

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2007-258237
(P2007-258237A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.
H 0 1 L 51/50 (2006.01)

F I
H 0 5 B 33/22
H 0 5 B 33/14

テーマコード (参考)
3 K 1 0 7
B
A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2006-77255 (P2006-77255)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(22) 出願日	平成18年3月20日 (2006.3.20)	(74) 代理人	100117606 弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100115510 弁理士 手島 勝
		(74) 代理人	100136423 弁理士 大井 道子
		(72) 発明者	森 竜雄 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
		F ターム (参考)	3K107 AA01 CC21 DD76 DD78 GG06 GG28

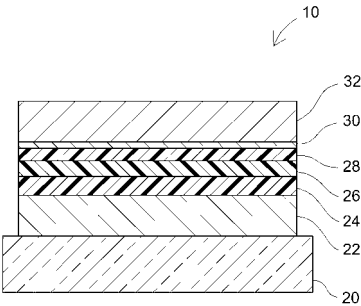
(54) 【発明の名称】 有機積層構造材料の構造安定化方法とその利用

(57) 【要約】

【課題】 有機積層構造材料を構成する有機層のアモルファス状態を安定化することにより該材料を安定化する方法を提供すること。

【解決手段】 一对の電極 2 2， 3 2 と該電極の間に配置されたアモルファス状態のキャリア輸送性固体有機層とを備える有機積層構造材料において、該有機層（例えば 2 4 および／または 2 8）のアモルファス状態を安定化する有機積層構造材料の構造安定化方法が提供される。その方法は、前記有機層を、（a）n 型有機化合物および p 型有機化合物からなる群から選択される二種以上の有機化合物を含有する、および（b）それら二種以上の有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在する、をいずれも満たすように構成することを特徴とする。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極と該電極の間に配置されたアモルファス状態のキャリア輸送性固体有機層とを備える有機積層構造材料において前記有機層のアモルファス状態を安定化する有機積層構造材料の構造安定化方法であって、

前記有機層を、以下の条件：

n 型有機化合物および p 型有機化合物からなる群から選択される二種以上の有機化合物を含有する；および、

それら二種以上の有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在する；

をいずれも満たすように構成することを特徴とする、安定化方法。

10

【請求項 2】

前記二種以上の有機化合物がいずれも低分子材料である、請求項 1 に記載の安定化方法。

【請求項 3】

前記有機層を構成する前記二種以上の有機化合物のうち少なくとも一つは n 型有機化合物である、請求項 2 に記載の安定化方法。

【請求項 4】

前記有機積層構造材料は有機電界発光素子を構成する材料であり、前記有機層は該有機電界発光素子の発光層と電子注入電極との間に配置される層である、請求項 3 に記載の安定化方法。

20

【請求項 5】

前記有機層はホールブロッキング層および／または電子輸送層である、請求項 4 に記載の安定化方法。

【請求項 6】

前記二種以上の有機化合物は、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、および N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン、からなる群から選択される、請求項 1～5 のいずれかに記載の安定化方法。

30

【請求項 7】

前記有機層を、前記二種以上の有機化合物を溶媒に溶解させてなる組成物を付与することを含む方法で形成する、請求項 1～6 のいずれかに記載の安定化方法。

【請求項 8】

電子注入電極およびホール注入電極と、

それらの電極の間に配置された発光層と、

前記発光層と前記電子注入電極との間に配置されて該電子注入電極から前記発光層に至る電子供給路の少なくとも一部を構成する固体状の有機層であって n 型有機化合物を主体に構成された電子供給層と、

前記発光層と前記ホール注入電極との間に配置されて該ホール注入電極から前記発光層に至るホール供給路の少なくとも一部を構成する固体状の有機層であって p 型有機化合物を主体に構成されたホール供給層と、

40

を備える有機電界発光素子であって、以下の条件：

前記電子供給層は、二種以上の n 型有機化合物を含有するかあるいは一種以上の n 型有機化合物と少なくとも一種の p 型有機化合物とを含有し、かつ、それらの有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成されている；および、

前記ホール供給層は、二種以上の p 型有機化合物を含有するかあるいは一種以上の p 型有機化合物と少なくとも一種の n 型有機化合物とを含有し、かつ、それらの有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成されている；

の少なくとも一方を満たす、有機電界発光素子。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アモルファス状態のキャリア輸送性固体有機層を備える有機積層構造体において、該有機層のアモルファス状態を安定化する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

固体状の有機層を備える有機積層構造材料は、有機電界発光素子（有機EL素子）、有機薄膜トランジスタ、有機太陽電池等の構成要素として有用である。例えば、有機ELに関する従来技術文献として非特許文献1および2が挙げられる。

10

このような有機積層構造材料では、該材料に含まれる有機層のモルフォロジー（morphology；例えば該有機質層の構成成分の配列および／または配置の規則性のような微細構造）が材料特性に影響を及ぼすことがある。例えば、前記固体有機層にキャリア輸送性が求められる用途では、該有機層のモルフォロジー（アモルファス状態、結晶状態、アモルファスと結晶とが共存する状態等）によってキャリア輸送性能が異なり得る。したがって、このような有機層を具備する有機積層構造材料またはこれを用いた各種素子さらには当該素子を備えるデバイスの性能安定化、信頼性向上等の観点から、かかるモルフォロジーの変化を防止または抑制すること、換言すれば前記有機層の構造を安定化することが望まれている。例えば、一对の電極の間に発光層と少なくとも一つのアモルファス状態のキャリア（電荷）輸送性固体有機層とを有する積層構造の有機電界発光素子において、そのキャリア輸送性固体有機層のアモルファス状態をより安定化することができれば有益である。

20

【0003】

【非特許文献1】宮口敏、「有機ELディスプレイの開発状況」、パイオニア（PIONEER）R&D、第13巻、第2号、第36～44頁

【非特許文献2】シンソリッドフィルムズ（Thin Solid Films）、2001年、第393号、p. 109～113

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

有機層のアモルファス状態の安定性を高める方法として、該有機層を構成する有機化合物の分子量を増して高融点化を図ること、立体障害となる置換基を導入して分子の再配列を阻害すること、等が提案されている。また、非特許文献2では、単一のキャリア輸送性有機化合物（トリフェニルジアミン誘導体）からなる有機膜について、該膜の作製条件とモルフォロジーの不安定性（特に、アモルファス状態の有機膜が多結晶化する現象）との関係が検討されている。ここで、単一のキャリア輸送性有機化合物を用いた有機層において該有機化合物の分子構造自体の改良（例えば、より規則配列しにくい分子構造および／またはより高融点となる分子構造を有する有機化合物を設計または選択すること）や好ましい有機層製造条件の検討とは異なるアプローチによって有機層のアモルファス状態を安定化する汎用的な方法が提供されれば、その安定化方法と分子構造の改良および／または好ましい作製条件の採用との相乗効果によって、より高い安定化効果が実現され得る。

30

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、有機積層構造材料を構成する有機層のアモルファス状態を安定化することにより該材料を安定化する方法であって、汎用性の高い安定化方法を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、かかる安定化方法が適用された有機電界発光素子を提供することである。

なお、ここでアモルファス状態とは、偏光顕微鏡（例えば倍率5倍～50倍程度）観察において、ほぼ均一なムラのない像として観察される状態をいう。すなわち、ここでいうアモルファス状態の概念には、完全なアモルファス状態にある場合および上記偏光顕微鏡により観察し得ないナノオーダーの極微結晶の存在を含む場合が包含され得る。

50

【0006】

本発明によると、一对の電極と該電極の間に配置されたアモルファス状態のキャリア輸送性固体有機層とを備える有機積層構造材料において前記有機層のアモルファス状態を安定化する有機積層構造材料の構造安定化方法が提供される。その安定化方法は、前記有機層を、以下の条件：

(a) n型有機化合物およびp型有機化合物からなる群から選択される二種以上の有機化合物を含有する；および、

(b) それら二種以上の有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在する；

をいずれも満たすように構成することの特徴とする。

このように構成された有機層によると、該層に含まれる個々の有機化合物（n型有機化合物またはp型有機化合物）からそれぞれ構成された単一成分の有機層のうち少なくとも一種の有機層よりも、より安定した（例えば、多結晶化の進行が防止または抑制（遅延）された）アモルファス状態が実現され得る。好ましくは、上記有機層に含まれる個々の有機化合物のいずれから構成された単一成分の有機層よりも、より安定したアモルファス状態が実現され得る。なお、ここに開示される方法において上記有機層を構成する有機化合物としては、該化合物単独では（例えば、該化合物からなる単一成分の有機層の状態では）多結晶化しやすい化合物をも利用し得る。

【0007】

ここで「n型有機化合物」とは、電子輸送能を有する（典型的には、ホール輸送性よりも電子輸送性のほうが高い）有機化合物または電子をキャリアとする有機半導体（n型有機半導体）をいう。このようなn型有機化合物は「電子輸送性有機化合物」として把握され得る。また、「p型有機化合物」とは、ホール輸送能を有する（典型的には、電子輸送能よりもホール輸送能のほうが高い）有機化合物またはホール（正孔）をキャリアとする有機半導体（p型有機半導体）をいう。このようなp型有機化合物は「ホール輸送性有機化合物」として把握され得る。これらn型有機化合物およびp型有機化合物は、合わせて、キャリア（電荷）輸送性有機化合物として把握され得る。

【0008】

ここに開示される安定化方法の好ましい一つの態様では、前記有機層を構成する前記二種以上の有機化合物がいずれも低分子材料である。一般に低分子材料は高分子材料に比べて多結晶化しやすい（換言すれば、アモルファス状態を維持しにくい）傾向にある。したがって、本発明の方法を適用することによる効果（典型的にはアモルファス状態の安定化効果）がよりよく発揮され得る。

なお、ここでいう「低分子材料」は、有機積層構造材料（有機薄膜）の分野において「高分子（ポリマー）材料」と対比される概念であって（例えば、非特許文献1を参照。）、特定の分子量以下のものに制限されない。

【0009】

上記安定化方法は、例えば、前記有機層を構成する前記二種以上の有機化合物のうち少なくとも一つがn型有機化合物である態様で実施され得る。すなわち、該有機層を、n型有機化合物から選択される二種以上の有機化合物がいずれもアモルファス状態で混在するように構成するか、あるいは、n型有機化合物から選択される少なくとも一種の有機化合物とp型有機化合物から選択される少なくとも一種の有機化合物とがいずれもアモルファス状態で混在するように構成する態様で実施され得る。

【0010】

かかる態様の安定化方法の一つの好ましい適用対象として、有機電界発光素子を構成する有機積層構造材料を例示することができる。したがって、ここに開示される技術には、電子注入電極およびホール注入電極とそれらの電極の間に配置されたアモルファス状態のキャリア（電荷）輸送性固体有機層とを備える有機電界発光素子において前記有機層のアモルファス状態を安定化する有機電界発光素子の構造安定化方法であって、前記有機層を、以下の条件：

n型有機化合物（電子輸送性化合物）およびp型有機化合物（ホール輸送性化合物）か

らなる群から選択される二種以上の有機化合物（キャリア（電荷）輸送性有機化合物）を含有する；および、

それら二種以上の有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在する；

をいずれも満たすように構成する、ことを特徴とする有機電界発光素子（典型的には有機EL素子）の安定化方法が含まれる。

【0011】

好ましい一つの態様では、前記有機層が有機電界発光素子の発光層と電子注入電極（陰極、カソード）との間に配置される層である。当該有機層は、有機電界発光素子のホールブロッキング層（ホール阻止層）、電子輸送層、電子注入層、およびこれらのうち一以上の層の機能を果たす層であり得る。例えば、ホールブロッキング層および／または電子輸送層であり得る。また、前記有機層は、有機電界発光素子の発光層とホール注入電極（正極、アノード）との間に配置される層であってもよい。例えば、ホール注入層、ホール輸送層、またはこれらのうち一以上の層の機能を果たす層であってもよい。

10

【0012】

当該有機層を構成する上記二種以上の有機化合物は：

2, 9-ジメチル-4, 7ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（n型有機化合物であって、バソクプロイン（Bathocuprine）ともいう。以下、「BCP」と表記することもある。）；

2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（n型有機化合物である。以下、「PBD」と表記することもある。）；

20

N, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン（p型有機化合物である。以下、「NPD」と表記することもある。）；および、

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン（p型有機化合物である。以下、「TPD」と表記することもある。）；からなる群から選択される有機化合物であり得る。例えば、BCPとPBDとの組み合わせ、BCPとNPDとの組み合わせ、NPDとTPDとの組み合わせがいずれも好ましい。

