

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5840216号
(P5840216)

(45) 発行日 平成28年1月6日(2016.1.6)

(24) 登録日 平成27年11月20日(2015.11.20)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 0 B 29/54 (2006.01)
C 2 3 C 14/06 (2006.01)
H 0 5 B 33/10 (2006.01)
H 0 1 L 51/50 (2006.01)
C 2 3 C 14/12 (2006.01)

C 3 0 B 29/54
C 2 3 C 14/06 Q
H 0 5 B 33/10
H 0 5 B 33/14 B
H 0 5 B 33/22 B

請求項の数 23 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-533909 (P2013-533909)
(86) (22) 出願日 平成23年10月10日(2011.10.10)
(65) 公表番号 特表2014-500395 (P2014-500395A)
(43) 公表日 平成26年1月9日(2014.1.9)
(86) 国際出願番号 PCT/US2011/055578
(87) 国際公開番号 W02012/051101
(87) 国際公開日 平成24年4月19日(2012.4.19)
審査請求日 平成26年10月3日(2014.10.3)
(31) 優先権主張番号 13/084, 233
(32) 優先日 平成23年4月11日(2011.4.11)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 61/392, 783
(32) 優先日 平成22年10月13日(2010.10.13)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 513092648
ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ
ティ オブ ミシガン
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 4
- 2 5 9 2 アン アーバー ユニバーシ
ティ アベニュー 1 2 1 4 S セカン
ド フロアー オフィス オブ テクノロ
ジー トランスファー
(74) 代理人 110001586
特許業務法人アイミー国際特許事務所
(72) 発明者 ステファン アール フォーレスト
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 4
アン アーバー ロック クリーク コ
ート 3 3 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法、多層結晶有機薄膜構造、それを用いた有機感光装置及び有機発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法であって、該方法は、
少なくとも二層の薄膜結晶有機材料を連続的に堆積させ、前記多層結晶有機薄膜構造を形成すること、を含み、

少なくとも二層の薄膜結晶層の表面エネルギーは、互いの±50%以内であり、
前記多層結晶有機薄膜構造の内部の前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料の全ては、
隣接する結晶有機薄膜との準エピタキシャル関係を示す、秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 2】

前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料は、単結晶有機材料である、請求項 1 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 3】

前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料のそれぞれの前記表面エネルギーは、互いの±15%以内である、請求項 1 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 4】

前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料は、少なくとも二つの結晶有機材料を含む、請求項 1 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 5】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、ドナー及びアクセプタ材料を含み、前記多層結晶有機薄膜構造は、光活性構造を形成する、請求項 4 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 6】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、ドナー / アクセプタ材料対の N T C D A 及び D B T C N Q、テトラセン及びペンタセン、ペンタセン及び C 6 0、或いは、テトラセン及び C 6 0 を含む、請求項 5 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 7】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、輸送 / 障壁材料及び放出材料であり、前記多層結晶有機薄膜構造は、発光構造を形成する、請求項 4 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

10

【請求項 8】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、輸送 / 障壁及び放出材料対のアントラセン及びテトラセン、テトラセン及びルブレン、或いは、アントラセン及びルブレンを含む、請求項 7 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 9】

前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料の一方は、前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料の他方と ファンデルワールス結合のみを形成し、弱く相互作用する底基板である、請求項 1 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

20

【請求項 10】

前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料の一方は、秩序化された分子配列を示し、前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料の他方の構造的に鑄型となる底基板である、請求項 1 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 11】

底基板を提供する工程をさらに含み、前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料は 前記底基板上に堆積されて、前記多層結晶有機薄膜構造を形成し、該底基板は、その上に堆積される薄膜結晶有機層と ファンデルワールス結合のみを形成し、弱く相互作用する材料を含む、請求項 1 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 12】

30

底基板を提供する工程をさらに含み、前記少なくとも二層の薄膜結晶有機材料は、前記底基板上に堆積されて、前記多層結晶有機薄膜構造を形成し、前記底基板は、秩序化された分子配列を示し、その上に堆積される薄膜結晶有機層の構造的に鑄型となる材料を含む、請求項 1 に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法。

【請求項 13】

有機感光装置であって、

第一電極と、

第二電極と、

前記第一電極と前記第二電極との間に設けられた光活性領域と、を備え、該光活性領域は、多層結晶有機薄膜構造を形成する少なくとも二つの結晶有機材料を備える少なくとも二つの薄膜層を含み、

40

前記少なくとも二つの結晶有機材料の一方は、正孔導電性材料であるとともに、前記少なくとも二つの結晶有機材料の他方は、電子導電性材料であり、それによって、前記多層結晶有機薄膜構造の内部で、前記正孔導電性材料と前記電子導電性材料との間に整流接合を形成し、

前記少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、互いの $\pm 50\%$ 以内であり、前記多層結晶有機薄膜構造の内部の結晶有機薄膜層の全ては、準エピタキシャル関係を示す、有機感光装置。

【請求項 14】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、単結晶有機材料である、請求項 13 に記載の有

50

機感光装置。

【請求項 15】

前記少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、互いの $\pm 15\%$ 以内である、請求項 13 に記載の有機感光装置。

【請求項 16】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、NTCDA 及び DBTCNQ、テトラセン及びペンタセン、ペンタセン及びC60、或いは、テトラセン及びC60を含む、請求項 13 に記載の有機感光装置。

【請求項 17】

前記装置は、感光装置であり、前記正孔導電性材料は、ドナー材料であるとともに、前記電子導電性材料はアクセプタ材料であり、前記二つの材料は、ドナーアクセプタヘテロ接合を形成する、請求項 13 に記載の有機感光装置。

10

【請求項 18】

有機発光装置であって、

第一電極と、

第二電極と、

前記第一電極と前記第二電極との間に設けられた有機発光領域と、を備え、該有機発光領域は、

多層構造を形成する少なくとも二つの結晶有機材料を備える少なくとも二つの薄膜層を含み、

20

前記少なくとも二つの結晶有機材料の一方は、非放出材料であり、前記少なくとも二つの結晶有機材料の他方は、放出材料であり、

前記少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、互いの $\pm 50\%$ 以内であり、それによって、前記多層構造の内部の結晶有機薄膜層の全ては、準エピタキシャル関係を示す、有機発光装置。

【請求項 19】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、単結晶有機材料である、請求項 18 に記載の有機発光装置。

【請求項 20】

前記少なくとも二つの薄膜層の前記表面エネルギーは、互いの $\pm 15\%$ 以内である、請求項 18 に記載の有機発光装置。

30

【請求項 21】

前記少なくとも二つの結晶有機材料は、輸送/障壁及び放出材料対のアントラセン及びテトラセン、テトラセン及びルブレン、或いは、アントラセン及びルブレンを含む、請求項 18 に記載の有機発光装置。

【請求項 22】

前記放出材料層は、前記非放出材料層の間に複数の不連続な島を含む、請求項 18 に記載の有機発光装置。

【請求項 23】

前記二つの結晶有機材料は、単結晶有機材料である、請求項 22 に記載の有機発光装置

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(政府の権利)

本発明は、米国エネルギー省によって授与された認可番号第DE-FG36-08GO18022号に基づき、米国政府の支援を得てなされたものである。米国政府は、本発明に一定の権利を有する。

【0002】

本開示は、有機電子装置において使用されるための有機膜に関する。

50

【背景技術】

【0003】

有機薄膜を用いて製造された有機電子装置において、有機膜の形態（例えば、結晶構造）は、装置の電子及び／又は光学特性を決定するのに役割を果たすことができる。多くの場合において、有機膜中の有機分子は、顕著な異方性を示し、有機膜内部の有機分子の配向性は、電荷担体移動性に影響を与えることができる。例えば、有機発光装置の有機膜内部の結晶秩序を生成することは、直列抵抗を低減させることができ、それによって、発光効率を増加させることができる。有機光起電（OPV）装置等の有機感光装置において、該感光装置の有機膜内部の結晶秩序を生成することは、短絡回路電流 J_{sc} 及び開回路電圧 V_{oc} を増加させることができる。例えば、ドナー層の分子結晶配向を制御することは、境界エネルギー準位、吸収係数、形態、励起子拡散長における有益な変化に通じることができ、光起電セルの電力変換効率 η_p における増加をもたらす。さらに、結晶構造は、非結晶構造より形態学的に安定であるため、得られる装置は、より大きく長期的な操作信頼性に対する可能性を有するだろう。有機薄膜中の有機分子の結晶構造が、装置の重要な特徴であり得ることは明らかであるが、望ましい膜結晶構造を達成することは困難であった。とりわけ、準エピタキシャル関係が多層の結晶有機薄膜層を通して維持される多層結晶有機膜構造を生成することは、無機半導体量子井戸と同様に、これまで達成されていない。従って、光電子装置において使用されるための望ましい結晶構造を有する多層の結晶有機膜を成長させるための改良された方法に対する必要性がある。

10

【先行技術文献】

20

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Oura, K., V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, SURFACE SCIENCE: AN INTRODUCTION, Berlin: Springer (2003), pp. 357-374

【非特許文献2】Ryota Kabe, Hajime Nakanotani, Tomo Sakanoue, Masayuki Yahiro and Chihaya Adachi, Effect of Molecular Morphology on Amplified Spontaneous Emission of Bis-Styrylbenzene Derivatives, Adv. Mater., 21, 4034-4038 (2009)

