

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6388953号
(P6388953)

(45) 発行日 平成30年9月12日 (2018.9.12)

(24) 登録日 平成30年8月24日 (2018.8.24)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 B 33/28 (2006.01)

H O 5 B 33/28

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

H O 5 B 33/02 (2006.01)

H O 5 B 33/22

C

H O 5 B 33/26 (2006.01)

H O 5 B 33/02

C O 1 B 32/15 (2017.01)

H O 5 B 33/26

Z

請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-548861 (P2016-548861)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月10日 (2015.9.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/075753
 (87) 国際公開番号 WO2016/043123
 (87) 国際公開日 平成28年3月24日 (2016.3.24)
 審査請求日 平成29年3月9日 (2017.3.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-188104 (P2014-188104)
 (32) 優先日 平成26年9月16日 (2014.9.16)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (72) 発明者 沖川 侑揮
 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開
 発法人産業技術総合研究所つくばセンター
 内
 (72) 発明者 水谷 亘
 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開
 発法人産業技術総合研究所つくばセンター
 内
 (72) 発明者 石原 正統
 茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開
 発法人産業技術総合研究所つくばセンター
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子とその陽極材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子であって、

前記陽極と、前記ホール注入層と、前記有機発光層と、前記陰極とが、前記透明基材上にこの順で積層されており、

前記陽極がグラフェン膜からなり、

前記グラフェン膜が、第1のグラフェン膜と、前記第1のグラフェン膜の上に形成された第2のグラフェン膜とを備え、

前記第2のグラフェン膜が、平均ドメインサイズ40nm以下のフレイクが集まったグラフェンの膜であり、

前記第2のグラフェン膜のシートキャリア密度が、前記第1のグラフェン膜のシートキャリア密度より大きい有機発光素子。

【請求項 2】

透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子であって、

前記陽極と、前記ホール注入層と、前記有機発光層と、前記陰極とが、前記透明基材上にこの順で積層されており、

前記陽極がグラフェン膜からなり、

前記グラフェン膜が、第1のグラフェン膜と、前記第1のグラフェン膜の上に形成され

10

20

た第 2 のグラフェン膜とを備え、

前記第 2 のグラフェン膜が、平均ドメインサイズ 40 nm 以下のフレークが集まったグラフェンの膜であり、

前記第 2 のグラフェン膜の仕事関数が、前記第 1 のグラフェン膜の仕事関数より大きい有機発光素子。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、

前記第 1 のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいて D バンドの強度が G バンドの強度より小さく、

前記第 2 のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいて D バンドの強度が G バンドの強度より大きい有機発光素子。

10

【請求項 4】

透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子の陽極材料であって、

グラフェン膜からなり、

前記グラフェン膜が、第 1 のグラフェン膜と第 2 のグラフェン膜が積層されており、

前記第 2 のグラフェン膜が、平均ドメインサイズ 40 nm 以下のフレークが集まったグラフェンの膜であり、

前記第 2 のグラフェン膜のシートキャリア密度が、前記第 1 のグラフェン膜のシートキャリア密度より大きい有機発光素子の陽極材料。

20

【請求項 5】

透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子の陽極材料であって、

グラフェン膜からなり、

前記グラフェン膜が、第 1 のグラフェン膜と第 2 のグラフェン膜が積層されており、

前記第 2 のグラフェン膜が、平均ドメインサイズ 40 nm 以下のフレークが集まったグラフェンの膜であり、

前記第 2 のグラフェン膜の仕事関数が、前記第 1 のグラフェン膜の仕事関数より大きい有機発光素子の陽極材料。

30

【請求項 6】

請求項 4 または 5 において、

前記第 1 のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいて D バンドの強度が G バンドの強度より小さく、

前記第 2 のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいて D バンドの強度が G バンドの強度より大きい有機発光素子の陽極材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェン膜からなる陽極を有する有機発光素子とその陽極材料に関する。

