

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-339823
(P2005-339823A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

F 1

H05B 33/14

B

テーマコード(参考)

3K007

C09K 11/06

690

H05B 33/22

A

H05B 33/22

B

H05B 33/22

C

審査請求 有 請求項の数 22 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-153203 (P2004-153203)

(22) 出願日

平成16年5月24日 (2004.5.24)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人 100086298

弁理士 船橋 國則

(72) 発明者 鬼島 靖典

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
ニー株式会社内F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11
AB14 DA06 DB03

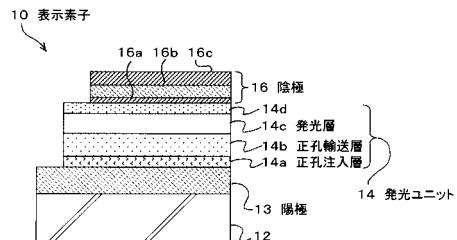
(54) 【発明の名称】表示素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高耐熱性で移動度も高い有機材料を用いることにより、常温駆動においては、従来の素子特性と同等かそれ以上の特性を持ち、高温特性を改善できて寿命特性に優れた表示素子を提供する。

【解決手段】陰極と陽極との間に、正孔輸送層および有機発光層を含む発光ユニットを狭持してなる表示素子において、正孔輸送層がトリフェニルアミン4量体で示される有機材料を含んでいる。

【選択図】図1



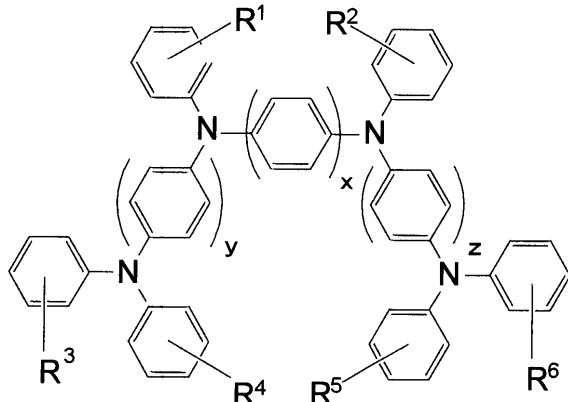
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットを挟持してなる表示素子において、

前記発光ユニットは、下記一般式(1)で示される有機材料を含んでいることを特徴とする表示素子。

【化 1】



一般式(1)

10

20

ただし、一般式(1)において、 x は4~6の整数、 y 、 z は1~6の整数であり、 R^1 ~ R^6 はそれぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基、または、炭素数5~6のシクロアルキル基を示す。

【請求項 2】

請求項1記載の表示素子において、

前記発光ユニット内には、前記一般式(1)で示される有機材料を用いた正孔輸送層および正孔注入層の少なくとも一方が配置されていることを特徴とする表示素子。

【請求項 3】

30

請求項1記載の表示素子において、

前記発光ユニット内には、前記一般式(1)で示される有機材料と他の有機材料との混合層とが設けられていることを特徴とする表示素子。

【請求項 4】

請求項1記載の表示素子において、

前記陰極と陽極との間には、前記発光ユニットが複数個積層配置され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持されていることを特徴とする表示素子。

【請求項 5】

40

請求項4記載の表示素子において、

前記電荷発生層は、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を含んでいることを特徴とする表示素子。

【請求項 6】

請求項5記載の表示素子において、

前記電荷発生層に含まれる前記金属酸化物は、当該電荷発生層における前記陽極側の界面層を構成していることを特徴とする表示素子。

【請求項 7】

50

請求項 5 記載の表示素子において、

前記電荷発生層に含まれるアルカリ金属酸化物は、 Li_2SiO_3 、 Li_2Co_3 、 Cs_2Co_3 の中から選ばれる少なくとも 1 種類であることを特徴とする表示素子。

【請求項 8】

請求項 5 記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陰極側の界面層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成されていることを特徴とする表示素子。

【請求項 9】

請求項 5 記載の表示素子において、

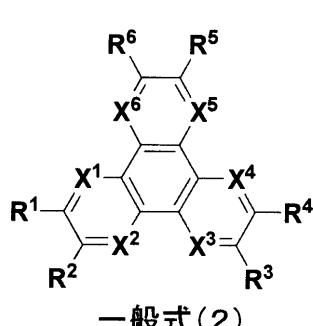
前記電荷発生層は絶縁性であることを特徴とする表示素子。

【請求項 10】

請求項 5 記載の表示素子において、

前記電荷発生層は、下記一般式(2)で示される有機化合物を含んでいることを特徴とする表示素子。

【化 2】



ただし、一般式(2)中において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換の複素環基、二トリル基、ニトロ基、シアノ基、またはシリル基から選ばれる置換基であり、隣接する R^m ($m = 1 \sim 6$) は環状構造を通じて互いに結合してもよい。また $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立に炭素もしくは窒素原子である。

【請求項 11】

請求項 10 記載の表示素子において、

前記電荷発生層に含まれる前記金属酸化物は、当該電荷発生層における前記陽極側の界面層を構成しており、

前記有機化合物は、前記界面層に接して設けられた真性電荷発生層を構成していることを特徴とする表示素子。

【請求項 12】

請求項 4 記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陽極側の界面には、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた界面層が設けられている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 13】

請求項 12 記載の表示素子において、

10

20

30

40

50

前記界面層は、導電性材料層と、当該導電性材料層における前記陽極側に配置されたアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなる層とで構成された

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 14】

請求項 13 記載の表示素子において、

前記導電性材料層がマグネシウム、銀、およびアルミニウムの少なくとも 1 つを含むことを特徴とする表示素子。

【請求項 15】

請求項 12 記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陰極側の界面層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項 16】

請求項 12 記載の表示素子において、

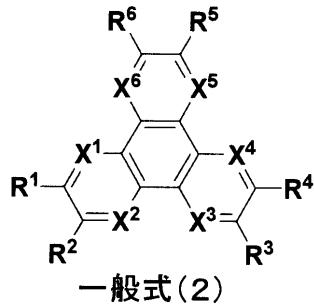
前記界面層に接する前記電荷発生層部分は絶縁性であることを特徴とする表示素子。

【請求項 17】

請求項 12 記載の表示素子において、

前記電荷発生層は、下記一般式 (2) で示される有機化合物を含んでいることを特徴とする表示素子。

【化 3】



ただし、一般式 (2) 中において、R¹ ~ R⁶ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数 20 以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数 30 以下の置換あるいは無置換の複素環基、ニトリル基、ニトロ基、シアノ基、またはシリル基から選ばれる置換基であり、隣接する R^m (m = 1 ~ 6) は環状構造を通じて互いに結合してもよい。また X¹ ~ X⁶ は、それぞれ独立に炭素もしくは窒素原子である。

【請求項 18】

請求項 17 記載の表示素子において、

前記界面層は、前記陽極側から順に配置されたアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなる層と、導電性材料層とで構成され、

前記有機化合物は、前記界面層に接して設けられた真性電荷発生層を構成していることを特徴とする表示素子。

【請求項 19】

請求項 4 記載の表示素子において、

前記電荷発生層が、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方と有機材料

10

20

30

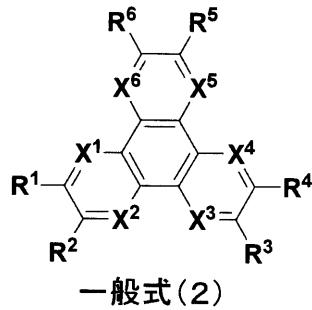
40

50

との混合層と、下記一般式(2)で示される有機化合物を含む真性電荷発生層とを、互いに接する状態で前記陽極側から順に積層してなる

ことを特徴とする表示素子。

【化4】



ただし、一般式(2)中において、R¹～R⁶は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数30以下の置換あるいは無置換のアリール基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、ニトリル基、ニトロ基、シアノ基、またはシリル基から選ばれる置換基であり、隣接するR^m(m=1～6)は環状構造を通じて互いに結合してもよい。またX¹～X⁶は、それぞれ独立に炭素もしくは窒素原子である。

10

20

30

40

50

【請求項20】

請求項19記載の表示素子において、

前記混合層中における前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の割合は、相対膜厚比で50%以下である

ことを特徴とする表示素子。

【請求項21】

請求項19記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陽極側の界面には、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を用いた界面層が設けられている

ことを特徴とする表示素子。

【請求項22】

請求項19記載の表示素子において、

前記電荷発生層における前記陰極側の界面層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーディスプレイなどに用いられる表示素子に関し、特には有機層を備えた自発光型の表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、マルチメディア指向の商品を始めとし、人間と機械とのインターフェースの重要性が高まっている。人間がより快適に効率良く機械操作するためには、操作される機械からの情報を誤りなく、簡潔に、そして瞬時に、充分な量取り出す必要があり、その為

にディスプレイを初めとする様々な表示素子について研究が行われている。

【0003】

また、機械の小型化に伴い、表示素子の小型化、薄型化に対する要求も日々、高まっているのが現状である。例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、ノート型ワードプロセッサなどの、表示素子一体型であるラップトップ型情報処理機器の小型化には目を見張る進歩があり、それに伴い、その表示素子である液晶ディスプレイに関しての技術革新も素晴らしいものがある。液晶ディスプレイは、様々な製品のインターフェースとして用いられており、ラップトップ型情報処理機器はもちろんのこと、小型テレビや時計、電卓を初めとし、我々の日常使用する製品に多く用いられている。

【0004】

ところが、液晶ディスプレイは、自発光性でないためバックライトを必要とし、このバックライト駆動に液晶を駆動するよりも電力を必要とする。また、視野角が狭いため、大型ディスプレイ等の大型表示素子には適していない。さらに、液晶分子の配向状態による表示方法なので、視野角の中においても、角度によりコントラストが変化してしまう。しかも、液晶は基底状態における分子のコンフォメーションの変化を利用して表示を行っているので、ダイナミックレンジが広くとれない。これは、液晶ディスプレイが動画表示には向かない理由の一つになっている。

