

(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  
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/196330 A1**

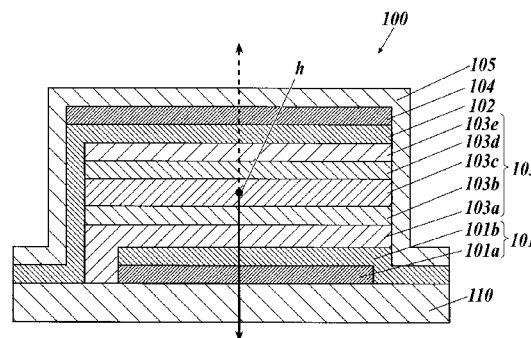
- (51) 国際特許分類:  
*H05B 33/28* (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)  
*H01L 51/50* (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)  
*H05B 33/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062916
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-119615 2013 年 6 月 6 日(06.06.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石代 宏(ISHIDAI, Hiroshi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 階 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, LT, 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, 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: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

[図1]

FIG.1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a two-sided emission-type, transparent organic electroluminescence element which is flexible, has low viewing angle dependence of chromaticity, and can easily adjust the light emission balance of the two sides. This organic electroluminescence element is configured from at least a transparent substrate, a first transparent electrode, an organic light-emitting layer, a second transparent electrode, and a transparent sealing substrate, and is characterized in that the transparent substrate and the transparent sealing substrate are both flexible and are configured from a material selected from the same material group, and in that the first transparent electrode and the second transparent electrode are configured from a material selected from the same material group.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/196330 A1

---

本発明の課題は、両面発光型の透明有機エレクトロルミネッセンス素子であって、可撓性を有し、色度の視野角依存性が少なく、かつ両面の発光バランスを容易に調整できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも透明基板、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極及び透明封止基材で構成される有機エレクトロルミネッセンス素子であって、当該透明基板と当該透明封止基材とがいずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成され、かつ、当該第一透明電極と当該第二透明電極とが同一の材料群から選択される材料によって構成されていることを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。より詳しくは、両面発光型の透明な有機エレクトロルミネッセンス素子であって、可撓性を有し、色度の視野角依存性が少なく、かつ両面の発光バランスを容易に調整できる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

### 背景技術

[0002] 現在、薄型の発光材料として有機材料のエレクトロルミネッセンス（Electro Luminescence：EL）を利用した発光素子が注目されている。

[0003] いわゆる有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ともいう。）は、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有している。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

[0004] このような有機EL素子は、2枚の電極間に有機材料からなる発光層が配置された構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。このため、2枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成され、透明電極側から発光光が取り出される。

[0005] 一方、意匠性の高さなどから、両面発光可能な実質的に透明な有機EL素子への要望が高まっている。さらに、可撓性を有し、かつ軽量である両面発光可能な有機EL素子が要望されている。

[0006] 従来、有機EL素子の基板上の二つの電極のうち、基板側から遠い位置にある上部側電極を透明な材料で構成し、中空封止とした場合、電極と封止空間の界面で反射が発生し、下部電極側がより強く発光し、かつ、観察する角度によって色味が異なるような、色度の視野角依存性も大きいことが問題で

あった。

[0007] また、上部及び下部の両側の電極の材料や層厚の違いや、基板と封止材の材料の違いなどによって、基板側と封止側の発光状態が制約されるため、両面の発光状態の設計自由度が高くないことも問題であった。

[0008] さらに、可撓性を有する基板の場合、有機EL素子が曲面状の形態をとったとき、同じ場所からみても同一素子パネル面内に視野角が異なる領域が発生することから、前記色度の視野角依存性がより大きくなり、ランバート分布に従う発光特性が必要となる。

[0009] 上記視野角依存性は、光散乱性を有する光取り出しシートを用いることである程度が改善されるものの、光取り出しシートを用いることは透明性の観点から必ずしも好ましくなく、素子自身がランバート分布に従う発光特性を有することが好ましい。

[0010] 両面発光可能な有機EL素子として、特許文献1では、透明基板上に成膜した二つの有機EL素子を透明基板が互いに外側にくるように貼り合わせることで、両面発光を実現しているが、透明基板側から発光光を取り出すため素子自体は透明ではない。また貼り合わせのため層厚が厚くなり、コストや生産性の点で問題がある。

[0011] 特許文献2では、陰極側に設ける透明導電膜の層厚と、陰極の層厚とを調節することによって、上面への発光及び下面への発光がともに色調が均一で、かつ、高品質な画像表示を得ることを課題としているが、素子内部に空隙を有するため、前記電極と封止空間の界面で反射が発生し、上述したように下部電極側がより強く発光してしまい、均一な両面発光ができないという問題や、上記色度の視野角依存性も大きいという問題がある。

[0012] 特許文献3では、異なる光特性を有する発光光を素子の両側から射出できる両面発光型の有機EL素子について開示されているが、基材、電極及び封止材について詳細に説明されておらず、また素子内部に空隙を有することや、一方の電極に波長変換材や散乱粒子等を添加しているため、透明性が低く、色度の視野角依存性が大きいものと考えられる。

[0013] したがって、現状では、透明で可撓性を有し、色度の視野角依存性が少なく、かつ両面の発光バランスを容易に調整できる両面発光型の有機エレクトロルミネッセンス素子は得られていない。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0014] 特許文献1：特開2010-232099号公報

特許文献2：特開2004-265691号公報

特許文献3：特表2010-505246号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、透明で可撓性を有し、色度の視野角依存性が少なく、かつ両面の発光バランスを容易に調整できる両面発光型の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0016] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、透明基板と透明封止基材とがいずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成され、かつ、第一透明電極と第二透明電極とが同一の材料群から選択される材料によって構成されている有機エレクトロルミネッセンス素子によって、透明で可撓性を有し、色度の視野角依存性が少なく、かつ両面の発光バランスを容易に調整できる両面発光型の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供できることを見出し本発明に至った。

[0017] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0018] 1. 少なくとも透明基板、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極及び透明封止基材で構成される有機エレクトロルミネッセンス素子であって、当該透明基板と当該透明封止基材とがいずれも可撓性を有し、同一の材料群か

ら選択される材料によって構成され、かつ、当該第一透明電極と当該第二透明電極とが同一の材料群から選択される材料によって構成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0019] 2. 前記第一透明電極及び前記第二透明電極が、いずれも銀又は銀を主成分とする合金を含有することを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0020] 3. 前記透明基板と前記第一透明電極の間、及び前記第二透明電極と前記透明封止基材との間に有機又は無機の化合物を含有する透明機能層を有することを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0021] 4. 前記透明機能層の少なくとも1層が、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物を含有する下地層であることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0022] 5. 前記透明機能層の少なくとも1層が、電極保護層であることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0023] 6. 前記第一透明電極及び前記第二透明電極の層厚が、それぞれ5～30 nmの範囲内であることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0024] 7. 前記透明基板上に配置される、前記第一透明電極、前記有機発光層、及び前記第二透明電極の全体が、前記透明封止基材によってラミネート封止されていることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0025] 8. 前記第一透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離をaとし、前記第二透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離をbとしたとき、比a : bが3 : 5～5 : 3の範囲内であることを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 発明の効果

[0026] 本発明の上記手段により、透明で可撓性を有し、色度の視野角依存性が少

なく、かつ両面の発光バランスを容易に調整できる両面発光型の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

[0027] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0028] 本発明の有機EL素子の構成は、少なくとも可撓性を有する透明基板、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極、及び可撓性を有する透明封止基材であって、当該透明基板及び透明封止基材が同一の材料群から選択される材料によって構成され、かつ、第一透明電極及び第二透明電極が同一の材料群から選択される材料によって構成されていることにより、発光光を制御する材料が有機発光層の両側でほぼ同一の特性を有することから、当該有機発光層の設計によらず、両面でほぼ同一の発光特性が得られるものである。特に、当該第一透明電極及び第二透明電極が、銀又は銀を主成分とする合金を含有する電極であると、従来から透明電極として知られている酸化インジウム・スズ ( $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ : Indium Tin Oxide: ITO) 電極に比較して、金属電極での鏡面反射が発生しない程度の薄膜に調整できるため、当該鏡面反射による光のロスを考慮する必要がなく、両面の発光輝度を任意に設定することもできる。また、薄膜であることから、曲げた時に発生しやすい電極のクラックの問題もないものと考えられる。

[0029] また、本発明の有機EL素子は、可撓性を有する透明封止基材によってラミネート封止されることから、中空部を有する封止に比較して電極と封止空間の界面での反射、及びキャビティー効果もほとんどなく、色度の視野角依存性も抑制できるものと推察される。

### 図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の有機EL素子の構成の一例を示す模式図

[図2]本発明に係る平滑層の形成に用いられる真空紫外線照射装置の一例を示す模式図

### 発明を実施するための形態

[0031] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも透明基板、第

一透明電極、有機発光層、第二透明電極及び透明封止基材で構成され、当該透明基板と当該透明封止基材とがいずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成され、かつ、当該第一透明電極と当該第二透明電極とが同一の材料群から選択される材料によって構成されていることを特徴とする。この特徴は、請求項 1 から請求項 8 までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0032] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記第一透明電極及び前記第二透明電極が、いずれも銀又は銀を主成分とする合金を含有する電極であることが、従来の透明電極より薄膜であって、かつ曲げた時にクラックの発生の問題もなく、さらに金属電極での鏡面反射が発生しない程度の薄膜に調整できることから、色度の視野角依存性を低減し、かつ両面の発光輝度を任意に設定することができ、好ましい。

[0033] さらに、前記透明基板と前記第一透明電極の間、及び前記第二透明電極と前記透明封止基材との間に有機又は無機の化合物を含有する透明機能層を有することが好ましい。

[0034] 当該透明機能層の少なくとも 1 層が、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも 1 種の原子を有する有機化合物を含有する下地層であることが、電極を形成する銀又は銀を主成分とする合金の凝集を抑え、電極層を薄膜に形成することが可能となり、より透明な電極を得る上で、好ましい態様である。

[0035] また、当該透明機能層の少なくとも 1 層が、電極保護層であることが、電極層の保護、平滑化、及び透明封止基材との固体接着による接着性の強化の観点から、好ましい態様である。

[0036] 前記第一透明電極及び前記第二透明電極の層厚は、それぞれ 5 ～ 30 nm の範囲内であることが、透明、薄膜であって、かつ可撓性を有する電極が得られる観点から、好ましい。また、当該第一透明電極及び第二透明電極の層厚を変えることによって、両面の発光輝度を任意に設定することができ、好ましい。

[0037] また、前記透明基板上に配置される、前記第一透明電極、前記有機発光層、及び前記第二透明電極の全体が、前記透明封止基材によってラミネート封止されていることによって、中空部を有する封止とした場合の電極と封止空間の界面での反射をなくし、色度の視野角依存性が少ない両面発光型の有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

[0038] さらに、前記第一透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離を  $a$  とし、前記第二透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離を  $b$  としたとき、比  $a : b$  が  $3 : 5 \sim 5 : 3$  の範囲内であることが、有機発光層の層厚が設計過程において仮にずれた場合でも、両面の発光特性を揃えることができ、さらに色度の視野角依存性をより小さくする観点から、好ましい。

[0039] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。なお、以下「有機エレクトロルミネッセンス素子」を、「有機EL素子」として説明する。

[0040] <本発明の有機EL素子の概要>

本発明の有機EL素子は、少なくとも透明基板、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極及び透明封止基材で構成される有機EL素子であって、当該透明基板と当該透明封止基材とがいずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成され、かつ、当該第一透明電極と当該第二透明電極とが同一の材料群から選択される材料によって構成されていることを特徴とし、かかる構成によって、透明で可撓性を有し、色度の視野角依存性が少なく、両面の発光バランスを容易に調整できる両面発光型の有機EL素子を提供するものである。

[0041] 当該透明基板と当該透明封止基材とがいずれも可撓性を有することが特徴であるが、ここでいう「可撓性」とは、基板又は基材を  $\phi$ （直径）50mm ロールに巻き付け、一定の張力で巻取る前後で割れ等が生じることのないことをいう。本発明では、 $\phi$  30mm ロールに巻き付け可能な基板又は基材を用いることが好ましい。後述する樹脂材料を用いることが好ましい。

[0042] また、本発明でいう「透明」とは、上記基板、基材、電極及び発光層を、それぞれ分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製U-3300）を用いて、光波長550nmにおける光透過率（%）を測定したときに、50%以上の光透過率を有することをいう。上記有機EL素子を構成する要素のそれぞれの光透過率は、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。

[0043] 本発明の有機EL素子は両面発光型であり、前記意匠性への要望に応えるために、有機EL素子全体の光波長550nmにおける光透過率は、50%以上であることが好ましい。当該光透過率は好ましくは60%以上である。

[0044] <本発明の有機EL素子の詳細>

〔有機EL素子の構成〕

本発明の有機EL素子は、種々の構成をとり得るが、一例を図1に示す。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0045] 図1では有機EL素子に用いる基板として、樹脂基板を用いる場合について説明する。

[0046] 本発明の有機EL素子100は、透明基板110上に設けられており、透明基板110側から順に、少なくとも第一透明電極101、有機材料等を用いて構成された有機発光層103、第二透明電極（対向電極）102、及び透明封止基材105をこの順に積層して構成されている。第一透明電極101（電極層101b）の端部は、取り出し電極の形状を有し、第一透明電極101と外部電源（図示略）とは、取り出し電極を介して、電氣的に接続される。有機EL素子100は、発生させた光（発光光h）は、透明基板110側及び透明封止基材105側から取り出すように構成されている。

[0047] 本発明の有機EL素子100は、少なくとも透明基板、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極及び透明封止基材で構成され、当該透明基板と当該透明封止基材とがいずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成され、かつ、当該第一透明電極と当該第二透明電極とが同一の材料群から選択される材料によって構成されていることが必要である。

[0048] ここで、「同一の材料群から選択される材料によって構成される」とは、当該透明基板と当該透明封止基材、及び当該第一透明電極と当該第二透明電極が、それぞれ主成分として後述する同一の材料群から選択される材料によって構成されていることをいう。「主成分」とは、当該透明基板と当該透明封止基材、及び当該第一透明電極と当該第二透明電極を構成する材料の成分として、80質量%以上、より好ましくは90質量%以上を占める成分をいう。

[0049] また、有機EL素子100の層構造は限定されることはなく、一般的な層構造であってよい。ここでは、第一透明電極101がアノード（すなわち陽極）として機能し、第二透明電極102がカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、例えば、有機発光層103は、アノードである第一透明電極101側から順に正孔注入層103a／正孔輸送層103b／発光層103c／電子輸送層103d／電子注入層103eを積層した構成が例示されるが、このうち、少なくとも有機材料を用いて構成された発光層103cを有することが必須である。正孔注入層103a及び正孔輸送層103bは、正孔輸送注入層として設けられてもよい。電子輸送層103d及び電子注入層103eは、電子輸送注入層として設けられてもよい。また、これらの有機発光層103のうち、例えば、電子注入層103eは無機材料で構成されている場合もある。

[0050] また、有機発光層103は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていてもよい。さらに、発光層103cは、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の中間層を介して積層させた構造としてもよい。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能してもよい。さらに、カソードである第二透明電極102も、必要に応じた積層構造であってもよい。このような構成において、第一透明電極101と第二透明電極102とで有機発光層103が挟持された部分のみが、有機EL素子100における発光領域となる。

[0051] また、以上のような層構成においては、第一透明電極 101 の低抵抗化を図ることを目的とし、第一透明電極 101 の電極層 101b に接して補助電極（不図示）が設けられていてもよい。

[0052] 以上のような構成の有機 EL 素子 100 は、有機材料等を用いて構成された有機発光層 103 の劣化を防止することを目的として、透明基板 110 上において透明封止基材 105 によって封止されている。この透明封止基材 105 はその表面に接着剤層を介して透明基板 110 側に固定されている。ただし、第一透明電極 101 の取り出し電極部及び第二透明電極 102 の端子部分は、透明基板 110 上において有機発光層 103 によって互いに絶縁性を保った状態で透明封止基材 105 から露出させた状態で設けられていることとする。

[0053] さらに、透明基板 110 及び透明封止基材 105 は、有機発光層 103 を外部環境の湿度等から保護するため、ガスバリアー層を有することが好ましい。

[0054] また、前記第一透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離を  $a$  とし、前記第二透明電極と当該有機発光層の発光中心との距離を  $b$  としたとき、比  $a : b$  が  $3 : 5 \sim 5 : 3$  の範囲内であることが、両面の発光バランスを容易に調整する上で好ましい。この範囲内であれば、有機発光層の層厚が設計によってずれて発光中心が移動した場合でも、両面の発光特性の差が小さい。比  $a : b$  は、より好ましくは  $2 : 3 \sim 3 : 2$  の範囲内である。

[0055] 前記距離  $a$  は、第一透明電極の前記有機発光層側の表面から、前記有機発光層の発光中心（通常は発光層の中央）までの距離をいい、前記距離  $b$  は、第二透明電極の前記有機発光層側の表面から、前記有機発光層の発光中心（通常は発光層の中央）までの距離をいう。

[0056] [有機 EL 素子の製造方法]

本発明の有機 EL 素子の製造方法は、透明基板上に少なくとも第一透明電極、有機発光層及び第二透明電極を積層し、さらに透明封止基材によってラミネートして封止することが好ましい。

[0057] ここでは、一例として、図1に示す有機EL素子100の製造方法を説明する。

[0058] 〈積層工程〉

本発明の有機EL素子の製造方法では、透明基板110上に、少なくとも第一透明電極101、有機発光層103及び第二透明電極102を積層し、さら透明封止基材105によってラミネートする。

[0059] 前記透明基板と前記第一透明電極の間、及び前記第二透明電極と前記透明封止基材との間に有機又は無機の化合物を含有する透明機能層を有することが好ましい。

[0060] まず、透明基板110を準備し、透明基板110上に、例えば、透明機能層として窒素原子を含んだ含窒素化合物からなる下地層101aを、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 100\text{nm}$ の範囲内の層厚になるように蒸着法等の適宜の方法により形成する。

[0061] 次に、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層101bを、 $30\text{nm}$ 以下、好ましくは $5\sim 30\text{nm}$ の範囲の層厚になるように、蒸着法等の適宜の方法により下地層101a上に形成し、アノードとなる第一透明電極101を作製する。同時に、第一透明電極101端部に、外部電源と接続される取り出し電極部を蒸着法等の適宜の方法に形成する。

[0062] 次に、この上に、正孔注入層103a、正孔輸送層103b、発光層103c、電子輸送層103d、電子注入層103eの順に積層し、有機発光層103を形成する。

[0063] これらの各層の形成は、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、真空蒸着法、印刷法等があるが、均質な層が得られやすく、かつ、ピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。更に、層ごとに異なる形成法を適用してもよい。これらの各層の形成に真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般に抵抗加熱ボートを用いてボート加熱温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、

基板温度－５０～３００℃、層厚０．１～５μmの範囲内で、各条件を適宜選択することが望ましい。

[0064] 以上のようにして有機発光層１０３を形成した後、この上部にカソードとなる第二透明電極１０２を、蒸着法やスパッタ法などの適宜の形成法によって形成する。この際、第二透明電極１０２は、有機発光層１０３によって第一透明電極１０１に対して絶縁状態を保ちつつ、有機発光層１０３の上方から透明基板１１０の周縁に端子部分を引き出した形状にパターン形成する。

[0065] 第二透明電極の表面を平滑にし、強度を付与して保護するために、本発明に係る透明機能層として、電極保護層１０４を形成することが好ましい。電極保護層の層厚は、１μm以下、好ましくは１０～１００nmの範囲内の層厚になるように、前記塗布法又は蒸着法等の適宜の方法により形成することが好ましい。

[0066] 次いで、接着層が設けられた透明封止基材１０５を加熱圧着等の方法によって、第一透明電極、有機発光層及び第二透明電極を覆うように、上記電極保護層１０４上、及び透明基板１１０上にラミネートして封止し、有機ＥＬ素子１００を作製する。

