

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H05B 33/26
H05B 33/14

(11) 공개번호 10-2005-0086747
(43) 공개일자 2005년08월30일

(21) 출원번호 10-2005-7008995
(22) 출원일자 2005년05월19일
 번역문 제출일자 2005년05월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/014706 (87) 국제공개번호 WO 2004/062321
 국제출원일자 2003년11월19일 국제공개일자 2004년07월22일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00336962 2002년11월20일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고
도시바 마쯔시타 디스플레이 테크놀로지 컴퍼니, 리미티드
일본 도쿄도 미나토꾸 4쵸메 고난 1-8

(72) 발명자 야마모토, 가즈시게
일본 105-8001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 가부시끼가이샤도시
바 지적 재산부 내
나까스지, 미끼오
일본 216-0006 가나가와켄 가와사끼시 미야마에꾸 미야마에다이랴1-
8-11-501

(74) 대리인 장수길
구영창

심사청구 : 있음

(54) 유기 EL 소자 및 유기 EL 디스플레이

요약

양극(31)과 음극(32)과 유기물층(33)을 포함하고, 음극(32)은 유기물층(33)에 대향한 보호 도체층(32b)과, 보호 도체층(32b)과 유기물층(33)의 사이에 개재한 주도체층(32a)과, 보호 도체층(32b)과 주도체층(32a)의 사이에 개재하고 또한 절연체 또는 반도체로 이루어지는 배리어층(32d)을 포함한 유기 EL 소자(30)가 제공된다.

대표도

도 4

색인어

유기 EL 소자, 유기 EL 디스플레이, 발광 다이오드, 수명 특성, 유기물층

명세서

기술분야

본 발명은 유기 EL(일렉트로루미네센스) 소자 및 유기 EL 디스플레이에 관한 것이다.

배경기술

최근, 정보화 사회의 발전에 수반하여, 각종 모바일 기기나 단말 기기는 더욱더 보급되고 있으며, 그들에 탑재되는 디스플레이에의 저소비 전력화의 요구는 높아지고만 있다.

유기 EL 소자는 자발광형 소자로서, 음극 및 양극간에 발광층을 포함하는 유기물층을 협지한 발광 다이오드로 구성되어 있다.

유기 EL 소자는 10V 이하의 저전압 인가에 의해 발광 가능하다. 또한, 유기 EL 소자는 청, 녹, 적의 3색을 기본으로 하는 여러 가지 발광색을 실현할 수 있다. 이러한 점에서, 유기 EL 디스플레이는 액정 디스플레이에 대신하는 차세대 평면 디스플레이로서 주목을 받고 있다. 그러나, 유기 EL 디스플레이의 대부분은 1만 시간 이하에서 휘도가 반감해 버린다. 즉, 현상의 유기 EL 디스플레이는 액정 디스플레이와 비교하면, 패널 수명이 여전히 불충분하다.

유기 EL 소자의 휘도 반감 수명 τ 은 유기 EL 디스플레이에서 원하는 패널 정면 휘도 L 를 얻기 위해 필요한 유기 EL 소자의 구동 전류 밀도 J 와 밀접하게 관련하며, 경험적으로 다음 식에 따르는 것이 알려져 있다. 또, 하기 등식에 있어서, η 는 유기 EL 소자의 발광 효율을 나타내고 있다.

$$\tau \propto 1/J = \eta/L$$

상기의 식 (1)로부터 분명한 바와 같이, 구동 전류 밀도가 증가할수록 휘도 열화가 빠르게 진행된다. 따라서, 휘도 L 을 일정 값로 유지하면서 유기 EL 소자의 신뢰성 혹은 수명을 높이려면, 발광 효율 η 를 개선할 필요가 있다.

그런데, 유기 EL 소자의 발광 효율 η 는 이하의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta = \Phi_{e-h} \times \Phi_R \times \Phi_{OUT}$$

여기에서, Φ_{e-h} 는 전자·정공의 주입 밸런스, Φ_R 는 발광층 재료의 재결합 발광 효율, Φ_{OUT} 은 광추출 효율이다. Φ_R 는 R, G, B의 각 발광 재료의 발광 능력으로 정해지는 값이며, Φ_{OUT} 은 디바이스의 3차원 구조로 정해지는 값이다. 따라서, 재료나 디바이스 구조를 변경하지 않고 발광 효율 η 를 높이려면, 전자·정공 주입 밸런스 Φ_{e-h} 를 개선하는 것이 유효하다.

전자·정공 주입 밸런스 Φ_{e-h} 를 높이는 방법으로서, 음극 구조를 최적화하는 방법이 일반적이다. 예를 들면, 일본 특허 공개 평10-74586호 공보에는, 유기 EL 소자(30)의 음극으로서, 도 1에 도시하는 바와 같이, 콘택트층(이하, X층이라 표기한다)(32x)과 음극 도체층(이하, Y층이라 표기한다)(32y)을 적층한 Y/X 구조의 2층 음극이 기재되어 있다. 또, 도면 중, 참조 부호 31은 양극을 나타내고, 참조 부호 33은 유기물층을 나타내고 있다. 또한, 일본 특허공개 2000-164359호 공보에는, 도 2에 도시하는 바와 같이, Y층 위에 보호 도체층(이하, M층이라 표기한다)(32m)을 더 포함한 M/Y/X 구조의 3층 음극이 기재되어 있다.

도 1에 도시하는 Y/X 음극(32) 중, Y층(32y)의 재료로서 Al을 사용하고, X층(32x)의 재료로서 LiF를 사용한 Al/LiF 음극은, 저분자 발광층을 포함한 유기 EL 소자에서 사용되고 있는 대표적인 음극이다. Al/LiF 음극은 저분자 발광층과 조합하여 사용되는 Alq₃ 전자 수송층에 대한 전자 주입성이 뛰어나며, 이 구조에서는, $\Phi_{e-h} \sim 1$ 이 보고되어 있다. 그러나, Al/LiF

음극은 Alq_3 이외의 저분자 전자 수송층이나, 고분자 발광층에 대한 전자 주입성이 낮다. 본 발명자들의 연구에 의하면, 전자 주입량을 결정하는 음극계면의 전자 주입 장벽 높이는, X층(32x)에 이용하는 재료의 종류에 강하게 의존한다. 고분자 발광층과 LiF층을 조합하면, 이 장벽이 높아져, 전자가 거의 주입되지 않는다. 이와 같은 이유에서, Al/LiF 음극을 사용했을 경우, 고분자 유기 EL 소자, 및 Alq_3 이외의 전자 수송층을 갖는 저분자 유기 EL 소자에서는 높은 발광 효율 η 를 실현할 수 없고, 따라서 수명이 짧다고 하는 문제가 있었다.

다른 한편, 도 2에 도시하는 M/Y/X 음극(32) 중, M층(32m)의 재료로서 산화되기 어렵고 안정적인 Al을 사용하고, Y층(32y)의 재료로서 Ca를 사용하고, X층(32x)의 재료로서 LiF를 사용한 Al/Ca/LiF 음극은, 고분자 유기 EL 소자에서 사용되고 있는 대표적인 음극이다. 이 Al/Ca/LiF 음극(32)은, 앞의 Al/LiF 음극(32)에 일함수가 작은 Ca층을 추가한 구조를 갖고 있다. Ca층의 추가는, 음극계면의 전자 주입 장벽 높이를 낮추어 전자 주입량을 증가시키기 위함이라고 추측된다. 그러나, 이 음극(32)을 사용한 경우라도, 고분자 발광층에 대한 전자 주입성을 충분히 개선할 수 있는 것은 아니다. 그 때문에, Al/Ca/LiF 음극을 사용한 경우에서도, Al/LiF 음극을 사용한 경우와 마찬가지로, 고분자 유기 EL 소자, 및 Alq_3 이외의 전자 수송층을 갖는 저분자 유기 EL 소자에서는 높은 발광 효율 η 를 실현할 수 없고, 따라서 수명이 짧다고 하는 문제가 있었다. 게다가, 상기한 바와 같이, Al/Ca/LiF 음극은 Al/LiF 음극에 화학 반응성이 풍부한 Ca층을 추가한 구조를 갖고 있기 때문에, 시간의 경과와 함께 Ca 원자가 Al층이나 LiF층으로 확산하여, 음극의 열화에 기인하여 수명이 짧아진다고 하는 문제도 있었다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 수명 특성이 우수한 유기 EL 소자 및 유기 EL 디스플레이를 제공하는 것에 있다.

본 발명의 제1 측면에 따르면, 양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고, 상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 보호 도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 유기물층 사이에 개재한 주도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 주도체층 사이에 개재하고 또한 절연체 또는 반도체로 이루어지는 제1 배리어층을 구비한 유기 EL 소자가 제공된다.

본 발명의 제2 측면에 따르면, 양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고, 상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 보호 도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 상기 보호 도체층의 재료와는 상이한 재료로 이루어지는 주도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 주도체층 사이에 개재하여 상기 보호 도체층의 구성 원소가 상기 주도체층내로 확산하는 것을 억제하는 제1 배리어층을 구비한 유기 EL 소자가 제공된다.

