

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4770699号
(P4770699)

(45) 発行日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日(2011.7.1)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	B
C09K 11/06	(2006.01)	H05B	33/22	A
G09F 9/30	(2006.01)	H05B	33/14	B
H01L 27/32	(2006.01)	C09K	11/06	690
		GO9F	9/30	365Z

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-293641 (P2006-293641)	(73) 特許権者	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成18年10月30日 (2006.10.30)	(74) 代理人	100098785 弁理士 藤島 洋一郎
(65) 公開番号	特開2007-189195 (P2007-189195A)	(74) 代理人	100109656 弁理士 三反崎 泰司
(43) 公開日	平成19年7月26日 (2007.7.26)	(74) 代理人	100130915 弁理士 長谷部 政男
審査請求日	平成19年8月27日 (2007.8.27)	(74) 代理人	100155376 弁理士 田名網 孝昭
(31) 優先権主張番号	特願2005-362655 (P2005-362655)	(72) 発明者	神戸 江美子 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ ニー株式会社内
(32) 優先日	平成17年12月16日 (2005.12.16)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

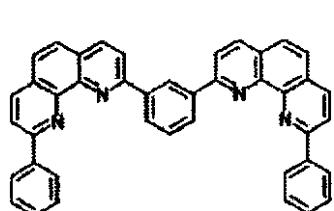
(54) 【発明の名称】表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

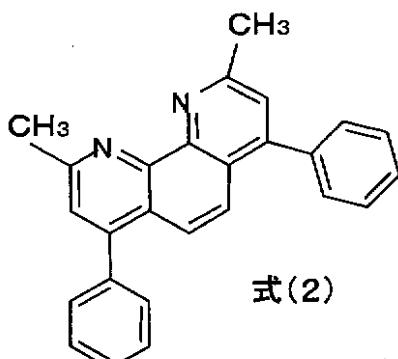
【請求項 1】

陽極と陰極との間に少なくとも発光層を備えた有機層を狭持してなり、
 前記有機層は、前記陰極と前記発光層との間に、当該発光層に接する状態で設けられた
 電子注入層を備え、
 前記電子注入層は、式(1)～式(4)に示す材料のいずれか1種を用いて構成され、
 前記電子注入層の膜厚は7nm以下である
 表示素子。

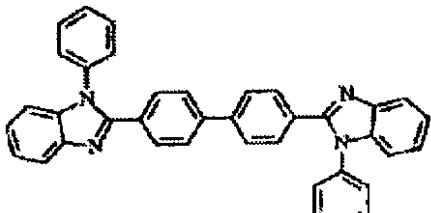
【化 1】



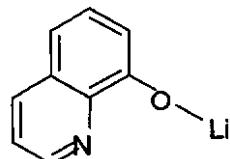
式(1)



式(2)



式(3)



式(4)

【請求項 2】

前記発光層は炭素および水素のみによって構成されている、請求項1記載の表示素子。

20

【請求項 3】

前記発光層は3級アミンを用いて構成されている、請求項1記載の表示素子。

【請求項 4】

前記発光層は発光を発する物質を含む、請求項1記載の表示素子。

【請求項 5】

前記有機層は正孔注入層を備え、当該正孔注入層は少なくとも2つの異なる有機材料によって構成されている、請求項1記載の表示素子。

【請求項 6】

前記電子注入層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはランタノイド (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、あるいはその酸化物、複合酸化物、またはフッ化物を少なくとも1つ含んでいる、請求項1記載の表示素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

【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ものである。

【背景技术】

【背景技术】

図5には、有機層を備えた自発光型の表示素子（有機電界発光素子）の一構成例を示す。この図に示すように、表示素子1は、ガラス等からなる透明な基板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、必要に応じて正孔注入層4aおよび正孔輸送層4bを介して発光層4cを設け、さらに必要に応じて電子輸送層4dおよび電子注入層4e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。

40

(0 0 0 3)

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

50

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。

【0004】

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。

10

【0005】

以上のような構成の表示素子1において、特に発光層4cと陰極5との間に設けられる電子輸送層4dは、一般的に良く用いられるアルミキノリノール錯体およびその誘導体や、下記特許文献のフェナントロリン誘導体（下記特許文献1参照）、さらにはフェナントロリン誘導体にアルカリ金属を含有させたものがある（下記特許文献2参照）。

【0006】

また、電子注入層4eとしては、フタロシアニン骨格を有する有機材料を用いる構成（下記特許文献3）や、シロール化合物を用いる構成（下記特許文献4）が開示されている。

20

【0007】

【特許文献1】特許3562652号公報

【特許文献2】特開2002-100482号公報

【特許文献3】特開2001-43973号公報

【特許文献4】特開2000-186094号公報（請求項5）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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、表示素子の高効率化、低電圧駆動化、長寿命化および信頼性の確保が重要な課題として挙げられる。しかしながら、上述した従来構成の表示素子においては、いまだに駆動電圧が高く、発光効率が十分とはいえないかった。

30

【0009】

そこで本発明は、駆動電圧の低減を図ると共に電流効率の向上を図ることが可能で、かつ長期信頼性に優れた表示素子を提供することを目的とする。

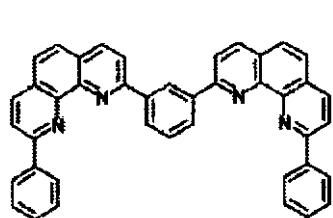
【課題を解決するための手段】

【0010】

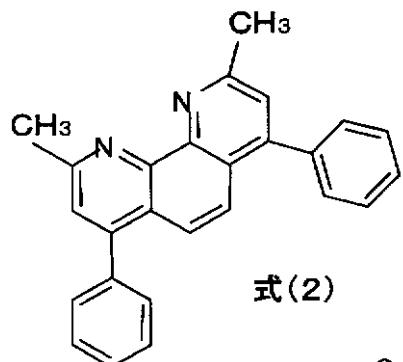
このような目的を達成するための本発明は、陽極と陰極との間に少なくとも発光層を備えた有機層を狭持してなる表示素子に関する。このような構成において、特に有機層は、陰極と発光層との間に、当該発光層に接する状態で設けられた電子注入層を備えており、この電子注入層が式（1）～式（4）に示す材料のいずれか1種を用いて構成され、電子注入層の膜厚は7nm以下であることを特徴としている。

