

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-22325
(P2004-22325A)
(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/22	H O 5 B 33/22	3 K O O 7
H 0 5 B 33/14	H O 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-175292 (P2002-175292)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成14年6月17日 (2002. 6. 17)		ソニー株式会社
			東京都品川区北品川6丁目7番35号
		(74) 代理人	100086298
			弁理士 船橋 國則
		(72) 発明者	鬼島 靖典
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		(72) 発明者	高田 一範
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		Fターム(参考)	3K007 AB06 AB11 AB18 DB03

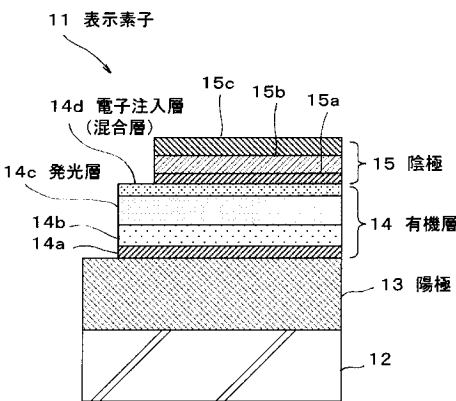
(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】

【課題】表示素子のプロセス上のばらつきを低減でき、かつ本来の期待できる特性が得られると共に長時間の安定した発光が可能な表示素子を提供する。

【解決手段】陰極15と陽極13との間に少なくとも有機発光層14cを含む有機層14を挟持してなる表示素子11において、有機層14は、窒素および酸素を配位原子とし、かつ窒素を構成要素として含むヒドロキシ置換縮合複素環式化合物のアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を、他の有機材料と混合してなる混合層を備えている。この混合層は、陰極と接する電子注入層14dとして構成されることとする。また、この混合層を構成する他の有機材料は、電子輸送性材料であることとし、好ましくは、窒素および酸素を配位原子とし窒素を構成要素として含むヒドロキシ置換縮合複素環式化合物の金属錯体からなることとする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰極と陽極との間に少なくとも有機発光層を含む有機層を挟持してなる表示素子において、
前記有機層は、窒素および酸素を配位原子とし、かつ前記窒素を構成要素として含むヒドロキシ置換縮合複素環式化合物のアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を、他の有機材料と混合してなる混合層を備えている
ことを特徴とする表示素子。

【請求項 2】

請求項 1 記載の表示素子において、
前記混合層は、前記陰極と接している
ことを特徴とする表示素子。

10

【請求項 3】

請求項 1 記載の表示素子において、
前記他の有機材料は、電子輸送性材料である
ことを特徴とする表示素子。

【請求項 4】

請求項 3 記載の表示素子において、
前記他の有機材料は、窒素および酸素を配位原子とし、かつ前記窒素を構成要素として含むヒドロキシ置換縮合複素環式化合物の金属錯体からなる
ことを特徴とする表示素子。

20

【請求項 5】

請求項 4 記載の表示素子において、
前記他の有機材料を構成する金属錯体の中心金属は、周期率表状の 3 B 族、または 2 B 族である
ことを特徴とする表示素子。

【請求項 6】

請求項 4 記載の表示素子において、
前記アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体の中心金属が、リチウムであり、
前記他の有機材料を構成する金属錯体の中心金属は、アルミニウムまたはガリウムである
ことを特徴とする表示素子。

30

【請求項 7】

請求項 1 記載の表示素子において、
前記混合層に、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物のうちの 1 つからなる層が積層されている
ことを特徴とする表示素子。

【請求項 8】

請求項 7 記載の表示素子において、
前記アルカリ金属酸化物は Li_2O または SrO である
ことを特徴とする表示素子。

40

【請求項 9】

請求項 7 記載の表示素子において、
前記アルカリ土類金属フッ化物は、 LiF または SrF である
ことを特徴とする表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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、特に是有機層を備えた自発光型の表示素子に関する。

【0002】

50

【従来の技術】

近年、マルチメディア指向の商品を初めとし、人間と機械とのインターフェースの重要性が高まってきている。人間がより快適に効率良く機械操作するためには、操作される機械からの情報を誤りなく、簡潔に、そして瞬時に、十分な量取り出す必要があり、その為にディスプレイを初めとする様々な表示素子について研究が行われている。

【0003】

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

10

【0004】

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

20

【0005】

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

【0006】

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

【0007】

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

30

【0008】

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

40

【0009】

しかし、1978年にEastman Kodak社のTangらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機電界発光素子を発表して以来、各方面でRGB三原色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製法等の研究開発が盛んに行なわれている。

【0010】

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

【0011】

50

図 8 には、このような表示素子（有機電界発光素子）の一構成例を示す。この図に示す表示素子 1 は、例えばガラス等からなる透明な基板 2 上に設けられている。この表示素子 1 は、基板 2 上に設けられた ITO（Indium Tin Oxide：透明電極）からなる陽極 3、この陽極 3 上に設けられた有機層 4、さらにこの上部に設けられた陰極 5 とで構成されている。有機層 4 は、陽極側から、例えば正孔注入層 4 a、正孔輸送層 4 b および電子輸送性の発光層 4 c 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 4 c 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。

【0012】

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

10

【0013】

このような TAC 構造の表示装置において、上部電極が陰極である場合、この上部電極は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または、これらの金属とアルミニウム等の比較的安定性の良い混合層、更にはその酸化物やフッ化物、具体的には Li_2O や Cs_2O 等の低仕事関数の無機層によって注入電極を形成し、電子注入の高効率化を図っている。

20

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述したような字発行型の表示素子、特に、有機層を備えた発光素子を用いて表示装置を構成する場合、その商品化にあたっては、作製プロセスが安定し、かつ簡便に素子を構成できることが必要である。