본 발명의 제3 측면에 따르면, 양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고, 상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 주도체층과, 상기 주도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 콘택트층과, 상기 주도체층과 상기 콘택트층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 제2 배리어층을 구비하고, 상기 콘택트층의 재료와 상기 제2 배리어층의 재료는 서로 다른 유기 EL 소자가 제공된다.

본 발명의 제4 측면에 따르면, 양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고, 상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 주도체층과, 상기 주도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 콘택트층과, 상기 주도체층과 상기 콘택트층 사이에 개재하고 또한 상기 주도체층의 구성 원소가 상기 콘택트층내로 확산하는 것 및/또는 상기 콘택트층의 구성 원소가 상기 주도체층내로 확산하는 것을 억제하는 제2 배리어층을 구비하고, 상기 콘택트층의 재료와 상기 제2 배리어층의 재료는 서로 다른 유기 EL 소자가 제공된다.

본 발명의 제5 측면에 따르면, 제1 내지 제4 측면의 어느 하나에 관한 유기 EL 소자의 복수와, 상기 복수의 유기 EL 소자를 지지한 기판을 구비한 유기 EL 디스플레이가 제공된다.

본 발명의 제6 측면에 따르면, 제1 내지 제4 측면의 어느 하나에 관한 유기 EL 소자의 복수와, 상기 복수의 유기 EL 소자를 지지한 기판을 구비하고, 상기 복수의 유기 EL 소자는 상기 발광층의 발광색이 서로 다른 제1 내지 제3 유기 EL 소자를 포함하고, 상기 콘택트층의 재료는 상기 제1 내지 제3 유기 EL 소자 사이에서 서로 동일하며, 상기 제2 배리어층의 재료는 상기 제1 내지 제3 유기 EL 소자 사이에서 서로 동일한 유기 EL 디스플레이가 제공된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 종래의 유기 EL 소자를 개략적으로 도시하는 단면도.

도 2는 종래의 유기 EL 소자를 개략적으로 도시하는 단면도.

도 3은 본 발명의 제1 및 제2 양태에 관한 유기 EL 디스플레이를 개략적으로 도시하는 단면도.

도 4는 본 발명의 제1 양태에 관한 유기 EL 디스플레이에서 이용 가능한 유기 EL 소자의 구조의 일례를 개략적으로 도시하는 단면도.

도 5는 본 발명의 제2 양태에 관한 유기 EL 디스플레이에서 이용 가능한 유기 EL 소자의 구조의 일례를 개략적으로 도시하는 단면도.

도 6은 콘택트층의 성장시의 증착 레이트와 유기 EL 소자의 전류 효율의 관계의 일례를 나타내는 그래프.

실시예

이하, 본 발명에 대해, 몇가지 양태를 예로 들어, 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다. 또, 각 도면에 있어서, 동일 또는 유사한 구성 요소에는 동일한 참조 부호를 부여하고, 중복되는 설명은 생략한다. 또한, 여기에서 사용하는 용어 「족」은, 원소를 1 내지 18족으로 분류한 장주기형 주기표에 있어서의 「족」이다.

우선, 제1 및 제2 양태에 공통되는 사항에 대하여 설명한다.

도 3은 본 발명의 제1 및 제2 양태에 관한 유기 EL 디스플레이를 개략적으로 도시하는 단면도이다. 도 3에 도시하는 유기 EL 디스플레이(1)는 어레이 기관(2)과 밀봉 기관(3)을 시일층(4)을 개재하여 대향시킨 구조를 갖고 있다. 시일층(4)은 밀봉 기관(3)의 주연을 따라 형성되고 있고, 그에 의해, 어레이 기관(2)과 밀봉 기관(3) 사이에 밀폐된 공간을 형성하고 있다. 이 공간은, 예를 들면 Ar 가스와 같은 희가스나 N_2 가스 등의 비활성 가스로 채워진다. 또, 이 밀봉 기관(3)에 대신하여 다층막으로 직접 피복할 수도 있다.

어레이 기관(2)은, 예를 들면 글래스로 이루어지는 기관(11)을 갖고 있다. 기관(11) 상에는 언더 코팅층으로서, 예를 들면 SiN_x 층(12)과 SiO_2 층(13)이 순차적으로 적층되어 있다. 언더 코팅층(13) 상에는, 채널 및 소스 및 드레인이 형성된 폴리실리콘층과 같은 반도체층(14), 게이트 절연막(15), 및 게이트 전극(16)이 순차적으로 적층되어 있고, 이들은 탑 게이트형의 박막 트랜지스터(이하, TFT라 한다)(20)를 구성하고 있다. 이 TFT(20)에서는, 활성층으로서 폴리실리콘층 대신에 비정질 실리콘층 등을 이용할 수 있다. 또한, 이 TFT(20)는 탑 게이트형 대신에 역스태거 구조로 할 수도 있다.

게이트 절연막(15) 및 게이트 전극(16) 상에는, SiO_2 등으로 이루어지는 층간 절연막(21)이 형성되어 있다. 층간 절연막(21) 상에는 전극 배선(도시 생략) 및 소스 및 드레인 전극(23)이 형성되어 있으며, 이들은 SiN_x 등으로 이루어지는 패시베이션막(24)으로 매립되어 있다. 또, 소스 및 드레인 전극(23)은 층간 절연막(21)에 형성된 콘택트홀을 통해 TFT(20)의 소스 및 드레인에 각각 전기적으로 접속되어 있다.

패시베이션막(24) 상에는, 양극(투명 화소 전극)(31) 및 격벽 절연층(26)이 병치되어 있다. 격벽 절연층(26)은, 예를 들면 실리콘 질화물이나 실리콘 산화물과 같은 무기 절연 재료 등으로 이루어지는 친수성의 절연층(26a)과, 예를 들면 유기 절연 재료 등으로 이루어지는 발수성의 절연층(26b)을 순차적으로 적층한 구조를 갖고 있다. 또한, 격벽 절연층(26)에는, 각각의 양극(31)에 대응하여 개구가 형성되어 있다.

격벽 절연층(26)의 개구 내에서 노출된 양극(31) 상에는, 유기물층(33)이 형성되어 있다. 유기물층(33)은, 예를 들면 적, 녹, 또는 청색으로 발광하는 유기 발광층을 포함하고 있다. 유기물층(33)은, 발광층과 양극(31) 사이에, 정공 주입층이나 정공 수송층과 같이 양극(31)으로부터 발광층으로의 정공의 주입을 매개하는 역할을 하는 도전성 유기물층을 더 포함할 수 있다. 또한, 유기물층(33)은 발광층과 후술하는 음극(32) 사이에, 전자 주입층과 같이 음극(32)으로부터 발광층으로의 전자의 주입을 매개하는 역할을 하는 도전성 유기물층을 더 포함할 수 있다.

격벽 절연층(26) 및 유기물층(33) 상에는 음극(32)이 공통 전극으로서 형성되어 있다. 이 음극(32)은 패시베이션막(24) 및 격벽 절연층(26)에 형성된 컨택트홀(도시 생략)을 통해 공통 전극 추출 배선에 전기적으로 접속되어 있다. 각각의 유기 EL 소자(30)는 이들 양극(31), 유기물층(33), 음극(32)으로 구성되어 있다.

다음으로, 제1 및 제2 양태에 대해 각각 설명한다. 또, 이들 양태는, 음극(32)에 서로 다른 구조를 채용하는 것에서만 상 위하다. 따라서, 이하, 주로 음극(32)의 구조에 대해 설명한다.

도 4는 본 발명의 제1 양태에 관한 유기 EL 디스플레이에서 사용 가능한 유기 EL 소자의 일례를 개략적으로 도시하는 단면도이다. 도 4에 도시하는 유기 EL 소자(30)에 있어서, 음극(32)은 유기물층(33)에 대향한 주도체층(32a)과, 주도체층(32a) 상에 형성된 보호 도체층(32b)과, 주도체층(32a)과 유기물층(33) 사이에 개재한 콘택트층(32c)과, 주도체층(32a)과 보호 도체층(32b) 사이에 개재한 외측 배리어층(32d)을 포함하고 있다.

주도체층(32a)은 음극(32)의 주요부이며, 예를 들면 일함수가 작은 금속 재료로 이루어진다. 주도체층(32a)의 재료로서는, 예를 들면 알칼리 금속 원소, 알칼리토류 금속 원소, 희토류 원소인 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등의 단체 금속, 또는 상기 원소를 적어도 1종류 이상 포함하는 다원계 금속, 또는 상기 원소를 포함하는 단체 금속이나 다원계 금속을 복수층 포함하는 다층 금속 등을 들 수 있다. 또한, 주도체층(32a)의 두께는, 통상 1nm 내지 100nm 정도이다.

보호 도체층(32b)은 주도체층(32a) 등을 수분이나 산소 등과의 접촉에 의한 산화 열화로부터 보호하는 역할을 할 뿐만 아니라, 음극(32)의 저항을 저감하는 역할을 한다. 보호 도체층(32b)의 재료로서는, 예를 들면 주도체층(32a)보다도 일함수가 큰 금속 재료를 사용할 수 있으며, 그러한 금속 재료로서는, 예를 들면 Ag나 Al 등을 들 수 있다. 또한, 보호 도체층(32b)의 두께는, 통상 50nm 내지 1000nm 정도이다.