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の一側面によれば、秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するための方法が開示される。該方法は、少なくとも二層の薄膜結晶有機材料（例えば、NTCDA及びDBTCNQ対）を連続的に堆積させ、多層結晶有機薄膜構造を形成することを含む。少なくとも二層の薄膜結晶有機材料は、それらの互いの $\pm 50\%$ 以内の表面エネルギーを有し、それによって、多層結晶有機薄膜構造の内部の少なくとも二層の薄膜結晶有機材料の全ては、隣接する結晶有機薄膜層との準エピタキシャル関係を示す。方法は、さらに、底基板を提供することと、該底基板上に、少なくとも二層の薄膜結晶有機材料を堆積させることと、を含んでもよい。方法は、さらに、底基板から有機電子装置のための前駆層である他の基板上に、秩序化された多層結晶有機薄膜構造を転写することを含むことができ、該多層結晶有機薄膜構造は、電子装置の活性領域を形成する。

40

【0006】

本開示の一実施形態によれば、第一電極と、第二電極と、第一電極と第二電極との間に設けられた光活性領域と、を備える有機感光装置が開示される。該装置の光活性領域は、多層結晶有機薄膜構造を形成する少なくとも二つの結晶有機材料（例えば、NTCDA及びDBTCNQ）を備える少なくとも二つの薄膜層を含む。少なくとも二つの結晶有機

50

材料の一方は、正孔導電性材料であるとともに、少なくとも二つの結晶有機材料の他方は、電子導電性材料であり、それによって、多層結晶有機薄膜構造の内部で、正孔導電性材料と電子導電性材料との間に整流接合を形成する。少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、互いの $\pm 50\%$ 以内であり、それによって、多層結晶有機薄膜構造の内部の結晶有機薄膜層の全ては、準エピタキシャル関係を示す。

【0007】

他の実施形態によれば、第一電極、第二電極、及び第一電極と第二電極との間に設けられた有機発光領域を備える有機発光装置(OLED)が開示される。有機発光領域は、多層構造を形成する少なくとも二つの結晶有機材料(例えば、NTCDA及びDBTCNQ対)を備える少なくとも二つの薄膜層を含む。少なくとも二つの結晶有機材料の一方は、非放出(輸送/障壁)材料であり、少なくとも二つの結晶有機材料の他方は、放出材料であり、少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、互いの $\pm 50\%$ 以内であり、それによって、多層構造の内部の結晶有機薄膜層の全ては、準エピタキシャル関係を示す。輸送/障壁層は、正孔と電子の両方を輸送することができ、また、装置の発光領域内に励起子を制限するためのエネルギー障壁を提供することができる。

10

【0008】

上述の方法及び装置の実施形態において、少なくとも二つの結晶有機材料は、多結晶材料又は単結晶材料であり得る。好ましい実施形態において、少なくとも二つの結晶有機材料は、単結晶有機材料である。さらに、少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、好ましくは、互いの $\pm 30\%$ 以内に適合され、さらに好ましくは、互いの $\pm 15\%$ 以内に、互いの $\pm 10\%$ 以内に、及び、より好ましくは、互いの $\pm 5\%$ 以内に適合される。

20

【0009】

本発明の他の局面によれば、本明細書中に開示される方法及び装置は、二以上の薄膜層の少なくとも二つの結晶有機材料を含むことができ、少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、互いの $\pm 50\%$ 以内であり、二以上の薄膜層の結晶有機材料の全ては、隣接する結晶有機薄膜層との準エピタキシャル関係を示す。好ましくは、少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、互いの $\pm 30\%$ 以内に適合され、さらに好ましくは、互いの $\pm 15\%$ 以内に、より好ましくは、互いの $\pm 10\%$ 又は $\pm 5\%$ 以内に適合される。

【0010】

用語「準エピタキシ」は、エピタキシにおけるような厳格な格子整合はないが、堆積層と下位層との間に極めて好ましい配列を依然として有する薄膜成長を言うために、本明細書中で使用される。本明細書中で使用されるように、用語「整流」は、とりわけ、インタフェースが、非対称な伝導特性を有すること、すなわち、インタフェースが、一方向において好ましく、電子電荷輸送を支援することを意味する。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】(a)は、一実施形態に係る秩序化された多層有機薄膜構造の概略断面図を示す。(b)は、他の実施形態に係る底基板上に形成された多層有機薄膜構造の概略断面図を示す。(c)は、一実施形態に係る多層結晶有機薄膜構造の概略結晶構造モデルを示す。(d)は、OVPD(有機気相成長法)によって単結晶KBr(臭化カリウム)基板上に成長されたNTCDA/DBTCNQ膜の高圧反射高エネルギー電子回析(HPREED)パターンを示す。

40

【図2】図1における成長に対するNTCDAの第一層11及びDBTCNQの第二層22のためのHPREEDパターンを示す。

【図3】NTCDA及びDBTCNQの単層及び多層のためのX線回析パターンを示す。

【図4】(a)及び(b)は、単位格子内に分子を用いて(b)及び分子を用いずに図示されたKBr上のDBTCNQ及びNTCDAのための実空間塗布蒸着配列のモデルを示す。(a)及び(b)は、一定の縮尺で図示されている。

【図5】(a)は、KBr基板から水溶液エッチングを介して転写されたNTCDA/D

50

B T C N Q二重層からの透過型電子顕微鏡 (T E M) 回析パターンを示す。(b) は、測定された逆格子マップと重ね合わされた図 5 (a) からの T E M 回析パターンを示す。

【図 6】(a) 及び (b) は、本開示の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を組み込む感光装置の例を示す。(c) は、(b) の装置のための概略エネルギー準位図を示す。

【図 7】(a) , (b) , (c) は、本開示の秩序化された多層結晶有機薄膜構造を組み込む O L E D 装置の例を示す。(d) は、(c) の装置のための概略エネルギー準位図を示す。(e) は、一実施形態に係る O L E D 装置の他の例を示す。(f) は、(e) の装置のための概略エネルギー準位図を示す。

【図 8】本開示の他の局面に係る秩序化された多層結晶有機薄膜構造を組み込む光電子装置を製造する方法を示すフローチャートである。

【図 9】(a) ~ (f) は、本開示の多層結晶有機薄膜構造が、どのようにして光電子装置内に組み込まれるかについての例を示す。

【 0 0 1 2 】

特に指定のない限り、全ての図面は、概略であり、縮尺通りに描かれておらず、実寸法を必ずしも伝えることを意図されていない。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

結晶秩序及び配向は、薄い有機結晶膜の電子及び光学特性の両方に影響を与える。秩序化された結晶有機層の成長は、有機光電子装置性能を改良するための手段として長年の関心事であった。発明者は、準エピタキシャルな結晶秩序を有する多層構造は、厳密に適合する表面エネルギーを有する結晶有機材料が使用される有機気相堆積 (O V P D) を介して二以上の結晶有機半導体材料の薄膜層を堆積させることによって達成され得ることを示すことができた。結晶有機材料の薄膜層は、多結晶であり得るが、好ましい実施形態において、薄膜層は、単結晶薄膜層である。一例において、発明者は、厳密に適合する表面エネルギーを有する二つの有機半導体を選択することによって、単結晶有機薄膜の複数の準エピタキシャル層を交互に堆積させることに成功した。

【 0 0 1 4 】

結晶無機エピタキシャルヘテロ構造及び量子井戸は、最先端の光電子装置の普遍的な特徴であるが、隣接層の表面エネルギーを適合させることは、多層の無機半導体をヘテロエピタキシャルに堆積させることに対する認識された基準ではないため、当技術分野における従来知見は、発明者によって達成された好結果を予見しなかった。従って、本開示の方法は、複層の結晶有機層を堆積させることを可能とする一方で、複層に対して厳密に適合する表面エネルギーを有する結晶有機材料を用いることによって、準エピタキシャルな結晶秩序を維持することを可能とする。

【 0 0 1 5 】

無機基板上有機エピタキシの例が数多く存在する一方で、有機 有機エピタキシの結晶秩序についての例は、ほとんど知られていない。部分的に、このことは、高秩序の有機 有機ヘテロ接合を成長させることに関連した困難性に起因する。持続性の秩序化された多層ヘテロエピタキシャル成長の観察は、おそらく、堆積 秩序異方性に起因して、低頻度であった。

【 0 0 1 6 】

図 1 (a) は、少なくとも二層の薄膜結晶有機材料 I 及び I I を連続的に堆積させることによって形成される秩序化された多層結晶有機薄膜構造 1 0 0 A の概略断面図を示し、薄膜結晶有機材料 I 及び I I は、厳密に適合する表面エネルギーを有する。第一の結晶有機材料 I 及び第二の結晶有機材料 I I は、厳密に適合する表面エネルギーを有し、準エピタキシャル関係を示す多層結晶有機薄膜構造を形成する二つの有機材料 I , I I となるように選択される。多層結晶有機薄膜構造内の層の間の最適な準エピタキシャル関係のために、薄膜層 I , I I の表面エネルギーは、互いの $\pm 50\%$ 以内であり、好ましくは、互いの $\pm 30\%$ 以内であり、より好ましくは、互いの $\pm 15\%$ 以内であり、さらにより好ましくは、互いの $\pm 5\%$ 以内である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

