

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 27 日(27.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/170998 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061461
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-087910 2015 年 4 月 22 日(22.04.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東 将之(HIGASHI, Masayuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 1 丁目 3 番 1 5 号 岩崎ビル 6 階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHARGE-TRANSPORTING FILM, CHARGE-TRANSPORTING FILM, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, AND METHOD FOR IMPROVING CHARGE TRANSPORT PROPERTIES OF CHARGE-TRANSPORTING FILM

(54) 発明の名称: 電荷輸送性膜の製造方法、電荷輸送性膜、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法、電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法

(57) Abstract: This method for producing a charge-transporting film having a film-thickness within a range of 50-300 nm comprises a step for applying, onto a substrate, a charge-transporting film forming varnish containing a charge-transporting substance consisting of an N,N'-diarylbenzidine derivative, a dopant substance, and an organic solvent, and a step for baking the resultant coating film at a baking temperature indicated by formula (S1). Baking temperature > [232.5°C + (film-thickness/20 nm) × 5°C] (S1)

(57) 要約: 50 nm ~ 300 nm の範囲内の膜厚を有する電荷輸送性膜の製造方法であって、N, N'-ジアリールベンジジン誘導体のみからなる電荷輸送性物質と、ドーパント物質と、有機溶媒とを含む電荷輸送性膜形成用ワニス基材上に塗布する工程と、得られた塗膜を下記式 (S1) で示される焼成温度で焼成する工程と、を備える。 焼成温度 > [232.5°C + (前記膜厚 / 20 nm) × 5°C] (S1)



WO 2016/170998 A1

明 細 書

発明の名称：

電荷輸送性膜の製造方法、電荷輸送性膜、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法、電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法

技術分野

[0001] 本発明は、電荷輸送性膜の製造方法及び電荷輸送性膜並びに電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬという）素子には、発光層や電荷注入層として、有機化合物からなる電荷輸送性膜が用いられる。特に、正孔注入層は、陽極と、正孔輸送層あるいは発光層との電荷の授受を担い、有機ＥＬ素子の低電圧駆動および高輝度を達成するために重要な機能を果たす。

[0003] 正孔注入層の形成方法は、蒸着法に代表されるドライプロセスと、スピンコート法に代表されるウェットプロセスとに大別され、これら各プロセスを比べると、ウェットプロセスの方が大面積に平坦性の高い薄膜を効率的に製造できる。それゆえ、有機ＥＬディスプレイの大面積化が進められている現在、ウェットプロセスで形成可能な正孔注入層が望まれている。

[0004] このような事情に鑑み、本発明者らは、各種ウェットプロセスに適用可能であるとともに、有機ＥＬ素子の正孔注入層に適用した場合に優れたＥＬ素子特性を実現できる薄膜を与える電荷輸送性材料や、それに用いる有機溶媒に対する溶解性の良好な化合物を開発してきている（例えば特許文献１～４参照）。

しかし、正孔注入層用のウェットプロセス材料に関しては常に改善が求められており、特に、電荷輸送性に優れた薄膜を与えるウェットプロセス材料が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2008/032616号
特許文献2：国際公開第2008/129947号
特許文献3：国際公開第2006/025342号
特許文献4：国際公開第2010/058777号
特許文献5：特開2009-64696号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところで、有機EL素子の構造は、ボトムエミッション構造とトップエミッション構造とに大別できる。ボトムエミッション構造の素子では、基板側に透明陽極が用いられ、基板側から光が取り出されるのに対し、トップエミッション構造の素子では、金属からなる反射陽極が用いられ、基板と反対方向にある透明電極（陰極）側から光が取り出される。

トップエミッション構造の素子は、ボトムエミッション構造の素子のよう
に基板側から光が取り出されるものではないため、発光層からの光がTFT
で遮られるという問題がなく、したがって、トップエミッション構造の素子
では高い開口率を保持できるという利点がある。その結果、光取り出し効率
が向上し、素子の低消費電力化や長寿命化が図れることから、近年、トップ
エミッション構造の素子が注目を集めている。

- [0007] このようなトップエミッション構造の素子については、発光層の発光面か
ら反射陽極までの光学距離が所定の条件を満たす場合に干渉効果により光取
出し効率の向上を図れることが知られている（例えば特許文献5参照）。そ
れ故、干渉効果により光取り出し効率を向上させることを目的として発光波長
に合わせた発光面から反射陽極までの光学距離を設定する試みが行われる中
、最適な条件を実現すべく十分な長さの光学距離を確保するための厚さを有
する正孔注入層等の電荷輸送性膜が求められていた。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、膜厚が厚い場合であっても高電荷輸送性を示し、有機EL素子の正孔注入層に適用した場合に優れた特性を実現できる電荷輸送性膜の製造方法、電荷輸送性膜、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法、電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法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

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、N, N'-ジアリーールベンジジン誘導体のみからなる電荷輸送性物質、ドーパント物質及び有機溶媒を含むワニス基材上に塗布し、これにより得られた塗膜を所定の温度以上で焼成することによって、厚膜の場合であっても電荷輸送性に優れる電荷輸送性膜が得られること、および当該電荷輸送性膜を有機EL素子に適用することで、優れた輝度特性が実現できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明の第1の態様は、50nm～300nmの範囲内の膜厚を有する電荷輸送性膜の製造方法であって、N, N'-ジアリーールベンジジン誘導体のみからなる電荷輸送性物質と、ドーパント物質と、有機溶媒とを含む電荷輸送性膜形成用ワニスを基材上に塗布する工程と、得られた塗膜を式(S1)で示される焼成温度で焼成する工程と、を備えることを特徴とする電荷輸送性膜の製造方法にある。

$$\text{焼成温度} > [232.5^{\circ}\text{C} + (\text{前記膜厚} / 20\text{nm}) \times 5^{\circ}\text{C}] \quad (\text{S1})$$

[0011] 本発明の第2の態様は、前記焼成温度が、式(S2)で示される第1の態様記載の電荷輸送性膜の製造方法にある。

$$\text{焼成温度} > [237.5^{\circ}\text{C} + (\text{前記膜厚} / 20\text{nm}) \times 5^{\circ}\text{C}] \quad (\text{S2})$$

[0012] 本発明の第3の態様は、前記ドーパント物質が、アリーールスルホン酸化合物を含む第1又は2の態様記載の電荷輸送性膜の製造方法にある。

[0013] 本発明の第4の態様は、前記ドーパント物質が、ヘテロポリ酸を含む第1～3のいずれかの態様記載の電荷輸送性膜の製造方法にある。

[0014] 本発明の第5の態様は、前記N, N'-ジアリーールベンジジン誘導体が、N, N'-ジフェニルベンジジンである第1～4のいずれかの態様記載の電

荷輸送性膜の製造方法にある。

[0015] 本発明の第6の態様は、第1～5のいずれかの態様記載の電荷輸送性膜の製造方法で製造されたことを特徴とする電荷輸送性膜にある。

[0016] 本発明の第7の態様は、第6の態様記載の電荷輸送性膜を有することを特徴する有機エレクトロルミネッセンス素子にある。

[0017] 本発明の第8の態様は、前記電荷輸送性膜が、正孔注入層、正孔輸送層または正孔注入輸送層である第7の態様記載の有機エレクトロルミネッセンス素子にある。

[0018] 本発明の第9の態様は、第1～5のいずれかの態様記載の電荷輸送性膜の製造方法を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法にある。

[0019] 本発明の第10の態様は、N，N'-ジアリールベンジジン誘導体のみからなる電荷輸送性物質と、ドーパント物質と、有機溶媒とを含む電荷輸送性膜形成用ワニスから得られる、50nm～300nmの範囲内の膜厚を有する電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法であって、前記電荷輸送性膜形成用ワニスから得られる塗膜を式(S1)で示される焼成温度で焼成する工程と、を備えることを特徴する電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法にある。

$$\text{焼成温度} > [232.5^{\circ}\text{C} + (\text{前記膜厚} / 20\text{nm}) \times 5^{\circ}\text{C}] \quad (\text{S1})$$

