

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 1 月 25 日 (25.01.2007)

PCT

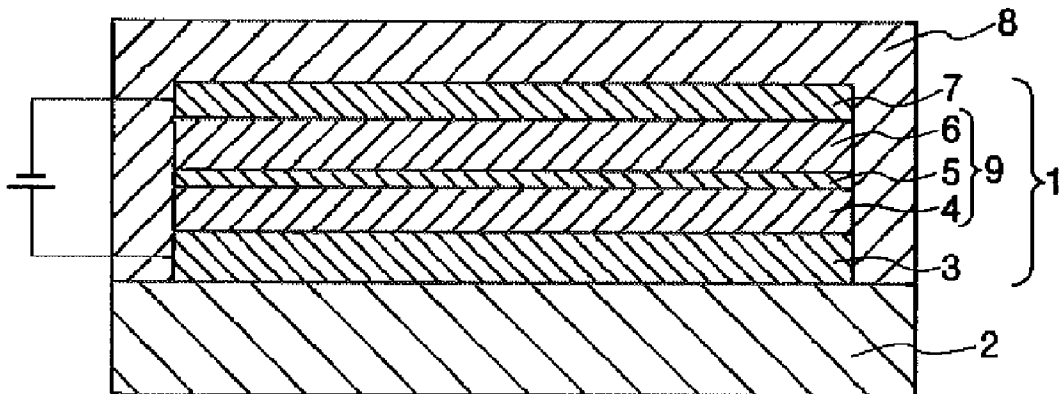
(10) 国際公開番号
WO 2007/010938 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314270
- (22) 国際出願日: 2006 年 7 月 19 日 (19.07.2006)
- (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2005-209549 2005 年 7 月 20 日 (20.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1630811 東京都新宿区西新宿二丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 上原 正光 (UEHARA, Masamitsu) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 朝比 一夫, 外 (ASAHI, Kazuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 8 番 9 号 西新橋ノアビル 4 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC DEVICE AND ELECTRONIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 電子デバイスおよび電子機器



(57) Abstract: This invention provides an electronic device having excellent properties, which comprises an intermediate layer capable of smoothly conducting carrier receipt and delivery between layers, and a highly reliable electronic equipment. The electronic device comprises a laminate comprising a hole transport layer (a first organic semiconductor layer), a luminescent layer (a second organic semiconductor layer) and an intermediate layer provided between and in contact with both the layers, the laminate being inserted into between a pair of electrodes. The intermediate layer comprises, as a main material, a compound represented by general formula A^1-B-A^2 wherein A^1 and A^2 each independently represent a group containing at least one of primary to tertiary amino groups and hydroxyl, carbonyl, and carboxyl groups, provided that the presence of any of A^1 and A^2 suffice for contemplated results; and B represents a group containing a fluorene ring. This compound is constructed so that group A^1 and group A^2 are located on the hole transport layer side and group B is located on the luminescent layer side.

(57) 要約: 層同士間のキャリアの受け渡しを円滑に行え得る中間層を備え、特性に優れた電子デバイスおよび信頼性の高い電子機器を提供することにある。電子デバイスは、正孔輸送層（第1の有機半導体層）と、発光層（第2の有機半導体層）と、これらの間で、双方に接触するように設けられた中間層とを有する積層体を一對の電極間に介挿してなり、中間層は、一般式 A^1-B-A^2 で表される化合物〔一般式中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立して、第1級～第3級アミノ基、水酸基、カルボニル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも1つを含む基を表す。ただし、 A^1 および A^2 は、いずれか一方が存在していればよい。Bはフルオレン環を含む基を表す。〕を主材料として構成され、当該化合物は、基 A^1 および基 A^2 を正

[続葉有]

WO 2007/010938 A1



PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電子デバイスおよび電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、電子デバイスおよび電子機器に関するものである。

背景技術

[0002] 複数の有機半導体層が積層された積層体を備える電子デバイスとして、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、単に「有機EL素子」という。)や、太陽電池のような光電変換素子等がある。

[0003] これらのうち、有機EL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示装置が備える表示素子(発光素子)としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。

[0004] 一般に、有機EL素子は、陰極と陽極との間に発光層を有する構成であり、陰極と陽極との間に電界を印加すると、発光層に陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。

[0005] この際に、有機EL材料(発光層材料)の分子構造や分子の集合状態が特定の状態である場合に、前記注入された電子と正孔とが即座に結合せず、特別の励起状態として一定の時間保持される。そのため、通常の状態である基底状態と比較して分子の総エネルギーは、励起エネルギー分だけ増加する。この特別な励起状態を保持している電子と正孔との対を励起子(エキシトン)と呼ぶ。

[0006] そして、前記保持された一定の時間経過後に励起子が崩壊して電子と正孔とが結合すると、増加していた励起エネルギー分が外部に熱や光として放出される。

[0007] この光放出は、発光層付近においてなされ、前記励起エネルギー分の内の光放出する割合は、有機EL材料の分子構造や分子の集合状態によって大きく影響される。

[0008] さらに、このような有機EL素子において、高い発光を得るためには、キャリア(電子または正孔)のキャリア輸送性の異なる有機半導体材料で構成される有機半導体層を、発光層と、陰極および／または陽極との間に積層する素子構造が有効であることも判っている。

- [0009] そこで、発光層と有機半導体層とを、陽極と陰極との間に積層した構成の有機EL素子において、高い発光効率を得るために、発光層材料および有機半導体材料の分子構造や分子の集合状態、さらには、発光層および有機半導体層の積層する数や位置等について検討が行われている。
- [0010] しかしながら、このような構成の有機EL素子においても、発光効率等の特性の向上が期待するほど得られていないのが実情であった（例えば、特許文献1：特開平9-255774号公報参照。）。
- [0011] そして、このことは、発光層と有機半導体層との界面付近や、異なる種類の有機半導体層同士の界面付近において、層同士間のキャリアの受け渡しが円滑に行われていないことに起因していることが判ってきた。
- [0012] このような問題は、太陽電池等にも同様に生じることが懸念されている。

発明の開示

- [0013] 本発明の目的は、層同士間のキャリアの受け渡しを円滑に行え得る中間層を備え、特性に優れた電子デバイスおよび信頼性の高い電子機器を提供することにある。
- [0014] 上記目的を達成するために、本発明の電子デバイスは、
第1の有機半導体材料を主材料として構成される第1の有機半導体層と、前記第1の有機半導体材料より極性の低い第2の有機半導体材料を主材料として構成される第2の有機半導体層と、前記第1の有機半導体層と前記第2の有機半導体層との間に、これらの双方に接触するように設けられた中間層とを有する積層体を一對の電極間に介挿してなる電子デバイスであって、
前記中間層は、一般式 A^1-B-A^2 で表される化合物を主材料として構成され、
[一般式中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立して、第1級～第3級アミノ基、水酸基、カルボニル基およびカルボキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、同一であっても、異なってもよい。ただし、 A^1 および A^2 は、いずれか一方が存在していればよい。Bは、フルオレン環を含む基を表す。]
当該化合物は、基 A^1 および基 A^2 を前記第1の有機半導体層側に、基Bを前記第2の有機半導体層側にして配向していることを特徴とする。
- [0015] これにより、中間層を介した第1の有機半導体層から第2の有機半導体層へのキャ

リアの受け渡しが行われ、特性に優れた電子デバイスとすることができる。

[0016] 本発明の電子デバイスでは、第2の有機半導体材料は、フルオレン誘導体であることが好ましい。

[0017] フルオレン環が炭化水素により構成されていることから、フルオレン誘導体は、極性が比較的低いものとなる。

[0018] 本発明の電子デバイスでは、第1の有機半導体材料は、アリアルアミン誘導体であることが好ましい。

[0019] アリアルアミン誘導体は、その構造中にアミン構造を含むことから、極性が比較的高いものとなる。

[0020] 本発明の電子デバイスでは、前記基 A^1 は、アリアル基およびアルキル基のうちの少なくとも1つを含むものであることが好ましい。

[0021] これにより、基 A^1 におけるキャリア輸送能を向上させることができることから、中間層が優れたキャリア輸送能を発揮するものとなる。

[0022] 本発明の電子デバイスでは、前記基 A^2 は、アリアル基およびアルキル基のうちの少なくとも1つを含むものであることが好ましい。

[0023] これにより、基 A^2 におけるキャリア輸送能を向上させることができることから、中間層が優れたキャリア輸送能を発揮するものとなる。

[0024] 本発明の電子デバイスでは、前記基 A^1 と前記基 A^2 とは、同一であることが好ましい。

[0025] これにより、基 A^1 と基 A^2 とを、ともに第1の有機半導体層側に配向させて、基 A^1 および基 A^2 を介した第1の有機半導体層へのキャリアの受け渡しをより確実に行うことができる。

[0026] 本発明の電子デバイスでは、前記化合物は、その一部が前記第1の有機半導体層に入り込んでいることが好ましい。

[0027] これにより、第1の有機半導体層と中間層との密着性がより向上して、第1の有機半導体層から中間層へのキャリアの受け渡しをより円滑に行うことができる。

[0028] 本発明の電子デバイスでは、前記化合物は、その一部が前記第2の有機半導体層に入り込んでいることが好ましい。

- [0029] これにより、第2の有機半導体層と中間層との密着性がより向上して、第2の有機半導体層から中間層へのキャリアの受け渡しをより円滑に行うことができる。
- [0030] 本発明の電子デバイスでは、前記中間層は、その平均厚さが10nm以下であることが好ましい。
- [0031] これにより、中間層を、比較的容易に、基A¹および基A²が第1の有機半導体層側に基Bが第2の有機半導体層側にそれぞれ配向した前記化合物の単分子膜とすることができる。
- [0032] 本発明の電子デバイスでは、前記積層体は、前記第1の有機半導体層または前記第2の有機半導体層のいずれか一方の有機半導体層から順次積層して形成されたものであることが好ましい。
- [0033] これにより、基A¹および基A²が第1の有機半導体層側に基Bが第2の有機半導体層側にそれぞれ配向した前記化合物を主材料として構成される中間層を形成することができる。
- [0034] 本発明の電子デバイスでは、前記中間層は、液相プロセスを用い、
前記基A¹および前記基A²と前記一方の有機半導体層との親和性と、前記基Bと前記一方の有機半導体層との親和性との差を利用して、前記化合物を配向させることにより形成されたものであることが好ましい。
- [0035] 本発明の電子デバイスでは、前記中間層を形成するのに用いる材料は、前記一方の有機半導体層を溶解または膨潤し得るものであることが好ましい。
- [0036] これにより、前記化合物を、その一部が第1の有機半導体層に入り込んだ状態で配向させることができる。
- [0037] 本発明の電子デバイスでは、他方の前記有機半導体層は、液相プロセスにより形成されたものであることが好ましい。
- [0038] 本発明の電子デバイスでは、前記他方の有機半導体層を形成するのに用いる材料は、前記中間層を溶解または膨潤し得るものであることが好ましい。
- [0039] これにより、前記化合物を、その一部が第2の有機半導体層に入り込んだ状態で配向させることができる。
- [0040] 本発明の電子デバイスは、有機エレクトロルミネッセンス素子であり、

