

(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
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/172919 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062754
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 18 日(18.05.2012)
- (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 2011-131972 2011 年 6 月 14 日(14.06.2011) JP
特願 2011-155508 2011 年 7 月 14 日(14.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇田 孝史 (UDA Takashi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP). 源田 和男 (GENDA Kazuo) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人信友国際特許事務所 (Shin-yu International Patent Firm); 〒1510073 東京都渋谷区笹塚 2-1-6 笹塚センタービル 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

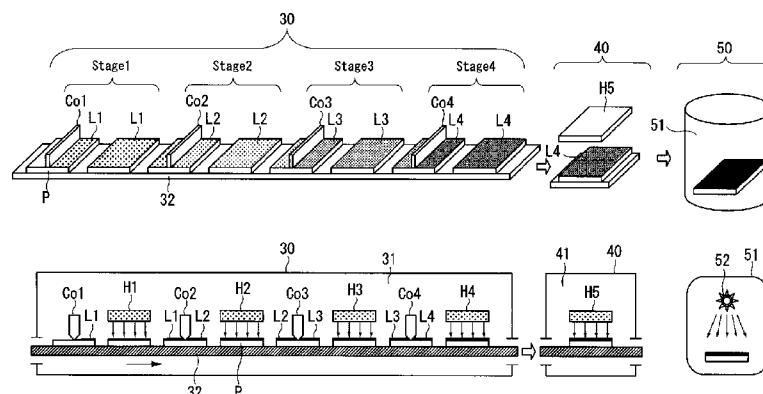
[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

[図2]

FIG. 2



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing an organic electroluminescent element, which has high production efficiency (high productivity and low equipment cost) and is capable of providing an organic electroluminescent element that has excellent quantum efficiency, emission life and resistance to luminance unevenness. This method for manufacturing an organic electroluminescent element is characterized in that an organic electroluminescent film is formed by continuously coating and laminating at least two organic functional layers on a sheet-like substrate by a die-coating method in an in-line system.

(57) 要約: 生産効率 (高生産性、低設備コスト) が高く、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供する。 枚葉形態の基板上に、少なくとも 2 層の有機機能層を、ダイコート法によりインライン方式で連続積層塗布して有機エレクトロルミネッセンス膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

WO 2012/172919 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、均一な膜厚で高品位な有機機能膜を得ることができ、更には高い生産性でありながら、設備費用を低く抑えられる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ELともいう）は、蒸着方式を用いた製膜法により製造されているが、生産性の向上や製造コスト低減のため、近年では、湿式塗布方式を適用した製造方式の開発が望まれている。また、有機エレクトロルミネッセンス素子の各構成層を、湿式塗布方式により形成する場合、各構成層の形成に用いる塗布液の粘度は非常に低く、塗布膜厚も非常に薄いため、均一な膜厚を有する層の形成が強く要望されている。

[0003] 薄層形成に適用される塗布方式の1つとして、スピncコート法が知られている。スピncコート法は、薄膜形成用塗布液を基板上に滴下した後、支持体を回転させて遠心力により支持体全面に塗布を行って薄膜を形成する方法であり、回転数、回転時間、あるいは塗布液の粘度等により膜厚を制御するものである。スピncコート法は、例えば半導体製造工程等に用いられるフォトレジスト膜やSOG（スピncオンガラス）等の層間絶縁膜の形成、液晶装置製造工程等におけるオーバーコート膜（平坦膜）や配向膜の形成、さらには光ディスク等の製造工程における保護膜の形成等に広く用いられている。

[0004] しかしながら、スピncコート法は、膜厚精度は高いものの、支持体を回転させる必要があるため、帯状支持体に連続して塗布することができない。このため、切断した支持体を毎回取り替えながら塗布する必要があり、また塗布の際に支持体の端部からはみ出す塗布液の量が多く、生産コストが高くなるという問題がある。

- [0005] また、他の薄膜塗布法としては、インクジェット方式も知られているが、インクジェット方式では塗布速度が遅く生産性が低いという問題がある。
- [0006] 一方、フレキシ印刷方式は、連続生産が可能で高速塗布に有効な方式として知られている。しかしながら、液晶装置や有機ＥＬ装置等のディスプレイ装置に用いられるディスプレイ材料の塗布膜は、要求される膜厚精度が高く、フレキシ印刷方式で作成した塗布膜では要求される膜厚精度や塗布品質が得られないという問題がある。
- [0007] このため、フレキシ印刷方式で塗布ムラを抑制するために、版材の全面に均等に凹凸を設けたものを用いて、版材の凹部に充填された塗布液を支持体に転写させる塗布方法が特許文献１に記載されているものの、ディスプレイ材料の塗布膜に要求される膜厚精度や塗布品質を満足するには十分でなかった。
- [0008] 更に、スリット型ダイコータを用いたエクストルージョン塗布法も塗布精度の高さ、高速、薄膜、多層塗布適性等の対応が可能であることから検討されており、例えばロールツーロール方式で連続塗布する方法が特許文献２に記載されている。しかし、ロールツーロール方式は、生産性としては高いものの、生産ライン設備が複雑で投資費用が膨大になるため、均一な膜厚の塗布膜を得ることができ、更には高い生産性でありながら、設備費用を低く抑えられる製造方法が求められていた。
- [0009] 一方、大型で枚葉の基板の搬送手段として、一般にベルトコンベア、ローラコンベア等が広く用いられるが、製造ラインにおける搬送や移載の際に、基板と搬送手段との接触等により基板が傷つき、更には接触による細かな微粉が基板表面に付着してダークスポットになる上に、振動により塗布スジが発生してしまうことが判明した。そこで、多孔質板から噴き出すエア圧で浮上させながら搬送させる方法が、例えば、特許文献３に記載されているものの、その効果は十分であるとは言い難いのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平9－131959号公報

特許文献2：特開2007－98224号公報

特許文献3：特開2004－182378号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、生産効率（高生産性、低設備コスト）が高く、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、高い生産性を有し、塗膜の均一性が高く、ダークスポット等の塗布故障が低減した高品位の有機機能膜を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

[0013] 1. 枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコート法によりインライン方式で連続積層塗布して有機エレクトロルミネッセンス膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0014] 2. 前記少なくとも2層の有機機能層が、不活性ガスを除く気体の体積濃度が500ppm以上の第1の雰囲気（エリア1）で連続積層塗布された後、不活性ガスを除く気体の体積濃度が200ppm以下の第2の雰囲気（エリア2）で加熱乾燥処理を施すことを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0015] 3. 前記少なくとも2層の有機機能層が、塗布速度5m/min以上で積層塗布されることを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0016] 4. 前記第1の雰囲気（エリア1）及び第2の雰囲気（エリア2）を構成する不活性ガスが、窒素ガスであることを特徴とする前記2または3に記載

の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0017] 5. 前記第1の雰囲気(エリア1)及び第2の雰囲気(エリア2)を構成する不活性ガスを除く気体が、水分及び酸素ガスであることを特徴とする前記2から4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0018] 6. 前記枚葉形態の基板が、ガラス基板であることを特徴とする前記1から5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0019] 7. 枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコータを用いてインライン方式で連続積層塗布して有機機能層積層体を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、該基板を基板浮上ユニットで保持し、該基板浮上ユニットは、気体の吹き出し部と、気体の吸引部とを有し、該気体の吹き出し量と吸引量を制御して、前記基板を浮上させながら前記ダイコータにより塗布して有機機能層積層体を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0020] 8. 前記枚葉形態の基板上に1つの有機機能層を塗布した後に、それぞれ独立した乾燥ゾーンを有していることを特徴とする前記7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0021] 9. 前記少なくとも2層の有機機能層を塗布する第1の雰囲気(エリア1)が、不活性ガスを除く気体の体積濃度が500ppm以上の雰囲気であることを特徴とする前記7または8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0022] 10. 前記基板浮上ユニットの吹き出し部より供給する浮上用気体が、不活性ガスを除く気体の体積濃度が500ppm以上の気体であることを特徴とする前記7から9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0023] 11. 前記少なくとも2層の有機機能層をダイコータによりインライン方式で連続積層塗布した有機機能層積層体に、不活性ガスを除く気体の体積濃

度が200ppm以下の第2の雰囲気（エリア2）で加熱乾燥処理を施すことを特徴とする前記7から10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0024] 12. 前記第1の雰囲気（エリア1）、基板浮上ユニットの吹き出し部より供給する浮上用気体及び第2の雰囲気（エリア2）を構成する不活性ガスが、窒素ガスであることを特徴とする前記9から11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0025] 13. 前記第1の雰囲気（エリア1）、基板浮上ユニットの吹き出し部より供給する浮上用気体及び第2の雰囲気（エリア2）を構成する不活性ガスを除く気体が、水分及び酸素ガスであることを特徴とする前記9から12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0026] 14. 前記枚葉形態の基板上に形成する有機機能層が、パターン状であることを特徴とする前記7から13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0027] 15. 前記枚葉形態の基板上にアライメントマークを設け、該アライメントマークを検知して、前記ダイコータから該枚葉形態の基板上への有機機能層形成用塗布液の供給及び停止を制御することを特徴とする前記7から14のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0028] 16. 前記ダイコータへの有機機能層形成用塗布液の停止時期に、該ダイコータのリップ部にワイピング洗浄処理を施すことを特徴とする前記7から15のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0029] 17. 前記枚葉形態の基板が、ガラス基板であることを特徴とする前記7から16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明により、生産効率（高生産性、低設備コスト）が高く、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得

られる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することができた。

[0031] 本発明において、さらに、基板を基板浮上ユニットで保持し、基板浮上ユニットは、気体の吹き出し部と、気体の吸引部とを有し、気体の吹き出し量と吸引量を制御して、基板を浮上させながらダイコータにより塗布して有機機能層積層体を形成する構成とすることにより、高い生産性を有し、塗膜の均一性が高く、ダークスポット等の塗布故障が低減した高品位の有機機能膜を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明に係る有機EL素子の概略的な構成の一例を示す断面図である。

[図2]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な製造工程の一例を示す工程フロー図である。

[図3]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能なダイコータの一例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な製造工程の他の一例を示す工程フロー図である。

[図5]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な製造工程のさらに他の一例を示す工程フロー図である。

[図6]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能なダイコータの他の一例を示す概略断面図である。

[図7]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な基板浮上ユニットの構成の一例を示す概略図である。

[図8]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な基板浮上ユニットの構成の他の一例を示す概略図である。

[図9]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能なアライメントの検出とダイコータのワイピング洗浄装置の配置を示す概略図である。

[図10]本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能なダイコータのワイピン

グ洗浄装置の主要構成の一例を示す概略斜視図である。

[図11]実施例で用いた比較例であるバッチ方式により有機機能層を形成する製造ラインの一例を示す模式図である。

[図12]実施例で用いた比較例であるロールツーロール方式により有機機能層を形成する製造ラインの一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[0034] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコート法によりインライン方式で連続積層塗布して有機エレクトロルミネッセンス膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法により、生産効率（高生産性、低設備コスト）が高く、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

[0035] また、本発明者は、枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコートをを用いてインライン方式で連続積層塗布して有機機能層積層体を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、該基板を基板浮上ユニットで保持し、該基板浮上ユニットは、気体の吹き出し部と、気体の吸引部とを有し、該気体の吹き出し量と吸引量を制御して、前記基板を浮上させながら前記ダイコートにより塗布して有機機能層積層体を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法により、高い生産性を有し、塗膜の均一性が高く、ダークスポット等の塗布故障が低減した高品位の有機機能膜を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を実現できることを見出した。

[0036] 以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法について、その詳細を説明する。

[0037] 《有機EL素子の基本的な構成》

図1に、本発明に係る有機EL素子の基本的な構成の一例を示す。

[0038] 図1において、有機EL素子1は、支持基板Pを有している。支持基板P上には陽極2が形成され、陽極2上には、複数の有機機能層から構成される有機機能層群20が形成され、有機機能層群20上には陰極8が形成されている。

[0039] 有機機能層群20とは、陽極2と陰極8との間に設けられている有機EL素子1を構成する各有機機能層から構成されている。

[0040] 有機機能層群20を構成する各有機機能層としては、例えば、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7が含まれ、そのほかに正孔ブロック層や電子ブロック層等が含まれてもよい。

[0041] 支持基板P上の陽極2、有機機能層20、陰極8は、封止接着剤9を介して可撓性封止部材10によって封止されている。

[0042] なお、有機EL素子1のこれらの層構造（図1参照）は単に好ましい具体例を示したものであり、本発明はこれらに限定されない。

[0043] 例えば、本発明に係る有機EL素子1の構成としては、下記に示す（i）～（viii）の層構造を有していてもよい。

[0044] （i）支持基板／陽極／発光層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（ii）支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（iii）支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（iv）支持基板／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

（v）支持基板／陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極／熱伝導層／封止用接着剤／封止部材

また、基板としては、上記支持基板に代えて、ガラス支持体を用いることもできる。

[0045] (vi) ガラス支持体／陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極／封止部材

(vii) ガラス支持体／陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極／封止部材

(viii) ガラス支持体／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／封止部材

《有機EL素子の製造方法》

次いで、本発明の有機EL素子の製造方法について、図を交えてその詳細を説明する。

[0046] 本発明の有機EL素子の製造方法では、枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコート法によりインライン方式で、湿式塗布液を用いて、連続積層塗布して有機機能層群を形成することを特徴とする。

[0047] 図2は、本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な製造工程の一例を示す工程フロー図であり、図2に示すフローに従って本発明に係る有機EL素子を製造することができる。

[0048] 図2に示すように、矢印方向に移動している基板保持部材（基板保持ベルト）32上に、所望のサイズに断裁した枚葉形態の基板Pを一定間隔で配置する。第1の塗布工程であるStage1で、例えば、図1に示す構成の有機EL素子においては、陽極2まで形成した基板P上に、第1のダイコートCo1を用いて、第1の有機機能層L1、例えば、図1の構成で示す正孔注入層3を、ダイコート法により湿式塗布方式で形成する。基板P上に形成した第1の有機機能層L1（例えば、正孔注入層3）は、紙面の右側に移送され、必要に応じて乾燥部H1にて有機溶媒等の除去が行われる。次いで、基板Pは、第2の塗布工程であるStage2に移送される。Stage2では、第1の有機機能層L1を形成した基板P上に、第2のダイコートCo2を用い、第2の有機機能層L2として、例えば、図1の構成で示す正孔輸送層4を、ダイコート法により湿式塗布方式で形成する。基板P上に形成した第2の有機機能層L2（例えば、正孔輸送層4）は、紙面の右側に移送され

、必要に応じて乾燥部H 2にて乾燥される。

[0049] 同様にして、第3の塗布工程であるS t a g e 3で第3の有機機能層L 3（例えば、発光層5）を、第4の塗布工程であるS t a g e 4で第4の有機機能層L 4（例えば、電子輸送層6）を、枚葉基板P上にオンラインで形成する。

[0050] 次いで、有機機能層群20を形成した枚葉の基板Pは、オフラインで雰囲気条件の異なるエリア2（40）に移送し、ここで特定の雰囲気条件下で加熱処理（バイク処理）により、最終乾燥を行う。

[0051] 次いで、乾燥処理が施された有機機能層群20を形成した枚葉の基板Pは、蒸着工程50、例えば、真空蒸着装置51内に移送され、蒸着源52より所望の構成材料を蒸着させて、電子注入層7や陰極8が形成される。

[0052] 陰極8を形成した後、封止工程にて、封止接着剤9を介して可撓性封止部材10によって封止して、有機EL素子が製造される。

[0053] 上記一連の有機EL素子の製造フローにおいて、第1の製膜環境30（エリア1、S t a g e 1～4）における乾燥部H 1～H 4での乾燥は行わずに、第2の製膜環境40（エリア2）で一括乾燥を行っても良い。

[0054] 図4は、本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な製造方法の他の一例として、基板浮上ユニットを備えた製造工程の一例を示す工程フロー図であり、図4に示すフローに従って本発明に係る有機EL素子を製造することができる。なお、図4において、図2と共通する構成には同一符号を付している。

[0055] 図4に示すように、エリア1（30）では、サポートロール54で保持されながら、搬送ロール53により矢印方向に搬送移動している多孔質構造で気体通気性を有する基板保持部材32上に、所望のサイズに断裁した枚葉形態の基板Pを一定間隔で配置する。第1の塗布工程であるS t a g e 1で、例えば、図1に示す構成の有機EL素子においては、陽極2まで形成した基板P上に、第1のダイコータC o 1を用いて、第1の有機機能層L 1、例えば、図1の構成で示す正孔注入層3を、ダイコート法により湿式塗布方式で

形成する。基板P上に形成した第1の有機機能層L1（例えば、正孔注入層3）は、下流側に移送され、必要に応じて、乾燥ゾーンD1の乾燥部H1にて有機溶媒等の除去が行われる。次いで、基板Pは、第2の塗布工程であるStage2に移送される。Stage2では、第1の有機機能層L1を形成した基板P上に、第2のダイコータCo2を用い、第2の有機機能層L2として、例えば、図1の構成で示す正孔輸送層4を、ダイコート法により湿式塗布方式で形成する。基板P上に形成した第2の有機機能層L2（例えば、正孔輸送層4）は、更に下流側に移送され、必要に応じて、乾燥ゾーンD2の乾燥部H2にて乾燥される。

[0056] 同様にして、第3の塗布工程であるStage3で第3の有機機能層L3（例えば、発光層5）を、第4の塗布工程であるStage4で第4の有機機能層L4（例えば、電子輸送層6）を、枚葉基板P上にオンラインで形成する。

[0057] 次いで、有機機能層群20を形成した枚葉の基板Pは、オフラインで雰囲気条件の異なるエリア2（40）に移送し、ここで特定の雰囲気条件下で加熱処理（バイク処理）により、最終乾燥を行う。