【背景技術】

40

【0002】

有機発光素子は、有機材料に電流を注入して発光させる現象(有機エレクトロルミネセンス)を利用する。有機発光素子は、陽極と、有機層と、陰極とが積層された基本構造を有している。陽極は透明な基板上に設けられた透明な導電性膜から構成される。有機層は有機発光材料からなる発光層を含む。陰極は金属膜から構成される。有機発光素子に使用される透明電極(陽極)には、酸化インジウムスズ(ITO: Indium Tin Oxide)がこれまで使用されていた。フレキシブル性の観点から、ITO に代わる新しい電極材料が求められている。

【0003】

炭素のみで構成され、ハニカム構造を有するグラフェンは、高移動度、高いフレキシブ

50

ル性、および高熱導電性を有する材料であるため、上記課題を解決する電極材料として期待されている。また、有機発光素子の陽極には低抵抗かつ高い透過率が求められる。これらの要求に応じて、グラフェン膜の高品質化を目的とする研究が盛んに進められてきた(特許文献1、特許文献2、および非特許文献1)。

【0004】

一方、グラフェンを用いた有機発光素子の高輝度化と低電圧駆動化のため、主に化学ドーピング材料を用いて、グラフェンの仕事関数の増大化と低抵抗化を図ってきた。しかしながら、化学ドーピング材料は大気中であまり安定しない上、ドーピング材料が凝集して粒子となる場合があり、凝集した粒子がリーク電流の原因になる可能性がある。このため、化学ドーピング材料を使わないで、有機発光素子の高輝度化や低電圧駆動化が求められている。

10

【0005】

また、一般的な有機発光素子は、陽極と有機発光材料の間に、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスルホン酸の混合物(PEDOT: PSS)などの導電性ポリマーをホール注入層として挿入し、ホール注入効率を向上させている。このホール注入層の挿入は、グラフェン膜を陽極に用いる場合にも適用できると考えられる。グラフェン膜上にホール注入層を設ける場合は、グラフェン膜にホール注入層を均一に被覆する必要がある。

【0006】

なお、特許文献3では、陽極(透明電極)と、有機膜(ホール輸送層+有機発光層)と、陰極とから構成される有機発光素子において、陽極と有機膜の間に炭素膜を設けることにより、陽極と有機膜の界面で起きるダークスポットを抑制して、発光特性を向上させることを提案している。そして、ラマン分光測定で 1550 cm^{-1} 付近と 1350 cm^{-1} 付近にピークを持つラマンスペクトルを示し、高波数側の面積強度に対する低波数側の面積強度の相対強度の比が1.0以上3.0以下のアモルファスカーボンが、この炭素膜として用いられている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-162442号公報

【特許文献2】特願2014-117973号

【特許文献3】特開2001-167890号公報

30

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】2014年第61回応用物理学会春季学術講演会20a-2E-12

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

これまで、ITO透明電極に代わる材料として、低抵抗かつ高い透過率を有するグラフェン膜に関する研究が進められていた。ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より小さいグラフェン膜は、この要求を満たす結晶性の良い高品質なグラフェン膜であることが判明している(非特許文献1参照)。しかしながら、グラフェン膜を高品質にすればするほど仕事関数が減少する等、グラフェンの表面状態が変わり、有機発光素子のホール注入の効率が悪くなるおそれがあることが判明した。

40

【0010】

本発明はこうした現状に鑑みてなされたものであり、透明導電膜としてグラフェン膜を用いた有機発光素子において、化学ドーピング材料なしで低抵抗かつ高仕事関数を有するグラフェン膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、これまでの高品質グラフ

50

エン上に、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より大きい第2のグラフェン膜を重ねることで、グラフェン膜自体の低抵抗を維持しつつ、グラフェンの仕事関数を増大させることができるという知見を得た。

【0012】

本発明はこれらの知見に基づいて完成に至ったものであり、以下の発明が提供される。

[1] 透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子であって、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とが、透明基材上にこの順で積層されており、陽極がグラフェン膜からなり、グラフェン膜が、第1のグラフェン膜と、第1のグラフェン膜の上に形成された第2のグラフェン膜とを備え、第2のグラフェン膜のシートキャリア密度が、第1のグラフェン膜のシートキャリア密度より大きい有機発光素子。