前記第1の有機半導体層および前記第2の有機半導体層が、それぞれ、キャリア輸送層および発光層であることが好ましい。

[0041] これにより、中間層を介した、キャリア輸送層から発光層へのキャリアの受け渡しが円滑に行われ、発光効率等の特性に優れた有機EL素子とすることができる。

[0042] 本発明の電子機器は、本発明の電子デバイスを備えることを特徴とする。

[0043] これにより、信頼性の高い電子機器が得られる。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]図1は、有機EL素子の一例を示した縦断面図である。

[図2]図2は、有機EL素子を備えるディスプレイ装置の実施形態を示す縦断面図である。

[図3]図3は、本発明の電子機器を適用したモバイル型(またはノート型)のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

[図4]図4は、本発明の電子機器を適用した携帯電話機(PHSも含む)の構成を示す斜視図である。

[図5]図5は、本発明の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0045] 以下、本発明の電子デバイスおよび電子機器を添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

[0046] なお、以下では、本発明の電子デバイスを、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、単に「有機EL素子」という。)に適用した場合を一例として説明する。

[0047] <有機EL素子>

図1は、有機EL素子の一例を示した縦断面図である。なお、以下では、説明の都合上、図1中の上側を「上」、下側を「下」として説明を行う。

[0048] 図1に示す有機EL素子1は、陽極3と、陰極7と、陽極3と陰極7と(一对の電極)の間に、陽極3側から順次積層された、正孔輸送層(第1の有機半導体層)4と、中間層5と、発光層(第2の有機半導体層)6とからなる積層体9を備えるものである。そして、有機EL素子1は、その全体が基板2上に設けられるとともに、封止部材8で封止され

ている。

- [0049] 基板2は、有機EL素子1の支持体となるものである。有機EL素子1が基板2と反対側から光を取り出す構成(トップエミッション型)である場合、基板2および陽極3には、それぞれ、透明性は、特に要求されない。また、有機EL素子1が基板2側から光を取り出す構成(ボトムエミッション型)である場合、基板2および陽極3には、それぞれ、実質的に透明(無色透明、着色透明、半透明)性を有するものが用いられる。
- [0050] 基板2としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料や、石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料等で構成される透明基板や、アルミナのようなセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼のような金属基板の表面に酸化膜(絶縁膜)を形成したもの、不透明な樹脂材料で構成された基板のような不透明基板を用いることができる。
- [0051] このような基板2の平均厚さは、特に限定されないが、0.1～10mm程度であるのが好ましく、0.1～5mm程度であるのがより好ましい。
- [0052] 陽極3は、後述する正孔輸送層4に正孔を注入する電極である。
- [0053] 陽極3の構成材料(陽極材料)としては、正孔を注入するという観点から、仕事関数が大きく、導電性に優れる材料を用いるのが好ましい。
- [0054] このような陽極材料としては、例えば、ITO(Indium Tin Oxide)、IZO(Indium Zinc Oxide)、 In_3O_3 、 SnO_2 、Sb含有 SnO_2 、Al含有 ZnO 等の酸化物、Au、Pt、Ag、Cu、Alまたはこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を用いることができる。
- [0055] このような陽極3の平均厚さは、特に限定されないが、10～200nm程度であるのが好ましく、50～150nm程度であるのがより好ましい。陽極3の厚さが薄すぎると、陽極3としての機能が十分に発揮されなくなるおそれがあり、一方、陽極3が厚すぎると、有機EL素子1の発光効率が低下するおそれがある。
- [0056] また、陽極3の表面抵抗は、低い程好ましく、具体的には、 $100\ \Omega/\square$ 以下であるのが好ましく、 $50\ \Omega/\square$ 以下であるのがより好ましい。表面抵抗の下限値は、特に限

定されないが、通常 $0.1\ \Omega/\square$ 程度であるのが好ましい。

[0057] 陰極7は、後述する発光層6に電子を注入する電極である。この陰極7の構成材料としては、仕事関数の小さい材料を用いるのが好ましい。

[0058] 陰極7の構成材料としては、例えば、酸化セシウム、炭酸セシウムの熱分解物、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Eu、Er、Yb、Ag、Zn、Cu、Alまたはこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0059] 特に、陰極7の構成材料として合金を用いる場合には、Ag、Al、Cu等の安定な金属元素を含む合金、具体的には、MgAg、AlLi、CuLi等の合金を用いるのが好ましい。かかる合金を陰極7の構成材料として用いることにより、陰極7の電子注入効率および安定性の向上を図ることができる。

[0060] なお、陰極7は、複数層の積層構造とすることもできる。この場合、中間層5に近い側の層を、より仕事関数が低い陰極材料で構成するのが好ましい。例えば、陰極7を2層の積層構成とする場合、中間層5から遠い側の層をCaを主材料として構成し、中間層5に近い側の層を、Al、Agまたはこれらを含む合金を主材料として構成することができる。

[0061] このような陰極7の平均厚さは、特に限定されないが、 $1\sim 1000\text{nm}$ 程度であるのが好ましく、 $100\sim 400\text{nm}$ 程度であるのがより好ましい。陰極7の厚さが薄すぎると比抵抗が高くなって電圧降下を生じたり、酸化反応により電気導電特性が不安定となり、陰極7としての機能が十分に発揮されなくなるおそれがある。一方、陰極7が厚過ぎると、真空蒸着法やスパッタリング法等を用いて陰極7を形成する際に、膜中の温度が著しく上昇したり、残留応力が増加して、後述する下層として設けられている発光層6を破壊したり、陰極7や発光層6が剥れてしまい、有機EL素子1の発光効率が低下するおそれがある。

[0062] また、陰極7の表面抵抗も低い程好ましく、具体的には、 $50\ \Omega/\square$ 以下であるのが好ましく、 $20\ \Omega/\square$ 以下であるのがより好ましい。表面抵抗の下限値は、特に限定されないが、通常 $0.1\ \Omega/\square$ 程度であるのが好ましい。

[0063] さて、陽極3と陰極7との間には、正孔輸送層4と中間層5と発光層6とがこの順で陽

極3側から積層された積層体9が陽極3と陰極7とに接触するように形成されている。

[0064] 正孔輸送層4は、陽極3から注入された正孔を中間層5まで輸送する機能を有するものである。

[0065] 本実施形態では、正孔輸送層4が、アリールアミン誘導体を主材料として構成されている。アリールアミン誘導体は、共役系の構造を有し、その特有な電子雲の広がりによる性質上、極めて円滑に正孔を輸送し得るものである。そのため、正孔輸送層4をかかると誘導体を主材料として構成することにより、正孔輸送層4は、正孔輸送能力に特に優れたものとなる。また、アリールアミン誘導体は、その構造中にアミン構造を含むことから、極性が比較的高いものとなる。

[0066] なお、正孔輸送層4を低分子のアリールアミン誘導体を主材料として構成することにより、緻密な正孔輸送層4が得られるため、正孔輸送層4の正孔輸送効率は向上する。また、高分子のアリールアミン誘導体を主材料として構成することにより、かかる誘導体を比較的容易に溶剤に溶解させることができるため、インクジェット印刷法やスピンコート印刷法等の各種塗布法による正孔輸送層4の形成を容易に行うことができる。さらに、低分子のアリールアミン誘導体と高分子のアリールアミン誘導体とを組み合わせることで、緻密かつ正孔輸送効率に優れる正孔輸送層4を、インクジェット印刷法等の各種塗布法により、容易に形成できるという効果が得られる。

[0067] アリールアミン誘導体としては、特に限定されないが、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-パラートリアミノフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(4-ジ-パラートリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、4, 4', 4''-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-ベンジジン(TPD1)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD2)、N, N, N', N'-テトラキス(4-メトキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD3)、N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(α -NPD)、TPTE、N, N, N', N'-テトラフェニル-パラ-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ(パラートリル)-パラ-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ(メタートリル)-メタ-フェニレンジアミン(PDA

)、パラ-(9-アントリル)-N, N-ジ-パラトリールアニリン等のモノマーやオリゴマーの他、これらのモノマーやオリゴマーを主鎖または側鎖に有するプレポリマーやポリマーが挙げられる。

[0068] このような正孔輸送層4の平均厚さは、特に限定されないが、10～150nm程度であるのが好ましく、50～100nm程度であるのがより好ましい。正孔輸送層4の厚さが薄すぎると、ピンホールが生じるおそれがあり、一方、正孔輸送層4が厚過ぎると、正孔輸送層4の光の透過率が悪くなる原因となり、有機EL素子1の発光色の色度(色相)が変化してしまうおそれがある。

[0069] 中間層5は、陽極3から注入された正孔を発光層6に受け渡しする機能を有するものである。

[0070] 本実施形態では、正孔輸送層4と発光層6とが、それぞれ、前述したようなアリールアミン誘導体と、後述するようなフルオレン誘導体とを主材料として構成されている。アリールアミン誘導体は、その構造中にアミン構造を有することに起因して、電子雲の分布の隔たりが大きくなるため、フルオレン誘導体と比較して極性が高いものとなる。その結果、中間層を設けることなく正孔輸送層と発光層とを接触させて形成すると、これらの層同士が接触する界面において、アリールアミン誘導体とフルオレン誘導体との間に反発力(界面張力)が生じることとなる。

