

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294188

(P2005-294188A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/14

// C09K 11/06

F I

H05B 33/22

D

H05B 33/14

A

C09K 11/06 690

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-110869 (P2004-110869)

(22) 出願日 平成16年4月5日(2004.4.5)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 代理人 100086298

弁理士 船橋 國則

(72) 発明者 鬼島 靖典

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ

ニー株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB11 DB03

(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】

【課題】従来の素子構造から大きな素子構造の変更をすることなく、また発光色によらずに、表示素子の初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることが可能で、これにより長時間の安定した発光を与えること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、陽極13側から順に正孔輸送層および発光層14dが積層された有機層14を挟持してなる表示素子11において、正孔輸送層は、正孔注入層14a、正孔輸送性中間層14b、および正孔輸送層14cを陽極13側から順に配置した積層構造からなる。この正孔輸送性中間層14bは、下記一般式(1)に示す材料で構成されている。ただし、一般式(1)中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基、またはターフェニル基を示し、これらの各基における1つまたは複数の水素は、炭素原子数6以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。

【化1】

【特許請求の範囲】

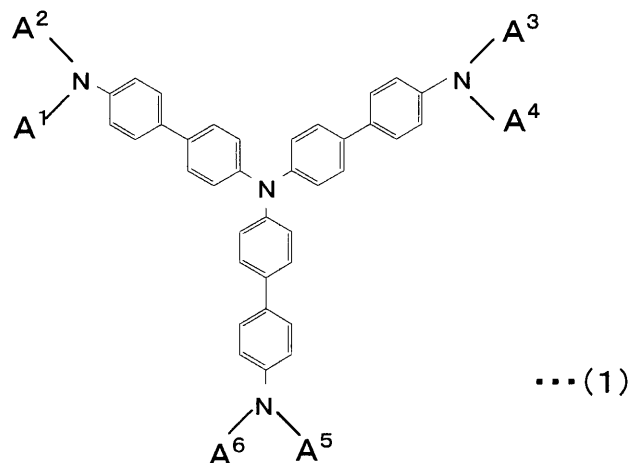
【請求項 1】

陰極と陽極との間に、当該陽極側から順に正孔輸送層および発光層が積層された有機層を挟持してなる表示素子において、

前記正孔輸送層は、少なくとも 3 層の積層構造からなり、その中間に配置された層が下記一般式（1）に示す材料で構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【化 1】



10

20

ただし、一般式（1）中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、またはターフェニリル基を示し、これらの各基における 1 つまたは複数の水素は、炭素原子数 6 以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。

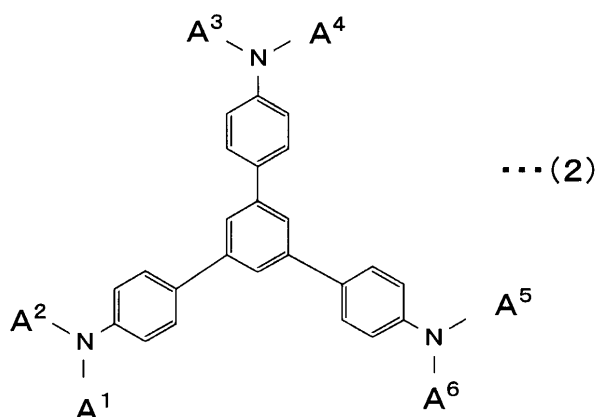
【請求項 2】

陰極と陽極との間に、当該陽極側から順に正孔輸送層および発光層が積層された有機層を挟持してなる表示素子において、

前記正孔輸送層は、少なくとも 3 層の積層構造からなり、その中間に配置された層が下記一般式（2）に示す材料で構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【化 2】



40

ただし、一般式（2）中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、またはターフェニリル基を示し、これらの各基における 1 つまたは複数の水素は、炭素原子数 6 以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。

50

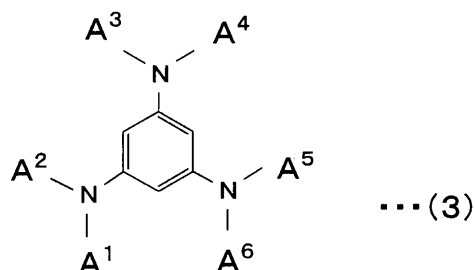
【請求項 3】

陰極と陽極との間に、当該陽極側から順に正孔輸送層および発光層が積層された有機層を挟持してなる表示素子において、

前記正孔輸送層は、少なくとも 3 層の積層構造からなり、その中間に配置された層が下記一般式 (3) に示す材料で構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【化 3】



ただし、一般式 (3) 中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、またはターフェニル基を示し、これらの各基における 1 つまたは複数の水素は、炭素原子数 6 以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。

20

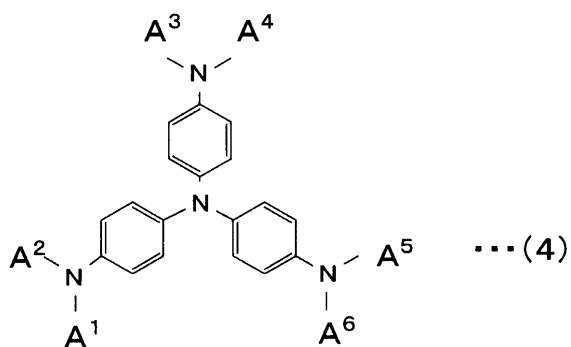
【請求項 4】

陰極と陽極との間に、当該陽極側から順に正孔輸送層および発光層が積層された有機層を挟持してなる表示素子において、

前記正孔輸送層は、少なくとも 3 層の積層構造からなり、その中間に配置された層が下記一般式 (4) に示す材料で構成されている

ことを特徴とする表示素子。

【化 4】



ただし、一般式 (4) 中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、またはターフェニル基を示し、これらの各基における 1 つまたは複数の水素は、炭素原子数 6 以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

