

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5008324号
(P5008324)

(45) 発行日 平成24年8月22日 (2012. 8. 22)

(24) 登録日 平成24年6月8日 (2012. 6. 8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 D

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 A

C O 8 L 25/18 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

C O 8 K 3/22 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

C O 8 L 25/18

請求項の数 13 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-78626 (P2006-78626)
 (22) 出願日 平成18年3月22日 (2006. 3. 22)
 (65) 公開番号 特開2007-150226 (P2007-150226A)
 (43) 公開日 平成19年6月14日 (2007. 6. 14)
 審査請求日 平成21年3月13日 (2009. 3. 13)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-85026 (P2005-85026)
 (32) 優先日 平成17年3月23日 (2005. 3. 23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-321431 (P2005-321431)
 (32) 優先日 平成17年11月4日 (2005. 11. 4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
 (72) 発明者 鈴木 恒徳
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 瀬尾 哲史
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 高須 貴子
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

審査官 川村 大輔

最終頁に続く

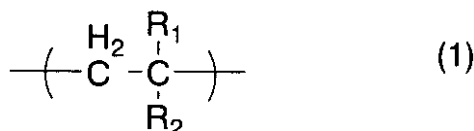
(54) 【発明の名称】 複合材料、発光素子用材料、発光素子、発光装置及び電子機器。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

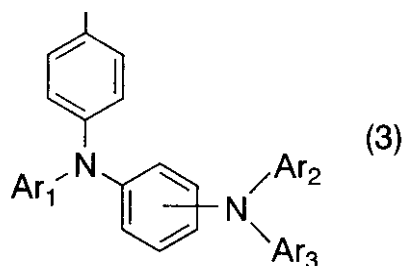
有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、
 前記有機化合物はアリアルアミン骨格を有する高分子化合物であり、
 前記複合材料の吸収スペクトルが、前記高分子化合物、前記無機化合物のどちらの吸収
 スペクトルにも吸収ピークが現れない波長に吸収ピークを有し、
 前記高分子化合物が下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有し、

【化 4】



式中 R¹ は水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基のいずれかであり、式中 R² は下
 記式 (3) で表される基であることを特徴とする複合材料。

【化 5】



10

(但し式中 $Ar^1 \sim Ar^3$ は置換基を有しても有さずとも良い炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。)

【請求項 2】

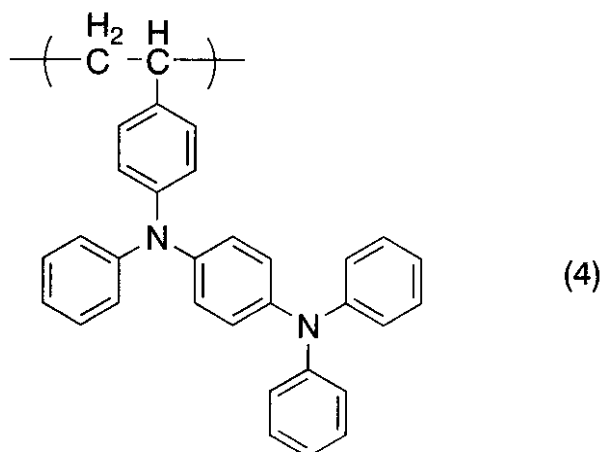
有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、

前記有機化合物はアリールアミン骨格を有する高分子化合物であり、

前記複合材料の吸収スペクトルが、前記高分子化合物、前記無機化合物のどちらの吸収スペクトルにも吸収ピークが現れない波長に吸収ピークを有し、

前記高分子化合物が下記構造式 (4) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であることを特徴とする複合材料。

【化 6】



20

30

【請求項 3】

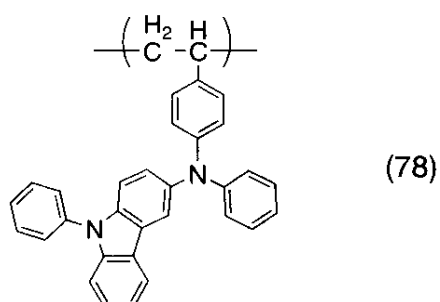
有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、

前記有機化合物は下記構造式 (78) で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であり、

前記複合材料の吸収スペクトルが前記高分子化合物、前記無機化合物のどちらの吸収スペクトルとも異なることを特徴とする複合材料。

40

【化 7】



50

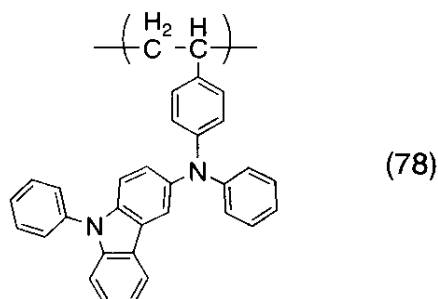
【請求項 4】

有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、

前記有機化合物は下記構造式（ 78 ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であり、

前記複合材料の吸収スペクトルが、前記高分子化合物、前記無機化合物のどちらの吸収スペクトルにも吸収ピークが現れない波長に吸収ピークを有することを特徴とする複合材料。

【化 8】



10

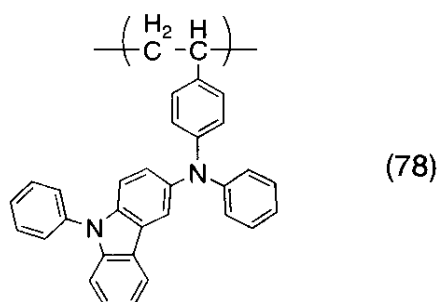
【請求項 5】

有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、

前記有機化合物は下記構造式（ 78 ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であり、

前記無機化合物は周期表第 5 族乃至第 7 族のいずれかの金属の金属酸化物からなることを特徴とする複合材料。

【化 9】



30

【請求項 6】

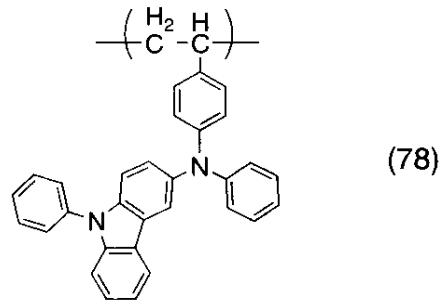
有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、

前記有機化合物は下記構造式（ 78 ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物であり、

前記無機化合物は酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化タンタル、酸化ニオブ、又は酸化レニウムからなることを特徴とする複合材料。

40

【化 10】



10

【請求項 7】

請求項 6 乃至請求項 11 のいずれか 1 において、前記無機化合物は粒子を形成しており、前記粒子の粒径は 20 nm 以下であることを特徴とする複合材料。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 12 のいずれか 1 に記載の複合材料を用いたことを特徴とする発光素子用材料。

【請求項 9】

第 1 の電極と、

第 2 の電極と、

前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極の間に発光積層体と、を有し、

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 に記載の複合材料からなる層を前記発光積層体の一部として有することを特徴とする発光素子。

20

【請求項 10】

陽極として機能する電極と、

陰極として機能する電極と、

前記陽極として機能する電極及び前記陰極として機能する電極の間に発光積層体と、を有し、

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 に記載の複合材料からなる層を前記発光積層体の一部として有し、

前記複合材料からなる層は前記陽極として機能する電極に接して設けられていることを特徴とする発光素子。

30

【請求項 11】

陽極として機能する電極と、

陰極として機能する電極と、

前記陽極として機能する電極及び前記陰極として機能する電極の間に発光積層体と、を有し、

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 に記載の複合材料からなる層を前記発光積層体の一部として有し、

前記複合材料からなる層は前記陰極として機能する電極に接して設けられていることを特徴とする発光素子。

40

【請求項 12】

請求項 9 乃至請求項 11 のいずれか 1 に記載の発光素子と、前記発光素子の発光を制御する手段とを有することを特徴とする発光装置。

【請求項 13】

表示部を有し、前記表示部は請求項 9 乃至請求項 11 のいずれか 1 に記載の発光素子を有し、前記発光素子の発光を制御する手段を備えたことを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、一対の電極間に、発光物質を含む層を有する発光素子およびその作製方法に関する。また、発光素子を有する発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、発光性の有機化合物を含む発光素子のように、有機化合物に電流を流すことにより高輝度が得られる発光素子が注目を浴びている。

【0003】

このような発光素子の基本的な構成は、一対の電極間に発光性の有機化合物を含む層を挟んだものである。この素子に電圧を印加することにより、それぞれの電極から電子および正孔が発光層に注入され、電流が流れる。そして、それらキャリア（電子および正孔）が再結合することにより、発光性の有機化合物が励起状態を形成し、その励起状態が基底状態に戻る際に発光する。

10

【0004】

なお、有機化合物が形成する励起状態の種類としては、一重項励起状態と三重項励起状態が可能であり、一重項励起状態からの発光が蛍光、三重項励起状態からの発光が燐光と呼ばれている。

【0005】

このような発光素子は通常、サブミクロン程度の薄膜で形成されるため、薄型軽量に作製できることが大きな利点である。また、キャリアが注入されてから発光に至るまでの時間はマイクロ秒程度あるいはそれ以下であるため、非常に応答速度が速いことも特長の一つである。また、数ボルト～数十ボルト程度の直流電圧で十分な発光が得られるため、消費電力も比較的少ない。これらの利点から、発光素子は次世代のフラットパネルディスプレイ素子として注目されている。特に、薄型軽量の特徴を生かし、携帯機器などへの応用が期待されている。

20

【0006】

発光素子の特性の多くはそれを構成する材料に大きく左右され、発光素子用に用いることを主な目的として様々な材料が開発されている。また、発光素子用の材料として開発された材料であっても、その材料の特性を生かして太陽電池やトランジスタなど様々な応用を考えることも可能である。

【0007】

このような有機化合物を用いた発光素子は有機化合物の多くが導電性に乏しいことから、キャリアの輸送性や注入性に優れた材料が求められている。

30

【0008】

例えば特許文献1では複数の発光ユニットを有する発光素子において、発光ユニットの間に設ける電荷発生層に用いることを目的とした、有機化合物と無機酸化物よりなる複合材料について開示されている。特許文献1によると、当該有機化合物と無機酸化物が相互作用をすることで当該複合材料のキャリアの注入性や輸送性向上していることが開示されている。

【0009】

しかし、特許文献1で開示されている複合材料の膜は蒸着法でしか作製することができない。蒸着法によって蒸着が可能な金属酸化物は限られていることから、材料の選択の幅が非常に小さい。また、蒸着法による膜形成はスピンコート法やインクジェット法などに代表される湿式法と比較して、素子の作製工程における基板の大面积化が困難であり、工業化に不利であることが懸念される。

40

【特許文献1】特開2003-272860号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記問題を鑑み、本発明は、導電性に優れた複合材料を提供することを課題とする。また、当該材料を用いた工業化に有利な発光素子用複合材料を提供することを課題とする。

50

またその複合材料を用いた発光素子、並びに発光装置及び電子機器を提供することを課題とする。また、駆動電圧の小さい発光素子を提供することを課題とする。また、消費電力の小さい発光装置及び電子機器を提供することを課題とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、複合材料を構成する材料であって、導電性に優れた複合材料を提供する為の新規材料を提供することを課題とする。また、導電性に優れ工業化に有利な複合材料を提供する為の新規材料を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者は、アリアルアミン骨格を有する高分子化合物と、前記高分子化合物に対して電子受容性を有する無機化合物とを含む複合材料であり、その複合材料の吸収スペクトルが、当該複合材料を構成する高分子化合物、無機化合物のどちらの吸収スペクトルとも異なる、すなわち、当該複合材料を構成する高分子化合物、無機化合物のどちらの吸収スペクトルにも吸収ピークが現れない波長に吸収ピークを有する複合材料が導電性やキャリア輸送性、キャリア注入性に優れ、好ましいことを見いだした。

10

【 0 0 1 3 】

また、本発明者らはアリアルアミン骨格を有する高分子化合物と、前記高分子化合物に対して電子受容性を有する無機化合物とを含む複合材料であり、当該無機化合物が酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化タンタル、酸化ニオブ、又は酸化レニウムからなる複合材料が導電性やキャリア輸送性及びキャリア注入性に優れ、好ましいことを見いだした。

20

【 0 0 1 4 】

本発明は有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、有機化合物はアリアルアミン骨格を有する高分子化合物であり、複合材料の吸収スペクトルが高分子化合物、無機化合物のどちらの吸収スペクトルとも異なる複合材料である。

【 0 0 1 5 】

本発明は有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、有機化合物はアリアルアミン骨格を有する高分子化合物であり、複合材料の吸収スペクトルが前記高分子化合物、無機化合物のどちらの吸収スペクトルにも吸収ピークが現れない波長に吸収ピークを有する複合材料である。

30

【 0 0 1 6 】

本発明は有機化合物と無機化合物とを含む複合材料であり、有機化合物はアリアルアミン骨格を有する高分子化合物であり、無機化合物は第5族乃至第7族のいずれかの金属酸化物である。さらに好ましくは無機化合物は酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化タンタル、酸化ニオブ、又は酸化レニウムからなる複合材料である。

【 0 0 1 7 】

なお、これらの複合材料はゾル - ゲル法による湿式法により作製されるため、作製工程における基板の面積化が比較的容易であり、工業化に有利である。また、蒸着法と組み合わせてもよい。

【 0 0 1 8 】

40

なお、上述したような複合材料よりなる層を含む発光素子を有する発光装置に関しても、本発明の一態様として含むものとする。なお、本発明における発光装置とは、発光素子を用いた画像表示デバイスもしくは発光体を指す。また、発光素子にコネクタ、例えば FPC (Flexible Printed Circuit) もしくは TAB (Tape Automated Bonding) テープもしくは TCP (Tape Carrier Package) が取り付けられたモジュール、TAB テープや TCP の先にプリント配線板が設けられたモジュール、または発光素子に COG (Chip On Glass) 方式により IC (集積回路) が直接実装されたモジュールも全て発光装置の範疇に含むものとする。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 9 】

本発明の複合材料は、導電性に優れる複合材料である。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の複合材料は、湿式法により作製することが可能であるため、基板の大型化に有利であり、大量生産に適し、工業化に有利である。

【 0 0 2 1 】

本発明の発光素子は、有機化合物と無機化合物とを複合してなる複合材料を含んでいるため、キャリア注入性、キャリア輸送性、導電性に優れ、駆動電圧を低減した発光素子である。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の発光素子を有する発光装置及び電子機器は、低駆動電圧の発光素子を有しているため、消費電力を低減した発光装置及び電子機器である。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の発光素子は、湿式法により作製することが可能であるため、基板の大型化に対応することができ、大量生産に適し、工業化に有利である。

【 0 0 2 4 】

また、本発明の新規材料は、導電性に優れた複合材料を提供することができる新規材料である。また、本発明の新規材料は、導電性に優れ、工業化に有利な複合材料を提供することができる新規材料である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。但し、本発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【 0 0 2 6 】

なお、本発明において発光素子の一对の電極のうち一方の電極の電位が他方の電極の電位より高くなるように電圧をかけると、発光する、このとき電位が高い方の電極を陽極と言い、電位が低い方の電極を陰極という。

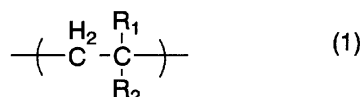
【 0 0 2 7 】

(実施の形態 1)

本発明はアリールアミン骨格を有する高分子化合物と無機化合物の複合材料である。用いる高分子化合物としては、アリールアミン骨格を有していれば特に限定されることはないが、本発明の複合材料を構成するアリールアミン骨格を有する高分子化合物の例としては下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を用いることが好ましい。一般式(1)のようなビニルポリマーは、溶媒に溶解しやすく、複合材料を作製しやすいという利点を得られる為である。

【 0 0 2 8 】

【化 1】



【 0 0 2 9 】

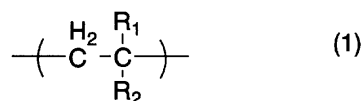
式中 R¹ は水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基のいずれかであり、式中 R² はトリアリールアミン構造を有する 1 価の置換基である高分子化合物を好適に用いることができる。トリアリールアミン構造を有する 1 価の置換基としては、4 - ジフェニルアミノフェニル基、4 - [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] フェニル基、4 - { N - [4 - ジフェニルアミノフェニル] - N - フェニルアミノ } フェニル基、などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の複合材料を構成するアリールアミン骨格を有する高分子化合物として下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物である。

【 0 0 3 1 】

【化2】



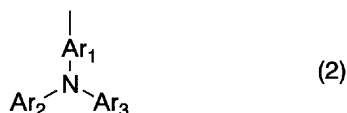
【 0 0 3 2 】

10

なお、式中 R^1 は水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基のいずれかであり、式中 R^2 は下記式(2)で表される基である。

【 0 0 3 3 】

【化3】



【 0 0 3 4 】

式中 Ar^1 は置換基を有しても有さずとも良い炭素数6～12のアリーレン基、 Ar^2 、 Ar^3 は、置換基を有しても有さずとも良い炭素数6～14のアリール基である。高分子化合物を好適に用いることができる。一般式(1)及び一般式(2)で表されるようなビニルポリマーは溶媒に溶解しやすく、複合材料を作製しやすいという利点を得られる。

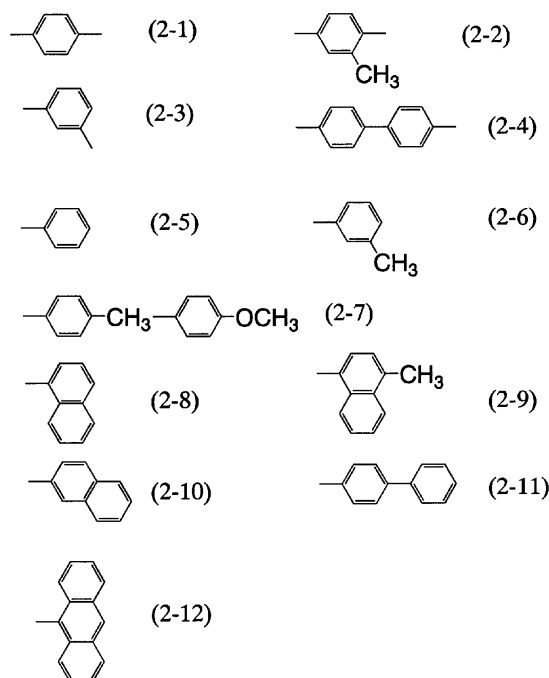
20

【 0 0 3 5 】

なお、上記式(2)中、 Ar^1 として表される炭素数6～12のアリーレン基の具体例としては下記式(2-1)～(2-4)に示したような1,4-フェニレン基、3-メチル-1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基など、 Ar^2 、 Ar^3 として表される炭素数6～14のアリール基の具体例としては下記式(2-5)～(2-12)に示したようなフェニル基、m-トリル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-ビフェニル基、9-アントリル基などを挙げることができる。もちろん、本発明はこれに限られることはない。

30

【化 4】



10

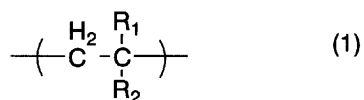
20

【 0 0 3 6 】

また、本発明の複合材料を構成するアリールアミン骨格を有する高分子化合物として下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

【化 5】

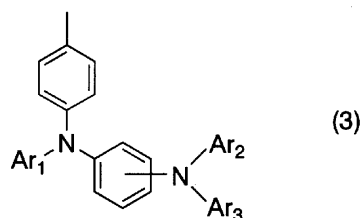


【 0 0 3 8 】

なお、式中 R^1 は水素、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基のいずれかであり、式中 R^2 は下記式(3)で表される基である高分子化合物が好適である。

【 0 0 3 9 】

【化 6】



30

40

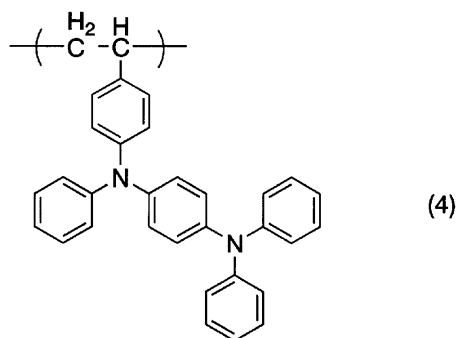
但し式中 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は置換基を有しても有さずとも良い炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。なおこのようなビニルポリマーに関しても、溶媒に溶解しやすく、複合材料を作製しやすいという利点が得られる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明の複合材料を構成するアリールアミン骨格を有する高分子化合物として下記構造式(4)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物を好適に用いることができる。

【 0 0 4 1 】

【化 7】



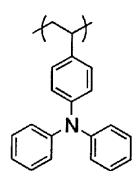
10

【 0 0 4 2 】

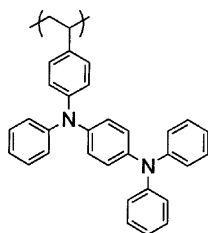
上記高分子化合物の具体例としては下記構造式(5)～(77)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物等がある。

【 0 0 4 3 】

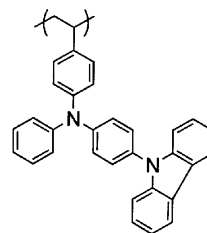
【化 8】



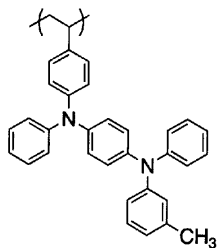
(5)



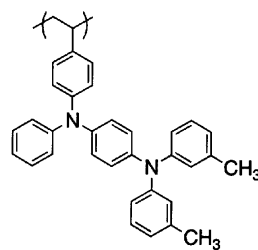
(6)



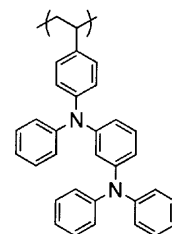
(7)



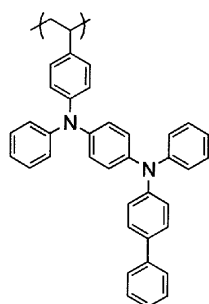
(8)



