

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5750267号
(P5750267)

(45) 発行日 平成27年7月15日(2015.7.15)

(24) 登録日 平成27年5月22日(2015.5.22)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 5 B 33/10	(2006.01)		HO 5 B 33/10		
HO 1 L 51/50	(2006.01)		HO 5 B 33/14		A

請求項の数 10 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2011-3071 (P2011-3071)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成23年1月11日(2011.1.11)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2011-165658 (P2011-165658A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成23年8月25日(2011.8.25)	(74) 代理人	100100158
審査請求日	平成25年12月2日(2013.12.2)		弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	特願2010-7303 (P2010-7303)	(74) 代理人	100106518
(32) 優先日	平成22年1月15日(2010.1.15)		弁理士 松谷 道子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100122297
前置審査			弁理士 西下 正石
		(72) 発明者	柿本 秀信
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
		(72) 発明者	齊藤 寛幸
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体素子用の液状組成物の保管方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部に保管対象物を保管するための空間であるキャビティを規定し、かつ、該キャビティと容器外部とを連通させるための開口部を規定する開口端部を有する、容器本体と、該容器本体の開口部を覆うパッキンと、蓋とを有する保管容器の内部に、1気圧、25において固体である有機半導体素子形成用有機化合物と、1気圧、25において液体である有機溶媒とを含む有機半導体素子用液状組成物を保管する工程を包含する、有機半導体素子用液状組成物の保管方法であって、

該容器本体が、該有機溶媒及び該有機化合物に対して化学的に作用しない材料から形成された内壁を有し、

容器本体にパッキンと蓋とを装着して密閉状態にする際に、容器本体の開口部を覆い、開口端部に接する該パッキンの表面が、フッ素原子を有する樹脂から成り、

該フッ素原子を有する樹脂がポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体から成る群から選択される少なくともひとつであり、

該有機半導体素子用液状組成物が三重項励起状態からの発光を有するイリジウム錯体又は白金錯体を含むものである、

有機半導体素子用液状組成物の保管方法。

【請求項2】

前記有機半導体素子用液状組成物がドーパントとして三重項励起状態からの発光を有す

る金属錯体を含むものである、請求項 1 に記載の有機半導体素子用液状組成物の保管方法。

【請求項 3】

前記容器本体の内壁を形成している材料がガラスである請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機化合物が高分子化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記有機溶媒が、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群から選ばれる 2 種以上の元素からなる化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記有機化合物が、前記液状組成物の全重量に対して 0.01 重量%以上、5.0 重量%以下の割合で前記液状組成物に含まれる請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

0 以上、50 以下の温度で前記液状組成物を保管する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

380 nm 以下の波長の光を遮光して前記液状組成物を保管する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

不活性ガスを含む雰囲気下で前記液状組成物を保管する請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記有機化合物が、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を形成するために用いる有機化合物である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体素子用の液状組成物の保管方法に関し、特に有機エレクトロルミネッセンス素子用の液状組成物の保管方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機半導体素子を用いた技術が注目されており、特に、有機半導体素子の一態様である有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機 EL」という場合がある。）素子を用いた有機 EL ディスプレイが注目されている。有機 EL ディスプレイに用いられる有機 EL 素子は、陽極と、陰極と、該陽極及び該陰極間に配置される発光層とを含んで構成され、該陽極及び該陰極からそれぞれ注入される正孔及び電子が、該発光層において結合することによって発光する。

【0003】

有機 EL 素子には、製造工程が簡易で、大面積化が容易な塗布法によって発光層等の有機層を形成することができるという利点がある。例えば、有機 EL 素子は、表面に陽極が形成された基板の上に、有機層を形成するための材料を有機溶媒に溶解又は分散させた有機半導体素子用液状組成物を塗布し、これを乾燥させることによって有機層を形成し、この上に陰極層を形成することで作製することができる（例えば特許文献 1、2、3）。

【0004】

有機層を形成するための材料には、例えば、発光層を構成する発光化合物及び正孔注入層を構成する正孔注入化合物等の有機半導体素子形成用有機化合物が含まれる。有機半導体素子用液状組成物を塗布する手段としては、例えばスピンコート法やインクジェット法などの塗布装置を用いた湿式塗布法が用いられる。

【0005】

有機半導体素子形成用有機化合物のような機能性有機化合物は一般に保存安定性に乏し

10

20

30

40

50

い。それゆえ、特に有機溶媒を加えて液状にしておく和不純物又は汚染物質の影響により比較的早期に機能が低下する。

【0006】

使用時の利便性を確保しながら有機溶媒の揮発又は汚染物質の混入を防止するために、有機半導体素子用液状組成物を保管する容器には、開閉可能な蓋及び容器本体の開口部を覆うパッキンが備えられる。

【0007】

しかしながら、有機半導体素子用液状組成物を従来の保管容器で保管した場合は有機半導体素子形成用有機化合物の機能が低下し易い。例えば、保管後の有機半導体素子用液状組成物を用いて製造した有機EL素子は輝度半減寿命が短縮される。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-31077号公報

【特許文献2】特開2004-119351号公報

【特許文献3】特開2001-288416号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、有機半導体素子用液状組成物を容器に入れて保管している間に、有機半導体素子形成用有機化合物の機能が低下することを防止することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記問題に鑑み本発明者は鋭意検討した結果、保管容器が化学的に作用しない材料から形成された内壁を有し、保管容器のパッキンの表面が、フッ素原子を有する樹脂を含む材料で形成することによって、有機溶媒の揮発及び有機半導体素子形成用有機化合物の機能低下が有効に防止されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

即ち、本発明は、内部に保管対象物を保管するための空間であるキャビティを規定し、かつ、該キャビティと容器外部とを連通させるための開口部を規定する開口端部を有する、容器本体と、該容器本体の開口部を覆うパッキンと、蓋とを有する保管容器の内部に、1気圧、25において固体である有機半導体素子形成用有機化合物と、1気圧、25において液体である有機溶媒とを含む有機半導体素子用液状組成物を保管する工程を包含する、有機半導体素子用液状組成物の保管方法であって、

30

該容器本体が、該有機溶媒及び該有機化合物に対して化学的に作用しない材料から形成された内壁を有し、

容器本体にパッキンと蓋とを装着して密閉状態にする際に、容器本体の開口部を覆い、開口端部に接する該パッキンの表面が、フッ素原子を有する樹脂を含む材料から成る、有機半導体素子用液状組成物の保管方法を提供する。

【0012】

ある一形態においては、前記有機半導体素子が有機エレクトロルミネッセンス素子である。

40

【0013】

ある一形態においては、前記容器本体の内壁を形成している材料がガラスである。

【0014】

ある一形態においては、前記有機化合物が高分子化合物である。

【0015】

ある一形態においては、前記有機溶媒が、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群から選ばれる2種以上の元素からなる化合物である。

【0016】

50

ある一形態においては、前記有機化合物が、液状組成物の全重量に対して 0 . 0 1 重量 % 以上、5 . 0 重量 % 以下の割合で前記液状組成物に含まれる。

【 0 0 1 7 】

ある一形態においては、前記フッ素原子を有する樹脂がポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体から成る群から選択される少なくともひとつである。

【 0 0 1 8 】

ある一形態においては、前記液状組成物は 0 以上、5 0 以下の温度で保管される。

【 0 0 1 9 】

ある一形態においては、前記液状組成物は 3 8 0 n m 以下の波長の光を遮光して保管される。

【 0 0 2 0 】

ある一形態においては、前記液状組成物は不活性ガスを含む雰囲気下で保管される。

【 0 0 2 1 】

ある一形態においては、前記有機化合物が、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を形成するために用いる有機化合物である。

【 0 0 2 2 】

ある一形態においては、前記有機化合物が、有機エレクトロルミネッセンス素子の電荷輸送層を形成するために用いる有機化合物である。

【 0 0 2 3 】

また、本発明は、第 1 の電極と、第 2 の電極と、該第 1 の電極及び該第 2 の電極間に設けられた有機層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層が、上記いずれかに記載の方法で保管された液状組成物を第 1 の電極上に塗布して形成された層であり、該液状組成物は、1 気圧、2 5 において固体である有機化合物と、1 気圧、2 5 において液体である有機溶媒とを含む組成物である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明の方法によって有機半導体素子用液状組成物を保管した場合、保管しなかった場合と比較しても、形成される有機半導体素子の性能の低下が少ない。それゆえ、本発明によれば、有機半導体素子用液状組成物を長期間安定的に保管することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明の有機 E L 素子の構造の一形態を模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明の有機 E L 素子の構造の他の形態を模式的に示す断面図である。

【図 3】本発明の方法に用いられる保管容器の一形態を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

有機半導体素子用液状組成物の保管方法

図 3 は、本発明の方法に用いられる保管容器の一形態を模式的に示す断面図である。この保管容器は、容器本体 1 1、パッキン 1 2 及び蓋 1 3 を有する。

【 0 0 2 7 】

容器本体 1 1 は、保管の間有機半導体素子用液状組成物を保持する部材である。容器本体 1 1 は、例えば、内部に保管対象物を保管するための空間であるキャビティ 1 6 を規定し、かつ、前記キャビティと容器外部とを連通させるための開口部 1 5 を規定する開口端部 1 4 を有する瓶形容器である。保管の対象物である有機半導体素子用液状組成物は容器本体の開口部 1 5 から投入され、容器本体の内壁に接して保持される。それゆえ、容器本体の内壁は有機半導体素子用液状組成物の成分に影響を与えない材料から形成される。有機半導体素子用液状組成物の成分は有機半導体素子形成用有機化合物及び有機溶媒である

10

20

30

40

50

から、容器本体の内壁の材質は有機半導体素子形成用有機化合物又は有機溶媒に対して化学的に作用しない必要がある。

【0028】

容器本体は、少なくとも内壁の部分が化学的安定性に優れた材料から形成される。かかる材料の具体例としては、ガラス、有機溶媒に溶解しない金属、フッ素原子を有する樹脂、有機溶媒に溶解しないプラスチック類等が挙げられる。中でも、好ましくはガラスであり、よりに好ましくは、褐色ガラスである。容器本体の容量としては、特に制限されることはないが、通常2ml以上の液状組成物を保存可能な容量である。

【0029】

本発明の方法に用いられるパッキンは容器を密閉する部材である。パッキンは容器本体の開口部を覆い、開口端部に接し、蓋の内面で押し付けられることにより開口端部に密着する。パッキンの材料は容器本体の開口部の周囲に隙間を形成することなく密着することができる程度の柔軟性及び弾性を有する。パッキンは有機半導体素子用液状組成物が保管されている期間に劣化又は変質することのないように、化学的安定性に優れた材料から形成される。

【0030】

パッキンの表面、特に保管中に有機半導体素子用液状組成物と接触しうるパッキンの表面は撥液性を有する材料から形成する。そうすることで、有機溶媒がパッキンに浸透することが防止され、有機溶媒がパッキンを通して揮発する現象、又は、パッキン又は蓋から低分子化合物が溶出する現象が保管中に発生しない。