40

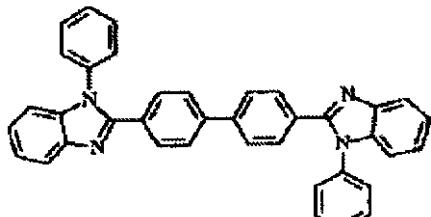
【化1】



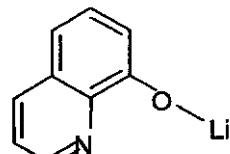
式(1)



式(2)



式(3)



式(4)

【0011】

このような構成の表示素子では、電子輸送性が非常に良好な式(1)～式(4)に示す材料を電子注入層に用い、この電子注入層を発光層に接して陰極側に設けたことにより、陰極からの発光層に対する電子注入性を飛躍的に高めることができ、駆動電圧を大幅に低下させることができになる。

【0012】

また、発光層への電子注入性を飛躍的に高めたため、発光層中の正孔と電子との再結合領域を、陰極から離れた陽極側に偏らせることが可能となるため、励起子の陰極金属への拡散による消光が防止される。しかも、発光層に接して電子注入層を設けたことで、この間の電子輸送層を省いた構造であるため、発光層中の励起子の電子輸送層へのエネルギー移動も生じず、発光層の励起子のエネルギーロスが少なくなる。これらのことにより、電流効率を向上させることも可能となる。

【0013】

さらに、上述したように従来の電荷移動度の低い電子輸送層を設けていないことにより、電荷バランスの乱れが少なく、駆動時の安定性が保たれ長寿命化する。つまり、従来は相反関係にあった電流効率の向上と長寿命化との両方を同時に達成することもできる。

【発明の効果】

【0014】

以上のように本発明の表示素子によれば、駆動電圧の低減と電流効率の向上を図ることが可能になり、これにより低消費電力であり、かつ長期信頼性に優れたディスプレイ装置を実現することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

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、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。

【0016】

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より注入された電子が発光層14c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。

【0017】

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

10

20

30

40

50

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、この表示素子11を用いて構成される表示装置は、上面発光方式の表示素子11がTFTを用いて駆動される構造となる。

【0018】

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、銀(Ag)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。

10

【0019】

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、この様な電極材料には、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。

【0020】

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。

20

【0021】

また、有機層14は、陽極13側から順に、正孔注入層14a、正孔輸送層14b、発光層14c、および電子注入層14eを積層してなり、発光層14cに接して電子注入層14eが設けられているところが特徴的である。

【0022】

正孔注入層14aとしては、通常知られているホール注入性の材料を用いることができるが、さらに、キノイド骨格を含むTCNQ系や、キノン系、DCNQI系、ポリシアノ系、ポリニトロ系、フルオレン系等の電子受容性の材料を含んでもよい。

30

【0023】

正孔輸送層14bとしては、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。

【0024】

また発光層14cとしては、通常知られている発光材料を用いても良いが、特に、本構成においては、炭素及び水素のみから構成される有機材料を用いても良く、ホール輸送性の三級アミンを分子構造中に有する材料を用いても良い。三級アミン骨格を有する材料は、ホストまたはゲストのどちらであっても良い。さらに、発光層14cは、発光を発生する物質を含んでも良い。

【0025】

このような発光層14cは、ドーパントとして、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含む混合有機薄膜であっても良い。この場合、発光層14cは共蒸着で形成される。特に、ホール輸送性の三級アミンを分子構造中に有する材料は、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。

40

【0026】

さらに発光層14cは、発光層14cと電子注入層14eとのデバイス設計上の合計膜厚が、具体的には30~100nm程度となるように厚膜化されていることが好ましい。

【0027】

次に、本発明の特徴である電子注入層14eについて述べる。

50

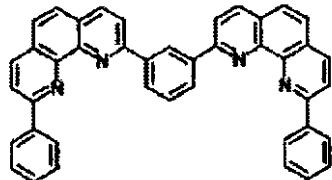
【0028】

電子注入層 14 e としては、特にアザアリール構造を有する材料、もしくはシロール構造を有する材料を用いて構成され、特にアザアリール構造を有する材料が好適に用いられる。

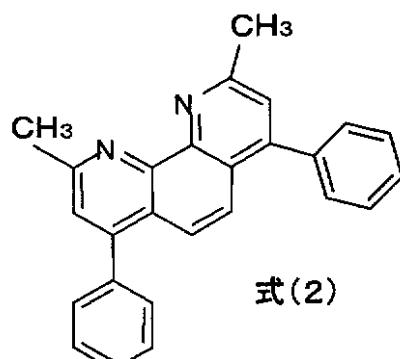
【0029】

アザアリール構造を有する材料の具体例としては、下記式(1)～式(25)に示す材料が例示される。

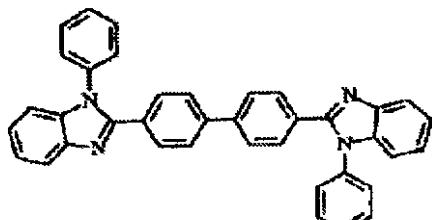
【化2】



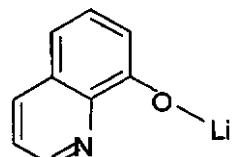
式(1)



