

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5167571号
(P5167571)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.CI.

F 1

H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/22	A
C09K 11/06	(2006.01)	H05B 33/22	B
H05B 33/12	(2006.01)	H05B 33/22	C
		H05B 33/22	D
		C09K 11/06	690

請求項の数 9 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-8548 (P2005-8548)	(73) 特許権者	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成17年1月17日 (2005.1.17)	(74) 代理人	100098785 弁理士 藤島 洋一郎
(65) 公開番号	特開2006-173550 (P2006-173550A)	(74) 代理人	100109656 弁理士 三反崎 泰司
(43) 公開日	平成18年6月29日 (2006.6.29)	(74) 代理人	100130915 弁理士 長谷部 政男
審査請求日	平成20年1月10日 (2008.1.10)	(74) 代理人	100155376 弁理士 田名網 孝昭
(31) 優先権主張番号	特願2004-40927 (P2004-40927)	(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
(32) 優先日	平成16年2月18日 (2004.2.18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-40928 (P2004-40928)		
(32) 優先日	平成16年2月18日 (2004.2.18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-153204 (P2004-153204)		
(32) 優先日	平成16年5月24日 (2004.5.24)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

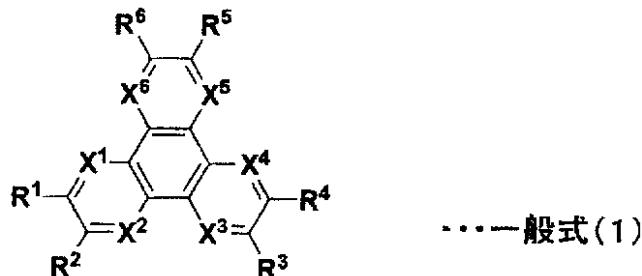
陰極と陽極との間に、少なくとも有機発光層を含む発光ユニットが複数個積層され、当該各発光ユニット間に複数層からなる電荷発生層が挟持された表示素子において、

前記電荷発生層は、

下記一般式(1)で示される有機化合物を含む真性電荷発生層と、

前記真性電荷発生層に接すると共に前記陽極側の界面に設けられ、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を含むフッ化物を用いた中間陰極層と
を備えた表示素子。

【化1】



ただし、一般式(1)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リル基、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 2】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記中間陰極層は、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およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むフッ化物からなる層とで構成されている、表示素子。10

【請求項 3】

請求項 2 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、表示素子。

【請求項 4】

請求項 1 記載の表示素子において

前記中間陰極層は、絶縁性材料層と、当該絶縁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およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むフッ化物からなる層とで構成されている、表示素子。20

【請求項 5】

請求項 4 記載の表示素子において、

前記絶縁性材料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の少なくとも一方を含む酸化物を含む、表示素子。

【請求項 6】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記中間陰極層は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のうちの少なくとも 1 つの元素および電子輸送性を備えた有機材料を混合した混合層と、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を含むフッ化物からなる層とが前記陽極側から順に配置されている、表示素子。30

【請求項 7】

請求項 1 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に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る中間陽極層が設けられている、表示素子。

【請求項 8】

請求項 1 記載の表示素子において、

前記中間陰極層に接する前記電荷発生層部分は絶縁性である、表示素子。

【請求項 9】

請求項 8 記載の表示素子において、

前記中間陰極層に接する前記電荷発生層部分は、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を含む酸化物または複合酸化物を含む、表示素子。40

【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】

図 15 に、有機層を備えた自発光型の表示素子（有機電界発光素子）の一構成例を示す50

。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。

【0003】

有機電界発光素子の寿命は、一般的には注入された電荷によって決まっており、この事は駆動における初期輝度を落すことで解決することはできる。しかしながら、初期輝度を落すことは、実用化におけるアプリケーションが制限され、有機電界発光素子の潜在的な可能性を自ら否定することになり、次世代テレビの実現は不可能になる。10

【0004】

この問題を解決するためには、駆動電流を変えずに輝度を上げる、即ち効率を改善するか、或いは駆動電流を下げる同様の輝度を得ることができる素子構成を実現する必要がある。

【0005】

そこで、複数の有機発光素子を重ねて配置したスタック型のマルチフォトンエミッショングループ（MPE 素子）が提案されている。中でも、図 16 に示すように、陽極 3 と陰極 5 との間に、少なくとも発光層 4c を有する有機層からなる複数の発光ユニット 4-1, 4-2, ... を、絶縁性の電荷発生層 6 を介して重ねて配置した MPE 素子（表示素子 1'）の構成が提案されている。ここで、電荷発生層 6 とは、電圧印加時において、電荷発生層 6 の陰極 5 側に配置された発光ユニット 4-2 に対して正孔を注入する一方、電荷発生層 6 の陽極 3 側に配置された発光ユニット 4-1 に対して電子を注入する役割を果たす層であり、酸化バナジウム (V_2O_5) や 7 酸化レニウム (Re_2O_7) のような金属酸化物を用いて構成されている。20

【0006】

また、このような電荷発生層 6 から陽極 3 側の発光ユニット 4-1 への電子注入効率を上げるために、「その場反応生成層」となる電子注入層 7 を電荷発生層 6 の陽極 3 側に設けることがある。このような「その場反応生成層」となる電子注入層 7 としては、例えばパソクプロイン (BCP) と金属セシウム (Cs) の混合層や、(8-キノリノラト) リチウム錯体とアルミニウムとの積層膜が用いられる。30

【0007】

以上のような電荷発生層 6 を介して発光ユニット 4-1, 4-2, ... を積層させたスタック型の有機電界発光素子では、2つの発光ユニットを積層した場合には、理想的には発光効率 [lm/W] は変ること無しに輝度 [cd/A] を2倍に、3つの発光ユニットを積層した場合には、理想的には [lm/W] は変ること無しに [cd/A] を3倍にすることが可能であるとされている（以上、下記特許文献 1, 2 参照）。

【0008】

【特許文献 1】特開 2003-45676 号公報

40

【特許文献 2】特開 2003-272860 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、図 16 を用いて説明したような電荷発生層 6 を介して発光ユニット 4-1, 4-2 を積層する構成の表示素子 1' においては、電荷発生層 6 の陽極 3 側に配置されるその場反応生成層としての電子注入層 7 を構成する材料が、非常に不安定である。このため、電子注入層 7 を構成するそれぞれの材料の化学量論比が重要であり、このバランスが崩れると層としても不安定になると考えられる。

【0010】

50

例えば、B C P は錯形成能に富み、フリーな金属成分が有った場合、または、活性部位を有する有機材料が存在した場合等は、周辺材料と錯体を形成する可能性が大きく、素子の安定性といった点を考慮すれば用いるのには困難である。加えて、B C P を用いた素子では、耐環境性に信頼性が乏しい事も問題点として考えられる。

【0011】

そして、このようなスタック型の有機電界発光素子においては、 V_2O_5 や Re_2O_7 のような金属酸化物を用いて電荷発生層 6 を構成した場合、一般的な Alq_3 の様な電子輸送層を直接、電荷発生層 6 にコンタクトすることにより注入される電子の効率は極めて低い。したがって、電荷発生層 6 の陽極 3 側の界面構成が極めて重要なポイントとなる。

【0012】

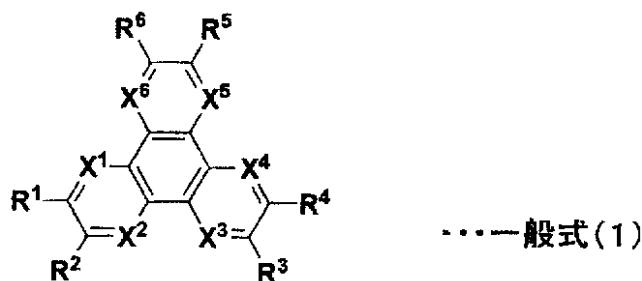
そこで本発明は、有機層からなる発光ユニットを積層させたスタック型の表示素子において、安定材料を用いることで耐環境性の向上を図ることができ、かつ発光ユニット間に狭持された電荷発生層から発光ユニットへの電荷の注入効率の向上を図ることができ、これにより、高輝度で長期信頼性に優れると共に作製が容易な表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

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が複数個積層され、当該各発光ユニット間に電荷発生層が挟持された表示素子において、上記した電荷発生層は、下記一般式(1)で示される有機化合物を含む真性電荷発生層と、真性電荷発生層に接すると共に陽極側の界面に設けられ、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を含むフッ化物を用いた中間陰極層とが設けられていることを特徴としている。

(化1)



ただし、一般式(1)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 ($m = 1 \sim 6$) 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。

【発明の効果】

【0016】

以上説明したように、本発明の表示素子によれば、発光ユニット間に設けられた電荷発生層における陽極側の界面に、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を含むフッ化物を用いた中間陰極層を設けることにより、発光ユニットへの電荷の注入効率が向上する。この結果、有機層からなる発光ユニットを積層させたスタック型の表示素子において、輝度の向上および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、上述した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を含むフッ化物は、成膜段階からフッ化物の形態で用いられるため、安定

10

20

30

40

50

で、これらを用いた電荷発生層も安定である。さらに、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が構成されるため、その作製において化学量論比を考慮した成膜などを行う必要はなく、容易に作製可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

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。

【0019】

<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、発光ユニットを積層してなるスタック型の表示素子10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15-0、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。
10

【0020】

以下の説明においては、陽極13から注入された正孔と電荷発生層15-0において発生した電子が発光ユニット14-1内で結合する際に生じた発光光と、同時に陰極16から注入された電子と電荷発生層15-0において発生した正孔が発光ユニット14-2内で結合する際に生じた発光とを、基板12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。

【0021】
20

先ず、表示素子10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10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10をTFTを用いて駆動する構造となる。

【0022】

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。
30

【0023】

表示素子10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、この様な電極材料には、例えばAl、Ag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ITO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。

【0024】
40

尚、この表示素子10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13は、TFT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13の上層には、ここで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13表面を露出させていることとする。

【0025】

また、発光ユニット14-1、14-2は、陽極13側から順に、例えば正孔注入層14a、正孔輸送層14b、発光層14c及び電子輸送層14dを積層してなる。これらの各層は、例えば真空蒸着法や、例えばスピンドル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。各有機層を構成する材料に限定条件はなく、例えば正孔輸送層14bであるならば、ベンジジン誘導体、スチリルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ヒドラン誘導体などの正孔輸送材料を用いることができる。
50

【0026】

もちろん、各層14a～14dが他の要件を備えることは、これを妨げず、例えば発光層14cが電子輸送層14d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14cは、正孔輸送性の発光層14c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14c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。

【0027】

また、発光層14c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14c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。

10

【0028】

また、以上の各有機層、例えば正孔注入層14a、正孔輸送層14bは、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。正孔注入層14aは、例えばアザトリフェニレン系材料のようなアリールアミン系でない有機材料によって構成されることが好ましく、これによって発光ユニット14-2への正孔の注入効率が高められる。