【0005】

これに対し、自発光性表示素子は、プラズマ表示素子、無機電界発光素子、有機電界発光素子等が研究されている。

【0006】

プラズマ表示素子は低圧ガス中でのプラズマ発光を表示に用いたもので、大型化、大容量化に適しているものの、薄型化、コストの面での問題を抱えている。また、駆動に高電圧の交流バイアスを必要とし、携帯用デバイスには適していない。

【0007】

無機電界発光素子は、緑色発光ディスプレイ等が商品化されたが、プラズマ表示素子と同様に、交流バイアス駆動であり駆動には数百V必要であり、ユーザーに受け入れられなかつた。しかし、技術的な発展により、今日ではカラーディスプレイ表示に必要なRGB三原色の発光には成功しているが、青色発光材料が高輝度、長寿命で発光可能なものがなく、また、無機材料のために、分子設計などによる発光波長等の制御は困難である。

【0008】

2000年には、無機電界発光素子を用いたフルカラーディスプレイが発表されたが、色変換方式を用いており、理想的な独立三原色駆動方式でのデバイス化は難しい。

【0009】

一方、有機化合物による電界発光現象は、1960年代前半にHelfrichらにより強く蛍光を発生するアントラセン単結晶への、キャリア注入による発光現象が発見されて以来、長い期間、研究されてきたが、低輝度、単色で、しかも単結晶であった為、有機材料へのキャリア注入という基礎的研究として行われていた。

【0010】

しかし、1978年にEastman Kodak社のTangらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機電界発光素子を発表して以来、各方面でRGB三原色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製法等の研究開発が盛んに行なわれている。C. Adachi、S. Tokito、T. Tsutsui、S. Saito等のJapanese Journal of Applied Physics第27巻2号L269～L271頁(1988年)掲載の研究報告に記載されているように、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料の3層構造(ダブルヘテロ構造の有機EL素子)が開発され、更に、C. W. Tang、S. A. VanSlyke、C. H. Chen等のJournal of Applied Physics第65巻9号3610～3616頁(1989年)掲載の研究報告に記載されているように、電子輸送材料中に発光材料を含ませた素子構造などが開発してきた。

【0011】

10

20

30

40

50

また、有機材料の特徴である分子設計等により様々な新規材料が発明され、直流低電圧駆動、薄型、自発光性等の優れた特徴を有する有機電界発光素子のカラーディスプレイへの応用研究も盛んに行われ始めている。

【0012】

図4には、このような表示素子（有機電界発光素子）の一構成例を示す。この図に示す表示素子1は、例えばガラス等からなる透明な基板2上に設けられている。この表示素子1は、基板2上に設けられたITO（Indium Tin Oxide：透明電極）からなる陽極3、この陽極3上に設けられた有機層4、さらにこの上部に設けられた陰極5とで構成されている。有機層4は、陽極側から、例えば正孔注入層4a、正孔輸送層4bおよび電子輸送性の発光層4cを順次積層させた構成となっている。このように構成された表示素子1では、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが発光層4cにて再結合する際に生じる光が基板2側から取り出される。

【0013】

またこのような構成の他にも、基板2側から順に、陰極5、有機層4、陽極3を順次積層した構成や、さらには上方に位置する電極（上部電極）を透明材料で構成することで、基板2と反対側から光を取り出すようにした、いわゆる上面発光型の表示素子もある。そして特に、基板上に薄膜トランジスタ（thin film transistor：以下TFTと記す）を設けて成るアクティブマトリックス型の表示装置においては、TFTが形成された基板上に上面発光型の表示素子を設けた、いわゆる上面発光素子構造とすることが、発光部の開口率を向上させる上で有利になる。

【0014】

このような上面発光素子構造の表示装置において、上部電極が陰極である場合、この上部電極は、例えばLiF、Li₂Oや、CsF等の金属フッ化物或いは酸化物層を用いて注入電極が構成される。また、これらの注入電極上にMgAg層を積層させる場合もある。

【0015】

また、上面発光素子構造では、陽極3としてITO等の透明電極を用いることで両サイドからの光の取り出しも可能であるが、一般的には不透明電極が用いられ、キャビティ構造を形成する。キャビティ構造の有機層膜厚は、発光波長によって規定され、多重干渉の計算から導くことが可能である。上面発光素子構造では、このキャビティ構造を積極的に用いることにより、外部への光取り出し効率の改善や発光スペクトルの制御を行うことが可能である。

【0016】

以上説明した構成の表示素子（有機電界発光素子）においては、有機層4の積層構成により、輝度の向上や発光効率の向上、さらには発光光の色純度の向上図られる。例えば、青色発光素子においては、アルミニウム錯体を電子輸送層に用いながら、有機EL素子の積層構造の中にエキシトン生成促進層を設けて正孔と電子のエネルギー的な閉じ込め構造を作ることによって発光層にて正孔と電子が効率良く結合し、高い輝度および発光材料独自の青色発光を得られることが開示されている（下記特許文献1-4参照）。

【0017】

【特許文献1】特開平10-79297、

【特許文献2】特開平11-204258、

【特許文献3】特開平11-204264、

【特許文献4】特開平11-204259

【0018】

また、青色以外の発光色においてもエネルギー移動によって発光層からエネルギーが拡散し効率が低下する素子の場合も、正孔ブロッキング層と呼ばれる層を発光層と電子輸送層の間に設けることによって高効率の発光が得られることが知られている（下記特許文献5-6参照）。

【0019】

10

20

30

40

50

【特許文献 5】特開 2001-237079

【特許文献 6】特開 2001-237080

【0020】

ところで、上述したような自発光型の表示素子、特に有機層を備えた発光素子を用いて表示装置を構成する場合、表示素子の長寿命化および信頼性の確保が最も重要な課題の一つである。

【0021】

一般的に、表示素子の寿命は、輝度の低下を伴う初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度によって決定される。つまり、表示素子の長寿命化を達成するためには、表示素子の初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることが重要になる。

【0022】

また、発光素子の信頼性を向上するためには、正孔と電子の再結合領域を広くし、広い領域でエキシトンを生成する事が好ましい。しかしながら実際の素子では、正孔輸送層と発光層界面に発光中心が局在している場合が大半であり、このことが長期的な劣化を引き起こしている要因の一つと考えられる。従って、発光材料の経時的な局所的劣化を抑制することが、長期的な劣化の抑制に対して有効と考えられる。そこで、例えば緑色発光素子においては、電子輸送性の発光層に正孔輸送材料をドープすることで信頼性が大きく向上することが報告されている（下記非特許文献 1, 2 参照）。

【0023】

【非特許文献 1】Applied Physics Letters 第 75 卷 2 号 172 ~ 174 頁 (1999年)

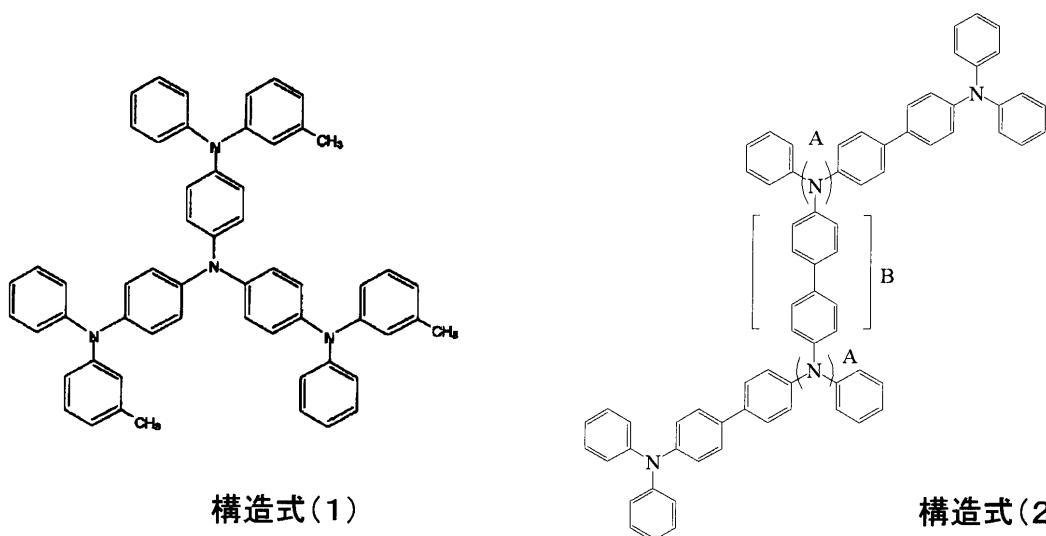
20

【非特許文献 2】Applied Physics Letters 第 80 卷 5 号 725 ~ 727 頁 (2002年)

【0024】

そして、上述した正孔注入層や正孔輸送層を構成する材料として、テトラフェニルベンジジン化合物や、トリフェニルアミン 3 量体、さらにはベンジジン 2 量体を用いることにより、熱的に安定で優れた正孔輸送能力が得られるとしている（下記特許文献 1 参照）。また、このような正孔注入材料または正孔輸送層材料の具体例としては、例えば下記構造式（1）に示すスターバーストアミン骨格や構造式（2）に示すトリフェニルアミン 4 量体等の有機材料が知られている。

【化 5】



30

40

【0025】

【特許文献 7】特開平 7-126615 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

50

以上述べたように、実用化に向けた長寿命化の研究開発には、性能の良い、堅牢な材料開発のみならず、デバイス構造の側面からも、いろいろと新しい施策が成されているが、デバイスを構成する材料が重要であることは自明である。

【0027】

有機ELに適した材料に要求される特性、また開発の方向性としては、筆者は以下のように考えている。

- 1) 電子或いはホール移動度の大きい電荷輸送材料
- 2) 充分な移動度を有する発光材料
- 3) 各色の発光材料に最適化された電荷輸送材料
- 4) 耐熱性の有る材料（高T_g材料）
- 5) 結晶化しない或いは、結晶化しにくい材料
- 6) 高純度に精製可能な材料