[0071] すなわち、異なる種類の材料同士間の相互作用よりも同一の材料同士間の相互作用が大きくなる。

[0072] その結果、アリールアミン誘導体とフルオレン誘導体との間の距離が大きくなることにより、正孔輸送層と発光層との間に十分な密着性が得られなくなる。これにより、これらの層同士間での抵抗値が大きくなり、層同士間の正孔の受け渡しが円滑に行われないという問題が生じる。

[0073] これに対して、有機EL素子1(本発明の電子デバイス)では、正孔輸送層4と発光層6との間に、これらの双方に接触するように、その構成に特徴を有する中間層5が設けられている。

[0074] すなわち、有機EL素子1では、一般式 A^1-B-A^2 で表される化合物(以下、この化合物を「化合物(1)」という。)を主材料として構成される中間層5が設けられている。

そして、この中間層5において、化合物(1)が、基 A^1 および基 A^2 を正孔輸送層(第1の有機半導体層)4側に、基Bを発光層(第2の有機半導体層)6側にして配向している。

[一般式中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立して、第1級～第3級アミノ基、水酸基、カルボニル基およびカルボキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、同一であっても、異なってもよい。ただし、 A^1 および A^2 は、いずれか一方が存在していればよい。Bは、フルオレン環を含む基を表す。]

ここで、正孔輸送層4側に配向している基 A^1 および基 A^2 は、第1級～第3級アミノ基、水酸基、カルボニル基およびカルボキシ基のうちの少なくとも1つを含むものであることから、極性を有するものとなる。

[0075] また、前述したように、正孔輸送層4の主材料であるアリアルアミン誘導体が、その構造中にアミン構造を含んでおり、このアミン構造が極性を有している。これにより、基 A^1 および基 A^2 は、アリアルアミン誘導体に対して優れた親和性を発揮することとなる。その結果、正孔輸送層4と中間層5との間の距離を小さくすることができ、正孔輸送層4と中間層5との間に十分な密着性を得ることができる。これにより、正孔輸送層4と中間層5との間の正孔の受け渡しを円滑に行うことができる。

[0076] また、発光層6側に配向している基Bと、発光層6の主材料であるフルオレン誘導体とがともにフルオレン環を有していることから、基Bは、フルオレン誘導体に対して優れた親和性を発揮することとなる。その結果、発光層6と中間層5との間の距離を小さくすることができ、中間層5と発光層6との間に十分な密着性を得ることができる。これにより、中間層5と発光層6との間の正孔の受け渡しを円滑に行うことができる。

[0077] これらのことから、かかる構成の中間層5を正孔輸送層4と発光層6との間に設けることにより、正孔輸送層4と中間層5との間および中間層5と発光層6との間の正孔の受け渡しを円滑に行うことができるようになる。すなわち、中間層5を介した正孔輸送層4から発光層6への正孔の受け渡しを円滑に行うことができるようになる。その結果、有機EL素子1が発光効率等の特性に優れたものとなる。

[0078] このような中間層5において、化合物(1)は、正孔輸送層4と接触していればよいが、その一部(基 A^1 および基 A^2 側)が正孔輸送層4に入り込んでいるのが好ましい。こ

れにより、正孔輸送層4と中間層5との密着性がより向上して、正孔輸送層4から中間層5への正孔の受け渡しをより円滑に行うことができる。

[0079] また、化合物(1)は、発光層6に対しても同様に接触していればよいが、その一部(基B側)が発光層6に入り込んでいるのが好ましい。これにより、中間層5と発光層6との密着性がより向上して、中間層5から発光層6への正孔の受け渡しをより円滑に行うことができる。

[0080] この化合物(1)は、中間層5中において、基A¹および基A²を正孔輸送層4側に、基Bを中間層5側により確実に配向し得るように、その構造が設定(決定)される。

[0081] 基A¹は、極性を有するものであればよく、特に限定されるものではないが、第1級～第3級アミノ基、水酸基、カルボニル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも1つその他、アリール基およびアルキル基のうちの少なくとも1つを含むものであるのが好ましい。これらの基がアリールアミン誘導体の構造中に多く含まれる構造であることから、基A¹として、これらの基を含むものを選択することにより、基A¹とアリールアミン誘導体との親和性をより向上させて、正孔輸送層4と中間層5との密着性をより優れたものとすることができる。また、基A¹をこれらの基を含むものとするにより、基A¹における正孔輸送能を向上させることができることから、中間層5が優れた正孔輸送能を発揮するものとなるという効果も得られる。

[0082] 基A²も、基A¹と同様に、特に限定されるものではないが、第1級～第3級アミノ基、水酸基、カルボニル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも1つその他、アリール基およびアルキル基のうちの少なくとも1つを含むものであるのが好ましい。これにより、前述したのと同様の効果を得ることができる。

[0083] また、基A¹と基A²とは、異なってもよいが、同一であるのが好ましい。これにより、基A¹と基A²とを、ともに正孔輸送層4側に配向させて、基A¹および基A²を介した正孔輸送層4への正孔の受け渡しをより確実に行うことができる。

[0084] このような基A¹および基A²としては、例えば、トリフェニルアミン構造やカルバゾール構造を含むものが挙げられる。

[0085] なお、このような構造を含む場合、基A¹および基A²は、これらの構造を1つ含むものであってもよいし、複数含むもの、すなわち、トリフェニルアミン構造やカルバゾール

ル構造のような構造が繰り返して存在しているものであってもよい。

[0086] また、基Bは、フルオレン環を1つ含むものであってもよいし、複数含むものであってもよい。

[0087] さらに、化合物(1)同士は、結合基により連結されているようなものであってもよい。すなわち、隣接する化合物(1)が備える基B同士が、結合基により連結しているようなものであってもよい。

[0088] 具体的には、このような化合物(1)としては、例えば、1,4-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-9,9-ジヘキシル-フルオレン、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)の両端にN,N-ビス(4-メチルフェニル)-4-アニリンが結合した化合物、ポリ[(9,9-ジ(3,3'-N,N-トリメチルアンモニウム)プロピルフルオレニル-2,7-ジイル)-アルト-(1,4-フニレン)]-3,5-ジメチルフェニル、ジイオダイド、9-フルオレノール等が挙げられる。

[0089] なお、中間層5は、上述したような化合物(1)のうちの1種で構成されていてもよいし、2種以上を組み合わせたもので構成されていてもよい。

[0090] このような中間層5の厚さ(平均)は、化合物(1)の構成によっても若干異なるが、10nm以下であるのが好ましく、1~5nm程度であるのがより好ましい。これにより、中間層5を、比較的容易に、基A¹および基A²が正孔輸送層4側に基Bが発光層6側にそれぞれ配向した化合物(1)の単分子膜とすることができる。その結果、中間層5中の正孔の輸送が、その厚さ方向に対して、1つの化合物(1)中で行われることとなり、中間層5を介した正孔輸送層4から発光層6への正孔の受け渡しをより円滑に行うことができる。

[0091] 陽極3と陰極7との間に通電(電圧を印加)すると、正孔輸送層4中を正孔が、発光層6中を電子が移動し、中間層5を介して注入された正孔と電子とで、主に発光層6の中間層5側の界面付近において、エキシトン(励起子)が生成する。このエキシトンは、一定時間で再結合するがその際に、前記エキシトン生成で蓄積された励起エネルギー一分を主として蛍光やりん光等の光として放出する。これがエレクトロルミネセンス発光である。

[0092] 本実施形態では、発光層6が、フルオレン誘導体を主材料として構成されている。

これにより、電圧印加時に陽極3側から正孔を、また、陰極7側から電子を注入することができ、正孔と電子が再結合する場を確実に提供することができる。また、フルオレン環が炭化水素により構成されていることから、フルオレン誘導体は、極性が比較的低いものとなる。

[0093] なお、発光層6を低分子のフルオレン誘導体を主材料として構成することにより、緻密な発光層6が得られるため、発光層6の発光効率が向上する。また、高分子のフルオレン誘導体を主材料として構成することにより、かかる誘導体を比較的容易に溶剤に溶解させることができるため、インクジェット印刷法やスピンコート印刷法等の各種塗布法による発光層6の形成を容易に行うことができる。さらに、低分子のフルオレン誘導体と高分子のフルオレン誘導体とを組み合わせることで、緻密かつ発光効率に優れる発光層6を、インクジェット印刷法等の各種塗布法により、容易に形成できるという効果が得られる。

[0094] フルオレン誘導体としては、特に限定されないが、例えば、2, 2', 7, 7'-テトラフェニル-9, 9'-スピロビフルオレンのようなモノマーや、ポリ(9, 9-ジヘキシル-2, 7-ビニレンフルオレニレン)、ポリ(9, 9-ジアルキルフルオレン) (PDAF)、 α , ω -ビス[N, N'-ジ(メチルフェニル)アミノフェニル]-ポリ[9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2, 7-ジル] (PF2/6am4)、ポリ(9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレニル-オルト-コ(アントラセン-9, 10-ジイル))、ポリ(9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレニル-オルト-コ(ビフェニレン-4, 4'-ジイル))、ポリ[{9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル}-コ-{{1, 4-(2, 5-ジメトキシ)ベンゼン}}]、2, 7-ビス(9, 9-ビス(2-メチルブチル)-9', 9', 9'', 9''-テトラキス(n-プロピル)-7, 2'; 7', 2''-ターフルオレン-2-イル)-9, 9-ビス(n-プロピル)フルオレンのようなポリマーが挙げられる。

[0095] 発光層6の厚さ(平均)は、特に限定されないが、10~150nm程度であるのが好ましく、50~100nm程度であるのがより好ましい。発光層6の厚さを前記範囲とすることにより、正孔と電子との再結合が効率よくなされ、発光層6の発光効率をより向上させることができる。

[0096] なお、発光層6は、単層のものに限定されず、例えば、陰極7と接触する側に、電子

輸送能に優れた電子輸送層を備えた複層のものとすることもできる。発光層6をかか
る構成のものとするにより、発光層6中における電子輸送能をより向上させることが
できる。