[0067] 以下、上述した有機ＥＬ素子１００を構成するための主要各層の詳細とその製造方法についてさらに説明する。

[0068] 〔透明基板〕

本発明に係る透明基板と当該透明封止基材とは、いずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成される。ここで「同一の材料群から選択される材料」とは樹脂基材として下記材料群から選択される材料を用いることをいう。特に、両面発光の設計を容易にする観点から、当該透明基板と当該透明封止基材が、それぞれ互いに同一の材料で構成されていることが好ましい。また、同一の材料で構成されていると生産コスト上も有利である。

[0069] また、透明基板１１０は基本的に、支持体としての透明樹脂基材と、光波長５５０nm測定での屈折率が１．４～１．７の範囲内の１層以上のガスバ

リアー層とで、構成されていることが好ましい。この場合は、ガスバリアー層の形成も同一の材料を用いることが好ましい。

[0070] (1) 樹脂基材

本発明に用いられる樹脂基材は、透明であって、かつ可撓性を有する樹脂基材である。本発明で好ましく用いられる樹脂基材は、有機EL素子に必要な耐湿性／耐気体透過性等のガスバリアー性能を有することが好ましい。

[0071] 本発明において、樹脂基材の光波長550nmにおける光透過率は、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

[0072] 本発明において、透明な樹脂基材を構成する材料群としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、PMMA等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂等の各樹脂フィルム、シクロオレフィン系やセルロースエステル系の各樹脂フィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（製品名Sila-DEC、チッソ株式会社製）、更には前記樹脂材料を2層以上積層してなる樹脂フィルム等をいう。

[0073] 本発明に係る樹脂基材としては、コストや入手容易性の観点から、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）、ポリカーボネート（PC）、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。

[0074] 中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムが好ましい。

[0075] 更に熱膨張時の収縮を最大限抑えるため、熱アニール等の処理を行った低

熱収処理品が最も好ましい。

[0076] 樹脂基材の厚さは10～500  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは20～250  $\mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは30～150  $\mu\text{m}$ の範囲である。樹脂基材の厚さが10～500  $\mu\text{m}$ の範囲にあることで、安定したガスバリアー性を得られ、また、ロール・ツー・ロール方式の搬送に適したものになる。

[0077] (2) ガスバリアー層

(2. 1) 特性及び形成方法

本発明において、透明基板110の樹脂基材には、透明機能層として光波長550 nm測定での屈折率が1.4～1.7の範囲内の1層以上のガスバリアー層が設けられていることが好ましい。このようなガスバリアー層としては、公知の素材を特に制限なく使用でき、無機物又は有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜であってもよい。

[0078] ガスバリアー層は、JIS K 7129:1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25±0.5℃、相対湿度90±2%環境下)が0.01 g/(m<sup>2</sup>・24時間)以下のガスバリアー性フィルム(ガスバリアー膜等ともいう)であることが好ましく、また、JIS K 7126:1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が1×10<sup>-3</sup> ml/(m<sup>2</sup>・24時間・atm)以下、水蒸気透過度が1×10<sup>-5</sup> g/(m<sup>2</sup>・24時間)以下の高ガスバリアー性フィルムであることがより好ましい。

[0079] このようなガスバリアー層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良く、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に、当該ガスバリアー層の脆弱性を改良するため、これら無機層に、応力緩和層として有機材料からなる層(有機層)を積層する構造としてもよい。無機層と有機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。

[0080] ガスバリアー層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号公報に記載の大気圧プラズマ重合法によるものが好ましい。

[0081] (2. 2) 無機前駆体化合物

また、ガスバリアー層は、樹脂基板上に、少なくとも1層の無機前駆体化合物を含有する塗布液が塗布されることにより形成されるものであることが好ましい。

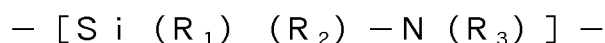
[0082] 本発明に用いられる無機前駆体化合物とは、特定の雰囲気下で真空紫外線照射によって金属酸化物や金属窒化物や金属酸化窒化物を形成しうる化合物であれば特に限定されないが、本発明に適する化合物としては、特開平8-112879号公報に記載されているように比較的低温で改質処理され得る化合物が好ましい。

[0083] 具体的には、無機前駆体化合物として、Si-O-Si結合を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、Si-N-Si結合を有するポリシラザン、Si-O-Si結合とSi-N-Si結合の両方を含むポリシロキサザン等を上げることができる。これらは2種以上を混合して使用することができる。また、異なる化合物を逐次積層したり、同時積層したりしても使用可能である。

[0084] 中でも好ましくはポリシラザンであり、本発明で用いられるポリシラザンとは、ケイ素-窒素結合を持つポリマーで、Si-N、Si-H、N-H等からなるSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及び両方の中間固溶体SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>（x：0.1～1.9、y：0.1～1.3）等の無機前駆体ポリマーである。

[0085] 本発明に好ましく用いられるポリシラザンとしては、下記一般式（A）で表される。

[0086] 一般式（A）



一般式（A）中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。

[0087] 本発明では、緻密性の観点から、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のすべてが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0088] ポリシラザンは、有機溶媒に溶解した溶液の状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、例えば、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のNN120-20、NAX120-20、NL120-20などが挙げられる。

[0089] 上記ポリシラザンを含む塗布液を塗布及び乾燥した後、真空紫外線を照射することにより改質処理することができる。

[0090] ポリシラザンを含有する塗布液を調製する有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応してしまうようなアルコール系や水分を含有するものを用いることは避けることが好ましい。適用可能な有機溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用でき、具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。これらの有機溶媒は、ポリシラザンの溶解度や有機溶媒の蒸発速度等の目的にあわせて選択し、複数の有機溶媒を混合してもよい。

[0091] ポリシラザンを含有するガスバリアー層形成用塗布液中のポリシラザンの濃度は、ガスバリアー層の層厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、好ましくは0.2～35質量%の範囲内である。

[0092] 酸化ケイ素への変性を促進するために、ガスバリアー層形成用塗布液にアミン触媒や、Ptアセチルアセトナート等のPt化合物、プロピオン酸P

d等のPd化合物、Rhアセチルアセトナート等のRh化合物等の金属触媒を添加することもできる。本発明においては、アミン触媒を用いることが特に好ましい。具体的なアミン触媒としては、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルー1，3-ジアミノプロパン、N，N，N'，N'-テトラメチルー1，6-ジアミノヘキサン等が挙げられる。

[0093] ポリシラザンに対するこれら触媒の添加量は、ガスバリアー層形成用塗布液全質量に対して0.1～10質量%の範囲内であることが好ましく、0.2～5質量%の範囲内であることがより好ましく、0.5～2質量%の範囲内であることが更に好ましい。触媒添加量を上記で規定する範囲内とすることにより、反応の急激な進行による過剰なシラノール形成、及び膜密度の低下、膜欠陥の増大のなどを避けることができる。

[0094] ポリシラザンを含むガスバリアー層形成用塗布液を塗布する方法としては、任意の適切な湿式塗布方法が採用され得る。具体例としては、例えば、ローラーコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

[0095] 塗膜の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さとして50nm～2μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは70nm～1.5μmの範囲内にあり、100nm～1μmの範囲内にあることが更に好ましい。

[0096] ガスバリアー層は、ポリシラザンを含む層に真空紫外線（VUV）を照射する工程で、ポリシラザンの少なくとも一部が酸化ケイ素へと改質される。

[0097] ここで、真空紫外線照射工程でポリシラザンを含む塗膜が改質され、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>の特定組成となる推定メカニズムについて、パーヒドロポリシラザンを一例として説明する。

[0098] パーヒドロポリシラザンは「 $-(SiH_2-NH)_n-$ 」の組成で示すことができる。 $SiO_xN_y$ で示す場合、 $x=0$ 、 $y=1$ である。 $x>0$ となるためには外部の酸素源が必要であるが、これは、

- (i) ポリシラザン塗布液に含まれる酸素や水分、
  - (ii) 塗布乾燥過程の雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、
  - (iii) 真空紫外線照射工程での雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、オゾン、一重項酸素、
  - (iv) 真空紫外線照射工程で印加される熱等により基材側からアウトガスとして塗膜中に移動してくる酸素や水分、
  - (v) 真空紫外線照射工程が非酸化性雰囲気で行われる場合には、その非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気へと移動した際に、その雰囲気から塗膜に取り込まれる酸素や水分、
- などが酸素源となる。

[0099] 一方、 $y$ については、 $Si$ の酸化よりも窒化が進行する条件は非常に特殊であると考えられるため、基本的には1が上限である。

[0100] また、 $Si$ 、 $O$ 、 $N$ の結合手の関係から、基本的には、 $x$ 、 $y$ は $2x+3y \leq 4$ の範囲にある。酸化が完全に進んだ $y=0$ の状態においては、塗膜中にシラノール基を含有するようになり、 $2 < x < 2.5$ の範囲となる場合もある。

[0101] 真空紫外線照射工程でパーヒドロポリシラザンから酸窒化ケイ素、さらには酸化ケイ素が生じると推定される反応機構について、以下に説明する。

[0102] (1) 脱水素、それに伴う $Si-N$ 結合の形成

パーヒドロポリシラザン中の $Si-H$ 結合や $N-H$ 結合は真空紫外線照射による励起等で比較的容易に切断され、不活性雰囲気下では $Si-N$ として再結合すると考えられる( $Si$ の未結合手が形成される場合もある)。すなわち、酸化することなく $SiN_y$ 組成として硬化する。この場合はポリマー主鎖の切断は生じない。 $Si-H$ 結合や $N-H$ 結合の切断は触媒の存在や、加

熱によって促進される。切断されたHは $H_2$ として膜外に放出される。

[0103] (2) 加水分解及び脱水縮合による $Si-O-Si$ 結合の形成

パーヒドロポリシラザン中の $Si-N$ 結合は水により加水分解され、ポリマー主鎖が切断されて $Si-OH$ を形成する。二つの $Si-OH$ が脱水縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成して硬化する。これは大気中でも生じる反応であるが、不活性雰囲気下での真空紫外線照射中では、照射の熱によって樹脂基材からアウトガスとして生じる水蒸気が主な水分源となると考えられる。水分が過剰になると、脱水縮合しきれない $Si-OH$ が残存し、 $SiO_{2.1} \sim SiO_{2.3}$ の組成で示されるガスバリアー性の低い硬化膜となる。

[0104] (3) 一重項酸素による直接酸化、 $Si-O-Si$ 結合の形成

真空紫外線照射中、雰囲気下に適量の酸素が存在すると、酸化力の非常に強い一重項酸素が形成される。パーヒドロポリシラザン中のHやNは、Oと置き換わって $Si-O-Si$ 結合を形成して硬化する。ポリマー主鎖の切断により結合の組み換えが生じる場合もあると考えられる。

[0105] (4) 真空紫外線照射及び励起による $Si-N$ 結合切断を伴う酸化

真空紫外線のエネルギーは、パーヒドロポリシラザン中の $Si-N$ の結合エネルギーよりも高いため、 $Si-N$ 結合は切断され、周囲に酸素、オゾン、水等の酸素源が存在すると、酸化されて $Si-O-Si$ 結合や $Si-O-N$ 結合が生じると考えられる。ポリマー主鎖の切断により、結合の組み換えが生じる場合もあると考えられる。

[0106] ポリシラザンを含有する層に真空紫外線照射を施した層の酸化ケイ素の組成の調整は、上述の(1)～(4)の酸化機構を適宜組み合わせて酸化状態を制御することで行うことができる。

[0107] 〈エキシマランプを有する真空紫外線照射装置〉

ポリシラザンを改質処理するのに好ましい紫外線照射装置としては、具体的には、 $100 \sim 230 \text{ nm}$ の真空紫外線を発する希ガスエキシマランプが挙げられる。

[0108]  $Xe$ ,  $Kr$ ,  $Ar$ ,  $Ne$ 等の希ガスの原子は、化学的に結合して分子を作

らないため、不活性ガスと呼ばれる。しかし、放電などによりエネルギーを得た希ガスの原子（励起原子）は、他の原子と結合して分子を作ることができる。

[0109] 例えば、希ガスがXe（キセノン）の場合には、下記反応式で示されるように、励起されたエキシマ分子であるXe<sub>2</sub>\*が基底状態に遷移するときに、172nmのエキシマ光を発光する。

[0110]  $e + Xe \rightarrow Xe^*$

$Xe^* + 2 Xe \rightarrow Xe_2^* + Xe$

$Xe_2^* \rightarrow Xe + Xe + h\nu (172nm)$

エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないので効率が高いことが挙げられる。また、余分な光が放射されないので、対象物の温度を比較的低温に保つことができる。さらには、始動・再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

[0111] エキシマ光を効率よく照射する光源としては、誘電体バリア放電ランプが挙げられる。

[0112] 誘電体バリア放電ランプの構成としては、電極間に誘電体を介して放電を起こすものであり、一般的には、誘電体からなる放電容器とその外部とに少なくとも一方の電極が配置されていればよい。誘電体バリア放電ランプとして、例えば、石英ガラスで構成された太い管と細い管とからなる二重円筒状の放電容器中にキセノン等の希ガスが封入され、当該放電容器の外部に網状の第1の電極を設け、内管の内側に他の電極を設けたものがある。

[0113] 誘電体バリア放電ランプは、電極間に高周波電圧等を加えることによって放電容器内部に誘電体バリア放電を発生させ、放電により生成されたキセノン等のエキシマ分子が解離する際にエキシマ光を発生させる。

[0114] エキシマランプは、光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域の単一波長でエネルギーを照射するため、照射光自体による照射対象物の温度上昇を抑えられる特徴を持っている。

[0115] ポリシラザン層塗膜が受ける塗膜面での真空紫外線の照度は $30 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 160 \text{ mW/cm}^2$ の範囲内であることがより好ましい。 $30 \text{ mW/cm}^2$ 以上であれば、改質効率の低下の懸念がなく、 $200 \text{ mW/cm}^2$ 以下であれば、塗膜にアブレーションを生じることがなく、基材にダメージを与えないため好ましい。

[0116] ポリシラザン層塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は、 $200 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $500 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内であることがより好ましい。 $200 \text{ mJ/cm}^2$ 以上であれば、改質を十分に行うことができ、 $10000 \text{ mJ/cm}^2$ 以下であれば、過剰改質にならずクラック発生や、樹脂基材の熱変形を防止することができる。

[0117] 〔第一透明電極〕

本発明に係る第一透明電極と第二透明電極とは、同一の材料群から選択される材料によって構成されている。ここで「同一の材料群から選択される材料」とは電極として下記材料群から選択される材料を用いることをいう。特に、両面発光の設計を容易にする観点から、当該第一透明電極と当該第二透明電極が、それぞれ互いに同一の材料で構成されていることが好ましい。また、同一の材料で構成されていると生産コスト上も有利である。

[0118] 第一透明電極に用いることのできる材料群としては、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／同混合物、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、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の酸化物半導体等をいう。

[0119] 第一透明電極の構成は、例えば、図1に示すとおり、第一透明電極101は、透明基板110側から、下地層101aと、この上部に成膜された電極層101bとを順に積層した2層構造であることが好ましい。このうち、電極層101bは、例えば、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された層であり、下地層101aは、例えば、窒素原子及び硫黄原子から選択され

る少なくとも１種の原子を有する有機化合物を含有する層であることが好ましい。

[0120] なお、第一透明電極１０１の透明とは、光波長５５０nmでの光透過率が５０％以上であることをいう。また、電極層１０１bにおいて主成分とは、電極層１０１b中の含有量が９８質量％以上であることをいう。

[0121] (１) 下地層

下地層１０１aは、電極層１０１bの透明基板１１０側に設けられる、透明機能層としての層である。下地層１０１aを構成する材料としては、特に限定されるものではなく、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層１０１bの成膜に際し、銀の凝集を抑制できるものであれば良く、例えば、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも１種の原子を有する有機化合物等が挙げられる。

[0122] 上記有機化合物は、１種でもよく、２種以上を混合してもよい。また、窒素原子及び硫黄原子を有していない化合物を、下地層の効果を阻害しない範囲で混合することも許される。

[0123] 下地層１０１aが、低屈折率材料（屈折率１．７未満）からなる場合、その層厚の上限としては、５０nm未満であることが好ましく、３０nm未満であることがより好ましく、１０nm未満であることがさらに好ましく、５nm未満であることが特に好ましい。層厚を５０nm未満とすることにより、光学的ロスが最小限に抑えられる。一方、層厚の下限としては、０．０５nm以上であることが好ましく、０．１nm以上であることがより好ましく、０．３nm以上であることが特に好ましい。層厚を０．０５nm以上とすることにより、下地層１０１aの成膜を均一とし、その効果（銀の凝集抑制）を均一とすることができる。

[0124] 下地層１０１aが、高屈折率材料（屈折率１．７以上）からなる場合、その層厚の上限としては特に制限はなく、層厚の下限としては上記低屈折率材料からなる場合と同様である。

[0125] ただし、単なる下地層１０１aの機能としては、均一な成膜が得られる必

要層厚で形成されれば十分である。

[0126] 下地層 101a の成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

[0127] 以下、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも 1 種の原子を有する有機化合物について説明する。

[0128] (1-1) 窒素原子を有する有機化合物

窒素原子を有する有機化合物とは、融点が 80℃ 以上であり、分子量  $M_w$  が 150～1200 の範囲内である化合物であることが好ましく、銀又は銀の合金との相互作用が大きい化合物であることが好ましく、例えば、含窒素複素環化合物、フェニル基置換アミン化合物等が挙げられる。

[0129] また、窒素原子を有する有機化合物は、有効非共有電子対含有率  $[n/M]$ （窒素原子を有する有機化合物の分子量  $M$  に対する有効非共有電子対の数  $n$  の割合）が、 $2.0 \times 10^{-3}$  以上となるように選択された化合物であり、 $3.9 \times 10^{-3}$  以上であることがより好ましい。

[0130] ここで、有効非共有電子対とは、化合物を構成する窒素原子が有する非共有電子対のうち、芳香族性に関与せず、かつ金属に配位していない非共有電子対であることとする。

[0131] ここでの芳香族性とは、 $\pi$  電子を持つ原子が環状に配列された不飽和環状構造をいい、いわゆる「ヒュッケル則」に従う芳香族性であって、環上の  $\pi$  電子系に含まれる電子の数が「 $4n+2$ 」（ $n$  は 0 以上の整数）個であることを条件としている。

[0132] 以上のような有効非共有電子対は、その非共有電子対を備えた窒素原子自体が、芳香環を構成するヘテロ原子であるか否かに関わらず、窒素原子が有する非共有電子対が芳香族性に関与しているか否かによって選択される。例えば、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子であっても、その窒素原子が芳香族性に関与しない非共有電子対を有していれば、その非共有電子対

は有効非共有電子対の一つとしてカウントされる。

[0133] これに対して、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子でない場合であっても、その窒素原子の非共有電子対の全てが芳香族性に関与していれば、その窒素原子の非共有電子対は有効非共有電子対としてカウントされることはない。