【0031】

その結果、有機半導体素子用液状組成物を保管した場合でも、有機半導体素子用液状組成物の濃度の上昇が抑制され、有機半導体素子形成用有機化合物の機能が維持されて、形成される有機半導体素子の性能も維持される。

【0032】

撥液性を有する材料の具体例としては、フッ素原子を有する樹脂を含む材料が挙げられる。パッキンの材質としては、フッ素原子を有する樹脂が含まれていれば、他の樹脂を含んでいてもよい。中でも、容器本体の開口部を覆い、開口端部に接する前記パッキンの表面の材質にフッ素原子を有する樹脂が含まれることが好ましく、その表面がフッ素原子を有する樹脂でコーティングされたパッキンであることがより好ましい。

【0033】

フッ素原子を有する樹脂としては、例えば、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体を挙げるができる。また、上記ポリマーの原料となるフッ素原子を有するモノマーと、該モノマーと共重合可能なモノマーとを共重合して得られた共重合体であってもよい。好ましくは、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンであり、より好ましくは、ポリテトラフルオロエチレンである。

【0034】

前記蓋の材質としては、特に制限されないが、ガラス、金属、プラスチック類等が挙げられる。容器内の密閉性を確保できればよく、前記材質から適宜選択できる。中でも、好ましくはプラスチック類である。

【0035】

本発明の有機半導体素子用液状組成物の保管方法は、密閉容器内に有機半導体素子用液状組成物を保管する方法である。密閉容器内に保管することで、溶媒の揮発、外部からの不純物の汚染等を抑制することができる。

【0036】

本発明の有機半導体素子用液状組成物の保管方法において、有機半導体素子用液状組成物を保管した密閉容器自身の保管の温度は、液状組成物に含まれる有機溶媒の沸点によって異なり、該沸点よりも低い温度で保管することができる。液状組成物の安定性の観点か

10

20

30

40

50

らは、好ましくは - 20 以上 50 以下であり、より好ましくは、0 以上 50 以下である。

【0037】

本発明の有機半導体素子用液状組成物の保管方法において、光を遮光しないで保管しても、光を遮光して保管してもよい。液状組成物の安定性の観点からは、380 nm以下の波長の光を遮光して保管することが好ましく、500 nm以下の波長の光を遮光して保管することが、より好ましい。800 nm以下の波長を遮光して保管することが、さらに好ましい。遮光して保管する方法としては、有機半導体素子用液状組成物を保管した密閉容器ごと遮光下に保管してもよいし、有機半導体素子用液状組成物を遮光性の密閉容器に保存してもよい。

10

【0038】

本発明の有機半導体素子用液状組成物の保管方法において、有機半導体素子用液状組成物を保管する密閉容器内の雰囲気は、不活性気体を含む雰囲気であってもよい。該雰囲気は、大気雰囲気であっても、雰囲気中の不活性気体の濃度が大気雰囲気中に含まれる不活性気体の濃度以上である雰囲気であってもよい。さらには、雰囲気中の不活性気体の濃度が体積比で99%以上である雰囲気であってもよい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス、及びこれらの混合ガスなどを挙げることができる。

【0039】

次に、本発明の有機半導体素子用液状組成物の保管方法で保管される有機半導体素子用液状組成物について説明する。該液状組成物は、有機半導体素子用の液状組成物である。

20

本発明における有機半導体素子用液状組成物とは、半導体としての性質を示すことのできる素子の製造に用いることができる液状組成物を表しており、具体的には、有機エレクトロルミネッセンス素子用液状組成物、有機電界効果トランジスタ用液状組成物、有機太陽電池用液状組成物が挙げられる。有機半導体素子用液状組成物の中でも、好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子用液状組成物として用いられる。

【0040】

有機半導体素子用液状組成物に含まれる有機半導体素子形成用有機化合物の濃度としては、該有機化合物が該有機半導体素子用液状組成物の全重量に対して、0.01 wt%以上10.0 wt%以下の割合で含まれることが好ましい。より好ましくは、0.01 wt%以上5.0 wt%以下の割合で含まれる。さらに好ましくは、0.1 wt%以上5.0 wt%以下の割合で含まれる。該有機半導体素子用液状組成物の好ましい粘度は成膜方法によって異なるが、一般に、25 において0.5 ~ 500 mPa・sの範囲が好ましい。インクジェットプリント法等の吐出装置を経由して有機半導体素子用液状組成物と塗布する方法の場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がり防止のために、粘度が25 において0.5 ~ 20 mPa・sの範囲であることが好ましい。

30

【0041】

有機半導体素子用液状組成物を用いた成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

40

【0042】

次に、有機半導体素子用液状組成物の構成要素の一つである有機溶媒について説明する。該有機溶媒は、1気圧、25 において液体である有機化合物である。

【0043】

前記有機溶媒は、1気圧、25 において液体であれば、特に制限はないが、好ましくは炭素、水素、酸素、窒素及び硫黄からなる群から選ばれる2種以上の元素からなる化合物であり、より好ましくは、炭素、水素、酸素及び窒素からなる群から選ばれる2種以上の元素からなる化合物であり、さらに好ましくは、炭素、水素及び酸素からなる群から選ばれる2種以上の元素からなる化合物である。

50

【 0 0 4 4 】

有機溶媒の具体例としては、ハロゲン化溶媒、炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、エーテル溶媒、アルコール溶媒、ケトン溶媒、ニトリル溶媒、スルホキシド溶媒、アミド溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒は、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 5 】

ハロゲン化溶媒の具体例としては、四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ビス(2-クロロエチル)エーテル、クロロメチルエチルエーテル、クロロメチルメチルエーテル、2-クロロエチルエチルエーテル、2-クロロエチルメチルエーテルが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

炭化水素溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカヒドロナフタレン、石油エーテル、リグロイン、ビスシクロヘキシルが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

芳香族炭化水素溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、プソイドクメン、メシチレン、ブチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、ノニルベンゼン、デカチルベンゼン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、メチルナフタレンが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

エーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、アニソール、メチルアニソール、ジフェニルエーテル、フェノキシトルエン、フェノキシキシレン、ジトリルエーテル、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、4-メチル-1,3-ジオキサン、4-フェニル-1,3-ジオキサンが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

アルコール溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、1-ヘキサノール、シクロペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、3-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチルブタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノールが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ケトン溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ-ブチルケトン、シクロヘキサノン、イソプロピルメチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-ヘキサノン、ジイソプロピルケトン、2-ヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヘプタノン、イソ-アミルメチルケトン、3-ヘプタノン、2-ヘプタノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2-メチルシクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、5-メチル-2-オクタノン、3-メチルシクロヘキサノン、2-シクロヘキセン-1-オン、4-メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-tert-ブチルシクロヘキサノン、ベンジルアセトンが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

ニトリル溶媒の具体例としては、アセトニトリル、アクリロニトリル、トリクロロアセトニトリル、プロピオニトリル、ピバロニトリル、イソブチロニトリル、n-ブチロニト

10

20

30

40

50

リル、メトキシアセトニトリル、2 - メチルブチロニトリル、イソバレロニトリル、N - バレロニトリル、n - カプロニトリル、3 - メトキシプロピオニトリル、3 - エトキシプロピオニトリル、3, 3' - オキシジプロピオニトリル、n - ヘプタンニトリル、グリコロニトリル (glycolonitrile)、ベンゾニトリル、エチレンシアノヒドリン、スクシノニトリル、アセトンシアノヒドリン、3 - n - ブトキシプロピオニトリルが挙げられる。

【0052】

スルホキシド溶媒の具体例としては、ジメチルスルホキシド、ジ - n - ブチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、メチルフェニルスルホキシドが挙げられる。

【0053】

アミド溶媒の具体例としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アシルアミド、2 - アセトアミドエタノール、N, N - ジメチル - m - トルアミド、トリフルオロアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルドデカンアミド、エプシロン - カプロラクタム、N, N - ジエチルアセトアミド、N - tert - ブチルホルムアミド、ホルムアミド、ピバルアミド、N - ブチルアミド、N, N - ジメチルアセトアセトアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N - ホルミルエチルアミン、アセトアミド、N, N - ジイソプロピルホルムアミド、1 - ホルミルピペリジン、N - メチルホルムアニリドが挙げられる。

【0054】

これらの中でも好ましい有機溶媒は、芳香族炭化水素溶媒、エーテル溶媒、ケトン溶媒が挙げられる。特に好ましい有機溶媒は、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、メチルアニソール、ジフェニルエーテル、フェノキシトルエン、シクロヘキサノンである。これらの有機溶媒は従来の保管方法において特に有機半導体素子の性能を低下させるからである。有機溶媒は、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0055】

有機半導体素子用液状組成物に2種類の有機溶媒が含まれる場合、成膜性の観点からは、1種類の溶媒は沸点が180以上の溶媒であり、他の1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることが好ましく、1種類の溶媒は沸点が200以上の溶媒であり、他の1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることがより好ましい。

【0056】

有機半導体素子用液状組成物に3種類の有機溶媒が含まれる場合、成膜性の観点からは、3種類の溶媒のうち少なくとも1種類の溶媒は沸点が180以上の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることが好ましく、3種類の溶媒のうち少なくとも1種類の溶媒は沸点が200以上300以下の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることがより好ましい。

【0057】

次に、有機半導体素子用液状組成物の構成要素の一つである有機半導体素子形成用有機化合物について、説明する。該有機化合物は、1気圧、25において固体である有機化合物である。

【0058】

該有機化合物は、主として蛍光及び/又は燐光を発光する発光性材料であることが好ましい。該発光性材料を補助する目的で、該有機半導体素子用液状組成物中にドーパントを含んでいてもよい。ドーパントは、例えば、有機EL素子の発光効率の向上や、発光波長を変化させるために加えられる。なお、有機化合物は、低分子化合物でも高分子化合物でもよく、液状組成物から塗布により成膜可能な低分子化合物及び/又は高分子化合物であることが好ましい。

【0059】

ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物であることがより好ましい。低分子化合物としては、ジスチリルアアリーレン誘導体、オキサジアゾール

10

20

30

40

50

誘導体、CBPに代表されるようなカルバゾール誘導体等が挙げられる。高分子化合物としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、下記色素系ドーパント材料や金属錯体系ドーパント材料を高分子量化したものを挙げる事ができる。

【0060】

上記発光性材料のうち、青色に発光する材料としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、及びそれらの重合体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが挙げられる。中でも、高分子材料のポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体やポリフルオレン誘導体が好ましい。

10

【0061】

また、緑色に発光する材料としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、及びそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが挙げられる。中でも、高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体が好ましい。

【0062】

また、赤色に発光する材料としては、クマリン誘導体、チオフェン環化合物、及びそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが挙げられる。中でも、高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体が好ましい。

20

【0063】

色素系のドーパント材料としては、例えば、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体化合物、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラセン誘導体、ピラゾロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンが挙げられる。