10

【0028】

上記要求される特性の中でも、特に熱に対しての安定性を向上させるために、高T_gであることは重要な項目である。有機ELは、自発光であり、励起子から光になって発光に結びつくより、熱に変って失活する確率が高い。従って、高温保存は当然であるが、駆動においても耐熱性の高い材料は重要である。

【0029】

しかしながら、耐熱性を上げるために剛直な骨格を分子に導入したり、分子量を増やしたりすると、一般的には片や要求される充分な移動度が確保できない場合が多い。例えば、筆者らが検討したところ、上記構造式（1）に示したスターバーストアミン骨格や、構造式（2）に示したトリフェニルアミン4量体等は、分子内の電子密度分布が特定の窒素上に局在することが判った。

20

【0030】

このため、構造式（1）や構造式（2）に代表されるような、高耐熱性の正孔注入材料、あるいは正孔輸送材料では、骨格は大きくトリフェニルアミンユニットを多く含むが、上述したような電子密度分布の局在により、正孔移動度が低く、素子を構成した場合には駆動電圧の上昇と劣化が早い場合が多かった。

【0031】

そこで本発明は、高耐熱性で移動度も高い有機材料を用いることにより、常温駆動においては、従来の素子特性と同等かそれ以上の特性を持ち、高温特性を改善できて寿命特性に優れた表示素子を提供することを目的とする。

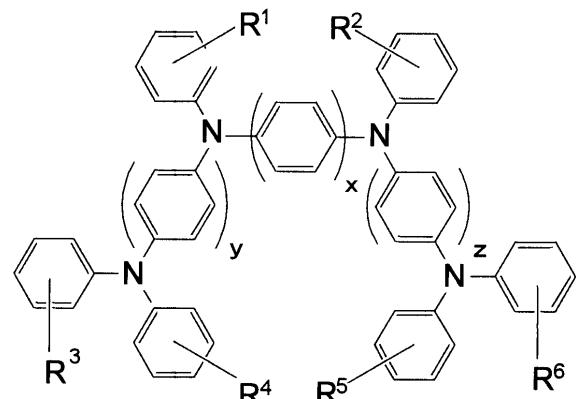
30

【課題を解決するための手段】

【0032】

このような目的を達成するために本発明の表示素子は、陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットを狭持してなる表示素子において、発光ユニットが、下記一般式（1）で示される有機材料を含んでいることを特徴としている。

【化6】



一般式(1)

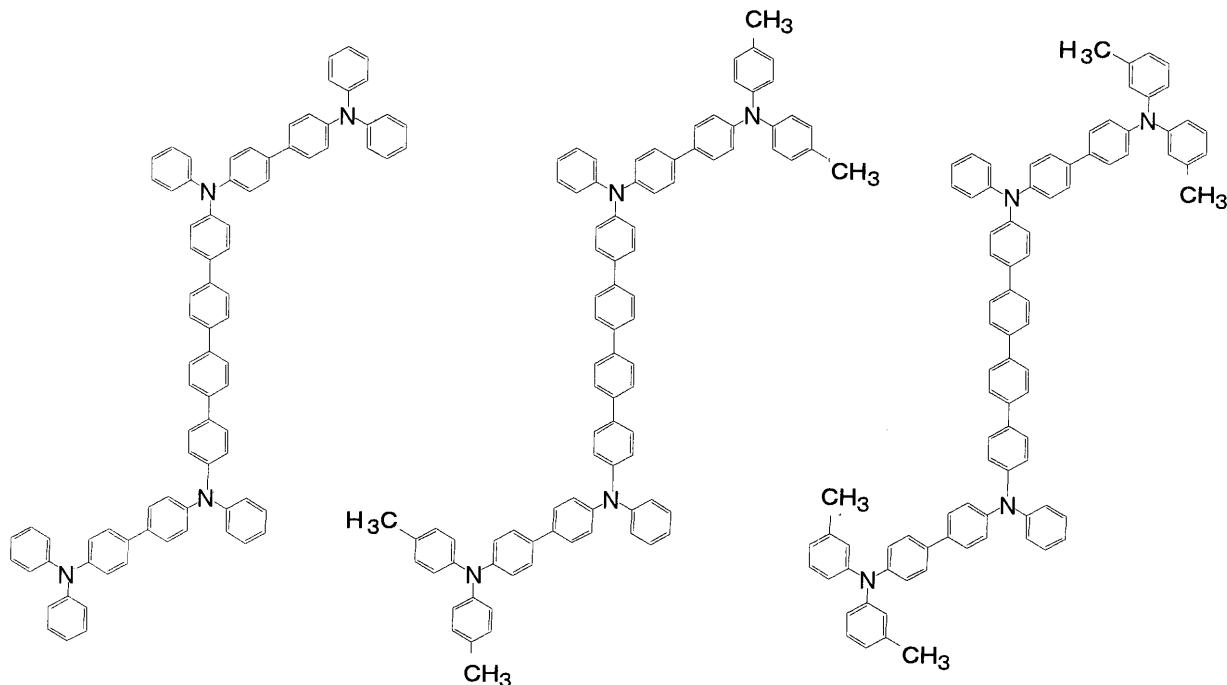
10

ただし、一般式(1)において、 x は4～6の整数、 y 、 z は1～6の整数であり、 R^1 ～ R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、または、炭素数5～6のシクロアルキル基を示す。

【0033】

このような一般式(1)で示される有機材料の具体的な構造としては、一例として下記構造式(3)～構造式(5)が示される。

【化7】



30

構造式(3)

構造式(4)

構造式(5)

40

【0034】

ここで、例えば上記構造式(2)で示した材料では、(B)部両端に位置する2つのトリフェニルアミン骨格同士の捩じれ不十分であるため、他の末端2ヶ所のトリフェニルアミン骨格に電子密度が集中する。このため、構造式(2)の(A)部は不活性であり、この(A)部にあたるトリフェニルアミン骨格部が、正孔輸送ユニットとして効果的に機能していないのである。

【0035】

50

これに対して、一般式(1)で示される骨格の有機材料は、トリフェニルアミン4量体であり、耐熱性に優れている。しかも、一般式(1)中のxが4以上であるため、この両端に位置する2つのトリフェニルアミン骨格部が十分な角度で捩じれたものになる。これにより、当該2つのトリフェニルアミン骨格部にも、末端のトリフェニルアミン骨格と同程度に電子密度が分布するようになる。このため、一般式(1)で示される有機材料では、4つのトリフェニルアミン骨格における電子密度分布が均一化され、4つのトリフェニルアミン骨格の全てが正孔輸送ユニットとして機能するようになる。したがって、この様な有機材料を用いた表示素子においては、正孔輸送性が向上する。尚、一般式(1)におけるx、y、zを6以下とすることで、蒸着成膜可能な材料となっている。

【0036】

10

また以上から、一般式(1)で示される有機材料は、正孔輸送層を構成する材料または正孔注入層の少なくとも一方を構成する材料として発光ユニット内に配置されることが好みしい。つまり、発光ユニット内に、前記一般式(1)で示される有機材料を用いた正孔輸送層および正孔注入層の少なくとも一方を配置した構成とすることが好みしい。

【発明の効果】

【0037】

以上説明したように、本発明の表示素子によれば、トリフェニルアミン4量体であることで耐熱性を備え、かつ分子内の電子密度分布が各トリフェニルアミン骨格部において均一化されたことにより正孔輸送性に優れた有機材料を用いることにより、常温駆動における駆動電圧の低下等、素子特性を従来の素子特性と同等以上に改善でき、また寿命特性の向上を図ることが可能になる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明の表示素子の各実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0039】

<第1実施形態>

図1は、第1実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す表示素子10は、基板12上に設けられた陽極13、この陽極13上に重ねて設けられた有機材料層からなる発光ユニット14、この発光ユニット14上に設けられた陰極16を備えている。

30

【0040】

以下の説明においては、陽極13から注入された正孔と陰極16から注入された電子とが発光ユニット14内で結合する際に生じた発光とを、基板2と反対側の陰極16側から取り出す上面発光方式の表示素子の構成を説明する。

【0041】

先ず、表示素子11が設けられる基板12は、ガラスのような透明基板や、シリコン基板、さらにはフィルム状のフレキシブル基板等の中から適宜選択して用いられることとする。また、この表示素子11を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、基板12として、画素毎にTFTを設けてなるTFT基板が用いられる。この場合、この表示装置は、上面発光方式の表示素子11をTFTを用いて駆動する構造となる。

40

【0042】

そして、この基板12上に下部電極として設けられる陽極13は、効率良く正孔を注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が大きいもの、例えばクロム(Cr)、金(Au)、酸化スズ(SnO₂)とアンチモン(Sb)との合金、酸化亜鉛(ZnO)とアルミニウム(Al)との合金、さらにはこれらの金属や合金の酸化物等を、単独または混在させた状態で用いることができる。

【0043】

表示素子11が上面発光方式の場合は、陽極13を高反射率材料で構成することで、干渉効果及び高反射率効果で外部への光取り出し効率を改善することが可能であり、この様

50

な電極材料には、例えば A 1 、 A g 等を主成分とする電極を用いることが好ましい。これらの高反射率材料層上に、例えば I T O のような仕事関数が大きい透明電極材料層を設けることで電荷注入効率を高めることも可能である。

【 0 0 4 4 】

尚、この表示素子 1 1 を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、陽極 1 3 は、 T F T が設けられている画素毎にパターニングされていることとする。そして、陽極 1 3 の上層には、ここでの図示を省略した絶縁膜が設けられ、この絶縁膜の開口部から、各画素の陽極 1 3 表面を露出させていることとする。