【0029】

さらに、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。

20

【0030】

そして、これらの発光ユニット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15-0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を含む酸化物を用いて構成されている。尚、以下においては共通に、アルカリ金属としてLi, Na, K, Rb, Cs, Frが例示され、またアルカリ土類金属としてBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Raが例示される。そしてここでは、これらの元素のうちの少なくとも1種類を含む酸化物を用いて電荷発生層15-0が構成されている。

【0031】

ここで、この電荷発生層15-0を構成する酸化物としては、一般的なアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の他、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共に他の元素を含む複合酸化物が用いられる。そして、アルカリ金属やアルカリ土類金属と共に複合酸化物を構成する酸化物の具体例としては、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。このうち、特に、主成分としてこのうち、特に、主成分として Li_2CO_3 、 Cs_2CO_3 または Li_2SiO_3 を用いることが好ましく、以下、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を含む酸化物を代表して Li_2CO_3 と記す。

30

【0032】

この電荷発生層15-0は、例えば Li_2CO_3 からなる単層構造であって良い。

【0033】

また、電荷発生層15-0は、 Li_2CO_3 を主成分とし、正孔や電子（電荷）のホッピングサイトとして、例えば正孔輸送材料や電子輸送材料等の電荷輸送性有機材料を Li_2CO_3 と共に共蒸着してなる混合層であっても良い。またこの混合層を有する層であっても良い。

40

【0034】

さらに、電荷発生層15-0は、 Li_2CO_3 と、 Li_2CO_3 と電荷輸送性有機材料との混合層との積層構造であっても良い。この場合、 Li_2CO_3 と電子輸送性有機材料との混合

50

層は、 Li_2CO_3 からなる層の陽極 13 側の界面に積層される。また、 Li_2CO_3 と正孔輸送性有機材料との混合層は、 Li_2CO_3 からなる層の陰極 16 側の界面に積層される。この場合、正孔輸送性材料としては、アザトリフェニレン系材料のようなアリールアミン系でない有機材料によって構成されることが好ましい。尚、このような積層構造は、 Li_2CO_3 からなる層の陽極 13 側および陰極 16 側の少なくとも一方に、混合層を設けた構成として良い。

【0035】

またさらに、電荷発生層 15-0 は、 Li_2CO_3 からなる層と、他の酸化物または複合酸化物からなる層との積層構造であっても良い。この場合、酸化物または複合酸化物としては、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、タングステン酸化物、ジルコン酸化物、炭酸化物、蔔酸化物、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、メタホウ酸化物等の他の一般的な酸化物または複合酸化物が例示される。10

【0036】

そして、以上のような構成の各電荷発生層 15-0 は、さらにフッ化物を積層させた構成であっても良い。

【0037】

この場合、電荷発生層 15-0 における陽極 13 側の界面に、中間的な陰極層（中間陰極層）として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（少なくとも 1 種類の元素）を含むフッ化物を用いた層を設けることが好ましい。またさらには、電荷発生層 15-0 における陽極 13 側の界面に、中間陰極層として、導電性材料層を介して、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を含むフッ化物を用いた層を設けることが好ましい。20

【0038】

そして、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としては、具体的にはフッ化リチウム（ LiF ）、 CsF 、 CaF_2 等を例示することができる。また導電性材料層は、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、 MgAg や Al からなる導電性材料層が例示される。30

【0039】

またさらに、電荷発生層 15-0 は、陰極 16 側の界面に、銅フタロシアニン（ CuPc ）のようなフタロシアニン骨格を持つ正孔注入性材料からなる層を中間的な陽極層（中間陽極層）として設けても良い。

【0040】

尚、以上の電荷発生層 15-0 やその界面に積層される各層は、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、各層の界面においてそれぞれの構成材料が混ざり合っていても良い。

【0041】

次に、陰極 16 は、陽極 13 側から順に第 1 層 16a、第 2 層 16b、場合によっては第 3 層 16c を積層させた 3 層構造で構成されている。40

【0042】

第 1 層 16a 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（ Li ）の酸化物である Li_2O や炭酸化物である Li_2CO_3 、セシウム（ Cs ）の炭酸化物である Cs_2CO_3 、珪酸化物である Li_2SiO_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 16a はこのような材料に限定されることではなく、例えば、カルシウム（ Ca ）、バリウム（ Ba ）等のアルカリ土類金属、リチウム（ Li ），セシウム（ Cs ）等のアルカリ金属、さらにはインジウム（ In ）、マグネシウム（ Mg ）、銀（ Ag ）等の仕事関数の小さい金属、50

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。

【0043】

また、第2層16bは、MgAgやアルカリ土類金属を含む電極、或いはAl等の電極で構成される。電極或いはAl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10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

【0044】

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。

【0045】

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14-1～発光ユニット14-2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

【0046】

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。

【0047】

以上説明した構成の表示素子10では、発光ユニット14-1, 14-2間に、安定材料であるLi₂CO₃を主成分とした電荷発生層15-0を狭持したことにより、電荷発生層15-0から陽極13側の発光ユニット14-1への電子注入効率が向上する。したがって、電荷発生層15-0を介して発光ユニット14-1, 14-2を積層してなるスタック型の表示素子10の安定化が図られる。30

【0048】

尚、特に、電荷発生層15-0における陽極13側の界面に、中間陰極層として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を含むフッ化物を用いた層を設ける場合には、MgAgのような導電性材料層と、この導電性材料層の陽極13側に配置された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を含むフッ化物からなる層とで中間陰極層を構成することにより、電荷発生層15-0の陽極13側に設けられた発光ユニット14-1に対しての電荷発生層15-0からの電子の注入効率を高める効果ができる。40

【0049】

また、電荷発生層15-0にフタロシアニン骨格を有する中間陽極層（図示省略）を設けることにより、電荷発生層15-0の陰極16側に設けられた発光ユニット14-2への、電荷発生層15-0からの正孔の注入効率を高めることができる。

【0050】

この結果、スタック型の表示素子において、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15-0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、容易に作製可50

能となる。しかも、一般的な V_2O_5 からなる電荷発生層を用いた場合と比較して、駆動電圧が抑えられる効果もあり、これによる長期信頼性の向上を得ることも可能である。

【0051】

<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。この図に示す表示素子11と、図1を用いて説明した表示素子10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2実施形態の表示素子11の構成を詳細に説明する。

【0052】

すなわち、本第2実施形態の表示素子11は、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（少なくとも1種類の元素）を含む酸化物を用いて構成されている。そして、この電荷発生層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。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、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む酸化物を用いて構成されていることとする。

【0053】

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 V_2O_5 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。

【0054】

ここで、この中間陰極層15aを構成する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を含む酸化物としては、先の第1実施形態で説明したと同様のものが用いられる。

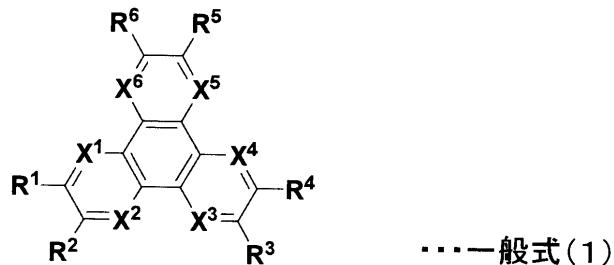
【0055】

この中でも特に、中間陰極層15aは、 Li_2SiO_3 からなることが好ましい。

【0056】

また、真性電荷発生層15bを構成する材料は、 V_2O_5 等の他に、下記一般式(1)で示される有機化合物が用いられる。

【化4】



【0057】

この一般式(1)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ることとする。また、 R^1

10

20

30

40

50

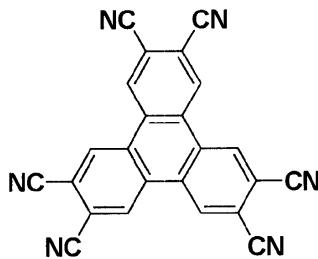
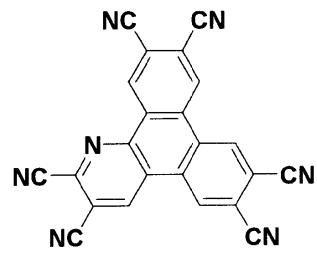
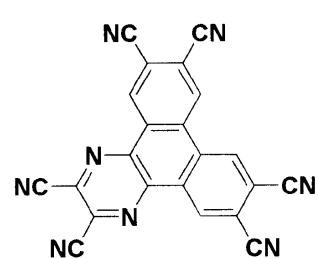
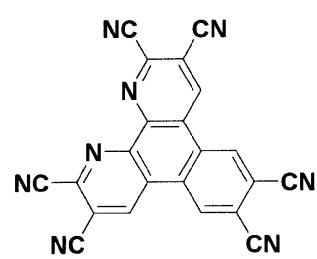
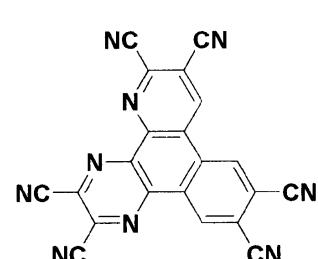
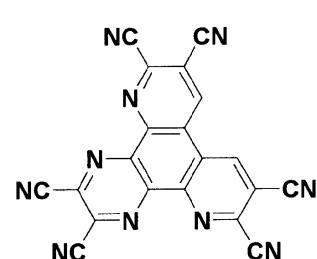
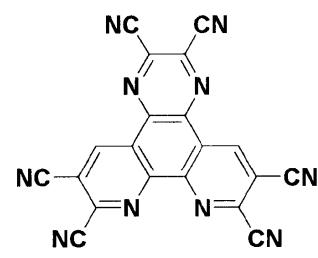
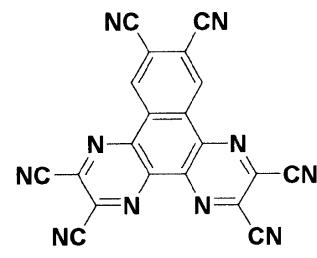
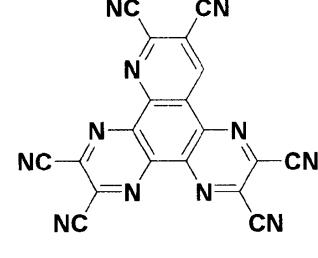
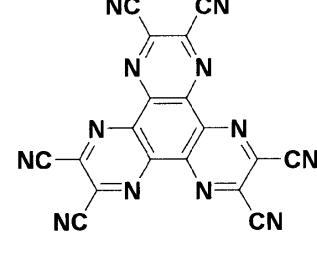
~ R⁶のうち、隣接する R^m (m = 1 ~ 6) は環状構造を通じて互いに結合してもよい。そして、一般式 (1) における X¹ ~ X⁶ は、それぞれ独立に、炭素もしくは窒素原子である。