30

【0064】

金属錯体系のドーパント材料としては、例えば、中心金属に、Al、Zn、Be、又はTb、Eu、Dyなどの希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造などを有する金属錯体、イリジウム錯体、白金錯体などの三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体が挙げられる。

【0065】

有機半導体素子用液状組成物は、さらに、粘度及び/又は表面張力を調節するための添加剤、酸化防止剤を含んでもよい。

40

【0066】

有機半導体素子用液状組成物が含有してもよい粘度及び/又は表面張力を調節するための添加剤としては、例えば、粘度を高めるための高分子量の化合物(増粘剤)や貧溶媒、粘度を下げるための低分子量の化合物、表面張力を下げるための界面活性剤が挙げられ、これらの添加剤を適宜組み合わせ使用すればよい。

【0067】

前記の高分子量の化合物としては、発光や電荷輸送を阻害しないものであればよく、通常、有機半導体素子用液状組成物の構成要素の一つである有機溶媒に可溶性のものである。高分子量の化合物としては、例えば、高分子量のポリスチレン、高分子量のポリメチル

50

メタクリレートを用いることができる。前記の高分子量の化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は50万以上が好ましく、100万以上がより好ましい。また、貧溶媒を増粘剤として用いることもできる。即ち、該有機半導体素子用液状組成物中の固形分に対して少量の貧溶媒を添加することで、該有機半導体素子用液状組成物の粘度を高めることができる。この目的で貧溶媒を添加する場合、該有機半導体素子用液状組成物中の固形分が析出しない範囲で、貧溶媒の種類と添加量を選択すればよい。保存時の安定性の観点からは、貧溶媒の量は、有機半導体素子用液状組成物全体に対して50重量%以下であることが好ましく、30重量%以下であることがより好ましい。

【0068】

有機半導体素子用液状組成物が含有してもよい酸化防止剤としては、発光や電荷輸送を阻害しないものであればよい。酸化防止剤を用いることにより、本発明の有機半導体素子用液状組成物の保存安定性を改善し得る。

【0069】

有機EL素子

次に、本発明の有機半導体素子の例として、有機EL素子について説明する。図1は、本発明の有機EL素子の構造の一形態を模式的に示す断面図である。この有機EL素子1は、基板2上に、第1の電極3、第2の電極7、及び該第1の電極及び該第2の電極の間に設けられた有機層6を有している。

【0070】

以下、図1に示す有機EL素子1を例として、有機層6の形成工程について説明し、有機EL素子1のその他の構成要素の詳細については、後述する。

【0071】

有機層6中の有機化合物を含む薄膜は、第1の電極3上に、有機半導体素子用液状組成物を塗布することで形成される。有機半導体素子用液状組成物は本発明の保管方法で保管されたものを用いる。

【0072】

有機半導体素子用液状組成物を塗布する方法としては、スピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、パーコート法、ロールコート法、ワイヤーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法などのコート法、並びにグラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの塗布法を挙げることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの印刷法が好ましい。

【0073】

有機層6は、不活性気体を含有する雰囲気下において形成することが好ましく、大気雰囲気下でも、雰囲気中の不活性気体の濃度が大気雰囲気中に含まれる不活性気体の濃度以上である雰囲気下でもよい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスが挙げられる。これらの不活性気体を混合した雰囲気下で有機層6を形成してもよい。これらの不活性気体の中でも、素子作製の容易さの観点からは、窒素ガスが好ましい。

【0074】

寿命特性の観点からは、酸素濃度が体積比で1000ppm以下及び/又は水分濃度が体積比で1000ppm以下の雰囲気下で有機層6を形成することが好ましく、酸素濃度が体積比で10ppm以下及び/又は水分濃度が体積比で10ppm以下の雰囲気下で有機層6を形成することがより好ましい。

【0075】

次に、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度を、体積比でそれぞれ1000ppm以下に保った状態で有機層6を焼成することが好ましい。前記有機層6の焼成は、通常、該有機層6の形成工程に続いて行う。この焼成によって、有機層に含まれる溶媒が除去される。

【0076】

10

20

30

40

50

焼成は、有機EL素子の発光特性及び寿命特性の観点からは、50 ~ 250 の範囲内の温度で行うことが好ましい。焼成時間は、有機層6に含まれる有機化合物の成分によって適宜選択され、通常、5分~2時間程度である。

【0077】

有機層6の焼成は、有機EL素子の長寿命化の観点からは、不活性気体を含有する雰囲気下において行うことが好ましい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスが挙げられる。これらの不活性気体を混合ガスした雰囲気下で有機層6を焼成してもよい。これらの不活性気体の中でも、素子作製の容易さの観点からは、窒素ガスが好ましい。これらの不活性気体は、素子前駆体を収容する収容装置内に導入される。雰囲気中の不活性気体の濃度は、体積比で通常99%以上であり、好ましくは、99.5%以上

10

【0078】

有機層6の焼成は、有機EL素子の発光特性及び寿命特性の観点からは、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ600ppm以下に保った状態で行われることがより好ましく、さらに好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ300ppm以下であり、より好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ100ppm以下であり、特に好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ10ppm以下である。

【0079】

また、有機層6の焼成は、有機EL素子の長寿命化の観点からは、10Pa以下の雰囲気下において行われることが好ましい。有機層6の焼成は、不活性気体が導入されるとともに、減圧された収容装置内で行われることが好ましい。減圧された雰囲気下で焼成を行うと、大気圧での焼成に比べ、有機層6に含まれる溶媒をより除去することができる。

20

【0080】

有機層6に含まれる有機膜を形成した後に、第2の電極7を有機層6上に形成することによって、有機EL素子1が製造される。

【0081】

本発明の好ましい一実施形態では、有機EL素子1における第1の電極3は陽極であり、第2の電極7は陰極であり、有機層6は発光層である。

【0082】

図2は、本発明の有機EL素子の構造の他の形態を模式的に示す断面図である。この有機EL素子1'は、基板2の上に、第1の電極3と、第2の電極7と、該第1の電極3及び該第2の電極7の間に設けられた第1の有機層4、第2の有機層5及び第3の有機層6'とを有している。

30

【0083】

本発明の好ましい一実施形態では、有機EL素子1'における第1の電極3は陽極であり、第2の電極7は陰極である。この場合、有機層の構成は、陰極と隣接している第3の有機層6'が発光層である。そして、第3の有機層と第1の電極との間に位置する第1の有機層4は正孔注入層であり、第2の有機層5は、正孔輸送層である。

【0084】

以下、図2に示す有機EL素子を例として、前記有機層の形成工程について説明し、有機EL素子の他の構成要素の詳細については後述する。

40

【0085】

有機層は、第1の電極上に有機半導体素子用液状組成物を塗布することで形成される。有機半導体素子用液状組成物は本発明の保管方法で保管されたものを用いる。

【0086】

第1の電極上に有機半導体用液状組成物を塗布することで形成するとは、第1の電極の表面上に形成する場合、第1の電極の上方にある正孔注入層の表面上に形成する場合及び第1の電極の上方にある正孔輸送層の表面上に形成する場合を含む。

【0087】

50

発光層としての第3の有機層6'の形成工程は、前述の有機EL素子1中の有機層6の形成工程と同様に行われる。

【0088】

第2の有機層5は、発光層に隣接しており、発光には通常関与せず、電荷の輸送の機能を有する層(電荷輸送層)を意味する。

【0089】

以下、正孔輸送層としての第2の有機層5を例として、有機層の形成方法について説明する。この場合、第1の有機層4は正孔注入層である。

【0090】

まず、第1の電極3及び第1の有機層4を基板2上に形成する。その後、第1の有機層4上に、本発明の保管方法で保管された有機半導体素子用液状組成物を塗布し、第2の有機層5を形成する。

【0091】

正孔輸送層5は、有機EL素子を容易に製造できる点から、大気圧下、不活性気体を含有する雰囲気下において形成することが好ましい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスが挙げられる。これらの不活性気体を混合ガスした雰囲気下で正孔輸送層5を焼成してもよい。これらの不活性気体の中でも、素子作製の容易さの観点からは、窒素ガスが好ましい。

【0092】

正孔輸送層5は、例えば、大気雰囲気下で形成されてもよいし、雰囲気中の不活性気体の濃度が、体積比で通常99%以上である雰囲気下で形成されてもよい。有機EL素子の素子寿命の長寿命化の観点からは、不活性気体の濃度が99.5%以上の雰囲気下で形成されることが好ましい。

【0093】

正孔輸送層5は、素子作製の容易さの観点からは、酸素濃度が体積比で1000ppm以下及び/又は水分濃度が体積比で1000ppm以下の雰囲気下で正孔輸送層5を形成されることが好ましく、酸素濃度が体積比で10ppm以下及び/又は水分濃度が体積比で10ppm以下の雰囲気下で正孔輸送層5を形成されることがさらに好ましい。

【0094】

次に、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度を、体積比でそれぞれ1000ppm以下に保った状態で正孔輸送層5を焼成することが好ましい。この焼成によって、正孔輸送層5に含まれる溶媒が除去される。

【0095】

焼成は、有機EL素子の発光特性及び寿命特性の観点からは、50~250の範囲内の温度で行うことが好ましい。焼成時間は、正孔輸送層5に含まれる有機化合物の成分によって適宜選択され、通常、5分~2時間程度である。

【0096】

正孔輸送層5の焼成は、有機EL素子の長寿命化の観点から不活性気体を含有する雰囲気下において行うことが好ましい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスが挙げられる。これらの不活性気体を混合ガスした雰囲気下で有機層6を焼成してもよい。これらの不活性気体の中でも、素子作製の容易さの観点からは、窒素ガスが好ましい。これらの不活性気体は、素子前駆体を収容する収容装置内に導入される。雰囲気中の不活性気体の濃度は、体積比で通常99%以上であり、好ましくは、99.5%以上である。

【0097】

正孔輸送層5の焼成は、有機EL素子の長寿命化の観点からは、10Pa以下の雰囲気下において行われることが好ましい。正孔輸送層5の焼成は、不活性気体が導入されるとともに、減圧された収容装置内で行われることが好ましい。

【0098】

また、正孔輸送層5の形成及び該正孔輸送層の焼成は、有機EL素子の発光特性及び寿

10

20

30

40

50

命特性の観点からは、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ600ppm以下に保った状態で行われることがより好ましく、さらに好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ300ppm以下であり、より好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ100ppm以下であり、特に好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積比でそれぞれ10ppm以下である。

【0099】

正孔輸送層5を形成した後に、正孔輸送層5上に、前記の方法によって、発光層6に含まれる有機膜を形成し、さらにその上に、第2の陰極7を形成することによって、有機EL素子1'が製造される。

【0100】

以下、有機EL素子の素子構成及び各構成要素についてさらに詳細に説明する。

【0101】

本発明の有機EL素子は、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極及び第2の電極の間に配置される発光層を必須の構成要件として有している。なお、第1の電極（例えば、陽極）と第2の電極（例えば、陰極）との間には、例えば素子特性を向上させるために、前述の有機層に加えて、機能層が設けられる場合がある。