【0013】

ここに開示される安定化方法において、前記有機層は、従来公知の種々の方法で作製（形成）され得る。好ましい一つの態様では、前記有機層を、前記二種以上の有機化合物を溶媒に溶解させてなる組成物を付与することを含む方法（溶液法）で形成する。かかる方法により形成された有機層は、より良好なアモルファス状態維持性（例えば、多結晶化の進行が遅いこと）を示すものであり得る。上記組成物を付与する方法としては、例えば、スピンコート法を好ましく採用することができる。

30

なお、上述したいずれかの有機積層構造材料（有機積層構造体）の構造安定化方法は、それぞれ、該構造材料を構成する上記有機層の構造安定化方法としても把握され得る。

【0014】

また、本発明により提供される一つの有機電解発光素子（典型的には有機EL素子）は、電子注入電極およびホール注入電極と、それらの電極の間に配置された発光層とを備える。また、前記発光層と前記電子注入電極との間に配置されて該電子注入電極から前記発光層に至る電子供給路の少なくとも一部を構成する固体状の有機層であってn型有機化合物を主体に構成された電子供給層を備える。また、前記発光層と前記ホール注入電極との間に配置されて該ホール注入電極から前記発光層に至るホール供給路の少なくとも一部を構成する固体状の有機層であってp型有機化合物を主体に構成されたホール供給層を備える。その有機電界発光素子は、以下の条件：

40

前記電子供給層は、二種以上のn型有機化合物を含有するかあるいは一種以上のn型有機化合物と少なくとも一種のp型有機化合物とを含有し、かつ、それらの有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成されている；および、

前記ホール供給層は、二種以上のp型有機化合物を含有するかあるいは一種以上のp型

50

有機化合物と少なくとも一種の n 型有機化合物とを含有し、かつ、それらの有機化合物のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成されている；

の少なくとも一方を満たす。

かかる構成の有機電界発光素子は、その電子供給層および／またはホール供給層が安定してアモルファス状態を示すものであり得る。したがって、性能安定性（例えば耐久性）および信頼性に優れたものであり得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0016】

本発明の安定化方法は、アモルファス状態で用いられる固体状の有機層（有機膜）を含んで構成される各種の有機積層構造材料に適用され得る。そのような有機積層構造材料は、例えば、有機電界発光素子、有機薄膜トランジスタ（Organic Thin Film Transistor、以下「有機 TFT」ということもある。）、有機太陽電池（典型的には有機薄膜太陽電池）等であり得る。また、ここに開示される方法の適用対象は、少なくとも一つのキャリア輸送性固体有機層と、無機材料または金属材料を主成分とする非有機層とが積層された材料（積層構造体）であり得る。

【0017】

ここに開示される方法の特に好ましい適用対象として有機電界発光素子が例示される。有機電界発光素子は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）あるいは有機発光ダイオード（OLED；Organic Light Emitting Diode）と称される電荷注入型の発光素子である。一般に有機 EL 素子は、ホール注入電極（陽極（anode））と電子注入電極（陰極（cathode））との間に発光材料を含む有機層（発光層）が配置されており、両極間に直流電圧を印加することで電子注入電極およびホール注入電極からそれぞれ注入された電子とホールとが発光層内で再結合してエネルギーを放出し、その放出されたエネルギーが発光層に含まれる発光材料を励起することによって発光する（典型的には、蛍光および／または燐光を発光する）。かかる有機 EL 素子は、発光効率の向上や作動電圧の低下等の目的から、通常は、電子注入電極と発光層との間および／またはホール注入電極と発光層との間に少なくとも一つのキャリア輸送性固体有機層を設けた有機積層構造材料（有機積層構造体）として構成されている。有機 EL 素子の性能向上のためには上記キャリア輸送性有機層がアモルファス状態にあることが好ましい。そして、当該性能を安定的に発揮する（有機 EL 素子の信頼性を高める）ためには、そのアモルファス状態を安定化することが重要である。

【0018】

代表的な有機 EL 素子の一構成例を図 1 に示す。この有機 EL 素子 10 は、透明基板（例えばガラス基板）20 の片面に、ホール注入電極（陽極）22、ホール輸送層 24、発光層 26、ホールブロッキング層 28、電子注入層 30 および電子注入電極（陰極）32 をこの順に積層した構成を有する。ここでホールブロッキング層（ホール阻止層）は、ホール注入電極 22 から注入されたホール（正孔）が発光層 26 から電子注入電極 32 側に移動することを困難とし、これにより電子注入電極 32 から注入された電子と該ホールとを発光層 26 においてより効率よく再結合させる機能を有する層である。

【0019】

ここに開示される安定化方法を適用する有機 EL 素子は、アモルファス状態で使用される一つ以上の有機層を備えた有機 EL 素子であればよく、図 1 に示す構造のものに限定されない。例えば、図 1 に示す構成（ホール注入電極／ホール輸送層／発光層／ホールブロッキング層／電子注入層／電子注入電極をこの順に積層した構成）のほか：

（a）ホール注入電極／ホール輸送層／発光層／電子注入電極；

10

20

30

40

50

- (b) ホール注入電極／発光層／電子輸送層／電子注入電極；
 - (c) ホール注入電極／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入電極；
 - (d) ホール注入電極／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／電子注入電極；
 - (e) ホール注入電極／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／ホールブロッキング層／電子輸送層／電子注入電極；
 - (f) ホール注入電極／ホール輸送層／発光層／ホールブロッキング層／電子輸送層／電子注入層／電子注入電極；
 - (g) ホール注入電極／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／ホールブロッキング層／電子注入層／電子注入電極；
 - (h) ホール注入電極／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／ホールブロッキング層／電子輸送層／電子注入層／電子注入電極；
 - (i) ホール注入電極／ホール注入層／ホール輸送層／電子ブロッキング層／発光層／ホールブロッキング層／電子輸送層／電子注入層／電子注入電極；
- 等の各種構成の有機EL素子であり得る。

【0020】

通常、このような構成の有機EL素子に含まれる各層のうち、発光層よりもホール注入電極側に配置される層（ホール注入層、ホール輸送層、電子ブロッキング層）はホール輸送性を有する層（有機層、無機層またはこれらの混合層）であって、該層が有機層である場合にはp型有機化合物を主成分として構成することが適当である。また、発光層よりも電子注入電極側に配置される層（ホールブロッキング層、電子輸送層、電子注入層）はホール輸送性を有する層（有機層、無機層またはこれらの混合層）であって、該層が有機層である場合にはn型有機化合物を主成分として構成することが適当である。

ここに開示される安定化方法は、上述したいずれかの構成に含まれる有機層のうち一または二以上に適用され得る。好ましい適用対象として、ホール注入層、ホール輸送層、電子ブロッキング層、ホールブロッキング層および電子輸送層（より好ましくは、ホール輸送層、ホールブロッキング層および電子輸送層）から選択される一または二以上の有機層が例示される。

【0021】

ホール注入電極（陽極、アノード）の構成材料としては仕事関数の大きいものが好ましい。例えば、炭素、アルミニウム、セシウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等の金属およびそれらの合金；酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、インジウム錫オキシド（ITO）等の導電性金属化合物；ポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂；等が挙げられる。4 eVよりも大きな仕事関数をもつ材料が好ましく採用され得る。陽極の膜厚は特に限定されないが、通常は10 nm～5 μm程度の範囲とすることが適当であり、より好ましくは50 nm～1 μm、さらに好ましくは100 nm～500 nm程度の範囲であり得る。

【0022】

また、電子注入電極（陰極、カソード）の構成材料としては仕事関数の小さいものが好ましい。例えば、マグネシウム、バリウム、カルシウム、セシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、イッテルビウム、ルテニウム、マンガン等の金属およびそれらの合金（例えばMg-Ag合金）等が挙げられる。4 eVより小さな仕事関数をもつ材料が好ましく採用され得る。陰極の膜厚は特に限定されないが、通常は10 nm～5 μm程度の範囲とすることが適当であり、より好ましくは50 nm～1 μm程度、さらに好ましくは100 nm～1 μm程度の範囲であり得る。

【0023】

有機電界発光素子の発光を素子外部から認識可能とするため、ホール注入電極および電子注入電極のうち少なくとも一方（例えばホール注入電極）を透明電極として構成するこ

10

20

30

40

50

とが適当である。好ましくは、かかる透明電極が透明基材上に形成され、その上に各種有機層が積層されている。上記透明基材としてはガラス基板を好ましく用いることができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン等の透明性を有する樹脂材料からなる基材を用いてもよい。

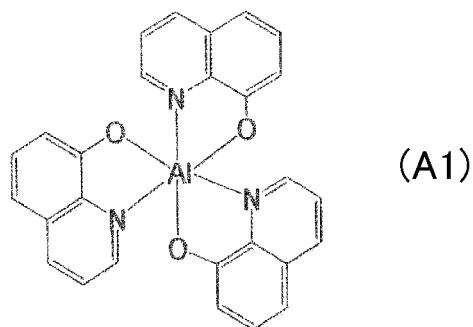
【0024】

発光層としては、ホスト材料とドーパント材料とを含むものが一般的である。発光層を構成する発光材料またはドーパント材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体 (Alq_3) 等の金属錯体、テトラフェニルブタジエン等の芳香族化合物、シクロペンタジエン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジオール誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ペリレン誘導体、クマリン化合物、ジスチリルピラジン誘導体、p-フェニレン化合物、チアジアゾロピリジン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ナフチリジン誘導体、希土類錯体等の公知の材料等を用いることができる。より具体的には、株式会社オージェック (OHJEC CORPORATION) から蛍光ホスト材料 (Fluorescent Host Material) として販売されている下記式 (A1) ~ (A9) で表される化合物、同社から燐光ホスト材料 (Phosphorescent Host Material) として販売されている下記式 (B1) ~ (B5) で表される化合物、緑色ドーパント材料 (Green Dopant Material) として販売されている下記式 (C1) ~ (C5) で表される化合物、青色ドーパント材料 (Blue Dopant Material) として販売されている下記式 (D1) ~ (D7) で表される化合物、赤色ドーパント材料 (Red Dopant Material) として販売されている下記式 (E1) ~ (E5) で表される化合物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。なお、これらの蛍光ホスト材料または燐光ホスト材料のなかには電子輸送能またはホール輸送能を有するものもある。

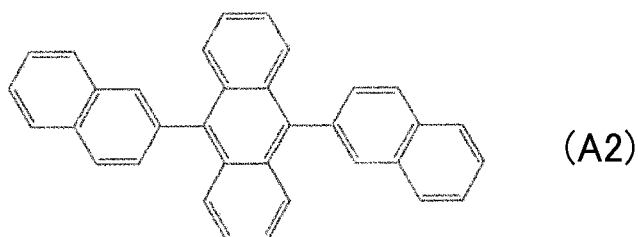
発光層の膜厚は特に限定されないが、通常は $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲とすることが適当であり、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 程度であり得る。

【0025】

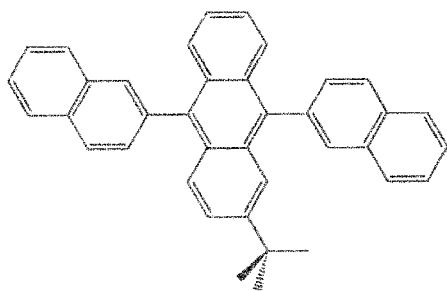
【化1】



【化2】



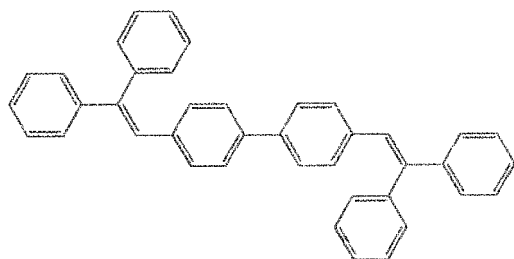
【化 3】



(A3)

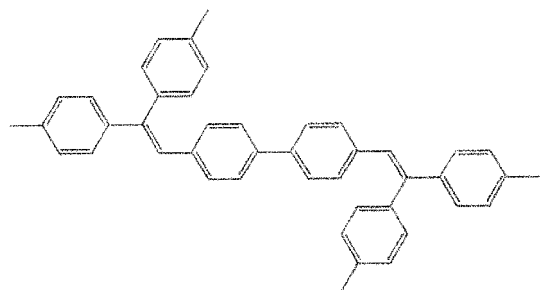
10

【化 4】



(A4)