[0058] 次いで、乾燥処理が施された有機機能層群20を形成した枚葉の基板Pは、蒸着工程50、例えば、真空蒸着装置51内に移送され、蒸着源52より所望の構成材料を蒸着させて、電子注入層7や陰極8が形成される。

[0059] 陰極8を形成した後、封止工程にて、封止接着剤9を介して可撓性封止部材10によって封止して、有機EL素子が製造される。

[0060] 上記の様な有機EL素子の製造ラインにおいて、各Stageの塗布工程（それぞれダイコータが配置されているポジション）では、搬送されている多孔質構造で気体通気性を有する基板保持部材32の背面部に、基板浮上部55がそれぞれ配置され、ダイコータにより塗布を行う際に、基板浮上部55内に設置された多孔質の基板浮上ユニット56（詳細については、後述する）より基板浮上用の圧縮気体の送風及び真空ポンプによる吸引を行い、基板を一定の高さで制御して浮上させると共に、吸引部で吸引を行うことによ

り浮上させた基板を基板保持部材 3 2 の搬送を同期させて搬送を行う方法である。

[0061] 本発明に適用可能な基板保持部材 3 2 の構造としては、特に制限はないが、背面側に配置している基板浮上ユニット 5 6 からの基板浮上用の圧縮気体を安定に、基板に送風できる構造であることが好ましく、例えば、膜厚方向に貫通した空隙構造を有する多孔質構成、あるいは、基板保持部材 3 2 面に、一定の間隔で、多数の厚さ方向で貫通している細孔を設けたパンチ板構造であっても良い。また、細孔の配置も厚さ方向に対して垂直方法であっても、あるいは、浮上させる基板の搬送性を加味して、斜め構造、例えば、図 4 に記載の基板保持部材 3 2 では、細孔が右側に傾斜した構造であることが好ましい。

[0062] 基板保持部材 3 2 に固定した状態で基板 P を搬送する場合には、基板保持部材 3 2 の搬送時の振動等による変位の影響を受け、固定されているダイコータの底面と基板 P の表面との距離が変動し、その結果、ビード間隙が過度に広くなることによる液切れが発生する恐れがあり、未塗布部が発生させる要因となる。また、ビード間隙が過度に狭くなることにより、塗布スジが発生させる要因となる。加えて、基板保持部材 3 2 と基板 P との搬送時の接触により、基板 P のエッジ部が破損し、発生した粉塵等の付着により、塗布故障を誘発させる恐れがある。

[0063] 上記課題に対し、本発明の有機 E L 素子の製造方法においては、基板保持部材 3 2 に対し、基板 P を浮上させた状態で塗布することにより、ダイコータの底面と基板 P の表面との距離（ビード間隙ともいう）を一定の範囲に厳密に制御することにより、塗布時の液切れや塗布スジの発生を防止できると共に、非接触搬送により、粉塵等の発生も防止することができる。

[0064] 図 5 は、本発明の有機 E L 素子の製造方法に適用可能で、基板保持部材として無端搬送ベルト 5 9 を有する基板浮上ユニット一例を示す工程フロー図であり、図 5 には、塗布工程であるエリア 1（3 0）のみを記載してある。

[0065] 図 5 に示す様に、基板保持部材としてサポートロール 5 4 及び搬送ロール

53Aで保持された無端搬送ベルト59を搬送させながら、図4に示す方法と同様にして、基板浮上部55内に設置された多孔質の基板浮上ユニット56により、基板浮上用の圧縮気体の基板への送風及び吸引を行うことにより、基板を浮上させながら塗布を行う。

[0066] この様な無端搬送ベルト59を基板保持部材として用いる場合には、折り曲げ等に耐久性を有する細孔を多数配列した金属無端ベルトを用いることが好ましい。

[0067] 上記一連の有機EL素子の製造フローにおいて、第1の製膜環境30（エリア1、Stage1～4）における乾燥部H1～H4での乾燥は行わずに、第2の製膜環境40（エリア2）で一括乾燥を行っても良い。

[0068] [有機機能層群の塗膜形成環境]

図2、図4に示すような本発明の有機EL素子の製造方法において、例えば、陽極が形成された枚葉の基板P上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7等の有機機能層群20を形成させる工程と、その後工程である乾燥工程における環境（雰囲気）条件としては、主に、

（i）その有機機能層群を構成する各有機機能層塗布液を用い、不活性ガス以外の気体の体積濃度が500ppm以上の第1の雰囲気30（エリア1）で、図2、図4に記載の工程に従って枚葉の基板Pの陽極2上に、ダイコート法によりインライン方式で複数の有機機能層を塗布、積層する工程と、

（ii）第1の雰囲気30（エリア1）で、ダイコート法により各有機機能層を塗布、積層した後の有機機能層群を、オフラインで不活性ガス以外の気体の体積濃度が200ppm以下の第2の雰囲気40（エリア2）で乾燥させる工程（ベーク工程）と、

で構成することができる。

[0069] なお、上記（i）の工程においては、図4に記載の工程の基板浮上用の圧縮気体も、不活性ガス以外の気体の体積濃度が500ppm以上の気体であることが好ましい。

- [0070] 本発明においては、(i)の工程で、各有機機能層の形成方法として、ウェットプロセスであるダイコート法を用いることが特徴の1つである。
- [0071] 本発明に係る各有機機能層塗布液を調製する際に、有機EL材料を溶解または分散するのに用いる溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の有機溶媒を用いることができる。また分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。
- [0072] また、本発明においては、有機EL材料を溶解または分散する調液工程は不活性ガス雰囲気下であることが好ましく、図2、図4に示すフローで基板上に塗布されるまで、有機機能層塗布液が、塗布雰囲気に曝されない工程であることが好ましい。
- [0073] 本発明に係る有機EL素子の製造方法においては、各有機機能層を形成する際の雰囲気(第1の製膜環境30(エリア1))及び基板浮上用の圧縮気体は、不活性ガス以外の気体の体積濃度を500ppm以上とすることが好ましく、各有機機能層の塗膜の形成に最適であると考えられる。
- [0074] 本発明でいう不活性ガス以外の気体としては、例えば、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 NO_x 、 SO_x 等が挙げられ、好ましくは O_2 および H_2O であり、製造コスト上から最も好ましくは大気である。
- [0075] また、本発明でいう不活性ガスとしては、好ましくは窒素ガスやアルゴンガス、キセノンガス等の希ガスであり、製造コスト上最も好ましくは窒素ガスである。
- [0076] これら各有機機能性層を形成する際、第1の有機機能層塗布液を基板上に塗布した後、次の有機機能層を積層までの塗布間隔をあまり空け過ぎると塗布雰囲気内の不活性ガス以外の気体の影響が塗布膜最表面にとどまらなくな

り、層内に不活性ガス以外の気体分子が入り込み、結果として有機EL素子の性能を低下してしまうため、本発明では、インライン方式で、図2に示すように塗布間隔を大きく空けずに連続して積層することを特徴とする。

[0077] (ii) の工程では、塗布・積層された有機機能層群の乾燥をまとめて行う。

[0078] ここでいう乾燥とは、塗布直後の積層膜の総溶媒含有量を100%とした時、最終的に残留溶媒率を0.2%以下まで低減する工程をいう。

[0079] 乾燥の手段としては、一般的に汎用されているものを使用でき、減圧あるいは加圧乾燥、加熱乾燥、送風乾燥、IR乾燥および電磁波による乾燥などが挙げられる。中でも加熱乾燥が好ましく、有機機能層塗布液を構成する溶媒の中で最も低沸点の溶媒の沸点以上の温度であり、有機機能層材料の T_g の中で最も低 T_g である材料の $(T_g + 20)^\circ\text{C}$ より低い温度で保持することが最も好ましい。本発明において、より具体的には 80°C 以上 150°C 以下で保持し乾燥することが好ましく、 100°C 以上 130°C 以下で保持し乾燥することがより好ましい。乾燥時間としては、5分以上、300分以下が好ましい。

[0080] 塗布・積層後の塗布液を乾燥させる際の雰囲気、不活性ガス以外の気体の体積濃度が200ppm以下の雰囲気とすることが、好ましい。

[0081] 本発明に係る有機EL素子の製造方法においては、第2の製膜環境40(エリア2)である(ii)の工程でも、不活性ガス以外の気体の体積濃度が200ppm以下の環境下で乾燥させる工程を有することが好ましい。

[0082] (ii)の工程で適用可能な不活性ガス以外の気体としては、 O_2 、 O_3 、 H_2 、 O 、 NO_x 、 SO_x 等が挙げられる。

[0083] また、不活性ガスとしては、好ましくは窒素ガス及びアルゴンガス、キセノンガス等の希ガスであり、製造コスト上最も好ましくは窒素ガスである。

[0084] [コータ]

一般に、湿式方式の塗布方法としては、例えば、スピンコート法、キャスト法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、インクジェット

法、印刷法、スプレーコート法、カーテンコート法等が挙げられるが、本発明では、高精度で均一な薄膜を形成できる観点から、ダイコート法を用いることを特徴とする。

[0085] 図3、図6は、本発明に係るダイコート法で適用可能なスリット型ダイコータの概略断面図とスリット型ダイコータを用いて塗布を行っている状態の概略図である。すなわち、図3、図6の(a)は前計量型塗布方式であるスリット型ダイコータを使用し、塗布を行っている状態の概略断面図である。図3、図6の(b)は図3、図6の(a)に示されるスリット型ダイコータの概略斜視図である。

[0086] 図中、Cはスリット型ダイコータを示す。スリット型ダイコータCは2つのブロック101aと、ブロック101bと、側板101cと、側板101dとを有し、ボルト等で締結することで組み立てられている。102aはリップ103の先端部の塗布幅手端部に設けた切欠き部を示す。102bはリップ103の先端部の塗布幅手端部に設けた切欠き部を示す。リップ103は、バックリップ103aとフロントリップ103bとを有している。

[0087] 104はブロック101aと、ブロック101bとの間隙で出来たスリットを示し、105はマニホールドと呼ばれる塗布液を一旦溜めるための部分であり、ここには塗布液供給管106から塗布液が送り込まれる。

[0088] マニホールド105で塗布幅方向に溜められた塗布液はスリット104を通してスリット104の先端のスリット出口104aからリップ103と枚葉の基板Pとの間に供給され塗布液される。供給された塗布液はビードを形成し、枚葉の基板Pの上に塗布され塗膜107が形成される。

[0089] スリット出口104aから供給された塗布液のビード部のスリット出口の圧力は負圧或いはゼロの状態枚葉の基板P上に塗布される。

[0090] 図3、図6に示す様にスリット型ダイコータCを使用した塗布方法は、減圧室を配設することなく行う方法である。

[0091] 図3、図6に示す様なスリット型ダイコータCを使用した塗布は、塗布の開始に合わせ、必要とする塗布液をスリット出口から供給された状態で、待

機位置から塗布位置に移動手段（不図示）により移動し、後述する基板に設けられたアライメントマークを検知し、その情報に従って、基板が塗布位置に来たときに、塗布液を送液し、塗布コートCの先端のリップ103を枚葉の基板Pに近接させ、そのリップと基板Pとの間のコートギャップにビードを形成させ、塗布液を基板Pに転移（液付き）させる塗布方式である。

[0092] この時、図6に示すスリット型ダイコートCでは、図6の（a）に示すように、基板Pは、基板保持部材32を介して、基板浮上ユニットから供給される圧縮気体Aと、真空ポンプ（不図示）による吸引Bを行って、基板保持部材32より一定の高さH2で基板を浮上させることにより、塗布コートCの先端のリップ103と基板表面との高さH2（ビードギャップともいう）を所望の条件に制御させながら、安定したビードを形成して塗布を行う。

[0093] この時、基板保持部材32と基板底部との間隙H2、すなわち、基板を浮上させる高さとしては、100～300 μ mの範囲であることが好ましい。また、固定されている塗布コートCの先端のリップ103と基板表面との高さH2（ビードギャップ）としては、100～700 μ mであることが好ましく、より好ましくは200～500 μ mである。ビードギャップが100 μ m以上であれば、塗布スジ等の発生を抑制でき、700 μ m以下であれば液切れ等の発生を防止することができる。

[0094] 本発明の有機EL素子の製造方法においては、ダイコートをを用いて図2～図3、図4～図6で示したように、基板上に有機機能層を塗布するが、塗布により形成する有機機能層のパターンとしては、基板のほぼ全面に均一塗布する方法であっても、特定のパターン、例えば、ストライプ状、格子状に特定のパターンで塗布して有機機能層を形成する方法であっても良い。

[0095] ここでは、コートを固定して被塗布体である基板Pが可動の場合について述べているが、本発明は、基板Pを固定してコートCが可動の場合や、基板Pとコートの両方が可動する場合を含む。

[0096] 〔基板浮上ユニット〕

本発明の有機EL素子の製造方法においては、基板浮上ユニットを用い、

基板を基板保持部材から浮上させた状態で、ダイコータを用いて基板上に有機機能層を塗布することを特徴とする。

[0097] 以下、図を交えて、基板浮上ユニットの詳細構造及び膜厚制御方法について説明する。

[0098] 図7は、本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な基板浮上ユニットの構成の一例を示す概略図である。

[0099] 図7に示す基板浮上ユニットは、図4に示した基板浮上部55とその内部に設置されている基板浮上ユニット56の構成を更に詳細に示した概略図である。

[0100] 図7において、基板保持部材32の上に基板Pが配置され、基板保持部材32の背面部に基板浮上部55が配置されている。

[0101] 基板浮上部55は、基板Pを浮上させるための圧縮気体A1を供給するチャンバー302及び基板浮上ユニット301から構成される圧縮気体供給部300A、300Bが前後の2基配置されている。基板浮上ユニット301は、前述のよう膜厚方向に貫通した気体通過経路を有する多孔質で構成されている。

[0102] また、2つの圧縮気体供給部300A、300Bの間に、吸気A3するための減圧部306が設けられている。

[0103] 本発明では、基板保持部材32近傍に設けられた位置検知センサー307により、基板保持部材32に対する基板Pの浮上量H1を検出する。

[0104] この検出したデータを基に、塗布コータC0の先端のリップと基板P表面との高さH2（ビードギャップ）が所望の条件となるように、位置検知センサー307から情報を基に、圧縮気体の供給量A1を、情報ライン308を介して気体送風ポンプ304A、304Bの稼働量を制御する。同様に、吸気A3の条件を、情報ライン309を介して真空ポンプ305の稼働量を制御して、両者をバランスさせることにより、所望の基板の浮上量H2を実現する。

[0105] この時、浮上させた基板を、紙面の右方向に搬送させる方法としては、例

例えば、エアーシリンダー等で基板の後端部を押して搬送する方法、あるいは2つ設置した圧縮気体供給部300において、上流側に配置されている圧縮気体供給部300Aから供給する圧縮気体A1の圧力を、下流側に配置されている圧縮気体供給部300Bから供給する圧縮気体A3の圧力よりも高く設定する方法、あるいは、図7のA2として示すように圧縮気体の放出方向を、搬送させる方向に配置させる方法等が挙げられる。

[0106] また、本発明において、このような構成からなる基板浮上ユニットは市販品としても入手することが可能であり、例えば、株式会社妙徳社製の非接触搬送機器「浮上搬送ユニット 近フロート LTUシリーズ」等を挙げることができる。

[0107] 図8に、本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能な基板浮上ユニットの他の構成からなる一例を示す。

[0108] 図8に記載の基板浮上ユニット310は、基板保持部材32の全面にわたり設置されており、基板Pを浮上させるための2対の圧縮気体送風部311と、真空ポンプ305により減圧するための吸引部312とが、全面に交互に配置されて、基板浮上ユニット310を構成されている。

[0109] 各2対の圧縮気体送風部311にはそれぞれ独立したポンプ304が接続されており、位置検知センサー307による基板保持部材32に対する基板Pの浮上量H1情報を基に、圧縮気体の供給量Aを、情報ライン308を介して気体送風ポンプ304のP1～P9の稼働量を制御する。同様に、位置検知センサー307による基板保持部材32に対する基板Pの浮上量H1情報を基に、真空ポンプ305の吸気量Bを制御する。

[0110] また、基板Pを下流側に搬送させるため、例えば、上流側のポンプP1から下流側のポンプP9に向かって、圧縮気体の供給量Aを順次小さくなるように、それぞれのポンプOP1～P9の稼働量を制御することが好ましい。

[0111] [アライメントマーク]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法においては、枚葉形態の基板上にアライメントマークを設け、該アライメントマークを検知し

て、ダイコータから該枚葉形態の基板上への有機機能層形成用塗布液の供給及び停止を制御することが好ましい。加えて、本発明に係るアライメントマークにより、搬送している基板の位置情報を検知することにより、塗布開始時期情報に従って、基板浮上ユニットを作動させて、基板を浮上させる。

[0112] アライメントマークとしては、図9に示すように、基板のそれぞれのコーナー部に、コーナートンボとして付与することができる。アライメントマークの付与方法としては、特に制限はないが、例えば、 $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 程度の減圧環境条件下で、基板上の4隅に、厚さ120nmのインジウムチンオキシド（ITO）膜による十字マークを、スパッタリング法により製膜することにより形成することができる。

[0113] 本発明において、アライメントマークによる基板位置の検出方法としては、第1の塗布ゾーンであるStage1の上流側に、基板の全幅をカバーするように、CCDカメラ401を設置し、CCDカメラによるアライメントマークの検知及び位置情報と、基板の搬送速度情報を基に、基板P上への各ダイコータによる塗布開始時期（有機機能層形成用塗布液のダイコータへの供給開始時期）と、塗布完了時期（有機機能層形成用塗布液のダイコータへの供給停止時期）を、フィードバック回路404を経由して、各コータ（図9に記載のC01～C03）に指示して塗布を制御する。同時に、図9には記載していないが、CCDカメラによるアライメントマークの検知及び位置情報と、基板の搬送速度情報を基に、所定の時期に基板浮上ユニットを作動させて、基板を浮上させて、塗布を行う。