콘택트층(32c)은, 후술하는 바와 같이, 음극(32)으로부터 유기물층(33)으로의 전자 주입 장벽 높이를 결정한다. 콘택트층(32c)의 재료는 반도체 또는 절연체이다. 콘택트층(32c)에 바람직한 재료의 대부분은, 그 전자 친화력의 크기가 주도체층(32a)의 재료의 일함수보다도 작다. 또한, 콘택트층(32c)에 바람직한 재료의 대부분은 단체가 아니라 화합물이다. 콘택트층(32c)의 재료로서는, 예를 들면 1족 원소와 16족 원소와의 화합물, 1족 원소와 17족 원소와의 화합물, 2족 원소와 17족 원소와의 화합물, 및 1족 원소와 2족 원소와 17족 원소와의 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 콘택트층(32c)의 두께는, 통상 0.1nm 내지 10nm 정도이다. 또, 제1 양태에 있어서, 콘택트층(32c)은 임의의 구성 요소이다.

외측 배리어층(32d)은 주도체층(32a)의 구성 원소가 보호 도체층(32b)내로 확산하는 것, 및 보호 도체층(32b)의 구성 원소가 주도체층(32a)내로 확산하는 것을 억제한다. 외측 배리어층(32d)의 재료는 주도체층(32a)이나 보호 도체층(32b)의 재료와는 상이한 무기 재료이며, 전형적으로는 반도체 또는 절연체이다. 또한, 외측 배리어층(32d)에 바람직한 재료의 대부분은, 그 전자 친화력의 크기가 주도체층(32a)의 재료나 보호 도체층(32b)의 재료의 일함수보다도 작다. 또한, 외측 배리어층(32d)에 바람직한 재료의 대부분은, 단체가 아니라 화합물이다. 외측 배리어층(32d)의 재료로서는, 예를 들면 1족 원소와 16족 원소와의 화합물, 1족 원소와 17족 원소와의 화합물, 2족 원소와 17족 원소와의 화합물, 및 1족 원소와 2족 원소와 17족 원소와의 화합물 등을 들 수 있다.

그런데, 본 양태에서는, 예를 들면 도 3에 도시하는 유기 EL 디스플레이(1)의 유기 EL 소자(30)에, 도 4에 도시하는 구조를 채용한다. 그러한 구조를 채용하면, 이하에 설명하는 바와 같이, 우수한 수명 특성을 실현할 수 있다.

도 2에 도시하는 M/Y/X 구조의 음극에서는, 음극 형성 직후부터 Y층(32y)에 포함되는 저일함수 금속과 M층(32m)에 포함되는 고일함수 금속과의 합금화가 일어난다. 그 때문에, Y층(32y)의 일함수가 서서히 증가하고, 따라서 전자 주입 장벽이 증가한다. 즉, 유기물층(33)으로의 전자 주입량은 시간과 함께 감소한다. 그 결과, 음극에 기인하는 효율 저하나 단수명화가 발생한다.

이에 비해, 도 4에 도시하는 유기 EL 소자(30)에 있어서, 외측 배리어층(32d)은 주도체층(32a)의 구성 원소가 보호 도체층(32b)내로 확산하는 것, 및 보호 도체층(32b)의 구성 원소가 주도체층(32a)내로 확산하는 것을 억제한다. 따라서, 주도체층(32a)에 포함되는 금속과 보호 도체층(32b)에 포함되는 금속과의 합금화 등에 기인한 음극 구조의 열화를 억제할 수 있어, 음극에 기인한 발광 효율의 저하나 단수명화가 억제 가능해진다. 즉, 우수한 수명 특성을 실현할 수 있다.

여기에서, 외측 배리어층(32d)이, 보호 도체층(32b)에 포함되는 제1 금속과 주도체층(32a)에 포함되는 제2 금속과의 합금화를 억제하는 역할이나, 보호 도체층(32b)의 구성 원소가 주도체층(32a)내로 확산하는 것을 억제하는 역할을 하고 있

는지는, 예를 들면 이하의 방법에 의해 확인할 수 있다. 즉, 외측 배리어층(32d)을 형성한 유기 EL 소자(30)와 외측 배리어층(32d)을 형성하지 않은 것 이외에는 마찬가지로 구조를 갖는 유기 EL 소자와의 사이에서, 소정의 조건하에서의 연속 점등후에, 보호 도체층(32b)의 주도체층(32a)측의 표면 영역 및/또는 주도체층(32a)의 보호 도체층(32b)측의 표면 영역의 조성을 비교한다.

예를 들면, 외측 배리어층(32d)을 형성하지 않은 유기 EL 소자(30)를 상온에서 전류 밀도를 $0.1A/cm^2$ 로 하여 100시간 연속 점등한 후, 주도체층(32a)에서의 그 일 구성 원소, 예를 들면 제2 금속의 농도(제1 농도)에 대해, 보호 도체층(32b)의 주도체층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 상기 원소의 농도(제2 농도)가 1/3 이상이면, 또한 보호 도체층(32b)의 주도체층(32a)으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 상기 원소의 농도(제3 농도)가 1/5 이상이라고 한다. 이 경우, 외측 배리어층(32d)을 형성함으로써, 상기와 동일한 조건하에서의 연속 점등후에 있어서의 제1 농도에 대한 제2 농도의 비가 1/10 이하로 되면, 외측 배리어층(32d)은 상기의 역할을 하고 있다고 할 수 있다. 또, 이들 농도의 비는, 예를 들면 단면 TEM(투과 전자 현미경)과 FIB(전계 이온 빔)를 조합하여 원하는 단면을 노출시키고, 그 단면에 대해, 공간 분해 능력을 예를 들면 ~1nm 정도로 한 AES(오제 전자 분광법)나 EDXD(에너지 분산성 X선 회절) 등에 의한 분석을 행함으로써 조사할 수 있다.

본 양태에서는, 상기한 바와 같이, 주도체층(32a)과 보호 도체층(32b) 사이에 외측 배리어층(32d)을 개재시킴으로써, 주도체층(32a)과 보호 도체층(32b) 사이에 그들의 구성 원소가 이동하는 것을 억제 가능하게 한다. 이 외측 배리어층(32d)의 배리어 능력은 외측 배리어층(32d)에 사용하는 재료에 의존하고 있으며, 외측 배리어층(32d)의 재료로서, 상온·상압하에 있어서 안정적이면서 또한 절연성, 반절연성, 또는 반도체의 고체 재료, 즉 절연체 또는 반도체를 사용했을 경우에 특히 우수한 배리어 능력을 실현할 수 있는 경우가 많다. 예를 들면, 외측 배리어층(32d)의 재료로서 Li_2O 나 Na_2S 와 같은 1족 원소와 16족 원소와의 화합물, CsF 나 $CsCl$ 과 같은 1족 원소와 17족 원소와의 화합물, BaF_2 나 $BaCl_2$ 나 $BaCl_xF_{2-x}$ 와 같은 2족 원소와 17족 원소와의 화합물, 혹은 $KMgF_3$ 과 같은 1족 원소와 2족 원소와 17족 원소와의 화합물을 사용했을 경우, 특히 CsF 나 $CsCl$ 과 같은 1족 원소와 17족 원소와의 화합물을 사용했을 경우에 극히 우수한 배리어 능력을 실현할 수 있다.

또한, 외측 배리어층(32d)의 배리어 능력은, 그 막두께에도 의존하고 있다. 통상, 외측 배리어층(32d)의 막두께가 대략 1nm 이상인 경우에 특히 우수한 배리어 능력을 실현할 수 있는 경우가 많다. 또, 외측 배리어층(32d)에 관해 예시한 상기 재료는, 주도체층(32a)이나 보호 도체층(32b)에 이용하는 재료와 비교하여, 도전율이 수십 자리수 정도 낮다. 그 때문에, 외측 배리어층(32d)을 삽입함으로써, 유기 EL 소자(30)의 동작 전압이 상승하고, 그 결과, 소비 전력이 증대하는 것이 염려된다. 그러나, 외측 배리어층(32d)의 막두께가 약 20nm 이하이면, 보호 도체층/외측 배리어층/주도체층에 의한 전압 강하는 동작 전압에 거의 영향을 주지 않는 것이 확인되고 있다.

본 양태에 있어서, 주도체층(32a)이 함유하는 금속 원소와 외측 배리어층(32d)이 함유하는 금속 원소는 동일한 것이 바람직하다. 이 경우, 유기 EL 소자(30)의 제조가 용이하게 되는 것 외에, 예를 들어 주도체층(32a)과 외측 배리어층(32d)의 사이에서 이들을 구성하는 금속 원소의 확산이 발생하였다고 하여도, 그들의 특성이 크게 변화하는 일은 없다.

상기의 구조에서 이하의 구성을 채용하면, 앞서 설명한 음극 구조의 열화를 보다 효과적으로 억제 가능해지는 것 외에, 발광색이 서로 다른 유기 EL 소자, 예를 들면 적색으로 발광하는 유기 EL 소자와 녹색으로 발광하는 유기 EL 소자와 청색으로 발광하는 유기 EL 소자 모두에서, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다. 따라서, 더욱 우수한 수명 특성을 실현하는 것이 가능해진다. 이에 대해서는, 이하에 상세하게 설명한다.

