



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0004630

(43) 공개일자 2007년01월09일

(21) 출원번호 10-2006-7016534

(22) 출원일자 2006년08월17일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년08월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/003080

(87) 국제공개번호 WO 2005/076753

국제출원일자 2005년02월18일

국제공개일자 2005년08월25일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00040927 2004년02월18일 일본(JP)
JP-P-2004-00040928 2004년02월18일 일본(JP)
JP-P-2004-00153204 2004년05월24일 일본(JP)
JP-P-2004-00334193 2004년11월18일 일본(JP)
JP-P-2005-00008548 2005년01월17일 일본(JP)

(71) 출원인 소니 가부시끼 가이샤
일본국 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고

(72) 발명자 기지마, 야스노리
일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이샤 내
시바누마, 데쓰오
일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이샤 내
마쯔나미, 시게유키
일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이샤 내
도모, 요이찌
일본 도쿄도 시나가와쿠 기타시나가와 6쵸메 7반 35고 소니가부시끼 가
이샤 내

(74) 대리인 장수길
구영창

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 표시 소자

(57) 요약

본 발명은 유기층을 포함하는 발광 유닛을 적층시킨 스택형의 표시 소자에서, 전하 발생층의 적어도 일부에 안정 재료를 사용함으로써 내환경성의 향상을 도모할 수 있으며, 전하 발생층으로부터 발광 유닛에의 전하의 주입 효율의 향상을 도모

할 수 있고, 제조가 용이한 표시 소자이다. 음극 (16)과 양극 (13) 사이에 적어도 유기 발광층 (14c)를 포함하는 발광 유닛 (14-1, 14-2)가 복수개 적층되고, 각 발광 유닛 (14-1, 14-2) 사이에 전하 발생층 (15)가 협지된 표시 소자 (11)에서, 전하 발생층 (15)의 적어도 일부는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물, 또는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물 중 어느 하나를 사용하여 구성된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛이 복수개 적층되고, 해당 각 발광 유닛 사이에 전하 발생층이 협지된 표시 소자에서, 상기 전하 발생층은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 사용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층이 Li_2SiO_3 를 포함하는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층이 Li_2SiO_3 과 전하 수송 재료와의 혼합층에 의해서 구성되어 있는 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층이 Li_2SiO_3 를 포함하는 층과, Li_2SiO_3 과 전하 수송 재료와의 혼합층의 적층 구조로 되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층에 포함되는 상기 산화물은 해당 전하 발생층에서의 상기 양극측의 계면층을 구성하고 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층에 포함되는 상기 알칼리 금속을 포함하는 산화물은 Li_2SiO_3 , Li_2CO_3 , Cs_2CO_3 에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층에서의 상기 음극층의 계면층은 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 사용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

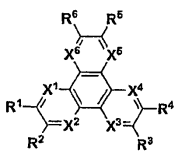
청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층은 절연성인 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

<화학식 1>



식 중, R^1 내지 R^6 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르보닐에스테르기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 복소환기, 니트릴기, 니트로기, 시아노기 또는 실릴기로 부터 선택되는 치환기이며, 인접하는 R^m ($m=1$ 내지 6)은 환상 구조를 통하여 서로 결합될 수도 있고, X^1 내지 X^6 은 각각 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 전하 발생층에 포함되는 상기 금속 산화물은, 해당 전하 발생층에서의 상기 양극층의 계면층을 구성하고 있고, 상기 유기 화합물은 상기 계면층에 접하여 설치된 진성 전하 발생층을 구성하고 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 11.

음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛이 복수개 적층되고, 해당 각 발광 유닛 사이에 전하 발생층이 협지된 표시 소자에서, 상기 전하 발생층에서의 상기 양극층의 계면에는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물을 사용한 계면층이 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 계면층은 도전성 재료층과, 해당 도전성 재료층에서의 상기 양극층에 배치된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물을 포함하는 층으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 도전성 재료층이 마그네슘, 은 및 알루미늄 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 14.

제11항에 있어서, 상기 전하 발생층에서의 상기 음극층의 계면층은 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 사용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

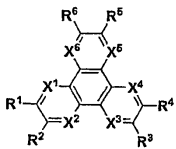
청구항 15.

제11항에 있어서, 상기 계면층에 접하는 상기 전하 발생층 부분은 절연성인 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 16.

제11항에 있어서, 상기 전하 발생층은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

<화학식 1>



식 중, R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르보닐에스테르기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 복소환기, 니트릴기, 니트로기, 시아노기 또는 실릴기로 부터 선택되는 치환기이며, 인접하는 R^m(m=1 내지 6)은 환상 구조를 통하여 서로 결합될 수도 있고, X¹ 내지 X⁶은 각각 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 계면층은 상기 양극층에서 순서대로 배치된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물로 이루어지는 층과, 도전성 재료층으로 구성되고, 상기 유기 화합물은 상기 계면층에 접하여 설치된 진성 전하 발생층을 구성하고 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

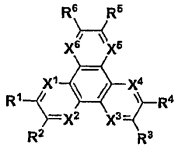
청구항 18.

음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛이 복수개 적층되고, 해당 각 발광 유닛 사이에 전하 발생층이 협지된 표시 소자에서, 상기 전하 발생층이 알칼리 금속, 알칼리 토금속 중 하나 이상의 원소와 유기 재료와의 혼합층과, 진성 전하 발생층을 서로 접하는 상태에서 상기 양극층에서 순서대로 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 진성 전하 발생층이 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

<화학식 1>



식 중, R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르보닐에스테르기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 복소환기, 니트릴기, 니트로기, 시아노기 또는 실릴기로 부터 선택되는 치환기이며, 인접하는 R^m(m=1 내지 6)은 환상 구조를 통하여 서로 결합될 수도 있고, X¹ 내지 X⁶은 각각 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 혼합층 중에서의 상기 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나의 비율은 상대 막 두께비로 50 % 이하인 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 21.

제18항에 있어서, 상기 전하 발생층에서의 상기 양극층의 계면에는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함 하는 불화물을 사용한 계면층이 설치되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

청구항 22.

제18항에 있어서, 상기 전하 발생층에서의 상기 음극층의 계면층은 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 사용하여 구성 되어 있는 것을 특징으로 하는 표시 소자.

명세서

기술분야

본 발명은 컬러 디스플레이 등에 사용되는 표시 소자에 관한 것이고, 특히 유기층을 구비한 자발광형의 표시 소자에 관한 것이다.

배경기술

도 15에, 유기층을 구비한 자발광형의 표시 소자(유기 전계 발광 소자)의 한 구성예를 도시한다. 이 도면에 도시하는 표시 소자 (1)은, 예를 들면 유리 등을 포함하는 투명한 기판 (2) 상에 설치되어 있다. 이 표시 소자 (1)은, 기판 (2) 상에 설치된 ITO(Indium Tin Oxide: 투명 전극)를 포함하는 양극 (3), 이 양극 (3) 상에 설치된 유기층 (4), 또한 이 상부에 설치된 음극 (5)로 구성되어 있다. 유기층 (4)는, 양극층에서, 예를 들면 정공 주입층 (4a), 정공 수송층 (4b) 및 전자 수송성의 발광층 (4c)를 차례로 적층시킨 구성으로 되어 있다. 이와 같이 구성된 표시 소자 (1)에서는, 음극으로부터 주입된 전자와 양극에서 주입된 정공이 발광층 (4c)에서 재결합할 때에 발생하는 빛이 기판 (2)측에서 추출된다.

유기 전계 발광 소자의 수명은, 일반적으로는 주입된 전하에 의해서 결정되고, 이는 구동시에 초기 휘도를 떨어뜨림으로써 해결할 수 있다. 그러나, 초기 휘도를 떨어뜨리는 것은 실용화에서의 적용이 제한되고, 유기 전계 발광 소자의 잠재적인 가능성을 스스로 부정하는 것이 되며, 차세대 텔레비전의 실현은 불가능하게 된다.

이 문제를 해결하기 위해서는, 구동 전류를 변경하지 않고 휘도를 높이는, 즉 효율을 개선하거나, 구동 전류를 낮춰도 동일한 휘도를 얻을 수 있는 소자 구성을 실현할 필요가 있다.

따라서, 복수개의 유기 발광 소자를 중첩 배치한 스택형의 멀티 포톤 에미션 소자(MPE 소자)가 제안되어 있다. 그 중에서도, 도 16에 도시한 바와 같이, 양극 (3)과 음극 (5) 사이에 적어도 발광층 (4c)를 갖는 유기층을 포함하는 복수개의 발광 유닛 (4-1, 4-2, ...)을, 절연성의 전하 발생층 (6)을 개재시켜 중첩 배치한 MPE 소자(표시 소자 (1'))의 구성이 제안되어 있다. 여기서, 전하 발생층 (6)이란, 전압 인가시에 전하 발생층 (6)의 음극 (5)측에 배치된 발광 유닛 (4-2)에 대하여 정공을 주입하는 한편, 전하 발생층 (6)의 양극 (3)측에 배치된 발광 유닛 (4-1)에 대하여 전자를 주입하는 역할을 하는 층이고, 산화바나듐(V_2O_5)이나 7산화레늄(Re_2O_7)과 같은 금속 산화물을 사용하여 구성되어 있다.

또한, 이러한 전하 발생층 (6)으로부터 양극 (3)측의 발광 유닛 (4-1)에의 전자 주입 효율을 높이기 위해서, "즉석 반응 생성층"이 되는 전자 주입층 (7)을 전하발광층 (6)의 양극 (3)측에 설치하는 경우가 있다. 이러한 "즉석 반응 생성층"이 되는 전자 주입층 (7)로는, 예를 들면 바소큐프로인(BCP)과 금속 세슘(Cs)의 혼합층이나, (8-퀴놀리노레이트)리튬 착체와 알루미늄과의 적층막이 사용된다.

이상과 같은 전하 발생층 (6)을 개재시켜 발광 유닛 (4-1, 4-2, ...)을 적층시킨 스택형의 유기 전계 발광 소자에서는, 2개의 발광 유닛을 적층한 경우에는, 이상적으로는 발광 효율[1 m/W]은 변경하지 않고 휘도[cd/A]를 2배로, 3개의 발광 유닛을 적층한 경우에는, 이상적으로는 발광 효율[1 m/W]은 변경하지 않고 휘도[cd/A]를 3배로 하는 것이 가능하다고 되어 있다(이상, 일본 특허 공개 제2003-45676호 공보, 일본 특허 공개 제2003-272860호 공보 참조).

그러나, 도 16을 사용하여 설명한 바와 같은 전하 발생층 (6)을 개재시켜 발광 유닛 (4-1, 4-2)를 적층하는 구성의 표시 소자 (1')에서는, 전하 발생층 (6)의 양극 (3)측에 배치되는 즉석 반응 생성층으로서의 전자 주입층 (7)을 구성하는 재료가 매우 불안정하다. 이 때문에, 전자 주입층 (7)을 구성하는 각각의 재료의 화학양론비가 중요하고, 이 균형이 무너지면 층으로서도 불안정해진다고 생각된다.

예를 들면, BCP는 착형성능이 풍부하고, 자유 금속 성분이 있었던 경우, 또는 활성 부위를 갖는 유기 재료가 존재한 경우 등은, 주변 재료와 착체를 형성할 가능성이 크고, 소자의 안정성이라는 점을 고려하면 사용하는 데에는 곤란하다. 또한, BCP를 사용한 소자에서는, 내환경성에 신뢰성이 떨어지는 것도 문제점으로서 생각된다.

그리고, 이러한 스택형의 유기 전계 발광 소자에서는, V_2O_5 나 Re_2O_7 과 같은 금속 산화물을 사용하여 전하 발생층 (6)을 구성한 경우, 일반적인 Alq_3 과 같은 전자 수송층을 직접 전하 발생층 (6)에 접촉함으로써 주입되는 전자의 효율은 매우 낮다. 따라서, 전하 발생층 (6)의 양극 (3)측의 계면 구성이 매우 중요한 포인트가 된다.

그래서 본 발명은 유기층을 포함하는 발광 유닛을 적층시킨 스택형의 표시 소자에서, 안정 재료를 사용함으로써 내환경성의 향상을 도모할 수 있으며, 발광 유닛 사이에 협지된 전하 발생층으로부터 발광 유닛에의 전하의 주입 효율의 향상을 도모할 수 있고, 이에 따라, 고휘도이며 장기 신뢰성이 우수할 뿐만 아니라 제조가 용이한 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

이러한 목적을 달성하기 위해서 본 발명의 제1 표시 소자는, 음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛이 복수개 적층되고, 해당 각 발광 유닛 사이에 협지된 전하 발생층이 협지된 표시 소자에서, 전하 발생층이 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 사용하여 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명의 제2 표시 소자는, 음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛이 복수개 적층되고, 해당 각 발광 유닛 사이에 협지된 전하 발생층이 협지된 표시 소자에서, 상기한 전하 발생층에서의 상기 양극측의 계면에는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물을 사용한 계면층이 설치되는 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명의 제3 표시 소자는, 음극과 양극 사이에 적어도 유기 발광층을 포함하는 발광 유닛이 복수개 적층되고, 해당 각 발광 유닛 사이에 전하 발생층이 협지된 표시 소자에서, 전하 발생층이 알칼리 금속, 알칼리 토금속 중 하나 이상의 원소와 유기 재료의 혼합층과, 진성 전하 발생층을 서로 접하는 상태로 상기 양극층에서 순서대로 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

이상 설명한 바와 같이, 제1 및 제2 발명의 표시 소자에 따르면, 전하 발생층의 적어도 일부에 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물인 재료를 사용함으로써, 발광 유닛에의 전하의 주입 효율이 향상된다. 이 결과, 유기층을 포함하는 발광 유닛을 적층시킨 스택형의 표시 소자에서, 휘도의 향상 및 내환경성의 향상에 의한 수명 특성의 향상, 즉 장기 신뢰성의 향상을 도모하는 것이 가능하게 된다. 또한, 상술한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물인 재료는, 성막 단계에서 산화물이나 불화물의 형태로 사용되기 때문에 안정적이며, 이들을 사용한 전하 발생층도 안정적이다. 또한, 안정적인 재료를 사용하여, 이러한 전하의 주입 특성이 우수한 전하 발생층이 구성되기 때문에, 그 제조에서 화학양론비를 고려한 성막 등을 행할 필요는 없고, 용이하게 제조 가능해진다.

그리고, 제3 발명의 표시 소자에 따르면, 유기 화합물 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속이라는 안정적인 재료를 포함하는 전하 발생층을 사용하여, 스택형의 표시 소자의 발광 효율의 향상을 도모하는 것이 가능하게 된다. 이 결과, 제1 및 제2의 표시 소자와 마찬가지로, 유기층을 포함하는 발광 유닛을 적층시킨 스택형의 표시 소자에서, 휘도의 향상 및 내환경성의 향상에 의한 수명 특성의 향상, 즉 장기 신뢰성의 향상을 도모하는 것이 가능하게 된다. 또한, 안정적인 재료를 사용하여, 이러한 전하의 주입 특성이 우수한 전하 발생층이 구성되기 때문에, 그 제조에서도 화학양론비를 고려한 성막 등을 행할 필요는 없고, 용이하게 제조 가능해진다.

실시예

이어서, 본 발명의 구체적인 실시예, 및 이들 실시예에 대한 비교예의 표시 소자의 제조 순서와, 이들의 평가 결과를 설명한다. 또한, 이하의 <실시예 1 내지 4>에서는 하기 표 8을 참조하고, 도 1에 도시한 제1 실시 형태의 각 표시 소자 (10)의 제조를 설명한다. 또한 <실시예 5 내지 20>에서는 하기 표 9를 참조하고, 도 2에 도시한 제2 실시 형태의 각 표시 소자 (11)의 제조를 설명한다. 또한, <실시예 21 내지 24>에서는 하기 표 10을 참조하고, 도 3에 도시한 제3 실시 형태의 각 표시 소자 (11')의 제조를 설명한다. 그리고, <실시예 25 내지 36>에서는 하기 표 11을 참조하고, 도 4에 도시한 제4 실시 형태의 각 표시 소자 (11'')의 제조를 설명한다. 또한, <실시예 37 내지 58>에서는 하기 표 12 내지 표 14를 참조하고, 도 5에 도시한 구성의 표시 소자 (10a)의 제조를 설명한다. 또한, 각 실시예의 설명에 전후하여 비교예의 제조와 평가 결과를 설명한다.

