

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133507 A1

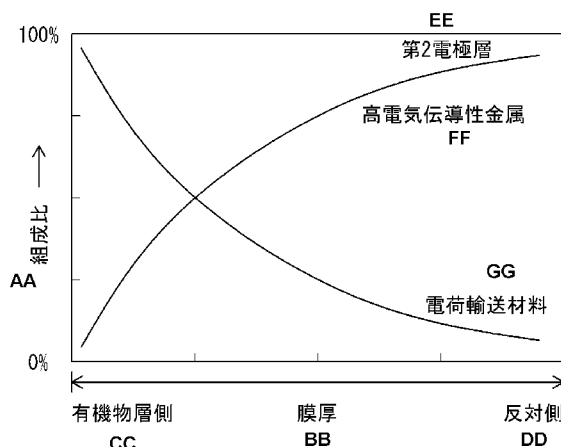
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/26 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058093
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-071949 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東海
ゴム工業株式会社(TOKAI RUBBER INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1
番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 会田 健介
(AIDA, Kensuke) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東
三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi
- (JP). 日比野 真吾 (HIBINO, Shingo) [JP/JP]; 〒
4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴ
ム工業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 上野 登(UENO, Noboru); 〒4600008 愛知
県名古屋市中区栄三丁目 2 1 番 2 3 号ケイエス
イセヤビル 8 階 Aichi (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, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRODE FILM

(54) 発明の名称: 有機半導体デバイスおよび電極膜

[図2]



AA Composition ratio
BB Film thickness
CC Organic material layer side
DD Opposite side
EE Second electrode layer
FF Highly conductive metal
GG Charge-transporting material(s)

(57) Abstract: Provided is an organic semiconductor device which has improved performance, while suppressing defects due to contact resistance. A second electrode layer (18) of an organic semiconductor device (10) is directly formed on the other surface of an organic material layer (16) by co-deposition of a highly conductive metal having a volume resistivity of $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ or less and one or more charge-transporting materials selected from the group consisting of alkaline earth metals, alkali metals, halides of alkaline earth metals, halides of alkali metals, Co oxide, Cu oxide, Mo oxide, Ni oxide, amine-based organic compounds, hydrazine-based organic compounds, stilbene-based organic compounds, star burst organic compounds, and phthalocyanine-based organic compounds. The ratio of the highly conductive metal in the second electrode layer (18) is increased with increasing distance from the organic material layer (16) so that the ratio of the highly conductive metal is lower than the ratio of the charge-transporting material(s) on the organic material layer (16) side of the second electrode layer (18) and the ratio of the highly conductive metal is higher than the ratio of the charge-transporting material(s) on the other side of the second electrode layer (18), said the other side being opposite to the organic material layer (16) side.

(57) 要約:

[続葉有]



MZ, NA, RW, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

接触抵抗による不具合を抑えつつ、性能改善を図ることが可能な有機半導体デバイスを提供する。
有機半導体デバイス 10 の第 2 電極層 18 は、体積抵抗率が $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の高電気伝導性
金属と、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属のハロゲ
ン化物、Co 酸化物、Cu 酸化物、Mo 酸化物、Ni 酸化物、アミン系有機化合物、ヒドラゾン系有機
化合物、スチルベン系有機化合物、スターバスト系有機化合物、フタロシアニン系有機化合物よりなる
群から選択される 1 以上の電荷輸送材料と、の共蒸着により有機物層 16 の他方面に直接形成されたも
のであり、第 2 電極層 18 における高電気伝導性金属の比率が、第 2 電極層 18 の有機物層 16 側では
電荷輸送材料の比率よりも小さくなり、第 2 電極層 18 の有機物層 16 と反対側では電荷輸送材料の比
率よりも大きくなるように、有機物層 16 から離れるに従い上昇するようにした。

明 細 書

発明の名称：有機半導体デバイスおよび電極膜

技術分野

[0001] 本発明は、有機半導体デバイスおよび電極膜に関し、さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）や有機薄膜太陽電池などに好適な有機半導体デバイスおよび電極膜に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、半導体デバイスに有機物を用いた有機半導体デバイスが知られている。例えば、この種の有機半導体デバイスとして、発光材料として有機物材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）や、導電性ポリマーやフラーレン等を組み合わせた有機物材料を用いた有機薄膜太陽電池などがある。

[0003] 例えば、特許文献1には、透明基板の表面に、陽電極層（ITO層等）と、発光層を含む有機物層とが積層された陽電極基板と、樹脂フィルムの表面に、陰電極層（Mg-Ag合金等）が積層された陰電極フィルムとを、互いに重ね合わせて加熱・加圧して貼り合わせた有機EL素子が開示されている。同文献には、陰電極層の有機物層側に電子注入層（LiF等のアルカリ金属化合物等）を付設すると、発光特性を改良できる点が記載されている。

[0004] また、特許文献2は、絶縁性基板上に、陽極、正孔注入層、発光層、陰極層、酸化物絶縁層とを順次積層して形成した有機EL素子が開示されている。そして、陰極層を、例えば、Caが存在するAl層（発光層側）と、Caが存在しないAl層（発光層と反対側）との2層構造から構成した点が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-38816号公報

特許文献2：特許第4133736号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上記する従来の有機EL素子においては、発光特性を改良するための電子注入層を陰電極層とは別の層として形成している。このため、電子注入層と陰電極層との間に界面が形成されることとなり、電子注入層と陰電極層との間で接触抵抗が生じる。有機EL素子は電流駆動であるため、接触抵抗によって駆動電圧が高くなるという問題が生じる。
- [0007] このことは、例えば有機薄膜太陽電池でも同様である。すなわち、有機薄膜太陽電池は、光電変換材料としての導電性有機ポリマーなどを含む有機物層（光電変換層）の一方面に陽電極層を備え、他方面に陰電極層を備えるが、陰電極層の有機物層側にアルカリ金属等からなるバッファ層を付設する場合がある。
- [0008] しかしながら、有機薄膜太陽電池において、バッファ層と陰電極層とを別々の層として形成すると、バッファ層と陰電極層との間に界面が形成され、バッファ層と陰電極層との間で接触抵抗が生じる。有機薄膜太陽電池は電流駆動であるため、接触抵抗によって発電量あるいは取り出し電流効率が低下するという問題が生じる。
- [0009] そこで、本発明が解決しようとする課題は、接触抵抗による不具合を抑えつつ、性能改善を図ることが可能な有機半導体デバイスおよび電極膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するため、本発明に係る有機半導体デバイスは、有機半導体の有機物層の一方面に第1電極層を備えるとともに他方面に第2電極層を備え、前記第2電極層は、体積抵抗率が $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の高電気伝導性金属と、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属のハロゲン化物、Co酸化物、Cu酸化物、Mo酸化物、Ni酸化物、アミン系有機化合物、ヒドラゾン系有機化合物、スチルベン系有機化合物、スターバスト系有機化合物、および、フタロシアニン

系有機化合物よりなる群から選択される１以上の電荷輸送材料と、の共蒸着により前記有機物層の他方面に直接形成されたものであり、前記第２電極層における高電気伝導性金属の比率が、前記第２電極層の有機物層側では前記電荷輸送材料の比率よりも小さくなり、前記第２電極層の有機物層と反対側では前記電荷輸送材料の比率よりも大きくなるように、前記有機物層から離れるに従い上昇していることを要旨とするものである。

[0011] ここで、前記第２電極層の有機物層側での高電気伝導性金属の比率は３０％以下であり、前記第２電極層の有機物層と反対側での高電気伝導性金属の比率は７０％以上であることが好ましい。この際、前記第２電極層の有機物層側表面から内側に少なくとも１０ｎｍ以内の範囲内では、前記高電気伝導性金属の比率が３０％以下であることが望ましい。また、前記第２電極層の有機物層と反対側表面から内側に少なくとも１０ｎｍ以内の範囲内では、前記高電気伝導性金属の比率が７０％以上であることが望ましい。