50

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ので、ダイナミックレンジが広くとれない。これは、液晶ディスプレイが動画表示には向かない理由の一つになっている。

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る。

30

【0008】

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

【0009】

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

40

【0010】

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

50

）掲載の研究報告に記載されているように、電子輸送材料中に発光材料を含ませた素子構造などが開発されてきた。

【0011】

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

【0012】

図3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3側から、例えば正孔注入層4a、正孔輸送層4bおよび電子輸送性の発光層4cを順次積層させた構成となっている。このように構成された表示素子1では、陰極5から注入された電子と陽極3から注入された正孔とが発光層4cにて再結合する際に生じる光が基板2側から取り出される。

10

【0013】

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

20

【0014】

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

【0015】

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

30

【0016】

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

40

【0017】

【特許文献1】特開平10－79297、

【特許文献2】特開平11－204258、

【特許文献3】特開平11－204264、

【特許文献4】特開平11－204259

【0018】

また、青色以外の発光色においてもエネルギー移動によって発光層からエネルギーが拡散し効率が低下する素子の場合も、正孔ブロッキング層と呼ばれる層を発光層と電子輸送層

50

の間に設けることによって高効率の発光が得られることが知られている（下記特許文献 5－6 参照）。

【0019】

【特許文献 5】特開 2001-237079、

【特許文献 6】特開 2001-237080

【0020】

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

【0021】

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

【0022】

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

されている（下記非特許文献 1，2 参照）。

【0023】

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

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

しかしながら、広バンドギャップの青色の表示素子に対して、上述した非特許文献 1，2 と同様の構成を適用した場合、正孔が電子輸送層まで到達し電子輸送層として積層している Alq₃ 等が発光し、緑色の発光になってしまうという問題がある。

【0025】

そこで本発明は、従来の素子構造から大きな素子構造の変更をすることなく、また発光色によらずに、表示素子の初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることが可能で、これにより長時間の安定した発光を与えることが可能な表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0026】

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、当該陽極側から順に正孔輸送層および発光層が積層された有機層を挟持してなる表示素子において、正孔輸送層が少なくとも 3 層の積層構造からなる。そして、第 1 の発明は、このような正孔輸送層を構成する複数層のうちの中間に配置された層が、下記一般式（1）に示す材料で構成されていることを特徴としている。

【0027】

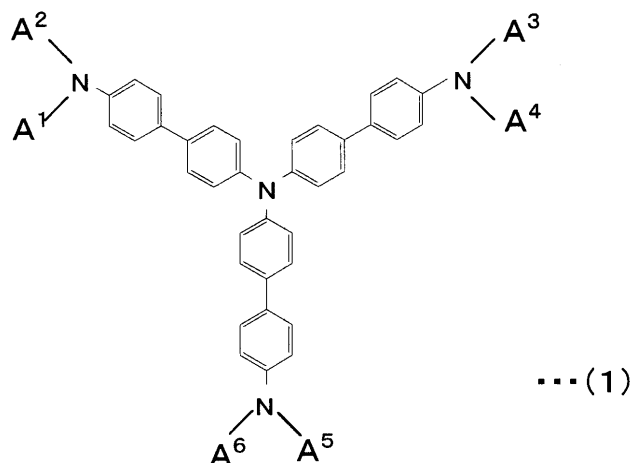
10

20

30

40

【化 5】



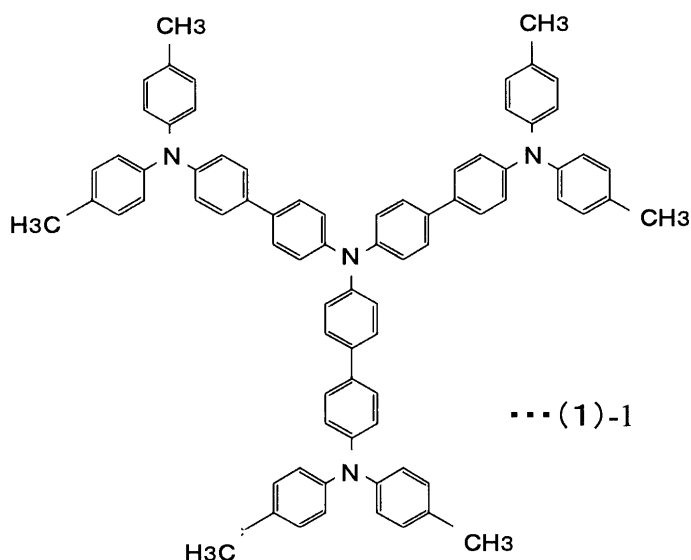
ただし、一般式 (1) 中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、またはターフェニリル基を示している。そして、これらの各基における 1 つまたは複数の水素は、炭素原子数 6 以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。特に、 $A^1 \sim A^6$ が、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基であって、これらの基の水素がアルキル基またはアルコキシ基で置換されている場合、p (パラ) 位に置換されていることが好ましい。