[0020] 本発明の第11の態様は、前記焼成温度が、式(S2)で示される第10の態様記載の電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法にある。

$$\text{焼成温度} > [237.5^{\circ}\text{C} + (\text{前記膜厚} / 20\text{nm}) \times 5^{\circ}\text{C}] \quad (\text{S2})$$

発明の効果

[0021] 本発明の製造方法によれば、膜厚が厚い場合でも電荷輸送性に優れ、有機EL素子の正孔注入層として用いた場合に優れた特性を実現できる膜を得ることができる。したがって、当該製造方法で得られる膜を正孔注入層として用いることで、トップエミッション構造の有機EL素子における発光面から反射陽極までの十分な距離を、優れた特性を維持したまま確保できる。このような理由から、本発明の製造方法は、例えば、その素子内の機能性膜が薄

いことに起因する干渉にもたらされる発光効率の低下という問題が起こり得るトップエミッション型有機EL素子など、膜の電荷輸送性ととも、膜の厚さが求められるデバイス用電荷輸送性膜としての利用が期待される。

本発明に係る電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法によれば、厚膜の電荷輸送性膜の電荷輸送性を、効果的に向上させることができる。

[0022] さらに、本発明に係る当該電荷輸送性膜は、電荷輸送性だけでなく、均一性にも優れることから、コンデンサ電極保護膜、帯電防止膜、有機薄膜太陽電池の正孔捕集層（陽極バッファ層）等への応用も期待される。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の電荷輸送性膜の製造方法では、N，N'－ジアリールベンジジン誘導体のみからなる電荷輸送性物質と、ドーパント物質と、有機溶媒とを含む電荷輸送性膜形成用ワニスを用いる。

[0024] N，N'－ジアリールベンジジン誘導体におけるN位およびN'位のアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が挙げられ、具体例としては、フェニル基、1－ナフチル基、2－ナフチル基、1－アントリル基、2－アントリル基、9－アントリル基、1－フェナントリル基、2－フェナントリル基、3－フェナントリル基、4－フェナントリル基、9－フェナントリル基等が挙げられる。

N，N'－ジアリールベンジジン誘導体におけるN位のアリール基およびN'位のアリール基は、同一の基であることが好ましい。

[0025] N，N'－ジアリールベンジジン誘導体の具体例としては、N，N'－ジフェニルベンジジン、N，N'－ジ（1－ナフチル）ベンジジン、N，N'－ジ（2－ナフチル）ベンジジン、N－（1－ナフチル）－N'－（2－ナフチル）ベンジジン等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、N，N'－ジフェニルベンジジン、N，N'－ジ（1－ナフチル）ベンジジン、N，N'－ジ（2－ナフチル）ベンジジンが好ましく、得られる膜の透明性を考慮すると、N，N'－ジフェニルベンジジンが

最適である。

[0026] ドーパント物質としては、ワニスに使用する少なくとも一種の溶媒に溶解するものであれば特に限定されず、無機系のドーパント物質、有機系のドーパント物質のいずれも使用できる。

特に無機系のドーパント物質としては、ヘテロポリ酸が好ましい。

ヘテロポリ酸とは、代表的に式(D1)で示されるKeggin型あるいは式(D2)で示されるDawson型の化学構造で示される、ヘテロ原子が分子の中心に位置する構造を有し、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の酸素酸であるイソポリ酸と、異種元素の酸素酸とが縮合してなるポリ酸である。このような異種元素の酸素酸としては、主にケイ素(Si)、リン(P)、ヒ素(As)の酸素酸が挙げられる。

[0027] [化1]



(D1)



(D2)

[0028] ヘテロポリ酸の具体例としては、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンタングストモリブデン酸等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、本発明で用いるヘテロポリ酸は、市販品として入手可能であり、また、公知の方法により合成することもできる。

特に、1種類のヘテロポリ酸を用いる場合、その1種類のヘテロポリ酸は、リンタングステン酸またはリンモリブデン酸が好ましく、リンタングステン酸が最適である。また、2種類以上のヘテロポリ酸を用いる場合、その2種類以上のヘテロポリ酸の1つは、リンタングステン酸またはリンモリブデン酸が好ましく、リンタングステン酸がより好ましい。

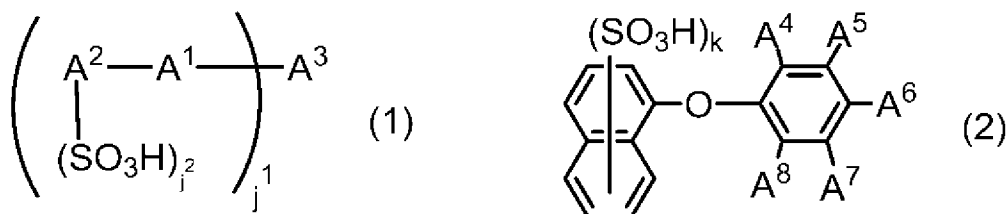
[0029] なお、ヘテロポリ酸は、元素分析等の定量分析において、一般式で示される構造から元素の数が多いもの、または少ないものであっても、それが市販

品として入手したもの、あるいは、公知の合成方法にしたがって適切に合成したものである限り、本発明において用いることができる。

すなわち、例えば、一般的には、リタングステン酸は化学式 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ で、リンモリブデン酸は化学式 $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ でそれぞれ示されるが、定量分析において、この式中の P（リン）、O（酸素）または W（タングステン）もしくは Mo（モリブデン）の数が多いもの、または少ないものであっても、それが市販品として入手したもの、あるいは、公知の合成方法にしたがって適切に合成したものである限り、本発明において用いることができる。この場合、本発明に規定されるヘテロポリ酸の質量とは、合成物や市販品中における純粋なリタングステン酸の質量（リタングステン酸含量）ではなく、市販品として入手可能な形態および公知の合成法にて単離可能な形態において、水和水やその他の不純物等を含んだ状態での全質量を意味する。

[0030] 一方、有機系のドーパント物質としては、特にアリールスルホン酸が好適である。その一例としては、式（１）または（２）で表されるアリールスルホン酸が挙げられる。

[0031] [化2]



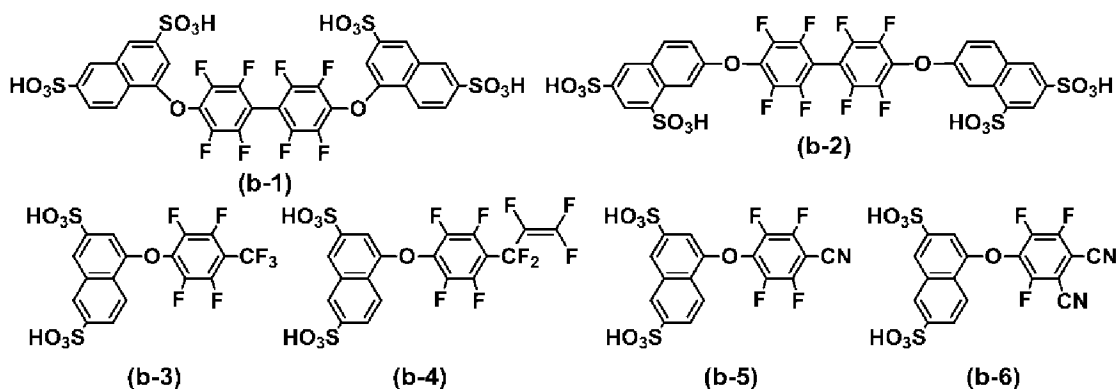
[0032] 式（１）中、 A^1 は—O—または—S—を表すが、—O—が好ましい。 A^2 はナフタレン環またはアントラセン環を表すが、ナフタレン環が好ましい。 A^3 は２～４個のパーフルオロビフェニル基を表し、 j^1 は A^1 と A^3 との結合数を示し、 $2 \leq j^1 \leq 4$ を満たす整数であるが、 A^3 が２個のパーフルオロビフェニル基であり、かつ、 j^1 が２であることが好ましい。 j^2 は A^2 に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq j^2 \leq 4$ を満たす整数であるが、２が好適である。