[0012] そして、前記高電気伝導性金属は、Ａｌ、Ａｇ、Ａｕ、および、Ｃｕから選択される１種または２種以上の金属であることが好ましい。さらに、前記第２電極層は、ＡｌとＣａとの共蒸着、あるいは、ＡｇとＭｇとの共蒸着により、前記有機物層の他方面に直接形成されたものであることが好ましい。

[0013] 一方、本発明に係る電極膜は、有機半導体デバイスの電極層に用いられる電極膜であって、体積抵抗率が $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の高電気伝導性金属と、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属のハロゲン化物、Ｃｏ酸化物、Ｃｕ酸化物、Ｍｏ酸化物、Ｎｉ酸化物、アミン系有機化合物、ヒドラゾン系有機化合物、スチルベン系有機化合物、スターバスト系有機化合物、および、フタロシアニン系有機化合物よりなる群から選択される１以上の電荷輸送材料と、の共蒸着により形成され、前記高電気伝導性金属の比率が、一方面側では前記電荷輸送材料の比率よりも小さくなり、他方面側では前記電荷輸送材料の比率よりも大きくなるように、一方面側から他方面側に向かって上昇していることを要旨とするものである。

発明の効果

- [0014] 本発明に係る有機半導体デバイスによれば、高電気伝導性金属と電荷輸送材料との共蒸着で有機物層の他方面に第2電極層が直接形成されているため、接触抵抗による不具合を抑えつつ、性能改善を図ることができる。このとき、第2電極層の有機物層側で高電気伝導性金属の比率を電荷輸送材料の比率よりも小さくしているため、電荷輸送材料による電子注入性の向上を図ることができる。また、第2電極層の有機物層と反対側で高電気伝導性金属の比率を電荷輸送材料の比率よりも大きくしているため、電荷輸送材料の酸化劣化が抑えられ、第2電極層の劣化防止を図ることができる。
- [0015] したがって、本発明に係る有機半導体デバイスを、例えば、有機EL素子に適用した場合には、従来に比べ、発光効率の向上を図ることができる。また例えば、有機薄膜太陽電池に適用した場合には、従来に比べ、発電特性の向上が期待できる。
- [0016] ここで、第2電極層の有機物層側での高電気伝導性金属の比率が30%以下であると、電荷輸送材料による電荷注入性の向上効果に優れる。また、第2電極層の有機物層と反対側での高電気伝導性金属の比率が70%以上であると、電荷輸送材料の酸化劣化による第2電極層の劣化が抑えられる効果に優れる。
- [0017] そして、AlとCaとの共蒸着、あるいは、AgとMgとの共蒸着により第2電極層が形成される場合には、接触抵抗による不具合を抑えつつ性能改善を図る効果が高い。特に、AlとCaとの共蒸着による場合には、第2電極層の有機物層側で高電気伝導性金属の比率を極めて小さくできるとともに、第2電極層の有機物層と反対側で高電気伝導性金属の比率を100%近くまで上げることができるため、電荷輸送材料による電荷注入性の向上と第2電極層の劣化防止に対して特に効果的である。また、Alを有機EL素子の陰極金属として構成し、Caを有機EL素子の電子注入材料として機能させることで、発光特性に優れた有機EL素子を得ることができる。
- [0018] そして、本発明に係る電極膜によれば、高電気伝導性金属と電荷輸送材料

との共蒸着により形成され、高電気伝導性金属の比率が、一方面側では電荷輸送材料の比率よりも小さくなり、他方面側では電荷輸送材料の比率よりも大きくなるように、一方面側から他方面側に向かって上昇していることから、有機半導体デバイスの電極層に用いたときには、接触抵抗による不具合を抑えつつ、有機半導体デバイスの性能改善を図ることができる。このとき、一方面側では、電荷輸送材料による電荷注入性の向上を図ることができる。また、他方面側では、電荷輸送材料の酸化劣化が抑えられるため、有機半導体デバイスの電極層の劣化防止を図ることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の一実施形態に係る有機半導体デバイスの断面図である。
- [図2]本発明の第2電極層に含まれる金属の膜厚方向の組成分布を模式的に示した図である。
- [図3]成膜レートを一定にしたときの第2電極層に含まれる金属の膜厚方向の組成分布を模式的に示した参考図である。
- [図4]実施例の成膜レートと経過時間との関係を示したグラフである。
- [図5]実施例における共蒸着膜のエッチング深さ方向（nm）とAl/Ca比率（％）との関係を示したグラフである。
- [図6]実施例および比較例に係る有機EL素子の電流密度と輝度との関係を示したグラフである。
- [図7]実施例および比較例に係る有機EL素子の電圧と電流密度との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

- [0020] 以下に、本発明に係る有機半導体デバイスおよび電極膜について詳細に説明する。
- [0021] 図1は、本発明の一実施形態に係る有機半導体デバイスの断面を示した模式図である。図1に示すように、有機半導体デバイス10は、フィルム状あるいは板状に形成された透明材料よりなる透明基材12と、透明基材12の上に形成された第1電極層14と、第1電極層14の上に形成された有機物

層 1 6 と、有機物層 1 6 の上に形成された第 2 電極層 1 8 と、を備えている。有機物層 1 6 は、有機半導体デバイス 1 0 の機能を発揮させる部位であり、その種類に応じた材料が用いられる。

[0022] 有機半導体デバイス 1 0 は、例えば、有機 E L 素子、有機薄膜太陽電池などとして好適に用いることができる。この場合、製造上の理由などから、透明基材 1 2 の上に形成された第 1 電極層 1 4 を陽極層とし、有機物層 1 6 の上に形成された第 2 電極層 1 8 を陰極層とすることが好ましい。

[0023] 有機 E L 素子の場合、有機物層 1 6 には有機発光材料が含まれる。有機物層 1 6 には、有機発光材料に加えて、電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性、両性輸送性）を有する有機材料（ホスト材料）が含まれていても良い。有機 E L 素子における有機物層 1 6 は、これらの材料を単一層に含む単一層で構成されていても良いし、有機発光材料を含む層やホスト材料を含む層などの層を含む複数層で構成されていても良い。

[0024] 有機 E L 素子において、有機物層 1 6 が複数層で構成される場合としては、有機発光材料を含む発光層の第 1 電極層 1 4 側に正孔輸送性を有する有機材料を含む正孔輸送層を備える構成や、有機発光材料を含む発光層の第 2 電極層 1 8 側に電子輸送性を有する有機材料を含む電子輸送層を備える構成や、これらの両方を備える構成などを挙げることができる。なお、有機物層 1 6 が複数層で構成される場合であっても、有機発光材料を含む発光層中に電荷輸送性を有する有機材料（ホスト材料）がさらに含まれていても良い。

[0025] 有機薄膜太陽電池の場合、有機物層 1 6（光電変換層）には、電子供与性を有する有機材料（p 型有機半導体材料）や電子受容性を有する有機材料（n 型有機半導体材料）が含まれる。有機薄膜太陽電池には、ショットキー型の有機薄膜太陽電池や、ヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池がある。また、ヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池には、バイレイヤー型のものとバルクヘテロ型のものがある。