【 0 0 5 8 】

このような一般式 (1) 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 (1) -1 ~ 構造式 (1) -66 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 (C H₃) を示し、 [E t] はエチル (C₂ H₅) を示す。また、構造式 (1) -63 ~ 構造式 (1) -66 には、一般式 (1) 中における R¹ ~ R⁶ のうち、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いる有機化合物の例を示している。

【 0 0 5 9 】

【表1】

構造式 (1) - 1		構造式 (1) - 2		10
構造式 (1) - 3		構造式 (1) - 4		
構造式 (1) - 5		構造式 (1) - 6		20
構造式 (1) - 7		構造式 (1) - 8		30
構造式 (1) - 9		構造式 (1) - 10		40

【表2】

構造式 (1) - 1 1		構造式 (1) - 1 2		10
構造式 (1) - 1 3		構造式 (1) - 1 4		
構造式 (1) - 1 5		構造式 (1) - 1 6		20
構造式 (1) - 1 7		構造式 (1) - 1 8		30
構造式 (1) - 1 9		構造式 (1) - 2 0		40

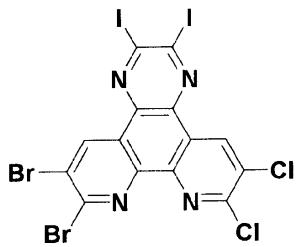
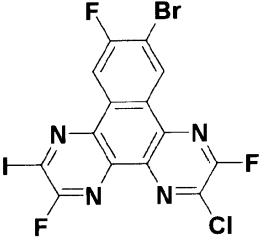
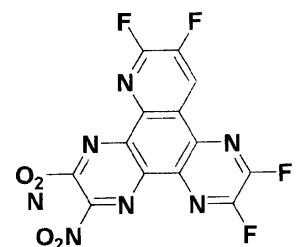
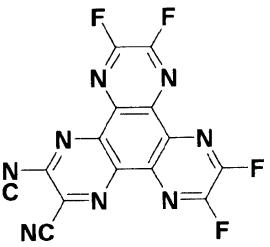
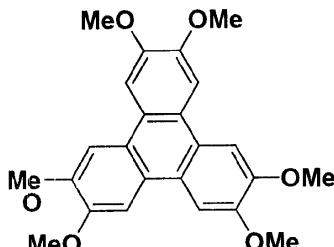
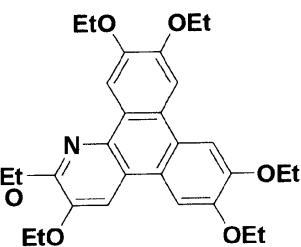
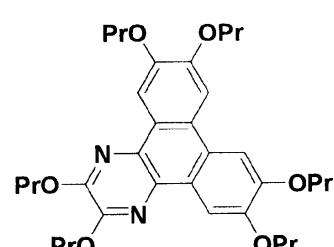
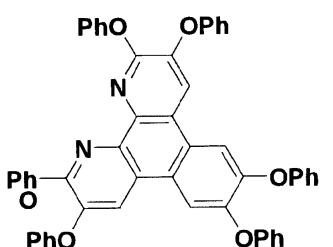
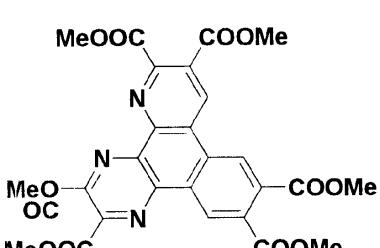
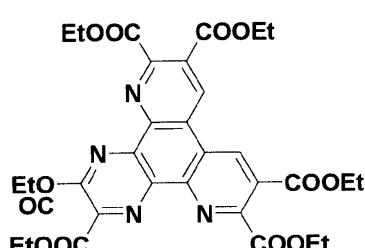
【表3】

構造式 (1) -21		構造式 (1) -22		10
構造式 (1) -23		構造式 (1) -24		10
構造式 (1) -25		構造式 (1) -26		20
構造式 (1) -27		構造式 (1) -28		30
構造式 (1) -29		構造式 (1) -30		40

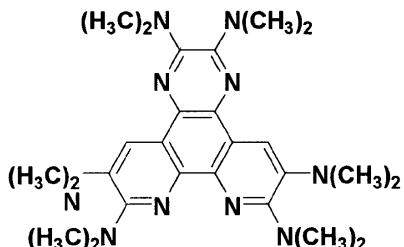
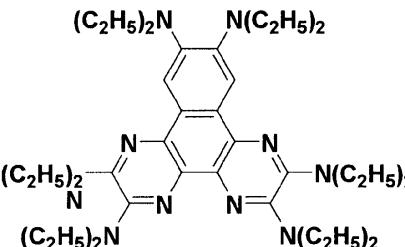
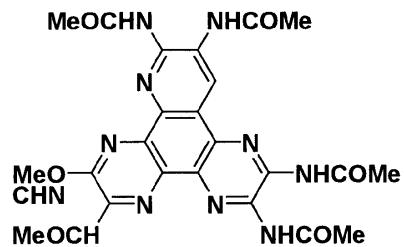
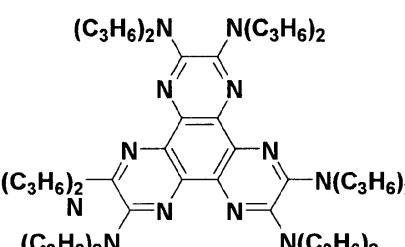
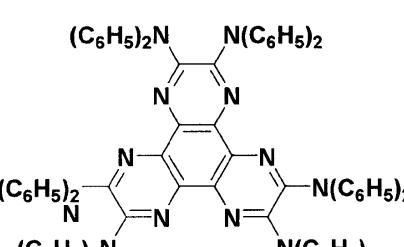
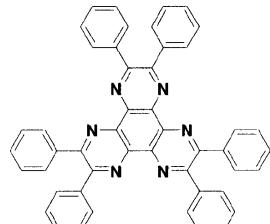
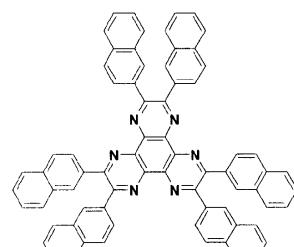
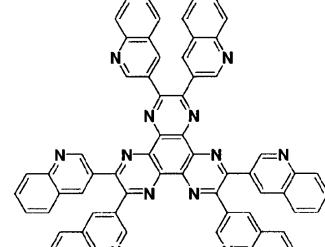
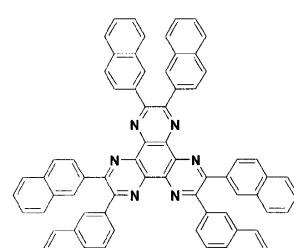
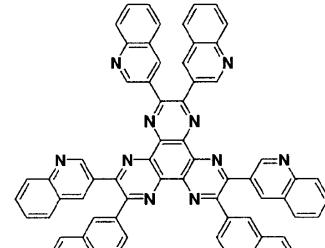
【表4】

構造式 (1) -31		構造式 (1) -32		10
構造式 (1) -33		構造式 (1) -34		
構造式 (1) -35		構造式 (1) -36		20
構造式 (1) -37		構造式 (1) -38		30
構造式 (1) -39		構造式 (1) -40		40

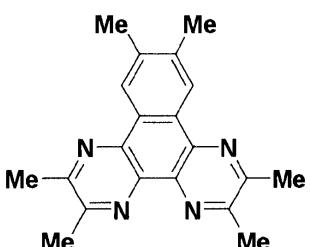
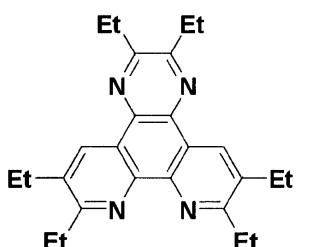
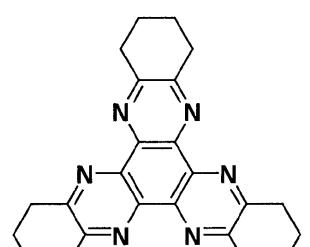
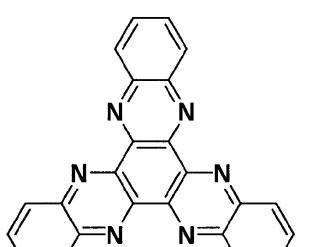
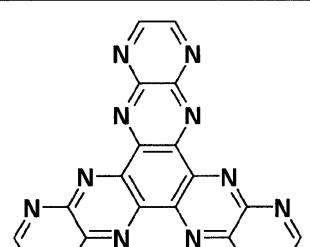
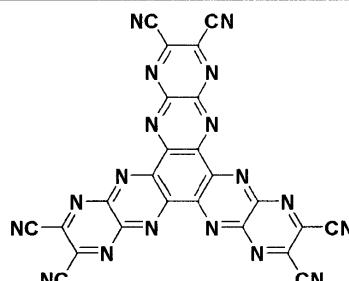
【表5】

構造式 (1) -41		構造式 (1) -42		10
構造式 (1) -43		構造式 (1) -44		
構造式 (1) -45		構造式 (1) -46		20
構造式 (1) -47		構造式 (1) -48		30
構造式 (1) -49		構造式 (1) -50		40

【表6】

構造式 (1) -51		構造式 (1) -52		10
構造式 (1) -53		構造式 (1) -54		20
構造式 (1) -55		構造式 (1) -56		30
構造式 (1) -57		構造式 (1) -58		40
構造式 (1) -59		構造式 (1) -60		

【表7】

構造式 (1) - 6 1		構造式 (1) - 6 2	
構造式 (1) - 6 3		構造式 (1) - 6 4	
構造式 (1) - 6 5		構造式 (1) - 6 6	

【0060】

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ではなく、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ても、またこの逆であっても良い。

【0061】

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。

【0062】

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(1)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。

【0063】

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、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、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む酸化物を用いたことにより、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を構成する上記の酸化物は、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、すなわち電荷発生層15の安定化が図られる。

【0064】

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

10

20

30

40

50

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。

【0065】

以上の結果、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。

【0066】

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(1)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るため、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を必ずしも設けなくても良く、層構造の簡略化を図ることが可能になる。

【0067】

<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10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。

【0068】

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側から順に、界面層15a'、真性電荷発生層15bを順に積層した構成となっている。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。

【0069】

このような構成の電荷発生層15'において、中間陰極層15a'がアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方（少なくとも1種類の元素）を含むフッ化物を用いて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、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含むフッ化物からなるフッ化物層15a-1と、導電性材料層15a-2または絶縁性材料層（15a-2'）との積層構成とすることが好ましい。

【0070】

ここで、フッ化物層15a-1を構成する、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を含むフッ化物としては、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。