[0114] [ワイピング洗浄装置]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法においては、ダイコータへの有機機能層形成用塗布液の停止時期に、ダイコータのリップ部にワイピング洗浄処理を施すことが好ましい。

[0115] すなわち、上記CCDカメラによるアライメントマークの検知及び位置情報により、未塗布段階では有機機能層形成用塗布液のダイコータへの供給を停止した状態になっている。この時、ダイコータのリップ部では、供給が停

止された有機機能層形成用塗布液がメニスカスを形成して、外気に直接晒された状態になっている。その結果、外気に接している有機機能層形成用塗布液の表面部から溶媒等の蒸発を起こして被膜が形成されること、塗布過程で飛散した有機機能層形成用塗布液の飛沫がダイコータのリップ部で固化して、塗布故障を誘発する原因となる。

[0116] 上記塗布故障の要因を排除する目的で、ダイコータへの塗布液停止時期に、ダイコータのリップ面に対し、ワイピング洗浄処理を施す。

[0117] 具体的なワイピング洗浄処理方法及びワイピング洗浄処理装置の一例を、図を交えて説明する。

[0118] 図9に示すように、CCDカメラによるアライメントマークの検知及び位置情報により、Stage 2及びStage 3に示すように、有機機能層形成用塗布液のダイコータへの供給停止時期に、ダイコータC02、C03を、それぞれの塗布ポジションから、ワイピング洗浄処理装置403位置に移動させて、クリーニング液を用いて、ダイコータのリップ面のクリーニングを行う。クリーニングが完了し、塗布開始時期になると、再びフィードバック回路404を経由しダイコータに情報を伝達し、それぞれの塗布ポジションにダイコータを移動した後、塗布開始時期に有機機能層形成用塗布液を供給して塗布を開始する。

[0119] 図10に、本発明に適用可能なダイコータのワイピング洗浄装置の主要構成の一例を示す。

[0120] 図10に示すように、ワイピング洗浄装置403は、上方に向かって凸状に延出するワイピング部材409とこれを支持するシート状可撓性部材408が箱形の筐体407内に設けられていて、ワイプユニット406自体を図示しないモータ等の駆動源により上方向に移動させた後、ダイコータをワイピング部材409の上部まで移動させ、このワイピング部材409とヘッドC0のノズル面(図6に示す103)とが接触した状態で、ワイピング部材409がヘッドC0のノズル面103を摺擦し、ノズル面103全体に付着した固着物やメニスカス部の乾燥皮膜等を除去するようになっている。そし

て、ワイピング動作が終了したならば、ワイプユニット４０６を下降させ、ワイピング部材４０９とノズル面１０３との接触状態を解除する。

[0121] また、ワイプユニット４０６には、送液路４０５を介してクリーニング液タンク４１０が接続されている。また、この送液路４０５の途中にはクリーニング液供給弁（不図示）が設けられている。

[0122] 送液路４０５は、クリーニング液供給弁の作動によってクリーニング液が流れる通路であり、例えば、樹脂製チューブによって構成されている。

[0123] クリーニング液タンク４１０は、ワイプユニット４０６の位置（ワイピング部材４０９の位置）の位置よりも高い位置に配設されているため、水頭差により容易にワイピング部材４０９にクリーニング液を供給することができる。

[0124] クリーニング液としては、ノズル面に付着した有機機能層形成用塗布液の乾燥物を溶解、再分散、及び軟化させることで確実にふき取る機能を備えていることが求められる。従って、クリーニング液は、有機機能層形成用塗布液を構成している溶液成分、例えば、種々の溶剤や水、界面活性剤、塩基性化合物等を含有していることが好ましいが、これらに限定されるものではない。特に、表面張力が低い溶剤を含有していると、乾燥した有機機能層形成用塗布液固着物に浸透しやすいため効果的である。また、塩基性化合物を含有することは、有機機能層形成用塗布液中に含まれる樹脂等の再溶解もしくは再分散を促進するため好ましい。

[0125] 《有機ＥＬ素子の構成材料》

次いで、本発明に係る有機ＥＬ素子を構成する有機機能層の詳細について説明する。

[0126] （１）注入層：正孔注入層、電子注入層

本発明に係る有機ＥＬ素子においては、注入層は必要に応じて設けることができる。注入層としては電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0127] 本発明でいう注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機機能層間に設けられる層で、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層と電子注入層とがある。

[0128] 正孔注入層は、例えば、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に適用可能な正孔注入材料としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体等を含むポリマーやアニリン系共重合体、ポリアリールアルカン誘導体、または導電性ポリマーが挙げられ、好ましくはポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体であり、さらに好ましくはポリチオフェン誘導体である。

[0129] 電子注入層は、例えば、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的には、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。本発明においては、上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムが好ましい。その膜厚は0.1nm～5μm程度、好ましくは0.1～100nm、さらに好ましくは0.5～10nm、最も好ましくは0.5～4nmである。

[0130] 本発明の有機EL素子の製造方法においては、電子注入層は湿式塗布方式ではなく、真空蒸着装置等を用いた蒸着法で形成することが好ましい。

[0131] (2) 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、上記正孔注入層で適用するのと同様の化合物を使用することができるが、さらには、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0132] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

[0133] さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0134] また、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、特開2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139)、特表2003-519432号公報に記載されているような、いわゆるp型半導体的性質を有するとされる正孔輸送材料を用いることもできる。

[0135] 本発明においては、正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を含む塗布液をダイコート法により薄膜化することにより形成する。正孔輸送層の膜厚については、特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0136] (3) 電子輸送層

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔ブロック層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0137] 従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔ブロック材料を兼ねる）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、フルオレン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、8-キノリノール誘導体等の金属錯体等が挙げられる。

[0138] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。

[0139] これらの中でもカルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ピリジン誘導体等が本発明では好ましく、アザカルバゾール誘導体であることがより好ましい。

[0140] 本発明において、電子輸送層は、上記電子輸送材料、半導体ナノ粒子（後述参照）、フッ化アルコール溶剤を含有する電子輸送層塗布液を、ダイコート法を用いたウェットプロセスにより形成する。

[0141] 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0142] また、本発明においては、半導体ナノ粒子の他に、不純物をゲスト材料としてドーピングしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0143] 本発明における電子輸送層には、有機物のアルカリ金属塩を含有することが好ましい。

有機物の種類としては特に制限はないが、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、サリチル酸塩、ピルビン酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、アジピン酸塩、メシル酸塩、トシル酸塩、ベンゼンスルホン酸塩が挙げられ、好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩、より好ましくはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等の

脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩が好ましく、脂肪族カルボン酸の炭素数が4以下であることが好ましい。最も好ましくは酢酸塩である。

[0144] 有機物のアルカリ金属塩のアルカリ金属の種類としては特に制限はないが、Na、K、Csが挙げられ、好ましくはK、Cs、さらに好ましくはCsである。有機物のアルカリ金属塩としては、前記有機物とアルカリ金属の組み合わせが挙げられ、好ましくは、ギ酸Li、ギ酸K、ギ酸Na、ギ酸Cs、酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、プロピオン酸Li、プロピオン酸Na、プロピオン酸K、プロピオン酸Cs、シュウ酸Li、シュウ酸Na、シュウ酸K、シュウ酸Cs、マロン酸Li、マロン酸Na、マロン酸K、マロン酸Cs、コハク酸Li、コハク酸Na、コハク酸K、コハク酸Cs、安息香酸Li、安息香酸Na、安息香酸K、安息香酸Cs、より好ましくは酢酸Li、酢酸K、酢酸Na、酢酸Cs、最も好ましくは酢酸Csである。

[0145] これらドーパ材の含有量は、添加する電子輸送層に対し、好ましくは1.5～35質量%であり、より好ましくは3～25質量%であり、最も好ましくは5～15質量%である。

[0146] (4) 発光層

本発明に係る有機EL素子を構成する発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0147] 本発明に係る発光層は、含まれる発光材料が前記要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。

[0148] また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。

[0149] 本発明における発光層の膜厚の総和は1～100nmの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから50nm以下である。なお、本発明でいう発光層の膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である

。

[0150] 個々の発光層の膜厚としては1～50nmの範囲に調整することが好ましい。青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

[0151] 本発明においては、発光層の形成には、後述する発光材料やホスト化合物を含む発光層形成用塗布液を、ダイコート法により製膜して形成する。

[0152] 本発明においては、各発光層には複数の発光材料を混合してもよく、また燐光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

[0153] 本発明においては、発光層の構成として、ホスト化合物、発光材料（発光ドーパント化合物ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

[0154] 〈4. 1：ホスト化合物〉

本発明に係る有機EL素子の発光層に含有されるホスト化合物としては、室温（25℃）における燐光発光の燐光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに好ましくは燐光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

[0155] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

[0156] また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位を持つ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（重合性発光ホスト）でもよいが、高分子材料を用いた場合、化合物が溶媒を取り込んで膨潤やゲル化等、溶媒が抜けにくいと思われる現象が起こりやすいので、これを防ぐために分子量は高くない方が好ましく、具体的には塗布時での分子量が2,000以下の材料を用いることが好ましく、塗布時の分子量1,000以下の材料を用いる

ことが更に好ましい。

[0157] 乾燥工程では発光ホストに低分子材料を用いた場合、発光層に接する隣接層からの溶媒移行による混入が起こりやすく、素子駆動時に正孔と電子の再結合が妨げられる可能性があるが、本発明の製造方法および材料を選択することにより詳細は不明だが、各層に表面酸化被膜、または水素結合被膜が形成されることで溶媒など寿命劣化要因の層間移行の影響を低減し、長寿命かつ保存安定性に優れた発光素子を得ることができると考えられる。

[0158] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高 T_g （ガラス転移温度）である化合物が好ましい。ここで、ガラス転移点（ T_g ）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

[0159] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-3

05083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

[0160] 本発明に用いられるホスト化合物は、カルバゾール誘導体であることが好ましく、カルバゾール誘導体であってジベンゾフラン化合物であることがより好ましい。

[0161] 〈4. 2：発光ドーパント〉

本発明に係る発光ドーパントとしては、蛍光ドーパント、リン光ドーパントを用いることができるが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明に係る有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光ドーパントとしては、上記の発光ホストを含有すると同時にリン光ドーパントを含有することが好ましい。

[0162] 〈リン光ドーパント〉

本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0163] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成できればよい。

[0164] リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送される発光ホスト上でキャリアの再結合が起こって発光ホストの励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こり、リン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエ

エネルギーは発光ホストの励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0165] リン光ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

[0166] 本発明に適用可能なリン光ドーパントとしては、好ましくは元素の周期表で8属、9属、10属の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくは、イリジウム化合物、白金化合物、オスミウム化合物、パラジウム化合物、ロジウム化合物であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物、白金化合物である。

[0167] 具体的には以下の特許公報に記載されている化合物であり、例えば、国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、同2001-181616号公報、同2002-280179号公報、同2001-181617号公報、同2002-280180号公報、同2001-247859号公報、同2002-299060号公報、同2001-313178号公報、同2002-302671号公報、同2001-345183号公報、同2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、同2002-50484号公報、同2002-332292号公報、同2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、同2002-338588号公報、同2002-170684号公報、同2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、同2002-100476号公報、同2002-173674号公報、同2002-359082号公報、同2002-175884号公報、同2002-363552号公報、同2002-184582号公報、同2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、同2002-226495号公報、同2002-234894号公報、同2002-

235076号公報、同2002-241751号公報、同2001-319779号公報、同2001-319780号公報、同2002-62824号公報、同2002-100474号公報、同2002-203679号公報、同2002-343572号公報、同2002-203678号公報等に記載されている化合物を用いることができる。

[0168] また、これら例示されている化合物は、例えば、*Inorg. Chem.*, 40巻、1704～1711に記載の方法に準じて合成することができる。

[0169] 本発明において、発光層に含まれる発光ドーパントは1種類でも良いし、異なる発光極大波長を持つ2種類以上の発光ドーパントを含有させても良い。2種類以上の発光ドーパントを含有させる場合、全ての発光ドーパントについて発光層の厚さ方向で濃度勾配を形成させても良いが、1種類の発光ドーパントのみ濃度勾配を形成させても良い。1種類の発光ドーパントのみ濃度勾配を形成させる場合は、発光極大波長が最も短波な発光ドーパントについて濃度勾配を形成させることが好ましい。

[0170] 《陽極》

有機EL素子を構成する陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状パターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合(100 μm以上程度)は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より

発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常は、10～1000nmの範囲であり、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0171] 《陰極》

一方、陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0172] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に形成することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する有機EL素子を作製することができる。

[0173] 《基板》

本発明に係る有機EL素子に用いることのできる基板（以下、支持基板、支持基板、基板、支持体等ともいう）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができ、特に好ましくは、ガラス基板である。

[0174] 本発明に適用可能なガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。

[0175] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート（TAC）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名JSR社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0176] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RH）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987に準拠した

方法で測定した酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましく、前記の水蒸気透過度が $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが、さらに好ましい。

[0177] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等の有機EL素子の劣化を招く因子の浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機機能層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0178] バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0179] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

[0180] 本発明に係る有機EL素子において、発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 $\times 100$ である。

[0181] 《封止：封止接着剤、封止部材》

本発明に係る有機EL素子に適用可能な封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

[0182] 封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。

- [0183] 具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。
- [0184] 本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 (25 ± 0.5 °C、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。
- [0185] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。
- [0186] 接着剤としては、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。
- [0187] なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80°Cまでに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散

させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0188] また、有機機能層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機機能層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

[0189] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相を形成することを目的として、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0190] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0191] 封止にはケーシングタイプの封止（缶封止）と密着タイプの封止（固体封

止)があるが、薄型化の観点からは固体封止が好ましい。また、可撓性の有機EL素子を作製する場合は、封止部材にも可撓性が求められるため、固体封止が好ましい。

[0192] 本発明に係る封止用接着剤には、熱硬化接着剤や紫外線硬化樹脂などを用いることができるが、好ましくはエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン樹脂など熱硬化接着剤、より好ましくは耐湿性、耐水性に優れ、硬化時の収縮が少ないエポキシ系熱硬化型接着性樹脂である。

[0193] 本発明に係る封止用接着剤の含水率は、300ppm以下であることが好ましく、0.01~200ppmであることがより好ましく、0.01~100ppmであることが最も好ましい。

[0194] 本発明でいう含水率は、いかなる方法により測定しても構わないが、例えば容量法水分計(カールフィッシャー)、赤外水分計、マイクロ波透過型水分計、加熱乾燥重量法、GC/MS、IR、DSC(示差走査熱量計)、TDS(昇温脱離分析)が挙げられる。また、精密水分計AVM-3000型(オムニテック社製)等を用い、水分の蒸発によって生じる圧力上昇から水分を測定でき、フィルムまた固形フィルム等の水分率の測定を行うことができる。

[0195] 本発明において、封止用接着剤の含水率は、例えば、露点温度が-80℃以下、酸素濃度0.8ppmの窒素雰囲気下に置き時間を変化させることで調整することが出来る。また、100Pa以下の真空状態で置き時間を変化させて乾燥させることもできる。また、封止用接着材は接着剤のみで乾燥させることも出来るが、封止部材へ予め配置し乾燥させることも出来る。

[0196] 密着封止(固体封止)を行う場合、封止部材としては、例えば、50μm厚のPET(ポリエチレンテレフタレート)にアルミ箔(30μm厚)をラミネートしたものをを用いる。これを封止部材として、アルミニウム面にディスペンサを使用して均一に塗布し封止用接着剤を予め配置しておき、樹脂基板1と封止部材5を位置合わせ後、両者を圧着して(0.1~3MPa)、温度80~180℃で密着・接合(接着)して、密着封止(固体封止)する

。

[0197] 接着剤の種類また量、そして面積等によって加熱また圧着時間は変わるが、 $0.1 \sim 3 \text{ MPa}$ の圧力で仮接着、また $80 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で、熱硬化時間は5秒～10分間の範囲で選べばよい。

[0198] 加熱した圧着ロールを用いると圧着（仮接着）と加熱が同時にでき、且つ内部の空隙も同時に排除でき好ましい。

[0199] また、接着層の形成方法としては、材料に応じて、ディスペンサを用い、ロールコート、スピンコート、スクリーン印刷法、スプレーコートなどのコーティング法、印刷法を用いることができる。

[0200] 固体封止は以上のように封止部材と有機EL素子基板との間に空間がなく硬化した樹脂で覆う形態である。封止部材としては、ステンレス、アルミニウム、マグネシウム合金等の金属、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル等のプラスチック、およびこれらの複合物、ガラス等が挙げられ、必要に応じて、特に樹脂フィルムの場合には、樹脂基板と同様、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のガスバリア層を積層したものをを用いることができる。ガスバリア層は、封止部材成形前に封止部材の両面若しくは片面にスパッタリング、蒸着等により形成することもできるし、封止後に封止部材の両面若しくは片面に同様な方法で形成してもよい。これについても、酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度 $(25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $(90 \pm 2) \% \text{RH})$ が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

[0201] 封止部材としては、アルミニウム等の金属箔をラミネートしたフィルム等でも良い。金属箔の片面にポリマーフィルムを積層する方法としては、一般に使用されているラミネート機を使用することができる。接着剤としてはポリウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系、アクリル系等の接着剤を用いることができる。必要に応じて硬化剤を併用してもよい。ホットメルトラミネーション法やエクストルージョンラミネート法および共押出しラミネーシ

