

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年11月27日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/189073 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *H01M 14/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063454
- (22) 国際出願日: 2014年5月21日(21.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-107558 2013年5月22日(22.05.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北 弘志(KITA, Hiroshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 田中 達夫(TANAKA, Tatsuo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 片倉 利恵(KATAKURA, Rie); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒
- 1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CHARGE-TRANSPORTING THIN FILM

(54) 発明の名称: 電荷移動性薄膜

(57) Abstract: This invention addresses the problem of providing a charge-transporting thin film that, in the presence of external disturbances, exhibits little in the way of fluctuations. This invention implements a charge-transporting thin film that has a resistance that changes little over time as current is supplied, and as one of the secondary effects thereof, provides a charge-transporting thin film that exhibits excellent stability, resulting in little in the way of changes in emission characteristics over time. This charge-transporting thin film contains one or more functional organic compounds having chirality-creating sites and is characterized in that the per-molecule counts of said chirality-creating sites, summed over all of said functional organic compounds, total at least 4.

(57) 要約: 本発明の課題は、外乱に対して変動の小さい電荷移動性薄膜を提供することである。通電経時での抵抗値変化が少ない電荷移動性薄膜を実現するものであり、その副次的効果の一つとして、経時による発光特性の変化が少ない安定性の優れた電荷移動性薄膜を提供することである。本発明の電荷移動性薄膜は、キラリティ発生部位を有する一種又は複数種の機能性有機化合物を含有する電荷移動性薄膜であって、前記一種又は複数種の機能性有機化合物の、各種の一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、4以上であることを特徴とする。



WO 2014/189073 A1

明 細 書

発明の名称：電荷移動性薄膜

技術分野

[0001] 本発明は、安定性に優れた電荷移動性薄膜に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、電界を印加する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機EL素子」ともいう。）、太陽電池及び有機トランジスタ等の電子デバイスには、電界をかけて電荷キャリア（電子及び正孔の総称）を移動させることのできる有機材料を含有する電荷移動性薄膜が用いられている。電荷移動性薄膜中に含有された機能性の有機材料は種々の性能が要求されるため、その開発が近年盛んである。

[0003] 一般的に、有機材料で形成される産業部材、特に高い電界を印加する電子デバイスや電子部材に応用される有機材料は、有機物であるが故の熱分解性や電気化学的変質が問題視され、技術改善もほぼその有機材料自体の堅牢性向上が指向されていた。例えば、銅フタロシアニン錯体のような、有機材料であって、有機材料とはほど遠い、むしろ色素ではなく顔料と呼べるような、化学構造がリジットでいかなる溶剤にもほとんど不溶なものが古くから産業上利用されているが、そのようなものでは、本来の有機材料が持つべき溶解性、柔軟性、化学反応性、他の材料との相溶性などが犠牲になっており、この産業上の利用方向は将来の有機材料のあるべき姿ではない。

[0004] 有機材料は、基本的に孤立かつ単一分子で用いられることはほとんどなく、多くの場合必ず同じ分子同士の集合体か、又は異分子（金属や無機物などの異種材料を含む）と共存する形で存在する。

[0005] 一方で、X線構造回折や分子軌道法計算などに代表されるように、分子設計は基本的に孤立・単一分子で行われ、複数の分子が共存することを念頭においた積極的な設計はほとんど行われてこなかったのが実情であり、形成される分子集合体に焦点を当てたマクロ的な安定化技術が望まれていた。

- [0006] 有機材料を含有する膜又は物体が、保存中又は駆動中に何も変化しなければ、その膜や物体が発揮する性能は何ら変わらないはずである。膜や物体の用途により、求められる性能が色であったり、電荷移動であったり、屈折率などの光学性能であったり、様々であるが、何れにしても膜や物体の状態が全く変化しなければ、性能は全く変化せず、つまり耐久性は無限になる。
- [0007] 例えば電荷移動性薄膜においては、使用時は常に電界を印加する必要があるため、通電時の経時的な耐久性が問題となる。特に、電荷の移動のしやすさ、すなわち抵抗値が変化することは使用目的から考え好ましくなく、通電時においても抵抗値変化が小さい電荷移動性薄膜が求められている。
- [0008] 従来の安定化技術は、個別の化合物あるいは、異なる化合物の組み合わせによる発明が開示されている。例えば青色リン光発光性化合物として、特定の配位子を有する金属錯体が特許文献1で開示されている。また、同系色のドーパントを2種併用することで、高効率・高寿命・低駆動電圧化を達成した報告もなされている（例えば、特許文献2、3及び4参照。）。
- [0009] しかし、通電時間が一般に長い電荷移動性薄膜に対して市場で要求される条件下での安定性については、いまだ不十分であり根本的な解決が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：米国特許出願公開第2011/0057559号明細書
特許文献2：特開2008-112976号公報
特許文献3：特許第4110160号公報
特許文献4：米国特許第7807992号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、外乱に対して変動の小さい電荷移動性薄膜を提供することである。通電経

時での抵抗値変化が少ない電荷移動性薄膜を実現するものであり、その副次的効果の一つとして、経時による発光特性の変化が少ない安定性の優れた電荷移動性薄膜を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、外乱に対する変動の大きさ、すなわち膜の安定性は、熱力学の観点から言えば膜としてのギブスの自由エネルギー変化 (ΔG) の大きさを表すことができ、 ΔG をマイナスに大きくするほど膜は安定といえる。 ΔG は下記の式で表されるが、本発明は ΔG をマイナスに大きくするための手段としてエントロピー変化 (ΔS) の効果を積極的に活用することにより、目的を達成することを考えた。

[0013] $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

ΔS を積極的に活用する思想のもと鋭意検討したところ、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を用いることによって膜の物理化学的性質をほとんど変えることなく、 ΔS を大きくし、膜の安定性を大きく向上させることが可能であることを見出し本発明に至った。

[0014] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0015] 1. キラリティ発生部位を有する一種又は複数種の機能性有機化合物を含有する電荷移動性薄膜であって、前記一種又は複数種の機能性有機化合物の、各種の一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、4以上であることを特徴とする電荷移動性薄膜。

[0016] 2. 前記一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、5～15の範囲内であることを特徴とする第1項に記載の電荷移動性薄膜。

[0017] 3. 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその二種のそれぞれが、エナンチオ異性体及びジアステレオ異性体のうちの少なくともいずれかの異性体を含有することを特徴とする第1項又は第2項のいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。

- [0018] 4. 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその一種が、エナンチオ異性体とジアステロ異性体の両方を含有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [0019] 5. 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその一種が、金属錯体であり、当該金属錯体の分子内に2以上のキラリティ発生部位を有し、それにより前記金属錯体が、エナンチオ異性体とジアステロ異性体の両方を含有することを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [0020] 6. 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、その少なくとも二種の両方が、エナンチオ異性体とジアステロ異性体の両方を含有することを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [0021] 7. 前記機能性有機化合物が、ビアリール構造を有し、かつ前記ビアリール構造が、ビアリールの回転障害に起因するキラリティ発生部位を有することにより、前記機能性有機化合物が、アトロプ異性体を含有することを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [0022] 8. 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物の少なくとも一種が、電界励起により発光する化合物であることを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [0023] 9. 前記電界励起により発光する化合物が、前記金属錯体であることを特徴とする第8項に記載の電荷移動性薄膜。
- [0024] 10. 前記電荷移動性薄膜中に、前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物と、常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料とを含有し、かつ前記揮発性有機材料が、不斉炭素を有することを特徴とする第1項から第9項までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [0025] 11. 前記電荷移動性薄膜に含有される機能性有機化合物が、全てそれぞれのエナンチオ異性体とジアステロ異性体の混合物を含有し、かつ、前記

電荷移動性薄膜中に常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料が共存し、さらに当該揮発性有機材料が不斉炭素を有することを特徴とする第1項から第10項までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。

発明の効果

[0026] 本発明の上記手段により、外乱に対して変動の小さい電荷移動性薄膜を提供することができる。通電経時での抵抗値変化が少ない電荷移動性薄膜を実現するものであり、その副次的効果の一つとして、経時による発光特性の変化が少ない安定性の優れた電荷移動性薄膜を提供することができる。

[0027] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、以下のように推察している。

[0028] 本発明はキラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を用いて、エントロピー効果を有効に活用したものである。従来とは異なり、意図的に効果の発現する組合せを狙った構成になっており、非常に大きな効果が得られる。

図面の簡単な説明

- [0029] [図1A] 2種の気体が混ざる場合のエントロピー変化を説明する模式図
[図1B] 2種の気体が混ざる場合のエントロピー変化を説明する模式図
[図2A] キレート錯体色素を用いたカラー画像堅牢性を示す一例
[図2B] キレート錯体色素を用いたカラー画像堅牢性を示す一例
[図3A] 電荷輸送層か輸送性薄膜での状態変化を表す模式図
[図3B] 電荷輸送層か輸送性薄膜での状態変化を表す模式図
[図4A] 電荷輸送層か輸送性薄膜での状態変化を表す他の模式図
[図4B] 電荷輸送層か輸送性薄膜での状態変化を表す他の模式図
[図5A] 電荷移動におけるホッピング移動と再結合を説明する模式図
[図5B] 電荷移動におけるホッピング移動と再結合を説明する模式図
[図6] $A_1 \sim A_4$ のそれぞれの分子が独自に保有するHOMOのエネルギー準位及びLUMOのエネルギー準位を示す模式図
[図7] 5種の分子で形成された電荷再結合性薄膜の模式図
[図8A] 有機薄膜トランジスタの構成の構成例を示す図

- [図8B]有機薄膜トランジスタの構成の構成例を示す図
- [図8C]有機薄膜トランジスタの構成の構成例を示す図
- [図8D]有機薄膜トランジスタの構成の構成例を示す図
- [図8E]有機薄膜トランジスタの構成の構成例を示す図
- [図8F]有機薄膜トランジスタの構成の構成例を示す図
- [図9]有機薄膜トランジスタの概略等価回路図の一例
- [図10]電子輸送層の膜厚違いのM-p-l-o-tの一例
- [図11]膜厚と抵抗値の関係を示す一例
- [図12]有機エレクトロルミネッセンス素子の等価回路モデルの一例
- [図13]各層の抵抗-電圧の関係を示す解析結果の一例
- [図14]劣化後の有機EL素子の解析結果を示す一例
- [図15]照明装置の概略図
- [図16]照明装置の断面図
- [図17A]有機ELフルカラー表示装置の概略構成図
- [図17B]有機ELフルカラー表示装置の概略構成図
- [図17C]有機ELフルカラー表示装置の概略構成図
- [図17D]有機ELフルカラー表示装置の概略構成図
- [図17E]有機ELフルカラー表示装置の概略構成図
- [図18]光電変換素子の構造の一例を示す部分断面図

発明を実施するための形態

- [0030] 本発明の電荷移動性薄膜は、キラリティ発生部位を有する一種又は複数種の機能性有機化合物を含有する電荷移動性薄膜であって、前記一種又は複数種の機能性有機化合物の、各種の一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、4以上であることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項11までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。
- [0031] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、5～15の範囲内で

あることが好ましい。また、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその二種のそれぞれが、エナンチオ異性体及びジアステレオ異性体のうちの少なくともいずれかの異性体を含有することや、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその一種が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することも好ましい。

[0032] また、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその一種が、金属錯体であり、当該金属錯体の分子内に2以上のキラリティ発生部位を有し、それにより前記金属錯体が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することが、好ましい。

[0033] さらに、本発明においては、前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、その少なくとも二種の両方が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することが好ましい。

[0034] また、機能性有機化合物が、ビアリール構造を有し、かつ前記ビアリール構造が、ビアリールの回転障害に起因するキラリティ発生部位を有すことにより、前記機能性有機化合物が、アトロプ異性体を含有することが好ましい。

[0035] さらに、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物の少なくとも一種が、電界励起により発光する化合物であることが好ましい。また、電界励起により発光する化合物が、前記金属錯体であることが好ましい。

[0036] 電荷移動性薄膜中に、前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物と、常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料とを含有し、かつ前記揮発性有機材料が、不斉炭素を有することが好ましい。また、電荷移動性薄膜に含有される機能性有機化合物が、全てそれぞれのエナンチオ異性体とジアステレオ異性体の混合物を含有し、かつ、前記電荷移動性薄膜中に常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料が共存し、さらに当該揮発性有機材料が不斉炭素を有することが好ましい。

[0037] 本発明の電荷移動性薄膜は、電子デバイス、有機エレクトロルミネッセン

ス素子、導電性フィルム、有機薄膜太陽電池及び色素増感型太陽電池に好適に具備され得る。

[0038] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0039] 本論に入る前に、本発明の技術思想と関連する、熱力学的背景について述べる。

[0040] [熱力学的背景]

有機材料が機能の主体を占める工業製品の一つとして、カラー写真感光材料が挙げられる。特にカラーペーパー（印画紙）は鑑賞の対象物であることから、できあがったカラー画像の経時安定性（保存性と呼ぶ。）は重要な技術要素となる。

[0041] 例えば、カラーペーパーには、カラー写真画像の光褪色を防ぐ目的で紫外線吸収剤が使われている。その紫外線吸収剤の代表格がヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体であるが、多くの場合、この誘導体を複数種類混合させて存在させている。その理由は、さまざまな考え方があるが、長期間の保存中に結晶化を起こさないことは紫外線吸収剤の基本的な必要条件であり、複数種混合することでこの結晶性は大きく改善され実用可能なレベルになっている。以下において、この現象を熱力学的に考えてみる。

[0042] 有機材料を含有する膜又は物体が、保存中又は駆動中に何も変化しなければ、その膜や物体が発揮する性能は何ら変わらないはずである。膜や物体の用途により、求められる性能が色であったり、電荷移動であったり、屈折率などの光学性能であったり、様々であるが、いずれにしても膜や物体の状態が全く変化しなければ、性能は全く変化せず、つまり耐久性は無限になる。

[0043] 膜又は物体（ここでは単純化のため、以降は単に「膜」として説明する）の安定度は熱力学第2法則のギブスの自由エネルギー（Gibbs free energy）の変化（ ΔG ）で決まる。つまり、この ΔG がマイナスに大きくなればなるほど、その膜の安定度は高まり、即ち使用中での外乱要

件による変動を受けにくくなる。 ΔG はエンタルピーの変化 (ΔH) とエントロピーの変化に温度をかけた ($T \Delta S$) で下記の式で表すことができる。

[0044]
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

本発明の本質は、 ΔG をマイナスに大きくするための手段として、エントロピーの効果を有効活用することにより、形成後の膜の安定性を高め、結果として膜の物性の変動を抑えることができる技術である。

[0045] 次に、エントロピーについて説明する。

[0046] 一般的に気体同士は完全混合する。ほぼどんな分子を用いても均一に混ざる。その理由を図1 A、1 Bを使って説明する。図1 A、1 Bは2種の気体が混ざる場合のエントロピー変化を説明する模式図である。

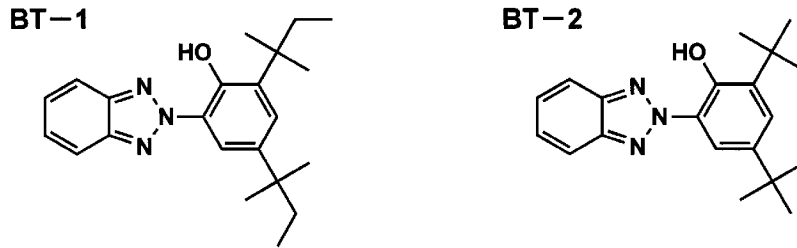
[0047] 中央部にしきりを設けた箱に窒素分子(成分A)と酸素分子(成分B)が同じ密度で入っていたとする(図1 A左参照。)。このしきりをはずせば酸素分子と窒素分子は完全混合する(図1 A右参照。)。両者ともに気体なのでエンタルピーはほぼゼロであると考えられるが、例えば窒素分子から見たときにしきりを開ける前と開けた後では、異分子である酸素分子が共存してくるために、乱雑さは増大する。つまりエントロピーは増大する。温度は絶対0度(0 K(ケルビン))でなければ、 $T \Delta S$ は正になるので、 ΔG は負となる。つまり、このエントロピーの効果で気体は均一混合するということになる。

[0048] 一方で、しきいの両側に同じ密度(=分子数)の窒素分子(成分A)が存在していたらどうなるだろうか。この場合しきいを開ける前(図1 B左参照。)と開ける後(図1 B右参照。)とでは窒素分子から見た時に異分子が増える訳ではなく密度も変わらないのでエントロピーは変わらない。つまり、エントロピー効果を発動させるには、異分子が共存することが重要になる。

[0049] この考え方を紫外線吸収剤に適用する。

[0050]

[化1]



[0051] 置換基に *tert*-アミル基を持つベンゾトリアゾール誘導体を BT-1 (成分 A) とし、BT-2 (成分 A) を *tert*-ブチル基を持つそれとする。

[0052] BT-1 と BT-2 を混合して用いた場合の模式図は先の図 1 A に対応し、BT-2 のみで膜が形成された場合の模式図は、図 1 B に対応する。

[0053] 先の窒素と酸素の時と同様、当然、BT-1 と BT-2 を混合して用いた場合 (図 1 A) の方が BT-2 のみで膜が形成された場合 (図 1 B) よりも、膜としてのギブスの自由エネルギーはマイナスに大きく、膜自体が安定なことが理解できる。基本的に BT-1 と BT-2 とで相互作用を司るヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール部分は共通であるため、エンタルピーはほとんど同じと考えられるので、この安定化効果は異分子が共存することによるエントロピー効果によってもたらせたものであるといえる。即ち BT-1 と BT-2 を混ぜることにより長期間の使用経時で紫外線吸収剤が結晶化を起こさない理由は、エントロピー効果であると考察することができる。このような結晶性抑制を熱力学的に証明したり記述した前例はほとんどなく、また、エントロピー (乱雑さ) がエンタルピー (吸着力) に較べて実態を想像しづらいものであるが故に、エントロピーの積極的な活用による耐久性向上技術は、効果が絶大であるにも関わらず、ほとんど論じられていない。

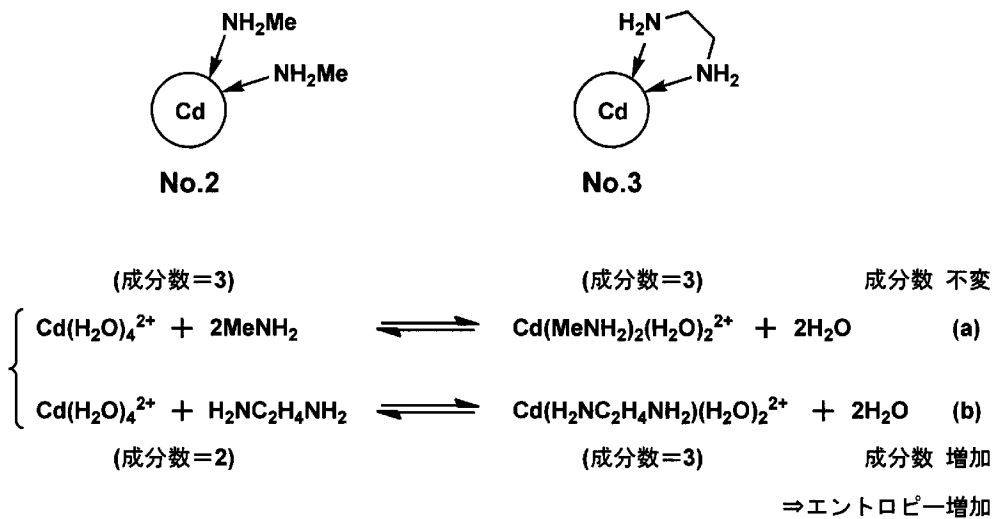
[0054] さらに、エントロピー効果を安定性に活用している最も端的な例として金属錯体を挙げるができる。表 1 に、室温において測定した各種カドミウムのアミン錯体の錯安定度を熱力学パラメータに分解して記載した。

[0055]

[表1]

No.	錯体化合物	$\log \beta$ (kJ/mol)	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$T\Delta S^0$ (kJ/mol)
1	$\text{Cd}(\text{NH}_2)_2^{2+}$	4.95	28.2	29.8	-1.5
2	$\text{Cd}(\text{MeNH}_2)_2^{2+}$	4.81	27.4	29.4	-1.9
3	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$	5.84	33.3	29.4	3.9

[0056] [化2]



[0057] 例えば、キレート錯体であるNo. 3の錯体（カドミウムエチレンジアミン錯体）と、非キレート錯体であるNo. 2の錯体（カドミウム2メチルアミン錯体）とを比較すると、どちらもエンタルピー（吸着力と解釈してもよい）は同じであるのに対し、エントロピーは大きく異なる。このエントロピー項の差、即ち5.8 kJ/molがキレートと非キレートの安定度の差であり、これはNo. 2の錯体が持つギブスの自由エネルギーの21%に相当する大きな安定化エネルギーである。

[0058] キレート錯体が安定であることは感覚的にも理解でき、一般にもその安定性は広く知られているが、この源泉のほとんどがエントロピーの効果であることは意外に知られていない。では、このエントロピー効果はどこから発現されるのだろうか。エントロピーはボルツマン分布と成分数の積で表すこと

もできる。キレート錯体の場合、この成分数の変化で考えるとわかりやすい。

[0059] 式 (a) に示したように、No. 2 の非キレート錯体の場合は錯形成前の成分数が3であり、錯形成後の成分数も3である。これに対し式 (b) に示したように、No. 3 のキレート錯体の場合、錯形成前の成分数は2で錯形成後の成分数は3となり、成分数が増加することがわかる。すなわちエントロピーが増大することになる。

[0060] 次に、このキレート錯体形成がどのくらい耐久性に影響するかを具体例を挙げて説明する (KONICA TECHNICAL REPORT p. 83-86, vol. 14 (2001) 参照。)。

[0061] キレート型染料転写方式のプリント材料であるコニカフォトキレート (登録商標) は、配位子になりうる構造を持つ色素が、受像層に存在する金属イオン化合物に、拡散転写された際にキレート形成反応が起こり、それによってキレート色素が形成され固定化される画像形成方式であるが、この形成された画像色素 (キレート錯体色素) は固定化のみならず、耐光性や耐熱性が改良される高耐久性プリントとなる。

[0062] この効果を図2Aと図2Bの比較により示す。図2A、2Bは、キレート錯体色素を用いたカラー画像堅牢性を示す一例である。図2A、2Bは65℃における暗褪色実験の結果でC、M、Yで表されるそれぞれシアン色素、マゼンタ色素及びイエロー色素の濃度変化を示している。図2Aがキレート錯体色素を用いたコニカフォトキレート、図2Bが一般的な通常染料熱転写の場合であるが、その差は一目瞭然であり、高温保存下においてもフォトキレートの画像色素は褪色することなく存在していることがわかる。

[0063] 即ち、フォトキレートの方が、もともと画像を形成した段階でその色素を含有する膜が有するエントロピーが大きくなっていて、エントロピー効果が膜の安定性を産み出し、結果として画像保存性という産業上の要求を満たすものになっていると考えることができる。

[0064] このように、エントロピー効果を有効に活用することで、有機材料を主成

分として形成される膜は、その初期状態でのギブスの自由エネルギーを増大することが可能であり、その増大効果は長期間や高温の保存という過酷な劣化条件の中でも十分に変動を押さえ込めるほど大きなものであるといえる。

[0065] [電荷移動性薄膜におけるエントロピーの増大]

本発明では、電荷移動性薄膜を発明の主な対象物と定義するため、図を用いて膜のギブスの自由エネルギー増大技術を電荷移動の観点から、本発明の思想を説明する。図3 A、3 Bは電荷輸送層か輸送性薄膜での状態変化を表す模式図である。

[0066] 例えば、図3 A左のようなある機能を持つAという分子と違う機能を持つBという分子が共存する膜において、通電又は長期保存した後で、図3 A右のようなAとBの存在状態変化が起こるとする。

[0067] このAと同じ機能を持ち、かつ、Aとは違う分子を A_1 及び A_2 とする。このように同じ機能であるが異分子である A_1 と A_2 はエントロピーの概念では乱雑さを発現させる因子になりうる。つまり、図3 B左に示したように A_1 と A_2 及びBという3成分混合系の方が、図3 A左に対しては乱雑さが大きい故に、もともとのギブスの自由エネルギーはマイナスに大きいことになる。したがって、図3 A左から図3 A右に変化した時と同じ条件に図3 B左の模式図で表されるような膜を晒したとしても、その状態変化は図3 A右よりも緩和され図3 B右のような状態になる。

[0068] この技術思想を発展させたのが、図4 A左及び図4 B左である。

[0069] 図4 A左はAが A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 という4つの異分子となっていること、図4 B左は、さらにBが B_1 と B_2 という2つの異分子で形成されていることが異なる点であるが、エントロピーの観点ではこの成分数の増加は直接エントロピーの増大に寄与するため、その安定化効果は絶大となる。

[0070] 一般に、ポリマー材料は成膜性が良いとされている。成膜性とは、言い換えれば、最初にできた薄膜が経時で変動を受けにくいことと捉えることもできる。

[0071] ポリマーは、分子量に分布があること、及び、同じ分子量であったとして

もポリマー鎖の形状が線状だったり糸鞠状だったり、屈曲形だったりと様々な形を採る。すなわち、あるポリマー鎖から見れば存在する全てのポリマー鎖は異物であり、その観点からエントロピーは大きくなる。

[0072] 繰り返し単位が同じポリマーであれば、分子吸着力に相当するエンタルピーは近似していると考えられるため、ポリマーの成膜性が良い要因は、エントロピー効果であると考えられる。

