[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 33/12 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580011673.6

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100482019C

[22] 申请日 2005.2.18

[21] 申请号 200580011673.6

[30] 优先权

[32] 2004. 2.18 [33] JP [31] 040927/2004

[32] 2004. 2.18 [33] JP [31] 040928/2004

[32] 2004. 5.24 [33] JP [31] 153204/2004

[32] 2004.11.18 [33] JP [31] 334193/2004

[32] 2005. 1.17 [33] JP [31] 008548/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2005/003080 2005.2.18

[87] 国际公布 WO2005/076753 日 2005.8.25

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.18

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 鬼岛靖典 柴沼彻朗 松波成行 塘洋一

[56] 参考文献

WO03/044829A1 2003.5.30

JP2001 - 85165A 2001.3.30

JP2003 - 45676A 2003.2.14

CN1433096A 2003.7.30

JP11 - 176577A 1999.7.2

JP6 - 188073A 1994.7.8

CN1447629A 2003.10.8

审查员 王 鹏

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

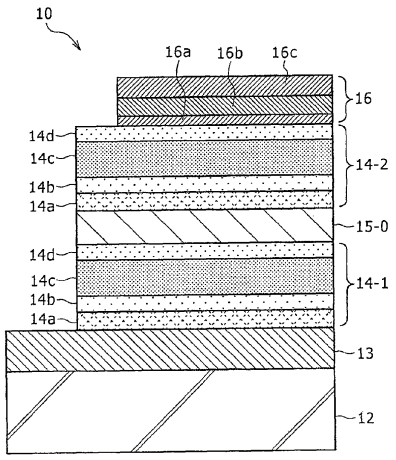
权利要求书 4 页 说明书 41 页 附图 16 页

[54] 发明名称

显示元件

[57] 摘要

本发明公开了一种容易制造的堆叠显示元件，其中分别含有有机层的发光单元彼此堆叠。 通过在这样的显示元件中的电荷产生层的至少一部分中采用稳定材料，该显示元件的耐环境性以及从电荷产生层到发光单元的电荷注入效率可得以改善。 本发明具体公开了一种显示元件(11)，其中至少包括有机发光层(14C)的多个发光单元(14 - 1，14 - 2)布置在阴极(16)和阳极(13)之间，且电荷产生层(15)插入在发光单元(14 - 1，14 - 2)之间。 电荷产生层(15)的至少一部分由含有碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物或氟化物组成。



1.一种显示器件，其具有在阴极和阳极之间堆叠在一起的多个发光单元，且还具有保持在每两个相邻的所述发光单元之间的电荷产生层，每个所述的发光单元至少包括有机发光层，其中所述电荷产生层含有碱金属和碱土金属中至少一种和另外元素组合的络合氧化物。

2.根据权利要求 1 的显示器件，其中所述电荷产生层由 Li_2SiO_3 组成。

3.根据权利要求 1 的显示器件，其中所述电荷产生层由 Li_2SiO_3 和电荷传输材料组成的混合层形成。

4.根据权利要求 1 的显示器件，其中所述电荷产生层具有由 Li_2SiO_3 组成的层、和由 Li_2SiO_3 和电荷传输材料组成的混合层的堆叠结构。

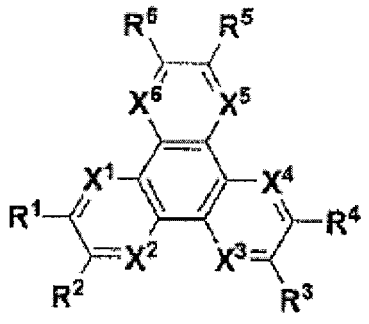
5.根据权利要求 1 的显示器件，其中在所述电荷产生层中含有的所述络合氧化物形成在所述电荷产生层的阳极侧上的界面层。

6.根据权利要求 1 的显示器件，其中所述电荷产生层中含有的所述络合氧化物，即包括所述碱金属的所述络合氧化物，是选自 Li_2SiO_3、Li_2CO_3 和 Cs_2CO_3 的至少一种络合氧化物。

7.根据权利要求 1 的显示器件，其中在所述电荷产生层的阴极侧上的界面层由具有酞菁骨架的有机材料组成。

8.根据权利要求 1 的显示器件，其中所述的电荷产生层是绝缘的。

9.根据权利要求 1 的显示器件，其中所述的电荷产生层还包括由下式(1)表示的有机化合物:



.....式(1)

在式(1)中，R^1 到 R^6 各自独立地为选自氢原子、卤原子、羟基、氨基、芳氨基、具有不超过 20 个碳原子的取代或未取代的羰基、具有不超过 20 个

碳原子的取代或未取代的羰基酯基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的烷基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的链烯基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有不超过30个碳原子的取代或未取代的芳基、具有不超过30个碳原子的取代或未取代的杂环基、腈基、硝基、氰基或甲硅烷基的取代基，每两个相邻的R^m可通过与其结合的环结构稠合在一起，m为1到6，且X^1到X^6各自独立地为碳或氮原子。

10.根据权利要求9的显示器件，其中在所述电荷产生层中含有的所述含有碱金属和碱土金属中至少一种和另外元素组合的络合氧化物形成所述电荷产生层的阳极侧的界面层，且所述有机化合物形成与所述的界面层接触设置的本征电荷产生层。

11.一种显示器件，其具有在阴极和阳极之间堆叠在一起的多个发光单元，还具有保持在每两个相邻的所述发光单元之间的电荷产生层，每个所述发光单元至少含有有机发光层，其中，在每个电荷产生层的阳极侧上的界面处，布置使用了包括碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物形成的界面层。

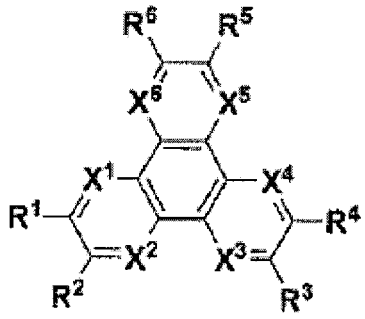
12.根据权利要求11的显示器件，其中所述界面层由导电材料层，和布置在所述导电材料层的阳极侧且由包括碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物组成的层形成。

13.根据权利要求12的显示器件，其中所述导电材料层包括镁、银和铝中的至少一种。

14.根据权利要求11的显示器件，其中在所述电荷产生层的阴极侧上的界面层由具有酞菁骨架的有机材料组成。

15.根据权利要求11的显示器件，其中与所述界面层接触的所述电荷产生层是绝缘的。

16.根据权利要求11的显示器件，其中所述电荷产生层包括由下式(1)表示的有机化合物:



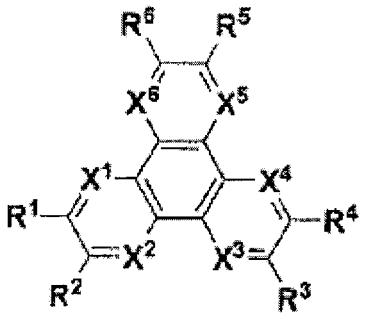
....式(1)

在式(1)中，R^1到R^6各自独立地为选自氢原子、卤原子、羟基、氨基、芳氨基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的羰基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的羰基酯基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的烷基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的链烯基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有不超过30个碳原子的取代或未取代的芳基、具有不超过30个碳原子的取代或未取代的杂环基、腈基、硝基、氰基或甲硅烷基的取代基，每两个相邻的R^m可通过与其结合的环结构稠合在一起，m为1到6，且X^1到X^6各自独立地为碳或氮原子。

17.根据权利要求16的显示器件，其中所述界面层由从所述阳极侧依次布置的包括碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物组成的层、和导电材料层形成，且所述有机化合物形成与所述界面层接触设置的本征电荷产生层。

18.一种显示器件，其具有在阴极和阳极之间堆叠在一起的多个发光单元，且还具有保持在每两个相邻的所述发光单元之间的电荷产生层，每个所述发光单元至少含有有机发光层，其中，所述电荷产生层由碱金属和碱土金属中至少一种和有机材料的混合层及本征电荷产生层从所述阳极侧以此顺序彼此接触地堆叠形成。

19.根据权利要求18的显示器件，其中所述的电荷产生层包括下式(1)表示的有机化合物:



....式(1)

在式(1)中，R^1到R^6各自独立地为选自氢原子、卤原子、羟基、氨基、芳氨基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的羰基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的羰基酯基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的烷基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的链烯基、具有不超过20个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有不超过30个碳原子的取代或未取代的芳基、具有不超过30个碳原子的取代或未取代的杂环基、腈基、硝基、氰基或甲硅烷基的取代基，每两个相邻的R^m可通过与其结合的环结构稠合在一起，m为1到6，且X^1到X^6各自独立地为碳或氮原子。

20.根据权利要求18的显示器件，其中对于相对膜厚百分比，在所述的混合层中的所述的碱金属和碱土金属中至少一种的量不超过50%。

21.根据权利要求18的显示器件，其中在所述的电荷产生层的所述阳极侧上的界面处，布置由包括碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物组成的界面层。

22.根据权利要求18的显示器件，其中在所述的电荷产生层的所述阴极侧上的界面由具有酞菁骨架的有机材料组成。

显示元件

技术领域

本发明涉及一种在彩色显示器等中有用的显示器件，以及具体涉及一种具有一个或多个有机层的自发光型显示器件。

背景技术

图 15 中，示出了具有有机层的自发光型显示器件(有机电致发光器件)结构的实例。在该附图中示出的显示器件 1 在例如由玻璃等制成的透明基板 2 上布置。该显示器件 1 由以下物质构成：布置在基板 2 上且由 ITO 制成(氧化铟锡:透明电极)的阳极 3、布置在阳极之上的有机层 4、和布置在有机层上的阴极 5。例如，该有机层 4 具有从阳极侧以空穴注入层 4a、空穴传输层 4b 和电子传输发光层 4c 的这样顺序的堆叠在一起的结构。利用如上述构成的显示器件 1，从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在发光层 4c 内再结合所产生的光从基板 2 的一侧输出。

有机电致发光器件的寿命通常由注入的电荷确定，且此问题可通过降低每次驱动的最初亮度来解决。然而，最初亮度的降低导致在实际应用中对用途的限制，其自身否定了有机电致发光器件的潜力，因此很难实现下一代的电视机。

为了解决这样的问题，有必要不改变驱动电流而增加亮度，换句话说，为了提高效率或为了得到一种器件构造，其甚至在驱动电流较低的时候也可获得相似的亮度。

因此，已提出了具有一个在另一之上布置的多个有机发光器件的堆叠的多光子发光器件(MPE 器件)。这样的提议包括图 16 说明的 MPE 器件(显示器件 1')的结构，多个发光单元 4-1,4-2,....分别通过绝缘的电荷产生层 6 一个在另一个之上布置，其每个由具有至少一个发光层 4c 的有机层形成。每个电荷产生层 6 发挥着这样的作用：一施加电压，就将空穴注入到布置在电荷产生层 6 的阴极 5 侧的发光单元 4-2 中，且也将电子注入到电荷产生层 6 的阳极 3 侧的发光单元 4-1 中，且其由如氧化钒(V_2O_5)或七氧化二铼(Re_2O_7)的

金属氧化物构成。

为了提高上述电子从电荷产生层 6 注入到阳极 3 侧的发光单元 4-1 中的效率，起“原位反应诱导层”的电子注入层 7 可布置在电荷产生层 6 的阳极 3 侧。作为起“原位反应诱导层”作用的电子注入层 7，例如可使用 7,7 二苯基-1,10 菲罗啉(BCP)和金属铯(Cs)的混合层或(8-喹啉合)锂络合物和铝的堆叠膜。

在具有如上述的分别经由电荷产生层6以一个在另一个之上的方式堆叠的发光单元 4-1,4-2,....的堆叠有机电致发光器件中，当两个发光单元堆叠在一起时，理论上认为不改变发光效率[lm/W]就可使亮度[cd/A]加倍；或当三个发光单元堆叠在一起时(与此相关，参见日本专利待审 No.2003-45676 和日本专利待审 No.2003-272860)，理论上认为不改变发光效率[lm/W]就可使亮度[cd/A]增至三倍。

然而，在如图 16 描述的将发光单元 4-1,4-2 堆叠在一起的结构的显示器件 1’中，组成安置在电荷产生层 6 的阳极 3 侧的作为“原位反应诱导层”的电子注入层 7 的材料很不稳定。因此，组成电子注入层 7 的各个材料当量比很重要，且它的不平衡被认为甚至将导致作为一层的不稳定。

例如，BCP 形成络合物的能力强，且如果有自由金属组分或具有活性部位的有机材料存在或在可能的位置，BCP 很可能与周围材料形成络合物。因此当考虑到器件的稳定性时，BCP 几乎不可用。此外，认为还存在另外一个问题，即使用 BCP 的器件对环境稳定性可靠性差。

当在这样的堆叠有机电致发光器件中的电荷产生层 6 由如 V_2O_5 或 Re_2O_7 的金属氧化物形成时，由 Alq_3 等等一般的电子传输层与电荷产生层 6 直接接触而带来电子注入效率非常低。因此，电荷产生层 6 的阳极 3 侧上的界面的形成变成非常重要的一点。

因此，本发明的一个目的是提供一种堆叠显示器件，其具有分别由有机层组成的发光单元且堆叠在一起，该显示器件通过使用稳定材料具有提高的环境稳定性，具有从电荷产生层到两个发光单元的提高的电荷注入效率，因此具有高亮度和优异的长期可靠性，且容易制造，该电荷产生层保持在每两个相邻发光单元之间。

发明内容

为了实现这样的目的，根据本发明的第一种显示器件具有在阴极和阳极之间堆叠在一起的多个发光单元，每个发光单元包括至少一个有机发光层，且还具有保持在每两个相邻发光单元之间的电荷产生层，且特征在于电荷产生层由包括碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物组成。

根据本发明的第二种显示器件具有在阴极和阳极之间堆叠的多个发光单元，每个发光单元包括至少一层有机发光层，且还具有保持在两个相邻发光单元之间的电荷产生层，且特征在于每个电荷产生层的阳极侧的界面上布置有由包括碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物组成的界面层。

根据本发明的第三种显示器件具有在阴极和阳极之间堆叠的多个发光单元，每个发光单元包括至少一层有机发光层，以及还具有保持在两个相邻发光单元之间的电荷产生层，且特征在于电荷产生层由碱金属和碱土金属中至少一种元素和有机材料的混合层及本征电荷产生层从阳极侧以此顺序彼此接触地堆叠形成。

在本发明的第一、二种显示器件中，电荷注入到每个发光单元的效率在如上述的每个电荷产生层的至少部分中由于使用诸如氧化物或氟化物的材料而得到提高，该氧化物包括碱金属和碱土金属中至少一种，该氟化物包括碱金属和碱土金属中至少一种。因而，可能实现亮度和寿命特性的提高，换句话说，由于具有分别由有机层组成且堆叠在一起的发光单元的堆叠显示器件的环境稳定性的提高，可提高长期可靠性。此外，上述提到的如包括碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物或如包括碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物的材料从膜生成阶段以氧化物或氟化物的形式使用，因此是稳定的，以至于每个使用该材料的电荷产生层也稳定。此外，这样的电荷注入性质优异的电荷产生层由稳定材料形成，因此，当在制造器件中考虑到当量比时，不再需要考虑它们的形成物等，由此简化制造。

在本发明的第三种显示器件中，由于使用由诸如有机化合物和碱金属和/或碱土金属的稳定材料制成的电荷产生层，所以提高了堆叠显示器件的发光效率。因而，在具有分别由有机层组成且堆叠在一起的发光单元的堆叠显示器件中，可能提高亮度和寿命特性，换句话说，由于如第一和第二显示器件中的环境稳定性提高而提高长期可靠性。此外，这样的电荷注入性质优异的

电荷产生层由稳定材料形成，因此，当在制造器件中考虑到当量比时，不再需要考虑它们的形成物等，由此简化制造。

附图说明

图 1 是示出根据第一实施方案的显示器件的结构实例的横截面图。

图 2 是示出根据第二实施方案的显示器件的结构实例的横截面图。

图 3 是示出根据第三实施方案的显示器件的结构实例的横截面图。

图 4 是示出根据第四实施方案的显示器件的结构实例的横截面图。

图 5 是描述根据实施方案的显示器件和变色膜的组合的第一实例的横截面图。

图 6 是描述根据实施方案的显示器件和变色膜的组合的第二实例的横截面图。

图 7 是描述根据实施方案的显示器件和变色膜的组合的第三实例的横截面图。

图 8 是描述根据实施方案的显示器件和变色膜的组合的第四实例的横截面图。

图 9 是说明实施例 5 和 14 以及对比例 7 到 11 的显示器件的发光效率的图示。

图 10 是说明实施例 19 和对比例 12 的显示器件的相对亮度随时间变化的图示。

图 11 是说明实施例 15 和对比例 7 的显示器件的相对亮度随时间变化的图示。

图 12 是说明实施例 27 和对比例 13 的显示器件的相对亮度随时间变化的图示。

图 13 是说明实施例 50 和对比例 15 的显示器件的发光效率的图示。

图 14 是说明实施例 59 和对比例 16 的显示器件的相对亮度随时间变化的图示。

图 15 是常规显示器件的横截面图。

图 16 是示出另一个常规显示器件结构的横截面器件。

具体实施方式

以下将参见附图详细描述根据本发明的显示器件的各个实施方案。

<第一实施方案>

图 1 是示出根据第一实施方案的显示器件的结构实例的横截面图。此图中示出的显示器件 10 是由相互堆叠的发光单元组成的堆叠显示器件 10，且具有布置在基板 12 上的阳极 13、多个堆叠在一起且布置在基板 13 上的发光单元 14-1,14-2,....(在此实施方案中是两个)、布置在这些发光单元 14-1,14-2 之间的电荷产生层 15-0 以及布置在发光单元 14-2 上作为顶层的阴极 16。

在下文中将说明表面发射型显示器件的结构，其中从阳极 13 注入的空穴和在电荷产生层 15-0 内产生的电子在发光单元 14-1 内再结合时产生的光，以及从阴极 16 同时注入的电子和在电荷产生层 15-0 内产生的空穴在发光单元 14-2 内再结合时产生的光，从基板 12 对面一侧上的阴极 16 侧输出。

首先，假定作为在其上布置有显示器件 10 的基板 12，应该从诸如玻璃基板、硅基板、膜型柔性基板等的透明基板中适当地选择和使用基板。当用于通过使用此显示器件 10 构成的显示器的驱动系统是有源矩阵系统时，使用具有相对各自像素布置的 TFTs 的 TFT 基板作为基板 12。在这种情况中，显示器为这样的结构，其中，表面发射型显示器件 10 使用 TFTs 进行驱动。

此外，在基板 12 上布置作为下部电极的阳极 13 根据电极材料的真空能级(vacuum level)可使用具有大功函数的材料，以允许空穴的有效注入，例如铬(Cr)、金(Au)、氧化锡(SnO_2)和锑(Sb)的合金、氧化锌(ZnO)和(Al)的合金、这些金属或合金的氧化物以及单独或混合形式的类似物。

当显示器件 10 是表面发射型时，由于干涉的影响和高反射率的影响，具有高反射率材料的阳极 13 的结构可改善光输出到外部的效率。作为这样的电极材料，优选利用主要由例如 Al、Ag 等组成的电极。也可通过在这种高反射率材料层上布置具有大功函数的透明电极材料（例如 ITO）层来增加电荷注入效率。

当使用显示器件 10 构成的显示器的驱动系统是有源矩阵系统时，应该认为已经分别对应于具有 TFTs 的象素将阳极 13 图案化。尽管在附图中省略了该说明，但是布置绝缘膜作为阳极 13 的上层，以及通过绝缘膜的开口，在各个象素处曝光阳极 13 的表面。