【 0 0 4 5 】

また、発光ユニット 1 4 は、陽極 1 3 側から順に、正孔注入層 1 4 a 、正孔輸送層 1 4 b 、発光層 1 4 c 及び電子輸送層 1 4 d を積層してなる。これらの各層は、例えば真空蒸着法や、例えばスピンコート法などの他の方法によって形成された有機層からなる。

【 0 0 4 6 】

そして特に、正孔注入層 1 4 a および正孔輸送層 1 4 b の少なくとも一方が、上記の一般式 (1) を用いて示される有機材料を用いて構成されているのである。このような材料の具体的な構成は、上記構造式 (3) ~ (5) に示されるが、このような構成に限定されることはない。

【 0 0 4 7 】

また、このような一般式 (1) で示される有機材料は、他の有機材料との混合層として発光ユニット内に配置しても良い。つまり、発光ユニット内に、一般式 (1) で示される有機材料と他の有機材料との混合層を設けた構成とすることができる。ここで用いら得る他の有機材料の好ましい例は、 - N P D に代表されるトリフェニルアミン 2 量体からなる正孔輸送性に優れた有機材料を用いることとする。

【 0 0 4 8 】

また、特に一般式 (1) で示される有機材料を正孔注入層 1 4 a の構成材料として用いる場合には、 - N P D に代表されるトリフェニルアミン 2 量体のような有機材料を用いた正孔輸送層 1 4 b を設けることもできる。

【 0 0 4 9 】

また、発光層 1 4 c は、ベリレン誘導体、クマリン誘導体、ピラン系色素、トリフェニルアミン誘導体等の有機物質を微量含む有機薄膜であっても良く、この場合には発光層 1 4 c を構成する材料に対して微量分子の共蒸着を行うことで形成される。

【 0 0 5 0 】

また、以上の各有機層、例えば正孔注入層 1 4 a 、正孔輸送層 1 4 b は、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。

【 0 0 5 1 】

さらに、各層 1 4 a ~ 1 4 d が他の要件を備えることは、これを妨げず、例えば発光層 1 4 c が電子輸送層 1 4 d を兼ねた電子輸送性発光層であることも可能であり、発光層 1 4 c は、正孔輸送性の発光層 1 4 c であっても良く、また、各層が積層構造になることも可能である。例えば発光層 1 4 c が、さらに青色発光部と緑色発光部と赤色発光部から形成される白色発光素子であっても良い。

【 0 0 5 2 】

次に、陰極 1 6 は、陽極 1 3 側から順に第 1 層 1 6 a 、第 2 層 1 6 b 、場合によっては第 3 層 1 6 c を積層させた 3 層構造で構成されている。

【 0 0 5 3 】

第 1 層 1 6 a は、仕事関数が小さく、かつ光透過性の良好な材料を用いて構成される。このような材料として、例えばリチウム (L i) の酸化物である L i 2 O や炭酸化物である L i 2 S i O 3 、セシウム (C s) の炭酸化物である C s 2 C O 3 、さらにはこれらの酸化物の混合物を用いることができる。また、第 1 層 1 6 a はこのような材料に限定されることはなく、例えば、カルシウム (C a) 、バリウム (B a) 等のアルカリ土類金属、リチウム (L i) 、セシウム (C s) 等のアルカリ金属、さらにはインジウム (I n) 、マグ

10

20

30

40

50

ネシウム (Mg)、銀 (Ag) 等の仕事関数の小さい金属、さらにはこれらの金属のフッ化物、酸化物等を、単体でまたはこれらの金属およびフッ化物、酸化物の混合物や合金として安定性を高めて使用しても良い。

【0054】

また、第2層16bは、MgAg等のアルカリ土類金属で構成される電極或いはA1等の電極で構成される。上面発光素子の様に半透過性電極で陰極16を構成する場合には、薄膜のMgAg電極やCa電極を用いることで光を取り出すことが可能である。光透過性を有しあつ導電性が良好な材料で構成することで、この表示素子11が、特に陽極13と陰極16との間で発光光を共振させて取り出すキャビティ構造で構成される上面発光素子の場合には、例えばMg-Agのような半透過性反射材料を用いて第2層16bを構成する。これにより、この第2層16bの界面と、光反射性を有する陽極13の界面で発光を反射させてキャビティ効果を得る。

10

【0055】

さらに第3層16cは、電極の劣化抑制のために透明なランタノイド系酸化物を設けることで、発光を取り出すこともできる封止電極として形成することも可能である。

【0056】

尚、以上の第1層16a、第2層16b、および第3層16cは、真空蒸着法、スパッタリング法、さらにはプラズマCVD法などの手法によって形成される。また、この表示素子を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、陰極16は、ここでの図示を省略した陽極13の周縁を覆う絶縁膜および発光ユニット14の積層膜によって、陽極13に対して絶縁された状態で基板12上にベタ膜状で形成され、各画素に共通電極として用いても良い。

20

【0057】

また、ここに示した陰極16の電極構造は3層構造である。しかしながら、陰極16は、陰極16を構成する各層の機能分離を行った際に必要な積層構造であれば、第2層16bのみで構成したり、第1層16aと第2層16bとの間にさらにITOなどの透明電極を形成したりすることも可能であり、作製されるデバイスの構造に最適な組み合わせ、積層構造を取れば良いことは言うまでもない。

【0058】

以上のような構成の表示素子10においては、正孔注入層14aおよび正孔輸送層14bの少なくとも一方が、上記一般式(1)で示される有機材料を用いて構成されているため、正孔注入層14aや正孔輸送層14の正孔輸送性の向上を図ることが可能になる。またこのような有機材料は、トリフェニルアミン4量体であることで耐熱性を備えている。したがって、常温駆動における駆動電圧の低下等、素子特性を従来の素子特性と同等以上に改善でき、また寿命特性の向上を図ることが可能になる。

30

【0059】

<第2実施形態>

図2は、第2実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。尚、図1に示す表示素子と同一の構成要素には、同一の符号を付して説明を行う。

40

【0060】

この図に示す表示素子11は、発光ユニットを積層してなるスタック型の表示素子11であり、基板12上に設けられた陽極13、この陽極13上に重ねて設けられた複数の発光ユニット14-1、14-2、…(ここでは2個)、これらの発光ユニット14-1、14-2間に設けられた電荷発生層15、そして最上層の発光ユニット14-2上に設けられた陰極16を備えている。

【0061】

このような構成の表示装置11において基板12、陽極13、陰極16は、第1実施形態の表示素子10と同一のものが用いられる。また、各発光ユニット14-1、14-2は、第1実施形態の表示素子10における発光ユニット14と同一に、すなわち一般式(1)で示される有機材料を用いた正孔注入層14aや正孔輸送層14bを設けて構成されてい

50

る。ただし、以上の各発光ユニット14-1、14-2は、全く同一の構造でも良いが、他の構造にすることも可能である。例えば、発光ユニット14-1を橙色発光素子用の有機層構造、発光ユニット14-2を青緑色発光素子用の有機層構造として形成することにより、発光色は白色となる。

【0062】

そして、発光ユニット14-1と発光ユニット14-2との間に設けられた電荷発生層15は、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を含んでいることが好ましい。

【0063】

特に電荷発生層15は、陽極13側から順に、界面層15aと真性電荷発生層15bとを積層させた構造となっていることが好ましい。尚、この界面層15aは、陽極13に接して設けられた発光ユニット14-1に対して陰極として作用することになる。このため、以下においては、この界面層15aを中間陰極層15aと記す。そして、この中間陰極層15aが、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方で構成されていることとする。

【0064】

また、中間陰極層15aに接して設けられた真性電荷発生層15bは、特開2003-45676号公報及び特開2003-272860号公報に記載されている電荷発生層であるV₂O₅を用いて構成されているか、または以降に示す有機化合物を用いて構成されていることとする。

【0065】

ここで、この中間陰極層15aを構成するアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物としては、一般的な酸化物及び複合酸化物が用いられ、具体的にはメタ硼酸化物、テトラ硼酸化物、ゲルマン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、珪酸化物、タンタル酸化物、チタン酸化物、バナジン酸化物、タンゲステン酸化物、ジルコン酸化物、炭酸化物、矽酸化物、亜クロム酸化物、クロム酸化物、重クロム酸化物、フェライト、亜セレン酸化物、セレン酸化物、スズ酸化物、亜テルル酸化物、テルル酸化物、ビスマス酸化物、テトラホウ酸化物、メタホウ酸化物の内から少なくとも1種類以上選ばれる。

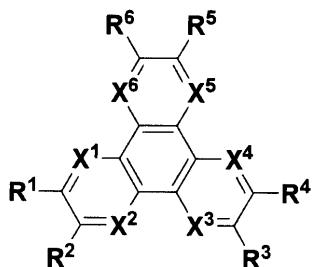
【0066】

この中でも特に、中間陰極層15aは、Li₂SiO₃からなることが好ましい。

【0067】

また、V₂O₅等に換えて真性電荷発生層15bを構成する有機化合物としては、下記一般式(2)で示される有機化合物が用いられる。

【化8】



一般式(2)

【0068】

この一般式(2)において、R¹～R⁶は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のカルボニルエステル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルキル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルケニル基、炭素数20以下の置換あるいは無置換のアルコキシル基、炭素数30以下の置換ある

10

20

30

40

50

いは無置換のアリール基、炭素数30以下の置換あるいは無置換の複素環基、ニトリル基、ニトロ基、シアノ基またはシリル基から選ばれる置換基であることとする。また、 $R^1 \sim R^6$ のうち、隣接する R^m ($m = 1 \sim 6$)は環状構造を通じて互いに結合してもよい。そして、一般式(2)における $X^1 \sim X^6$ は、それぞれ独立に、炭素もしくは窒素原子である。

