

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4717198号
(P4717198)

(45) 発行日 平成23年7月6日 (2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日 (2011.4.8)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 51/50 (2006.01)

HO 5 B 33/22 D

HO 1 L 51/05 (2006.01)

HO 5 B 33/14 B

HO 1 L 29/28

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2000-358669 (P2000-358669)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成12年11月27日 (2000.11.27)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2002-164177 (P2002-164177A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成14年6月7日 (2002.6.7)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成19年11月22日 (2007.11.22)		弁理士 渡辺 敬介
(31) 優先権主張番号	特願平11-337274	(72) 発明者	坪山 明
(32) 優先日	平成11年11月29日 (1999.11.29)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-278743 (P2000-278743)	(72) 発明者	岡田 伸二郎
(32) 優先日	平成12年9月13日 (2000.9.13)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	滝口 隆雄
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に、発光層と液晶層とを含む複数の層を配して構成される有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記液晶層は、2成分以上の化合物を含みホール輸送能を有する液晶組成物の層であって、少なくとも前記1成分は、電子共役構造を有する電子受容性化合物であり、前記発光層と前記液晶層の間に、前記液晶層の化合物とは異なる化合物から構成され、ホール輸送能を有する層が配置されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】

上記液晶組成物を構成する化合物の少なくとも1成分は、該化合物単体で液晶相を示す液晶化合物である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 3】

上記単体で液晶相を示す液晶化合物中に含まれる不純物濃度が、高速液体クロマトグラフィによる測定において1重量%以下である請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

上記液晶組成物がスメクチック液晶である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

上記液晶組成物がディスコティック液晶である請求項1に記載の有機エレクトロルミネ

20

ッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶の自己配列性と電気導電性を利用した液晶素子に関するものであり、さらに詳しくは、液晶をキャリア輸送層に用いる有機エレクトロルミネッセンス素子や、液晶の導電性を利用したトランジスタやダイオードなどの電子素子に用いられる液晶素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と記す）は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その構成は、例えばMacromol. Symp. 125, 1~48 (1997)に記載されている。基本的な構成の断面模式図を図1に示した。図中、1は金属電極、2は発光層、3はホール輸送層、4は透明電極、5は透明基板、6は電子輸送層である。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板5上に、透明電極4と金属電極1の間に単層或いは複数層の有機層を挟持した積層体を構成してなる。図1(a)は有機層が発光層2とホール輸送層3からなる。透明電極4としては、仕事関数が高くないITO（インジウム・チン・オキサイド）などが用いられ、透明電極4からホール輸送層3への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極1としては、アルミニウム、マグネシウム或いはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い、有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極の膜厚は50~200nm程度である。

20

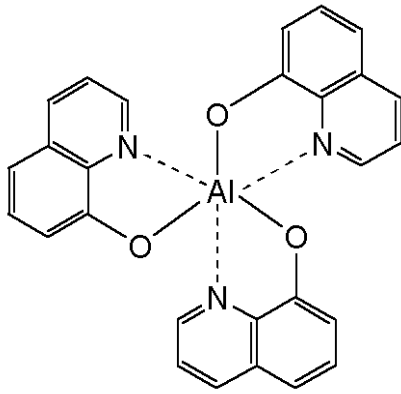
【0004】

図1(a)の有機EL素子において、発光層2には、通常、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体誘導体〔代表的には、下記に示すAlq（トリス（8-キノリト）アルミニウム）が挙げられる。〕が用いられる。また、ホール輸送層3には、例えばトリフェニルジアミン誘導体〔代表的には、下記に示すNPD（ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニル〕ベンジジン）〕などの電子供与性を有する材料が用いられる。

【0005】

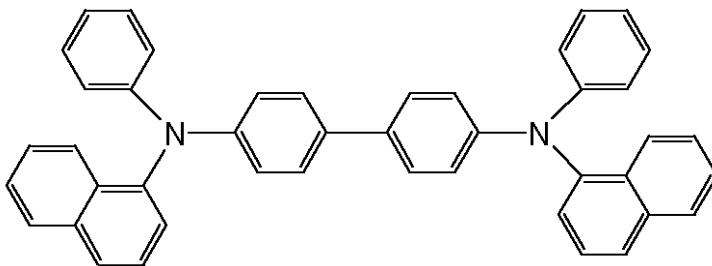
30

【化1】



Alq

10

 α N P D

20

【 0 0 0 6 】

以上の構成を備えた有機 E L 素子は、整流性を示し、金属電極 1 を陰極に、透明電極 4 を陽極になるように電界を印加すると、金属電極 1 から電子が発光層 2 に注入され、透明電極 4 からはホールが注入される。発光層 2 に注入されたホールと電子は発光層 2 内で再結合し、励起子が生じて発光する。この時、ホール輸送層 3 は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層 / ホール輸送層界面の再結合効率が高くなることにより発光効率が向上する。