【0015】

しかしながら、上述したような無機層からなる注入電極を備えた表示素子においては、注入電極の膜厚が、表示素子の電気特性（駆動電圧）、或いは寿命特性に対して大きな影響を及ぼす。このため、このような注入電極を備えた表示素子の製造においては、注入電極の膜厚をオングストロームオーダーで制御することが必要不可欠である。このことは、表示素子（有機 EL 素子）の実用化において、プロセスの極めて繊細なコントロールが要求されることになり、歩留まりを悪くする要因の一つになっている。

30

【0016】

そこで本発明は、表示素子のプロセス上のばらつきを低減でき、かつ本来の期待できる特性を得ることが可能であり、また長時間の安定した発光が可能な表示素子を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

40

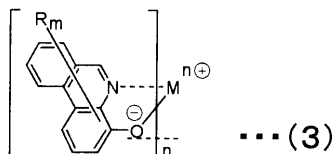
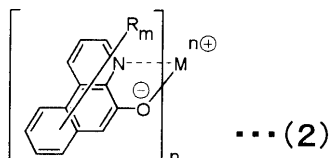
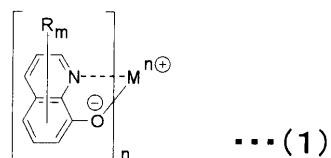
このような目的を達成するための本発明は、陰極と陽極との間に少なくとも有機発光層を含む有機層を挟持してなる表示素子において、有機層が混合層を備えている。この混合層は、窒素および酸素を配位原子とし、かつ前記窒素を構成要素として含むヒドロキシ置換縮合複素環式化合物のアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体と、他の有機材料とを混合してなることを特徴としている。

【0018】

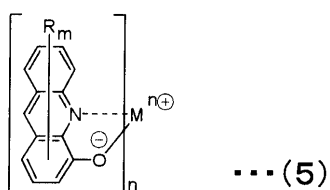
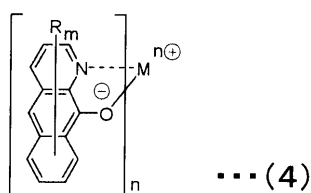
このような混合層を構成するアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体には、例えば、下記式（1）～（6）に示す化合物、さらには式（7）に示す複合環縮合型ヒドロキシキノリンが用いられる。

【化 1】

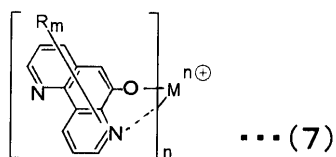
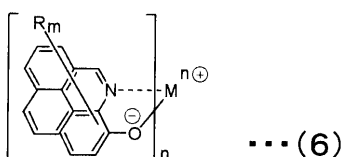
50



10



20



40

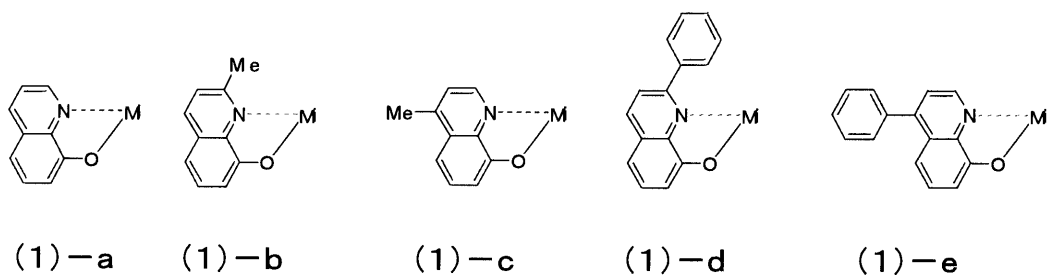
【 0 0 1 9 】

ここで、式 (1) ~ (7) 中、Mは、リチウム (L i)、ナトリウム (N a)、カリウム (K)、ルビジウム (R b)、セシウム (C s) 等のアルカリ金属、或いはベリリウム (B e)、マグネシウム (M g) を含む、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a) 等のアルカリ土類金属であることとする。また、nは、1以上2以下の整数であり、Mがアルカリ金属である場合には1、Mがアルカリ土類金属である場合には2であることとする。そして、Rは、水素、アルキル基、またはアリアル基であり具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基あるいはフェナントリル基から任意に選ばれた置換基、さらにはこの置換基の誘導体であることとする。また、mは、1~8の整数であり、式 (1) においては1~6、式 (2) ~ (6) においては1~8、式 (7) においては7であることとする。ただし、各式 (1) ~ (7) を構成するm個の置換基Rは、全て異なる置換基であっても良い。

【 0 0 2 0 】

このような化合物のさらに具体的な例として、例えば上記式 (1) に示したヒロドキシキノリンのアルカリ金属錯体としては、下記式 (1) - a ~ (1) - e に示す化合物を例示することができる。ただし、式 (1) - a ~ (1) - e 中、Mは、L i、N a、K、R b、C s 等のアルカリ金属であることとする。

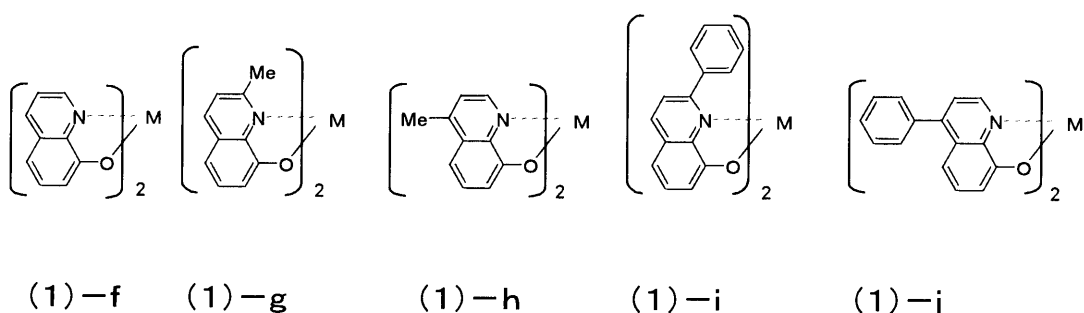
【 化 2 】



【 0 0 2 1 】

また、上記式 (1) に示したヒドロキシキノリンのアルカリ土類金属錯体としては、下記式 (1) - f ~ (1) - j に示す化合物を例示することができる。ただし、式 (1) - f ~ (1) - j 中、M は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba 等のアルカリ土類金属であることとする