지금까지의 연구에서는, 도 1 및 도 2에 도시하는 음극(32)에서 X층(32x)이 행하는 역할은 충분히 명백하게 되어 있지 않았다. 본 발명자들의 연구에 의하면, X층(32x)은 유기물층(33)에 포함되는 층 중 음극(32)에 가장 가까운 것, 발광층 또는 전자 주입층의 전도대의 바닥과, 음극 금속[도 1, 도 2에 도시하는 Y층(32y)]의 일함수와의 차, 즉 전자 주입 장벽 높이를 결정하는 역할을 하고 있다. 전자 주입 장벽 높이가 낮을수록, 동작 전압은 저하하여, 유기물층(33)에 전자가 주입되기 쉬워진다. 그러나, X층(32x)의 재료로서 LiF를 사용했을 경우, 발광색이 적색 및 녹색인 발광층에 대한 장벽 높이가 높고, 따라서 동작 전압이 높고, 전자 주입량은 적었다.

전자 주입 장벽을 결정하는 모델은 반도체 분야에서는 여러가지 제안되어 있지만, 본 발명자들이 계통적으로 X층(32x)의 재료를 흔들어 동작 전압을 조사한 결과, 유기 EL 소자에서는 이하의 2개의 모델이 지배적인 것이 판명되었다. 즉, 제1 모델은 반도체 분야에서 잘 알려진 M/I/S형 접합 모델[도 1에 도시하는 구조에서는, M/I/S 구조의 M층, I층, S층은 M층(32m), X층(32x), 유기물층(33)에 각각 대응하고, 도 2에 도시하는 구조에서는, M/I/S 구조의 M층, I층, S층은 Y층(32y),

X층(32x), 유기물층(33)에 각각 대응하고 있다]이며, 제2 모델은 X층(32x) 계면에서의 전기 이중층에 의한 장벽 저하 모델이다[전기 이중층 모델에 관한 참고 문헌; T. E. Feuchtwang, D. Paudyal, and W. Pong, Phys. Rev. B 26, 1608(1982)]. 전자(前者)의 접합 모델에서의 X층 재료의 키 파라미터는 주로 전자 친화력이며, 전자 친화력이 클수록 전자 주입 장벽은 저하하여, 동작 전압은 낮아진다. 다른 한편, 후자에서의 X층 재료의 키 파라미터는 주로 전자의 유효 질량이며, 유효 질량이 저하할수록 전자 주입 장벽은 저하하여, 동작 전압은 낮아진다.

본 발명자들의 연구에 의하면, 고분자의 발광 재료에서는, 적, 녹, 청의 발광층마다 제1 및 제2 모델의 어느쪽이 지배적인 지가 서로 다르게 되어 있음이 판명되었다. 즉, 발광색이 적색인 발광층에 대해서는, 동작 전압은 X층 재료의 전자 친화력에 강하게 상관하여, 제1 모델이 지배적이었다. 또한, 발광색이 청색인 발광층에서는, 동작 전압과 유효 질량은 강하게 상관하여, 제2 모델이 지배적이었다. 또한, 발광색이 녹색인 발광층에 대해서는, 동작 전압은 전자 친화력과 유효 질량의 양자에 의존하여, 제1 및 제2 모델의 쌍방이 작용한다고 하는 결과를 얻을 수 있었다. 또, 적, 녹, 청의 발광층마다 접합 모델이 상이한 이유는 현재는 명백하지 않다.

이상의 설명으로부터 분명한 바와 같이, X층(32x)-이는 도 4에 도시하는 구조의 콘택트층(32c)에 상당한다-의 재료로서 전자 친화력이 크면서도 또한 전자의 유효 질량이 작은 재료를 사용함으로써, 적, 녹, 청의 발광층의 전부에서, 전자 주입 장벽 높이를 저감할 수 있다. 예를 들면, 콘택트층(32c)의 재료로서, Li_2O 와 같은 1족 원소와 16족 원소와의 화합물이나, LiF 와 NaF 를 제외하는 CsF 나 RbF 와 같은 1족 원소와 17족 원소와의 화합물 등을 사용했을 경우, 적, 녹, 청의 발광층 전부에서, 특히 낮은 전자 주입 장벽 높이를 실현할 수 있다. 그리고, 적, 녹, 청의 화소에서 콘택트층(32c)에 동일한 재료를 이용한 경우에 있어서도, 그들 모두에서 높은 발광 효율을 실현할 수 있고, 따라서 더욱 우수한 수명 특성을 실현하는 것이 가능해진다.

다음으로, 본 발명의 제2 양태에 대해 설명한다.

제1 양태에서 설명한 바와 같이, 주도체층(32a)과 보호 도체층(32b) 사이에서의 구성 원소의 확산 등에 기인한 음극의 열화는, 그들 사이에 외측 배리어층(32d)을 개재시킴으로써 억제 가능하다. 그러나, 도 4의 구조에서는, 주도체층(32a)과 콘택트층(32c) 사이에서의 구성 원소의 확산 등에 기인한 음극의 열화를 억제할 수 없다. 이에 대해서는, 이하에 설명하는 구조가 유효하다.

도 5는 본 발명의 제2 양태에 관한 유기 EL 디스플레이에서 이용 가능한 유기 EL 소자의 구조의 일례를 개략적으로 도시하는 단면도이다. 도 5에 도시하는 유기 EL 소자(30)는 주도체층(32a)과 콘택트층(32c) 사이에 내측 배리어층(32e)을 더 구비하고 있는 것 이외는 도 4에 도시하는 유기 EL 소자(30)와 마찬가지로의 구조를 갖고 있다.

이 유기 EL 소자(30)에 있어서, 내측 배리어층(32e)은 주도체층(32a)의 구성 원소가 콘택트층(32c)내로 확산하는 것, 및/또는, 콘택트층(32c)의 구성 원소가 주도체층(32a)내로 확산하는 것을 억제하는 역할을 한다. 따라서, 주도체층(32a)과 콘택트층(32c) 사이에서의 구성 원소의 확산 등에 기인한 음극의 열화를 억제할 수 있어, 음극에 기인한 발광 효율의 저하나 단수명화가 억제 가능해진다. 즉, 우수한 수명 특성을 실현할 수 있다.

여기에서, 내측 배리어층(32e)이 주도체층(32a)과 콘택트층(32c) 사이에서의 구성 원소의 확산을 억제하는 역할을 하고 있는지는, 예를 들면 이하의 방법에 의해 확인할 수 있다. 즉, 내측 배리어층(32e)을 형성한 유기 EL 소자(30)와 내측 배리어층(32e)을 형성하지 않은 것 이외에는 마찬가지로의 구조를 갖는 유기 EL 소자의 사이에서, 소정의 조건하에서의 연속 점등후에, 콘택트층(32c)의 주도체층(32a)측의 표면 영역 및/또는 주도체층(32a)의 콘택트층(32c)측의 표면 영역의 조성을 비교한다.

예를 들면, 내측 배리어층(32e)을 형성하지 않은 유기 EL 소자(30)를 제1 양태에서 설명한 바와 마찬가지로의 조건하에서 연속 점등한 후, 주도체층(32a)에서의 그 일 구성 원소, 예를 들면 제2 금속의 농도(제4 농도)에 대해, 콘택트층(32c)의 주도체층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 상기 원소의 농도(제5 농도)가 1/3 이상이면, 또한, 콘택트층(32c)의 주도체층(32a)으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 상기 원소의 농도(제6 농도)가 1/5 이상이라고 한다. 이 경우, 내측 배리어층(32e)을 형성함으로써, 상기와 동일한 조건하에서의 연속 점등후에서의 제4 농도에 대한 제5 농도의 비가 1/10 이하로 되면, 내측 배리어층(32e)은 상기의 역할을 하고 있다고 할 수 있다. 또, 이들 농도의 비는, 예를 들면 단면 TEM와 FIB를 조합하여 원하는 단면을 노출시키고, 그 단면에 대해, 공간 분해 능력을, 예를 들면 ~1nm 정도로 한 AES나 EDXD 등에 의한 분석을 행함으로써 조사할 수 있다.

내측 배리어층(32e)은, 주도체층(32a)이나 콘택트층(32c)의 재료와는 상이한 무기 재료로 이루어진다. 이 내측 배리어층(32e)의 배리어 능력은, 내측 배리어층(32e)에 사용하는 재료, 혹은 내측 배리어층(32e)에 사용하는 재료와 주도체층(32a)이나 콘택트층(32c)에 사용하는 재료의 조합에 의존하고 있다. 예를 들면, 상온·상압하에 있어서 안정적이면서 또한 절연성, 반절연성, 또는 반도체의 고체 재료, 즉 절연체 또는 반도체를 사용했을 경우에 특히 우수한 배리어 능력을 실현할 수 있다. 또한, 내측 배리어층(32e)에 바람직한 재료의 대부분은, 그 전자 친화력의 크기가 주도체층(32a)의 재료의 일함수나 콘택트층(32c)의 재료의 전자 친화력보다 작거나, 혹은 그 전자 유효 질량이 콘택트층(32c)의 전자 유효 질량보다 크다. 또한, 내측 배리어층(32e)에 바람직한 재료의 대부분은, 단체가 아니라 화합물이다.