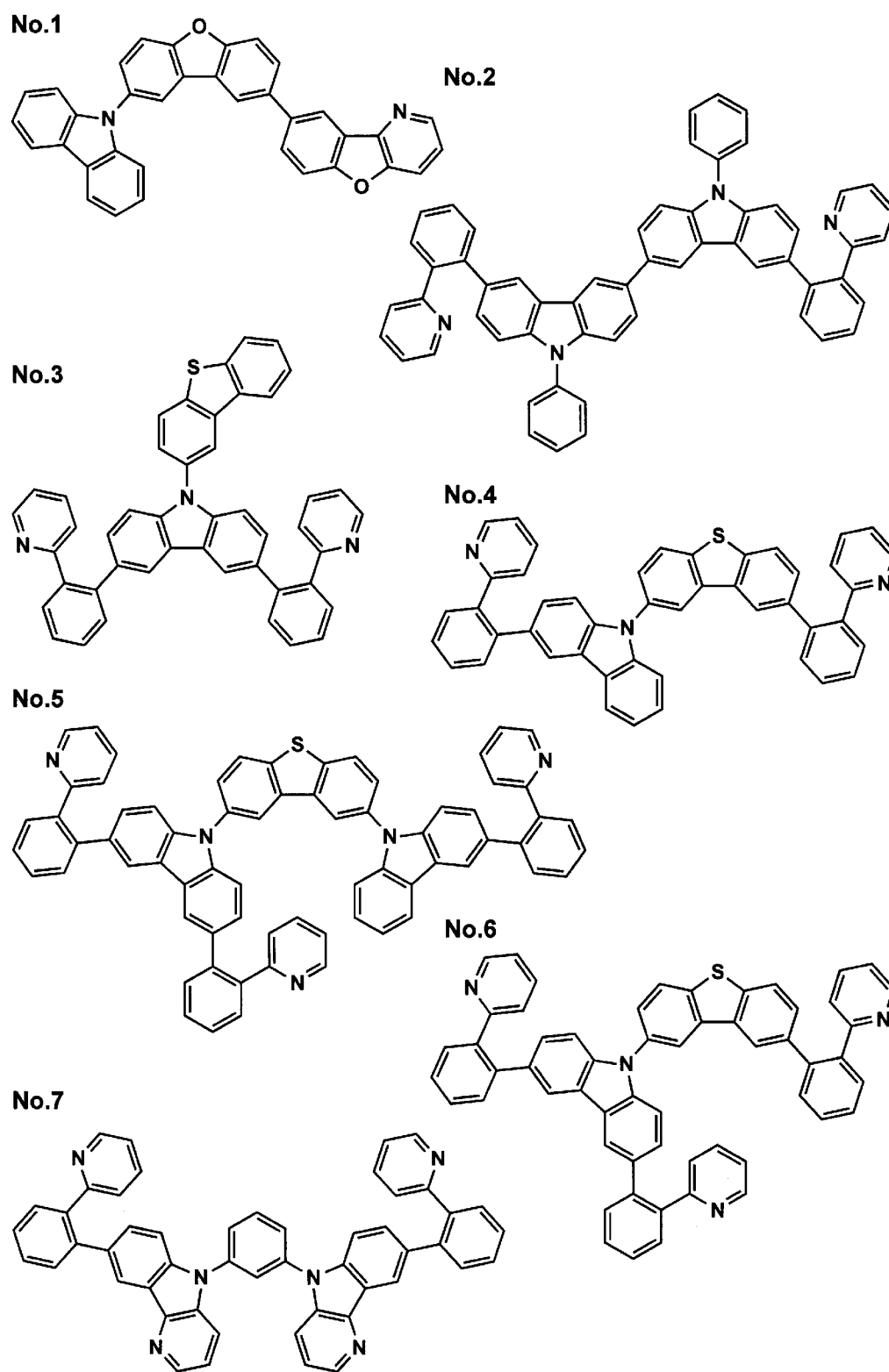
[0134] なお、各化合物において、有効非共有電子対の数  $n$  は、有効非共有電子対を有する窒素原子の数と一致する。

[0135] 下地層が、複数の窒素原子を有する有機化合物を用いて構成されている場合、有効非共有電子対含有率  $[n/M]$  は、各化合物の混合比に基づき、混合化合物の分子量  $M$  と有効非共有電子対の数  $n$  を算出し、この分子量  $M$  に対しての有効非共有電子対の数  $n$  の割合を有効非共有電子対含有率  $[n/M]$  とし、この値が上述した所定範囲であることが好ましい。

[0136] 以下に、下地層を構成する窒素原子を有する低分子有機化合物として、上述した有効非共有電子対含有率  $[n/M]$  が  $2.0 \times 10^{-3}$  以上である例示化合物 No. 1～45 を示すが、特にこれに限定されるものではない。なお、例示化合物 No. 31 の銅フタロシアニンにおいては、窒素原子が有する非共有電子対のうち、銅に配位していない窒素原子の非共有電子対が有効非共有電子対としてカウントされる。

[0137]

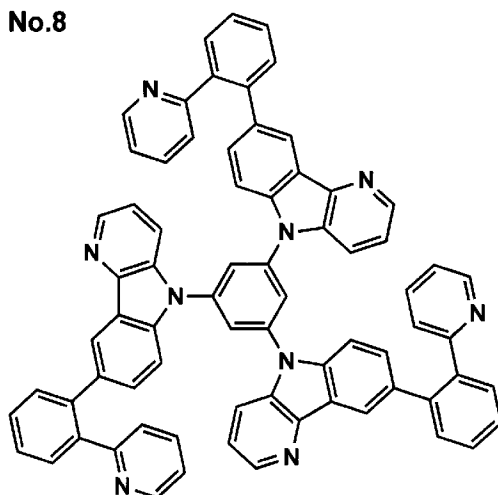
[化1]



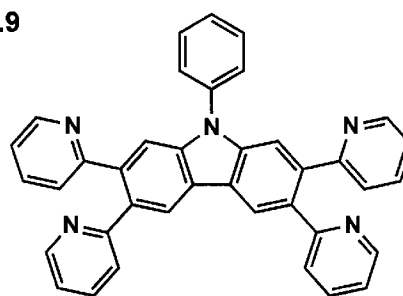
[0138]

[化2]

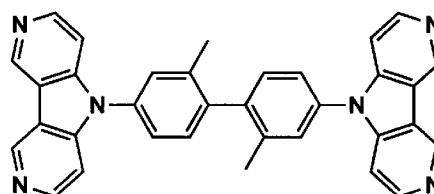
No.8



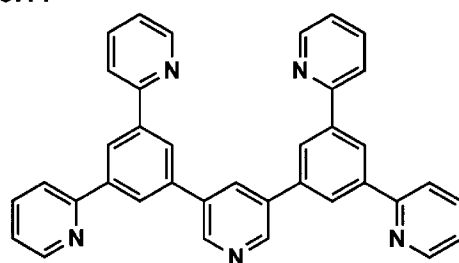
No.9



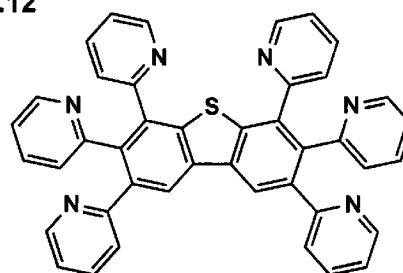
No.10



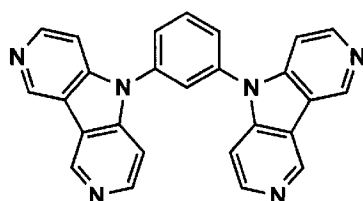
No.11



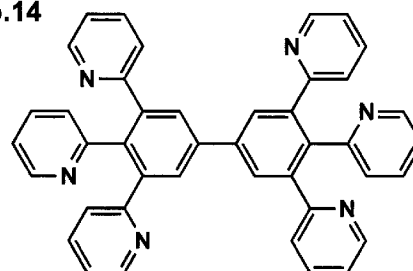
No.12



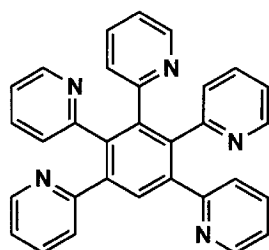
No.13



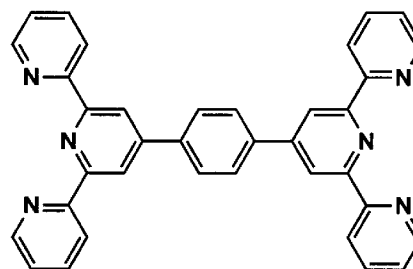
No.14



No.15



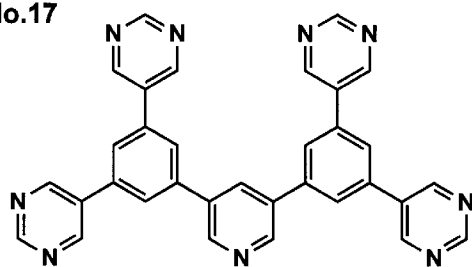
No.16



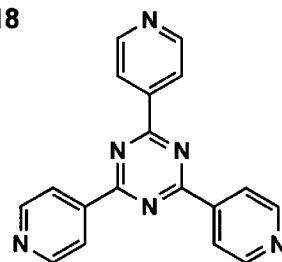
[0139]

[化3]

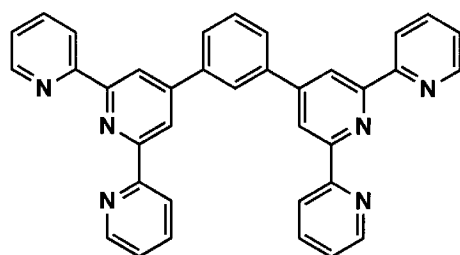
**No.17**



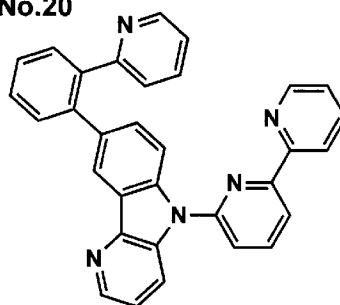
**No.18**



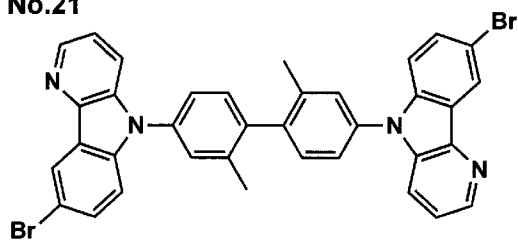
No.19



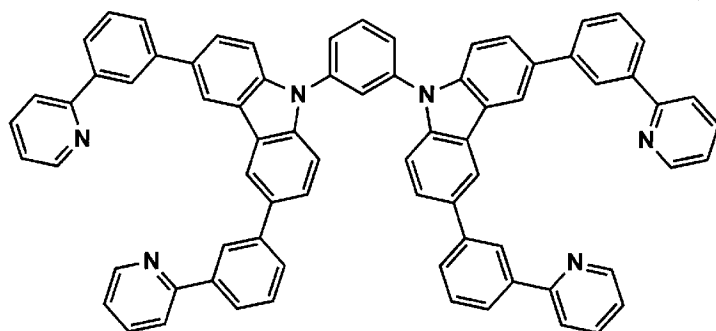
No.20



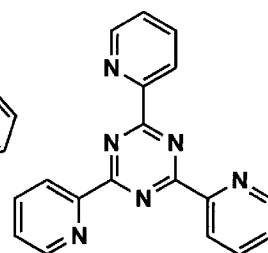
## No.21



## No.22



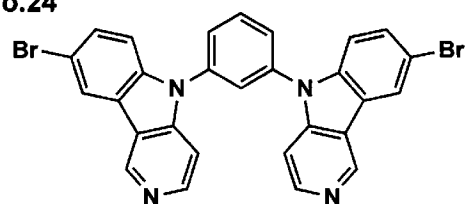
No.23



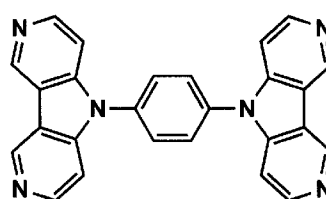
[0140]

[化4]

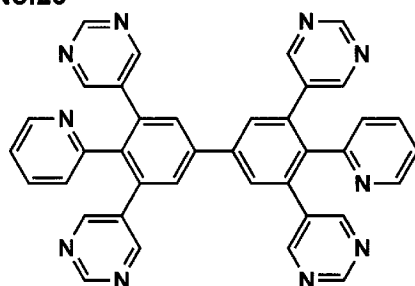
No.24



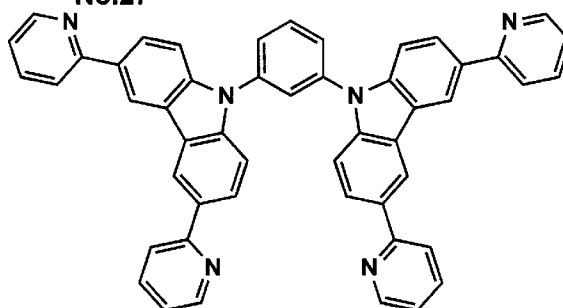
No.25



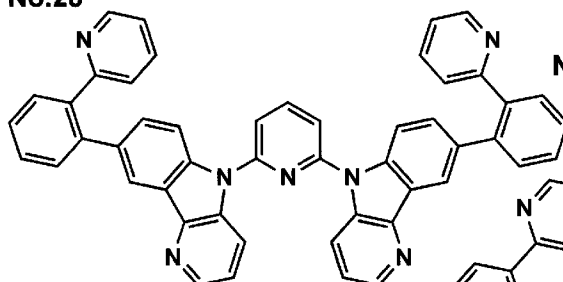
No.26



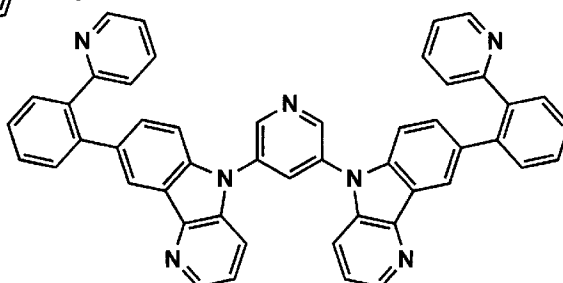
No.27



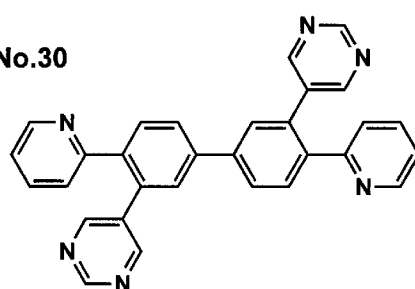
No.28



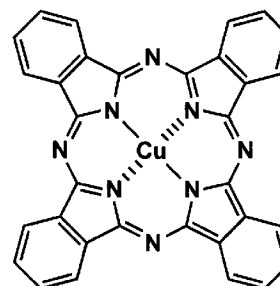
No.29



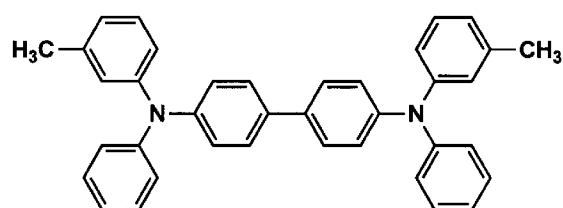
No.30



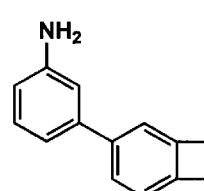
No.31



No.32



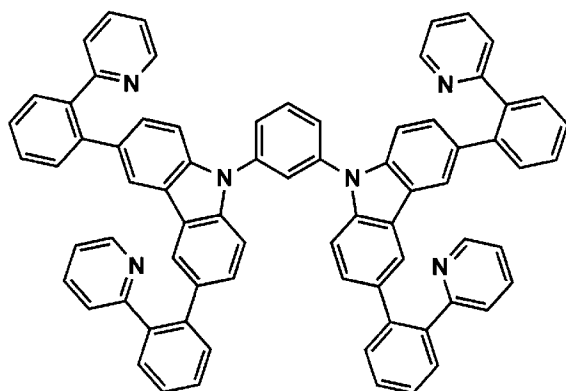
No.33



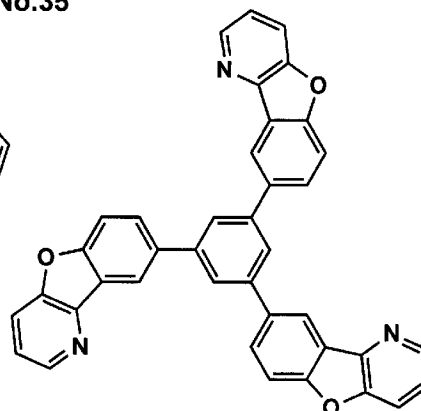
[0141]

[化5]

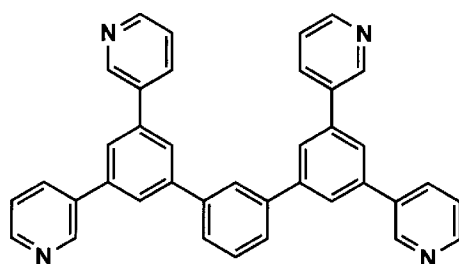
No.34



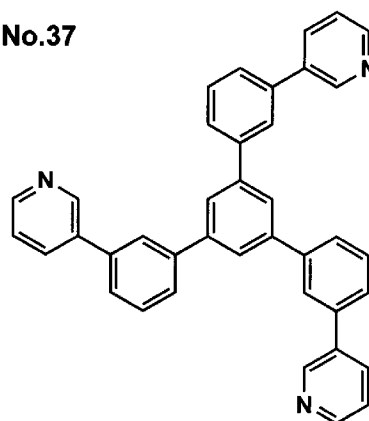
No.35



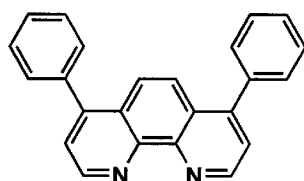
No.36



No.37



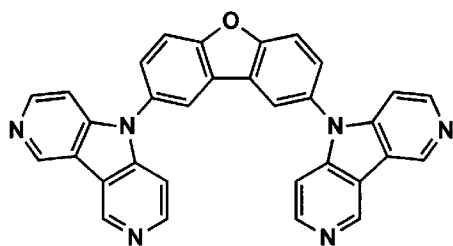
No.38



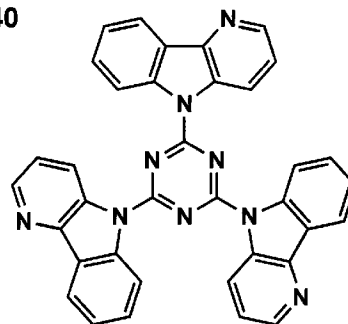
[0142]

[化6]

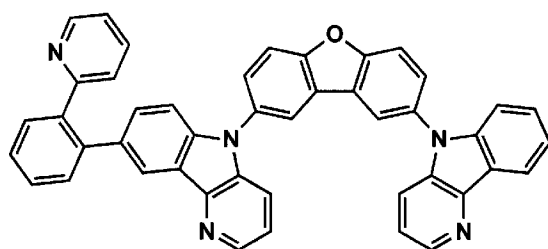
No.39



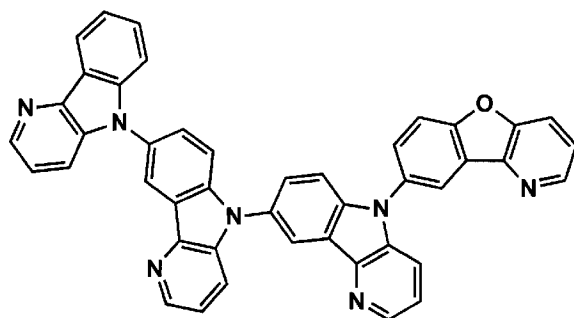
No.40



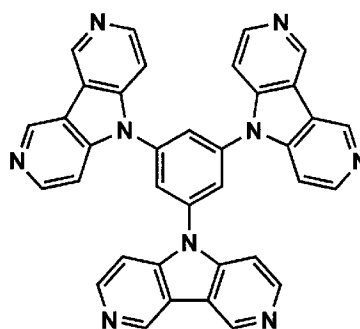
No.41



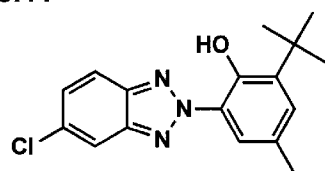
No.42



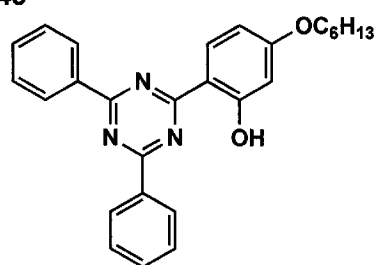
No.43



No.44



No.45



[0143] 上記例示化合物 No. 1 ~ 45 について、有効非共有電子対の数  $n$ 、分子量  $M$  及び有効非共有電子対含有率  $[n/M]$  を表 1 に示す。

[0144]