秩序化された多層結晶有機薄膜構造は、底基板上に形成されることができる。図 1 (b) は、少なくとも二薄膜層の二つの結晶有機材料 I 及び I I を、底基板 1 0 に亘って連続的に堆積させることによって形成されるそのような秩序化された多層結晶有機薄膜構造 1 0 0 B の概略断面図を示す。底基板 1 0 は、その上に成長される有機薄膜層と弱く相互作用する無機または有機材料であり得る。「弱く相互作用する」は、底基板上に成長される薄膜層が最低エネルギー結晶を形成する、すなわち、下層の基板材料とともに、共有結合ではなく、ファンデルワールス結合のみを形成することを意味する。底基板材料は、結晶材料であり、好ましくは、単結晶材料である。底基板のための材料の例として、結晶 K B r , K C L , K I , コランダム (酸化アルミニウム) 及びサファイア等の酸化物結晶、並びに、以下の表 1 に記載されるような結晶有機材料が挙げられる。

10

【 0 0 1 8 】

他の実施形態によれば、底基板は、その上に堆積される結晶有機薄膜の構造的に鋳型となる材料であり得る。「構造的な鋳型」は、底基板材料の分子が、特に秩序化された分子配列を示す効果を言い、それによって、その上に次に堆積される結晶有機薄膜が、下層の底基板材料の秩序化された分子配列に従うようになる。

【 0 0 1 9 】

上述のように、第一の結晶有機材料 I 及び第二の結晶有機材料 I I は、厳密に適合する表面エネルギーを有し、準エピタキシャル関係を示す多層結晶有機薄膜構造を形成する二つの有機材料 I , I I となるように選択される。

20

【 0 0 2 0 】

本図示例において、少なくとも二つの薄膜層は、底基板 1 0 に亘って堆積される二つの結晶有機材料 I 及び I I の五対 A , B , C , D 及び E によって形成される。この準エピタキシャルな多層構造を形成するための適切な結晶有機材料を選択することによって、有機装置を改良するための有益な電気特性を有する多層結晶有機薄膜構造が形成されることができる。好ましい実施形態において、結晶有機材料 I 及び I I の薄膜層は、単結晶層として堆積される。

【 0 0 2 1 】

一実施形態において、二つの結晶有機材料 I 及び I I の一方は、正孔導電性材料であり、二つの結晶有機材料 I 及び I I の他方は、電子導電性材料であり、それによって、多層結晶有機薄膜構造の内部で、正孔導電性材料と電子導電性材料との間に整流接合を形成する。正孔導電性材料が電子ドナー材料であるとともに、電子導電性材料が電子アクセプタ材料であり、二つの材料は、ドナー アクセプタヘテロ接合を形成し、得られる装置は、感光装置である。例えば、一実施形態において、第一の結晶有機材料 I は、N T C D A であるとともに、第二の結晶有機材料 I I は、D B T C N Q であり、それらは、厳密に適合する表面エネルギーを有する。N T C D A 及び D B T C N Q の少なくとも二つの結晶薄膜を備える多層結晶有機薄膜構造は、第一の N T C D A 層が K B r 底基板 1 0 上に直接成長された状態で、単結晶 K B r 底基板に亘って成長されることができる。本方法は、薄膜層が準エピタキシャルな秩序を有する多層結晶有機薄膜構造を形成するための二以上の、又は、少なくとも二つの結晶有機材料を用いることまで拡張可能であると考えられている。

30

40

【 0 0 2 2 】

図 1 (c) は、第一の N T C D A 層 1 1 が K B r 底基板 1 0 上に直接成長された状態で、K B r 底基板 1 0 に亘って成長される少なくとも二層の単結晶 N T C D A 及び D B T C N Q 薄膜によって形成される多層結晶有機薄膜構造 1 0 0 の概略結晶構造モデルを示す。N T C D A 及び D B T C N Q のさらなる層 1 1 , 2 1 , 1 2 , 2 2 , 1 3 及び 2 3 が示される。図 1 (d) は、K B r 底基板 1 0 並びに結晶有機層 1 1 , 2 1 , 1 2 , 2 2 , 1 3 及び 2 3 のそれぞれのための H P R H E E D パターンを示す。N T C D A 及び D B T C N Q 層のそれぞれは、5 ナノメートル (5×10^{-9} メートル) の厚みであった。図中、「N」は N T C D A を示し、「D」は、D B - T C N Q を示す。第一の N T C D A

50

層 1 1 は、その平面 (1 0 0) が K B r 底基板 1 0 に垂直な状態で、該 K B r 底基板 1 0 上に成長する。N T C D A (1 0 0) に対して、分子は、面内のヘリングボーン構造において、K B r 底基板 1 0 と縦方向に接触して位置決めされている。

【 0 0 2 3 】

D B - T C N Q 層 2 1 , 2 2 , 2 3 の一致成長 (c o n g r u e n t g r o w t h) は、 $T_{s u b} = 25$ 及び $r_{d e p} = 0.15$ ナノメートル (0.15×10^{-9} メートル) / 秒で成長される下層の N T C D A 層 1 1 , 1 2 , 1 3 上で、 $T_{s u b} = 0$ 及び $r_{d e p} = 0.4$ ナノメートル (0.4×10^{-9} メートル) / 秒で成長される。回析線的位置を、一点鎖線によって表示している。D B - T C N Q 層 2 1 , 2 2 , 2 3 に対する中心線が、層数の増加に伴う表面粗さを示す複数線に分離していることに留意されたい。電子ビームエネルギー及び電流は、それぞれ、20.0 キロエレクトロンボルト (k e V) 及び 0.1 マイクロアンペア (μA) より小さかった。

10

【 0 0 2 4 】

一実施形態によれば、発明者は、O V P D を介して結晶基板上に成長される、単結晶 1 , 4 , 5 , 8 ナフタレン テトラカルボン酸二無水物 (N T C D A) 及び単結晶ジベンゾテトラチアフルバレン テトラシアノキノジメタン (D B - T C N Q) の準エピタキシャルに秩序化された多層を実現することができた。準エピタキシャルな多層は、単結晶 K B r 基板上に確立された。単結晶 N T C D A 及び D B - T C N Q 層の持続された秩序化は、多層結晶有機薄膜構造内の隣接する単結晶層間で明確な準エピタキシャル関係を伴って、10 層以上の間、維持された。発明者は、この対称な成長秩序現象は、N T C D A と D B - T C N Q との間の結晶表面エネルギー適合に大いに起因していると考える。

20

【 0 0 2 5 】

N T C D A は、広い光学バンドギャップ 3.1 エレクトロンボルト (e V) の小分子量半導体であり、D B - T C N Q は、比較的小さい光学バンドギャップ (光学分光法によって測定された 0.6 エレクトロンボルト (e V) まで) を有する半導体の電荷移動錯体である。D B - T C N Q を、テトラヒドロフランの熱溶液を、溶解 D B 及び T C N Q (D B 対 T C N Q を 1 対 1 のモル比で) と混合することによって調製し、その上に、光沢のある黒い結晶が沈殿した。D B - T C N Q を、さらに精製することなく使用する一方、商業的に得られる N T C D A を、勾配昇華によって 2 度精製した。

【 0 0 2 6 】

30

各材料を、原位置 (i n - s i t u) 高圧反射高エネルギー電子回析 (H P - R H E E D) を備えるマルチパレル型 O V P D システム内の別々のポート中に投入した。H P - R H E E D は、各層が次の層の下に埋設される前に、各層の結晶構造及び品質を監視するために有用である。

【 0 0 2 7 】

全ての層を、成長の前に切断された単結晶 K B r 基板上に、10 ミリトル (1.33 パスカ) の窒素バックグラウンド圧力及び 25 S C C M (s t a n d a r d c u b i c c e n t i m e t e r s p e r m i n u t e) (標準立方センチメートル毎分) ソース流量で成長させた。基板温度を、-40 と 90 との間で変更し、堆積速度を、0.05 ナノメートル (0.05×10^{-9} メートル) と 0.4 ナノメートル (0.4×10^{-9} メートル) との間とした。ビームダメージを回避するために、20 キロエレクトロンボルト (k e V) 及び 0.1 マイクロアンペア (μA) より小さいビームエネルギー及び電流で、原位置 (i n - s i t u) 高圧反射高エネルギー電子回析 (H P - R H E E D) によって、結晶成長を、リアルタイムで監視した。レファレンスとして初めの K B r 回析パターンを用いて、H P - R H E E D パターンから、面内の格子定数を測定した。配向行列 (o r i e n t a t i o n m a t r i c e s) の不確実性は、測定された格子面間隔及び回転角の不確実性から反映された。面外の分子結晶間隔及び配向を決定するために、外部 (e x s i t u) B r a g g B r e n t a n o 光学系 X 線回析測定を、C u K α 線を用いた回転陽極回析計において実行した。制限視野電子回折 (S A E D) パターンを、下層の K B r 基板の水溶解後に銅格子上に実装された有機層を用いて、300 キロエ

40

50

レクトロンボルト (keV) で作動する J E O L 3011 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて形成した。各層の成長を、最も明確かつ長い R H E E D 線パターンに通じる成長条件で最適化した。N T C D A のための最適成長条件は、10 と 35 との間の基板温度、及び 0.05 ナノメートル (0.05×10^{-9} メートル) / 秒と 0.15 ナノメートル (0.15×10^{-9} メートル) / 秒との間の成長速度であるのに対して、D B T C N Q のための最適成長条件は、-10 と 10 との間の基板温度、及び 0.15 ナノメートル (0.15×10^{-9} メートル) / 秒と 0.4 ナノメートル (0.4×10^{-9} メートル) / 秒との間の成長速度であった。基板温度を変更するために、各層の成長の間に数分間の休止が必要であった。

