。