【0069】

このような一般式(2)で示される有機化合物の具体例として下記の表1～表7に示す構造式(6)-1～構造式(6)-64の有機化合物が示される。尚、これらの構造式中[M_e]はメチル(CH_3)を示し、[Et]はエチル(C_2H_5)を示す。また、構造式(6)-61～構造式(6)-64には、一般式(2)中における $R^1 \sim R^6$ のうち、隣接する R^m ($m = 1 \sim 6$)は環状構造を通じて互いに結合している有機化合物の例を示している。 10

【0070】

【表1】

構造式 (6) - 1		構造式 (6) - 2	
構造式 (6) - 3		構造式 (6) - 4	
構造式 (6) - 5		構造式 (6) - 6	
構造式 (6) - 7		構造式 (6) - 8	
構造式 (6) - 9		構造式 (6) - 10	

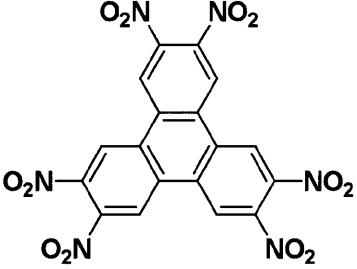
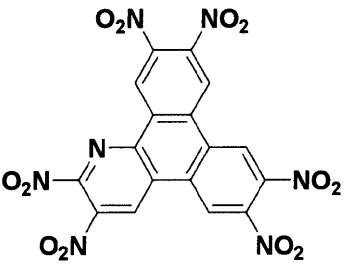
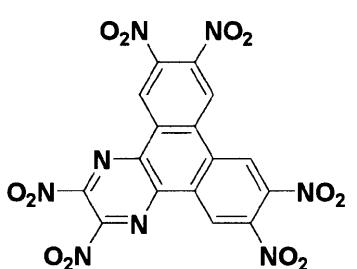
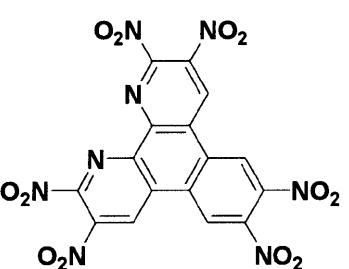
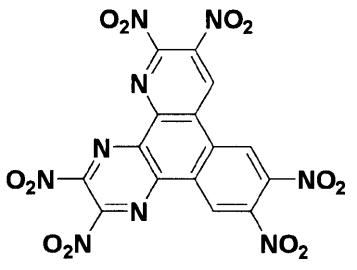
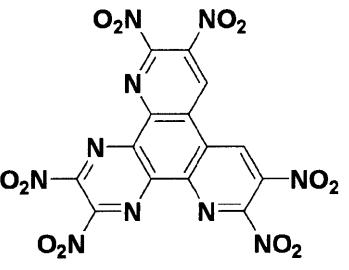
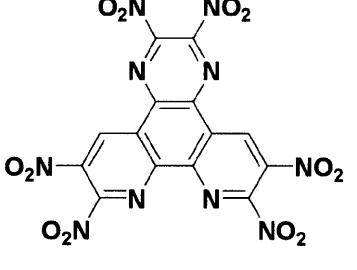
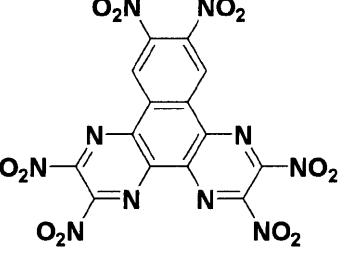
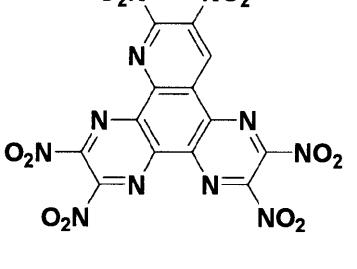
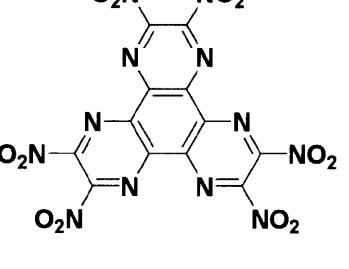
10

20

30

40

【表2】

構造式 (6) -11		構造式 (6) -12	
構造式 (6) -13		構造式 (6) -14	
構造式 (6) -15		構造式 (6) -16	
構造式 (6) -17		構造式 (6) -18	
構造式 (6) -19		構造式 (6) -20	

10

20

30

40

【表3】

構造式 (6) -21		構造式 (6) -22	
構造式 (6) -23		構造式 (6) -24	
構造式 (6) -25		構造式 (6) -26	
構造式 (6) -27		構造式 (6) -28	
構造式 (6) -29		構造式 (6) -30	

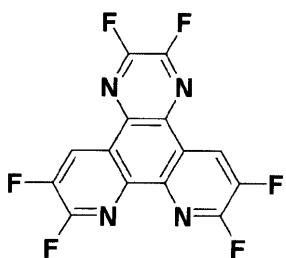
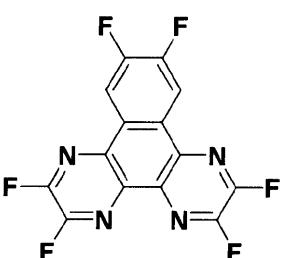
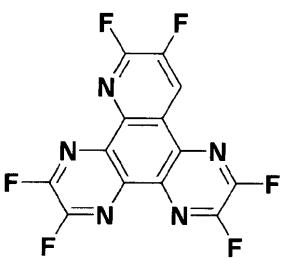
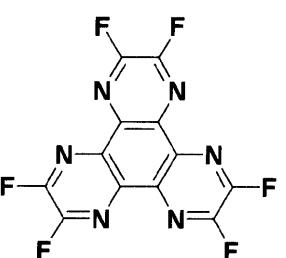
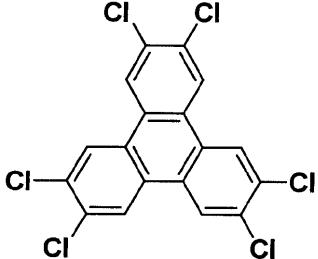
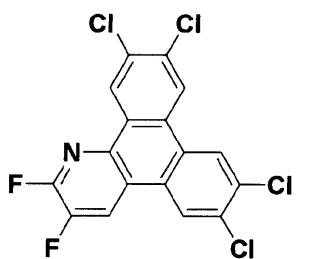
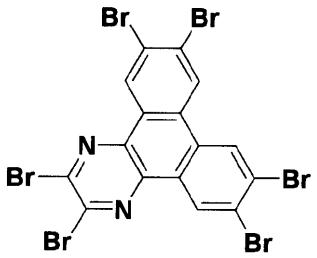
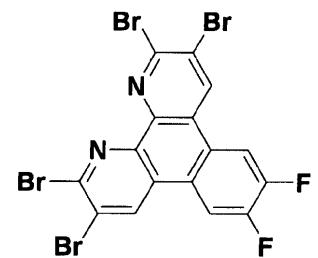
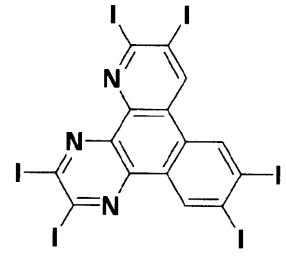
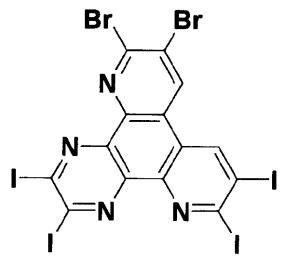
10

20

30

40

【表4】

構造式 (6) -31		構造式 (6) -32		10
構造式 (6) -33		構造式 (6) -34		
構造式 (6) -35		構造式 (6) -36		20
構造式 (6) -37		構造式 (6) -38		30
構造式 (6) -39		構造式 (6) -40		40

【表5】

構造式 (6) -41		構造式 (6) -42	
構造式 (6) -43		構造式 (6) -44	
構造式 (6) -45		構造式 (6) -46	
構造式 (6) -47		構造式 (6) -48	
構造式 (6) -49		構造式 (6) -50	

10

20

30

40

【表6】

構造式 (6) -51		構造式 (6) -52	
構造式 (6) -53		構造式 (6) -54	
構造式 (6) -53		構造式 (6) -54	
構造式 (6) -55		構造式 (6) -56	
構造式 (6) -57		構造式 (6) -58	

10

20

30

40

【表7】

構造式 (6) -59		構造式 (6) -60	
構造式 (6) -61		構造式 (6) -62	
構造式 (6) -63		構造式 (6) -64	

【0071】

そして、以上の中間陰極層15aと真性電荷発生層15bとは、必ずしも明確に分離されている構成に限定されることはなく、中間陰極層15a内に真性電荷発生層15bを構成する材料が含有されていたり、またこの逆であっても良い。

【0072】

尚、電荷発生層15は、陽極13側から順に、中間陰極層15aと真性電荷発生層15bと共に、中間陽極層(図示省略)を積層させた構成であっても良い。この中間陽極層は、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いて構成され、具体的には銅フタロシアニン(CuPc)からなる中間陽極層が例示される。

【0073】

また、電荷発生層15のうちの真性電荷発生層15bが上記一般式(2)で示される有機化合物を用いて構成されている場合、この真性電荷発生層15bが正孔注入層14aを兼ねても良い。この場合、電荷発生層15よりも陰極16側に設けられた発光ユニット14-2には、正孔注入層14aを必ずしも設ける必要はない。

【0074】

以上説明した構成の第2実施形態の表示素子11においては、積層配置された発光ユニット14-1, 14-2の正孔注入層14aおよび正孔輸送層14bの少なくとも一方が、上記一般式(1)で示される有機材料を用いて構成されているため、各発光ユニット14-1, 14-2における正孔注入層14aや正孔輸送層14の正孔輸送性の向上を図ることが可能になる。またこのような有機材料は、トリフェニルアミン4量体であることで耐熱性を備えている。したがって、特に発光ユニット4-1, 4-2を積層させたことにより、発光に伴う発熱が問題となることが予測されるスタック型の表示素子11において、耐熱性の向上を図ることが可能になる。そして、第1実施形態と同様に、常温駆動における駆動電圧