주도체층(32a)이나 콘택트층(32c)에 사용하는 재료의 조합에도 따르지만, 예를 들면 내측 배리어층(32e)의 재료로서, Li_2O 나 Na_2S 와 같은 1족 원소와 16족 원소와의 화합물, CsF 나 CsCl 과 같은 1족 원소와 17족 원소와의 화합물, BaF_2 나 BaCl_2 나 $\text{BaCl}_x\text{F}_{2-x}$ 와 같은 2족 원소와 17족 원소와의 화합물, 혹은 KMgF_3 과 같은 1족 원소와 2족 원소와 17족 원소와의 화합물을 사용했을 경우, 우수한 배리어 능력을 실현할 수 있는 경우가 많다.

또한, 내측 배리어층(32e)의 배리어 능력은, 그 막두께에도 의존하고 있다. 통상, 내측 배리어층(32e)의 막두께가 대략 1nm 이상인 경우에 특히 우수한 배리어 능력을 실현할 수 있다.

단, 내측 배리어층(32e)에 관해 예시한 상기 재료와, 앞서 제시한 콘택트층(32c)에 이용하는 재료는, 모두 주도체층(32a)에 이용하는 재료와 비교하여 도전율이 수십 자리수 정도 낮다. 그 때문에, 내측 배리어층(32e)을 추가 삽입함으로써, 유기 EL 소자(30)의 동작 전압(소비 전력)이 상승하는 것이 염려된다. 그러나, 통상, 내측 배리어층(32e)과 콘택트층(32c)의 합계 막두께가 0.1nm 내지 10nm의 범위내에 있으면, 내측 배리어층(32e)을 형성함으로써 발생하는 전압 강하는 동작 전압에 거의 영향을 주지 않는 것이 확인되어 있다.

주도체층(32a) 및 콘택트층(32c)의 재료로서 각각, 앞서 예시한 것, 예를 들면 Ba 및 CsF 를 사용했을 경우, 내측 배리어층(32e)의 재료로서 BaF_2 와 같은 2족 원소와 17족 원소와의 화합물(콘택트층(32c)의 재료와는 상이한 것)을 사용함으로써, 적, 녹, 청색의 발광층간에서 전자 주입 장벽 높이를 보다 양호하게 밸런스시킬 수 있다. 따라서, 보다 우수한 수명 특성을 실현하는 것이 가능해진다.

주도체층(32a)과 콘택트층(32c) 사이에서 구성 원소가 확산하는 것에 기인한 음극(32)의 열화는, 주도체층(32a)이 함유하는 금속 원소와 콘택트층(32c)이 함유하는 금속 원소가 동일한 경우에 비하여, 그들이 서로 다른 경우에 있어서 훨씬 더 심각하다. 따라서, 내측 배리어층(32e)은, 후자의 경우에 특히 유용하다.

본 양태에 있어서, 외측 배리어층(32d)의 재료와 내측 배리어층(32e)의 재료는 동일한 것이 바람직하다. 이러한 구조를 갖는 유기 EL 소자(30)는 제조가 용이하다.

본 양태에 있어서, 주도체층(32a)이 함유하는 금속 원소와 외측 배리어층(32d)이 함유하는 금속 원소는 동일한 것이 바람직하다. 이 경우, 제1 양태에서 설명한 바와 같이, 유기 EL 소자(30)의 제조가 용이하게 되는 것 외에, 예를 들어 주도체층(32a)과 외측 배리어층(32d) 사이에 그들을 구성하는 금속 원소의 확산이 생겼다고 하여도, 그들의 특성이 크게 변화하는 일은 없다. 마찬가지로, 본 양태에 있어서, 주도체층(32a)이 함유하는 금속 원소와 내측 배리어층(32e)이 함유하는 금속 원소는 동일한 것이 바람직하다. 이 경우, 유기 EL 소자(30)의 제조가 용이하게 되는 것 외에, 예를 들어 주도체층(32a)과 내측 배리어층(32e) 사이에서 그들을 구성하는 금속 원소의 확산이 생겼다고 하여도, 그들의 특성이 크게 변화하는 일은 없다.

또, 제2 양태에 있어서, 외측 배리어층(32d) 및 보호 도체층(32b)은 임의의 구성 요소이다. 즉, 주도체층(32a)과 보호 도체층(32b) 사이에 외측 배리어층(32d)이 개재하고 있지 않아도 무방하다. 또한, 주도체층(32a) 상에 외측 배리어층(32d) 및 보호 도체층(32b)을 형성하지 않아도 된다.

제1 및 제2 양태에서 기술한 음극(32)을 구성하는 각 층은, 예를 들면 증착법과 같은 기상 퇴적법을 이용하여 형성할 수 있다. 또, 증착법에 의해 콘택트층(32)을 형성하는 경우, 그 증착 레이트는 0.05Å/sec 이하로 하는 것이 바람직하다. 이에 대해서는, 도 6을 참조하면서 설명한다.

도 6은 콘택트층(32)의 성막시의 증착 레이트와 유기 EL 소자(30)의 전류 효율과의 관계의 일례를 나타내는 그래프이다. 도면 중, 횡축은 도 4에 도시하는 음극(32)의 콘택트층(32)을 성막할 때의 증착 레이트를 나타내고, 종축은 콘택트층(32)을 그 증착 레이트로 성막하여 이루어지는 유기 EL 소자(30)의 전류 효율을 나타내고 있다. 또, 도 6에는, 콘택트층(32)의 막두께를 일정하게 하고, 증착 레이트만을 변화시킨 경우에 얻어지는 데이터를 나타내고 있다.

도 6에 나타내는 바와 같이, 증착 레이트가 0.05Å/sec보다도 높은 경우, 증착 레이트가 높아짐에 따라 전류 효율은 저하한다. 이에 비해, 증착 레이트가 0.05Å/sec 이하이면, 증착 레이트의 고저에 관계없이, 높은 전류 효율을 실현할 수 있다.

상기 양태에서는, 양극(31)을 패시베이션막(24) 상에 형성하였으나, 양극(31)은 층간 절연막(21) 상에, 즉 신호선과 양극(31)을 동일 평면상에 형성하여도 된다. 또한, 상기 양태에서는 유기 EL 디스플레이(1)를 하면 발광형으로 하였지만, 상면 발광형으로 할 수도 있다. 또한, 어레이 기관(2)을 대향 기관(3)에 의해 실링하는 경우, 기관간의 공간에 건조제를 봉입함으로써, 소자의 장수명화를 도모하는 것도 가능하고, 또한, 대향 기관(3)과 어레이 기관(2) 사이에 수지를 충전하여 방열 특성을 향상시킬 수도 있다. 그 밖에, 상기 양태에서는, 유기 EL 소자(30)가 보호 도체층(32b)을 포함한 경우에 대해 설명하였지만, 보호 도체층(32b)은 반드시 형성할 필요는 없다. 예를 들면, 2개의 복수의 유기물층(33)을 적층하고, 그들 사이에 음극(32)을 개재시켜, 그들 적층체를 한 쌍의 양극(31)으로 협지하는 경우 등에는, 보호 도체층(32b)을 형성하지 않아도 된다.

이하, 본 발명의 예에 대해 설명한다.

(제1 실시예)

본 예에서는, 도 3에 도시하는 유기 EL 디스플레이(1)를 이하에 설명하는 방법에 의해 제작하였다. 또, 본 예에서는, 유기 EL 소자(30)에 도 4에 도시하는 구조를 채용하였다. 또한, 본 예에서는, 표시부의 대각 사이즈를 2.2인치로 하고, 정밀도는 130ppi(pixel per inch)로 하였다. 또한, 본 예에서는, 유기 EL 소자(30)를 발광색이 적, 녹, 청색의 3종의 소자로 구성하여, 유기 EL 디스플레이(1)를 풀 컬러 타입으로 하였다.

우선, 글래스 기관(11)의 언더 코팅층(11, 12)이 형성된 면에 대해, 통상의 TFT 형성 프로세스와 마찬가지로 성막과 패터닝을 반복하여, TFT(20), 층간 절연막(21), 전극 배선(도시 생략), 공통 전극 추출 배선(도시 생략), 소스 및 드레인 전극(23), 및 패시베이션막(24)을 형성하였다.

다음으로, 패시베이션막(24) 상에, 스퍼터링법을 이용하여 ITO막을 형성하였다. 계속하여, 이 ITO막을, 포토리소그래피 기술을 이용하여 패터닝함으로써 양극(31)을 얻었다. 또, 양극(31)은 마스크 스퍼터링법에 의해 형성하여도 된다.

그 다음에, 기관(11)의 양극(31)을 형성한 면에, 각 화소의 발광부에 대응하여 개구를 갖는 친수층(26a)을 형성하였다. 계속하여, 기관(11)의 양극(31)을 형성한 면에, 감광성 수지를 도포하고, 얻어진 도막을 패턴 노광 및 현상함으로써, 각 화소의 발광부에 대응하여 개구를 갖는 발수층(26b)을 형성하였다.