每个发光单元 14-1、14-2 都由，例如，空穴注入层 14a、空穴传输层 14b、发光层 14c 以及电子传输层 14d 从阳极 13 侧以此顺序一个在另一个上堆叠组成。这些层都由通过例如真空沉积或通过诸如旋涂的其它方法形成的有机层组成。并不具体限制组成各自有机层的材料。例如在空穴传输层 14b 的情况中，可使用如联苯胺衍生物、苯乙烯胺衍生物、三苯甲烷衍生物或腙衍生物的空穴传输材料。

不用说，14a 到 14d 的每个层都可具有其它的一个功能或多个功能。例如，该发光层 14c 可为电子传输层、发光层，其还起到电子传输层 14d 的作用，或可选择地，发光层 14c 可为空穴传输、发光层 14c。此外，每个层可以堆叠结构的形式形成。例如，发光层 14c 可以是由蓝光发射部分、绿光发射部分和红光发射部分形成的白光发射器件。

此外，发光层 14c 可以是含有痕量的诸如二萘嵌苯衍生物、氧杂萘邻酮衍生物、吡喃染料或三苯胺衍生物的有机物质的薄的有机层。在这种情况中，该薄有机膜可通过构成发光层 14c 的材料的痕量分子的共同蒸发来形成。

如上所述，各个有机层，例如空穴注入层 14a 和空穴传输层 14b 都可为由多层组成的堆叠结构。该空穴注入层 14a 可优选由除了诸如氮杂苯并菲材料的芳基胺型之外的有机材料组成。使用这样的有机材料可增加空穴注入到发光单元 14-2 的效率。

如上所述，各个有机层 14-1、14-2 也可形成为不同的结构,尽管它们可以是完全相同的结构。例如，通过使发光单元 14-1 形成为用于橙色发光器件的有机层结构和使发光单元 14-2 形成为用于蓝-绿色发光器件的有机层结构，使待发射的光变成白色。

在这些发光单元 14-1 和发光单元 14-2 之间布置的电荷产生层 15-0 由含有碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物组成。值得注意的是，在下文中通常将 Li、Na、K、Rb、Cs 或 Fr 作为碱金属举例，以及在下文中通常将 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 或 Ra 作为碱土金属举例。在本发明中，电荷产生层 15-0 由含有这些元素中至少一种的氧化物组成。

值得注意的是，作为构成电荷产生层 15-0 的氧化物，除了使用通常的碱金属氧化物或碱土金属氧化物之外，还可使用含有碱金属和碱土金属中至少一种和另外元素组合的络合氧化物。与碱金属或碱土金属一起组成络合氧化物的氧化物的具体实例可以是选自以下的至少一种氧化物：偏硼酸盐、四

硼酸盐、锗酸盐、钼酸盐、铌酸盐、硅酸盐、钽酸盐、钛酸盐、钒酸盐、钨酸盐、锆酸盐、碳酸盐、草酸盐、亚铬酸盐、铬酸盐、二铬酸盐、ferates、亚硒酸盐、硒酸盐、锡酸盐、亚碲酸盐、碲酸盐、铋酸盐、四硼酸盐以及偏硼酸盐。在这些物质中，尤其优选使用 Li_2CO_3、Cs_2CO_3 或 Li_2SiO_3 作为主要组分。下文将提及含有碱金属和碱土金属中至少一种的有代表性的氧化物 Li_2CO_3。

例如这种电荷产生层 15-0 可以是由 Li_2CO_3 制成的单层结构的形式。

该电荷产生层 15-0 也可以是通过选择 Li_2CO_3 作为主要组分并与其共同蒸发，例如作为空穴或电子（电荷）的跳跃点(hopping site)的如空穴传输材料或电子传输材料的电荷传输有机材料而形成的混合层。

此外，该电荷产生层 15-0 也可以是 Li_2CO_3 以及 Li_2CO_3 和电子传输有机材料的混合层的堆叠结构的形式。在这种情况中，Li_2CO_3 和电子传输有机材料的混合层堆叠在由 Li_2CO_3 组成的层的界面上，该界面在阳极 13 侧上。另一方面，Li_2CO_3 和空穴传输有机材料的混合层堆叠在由 Li_2CO_3 组成的层的界面上，该界面在阴极 16 侧上。在这种情况中，空穴传输材料可优选包括除了诸如氮杂苯并菲材料的芳基胺型之外的有机材料。值得注意的是，在这样的堆叠结构中，可以在具有混合层的阳极 13 和阴极 16 中的至少一个的一侧上使用 Li_2CO_3 组成的层。

此外，该电荷产生层 15-0 也可以是 Li_2CO_3 构成的层和由氧化物或络合氧化物构成的另一层的堆叠结构的形式。另一氧化物或络合氧化物的实例包括诸如偏硼酸盐、四硼酸盐、锗酸盐、钼酸盐、铌酸盐、硅酸盐、钽酸盐、钛酸盐、钒酸盐、钨酸盐、锆酸盐、碳酸盐、草酸盐、亚铬酸盐、铬酸盐、二铬酸盐、铁氧体(ferates)、亚硒酸盐、硒酸盐、锡酸盐、亚碲酸盐、碲酸盐、铋酸盐、四硼酸盐、和偏硼酸盐的其它通常的氧化物或络合氧化物。

此外，如上述结构的电荷产生层 15-0 都可以是具有在其上进一步堆叠的氟化物的结构。

在这种情况中，优选在电荷产生层 15-0 的界面处布置使用含有碱金属和碱土金属中至少一种(至少一种元素)的氟化物的层作为中间阴极层(中间阴极层)，该界面在阳极 13 侧上。也优选在电荷产生层 15-0 的界面处布置使用含有碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物的层作为中间阳极层，该界面在阳极 13 侧上，且在两层之间插入导电材料层。

碱金属氟化物和碱土金属氟化物的具体实例包括氟化锂(LiF)、CsF 和 CaF_2。该导电材料层应该含有镁(Mg)、银(Ag)和铝(Al)的至少一种。特别地，可举例说明由 MgAg 或 Al 制成的导电材料层。

在阴极 16 侧上的其与电荷产生层 15-0 的界面处，提供作为中间阳极层(中间阳极层)的层，该层由具有如铜酞菁(CuPc)的酞菁类骨架的空穴注入材料所组成。

值得注意的是，上述电荷产生层 15-0 和堆叠在其界面处的各个层不必严格限制为独立的结构，且各个结构材料在各层的界面处可以混合在一起。

接下来，阴极 16 由三层结构组成，其中从阳极 13 侧以第一层 16a、第二层 16b 以及在一些情况中的第三层 16c 的顺序堆叠在一起。

第一层 16a 由具有低功函数和良好光透过特性的材料组成。可用的这样材料的实例包括 Li_2O 和 Li_2CO_3，锂(Li)的氧化物和碳酸盐，Cs_2CO_3，铯(Cs)的碳酸盐，Li_2SiO_3，硅酸盐以及这些氧化物的混合物。然而，第一层 16a 不限于这样的材料，诸如钙(Ca)和钡(Ba)的碱土金属、诸如锂(Li)和铯(Cs)的碱金属、诸如铟(In)、镁(Mg)和银(Ag)的具有低功函数的金属以及这些金属的氟化物和氧化物也可单独或作为这些金属、氟化物和氧化物的混合物或合金使用。

第二层 16b 由含有 MgAg 或碱土金属的电极或铝等的电极组成。当阴极 16 如在表面发射、发光器件中一样由半透明电极组成时，使用薄膜 MgAg 电极或 Ca 电极使其可输出光。当阴极 16 由具有光传播性和良好导电性的材料组成时，尤其当显示器件 10 是以空腔结构形成的表面发射型器件时，第二层 16b 由诸如 Mg-Ag 的半透明反射材料组成，在该空腔结构中通过使光在阳极 13 和阴极 16 之间共振将其输出。由于这种结构，光在具有光反射性的第二层 16b 的界面和阳极 13 的界面处被反射，由此带来空腔效应。

而且，通过布置用于抑制电极劣化的透明镧系氧化物，可使第三层 16c 形成为封闭电极，通过该封闭电极可输出光。

可通过诸如真空沉积、等离子体 CVD 溅射的工艺形成上述的第一层 16a，第二层 16b 和第三层 16c。当通过使用显示器件构成的显示器的驱动系统是有源矩阵系统时，可在基板 12 上以固态膜的形式形成阴极 16，通过一个围绕在阳极 13 以及发光单元 14-1 和发光单元 14-2 的堆叠膜的周围的未说明的绝缘膜使阴极 16 与阳极 13 绝缘，且可使用该阴极 16 作为各个像素的共同

电极。

在附图中说明的阴极 16 的电极结构是三层结构。在阴极 16 的堆叠结构范围内要求组成阴极 16 的单层是功能分离的，然而，该阴极 16 可单独由第二层 16b 形成，或还可在第一层 16a 和第二层 16b 之间形成 ITO 等的透明电极。显然，该阴极 16 可采用多层的堆叠结构，这些层的组合对于所要制造的器件的结构是最佳的。

在上述结构的显示器件 10 中，由于在发光单元 14-1 和 14-2 之间具有主要由 Li_2CO_3 这种稳定材料组成的电荷产生层 15-0，将电子从电荷产生层 15-0 注入到阳极 13 侧上的发光单元 14-1 的效率提高。通过电荷产生层 15-0 将发光单元 14-1、14-2 堆叠在一起的堆叠显示器件 10 具有稳定性。

尤其当将使用含有碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物的层作为在阳极 13 侧上的电荷产生层 15-0 内的界面处的中间阴极层时，中间阴极层的结构可使提高电子注入效率的效果增强，该注入为电子从电荷产生层 15-0 注入到布置在电荷产生层 15-0 的阳极 13 侧上的发光单元 14-1，该中间阴极层具有如 MgAg 的导电层，和在导电材料层的阳极 13 侧上布置且由含有碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物形成的层。

也可能通过使电荷产生层 15-0 具有包含酞菁骨架（未示出）的中间阳极层，提高空穴从电荷产生层 15-0 注入到发光单元 14-2 的效率，发光单元 14-2 布置在电荷产生层 15-0 的阴极 16 侧上。

因而，不仅可能获得亮度提高也可获得寿命特征的提高，换句话说，由于提高环境稳定性而提高长期可靠性。此外，电荷注入性质优良的电荷产生层 15-0 由稳定材料形成，因此，当在制造器件时考虑当量比时，不再需要考虑它们的膜的形成物等，由此简化制造。此外，与使用由 V_2O_5 形成的常规的电荷产生层相比，驱动电压的降低可作为另外的有利影响，由此可获得长期可靠性的进一步提高。

<第二实施方案>

图 2 是示出根据第二实施方案的显示器件结构实例的横截面图。这个附图中示出的显示器件 11 在电荷产生层 15 的结构上不同于图 1 描述的显示器件 10，且在保持不变的结构中，它们应该彼此相似。以电荷产生层 15 为中心，下文将详述根据第二实施方案的显示器件 11 的结构。

具体地，在根据第二实施方案的显示器件 11 中，利用含有碱金属和碱

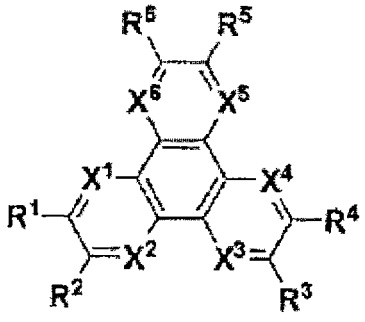
土金属中至少一种（至少一种元素）的氧化物形成布置在发光单元 14-1 和发光单元 14-2 之间的电荷产生层 15。此电荷产生层 15 具有从阳极 13 的一侧以界面层 15a 和本征电荷产生层 15b 这样的顺序堆叠在一起的结构。值得注意的是，此界面层 15a 作为与阳极 13 接触的发光单元 14-1 的阴极。因此，在下文中这个界面层 15a 将称为“中间阴极层 15a”。此中间阴极层 15a 应该利用含有碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物形成。

与中间阴极层 15a 接触的本征电荷产生层 15b 应该利用 V_2O_5 形成，如日本待审的第 2003-45676 号和日本待审的第 2003-272860 号公开的电荷产生层，或应该利用随后将要描述的有机化合物形成。

作为组成中间阴极层 15a 且含有碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物，采用与第一实施方案有关的如上述的相似氧化物。

尤其优选，该中间阴极层 15a 由它们之间的 Li_2SiO_3 形成。

作为组成本征电荷产生层 15b 的材料，除了 V_2O_5 等可使用由下式(1)表示的有机化合物。



.....结构式(1)

在式(1)中，R^1 到 R^6 各自独立地为选自氢原子、卤原子、羟基、氨基、芳氨基、芳氧基、具有不超过 20 个碳原子的取代或未取代的羰基、具有不超过 20 个碳原子的取代或未取代的羰基酯基、具有不超过 20 个碳原子的取代或未取代的烷基、具有不超过 20 个碳原子的取代或未取代的链烯基、具有不超过 20 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、具有不超过 30 个碳原子的取代或未取代的芳基、具有不超过 30 个碳原子的取代或未取代的杂环基、腈基、硝基、氰基或甲硅烷基的取代基。在 R^1 到 R^6 中，每两个相邻的 R^m(m:1 到 6)可通过与其结合的环结构稠合在一起。此外，在式(1)中的 X^1 到 X^6 各自独立地为碳或氮原子。

由式(1)表示的这样的有机化合物的具体实例包括下表 1 到 7 表示的结构

式(1)-1 到结构式(1)-64 的有机化合物。在这些结构式中，[Me]指代甲基(CH_3)、[Et]指乙基(C_2H_5)、[Pr]指丙基(C_3H_7)以及[Ph]指苯基(C_6H_5)。结构式(1)-61 到结构式(1)-64 表示式(1)中 R^1 到 R^6 中的有机化合物的实例，R^m(m:1 到 6)中每两个相邻的通过与其结合的环状结构稠合在一起。

表 1

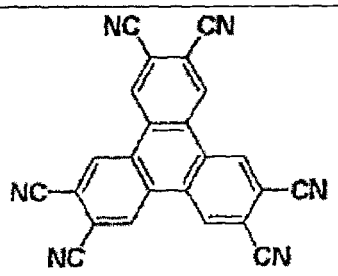
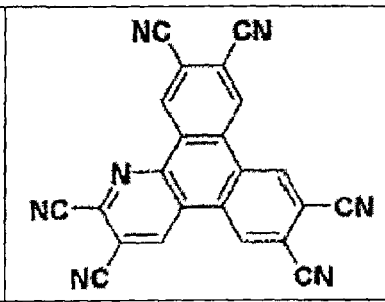
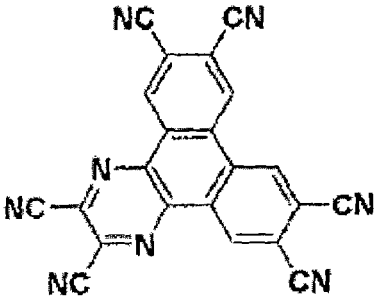
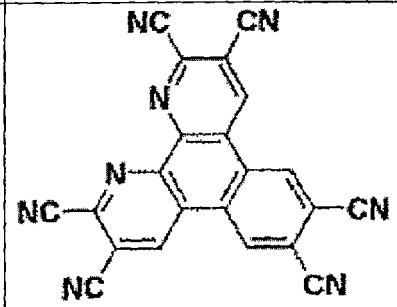
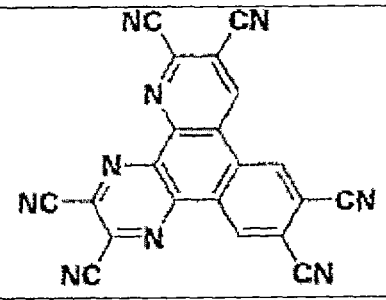
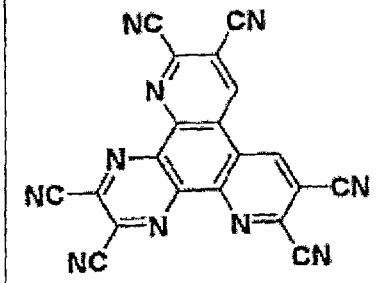
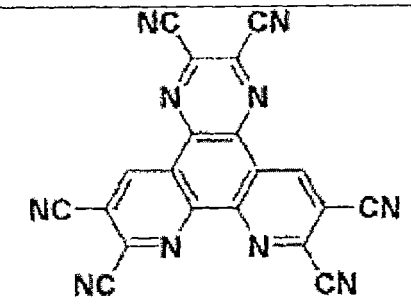
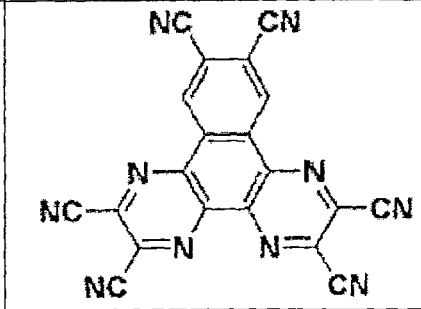
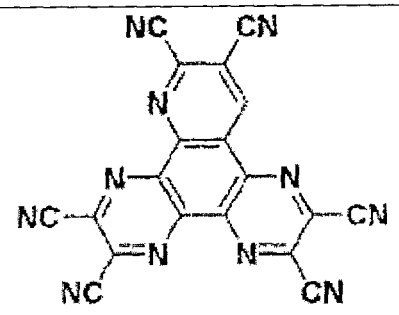
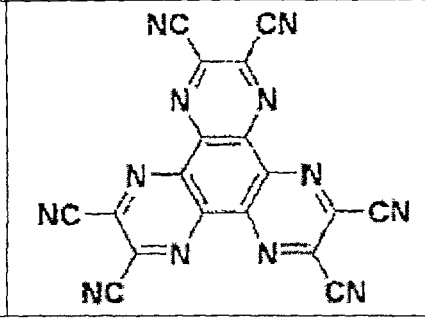
结构式(1)-1		结构式(1)-2	
结构式(1)-3		结构式(1)-4	
结构式(1)-5		结构式(1)-6	
结构式(1)-7		结构式(1)-8	
结构式(1)-9		结构式(1)-10	