10

20

30

40

50

の低下等、素子特性を従来の素子特性と同等以上に改善でき、また寿命特性の向上を図ることが可能になる。

【0075】

尚、第2実施形態の表示素子11においては、電荷発生層15が、その中間陰極層15aを構成する材料としてアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一方を含んでいることにより、電荷発生層15から陽極13側の発光ユニット14-1への電子の注入効率が向上する。そして特に、電荷発生層15における中間陰極層15aを構成するアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物と言った材料は、成膜段階から安定的な材料として供給される。このため、これを用いた中間陰極層15a、すなわち荷電発生層15の安定化が図られる。

10

【0076】

また、電荷発生層15の陰極16側の界面にフタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層(図示省略)を設けることにより、電荷発生層15の陰極16側に配置された発光ユニット14-2への電荷発生層15からの正孔の注入効率を高めることができる。

【0077】

以上の結果、第2実施形態の表示素子11によれば、有機層からなる発光ユニット14-1、14-2を積層させたスタック型の表示素子11において、輝度の向上だけではなく、耐環境性の向上による寿命特性の向上、すなわち長期信頼性の向上を図ることが可能になる。また、安定的な材料を用いて、このような電荷の注入特性に優れた電荷発生層15が構成されるため、その作製においても化学量論比を考慮した成膜などを行う必要はなく、このような長期信頼性に優れたスタック型の表示素子11の作製を容易にすることが可能である。

20

【0078】

さらに、電荷発生層15における真性電荷発生層15bとして、上述した一般式(2)に示す有機化合物を用いた場合であっても、従来のV₂O₅を用いた場合と同程度の電荷注入効率を得ることが可能である。この場合には、真性電荷発生層15bが正孔注入層を兼ねるものとすることができます。そのため、電荷発生層15よりも陰極16側に配置された発光ユニット14-2に特別に正孔注入層14aを設けなくても良く、層構造の簡略化を図ることが可能になる。

30

【0079】

<第3実施形態>

図3は、第3実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す表示素子11'は、図1を用いて説明した表示素子11との異なるところは、電荷発生層15'の構成にあり、その他の構成は同様であることとする。以下、電荷発生層15'を中心に、第3実施形態の表示素子11'の構成を詳細に説明する。

【0080】

すなわち、本第3実施形態の表示素子11'における電荷発生層15'は、陽極13側～順に、界面層15a'、真性電荷発生層15bを順に積層下構成となっている。そして、この界面層15a'が、陽極13に接して設けられた発光ユニット14-1に対して陰極として作用することは第2実施形態と同様であるため、以下においては、この界面層15a'を中間陰極層15a'と記す。

40

【0081】

このような構成の電荷発生層15'において、中間陰極層15a'がアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を含んでいることを特徴としている。また特に、中間陰極層15a'は、陽極13側から順に配置されたアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなるフッ化物層15a-1、導電性材料層15a-2との積層構成とすることが好ましい。

【0082】

ここで、フッ化物層15a-1を構成するアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属

50

フッ化物としては、具体的にはフッ化リチウム (LiF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カルシウム (CaF₂) を例示することができる。

【0083】

また導電性材料層 15a-2を構成する材料としては、マグネシウム (Mg)、銀 (Ag)、およびアルミニウム (Al) の少なくとも 1 つを含むこととする。具体的には、Mg Ag や Al からなる導電性材料層 15a-2が例示される。

【0084】

また、中間陰極層 15a' に接して設けられた真性電荷発生層 15b は、特開 2003-45676 号公報及び特開 2003-272860 号公報に記載されている電荷発生層である V₂O₅ を用いて構成されているか、または上記一般式 (2) に示される有機化合物を用いて構成されている。そして、電荷発生層 15' のうちの真性電荷発生層 15b が上記一般式 (2) で示される有機化合物を用いて構成されている場合、この真性電荷発生層 15b が正孔注入層 14a を兼ねても良い。この場合、電荷発生層 15' よりも陰極 16 側に設けられた発光ユニット 14-2 には、正孔注入層 14a を設ける必要はない。さらに、電荷発生層 15' は、真性電荷発生層 15b よりも陰極 16 側に、ここで図示を省略した銅フタロシアニン (CuPc) 等のフタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層を積層させた構成であっても良い。以上については、第 2 実施形態と同様である。

【0085】

このような構成の第 3 実施形態の表示素子 11' であっても、積層配置された発光ユニット 14-1, 14-2 の正孔注入層 14a および正孔輸送層 14b の少なくとも一方が、上記一般式 (1) で示される有機材料を用いて構成されているため、第 2 実施形態と同様に、常温駆動における駆動電圧の低下等、素子特性を従来の素子特性と同等以上に改善でき、また寿命特性の向上を図ることが可能になる。

【0086】

尚、このような構成の第 3 実施形態の表示素子 1' においては、電荷発生層 15' が、その中間陰極層 15a' を構成する材料としてアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方を含んでいることにより、電荷発生層 15' から陽極 13 側の発光ユニット 14-1 への電子の注入効率が向上する。そして特に、電荷発生層 15' における中間陰極層 15a' を構成するアルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物と言った材料は、成膜段階から安定的な材料として供給される。このため、これを用いた中間陰極層 15a' 、すなわち荷電発生層 15' の安定化が図られる。

【0087】

そして、この中間陰極層 15a' が、陽極 13 側から順に、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方からなるフッ化物層 15a-1 と、MgAg のような導電性材料層 15a-2 とを積層してなる場合には、この中間導電層 15a' よりも陽極 13 側に配置された発光ユニット 14-1 に対しての電子の注入効率を、さらに高める効果が得られる。

【0088】

また、電荷発生層 15' が、真性電荷発生層 15b よりも陰極 16 側に、フタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層 (図示省略) を設けることにより、電荷発生層 15' よりも陰極 16 側に配置された発光ユニット 14-2 への電荷発生層 15' からの正孔の注入効率を高めることができる。

【0089】

以上の結果、本第 3 実施形態の表示素子 11' によれば、第 2 実施形態と同様に、有機層からなる発光ユニット 14-1, 14-2 を積層させたスタック型の表示素子 11' において、長期信頼性の向上を図ることが可能になり、また、このような長期信頼性に優れたスタック型の表示素子 11' の作製を容易にすることが可能である。

【0090】

さらに、電荷発生層 15' における真性電荷発生層 15b として、上述した一般式 (2)

10

20

30

40

50

)に示す有機化合物を用いた場合であっても、従来のV₂O₅を用いた場合と同程度の電荷注入効率を得ることが可能であり、これにより層構造の簡略化を図ることが可能になることも、第2実施形態と同様である。

【0091】

<第4実施形態>

図4は、第4実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。この図に示す表示素子11”と、図2を用いて説明した表示素子11との異なるところは、電荷発生層15”の構成にあり、その他の構成は同様であることとする。以下、電荷発生層15”を中心に、第4実施形態の表示素子11”の構成を詳細に説明する。

【0092】

すなわち、本第4実施形態の表示素子11”における電荷発生層15”は、陽極13側から順に、混合層15a”と真性電荷発生層15bとを積層した構造となっている。そして、この混合層15a”は、陽極13に接して設けられた発光ユニット14-1に対して陰極として作用するため、以下においては、この混合層15a”を中間陰極層15a”と記す。

【0093】

このような構成の電荷発生層15”において、中間陰極層(混合層)15a”は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方と、有機材料とを混合した材料で構成されている。アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、具体的にはリチウム(Li)、セシウム(Cs)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)を例示することができる。また、中間陰極層(混合層)15a”を構成する有機材料としては、例えばAlq3やADNのような電子輸送性を備えた有機材料を用いることが好ましい。

【0094】

そして、真性電荷発生層15bは、この中間陰極層(混合層)15a”に接して設けられると共に、上記一般式(2)に示される有機化合物を用いて構成されている。

【0095】

尚、ここでの図示は省略したが、中間陰極層15a”は、陽極13側から順に、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の少なくとも一方で構成されているフッ化物層と、上述した混合層とを積層した構造であっても良い。

【0096】

また、本第4実施形態においては、真性電荷発生層15bが上記一般式(2)で示される有機化合物を用いて構成されているため、この真性電荷発生層15bが正孔注入層14aを兼ねても良い。したがって、電荷発生層15”よりも陰極16側に設けられた発光ユニット14-2には、正孔注入層14aを設ける必要はない。さらに、電荷発生層15”は、真性電荷発生層15bよりも陰極16側に、ここでの図示を省略した銅フタロシアニン(CuPc)等のフタロシアニン骨格を有する有機材料からなる中間陽極層を積層させた構成であっても良い。以上については、第2実施形態と同様である。

【0097】

このような構成の第4実施形態の表示素子11”であっても、積層配置された発光ユニット14-1, 14-2の正孔注入層14aおよび正孔輸送層14bの少なくとも一方が、上記一般式(1)で示される有機材料を用いて構成されているため、第2実施形態と同様に、常温駆動における駆動電圧の低下等、素子特性を従来の素子特性と同等以上に改善でき、また寿命特性の向上を図ることが可能になる。

【0098】

尚、このような構成の第4実施形態の表示素子1”においては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方と有機材料との混合層15a”と、上記一般式(2)で示される有機化合物からなる真性電荷発生層15bとを互いに接する状態で陽極13側から順に積層させた電荷発生層15”を、発光ユニット14a-1, 14a-2間に狭持させた

10

20

30

40

50

構成したことにより、発光ユニットを積層させてなるスタック型の表示素子において、十分な発光効率での発光が得られることが確認された。しかも、電荷発生層15"を構成する上記材料がともに安定な材料であるため、これを用いた電荷発生層の安定化が図られる。