[0026] ショットキー型の有機薄膜太陽電池の場合、有機物層 1 6 には、電子供与性を有する有機材料または電子受容性を有する有機材料が含まれる。

- [0027] バイレイヤ型有機薄膜太陽電池の場合、有機物層 16 として、電子受容性を有する有機材料が含まれる電子輸送層と、電子供与性を有する有機材料が含まれる正孔輸送層とを別個に形成し、これらの界面において形成される p n 接合を利用して光電荷分離を生じさせ、光電流を得る。この場合、電子輸送層と正孔輸送層との間に、異なる波長の光をそれぞれ効率よく光電流に変換するための光捕集層を設けても良い。
- [0028] バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の場合、有機物層 16 として、電子受容性を有する有機材料と電子供与性を有する有機材料とが含まれる電子正孔輸送層を形成する。電子正孔輸送層内でバルクの状態で存在する p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料による p n 接合を利用して光電荷分離を生じさせ、光電流を得る。
- [0029] 第 2 電極層 18 は、このような構成の有機物層 16 の上に、電極材料となる高電気伝導性金属と高電気伝導性金属に添加される電荷輸送材料との共蒸着により直接形成される。なお、第 2 電極層 18 は、これらの高電気伝導性金属、電荷輸送材料以外に、製造上、不可避な不純物を含んでいても良い。
- [0030] 第 2 電極層 18 は、高電気伝導性金属と電荷輸送材料との共蒸着により直接形成されており、高電気伝導性金属と電荷輸送材料とが第 2 電極層 18 の単一層内でそれぞれバルクの状態で存在するバルクヘテロ構造であるため、高電気伝導性金属と電荷輸送材料との接触において接触抵抗が生じることはない。従来、例えば有機 EL 素子においては、発光特性を改良するための電子注入層を陰電極層とは別の層として形成していたが、電子注入層と陰電極層との間で接触抵抗が生じることが問題であった。本発明においては、高電気伝導性金属よりなる層と電荷輸送材料よりなる層とを別々の層として形成するものではないため、このような接触抵抗が生じるのを抑えることができる。
- [0031] 高電気伝導性金属は、体積抵抗率が $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属である。具体的には、Al、Ag、Au、Cuなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2以上を組み合わせ用いても良い。これら

のうちでは、電荷輸送材料との相性等の観点から、A l、A gが好ましい。

[0032] 電荷輸送材料は、第2電極層18の性能改善のため、電荷注入性（電子注入性あるいは正孔注入性）を向上させるなどの目的で添加される。

[0033] 電子注入性を向上させる材料としては、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属のハロゲン化物、フタロシアニン系有機化合物（有機化合物には有機金属錯体も含まれる。）を挙げることができる。電子注入材料として好適なアルカリ土類金属としては、M g、C a、S r、B aなどを挙げることができる。電子注入材料として好適なアルカリ金属としては、L i、N a、K、R b、C sなどを挙げることができる。電子注入材料として好適なアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、アルカリ土類金属のフッ化物、特に、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウムなどを挙げることができる。電子注入材料として好適なアルカリ金属のハロゲン化物としては、アルカリ金属のフッ化物、特に、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化リチウムなどを挙げることができる。電子注入材料として好適なフタロシアニン系有機化合物としては、フッ素化フタロシアニン、中心金属としてC uやZ nなどの金属を有するフッ素化フタロシアニンなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2以上を組み合わせ用いても良い。これらのうちでは、取り扱い性に優れるなどの観点から、M g、C a、S r、B aが好ましい。有機E L素子の場合には、M g、C a、S r、B aを電子注入材料として機能させることで、優れた有機E L素子を得ることができる。また、化学的に安定で、長寿命化に効果があるなどの観点から、アルカリ金属のフッ化物、アルカリ土類金属のフッ化物、特に、フッ化ナトリウム、フッ化リチウムが好ましい。有機E L素子の場合には、アルカリ金属のフッ化物、アルカリ土類金属のフッ化物、特に、フッ化ナトリウム、フッ化リチウムを電子注入材料として機能させることで、優れた有機E L素子を得ることができる。

[0034] 正孔注入性を向上させる材料としては、C o酸化物、C u酸化物、M o酸化物、N i酸化物、アミン系有機化合物、ヒドラゾン系有機化合物、スチル

ベン系有機化合物、スターバスト系有機化合物（これらの有機化合物には有機金属錯体も含まれる。）を挙げることができる。正孔注入材料として好適な金属酸化物としては、 Co_3O_4 、 CuO 、 MoO_x （ x は整数）、 NiO_x （ x は整数）などを挙げることができる。正孔注入材料として好適な有機化合物としては、4, 4'-ビス[N-ナフチル-N-フェニル-アミノ]ビフェニル（ α -NPD）、銅フタロシアニン（CuPc）などを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2以上を組み合わせ用いても良い。

[0035] 高電気伝導性金属と電荷輸送材料の組み合わせのうち、相性等の理由から好ましい組み合わせとしては、 $\text{Al}-\text{Ca}$ 、 $\text{Al}-\text{Sr}$ 、 $\text{Al}-\text{Ba}$ 、 $\text{Ag}-\text{Mg}$ を挙げることができる。より好ましい組み合わせは $\text{Al}-\text{Ca}$ 、 $\text{Ag}-\text{Mg}$ であり、特に好ましい組み合わせは $\text{Al}-\text{Ca}$ である。 Al を有機EL素子の陰極材料とし、 Ca を有機EL素子の電子注入材料として機能させることで、発光特性に優れた有機EL素子を得ることができる。また、長寿命化の観点では、 $\text{Al}-\text{フッ化ナトリウム}$ （ NaF ）、 $\text{Al}-\text{フッ化リチウム}$ （ LiF ）が好ましい組み合わせである。 Al を有機EL素子の陰極材料にし、フッ化ナトリウムまたはフッ化リチウムを有機EL素子の電子注入材料として機能させることで、発光特性と長寿命化を両立する、バランスのとれた有機EL素子を得ることができる。

[0036] そして、第2電極層18は、高電気伝導性金属の比率が厚み方向に沿って傾斜するように形成されている。図2は、第2電極層18に含まれる金属の厚み方向の組成分布を模式的に示したものである。図2において、横軸は、第2電極層18の膜厚である。横軸の左側は有機物層16側であり、横軸の右側は有機物層16と反対側である。縦軸は、第2電極層18に含まれる高電気伝導性金属と電荷輸送材料の組成比である。第2電極層18に含まれる金属の膜厚方向の組成分布は、ESCA分析などにより測定することができる。なお、高電気伝導性金属の比率は、モル比（％）で表される。

[0037] 図2に示すように、第2電極層18の有機物層16側では、高電気伝導性

金属の比率が電荷輸送材料の比率よりも小さくなっている。また、第2電極層18の有機物層16と反対側では、高電気伝導性金属の比率が電荷輸送材料の比率よりも大きくなっている。そして、全体として、高電気伝導性金属の比率は、有機物層16から離れるに従い上昇している。また、電荷輸送材料の比率は、有機物層16から離れるに従い減少している。

[0038] 図2では、有機物層16から離れるに従い、高電気伝導性金属の比率が漸次大きくなるように傾斜している例を示しているが、本発明においては、これに限定されず、例えば有機物層16から離れるに従い、高電気伝導性金属の比率が段階的に大きくなるように傾斜していても良い。

[0039] 第2電極層18の有機物層16側においては、高電気伝導性金属の比率は30%以下であることが好ましい。この場合、相対的に、電荷輸送材料の比率が70%以上となるため、電荷輸送材料による電荷注入性が高まる。この観点から、第2電極層18の有機物層16側における高電気伝導性金属の比率は、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下である。なお、第2電極層18の有機物層16側においては、高電気伝導性金属の比率が0%である場合も含まれる。

[0040] このとき、第2電極層18の有機物層16側の表面から内側に少なくとも10nm以内の範囲内では、高電気伝導性金属の比率は30%以下であることが好ましい。これにより、電荷輸送材料による電荷注入性をより高めることができる。この観点から、高電気伝導性金属の比率が30%以下である範囲としては、より好ましくは有機物層16側の表面から内側に20nm以内の範囲内、さらに好ましくは有機物層16側の表面から内側に30nm以内の範囲内である。

[0041] 第2電極層18の有機物層16と反対側においては、高電気伝導性金属の比率は70%以上であることが好ましい。この場合、相対的に、電荷輸送材料の比率が30%以下となるため、有機物層16と反対側での電荷輸送材料の酸化劣化による第2電極層18の劣化を抑えることができる。この観点から、第2電極層18の有機物層16側における高電気伝導性金属の比率は、