【0071】

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。

【0072】

さらに絶縁性材料層（15a-2'）としては、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（少なくとも1種類の元素）を含む酸化物からなる層を好適に用いることができる。このような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を含む酸化物としては、先の第1実施形態で説明したと同様のものが用いられる。

【0073】

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

10

20

30

40

50

である V_2O_5 を用いて構成されているか、または上記一般式(1)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(1)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。

【0074】

10

このような構成の第 3 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およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む酸化物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およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を含む酸化物といった材料は、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' 、すなわち電荷発生層 15' の安定化が図られる。

【0075】

尚、この中間陰極層 15a' が、陽極 13 側から順に、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を含むフッ化物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。

20

【0076】

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。

【0077】

30

以上の結果、本第 3 実施形態の表示素子 11' によれば、第 1 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。

【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(1)に示す有機化合物を用いた場合であっても、従来の V_2O_5 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。

【0079】

40

<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 1 を用いて説明した表示素子 10 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。

【0080】

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。

50

【0081】

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うちの少なくとも一つの元素と、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）、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A1q3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。

【0082】

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（1）に示される有機化合物を用いて構成されている。10

【0083】

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、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方（少なくとも1種類の元素）を含む酸化物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。

【0084】

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（1）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。20

【0085】

このような構成の第4実施形態の表示素子11”においては、アルカリ金属、アルカリ土類金属のうちの少なくとも一つの元素と有機材料との混合層15a”と、上記一般式（1）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間に狭持させた構成としたことにより、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。30

【0086】

以上の結果、本第4実施形態によれば、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”における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（1）に示す有機化合物を用いることにより、層構造の簡略化を図ることが可能になる。

【0087】

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。40

【0088】

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2～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50

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16の最上層にAuGeやAu、Pt等の封止電極を付けても良い。

【0089】

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。10

<他の実施形態>

以上説明した第1～第4実施形態の表示素子は、色変換膜と組み合わせることもできる。以下、第1実施形態で説明した図1の表示素子を例に取り、色変換膜を用いた表示素子の構成を説明するが、第2～第4実施形態の表示素子についても同様に適用可能である。

【0090】

先ず、図5には、第1実施形態で説明した表示素子(10)が、基板12と反対側から発光光を取り出す「上面発光型」である場合の表示素子10aを示す。この場合、発光光を取り出す側となる陰極16の上部に色変換層18を設けた表示素子10aが構成される。ここで、この表示素子10aにおける発光層14cが青色波長の励起光源である場合、色変換層18には、各画素部分に対応させて、青色波長の励起光源を赤色波長へ変換する色変換膜18aと、青色波長の励起光源を緑色へと変換する色変換膜18bとを配置する。また、色変換膜18aと色変換膜18b以外の色変換層18部分には、青色波長の励起光源を波長変換させずに通過させる材料膜を設ける。このような構成の表示素子10aでは、フルカラー表示を行うことが可能である。20

【0091】

尚、またこの構成の色変換膜18a、18bを備えた色変換層18は、公知の技術であるフォトリソグラフィ技術を用いて形成することができる。

【0092】

図6には、第1実施形態で説明した表示素子(10)が「上面発光型」である場合の他の表示素子10bを示す。この図に示すように、発光光を取り出す側となる陰極16の上部に、色変換層18、19を積層して設けても良い。この場合、各画素部分に対応させて、青色波長の励起光源を赤色波長へ変換する色変換膜18a、19aが積層配置され、青色波長の励起光源を緑色へと変換する色変換膜18b、19bが積層配置される。これらの積層配置される色変換膜18a、19a、および色変換膜18b、19bは、積層させて用いることで、両方を通過した光が所望の波長に変換される組み合わせであることをとする。また、青色波長の励起光源をさらに色度の良好な青色に変換させる19cを設けても良い。そして、色変換膜19a～19c以外の色変換層19部分には、青色波長の励起光源を波長変換させずに通過させる材料膜を設ける。このような構成の表示素子10bであっても、フルカラー表示を行うことが可能である。30

【0093】

図7には、第1実施形態で説明した表示素子(10)が、基板12側から発光光を取り出す「透過型」である場合の表示素子10cを示す。この場合、発光光を取り出す側となる陽極13と基板12との間に、色変換層18を設けた表示素子10cが構成される。色変換層18の構成は、上述と同様である。このような構成の表示素子10cであっても、フルカラー表示を行うことが可能である。40

【0094】

図8には、第1実施形態で説明した表示素子(10)が「透過型」である場合の他の表示素子10dを示す。この図に示すように、発光光を取り出す側となる陽極13と基板12との間に、色変換層18、19を積層して設けても良い。色変換層18、19の構成は、上述と同様である。このような構成の表示素子10dであっても、フルカラー表示を行50

うことが可能である。

【0095】

以上の図5～図8を用いて説明した表示素子10a～10dの構成において、電荷発生層15-0を、上述した各実施形態2～3で説明した構成の電荷発生層15, 15', 15"に変更することにより、それぞれの実施形態に対応した表示素子11a, 11a', 11a",...が構成されることになる。

【実施例】

【0096】

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。尚、以下の＜実施例1～4＞では、表8を参照し、図1に示した第1実施形態の各表示素子10の作製を説明する。以下の＜実施例5～20＞では、表9を参照し、図2に示した第2実施形態の各表示素子11の作製を説明する。また、＜実施例21～24＞では、表10を参照し、図3に示した第3実施形態の各表示素子11'の作製を説明する。そして、＜実施例25～36＞では、表11を参照し、図4で示した第4実施形態の各表示素子11"の作製を説明する。さらに、＜実施例37～58＞では、表12～表14を参照し、図5に示した構成の表示素子10aの作製を説明する。尚、各実施例の説明に前後して、比較例の作製と評価結果を説明する。

【0097】

＜実施例1～4＞

各実施例1～4では、図1を用いて説明した第1実施形態の表示素子10の構成において、電荷発生層15-0をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子10を作製した。以下に先ず、実施例1～4の表示素子10の製造手順を説明する。

【0098】

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120nm)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。

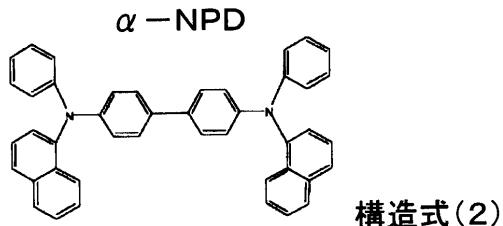
【0099】

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、アザトリフエニレン有機材料であるホール注入材料構造式(1)-10を真空蒸着法により15nm(蒸着速度0.2～0.4nm/sec)の膜厚で形成した。

【0100】

次いで、正孔輸送層14bとして、下記構造式(2)に示すα-NPD(Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]bendizine)を、真空蒸着法により15nm(蒸着速度0.2～0.4nm/sec)の膜厚で形成した。

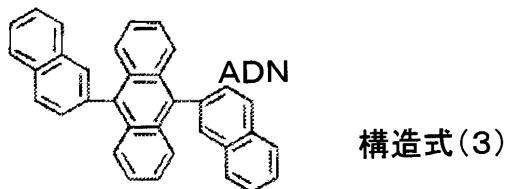
【化5】



【0101】

さらに、発光層14cとして、下記構造式(3)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、真空蒸着法により膜厚比で5%になるように、これらの材料を32nmの合計膜厚で成膜した。

【化6】

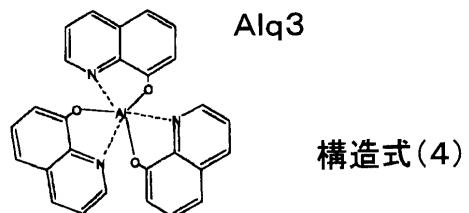


構造式(3)

【0102】

最後に、電子輸送層14dとして、下記構造式(4)に示すAlq₃[Tris(8-hydroxy quinolinato)aluminum(III)]を、真空蒸着法により18nmの膜厚で蒸着成膜した。 10

【化7】



構造式(4)

【0103】

20

以上のようにして第1層目の発光ユニット14-1を形成した後、電荷発生層15-0を下記表8に示す材料をそれぞれの膜厚で蒸着した。

【表8】

表示素子10	電荷発生層15-0			$Q \wedge \gamma (cd/\text{A})$
	第1層 膜厚(Å)	第2層 膜厚(Å)	膜厚(Å)	
実施例 1	Li ₂ SiO ₃	15	—	—
実施例 2	Li ₂ SiO ₃ +LGCHIL001(4:1)	15	—	7.98
実施例 3	Li ₂ SiO ₃ +LGCHIL001(4:1)	30	—	—
実施例 4	Li ₂ SiO ₃	15	Li ₂ SiO ₃ +LGCHIL001(4:1)	15
				8.11
比較例 1	Li ₂ SiO ₃	15	V205	20
比較例 2	Li ₂ SiO ₃	15	V205	15
比較例 3	Li ₂ SiO ₃	15	V205	10
比較例 4	Li ₂ SiO ₃	15	V205	5
比較例 5	—	—	—	5.67
比較例 6				5.23
		モノユニット型		

【0104】

ここで実施例1においては、Li₂SiO₃を15の膜厚で成膜して単層構造の電荷発生層15-0を形成した。また、実施例2，3においては、Li₂SiO₃とホール注入材料LGCHIL001とを共蒸着し、混合層からなる単層構造の電荷発生層15-0をそれぞれの膜厚で形成した。尚、組成比は、Li₂SiO₃：LGCHIL001 = 4:1（膜厚比）とした。そして、実施例4においては、Li₂SiO₃からなる第1層上に、Li₂SiO₃：LGCHIL001 = 4:1（膜厚比）の混合層からなる第2層を積層した電荷発生層15-0を形成した。

【0105】

以上の後、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。

【0106】

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の膜厚で形成し（蒸着速度0.01nm/sec以下）、次いで、第2層16bとしてMgAg

10

20

30

40

50

を真空蒸着法により 10 nm の膜厚で形成し、最後に第 3 層 16c として Al を 300 nm の膜厚で形成した。

【0107】

< 比較例 1 ~ 4 >

図 1 を用いて説明した表示素子の構成において、電荷発生層 15-0 の構成を上記表 8 に示す構成とした表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例の作製手順において、電荷発生層 15-0 の形成工程のみを変更した手順とした。そして、各比較例 1 ~ 4 の電荷発生層 15-0 の形成工程では、先ず、 Li_2SiO_3 からなる膜厚 15 の第 1 層を形成し、この上部に V_2O_5 からなる各膜厚の第 2 層を形成した。

【0108】

10

< 比較例 5 >

図 1 を用いて説明した表示素子の構成において、陽極 13 上に発光ユニット 14-1 を設け、さらに電荷発生層 15-0 を介すことなく発光ユニット 14-2 を直接積層し、この上部に陰極 16 を設けた表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例の作製手順において電荷発生層 15-0 の形成のみを省いた手順とした。