[0073] 一方で、本発明の対象物のように電荷移動性薄膜にポリマーを用いる際には次のような不都合がある。まず、電荷移動性薄膜はその主成分が有機分子である場合には電荷移動はほぼ全て分子間のホッピング移動によるものになる。この場合、微量の不純物がトラップ準位となってしまうと電荷移動が妨げられてしまうため本来の性能が導けず、例えば有機ELや有機薄膜太陽電池に適用する際には、その不純物除去が大きな足かせとなる。

[0074] また、ラジカル重合型のポリマーでは、ポリマー末端に重合開始剤の残基が存在してしまうことも電界素子に適用する電荷移動性薄膜としては不都合であるし、鈴木カップリングや根岸カップリングのような反応を用いたポリマー合成においては、遷移金属触媒が必須であることからその残留がトラップ準位となり致命的な欠陥となる場合が多く、その遷移金属及びイオンの除去はppmオーダーまで完璧に行わざるを得ず、それ自体が産業上活用するには大きなネックとなっている。

[0075] 同様にポリマー自体は低分子化合物とは異なり、再結晶や昇華精製のような高純度精製技術が適用できないという致命的欠点も持ち合わせている。

[0076] さらに、ポリマーは繰り返し単位そのものの物理化学的性能を踏襲する訳ではなく、例えばHOMOやLUMOの準位や吸収スペクトル及び発光スペクトルなどの電荷移動性薄膜として本質的な特性となる物性値は、ポリマー重合度やポリマー形状によって変化してしまうため、ある特定の作用をポリマー分子に持たせようとする場合の、いわゆる、能動的分子設計は単一分子である低分子化合物に較べて難易度が高い。

[0077] このようなポリマーの利点及び欠点を低分子化合物で解決することができ

れば、蒸着成膜のみならず塗布やインクジェットなどの湿式の成膜方法に低分子化合物を積極的に活用することができる訳で、将来、さらなる高性能が電子デバイスに求められる際には、低分子化合物の特徴である、分子設計の容易さ、高純度精製の容易さ、準位やスペクトルなど主要物性を得る容易さをそのまま活用しつつ、ポリマーの成膜性の良さ、つまりは、電荷移動薄膜自体の膜の安定性増強を併せ持つことが可能になることから、近未来の材料のあるべき姿と合致する。

[0078] このような理想的な低分子材料を実現させることが、産業発展のために欠くことのできない必要条件であり、それをいかに達成させるかが材料の技術革新であり、それは言い換えれば、低分子材料にいかにしてエントロピー効果を発動させるかにかかっているとんでも過言でない。

[0079] [電荷移動性薄膜の安定性]

ここまで、理想的な低分子材料について膜安定性の観点から論じてきたが、一方で、本発明の適用対象が電荷移動性薄膜であることから、次のような制約が生じてくる。有機材料は基本的に絶縁物であるため、その電荷移動にはホッピングという現象を使うことになる。

[0080] これを図を用いて説明する。図5 A、5 Bは、電荷移動におけるホッピング移動と再結合を説明する模式図である。

[0081] 図5 Aに示すように、電荷（この図では電子）は電極から有機材料Aに注入され、Aからとなりに存在するAにホッピング移動して、最後は対極に電子を渡して電子電流となる。また、これと原理は同一であるが、電荷再結合という現象も電荷移動の一種である。正孔は分子から電子が抜けた抜け殻と見れば、対極に電子を渡すことは、対極から正孔を注入されることと同義である。

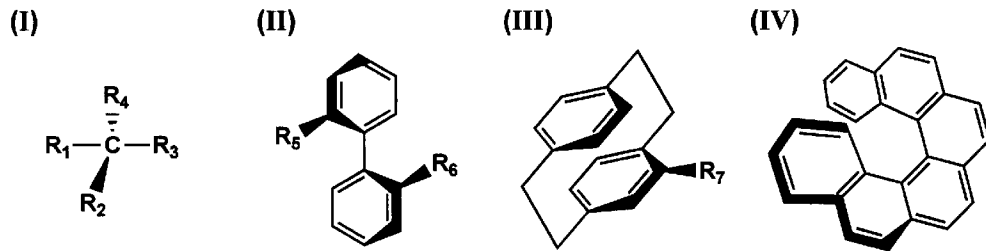
[0082] 図5 Bには陰極から電子が、陽極から正孔が注入され、それぞれの電荷がB分子上で再結合するモデルを模式的に示したものである。このとき、Bが発光性物質であればこの励起されたBが基底状態に戻る時に光が出てくる。つまり有機EL素子になる。

- [0083] 有機材料で形成される薄膜中を電荷が移動する際に注意しなければならないのが、キャリアトラップである。
- [0084] 図6はAの機能を持つ $A_1 \sim A_4$ のそれぞれの分子が独自に保有するHOMO（最高被占分子軌道）のエネルギー準位及びLUMO（最低空分子軌道）のエネルギー準位を示す模式図である。図7は、Aの機能を持つ $A_1 \sim A_4$ の4種の分子と別の機能を持つBの合計5種の分子で形成された電荷再結合性薄膜の模式図を示す。
- [0085] 図6中、HOMO及びLUMOは紙面下側の方が真空準位から遠い準位（いわゆる深い準位）となる。電極から注入された電子は、 $A_1 \sim A_4$ それぞれに同じ確率で入っていくのではなく、必ずLUMO準位の深い分子に高い確率で注入又は局在化される性質がある。陽極における正孔注入では、正孔はHOMO準位が浅い分子に高い確率で注入又は局在化される。
- [0086] 例えば、 A_2 が他の3種の分子よりもLUMO準位が深く、 A_4 が他の3種の分子よりもHOMO準位が浅い分子だとする。このような薄膜に電界をかけると、電子は高い確率で A_2 にトラップされ、正孔は高い確率で A_4 にトラップされてしまって、本来再結合させたいBでの再結合確率は低下してしまう。
- [0087] 例えば、Bが発光性分子で、図7が有機EL素子だったとしたら、ある発光輝度を得るためには電子と正孔の量を増やさないと十分な量のBの励起子は得られないので、まずは注入するキャリアの量を増やすと駆動電圧が上昇する。この状態を続けるとキャリアトラップに閉じ込められるキャリアが増えることになる。閉じ込められたキャリアのエネルギーは発光に関与しない振動エネルギーに変換されてしまうため余分に注入した電子と正孔は最終的に発熱という現象でエネルギーを消費することになり、Bが存在する薄膜は局所的に高温となって、結果として薄膜の状態が変化しやすくなってしまう。即ち、ただいたずらに成分数を増やせばいいという訳ではなく、ある機能を持つ分子においては実質上同じ準位の分子を複数種存在させることが必須条件となる。

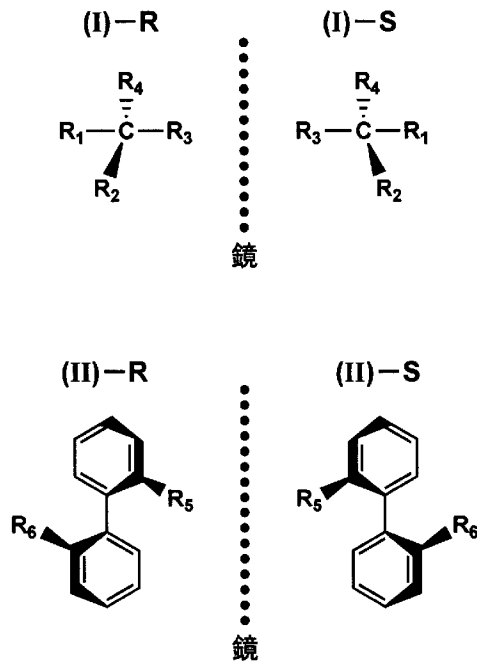
- [0088] ただし、これには産業上の問題点が存在する。
- [0089] まず、実質上同一準位の分子を複数個、分子設計しなければならない。当然、それらを実用に必要な量、実用に必要な純度等のスペックを満たす形で用意する必要もある。また、成膜を真空蒸着で行う場合には、成分数に対応するだけの蒸着源を用意する必要があり、実質上、一つの真空チャンバーに5つ以上の蒸着源を持たせることは製造コスト上ほぼ不可能であると考えていい。
- [0090] これらの問題点を同時に解決する方法が、即ち、本発明の本質となる。その手段は、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を用いることであり、膜の物理化学的性質をほとんど変えることなく、 ΔS を大きくし、膜の安定性を大きく向上させることが可能である。好ましくは、エナンチオ異性体（以下、エナンチオマーともいう。）及びジアステレオ異性体（以下、ジアステレオマーともいう。）のうちの少なくともいずれかの異性体を用いることであり、さらにできるだけ同じ機能を有する物質は数多くの異分子で形成することで、電荷移動性薄膜の形成初期状態でのギブスの自由エネルギーをマイナスに大きくする（熱や電気、光などの外乱に対して変動の小さい薄膜にする。）ことが可能になる。前記の説明のように、この効果はエントロピーの増大に起因するものであることから、ある特定の化学構造によるものではなく、普遍的な安定化技術として活用することが可能である。
- [0091] また、エナンチオマーは、生理活性以外の物理化学的性質は同一の異性体と定義されるものであり、ジアステレオマーはそれに次ぐ極めて物理化学的性質の類似した異性体であることから、図7を使って説明したような不都合なキャリアトラップはほぼ完全に打破することができる。
- [0092] さらに、エナンチオマー及びジアステレオマーは最終物として精製する際にもキラルソースを用いない精製方法においては完全分離されて単一物質となることはなく、一度の合成・精製操作により、多数の異分子混合物を得るには非常に合理的な方法である。
- [0093] 《エナンチオマーとジアステレオマー》

ここで、エナンチオマーとジアステレオマーについて詳細に説明する。

[0094] [化3]



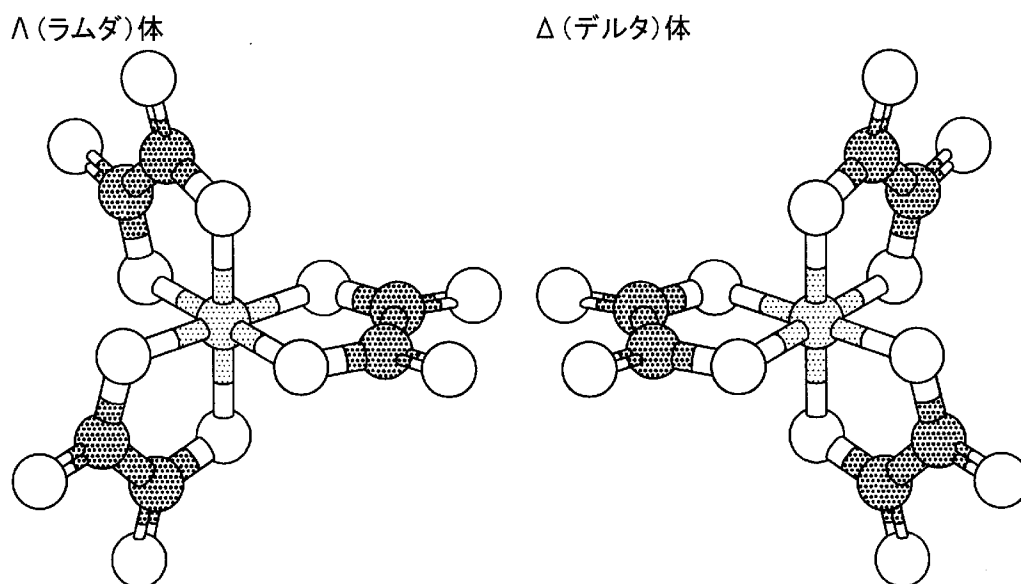
[0095] [化4]



[0096] 上記したように、キラリティ発生部位を有する主なタイプとして、最も一般的な炭素原子（又は不対電子を持つ、窒素、硫黄、リンなどの原子）に4つの異なる置換基を置換させてなる不斉炭素化合物（I）、オルト位に嵩高い置換基を持つビアリール基のような回転異性を付与する結合軸（アトロプ異性軸）を有する分子、いわゆる軸不斉化合物（II）、芳香族環の面が固定又は自由回転できないことによりキラリティ発生部位を有する面不斉化合物（III）、ヘリセンのようなねじれ方向が規定されるヘリシティー化合物

(IV)、さらに、錯体を形成することで鏡像において非対称性が発現する化合物も本発明の範疇に入る。下記したように、正八面体型の錯体で2座の配位子が配位した錯体は Δ （デルタ）体、 Λ （ラムダ）体という（右回りのプロペラと左回りのプロペラに相当する）鏡像の関係にあたるエナンチオマーが存在する。

[0097] [化5]



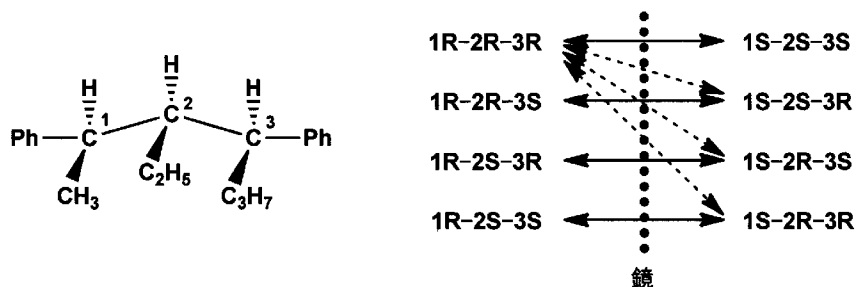
[0098] エナンチオマーは別名、鏡像体と呼ばれるように、右手と左手の関係のように鏡に写したときに発現する異性体であり、これは不斉炭素化合物のみならず、(II)のタイプでも同様で、さらに(III)、(IV)やその他のキラリティ発生部位を有する物質でも同様に鏡像の関係にあるもの同士をいい、それぞれはエナンチオマーの関係ということもできる。

[0099] 一方で、ジアステレオマーは、キラリティ発生部位が2つ以上の時に発現する、鏡像関係にはないが平面的な分子構造を書いた時には同じ標記となる分子同士のことをいい、それぞれはジアステレオマーの関係ということもできる。

[0100] 以下に、不斉炭素を3つ有する化合物の具体例を示した。

[0101]

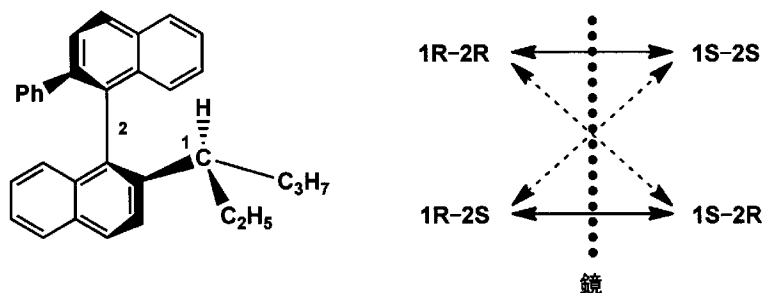
[化6]



[0102] この分子では8種類の異性体が存在し、そのうち鏡像関係にある4対はエナンチオマー異性体で、それ以外はジアステレオマー異性体となる。実線の両矢印はエナンチオマーの関係を表し、点線の両矢印はジアステレオマーの関係を表す。

[0103] さらに、軸不斉と不斉炭素をそれぞれ1つずつ有する化合物の具体例を以下に示す。このようにキラリティのタイプは任意のタイプを組み合わせることができる。

[0104] [化7]



[0105] また、3価6配位のイリジウム錯体のように、複数個の配位子を有する錯体では、一つの配位子にキラリティがあれば、結果として複数個のキラリティを持つ錯体となり、当然、それによりジアステレオマー異性体も発現する。

[0106] さらに、配位子自体にはキラリティやその存在可能性がなくても、錯体を形成することで軸不斉や面不斉及びヘリシティーが発生し、結果として複数個のキラリティを持つ錯体となるものでも、本発明に適用できる。

- [0107] ここで注意しておくべき点を記載しておく。
- [0108] 従来文献、例えば、特表2008-525995号公報及び特開2007-177252号公報では異性体を存在させて寿命を改善させる発明が開示されている。これらは、結果的にエントロピー効果を利用しているが、意図的に効果の発現する組合せを狙った構成になっていないため、偶然に効果を発現していたとしても産業上汎用的に利用するには発揮される効果が十分ではなかった。その結果として、後に記載する本願の課題を解決することについても、結果的にエントロピー効果を利用してしまっていたような従来の技術からは、課題を解決する手段としての利用は容易に推測できず、本願において初めて具体的に実現できた内容である。
- [0109] それ以外の多くは、平面上の化学構造記載ではエナンチオマーやジアステレオマーが存在する可能性があるにも関わらず、その特定をせず記載されている化合物例である。もちろん、これら公知となっている化合物でも、そのエナンチオマー及びジアステレオマーのうちの少なくともいずれかの異性体を積極的に併用することで高いエントロピー効果が得られるものもあるはずである。なぜならば、本発明は公知、未知、分子量、化学構造、に基本的に関係なく、「エネルギー準位が同一の異分子を複数混在させる」ことに技術思想の本質が存在するためである。
- [0110] 即ち、これら公知の文献の中に記載されている化合物が、たまたま複数のエナンチオマー又はジアステレオマーを存在させうるものであったとしても、それら異性体を積極的に使い、薄膜のギブスの自由エネルギーをマイナスに増大させるという意図、又は、異性体を共存させることにより初期状態での膜のエントロピーが増大されるという意図が明記されていない限り、本発明とは区別されるべきものであり、我々が精査した中にはそのような技術思想の開示は全く見出されていない。
- [0111] 《電荷移動性薄膜》
- 本発明の電荷移動性薄膜は、キラリティ発生部位を有する一種又は複数種の機能性有機化合物を含有する電荷移動性薄膜であって、前記一種又は複数

種の機能性有機化合物の、各種の一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、4以上であることを特徴とする。

[0112] 例えば、6配座のフェイシャル型Irオルトメタル錯体は1つのキラリティ発生部位を持つ構造であり、有機EL薄膜の材料として知られている。しかしながら、この錯体を含むだけでは本発明の効果を全く発現できない。また、キラリティ発生部位の個数が2又は3の場合には僅かに効果が見られるものの十分であるとはいえなかった。キラリティ発生部位の個数の増加に伴い、本発明の効果は増大するはずであるが、その個数が小さい場合には、薄膜として形成された際に他の要素の影響を受けやすいためと考えられる。

[0113] 以上説明したように、キラリティ発生部位の数の合計は多い方が好ましく、5個以上であることが好ましく、6個以上であることがより好ましく、7個以上であることがさらに好ましい。光学活性中心の総和の上限は特になく、多ければ多いほど、エントロピー効果は増大し、かつ、準位は実質上同一であるため、本発明の効果を実現するためにおいては好ましいといえる。

[0114] 電荷移動性薄膜とは、電界を印加することにより、電荷キャリア（電子及び正孔の総称）を移動させることのできる機能性有機化合物を含有する層（有機機能層ともいう。）をいう。このような電荷移動性薄膜は有機EL素子、有機薄膜太陽電池、色素増感型太陽電池及び有機薄膜トランジスタ等の電子デバイスに用いられている。

[0115] 本発明に用いられる電荷移動性薄膜としては、上記正孔輸送層、光電変換部（バルクヘテロジャンクション層）、電子輸送層以外に正孔ブロック層、電子ブロック層、電子注入層、正孔注入層を挙げることができる。

[0116] （有機EL素子）

例えば、有機EL素子は（i）又は（ii）の層構造を有していてもよい。

（i）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（ii）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層／陰極

その他、電子阻止層等の機能性有機化合物を含有する層が設けられていてもよい。また、有機EL素子のこれらの層構造は電子注入層上に電荷発生層を介して更に有機機能層を繰り返し成膜したタンデム構造（マルチフォトン構造）を有していても良い。

[0117] 電荷移動性薄膜としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等を挙げることができる。

[0118] （有機薄膜太陽電池）

（有機光電変換素子及び太陽電池の構成）

有機光電変換素子は、電気エネルギーを光に変換する素子、及び逆に光を電気、エネルギーに変換する素子を含み、前者として代表的なものは、発光ダイオードや半導体レーザー、また後者としてはフォトダイオードや太陽電池等がある。

[0119] 例えば、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子からなるシングル構成（バルクヘテロジャンクション層が1層の構成）の太陽電池は、下記（i）の層構造を有していてもよい。

（i）基板／透明電極（陽極）／正孔輸送層／光電変換部（バルクヘテロジャンクション層）／電子輸送層／対極（陰極）

バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子は、基板の一方向上に、透明電極（陽極）、正孔輸送層、バルクヘテロジャンクション層の光電変換部、電子輸送層及び対極（陰極）が順次積層されている。

[0120] 基板は、順次積層された透明電極、光電変換部及び対極を保持する部材である。本実施形態では、基板側から光電変換される光が入射するので、基板は、この光電変換される光を透過させることが可能な、すなわち、この光電変換すべき光の波長に対して透明な部材である。基板は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が用いられる。この基板は必須ではなく、例えば、光電変換部の両面に透明電極及び対極を形成することでバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子が構成されてもよい。

[0121] 光電変換部は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p

型半導体材料と n 型半導体材料とを一様に混合したバルクヘテロジャンクション層を有して構成される。p 型半導体材料は、相対的に電子供与体（ドナー）として機能し、n 型半導体材料は、相対的に電子受容体（アクセプタ）として機能する。ここで、電子供与体及び電子受容体は、“光を吸収した際に、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）を形成する電子供与体及び電子受容体”であり、電極のように単に電子を供与あるいは受容するものではなく、光反応によって電子を供与あるいは受容するものである。

[0122] 基板を介して透明電極から入射された光は、光電変換部のバルクヘテロジャンクション層における電子受容体あるいは電子供与体で吸収され、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）が形成される。発生した電荷は、内部電界、例えば、透明電極と対極の仕事関数が異なる場合では透明電極と対極との電位差によって、電子は電子受容体間を通り、また正孔は電子供与体間を通り、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流が検出される。例えば、透明電極の仕事関数が対極の仕事関数よりも大きい場合では、電子は透明電極へ、正孔は対極へ輸送される。なお、仕事関数の大小が逆転すれば、電子と正孔はこれとは逆方向に輸送される。また、透明電極と対極との間に電位をかけることにより、電子と正孔の輸送方向を制御することもできる。

[0123] （色素増感型太陽電池）

色素増感型太陽電池としては、例えば下記（i）の層構造を有することができる。

（i）導電性支持体／感光層／電荷移動層／対向電極

太陽電池に太陽光又は太陽光と同等の電磁波を照射すると、光電変換材料用半導体に吸着された増感色素は、照射された光若しくは電磁波を吸収して励起する。励起によって発生した電子は半導体に移動し、次いで導電性支持体を經由して対向電極に移動して、電荷移動層のレドックス電解質を還元する。一方、半導体に電子を移動させた本発明に係る有機系太陽電池用材料（

機能性有機化合物)は酸化体となっているが、対向電極から電荷移動層を経由して電子が供給されることにより、還元されて元の状態に戻り、再び対向電極から供給される電子により還元されうる状態に戻る。このようにして電子が流れ、光電変換素子を用いた太陽電池を構成することができる。

[0124] (有機薄膜トランジスタ)

有機薄膜トランジスタの構成を、図8A～8Fに示す。同図8Aは、支持体6上に金属箔等によりソース電極2、ドレイン電極3を形成し、両電極間に本発明に係る機能性有機化合物である有機薄膜トランジスタ材料からなる電荷移動性薄膜(有機半導体層1)を形成し、その上に絶縁層5を形成し、更にその上にゲート電極4を形成して電界効果トランジスタを形成したものである。図8Bは、有機半導体層1を、図8Aでは電極間に形成したものを、コート法等を用いて電極及び支持体表面全体を覆うように形成したものを表す。図8Cは、支持体6上にまずコート法等を用いて、有機半導体層1を形成し、その後ソース電極2、ドレイン電極3、絶縁層5、ゲート電極4を形成したものを表す。

[0125] 同図8Dは、支持体6上にゲート電極4を金属箔等で形成した後、絶縁層5を形成し、その上に金属箔等で、ソース電極2及びドレイン電極3を形成し、該電極間に本発明に係る有機薄膜トランジスタ材料により形成された有機半導体層1を形成する。その他同図8E、8Fに示すような構成を取ることにもできる。

[0126] 図9は、有機TF Tシートの概略等価回路図の1例を示す図である。

[0127] 有機TF Tシート10はマトリクス配置された多数の有機TF T11を有する。7は各TF T11のゲートバスラインであり、8は各TF T11のソースバスラインである。各TF T11のソース電極には、出力素子12が接続され、この出力素子12は例えば液晶、電気泳動素子等であり、表示装置における画素を構成する。画素電極は光センサの入力電極として用いてもよい。図示の例では、出力素子として液晶が、抵抗とコンデンサからなる等価回路で示されている。13は蓄積コンデンサ、14は垂直駆動回路、15は

水平駆動回路である。

[0128] (導電シート)

導電シートとしては、シート状の有機EL素子、有機薄膜太陽電池、色素増感型太陽電池、有機薄膜トランジスタなどを挙げることができる。

[0129] 《機能性有機化合物》

本発明に係る機能性有機化合物は前記した電荷輸送層薄膜に含まれる。具体的には、発光ドーパント、ホスト化合物、正孔輸送材料、電子輸送材料、有機系太陽電池用材料、有機薄膜トランジスタ材料及び溶媒等を挙げることができる。これらの中でも、本発明に係る機能性有機化合物は、電荷キャリア（電子及び正孔の総称）を移動させることのできる機能性有機化合物であることが好ましい。

[0130] 本発明に係るキラリティ発生部位を有する一種又は複数種の機能性有機化合物は、電荷移動性薄膜に含有され、一種又は複数種の機能性有機化合物の、各種の一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、4以上である。