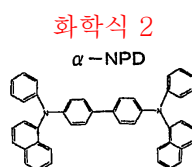
<실시예 1 내지 4>

각 실시예 1 내지 4에서는, 도 1을 사용하여 설명한 제1 실시 형태의 표시 소자 (10)의 구성에서, 전하 발생층 (15-0)을 각각의 재료 및 적층 구조로 한 각 표시 소자 (10)을 제조하였다. 이하에 우선, 실시예 1 내지 4의 표시 소자 (10)의 제조 순서를 설명한다.

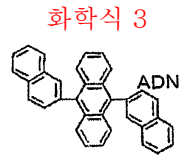
30 mm×30 mm의 유리판으로 이루어지는 기판 (12) 상에 양극 (13)으로서 ITO(막 두께 약 120 nm)를 형성하고, 추가로 SiO₂ 증착에 의해 2 mm×2 mm의 발광 영역 이외를 절연막(도시 생략)으로 마스킹한 유기 전계 발광 소자용 셀을 제조하였다.

이어서, 제1층재의 발광 유닛 (14-1)을 구성하는 정공 주입층 (14a)로서, 아자트리페닐렌 유기 재료인 홀 주입 재료 화학식 (1)-10을 진공 증착법에 의해 15 nm(증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)의 막 두께로 형성하였다.

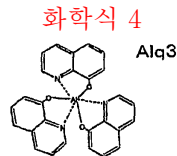
이어서, 정공 수송층 (14b)로서, 하기 화학식 2에 나타내는 α-NPD(비스[N-(1-나프틸)-N-페닐]벤지딘)을 진공 증착법에 의해 15 nm(증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)의 막 두께로 형성하였다.



또한, 발광층 (14c)로서, 하기 화학식(3)에 나타내는 ADN을 호스트로 하고, 도펀트로서 BD-052x(이데미쯔 고산 가부시 끼가이샤: 상품명)를 사용하고, 진공 증착법에 의해 막 두께비로 5 %가 되도록 이들 재료를 32 nm의 합계 막 두께로 성막 하였다.



마지막으로, 전자 수송층 (14d)로서, 하기 화학식 4에 나타내는 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄(III)]을 진공 증착법에 의해 18 nm의 막 두께로 증착 성막하였다.



이상과 같이 제1층제의 발광 유닛 (14-1)을 형성한 후, 전하 발생층 (15-0)을, 하기 표 8에 나타내는 재료를 각각의 막 두께로 증착하였다.

[표 8]

표시소자10

	전하 발생층 15-0				Q/γ(cd/A)
	제 1 층	막두께(Å)	제 2 층	막두께(Å)	
실시예1	Li ₂ SiO ₃	15	-	-	7.98
실시예2	Li ₂ SiO ₃ + LGCHIL001(4:1)	15	-	-	7.98
실시예3	Li ₂ SiO ₃ + LGCHIL001(4:1)	30	-	-	7.75
실시예4	Li ₂ SiO ₃	15	Li ₂ SiO ₃ + LGCHIL001(4:1)	15	8.11
비교예1	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	20	8.24
비교예2	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	15	8.13
비교예3	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	10	7.95
비교예4	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	5	7.59
비교예5	-	-	-	-	5.67
비교예6	모노 유닛형				5.23

여기서 실시예 1에서는, Li₂SiO₃을 15 Å의 막 두께로 성막하여 단층 구조의 전하 발생층 (15-0)을 형성하였다. 또한, 실시예 2, 3에서는, Li₂SiO₃과 홀 주입 재료 LGCHIL001을 공증착하고, 혼합층을 포함하는 단층 구조의 전하 발생층 (15-0)을 각각의 막 두께로 형성하였다. 또한, 조성비는 Li₂SiO₃:LGCHIL001=4:1(막 두께비)로 하였다. 그리고, 실시예 4에서는 Li₂SiO₃을 포함하는 제1층 상에 Li₂SiO₃:LGCHIL001=4:1(막 두께비)의 혼합층을 포함하는 제2층을 적층한 전하 발생층 (15-0)을 형성하였다.

이후, 제2층제의 발광 유닛 (14-2)를 제1층제의 발광 유닛 (14-1)과 마찬가지로 형성하였다.

이어서, 음극 (16)의 제1층 16a로서, LiF를 진공 증착법에 의해 약 0.3 nm의 막 두께로 형성하고(증착 속도 0.01 nm/초 이하), 이어서 제2층 16b로서 MgAg를 진공 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하고, 마지막으로 제3층 16c로서 Al을 300 nm의 막 두께로 형성하였다.

<비교예 1 내지 4>

도 1을 사용하여 설명한 표시 소자의 구성에서, 전하 발생층 (15-0)의 구성을 상기 표 8에 나타내는 구성으로 한 표시 소자를 제조하였다. 제조 순서는, 상술한 실시예의 제조 순서에서, 전하 발생층 (15-0)의 형성 공정만을 변경한 순서로 하였다. 그리고, 각 비교예 1 내지 4의 전하 발생층 (15-0)의 형성 공정에서는, 우선, Li_2SiO_3 을 포함하는 막 두께 15 Å의 제1층을 형성하고, 그 상부에 V_2O_5 를 포함하는 각 막 두께의 제2층을 형성하였다.

<비교예 5>

도 1을 사용하여 설명한 표시 소자의 구성에서, 양극 (13) 상에 발광 유닛 (14-1)을 설치하고, 추가로 전하 발생층 (15-0)을 개재하지 않고 발광 유닛 (14-2)를 직접 적층하고, 이 상부에 음극 (16)을 설치한 표시 소자를 제조하였다. 제조 순서는, 상술한 실시예의 제조 순서에서 전하 발생층 (15-0)의 형성만을 생략한 순서로 하였다.

<비교예 6>

도 1을 사용하여 설명한 표시 소자의 구성에서, 양극 (13) 상에 발광 유닛 (14-1)을 설치하고, 이 발광 유닛 (14-1) 상에 직접 음극 (16)을 설치한 모노 유닛의 표시 소자를 제조하였다. 제조 순서는, 상술한 실시예의 제조 순서에서 양극 (13), 발광 유닛 (14-1), 음극 (16a)만을 동일한 순서로 형성하였다.

<<평가 결과-1>>

상기 표 8에는, 상술한 바와 같이 하여 제조한 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6의 표시 소자의 발광 효율(Quantum Yield: Q/Y)을 함께 나타내었다. 이 결과가 나타내는 바와 같이, 비교예 6의 모노 유닛 구조에 대하여, 실시예 1 내지 4의 어떤 표시 소자에서도 발광 효율이 향상되고, 스택형을 형성하고 있는 본 발명에서의 전하 발생층 (15-0)의 효과를 확인할 수 있었다.

그리고 비교예 1 내지 4에 대해서도, 실시예 1 내지 4와 거의 동등한 효과는 얻어지지만, 실시예 1 내지 4와 비교하여 구동 전압은 높아지고 IV 특성은 고전압측으로 이동하였다. 이는, 종래의 전하 발생층으로서 일반적으로 사용되고 있는 V_2O_5 를 사용한 본 비교예에서는, 전하 발생층 (15-0)에서 전력 소비가 있는 것을 시사하고 있다. 따라서, V_2O_5 를 사용하지 않고, Li_2SiO_3 을 주성분으로서 전하 발생층 (15-0)을 구성함으로써 구동 전압을 저전압화하는 효과가 있는 것이 확인되었다.

또한, 전하 발생층을 개재시키지 않고 발광 유닛 (14-1, 14-2)를 적층시킨 비교예 5에 대해서는, 비교예 6과 거의 동일한 발광 효율이고, 전하 발생층 (15-0)의 필요성이 나타났다.

또한, 이상의 실시예 1 내지 4에서는, 특히 불안정한 재료를 사용함으로써 화학양론비적으로 조성이 엄격한 막 형성을 행하지 않고, 안정 재료만을 사용하여 용이하게 각 표시 소자의 제조를 행하는 것이 가능하였다.

<실시예 5 내지 16>

각 실시예 5 내지 16에서는, 도 2를 사용하여 설명한 제2 실시 형태의 표시 소자 (11)의 구성에서, 전하 발생층 (15)를 각각의 재료 및 적층 구조로 한 각 표시 소자 (11)을 제조하였다. 이하에 우선, 실시예 5 내지 16의 표시 소자 (11)의 제조 순서를 설명한다.

30 mm×30 mm의 유리판으로 이루어지는 기관 (12) 상에 양극 (13)으로서 ITO(막 두께 약 120 nm)를 형성하고, 추가로 SiO_2 증착에 의해 2 mm×2 mm의 발광 영역 이외를 절연막(도시 생략)으로 마스킹한 유기 전계 발광 소자용 셀을 제조하였다.

이어서, 제1층계의 발광 유닛 (14-1)을 구성하는 정공 주입층 (14a)로서, 이데미쯔 고산 가부시끼가이샤 제조의 정공 주입 재료 HI-406을 진공 증착법에 의해 15 nm(증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)의 막 두께로 형성하였다.

이어서, 정공 수송층 (14b)로서, 상기 화학식 2에 나타난 α-NPD(비스[N-(1-나프틸)-N-페닐]벤지딘)을 진공 증착법에 의해 15 nm(증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)의 막 두께로 형성하였다.

또한, 발광층 (14c)로서, 상기 화학식 3에 나타낸 ADN을 호스트로 하고, 도펀트로서 BD-052x(이데미쯔 고산 가부시끼가 이샤: 상품명)를 사용하고, 진공 증착법에 의해 이들 재료를 32 nm의 합계 막 두께로, 막 두께비 5 %가 되도록 성막하였다.

마지막으로, 전자 수송층 (14d)로서, 상기 화학식 4로 나타낸 Alq_3 [트리스(8-히드록시퀴놀리네이토)알루미늄(III)]을 진공 증착법에 의해 18 nm의 막 두께로 증착 성막하였다.

이상과 같이 하여 제1층계의 발광 유닛 (14-1)을 형성한 후, 전하 발생층 (15)로서, 하기 표 9에 나타내는 재료를 각각의 막 두께로 증착하였다.

[표 9]

표시소자 11
투과형

	전하 발생층 15					
	중간 음극층 15a	막두께 (Å)	진성 전하 발생층 15b	막두께 (Å)	중간 양극층	막두께 (Å)
실시예 5	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 6	LiAlO_2	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 7	Li_2MoO_4	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 8	LiTaO_3	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 9	Li_2TiO_3	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 10	Li_2ZrO_3	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 11	Cs_2CO_3	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 12	MgIn_2O_4	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 13	Li_2O	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 14	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	120	CuPc	20
실시예 15	Li_2SiO_3	15	화학식 (1)-10	120	-	-
실시예 16	Li_2CO_3	15	화학식 (1)-10	120	-	-
정공 주입층 14a 없음(발광 유닛 14-2)						
실시예 17	Li_2SiO_3	10	화학식 (1)-10	50	-	-
실시예 18	Li_2SiO_3	15	화학식 (1)-10	120	-	-
상면 발광						
실시예 19	Li_2SiO_3	15	V_2O_5	120	-	-
실시예 20	Li_2O	15	V_2O_5	120	-	-

여기서 실시예 5 내지 16에서는, 우선 전하 발생층 (15)의 중간 음극층 (15a)로서, 상기 표 9에 나타내는 각 재료를 15 Å의 막 두께로 성막하였다.

이어서, 실시예 5 내지 14에서는, 진성 전하 발생층 (15b)로서, V_2O_5 를 120 Å의 막 두께로 증착하였다. 한편, 실시예 15, 16에서는 진성 전하 발생층 (15b)로서, 상기 표 1의 화학식 (1)-10에 나타내는 유기 화합물을 120 Å의 막 두께로 성막하였다.

그리고, 실시예 14에서만은, 추가로 중간 양극층(도시 생략)으로서 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 20 Å의 막 두께로 증착하였다.

이후, 제2층계의 발광 유닛 (14-2)를 제1층계의 발광 유닛 (14-1)과 마찬가지로 형성하였다.

이어서, 음극 (16)의 제1층 16a로서, LiF를 진공 증착법에 의해 약 0.3 nm의 막 두께로 형성하고(증착 속도 0.01 nm/초 이하), 이어서 제2층 16b로서 MgAg를 진공 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하고, 마지막으로 제3층 16c로서 Al을 300 nm의 막 두께로 형성하였다. 이에 따라, 기판 (12)측으로부터 빛을 취출하는 투과형의 표시 소자 (11)을 얻었다.

<실시예 17, 18>

실시예 17, 18에서는, 실시예 15의 구성에서, 제1층계의 발광 유닛 (14-1)에서의 정공 주입층 (14a)로서 HI-406으로 변경하여 표 1의 화학식 (1)-10에 나타내는 유기 화합물을 15 nm의 막 두께로 형성하였다. 그리고, 제2층계의 발광 유닛 (14-2)에서의 정공 주입층 (14a)를 형성하지 않고, 표 1의 화학식 (1)-10을 포함하는 진성 전하 발생층 (15b)와 공통화한 구성의 표시 소자를 제조하였다. 단, 전하 발생층 (15)의 구성은 표 9에 나타내는 각 막 두께로 하였다.

<실시예 19, 20>

실시예 19, 20에서는, 도 2를 사용하여 설명한 제1 실시 형태의 표시 소자 (11)의 구성에서, 기판 (12)와 반대측에서 발광을 취출하는 상면 발광형의 표시 소자를 제조하였다. 여기서는, 상술한 실시예 5 내지 16의 제조 순서에서, 양극 (13)으로서 ITO 대신에 은 합금(막 두께 약 10.0 nm)을 형성하고, 추가로 음극 (16)의 제3층 (16c)로서 A1 대신에 IZO(인듐아연 복합 산화물)을 200 nm 형성하였다. 그리고, 각 전하 발생층 (15)는 상기 표 9에 나타낸 바와 같이, 실시예 19는 실시예 5와 마찬가지로, 실시예 20은 실시예 13과 마찬가지로 형성하였다.

<실시예 21, 22>

실시예 21, 22에서는, 도 3을 사용하여 설명한 제3 실시 형태의 표시 소자 (11')의 구성에서, 전하 발생층 (15')를 각각의 재료 및 적층 구조로 한 각 표시 소자 (11')을 제조하였다. 이들 실시예 21, 22에서는, 상술한 실시예 5 내지 16의 제조 순서에서, 전하 발생층 (15')의 구성을 표 10에 나타내는 구성으로 변경한 것 이외에는, 실시예 5 내지 16과 마찬가지로 투과형의 표시 소자 (11')을 제조하였다. 즉, 실시예 21, 22에서는, 전하 발생층 (15')를 3층 구조로 하고, LiF를 포함하는 불화물층 (15a-1) 상에 MgAg(조성비 10:1)막을 포함하는 도전성 재료층 (15a-2)를 적층시키고, 추가로 V_2O_5 를 포함하는 진성 전하 발생층 (15b)를 적층시켰다. 각 층의 막 두께는 하기 표 10에 나타낸 바와 같다.