10

【0013】

[2] 透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子であって、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とが、透明基材上にこの順で積層されており、陽極がグラフェン膜からなり、グラフェン膜が、第1のグラフェン膜と、第1のグラフェン膜の上に形成された第2のグラフェン膜とを備え、第2のグラフェン膜の仕事関数が、第1のグラフェン膜の仕事関数より大きい有機発光素子。

【0014】

[3] 上記[1]または[2]において、第1のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より小さく、第2のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より大きい有機発光素子。

20

【0015】

[4] 透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子の陽極材料であって、グラフェン膜からなり、グラフェン膜が、第1のグラフェン膜と第2のグラフェン膜が積層されており、第2のグラフェン膜のシートキャリア密度が、第1のグラフェン膜のシートキャリア密度より大きい有機発光素子の陽極材料。

【0016】

[5] 透明基材と、陽極と、ホール注入層と、有機発光層と、陰極とを有する有機発光素子の陽極材料であって、グラフェン膜からなり、グラフェン膜が、第1のグラフェン膜と第2のグラフェン膜が積層されており、第2のグラフェン膜の仕事関数が、第1のグラフェン膜の仕事関数より大きい有機発光素子の陽極材料。

30

【0017】

[6] 上記[4]または[5]において、第1のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より小さく、第2のグラフェン膜が、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より大きい有機発光素子の陽極材料。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、有機発光素子の輝度が高くなる。炭素原子が多数抜けている(格子欠陥)グラフェン膜、またはグラフェンのドメインサイズが小さい膜を、グラファイト膜上に機能性グラファイト膜として形成したので、有機発光素子の透明電極の仕事関数が増大し、ホール注入層が均一に塗布できたと考えられる。

40

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の有機発光素子の構造を模式的に示す断面図。

【図2A】実施例で得られた高品質グラフェン膜のラマンスペクトルを示す図。

【図2B】実施例で得られた機能性グラフェン膜のラマンスペクトルを示す図。

【図3】グラフェン膜の透明基板への転写方法を示す図。

【図4A】実施例で得られた有機発光素子の輝度 - 電圧測定結果を示す図。

【図4B】比較例で得られた有機発光素子の輝度 - 電圧測定結果を示す図。

【図5】グラフェン膜のGバンド強度に対するDバンド強度の比と、シートキャリア密度

50

の関係を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の有機発光素子と陽極材料について、実施形態と実施例に基づいて説明する。なお、重複説明は適宜省略する。また、2つの数値の間に「～」を記載して数値範囲を表す場合には、この2つの数値も数値範囲に含まれる。

【0021】

図1に、本発明の実施形態に係る有機発光素子の断面を示す。図1に示すように、本実施形態の有機発光素子は、下から順番に透明基材101、陽極、ホール注入層104、有機発光層105、および陰極106で構成されている。陽極と陰極106の間に電圧を印加することで、陽極からはホールを、陰極106からは電子を有機発光層105に注入して発光させる。陽極はグラフェン膜からなり、第1のグラフェン膜(以下、「高品質グラフェン膜」ということがある)102と、第1のグラフェン膜102の上に形成された第2のグラフェン膜(以下、「機能性グラフェン膜」ということがある)103が積層されている。

10

【0022】

第2のグラフェン膜103のシートキャリア密度は、第1のグラフェン膜102のシートキャリア密度より大きい。これに代えて、またはこれと併せて、第2のグラフェン膜103の仕事関数が、第1のグラフェン膜102の仕事関数より大きくてもよい。さらに、本実施形態では、第1のグラフェン膜102は、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より小さく、第2のグラフェン膜103は、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より大きい。