- [0033] 式(2)中、 $A^4 \sim A^8$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基または炭素数2～20のハロゲン化アルケニル基を表すが、 $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つはハロゲン原子である。 k はナフタレン環に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq k \leq 4$ を満たす整数であるが、2～4が好ましく、2がより好ましい。
- [0034] 炭素数1～20のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。炭素数2～20のハロゲン化アルケニル基としては、パーフルオロビニル基、1-パーフルオロプロペニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基等が挙げられる。
- [0035] ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基の例としては上記と同様のものが挙げられるが、ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。
- [0036] これらの中でも、 $A^4 \sim A^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基または炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基であり、かつ $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つはフッ素原子であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のフッ化アルキル基または炭素数2～5のフッ化アルケニル基であり、かつ $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つはフッ素原子であることがより好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基または炭素数1～5のパーフルオロアルケニル基であり、かつ A^4 、 A^5 および A^8 がフッ素原子であることがより一層好ましい。

[0037] なお、パーフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基であり、パーフルオロアルケニル基とは、アルケニル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基である。

[0038] 上述したアリールスルホン酸の具体例を(b-1)～(b-6)に挙げるが、これらに限定されない。

[化3]



[0039] 本発明で用いる電荷輸送性膜形成用ワニスは、当該ワニスから得られる電荷輸送性膜の物性の調整等を目的として、トリメトキシシラン、トリエトキシシランといったアルコキシシラン等の有機シラン化合物等のその他の成分を含んでもよい。

[0040] 本発明で用いる電荷輸送性膜形成用ワニスを含む有機溶媒としては、電荷輸送性物質およびドーパント物質を良好に溶解し得る良溶媒を用いることができる。

[0041] このような良溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルブチルアミド、N, N-ジエチルブチルアミド、N, N-メチルエチルブチルアミド、N, N-ジメチルイソブチルアミド、N, N-ジエチルイソブチルアミド、N-エチル-N-メチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の有機溶媒が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は1種単独で、または2種以上混合して用いることができ、その使用量は、使用する溶媒全体に対して5～100質量%とすることが

できる。

なお、電荷輸送性物質、ドーパント物質等は、いずれも上記溶媒に完全に溶解していることが好ましい。

[0042] また、本発明においては、基板に対する濡れ性の向上、溶媒の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で、上記有機溶媒の他に、その他の有機溶媒を含んでもよい。このようなその他の有機溶媒としては、グリコール類、トリオール類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル類、アルキレングリコールジアルキルエーテル類、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、ジアルキレングリコールジアルキルエーテル類を含むことが好ましく、グリコール類、アルキレングリコールモノアルキルエーテル類、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル類などが挙げられるが、これらに限定されない。これらの溶媒は1種単独で、または2種以上混合して用いることができ、その使用量は、共に用いる良溶媒の量によって定まる。

[0043] 中でも、良溶媒以外のその他の有機溶媒としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテ

ル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテルが好ましく、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。電荷輸送性物質やドーパント物質の種類や量を考慮しつつ、このような溶媒の中から用いる溶媒を選択することで、所望の液物性を有するワニスを容易に調製できる。

[0044] 本発明で用いる電荷輸送性膜形成用ワニスの粘度は、作製する膜の厚み等や固形分濃度に応じて適宜設定されるものではあるが、通常、25℃で1～50 mPa・sであり、その表面張力は、通常、20～50 mN/mである。

[0045] 本発明で用いる電荷輸送性膜形成用の固形分濃度は、ワニスの粘度および表面張力等や、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常、0.1～20.0質量%程度であり、ワニスの塗布性を向上させることを考慮すると、好ましくは0.5～10.0質量%程度、より好ましくは1.0～5.0質量%程度である。なお、ここでいう固形分とは、本発明で用いる電荷輸送性膜形成用ワニスに含まれる電荷輸送性物質およびドーパント物質を意味する。

[0046] 本発明で用いる電荷輸送性膜形成用ワニス中のドーパント物質の含有量は、電荷輸送性物質の種類や量等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常、質量比で、電荷輸送性物質1に対して0.5～10程度である。

特に、ドーパント物質としてヘテロポリ酸が含まれる場合、ヘテロポリ酸の量は、質量比で、電荷輸送性物質1に対して0.01～50程度とするこ

とができるが、好ましくは0.1～10程度、より好ましくは1.0～5.0程度である。また、ドーパント物質としてアリールスルホン酸が含まれる場合、アリールスルホン酸の量は、モル比で、電荷輸送性物質1に対して0.1～10程度とすることができるが、好ましくは1.0～5.0程度である。

[0047] 電荷輸送性膜形成用ワニスの調製法としては、特に限定されるものではないが、例えば、電荷輸送性物質を先に溶媒に溶解させ、そこへドーパント物質を加える手法や、電荷輸送性物質、ドーパント物質の混合物を溶媒に溶解させる手法が挙げられる。

また、例えば、有機溶媒が複数ある場合は、電荷輸送性物質およびドーパント物質をよく溶解する溶媒に、まずこれらを溶解させ、そこへその他の溶媒を加えてもよく、複数の有機溶媒の混合溶媒に、電荷輸送性物質およびドーパント物質を順次、あるいはこれらを同時に溶解させてもよい。

[0048] 本発明においては、電荷輸送性膜形成用ワニスは、高平坦性膜を再現性よく得る観点から、電荷輸送性物質、ドーパント物質等を有機溶媒に溶解させた後、サブマイクロオーダーのフィルター等を用いて濾過することが望ましい。

[0049] なお、本発明で用いる電荷輸送性膜形成用ワニスは、上述の通りに、電荷輸送性物質としてN, N'-ジアリールベンジジン誘導体のみを含むものであり、換言すれば、本発明で用いるワニスに含まれる電荷輸送物質成分は、N, N'-ジアリールベンジジン誘導体のみから構成される。このように、N, N'-ジアリールベンジジン誘導体のみを用いることで、厚膜の場合であって、電荷輸送性に優れる電荷輸送性膜を再現性よく得ることができる。

[0050] 本発明の製造方法は、上記説明した電荷輸送性膜形成用ワニスを基材上に塗布する工程を備える。なお、基材とは、ワニス塗布されるものを意味し、その具体例としては、ガラス基板、ITO陽極、金属陽極等が挙げられるが、これらに限定されない。

ワニスの塗布方法としては、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、

ロールコート法、刷毛塗り、インクジェット法、スプレー法、スリットコート等が挙げられるが、これらに限定されない。塗布方法は、再現性よく平坦性の高い電荷輸送膜を得ることを考慮すると、スピンコート法、インクジェット法、スプレー法が好ましい。なお、塗布方法に応じて、ワニスの粘度及び表面張力を調節することが好ましい。

[0051] 本発明において、均一な成膜面及び高い電荷輸送性を有する厚膜の電荷輸送性膜を再現性よく得るためには、ワニスを大気雰囲気下で焼成することが好ましい。

[0052] 本発明の製造方法は、上述の工程で得られた塗膜を、下記式（S1）で示される焼成温度で焼成する工程を備える。このような温度を採用することで、膜の厚さの程度に依らず、再現性よく厚い電荷輸送性膜を得ることができる。

$$\text{焼成温度} > [232.5^{\circ}\text{C} + (\text{膜厚} / 20\text{nm}) \times 5^{\circ}\text{C}] \quad (\text{S1})$$