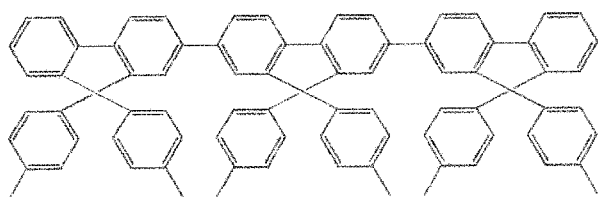
【化 5】



(A5)

20

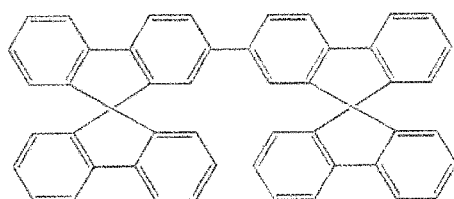
【化 6】



(A6)

30

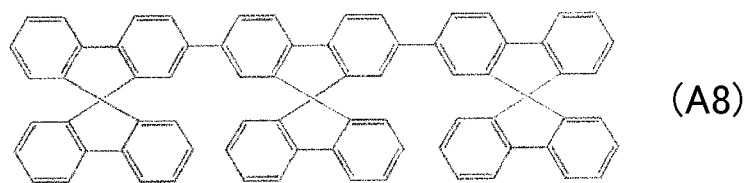
【化 7】



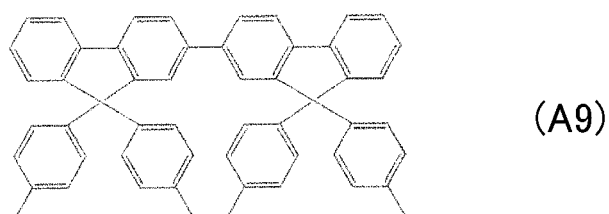
(A7)

40

【化 8】



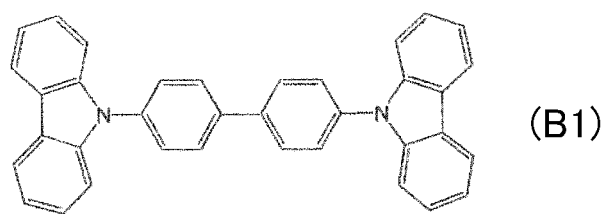
【化 9】



10

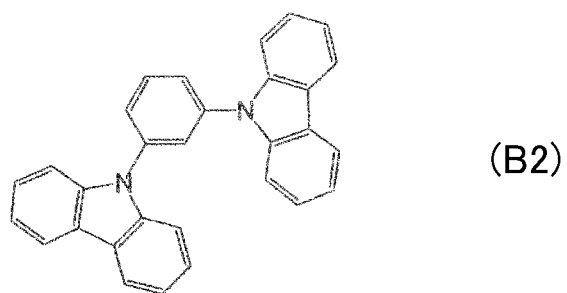
【 0 0 2 6】

【化 1 0】



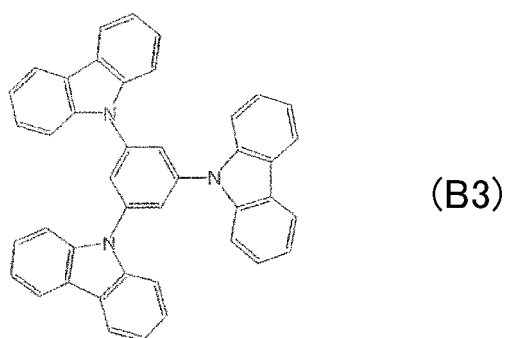
20

【化 1 1】



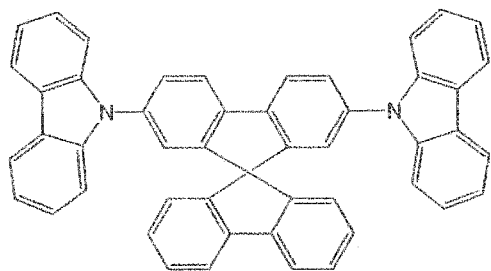
30

【化 1 2】



40

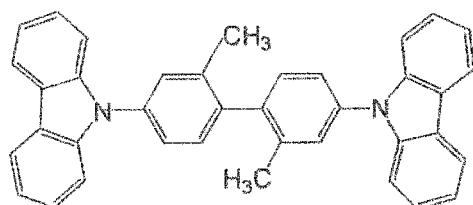
【化 1 3】



(B4)

10

【化 1 4】

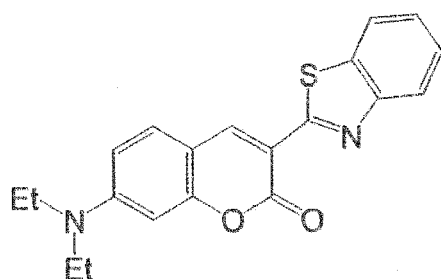


(B5)

【0 0 2 7】

20

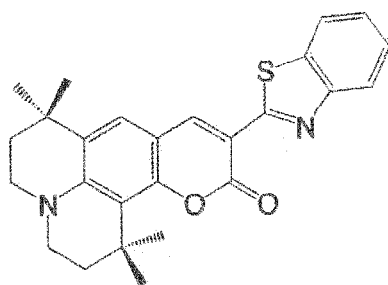
【化 1 5】



(C1)

30

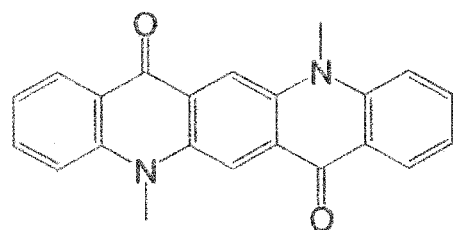
【化 1 6】



(C2)

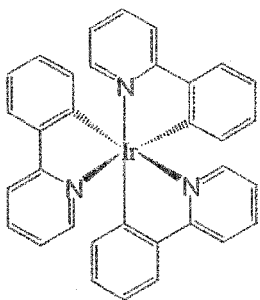
40

【化 1 7】



(C3)

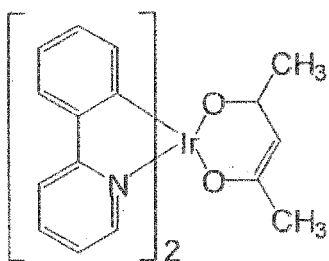
【化 1 8】



(C4)

10

【化 1 9】

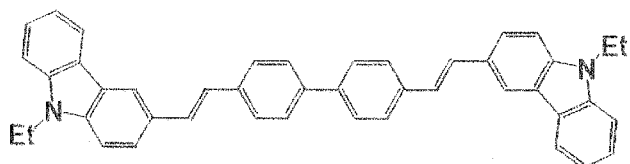


(C5)

20

【 0 0 2 8】

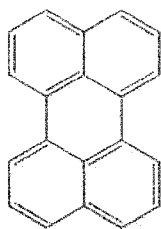
【化 2 0】



(D1)

【化 2 1】

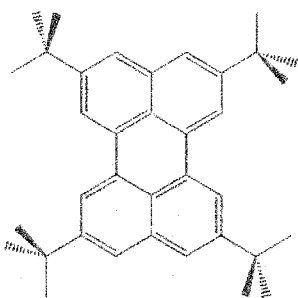
30



(D2)

【化 2 2】

40



(D3)

CCN1c2ccccc2-c3ccc(cc13)/C=C/c4ccc(cc4)/C=C/c5ccc6c(c5)nc(CC)c7ccccc67

(D4)

Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)c3ccc(cc3)N4C=CC=C4)c5ccc(cc5)/C=C/c6ccc(cc6)-c7ccc(cc7)/C=C/c8ccc(cc8)N9C=CC=C9c10ccc(cc10)C

(D5)

10

Cc1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2))c3ccc(cc3)/C=C/c4ccc(cc4)/C=C/c5ccc(cc5)N(c6ccc(cc6))c7ccc(cc7)C

(D6)

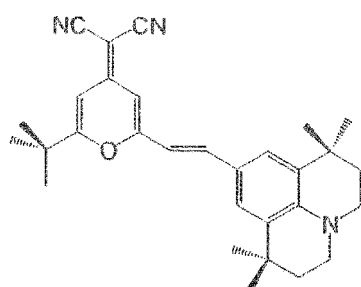
20

(D7)

30

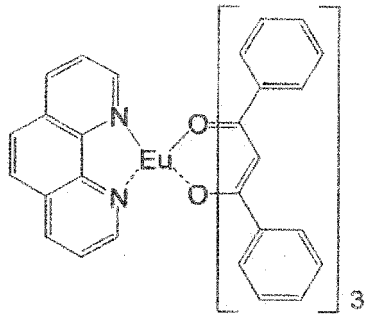
【化 2 7】

40



(E1)

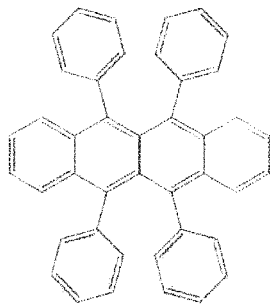
【化 2 8】



(E2)

10

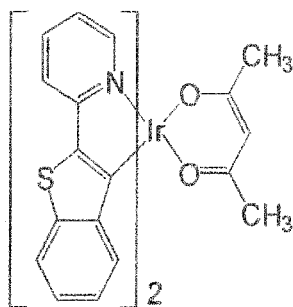
【化 2 9】



(E3)

20

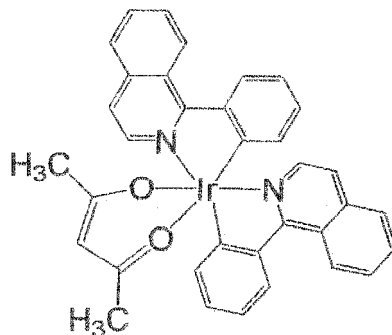
【化 3 0】



(E4)

30

【化 3 1】



(E5)

40

【0030】

ここに開示される方法を適用して安定化される有機層は、例えば、有機電界発光素子において発光層よりもホール注入電極側に配置される層（ホール注入層、ホール輸送層等。以下、このようにホール注入電極から発光層に至るホール供給路の少なくとも一部を構成する層を、それぞれ「ホール供給層」ということもある。）であり得る。この場合には、当該有機層を、

50

(1) 二以上の p 型有機化合物を含有し、かつそれらの有機化合物（好ましくは低分子材料）のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成するか、あるいは、

(2) 少なくとも一種の p 型有機化合物と少なくとも一種の n 型有機化合物とを含有し、かつそれらの有機化合物（好ましくは低分子材料）のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成することが好ましい。

【0031】

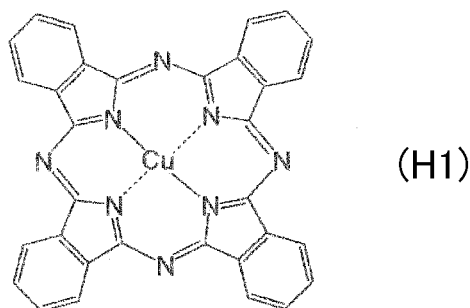
かかるホール供給層（例えばホール輸送層）を構成する p 型有機化合物は、有機電界発光素子、有機 TFT、有機太陽電池等の分野においてホール輸送能を有する材料または p 型有機半導体として知られている各種の材料であり得る。例えば、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ポルフィリン、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等の化合物およびそれらの誘導体からなる群から適宜選択することができる。より具体的には、株式会社オージェックからホール注入材料（Hole Injection Material）として販売されている下記式（H1）～（H5）で表される化合物、同社からホール輸送材料（Hole Transport Material）として販売されている下記式（J1）～（J12）で表される化合物が例示されるが、これらに限定されるものではない。例えば、上述した蛍光ホスト材料または燐光ホスト材料のうちホール輸送能を有する材料を用いてもよい。