이상과 같이 하여, 친수층(26a)과 발수층(26b)을 적층하여 이루어지는 격벽 절연층(26)을 얻었다. 또, 격벽 절연층(26)을 형성한 기관(11)에는 CF₄/O₂ 플라즈마 가스를 이용한 표면 처리를 실시하여, 발수층(26b)의 표면을 불소화하였다.

다음으로, 격벽 절연층(26)이 형성하는 각각의 리퀴드 트랩에, 잉크젯법에 의해 버퍼층 형성용 잉크를 토출하고, 그에 의해 얻어지는 액막을 가열함으로써 버퍼층을 형성하였다. 계속하여, 적, 녹, 청색의 화소에 대응한 버퍼층 상에, 각각, 적, 녹, 청색의 발광층 형성용 잉크를 잉크젯법에 의해 토출하고, 그에 따라 얻어지는 액막을 가열함으로써 발광층을 형성하였다. 이상과 같이 하여, 유기물층(33)을 얻었다.

이어서, 기관(11)의 유기물층(33)을 형성한 면에, 진공 증착법에 의해, LiF, Ba, BaF₂, 및 Al을 차례로 성막하였다(BaF₂의 전자 친화력은 Ba의 일함수 및 Al의 일함수보다 작고, LiF의 전자 친화력은 Ba의 일함수보다 작다). 이에 따라, 도 4에 도시하는 바와 같이, 콘택트층(32c), 주도체층(32a), 외측 배리어층(32d), 및 보호 도체층(32b)을 순차적으로 적층하여 이루어지는 음극(32)을 얻었다. 또, 본 예에서는, 콘택트층(32c)의 두께는 0.5nm로 하고, 주도체층(32a)의 두께는 7nm로 하고, 외측 배리어층(32d)의 두께는 2nm로 하고, 보호 도체층(32b)의 두께는 300nm로 하였다. 이상과 같이 하여, TFT 어레이 기관(2)을 완성하였다.

그 후, 글래스 기관(3)의 한쪽 주면의 주연부에 자외선 경화형 수지를 도포하여 시일층(4)을 형성하였다. 그 다음에, 글래스 기관(3)과 어레이 기관(2)을, 글래스 기관(3)의 시일층(4)을 형성한 면과 어레이 기관(2)의 음극(32)을 형성한 면이 대향하도록 드라이 질소 분위기중에서 접합하였다. 또한, 자외선 조사에 의해 시일층을 경화시킴으로써, 도 3에 도시하는 유기 EL 디스플레이(1)를 완성하였다.

다음으로, 이 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 모노크롬 점등시켰을 때의 발광 효율과 발광 수명을 측정하였다. 또, 이들 측정에 있어서는, 적, 녹, 청색으로 발광하는 유기 EL 소자(30)의 각각의 초기 휘도가 200cd/cm²로 되도록 구동 전류를 설정한다. 또한, 발광 수명은, 휘도가 초기 휘도에 대해 반감할 때까지의 시간으로 하였다. 이하의 표 1에, 그 결과를 나타낸다.

표 1.

유기 EL 소자		발광 효율 (cd/A)	발광 수명 (hour)
발광색	적	1.2	11,423
	녹	8.8	12,051
	청	2.6	15,672

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 적색 및 청색의 유기 EL 소자(30)의 발광 효율은 녹색의 유기 EL 소자(30)의 발광 효율에 비교하면 낮았지만, 발광 수명은 이들 유기 EL 소자(30)의 어느 쪽에 있어서도 11,000시간을 넘었다. 즉, 우수한 수명 특성을 실현할 수 있었다.

다음으로, 상기와 마찬가지로의 방법에 의해 제작한 유기 EL 디스플레이(1)를 상온에서 전류 밀도를 0.1A/cm²로 하여 100시간 연속 점등하였다. 그 후, 주도층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 보호 도층(32b)의 주도층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 보호 도층(32b)에서의 Al 농도에 대한, 주도층(32a)의 보호 도층(32b)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Al 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/10 미만이었다.

이어서, 상기의 연속 점등후의 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 주도층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 콘택트층(32c)의 주도층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 콘택트층(32c)에서의 Li 농도에 대한, 주도층(32a)의 콘택트층(32c)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Li 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/3을 넘어 있었다.

또한, 주도층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 콘택트층(32c)의 주도층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 콘택트층(32c)에서의 Li 농도에 대한, 주도층(32a)의 콘택트층(32c)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Li 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/5를 넘어 있었다.

(비교예)

유기 EL 소자(30)에 도 2에 도시하는 구조를 채용한 것 이외는 제1 실시예에서 설명한 것과 마찬가지로의 방법에 의해 도 3에 도시하는 유기 EL 디스플레이(1)를 제작하였다. 또, 본 예에서는, X층(32x), Y층(32y) 및 M층(32m)의 재료에, LiF, Ba 및 Al을 사용하였다. 또한, X층(32x), Y층(32y) 및 M층(32m)의 두께는, 제1 실시예에 관한 유기 EL 소자(30)의 콘택트층(32c), 주도층(32a) 및 보호 도층(32b)의 두께와 동등하게 하였다.

다음으로, 이 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 앞서 설명한 바와 동일한 조건에서 발광 효율과 발광 수명을 측정하였다. 그 결과를 이하의 표 2에 나타낸다.

표 2.

		발광 효율	

		(cd/A)	
발광색	적	1.0	6,250
	녹	7.0	5,968
	청	2.4	11,518

상기 표 2에 나타내는 바와 같이, 본 비교예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에서는, 제1 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에 비해, 적, 녹, 청색의 유기 EL 소자(30)의 모두에서 효율은 80% 정도이며, 수명은 60% 정도이었다. 이상의 결과로부터, 배리어층(32d)이 발광 효율 및 발광 수명을 향상시키는데 극히 유용하다고 하는 것을 알 수 있다.

다음으로, 상기와 마찬가지로의 방법에 의해 제작한 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 제1 실시예에서 설명한 바와 마찬가지로의 조건에서 연속 점등하였다. 그 후, Y층(32y)에서의 Ba 농도에 대한, M층(32m)의 Y층(32y)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, M층(32m)에서의 Al 농도에 대한, Y층(32y)의 M층(32m)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Al 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/3을 넘어 있었다.

또한, Y층(32y)에서의 Ba 농도에 대한, M층(32m)의 Y층(32y)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, M층(32m)에서의 Al 농도에 대한, Y층(32y)의 M층(32m)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Al 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/5을 넘어 있었다.

또한, Y층(32y)에서의 Ba 농도에 대한, X층(32x)의 Y층(32y)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, X층(32x)에서의 Li 농도에 대한, Y층(32y)의 X층(32x)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Li 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/3을 넘어 있었다.

또한, Y층(32y)에서의 Ba 농도에 대한, X층(32x)의 Y층(32y)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, X층(32x)에서의 Li 농도에 대한, Y층(32y)의 X층(32x)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Li 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/5을 넘어 있었다.

(제2 실시예)

콘택트층(32c)의 재료로서 CsF를 사용한 것 이외에는 제1 실시예에서 설명한 것과 마찬가지로의 방법에 의해 도 3에 도시하는 유기 EL 디스플레이(1)를 제작하였다. 이 유기 EL 디스플레이(1)에 대해서도, 앞서 설명한 것과 동일한 조건에서 발광 효율과 발광 수명을 측정하였다. 그 결과를 이하의 표 3에 나타낸다.

표 3.

유기 EL 소자	발광 효율 (cd/A)	발광 수명 (hour)
발광색	적	23,115
	녹	19,363
	청	16,844

상기 표 3에 나타내는 바와 같이, 본 예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에서는, 제1 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에 비해, 적색의 유기 EL 소자(30)에서의 효율은 180% 정도이며, 녹색의 유기 EL 소자(30)에서의 효율은 160% 정도이었다. 또한, 본 예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에서는, 제1 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에 비해, 적색의 유기 EL 소자(30)에서의 수명은 200% 정도이며, 녹색의 유기 EL 소자(30)에서의 수명은 160% 정도이었다. 이상의 결과로부터, 콤팩트층(32c)의 재료를 적절히 선택함으로써, 발광 효율 및 발광 수명을 현저하게 향상시키는 것이 가능해짐을 알 수 있다.

다음으로, 상기와 마찬가지로의 방법에 의해 제작한 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 제1 실시예에서 설명한 것과 마찬가지로의 조건에서 연속 점등하였다. 그 후, 주도체층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 보호 도체층(32b)의 주도체층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 보호 도체층(32b)에서의 Al 농도에 대한, 주도체층(32a)의 보호 도체층(32b)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Al 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/10 미만이었다.

또한, 주도체층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 콘택트층(32c)의 주도체층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 콘택트층(32c)에서의 Cs 농도에 대한, 주도체층(32a)의 콘택트층(32c)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Cs 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/3을 넘어 있었다.

또한, 주도체층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 콘택트층(32c)의 주도체층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 콘택트층(32c)에서의 Cs 농도에 대한, 주도체층(32a)의 콘택트층(32c)측 표면으로부터의 거리가 2nm 이상인 범위내에서의 Cs 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/5를 넘어 있었다.