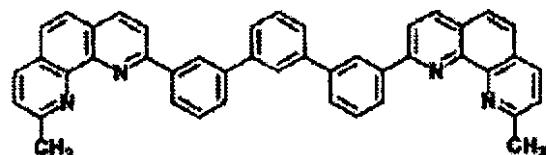
式(2)



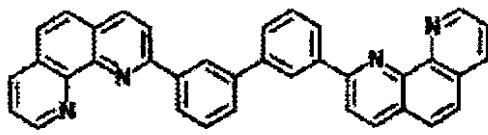
式(3)



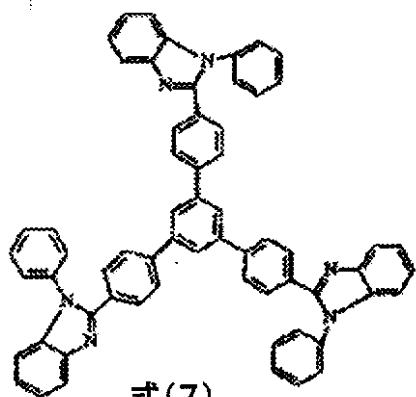
式(4)



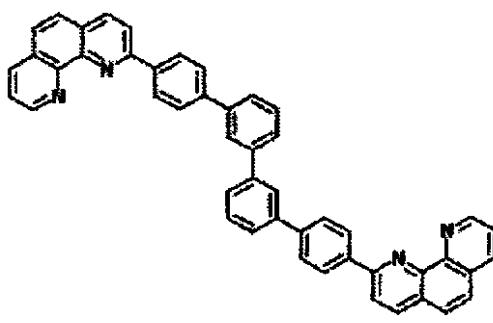
式(5)



式(6)



式(7)



式(8)

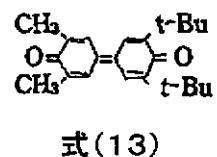
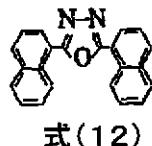
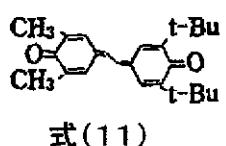
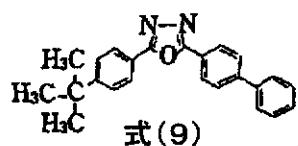
10

20

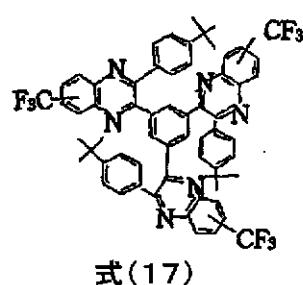
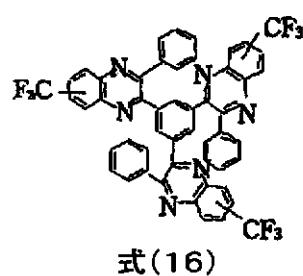
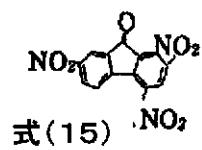
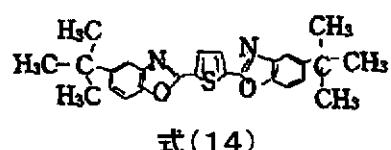
30

40

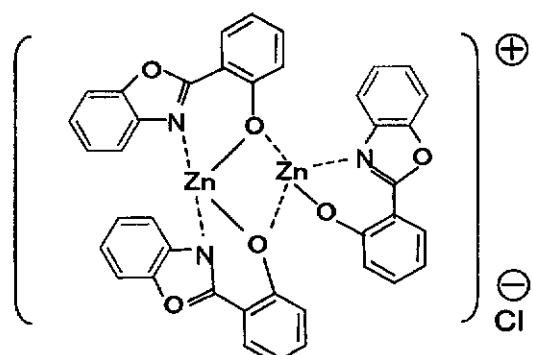
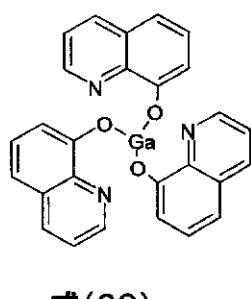
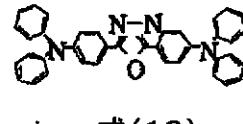
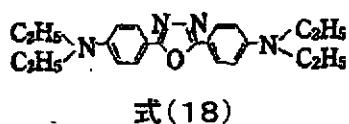
【化3】