30

【 0 0 0 7 】

さらに、図 1 (b) の構成では、図 1 (a) の金属電極 1 と発光層 2 との間に、電子輸送層 6 が設けられている。当該構成では、発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成とすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層 6 としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【 0 0 0 8 】

上記に述べた有機層 (発光層 2 、ホール輸送層 3 、電子輸送層 6) の厚さは、2 層或いは 3 層の膜厚総計で 5 0 ~ 5 0 0 n m である。

40

【 0 0 0 9 】

上記有機 E L 素子では、電子或いはホールの電極からの注入性能が発光輝度の優劣を左右する問題である。これまで述べてきた A l q や N P D などのアモルファス材料を用いた場合、電極 - 有機層界面の問題から、必ずしも十分なキャリア注入特性を有していないと考えられている。

【 0 0 1 0 】

そこで、キャリア注入性能が高く、高移動度を有する新しい電荷輸送層や発光層として液晶材料を用いることが期待されている。

【 0 0 1 1 】

キャリア輸送能の高い液晶材料としては、ディスコティック液晶相や高い秩序度を有する

50

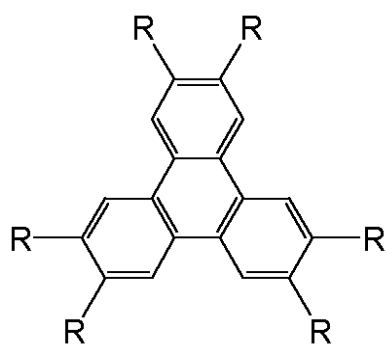
スメクチック相を呈する液晶、即ちディスコティック液晶、スメクチック液晶が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

ディスコティック液晶材料としては、例えば、下記に示すトリフェニレン系の液晶群が挙げられる (Advanced Materials, 1996. 8, No. 10 参照)。下記液晶化合物 1 ~ 4 の側鎖 - R は、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ や、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ のアルコキシ基や、 $-\text{SC}_6\text{H}_{13}$ のチオエーテル基が高キャリア移動度 ($10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) のホール輸送能を有することが知られている。これらはディスコティック・カラムナー相を示し、ディスク状の液晶分子がカラムを形成し、豊富な電子骨格を有するトリフェニレン基が互いに重なり合う形で配向するため、トリフェニレン基を介して良好なホール輸送能が得られる。液晶化合物 5 に関しては、本発明者等が開発したものであり、側鎖をポリフッ素化することで、ディスコティック液晶の温度範囲が未置換のものに比べて低温側にシフトすると同時に、イオン化ポテンシャルが低下する。液晶化合物 7 は液晶骨格をジベンゾピレンにした例であり、これもディスコティック・カラムナー相を呈する化合物である。

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



10

液晶化合物 1 : $R=SC_6H_{13}$

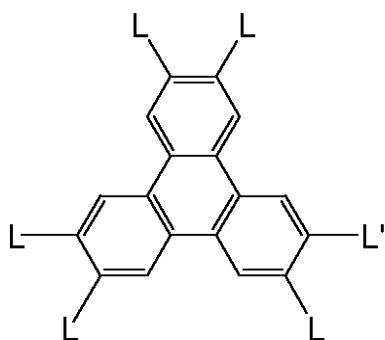
液晶化合物 2 : $R=OC_4H_9$

液晶化合物 3 : $R=OC_5H_{11}$

液晶化合物 4 : $R=OC_6H_{13}$

液晶化合物 5 : $R=OC_4H_8C_2F_5$

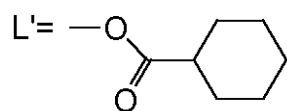
20



30

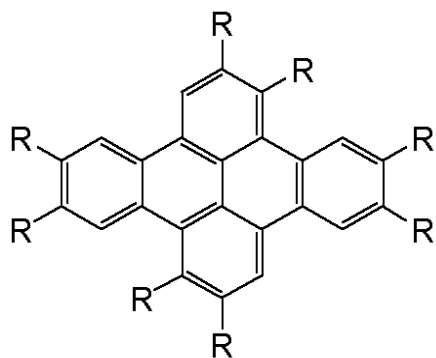
液晶化合物 6

$L=OC_5H_{11}$



【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



10

液晶化合物 7 : $R = OC_5H_{11}$

【 0 0 1 5 】

他のディスコティック液晶の骨格としては、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、トルクセン誘導体、ヘキサベンゾコロネン誘導体、ベンゾキノン誘導体などが挙げられる。