ョン法も使用できるがドライラミネート方式が好ましい。

[0202] また、金属箔をスパッタや蒸着等で形成し、導電性ペースト等の流動性電極材料から形成する場合は、逆にポリマーフィルムを基板としてこれに金属箔を成膜する方法で作成してもよい。

[0203] 《保護膜、保護板》

有機機能層を挟み支持基板と対向する側の封止膜、あるいは封止用フィルムの外側に、有機EL素子の機械的強度を高めるため、保護膜あるいは保護板を設けてもよい。特に、封止が封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0204] 本発明において、基板から陽極との間、あるいは基板から光出射側の何れかの場所に光取出し部材を有することが好ましい。

[0205] 光取出し部材としては、プリズムシートやレンズシートおよび拡散シートが挙げられる。また、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に導入される回折格子や拡散構造等が挙げられる。

[0206] 通常、基板から光を放射するような有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層から放射された光の一部が基板と空気との界面において全反射を起こし、光を損失するという問題が発生する。この問題を解決するために、基板の表面にプリズムやレンズ状の加工を施す、もしくは基板の表面にプリズムシートやレンズシートおよび拡散シートを貼り付けることにより、全反射を抑制して光の取り出し効率を向上させる。

[0207] また、光取り出し効率を高めるためには、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法や拡散構造を導入する方法が知られている。

[0208] 《用途》

本発明に係る有機ＥＬ素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

[0209] 発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機的光源、光通信処理機的光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられるが、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

[0210] 本発明に係る有機ＥＬ素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、有機ＥＬ素子全層をパターニングしてもよく、有機ＥＬ素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

実施例

[0211] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「％」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量％」を表す。

[0212] 実施例 1

《有機ＥＬ素子の作製》

〔有機ＥＬ素子 101 の作製：真空蒸着法による有機機能層形成〕

（陽極の形成）

150 mm×150 mm、厚さ1.1 mmのガラス基板上に、陽極としてITO（インジウムチンオキシド）を厚さ150 nmで成膜したガラス基板（NHテクノガラス社製、NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0213] （有機機能層の形成）

次いで、このITO透明電極を有するガラス基板を、市販の真空蒸着装置

に接続するプラズマ処理用チャンバー内の基板ホルダーに固定した。また、真空蒸着装置内の蒸着用つぼの各々に、各層の構成材料を各々有機EL素子作製に最適の量を充填した。蒸着用つぼは、モリブデン製またはタングステン製の抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0214] 酸素圧力1 Pa、電力100 W（電極面積 約450 cm²）で2分間、プラズマ処理を行った後、基板を大気に曝露することなく、有機EL構成層の各蒸着チャンバーに移送し、各有機機能層の成膜を行った。

[0215] はじめに、真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、m-MTDATAの入った前記蒸着用つぼに通電して加熱し、蒸着速度0.1 nm/秒で透明支持基板に蒸着し、10 nmの正孔注入層を設けた。次いで、 α -NPDを同様にして蒸着し30 nmの正孔輸送層を設けた。

[0216] 次いで、以下の手順に従って、各発光層を形成した。

[0217] 化合物D-1、D-2及びCBPを、D-1が14質量%、D-2が1.8質量%の濃度になるように蒸着速度0.1 nm/秒で共蒸着し、発光極大波長が622 nm、厚さ6 nmの黄色リン光発光層を形成した。次いで、化合物D-3及びH-1を、D-3が9質量%の濃度になるように蒸着速度0.1 nm/秒で共蒸着し、発光極大波長が470 nm、厚さ20 nmの青色リン光発光層を形成した。

[0218] その後、化合物M-1を膜厚50 nmに蒸着して正孔阻止及び電子輸送の機能を有する層を形成し、更にLiFを厚さ1 nmで蒸着して電子輸送層を形成した。

[0219] 更に、アルミニウムを厚さ110 nmで蒸着して陰極を形成し、有機EL素子101を作製した。

[0220] [有機EL素子102の作製：バッチ法による有機機能層形成]

図11に記載のバッチ方式による有機機能層の製造ラインに従って、有機EL素子102を作製した。

[0221] 図11は、比較例であるバッチ方式により有機機能層を形成する製造ラインの一例を示す模式図である。

[0222] 図11のa)において、保持部材201上には、例えば、陽極203を形成した基板Pの設置位置を決定するための位置決めピン202が4箇所に分けられており、この位置決めピン202に合わせて、陽極203を形成した基板Pを搬入する。

[0223] 次いで、図11のb)に示す様に、保持部材201上に設置した基板Pを吸引固定する。

[0224] 次いで、図11のc)として、図3に示す構成からなるスリット型のダイコッタCoを用いて、陽極203上に、第1の有機機能層L1（例えば、正孔注入層）を形成し、塗布後、図11のd)に示すように、乾燥部Hにより、形成した第1の有機機能層L1に、加熱温風204を吹き付けて乾燥を行う。

[0225] 次いで、図11のe)、f)に示すように保持部材201上に設置した基板Pを脱着、搬出して、有機機能層の1層目を形成し、このプロセスa)～f)を順次繰り返して、有機機能層群を形成した。

[0226] （陽極の形成）

150mm×150mm×1.1mmのガラス基板P上に、陽極203としてITO（インジウムチンオキシド）を厚さ150nmで製膜した基板（NHテクノグラス製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極（陽極203）を設けた基板P（ITO基板ともいう）をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0227] （正孔注入層の形成）

次いで、陽極203としてITO透明電極を形成した基板Pを、図11のa) b)に示すように、保持部材201上の位置決めピン202に合わせて、陽極203を形成した基板Pを搬入、装着した。

[0228] この装着した基板Pの陽極203上に、図11のc)に示すように、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ネート（PEDOT/PSS、Bayer製、Baytron PAI 4083）

を純水で70%に希釈した正孔注入層塗布液1を、スリット型のダイコータCoを用いて、塗布速度3m/min、正孔注入層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔注入層L1の膜厚が30nmとなる条件で塗布した後、図11のd)に示すように、乾燥部Hより、120℃の加熱温風204を30分間吹き付けて乾燥した。次いで、図11のe)、f)に示す手順で脱着、搬送して、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

[0229] (正孔輸送層の形成)

次いで、上記正孔注入層を形成した基板Pに、上記と同様に図11のa)～f)に示すプロセスで、正孔注入層上に、正孔輸送層をバッチ方式で形成した。

[0230] 具体的には、正孔注入層を形成した基板Pを窒素ガス（グレードG1）の雰囲気下に移し、正孔輸送材料であるHT-1化合物（ $M_w = 80,000$ ）をクロロベンゼンに0.5%溶解した正孔輸送層塗布液1を、スリット型のダイコータCoを用いて塗布速度3m/min、正孔輸送層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔輸送層L2の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、膜厚30nmの正孔輸送層を形成し、図11のd)に示す乾燥部Hより、120℃の加熱温風204を30分間吹き付けて乾燥して、正孔輸送層を形成した。

[0231] (発光層の形成)

次いで、上記正孔輸送層を形成した基板Pに、上記と同様に図11のa)～f)に示すプロセスで、正孔輸送層上に、発光層をバッチ方式で形成した。

[0232] 具体的には、下記組成の発光層塗布液1を上記と同様にしてそれぞれ製膜し、膜厚40nmの発光層を形成した。製膜は、窒素ガス（酸素濃度250ppm、水分濃度250ppm）雰囲気下において行った後、図11のd)に示す乾燥部Hより、120℃の加熱温風204を30分間吹き付けて乾燥して、発光層を形成した。

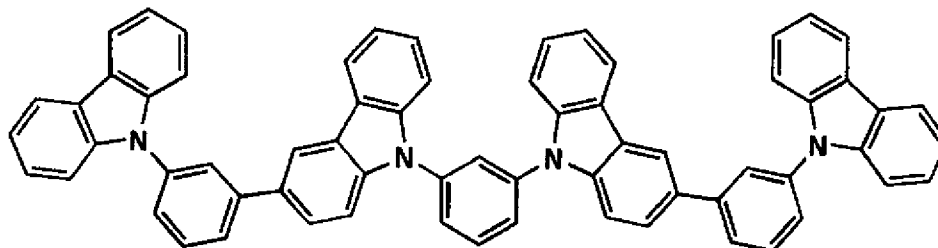
[0233] 〈発光層塗布液1〉

ホスト化合物（H－A）	1 4 .
1 5 質量部	
青色ドーパント（D－6 6）	2 .
4 5 質量部	
緑色ドーパント（D－6 7）	0 . 0
2 5 質量部	
赤色ドーパント（D－8 0）	0 . 0
2 5 質量部	
トルエン	2 , 0
0 0 質量部	

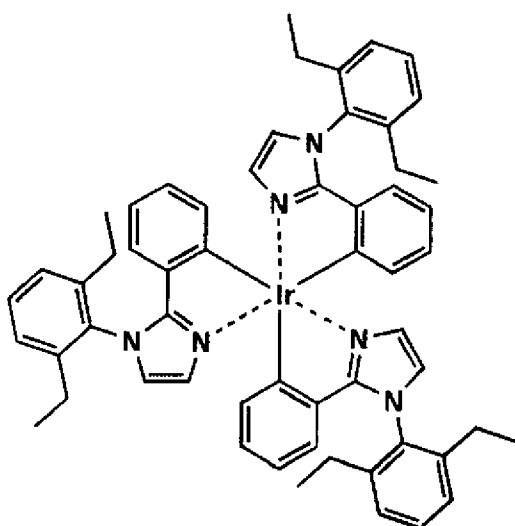
[0234]

[化1]

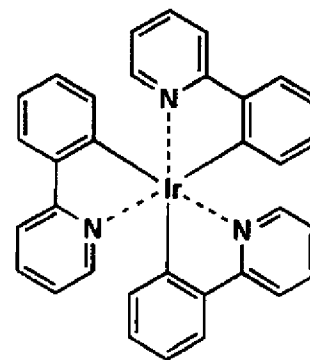
ホスト化合物(H-A)



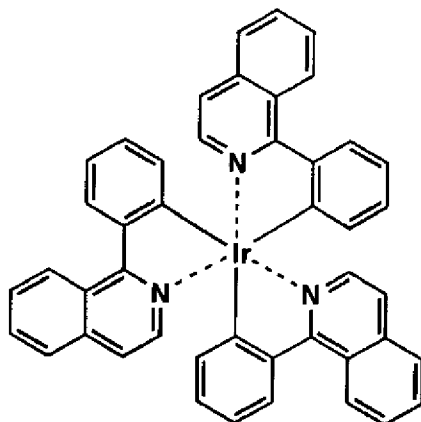
青色ドーバント(DB-1)



緑色ドーバント(DG-1)



赤色ドーバント(DR-1)



[0235] (電子輸送層の形成)

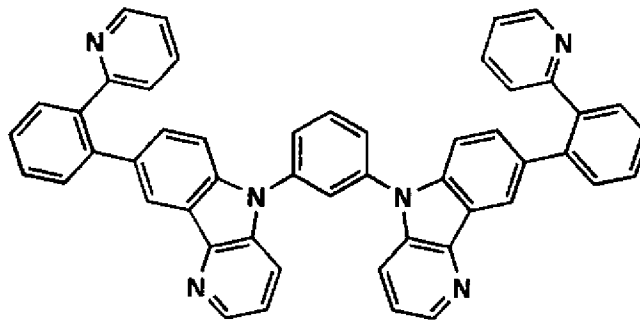
次いで、上記発光層を形成した基板Pに、上記と同様に図11のa)～f

）に示すプロセスで、発光層上に、電子輸送層をバッチ方式で形成した。

[0236] 具体的には、20 mg の下記化合物 A を、4 ml のテトラフルオロプロパノール（TFPO）に溶解して調製した電子輸送層塗布液 1 を、上記と同様にして製膜し、次いで、図 11 の d）に示す乾燥部 H より、120℃の加熱温風 204 を 30 分間吹き付けて乾燥して、膜厚 30 nm の電子輸送層を形成した。製膜は、窒素ガス（酸素濃度 250 ppm、水分濃度 250 ppm）雰囲気下で行った。

[0237] [化2]

化合物A



[0238] （電子注入層および陰極の形成）

続いて、基板 P 上に電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層を形成した試料を、大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、上記モリブデン製抵抗加熱ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを 0.02 nm/秒で電子輸送層上に膜厚 1 nm の薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを 0.02 nm/秒でフッ化ナトリウム上に膜厚 1.5 nm の薄膜を形成した電子注入層を作製した。引き続き、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成して、有機 EL 素子 102 を作製した。

[0239] [有機 EL 素子 103 の作製：ロールツーロール方式による有機機能層形成]

図 12 に記載のロールツーロール方式による有機機能層の製造ラインに従

って、比較例である有機EL素子103を作製した。

[0240] 図12に示すロールツーロール方式による有機機能層の製造ラインは、陽極等を形成した基板積層ロール501を、アンワインダー部より繰り出し、ダンサーロール部506を経て、第1の製膜工程であるStage1に搬送し、塗布工程503で、バックロール505で保持して連続搬送している基板502上に、塗布手段であるダイコータCoを用いて第1の有機機能層、例えば、電子注入層を形成し、乾燥工程504で搬送手段Hを用いて、乾燥させた後、次工程であるStage2にて同様に有機機能層を塗布乾燥して製膜する。Stage3、4を経て有機機能層群を形成した基板502は、ダンサーロール506を経て、ワインダー部で積層ロール507として積層される。

[0241] (帯状基体の準備)

厚さ100 μ m、幅200mm、長さ500mのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人・デュポン社製フィルム、以下、PETと略記する）を準備した。

[0242] (陽極の形成)

準備したPETに付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従って、PETの上に 5×10^{-1} Paの真空環境条件で厚さ120nmのITO（インジウムチンオキシド）をスパッタリング法により、マスクパターン成膜を行い、取り出し電極を有する12mm $\times$ 5mmの大きさの陽極を一定間隔で12列連続的に形成し、一旦巻き取り保管した。

[0243] (正孔注入層の形成)

次いで、図12に示すロールツーロール方式による有機機能層の製造ラインに従って、Stage1にて正孔注入層を形成した。

[0244] アンワインダー部より、上記陽極まで形成した基板502を繰り出し、Stage1にて、塗布工程303で、図3に示すスリット型ダイコータCoを用い、上記有機EL素子102の作製に用いた正孔注入層塗布液1を、バックロール505で保持された基板502上に、塗布速度5m/min、塗

布幅 180 mm、ウェット膜厚に対するコーターギャップ 200 μ m、正孔注入層形成用塗布液の塗布時の温度は 25 $^{\circ}$ C で塗布し、次いで、乾燥工程 504 で 120 $^{\circ}$ C の加熱温風と吹き付けて、厚さ 30 nm の正孔注入層を形成した。

[0245] (正孔輸送層の形成)

次いで、上記と同様にして、Stage 2 にて、上記有機 EL 素子 102 の作製に用いた正孔輸送層塗布液 1 を用いて、膜厚 30 nm の正孔輸送層を形成した。

[0246] (発光層の形成)

次いで、上記と同様にして、Stage 3 にて、上記有機 EL 素子 102 の作製に用いた発光層塗布液 1 を用いて、膜厚 40 nm の発光層を形成した。

[0247] (電子輸送層の形成)

次いで、上記と同様にして、Stage 4 にて、上記有機 EL 素子 102 の作製に使用した電子輸送層塗布液 1 を用い、膜厚 30 nm の電子輸送層を形成し、アンワインダー部で積層ロール 507 として巻き取った。

[0248] (電子注入層および陰極の形成)

続いて、基板 P 上に電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層を形成した試料を所定のサイズに断裁した後、大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、上記モリブデン製抵抗加熱ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを 0.02 nm/秒で電子輸送層上に膜厚 1 nm の薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを 0.02 nm/秒でフッ化ナトリウム上に膜厚 1.5 nm の薄膜を形成した電子注入層を作製した。引き続き、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成して、有機 EL 素子 103 を作製した。

[0249] [有機 EL 素子 104 の作製：インライン方式による有機機能層形成 1]

図2に記載のインライン方式による有機機能層の製造ラインに従って、本発明である有機EL素子104を作製した。

[0250] (陽極の形成)

150mm×150mm×1.1mmのガラス基板P上に、陽極としてITO（インジウムチンオキsid）を厚さ150nmで製膜した基板（NHテクノグラス製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極（陽極）を設けた基板P（ITO基板ともいう）をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0251] (正孔注入層の形成)

次いで、陽極としてITO透明電極を形成した基板Pを、連続搬送している基板保持ベルト32上に配置し、図2に示すStage1において、図3に示す構成からなるスリット型のダイコータC01を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した正孔注入層塗布液1を用い、塗布速度3m/min、正孔注入層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔注入層L1の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H1で120℃の加熱温風を吹き付けて、正孔注入層L1を形成した。

[0252] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における正孔注入層L1の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0253] (正孔輸送層の形成)

次いで、正孔注入層L1を形成した基板Pを、図2に示すStage2に移送し、図3に示す構成からなるスリット型のダイコータC02を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した正孔輸送層塗布液1を用い、塗布速度3m/min、正孔輸送層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔輸送層L2の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H2で120℃の加熱温風を吹き付けて、正孔輸送層L2を形成した。

[0254] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における正孔輸送層L2の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0255] （発光層の形成）

次いで、正孔輸送層L2を形成した基板Pを、図2に示すStage3に移送し、図3に示す構成からなるスリット型のダイコータC3を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した発光層塗布液1を用い、塗布速度3m/min、発光層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の発光層L3の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H3で120℃の加熱温風を吹き付けて、発光層L3を形成した。

[0256] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における発光層L3の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0257] （電子輸送層の形成）