[0097] 電子輸送層の構成材料(電子輸送材料)としては、特に限定されないが、例えば、
1, 3, 5-トリス[(3-フェニル-6-トリフルオロメチル)キノキサリン-2-イル]ベ
ンゼン(TPQ1)、1, 3, 5-トリス[{3-(4-tert-ブチルフェニル)-6-トリフルオロ
メチル}キノキサリン-2-イル]ベンゼン(TPQ2)のようなベンゼン系化合物(スター
バースト系化合物)、ナフタレンのようなナフタレン系化合物、フェナントレンのようなフ
ェナントレン系化合物、クリセンのようなクリセン系化合物、ペリレンのようなペリレン系
化合物、アントラセンのようなアントラセン系化合物、ピレンのようなピレン系化合物、
アクリジンのようなアクリジン系化合物、スチルベンのようなスチルベン系化合物、BB
OTのようなチオフェン系化合物、ブタジエンのようなブタジエン系化合物、クマリンの
ようなクマリン系化合物、キノリンのようなキノリン系化合物、ビスチリルのようなビスチリ
ル系化合物、ピラジン、ジスチリルピラジンのようなピラジン系化合物、キノキサリンの
ようなキノキサリン系化合物、ベンゾキノン、2, 5-ジフェニル-パラ-ベンゾキノンの
ようなベンゾキノン系化合物、ナフトキノンのようなナフトキノン系化合物、アントラキノ
ンのようなアントラキノン系化合物、オキサジアゾール、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)、BMD、BND、BD
D、BAPDのようなオキサジアゾール系化合物、トリアゾール、3, 4, 5-トリフェニル
-1, 2, 4-トリアゾールのようなトリアゾール系化合物、オキサゾール系化合物、ア
ントロンのようなアントロン系化合物、フルオレノン、1, 3, 8-トリニトロフルオレノン
(TNF)のようなフルオレノン系化合物、ジフェノキノン、MBDQのようなジフェノキノ
ン系化合物、スチルベンキノン、MBSQのようなスチルベンキノン系化合物、アントラ
キノジメタン系化合物、チオピランジオキンド系化合物、フルオレニリデンメタン系化
合物、ジフェニルジシアノエチレン系化合物、フローレンのようなフローレン系化合物
、フタロシアニン、銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンのような金属または無金属のフ
タロシアニン系化合物、(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq_3)、ベンゾオキサゾ
ールやベンゾチアゾールを配位子とする錯体のような各種金属錯体等が挙げられ、

これらのうちの少なくとも1種を用いることができる。

[0098] 封止部材8は、陽極3、正孔輸送層4、発光層6、中間層5および陰極7を覆うように設けられ、これらを気密的に封止し、酸素や水分を遮断する機能を有する。封止部材8を設けることにより、特に陰極7の酸化を抑制または防止して、有機EL素子1の信頼性の向上や、変質・劣化の防止(耐久性向上)等の効果が得られる。

[0099] 封止部材8の構成材料としては、例えば、Al、Au、Cr、Nb、Ta、Tiまたはこれらを含む合金、酸化シリコンを含むガラス材料、各種樹脂材料等を挙げることができる。

[0100] また、封止部材8は、平板状として、基板2と対向させ、これらの間を、例えば熱硬化性樹脂等のシール材で封止するようにしてもよい。

[0101] このような有機EL素子1は、陰極7が負、陽極3が正となるようにして、0.5Vの電圧を印加したとき、その抵抗値が、 $100\Omega/\text{cm}^2$ 以上となる特性を有するのが好ましく、 $1\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 以上となる特性を有するのがより好ましい。かかる特性は、有機EL素子1において、陰極7と陽極3との間での短絡(リーク)が好適に防止または抑制されていることを示すものであり、このような特性を有する有機EL素子1は、発光効率が特に高いものとなる。

[0102] なお、本実施形態では、正孔輸送層(第1の有機半導体層)4がアリアルアミン誘導体を主材料として構成され、発光層(第2の有機半導体層)6がフルオレン誘導体を主材料として構成される場合について説明したが、このような材料の組み合わせに限定されるものではない。すなわち、フルオレン誘導体とアリアルアミン誘導体との関係のように、第2の有機半導体層の主材料の極性が、第1の有機半導体層の主材料の極性よりも低くなっていればよく、このような関係を満足する材料の組み合わせとしては、例えば、アリアルアントラセン誘導体とポルフィリン金属塩やポルフィリン金属塩のアミドまたはスルホン酸誘導体との組み合わせ、フッ素系フルオレン誘導体とフタロシアニン金属塩やフタロシアニン金属塩のアミドまたはスルホン酸誘導体との組み合わせ、ポリフェニレンビニレン系材料とシアニン系材料との組み合わせおよびビニルカルバゾール系材料とフェナジン誘導体との組み合わせ等が挙げられる。

[0103] また、本実施形態では、正孔輸送層4と発光層6との間に、これらの双方に接触するように設けられた中間層5を備える有機EL素子1について説明したが、このような

構成のものに限定されず、例えば、発光層が電子輸送層を備える複層構造である場合には、この電子輸送層と発光層との間に中間層を設けるようにしてもよい。

[0104] また、電子輸送層と発光層との間に中間層が設けられている場合、正孔輸送層と発光層との間の中間層は、省略するようにしてもよい。

[0105] このような有機EL素子1は、例えば、次のようにして製造することができる。

[1]陽極形成工程

まず、基板2を用意し、この基板2上に陽極3を形成する。

[0106] 陽極3は、例えば、プラズマCVD、熱CVD、レーザーCVDのような化学蒸着法(CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、電解メッキ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、溶射法、ゾル・ゲル法、MOD法、金属箔の接合等を用いて形成することができる。

[2]正孔輸送層形成工程

次に、陽極3上に正孔輸送層4を形成する。

[0107] 正孔輸送層4は、例えば、前述したようなアリアルアミン誘導体を溶媒に溶解または分散媒に分散してなる正孔輸送層材料を、陽極3上に塗布(供給)した後、正孔輸送層材料に含まれる溶媒または分散媒を除去することにより、得ることができる。

[0108] 陽極3上に正孔輸送層材料を供給する方法としては、各種の方法を用いることができるが、例えば、インクジェット法、スピンコート法、液体ミスト化学体積法(LSMCD法)、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法のような液相プロセス(塗布法)等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0109] 溶媒または分散媒としては、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒や、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール(DEG)、グリセリン等のア

ルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールエチルエーテル(カルビトール)等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMA)等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、または、これらを含む混合溶媒等が挙げられる。

[3] 中間層形成工程

次に、正孔輸送層4上に中間層5を形成する。

[0110] 中間層5を形成する方法としては、各種の方法が挙げられ、例えば、[I]化合物(1)を含有する液状材料を液相プロセスにより正孔輸送層4上に供給して形成する方法、[II]化合物(1)を真空蒸着法、スパッタリング法、クラスターイオンビーム法、のような気相プロセス(気相成膜法)により正孔輸送層4上に供給して形成する方法、[III]液体表面上に配向した薄い化合物(1)の分子膜を形成しておき、この液中に正孔輸送層4が形成された基板を静かに浸漬・抜き出して基板(正孔輸送層4)表面上に分子方向の揃った薄膜を形成する方法、または[IV]液体表面上に配向した薄い化合物(1)の分子膜を形成しておき、この液表面に正孔輸送層4が形成された基板を静かに接触させて基板(正孔輸送層4)表面上に分子方向の揃った薄膜を転写する方法等のうちの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0111] これらの中でも、中間層5の形成には、[I]の方法を用いるのが好ましい。かかる方

法によれば、大掛かりな装置等を用いることなく比較的容易に中間層5を形成することができるとともに、基A¹および基A²とアリアルアミン誘導体との親和性と、基Bとアリアルアミン誘導体との親和性との差を利用して、化合物(1)を確実に配向させることができる。

[0112] 以下では、[I]の方法を用いて中間層5を形成する場合を代表に説明する。

[0113] [3-1] まず、化合物(1)を含有する液状材料を用意する。

[0114] なお、この液状材料は、化合物(1)を前記正孔輸送層4に用いた材料(アリアルアミン誘導体)が溶解しにくい溶媒に溶解した溶液または分散媒に分散した分散液のいずれであってもよいが、溶液であるのが好ましい。これにより、次工程[4-2]において化合物(1)を、確実に配向させることができる。

[0115] 液状材料の調製に用いる溶媒または分散媒としては、前記工程[2]で挙げたものと同様のものを用いることができる。

[0116] 液状材料中の化合物(1)の濃度は、化合物(1)の種類によっても若干異なるが、0.001~0.5mol/L程度であるのが好ましく、0.01~0.1mol/L程度であるのがより好ましい。かかる関係を満足することにより、後工程[3-3]において、液状材料を乾燥させた際に、比較的容易に中間層5を化合物(1)で構成される単分子膜とすることができる。

[0117] なお、化合物(1)が液状であり、前記正孔輸送層4に用いた材料(アリアルアミン誘導体)が溶解しにくい材料である場合には、液状材料への溶媒または分散媒の添加を省略することができる。

[0118] [3-2] 次に、正孔輸送層4上に液状材料を供給する。

[0119] ここで、基A¹および基A²の極性は、基Bの極性と比較して高く、正孔輸送層4の主材料として含まれるアリアルアミン誘導体は、比較的高い極性を有していることから、アリアルアミン誘導体は、基Bと比較して、基A¹および基A²に対して、高い親和性を示すものとなる。その結果、液状材料中において、化合物(1)は、基A¹および基A²を正孔輸送層4側に、基Bを正孔輸送層4と反対側にして配向することとなる。

[0120] 液状材料を発光層6上に供給する方法としては、前記工程[2]で説明した液相プロセスを用いることができる。

[0121] なお、液状材料として、正孔輸送層4すなわちアリールアミン誘導体のある程度溶解(相溶解)または膨潤し得るものを選択した場合には、この液状材料により、正孔輸送層4の上面付近をある程度溶解または膨潤させることができる。これにより、化合物(1)を、その一部(基A¹および基A²)が正孔輸送層4に入り込んだ状態で配向させることができる。これにより、次工程[3-3]で得られる中間層5の正孔輸送層4に対する密着性をより向上させることができる。