[0131] ここで、機能性有機化合物の種の数え方は、平面的な分子構造を書いたときには同じ表記となる分子同士のと看、本発明においては、一種と数える。例えば、エナンチオマー同士は一種と数える。

[0132] 一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、5～15の範囲内であることが、エントロピー増大の観点から好ましい。

[0133] また、化合物種の観点から、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその二種のそれぞれが、エナンチオ異性体及びジアステレオ異性体のうちの少なくともいずれかの異性体を含有することが好ましい。さらに、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその一種が、分子内に2以上のキラリティ発生部位を有することにより、当該機能性有機化合物が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することも好ましい態様である。

[0134] キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、

少なくともその一種が、金属錯体であり、当該金属錯体の分子内に2以上のキラリティ発生部位を有し、それにより前記金属錯体が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することも好ましい態様である。さらに、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、その少なくとも二種の両方が、分子内に2以上のキラリティ発生部位を有し、それにより機能性有機化合物が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することも好ましい。

[0135] また、機能性有機化合物が、ビアリアル構造を有し、かつ前記ビアリアル構造が、ビアリールの回転障害に起因するキラリティ発生部位を有すことにより、前記機能性有機化合物が、アトロプ異性体を含有することは、同じエネルギーレベルの異性体を含有させることができ、好ましい。

[0136] なお、回転障害に起因するキラリティ発生部位を有すとは、回転軸となる結合に対して、常温、常圧で180度以上の自由回転を阻害された部位を示し、分子模型を組んだ際に回転軸となる結合に対して180度以上の自由回転を阻害する構造となっているもので定義することができる。分子模型としてはSIGMA-ALDRICH社製のChem-Tutor student modeling systemを用いることができる。

[0137] 本発明に係るキラリティ発生部位を有する機能性有機化合物としては、芳香族炭化水素誘導体、複素芳香族炭化水素誘導体などが好ましく、前記機能性有機化合物に芳香族環及び／又は複素芳香族環の合計が3環以上含有した芳香族炭化水素誘導体又は複素芳香族炭化水素誘導体が好ましい。芳香族炭化水素誘導体としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、クリセン、ヘリセンなどを挙げることができ、複素芳香族炭化水素誘導体としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、カルバゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、カルボリン等を挙げることができ、

[0138] また、電荷移動性薄膜中のキラリティ発生部位を有する機能性有機化合物

を含む層中の全記機能性有機化合物の含有量が10質量%以上のものが好ましく、更に好ましくは20質量%以上、最も好ましくは50質量%以上のものが好ましい。

[0139] 以下に機能性有機化合物の具体例を述べる。

[0140] (発光ドーパント)

キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物の少なくとも一種が、電界励起により発光する化合物であることが好ましい。また、電界励起により発光する物質が、金属錯体であることが好ましい。

[0141] このような機能性有機化合物として発光ドーパントが挙げられる。

[0142] 発光ドーパントとしては、蛍光発光ドーパント、リン光発光ドーパントを用いることができるが、リン光発光ドーパントであることが好ましい。

[0143] (リン光発光ドーパント)

発光ドーパントとしては、高い発光効率を得られることからリン光発光ドーパントが好ましい。リン光発光ドーパントとは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、リン光量子収率が25℃において0.01以上の化合物である。好ましくは0.1以上である。

[0144] リン光発光ドーパントの発光原理としては二種挙げられ、一つはキャリアが輸送される宿主化合物上でキャリアの再結合が起こって宿主化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光ドーパントに移動させることでリン光発光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光発光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光発光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光発光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光発光ドーパントの励起状態のエネルギーは宿主化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0145] リン光ドーパントは金属錯体であることが好ましい。金属錯体としては遷移金属を中心金属として持つ金属錯体等を挙げられ、具体的にはCu、Ag、Pd、Rh、Ru、Au、Pt、Ir、Osなどが好ましく、更にはC

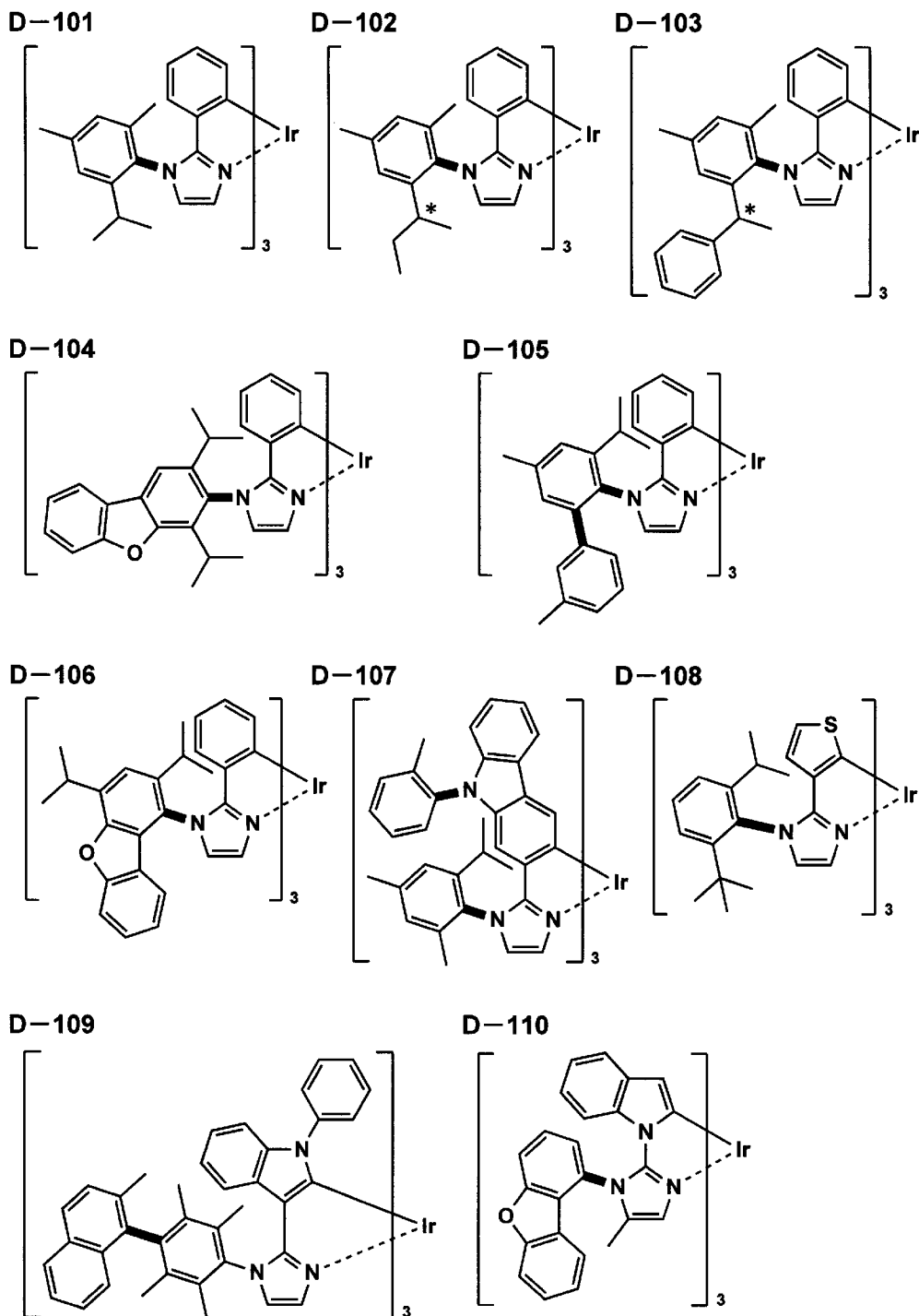
u、Au、Pt、Irを中心金属として持つ金属錯体が好ましい。また、金属錯体の分子内に2以上のキラリティ発生部位を有し、それにより前記金属錯体が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することが好ましい。

[0146] 以下に本発明に好ましく用いられる、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物が、発光ドーパントの場合を例示する。

[0147] なお、以下の構造式で、*はキラリティ発生部位となる不斉炭素を表し、太線の結合は自由回転が阻害されキラリティ発生部位となる、結合軸を表す。

[0148]

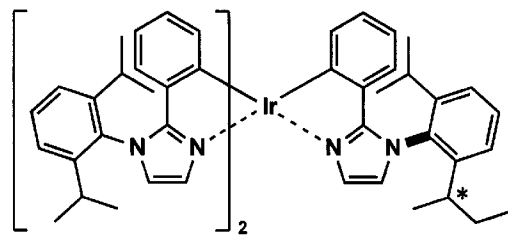
[化8]



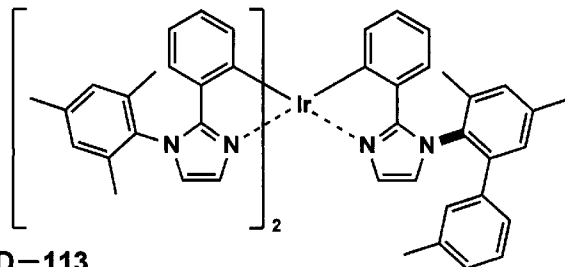
[0149]

[化9]

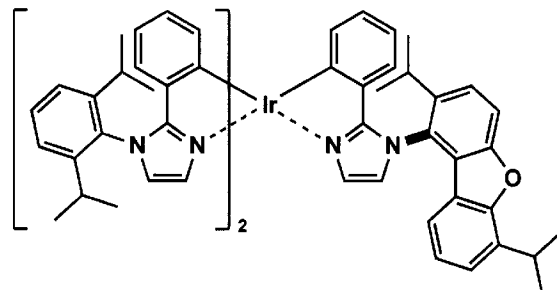
D-111



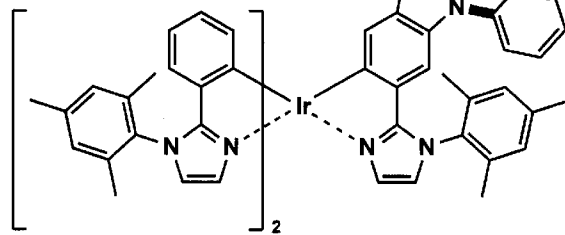
D-112



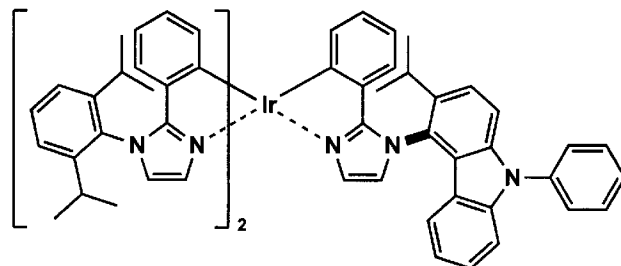
D-113



D-114

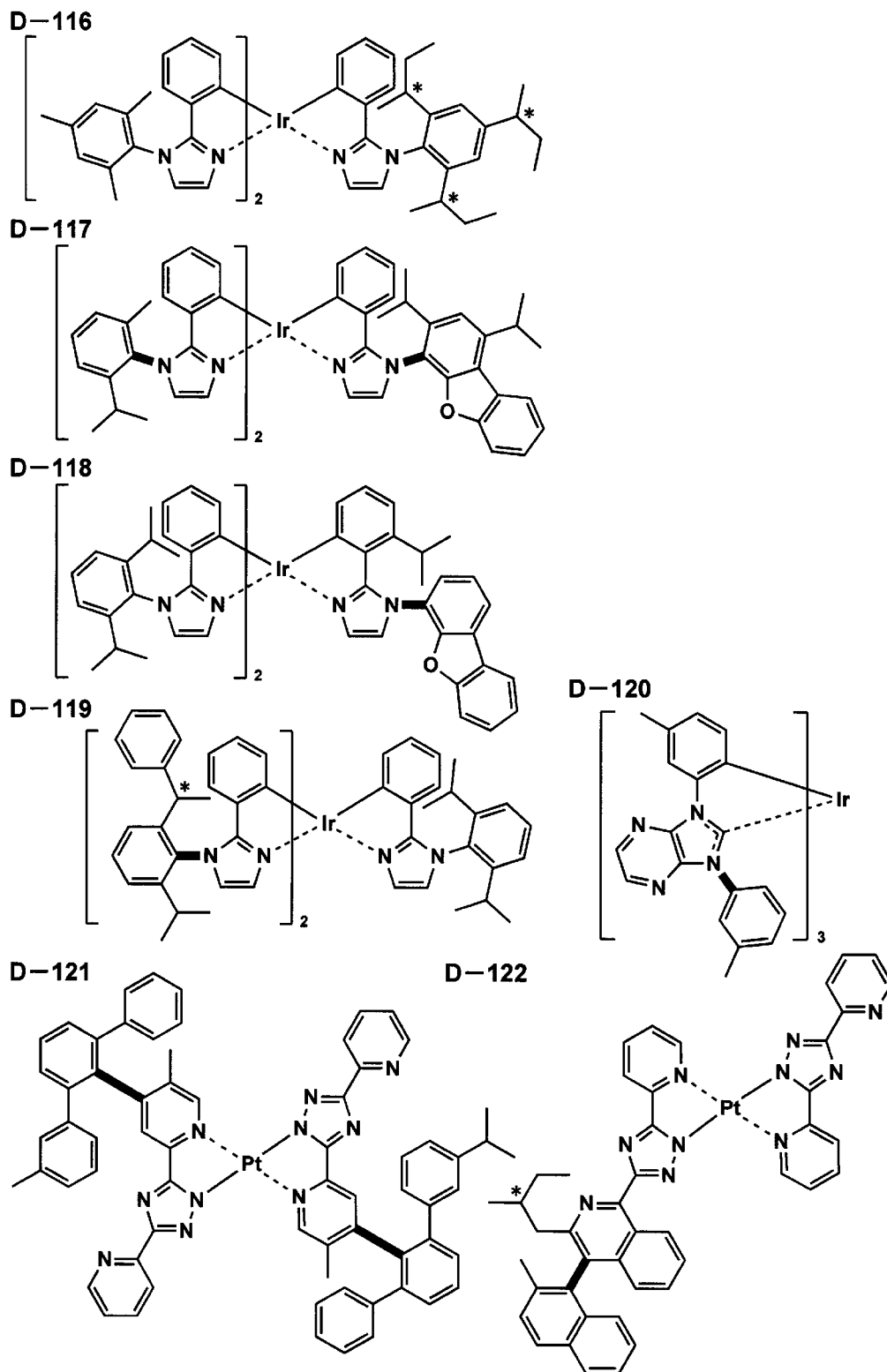


D-115



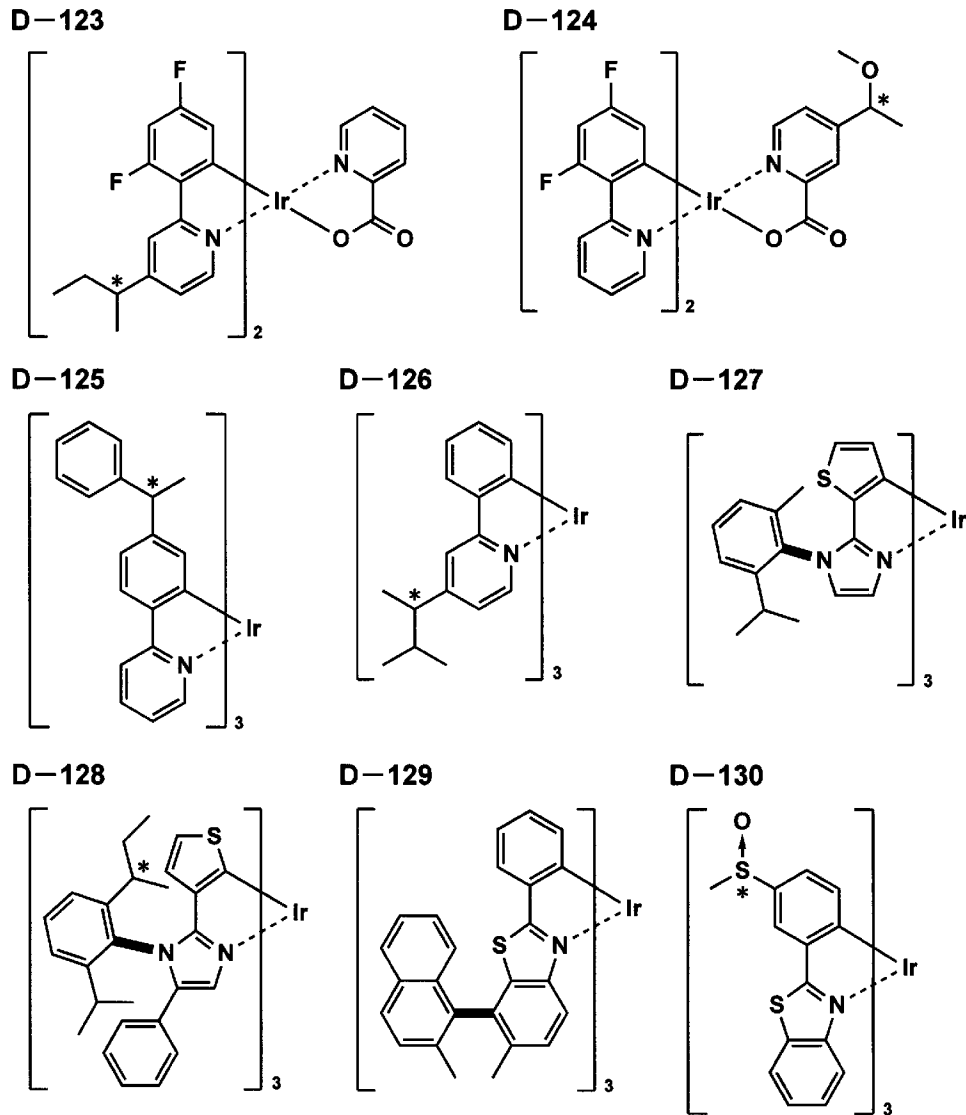
[0150]

[化10]



[0151]

[化11]



[0152] (2) ホスト化合物

ホスト化合物は、その励起状態から発光性化合物へエネルギー移動や電子移動が起こり、その結果、その発光ドーパントを発光させる化合物である。また発光層において発光ドーパントを安定に分散させる機能も有している。

[0153] 従来、多環芳香族縮合環を有するホスト化合物を用いて発光効率を上げることは可能であるが、発光効率を上げるため多環芳香族縮合環を有するホスト化合物を多用すると、ホスト化合物同士が凝集するため発光ドーパントが偏在して分散性が崩れてしまい、発光効率は上がらず寿命も伸びないという

問題があった。

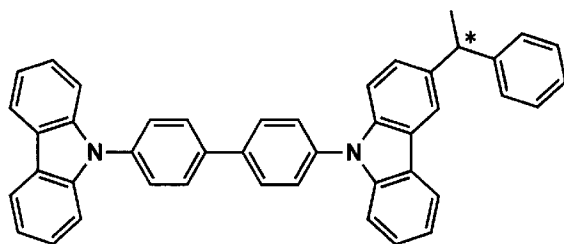
[0154] 即ち発光層の成膜においては寿命を良くするホスト化合物による膜高密度化と高効率化のための発光分子を安定に分散する方法がトレードオフとなる問題があり、単純にトレードオフ関係を調整した中間の化合物を用いた場合でも性能向上に限界があった。本発明に係るホスト化合物を用いることにより、ホスト化合物を高密度にしても発光層の安定化は維持され、高効率と長寿命を両立することができる。

[0155] 以下に本発明に好ましく用いられる、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物がホスト化合物の場合の化合物例を示す。

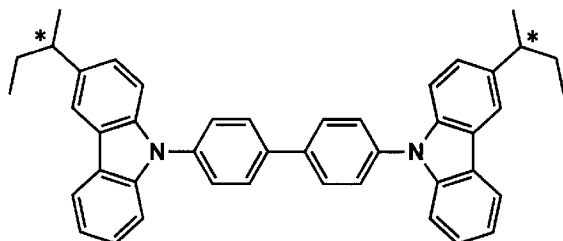
[0156]

[化12]

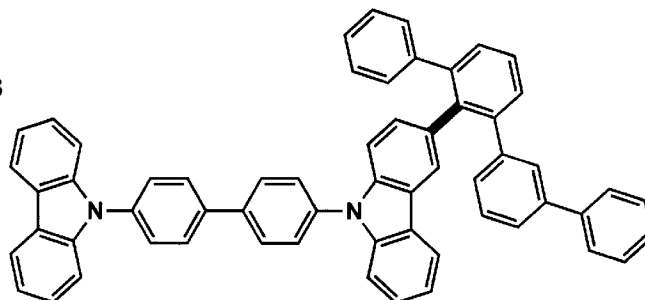
H-101



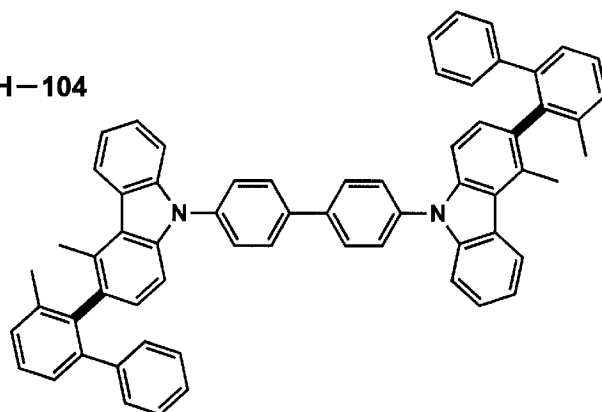
H-102



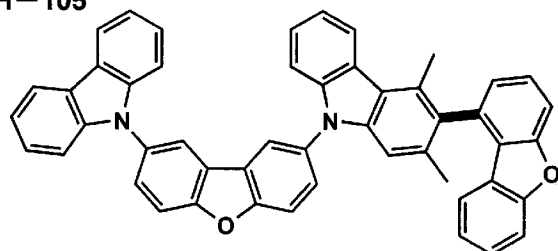
H-103



H-104



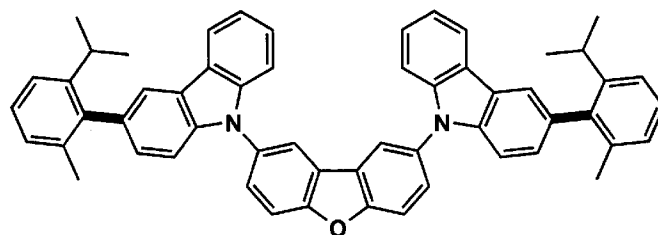
H-105



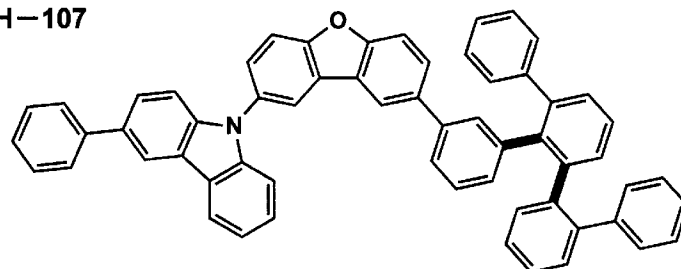
[0157]

[化13]

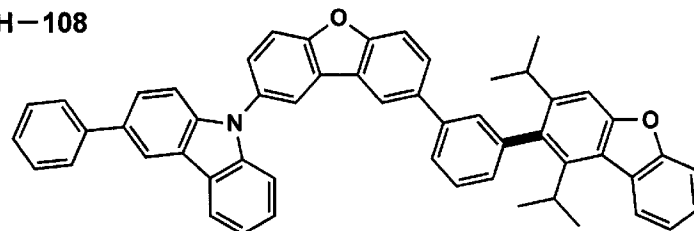
H-106



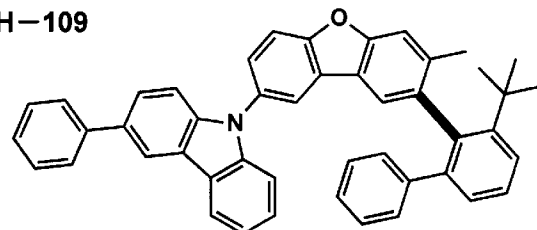
H-107



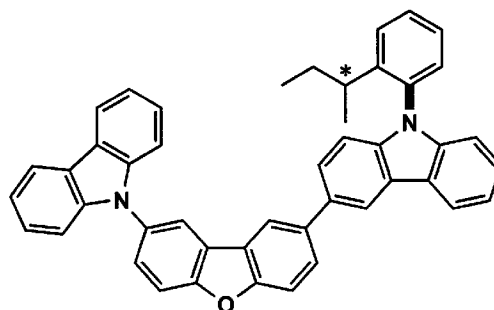
H-108



H-109



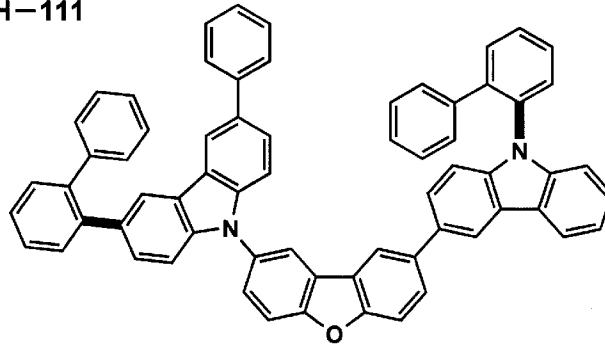
H-110



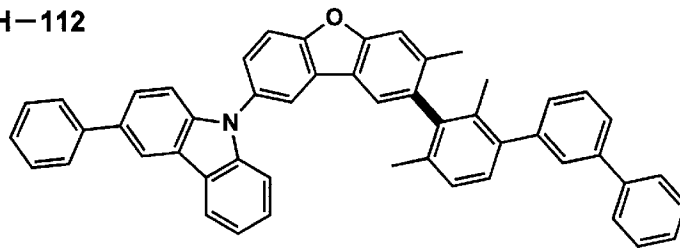
[0158]