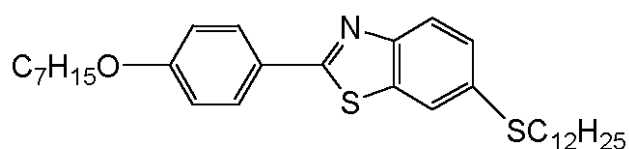
【 0 0 1 6 】

また、代表的なスメクチック液晶材料としては、例えば、下記に示す液晶化合物 8 ~ 1 1 が挙げられる（応用物理、第 6 8 巻、第 1 号、p 2 6（1 9 9 9）参照）。

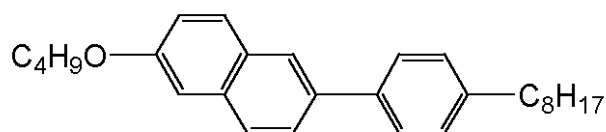
【 0 0 1 7 】

【 化 4 】

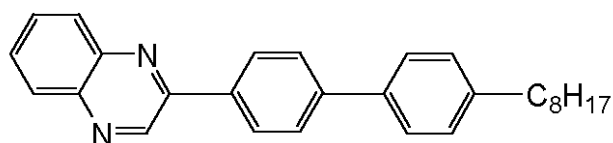
20



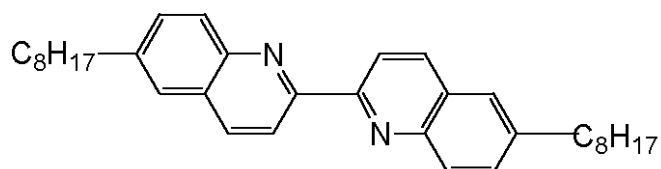
液晶化合物 8



液晶化合物 9



液晶化合物 10



液晶化合物 11

【0018】

フェニルベンゾチアゾール誘導体である上記液晶化合物 8（スメクチック A 相を呈する）はホール輸送能を有し、フェニルナフタレン誘導体である上記液晶化合物 9（スメクチック A 相及びスメクチック E 相を呈し、より高秩序度を有するスメクチック E 相がより高移動度を示す）はホール・電子の両極性輸送材料である。上記液晶化合物 8、9 はいずれも $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高移動度を示す。

【0019】

ここに挙げた骨格以外の液晶化合物でも棒状の骨格を有し、スメクチック液晶相を呈するものであれば良い。

【0020】

これら液晶化合物を図 1 に示した電子、ホール輸送層に用いることにより、良好な生産性や素子性能が発現されることが期待される。

【0021】

キャリア輸送性の液晶材料の特徴をまとめると、

- 1 バルクの自己配列による高キャリア移動度
- 2 電極界面への電子共役面の配向による高キャリア注入性が挙げられ、これまでの材料にない性能を有している。

【0022】

さらに、本発明者等は、キャリアを電極から注入するだけでなく、有機層内でキャリアを

10

20

30

40

50

生成することにより、より効率的な発光が得られないか検討を行った。これまでに、有機層への電子受容性または供与性化合物をキャリア輸送材料にドーピングする検討がいくつかのグループでなされている。例えば、

(1) Applied Physics Letter, vol. 72, No. 17, p. 2147 (1998) Yamamoto ら

(2) Applied Physics Letter, vol. 73, No. 20, p. 2866 (1998) Kido ら

が挙げられる。

【0023】

上記文献(1)では、ホール輸送層に高分子材料を用いて、それに SbCl_6^- を含む塩を20mol%混入し、ホール輸送性高分子材料にホールを生成し、キャリア密度を向上させ、高発光輝度放射に成功している。また、上記文献(2)では、Li金属を電子輸送層にドーピングして、電子注入性を向上させている。

【0024】

また、液晶へのドーピングの例としては、

(3) J. Am. Chem. Soc., vol. 116, No. 23, p. 10808 (1994) Boden ら

(4) J. Material Science: Materials in Electronics, 5, p. 83 (1994)

が挙げられる。

【0025】

上記文献(3)は、トリシクロキナゾリン骨格のディスコティック液晶材料に、カリウムを6mol%ドーピングすることで、主たるキャリアが電子であるn型半導体を作っている。また、上記文献(4)では、トリフェニレン骨格のディスコティック液晶に AlCl_3 をドープすることで、主たるキャリアがホールであるp型半導体を作っている。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】

上記したような、液晶化合物に無機化合物をドープした化合物層を有する何らかの電子素子を構成した場合、外部からの印加電界により電子性のキャリア(ホールまたは電子)のみならず、液晶化合物中でイオン化(アニオン化またはカチオン化)したドーパントが移動し、イオン性電流が流れる。イオン性電流は、ドーパントそのものが移動するもので、電流特性の可逆性に乏しく、初期的な性能だけでなく耐久性にも大きな問題点が残る。特に、液晶化合物の場合には、液体の性質を有するため、イオン電流の問題はアモルファスや高分子系の材料に比して非常に大きい。上記文献(3)或いは(4)に挙げられた素子は、液晶層単層の素子であり、また、基礎的な電圧-電流特性を測定しているに過ぎないため、イオン性の電流と電子性の電流とが混在して存在したとしても問題が顕在化しない。