10



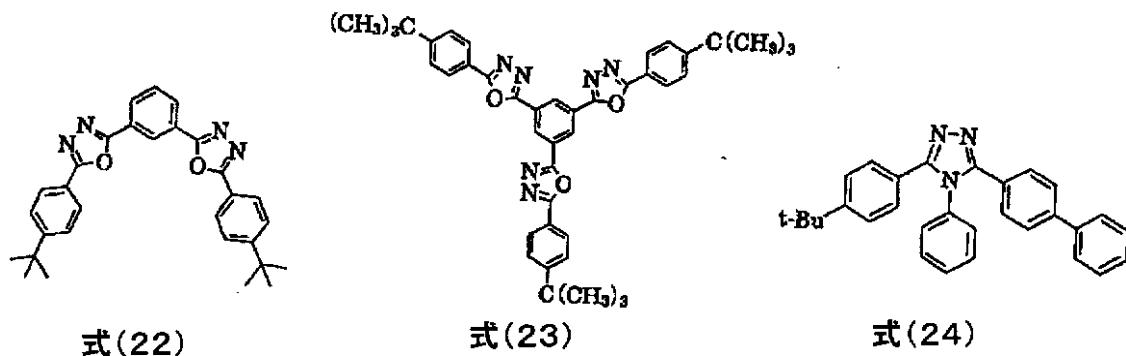
20



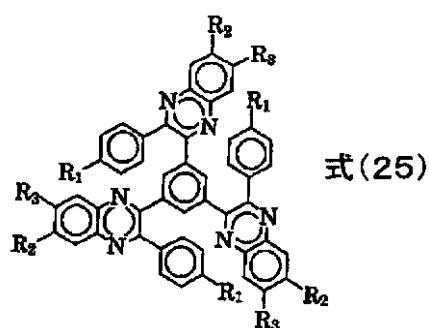
30

40

【化 4】



10

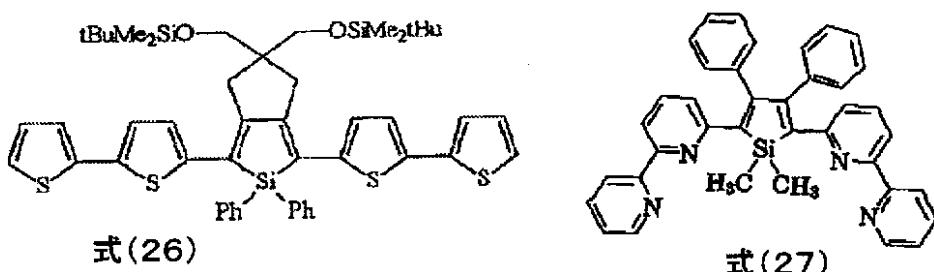


20

【 0 0 3 0 】

尚、シロール骨格を有する材料の具体例としては、下記式(26)および式(27)に示す材料が例示される。

【化 5】



30

〔 0 0 3 1 〕

そして、このような材料を用いて構成された電子注入層 14e は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)、さらにはこれらの酸化物、複合酸化物、またはフッ化物材料のうちの少なくとも 1 つを含んでいても良い。

40

〔 0 0 3 2 〕

このような電子注入層 14 e は、できるだけ薄い膜厚として設けられることが好ましく、10 nm 以下、さらに好ましくは 7 nm 以下であることが好ましい。ただし、実際の量産プロセスを考慮し、その生産性および膜厚コントロールの側面から、10 nm 以下または 7 nm 以下の範囲で膜厚が設定されていることとする。

[0 0 3 3]

以上のような有機層 14 を構成する各層 14a ~ 14e は、例えば真空蒸着法や、例え
ばスピンコート法などの他の方法によって形成される。

[0 0 3 4]

また、これらの各図 1.4. a ~ 1.4. e が他の要件を備えることは、これを妨げず、例えば

50

発光層 14c は電子輸送性の発光層 14c であっても良く、正孔輸送性の発光層 14c であっても良い。さらに、各層 14a ~ 14e が積層構造になることも可能である。例えば発光層 14c 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。

【0035】

さらに有機層 14 は、アザアリール構造を有する材料を用いた電子注入層 14e が発光層 14c に接して設けられていれば、上述した層構造に限定されることはなく、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 は、それぞれが複数層からなる積層構造であっても良い

10

【0036】

次に、陰極 15 は、効率良く電子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小さい材料を用いて構成され、例えば MgAg, Ca 等のアルカリ土類金属やその合金、Al 等の電極、または LiF 等で構成される。

【0037】

特にここでは、表示素子 11 が上面発光方式であるため、陰極 15 は光透過性材料で構成されることになる。この場合、陰極 15 を半透過性反射性とすることにより、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として表示素子 11 を構成しても良い。

【0038】

またこのような陰極 15 は、単層構造または積層構造で構成される。例えば、陰極 15 が 3 層構造で構成される場合、有機層 14 側を構成する陰極 15 の第 1 層は、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 LiF が用いられる。また、第 2 層は、MgAg 等の光透過性の良好な材料を用いて構成される。そして、第 3 層は、電極の劣化抑制のために透明なランタノイド系酸化物層を設けても良い。これにより、この第 3 層が、発光を取り出すこともできる封止電極となる。

20

【0039】

また、陰極 15 は、上述した 3 層構造に限定されることはなく、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、単層構造や 2 層構造であっても良く、さらに中間層にITOなどの透明電極を狭持させた積層構造としても良く、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。

30

【0040】

さらに、陰極 15 の電子注入層 14e に接する層を、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)、さらにはこれらの酸化物、複合酸化物、またはフッ化物材料のうちの少なくとも 1 つを含んだ層で構成しても良い。

【0041】

以上のような構成の陰極 15 を構成する各層は、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 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、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。

40

【0042】

以上説明した実施形態の表示素子 11 では、電子輸送性が非常に良好なアザアリール構造を有する材料を電子注入層 14e に用い、電子輸送層を設けずに、この電子注入層 14e を発光層 14c に接して設けた。

【0043】

これにより、陰極 15 から発光層 14c に対する電子注入性を飛躍的に高めることができ、駆動電圧を大幅に低下させることができた。また、発光層 14c への電子注入

50

性を飛躍的に高めたため、発光層 14c 中での正孔と電子との再結合領域を、陰極 15 から離れた陽極 13 側に偏らせることが可能となるため、励起子の陰極 15 金属への拡散による消光が生じず、また、電子輸送層がないことから発光層 14c 中の励起子の電子輸送層へのエネルギー移動も生じず、発光層 14c の励起子のエネルギーロスを少なくして電流効率を向上させることも可能となる。

【0044】

特に、後の実施例で示すように、電子注入層 14e の膜厚をより薄膜化して用いることにより、駆動電圧の低減と電流効率の向上の効果が大きく得られ、10 nm 以下とすることで確実となる。