[表1]

| 例示化合物<br>番号 | 有効非共有電子対<br>の個数(n) | 分子量<br>(M) | 有効非共有電子対<br>含有率(n/M) |
|-------------|--------------------|------------|----------------------|
| No. 1       | 1                  | 500.55     | 0.0020               |
| No. 2       | 2                  | 790.95     | 0.0025               |
| No. 3       | 2                  | 655.81     | 0.0030               |
| No. 4       | 2                  | 655.81     | 0.0030               |
| No. 5       | 3                  | 974.18     | 0.0031               |
| No. 6       | 3                  | 808.99     | 0.0037               |
| No. 7       | 4                  | 716.83     | 0.0056               |
| No. 8       | 6                  | 1036.19    | 0.0058               |
| No. 9       | 4                  | 551.64     | 0.0073               |
| No. 10      | 4                  | 516.60     | 0.0077               |
| No. 11      | 5                  | 539.63     | 0.0093               |
| No. 12      | 6                  | 646.76     | 0.0093               |
| No. 13      | 4                  | 412.45     | 0.0097               |
| No. 14      | 6                  | 616.71     | 0.0097               |
| No. 15      | 5                  | 463.53     | 0.0108               |
| No. 16      | 6                  | 540.62     | 0.0111               |
| No. 17      | 9                  | 543.58     | 0.0166               |
| No. 18      | 6                  | 312.33     | 0.0192               |
| No. 19      | 6                  | 540.62     | 0.0111               |
| No. 20      | 4                  | 475.54     | 0.0084               |
| No. 21      | 2                  | 672.41     | 0.0030               |
| No. 22      | 4                  | 1021.21    | 0.0039               |
| No. 23      | 6                  | 312.33     | 0.0192               |
| No. 24      | 2                  | 568.26     | 0.0035               |
| No. 25      | 4                  | 412.45     | 0.0097               |
| No. 26      | 10                 | 620.66     | 0.0161               |
| No. 27      | 4                  | 716.83     | 0.0056               |
| No. 28      | 5                  | 717.82     | 0.0070               |
| No. 29      | 5                  | 717.82     | 0.0070               |
| No. 30      | 6                  | 464.52     | 0.0129               |
| No. 31      | 4                  | 576.10     | 0.0069               |
| No. 32      | 2                  | 516.67     | 0.0039               |
| No. 33      | 1                  | 195.26     | 0.0051               |
| No. 34      | 4                  | 1021.21    | 0.0039               |
| No. 35      | 3                  | 579.60     | 0.0052               |
| No. 36      | 4                  | 538.64     | 0.0074               |
| No. 37      | 3                  | 537.65     | 0.0056               |
| No. 38      | 2                  | 332.40     | 0.0060               |
| No. 39      | 4                  | 502.15     | 0.0080               |
| No. 40      | 6                  | 579.19     | 0.0104               |
| No. 41      | 3                  | 653.22     | 0.0046               |
| No. 42      | 4                  | 667.21     | 0.0060               |
| No. 43      | 6                  | 579.19     | 0.0104               |
| No. 44      | 2                  | 318.83     | 0.0063               |
| No. 45      | 3                  | 425.53     | 0.0070               |

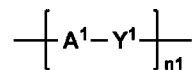
(1-2) 窒素原子を有するポリマー

本発明においては、窒素原子を有する有機化合物として、ポリマーを用いることもできる。窒素原子を有するポリマーは、重量平均分子量が1000～1000000の範囲内であることが好ましい。

[0145] 窒素原子を有するポリマーとしては、下記一般式（P1）で表される部分構造、又は下記一般式（P2）で表される部分構造を有するポリマーであることが好ましい。

[0146] [化7]

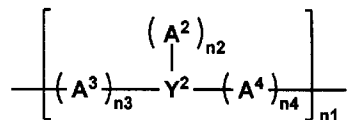
一般式(P1)



[0147] 一般式（P1）中、A<sup>1</sup>は、2価の窒素原子含有基を表す。Y<sup>1</sup>は、2価の有機基又は結合手を表す。n1は、重量平均分子量が1000～1000000の範囲内となる繰り返し数を表す。

[0148] [化8]

一般式(P2)



[0149] 一般式（P2）中、A<sup>2</sup>は、1価の窒素原子含有基を表す。n2は、1以上の整数を表す。n2は、銀との相互作用性の点から1～3の整数であることが好ましく、合成容易性の点から1又は2であることがより好ましい。n2が2以上である場合、複数のA<sup>2</sup>は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、2価の窒素原子含有基を表す。A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は、同一であってもよいし、異なってもよい。n3及びn4は、それぞれ独立に、0又は1を表す。Y<sup>2</sup>は、(n2+2)価の有機基を表す。n1は、重量平均分子量が1000～1000000の範囲内となる繰り返し数を表す。

[0150] 上記一般式（P1）又は（P2）で表される部分構造を有するポリマーは

、上記一般式（P 1）又は（P 2）由来の単一の構成単位のみから構成される単独重合体（ホモポリマー）であってもよいし、上記一般式（P 1）及び／又は（P 2）由来の2種以上の構成単位のみから構成される共重合体（コポリマー）であってもよい。

[0151] また、上記一般式（P 1）又は（P 2）で示される構造単位に加えて、更に窒素原子含有基を有さない他の構造単位を有して共重合体を形成していてもよい。

[0152] 窒素原子を有するポリマーが窒素原子含有基を有していない他の構造単位を有する場合、当該他の構造単位由来の単量体の含有量は、本発明に係る窒素原子を有するポリマーによる効果を損なわない程度であれば特に制限されないが、全構造単位由来の単量体中、好ましくは10～75モル%の範囲内、より好ましくは20～50モル%の範囲内である。

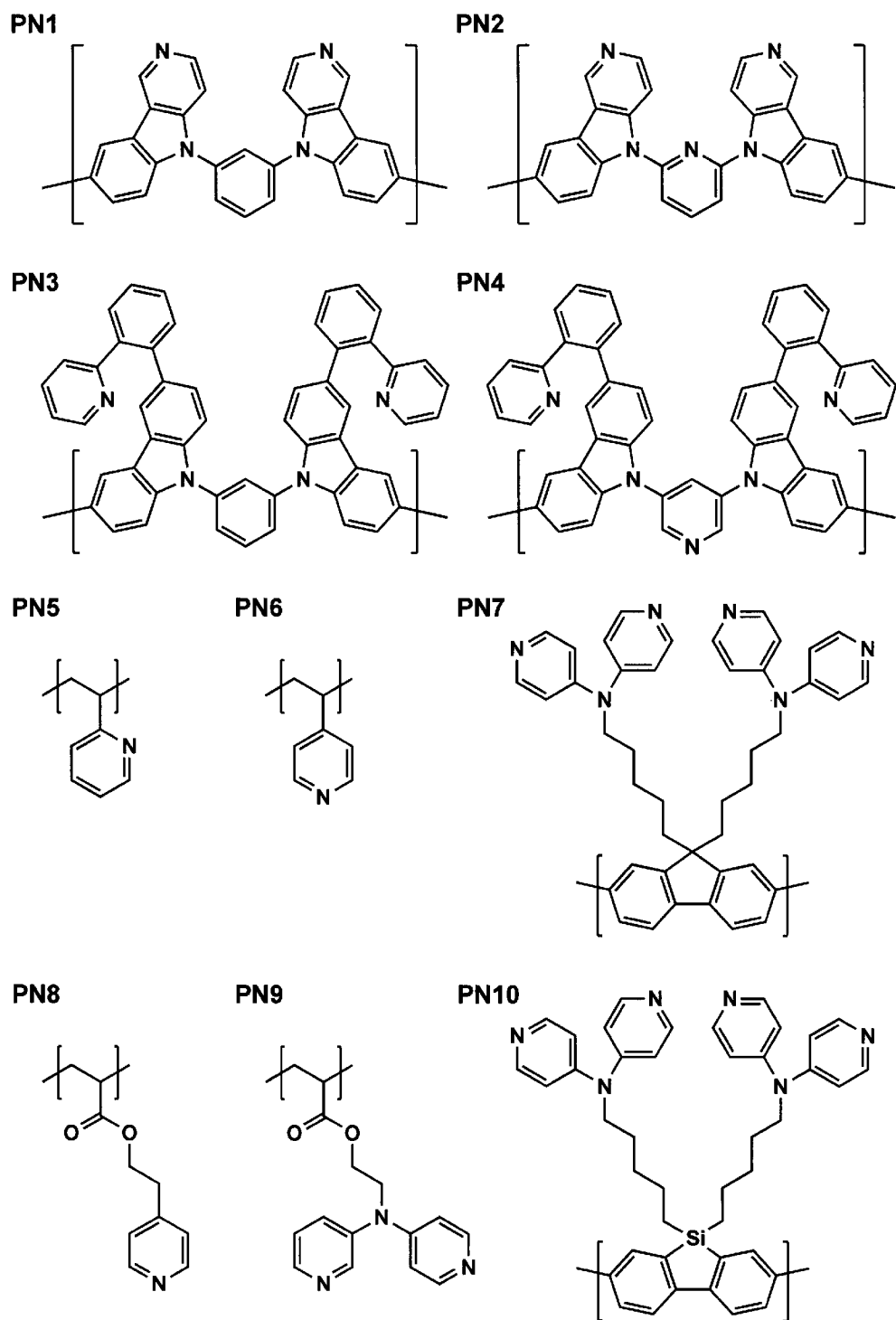
[0153] 一般式（P 1）又は（P 2）で表される部分構造を有するポリマーの末端は、特に制限されず、使用される原料（単量体）の種類によって適宜規定されるが、通常、水素原子である。

[0154] 一般式（P 2）において、A<sup>2</sup>で表される1価の窒素原子含有基は、窒素原子を有する有機基であれば特に制限されない。そのような窒素原子含有基としては、例えば、アミノ基、ジチオカルバメート基、チオアミド基、シアノ基（-CN）、イソニトリル基（-N<sup>+</sup>≡C<sup>-</sup>）、イソシアナート基（-N=C=O）、チオイソシアナート基（-N=C=S）、又は置換若しくは無置換の含窒素芳香族環を含む基が挙げられる。

[0155] 以下に、本発明に係る窒素原子を有するポリマーを構成するモノマーの具体例（PN1～41）を示すが、特にこれに限定されるものではない。なお、窒素原子を有するポリマーは、下記に示すモノマーを重量平均分子量が1000～1000000となる範囲の繰り返し数で構成されている。

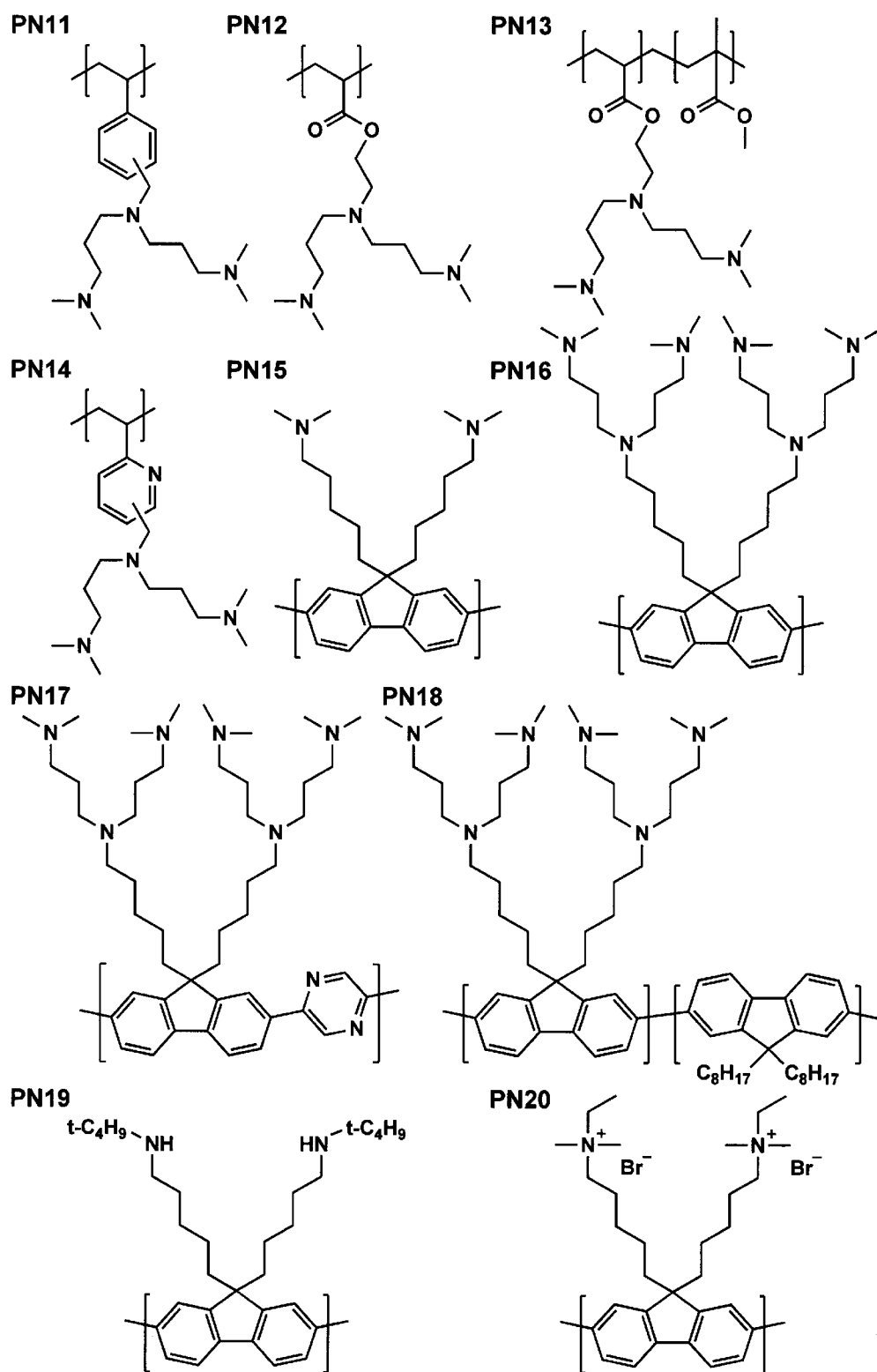
[0156]

[化9]



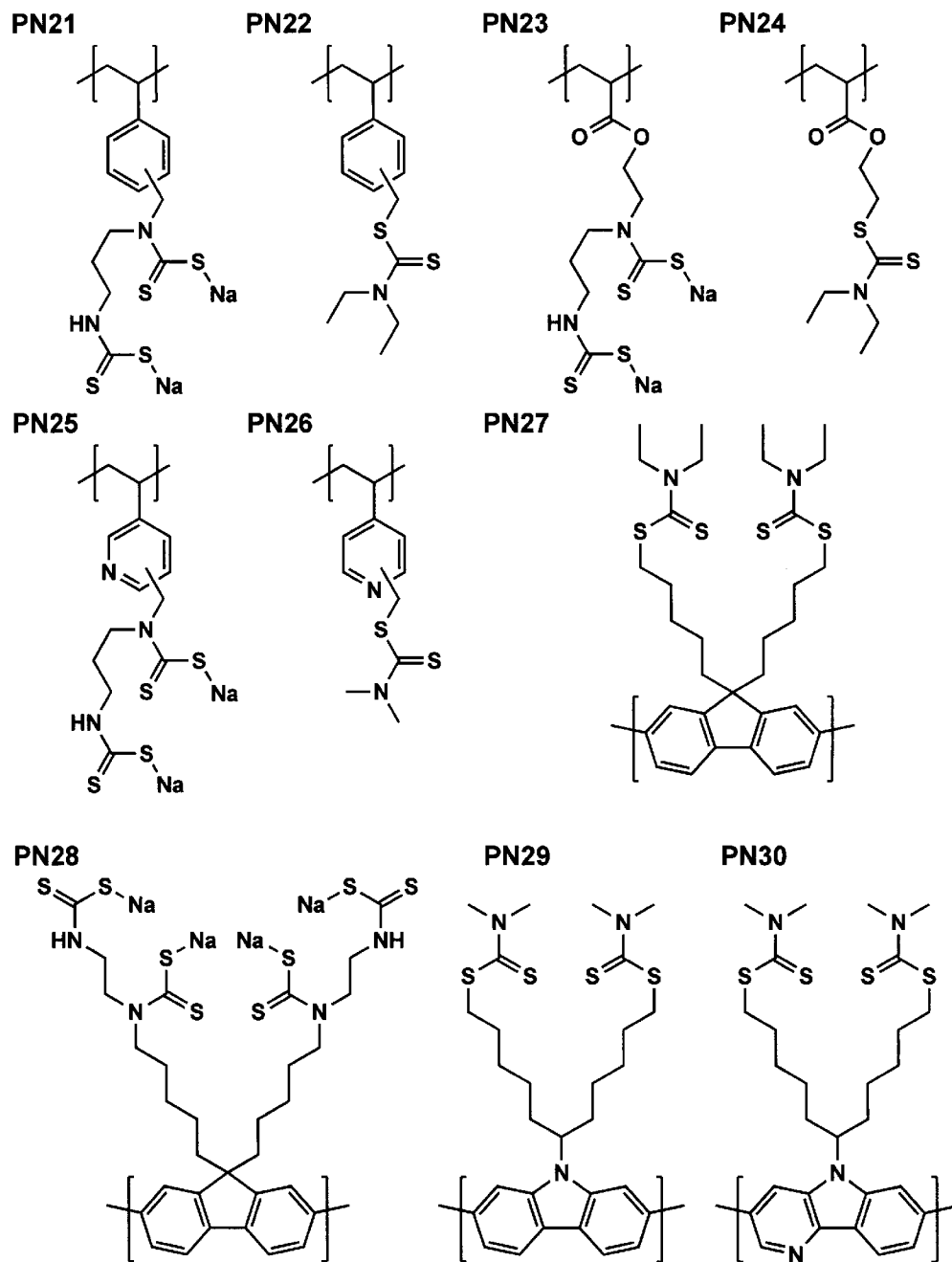
[0157]

[化10]



[0158]

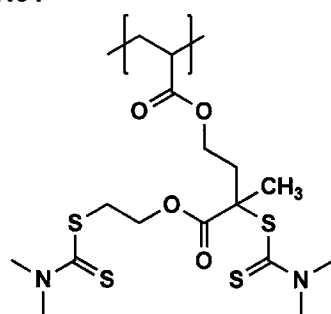
[化11]



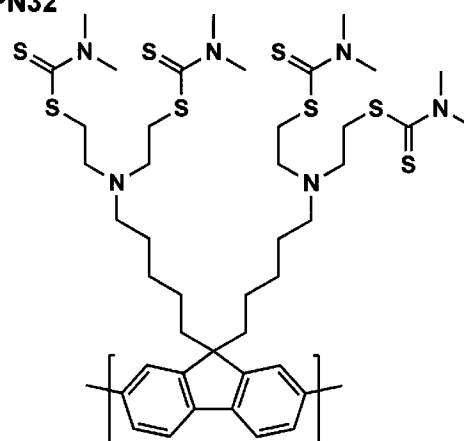
[0159]

[化12]

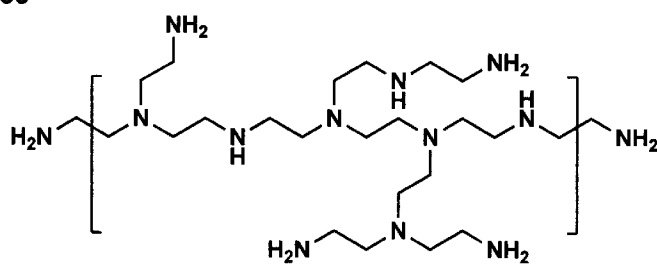
PN31



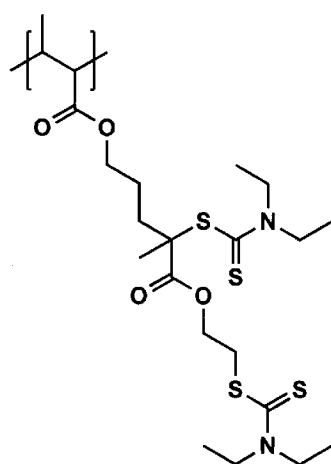
PN32



PN33



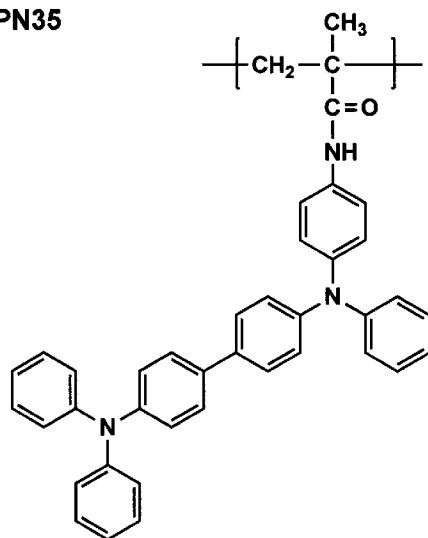
PN34



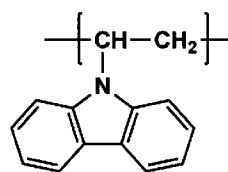
[0160]