【0027】

本発明の課題は、上記問題に鑑み、効率的で安定な液晶へのドーピング技術を開発し、該技術によって得られた液晶組成物を用いて、良好な電子素子を構成することが可能な液晶素子を提供することにある。

【0028】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一対の電極間に、発光層と液晶層とを含む複数の層を配して構成される有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記液晶層は、2成分以上の化合物を含みホール輸送能を有する液晶組成物の層であって、少なくとも前記1成分は、電子共役構造を有する電子受容性化合物であり、前記発光層と前記液晶層の間に、前記液晶層の化合物とは異なる化合物から構成され、ホール輸送能を有する層が配置されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0029】

上記本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、下記の構成を好ましい態様として含むものである。

上記液晶組成物を構成する化合物の少なくとも1成分は、該化合物単体で液晶相を示す液晶化合物であること。

上記単体で液晶相を示す液晶化合物中に含まれる不純物濃度が高速液体クロマトグラフィによる測定において1重量%以下であること。

上記液晶組成物がスメクチック液晶或いはディスコティック液晶であること。

【0033】

【発明の実施の形態】

本発明は、液晶の自己組織性を利用してその秩序度に由来する良好な電流特性を利用した高性能な液晶素子を提供するものである。本発明においては、複数の化合物からなる液晶組成物を用いて液晶素子を構成する。

【0034】

ここで、液晶化合物を種々の半導体に応用する場合をSi結晶半導体と対比して考える。Si結晶は、1.1eV程度のバンドギャップを持ち、さらに、電子供与性或いは電子受容性の原子を混入することで伝導帯の電子や価電子帯のホール密度を上げ、フリーキャリアの生成を行っている。これにより、PN接合など種々の組み合わせによっていろいろな機能を有する素子を構成している。

【0035】

一方、液晶化合物は、一般に2~3eVのバンドギャップを持ち、熱的に励起されたフリーキャリア密度は低い。有機EL素子の場合には、外部から電子やホールのキャリアを注入して使用されるため、フリーキャリア密度の小さい液晶化合物を用いることができるが、さらに効率を上げるためには、液晶化合物にドーピングをして、高電流密度・高輝度を実現することができる。

【0036】

即ち、液晶化合物の応用範囲を広げるためには、電子供与性或いは電子受容性の化合物を適切な割合で混合し、p型やn型半導体を作製する必要がある。

【0037】

図2に、本発明の液晶素子を用いてなるトランジスタの一例であり、液晶層を用いたMOS(Metal Oxide Semiconductor)型FET(Field Effect Transistor)素子の断面模式図を示した。図中、21はゲート電極、22はゲート絶縁膜、23は有機活性層、24はドレイン電極、25はソース電極である。本素子においては、有機活性層23を液晶組成物で構成する。また、他の部材については、従来のMOS型FET素子に用いた部材をそのまま用いることができる。有機活性層23を構成する液晶組成物としては、例えば電子供与性化合物を一定量混入し、n型半導体層にしたものを用いる。当該構成において、ゲート電極21に一定値以上の正電圧を印加することにより、ソース電極25とドレイン電極24間に電流を流すことができる。

【0038】

また、図3は、本発明の液晶素子を用いてなるダイオードの一例であり、図中、31、34は電極で、その間にp型半導体層33とn型半導体層34とを挟持してなる。本素子においては、電極31、34は従来のダイオードを構成する部材からなり、p型半導体層33及びn型半導体層34が共に液晶組成物からなり、p型半導体層33は電子受容性化合物を、n型半導体層34は電子供与性化合物を含んでいる。当該構成により、電極31を正電極として電極31、34間に電界を印加した場合に電流が流れる整流性を示す。

【0039】

また、本発明の液晶素子においては、液晶層に含まれる不純物がキャリアトラップになり、ある程度以上の不純物が混入していると満足な特性が得られない。不純物としては、合成過程で生成される有機物などがあるが、再結晶や昇華精製などして取り除くことができる。不純物濃度を一定レベル以下にすることは、高性能な素子を作る上で不可欠である。

10

20

30

40

50

特にドーピングをする場合、ドーパント以外の不純物混入は影響が大きいため、ドーパント以外の不純物濃度が素子特性に大きく影響する。よって、本発明において、ドーピング前の液晶化合物に含まれる不純物の許容量は高速液体クロマトグラフィ（HPLC）による測定において1重量%以下である。

【0040】

上記した液晶化合物のドーパントの具体例を以下に挙げる。ドーパントとしては、無機系と有機系（電子共役構造を有する系）に分かれる。電子供与性化合物は、小さいイオン化ポテンシャルを有し、電子受容性化合物は、大きな電子親和力を持つものが用いられる。