(제3 실시예)

유기 EL 소자(30)에 도 5에 도시하는 구조를 채용한 것 이외에는 제1 실시예에서 설명한 것과 마찬가지로의 방법에 의해 도 3에 도시하는 유기 EL 디스플레이(1)를 제작하였다. 또, 본 예에서는, 콘택트층(32c), 내측 배리어층(32e), 주도체층(32a), 외측 배리어층(32d) 및 보호 도체층(32b)의 재료에, CsF, BaF₂, Ba, BaF₂ 및 Al을 각각 사용하였다(BaF₂의 전자 친화력은 CsF의 전자 친화력보다 작고, CsF의 전자 유효 질량은 BaF₂의 전자 유효 질량보다 작다). 또한, 본 예에서는, 콘택트층(32c)의 두께는 0.5nm로 하고, 내측 배리어층(32e)의 두께는 2nm로 하고, 주도체층(32a)의 두께는 7nm로 하고, 외측 배리어층(32d)의 두께는 2nm로 하고, 보호 도체층(32b)의 두께는 300nm로 하였다.

다음으로, 이 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 앞서 설명한 것과 동일한 조건에서 발광 효율을 측정하였다. 그 결과를, 이하의 표 4에 나타낸다. 또, 이하의 표 4에는, 제2 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에 대해 얻어진 발광 효율도 나타내고 있다. 또한, 표 4에 있어서, 괄호내의 수치는 표준 편차를 나타내고 있다.

표 4.

유기 EL 소자		발광 효율(cd/A)	
		제2 실시예	제3 실시예
발광색	적	2.1(0.3)	1.9(0.23)
	녹	14.2(2.24)	13.2(2.88)
	청	2.8(0.38)	4.1(0.87)

상기 표 4에 나타내는 바와 같이, 제2 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)와 제3 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)의 사이에서, 적색 및 녹색의 유기 EL 소자(30)에 관한 발광 효율에 통계학적인 차이는 없었다. 그러나, 제3 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에서는, 제2 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에 비하여, 청색의 유기 EL 소자(30)에 관한 발광 효율이 유의하게 높았다.

또한, 본 예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 앞서 설명한 것과 동일한 조건에서 발광 수명을 측정하였다. 그 결과, 제2 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)와 제3 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)의 사이에서, 적색 및 녹색의 유기 EL 소자(30)에 관한 발광 수명은 거의 동등하였다. 그러나, 제3 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에서는, 제2 실시예에 관한 유기 EL 디스플레이(1)에 비해, 청색의 유기 EL 소자(30)에 관한 발광 수명이 높았다. 이상의 결과로부터, 외측 배리어층(32d)과 내측 배리어층(32e)을, 보호 도체층(32b)과 주도체층(32a)의 사이 및 주도체층(32a)과 콘택트층(32c)의 사이에 각각 삽입함으로써, 발광 효율 및 발광 수명을 한층 더 향상시키는 것이 가능하게 되는 것을 알 수 있다.

다음으로, 상기와 마찬가지로의 방법에 의해 제작한 유기 EL 디스플레이(1)에 대해, 제1 실시예에서 설명한 것과 마찬가지로의 조건에서 연속 점등하였다. 그 후, 주도체층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 보호 도체층(32b)의 주도체층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 보호 도체층(32b)에서의 Al 농도에 대한, 주도체층(32a)의 보호 도체층(32b)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Al 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/10 미만이었다.

또한, 주도체층(32a)에서의 Ba 농도에 대한, 콘택트층(32c)의 주도체층(32a)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Ba 농도의 비를 조사하였다. 또한, 콘택트층(32c)에서의 Cs 농도에 대한, 주도체층(32a)의 콘택트층(32c)측 표면으로부터의 거리가 2nm 미만인 범위내에서의 Cs 농도의 비를 조사하였다. 그 결과, 이들 비는 1/10 미만이었다.

또 다른 이익 및 변형은, 당업자에게는 용이하다. 때문에, 본 발명은, 그 보다 넓은 측면에 있어서, 여기에 기재된 특정의 기재나 대표적인 양태로 한정되어야만 하는 것은 아니다. 따라서, 첨부하는 청구의 범위 및 그 등가물에 의해 규정되는 본 발명의 포괄적 개념의 진의 또는 범위로 부터 이탈하지 않는 범위내에서, 여러 가지 변형이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고,

상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 보호 도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 유기물층 사이에 개재한 주도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 주도체층 사이에 개재하고 또한 절연체 또는 반도체로 이루어지는 제1 배리어층을 구비한 유기 EL 소자.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 제1 배리어층의 전자 친화력은 상기 보호 도체층의 일함수 및 상기 주도체층의 일함수보다도 작은 유기 EL 소자.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 제1 배리어층은 1족 원소와 16족 원소와의 화합물, 1족 원소와 17족 원소와의 화합물, 2족 원소와 17족 원소와의 화합물, 및 1족 원소와 2족 원소와 17족 원소와의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을 함유한 유기 EL 소자.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 제1 배리어층의 막두께는 20nm 이하인 유기 EL 소자.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 음극은 상기 주도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 콘택트층을 더 구비한 유기 EL 소자.

청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 음극은 상기 주도체층과 상기 콘택트층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 제2 배리어층을 더 구비하고, 상기 콘택트층의 재료와 상기 제2 배리어층의 재료는 서로 다른 유기 EL 소자.

청구항 7.

제6항에 있어서,

상기 제1 배리어층의 재료와 상기 제2 배리어층의 재료는 동일한 유기 EL 소자.

청구항 8.

제6항에 있어서,

상기 제1 배리어층과 상기 주도체층과 상기 제2 배리어층은 동일한 금속 원소를 함유한 유기 EL 소자.

청구항 9.

제6항에 있어서,

상기 제2 배리어층의 전자 친화력은 상기 주도체층의 일함수 및 상기 콘택트층의 전자 친화력보다도 작은 유기 EL 소자.

청구항 10.

제6항에 있어서,

상기 제2 배리어층의 전자 유효 질량은 상기 콘택트층의 전자 유효 질량보다도 큰 유기 EL 소자.

청구항 11.

제6항에 있어서,

상기 제2 배리어층은 1족 원소와 16족 원소와의 화합물, 1족 원소와 17족 원소와의 화합물, 2족 원소와 17족 원소와의 화합물, 및 1족 원소와 2족 원소와 17족 원소와의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을 함유한 유기 EL 소자.

청구항 12.

제6항에 있어서,

상기 제2 배리어층은 상기 콘택트층보다도 두꺼운 유기 EL 소자.

청구항 13.

제5항에 있어서,

상기 콘택트층은 1족 원소와 17족 원소를 포함한 화합물을 함유한 유기 EL 소자.

청구항 14.

양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고,

상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 보호 도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 상기 보호 도체층의 재료와는 상이한 재료로 이루어지는 주도체층과, 상기 보호 도체층과 상기 주도체층 사이에 개재하여 상기 보호 도체층의 구성 원소가 상기 주도체층내로 확산하는 것을 억제하는 제1 배리어층을 구비한 유기 EL 소자.

청구항 15.

제14항에 있어서,

상기 음극은 상기 주도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 콘택트층과, 상기 주도체층과 상기 콘택트층 사이에 개재하고 또한 상기 주도체층의 구성 원소가 상기 콘택트층내로 확산하는 것 및/또는 상기 콘택트층의 구성 원소가 상기 주도체층내로 확산하는 것을 억제하는 제2 배리어층을 더 구비한 유기 EL 소자.

청구항 16.

양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고,

상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 주도체층과, 상기 주도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 콘택트층과, 상기 주도체층과 상기 콘택트층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 제2 배리어층을 구비하며, 상기 콘택트층의 재료와 상기 제2 배리어층의 재료는 서로 다른 유기 EL 소자.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 음극은 상기 주도체층상에 상기 주도체층의 재료와는 상이한 재료로 이루어지는 보호 도체층을 더 구비한 유기 EL 소자.

청구항 18.

제16항에 있어서,

상기 제2 배리어층의 전자 친화력은 상기 주도체층의 일함수 및 상기 콘택트층의 전자 친화력보다도 작은 유기 EL 소자.

청구항 19.

제16항에 있어서,

상기 제2 배리어층의 전자 유효 질량은 상기 콘택트층의 전자 유효 질량보다도 큰 유기 EL 소자.

청구항 20.

제16항에 있어서,

상기 콘택트층은 1족 원소와 17족 원소를 포함한 화합물을 함유한 유기 EL 소자.

청구항 21.

제16항에 있어서,

상기 제2 배리어층은 1족 원소와 16족 원소와의 화합물, 1족 원소와 17족 원소와의 화합물, 2족 원소와 17족 원소와의 화합물, 및 1족 원소와 2족 원소와 17족 원소와의 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물을 함유한 유기 EL 소자.

청구항 22.

제16항에 있어서,

상기 제2 배리어층은 상기 콘택트층보다도 두꺼운 유기 EL 소자.

청구항 23.

양극과, 상기 양극에 대향한 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재하고 또한 발광층을 포함한 유기물층을 구비하고,

상기 음극은 상기 유기물층에 대향한 주도체층과, 상기 주도체층과 상기 유기물층 사이에 개재하고 또한 반도체 또는 절연체로 이루어지는 콘택트층과, 상기 주도체층과 상기 콘택트층 사이에 개재하고 또한 상기 주도체층의 구성 원소가 상기 콘택트층내로 확산하는 것 및/또는 상기 콘택트층의 구성 원소가 상기 주도체층내로 확산하는 것을 억제하는 제2 배리어층을 구비하며, 상기 콘택트층의 재료와 상기 제2 배리어층의 재료는 서로 다른 유기 EL 소자.