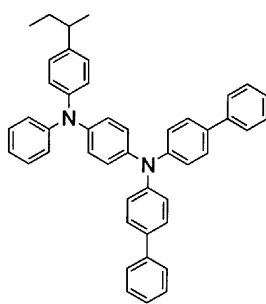
(9)



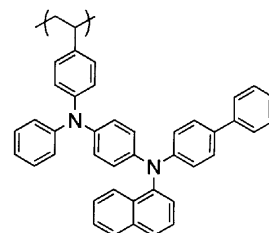
(10)



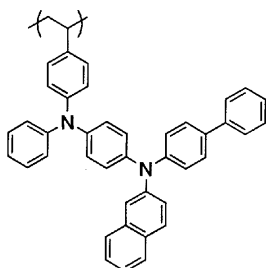
(11)



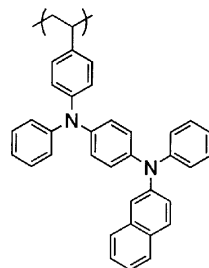
(12)



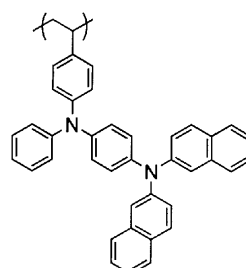
(13)



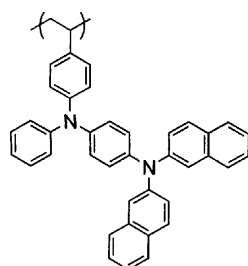
(14)



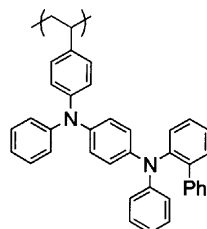
(15)



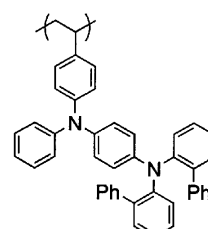
(16)



(17)



(18)



(19)

【 0 0 4 4 】

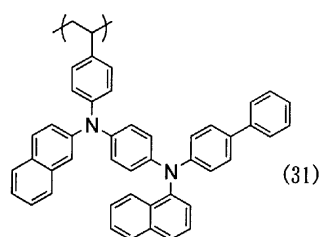
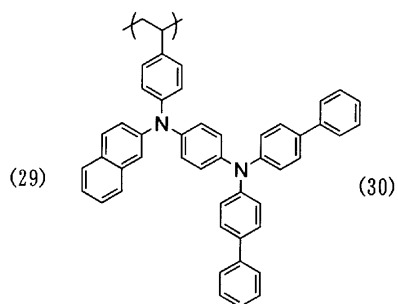
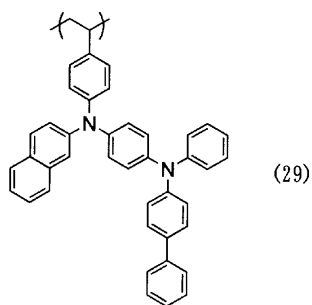
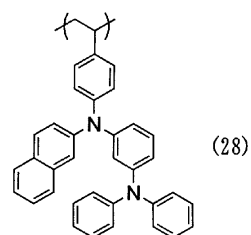
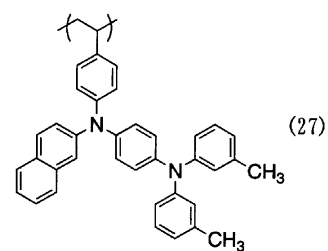
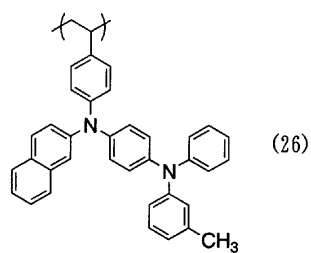
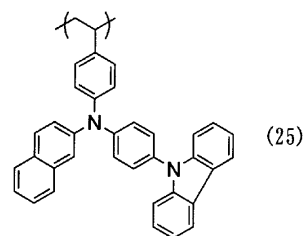
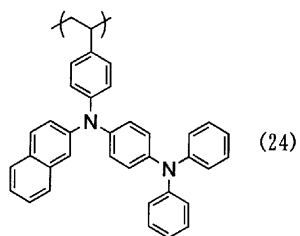
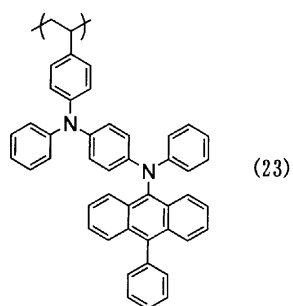
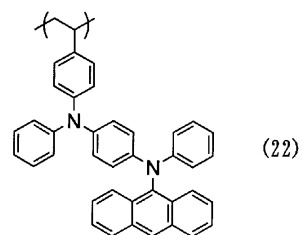
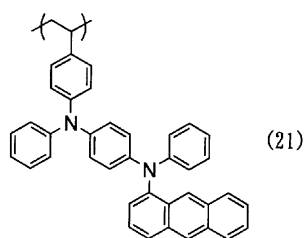
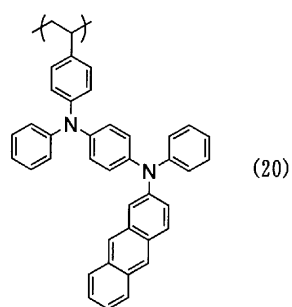
10

20

30

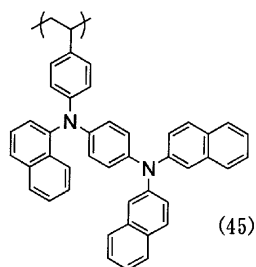
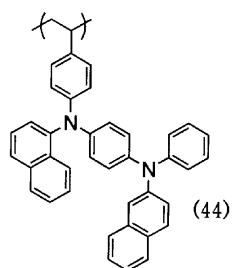
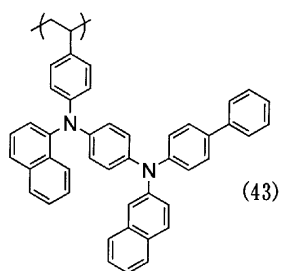
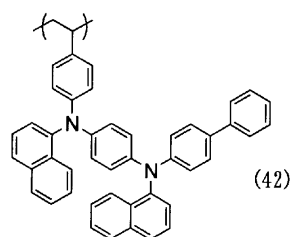
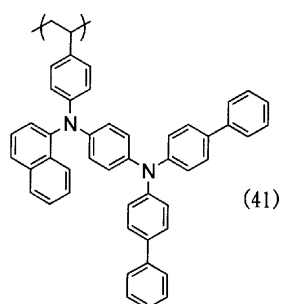
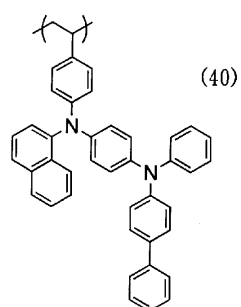
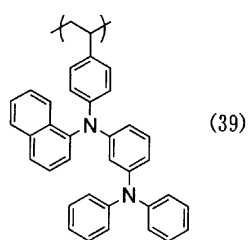
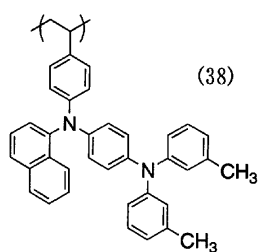
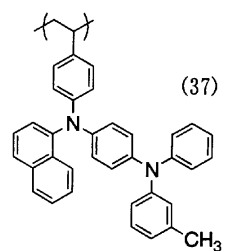
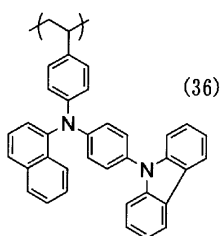
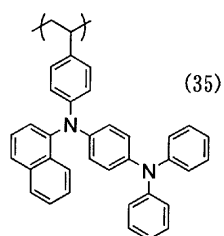
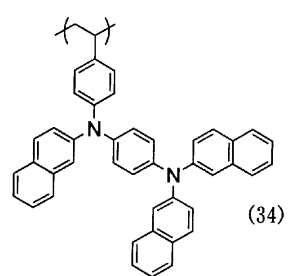
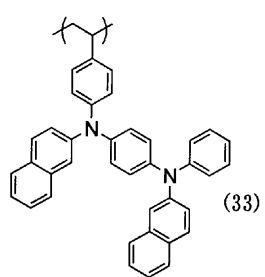
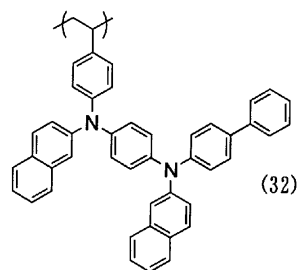
40

【化 9】



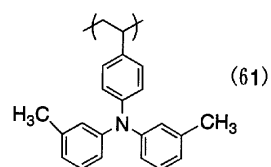
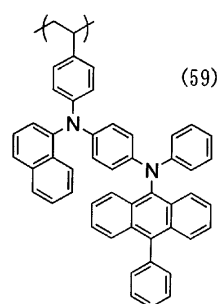
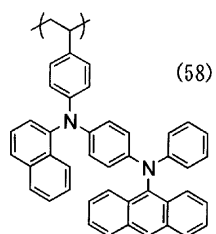
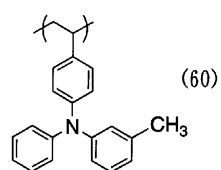
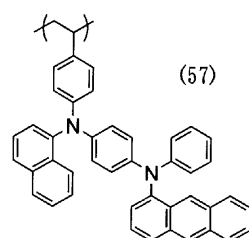
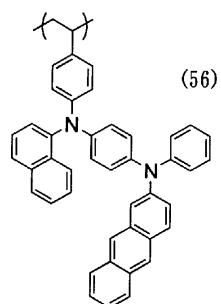
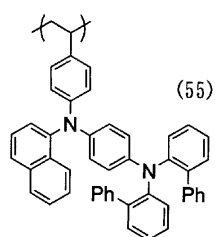
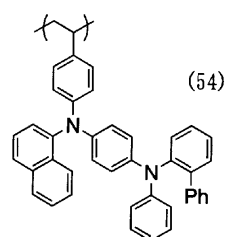
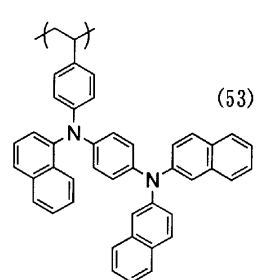
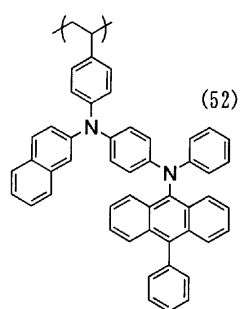
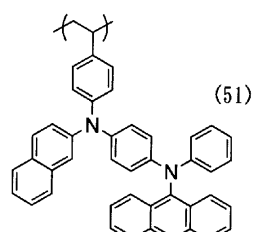
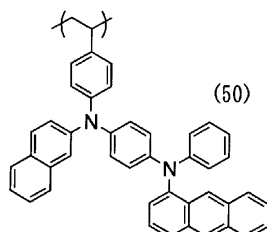
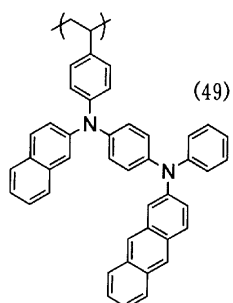
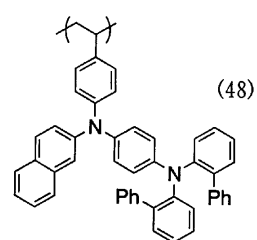
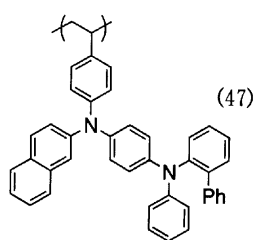
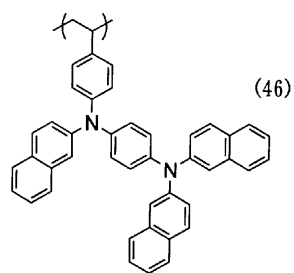
【 0 0 4 5 】

【化 1 0】



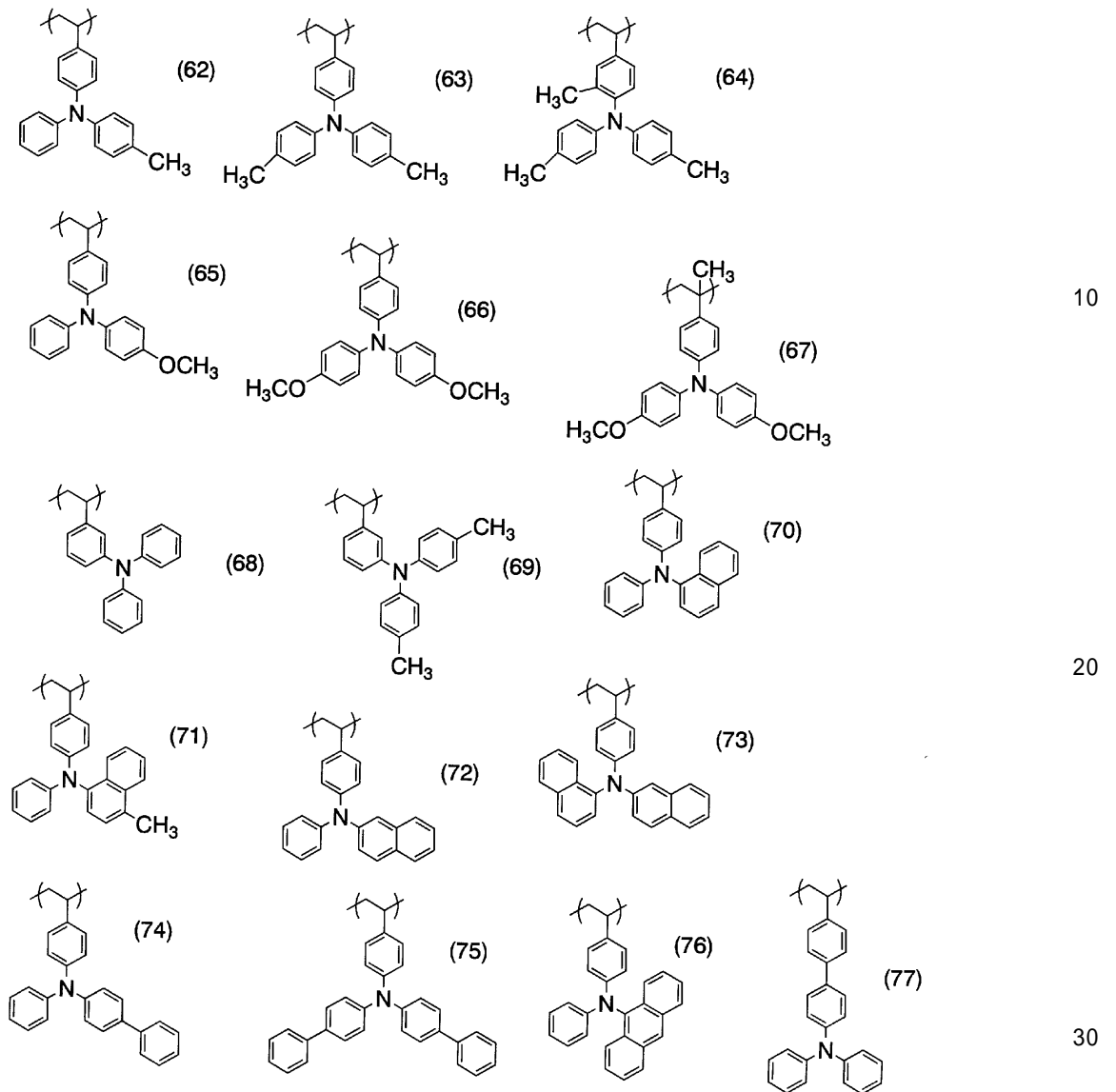
【 0 0 4 6 】

【化 1 1】



【 0 0 4 7 】

【化 1 2】



【 0 0 4 8】

また、本発明は下記構造式（ 7 8 ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物と無機化合物との複合材料であっても良い。

【 0 0 4 9】

【化 1 3】



【 0 0 5 0】

上記構造式（ 7 8 ）で表される高分子化合物は耐熱性が高いため、より耐熱性の高い複合材料を作製することが可能となる。

【 0 0 5 1】

なお、これら高分子化合物は数平均分子量で 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 の範囲の材料が好

10

20

30

40

50

ましく、さらには数平均分子量が10000～100000の範囲であることが望ましい。また、各々分岐を有していても良く、末端基はどのような基であっても構わない。

【0052】

本発明の複合材料を構成する無機化合物は金属酸化物であり、第5族乃至第7族のいずれかの金属酸化物が好ましい。これらの金属酸化物は、金属が高酸化数をとることができ、電子を受け取りやすいため、好適である。さらに好ましくは、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化タンタル、酸化ニオブ、又は酸化レニウムなどを用いると導電性の高い複合材料を形成することができる。なお、これらの酸化物は水酸基を有していても良い。

【0053】

本発明の複合材料の有する吸収スペクトルは、当該複合材料を構成する高分子化合物及び無機化合物のどちらの吸収スペクトルとも異なる形状をしている。すなわち、高分子化合物、無機化合物、どちらの吸収スペクトルにも現れない特異な吸収ピークを有する。このような特徴を有する本発明の複合材料は、導電性や正孔注入性、正孔輸送性が高い材料である。

【0054】

複合材料が有する特異な吸収ピークは、高分子化合物と無機化合物が相互作用することに起因して現れる吸収であると考えられ、この相互作用が起こることによって導電性や正孔注入性、正孔輸送性が向上すると予想される。

【0055】

また、本発明の複合材料においては、無機化合物の比表面積が大きいほど高分子化合物と無機化合物が相互作用できる面積が大きくなり、導電性・正孔注入性・正孔輸送性のさらなる向上が期待される。したがって、該無機化合物はナノ微粒子（ナノクラスタ）として高分子化合物中に分散していることが好ましい。該ナノ微粒子（ナノクラスタ）の粒径は限定されるものではないが、大きな比表面積を得るためには20nm以下が好ましい。また、該ナノ微粒子（ナノクラスタ）に活性な表面を持たせるために、その粒径は0.5nm以上が好ましい。さらに、より好ましい該ナノ微粒子（ナノクラスタ）の粒径の範囲は、1～10nmである。なお、本明細書において、EDX（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）の線分析を行い、ピークの半値幅からナノ微粒子の粒径を求めることとする。

【0056】

なお、複合材料による膜の膜質を向上させる目的で、バインダーとなる物質をさらに含んでも良い。バインダー物質としては、ポリビニルアルコール（略称：PVA）、ポリメチルメタクリレート（略称：PMMA）、ポリカーボネート（略称：PC）、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0057】

（実施の形態2）

本実施の形態では、実施の形態1で示した複合材料の成膜方法について説明する。

【0058】

まず、複合材料における無機化合物を形成するための成分として、金属のアルコキシドを用いる。無機化合物は、実施の形態1で述べたようにバナジウム、モリブデン、タングステン、タンタルが好適である。なお、無機化合物として複合酸化物を適用する場合は、さらに他の金属アルコキシドを添加すればよい。つまり、例えば酸化アルミニウム骨格を含む複合酸化物を適用するのであれば、アルミニウムトリイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドをさらに添加しておけばよい。

【0059】

この金属のアルコキシドを適当な溶媒に溶かした溶液に、安定化剤としてジケトンなどのキレート剤、および水を加えたゾルを調整する。溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール等の低級アルコールの他、テトラヒドロフラン（THF）、アセトニトリル、ジクロ

10

20

30

40

50

ロメタン、ジクロロエタン、トルエン、キシレンあるいはこれらの混合溶媒等を用いることができるが、これに限定されることはない。

【 0 0 6 0 】

安定化剤に用いることのできる化合物としては、例えばアセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン等のジケトンが挙げられる。ただし、安定化剤はゾルにおける沈殿を防ぐためのものであり、必ずしも必要ではない。

【 0 0 6 1 】

水の添加量としては、アルコキシドの金属が通常 2 価 ~ 6 価であるため、金属のアルコキシドに対して 2 当量以上 6 当量以下が好ましい。ただし、水は金属アルコキシドの反応の進行を制御するために用いるものであり、必ずしも必要ではない。

10

【 0 0 6 2 】

次に、高分子化合物の溶液と、調整したゾルを混合し、攪拌することで、金属のアルコキシドと高分子化合物とを含む溶液が得られる。その後、塗布、焼成することにより、本発明の複合材料を成膜することができる。塗布する方法としては、ディップコート法、またはスピンコート法、またはインクジェット法に代表される液滴吐出法などを用いることができるが、これらに限定されることはない。高分子化合物は実施の形態 1 で述べたものを用いる。

【 0 0 6 3 】

なお、バインダー物質を添加する場合には、前記溶液に予めバインダー物質を加えておけばよい。バインダー物質については、実施の形態 1 で述べたものを用いればよい。

20

【 0 0 6 4 】

(実施の形態 3)

本実施の形態では、実施の形態 2 で示した作製方法とは異なる方法によって本発明の複合材料を成膜する方法について説明する。

【 0 0 6 5 】

まず、複合材料における無機化合物を形成する成分としては、金属のアルコキシドを用いる。無機化合物は、実施の形態 1 で述べたように、バナジウム、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、レニウムが好適である。なお、無機化合物として複合酸化物を適用する場合は、さらに他の金属アルコキシドを添加すればよい。つまり、例えば酸化アルミニウム骨格を含む複合酸化物を適用するのであれば、アルミニウムトリイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドをさらに添加しておけばよい。