【0041】

10

本発明においては、2成分以上の化合物を含み電子性キャリア輸送能を有する液晶組成分の1成分は、電子共役構造を有する電子供与性化合物或いは電子受容性化合物である。

【0042】

ここで、電子供与性化合物のイオン化ポテンシャルを I_p^D とし、液晶組成物の他成分のイオン化ポテンシャルを I_p^{LC} とすると、電子供与性化合物は、次の式を満足することが好ましい。

【0043】

$$I_p^D - I_p^{LC} < -0.3 \text{ eV}$$

また、電子受容性化合物のイオン化ポテンシャルを I_p^A とすると、電子受容性化合物は、次の式を満足することが好ましい。

20

【0044】

$$I_p^A - I_p^{LC} > 0.3 \text{ eV}$$

これらの式を満足する電子供与性化合物、電子受容性化合物を採用すると安定してフリーキャリアの発生が図られる。

【0045】

〔電子供与性化合物〕

無機系

Li、Na、K、Csなどの金属

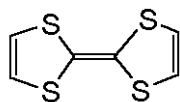
有機系（電子共役構造を有する系）

【0046】

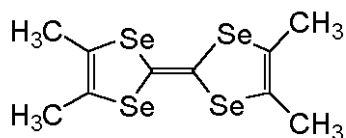
30

【化5】

化合物 1 1 : T T F (テトラチアフルバレン)

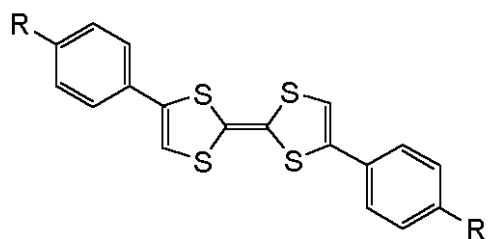


化合物 1 2 : T M T S F (テトラメチルテトラセレンフルバレン)



10

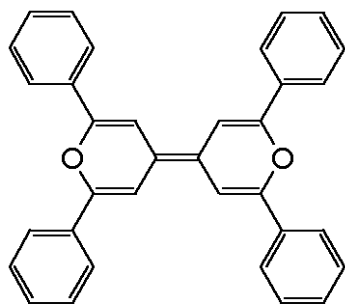
化合物 1 3 : T F T 系液晶



20

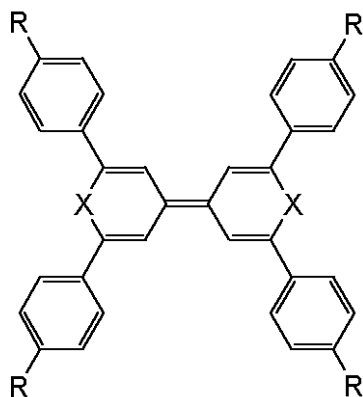
R はアルキル基、アルコキシ基など

化合物 1 4 : テトラフェニルビピラニリデン系化合物



30

化合物 1 5 : テトラフェニルビピラニリデン系液晶化合物



40

X は O または S

R はアルキル基またはアルコキシ基

【 0 0 4 7 】

〔 電子受容性化合物 〕

無機系

B r₂、 I₂、 C l₂、 B F₃、 P F₅、 S b F₅、 S O₃、 F e C l₃、 A l C l₃ など

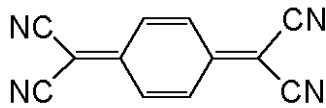
50

有機系（ 電子共役構造を有する系）

【 0 0 4 8 】

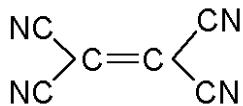
【 化 6 】

化合物 2 1 : TCNQ (テトラシアノキノジメタン)

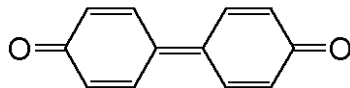


10

化合物 2 2 : TCNE (テトラシアノエチレン)

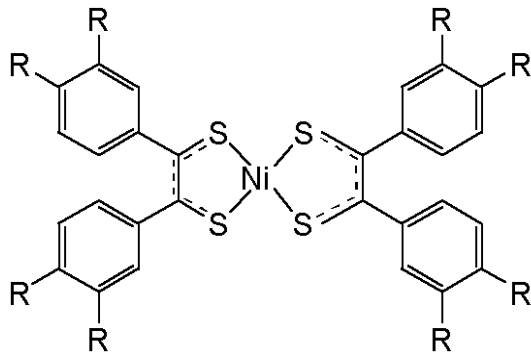


化合物 2 3 : ビキノリン系化合物



20

化合物 2 4 : ジチオレン系ニッケル錯体系液晶化合物



30

R はアルキル基、アルコキシ基など

【 0 0 4 9 】

上記の無機系ドーパントは、液晶化合物や上記有機系ドーパントに対して、比較的小さい体積しか持たない。液晶化合物は骨格部と側鎖部がそれぞれ積層した形をとり、特に側鎖部に存在するイオン化したドーパントは、電界に応じて動きやすく、イオン電流が無視できない。