次いで、発光層L3を形成した基板Pを、図2に示すStage4に移送し、図3に示す構成からなるスリット型のダイコータC4を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した電子輸送層塗布液1を用い、塗布速度3m/min、電子輸送層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の電子輸送層L4の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H4で120℃の加熱温風を吹き付けて、電子輸送層L4を形成した。

[0258] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における電子輸送層L4の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0259] （ベーク処理工程）

続いて、基板P上に電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層を形成した試料を連続搬送している基板保持ベルト32より取り外し、第2の製

膜環境40に移動し、加熱部H5より120℃の加熱温風を60分間吹き付けて、ベーク処理を施した。

[0260] ベーク処理時の第2の製膜環境40（エリア2）としては、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度90ppm、水分濃度90ppmの雰囲気下41で行った。

[0261] （電子注入層および陰極の形成）

続いて、ベーク処理を施した電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層まで形成した基板Pを、大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。

[0262] 真空蒸着装置内のモリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、上記モリブデン製抵抗加熱ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを0.02nm/秒で電子輸送層上に膜厚1nmの薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを0.02nm/秒でフッ化ナトリウム上に膜厚1.5nmの薄膜を形成し電子注入層を得た。引き続き、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成して、有機EL素子104を作製した。

[0263] [有機EL素子105の作製：インライン方式による有機機能層形成2]

上記有機EL素子104の作製において、Stage1～4において、乾燥部H1～H4による乾燥は行わずに、ベーク処理工程でのみ、加熱部H5より120℃の加熱温風を60分間吹き付けて、ベーク処理（乾燥処理）を施した以外は同様にして、有機EL素子105を作製した。

[0264] 《有機EL素子の生産適性の評価》

[生産効率の評価]

有機EL素子104の作製方法において、有機EL素子を1枚作製に要する時間を1.00として、各有機EL素子を作製するのに要する相対時間を算出し、下記の基準に従って生産効率を評価した。

[0265] ◎：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、0.90未満で

ある

○：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、0.90以上、1.10未満である

△：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、1.10以上、1.50未満である

×：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、1.50以上である

〔設備投資コストの評価〕

有機EL素子104の作製に適用する設備費用を1.00として、各有機EL素子を作製に適用する設備費用を算出し、下記の基準に従って設備投資コストを評価した。

[0266] ◎：有機EL素子の作製に適用する製造設備の相対投資費用が、0.90未満である

○：有機EL素子の作製に適用する製造設備の相対投資費用が、0.90以上、1.10未満である

△：有機EL素子の作製に適用する製造設備の相対投資費用が、1.10以上、1.50未満である

×：有機EL素子の作製に適用する製造設備の相対投資費用が、1.50以上である

《有機EL素子の品質評価》

〔量子効率の測定〕

各有機EL素子について、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング社製）を用い、23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm²定電流を印加した時の外部取り出し量子効率（%）を測定した。量子効率は、有機EL素子104の量子効率を100とした相対値で表示した。数値が大きいほど、外部取り出し量子効率に優れていることを表す。

[0267] 〔発光寿命の測定〕

作製した各有機EL素子に対し、正面輝度1000cd/m²となるような

電流を与え、連続駆動した。正面輝度が初期の半減値 (500 cd/m^2) になるまでに要する時間 (発光寿命) を求めた。測定には分光放射輝度計 CS-1000 (コニカミノルタセンシング社製) を用い、有機 EL 素子 104 の発光寿命を 100 とした相対値で表示した。数値が大きいほど、発光寿命に優れていることを表す。

[0268] 〔輝度ムラ耐性の評価〕

作製した各有機 EL 素子に対し、 2.5 mA/cm^2 の定電流を印加したときの発光面内輝度分布を、Prometric (サイバネットシステム社製) で測定した。なお、輝度分布は、発光面を均等に 40 分割したときの各発光面内輝度の標準偏差として表した。数値が低いほど、輝度ムラが少なく、輝度ムラ耐性に優れていることを表す。

[0269] 以上により得られた結果を、表 1 に示す。

[0270]

[表1]

有機EL 素子 番号	有機機能層の形成		生産適性の評価		品質評価			備考
	形成方法	対応 図面	生産効率	設備投資 コスト	量子効率	発光寿命	輝度ムラ 耐性	
101	真空蒸着法	-	×	△	91	89	48	比較例
102	バッチ方式	図 11	×	○	93	94	45	比較例
103	ロールツーロール方式	図 12	◎	×	98	97	54	比較例
104	インライン方式 1 (乾燥有)	図 2	○	○	100	100	40	本発明
105	インライン方式 2 (一括乾燥)	図 2	◎	○	102	104	34	本発明

[0271] 表 1 に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する有機 EL 素子の製造方法は、従来の製造方法に対し、生産効率と設備投資コストとの両立が図られ、かつ製造される有機 EL 素子の量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐

性に優れていることが分かる。

[0272] 実施例 2

《有機 EL 素子 201～203 の作製》

実施例 1 に記載の有機 EL 素子 104（第 1 の製膜環境 30（エリア 1）における塗布速度：3 m/min）において、第 1 の製膜環境 30（エリア 1）における塗布速度を、それぞれ 5 m/min、10 m/min、15 m/min に変更した以外は同様にして、有機 EL 素子 201～203 を作製した。

[0273] 《有機 EL 素子の生産適性、品質評価》

上記作製した有機 EL 素子 201～203 と実施例 1 で作製した有機 EL 素子 104 について、実施例 1 に記載の方法と同様にして、生産効率、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性の評価を行い、得られた結果を表 2 に示す。

[0274] [表 2]

有機 EL 素子 番号	有機機能層の形成			生産適性	品質評価		
	形成方法	対応図面	塗布速度 (m/min)	生産効率	量子効率	発光寿命	輝度ムラ 耐性
104	インライン方式 1 (乾燥有)	図 2	3	○	100	100	40
201	インライン方式 1 (乾燥有)	図 2	5	◎	100	100	40
202	インライン方式 1 (乾燥有)	図 2	10	◎	100	100	40
203	インライン方式 1 (乾燥有)	図 2	15	◎	100	100	40

[0275] 有機 EL 素子の製造における第 1 の製膜環境 30（エリア 1）の塗布速度を 5 m/min 以上とすることで、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性等の特性を損なうことなく、生産効率を高めることができる。

[0276] 実施例 3

《有機 EL 素子 301～309 の作製》

実施例 1 に記載の有機 EL 素子 105（第 1 の製膜環境（エリア 1）：不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度 300 ppm、水分濃度 300 ppm の雰囲気下。第 2 の製膜環境（エリア 2）：不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度 90 ppm、水分濃度 90 ppm の雰囲気下）において、第 1 の製膜環境（エリア 1）における雰囲気組成及び第 2 の製膜環境（エリア 2）における雰囲気組成を、表 3 に記載の条件にそれぞれ変更した以外は同様にして、有機 EL 素子 301～309 を作製した。

[0277] 《有機 EL 素子の品質評価》

上記作製した有機 EL 素子 301～309 と実施例 1 で作製した有機 EL 素子 105 について、下記の方法により生産コストの評価と、実施例 1 に記載の方法と同様にして、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性の評価を行い、得られた結果を表 3 に示す。

[0278] [生産コスト]

有機 EL 素子 105 の作製において、有機機能層形成に要するコストを 1.00 とし、下記の基準に従って、相対生産コストの評価を行った。

[0279] ◎：有機 EL 素子の相対生産コストが、1.05 以上である

○：有機 EL 素子の相対生産コストが、0.95 以上、1.05 未満である

△：有機 EL 素子の相対生産コストが、0.90 以上、0.95 未満である

×：有機 EL 素子の相対生産コストが、0.90 未満である

[0280]

[表3]

有機EL 素子 番号	有機機能層の形成(図2：インライン方式)										生産適性・品質評価			
	第1の製膜環境					第2の製膜環境					生産効率	量子効率	発光寿命	輝度μラ 耐性
	不活性 ガス種	＊1			その他	不活性 ガス種	＊1			その他				
		酸素ガス	水分	総気体量			酸素ガス	水分	総気体量					
105	窒素	300	300	600	—	窒素	90	90	180	—	◎	102	104	34
301	窒素	300	300	600	—	窒素	110	110	220	—	◎	100	100	36
302	窒素	300	300	600	—	窒素	75	75	150	—	◎	102	105	33
303	窒素	300	300	600	—	窒素	50	50	100	—	◎	102	105	33
304	窒素	300	300	600	—	窒素	10	10	20	—	◎	103	106	33
305	窒素	200	200	400	—	窒素	90	90	180	—	○	103	105	34
306	窒素	400	400	800	—	窒素	90	90	180	—	◎	102	103	35
307	窒素	500	500	1000	—	窒素	90	90	180	—	◎	100	102	34
308	—	—	—	—	大気	窒素	90	90	180	—	◎	100	101	37
309	—	—	—	—	大気	—	—	—	—	大気	◎	98	99	39

*1: 不活性ガス以外の気体(体積濃度、ppm)

[0281] 本発明の有機ELの製造方法において、第1の製膜環境（エリア1）における不活性ガス以外のガス成分濃度を500ppm以上とし、かつ第2の製膜環境（エリア2）における不活性ガス以外のガス成分濃度を200ppm以下とすることにより、生産コストに優れ、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性がより向上していることが分かる。

[0282] 実施例4

《有機EL素子401～408の作製》

実施例1に記載の有機EL素子105（ガラス基板、第2の製膜環境（エリア2）におけるベーク条件：120℃、60分）において、基板の種類（樹脂基板：厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム、ガラス基板：厚さ1.1mmのNHテクノグラス製、NA45）及び第2の製膜環境（エリア2）におけるベーク条件を、表4に記載の条件にそれぞれ変更した以外は同様にして、有機EL素子401～408を作製した。

[0283] 《有機EL素子の品質評価》

上記作製した有機EL素子401～408と実施例1で作製した有機EL素子105について、実施例1に記載の方法と同様にして、生産効率、量子効率、発光寿命及び輝度ムラ耐性の評価を行い、得られた結果を表4に示す。

[0284]

[表4]

有機EL 素子 番号	基板 種類	有機機能層の形成(図2：インライン方式)										生産適性・品質評価			
		第1の製膜環境					第2の製膜環境					生産効率	量子効率	発光寿命	輝度ムラ 耐性
		* 1				不活性 ガス種	* 1								
		酸素ガス	水分	総気体量	酸素ガス		水分	総気体量	温度 (°C)	乾燥条件 時間 (分)					
401	P E T	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	270	△	101	103	35
402	P E T	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	120	○	100	101	37
403	P E T	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	60	◎	100	100	38
404	P E T	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	20	◎	98	99	39
405	P E T	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	10	◎	97	99	41
406	ガラス	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	120	○	105	104	33
105	ガラス	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	60	◎	102	104	34
407	ガラス	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	20	◎	101	103	34
408	ガラス	窒素	300	300	600	窒素	90	90	180	120	10	◎	101	103	35

PET：ポリエチレンテレフタレート

*1：不活性ガス以外の気体(体積濃度、ppm)

[0285] 本発明の有機ELの製造方法において、基板としてガラス基板を用いることにより、樹脂基板を用いた有機EL素子に比較して、生産効率が高く、第2の製膜環境（エリア2）におけるベーク時間を短くしても、性能低下が小さいことが分かる。これは、ガラス基板は、有機機能層を塗布した際に、樹脂基板に比較して、基板中への各塗布液を構成する溶剤等の侵入が少なく、その結果、短時間であっても所望の特性を得ることができたと推測している。

[0286] 実施例5

〔有機EL素子502の作製〕

図4に記載のインライン方式による有機機能層の製造ラインにおいて、基板浮上部55による基板の浮上は行わずに、基板保持部材上に直接配置して塗布を行って、有機EL素子502を作製した。

[0287] （アライメントマークの付与）

150mm×150mm×1.1mmのガラス基板Pの4隅に、アライメントマークを付与した。

[0288] アライメントマークの付与は、 5×10^{-1} Paの真空環境条件でガラス基板P上の4隅に、厚さ120nmのITO（インジウムチンオキシド）膜による十字マークをスパッタリング法により形成した。

[0289] （陽極の形成）

150mm×150mm×1.1mmのガラス基板P上に、陽極としてITO（インジウムチンオキシド）を厚さ150nmで製膜した基板（NHテクノグラス製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極（陽極）を設けた基板P（ITO基板ともいう）をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0290] （正孔注入層の形成）

次いで、陽極としてITO透明電極を形成した基板Pを、連続搬送している基板保持部材32上に配置し、図4に示すStage1において、図6に示す構成からなるスリット型のダイコータC01を用い、アライメントマー

クをCCDカメラで検知し、その情報に従って、基板P上に前記有機EL素子102の作製で使用した正孔注入層塗布液1を、基板を全く浮上させないで、塗布速度3m/min、正孔注入層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔注入層L1の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H1で120℃の加熱温風を吹き付けて、正孔注入層L1を形成した。

[0291] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における正孔注入層L1の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0292] （正孔輸送層の形成）

次いで、正孔注入層L1を形成した基板Pを、図4に示すStage2に移送し、図6に示す構成からなるスリット型のダイコータC02を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した正孔輸送層塗布液1を用い、アライメントマークのCCDカメラによる検知情報に従って、基板を全く浮上させないで、塗布速度3m/min、正孔輸送層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔輸送層L2の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H2で120℃の加熱温風を吹き付けて、正孔輸送層L2を形成した。

[0293] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における正孔輸送層L2の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0294] （発光層の形成）

次いで、正孔輸送層L2を形成した基板Pを、図4に示すStage3に移送し、図6に示す構成からなるスリット型のダイコータC03を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した発光層塗布液1を用い、CCDカメラによるアライメントマークの検知情報に従って、基板を全く浮上させないで、基板を全く浮上させないで、塗布速度3m/min、発光層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の発光層L3の膜厚が30nm

となる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H3で120℃の加熱温風を吹き付けて、発光層L3を形成した。

[0295] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における発光層L3の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0296] （電子輸送層の形成）

次いで、発光層L3を形成した基板Pを、図4に示すStage4に移送し、図6に示す構成からなるスリット型のダイコータCo4を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した電子輸送層塗布液1を用い、CCDカメラによるアライメントマークの検知情報に従って、基板を全く浮上させないで、塗布速度3m/min、電子輸送層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の電子輸送層L4の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H4で120℃の加熱温風を吹き付けて、電子輸送層L4を形成した。

[0297] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における電子輸送層L4の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0298] （ベーク処理工程）

続いて、基板P上に電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層を形成した試料を連続搬送している基板保持部材32より取り外し、第2の製膜環境40に移動し、加熱部H5より120℃の加熱温風を60分間吹き付けて、ベーク処理を施した。

[0299] ベーク処理時の第2の製膜環境40（エリア2）としては、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度90ppm、水分濃度90ppmの雰囲気下41で行った。

[0300] （電子注入層および陰極の形成）

続いて、ベーク処理を施した電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層まで形成した基板Pを、大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付

けた。

[0301] 真空蒸着装置内のモリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、上記モリブデン製抵抗加熱ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを 0.02 nm/秒 で電子輸送層上に膜厚 1 nm の薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを 0.02 nm/秒 でフッ化ナトリウム上に膜厚 1.5 nm の薄膜を形成し電子注入層を得た。引き続き、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成して、有機EL素子502を作製した。

[0302] [有機EL素子503の作製：基板浮上方式]

図4に記載のインライン方式による有機機能層の製造ラインを用い、図7に示す構造からなる基板浮上部により、基板を浮上させながら塗布を行って、有機EL素子503を作製した。

[0303] (アライメントマークの付与)

$150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板Pの4隅に、アライメントマークを付与した。

[0304] アライメントマークの付与は、 $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の真空環境条件でガラス基板P上の4隅に、厚さ 120 nm のITO（インジウムチンオキシド）膜による十字マークをスパッタリング法により形成した。

[0305] (陽極の形成)

$150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ のガラス基板P上に、陽極としてITO（インジウムチンオキシド）を厚さ 150 nm で製膜した基板（NHテクノグラス製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極（陽極）を設けた基板P（ITO基板ともいう）をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0306] (正孔注入層の形成)

次いで、陽極としてITO透明電極を形成した基板Pを、連続搬送している基板保持部材32上に配置し、図4に示すStage1において、図6に

示す構成からなるスリット型のダイコータC o 1を用い、アライメントマークをCCDカメラにより検知し、得られた基板の位置情報に従って、図7で示す基板浮上部により、基板Pを浮上させた。浮上方法は、2基に圧縮気体供給部300A、300Bに、不活性ガスが窒素ガスで、酸素濃度が300ppm、水分濃度が300ppmの圧縮気体を、気体送風ポンプ304A、304Bで供給した。一方、真空ポンプ305を稼働させて減圧部306より吸気を行った。

[0307] 次いで、位置検知センサー307により、基板保持部材32に対する基板Pの浮上量H1を150 μ mに制御し、塗布コータC oの先端のリップと基板P表面との高さH2（ビードギャップ）が300 μ mとなるように、圧縮気体の送風量と、減圧部306より吸気量を制御した。

[0308] 上記条件で、基板P上に前記有機EL素子102の作製で使用した正孔注入層塗布液1を、塗布速度3m/min、正孔注入層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔注入層L1の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H1で120℃の加熱温風を吹き付けて、正孔注入層L1を形成した。

[0309] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における正孔注入層L1の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0310] （正孔輸送層の形成）

次いで、正孔注入層L1を形成した基板Pを、図4に示すStage2に移送し、図6に示す構成からなるスリット型のダイコータC o2を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した正孔輸送層塗布液1を用い、上記正孔注入層の浮上条件と同様にして、基板を150 μ mの高さで浮上させながら、塗布速度3m/min、正孔輸送層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の正孔輸送層L2の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H2で120℃の加熱温風を吹き付けて、正孔輸送層L2を形成した。