[化14]

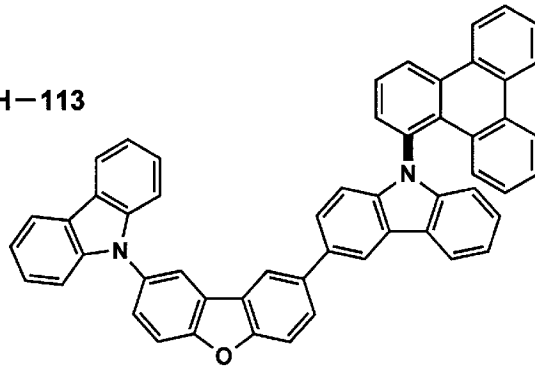
H-111



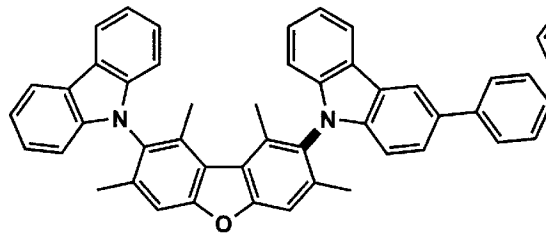
H-112



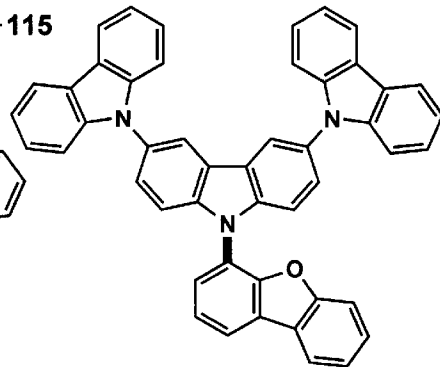
H-113



H-114



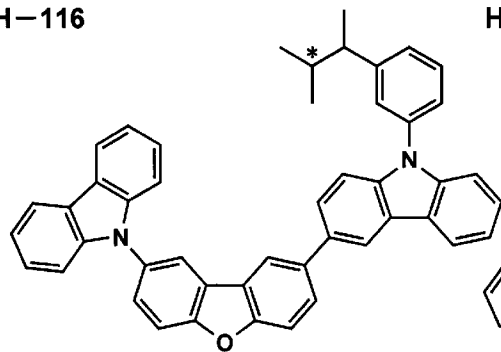
H-115



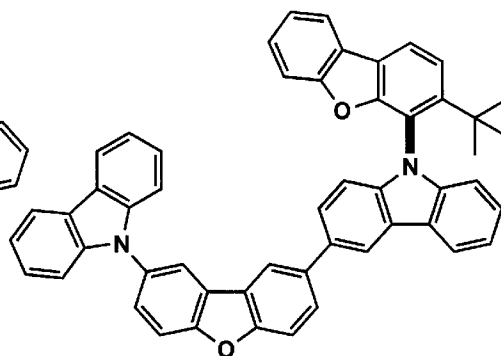
[0159]

[化15]

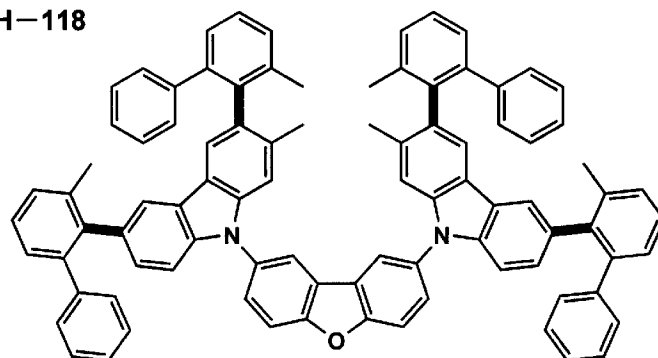
H-116



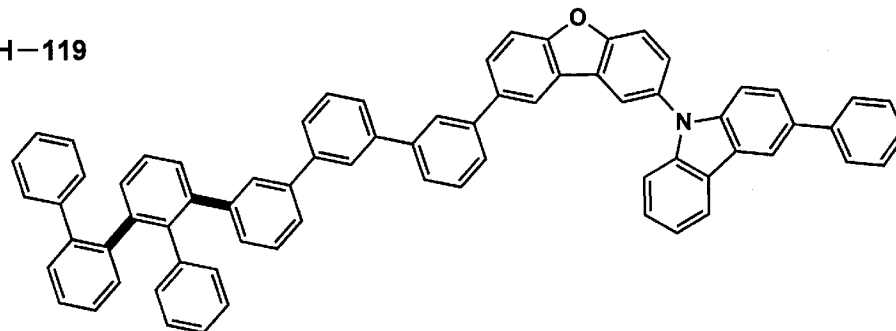
H-117



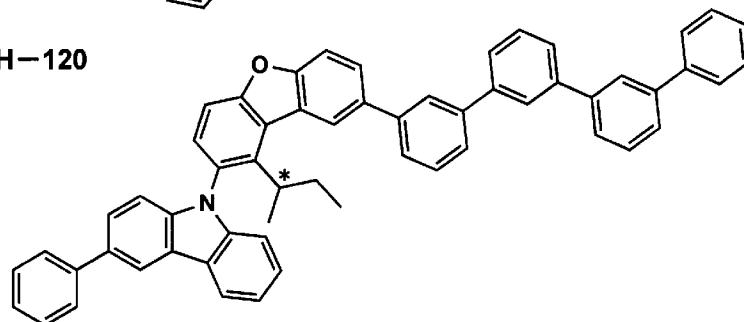
H-118



H-119



H-120



[0160] (電子輸送材料)

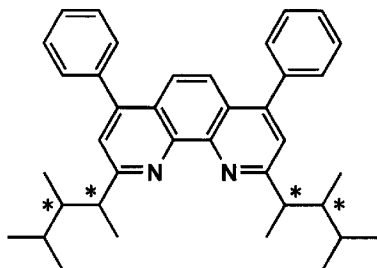
電子輸送材料とは、電子を輸送する機能を有する材料をいう。このような

電子輸送材料を含有する電荷移動性薄膜としては電子輸送層だけでなく、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も含まれる。

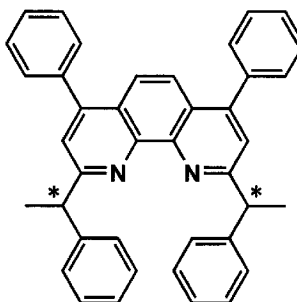
[0161] 以下に本発明に好ましく用いられる、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物が電子輸送材料の場合の化合物例を示す。

[0162] [化16]

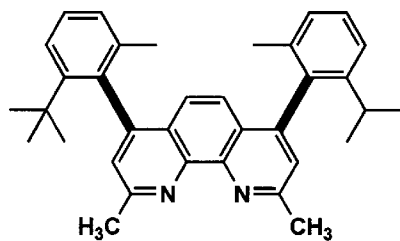
ET-101



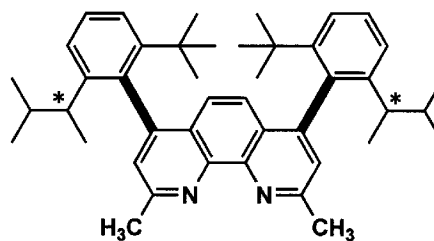
ET-102



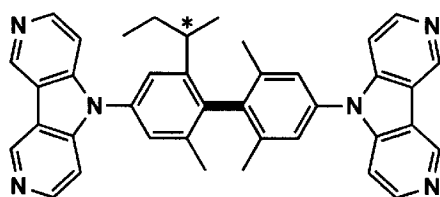
ET-103



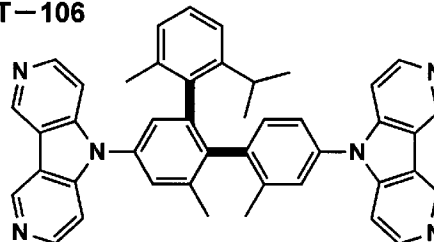
ET-104



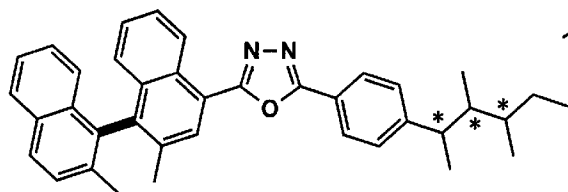
ET-105



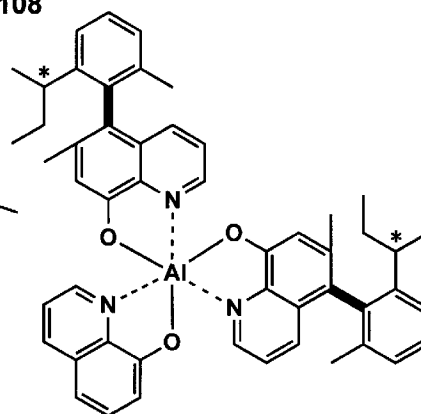
ET-106



ET-107

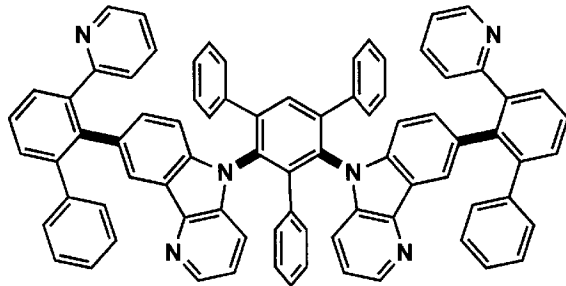


ET-108

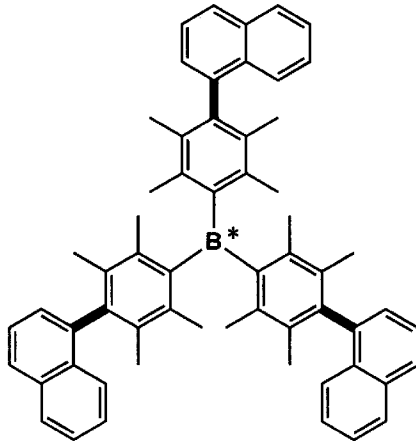


[0163] [化17]

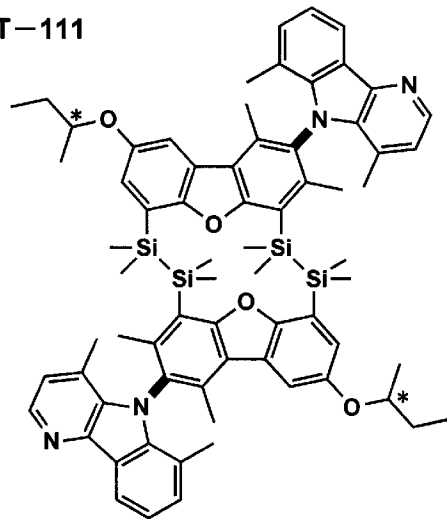
ET-109



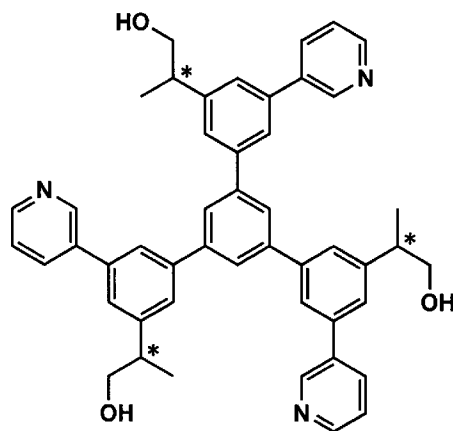
ET-110



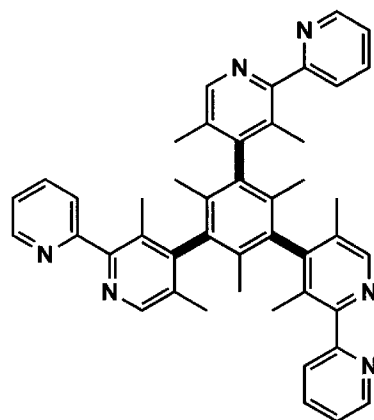
ET-111



ET-112



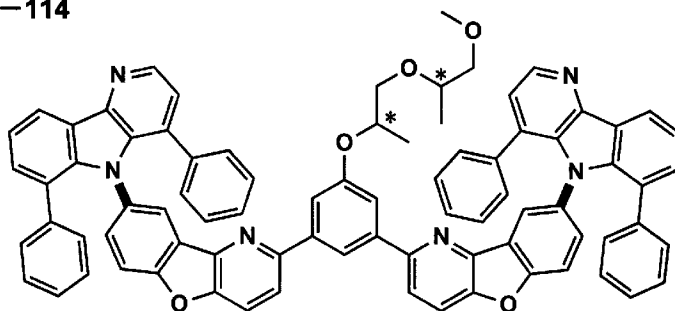
ET-113



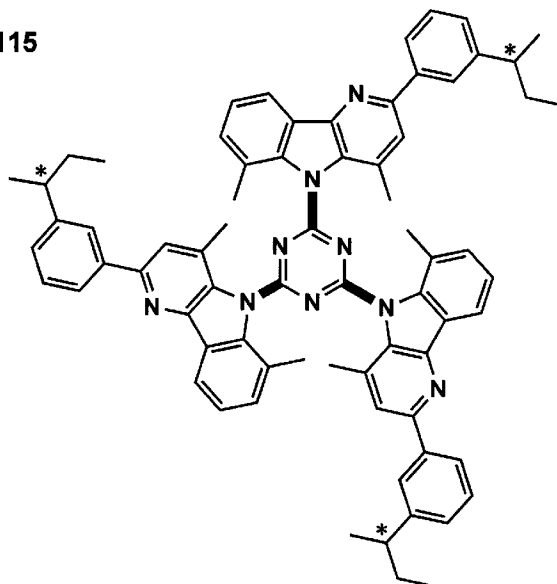
[0164]

[化18]

ET-114



ET-115



[0165] (正孔輸送材料)

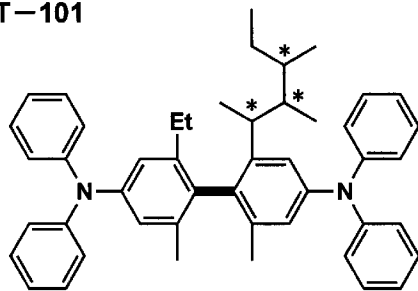
正孔輸送材料とは、正孔を輸送する機能を有する材料をいう。このような正孔輸送材料を含有する電荷移動性薄膜としては正孔輸送層だけでなく、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も含まれる。

[0166] 以下に本発明に好ましく用いられる、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物が正孔輸送材料の場合の化合物例を示す。

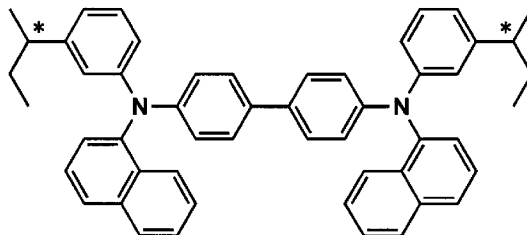
[0167]

[化19]

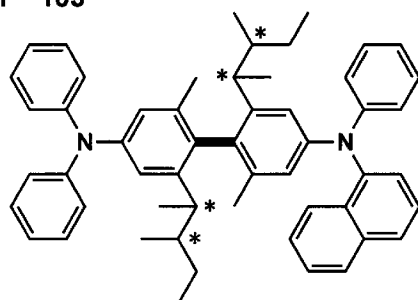
HT-101



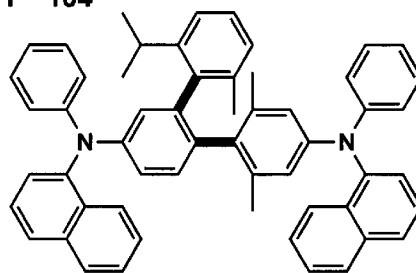
HT-102



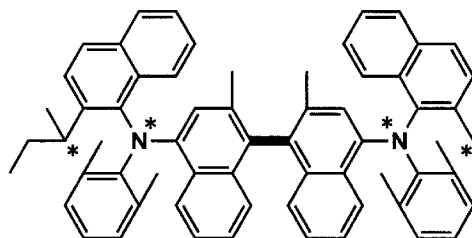
HT-103



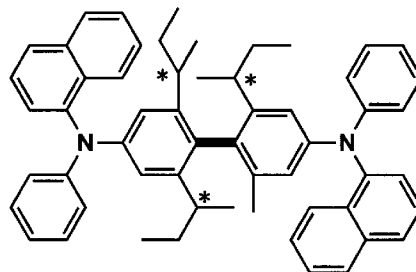
HT-104



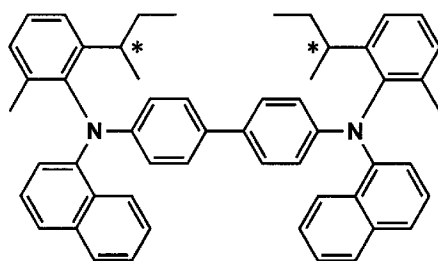
HT-105



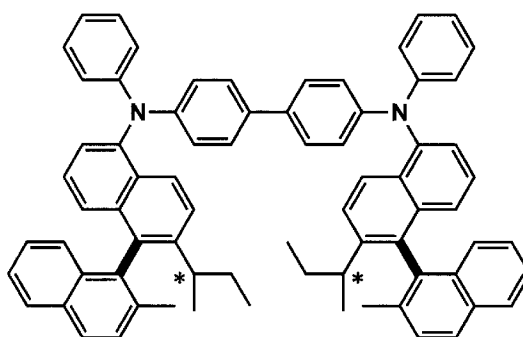
HT-106



HT-107



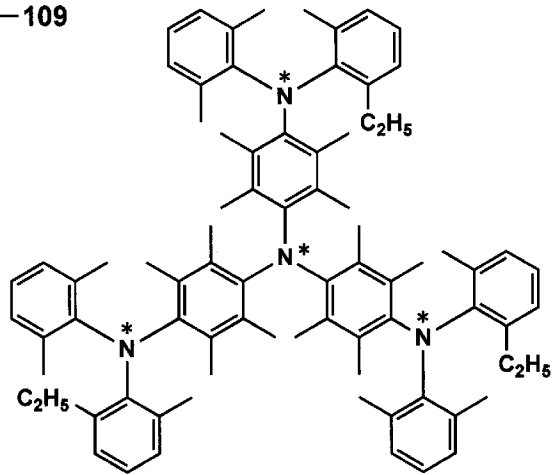
HT-108



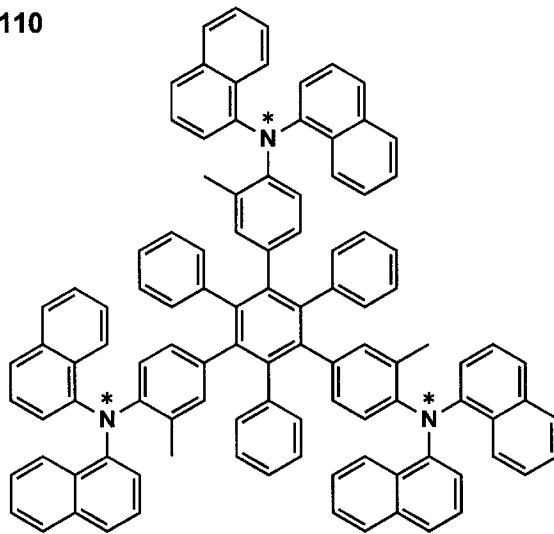
[0168]

[化20]

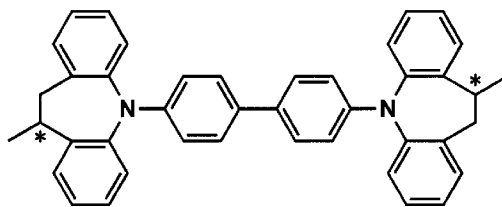
HT-109



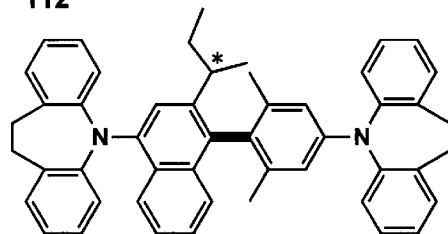
HT-110



HT-111



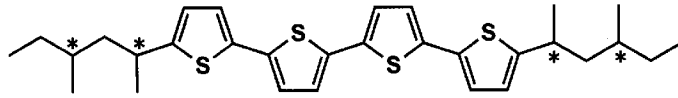
HT-112



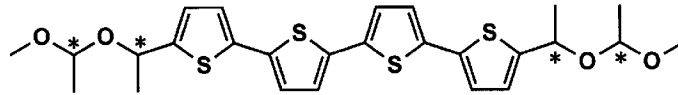
[0169]

[化21]

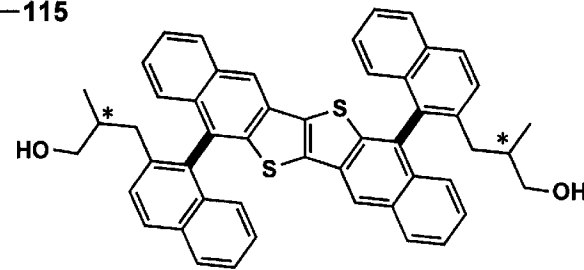
HT-113



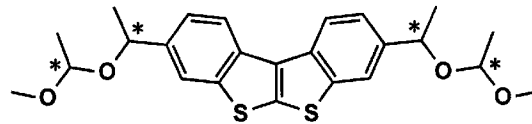
HT-114



HT-115



HT-116



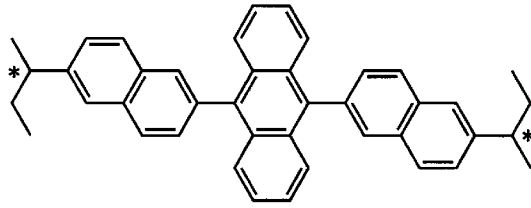
[0170] (蛍光発光材料)

以下に本発明に好ましく用いられる、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物が蛍光発光材料の場合の化合物例を示す。

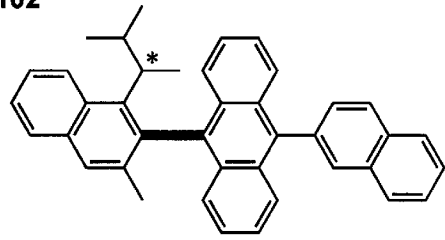
[0171]

[化22]

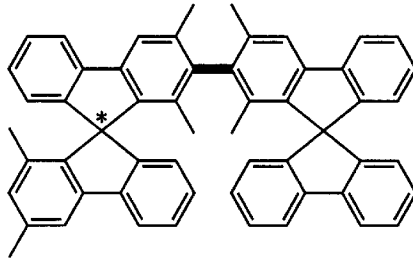
F-101



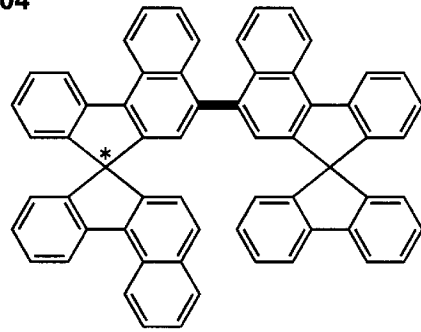
F-102



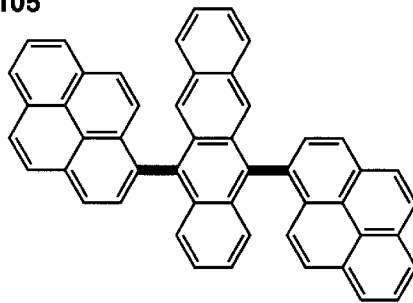
F-103



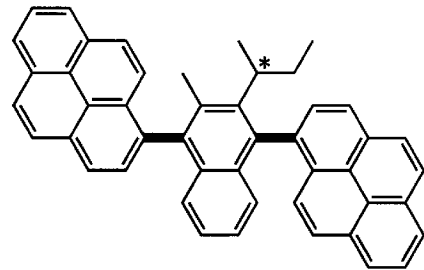
F-104



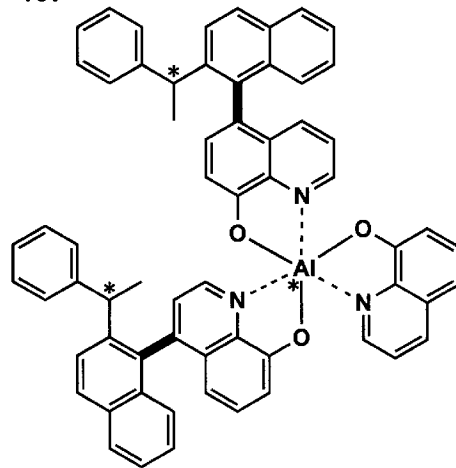
F-105



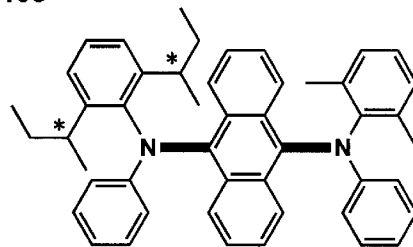
F-106



F-107



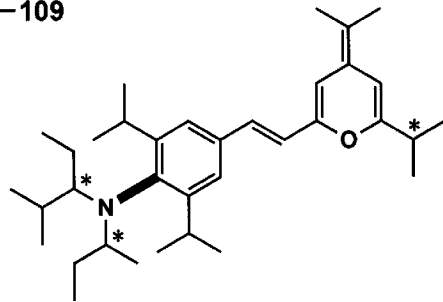
F-108



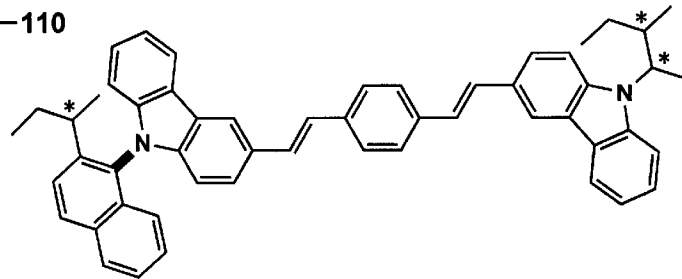
[0172]