[化13]

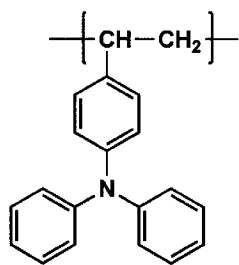
PN35



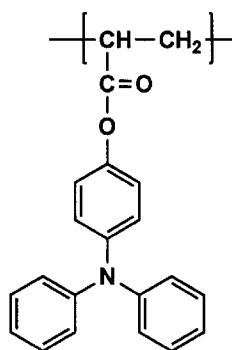
PN36



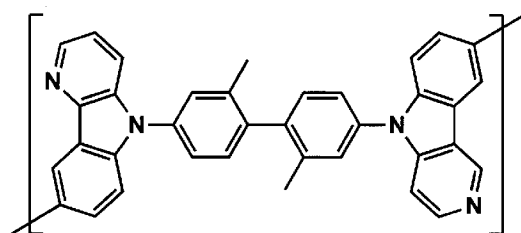
PN37



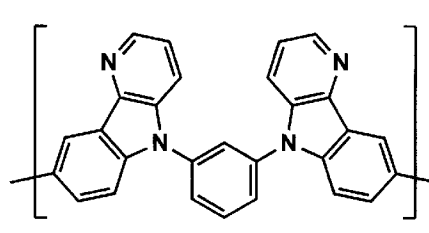
PN38



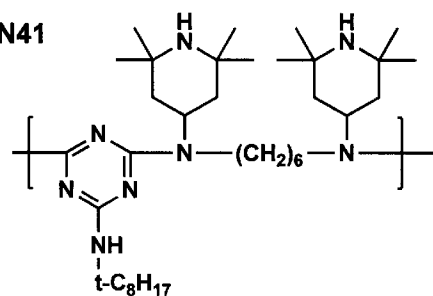
PN39



PN40



PN41



[0161] 本発明に係る窒素原子を有する低分子有機化合物及びポリマーは、公知、周知の方法で合成することができる。

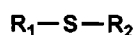
[0162] (1-3) 硫黄原子を有する有機化合物

本発明に係る硫黄原子を有する有機化合物は、分子内に、スルフィド結合、ジスルフィド結合、メルカプト基、スルホン基、チオカルボニル結合等を有している。これらの中でも、スルフィド結合又はメルカプト基を有していることが好ましい。

[0163] 硫黄原子を有する有機化合物としては、下記一般式(1)～(4)で表される化合物であることが好ましい。

[0164] [化14]

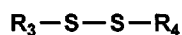
一般式(1)



[0165] 一般式(1)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

[0166] [化15]

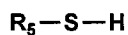
一般式(2)



[0167] 一般式(2)中、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。

[0168] [化16]

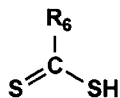
一般式(3)



[0169] 一般式(3)中、 $R_5$ は置換基を表す。

[0170] [化17]

一般式(4)



[0171] 一般式(4)中、 $R_6$ は置換基を表す。

[0172] 一般式(1)において、 $R_1$ 及び $R_2$ で表される置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す。))、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシ

カルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスル

フィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基、ピペリジル基(ピペリジニル基ともいう)、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、リン酸エステル基(例えば、ジヘキシルホスホリル基等)、亜リン酸エステル基(例えば、ジフェニルホスフィニル基等)、ホスホノ基等が挙げられる。

[0173] これらの置換基は、更にこれらの置換基によって置換されていてもよいし、互いに連結して環を形成していてもよい。

[0174] 一般式(2)において、 $R_3$ 及び $R_4$ で表される置換基としては、一般式(1)において、 $R_1$ 及び $R_2$ で表される置換基と同様の置換基が挙げられる。

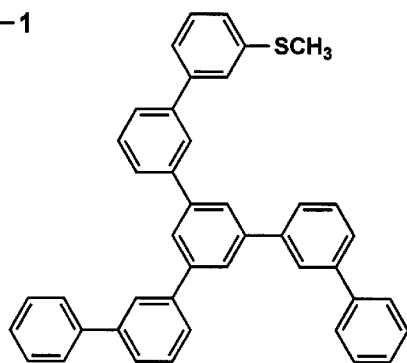
[0175] 一般式(3)において、 $R_5$ で表される置換基としては、一般式(1)において、 $R_1$ 及び $R_2$ で表される置換基と同様の置換基が挙げられる。

[0176] 一般式(4)において、 $R_6$ で表される置換基としては、一般式(1)において、 $R_1$ 及び $R_2$ で表される置換基と同様の置換基が挙げられる。

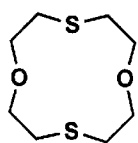
[0177] 以下に、下地層を構成する硫黄原子を有する有機化合物の例示化合物(1-1)～(4-1)を示すが、特にこれに限定されるものではない。

[0178] [化18]

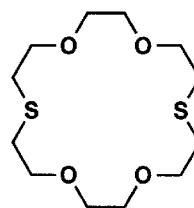
1-1



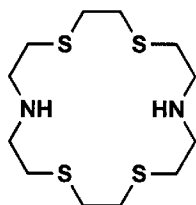
1-2



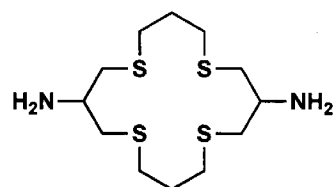
1-3



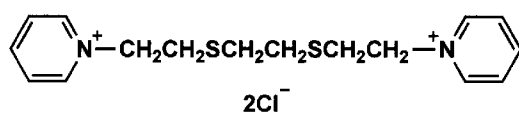
1-4



1-5



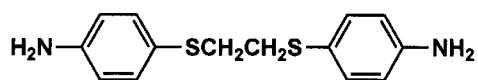
1-6



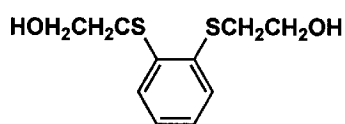
1-7



1-8



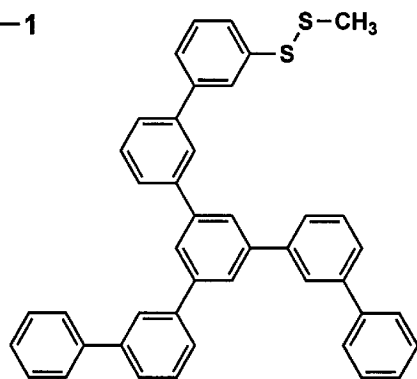
1-9



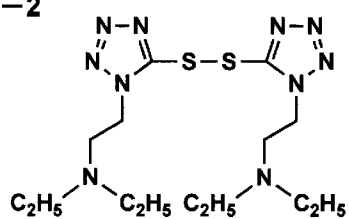
[0179]

[化19]

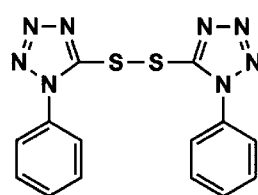
2-1



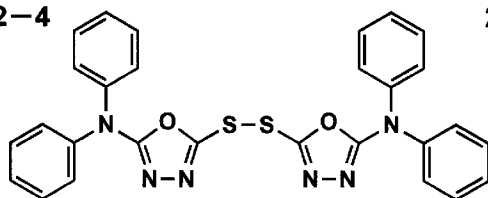
2-2



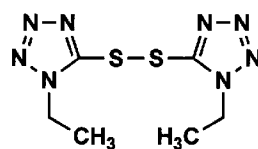
2-3



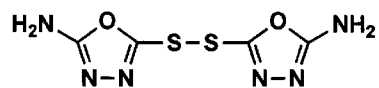
2-4



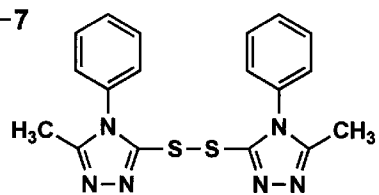
2-5



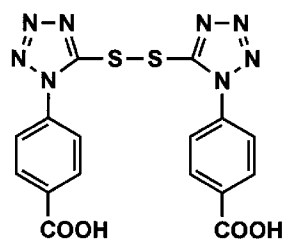
2-6



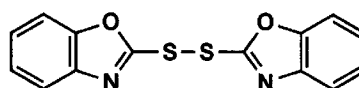
2-7



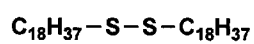
2-8



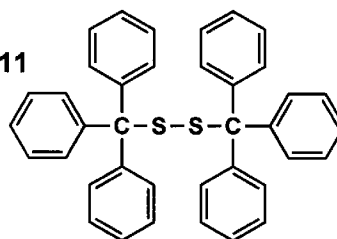
2-9



2-10



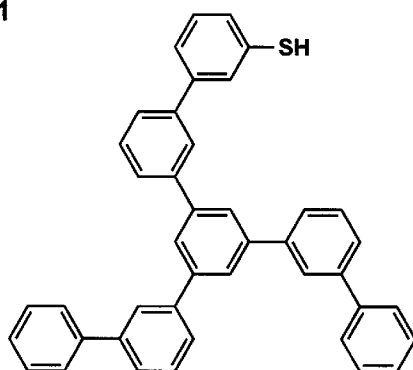
2-11



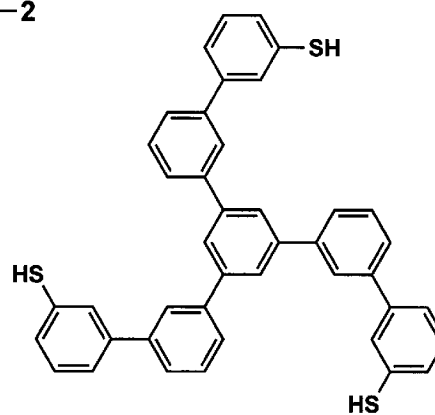
[0180]

[化20]

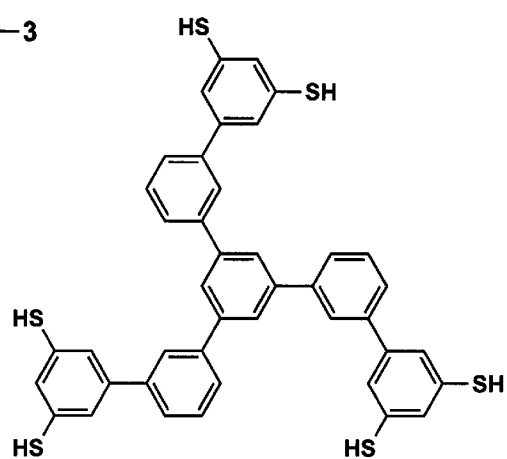
3-1



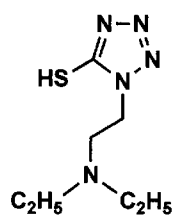
3-2



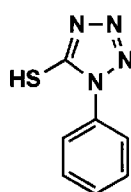
3-3



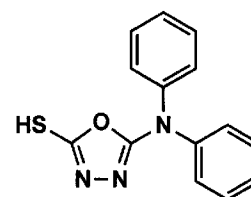
3-4



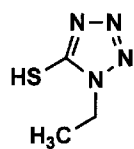
3-5



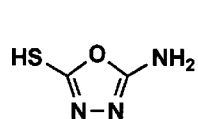
3-6



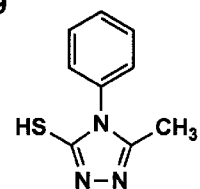
3-7



3-8



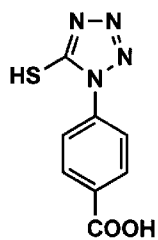
3-9



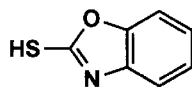
[0181]

[化21]

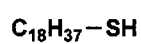
3-10



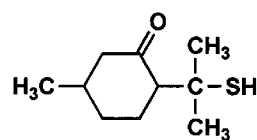
3-11



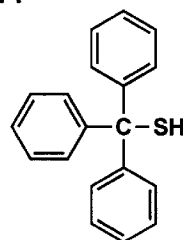
3-12



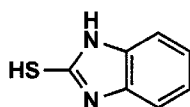
3-13



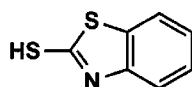
3-14



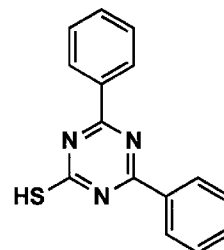
3-15



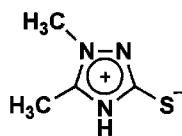
3-16



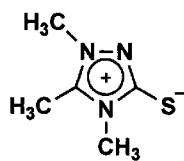
3-17



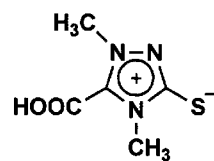
3-18



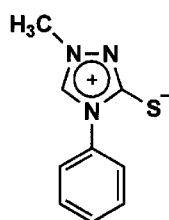
3-19



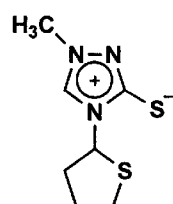
3-20



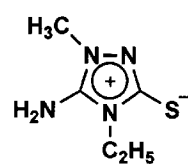
3-21



3-22



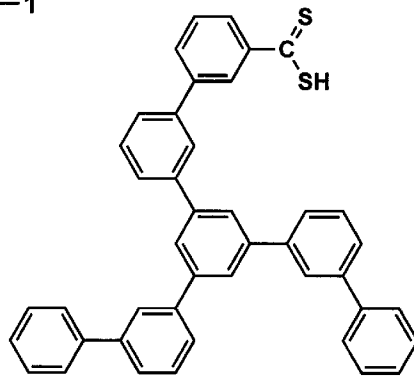
3-23



[0182]

[化22]

4-1



[0183] (1-4) 硫黄原子を有するポリマー

本発明においては、硫黄原子を有する有機化合物として、ポリマーを用いることもできる。

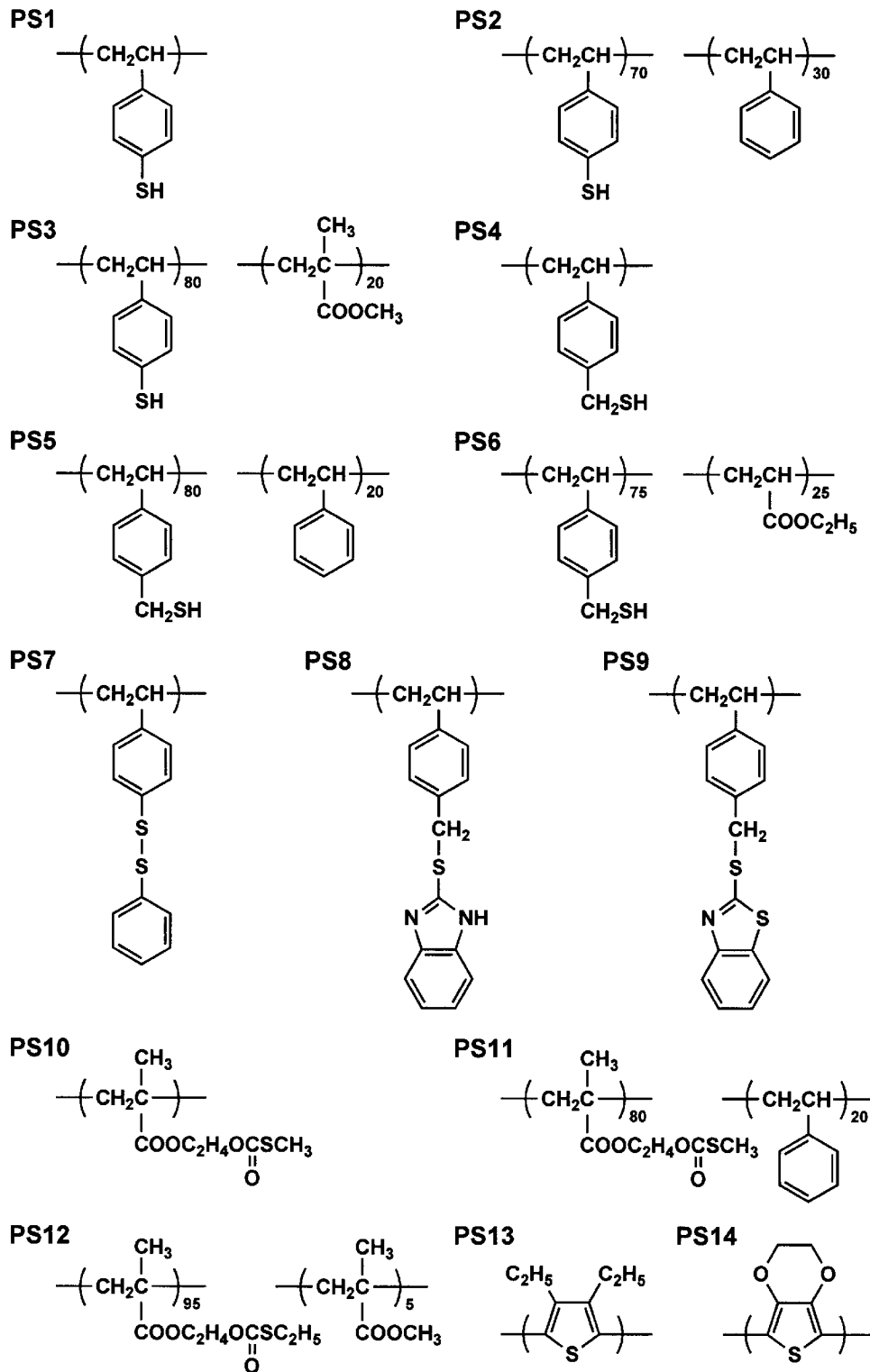
[0184] 硫黄原子を有するポリマーは、重量平均分子量が1000～1000000の範囲内であることが好ましい。

[0185] 以下に、硫黄原子を有するポリマーを構成するモノマーの具体例（PS1～14）を示すが、特にこれに限定されるものではない。

[0186] なお、硫黄原子を有するポリマーは、下記に示すモノマーを重量平均分子量が1000～1000000となる範囲の繰り返し数で構成されている。また、括弧外に付記した数値は、それぞれのモノマー単位の構成比率（モル比、組成比ともいう。）を表している。

[0187]

[化23]



[0188] 上記したモノマー単位からなるポリマーの重量平均分子量を表2に示す。

[0189]

[表2]

| 硫黄原子<br>含有ポリマー | 重量平均分子量<br>Mw |
|----------------|---------------|
| PS 1           | 2000          |
| PS 2           | 4000          |
| PS 3           | 10000         |
| PS 4           | 150000        |
| PS 5           | 50000         |
| PS 6           | 7000          |
| PS 7           | 6000          |
| PS 8           | 5000          |
| PS 9           | 10000         |
| PS10           | 100000        |
| PS11           | 70000         |
| PS12           | 50000         |
| PS13           | 1000          |
| PS14           | 6000          |

[0190] 本発明に用いられる硫黄原子を有する有機化合物及びポリマーは、公知、周知の方法で合成することができる。

[0191] なお、本発明に用いられる窒素原子又は硫黄原子を有するポリマーの重量平均分子量は、室温（25℃）下、下記の測定条件にて測定を行った値である。

（測定条件）

装置：東ソー高速GPC装置 HLC-8220GPC

カラム：TOSOH TSKgel Super HM-M

検出器：RI及び／又はUV

溶出液流速：0.6ml／分

温度：30℃

試料濃度：0.1質量％

試料量：100μl

検量線：標準ポリスチレンにて作製（標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン（東ソー（株）製）Mw=500～1000000までの13サンプルを用いて検量線（校正曲線ともいう。）を作成し、測定