【 化 3 】

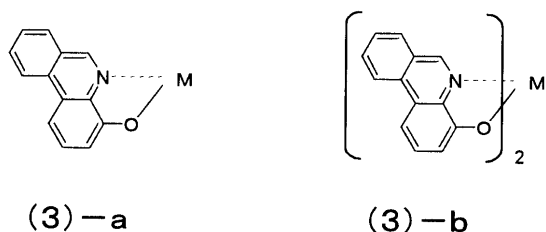


20

【 0 0 2 2 】

さらに、上記式 (3) に示したヒドロキシベンゾキノリンのアルカリ金属錯体としては下記式 (3) - a に示す化合物が例示され、アルカリ土類金属錯体としては下記式 (3) - b に示す化合物が例示される。ただし、式 (3) - a 中の M はアルカリ金属であり、式 (3) - b 中の M はアルカリ土類金属であることとする。

【 化 4 】



30

【 0 0 2 3 】

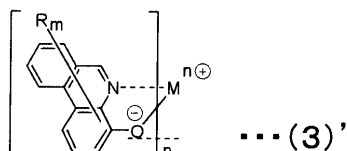
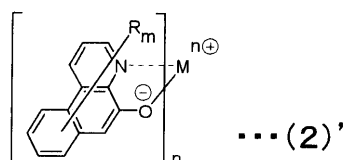
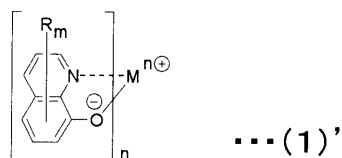
一方、上述した混合層を構成する他の有機材料は、電子輸送性材料であることが好ましい。このような他の有機材料は、例えば、窒素および酸素を配位原子とし、かつ前記窒素を構成要素として含むヒドロキシ置換縮合複素環式化合物の金属錯体からなる。そして、このような他の有機材料は、混合層を構成するもう一方の材料として用いられる上述のアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体に対して、中心金属および配位子 (リガンド) のうちの少なくとも一方が異なることとする。

40

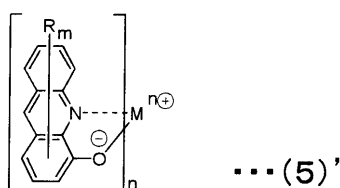
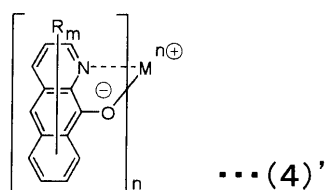
【 0 0 2 4 】

このような他の有機材料を構成するヒドロキシ置換縮合複素環式化合物の金属錯体は、例えば、下記式 (1) ' ~ (6) '、さらには式 (7) ' に示す複合環縮合型ヒドロキシキノリンが用いられる。

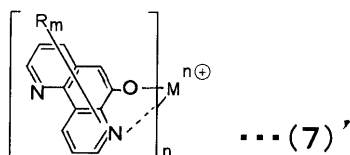
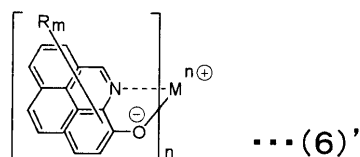
【 化 5 】



10



20



40

【 0 0 2 5 】

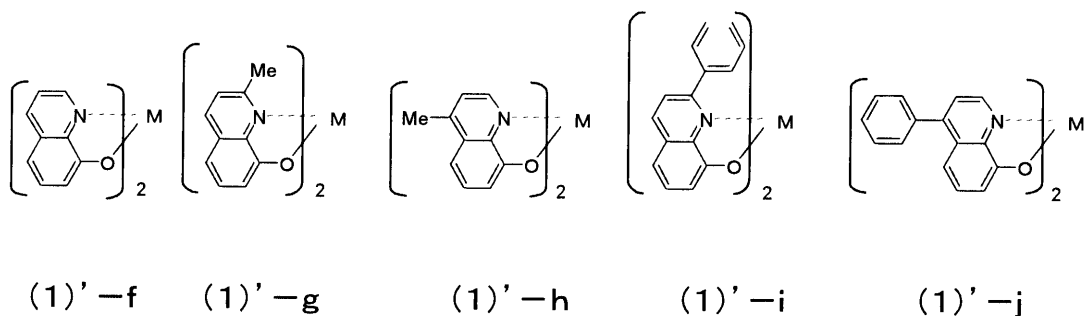
ここで、式 (1) ' ~ (7) ' 中、M は、原子価が 3 以下の金属原子から、1 つ以上任意に選ばれた金属原子であり、これらの化合物が単核か複核かによらず、アルカリ金属、或いは Be、Mg を含むアルカリ土類金属、さらにはスカンジウム (Sn)、イットリウム (Y)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al) 或いはガリウム (Ga)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、カドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb) およびルテチウム (Lu) のランタノイドであることとする。また、n は、M の価数に対応する 1 以上 3 以下の整数であることとする。そして、R は、水素、アルキル基、またはアリアル基であり具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基あるいはフェナントリル基から任意に選ばれた置換基、さらにはこの置換基の誘導体であることとする。また、m は、1 ~ 8 の整数であり、式 (1) ' においては 1 ~ 6、式 (2) ' ~ (6) ' においては 1 ~ 8、式 (7) ' においては 7 であることとする。ただし、各式 (1) ' ~ (6) ' を構成する m 個の置換基 R は、全て異なる置換基であっても良い。

