

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132126 A1

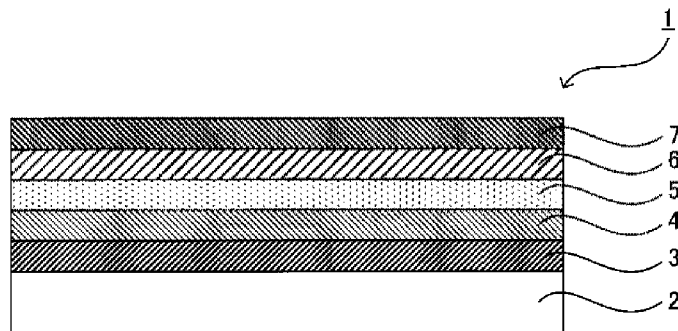
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078793
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 13 日(13.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-078362 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 乙木 栄志 (OTSUKI, Eiji) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 上野 滋弘 (UENO, Shigehiro) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, AND COATING LIQUID FOR ELECTRON INJECTION/TRANSPORT LAYER

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法および電子注入輸送層用塗工液

[図1]



(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide an organic EL element, which has an electron injection/transport layer containing an organic boron compound, and has excellent characteristics, such as efficiency and service-life. The present invention achieves the above-mentioned purpose by providing an organic EL element characterized in having: an anode; a light emitting layer, which is formed on the anode; an electron injection/transport layer, which is formed on the light emitting layer, contains an organic boron compound, and has a crystal structure; and a cathode, which is formed on the electron injection/transport layer.

(57) 要約: 本発明は、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層を有する有機EL素子において、効率や寿命等の特性に優れる有機EL素子を提供することを主目的とする。本発明は、陽極と、上記陽極上に形成された発光層と、上記発光層上に形成され、有機ホウ素化合物を含有し、結晶構造を有する電子注入輸送層と、上記電子注入輸送層上に形成された陰極とを有することを特徴とする有機EL素子を提供することにより、上記目的を達成する。

WO 2012/132126 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法および電子注入輸送層用塗工液

技術分野

[0001] 本発明は、有機ホウ素化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 有機層を一对の電極の間に挟み、両電極間に電圧をかけて発光させる有機エレクトロルミネッセンス（以下、エレクトロルミネッセンスをELと略する場合がある。）素子は、自己発色により視認性が高いこと、液晶素子と異なり全固体素子であるため耐衝撃性に優れていること、応答速度が速いこと、温度変化による影響が少ないこと、および、視野角が大きいことなどの利点を有しており、表示装置や照明装置における発光素子としての利用が注目されている。

[0003] 有機EL素子としては、陽極および陰極の間に、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の複数層の有機層が積層されたものが知られている。有機層の成膜方法としては、蒸着法および塗布法が一般的に広く採用されている。

[0004] 蒸着法は、積層化が容易であり、機能分離した多層構造を構成し、高効率化および長寿命化を達成することができるという利点を有する。しかしながら、大面積での膜厚の均一制御が難しく、大面積の有機層形成は長時間を要するので生産効率が悪く、大掛かりな真空装置を必要とするため製造コストが高いという問題がある。また、例えば有機化合物のホストと金属や金属化合物のドーパントとを共蒸着して有機層を成膜する場合、金属や金属化合物の蒸着温度が有機化合物の蒸着温度よりも高いために、蒸着時に有機化合物が分解したり、その分解物が膜中に混入したりすることで、寿命が短くなる

おそれがある。

なお、特許文献1には、ドーパントの蒸着温度が有機化合物と同程度であり有機化合物に比較的ダメージを与えにくい電子注入材料として、金属ホウ素酸塩または金属有機ホウ素化合物を用いることが開示されている。

[0005] 一方、塗布法は、蒸着法に比べてコスト面で有利であるとともに大面積化が容易であるという利点を有する。また、蒸着法のように成膜時に有機化合物が分解することもない。そこで、塗布法により有機層を形成する有機EL素子の製造方法が種々提案されている。中でも、発光層上に形成される電子注入輸送層は蒸着法により形成されるのが主流であり、塗布法により電子注入輸送層を形成する検討がなされている（特許文献2、3参照）。なお、塗布法では塗工液を用いるために材料を溶媒に溶解もしくは分散させなければならず、蒸着法で用いる材料をそのまま転用できるわけではなく、材料を適宜選択する必要がある。

例えば特許文献2には、非イオン性有機金属錯体や金属フタロシアニンを用いて湿式法により電子注入層を形成する方法が提案されている。特許文献3には、有機金属塩や有機金属錯体化合物を用いて塗布により電子注入性の有機層を形成することが提案されている。また、電子注入輸送層ではないが、特許文献4には、電子輸送性発光剤として非イオン性有機金属錯体を用いて湿式法により発光層を形成する方法が提案されている。

[0006] ところで、近年、有機ホウ素化合物は水や空気に対して比較的安定であることから、有機EL素子の材料として注目されている。

例えば特許文献5には、色純度の高い青色発光用の発光性物質として、有機ホウ素化合物を用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-142122号公報

特許文献2：特開2001-284055号公報

特許文献3：特開2003-347061号公報

特許文献4：特開2000-252072号公報

特許文献5：特許第3969941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らは、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層を有する有機EL素子の特性について種々検討を行った。

上述のように、特許文献1には、ドーパントの蒸着温度が有機化合物と同程度であり有機化合物に比較的ダメージを与えにくい電子注入材料として、金属ホウ素酸塩または金属有機ホウ素化合物を用いることが開示されているが、四ホウ酸等の蒸着温度が500℃程度、テトラフェニルホウ酸等では300℃～400℃程度とされており、依然として蒸着温度は高く、蒸着時に有機化合物が分解されてしまうことが懸念される。また、金属有機ホウ素化合物自体も有機物であるため、蒸着時に分解されてしまうおそれがある。このような場合、寿命を改善することができない。

[0009] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層を有する有機EL素子において、効率や寿命等の特性に優れる有機EL素子を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、蒸着法により有機ホウ素化合物を成膜すると非晶質膜が得られるのに対して、塗布法により有機ホウ素化合物を成膜すると結晶膜が得られ、有機ホウ素化合物の結晶・非晶質の状態が素子特性に影響を及ぼすことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] なお、特許文献2、3には、非イオン性有機金属錯体や金属フタロシアニン、または、有機金属錯体化合物を用いて塗布法により電子注入層を形成することが記載されているが、有機ホウ素化合物を用いることについては全く開示されていない。また、特許文献1～5のいずれにおいても有機層の結晶・非晶質の状態と素子特性との関係については検討されていない。

- [0012] すなわち、本発明は、陽極と、上記陽極上に形成された発光層と、上記発光層上に形成され、有機ホウ素化合物を含有し、結晶構造を有する電子注入輸送層と、上記電子注入輸送層上に形成された陰極とを有することを特徴とする有機EL素子を提供する。
- [0013] 本発明によれば、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層が結晶構造を有しているので、有機ホウ素化合物が分解されていたり有機ホウ素化合物の分解物が混入されていたりする非晶質膜と比較して、寿命を改善することができる。また、電子注入輸送層に有機ホウ素化合物を用いるので、高い発光効率を得ることができる。したがって、長寿命、高効率の有機EL素子とすることが可能である。
- [0014] 上記発明においては、上記有機ホウ素化合物がアルカリ金属を含むことが好ましい。アルカリ金属は、電子注入性が良好だからである。
- [0015] また本発明においては、上記電子注入輸送層が電子輸送性の有機化合物をさらに含有していてもよい。電子注入輸送層が有機ホウ素化合物および有機化合物を含有する場合には、電子注入輸送層の膜厚を厚くしても良好なキャリアバランスを維持することができるため、十分な膜厚の確保が可能であり、均一な膜の形成が容易となり、また膜強度を高めることができる。また、電子輸送性の有機化合物を用いることにより、駆動電圧を低下させることができる。さらに、電子輸送性に加えて正孔ブロック性を有する有機化合物を電子注入輸送層に添加した場合には、電荷の再結合確率が向上し、発光効率を向上させることができる。
- [0016] この場合、上記有機化合物が高分子化合物であってもよい。一般的に高分子化合物は蒸着法による成膜が困難であるが、本発明における結晶構造を有する電子注入輸送層は塗布法により形成されるものであるので、高分子化合物を用いることも可能である。また、電子注入輸送層が高分子化合物を含有する場合、発光層への有機ホウ素化合物のマイグレーションが起こりにくくなるため、素子の耐久性向上が期待される。
- [0017] また本発明は、陽極と、上記陽極上に形成された発光層と、上記発光層上