[표 10]

표시소자 11'

투과형

	전하 발생층 15'					
	중간 음극층 15a'				진성 전하 발생층 15b	막두께 (Å)
	불화물층 15a-1	막두께 (Å)	도전성 재료층 15a-2	막두께 (Å)		
실시예 21	LiF	4	MgAg	50	V ₂ O ₅	120
실시예 22	LiF	15	MgAg	50	V ₂ O ₅	120

상면 발광

실시예 23	LiF	4'	MgAg	50	V ₂ O ₅	120
실시예 24	LiF	15	MgAg	50	V ₂ O ₅	120

비교예

	전하 발생층					
	모노 유닛형					
비교예 7	-	-	-	-	-	-
비교예 8	-	-	-	-	-	-
비교예 9	-	-	-	-	V ₂ O ₅	120
비교예 10	LiF	4	-	-	V ₂ O ₅	120
비교예 11	LiF	15	-	-	V ₂ O ₅	120
비교예 12	비교예 7의 상면 발광형					

<실시예 23, 24>

실시예 23, 24에서는, 도 3를 사용하여 설명한 제3 실시 형태의 표시 소자 (11')의 구성에서, 기관 (12)과 반대측에서 발광을 취출하는 상면 발광형의 표시 소자를 제조하였다. 여기서는, 상술한 실시예 21, 22의 제조 순서에서, 양극 (13)으로서 ITO 대신에 은 합금(막 두께 약 100 nm)을 형성하고, 추가로 음극 (16)의 제3층 16c로서 Al 대신에 IZO(인듐아연 복합 산화물)를 200 nm 형성하였다. 그리고, 각 전하 발생층 (15')는, 상기 표 10에 나타난 바와 같이, 실시예 23은 실시예 21과 마찬가지로, 실시예 24는 실시예 22와 마찬가지로 형성하였다.

<비교예 7>

도 3를 사용하여 설명한 표시 소자의 구성에서, 양극 (13) 상에 발광 유닛 (14-1)을 설치하고, 이 발광 유닛 (14-1) 상에 직접 음극 (16)을 설치한 모노 유닛의 표시 소자를 제조하였다. 제조 순서는, 상술한 실시예 5 내지 16의 제조 순서에서, 양극 (13), 발광 유닛 (14-1), 음극 (16)만을 동일한 순서로 형성하였다.

<비교예 8>

도 3를 사용하여 설명한 표시 소자의 구성에서, 양극 (13) 상에 발광 유닛 (14-1)을 설치하고, 추가로 전하 발생층 (15')를 개재하지 않고 발광 유닛 (14-2)를 직접 적층하고, 그 상부에 음극 (16)을 설치한 표시 소자를 제조하였다. 제조 순서는, 상술한 실시예 5 내지 16의 제조 순서에서 전하 발생층 (15)의 형성만을 생략한 순서로 하였다.

<비교예 9 내지 11>

도 3를 사용하여 설명한 표시 소자의 구성에서, 전하 발생층 (15')의 구성을 상기 표 10에 나타내는 구성으로 한 표시 소자를 제조하였다. 제조 순서는 상술한 실시예 5 내지 16의 제조 순서와 마찬가지로 하였다. 단, 비교예 9에서는, 전하 발생층 (15')의 형성에서, 진성 전하 발생층 (15b)만을 V₂O₅를 120 Å의 막 두께로 증착하였다. 또한 비교예 10, 11에서는, 전하 발생층 (15')의 형성에서, 중간 음극층 (15a')으로서 LiF를 각각의 막 두께로 형성하고, 이어서 진성 전하 발생층 (15b)로서 V₂O₅를 120 Å의 막 두께로 증착하였다.

<비교예 12>

비교예 7에서 제조한 모노 유닛형의 표시 소자의 구성에서, 기판 (12)와 반대측에서 발광을 취출하는 상면 발광형의 표시 소자를 제조하였다. 여기서는, 비교예 7에서 설명한 표시 소자의 제조 순서에서, 양극 (13)으로서 Ag 합금(막 두께 약 100 nm)을 형성한 것과, 음극 (16)의 제3층 16c로서 IZO(인듐아연 복합 산화물)를 200 nm 형성한 것 이외에는, 비교예 7과 동일한 순서로 표시 소자를 제조하였다.

<<평가 결과-2>>

도 9에는, 상술한 바와 같이 하여 제조한 실시예 5 및 실시예 14, 비교예 7 내지 11의 표시 소자의 발광 효율을 나타내었다. 이 그래프에 나타낸 바와 같이, 비교예 7의 모노 유닛형의 발광 소자의 발광 효율에 대하여, 실시예 5, 14의 표시 소자에서는 그 발광 효율이 2배가 되었다. 또한, 다른 실시예 6 내지 13, 15 내지 24에서도 투과형, 상면 발광형, 특히 실시예 15, 16과 같은 화학식 (1)-10의 유기 화합물을 사용함으로써 일부의 정공 주입층 (14a)를 생략한 구성으로도, 비교예 7의 모노 유닛형의 발광 소자의 발광 효율에 대하여, 그 발광 효율이 2배가 되었다. 이에 따라, 스택형을 형성하고 있는 본 발명에서의 전하 발생층 (15, 15')의 효과를 확인할 수 있었다.

특히, 전하 발생층 (15)가 그 음극 (16)측의 계면에 중간 양극층(CuPc)을 갖고 있는 실시예 14에서는, 다른 실시예에 비해 추가로 발광 효율의 상승이 확인되었다. 이에 따라, 이러한 중간 양극층을 설치함으로써, 전하 발생층 (15)보다도 음극 (16)측에 배치된 발광 유닛 (14-2)에의 정공의 주입 효율이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 비교예 8의 발광 유닛을 직접 적층한 구성의 표시 소자에 대해서는, 비교예 7의 모노 유닛형보다도 발광 효율을 얻을 수 없고, 전하 발생층 (15, 15')의 필요성이 나타났다. 비교예 9의 V_2O_5 단층의 전하 발생층을 사용한 구성의 표시 소자에서는, 전하 발생층으로부터 전자 수송층 (14d) 및 정공 주입층 (14a)에 효과적으로 각각 전자 및 정공을 주입할 수 없고, 비교예 1과 거의 동등한 발광 효율만 얻을 수 있다.

비교예 10, 11에 대해서는, 불화물층(LiF) (15a-1)을 직접 진성 전하 발생층(V_2O_5) (15b)에 적층하여도 양호한 전자의 주입을 행할 수 없고, 실시예 21, 22과 같이 도전성 재료층(MgAg 등) (15a-2)를 개재시킴으로써 전자의 주입을 효과적으로 행할 수 있다는 것이 나타났다.

또한 비교예 11의 결과에서는, 구동 전압을 높여가면, 전하 발생층 (15)에서의 계면이 파괴되고, 갑자기 효율이 상승되고 있는 것으로 생각되며, 이점으로부터도 불화물층(LiF) (15a-1)을 직접 진성 전하 발생층(V_2O_5) (15b)에 적층한 구성에서는, 효율적인 전하 주입이 행해지고 있지 않은 것이 시사되고, 그 사이에 도전성 재료층(MgAg 등) (15a-2)를 설치하는 것에 의한 효과가 확인되었다.

또한, 이상의 실시예 5 내지 24에서는, 특히 불안정한 재료를 사용함으로써 화학양론비적으로 조성이 엄격한 막 형성을 행하지 않고, 안정적인 재료만을 사용하여 용이하게 각 표시 소자의 제조를 행하는 것이 가능하였다.

<<평가 결과-3>>

도 10에는, 이상과 같이 제조한 실시예 19와 비교예 12의 표시 소자에 대해서, 초기 휘도를 3000 cd/m^2 로 하여 수명 측정을 행한 결과를 도시하였다. 이 결과로부터, 상면 발광형의 소자 구성에서도 비교예 12의 모노 유닛형의 표시 소자에 대하여, 실시예 19에서 제조한 스택형의 표시 소자에서의 반감 수명이 크게 개선되고, 장기 신뢰성의 향상에 효과적인 것이 확인되었다.

<<평가 결과-4>>

도 11에는, 이상과 같이 제조한 실시예 15와 비교예 7의 표시 소자에 대해서 초기 휘도를 1500 cd/m^2 , Duty 50, 실온 유지하여 수명 측정을 행한 결과를 도시하였다. 이 결과로부터, 화학식 (1)-10으로 대표되는 유기 화합물을 사용하여 진성 전하 발생층 (15b)를 형성한 표시 소자로도, 비교예 7의 모노 유닛형의 표시 소자에 대하여 실시예 15에서 제조한 스택형의 표시 소자에서의 반감 수명이 2배 이상 개선되고, 장기 신뢰성의 향상에 효과적인 것이 확인되었다. 그 이유는, 각각의 소자에 대한 가속 상수에 의한 것이고, 가속 상수는 일반적으로 1 이상을 나타내기 때문에, 효율이 2배로 개선되면, 수명은 2배 이상의 개선을 기대할 수 있고, 본 결과도 그렇게 얻어지고 있다.

<실시에 25 내지 36>

실시에 25 내지 36에서는, 도 4를 사용하여 설명한 제4 실시 형태의 표시 소자 (11")의 구성에서, 전하 발생층 (15")를 각각의 재료 및 적층 구조로 한 각 표시 소자 (11")을 제조하였다. 이들 실시에 25 내지 36에서는, 상술한 실시에 5 내지 16의 제조 순서에 있어서, 전하 발생층 (15")의 구성을 하기 표 11에 나타내는 구성으로 변경한 것 이외에는, 실시에 5 내지 16과 마찬가지로의 순서로 투과형의 표시 소자 (11")을 제조하였다.

[표 11]

표시소자 11''
투과형

	전하 발생층 15''			
	중간 음극층 15a''	막두께 (Å)	진성 전하 발생층 15b	막두께 (Å)
실시에 25	Alq3 + Mg (5%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 26	Alq3 + Ca (5%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 27	LiF / Alq3 + Mg (5%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시에 28	LiF / Alq3 + Ca (5%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시에 29	Alq3 + Mg (30%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 30	Alq3 + Mg (50%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 31	Alq3 + Li (3%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 32	ADN + Li (3%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 33	Alq3 + Cs (3%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 34	AND + Cs (3%)	50	화학식 (1)-10	50
실시에 35	LiF / Alq3 + Li (3%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시에 36	LiF / Alq3 + Cs (3%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50

비교예

전하 발생층	
비교예 13	모노 유닛 (음극 구성이 실시에 27의 전하 발생층과 동일함)
비교예 14	모노 유닛 (음극 구성이 실시에 28의 전하 발생층과 동일함)

즉, 실시에 25 내지 36에서는, 전하 발생층 (15")의 중간 음극층 (15a")로서, 상기 표 11에 나타낸 바와 같은 각 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 유기 재료(ADN 또는 Alq)와의 혼합층을 포함하는 중간 음극층 (15a")를 사용하였다. 단, 실시에 27, 28, 35, 36에서는, 중간 음극층 (15a")로서 양극 (13)측에서 순서대로 불화물층과 혼합층을 각각의 막 두께로 성막한 적층 구조를 사용하였다. 또한, 중간 음극층 (15a")와 접하는 진성 전하 발생층 (15b)를 표 1의 화학식 (1)-10에 나타내는 유기 재료를 사용하여 형성하였다.

<비교예 13>

비교예 13에서는, 비교예 7과 마찬가지로 양극 (13), 발광 유닛 (14-1), 음극 (16)만을 형성한 모노 유닛형의 표시 소자를 제조하였다. 단, 음극 (16)은 실시에 27의 전하 발생층 (15")와 마찬가지로의 구성으로 하였다. 즉, 음극 (16)의 구성은 제1층 16a/제2층 16b/제3층 16c=LiF(약 0.3 nm)/Alq₃+ Mg(5 %)(5 nm)/Al(20 nm)으로 하였다. 이에 따라, 기관 (12)측에서 빛을 취출하는 투과형의 표시 소자 (11")을 얻었다.

<비교예 14>

비교예 14에서는, 비교예 13의 구성에서 음극 (16)을 실시예 28의 전하 발생층 (15")와 마찬가지로의 구성으로 하였다. 즉, 음극 (16)의 구성은 제1층 16a/제2층 16b/제3층 16c=LiF(약 0.3 nm)/Alq₃+Ca(5 %)(5 nm)/Al(20 nm)으로 하였다. 이에 따라, 기관 (12)측에서 빛을 추출하는 투과형의 표시 소자 (11")을 얻었다.

<<평가 결과-5>>

도 12에는, 이상과 같이 제조한 실시예 27과 비교예 13의 표시 소자에 대해서, 전류 밀도를 125 mA/cm²로 했을 때의 Duty 50, 실온 측정시에서의 수명 특성을 행한 결과를 나타낸다. 또한, 이 경우, 초기 휘도는 비교예 13에 대하여 실시예 27은 약 2배였다. 그리고, 도 12에 도시한 바와 같이, 실시예 27의 표시 소자의 초기 휘도에 대한 반감 수명이 비교예 13의 표시 소자의 초기 휘도에 대한 반감 수명과 동등한 정도 이상이기 때문에, 실시예 27의 구성은 비교예 13보다도 2배 이상의 효율 개선의 효과가 얻어지게 된다. 따라서, 실시예 27과 같이 양극 (13)측에서 순서대로 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나(Mg)와 유기 재료(Alq₃)와의 혼합층과, 화학식 (1)-10으로 대표되는 유기 화합물을 포함하는 진성 전하 발생층 (15b)를 적층하여 이루어지는 전하 발생층 (15")를 설치한 스택 구조의 표시 소자에서의 수명 및 효율의 개선이 확인되었다.

이상에 대하여는, 실시예 28과 비교예 14의 비교에서도 마찬가지였다. 단, 실시예 28의 표시 소자의 효율은 비교예 14의 표시 소자의 효율의 약 1.3배에 그쳤다. 그러나, 상기와 동일한 조건(전류 밀도를 125 mA/cm²로 했을 때, Duty 50, 실온 측정)으로 수명을 비교한 경우에는, 반감 수명은 비교예 14와 실시예 28에서는 거의 동일하고, 적층 구조로 하는 것에 의한 긴 수명 효과가 확인되었다.

실시예 25, 26과 실시예 27, 28의 비교이지만, 중간 음극층 (15a")가 단층 구조인 실시예 25, 26의 표시 소자보다도, 계면층에 LiF(도전성 재료층)를 삽입한 적층 구조의 중간 음극층 (15a")을 갖는 실시예 27, 28의 표시 소자에서, 발광 효율의 개선과 장기 수명화 효과를 확인할 수 있었다. 그러나, 그 차는 작고, 오히려 발광 유닛을 적층시킨 스택 구조에 의한 효율 개선과 장기 수명화를 새롭게 확인할 수 있었다.

실시예 25, 29, 30의 비교이지만, 중간 음극층 (15a)에 첨가시키는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나(Mg)의 첨가량이 상이한 이들 실시예 25, 29, 30의 표시 소자에서는, 발광 효율은 실시예 25와 거의 동등한 값을 얻을 수 있었지만, Mg 비율의 증가에 따라 수명 측정시의 변동이 커졌다. 통계적으로 보면, 실시예 25의 수명 개선 효과와 비교하여 실시예 29, 30의 순서로 그 효과도 작아지는 경향을 보였다. 그 요인은, Mg 비율의 증가에 따른 중간 음극층 (15a")의 막질의 변화에서 유래하고 있는 것으로 예측되었다. 발명자 등의 검토에 의해, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 비율은 실시예 30에서의 50 % (상대막 두께비) 정도가 상한이고, 그 이상 비율을 늘리는 것은 투과율의 저하 및 중간 음극층 (15a")의 막질의 불안정성의 증대를 가져와, 발광 유닛을 적층시킨 스택 구조를 형성하는 데에는 불리하다고 생각되었다.

실시예 31 내지 34의 비교이지만, 이들 표시 소자에서는 전하 발생층 (15")를 구성하는 중간 음극층(혼합층) (15a")에 알칼리 금속인 Li, Cs를 사용하고, 각각 공증착을 행하는 유기 재료에 Alq₃ 및 ADN을 사용하고 있다. 그리고, 실시예 31 내지 34의 모든 표시 소자에서, 발광 효율은 비교예 13의 약 2배 정도 얻어지고 있고, 수명 개선 효과도 도 11과 거의 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

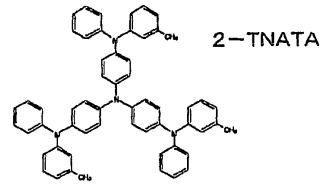
실시예 35, 36의 비교이지만, 이들 표시 소자는 실시예 27, 28과 실시예 25, 26의 비교와 마찬가지로의 경향의 결과가 얻어지고, 중간 음극층 (15a")에 LiF(도전성 재료층)를 삽입한 적층 구조보다도, 오히려 발광 유닛을 적층시킨 스택 구조에 의한 효율 개선과 장기 수명화를 새롭게 확인할 수 있었다.