【 0 0 2 6 】

このような化合物のさらに具体的な例として、例えば上記式 (1) ' に示したヒドロキシキノリンの金属錯体としては、上述した式 (1) - a ~ (1) - j を用いて説明した化合物や、下記式 (1) ' - f ~ (1) ' - j に示す化合物において、M がアルカリ金属またはアルカリ土類金属以外の金属、例えば Zn である化合物を例示することができる。

【 化 6 】

50

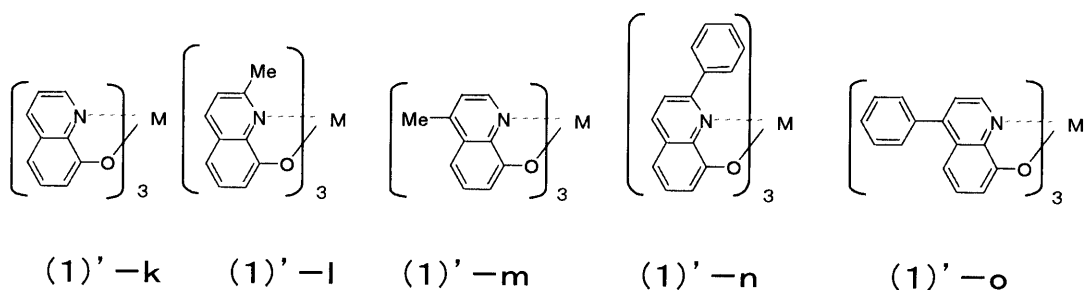


10

【 0 0 2 7 】

さらに、上記式(1)'に示したヒドロキシキノリンの金属錯体の別の例としては、下記式(1)'-k~(1)'-oの化合物を例示することができる。ただし、式(1)'-k~(1)'-o中、Mは、Al、Ga、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLuであることとする。

【 化 7 】



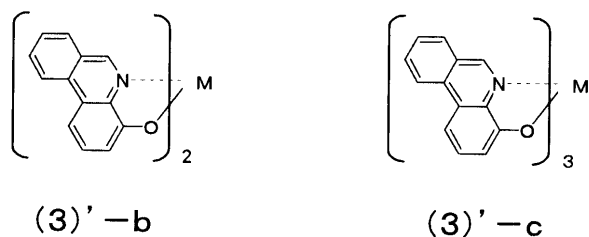
20

【 0 0 2 8 】

また、上記式(3)'に示したヒドロキシベンゾキノリンの金属錯体としては上述した式(3)-a、式(3)-bを用いて説明した化合物のほかに、下記式(3)'-bに示す化合物、さらには下記式(3)'-cを例示することができる。ただし、式(3)'-b中、Mは例えばZnであることとする。また、式(3)'-c中、Mは、Al、Ga、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbまたはLuであることとする。

30

【 化 8 】



40

【 0 0 2 9 】

以上説明したアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体と、これとは異なる構成の金属錯体からなる他の有機材料との混合層は、例えば陰極と接するように設けられることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、このような混合層において、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体と他の有機材料との混合比は、デバイス全体の構造を鑑みて決められ、特に制限は無いが、おおむね膜厚比で1:1程度で用いる場合が多いがこれに限定するものではない。

【 0 0 3 1 】

50

さらに、他の有機材料を構成する金属錯体の中心金属は、周期率表状の 3 B 族、または 2 B 族であることが好ましい。さらに、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体と、他の有機材料との組み合わせとしては、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体の中心金属が Li であり、他の有機材料を構成する金属錯体の中心金属が Al または Ga である場合が例示される。

【0032】

このような構成の表示素子においては、有機層に、上述した構成のアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体がい用いられているため、駆動電圧が低く保たれる。しかも、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を、上述したような他の有機材料と共に用いた混合膜として用いることで、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を安定した状態 10
で膜中に保つことができるようになり、この混合膜を有する表示素子の劣化を抑えることも可能となる。

【0033】

特に、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体と共に混合層を構成する他の有機材料として、電子輸送性材料、特に上述したような金属錯体を用いるおとで、より安定な膜を構成することが可能になり、表示素子の安定性が飛躍的に向上する。

【0034】

尚、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体と共に混合層を構成する他の有機材料として、上述した金属錯体を用いることが特に効果的な理由は明らかではないが、筆者らが考察するところによれば、不安定なアルカリ金属錯体、或いはアルカリ土類金属錯体が 20
、成膜後にその配位子が外れ、アルカリ金属、或いはアルカリ土類金属が薄膜中でフリーなイオン状態になった場合には、周辺に錯形成能の大きい同種のリガンドが存在することによって、不安定な状態を解消し、安定状態に移行できるためではないかと考えている。このことは、アルカリ金属錯体、或いはアルカリ土類金属錯体と共に混合層を形成する他の有機材料も、同種の電子輸送性材料が好ましいことを示唆し、この場合には、もちろん混合層を形成している相手方も、薄膜中で不安定な状態になった場合には、アルカリ金属錯体、或いはアルカリ土類金属錯体から、フリーなリガンドが供給され、お互いが補填できるところが重要であると考えている。

【0035】

そして、このような構成の表示素子においては、駆動電圧の低下を図ることが可能となり 30
、かつ初期劣化に伴う輝度の低下を小さく抑えることができる。このため、成膜条件の厳しい Li₂O 等からなる注入電極を用いることのない構成においても、十分な特性を有する表示素子を作製することが可能となる。これにより、表示素子製造における各層の成膜プロセスのマージンが広がり、量産化に対しては極めて有利な素子構造を構成することが可能である。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の表示素子の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0037】

図 1 は、本発明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 40
、基板 12 上に形成されており、基板 12 上に設けられた陽極 13、この陽極 13 上に設けられた有機層 14、およびこの有機層 14 上に設けられた陰極 15 を備えている。以下の説明においては、陽極 13 から注入された正孔と陰極 15 から注入された電子とが電子輸送性の発光層 14 c で結合する際に生じた発光を、基板 2 と反対側の陰極 15 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。