に形成され、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層と、上記電子注入輸送層上に形成された陰極とを有する有機ＥＬ素子の製造方法であって、有機ホウ素化合物および溶媒を含有する電子注入輸送層用塗工液を塗布し、電子注入輸送層を形成する電子注入輸送層形成工程を有することを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法を提供する。

[0018] 本発明によれば、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層を塗布法により形成するので、蒸着法のように成膜時に有機ホウ素化合物が分解したり有機ホウ素化合物の分解物が混入したりすることがなく、結晶膜を得ることができ、寿命を改善することができる。また、有機ホウ素化合物を用いて電子注入輸送層を形成するので、高い発光効率を得ることができる。したがって、長寿命、高効率の有機ＥＬ素子を得ることが可能である。

[0019] 上記発明においては、上記電子注入輸送層形成工程にて、上記電子注入輸送層用塗工液の塗布後、加熱乾燥を行うことが好ましい。加熱により発光効率がさらに良くなるからである。

[0020] また本発明においては、上記発光層および上記陰極を塗布法により形成することが好ましい。塗布法では、蒸着法のように高価な真空設備を必要としないので、製造コストを削減することができる。

[0021] さらに本発明は、有機ホウ素化合物と溶媒とを含有することを特徴とする電子注入輸送層用塗工液を提供する。

[0022] 本発明の電子注入輸送層用塗工液を用いて塗布法により電子注入輸送層を形成することにより、長寿命、高効率の有機ＥＬ素子を得ることが可能である。

[0023] 本発明の電子注入輸送層用塗工液は、電子輸送性の有機化合物をさらに含有していてもよい。有機ホウ素化合物および有機化合物を含有する電子注入輸送層用塗工液を用いて電子注入輸送層を形成する場合には、十分な膜厚の確保が可能であり、容易に均一な膜を形成することができる。また、電子輸送性の有機化合物を用いることにより、低電圧駆動が可能となる。

[0024] この場合、上記有機化合物が高分子化合物であってもよい。一般的に高分

子化合物は蒸着法による成膜が困難であるが、本発明においては塗布法により電子注入輸送層を形成するので、高分子化合物を用いることも可能である。また、電子注入輸送層用塗工液に高分子化合物を添加することで、発光層への有機ホウ素化合物のマイグレーションが起こりにくくなるため、素子の耐久性向上が期待される。

発明の効果

[0025] 本発明においては、高効率化および長寿命化を達成することが可能であるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明の有機EL素子の製造方法の一例を示す工程図である。

[図3]塗布法で形成した電子注入層のX線回折パターンの一例を示す図である。

[図4]蒸着法で形成した電子注入層のX線回折パターンの一例を示す図である。

[図5]塗布法で形成した電子注入層の赤外吸収スペクトルの一例を示す図である。

[図6]蒸着法で形成した電子注入層の赤外吸収スペクトルの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の有機EL素子、有機EL素子の製造方法、および電子注入輸送層用塗工液について詳細に説明する。

[0028] A. 有機EL素子

まず、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陽極と、上記陽極上に形成された発光層と、上記発光層上に形成され、有機ホウ素化合物を含有し、結晶構造を有する電子注入輸送層と、上記電子注入輸送層上に形成された陰極とを有することを特徴とするものである。

[0029] 本発明の有機ＥＬ素子について図面を参照しながら説明する。

図１は本発明の有機ＥＬ素子の一例を示す概略断面図である。図１に示すように、有機ＥＬ素子１は、基板２と、基板２上に形成された陽極３と、陽極３上に形成された正孔注入輸送層４と、正孔注入輸送層４上に形成された発光層５と、発光層５上に形成され、有機ホウ素化合物を含有し、結晶構造を有する電子注入輸送層６と、電子注入輸送層６上に形成された陰極７とを有している。

[0030] 本発明において、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層は結晶構造を有している。ここで、蒸着法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、蒸着時に有機ホウ素化合物が分解されたり、また有機ホウ素化合物の分解物が膜中に混入したりするため、非晶質となると考えられる。一方、塗布法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、有機ホウ素化合物の分解や有機ホウ素化合物の分解物の混入を防ぐことができ、結晶となると考えられる。結晶膜では、原子や分子の秩序性が高く、不純物を含まないため、電子輸送性が向上するものと推量される。

また、蒸着法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、有機ＥＬ素子駆動中に発光層への分解物のマイグレーションが起これ、素子の発光特性に影響を及ぼすおそれがある。一方、塗布法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、分解物がないため、有機ＥＬ素子駆動中のマイグレーションが起きづらく、素子の安定駆動が可能となる。

さらに、非晶質膜では、熱や電氣的エネルギーにより結晶化が進行し、素子特性が劣化するおそれがあるが、結晶膜では状態変化が少ないため、素子の連続駆動に有利であると推量される。

したがって本発明においては、長寿命を達成することが可能である。

また、電子注入輸送層に有機ホウ素化合物を用いるので、高い発光効率を得ることができる。よって、本発明においては、長寿命、高効率の高性能な有機ＥＬ素子とすることが可能である。

以下、本発明の有機ＥＬ素子の各構成について説明する。

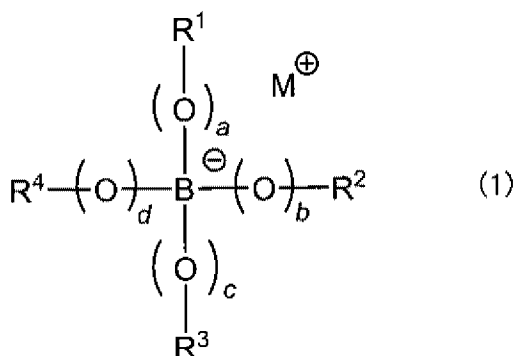
[0031] 1. 電子注入輸送層

本発明における電子注入輸送層は、発光層上に形成され、有機ホウ素化合物を含有し、結晶構造を有するものである。

[0032] なお、電子注入輸送層が「結晶構造を有する」ことは、X線回折法により確認することができる。具体的には、X線回折法による結晶のピークの有無によって、結晶構造を有する（結晶である）か、非晶質であるかを確認することができる。また、透過型電子顕微鏡による電子回折像によっても、結晶構造を有する（結晶である）か、非晶質であるかを判断することができる。

[0033] 本発明に用いられる有機ホウ素化合物としては、ホウ素を含む有機アニオンとカチオンとから構成される化合物であれば特に限定されるものではないが、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

[0034] [化1]



[0035] 式（1）中、Mは金属元素を示し、R¹、R²、R³およびR⁴は芳香族環基であり互いに同一でも異なってもよく、a、b、c、dはそれぞれ独立して0または1である。

[0036] 芳香族環基としては、芳香族炭化水素基または複素環基であることが好ましい。

[0037] 芳香族炭化水素基としては、単環であっても多環であってもよく、炭素数は6～12であることが好ましい。中でも、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

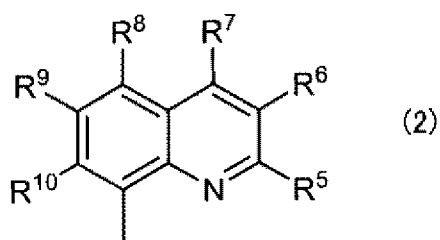
芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、パーフルオロアルキル基、フェニル

基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基が挙げられる。アルキル基およびパーフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数が1～10であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、パーフルオロプロピル基等が挙げられる。

[0038] 複素環基としては、単環であっても多環であってもよく、1つの環は5員環または6員環であることが好ましい。例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、インドール環、ベンズオキサゾリン環、ベンズチアゾリン環、キノリン環、チオフェン環が挙げられる。これらの複素環基は環上に置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、フェニル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基が挙げられる。アルキル基およびパーフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数が1～10であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、パーフルオロプロピル基等が挙げられる。

[0039] 複素環基としては、具体的には下記一般式(2)で表されるキノリン環基であることが好ましい。

[0040] [化2]



[0041] 式(2)中、 $R^5 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子または上記置換基を示す。