【0109】

< 比較例 6 >

図 1 を用いて説明した表示素子の構成において、陽極 13 上に発光ユニット 14-1 を設け、この発光ユニット 14-1 上に直接陰極 16 を設けたモノユニットの表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例の作製手順において、陽極 13、発光ユニット 14-1、陰極 16a のみを同様の手順で形成した。

20

【0110】

評価結果 - 1

上記表 8 には、上述のようにして作製した実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 6 の表示素子の発光効率 (Quantum Yield : Q / Y) を合わせて示した。この結果が示すように、比較例 6 のモノユニット構造に対して、実施例 1 ~ 4 のどの表示素子においても発光効率が向上し、スタック型を形成している本発明における電荷発生層 15-0 の効果が確認できた。

【0111】

そして、比較例 1 ~ 4 に付いても、実施例 1 ~ 4 とほぼ同等の効果は得られているが、実施例 1 ~ 4 と比較して駆動電圧は高くなり I-V 特性は高電圧側にシフトした。このことは、従来の電荷発生層として一般的に用いられている V_2O_5 を用いた本比較例においては、電荷発生層 15-0 において電力消費があることを示唆している。したがって、 V_2O_5 を用いずに、 Li_2SiO_3 を主成分として電荷発生層 15-0 を構成することにより駆動電圧を低電圧化する効果があることが確認された。

30

【0112】

尚、電荷発生層を介すことなく発光ユニット 14-1, 14-2 を積層させた比較例 5 については、比較例 6 とほぼ同様の発光効率であり、電荷発生層 15-0 の必要性が示された。

【0113】

また、以上の実施例 1 ~ 4 においては、特に不安定な材料を用いることで化学量論比的に組成がシビアな膜形成を行うことなく、安定材料のみを用いて容易に各表示素子の作製を行うことが可能であった。

40

【0114】

< 実施例 5 ~ 16 >

各実施例 5 ~ 16 では、図 2 を用いて説明した第 2 実施形態の表示素子 11 の構成において、電荷発生層 15 をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子 11 を作製した。以下に先ず、実施例 5 ~ 16 の表示素子 11 の製造手順を説明する。

【0115】

30 mm × 30 mm のガラス板からなる基板 12 上に、陽極 13 としてITO (膜厚約 120 nm) を形成し、さらに SiO_2 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。

50

【 0 1 1 6 】

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H I - 4 0 6を真空蒸着法により15nm(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)の膜厚で形成した。

【 0 1 1 7 】

次いで、正孔輸送層14bとして、上記構造式(2)に示した- N P D(Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]bendizine)を、真空蒸着法により15nm(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)の膜厚で形成した。

【 0 1 1 8 】

さらに、発光層14cとして、上記構造式(3)に示したA D Nをホストにし、ドーパントとしてB D - 0 5 2 ×(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32nmの合計膜厚で膜厚比で5%になるように成膜した。 10

【 0 1 1 9 】

最後に、電子輸送層14dとして、上記構造式(4)に示したA 1 q 3[Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III)]を、真空蒸着法により18nmの膜厚で蒸着成膜した。

【 0 1 2 0 】

以上のようにして第1層目の発光ユニット14-1を形成した後、電荷発生層15として、下記表9に示す材料をそれぞれの膜厚で蒸着した。

【 0 1 2 1 】

【表9】

	電荷発生層15					膜厚(Å) 膜厚(Å)
	中間陰極層15a Li ₂ SiO ₃	膜厚(Å) 15 LiAlO ₂	真性電荷発生層15b V ₂ O ₅	膜厚(Å) 120 " "	中間陽極層 - -	
実施例 5	Li ₂ SiO ₃	15 "	V ₂ O ₅	120 " "	- -	- -
実施例 6	LiAlO ₂	"	"	"	- -	- -
実施例 7	Li ₂ MoO ₄	"	"	"	- -	- -
実施例 8	LiTaO ₃	"	"	"	- -	- -
実施例 9	Li ₂ TiO ₃	"	"	"	- -	- -
実施例 10	Li ₂ ZrO ₃	"	"	"	- -	- -
実施例 11	Cs ₂ CO ₃	"	"	"	- -	- -
実施例 12	MgIn ₂ O ₄	"	"	"	- -	- -
実施例 13	Li ₂ O	"	"	"	- -	- -
実施例 14	Li ₂ SiO ₃	"	"	"	CuPc 20	- -
実施例 15	"	"	構造式(1)-10	"	- -	- -
実施例 16	Li ₂ CO ₃	"	"	"	- -	- -

正孔注入層14なし(発光ユニット14-2)						
実施例17	Li ₂ SiO ₃	10	構造式(1)-10	50	- -	- -
実施例18	"	15	構造式(1)-10	120	- -	- -

上面発光						
実施例19	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	120	- -	- -
実施例20	Li ₂ O	"	"	"	- -	- -

表示素子11
透過型

【0122】

ここで実施例5～16においては、先ず、電荷発生層15の中間陰極層15aとして、上記表9に示す各材料を15の膜厚で成膜した。

【0123】

次に、実施例5～14においては、真性電荷発生層15bとして、V₂O₅を120の膜厚で蒸着した。一方、実施例15, 16においては、真性電荷発生層15bとして、上記表1の構造式(1)-10に示す有機化合物を120の膜厚で成膜した。

【0124】

そして、実施例14のみにおいては、さらに中間陽極層(図示省略)として銅フタロシアニン(CuPc)を20の膜厚で蒸着した。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 5 】

以上の後、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。

【 0 1 2 6 】

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の膜厚で形成し(蒸着速度0.01nm/sec以下)、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を得た。

【 0 1 2 7 】

<実施例17, 18>

実施例17, 18では、実施例15の構成において、第1層目の発光ユニット14-1における正孔注入層14aとして、HI-406に換えてを表1の構造式(1)-10に示す有機化合物を15nmの膜厚で形成した。そして、第2層目の発光ユニット14-2における正孔注入層14aを形成せず、表1の構造式(1)-10からなる真性電荷発生層15bと共に通化した構成の表示素子を作製した。ただし、電荷発生層15の構成は、表9に示す各膜厚とした。

【 0 1 2 8 】

<実施例19, 20>

実施例19, 20では、図2を用いて説明した第1実施形態の表示素子11の構成において、基板12と反対側から発光光を取り出す上面発光型の表示素子を作製した。ここでは、上述した実施例5～16の作製手順において、陽極13としてITOに換えて銀合金(膜厚約100nm)を形成し、さらに陰極16の第3層16cとしてAlに換えてIZO(インジウム亜鉛複合酸化物)を200nm形成した。そして、各電荷発生層15は、上記表9に示したように、実施例19は実施例5と同様、実施例20は実施例13と同様に形成した。

【 0 1 2 9 】

<実施例21, 22>

実施例21, 22では、図3を用いて説明した第3実施形態の表示素子11'の構成において、電荷発生層15'をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子11'を作製した。これらの実施例21, 22では、上述した実施例5～16の作製手順において、電荷発生層15'の構成を下記表10に示す構成に変更したこと以外は、実施例5～16と同様の手順で透過型の表示素子11'を作製した。すなわち、実施例21, 22においては、電荷発生層15'を3層構造とし、LiFからなるフッ化物層15a-1上に、MgAg(組成比10:1)膜からなる導電性材料層15a-2を積層させ、さらにV₂O₅からなる真性電荷発生層15bを積層させた。各層の膜厚は、表10に示したとおりである。

【 0 1 3 0 】

10

20

30

【表10】

表示素子11'

透過程型	電荷発生層15'				
	中間陰極層15a'			導電性材料層15a-2	膜厚(Å)
実施例 21	LiF	4	MgAg	50	V2O5
実施例 22	"	15	"	"	"

上面発光	電荷発生層15'				
	中間陰極層15a'			導電性材料層15a-2	膜厚(Å)
実施例 23	LiF	4	MgAg	50	V2O5
実施例 24	"	15	"	"	"

比較例	電荷発生層				
	モノユニックト型				
比較例 7	-	-	-	-	-
比較例 8	-	-	-	-	-
比較例 9	-	-	-	-	V2O5
比較例 10	LiF	4	-	-	120
比較例 11	"	15	-	-	"
比較例 12	比較例7の上面発光型				

【0131】

40

<実施例23, 24>

実施例23, 24では、図3を用いて説明した第3実施形態の表示素子11'の構成において、基板12と反対側から発光光を取り出す上面発光型の表示素子を作製した。ここでは、上述した実施例21, 22の作製手順において、陽極13としてITOに換えて銀合金(膜厚約100nm)を形成し、さらに陰極16の第3層16cとしてA1に換えてIZO(インジウム亜鉛複合酸化物)を200nm形成した。そして、各電荷発生層15'は、上記表10に示したように、実施例23は実施例21と同様、実施例24は実施例22と同様に形成した。

【0132】

50

<比較例7>

10

20

30

図3を用いて説明した表示素子の構成において、陽極13上に発光ユニット14-1を設け、この発光ユニット14-1上に直接陰極16を設けたモノユニットの表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例5～16の作製手順において、陽極13、発光ユニット14-1、陰極16のみを同様の手順で形成した。

【0133】

<比較例8>

図3を用いて説明した表示素子の構成において、陽極13上に発光ユニット14-1を設け、さらに電荷発生層15'を介することなく発光ユニット14-2を直接積層し、この上部に陰極16を設けた表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例5～16の作製手順において電荷発生層15の形成のみを省いた手順とした。

10

【0134】

<比較例9～11>

図3を用いて説明した表示素子の構成において、電荷発生層15'の構成を上記表10に示す構成とした表示素子を作製した。作製手順は、上述した実施例5～16の作製手順と同様とした。ただし、比較例9では、電荷発生層15'の形成において、真性電荷発生層15bのみをV₂O₅を120 nmの膜厚で蒸着した。また比較例10, 11では、電荷発生層15'の形成において、中間陰極層15a'としてLiFをそれぞれの膜厚で形成し、次いで真性電荷発生層15bとしてV₂O₅を120 nmの膜厚で蒸着した。

【0135】

<比較例12>

20

比較例7で作製したモノユニット型の表示素子の構成において、基板12と反対側から発光光を取り出す上面発光型の表示素子を作製した。ここでは、比較例7で説明した表示素子の作製手順において、陽極13としてAg合金(膜厚約100 nm)を形成したことと、陰極16の第3層16cとしてIZO(インジウム亜鉛複合酸化物)を200 nm形成したこと以外は、比較例7と同様の手順で表示素子を作製した。