20

【0023】

高品質グラフェン膜102は、プラズマ処理を用いた以下の方法によって作製される(特許文献2参照)。すなわち、基板を加熱しながら、プラズマにより生成された荷電粒子や電子のエネルギーで基板中の炭素成分を活性化するとともに、基板や周囲に存在する炭素源を用いてグラフェンを生成する。炭素源としては、炭素が溶けにくい金属である銅、イリジウム、白金、またはこれらの金属との炭素アロイからなる基板に含まれている炭素成分、反応容器内に付着した微量の炭素成分、またはプラズマ処理に用いるガス中に含まれる微量の炭素成分などが挙げられる。

30

【0024】

この方法によれば、従来の熱CVD法や樹脂炭化法と比較して、より短時間でグラフェン形成が可能である。金属製基板の炭素含有量は4ppm～10000ppmであることが望ましい、また、基板の表面粗さRaは200nm～0.095nmであることが望ましい。さらに、900以下で基板を加熱することが望ましい。

【0025】

一方、機能性グラフェン膜103は、プラズマCVD合成装置を用いた以下の方法によって作製される(特許文献1参照)。すなわち、炭素含有ガス、または炭素含有ガスと不活性ガスの混合ガスを原料ガスとして用いて、基板の温度を低温にした状態でプラズマ処理する。炭素含有ガスとしては、メタン、エチレン、アセチレン、エタノール、アセトン、またはメタノールなどが挙げられる。不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどが挙げられる。CVD処理時の基板温度は、例えば500以下であり、好ましくは200～450である。

40

【0026】

なお、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より小さいグラフェン膜が得られれば、高品質グラフェン膜102の作製方法は特に制限がない。また、ラマンスペクトルにおいてDバンドの強度がGバンドの強度より大きいグラフェン膜が得られれば、機能性グラフェン膜103の作製方法は特に制限がない。高品質グラフェンの他の作製方法としては、例えば熱CVD法が挙げられる。また、機能性グラフェンの他の作製方法としては、例えば低温での熱CVD法が挙げられる。

50

【0027】

図2Aは、後述する実施例において得られた高品質グラフェン膜のラマンスペクトルを示している。図2Bは、後述する実施例において得られた機能性グラフェン膜のラマンスペクトルを示している。なお、ラマン分光測定では、波長638nmのレーザー光を使用した。図2Aでは、Dバンド($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$)の強度(ID)がGバンド($\sim 1585\text{ cm}^{-1}$)の強度(IG)より小さく($ID < IG$)、強い2Dピークが出ているのが特徴である。一方、図2Bでは、Dバンドの強度がGバンドの強度より大きい($ID > IG$)。2Dバンドが小さいことも特徴であるが、本発明では2Dバンドの強度を問わない。

【0028】

Dバンドは、格子欠陥の数、ドメインサイズ、またはグラフェンのエッジ構造を反映していると考えられている。特にID/IGはグラフェンのドメインサイズを見積もるときに使われている。ドメインサイズを見積もる計算式は、 $L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (ID/IG)^{-1}$ で与えられており、 λ はラマン分光測定に用いるレーザー光の波長である(APL 88, 163106(2006))。ID/IG = 1の場合、ドメインサイズは約40nmとなる。これらの見積もりから、高品質グラフェン膜は、平均ドメインサイズ40nm以上のフレークが集まった膜であると換言できる。また、機能性グラフェン膜は、平均ドメインサイズ40nm以下のフレークが集まった膜であると換言できる。

【0029】

本発明では、機能性グラフェン膜の仕事関数の増大は、シートキャリア密度の増大によると考えられる。グラフェン膜に多数の欠陥が存在すれば、結合していないボンド(ダン グリングボンド)が多数存在しており、それに起因するキャリアが多く生成されている。多数のキャリアが存在することで、理想的なグラフェンのフェルミレベルが変化する。なお、本実施形態の有機発光素子は、機能性グラフェン膜の仕事関数の増大以外にも、次の要因で有機発光特性が向上した可能性がある。まず、ドメインサイズが数十nm以下の機能性グラフェン膜による表面プラズモン効果や、この構造に起因した光乱反射効果が考えられる。また、機能性グラフェン膜を用いることで、陽極表面の濡れ性が向上し、ホール注入層の膜厚均一性が向上したことも考えられる。