[0311] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における正孔輸送層L2の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0312] （発光層の形成）

次いで、正孔輸送層L2を形成した基板Pを、図4に示すStage3に移送し、図6に示す構成からなるスリット型のダイコータC3を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した発光層塗布液1を用い、上記正孔注入層の浮上条件と同様にして、基板を150μmの高さで浮上させながら、塗布速度3m/min、発光層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の発光層L3の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H3で120℃の加熱温風を吹き付けて、発光層L3を形成した。

[0313] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における発光層L3の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0314] （電子輸送層の形成）

次いで、発光層L3を形成した基板Pを、図4に示すStage4に移送し、図6に示す構成からなるスリット型のダイコータC4を用い、前記有機EL素子102の作製で使用した電子輸送層塗布液1を用い、上記正孔注入層の浮上条件と同様にして、基板を150μmの高さで浮上させながら、塗布速度3m/min、電子輸送層形成用塗布液の塗布時の温度を25℃に設定し、乾燥後の電子輸送層L4の膜厚が30nmとなる条件で塗布し、次いで、下流に配置されている乾燥部H4で120℃の加熱温風を吹き付けて、電子輸送層L4を形成した。

[0315] なお、第1の製膜環境30（エリア1）における電子輸送層L4の形成は、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下31で行った。

[0316] （ベーク処理工程）

続いて、基板P上に電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層を形成した試料を連続搬送している基板保持部材32より取り外し、第2の製膜環境40に移動し、加熱部H5より120℃の加熱温風を60分間吹き付けて、ベーク処理を施した。

[0317] ベーク処理時の第2の製膜環境40（エリア2）としては、不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度90ppm、水分濃度90ppmの雰囲気下41で行った。

[0318] （電子注入層および陰極の形成）

続いて、ベーク処理を施した電子注入層、電子輸送層、発光層及び電子輸送層まで形成した基板Pを、大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。

[0319] 真空蒸着装置内のモリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Paまで減圧した後、上記モリブデン製抵抗加熱ボートに通電して加熱し、フッ化ナトリウムを0.02nm/秒で電子輸送層上に膜厚1nmの薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを0.02nm/秒でフッ化ナトリウム上に膜厚1.5nmの薄膜を形成し電子注入層を得た。引き続き、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成して、有機EL素子503を作製した。

[0320] [有機EL素子504の作製：基板浮上方式]

上記有機EL素子503の作製において、図4に記載のインライン方式による有機機能層の製造ラインを用い、図8に示す構造からなる基板浮上部により、基板を浮上させながら塗布を行った以外は同様にして、有機EL素子504を作製した。

[0321] なお、各有機機能層塗布時の基板の浮上条件は、有機EL素子503の作製に適用した条件と同一にした。

[0322] [有機EL素子505の作製：基板浮上方式]

上記有機EL素子503の作製において、図4に示す工程ラインで、St

a g e 1 ～ S t a g e 4 で、アライメントマークの情報に従って、塗布休止時の各コートへの有機機能層塗布液の送液を停止する時期に、図 9、図 10 に記載のワイピング洗浄装置を用いて、ダイコートのリップ面のワイピングを行った以外は同様にして、有機 E L 素子 5 0 5 を作製した。

[0323] なお、各 S t a g e におけるクリーニング液としては、各 S t a g e で使用する有機機能層塗布液の構成溶媒を用いた。

[0324] [有機 E L 素子 5 0 6 の作製：基板浮上方式]

上記有機 E L 素子 5 0 4 の作製において、図 4 に示す工程ラインで、S t a g e 1 ～ S t a g e 4 で、アライメントマークの情報に従って、塗布休止時の各コートへの有機機能層塗布液の送液を停止する時期に、図 9、図 10 に記載のワイピング洗浄装置を用いて、ダイコートのリップ面のワイピングを行った以外は同様にして、有機 E L 素子 5 0 6 を作製した。

[0325] なお、各 S t a g e におけるクリーニング液としては、各 S t a g e で使用する有機機能層塗布液の構成溶媒を用いた。

[0326] [有機 E L 素子 5 0 7 の作製：基板浮上方式]

上記有機 E L 素子 5 0 5 の作製において、図 4 に示す工程ラインを、図 5 に記載の基板保持部材として、無端搬送ベルト 5 9 を用い工程ラインに変更した以外は同様にして、有機 E L 素子 5 0 7 を作製した。

[0327] [有機 E L 素子 5 0 8 の作製：基板浮上方式]

上記有機 E L 素子 5 0 6 の作製において、図 4 に示す工程ラインを、図 5 に記載の基板保持部材として、無端搬送ベルト 5 9 を用い工程ラインに変更した以外は同様にして、有機 E L 素子 5 0 8 を作製した。

[0328] [有機 E L 素子 5 0 9 の作製：基板浮上方式]

上記有機 E L 素子 5 0 5 の作製において、S t a g e 1 ～ 4 の各乾燥部による乾燥は行わずに、ベーク処理工程でのみ、加熱部 H 5 より 1 2 0 ℃の加熱温風を 6 0 分間吹き付けて、ベーク処理（乾燥処理）を施した以外は同様にして、有機 E L 素子 5 0 9 を作製した。

[0329] [有機 E L 素子 5 1 0 の作製：基板浮上方式]

上記有機EL素子506の作製において、Stage 1～4の各乾燥部による乾燥は行わずに、ベーク処理工程でのみ、加熱部H5より120℃の加熱温風を60分間吹き付けて、ベーク処理（乾燥処理）を施した以外は同様にして、有機EL素子510を作製した。

[0330] 《有機EL素子の生産適性の評価》

〔生産効率の評価〕

有機EL素子503の作製方法において、有機EL素子を1枚作製に要する時間を1.00として、各有機EL素子を作製するのに要する相対時間を算出し、下記の基準に従って生産効率を評価した。

[0331] ◎：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、0.90未満である

○：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、0.90以上、1.10未満である

△：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、1.10以上、1.50未満である

×：有機EL素子1枚を作製するのに要する相対時間が、1.50以上である

《有機EL素子の品質評価》

〔輝度ムラ耐性の評価：膜面均一性の評価〕

作製した各有機EL素子に対し、2.5mA/cm²の定電流を印加したときの発光面内輝度分布を、Prometric（サイバネットシステム社製）で測定した。なお、輝度分布は、発光面を均等に40分割したときの各発光面内輝度の標準偏差として表した。数値が低いほど、輝度ムラが少なく、輝度ムラ耐性に優れていることを表す。

[0332] 〔ダークスポット耐性の評価〕

各有機EL素子を、60℃、90%RHの環境下で、400時間及び600時間保存した後、撮影倍率として50倍で拡大写真を撮影し、ダークスポットの発生の有無を確認し、下記の基準に従ってダークスポット耐性の評価

を行った。

[0333] ◎：600時間後もダークスポットの発生が全く認められない

○：400時間保存後ではダークスポットの発生が認められないが、600時間保存後にわずかなダークスポットの発生が認められる

△：400時間保存後で、微小なダークスポットの発生が僅かに認められるが実用上は許容される品質である

×：400時間保存後に明らかなダークスポットの発生が認めら、実用上問題となる品質である

△印以上は、実用上使用可能なレベルである。

以上により得られた結果を、表5に示す。

[0334]

[表5]

有機EL 素子 番号	有機機能層の形成							生産適性	品質評価		備考
	製造ライン		基板 浮上方式	アライメント マーク有無	ワイピング 洗浄処理	乾燥 方法	輝度ムラ 耐性		タスクスボット 耐性		
製造方式	対応図面										
102	パッチ方式	—	無	無	無	*1	×	45	×	比較例	
502	インライン方式	図4'	無	有	無	*1	○	40	△	本発明	
503	インライン方式	図4	図7	有	無	*1	○	37	○	本発明	
504	インライン方式	図4	図8	有	無	*1	○	37	○	本発明	
505	インライン方式	図4	図7	有	有	*1	○	34	◎	本発明	
506	インライン方式	図4	図8	有	有	*1	○	34	◎	本発明	
507	インライン方式	図5	図7	有	有	*1	○	34	◎	本発明	
508	インライン方式	図5	図8	有	有	*1	○	34	◎	本発明	
509	インライン方式	図4	図7	有	有	*2	◎	32	◎	本発明	
510	インライン方式	図4	図8	有	有	*2	◎	32	◎	本発明	

*1：個別乾燥

*2：一括乾燥

[0335] 表5に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する有機EL素子の製造方法は、従来の製造方法に対し、生産効率に優れ、かつ製造される有機EL素子の輝度ムラ耐性に優れ、かつ浮上搬送させながら有機機能層を形成することにより、粉塵等に起因するダークスポットの発生が抑制されていることが分かる。

[0336] 実施例6

《有機EL素子601～609の作製》

実施例5に記載の有機EL素子505（第1の製膜環境（エリア1）：不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度300ppm、水分濃度300ppmの雰囲気下。第2の製膜環境（エリア2）：不活性ガスとして窒素ガスを用い、酸素濃度90ppm、水分濃度90ppmの雰囲気下）の作製において、第1の製膜環境（エリア1）における雰囲気組成及び第2の製膜環境（エリア2）における雰囲気組成を、表6に記載の条件にそれぞれ変更した以外は同様にして、有機EL素子601～609を作製した。

[0337] 《有機EL素子の品質評価》

上記作製した有機EL素子601～609と実施例5で作製した有機EL素子505について、実施例5に記載の方法と同様にして、輝度ムラ耐性及びダークスポット耐性の評価を行い、得られた結果を表6に示す。

[0338]

[表6]

有機EL 素子 番号	有機機能層の形成(図4+図7：インライン方式)										生産適性・品質評価		
	第1の製膜環境					第2の製膜環境					生産 効率	輝度ムラ 耐性	ダークスポット 耐性
	不活性 ガス種	＊1			その他	不活性 ガス種	＊1			その他			
		酸素ガス	水分	総気体量			酸素ガス	水分	総気体量				
505	窒素	300	300	600	—	窒素	90	90	180	—	○	34	◎
601	窒素	300	300	600	—	窒素	110	110	220	—	○	36	○
602	窒素	300	300	600	—	窒素	75	75	150	—	○	33	◎
603	窒素	300	300	600	—	窒素	50	50	100	—	○	33	◎
604	窒素	300	300	600	—	窒素	10	10	20	—	○	33	◎
605	窒素	200	200	400	—	窒素	90	90	180	—	○	37	○
606	窒素	400	400	800	—	窒素	90	90	180	—	○	34	◎
607	窒素	500	500	1000	—	窒素	90	90	180	—	○	33	◎
608	—	—	—	—	大気	窒素	90	90	180	—	○	37	○
609	—	—	—	—	大気	—	—	—	—	大気	○	38	○

*1: 不活性ガス以外の気体(体積濃度、ppm)

[0339] 本発明の有機ELの製造方法において、第1の製膜環境（エリア1）における不活性ガス以外のガス成分濃度を500ppm以上とし、かつ第2の製膜環境（エリア2）における不活性ガス以外のガス成分濃度を200ppm以下とすることにより、輝度ムラ耐性及びダークスポット耐性がより向上していることが分かる。

符号の説明

- [0340]
- 1 有機EL素子
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 発光層
 - 6 電子輸送層
 - 7 電子注入層
 - 8、203 陰極
 - 9 封止接着剤
 - 20 有機機能層群
 - 30 第1の製膜環境
 - 32 基板保持部材
 - 40 第4の製膜環境
 - 50 蒸着工程
 - 51 真空蒸着装置
 - 53 搬送ロール
 - 54 サポートロール
 - 55 基板浮上部
 - 56、301 基板浮上ユニット
 - 59 無端搬送ベルト
 - 103 リップ
 - 107 塗膜

300A、300B 圧縮気体供給部
302 チャンバー
304A、304B、304 気体送風ポンプ
305 真空ポンプ
307 位置検出センサー
311 圧縮気体送風部
312 吸引部
401 CCDカメラ
402 アライメントマーク
403 ワイピング洗浄装置
406 ワイプユニット
408 シート状可撓性部材
409 ワイピング部材
C スリット型ダイコータ
C₁～C₄、C₀ コータ
H₁～H₅、H 乾燥部
L₁～L₄ 有機機能層
P 基板、支持基板

請求の範囲

- [請求項1] 枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコート法によりインライン方式で連続積層塗布して有機エレクトロルミネッセンス膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項2] 前記少なくとも2層の有機機能層が、不活性ガスを除く気体の体積濃度が500ppm以上の第1の雰囲気（エリア1）で連続積層塗布された後、不活性ガスを除く気体の体積濃度が200ppm以下の第2の雰囲気（エリア2）で加熱乾燥処理を施すことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項3] 前記少なくとも2層の有機機能層が、塗布速度5m/min以上で積層塗布されることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項4] 前記第1の雰囲気（エリア1）及び第2の雰囲気（エリア2）を構成する不活性ガスが、窒素ガスであることを特徴とする請求項2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項5] 前記第1の雰囲気（エリア1）及び第2の雰囲気（エリア2）を構成する不活性ガスを除く気体が、水分及び酸素ガスであることを特徴とする請求項2から4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項6] 前記枚葉形態の基板が、ガラス基板であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項7] 枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコートをを用いてインライン方式で連続積層塗布して有機機能層積層体を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、該基板を基板浮上ユニットで保持し、該基板浮上ユニットは、気体の吹き出し部と、気体の吸引部とを有し、該気体の吹き出し量と吸引量を制御

して、前記基板を浮上させながら前記ダイコータにより塗布して有機機能層積層体を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項8] 前記枚葉形態の基板上に1つの有機機能層を塗布した後に、それぞれ独立した乾燥ゾーンを有していることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項9] 前記少なくとも2層の有機機能層を塗布する第1の雰囲気（エリア1）が、不活性ガスを除く気体の体積濃度が500ppm以上の雰囲気であることを特徴とする請求項7または8に記載の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] 前記基板浮上ユニットの吹き出し部より供給する浮上用気体が、不活性ガスを除く気体の体積濃度が500ppm以上の気体であることを特徴とする請求項7から9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

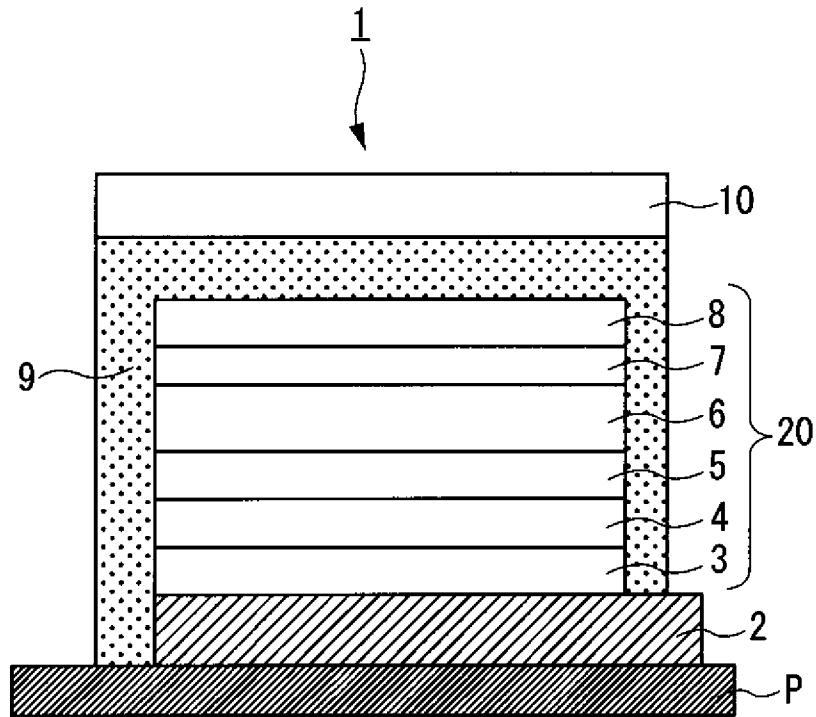
[請求項11] 前記少なくとも2層の有機機能層をダイコータによりインライン方式で連続積層塗布した有機機能層積層体に、不活性ガスを除く気体の体積濃度が200ppm以下の第2の雰囲気（エリア2）で加熱乾燥処理を施すことを特徴とする請求項7から10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項12] 前記第1の雰囲気（エリア1）、基板浮上ユニットの吹き出し部より供給する浮上用気体及び第2の雰囲気（エリア2）を構成する不活性ガスが、窒素ガスであることを特徴とする請求項9から11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項13] 前記第1の雰囲気（エリア1）、基板浮上ユニットの吹き出し部より供給する浮上用気体及び第2の雰囲気（エリア2）を構成する不活性ガスを除く気体が、水分及び酸素ガスであることを特徴とする請求項9から12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