【0136】

評価結果-2

図9には、上述のようにして作製した実施例5および実施例14、比較例7～11の表示素子の発光効率を示した。このグラフに示すように、比較例7のモノユニット型の発光素子の発光効率に対して、実施例5, 14の表示素子では、その発光効率が2倍になった。また、他の実施例6～13, 15～24においても、透過型、上面発光型、特に実施例15, 16のような構造式(1)-10の有機化合物を用いたことで一部の正孔注入層14aを省略した構成であっても、比較例7のモノニット型の発光素子の発光効率に対して、その発光効率が2倍になった。これにより、スタック型を形成している本発明における電荷発生層15, 15'の効果が確認できた。

30

【0137】

特に、電荷発生層15が、その陰極16側の界面に中間陽極層(CuPc)を有している実施例14では、他の実施例と比較してさらに発光効率の上昇が確認された。これにより、このような中間陽極層を設けたことにより、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への正孔の注入効率が向上することを確認できた。

40

【0138】

尚、比較例8の発光ユニットを直接積層した構成の表示素子においては、比較例7のモノユニット型よりも発光効率を得ることができず、電荷発生層15(15')の必要性が示された。比較例9のV₂O₅単層の電荷発生層を用いた構成の表示素子では、電荷発生層から電子輸送層14d及び正孔注入層14aに効果的にそれぞれ電子及び正孔が注入することができず、比較例1とほぼ同等の発光効率しか得ることができなかつた。

【0139】

比較例10, 11においては、フッ化物層(LiF)15a-1を、直接真性電荷発生層(V₂O₅)15bに積層しても、良好な電子の注入を行うことができず、実施例21, 22の様に導電性材料層(MgAg等)15a-2を介することで電子の注入が効果的に行え

50

ることが示された。

【0140】

さらに比較例11の結果からは、駆動電圧を上げていくと、電荷発生層15における界面が破壊され、急に効率が上昇していると考えられ、この事からもフッ化物層(LiF)15a-1を、直接、真性電荷発生層(V_2O_5)15bに積層した構成では、効率的な電荷注入が行われていないことが示唆され、この間に導電性材料層(MgAg等)15a-2を設けることによる効果が確認された。

【0141】

また、以上の実施例5～24においては、特に不安定な材料を用いることで化学量論比的に組成がシビアな膜形成を行うことなく、安定材料のみを用いて容易に各表示素子の作製を行うことが可能であった。 10

【0142】

評価結果 - 3

図10には、以上のようにして作製した実施例19と比較例12の表示素子について、初期輝度を3000cd/m²として寿命測定を行った結果を示した。この結果から、上面発光型の素子構成においても、比較例12のモノユニット型の表示素子に対して、実施例19で作製したスタック型の表示素子における半減寿命が大きく改善され、長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。

【0143】

評価結果 - 4

図11には、以上のようにして作製した実施例15と比較例7の表示素子について、初期輝度を1500cd/m²、Duty 50%、室温保持として寿命測定を行った結果を示した。この結果から、構造式(1)-10に代表される有機化合物を用いて真性電荷発生層15bを形成した表示素子であっても、比較例7のモノユニット型の表示素子に対して、実施例15で作製したスタック型の表示素子における半減寿命が2倍以上改善され、長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。その理由は、それぞれの素子に対しての加速定数によるものであり、加速定数は一般的に1以上を示すことから、効率が2倍に改善されれば、寿命は2倍以上の改善が期待でき、本結果もその様に得られている。 20

【0144】

<実施例25～36>

実施例25～36では、図4を用いて説明した第4実施形態の表示素子11'の構成において、電荷発生層15"をそれぞれの材料及び積層構造とした各表示素子11'を作製した。これらの実施例25～36では、上述した実施例5～16の作製手順において、電荷発生層15"の構成を下記表11に示す構成に変更したこと以外は、実施例5～16と同様の手順で透過型の表示素子11'を作製した。 30

【0145】

【表 1 1】

透過程型 表示素子11"	電荷発生層15"				膜厚(Å) 構造式(1)-10	膜厚(Å)
	中間陰極層15a"	膜厚(Å)	真性電荷発生層15b	膜厚(Å)		
実施例 25	Alq3+Mg(5%)	50				50
実施例 26	Alq3+Ca(5%)	"	"	"		"
実施例 27	LiF / Alq3 + Mg(5%)	3 / 50	"	"		"
実施例 28	LiF / Alq3 + Ca(5%)	"	"	"		"
実施例 29	Alq3+Mg(30%)	50	"	"		"
実施例 30	Alq3+Mg(50%)	"	"	"		"
実施例 31	Alq3+Li(3%)	"	"	"		"
実施例 32	ADN+Li(3%)	"	"	"		"
実施例 33	Alq3+Cs(3%)	"	"	"		"
実施例 34	ADN+Cs(3%)	50	"	"		"
実施例 35	LiF / Alq3 + Li(3%)	3 / 50	"	"		"
実施例 36	LiF / Alq3 + Cs(3%)	"	"	"		"
比較例						
電荷発生層						
比較例 13	モノユニット(陰極構成が実施例27の電荷発生層と同様)					
比較例 14	モノユニット(陰極構成が実施例28の電荷発生層と同様)					

【0146】

すなわち、実施例25～36においては、電荷発生層15"の中間陰極層15a"として、上記表11に示したような、各アルカリ金属またはアルカリ土類金属と有機材料(ADNまたはAlq)との混合層からなる中間陰極層15"を用いた。ただし、実施例27, 28, 35, 36においては、中間陰極層15a"として、陽極13側から順にフッ化物層と混合層とをそれぞれの膜厚で成膜した積層構造を用いた。またさらに、中間陰極層15a"と接する真性電荷発生層15bを、表1の構造式(1)-10に示す有機材料を用いて形成した。

【0147】

<比較例13>

比較例13では、比較例7と同様に、陽極13、発光ユニット14-1、陰極16のみを形成したモノユニット型の表示素子を作製した。ただし、陰極16は、実施例27の電荷発生層15"と同様の構成とした。すなわち、陰極16の構成は、第1層16a / 第2層16b / 第3層16c = LiF(約0.3nm) / Alq3+Mg(5%)(5nm) / Al(20nm)とした。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"を得た。

【0148】

<比較例14>

比較例 1 4 では、比較例 1 3 の構成において、陰極 1 6 を、実施例 2 8 の電荷発生層 1 5 " と同様の構成とした。すなわち、陰極 1 6 の構成は、第 1 層 1 6 a / 第 2 層 1 6 b / 第 3 層 1 6 c = LiF (約 0.3 nm) / Alq3 + Ca (5%) (5 nm) / Al (20 nm) とした。これにより、基板 1 2 側から光を取り出す透過型の表示素子 1 1 " を得た。

【0149】

評価結果 - 5

図 1 2 には、以上のようにして作製した実施例 2 7 と比較例 1 3 の表示素子について、電流密度を 125 mA/cm²とした時の、Duty 50%、室温測定時における寿命特性を行った結果を示す。尚、この場合、初期輝度は比較例 1 3 に対して実施例 2 7 は約 2 倍であった。そして、図 1 2 に示すように、実施例 2 7 の表示素子の初期輝度に対する半減寿命が、比較例 1 3 の表示素子の初期輝度に対する半減寿命と同程度以上であることから、実施例 2 7 の構成は比較例 1 3 よりも、2 倍以上の効率改善の効果が得られていることになる。したがって、実施例 2 7 のように、陽極 1 3 側から順に、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 (Mg) と有機材料 (Alq3) との混合層と、構造式 (1) -10 に代表される有機化合物からなる真性電荷発生層 1 5 b とを積層してなる電荷発生層 1 5 " を設けたスタック構造の表示素子における寿命及び効率の改善が確認された。

【0150】

以上については、実施例 2 8 と比較例 1 4 との比較においても同様であった。ただし、実施例 2 8 の表示素子の効率は、比較例 1 4 の表示素子の効率の約 1.3 倍に留まった。しかしながら、上記と同一の条件（電流密度を 125 mA/cm²とした時、Duty 50%、室温測定）で寿命を比較した場合には、半減寿命は比較例 1 4 と実施例 2 8 ではほぼ同一であり、積層構造による長寿命効果が確認された。

【0151】

実施例 2 5 , 2 6 と実施例 2 7 , 2 8 との比較であるが、中間陰極層 1 5 a " が単層構造である実施例 2 5 , 2 6 の表示素子よりも、界面側に LiF (導電性材料層) を挿入した積層構造の中間陰極層 1 5 a " を有する実施例 2 7 , 2 8 の表示素子において、発光効率の改善と長寿命化効果を確認することができた。しかし、その差は小さく、むしろ発光ユニットを積層させたスタック構造による効率改善と長寿命化が改めて確認することができた。

【0152】

実施例 2 5 , 2 9 , 3 0 の比較であるが、中間陰極層 1 5 a " に添加させる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 (Mg) の添加量が異なるこれらの実施例 2 5 , 2 9 , 3 0 の表示素子では、発光効率は実施例 2 5 とほぼ同等の値は得ることが出来たが、Mg 比率の増加に伴って寿命測定時のばらつきが大きくなつた。統計的に見ると、実施例 2 5 の寿命改善効果と比較して実施例 2 9 , 3 0 の順番でその効果も小さくなる傾向が見られた。この要因は、Mg 比率の増加に伴う中間陰極層 1 5 a " の膜質の変化に由来していると予測された。発明者らの検討により、アルカリ金属およびアルカリ土類金属比率は実施例 3 0 における 50% (相対膜厚比) 程度が上限であり、これ以上比率を増やすことは、透過率の低下及び中間陰極層 1 5 a " の膜質の不安定性の増大をもたらし、発光ユニットを積層させたスタック構造を形成する上では不利であると考えられた。

【0153】

実施例 3 1 ~ 3 4 の比較であるが、これらの表示素子においては、電荷発生層 1 5 " を構成する中間陰極層 (混合層) 1 5 a " に、アルカリ金属である Li, Cs を用い、それぞれ共蒸着を行う有機材料に Alq3 及び ADN を用いている。そして、実施例 3 1 ~ 3 4 の全ての表示素子において、発光効率は比較例 1 3 の約 2 倍程度得られており、寿命改善効果も図 1 1 とほぼ同様の結果を得ることが出来た。

【0154】

実施例 3 5 , 3 6 の比較であるが、これらの表示素子は、実施例 2 7 , 2 8 と実施例 2

10

20

30

40

50

5, 26との比較と同様の傾向の結果が得られ、中間陰極層15a”にLiF(導電性材料層)を挿入した積層構造よりも、むしろ発光ユニットを積層させたスタック構造による効率改善と長寿命化が改めて確認することが出来た