10

20

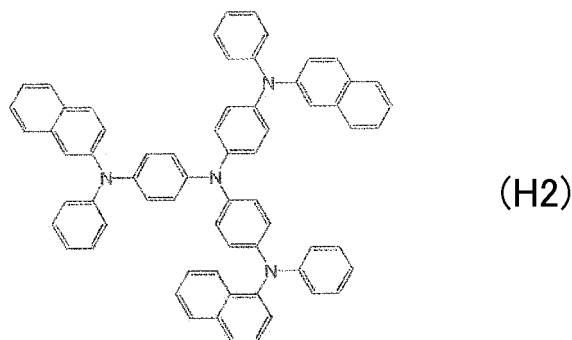
【0032】

【化32】



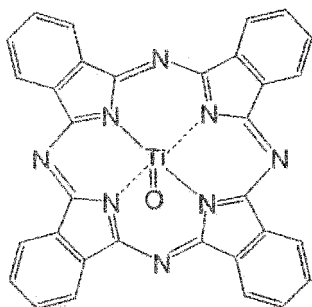
30

【化33】



40

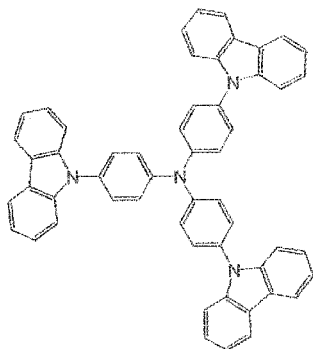
【化 3 4】



(H3)

10

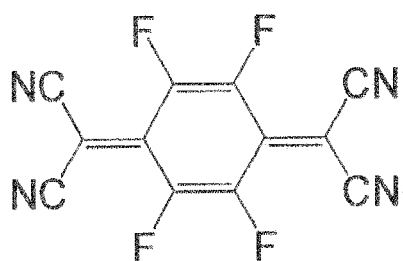
【化 3 5】



(H4)

20

【化 3 6】

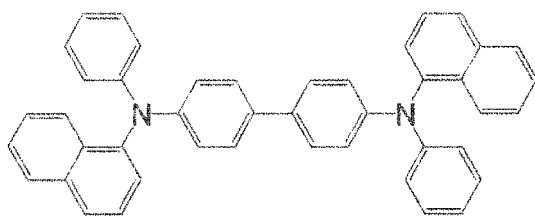


(H5)

30

【 0 0 3 3】

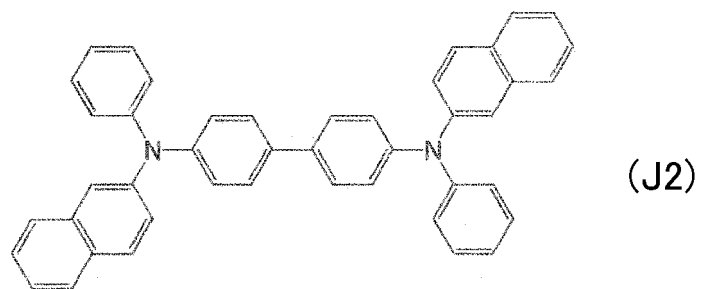
【化 3 7】



(J1)

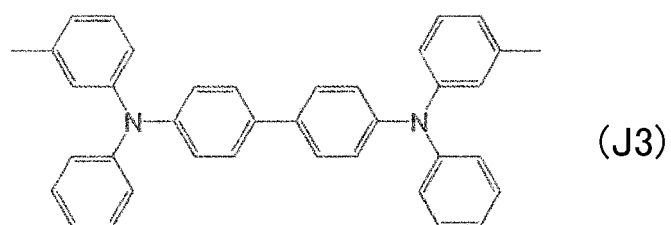
40

【化 3 8】



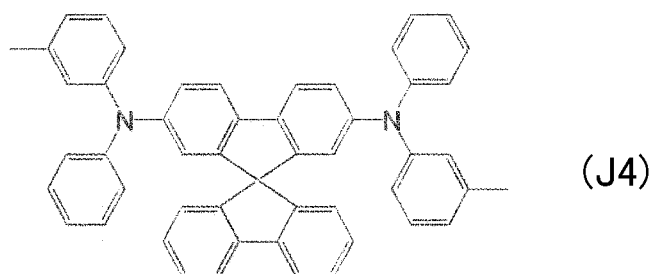
10

【化 3 9】



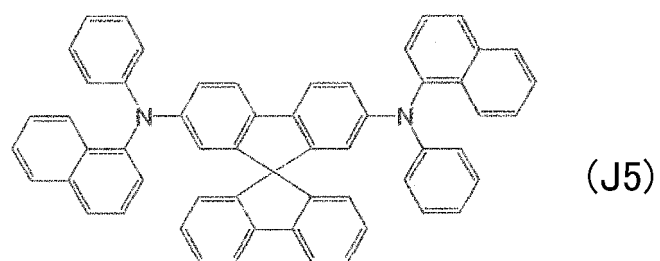
20

【化 4 0】



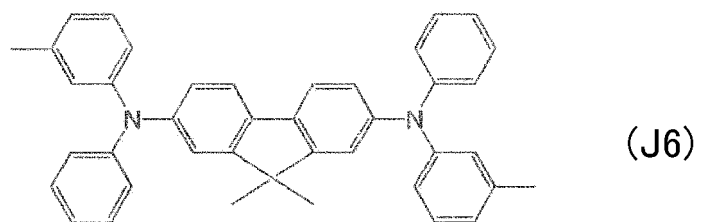
30

【化 4 1】

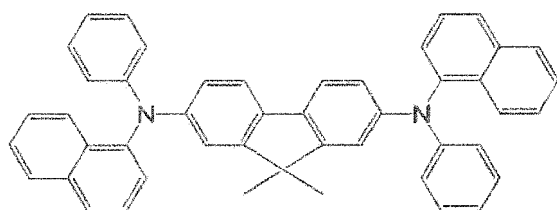


40

【化 4 2】

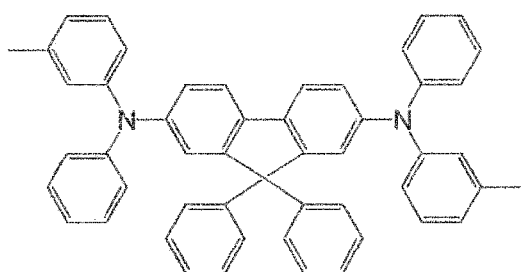


【化 4 3】



(J7)

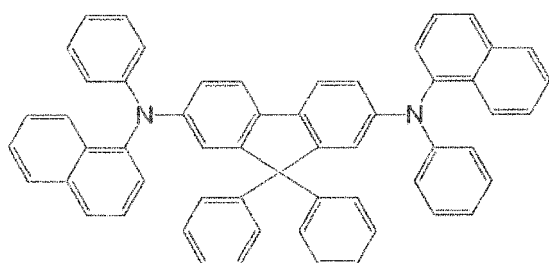
【化 4 4】



(J8)

10

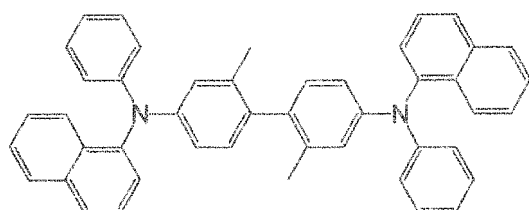
【化 4 5】



(J9)

20

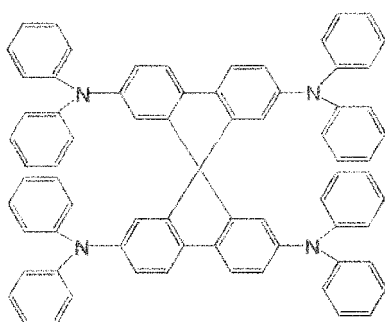
【化 4 6】



(J10)

30

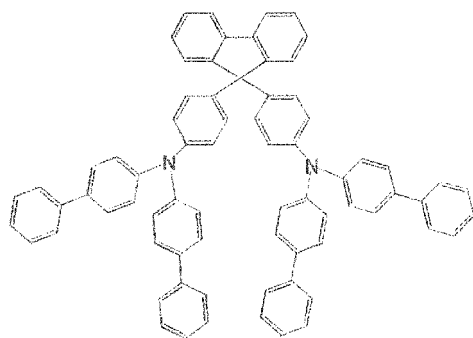
【化 4 7】



(J11)

40

【化 4 8】



(J12)

10

【0034】

上記(1)の構成による有機層は、例えば：

ホール注入材料（例えば上記式(H1)～(H5)で表される化合物）から選択される二以上の化合物を組み合わせた組成；

ホール輸送材料（例えば、上記式(J1)～(J12)で表される化合物）から選択される二以上の化合物（例えば(J10)と(J3)）を組み合わせた組成；または、

ホール注入材料（例えば上記式(H1)～(H5)で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物と、ホール輸送材料（例えば上記式(J1)～(J12)で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物とを組み合わせた組成；

20

を有するものであり得る。

【0035】

上記(1)の構成では、最も含有量（典型的にはモル比）の多いp型有機化合物1モル当たり、他のp型有機化合物を合計で少なくとも0.1モル以上（より好ましくは0.5モル以上）含有することが好ましい。例えば、二種類のp型化合物 p_1 および p_2 を含有するホール供給層では、 p_1 と p_2 とをモル比1:0.1～1:10（より好ましくは1:0.5～1:2）の割合で含有する構成とすることができる。当該層を構成するp型有機化合物の合計モル数を100%として、いずれか一つのp型有機化合物のモル数が90%よりも多すぎると、本願発明の適用効果が十分に発揮され難くなる場合がある。

【0036】

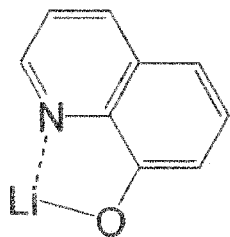
また、上記(2)の構成においてp型有機化合物とともに用いられるn型有機化合物は、有機電界発光素子、有機TFT、有機太陽電池等の分野において電子輸送能を有する材料またはn型有機半導体として知られている各種の材料であり得る。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等の化合物およびそれらの誘導体からなる群から適宜選択することができる。より具体的には、株式会社オージェックから電子輸送材料（Electron Transport Material）として販売されている下記式(K1)，(K2)で表される化合物および上記式(A1)で表される化合物、同社からホールブロッキング／電子注入材料（Hole Blocking/Electron Injection Material）として販売されている下記式(L1)～(L4)で表される化合物が例示されるが、これらに限定されるものではない。

30

40

【0037】

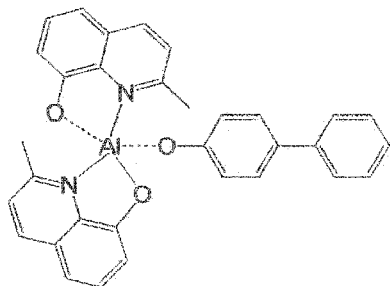
【化 4 9】



(K1)

【化 5 0】

10

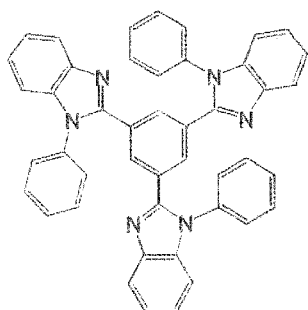


(K2)

【 0 0 3 8】

20

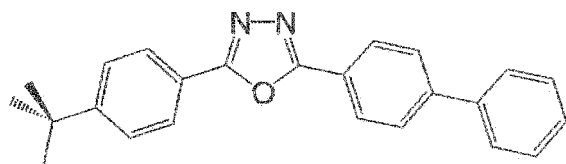
【化 5 1】



(L1)

30

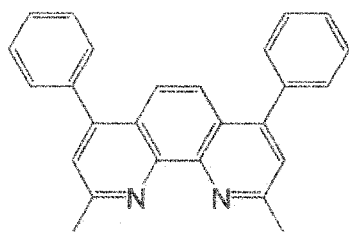
【化 5 2】



(L2)

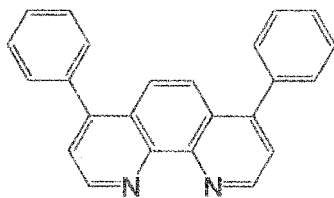
【化 5 3】

40



(L3)

【化 5 4】



(L4)

【0039】

10

上記（２）の構成による有機層は、例えば：

ホール注入材料（例えば上記式（H 1）～（H 5）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物と、電子輸送材料（例えば上記式（K 1），（K 2），（A 1）で表される化合物）およびホールブロッキング／電子注入材料（例えば上記式（L 1）～（L 4）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物とを組み合わせた組成；

ホール輸送材料（例えば上記式（J 1）～（J 1 2）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物と、電子輸送材料（例えば上記式（K 1），（K 2），（A 1）で表される化合物）およびホールブロッキング／電子注入材料（例えば上記式（L 1）～（L 4）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物とを組み合わせた組成；

20

を有するものであり得る。

【0040】

好ましい一つの態様では、該有機層に含まれる n 型有機化合物が、発光層を挟んで対極側（電子注入電極側）に設けられた有機層に含まれる n 型有機化合物（典型的には、その対極側の有機層の主成分たる n 型化合物）と同一の n 型有機化合物である。かかる態様によると、有機 EL 素子を構成する成分の数を増すことなく有機層を多成分化することができる。このことは、例えば製造コスト（原材料費、装置構成等）等の観点から好ましい。