【0038】

先ず、表示素子 11 が設けられる基板 12 は、ガラスのような透明基板や、シリコン基板、さらにはフィルム状のフレキシブル基板等の中から適宜選択して用いられることとする。また、この表示素子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 50

。

【0039】

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、例えばITOのような透明電極材料で構成されており、スパッタリング法によって形成されている。また、この陽極13は、ITOの他にも、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られる。また、この金属以外に、アルミニウム(Al)合金や銀(Ag)やその合金を用いる場合もある

。

10

【0040】

尚、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、陽極13は、TFTが設けられている画素毎にパターンニングされていることとする。そして、陽極13の上層には、ここでの図示を省略した絶縁膜が設けられ、この絶縁膜の開口部から、各画素の陽極13表面を露出させていることとする。

【0041】

また、有機層14は、陽極13側から順に、例えば、正孔注入層14a、正孔輸送層14b、電子輸送性の発光層14c、さらには電子注入層14d等を積層してなる。これらの各層は、例えば真空蒸着法や、例えばスピコート法などの他の方法によって形成される

。

20

【0042】

また、有機層14は、このような層構造に限定されることはなく、少なくとも発光層14cを有する構成であれば、必要に応じた積層構造を選択することができる。例えば、発光層14cは、正孔輸送性の発光層14cであっても良い。また、以上の各有機層、例えば正孔注入層14a、正孔輸送層14b、電子輸送性の発光層14cおよび電子注入層14dは、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。

【0043】

そして本発明においては、このような構成の有機層14が、上記式(1)~(6)'を用いて説明した材料からなる混合層を備えていることを特徴としている。この混合層は、陰極に接する状態で設けられていることが好ましく、例えば、電子注入層14dとして配置されていることとする。尚、電子注入層14dが積層構造である場合には、陰極に接する状態で混合層が設けられていることが好ましい。

30

【0044】

そして、この混合層以外の有機層14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、ヒドラゾン誘導体などの正孔輸送材料を用いることができる。さらに、発光層14cの発光スペクトルの制御を目的として、発光層14cの形成において微量分子の共蒸着を行っても良く、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ピラン系色素等の有機物質を微量含む有機薄膜を発光層14cとしても良い。

【0045】

40

次に、陰極15は、単層構造でも良いが、もちろん積層構造で用いても良い。例えば、有機層14側から順に第1層15a、第2層15b、および第3層15cを積層させた3層構造に付いて以下に述べる。

【0046】

第1層15a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Li₂Oや、セシウム(Cs)の酸化物であるCs₂O、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15aはこのような材料に限定されることはなく、例えば、カルシウム(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

50

仕事関数の小さい金属、さらにはこれらの金属の酸化物等を、単体でまたはこれらの金属および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。

【0047】

また、第2層15bは、例えば、ランタノイド元素を含有する材料層を用いても良い。この第2層15bに含有されるランタノイド元素としては、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、カドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)およびルテチウム(Lu)等のうちから少なくとも1つが選択される。これらのランタノイド元素は、安定した原材料の形態が存在するため、容易に用いることができる。

10

【0048】

これらのランタノイド元素は、例えば酸化物として用いられている。このような酸化物としては、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 のうちの少なくとも1種類が選択される。尚、第2層15bは、例えば上記酸化物を原材料として用いた蒸着法、スパッタ法、さらにはプラズマCVD(chemical vapor deposition)などによって形成され、第2層15b内のランタノイド元素は、このような組成の酸化物として含有されていることに限定されず、他の組成の酸化物や、さらには酸化物と金属(ランタノイド金属)とが混在していても良い。

20

【0049】

そして、第3層15cは、例えばMgAgのような光透過性の良好な材料を用いて構成されている。この構成は一例であり、例えば上述した第1層15aと第3層15cとの材料をこの順で積層した2層構造でも良いし、第3層15cとして例示したMgAgの単層構造であっても良い。

【0050】

尚、以上の第1層15aおよび第3層15cも、第2層15bと同様に、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15は、ここでの図示を省略した上述の絶縁膜と有機層14とによって、陽極13と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られる。もちろん、この電極を分割して形成しても良い。

30

【0051】

上記で説明した表示素子では、陰極15の第2層15bがランタノイド元素を含有するランタノイド層となっている。このようなランタノイド元素を含有する陰極15を備えた表示装置は、初期劣化による輝度の低下を小さく抑えることが可能になる。したがって、表示素子の寿命特性、さらにはこの表示素子を用いて構成された表示装置の寿命特性の向上を図ることが可能になる。

【0052】

また、上述したようにランタノイド元素をその酸化物として用いた場合、上記した各ランタノイド元素の酸化物は光透過率が大きいので、陰極15の光透過性を確保することができる。したがって、陰極15側からの光の取り出し効率を良好に維持することが可能になる。

40

【0053】

さらに、ランタノイド元素の酸化物を原料とした成膜は、基板温度を制御することなく常温での真空蒸着やスパッタ成膜が可能であるため、有機層14に影響を与えることなく有機層14の上部に形成することができる。

【0054】

以上のことから、図1を用いて説明した構成の表示素子11は、TFTが形成された基板を用いた上面発光型の表示装置、すなわちTAC構造の表示装置用の表示素子として極め

50

て有効に用いることができる。

【0055】

そして特に、上述した構成の表示素子11は、有機層14を構成する電子注入層14dに、上述した構成のアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を含有する混合層を用いているため、駆動電圧を低く保つことができると共に、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を混合膜として用いることで安定した状態を保つことが可能になり、表示素子11の劣化を抑えることも可能になる。