【0155】

<実施例37～58>

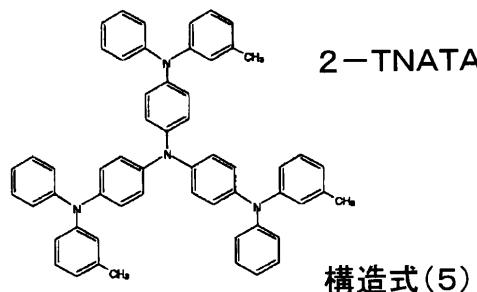
実施例37～58では、図7を用いて説明した透過型の各表示素子11c, 11c', 11c"を作製した。これらの実施例37～58の作製においては、先ず、30mm×30mmのガラス板からなる基板12上に、青色波長の励起光源を赤色波長へ変換する色変換膜18a、青色波長の励起光源を緑色へと変換する色変換膜18b、をパターニングしてなる色変換層18を、公知の技術であるフォトリソグラフィ技術を用いて形成した。

10

【0156】

その後、この色変換層18の上面に、上述した実施例5～16の作製手順にしたがって、陽極13～陰極16までを形成した。ただし、発光ユニット14-1, 14-2の正孔注入層14aとして下記構造式(5)に示す2-TNATA[4,4',4"-tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamine]を15nm(蒸着速度0.2～0.4nm/sec)で形成した。また電荷発生層15, 15', 15"を下記表12～14に示す構成に変更した。

【化8】



【0157】

【表 1 2】

透過型	電荷発生層15				
	中間陰極層15a 膜厚(Å)	真性電荷発生層15b 膜厚(Å)	中間陽極層 膜厚(Å)	中間陽極層 膜厚(Å)	膜厚(Å)
実施例 37	Li ₂ SiO ₃	15	V2O ₅	50	—
実施例 38	"	"	構造式(1)-10	"	—
実施例 39	Li ₂ CO ₃	"	V2O ₅	"	—
実施例 40	"	"	構造式(1)-10	"	—

表示素子11c:色変換層有り

10

20

30

40

【表 1 3】

透過型 フッ化物層15a-1 中間陰極層15a' 電荷発生層15'	中間陰極層15a' 膜厚(Å)			真性電荷発生層15b 膜厚(Å)	
	フッ化物層15a-1 膜厚(Å)	絶縁性材料層15a-2' 膜厚(Å)	Li ₂ SiO ₃	15	V2O ₅
実施例 41	LiF	3	Li ₂ SiO ₃	15	V2O ₅
実施例 42	"	"	"	"	構造式(1)-10
実施例 43	"	"	Li ₂ CO ₃	"	V2O ₅
実施例 44	"	"	"	"	構造式(1)-10

表示素子11c'：色変換層有り

10

20

30

【表14】

表示素子11c":色変換層有り

透過程型	電荷発生層15"			
	中間陰極層15a"	膜厚(Å)	真性電荷発生層15b	膜厚(Å)
実施例 45	LiF / Alq3+Mg (1%)	3 / 50	V2O5	50
実施例 46	LiF / Alq3+Mg (1%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 47	LiF / Alq3+Mg (2%)	"	V2O5	"
実施例 48	LiF / Alq3+Mg (2%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 49	LiF / Alq3+Mg (5%)	"	V2O5	"
実施例 50	LiF / Alq3+Mg (5%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 51	LiF / Alq3+Ca (3%)	"	V2O5	"
実施例 52	LiF / Alq3+Ca (3%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 53	Alq3+Cs (3%)	50	V2O5	"
実施例 54	Alq3+Ca (3%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 55	LiF / Alq3+Li (3%)	3 / 50	V2O5	"
実施例 56	LiF / Alq3+Li (3%)	"	構造式(1)-10	"
実施例 57	Alq3+Li (3%)	50	V2O5	"
実施例 58	Alq3+Li (3%)	"	構造式(1)-10	"
比較例15	モノユニット型			

表示素子11a":色変換層有り

上面発光

実施例 59	LiF / Alq3+Mg (5%)	"	構造式(1)-10	"
比較例16	モノユニット型			

【0158】

<比較例15>

図7を用いて説明した表示素子の構成において、基板12と陽極13との間に色変換層18を設け、この陽極13上に発光ユニット14-1を設け、この発光ユニット14-1上に直接陰極16を設けたモノユニットの表示素子を作製した。作製手順は、実施例37~58の作製手順において、色変換層18、陽極13、発光ユニット14-1、陰極16のみを同様の手順で形成した。

【0159】

評価結果 - 6

図13には、上述のようにして作製した実施例50および比較例15の表示素子の発光効率を示した。このグラフに示すように、比較例15のモノユニット型の発光素子の発光効率に対して、実施例50の表示素子では、その発光効率が2倍になった。また、他の実施例45~58においても、比較例15のモノユニット型の発光素子の発光効率に対して、その発光効率が2倍になった。これにより、色変換層18を用いた場合であっても、スタック型を形成している本発明における電荷発生層15~15"の効果が確認できた。

【0160】

<実施例59>

実施例 5 9 では、図 5 を用いて説明した上面発光型の各表示素子 1 1 c ”を作製した。こでは、上述した実施例 5 0 の作製手順において、陽極 1 3 として I T O に換えてクロム (C r : 膜厚約 1 0 0 n m) を形成し、さらに陰極 1 6 の第 3 層 1 6 c として A 1 に換えて I Z O (インジウム亜鉛複合酸化物) を 2 0 0 n m 形成し、陰極 1 6 側から光を取り出す構成として。また、色変換層 1 8 は、陰極 1 6 上に形成した。

【 0 1 6 1 】

< 比較例 1 6 >

実施例 5 9 に対応するモノユニット型の表示素子を作製した。

【 0 1 6 2 】

評価結果 - 7

10

図 1 4 には、以上のようにして作製した実施例 5 9 と比較例 1 6 の表示素子について、初期輝度を 3 0 0 0 c d / m² として寿命測定を行った結果を示した。この結果から、上面発光型の素子構成においても、比較例 1 6 のモノユニット型の表示素子に対して、実施例 5 9 で作製したスタック型の表示素子における半減寿命が大きく改善され、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 】

【 0 1 6 3 】

【 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。

20

【 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 】実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 1 例を示す断面図である。

【 図 6 】実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 2 例を示す断面図である。

【 図 7 】実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 3 例を示す断面図である。

【 図 8 】実施形態の表示素子と色変換膜とを組み合わせた第 4 例を示す断面図である。

【 図 9 】実施例 5 , 1 4 および比較例 7 ~ 1 1 における表示素子の発光効率を示すグラフである。

【 図 1 0 】実施例 1 9 および比較例 1 2 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 1 1 】実施例 1 5 および比較例 7 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。

30

【 図 1 2 】実施例 2 7 および比較例 1 3 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 1 3 】実施例 5 0 および比較例 1 5 における表示素子の発光効率を示すグラフである。

【 図 1 4 】実施例 5 9 および比較例 1 6 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 1 5 】従来の表示素子の断面図である。

【 図 1 6 】従来の表示素子の他の構成を示す断面図である。

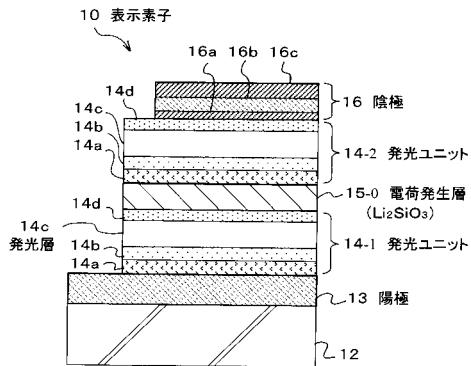
【 符号の説明 】

【 0 1 6 4 】

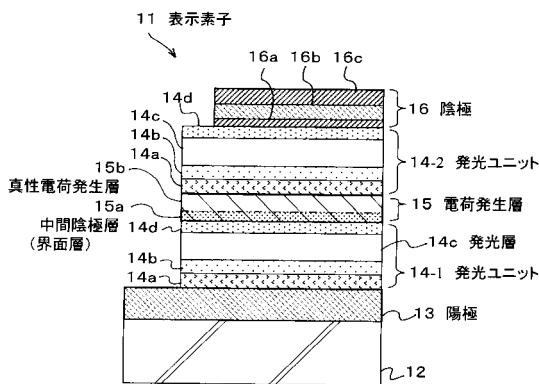
1 1 ... 表示素子、 1 3 ... 陽極、 1 4 -1 、 1 4 -2 ... 発光ユニット、 1 4 c ... 発光層 (有機発光層) 、 1 5 , 1 5 ' , 1 5 " ... 電荷発生層、 1 5 a , 1 5 a ' ... 中間陰極層 (界面層) 、 1 5 a " ... 中間陰極層 (混合層) 、 1 5 b ... 真性電荷発生層、 1 6 ... 陰極