[0122] [3-3] 次に、正孔輸送層4上の液状材料を乾燥させる。

[0123] これにより、基A¹および基A²を正孔輸送層4側に、基Bを正孔輸送層4と反対側にして配向した中間層5を得ることができる。

[0124] 液状材料を乾燥させる方法としては、特に限定されず、例えば、自然乾燥の他、加熱乾燥や真空乾燥のように強制的に乾燥させるものであってもよい。

[0125] 強制的に乾燥させる方法を用いる場合、雰囲気温度は、20～90℃程度であるのが好ましく、50～80℃程度であるのがより好ましい。

[0126] 雰囲気圧力は、0.1～10Pa程度であるのが好ましく、1～5Pa程度であるのがより好ましい。

[0127] 処理時間は中間層5を形成する材料によっても異なるが、1～90分程度であるのが好ましく、5～30分程度であるのがより好ましい。

[0128] 雰囲気温度と圧力と処理時間とをかかる範囲に設定することにより、液状材料を確実に乾燥させて中間層5を形成することができる。

[0129] なお、乾燥させた後の中間層5には、加熱処理や柔らかい繊維を一方向に物理的に繰り返し軽くこすり付けた機械的な配向処理等の後処理を施すようにしてもよい。これにより、中間層5中の化合物(1)の配向状態をより安定化させること、すなわち、基A¹および基A²を正孔輸送層4側に、基Bを正孔輸送層4と反対側にして化合物(1)をより確実に配向させることができる。

[4]発光層形成工程

次に、中間層4上に発光層6を形成する。

[0130] 発光層6は、正孔輸送層4と同様にして形成することができる。すなわち、発光層6は、前述したような発光材料を用いて、前記正孔輸送層形成工程[2]で説明したよう

な液相プロセスにより形成することができる。

- [0131] なお、発光層6の形成に用いる材料として、中間層5すなわち化合物(1)を溶解または膨潤し得るものを選択した場合には、この材料により、中間層5の上面付近が溶解または膨潤されることとなる。これにより、化合物(1)を、その一部(基B)が発光層6に入り込んだ状態で配向させることができる。これにより、中間層5の発光層6に対する密着性をより向上させることができる。

[5]陰極形成工程

次に、中間層5上、すなわち、発光層6と接触しているのと反対側の面に陰極7を形成する。

- [0132] 陰極7は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、クラスターイオンビーム法等を用いて形成することができる。

[6]封止部材形成工程

次に、陽極3、正孔輸送層4、中間層5、発光層6および陰極7を覆うように、封止部材8を形成する。

- [0133] 封止部材8は、例えば、前述したような材料で構成される箱状の保護カバーを、各種硬化性樹脂(接着剤)で接合すること等により形成する(設ける)ことができる。

- [0134] 硬化性樹脂には、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、反応性硬化樹脂、嫌気性硬化樹脂のいずれも使用可能である。

- [0135] 以上のような工程を経て、有機EL素子1が製造される。

- [0136] なお、本実施形態では、有機EL素子1の製造方法として、基板2上に、陽極3、正孔輸送層4、中間層5、発光層6および陰極7を順次積層した後、封止部材8で封止して有機EL素子1を得る場合について説明したが、このような方法に限定されず、例えば、平板状の封止部材8上に、陰極7、発光層6、中間層5、正孔輸送層4および陽極3を順次積層した後、基板2と封止部材8の間に露出する各層の側面を硬化性樹脂で覆うことにより有機EL素子1を得るようにしてもよい。

- [0137] この有機EL素子1は、例えばディスプレイ装置用として用いることができるが、その他にも光源等としても使用可能であり、種々の光学的用途等に用いることが可能である。

- [0138] また、有機EL素子1をディスプレイ装置用に用いる場合、複数の有機EL素子1がディスプレイ装置に設けられるが、このようなディスプレイ装置は、例えば、次のようなものが挙げられる。
- [0139] 図2は、有機EL素子を複数備えるディスプレイ装置を示す縦断面図である。
- [0140] 図2に示すディスプレイ装置100は、基体20と、この基体20上に設けられた複数の有機EL素子1とで構成されている。
- [0141] 基体20は、基板21と、この基板21上に形成された回路部22とを有している。
- [0142] 回路部22は、基板21上に形成された、例えば酸化シリコン層からなる保護層23と、保護層23上に形成された駆動用TFT(スイッチング素子)24と、第1層間絶縁層25と、第2層間絶縁層26とを有している。
- [0143] 駆動用TFT24は、シリコンからなる半導体層241と、半導体層241上に形成されたゲート絶縁層242と、ゲート絶縁層242上に形成されたゲート電極243と、ソース電極244と、ドレイン電極245とを有している。
- [0144] このような回路部22上に、各駆動用TFT24に対応して、それぞれ、有機EL素子1が設けられている。また、隣接する有機EL素子1同士は、第1隔壁部31および第2隔壁部32により区画されている。
- [0145] 本実施形態では、各有機EL素子1の陽極3は、画素電極を構成し、各駆動用TFT24のドレイン電極245に配線27により電氣的に接続されている。また、各有機EL素子1の陰極7は、共通電極とされている。
- [0146] そして、各有機EL素子1を覆うように封止部材(図示せず)が基体20に接合され、各有機EL素子1が封止されている。
- [0147] ディスプレイ装置100は、単色表示であってもよく、各有機EL素子1に用いる発光材料を選択することにより、カラー表示も可能である。
- [0148] <電子機器>
- 前述したような、有機EL素子1(本発明の電子デバイス)を備えるディスプレイ装置100は、各種の電子機器に組み込むことができる。
- [0149] 図3は、本発明の電子機器を適用したモバイル型(またはノート型)のパーソナルコンピュータの構成を示す斜視図である。

- [0150] この図において、パーソナルコンピュータ1100は、キーボード1102を備えた本体部1104と、表示部を備える表示ユニット1106とにより構成され、表示ユニット1106は、本体部1104に対しヒンジ構造部を介して回動可能に支持されている。
- [0151] このパーソナルコンピュータ1100において、表示ユニット1106が備える表示部がディスプレイ装置100により構成されている。
- [0152] 図4は、本発明の電子機器を適用した携帯電話機(PHSも含む)の構成を示す斜視図である。
- [0153] この図において、携帯電話機1200は、複数の操作ボタン1202、受話口1204および送話口1206とともに、表示部を備えている。
- [0154] 携帯電話機1200において、この表示部がディスプレイ装置100により構成されている。
- [0155] 図5は、本発明の電子機器を適用したデジタルスチルカメラの構成を示す斜視図である。なお、この図には、外部機器との接続についても簡易的に示されている。
- [0156] ここで、通常のカメらは、被写体の光像により銀塩写真フィルムを感光するのに対し、デジタルスチルカメラ1300は、被写体の光像をCCD (Charge Coupled Device) などの撮像素子により光電変換して撮像信号(画像信号)を生成する。
- [0157] デジタルスチルカメラ1300におけるケース(ボディー)1302の背面には、表示部が設けられ、CCDによる撮像信号に基づいて表示を行う構成になっており、被写体を電子画像として表示するファインダとして機能する。
- [0158] デジタルスチルカメラ1300において、この表示部がディスプレイ装置100により構成されている。
- [0159] ケースの内部には、回路基板1308が設置されている。この回路基板1308は、撮像信号を格納(記憶)し得るメモリが設置されている。
- [0160] また、ケース1302の正面側(図示の構成では裏面側)には、光学レンズ(撮像光学系)やCCDなどを含む受光ユニット1304が設けられている。
- [0161] 撮影者が表示部に表示された被写体像を確認し、シャッターボタン1306を押下すると、その時点におけるCCDの撮像信号が、回路基板1308のメモリに転送・格納される。

[0162] また、このデジタルスチルカメラ1300においては、ケース1302の側面に、ビデオ信号出力端子1312と、データ通信用の入出力端子1314とが設けられている。そして、図示のように、ビデオ信号出力端子1312にはテレビモニタ1430が、データ通信用の入出力端子1314にはパーソナルコンピュータ1440が、それぞれ必要に応じて接続される。さらに、所定の操作により、回路基板1308のメモリに格納された撮像信号が、テレビモニタ1430や、パーソナルコンピュータ1440に出力される構成になっている。

[0163] なお、本発明の電子機器は、図3のパーソナルコンピュータ(モバイル型パーソナルコンピュータ)、図4の携帯電話機、図5のデジタルスチルカメラの他にも、例えば、テレビや、ビデオカメラ、ビューファインダ型、モニタ直視型のビデオテープレコーダ、ラップトップ型パーソナルコンピュータ、カーナビゲーション装置、ページャ、電子手帳(通信機能付も含む)、電子辞書、電卓、電子ゲーム機器、ワードプロセッサ、ワークステーション、テレビ電話、防犯用テレビモニタ、電子双眼鏡、POS端末、タッチパネルを備えた機器(例えば金融機関のキャッシュディスペンサー、自動券売機)、医療機器(例えば電子体温計、血圧計、血糖計、心電表示装置、超音波診断装置、内視鏡用表示装置)、魚群探知機、各種測定機器、計器類(例えば、車両、航空機、船舶の計器類)、フライトシュミレータ、その他各種モニタ類、プロジェクター等の投射型表示装置等に適用することができる。

[0164] 以上、本発明の電子デバイスおよび電子機器を、図示の実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらに限定されるものでない。

[0165] 例えば、本発明の電子デバイスは、上述した有機EL素子に適用することができる。他、例えば、光電変換素子等に適用することができる。

実施例

[0166] 次に、本発明の具体的実施例について説明する。

[0167] 1. 有機EL素子の製造

以下の各実施例および比較例において、有機EL素子を5個ずつ製造した。

[0168] (実施例1)

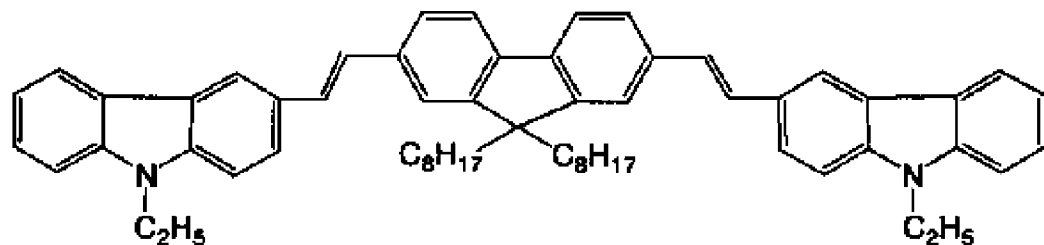
— 1 — まず、平均厚さ0.5mmの透明なガラス基板上に、スパッタリング法により、