【0056】

しかも、この混合層を、電子注入層14dとして用いているため、混合層を構成する他の金属錯体として上述した電子輸送性材料が用いられるため、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を用いながらも膜質の安定な混合膜を構成することが可能になり、表示素子の安定性を飛躍的に向上させることが可能になる。

10

【0057】

そして、このような構成の表示素子においては、駆動電圧を低下することが可能で、かつ初期劣化に伴う輝度の低下を小さく抑えることができるため、成膜条件の厳しい Li_2O 等からなる注入電極を用いることのない構成においても、十分な特性を有する表示素子を作製することが可能となる。これにより、表示素子製造における各層の成膜プロセスのマージンが広がり、ロバストとなるため、量産化に対しては極めて有利な素子構造を構成することが可能になる。

【0058】

尚、以上説明した構成の表示素子11は、本発明のあくまでも一例であり、本発明の表示素子はこのような構成に限定されることはない。

20

【0059】

すなわち、以上の実施形態においては、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、同様の効果を得ることができる。

【0060】

また、以上の実施形態においては、基板12と反対側に設けた陰極15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、同様の効果を得ることが可能になる。この場合、図1を用いて説明した積層構造を、基板12側から逆に積み上げた構成にする。さらにこの場合、上部電極となる陽極を透明材料で構成することで、基板12と反対側から発光を取り出すことも可能になる。

30

【0061】

さらに、以上の実施形態においては、陰極15と接する電子注入層14dとして、上述した混合層を単層で用いた場合について説明を行ったが、この混合層を多層膜の積層構造として用いても良い。また、混合層は、陰極15と接するように設けられることが特に有効ではあるが、必ずしも陰極15と接するように設けられなくても、上述と同様の効果を期待することができる。

【0062】

40

【実施例】

次に、本発明の具体的な実施例1~13、及びこれらの実施例に対する比較例1~3の表示素子の製造手順を説明し、その後これらの評価結果を説明する。

【0063】

<実施例1~10>

各実施例1~10における表示素子の製造手順を、図1に基づいて説明する。

【0064】

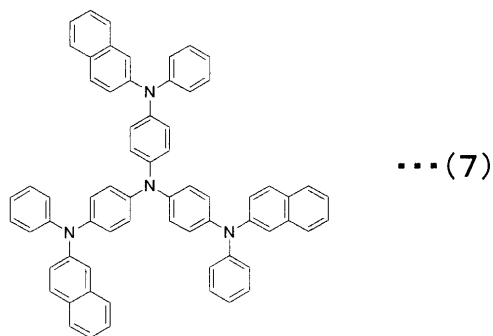
まず、30mm×30mmのガラス板からなる基板12上に、陽極13としてCr(膜厚約100nm)を形成し、さらに SiO_2 蒸着により2mm×2mmの発光領域以外を絶縁膜(図示省略)でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

50

【 0 0 6 5 】

次に、真空蒸着法により、正孔注入層 1 4 a として下記式 (7) に示す 2 - T N A T A : 4 , 4 ' , 4 " - t r i s (2 - n a p h t h y l p h e n y l a m i n o) t r i p h e n y l a m i n e を 3 0 n m (蒸着速度 0 . 2 ~ 0 . 4 n m / s e c) 形成した。

【 化 9 】

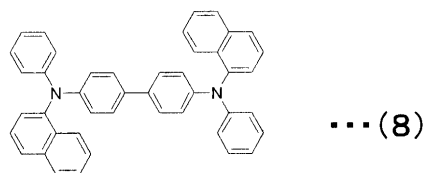


10

【 0 0 6 6 】

次いで、正孔輸送層 1 4 b として下記式 (8) に示す α - N P D : N , N ' - B i s (1 - n a p h t y l) - N , N ' - d i p h e n y l - 1 , 1 ' - b i p h e n y l - 4 , 4 ' - d i a m i n e を 3 0 n m (蒸着速度 0 . 2 ~ 0 . 4 n m / s e c) 形成した。

【 化 1 0 】



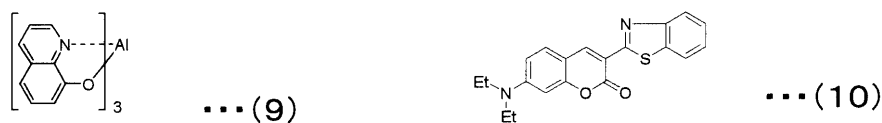
20

【 0 0 6 7 】

さらに、電子輸送性の発光層 1 4 c として、下記式 (9) に示す A l q 3 : 8 - h y d r o x y q u i n o l i n e a l u m i n u m を 5 0 n m 蒸着した。この際、A l q 3 に下記式 (1 0) に示すクマリン 6 を相対膜厚比で 1 v o l % ドーピングして電子輸送性の発光層 1 4 c とした。

30

【 化 1 1 】



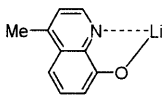
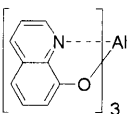
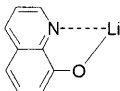
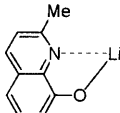
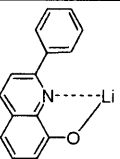
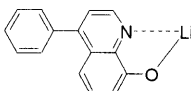
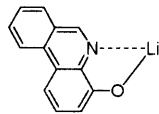
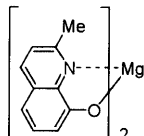
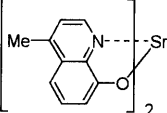
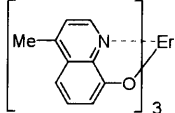
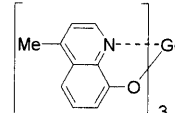
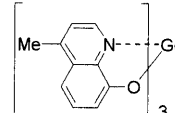
【 0 0 6 8 】