청구항 24.

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항의 유기 EL 소자의 복수개와, 상기 복수개의 유기 EL 소자를 지지한 기판을 구비한 유기 EL 디스플레이.

청구항 25.

제24항에 있어서,

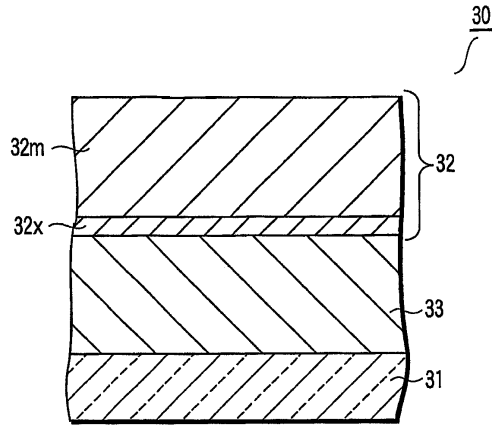
상기 복수의 유기 EL 소자는 상기 발광층의 발광색이 서로 다른 제1 내지 제3 유기 EL 소자를 포함한 유기 EL 디스플레이.

청구항 26.

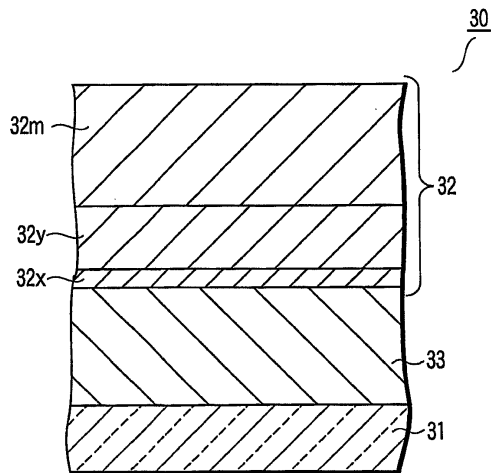
제6항 내지 제12항 및 제15항 내지 제23항 중 어느 한 항의 유기 EL 소자의 복수개와, 상기 복수개의 유기 EL 소자를 지지한 기판을 구비하고, 상기 복수개의 유기 EL 소자는 상기 발광층의 발광색이 서로 다른 제1 내지 제3 유기 EL 소자를 포함하며, 상기 콘택트층의 재료는 상기 제1 내지 제3 유기 EL 소자간에서 서로 동일하고, 상기 제2 배리어층의 재료는 상기 제1 내지 제3 유기 EL 소자간에 서로 동일한 유기 EL 디스플레이.

도면

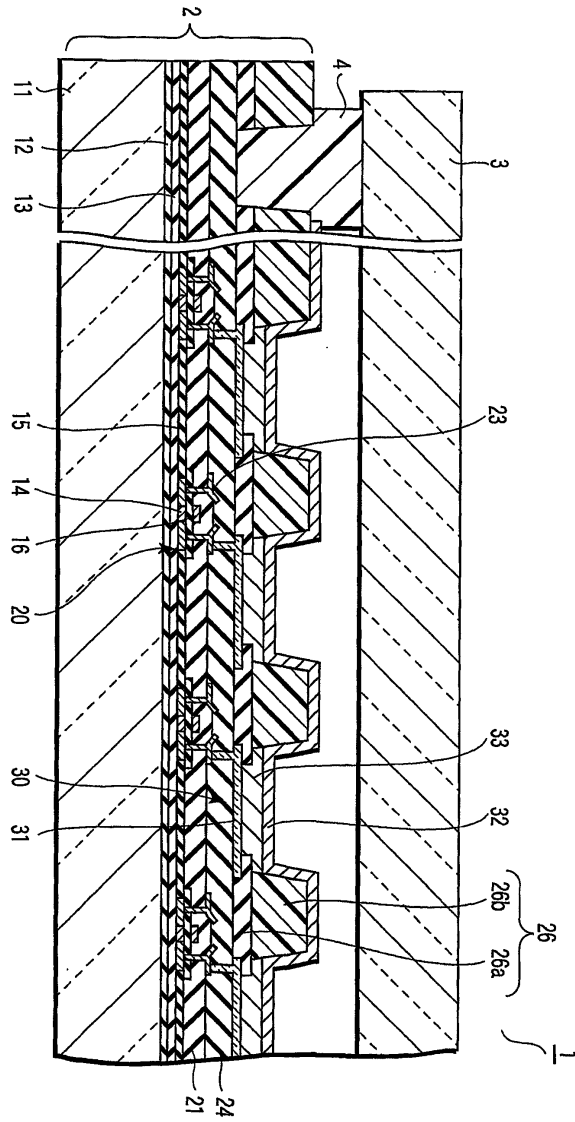
도면1



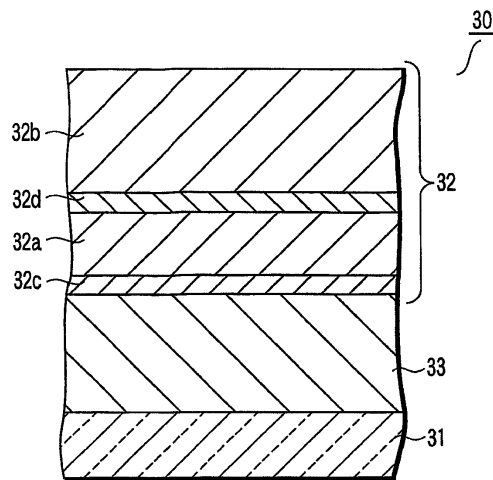
도면2



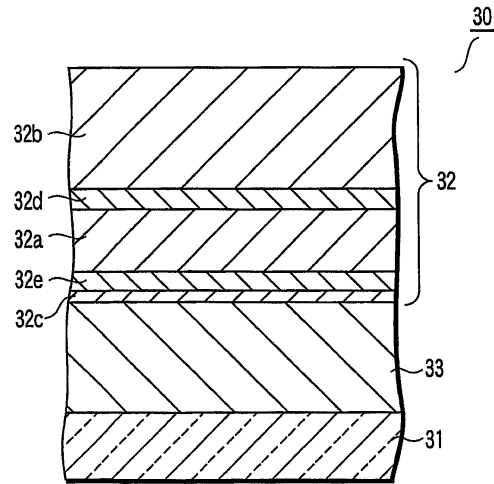
도면3



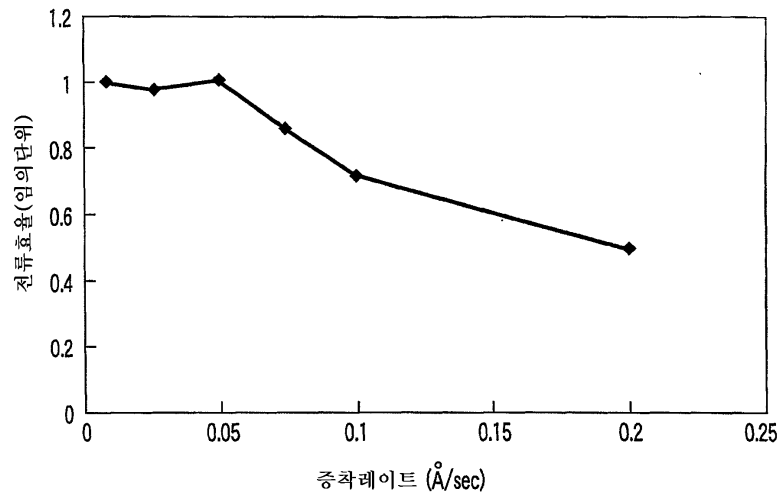
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	有机EL器件和有机EL显示器		
公开(公告)号	KR1020050086747A	公开(公告)日	2005-08-30
申请号	KR1020057008995	申请日	2003-11-19
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东芝		
申请(专利权)人(译)	Sikki东芝股份有限公司 可否让我这个小粉丝展示中心		
当前申请(专利权)人(译)	Sikki东芝股份有限公司 可否让我这个小粉丝展示中心		
[标]发明人	YAMAMOTO KAZUSHIGE 야마모토가즈시게 NAKASUJI MIKIO 나카스지미끼오		
发明人	야마모토,가즈시게 나카스지,미끼오		
IPC分类号	H05B33/22 H01L51/50 H05B33/26 H05B33/12 H01L51/52 H01L27/32 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5221 H01L27/3244 Y10S428/917 H01L27/3211 Y10T428/24942		
代理人(译)	CHANG, SOO KIL		
优先权	2002336962 2002-11-20 JP		
其他公开文献	KR100719979B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

阴极32包括与有机材料层33相对的保护导体层32b和与保护导体层32b和有机材料层33相对的保护导体层32b，提供有机EL元件30，其包括插入在保护导体层32b和主导体层32a之间的主导体层32a和由绝缘体或半导体制成的阻挡层32d。4 指数方面 有机EL器件，有机EL显示器，发光二极管，寿命特性，有机层