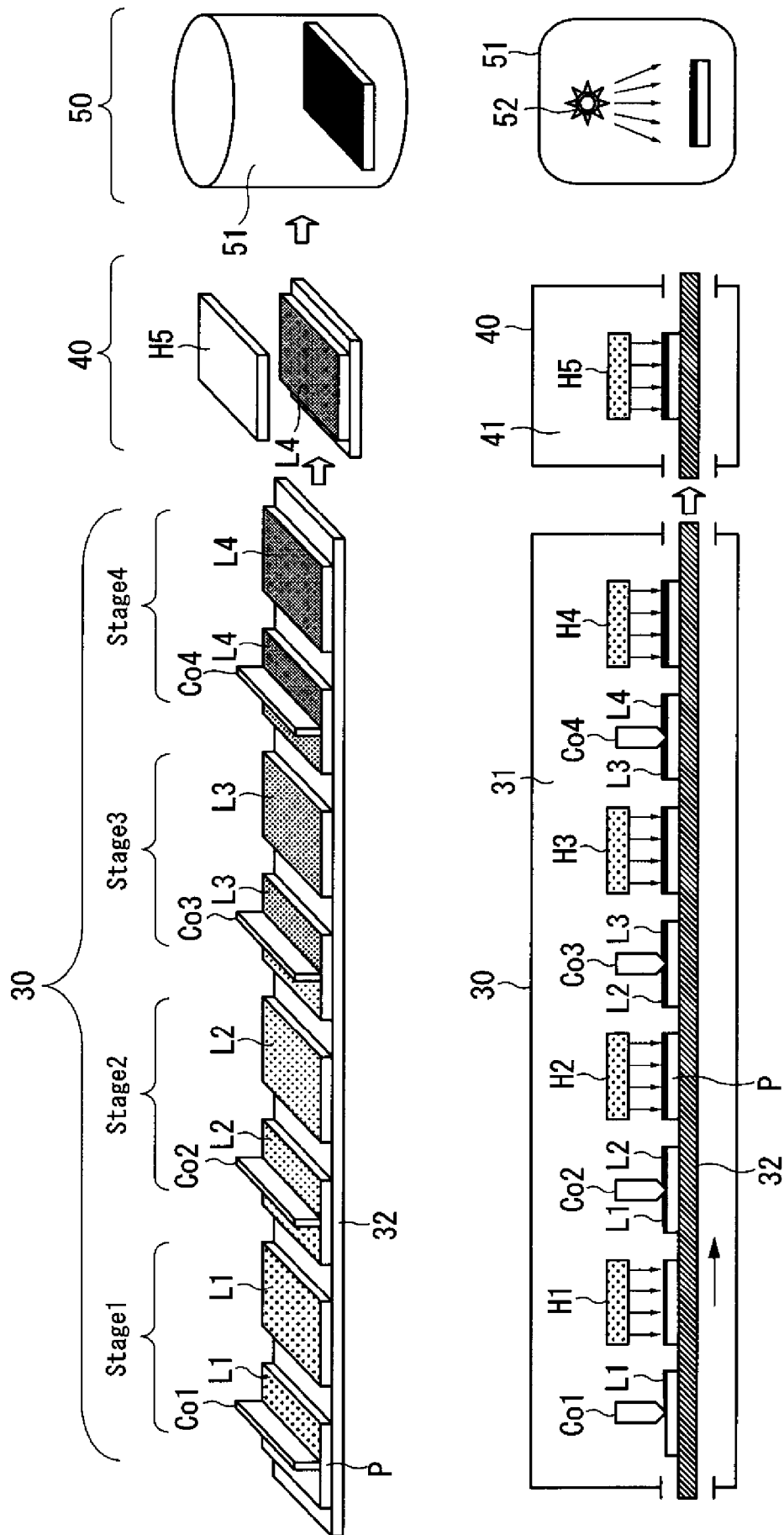
- [請求項14] 前記枚葉形態の基板上に形成する有機機能層が、パターン状であることを特徴とする請求項7から13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項15] 前記枚葉形態の基板上にアライメントマークを設け、該アライメントマークを検知して、前記ダイコータから該枚葉形態の基板上への有機機能層形成用塗布液の供給及び停止を制御することを特徴とする請求項7から14のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項16] 前記ダイコータへの有機機能層形成用塗布液の停止時期に、該ダイコータのリップ部にワイピング洗浄処理を施すことを特徴とする請求項7から15のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項17] 前記枚葉形態の基板が、ガラス基板であることを特徴とする請求項7から16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[図1]

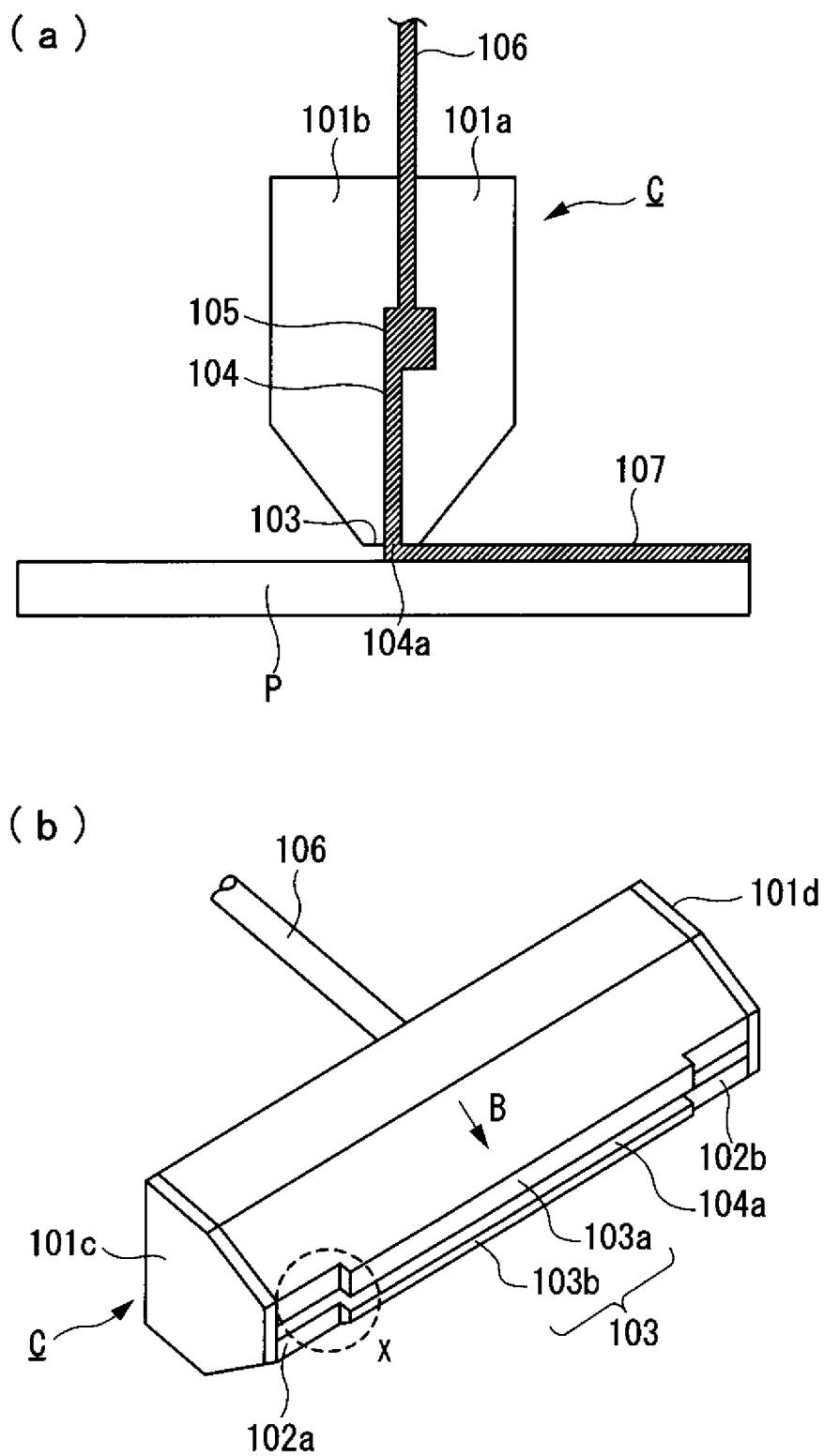
FIG. 1

[図2]

FIG. 2

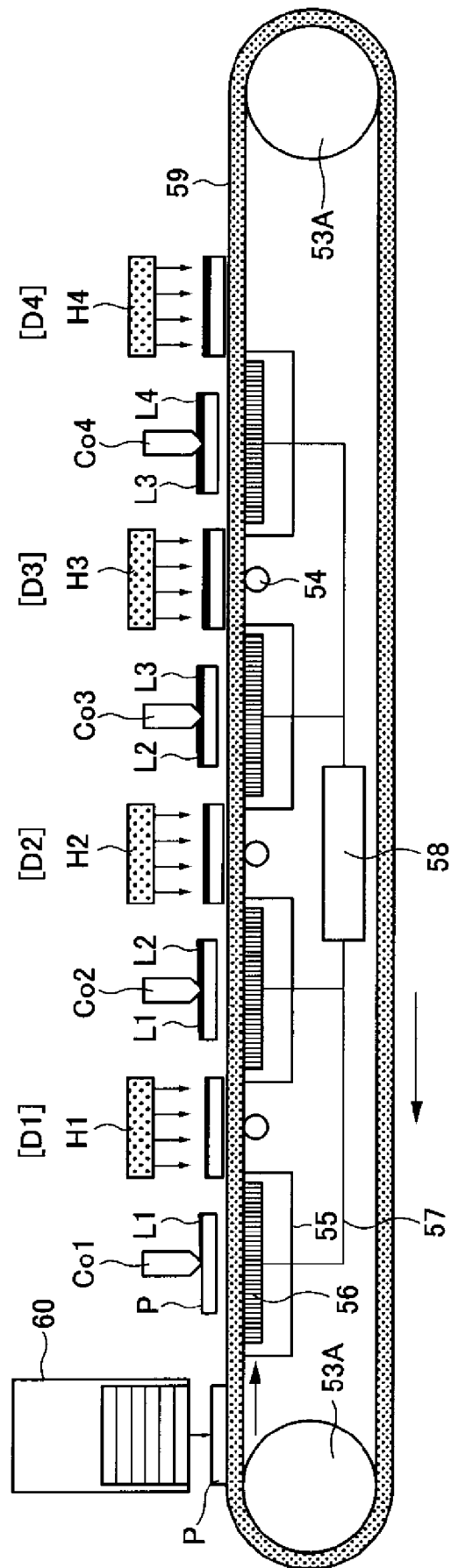


[図3]

FIG. 3

[図5]

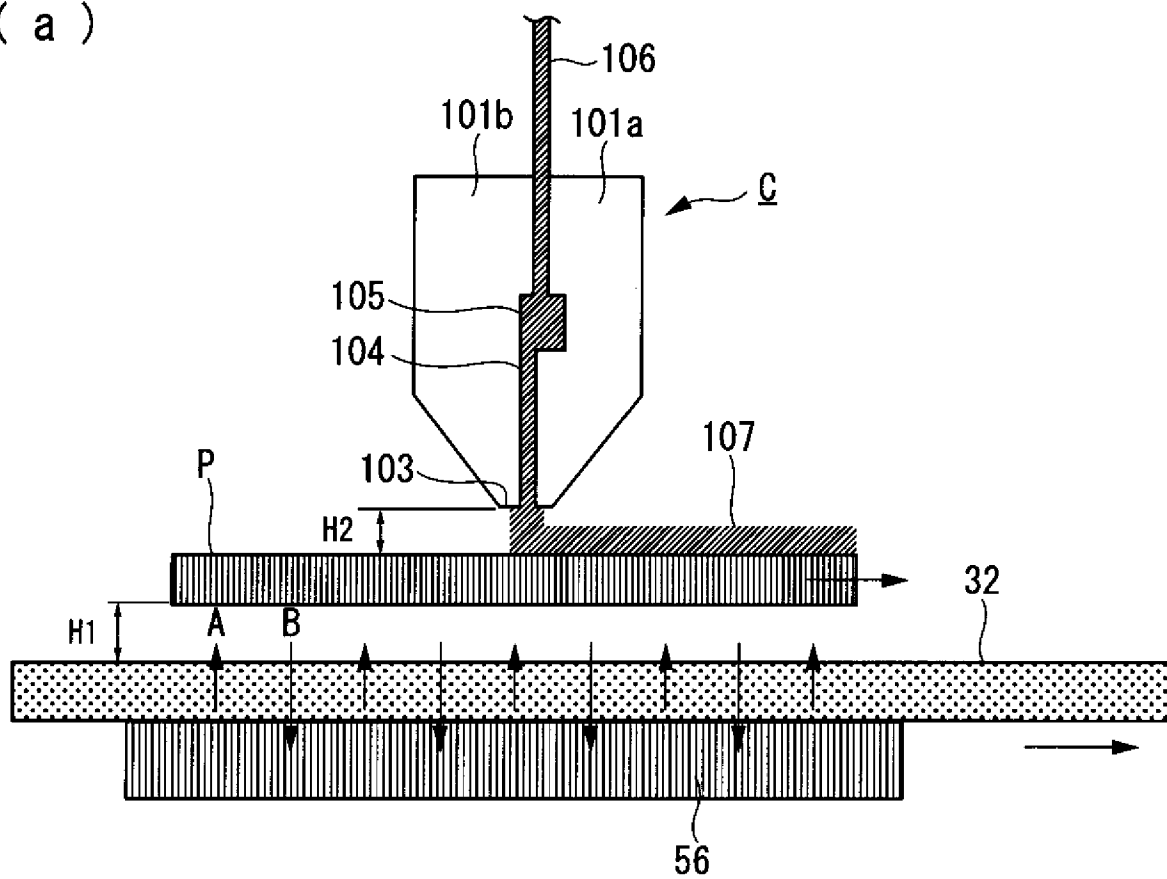
FIG. 5



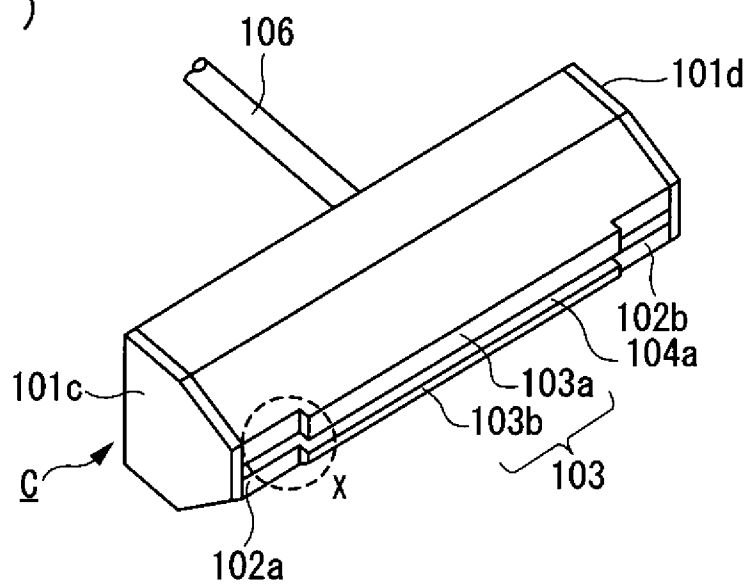
[図6]

FIG. 6

(a)

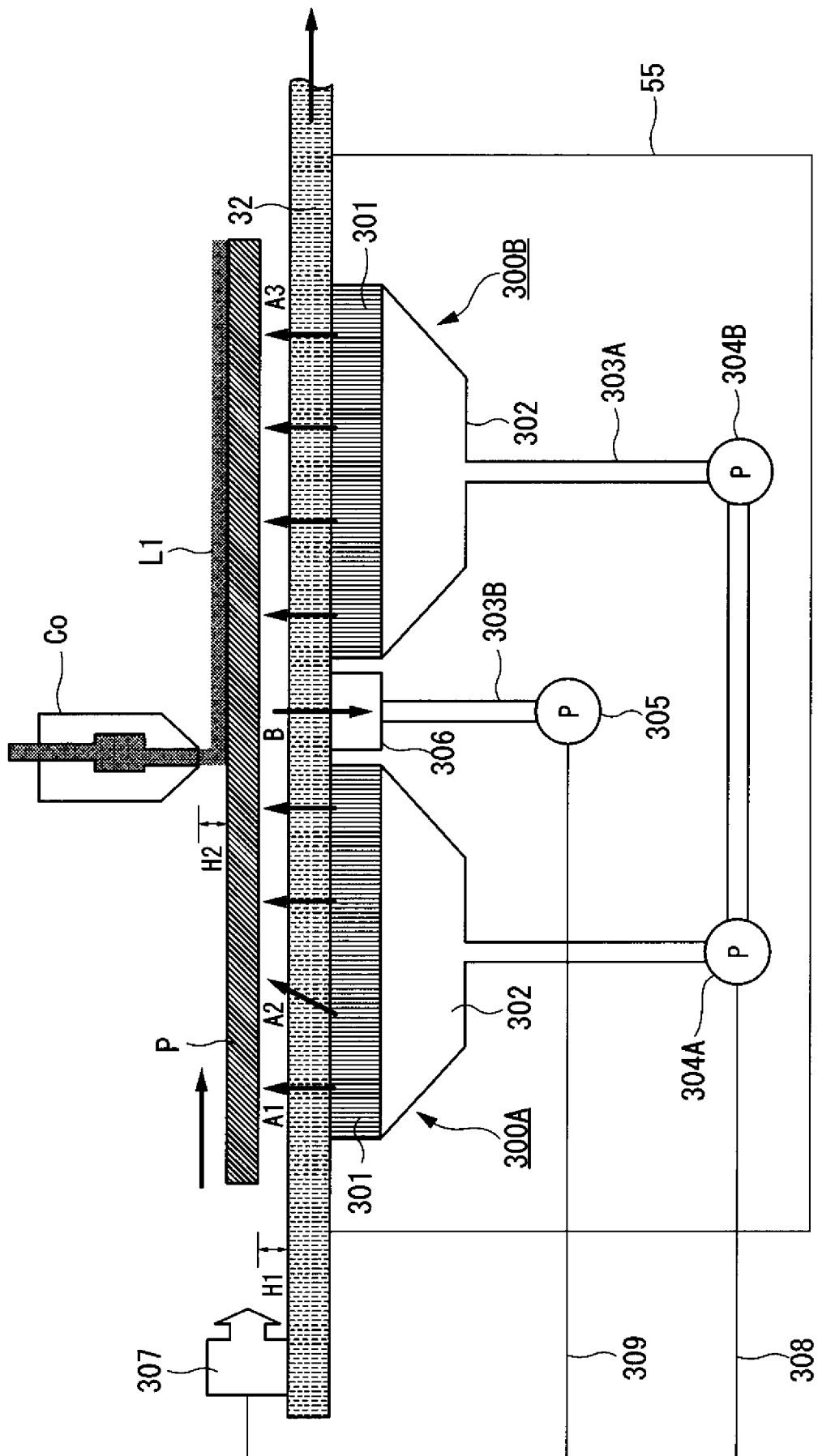


(b)