【0028】

図 2 において、様々な回転に対する第一層の単結晶 N T C D A (図 1 (b) における層 11) 及び第二層の単結晶 D B - T C N Q (図 1 (b) における層 22) の H P - R H E E D パターンを示す。図 2 (a), (b), (c) は、第一層 N T C D A に対する H P - R H E E D パターンであり、図 2 (d), (e), (f) は、第二層 D B - T C N Q に対する H P - R H E E D パターンである。N T C D A に対する測定された d-間隔は、(a) それぞれ、(10), (20), (30) = 0.491 ナノメートル (0.491×10^{-9} メートル)、0.332 ナノメートル (0.332×10^{-9} メートル)、0.250 ナノメートル (0.250×10^{-9} メートル) であり、(b) それぞれ、(02), (04) = 0.652 ナノメートル (0.652×10^{-9} メートル)、0.331 ナノメートル (0.331×10^{-9} メートル) であり、(c) それぞれ、(12), (13), (22), (24) = 0.492 ナノメートル (0.492×10^{-9} メートル)、0.393 ナノメートル (0.393×10^{-9} メートル)、0.240 ナノメートル (0.240×10^{-9} メートル)、0.203 ナノメートル (0.203×10^{-9} メートル) である。T C N Q に対する測定された d-間隔は、(d) それぞれ、(10), (30) = 0.849 ナノメートル (0.849×10^{-9} メートル)、0.272 ナノメートル (0.272×10^{-9} メートル) であり、(e) それぞれ、(01), (03) = 0.984 ナノメートル (0.984×10^{-9} メートル)、0.323 ナノメートル (0.323×10^{-9} メートル) であり、(f) (11) = 0.805 ナノメートル (0.805×10^{-9} メートル) である。(a) における第一次ラウエゾーンから生じる回析が、N T C D A に対して観察されることができるとに留意されたい。N T C D A 配列は、 $[10]_N // [100]_{KBr}$ 、 $[01]_N // [010]_{KBr}$ 、及び $[12]_N // [110]_{KBr}$ であり、D B T C N Q 配列は、 $[10]_D // [130]_{KBr}$ 、 $[01]_D // [010]_{KBr}$ 、及び $[11]_D // [320]_{KBr}$ である。

【0029】

回析パターンは、N T C D A 格子内の異なる結晶方向に対応する異なる方位角に沿って変化し、基板に亘って単結晶の秩序化された成長を示す (2×2 平方センチメートルまで)。さらに、回析パターンは、平面を示す長い連続線を示し、それによって、我々は、層ごとの成長モードを推測する。N T C D A (100) のバルク格子は、 $b_1 = 1.257$ ナノメートル (1.257×10^{-9} メートル)、 $b_2 = 0.531$ ナノメートル (0.531×10^{-9} メートル)、及び $\theta = 90$ 度の単位メッシュ領域を有する。H P R H E E D データから、我々は、第一層に対して、 $b_1 = 1.31 (\pm 0.01)$ ナノメートル ($1.31 (\pm 0.01) \times 10^{-9}$ メートル) 及び $b_2 = 0.497 (\pm 0.005)$ ナノメートル ($0.497 (\pm 0.005) \times 10^{-9}$ メートル) を測定し、バルク相から僅かに再構成されているが、高秩序の熱分解黒鉛 (HOPG) 上の結晶 P T C D A 上に成長された N T C D A (100) に対してなされた観察と殆ど同一である。

【0030】

図 3 は、N T C D A 及び D B T C N Q の単層及び多層に対する X 線回析 (XRD) パターンを示す。多層構造における回析ピークは、N T C D A 及び D B T C N Q に対する単層回析において見られる (100) 及び (001) ピークの単純な重畳である。従って、これら二つの格子の正常方向の配列は、 $(100)_N // (001)_D$ である。多回析

10

20

30

40

50

次数 ($n00$) 及び ($00n$) が、それぞれ、NTCDA 及び DB-TCNQ に対して観察されるとともに、KBr (002) ピークが $2\theta = 27.80$ 度で見られることに留意されたい。

【0031】

XRD データから、我々は、 $d_{(100)} = 0.745 (\pm 0.003)$ ナノメートル ($0.745 (\pm 0.003) \times 10^{-9}$ メートル) の面外 d -間隔を測定し、 $d_{(100)} = 0.751 (\pm 0.001)$ ナノメートル ($0.751 (\pm 0.001) \times 10^{-9}$ メートル) のバルク間隔に比し、僅かに圧縮されており、正方変形を示唆している。面内の NTCDA 格子定数は、 100 ナノメートル (100×10^{-9} メートル) までの厚みの整った膜成長によって異なることが見出されず、格子は再構成されているが、このことは、大きな歪みの蓄積につながらないことを示唆する。KBr と NTCDA 格子との間の準エピタキシャル関係 ($a_{\text{KBr}} = M b_{\text{NTCDA}}$) は、 $M = (1.985 \pm 0.014, 0 \pm 0.009, 0 \pm 0.012, 0.753 \pm 0.008)$ となるように測定される。それ故に、略一致する (M_{ij} の全ての略合理的な値) 又は準エピタキシャル構造は、測定された表面メッシュの誤差内で観察される。

【0032】

図 4 に、KBr 上の膜単位メッシュ配列を概略的に示す。有限の不確実性を有する任意の所定のマトリクス配列に対して、この不確実性内に存在する有理数を見出すことは、ほとんどの場合可能である。すなわち、十分大きな「スーパーセル」に亘って、任意の格子は、同じ場所にあるように思えるだろう。そのため、我々は、用語「一致-エピタキシ」よりむしろ、用語「準-エピタキシ」の使用を維持する。図 4 (a) は、単位格子内に分子を用いず図示された KBr 上の DB-TCNQ 及び NTCDA に対する実空間蒸着配列のモデルを示す。図 4 (b) は、単位格子内に分子を用いたモデルを示す。図 4 (a) 及び (b) は、一定の縮尺で図示されている。図 4 (a) において、NTCDA と DB-TCNQ との間の略一致する蒸着配列が明らかである。図 4 (b) において、単位格子内部の分子配列は、バルク相の結晶構造から推定されている。カリウムイオンは、臭素イオンより僅かに小さく、KBr 単位格子が表示されている。また、逆格子ベクトル (b^*) が、NTCDA 及び DB-TCNQ のために表示されている。

【0033】

DB-TCNQ に対して、KBr 上の (001) 配列は、交互に平行な列で基板上に縦に並ぶ DB 及び TCNQ 分子を有する。最も注目すべきことは、これらのデータは、DB 及び TCNQ の二つの成分の成長は、III-V 族及び II-VI 族二元半導体合金において観察されるものと同様に、ほとんど完全に一致することを、強く示唆していることである。また、結果として生じる DB-TCNQ 構造を、図 4 に示す。DB-TCNQ (001) のバルク格子表面メッシュは、 $b_1 = 0.922$ ナノメートル (0.922×10^{-9} メートル)、 $b_2 = 1.064$ ナノメートル (1.064×10^{-9} メートル)、 $\theta = 67.66$ 度である。HP-RHEED データから、我々は、KBr 上に成長される層に対する $b_1 = 0.91 (\pm 0.01)$ ナノメートル ($0.91 (\pm 0.01) \times 10^{-9}$ メートル)、 $b_2 = 1.056$ ナノメートル (1.056×10^{-9} メートル)、及び $\theta = 67 (\pm 1.5)$ 度 ($\theta = 66.5 (\pm 0.5)$ 度が TEM データから確認されていることに留意されたい) を測定し、バルク相寸法の誤差内である。XRD から、我々は、 $d_{(001)} = 0.631 (\pm 0.002)$ ナノメートル ($0.631 (\pm 0.002) \times 10^{-9}$ メートル) の面外間隔を測定したが、また、 $d_{(100)} = 0.633 (\pm 0.001)$ ナノメートル ($0.633 (\pm 0.001) \times 10^{-9}$ メートル) のバルク値の誤差内である。すなわち、NTCDA 格子は再構成されているが、DB-TCNQ 格子は再構成されていない。測定された格子メッシュは、NTCDA 上に成長された DB-TCNQ の第一層のために測定された格子メッシュと同一 (誤差内) であった。KBr と DB-TCNQ 格子との間の関係は、変換行列 $M = (1.379 \pm 0.015, 0 \pm 0.017, 0.625 \pm 0.025, 1.473 \pm 0.016)$ によって記載されることができ

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

HP-RHEEDデータから決定される格子配列は、図5(a)及び5(b)において示される二重層構造上のTEM回析によって確認される。図5(a)は、KBr基板から水溶液エッチングを介して転写されたNTCDA/DB TCNQ二重層からの透過型電子顕微鏡(TEM)回析パターンである。TEM回析を実行するために、NTCDA/DB TCNQ二重層を、銅格子に転写した。銅格子に二重層の機械的接着を許容する銅格子上の二重層/KBr構造のNTCDA/DB TCNQ二重層側を押圧することによって、転写を行った。次に、KBr基板を水に溶解させた。電子ビームは、二重層表面及び(001)KBr// (100)N// (001)Dに垂直に配向されている。図5(b)において、図5(a)からのTEMパターンは、測定された逆格子マップに重ね合わされている。このマップは、NTCDAの二つの回転が観察されること、すなわち、一方が他方よりはるかに低い回析強度を有し、90度回転されていること以外、HP RHEEDから得られる像と一致している。[01]D/[01]N及び(001)D// (100)Nは、また、図3におけるXRDデータと一致している。単斜晶系/三斜晶系(hk1)逆格子点が、僅かに面外に位置している(比較的低回析強度にも通じる)ため、回析スポットが、d 間隔の表面メッシュを生じさせていることに留意されたい。TEM回析データを、300キロエレクトロンボルト(keV)のビームエネルギーで得た。