【0045】

さらに、本発明の表示素子 11 においては、従来の電荷移動度の低い電子輸送層を設けていないことにより、電荷バランスの乱れが少なく、駆動時の安定性が保たれ長寿命化する。つまり、電子輸送層を設けずに、電子注入層 14e を発光層 14c に接して設けたことにより、電子輸送層における電荷移動度の影響を受けて電子注入が抑制されてキャリアバランスが崩れ易くなると言った問題が発生することがなく、必要充分な電子を効率良く発光層 14c に注入することを可能とした。そして、この電子注入層 14e を薄膜化することにより、注入因子（発光層 14c に対する電子と正孔との注入バランス）を 1 に近づけ長寿命化を達成することが可能になる。特に、後の実施例で示すように、電子注入層 14e の膜厚を 7 nm 以下とすることで、このような効果が確実となる。

【0046】

以上により、本発明構成によれば、従来は相反関係にあった電流効率の向上と長寿命化との両方を同時に達成することが可能となる。

【0047】

この結果、駆動電圧の低減と電流効率の向上が図られた本発明の表示素子を用いることにより、低消費電力で長期信頼性に優れたディスプレイ装置を実現することが可能になる。

【0048】

さらに、後の実施例で示すように、本発明の構成によれば、オキサジアゾール骨格、トリアゾール骨格、フェナントレン骨格、キノリン骨格等の電子輸送性を発現する基本骨格を、発光層 14c が含んでいなくても、上述した効果を得ることができる。つまり、本発明構成は、発光層 14c を構成する有機材料に左右されることなく、駆動電圧の低減と電流効率の向上、さらには長寿命化を図ることが可能な構成なのである。したがって、発光層 14c を構成する有機材料は炭素、水素のみからなる有機材料で構成されている場合であっても、さらには一般的には正孔輸送材料として用いられ、電子との結合によって不安定となるとされている 3 級アミン骨格を有する材料が含まれていても、同様の効果を得ることができる。

【0049】

ここで、従来は、上記 3 級アミン骨格を持つ有機材料に電子を積極的に注入することにより、有機分子の酸化還元性が不安定になり、劣化が極めて早くなることが数多く報告されている [例えば、Hany Aziz et. Al 「S c i e n c e 」第 283 号、p 1990 - 1992、1999 年]。しかしながら、本発明構成によれば、従来からのこの様な常識に反する極めて効果的な結果が得られている。

【0050】

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。

【0051】

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

10

20

30

40

50

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大き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。

【0052】

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。

【0053】

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ツ型の表示素子に適用することも可能である。ここで、スタッツ型とは、マルチフォトンエミッショソ子(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気的に直列に接合されていることを特徴とする素子について述べられている。

【0054】

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ソ子(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 $1m/W$ は変ること無しに c_d/A を2倍に、3層積層した場合には、理想的には $1m/W$ は変ること無しに c_d/A を3倍にすることが可能であると述べられている。

【0055】

従って、本発明をスタッツ型に用いた場合には、スタッツ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】

【0056】

次に、本発明の具体的な実施例を説明する。

【0057】

<実験例1～10>

各実験例1～10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、各実験例においては、電子注入層14eとして、それぞれの材料を各膜厚で用いた。以下に先ず、実験例1～10の表示素子11の製造手順を説明する。

【0058】

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)をスパッタによって形成し、その上部にホール注入性を高めるためITO(膜厚約10nm)をスパッタによって形成した。次いで、陽極13における2mm×2mmの発光領域以外を、蒸着により形成したSiO₂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。

【0059】

次に、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10nm(蒸着速度0.2～0.4nm/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。

【0060】

そしてその上部に、正孔輸送層14bとして、HT-320(出光興産株式会社製:商

10

20

30

40

50

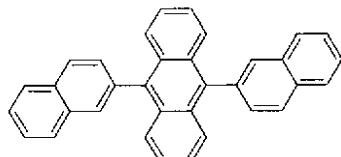
品名)を真空蒸着法により10nm(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)の膜厚で形成した。尚、HT-320は、ホール輸送性の材料である。

【0061】

さらに、発光層14cとして、下記に示すADN[(9,10-di-(2-naphthyl)-anthracene]をホストとし、BD-052x(出光興産株式会社:商品名)をドーパントとし、ドーパント濃度が膜厚比で5%になるように、真空蒸着法によって共蒸着した。この際、発光層14cの膜厚は、次に形成する電子注入層14eとの合計膜厚が36nmになるように調整した。尚、ADNは炭素と水素のみからなる材料であり、BD-052xは3級アミン骨格を持つ有機材料である。

【化6】

10



ADN

【0062】

次いで、電子注入層14eとして、下記表1に示す各材料を用い、それぞれ真空蒸着法により2~10nm(蒸着速度0.1nm/sec)の膜厚で形成した。

20

【表1】

	電子輸送層	電子注入層		(1) 駆動電圧 (V)	(2) 電流効率 (cd/A)	(3) 寿命 10%down(hr)	(4) 駆動電圧上昇 (△V)
		材料	膜厚(nm)				
実験例1	なし	式(1)	2	3.3	3.5	110	0.02
実験例2			4	3.3	3.4	110	0.02
実験例3			5	3.2	3.5	110	0.02
実験例4			7	3.3	3.5	105	0.03
実験例5			10	3.3	3.3	25	1.00
実験例6		式(2)	5	3.5	3.5	160	0.02
実験例7			7	3.5	3.5	160	0.02
実験例8			10	3.0	2.5	40	0.90
実験例9		式(3)	5	3.8	3.3	95	0.03
実験例10		式(4)	3	3.4	3.3	100	0.05
比較例1	Alq 20nm	なし		5.5	1.8	92	0.10
比較例2	なし	式(1)	20	6.0	2.3	9	1.10
比較例3	Alq 15nm	式(1)	5	6.3	1.8	31	0.30