【0102】

陰極と発光層との間に設けられる機能層としては、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層などを挙げることができる。また陰極と発光層との間に電子注入層と電子輸送層との両方の層が設けられる場合、陰極に接する層を電子注入層といい、この電子注入層を除く層を電子輸送層という場合がある。

【0103】

電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する層である。電子輸送層は、陰極、電子注入層又は陰極により近い電子輸送層からの電子注入を改善する機能を有する層である。正孔ブロック層は、正孔の輸送を堰き止める機能を有する層である。なお電子注入層、及び/又は電子輸送層が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が正孔ブロック層を兼ねることがある。

【0104】

正孔ブロック層が正孔の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、ホール電流のみを流す素子を作製することによって確認することができる。例えば、正孔ブロック層を備えず、ホール電流のみを流す素子と、該素子に正孔ブロック層を挿入した構成の素子とを作製し、正孔ブロック層を備える素子の電流値の減少で、正孔ブロック層が正孔の輸送を堰き止める機能を示すことを確認できる。

【0105】

陽極と発光層との間に設けられる層としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層などを挙げることができる。陽極と発光層との間に、正孔注入層と正孔輸送層との両方の層が設けられる場合、陽極に接する層を正孔注入層といい、この正孔注入層を除く層を正孔輸送層という場合がある。

【0106】

正孔注入層は、陽極からの正孔注入効率を改善する機能を有する層である。正孔輸送層は、陽極、正孔注入層又は陽極により近い正孔輸送層からの正孔注入を改善する機能を有する層である。電子ブロック層は、電子の輸送を堰き止める機能を有する層である。なお正孔注入層、及び/又は正孔輸送層が電子の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が電子ブロック層を兼ねることがある。

【0107】

電子ブロック層が電子の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、例えば電子電流のみを流す素子を作製することによって確認することができる。例えば、電子ブロック層を備えず、電子電流のみを流す素子と、該素子に電子ブロック層を挿入した構成の素子とを作製し、電子ブロック層を備える素子の電流値の減少で、電子ブロック層が電子の輸送を堰き止める機能を示すことを確認できる。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 8 】

本実施の形態の有機 E L 素子がとりうる素子構成の一例を以下に示す。

- a) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- c) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- e) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- f) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- d) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- e) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- f) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- g) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- h) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- i) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- j) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- k) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- l) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- m) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

(ここで、記号「 / 」は、記号「 / 」を挟む各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【 0 1 0 9 】

有機 E L 素子は、2 層以上の発光層を有していてもよい。a) ~ m) に示す各構成において、陽極と陰極との間に設けられる層をそれぞれ「繰り返し単位 A」とすると、2 層の発光層を有する有機 E L 素子としては、以下の n) に示す素子構成を挙げることができる。

- n) 陽極 / (繰り返し単位 A) / 電荷発生層 / (繰り返し単位 A) / 陰極

また「(繰り返し単位 A) / 電荷発生層」を「繰り返し単位 B」とすると、3 層以上の発光層を有する有機 E L 素子としては、具体的には、以下の o) に示す素子構成を挙げることができる。

- o) 陽極 / (繰り返し単位 B) x / (繰り返し単位 A) / 陰極

ここで、記号「x」は 2 以上の整数を表し、「(繰り返し単位 B) x」は、(繰り返し単位 B) を「x」段積層した構成を表す。電荷発生層とは電界を印加することにより、正孔と電子とが発生する層である。電荷発生層としては、例えば酸化バナジウム、インジウムスズ酸化物 (Indium Tin Oxide: 略称 ITO)、酸化モリブデンなどから成る薄膜を挙げることができる。

【 0 1 1 0 】

有機 E L 素子は、さらに封止のための封止膜又は封止板などの封止部材で覆われていてもよい。有機 E L 素子を基板に設ける場合は、通常基板側に陽極が配置されるが、基板側に陰極を配置するようにしてもよい。

【 0 1 1 1 】

本実施の形態の有機 E L 素子は、内部で発生した光を外に取出すために、通常、発光層を基準にして光が取出される側に配置される全ての層を透明なものとしている。透明の程度としては、光の取出される側の有機 E L 素子の最表面と、発光層との間の可視光透過率が 40% 以上であることが好ましい。紫外領域又は赤外領域の発光が求められる有機 E L 素子の場合には、当該領域において 40% 以上の光透過率を示すものが好ましい。

【 0 1 1 2 】

本実施の形態の有機 E L 素子は、さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入性の改善のために、電極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けてもよい。また界面での密着性向上や混合の防止などのために、前述した各層間に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

50

積層する層の順序、層数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜設定することができる。

【0114】

次に、有機EL素子を構成する各層の材料及び形成方法について、より具体的に説明する。

【0115】

<基板>

基板は、有機EL素子を製造する工程において変化しないものが好適に用いられ、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、及びシリコン基板、並びにこれらを積層したものなどが用いられる。前記基板としては、市販のものが使用可能であり、また公知の方法により製造することができる。

10

【0116】

<陽極>

陽極は、陽極を通して発光層からの光を取出す構成の有機EL素子の場合、透明又は半透明の電極が用いられる。透明電極又は半透明電極としては、電気伝導度の高い金属酸化物、金属硫化物及び金属などの薄膜を用いることができ、光透過率の高いものが好適に用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、インジウム亜鉛酸化物(Indium Zinc Oxide:略称IZO)、金、白金、銀、及び銅などから成る薄膜が用いられ、これらの中でもITO、IZO、又は酸化スズから成る薄膜が好適に用いられる。陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法などを挙げることができる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

20

【0117】

陽極には、光を反射する材料を用いてもよく、該材料としては、仕事関数3.0 eV以上の金属、金属酸化物、金属硫化物が好ましい。

【0118】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができる。例えば10 nm~10 μmであり、好ましくは20 nm~1 μmであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

30

【0119】

<正孔注入層>

正孔注入層を構成する正孔注入材料としては、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、及び酸化アルミニウムなどの酸化物や、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアン系、アモルファスカーボン、ポリアニリン、及びポリチオフェン誘導体などを挙げることができる。

【0120】

正孔注入層の成膜方法としては、例えば正孔注入材料を含む溶液からの成膜を挙げることができる。溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、正孔注入材料を溶解させるものであれば特に制限はなく、前述した有機溶媒等を用いてもよい。

40

【0121】

溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、ノズルコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法などの塗布法を挙げることができる。

【0122】

正孔注入層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定され、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなるので好ましくない。従って正孔注入層の

50

膜厚は、例えば1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 200 nmである。

【0123】

<正孔輸送層>

正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体などを挙げることができる。

10

【0124】

これらの中で正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体などの高分子正孔輸送材料、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分子化合物が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分子化合物である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子

20

【0125】

正孔輸送層の成膜方法としては、特に制限はないが、低分子の正孔輸送材料では、高分子バインダーと正孔輸送材料とを含む混合液からの成膜を挙げることができ、高分子の正孔輸送材料では、正孔輸送材料を含む溶液からの成膜を挙げることができる。

【0126】

溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はなく、前述した有機溶媒等を用いてもよい。

【0127】

溶液からの成膜方法としては、前述した正孔注入層の成膜法と同様の塗布法を挙げることができ、長寿命化の観点からは、前述した有機層形成工程と同様の雰囲気下において成膜することが好ましい。

30

【0128】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収の弱いものが好適に用いられ、例えばポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどを挙げることができる。

【0129】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定され、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚は、例えば1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 200 nmである。

40

【0130】

<発光層>

発光層に含まれる材料としては、前述発光性材料が挙げられる。該発光層は、該発光性材料と前記ドーパントとの組成物を含んでいてもよい。

なお、発光層の厚さは、通常、約2 nm ~ 200 nmである。

【0131】

発光層の成膜方法としては、前述したように、有機半導体素子用液状組成物からの成膜

50

、発光性材料を含む溶液からの成膜等によって形成される。溶液に含まれる溶媒としては、前述した有機溶媒が挙げられる。

【0132】

発光性材料を含む溶液を塗布する方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法及びノズルコート法などのコート法、並びにグラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの塗布法を挙げることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの印刷法が好ましい。

10

【0133】

<電子輸送層>

電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、公知のものを使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、ナフトキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体などを挙げることができる。

20

【0134】

これらのうち、電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0135】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子の電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、又は溶液若しくは熔融状態からの成膜を挙げることができる。高分子の電子輸送材料では溶液又は熔融状態からの成膜を挙げることができる。なお溶液又は熔融状態からの成膜する場合には、高分子バインダーを併用してもよい。溶液から電子輸送層を成膜する方法としては、前述の溶液から正孔輸送層を成膜する方法と同様の成膜法を挙げることができる。前述した隣接層形成工程と同様の雰囲気下において成膜することが好ましい。

30

【0136】

電子輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定され、少なくともピンホールが発しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nm~1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

40

【0137】

<電子注入層>

電子注入層を構成する材料としては、発光層の種類に応じて最適な材料が適宜選択され、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの1種類以上含む合金、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物、又はこれらの物質の混合物などが挙げられる。アルカリ金属、アルカリ金属の酸化物、ハロゲン化物、及び炭酸化物の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、フッ化ナトリウム、

50

酸化カリウム、フッ化カリウム、酸化ルビジウム、フッ化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化セシウム、炭酸リチウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、酸化バリウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、炭酸マグネシウムが挙げられる。電子注入層は、2層以上を積層した積層体で構成されてもよく、例えば、フッ化リチウムとカルシウムを積層した電極(LiF/Ca)が挙げられる。電子注入層は、蒸着法、スパッタリング法、印刷法などにより形成される。

電子注入層の膜厚としては、1 nm ~ 1 μm程度が好ましい。

【0138】

<陰極>

陰極の材料としては、仕事関数の小さく、発光層への電子注入が容易で、電気伝導度の高い材料が好ましい。また陽極側から光を取出す有機EL素子では、発光層からの光を陰極で陽極側に反射するために、陰極の材料としては可視光反射率の高い材料が好ましい。陰極には、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及びIII-B族金属を用いることができる。陰極の材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、前記金属のうち2種以上の合金、前記金属のうち1種以上と、金、銀、白金、銅、マンガ、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1種以上との合金、又はグラファイト若しくはグラファイト層間化合物が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金が挙げられる。また、陰極としては導電性金属酸化物及び導電性有機物などから成る透明導電性電極を用いることができる。具体的には、導電性金属酸化物として酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、及びIZOを挙げることができ、導電性有機物としてポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などを挙げることができる。なお、陰極は、2層以上を積層した積層体で構成されていてもよい。なお、電子注入層が陰極として用いられる場合もある。

【0139】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して適宜設定され、例えば10 nm ~ 10 μmであり、好ましくは20 nm ~ 1 μmであり、さらに好ましくは50 nm ~ 500 nmである。