[0053] 特に、得られる電荷輸送性膜を有機EL素子の正孔注入層等の機能層として用いた場合に耐久性に優れる有機EL素子を再現性よく得ることを考慮すると、本発明においては、塗膜を下記式（S2）で示される焼成温度で焼成することが好ましい。

$$\text{焼成温度} > [237.5^{\circ}\text{C} + (\text{膜厚} / 20\text{nm}) \times 5^{\circ}\text{C}] \quad (\text{S2})$$

[0054] なお、焼成の際、上記温度条件を満たす限り、より高い均一成膜性を発現させたり、基材上で反応を進行させたりする目的で、2段階以上の温度変化をつけてもよい。加熱は、例えば、ホットプレートやオーブン等、適当な機器を用いて行えばよい。

また、上記式で示される焼成温度で焼成する前に、上記式で示される焼成温度よりも低い温度で、主に溶媒の除去等を目的として、乾燥（仮焼成）をしてもよい。

[0055] 以上説明した工程を備える本発明の電荷輸送性膜の製造方法は、50nm～300nmの範囲内の膜厚を有する電荷輸送性膜の製造に特に適している。本発明の製造方法によれば、このような厚さであっても、平坦性と電荷輸

送性に優れ、有機EL素子の正孔注入層として用いた場合に優れた輝度特性を実現できる膜を再現性よく得ることができる。

[0056] 例えば、厚さが50nmの場合には、245℃より高く、好ましくは250℃より高い焼成温度が必要であり、300nmの場合には、307.5℃より高く、好ましくは312.5℃より高い焼成温度が必要となる。

[0057] 特に、上記式で示される焼成温度よりも低い温度で焼成した場合よりも、電荷輸送性に優れる膜をより一層再現性よく得る観点から、膜厚の下限値は、好ましくは70nm以上、より好ましくは75nm以上、より一層好ましくは90nm以上、より一層好ましくは95nm以上であり、上限値は、好ましくは250nm、より好ましくは200nm、より一層好ましくは175nm、さらに好ましくは150nm、さらに一層好ましくは130nmである。

[0058] 本発明の電荷輸送性膜は、有機EL素子において、正孔注入層として好適に用いることができるが、正孔注入輸送層等の電荷輸送性機能層としても使用可能である。

[0059] 本発明の有機EL素子は、一对の電極を有し、これら電極の間に、前述の本発明の電荷輸送性膜を有するものである。

[0060] 有機EL素子の代表的な構成としては、下記(a)～(f)が挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記構成において、必要に応じて、発光層と陽極の間に電子ブロック層等を、発光層と陰極の間にホール（正孔）ブロック層等を設けることもできる。また、正孔注入層、正孔輸送層あるいは正孔注入輸送層が電子ブロック層等としての機能を兼ね備えていてもよく、電子注入層、電子輸送層あるいは電子注入輸送層がホール（正孔）ブロック層等としての機能を兼ね備えていてもよい。

(a) 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

(b) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極

(c) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(d) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極

(e) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極

(f) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極

[0061] 「正孔注入層」、「正孔輸送層」及び「正孔注入輸送層」とは、発光層と陽極との間に形成される層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有するものである。発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が1層のみ設けられる場合、それが「正孔注入輸送層」であり、発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陽極に近い層が「正孔注入層」であり、それ以外の層が「正孔輸送層」である。特に、正孔注入層及び正孔注入輸送層は、陽極からの正孔受容性だけでなく、それぞれ正孔輸送層及び発光層への正孔注入性にも優れる膜が用いられる。

[0062] 「電子注入層」、「電子輸送層」及び「電子注入輸送層」とは、発光層と陰極との間に形成される層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有するものである。発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が1層のみ設けられる場合、それが「電子注入輸送層」であり、発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陰極に近い層が「電子注入層」であり、それ以外の層が「電子輸送層」である。

[0063] 「発光層」とは、発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

[0064] 本発明の電荷輸送性膜を備える有機EL素子を作製する場合の使用材料や、作製方法としては、下記のようなものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0065] 使用する電極基板は、洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄をあらかじめ行って浄化しておくことが好ましく、例えば、陽極基板では使用直前に

UVオゾン処理、酸素－プラズマ処理等の表面処理を行うことが好ましい。
ただし、陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理を行わなくともよい。

[0066] 本発明の電荷輸送性膜が正孔注入層である場合の、本発明の有機EL素子の作製方法の一例は、以下のとおりである。

[0067] 前述の方法により、陽極基板上に電荷輸送性膜形成用ワニス塗布して焼成し、電極上に正孔注入層を作製する。この正孔注入層の上に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極をこの順で設ける。正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び電子注入層は、用いる材料の特性等に応じて、蒸着法又は塗布法（ウェットプロセス）のいずれかで形成すればよい。

[0068] 陽極材料としては、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）に代表される透明電極や、アルミニウムに代表される金属やこれらの合金等から構成される金属陽極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体を用いることもできる。

[0069] なお、金属陽極を構成するその他の金属としては、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、カドミウム、インジウム、スカンジウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ハフニウム、タリウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、金、チタン、鉛、ビスマスやこれらの合金等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0070] 正孔輸送層を形成する材料としては、（トリフェニルアミン）ダイマー誘導体、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン (α -NPD)、N,N'-ビス(ナフタレン-2-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン

、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-スプロピルフルオレン、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-スプロピルフルオレン、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジメチルフルオレン、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジメチルフルオレン、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジフェニルフルオレン、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジフェニルフルオレン、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-2,2'-ジメチルベンジジン、2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9-スプロピルフルオレン、9,9-ビス[4-(N,N-ビス-ビフェニル-4-イル-アミノ)フェニル]-9H-フルオレン、9,9-ビス[4-(N,N-ビス-ナフタレン-2-イル-アミノ)フェニル]-9H-フルオレン、9,9-ビス[4-(N-ナフタレン-1-イル-N-フェニルアミノ)-フェニル]-9H-フルオレン、2,2',7,7'-テトラキス[N-ナフタレニル(フェニル)-アミノ]-9,9-スプロピルフルオレン、N,N'-ビス(フェナントレン-9-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン、2,2'-ビス[N,N-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]-9,9-スプロピルフルオレン、2,2'-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)-9,9-スプロピルフルオレン、ジ-[4-(N,N-ジ(p-トリル)アミノ)-フェニル]シクロヘキサン、2,2',7,7'-テトラ(N,N-ジ(p-トリル)アミノ)-9,9-スプロピルフルオレン、N,N,N',N'-テトラ-ナフタレン-2-イル-ベンジジン、N,N,N',N'-テトラ-(3-メチルフェニル)-3,3'-ジメチルベンジジン、N,N'-ジ(ナフタレニル)-N,N'-ジ(ナフタレン-2-イル)-ベンジジン、N,N,N',N'-テトラ(ナフタレニル)-ベンジジン、N,N'-ジ(ナフタレン-2-イル)-N,N'-ジフェニルベンジジン-1,4-ジアミン、N¹,N⁴-ジフェニル-N¹,N⁴-ジ(m-トリル)ベンゼン-1,4-ジアミン、N²,N²,N⁶,N⁶-テトラフェニル

ルナフタレン-2,6-ジアミン、トリス(4-(キノリン-8-イル)フェニル)アミン、2,2'-ビス(3-(N,N-ジ(p-トリル)アミノ)フェニル)ビフェニル、4,4',4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4,4',4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のトリアリールアミン類、5,5''-ビス-{4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-2,2':5',2''-ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類等の正孔輸送性低分子材料等が挙げられる。