30

【 0 0 6 6 】

この金属のアルコキシドと高分子化合物とを適当な溶媒に溶かし、攪拌することで、金属のアルコキシドと有機化合物とを含む第 1 の溶液が得られる。溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、sec - ブタノール等の低級アルコールの他、テトラヒドロフラン (T H F)、アセトニトリル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、あるいはこれらの混合溶媒等を用いることができるが、これに限定されることはない。高分子化合物は実施の形態 1 で述べたものを用いる。

【 0 0 6 7 】

その後、塗布し、水蒸気にさらし、その後焼成することにより、本発明の複合材料を得る。塗布する方法としては、ディップコート法、またはスピンコート法、またはインクジェット法に代表される液滴吐出法などを用いることができるが、これらに限定されることはない。

40

【 0 0 6 8 】

塗布後に水蒸気にさらすことにより、金属のアルコキシドの加水分解反応が起こり、その後焼成することにより、重合または架橋が進行する。

【 0 0 6 9 】

なお、バインダー物質を添加する場合には、前記溶液に予めバインダー物質を加えておけばよい。バインダー物質については、実施の形態 1 で述べたものを用いればよい。

【 0 0 7 0 】

50

また、本実施の形態において、金属のアルコキシドおよび有機化合物を含む溶液に、実施の形態2で述べたようなジケトン等の安定化剤を添加してもよい。安定化剤を添加することにより、大気中の水分によって金属の水酸化物の多核沈殿が生じることを抑制することができる。なお、水蒸気にさらすまで、水分濃度が10ppm以下のグローブボックスのような水分濃度の非常に低い環境で作業するならば、安定化剤は必ずしも必要ではない。

【0071】

(実施の形態4)

本実施の形態では、実施の形態2および実施の形態3で示した方法とは異なる方法によって本発明の複合材料を成膜する方法について説明する。

10

【0072】

まず、複合材料中の無機化合物を形成するための成分として、金属を含む酸性塩の水溶液にアンモニア水溶液を滴下し、金属の水酸化物の多核沈殿を得る。無機化合物を形成する為の金属としてはバナジウム、モリブデン、タングステン、タンタルが好適である。なお、無機化合物として複合酸化物を適用する場合は、さらに他の金属塩を添加すればよい。つまり、例えば酸化アルミニウム骨格を含む複合酸化物を適用するのであれば、塩化アルミニウム等のアルミニウム塩をさらに添加しておけばよい。

【0073】

得られた沈殿に酢酸等の酸を加えて還流することにより、解膠し、ゾルを得る。得られたゾルに、高分子化合物の溶液(または高分子化合物)を添加し、攪拌することで、金属の水酸化物を解膠することにより得られたゾルと、高分子化合物とを含む第1の溶液を得ることができる。その後、その溶液を塗布、焼成することにより、本発明の複合材料を成膜する。塗布する方法としては、ディップコート法、またはスピンコート法、またはインクジェット法に代表される液滴吐出法を用いることができるが、これらに限定されることはない。

20

【0074】

なお、バインダー物質を添加する場合には、前記溶液に予めバインダー物質を加えておけばよい。バインダー物質については、実施の形態1で述べたものを用いればよい。

【0075】

(実施の形態5)

本発明の発光素子について説明する。本発明の発光素子は、一对の電極間に発光物質を含む層と複合材料でなる層とを含んでいる。なお、複合材料とは、実施の形態1で説明した材料である。

30

【0076】

図1に本発明の発光素子の構造の一例を示す。第1の電極101と、第2の電極102との間に、発光積層体103は挟持されている構成となっている。本実施の形態では、第1の電極101は陽極として機能する電極であり、第2の電極102は陰極として機能する電極である場合について説明する。

【0077】

発光積層体103は、第1の層111、第2の層112が積層された構成となっている。

40

【0078】

第1の層111は、第2の層112に正孔を輸送する機能を担う層であり、正孔を発生する実施の形態1に記載した本発明の複合材料よりなる層である。本発明の複合材料は優れた正孔注入性、正孔輸送性を示すため発光素子の駆動電圧を低減することができる。なお、本発明の複合材料を含む第1の層111は正孔輸送性、正孔注入性に優れているため、発光機能を担う層よりも陽極側に設けることが好ましい。本実施の形態では、陽極として機能する第1の電極101に接するように第1の層111を設けた場合について説明する。

【0079】

50

複合材料に含まれる高分子化合物、無機化合物は、実施の形態 1 で述べたものを用いればよい。

【0080】

また、上記の複合材料は、導電性が高いため、厚膜化した場合でも駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧の上昇を招くことなく第 1 の層 1 1 1 を厚くすることができるため、ゴミ等に起因する素子の短絡を抑制することができる。

【0081】

また、上記の複合材料は、無機化合物を含んでいるため、発光素子の耐熱性を向上させることができる。

【0082】

なお、第 1 の層 1 1 1 は、有機化合物がマトリクスとなり無機化合物が分散している状態、無機化合物がマトリクスとなり有機化合物が分散している状態、有機化合物と無機化合物がほぼ等量含まれて、接合している状態等の様々な状態を取りうる。しかし、第 1 の層 1 1 1 がどの状態であっても、高分子化合物と無機化合物との間で電子の授受が行われるので、優れた正孔注入性、正孔輸送性、高い導電性を得ることができる。

【0083】

また、複合材料の膜を形成する場合、膜質を向上させるため、バインダーとなる材料（バインダー物質）を添加していてもよい。バインダー物質としては、ポリビニルアルコール（略称：PVA）、ポリメチルメタクリレート（略称：PMMA）、ポリカーボネート（略称：PC）、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0084】

第 2 の層 1 1 2 は、発光機能を担う層である。第 2 の層 1 1 2 は、単層で構成されていてもよいし、複数の層から構成されていてもよい。例えば、発光層以外に、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロッキング層、正孔輸送層、正孔注入層等の機能性の各層を自由に組み合わせ設けてもよい。また、第 2 の層 1 1 2 には、公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、第 2 の層 1 1 2 を形成する材料には、有機化合物材料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。第 2 の層 1 1 2 にも無機化合物を含む構成とすることより、より耐熱性が向上するという効果を得ることができる。

【0085】

正孔注入層を形成する正孔注入性材料としては、公知の材料を用いることができる。具体的には、酸化バナジウムや酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などが良い。あるいは、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン（略称：H₂-Pc）、銅フタロシアニン（略称：Cu-Pc）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸（略称：PSS）をドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン（略称：PEDOT）や、ポリアニリン（略称：PAni）などを用いることができる。

【0086】

正孔輸送層を形成する正孔輸送性材料としては、公知の材料を用いることができる。好ましい材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環 - 窒素の結合を有するもの）の化合物である。広く用いられている材料として、4, 4' - ビス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニル - アミノ] - ビフェニル（略称：TPD）、その誘導体である 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ] - ビフェニル（略称：NPB）、4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニル - アミノ) - トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4, 4', 4'' - トリス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニル - アミノ] - トリフェニルアミン（略称：MTDATA）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

【0087】

発光層は発光性の物質を含んでおり、ここで、発光性の物質とは、発光効率が良好で、

10

20

30

40

50

所望の発光波長の発光をし得る物質である。発光層について特に限定はないが、発光性の物質が、発光性の物質が有するエネルギーギャップよりも大きいエネルギーギャップを有する物質からなる層中に分散して含まれた層であることが好ましい。これによって、発光性の物質からの発光が、濃度に起因して消光してしまうことを防ぐことができる。なお、エネルギーギャップとはLUMO準位とHOMO準位との間のエネルギーギャップを言う。

【0088】

発光層を形成する発光性の物質について特に限定はなく、発光効率が良好で、所望の発光波長の発光をし得る物質を用いればよい。例えば、赤色系の発光を得たいときには、4 - ジシアノメチレン - 2 - イソプロピル - 6 - [2 - (1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチルジユロリジン - 9 - イル) エテニル] - 4 H - ピラン (略称 : DCJT I)、4 - ジシアノメチレン - 2 - メチル - 6 - [2 - (1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチル - 9 - ジユロリジン - 9 - イル) エテニル] - 4 H - ピラン (略称 : DCJT)、4 - ジシアノメチレン - 2 - tert - ブチル - 6 - [2 - (1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチルジユロリジン - 9 - イル) エテニル] - 4 H - ピラン (略称 : DCJT B) やペリフランテン、2 , 5 - ジシアノ - 1 , 4 - ビス [2 - (10 - メトキシ - 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチルジユロリジン - 9 - イル) エテニル] ベンゼン等、600 nm から 680 nm に発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を用いることができる。また緑色系の発光を得たいときは、N , N' - ジメチルキナクリドン (略称 : DMQd)、クマリン6やクマリン545T、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (略称 : Alq₃) 等、500 nm から 550 nm に発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を用いることができる。また、青色系の発光を得たいときは、9 , 10 - ビス (2 - ナフチル) - tert - ブチルアントラセン (略称 : t - BuDNA)、9 , 9' - ビアントリル、9 , 10 - ジフェニルアントラセン (略称 : DPA)、9 , 10 - ビス (2 - ナフチル) アントラセン (略称 : DNA)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - 4 - フェニルフェノラト - ガリウム (略称 : BGaq)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - 4 - フェニルフェノラト - アルミニウム (略称 : BAlq) 等、420 nm から 500 nm に発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を用いることができる。以上のように、蛍光を発光する物質の他、ビス [2 - (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル) ピリジナト - N , C^{2'}] イリジウム (I I I) ピコリナート (略称 : Ir (CF₃ppy)₂ (pic))、ビス [2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C^{2'}] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : FIr (aca))、ビス [2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C^{2'}] イリジウム (I I I) ピコリナート (FIr (pic))、トリス (2 - フェニルピリジナト - N , C^{2'}) イリジウム (略称 : Ir (ppy)₃) 等の燐光を発光する物質も発光性の物質として用いることができる。

【0089】

また、発光性の物質を分散状態にするために用いる物質について特に限定はなく、例えば、9 , 10 - ジ (2 - ナフチル) - 2 - tert - ブチルアントラセン (略称 : t - BuDNA) 等のアントラセン誘導体、または4 , 4' - ビス (N - カルバゾリル) ビフェニル (略称 : CBP) 等のカルバゾール誘導体の他、ビス [2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ピリジナト] 亜鉛 (略称 : Znpp₂)、ビス [2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾオキサゾラト] 亜鉛 (略称 : Zn (BOX)₂) 等の金属錯体等を用いることができる。

【0090】

電子輸送層を形成する電子輸送性材料としては、公知の材料を用いることができる。具体的には、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (略称 : Alq₃)、トリス (4 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウム (略称 : Almq₃)、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] - キノリナト) ベリリウム (略称 : BeBq₂)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - (4 - ヒドロキシ - ビフェニル) - アルミニウム (略称 : BAlq)、ビス [2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾラト] 亜鉛 (略称 : Zn (

10

20

30

40

50

BOX)₂)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称: Zn(BTZ)₂)などの典型金属錯体が挙げられる。あるいは9,10-ジフェニルアントラセンや4,4'-ビス(2,2-ジフェニルエテニル)ビフェニルなどの炭化水素系化合物なども好適である。あるいは、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリンやバソキュプロインなどのフェナントロリン誘導体を用いても良い。

【0091】

電子注入層を形成する電子注入性材料としては、公知の材料を用いることができる。具体的には、フッ化カルシウムやフッ化リチウム、酸化リチウムや塩化リチウムなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などが好適である。あるいは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Alq₃)やバソキュプロイン(略称: BCP)などの、いわゆる電子輸送性の材料にリチウムなどのドナー性化合物を添加した層も用いることができる。

10

【0092】

なお、本実施の形態では、第1の層111が正孔注入層としての機能を担うため、第2の層112に正孔注入層を設けなくてもよい。

【0093】

また、本発明の形態では、発光層のみに発光に預かるドーパントが添加され、このドーパントからの発光だけが観測されるが、他の層、例えば電子輸送層や正孔輸送層に異なる発光を示すドーパントを添加しても構わない。発光層から得られる発光と、他の層に添加されたドーパントの発光が互いに補色の関係にある場合、白色の発光が得られる。

20

【0094】

なお、第1の電極101や第2の電極102の種類を変えることで、本実施の形態の発光素子は様々なバリエーションを有する。その模式図を図3および図4に示す。なお、図3および図4では、図1の符号を引用する。また、100は、本発明の発光素子を担持する基板である。

【0095】

図3は、発光積層体103が、基板100側から第1の層111、第2の層112の順で構成されている場合の例である。この時、第1の電極101を光透過性とするので、図3(a)のように基板100側から光を射出する構成となる。また、第1の電極101を遮光性(特に反射性)とし、第2の電極102を光透過性とするので、図3(b)のように基板100の逆側から光を射出する構成となる。さらに、第1の電極101、第2の電極102の両方を光透過性とするので、図3(c)に示すように、基板100側と基板100の逆側の両方に光を射出する構成も可能となる。

30

【0096】

図4は、発光積層体103が、基板100側から第2の層112、第1の層111の順で構成されている場合の例である。この時、第1の電極101を遮光性(特に反射性)とし、第2の電極102を光透過性とするので、図4(a)のように基板100側から光を取り出す構成となる。また、第1の電極101を光透過性とし、第2の電極102を遮光性(特に反射性)とするので、図4(b)のように基板100と逆側から光を取り出す構成となる。さらに、第1の電極101、第2の電極102の両方を光透過性とするので、図4(c)に示すように、基板100側と基板100の逆側の両方に光を射出する構成も可能となる。

40

【0097】

本実施の形態の発光素子において、第1の層111は、実施の形態1に記載の複合材料により形成されているため、極めて高い正孔注入性、正孔輸送性を示す。したがって、第1の層111を厚くしても駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、発光素子の短絡を防止することができる。また、光学設計による色純度の向上のため、第1の層111の膜厚を自由に設定することが可能となる。

50

【 0 0 9 8 】

また、本実施の形態の発光素子において、第1の層111は、実施の形態1に記載の本発明の複合材料により形成されているため、基板を大型化してもスループット良く第1の層111を作製することができ、大量生産に有利である。なお、第2の層112を蒸着法で形成したとしても第1の層111が実施の形態1に記載の本発明の複合材料に形成されていることから全て蒸着法で作製するよりも大幅なスループットの向上を実現することが可能である。

【 0 0 9 9 】

また、図4の構成のように、第2の電極102を形成し、第2の層112、第1の層111を順次形成し、第1の電極101をスパッタリングにより成膜する場合などは、発光性の物質が存在する第2の層112へのダメージを低減することもできる。

【 0 1 0 0 】

(実施の形態6)

本実施の形態では、実施の形態5で示した発光素子の作製方法について説明する。

【 0 1 0 1 】

まず第1の電極101を形成する。第1の電極101は公知の材料を用いることができ、公知の方法により形成することができる。具体的には、インジウム錫酸化物(ITO: Indium Tin Oxide)、珪素を含有したインジウム錫酸化物(ITSO)、酸化亜鉛を含む酸化インジウム(IZO)、窒化チタンのような金属化合物や、Cr、W、Zn、Pt、Al、Ag等の金属あるいはそれらの合金等を用いることが好ましい。

【 0 1 0 2 】

次に、第1の層111を形成する。第1の層111は、実施の形態2～実施の形態4に示したいずれの方法を用いても作製することができる。実施の形態2～実施の形態4に示した方法はいずれも湿式法であるので、基板の大型化による大量生産に有利である。

【 0 1 0 3 】

次に、第2の層112を形成する。第2の層112は、公知の材料を用いることができ、公知の方法により形成することができる。なお、第2の層112を湿式法で形成する場合、発光積層体103全てが湿式法で形成することができるので、基板の大型化に対応することができ非常に大量生産に適している。例えば、ポリ(2,5-ジヘキソキシ-1,4-フェニレンビニレン)(略称: MEH-PPV)のような発光物質は、湿式法で形成することができる。また、第2の層112を蒸着法で形成したとしても第1の層111が実施の形態1に記載の本発明の複合材料に形成されていることから全て蒸着法で作製するよりも大幅なスループットの向上を実現することが可能である。

【 0 1 0 4 】

第2の電極102は公知の材料を用いることができ、公知の方法により形成することができる。具体的には、第1の電極101において列挙した材料を用いることができ、第1の電極101および第2の電極102のいずれか一方、もしくは両方が透光性を有していればよい。

【 0 1 0 5 】

上記の方法に従い、本発明の発光素子を作製することができる。本発明の発光素子の作製方法は、湿式法により、第1の層111を形成することが可能であるので、基板の大型化に対応可能であり、大量生産に適している。特に、公知のポリマー発光材料等を用いて第2の層112も湿式法により形成した場合、発光積層体103全てを湿式法により形成することができるので、より基板の大型化に対応しやすく、大量生産に適している。なお、他の層を蒸着法で形成したとしても、第1の層111が本発明の複合材料に形成され、湿式法によって成膜することが可能であることから全て蒸着法で作製するよりも大幅なスループットの向上を実現することが可能であり、基板の大型化に伴う大量生産に有利である。

【 0 1 0 6 】

なお、本実施の形態では、第1の電極101から形成する方法について説明したが、第

10

20

30

40

50

2の電極102から順次形成して発光素子を作製してもよい。

【0107】

(実施の形態7)

本実施の形態では、複合材料よりなる層を、陽極と発光層の間、かつ、陽極と接しないように設ける場合について説明する。

【0108】

図2に本発明の発光素子の構造の一例を示す。第1の電極301と、第2の電極302との間に、発光積層体303が挟持されている構成となっている。発光積層体303は、第1の層311、第2の層312、第3の層313が積層された構成となっている。本実施の形態では、第1の電極301が陽極として機能し、第2の電極302が陰極として機能する場合について説明する。

10

【0109】

第1の層311は正孔を注入する機能を有する層である。正孔注入層を形成する正孔注入性材料としては公知の材料を用いることができる。具体的には、実施の形態5で示した正孔注入性材料を用いることができる。

【0110】

第2の層312は、実施の形態1に記載の複合材料よりなる層である。実施の形態5で示した第1の層111と同様の構成を適用することができる。

【0111】

第3の層313は、発光機能を担う層であり、実施の形態5で示した第2の層112と同様の構成を適用することができる。

20

【0112】

上記のような構成とすることにより、第2の層312を厚膜化した場合でも駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、素子の短絡防止、光学調整による色純度の向上を実現することができる。

【0113】

また、本実施の形態の発光素子において、第2の層312は、実施の形態1に記載の本発明の複合材料により形成されているため、基板を大型化してもスループット良く第2の層312を作製することができ、大量生産に有利である。なお、他の層を蒸着法で形成したとしても、第2の層312が実施の形態1に記載の本発明の複合材料に形成されていることから全て蒸着法で作製するよりも大幅なスループットの向上を実現することが可能であり、基板の大型化に伴う大量生産に有利である。

30

【0114】

(実施の形態8)

本実施の形態では、他に示した構成とは異なる構成を有する発光素子について、図5を用いて説明する。

【0115】

図5に本発明の発光素子の構造の一例を示す。第1の電極201と、第2の電極202との間に、発光積層体203は挟持されている構成となっている。発光積層体203は、第1の層211、第2の層212、第3の層213、第4の層214が順次積層された構成となっている。本実施の形態では、第1の電極201が陽極として機能し、第2の電極202が陰極として機能する場合について説明する。

40

【0116】

本実施の形態の発光素子は、次の様に動作する。まず、第2の電極202よりも第1の電極201の電位の方が高くなるように電圧を印加すると、第4の層214から第2の電極202へは正孔が注入され、第3の層213から第2の層212へは、電子が注入される。また、第1の電極201から第1の層211へは正孔が注入され、第1の層211から第2の層212へ正孔が注入される。第1の層211から注入された正孔と、第3の層213から注入された電子とは、第2の層212において再結合し、発光性の物質を励起状態にする。そして、励起状態の発光性の物質は基底状態に戻るときに発光する。

50

【 0 1 1 7 】

第1の電極201、第2の電極202、第1の層211、第2の層212は、実施の形態5における第1の電極101、第2の電極102、第1の層111、第2の層112とそれぞれと同じ構成を適用することができる。つまり、第1の電極は公知の材料を用いることができ、第1の層211は、実施の形態1に記載の複合材料よりなる層であり、第2の層212は発光機能を担う層である。

【 0 1 1 8 】

第3の層213は、電子を発生するドナー準位を有する材料を含む層である。このような層としては、例えば、電子輸送性物質と、その物質に対して電子供与性を示す物質とを含む層が挙げられる。ここで、電子輸送性物質とは、正孔よりも電子の輸送性が高い物質である。電子輸送性物質について特に限定はなく、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Alq_3)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称: $Almq_3$)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称: $BeBq_2$)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム(略称: $BAlq$)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称: $Zn(BOX)_2$)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称: $Zn(BTZ)_2$)等の金属錯体の他、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称: PBD)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称: $OXD-7$)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称: TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称: $p-EtTAZ$)、バソフェナントロリン(略称: $BPhen$)、バソキュプロイン(略称: BCP)等を用いることができる。また、電子輸送性物質に対して電子供与性を示す物質について特に限定はなく、例えば、リチウム、セシウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、エルビウム、イッテルビウム等の希土類金属等を用いることができる。また、リチウム酸化物(Li_2O)、カルシウム酸化物(CaO)、ナトリウム酸化物(Na_2O)、カリウム酸化物(K_2O)、マグネシウム酸化物(MgO)等、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の中から選ばれた物質を、電子輸送性物質に対して電子供与性を示す物質として用いても構わない。なお、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物等は、反応性が低く、取り扱いが容易である。また、第2の層312は、酸化亜鉛、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンのようなn型の半導体から成る層であってもよい。

【 0 1 1 9 】

第4の層214は、有機化合物と、有機化合物に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む構成である。したがって、第4の層に含まれる無機化合物としては実施の形態1にて列挙した無機化合物と同様のものを用いることができる。ただし、第4の層214に含まれる無機化合物は、第1の層211に含まれる無機化合物と同じものを用いてもよいし、異なるものを用いてもよい。