【0063】

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

50

【0064】

<比較例1>

比較例1においては、実験例1の電子注入層14eに換えて、アルミキノリノール錯体(A1q3: 8-hydroxyquinoline aluminum)からなる電子輸送層を20nmの膜厚で設けた表示素子を作製した。

【0065】

<比較例2>

比較例2においては、実験例1の電子注入層14eを20nmの膜厚に変更した表示素子を作製した。

【0066】

<比較例3>

比較例3においては、実験例3の発光層14cと電子注入層14eとの間に、アルミキノリノール錯体(A1q3)からなる電子輸送層を15nmの膜厚で設けた表示素子を作製した。

【0067】

<評価結果>

以上で作製した実験例1～10および比較例1～3の表示素子について、電流密度10mA/cm²で駆動させた場合における(1)駆動電圧(V)および(2)電流効率(cd/A)を測定して表1にまとめた。また、これらの表示素子について、電流密度125mA/cm²で定電流駆動させ、初期輝度を1とした相対輝度が10%低下する時間を(3)寿命として測定し、この際の(4)駆動電圧上昇幅(ΔV)を測定して表1にまとめた。

【0068】

図2には、実験例1～5(実1, 実2, ...)の表示素子における電子注入層膜厚(nm)と(1)駆動電圧(V)との関係を示す。またこの図には、比較例1～3(比1, 比2, 比3)の表示素子における、電子注入層と電子輸送層の合計の膜厚(nm)と、(1)駆動電圧(V)との関係も合わせて示した。

【0069】

図2のグラフから、比較例1, 3に対して、実験例1～5においては、(1)駆動電圧を1/2程度にまで削減できていることがわかる。これにより、表示素子の駆動電圧を低減できることが確認された。また、電子注入層14eの膜厚20nmである比較例2では、駆動電圧が比較例1, 3並みに大きかった。このことから、電子注入層14eの膜厚が20nmを下回って薄膜化され、好ましくは10nm以下に設定されることによって、駆動電圧の低減の効果が大きくなることが確認された。尚、表1に示したように、実験例6～10の表示素子においても、実験例1～5と同程度に駆動電圧を削減できることが確認された。

【0070】

図3には、実験例1～5(実1, 実2, ...)の表示素子における電子注入層膜厚(nm)と(2)電流効率(cd/A)との関係を示す。またこの図には、比較例1～3(比1, 比2, 比3)の表示素子における、電子注入層と電子輸送層の合計の膜厚(nm)と、(2)電流効率(cd/A)との関係も合わせて示した。

【0071】

図3のグラフから、比較例1, 3に対して、実験例1～5においては、(2)電流効率を約1.5倍程度まで向上できていることがわかる。これにより、表示素子の電流効率の向上が図られることが確認された。また、電子注入層14eの膜厚20nmである比較例2の電流効率は、比較例1, 3よりは高いものの実験例1～5よりは低かった。このことから、電子注入層14eの厚膜が20nmを下回って薄膜化され、好ましくは10nm以下に設定されることによって、電流効率の向上の効果が大きくなることが確認された。尚、表1に示したように、実験例6～10の表示素子においても、実験例1～5と同程度に電流効率の向上が図られることが確認された。

10

20

30

40

50

【0072】

図4には、実験例1～5（実1、実2、…）の表示素子における電子注入層膜厚（nm）と（3）寿命（hr）との関係を示す。またこの図には、比較例1～3（比1、比2、比3）の表示素子における、電子注入層と電子輸送層の合計の膜厚（nm）と、（3）寿命（hr）との関係も合わせて示した。

【0073】

図4のグラフから、実験例のうち、電子注入層膜厚が7nm以下である実験例1～4においては、比較例1～3を超える長寿命化が達成され、比較例のうち最も寿命が長い比較例1に対しても、寿命を約20%長寿命化することができた。これにより、電子注入層膜厚を7nm以下とすることで、長寿命化の効果が特に大きいことが確認された。尚、表1に示したように、実験例6～10の表示素子においても、実験例1～5と同様に、電子注入層膜厚を7nm以下とすることで、長寿命化の効果が特に大きいことが確認された。10

【0074】

尚、電子注入層14eの膜厚が10nmの場合には、長寿命化の効果は得られなかつたが、低電圧化、高効率化の効果が得られている。このため、製品、目的、また、量産装置の膜厚制御性等の条件に応じて、電子注入層14eの膜厚を10nmとした構成の表示素子を有効に用いることが可能である。

【0075】

<実験例11～14>

各実験例11～14においても、上述の表示素子11を形成した。これらの実験例は、発光層14cが発光を発する物質を含むことを特徴とする。また、表示素子11は、陽極13と陰極15との間で発光光を共振させるキャビティ構造を有しているものとする。以下、具体的な構成について説明するが、有機層14以外の構成については、実験例1～10と同じであるため、その説明を省略する。20

【0076】

基板12上に、陽極13を形成した後、正孔注入層14aとして、CuPc（銅フタロシアニン）を真空蒸着法により10nm（蒸着速度0.2～0.4nm/sec）の膜厚で形成した。尚、CuPcは、ホール注入性の材料である。

【0077】

次に、正孔輸送層14bとして、-NPD[N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine]を18nm（蒸着速度0.2～0.4nm/sec）の膜厚で形成した。尚、-NPDは、ホール輸送性の材料である。30

【0078】

次に、発光層14cとして、CBP「4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl】をホストとし、Ir(ppy)₃[イリジウム-フェニルピリジン錯体]をドーパントとして、ドーパント濃度が膜厚比で5%になるように、真空蒸着法によって共蒸着した。この際、発光層14cの膜厚が25nmとなるように成膜した。