20

【0028】

このような材料の具体的な構造としては、下記構造式 (1) -1 に示す材料が例示される。

【化 6】

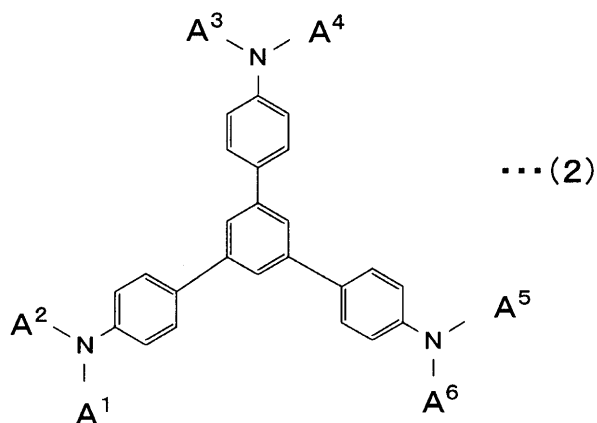


【0029】

また、第 2 の発明は、このような正孔輸送層を構成する複数層のうちの中間に配置された層が、下記一般式 (2) に示す材料で構成されていることを特徴としている。

【0030】

【化 7】



10

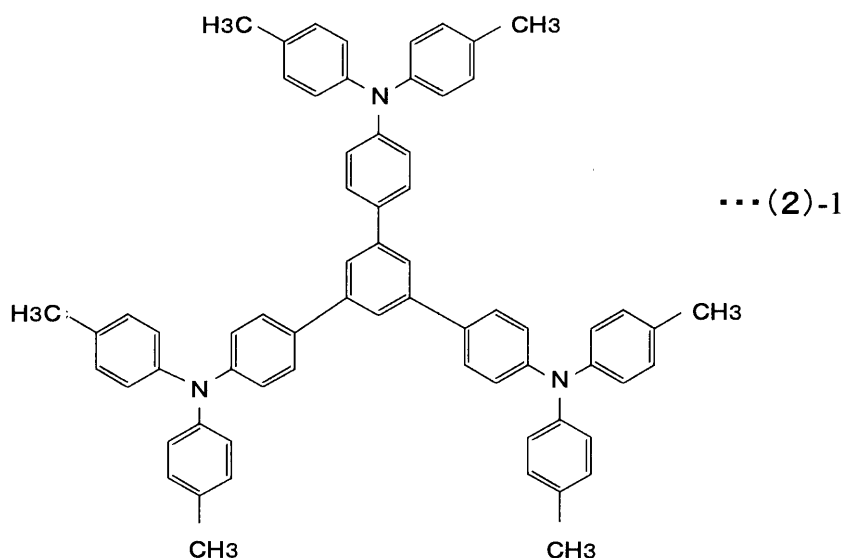
ただし、一般式 (2) 中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、またはターフェニリル基を示している。そして、これらの各基における 1 つまたは複数の水素は、炭素原子数 6 以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。特に、 $A^1 \sim A^6$ が、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基であって、これらの基の水素がアルキル基またはアルコキシ基で置換されている場合、p (パラ) 位に置換されていることが好ましい。

20

【0031】

このような材料の具体的な構造としては、下記構造式 (2) -1 に示す材料が例示される。

【化 8】



30

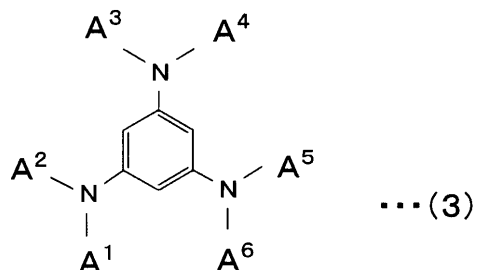
40

【0032】

そして、第 3 の発明は、このような正孔輸送層を構成する複数層のうちの中間に配置された層が、下記一般式 (3) に示す材料で構成されていることを特徴としている。

【0033】

【化 9】



10

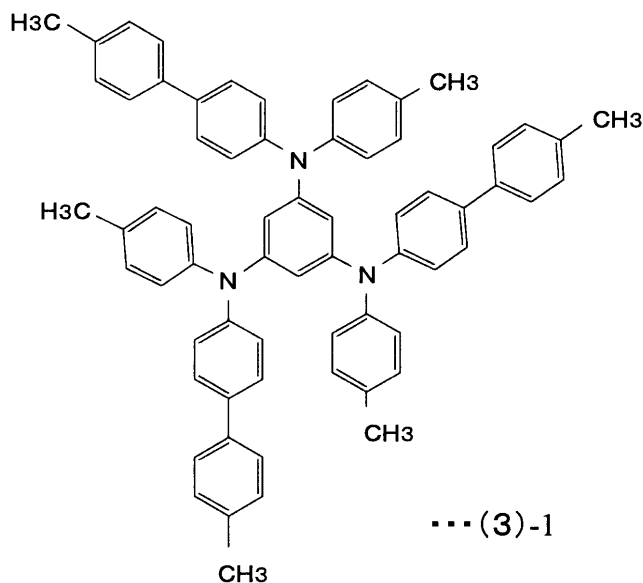
ただし、一般式 (3) 中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基、またはターフェニル基を示している。そして、これらの各基における 1 つまたは複数の水素は、炭素原子数 6 以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。特に、 $A^1 \sim A^6$ が、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基であって、これらの基の水素がアルキル基またはアルコキシ基で置換されている場合、p (パラ) 位に置換されていることが好ましい。