平均厚さ150nmのITO電極(陽極)を形成した。

[0169] -2- 次に、ITO電極上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-ベンジジン(TPD1)の2.0wt%キシレン溶液を、スピンコート法により塗布した後、窒素雰囲気下、100℃×10分、さらに、減圧下、100℃×5時間の条件で乾燥して、平均厚さ50nmの正孔輸送層を形成した。

[0170] -3- 次に、下記化1で表される1,4-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-9,9-ジヘキシルフルオレン(ADS社製、「ADS086BE」)の0.1wt%熱エチルアルコール溶液をテフロン(「テフロン」は登録商標)フィルター(SKC社製、25nm径)を用いて高温ろ過して、不溶物をろ別することにより、中間層形成用材料を得た。

[0171] [化1]



[0172] -4- 次に、正孔輸送層上に、前記工程-3-で用意した中間層形成用材料を、スピンコート法により塗布した後、窒素雰囲気下、60℃×30分の条件で乾燥して、平均厚さ5nmの中間層を形成した。

[0173] -5- 次に、この中間層を、減圧雰囲気下で30℃×120分の条件で加熱して中間層の安定化を図った。

[0174] なお、この発光層上に形成された中間層を繰り返し反射型偏光赤外線吸収スペクトル法および高分解能二次イオン質量分析法(TOFSIMS法)により分析した結果、カルバゾール環を正孔輸送層側の面にフルオレン環を正孔輸送層と反対側の面にして配向していることが確認された。

[0175] -6- 次に、中間層上に、ポリ(9,9-ジオクチル-2,7-ジビニレンフルオレニル-オルト-コ(アントラセン-9,10-ジイル))(重量平均分子量200000)を気圧 1×10^{-3} Pa以下の真空中でボート加熱による真空蒸着法により基板上に形成した後、該蒸着装置中でそのまま50℃×10分、さらに蒸着装置から取り出して窒素雰囲気

中、100℃×60分の条件で乾燥して、平均厚さ50nmの発光層を形成した。

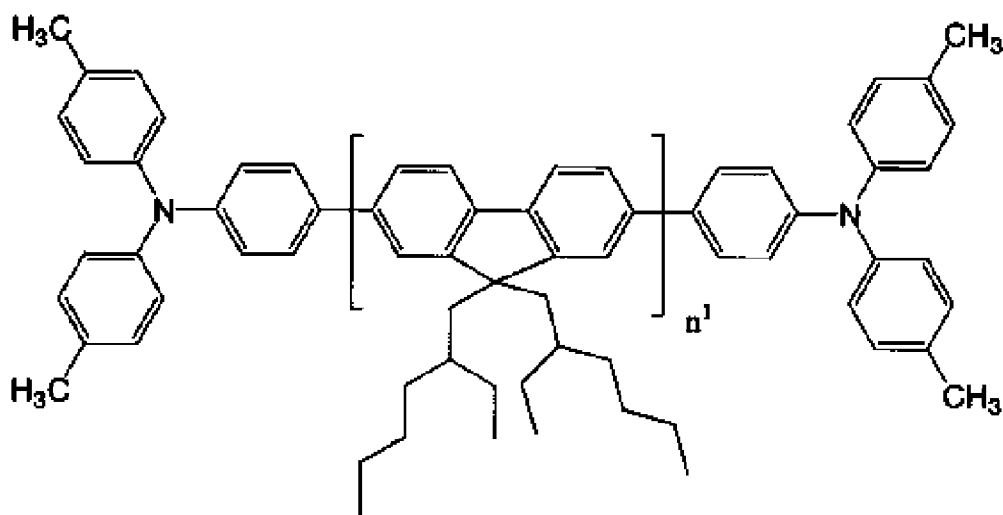
[0176] −7− 次に、発光層上に、真空蒸着法により、CaおよびAlを連続蒸着して、平均厚さ1nmのCaと平均厚さ300nmのAlとで構成される複数層電極(陰極)を形成した。

[0177] −8− 次に、形成した各層を覆うように、硼珪酸ガラス製の保護カバーを被せ、紫外線硬化性樹脂により固定、封止して、有機EL素子を製造した。

[0178] (実施例2)

前記工程−3−において、1,4-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-9,9-ジヘキシルフルオレンに代えて、下記化2で表されるポリ(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)の両端にN,N-ビス(4-メチルフェニル)-4-アニリンが結合した化合物(ADS社製、「ADS331BE」)の低分子成分($n^1=2\sim6$)を用いて中間層形成用材料を得た以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

[0179] [化2]

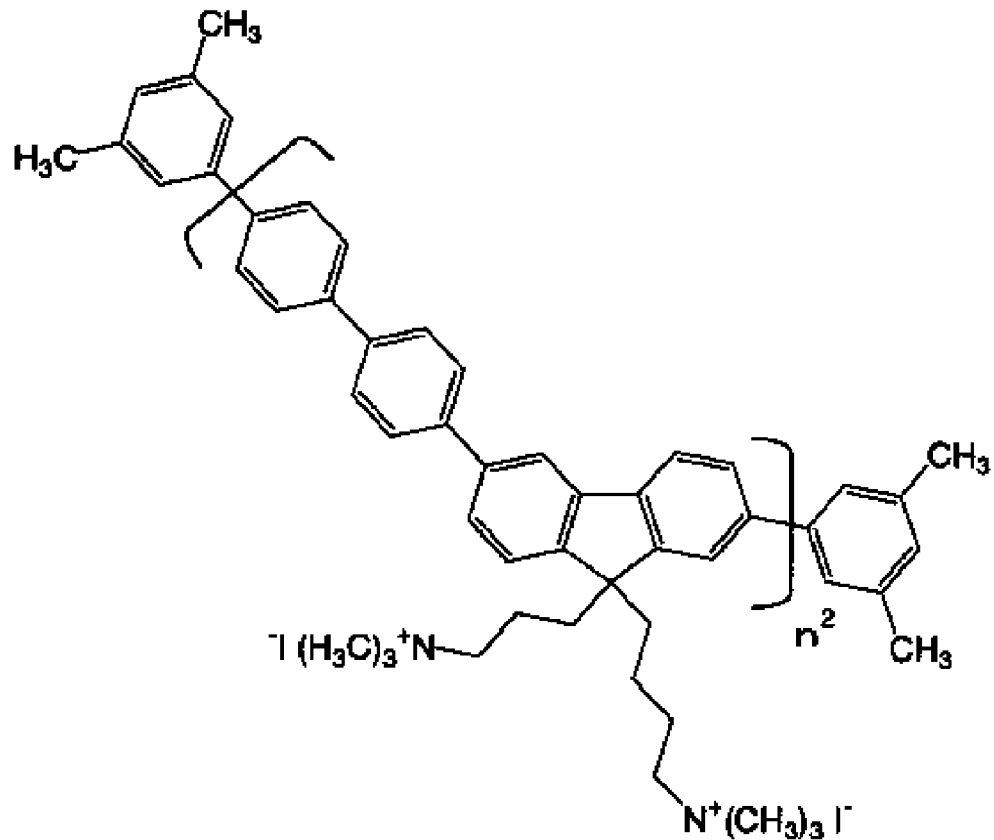


[0180] (実施例3)

前記工程−3−において、1,4-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-9,9-ジヘキシルフルオレンに代えて、下記化3で表されるポリ[(9,9-ジ(3,3'-N,N-トリメチルアンモニウム)プロピルフルオレニル-2,7-ジイル)-アルト-(1,4-フニレン)]-3,5-ジメチルフェニル, ジイオダイド(ADS社製、「ADS181BE」) (

$n^2 = 2 \sim 6$)を用いて中間層形成用材料を得た以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

[0181] [化3]



[0182] (実施例4)

前記工程－3－において、1, 4-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-9, 9-ジヘキシルフルオレンに代えて、9-フルオレノールを用いて中間層形成用材料を得た以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

[0183] (実施例5)

前記工程－3－において、1, 4-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-9, 9-ジヘキシルフルオレンに代えて、9-カルボキシフルオレンを用いて中間層形成用材料を得た以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を製造した。

[0184] (比較例)

前記工程－4－～前記工程－6－(中間層の形成)を省略した以外は、前記実施

例1と同様にして、有機EL素子を製造した。

[0185] 2. 評価

各実施例および比較例の有機EL素子について、それぞれ、通電電流(A)、発光輝度(cd/m^2)、最大発光効率(lm/W)を測定すると共に、発光輝度が初期値の半分になる時間(半減期)を測定した。

[0186] なお、これらの測定は、陽極と陰極との間に9Vの電圧を印加することで行った。

[0187] そして、比較例で測定された各測定値(通電電流、発光輝度、最大発光効率、半減期)を基準値として、実施例1～実施例5で測定された各測定値を、それぞれ、以下の4段階の基準に従って評価した。

[0188] ◎:比較例の測定値に対し、1.50倍以上である

○:比較例の測定値に対し、1.25倍以上、1.50倍未満である

△:比較例の測定値に対し、1.00倍以上、1.25倍未満である

×:比較例の測定値に対し、0.75倍以上、1.00倍未満である

これらの評価結果を、それぞれ、以下の表1に示す。

[0189] [表1]

表 1

	通電電流	発光輝度	最大発光効率	発光輝度 減衰評価半減期
実施例 1	◎~○	◎~○	◎~○	◎~○
実施例 2	◎~○	◎~○	◎~○	◎~○
実施例 3	◎~○	◎~○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
比較例	—	—	—	—

—:比較例の測定値を基準値とした。

[0190] 表1に示すように、各実施例の有機EL素子は、いずれも、比較例の有機EL素子と比較して、通電電流、発光輝度、最大発光効率および半減期ともに、優れた結果が得られた。

[0191] これにより、本発明の有機EL素子では、正孔輸送層と中間層との界面および中間層と発光層との界面における密着性がそれぞれ向上したため、中間層を介した正孔輸送層から発光層への正孔の受け渡しが好適に行われていることが明らかとなった。