10

【 0 0 3 5 】

HP RHEEDにおいて、一配向のみが、NTCDAに対して観察されたが、TEM回析パターンにおいて、二つの配向が90度回転されていることを見出されており、回転の一方は、極めて低い強度を示す。KBr格子周囲のNTCDAのこれらの配向は、エネルギー的に等価であり、両配向に沿った等しい分布を見ることが期待されるであろう。しかしながら、OVPDにおける拡散成長条件は、ステップ端核生成と一緒に、単一の好ましい配列の存在を説明するかもしれない。それでもなお、正確な配列は、HP RHEEDデータからの $M = (0.695 \pm 0.009, 0 \pm 0.017, 0.315 \pm 0.024, 1.956 \pm 0.041)$ の値を確認したこれらのデータから推定されることができる。

20

【 0 0 3 6 】

図1(b)及び1(c)に戻り、我々は、KBr上のNTCDA及びDB TCNQの初めの二層を越えたさらなる層の成長において、配向及び秩序は、多層結晶有機薄膜構造を通して維持されていることを観察した。図2において示される方位依存性は、少なくとも10層の(5ナノメートル(5×10^{-9} メートル)NTCDA及び(5ナノメートル(5×10^{-9} メートル)DB TCNQに対して観察されている。我々は、KBr基板に亘る初めの層のためのNTCDAとDB TCNQとの間の選択は、多層結晶有機薄膜構造を通して秩序化された結晶成長を続けるための能力に影響しないことを見出した。しかしながら、開始層としてNTCDAで始める場合、層の粗さは、(HP RHEED線連続性によって観察されるように)最小化され、多数の対に対する結晶秩序を維持することに通じる。10以上の層が成長されることができ一方、スポット様の特徴(例えば、図1(e), 1(g))におけるHP RHEED線長の減少は、少なくとも幾分の粗面処理の展開を示す。

30

40

【 0 0 3 7 】

HP RHEEDデータから、我々は、NTCDA b_1 格子パラメータは、第一層における $0.497 (\pm 0.005)$ ナノメートル($0.497 (\pm 0.005) \times 10^{-9}$ メートル)から、第二層における $0.482 (\pm 0.005)$ ナノメートル($0.482 (\pm 0.005) \times 10^{-9}$ メートル)、及び $0.473 (\pm 0.005)$ ナノメートル($0.473 (\pm 0.005) \times 10^{-9}$ メートル)まで、単調に減少することを見出している。対照的に、DB TCNQ格子は、第一層における $b_1 = 0.910 (\pm 0.010)$ ナノメートル($0.910 (\pm 0.010) \times 10^{-9}$ メートル)から、第二層における $0.908 (\pm 0.01)$ ナノメートル($0.908 (\pm 0.01) \times 10^{-9}$ メートル)、及び $0.905 (\pm 0.01)$ ナノメートル($0.905 (\pm 0.01) \times$

50

10^{-9} メートル)まで、変化しないままである。興味深いことに、NTCDA格子は、各次の層でバルク相からより歪むようになる。この挙動は、格子定数が一定のままであるKBr上のNTCDAの整った層成長と異なる。従って、発明者は、エピタキシャル構造が、エネルギー地形変化(energy landscape evolution)に関連し、KBrに比し、DB-TCNQの存在下で異なるかもしれないことを見出した。

【0038】

表面エネルギーは、実際に湿潤現象において重要である。下記の表1は、種々の結晶配向及び材料のためのファンデルワールス表面エネルギーの算出結果を示す。OVPDによってKBr(001)上に成長されるNTCDA及びDB-TCNQの両方は、それぞれ、(100)及び(001)の最低エネルギー結晶表面を形成する。このことは、各層と基板との間、及び二つの有機層間に、弱い相互作用しか存在しないことを示唆する。NTCDA(100)及びDB-TCNQ(001)の表面エネルギーを比較することで、我々は、それぞれ、 $0.121 \text{ kcal/mol-}^2$ 及び $0.125 \text{ kcal/mol-}^2$ と略一致すること、すなわち、両者間で約3%の相違することを見出した。

【0039】

【表1】

材料	結晶面	表面エネルギー ($\text{kcal/mol-}\text{\AA}^2$)
NTCDA	(001)	0.211
NTCDA	(202)	0.160
NTCDA	(100) ^{a)}	0.121
DB-TCNQ	(210)	0.212
DB-TCNQ	(010)	0.136
DB-TCNQ	(001) ^{a)}	0.125
アントラセン	(001) ^{a)}	0.149
テトラセン	(001) ^{a)}	0.146
ペンタセン	(001) ^{a)}	0.149
ルブレン	(200) ^{a)}	0.129
コロネン	(101) ^{a)}	0.092
NPD	(101) ^{a)}	0.178
C ₆₀	(111) ^{a)}	0.146

a)最低エネルギー表面

表1: DB-TCNQ及びNTCDAを含む広範囲の有機結晶に対して算出された表面エネルギー

【0040】

表1に記載された有機結晶以外の種々の他の有機結晶の表面エネルギーは、種々の公報に見られるか、当業者に公知の方法を用いて決定されることができる。秩序化された多層結晶成長に通じる他の要素が存在するかもしれないが、発明者は、表面エネルギー適合が湿潤を誘導すること、及び、それによって、多層の表面エネルギーは有機半導体材料に適合したものの、円滑かつ秩序化された結晶膜を得るのに必要なヘテロ界面を越える秩序化

された成長を誘導することに重要な要素であることを示した。

【0041】

表1に示される表面エネルギー値に基づいて、有機光起電(OPV)装置の光活性領域のドナーアクセプタの秩序化された多層結晶有機薄膜構造を確立するために使用可能な厳密に適合する表面エネルギーを有する他対の材料の例として、テトラセン/ペンタセン($0.146/0.149 \text{ kcal/mol}^{-2}$)、ペンタセン/ C_{60} (フラーレン)($0.149/0.146 \text{ kcal/mol}^{-2}$)及びテトラセン/ C_{60} (フラーレン)($0.146/0.146 \text{ kcal/mol}^{-2}$)が挙げられる。有機発光装置(OLED)の発光領域を確立するために使用可能な厳密に適合する表面エネルギーを有する輸送/障壁材料及び放出物質対の材料の例として、アントラセン/テトラセン($0.149/0.146 \text{ kcal/mol}^{-2}$)、テトラセン/ルブレン($0.146/0.129 \text{ kcal/mol}^{-2}$)、及びアントラセン/ルブレン($0.149/0.129 \text{ kcal/mol}^{-2}$)が挙げられる。

【0042】

実施例において、発明者は、秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成するために、その上に多層の単結晶有機薄膜層を成長させるための底基板として、単結晶KBr基板を使用した。しかしながら、上述のように、その上に成長された有機薄膜層と弱い相互作用を示す他の無機又は有機結晶材料は、また、底基板として使用されることができる。「弱い相互作用」とは、底基板上に成長される薄膜層が最低エネルギー結晶を形成する、すなわち、下層の基板材料と、共有結合ではなく、ファンデルワールス結合を形成するであろうことを意味する。

【0043】

本明細書中に記載の秩序化された多層結晶有機薄膜構造は、本質的に量子井戸である。従って、秩序化された多層結晶有機薄膜構造は、光電子装置内の活性領域/層として使用されることができる。秩序化された多層結晶有機薄膜構造は、有機光起電(OPV)装置等の感光装置内の光活性領域を形成することができるか、有機発光装置(OLED)内の発光領域を形成することができる。

【0044】

図6(a)を参照して、一実施形態に係る有機装置200aの一例は、(ITO(インジウムスズ酸化物)等の)第一電極210、第二電極250、及び二つの電極 電極間に設けられた光活性領域230を含むことができる。該光活性領域230は、多層結晶有機薄膜構造を形成する厳密に適合された表面エネルギーを有する少なくとも二つの薄膜層の少なくとも二つの単結晶有機材料I, II(例えば、それぞれ、NTCDA(100)及びDBTCNQ(001))を備える。結晶有機材料Iは、正孔導電性材料であるとともに、他の結晶有機材料IIは、電子導電性材料であり、両材料は、両者間で整流接合を形成する。有機薄膜層I, IIの表面エネルギーは、互いの $\pm 50\%$ 以内であり、好ましくは、互いの $\pm 30\%$ 以内であり、より好ましくは、互いの $\pm 15\%$ 以内であり、さらに好ましくは、互いの $\pm 10\%$ 又は $\pm 5\%$ 以内であり、それによって、光活性領域230内部の任意の二つの隣接する結晶有機薄膜層は、準エピタキシャル関係を示す。一実施形態において、有機装置200aは、感光装置であり、正孔導電性材料Iは、ドナー材料であり、電子導電性材料IIは、アクセプタ材料である。そのような感光装置において、結晶有機材料層I及びIIは、多層結晶有機薄膜構造内にドナー アクセプタヘテロ接合を形成する。好ましい実施形態において、結晶有機材料層I及びIIは、装置の最適な電気性能のための単結晶層である。