【0099】

以上の結果、本第4実施形態の表示素子11"によれば、第2実施形態および第3実施形態の表示素子と同様に、有機層からなる発光ユニット14-1, 14-2を積層させたスタック型の表示素子11'において、長期信頼性の向上を図ることが可能になり、また、このような長期信頼性に優れたスタック型の表示素子11の作製を容易にすることが可能である。また、真性電荷発生層15bとして、上述した一般式(2)に示す有機化合物が用いられるため、層構造の簡略化を図ることが可能になる。

【0100】

尚、以上の各実施形態で説明した本発明の表示素子は、TFT基板を用いたアクティブマトリックス方式の表示装置に用いる表示素子に限定されることはなく、パッシブ方式の表示装置に用いる表示素子としても適用可能であり、同様の効果(長期信頼性の向上)を得ることができる。

【0101】

また、以上の各実施形態においては、基板12と反対側に設けた陰極16側から発光を取り出す「上面発光型」の場合を説明した。しかし本発明は、基板12を透明材料で構成することで、発光を基板12側から取り出す「透過型」の表示素子にも適用される。この場合、図1～図4を用いて説明した積層構造において、透明材料からなる基板12上の陽極13を、例えばITOのような仕事関数が大きい透明電極材料を用いて構成する。これにより、基板12側および基板12と反対側の両方から発光光が取り出される。また、このような構成において、陰極16を反射材料で構成することにより、基板12側からのみ発光光が取り出される。この場合、陰極6の最上層にAuGeやAu、Pt等の封止電極を付けても良い。

【0102】

さらに、図1～図4を用いて説明した積層構造を、透明材料からなる基板12側から逆に積み上げて陽極13を上部電極とした構成であっても、基板12側から発光光を取り出す「透過型」の表示素子を構成することができる。この場合においても、上部電極となる陽極13を透明電極に変更することで、基板12側および基板12と反対側の両方から発光光が取り出される。

【実施例】

【0103】

次に、本発明の具体的な実施例、およびこれらの実施例に対する比較例の表示素子の製造手順と、これらの評価結果を説明する。

【0104】

<実施例1～3>

実施例1～3では、図1を用いて説明した表示素子10の構成において、下記表8に示すように、発光ユニット14における正孔輸送層14bをそれぞれの材料とした各表示素子11を作製した。以下に、実施例1～3の表示素子10の製造手順を説明する。

10

20

30

40

【表8】

	発光ユニット				比較例1に対する相対輝度(初期)
	正孔注入層14a	正孔輸送層14b	発光層14c	電子輸送層14d	
実施例1	HI-406	構造式(3)	ADN	Alq3	1
実施例2	"	構造式(4)	"	"	0.96
実施例3	"	構造式(5)	"	"	0.95

10

比較例1	"	HT-320	"	"	1
比較例2	"	α -NPD	"	"	0.8

【0105】

30 mm × 30 mm のガラス板からなる基板12上に、陽極13としてAg合金(膜厚約100 nm)を形成し、さらにSiO₂蒸着により2 mm × 2 mmの発光領域以外を絶縁膜(図示省略)でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

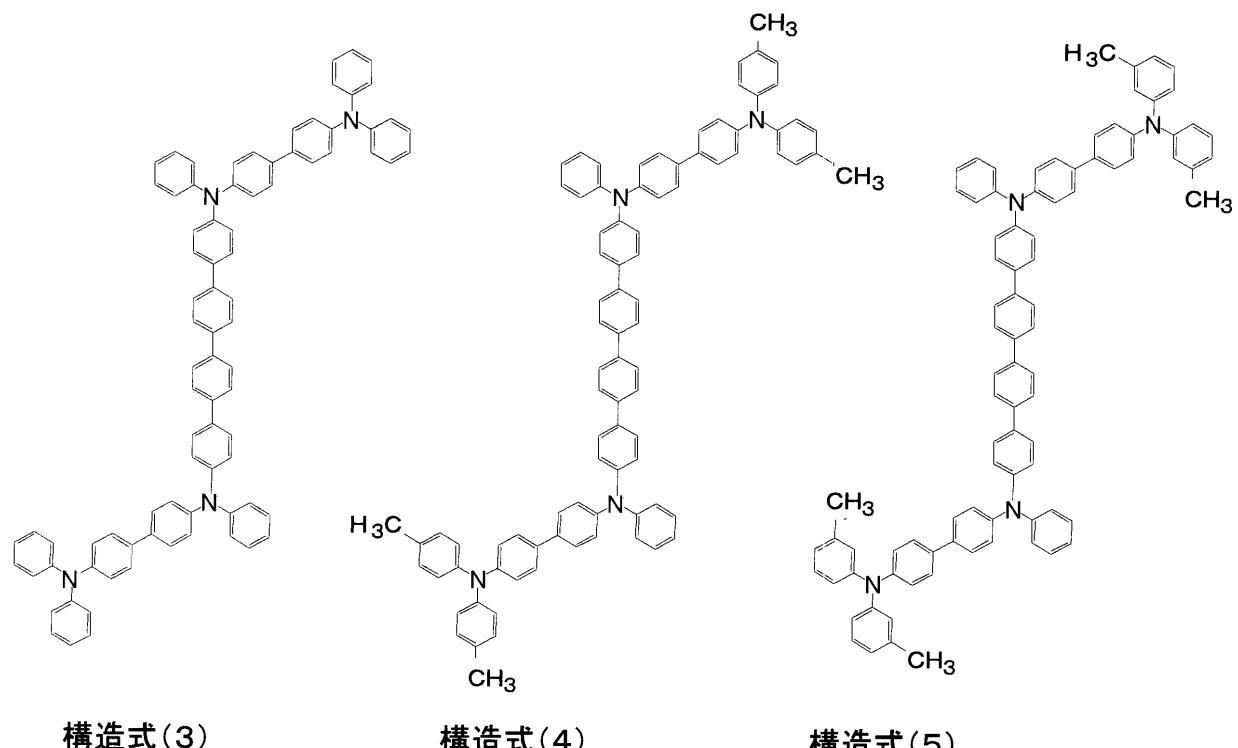
【0106】

次に、第1層目の発光ユニット14-1を構成する正孔注入層14aとして、出光興産株式会社製正孔注入材料HI-406を真空蒸着法により10 nm(蒸着速度0.2~0.4 nm/sec)の膜厚で形成した。

【0107】

次いで、各実施例1~3に対し、正孔輸送層14bとして、下記構造式(3)~(5)の有機材料を割り当て、真空蒸着法により10 nm(蒸着速度0.1 nm/sec)の膜厚で形成した。

【化9】



30

40

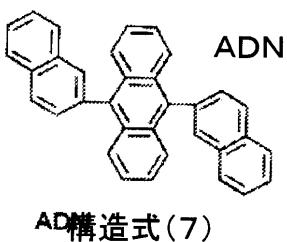
50

【0108】

さらに、発光層14cとして、下記構造式(7)に示すADNをホストにし、ドーパントとしてBD-052x(出光興産株式会社:商品名)を用い、真空蒸着法によりこれら

の材料を 32 nm の合計膜厚で膜厚比で 5 % になるように成膜した。

【化 1 0】

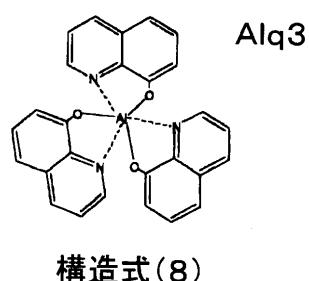


10

[0 1 0 9]

最後に、電子輸送層 14 d として、下記構造式(8)に示す Alq₃(8-hydroxy quinoline alminum)を、真空蒸着法により 18 nm の膜厚で蒸着成膜した。

【化 1 1】



20

[0 1 1 0]

次に、陰極 16 の第 1 層 16a として、LiF を真空蒸着法により約 0.3 nm (蒸着速度 ~ 0.01 nm/sec) の膜厚で形成し、次いで、第 2 層 16b として MgAg を真空蒸着法により 10 nm の膜厚で形成した。これにより、基板 12 側から光を取り出す透過型の表示素子 10 を得た。

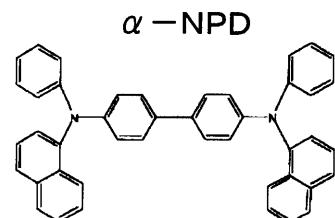
[0 1 1 1]

〈比較例 1 2 〉

30

比較例 1, 2 では、上述した実施例1~3の表示素子の作製手順において、正孔輸送層14bを表8に示した各材料に変更した表示素子を作製した。すなわち、比較例1においては、正孔輸送層14bとして、HT-320(出光興産株式会社製:商品名)を10nm(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)の膜厚で形成した。尚、HT-320は、ホール輸送性の材料である。一方、比較例2においては、下記構造式(9)に示す-NPD(-naphthyl phenil diamine)を10nm(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)の膜厚で形成した。尚、-NPDは、ホール輸送性の材料である。

【化 1 2】



40

構造式(9)

[0 1 1 2]

評価結果 - 1

図5には、上述のようにして作製した実施例1および比較例1の表示素子における輝度

50

の経時変化を、それぞれの表示素子における初期の輝度を1とした相対輝度として示した。駆動条件は70mA/cm²の定電流駆動で、Duty 50とした。尚、実施例2~3は、実施例1と同様の結果であり、図5においては実施例1~3を代表して実施例1の結果を示している。

【0113】

この結果から、正孔輸送層14bとして上記一般式(1)で示される有機材料の1つである上記構造式(3)を用いた実施例1の表示素子は、正孔輸送層14bとしてこのような材料を用いていない比較例1の表示素子よりも、劣化が改善され、表示素子における長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。また表8の相対輝度に示されるように、実施例1~3の表示素子においては、比較例1の表示素子と同程度の初期輝度を得られることが確認された。