【 0 1 2 0 】

このような構成とすることにより、図5に示した通り、電圧を印加することにより第3の層213および第4の層214の界面近傍にて電子の授受が行われ、電子と正孔が発生し、第3の層213は電子を第2の層112に輸送すると同時に、第4の層214は正孔を第2の電極102に輸送する。すなわち、第3の層213と第4の層214とを合わせて、キャリア発生層としての役割を果たしている。また、第4の層214は、正孔を第2の電極102に輸送する機能を担っていると言える。なお、第4の層214と第2の電極202との間に、さらに第2の層および第3の層を再び積層することで、マルチフォトン型の発光素子とすることも可能である。

【 0 1 2 1 】

また、第1の層211や第4の層214は、高い正孔注入性、正孔輸送性を示す。したがって、第1の層211を厚くしても駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、本実施の形態の発光素子は、発光機能を担う第2の層212の両側を非常に厚くすることが可能となり、さらに発光素子の短絡を効果的に防止できる。また、光学設計による色純度の向上のため、第2の層212の両側の膜厚を自由に設定することが可能となる。また、発光積層体203を形成した後に、第1の電極201または第2の電極202をスパッタリングにより成膜する場合などは、発光性の物質が存在する第2の層212へのダメージを低減することもできる。さらに、第1の層211と第4の層214を同じ材料で構成することにより、第2の層212の両側が同じ材料で構成されることになるため、応力歪みを抑制する効果も期待できる。

10

【0122】

なお、本実施の形態の発光素子においても、第1の電極201や第2の電極202の種類を変えることで、様々なバリエーションを有する。その模式図を図6および図7に示す。なお、図6および図7では、図5の符号を引用する。また、200は、本発明の発光素子を担持する基板である。

【0123】

図6は、発光積層体203が、基板200側から第1の層211、第2の層212、第3の層213、第4の層214の順で構成されている場合の例である。この時、第1の電極201を光透過性とし、第2の電極202を遮光性（特に反射性）とすることで、図6（a）のように基板200側から光を射出する構成となる。また、第1の電極201を遮光性（特に反射性）とし、第2の電極202を光透過性とすることで、図6（b）のように基板200の逆側から光を射出する構成となる。さらに、第1の電極201、第2の電極202の両方を光透過性とすることで、図6（c）に示すように、基板200側と基板200の逆側の両方に光を射出する構成も可能となる。

20

【0124】

図7は、発光積層体203が、基板200側から第4の層214、第3の層213、第2の層212、第1の層211の順で構成されている場合の例である。この時、第1の電極201を遮光性（特に反射性）とし、第2の電極202を光透過性とすることで、図7（a）のように基板200側から光を取り出す構成となる。また、第1の電極201を光透過性とし、第2の電極202を遮光性（特に反射性）とすることで、図7（b）のように基板200と逆側から光を取り出す構成となる。さらに、第1の電極201、第2の電極202の両方を光透過性とすることで、図7（c）に示すように、基板200側と基板200の逆側の両方に光を射出する構成も可能となる。

30

【0125】

なお、本実施の形態における発光素子を作製する場合には、実施の形態6に示した方法に準じて作製することが可能である。つまり、第1の電極201、第2の電極202、第2の層212、第3の層213は公知の方法により形成することができ、第1の層211、第4の層214は、それぞれ実施の形態2～実施の形態4に示した方法を適宜選択して形成することができる。なお、第4の層214は、蒸着法などの他の方法により形成してもよい。

40

【0126】

また、第4の層214を実施の形態1に記載の複合材料を用いて湿式法で形成する場合、第1の層211は蒸着法などの公知の方法により形成してもよい。また第4の層214を湿式法により形成した場合、第1の層211は必ずしも必要ではない。

【0127】

また、第1の電極201を形成した後、第1の層211、第2の層212、第3の層213、第4の層214を順次積層し、第2の電極202を形成してもよいし、第2の電極202を形成した後、第4の層214、第3の層213、第2の層212、第1の層211を順次積層し、第1の電極を形成してもよい。

【0128】

50

なお、第1の層211は電子を発生するドナー準位を有する材料を含み、第3の層213は、有機化合物と、有機化合物に対して電子受容性を示す無機化合物とを含み、第4の層214は電子を発生するドナー準位を有する材料を含む構成にすることも可能である。この場合、第3の層213は、有機化合物と、有機化合物に対して電子受容性を示す無機化合物とを含んでいるため、正孔輸送性に優れている。したがって、発光素子の駆動電圧を低減することができる。また、光学設計による色純度の向上のため、第3の層213の膜厚を自由に設定することができる。

【0129】

また、本実施の形態の発光素子において、第1の層211、第4の層214は、実施の形態1に記載の本発明の複合材料により形成されているため、基板を大型化してもスループット良く第1の層211、第4の層214を作製することができ、大量生産に有利である。なお、他の層を蒸着法で形成したとしても、第1の層211、第4の層214が実施の形態1に記載の本発明の複合材料に形成されていることから全て蒸着法で作製するよりも大幅なスループットの向上を実現することが可能であり、基板の大型化に伴う大量生産に有利である。

【0130】

(実施の形態9)

本実施の形態では、発光機能を担う層が複合材料よりなる層を挟んで複数有する発光素子の構成について説明する。

【0131】

図11に本発明の発光素子の構造の一例を示す。第1の電極401と、第2の電極402との間に発光積層体403が挟まれている構造となっている。発光積層体403は、第1の層411、第2の層412、第3の層413、第4の層414が積層された構成となっている。本実施の形態では第1の電極401が陽極として機能し、第2の電極402が陰極として機能する場合について説明する。

【0132】

本実施の形態の発光素子は、次の様に動作する。まず、第2の電極402よりも第1の電極401の電位の方が高くなるように電圧を印加すると、第1の電極401から第1の層411へ正孔が注入され、第2の層412から第1の層411へ電子が注入され、第3の層413から第4の層414へ正孔が注入され、第2の電極402から第4の層414へ電子が注入される。第1の電極401から注入された正孔と第2の層412より注入された電子は第1の層411において再結合し、発光性の物質を励起状態にする。そして、励起状態の発光性物質が基底状態に戻るときに発光が得られる。また、第3の層413から注入された正孔と第2の電極402から注入された電子も第4の層414において再結合し、第4の層414における発光性の物質を励起状態にし、発光を得ることができる。

【0133】

第1の層411は第1の発光機能を担う層であり、第4の層414は第2の発光機能を担う層である。第1の発光機能を担う層と第2の発光機能を担う層は実施の形態5で示した第2の層112と同様の構成を適用することができる。第1の発光機能を担う層と第2の発光機能を担う層における各々の層構造については、同じであっても良いし、異なっても良い。また、第1の発光機能を担う層における発光層の発光色と第2の発光機能を担う層における発光層の発光色は同じであっても良いし、異なっても良い。2層の発光色が同じであれば同じ電流密度において約2倍の輝度を得ることができる。また、2層の発光色を異ならせることで当該2色を混合した色の発光を得ることができる。

【0134】

第2の層412は、電子を発生するドナー準位を有する材料を含む層であり、実施の形態8で示した第3の層213と同様の構成を適用することができる。第3の層413は実施の形態1に記載の本発明の複合材料よりなる層である。

【0135】

なお、本実施の形態における発光素子を作製する場合には、実施の形態6に示した方法

10

20

30

40

50

に準じて作製することが可能である。つまり、第1の電極401、第2の電極402、第1の層411、第2の層412、第4の層414は公知の方法により形成することができ、第3の層413は、それぞれ実施の形態2～実施の形態4に示した方法を適宜選択して形成することができる。

【0136】

また、本実施の形態の発光素子において、第3の層413は、実施の形態1に記載の本発明の複合材料により形成されているため、基板を大型化してもスループット良く第3の層413を作製することができ、大量生産に有利である。なお、他の層を蒸着法で形成したとしても、第3の層413が実施の形態1に記載の本発明の複合材料に形成されていることから全て蒸着法で作製するよりも大幅なスループットの向上を実現することが可能であり、基板の大型化に伴う大量生産に有利である。

10

【0137】

尚、本実施の形態は実施の形態1乃至実施の形態8と適宜自由に組み合わせて用いることが可能である。

(実施の形態10)

本実施の形態では、本発明の発光素子を有する発光装置について説明する。

【0138】

本実施例では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図9を用いて説明する。なお、図9(A)は、発光装置を示す上面図、図9(B)は図9(A)をA-A'およびB-B'で切断した断面図である。点線で示された601は駆動回路部(ソース側駆動回路)、602は画素部、603は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。また、604は封止基板、605はシール材であり、シール材605で囲まれた内側は、空間607になっている。

20

【0139】

なお、引き回し配線608はソース側駆動回路601及びゲート側駆動回路603に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)609からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、このFPCにはプリント配線基盤(PWB)が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

30

【0140】

次に、断面構造について図9(B)を用いて説明する。素子基板610上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路601と、画素部602中の一つの画素が示されている。

【0141】

なお、ソース側駆動回路601はnチャネル型TFT623とpチャネル型TFT624とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路は、TFTを用いた公知のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、本実施例では、基板上に駆動回路を形成したドライバー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

40

【0142】

また、画素部602はスイッチング用TFT611と、電流制御用TFT612とそのドレインに電氣的に接続された第1の電極613とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極613の端部を覆って絶縁物614が形成されている。ここでは、ボジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

【0143】

また、絶縁物614の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにすると良い。例えば、絶縁物614の材料としてボジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物614の上端部のみに曲率半径(0.2 μ m～3 μ m)を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物614として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性とな

50

るネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

【0144】

第1の電極613上には、発光積層体616、および第2の電極617がそれぞれ形成されている。ここで、本実施の形態において陽極として機能する第1の電極613に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO膜、または珪素を含有したインジウム錫酸化物膜、2～20wt%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれる。

10

【0145】

また、発光積層体616は、実施の形態1で示した正孔を発生する複合材料よりなる層を含んでいる。この複合材料は、実施の形態2～実施の形態4に示した方法により成膜することが可能である。これらの成膜方法はいずれも湿式法であるため、基板の大型化への対応が容易である。また、複合材料よりなる層だけでなく、発光積層体616に含まれる他の層を湿式法で形成した場合、発光積層体616全てが湿式法で形成できるため、より大量生産に適している。

【0146】

なお、実施の形態1に示した複合材料は、優れたキャリア注入性、キャリア輸送性を有している。そのため、発光素子の駆動電圧を低減することができる。

20

【0147】

さらに、発光積層体616上に形成される第2の電極617（陰極）に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金MgAg、MgIn、AlLi、CaF₂、またはCa₃N₂）を用いることが好ましい。なお、発光積層体616で生じた光が第2の電極617を透過させる場合には、第2の電極617（陰極）として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO、IZO、ITSO、ZnO等）との積層を用いるのが良い。

【0148】

さらにシール材605で封止基板604を素子基板610と貼り合わせることで、素子基板610、封止基板604、およびシール材605で囲まれた空間607に発光素子618が備えられた構造になっている。なお、空間607には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール材605で充填される構成も含むものとする。

30

【0149】

なお、シール材605にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板604に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP（Fiber glass - Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

【0150】

以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。

40

【0151】

本発明の発光装置は、実施の形態1に記載の複合材料を用いているため、駆動電圧を低減することができる。よって、消費電力を低減することが可能である。

【0152】

また、本実施の形態の発光素子において、実施の形態1に記載の本発明の複合材料により形成されているため、基板を大型化してもスループット良く発光装置を作製することができ、大量生産に有利である。なお、蒸着法と併用して発光積層体を形成したとしても実施の形態1に記載の本発明の複合材料を用いていることから全て蒸着法で作製するよりも大幅なスループットの向上を実現することが可能であり、基板の大型化、大量生産に有利

50

である。

【 0 1 5 3 】

また、本発明の発光素子に含まれる実施の形態 1 に記載の複合材料は、導電性が高いため、駆動電圧の上昇を招くことなく発光積層体 6 1 6 を厚くすることができる。そのため、ゴミ等に起因する素子の短絡も抑制することができる。よって、より欠陥の少ない発光装置を提供することが可能となる。

【 0 1 5 4 】

以上のように、本実施の形態では、トランジスタによって発光素子の駆動を制御するアクティブ型の発光装置について説明したが、この他、トランジスタ等の駆動用の素子を特に設けずに発光素子を駆動させるパッシブ型の発光装置であってもよい。図 8 には本発明を適用して作製したパッシブ型の発光装置の斜視図を示す。図 8 において、基板 9 5 1 上には、電極 9 5 2 と電極 9 5 6 との間には発光積層体層 9 5 5 が設けられている。電極 9 5 2 の端部は絶縁層 9 5 3 で覆われている。そして、絶縁層 9 5 3 上には隔壁層 9 5 4 が設けられている。隔壁層 9 5 4 の側壁は、基板面に近くなるに伴って、一方の側壁と他方の側壁との間隔が狭くなっていくような傾斜を有する。つまり、隔壁層 9 5 4 の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺（絶縁層 9 5 3 と接する辺）の方が上辺（絶縁層 9 5 3 と接しない辺）よりも短い。このように、隔壁層 9 5 4 を設けることで、静電気等に起因した発光素子の不良を防ぐことが出来る。また、パッシブ型の発光装置においても、低駆動電圧で動作する本発明の発光素子を含むことによって、低消費電力で駆動させることができる。

【 0 1 5 5 】

（実施の形態 1 1 ）

本実施の形態では、本発明の電気機器の一部について説明する。本発明の電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ等のカメラ、ゴーグル型ディスプレイ、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンボ等）、パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的には Digital Versatile Disc（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。もちろん、本発明の電子機器はこれらに限られることはないが、これらの電気機器の具体例を図 1 0 に示す。

【 0 1 5 6 】

図 1 0（A）はテレビ受像機であり、筐体 9 1 0 1、支持台 9 1 0 2、表示部 9 1 0 3、スピーカー部 9 1 0 4、ビデオ入力端子 9 1 0 5 等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部 9 1 0 3 に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、低消費電力で、欠陥の少ない表示部を有するテレビ受像機を得ることができる。なお、テレビ受像機は、コンピュータ用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

【 0 1 5 7 】

図 1 0（B）はコンピュータであり、本体 9 2 0 1、筐体 9 2 0 2、表示部 9 2 0 3、キーボード 9 2 0 4、外部接続ポート 9 2 0 5、ポインティングマウス 9 2 0 6 等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部 9 2 0 3 に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、低消費電力で、欠陥の少ない表示部を有するコンピュータを得ることができる。

【 0 1 5 8 】

図 1 0（C）はゴーグル型ディスプレイ、本体 9 3 0 1、表示部 9 3 0 2、アーム部 9 3 0 3 を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部 9 3 0 2 に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、低消費電力で、欠陥の少ない表示部を有するゴーグル型ディスプレイを得ることができる。

【 0 1 5 9 】

図 1 0（D）は携帯電話であり、本体 9 4 0 1、筐体 9 4 0 2、表示部 9 4 0 3、音声

入力部 9404、音声出力部 9405、操作キー 9406、外部接続ポート 9407、アンテナ 9408 等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部 9403 に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、低消費電力で、欠陥の少ない表示部を有する携帯電話を得ることができる。なお、表示部 9403 は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電力を抑えることができる。

【0160】

図 10 (E) はカメラであり、本体 9501、表示部 9502、筐体 9503、外部接続ポート 9504、リモコン受信部 9505、受像部 9506、バッテリー 9507、音声入力部 9508、操作キー 9509、接眼部 9510 等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部 9502 に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、低消費電力で、欠陥の少ない表示部を有するカメラを得ることができる。

10

【0161】

以上の様に、本発明の発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電気機器に適用することが可能である。本発明の発光素子を有する発光装置を用いることにより、低消費電力で、欠陥の少ない電気機器を提供することが可能となる。

【実施例 1】

【0162】

(合成例 1)

20

構造式 (4) で示した繰り返し単位を有する高分子化合物であるポリ { 4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノスチレン } (略称 : P S t D P A) の合成方法について説明する。

【0163】

[ステップ 1] N - (4 - ジフェニルアミノ) フェニルアニリンの合成。

1000ml エーレンマイヤーフラスコに、トリフェニルアミン 25.19g (0.102mol)、N - プロモコハク酸イミド 18.05g (0.102mol)、酢酸エチル 400ml を入れ、空气中室温で一晩 (18 時間) 攪拌した。反応終了後、有機層を飽和炭酸ナトリウム水溶液で 2 回洗浄後、水層を酢酸エチルで 2 回抽出し、有機層とあわせて飽和食塩水で洗浄した。硫酸マグネシウムにより乾燥後、自然ろ過、濃縮し、得られた無色固体を酢酸エチル、ヘキサンにより再結晶したところ無色粉末状固体を 22.01g、収率 66% で得た。核磁気共鳴法 (NMR) によって、この無色粉末状固体が N, N - ジフェニル - N - (4 - プロモフェニル) アミンであることを確認した。核磁気共鳴法 (NMR) による測定結果を以下に示す。

30

【0164】

この化合物の ^1H - NMR を次に示す。 ^1H - NMR (300MHz, CDCl_3)
ppm: 7.32 (d, 2H, $J = 8.7\text{Hz}$), 7.29 - 7.23 (m, 4H), 7.08 - 7.00 (m, 6H), 6.94 (d, 2H, $J = 8.7\text{Hz}$)

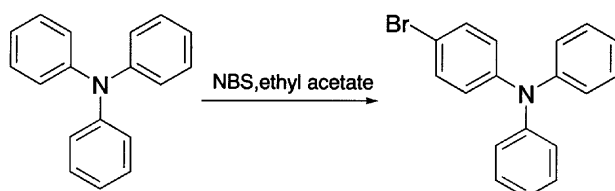
【0165】

また、N, N - ジフェニル - N - (4 - プロモフェニル) アミンの合成スキームを次式に示す。

40

【0166】

【化 14】



50

【0167】

N, N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミン (559 mg、6 mmol)、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (略称 : Pd (dba)₂) (345 mg、0.6 mmol)、ナトリウム - tert - ブトキシド (略称 : t - BuONa) (577 mg、6 mmol) の脱水トルエン溶液 (5 mL) を脱気した後、アニリン (559 mg、6 mmol) とトリ - tert - ブチルホスフィン (略称 : P (t - Bu)₃) (0.37 mL、1.8 mmol) を加え、窒素雰囲気下 80 °C、5 時間加熱撹拌を行った。薄膜クロマトグラフィーで原料の N, N - ジフェニル - N - (4 - ブロモフェニル) アミンが無くなったことを確認した後、飽和食塩水を加え、水層を酢酸エチル約 100 mL で抽出した。有機層を硫酸マグネシウムによって脱水し、濾過した。ろ液を濃縮した後、酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 20 のシリカゲルカラムにて精製を行った (収率 42 %)。

10

【0168】

核磁気共鳴法 (NMR) によって、得られた固体が N - (4 - ジフェニルアミノ) フェニルアニリンであることを確認した。

【0169】

この化合物の ¹H - NMR を次に示す。 ¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃)
 δ ppm : 7.32 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 7.29 - 7.23 (m, 5H)
 , 7.08 - 7.00 (m, 6H), 6.94 (d, 2H, J = 8.7 Hz)

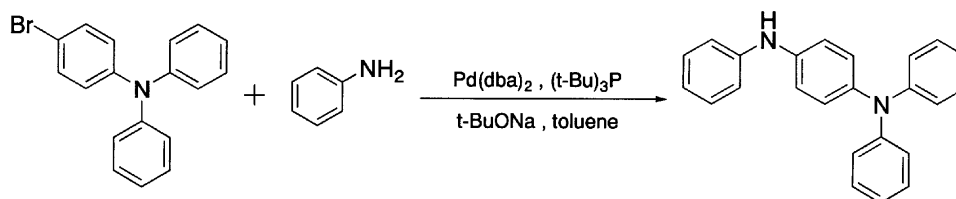
【0170】

また、N - (4 - ジフェニルアミノ) フェニルアニリンの合成スキームを次式に示す。

20

【0171】

【化15】



30

【0172】

[ステップ 2] 4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノベンズアルデヒドの合成。

窒素気流下、合成した N - (4 - ジフェニルアミノ) フェニルアニリン 10.0 g (29.8 mmol)、Pd (dba)₂ 200 mg (0.348 mmol)、t - BuONa 11.0 g (114 mmol) の乾燥トルエン懸濁液 100 mL に、2 - (4 - ブロモフェニル) - 1, 3 - ジオキソラン 4.09 g (17.9 mmol) と P (t - Bu)₃ 43 % ヘキサン溶液、0.3 mL を加え、3 時間、80 °C で撹拌した。

【0173】

反応混合物をフロリジール、アルミナ、セライトで濾過し、ろ液を飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過、濃縮した。得られた黄色固体をテトラヒドロフラン (THF) 約 100 mL に溶解した後、当該溶液に 3 % 塩酸を約 50 mL 加え、一晚 (18 時間) 室温にて撹拌した。反応溶液を酢酸エチルで抽出した後、得られたオイル状の粗生成物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン - 酢酸エチル) で精製することで、黄色固体を 6.76 g、収率 86 % で得た。核磁気共鳴法 (NMR) によって、この黄色固体が 4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノベンズアルデヒドであることを確認した。

40

【0174】

この化合物の NMR スペクトルを図 12 に示す。また ¹H - NMR を次に示す。 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm : 9.79 (s, 1H)、7.68 (d、

50

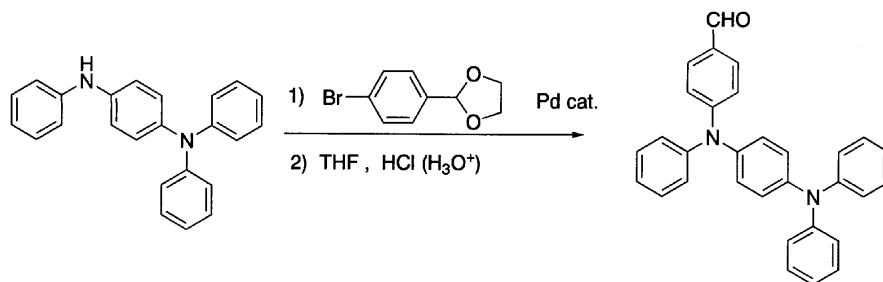
$J = 9.0 \text{ Hz}$)、 $6.89 - 7.40$ (m、 23 H)。