【0140】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法などを挙げることができる。

【0141】

<絶縁層>

絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料などを挙げることができる。膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた有機EL素子としては、陰極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けたもの、陽極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けたものを挙げることができる。

【0142】

以上説明した有機EL素子は、曲面状や平面状の照明装置、例えばスキャナの光源として用いられる面状光源、及び表示装置に好適に用いることができる。

【0143】

有機EL素子を備える表示装置としては、アクティブマトリクス表示装置、パッシブマトリクス表示装置、セグメント表示装置、ドットマトリクス表示装置、及び液晶表

10

20

30

40

50

示装置などを挙げることができる。有機EL素子は、アクティブマトリックス表示装置、パッシブマトリックス表示装置において、各画素を構成する発光素子として用いられ、セグメント表示装置において、各セグメントを構成する発光素子として用いられ、ドットマトリックス表示装置、及び液晶表示装置において、バックライトとして用いられる。

【実施例】

【0144】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

【0145】

参考例1

(有機半導体素子用液状組成物1を用いた有機EL素子の製造)

緑色高分子発光材料1に、緑色高分子発光材料1の濃度が1.4wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物1を製造した。

【0146】

得られた有機半導体素子用液状組成物1を保管せずに、有機半導体素子用液状組成物1を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物1(20nm)/緑色高分子発光材料1(100nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0147】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0148】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物1を溶解させ、キシレン溶液1を作製した。このキシレン溶液1における高分子化合物1の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液1をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【0149】

次に、保管していない有機半導体素子用液状組成物1を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が100nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0150】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0151】

作製した有機EL素子は、緑色発光し、最大電流効率は 31.0 cd/A であった。また、初期輝度 $8,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、120時間であった。

【0152】

10

20

30

40

50

参照例 1

(有機半導体素子用液状組成物 1 の保管)

緑色高分子発光材料 1 に、緑色高分子発光材料 1 の濃度が 1 . 4 w t % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 2 を製造した。

【 0 1 5 3 】

得られた有機半導体素子用液状組成物 2 を褐色ガラス瓶に入れ、ニトリルゴムの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。5 0 0 n m 以下の波長の光を遮光し、室温 (2 3) 環境下、2 週間保管した。

10

【 0 1 5 4 】

参照例 2

(保管した有機半導体素子用液状組成物 2 を用いた有機 E L 素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物 2 を用いて、以下の構成の有機 E L 素子を作製した。

「ガラス基板 / I T O (1 5 0 n m) / B a y t r o n P (6 5 n m) / 高分子化合物 1 (2 0 n m) / 緑色高分子発光材料 1 (1 0 0 n m) / B a (5 n m) / A l (8 0 n m) 」

20

【 0 1 5 5 】

スパッタ法により厚みが 1 5 0 n m の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 ; B a y t o r n P) の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが 6 5 n m の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 2 0 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【 0 1 5 6 】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0 . 8 重量 % とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 1 をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 2 0 n m の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、それぞれ体積比で 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気下において 1 8 0 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【 0 1 5 7 】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物 2 を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 1 0 0 n m の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、それぞれ体積比で 1 0 p p m 以下に制御された雰囲気下において 1 3 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【 0 1 5 8 】

次に $1 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 n m の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 8 0 n m の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 5 9 】

作製した有機 E L 素子は、緑色発光し、最大電流効率は 2 5 . 4 c d / A であった。また、初期輝度 8 , 0 0 0 c d / m² で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 5 0 % となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、1 3 7 時間であった。

【 0 1 6 0 】

50

参照比較例 1

(有機半導体素子用液状組成物 3 の保管)

緑色高分子発光材料 1 に、緑色高分子発光材料 1 の濃度が 1 . 4 w t % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 3 を製造した。

【 0 1 6 1 】

得られた有機半導体素子用液状組成物 3 を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。容器内の雰囲気は空気とした。500 nm 以下の波長の光を遮光し、室温 (2 3) 環境下、2 週間保管した。

10

【 0 1 6 2 】

参照比較例 2

(保管した有機半導体素子用液状組成物 3 を用いた有機 E L 素子の製造)

参照比較例 1 において保管後の有機半導体素子用液状組成物 3 を用いて、以下の構成の有機 E L 素子を作製した。

「ガラス基板 / I T O (1 5 0 n m) / B a y t r o n P (6 5 n m) / 高分子化合物 1 (2 0 n m) / 緑色高分子発光材料 1 (1 0 0 n m) / B a (5 n m) / A l (8 0 n m) 」

【 0 1 6 3 】

スパッタ法により厚みが 1 5 0 n m の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 ; B a y t o r n P) の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが 6 5 n m の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 2 0 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

20

【 0 1 6 4 】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0 . 8 重量 % とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 1 をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 2 0 n m の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気下において 1 8 0 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【 0 1 6 5 】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物 3 を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 1 0 0 n m の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、それぞれ体積比で 1 0 p p m 以下に制御された雰囲気下において 1 3 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【 0 1 6 6 】

次に $1 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 n m の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 8 0 n m の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 6 7 】

作製した有機 E L 素子は、緑色発光し、最大電流効率は 3 0 . 0 c d / A であった。また、初期輝度 8 , 0 0 0 c d / m² で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 5 0 % となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、8 0 時間であった。

【 0 1 6 8 】

参照例 3

(有機半導体素子用液状組成物 4 の保管)

50

緑色高分子発光材料 1 に、緑色高分子発光材料 1 の濃度が 1 . 4 w t % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 4 を得た。

【 0 1 6 9 】

得られた有機半導体素子用液状組成物 4 を褐色ガラス瓶に入れ、ニトリルゴムの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。500nm以下の波長の光を遮光し、室温(23) 環境下、有機半導体素子用液状組成物 4 がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

10

【 0 1 7 0 】

参照例 4

(保管した有機半導体素子用液状組成物 4 を用いた有機 E L 素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物 4 を用いて、以下の構成の有機 E L 素子を作製した。

「ガラス基板 / I T O (1 5 0 n m) / B a y t r o n P (6 5 n m) / 高分子化合物 1 (2 0 n m) / 緑色高分子発光材料 1 (1 0 0 n m) / B a (5 n m) / A l (8 0 n m) 」

【 0 1 7 1 】

20

スパッタ法により厚みが 150nm の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 ; B a y t o r n P) の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが 65nm の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 200 、 10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【 0 1 7 2 】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0 . 8 重量 % とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 1 をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 20nm の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10ppm 以下に制御された窒素雰囲気下において 180 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【 0 1 7 3 】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物 4 を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 100nm の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10ppm 以下に制御された雰囲気下において 130 、 10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【 0 1 7 4 】

次に $1 . 0 \times 10^{-4}$ Pa 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 80nm の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 7 5 】

作製した有機 E L 素子は、緑色発光し、最大電流効率は 30 . 1 c d / A であった。また、初期輝度 8 , 0 0 0 c d / m² で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 50 % となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、 1 2 1 時間であった。

【 0 1 7 6 】

参照例 5

50

(有機半導体素子用液状組成物5の保管)

緑色高分子発光材料1に、緑色高分子発光材料1の濃度が1.4wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物5を製造した。

【0177】

得られた有機半導体素子用液状組成物5を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。500nm以下の波長の光を遮光し、室温(23)環境下、有機半導体素子用液状組成物5がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

10

【0178】

参照例6

(保管した有機半導体素子用液状組成物5を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物5を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO(150nm) / Baytron P(65nm) / 高分子化合物1(20nm) / 緑色高分子発光材料1(100nm) / Ba(5nm) / Al(80nm)」

20

【0179】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0180】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物1を溶解させ、キシレン溶液1を作製した。このキシレン溶液1における高分子化合物1の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液1をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【0181】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物5を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が100nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【0182】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0183】

作製した有機EL素子は、緑色発光し、最大電流効率は30.3cd/Aであった。また、初期輝度 $8,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、123時間であった。

【0184】

50

参照比較例 3

(有機半導体素子用液状組成物 6 の保管)

緑色高分子発光材料 1 に、緑色高分子発光材料 1 の濃度が 1 . 4 w t % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 6 を製造した。

【 0 1 8 5 】

得られた有機半導体素子用液状組成物 6 を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。容器内の雰囲気は空気とした。500 nm 以下の波長の光を遮光し、室温 (2 3) 環境下、有機半導体素子用液状組成物 6 がパッキンに接触する状態で、18 時間保管した。

【 0 1 8 6 】

参照比較例 4

(保管した有機半導体素子用液状組成物 6 を用いた有機 E L 素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物 6 を用いて、以下の構成の有機 E L 素子を作製した。

「ガラス基板 / I T O (1 5 0 n m) / B a y t r o n P (6 5 n m) / 高分子化合物 1 (2 0 n m) / 緑色高分子発光材料 1 (1 0 0 n m) / B a (5 n m) / A l (8 0 n m) 」

【 0 1 8 7 】

スパッタ法により厚みが 150 nm の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 ; B a y t o r n P) の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが 65 nm の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 200 、 10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【 0 1 8 8 】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0 . 8 重量 % とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 1 をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 20 nm の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 p p m 以下に制御された窒素雰囲気下において 180 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【 0 1 8 9 】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物 6 を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 100 nm の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 p p m 以下に制御された雰囲気下において 130 、 10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【 0 1 9 0 】

次に $1 . 0 \times 10^{-4}$ P a 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 80 nm の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 9 1 】

作製した有機 E L 素子は、緑色発光し、最大電流効率は 30 . 0 c d / A であった。また、初期輝度 8 , 0 0 0 c d / m² で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 50 % となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、25 時間であった。

【 0 1 9 2 】

参照比較例 5

10

20

30

40

50

(有機半導体素子用液状組成物7の保管)

緑色高分子発光材料1に、緑色高分子発光材料1の濃度が1.4wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物7を製造した。

【0193】

得られた有機半導体素子用液状組成物7を褐色ガラス瓶に入れ、耐熱性ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキン(マルエム社製、ギヤーパッキン(HRPPハイシート)、型番No.02)で褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。容器内の雰囲気は空気とした。500nm以下の波長の光を遮光し、室温(23)環境下、有機半導体素子用液状組成物7がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

10

【0194】

参照比較例6

(保管した有機半導体素子用液状組成物7を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物7を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物1(20nm)/緑色高分子発光材料1(100nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0195】

20

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0196】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物1を溶解させ、キシレン溶液1を作製した。このキシレン溶液1における高分子化合物1の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液1をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【0197】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物7を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が100nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【0198】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0199】

作製した有機EL素子は、緑色発光し、最大電流効率は30.9cd/Aであった。また、初期輝度8,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、91時間であった。

【0200】

参照比較例7

50

(有機半導体素子用液状組成物 8 の保管)

緑色高分子発光材料 1 に、緑色高分子発光材料 1 の濃度が 1 . 4 w t % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 8 を製造した。

【 0 2 0 1 】

得られた有機半導体素子用液状組成物 8 を褐色ガラス瓶に入れ、シリコンゴムのパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。容器内の雰囲気は空気とした。500 nm 以下の波長の光を遮光し、室温 (2 3) 環境下、有機半導体素子用液状組成物 8 がパッキンに接触する状態で、18 時間保管した。