【0045】

図6(b)は、他の実施形態に係る有機感光装置200bを示し、装置200bは、さらなる層、すなわち、電極210と光活性領域230との間に設けられた選択的陽極平滑化層220を備える。さらに、励起子遮断層240が、光活性領域230と第二電極250との間に設けられることができる。図6(c)は、図6(b)の有機感光装置200bのための概略エネルギー準位図を示す。多層結晶有機薄膜構造230内のドナーI及びア

クセプタⅠⅠ材料は、一連のタイプⅠⅠヘテロ接合を形成する。

【0046】

図7(a)を参照して、有機発光装置(OLED)300の一例を示す。OLED300は、適切な基板305、陽極310、正孔注入層320、正孔輸送層(HTL)322、電子遮断層324、放出領域330、正孔遮断層340、電子輸送層342、電子注入層344及び陰極350を備えることができる。

【0047】

本実施形態において、放出領域330は、非結晶材料層であり、放出領域330と陽極310との間に設けられた層は、厳密に適合する表面エネルギーを有する結晶層であり、それによって、結晶層は、それらの層間で準エピタキシャル関係を有する。同様に、放出領域330と陰極350との間の層は、厳密に適合する表面エネルギーを有する結晶層であり、それによって、結晶層は、それらの層間で準エピタキシャル関係を有する。結晶層は、多結晶であり得、好ましい実施形態において、結晶層は、装置の最適な電気性能のために単結晶層である。

【0048】

本実施形態における放出領域330は、電流が陽極310と陰極350との間に流れる時に、光を放出することが可能な有機材料を含み得る非結晶層である。好ましくは、放出領域330は、適切な母材中に分散されたリン光性又は蛍光性の放出ドーパント材料を含む。リン光性材料は、それらのより高い発光効率のために好ましい。

【0049】

非結晶放出領域330と二つの電極との間の準エピタキシャルな結晶層の各群は、図1(b)の準エピタキシャルな多層結晶層の形成に関連して、上述の底基板上の多層結晶有機薄膜構造として形成される。従って、放出領域330と陽極310との間の結晶層、すなわち、正孔注入層320、正孔輸送層(HTL)322及び電子遮断層324を、まずは、底基板に亘って準エピタキシャルな多層結晶有機薄膜構造として形成し、次に、上述のスタンピング工程によって陽極310上に亘って転写する。次に、非結晶放出領域330を、準エピタキシャルな多層結晶有機薄膜構造上に堆積させる。それから、正孔遮断層340、電子輸送層342及び電子注入層344を備える次の準エピタキシャルな多層結晶有機薄膜構造を、スタンピング工程によって放出領域330上に亘って転写する。

【0050】

図7(b)を参照して、一実施形態に係る有機発光装置(OLED)400aの一例は、第一電極410、第二電極450、及び二つの電極間に設けられた発光領域430を備えることができる。発光領域430は、結晶有機材料Ⅰ、ⅠⅠが厳密に適合する表面エネルギーを有する少なくとも二つの薄膜層の少なくとも二つの結晶有機材料Ⅰ、ⅠⅠを備える多層結晶有機薄膜構造である。本実施例において、第一の結晶有機材料Ⅰは、非放出輸送/障壁層(BL)であり、第二の結晶有機材料ⅠⅠは、放出層(EL)材料である。少なくとも二つの薄膜層の表面エネルギーは、少なくとも互いの±50%以内であり、好ましくは、互いの±30%以内であり、より好ましくは、互いの±15%以内であり、さらに好ましくは、互いの±10%以内又は±5%以内であり、それによって、発光領域430内の結晶有機薄膜層の全ては、準エピタキシャル関係を示す。BL層は、正孔及び電子の両方を輸送することができるとともに、発光領域430内の励起子を制限するためのエネルギー障壁を提供することができる。一つの好ましい実施形態において、結晶有機材料Ⅰ及びⅠⅠは、単結晶有機材料である。

【0051】

図7(c)は、第一電極410(陽極)と発光領域430との間に設けられた選択的付加HTL420、及びELⅠから離れるとともに、発光領域430と第二電極450(陰極)との間に設けられた電子輸送層(ETL)440を備えるOLED400bの他の実施形態を示す。図7(d)は、図7(c)のOLED400bのための概略エネルギー準位図を示す。エネルギー準位図によって示されるように、輸送/障壁層(BL)は、隣接する放出層より広いバンドギャップを有し、発光領域430における励起子を制限するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0052】

図7(e)に示されるOLED400cを参照して、他の実施形態によれば、第二結晶有機材料IIである放出層(EL)材料は、非放出輸送/障壁層Iの間に複数の不連続な島を備える不連続層として堆積されることができる。OLED400は、陽極410、陰極450及び二つの電極間に設けられる発光領域を形成する多層結晶有機薄膜構造430を備える。発光領域430は、秩序化された多層結晶有機薄膜構造を形成する厳密に適合された表面エネルギーを有する少なくとも二つの薄膜層の少なくとも二つの結晶有機材料I, IIを備え、第一の結晶有機材料Iは、非放出輸送/障壁層であり、第二の結晶有機材料IIは、放出層(EL)材料である。該放出層(EL)材料IIは、隣接する下層の非放出輸送/障壁層I状の複数の島から形成された不連続層として堆積されている。結果として生じる多層結晶有機薄膜構造430(発光領域)は、従来の放出領域の非結晶組成を有していないが、非放出材料層Iの間に挟まれた放出層(EL)材料IIの不連続層は、放出層(EL)材料IIが多層結晶有機薄膜構造430に亘って分散される構造を提供し、発光領域430は、非結晶ホスト/ドーパント構造と同様に作用する。図7(f)は、図7(e)のOLED400cのための概略エネルギー準位図を示す。

10

【0053】

放出層(EL)IIは、堆積工程の間、薄膜成長の熱力学及び動力学的相互作用を制御するための工程パラメータを適切に制御することによって、不連続結晶層として堆積されることができる。例えば、非特許文献1は、薄膜成長の間の不連続な島の形成は、三つの一般的に受容された薄膜エピタキシモードの一つであることを説明している。三つのモードは、(a)島、すなわち、フォルマー・ウェーバー(Volmer-Weber)、(b)層-プラス-島、すなわち、ストランスキー・クラスタノフ(Stran'ski-Krastanov)、及び(c)多層、すなわち、フランク・ファンデルメルヴェ(Frank-van der Merwe)モードである。これらの三つのモードは、主要な薄膜成長工程として、当技術分野において認識及び理解されている。すなわち、フランク・ファンデルメルヴェ(Frank-van der Merwe)モードにおいて、各層は、次の層が成長し始める前に十分完成されている。島、すなわち、フォルマー・ウェーバー(Volmer-Weber)モードにおいて、堆積原子は、三次元島中の核となり、基板表面上に直接成長する。

20

30

【0054】

図7(b)、(c)及び(e)のOLED実施形態400a, 400b及び400cにおいて、それぞれ、放出層IIは、結晶薄膜である。OLEDにおいて使用される放出材料は、従来、非結晶であったが、最近の研究によって、結晶、特に単結晶材料におけるフォトルミネッセンス量子収量は、非結晶/多結晶膜におけるフォトルミネッセンス量子収量より多くなり得ることが示されてきた。開示された実施形態における結晶放出層IIのためのそのような結晶材料の例として、非特許文献2に開示された1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン(o-MSB)及び1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン(p-MSB)が挙げられる。

【0055】

40

多層結晶有機薄膜構造230, 330, 430を備える有機光電子装置200a, 200b, 300, 400a, 400b, 400cを製造するために、多層結晶有機薄膜構造230, 330, 430は、図1(a)の例と同様に、KBr等の底基板上に成長され、次に、特定の光電子装置200a, 200b, 300, 400a, 400b, 400cを形成し、光電子装置の製造を完成するための前駆体である適切な構造的ホスト基板上に転写される必要がある。前述のように、本明細書中に開示される多層結晶有機薄膜構造を備える結晶有機薄膜層は、好ましくは、単結晶有機材料である。

【0056】

図8に示されるフローチャート500を参照して、そのような方法は、KBr基板等の底基板を提供すること(ブロック501を参照のこと)と、OVPD等の堆積法によって

50

底基板に亘って少なくとも二つの結晶有機材料Ⅰ，ⅠⅠを含む少なくとも二つの薄膜層を堆積させ、それによって、秩序化された多層結晶有機薄膜構造１００を形成すること（ブロック５０２を参照のこと）と、を備えることができ、少なくとも二層の薄膜結晶層の表面エネルギーは、互いの±５０％以内である。これによって、多層結晶有機薄膜構造の内部の各薄膜層が隣接する結晶有機薄膜層と準エピタキシャル関係を示す構造がもたらされる。次に、多層結晶有機薄膜構造１００を、底基板から他の基板、すなわち、光電子装置を形成するための前駆体である構造的ホスト基板上に転写し（ブロック５０３を参照のこと）、光電子装置用の残りの層を形成する。