<실시예 37 내지 58>

실시예 37 내지 58에서는, 도 7을 사용하여 설명한 투과형의 각 표시 소자 (11c, 11c', 11c")를 제조하였다. 이들 실시예 37 내지 58의 제조에서는, 우선 30 mm×30 mm의 유리판으로 이루어지는 기관 (12) 상에 청색 파장의 여기 광원을 적색 파장으로 변환하는 색 변환막 (18a), 청색 파장의 여기 광원을 녹색으로 변환하는 색 변환막 (18b)를 패턴화하여 이루어지는 색 변환층 (18)을 공지된 기술인 포토리소그래피 기술을 사용하여 형성하였다.

그 후, 이 색 변환층 (18)의 상면에 상술한 실시예 5 내지 16의 제조 순서에 따라서, 양극 (13) 내지 음극 (16)까지 형성하였다. 단, 발광 유닛 (14-1, 14-2)의 정공 주입층 (14a)로서 하기 화학식 5에 나타내는 2-TNATA[4,4',4"-트리스(2-나프틸페닐아미노)트리페닐아민]을 15 nm(증착 속도 0.2 내지 0.4 nm/초)로 형성하였다. 또한 전하 발생층 (15, 15', 15")을 하기 표 12 내지 14에 나타내는 구성으로 변경하였다.

화학식 5



[표 12]

표시소자 11c: 색변환층 있음
투과형

	전하 발생층 15					
	중간 음극층 15a		진성 전하 발생층 15b		중간 양극층	
		막두께 (Å)		막두께 (Å)		막두께 (Å)
실시예 37	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	50	-	-
실시예 38	Li ₂ SiO ₃	15	화학식 (1)-10	50	-	-
실시예 39	Li ₂ CO ₃	15	V ₂ O ₅	50	-	-
실시예 40	Li ₂ CO ₃	15	화학식 (1)-10	50	-	-

[표 13]

표시소자 11c': 색변환층 있음
투과형

	전하 발생층 15'					
	중간 음극층 15a'				진성 전하 발생층 15b	막두께 (Å)
	불화물층 15a-1	막두께 (Å)	절연성 재료층 15a-2'	막두께 (Å)		
실시예 41	LiF	3	Li ₂ SiO ₃	15	V ₂ O ₅	50
실시예 42	LiF	3	Li ₂ SiO ₃	15	화학식 (1)-10	50
실시예 43	LiF	3	Li ₂ CO ₃	15	V ₂ O ₅	50
실시예 44	LiF	3	Li ₂ CO ₃	15	화학식 (1)-10	50

[표 14]

표시소자 11c'': 색변환층 있음
투과형

	전하 발생층 15''			
	중간 음극층 15a''	막두께 (Å)	진성 전하 발생층 15b	막두께 (Å)
실시예 45	LiF / Alq3 + Mg (1%)	3 / 50	V ₂ O ₅	50
실시예 46	LiF / Alq3 + Mg (1%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시예 47	LiF / Alq3 + Mg (2%)	3 / 50	V ₂ O ₅	50
실시예 48	LiF / Alq3 + Mg (2%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시예 49	LiF / Alq3 + Mg (5%)	3 / 50	V ₂ O ₅	50
실시예 50	LiF / Alq3 + Mg (5%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시예 51	LiF / Alq3 + Ca (3%)	3 / 50	V ₂ O ₅	50
실시예 52	LiF / Alq3 + Ca (3%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시예 53	Alq3 + Cs(3%)	50	V ₂ O ₅	50
실시예 54	Alq3 + Ca(3%)	50	화학식 (1)-10	50
실시예 55	LiF / Alq3 + Li (3%)	3 / 50	V ₂ O ₅	50
실시예 56	LiF / Alq3 + Li (3%)	3 / 50	화학식 (1)-10	50
실시예 57	Alq3 + Li (3%)	50	V ₂ O ₅	50
실시예 58	Alq3 + Li (3%)	50	화학식 (1)-10	50
비교예 15	모노유닛형			

표시소자 11a'': 색변환층 있음
상면발광

실시예 59	LiF / Alq3 + Mg (5%)	50	화학식 (1)-10	50
비교예 16	모노유닛형			

<비교예 15>

도 7을 사용하여 설명한 표시 소자의 구성에서, 기관 (12)와 양극 (13) 사이에 색 변환층 (18)을 설치하고, 이 양극 (13) 상에 발광 유닛 (14-1)을 설치한 후, 이 발광 유닛 (14-1) 상에 직접 음극 (16)을 설치한 모노 유닛의 표시 소자를 제조하였다. 제조 순서는 실시예 37 내지 58의 제조 순서에서, 색 변환층 (18), 양극 (13), 발광 유닛 (14-1), 음극 (16)만을 동일한 순서로 형성하였다.

<<평가 결과-6>>

도 13에는, 상술한 바와 같이 하여 제조한 실시예 50 및 비교예 15의 표시 소자의 발광 효율을 나타내었다. 이 그래프에 나타난 바와 같이, 비교예 15의 모노 유닛형의 발광 소자의 발광 효율에 대하여, 실시예 50의 표시 소자에서는, 그 발광 효율이 2배가 되었다. 또한, 다른 실시예 45 내지 58에서도, 비교예 15의 모노 유닛형의 발광 소자의 발광 효율에 대하여 그 발광 효율이 2배가 되었다. 이에 따라, 색 변환층 (18)을 사용한 경우에도, 스택형을 형성하고 있는 본 발명에서의 전하 발생층 (15 내지 15'')의 효과를 확인할 수 있었다.

<실시예 59>

실시에 59에서는, 도 5를 사용하여 설명한 상면 발광형의 각 표시 소자 (11c")를 제조하였다. 이는, 상술한 실시예 50의 제조 순서에서, 양극 (13)으로서 ITO 대신에 크롬(Cr: 막 두께 약 100 nm)을 형성하고, 추가로 음극 (16)의 제3층 16c로서 Al 대신에 IZO(인듐아연 복합 산화물)를 200 nm 형성하고, 음극 (16)층에서 빛을 취출하는 구성으로 하였다. 또한, 색 변환층 (18)은 음극 (16) 상에 형성하였다.

<비교예 16>

실시에 59에 대응하는 모노 유닛형의 표시 소자를 제조하였다.

<<평가 결과-7>>

도 14에는, 이상과 같이 제조한 실시예 59와 비교예 16의 표시 소자에 대해서, 초기 휘도를 3000 cd/m²로 하여 수명 측정을 행한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터, 상면 발광형의 소자 구성에서도 비교예 16의 모노 유닛형의 표시 소자에 대하여, 실시예 59에서 제조한 스택형의 표시 소자에서의 반감 수명이 크게 개선되고, 장기 신뢰성의 향상에 효과적인 것이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

도 1은 제1 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다.

도 2는 제2 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다.

도 3은 제3 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다.

도 4는 제4 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다.

도 5는 실시 형태의 표시 소자와 색 변환막을 조합한 제1 예를 도시하는 단면도이다.

도 6은 실시 형태의 표시 소자와 색 변환막을 조합한 제2 예를 도시하는 단면도이다.

도 7은 실시 형태의 표시 소자와 색 변환막을 조합한 제3 예를 도시하는 단면도이다.

도 8은 실시 형태의 표시 소자와 색 변환막을 조합한 제4 예를 도시하는 단면도이다.

도 9는 실시예 5, 14 및 비교예 7 내지 11에서의 표시 소자의 발광 효율을 나타내는 그래프이다.

도 10은 실시예 19 및 비교예 12에서의 표시 소자의 상대 휘도의 시간 경과에 따른 변화를 나타내는 그래프이다.

도 11은 실시예 15 및 비교예 7에서의 표시 소자의 상대 휘도의 시간 경과에 따른 변화를 나타내는 그래프이다.

도 12는 실시예 27 및 비교예 13에서의 표시 소자의 상대 휘도의 시간 경과에 따른 변화를 나타내는 그래프이다.

도 13은 실시예 50 및 비교예 15에서의 표시 소자의 발광 효율을 나타내는 그래프이다.

도 14는 실시예 59 및 비교예 16에서의 표시 소자의 상대 휘도의 시간 경과에 따른 변화를 나타내는 그래프이다.

도 15는 종래의 표시 소자의 단면도이다.

도 16은 종래의 표시 소자의 다른 구성을 나타내는 단면도이다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명의 표시 소자의 각 실시 형태를 도면에 기초하여 상세히 설명한다.

<제1 실시 형태>

도 1은 제1 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다. 이 도면에 도시하는 표시 소자 (10)은 발광 유닛을 적층하여 이루어지는 스택형의 표시 소자 (10)이고, 기판 (12) 상에 설치된 양극 (13), 이 양극 (13) 상에 중첩 설치된 복수개의 발광 유닛 (14-1, 14-2, ...)(여기서는 2개), 이들 발광 유닛 (14-1, 14-2) 사이에 설치된 전하 발생층 (15-0), 그리고 최상층의 발광 유닛 (14-2) 상에 설치된 음극 (16)을 구비하고 있다.

이하의 설명에서는, 양극 (13)으로부터 주입된 정공과 전하 발생층 (15-0)에서 발생한 전자가 발광 유닛 (14-1) 내에서 결합할 때에 발생된 발광과, 동시에 음극 (16)으로부터 주입된 전자와 전하 발생층 (15-0)에서 발생한 정공이 발광 유닛 (14-2) 내에서 결합할 때에 발생된 발광을 기판 (12)와 반대측의 음극 (16)측에서 취출하는 상면 발광 방식의 표시 소자의 구성을 설명한다.

우선, 표시 소자 (10)이 설치되는 기판 (12)는 유리와 같은 투명 기판이나, 실리콘 기판, 또는 필름상의 연성 기판 등에서 적절하게 선택하여 사용되는 것으로 한다. 또한, 이 표시 소자 (10)을 사용하여 구성되는 표시 장치의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인 경우, 기판 (12)로서 화소마다 TFT를 설치하여 이루어지는 TFT 기판이 사용된다. 이 경우, 이 표시 장치는 상면 발광 방식의 표시 소자 (10)을 TFT를 사용하여 구동하는 구조가 된다.

그리고, 이 기판 (12) 상에 하부 전극으로서 설치되는 양극 (13)은 효율적으로 정공을 주입하기 위해서 전극 재료의 진공 준위로부터의 일함수가 큰 것, 예를 들면 크롬(Cr), 금(Au), 산화주석(SnO_2)과 안티몬(Sb)의 합금, 산화아연(ZnO)과 알루미늄(Al)의 합금, 또는 이들 금속이나 합금의 산화물 등을 단독 또는 혼재시킨 상태에서 사용할 수 있다.

표시 소자 (10)이 상면 발광 방식인 경우는, 양극 (13)을 고반사율 재료로 구성함으로써, 간섭 효과 및 고반사율 효과로 외부에의 광 취출 효율을 개선하는 것이 가능하고, 이와 같은 전극 재료에는, 예를 들면 Al, Ag 등을 주성분으로 하는 전극을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 고반사율 재료층 상에, 예를 들면 ITO와 같은 일함수가 큰 투명 전극 재료층을 설치함으로써 전하 주입 효율을 높이는 것도 가능하다.

또한, 이 표시 소자 (10)을 사용하여 구성되는 표시 장치의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인 경우, 양극 (13)은 TFT가 설치되어 있는 화소마다 패터닝되어 있는 것으로 한다. 그리고, 양극 (13)의 상층에는 여기서의 도시를 생략한 절연막이 설치되고, 이 절연막의 개구부로부터, 각 화소의 양극 (13) 표면을 노출시키고 있는 것으로 한다.

또한, 발광 유닛 (14-1, 14-2)는 양극 (13)측에서 순서대로, 예를 들면 정공 주입층 (14a), 정공 수송층 (14b), 발광층 (14c) 및 전자 수송층 (14d)를 적층하여 이루어진다. 이들 각 층은, 예를 들면 진공 증착법이나, 예를 들면 스핀 코팅법 등의 다른 방법에 의해서 형성된 유기층을 포함한다. 각 유기층을 구성하는 재료에 한정 조건은 없고, 예를 들면 정공 수송층 (14b)이면, 벤지딘 유도체, 스티릴아민 유도체, 트리페닐메탄 유도체, 히드라존 유도체 등의 정공 수송 재료를 사용할 수 있다.

물론, 각 층 (14a 내지 14d)가 다른 요건을 구비하는 것은 이것을 방해하지 않으며, 예를 들면 발광층 (14c)가 전자 수송층 (14d)를 겸한 전자 수송성 발광층인 것도 가능하고, 발광층 (14c)는 정공 수송성의 발광층 (14c)일 수도 있으며, 각 층이 적층 구조가 되는 것도 가능하다. 예를 들면 발광층 (14c)가 추가로 청색 발광부와 녹색 발광부와 적색 발광부로부터 형성되는 백색 발광 소자일 수도 있다.

또한, 발광층 (14c)는 페릴렌 유도체, 쿠마린 유도체, 피란계 색소, 트리페닐아민 유도체 등의 유기 물질을 미량 포함하는 유기 박막일 수도 있고, 이 경우에는 발광층 (14c)를 구성하는 재료에 대하여 미량 분자의 공증착을 행함으로써 형성된다.

또한, 이상의 각 유기층, 예를 들면 정공 주입층 (14a), 정공 수송층 (14b)는, 각각이 복수개층으로 이루어지는 적층 구조일 수도 있다. 정공 주입층 (14a)는, 예를 들면 아자트리페닐렌계 재료와 같은 아릴아민계가 아닌 유기 재료에 의해서 구성되는 것이 바람직하고, 이에 의해서 발광 유닛 (14-2)에의 정공의 주입 효율이 높아진다.

또한, 이상의 각 발광 유닛 (14-1, 14-2)는 완전히 동일한 구조일 수 있지만, 다른 구조로 할 수도 있다. 예를 들면, 발광 유닛 (14-1)을 주황색 발광 소자용 유기층 구조, 발광 유닛 (14-2)를 청녹색 발광 소자용 유기층 구조로서 형성함으로써, 발광색은 백색이 된다.

그리고, 이들 발광 유닛 (14-1)과 발광 유닛 (14-2) 사이에 설치된 전하 발생층 (15-0)은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 사용하여 구성되어 있다. 또한, 이하에서는 공통적으로 알칼리 금속으로서 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr가 예시되고, 또한 알칼리 토금속으로서 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra가 예시된다. 그리고 여기서는 이들 원소 중 1종 이상을 포함하는 산화물을 사용하여 전하 발생층 (15-0)이 구성되어 있다.

여기서, 이 전하 발생층 (15-0)을 구성하는 산화물로는, 일반적인 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물 이외에, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나와 함께 다른 원소를 포함하는 복합 산화물이 사용된다. 그리고, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속과 함께 복합 산화물을 구성하는 산화물의 구체예로는, 메타붕산화물, 테트라붕산화물, 게르마늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 니오븀 산화물, 규산화물, 탄탈 산화물, 티탄산화물, 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 지르코늄 산화물, 탄 산화물, 옥살산화물, 아크롬 산화물, 크롬 산화물, 중크롬 산화물, 페라이트, 아셀레늄 산화물, 셀레늄 산화물, 주석 산화물, 아텔루륨 산화물, 텔루륨 산화물, 비스무스 산화물, 테트라붕산화물, 메타붕산화물 중에서 적어도 1종 이상 선택된다. 이 중, 특히 주성분으로서 Li_2CO_3 , Cs_2CO_3 또는 Li_2SiO_3 을 사용하는 것이 바람직하고, 이하 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 대표하여 Li_2CO_3 이라 기재한다.

이 전하 발생층 (15-0)은, 예를 들면 Li_2CO_3 을 포함하는 단층 구조일 수 있다.

또한, 전하 발생층 (15-0)은 Li_2CO_3 을 주성분으로 하고, 정공이나 전자(전하)의 호핑사이트로서, 예를 들면 정공 수송 재료나 전자 수송 재료 등의 전하 수송성 유기 재료를 Li_2CO_3 과 함께 공증착하여 이루어지는 혼합층일 수도 있다. 또한 이 혼합층을 갖는 층일 수도 있다.