【0175】

また、4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノベンズアルデヒドの合成スキームを次式に示す。

【0176】

【化16】



10

【0177】

【ステップ3】 4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノスチレンの合成。

窒素雰囲気下、ヨウ化メチルトリフェニルホスホニウム 9.31 g (23.0 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (100 mL) の懸濁液に、 1.58 mol/L の n - ブチルリチウム 15 mL を -40°C で滴下した。滴下終了後 0°C にて1時間攪拌した。得られた反応溶液にステップ2で合成した4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノベンズアルデヒド 6.76 g (15.4 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン溶液を加え、室温にて一晩 (18 時間) 攪拌した。

20

【0178】

反応混合物をセライトでろ過した後、水を加え、有機層を酢酸エチルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過、濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ヘキサン - 酢酸エチル) で精製することで、淡黄色固体を 4.54 g 、収率 81% で得た。核磁気共鳴法 (NMR) によって、この淡黄色固体が4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノスチレン (略称 : StDPA) であることを確認した。

30

【0179】

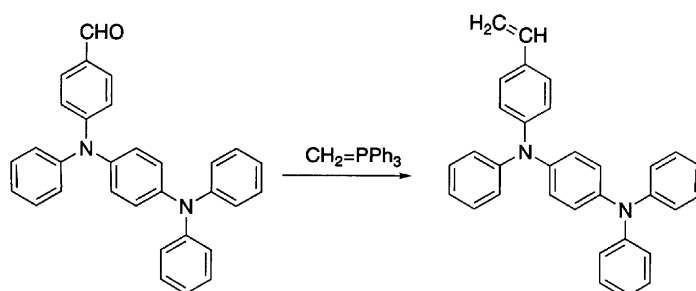
この化合物のNMRスペクトルを図13に示す。また ^1H - NMRを次に示す。 ^1H NMR (300 MHz 、 CDCl_3) ppm : $6.94 - 7.30$ (m、 23 H)、 6.64 (dd、 1 H 、 $J = 11$ 、 18 Hz)、 5.62 (dd、 $J = 18 \text{ Hz}$)、 5.13 (s、 1 H 、 $J = 11 \text{ Hz}$)。

【0180】

また、4 - [N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニル] アミノスチレン (StDPA) の合成スキームを次式に示す。

【0181】

【化17】



40

【0182】

50

【ステップ４】 ポリ{４-[Ｎ-(４-ジフェニルアミノフェニル)-Ｎ-フェニル]アミノスチレン}の合成。

ステップ３で合成した４-[Ｎ-(４-ジフェニルアミノフェニル)-Ｎ-フェニル]アミノスチレン（ＳｔＤＰＡ）４．２２ｇ（９．６３ｍｍｏｌ）と、アゾイソビスブチロニトリル１１２ｍｇ（０．６８ｍｍｏｌ）の乾燥トルエン（１０ｍＬ）混合物を脱気した後、６０℃にて３日間加熱した。反応溶液をエーテルに再沈殿し、析出した淡黄色固体をろ過により回収した。この淡黄色固体を減圧下乾燥させることで、淡黄色固体を３．４１ｇ、収率８１％で得た。核磁気共鳴法（ＮＭＲ）によって、この淡黄色固体が本発明のポリマーの一つである正孔注入性材料、ポリ{４-[Ｎ-(４-ジフェニルアミノフェニル)-Ｎ-フェニル]アミノスチレン}（略称：ＰＳｔＤＰＡ）であることを確認した。

10

【０１８３】

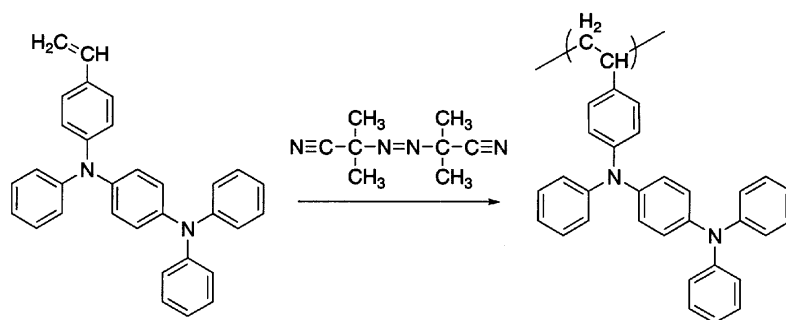
この化合物のＮＭＲスペクトルを図１４に示す。また¹H-NMRを次に示す。¹H-NMR（３００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ_３） ppm：１．２０－２．５（br、３Ｈ）、６．３０－７．４０（br、２３Ｈ）。

【０１８４】

ポリ{４-[Ｎ-(４-ジフェニルアミノフェニル)-Ｎ-フェニル]アミノスチレン}（略称：ＰＳｔＤＰＡ）の合成スキームを次式に示す。

【０１８５】

【化１８】



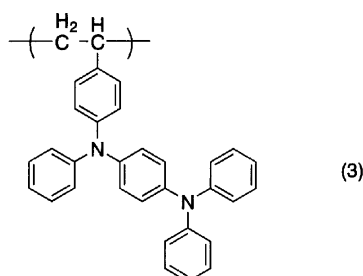
20

【０１８６】

以上のようにして、次の構造式（３）で表されるような繰り返し単位を有する高分子化合物、ＰＳｔＤＰＡを合成することができる。

【０１８７】

【化１９】



(3)

40

【０１８８】

得られたＰＳｔＤＰＡをゲルパーメーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって分子量測定したところ、ポリスチレン換算で数平均分子量が１８０００、重量平均分子量は４４０００であることが分かった。

【０１８９】

（合成例２）

本合成例２では、構造式（７８）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物、ポリ

50

{ 4 - [N - (9 - カルバゾール - 3 - イル) - N - フェニルアミノ] スチレン } (略称 : P S t P C A) の合成方法について説明する。

【 0 1 9 0 】

[ステップ 1 ; 3 - (N - フェニルアミノ) - 9 - フェニルカルバゾール (略称 : P C A) の合成]

(1) 3 - ブロモ - 9 - フェニルカルバゾールの合成

まず、N - フェニルカルバゾール 24.3 g (100 mmol) を氷酢酸 600 ml に溶かし、N - ブロモコハク酸イミド 17.8 g (100 mmol) をゆっくり加え、室温で一晩 (18 時間) 撹拌した。この氷酢酸溶液を氷水 1 l に撹拌しながら滴下した。析出した白色固体を水で 3 回洗浄した。この固体をジエチルエーテル 150 ml に溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗浄した。

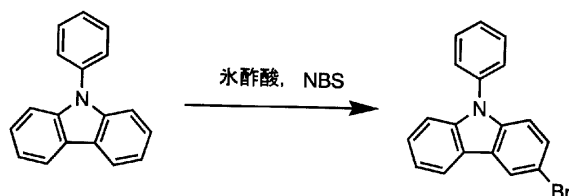
10

【 0 1 9 1 】

この有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを濾過し、得られたる液を濃縮した。得られた残渣にメタノールを約 50 ml を加え、超音波を照射して均一に溶解させた。この溶液を静置することで白色固体を析出した。これを濾過し、ろ物を乾燥させる事で、白色粉末の 3 - ブロモ - 9 - フェニルカルバゾールを 28.4 g (収率 88%) を得た。合成スキームを下記に示す。

【 0 1 9 2 】

【 化 2 0 】



20

【 0 1 9 3 】

(2) P C A の合成

次に、窒素下で、(1) で得た 3 - ブロモ - 9 - フェニルカルバゾール 19 g (60 mmol)、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (略称 : P d (d b a)₂) 340 mg (0.6 mmol)、1, 1 - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン (略称 : D P P F) 1.6 g (3.0 mmol)、ナトリウム - t e r t - ブトキシド (略称 : t - B u O N a) 13 g (180 mmol) の混合物に、脱水キシレン 110 ml、アニリン 7.0 g (75 mmol) を加えた。これを窒素雰囲気下にて 90℃、7.5 時間加熱撹拌した。

30

【 0 1 9 4 】

反応終了後、この懸濁液に 50℃ に温めたトルエンを約 500 ml 加え、これをフロリジール、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られたる液を濃縮し、この残渣をヘキサン - 酢酸エチルに加えて超音波を照射した。得られた懸濁液を濾過し、このろ物を乾燥し、クリーム色の粉末を 15 g 得た (収率 75%)。核磁気共鳴法 (¹ H - N M R) によって、このクリーム色粉末が 3 - (N - フェニルアミノ) - 9 - フェニルカルバゾール (略称 : P C A) であることを確認した。この化合物の ¹ H - N M R を次に示す。

40

【 0 1 9 5 】

¹ H N M R (300 MHz、C D C l₃) ; δ = 6.84 (t、j = 6.9、1 H)、6.97 (d、j = 7.8、2 H)、7.20 - 7.61 (m、13 H)、7.90 (s、1 H)、8.04 (d、j = 7.8、1 H)

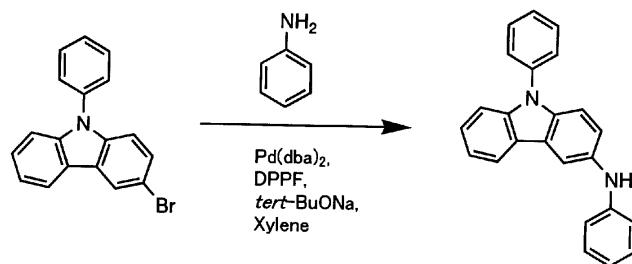
【 0 1 9 6 】

また、3 - (N - フェニルアミノ) - 9 - フェニルカルバゾール (略称 : P C A) の合成スキームを下記に示す。

【 0 1 9 7 】

50

【化 2 1】



【0198】

10

〔ステップ2； ポリ{4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]スチレン} (略称：PStPCA) の合成〕

【0199】

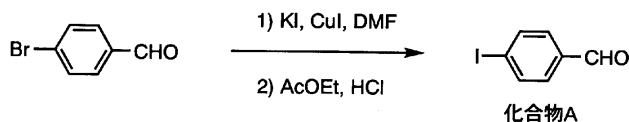
(i) 4-ヨードベンズアルデヒド (化合物A) の合成

300 mL三口フラスコに、4-ブロモベンズアルデヒドを8.0 g (43.2 mmol)、ヨウ化カリウムを107.6 g (0.65 mol)、ヨウ化銅を41.1 g (0.22 mol)、ジメチルホルムアミドを130 mL入れ、窒素雰囲気中で3時間還流した。室温に戻した後、1規定の塩酸および酢酸エチルを加えて1時間攪拌した。ヨウ化カリウムおよびヨウ化銅をろ去し、ろ液を硫酸ナトリウムおよび水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧蒸留することで4-ヨードベンズアルデヒド (化合物A) を得た。合成スキームを下記に示す。

20

【0200】

【化 2 2】



【0201】

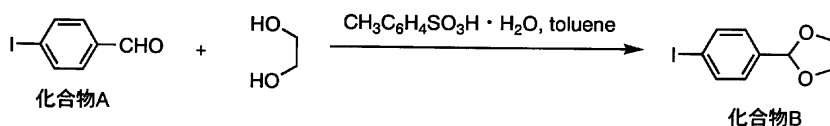
(ii) 2-(4-ヨードフェニル)-1,3-ジオキサラン (化合物B) の合成

100 mLナスフラスコに、ステップ1で得た化合物Aを6.42 g (27.7 mmol)、エチレングリコールを14.4 g (0.23 mol)、p-トルエンスルホン酸一水和物を533 mg (2.8 mmol)、トルエンを30 mL入れ、4時間還流した。反応溶液を酢酸エチルにて抽出し、炭酸水素ナトリウムおよび水にて洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧蒸留することで2-(4-ヨードフェニル)-1,3-ジオキサラン (化合物B) を5.95 g得た (収率77.8%)。合成スキームを下記に示す。

30

【0202】

【化 2 3】



40

【0203】

(iii) 4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]ベンズアルデヒド (化合物C) の合成

300 mL三口フラスコに、化合物Bを5.95 g (21.6 mmol)、ステップ1で合成したPCAを7.30 g (21.6 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を0.59 g (0.68 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(9.11 g (45.0 mmol)、ナトリウムtert-ブトキシドを7.93 g (82.5 mmol)、キシレンを50 mL入れ、窒素雰囲気中にて3時間還流した。反応溶液をフロリジール、アルミナおよびセライトにてろ過し、ろ液を飽和食塩水で洗浄した

50

後、硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、1 規定の塩酸およびテトラヒドロフランを加え、室温にて終夜攪拌を行い、酢酸エチルで抽出し、水、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。さらにカラムトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル）にて精製し、4 - [N - (9 - カルバゾール - 3 - イル) - N - フェニルアミノ] ベンズアルデヒド（化合物 C）を 7.94 g 得た（収率 93.8 %）。得られた物質の ^1H -NMR 分析結果を下記に示す。また、 ^1H -NMR チャートを図 15 に示す。

【0204】

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ = 7.02 (d, J = 9.00, 2H)、7.21 - 7.68 (m, 17H)、7.97 (s, 1H)、8.03 (d, J = 7.80, 1H)、9.80 (s, 1H)

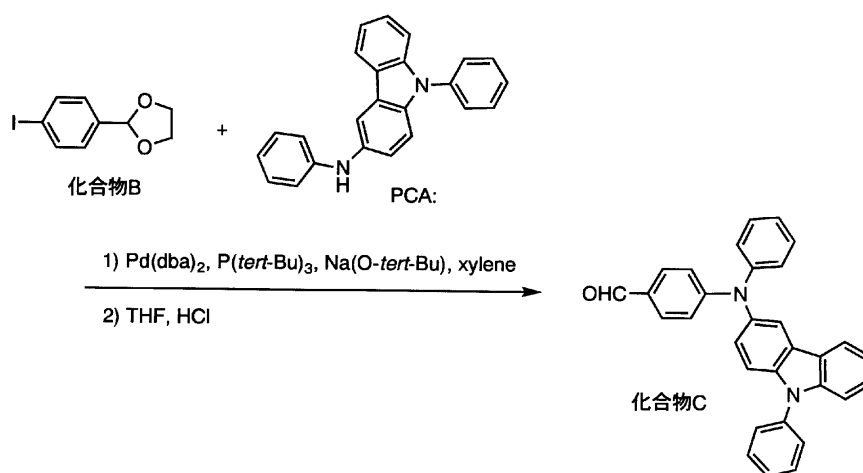
10

【0205】

また、合成スキームを下記に示す。

【0206】

【化24】



20

【0207】

(iv) 4 - [N - (9 - カルバゾール - 3 - イル) - N - フェニルアミノ] スチレン（化合物 D）の合成

30

三ツ口フラスコに、(メチル)トリフェニルホスホニウムヨードを 7.50 g (18.6 mmol)、テトラヒドロフランを 150 mL 入れ、窒素雰囲気中、 -40°C にて攪拌し、*n*-ブチルリチウム 1.86 g (18.4 mmol) を滴下した。その後 0°C まで昇温して 1 時間攪拌し、化合物 C を 6.71 g (15.3 mmol) 加え、室温まで昇温してから終夜攪拌を行った。反応溶液を酢酸エチルで抽出し、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。フロリジール、アルミナおよびセライトにてろ過し、化合物 D を 5.66 g 得た（収率 71.3 %）。得られた物質の ^1H -NMR 分析結果を下記に示す。また、 ^1H -NMR チャートを図 16 に示す。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) ; δ = 5.12 (d, J = 5.55, 1H)、5.61 (d, J = 17.40, 1H)、6.65 (q, J = 17.55, 1H)、7.05 (d, J = 8.40, 2H)、7.13 - 7.81 (m, 17H)、7.87 (s, 1H)、7.99 (d, J = 8.10, 1H)

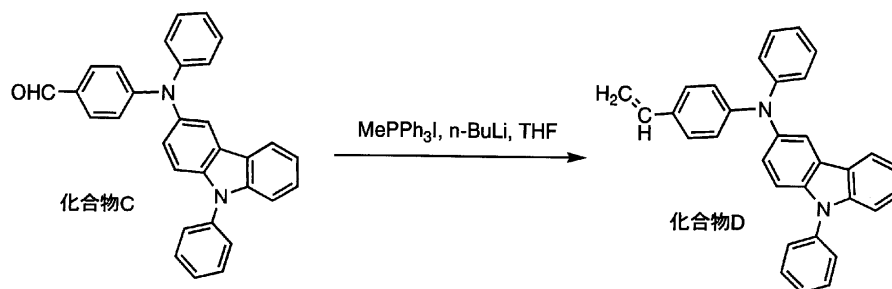
40

【0208】

また、合成スキームを下記に示す。

【0209】

【化25】



10

【0210】

(v) ポリ{4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]スチレン}の合成

試験管に、化合物Dを5.66g(13.8mmol)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを113mg(0.69mmol)、トルエンを6.88mL入れ、窒素雰囲気中60℃にて3日間置き、エーテルで再沈殿を行うことにより、ポリ{4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]スチレン}(略称:PStPCA)を3.75g得た(収率66.3%)。得られた物質の¹H-NMR分析結果を下記に示す。また、¹H-NMRチャートを図17に示す。

【0211】

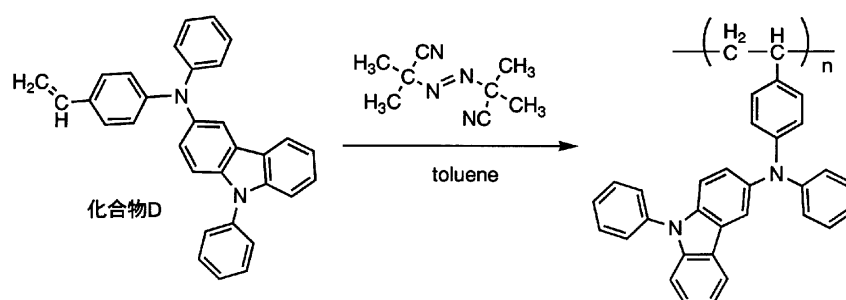
¹H-NMR(300MHz、CDCl₃) ; δ = 1.75 - 2.43 (br、3H)、6.40 - 7.00 (br、21H)

【0212】

また、合成スキームを下記に示す。

【0213】

【化26】



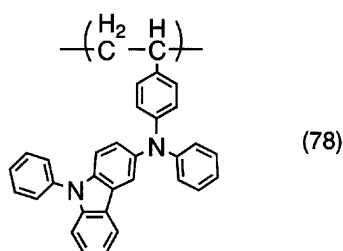
30

【0214】

以上のようにして、次の構造式(78)で表されるような繰り返し単位を有する高分子化合物、PStPCAを合成することができる。

【0215】

【化27】



40

【0216】

得られたPStPCAをゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)によって分

50

子量測定したところ、ポリスチレン換算で数平均分子量が7300、重量平均分子量は28000であることが分かった。

【実施例2】

【0217】

本実施例ではPStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料の作製方法について説明する。本実施例ではPStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料はゾル-ゲル法を用いてガラス基板上に成膜した。

【0218】

まず、15mlのキシレンにPStDPAを74.8mg(0.171mmol)溶解させ攪拌した。この溶液にバナジウム(V)トリイソプロポキシドオキシド(高純度化学社製、純度5N)を47.2mg(0.193mmol)を入れた。さらに、安定化剤としてアセト酢酸エチルを24.1mg(0.185mmol)を入れ攪拌し、高分子化合物としてPStDPA、無機化合物の材料としてバナジウムそして安定化剤とを含む溶液調整した。

【0219】

本実施例に用いたガラス基板は、前処理として純水で洗浄した後200℃で一時間焼成した。さらに、UVオゾン処理を370秒行なって前処理とした。

【0220】

ガラス基板への成膜はスピンコート法を用いた。前処理をしたガラス基板に調整した溶液を滴下し、200rpmで2sec回転させた後、1000rpmで60sec回転させ、さらに3000rpmで10sec回転させ成膜した。

【0221】

成膜した基板を40℃大気圧(1気圧)の条件のもと水蒸気を用いて2時間加水分解し、その後ロータリーポンプを用いた減圧下において120℃で1時間半焼成し、PStDPAと酸化バナジウムからなる複合材料を形成した。

【実施例3】

【0222】

本実施例では本発明の複合材料の吸収スペクトルについて説明する。図18にPStDPA薄膜、ゾル-ゲル法により作製した酸化バナジウム薄膜、及びPStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料からなる薄膜の吸収スペクトルを示した。PStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料は実施例2に示した方法により作製した。

【0223】

図18よりPStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルはPStDPA、酸化バナジウムの吸収スペクトルのどちらとも異なっており、特に900nm付近にPStDPA、酸化バナジウムどちらの吸収スペクトルにも現れない吸収ピークを有している。

【0224】

これはPStDPAと酸化バナジウムが相互作用を起こしていることに起因する吸収ピークと考えられ、PStDPAが酸化バナジウムに電子を供与していると推察できる。

【0225】

このような特徴を有する本発明の複合材料は導電性やキャリア注入、輸送性に優れた材料である。また、湿式法によって作製することができるため大量生産に適し、工業化に有利な材料である。

【0226】

なお、上記で作製した酸化バナジウム薄膜は、水に浸漬しただけで吸光度が大きく減少してしまい、水に溶出してしまいうことが確認された。また、上記で作製したPStDPA薄膜は、トルエンに浸漬しただけで吸光度が大きく減少してしまい、トルエンのような有機溶媒に溶出してしまいうことが確認された。しかしながら、上記で作製したPStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料は、水に浸漬してもトルエンに浸漬しても吸光度は減少することはない、水にもトルエンにも溶出しないうことが確認できた。このこと