【実施例】

【0030】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこの実施例に限定されない。

【0031】

(高品質グラフェン膜の製造)

まず、厚さ10 μm 程度の銅箔を触媒金属として準備し、表面波プラズマCVDチャンバー中にセットした。つぎに、通電加熱で銅箔の温度を約900に維持しながら、水素(200sccm)雰囲気でプラズマを45秒間銅箔に照射して高品質グラフェン膜を得た。図2Aに、得られた高品質グラフェン膜のラマンスペクトルを示す。

【0032】

(機能性グラフェン膜の製造)

機能性グラフェン膜の製造方法は、以下の通りである。

まず、銅箔を触媒金属として準備し、表面波プラズマCVDチャンバー中にセットした。つぎに、水素ヘリウム($\text{H}_2/\text{He} = 50\text{ sccm}/10\text{ sccm}$)雰囲気でプラズマを20分間銅箔に照射し、銅箔の表面をクリーニングした。そして、メタン水素ヘリウム($\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{He} = 50\text{ sccm}/10\text{ sccm}/20\text{ sccm}$)を導入し、プラズマを2分間銅箔に照射して機能性グラフェン膜を得た。なお、意図的な加熱は行っていない。図2Bに、得られた機能性グラフェン膜のラマンスペクトルを示す。

【0033】

(有機発光素子の製造)

透明な基板として40mm $\times$ 40mmのPET基板を用意し、以下のようにして、高品質グラフェン膜と機能性グラフェン膜をPET基板上に剥離・転写した。図3は、グラフェン膜を銅箔から剥離させ、透明基板に転写する手順を示している。まず、図3(a)に示

10

20

30

40

50

すように、銅箔 107 上に形成した高品質グラフェン膜 102 を、熱剥離シート 108 (日東電工社製、リバアルファー) に貼り合わせた。つぎに、0.5 mol/L の過硫酸アンモニウムを用いて銅箔 107 をエッチングした後、流水で洗浄して高品質グラフェン膜付き熱剥離シートを得た。同様にして、図 3 (b) に示すように、機能性グラフェン膜付き熱剥離シートを得た。そして、高品質グラフェン膜付き熱剥離シートの高品質グラフェン膜の面を透明基板 101 に貼り付けた後、加熱により熱剥離シートを剥離して、図 3 (c) に示すように、透明基板 101 上に高品質グラフェン膜 102 を形成した。

【0034】

さらに、同様にして、高品質グラフェン膜 102 上に、機能性グラフェン膜付き熱剥離シートを重ねた。そして、図 3 (d) に示すように、熱剥離シートを除去することで、透明基板 101 上に 2 種類のグラフェン膜 102, 103 が積層した透明導電膜を作製した。4 端子測定によって、得られた透明導電膜のシート抵抗を測定した。4 か所測定したときのシート抵抗の平均値は約 1000 Ω であった。なお、あらかじめ高品質グラフェン膜 102 と機能性グラフェン膜 103 を貼り合わせてもよい。高品質グラフェン膜 102 と機能性グラフェン膜 103 を貼り合わせた積層体は、有機発光素子の陽極材料として流通できる。

10

【0035】

そして、ホール注入層に対する濡れ性を向上させるために、UV オゾン処理装置 (F i l g e n 社製) を用いて、UV オゾンを透明導電膜に 20 分間照射した。なお、別実験で、透明導電膜のシート抵抗と、UV オゾンをこの透明導電膜に 20 分間照射した後のシート抵抗を測定したが、シート抵抗はほとんど変化がなかった。透明導電膜に UV オゾン処理を行った後、有機発光素子に関する材料を積層していった。まず、スピンコートによりホール注入層の材料である PEDOT : PSS を塗布した後、プリベークによってホール注入層 104 を形成した。