40

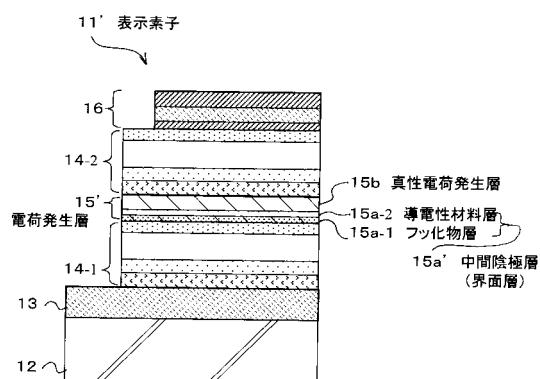
【図1】



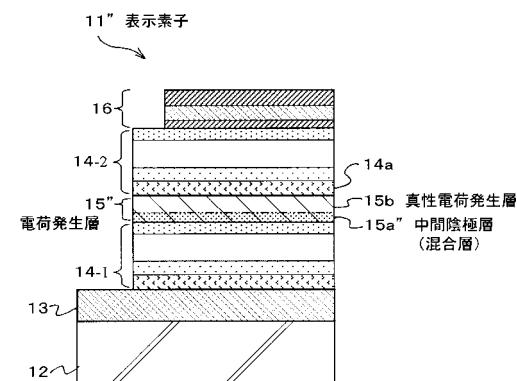
【図2】



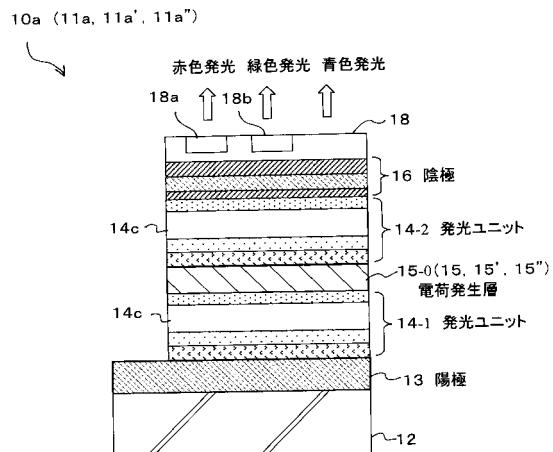
【図3】



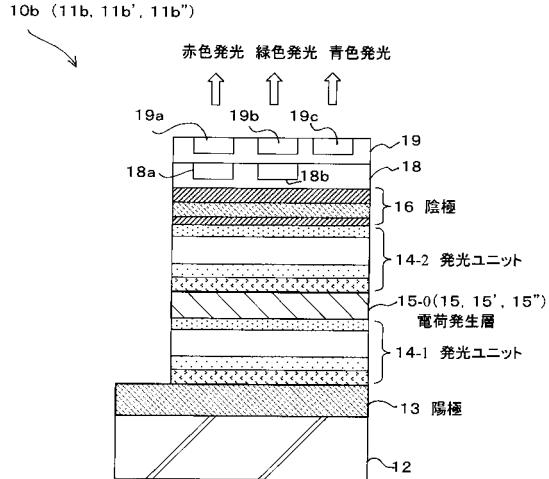
【図4】



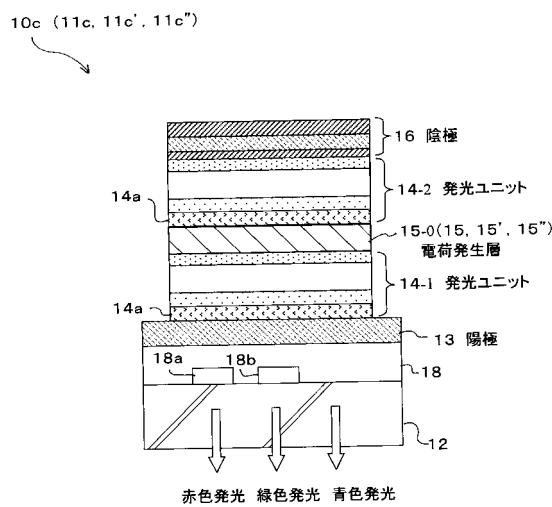
【図5】



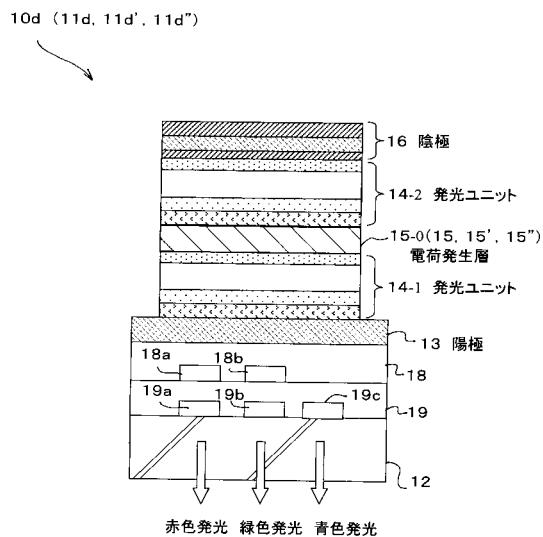
【図6】



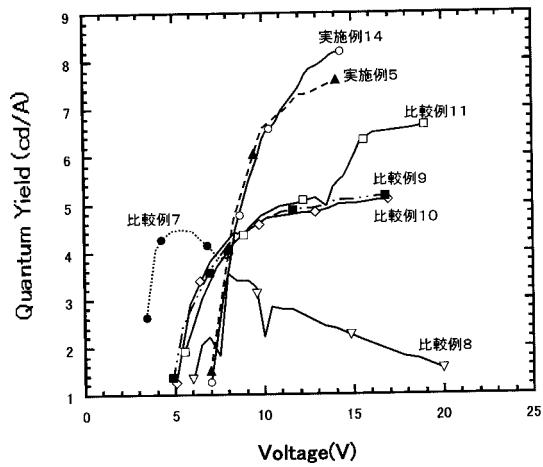
【図7】



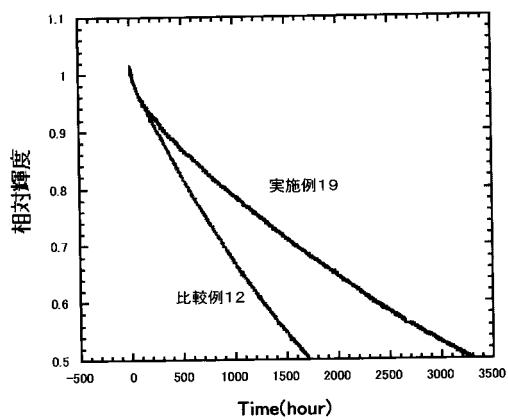
【図8】



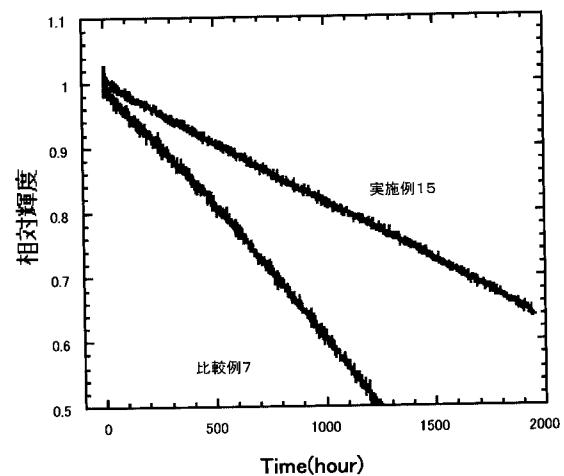
【図9】



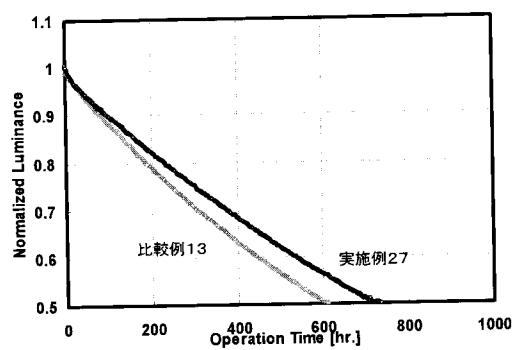
【図10】



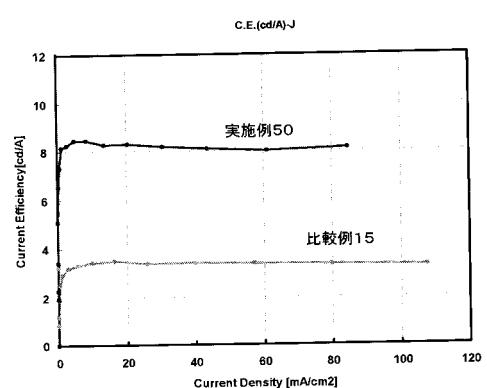
【図11】



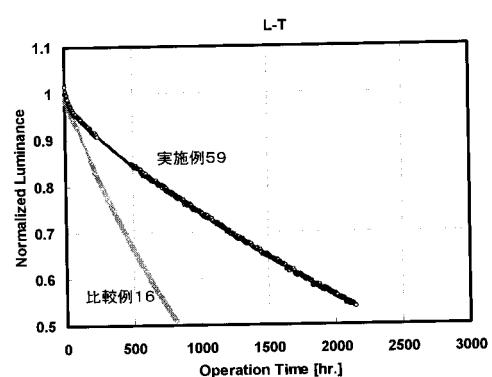
【図12】



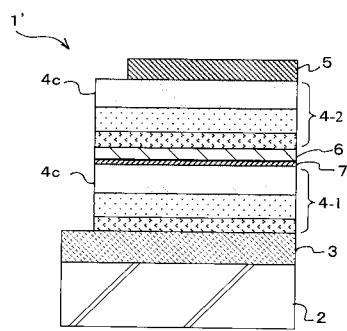
【図13】



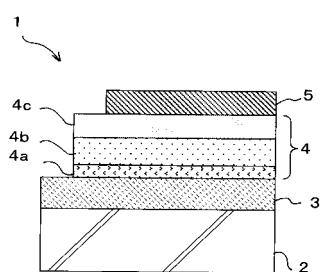
【図14】



【図16】



【図15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 05B 33/12 C
H 05B 33/14 A

(31)優先権主張番号 特願2004-334193(P2004-334193)

(32)優先日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 柴沼 徹朗
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 松波 成行
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 塙 洋一
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 本郷 徹

(56)参考文献 特開2003-272860 (JP, A)
特開2003-264089 (JP, A)
特開2003-229269 (JP, A)
特開平09-017574 (JP, A)
特開2003-264085 (JP, A)
特開2003-045676 (JP, A)
国際公開第03/044829 (WO, A1)
特開2000-223273 (JP, A)

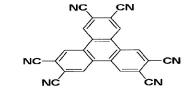
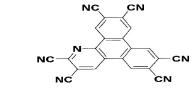
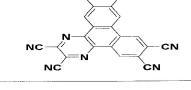
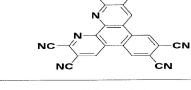
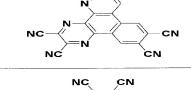
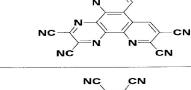
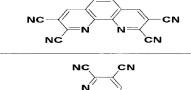
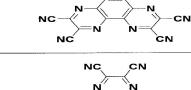
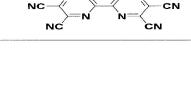
(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01L 51/50
C 09K 11/06
H 05B 33/12

专利名称(译)	显示元件		
公开(公告)号	JP5167571B2	公开(公告)日	2013-03-21
申请号	JP2005008548	申请日	2005-01-17
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
当前申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	鬼島靖典 柴沼徹朗 松波成行 塘洋一		
发明人	鬼島 靖典 柴沼 徹朗 松波 成行 塘 洋一		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/12 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/52 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L27/322 H01L51/0072 H01L51/5234 H01L51/5278 H01L2251/5315		
FI分类号	H05B33/22.A H05B33/22.B H05B33/22.C H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/12.C H05B33/14.A H01L27/32		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB05 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/DA06 3K007 /DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC11 3K107/CC21 3K107/DD52 3K107/DD58 3K107/DD78 3K107/DD84 3K107/DD86		
审查员(译)	本乡彻		
优先权	2004040927 2004-02-18 JP 2004040928 2004-02-18 JP 2004153204 2004-05-24 JP 2004334193 2004-11-18 JP		
其他公开文献	JP2006173550A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供易于生产的显示元件，通过使用稳定的材料至少一部分电荷产生，可以改善从电荷产生层到发光单元的耐环境性和电荷注入效率叠层显示元件中的层，其中分别包括有机层的发光单元。 ŽSOLUTION：在显示元件11中，包括至少有机发光层14c的多个发光单元14-1和14-2布置在阴极16和阳极13之间，并且电荷产生层在发光单元14-1和14-2之间插入图15所示的发光单元。电荷产生层15的至少一部分由含有碱金属和碱土金属中的至少一种的氧化物或氟化物构成。 Ž

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