【0034】

このような材料の具体的な構造としては、下記構造式 (3) -1 に示す材料が例示される。

20

【化 10】



30

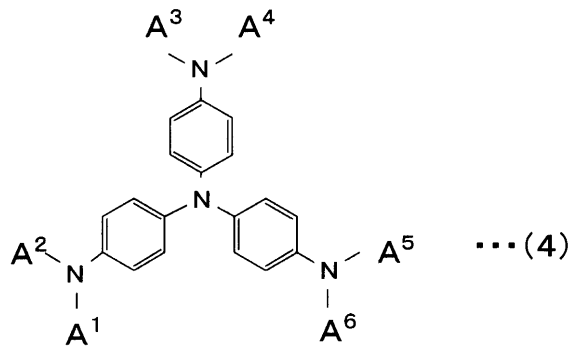
【0035】

また、第 4 の発明は、このような正孔輸送層を構成する複数層のうちの中間に配置された層が、下記一般式 (4) に示す材料で構成されていることを特徴としている。

40

【0036】

【化 1 1】



10

ただし、一般式（４）中において、 $A^1 \sim A^6$ はそれぞれ独立に、水素、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、またはターフェニリル基を示している。そして、これらの各基における１つまたは複数の水素は、炭素原子数６以下のアルキル基またはアルコキシ基でそれぞれ置換されていても良い。特に、 $A^1 \sim A^6$ が、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基であって、これらの基の水素がアルキル基またはアルコキシ基で置換されている場合、 p （パラ）位に置換されていることが好ましい。

20

【００３７】

このような構成の表示素子では、正孔移動度が高いが、正孔輸送層として発光層に隣接して設けた場合に素子の寿命を低下させる上記一般式（１）～（４）に示す材料を、正孔輸送層を構成する複数層のうちの中間に配置した構成となっている。これにより、正孔移動度が高い一般式（１）～（４）に示す材料を、発光層に隣接させることなく正孔輸送層を構成する材料として用いた表示素子が構成される。

【発明の効果】

【００３８】

したがって、正孔移動度の高い一般式（１）～（４）の材料を用いた正孔輸送層を実現し、表示素子における駆動電圧の低下を図ることができるため、これによって発光色によらずに、表示素子の初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることが可能で、表示素子の寿命特性の向上を図ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【００３９】

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、発光ユニットを積層してなるスタック型の表示素子１１であり、基板１２上に設けられた陽極１３、この陽極１３上に重ねて設けられた有機層１４、この有機層１４上に設けられた陰極１５を備えている。

【００４０】

以下の説明においては、陽極１３から注入された正孔と電荷発生層１５において発生した電子が発光層１４内で結合する際に生じた発光光を、基板１２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。

40

【００４１】

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

【００４２】

そして、この基板１２上に下部電極として設けられる陽極１３は、効率良く正孔を注入

50

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 (SnO_2) とアンチモン (Sb) との合金、酸化亜鉛 (ZnO) とアルミニウム (Al) との合金、さらにはこれらの金属や合金の酸化物等を、単独または混在させた状態で用いることができる。

【0043】

表示素子 11 が上面発光方式の場合は、陽極 13 を高反射率材料で構成することで、干渉効果及び高反射率効果で外部への光取り出し効率を改善することが可能であり、このような電極材料には、例えば Al、Ag 等を主成分とする電極を用いることが好ましい。これらの高反射率材料層上に、例えば ITO のような仕事関数が大きい透明電極材料層を設けることで電荷注入効率を高めることも可能である。

10

【0044】

尚、この表示素子 11 を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、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。

【0045】

また、有機層 14 は、陽極 13 側から順に、正孔注入層 14a、正孔輸送性中間層 14b、正孔輸送層 14c、発光層 14d 及び電子輸送層 14e を積層してなる。このような有機層 14 においては、正孔注入層 14a、正孔輸送性中間層 14b および正孔輸送層 14c とで、実質的に 3 層の積層構造の正孔輸送層が構成されている。

20

【0046】

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た有機層からなる。尚、これらの各層 14a~14e が他の要件を備えることは、これを妨げず、例えば発光層 14d が電子輸送層 14e を兼ねた電子輸送性発光層であることも可能であり、発光層 14d は、正孔輸送性の発光層 14d であっても良く、また、各層が積層構造になることも可能である。例えば発光層 14d が、さらに青色発光部と緑色発光部と赤色発光部から形成される白色発光素子であっても良い。

【0047】

これらの各層のうち、正孔輸送性中間層 14b および正孔輸送層 14c を除く、正孔注入層 14a、発光層 14d、および電子輸送層 14e を構成する材料に限定条件はない。

30

【0048】

例えば、発光層 14d は、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ピラン系色素、トリフェニルアミン誘導体等の有機物質を微量含む有機薄膜であっても良く、この場合には発光層 14d を構成する材料に対して微量分子の共蒸着を行うことで形成される。また特に、ホール輸送の特徴を持つ三級アミンを分子構造中に有する発光中心は、分子間相互作用が小さく、濃度消光しにくい特徴を有するものであれば、高濃度のドーピングが可能になり、最適なドーパントの 1 つとして機能する。