【0041】

上記（２）の構成では、当該層を構成する p 型有機化合物の合計モル数を 100 として、n 型有機化合物の合計モル数を 20 以下（典型的には 1～20）とすることが適当であり、10 以下（典型的には 1～10）とすることが好ましく、3 以下（典型的には 1～3）とすることがより好ましい。n 型有機化合物の合計モル数が上記範囲よりも多すぎると当該層のホール輸送性（ひいては当該層を含んで構成された有機 EL 素子の性能）が低下傾向となる場合がある。なお、ホール供給層に含有させる二種類目（第二成分）以降の有機化合物のうち少なくとも一つが n 型有機化合物である場合には、当該化合物が p 型有機化合物である場合に比べて、より少ない含有割合によってもアモルファス状態を安定化する効果が適切に発揮され得る。

30

【0042】

ここに開示される方法を適用して安定化される有機層は、また、有機電界発光素子において発光層よりも電子注入電極側に配置される層（電子注入層、電子輸送層、ホールブロッキング層等。以下、このように電子注入電極から発光層に至る電子供給路の少なくとも一部を構成する層を、それぞれ「電子供給層」ということもある。）であり得る。この場合には、当該有機層を、

40

（３）二以上の n 型有機化合物を含有し、かつそれらの有機化合物（好ましくは低分子材料）のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成するか、あるいは、

（４）少なくとも一種の n 型有機化合物と少なくとも一種の p 型有機化合物とを含有し、かつそれらの有機化合物（好ましくは低分子材料）のいずれもがアモルファス状態で混在するように構成することが好ましい。

【0043】

50

かかる電子供給層（例えばホールブロッキング層）を構成するn型有機化合物は、例えば、ホール供給層を構成する材料（典型的にはp型有機化合物とともに使用される。）として例示した上述のn型有機化合物から選択される一種または二種以上であり得る。

【0044】

上記（3）の構成による有機層は、例えば：

電子輸送材料（例えば上記式（K1）、（K2）、（A1）で表される化合物）から選択される二以上の化合物を組み合わせた組成；

ホールブロッキング／電子注入材料（例えば上記式（L1）～（L4）で表される化合物）から選択される二以上の化合物（例えば（L3）と（L2））を組み合わせた組成；または、

電子輸送材料（例えば上記式（K1）、（K2）、（A1）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物と、ホールブロッキング／電子注入材料（例えば上記式（L1）～（L4）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物とを組み合わせた組成；

を有するものであり得る。

【0045】

上記（3）の構成では、最も含有量（典型的にはモル比）の多いn型有機化合物1モル当たり、他のn型有機化合物を合計で少なくとも0.1モル以上（より好ましくは0.5モル以上）含有することが好ましい。例えば、二種類のn型化合物n（A）およびn（B）を含有する電子供給層では、p（A）とp（B）とをモル比1：0.1～1：10（より好ましくは1：0.5～1：2）の割合で含有する構成とすることができる。当該層を構成するn型有機化合物の合計モル数を100%として、いずれか一つのn型有機化合物のモル数が90%よりも多すぎると、本願発明の適用効果が十分に発揮され難くなる場合がある。

【0046】

また、上記（4）の構成においてn型化合物とともに用いられるp型有機化合物は、例えば、ホール供給層を構成する材料として例示した上述のp型有機化合物から選択される一種または二種以上であり得る。

この（4）の構成による有機層は、例えば：

電子輸送材料（例えば上記式（K1）、（K2）、（A1）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物と、ホール注入材料（例えば上記式（H1）～（H5）で表される化合物）およびホール輸送材料（例えば上記式（J1）～（J12）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物とを組み合わせた組成；または、

ホールブロッキング／電子注入材料（例えば、上記式（L1）～（L4）で表される化合物）から選択される二以上の化合物（例えば（L3））と、ホール注入材料（例えば上記式（H1）～（H5）で表される化合物）およびホール輸送材料（例えば上記式（J1）～（J12）で表される化合物）から選択される一または二以上の化合物（例えば（J10））とを組み合わせた組成；

を有するものであり得る。

【0047】

好ましい一つの態様では、該有機層に含まれるp型有機化合物が、発光層を挟んで対極側（ホール注入電極側）に設けられた有機層に含まれるp型有機化合物（典型的には、その対極側の有機層の主成分たるp型化合物）と同一のp型有機化合物である。かかる態様によると、有機EL素子を構成する成分の数を増すことなく有機層を多成分化することができるので、製造コスト（原材料費、装置構成等）等の観点から好ましい。

【0048】

上記（4）の構成では、当該有機層を構成するn型有機化合物の合計モル数を100として、p型有機化合物の合計モル数を20以下（典型的には1～20）とすることが適当であり、10以下（典型的には1～10）とすることが好ましく、3以下（典型的には1～3）とすることがより好ましい。p型有機化合物の合計モル数が上記範囲よりも多すぎ

10

20

30

40

50

ると当該層の電子輸送性（ひいては当該層を含んで構成された有機EL素子の性能）が低下傾向となる場合がある。なお、電子供給層に含有させる二種類目（第二成分）以降の有機化合物のうち少なくとも一つがp型有機化合物である場合には、当該化合物がn型有機化合物である場合に比べて、より少ない含有割合によってもアモルファス状態を安定化する効果が適切に発揮され得る。

【0049】

有機層を構成する二種以上の有機化合物およびそれらの比率（典型的にはモル比）は、それらの化合物が良好な相溶性を示すように選択することが好ましい。例えば、後述する実験例に記載されたBCPとPBDとのモル比1：0.1～1：10の組み合わせ、BCPとNPDとのモル比0.1の組み合わせ、およびNPDとTPDとのモル比1：1～1：10との組み合わせは、いずれも良好な相溶性を示すものであり得る。

10

【0050】

なお、ここに開示される方法を適用して安定化される有機層の微細構造（モルフォロジー）は、例えば、一般的な偏光顕微鏡を用いて常法により観察することで把握可能である。少なくとも製造直後において当該有機層を構成するp型および／またはn型の有機化合物がいずれもアモルファス状態で混在するように当該有機層を構成するとよい。有機層がかかるアモルファス状態にある有機層は、偏光顕微鏡（例えば、倍率5倍～50倍程度）においてほぼ均一な（ムラのない）像として観察される。

【0051】

このような構成の有機層は、上述した二種以上の有機化合物がいずれもアモルファス状態で混在する有機層が構成されるように形成されればよく、その形成方法は特に限定されない。例えば、二種以上の固体状（好ましくは粉末状）の有機化合物を減圧（真空）下で蒸着（典型的には共蒸着）する方法（以下、「蒸着法」ともいう。）、それら二種以上の有機化合物を適当な溶媒に溶解してなる液状組成物を付与する方法（以下「溶液法」ともいう。）等を採用することができる。上記溶液法における液状組成物の付与は、例えば、スピンコーティング法、ディッピング法、キャスト法、スプレー法、インクジェット法、印刷法、バーコート法、ロールコート法等により行うことができる。上記液状組成物を構成する溶媒としては、使用する有機化合物のいずれもをよく溶かす溶媒を適宜選択すればよい。例えば、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム等の有機ハロゲン系溶媒；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；等の溶媒から選択されるいずれかの溶媒または二種以上の溶媒からなる混合溶媒であり得る。

20

30

【0052】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかえる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0053】

＜実験例1：BCP／PBDアロイ膜の作製および評価＞

ガラス基板の表面に厚さ150nmのITO膜が形成されたITO基板（ジオマティック社製品）を用意した。一般的な構成の真空蒸着装置を用いて、蒸着源としての2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（BCP）および2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）をそれぞれ用意し、さらに上記ITO基板をITO膜が蒸着源側となるようにセットした。蒸着源からITO膜までの距離は20cmとした。基板温度の調整（強制的な加熱または冷却）は特に行わなかった。チャンバ内を乾燥窒素ガス雰囲気 2×10^{-6} Torr（約 2.7×10^{-4} Pa）に減圧し、蒸着源たるBCPおよびPBDをそれぞれ所定の温度に加熱して蒸発させることにより、BCPおよびPBDをそれぞれアモルファス状態で含む有機膜（以下、「BCP／PBDアロイ膜」ということもある。）を、上記ITO膜上に約30nmの厚さで形成（共蒸着）した。

40

【0054】

50

このようにして実施される共蒸着において各蒸着源の加熱温度を調節することにより、BCPとPBDとの含有比（モル比）の異なる5種類のBCP/PBDアロイ膜がそれぞれ上記ITO基板のITO膜上に形成されたサンプルを得た。すなわち、BCP/PBDの含有比が1/0.1（サンプル1）、1/0.5（サンプル2）、1/1（サンプル3）、1/2（サンプル4）、1/10（サンプル5）であるサンプルを作製した。

また、比較のために、蒸着源としてBCPのみを使用した点を除いてはサンプル1～5と同様にして、ITO膜上に厚さ30nmのBCP膜（単成分膜）が形成されたサンプル（サンプルBCP-d）を得た。また、蒸着源としてPBDのみを使用した点を除いてはサンプル1～5と同様にして、ITO膜上に厚さ30nmのPBD膜（単成分膜）が形成されたサンプル（サンプルPBD-d）を得た。

10

【0055】

これらのサンプルを40℃、70%RHの窒素ガス雰囲気下に保存し、所定時間経過後に偏光顕微鏡観察を行うことによって各有機膜のアモルファス状態の安定性（多結晶化の進行の有無およびその程度）を評価した。上記偏光顕微鏡観察には透過型偏光顕微鏡（株式会社ニコン製品、商品名「OPTIPHOTO-2」）を使用した。その結果を表1に示す。表中、評価結果を示す符号「A」は多結晶化がほとんど観察されなかったことを、符号「B」は多結晶化が少し進行していたことを、符号「C」は多結晶化がやや進行していたことを、符号「D」は多結晶化がかなり進行していたことを、そして符号「X」は有機膜の全体にわたって多結晶化の傾向が観察されたことを表している。すなわち、多結晶化進行の程度は、 $A < B < C < D < X$ の順に高くなる。符号「-」は、そのタイミングでは有機膜の観察を行わなかったことを表している。なお、製膜直後の偏光顕微鏡観察では、いずれのサンプルでも多結晶化は観察されず、アモルファス状態の膜が形成されていることが確認された。

20

【0056】

【表1】

表 1

サンプル名	組成		安定性		
	BCP	PBD	3時間後	1日後	3日後
BCP-d	1	なし	D	—	—
1	1	0.1	B	X	—
2	1	0.5	A	B	B
3	1	1	A	B	B
4	1	2	A	B	C
5	1	10	D	—	—
PBD-d	なし	1	X	—	—

30

A：多結晶化ほとんどなし

B：多結晶化少し進行

C：多結晶化やや進行

D：多結晶化かなり進行

X：膜全体に多結晶化の傾向がみられる

40

【0057】

表1からわかるように、PBD単成分の膜に比べて、BCP/PBDアロイ膜（サンプル1～5）ではアモルファス状態の安定性が改善されていた。BCPとPBDとのモル比が1:0.1～1:2の範囲にあるサンプル2～5は、PBD単成分の膜およびBCP単成分の膜のいずれよりも良好な安定性を示した。BCPとPBDとのモル比が1:0.5～1:2の範囲にあるサンプル2～4では特に良好な結果が得られた。

【0058】

50

＜実験例 2：BCP/NPDアロイ膜の作製および評価＞

蒸着源としてBCPおよびN，N'-ジ（1-ナフチル）-N，N'-ジフェニル-1，1'-ジフェニル-4，4'-ジアミン（NPD）を使用した点以外はサンプル1～5と同様にして、上記ITO膜上にBCPおよびNPDをそれぞれアモルファス状態で含む有機膜（以下、「BCP/NPDアロイ膜」ということもある。）を約30nmの厚さで形成（共蒸着）した。これによりサンプル6を作製した。このサンプル6のアモルファス状態の安定性を上記実験例1と同様にして評価した。その評価結果を表2に示し、偏光顕微鏡観察像を図2～6に示す。表2中の符号A～Dの意味はそれぞれ表1と同様である。なお、製膜直後の偏光顕微鏡観察では多結晶化は観察されず、アモルファス状態の膜が形成されていることが確認された。