[化23]

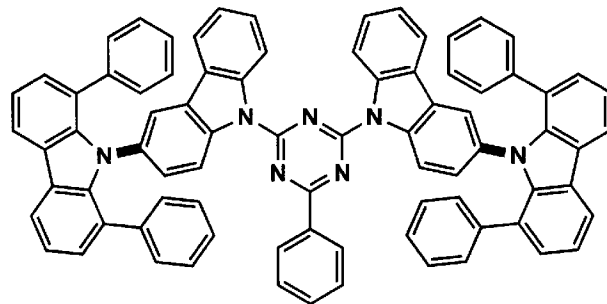
F-109



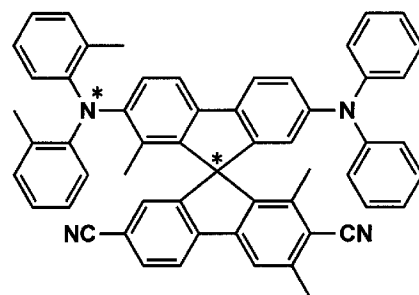
F-110



F-111



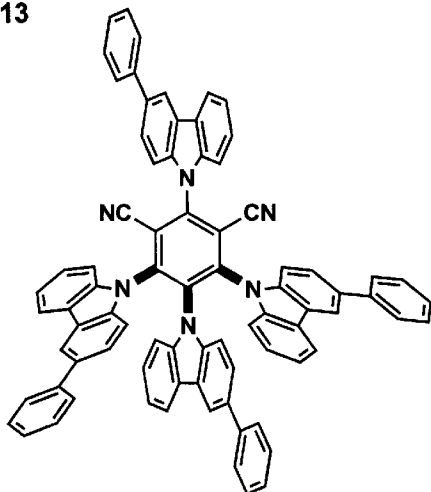
F-112



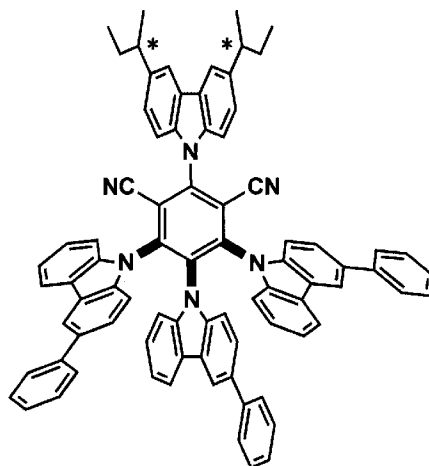
[0173]

[化24]

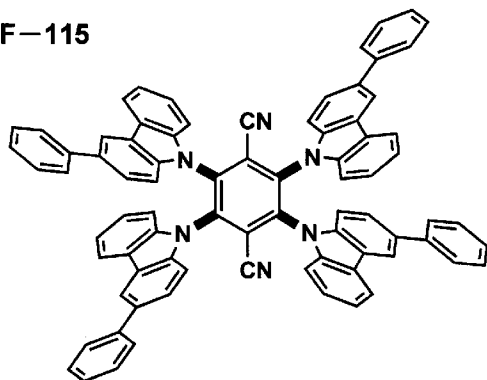
F-113



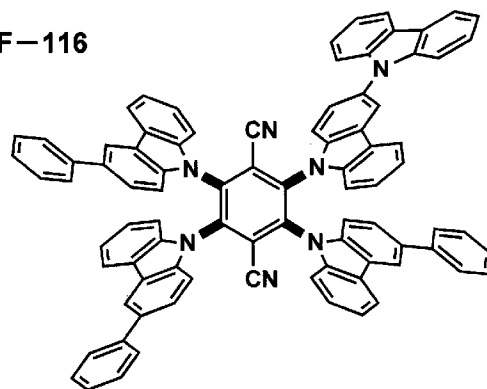
F-114



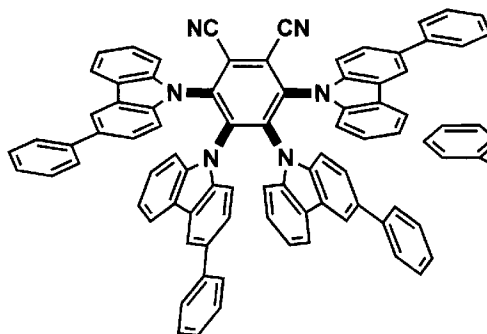
F-115



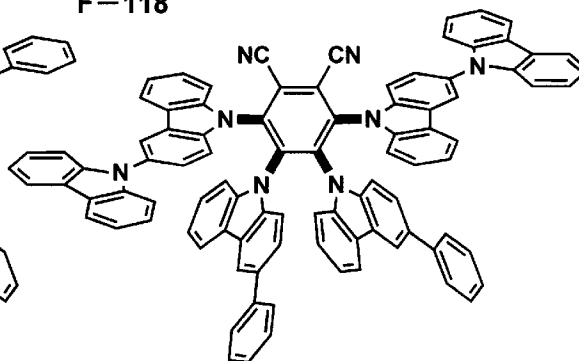
F-116



F-117



F-118



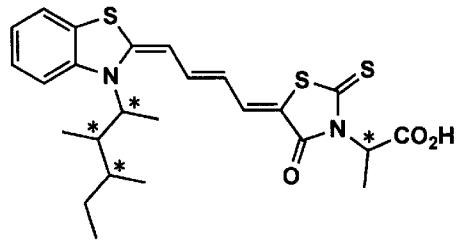
[0174] (有機系太陽電池用材料)

以下に本発明に好ましく用いられる、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物が有機系太陽電池用材料の場合の化合物例を示す。

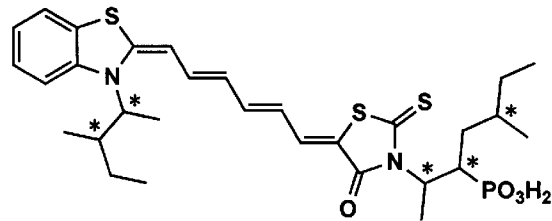
[0175]

[化25]

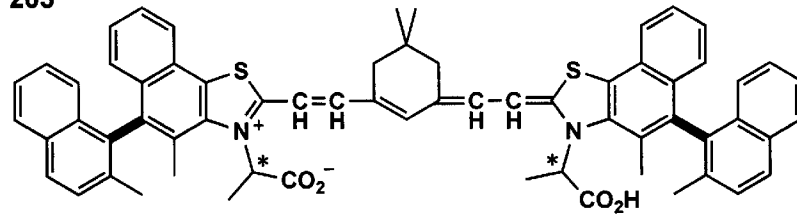
C-201



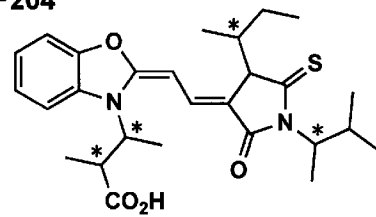
C-202



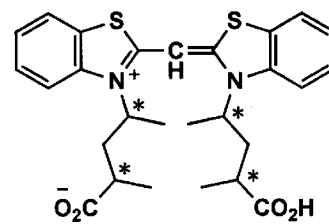
C-203



C-204



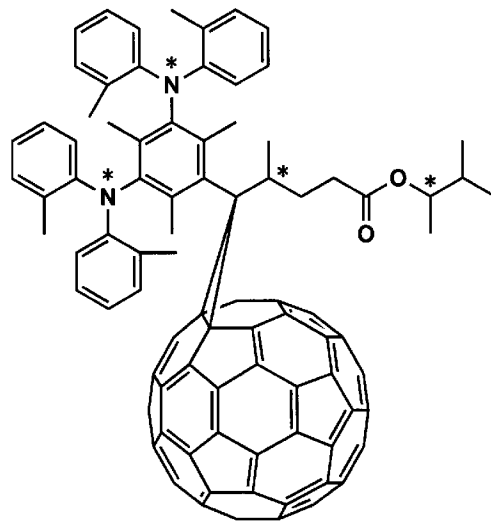
C-205



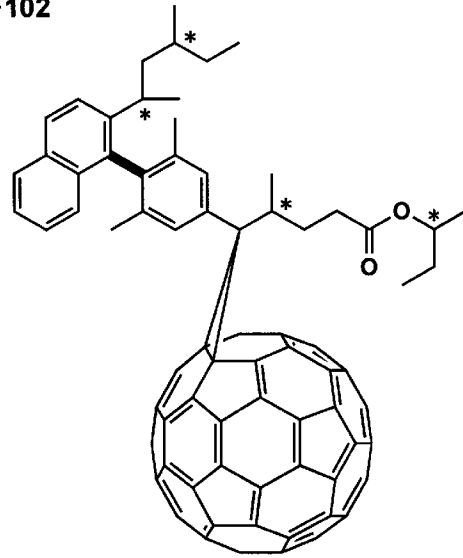
[0176]

[化26]

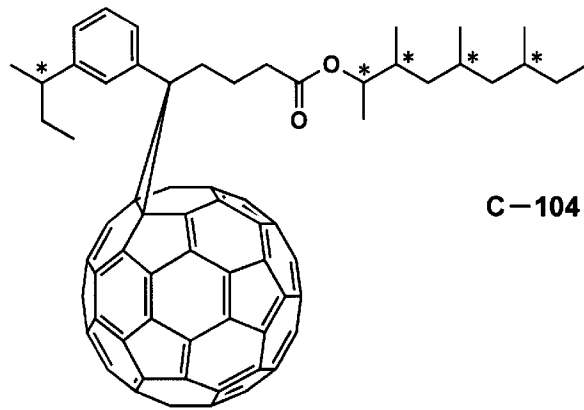
C-101



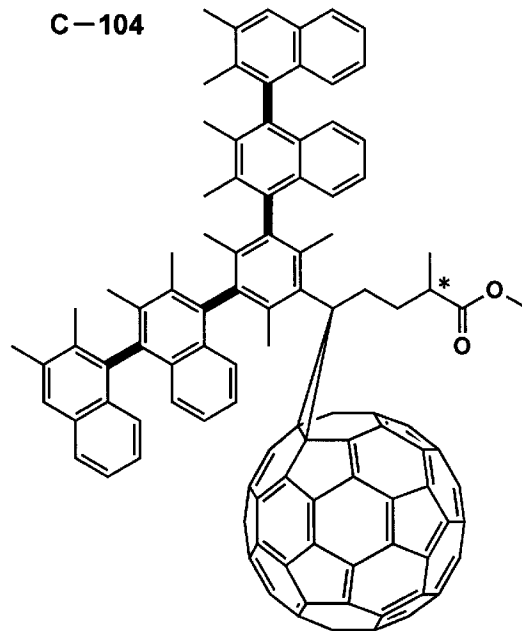
C-102



C-103



C-104



[0177] (溶媒)

電荷移動性薄膜中に、キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物と、常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料とを含有し、かつ揮発性有

機材料が、不斉炭素を有することも好ましい態様である。

[0178] 電荷移動性薄膜に含有される機能性有機化合物が、全てそれぞれのエナンチオマーとジアステレオマーの混合物を含有し、かつ、前記電荷移動性薄膜中に常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料が共存し、さらに当該揮発性有機材料が不斉炭素を有することも好ましい。

[0179] 本発明に利用できる常圧下での沸点が300℃未満の不斉炭素を有する揮発性有機材料としては、不正炭素を有する炭化水素系溶剤を挙げることができ、より好ましくは脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒を好ましい例として挙げることができる。

[0180] 具体的には不斉炭素を持つ、置換基が置換した脂肪族炭化水素系溶媒（ヘキサン、ヘプタン等の非環状脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶媒等）、芳香族炭化水素系溶媒（トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、イソプロピルビフェニル等）、ハロゲン系溶媒（塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロホルム等）を挙げることができる。更に具体的には、2-エチルヘキサン、sec-ブチルエーテル、2-ペンタノール、2-メチルテトラヒドロフラン、2-プロピレングリコールモノメチルエーテル、2,3-ジメチル-1,4-ジオキサン、sec-ブチルベンゼン、4-(sec-ブチル)ビフェニル、2-メチルシクロヘキシルベンゼンなどを挙げることができる。

[0181] 上記した、本発明に係る機能性有機化合物とともに、従来公知の各機能性化合物を電荷移動性薄膜に併用して用いることも、本発明の効果を損なわない範囲内で行うことができる。

[0182] 《電荷移動性薄膜の形成方法》

本発明の電荷移動性薄膜（正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、発光層

、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等)の形成方法について説明する。

[0183] 本発明の電荷移動性薄膜の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法（ウェットプロセスともいう）等による形成方法を用いることができる。

[0184] 湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアープロジェクト法）等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法などのロール・ツー・ロール方式適性の高い方法が好ましい。

[0185] 本発明に係る機能性有機化合物を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DM SO等の有機溶媒を用いることができる。

[0186] また、分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

[0187] さらに層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚0.1nm～5μm、好ましくは5～200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0188] 本発明の電荷移動性薄膜の形成は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる成膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0189] 本発明に係る機能性有機化合物を含有した本発明の電荷移動性薄膜の膜厚

は、層により異なるが、膜厚0.1 nm～5 μmの範囲内であることができる。5～200 nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0190] 《陽極》

電荷移動性薄膜に電界を印加する際における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上、好ましくは4.5 V以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO(インジウムスズ酸化物)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0191] 陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度を余り必要としない場合は(100 μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

[0192] あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。

[0193] 陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

[0194] 《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al₂O₃)混合

物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0195] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μ m、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

[0196] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げる導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0197] 《支持基板》

本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子、有機薄膜太陽電池及び色素増感型太陽電池等に用いることのできる支持基板（以下、基板、支持体等ともいう）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。有機EL素子の場合、支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0198] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテ

ートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトロン（商品名JSR社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0199] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $1 \times 10^{-2} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0200] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0201] バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーテ

ィング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0202] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

[0203] 《封止》

本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子、有機薄膜太陽電池及び色素増感型太陽電池等の封止に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。

[0204] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

[0205] 本発明においては、ポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムはJIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25±0.5℃、相対湿度(90±2)%)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 / 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

[0206] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

[0207] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

[0208] 《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0209] <インピーダンス分光測定による薄膜抵抗値の測定例>

インピーダンス分光 (Impedance Spectroscopy ; IS) 法は、微小正弦波電圧信号を有機電界発光素子に印加し、その応答電流信号の振幅と位相からインピーダンスを算出し、印加電圧信号の周波数の関数としてインピーダンススペクトルを得る測定方法である。

[0210] 印加電圧信号の周波数をパラメータとし、得られたインピーダンスを複素平面上に表示したものをCole-Coleプロットと呼ぶ。インピーダンスより、基本的な伝達関数であるモジュラス、アドミタンス、誘電率を得ることができる。これら4つの伝達関数から、解析目的に適した伝達関数が選択できる（「有機エレクトロニクス素子のインピーダンス分光」応用物理第76巻 第11号 2007 1252-1258参照。）。

[0211] 本発明においては、静電容量成分の逆数が見えるモジュラス (M) プロット

ト (M-plot) を採用した。このM-plotでは、ほぼ円弧部の直径はその対応する層の静電容量の逆数であるから、膜厚に比例するので、膜厚のズレも検出可能となる。

[0212] また、IS法の解析ではCole-Coleプロットの軌跡から有機電界発光素子の等価回路を推定し、その等価回路から計算したCole-Coleプロットの軌跡と測定データとを一致させ、等価回路を決定することが一般的である。

[0213] 前記IS測定は、例えばSolartron社製ソーラトロン1260型インピーダンスアナライザ及び1296型誘電率測定インターフェースを用い、直流電圧に30~100mVrmsの交流（周波数範囲は0.1mHz~10MHz）を重畳して行うことができる。

[0214] 等価回路解析には、Scribner Associates社製のZViewを用いることができる。

[0215] 有機EL素子（素子構成「ITO/HIL（正孔注入層）/HTL（正孔輸送層）/EML（発光層）/ETL（電子輸送層）/EIL（電子注入層）/Al」）に対してインピーダンス分光法を適用し、特定の層の抵抗値を求める手法を説明する。例えば、電子輸送層（ETL）の抵抗値を計測する場合、ETLの厚さだけを変更した素子を作製し、それぞれのM-plotを比較することで、該プロットにより描き出される曲線のどの部分がETLに相当するかを確定することができる。

[0216] 図10は電子輸送層の膜厚違いのM-plotの一例である。膜厚が各々30、45及び60nmの場合の例を示す。縦軸は虚数部 M'' ($1/nF$)を、横軸は実数部 M' ($1/nF$)をそれぞれ表している。

[0217] このプロットから求めた抵抗値(R)をETLの膜厚に対してプロットしたのが図11であり、ほぼ直線上に乗ることから、各膜厚での抵抗値を決定することができる。

[0218] 図11は、ETL膜厚と抵抗値の関係を示す一例である。図11のETL膜厚と抵抗値(Resistance)との関係より、ほぼ直線上に乗る

ことから、各膜厚での抵抗値を決定することができる。

[0219] 素子構成「ITO/HIL/HTL/EML/ETL/AI」の有機EL素子を等価回路モデル（図12）として各層を解析した結果が図13である。図13は各層の抵抗－電圧の関係を示す一例である。

[0220] これに対し、同じ有機EL素子を長時間発光させて劣化させた後に、同じ条件で測定し、それらを重ね合わせたのが図14であり、電圧1Vにおけるそれぞれの値を表2にまとめた。図14は劣化後の有機EL素子の解析結果を示す一例である。

[0221] [表2]

	HIL(Ω)	ETL(Ω)	HTL(Ω)	EML(Ω)
駆動前	1.1k	0.2M	0.2G	1.9G
劣化後	1.2k	5.7M	0.3G	2.9G

[0222] 劣化後の有機EL素子においては、ETLのみが劣化により抵抗値が大きく上昇し、DC電圧1Vにおいて、約30倍の抵抗値になっていることがわかる。

[0223] 以上の手法を用いることで、本発明の実施例に記載した通電前後での抵抗変化の計測が可能となる。

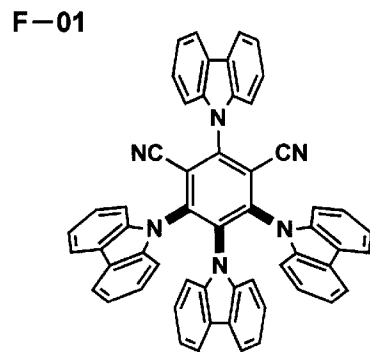
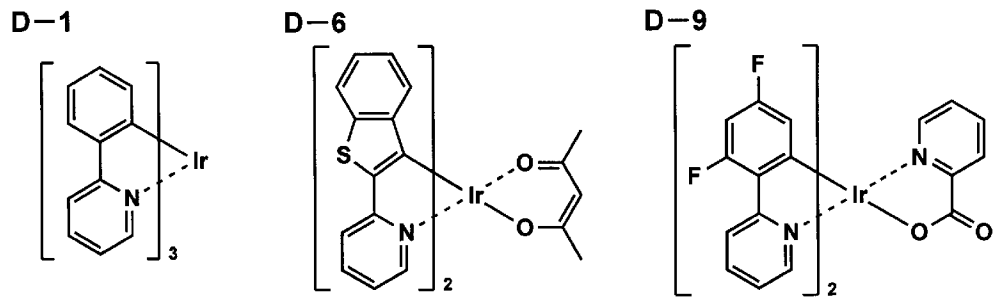
実施例

[0224] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

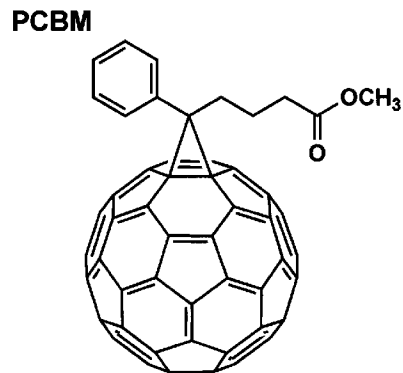
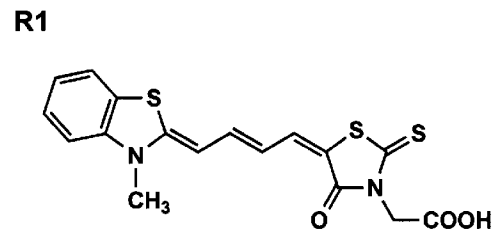
[0225] 以下の実施例で用いた化合物を以下に示す。

[0226]

[化27]



NATURE. 492, 234-240記載化合物



[0227] [実施例1]

以下に電荷移動性薄膜が発光層で、機能性有機化合物が、発光ドーパント及びホスト化合物の場合の例を示す。

[0228] 《有機EL素子1-1の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板の上にITOを100nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)にパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルア

ルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

- [0229] この透明支持基板の上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA14083)を純水で70%に希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚20nmの正孔注入層を設けた。
- [0230] この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製抵抗加熱ポートに α -NPD(4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにCBP(4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル)を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに化合物D-9を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにBCP(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)を200mg入れ真空蒸着装置に取り付けた。
- [0231] 次に真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記正孔注入層上に蒸着し30nmの正孔輸送層を設けた。
- [0232] 更にCBPの入った前記加熱ポートとD-9の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.1nm/秒、0.010nm/秒で、前記正孔輸送層上に共蒸着し40nmの発光層を設けた。
- [0233] 更にBCPの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記正孔阻止層上に蒸着し30nmの電子輸送層を設けた。
- [0234] 引き続き、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nmを蒸着し、更にアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1を作製した。
- [0235] 《有機EL素子1-2~1-52の作製》
有機EL素子1-1の作製において、CBP及びD-9を表1に記載の化

合物に変えた以外は同様にして有機EL素子1-2~1-52を作製した。

[0236] 《有機EL素子1-1~1-52の評価》

得られた有機EL素子进行评估するに際しては、図15及び図16に示すような照明装置を形成して、インピーダンス分光測定装置による発光層の抵抗値の測定及び有機EL素子の発光スペクトルの半値幅の変化率の測定を実施した。

[0237] 図15は、照明装置の概略図を示し、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子101はガラスカバー102で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った。）。具体的には、ガラスカバーと有機EL素子が作製されたガラス基板とが接触するガラスカバー側の周囲にシール剤としてエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラクストラックLC0629B）を適用し、これを上記陰極側に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側から有機EL素子を除いた部分にUV光を照射して硬化させた。

[0238] 図16は、照明装置の断面図を示し、図16において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

[0239] （1）有機EL素子駆動前後の抵抗値の変化率

『薄膜の評価ハンドブック』テクノシステム社刊423~425ページに記載の測定方法を参考に、Solartron社製1260型インピーダンスアナライザ及び1296型誘電体インターフェースを使って、作製した有機EL素子の発光層のバイアス電圧1Vにおける抵抗値の測定を行った。

[0240] 有機EL素子を室温（25℃）、2.5mA/cm²の定電流条件下により1000時間駆動した後の駆動前後の発光層の抵抗値を各々測定し、測定結果を下記に示した計算式により計算し抵抗値の変化率を求めた。表3には有機EL素子1-1の抵抗値の変化率を100としたときの相対比率を記載し

た。

$$[0241] \quad \text{駆動前後の抵抗値の変化率} = \left| \left(\frac{\text{駆動後の抵抗値}}{\text{駆動前の抵抗値}} - 1 \right) \right| \times 100$$

値が0に近い方が駆動前後の変化率が小さいことを示す。

[0242] (2) 有機EL素子駆動前後の発光スペクトルの半値幅の変化率
有機EL素子を室温(25℃)、2.5 mA/cm²の定電流条件下により1000時間駆動した後の駆動前後の発光スペクトルをCS-1000(コニカミノルタ製)を用いて測定し、ピーク波長の半値幅の変化率を下記に示した計算式により算出した。表3には有機EL素子1-1の半値幅の変化率を100としたときの相対比率を記載した。

$$[0243] \quad \text{駆動前後の半値幅の変化率} = \left| \left(\frac{\text{駆動後の半値幅}}{\text{駆動前の半値幅}} - 1 \right) \right| \times 100$$

なお、値が0に近い方が駆動前後の変化率が小さいことを示す。

[0244]

[表3]