20

【0036】

つぎに、有機発光材料 (M E R C K 社製、S U P E R Y E L L O W) のトルエン溶液をスピンコートした後、プリベークによって有機発光層 105 を形成した。そして、真空蒸着装置を用いて、有機発光層 105 に L i F / A l を蒸着して陰極 106 を形成した。つぎに、可能な限り有機発光材料が劣化しないように有機発光素子を封止した。すなわち、乾燥剤 (S A E S G e t t e r s 社製、D r y P a s t e) を陰極 106 上に載せた後、周囲から有機発光素子に湿気が入らないように、有機発光素子をフッ素樹脂テープ (日東電工株式会社製、テフロンテープ) で覆った。

30

【0037】

(電流 - 電圧測定および輝度測定)

ソースメータ (ケースレー社製、2400) を用いて、5 つの有機発光素子の電流 - 電圧測定を行った。また、輝度計 (T O P C O N 社製、B M 9) を用いて、これら 5 つの有機発光素子の輝度測定を行った。これらの測定に基づいた輝度 - 電圧測定結果を図 4 A に示す。図 4 A に示すように、15 V の電圧を印加したとき、250 cd / m² ~ 550 cd / m² の輝度を示した。

【0038】

(比較例)

機能性グラフェン膜の有用性を確かめるため、陽極が高品質グラフェン膜のみからなる、すなわち陽極に機能性グラフェン膜がない有機発光素子を比較例として作製した。比較例の有機発光素子の作製手順と評価項目は、実施例の有機発光素子とほぼ同じである。比較例の透明導電膜のシート抵抗は約 1000 Ω であり、実施例の透明導電膜のシート抵抗と同程度の値を示した。比較例の 5 つの有機発光素子の輝度 - 電圧測定結果を図 4 B に示す。15 V の電圧を印加したとき、75 cd / m² ~ 150 cd / m² の輝度を示した。実施例と比較例の評価結果から、陽極に機能性グラフェン膜を使用することで、有機発光素子の輝度を数倍に増大できる可能性を示した。

40

【0039】

50

(シートキャリア密度の測定)

グラフェンのシートキャリア密度は仕事関数(フェルミレベル)を反映した値となっている。そこで、高品質グラフェン膜と機能性グラフェン膜のシートキャリア密度をホール効果測定により見積もった。測定には、フォトリソグラフィを用いて作製したグラフェンデバイス(van der Pauw素子)を用いた。また、同一デバイスのラマン分光測定を行い、DバンドとGバンドの強度比を求め、グラフェンの品質を評価した。測定に用いた高品質グラフェン膜と機能性グラフェン膜は、上記の「高品質グラフェン膜の製造」と「機能性グラフェン膜の製造」と同様の方法で、基板加熱温度、ガス流量、合成時間を変えて作製した。

【0040】

10

図5は、Gバンドの強度に対するDバンドの強度の比と、シートキャリア密度の関係を示す。高品質グラフェン膜では、Gバンドの強度に対するDバンドの強度の比が0.6以下で、シートキャリア密度が $0.5 \times 10^{12} \text{ 1/cm}^2 \sim 1.5 \times 10^{13} \text{ 1/cm}^2$ であった。一方、機能性グラフェン膜では、Gバンドの強度に対するDバンドの強度の比が1.0以上で、シートキャリア密度が $2.5 \times 10^{13} \text{ 1/cm}^2 \sim 4.4 \times 10^{13} \text{ 1/cm}^2$ であった。高品質グラフェンは、Gバンドの強度に対するDバンドの強度の比が低く、キャリア密度が低い傾向にある。一方、機能性グラフェン膜は、Gバンドの強度に対するDバンドの強度の比が高く、シートキャリア密度が高い。この結果によれば、機能性グラフェン膜の仕事関数は、高品質グラフェン膜の仕事関数より増大していると推測される。