10

【 0 2 0 2 】

参照比較例 8

(保管した有機半導体素子用液状組成物 8 を用いた有機 E L 素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物 8 を用いて、以下の構成の有機 E L 素子を作製した。

「ガラス基板 / I T O (1 5 0 n m) / B a y t r o n P (6 5 n m) / 高分子化合物 1 (2 0 n m) / 緑色高分子発光材料 1 (1 0 0 n m) / B a (5 n m) / A l (8 0 n m) 」

【 0 2 0 3 】

スパッタ法により厚みが 1 5 0 n m の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 ; B a y t o r n P) の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが 6 5 n m の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 2 0 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

20

【 0 2 0 4 】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0 . 8 重量 % とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 1 をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 2 0 n m の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気下において 1 8 0 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【 0 2 0 5 】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物 8 を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 1 0 0 n m の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 1 0 p p m 以下に制御された雰囲気下において 1 3 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【 0 2 0 6 】

次に $1 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 n m の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 8 0 n m の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 2 0 7 】

作製した有機 E L 素子に 1 2 V まで電圧を印加したところ、発光輝度は $1 0 \text{ c d } / \text{ m }^2$ に満たず、 $8 , 0 0 0 \text{ c d } / \text{ m }^2$ の輝度では発光しなかった。

【 0 2 0 8 】

参考例 2

(有機半導体素子用液状組成物 9 を用いた有機 E L 素子の製造)

緑色高分子発光材料 2 に、緑色高分子発光材料 2 の濃度が 1 . 4 w t % となるように、

50

有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 9 を製造した。

【0209】

得られた有機半導体素子用液状組成物 9 を保管せずに、有機半導体素子用液状組成物 9 を用いて、以下の構成の有機 EL 素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO (150 nm) / Baytron P (65 nm) / 高分子化合物 1 (20 nm) / 緑色高分子発光材料 2 (100 nm) / Ba (5 nm) / Al (80 nm)」

【0210】

スパッタ法により厚みが 150 nm の ITO 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3, 4) エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製; Baytron P) の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが 65 nm の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 200、10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

10

【0211】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0.8 重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 1 をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 20 nm の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 ppm 以下に制御された窒素雰囲気下において 180、1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

20

【0212】

次に、保管していない有機半導体素子用液状組成物 9 を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 80 nm の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 ppm 以下に制御された雰囲気下において 130、10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0213】

次に 1.0×10^{-4} Pa 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 80 nm の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 EL 素子を作製した。

30

【0214】

作製した有機 EL 素子は、緑色発光し、最大電流効率は 10.8 cd/A であった。また、初期輝度 $12,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 50% となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、215 時間であった。

【0215】

参照例 7

(有機半導体素子用液状組成物 10 の保管)

緑色高分子発光材料 2 に、緑色高分子発光材料 2 の濃度が 1.4 wt% となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 10 を製造した。

40

【0216】

得られた有機半導体素子用液状組成物 10 を褐色ガラス瓶に入れ、ニトリルゴムの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。500 nm 以下の波長の光を遮光し、室温 (23) 環境下、有機半導体素子用液状組成物がパッキンに接触する状態で、

50

18時間保管した。

【0217】

参照例 8

(保管した有機半導体素子用液状組成物10を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物10を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO (150 nm) / Baytron P (65 nm) / 高分子化合物1 (20 nm) / 緑色高分子発光材料2 (80 nm) / Ba (5 nm) / Al (80 nm)」

【0218】

スパッタ法により厚みが150 nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが65 nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0219】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物1を溶解させ、キシレン溶液1を作製した。このキシレン溶液1における高分子化合物1の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液1をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20 nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10 ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【0220】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物10を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が80 nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10 ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0221】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5 nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80 nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0222】

作製した有機EL素子は、緑色発光し、最大電流効率は10.5 cd/Aであった。また、初期輝度 $12,000$ cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、210時間であった。

【0223】

参照比較例 9

(有機半導体素子用液状組成物11の保管)

緑色高分子発光材料2に、緑色高分子発光材料2の濃度が1.4 wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物11を製造した。

【0224】

得られた有機半導体素子用液状組成物11を褐色ガラス瓶に入れ、耐熱性ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキン(マルエム社製、ギヤーパッキン(HRPPハイシート)、型番No.02)で褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。容器内の雰囲気は空気とした。500 nm以下の波長の光を遮光し、室温(23)環境下、有機半導体素子用液状組成物11がバ

10

20

30

40

50

ツキンに接触する状態で、18時間保管した。

【0225】

参照比較例10

(保管した有機半導体素子用液状組成物11を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物11を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO (150nm) / Baytron P (65nm) / 高分子化合物1 (20nm) / 緑色高分子発光材料2 (80nm) / Ba (5nm) / Al (80nm)」

【0226】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200℃、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0227】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物1を溶解させ、キシレン溶液1を作製した。このキシレン溶液1における高分子化合物1の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液1をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180℃、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【0228】

次に、保管した有機半導体素子用液状組成物11を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が80nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130℃、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0229】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0230】

作製した有機EL素子は、緑色発光し、最大電流効率は10.0cd/Aであった。また、初期輝度 $12,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、175時間であった。

【0231】

参照例9及び参照比較例11

緑色高分子発光材料2の代わりにサメイション社製緑色高分子発光材料「Green1300」を用いる以外は参照例7と同様にして有機半導体素子用液状組成物を製造し、保管する。保管後の有機半導体素子用液状組成物を用い、参照例8と同様に有機EL素子を作製する(参照例9)。また、緑色高分子発光材料2の代わりにサメイション社製緑色高分子発光材料「Green1300」を用いる以外は参照比較例9と同様にして有機半導体素子用液状組成物を製造し、保管する。保管後の有機半導体素子用液状組成物を用い、参照比較例10と同様に有機EL素子を作製する(参照比較例11)。作製される素子は、ともに緑色発光する。そして、それらの有機EL素子の特性を参照例8と同様にして測定すると、少なくとも初期輝度 $12,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)について、参照例9の有機EL素子に

10

20

30

40

50

は参照比較例 11 の有機 EL 素子と比較して顕著な向上が観察される。

【0232】

合成例 1

(高分子化合物 3 の合成)

窒素雰囲気下、9,9-ジオクチル-(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-フルオレン(21.218g)、9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン(5.487g)、N,N-ビス(4-プロモフェニル)-N',N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(16.377g)、N,N-ビス(4-プロモフェニル)-N-(ピシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)-アミン(2.575g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名: Aliquat (登録商標) 336、アルドリッチ社製)(5.17g)と溶媒となるトルエン(400ml)の混合物を約 80 に加熱した後に、ピストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド(56.2mg)、17.5重量%炭酸ナトリウム水溶液(109ml)を加え、オイルバスで更に加熱しながら、還流下で、約 6 時間攪拌した。

10

【0233】

次に、ベンゼンボロン酸(0.49g)、を加え、オイルバスで更に加熱しながら、還流下で、約 2 時間攪拌した。

【0234】

水層を分液により除去した後に、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水合物(24.3g)をイオン交換水(240ml)に溶解した溶液を加え、85 に加熱しながら 2 時間攪拌した。

20

【0235】

有機層を水層と分離した後、有機層をイオン交換水(約 520ml)で 2 回、3重量%酢酸水溶液(約 52ml)で 2 回、イオン交換水(約 520ml)で 2 回、順次洗浄した。有機層をメタノールに滴下し高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、固体を得た。

【0236】

この固体をトルエン(約 1240ml)に溶解させ、予めトルエンを通液したシリカゲルカラム及びアルミナカラムに通液し、得られた溶液をメタノール(約 6200ml)に滴下し高分子化合物を沈殿させ、ろ取、乾燥させることにより、高分子化合物 3 (26.23g)を得た。

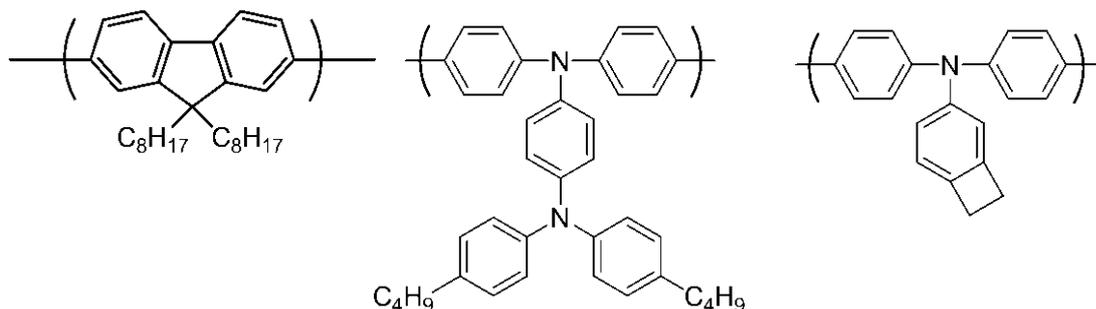
30

【0237】

高分子化合物 3 のポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は、 $Mn = 7.8 \times 10^4$ 、 $Mw = 2.6 \times 10^5$ であり、ガラス転移温度は 115 であった。出発原料の仕込み比より、高分子化合物 3 は、下記式で示される構成単位をモル比 62.5 : 30 : 7.5 で有する高分子化合物と推定される。

【0238】

【化 1】



40

【0239】

合成例 2

(高分子化合物 4 の合成)

50

不活性ガス雰囲気下、2,7-ジブromo-9,9-ジ(オクチル)フルオレン(9.0g、16.4mmol)、N,N'-ビス(4-ブromoフェニル)-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)1,4-フェニレンジアミン(1.3g、1.8mmol)、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ(4-ヘキシルフェニル)フルオレン(13.4g、18.0mmol)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(43.0g、58.3mmol)、酢酸パラジウム(8mg、0.04mmol)、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン(0.05g、0.1mmol)、トルエン(200mL)を混合し、混合物を、90℃で8時間加熱攪拌した。次いで、フェニルボロン酸(0.22g、1.8mmol)を添加し、得られた混合物を14時間攪拌した。放冷後、水層を除去し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液を添加し攪拌した後、水層を除去し、有機層を水、3%酢酸水で洗浄した。有機層をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた後、濾取したポリマーを再度トルエンに溶解させ、シリカゲル及びアルミナのカラムに通液した。ポリマーを含む溶出トルエン溶液を回収し、回収した前記トルエン溶液をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを50℃で真空乾燥し、高分子化合物4(12.5g)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによれば、得られた高分子化合物P1のポリスチレン換算の重量平均分子量は 3.1×10^5 であり、分子量分布指数(Mw/Mn)は2.9であった。