【0079】

次いで、発光層14cの一部として、調整層を形成した。調整層は、青色発光層からなり、ADNをホストとし、BD-052x（出光興産株式会社：商品名）をドーパントとして、ドーパント濃度が膜厚比で5%になるように、真空蒸着法によって共蒸着した。調整層は、キャビティ構造の光路長の調整のために形成されるものである。調整層の膜厚は、発光層14cと電子注入層14e（後述）との合計膜厚が35nmになるようにした。40

【0080】

次いで、電子注入層14eとして、式(1)に示す材料を用い、それぞれ真空蒸着法により4、7、15、25nm（蒸着速度0.1nm/sec）の膜厚で形成した。

【0081】

以上のようにして有機層14を形成した後、陰極15を形成した。

【0082】

<比較例4>

10

20

30

40

50

実験例 11～14 の比較例として、比較例 4 では、電子注入層 14e を用いる代わりに、ホールブロック層として BCP [2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline] を成膜しその上部に電子輸送層としてアルミキノリノール錯体 (Alq3) を成膜した。

【0083】

<評価結果>

以上で作製した実験例 11～14 および比較例 4 の表示素子について、10 mA/cm² の電流密度における (1) 駆動電圧 (V) および (2) 電流効率 (cd/A) を測定した。また、1.5 mA の定電流駆動時の初期輝度を 1 とした相対輝度が 0.9 に低下する時間を (3) 寿命として測定し、この際の (4) 駆動電圧上昇幅 (ΔV) を測定し、表 2 にまとめた。

【表 2】

	ホールブロック層 ／電子輸送層	電子注入層		(1) 駆動電圧 (V)	(2) 電流効率 (cd/A)	(3) 寿命 10%down (hr)	(4) 駆動電圧上昇 (ΔV)
		材料	膜厚 (nm)				
実験例 11	なし	式(1)	4	4.4	52.9	36	0.02
実験例 12			7	4.6	52.0	34	0.02
実験例 13			15	6.5	48.0	25	0.02
実験例 14			25	8.0	39.0	23	0.03
比較例 4	BCP/Alq	なし		6.6	42.8	38	0.10

【0084】

表 2 より、電子注入層 14e の膜厚を 4 nm、7 nm とした実験例 11、12 において、比較例 4 よりも (1) 駆動電圧が抑えられ、(2) 電流効率が良いことが分かった。一般的には、熒光を発生する材料を用いた表示素子は、ホールブロック層が必要とし、高電圧化することが知られている。しかし、表 2 に示す結果から、熒光を発生する材料を用いた表示素子を、ホールブロック層を用いずに構成することができ、さらに、低電圧で駆動できることが分かった。

【0085】

尚、実験例での説明は省略したが、電子注入層 14e として式(2)、式(4)の材料を用いた場合にも、同様の結果が得られた。

【0086】

<実験例 15～24>

各実験例 15～24 においても、上述の表示素子 11 を形成した。以下、具体的な構成について説明するが、陽極 13 および有機層 14 以外の構成については、実験例 1～10 と同じであるため、その説明を省略する。

【0087】

30 mm × 30 mm のガラス板からなる基板 12 上に、陽極 13 として、Al 合金 (膜厚約 100 nm) をスパッタによって形成した。次いで、蒸着により形成した SiO₂ 絶縁膜でマスクした有機電界発光素子用のセルを作製した。

【0088】

次に、正孔注入層 14a として、HI-406 (出光興産株式会社製:商品名) をホストとし、以下の式(28)、式(29)に示す電子受容性材料をドーパントとし、ドーパント濃度が膜厚比で表 3 に示す濃度となるように、これらのホストとドーパントとを真空蒸着法によって共蒸着した。この際、正孔注入層 14a の膜厚は、10 nm となるようにした。

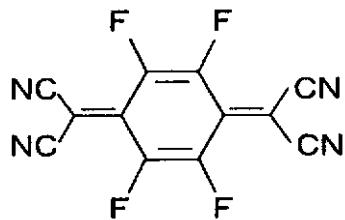
10

20

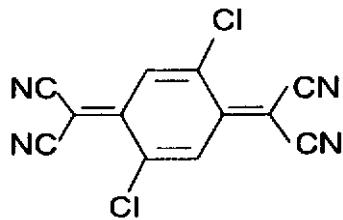
30

40

【化7】



式(28)



式(29)

10

【0089】

そしてその上部に、正孔輸送層14bとして、HT-320（出光興産株式会社製：商品名）を真空蒸着法により10nm（蒸着速度0.2~0.4nm/sec）の膜厚で形成した。

【0090】

さらに、発光層14cとして、ADNをホストとし、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膜厚が31nmになるよう、発光層14cを調整して成膜した。

20

【0091】

次いで、電子注入層14eとして、式(1)の材料を用い、真空蒸着法により5nm（蒸着速度0.1nm/sec）の膜厚で形成した。

【0092】

以上のようにして有機層14を形成した後、陰極15を形成した。

【0093】

<比較例5>

比較例5においては、正孔注入層14aとしてHI-406を単独で用いたこと以外は、実験例15~24と同様の手順とした。

<比較例6>

30

比較例6においては、陽極13として、Ag合金からなる膜（膜厚約100nm）をスパッタによって形成し、その上にITOからなる膜（膜厚約10nm）をスパッタによって形成した。また、正孔注入層14aとしてHI-406を単独で用いた。それ以外は、実験例15~24と同様の手順とした。

【0094】

<評価結果>

以上で作製した実験例15~24および比較例5,6の表示素子について、10mA/cm²の電流密度における(1)駆動電圧(V)および(2)電流効率(cd/A)を測定した。また、1.5mAの定電流駆動時の初期輝度を1とした相対輝度が0.9に低下する時間を(3)寿命として測定し、この際の(4)駆動電電圧上昇幅(V)を測定し、表3にまとめた。