40

【 0 0 5 0 】

一方、有機系ドーパントはホストとなる液晶化合物の骨格系と同程度或いはそれ以上の体積を有し、電子-電子相互作用により電荷移動を起こし、フリーキャリアを生成する。そのため、ホストの液晶とドーパントとは、比較的強い相互作用によって結合する電荷移動錯体を形成する。従って、有機系のドーパントは動きにくく、イオン性の電流は無視できる程度となり、耐久性・信頼性の高い素子が可能になる。また、ドーパントとしては、上記のような液晶化合物を用いることも可能である。

50

【 0 0 5 1 】

また、ドーピングした液晶層が輸送する主たるキャリア種（ホール或いは電子）と同じキャリア種を輸送する異なる化合物から構成される層を、該液晶層に積層して素子を形成した方が素子が安定に作製できる。この層はドーパントの拡散の保護層的な役割をする。このような保護層がない場合、ホール輸送性液晶層内にドーピングされた電子受容性化合物が、電子輸送性化合物の中に拡散して、新たな電子準位を作るなどして、電子移動や発光などを妨げることになる。同種キャリア輸送層をドーピング液晶層に接して積層することで、上記の問題点を回避することができる。

【 0 0 5 2 】

S i 結晶を用いた素子では周知の通り厳密な結晶成長を行って S i 結晶層を作製することが必要で、生産プロセスを考えるとコストが高く、また、大面積の素子の作製はさらに困難になる。本発明の液晶素子にかかる液晶層は、液晶が自己組織性があり、結晶に近い配向秩序を有することから、真空蒸着法による共蒸着や、スピンコート法による塗布により形成することができるため、生産性が高い。従って、低コストで高性能な電子素子が実現し、また、その自己組織性により大面積で素子作製が可能のため、従来の S i 結晶にはできなかった大面積の素子を作製することが可能となる。

【 0 0 5 3 】

【実施例】

（実施例 1、比較例 1）

ドーピングした液晶組成物として、先に示した液晶化合物 4 に電子受容性ドーパントとして化合物 2 1（TCNQ）を 1 m o l % ドープした液晶組成物を用いて、図 4 に示す構成の有機 E L 素子（実施例 1）を作製した。尚、図 4 中、7 はホール注入層であり、図 1 と同じ部材には同じ符号を付した。

【 0 0 5 4 】

先ず、厚さが 7 0 μ m の I T O 膜が形成されているガラス基板上に、上記液晶組成物の 1 重量 % クロロホルム溶液を 1 0 0 0 r p m、2 0 s e c 間スピン塗布した。この方法で 6 0 n m の膜厚の液晶層（ホール注入層）が形成された。

【 0 0 5 5 】

この基板上に、先に示したホール輸送性アモルファス材料である N P D を厚さ 2 0 n m に、さらにその上に発光層として A l q 3 を厚さ 5 0 n m に、真空蒸着した。真空度は 1 . 0 6 $\times 10^{-3}$ P a で抵抗加熱で 0 . 2 n m / s e c の蒸着速度で蒸着した。その上に、A l / 1 . 8 重量 % L i 合金を 1 0 n m の厚さに、さらにその上に A l 金属を厚さ 1 0 0 n m に蒸着した。全て真空度は 1 . 0 6 $\times 10^{-3}$ P a 以下で蒸着した。

【 0 0 5 6 】

比較例 1 として、電子受容性ドーパント（化合物 2 1）を除いた他は全く同様にして素子を作製した。

【 0 0 5 7 】

得られた有機 E L 素子の I T O を陽極として、1 0 V 印加時の電流値を比較すると以下のようなになった。用いた液晶組成物は 3 0 $^{\circ}$ C では結晶、7 0 $^{\circ}$ C では液晶相を示す。

【 0 0 5 8 】

	3 0 $^{\circ}$ C	7 0 $^{\circ}$ C
ドーパントあり	4 m A / c m ²	3 0 m A / c m ²
ドーパントなし	0 . 5 m A / c m ²	5 m A / c m ²

【 0 0 5 9 】

本実施例に用いた液晶化合物は、1 m o l % のドーパントを混入しても相転移温度は大きな変化はなく、昇温過程において約 6 5 $^{\circ}$ C で結晶相からディスコティック・カラムナー・ディスオーダー相への相転移が見られる。液晶相になると、分子配向が自発的に行われ、電流密度が飛躍的に向上する。