【0114】

<実施例4~6>

実施例4~6では、図2(図3)を用いて説明した表示素子11(11')の構成において、下記表9に示すように、発光ユニット14-1, 14-2における正孔輸送層14bをそれぞれの材料とし、また電荷発生層15(15')をそれぞれの材料とした各表示素子11を作製した。以下に、実施例4~6の表示素子11(11')の製造手順を説明する。

【表9】

	正孔輸送層14b	電荷発生層15(15')	比較例3に対する相対輝度(初期)
実施例4	構造式(3)	Li ₂ SiO ₃ / 構造式(6)-10	1
実施例5	構造式(4)	LiF / MgAg / 構造式(6)-10	0.97
実施例6	構造式(5)	LiF / MgAg / 構造式(6)-10	0.96
比較例3	HT-320	Li ₂ SiO ₃ / 構造式(6)-10	1

【0115】

先ず、30mm×30mmのガラス板からなる基板12上に、陽極13としてITO(膜厚約100nm)を形成し、さらにSiO₂蒸着により2mm×2mmの発光領域以外を絶縁膜(図示省略)でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

【0116】

次に、第1層目の発光ユニット14-1を形成した。ここでは、上記表9に示すように、実施例4においては、実施例1で形成したと同様の構成で、上記構造式(3)の有機材料からなる正孔輸送層1bを有する発光ユニット14-1を作製した。また、実施例5においては、実施例1で形成したと同様の構成で、上記構造式(4)の有機材料からなる正孔輸送層1bを有する発光ユニット14-1を作製した。そして、実施例6においては、実施例1で形成したと同様の構成で、上記構造式(5)の有機材料からなる正孔輸送層1bを有する発光ユニット14-1を作製した。ただし、HI-406からなる正孔注入層14aは15nm、構造式(3)~(5)の有機材料からなる正孔輸送層14bを15nmと、実施例1~3よりも厚膜化した。

【0117】

その後、電荷発生層15(15')として、上記表9に示す各材料をそれぞれの膜厚で順次蒸着した。すなわち、実施例4においては、Li₂SiO₃(中間陰極層15a)を1.5nmの膜厚で蒸着し、上記表1の構造式(6)-10に示した有機化合物(真性電荷発生層15b)を2nmの膜厚で蒸着した。また実施例5, 6においては、LiF(フッ化物層15a-1)を蒸着し、MgAg(組成比10:1)(導電性材料層15a-2)を蒸着した後、Li₂SiO₃(中間陰極層15a)蒸着した。

10

20

30

40

50

【0118】

以上の後、各実施例4～6において、第2層目の発光ユニット14-2を、第1層目の発光ユニット14-1と同様に形成した。

【0119】

次に、陰極16の第1層16aとして、LiFを真空蒸着法により約0.3nm（蒸着速度～0.01nm/sec）の膜厚で形成し、次いで、第2層16bとしてMgAgを真空蒸着法により10nmの膜厚で形成し、最後に第3層16cとしてAlを300nmの膜厚で形成した。これにより、基板12側から光を取り出す透過型の表示素子11(1')を得た。

【0120】

<比較例3>

比較例3では、実施例4で形成したと同様の電荷発光層15を介して、比較例1と同様の発光ユニットを積層させたスタック型の表示素子を作製した。すなわち、実施例4の製造手順において、正孔輸送層14bとして用いた上記構造式(3)の有機材料をHT-320（出光興産株式会社製：商品名）に変更したこと以外は、実施例4と同様の手順で表示素子を作製した。

【0121】

評価結果-2

以上のようにして作製した実施例4～6および比較例3の表示素子について、輝度の経時変化を測定した。それぞれの表示素子における初期の輝度を1とした相対輝度とすると、駆動条件は70mA/cm²の定電流駆動で、Duty 50とした場合は、劣化曲線の相対関係では図5とほぼ同様の関係になった。

【0122】

この結果から、正孔輸送層14bとして上記一般式(1)で示される有機材料の1つである上記構造式(3)を用いたスタック型の実施例4の表示素子においても、正孔輸送層14bとしてこのような材料を用いていないスタック型の比較例1の表示素子と比較した劣化が改善され、表示素子における長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。また表9の相対輝度に示されるように、実施例4～6の表示素子においては、比較例3の表示素子と同程度の初期輝度を得られることが確認された。

【0123】

さらに、実施例4～6と実施例1～3とを比較すると、発光ユニットを2層積層してスタック型とした実施例4～6の表示素子は、発光ユニットが単層である実施例1～3の表示素子に対して1.8～2.0倍程度の発光効率を得ることができ、スタック型の効果が確認された。したがって、スタック型とすることにより、初期輝度を同一にした場合には、さらに表示素子における長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0124】

【図1】第1実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図2】第2実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図3】第3実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図4】第4実施形態の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図5】実施例1および比較例1における表示素子の相対輝度の経時変化を示すグラフである。

【図6】従来の表示素子の断面図である。

【符号の説明】

【0125】

11…表示素子、13…陽極、14, 14-1, 14-2…発光ユニット、14a…正孔注入層、14b…正孔輸送層、14c…発光層（有機発光層）、15, 15', 15''…電荷発生層、15a, 15a'…中間陰極層（界面層）、15a''…中間陰極層（混合層）、15b…真性電荷発生層、16…陰極

10

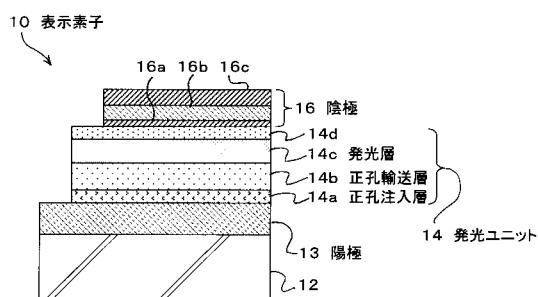
20

30

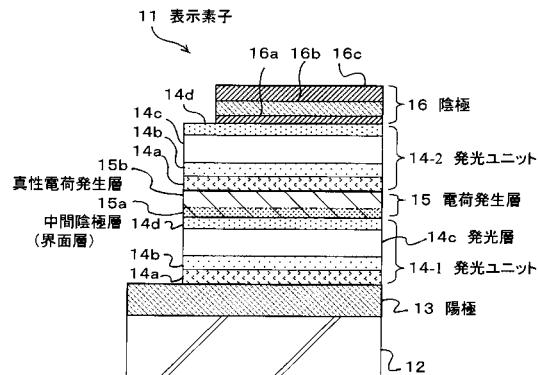
40

50

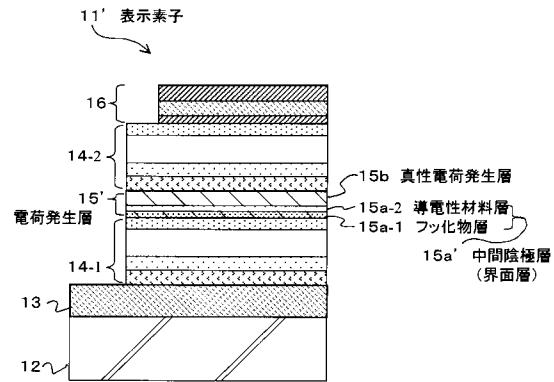
【図1】



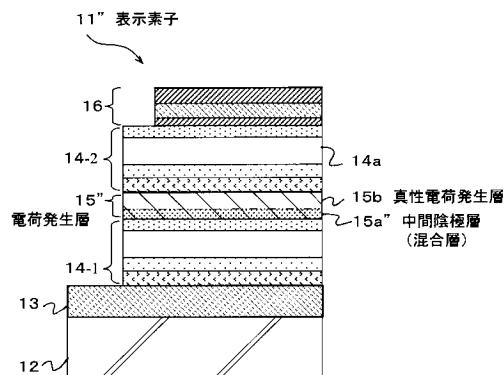
【図2】



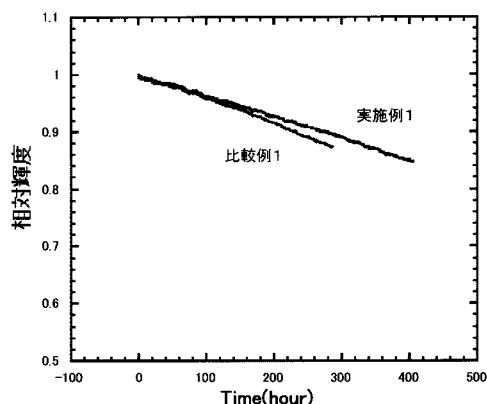
【図3】



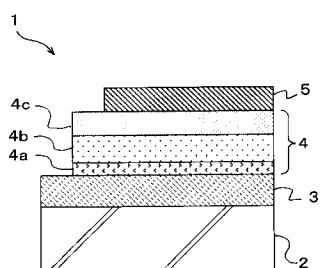
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 05 B 33/22

D

专利名称(译)	显示元素		
公开(公告)号	JP2005339823A	公开(公告)日	2005-12-08
申请号	JP2004153203	申请日	2004-05-24
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	鬼島靖典		
发明人	鬼島 靖典		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/52 H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5278 C09K11/06 C09K2211/1014 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/5048 H01L51/5088 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.690 H05B33/22.A H05B33/22.B H05B33/22.C H05B33/22.D H01L27/32 H05B33/12.C		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/DA06 3K007 /DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB07 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC24 3K107/CC43 3K107/CC45 3K107/DD52 3K107/DD59 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD84 3K107 /DD86 3K107/DD90 3K107/FF15 3K107/GG04		
代理人(译)	船桥 国则		
其他公开文献	JP4461367B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

具有高耐热性和高迁移率的显示装置，其在室温驱动下具有等于或优于常规元件特性的特性，并且可以通过使用具有高耐热性的有机材料来改善高温特性并且具有优异的寿命特性。提供。在其中包括空穴传输层和有机发光层的发光单元被夹在阴极和阳极之间的显示装置中，空穴传输层是以三苯胺四聚体为代表的有机材料。包括在内。[选型图]图1