40

【表3】

陽極	正孔注入層			(1) 駆動電圧 (V)	(2) 電流効率 (cd/A)	(3) 寿命 10%down(hr)	(4) 駆動電圧上昇 (△V)
	ホスト	ドーパント	ドーパント 濃度				
実験例 15	AI合金	HI406	式(28)	5%	7.2	3.5	100
実験例 16				10%	5.1	3.4	95
実験例 17				20%	4.7	3.6	100
実験例 18				30%	4.2	3.4	100
実験例 19				50%	3.9	3.3	105
実験例 20				70%	3.7	3.2	100
実験例 21				100%	3.5	3.1	110
実験例 22				30%	4.1	3.4	95
実験例 23	HI406	式(29)	HI406	50%	3.8	3.3	110
実験例 24				70%	3.4	3.3	105
比較例 5					16.0	0.2	10
比較例 6	Ag / ITO				3.2	3.5	110
							0.02

【0095】

表3より、陽極13としてAI合金を用いた場合において、正孔注入層14aとしてHI406を単独で使用する(比較例5)と、(1)駆動電圧が高電圧化し、(2)電流効率も低い。これに対して、正孔注入層14aとしてHI406(ホスト)と式(28)または式(29)で表される電子受容性材料(ドーパント)とを混合して使用した実験例15～24では、比較例5よりも(1)駆動電圧が低く抑えられ、(2)電流効率も改善することが分かった。また、正孔注入層14aに対して電子受容性材料(ドーパント)を高濃度で混合すると、陽極13としてAg / ITOを用いた場合(比較例6)と同程度の特性が得られることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】実施形態の表示素子の構成を示す断面図である。

【図2】実験例1～5の表示素子の電子注入層膜厚と電圧との関係を示す図である。

【図3】実験例1～5の表示素子の電子注入層膜厚と電流効率との関係を示す図である。

【図4】実験例1～5の表示素子の電子注入層膜厚と寿命との関係を示す図である。

【図5】従来の表示素子の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

【0097】

11…表示素子、13…陽極、14…有機層、14a…正孔注入層、14b…正孔輸送層、14c…発光層、14e…電子注入層、15…陰極

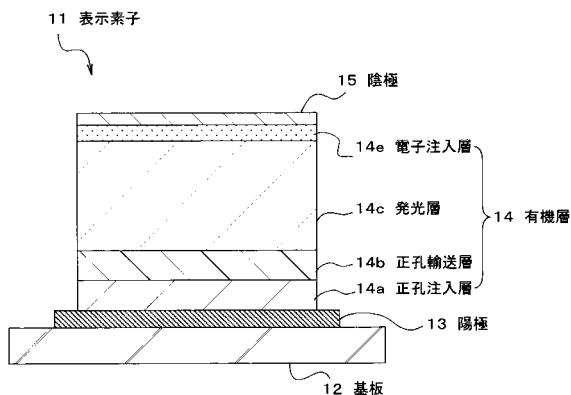
10

20

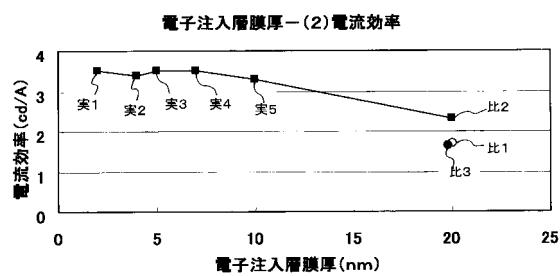
30

40

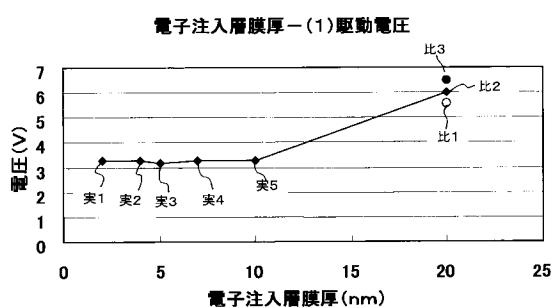
【図1】



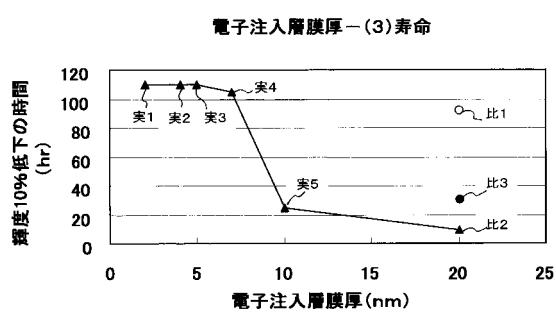
【図3】



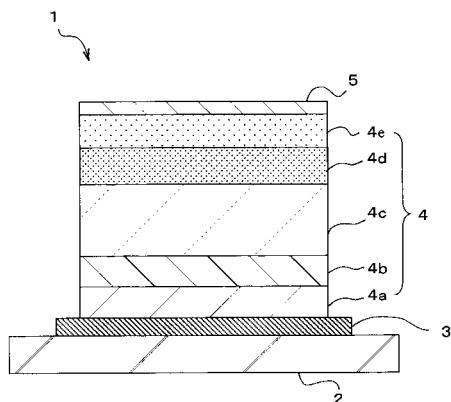
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 黒瀧 公之
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 吉永 穎彦
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 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

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開2000-133458 (JP, A)
特開2004-055258 (JP, A)
特開2005-339823 (JP, A)
特開2003-243179 (JP, A)
国際公開第2005/101911 (WO, A1)
特開2005-317507 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 51 / 50
C 09 K 11 / 06
G 09 F 9 / 30
H 01 L 27 / 32