【0060】

本実施例の素子では、上記のような液晶相になり配向した効果と、ドーパントによるフリーキャリア生成によって、電流特性が向上したことがわかる。また、これに伴ってほぼ比例して発光輝度も高くなったことが確認できた。また、窒素雰囲気下の通電耐久試験においても良好で安定な発光を示した。

【0061】

(参考実施例2、比較例2)

厚さ70nmのITO膜が形成されているガラス基板の上に、厚さ50nmのNPD、厚さ40nmのAlq3を真空蒸着法により実施例1と同様の方法で成膜した。その上に、先に示した液晶化合物5と電子供与性ドーパントとして化合物11(TTF)を共蒸着法により膜形成した。ドーパントと液晶化合物の膜厚比が1:200になる条件を前もって設定して、共蒸着を行った。この液晶層の厚さは20nmとした。その上に、実施例1と同様のAlLi/Al電極を形成し、図1(b)に示す構成の有機EL素子(参考実施例2)を作製した。

10

【0062】

比較例2として、ドーパントを用いない以外は全く同じ構成の素子を作製した。

【0063】

得られた有機EL素子のITOを陽極として、30において10V印加時の電流値を比較すると以下ようになった。用いた液晶組成物は30では過冷却ではあるが、スメクチック液晶相を示す。

20

ドーパントあり $8 \text{ mA} / \text{cm}^2$

ドーパントなし $1.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$

【0064】

以上のように、ドーパントを混入した液晶層を有する参考実施例2の素子の方が、比較例2の素子よりも良好な電流特性を示した。

【0065】

(参考実施例3、比較例3)

液晶化合物5を液晶化合物10に変更した以外は、参考実施例2及び比較例2と全く同様にして参考実施例3及び比較例3の有機EL素子を作製した。

【0066】

30

得られた有機EL素子のITOを陽極として、30において10V印加時の電流値を比較すると以下ようになった。用いた液晶組成物は30では過冷却ではあるが液晶相を示す。

ドーパントあり $11 \text{ mA} / \text{cm}^2$

ドーパントなし $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$

【0067】

以上のように、ドーパントを混入した液晶層を有する参考実施例3の素子の方が、比較例3の素子よりも良好な電流特性を示した。

【0068】

(参考実施例4、比較例4)

液晶化合物5を液晶化合物11に変更した以外は、参考実施例2及び比較例2と全く同様にして参考実施例4及び比較例4の有機EL素子を作製した。

40

【0069】

得られた有機EL素子のITOを陽極として、30において10V印加時の電流値を比較すると以下ようになった。用いた液晶組成物は30では過冷却ではあるが液晶相を示す。

ドーパントあり $6 \text{ mA} / \text{cm}^2$

ドーパントなし $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$

【0070】

以上のように、ドーパントを混入した液晶層を有する参考実施例3の素子の方が、比較

50

例 3 の素子よりも良好な電流特性を示した。

【 0 0 7 1 】

(実施例 5)

実施例 1 で用いた液晶組成物の主成分である液晶化合物 4 の純度と、実施例 1 の有機 E L 素子の電流特性に関して実験を行った。素子の作製方法は実施例 1 と同様であり、本実施例、比較例では用いた液晶化合物の純度のみを変更した。

【 0 0 7 2 】

液晶化合物の純度はその構成する液晶化合物の精製の度合いによって異なる。精製にはカラムクロマトグラフィや再結晶精製の回数によって変化した。組成物の純度は以下の H P L C によって測定した。

【 0 0 7 3 】

H P L C 分析条件

カラム：日本分光社製「C r e s t P a k C 1 8 S」(逆相)

溶離液：メタノール

H P L C 純度検出波長：2 8 0 n m

【 0 0 7 4 】

合成・生成過程を考えるとこの手法によってほぼ全量の不純物が検出できていると考えられる。これによって、精製度(純度) の異なるいくつかのサンプルを入手することができた。

【 0 0 7 5 】

実施例 1 と同様にして、上記純度の異なる液晶化合物 4 に電子受容性ドーパントである化合物 2 1 を 1 m o l % 混入したものをホール注入層として用い、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。用いた液晶化合物 4 の H P L C 純度及び素子の電流特性(7 0 、 1 0 V 印加時) を以下に示す。

【 0 0 7 6 】

液晶化合物 4 の H P L C 純度

9 8 . 2 重量 % 5 m A / c m ²

9 8 . 8 重量 % 7 m A / c m ²

9 9 . 2 重量 % 3 0 m A / c m ²

9 9 . 5 重量 % 2 6 m A / c m ²

【 0 0 7 7 】

本例の結果から、液晶組成物からドーパントを除いた場合の純度が、H P L C 純度で 9 9 . 0 重量 % 以上であることが望ましいことがわかる。尚、実施例 1 , 参考実施例 2 ~ 4 に用いた液晶化合物は全て純度が 9 9 . 5 重量 % 以上である。

【 0 0 7 8 】

(実施例 6)