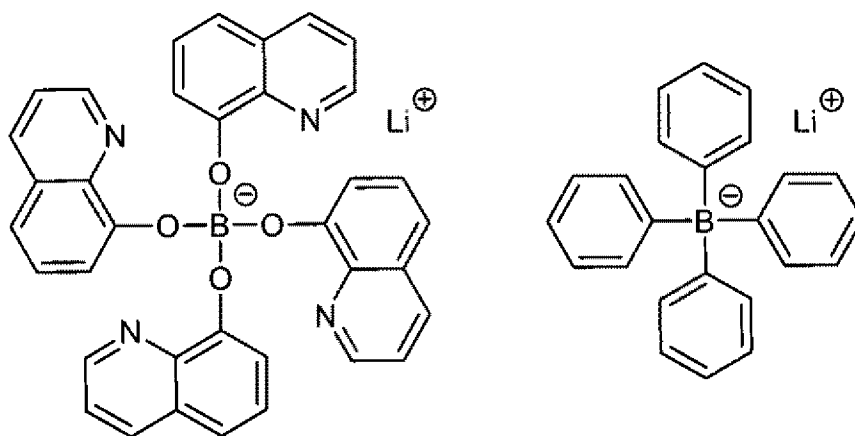
[0042] M^+ は1価のカチオンを示し、Mは金属元素である。金属元素としては、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) のアルカリ金属であることが好ましく、中でもリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) がより好ましい。アルカリ金属は、電子注入性が良好だからである。

[0043] 上記式 (1) で表される有機ホウ素化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸リチウム、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、テトラフェニルホウ酸カリウム、テトラフェニルホウ酸ルビジウム、テトラフェニルホウ酸セシウム等が挙げられる。また、テトラフェニルホウ酸塩のフェニル基に置換基を付加した化合物、例えばフッ素置換したテトラキス-4-フルオロフェニルホウ酸リチウム、テトラキス-4-フルオロフェニルホウ酸ナトリウム (通称：カリボール)、テトラキス-4-フルオロフェニルホウ酸カリウム、テトラキス-4-フルオロフェニルホウ酸ルビジウム、テトラキス-4-フルオロフェニルホウ酸セシウム；あるいは塩素置換したテトラキス-4-クロロフェニルホウ酸リチウム、テトラキス-4-クロロフェニルホウ酸ナトリウム、テトラキス-4-クロロフェニルホウ酸カリウム、テトラキス-4-クロロフェニルホウ酸ルビジウム、テトラキス-4-クロロフェニルホウ酸セシウム；あるいはメチル基で置換したテトラキス-p-トリルホウ酸リチウム、テトラキス-p-トリルホウ酸ナトリウム、テトラキス-p-トリルホウ酸カリウム、テトラキス-p-トリルホウ酸ルビジウム、テトラキス-p-トリルホウ酸セシウム；あるいはトリフルオロメチル基で置換したテトラキス-4-フルオロメチルフェニルホウ酸リチウム、テトラキス-4-フルオロメチルフェニルホウ酸ナトリウム、テトラキス-4-フルオロメチルフェニルホウ酸カリウム、テトラキス-4-フルオロメチルフェニルホウ酸ルビジウム、テトラキス-4-フルオロメチルフェニルホウ酸セシウム；等が挙げられる。さらには、テトラキス-2-チエニルホウ酸リチウム、テトラキス-2-チエニルホウ酸ナトリウム、テトラキス-2-チエニルホウ酸カリウム、テトラキス-2-チエニルホウ酸ルビジウム、テトラキス-

2-チエニルホウ酸セシウム；テトラキス-1-イミダゾリルホウ酸リチウム、テトラキス-1-イミダゾリルホウ酸ナトリウム、テトラキス-1-イミダゾリルホウ酸カリウム、テトラキス-1-イミダゾリルホウ酸ルビジウム、テトラキス-1-イミダゾリルホウ酸セシウム；テトラ-（8-ヒドロキシキノリナト）ホウ酸リチウム（LiBq）、テトラ-（8-ヒドロキシキノリナト）ホウ酸ナトリウム（NaBq）、テトラ-（8-ヒドロキシキノリナト）ホウ酸カリウム（KBq）等を挙げることができる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0044] 上記式（1）で表される有機ホウ素化合物としては、具体的には下記に示すテトラ-（8-ヒドロキシキノリナト）ホウ酸リチウム、テトラフェニルホウ酸リチウムであることが好ましい。

[0045] [化3]



[0046] 電子注入輸送層は、上記有機ホウ素化合物の他に、有機化合物をさらに含有してもよい。すなわち、電子注入輸送層は、有機ホウ素化合物のみからなるものであってもよく、有機ホウ素化合物および有機化合物を含有してもよい。電子注入輸送層が有機ホウ素化合物のみからなる場合には、電子注入輸送層の膜厚が厚くなると、キャリアバランスが悪くなり、素子性能が低下するおそれがあるが、電子注入輸送層が有機ホウ素化合物および有機化合物を含有する場合には、電子注入輸送層の膜厚を厚くしても良好なキャリアバランスを維持することができる。そのため、電子注入輸送層が有機ホウ素化合物および有機化合物を含有する場合には、十分な膜厚を確保することが

可能であり、均一な膜の形成が容易となり、また膜強度を高めることができる。また、有機ホウ素化合物が凝集しやすいものである場合には、電子注入輸送層が有機化合物をさらに含有することにより、有機ホウ素化合物の凝集を抑制し、均一な膜が得られることも期待される。

[0047] 電子注入輸送層に用いられる有機化合物としては、キャリアバランスを維持しつつ、厚膜の電子注入輸送層を形成可能なものであれば特に限定されないが、中でも、電子輸送性の有機化合物であることが好ましい。電子輸送性の有機化合物を用いることにより、駆動電圧を低下させることができるからである。さらに、添加する電子輸送性の有機化合物が正孔ブロック性を有する場合には、電荷の再結合確率が向上し、発光効率を向上させることができる。

[0048] 電子輸送性の有機化合物としては、低分子化合物であってもよく、高分子化合物であってもよい。一般的に高分子化合物は蒸着法による成膜が困難であるが、本発明における結晶構造を有する電子注入輸送層は塗布法により形成されるものであるので、高分子化合物を用いることも可能である。また、電子注入輸送層が高分子化合物を含有する場合、発光層への有機ホウ素化合物のマイグレーションが起こりにくくなるため、素子の耐久性向上が期待される。

なお、「低分子化合物」とは、任意の繰り返し単位を有さないものをいう。低分子化合物の重量平均分子量は1000以下であればよい。

「高分子化合物」とは、任意の繰り返し単位を有するものをいう。高分子化合物の重量平均分子量は1000以上であればよい。繰り返し単位を有するものであれば、オリゴマー等の繰り返し単位の少ないものでもよい。

[0049] また、電子輸送性の有機化合物としては、特に限定されないが、芳香族化合物であることが好ましく、例えば、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、クリセン、コロネン、ナフタセン、フェナントレン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、オキサジアゾール、ト

リアゾール、チアジアゾール、フルオレン、フルオロセイン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、シロール、オキシシ（キノリノール）、アミノキノリン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、キナクリドン、ルブレン、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、ピリジン、ビピリジン、ターピリジンおよびそれらの誘導体が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（ Alq_3 ）、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（p-フェニルフェノラト）アルミニウム（ $BAlq$ ）などの金属錯体を挙げることができる。これらは1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0050] 電子注入輸送層が有機ホウ素化合物および有機化合物を含有する場合、電子注入輸送層中の有機ホウ素化合物の含有量は、キャリアバランスを維持することができれば特に限定されるものではなく、1質量%～99質量%の範囲内で設定することができる。

[0051] 電子注入輸送層の膜厚としては、発光層内への電子の注入を安定化させる機能が十分に発揮される厚みであれば特に限定されるものではなく、電子注入輸送層の構成に応じて適宜選択される。電子注入輸送層が有機ホウ素化合物のみからなる場合には、電子注入輸送層の膜厚は、0.1 nm～100 nmの範囲内であることが好ましい。また、電子注入輸送層が有機ホウ素化合物および有機化合物を含有する場合には、電子注入輸送層の膜厚は、0.1 nm～500 nmの範囲内であることが好ましい。電子注入輸送層の膜厚が薄いと十分な電子注入性が得られず、膜厚が厚いと発光効率が低下するおそれがあるからである。

[0052] 電子注入輸送層の形成方法としては、塗布法であることが好ましい。なお、塗布法とは、塗工液を用いる方法をいう。電子注入輸送層の形成方法については、後述の「B. 有機EL素子の製造方法」の項に詳しく記載するので、ここでの説明は省略する。

[0053] 2. 発光層

本発明における発光層は、陽極上に形成されるものである。

発光層に用いられる材料としては、例えば、色素系材料、金属錯体系材料、高分子系材料等の発光材料を挙げることができる。

[0054] 色素系材料としては、シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマーなどを挙げることができる。

[0055] 金属錯体系材料としては、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体等、中心金属にAl、Zn、Be等、Tb、Eu、Dy等の希土類金属、またはPt、Ir等の遷移金属類を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体を挙げることができる。

[0056] 高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリフルオレン誘導体、ポリキノキサリン誘導体、およびそれらの共重合体等を挙げることができる。また、上記の色素系材料および金属錯体系材料を高分子化したものも挙げられる。