또한, 전하 발생층 (15-0)은 Li_2CO_3 과, Li_2CO_3 과 전하 수송성 유기 재료와의 혼합층의 적층 구조일 수도 있다. 이 경우, Li_2CO_3 과 전자 수송성 유기 재료와의 혼합층은 Li_2CO_3 을 포함하는 층의 양극 (13)측의 계면에 적층된다. 또한, Li_2CO_3 과 정공 수송성 유기 재료와의 혼합층은 Li_2CO_3 을 포함하는 층의 음극 (16)측의 계면에 적층된다. 이 경우, 정공 수송성 재료로는 아자트리페닐렌계 재료와 같은 아릴아민계가 아닌 유기 재료에 의해서 구성되는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 적층 구조는 Li_2CO_3 을 포함하는 층의 양극 (13)측 및 음극 (16)측 중 적어도 하나에 혼합층을 설치한 구성일 수도 있다.

또한, 전하 발생층 (15-0)은 Li_2CO_3 을 포함하는 층과, 다른 산화물 또는 복합 산화물을 포함하는 층과의 적층 구조일 수 있다. 이 경우, 다른 산화물 또는 복합 산화물로는, 메타붕산화물, 테트라붕산화물, 게르마늄 산화물, 몰리브덴 산화물, 니오븀 산화물, 규산화물, 탄탈 산화물, 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 텅스텐 산화물, 지르코늄 산화물, 탄산화물, 옥살산화물, 아크롬 산화물, 크롬 산화물, 중크롬 산화물, 페라이트, 아셀레늄 산화물, 셀레늄 산화물, 주석 산화물, 아텔루륨 산화물, 텔루륨 산화물, 비스무스 산화물, 테트라붕산화물, 메타붕산화물 등의 다른 일반적인 산화물 또는 복합 산화물이 예시된다.

그리고, 이상과 같은 구성의 각 전하 발생층 (15-0)은 추가로 불화물을 적층시킨 구성일 수도 있다.

이 경우, 전하 발생층 (15-0)에서의 양극 (13)측의 계면에 중간적인 음극층(중간 음극층)으로서 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나(1종 이상의 원소)를 포함하는 불화물을 사용한 층을 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 전하 발생층 (15-0)에서의 양극 (13)측의 계면에 중간 양극층으로서 도전성 재료층을 개재시켜, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물을 사용한 층을 설치하는 것이 바람직하다.

그리고, 알칼리 금속 불화물 및 알칼리 토금속 불화물로는, 구체적으로는 불화리튬(LiF), CsF, CaF_2 등을 예시할 수 있다. 또한 도전성 재료층은, 마그네슘(Mg), 은(Ag), 및 알루미늄(Al) 중 하나 이상을 포함하는 것으로 한다. 구체적으로는, MgAg 이나 Al을 포함하는 도전성 재료층이 예시된다.

또한, 전하 발생층 (15-0)은 음극 (16)측의 계면에 구리 프탈로시아닌(CuPc)과 같은 프탈로시아닌 골격을 갖는 정공 주입성 재료를 포함하는 층을 중간적인 양극층(중간 양극층)으로서 설치할 수도 있다.

또한, 이상의 전하 발생층 (15-0)이나 그 계면에 적층되는 각 층은 반드시 명확히 분리되어 있는 구성으로 한정되는 것은 아니고, 각 층의 계면에서 각각의 구성 재료가 혼합되어 있을 수 있다.

이어서, 음극 (16)은 양극 (13)측에서 순서대로 제1층 16a, 제2층 16b, 경우에 따라서는 제3층 16c를 적층시킨 3층 구조로 구성되어 있다.

제1층 16a는 일함수가 작고, 광 투과성이 양호한 재료를 사용하여 구성된다. 이러한 재료로서, 예를 들면 리튬(Li)의 산화물인 Li_2O 나 탄산화물인 Li_2CO_3 , 세슘(Cs)의 탄산화물인 Cs_2CO_3 , 규산화물인 Li_2SiO_3 , 또는 이들 산화물의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 제1층 16a는 이러한 재료로 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 칼슘(Ca), 바륨(Ba) 등의 알칼리 토금속, 리튬(Li), 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속, 또한 인듐(In), 마그네슘(Mg), 은(Ag) 등의 일함수가 작은 금속, 또한 이들 금속의 불화물, 산화물 등을 단독으로 또는 이들 금속 및 불화물, 산화물의 혼합물이나 합금으로서 안정성을 높여서 사용할 수도 있다.

또한, 제2층 16b는 MgAg이나 알칼리 토금속을 포함하는 전극, 또는 Al 등의 전극으로 구성된다. 상면 발광 소자와 같이 반 투과성 전극으로 음극 (16)을 구성하는 경우에는, 박막의 MgAg 전극이나 Ca 전극을 사용함으로써 빛을 추출하는 것이 가능하다. 광 투과성을 가지며 도전성이 양호한 재료로 구성함으로써, 이 표시 소자 (10)이, 특히 양극 (13)과 음극 (16) 사이에서 발광을 공진시켜 추출하는 캐비티 구조로 구성되는 상면 발광 소자의 경우에는, 예를 들면 Mg-Ag와 같은 반투과성 반사 재료를 사용하여 제2층 16b를 구성한다. 이에 따라, 이 제2층 16b의 계면과, 광 반사성을 갖는 양극 (13)의 계면에서 발광을 반사시켜 캐비티 효과를 얻는다.

또한 제3층 16c는, 전극의 열화 억제를 위해 투명한 탄탈족계 산화물을 설치함으로써, 발광을 추출할 수 있는 밀봉 전극으로서 형성하는 것도 가능하다.

또한, 이상의 제1층 16a, 제2층 16b, 및 제3층 16c는 진공 증착법, 스퍼터링법, 또는 플라즈마 CVD법 등의 수법에 의해서 형성된다. 또한, 이 표시 소자를 사용하여 구성되는 표시 장치의 구동 방식이 액티브 매트릭스 방식인 경우, 음극 (16)은 여기서의 도시를 생략한 양극 (13)의 둘레를 덮는 절연막 및 발광 유닛 (14-1) 내지 발광 유닛 (14-2)의 적층막에 의해서, 양극 (13)에 대하여 절연된 상태에서 기판 (12) 상에 솔리드막상으로 형성되고, 각 화소에 공통 전극으로서 사용할 수도 있다.

또한, 여기에 나타난 음극 (16)의 전극 구조는 3층 구조이다. 그러나, 음극 (16)은, 음극 (16)을 구성하는 각 층의 기능 분리를 행했을 때에 필요한 적층 구조이면, 제2층 16b만으로 구성하거나, 제1층 16a와 제2층 16b 사이에 추가로 ITO 등의 투명 전극을 형성하는 것도 가능하며, 물론 제조되는 디바이스의 구조에 최적의 조합과 적층 구조를 취할 수도 있다.

이상 설명한 구성의 표시 소자 (10)에서는, 발광 유닛 (14-1, 14-2) 사이에 안정 재료인 Li_2CO_3 를 주성분으로 한 전하 발생층 (15-0)을 협지함으로써, 전하 발생층 (15-0)으로부터 양극 (13)측의 발광 유닛 (14-1)에의 전자 주입 효율이 향상된다. 따라서, 전하 발생층 (15-0)을 개재시켜 발광 유닛 (14-1, 14-2)를 적층하여 이루어지는 스택형의 표시 소자 (10)의 안정화가 도모된다.

또한, 특히 전하 발생층 (15-0)에서의 양극 (13)측의 계면에 중간 음극층으로서 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물을 사용한 층을 설치하는 경우에는, MgAg와 같은 도전성 재료층과, 이 도전성 재료층의 양극 (13)측에 배치된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물을 포함하는 층으로 중간 음극층을 구성함으로써, 전하 발생층 (15-0)의 양극 (13)측에 설치된 발광 유닛 (14-1)에 대한 전하 발생층 (15-0)에서의 전자의 주입 효율을 높이는 효과를 높일 수 있다.

또한, 전하 발생층 (15-0)에 프탈로시아닌 골격을 갖는 중간 양극층(도시하지 않음)을 설치함으로써, 전하 발생층 (15-0)의 음극 (16)측에 설치된 발광 유닛 (14-2)에의 전하 발생층 (15-0)으로부터의 정공의 주입 효율을 높일 수 있다.

이 결과, 스택형의 표시 소자에서 휘도의 향상 뿐만 아니라, 내환경성의 향상에 의한 수명 특성의 향상, 즉 장기 신뢰성의 향상을 도모하는 것이 가능하게 된다. 또한, 안정적인 재료를 사용하고, 이러한 전하의 주입 특성이 우수한 전하 발생층 (15-0)이 구성되기 때문에, 그 제조에서도 화학양론비를 고려한 성막 등을 행할 필요는 없어, 용이하게 제조 가능해진다. 또한, 일반적인 V_2O_5 를 포함하는 전하 발생층을 사용한 경우와 비교하여, 구동 전압이 억제되는 효과도 있고, 이것에 의한 장기 신뢰성의 향상을 얻는 것도 가능하다.

<제2 실시 형태>

도 2는 제2 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다. 이 도면에 나타내는 표시 소자 (11)과 도 1을 사용하여 설명한 표시 소자 (10)의 상이한 부분은 전하 발생층 (15)의 구성에 있고, 그 밖의 구성은 마찬가지로 한다. 이하, 전하 발생층 (15)를 중심으로 제2 실시 형태의 표시 소자 (11)의 구성을 상세히 설명한다.

즉, 본 제2 실시 형태의 표시 소자 (11)은, 발광 유닛 (14-1)과 발광 유닛 (14-2) 사이에 설치된 전하 발생층 (15)가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나(1종 이상의 원소)를 포함하는 산화물을 사용하여 구성되어 있다. 그리고, 이 전하 발생층 (15)는 양극 (13)측에서 순서대로 계면층 (15a)와 진성 전하 발생층 (15b)를 적층시킨 구조로 되어 있다. 또한, 이 계면층 (15a)는, 양극 (13)에 접하여 설치된 발광 유닛 (14-1)에 대하여 음극으로서 작용하게 된다. 이 때문에, 이하에서는 이 계면층 (15a)를 중간 음극층 (15a)라 기재한다. 그리고, 이 중간 음극층 (15a)가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 사용하여 구성되어 있다.

또한, 중간 음극층 (15a)에 접하여 설치된 진성 전하 발생층 (15b)는, 일본 특허 공개 제2003-45676호 공보 및 일본 특허 공개 제2003-272860호 공보에 기재되어 있는 전하 발생층인 V_2O_5 를 사용하여 구성되어 있거나, 이후에 나타내는 유기 화합물을 사용하여 구성되어 있다.

여기서, 이 중간 음극층 (15a)를 구성하는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물로는, 상기 제1 실시 형태에서 설명한 바와 같은 것이 사용된다.

이 중에서도 특히 중간 음극층 (15a)는 Li_2SiO_3 을 포함하는 것이 바람직하다.

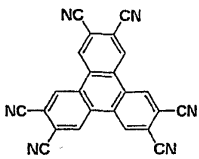
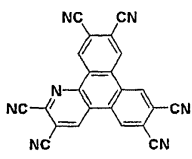
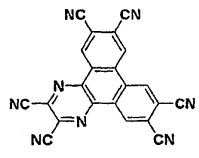
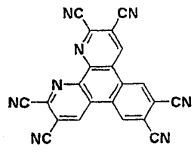
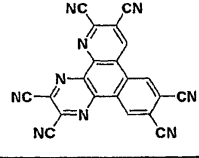
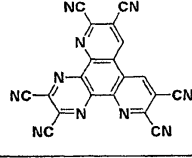
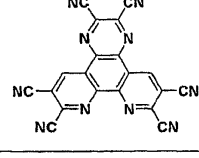
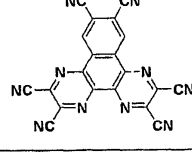
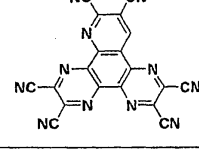
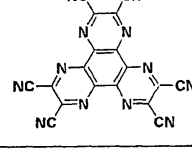
또한, 진성 전하 발생층 (15b)를 구성하는 재료는 V_2O_5 등 이외에, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물이 사용된다.



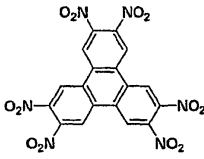
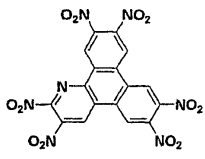
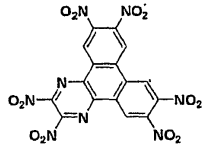
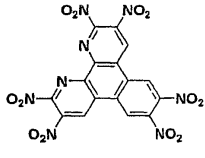
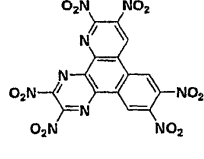
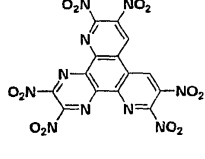
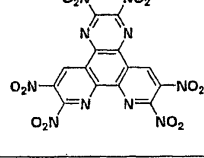
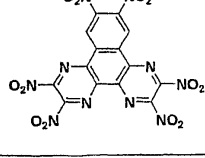
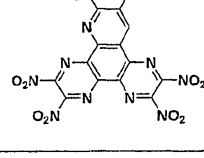
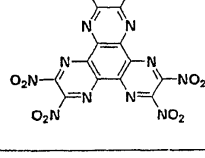
식 중, R^1 내지 R^6 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 히드록실기, 아미노기, 아릴아미노기, 아릴옥시기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르보닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 카르복실산에스테르, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 20 이하의 치환 또는 비치환된 알콕실기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 30 이하의 치환 또는 비치환된 복소환기, 니트릴기, 니트로기, 시아노기 또는 실릴기로부터 선택되는 치환기인 것으로 한다. 또한, R^1 내지 R^6 중, 인접하는 R^m ($m=1$ 내지 6)은 환상 구조를 통하여 서로 결합될 수도 있다. 그리고, 화학식 1에서의 X^1 내지 X^6 은 각각 독립적으로 탄소 또는 질소 원자이다.

이러한 화학식 1로 표시되는 유기 화합물의 구체예로서 하기 표 1 내지 표 7에 나타내는 화학식 (1)-1 내지 화학식 (1)-64의 유기 화합물을 나타낸다. 또한, 이들 화학식 중 [Me]는 메틸(CH_3)을 나타내고, [Et]는 에틸(C_2H_5), [Pr]은 프로필(C_3H_7), [Ph]는 페닐(C_6H_5)을 나타낸다. 또한, 화학식 (1)-61 내지 화학식 (1)-64에는, 화학식 1에서의 R^1 내지 R^6 중, 인접하는 R^m ($m=1$ 내지 6)은 환상 구조를 통하여 서로 결합되어 있는 유기 화합물의 예를 도시하고 있다.