ドーピングした液晶組成物として、先に示した液晶化合物 4 に電子受容性ドーパントとして化合物 2 1 (T C N Q) を 1 m o l % ドープした液晶組成物を用いて、図 5 に示す構成の有機 E L 素子(実施例 6) を作製した。尚、図 5 中、8 は電子注入層であり、図 1、図 4 と同じ部材には同じ符号を付した。

【 0 0 7 9 】

まず、厚さが 7 0 μ m の I T O 膜が形成されているガラス基板上に、上記液晶組成物の 1 重量 % クロロホルム溶液を 1 0 0 0 r p m、2 0 s e c 間スピンドット塗布した。この方法で 6 0 n m の膜厚の液晶層(ホール注入層) が形成された。

【 0 0 8 0 】

この基板上に、先に示したホール輸送性アモルファス材料である N P D を厚さ 2 0 n m に、さらにその上に発光層として A l q 3 を厚さ 5 0 n m に、真空蒸着した。真空度は 1 . 0 6 × 1 0 ⁻³ P a で抵抗加熱で 0 . 2 n m / s e c の蒸着速度で蒸着した。

【 0 0 8 1 】

次いで、先に示した液晶化合物 5 と電子供与性ドーパントとして化合物 1 1 (T T F) を

10

20

30

40

50

共蒸着法により膜形成した。ドーパント液晶化合物の膜厚比が1 : 200になる条件を前もって設定して、共蒸着を行い、電子注入層とした。この液晶層の厚さは20 nmとした。

【0082】

その上に、Al / 1.8重量% Li合金を10 nmの厚さに、さらにその上にAl金属を厚さ100 nmに蒸着した。全て真空度は 1.06×10^{-3} Pa以下で蒸着した。

【0083】

得られた素子は、実施例1で得られた素子と比較して電子注入層8を配した構成となり、実施例1の素子よりもさらに優れた電流特性を示した。

【0084】

10

【発明の効果】

本発明の液晶素子においては、電子性キャリア輸送能を有する液晶組成物の1成分に電子共役構造を有する電子供与性化合物或いは電子受容性化合物を採用したことにより、他成分との相互作用により、安定的にキャリアを発生し得る。これにより、得られる液晶層は、効率的で安定なドーピングを行ったものとなり、良好な電子性電流特性が得られる。本発明を用いると、半導体素子や発光素子等電子素子を構成することができ、該素子における大幅な性能向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の基本構成を示す断面模式図である。

【図2】本発明の液晶素子を用いてなるMOS型FET素子の断面模式図である。

20

【図3】本発明の液晶素子を用いてなるダイオードの断面模式図である。

【図4】有機EL素子の一構成を示す断面模式図である。

【図5】有機EL素子の一構成を示す断面模式図である。

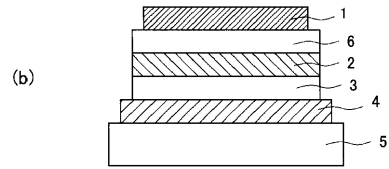
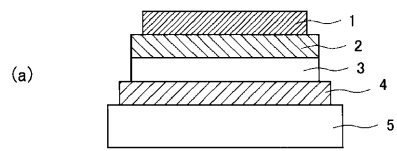
【符号の説明】

- 1 金属電極
- 2 発光層
- 3 ホール輸送層
- 4 透明電極
- 5 透明基板
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 電子注入層
- 21 ゲート電極
- 22 ゲート絶縁層
- 23 有機活性層
- 24 ドレイン電極
- 25 ソース電極
- 31 電極
- 32 p型半導体層
- 33 n型半導体層
- 34 電極

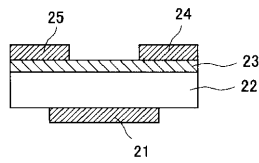
30

40

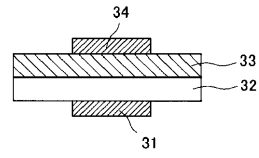
【図 1】



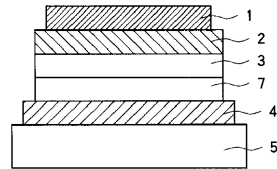
【図 2】



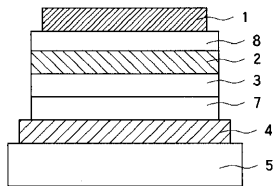
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 森山 孝志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 鎌谷 淳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 川村 大輔

- (56)参考文献 特開平11-008072(JP,A)
国際公開第97/019142(WO,A1)
特開平10-144469(JP,A)
特開平04-297076(JP,A)
特開平11-097176(JP,A)
特開平11-241069(JP,A)
特開平09-295949(JP,A)
特開平10-014469(JP,A)
特開平10-282466(JP,A)
特開平10-050480(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50-51/56
H05B 33/00-33/28