10

この表2には、サンプル6と他のサンプルとの比較を用意するため、実験例1の結果の一部を再掲している。評価結果の隣に記載した図番は、そのタイミングにおける偏光顕微鏡観察像に対応する図面の番号である。

【0059】

【表2】

表 2

サンプル名	組成			安定性	
	BCP	PBD	NPD	3時間後	3日後
BCP-d	1	なし	なし	D (図2)	—
1	1	0.1	なし	B	—
6	1	なし	0.1	A (図3)	C (図5)
3	1	1	なし	A (図4)	B (図6)

20

A：多結晶化ほとんどなし

B：多結晶化少し進行

C：多結晶化やや進行

【0060】

表2からわかるように、BCP/NPDアロイ膜は、BCP単成分の膜に比べてアモルファス状態の安定性が良好であった。また、サンプル6とサンプル1との比較からわかるように、BCP（第一成分）とNPD（第二成分）とを共蒸着した膜では、BCPとPBD（第二成分）とを共蒸着した膜に比べ、同程度の第二成分の含有割合（モル比）においてより高い安定化効果の実現された。換言すれば、第一成分がBCPである場合、第二成分としてNPDを選択することにより、該第二成分がPBDである場合に比べて、より少ない含有割合で高い安定化効果が得られた。

30

【0061】

＜実験例 3：BCP/PBDアロイ膜を備える有機EL素子の作製および評価＞

ホールブロッキング層としてBCP/PBDアロイ膜を備える有機EL素子（素子サンプル1）を作製した。以下、図1を参照しつつ当該有機EL素子の構成を説明する。

40

すなわち、本実施例に係る有機EL素子10は、ガラス基板20と、その一方の表面に形成されたホール注入電極22とを有する。ホール注入電極22の上には、ホール輸送層24、電子輸送性を有する発光層26、ホールブロッキング層28、電子注入層30および電子注入電極32がこの順に積層されている。本実験例に係る有機EL素子10を構成するホール注入電極22は、厚さ約150nmのITO膜である。また、ホール輸送層24は厚さ約50nmのNPD膜（単独成分）である。発光層26は厚さ約40nmのAlq₃膜である。ホールブロッキング層28は厚さ約20nmのBCP/PBDアロイ膜（BCP：PBD＝1：1）である。電子注入層30は厚さ約0.5nmのフッ化リチウム（LiF）膜である。そして、電子注入電極32は厚さ約250nmのアルミニウム（Al）膜である。実験例1で用いたものと同じITO基板のITO膜（ホール注入電極22

50

）上に、ホール輸送層 24、発光層 26、ホールブロッキング層 28、電子注入層 30 および電子注入電極 32 をこの順に蒸着することによって有機 EL 素子 10 を製造した。

また、比較のため、ホールブロッキング層 28 が厚さ 20 nm の BCP 膜（単成分膜）である点以外は素子サンプル 1 と同様の構成を有する有機 EL 素子（素子サンプル 2）を、素子サンプル 1 と同様にして作製した。

【0062】

これらの素子サンプルにステップ上昇電圧（電圧上昇率 0.5 V/S）を印加して電流－電圧（J－V）特性を測定した。それらの結果を、素子サンプル 1 については黒丸、素子サンプル 2 については白丸のプロットとして図 7 に示す。図 7 からわかるように、ホールブロッキング層を BCP/PBD アロイ膜とした素子サンプル 1 では、当該層が BCP 単独成分膜である素子サンプル 2 に比べて電流－電圧特性が改善されていた。例えば、同程度の電圧に対してより高い電流密度が実現された。

10

【0063】

また、これらの素子サンプルの外部量子効率を測定した。それらの結果（ η_{ext} －J 特性）を、素子サンプル 1 については黒丸、素子サンプル 2 については白丸のプロットとして図 8 に示す。図 8 からわかるように、ホールブロッキング層を BCP/PBD アロイ膜とした素子サンプル 1 は、当該層が BCP 単独成分膜である素子サンプル 2 と同等またはそれ以上の外部量子効率を示すものであった。

【0064】

＜実験例 4：NPD/TPD アロイ膜の作製（共蒸着）および安定性評価＞

20

蒸着源として N, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン（NPD）および N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）を使用した点以外はサンプル 1～5 と同様にして、上記 ITO 膜上に TPD および NPD をそれぞれアモルファス状態で含む有機膜（以下、「NPD/TPD アロイ膜」ということもある。）を約 50 nm の厚さで形成（共蒸着）した。このようにして、NPD と TPD との含有比（モル比）の異なる 2 種類の NPD/TPD アロイ膜がそれぞれ ITO 膜上に形成されたサンプルを得た。すなわち、NPD/TPD の含有比が 1/1 であるサンプル 7-d、および、NPD/TPD の含有比が 1:10 であるサンプル 8-d を作製した。また、比較のために、蒸着源として NPD のみを用いた点を除いてはサンプル 1～5 と同様にして、ITO 膜上に厚さ 50 nm の NPD 膜（単成分膜）が形成されたサンプル（サンプル NPD-d）を得た。また、蒸着源として TPD のみを用いた点を除いてはサンプル 1～5 と同様にして、ITO 膜上に厚さ 50 nm の TPD 膜（単成分膜）が形成されたサンプル（サンプル TPD-d）を得た。

30

【0065】

これらのサンプルのアモルファス状態の安定性を上記実験例 1 と同様にして評価した。その結果を表 3 に示す。表 3 中の符号の意味は表 1 と同様である。なお、製膜直後の偏光顕微鏡観察ではいずれのサンプルについても多結晶化は観察されず、アモルファス状態の膜が形成されていることが確認された。

【0066】

40

【表 3】

表 3

サンプル名	NPD	TPD	2日後	5日後	11日後	15日後
NPD-d	1	なし	—	D	—	—
7-d	1	1	—	—	—	B
8-d	1	10	—	—	D	D
TPD-d	なし	1	C	—	—	—

B：多結晶化少し進行

C：多結晶化やや進行

D：多結晶化かなり進行

10

【0067】

表3からわかるように、NPD/TPDアロイ膜（サンプル7-dおよび8-d）では、NPD単成分の膜およびTPD単成分の膜に比べてアモルファス状態の安定性が改善されていた。NPD：TPDのモル比が1：1であるサンプル7-dでは、同モル比が1：10であるサンプル8-dよりもさらに良好な結果が得られた。

【0068】

＜実験例5：NPD/TPDアロイ膜を備える有機EL素子の作成および評価＞

20

ホール輸送層として厚さ約50nmのNPD/TPDアロイ膜を備える点以外は、当該ホール輸送層としてNPD膜（単成分膜）を備える素子サンプル2と同様の構成の有機EL素子を、素子サンプル2と同様に（すなわち、蒸着法により）作製した。本実験例では、NPD：TPD=1：1であるNPD/TPDアロイ膜を備える素子サンプル3と、NPD：TPD=1：10であるNPD/TPDアロイ膜を備える素子サンプル4とを作製し、さらに、比較のため、ホール輸送層が厚さ約50nmのTPD膜（単成分）である素子サンプル5を作製した。

【0069】

これら素子サンプル2（ホール輸送層がNPD膜）、素子サンプル3（ホール輸送層がNPD：TPD=1：1のNPD/TPDアロイ膜）、素子サンプル4（ホール輸送層がNPD：TPD=1：10のNPD/TPDアロイ膜）および素子サンプル5（ホール輸送層がTPD膜）について、実験例3と同様に電流-電圧（J-V）特性を評価した。それらの結果を図9に示す。図9からわかるように、ホール輸送層がアロイ膜である素子サンプル3、4は、当該層がNPDまたはTPDの単成分膜である素子サンプル2、5に比べて同等またはより改善された電流-電圧特性を示した。

30

【0070】

＜実験例6：NPD/TPDアロイ膜の作製（スピコート）および安定性評価＞

NPDおよびTPDをTHF-クロロホルム混合溶媒に溶解することにより、NPDとTPDとを所定のモル比で含む組成物を調整した。この組成物を使用したスピコート法により、実験例1で用いたものと同じITO基板のITO膜上に、NPDおよびTPDをそれぞれアモルファス状態で含む有機膜（NPD/TPDアロイ膜）を作製した。

40

上記スピコート用組成物に含まれるNPDとTPDとのモル比を調節することにより、BCPとPBDとの含有比（モル比）の異なる2種類のNPD/TPDアロイ膜がそれぞれITO膜上に形成されたサンプルを得た。すなわち、NPD/TPDの含有比が1/1（サンプル7-s）および1：10（サンプル8-s）であるサンプルを作製した。また、比較のために、THF-クロロホルム混合溶媒にNPDを溶解した組成物および同溶媒にTPDを溶解した組成物を用意し、これらの組成物を使用したスピコート法により、上記ITO基板のITO膜上にアモルファス状態のNPD膜（単成分膜）が形成されたサンプル（サンプルNPD-s）およびTPD膜（単成分膜）が形成されたサンプル（サンプルTPD-s）をそれぞれ作製した。これら各サンプルに備えられる有機膜の膜厚は

50

いずれも約 50 nm とした。

【0071】

これらのサンプルのアモルファス状態の安定性を上記実験例 1 と同様にして評価した。その評価結果を表 4 に示した。表 4 中の符号 A ～ D の意味はそれぞれ表 1 と同様である。なお、製膜直後の偏光顕微鏡観察ではいずれのサンプルについても多結晶化は観察されず、アモルファス状態の膜が形成されていることが確認された。

【0072】

【表 4】

表 4

サンプル名	NPD	TPD	2日後	5日後	11日後	15日後
NPD-s	1	なし	—	D	—	—
7-s	1	1	—	—	—	C
8-s	1	10	—	—	B	B
TPD-s	なし	1	A	—	—	—

A：多結晶化ほとんどなし

B：多結晶化少し進行

C：多結晶化やや進行

D：多結晶化かなり進行

【0073】

表 3 からわかるように、NPD/TPD アロイ膜（サンプル 7-d および 8-d）では、NPD 単成分の膜に比べてアモルファス状態の安定性が改善されていた。

【0074】

＜実験例 7：TPD/NPD アロイ膜を備える有機 EL 素子の作成および評価＞

ホール輸送層として厚さ約 50 nm の NPD/TPD アロイ膜を備える点以外は、当該ホール輸送層として NPD 膜（単成分）を備える素子サンプル 2 と同様の構成の有機 EL 素子を、素子サンプル 2 と同様にして（すなわち、スピコート法により）作製した。本実験例では、NPD：TPD = 1：1 である NPD/TPD アロイ膜を備える素子サンプル 3 と、NPD：TPD = 1：10 である NPD/TPD アロイ膜を備える素子サンプル 4 とを作製し、さらに、比較のため、ホール輸送層が厚さ約 50 nm の TPD 膜（単成分）である素子サンプル 5 を作製した。

【0075】

これら素子サンプル 6（ホール輸送層が NPD 膜）、素子サンプル 7（ホール輸送層が NPD：TPD = 1：1 の NPD/TPD アロイ膜）、素子サンプル 8（ホール輸送層が NPD：TPD = 1：10 の NPD/TPD アロイ膜）および素子サンプル 9（ホール輸送層が TPD 膜）について、実験例 3 と同様にして電流－電圧（J－V）特性を評価した。それらの結果を図 10 に示す。図 9 からわかるように、ホール輸送層がアロイ膜である素子サンプル 7，8 は、当該層が NPD または TPD の単成分膜である素子サンプル 6，9 に比べて同等またはより改善された電流－電圧特性を示した。

【0076】

なお、実験例 3 において蒸着法により作製したサンプル TPD-d と、本実験例においてスピコート法により作製したサンプル TPD-s とについて、それぞれ有機膜の作製から 9 日後に当該有機膜を偏光顕微鏡により観察して得られた像を図 11 および図 12 に示す。スピコート法により作製した TPD 膜は、蒸着法により作製した TPD 膜に比べて明らかに良好なアモルファス状態安定性を示した。この結果は、各種アロイ膜をスピコート法により作製することにより、蒸着法により作製したアロイ膜よりもさらに良好なアモルファス状態安定性が実現され得ることを示唆するものである。