[0071] 発光層を形成する材料としては、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III) (Alq_3)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II) (Znq_2)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)-4-(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III) ($BAIq$)、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル、9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン、2-t-ブチル-9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン、2,7-ビス[9,9-ジ(4-メチルフェニル)-フルオレン-2-イル]-9,9-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン、2-メチル-9,10-ビス(ナフタレン-2-イル)アントラセン、2-(9,9-スプロピルフルオレン-2-イル)-9,9-スプロピルフルオレン、2,7-ビス(9,9-スプロピルフルオレン-2-イル)-9,9-スプロピルフルオレン、2-[9,9-ジ(4-メチルフェニル)-フルオレン-2-イル]-9,9-ジ(4-メチルフェニル)フルオレン、2,2'-ジピレニル-9,9-スプロピルフルオレン、1,3,5-トリス(ピレン-1-イル)ベンゼン、9,9-ビス[4-(ピレニル)フェニル]-9H-フルオレン、2,2'-ビ(9,10-ジフェニルアントラセン)、2,7-ジピレニル-9,9-スプロピルフルオレン、1,4-ジ(ピレン-1-イル)ベンゼン、1,3-ジ(ピレン-1-イル)ベンゼン、6,13-ジ(ビフェニル-4-イル)ペンタセン、3,9-ジ(ナフタレン-2-イル)ペリレン、3,10-ジ(ナフタレン-2-イル)ペリレン、トリス[4-(ピレニル)-フェニル]アミン、10,10'-ジ(ビフェニル-4-イル)-9,9'-ビアントラセン、N,N'-ジ(ナフタレン-1

ーイル)ーN,N'ージフェニルー[1,1':4',1'':4'',1'''ークォーター
 フェニル]ー4,4'''ージアミン、4,4'ージ[10ー(ナフタレンー1ーイル
)アントラセンー9ーイル]ビフェニル、ジベンゾ{[f,f']ー4,4',7,7'
 ーテトラフェニル}ジインデノ[1,2,3ーcd:1',2',3'ーlm]ペリレン
 、1ー(7ー(9,9'ービアントラセンー10ーイル)ー9,9ージメチルー9
 Hーフルオレンー2ーイル)ピレン、1ー(7ー(9,9'ービアントラセンー1
 0ーイル)ー9,9ージヘキシルー9Hーフルオレンー2ーイル)ピレン、1,
 3ービス(カルバゾールー9ーイル)ベンゼン、1,3,5ートリス(カルバゾー
 ルー9ーイル)ベンゼン、4,4',4''ートリス(カルバゾールー9ーイル)ト
 リフェニルアミン、4,4'ービス(カルバゾールー9ーイル)ビフェニル (C
 BP)、4,4'ービス(カルバゾールー9ーイル)ー2,2'ージメチルビフェ
 ニル、2,7ービス(カルバゾールー9ーイル)ー9,9ージメチルフルオレン
 、2,2',7,7'ーテトラキス(カルバゾールー9ーイル)ー9,9ースピロビ
 フルオレン、2,7ービス(カルバゾールー9ーイル)ー9,9ージ(pートリル
)フルオレン、9,9ービス[4ー(カルバゾールー9ーイル)ーフェニル]フル
 オレン、2,7ービス(カルバゾールー9ーイル)ー9,9ースピロビフルオレ
 ン、1,4ービス(トリフェニルシリル)ベンゼン、1,3ービス(トリフェニル
 シリル)ベンゼン、ビス(4ーN,Nージエチルアミノー2ーメチルフェニル)
 ー4ーメチルフェニルメタン、2,7ービス(カルバゾールー9ーイル)ー9,
 9ージオクチルフルオレン、4,4'''ージ(トリフェニルシリル)ーpーターフ
 エニル、4,4'ージ(トリフェニルシリル)ビフェニル、9ー(4ーtーブチル
 フェニル)ー3,6ービス(トリフェニルシリル)ー9Hーカルバゾール、9ー(
 4ーtーブチルフェニル)ー3,6ージトリチルー9Hーカルバゾール、9ー(
 4ーtーブチルフェニル)ー3,6ービス(9ー(4ーメトキシフェニル)ー9H
 ーフルオレンー9ーイル)ー9Hーカルバゾール、2,6ービス(3ー(9H
 ーカルバゾールー9ーイル)フェニル)ピリジン、トリフェニル(4ー(9ーフェ
 ニルー9Hーフルオレンー9ーイル)フェニル)シラン、9,9ージメチルーN
 ,Nージフェニルー7ー(4ー(1ーフェニルー1Hーベンゾ[d]イミダゾール

-2-イル)フェニル)-9H-フルオレン-2-アミン、3,5-ビス(3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)ピリジン、9,9-スプロビフルオレン-2-イル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、9,9'-(5-(トリフェニルシリル)-1,3-フェニレン)ビス(9H-カルバゾール)、3-(2,7-ビス(ジフェニルホスホリル)-9-フェニル-9H-フルオレン-9-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾール、4,4,8,8,12,12-ヘキサ(p-トリル)-4H-8H-12H-12C-アザジベンゾ[c,d,m,n]ピレン、4,7-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)-1,10-フェナントロリン、2,2'-ビス(4-(カルバゾール-9-イル)フェニル)ビフェニル、2,8-ビス(ジフェニルホスホリル)ジベンゾ[b,d]チオフェン、ビス(2-メチルフェニル)ジフェニルシラン、ビス[3,5-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]ジフェニルシラン、3,6-ビス(カルバゾール-9-イル)-9-(2-エチル-ヘキシル)-9H-カルバゾール、3-(ジフェニルホスホリル)-9-(4-(ジフェニルホスホリル)フェニル)-9H-カルバゾール、3,6-ビス[(3,5-ジフェニル)フェニル]-9-フェニルカルバゾール等が挙げられ、発光性ドーパントと共蒸着することによって、発光層を形成してもよい。

[0072] 発光性ドーパントとしては、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、2,3,6,7-テトラヒドロ-1,1,7,7-テトラメチル-1H,5H,11H-10-(2-ベンゾチアゾリル)キノリジノ[9,9a,1g,h]クマリン、キナクリドン、N,N'-ジメチル-キナクリドン、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) (Ir(ppy)₃)、ビス(2-フェニルピリジン)(アセチルアセトネート)イリジウム(III) (Ir(ppy)₂(acac))、トリス[2-(p-トリル)ピリジン]イリジウム(III) (Ir(mppy)₃)、9,10-ビス[N,N'-ジ(p-トリル)アミノ]アントラセン、9,10-ビス[フェニル(m-トリル)アミノ]アントラセン、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(II)、N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰-テトラ(p-トリル)-9,9'-ビアントラセン-10,10'-ジアミン、N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰-テトラフェニル-9

, 9'-ビアントラセン-10, 10'-ジアミン、N¹⁰, N¹⁰-ジフェニル-N¹⁰, N¹⁰-ジナフタレニル-9, 9'-ビアントラセン-10, 10'-ジアミン、4, 4'-ビス(9-エチル-3-カルバゾビニレン)-1, 1'-ビフェニル、ペリレン、2, 5, 8, 11-テトラ-*t*-ブチルペリレン、1, 4-ビス[2-(3-N-エチルカルバゾリル)ビニル]ベンゼン、4, 4'-ビス[4-(*g*-ポートリルアミノ)スチリル]ビフェニル、4-(*g*-ポートリルアミノ)-4'-[(*g*-ポートリルアミノ)スチリル]スチルベン、ビス[3, 5-ジフルオロ-2-(2-ピリジル)フェニル-(2-カルボキシピリジル)]イリジウム(III)、4, 4'-ビス[4-(ジフェニルアミノ)スチリル]ビフェニル、ビス(2, 4-ジフルオロフェニルピリジナト)テトラキス(1-ピラゾリル)ボレートイリジウム(III)、N, N'-ビス(ナフタレン-2-イル)-N, N'-ビス(フェニル)ートリス(9, 9-ジメチルフルオレニレン)、2, 7-ビス{2-[フェニル(*m*-トリル)アミノ]-9, 9-ジメチルフルオレン-7-イル}-9, 9-ジメチルフルオレン、N-(4-((*E*)-2-(6((*E*)-4-(ジフェニルアミノ)スチリル)ナフタレン-2-イル)ビニル)フェニル)-N-フェニルベンゼンアミン、*face*-イリジウム(III)ートリス(1-フェニル-3-メチルベンズイミダゾリン-2-イリデン-C, C²)、*mer*-イリジウム(III)ートリス(1-フェニル-3-メチルベンズイミダゾリン-2-イリデン-C, C²)、2, 7-ビス[4-(ジフェニルアミノ)スチリル]-9, 9-スピロビフルオレン、6-メチル-2-(4-(9-(4-(6-メチルベンゾ[d]チアゾール-2-イル)フェニル)アントラセン-10-イル)フェニル)ベンゾ[d]チアゾール、1, 4-ジ[4-(N, N-ジフェニル)アミノ]スチリルベンゼン、1, 4-ビス(4-(9*H*-カルバゾール-9-イル)スチリル)ベンゼン、(*E*)-6-(4-(ジフェニルアミノ)スチリル)-N, N-ジフェニルナフタレン-2-アミン、ビス(2, 4-ジフルオロフェニルピリジナト)(5-(ピリジン-2-イル)-1*H*-テトラゾレート)イリジウム(III)、ビス(3-トリフルオロメチル-5-(2-ピリジル)ピラゾール)((2, 4-ジフルオロベンジル)ジフェニルホスフィネート)イリジウム(III)、ビス(3-トリフルオロメチル-5-(