【0049】

次に、本発明の特徴である 3 層構造の正孔輸送層のうちの、正孔輸送性中間層 14b および正孔輸送層 14c について述べる。

40

【0050】

正孔輸送性中間層 14b、すなわち正孔輸送層を構成する積層構造のうちの陽極 13 側に配置された層としては、(1) アリールアミン骨格を有する材料で構成されているか、(2) 発光層 14d 側に配置された正孔輸送層 14c を構成する材料よりも、正孔移動度 (μh) の高い材料で構成されているか、さらには (3) 発光層 14d を構成するホスト材料よりも最高占有分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) が低い (深い) 材料で構成されていることとする。

【0051】

ここで、正孔輸送性中間層 14b の目的は、陽極 13 から注入され正孔輸送層 14c と発光層 14d の界面の正孔輸送層 14c 側に局在して蓄積される正孔を、正孔輸送性中間

50

層 1 4 b と正孔輸送層 1 4 c 界面の正孔輸送性中間層 1 4 b の界面に蓄積させることにより、必要十分な正孔を効率良く発光層 1 4 c に注入することで、注入因子（発光層 1 4 d に対する電子と正孔との注入バランス） γ を 1 に近づけることにより、長寿命化を達成することである。

【0052】

従って、エネルギーレベルで考えると、正孔輸送性中間層 1 4 b の最高占有分子軌道（Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO）は、発光層 1 4 d のホスト材料（主材料）の HOMO よりも低い（深い）ことが好ましい。また、正孔輸送層 1 4 c の HOMO が、正孔輸送性中間層 1 4 b よりも浅い（絶対値として小さい）方がより好ましい。ただし、正孔輸送層 1 4 c と正孔輸送性中間層 1 4 b とが同じレベルの HOMO を持つ材料であつても、正孔移動度（ μh ）や置換基による材料の持つ性質の違い、膜性の違い等により、注入に対する障壁が存在するため、正孔輸送層 1 4 c の HOMO のレベルが正孔輸送性中間層 1 4 b よりも浅い（絶対値として小さい）ことは、必須ではない。

10

【0053】

正孔輸送性中間層 1 4 b の材料は、基本的には正孔を輸送する材料であれば効果はあると考えられ、正孔注入層 1 4 a や正孔輸送層 1 4 c に用いられる材料を初めとし、特に一般的に正孔輸送性を有するアリアルアミン骨格を有する材料を用いることが好ましい。

【0054】

また、正孔輸送性中間層 1 4 b を構成する材料としては、正孔移動度（ μh ）の大きい材料を用いることが好ましく、このような材料としてもアリアルアミン系骨格を持つ材料を例示することができる。特に 2 量体材料に付いてはホール移動度の大きい材料が多く、 α -NPD (α -naphthyl phenil diamine) などはホール移動度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ [cm}^2/\text{V} \cdot \text{s]}$ オーダーであり、正孔輸送性中間層 1 4 b として良好に作用する。

20

【0055】

そして、以上のような性質を備えた正孔輸送性中間層 1 4 b の構成材料として、上記一般式 (1) ~ (4) に示す材料、具体的には上記構造式 (1) -1 ~ (3) -1 に示す材料を例示できる。

【0056】

また、発光層 1 4 d に隣接して設けられた正孔輸送層 1 4 c は、上述した正孔輸送性中間層 1 4 b を構成する材料以外の材料を用いて構成される。このような正孔輸送層 1 4 c としては、例え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が、本発明において、長寿命化に特に効果的であったのは、トリフェニルアミン誘導体の場合であり、その効果は顕著であった。

30

【0057】

尚、有機層 1 4 は、このような層構造に限定されることはなく、少なくとも正孔輸送層が上述した正孔輸送性中間層 1 4 b を有する積層構造であれば、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 1 4 d は、正孔輸送性の発光層 1 4 d であっても良く、また発光層 1 4 d 上にさらに電子輸送層を設けた構成であっても良い。また、以上の各有機層、例えば正孔注入層 1 4 a、正孔輸送層 1 4 c は、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い。また、正孔輸送性中間層 1 4 b と正孔注入層 1 4 a との界面に、これらを構成する材料の混合層を設けることで、正孔輸送層を 4 層構造としても良い。さらに、正孔輸送性中間層 1 4 b と正孔輸送層 1 4 c との界面に、これらを構成する材料の混合層を設けることで、正孔輸送層を 4 層構造としても良い。

40

【0058】

次に、陰極 1 5 は、陽極 1 3 側から順に第 1 層 1 5 a、第 2 層 1 5 b、場合によっては第 3 層 1 5 c を積層させた 3 層構造で構成されている。

【0059】

第 1 層 1 5 a は、仕事関数が小さく、かつ光透過性の良好な材料を用いて構成される。このような材料として、例えばリチウム (Li) の酸化物である Li_2O や、セシウム (