【図面の簡単な説明】

【0077】

10

20

30

40

50

- 【図 1】有機 EL 素子の一構成例を示す模式図である。
- 【図 2】BCP 単成分膜の蒸着から 3 時間後の偏光顕微鏡像である。
- 【図 3】BCP/PBD アロイ膜 (BCP/PBD = 1 : 1) の蒸着から 3 時間後の偏光顕微鏡像である。
- 【図 4】BCP/NPD アロイ膜 (BCP/NPD = 1 : 0.1) の蒸着から 3 時間後の偏光顕微鏡像である。
- 【図 5】BCP/PBD アロイ膜 (BCP/PBD = 1 : 1) の蒸着から 3 日後の偏光顕微鏡像である。
- 【図 6】BCP/NPD アロイ膜 (BCP/NPD = 1 : 0.1) の蒸着から 3 日間後の偏光顕微鏡像である。
- 【図 7】BCP/PBD アロイ膜または BCP 単成分膜をホールブロッキング層に用いた有機 EL 素子の J-V 特性を示すグラフである。
- 【図 8】BCP/PBD アロイ膜または BCP 単成分膜をホールブロッキング層に用いた有機 EL 素子の η_{ext} -J 特性を示すグラフである。
- 【図 9】蒸着法により作製した NPD 単成分膜、TPD 単成分膜または NPD/TPD アロイ膜をホール輸送層に用いた有機 EL 素子の J-V 特性を示すグラフである。
- 【図 10】スピコート法により作製した NPD 単成分膜、TPD 単成分膜または NPD/TPD アロイ膜をホール輸送層に用いた有機 EL 素子の J-V 特性を示すグラフである。

10

- 【図 11】蒸着法により作製した TPD 単独膜の偏光顕微鏡像である。
- 【図 12】スピコート法により作製した TPD 単独膜の偏光顕微鏡像である。

20

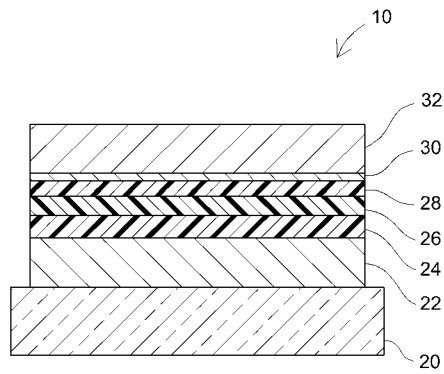
【符号の説明】

【0078】

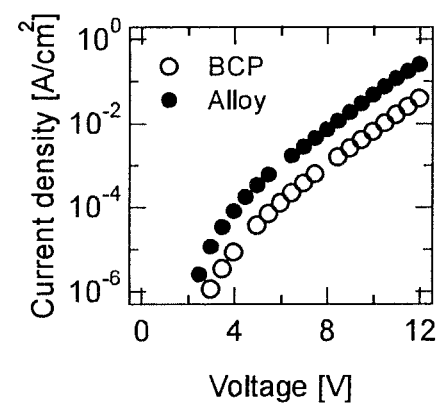
- 10 : 有機 EL 素子 (有機電界発光素子)
- 20 : ガラス基板
- 22 : ホール注入電極 (陽極)
- 24 : ホール輸送層
- 26 : 発光層
- 28 : ホールブロッキング層
- 30 : 電子注入層
- 32 : 電子注入電極 (陰極)