表 2

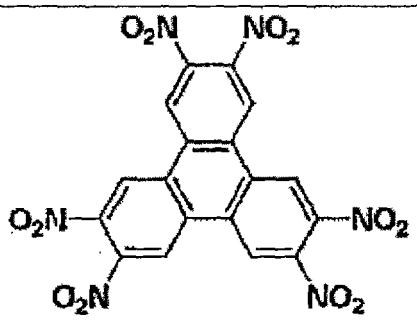
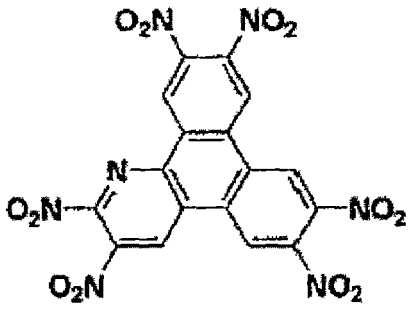
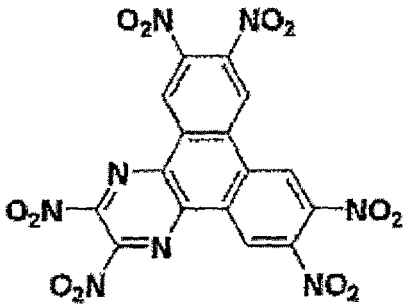
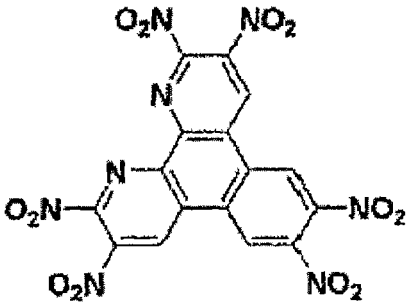
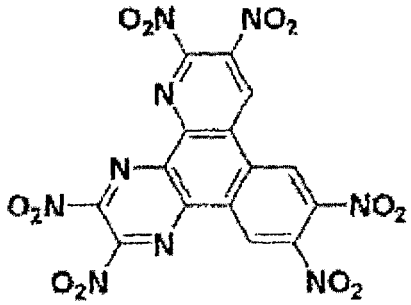
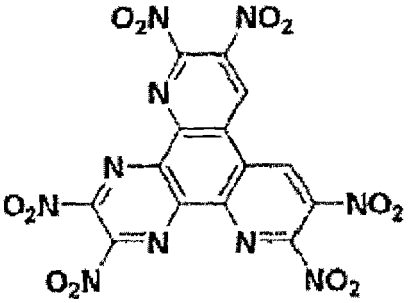
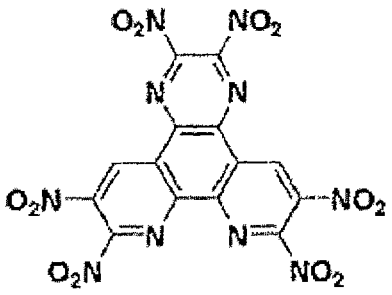
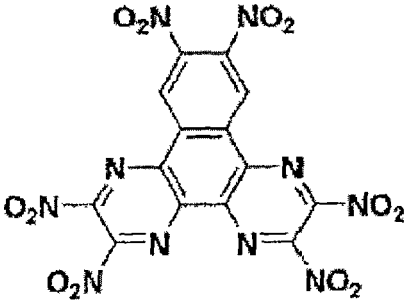
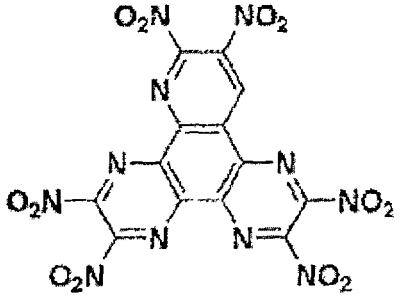
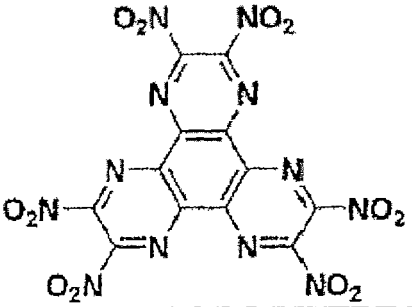
结构式 (1)-11		结构式 (1)-12	
结构式 (1)-13		结构式 (1)-14	
结构式 (1)-15		结构式 (1)-16	
结构式 (1)-17		结构式 (1)-18	
结构式 (1)-19		结构式 (1)-20	

表 3

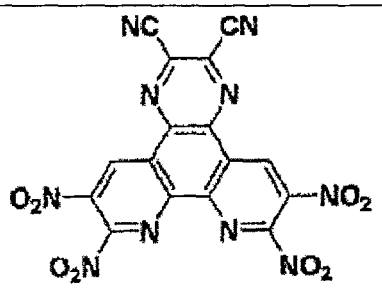
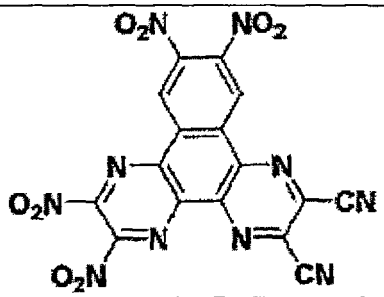
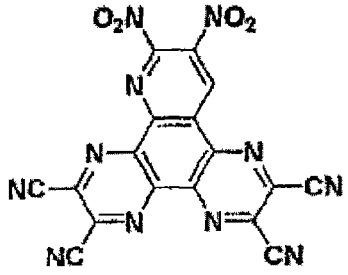
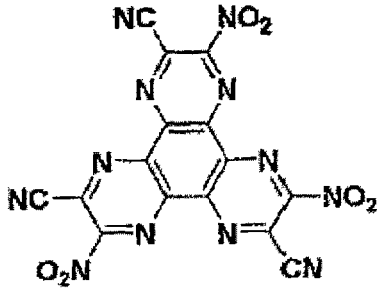
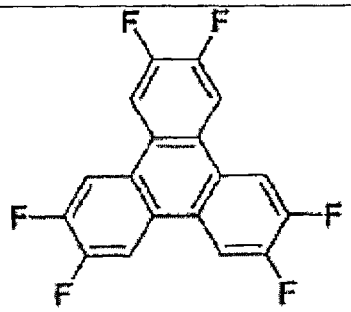
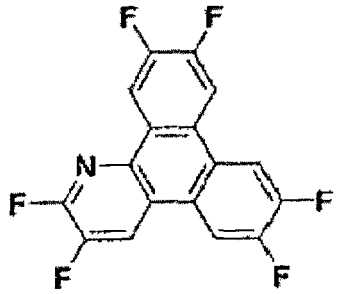
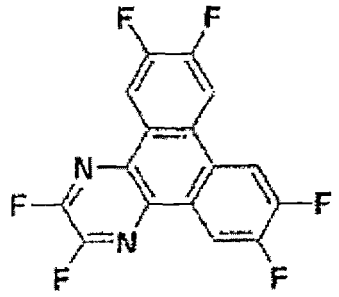
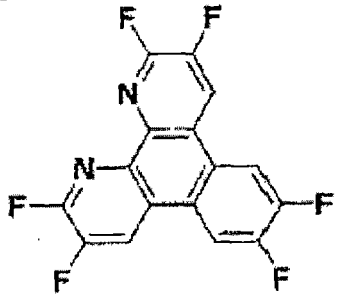
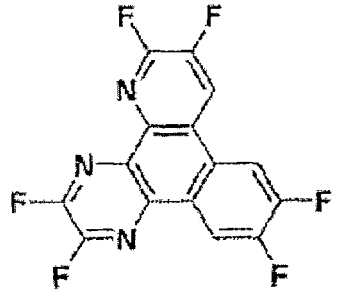
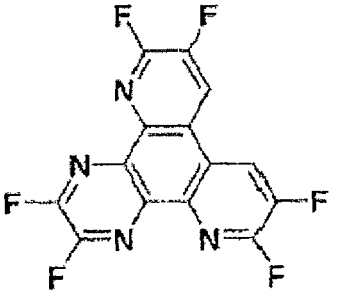
结构式 (1)-21		结构式 (1)-22	
结构式 (1)-23		结构式 (1)-24	
结构式 (1)-25		结构式 (1)-26	
结构式 (1)-27		结构式 (1)-28	
结构式 (1)-29		结构式 (1)-30	

表 4

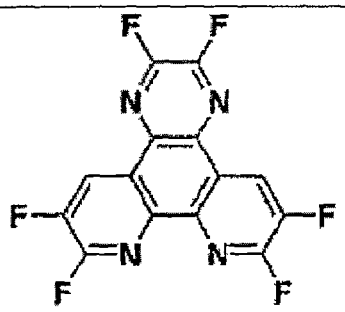
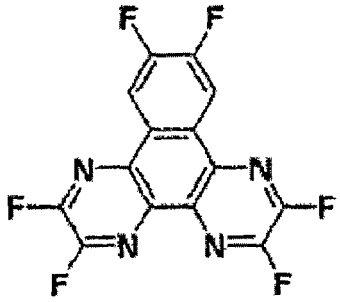
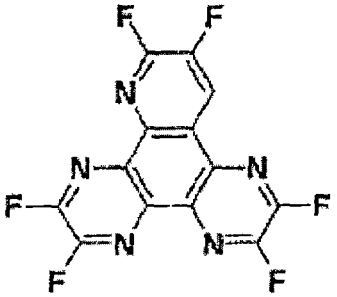
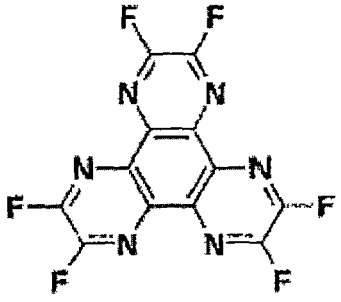
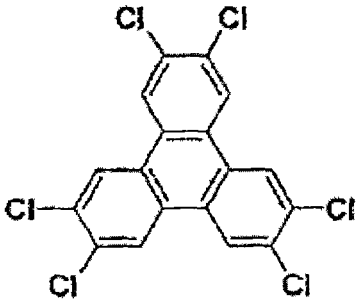
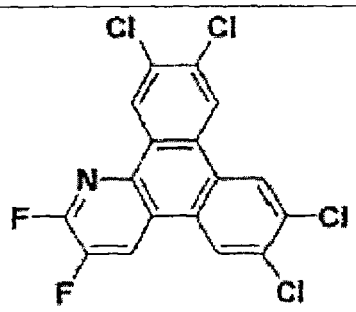
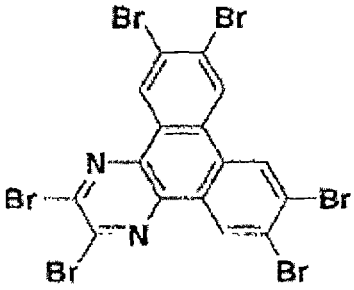
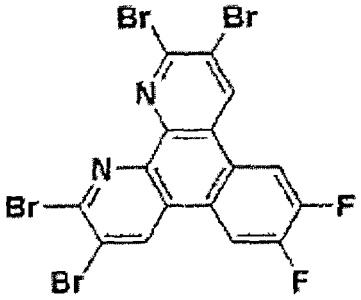
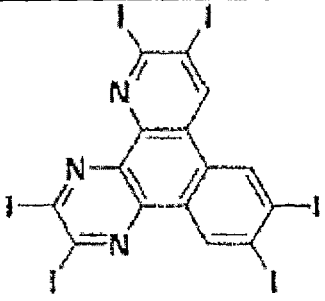
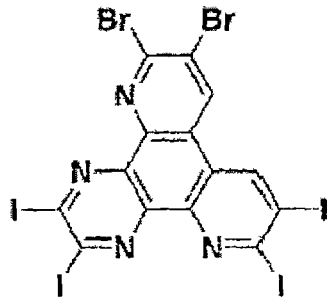
结构式 (1)-31		结构式 (1)-32	
结构式 (1)-33		结构式 (1)-34	
结构式 (1)-35		结构式 (1)-36	
结构式 (1)-37		结构式 (1)-38	
结构式 (1)-39		结构式 (1)-40	

表 5

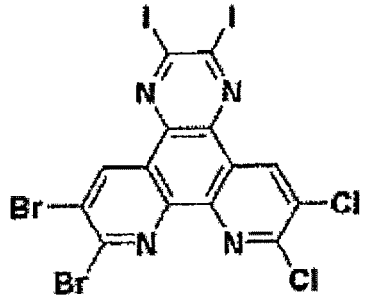
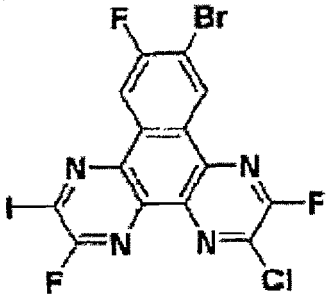
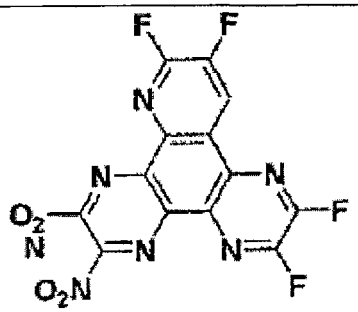
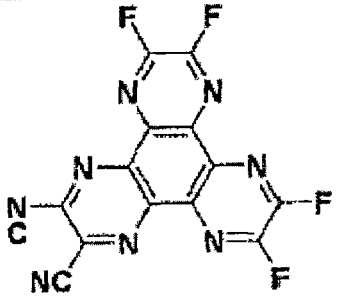
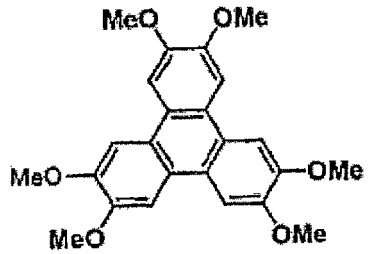
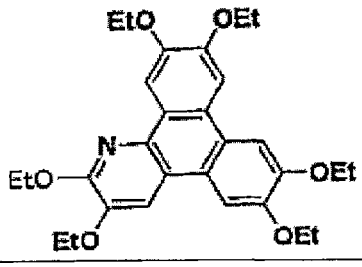
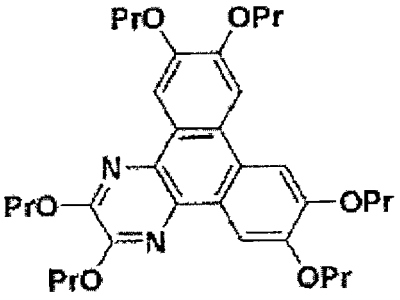
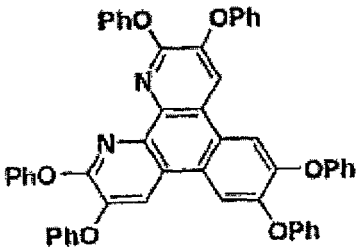
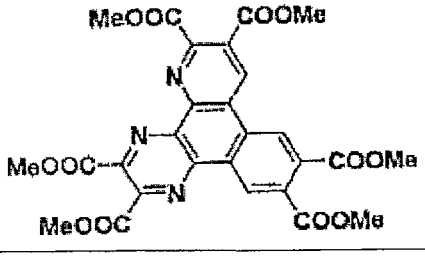
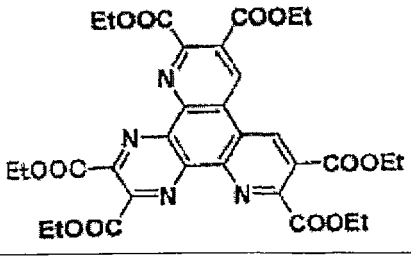
结构式 (1)-41		结构式 (1)-42	
结构式 (1)-43		结构式 (1)-44	
结构式 (1)-45		结构式 (1)-46	
结构式 (1)-47		结构式 (1)-48	
结构式 (1)-49		结构式 (1)-50	

表 6

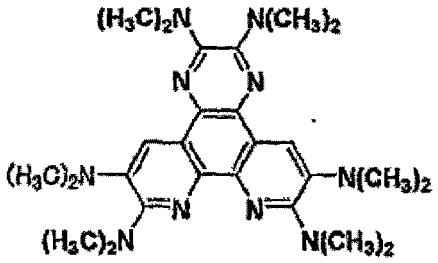
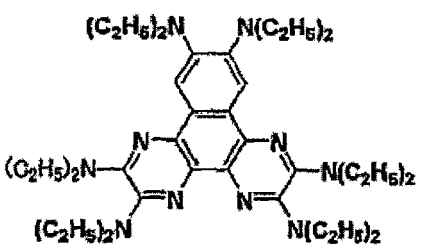
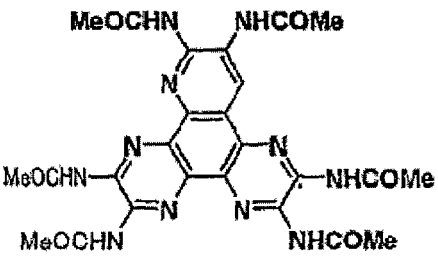
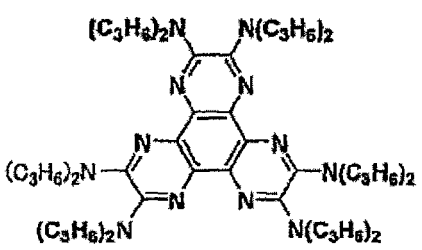
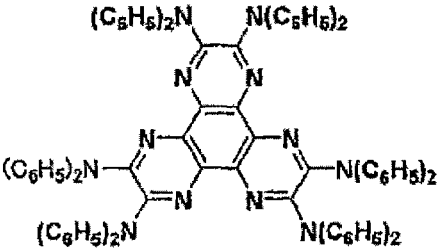
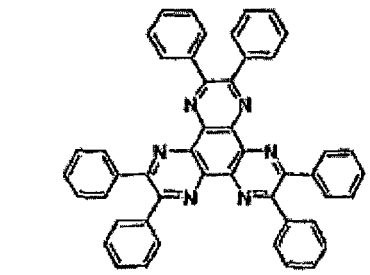
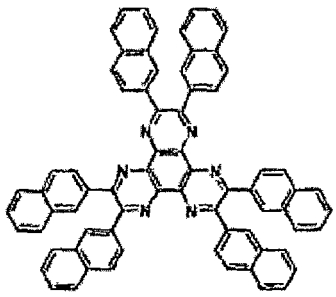
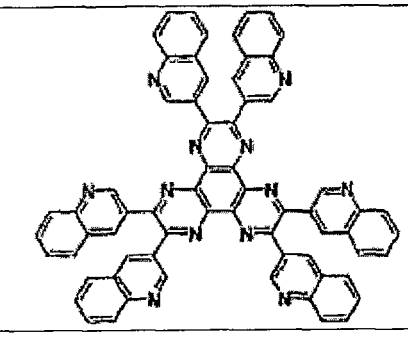
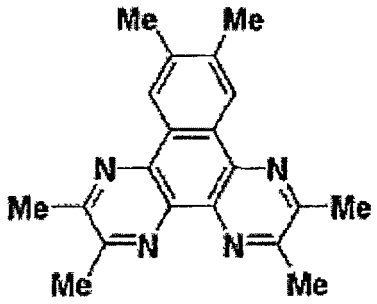
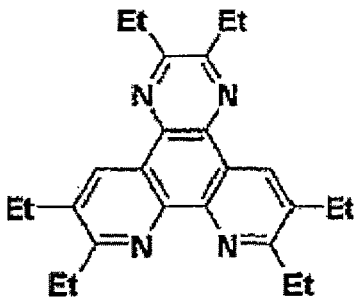
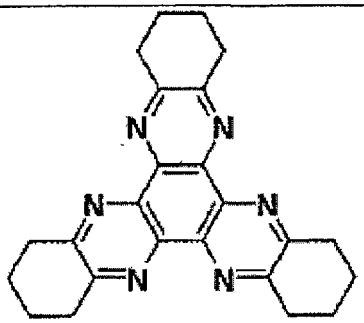
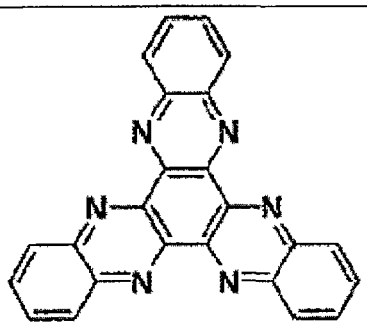
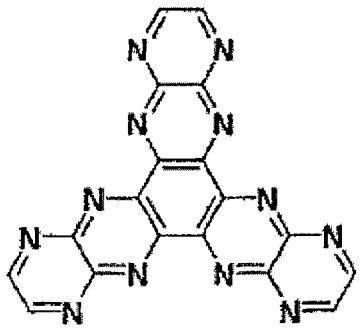
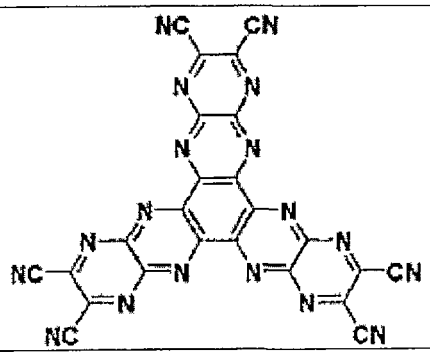
结构式 (1)-51		结构式 (1)-52	
结构式 (1)-53		结构式 (1)-54	
结构式 (1)-55		结构式 (1)-56	
结构式 (1)-57		结构式 (1)-58	