2-ピリジル)ピラゾレート)(ベンジルジフェニルホスフィネート)イリジウム(III)、ビス(1-(2,4-ジフルオロベンジル)-3-メチルベンズイミダゾリウム)(3-(トリフルオロメチル)-5-(2-ピリジル)-1,2,4-トリアゾレート)イリジウム(III)、ビス(3-トリフルオロメチル-5-(2-ピリジル)ピラゾレート)(4',6'-ジフルオロフェニルピリジネート)イリジウム(III)、ビス(4',6'-ジフルオロフェニルピリジナト)(3,5-ビス(トリフルオロメチル)-2-(2'-ピリジル)ピロレート)イリジウム(III)、ビス(4',6'-ジフルオロフェニルピリジナト)(3-(トリフルオロメチル)-5-(2-ピリジル)-1,2,4-トリアゾレート)イリジウム(III)、(Z)-6-メシチル-N-(6-メシチルキノリン-2(1H)-イリデン)キノリン-2-アミン-BF₂、(E)-2-(2-(4-(ジメチルアミノ)スチリル)-6-メチル-4H-ピラン-4-イリデン)マロノニトリル、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-ジュロリジル-9-エニル-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル)-4H-ピラン、4-(ジシアノメチレン)-2-t-ブチル-6-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジン-4-イル-ビニル)-4H-ピラン、トリス(ジベンゾイルメタン)フェナントロリンユーロピウム(III)、5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン、ビス(2-ベンゾ[b]チオフェン-2-イル-ピリジン)(アセチルアセトネート)イリジウム(III)、トリス(1-フェニルイソキノリン)イリジウム(III)、ビス(1-フェニルイソキノリン)(アセチルアセトネート)イリジウム(III)、ビス[1-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-イソキノリン](アセチルアセトネート)イリジウム(III)、ビス[2-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)キノリン](アセチルアセトネート)イリジウム(III)、トリス[4,4'-ジ-t-ブチル-(2,2')-ビピリジン]ルテニウム(III)・ビス(ヘキサフルオロホスフェート)、トリス(2-フェニルキノリン)イリジウム(III)、ビス(2-フェニルキノリン)(アセチルアセトネート)イリジウム(III)、2,8-ジ-t-ブチル-5,11-ビス(4-t-ブチルフェニル)-6,12-ジ

フェニルテトラセン、ビス(2-フェニルベンゾチアゾラト)(アセチルアセトネート)イリジウム(III)、5,10,15,20-テトラフェニルテトラベンゾポルフィリン白金、オスミウム(II)ビス(3-トリフルオロメチル-5-(2-ピリジン)-ピラゾレート)ジメチルフェニルホスフィン、オスミウム(II)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(4-t-ブチルピリジル)-1,2,4-トリアゾレート)ジフェニルメチルホスフィン、オスミウム(II)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(2-ピリジル)-1,2,4-トリアゾール)ジメチルフェニルホスフィン、オスミウム(II)ビス(3-(トリフルオロメチル)-5-(4-t-ブチルピリジル)-1,2,4-トリアゾレート)ジメチルフェニルホスフィン、ビス[2-(4-n-ヘキシルフェニル)キノリン](アセチルアセトネート)イリジウム(III)、トリス[2-(4-n-ヘキシルフェニル)キノリン]イリジウム(III)、トリス[2-フェニル-4-メチルキノリン]イリジウム(III)、ビス(2-フェニルキノリン)(2-(3-メチルフェニル)ピリジネート)イリジウム(III)、ビス(2-(9,9-ジエチルフルオレン-2-イル)-1-フェニル-1H-ベンゾ[d]イミダゾラト)(アセチルアセトネート)イリジウム(III)、ビス(2-フェニルピリジン)(3-(ピリジン-2-イル)-2H-クロメン-2-オネート)イリジウム(III)、ビス(2-フェニルキノリン)(2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオネート)イリジウム(III)、ビス(フェニルイソキノリン)(2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオネート)イリジウム(III)、イリジウム(III)ビス(4-フェニルチエノ[3,2-c]ピリジナト-N,C²)アセチルアセトネート、(E)-2-(2-t-ブチル-6-(2-(2,6,6-トリメチル-2,4,5,6-テトラヒドロ-1H-ピロ-ロ[3,2,1-ij]キノリン-8-イル)ビニル)-4H-ピラン-4-イリデン)マロノニトリル、ビス(3-トリフルオロメチル-5-(1-イソキノリル)ピラゾレート)(メチルジフェニルホスフィン)ルテニウム、ビス[(4-n-ヘキシルフェニル)イソキノリン](アセチルアセトネート)イリジウム(III)、白金(II)オクタエチルポルフィン、ビス(2-メチルジベンゾ[f,h]キノキサリン)(アセチルアセトネート)イリジウム(III)、トリス

[(4-n-ヘキシルフェニル)キソキノリン]イリジウム(III)等が挙げられる。
。

[0073] 電子輸送層を形成する材料としては、8-ヒドロキシキノリノレートーリチウム、2,2',2''-(1,3,5-ベンジントリル)ートリス(1-フェニル-1-H-ベンズイミダゾール)、2-(4-ビフェニル)5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、ビス(2-メチル-8-キノリノレート)-4-(フェニルフェノラト)アルミニウム、1,3-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]ベンゼン、6,6'-ビス[5-(ビフェニル-4-イル)-1,3,4-オキサジアゾ-2-イル]-2,2'-ビピリジン、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-t-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール、4-(ナフタレン-1-イル)-3,5-ジフェニル-4-H-1,2,4-トリアゾール、2,9-ビス(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、2,7-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]-9,9-ジメチルフルオレン、1,3-ビス[2-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]ベンゼン、トリス(2,4,6-トリメチル-3-(ピリジン-3-イル)フェニル)ボラン、1-メチル-2-(4-(ナフタレン-2-イル)フェニル)-1-H-イミダゾ[4,5-f][1,10]フェナントロリン、2-(ナフタレン-2-イル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン、フェニル-ジピレニルホスフィンオキサイド、3,3',5,5'-テトラ[(m-ピリジル)-フェン-3-イル]ビフェニル、1,3,5-トリス[(3-ピリジル)-フェン-3-イル]ベンゼン、4,4'-ビス(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)ビフェニル、1,3-ビス[3,5-ジ(ピリジン-3-イル)フェニル]ベンゼン、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム、ジフェニルビス(4-(ピリジン-3-イル)フェニル)シラン、3,5-ジ(ピレン-1-イル)ピリジン等が挙げられる。