[0057] 発光層中には、発光効率の向上、発光波長を変化させる等の目的でドーピング剤を添加してもよい。このようなドーピング剤としては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン、キノキサリン誘導体

、カルバゾール誘導体、フルオレン誘導体を挙げることができる。

[0058] 発光層の厚みとしては、電子と正孔との再結合の場を提供して発光する機能を発現することができる厚みであれば特に限定されるものではなく、例えば1 nm～500 nm程度とすることができる。

[0059] 発光層は、赤・緑・青等の複数色の発光部を有するようにパターン状に形成されていてもよい。これにより、カラー表示が可能な有機ELパネルを得ることができる。

[0060] 発光層の形成方法としては、一般的な発光層の形成方法を採用することができ、塗布法および蒸着法のいずれも用いることができる。塗布法としては、例えば、インクジェット法、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法等が挙げられる。蒸着法としては、物理的气相成長法（PVD法）を用いることができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法等を挙げることができる。

塗布法により発光層を形成する場合には、蒸着法のように高価な真空設備が必要なく、コスト面で有利である。

[0061] 3. 陽極

本発明に用いられる陽極は、光透過性を有していてもよく有さなくてもよく、光の取出し面に応じて適宜選択される。陽極側から光を取出す場合には、陽極は透明電極となる。

[0062] 陽極は、抵抗が小さいことが好ましく、一般的には導電性材料である金属材料が用いられるが、有機化合物または無機化合物を用いてもよい。

陽極に用いられる材料としては、正孔が注入しやすいように仕事関数の大きい導電性材料を用いることが好ましい。例えば、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、Cr、Cu、Mo、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属；これらの金属の酸化物；AlLi、AlCa、AlMg等のAl合金、MgAg等のMg合金、Ni合金、Cr合金、アルカリ金属の合金、アルカリ

土類金属の合金等の合金；酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウム等の無機酸化物；金属ドーパされたポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリアルキルチオフェン誘導体、ポリシラン誘導体等の導電性高分子； α -Si、 α -SiC；などが挙げられる。これらの導電性材料は、単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。2種類以上を用いる場合には、各材料からなる層を積層してもよい。

[0063] 陽極の成膜方法としては、一般的な電極の形成方法を用いることができ、ドライプロセスおよびウェットプロセスのいずれも適用することができる。ドライプロセスとしては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、EB蒸着法、イオンプレーティング法等の物理的蒸着（PVD）法、あるいは、化学的蒸着（CVD）法などを挙げることができる。また、陽極がパターン状に形成されている場合、パターニング方法としては、所望のパターンに精度良く形成することができる方法であれば特に限定されるものではなく、具体的にはフォトリソグラフィ法等を挙げることができる。

[0064] 4. 陰極

本発明に用いられる陰極は、光透過性を有していてもよく有さなくてもよく、光の取出し面に応じて適宜選択される。陰極側から光を取出す場合には、陰極は透明電極となる。

[0065] 陰極は、抵抗が小さいことが好ましく、一般的には導電性材料である金属材料が用いられるが、有機化合物または無機化合物を用いてもよい。

陰極に用いられる材料としては、電子が注入しやすいように仕事関数の小さい導電性材料を用いることが好ましい。例えば、Li、Ca、Mg、Al、In等の金属や、MgAg等のMg合金、AlLi、AlCa、AlMg等のAl合金、Li、Cs、Ba、Sr、Ca等のアルカリ金属類およびアルカリ土類金属類の合金等の合金が挙げられる。また、Au、Ag、Pd、Ni、Cu等の金属も用いることができる。

[0066] 陰極の成膜方法およびパターニング方法としては、上記陽極の成膜方法お

よびパターニング方法と同様とすることができる。

ウェットプロセスにより陰極を形成する場合には、ドライプロセスのように高価な設備が必要なく、コスト面で有利である。ウェットプロセスとしては、例えば、樹脂中にAu、Ag、Pd、Ni、Cu等の金属粒子が分散された導電性ペーストを塗布し、樹脂を硬化させる方法；樹脂中に低融点金属の金属粒子が分散された導電性ペーストを塗布し、低融点金属を溶融、冷却させる方法；常温で液体の液体金属を含むペースト状金属を塗布する方法；所定の深さを有するように周囲を区画しかつ区画した内部に低融点金属を保持する貯蔵部を有する基材と、陽極、発光層および電子注入輸送層等が積層された積層体とを、貯蔵部と電子注入輸送層とが対向するように積層し、低融点金属または常温で液体の液体金属を貯蔵部内に封止する方法；電子注入輸送層と電子注入輸送層に対向して配置された基材とに挟まれた空間の周囲を区画しかつ外部に通じる一つ以上の孔部を設けた間隙部を形成し、間隙部に孔部を通して低融点金属または常温で液体の液体金属を注入する方法；などが挙げられる。

[0067] 中でも、低融点金属または常温で液体の液体金属を用いる方法が好ましい。

以下、低融点金属を用いる方法および常温で液体の液体金属を用いる方法に分けて説明する。

[0068] (1) 低融点金属を用いる方法

低融点金属としては、金属単体であっても合金であってもよく、一般的な低融点金属であれば特に限定されない。

[0069] なお、本願明細書において、「合金」とは、2種類以上の金属からなる外見上均一な金属であり、必ずしも異種金属間に金属結合が形成されていることを要しない。

[0070] 低融点金属の融点は、発光層、電子注入輸送層、正孔注入輸送層等の有機層のガラス転移温度よりも30℃高いことが好ましく、具体的には70℃以上160℃以下であることが好ましい。低融点金属の融点が有機層のガラス

転移温度よりも30℃を超えて高くなると、有機層に深刻な損傷を与えるおそれがある。また、有機EL素子を、真夏の車内のような高温環境下でも安定して使用するためには、実用的には電極を構成する金属もしくは合金の融点は70℃が下限である。低融点金属の融点が70℃未満であると、熱による融解が懸念される。一方、低融点金属の融点が160℃を超えると、電極形成時に有機層に大きな損傷を与えるおそれがある。

[0071] 低融点金属の好ましいものとしては、Bi合金およびInSn合金が挙げられる。Bi合金としては、Biと、Sn、Pb、Cd、Sb、InおよびAgからなる群から選択される少なくとも1種類の金属とを含むことが好ましい。具体的には、表1に示す低融点金属が挙げられる。

[0072] [表1]

No.	合金成分(質量%)	融点(℃)
1	Bi-Pb-Sn (50:25:25)	93
2	Bi-Pb-Sn (50.0:31.2:18.8)	94
3	Bi-Pb-Sn (50.0:28.0:22.0)	100
4	Bi-Pb-Sn-Cd (40.0:40.0:11.5:8.5)	130
5	Bi-Pb-Sn-Sb (47.7:33.2:18.8:0.3)	130
6	Bi-Pb-Sn-Cd (50.0:26.7:13.3:10.0)	70
7	Bi-Pb-Sn-Cd (50.0:25.0:12.5:12.5)	72
8	Bi-Cd (60.0:40.0)	144
9	Bi-Cd-In (60.0:35.5:5.0)	137
10	Bi-Sn-Ag (57.0:42.0:0.5)	194
11	Sn-Bi (57.0:43.0)	139
12	In-Sn (52.0:48.0)	117

[0073] なお、表1における合金の組成は、予め秤量した各金属成分の仕込み重量、あるいは、X線回折法、XPS法またはその他の適切な方法による測定結果に基づく組成を意味する。

[0074] 低融点金属には、電子注入機能を高めるために、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を添加してもよい。アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、Ca、Li、Cs、MgおよびSrからなる群から選択することが好ましい。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属の添加量は、母材となる低融点金属

に対して、体積比または重量比で0.01%~1%の範囲内、中でも0.05%~0.5%の範囲内であることが好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の添加量が上記範囲内であれば、低融点金属の融点は変化しない。

低融点金属を母材として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有させる方法としては、通常の大気可燃性金属を取り扱う方法により行うことができる。例えば、窒素、アルゴン等の不活性気体で置換した加熱炉または真空加熱炉により、低融点金属とアルカリ金属またはアルカリ土類金属とを溶融、混合、冷却する方法を用いることができる。

[0075] 樹脂中に低融点金属の金属粒子が分散された導電性ペーストの塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷法等が用いられる。