素子番号	ホスト化合物	発光ドーパント	発光層抵抗値の変化率 (相対値)	半値幅の変化率 (相対値)	キラリテイ 発生部位の合計	備考
1-1	CBP	D-9	100	100	1	比較例
1-2	CBP	D-111	92	80	3	比較例
1-3	H-104	D-9	88	102	3	比較例
1-4	H-104	D-101	11	41	6	本発明
1-5	H-104	D-102	12	32	9	本発明
1-6	H-104	D-103	11	30	9	本発明
1-7	H-104	D-104	6	42	6	本発明
1-8	H-104	D-105	5	48	9	本発明
1-9	H-104	D-106	9	38	6	本発明
1-10	H-104	D-107	9	42	9	本発明
1-11	H-104	D-108	13	48	6	本発明
1-12	H-104	D-109	14	38	6	本発明
1-13	H-104	D-110	13	35	6	本発明
1-14	H-104	D-111	10	33	5	本発明
1-15	H-104	D-112	6	47	4	本発明
1-16	H-104	D-113	13	36	4	本発明
1-17	H-104	D-114	7	38	4	本発明
1-18	H-104	D-115	8	45	4	本発明
1-19	H-104	D-116	11	45	6	本発明
1-20	H-104	D-117	10	44	6	本発明
1-21	H-104	D-118	8	40	4	本発明
1-22	H-104	D-119	13	31	7	本発明
1-23	H-104	D-120	14	34	6	本発明
1-24	H-104	D-121	13	44	4	本発明
1-25	H-104	D-122	11	34	4	本発明
1-26	H-104	D-123	8	36	5	本発明
1-27	H-104	D-124	7	41	4	本発明
1-28	H-104	D-125	7	40	6	本発明
1-29	H-104	D-126	10	30	6	本発明
1-30	H-104	D-127	11	38	6	本発明
1-31	H-104	D-128	9	44	9	本発明
1-32	H-104	D-129	10	42	6	本発明
1-33	H-104	D-130	14	39	6	本発明
1-34	H-101	D-101	13	39	5	本発明
1-35	H-102	D-101	7	45	6	本発明
1-36	H-103	D-101	14	42	5	本発明
1-37	H-105	D-101	10	36	5	本発明
1-38	H-106	D-101	7	36	6	本発明
1-39	H-107	D-101	6	44	6	本発明
1-40	H-108	D-101	6	35	5	本発明
1-41	H-109	D-101	7	36	5	本発明
1-42	H-110	D-101	11	39	6	本発明
1-43	H-111	D-101	8	36	6	本発明
1-44	H-112	D-101	8	34	5	本発明
1-45	H-113	D-101	6	43	5	本発明
1-46	H-114	D-101	11	33	5	本発明
1-47	H-115	D-101	12	49	5	本発明
1-48	H-116	D-101	14	35	5	本発明
1-49	H-117	D-101	14	32	5	本発明
1-50	H-118	D-101	14	40	8	本発明
1-51	H-119	D-101	11	40	6	本発明
1-52	H-120	D-101	6	46	5	本発明

[0245] 表3から、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子1-4~1-

52は、比較例の有機EL素子1-1~1-3に対して、発光層の抵抗値及び発光スペクトルの半値幅の変化率が小さいことが示されたことにより、発光層の薄膜の物性の変化が小さい有機EL素子を得ることができた。

[0246] [実施例2]

以下に電荷移動性薄膜が発光層で、機能性有機化合物が、発光ドーパント及びホスト化合物の場合の他の例を示す。

[0247] 《有機EL素子2-1の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板の上にITO（インジウムチンオキsid）を100nm成膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0248] この透明支持基板の上に、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製、Baytron PA14083）を純水で70%に希釈した溶液を用いて3000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚20nmの第1正孔輸送層を設けた。

[0249] この基板を窒素雰囲気下に移し、前記第1正孔輸送層上に、50mgのADS254BE（ポリ-N，N'-ビス（4-ブチルフェニル）-N，N'-ビス（フェニル）ベンジジン：American Dye Source，Inc製）を10mlのモノクロロベンゼンに溶解した溶液を用いて2500rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した。更に130℃で1時間真空乾燥し、第2正孔輸送層を形成した。

[0250] この第2正孔輸送層上に、100mgのCBPと13mgのD-9とを10mlの酢酸ブチルに溶解した溶液を用いて1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した。更に60℃で1時間真空乾燥し、膜厚約45nmの発光層とした。

[0251] 次に、この発光層上に、50mgのBCPを10mlのヘキサフルオロイ

ソプロパノール（HFIP）に溶解した溶液を用いて1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により薄膜を形成した。更に60℃で1時間真空乾燥し、膜厚約25nmの電子輸送層とした。

[0252] 続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、陰極バッファ層としてフッ化カリウム0.4nmを蒸着し、更にアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子2-1を作製した。

[0253] ≪有機EL素子2-2～2-52の作製≫

有機EL素子2-1の作製において、CBP及びD-9を表2に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機EL素子2-2～2-52を作製した。

[0254] ≪有機EL素子2-1～2-52の評価≫

得られた有機EL素子进行评估するに際しては、実施例1の有機EL素子1-1と同様に封止し、図15及び図16に示すような照明装置を形成して評価した。

[0255] このようにして作製した各サンプルに対し、実施例1と同様に発光層の抵抗値の変化率と発光スペクトルの半値幅の変化率について評価を行った。表4には有機EL素子2-1の発光層の抵抗値の変化率と発光スペクトルの半値幅の変化率をそれぞれ100としたときの相対比率を記載した。評価結果を表4に示す。

[0256]

[表4]

素子番号	ホスト化合物	発光ドーパント	発光層抵抗値の変化率 (相対値)	半値幅の変化率 (相対値)	キラリティ 発生部位の合計	備考
2-1	CBP	D-9	100	100	1	比較例
2-2	CBP	D-113	102	88	2	比較例
2-3	H-102	D-9	81	90	3	比較例
2-4	H-102	D-101	6	45	6	本発明
2-5	H-102	D-102	4	57	9	本発明
2-6	H-102	D-103	5	47	9	本発明
2-7	H-102	D-104	5	54	6	本発明
2-8	H-102	D-105	8	47	9	本発明
2-9	H-102	D-106	6	52	6	本発明
2-10	H-102	D-107	10	45	9	本発明
2-11	H-102	D-108	15	57	6	本発明
2-12	H-102	D-109	8	57	6	本発明
2-13	H-102	D-110	18	48	6	本発明
2-14	H-102	D-111	6	53	5	本発明
2-15	H-102	D-112	8	54	4	本発明
2-16	H-102	D-113	5	46	4	本発明
2-17	H-102	D-114	5	50	4	本発明
2-18	H-102	D-115	11	56	4	本発明
2-19	H-102	D-116	5	52	6	本発明
2-20	H-102	D-117	14	57	6	本発明
2-21	H-102	D-118	16	53	4	本発明
2-22	H-102	D-119	12	46	7	本発明
2-23	H-102	D-120	13	56	6	本発明
2-24	H-102	D-121	8	50	4	本発明
2-25	H-102	D-122	10	53	4	本発明
2-26	H-102	D-123	12	46	5	本発明
2-27	H-102	D-124	9	54	4	本発明
2-28	H-102	D-125	8	48	6	本発明
2-29	H-102	D-126	10	45	6	本発明
2-30	H-102	D-127	18	56	6	本発明
2-31	H-102	D-128	16	52	9	本発明
2-32	H-102	D-129	13	52	6	本発明
2-33	H-102	D-130	10	47	6	本発明

[0257] 表4から、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子2-4~2-52は、比較例の有機EL素子2-1~2-3に対して、発光層の抵抗値及び発光スペクトルの半値幅の変化率が小さいことが示されたことにより、発光層の薄膜の物性の変化が小さい有機EL素子を得ることができた。

[0258] [実施例3]

以下に電荷移動性薄膜が発光層で、機能性有機化合物が、発光ドーパント及びホスト化合物の場合の他の例を示す。

[0259] 《有機EL素子3-1の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板の上にITO

(インジウムチンオキsid)を100nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0260] この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン抵抗加熱ポートにTPD(N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン)を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにCBPを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにD-9を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにD-1を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにD-6を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにBCPを200mg入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

[0261] 次に真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、TPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、透明支持基板に蒸着し10nmの正孔輸送層を設けた。

[0262] 更にCBPとD-9とD-1とD-6の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.1nm/秒、0.025nm/秒、0.0007nm/秒、0.0002nm/秒で、前記正孔輸送層上に共蒸着し60nmの発光層を設けた。

[0263] 更にBCPの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で、前記発光層上に蒸着し20nmの電子輸送層を設けた。

[0264] 引き続き、陰極バッファ層としてフッ化カリウム0.5nmを蒸着し、更にアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子3-1を作製した。

[0265] 作製した有機EL素子3-1に通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。なお、例示の他の化合物に置き換えても同様に白色の発光が得られることが分かった。

[0266] 《有機EL素子3-2~3-52の作製》

有機EL素子3-1の作製において、CBP及びD-9を表5に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機EL素子3-2～3-52を作製した。

[0267] 《有機EL素子3-1～3-52の評価》

実施例1と同様の方法により発光層の抵抗値の変化率を測定したところ、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子は比較例の半分以下の値となることを確認した。表5には有機EL素子3-1の発光層の抵抗値の変化率を100としたときの相対比率を記載した。

[0268]

[表5]

素子番号	ホスト化合物	発光ドーパント	発光層抵抗値の変化率(相対値)	キラリティ発生部位の合計	備考
3-1	CBP	D-9	100	1	比較例
3-2	CBP	D-111	96	3	比較例
3-3	H-104	D-9	92	3	比較例
3-4	H-104	D-101	15	6	本発明
3-5	H-104	D-102	22	9	本発明
3-6	H-104	D-103	17	9	本発明
3-7	H-104	D-104	33	6	本発明
3-8	H-104	D-105	22	9	本発明
3-9	H-104	D-106	29	6	本発明
3-10	H-104	D-107	26	9	本発明
3-11	H-104	D-108	20	6	本発明
3-12	H-104	D-109	31	6	本発明
3-13	H-104	D-110	19	6	本発明
3-14	H-104	D-111	26	5	本発明
3-15	H-104	D-112	33	4	本発明
3-16	H-104	D-113	26	4	本発明
3-17	H-104	D-114	19	4	本発明
3-18	H-104	D-115	39	4	本発明
3-19	H-104	D-116	31	6	本発明
3-20	H-104	D-117	25	6	本発明
3-21	H-104	D-118	25	4	本発明
3-22	H-104	D-119	22	7	本発明
3-23	H-104	D-120	29	6	本発明
3-24	H-104	D-121	17	4	本発明
3-25	H-104	D-122	22	4	本発明
3-26	H-104	D-123	28	5	本発明
3-27	H-104	D-124	18	4	本発明
3-28	H-104	D-125	30	6	本発明
3-29	H-104	D-126	34	6	本発明
3-30	H-104	D-127	22	6	本発明
3-31	H-104	D-128	20	9	本発明
3-32	H-104	D-129	19	6	本発明
3-33	H-104	D-130	31	6	本発明
3-34	H-101	D-101	35	5	本発明
3-35	H-102	D-101	20	6	本発明
3-36	H-103	D-101	23	5	本発明
3-37	H-105	D-101	39	5	本発明
3-38	H-106	D-101	32	6	本発明
3-39	H-107	D-101	39	6	本発明
3-40	H-108	D-101	25	5	本発明
3-41	H-109	D-101	34	5	本発明
3-42	H-110	D-101	25	6	本発明
3-43	H-111	D-101	17	6	本発明
3-44	H-112	D-101	16	5	本発明
3-45	H-113	D-101	33	5	本発明
3-46	H-114	D-101	32	5	本発明
3-47	H-115	D-101	31	5	本発明
3-48	H-116	D-101	27	5	本発明
3-49	H-117	D-101	27	5	本発明
3-50	H-118	D-101	26	8	本発明
3-51	H-119	D-101	32	6	本発明
3-52	H-120	D-101	24	5	本発明

[0269] 表5から、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子3-4~3-

52は、比較例の有機EL素子3-1~3-3に対して、発光層の抵抗値の変化率が小さいことが示されたことにより、発光層の薄膜の物性の変化が小さい有機EL素子を得ることができた。

[0270] [実施例4]

以下に電荷移動性薄膜が発光層で、機能性有機化合物が、発光ドーパント及びホスト化合物の場合の他の例を示す。

[0271] 《有機ELフルカラー表示装置の作製》

図17A~17Eは有機ELフルカラー表示装置の概略構成図を示す。陽極としてガラス基板201上にITO透明電極(202)を100nm成膜した基板(NHテクノグラス社製NA45)に100μmのピッチでパターンニングを行った後、このガラス基板上でITO透明電極の間に非感光性ポリイミドの隔壁203(幅20μm、厚さ2.0μm)をフォトリソグラフィで形成させた。ITO電極上ポリイミド隔壁の間に下記組成の正孔注入層組成物を、インクジェットヘッド(エプソン社製;MJ800C)を用いて吐出注入し、200℃、10分間の乾燥処理により膜厚40nmの正孔注入層204を作製した。この正孔注入層上に、それぞれ下記の青色発光層組成物、緑色発光層組成物及び赤色発光層組成物を同様にインクジェットヘッドを使用して吐出注入しそれぞれの発光層(205B, 205G, 205R)を形成させた。最後に発光層205を覆うように、陰極としてAl(206)を真空蒸着して有機EL素子4-1を作製した。

[0272] 更に、有機EL素子4-1のエチレングリコールモノメチルエーテルを2-プロピレングリコールモノメチルエーテルに変更し、4-イソプロピルビフェニルを4-(sec-ブチル)ビフェニルに変更した以外は同様にして、有機EL素子4-2を作製した。

[0273] 作製した有機EL素子4-1及び4-2は、それぞれの電極に電圧を印加することにより各々青色、緑色、赤色の発光を示し、フルカラー表示装置として利用できることがわかった。

[0274] また、化合物D-101の代わりに、D-102~D-130の化合物を

用いて作製した有機EL素子でも、同様にフルカラー表示装置として利用できることがわかった。

[0275]	(正孔注入層組成物)	
	PEDOT/PSS混合水分散液(1.0質量%)	20質量部
	水	65質量部
	エトキシエタノール	10質量部
	エチレングリコールモノメチルエーテル	5質量部
	(青色発光層組成物)	
	PVK	0.7質量部
	化合物D-101	0.04質量部
	シクロヘキシルベンゼン	50質量部
	4-イソプロピルピフェニル	50質量部
	(緑色発光層組成物)	
	PVK	0.7質量部
	D-126	0.04質量部
	シクロヘキシルベンゼン	50質量部
	4-イソプロピルピフェニル	50質量部
	(赤色発光層組成物)	
	PVK	0.7質量部
	D-129	0.04質量部
	シクロヘキシルベンゼン	50質量部
	4-イソプロピルピフェニル	50質量部

《有機EL素子4-1及び4-2の評価》

このようにして作製した有機EL素子4-1及び4-2に対し、実施例1と同様の方法にて発光層の抵抗値の変化率について評価を行ったところ、4-2の抵抗値は4-1の抵抗値の半分以下(有機EL素子4-1の値を100とすると有機EL素子4-2の値は42であった。)であることがわかった。

[0276] 以上のように、本発明内の有機ELフルカラー表示装置であっても、キラリティ発生部位を持つ機能性有機化合物とともに不斉炭素を持つ揮発性有機材料を用いた有機EL素子4-2のほうが、不斉炭素を持つ揮発性有機材料を用いていない有機EL素子4-1に対してより安定であることがわかる。

[0277] [実施例5]

以下に電荷移動性薄膜が電子輸送層で、機能性有機化合物が、電子輸送材料の場合の例を示す。

[0278] ≪有機EL素子5-1～5-15の作製≫

有機EL素子1-1の作製において、BCPを表6に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機EL素子5-1～5-15を作製した。

[0279] ≪有機EL素子5-1～5-15の評価≫

得られた有機EL素子进行评估するに際しては、実施例1の有機EL素子1-1と同様に封止し、図15及び図16に示すような照明装置を形成して評価した。

[0280] このようにして作製した各サンプルに対し、実施例1と同様の方法にて電子輸送層の抵抗値の変化率について評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0281]

[表6]

素子番号	電子輸送材料	電子輸送層 抵抗値の変化率 (相対値)	キラリティ 発生部位の合計	備考
5-1	BCP	100	0	比較例
5-2	ET-102	72	2	比較例
5-3	ET-103	68	2	比較例
5-4	ET-101	37	4	本発明
5-5	ET-102/ET-103 (1/1)	17	4	本発明
5-6	ET-104	16	4	本発明
5-7	ET-105/ET-106 (1/1)	31	4	本発明
5-8	ET-107	20	4	本発明
5-9	ET-108	26	5	本発明
5-10	ET-109	34	4	本発明
5-11	ET-110	22	4	本発明
5-12	ET-111	28	4	本発明
5-13	ET-112/ET-113 (1/1)	19	6	本発明
5-14	ET-114	20	4	本発明
5-15	ET-115	26	6	本発明

[0282] 表6から、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子5-4～5-15は、比較例の有機EL素子5-1～5-3に対して、電子輸送層の抵抗値の変化率が小さいことが示されたことにより、電子輸送層の薄膜の物性の変化が小さい有機EL素子を得ることができた。

[0283] [実施例6]

以下に電荷移動性薄膜が正孔輸送層で、機能性有機化合物が、正孔輸送材料の場合の例を示す。

[0284] 《有機EL素子6-1～6-16の作製》

有機EL素子1-1の作製において、 α -NPDを表7に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機EL素子6-1～6-16を作製した。

[0285] 《有機EL素子6-1～6-16の評価》

得られた有機EL素子进行评估するに際しては、実施例1の有機EL素子1-1と同様に封止し、図15及び図16に示すような照明装置を形成して評

価した。

[0286] このようにして作製した各サンプルに対し、実施例 1 と同様の方法にて正孔輸送層の抵抗値の変化率について評価を行った。評価結果を表 7 に示す。

[0287] [表7]

素子番号	正孔輸送材料	正孔輸送層 抵抗値の変化率 (相対値)	キラリティ 発生部位の合計	備考
6-1	α -NPD	100	0	比較例
6-2	HT-102	88	2	比較例
6-3	HT-104	63	2	比較例
6-4	HT-101	25	4	本発明
6-5	HT-102/HT-104 (1/1)	30	4	本発明
6-6	HT-103	27	5	本発明
6-7	HT-105	37	5	本発明
6-8	HT-106	34	4	本発明
6-9	HT-107/HT-108 (1/1)	39	6	本発明
6-10	HT-108	12	4	本発明
6-11	HT-109	36	4	本発明
6-12	HT-110	10	4	本発明
6-13	HT-111/HT-112 (1/1)	20	4	本発明
6-14	HT-113/HT-114 (1/1)	32	8	本発明
6-15	HT-115	29	4	本発明
6-16	HT-116	18	4	本発明

[0288] 表 7 から、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機 EL 素子 6-4 ~ 6-16 は、比較例の有機 EL 素子 6-1 ~ 6-3 に対して、正孔輸送層の抵抗値の変化率が小さいことが示されたことにより、正孔輸送層の薄膜の物性の変化が小さい有機 EL 素子を得ることができた。

[0289] [実施例 7]

《有機光電変換素子の作製》

以下に電荷移動性薄膜が光電変換層で、機能性有機化合物が、C-101 ~ C-104 の場合の例を示す。

[0290] 《有機光電変換素子 7-1 の作製》

ガラス基板上に、インジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を 140 nm 堆積したものを、通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングとを用いて 2 mm 幅にパターニングして、透明電極を形成した。

[0291] パターン形成した透明電極を、界面活性剤と超純水による超音波洗浄、超純水による超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。この透明基板の上に、導電性高分子である Baytron P4083（スタルクヴィテック製）を 60 nm の膜厚でスピコートした後、140°C で大気中 10 分間加熱乾燥した。

[0292] これ以降は基板をグローブボックス中に持ち込み、窒素雰囲気下で作業した。まず、窒素雰囲気下で上記基板を 140°C で 10 分間加熱処理した。

[0293] クロロベンゼンに p 型半導体材料として、PCPDTBT（Nature Mat. vol. 6（2007），p497 に記載のポリチオフェン共重合体）を 1.0 質量%、n 型半導体材料として PCBM（フロンティアカーボン製、NANOM SPECTRA E100H）の 2.0 質量%、さらに 1,8-オクタジチオールを 2.4 質量% を溶解した液を作製し、0.45 μm のフィルタでろ過しながら 1200 rpm で 60 秒のスピコートをを行い、室温で 30 分乾燥し、光電変換層を得た。

[0294] 次に、上記有機機能層を成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。2 mm 幅のシャドウマスクが透明電極と直交するように素子をセットし、 10^{-3} Pa 以下にまで真空蒸着機内を減圧した後、フッ化リチウムを 0.5 nm、Al を 80 nm 蒸着した。最後に 120°C で 30 分間の加熱を行い、比較例の有機光電変換素子 1 を得た。なお、蒸着速度はいずれも 2 nm/秒で蒸着し、2 mm 角のサイズとした。

[0295] 得られた有機光電変換素子 1 は、窒素雰囲気下でアルミニウムキャップと UV 硬化樹脂（ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR 5570-B1）を用いて封止を行った。これを有機光電変換素子 7-1 とした。

[0296] 有機光電変換素子 7-1 において、PCBMを表 8 に記載の化合物に変更した以外は同様にして有機光電変換素子 7-2 ~ 7-5 を作製した。

[0297] 《有機光電変換素子 7-1 ~ 7-5 の評価》

上記作製した有機光電変換素子に、ソーラーシミュレーター（AM1.5 Gフィルタ）の100 mW/cm²の強度の光を1000時間照射した後の素子を実施例 1 と同様の方法により本発明に係る機能性有機化合物を含有する有機機能層の抵抗値の変化率を測定したところ、表 8 で示すように本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機光電変換素子は、比較例より大幅に低い値となることを確認した。

[0298] [表8]

素子番号	有機機能層中の化合物	抵抗値の変化率 (相対値)	キラリティ 発生部位の合計	備考
7-1	PCBM	100	0	比較例
7-2	C-101	33	4	本発明
7-3	C-102	36	5	本発明
7-4	C-103	17	5	本発明
7-5	C-104	13	5	本発明

[0299] [実施例 8]

以下に電荷移動性薄膜が感光層で、機能性有機化合物が、C-201 ~ C-205 の場合の例を示す。

[0300] 《色素増感型太陽電池の作製》

《光電変換素子 R 1 の作製》

下記に記載のようにして、図 18 に示すような光電変換素子を作製した。

[0301] チタンテトライソプロポキシド（和光純薬社製一級）62.5 ml を純水 375 ml 中に室温下、激しく攪拌しながら10分間で滴下し（白色の析出物が生成する）、次いで70%硝酸水を2.65 ml 加えて反応系を80℃に加熱した後、8時間攪拌を続けた。さらに該反応混合物の体積が約200 ml になるまで減圧下に濃縮した後、純水を125 ml、酸化チタン粉末（昭和タイタニウム社製スーパータイタニア F-6）140 g を加えて酸化チ

タン懸濁液（約800ml）を調製した。フッ素をドーピングした酸化スズをコートした透明導電性ガラス板上に該酸化チタン懸濁液を塗布し、自然乾燥の後300℃で60分間焼成して、支持体上に膜状の酸化チタンを形成した。

[0302] 次いで、メタノール溶液200ml中に、化合物R1を5g溶解した溶液を調製し、上記膜状酸化チタン（光電変換材料用半導体層）を支持体ごと浸し、さらにトリフルオロ酢酸1gを加えて2時間超音波照射した。反応後膜状酸化チタン（光電変換材料用半導体層）をクロロホルムで洗浄し真空乾燥して、感光層302（光電変換材料用半導体）を作製した。

[0303] 対向電極304として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用い、前記導電性支持体301と前記対向電極304との間に体積比が1：4であるアセトニトリル／炭酸エチレンの混合溶媒に、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドとヨウ素とを、それぞれの濃度が0.46mol／リットル、0.06mol／リットルとなるように溶解したレドックス電解質を入れた電荷移動層303を作製して、光電変換素子R1を作製した。

[0304] 《太陽電池8-1の作製》

光電変換素子R1の側面を樹脂で封入した後、リード線を取り付けて、比較例の太陽電池8-1を作製した。

[0305] 色素増感型太陽電池8-1において、化合物R1を表9に記載の化合物に変更した以外は同様にして色素増感型太陽電池8-2～8-6を作製した。

[0306] 《色素増感型太陽電池8-1～8-6の評価》

上記作製した有機光電変換素子に、ソーラーシミュレーター（AM1.5Gフィルタ）の100mW／cm²の強度の光を1000時間照射した後の素子を実施例1と同様の方法により本発明に係る機能性有機化合物を含有する有機機能層の抵抗値の変化率を測定したところ、本発明の電荷移動性薄膜を具備した色素増感型太陽電池は、表9で示したように比較例より大幅に低い値となることを確認した。

[0307]

[表9]

太陽電池 番号	有機機能層中の 化合物	抵抗値の変化率 (相対値)	キラリティ 発生部位の合計	備考
8-1	R 1	100	1	比較例
8-2	C-201	37	4	本発明
8-3	C-202	18	5	本発明
8-4	C-203	31	4	本発明
8-5	C-204	34	4	本発明
8-6	C-205	23	4	本発明

[0308] [実施例9]

以下に電荷移動性薄膜が発光層で、機能性有機化合物が、F-101～F-118の場合の例を示す。

[0309] 《有機EL素子9-1～9-18の作製》

有機EL素子1-1の作製において、D-9を表10に記載の化合物に変えた以外は同様にして有機EL素子9-1～9-18を作製した。

[0310] 《有機EL素子9-1～9-18の評価》

得られた有機EL素子进行评估するに際しては、実施例1の有機EL素子1-1と同様に封止し、図15及び図16に示すような照明装置を形成して評価した。

[0311] このようにして作製した各サンプルに対し、実施例1と同様の方法で発光層の抵抗値の変化率について評価を行った。評価結果を表10に示す。

[0312]