から、本発明の複合材料の膜の上に他の物質を湿式法により成膜する際には、本発明の複合材料は溶出することがないため、有用であると言える。

【0227】

このように、本発明の複合材料は高分子化合物と無機化合物とを含む複合材料であるが、その性質は高分子化合物単体、あるいは無機化合物単体とは全く異なっており（例えば上述の通り不溶化しており）、単なる高分子化合物と無機化合物との混合物ではないことがわかる。

【実施例4】

【0228】

PStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料を実際に使用した単層素子の電流電圧特性を測定した。

10

【0229】

まず、測定を行った単層素子の作製方法について述べる。7.5mlのキシレンにPStDPAを76.7mg(0.175mmol)溶解させ攪拌した。この溶液にバナジウム(V)トリイソプロポキシドオキシドを46.1mg(0.189mmol)を入れた。さらに、安定化剤としてアセト酢酸エチルを22.0mg(0.169mmol)を入れ攪拌し、高分子化合物としてPStDPA、無機化合物の材料としてバナジウムそして安定化剤を含む溶液を調整した。

【0230】

基板上には第一の電極として $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の透明電極(ITSO)が形成された基板を用いた。電極上に有機層を成膜するための前処理として、多孔質樹脂のブラシを用い基板表面を洗浄し、200℃で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

20

【0231】

ガラス基板への成膜はスピンコート法を用いた。前処理後の透明電極が形成された基板に溶液を滴下し、200rpmで2sec回転させ、500rpmで60sec回転させた後、3000rpmで10sec回転させ成膜した。

【0232】

成膜した基板を40℃大気圧(1気圧)の条件のもと水蒸気を用いて2時間加水分解し、その後ロータリーポンプを用いた減圧下において120℃で1時間半焼成し、PStDPAと酸化バナジウムからなる複合材料を形成した。この膜の膜厚は86nmであった。

30

【0233】

次に、形成した複合材料上に第二の電極としてAlを真空蒸着法により100nm成膜し、単層素子を作製した。作製した素子は、透明電極(ITSO)、PStDPAと酸化バナジウムを含む本発明の複合材料(86nm)、Al(100nm)の順に積層された構造である。

【0234】

上記のように作製した素子に対して電流電圧特性の測定を行った。作製した素子に対してはソースメータ(ケースレー・インスツルメント社製、型番:2400型ソースメータ)を用いて直流電圧をかけた。このとき、透明電極を陽極、Al電極を陰極として電圧を印加した場合を順バイアス、Al電極を陽極、透明電極を陰極として電圧を印加した場合を逆バイアスとした。0Vから20Vまで0.2V刻みで電圧を印加し、各電圧における電流値を計測した。測定結果は図19として示す。図19では横軸に電圧(単位:V)、縦軸に電流(単位:mA)をとってある。図19はこの素子が順バイアス、逆バイアスともによく流す事を示した。

40

【0235】

<比較例1>

比較例として、PStDPA単独の膜による単層素子の電流電圧特性を測定した。

【0236】

まず、測定を行った単層素子の作製方法について述べる。7.5mlのキシレンにPStDPAを152mg(0.347mmol)溶解させ攪拌し、PStDPAを含む溶液

50

を調整した。

【0237】

基板には第一の電極として $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の透明電極（ITO）が形成された基板を用いた。電極上に有機層を成膜するための前処理として、多孔質樹脂のブラシを用い基板表面を洗浄し、200 で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0238】

ガラス基板への成膜はスピンコート法を用いた。前処理後の透明電極が形成された基板に溶液を滴下し、200 rpmで2 sec回転させ、800 rpmで60 sec回転させた後、3000 rpmで10 sec回転させ成膜した。成膜後、ロータリーポンプを用いた減圧下において120 で1時間半焼成した。この膜の膜厚は93 nmであった。

【0239】

次に、形成した複合材料上に第二の電極としてAlを真空蒸着法により100 nm成膜し、単層素子を作製した。作製した素子は、透明電極（ITO）、PStDPA（93 nm）、Al（100 nm）の順に積層された構造である。

【0240】

上記により作製した素子に対して電流 電圧特性の測定を行った。作製した素子に対してはソースメータ（ケースレー・インスツルメント社製、型番：2400型ソースメータ）を用いて直流電圧をかけた。このとき、透明電極を陽極、Al電極を陰極として電圧を印加した場合を順バイアス、Al電極を陽極、透明電極を陰極として電圧を印加した場合を逆バイアスとした。0 Vから20 Vまで0.2 V刻みで電圧を印加し、各電圧における電流値を計測した。測定結果は図20として示す。図20では横軸に電圧（単位：V）、縦軸に電流（単位：mA）をとってある。図20から、本比較例の素子は本発明の複合材料を用いた実施例4の素子と異なり、逆バイアスでは電流を安定に流せないことがわかった。

【0241】

PStDPA単独の膜による素子と、本発明の複合材料の膜による素子の順バイアスでの比較を図21として示す。図21では横軸に電圧（単位：V）、縦軸に電流（単位：mA）をとってある。図21は、各々の素子におけるPStDPA単独の膜と本発明の複合材料の膜はほぼ同じ膜厚であるにもかかわらずPStDPA単独の膜よりも本発明の複合材料の膜の方が電流を流しやすい事を示した。

【実施例5】

【0242】

本実施例では、実施例2で示したようなPStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料を含む層を、陽極として機能する電極に接して設けた発光素子の例を具体的に例示する。

【0243】

まず、水分濃度を10 ppm以下に保った窒素雰囲気グローブボックス内で、脱水トルエンと脱水テトラヒドロフラン（THF）を1：1の体積比で混合した混合溶媒15 mLに、PStDPAを150 mg、酸化バナジウムの原料であるバナジウム（V）トリイソプロポキシドオキシドを90 mg、安定化剤であるアセト酢酸エチルを50 mg溶解させ、一日攪拌して塗布用の溶液を調製した。

【0244】

次に、110 nmの膜厚でインジウム錫珪素酸化物（ITO）が成膜されたガラス基板を用意する。ITO表面は、2 mm角の大きさで表面が露出するよう周辺を絶縁膜で覆った。なお、ITOは発光素子の陽極として機能する電極である。この基板の上に発光素子を形成するための前処理として、多孔質樹脂のブラシを用いて基板表面を洗浄し、200 で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0245】

この基板の上に、先に調製した溶液を0.45 μmのフィルターに通しながら、基板の上に滴下し、200 rpmで2秒、次いで1500 rpmで60秒、次いで2500 rpmで

10

20

30

40

50

10秒、基板を回転させることによりスピンコートした。基板端部を拭き取った後、スピンコートされた基板と純水を入れたピーカーとを真空定温乾燥器内に入れ、常圧下、40で2時間加熱することで、水蒸気により加水分解処理を行った。さらに、純水が入っているピーカーを真空定温乾燥器内から取り出した後、ロータリーポンプで真空定温乾燥器内を真空に引きながら120で1.5時間焼成することにより、PStDPAおよび酸化バナジウムからなる複合材料をITO電極上に得た。膜厚は50nmであった。

【0246】

次に、ITOおよび複合材料が形成された面が下方となるように、基板を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定した。

【0247】

真空蒸着装置内を 10^{-4} Paに減圧した後、抵抗加熱による真空蒸着法により、正孔輸送層としてNPBを10nm成膜した。さらにNPB上に、Alq₃とクマリン6とを含む発光層を40nm成膜した。発光層は、Alq₃とクマリン6をそれぞれ異なる蒸発源から同時に蒸発させる共蒸着法により成膜した。なお、Alq₃とクマリン6の割合は、Alq₃：クマリン6 = 1：0.01（質量比）となるように調節した。さらにこの発光層上に、電子輸送層としてAlq₃を30nm成膜した。さらに電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウムを1nm形成した。さらに電子注入層上に、陰極としてアルミニウムを200nm成膜し、本実施例の発光素子を得た。

【0248】

この発光素子を、窒素雰囲気グローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、発光素子の動作特性について測定した。なお、測定は室温（25に保たれた雰囲気）で行った。

【0249】

この発光素子の電圧 - 電流密度特性を図22に、電圧 - 輝度特性を図23に、輝度 - 電流効率特性を図24に、それぞれ示す。この発光素子は、6Vの電圧を印加することにより、 13.1 mA/cm^2 の電流密度で電流が流れ、 1740 cd/m^2 の輝度で発光した。この時の電流効率は 13.2 cd/A であった。また、この時のCIE色度座標は $(x, y) = (0.29, 0.63)$ であり、クマリン6に由来する緑色発光が得られた。なお、輝度は最大で10万 cd/m^2 を超える高輝度が得られた。

【0250】

このように、本発明の複合材料を発光素子の陽極として機能する電極に接して設けることにより、低い電圧で動作し、且つ高効率な発光素子を得ることができる。

【0251】

<比較例2>

次に、比較例として、PStDPAのみからなる層を、陽極として機能する電極に接して設けた発光素子の例を具体的に例示する。

【0252】

まず、水分濃度を10ppm以下に保ったグローブボックス内で、脱水トルエン15mLに、PStDPAを115mg溶解させ、一日攪拌して塗布用の溶液を調製した。

【0253】

この溶液を、先の実施例5と同様の基板上に、同様の条件でスピンコートした。基板端部を拭き取った後、スピンコートされた基板を真空定温乾燥器内に入れ、ロータリーポンプで真空に引きながら120で1.5時間焼成することにより、PStDPAからなる層をITO電極上に得た。膜厚は50nmであった。

【0254】

次に、ITOおよびPStDPAが形成された面が下方となるように、基板を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定した。そして、先の実施例5と同様に、NPBからなる正孔輸送層を10nm、Alq₃とクマリン6からなる発光層を30nm、Alq₃からなる電子輸送層を30nm、フッ化リチウムからなる電子注入層を1nm、アルミニウムからなる陰極を順次積層し、本比較例の発光素子を得た。

【0255】

この発光素子を、窒素雰囲気グローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、発光素子の動作特性について測定した。なお、測定は室温（25℃）に保たれた雰囲気で行った。

【0256】

この発光素子の電圧 - 電流密度特性を図22に、電圧 - 輝度特性を図23に、輝度 - 電流効率特性を図24に、それぞれ実施例5の特性と合わせて図示した。この発光素子は、6Vの電圧を印加しても、 0.268 mA/cm^2 の電流密度の電流しか流れず、輝度もわずか 21.0 cd/m^2 であった。

【0257】

以上で述べたように、有機化合物と無機化合物を複合した本発明の複合材料を発光素子に適用することで、無機化合物を複合しない場合に比べ、劇的に発光素子の駆動電圧を低減できることがわかった。また、電流効率や最大輝度など、他の発光特性に関しても優れた特性を示していた。

【実施例6】

【0258】

本実施例では、合成例2で合成したPStPCAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料の作製方法について説明する。本実施例ではPStPCAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料はゾル - ゲル法を用いてガラス基板上に成膜した。

【0259】

まず、水分濃度を10ppm以下に保った窒素雰囲気グローブボックス内で、5mLの脱水キシレンにPStPCAを50mg溶解させ、攪拌した。この溶液に、酸化バナジウムの原料であるバナジウム(V)トリイソプロポキシドオキシドを28mg入れた。さらに、安定化剤としてアセト酢酸エチルを17mg入れ、常温にて一日攪拌することにより、塗布用の溶液を得た。

【0260】

この溶液を $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターに通しながら、石英基板上に滴下し、200rpmで2秒、次いで1000rpmで60秒、次いで3000rpmで10秒、基板を回転させることによりスピンコートした。スピンコートされた基板と純水を入れたビーカーとを電気炉内に入れ、40℃で2時間加熱することで、水蒸気により加水分解処理を行った。さらに、純水が入っているビーカーを炉内から取り出した後、ロータリーポンプで炉内を真空に引きながら120℃で1.5時間焼成することにより、PStPCAおよび酸化バナジウムからなる本発明の複合材料を石英基板上に得た。

【実施例7】

【0261】

本実施例では、実施例6で作製したPStPCAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルについて説明する。図25に、PStPCA薄膜、及びPStPCAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料からなる薄膜、の2種類の薄膜に関し、紫外・可視・近赤外吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計（（株）日立製作所製、U-4000）で測定した結果を示す。なお、酸化バナジウム薄膜の吸収スペクトルは、図18に示したのでここでは省略する。

【0262】

図25よりPStPCAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルは、PStPCAのみ、あるいは酸化バナジウムをみの吸収スペクトルのどちらとも異なっており、特に、900nm付近に、PStPCA、酸化バナジウムのいずれの吸収スペクトルにも現れない吸収ピークを有している。

【0263】

これはPStPCAと酸化バナジウムが相互作用を起こしていることに起因する吸収ピークと考えられ、PStPCAが酸化バナジウムに電子を供与していると推察できる。

【0264】

このような特徴を有する本発明の複合材料は導電性やキャリア注入、輸送性に優れた材料である。また、湿式法によって作製することができるため大量生産に適し、工業化に有利な材料である。

【実施例 8】

【0265】

本実施例では、実施例 6 で示した P S t P C A と酸化バナジウムからなる本発明の複合材料を使用した単層素子の電流電圧特性を測定した。

【0266】

まず、測定を行った単層素子の作製方法について述べる。水分濃度を 10 ppm 以下に保った窒素雰囲気グローブボックス内で、5 mL の脱水キシレンに P S t P C A を 50 mg 溶解させ、攪拌した。この溶液に、酸化バナジウムの原料であるバナジウム(V)トリイソプロポキシドオキシドを 28 mg 入れた。さらに、安定化剤としてアセト酢酸エチルを 17 mg 入れ、常温にて一日攪拌することにより、塗布用の溶液を得た。

【0267】

次に、110 nm の膜厚で I T S O が成膜されたガラス基板を用意する。I T S O 表面は、2 mm 角の大きさで表面が露出するよう周辺を絶縁膜で覆った。次に、この基板をアセトン、純水、エタノールの順で超音波洗浄した後、エタノールで煮沸洗浄を行い、最後に UV オゾン処理を 370 秒行った。

【0268】

この基板の上に、先に調製した溶液を 0.45 μm のフィルターに通しながら、基板に滴下し、200 rpm で 2 秒、次いで 1000 rpm で 60 秒、次いで 3000 rpm で 10 秒、基板を回転させることによりスピンコートした。基板端部を拭き取った後、スピンコートされた基板と純水を入れたビーカーとを電気炉に入れ、常圧下、400 °C で 2 時間加熱することで、水蒸気により加水分解処理を行った。さらに、純水が入っているビーカーを炉内から取り出した後、ロータリーポンプで炉内を真空に引きながら 1200 °C で 1.5 時間焼成することにより、P S t P C A および酸化バナジウムからなる複合材料を I T S O 電極上に得た。膜厚は 65 nm であった。

【0269】

次に、I T S O および複合材料が形成された面が下方となるように、基板を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定し、A l を真空蒸着法により 100 nm 成膜し、I T S O 電極と A l 電極の間に本発明の複合材料が形成された単層素子を作製した。

【0270】

上記のように作製した素子に対して電流電圧特性の測定を行った。作製した素子に対してはソースメータ(ケースレー・インスツルメント社製、型番: 2400 型ソースメータ)を用いて直流電圧をかけた。このとき、I T S O 電極が陽極、A l 電極が陰極となるように電圧を印加した。測定結果を図 26 として示す。図 26 では横軸に電圧(単位: V)、縦軸に電流(単位: mA)をとってある。図 26 から、この素子が電流をよく流せる事がわかった。なお、100 mA で電流値が飽和しているのは、測定器のリミッターを 100 mA に設定したためである。

【0271】

< 比較例 3 >

比較例として、P S t P C A 単独の膜による単層素子の電流電圧特性を測定した。

【0272】

まず、測定を行った単層素子の作製方法について述べる。7.5 mL のキシレンに P S t P C A を 150 mg 溶解させて攪拌し、P S t P C A を含む溶液を調整した。

【0273】

この溶液を、先の実施例 8 と同様の基板の上に、0.45 μm のフィルターに通しながら滴下し、200 rpm で 2 秒、次いで 1500 rpm で 60 秒、次いで 3000 rpm で 10 秒、基板を回転させることによりスピンコートした。基板端部を拭き取った後、スピンコートされた基板を電気炉内に入れ、ロータリーポンプで炉内を真空に引きながら 12

0 で 1.5 時間焼成することにより、P S t P C A からなる層を I T S O 電極上に得た。膜厚は 59 nm であった。

【0274】

次に、I T S O および P S t P C A が形成された面が下方となるように、基板を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定し、A l を真空蒸着法により 100 nm 成膜し、I T S O 電極と A l 電極の間に P S t P C A が形成された単層素子を作製した。

【0275】

上記のように作製した素子に対して電流 電圧特性の測定を行った。作製した素子に対してはソースメータ（ケースレー・インストルメント社製、型番：2400 型ソースメータ）を用いて直流電圧をかけた。このとき、I T S O 電極を陽極、A l 電極を陰極として電圧を印加した場合を順バイアス、A l 電極を陽極、I T S O 電極を陰極として電圧を印加した場合を逆バイアスとした。測定結果を、実施例 8 の結果と合わせて図 26 示す。図 26 に示す通り、本比較例の素子は本発明の複合材料を用いた実施例 8 の素子に比べ、流せる電流量が少ないことがわかった。

10

【実施例 9】

【0276】

本実施例では、合成例 1 で合成した P S t D P A と酸化タンタルからなる本発明の複合材料の作製方法について説明する。本実施例では P S t D P A と酸化タンタルからなる本発明の複合材料はゾル - ゲル法を用いてガラス基板上に成膜した。

【0277】

20

まず、水分濃度を 10 ppm 以下に保った窒素雰囲気グローブボックス内で、5 mL の脱水キシレンに P S t D P A を 50 mg 溶解させ、攪拌した。この溶液に、酸化タンタルの原料であるペンタエトキシタンタル（V）を 50 mg 入れた。さらに、安定化剤としてアセト酢酸エチルを 17 mg 入れ、常温にて一日攪拌することにより、塗布用の溶液を得た。

【0278】

この溶液を 0.45 μm のフィルターに通しながら、石英基板上に滴下し、200 rpm で 2 秒、次いで 1000 rpm で 60 秒、次いで 3000 rpm で 10 秒、基板を回転させることによりスピコートした。スピコートされた基板と純水を入れたビーカーとを電気炉内に入れ、40 で 2 時間加熱することで、水蒸気により加水分解処理を行った。さらに、純水が入っているビーカーを炉内から取り出した後、ロータリーポンプで炉内を真空に引きながら 120 で 1.5 時間焼成することにより、P S t D P A および酸化タンタルからなる本発明の複合材料を石英基板上に得た。

30

【実施例 10】

【0279】

本実施例では、実施例 9 で作製した P S t D P A と酸化タンタルからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルについて説明する。図 27 に、P S t D P A 薄膜、及び P S t D P A と酸化タンタルからなる本発明の複合材料からなる薄膜、の 2 種類の薄膜に関し、紫外・可視・近赤外吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計（（株）日立製作所製、U - 4000）で測定した結果を示す。

40

【0280】

図 27 より P S t D P A と酸化タンタルからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルは、P S t D P A のみの吸収スペクトルと異なっており、特に、900 nm 付近に、P S t D P A の吸収スペクトルに現れない吸収ピークを有している。また、酸化タンタルがバンドギャップの大きい絶縁体であることを考慮すると、酸化タンタルには 900 nm 付近に吸収ピークがないものと考えられる。したがって、この 900 nm 付近の吸収ピークは、本発明の複合材料特有の吸収ピークと考えられる。

【0281】

また、この吸収ピークは、P S t D P A と酸化タンタルが相互作用を起こしていることに起因する吸収ピークと考えられ、P S t D P A が酸化タンタルに電子を供与していると

50

推察できる。

【0282】

このような特徴を有する本発明の複合材料は導電性やキャリア注入、輸送性に優れた材料である。また、湿式法によって作製することができるため大量生産に適し、工業化に有利な材料である。

【実施例11】

【0283】

本実施例では、合成例2で合成したPStPCAと酸化タンタルからなる本発明の複合材料の作製方法について説明する。本実施例ではPStPCAと酸化タンタルからなる本発明の複合材料はゾル-ゲル法を用いてガラス基板上に成膜した。

10

【0284】

まず、水分濃度を10ppm以下に保った窒素雰囲気グローブボックス内で、脱水トルエンと脱水テトラヒドロフラン(THF)を1:1の体積比で混合した混合溶媒5mLに、PStPCAを50mg溶解させて攪拌した。この溶液に、酸化タンタルの原料であるペンタエトキシタンタル(V)を50mg入れた。さらに、安定化剤としてアセト酢酸エチルを17mg入れ、常温にて一日攪拌することにより、塗布用の溶液を得た。

【0285】

この溶液を0.45μmのフィルターに通しながら、石英基板上に滴下し、200rpmで2秒、次いで1000rpmで60秒、次いで2500rpmで10秒、基板を回転させることによりスピコートした。スピコートされた基板と純水を入れたビーカーとを電気炉内に入れ、40℃で2時間加熱することで、水蒸気により加水分解処理を行った。さらに、純水が入っているビーカーを炉内から取り出した後、ロータリーポンプで炉内を真空に引きながら120℃で1.5時間焼成することにより、PStPCAおよび酸化タンタルからなる本発明の複合材料を石英基板上に得た。

20

【実施例12】

【0286】

本実施例では、実施例11で作製したPStPCAと酸化タンタルからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルについて説明する。図28に、PStPCAと酸化タンタルからなる本発明の複合材料からなる薄膜に関し、紫外・可視・近赤外吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計((株)日立製作所製、U-4000)で測定した結果を示す。

30

【0287】

図28に示す通り、PStPCAと酸化タンタルからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルは、図27と同様900nm付近に特徴的な吸収ピークを有している。このピークは、PStPCAと酸化タンタルが相互作用を起こしていることに起因する吸収ピークと考えられ、PStPCAが酸化タンタルに電子を供与していると推察できる。