50

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

【0060】

また、第2層15bは、MgAg等のアルカリ土類金属で構成される電極或いはAl等の電極で構成される。上面発光素子の様に半透過性電極で陰極15を構成する場合には、薄膜のMgAg電極やCa電極を用いることで光を取り出すことが可能である。光透過性を有しかつ導電性が良好な材料で構成することで、この表示素子11が、特に陽極13と陰極15との間で発光光を共振させて取り出すキャビティ構造で構成される上面発光素子の場合には、例えばMg-Agのような半透過性反射材料を用いて第2層15bを構成する。これにより、この第2層15bの界面と、光反射性を有する陽極13の界面で発光を反射させてキャビティ効果を得る。

【0061】

さらに第3層15cは、電極の劣化抑制のために透明なランタノイド系酸化物を設けることで、発光を取り出すこともできる封止電極として形成することも可能である。

【0062】

尚、以上の第1層15a、第2層15b、および第3層15cは、真空蒸着法、スパッタリング法、さらにはプラズマCVD法などの手法によって形成される。また、この表示素子を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合、陰極15は、ここでの図示を省略した陽極13の周縁を覆う絶縁膜および有機層14によって、陽極13に対して絶縁された状態で基板12上にベタ膜状で形成され、各画素に共通電極として用いても良い。

【0063】

また、ここに示した陰極15の電極構造は3層構造である。しかしながら、陰極15は、陰極15を構成する各層の機能分離を行った際に必要な積層構造であれば、第2層15bのみで構成したり、第1層15aと第2層15bとの間にさらにITOなどの透明電極を形成したりすることも可能であり、作製されるデバイスの構造に最適な組み合わせ、積層構造を取れば良いことは言うまでもない。

【0064】

以上説明したように本実施形態の表示素子11では、発光層14dと陽極14aとの間に配置される正孔輸送層を、正孔輸送層14cとその陽極14a側の正孔輸送性中間層14bとの積層構成としている。これにより、正孔輸送層14cと発光層14dとの界面よりも陽極13側に、正孔輸送層14cと正孔輸送性中間層14bとの界面が付け加えられたことになる。このため、この付け加えられた界面に、通常は電子よりも移動度の高い正孔がトラップされ、正孔輸送層14cと発光層14dとの界面に達する正孔量が制限される。したがって、余剰の正孔が発光層14d界面に蓄積されることによる発光層14dの劣化が防止される。しかも、本実施形態の表示素子11では、正孔移動度が高いが、正孔輸送層として発光層に隣接して設けた場合に素子の寿命を低下させる上記一般式(1)~(4)に示す材料を、正孔輸送層を構成する複数層のうちの中間に配置した構成となっている。これにより、正孔移動度が高い一般式(1)~(4)に示す材料を、発光層に隣接させることなく正孔輸送層を構成する材料として用いた表示素子が構成される。

【0065】

したがって、正孔移動度の高い一般式(1)~(4)の材料を用いた正孔輸送層を実現し、表示素子における駆動電圧の低下を図ることができるため、これによって発光色によらずに、表示素子の初期劣化およびその後の定常的な劣化の速度を小さく抑えることが可能で、表示素子の寿命特性の向上を図ることができる。

10

20

30

40

50

【0066】

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

【0067】

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る。この場合、図1を用いて説明した積層構造において、透明材料からなる基板12上の陽極13を、例えばITOのような仕事関数が高い透明電極材料を用いて構成する。これにより、基板12側および基板12と反対側の両方から発光光が取り出される。また、このような構成において、陰極15を反射材料で構成することにより、基板12側からのみ発光光が取り出される。この場合、陰極15の最上層にAuGeやAu、Pt等の封止電極を付けても良い。

10

【0068】

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

20

【0069】

また、以上の実施形態で説明した本発明の表示素子は、発光層を有する有機層のユニットを積層してなるスタック型の表示素子に適用することも可能である。ここで、スタック型とは、マルチフォトンエミッション素子(MPE素子)のことであり、例えば、特開平11-329748号公報では、複数の有機発光素子が中間導電層を介して電氣的に直列に接合されていることを特徴とする素子に付いて述べられている。

【0070】

また、特開2003-45676号公報及び特開2003-272860号公報には、マルチフォトンエミッション素子(MPE素子)を実現するための素子構成の開示と詳細な実施例が記載されている。これらによれば、有機層のユニットを2ユニット積層した場合には、理想的には lm/W は変ること無しに cd/A を2倍に、3層積層した場合には、理想的には lm/W は変ること無しに cd/A を3倍にすることが可能であると述べられている。

30

【0071】

従って、本発明をスタック型に用いた場合には、スタック型とすることで効率が向上することによる長寿命化と、本発明における長寿命化効果が相乗効果となり、極めて長寿命な素子を得ることが可能になる。

【実施例】

【0072】

次に、本発明の具体的な実施例1～6、およびこれらの実施例に対する比較例の表示素子の製造手順と、これらの評価結果を説明する。

40

【0073】

<実施例1～3>

各実施例1～3においては、上述した実施の形態において、図1を用いて説明した構成の表示素子11を形成した。ただし、各実施例においては、正孔輸送性中間層14bとして、それぞれの材料及び積層構造を用いた。以下に先ず、実施例1～3の表示素子11の製造手順を説明する。