次に、2層構造の電子注入層 1 4 d を形成した。ここでは、発光層 1 4 c 上の第 1 電子注入層 1 4 d - 1 として、A l q 3 を 1 0 n m の膜厚で形成し、この上部に第 2 電子注入層 1 4 d - 2 として下記表 1 に示す材料 1 と材料 2 とを膜厚比 1 : 1 で混合した混合層を 5 n m の膜厚で形成した。尚、材料 1 が上述したアルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体に相当し、材料 2 が他の有機材料に相当する。

40

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

	第2電子注入層14d-2の材料		陰極の第1層15a
	材料1	材料2	
実施例1	 構造式1	 構造式9	Li ₂ O
実施例2	 構造式2		
実施例3	 構造式3		
実施例4	 構造式4		
実施例5	 構造式5		
実施例6	 構造式6		
実施例7	 構造式7		
実施例8	 構造式8		
実施例9	 構造式3	 構造式10	
実施例10	 構造式3	 構造式11	

10

20

30

40

【0070】

その後、陰極15の第1層15aとしてLi₂Oを真空蒸着法により約0.3nm(蒸着速度~0.01nm/sec.)形成した。次に、陰極15の第2層15bとして、MgAgを真空蒸着法により10nm形成し、2層構造の陰極15を形成した。

【0071】

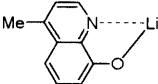
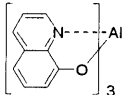
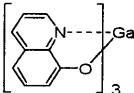
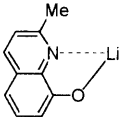
<実施例11~13>

50

各実施例 11 ~ 13 における表示素子の作製は、上述した実施例 1 ~ 10 の表示素子の製造手順において、2 層構造の電子注入層 14 d における第 2 電子注入層 14 d - 2 として下記表 2 に示す材料 1 と材料 2 とを用い、陰極 15 として膜厚 10 nm の MgAg からなる第 1 層 15 a の 1 層構造としたこと意外は、実施例 1 ~ 10 と同様の手順で行った。

【0072】

【表 2】

	第2電子注入層14d-2の材料		陰極の第1層15a
	材料1	材料2	
実施例11		 構造式9	MgAg
実施例12		 構造式12	
実施例13	 構造式3		

10

20

【0073】

< 比較例 1 >

比較例 1 における表示素子の作製は、上述した実施例 1 ~ 10 の表示素子の製造手順において、2 層構造の電子注入層 14 d における第 2 電子注入層 14 d - 2 として下記表 3 に示す構造式 2 の材料（アルカリ金属錯体）を単独で用い、陰極 15 として膜厚 10 nm の MgAg からなる第 1 層 15 a の 1 層構造としたこと意外は、実施例 1 ~ 10 と同様の手順で行った。

30

【0074】

< 比較例 2 >

比較例 2 における表示素子の作製は、上述した実施例 1 ~ 10 の表示素子の製造手順において、電子注入層 14 d を膜厚 5 nm の Alq3 からなる第 1 電子注入層 14 d - 1 の単層構造としたこと意外は、実施例 1 ~ 10 と同様の手順で行った。

【0075】

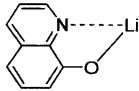
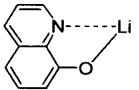
< 比較例 3 >

比較例 3 における表示素子の作製は、上述した実施例 1 ~ 10 の表示素子の製造手順において、2 層構造の電子注入層 14 d における第 2 電子注入層 14 d - 2 として下記表 3 に示す構造式 2 の材料（アルカリ金属錯体）を単独で用いたこと意外は、実施例 1 ~ 10 と同様の手順で行った。

40

【0076】

【表 3】

	第2電子注入層14d-2の材料	陰極の第1層15a
比較例1	 構造式2	MgAg
比較例2	_____	Li ₂ O
比較例3	 構造式2	Li ₂ O

10

【0077】

< 評価結果 >

図2には、実施例1、11および比較例1～3で作製した表示素子の輝度の経時変化（0～200時間）を、それぞれの表示素子における初期の輝度を1とした相対輝度として示した。初期輝度は 360 cd/m^2 とし、輝度の測定は、定電流測定で寿命を測定した。全ての測定は、酸素濃度、水分濃度が1ppm以下にコントロールされたグローブボックス中で行った。

20

【0078】

また、この図2には、実施例1、11および比較例1～3で作製した表示素子の駆動電圧（Voltage）の経時変化（0～200時間）も合わせて示した。ここでは、所定の輝度が得られるように各表示素子を駆動させる場合に必要とした電圧を駆動電圧として示した。

【0079】

尚、本評価においては、実施例1～10はほぼ同様の結果であったため、これらの代表として実施例1の結果を図2に示した。同様に、実施例11～実施例13もほぼ同様の結果であったため、これらの代表として実施例11の結果を図2に示した。

30

【0080】

図2における輝度の経時変化から明らかなように、膜質の不安定なアルカリ金属錯体を単独で用いた層を電子注入層に形成し、さらに陰極15の第1層15aにMgAgを用いた比較例1の表示装置においては、輝度の劣化速度が速かった。

【0081】

これに対して、アルカリ金属錯体（材料1）を、他の有機材料（材料2）と混合した混合層として第2電子注入層14d-2に用いた実施例1、11の表示素子は、陰極15の第1層15aの材料によらず、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を用いていない比較例2の表示素子や、陰極15の第1層15aにLi₂Oを用いた比較例3の表示素子と同程度にまで輝度の劣化が抑えられることが確認された。

40

【0082】

ここで、図3には、陰極の構成による相対輝度の経時変化を示すグラフを示した。このグラフに示すように、陰極15の第1層15aとしてLi₂Oを設けていない構成の表示素子（MgAg/Al、Al）は、陰極15の第1層15aにLi₂Oを注入電極として設けた積層構造の表示素子（Li₂O/Al、Li₂O/MgAg/Al）と比較して輝度の劣化が速いとされていた。