[0076] なお、樹脂中に低融点金属の金属粒子が分散された導電性ペーストを塗布し、低融点金属を溶融、冷却させる方法；所定の深さを有するように周囲を区画しかつ区画した内部に低融点金属を保持する貯蔵部を有する基材と、陽極、発光層および電子注入輸送層等が積層された積層体とを、貯蔵部と電子注入輸送層とが対向するように積層し、低融点金属を貯蔵部内に封止する方法；電子注入輸送層と電子注入輸送層に対向して配置された基材とに挟まれた空間の周囲を区画しかつ外部に通じる一つ以上の孔部を設けた間隙部を形成し、間隙部に孔部を通して低融点金属を注入する方法；などの、低融点金属を用いた電極の形成方法については、例えば特開2005-285732号公報に記載されている方法と同様とすることができる。

[0077] (2) 常温で液体の液体金属を用いる方法

液体金属とは、常温（目安としては5℃~45℃）において液体状態であり、常温または加熱するとしても50℃程度までの比較的低温で十分な流動性を示すものをいう。液体金属の融点は50℃以下であることが好ましい。

液体金属は、常温または低温での加熱下でウェットプロセスにより成膜することが可能であり、蒸着法等のドライプロセスによらず、ウェットプロセスによって任意の形状の電極を形成できる。したがって、製造コストはドラ

イプロセスと比べて安価であり、また、製造過程において電極のサイズが蒸着装置のサイズに制約されないので、有機EL素子の大型化、製造コスト低減を実現することができる。

また、液体金属からなる電極は断線することがなく、例えば圧力等によって分離したとしても、有機EL素子を常温または低温での加熱下で放置するかまたは傾けるなどして流動させると再び一体化するので実質的に断線の問題が生じない。したがって、電極断線の発生しない信頼性の高い有機EL素子を得られ、樹脂からなる可撓性基板を用いる場合にはフレキシブル性を有する有機EL素子として好適に利用できる。

[0078] 液体金属としては、金属単体であっても合金であってもよく、常温で液体状態であるものであれば特に限定されない。中でも、GaまたはGa合金が常温での流動性および毒性が少ない点から好ましく用いられる。

Ga合金は、Gaを主成分とし、好ましくはGa合金を構成する金属の40質量%、さらに好ましくは50質量%をGaが占める。

Ga単体は融点が30℃、沸点が2400℃と室温から高温にわたり広い温度範囲で液体である。より低温で液体状態を維持し得る金属として、Gaと共に、In、Sn、Znのうちの少なくとも1種類の金属を必須成分として含むGa合金を使用することができる。具体的には、表2に示すGaおよびGa合金が挙げられる。

[0079] [表2]

No.	合金成分(質量%)	融点(℃)
1	Ga (100)	30
2	Ga-In (75.5:24.5)	16
3	Ga-In-Sn (62.0:25.0:13.0)	5
4	Ga-In-Zn (67.0:29.0:4.0)	13
5	Ga-Sn (92.0:8.0)	20
6	Ga-Zn (95.0:5.0)	25

[0080] なお、表2における合金の組成は、予め秤量した各金属成分の仕込み重量、あるいは、X線回折法、XPS法またはその他の適切な方法による測定結果に基づく組成を意味する。

[0081] 液体金属には、必要に応じて他の成分を添加してもよい。例えば、電子注入効率を向上させるために、仕事関数が低い物質として、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種類の金属を添加することができる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属は、Ca、Li、Na、K、Mg、Rb、Cs、Ba、BeおよびSrから選ばれる1種以上の金属であることが好ましい。

[0082] アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、その融点によって、低融点であるLi（180℃）、Na（98℃）、K（64℃）、Rb（39℃）、Cs（29℃）と、高融点であるCa（839℃）、Mg（650℃）、Ba（725℃）、Be（1284℃）、Sr（770℃）とに大別される。アルカリ金属またはアルカリ土類金属は大気中での酸化燃焼性が強く危険であるため、通常は不活性気体に置換したグローブボックス内で取り扱うことが好ましい。

上記の低融点グループは、比較的安全にグローブボックス内で加熱溶融することができるため、GaまたはGa合金に秤量混合することができる。一方、上記の高融点グループは、グローブボックス内であっても加熱溶融して直接GaまたはGa合金に混合することは熱量が大きいため非常に危険である。このため、予め他の金属との合金を、燃焼を防ぐことができる真空溶融炉内で作製しておき、安定な状態にしてから取り扱うことが好ましい。

[0083] アルカリ金属およびアルカリ土類金属は、いずれも仕事関数が低く高い電子注入機能を発現させることができるので好ましく、Ca（仕事関数2.87 eV）、Li（仕事関数2.4 eV）、Na（仕事関数2.36 eV）、K（仕事関数2.28 eV）、Mg（仕事関数3.66 eV）、Rb（仕事関数2.16 eV）、Cs（仕事関数2.14 eV）、Ba（仕事関数2.52 eV）、Be（仕事関数2.45 eV）、Sr（仕事関数2.59 eV）を好適に使用できる。なお、各元素の「仕事関数」の値は『J. Appl. Phys. 第48巻』（1977年）の第4729頁に記載されているデータ、およびイオン化ポテンシャル測定装置の実測データに基づくものである。

。

[0084] 液体金属を含むペースト状金属を塗布する場合には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中でも、CaはGaまたはGa合金に容易に大量混合することができることから特に好ましい。Caは他の金属よりもモル体積が非常に大きく、GaまたはGa合金に多量に溶け込むことができると考えられる。また、電力変換効率が高く、素子寿命も長い電極を容易に得ることができる。なお、各金属のモル体積の一例を以下に示す。

Ca $26.2 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Li $13.0 \times 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Na $23.8 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

K $45.9 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Mg $14.0 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Rb $55.8 \times 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Cs $70.9 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Ba $38.2 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Be $4.9 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

Sr $33.9 \times 10^{-3} \text{ (m}^3/\text{mol)}$

[0085] 高い電子注入機能を発現させるためのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の添加量は、体積比または重量比で、母材となるGaまたはGa合金に対して、好ましくは0.01%~1%の範囲内、さらに好ましくは0.05%~0.5%の範囲内である。添加量が上記範囲内であれば、GaまたはGa合金の融点は変化しない。

[0086] また、液体金属を含むペースト状金属を塗布する場合、液体金属を粘性の強いペースト状にするためには、特に、Caを5質量%~30質量%含有させることが好ましい。Ca濃度を上記範囲とすることで、各種印刷法に適した5 Pa·s~100 Pa·sの粘度とすることができるとともに、電極として有機EL素子に必要な十分な電子注入機能を発現させることができる。粘度はCa濃度とともに、Ga合金の種類や後述の融点が300℃以下の金

属の種類によっても多少変動する。

上記の場合であって、Caとともに、Ca以外のアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属が含有されている場合には、Ca以外のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の添加量は、1質量%以下が好ましく、0.05質量%～2質量%の範囲内がより好ましい。添加量が上記範囲であれば、ペースト状金属のペースト性に影響を与えない。

[0087] アルカリ金属やアルカリ土類金属と合金を形成する他の金属としては、InまたはSnが好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属とInまたはSnとの合金は、大気中、室温でGaまたはGa合金に溶融するので容易に秤量混合することができる。また、InまたはSnはGaに溶融しやすいため、上記の合金がGaまたはGa合金に溶解しても、InまたはSnが固相として分離するところはなく、均一なペースト状態の液体金属を製造できる。

[0088] 上記の高融点グループのアルカリ金属やアルカリ土類金属であっても、直接、真空溶融炉でGaまたはGa合金と合金化することもできることはいうまでもないが、予め、アルカリ金属またはアルカリ土類金属とInまたはSnとの合金を準備しておいて、GaまたはGa合金にこの合金を混合する方が、濃度調整など条件変更が容易である。

[0089] このような方法により得られたGa合金は、Ga単体よりも低温で液体状態となる（融点が低下する）ため、取り扱いが容易となる。

[0090] 従来、アルカリ金属またはアルカリ土類金属は酸化性および燃焼性が強く、不安定で取り扱いが難しいため、真空下での成膜プロセスでしか用いられなかった。これに対し上述の方法では、液体金属にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を混合し、ウェットプロセスに用いて電極を形成することができるため、非常に取り扱い易い。

GaまたはGa合金を母材として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有させる方法としては、通常の大気可燃性金属を取り扱う方法により行うことができる。例えば、窒素、アルゴン等の不活性気体で置換した加熱炉

または真空加熱炉により、GaまたはGa合金とアルカリ金属またはアルカリ土類金属とを溶融、混合、冷却する方法を用いることができる。

[0091] 液体金属を含むペースト状金属を塗布する場合、ペースト状金属は、融点が300℃以下の金属をさらに含んでおり、常温では固体であり、軟化点以上の温度でペースト状態となるものであることが好ましい。このように、液体金属に、融点が300℃以下の金属を添加することにより、常温では固体であり、軟化点以上の温度でペースト状態となるペースト状金属が得られる。