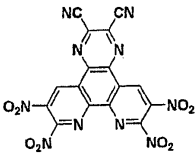
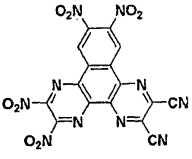
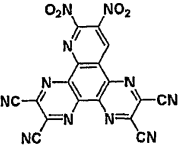
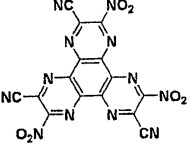
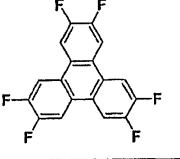
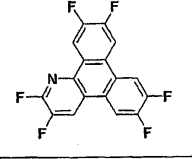
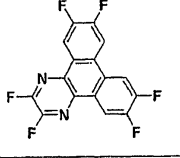
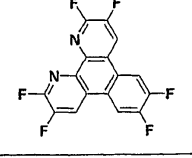
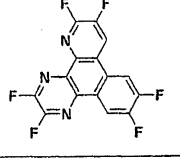
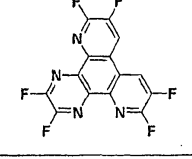
[표 1]

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

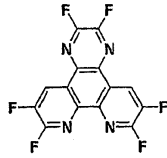
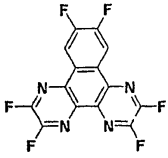
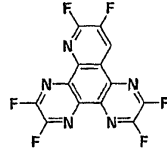
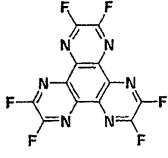
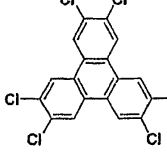
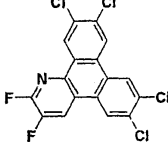
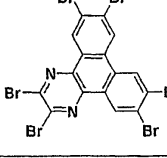
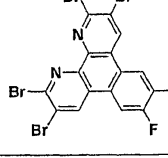
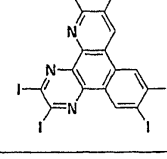
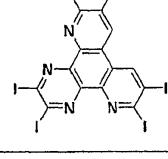
[표 2]

화학식 (1) - 1 1		화학식 (1) - 1 2	
화학식 (1) - 1 3		화학식 (1) - 1 4	
화학식 (1) - 1 5		화학식 (1) - 1 6	
화학식 (1) - 1 7		화학식 (1) - 1 8	
화학식 (1) - 1 9		화학식 (1) - 2 0	

[표 3]

화학식 (1) - 2 1		화학식 (1) - 2 2	
화학식 (1) - 2 3		화학식 (1) - 2 4	
화학식 (1) - 2 5		화학식 (1) - 2 6	
화학식 (1) - 2 7		화학식 (1) - 2 8	
화학식 (1) - 2 9		화학식 (1) - 3 0	

[표 4]

화학식 (1) - 3 1		화학식 (1) - 3 2	
화학식 (1) - 3 3		화학식 (1) - 3 4	
화학식 (1) - 3 5		화학식 (1) - 3 6	
화학식 (1) - 3 7		화학식 (1) - 3 8	
화학식 (1) - 3 9		화학식 (1) - 4 0	

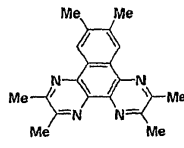
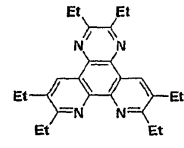
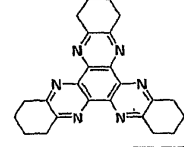
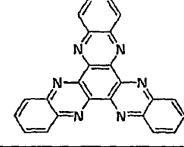
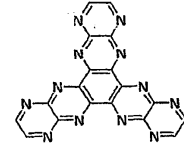
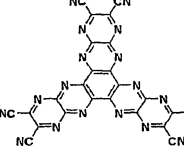
[표 5]

화학식 (1) - 4 1		화학식 (1) - 4 2	
화학식 (1) - 4 3		화학식 (1) - 4 4	
화학식 (1) - 4 5		화학식 (1) - 4 6	
화학식 (1) - 4 7		화학식 (1) - 4 8	
화학식 (1) - 4 9		화학식 (1) - 5 0	

[표 6]

화학식 (1) - 5 1		화학식 (1) - 5 2	
화학식 (1) - 5 3		화학식 (1) - 5 4	
화학식 (1) - 5 5		화학식 (1) - 5 6	
화학식 (1) - 5 7		화학식 (1) - 5 8	

[표 7]

화학식 (1) - 59		화학식 (1) - 60	
화학식 (1) - 61		화학식 (1) - 62	
화학식 (1) - 63		화학식 (1) - 64	

그리고, 이상의 중간 음극층 (15a)와 진성 전하 발생층 (15b)와는 반드시 명확히 분리되어 있는 구성으로 한정되는 것은 아니고, 중간 음극층 (15a) 내에 진성 전하 발생층 (15b)를 구성하는 재료가 함유되어 있거나, 그렇지 않을 수도 있다.

또한, 전하 발생층 (15)는 양극 (13)측에서 순서대로 중간 음극층 (15a)와 진성 전하 발생층 (15b)와 함께 중간 양극층(도시 생략)을 적층시킨 구성일 수도 있다. 이 중간 양극층은 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 사용하여 구성되고, 구체적으로는 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 포함하는 중간 양극층이 예시된다.

또한, 전하 발생층 (15) 중 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 사용하여 구성되어 있는 경우, 이 진성 전하 발생층 (15b)가 정공 주입층 (14a)를 겸할 수도 있다. 이 경우, 전하 발생층 (15)보다도 음극 (16)측에 설치된 발광 유닛 (14-2)에는 정공 주입층 (14a)를 반드시 설치할 필요는 없다.

이상 설명한 구성의 제2 실시 형태의 표시 소자 (11)에서는, 전하 발생층 (15)가 그 중간 음극층 (15a)를 구성하는 재료로서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 사용함으로써, 전하 발생층 (15)로부터 양극 (13)측의 발광 유닛 (14-1)에의 전자의 주입 효율이 향상된다. 그리고 특히, 전하 발생층 (15)에서의 중간 음극층 (15a)를 구성하는 상기한 산화물은 성막 단계에서 안정적인 재료로서 공급된다. 이 때문에, 이것을 사용한 중간 음극층 (15a), 즉 전하 발생층 (15)의 안정화가 도모된다.

또한, 전하 발생층 (15)의 음극 (16)측의 계면에 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 포함하는 중간 양극층(도시 생략)을 설치함으로써, 전하 발생층 (15)의 음극 (16)측에 배치된 발광 유닛 (14-2)에의 전하 발생층 (15)로부터의 정공의 주입 효율을 높일 수 있다.

이상의 결과, 스택형의 표시 소자 (11)에서 휘도의 향상 뿐만 아니라, 내환경성의 향상에 의한 수명 특성의 향상, 즉 장기 신뢰성의 향상을 도모하는 것이 가능하게 된다. 또한, 안정적인 재료를 사용하여, 이러한 전하의 주입 특성이 우수한 전하 발생층 (15)가 구성되기 때문에, 그 제조에서도 화학양론비를 고려한 성막 등을 행할 필요는 없고, 이러한 장기 신뢰성이 우수한 스택형의 표시 소자 (11)의 제조를 용이하게 하는 것이 가능하다.

또한, 전하 발생층 (15)에서의 진성 전하 발생층 (15b)로서, 상술한 화학식 1에 나타내는 유기 화합물을 사용한 경우에도, 종래의 V_2O_5 를 사용한 경우와 동등한 정도의 전하 주입 효율을 얻는 것이 가능하다. 이 경우에는, 진성 전하 발생층 (15b)가 정공 주입층을 겸할 수 있기 때문에, 전하 발생층 (15)보다도 음극 (16)측에 배치된 발광 유닛 (14-2)에 특별히 정공 주입층 (14a)를 반드시 설치하지 않을 수도 있고, 층 구조의 간략화를 도모하는 것이 가능하게 된다.

<제3 실시 형태>

도 3은 제3 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다. 이 도면에 나타내는 표시 소자 (11')과 도 1을 사용하여 설명한 표시 소자 (10)의 상이한 부분은 전하 발생층 (15')의 구성에 있고, 그 밖의 구성은 마찬가지로 한다. 이하, 전하 발생층 (15')를 중심으로 제3 실시 형태의 표시 소자 (11')의 구성을 상세히 설명한다.

즉, 본 제3 실시 형태의 표시 소자 (11')에서의 전하 발생층 (15')는, 양극 (13)측에서 순서대로 계면층 (15a'), 진성 전하 발생층 (15b)를 순서대로 적층한 구성으로 되어 있다. 그리고, 이 계면층 (15a')가 양극 (13)에 접하여 설치된 발광 유닛 (14-1)에 대하여 음극으로서 작용하는 것은 제2 실시 형태와 마찬가지로이기 때문에, 이하에서는 이 계면층 (15a')를 중간 음극층 (15a')라 기재한다.

이러한 구성의 전하 발생층 (15')에서, 중간 음극층 (15a')가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나(1종 이상의 원소)를 포함하는 불화물을 사용하는 것을 특징으로 한다. 또한 특히 중간 음극층 (15a')는 양극 (13)측에서 순서대로 배치된, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물을 포함하는 불화물층 (15a-1)과, 도전성 재료층 (15a-2) 또는 절연성 재료층 (15a-2')와의 적층 구성으로 하는 것이 바람직하다.

여기서 불화물층 (15a-1)을 구성하는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물로는, 구체적으로는 불화리튬(LiF), 불화세슘(CsF), 불화칼슘(CaF₂)을 예시할 수 있다.

또한 도전성 재료층 (15a-2)를 구성하는 재료로는, 마그네슘(Mg), 은(Ag), 및 알루미늄(Al) 중 하나 이상을 포함한다. 구체적으로는, MgAg이나 Al을 포함하는 도전성 재료층 (15a-2)가 예시된다.

또한 절연성 재료층 (15a-2')로는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나(1종 이상의 원소)를 포함하는 산화물로 이루어지는 층을 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물로는, 상기 제1 실시 형태에서 설명한 것과 마찬가지로인 것이 사용된다.

또한, 중간 음극층 (15a')에 접하여 설치된 진성 전하 발생층 (15b)는, 일본 특허 공개 제2003-45676호 공보 및 일본 특허 공개 제2003-272860호 공보에 기재되어 있는 전하 발생층인 V₂O₅를 사용하여 구성되어 있거나, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 사용하여 구성되어 있다. 그리고, 전하 발생층 (15') 중 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 사용하여 구성되어 있는 경우, 이 진성 전하 발생층 (15b)가 정공 주입층 (14a)를 겸할 수도 있다. 이 경우, 전하 발생층 (15')보다도 음극 (16)측에 설치된 발광 유닛 (14-2)에는, 정공 주입층 (14a)를 설치할 필요는 없다. 또한, 전하 발생층 (15')는 진성 전하 발생층 (15b)보다도 음극 (16)측에, 여기서의 도시를 생략한 구리 프탈로시아닌(CuPc) 등의 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 포함하는 중간 양극층을 적층시킨 구성일 수도 있다. 이상에 대해서는 제2 실시 형태와 마찬가지로이다.

이러한 구성의 제3 실시 형태의 표시 소자 (11')에서는, 전하 발생층 (15')가 그 중간 음극층 (15a')를 구성하는 재료로서 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물을 포함하고 있음으로써, 전하 발생층 (15')로부터 양극 (13)측의 발광 유닛 (14-1)에의 전자의 주입 효율이 향상된다. 그리고 특히 전하 발생층 (15')에서의 중간 음극층 (15a')를 구성하는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 산화물이라는 재료는, 성막 단계에서부터 안정적인 재료로서 공급된다. 이 때문에, 이것을 사용한 중간 음극층 (15a'), 즉 전하 발생층 (15')의 안정화가 도모된다.

또한, 이 중간 음극층 (15a')가 양극 (13)측에서 순서대로 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나를 포함하는 불화물로 이루어지는 불화물층 (15a-1)과, MgAg와 같은 도전성 재료층 (15a-2)를 적층하여 이루어지는 경우에는, 이 중간 도전층 (15a')보다도 양극 (13)측에 배치된 발광 유닛 (14-1)에 대한 전자의 주입 효율을 더욱 높이는 효과가 얻어진다.

또한, 전하 발생층 (15')가 진성 전하 발생층 (15b)보다도 음극 (16)측에 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 포함하는 중간 양극층(도시 생략)을 설치함으로써, 전하 발생층 (15)보다도 음극 (16)측에 배치된 발광 유닛 (14-2)에의 전하 발생층 (15')로부터의 정공의 주입 효율을 높일 수 있다.

이상의 결과, 본 제3 실시 형태의 표시 소자 (11')에 따르면, 제1 실시 형태와 마찬가지로 유기층을 포함하는 발광 유닛 (14-1, 14-2)를 적층시킨 스택형의 표시 소자 (11')에서, 장기 신뢰성의 향상을 도모하는 것이 가능하게 되며, 이러한 장기 신뢰성이 우수한 스택형의 표시 소자 (11')을 용이하게 제조하는 것이 가능하다.

또한, 전하 발생층 (15')에서의 진성 전하 발생층 (15b)로서, 상술한 화학식 1에 나타내는 유기 화합물을 사용한 경우에도, 종래의 V₂O₅를 사용한 경우와 동등한 정도의 전하 주입 효율을 얻는 것이 가능하고, 이에 따라 층 구조의 간략화를 도모하는 것이 가능하게 되는 것도 제2 실시 형태와 마찬가지로이다.

<제4 실시 형태>

도 4는 제4 실시 형태의 표시 소자의 한 구성예를 도시하는 단면도이다. 이 도면에 나타내는 표시 소자 (11")와 도 1을 사용하여 설명한 표시 소자 (10)의 상이한 부분은 전하 발생층 (15")의 구성에 있고, 그 밖의 구성은 마찬가지로 한다. 이하, 전하 발생층 (15")를 중심으로 제4 실시 형태의 표시 소자 (11")의 구성을 상세히 설명한다.

즉, 본 제4 실시 형태의 표시 소자 (11")에서의 전하 발생층 (15")는, 양극 (13)측에서 순서대로 혼합층 (15a")와 진성 전하 발생층 (15b)를 적층한 구조로 되어 있다. 그리고, 이 혼합층 (15a")는 양극 (13)에 접하여 설치된 발광 유닛 (14-1)에 대하여 음극으로서 작용하기 때문에, 이하에서는 이 혼합층 (15a")를 중간 음극층 (15a")라 기재한다.

이러한 구성의 전하 발생층 (15")에서, 중간 음극층(혼합층) (15a")은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나의 원소와, 유기 재료를 혼합한 재료로 구성되어 있다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로는, 구체적으로는 리튬(Li), 세슘(Cs), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)을 예시할 수 있다. 또한, 중간 음극층(혼합층) (15a")를 구성하는 유기 재료로는, 예를 들면 Alq_3 이나 ADN과 같은 전자 수송성을 구비한 유기 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

그리고, 진성 전하 발생층 (15b)는, 이 중간 음극층(혼합층) (15a")에 접하여 설치됨과 동시에, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 사용하여 구성되어 있다.

또한, 여기서의 도시는 생략했지만, 중간 음극층 (15a")는 양극 (13)측에서 순서대로 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 하나(1종 이상의 원소)를 포함하는 불화물로 구성되어 있는 불화물층과, 상술한 혼합층을 적층한 구조일 수도 있다.

또한, 본 제4 실시 형태에서는, 진성 전하 발생층 (15b)가 상기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 사용하여 구성되어 있기 때문에, 이 진성 전하 발생층 (15b)가 정공 주입층 (14a)를 겸할 수도 있다. 따라서, 전하 발생층 (15")보다도 음극 (16)측에 설치된 발광 유닛 (14-2)에는, 정공 주입층 (14a)를 설치할 필요는 없다. 또한, 전하 발생층 (15")는 진성 전하 발생층 (15b)보다도 음극 (16)측에, 여기서의 도시를 생략한 구리 프탈로시아닌($CuPc$) 등의 프탈로시아닌 골격을 갖는 유기 재료를 포함하는 중간 양극층을 적층시킨 구성일 수도 있다. 이상에 대해서는 제2 실시 형태와 마찬가지로 한다.

이러한 구성의 제4 실시 형태의 표시 소자 (11")에서는, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 중 적어도 하나의 원소와 유기 재료와의 혼합층 (15a")와, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 화합물을 포함하는 진성 전하 발생층 (15b)를 서로 접하는 상태에서 양극 (13)측에서 순서대로 적층시킨 전하 발생층 (15")를 발광 유닛 (14a-1, 14a-2) 사이에 협지시킨 구성으로 함으로써, 발광 유닛을 적층시켜 이루어지는 스택형의 표시 소자에서, 충분한 발광 효율에서의 발광이 얻어지는 것이 확인되었다. 또한, 전하 발생층 (15")를 구성하는 상기 재료가 모두 안정적인 재료이기 때문에, 이것을 사용한 전하 발생층의 안정화가 도모된다.

이상의 결과, 본 제4 실시 형태에 따르면, 제2 실시 형태 및 제3 실시 형태의 표시 소자와 마찬가지로, 유기층을 포함하는 발광 유닛 (14-1, 14-2)를 적층시킨 스택형의 표시 소자 (11")에서의 장기 신뢰성의 향상을 도모하는 것이 가능하게 되며, 이러한 장기 신뢰성이 우수한 스택형의 표시 소자 (11")의 제조를 용이하게 하는 것이 가능하다. 또한, 진성 전하 발생층 (15b)로서, 상술한 화학식 1에 나타내는 유기 화합물을 사용함으로써, 층 구조의 간략화를 도모하는 것이 가능하게 된다.