表 7

结构式 (1)-59		结构式 (1)-60	
结构式 (1)-61		结构式 (1)-62	
结构式 (1)-63		结构式 (1)-64	

上述的中间阴极层 15a 和本征电荷产生层 15b 不必限于明显分离的结构，且组成本征电荷产生层 15b 的材料可以被包括在中间阴极层 15a 中，反之亦然。

电荷产生层 15 也可具有中间阴极层 15a 和本征电荷产生层 15b 的结构，该中间阳极层(未示出)可以此顺序从阳极 13 侧堆叠。这样的中间阳极层利用具有酞菁骨架的有机材料形成，且具体地，可举例说明由铜酞菁(CuPc)制成的中间阳极层。

当在电荷产生层 15 中的本征电荷产生层 15b 利用由式(1)表示的有机化合物形成时，此本征电荷产生层 15b 也可用作空穴注入层 14a。在这种情况中，完全不需要给布置在相对于电荷产生层 15 的阴极 16 侧上的发光单元 14-2 提供空穴注入层 14a。

在根据第二实施方案的上述结构的显示器件 11 中，由于使用含有碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物作为组成中间阴极层 15a 的材料，电子从

电荷产生层 15 注入到阳极 13 侧上的发光单元 14-1 的效率已提高。尤其，从膜形成阶段就提供在电荷产生层 15 中组成中间阴极层 15a 的上述氧化物作为稳定材料。使用氧化物的中间阴极层 15a，即电荷产生层 15 的稳定性是已经确定的。

也可能通过在电荷产生层 15 的阴极 16 侧的界面上布置由具有酞菁骨架(未示出)的有机材料制成的中间阳极层来提高空穴从电荷产生层 15 注入到发光单元 14-2 的效率，发光单元布置在电荷产生层 15 的阴极 16 侧上。

因而，可能不仅提高亮度而且也提高寿命特征，换句话说，由于提高环境稳定性所以提高长期可靠性。此外，电荷注入性质优良的电荷产生层 15 由稳定材料形成，因此，在器件制造中考虑到当量比时，可能不再需要考虑它们膜的形成物等，由此简化如上述的长期可靠性优良的堆叠显示器件 11 的制造。

甚至当使用式(1)表示的上述有机化合物作为电荷产生层 15 中的本征电荷产生层 15b 时，可得到与采用 V_2O_5 的传统情况中相似等级的电荷注入效率。在这种情况下，当设计本征电荷产生层 15b 使其也可用作空穴注入层时，完全不需要给布置在相对于电荷产生层 15 的阴极 16 侧上的发光单元 14-2 特别地提供空穴注入层 14a，由此可能获得层结构的简化。

<第三实施方案>

图 3 是示出根据第三实施方案的显示器件的一个实例结构的横截面图。在该图中示出的显示器件 11'在电荷产生层 15'的结构上不同于如图 1 描述的显示器件 10，且在保持不变的结构中，它们应该彼此相似。以电荷产生层 15'为中心，下面将详细描述根据第三实施方案的显示器件 11'的结构。

具体地，根据第三实施方案的显示器件 11'中的电荷产生层 15'具有从阳极 13 的一侧，界面层 15a'和本征电荷产生层 15b 以此顺序堆叠在一起的结构。因为此界面层 15a'作为如第二实施方案中的与阳极 13 接触的发光单元 14-1 的阴极，在下文中将此界面层 15a'称作"中间阴极层 15a'"。

特征在于在这样结构的电荷产生层 15'中，中间阴极层 15'采用含有碱金属和碱土金属中至少一种（至少一种元素）的氟化物。尤其优选，中间阴极层 15a'可从阳极 13 侧以氟化物层 15a-1 和导电材料层 15a-2 或绝缘材料层（15a-2'）的顺序以堆叠结构的形式形成。氟化物层 15a-1 由包含碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物组成。

组成氟化物层 15a-1 且含有碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物的具体实例包括氟化锂(LiF)、氟化铯(CsF)和氟化钙(CaF_2)。

组成导电材料层 15a-2 的材料应该含有镁(Mg)、银(Ag)和铝(Al)中的至少一种。具体地，可举例说明由 MgAg 或 Al 制成的导电材料层 15a-2。

作为绝缘材料层(15a-2')，可适当地使用含有碱金属和碱土金属中至少一种（至少一种元素）的氧化物制成的层。作为如上述的含有碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物，可使用与第一实施方案有关的如上述的相似氧化物。

与中间阴极层 15a'接触的本征电荷产生层 15b 利用 V_2O_5 形成，如日本待审专利第 2003-45676 号和日本待审专利第 2003-272860 号公开的电荷产生层，或利用式(1)表示的有机化合物形成。当在电荷产生层 15'内的本征电荷产生层 15b 利用式(1)表示的有机化合物形成时，此本征电荷产生层 15b 也可作为空穴注入层 14a。在这种情况中，完全不需要给布置在相对于电荷产生层 15'的阴极 16 侧上的发光单元 14-2 提供空穴注入层 14a。此外，该电荷产生层 15'可具有这样的结构：具有诸如铜酞菁(CuPc)(未示出)的酞菁骨架的有机材料形成的中间阳极层堆叠在相对于本征电荷产生层 15b 的阴极 16 侧上。关于前述，第三实施方案相似于第二实施方案。

在根据第三实施方案的上述结构的显示器件 11'中，因为电荷产生层 15'含有氧化物作为组成中间阴极层 15'的材料，电子从电荷产生层 15'注入阳极 13 侧的发光单元 14-1 的效率已被提高，该氧化物依次含有碱金属和碱土金属中至少一种。尤其，从膜形成阶段就提供氧化物作为稳定材料，该氧化物组成电荷产生层 15'中的中间阴极层 15a'且含有碱金属和碱土金属中至少一种。使用氧化物的中间阴极层 15a'，即电荷产生层 15'的稳定性是已经确定的。

当此中间阴极层 15a'从阳极 13 侧以含有碱金属和碱土金属中至少一种的氟化物组成的氟化物层 15a-1 和诸如 MgAg 的导电材料层 15a-2 的顺序一个在另一个之上堆叠形成，由此进一步提高了电子注入到布置在相对于中间导电层 15a'的阳极 13 的一侧上的发光单元 14-1 的效率。

也可能通过在相对于本征电荷产生层 15b 的阴极 16 的一侧上布置含有酞菁骨架(未示出)的有机材料制成的中间阳极层来提高空穴从电荷产生层 15'注入到发光单元 14-2 的效率，电荷产生层 15'布置在相对于电荷产生层

15 的阴极 16 的一侧上。

因而，根据第三实施方案的显示器件 11'，可能提高堆叠显示器件 11' 的长期可靠性，其具有分别由有机层形成的发光单元 14-1、14-2，且一个在另一个之上堆叠，如第一实施方案一样，此外，可简化如上述的长期可靠性优良的堆叠显示器件 11'的制造。

甚至当采用由式(1)表示的上述有机化合物作为电荷产生层 15'中的本征电荷产生层 15b 时，可获得与采用 V_2O_5 的传统情况近似等级的电荷注入效率。因此，可能如第二实施方案一样使层结构简化。

<第四实施方案>

图 4 是示出根据第四实施方案的显示器件的一个结构实例的横截面图。在该图中示出的显示器件 11"在电荷产生层 15"的结构上与图 1 中描述的显示器件 10 不同，且在保持不变的结构中，它们应该彼此相同。以电荷产生层 15"为中心，下文将详述根据第四实施方案的显示器件 11"的结构。

具体地，根据第四实施方案的显示器件 11"中的电荷产生层 15"具有这样的结构：混合层 15a"和本征电荷产生层 15b 从阳极 13 的一侧以此顺序堆叠在一起。因为此界面层 15a"作为与阳极 13 接触的发光单元 14-1 的阴极，在下文中将此界面层 15a"称为"中间阴极层 15a"。

在这样结构的电荷产生层 15"中，中间阴极层(混合层)15"由碱金属和碱土金属中至少一种元素与有机材料混合所得到的材料组成。碱金属和碱土金属的具体实例包括锂(Li)、铯(Cs)、钠(Na)、钾(K)、钕(Rb)、钙(Ca)、锶(Sr)以及钡(Ba)。作为组成中间阴极层(混合层)15a"的有机材料，优选使用具有电子传输性能的有机材料，例如 Alq_3 或 ADN。

使本征电荷产生层 15b 与此中间阴极层(混合层)15a"接触，且利用式(1)表示的有机化合物形成。

尽管在附图中省略了说明，但是中间阴极层 15a"可以是这样的结构：由含有碱金属和碱土金属中至少一种(至少一种元素)的氟化物形成的氟化物层和上述的混合层从阳极 13 侧以此顺序一个堆叠在另一个上。

当在第四实施方案中采用式(1)表示的有机化合物形成本征电荷产生层 15b 时，此本征电荷产生层 15b 也可用作空穴注入层 14a。因此不需要给布置在相对于电荷产生层 15"的阴极 16 侧上的发光单元 14-2 提供空穴注入层 14a。此外，电荷产生层 15"可以是这样的结构：具有诸如铜酞菁(CuPc)的酞

菁骨架的有机材料组成的中间阳极层堆叠在相对于本征电荷产生层15b的阴极16的一侧上，尽管附图中省略了说明。关于前述，第四实施方案近似于第二实施方案。

由于根据第四实施方案的上述结构的显示器件11"的结构，使电荷产生层15"位于发光单元14a-1和14a-2之间，该电荷产生层15"由碱金属和碱土金属中至少一种元素和一种有机材料的混合层15a"和由式(1)表示的有机化合物形成的本征电荷产生层15b形成，且混合层15a"和本征电荷产生层15b从阳极13侧以此顺序彼此接触一个堆叠在另一个上，已确定在具有堆叠发光单元的堆叠显示器件中以充足的效率发射光是可行的。此外，组成电荷产生层15"的上述材料都是稳定材料，使得使用该材料的电荷产生层具有稳定性。

因而，根据第四实施方案,可能提高堆叠显示器件11"的长期可靠性，其具有分别由有机层形成的发光单元14-1,14-2，其一个堆叠在另一个上，如第二和第三实施方案一样，此外，可简化如上述的长期可靠性优良的堆叠显示器件11"的制造。此外，由式(1)表示的上述有机化合物作为本征电荷产生层15b的使用可能获得层结构的简化。

值得注意的是，如上述每个实施方案的根据本发明的显示器件不限于采用TFT基板的有源矩阵显示器中使用的显示器件,也可用作无源显示的显示器件，且可带来相似的效果(提高长期可靠性)。

在上述每个实施方案中，关于"表面发射"情形的描述是光从布置在与基板12相对侧上的阴极16侧输出。然而，当基板12由透明材料组成时，本发明也可用于光从基板12侧输出的"传输"显示器件。在这种情况中，参见图2到图4描述的每个堆叠结构中，在由透明材料制成的基板12上的阳极13采用如ITO的具有大功函数的透明电极材料形成。结果，光从基板12侧和与基板12相对的一侧输出。通过在这样的结构中形成具有反射材料的阴极16，光仅从基板12一侧输出。在这种情况中，AuGe、Au、Pt等的密封电极可用作阴极16的顶层。

此外，甚至可形成光从基板12一侧输出的"传输"显示器件，该器件具有下述的结构：在图1到图4描述的每个堆叠结构中，从透明材料制成的基板12一侧以相反的顺序将单层一层在另一层上堆叠以使阳极13作为上部电极。甚至在这种情况中，通过将成为上部电极的阳极13变成透明电极，可

使光从基板 12 一侧和与基板 12 相对的一侧输出。

<其它实施方案>

第一到第四实施方案的上述显示器件均可结合变色膜。以结合第一实施方案描述的图 1 的显示器件为实例，下文将描述采用变色膜的显示器件的结构。然而，值得注意的是，变色膜同样可用于第二到第四实施方案的显示器件。

首先，图 5 描述了显示器件 10a，其中结合第一实施方案描述的显示器件 10 是光从基板 12 相对的一侧输出的“表面发射”型。在这种情况中，显示器件 10a 由布置在成为光输出侧的阴极 16 上的变色层 18 构成。如果发光层 14c 是蓝色光波长的激发光源，那么根据变色膜 18 中的各个像素区域布置变色膜 18a 和变色膜 18b，该变色膜 18a 将蓝色光波长的激发光源转变为红色光波长，该变色膜 18b 将蓝色光波长的激发光源转变为绿色光波长。在变色层 18 中除了变色膜 18a 和变色膜 18b 之外的区域处，布置允许蓝色光波长的激发光源透射而不改变光波长的材料形成的膜。利用上述结构的显示器件 10a，可完成全色显示。

具有这样结构的变色膜 18a、18b 的变色层 18 可采用光刻，一种已知技术形成。

图 6 描述了另一显示器件 10b，其中结合第一实施方案描述的显示器件(10)的是“表面发射型”的。如附图中描述的，可在成为光输出侧的阴极 16 上以一层在另一层之上的形式堆叠变色层 18、19。在这种情况中，对应于各个像素区域，以一层在另一层之上的形式堆叠将蓝色光波长的激发光源转变为红色光波长的变色膜 18a、19a，且以一层在另一层之上的形式堆叠将蓝色光波长的激发光源转变为绿色光波长的变色膜 18b、19b。由于以堆叠的形式使用，应该组合堆叠形式的变色膜 18a、19a 和变色膜 18b、19b，使透过他们的光变为希望的波长。还可布置将蓝色光波长的激发光源转变为仍然具有较好色度的蓝色光的变色膜 19c。除了变色膜 19a 到 19c 之外的变色层 19 的其它区域处，布置允许蓝色光波长的激发光源透射而不改变光波长的材料形成的膜。甚至利用上述结构的显示器件 10b，也可完成全色显示。

图 7 描述显示器件 10c，其中结合第一实施方案描述的显示器件(10)是光从基板 12 一侧输出的“透射型”的。在这种情况中，显示器件 10c 由布置在阳极 13 和基板 12 之间的变色层 18 构成，其中阳极 13 和基板 12 均在光

输出侧。变色层 18 的结构与上述相似。甚至利用上述结构的彩色显示器 10c，可完成全色显示。

图 8 又描述了一种彩色显示器 10d，其中结合第一实施方案描述的显示器件(10)是“透射型”的。如附图中描述的，可在阳极 13 和基板 12 之间以一层在另一层之上的形式堆叠变色层 18、19，阳极 13 和基板 12 均在光输出侧。变色层 18、19 的结构与上述的相似。甚至利用上述结构的彩色显示器 10d，可完成全色显示。

通过将电荷产生层 15-0 分别变为结合上面第二到第四实施方案描述的结构的电荷产生层 15,15',15",....，在图 5 到图 8 的上述的显示器件 10a 到 10c 的结构中，可构成对应于各自实施方案的显示器件 11a、11a'、11a",.....。

实施例

接下来将描述本发明实施例和对应于这些实施例的对比例的具体实例的显示器件的制造工序，以及它们的评测结果。在下述的实施例 1 到 4 中，参见表 8 将描述图 1 示出的根据第一实施方案的单个显示器件 10 的制造。在下述的实施例 5 到 20 中，参见表 9 将描述图 2 示出的根据第二实施方案的单个显示器件 11 的制造。在实施例 21 到 24 中，参见表 10 将描述图 3 示出的根据第三实施方案的单个显示器件 11'的制造。在实施例 25 到 36 中，参见表 11 将描述图 4 示出的根据第四实施方案的单个显示器件 11"的制造。此外，在实施例 37 到 58 中，参见表 12 到 14 将描述图 5 示出的结构的单个显示器件 10a 的制造。在对应实施例的描述之前或之后将描述每个对比例的制造和评测结果。

<实施例 1 到 4>

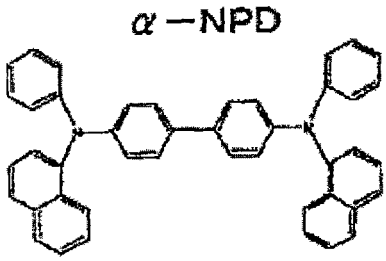
在实施例 1 到 4 中，除了利用相应材料形成相应堆叠结构的电荷产生层 15-0 之外，分别制造显示器件 10，其具有如图 1 描述的第一实施方案的显示器件 10 的相似结构。首先，下文将描述实施例 1 到 4 的每个显示器件 10 的制造工序。

在由 30mm×30mm 的玻璃板形成的基板 12 上，形成 ITO 作为阳极 13(约 120nm 厚)，且通过蒸发 SiO_2，在除了 2mm×2mm 的发光区域外用绝缘膜(未示出)遮蔽 ITO 膜以制造有机电致发光器件的单元。

通过真空蒸发结构式(1)-10 的氮杂苯并菲有机材料的空穴注入材料，沉

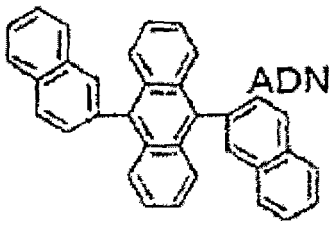
积15nm厚的膜(沉积率:0.2到0.4nm/秒)作为适于形成作为第一层的发光单元14-1的空穴注入层14a。

随后，通过真空蒸发下述结构式(2)表示的α-NPD(双[N-(1-萘基)-N-苯基]联苯胺(bendizine))沉积15nm厚的膜(沉积率:0.2到0.4nm/秒)作为空穴传输层14b。



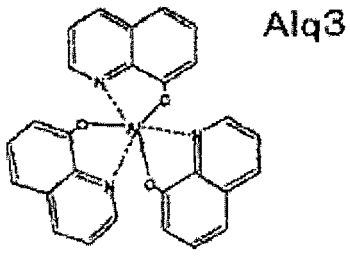
结构式(2)

此外，采用下述结构式(3)表示的ADN作为基质，以及"BD-052x"(IdemitsuKosanCo.,Ltd.;商品名)作为掺杂剂，通过真空蒸发这些材料形成总计32nm厚的膜作为发光层14c，使得发光层14c占膜厚的5%。



结构式(3)

最后，通过真空蒸发下述结构式(4)表示的Alq_3[三(8-羟基喹啉合)铝(III)]沉积18nm厚的膜作为电子传输层4d。



结构式(4)

在如上述形成发光单元14-1作为第一层之后，分别蒸发且以相应膜厚沉积如下面表8示出的材料作为电荷产生层15-0。

表 8

显示器件 10

	电荷产生层 15-0				Q/Y (cd/A)
	第一层	膜厚 (Å)	第二层	膜厚 (Å)	
实施例 1	Li_2SiO_3	15	-	-	7.98
实施例 2	Li_2SiO_3+结构式(1)-10 (4:1)	15	-	-	7.98
实施例 3	Li_2SiO_3+结构式(1)-10 (4:1)	30	-	-	7.75
实施例 4	Li_2SiO_3	15	Li_2SiO_3+结构式(1)-10 (4:1)	15	8.11
对比例 1	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	20	8.24
对比例 2	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	15	8.13
对比例 3	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	10	7.95
对比例 4	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	5	7.59
对比例 5	-	-	-	-	5.67
对比例 6	单个单元型				5.23