上記ペースト状金属は、常温において固体である。加熱するとある温度で軟化し始め、さらに加熱すると粘性を有するペースト状態を経て、液体状態に移転する。

[0092] 融点が300℃以下の金属としては、In、Sn、Bi、またはこれらを主成分とする合金が挙げられる。これらの中でもInSnを好適に使用できる。融点が300℃以下の金属の一例を表3に示す。

[0093] [表3]

No.	合金成分(質量%)	融点(℃)
1	In (100)	160
2	In-Sn (52.0:48.0)	117
3	Sn (100)	230
4	Sn-Bi (57.0:43.0)	139
5	Sn-Ag (96.5:3.5)	221
6	Bi (100)	270
7	Bi-Pb-Sn (50.0:28.0:22.0)	100
8	Bi-Pb-Sn-Cd (40.0:40.0:11.5:8.5)	130
9	Bi-Pb-Sn-Sb (47.7:33.2:18.8:0.3)	130
10	Bi-Cd (60.0:40.0)	144
11	Bi-Cd-In (60.0:35.5:5.0)	137
12	Bi-Sn-Ag (57.0:42.0:0.5)	194

[0094] ペースト状金属は、その軟化点をさらに超えるような高温においては完全な液体状態となる。したがって、ペースト状態とは、液体状態と固体状態との中間の粘性領域にある状態と考えられる。ペースト状金属は、ペースト状態にある温度範囲が5℃以上であることが好ましい。この程度の温度幅を有

することにより、有機EL素子の製造を安定的に行うことができる。

また、ペースト状金属の軟化点は50℃以上であることが好ましい。軟化点が50℃よりも低温にあると、形成した電極が環境変化等により溶融剥離する場合がある。

[0095] 融点が300℃以下の金属を添加するには、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と、InまたはSnとの合金を、GaまたはGa合金に溶解させてペースト状の液体金属を形成した後、融点が300℃以下の金属が溶融する温度まで加熱し、そのペースト状の液体金属中に、融点が300℃以下の金属を混合させる。

[0096] 液体金属を含むペースト状金属の塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷法、メタルマスク印刷法、ディスペンサ塗布法等が用いられる。

なお、ペースト状金属とは、樹脂を含有せず、金属のみでペースト状態にあるものをいう。ペースト状金属を用いて形成された電極は、樹脂を含有しないため、優れた電子注入機能を有する。

[0097] なお、常温で液体の液体金属を含むペースト状金属を塗布する方法；所定の深さを有するように周囲を区画しかつ区画した内部に低融点金属を保持する貯蔵部を有する基材と、陽極、発光層および電子注入輸送層等が積層された積層体とを、貯蔵部と電子注入輸送層とが対向するように積層し、常温で液体の液体金属を貯蔵部に封止する方法；電子注入輸送層と電子注入輸送層に対向して配置された基材とに挟まれた空間の周囲を区画しかつ外部に通じる一つ以上の孔部を設けた間隙部を形成し、間隙部に孔部を通して常温で液体の液体金属を注入する方法；などの、常温で液体の液体金属を用いた電極の形成方法については、例えば特開2006-48986号公報（特許第4544937号公報）、特開2006-144112号公報に記載されている方法と同様とすることができる。

[0098] 5. 電子輸送層

本発明においては、発光層と電子注入輸送層との間に電子輸送層が形成されていてもよい。

[0099] 電子輸送層に用いられる材料としては、陰極から注入された電子を安定に発光層内へ輸送することができる材料であれば特に限定されるものではないが、中でも電子移動度が高いものであることが好ましく、さらには陽極から移動してきた正孔の突き抜けを防止することが可能なものであることが好ましい。これにより、発光層内での正孔および電子の再結合効率を高めることができるからである。例えば、バソキュプロイン、バソフェナントロリン、フェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム（ Alq_3 ）等の金属錯体を挙げることができる。

[0100] 電子輸送層の厚みとしては、電子輸送機能が十分に発揮される厚みであれば特に限定されない。

また、電子輸送層の形成方法としては、上記発光層の形成方法と同様である。

[0101] 6. 電子注入層

本発明においては、電子注入輸送層と陰極との間に電子注入層が形成されていてもよい。

[0102] 電子注入層に用いられる材料としては、発光層内への電子の注入を安定化させることができる材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、アルミリチウム合金、リチウム、カルシウム、セシウム、ストロンチウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化セシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等を用いることができる。

[0103] また、電子輸送性の有機材料にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属をドーピングした金属ドーピング層を形成し、これを電子注入層とすることもできる。電子輸送性の有機材料としては、特に限定されないが、例えば、バソキュプロイン、バソフェナントロリン、フェナントロリン誘導体等を挙げることができる。ドーピングする金属としては、 Li 、 Cs 、 Ba 、 Sr 等が挙げられる。

[0104] 電子注入層の厚みとしては、電子注入機能が十分に発揮される厚みであれば特に限定されない。

また、電子注入層の形成方法としては、上記発光層の形成方法と同様である。

[0105] 7. 正孔注入輸送層

本発明においては、陽極および発光層の間に正孔注入輸送層が形成されていてもよい。正孔注入輸送層としては、正孔注入機能を有する正孔注入層、正孔輸送機能を有する正孔輸送層、正孔注入機能および正孔輸送機能の両機能を有する層が挙げられる。

[0106] 正孔注入輸送層に用いられる材料としては、発光層内への正孔の注入を安定化させることができる材料であれば特に限定されるものではなく、上記発光層の発光材料に例示した化合物の他、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンおよびそれらの誘導体等の導電性高分子を用いることができる。具体的には、ビス（N－（（1－ナフチル）－N－フェニル）ベンジジン（ α -NPD）、ポリ（3，4エチレンジオキシチオフェン）－ポリスチレンスルホン酸（PEDOT－PSS）等が挙げられる。

[0107] 正孔注入輸送層の厚みとしては、正孔注入機能や正孔輸送機能が十分に発揮される厚みであれば特に限定されないが、具体的には0.5 nm～1000 nmの範囲内、中でも10 nm～500 nmの範囲内であることが好ましい。

正孔注入輸送層の形成方法としては、上記発光層の形成方法と同様とすることができる。

[0108] 8. 基板

本発明においては、基板上に陽極、発光層、電子注入輸送層、陰極等が積層されていてもよい。本発明に用いられる基板は、陽極、発光層、電子注入

輸送層、陰極等を支持するものである。陽極が所定の強度を有する場合には、陽極自体が支持体となり得るが、所定の強度を有する基板上に陽極が形成されていてもよい。

[0109] 基板は、光透過性を有していてもよく有さなくてもよく、光の取出し面に応じて適宜選択される。基板側から光を取出す場合には、基板は透明基板となる。

基板としては、例えばソーダ石灰ガラス、アルカリガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス基板や、フィルム状に成形が可能な樹脂基板等を用いることができる。

樹脂基板に用いられる樹脂としては、耐溶剤性および耐熱性の比較的高いものであることが好ましい。具体的には、フッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、液晶性ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、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、ポリマイクロキシレンジメチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリレート、アクリロニトリルスチレン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、シリコーン樹脂、非晶質ポリオレフィン等が挙げられる。また、これらの共重合体を用いることもできる。さらに必要に応じて、水分や酸素等のガスを遮断するガスバリア性を有する基板を用いてもよい。

[0110] 基板の厚みとしては、基板の構成材料および有機EL素子の用途により適宜選択される。具体的には、基板の厚みは、0.005mm～5mm程度である。

[0111] 9. その他の構成

本発明の有機ＥＬ素子は、上記の構成部材の他に、他の任意の構成部材を有していてもよい。

[0112] 例えば、基板上に陽極がパターン状に形成されている場合には、陽極のパターンの端部を覆うように絶縁層が形成されていてもよい。また、絶縁層は画素を画定するように形成されていてもよい。絶縁層としては、有機ＥＬ素子における一般的なものを用いることができる。

[0113] また本発明の有機ＥＬ素子を表示装置に用いる場合には、基板上にＴＦＴ素子が形成されていてもよい。ＴＦＴ素子としては、有機ＥＬ素子における一般的なものを用いることができる。

[0114] 本発明の有機ＥＬ素子を用いてフルカラーまたはマルチカラーの表示装置を作製する際には、基板上に隔壁が形成されていてもよい。隔壁が形成されている場合には、メタルマスク等を用いなくとも陰極をパターン状に形成することが可能となる。