【0074】

30mm×30mmのガラス板からなる基板12上に、陽極13としてAg合金（膜厚約100nm）を形成し、さらにSiO₂蒸着により2mm×2mmの発光領域以外を絶

50

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。

【0075】

次に、下記表1に示す積層構造で、正孔注入層14a、正孔輸送層性中間層14b、正孔輸送層14cを順次形成した。

【表1】

	正孔注入層14a		正孔輸送性中間層14b		正孔輸送層14c	
	材料	膜厚(Å)	材料	膜厚(Å)	材料	膜厚(Å)
実施例1	HI-406	10	式(3)-1	10	HT-320	10
実施例2	HI-406	10	式(2)-1	10	HT-320	10
実施例3	HI-406	10	式(1)-1	10	HT-320	10
実施例4	HI-406/HI406+式(3)-1(1:1)	5/5	式(3)-1	10	HT-320	10
実施例5	HI-406	10	式(3)-1	10	HT-320+式(3)-1(1:1)/HT-320	5/5
実施例6	HI-406/HI406+式(3)-1(1:1)	5/5	式(3)-1	10	HT-320+式(3)-1(1:1)/HT-320	5/5
比較例	HI-406	15	—	—	HT-320	15

10

20

30

40

50

【0076】

すなわち、正孔注入層14aとして、HI-406（出光興産株式会社製：商品名）を

真空蒸着法により 10 nm（蒸着速度 0.2～0.4 nm/sec）の膜厚で形成した。尚、HI-406 は、ホール注入性の材料である。

【0077】

次いで、正孔輸送性中間層 14b として、実施例 1 では上記式（3）-1 に示す材料を用い、実施例 2 では上記式（2）-1 に示す材料を用い、実施例 3 では上記式（1）-1 に示す材料を用い、それぞれ真空蒸着法により 10 nm（蒸着速度 0.1 nm/sec）の膜厚で形成した。

【0078】

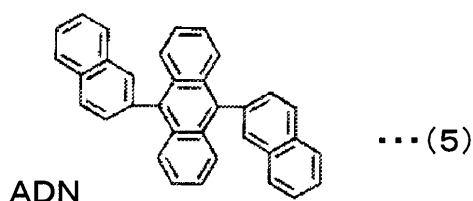
そして最後に、正孔輸送層 14c として、HT-320（出光興産株式会社製：商品名）を 10 nm（蒸着速度 0.2～0.4 nm/sec）の膜厚で形成した。尚、HT-320 は、ホール輸送性の材料である。

10

【0079】

さらに、発光層 14d として、下記式（5）に示す ADN をホストにし、ドーパントとして BD-052x（出光興産株式会社：商品名）を用い、ドーパント濃度が膜厚比で 5 % になるように、これらの材料を真空蒸着法により 32 nm の合計膜厚で成膜した。

【化 12】

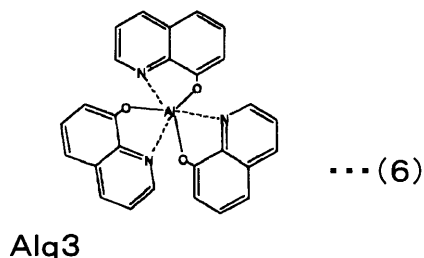


20

【0080】

最後に、電子輸送層 14e として、下記式（6）に示す Alq3 (8-hydroxy quinorine aluminum) を、真空蒸着法により 18 nm の膜厚で蒸着成膜した。

【化 13】



30

【0081】

以上のようにして正孔注入層 14a～電子輸送層 14e までの有機層 14 を形成した後、陰極 15 の第 1 層 15a として、LiF を真空蒸着法により約 0.3 nm（蒸着速度～0.01 nm/sec）の膜厚で形成し、次いで、第 2 層 15b として MgAg を真空蒸着法により 10 nm の膜厚で形成し、2 層構造の陰極 15 を設けた。

40

【0082】

<実施例 4>

実施例 4 においては、図 1 を用いて説明した表示素子の構成において、正孔注入層 14a の正孔輸送性中間層 14b 側の界面に、これらの構成材料を混合した界面層を設けた表示素子を作製した。この場合、実施例 1 の製造工程において、正孔注入層 14a として HI-406 を真空蒸着法により 5 nm の膜厚で形成した後、HI-406 と正孔輸送性中間層 14b を構成する上記式（3）-1 に示す材料とを、膜厚比で 1：1 の割合で混合された界面層を 5 nm の膜厚で形成したこと以外は、実施例 1 の製造工程と同様に行った（上記表 1 参照）。

50

【0083】

<実施例5>

実施例5においては、図1を用いて説明した表示素子の構成において、正孔輸送層14cの正孔輸送性中間層14b側の界面に、これらの構成材料を混合した界面層を設けた表示素子を作製した。この場合、実施例1の製造工程において、上記式(3)-1に示した材料からなる正孔輸送性中間層14bを形成した後、上記式(3)-1に示した材料と正孔輸送層14cを構成するHT320とを、膜厚比で1:1の割合で混合された界面層を5nmの膜厚で形成し、次にHT320からなる正孔輸送層14cを5nmの膜厚で形成したこと以外は、実施例1の製造工程と同様に行った(上記表1参照)。

【0084】

<実施例6>

実施例6においては、実施例4と実施例5とを合わせ、図1を用いて説明した表示素子の構成において、正孔注入層14aの正孔輸送性中間層14b側の界面にこれらの構成材料を混合した界面層を設け、さらに正孔輸送層14cの正孔輸送性中間層14b側の界面にこれらの構成材料を混合した界面層を設けた構成の表示素子を作製した(表1参照)。