10

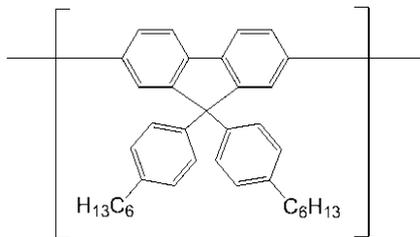
【0240】

高分子化合物4は仕込み原料から求めた理論値では、下記式：

20

【0241】

【化2】



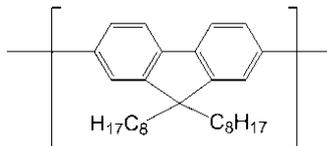
【0242】

で表される構成単位と、下記式：

30

【0243】

【化3】

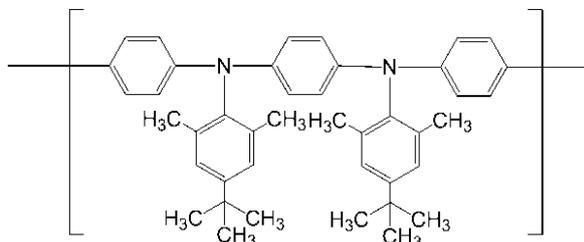


【0244】

で表される構成単位と、下記式：

【0245】

【化4】



【0246】

で表される構成単位とが、50 : 45 : 5のモル比で含まれる共重合体である。

50

【 0 2 4 7 】

参照例 1 0

(有機半導体素子用液状組成物 1 2 の保管)

正孔輸送材料である高分子化合物 3 に、高分子化合物 3 の濃度が 0 . 8 w t % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 1 2 を製造した。

【 0 2 4 8 】

得られた有機半導体素子用液状組成物 1 2 を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。5 0 0 n m 以下の波長の光を遮光し、室温 (2 3) 環境下、有機半導体素子用液状組成物 1 2 がパッキンに接触する状態で、1 8 時間保管した。

10

【 0 2 4 9 】

参照例 1 1

(保管した有機半導体素子用液状組成物 1 2 を用いた有機 E L 素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物 1 2 を用いて、以下の構成の有機 E L 素子を作製した。

「ガラス基板 / I T O (1 5 0 n m) / B a y t r o n P (6 5 n m) / 高分子化合物 3 (2 0 n m) / 高分子化合物 4 (6 5 n m) / B a (5 n m) / A l (8 0 n m) 」

20

【 0 2 5 0 】

スパッタ法により厚みが 1 5 0 n m の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 ; B a y t o r n P) の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが 6 5 n m の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 2 0 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【 0 2 5 1 】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物 1 2 を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 2 0 n m の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気下において 1 8 0 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【 0 2 5 2 】

次に、キシレンに発光材料である高分子化合物 4 を溶解させ、キシレン溶液 2 を作製した。このキシレン溶液 2 における高分子化合物 4 の濃度を 1 . 3 重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 2 をスピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 6 5 n m の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 1 0 p p m 以下に制御された雰囲気下において 1 3 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【 0 2 5 3 】

次に $1 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 n m の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 8 0 n m の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 2 5 4 】

作製した有機 E L 素子は、青色発光し、最大電流効率は 6 . 5 c d / A であった。また、初期輝度 5 , 0 0 0 c d / m² で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 5 0 % となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、3 6 時間であった。

50

【 0 2 5 5 】

参照比較例 1 2

(有機半導体素子用液状組成物 1 3 の保管)

正孔輸送材料である高分子化合物 3 に、高分子化合物 3 の濃度が 0 . 8 w t % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 1 3 を製造した。

【 0 2 5 6 】

得られた有機半導体素子用液状組成物 1 3 を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリプロピレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。500 nm 以下の波長の光を遮光し、室温 (2 3) 環境下、有機半導体素子用液状組成物 1 3 がパッキンに接触する状態で、1 8 時間保管した。

10

【 0 2 5 7 】

参照比較例 1 3

(保管した有機半導体素子用液状組成物 1 3 を用いた有機 E L 素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物 1 3 を用いて、以下の構成の有機 E L 素子を作製した。

「ガラス基板 / I T O (1 5 0 n m) / B a y t r o n P (6 5 n m) / 高分子化合物 3 (2 0 n m) / 高分子化合物 4 (6 5 n m) / B a (5 n m) / A l (8 0 n m) 」

20

【 0 2 5 8 】

スパッタ法により厚みが 1 5 0 n m の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 ; B a y t o r n P) の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが 6 5 n m の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 2 0 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【 0 2 5 9 】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物 1 3 を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 2 0 n m の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気下において 1 8 0 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【 0 2 6 0 】

次に、キシレンに発光材料である高分子化合物 4 を溶解させ、キシレン溶液 2 を作製した。このキシレン溶液 2 における高分子化合物 4 の濃度を 1 . 3 重量 % とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 2 をスピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 6 5 n m の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 1 0 p p m 以下に制御された雰囲気下において 1 3 0 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【 0 2 6 1 】

次に $1 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 n m の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 8 0 n m の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 2 6 2 】

作製した有機 E L 素子は、青色発光し、最大電流効率は 6 . 5 c d / A であった。また、初期輝度 $5 , 0 0 0$ c d / m² で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 5 0 % となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、3 0 時間であった。

【 0 2 6 3 】

参照例 1 2

50

(有機半導体素子用液状組成物14の保管)

発光材料である高分子化合物4に、高分子化合物4の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物14を製造した。

【0264】

得られた有機半導体素子用液状組成物14を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。500nm以下の波長の光を遮光し、室温(23)環境下、有機半導体素子用液状組成物14がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

10

【0265】

参照例13

(保管した有機半導体素子用液状組成物14を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物14を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO(150nm) / Baytron P(65nm) / 高分子化合物3(20nm) / 高分子化合物4(65nm) / Ba(5nm) / Al(80nm)」

【0266】

20

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0267】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【0268】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物14を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が65nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【0269】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0270】

作製した有機EL素子は、青色発光し、最大電流効率は6.5cd/Aであった。また、初期輝度 $5,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、36時間であった。

【0271】

参照例14

50

(有機半導体素子用液状組成物 15 の保管)

発光材料である高分子化合物 4 に、高分子化合物 4 の濃度が 1.3 wt % となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 15 を製造した。

【0272】

得られた有機半導体素子用液状組成物 15 を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。500 nm 以下の波長の光を遮光し、容器外部の温度が 45 °C の環境下、有機半導体素子用液状組成物 15 がパッキンに接触する状態で、18 時間保管した。

10

【0273】

参照例 15

(保管した有機半導体素子用液状組成物 15 を用いた有機 EL 素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物 15 を用いて、以下の構成の有機 EL 素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO (150 nm) / Baytron P (65 nm) / 高分子化合物 3 (20 nm) / 高分子化合物 4 (65 nm) / Ba (5 nm) / Al (80 nm)」

【0274】

20

スパッタ法により厚みが 150 nm の ITO 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製; Baytron P) の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが 65 nm の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 200 °C、10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0275】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 3 を溶解させ、キシレン溶液 3 を作製した。このキシレン溶液 3 における高分子化合物 3 の濃度を 0.8 重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 3 をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 20 nm の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 ppm 以下に制御された窒素雰囲気下において 180 °C、1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【0276】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物 15 を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 65 nm の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 ppm 以下に制御された雰囲気下において 130 °C、10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【0277】

次に 1.0×10^{-4} Pa 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 80 nm の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 EL 素子を作製した。

【0278】

作製した有機 EL 素子は、青色発光し、最大電流効率は 6.7 cd/A であった。また、初期輝度 $5,000$ cd/m² で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 50% となるまでの時間 (輝度半減寿命) は、35 時間であった。

【0279】

参照例 16

50

(有機半導体素子用液状組成物16の保管)

発光材料である高分子化合物4に、高分子化合物4の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物16を製造した。

【0280】

得られた有機半導体素子用液状組成物16を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は窒素とした。500nm以下の波長の光を遮光し、室温(23)環境下、有機半導体素子用液状組成物16がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

10

【0281】

参照例17

(保管した有機半導体素子用液状組成物16を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物16を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO(150nm) / Baytron P(65nm) / 高分子化合物3(20nm) / 高分子化合物4(65nm) / Ba(5nm) / Al(80nm)」

【0282】

20

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0283】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【0284】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物16を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が65nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【0285】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0286】

作製した有機EL素子は、青色発光し、最大電流効率は6.4cd/Aであった。また、初期輝度5,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、34時間であった。

【0287】

参照比較例14

50

(有機半導体素子用液状組成物17の保管)

発光材料である高分子化合物4に、高分子化合物4の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物17を製造した。

【0288】

得られた有機半導体素子用液状組成物17を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリプロピレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は空気とした。500nm以下の波長の光を遮光し、室温(23)環境下、有機半導体素子用液状組成物17がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

10

【0289】

参照比較例15

(保管した有機半導体素子用液状組成物17を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物17を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物3(20nm)/高分子化合物4(65nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0290】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

20

【0291】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

30

【0292】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物17を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が65nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

40

【0293】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0294】

作製した有機EL素子は、青色発光し、最大電流効率は6.6cd/Aであった。また、初期輝度 $5,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、24時間であった。

【0295】

合成例3

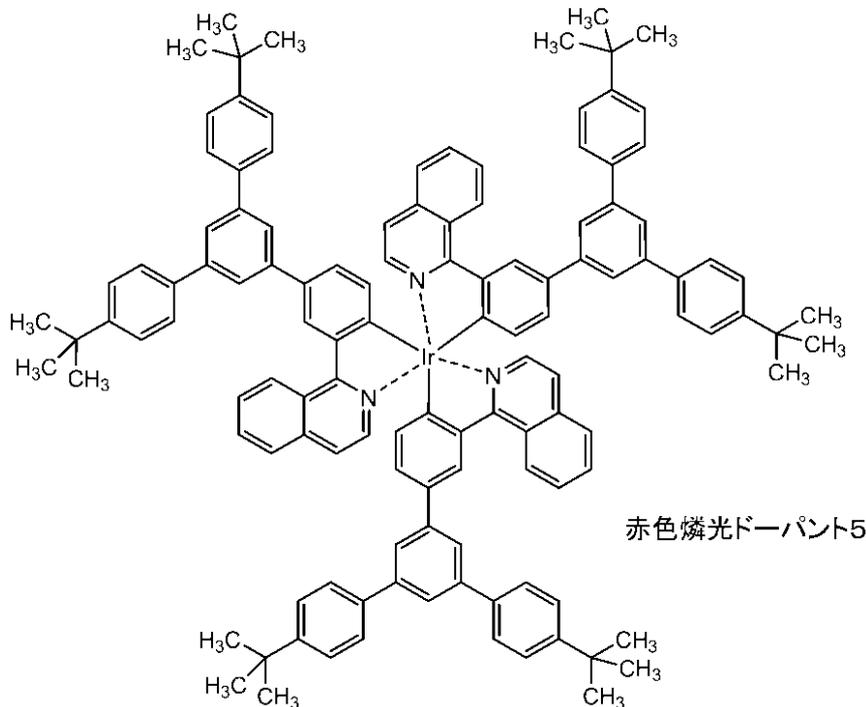
(赤色燐光ドーパント5の合成)