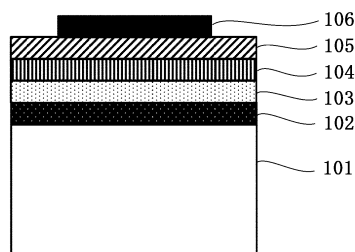
20

【産業上の利用可能性】

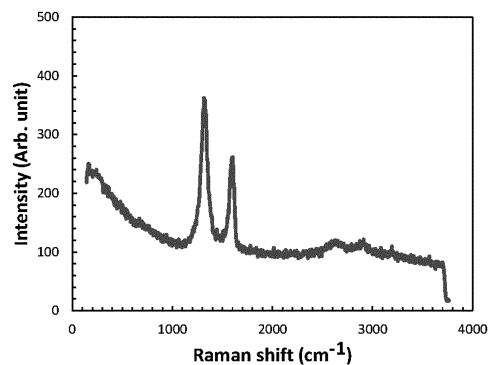
【0041】

本発明によれば、高品質グラフェン膜と機能性グラフェン膜をそれぞれ選択することにより、シートキャリア密度や仕事関数が自由に変えられる陽極を有機発光素子に形成できる。このため、本発明は有機発光素子の製造に有用である。

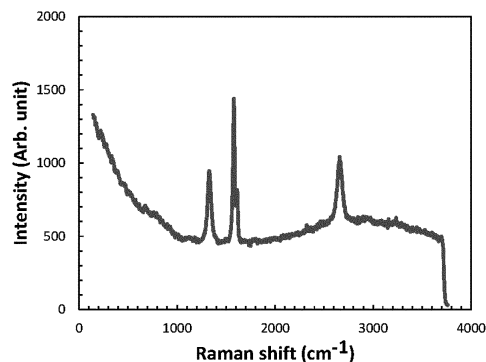
【図1】



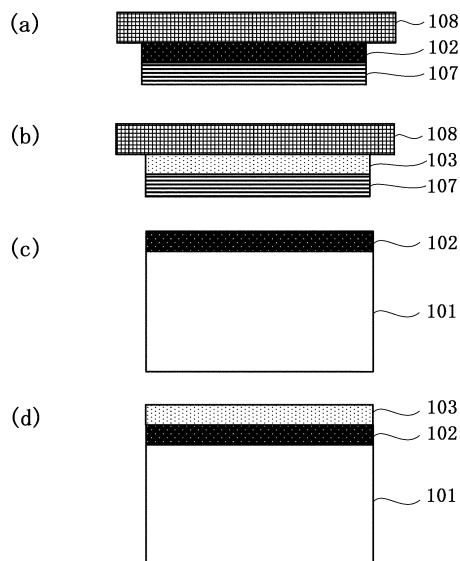
【図2B】



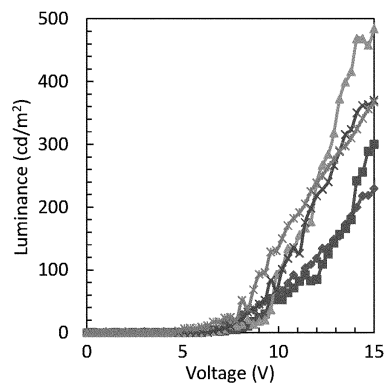
【図2A】



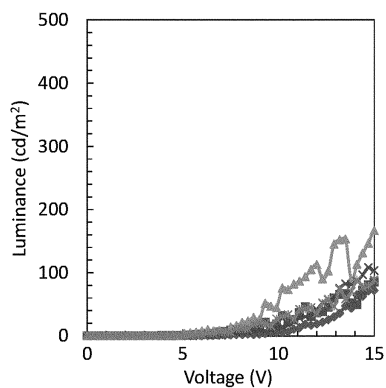
【図 3】



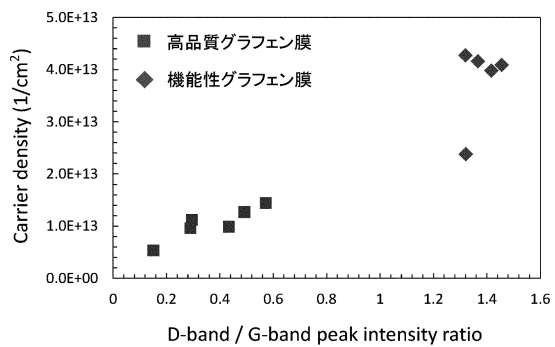
【図 4 A】



【図 4 B】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 32/15

(72)発明者 長谷川 雅考
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 大竹 秀紀

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 4 8 8 4 2 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 4 9 5 3 0 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 1 1 2 1 2 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 3 7 7 0 0 (J P , A)
Jong-Hun Kim et al. , Work function engineering of single layer graphene by irradiation
- induced defects , Applied Physics Letters , 米国 , 2 0 1 3 年 1 0 月 2 4 日 , 103,171604

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 5 B 3 3 / 2 8
C 0 1 B 3 2 / 1 5
H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 6
H 0 5 B 3 3 / 0 2
H 0 5 B 3 3 / 2 6

专利名称(译)	有机发光器件及其阳极材料		
公开(公告)号	JP6388953B2	公开(公告)日	2018-09-12
申请号	JP2016548861	申请日	2015-09-10
申请(专利权)人(译)	国立研究開発法人産業技術総合研究所		
当前申请(专利权)人(译)	国立研究開発法人産業技術総合研究所		
[标]发明人	冲川侑揮 水谷亘 石原正統 長谷川雅考		
发明人	冲川 侑揮 水谷 亘 石原 正統 長谷川 雅考		
IPC分类号	H05B33/28 H01L51/50 H05B33/02 H05B33/26 C01B32/15		