より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。なお、第2電極層18の有機物層16側と反対側においては、高電気伝導性金属の比率が100%である場合も含まれる。

[0042] このとき、第2電極層18の有機物層16と反対側の表面から内側に少なくとも10nm以内の範囲内では、高電気伝導性金属の比率は70%以上であることが好ましい。これにより、有機物層16と反対側での電荷輸送材料の酸化劣化による第2電極層18の劣化を抑える効果をより高めることができる。この観点から、高電気伝導性金属の比率が70%以上である範囲としては、より好ましくは有機物層16と反対側の表面から内側に20nm以内の範囲内、さらに好ましくは有機物層16と反対側の表面から内側に30nm以内の範囲内である。

[0043] 第2電極層18が、AlとCaとの共蒸着による場合には、第2電極層18の有機物層16側で高電気伝導性金属の比率を極めて小さくしやすい。また、第2電極層18の有機物層16と反対側で高電気伝導性金属の比率を100%近くまで上げやすい。このため、電荷輸送材料による電荷注入性の向上と第2電極層18の劣化防止に対して特に効果的である。

[0044] 第2電極層18の膜厚の上限は、デバイスとして構築した際の導電性などの観点から、好ましくは、10μm以下、より好ましくは、1μm以下、さらに好ましくは、500nm以下であると良い。一方、第2電極層18の膜厚の下限は、導電性の確保、均一な電子輸送性の確保などの観点から、好ましくは、5nm以上、より好ましくは、10nm以上、さらに好ましくは、50nm以上であると良い。

[0045] 有機半導体デバイス10の透明基材12は、可視光に対して透明な材料により形成されている。このような透明材料としては、ガラスなどの透明セラミック材料や、透明樹脂材料などを挙げることができる。透明樹脂材料としては、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等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテル

エーテルケトン、ポリアミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリアリレート、シクロオレフィンポリマーなどを挙げることができる。これらは1種または2種以上含まれていても良い。

[0046] 透明基材12の可視光透過率としては、特に限定されるものではないが、60%以上であることが好ましい。より好ましくは70%以上である。透明基材12の厚みは、用途に応じて適宜定めることができるが、通常、3～1000 μm の範囲内であれば問題ない。透明基材12の厚みとしては、好ましくは10～500 μm 、より好ましくは10～300 μm である。

[0047] 第1電極層14は、仕事関数の大きい（例えば4 eV以上の）金属、導電性化合物、または、これらの混合物などの材料により形成されることが好ましい。このような材料としては、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（インジウム亜鉛酸化物）などを代表的なものとして挙げることができる。第1電極層14の厚みは、通常、1 μm 以下であり、200 nm以下が好ましい。第1電極層14の抵抗は、数百 Ω/sq 以下が好ましい。

[0048] 有機EL素子においては、発光層は、有機発光材料から形成するか、電荷輸送性（正孔輸送性、電子輸送性、または、両性輸送性）を示す有機材料（ホスト材料）に少量の有機発光材料（ドーパント材料）を添加した材料より形成することができる。発光層に用いる有機発光材料の選択により、発光色を設定することができる。発光層の厚みは、実用的な発光輝度を得るために、200 nm以下が好ましい。

[0049] 発光層を有機発光材料から形成する場合、有機発光材料としては、成膜性に優れ、膜の安定性に優れた材料が用いられる。このような有機発光材料としては、具体的には、例えば、Alq₃（トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム）に代表される金属錯体、ポリフェニレンビニレン（PPV）誘導体、ポリフルオレン誘導体などが挙げられる。この際、発光色を調節するために、蛍光色素などの単独では安定な薄膜を形成し難い有機発光材料を少量添加することもできる。蛍光色素としては、クマリン、DCM誘導体、キナクリドン、ペリレン、ルブレンなどを挙げることができる。

- [0050] 発光層をホスト材料とともに有機発光材料で形成する場合にも、有機発光材料としては、上述する有機発光材料を用いることができる。この場合、発光層における有機発光材料の量が相対的に少なくなることから、蛍光色素などを用いること好ましい。蛍光色素には、上述する蛍光色素を用いることができる。ホスト材料としては、上記A1q₃、TPD（トリフェニルジアミン）、電子輸送性のオキサジアゾール誘導体（PBD）、ポリカーボネート系共重合体、ポリビニルカルバゾールなどを挙げることができる。
- [0051] 正孔輸送層を形成する材料としては、テトラアリアルベンジシン化合物、トリフェニレン誘導体、水溶性のPEDOT:PSS（ポリスチレンスルホン酸ドーブポリエチレンジオキシチオフェン）などを例示することができる。正孔輸送層の厚みは、20～100nmが好ましい。
- [0052] 正孔輸送層には、その正孔移動度を改善するために、電子受容性アクセプタを添加することが好ましい。電子受容性アクセプタの例としては、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸などが挙げられる。正孔輸送層にPEDOT:PSSを用いる場合は、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒に希釈し、スピンコート等で塗工し、加熱して乾燥することで形成することができる。
- [0053] 有機EL素子においては、有機物層16の厚みの上限は、実用的な発光輝度を得るなどの観点から、好ましくは、1μm以下、より好ましくは、500nm以下、さらに好ましくは、300nm以下であると良い。一方、有機物層16の厚みの下限は、実用的な発光輝度を得るなどの観点から、好ましくは、1nm以上、より好ましくは、5nm以上、さらに好ましくは、10nm以上であると良い。
- [0054] ショットキー型有機薄膜太陽電池においては、光電変換層を形成する材料は、電子供与性または電子受容性の性質を有する材料であれば特に限定されない。具体的には、ペンタセンなどの有機単結晶、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、ポリアルキルチ

オフェンおよびその誘導体等の導電性高分子およびその誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、メロシアニン誘導体、クロロフィル等の合成色素、有機金属ポリマー等を挙げることができる。

[0055] ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池において、電子受容性を有する有機材料としては、CN-ポリ（フェニレンービニレン）、MEH-CN-PPV、-CN基または-CF₃基含有ポリマー、それらの-CF₃置換ポリマー、ポリ（フルオレン）誘導体、C60などのフラーレン誘導体、カーボンナノチューブ、ペリレン誘導体、多環キノン、キナクリドンなどの材料を挙げることができる。一方、電子供与性を有する有機材料としては、ポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、ポリアルキルチオフェンおよびその誘導体、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、有機金属ポリマーなどの材料を挙げることができる。

[0056] 有機薄膜太陽電池においては、有機物層16（光電変換層）の厚みの上限は、実用的な発電特性を得るなどの観点から、好ましくは、1 μm以下、より好ましくは、500 nm以下、さらに好ましくは、200 nm以下であると良い。一方、有機物層16（光電変換層）の厚みの下限は、実用的な発電特性を得るなどの観点から、好ましくは、1 nm以上、より好ましくは、5 nm以上、さらに好ましくは、10 nm以上であると良い。

[0057] 本発明に係る有機半導体デバイス10においては、第2電極層18の上に、さらに保護層を形成することもできる。保護層は、ハードコートなどの塗膜や蒸着膜に例示される膜状であっても良いし、貼り合わせなどにより形成されるフィルム状であっても良い。保護層の材料は、絶縁性を有する材料であれば良く、可視光に対する透明性があるものであっても良いし、可視光に対する透明性がないものであっても良い。具体的には、SUSなどの金属、ガラスなどのセラミック、樹脂などを挙げることができる。また、これら金属、セラミック、樹脂の積層体であっても良い。樹脂としては、上記透明基材12において列挙したものと同様のものを挙げることができる。また、ハ

ードコートとして好適な、アクリル系材料やシリコン系材料などを挙げることができる。保護層の厚みは、通常、 $3 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であると良い。

[0058] 本発明に係る有機半導体デバイス10は、例えば、透明基材12の上に第1電極層14を形成し、第1電極層14の上に有機物層16を形成し、有機物層16の上に第2電極層18を形成し、必要に応じて第2電極層18の上に保護層を形成することにより製造することができる。