在实施例 1 中，沉积 15Å 膜厚的 Li_2SiO_3 以形成单层结构的电荷产生层 15-0。在实施例 2 和 3 中，共同沉积 Li_2SiO_3 和空穴注入材料结构式(1)-10，使其以各自的膜厚形成单层结构的电荷产生层 15-0，该单层结构分别由混合层组成。将组成设定为 Li_2SiO_3:结构式(1)-10=4:1(膜厚率)。在实施例 4 中，电荷产生层 15-0 由 Li_2SiO_3:结构式(1)-10=4:1(膜厚率)的混合层形成的第二层形成，且堆叠在由 Li_2SiO_3 组成的第一层上。

在前述工序之后，以与作为第一层的发光单元 14-1 相似的方式形成作为第二层的发光单元 14-2。

然后通过真空蒸发(沉积率:0.01nm/秒或更少)LiF 形成约 0.3nm 厚的膜作为阴极 16 的第一层 16a。随后，通过真空沉积 MgAg 形成 10nm 厚的膜作为

第二层 16b。最后，形成 300nm 厚的 Al 膜作为第三层 16c。

<对比例 1 到 4>

除了将电荷产生层 15-0 的结构分别变为上面表 8 中示出的结构之外，制造与图 1 描述的显示器件具有相似结构的显示器件。仅改变电荷产生层 15-0 的制造步骤，除此之外，按照上述实施例的制造工序进行。在对比例 1 到 4 的每一个当中电荷产生层 15-0 的形成步骤中，首先形成 Li_2SiO_3 的第一层(膜厚:15Å)，且在第一层之上，然后以相应的厚度形成 V_2O_5 的第二层。

<对比例 5>

除在阳极 13 上布置发光单元 14-1，不插入电荷产生层 15-0 而直接堆叠发光单元 14-2，及在发光单元 14-2 上布置阴极 16 之外，制造与图 1 描述的显示器件具有近似结构的显示器件。仅省略电荷产生层 15-0 的形成，除此之外，按照上述实施例制造工序进行。

<对比例 6>

除了在阳极 13 上布置发关单元 14-1 以及在发关单元 14-1 上直接布置阴极 16 之外，制造与上面图 1 描述的显示器件具有相似结构的单一单元型显示器件。仅同样地形成阳极 13、发光单元 14-1 和阴极 16a，除此之外，按照上述实施例的制造工序进行。

<<评测结果–1>>

在表 8 中，还示出如上述制造的实施例 1 到 4 和对比例 1 到 6 的显示器件的发光效率(量子效率:Q/Y)。如结果所示，相对于对比例 6 的单一单元的结构，实施例 1 到 4 的显示器件在发光效率上全部得以提高，使得本发明中的堆叠电荷产生层 15-0 的效果得以证实。

对比例 1 到 4 带来了与实施例 1 到 4 基本等同的有利影响，但是与实施例 1 到 4 比较，驱动电压更高且 IV 性质偏移到较高电压侧。这暗示着通常采用 V_2O_5 作为传统的电荷产生层的对比例中，在电荷产生层 15-0 中发生能量消耗。因此，确定通过利用 Li_2SiO_3 作为主要组分而不采用 V_2O_5 构成的电荷产生层 15-0 可有效地降低驱动电压。

一个在另一个之上堆叠发光单元 14-1、14-2 而不插入任何电荷产生层的对比例 5 具有与对比例 6 基本相同的发光效率，由此表明需要电荷产生层 15-0。

在实施例 1 到 4 中，可通过仅采用稳定材料容易地实施各个显示器件的

制造，而不用实施所需的具有严格当量比的膜的形成，尤其当采用不稳定材料时。

<实施例 5 到 16>

在实施例 5-16 中，除了利用相应材料形成相应堆叠结构的电荷产生层 15 之外，分别制造与图 2 描述的第二实施方案的显示器件 11 具有相似结构的显示器件 11。首先，下文将描述实施例 5-16 的每个显示器件 11 的制造工序。

在由 30mm×30mm 的玻璃板形成的基板 12 上，形成 ITO 作为阳极 13(约 120nm 厚)，且通过蒸发 SiO_2，在除了 2mm×2mm 的发光区域外利用绝缘膜(未示出)遮蔽 ITO 膜以制造有机电致发光器件的单元。

然后通过真空蒸发一种空穴注入材料“HI-406”(IdemitsuKosanCo.,Ltd.的产品)，沉积 15nm 厚的膜(沉积率:0.2 到 0.4nm/秒)作为空穴注入层 14a，其适于形成作为第一层的发光单元 14-1。

随后，通过真空蒸发上述结构式(2)表示的α-NPD(双[N-(1-萘基)-N-苯基]联苯胺)，沉积 15nm 厚的膜(沉积率:0.2 到 0.4nm/秒)作为空穴传输层 14b。

此外，采用上述结构式(3)表示的 ADN 作为基质以及“BD-052x”(IdemitsuKosanCo.,Ltd.;商品名)作为掺杂剂，通过真空蒸发使这些材料形成总计 32nm 厚的膜，使得发光层 14c 占膜厚的 5%。

最后，通过真空蒸发上述结构式(4)表示的 Alq_3[三（8-羟基喹啉合）铝(III)]，沉积 18nm 厚的膜作为电子传输层 14d。

在如上述形成发光单元 14-1 作为第一层之后，分别蒸发且沉积下面表 9 示出的材料作为相应膜厚的电荷产生层 15。

表 9

显示器件 11

透射型

	电荷产生层 15					
	中间阴极层 15a	膜厚 (Å)	本征电荷产生层 15b	膜厚 (Å)	中间阳极层	膜厚 (Å)
实施例 5	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 6	$LiAlO_2$	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 7	Li_2MoO_4	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 8	$LiTaO_3$	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 9	Li_2TiO_3	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 10	Li_2ZrO_3	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 11	Cs_2CO_3	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 12	$MgIn_2O_4$	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 13	Li_2O	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 14	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	120	CuPc	20
实施例 15	Li_2SiO_3	15	结构式(1)-10	120	-	-
实施例 16	Li_2CO_3	15	结构式(1)-10	120	-	-

表 9(Cont'd)

不具有空穴注入层 14a(发光单元 14-2)

实施例 17	Li_2SiO_3	10	结构式(1)-10	50	-	-
实施例 18	Li_2SiO_3	15	结构式(1)-10	120	-	-

表面发射型

实施例 19	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	120	-	-
实施例 20	Li_2O	15	V_2O_5	120	-	-

在实施例 5 到 16 中，首先沉积 15Å 厚的上面表 9 示出的相应材料的膜作为电荷产生层 15 的中间阴极层。

在实施例 5 到 14 中，然后蒸发且沉积 120Å 厚的 V_2O_5 的膜作为本征电荷产生层 15b。在实施例 15 和 16 中，另一方面，沉积 120Å 厚的由上述结构式(1)-10 表示的有机化合物的膜作为本征电荷产生层 15b。

此外，仅在实施例 14 中，还沉积 20Å 厚的铜酞菁(CuPc)膜作为中间阳极层(未示出)。

在前述工序之后，以与作为第一层的发光单元 14-1 相似的方式形成发光单元 14-2 作为第二层。

作为阴极 16 的第一层 16a，然后通过真空蒸发(沉积率:0.01nm/秒或更少)LiF 形成约 0.3nm 厚的膜。随后，通过真空沉积 MgAg 形成 10nm 厚的膜作为第二层 16b。最后，作为第三层 16c，形成 300nm 厚的 Al 膜。结果，获得光从基板 12 的一侧输出的透射型显示器件 11。

<实施例 17 和 18>

在实施例 17 和 18 中，除了代替“HI-406”沉积表 1 中的结构式(1)-10 的有机化合形成 15nm 厚的膜作为作为第一层的发光单元 14-1 中的空穴注入层 14a，在作为第二层的发光单元 14-2 中不形成空穴注入层 14a，以及通常也使用第一结构式(1)-10 组成的本征电荷产生层 15b 作为发光单元 14-2 的空穴注入层之外，制造与实施例 15 的结构具有相似的结构的显示器件。然而，以表 9 示出的各自的膜厚构成电荷产生层 15。

<实施例 19 和 20>

在实施例 19 和 20 中，除了光从基板 12 相对的一侧输出之外，制造与图 2 描述的第一实施方案的显示器件 11 具有相似结构的表面发射型显示器件。在上述的实施例 5 到 16 的制造工序中，沉积代替 ITO 的银合金作为阳极 13(膜厚:约 100nm)，且代替 Al，沉积 200nm 的 IZO(氧化铟锌)作为阴极 16 中的第三层 16c。如表 9 所示，如实施例 5 中一样形成实施例 19 中的电荷产生层 15，且如实施例 13 一样形成实施例 20 中的电荷产生层 15。

<实施例 21 和 22>

在实施例 21 和 22 中，除了利用相应材料形成相应堆叠结构的电荷产生层 15’之外，制造与图 3 描述的第三实施方案的显示器件 11’具有相似结构的

显示器件 11'。在这些实施例 21 和 22 中，除了在上述实施例 5 到 16 的制造工序中，分别将电荷产生层 15'的结构变为下表 10 示出的结构之外，用与实施例 5-16 相似的工序制造透射显示器件 11'。特别地描述，实施例 21 和 22 的每一个中，电荷产生层 15'以三层结构的形式形成，且在由 LiF 制成的氟化物层 15a-1 上，堆叠由 MgAg(组成=10:1)膜形成的导电材料层 15a-2，接下来还堆叠由 V_2O_5 制成的本征电荷产生层 15b。表 10 示出各自膜厚。

表 10

显示器件 11'

透射型

	电荷产生层 15'					
	中间阴极层 15a'				本征电荷产生层 15b	膜厚(Å)
	氟化物层 15a-1	膜厚(Å)	导电材料层 15a-2	膜厚(Å)		
实施例 21	LiF	4	MgAg	50	V_2O_5	120
实施例 22	LiF	15	MgAg	50	V_2O_5	120

表面发射型

实施例 23	LiF	4	MgAg	50	V_2O_5	120
实施例 24	LiF	15	MgAg	50	V_2O_5	120

对比例

	电荷产生层					
对比例 7	单一单元型					
对比例 8	-	-	-	-	-	-
对比例 9	-	-	-	-	V_2O_5	120
对比例 10	LiF	4	-	-	V_2O_5	120
对比例 11	LiF	15	-	-	V_2O_5	120
对比例 12	对比例 7 的表面发射型					

<实施例 23 和 24>

在实施例 23 和 24 中，除了光从与基板 12 相对的一侧输出外，制造与图 3 描述的第三实施方案的显示器件 11'具有相似的结构的表面发射型显示器件。在上述实施例 21 和 22 的制造工序中，沉积代替 ITO 的银合金作为阳极 13(膜厚:约 100nm)，且代替 Al，沉积 200nm 的 IZO(铟-锌络合氧化物)作为阴极 16 的第三层 16c。如表 10 所示，如实施例 21 一样形成实施例 23 的电荷产生层 15'，且如实施例 22 一样形成实施例 23 的电荷产生层 15'。

<对比例 7>

除了将发光单元 14-1 布置在阳极 13 上和将阴极 16 直接布置在发光单元 14-1 上之外，制造与上面图 3 描述的显示器件具有相似的结构的单一单元的显示器件。仅同样地形成阳极 13、发光单元 14-1 和阴极 16，除此之外，按照上述实施例 5 到 16 的制造工序进行。

<对比例 8>

除了将发光单元 14-1 布置在阳极 13 上，不插入电荷产生层 15'而直接堆叠发光单元 14-2，以及将阴极 16 布置在发光单元 14-2 上之外，制造与上面图 3 描述的显示器件具有相似的结构显示器件。仅省略电荷产生层 15 的形成，除此之外，按照上述实施例 5 到 16 的制造工序进行。

<对比例 9 到 11>

除了将电荷产生层 15'的结构分别变为如上面表 10 示出的结构之外，制造与图 3 描述的显示器件具有近似结构的显示器件。同样地按照上述实施例 5 到 16 的制造工序进行。然而在对比例 9 中，在电荷产生层 15'的形成中仅蒸发且沉积 120Å 厚的 V_2O_5 膜作为本征电荷产生层 15b。对比例 10 和 11 的电荷产生层 15'的形成中，形成相应厚度的 LiF 层作为中间阴极层 15a'，然后仅蒸发和沉积 120Å 厚的 V_2O_5 膜作为本征电荷产生层 15b。

<对比例 12>

除了光从与基板 12 相对的一侧输出之外，制造与对比例 7 中制造的单一单元的显示器件具有相似结构的表面发射型显示器件，除了沉积银合金作为阳极(膜厚:约 100nm)和沉积 200nm 的 IZO(铟-锌络合氧化物)作为阴极 16 的第三层 16c 之外，制造与对比例 7 中描述的显示器件具有相似制造工序的显示器件。

<<评测结果–2>>

图 9 说明如上述制造的实施例 5 和 14 以及对比例 7 到 11 的显示器件的发光效率。如此图示所示，实施例 5 和 14 的显示器件的发光效率是对比例 7 的单个单元发光器件的发光效率的二倍。在实施例 6 到 13 以及 15 到 24 中，由于使用透射型或表面发射型结构，尤其是尽管在一些实施例中省略空穴注入层 14a 的结构，但是由于使用实施例 15 和 16 中的结构式（1）的有机化合物，发光效率还是对比例 7 的单个单元发光器件的发光效率的二倍。因此，已确定了如以堆叠结构形成的本发明电荷产生层 15 或 15'的效果。

尤其电荷产生层 15 在阴极 16 的一侧上它的界面处具有中间阳极层(CuPc)的实施例 14 中，确定了与其它实施例相比进一步增加了发光效率。因此，确定了这样的中间阳极层的布置提高了空穴注入到布置在相对于电荷产生层 15 的阴极 16 的一侧上的发光单元 14-2 的效率。

利用对比例 8 的显示器件，一个在另一个之上直接堆叠发光单元的结构中，不能获得比对比例 7 的单一单元型更高的发光效率。因此证明需要电荷产生层 15(15')。利用对比例 9 的显示器件，采用单独 V_2O_5 层形成电荷产生层的结构中，不能将电子和空穴有效地从电荷产生层分别注入到电子传输层 14d 和空穴注入层 14a，使得获得的发光效率如对比例 1 的一样低。

关于对比例 10 和 11，尽管氟化物层(LiF)15a-1 直接堆叠在本征电荷产生层(V_2O_5)15b 上，仍不能实施任何良好的电子注入。因此，证明如在实施例 21 和 22 中的导电材料层(MgAg 等)15a-2 的插入使有效地实施电子注入变为可能。

从对比例 11 的结果来看，推测当驱动电压逐渐增加时，在界面处破坏电荷产生层 15 且效率突然增加。这也提示利用在本征电荷产生层(V_2O_5)15b 上直接堆叠氟化物层(LiF)15a-1 的结构不能有效地实施电子注入。因此确定了在这些层之间布置导电材料层(MgAg 等)15a-2 的效果。

在实施例 5 到 24 中，通过仅采用稳定材料可能容易地进行单个器件的制造，而不用进行所需的具有严格当量比的膜的形成，尤其当采用不稳定材料时。

<<评测结果–3>>

图 10 说明将如上述制造的实施例 19 和对比例 12 的显示器件的最初亮度设定为 3,000cd/m^2 进行的寿命测量的结果。从结果看，确定甚至在表面发

射型器件的结构之间，在实施例 19 中制造的堆叠显示器件与对比例 12 的单一单元显示器件相比显著地提高了半寿命，且对于长期可靠性的提高是有效的。

<<评测结果–4>>

图 11 说明了对如上述制造的实施例 15 和对比例 7 的显示器件而进行的寿命测量的结果。通过设定最初亮度为 1,500cd/m^2 和 Duty50 的功率且保持在室温的温度下进行测量。确定了甚至在具有采用结构式(1)-10 表示的有机化合物形成的本征电荷产生层 15b 的显示器件之间，实施例 15 中制造的堆叠显示器件与对比例 7 的单一单元型显示器件相比，半寿命提高二倍，且对于长期可靠性的提高是有效的。这个差异归因于各自器件的加速常数。因为加速常数通常是 1 或更高，所以希望效率提高二倍而导致寿命提高二倍或更多。因此也获得上述的结果。

实施例 25 到 36

在实施例 25 到 36 中，除了利用相应材料形成相应堆叠结构的电荷产生层 15”之外，制造与图 4 描述的第四实施方案的显示器件 11”具有相似结构的显示器件 11”。在实施例 25 到 36 的这些实施例中，除了在上述实施例 5 到 16 的制造工序中将电荷产生层 15”的结构分别变为下表 11 示出的结构外，通过与实施例 5 到 16 中相似的工序制造透射型显示器件 11”。

表 11

显示器件 11”

透射型

	电荷产生层 15”			
	中间阴极层 15a”	膜厚 (Å)	本征电荷产生层 15b	膜厚 (Å)
实施例 25	Alq_3+Mg(5%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 26	Alq_3+Ca(5%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 27	LiF/Alq_3+Mg(5%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 28	LiF/Alq_3+Ca(5%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 29	Alq_3+Mg(30%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 30	Alq_3+Mg(30%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 31	Alq_3+Li(3%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 32	ADN+Li(3%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 33	Alq_3+Cs(3%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 34	AND+Cs(3%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 35	LiF/Alq_3+Li(3%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 36	LiF/Alq_3+Cs(3%)	3/50	结构式(1)-10	50

对比例

	电荷产生层
对比例 13	单一单元 (阴极结构与实施例 27 的电荷产生层相似)
对比例 14	单一单元 (阴极结构与实施例 28 的电荷产生层相似)

具体描述，如上面表 11 所示，在实施例 25 到 36 中，分别将由碱金属或碱土金属和有机材料(ADN 或 Alq)的混合层形成的中间阴极层 15a”用作电

荷产生层 15”中的中间阴极层 15a”。然而，在实施例 27,28,35 和 36 的每一个中，使用具有以相应的膜厚从阳极 13 侧以此顺序一个在另一个之上堆叠的氟化物层和混合层的堆叠结构。此外，与中间阴极层 15a”接触的本征电荷产生层 15b 采用表 1 的结构式(1)-10 代表的有机材料形成。

<对比例 13>

在对比例 13 中，在其内仅具有阳极 13、发光单元 14-1 和阴极 16 的单一单元显示器件如对比例 7 一样制造。然而，制造与实施例 27 中电荷产生层 15”具有相似结构的阴极 16。具体地，阴极 16 具有第一层 16/第二层 16b/第三层 16c=LiF(约 0.3nm)/Alq_3+Mg(5%)(5nm)/Al(20nm)的结构。结果获得光从基板 12 的一侧输出的透射型显示器件 11”。

<对比例 14>

在对比例 14 中，在对比例 13 的结构中，形成与实施例 28 的电荷产生层 15”的近似结构的阴极 16。具体地，阴极 16 具有第一层 16/第二层 16b/第三层 16c=LiF(约 0.3nm)/Alq_3+Ca(5%)(5nm)/Al(20nm)的结构。结果，获得光从基板 12 的一侧输出的透射型显示器件 11”。