【0085】

<比較例>

この比較例においては、図1を用いて説明した構成の表示素子において、正孔輸送中間層14bがない素子を作製した。この場合、上述した実施例1の作製手順において、正孔輸送性中間層14bの形成を行わず、正孔注入層14a上に直接正孔輸送層14cを形成する工程のみを変更した手順とした。尚、正孔注入層14aおよび正孔輸送層14cの膜厚はそれぞれ15nmとした。

【0086】

<評価結果>

図2には、実施例1及び比較例1の輝度の経時変化を、それぞれの表示素子における初期の輝度を1とした相対輝度として示した。駆動条件は70mA/cm²の定電流駆動で、Duty50とした。尚、実施例2~6は、実施例1と同様の結果であり、図2においては実施例1~6を代表して実施例1の結果を示している。

【0087】

この結果から、正孔注入層14aと正孔輸送層14cとの間に正孔輸送性中間層14bを設けた実施例1の表示素子は、正孔注入層14aと正孔輸送層14cとの間に正孔輸送性中間層14bを設けていない比較例の表示素子よりも、相対輝度が0.5にまで低下する速度(すなわち半減寿命)が1.3倍ほど延長され、正孔輸送性中間層14bを設けることが表示素子における長期信頼性の向上に効果的であることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【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1および比較例1~3における表示素子の相対輝度の経時変化を示すグラフである。

【図3】従来の表示素子の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

【0089】

11…表示素子、13…陽極、14…発光層、14a…正孔注入層、14b…正孔輸送性中間層、14c…正孔輸送層、14d…発光層、15…陰極

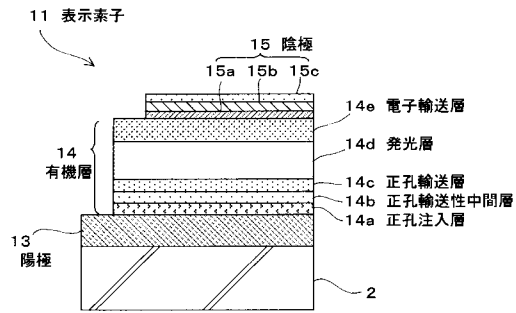
10

20

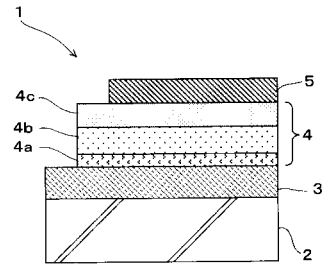
30

40

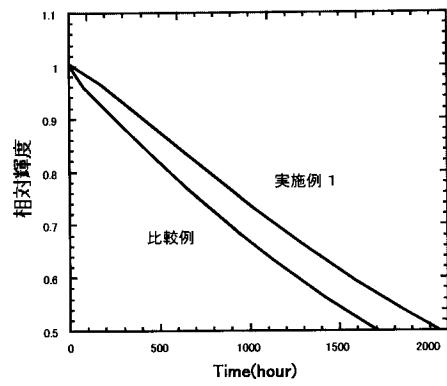
【図 1】



【図 3】

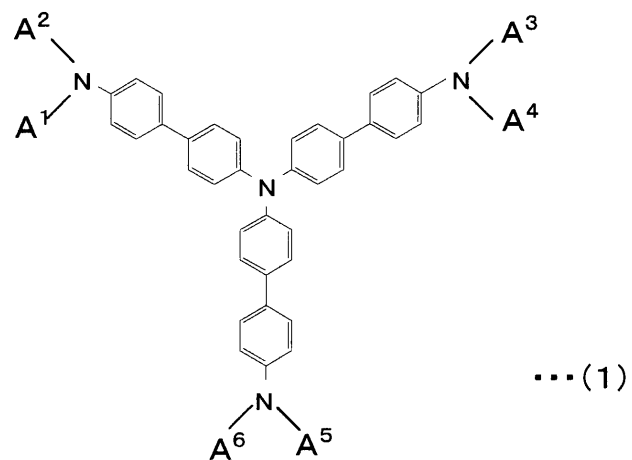


【図 2】



フロントページの続き

【要約の続き】



【選択図】 なし

专利名称(译)	显示元素		
公开(公告)号	JP2005294188A	公开(公告)日	2005-10-20
申请号	JP2004110869	申请日	2004-04-05
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	鬼島靖典		
发明人	鬼島 靖典		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD72 3K107/DD78		
代理人(译)	船桥 国则		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在不脱离常规元件结构更大的器件结构的变化A，也不管发光颜色的，可以抑制初始降解和显示装置的随后的持续恶化的速率，从而提供一种能够长时间稳定发光的显示元件。 的阴极15和阳极13，在显示装置11向空穴输送层和由在顺序阳极13侧上的发光层14d之间是保持有机层14层叠，空穴传输层，成为空穴注入层14a，空穴传输中间层14b和层叠结构，其中阳极13侧的空穴传输层14c。空穴输送性中间层14b由通过下述通式(1)表示的材料制成。然而，在通式(1)中，A1～A6各自独立为氢，苯基，萘基，蒽基，菲基，联苯基或者它显示了一个三联苯基，这些基团中的一个或多个氢可以被取代的每个与具有6个或更少碳原子的烷基或烷氧基。 嵌入图片 【选择图】无