対象物の重量平均分子量の算出に使用した。ここで、サンプルに用いたポリスチレンの重量平均分子量は、ほぼ等間隔に設定した。)

## (2) 電極層

電極層 101b は、好ましくは銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であって、下地層 101a 上に成膜された層であることが好ましい。

[0192] このような電極層 101b の成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB 法など）、スパッタ法、CVD 法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

[0193] また、電極層 101b は、下地層 101a 上に成膜されることにより、電極層 101b 成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであってもよい。

[0194] 電極層 101b を構成する銀 (Ag) を主成分とする合金としては、例えば、銀マグネシウム (AgMg)、銀銅 (AgCu)、銀パラジウム (AgPd)、銀パラジウム銅 (AgPdCu)、銀インジウム (AgIn) 等が挙げられる。

[0195] さらに、銀に対してアルミニウム (Al) や金 (Au) を 2 原子数%程度添加して共蒸着することも好ましい。

[0196] 以上のような電極層 101b は、銀又は銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であってもよい。

[0197] さらに、この電極層 101b は、層厚が 5 ~ 30 nm の範囲内であることが好ましい。層厚が 30 nm より薄い場合には、層の吸収成分又は反射成分が少なく、第一透明電極 101 の透過率が大きくなる。また、層厚が 5 nm より厚い場合には、層の導電性を十分に確保することができる。好ましくは 8 ~ 20 nm の範囲であり、さらに好ましくは 10 ~ 15 nm の範囲である。

[0198] また、第一透明電極及び第二透明電極の金属層の層厚を適宜変化させることにより、色ずれを小さく維持したまま、第一透明電極側及び第二透明電極側の配光特性を自由に制御できる（例えば、実施例3参照。）。

[0199] なお、以上のような下地層101aとこの上部に成膜された電極層101bとからなる積層構造の第一透明電極101は、電極層101bの上部が保護膜で覆われていたり、別の電極層が積層されていたりしてもよい。この場合、第一透明電極101の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び別の電極層が光透過性を有することが好ましい。

[0200] （3）第一透明電極の効果

以上のような構成の第一透明電極101は、例えば、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物を用いて構成された下地層101a上に、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層101bを設けた構成である。これにより、下地層101aの上部に電極層101bを成膜する際には、電極層101bを構成する銀原子が下地層101aを構成する窒素原子又は硫黄原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の下地層101a表面においての拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。

[0201] ここで、一般的に銀を主成分とした電極層101bの成膜においては、核成長型（V o l u m e r - W e b e r : V W型）で薄膜成長するため、銀粒子が島状に孤立しやすく、層厚が薄いときは導電性を得ることが困難であり、シート抵抗値が高くなる。したがって、導電性を確保するには層厚を厚くする必要があるが、層厚を厚くすると光透過率が下がるため、第一透明電極としては用いることが困難であった。

[0202] しかしながら、本発明に係る第一透明電極101によれば、上述したように下地層101a上において銀の凝集が抑えられるため、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層101bの成膜においては、核成長型ではなく、単層成長型（F r a n k - v a n d e r M e r w e : F M型）で薄膜成長するようになる。

[0203] 第一透明電極101は、光波長550nmでの光透過率が50%以上であ

る透明電極であることが好ましく、下地層 101a を設けることによって、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 101b は薄膜化が可能であり、十分に光透過性の良好な膜となり得る。一方、第一透明電極 101 の導電性は、主に、電極層 101b によって確保される。銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 101b は導電性に優れており、より薄い層厚で導電性が確保される。したがって、第一透明電極 101 の導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になるものである。

[0204] さらに、本発明に係る第一透明電極は、銀電極での鏡面反射が発生しない程度の範囲で、薄膜化に調整が可能であるため、発光輝度の向上に寄与することができる。

[0205] [有機発光層]

(1) 発光層

有機発光層 103 には少なくとも発光層 103c が含まれる。

[0206] 本発明に用いられる発光層 103c には、発光材料としてリン光発光化合物が含有されていることが好ましい。なお、発光材料として、蛍光材料が使用されてもよいし、リン光発光化合物と蛍光材料とを併用してもよい。

[0207] この発光層 103c は、電極又は電子輸送層 103d から注入された電子と、正孔輸送層 103b から注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層 103c の層内であっても発光層 103c と隣接する層との界面であってもよい。

[0208] このような発光層 103c としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。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。この場合、各発光層 103c 間には、非発光性の中間層（図示略）を有していることが好ましい。

[0209] 発光層 103c の層厚の総和は 1～100nm の範囲内にあることが好ましく、より低い駆動電圧を得ることができることから 1～30nm の範囲内であることがより好ましい。

[0210] なお、発光層 103c の層厚の総和とは、発光層 103c 間に非発光性の

中間層が存在する場合には、当該中間層も含む層厚である。

[0211] 複数層を積層した構成の発光層 103c の場合、個々の発光層の層厚としては、1～50nm の範囲内に調整することが好ましく、更に、1～20nm の範囲内に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色に対応する場合、青、緑、赤の各発光層の層厚の関係については、特に制限はない。

[0212] 以上のような発光層 103c は、公知の発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により成膜して形成することができる。

[0213] 発光層に含まれる発光ドーパント（発光ドーパント化合物ともいう）、ホスト化合物について説明する。

[0214] (1-1) ホスト化合物

ここで、本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物の中でその層中での質量比が20%以上であり、かつ室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0215] 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、又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、後述する発光ドーパント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。

[0216] 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、繰り返し単位をも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（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

[0217] 併用してもよい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、なお且つ高T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

[0218] 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が、これに限定されるものではない。

[0219] 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2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。

[0220] (1-2) 発光ドーパント

本発明に用いられる発光ドーパントについて説明する。

[0221] より発光効率の高い有機EL素子を得る観点から、本発明の有機EL素子の発光層としては、上記のホスト化合物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。

[0222] (1-2-1) リン光ドーパント

本発明に用いられ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。

[0223] 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(19

92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、本発明に用いられ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)が達成されればよい。

[0224] 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ホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物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ネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0225] 本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

[0226] Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chem. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許出願公開第2006/835469号明細書、米国特許出願公開第2006/0202194号明細書、米国特許出願公開第2007/0087321号明細書、米国特許出願公開第2005/0244673号明細書、Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)、Chem. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86,

153505 (2005)、Chem. Lett. 34, 592 (2005)、Chem. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許出願公開第2002/0034656号明細書、米国特許第7332232号明細書、米国特許出願公開第2009/0108737号明細書、米国特許出願公開第2009/0039776号明細書、米国特許第6921915号明細書、米国特許第6687266号明細書、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開第2006/0008670号明細書、米国特許出願公開第2009/0165846号明細書、米国特許出願公開第2008/0015355号明細書、米国特許第7250226号明細書、米国特許第7396598号明細書、米国特許出願公開第2006/0263635号明細書、米国特許出願公開第2003/0138657号明細書、米国特許出願公開第2003/0152802号明細書、米国特許第7090928号明細書、Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)、Chem. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第2002/002714号、国際公開第2006/009024号、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/019373号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許出願公開第2006/0251923号明細書、米国特許出願公開第2005/0260441号明細書、米国特許第7393599号明細書、米国特許第7534505号明細書、米国特許第7445855号明細書、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開

第2008/0297033号明細書、米国特許第7338722号明細書、米国特許出願公開第2002/0134984号明細書、米国特許第7279704号明細書、米国特許出願公開第2006/098120号明細書、米国特許出願公開第2006/103874号明細書、国際公開第2005/076380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、米国特許出願公開第2012/228583号明細書、米国特許出願公開第2012/212126号明細書、特開2012-069737号公報、特開2011-181303号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-363552号公報等である。

[0227] 中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合のうち少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0228] 有機EL素子100においては、少なくとも一つの発光層103cに2種以上のリン光発光性化合物を含有していても良く、発光層103cにおけるリン光発光性化合物の濃度比が発光層103cの層厚方向で変化していてもよい。

[0229] リン光発光性化合物は好ましくは発光層103cの総量に対し0.1体積%以上30体積%未満であることが好ましい。

[0230] (1-2-2) 蛍光性化合物

蛍光性化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系

色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0231] (2) 注入層（正孔注入層、電子注入層）

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発光層 103c の間に設けられる層のことで、「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 103a と電子注入層 103e とがある。

[0232] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層 103a であれば、アノードと発光層 103c 又は正孔輸送層 103b の間、電子注入層 103e であればカソードと発光層 103c 又は電子輸送層 103d との間に存在させてもよい。

[0233] 正孔注入層 103a は、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、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

[0234] 電子注入層 103e は、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層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、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層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明に用いられる電子注入層 103e はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその層厚は1nm～10μmの範囲が好ましい。

[0235] (3) 正孔輸送層

正孔輸送層 103b は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層 103a、電子阻止層も正孔輸送層 103b に含まれる。正孔輸送層 103b は単層又は複数層設けることができる。

[0236] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、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、ポリアリールアルカン誘導体、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、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0237] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、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。

[0238] 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5061569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三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。

[0239] さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又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。

[0240] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al., Applied Physics Letters, 80 (2002), p. 139に記載されているようないわゆる、p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

[0241] 正孔輸送層103bは、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層103bの層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の範囲である。この正孔輸送層103bは、上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよい。

[0242] また、正孔輸送層103bの材料に不純物をドーピングしてp性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076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。

[0243] このように、正孔輸送層103bのp性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0244] (4) 電子輸送層

電子輸送層103d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103e、正孔阻止層(図示略)も電子輸送層103dに含まれる。電子輸送層103dは単層構造又は複数層の積層構造として設けることができる。

[0245] 単層構造の電子輸送層103d、及び、積層構造の電子輸送層103dにおいて、発光層103cに隣接する層部分を構成する電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、カソードより注入された電子を発光層103cに伝達する機能を有していればよい。このような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る。例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及びオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層103dの材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又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。

[0246] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム( $Alq_3$ )、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛( $Znq$ )等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、C

u、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送層103dの材料として用いることができる。

[0247] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又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、電子輸送層103dの材料として好ましく用いることができる。また、発光層103cの材料としても例示されるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層103dの材料として用いることができるし、正孔注入層103a、正孔輸送層103bと同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送層103dの材料として用いることができる。

[0248] 電子輸送層103dは、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層103dの層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の範囲である。電子輸送層103dは上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよい。

[0249] また、電子輸送層103dに不純物をドーブし、n性を高くすることもできる。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。さらに電子輸送層103dには、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように電子輸送層103dのn性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

[0250] また電子輸送層103dの材料（電子輸送性化合物）として、上述した下地層101aを構成する材料と同様のものを用いてもよい。これは、電子注入層103eを兼ねた電子輸送層103dであっても同様であり、上述した下地層101aを構成する材料と同様のものを用いてもよい。

[0251] (5) 阻止層（正孔阻止層、電子阻止層）

阻止層は、有機発光層 103 として、上記各機能層の他に、更に設けられていてもよい。例えば、特開平 11-204258 号公報、同 11-204359 号公報、及び「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 237 頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

[0252] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層 103d の機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層 103d の構成を必要に応じて、本発明に用いられる正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層 103c に隣接して設けられていることが好ましい。

[0253] 一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層 103b の機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、

正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、正孔輸送層 103b の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に用いられる正孔阻止層の層厚としては、好ましくは 3～100nm の範囲であり、さらに好ましくは 5～30nm の範囲である。

[0254] 以上挙げた正孔注入層 103a、正孔輸送層 103b、発光層 103c、電子輸送層 103d、電子注入層 103e の各層の製膜は、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピンコート法が特に好ましい。さらに、層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。これらの各層の成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 50～450℃

の範囲、真空度  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  の範囲、蒸着速度  $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$  の範囲、基板温度  $-50 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲、層厚  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲で、各条件を適宜選択することが望ましい。

[0255] 〔第二透明電極（対向電極）〕

第二透明電極 102 は、有機発光層 103 に電子を供給するカソードとして機能する電極膜であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物、及びこれらの混合物が用いられる。

[0256] 本発明に係る第一透明電極と第二透明電極とは同一の材料群から選択される材料によって構成されている。ここで「同一の材料群から選択される材料」とは、電極として下記材料群から選択される材料を用いることをいう。特に、両面発光の設計を容易にする観点から、当該第一透明電極と当該第二透明電極が、それぞれ互いに同一の材料で構成されていることが好ましい。

[0257] 第二透明電極に用いることのできる材料群としては、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／同混合物、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、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等の酸化物半導体等をいう。

[0258] 中でも、第二透明電極 102 は、第一透明電極 101 と同様に、銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であることが好ましい。

[0259] このような第二透明電極 102 の電極層の成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

[0260] 当該電極層を構成する銀（Ag）を主成分とする合金としては、例えば、銀マグネシウム（AgMg）、銀銅（AgCu）、銀パラジウム（AgPd）、銀パラジウム銅（AgPdCu）、銀インジウム（AgIn）等が挙げられる。

[0261] さらに、銀に対してアルミニウム（Al）や金（Au）を2原子数%程度添加して共蒸着することも好ましい。

[0262] 以上のような電極層は、銀又は銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であってもよい。

[0263] さらに、この電極層は、層厚が5～30nmの範囲内であることが好ましい。層厚が30nmより薄い場合には、層の吸収成分又は反射成分が少なく、第二透明電極102の透過率が大きくなる。また、層厚が5nmより厚い場合には、層の導電性を十分に確保することができる。好ましくは8～20nmの範囲であり、さらに好ましくは10～15nmの範囲である。

[0264] 前述のとおり、第一透明電極及び第二透明電極の金属層の層厚を適宜変化させることにより、色ずれを小さく維持したまま、第一透明電極側及び第二透明電極側の配光特性を自由に制御できる。

[0265] [取り出し電極（不図示）]

取り出し電極は、第一透明電極101及び第二透明電極102と外部電源とを電氣的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく公知の素材を好適に使用できるが、例えば、3層構造からなるMAM電極（Mo／Al・Nd合金／Mo）等の金属膜を用いることができる。

[0266] [補助電極（不図示）]

補助電極は、第一透明電極101及び第二透明電極102の抵抗を下げる目的で設けるものであって、第一透明電極101の電極層101b及び第二透明電極102の電極層に接して設けられる。補助電極を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面からの発光光hの取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

[0267] このような補助電極の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法等が挙げられる。補助電極の線幅は、光を取り出す開口率の観点から50μm以下であることが好ましく、補助電極の厚さは、導電性の観点から1μm以上であることが好ましい。

。

[0268]     〔電極保護層〕

本発明に係る透明機能層の少なくとも１層として、前記第二透明電極１０２と前記透明封止基材１０５の間には、有機又は無機の化合物を含有する電極保護層１０４を形成することが、当該第二透明電極の表面を平滑にし、かつ機械的な保護を十分にするため、好ましい。また、透明封止基材をラミネートする際に、固体封止されるために接着強度が高い。

[0269]     以上のような電極保護層１０４は、可撓性を有することが好ましく、薄型のポリマーフィルム、又は薄型の金属フィルムを用いることができるが、前記下地層、又は有機発光層で用いた有機化合物を適宜選択して、前記塗布法又は蒸着法によって形成された層であることも好ましい。好ましい層厚としては目的に応じて適切に設定され得るが、例えば、１０ｎｍ～１０μｍ程度であることが好ましく、１５ｎｍ～１μｍ程度であることがより好ましく、２０～５００ｎｍの範囲であることがさらに好ましい。

[0270]     〔透明封止基材〕

本発明に係る透明封止基材１０５は、可撓性を有し、かつ前記透明基板１１０と同一の材料群から選択される材料によって構成され、その機能としては、有機ＥＬ素子１００をラミネート封止するものであり、図示例のように、例えば接着剤を含有する接着層（不図示）によって、電極保護層１０４側及び透明基板１１０側に固定されるものである。このような透明封止基材１０５は、有機ＥＬ素子１００における第一透明電極１０１及び第二透明電極１０２の端子部分を露出させ、少なくとも有機発光層１０３を完全に覆う状態で設けられる。

[0271]     本発明に係る透明基板１１０と当該透明封止基材１０５とは、いずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成される。ここで「同一の材料群から選択される材料」とは樹脂基材として下記材料群から選択される材料を用いることをいい、透明基板１１０と同一の材料群から選択される材料を用いることをいう。特に、両面発光の設計を容易にする観点か

ら、当該透明基板と当該透明封止基材が、それぞれ互いに同一の材料で構成されていることが好ましい。

[0272] また、透明封止基材 105 は基本的に、支持体としての透明樹脂基材と、光波長 550 nm 測定での屈折率が 1.4 ~ 1.7 の範囲内の 1 層以上のガスバリアー層とで、構成されていることが好ましい。この場合は、ガスバリアー層の形成も同一の材料を用いることが好ましい。

[0273] (1) 樹脂基材

本発明に用いられる樹脂基材は、透明であって、かつ可撓性樹脂基材である。本発明で好ましく用いられる樹脂基材は、有機 EL 素子に必要な耐湿性／耐気体透過性等のガスバリアー性能を有することが好ましい。

[0274] 本発明において、樹脂基材の光波長 550 nm における光透過率は、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

[0275] 本発明において、透明な樹脂基材を構成する材料群としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、PMMA 等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ナイロン (Ny)、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂等の各樹脂フィルム、シクロオレフィン系やセルロースエステル系の樹脂フィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム (製品名 Sila-DEC、チッソ株式会社製)、更には前記樹脂材料を 2 層以上積層してなる樹脂フィルム等をいう。

[0276] 本発明に係る樹脂基材としては、コストや入手容易性の観点から、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)、ポリカーボネート (PC)、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。

[0277] 中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムが好ましい。

[0278] 更に熱膨張時の収縮を最大限抑えるため、熱アニール等の処理を行った低熱収処理品が最も好ましい。

[0279] 樹脂基材の厚さは10～500 $\mu$ mの範囲が好ましく、より好ましくは20～250 $\mu$ mの範囲であり、さらに好ましくは30～150 $\mu$ mの範囲である。樹脂基材の厚さが10～500 $\mu$ mの範囲にあることで、安定したガスバリアー性を得られ、また、ロール・ツー・ロール方式の搬送に適したものになる。

[0280] （2）ガスバリアー層

ガスバリアー層は、透明基板110と同一のガスバリアー層を設けることが、屈折率を制御する観点から好ましく、樹脂基板上に、少なくとも1層の無機前駆体化合物を含有する塗布液が塗布され、次いで真空紫外線照射によって改質処理を施したガスバリアー層であることが好ましい。中でもポリシラザンを含む塗布液を塗布し、真空紫外線照射によって酸化ケイ素に改質処理した層であることが好ましい。

[0281] （3）ラミネート封止方法

透明封止基材105によるラミネート封止する方法は、特に限定されるものではないが、例えば上記有機EL素子100を酸素及び水分濃度が一定の環境下（例えば、酸素濃度10ppm以下、水分濃度10ppm以下のグローブボックス内等）に置き、減圧下（ $1 \times 10^{-3}$ MPa以下）で吸引しながら加重をかけてプレスして、透明封止基材105に形成した接着層によって当該有機EL素子100をラミネート封止し、その後、熱風循環式オーブン、赤外線ヒーター、ヒートガン、高周波誘導加熱装置、ヒートツールの圧着による加熱等によって、当該接着層を熱硬化することによって行われる。

[0282] 接着剤としては、特に制限はないが、具体的には、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポ

リイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニルベンジル樹脂等の種々の熱硬化性樹脂が好ましい。中でも、低温硬化性や接着性等の観点から、エポキシ樹脂が好ましい。

[0283] エポキシ樹脂としては、平均して1分子当り2個以上のエポキシ基を有するものであればよく、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂（具体的には、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、ジグリシジルトルイジン、ジグリシジルアニリン等）、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン構造を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のグリシジルエーテル化物、及びアルコール類のジグリシジルエーテル化物、並びにこれらのエポキシ樹脂のアルキル置換体、ハロゲン化物及び水素添加物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0284] これらの中でも、樹脂組成物の高い耐熱性及び低い透湿性を保つ等の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン構造を有するエポキシ樹脂等が好ましい。