【0288】

このような特徴を有する本発明の複合材料は導電性やキャリア注入、輸送性に優れた材料である。また、湿式法によって作製することができるため大量生産に適し、工業化に有利な材料である。

【実施例13】

40

【0289】

本実施例では、合成例1で合成したPStDPAと酸化モリブデンからなる本発明の複合材料の作製方法について説明する。本実施例ではPStDPAと酸化モリブデンからなる本発明の複合材料はゾル-ゲル法を用いてガラス基板上に成膜した。

【0290】

まず、水分濃度を10ppm以下に保った窒素雰囲気グローブボックス内で、脱水トルエンと脱水テトラヒドロフラン(THF)を1:1の体積比で混合した混合溶媒5mLに、PStDPAを50mg溶解させて攪拌した。この溶液に、酸化モリブデンの原料であるペンタエトキシモリブデン(V)を41mg入れた。さらに、安定化剤としてアセト酢酸エチルを17mg入れ、常温にて一日攪拌することにより、塗布用の溶液を得た。

50

【0291】

この溶液を0.45 μmのフィルターに通しながら、石英基板上に滴下し、200 rpmで2秒、次いで1000 rpmで60秒、次いで2500 rpmで10秒、基板を回転させることによりスピンコートした。スピンコートされた基板と純水を入れたビーカーとを電気炉内に入れ、40℃で2時間加熱することで、水蒸気により加水分解処理を行った。さらに、純水が入っているビーカーを炉内から取り出した後、ロータリーポンプで炉内を真空に引きながら120℃で1.5時間焼成することにより、PStDPAおよび酸化モリブデンからなる本発明の複合材料を石英基板上に得た。

【実施例14】

【0292】

10

本実施例では、実施例13で作製したPStDPAと酸化モリブデンからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルについて説明する。図29に、PStDPAと酸化モリブデンからなる本発明の複合材料からなる薄膜に関し、紫外・可視・近赤外吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計（（株）日立製作所製、U-4000）で測定した結果を示す。

【0293】

図29に示す通り、PStDPAと酸化モリブデンからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルは、図27と同様、900 nm付近に特徴的な吸収ピークを有している。このピークは、PStDPAと酸化モリブデンが相互作用を起こしていることに起因する吸収ピークと考えられ、PStDPAが酸化モリブデンに電子を供与していると推察できる。

【0294】

20

このような特徴を有する本発明の複合材料は導電性やキャリア注入、輸送性に優れた材料である。また、湿式法によって作製することができるため大量生産に適し、工業化に有利な材料である。

【実施例15】

【0295】

本実施例では、合成例1で合成したPStDPAと酸化ニオブからなる本発明の複合材料の作製方法について説明する。本実施例では、ペンタエトキシモリブデン（V）に換えてペンタエトキシニオブ（V）を用いた以外は実施例13と同様にして、PStDPAと酸化ニオブからなる本発明の複合材料を成膜した。

【実施例16】

30

【0296】

本実施例では、実施例15で作製したPStDPAと酸化ニオブからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルについて説明する。図30に、PStDPAと酸化ニオブからなる本発明の複合材料からなる薄膜に関し、紫外・可視・近赤外吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計（（株）日立製作所製、U-4000）で測定した結果を示す。

【0297】

図30に示す通り、PStDPAと酸化ニオブからなる本発明の複合材料の吸収スペクトルは、図27と同様、900 nm付近に特徴的な吸収ピークを有している。このピークは、PStDPAと酸化ニオブが相互作用を起こしていることに起因する吸収ピークと考えられ、PStDPAが酸化ニオブに電子を供与していると推察できる。

40

【0298】

このような特徴を有する本発明の複合材料は導電性やキャリア注入、輸送性に優れた材料である。また、湿式法によって作製することができるため大量生産に適し、工業化に有利な材料である。

【実施例17】

【0299】

本実施例では、実施例6で示したようなPStPCAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料を含む層を、陽極として機能する電極に接して設けた発光素子の例を具体的に例示する。

【0300】

50

まず、水分濃度を10ppm以下に保った窒素雰囲気中のグローブボックス内で、脱水トルエンと脱水テトラヒドロフラン（THF）を1：1の体積比で混合した混合溶媒5mLに、PStPCAを50mg、酸化バナジウムの原料であるバナジウム（V）トリイソプロポキシドオキシドを32mg、安定化剤であるアセト酢酸エチルを16mg溶解させ、一日攪拌して塗布用の溶液を調製した。

【0301】

次に、110nmの膜厚でインジウム錫珪素酸化物（ITO）が成膜されたガラス基板を用意する。ITO表面は、2mm角の大きさを表面が露出するように周辺を絶縁膜で覆った。なお、ITOは発光素子の陽極として機能する電極である。この基板の上に発光素子を形成するための前処理として、多孔質樹脂のブラシを用いて基板表面を洗浄し、200で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

10

【0302】

この基板の上に、先に調製した溶液を0.45μmのフィルターに通しながら、基板に滴下し、200rpmで2秒、次いで2000rpmで60秒、次いで2500rpmで10秒、基板を回転させることによりスピンコートした。基板端部を拭き取った後、スピンコートされた基板と純水を入れたピーカーとを真空定温乾燥器内に入れ、常圧下、40で2時間加熱することで、水蒸気により加水分解処理を行った。さらに、純水が入っているピーカーを真空定温乾燥器内から取り出した後、ロータリーポンプで真空定温乾燥器内を真空に引きながら120で1.5時間焼成することにより、PStPCAおよび酸化バナジウムからなる複合材料をITO電極上に得た。膜厚は50nmであった。

20

【0303】

次に、ITOおよび複合材料が形成された面が下方となるように、基板を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定した。

【0304】

真空蒸着装置内を 10^{-4} Paに減圧した後、抵抗加熱による真空蒸着法により、正孔輸送層としてNPBを10nm成膜した。さらにNPB上に、Alq₃とクマリン6とを含む発光層を40nm成膜した。発光層は、Alq₃とクマリン6をそれぞれ異なる蒸発源から同時に蒸発させる共蒸着法により成膜した。なお、Alq₃とクマリン6の割合は、Alq₃：クマリン6 = 1：0.01（質量比）となるように調節した。さらにこの発光層上に、電子輸送層としてAlq₃を10nm成膜した。さらに電子輸送層上に、Alq₃とリチウムとを含む電子注入層を20nm形成した。電子注入層は、Alq₃とリチウムとをAlq₃：リチウム = 1：0.01（質量比）となるように共蒸着して形成した。さらに電子注入層上に、陰極としてアルミニウムを200nm成膜し、本実施例の発光素子を得た。

30

【0305】

この発光素子を、窒素雰囲気中のグローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、発光素子の動作特性について測定した。なお、測定は室温（25に保たれた雰囲気）で行った。

【0306】

この発光素子の電圧 - 電流密度特性を図31に、電圧 - 輝度特性を図32に、輝度 - 電流効率特性を図33に、それぞれ示す。この発光素子は、6Vの電圧を印加することにより、12.1mA/cm²の電流密度で電流が流れ、1560cd/m²の輝度で発光した。この時の電流効率は12.8cd/Aであった。また、この時のCIE色度座標は（x, y）=（0.29, 0.63）であり、クマリン6に由来する緑色発光が得られた。なお、輝度は最大で10万cd/m²を超える高輝度が得られた。

40

【0307】

このように、本発明の複合材料を発光素子の陽極として機能する電極に接して設けることにより、低い電圧で動作し、且つ高効率な発光素子を得ることができる。

【0308】

<比較例4>

50

次に、比較例として、P S t P C Aのみからなる層を、陽極として機能する電極に接して設けた発光素子の例を具体的に例示する。

【0309】

まず、水分濃度を10ppm以下に保ったグローブボックス内で、脱水トルエン10mLに、P S t P C Aを75mg溶解させ、一日攪拌して塗布用の溶液を調製した。

【0310】

この溶液を、先の実施例17と同様の基板上に、200rpmで2秒、次いで500rpmで60秒、次いで2500rpmで10秒、基板を回転させることによりスピンコートした。基板端部を拭き取った後、スピンコートされた基板を真空定温乾燥器内に入れ、ロータリーポンプで真空に引きながら120℃で1.5時間焼成することにより、P S t P C Aからなる層をI T S O電極上に得た。膜厚は50nmであった。

【0311】

次に、I T S OおよびP S t D P Aが形成された面が下方となるように、基板を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定した。そして、先の実施例17と同様に、N P Bからなる正孔輸送層を10nm、A l q₃とクマリン6からなる発光層を40nm、A l q₃からなる電子輸送層を10nm、A l q₃とリチウムからなる電子注入層を20nm、アルミニウムからなる陰極を200nm順次積層し、本比較例の発光素子を得た。

【0312】

この発光素子を、窒素雰囲気中のグローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、発光素子の動作特性について測定した。なお、測定は室温(25℃)に保たれた雰囲気で行った。

【0313】

この発光素子の電圧-電流密度特性を図31に、電圧-輝度特性を図32に、輝度-電流効率特性を図33に、それぞれ実施例17の特性と合わせて図示した。この発光素子は、6Vの電圧を印加しても、0.0194mA/cm²の電流密度の電流しか流れず、輝度もわずか1.67cd/m²であった。

【0314】

以上で述べたように、有機化合物と無機化合物を複合した本発明の複合材料を発光素子に適用することで、無機化合物を複合しない場合に比べ、劇的に発光素子の駆動電圧を低減できることがわかった。また、電流効率や最大輝度など、他の発光特性に関しても優れた特性を示していた。

【実施例18】

【0315】

本実施例では、実施例11で示したようなP S t P C Aと酸化タンタルからなる本発明の複合材料を含む層を、陽極として機能する電極に接して設けた発光素子の例を具体的に例示する。発光素子は、32mgのバナジウム(V)トリイソプロポキシドオキシドに換えて50mgのペンタエトキシタンタル(V)を用いた以外は実施例17と同様にして作製した。

【0316】

この発光素子を、窒素雰囲気中のグローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、発光素子の動作特性について測定した。なお、測定は室温(25℃)に保たれた雰囲気で行った。

【0317】

この発光素子の電圧-電流密度特性を図31に、電圧-輝度特性を図32に、輝度-電流効率特性を図33に、それぞれ実施例17および比較例4の特性と合わせて図示した。図31および図32に示すように、P S t P C Aと酸化タンタルからなる本発明の複合材料を用いた本実施例の発光素子は、実施例17の発光素子に比べると駆動電圧は高いものの、P S t P C Aのみを用いた比較例4の発光素子よりは良好な駆動電圧を示した。また、図33から、電流効率に関しても比較例4よりも優れていることがわかる。

【実施例19】

【0318】

本実施例では、PStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料について、断面TEM(Transmission Electron Microscope)観察を行った。観察のためのサンプルとしては、実施例5で作製した発光素子を用いた。

【0319】

図34(a)は、実施例5で作製した発光素子の断面TEM写真である(倍率:50万倍)。図中、1001はITOからなる陽極である。また、1002はAlからなる陰極である。また、1011はPStDPAおよび酸化バナジウムからなる本発明の複合材料である。また1012は、NPBからなる正孔輸送層、Alq₃およびクマリン6からなる発光層、Alq₃からなる電子輸送層、フッ化リチウムからなる電子注入層の積層体である。なお、図34(b)には、図34(a)における本発明の複合材料1011の部分を拡大した写真を載せた。

10

【0320】

図34に示す通り、実施例5で作製した本発明の複合材料1011においては、径が数nm程度の影(黒い点)が観察された。そこで、その黒い点に対してEDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析を行ったところ、バナジウムおよび酸素が検出された。さらに、本発明の複合材料1011においてEDXの線分析を行ったところ、バナジウムの濃度の濃淡が顕著に観測された。

【0321】

以上のことから、実施例5で作製した本発明の複合材料においては、酸化バナジウムのナノ微粒子(ナノクラスタ)が形成されており、またそれらがほぼ均一に分散していると考えられる。

20

【0322】

なお、EDXの線分析では、バナジウムの検出を示すピークの半値幅が、大きいもので5nm前後であったため、酸化バナジウムの粒径は1~10nm程度と見積もられる。このように、酸化バナジウムは1~10nm程度のナノ微粒子(ナノクラスタ)を形成しているため、その非表面積が大きくなっており、その高分子化合物と相互作用できる面積が大きい。このことが、高い導電性、正孔注入性、正孔輸送性に影響していると考えられる。

【実施例20】

30

【0323】

本実施例では、本発明の発光素子、発光装置を作製する際、本発明の複合材料よりなる層と共に発光積層体として形成される層を蒸着法で形成する際に用いることが可能な蒸着装置の一例について説明する。蒸着装置の斜視図を図35(A)に示す。以下に蒸着装置の機構を簡略に示す。

【0324】

基板701は、予め蒸着マスク702と位置合わせされており、位置合わせされたまま矢印706の方向に基板が搬送される。基板は搬送されて、防着シールド703aの上方を通過する。防着シールド703aは開口部703bを有しており、蒸着源704からの蒸着材料が開口部703bから昇華するようになっている。開口部703bから蒸着材料の昇華方向716を維持するために防着シールド703aは、防着シールド自体には付着しないように加熱されている。

40

【0325】

蒸着源704は複数のルツボが設置できるようになっており、さらに矢印705の方向に移動することが可能である。蒸着方法は、抵抗加熱法を用いる。また、蒸着源が移動する範囲は基板の幅Waよりも広いことが望ましい。また、防着シールドの幅Wbも基板の幅Waよりも広くすることが蒸着膜の膜厚均一性を向上させる。

【0326】

つまり、図35(A)に示す蒸着装置は、成膜室に蒸着材料の昇華方向を維持するために防着シールドが設けられており、開口部が複数設けられ、それらの開口部から蒸着材料

50

が昇華する機構となっている。防着シールドの下方には、基板の移動方向（搬送方向とも呼ぶ）とは垂直な方向に移動可能な蒸着源を有している。また、防着シールドの幅 W_b は、基板の幅 W_a よりも広くさせて、蒸着膜の膜厚均一性を向上させている。

【0327】

なお、図35(A)の蒸着装置において、開口部703bの形状や数は特に限定されない。

【0328】

また、蒸着源のルツボに蒸着材料を補給するため、成膜室にゲートを介して連結する設置室を設けてもよい。また、一つの成膜室に複数の蒸着源と防着シールドを設けてもよい。複数の蒸着源を設け、設置室を設けた場合の蒸着装置の上面図を図35(B)に示す。蒸着源の移動方向（矢印705の方向）に設置室707を設置し、蒸着材料を補給する際には、蒸着源を設置室まで移動させて補給を行えばよい。蒸着源が成膜室に固定されている場合には、蒸着源に蒸着材料を補給するためには成膜室内を大気圧としなければならない、再度蒸着するためには成膜室内を真空にするのに時間を要してしまう。設置室707を設ければ、成膜室700の真空度を維持したまま、設置室内のみを大気圧と真空とに切り替えればよい。短時間で蒸着材料の補給が可能となる。

【0329】

また、防着シールド703aと平行に2つ目の防着シールド709を設け、基板の搬送方向と垂直方向に移動する2つ目の蒸着源708を設けてもよい。複数の蒸着源を一つの成膜室に設けることによって、連続的な積層成膜が可能となる。ここでは一つの成膜室に2つの蒸着源を設けた例を示したが、一つの成膜室にそれ以上の数の蒸着源を設けてもよい。

【0330】

つまり、一つの成膜室内に対して、基板の搬送方向とは垂直な方向に2つの防着シールドを設け、それぞれに蒸着源を設けて同じ蒸着材料を連続的に成膜してもよい。このような蒸着装置とすることで成膜速度を上げることができる。なお、2つの防着シールド同士は平行に設けられ、十分な間隔を有している。

【0331】

また、異なる蒸着材料を2つの蒸着源にセットして連続的に積層成膜してもよい。例えば、1つ目の蒸着源の2つのルツボに第1の有機化合物と無機化合物とを別々にセットし、1つ目の蒸着源の上方に基板を通過させることで基板に本発明の複合材料を含む層を蒸着する。次いで、基板を移動させて2つ目の蒸着源のルツボに第2の有機化合物をセットし、2つ目の蒸着源の上方に基板を通過させることでパッファ層上に発光層を蒸着することができる。

【図面の簡単な説明】

【0332】

【図1】本発明の発光素子について説明する図。

【図2】本発明の発光素子について説明する図。

【図3】本発明の発光素子について説明する図。

【図4】本発明の発光素子について説明する図。

【図5】本発明の発光素子について説明する図。

【図6】本発明の発光素子について説明する図。

【図7】本発明の発光素子について説明する図。

【図8】発光装置について説明する図。

【図9】発光装置について説明する図。

【図10】電気機器について説明する図。

【図11】本発明の発光素子について説明する図。

【図12】4-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニル]アミノベンズアルデヒドのNMRスペクトル。

【図13】4-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニル]アミノスチレ

10

20

30

40

50

ンのNMRスペクトル。

【図14】ポリ{4-[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニル]アミノスチレン}(PStDPA)のNMRスペクトル。

【図15】4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]ベンズアルデヒドのNMRスペクトル。

【図16】4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]スチレンのNMRスペクトル。

【図17】ポリ{4-[N-(9-カルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]スチレン}(PStPCA)のNMRスペクトル。

【図18】PStDPA、酸化バナジウム及びPStDPAと酸化バナジウムからなる本発明の複合材料の吸収スペクトル。

10

【図19】本発明の複合材料による膜の電流電圧特性。

【図20】PStDPA単独膜の電流電圧特性。

【図21】PStDPA単独膜と複合材料による膜の電流電圧特性比較。

【図22】実施例5の発光素子及び比較例2の発光素子の電圧-電流密度特性。

【図23】実施例5の発光素子及び比較例2の発光素子の電圧-輝度特性。

【図24】実施例5の発光素子及び比較例2の発光素子の輝度-電流効率特性。

【図25】PStPCAと酸化バナジウムとからなる本発明の複合材料とPStPCAの吸収スペクトル。

【図26】PStPCA単独膜とPStPCA及び酸化バナジウムからなる複合材料の膜の電流電圧特性比較。

20

【図27】PStDPA単独膜とPStDPA及び酸化タンタルからなる複合材料の膜の電流電圧特性比較。

【図28】PStPCA及び酸化タンタルからなる複合材料の吸収スペクトル。

【図29】PStDPA及び酸化モリブデンからなる複合材料の吸収スペクトル。

【図30】PStDPA及び酸化ニオブからなる複合材料の吸収スペクトル。

【図31】実施例17、実施例18、及び比較例4の発光素子の電圧-電流密度特性。

【図32】実施例17、実施例18、及び比較例4の発光素子の電圧-輝度特性。

【図33】実施例17、実施例18、及び比較例4の発光素子の輝度-電流効率特性。

【図34】PStDPA及び酸化バナジウムからなる複合材料の断面TEM写真。

30

【図35】蒸着装置の図。

【符号の説明】

【0333】

- 100 基板
- 101 第1の電極
- 102 第2の電極
- 103 発光積層体
- 111 第1の層
- 112 第2の層
- 200 基板
- 201 第1の電極
- 202 第2の電極
- 203 発光積層体
- 211 第1の層
- 212 第2の層
- 213 第3の層
- 214 第4の層
- 301 第1の電極
- 302 第2の電極
- 303 発光積層体

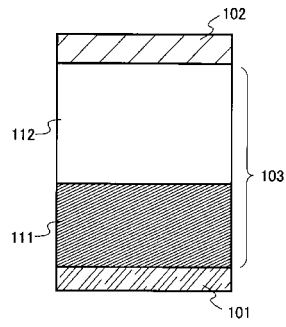
40

50

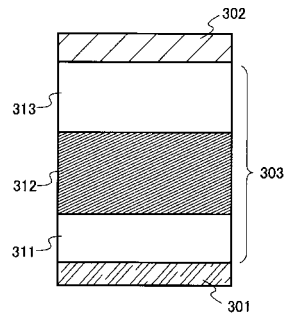
3 1 1	第 1 の層	
3 1 2	第 2 の層	
3 1 3	第 3 の層	
4 0 1	第 1 の電極	
4 0 2	第 2 の電極	
4 0 3	発光積層体	
4 1 1	第 1 の層	
4 1 2	第 2 の層	
4 1 3	第 3 の層	
4 1 4	第 4 の層	10
6 0 1	ソース側駆動回路	
6 0 2	画素部	
6 0 3	ゲート側駆動回路	
6 0 4	封止基板	
6 0 5	シール材	
6 0 7	空間	
6 0 8	配線	
6 0 9	F P C (フレキシブルプリントサーキット)	
6 1 0	素子基板	
6 1 1	スイッチング用 T F T	20
6 1 2	電流制御用 T F T	
6 1 3	第 1 の電極	
6 1 4	絶縁物	
6 1 6	発光積層体	
6 1 7	第 2 の電極	
6 1 8	発光素子	
6 2 3	n チャネル型 T F T	
6 2 4	p チャネル型 T F T	
7 0 0	成膜室	
7 0 1	基板	30
7 0 2	蒸着マスク	
7 0 3 a	防着シールド	
7 0 3 b	開口部	
7 0 4	蒸着源	
7 0 5	矢印	
7 0 6	矢印	
7 0 7	設置室	
7 0 8	蒸着源	
7 0 9	防着シールド	
7 1 6	昇華方向	40
9 5 1	基板	
9 5 2	電極	
9 5 3	絶縁層	
9 5 4	隔壁層	
9 5 5	発光積層体層	
9 5 6	電極	
9 1 0 1	筐体	
9 1 0 2	支持台	
9 1 0 3	表示部	
9 1 0 4	スピーカー部	50