[0074] 電子注入層を形成する材料としては、酸化リチウム (Li_2O)、酸化マグネシウム (MgO)、アルミナ (Al_2O_3)、フッ化リチウム (LiF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化ストロンチウム (SrF_2)、三酸化モリブデン (MoO_3)、アルミニウム、リチウムアセチルアセトネート ($\text{Li}(\text{acac})$)、酢酸リチウム、安息香酸リチウム等が挙げられる。

[0075] 陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム－銀合金、アルミニウム－リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が挙げられる。

[0076] また、本発明の電荷輸送性膜が正孔注入層である場合の、本発明の有機EL素子の作製方法のその他の例は、以下のとおりである。

[0077] 前述したＥＬ素子作製方法において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、正孔輸送層、発光層を順次形成することによって本発明の電荷輸送性膜を有する有機ＥＬ素子を作製することができる。具体的には、陽極基板上に電荷輸送性膜形成用ワニス塗布して前記の方法により正孔注入層を作製し、その上に正孔輸送層、発光層を順次形成し、更に陰極電極を蒸着して有機ＥＬ素子とする。

[0078] 使用する陰極及び陽極材料としては、前述のものと同様のものが使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行うことができる。

[0079] 正孔輸送層及び発光層の形成方法としては、正孔輸送性高分子材料若しくは発光性高分子材料、又はこれらにドーパントを加えた材料に溶媒を加えて溶解するか、均一に分散し、それぞれ正孔注入層又は正孔輸送層の上に塗布した後、焼成することで成膜する方法が挙げられる。

[0080] 正孔輸送性高分子材料としては、ポリ[(9,9-ジヘキシルフルオレニル-2,7-ジイル)-co-(N,N'-ビス{p-ブチルフェニル}-1,4-ジアミノフェレン)]、ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-co-(N,N'-ビス{p-ブチルフェニル}-1,1'-ビフェレン-4,4'-ジアミン)]、ポリ[(9,9-ビス{1'-ペンテン-5'-イル}フルオレニ

ル-2,7-ジイル)-c o-(N,N'-ビス{p-ブチルフェニル}-1,4-ジアミノフェニレン)], ポリ[N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン]-エンドキャップド ウィズ ポリシルセスキオキサン、ポリ[(9,9-ジジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-c o-(4,4'-(N-(p-ブチルフェニル))ジフェニルアミン)]等が挙げられる。

[0081] 発光性高分子材料としては、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)等のポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVCz)等が挙げられる。

[0082] 溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等が挙げられる。溶解又は均一分散法としては、攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法が挙げられる。

[0083] 塗布方法としては、特に限定されず、インクジェット法、スプレー法、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられる。なお、塗布は、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で行うことが好ましい。

[0084] 焼成方法としては、不活性ガス下又は真空中、オープン又はホットプレートで加熱する方法が挙げられる。

[0085] 本発明の電荷輸送性膜が正孔注入輸送層である場合の、本発明の有機EL素子の作製方法の一例は、以下のとおりである。

[0086] 陽極基板上に正孔注入輸送層を形成し、この正孔注入輸送層の上に、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極をこの順で設ける。発光層、電子輸送層及び電子注入層の形成方法及び具体例は前述と同様のものが挙げられる。

[0087] 陽極材料、発光層、発光性ドーパント、電子輸送層及び電子ブロック層を形成する材料、陰極材料としては、前述したものと同一ものが挙げられる。

[0088] なお、電極及び前記各層の間の任意の間に、必要に応じてホールブロック

層、電子ブロック層等を設けてもよい。例えば、電子ブロック層を形成する材料としては、トリス(フェニルピラゾール)イリジウム等が挙げられる。

[0089] 陽極と陰極及びこれらの間に形成される層を構成する材料は、ボトムミッショ構造、トップエミッショ構造のいずれを備える素子を製造するかで異なるため、その点を考慮して、適宜材料を選択する。

[0090] 通常、ボトムエミッショ構造の素子では、基板側に透明陽極が用いられ、基板側から光が取り出されるのに対し、トップエミッショ構造の素子では、金属からなる反射陽極が用いられ、基板と反対方向にある透明電極（陰極）側から光が取り出される。そのため、例えば陽極材料について言えば、ボトムエミッショ構造の素子を製造する際はITO等の透明陽極を、トップエミッショ構造の素子を製造する際はAl/Nd等の反射陽極を、それぞれ用いる。

[0091] 本発明の有機EL素子は、特性悪化を防ぐため、定法に従い、必要に応じて捕水剤などとともに、封止してもよい。

実施例

[0092] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

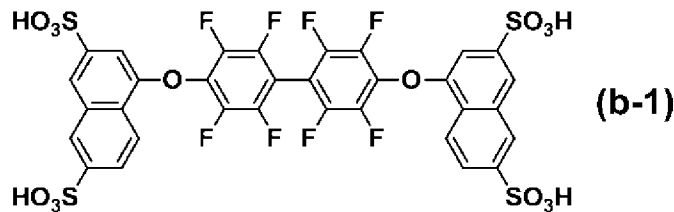
- (1) 基板洗浄：長州産業（株）製 基板洗浄装置（減圧プラズマ方式）
- (2) ワニスの塗布：ミカサ（株）製 スピンコーターMS-A100
- (3) 膜厚測定：（株）小坂研究所製 微細形状測定機サーフコーダET-4000
- (4) EL素子の作製：長州産業（株）製 多機能蒸着装置システムC-E2L1G1-N
- (5) EL素子の輝度等の測定：（有）テック・ワールド製 I-V-L測定システム
- (6) EL素子の寿命測定（半減期の測定）：（株）イーエッチシー製 有機EL輝度寿命評価システムPEL-105S

[0093] [1] ワニスの調製

[調製例1]

N, N'-ジフェニルベンジジン 0.851 g と、式 (b-1) で表されるアリールスルホン酸化合物 1.191 g と、リタンクグステン酸（関東化学（株）製） 0.511 g とを、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン 20 g に溶解させた。得られた溶液に、トリエチレングリコールモノメチルエーテル 12 g と、ヘキシレングリコール 8 g とを加えて攪拌し、ワニスを得た。なお、当該アリールスルホン酸は、国際公開第 2006/025342 号に従って合成した。

[0094] [化4]



[0095] [2] EL素子の作製およびの評価

[サンプル1-1]

調製例1で得られたワニス、ITO基板上に塗布した後、120℃で1分間乾燥し、更に、255℃で15分間焼成し、ITO基板上に厚さ80nmの均一な膜を形成した。ITO基板としては、インジウム錫酸化物（ITO）が表面上に膜厚150nmでパターニングされた25mm×25mm×0.7tのガラス基板を用い、使用前にO₂プラズマ洗浄装置（150W、30秒間）によって表面上の不純物を除却した。

次いで、膜を形成したITO基板に対し、蒸着装置（真空度 1.0×10^{-5} Pa）を用いてN, N'-ジ（1-ナフチル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（ α -NPD）、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム(III)（Alq₃）、フッ化リチウム、及びアルミニウムの薄膜を順次積層し、有機EL素子を得た。この際、蒸着レートは、 α -NPD、Alq₃及びアルミニウムについては0.2nm/秒、フッ化リチウムについては0.02nm/秒の

条件でそれぞれ行い、膜厚は、それぞれ30 nm、40 nm、0.5 nm及び100 nmとした。

なお、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、EL素子は封止基板により封止した後、その特性を評価した。封止は、以下の手順で行った。

酸素濃度2 ppm以下、露点−85℃以下の窒素雰囲気中で、EL素子を封止基板の間に収め、封止基板を接着材（(株)MORESCO製モレスコモイスチャーカットWB90US(P)）により貼り合わせた。この際、捕水剤（ダイニク(株)製HD-071010W-40）をEL素子と共に封止基板内に収めた。貼り合わせた封止基板に対し、UV光を照射（波長365 nm、照射量6,000 mJ/cm²）した後、80℃で1時間、アニーリング処理して接着材を硬化させた。