[0285] また、エポキシ樹脂は、液状であっても、固形状であっても、液状と固形状の両方を用いてもよい。ここで、「液状」及び「固形状」とは、25℃で

のエポキシ樹脂の状態である。塗工性、加工性、接着性等の観点から、使用するエポキシ樹脂全体の10質量%以上が液状であるのが好ましい。

[0286] また、エポキシ樹脂は反応性の観点から、エポキシ当量が100～1000の範囲のものが好ましく、より好ましくは120～1000の範囲のものである。ここでエポキシ当量とは1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数(g/e q)であり、JIS K-7236に規定された方法に従って測定されるものである。

[0287] エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ樹脂を硬化する機能を有するものであれば特に限定されないが、樹脂組成物の硬化処理時における素子（特に有機EL素子）の熱劣化を抑制する観点から、樹脂組成物の硬化処理は好ましくは140℃以下、より好ましくは120℃以下で行うのが好ましく、硬化剤はかかる温度領域にてエポキシ樹脂の硬化作用を有するものが好ましい。

[0288] 具体的には、一級アミン、二級アミン、三級アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド等が挙げられるが、中でも、速硬化性の観点から、アミンアダクト系化合物（アミキュアPN-23、アミキュアMY-24、アミキュアPN-D、アミキュアMY-D、アミキュアPN-H、アミキュアMY-H、アミキュアPN-31、アミキュアPN-40、アミキュアPN-40J等（いずれも味の素ファインテクノ社製））、有機酸ジヒドラジド（アミキュアVDH-J、アミキュアUDH、アミキュアLDH等（いずれも味の素ファインテクノ社製））等が好ましい。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0289] エポキシ樹脂は極めて良好な低温硬化性を有しており、硬化温度の上限は140℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下が更に好ましい。一方、硬化物の接着性を確保するという観点から、硬化温度の下限は50℃以上が好ましく、55℃以上がより好ましい。また、硬化時間の上限は120分以下が好ましく、90分以下がより好ましく、60分以下が更に好ましい。一方、硬化物の硬化を確実に行うという観点から、硬化時

間の下限は20分以上が好ましく、30分以上がより好ましい。これによって、有機EL素子の熱劣化を極めて小さくすることができる。

[0290] 《有機EL素子の用途》

本発明の有機EL素子は、面発光体であり、両面発光型であるため各種の発光光源として用いることができる。例えば、家庭用照明や車内照明等の照明装置、時計や液晶用のバックライト、看板広告用照明、信号機の光源、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等で、両面発光型である特徴を活かした使用方法が挙げられる。

[0291] 特に、本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。この場合、近年の照明装置及びディスプレイの大型化にともない、有機EL素子を設けた発光パネル同士を平面的に接合する、いわゆるタイリングによって発光面を大面積化してもよい。

[0292] 動画再生用の表示装置として使用する場合は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。また、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、カラー又はフルカラー表示装置を作製することが可能である。

## 実施例

[0293] 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。

[0294] 実施例1

〔有機EL素子101の作製〕

（ガラス基板の洗浄）

ガラス基板の洗浄は、それぞれクラス10000のクリーンルーム内と、クラス100のクリーンブース内にて行った。洗浄溶媒は半導体洗浄用洗剤

及び超純水（ $18\text{ M}\Omega$ 以上、全有機炭素（TOC）： $10\text{ ppb}$ 未満）を用い、超音波洗浄機とUV洗浄機を用いた。

[0295] （第一透明電極の形成）

可撓性を有する厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜ガラス基板上に、厚さ $150\text{ nm}$ のITO（酸化インジウム・スズ（Indium Tin Oxide：ITO））をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを行い、第一透明電極を形成した。なお、パターンは発光面積が $50\text{ mm}^2$ になるようなパターンとした。

[0296] （有機発光層の形成）

（正孔輸送層の形成）

正孔輸送層形成用塗布液を塗布する前に、第一透明電極が形成されたガラス基板の洗浄表面改質処理を、光波長 $184.9\text{ nm}$ の低圧水銀ランプを使用し、照射強度 $15\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、距離 $10\text{ mm}$ で実施した。帯電除去処理は、微弱X線による除電器を使用し行った。

[0297] 第一透明電極が形成されたガラス基板の第一透明電極の上に、以下に示す正孔輸送層形成用塗布液を、 $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\%\text{ RH}$ の環境下で、スピコーターで塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理を行い、正孔輸送層を形成した。正孔輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚さが $50\text{ nm}$ になるように塗布した。

[0298] 〈正孔輸送層形成用塗布液の準備〉

ポリ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社製 Bytron PAI 4083）を純水で $65\%$ 、メタノール $5\%$ で希釈した溶液を正孔輸送層形成用塗布液として準備した。

[0299] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

正孔輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ $100\text{ mm}$ 、吐出風速 $1\text{ m}/\text{s}$ 、幅手の風速分布 $5\%$ 、温度 $100^\circ\text{C}$ で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理装置を用い温度 $150^\circ\text{C}$ で裏面伝熱方式の熱処理を行い

、正孔輸送層を形成した。

[0300] (発光層の形成)

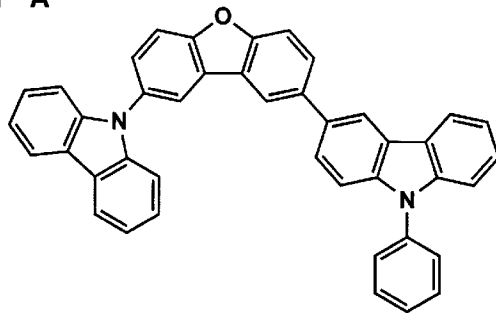
上記で形成した正孔輸送層上に、以下に示す白色発光層形成用塗布液を、下記の条件によりスピンコーターで塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理を行い、発光層を形成した。白色発光層形成用塗布液は乾燥後の厚さが40nmになるように塗布した。

[0301] 〈白色発光層形成用塗布液〉

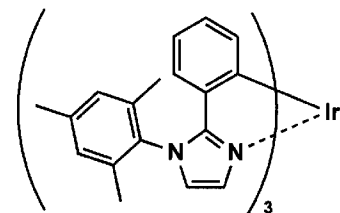
ホスト材として下記化学構造式H-Aで表される化合物1.0gと、ドーパント材として下記化学構造式D-Aで表される化合物を100mg、ドーパント材として下記化学構造式D-Bで表される化合物を0.2mg、ドーパント材として下記化学構造式D-Cで表される化合物を0.2mg、100gのトルエンに溶解し白色発光層形成用塗布液として準備した。

[0302] [化24]

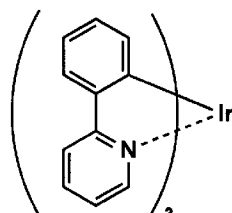
H-A



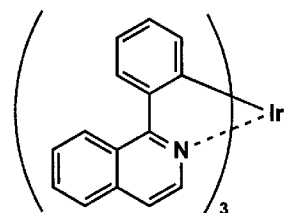
D-A



D-B



D-C



[0303] 〈塗布条件〉

塗布工程を窒素ガス濃度99%以上の雰囲気中、塗布温度を25℃とした。

。

## [0304] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

白色発光層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ 100 mm、吐出風速 1 m/s、幅手の風速分布 5%、温度 60℃で溶媒を除去した後、引き続き、温度 130℃で加熱処理を行い、発光層を形成した。

## [0305] (電子輸送層の形成)

上記で形成した発光層の上に、以下に示す電子輸送層形成用塗布液を下記の条件によりスピンコーターで塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理し、電子輸送層を形成した。電子輸送層形成用塗布液は、乾燥後の厚さが 30 nm になるように塗布した。

## [0306] 〈塗布条件〉

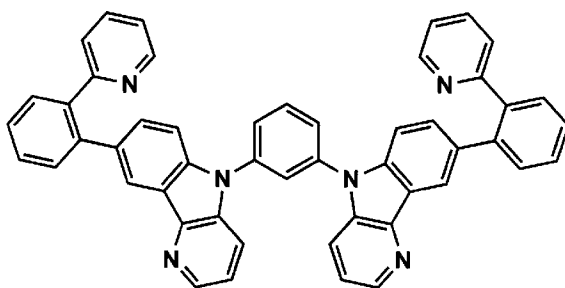
塗布工程は窒素ガス濃度 99%以上の雰囲気中で、電子輸送層形成用塗布液の塗布温度を 25℃とした。

## [0307] 〈電子輸送層形成用塗布液〉

電子輸送層は下記化学構造式 E-A で表される化合物を 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール中に溶解し 0.5 質量%溶液とし電子輸送層形成用塗布液とした。

[化25]

E-A



## [0308] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

電子輸送層形成用塗布液を塗布した後、成膜面に向け高さ 100 mm、吐出風速 1 m/s、幅手の風速分布 5%、温度 60℃で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理部で、温度 200℃で加熱処理を行い、電子輸送層を形成

した。

[0309] (電子注入層の形成)

上記で形成した電子輸送層上に、電子注入層を形成した。まず、基板を減圧チャンバー

に投入し、 $5 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した。あらかじめ、真空チャンバーにタンタル製蒸着ボートに用意しておいたフッ化セシウムを加熱し、厚さ3 nmの電子注入層を形成した。

[0310] (第二透明電極の形成)

上記で形成した電子注入層の上であって、第一透明電極の取り出し電極になる部分を除く部分に、 $5 \times 10^{-4}$  Paの真空下で、第二透明電極形成材料としてITOを使用し、取り出し電極を有するように蒸着法にて、発光面積が50 mm<sup>2</sup>平方になるようにマスクパターン成膜し、厚さ150 nmの第二透明電極を積層した。

[0311] (裁断)

以上のように、第二透明電極までが形成された各積層体を、再び窒素雰囲気に移動し、規定の大きさに、紫外線レーザーを用いて裁断し、有機EL素子を作製した。

[0312] (電極リード接続)

作製した有機EL素子に、ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社製の異方性導電フィルムDP3232S9を用いて、可撓性プリント基板（ベースフィルム：ポリイミド12.5 μm、圧延銅箔18 μm、カバーレイ：ポリイミド12.5 μm、表面処理NiAuメッキ）を接続した。

[0313] 圧着条件：温度170℃（別途熱伝対を用いて測定したACF温度140℃）、圧力2 MPa、10秒で圧着を行った。

[0314] (封止)

上記作製した有機EL素子を、可撓性を有しない厚さ300 μmの箱形の厚膜ガラス基板からなる透明封止基材で覆い、有機EL素子と封止材との間

に中空部分を有する状態で、透明封止基材 105 の端部と透明基板 110 との間に接着剤（シール材）を充填した。接着剤としては、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラック LC0629B）を用いた。透明封止基材 105 と透明基板 110 との間に充填した接着剤に対して、厚膜ガラス基板（封止材）側から UV 光を照射し、接着剤を硬化させて有機 EL 素子を封止して、有機 EL 素子 101 を作製した。

[0315] 有機 EL 素子 101 の、前記第一透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離  $a$ 、前記第二透明電極と当該有機発光層の発光中心との距離  $b$  としたときの比  $a : b$  は、 $1 : 1$  であった。

[0316] [有機 EL 素子 102 の作製]

(透明基板の作製)

両面に易接着加工された幅 500 mm、厚さ 125  $\mu$ m のポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、極低熱収 PET）上に、ポリシラザン含有塗布液を塗布し、次いで真空紫外線を照射して改質処理を行い、ガスバリアー層を設けて、可撓性透明基板を作製した。表中、PHPS バリアと記載する。

[0317] (ポリシラザン含有塗布液の調製)

無触媒のパーヒドロポリシラザンを 20 質量%含むジブチルエーテル溶液（AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製、アクアミカ（登録商標）NN120-20）と、アミン触媒（N, N, N', N' - テトラメチル 1, 6 - ジアミノヘキサン（TMDAH））5 質量%を含むパーヒドロポリシラザン 20 質量%のジブチルエーテル溶液（AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製、アクアミカ（登録商標）NAX120-20）とを、4 : 1 の割合で混合し、さらにジブチルエーテルと 2, 2, 4 - トリメチルペンタンとの質量比が 65 : 35 となるように混合した溶媒で、塗布液の固形分が 5 質量%になるように、塗布液を希釈調製した。

[0318] 上記で得られた塗布液を、スピンコーターにて上記 PET 基材上に厚さが 300 nm になるよう成膜し、2 分間放置した後、80℃のホットプレート

で1分間加熱処理を行い、ポリシラザン塗膜を形成した。

[0319] ポリシラザン塗膜を形成した後、下記の方法に従って、 $6000\text{ mJ/cm}^2$ の真空紫外線照射処理を施してガスバリアー層を形成した。

[0320] 〈真空紫外線照射条件・照射エネルギーの測定〉

真空紫外線照射は、図2に模式図で示した装置を用いて行った。

[0321] 図2において、201は装置チャンバーであり、図示しないガス供給口から内部に窒素と酸素とを適量供給し、図示しないガス排出口から排気することで、チャンバー内部から実質的に水蒸気を除去し、酸素濃度を所定の濃度に維持することができる。202は172 nmの真空紫外線を照射する二重管構造を有するXeエキシマランプ、203は外部電極を兼ねるエキシマランプのホルダーである。204は試料ステージである。試料ステージ204は、図示しない移動手段により装置チャンバー201内を水平に所定の速度で往復移動することができる。また、試料ステージ204は図示しない加熱手段により、所定の温度に維持することができる。205はポリシラザン塗膜が形成された試料である。試料ステージが水平移動する際、試料の塗布層表面と、エキシマランプ管面との最短距離が3 mmとなるように試料ステージの高さが調整されている。206は遮光板であり、Xeエキシマランプ202のエージング中に試料の塗布層に真空紫外光が照射されないようにしている。

[0322] 真空紫外線照射工程で塗膜表面に照射されるエネルギーは、浜松ホトニクス株式会社製の紫外線積算光量計：C8026/H8025 UV POWER METERを用い、172 nmのセンサーヘッドを用いて測定した。測定に際しては、Xeエキシマランプ管面とセンサーヘッドの測定面との最短距離が、3 mmとなるようにセンサーヘッドを試料ステージ204中央に設置し、かつ、装置チャンバー201内の雰囲気、真空紫外線照射工程と同一の酸素濃度となるように窒素と酸素とを供給し、試料ステージ204を $0.5\text{ m/min}$ の速度（図2のV）で移動させて測定を行った。測定に先立ち、Xeエキシマランプ202の照度を安定させるため、Xeエキシマラ

ンプ点灯後に10分間のエージング時間を設け、その後試料ステージを移動させて測定を開始した。

[0323] この測定で得られた照射エネルギーを元に、試料ステージの移動速度を調整することで $6000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の照射エネルギーとなるように調整した。なお、真空紫外線照射に際しては、照射エネルギー測定時と同様に、10分間のエージング後に行った。

[0324] 作製したガスバリアー層付き透明基板上に、有機EL素子101と同様に、第二透明電極まで積層し、裁断後、電極リード接続を行った。

[0325] 次に、透明封止基材として、厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜ガラス基板にエポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を塗布し、上記得られた有機EL素子と封止基材との間に中空部分を有さないように、有機EL素子の全面を覆うようにラミネート封止した。次にガラス基板（封止材）側からUV光を照射し、接着剤を硬化させて、有機EL素子102を作製した。

[0326] [有機EL素子103の作製]

有機EL素子102の作製において、透明基板として前記厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜ガラスを用い、透明封止基材として前記ガスバリアー層付きPET基材を用いた以外は同様にして、有機EL素子103を作製した。

[0327] 当該ガスバリアー層付きPET基材を用いた透明封止基材の接着は、接着剤としてエポキシ系熱硬化型接着剤（巴川製紙所社製エレファンCS）を用い、酸素濃度 $10\text{ ppm}$ 以下、水分濃度 $10\text{ ppm}$ 以下のグローブボックス内で、 $80^\circ\text{C}$ 、 $0.04\text{ MPa}$ 荷重下、減圧（ $1\times 10^{-3}\text{ MPa}$ 以下）吸引20秒、プレス20秒の条件で、有機EL素子に向けて、前記ガスバリアー層付きPET基材のガスバリアー層が素子側になるように真空プレスした。

[0328] その後、グローブボックス内で、 $110^\circ\text{C}$ のホットプレート上で30分間加熱して接着層を熱硬化させた。

[0329] [有機EL素子104の作製]

有機EL素子103の作製において、透明基板及び透明封止基材として、

ともに前記ガスバリアー層付きP E T基材を用いた以外は同様にして、有機E L素子1 0 4を作製した。

[0330] [有機E L素子1 0 5の作製]

有機E L素子1 0 4の作製において用いた前記ガスバリアー層付きP E T基材を、透明基板として用いて、当該ガスバリアー層上に単層構造の第一透明電極を以下のように作製した。

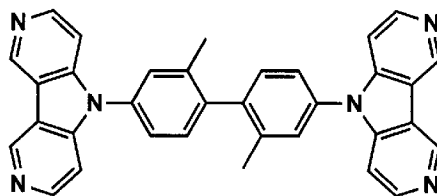
[0331] まず、ガスバリアー層付きP E T基材を基板ホルダーにセットし、下記化合物Aをタンタル製抵抗加熱ボートに入れ、これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の第1真空槽に取り付けた。

[0332] この状態で、まず、第1真空槽を $4 \times 10^{-4}$  P aまで減圧した後、化合物Aの入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1 nm/秒で基板上に層厚25 nmの化合物Aからなる透明機能層である下地層を設けた。

[0333] 次に、下地層まで成膜した透明基板を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を $4 \times 10^{-4}$  P aまで減圧した後、D Cマグネトロンスパッタ装置を用いて、I T Oを、A rガス、O<sub>2</sub>ガス流量を一定にした状態で、膜厚150 nmとなるように成膜し、下地層とこの上部の金属層との積層構造からなる第一透明電極を作製した。

[0334] [化26]

化合物A



[0335] 作製した第一透明電極及びガスバリアー層付きP E T基材の第一透明電極上に、前記有機発光層を順次積層した。

[0336] 次いで、前記有機発光層まで積層した透明基板を真空のまま第3真空槽に移し、第3真空槽を $4 \times 10^{-4}$  P aまで減圧した後、D Cマグネトロンスパッタ装置を用いて、I T Oを、A rガス、O<sub>2</sub>ガス流量を一定にした状態で、

膜厚 150 nm となるように成膜し、第二透明電極を作製した。さらに、第二透明電極形成後、その上に電極保護層として化合物 A を抵抗加熱蒸着で 50 nm の層厚で成膜した。

[0337] 次いで、有機 EL 素子 103 と同様にして前記ガスバリアー層付き PET 基材を、そのまま透明封止基材として用いて、前記エポキシ系熱硬化型接着剤を用いた接着層を介してラミネート封止し、有機 EL 素子 105 を作製した。

[0338] [有機 EL 素子 106 の作製]

有機 EL 素子 105 の作製において用いた前記ガスバリアー層付き PET 基材を、透明基板として用いて、当該ガスバリアー層上に単層構造の第一透明電極を以下のように作製した。

[0339] まず、ガスバリアー層付き PET 基材を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空蒸着装置の真空槽に取り付けた。タングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (Ag) を入れ、当該真空槽内に取り付けた。次に、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、抵抗加熱ボートを通電して加熱し、銀からなる単層構造の第一透明電極を抵抗加熱蒸着にて形成した。形成された銀 (Ag) からなる第一透明電極の層厚は 10 nm であった。

[0340] 作製した第一透明電極及びガスバリアー層付き PET 基材の第一透明電極上に、前記有機発光層を積層した。

[0341] 次いで、前記有機発光層上に、第一透明電極と同様にして、銀 (Ag) からなる層厚 10 nm の第二透明電極を積層し、さらに前記ガスバリアー層付き PET 基材を、透明封止基材としてそのまま用いて、有機 EL 素子 105 と同様にしてラミネート封止し、有機 EL 素子 106 を作製した。

[0342] [有機 EL 素子 107 の作製]