[表10]

素子番号	有機機能層中の化合物	抵抗値の変化率 (相対値)	キラリティ 発生部位の合計	備考
9-1	D-9	100	1	比較例
9-2	F-01	96	0	比較例
9-3	F-101	72	2	比較例
9-4	F-102	81	2	比較例
9-5	F-101/F-102 (1/1)	41	4	本発明
9-6	F-103/F-104 (1/1)	22	4	本発明
9-7	F-105/F-106 (1/1)	24	5	本発明
9-8	F-107	32	5	本発明
9-9	F-108	22	4	本発明
9-10	F-109	37	4	本発明
9-11	F-110	29	4	本発明
9-12	F-111/F-112 (1/1)	37	4	本発明
9-13	F-113/F-114 (1/1)	25	8	本発明
9-14	F-114	13	4	本発明
9-15	F-115	40	4	本発明
9-16	F-116	46	4	本発明
9-17	F-117	27	4	本発明
9-18	F-118	40	4	本発明

[0313] 表10から、本発明の電荷移動性薄膜を具備した有機EL素子9-5~9-18は、比較例の有機EL素子9-1~9-4に対して、発光層の抵抗値の変化率が小さいことが示されたことにより、発光層の薄膜の物性の変化が小さい有機EL素子を得ることができた。

[0314] 以上、それぞれの実施例で示したように、エネルギー準位を変えずに成分数を増やすことで電荷移動性薄膜の外乱による状態変化を抑制できることがわかった。

[0315] 本発明において、電荷移動性膜の状態変化をインピーダンス分光法と呼ばれる新しい非破壊計測法を適用することで実際のデバイスをそのまま使い、その中で起こっている現象を抵抗値として比較することができた。この方

法自体、まだ新しい技術であるため、その誤差の大きさは具体的に特定できないが、本発明の技術思想を盛り込んだキラリティ発生部位を複数有するエナンチオマー及びジアステレオマー異性体混合組成物で形成した電荷移動性薄膜では、比較となる電荷移動性薄膜よりも優位に抵抗値変化が少ないことから、実際のデバイス内で起こっている現象を的確に記述しているものと思われる、妥当な検証方法であるといえる。

[0316] また、電荷移動性薄膜を用いた有機EL素子や有機薄膜太陽電池などでは、その素子寿命が問題視され、それが実用化への障壁となっているが、その素子寿命の根本原因は、極論すると全てが電荷移動性薄膜自体の抵抗値変化であるといえる。抵抗値変化は、化合物の分解のみならず、凝集状態変化、結晶粒の形状やサイズの変化、異分子の存在状態（相互作用状態）の変化など、全てを総括して定量評価できることに加え、インピーダンス分光を用いることは実際の素子を作った後で、非破壊で、多層存在する膜の任意の特定の膜のみについて抵抗値変化を検出でき、従来の素子寿命と違い原因物質や原因部位が特定できる利点があるため、性能改良に向けて具体的な対策が打ちやすく、有効な手法であるといえる。

[0317] また、学術的にも大きな意味がある。通常、キラリティ発生部位を持つ化合物は人体や動植物に適用されることが多いため、エナンチオマーエクセス（鏡像体過剰率）やジアステレオマーエクセス（ジアステレオマー過剰率）は高いほどよく、これらの化合物合成を目的対象物とする研究者等は、その単一性化（高純度化）に向けて多大な努力を払っていたが、本願の技術においては、エナンチオマーやジアステレオマーが単一物質では意味がなく、それらの異性体の種類が多いことで、乱雑さが増強され、成膜直後の膜が安定化するという、これまでのキラル化合物の化学とは全く逆方向の有効性や価値があるという点が特徴的である。

[0318] これまでにも、特に塗布プロセスで膜を形成する電荷移動性薄膜においては、その成分調整の容易さから、様々な混合物が用いられてきたが、結局、エネルギー準位が揃っていない場合には最も準位の深い物質に電荷が集中し

てしまうため、本発明のようなエントロピー効果はあったとしても、実際にはそれ以上に特定物質に負荷がかかり膜が優位に安定化することは認められていなかった。

[0319] 本発明の特徴の一つが、エナンチオマーやジアステロオマーという極めて物理化学的特性が近似した異性体を一度に数多く合成することができ、かつ、それ自体はエナンチオマーエクセスやジアステロオマーエクセスを高めるために使用するキラルソースを用いる必要もなく、合成化学上においても非常に容易な異性体合成方法であることである。

[0320] 本発明のような分子内に複数のキラリティ発生部位を有する化合物を単独使用又は併用することによって、電荷集中を防ぎつつ、成分数が増大することに起因するエントロピー効果によって電荷移動性薄膜を根本的に強靱な、すなわち、電流や熱、光などの様々な外乱に対してロバストネスの高い膜にすることができる画期的な技術を見出したと考えており、この技術思想は本発明の実施例に記した以外にも電荷移動や電流の流れる膜や物体においては普遍的に適用できる技術であり、今後の有機エレクトロニクス的发展を支えるに値する高度かつ汎用的な技術であると確信している。

産業上の利用可能性

[0321] 本発明の電荷移動性薄膜は、通電経時での抵抗値変化が少ない電荷移動性薄膜を実現するものであり、その副次的効果の一つとして、経時による発光特性の変化が少ない安定性の優れた電荷移動性薄膜を提供することができ、電子デバイス、有機エレクトロルミネッセンス素子、導電性フィルム、有機薄膜太陽電池及び色素増感型太陽電池に好適に具備され得る。

符号の説明

- [0322]
- 1 有機半導体層
 - 2 ソース電極
 - 3 ドレイン電極
 - 4 ゲート電極
 - 5 絶縁層

- 6 支持体
- 7 ゲートバスライン
- 8 ソースバスライン
- 10 有機TFTシート
- 11 有機TFT
- 12 出力素子
- 13 蓄積コンデンサ
- 14 垂直駆動回路
- 15 水平駆動回路
- 101 有機EL素子
- 102 ガラスカバー
- 105 陰極
- 106 有機EL層
- 107 透明電極付きガラス基板
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤
- 201 ガラス基板
- 202 ITO透明電極
- 203 隔壁
- 204 正孔注入層
- 205 B、205 G、205 R 発光層
- 206 陰極
- 301 導電性支持体
- 302 感光層
- 303 電荷移動層
- 304 対向電極
- A 成分A
- B 成分B

請求の範囲

- [請求項1] キラリティ発生部位を有する一種又は複数種の機能性有機化合物を含有する電荷移動性薄膜であって、前記一種又は複数種の機能性有機化合物の、各種の一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、4以上であることを特徴とする電荷移動性薄膜。
- [請求項2] 前記一分子当たりのキラリティ発生部位の数の全種についての合計値が、5～15の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の電荷移動性薄膜。
- [請求項3] 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその二種のそれぞれが、エナンチオ異性体及びジアステレオ異性体のうちの少なくともいずれかの異性体を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2のいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [請求項4] 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその一種が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [請求項5] 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、少なくともその一種が、金属錯体であり、当該金属錯体の分子内に2以上のキラリティ発生部位を有し、それにより前記金属錯体が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [請求項6] 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物を少なくとも二種含有し、その少なくとも二種の両方が、エナンチオ異性体とジアステレオ異性体の両方を含有することを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。
- [請求項7] 前記機能性有機化合物が、ビアリアル構造を有し、かつ前記ビアリ

ール構造が、ビアリールの回転障害に起因するキラリティ発生部位を有すことにより、前記機能性有機化合物が、アトロプ異性体を含有することを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。

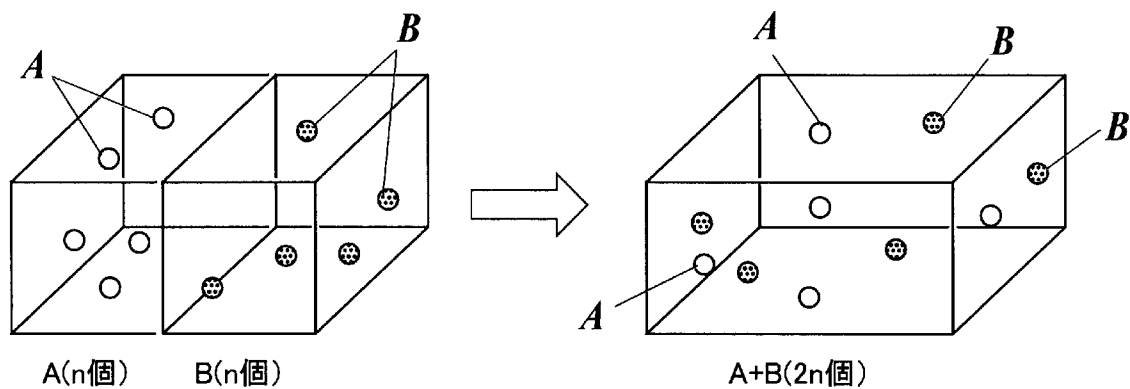
[請求項8] 前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物の少なくとも一種が、電界励起により発光する化合物であることを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。

[請求項9] 前記電界励起により発光する化合物が、前記金属錯体であることを特徴とする請求項8に記載の電荷移動性薄膜。

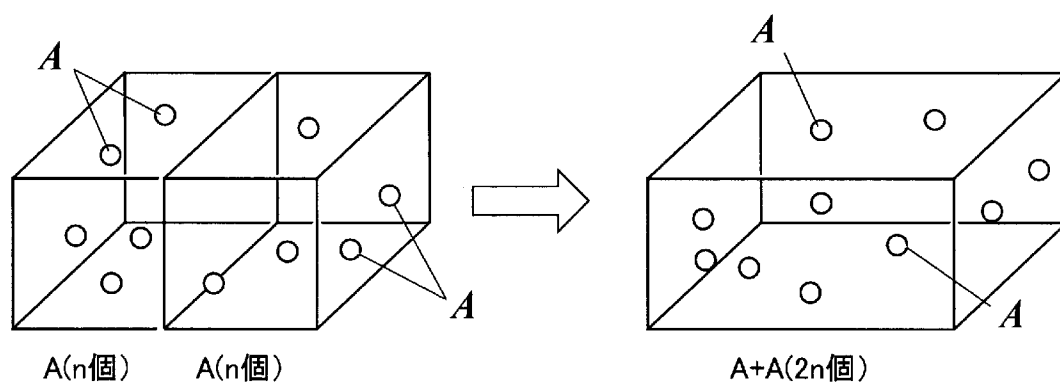
[請求項10] 前記電荷移動性薄膜中に、前記キラリティ発生部位を有する機能性有機化合物と、常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料とを含有し、かつ前記揮発性有機材料が、不斉炭素を有することを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。

[請求項11] 前記電荷移動性薄膜に含有される機能性有機化合物が、全てそれぞれのエナンチオ異性体とジアステレオ異性体の混合物を含有し、かつ、前記電荷移動性薄膜中に常圧下での沸点が300℃未満の揮発性有機材料が共存し、さらに当該揮発性有機材料が不斉炭素を有することを特徴とする請求項1から請求項10までのいずれか一項に記載の電荷移動性薄膜。

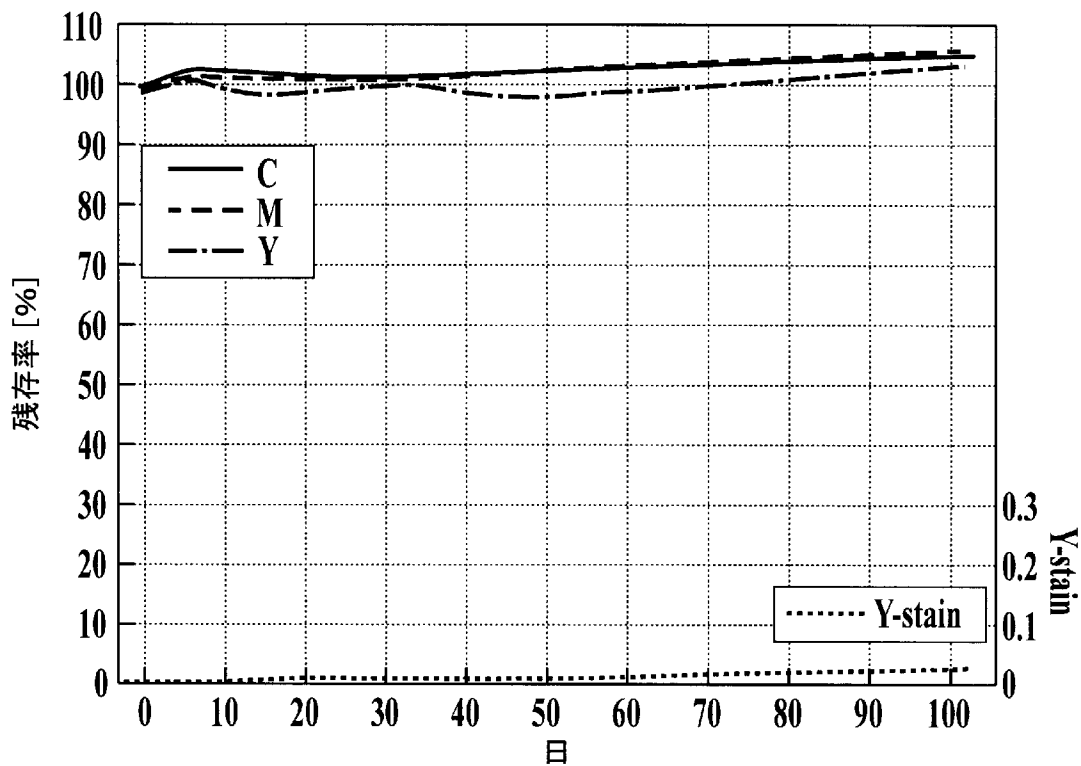
[図1A]

FIG.1A

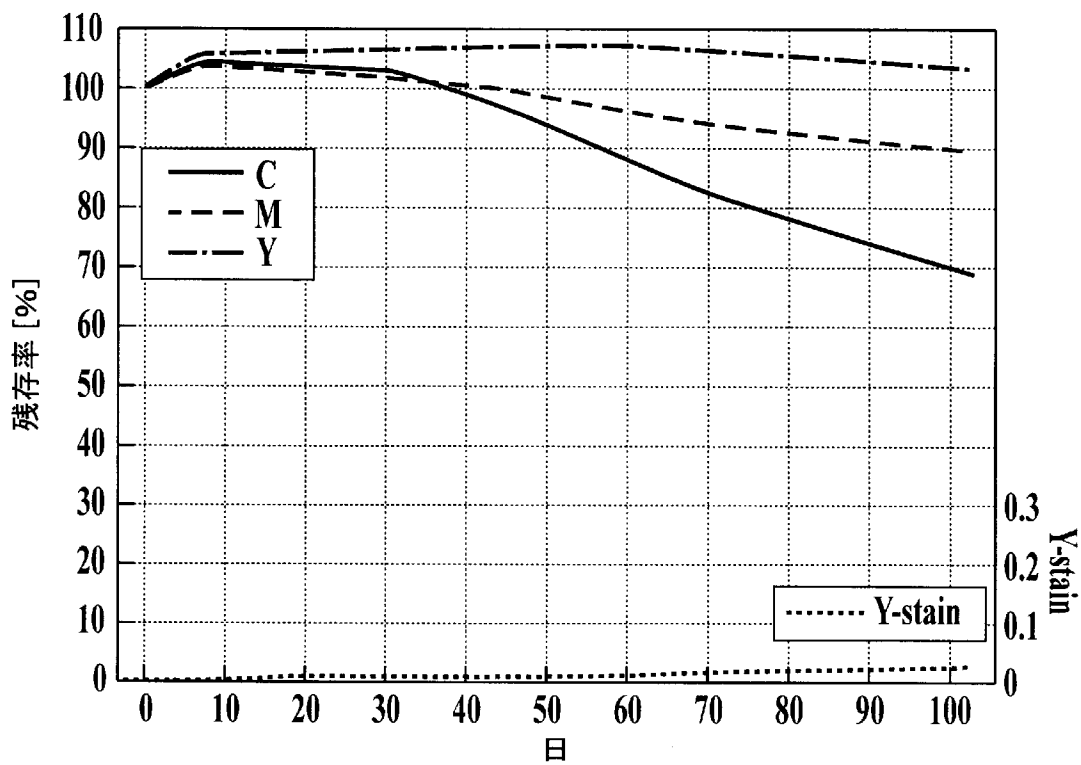
[図1B]

FIG.1B

[図2A]

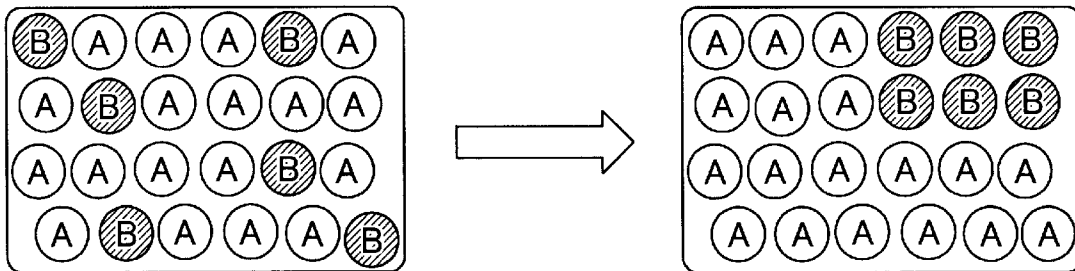
FIG.2A

[図2B]

FIG.2B

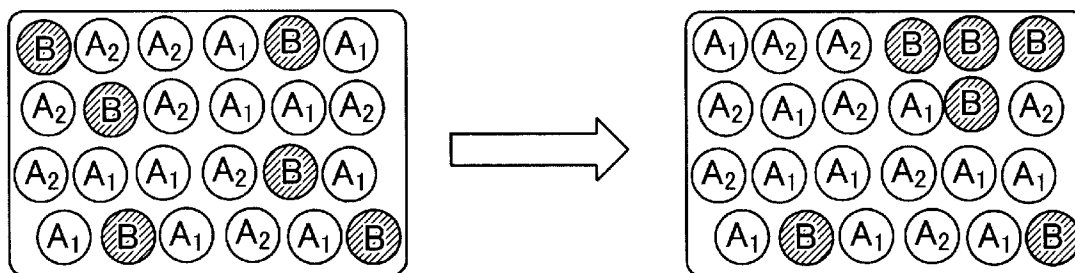
[図3A]

FIG.3A



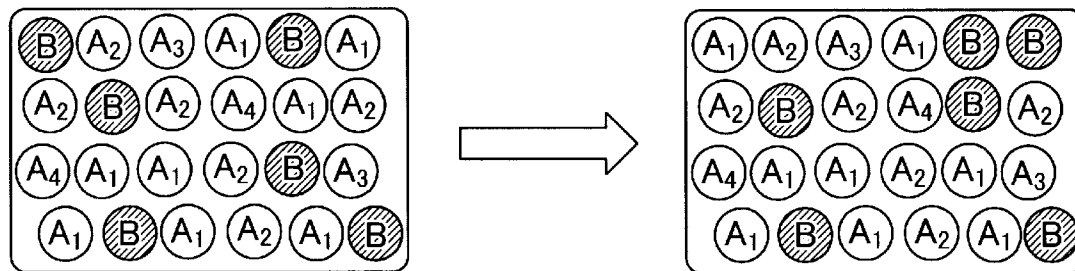
[図3B]

FIG.3B



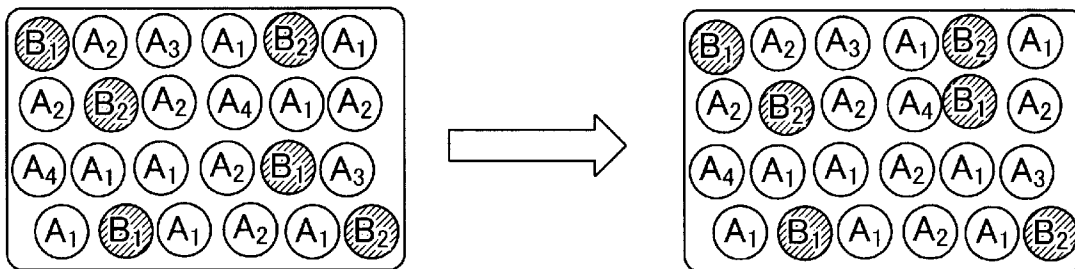
[図4A]

FIG.4A

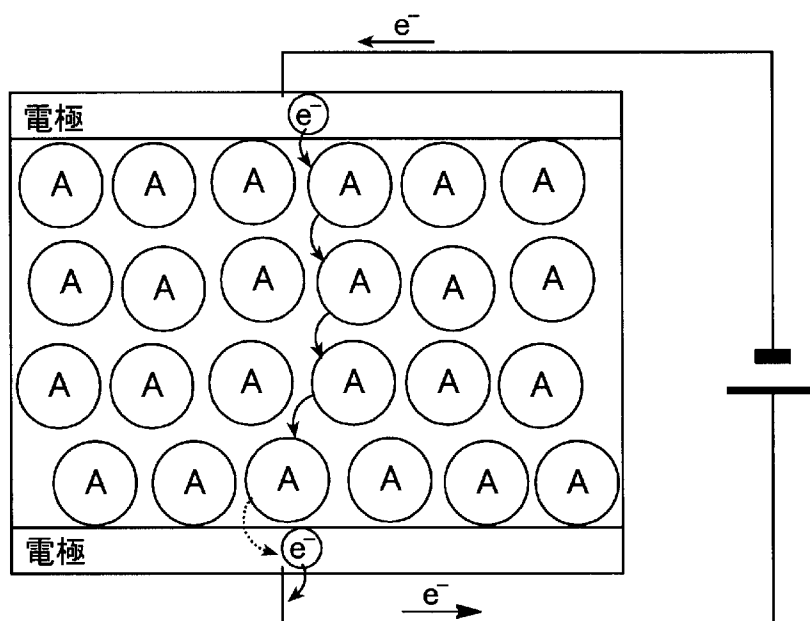


[図4B]

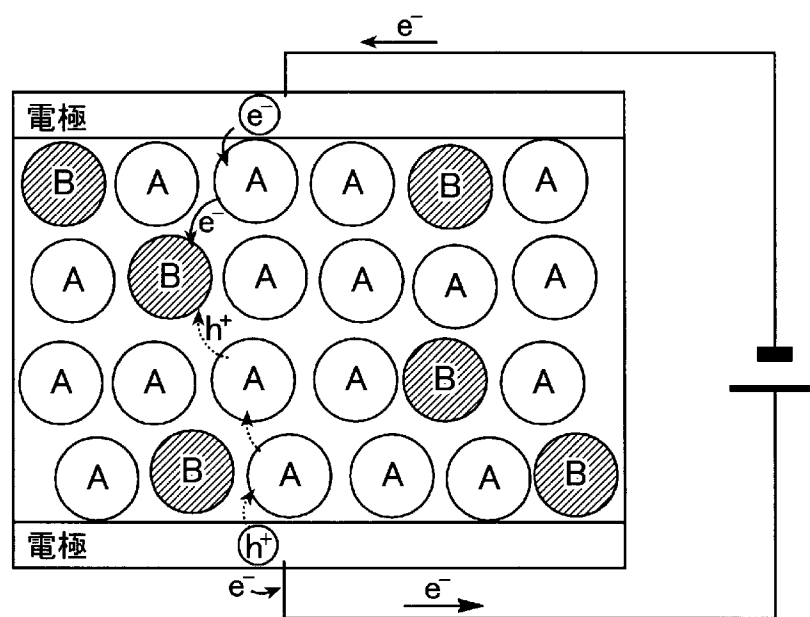
FIG.4B



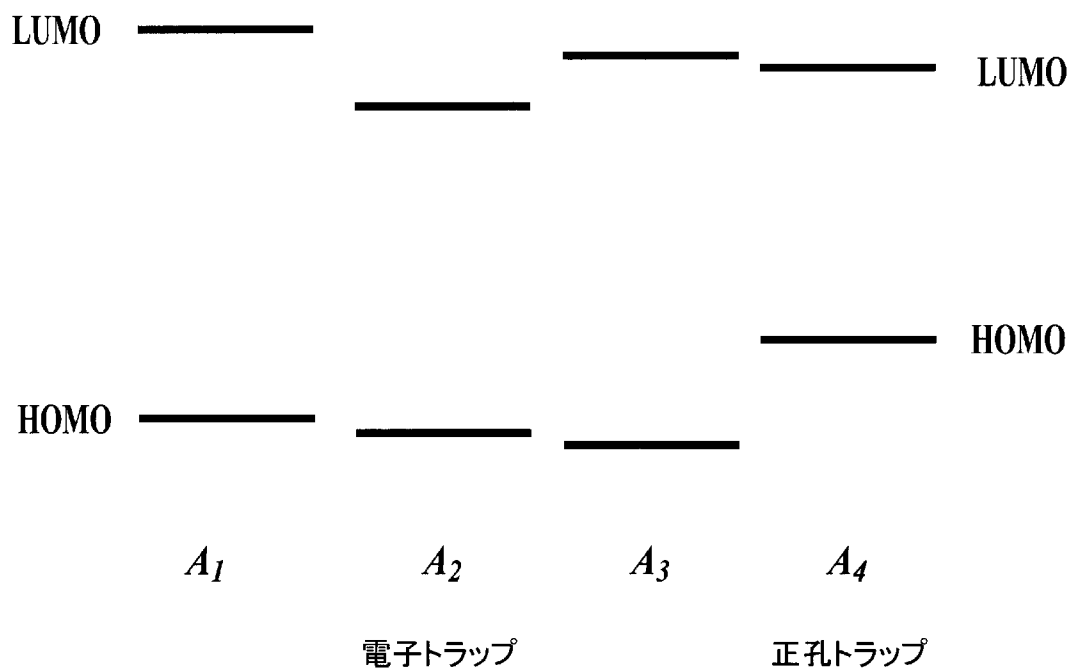
[図5A]