[0192] なお、発光層に用いるフルオレン誘導体として、2, 7-ビス[9, 9-ビス(2-メチルブチル)-9', 9', 9'', 9''-テトラキス(n-プロピル)-7, 2'; 7', 2''-ターフルオレン-2-イル]-9, 9-ビス[n-プロピル]フルオレンを用いた以外は、前記実施例1～前記実施例5と同様にして有機EL素子を製造した。これらの有機EL素子に対して、前記の評価方法と同様にして評価したが、前記と同様の結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0193] 本発明よれば、電子デバイス(有機エレクトロルミネッセンス素子)は、第1の有機半導体層(正孔輸送層)と第2の有機半導体層(発光層)との間に、これらの双方に接触する中間層を備えている。

[0194] ここで、中間層は、一般式 A^1-B-A^2 で表される化合物を主材料として構成され、この化合物は、中間層において、基 A^1 および基 A^2 を第1の有機半導体層側に、基Bを第2の有機半導体層側に配向している。そして、基 A^1 および基 A^2 は、第1の有機半導体層の構成材料に対して優れた親和性を発揮することから、中間層は、第1の有機半導体層に対して、その接触面において、優れた密着性を発揮するものとなる。また、基Bは、第2の有機半導体層の構成材料に対して優れた親和性を発揮することから、中間層は、第2の有機半導体層に対して、その接触面において、優れた密着性を発揮するものとなる。その結果、中間層を介した第1の有機半導体層から第2の有機半導体層へのキャリアの受け渡しを円滑に行うことができるようになり、電子デバイスは、優れたキャリア輸送能を有するものとなる。また、かかる構成の電子デバイスを備える電子機器は、信頼性の高いものとなる。したがって、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [1] 第1の有機半導体材料を主材料として構成される第1の有機半導体層と、前記第1の有機半導体材料より極性の低い第2の有機半導体材料を主材料として構成される第2の有機半導体層と、前記第1の有機半導体層と前記第2の有機半導体層との間に、これらの双方に接触するように設けられた中間層とを有する積層体を一對の電極間に介挿してなる電子デバイスであって、
- 前記中間層は、一般式 A^1-B-A^2 で表される化合物を主材料として構成され、
[一般式中、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立して、第1級～第3級アミノ基、水酸基、カルボニル基およびカルボキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、同一であっても、異なってもよい。ただし、 A^1 および A^2 は、いずれか一方が存在していればよい。Bは、フルオレン環を含む基を表す。]
- 当該化合物は、基 A^1 および基 A^2 を前記第1の有機半導体層側に、基Bを前記第2の有機半導体層側にして配向していることを特徴とする電子デバイス。
- [2] 第2の有機半導体材料は、フルオレン誘導体である請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [3] 第1の有機半導体材料は、アリールアミン誘導体である請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [4] 前記基 A^1 は、アリール基およびアルキル基のうちの少なくとも1つを含むものである請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [5] 前記基 A^2 は、アリール基およびアルキル基のうちの少なくとも1つを含むものである請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [6] 前記基 A^1 と前記基 A^2 とは、同一である請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [7] 前記化合物は、その一部が前記第1の有機半導体層に入り込んでいる請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [8] 前記化合物は、その一部が前記第2の有機半導体層に入り込んでいる請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [9] 前記中間層は、その平均厚さが10nm以下である請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。

- [10] 前記積層体は、前記第1の有機半導体層または前記第2の有機半導体層のいずれか一方の有機半導体層から順次積層して形成されたものである請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [11] 前記中間層は、液相プロセスを用い、
前記基A¹および前記基A²と前記一方の有機半導体層との親和性と、前記基Bと前記一方の有機半導体層との親和性との差を利用して、前記化合物を配向させることにより形成されたものである請求の範囲第10項に記載の電子デバイス。
- [12] 前記中間層を形成するのに用いる材料は、前記一方の有機半導体層を溶解または膨潤し得るものである請求の範囲第11項に記載の電子デバイス。
- [13] 他方の前記有機半導体層は、液相プロセスにより形成されたものである請求の範囲第10項に記載の電子デバイス。
- [14] 前記他方の有機半導体層を形成するのに用いる材料は、前記中間層を溶解または膨潤し得るものである請求の範囲第13項に記載の電子デバイス。
- [15] 前記電子デバイスは、有機エレクトロルミネッセンス素子であり、
前記第1の有機半導体層および前記第2の有機半導体層が、それぞれ、キャリア輸送層および発光層である請求の範囲第1項に記載の電子デバイス。
- [16] 請求の範囲第1項に記載の電子デバイスを備えることを特徴とする電子機器。

[図1]

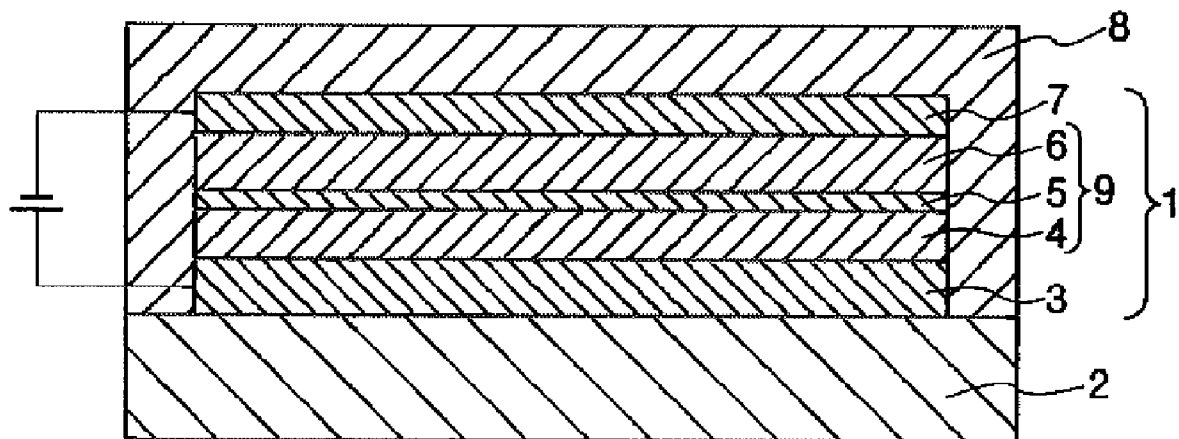


FIG. 1

[図2]

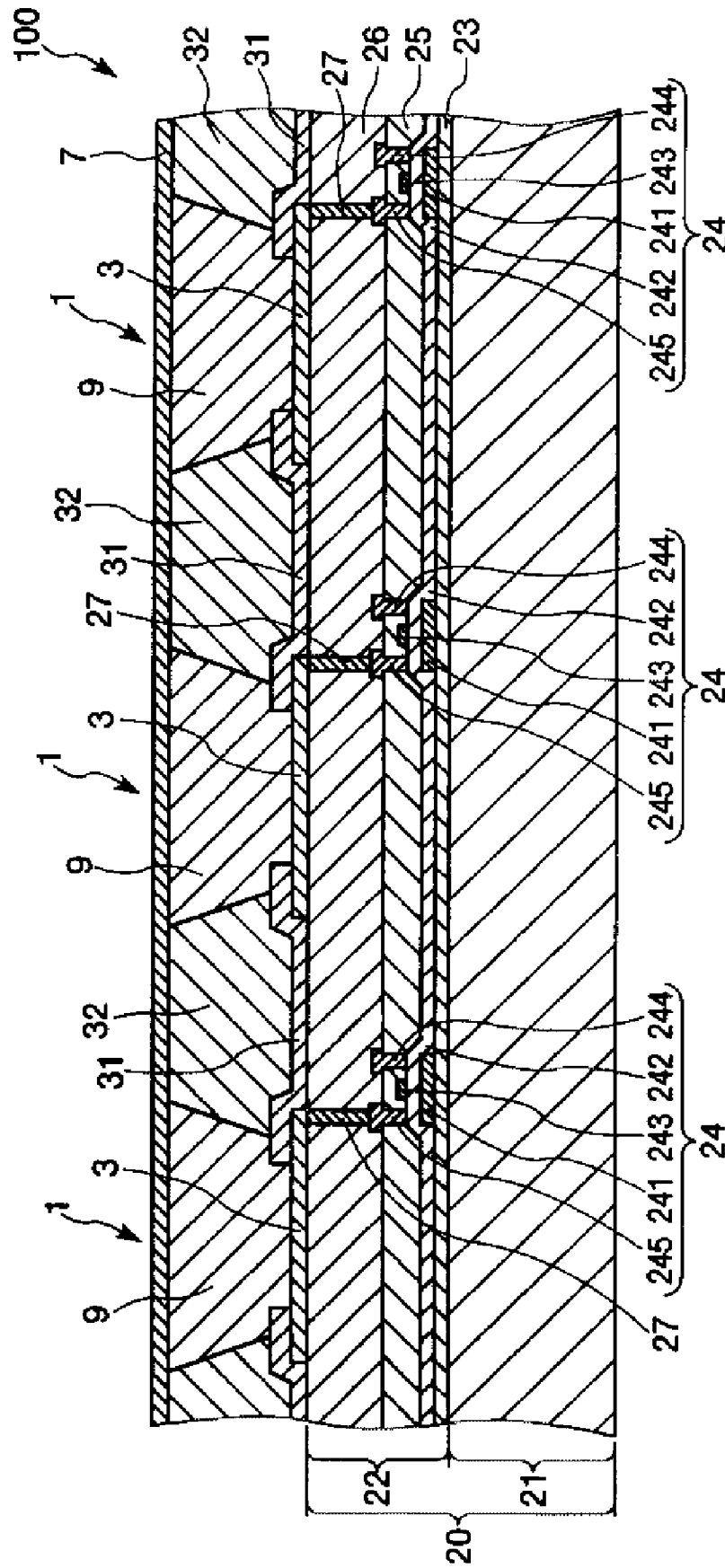


FIG. 2

[図3]