<<评测结果–5>>

图 12 说明对如上述制造的实施例 27 和对比例 13 的显示器件实施寿命性质测量的结果。在 Duty50 和室温下利用设为 125mA/cm^2 的电流密度实施测量。在一些实施例中，实施例 27 的最初亮度约为对比例 13 的二倍。因为如图 12 所示，实施例 27 的显示器件的最初亮度的半寿命与对比例 13 的显示器件的最初亮度的半寿命基本相同等级，所以实施例 27 的结构带来的提高效率的影响约为对比例 13 的结构的二倍或更高。因此确定关于具有电荷产生层 15”的堆叠结构的显示器件提高了寿命和效率，如在实施例 27 中该电荷产生层 15”通过堆叠一个在另一个之上的混合层和本征电荷产生层 15b 形成，该混合层含有碱金属和碱土金属中至少一种(Mg)和有机材料(Alq_3)，且本征电荷产生层 15b 由结构式(1)-10 表示的有机化合物形成。

前述同等地近似实施例 28 和对比例 14 之间的对比。然而，实施例 28 的显示器件的效率仅约为对比例 14 的显示器件的效率的 1.3 倍。尽管如此，当如上述相同条件(在 Duty50 和室温下将电流密度设为 125mA/cm^2 测量)下对比寿命，在对比例 14 和实施例 28 中的半寿命基本相同。因此，确定了由堆叠结构形成的结构引起的寿命延长影响。

通过实施例 25 和 26 以及实施例 27 和 28 之间的对比，与均具有单层结构的中间阴极层 15a"的实施例 25 和 26 的显示器件相比，实施例 27 和 28 的显示器件能更容易地确定提高了发光效率和延长寿命影响，实施例 27 和 28 的显示器件均具有插入到界面侧上的含 LiF(导电材料层)的堆叠结构形成的中间阴极层 15a"。然而，差别很小，且实际上，由于使每个发光单元形成堆叠结构，确定了再次提高效率和延长了寿命。

通过实施例 25,29 和 30 当中的对比，以不同的量将碱金属和碱土金属中至少一种(Mg)加入到各自的中间阴极层 15a"的 25,29 和 30 这些实施例的显示器件能获得与实施例 25 基本相同的发光效率，但是当测量寿命时，示出如镁的比例增加的更多的变化。统计地分析，观察到与实施例 25 的提高寿命影响相比，以实施例 29 和 30 的顺序提高寿命影响倾向于变得较小。这大概可归因于镁的比例增加导致的中间阴极层 15a"的膜质量的改变。根据本发明的研究，在实施例 30 中设定的碱金属或碱土金属的比例上限约为 50%(相对百分比膜厚)左右。认为高于上限的比例导致透射率降低，且也导致中间阴极层 15a"的膜质量的不稳定性的增加，且对于发光单元堆叠在一起的堆叠结构的形成不利。

现在将实施例 31 到 34 当中作对比。在这些显示器件的每个中，使用一种碱金属 Li 或 Cs，且分别使用 Alq_3 和 ADN 作为共同蒸发的有机材料。在实施例 31 到 34 的每个显示器件中，获得的发光效率为对比例 13 中的约二倍。至于提高寿命影响，能获得如图 11 基本相同的结果。

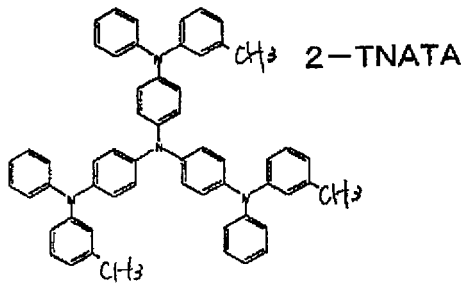
通过实施例 35 和 36 之间的对比，这些显示器件示出如实施例 27 和 28 以及实施例 25 和 26 的对比一样近似的趋势。因此，能再此确定由具有堆叠在一起的发光单元的堆叠结构带来效率提高和寿命延长，而不是由于插入到中间阴极层 15a"的 LiF(导电材料层)的堆叠结构。

<实施例 37 到 58>

在实施例 37 到 58 中，制造如图 7 描述的透射型显示器件 11c、11c'或 11c"。在这些实施例 37 到 58 的每个显示器件的制造中，首先在 30mm×30mm 的玻璃板制成的基板 12 上通过一种已知技术——光刻形成在其中具有将蓝色光波长的激发光源转变为红色光波长的变色膜 18a 和将蓝色光波长的激发光源转变为绿色光波长的变色膜 18b 的变色层 18。

随后，在每个这样的变色层 18 的上表面，根据上述实施例 5 到 16 的制

造工序形成阳极 13 到阴极 16。然而，沉积 15nm(沉积率:0.2 到 0.4nm/秒)的由下述结构式(5)表示的 2-TNATA[4,4',4"-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺]作为发光单元 14-1、14-2 中的空穴注入层 14a。此外，将电荷产生层 15,15',15" 变为下面表 12 到 14 示出的对应结构。



结构式(5)

表 12

显示器件 11c(具有变色层)

透射型

	电荷产生层 15					
	中间阴极层 15a	膜厚(Å)	本征电荷产生层 15b	膜厚(Å)	中间阴极层	膜厚(Å)
实施例 37	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	50	-	-
实施例 38	Li_2SiO_3	15	结构式(1)-10	50	-	-
实施例 39	Li_2CO_3	15	V_2O_5	50	-	-
实施例 40	Li_2CO_3	15	结构式(1)-10	50	-	-

表 13

显示器件 11c'(具有变色层)

透射型

	电荷产生层 15'					
	中间阴极层 15a'				本征电荷产生层 15b	膜厚(Å)
	氟化物层 15a-1	膜厚(Å)	绝缘材料层 15a-2'	膜厚(Å)		
实施例 41	LiF	3	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	50
实施例 42	LiF	3	Li_2SiO_3	15	结构式(1)-10	50
实施例 43	LiF	3	Li_2CO_3	15	V_2O_5	50
实施例 44	LiF	3	Li_2CO_3	15	结构式(1)-10	50

表 14

显示器件 11c"(具有变色层)

透射型

	电荷产生层 15"			
	中间阴极层 15a"	膜厚(Å)	本征电荷产生层 15b	膜厚(Å)
实施例 45	LiF/Alq_3+Mg(1%)	3/50	V_2O_5	50
实施例 46	LiF/Alq_3+Mg(1%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 47	LiF/Alq_3+Mg(2%)	3/50	V_2O_5	50
实施例 48	LiF/Alq_3+Mg(2%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 49	LiF/Alq_3+Mg(5%)	3/50	V_2O_5	50
实施例 50	LiF/Alq_3+Mg(5%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 51	LiF/Alq_3+Ca(3%)	3/50	V_2O_5	50
实施例 52	LiF/Alq_3+Ca(3%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 53	Alq_3+Cs(3%)	50	V_2O_5	50
实施例 54	Alq_3+Ca(3%)	50	结构式(1)-10	50
实施例 55	LiF/Alq_3+Li(3%)	3/50	V_2O_5	50
实施例 56	LiF/Alq_3+Li(3%)	3/50	结构式(1)-10	50
实施例 57	Alq_3+Li(3%)	50	V_2O_5	50
实施例 58	Alq_3+Li(3%)	50	结构式(1)-10	50
对比例 15	单一单元型			

显示器件 11a"(具有变色层)

表面发射型

实施例 59	LiF/Alq_3+Mg(5%)	50	结构式(1)-10	50
对比例 16	单一单元型			

<对比例 15>

除了将变色层 18 布置在基板 12 和阳极 13 之间，发光单元 14-1 布置在阳极 13 上，且阴极 16 直接布置在发光单元 14-1 上之外，制造与图 7 描述的显示器件具有相似结构的单一单元显示器件。按照实施例 37 到 58 的制造工序，仅同样地形成变色层 18、阳极 13、发光单元 14-1 以及阴极 16。

<<评测结果–6>>

图 13 说明如上述制造的实施例 50 和对比例 15 的显示器件的发光效率。如表所示，实施例 50 的显示器件的发光效率是对比例 15 的单一单元显示器件的发光效率的二倍。在实施例 45 到 58 的每个保持不变的实施例中，发光效率也是对比例 15 的单一单元显示器件的发光效率的二倍。因此，尽管使用变色层 18，但是确认本发明中堆叠电荷产生层 15 到 15"的影响。

<实施例 59>

在实施例 59 中，如图 5 所述制造表面发射型显示器件 11c"。按照上述实施例 50 的制造工序，代替 ITO 沉积铬(Cr:膜厚约 100nm)作为阳极 13，且还沉积代替 Al 的 200nmIZO(氧化铟锌络合物)作为阴极 16 的第三层 16c。因此构成显示器件以从阴极 16 的一侧输出光。另一方面，在阴极 16 上形成变色层 18。