30

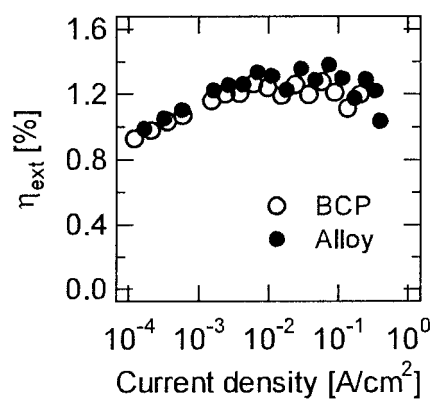
【図 1】



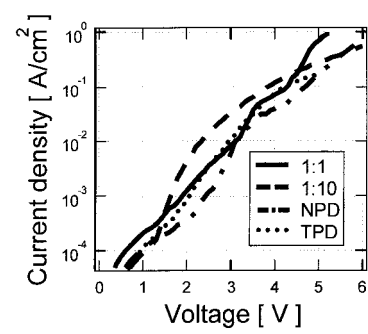
【図 7】



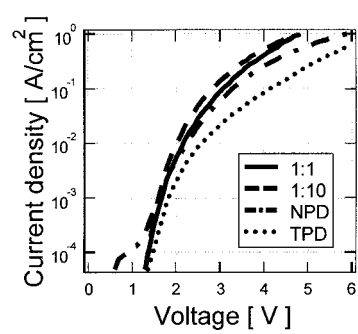
【図 8】



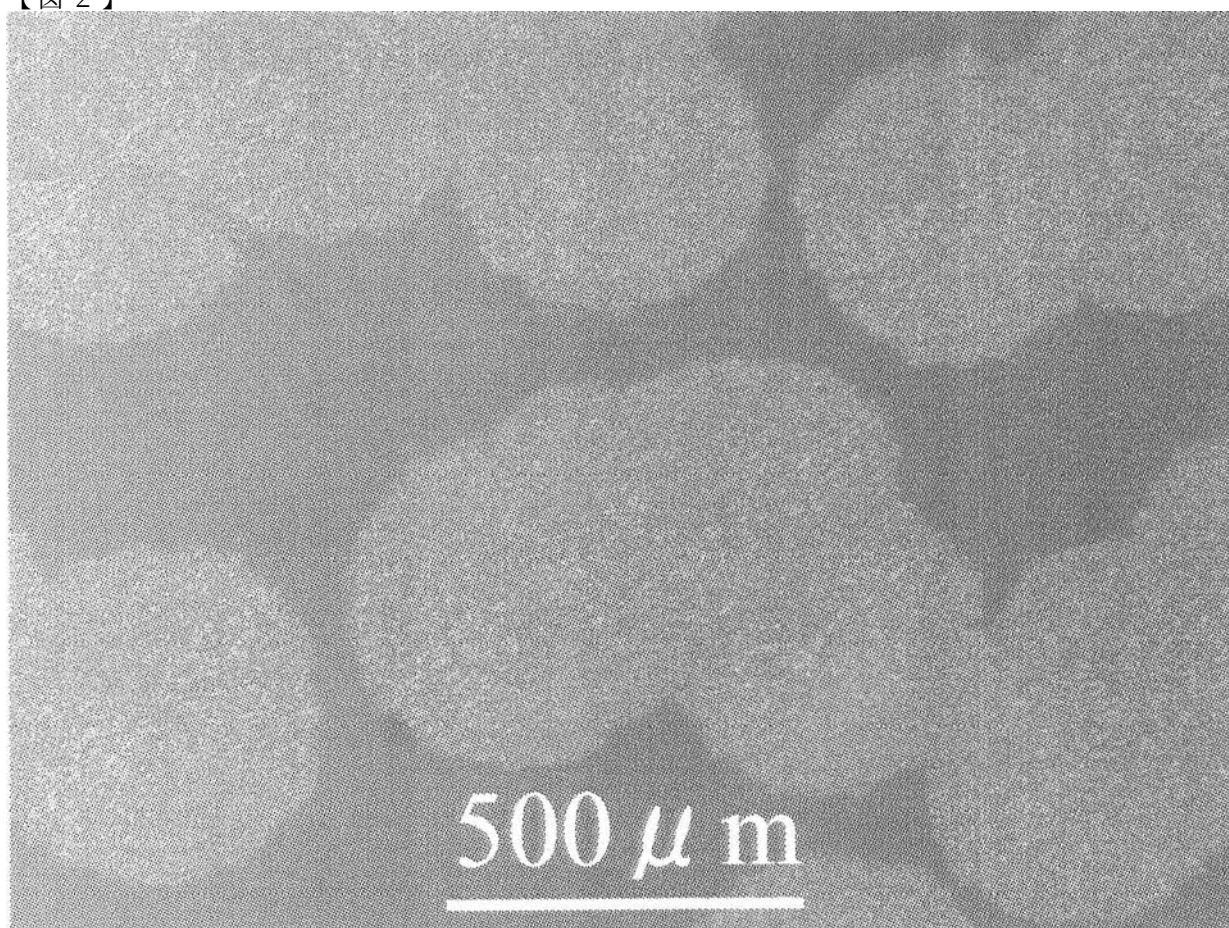
【図 10】



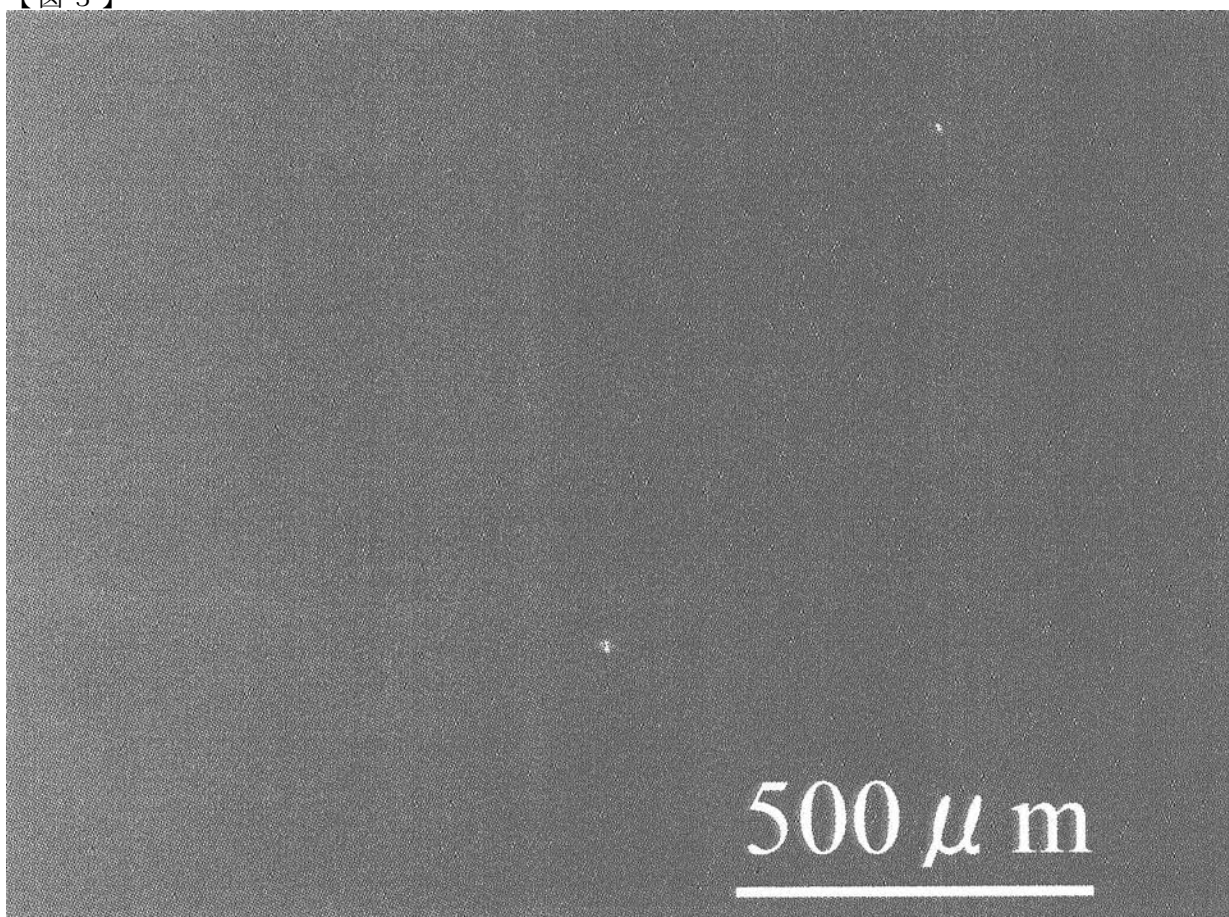
【図 9】



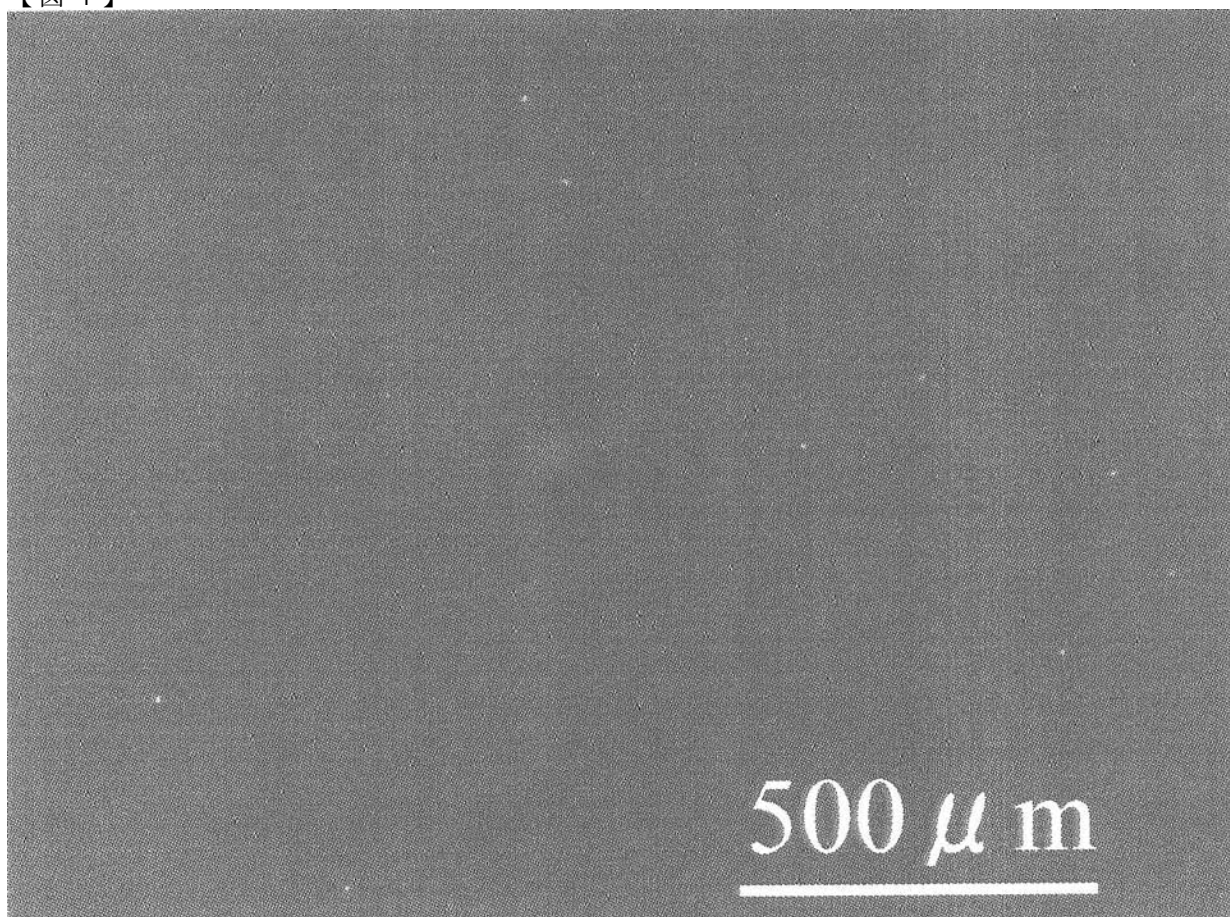
【図 2】



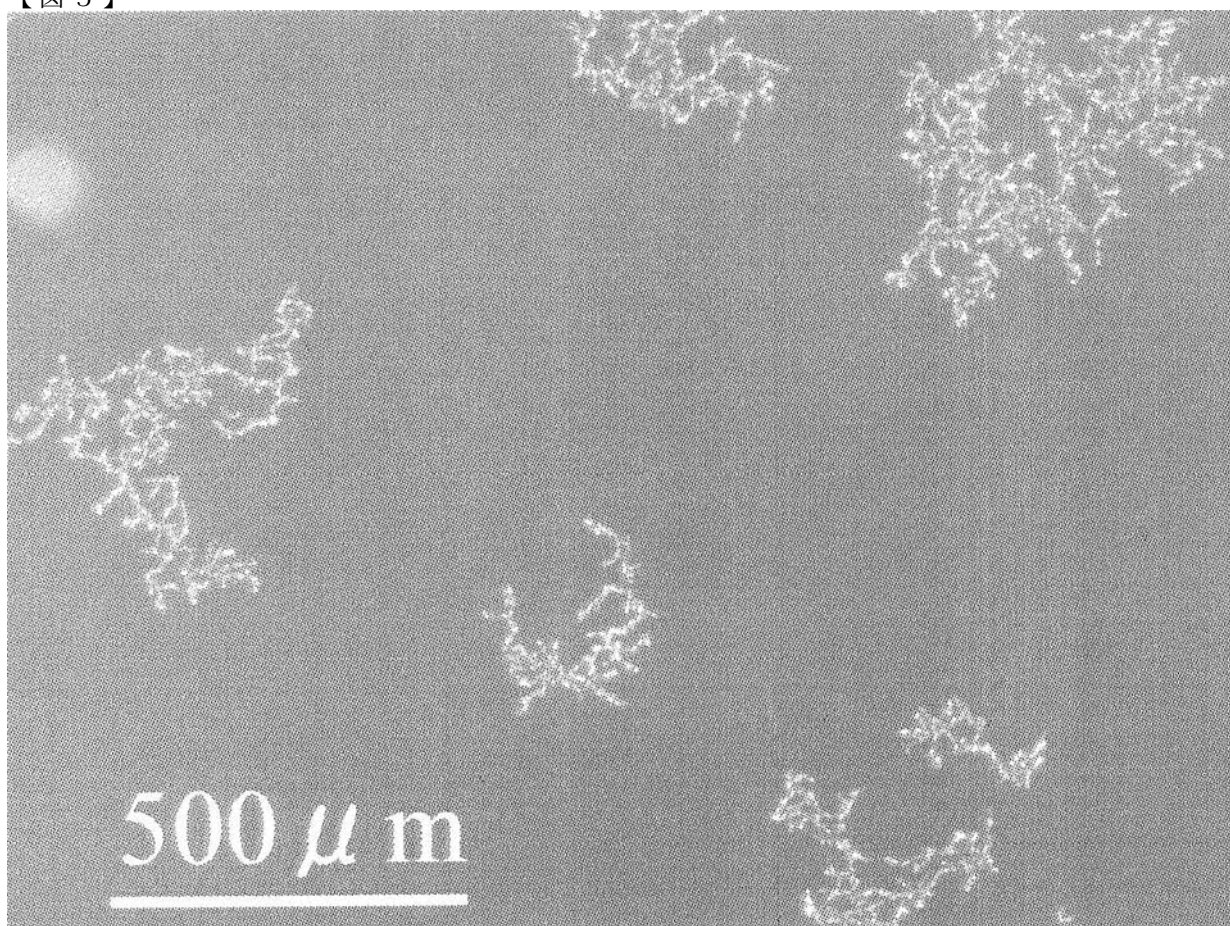
【図 3】



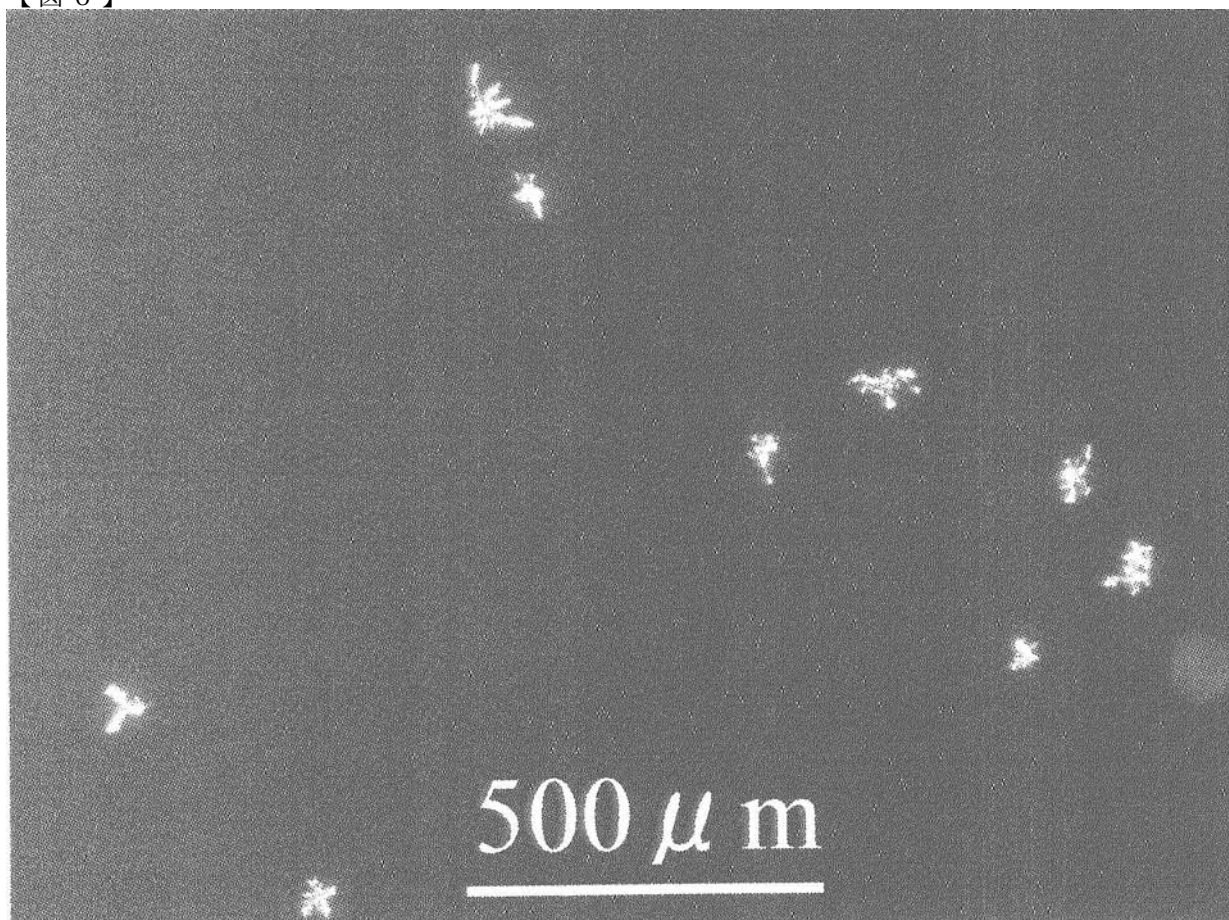
【図 4】



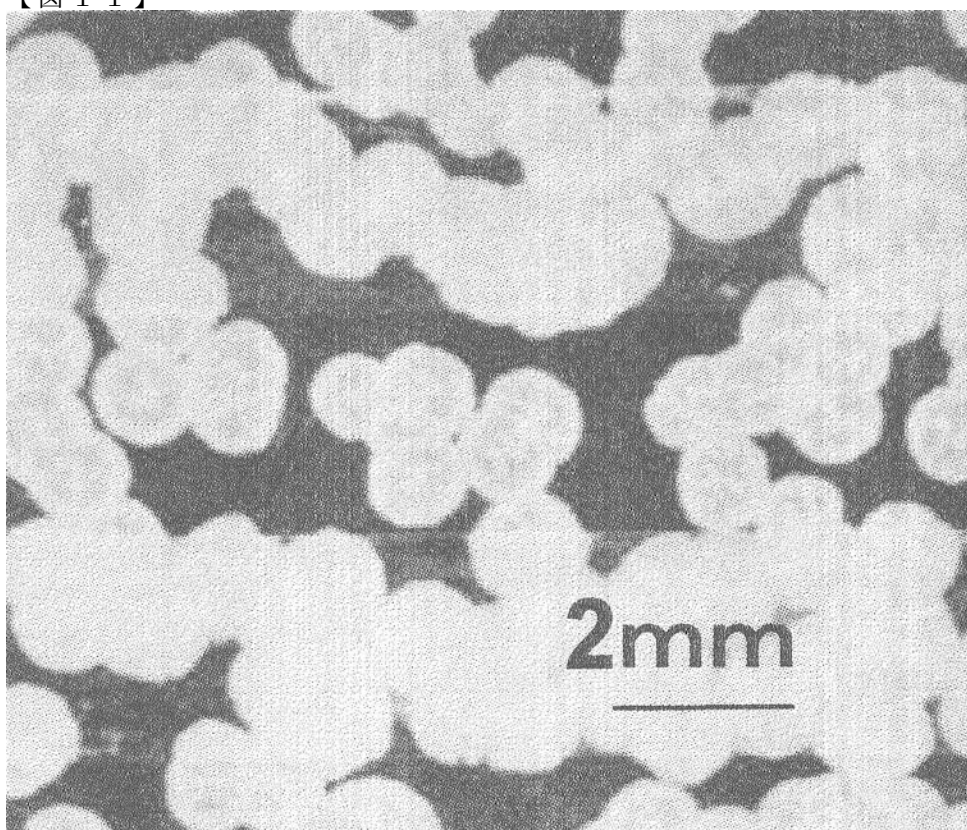
【図 5】



【図 6】



【図 11】



【図 12】