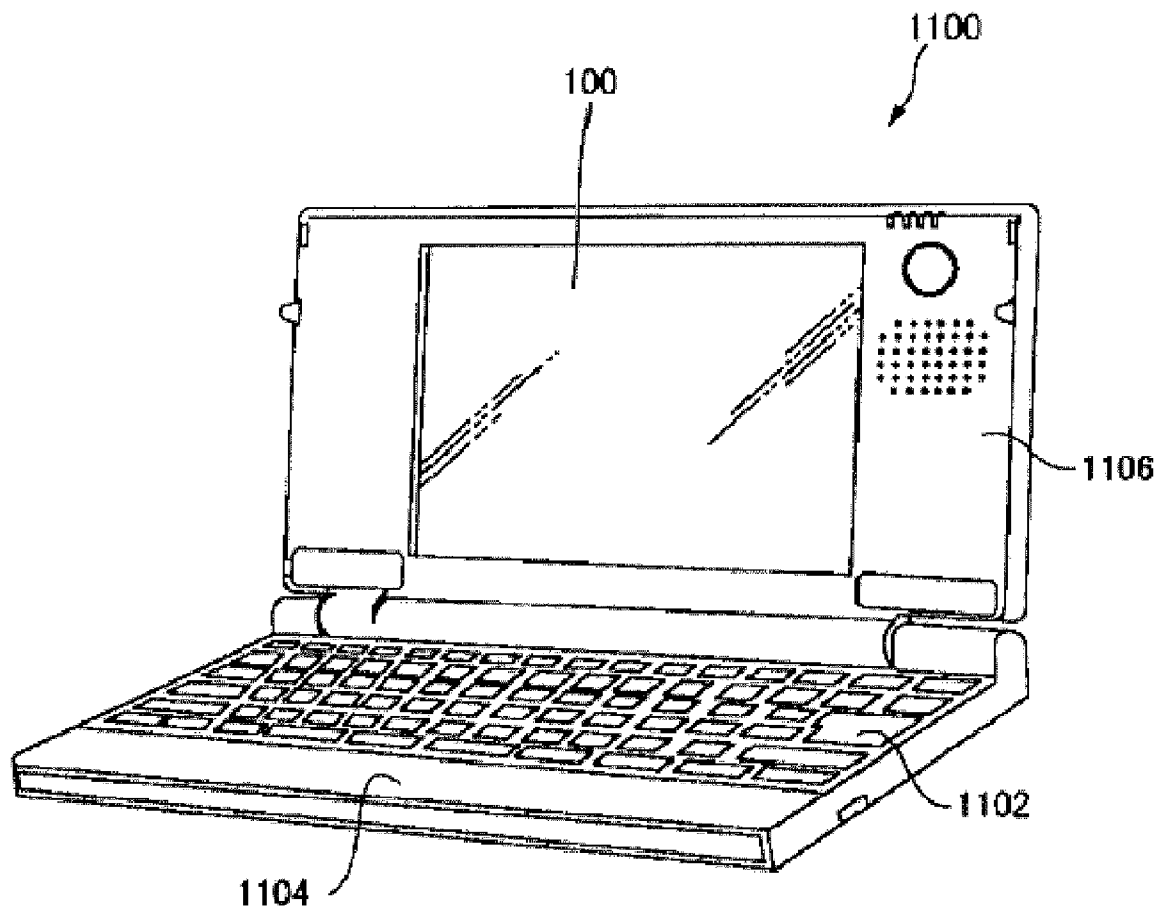


FIG. 3

[図4]

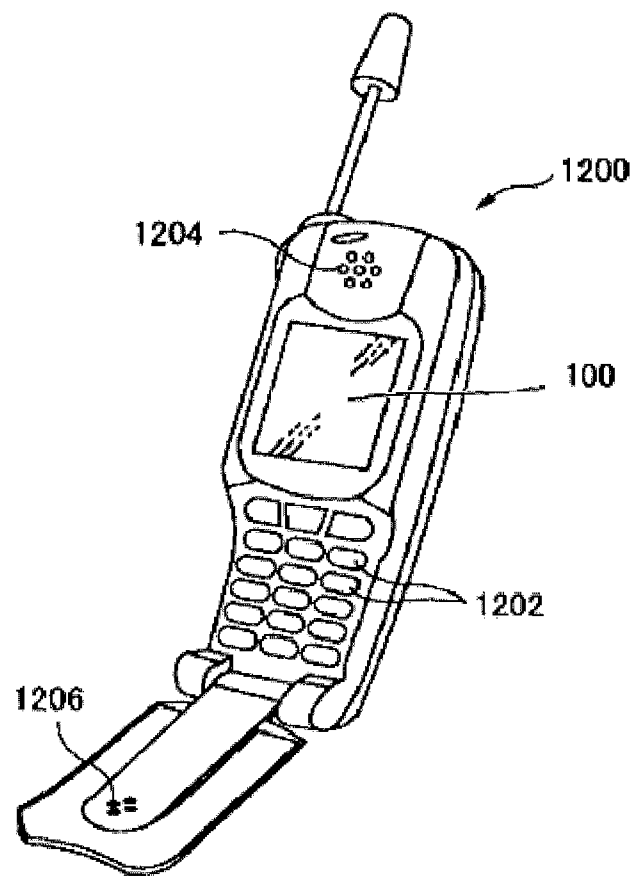


FIG. 4

[図5]

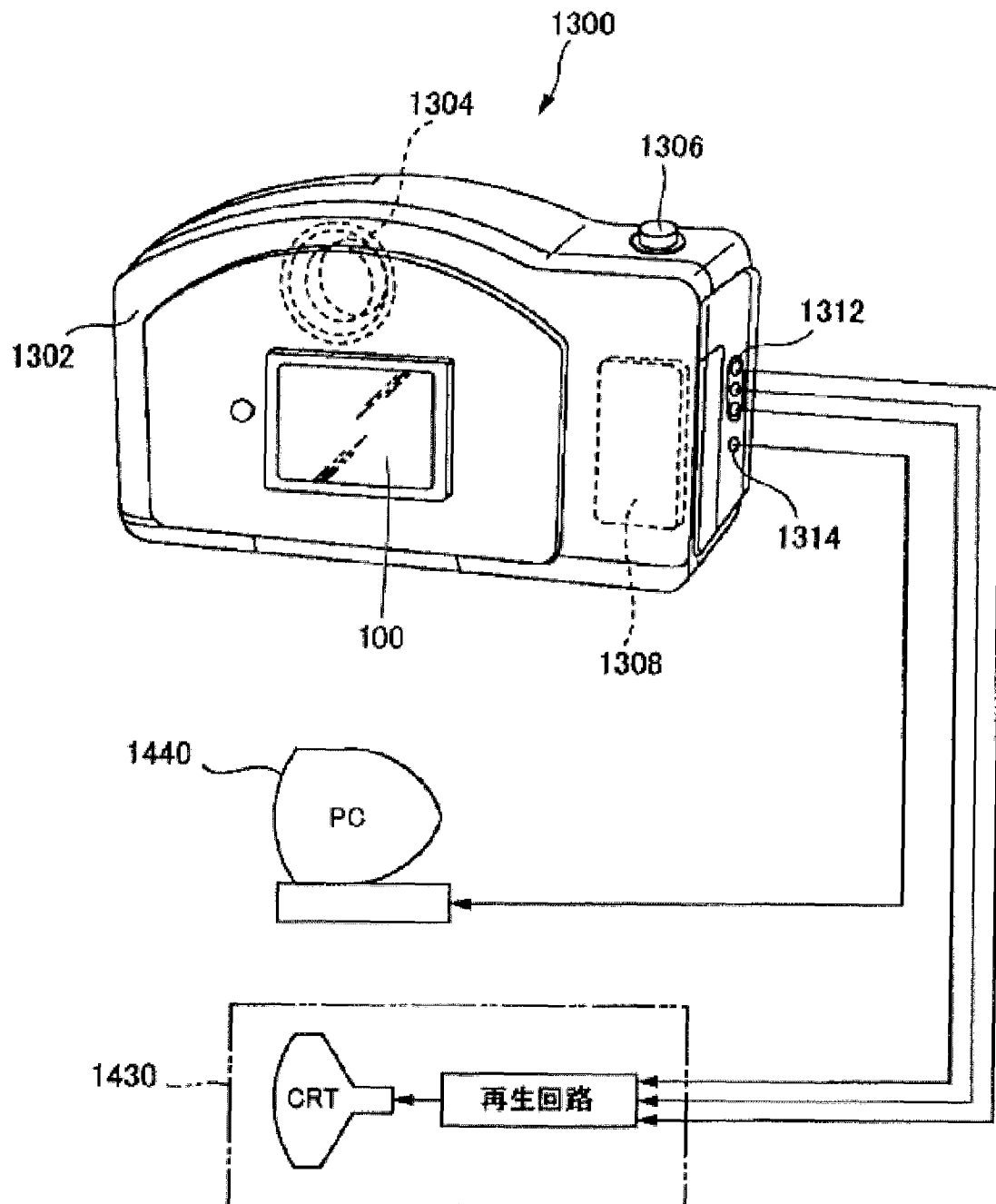


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)n

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, H05B33/10, H01L51/42

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2004-335475 A (Eastman Kodak Co.), 25 November, 2004 (25.11.04), Par. Nos. [0002], [0012], [0024] to [0025], [0043], [0052]; Fig. 4 & US 2004/0222738 A1 & EP 1475850 A2	1-16
A	JP 2004-55535 A (Eastman Kodak Co.), 19 February, 2004 (19.02.04), Par. Nos. [0026] to [0032] & US 2003/0222559 A1 & US 2004/0160166 A1 & US 2004/0160768 A1 & EP 1367677 A2	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2006 (16.10.06)

Date of mailing of the international search report
24 October, 2006 (24.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50, H05B33/10, H01L51/42

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-335475 A (イーストマン コダック カンパニ ー) 2004.11.25, 段落番号0002, 0012, 0024 -0025, 0043, 0052及び、図4 & US 2004/0 222738 A1 & EP 1475850 A2	1-16

☒ 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

16.10.2006

国際調査報告の発送日

24.10.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

松田 憲之

20

3494

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-55535 A (イーストマン コダック カンパニ ー) 2004.02.19, 段落番号0026-0032 &US 2 003/0222559 A1 &US 2004/016016 6 A1 &US 2004/0160768 A1 &EP 1 367677 A2	1-16