隔壁の材料としては、有機ＥＬ素子における一般的な隔壁の材料を用いることができ、例えば、感光性ポリイミド樹脂、アクリル系樹脂等の光硬化型樹脂、または熱硬化型樹脂、および無機材料等を挙げることができる。

発光層をパターン状に形成するに際して、隔壁には表面エネルギー（濡れ性）を変化させる表面処理を予め行ってもよい。

[0115] １０．用途

本発明の有機ＥＬ素子は、陽極側から光を取出すボトムエミッション型であってもよく、陰極側から光を取出すトップエミッション型であってもよく、陽極および陰極の両側から光を取出す両面発光型であってもよい。

本発明の有機ＥＬ素子は、表示装置および照明装置に好適に用いることができる。表示装置は、パッシブマトリクス駆動であってもよくアクティブマトリクス駆動であってもよい。

[0116] Ｂ．有機ＥＬ素子の製造方法

次に、本発明の有機ＥＬ素子の製造方法について説明する。

本発明の有機ＥＬ素子の製造方法は、陽極と、上記陽極上に形成された発

光層と、上記発光層上に形成され、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層と、上記電子注入輸送層上に形成された陰極とを有する有機EL素子の製造方法であって、有機ホウ素化合物および溶媒を含有する電子注入輸送層用塗工液を塗布し、電子注入輸送層を形成する電子注入輸送層形成工程を有することを特徴とする。

[0117] 図2(a)～(d)は、本発明の有機EL素子の製造方法の一例を示す工程図である。まず、図2(a)に示すように、陽極3が形成された基板2上に正孔注入輸送層4を形成する。次いで、図2(b)に示すように、正孔注入輸送層4上に発光層5を形成する。続いて、図2(c)に示すように、発光層5上に有機ホウ素化合物および溶媒を含有する電子注入輸送層用塗工液を塗布し、電子注入輸送層6を形成する（電子注入輸送層形成工程）。次に、図2(d)に示すように、電子注入輸送層6上に陰極7を形成する。このようにして、有機EL素子1を製造することができる。

[0118] ここで、蒸着法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、蒸着時に有機ホウ素化合物が分解されたり、また有機ホウ素化合物の分解物が膜中に混入したりするため、非晶質となる。一方、塗布法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、有機ホウ素化合物の分解や有機ホウ素化合物の分解物の混入を防ぐことができるため、結晶となる。

本発明によれば、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層を塗布法により形成するので、蒸着法のように成膜時に有機ホウ素化合物が分解したり、有機ホウ素化合物の分解物のような不純物が混入したりすることがなく、結晶膜を得ることができる。結晶膜では、原子や分子の秩序性が高いため、電子輸送性が向上するものと推量される。

また、蒸着法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、有機EL素子駆動中に発光層への分解物のマイグレーションが起こり、素子の発光特性に影響を及ぼすおそれがある。一方、塗布法により有機ホウ素化合物を成膜した場合、分解物がないため、有機EL素子駆動中のマイグレーションが起こりにくく、素子の安定駆動が可能となる。

さらに、非晶質膜では、熱や電氣的エネルギーにより結晶化が進行し、素子特性が劣化する恐れがあるが、結晶膜では状態変化が少ないため、素子の連続駆動に有利であると推量される。

したがって本発明においては、長寿命を達成することが可能である。

また、電子注入輸送層に有機ホウ素化合物を用いるので、高い発光効率を得ることができる。よって、本発明においては、長寿命、高効率の高性能な有機EL素子を製造することが可能である。

以下、本発明の有機EL素子の製造方法における各工程について説明する。

[0119] 1. 電子注入輸送層形成工程

本発明における電子注入輸送層形成工程は、有機ホウ素化合物および溶媒を含有する電子注入輸送層用塗工液を塗布し、電子注入輸送層を形成する工程である。

なお、電子注入輸送層用塗工液については、後述の「C. 電子注入輸送層用塗工液」の項に詳しく記載するので、ここでの説明は省略する。

[0120] 電子注入輸送層は、有機ホウ素化合物を溶媒に溶解もしくは分散させた電子注入輸送層用塗工液を塗布することにより形成することができる。

電子注入輸送層用塗工液を塗布する方法としては、塗工液を用いる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、ディップコート法、ロールコート法、ブレードコート法、スピンコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ワイヤーバーコート法、スプレーコート法、キャスト印刷法、インクジェット印刷法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法等を挙げることができる。

中でも、電子注入輸送層が有機ホウ素化合物のみからなる場合には、電子注入輸送層を厚膜にすることが困難であることから、薄膜の電子注入輸送層を均一に形成可能な方法を用いることが好ましい。このような塗布方法としては、具体的には、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、インクジェット印刷法、キャスト印刷法、スプレーコート法等が挙げられる。

[0121] 電子注入輸送層形成用塗工液の塗布後は、通常、塗膜中に残留する溶媒を取り除くために乾燥を行う。乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥が挙げられる。中でも、加熱乾燥を行うことが好ましい。電子注入輸送層を加熱することにより、有機EL素子のさらなる高効率化が可能となるからである。

[0122] 加熱乾燥での加熱温度としては、有機ホウ素化合物が分解しない温度であれば特に限定されないが、具体的には30℃～300℃の範囲内であることが好ましく、中でも50℃～250℃の範囲内であることがより好ましい。加熱温度が高すぎると、有機ホウ素化合物が分解し、素子特性が低下するおそれがあり、加熱温度が低すぎると、高効率化の効果が十分に得られない場合があるからである。

加熱乾燥での乾燥時間としては、電子注入輸送層用塗工液に含まれる有機ホウ素化合物や有機化合物が加熱乾燥により劣化しなければ特に限定されるものではなく、加熱温度に応じて適宜調整される。具体的には、1秒～60分の範囲内で設定することができる。

[0123] 減圧乾燥での真空度としては、電子注入輸送層用塗工液中の溶媒を除去することができれば特に限定されるものではなく、適宜調整される。

減圧乾燥の際には、乾燥時間短縮等のために加熱してもよい。加熱温度としては、上記の加熱乾燥での加熱温度以下であればよい。

[0124] また、乾燥の際の雰囲気としては、大気雰囲気であってもよく、不活性ガス雰囲気であってもよい。大気雰囲気では、設備コストがかからないためプロセス上有利である。一方、不活性ガス雰囲気の場合、素子特性をより良くすることができる。

[0125] なお、電子注入輸送層については、上記「A. 有機EL素子」の電子注入輸送層の項に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。

[0126] 2. その他の工程

本発明の有機EL素子の製造方法は、電子注入輸送層形成工程の他に、必要に応じて正孔注入輸送層形成工程、電子輸送層形成工程、電子注入層形成

工程、陰極形成工程等を有していてもよい。なお、各層の形成方法については、上記「A. 有機EL素子」の項に記載したので、ここでの説明は省略する。

中でも、正孔注入輸送層から陰極までのすべての層を塗布法により形成することが好ましい。塗布法では、蒸着法のように高価な設備を必要としないので、製造コストを削減することができるからである。

[0127] C. 電子注入輸送層用塗工液

次に、本発明の電子注入輸送層用塗工液について説明する。

本発明の電子注入輸送層用塗工液は、有機ホウ素化合物と溶媒とを含有することを特徴とするものである。

[0128] 本発明の電子注入輸送層用塗工液を用いて塗布法により電子注入輸送層を形成することにより、長寿命、高効率の有機EL素子を得ることが可能である。

[0129] 本発明の電子注入輸送層用塗工液は、有機ホウ素化合物および溶媒の他に、有機化合物を含有していてもよい。

なお、有機ホウ素化合物および有機化合物については、上記「A. 有機EL素子」の電子注入輸送層の項に詳しく記載したので、ここでの説明は省略する。以下、本発明の電子注入輸送層用塗工液の他の成分について説明する。

[0130] 1. 溶媒

本発明に用いられる溶媒としては、有機ホウ素化合物および有機化合物を溶解もしくは分散させることができれば特に限定されるものではなく、有機ホウ素化合物および有機化合物の種類に応じて適宜選択される。例えば、グリセリン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルジグリコール、イソプロピルグリコール、ブチルグリコール、イソブチルグリコール、メチルプロピレンジグリコール、プロピルプロピレングリコール、ブチルプロピレングリコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエ

チレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などの極性溶媒を挙げることができる。これらは1種単独で用いてもよく2種以上を混合してもよい。

[0131] 2. 電子注入輸送層用塗工液

本発明の電子注入輸送層用塗工液の固形分濃度としては、発光層や電子輸送層上に電子注入輸送層用塗工液を塗布することができ、均一な膜が形成可能であれば特に限定されるものではなく、具体的には0.01質量%～99質量%の範囲内で設定することができる。固形分濃度が高すぎると、均一な膜を形成するのが困難となり、固形分濃度が低すぎると、乾燥に長時間を要することになり製造効率が低下するからである。