<对比例 16>

制造对应于实施例 59 的单一单元显示器件。

<<评测结果-7>>

图 14 说明将如上述制造的实施例 59 和对比例 16 的显示器件的初始亮度设定为 3,000cd/m^2 进行寿命测量的结果。从结果看，确定了甚至在表面透

射型的器件结构中，实施例 59 中制造的堆叠显示器件与对比例 16 的单一单元显示器件相比，基本提高了半寿命，且对于长期可靠性的提高是有效的。

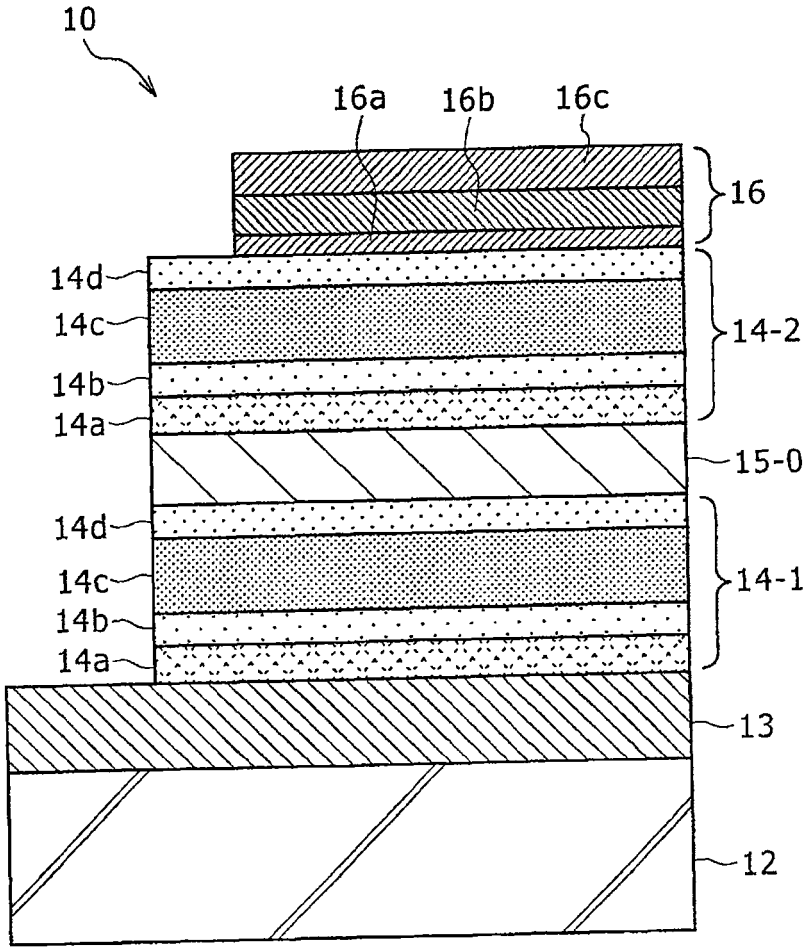

10
16a
16b
16c
16
14d
14c
14b
14a
14-2
15-0
14d
14c
14b
14a
14-1
13
12

图 1

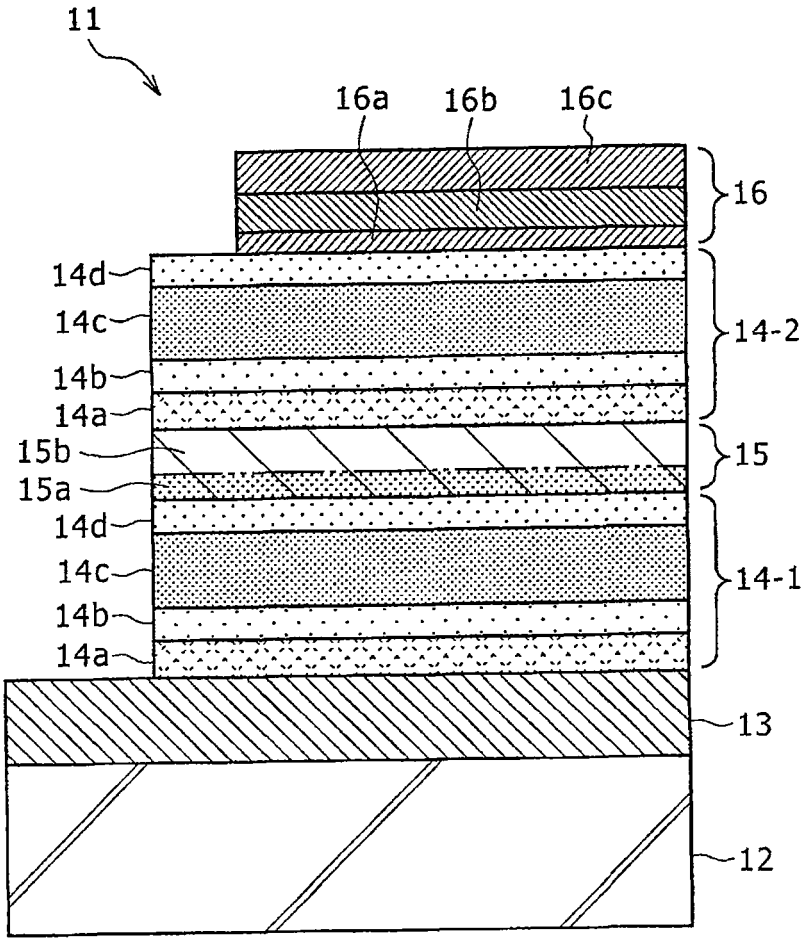

11
16a
16b
16c
16
14d
14c
14b
14a
14-2
15b
15a
15
14d
14c
14b
14a
14-1
13
12

图 2

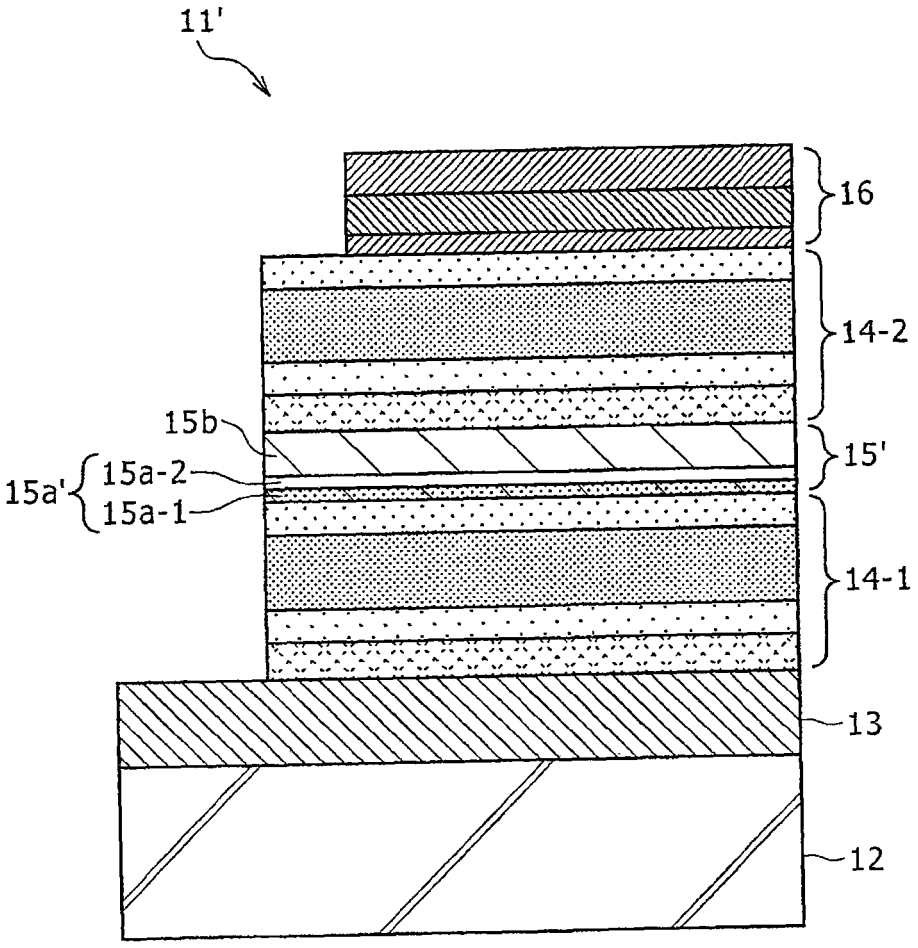


图 3

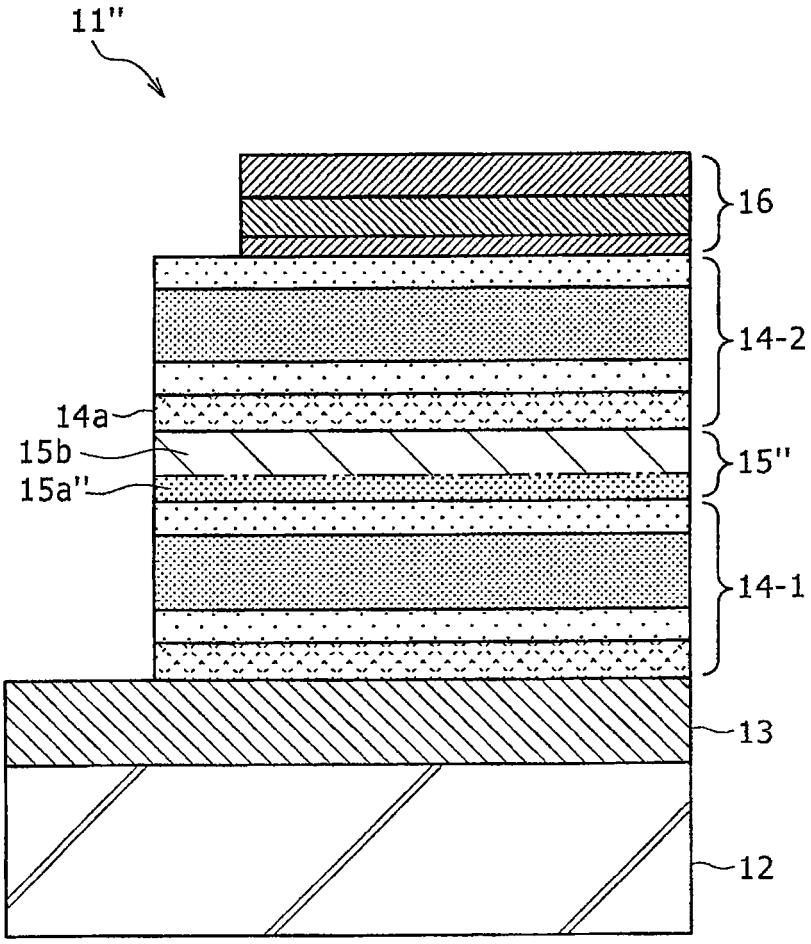


图 4

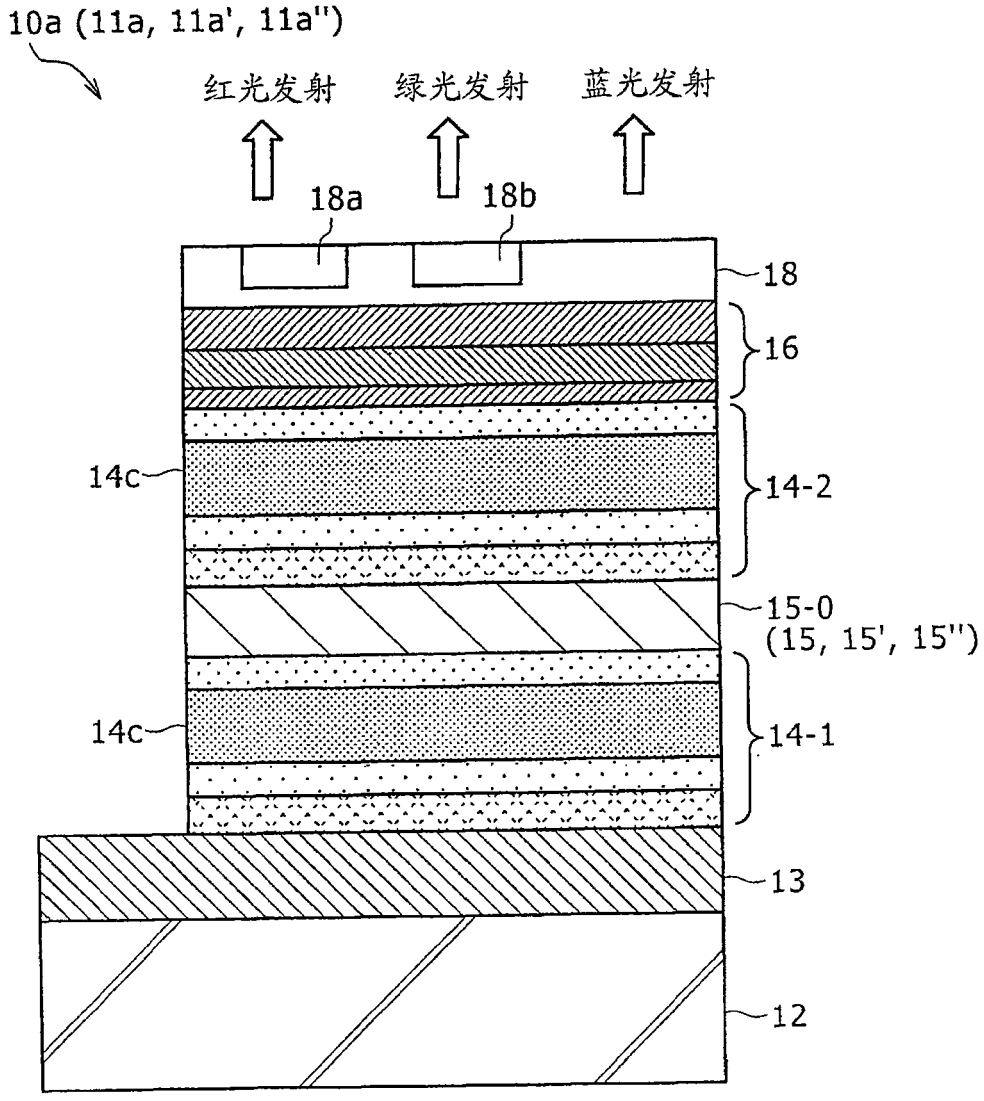

10a (11a, 11a', 11a'')
红光发射
绿光发射
蓝光发射
18a
18b
18
16
14c
14-2
15-0
(15, 15', 15'')
14c
14-1
13
12

图 5

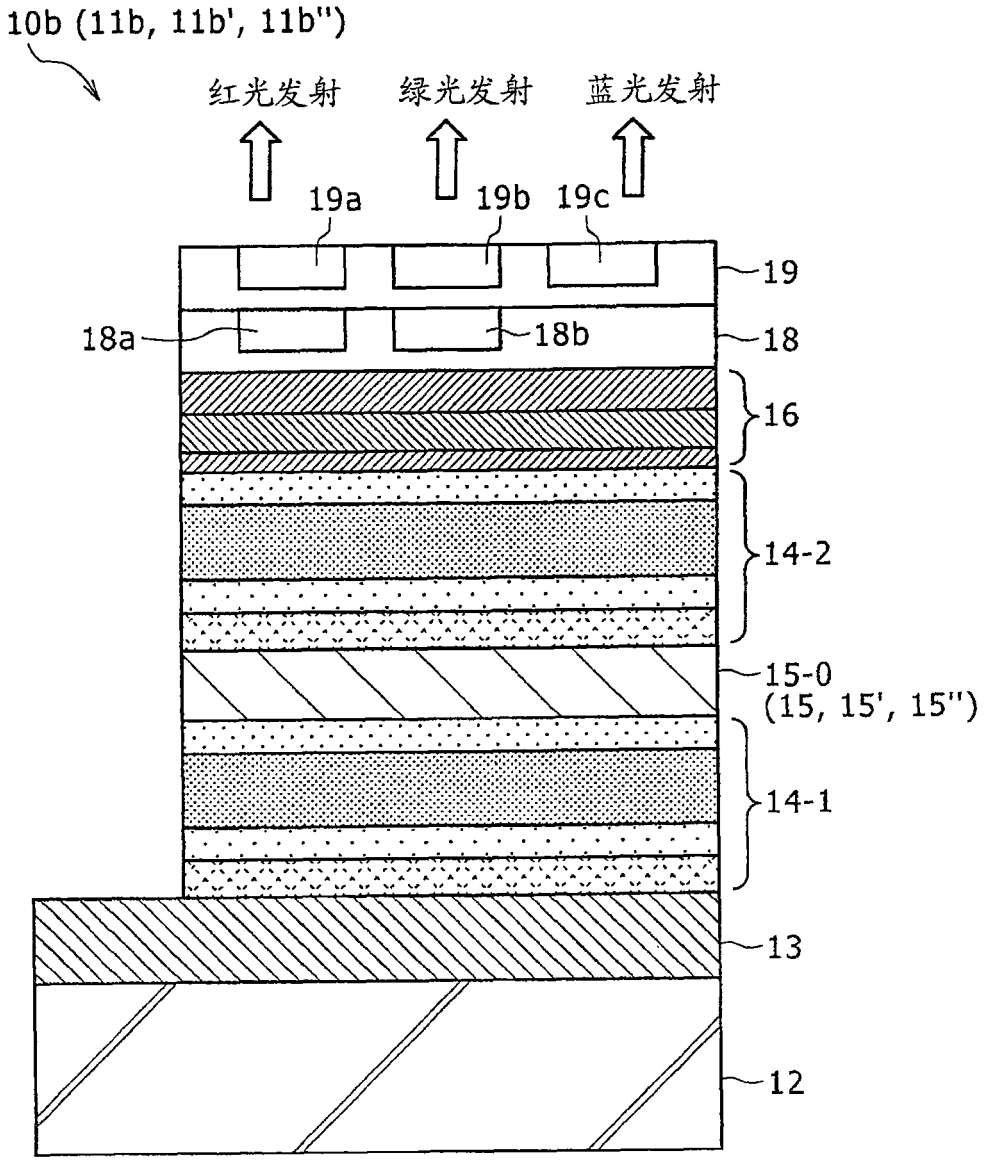

10b (11b, 11b', 11b'')
红光发射
绿光发射
蓝光发射
19a
19b
19c
19
18a
18b
18
16
14-2
15-0
(15, 15', 15'')
14-1
13
12

图 6

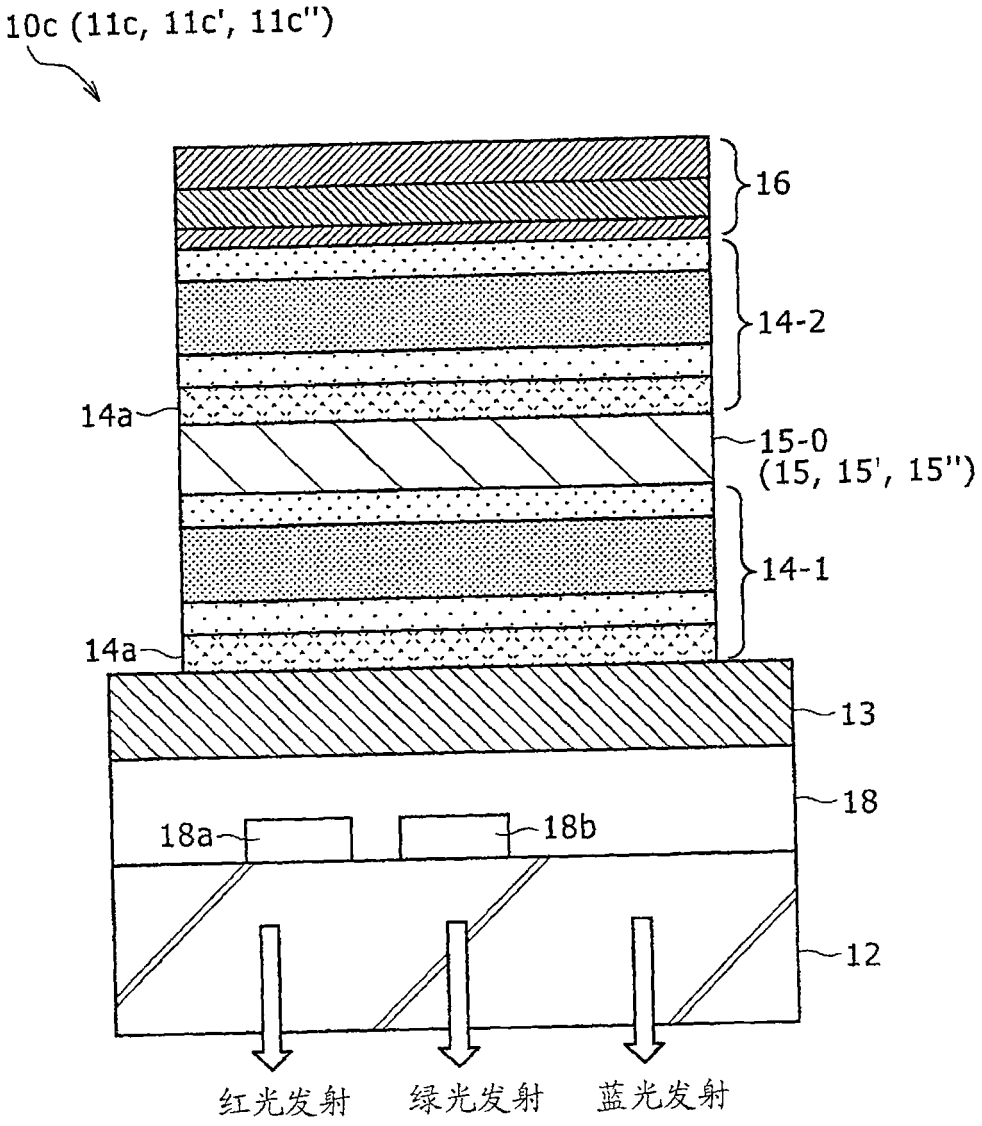

10c (11c, 11c', 11c'')
16
14-2
14a
15-0
(15, 15', 15'')
14-1
14a
13
18
18a
18b
12
红光发射
绿光发射
蓝光发射

图 7

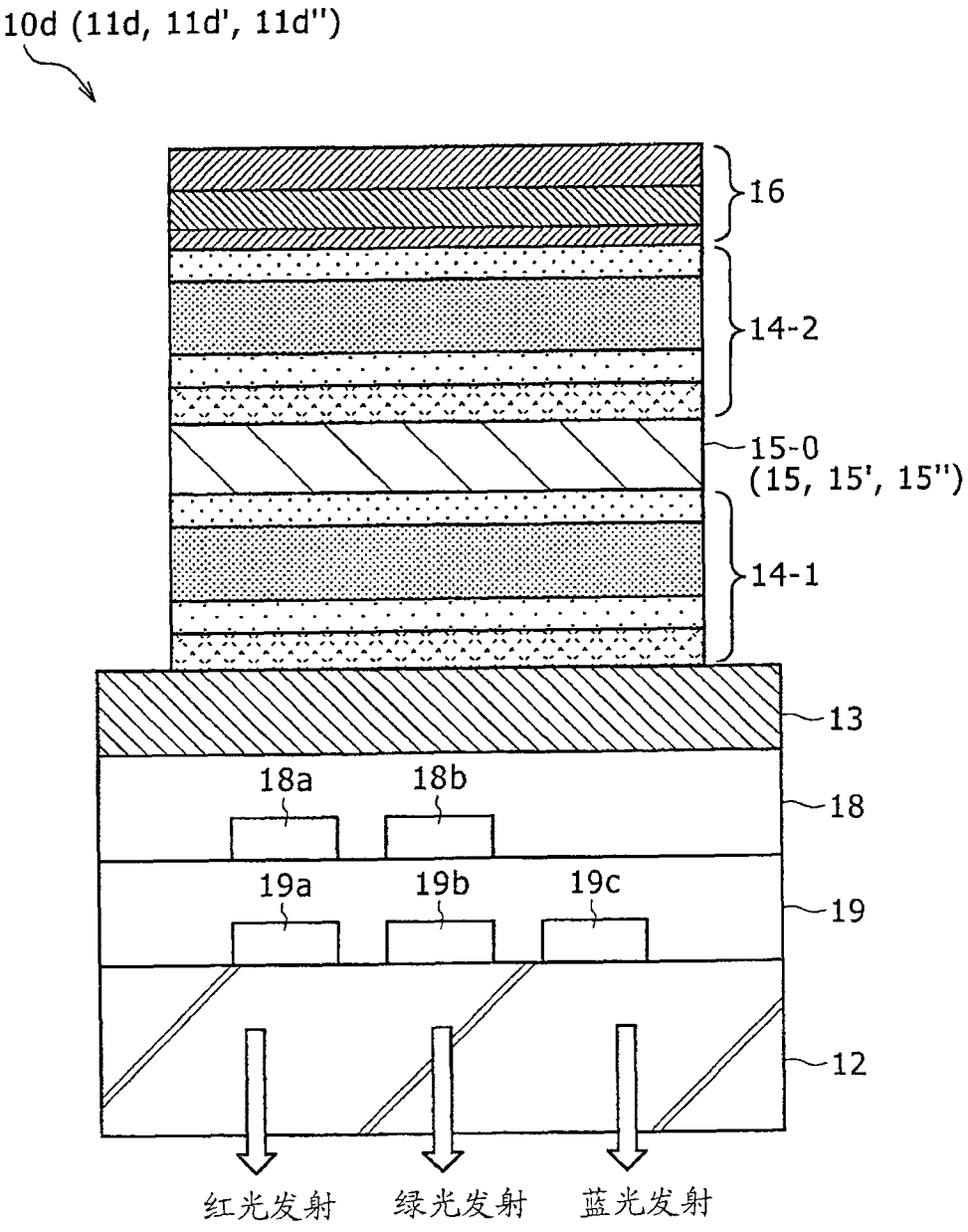

10d (11d, 11d', 11d'')
16
14-2
15-0
(15, 15', 15'')
14-1
13
18a
18b
18
19a
19b
19c
19
12
红光发射
绿光发射
蓝光发射

图 8

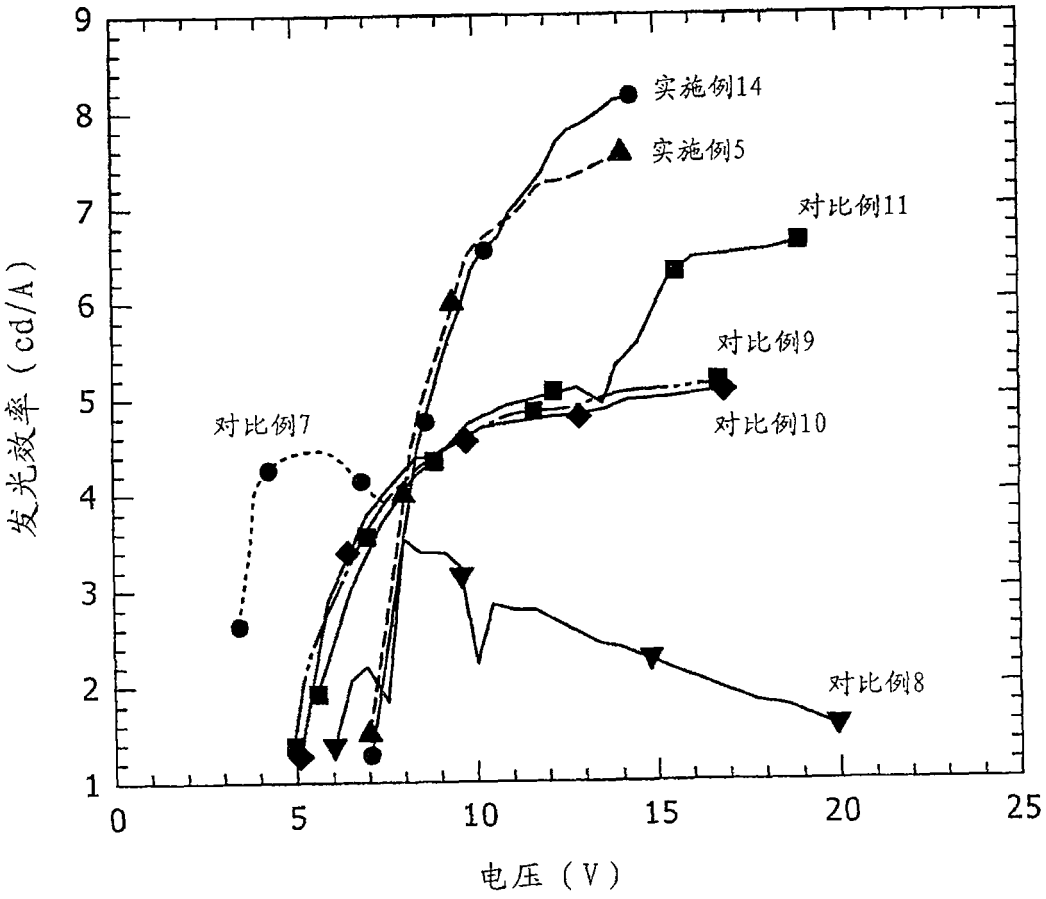

发光效率（cd/A）
电压（V）
实施例14
实施例5
对比例11
对比例9
对比例10
对比例7
对比例8
0
5
10
15
20
25
1
2
3
4
5
6
7
8
9