[0059] 第1電極層14は、真空蒸着法、スパッタ法、スピコート法、キャスト法、LB法、パイロゾル法、スプレー法などにより形成することができる。有機物層16のうち有機EL素子の発光層は、有機発光材料等を有機溶媒に希釈し、スピコート等で塗工し、加熱して乾燥することで形成することができる。有機物層16のうち有機薄膜太陽電池の光電変換層は、光電変換層を形成する材料を有機溶媒に希釈し、スピコート等で塗工し、加熱して乾燥することで形成することができる。有機物層16の正孔輸送層は、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、印刷法などにより形成することができる。

[0060] 保護層は、第2電極層18の上に直接形成しても良いし、第2電極層18の上に接着剤などからなる接着層を介在させて形成しても良い。膜状の保護層は、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、印刷法などの方法を用いて形成することができる。フィルム状の保護層は、例えば、第2電極層18の上にフィルム材を直接載置し、フィルム材の一部を溶融させて第2電極層18に接着させることにより貼り合わせる方法や、第2電極層18の上に接着剤などからなる接着層を介在させてフィルム材を載置することにより貼り合わせる方法などの方法を用いて形成することができる。

[0061] 第2電極層18は、高電気伝導性金属と電荷輸送材料とを共蒸着することにより形成することができる。この際、金属間の付着確率を考慮しつつ、高電気伝導性金属と電荷輸送材料との比率を経時的に変化させて、高電気伝導性金属の比率が、第2電極層18の有機物層16側では電荷輸送材料の比率

よりも小さくなり、第2電極層18の有機物層16と反対側では電荷輸送材料の比率よりも大きくなるように、有機物層16から離れるに従い高電気伝導性金属の比率を上昇させるようにする。

[0062] 第2電極層18の有機物層16側で高電気伝導性金属の比率を小さくするには、高電気伝導性金属の初期の成膜レートをゼロ近くまで低くする。より具体的には、高電気伝導性金属の初期の成膜レートを $0.005 \text{ \AA/s}$ 以下にすることが好ましい。より好ましくは $0.003 \text{ \AA/s}$ 以下、さらに好ましくは $0.001 \text{ \AA/s}$ 以下である。また、金属間の付着確率を考慮しつつ、電荷輸送材料に対する高電気伝導性金属の初期の成膜レート比（高電気伝導性金属／電荷輸送材料）を $1/500$ 以下にすることが好ましい。初期の成膜レート比としては、より好ましくは $1/750$ 以下、さらに好ましくは $1/1000$ 以下である。

[0063] 一方、第2電極層18の有機物層16と反対側で高電気伝導性金属の比率を大きくするには、高電気伝導性金属の終期の成膜レートを高くする。より具体的には、高電気伝導性金属の終期の成膜レートを $0.500 \text{ \AA/s}$ 以上にすることが好ましい。より好ましくは $1.000 \text{ \AA/s}$ 以上、さらに好ましくは $2.000 \text{ \AA/s}$ 以上である。また、金属間の付着確率を考慮しつつ、電荷輸送材料に対する高電気伝導性金属の終期の成膜レート比（高電気伝導性金属／電荷輸送材料）を $500/1$ 以上にすることが好ましい。終期の成膜レート比としては、より好ましくは $750/1$ 以上、さらに好ましくは $1000/1$ 以上である。

[0064] そして、有機物層16から離れるに従い高電気伝導性金属の比率を上昇させるようにするには、時間経過とともに高電気伝導性金属の成膜レートを上昇させる。このとき、時間経過とともに高電気伝導性金属の成膜レートを漸次上昇させても良いし、段階的に上昇させても良い。

[0065] 高電気伝導性金属および電荷輸送材料の成膜レートのプログラムとして好ましい例を以下に示す。成膜レートのプログラムは、下記の式に近似するプログラムであることが好ましい。

(式 1)

$$y_1 = [(r_e - r_s) / t] + r_s$$

(式 2)

$$y_2 = [(R_e - R_s) / t] + R_s$$

ただし、

y_1 : 高電気伝導性金属の成膜レート

y_2 : 電荷輸送材料の成膜レート

全体の成膜時間 : t

高電気伝導性金属のスタートレート : r_s

高電気伝導性金属のエンドレート : r_e

電荷輸送材料のスタートレート : R_s

電荷輸送材料のエンドレート : R_e

[0066] なお、第2電極層18の成膜レートを一定にして（例えばA1 : Ca = 1 : 10で）成膜を行うと、図3に示すような組成分布となる。図3に示す組成分布は、第2電極層18の有機物層16側では、高電気伝導性金属の比率が電荷輸送材料の比率とほぼ同じ（1 : 1）となっている。第2電極層18の有機物層16と反対側では、高電気伝導性金属の比率が電荷輸送材料の比率よりも小さくなっている。そして、全体として、高電気伝導性金属の比率は、有機物層16から離れるに従い減少している。また、電荷輸送材料の比率は、有機物層16から離れるに従い上昇している。

[0067] したがって、成膜レートを一定にした場合には、第2電極層18の有機物層16側で、高電気伝導性金属の比率が電荷輸送材料の比率よりも小さくなり、第2電極層18の有機物層16と反対側で、高電気伝導性金属の比率が電荷輸送材料の比率よりも大きくなり、全体として、高電気伝導性金属の比率が有機物層16から離れるに従い上昇するように、第2電極層18の金属組成を傾斜させることはできない。

実施例

[0068] 以下に、実施例によって本発明を説明する。

[0069] (実施例1)

透明基材として用いる厚み $200\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレート (PEN) フィルムを、真空オーブン中、真空下で加熱乾燥して、付着水・含有水分を予め除去した。この透明基材の表面に、陽電極層として膜厚 150nm のインジウム錫酸化物 (ITO) 層を形成した。これを、純水、有機アルカリ洗浄液 (メルフ社製: エフストラン)、純水、アセトン溶液、IPA溶液の順に各5分間、超音波洗浄を行った後、UVオゾン洗浄器で10分間処理した。

[0070] 次いで、洗浄したITO層表面に、正孔輸送層形成用の塗工液 [PEDOT:PSS水溶液 (ヘレウス社製) をエタノールで希釈したもの] をスピスコートにより成膜し、 130°C のホットプレートで30分間乾燥し、厚み 60nm の正孔輸送層を形成した。

[0071] 次いで、正孔輸送層の表面に、発光層材料としてポリフルオレン系発光材料 (ガラス転移温度: 116°C 、DSC法) を厚み 80nm になるようにスピスコート法で塗布し、乾燥させ、発光層を形成した。なお、発光層の形成は、酸素濃度 0.01ppm 、水分濃度が露点で -88°C の窒素雰囲気グローブボックス中で行った。

[0072] 次いで、発光層の表面に、真空蒸着法により、AlとCaとを共蒸着し、膜厚 200nm の陰電極層を形成した。この際、初期の成膜レートは、Al: $0.2\text{\AA}/\text{s}$ 、Ca: $2.0\text{\AA}/\text{s}$ (成膜レート比 Al: Ca = 1: 10)、終期の成膜レートは、Al: $2.0\text{\AA}/\text{s}$ 、Ca: $0.2\text{\AA}/\text{s}$ (成膜レート比 Al: Ca = 10: 1)、Alの成膜レート上昇速度は、 $6.667\text{\AA}/\text{s}$ 、Caの成膜レート下降速度は、 $6.667\text{\AA}/\text{s}$ 、真空度は、 $2.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ に設定した。陰電極層の形成は、発光層の形成に引き続き、グローブボックス中で行った。なお、図4に、成膜レートと経過時間との関係を示す。