50

下記式で示される赤色燐光ドーパント5は、特開2006-188673に記載の方法に従って合成した。

【0296】

【化5】



10

20

【0297】

実施例1

(有機半導体素子用液状組成物18の保管)

赤色燐光ドーパント5を5重量%、高分子化合物4を95重量%の割合で混合した混合発光材料6に、混合発光材料の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物18を製造した。

【0298】

得られた有機半導体素子用液状組成物18を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は大気とした。また、褐色ガラス瓶にアルミホイルを巻きつけ、光を遮光し、室温(23)環境下、有機半導体素子用液状組成物18がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

30

【0299】

実施例2

(保管した有機半導体素子用液状組成物18を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物18を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO(150nm) / Baytron P(65nm) / 高分子化合物3(20nm) / 混合発光材料6(70nm) / Ba(5nm) / Al(80nm)」

【0300】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大

40

50

気雰囲気下において行った。

【0301】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180℃、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【0302】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物18を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が70nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130℃、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0303】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0304】

作製した有機EL素子は、赤色発光し、最大電流効率は7.3cd/Aであった。また、初期輝度8,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、98時間であった。

【0305】

比較例1

(有機半導体素子用液状組成物19の保管)

赤色燐光ドーパント5を5重量%、高分子化合物4を95重量%の割合で混合した混合発光材料6に、混合発光材料の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物19を製造した。

【0306】

得られた有機半導体素子用液状組成物19を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリプロピレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は大気とした。また、褐色ガラス瓶にアルミホイルを巻きつけ、光を遮光し、室温(23℃)環境下、有機半導体素子用液状組成物19がパッキンに接触する状態で、18時間保管した。

【0307】

比較例2

(保管した有機半導体素子用液状組成物19を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物19を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO(150nm) / Baytron P(65nm) / 高分子化合物3(20nm) / 混合発光材料6(70nm) / Ba(5nm) / Al(80nm)」

【0308】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200℃、10分間加熱することによって薄膜を焼成し

10

20

30

40

50

、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0309】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【0310】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物19を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が70nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0311】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0312】

作製した有機EL素子は、赤色発光し、初期輝度 $8,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、47時間であった。

【0313】

参考例3

(有機半導体素子用液状組成物20を用いた有機EL素子の製造)

赤色燐光ドーパント5を5重量%、高分子化合物4を95重量%の割合で混合した混合発光材料6に、混合発光材料の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物20を製造した。

【0314】

得られた有機半導体素子用液状組成物20を保管せずに、有機半導体素子用液状組成物20を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物3(20nm)/混合発光材料6(70nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0315】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0316】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

10

20

30

40

50

【0317】

次に、保管していない有機半導体素子用液状組成物20を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が70nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0318】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

10

【0319】

作製した有機EL素子は、赤色発光し、最大電流効率は7.4cd/Aであった。また、初期輝度8,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、97時間であった。

【0320】

実施例3

(有機半導体素子用液状組成物21の保管)

赤色燐光ドーパント5を5重量%、高分子化合物4を95重量%の割合で混合した混合発光材料6に、混合発光材料の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物21を製造した。

20

【0321】

得られた有機半導体素子用液状組成物21を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は大気とした。また、褐色ガラス瓶にアルミホイルを巻きつけ、光を遮光し、室温(23)環境下、2週間保管した。

【0322】

30

実施例4

(保管した有機半導体素子用液状組成物21を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物21を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物3(20nm)/混合発光材料6(70nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0323】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

40

【0324】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

50

【0325】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物21を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が70nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0326】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

10

【0327】

作製した有機EL素子は、赤色発光し、最大電流効率は7.0cd/Aであった。また、初期輝度8,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、92時間であった。

【0328】

実施例5

(有機半導体素子用液状組成物22の保管)

赤色燐光ドーパント5を5重量%、高分子化合物4を95重量%の割合で混合した混合発光材料6に、混合発光材料の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物22を製造した。

20

【0329】

得られた有機半導体素子用液状組成物22を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は大気とした。また、褐色ガラス瓶にアルミホイルを巻きつけ、光を遮光し、室温(23)環境下、8週間保管した。

【0330】

30

実施例6

(保管した有機半導体素子用液状組成物22を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物22を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物3(20nm)/混合発光材料6(70nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0331】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

40

【0332】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

50

【0333】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物22を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が70nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0334】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

10

【0335】

作製した有機EL素子は、赤色発光し、最大電流効率は7.0cd/Aであった。また、初期輝度8,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、99時間であった。

【0336】

比較例3

(有機半導体素子用液状組成物23の保管)

赤色燐光ドーパント5を5重量%、高分子化合物4を95重量%の割合で混合した混合発光材料6に、混合発光材料の濃度が1.3wt%となるように、有機溶媒としてキシレンを加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物23を製造した。

20

【0337】

得られた有機半導体素子用液状組成物23を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリプロピレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリプロピレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は大気とした。また、褐色ガラス瓶にアルミホイルを巻きつけ、光を遮光し、室温(23)環境下、8週間保管した。

【0338】

比較例4

(保管した有機半導体素子用液状組成物23を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物23を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物3(20nm)/混合発光材料6(70nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0339】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

40

【0340】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【0341】

50

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物 23 を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 70 nm の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 ppm 以下に制御された雰囲気下において 130 、 10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0342】

次に 1.0×10^{-4} Pa 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 80 nm の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 EL 素子を作製した。

10

【0343】

作製した有機 EL 素子は、赤色発光し、初期輝度 $8,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 50% となるまでの時間（輝度半減寿命）は、31 時間であった。

【0344】

参考例 4

（有機半導体素子用液状組成物 24 を用いた有機 EL 素子の製造）

赤色燐光ドーパント 5 を 5 重量%、高分子化合物 4 を 95 重量%の割合で混合した混合発光材料 6 に、混合発光材料の濃度が 2.0 wt% となるように、有機溶媒としてシクロヘキシルベンゼン 80 体積%、4-メチルアニソール 20 体積%で混合した混合有機溶媒を加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物 24 を製造した。

20

【0345】

得られた有機半導体素子用液状組成物 24 を保管せずに、有機半導体素子用液状組成物 24 を用いて、以下の構成の有機 EL 素子を作製した。

「ガラス基板 / ITO (150 nm) / Baytron P (65 nm) / 高分子化合物 3 (20 nm) / 混合発光材料 6 (70 nm) / Ba (5 nm) / Al (80 nm)」

【0346】

スパッタ法により厚みが 150 nm の ITO 膜（陽極）が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸（スタルク製； Baytron P）の懸濁液をスピンコート法により塗布し、厚みが 65 nm の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 200 、 10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

30

【0347】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 3 を溶解させ、キシレン溶液 3 を作製した。このキシレン溶液 3 における高分子化合物 3 の濃度を 0.8 重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液 3 をスピンコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 20 nm の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 ppm 以下に制御された窒素雰囲気下において 180 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

40

【0348】

次に、保管していない有機半導体素子用液状組成物 24 を、大気雰囲気下において、スピンコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 70 nm の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ 10 ppm 以下に制御された雰囲気下において 130 、 10 分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0349】

次に 1.0×10^{-4} Pa 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 80 nm の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板

50

を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0350】

作製した有機EL素子は、赤色発光し、最大電流効率は6.8cd/Aであった。また、初期輝度8,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、71時間であった。

【0351】

実施例7

(有機半導体素子用液状組成物25の保管)

赤色燐光ドーパント5を5重量%、高分子化合物4を95重量%の割合で混合した混合発光材料6に、混合発光材料の濃度が2.0wt%となるように、有機溶媒としてシクロヘキシルベンゼン80体積%、4-メチルアニソール20体積%で混合した混合有機溶媒を加え、大気雰囲気下、室温にて溶解し、有機半導体素子用液状組成物25を製造した。

【0352】

得られた有機半導体素子用液状組成物25を褐色ガラス瓶に入れ、ポリエチレンの表面をポリテトラフルオロエチレンでコーティングしたパッキンで褐色ガラス瓶の開口部を覆い、ポリプロピレン製の蓋を閉めて、褐色ガラス瓶を密閉した。その際、パッキンは、ポリテトラフルオロエチレンでコーティングした面が容器本体の開口部を覆い、開口端部に接するように配置した。容器内の雰囲気は大気とした。また、褐色ガラス瓶にアルミホイルを巻きつけ、光を遮光し、室温(23)環境下、2週間保管した。

【0353】

実施例8

(保管した有機半導体素子用液状組成物25を用いた有機EL素子の製造)

保管後の有機半導体素子用液状組成物25を用いて、以下の構成の有機EL素子を作製した。

「ガラス基板/ITO(150nm)/Baytron P(65nm)/高分子化合物3(20nm)/混合発光材料6(70nm)/Ba(5nm)/Al(80nm)」

【0354】

スパッタ法により厚みが150nmのITO膜(陽極)が形成されたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(スタルク製; Baytron P)の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが65nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気下において行った。

【0355】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物3を溶解させ、キシレン溶液3を作製した。このキシレン溶液3における高分子化合物3の濃度を0.8重量%とした。次に大気雰囲気下において、キシレン溶液3をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された窒素雰囲気下において180、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【0356】

次に、保管された有機半導体素子用液状組成物25を、大気雰囲気下において、スピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が70nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が、体積比でそれぞれ10ppm以下に制御された雰囲気下において130、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、発光層を得た。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【0357】

次に 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約5nmの厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約80nmの厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板

10

20

30

40

50

を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

【0358】

作製した有機EL素子は、赤色発光し、最大電流効率は6.8cd/Aであった。また、初期輝度8,000cd/m²で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(輝度半減寿命)は、70時間であった。

【符号の説明】

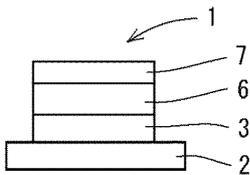
【0359】

- 1、1' ... 有機EL素子、
- 2 ... 基板、
- 3 ... 陽極、
- 4 ... 第1の有機層、
- 5 ... 第2の有機層、
- 6 ... 有機層、
- 6' ... 第3の有機層、
- 7 ... 陰極、
- 11 ... 容器本体、
- 12 ... パッキン、
- 13 ... 蓋、
- 14 ... 開口端部、
- 15 ... 開口部、
- 16 ... キャビティ。

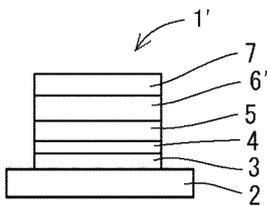
10

20

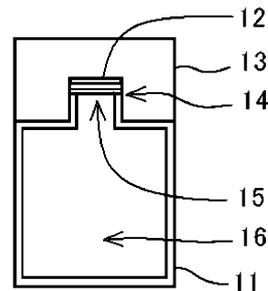
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

審査官 素川 慎司

(56)参考文献 特開2005-135733(JP,A)
特表2011-510881(JP,A)
国際公開第2009/099525(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/10
H01L 51/50