FIG. 5A

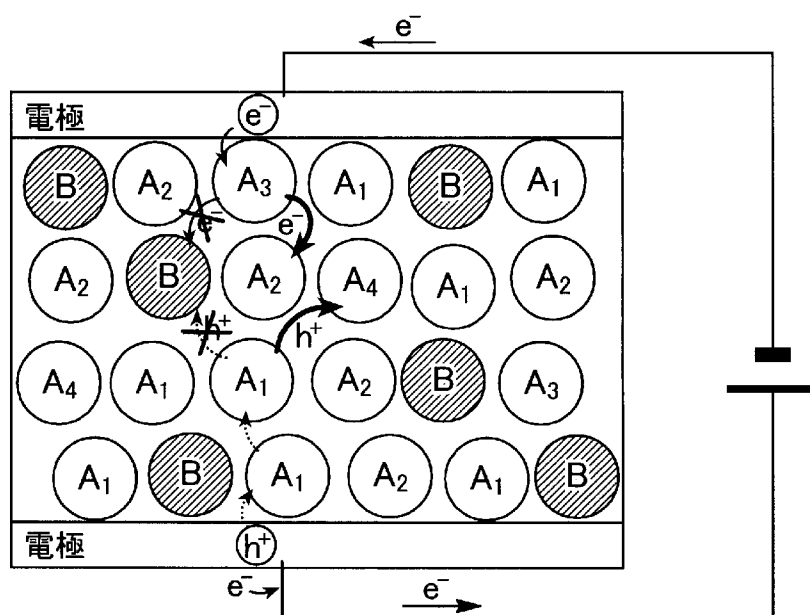
[図5B]

FIG. 5B

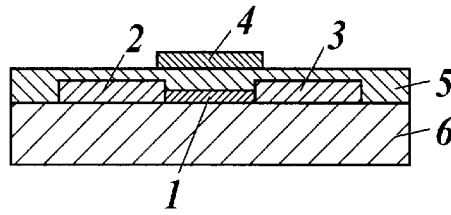
[図6]

FIG. 6

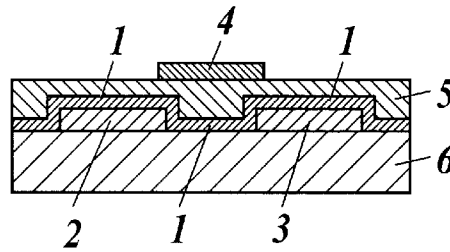
[図7]

FIG. 7

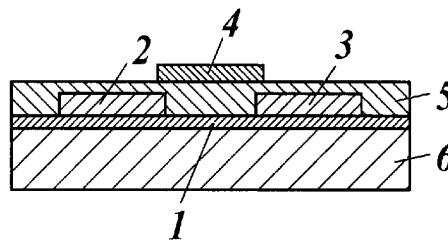
[図8A]

FIG.8A

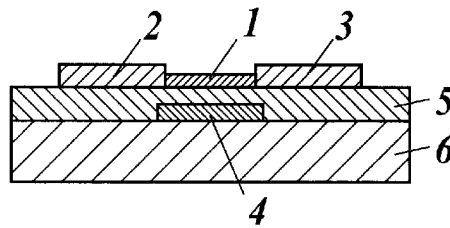
[図8B]

FIG.8B

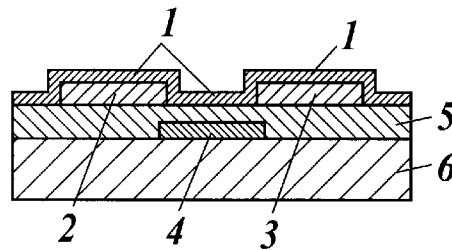
[図8C]

FIG.8C

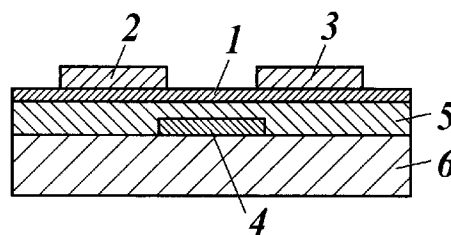
[図8D]

FIG.8D

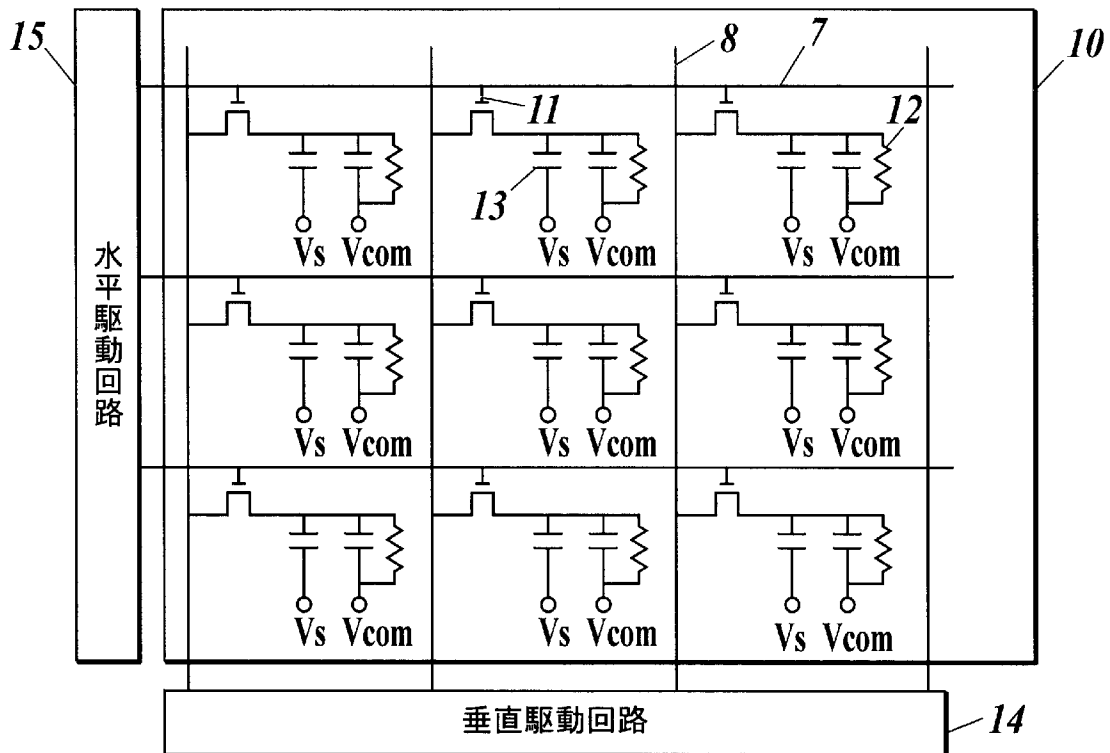
[図8E]

FIG.8E

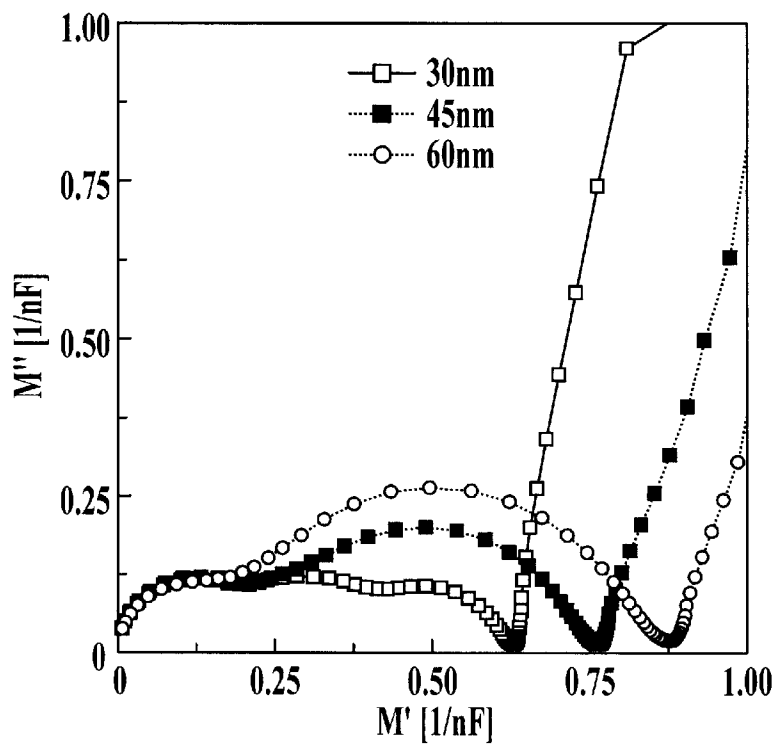
[図8F]

FIG.8F

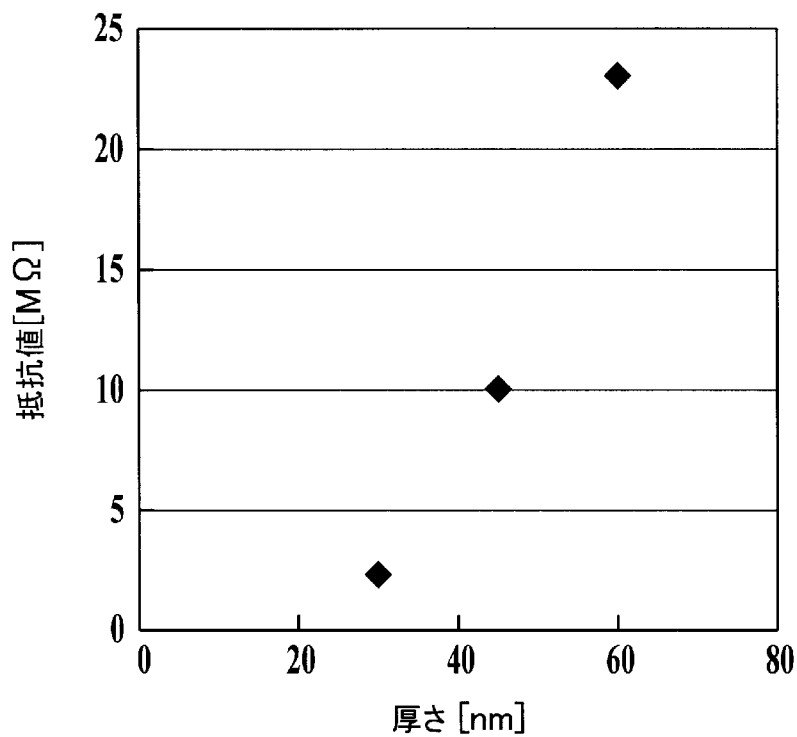
[図9]

FIG.9

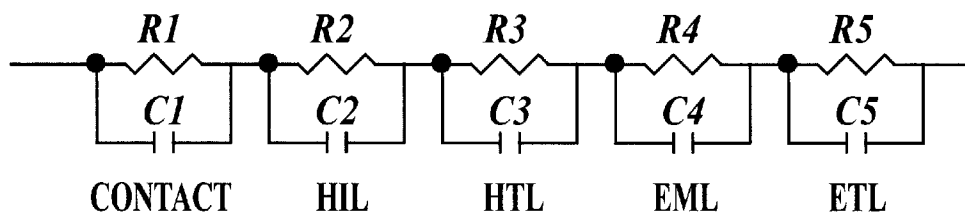
[図10]

FIG.10

[図11]

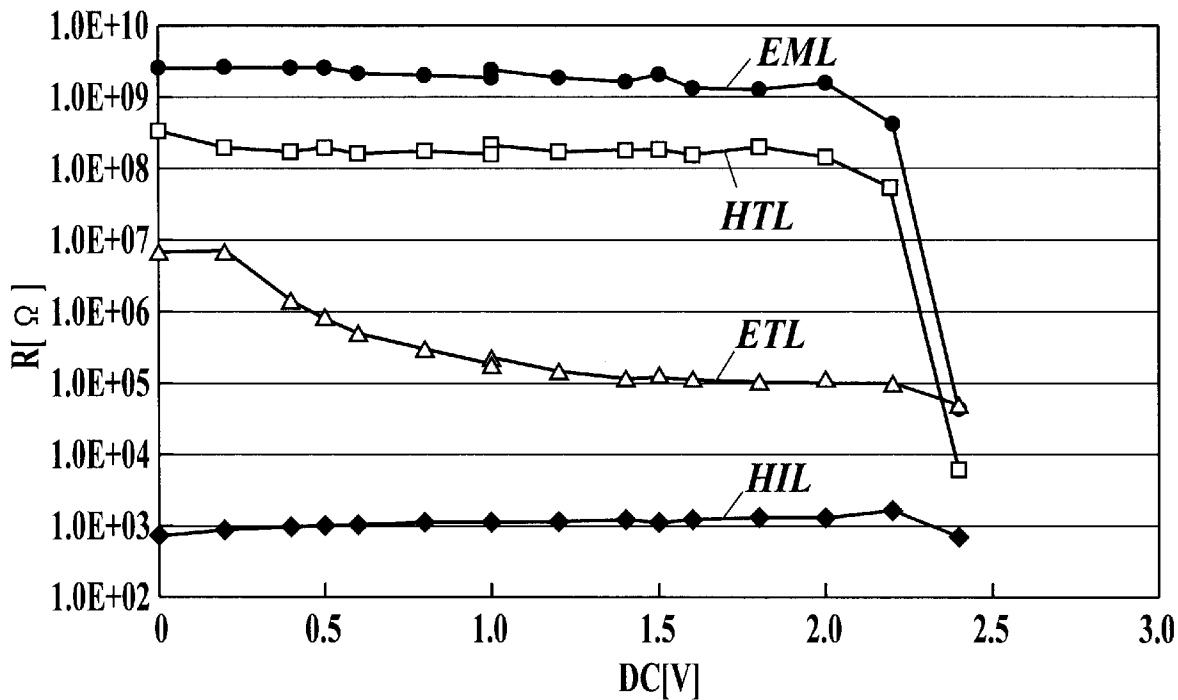
FIG.11

[図12]

FIG.12

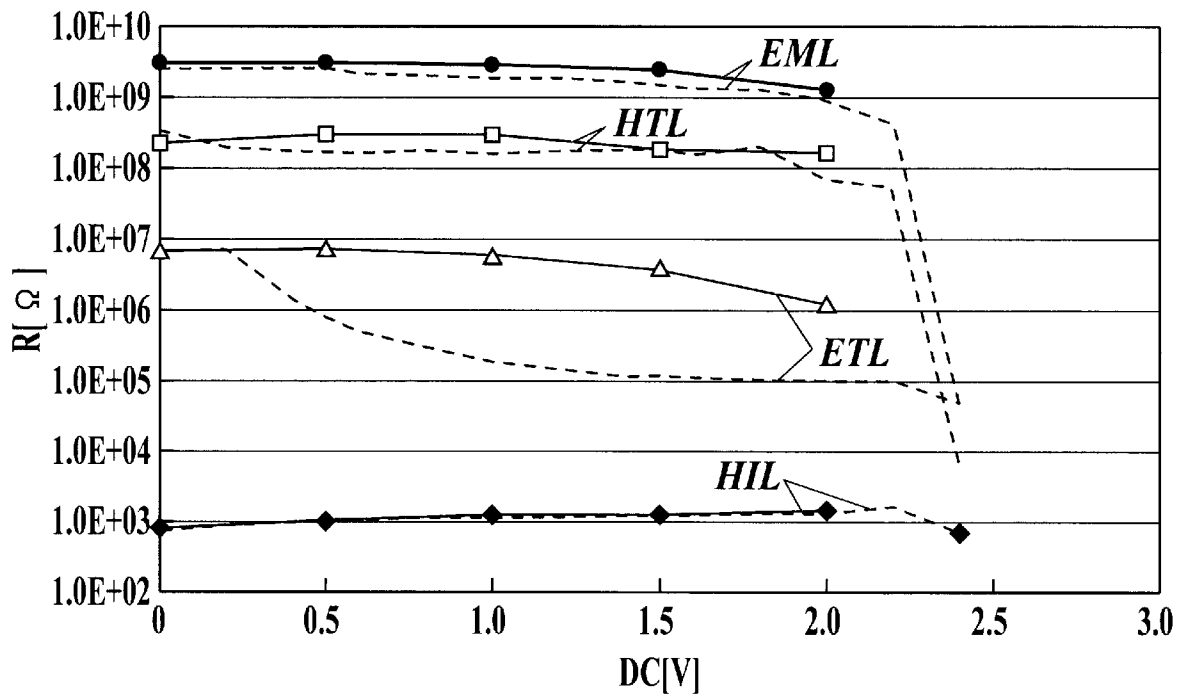
[図13]

FIG.13

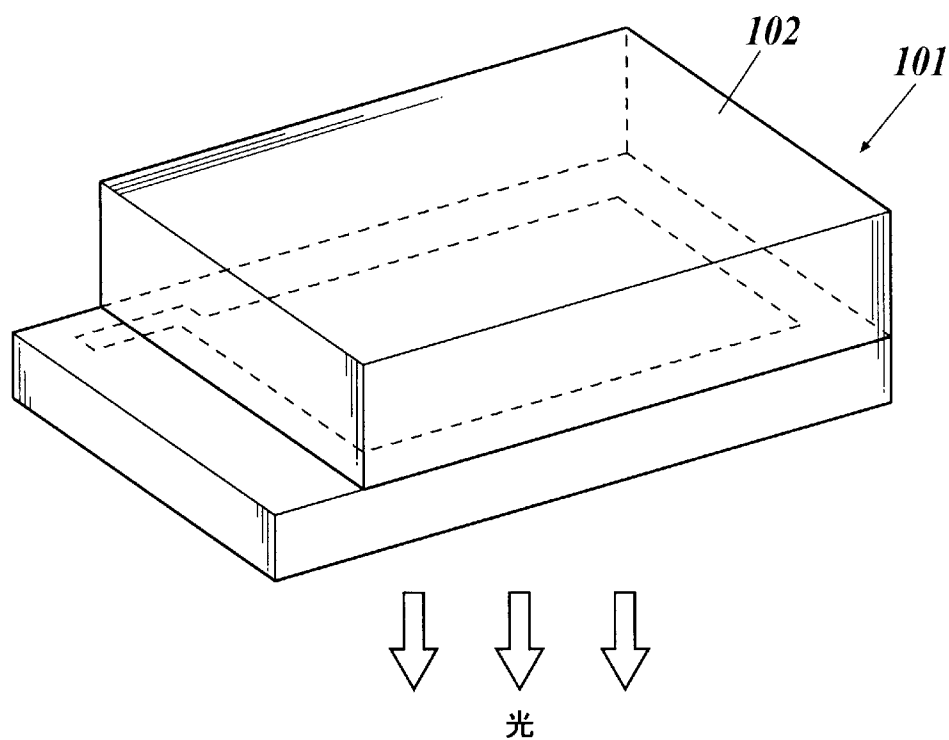


[図14]

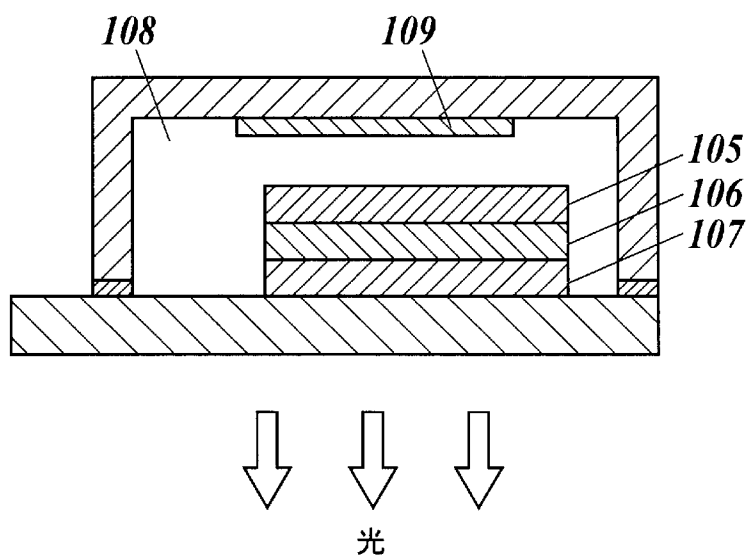
FIG.14



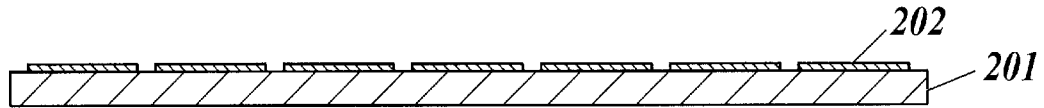
[図15]

FIG.15

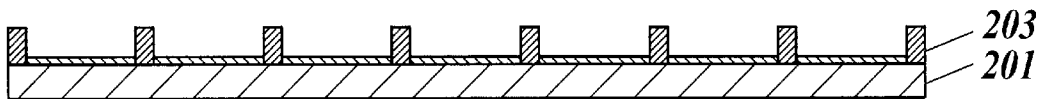
[図16]

FIG.16

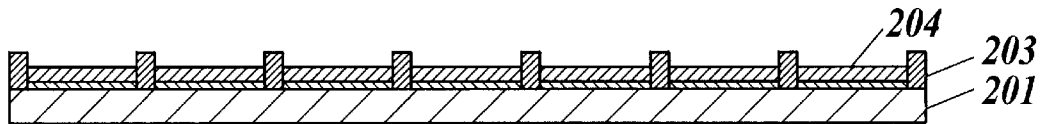
[図17A]

FIG.17A

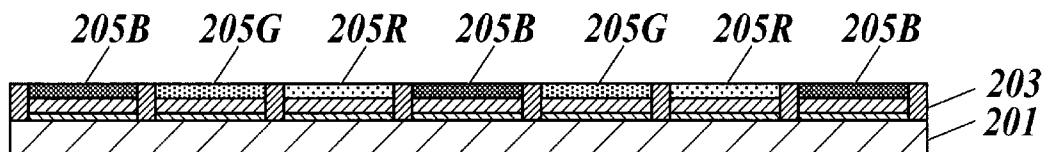
[図17B]

FIG.17B

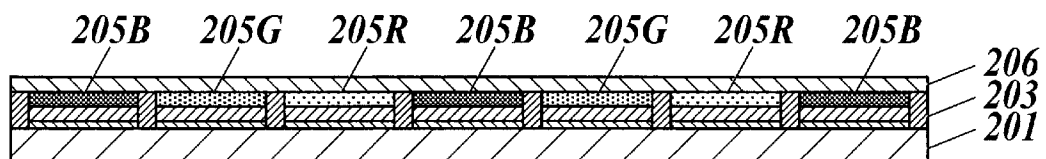
[図17C]

FIG.17C

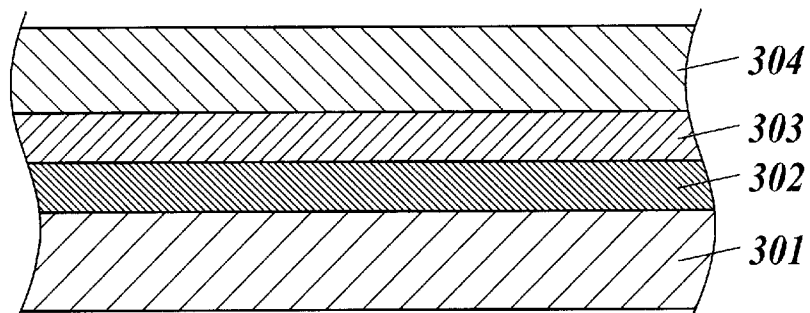
[図17D]

FIG.17D

[図17E]

FIG.17E

[図18]

FIG.18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01) i, H01M14/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L51/50, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-525995 A (Merck Patent GmbH), 17 July 2008 (17.07.2008), claims 1 to 26 & US 2009/0072712 A1 & EP 1655359 A1 & EP 1807481 A & WO 2006/048268 A1 & KR 10-2007-0083986 A & CN 101061199 A & CN 103456884 A	1-11
A	JP 2001-271061 A (Konica Corp.), 02 October 2001 (02.10.2001), claims 1 to 27 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 July, 2014 (24.07.14)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2014 (05.08.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-342318 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 21 December 2006 (21.12.2006), claims 1 to 14 & US 2008/0087867 A1 & US 7625499 B2 & WO 2006/062014 A1 & KR 10-2007-0089929 A & CN 101072846 A & TW 00I358447 B	1-11
A	JP 2002-163926 A (Canon Inc.), 07 June 2002 (07.06.2002), claims 1 to 16 & US 6884477 B1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-525995 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2008.07.17, 【請求項 1】 - 【請求項 26】 & US 2009/0072712 A1 & EP 1655359 A1 & EP 1807481 A & WO 2006/048268 A1 & KR 10-2007-0083986 A & CN 101061199 A & CN 103456884 A	1-11
A	JP 2001-271061 A (コニカ株式会社) 2001.10.02, 【請求項 1】 - 【請求項 27】 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.07.2014

国際調査報告の発送日

05.08.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

濱野 隆

20

9108

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-342318 A (日本化学工業株式会社) 2006. 12. 21, 【請求項 1】 - 【請求項 14】 & US 2008/0087867 A1 & US 7625499 B2 & WO 2006/062014 A1 & KR 10-2007-0089929 A & CN 101072846 A & TW 00I358447 B	1-11
A	JP 2002-163926 A (キヤノン株式会社) 2002. 06. 07, 【請求項 1】 - 【請求項 16】 & US 6884477 B1	1-11