[0096] [サンプル1-2～1-4]

焼成温度を、それぞれ260℃、265℃、270℃とした以外は、サンプル1-1と同様の方法で素子を得た。

[0097] [比較サンプル1]

ITO基板上に形成する膜の厚さを100 nmとした以外は、サンプル1-1と同様の方法で素子を得た。

[0098] [サンプル2-1～2-3]

焼成温度を、それぞれ260℃、265℃、270℃とした以外は、比較サンプル1と同様の方法で素子を得た。

[0099] [比較サンプル2]

焼成温度を260℃とし、ITO基板上に形成する膜の厚さを120 nmとした以外は、サンプル1-1と同様の方法で素子を得た。

[0100] [サンプル3-1～3-2]

焼成温度を、それぞれ265℃、270℃とした以外は、比較サンプル2と同様の方法で素子を得た。

[0101] 得られた素子を5 Vで駆動させた場合の輝度を測定した。結果を表1に示す。得られた素子の輝度の半減期（初期輝度：5000 cd/m²）を測定し

た。結果を表2に示す。

[0102] [表1]

		ITO基板上の膜（正孔注入層）の厚さ		
		80 nm	100 nm	120 nm
焼成温度	255℃	2270 cd/m ² (サンプル1-1)	940 cd/m ² (比較サンプル1)	-
	260℃	3030 cd/m ² (サンプル1-2)	2340 cd/m ² (サンプル2-1)	500 cd/m ² (比較サンプル2)
	265℃	2980 cd/m ² (サンプル1-3)	2650 cd/m ² (サンプル2-2)	1710 cd/m ² (サンプル3-1)
	270℃	3210 cd/m ² (サンプル1-4)	2470 cd/m ² (サンプル2-3)	2650 cd/m ² (サンプル3-2)

[0103] [表2]

		ITO基板上の膜（正孔注入層）の厚さ		
		80 nm	100 nm	120 nm
焼成温度	255℃	<10時間 (サンプル1-1)	<1時間 (比較サンプル1)	-
	260℃	80時間 (サンプル1-2)	10時間 (サンプル2-1)	<1時間 (比較サンプル2)
	265℃	110時間 (サンプル1-3)	130時間 (サンプル2-2)	<5時間 (サンプル3-1)
	270℃	140時間 (サンプル1-4)	180時間 (サンプル2-3)	140時間 (サンプル3-2)

[0104] 表1に示される通り、本発明で用いる上記説明した電荷輸送性膜形成用ワニスを、焼成温度 $> [232.5^{\circ}\text{C} + (\text{前記膜厚} / 20\text{ nm}) \times 5^{\circ}\text{C}]$ という式を満たす焼成温度で焼成した場合、輝度特性に優れる素子を得ることができた。すなわち、焼成温度が255℃の場合には、正孔注入層の厚さが80 nmのときに、初期輝度特性に優れるが、厚さが100 nmのときは、初期輝度特性が劣るものであった。また、焼成温度が260℃の場合には、厚さが80 nm及び100 nmのときに、初期輝度特性に優れるが、厚さが120 nmのときは、初期輝度特性が劣るものであった。さらに、焼成温度が265℃の場合には、厚さが80 nm及び100 nmのときに、初期輝度特性に優れ、厚さが120 nmのときも、輝度特性は良好であった。また、焼成温度が270℃の場合には、厚さが80 nm、100 nm及び120 nmのいずれの膜厚のときも、輝度特性に優れるものであった。

この中でも、表2に示される通り、特に、焼成温度 $> [237.5^{\circ}\text{C} + ($

前記膜厚／20 nm) × 5℃] という式を満たす焼成温度で焼成した場合、輝度寿命にも優れる素子を得ることができた。すなわち、焼成温度が260℃で厚さが80 nmの場合、焼成温度が265℃で厚さが80 nm及び100 nmの場合、並びに焼成温度が270℃で厚さが80 nm、100 nm及び120 nmの場合、初期輝度特性と輝度寿命に優れる素子を得られたが、焼成温度が255℃で厚さが80 nmの場合、焼成温度が260℃で厚さが100 nmの場合、並びに焼成温度が265℃で厚さが120 nmの場合、上述の通りに初期輝度特性には優れるが、輝度寿命は劣る素子しか得られなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 50nm～300nmの範囲内の膜厚を有する電荷輸送性膜の製造方法であって、
- N, N'-ジアリールベンジジン誘導体のみからなる電荷輸送性物質と、ドーパント物質と、有機溶媒とを含む電荷輸送性膜形成用ワニスを経基材上に塗布する工程と、
- 得られた塗膜を式(S1)で示される焼成温度で焼成する工程と、を備えることを特徴とする電荷輸送性膜の製造方法。
- 焼成温度>[232.5℃+(前記膜厚/20nm)×5℃] (S1)
- [請求項2] 前記焼成温度が、式(S2)で示される請求項1に記載の電荷輸送性膜の製造方法。
- 焼成温度>[237.5℃+(前記膜厚/20nm)×5℃] (S2)
- [請求項3] 前記ドーパント物質が、アリールスルホン酸化合物を含む請求項1又は2に記載の電荷輸送性膜の製造方法。
- [請求項4] 前記ドーパント物質が、ヘテロポリ酸を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の電荷輸送性膜の製造方法。
- [請求項5] 前記N, N'-ジアリールベンジジン誘導体が、N, N'-ジフェニルベンジジンである請求項1～4のいずれか1項に記載の電荷輸送性膜の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の電荷輸送性膜の製造方法で製造されたことを特徴とする電荷輸送性膜。
- [請求項7] 請求項6に記載の電荷輸送性膜を有することを特徴する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項8] 前記電荷輸送性膜が、正孔注入層、正孔輸送層または正孔注入輸送層である請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれか1項に記載の電荷輸送性膜の製造方法を含む

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項10]

N, N'-ジアリールベンジジン誘導体のみからなる電荷輸送性物質と、ドーパント物質と、有機溶媒とを含む電荷輸送性膜形成用ワニスから得られる、50 nm～300 nmの範囲内の膜厚を有する電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法であって、

前記電荷輸送性膜形成用ワニスから得られる塗膜を式(S1)で示される焼成温度で焼成する工程と、を備えることを特徴する電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法。

焼成温度> [232. 5℃+ (前記膜厚/20 nm) × 5℃] (S1)

[請求項11]

前記焼成温度が、式(S2)で示される請求項10に記載の電荷輸送性膜の電荷輸送性の向上方法。

焼成温度> [237. 5℃+ (前記膜厚/20 nm) × 5℃] (S2)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/042623 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraphs [0045] to [0046], [0063] to [0064] & JP 5761357 B & US 2014/0227815 A1 all claims; paragraphs [0086] to [0087], [0120] to [0122] & EP 2759574 A1 & CN 103814091 A & KR 10-2014-0065441 A & TW 201317273 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 June 2016 (30.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/132834 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims; paragraphs [0055] to [0056], [0089] & US 2016/0005975 A1 all claims; paragraphs [0053] to [0054], [0109] to [0112] & EP 2963699 A1 & CN 105009317 A & TW 201500332 A & KR 10-2015-0122713 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/042623 A1（日産化学工業株式会社）2013.03.28, 特許請求の範囲、段落【0045】-【0046】、【0063】-【0064】 & JP 5761357 B & US 2014/0227815 A1, all claims, and paragraph 【0086】-【0087】、【0120】-【0122】 & EP 2759574 A1 & CN 103814091 A & KR 10-2014-0065441 A & TW 201317273 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|---|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

30.06.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

越河 勉

20

9313

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/132834 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 09. 04, 特許請求の範囲、段落【0055】 - 【0056】、【0089】 & US 2016/0005975 A1, all claims, and paragraph 【0053】 - 【0054】 , 【0109】 - 【0112】 & EP 2963699 A1 & CN 105009317 A & TW 201500332 A & KR 10-2015-0122713 A	1-11