또한, 이상의 각 실시 형태에서 설명한 본 발명의 표시 소자는, TFT 기판을 사용한 활성 매트릭스 방식의 표시 장치에 사용하는 표시 소자로 한정되는 것은 아니고, 패시브 방식의 표시 장치에 사용하는 표시 소자로서도 적용 가능하며, 동일한 효과(장기 신뢰성의 향상)를 얻을 수 있다.

또한, 이상의 각 실시 형태에서는, 기판 (12)와 반대측에 설치한 음극 (16)측에서 발광을 취출하는 "상면 발광형"의 경우를 설명하였다. 그러나 본 발명은 기판 (12)를 투명 재료로 구성함으로써, 발광을 기판 (12)측으로부터 취출하는 "투과형"의 표시 소자에도 적용된다. 이 경우, 도 2 내지 도 4를 사용하여 설명한 적층 구조에서, 투명 재료를 포함하는 기판 (12) 상의 양극 (13)을, 예를 들면 ITO와 같은 일함수가 큰 투명 전극 재료를 사용하여 구성한다. 이에 따라, 기판 (12)측 및 기판 (12)과 반대측의 양쪽에서 발광이 취출된다. 또한, 이러한 구성에서, 음극 (16)을 반사 재료로 구성함으로써, 기판 (12)측에서만 발광이 취출된다. 이 경우, 음극 (16)의 최상층에 $AuGe$ 나 Au , Pt 등의 밀봉 전극을 부착할 수도 있다.

또한, 도 1 내지 도 4를 사용하여 설명한 적층 구조를 투명 재료를 포함하는 기관 (12)측에서 반대로 쌓아 올려 양극 (13)을 상부 전극으로 한 구성으로도, 기관 (12)측에서 발광을 취출하는 "투과형"의 표시 소자를 구성할 수 있다. 이 경우에서도, 상부 전극이 되는 양극 (13)을 투명 전극으로 변경함으로써, 기관 (12)측 및 기관 (12)과 반대측의 양쪽으로부터 발광이 추출된다.

<다른 실시 형태>

이상 설명한 제1 내지 제4 실시 형태의 표시 소자는, 색 변환막과 조합할 수도 있다. 이하, 제1 실시 형태에서 설명한 도 1의 표시 소자를 예로 들어, 색 변환막을 사용한 표시 소자의 구성을 설명하지만, 제2 내지 제4 실시 형태의 표시 소자에 대해서도 마찬가지로 적용 가능하다.

우선, 도 5에는 제1 실시 형태에서 설명한 표시 소자 (10)이 기관 (12)와 반대측에서 발광을 취출하는 "상면 발광형"인 경우의 표시 소자 (10a)를 나타낸다. 이 경우, 발광을 취출하는 측이 되는 음극 (16)의 상부에 색 변환층 (18)을 설치한 표시 소자 (10a)가 구성된다. 여기서, 이 표시 소자 (10a)에서의 발광층 (14c)가 청색 파장의 여기 광원인 경우, 색 변환층 (18)에는, 각 화소 부분에 대응시켜, 청색 파장의 여기 광원을 적색 파장으로 변환하는 색 변환막 (18a)와, 청색 파장의 여기 광원을 녹색으로 변환하는 색 변환막 (18b)를 배치한다. 또한, 색 변환막 (18a)와 색 변환막 (18b) 이외의 색 변환층 (18) 부분에는, 청색 파장의 여기 광원을 파장 변환시키지 않고 통과시키는 재료막을 설치한다. 이러한 구성의 표시 소자 (10a)에서는 풀 컬러 표시를 행하는 것이 가능하다.

또한, 이러한 구성의 색 변환막 (18a, 18b)를 구비한 색 변환층 (18)은 공지된 기술인 포토리소그래피 기술을 사용하여 형성할 수 있다.

도 6에는, 제1 실시 형태에서 설명한 표시 소자 (10)이 "상면 발광형"인 경우의 다른 표시 소자 (10b)를 나타낸다. 이 도면에 도시한 바와 같이, 발광을 취출하는 측이 되는 음극 (16)의 상부에 색 변환층 (18, 19)를 적층하여 설치할 수도 있다. 이 경우, 각 화소 부분에 대응시켜, 청색 파장의 여기 광원을 적색 파장으로 변환하는 색 변환막 (18a, 19a)가 적층 배치되고, 청색 파장의 여기 광원을 녹색으로 변환하는 색 변환막 (18b, 19b)가 적층 배치된다. 이들 적층 배치되는 색 변환막 (18a, 19a), 및 색 변환막 (18b, 19b)는 적층시켜 사용함으로써, 양쪽을 통과한 빛이 원하는 파장으로 변환되는 조합으로 한다. 또한, 청색 파장의 여기 광원을 더욱 색도가 양호한 청색으로 변환시키는 색 변환막 (19c)를 설치할 수도 있다. 그리고, 색 변환막 (19a 내지 19c) 이외의 색 변환층 (19) 부분에는, 청색 파장의 여기 광원을 파장 변환시키지 않고 통과시키는 재료막을 설치한다. 이러한 구성의 표시 소자 (10b)로도 풀 컬러 표시를 행하는 것이 가능하다.

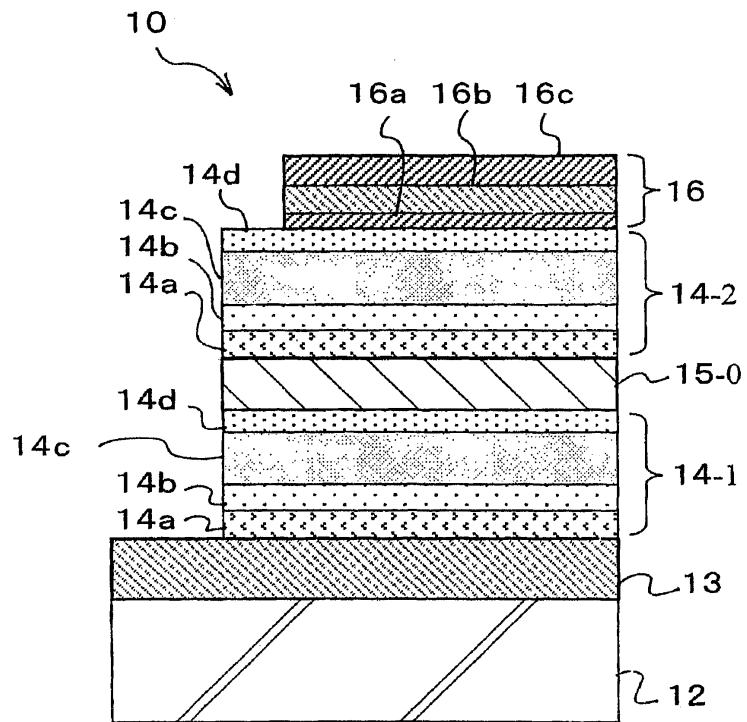
도 7에는, 제1 실시 형태에서 설명한 표시 소자 (10)이 기관 (12)측으로부터 발광을 취출하는 "투과광형"인 경우의 표시 소자 (10c)를 나타낸다. 이 경우, 발광을 취출하는 측이 되는 양극 (13)과 기관 (12) 사이에 색 변환층 (18)을 설치한 표시 소자 (10c)가 구성된다. 색 변환층 (18)의 구성은 상술한 바와 같다. 이러한 구성의 표시 소자 (10c)로도 풀 컬러 표시를 행하는 것이 가능하다.

도 8에는, 제1 실시 형태에서 설명한 표시 소자 (10)이 "투과형"인 경우의 다른 표시 소자 (10d)를 나타낸다. 이 도면에 도시한 바와 같이, 발광을 취출하는 측이 되는 양극 (13)과 기관 (12) 사이에 색 변환층 (18, 19)를 적층하여 설치할 수도 있다. 색 변환층 (18, 19)의 구성은 상술한 바와 같다. 이러한 구성의 표시 소자 (10d)로도 풀 컬러 표시를 행하는 것이 가능하다.

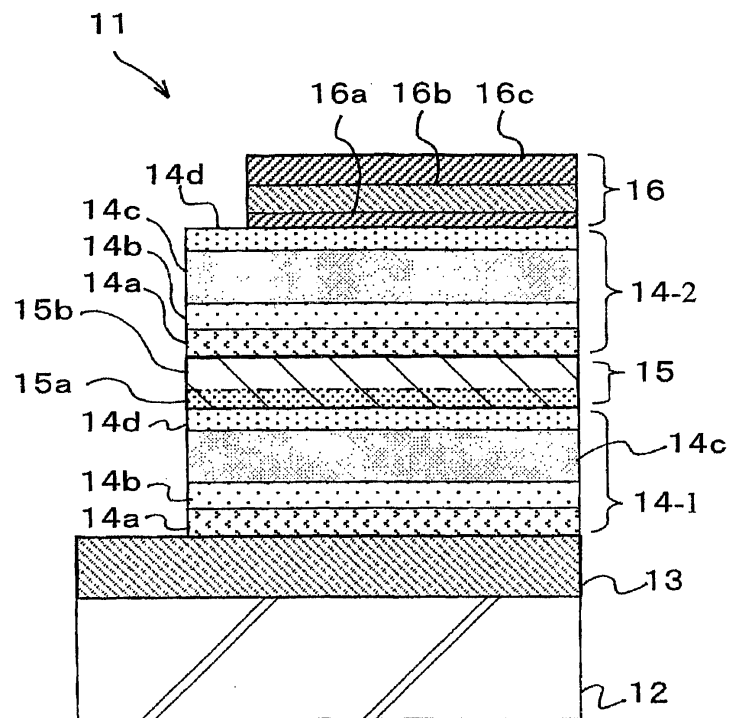
이상의 도 5 내지 도 8을 사용하여 설명한 표시 소자 (10a) 내지 (10d)의 구성에서, 전하 발생층 (15-0)을 상술한 각 실시 형태 2 내지 4에서 설명한 구성의 전하 발생층 (15, 15', 15'')로 변경함으로써, 각각의 실시 형태에 대응한 표시 소자 (11a, 11a', 11a'', ...)가 구성된다.

도면

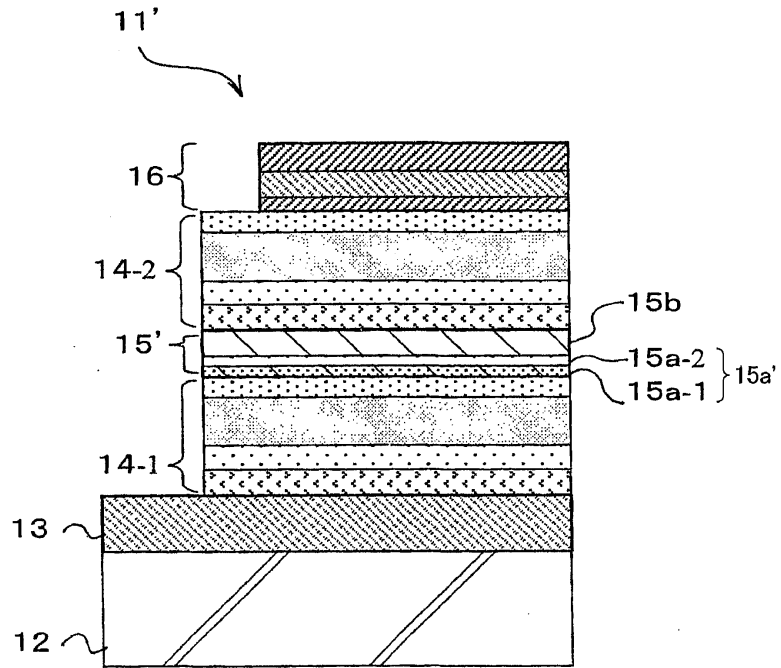
도면1



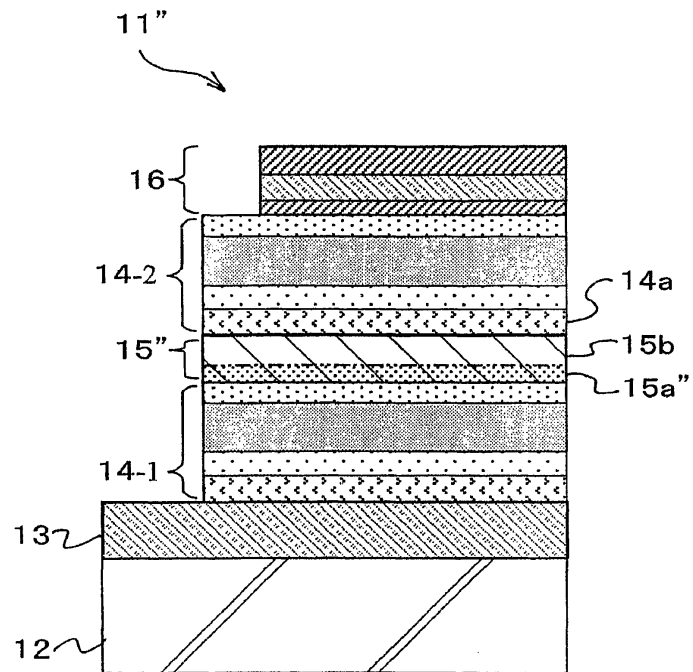
도면2



도면3

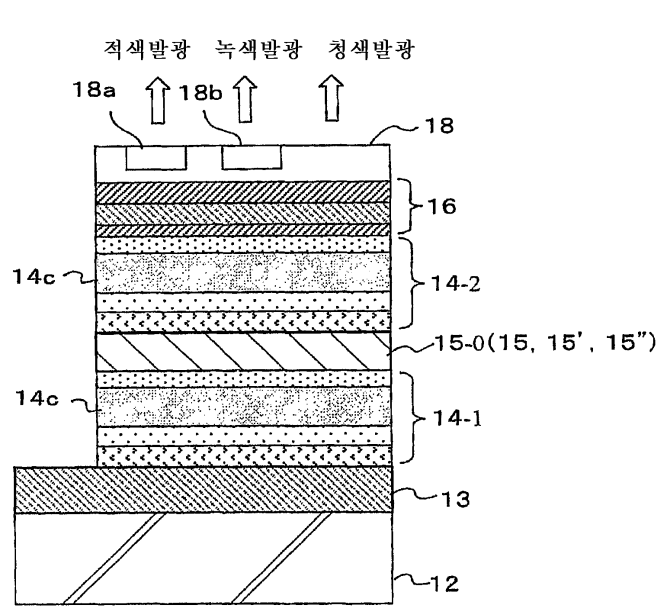


도면4



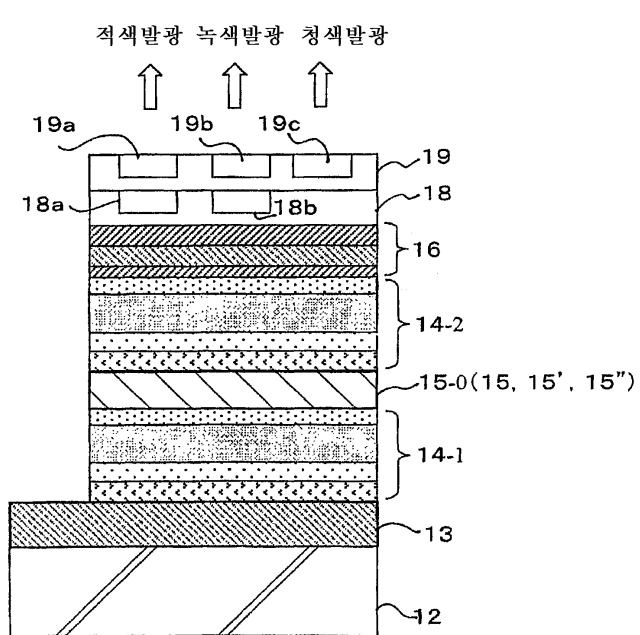
도면5

10a (11a, 11a', 11a'')