9 1 0 5	ビデオ入力端子	
9 2 0 1	本体	
9 2 0 2	筐体	
9 2 0 3	表示部	
9 2 0 4	キーボード	
9 2 0 5	外部接続ポート	
9 2 0 6	ポインティングマウス	
9 3 0 1	本体	
9 3 0 2	表示部	
9 3 0 3	アーム部	10
9 4 0 1	本体	
9 4 0 2	筐体	
9 4 0 3	表示部	
9 4 0 4	音声入力部	
9 4 0 5	音声出力部	
9 4 0 6	操作キー	
9 4 0 7	外部接続ポート	
9 4 0 8	アンテナ	
9 5 0 1	本体	
9 5 0 2	表示部	20
9 5 0 3	筐体	
9 5 0 4	外部接続ポート	
9 5 0 5	リモコン受信部	
9 5 0 6	受像部	
9 5 0 7	バッテリー	
9 5 0 8	音声入力部	
9 5 0 9	操作キー	
9 5 1 0	接眼部	

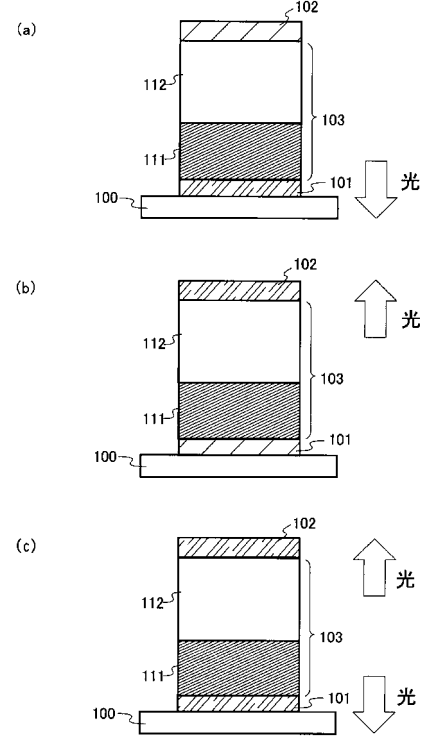
【図 1】



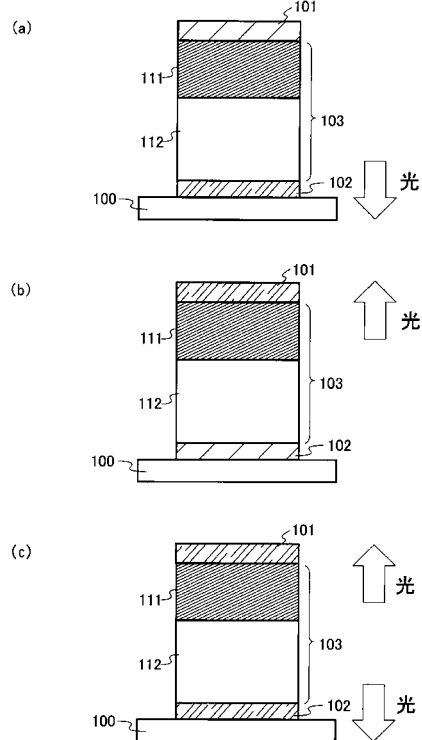
【図 2】



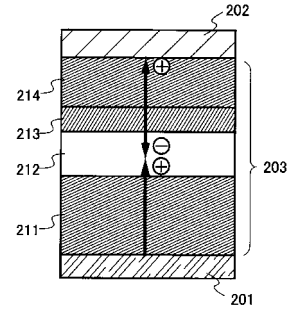
【図 3】



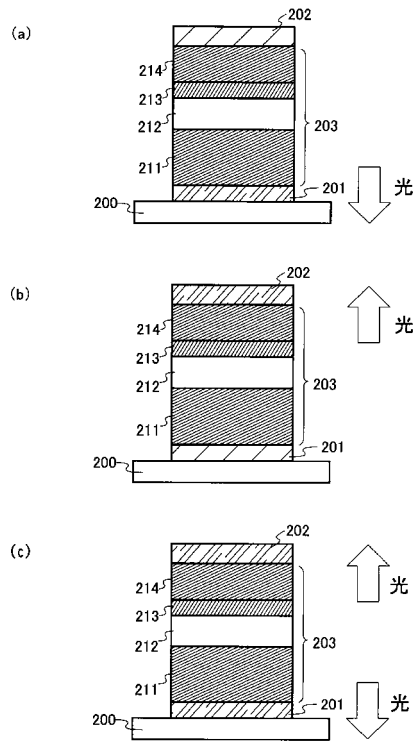
【図 4】



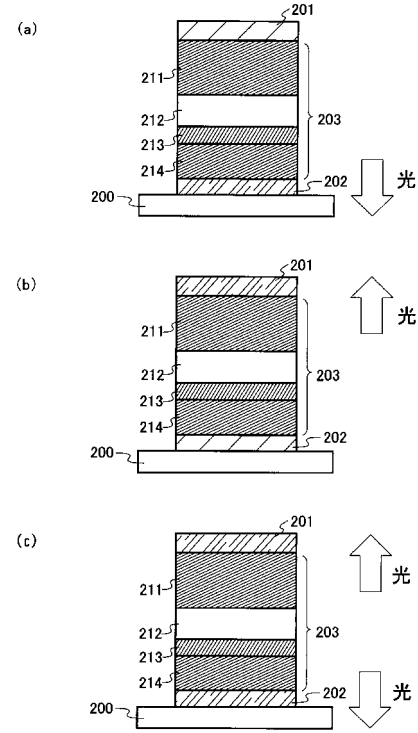
【図 5】



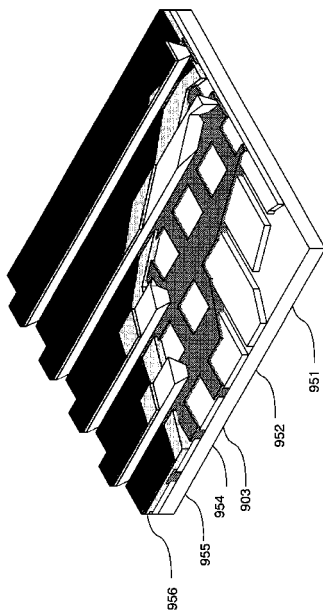
【図 6】



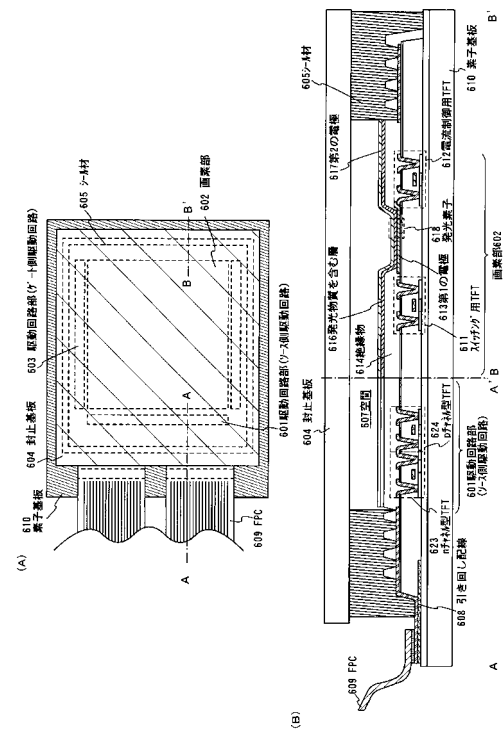
【図 7】



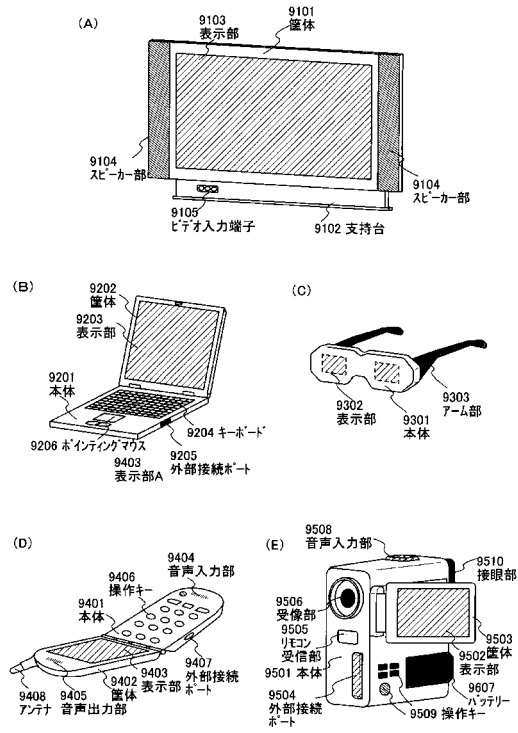
【図 8】



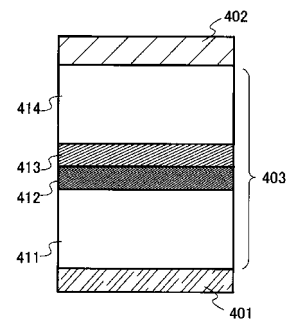
【図 9】



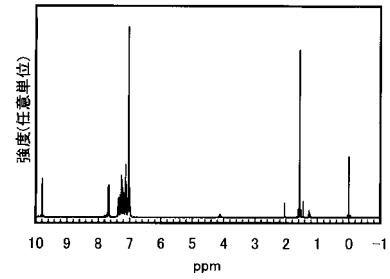
【図10】



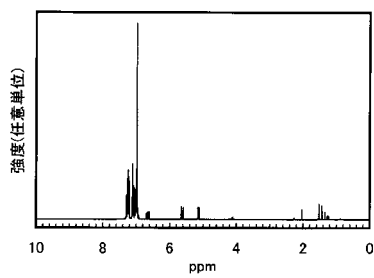
【図11】



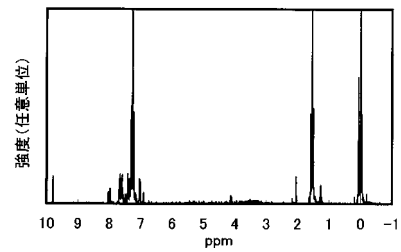
【図12】



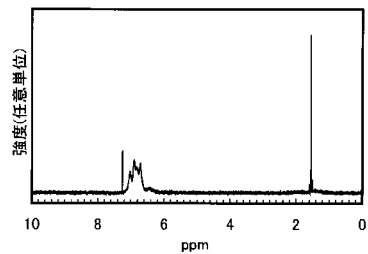
【図13】



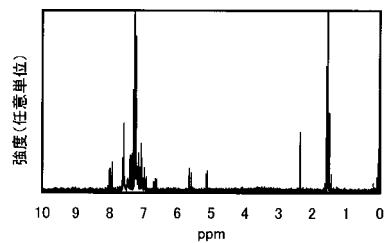
【図15】



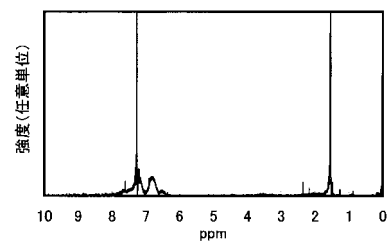
【図14】



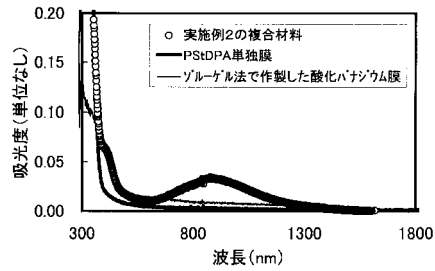
【図16】



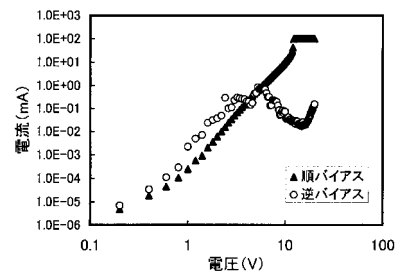
【図17】



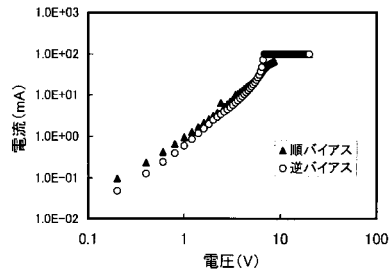
【図18】



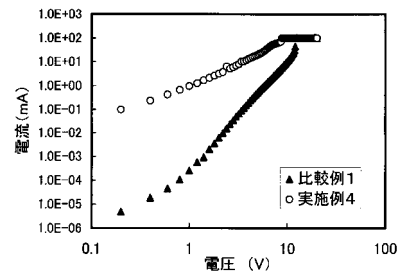
【図20】



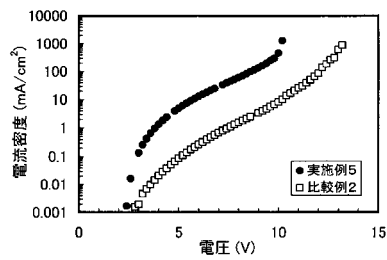
【図19】



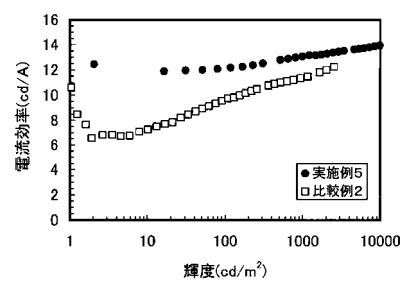
【図21】



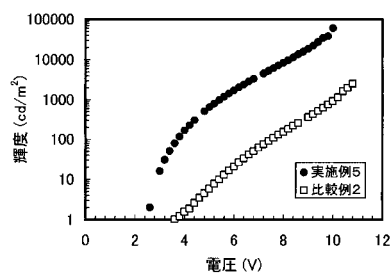
【図22】



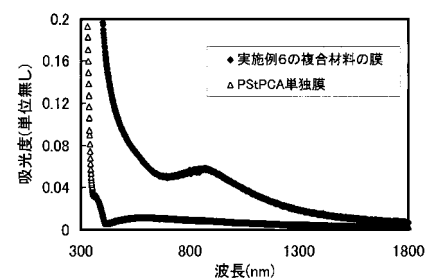
【図24】



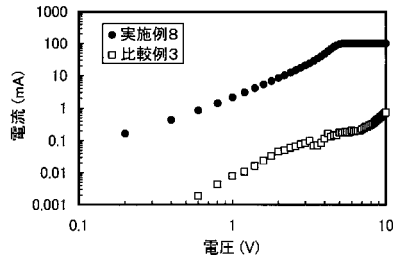
【図23】



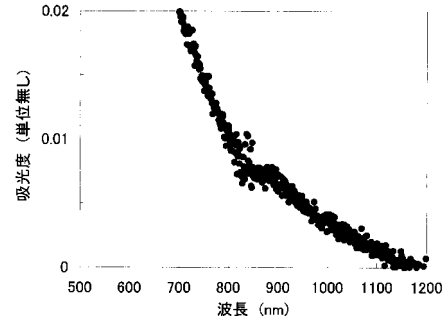
【図25】



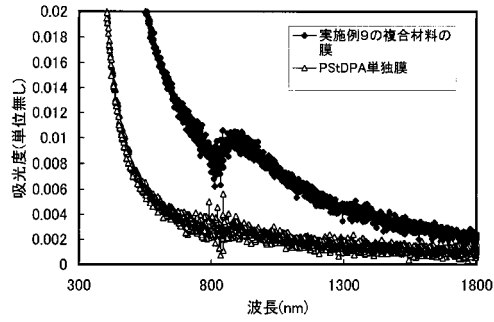
【図 26】



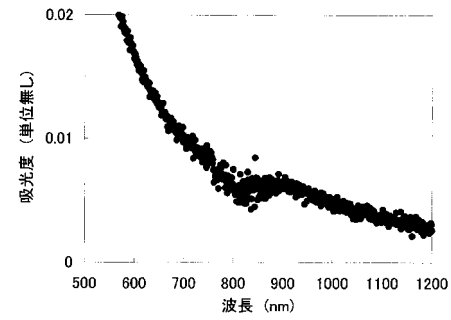
【図 28】



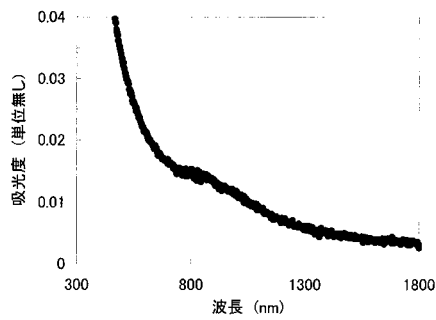
【図 27】



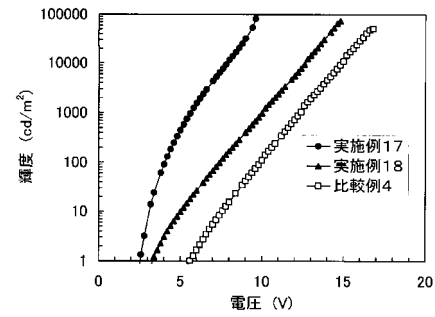
【図 29】



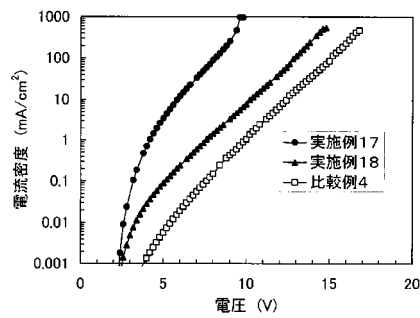
【図 30】



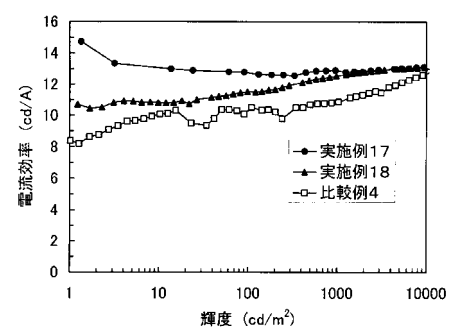
【図 32】



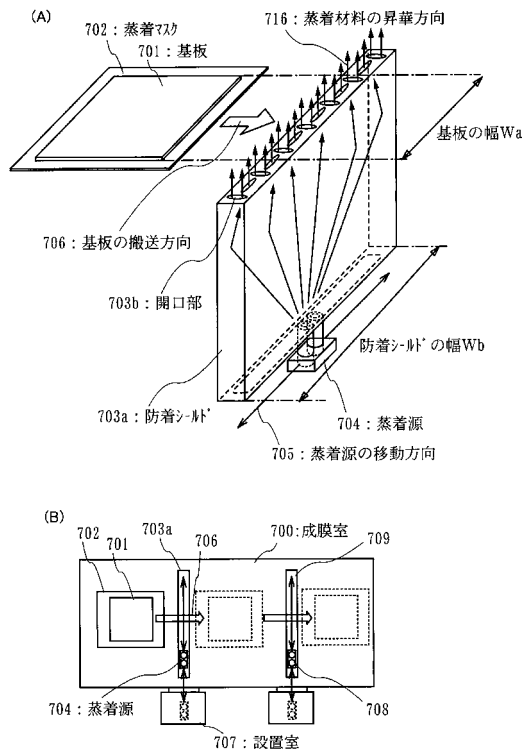
【図 31】



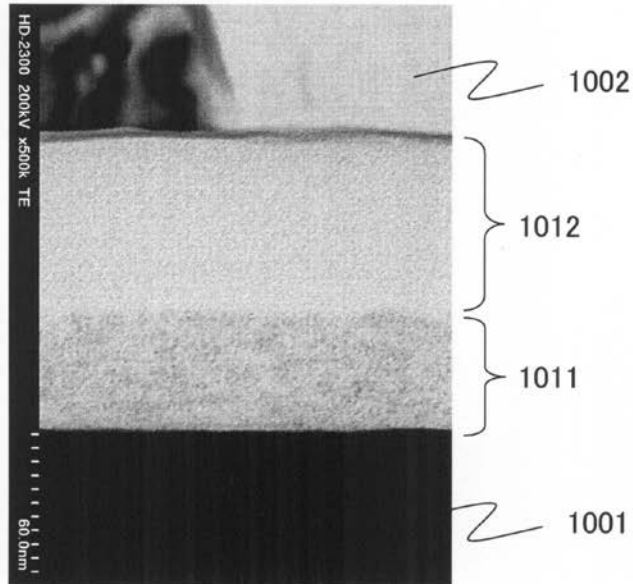
【図 33】



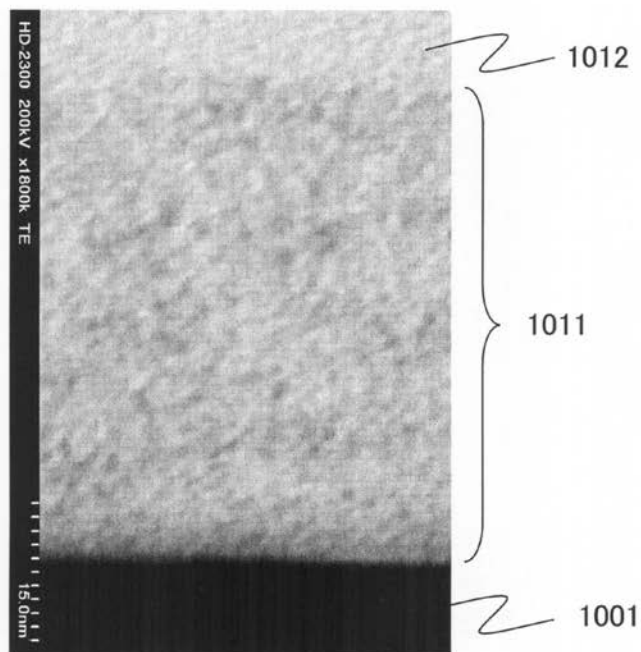
【図 35】



【図 3 4】



(a)



(b)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 3/22

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 1 5 5 8 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 5 0 1 6 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 7 2 8 6 0 (J P , A)
第 6 3 回応用物理関係連合講演会 講演予稿集 (2 0 0 2 . 9) , 1 1 6 5

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6