[0073] 次いで、グローブボックス中で、作製した有機EL素子をガラス上に置き、素子の上からガラスキャップをし、周囲を紫外線硬化型接着剤を用いて封

止することにより、実施例に係る有機EL素子を得た。実施例に係る有機EL素子は、PENフィルム（膜厚 $200\mu\text{m}$ ）上に、陽電極層としてのITO層（ 150nm ）、正孔輸送層（ 60nm ）、発光層（ 80nm ）、陰電極層としてのAl-Ca層（ 200nm ）が順に形成されているものである。

[0074] （比較例）

実施例の陰電極層の形成に代えて、発光層の表面に、真空蒸着法により、Caを蒸着することにより膜厚 35nm の電子注入層を形成し、電子注入層の表面に、真空蒸着法により、Alを蒸着することにより膜厚 165nm の陰電極層を形成した。この際、成膜レートは、いずれも $2.0\text{\AA}/\text{s}$ とした。これ以外は実施例と同様にして、比較例に係る有機EL素子を得た。

[0075] 作製した実施例に係る有機EL素子の陰電極層における金属の組成分布をESCA分析により測定した。分析に用いた装置はESCA5600（ULVAC-PHI社製）である。測定条件は、X-Ray：Mgコンベンショナル $300\text{W}\times 14\text{kV}$ 、光電子取出角度： 45° 、分析エリア： $800\mu\text{m}$ 、中和銃：使用とした。また、組成分布を測定するため、陰電極層表面から透明基材側にかけてイオンエッチング（エッチングガス：Ar、ビーム圧： 3kV 、エッチング間隔： 2min ）を行った。

[0076] 図5に、エッチング深さ方向（ nm ）とAl/Ca比率（モル比（%））との関係を示す。図5に示されるように、陰電極層の発光層側では、Alの比率がCaの比率よりも小さくなっている。また、陰電極層の発光層層と反対側では、Alの比率がCaの比率よりも大きくなっている。そして、全体として、Alの比率は、発光層から離れるに従い上昇している。また、Caの比率は、発光層から離れるに従い減少していることがわかる。

[0077] そして、実施例および比較例に係る有機EL素子について、発光特性を評価した。発光特性の評価は、 0.2V ずつ電圧をあげていき、その際の輝度を測定することにより行った。図6に、実施例および比較例に係る有機EL素子の電流密度と輝度との関係を示す。また、図7に、実施例および比較例

に係る有機EL素子の電圧と電流密度との関係を示す。

[0078] 比較例の有機EL素子は、発光特性を改良するための電子注入層を陰電極層とは別の層として形成したものである。これに対し、実施例の有機EL素子は、単一の陰電極層に、発光特性を改良するための電子注入性のCaをAlとともに含ませたものである。図6に示すように、いずれの有機EL素子も、電荷注入性のCaを含むため、発光効率に優れる（実施例の有機EL素子は、比較例の有機EL素子と同等の優れた発光特性を示す。）。

[0079] この場合において、図7に示すように、比較例の有機EL素子に比べ、実施例の有機EL素子は、同じ輝度（同じ電流密度）を得るために必要な駆動電圧を低くすることができることが確認できた。これは、比較例では、電子注入層と陰電極層との間で接触抵抗が生じ、駆動電圧が高くなったのに対し、実施例では、比較例のような接触抵抗が生じないので、駆動電圧の上昇が抑えられたためと推察される。

[0080] なお、図5に示すように、実施例の陰電極層は、有機物層側の表面（エッチング深さ方向が0nm）から内側に30nm以内の範囲内では、高電気伝導性金属の比率は30%以下となっていることがわかる。さらに、有機物層と反対側の表面（エッチング深さ方向が200nm）から内側に30nm以内の範囲内では、高電気伝導性金属の比率は70%以上となっていることがわかる。

[0081] 以上、本発明は上記実施形態、実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能なものである。上記実施例では、本発明を有機EL素子に適用した場合について示したが、本発明を有機薄膜太陽電池に適用すれば、発電特性の向上が期待できる。

請求の範囲

[請求項1] 有機半導体の有機物層の一方面に第1電極層を備えるとともに他方面に第2電極層を備えた有機半導体デバイスにおいて、

前記第2電極層は、体積抵抗率が $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の高電気伝導性金属と、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属のハロゲン化物、Co酸化物、Cu酸化物、Mo酸化物、Ni酸化物、アミン系有機化合物、ヒドラゾン系有機化合物、スチルベン系有機化合物、スターバスト系有機化合物、および、フタロシアニン系有機化合物よりなる群から選択される1以上の電荷輸送材料と、の共蒸着により前記有機物層の他方面に直接形成されたものであり、

前記第2電極層における高電気伝導性金属の比率が、前記第2電極層の有機物層側では前記電荷輸送材料の比率よりも小さくなり、前記第2電極層の有機物層と反対側では前記電荷輸送材料の比率よりも大きくなるように、前記有機物層から離れるに従い上昇していることを特徴とする有機半導体デバイス。

[請求項2] 前記第2電極層の有機物層側での高電気伝導性金属の比率は30%以下であり、前記第2電極層の有機物層と反対側での高電気伝導性金属の比率は70%以上であることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体デバイス。

[請求項3] 前記第2電極層の有機物層側表面から内側に少なくとも10nm以内の範囲内では、前記高電気伝導性金属の比率が30%以下であることを特徴とする請求項2に記載の有機半導体デバイス。

[請求項4] 前記第2電極層の有機物層と反対側表面から内側に少なくとも10nm以内の範囲内では、前記高電気伝導性金属の比率が70%以上であることを特徴とする請求項2に記載の有機半導体デバイス。

[請求項5] 前記高電気伝導性金属は、Al、Ag、Au、および、Cuから選択される1種または2種以上の金属であることを特徴とする請求項1

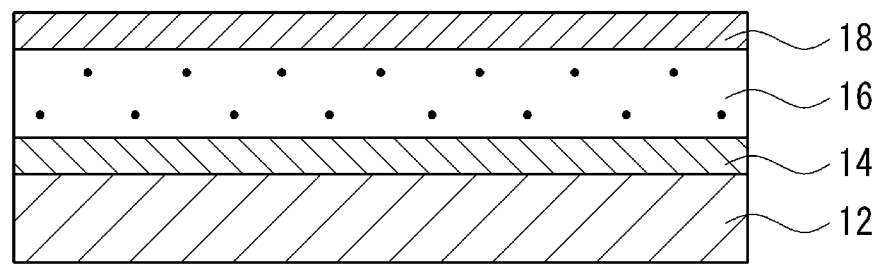
から4のいずれか1項に記載の有機半導体デバイス。

[請求項6] 前記第2電極層は、AlとCaとの共蒸着、あるいは、AgとMgとの共蒸着により、前記有機物層の他方面に直接形成されたものであることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の有機半導体デバイス。