【0083】

しかし、先の、図2に示す実施例11の表示素子における輝度の経時変化から、上述した混合層を第2電子注入層14d-2に用いることで、Li₂Oのような無機層からなる注

50

入電極を陰極 15 の第 1 層 15 a に用いなくとも、輝度の劣化が抑えられることが確認されたのである。

【0084】

このため、膜厚の変動が、表示素子の電気特性（駆動電圧）、或いは寿命特性に対し非常に大きな影響を及ぼす Li_2O のような無機層からなる注入電極を陰極 15 の第 1 層 15 a に用いる必要がなくなるため、プロセスマージの広い表示素子の形成が可能になる。

【0085】

しかも、図 2 の駆動電圧の経時変化に見られるように、アルカリ金属錯体の混合層を第 2 電子注入層 14 d - 2 として用い、かつ Li_2O のような無機層からなる注入電極を陰極 15 の第 1 層 15 a に用いていない実施例 11 の表示素子では、駆動電圧の低電圧化が図

10

【0086】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の表示素子によれば、アルカリ金属錯体またはアルカリ土類金属錯体を他の有機物と混合した混合層を有機層に設けた構成とすることで、膜厚が素子特性に大きな影響を及ぼす Li_2O 等に代表されるような電子注入電極を用いることなく、輝度の劣化を抑えた表示素子を構成することが可能になる。これにより、長期信頼性に優れると共に、プロセスマージが広く量産化に適した発光素子を得ることができる。また、上述した混合層を設けたことで、上記電子注入電極を用いずに、 MgAg や Al のような仕事関数の低い材料を陰極に用いても輝度の劣化が抑えられるようになるため、長期信頼性と共に駆動電圧の低減も図ることが可能になる。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【図 2】実施例および比較例における表示素子の相対輝度および駆動電圧の経時変化を示すグラフである。

【図 3】陰極の構成による相対輝度の経時変化を示すグラフである。

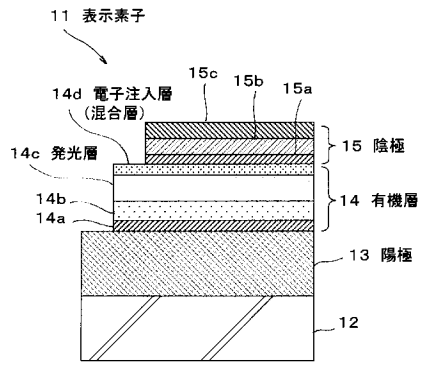
【図 4】従来の表示素子の一構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

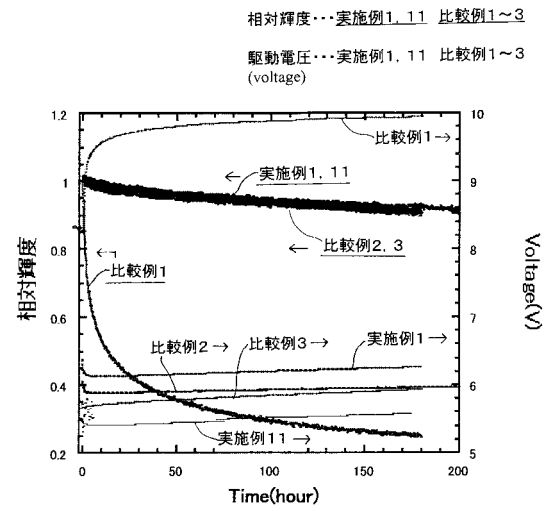
11 ... 表示素子、13 ... 陽極、14 ... 有機層、14 c ... 発光層、14 d ... 電子注入層（混合層）、15 ... 陰極

30

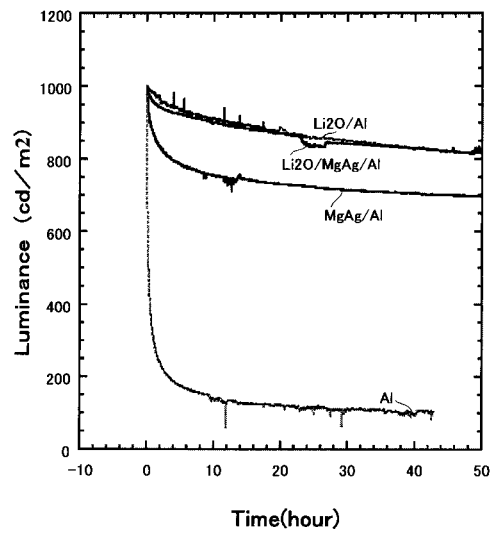
【図 1】



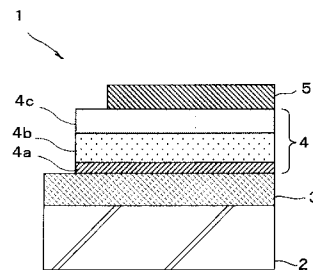
【図 2】



【図 3】



【図 4】



专利名称(译)	显示元素		
公开(公告)号	JP2004022325A	公开(公告)日	2004-01-22
申请号	JP2002175292	申请日	2002-06-17
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	鬼島靖典 高田一範		
发明人	鬼島 靖典 高田 一範		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD75 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84		
代理人(译)	船桥 国则		
其他公开文献	JP2004022325A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种显示元件，其能够减少显示元件的工艺变化，获得最初期望的特性，并且能够长时间稳定发光。在具有有机层（14）的显示元件（11）中，有机层（14）至少包括夹在阴极（15）和阳极（13）之间的有机发光层（14c），有机层（14）使用氮和氧作为配位原子和氮。并且，通过将含有作为构成成分的羟基取代的稠合杂环化合物的碱金属络合物或碱土金属络合物与其他有机材料混合而形成的混合层。该混合层被配置为与阴极接触的电子注入层14d。此外，构成该混合层的另一种有机材料是电子传输材料，并且优选是包含氮和氧作为配位原子并且氮作为构成元素的羟基取代的稠合杂环化合物的金属络合物。包括 [选型图]图1