图 9

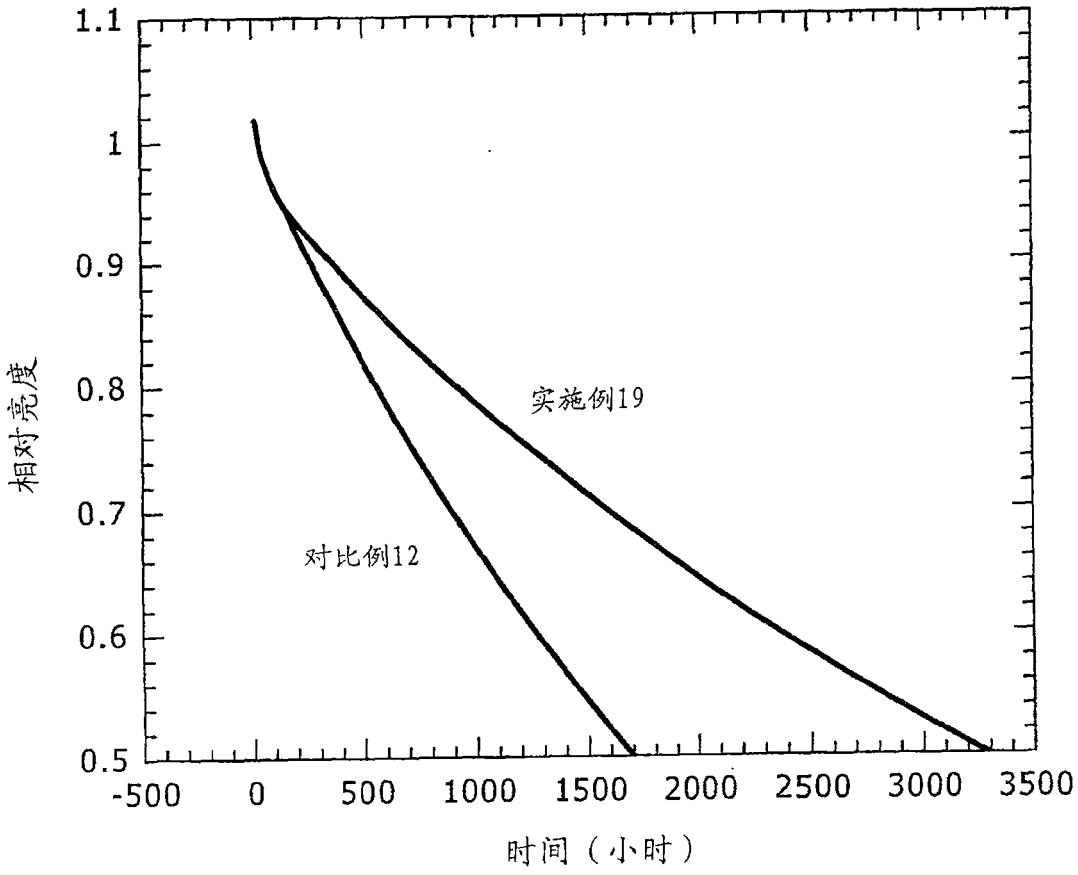

1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
相对亮度
-500
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
时间（小时）
实施例19
对比例12

图 10

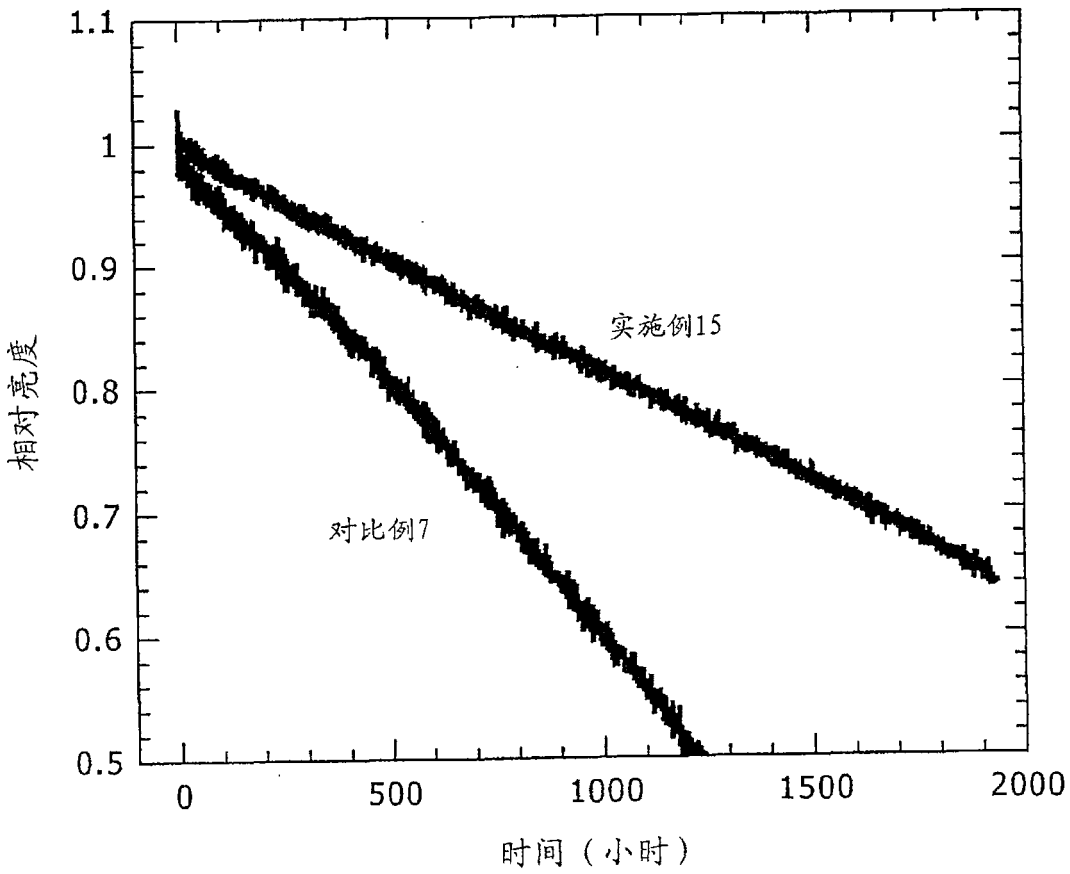


图 11

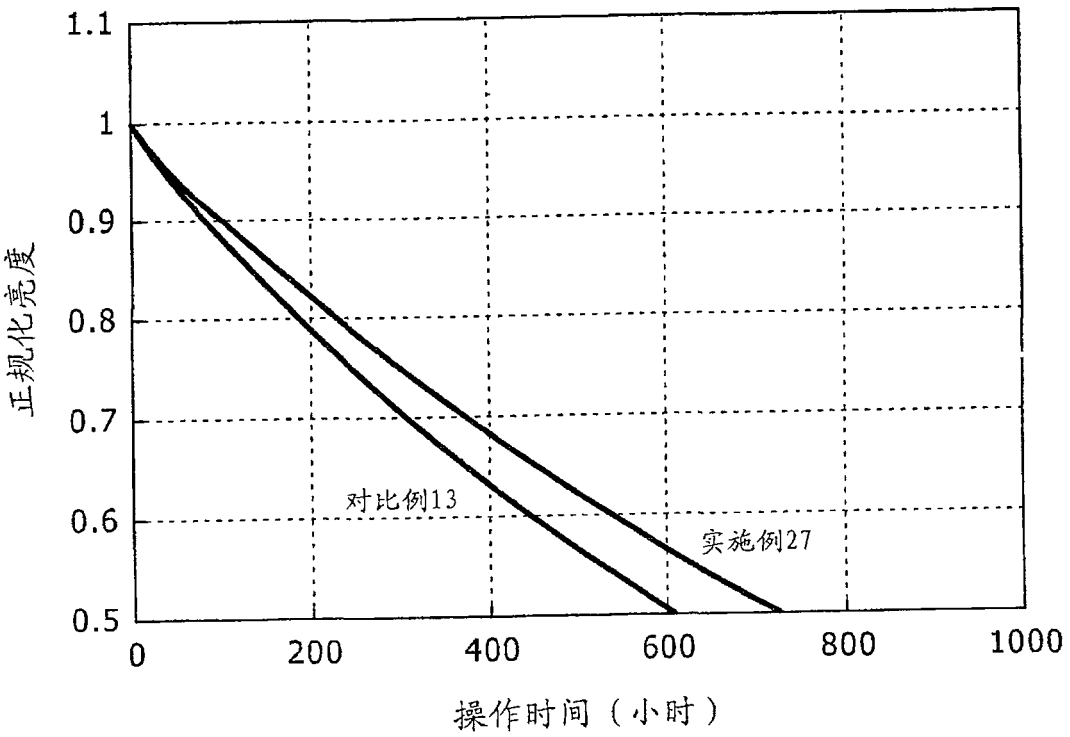

1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
正规化亮度
0
200
400
600
800
1000
操作时间（小时）
对比例13
实施例27

图 12

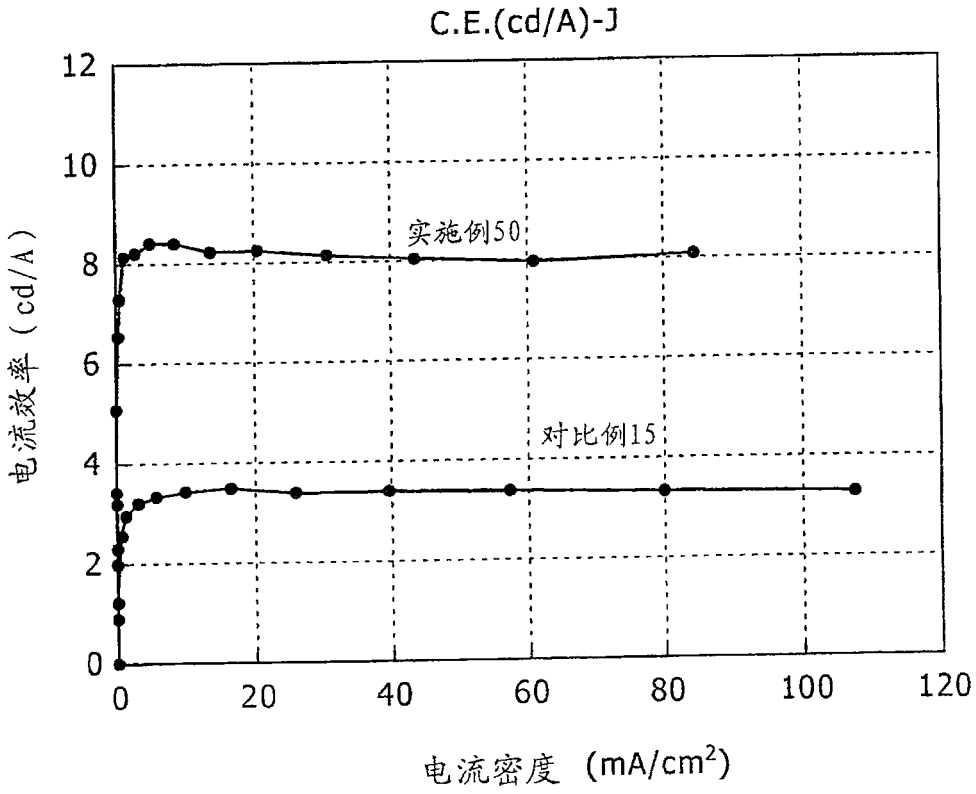

C.E.(cd/A)-J
12
10
8
6
4
2
0
电流效率（cd/A）
实施例50
对比例15
0
20
40
60
80
100
120
电流密度 (mA/cm²)

图 13

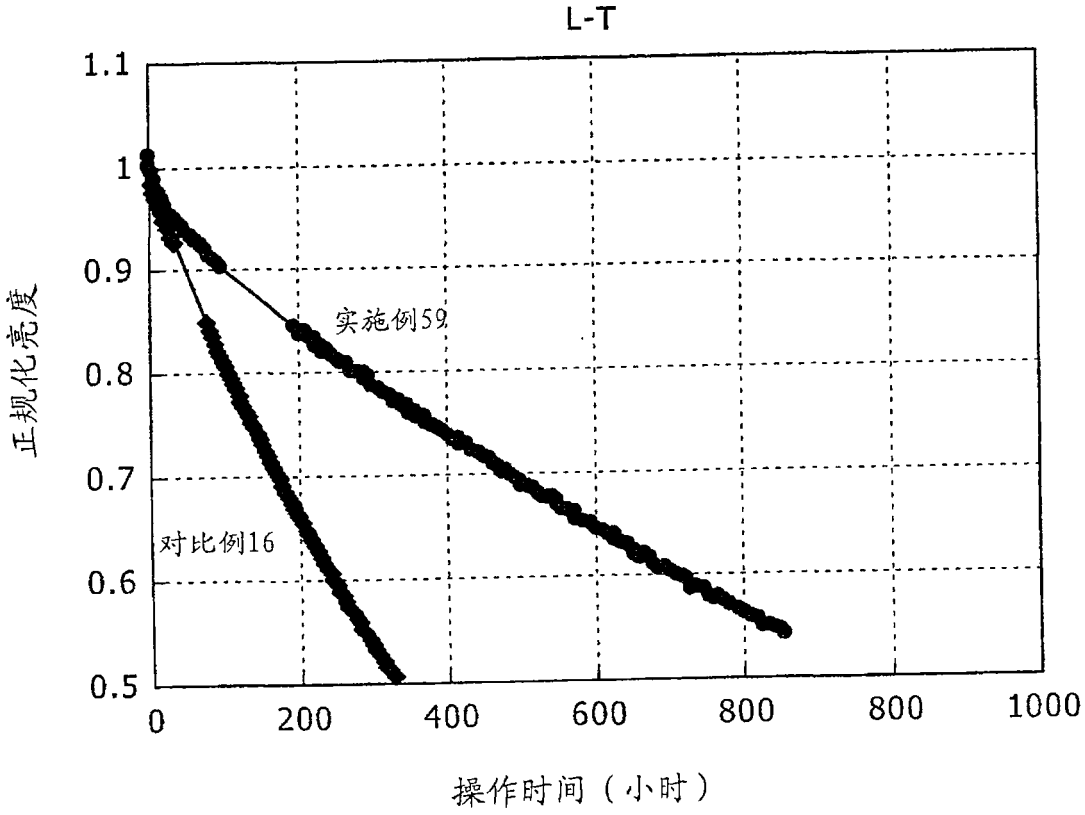

L-T
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
正规化亮度
实施例59
对比例16
0
200
400
600
800
800
1000
操作时间（小时）

图 14

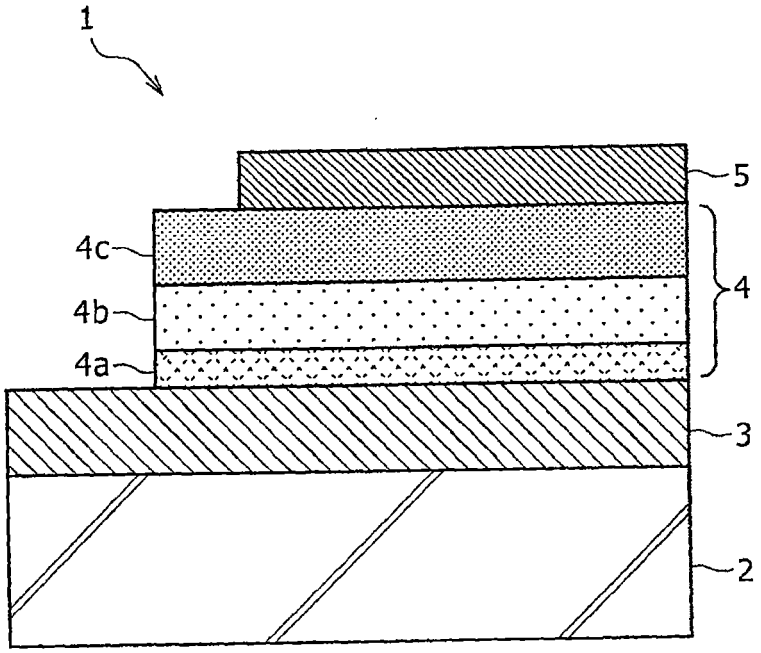


图 15

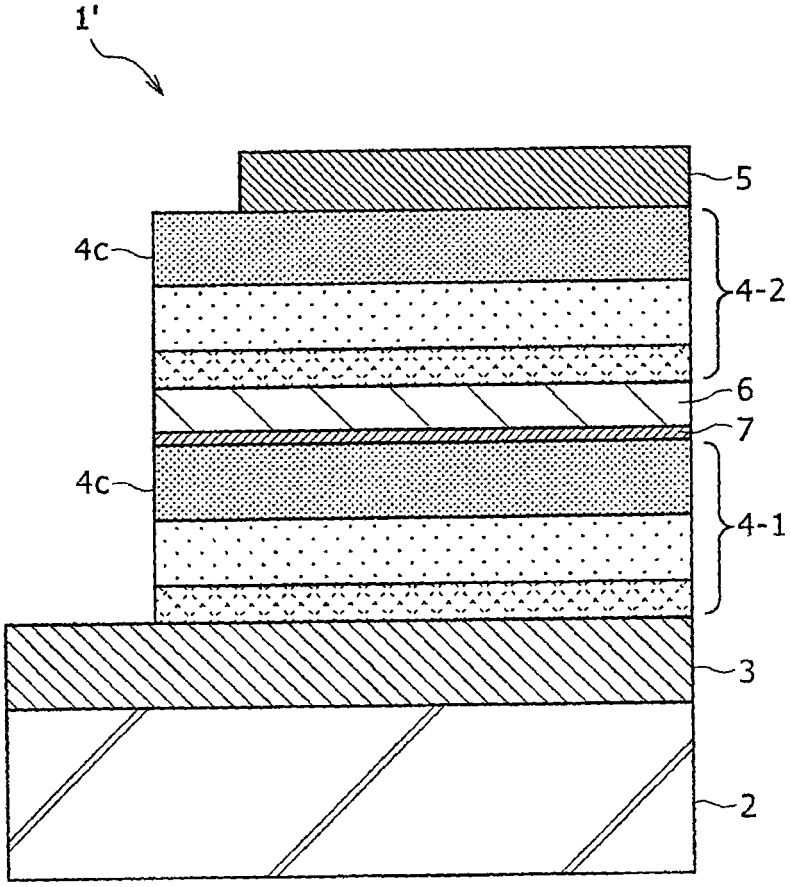
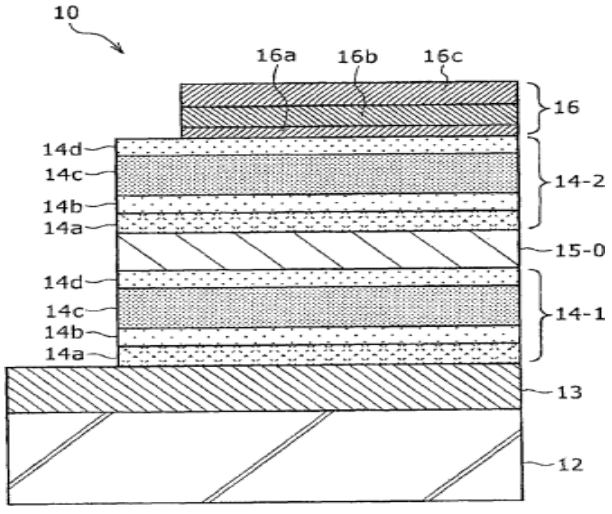


图 16

专利名称(译)	显示元件		
公开(公告)号	CN100482019C	公开(公告)日	2009-04-22
申请号	CN200580011673.6	申请日	2005-02-18
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	索尼株式会社		
[标]发明人	鬼岛靖典 柴沼彻朗 松波成行 塘洋一		
发明人	鬼岛靖典 柴沼彻朗 松波成行 塘洋一		
IPC分类号	H05B33/12 G09F9/30 H05B33/14 H05B33/22 C09K11/06 H01L27/32 H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	H01L27/322 H01L2251/5315 H01L51/5221 H01L51/5278 H01L51/0072 H01L51/5234		
代理人(译)	宋莉		
审查员(译)	王鹏		
优先权	2004040927 2004-02-18 JP 2004040928 2004-02-18 JP 2004153204 2004-05-24 JP 2004334193 2004-11-18 JP 2005008548 2005-01-17 JP		
其他公开文献	CN1943277A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种容易制造的堆叠显示元件，其中分别含有有机层的发光单元彼此堆叠。通过在这样的显示元件中的电荷产生层的至少一部分中采用稳定材料，该显示元件的耐环境性以及从电荷产生层到发光单元的电荷注入效率可得以改善。本发明具体公开了一种显示元件(11)，其中至少包括有机发光层(14C)的多个发光单元(14-1，14-2)布置在阴极(16)和阳极(13)之间，且电荷产生层(15)插入在发光单元(14-1，14-2)之间。电荷产生层(15)的至少一部分由含有碱金属和碱土金属中至少一种的氧化物或氟化物组成。