【００５７】

底基板からの秩序化された多層結晶有機薄膜構造１００の転写は、スタンピング工程又は湿式転写工程によって達成されることができる。図９（ａ）～９（ｆ）を参照して、底基板から多層結晶有機薄膜構造１００を転写するための湿式転写工程は、一般的に以下の工程を含むであろう。図９（ａ）は、底基板１０上に成長される多層結晶有機薄膜構造１００を示す。銀３０の薄層を、転写促進層としての多層結晶有機薄膜構造１００の上に堆積させる（図９（ｂ）を参照のこと）。次に、多層結晶有機薄膜構造１００を、底基板２５０、この場合、銀基板上に押圧する（図９（ｃ）を参照のこと）。底基板２５０に対する転写層３０の押圧によって、該転写層３０が底基板２５０に対して冷間溶接され、融合される（図９（ｄ）を参照のこと）。次に、底基板１０を、該底基板１０を溶解させる水中にその構造を浸すことによる湿式工程によって除去することができ、銀基板２５０に転写された準エピタキシャルに成長された多層結晶有機薄膜構造１００が残される（図９（

10

20

【００５８】

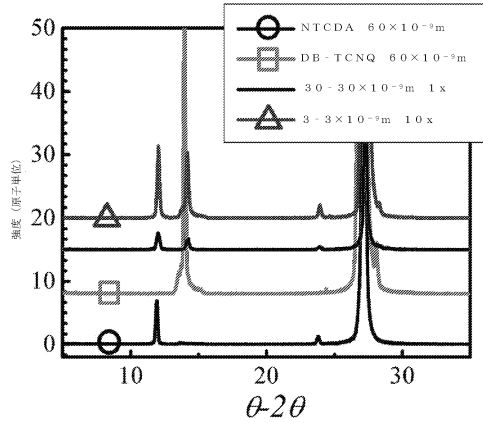
上述のように、光電子装置が有機光起電（ＯＰＶ）セル等の感光装置である場合、二つの単結晶有機材料は、ドナー及びアクセプタ材料であり、多層結晶有機薄膜構造は、有機感光装置の光活性領域を形成する。光電子装置が有機発光装置（ＯＬＥＤ）である場合、二つの単結晶有機材料の一つは、母材であり、二つの単結晶有機材料の他の一つは、ドーパント材料であり、多層結晶有機薄膜構造は、ＯＬＥＤの発光領域を形成する。

30

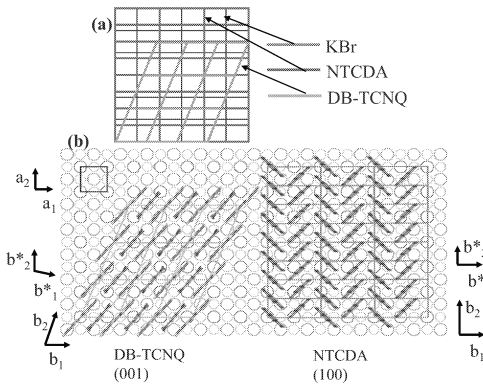
【００５９】

前述の説明及び実施例は、本発明を例示するために記載されたにすぎず、限定することを意図されていない。本開示の開示された側面及び実施形態のそれぞれは、独立して、又は、本発明の他の側面、実施形態及び変更と組み合わせて考慮されるのがよい。さらに、別段の説明がない限り、本開示の方法の工程は何れも、任意の特定の動作の順番に限定されない。本発明の精神及び内容を取り込む開示された実施形態の改変は、当業者に生じるかもしれない、そのような改変は、本発明の範囲内である。

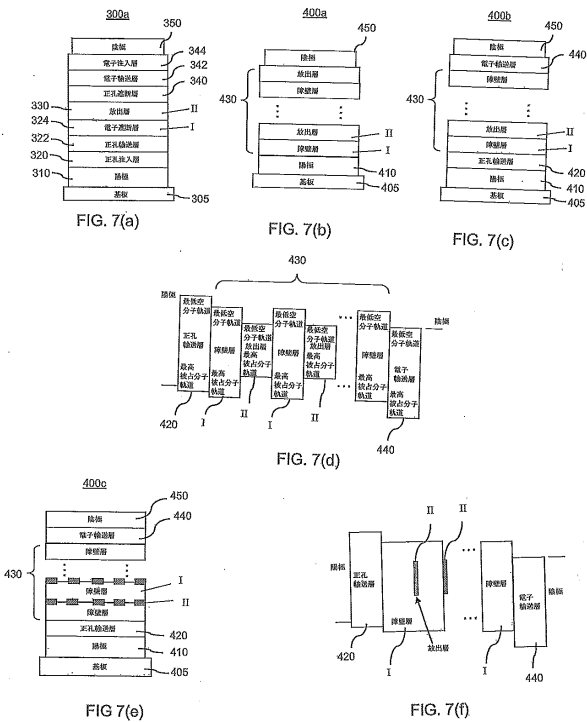
【図 3】



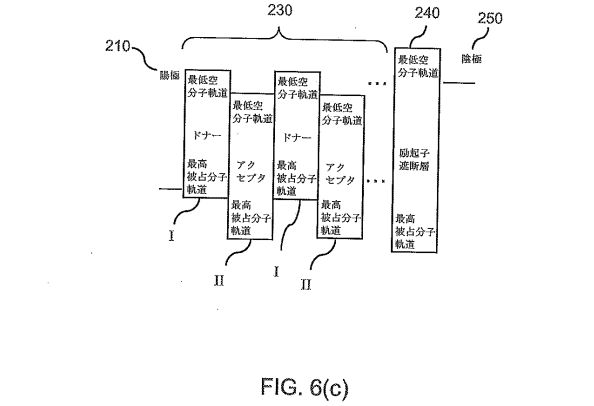
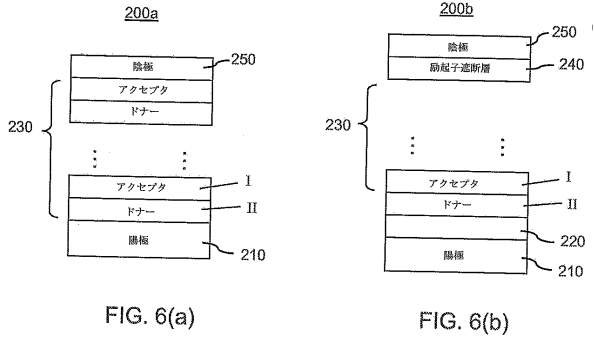
【図 4】



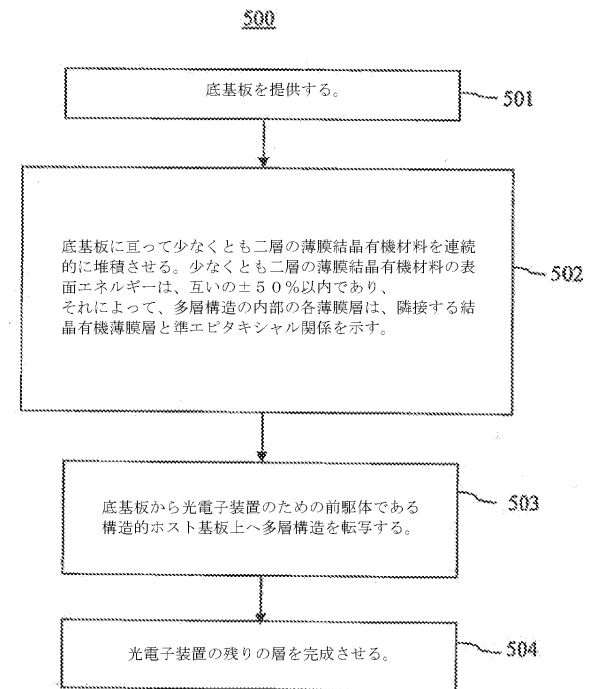
【図 7】



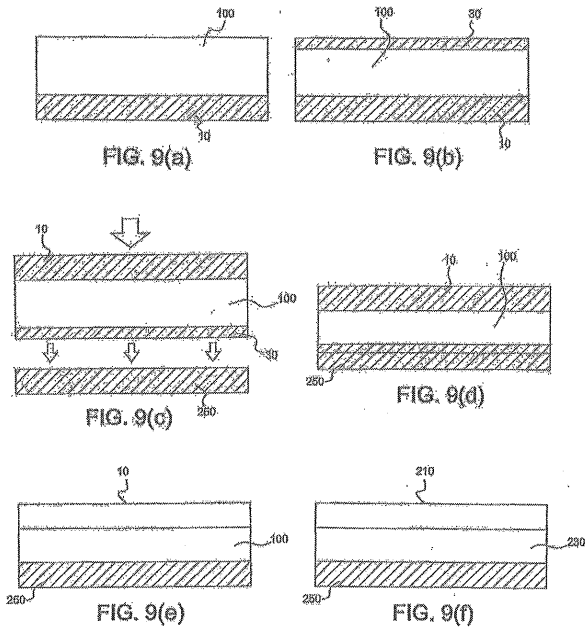
【図 6】



【図 8】



【 図 9 】



【図 1】

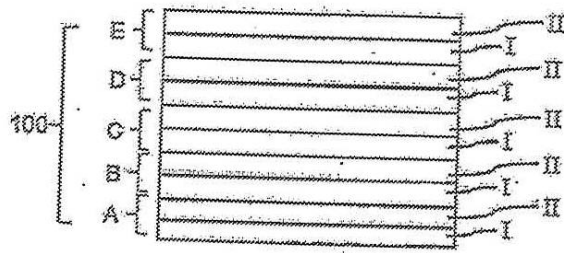


FIG. 1(a)