CPC分类号	H05B33/28 C01B32/05 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/28 H05B33/14.A H05B33/22.C H05B33/02 H05B33/26.Z C01B32/15		
优先权	2014188104 2014-09-16 JP		
其他公开文献	JPWO2016043123A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有高亮度的有机发光器件。有机发光装置包括透明基板，阳极，空穴注入层，有机发光层和阴极。阳极，空穴注入层，有机发光层和阴极依次层叠在透明基板上。阳极由石墨烯膜制成。石墨烯膜包括在第一石墨烯膜上形成的第一石墨烯膜和第二石墨烯膜。第二石墨烯膜的片载流子密度大于第一石墨烯膜的片载流子密度。替代地或与此相结合，第二石墨烯膜的功函数可以大于第一石墨烯膜的功函数。

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)		(11) 特許番号 特許第6388953号 (P6388953)	
(45) 発行日 平成30年9月12日 (2018. 9. 12)		(24) 登録日 平成30年8月24日 (2018. 8. 24)			
(51) Int. Cl.		F I			
H05B 33/28 (2006.01)		H05B 33/28			
H01L 51/50 (2006.01)		H05B 33/14		A	
H05B 33/02 (2006.01)		H05B 33/22		C	
H05B 33/26 (2006.01)		H05B 33/02			
C01B 32/15 (2017.01)		H05B 33/26		Z	
請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く					
(21) 出願番号 特願2016-548861 (P2016-548861)		(73) 特許権者 301021533			
(86) (22) 出願日 平成27年9月10日 (2015. 9. 10)		国立研究開発法人産業技術総合研究所			
(86) 国際出願番号 PCT/JP2015/075753		東京都千代田区霧が関1-3-1			
(87) 国際公開番号 W02016/043123		(72) 発明者 沖川 侑揮			
(87) 国際公開日 平成28年3月24日 (2016. 3. 24)		茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内			
審査請求日 平成29年3月9日 (2017. 3. 9)		(72) 発明者 水谷 亘			
(31) 優先権主張番号 特願2014-188104 (P2014-188104)		茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内			
(32) 優先日 平成26年9月16日 (2014. 9. 16)		(72) 発明者 石原 正統			
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)		茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内			
(54) 【発明の名称】 有機発光素子とその陽極材料					