有機 EL 素子 105 の作製と同様にして前記化合物 A を含有する下地層を形成し、次いで、有機 EL 素子 106 と同様にして、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (Ag) を入れ、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、抵抗加熱ボートを通電して加熱し、銀からなる単層構造の第一透明電極を抵

抗加熱蒸着にて形成した。形成された銀（A g）からなる第一透明電極の層厚は10nmであった。

[0343] 作製した第一透明電極及びガスバリアー層付きPET基材の第一透明電極上に、前記有機発光層を順次積層した。

[0344] 次に、有機EL素子105と同様にして、第二透明電極層及び電極保護層を形成後、前記ガスバリアー層付きPET基材を、そのまま透明封止基材として用いて、前記エポキシ系光硬化型接着剤を用いた接着層を介してラミネート封止し、有機EL素子107を作製した。

[0345] [有機EL素子108の作製]

有機EL素子107の作製において、第一透明電極及び第二透明電極に用いる金属を銀（A g）とアルミニウム（A l）が98：2の原子数比となるように共蒸着で形成した以外は、同様にして有機EL素子108を作製した。

[0346] 作製した有機EL素子101～108について、下記の評価を実施した。

[0347] <<評価>>

[電力効率の測定]

分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）を用いて、各有機EL素子の正面輝度及び輝度角度依存性を5°毎に±80°の角度まで測定し、正面輝度換算1000cd/m<sup>2</sup>における電力効率を、第一透明電極側（基板側）、及び第二透明電極側（封止側）でそれぞれ求めた。

[0348] なお、有機EL素子104の値を100として相対値で示した。電力効率は値が大きいほど、優れていることを示す。

[0349] [色ずれ]

分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）を用いて、各有機EL素子の色度の角度依存性を、正面及び5°毎に±80°の角度まで測定し、その正面との色ずれΔEが最大となる時のΔEの値を下記式より、第一透明電極側（基板側）、及び第二透明電極側（封止側）でそれぞれ求めた。  
なお、下記式においてx、yは、CIE1931表色系における色度x、y

である。

[0350]  $\Delta E = (\Delta x^2 + \Delta y^2)^{1/2}$

上記測定した $\Delta E \times y$ について有機EL素子104の第一透明電極側の測定値を100とする相対値で表し、値が小さいほど視野角の変化による色ずれが小さいことを表す。

[0351] 評価結果を下記表3に示す。

[0352]

[表3]

| 有機EL<br>素子<br>No. | 透明<br>基板    | 透明<br>機能層<br>(下地層) | 第一透明電極             |           | 第二透明電極             |           | 透明<br>機能層<br>(電極<br>保護層) | 透明<br>封止<br>基材 | 封止方法        | a : b | 第一透明電極側               |                               | 第二透明電極側               |                               | 備考  |
|-------------------|-------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------------|----------------|-------------|-------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----|
|                   |             |                    | 金属層<br>の層厚<br>(nm) | 金属層<br>材料 | 金属層<br>の層厚<br>(nm) | 金属層<br>材料 |                          |                |             |       | 電力効率<br>(lm/W)<br>相対値 | 色ずれ<br>$\Delta E_{xy}$<br>相対値 | 電力効率<br>(lm/W)<br>相対値 | 色ずれ<br>$\Delta E_{xy}$<br>相対値 |     |
| 101               | 薄膜<br>ガラス   | なし                 | 150                | ITO       | 150                | ITO       | なし                       | 薄膜<br>ガラス      | 中空          | 1 : 1 | 45                    | 143                           | 12                    | 測定<br>不可                      | 比較例 |
| 102               | PHPS<br>バリア | なし                 | 150                | ITO       | 150                | ITO       | なし                       | 薄膜<br>ガラス      | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 106                   | 132                           | 92                    | 121                           | 比較例 |
| 103               | 薄膜<br>ガラス   | なし                 | 150                | ITO       | 150                | ITO       | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 96                    | 105                           | 103                   | 112                           | 比較例 |
| 104               | PHPS<br>バリア | なし                 | 150                | ITO       | 150                | ITO       | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 100                   | 100                           | 97                    | 98                            | 本発明 |
| 105               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 150                | ITO       | 150                | ITO       | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 120                   | 77                            | 117                   | 72                            | 本発明 |
| 106               | PHPS<br>バリア | なし                 | 10                 | Ag        | 10                 | Ag        | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 118                   | 83                            | 113                   | 79                            | 本発明 |
| 107               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 10                 | Ag        | 10                 | Ag        | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 139                   | 72                            | 134                   | 72                            | 本発明 |
| 108               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 10                 | Ag : Al   | 10                 | Ag : Al   | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 129                   | 75                            | 130                   | 76                            | 本発明 |

[0353] 表3より、本発明の有機EL素子103～108は、第一透明電極側及び

第二透明電極側の電力効率が高く、かつ色ずれの相対値が小さいことが分かる。特に、電極として銀（Ag）を用いた有機EL素子106～108については、その効果が高い。さらに銀電極の下地層として、窒素原子を有する有機化合物を含有する有機EL素子107及び108は優れた特性を示すことが明らかである。

[0354] 実施例2

実施例1で作製した有機EL素子104、105、106、及び107において、構成する有機発光層の各層の層厚を適宜変化させて、第一透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離をa、第二透明電極と有機発光層の発光中心との距離をbとしたときの比a : bの値を下記表4に記載のように変化させて、それぞれ上記有機EL素子に対応する、有機EL素子204、205、206、及び207を作製した。

[0355] 作製した有機EL素子104、105、106、及び107と、有機EL素子204、205、206、及び207について、実施例1と同様な評価を行い、結果を表4に示す。

[0356]

[表4]

| 有機EL<br>素子<br>No. | 透明<br>基板    | 透明<br>機能層<br>(下地層) | 第一透明電極             |           | 第二透明電極             |           | 透明<br>機能層<br>(電極<br>保護層) | 透明<br>封止<br>基材 | 封止方法        | a : b | 第一透明電極側               |                               | 第二透明電極側               |                               | 備考  |
|-------------------|-------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------------|----------------|-------------|-------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----|
|                   |             |                    | 金属層<br>の層厚<br>(nm) | 金属層<br>材料 | 金属層<br>の層厚<br>(nm) | 金属層<br>材料 |                          |                |             |       | 電力効率<br>(lm/W)<br>相対値 | 色ずれ<br>$\Delta E_{xy}$<br>相対値 | 電力効率<br>(lm/W)<br>相対値 | 色ずれ<br>$\Delta E_{xy}$<br>相対値 |     |
| 104               | PHPS<br>バリア | なし                 | 150                | ITO       | 150                | ITO       | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 100                   | 100                           | 97                    | 98                            | 本発明 |
| 204               | PHPS<br>バリア | なし                 | 150                | ITO       | 150                | ITO       | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 3 : 2 | 100                   | 102                           | 97                    | 101                           | 本発明 |
| 105               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 150                | ITO       | 150                | ITO       | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 120                   | 77                            | 117                   | 72                            | 本発明 |
| 205               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 150                | ITO       | 150                | ITO       | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 2 : 3 | 119                   | 79                            | 122                   | 73                            | 本発明 |
| 106               | PHPS<br>バリア | なし                 | 10                 | Ag        | 10                 | Ag        | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 118                   | 83                            | 113                   | 79                            | 本発明 |
| 206               | PHPS<br>バリア | なし                 | 10                 | Ag        | 10                 | Ag        | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 5 : 3 | 117                   | 84                            | 115                   | 81                            | 本発明 |
| 107               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 10                 | Ag        | 10                 | Ag        | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 139                   | 72                            | 134                   | 72                            | 本発明 |
| 207               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 10                 | Ag        | 10                 | Ag        | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 2 | 135                   | 76                            | 129                   | 73                            | 本発明 |

[0357] 表4から、上記比 a : b が 3 : 5 ~ 5 : 3 の範囲内である有機EL素子 1

04、105、106、及び107、有機EL素子204、205、206は、有機発光層の層厚がずれて発光中心が移動したとしても、両側の配光特性の差が小さいことが分かる。

[0358] 実施例3

実施例1で作製した有機EL素子106、107、及び108において、構成する第一透明電極の金属層の層厚、及び第二透明電極の金属層の層厚を、下記表5のようにさせて、それぞれ上記有機EL素子に対応する、有機EL素子306、316、307、及び308を作製した。

[0359] 作製した有機EL素子106、107、及び108と、有機EL素子306、316、307、及び308について、実施例1と同様な評価を行い、結果を表5に示す。

[0360]

[表5]

| 有機EL<br>素子<br>No. | 透明<br>基板    | 透明<br>機能層<br>(下地層) | 第一透明電極             |         | 第二透明電極             |         | 透明<br>機能層<br>(電極<br>保護層) | 透明<br>封止<br>基材 | 封止方法        | a : b | 第一透明電極側               |                               | 第二透明電極側               |                               | 備考  |
|-------------------|-------------|--------------------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------------|----------------|-------------|-------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----|
|                   |             |                    | 金属層<br>の層厚<br>(nm) | 材料      | 金属層<br>の層厚<br>(nm) | 材料      |                          |                |             |       | 電力効率<br>(lm/W)<br>相対値 | 色ずれ<br>$\Delta E_{xy}$<br>相対値 | 電力効率<br>(lm/W)<br>相対値 | 色ずれ<br>$\Delta E_{xy}$<br>相対値 |     |
| 106               | PHPS<br>バリア | なし                 | 10                 | Ag      | 10                 | Ag      | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 118                   | 83                            | 113                   | 79                            | 本発明 |
| 306               | PHPS<br>バリア | なし                 | 8                  | Ag      | 12                 | Ag      | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 168                   | 83                            | 73                    | 79                            | 本発明 |
| 316               | PHPS<br>バリア | なし                 | 18                 | Ag      | 9                  | Ag      | なし                       | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 44                    | 81                            | 132                   | 84                            | 本発明 |
| 107               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 10                 | Ag      | 10                 | Ag      | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 139                   | 72                            | 134                   | 72                            | 本発明 |
| 307               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 20                 | Ag      | 7                  | Ag      | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 36                    | 76                            | 212                   | 73                            | 本発明 |
| 108               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 10                 | Ag : Al | 10                 | Ag : Al | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 129                   | 75                            | 130                   | 76                            | 本発明 |
| 308               | PHPS<br>バリア | 化合物A               | 7                  | Ag : Al | 15                 | Ag : Al | 化合物A                     | PHPS<br>バリア    | ラミネート<br>封止 | 1 : 1 | 151                   | 79                            | 67                    | 80                            | 本発明 |

[0361] 表5から、第一透明電極及び第二透明電極の銀（A g）層の層厚を適宜変

化させることにより、色ずれを小さく維持したまま、第一透明電極側及び第二透明電極側の配光特性を自由に制御できることが分かる。これによって両面配光型の有機ＥＬ素子の設計の自由度が大幅に向上することが期待できる。

### 産業上の利用可能性

[0362] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、両面発光型の透明な有機エレクトロルミネッセンス素子であり、可撓性を有し、色度の視野角依存性が少なく、かつ両面の発光バランスを容易に調整できるため、両面から観察できる画像表示装置やデザイン性豊かな照明装置に好適に用いられる。

### 符号の説明

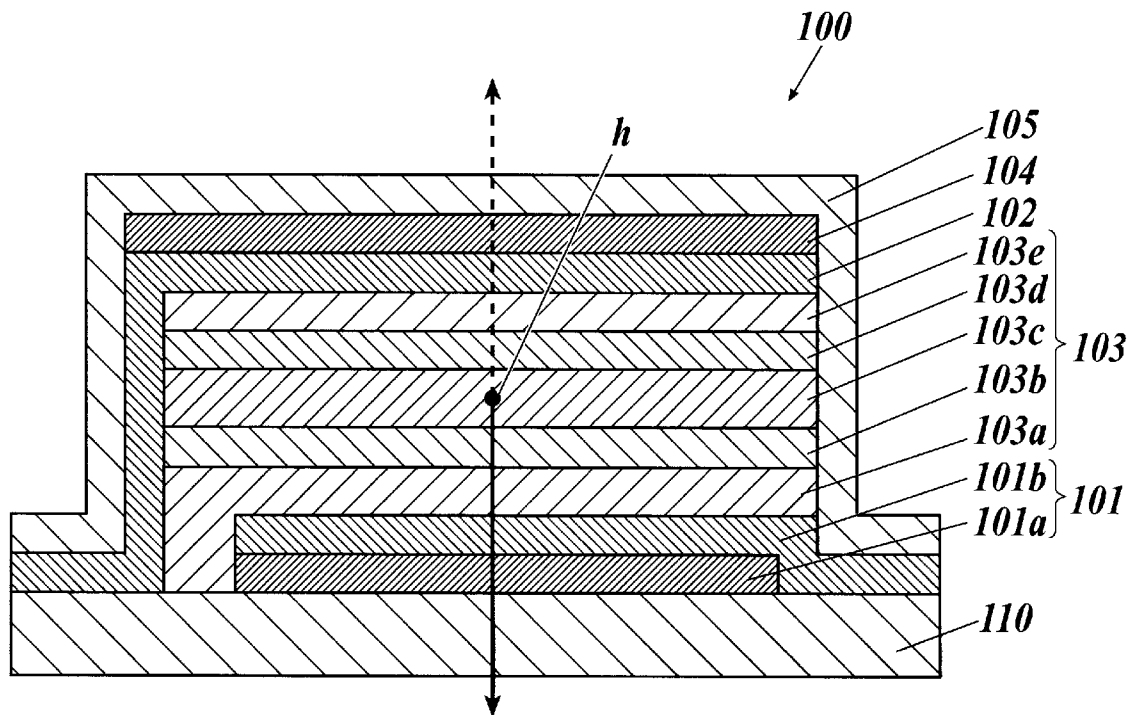
|        |       |              |
|--------|-------|--------------|
| [0363] | １００   | 有機ＥＬ素子       |
|        | １０１   | 第一透明電極       |
|        | １０１ a | 下地層          |
|        | １０１ b | 電極層          |
|        | １０２   | 第二透明電極（対向電極） |
|        | １０３   | 有機発光層        |
|        | １０３ a | 正孔注入層        |
|        | １０３ b | 正孔輸送層        |
|        | １０３ c | 発光層          |
|        | １０３ d | 電子輸送層        |
|        | １０３ e | 電子注入層        |
|        | １０４   | 電極保護層        |
|        | １０５   | 透明封止基材       |
|        | １１０   | 透明基板         |
|        | h     | 発光光          |

## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくとも透明基板、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極及び透明封止基材で構成される有機エレクトロルミネッセンス素子であって、当該透明基板と当該透明封止基材とがいずれも可撓性を有し、同一の材料群から選択される材料によって構成され、かつ、当該第一透明電極と当該第二透明電極とが同一の材料群から選択される材料によって構成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2]           前記第一透明電極及び前記第二透明電極が、いずれも銀又は銀を主成分とする合金を含有する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。
- [請求項3]           前記透明基板と前記第一透明電極の間、及び前記第二透明電極と前記透明封止基材との間に有機又は無機の化合物を含有する透明機能層を有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4]           前記透明機能層の少なくとも1層が、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物を含有する下地層であることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5]           前記透明機能層の少なくとも1層が、電極保護層であることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項6]           前記第一透明電極及び前記第二透明電極の層厚が、それぞれ5～30nmの範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7]           前記透明基板上に配置される、前記第一透明電極、前記有機発光層、及び前記第二透明電極の全体が、前記透明封止基材によってラミネート封止されていることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

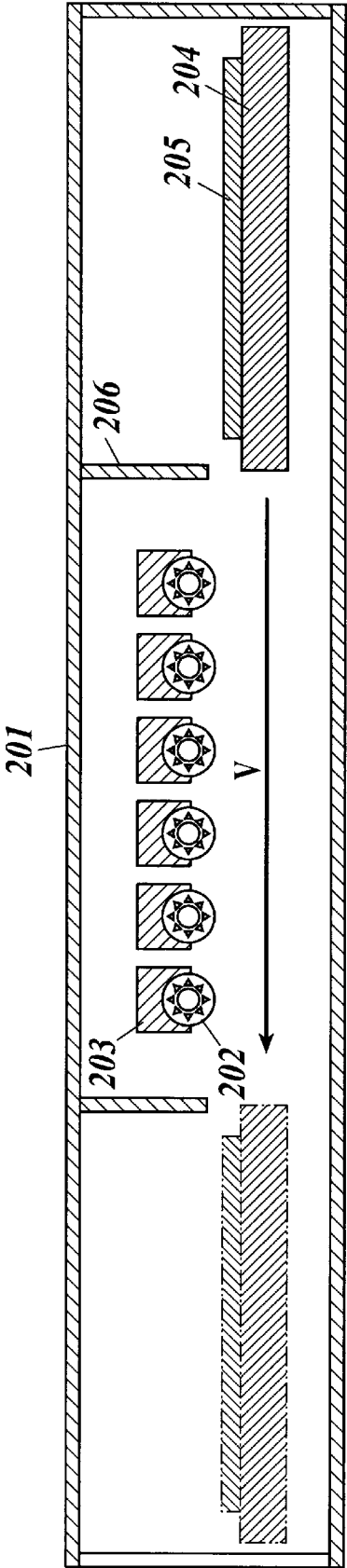
[請求項8]           前記第一透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離を  $a$  とし、  
前記第二透明電極と前記有機発光層の発光中心との距離を  $b$  としたとき、  
比  $a : b$  が  $3 : 5 \sim 5 : 3$  の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[図1]

**FIG.1**

[図2]

FIG.2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062916

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/28(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/26(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)

H05B33/28, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04, H05B33/26

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 1996-2014

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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. |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X<br>P, A | JP 2013-242988 A (Konica Minolta, Inc.),<br>05 December 2013 (05.12.2013),<br>claims 1 to 12; paragraph [0590], table 2, 'the<br>present invention 5'<br>(Family: none) | 1-6, 8<br>7           |
| A            | WO 2013/073356 A1 (Konica Minolta, Inc.),<br>23 May 2013 (23.05.2013),<br>claims 1 to 9; paragraphs [0371] to [0389]<br>(Family: none)                                  | 1-8                   |
| A            | JP 2003-77680 A (Konica Corp.),<br>14 March 2003 (14.03.2003),<br>claims 1 to 21<br>(Family: none)                                                                      | 1-8                   |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August, 2014 (12.08.14)

Date of mailing of the international search report

26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/062916

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2011-77028 A (Hitachi Displays, Ltd.),<br>14 April 2011 (14.04.2011),<br>claims 1 to 16<br>& US 2011/0057920 A1                                                      | 1-8                   |
| A         | JP 2004-146379 A (Osram Opto Semiconductors<br>GmbH),<br>20 May 2004 (20.05.2004),<br>claims 1 to 38; paragraph [0036]; fig. 14<br>& US 2004/0075382 A1 & DE 10349034 A | 1-8                   |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                              |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H05B33/28(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                              |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. H05B33/28, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/04, H05B33/26                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                              |                |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2014年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2014年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2014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<br>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<br>請求項の番号 |
| P, X<br>P, A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | JP 2013-242988 A（コニカミノルタ株式会社）2013.12.05,<br>【請求項1】-【請求項12】、段落【0590】の【表2】の「本発明5」<br>（ファミリーなし） | 1-6, 8<br>7    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | WO 2013/073356 A1（コニカミノルタ株式会社）2013.05.23,<br>[請求項1]-[請求項9]、段落[0371]-[0389]（ファミリーなし）          | 1-8            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | JP 2003-77680 A（コニカ株式会社）2003.03.14,<br>【請求項1】-【請求項21】（ファミリーなし）                               | 1-8            |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |                                                                                              |                |
| 国際調査を完了した日<br>12.08.2014                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 国際調査報告の発送日<br>26.08.2014                                                                     |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>濱野 隆<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3271                                         | 20 9108        |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                      |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2011-77028 A (株式会社日立ディスプレイズ) 2011.04.14,<br>【請求項 1】 - 【請求項 16】 & US 2011/0057920 A1                                                                               | 1-8            |
| A                     | JP 2004-146379 A<br>(オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼルシャフト<br>ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2004.05.20,<br>【請求項 1】 - 【請求項 38】 , 段落【0036】 , 【図 14】<br>& US 2004/0075382 A1 & DE 10349034 A | 1-8            |