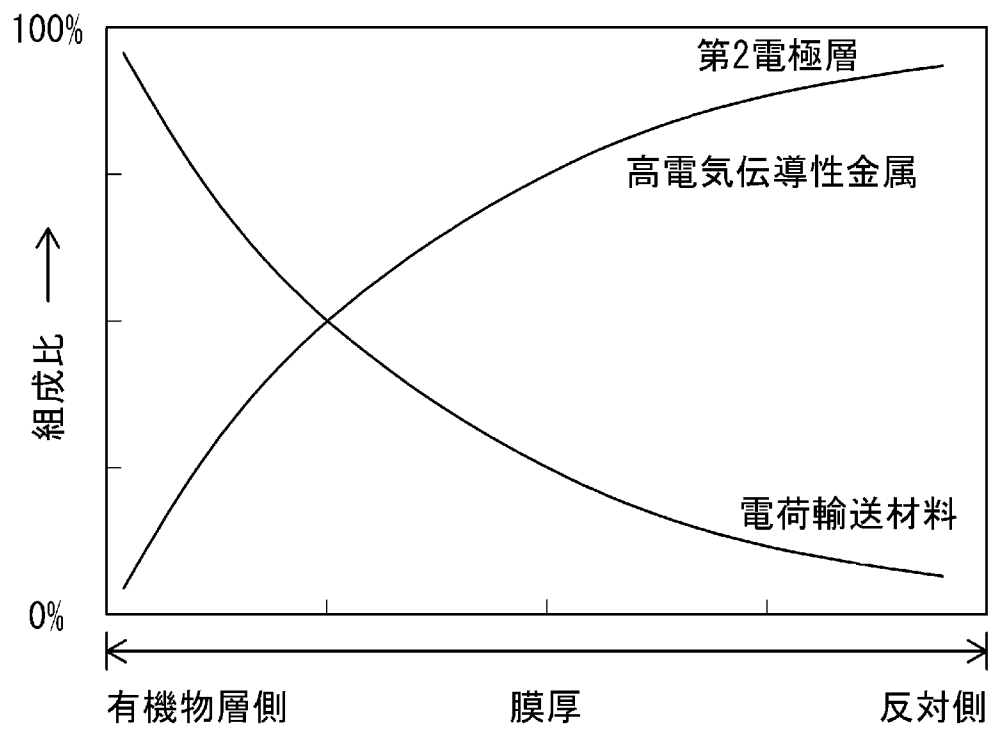
[請求項7] 有機半導体デバイスの電極層に用いられる電極膜であって、
体積抵抗率が $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の高電気伝導性金属と、アルカリ土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属のハロゲン化物、Co酸化物、Cu酸化物、Mo酸化物、Ni酸化物、アミン系有機化合物、ヒドラゾン系有機化合物、スチルベン系有機化合物、スターバスト系有機化合物、および、フタロシアニン系有機化合物よりなる群から選択される1以上の電荷輸送材料との共蒸着により形成され、

前記高電気伝導性金属の比率が、一方面側では前記電荷輸送材料の比率よりも小さくなり、他方面側では前記電荷輸送材料の比率よりも大きくなるように、一方面側から他方面側に向かって上昇していることを特徴とする電極膜。

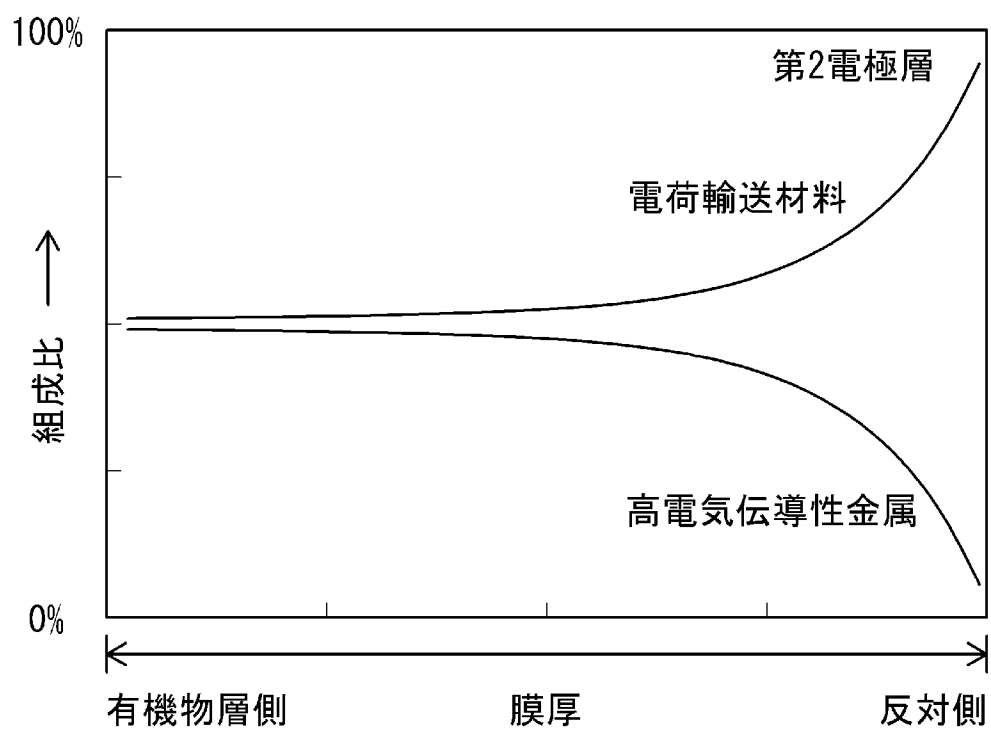
[図1]

10

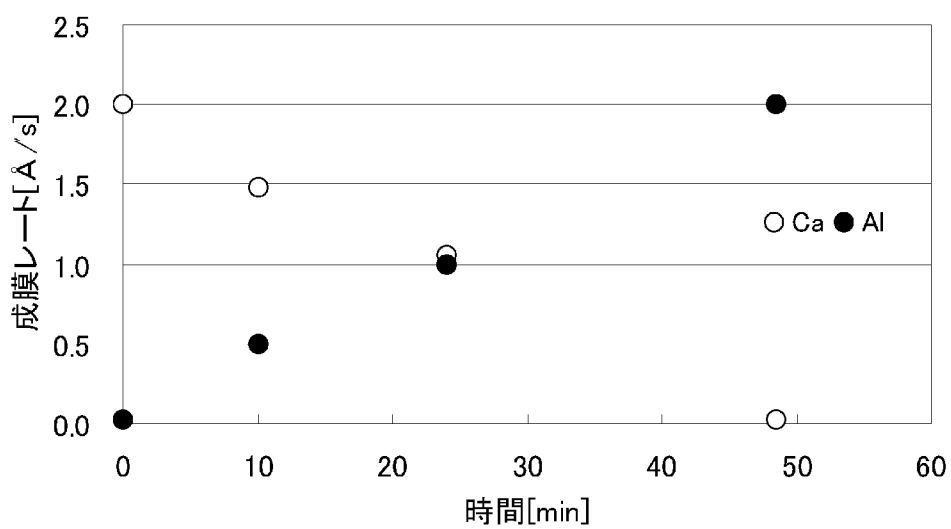
[図2]



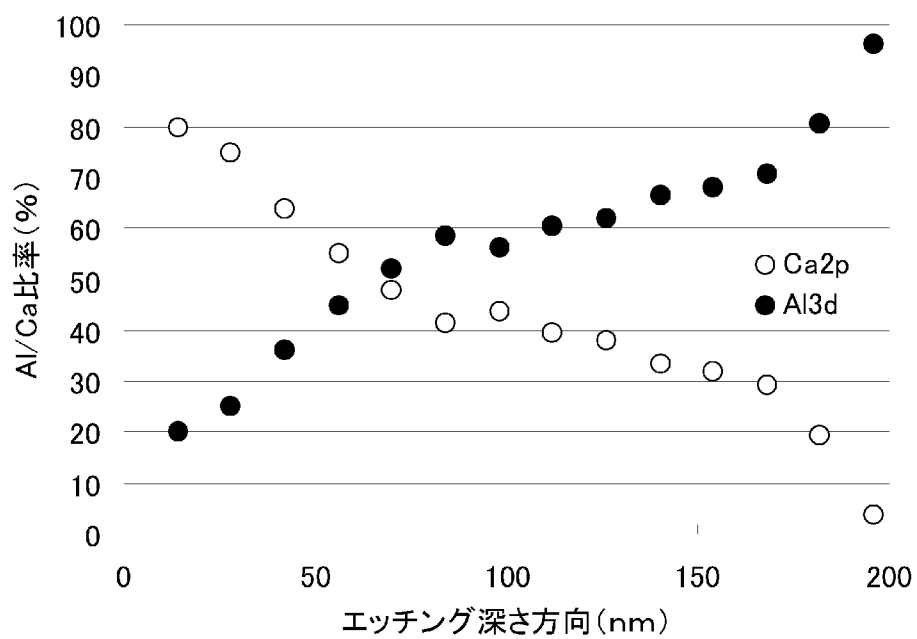
[図3]