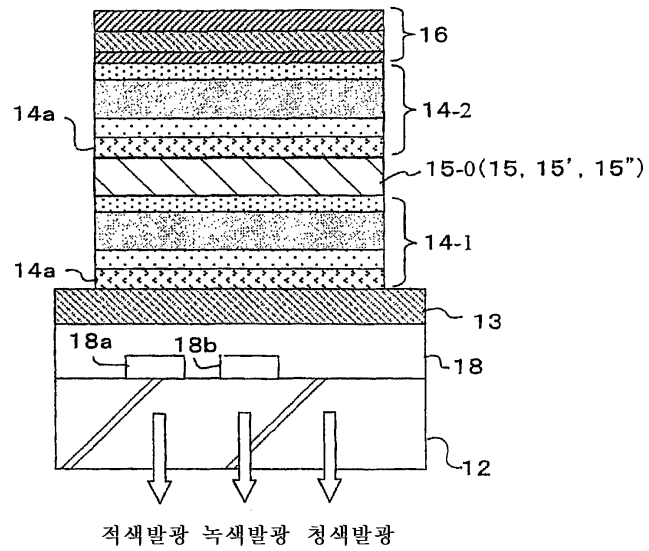
도면6

10b (11b, 11b', 11b'')



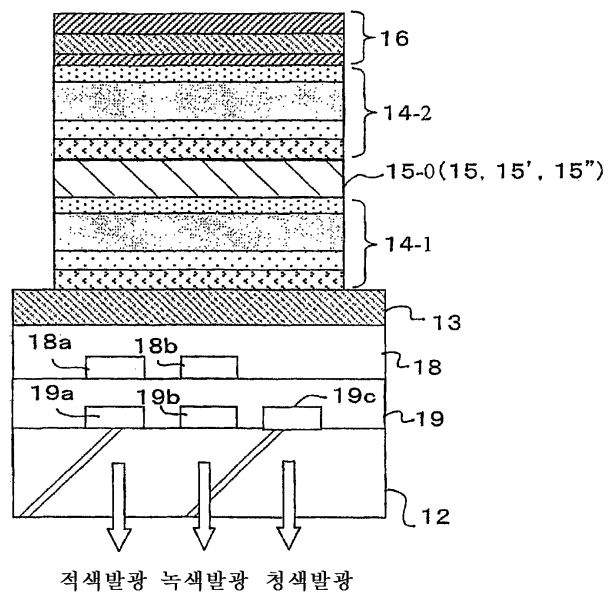
도면7

10c (11c, 11c', 11c'')

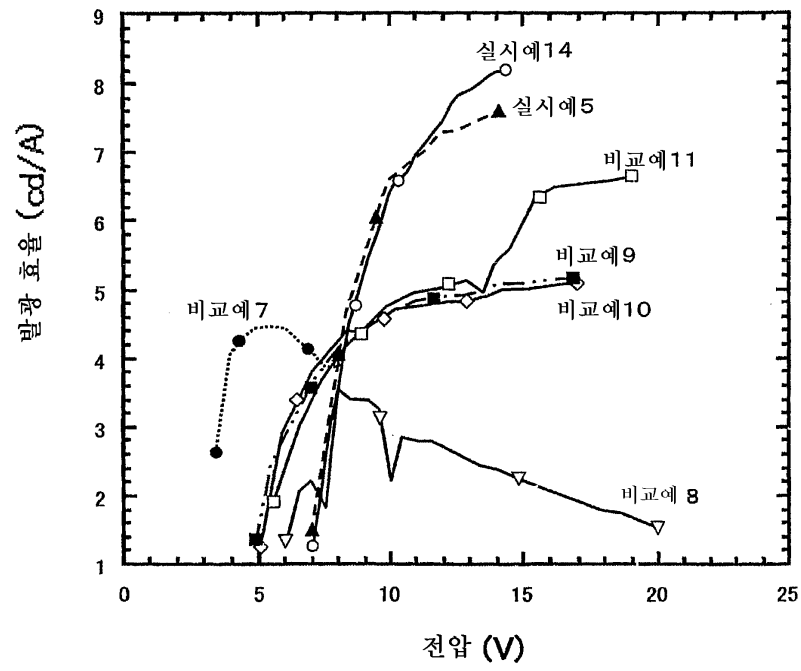


도면8

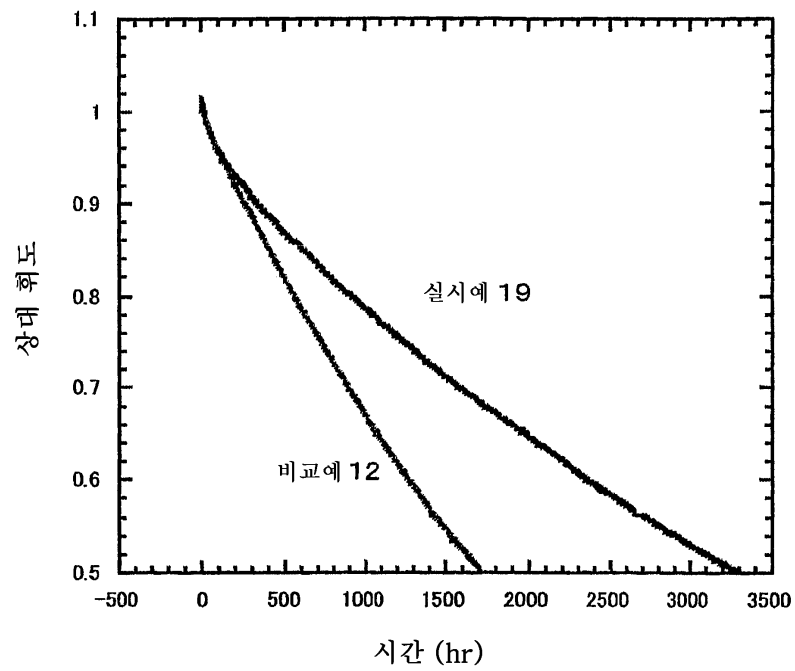
10d (11d, 11d', 11d'')



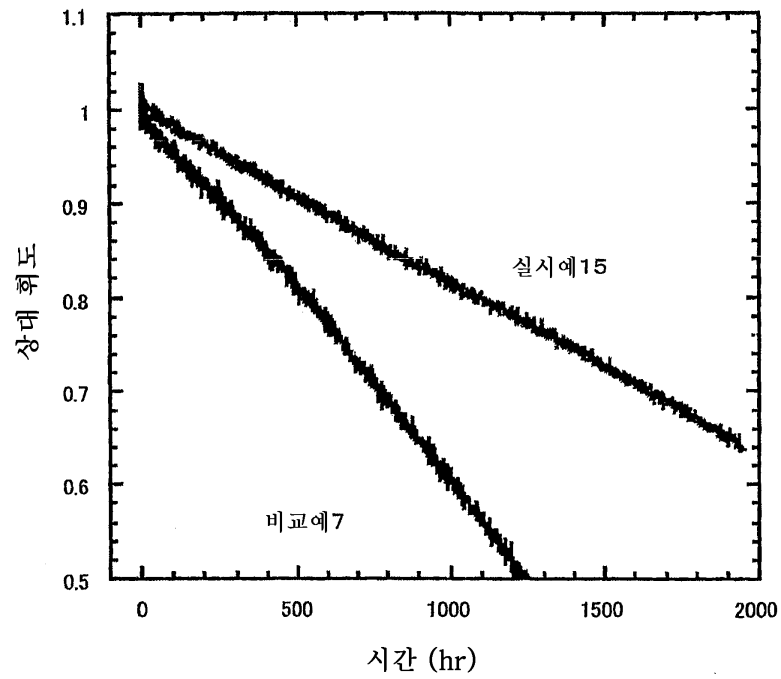
도면9



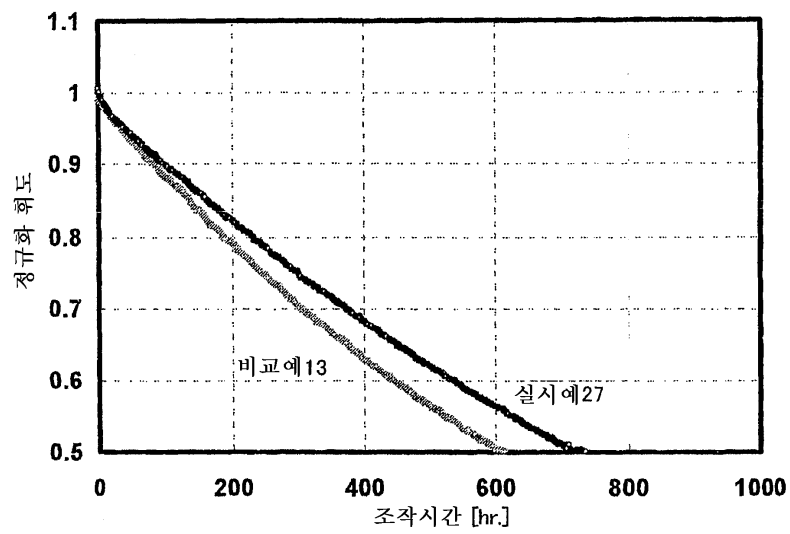
도면10



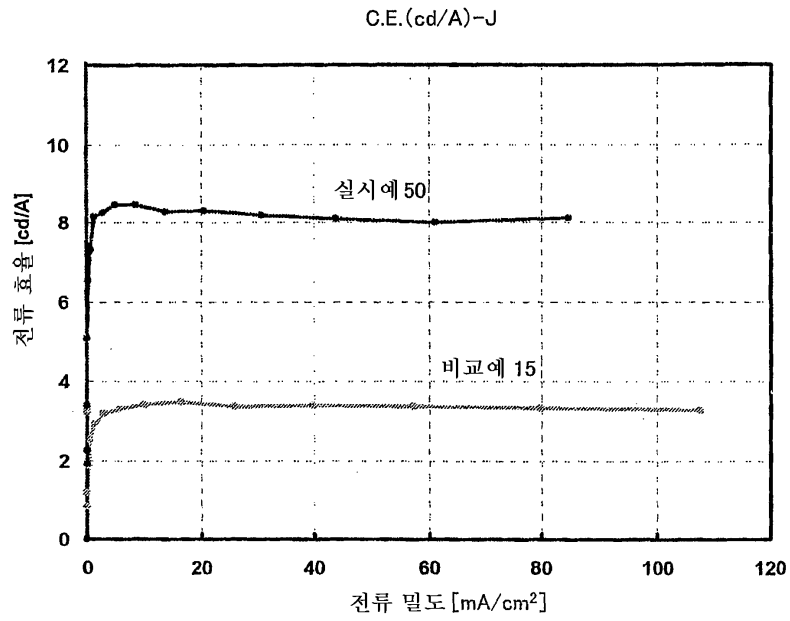
도면11



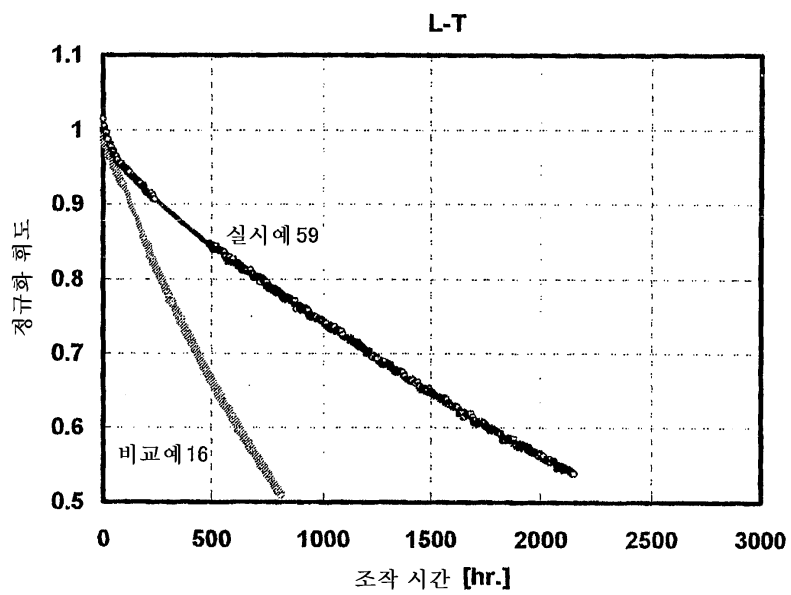
도면12



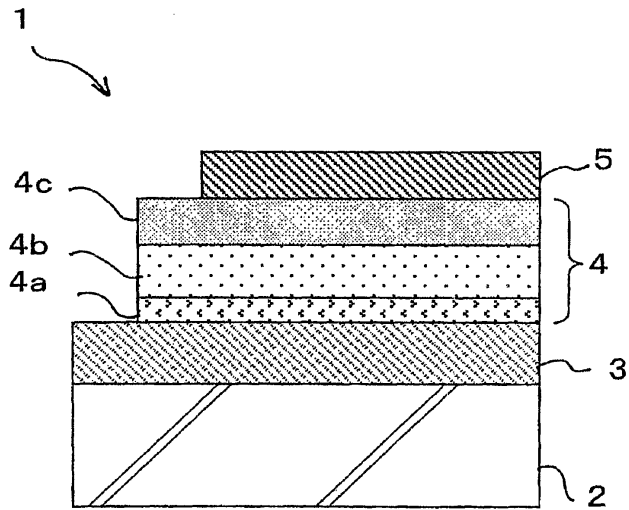
도면13



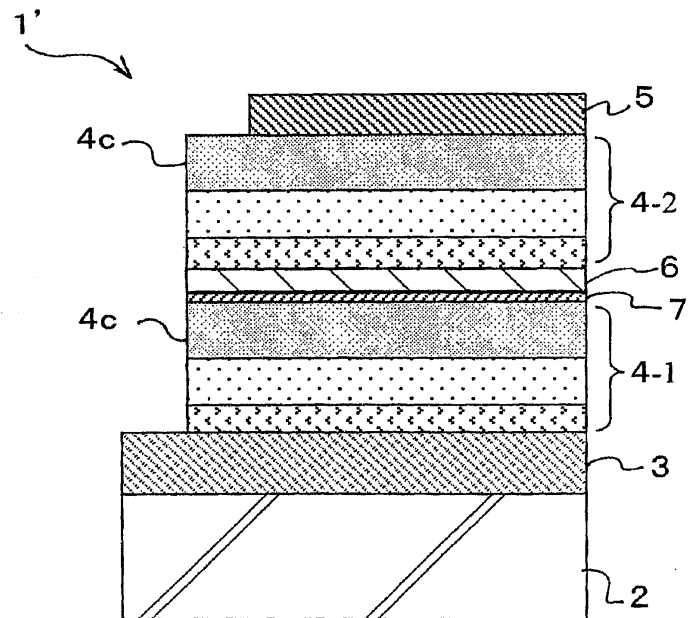
도면14



도면15



도면16



专利名称(译)	显示元素		
公开(公告)号	KR1020070004630A	公开(公告)日	2007-01-09
申请号	KR1020067016534	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)	索尼公司		
[标]发明人	KIJIMA YASUNORI 기지마야스노리 SHIBANUMA TETSUO 시바누마데쓰오 MATSUNAMI SHIGEYUKI 마쓰나미시게유키 TOMO YOICHI 도모요이찌		
发明人	기지마,야스노리 시바누마,데쓰오 마쓰나미,시게유키 도모,요이찌		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/12 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50 H01L51/52 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L27/322 H01L51/0072 H01L51/5234 H01L51/5278 H01L2251/5315		
代理人(译)	金荣 Jangsugil		
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	KR101174530B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种易于生产的堆叠显示元件，其中分别包括有机层的发光单元彼此堆叠。通过在这种显示元件中使用稳定材料用于电荷产生层的至少一部分，可以改善显示元件的耐环境性和从电荷产生层到发光单元的电荷注入效率。具体公开了一种显示元件（11），其中包括至少一个有机发光层（14c）的多个发光单元（14-1,14-2）布置在阴极（16）和阳极之间（如图13所示，在发光单元（14-1,14-2）之间插入电荷产生层（15）。电荷产生层（15）的至少一部分由含有碱金属和碱土金属中的至少一种的氧化物或氟化物组成。©KIPO & WIPO 2007