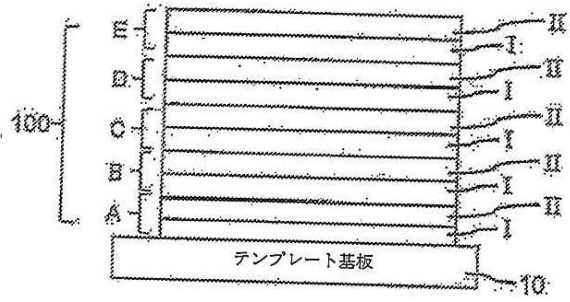


FIG. 1(b)

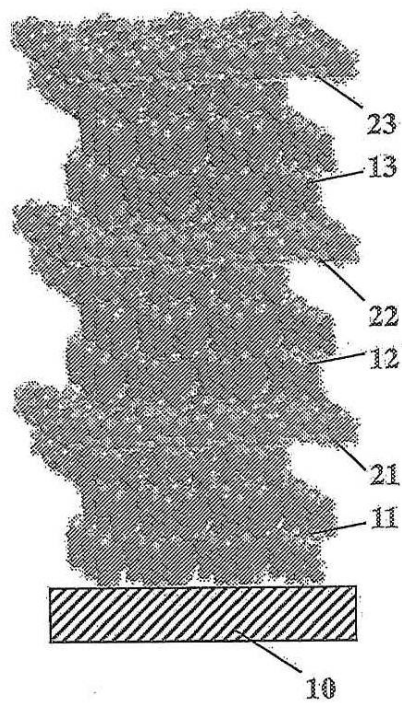


FIG. 1(c)

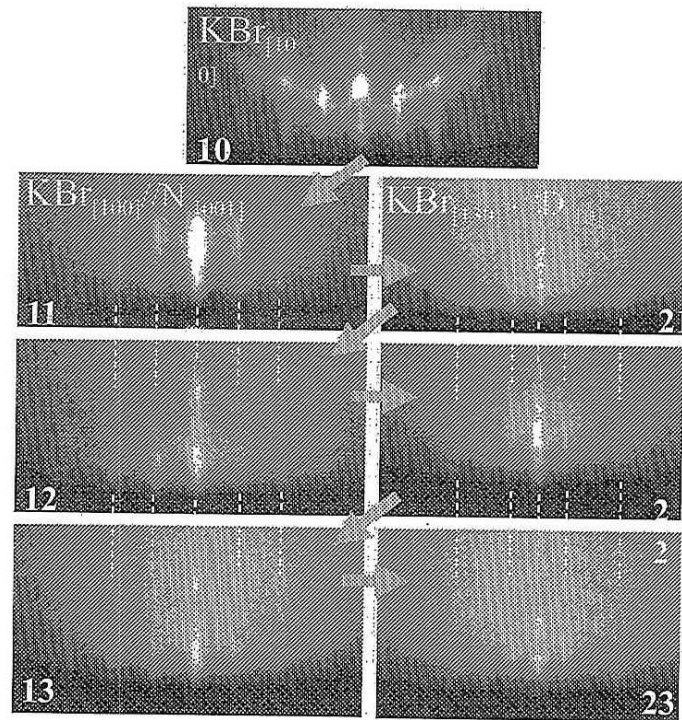
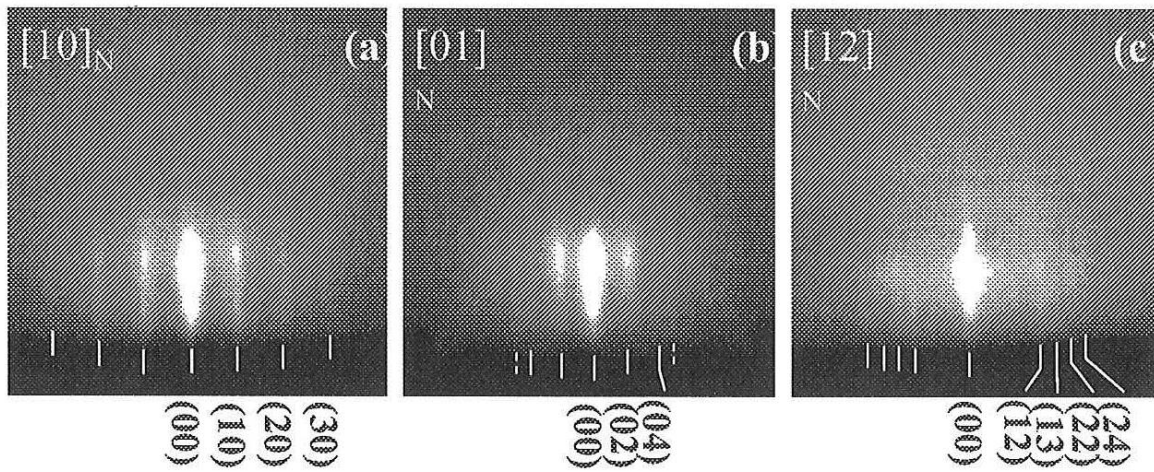


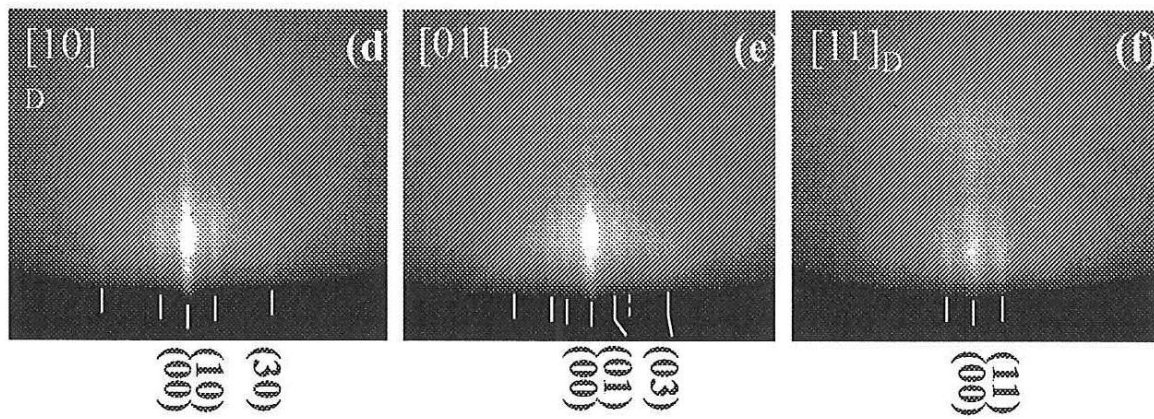
FIG. 1(d)

【図 2】

第一層NTCDA



NTCDA上の第二層DB・TCNQ



【 図 5 】

FIG. 5(a)

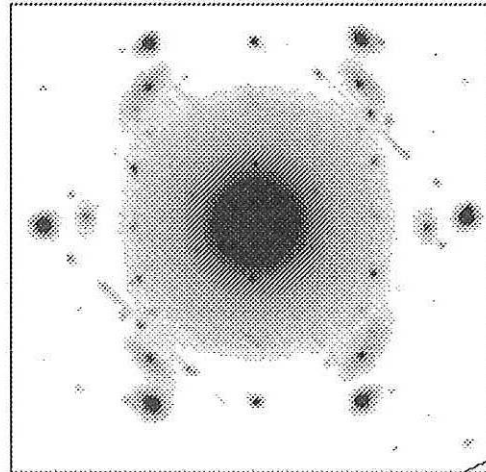
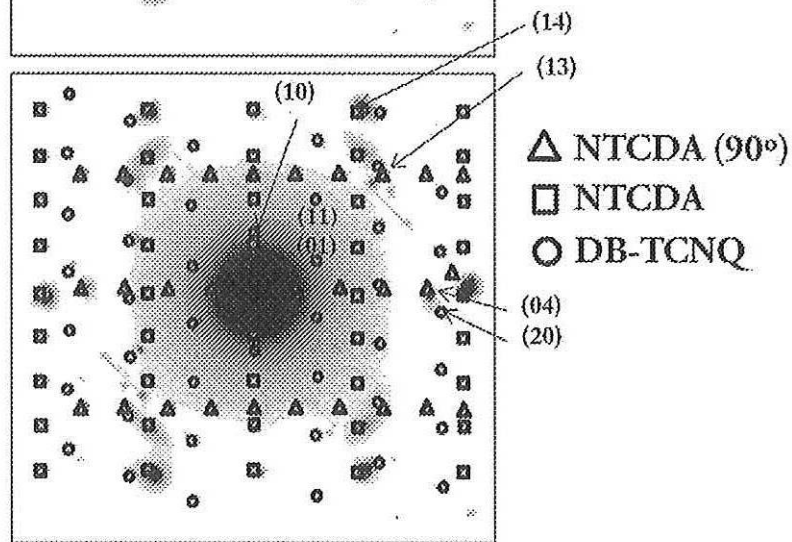


FIG. 5(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 14/12
H 0 5 B 33/22 D

(72)発明者 リチャード アール ルント
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 2 ケンブリッジ アpartment 7 0 2 シ
ックス ストリート 1 5 7

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 国際公開第2009/029548(WO, A1)
国際公開第2007/108385(WO, A1)
国際公開第2010/110164(WO, A1)
特表2008-546185(JP, A)
特表2006-520533(JP, A)
特開2005-303027(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 1 0