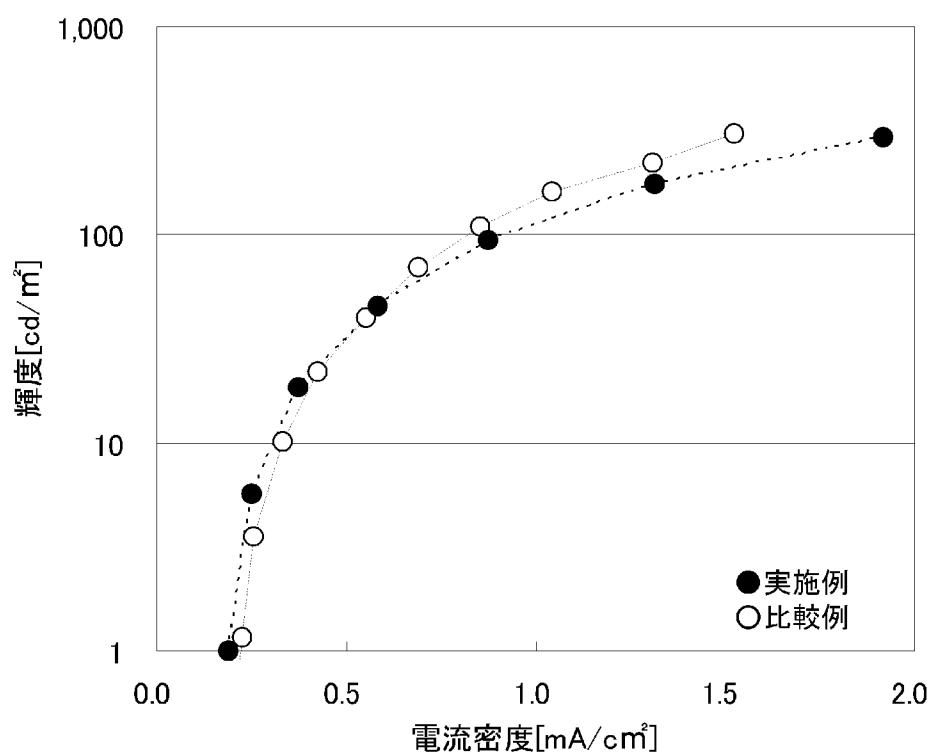
[図4]



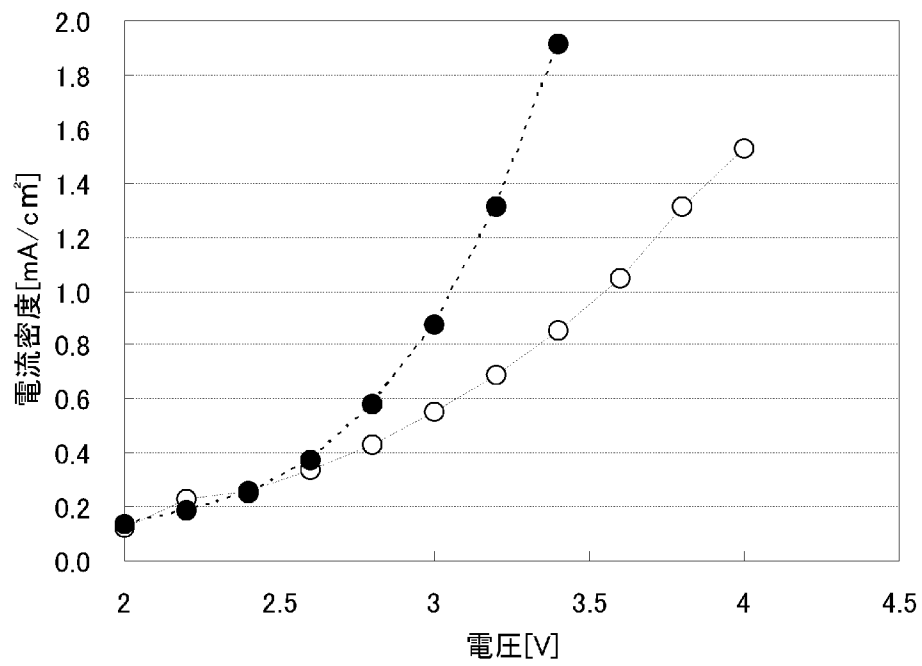
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/26(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(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)

H05B33/26, H01L51/42, H01L51/50

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 2004-200047 A (Bridgestone Corp.), 15 July 2004 (15.07.2004), claim 1; paragraph [0024]; fig. 3, 4 (Family: none)	1-7
X	JP 2010-146746 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 July 2010 (01.07.2010), paragraphs [0026], [0027], [0098]; fig. 3 (Family: none)	1-7
X	JP 2006-344497 A (Rohm Co., Ltd.), 21 December 2006 (21.12.2006), claim 16; paragraphs [0023], [0050], [0065]; fig. 3 & US 2009/0102358 A1 & WO 2006/132226 A1 & KR 10-2008-0010455 A & CN 101194378 A	1-7

☒ 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 April, 2012 (16.04.12)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058093

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 2005-203337 A (Seiko Epson Corp.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims 4, 8, 9 & US 2005/0127360 A1 & KR 10-2005-0061295 A & CN 1630442 A	1-7
A	JP 11-26169 A (TDK Corp.), 29 January 1999 (29.01.1999), claim 2; paragraphs [0011] to [0013] & US 6215245 B1	1-7
A	JP 2002-367780 A (NEC Corp.), 20 December 2002 (20.12.2002), claim 7; fig. 3 & US 6797414 B2 & DE 10225389 A & KR 10-2002-0093646 A	1-7
A	JP 2005-183201 A (Canon Inc.), 07 July 2005 (07.07.2005), claim 1; paragraphs [0026], [0029], [0038]; fig. 3 (Family: none)	1-7
A	JP 2005-135624 A (Sharp Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims 7, 9; paragraph [0062] & US 2005/0088082 A1	6
P,X	JP 2011-175889 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims; fig. 5, 6 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/26(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(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（I P C））

Int.Cl. H05B33/26, H01L51/42, H01L51/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	JP 2004-200047 A（株式会社ブリヂストン）2004.07.15, 【請求項1】【0024】【図3】【図4】（ファミリーなし）	1-7
X	JP 2010-146746 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2010.07.01, 【0026】【0027】【0098】【図3】（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

1 6 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

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）

野田 洋平

20

3210

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
X	JP 2006-344497 A (ローム株式会社) 2006. 12. 21, 【請求項 1 6】【O O 2 3】【O O 5 0】【O O 6 5】【図 3】 & US 2009/0102358 A1 & WO 2006/132226 A1 & KR 10-2008-0010455 A & CN 101194378 A	1-7
A	JP 2005-203337 A (セイコーエプソン株式会社) 2005. 07. 28, 【請 求項 4】【請求項 8】【請求項 9】 & US 2005/0127360 A1 & KR 10-2005-0061295 A & CN 1630442 A	1-7
A	JP 11-26169 A (ティーディーケイ株式会社) 1999. 01. 29, 【請求項 2】【O O 1 1】 - 【O O 1 3】 & US 6215245 B1	1-7
A	JP 2002-367780 A (日本電気株式会社) 2002. 12. 20, 【請求項 7】【図 3】 & US 6797414 B2 & DE 10225389 A & KR 10-2002-0093646 A	1-7
A	JP 2005-183201 A (キヤノン株式会社) 2005. 07. 07, 【請求項 1】【O O 2 6】【O O 2 9】【O O 3 8】【図 3】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-135624 A (シャープ株式会社) 2005. 05. 26, 【請求項 7】【請 求項 9】【O O 6 2】 & US 2005/0088082 A1	6
P, X	JP 2011-175889 A (東海ゴム工業株式会社) 2011. 09. 08, 【特許請 求の範囲】【図 5】【図 6】 (ファミリーなし)	1-7