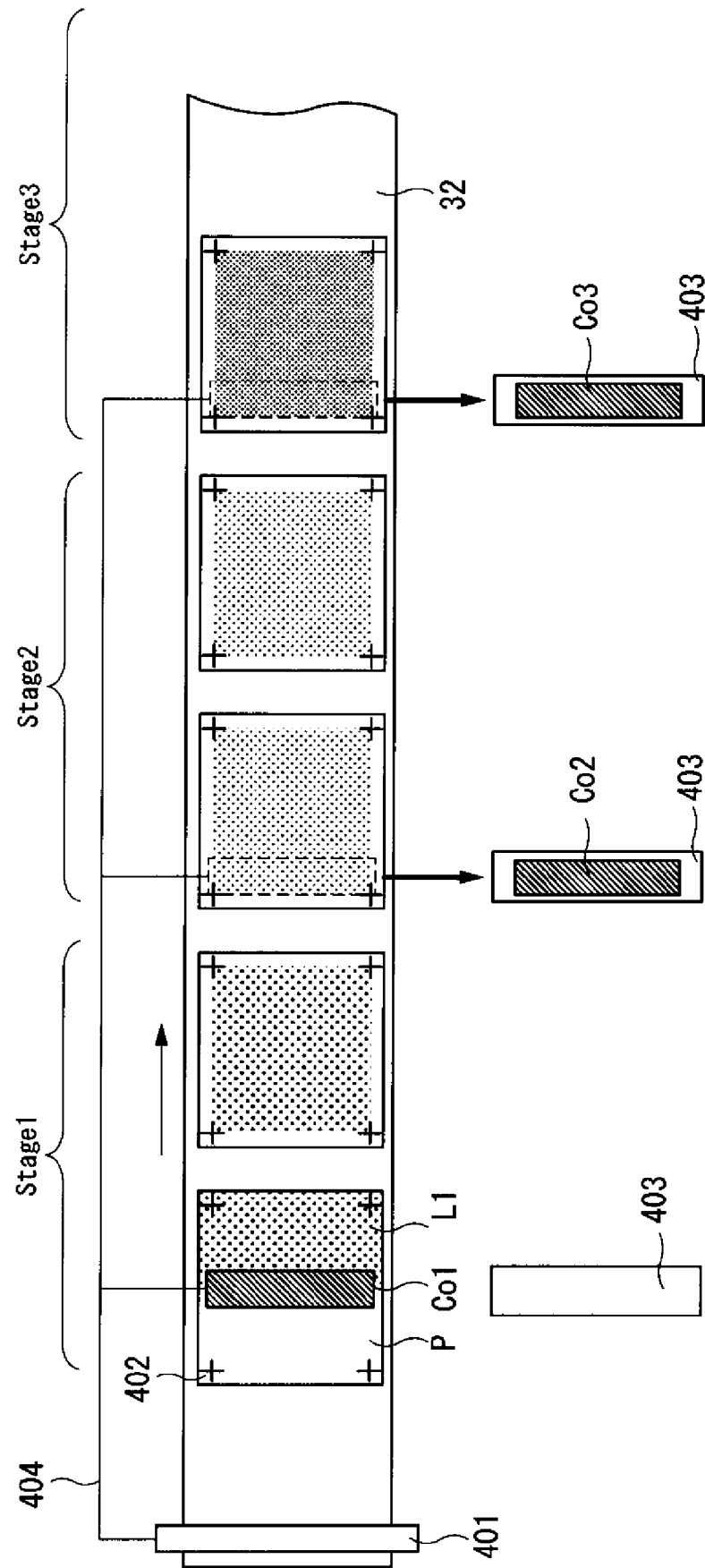


[図7]

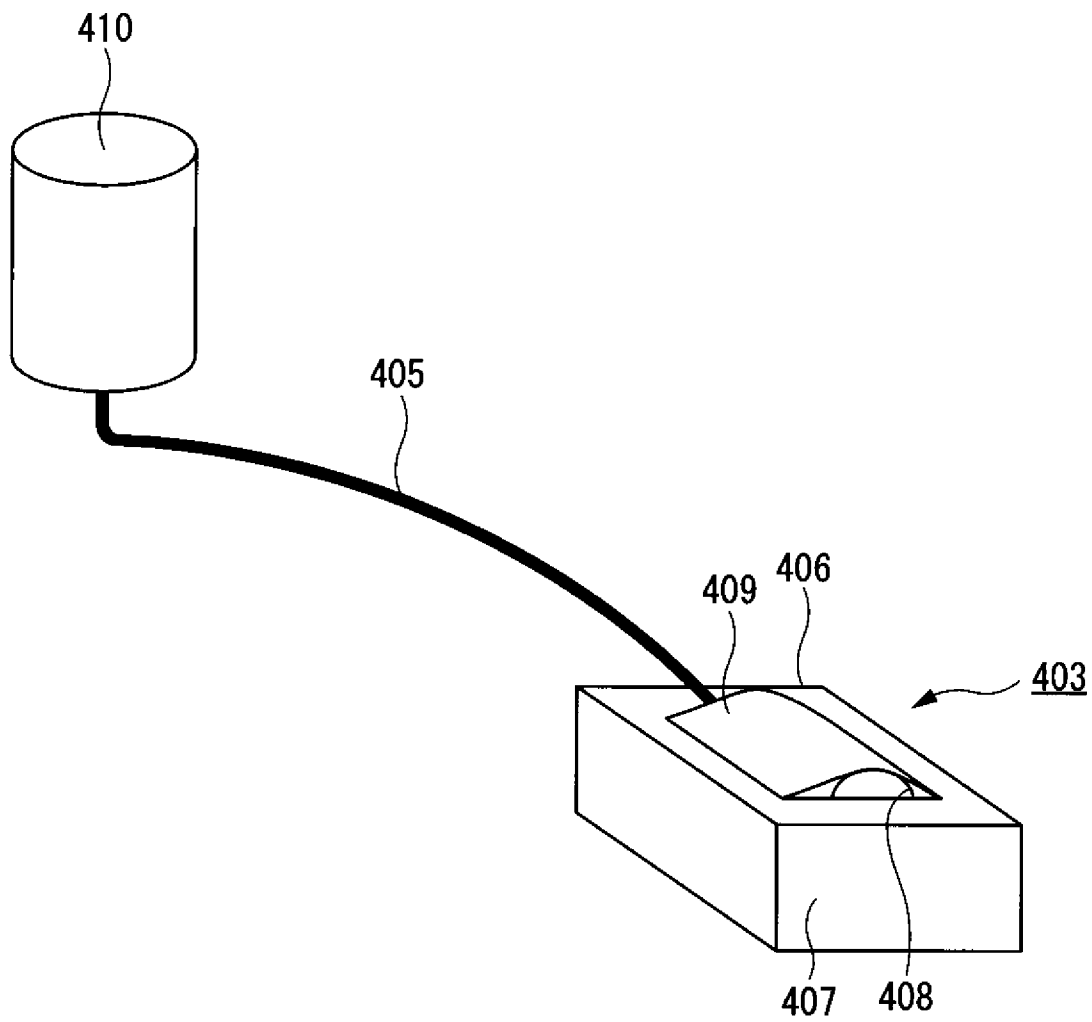
FIG. 7



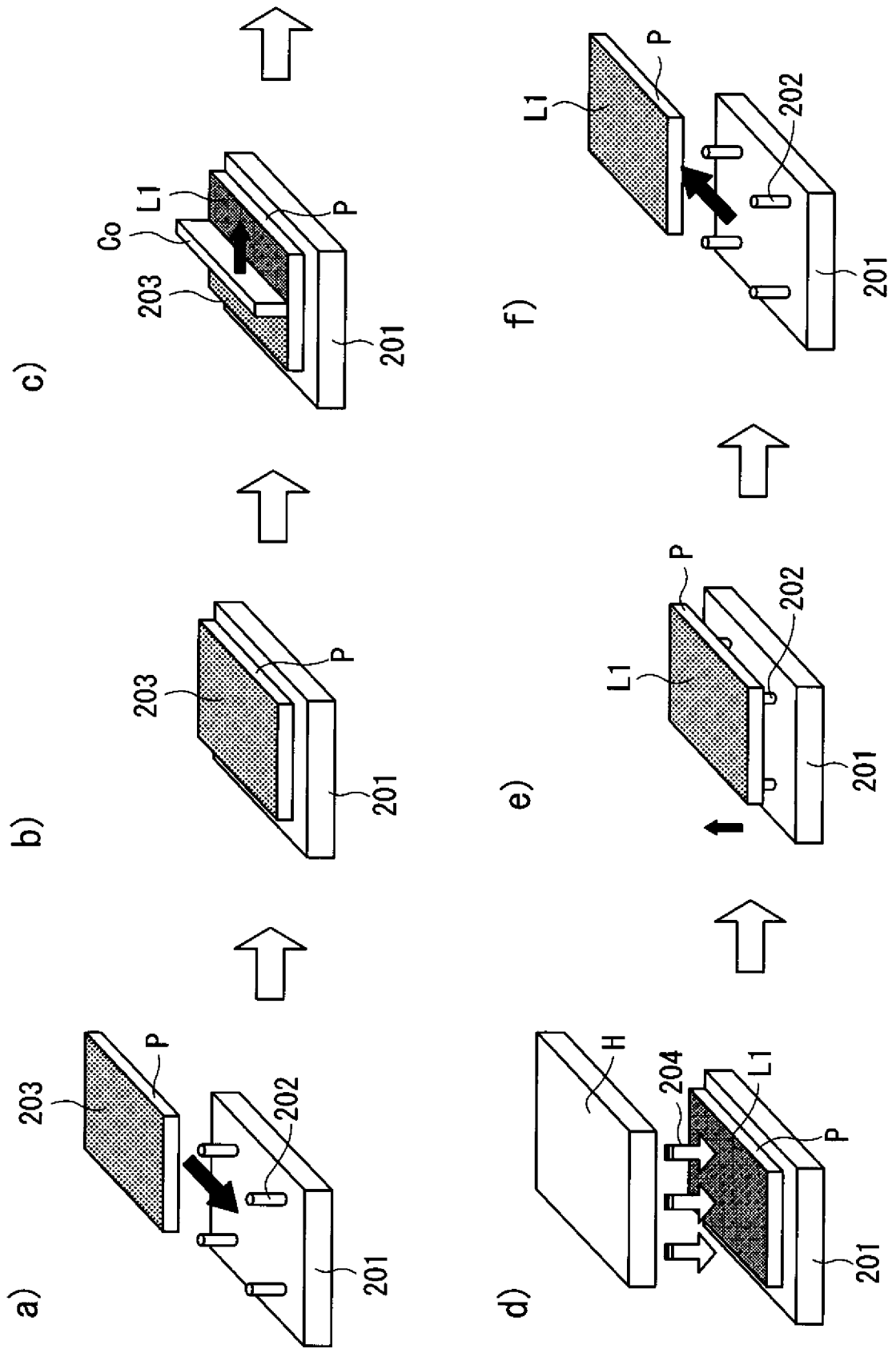
[図9]

FIG. 9

[図10]

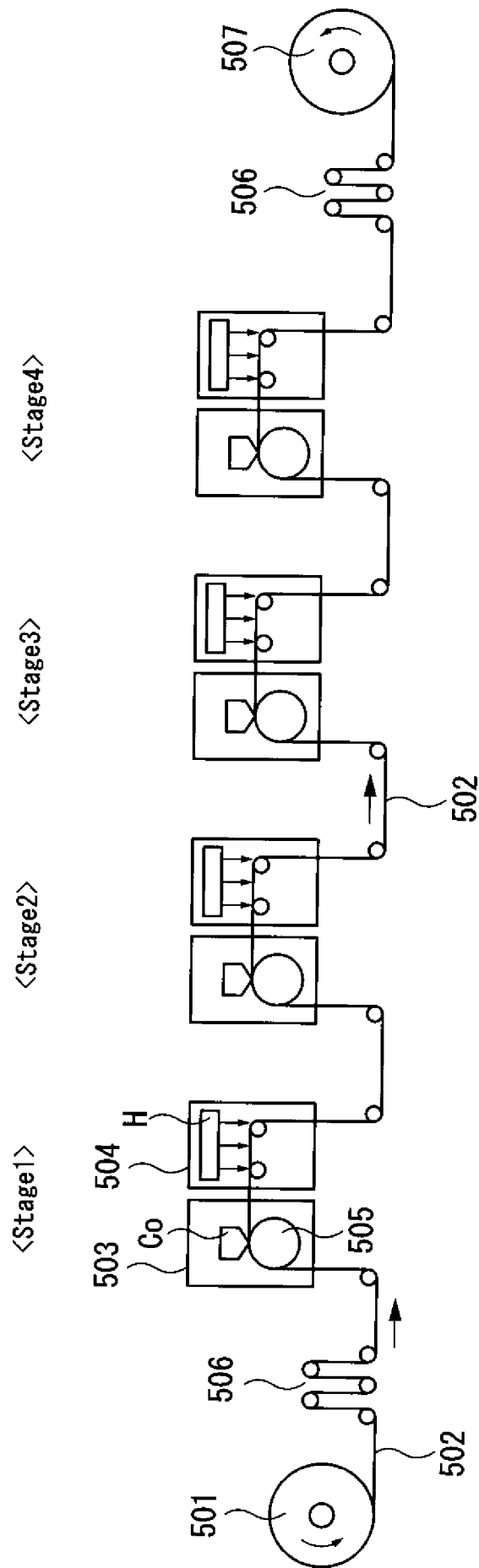
FIG. 10

[図11]

FIG. 11

[図12]

FIG. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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, H05B33/02

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	WO 2008/102867 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0044], [0076] to [0094], [0165]; fig. 3 (Family: none)	1, 6 3, 7-8, 11, 14-15, 17
Y	JP 2011-40336 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 24 February 2011 (24.02.2011), paragraphs [0169], [0199], [0202], [0205], [0208] (Family: none)	3

☒ 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
10 August, 2012 (10.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062754

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-117462 A (Tokyo Electron Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0045] to [0046], [0165]; fig. 5 & KR 10-2009-0045864 A	7-8, 11, 14-15, 17 10, 16
Y A	JP 2009-123532 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 June 2009 (04.06.2009), claim 3 (Family: none)	11 2, 4-5, 9, 12-13
Y A	JP 2005-302567 A (Seiko Epson Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), paragraphs [0054] to [0055] (Family: none)	11 2, 4-5, 9, 12-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062754

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of claims 1 and 7 is "formation of an organic electroluminescent film by continuously coating and laminating at least two organic functional layers on a sheet-like substrate by a die-coating method in an in-line system".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (WO 2008/102867 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0044], [0076] to [0094], [0165], fig. 3).
(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062754

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

In addition, the inventions of claims 1 and 6 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1, and have no special technical feature.

As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, it is considered that the following three inventions are involved.

Meanwhile, the inventions of claims 1 and 6 having no special technical feature are classified into invention 1.

(Invention 1) the inventions of claims 1-2 and 4-6

(Invention 2) the invention of claim 3

(Invention 3) the inventions of claims 7-17

In this connection, the inventions, which may be classified into multiple groups of the above-said invention groups, are deemed to belong to the first group of said multiple groups.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2008/102867 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008.08.28, 【0044】, 【0076】 - 【0094】, 【0165】, 図3 (ファミリーなし)	1, 6
Y		3, 7-8, 11, 14-15, 17
Y	JP 2011 - 40336 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.02.24, 【0169】, 【0199】, 【0202】, 【0205】, 【0208】 (ファミリーなし)	3

☒ 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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

井上 信

2 0

3 3 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
Y	JP 2009 - 117462 A (東京エレクトロン株式会社) 2009. 05. 28, 【0045】 － 【0046】 , 【0165】 , 図 5 & KR 10-2009-0045864 A	7-8, 11, 14-15, 17
A		10, 16
Y	JP 2009 - 123532 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 06. 04, 請求項 3 (ファミリーなし)	11
A		2, 4-5, 9, 12-13
Y	JP 2005 - 302567 A (セイコーエプソン株式会社) 2005. 10. 27, 【0054】 － 【0055】 (ファミリーなし)	11
A		2, 4-5, 9, 12-13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1、7に係る発明は、「枚葉形態の基板上に、少なくとも2層の有機機能層を、ダイコート法によりインライン方式で連続積層塗布して有機エレクトロルミネッセンス膜を形成する」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1（WO 2008/102867 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社），2008.08.28，【0044】，【0076】－【0094】，図3）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

特別ページ第Ⅲ欄の続き参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第Ⅲ欄の続き

また、請求項 1、6 に係る発明は、上記文献 1 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。そこで、請求項 1 の従属請求項の特別な技術的特徴について判断すると、請求の範囲には、以下に示す 3 の発明が含まれるものと認められる。なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1、6 に係る発明は、発明 1 に区分する。

(発明 1) 請求項 1－2、4－6 に係る発明

(発明 2) 請求項 3 に係る発明

(発明 3) 請求項 7－17 に係る発明

ただし、上記発明区分の複数に区分されうる発明は、そのうちの最初の区分に属するものとする。