[0132] 本発明の電子注入輸送層用塗工液は、溶媒に有機ホウ素化合物および有機化合物を溶解もしくは分散させることにより調製することができる。

[0133] 本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0134] 以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

[0135] [実施例1]

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上（三容真空社製）に、陽極として、厚さ150nmのITOをストライプ状にパターン形成した。このITO基板を、中性洗剤、超純水の順に超音波洗浄し、UVオゾン洗浄を

10分間行った。

[0136] ITO基板上に、正孔注入層として、PEDOT-PSS薄膜（厚み：30nm）を形成した。PEDOT-PSS薄膜は、PEDOT-PSS溶液（Bayer社製、Baytron PAI 4083）を塗布して成膜した。溶液の塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて200℃で30分乾燥させた。

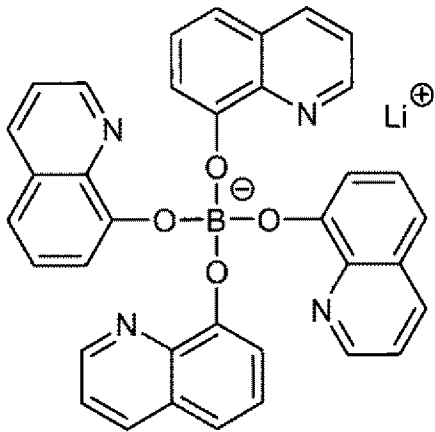
[0137] 正孔注入層上に、正孔注入輸送層として、共役系の高分子材料であるポリ〔（9，9-ジオクチルフルオレニル-2，7-ジイル）-co-（4，4'-（N-（4-sec-ブチルフェニル））ジフェニルアミン）〕（TFB）薄膜（厚み：10nm）を形成した。TFB薄膜は、キシレンにTFBを0.4重量%の濃度で溶解させた溶液を、スピンコート法により塗布して成膜した。溶液の塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて200℃で30分乾燥させた。

[0138] 次に、正孔注入輸送層上に、発光層として、Tris〔2-（p-tolyl）pyridine〕iridium（III）（Ir（mppy）3）を発光性ドーパントとして含有し、Poly（N-vinylcarbazole）（PVK）と1，3-bis〔（4-tert-butylphenyl）-1，3，4-oxadiazolyl〕phenylene（OXD-7）をホストとして含有した混合薄膜（厚み：80nm）を形成した。混合薄膜は、トルエンにIr（mppy）3とPVKとOXD-7とを1.8重量%の濃度で溶解させた溶液をスピンコート法により塗布して成膜した。溶液中の固形分は、重量比でPVK：OXD-7：Ir（mppy）3＝70：20：10に調整した。溶液の塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて110℃で30分乾燥させた。

[0139] 発光層上に、電子注入輸送層として、LiBq薄膜（厚み：5nm以下）を形成した。LiBq薄膜は、1-ブタノールに下記式で表されるLiBqを0.2重量%の濃度で溶解させた溶液を、スピンコート法により塗布して成膜した。溶液の塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて

110℃で15分乾燥させた。

[0140] [化4]



[0141] 電子注入輸送層上に、陰極としてAl（厚み：100nm）を成膜した。

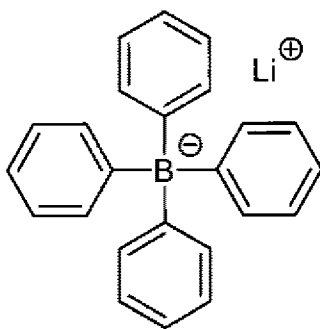
Alは、真空中（ 1×10^{-4} Pa）で、抵抗加熱蒸着法により成膜した。

最後に陰極形成後、グローブボックス内にて無アルカリガラスとUV硬化型エポキシ接着剤を用いて封止し、有機EL素子を作製した。

[0142] [実施例2]

LiBqの代わりに下記式で表されるLiBPhを用いて電子注入輸送層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

[0143] [化5]



[0144] [参考例1]

LiBqの代わりにCaを用いて電子注入輸送層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

[0145] [評価]

実施例1, 2および参考例の有機EL素子の陽極と陰極の間に電圧を印加

し、 10 mA/cm^2 時の電流効率を測定した。参考例1の電流効率を100としたときの相対比を表4に示す。

[0146] [表4]

	電圧(V)	電流効率 (相対比)
参考例1	7.0	100
実施例1	8.3	104
実施例2	8.4	100

[0147] 表4より、有機ホウ素化合物を用いた実施例1、2の有機EL素子は、Caを用いた参考例の有機EL素子と同様に、良好な特性を示した。

[0148] [実施例3]

発光層の形成において、溶液中の固形分を、重量比でPVK:OXD-7:Ir(mppy)₃=70:10:20に調整したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

[0149] [比較例1]

下記の条件で蒸着法により電子注入輸送層を形成したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

電子注入輸送層は、圧力： $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ で抵抗加熱蒸着法（蒸着温度： 300°C ）により2nmの厚さで成膜した。

[0150] [参考例2]

電子注入輸送層の状態を調べるために、塗布法および蒸着法によりそれぞれ測定用電子注入層を形成した。

塗布法では、1-ブタノールにLiBqを0.4重量%の濃度で溶解させた溶液を調製し、溶液をガラス基板に滴下後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて 110°C で15分乾燥させ、1000nmの厚さで成膜した。

蒸着法では、圧力： $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ で抵抗加熱蒸着法（蒸着温度 300°C ）により1000nmの厚さで成膜した。

[0151] 各測定用電子注入層について、X線回折装置（Rigaku製 Smart

t l a b) および赤外分光装置 (日本分光 (株) 製 F T - I R 6 1 0) を用いて測定した。図 3 および図 4 に各測定用電子注入層の X 線回折パターン、図 5 (a) ~ (c) および図 6 (a) ~ (c) に各測定用電子注入層の赤外吸収スペクトルを示す。なお、図 3 ~ 図 6 には、参照として測定用電子注入層に用いた L i B q の粉末の測定結果を示してある。

図 3 および図 4 に示す X 線回折パターンより、塗布法で形成した電子注入層は結晶構造を有するのに対して、蒸着法で形成した電子注入層は非晶質であることが確認された。また、図 5 および図 6 に示す赤外吸収スペクトルにおいて、塗布法ではスペクトルに大きな変化がないのに対して、蒸着法では - O H 結合に帰属される吸収帯の強度が増加し、B - O 結合および - C - O 結合に帰属される吸収帯の強度が減少していた。このことから、塗布法では電子注入層形成時に L i B q が分解しないのに対して、蒸着法では L i B q が分解しながら膜が形成されているものと推量される。

[0152] [評価]

実施例 3 および比較例 1 の有機 E L 素子の陽極と陰極の間に電圧を印加し、 10 mA/cm^2 時の電流効率を測定した。また、輝度が 1000 cd/m^2 となるように電流を設定し、定電流を印加し続けたときに輝度が 500 cd/m^2 まで低下する時間 (輝度半減寿命) を測定した。比較例 1 の電流効率、輝度半減寿命を各々 100 としたときの相対比を表 5 に示す。

[0153] [表 5]

	電圧(V)	電流効率 (相対比)	輝度半減寿命 (相対比)
比較例 1	7.6	100	100
実施例 3	7.5	98	105

[0154] 表 5 より、塗布法により電子注入層を形成した実施例 3 の有機 E L 素子は、蒸着法により電子注入層を形成した比較例 1 の有機 E L 素子と比較して、長寿命であった。これは、塗布法と蒸着法で電子注入層の結晶・非晶質の状態が異なることによるものと推量される。

[0155] [実施例 4]

下記に示すように電子注入輸送層を形成したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

発光層上に、電子注入輸送層として、LiBqとtris[3-(3-pyridyl)mesityl]borane (3TPYMB) を含有した混合薄膜（厚み：15 nm）を形成した。混合薄膜は、1-ブタノールにLiBqと3TPYMBとを0.4重量%の濃度で溶解させた溶液をスピコート法により塗布して成膜した。溶液中の固形分は、重量比でLiBq：3TPYMB＝1：2に調整した。溶液の塗布後、溶剤を蒸発させるためにホットプレートを用いて110℃で15分乾燥させた。

[0156] [実施例5]

LiBqの代わりにLiBPhを用いて電子注入輸送層を形成したこと以外は、実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。

[0157] [比較例2]

下記の条件で蒸着法により電子注入輸送層を形成したこと以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

電子注入輸送層は、真空中（圧力： 1×10^{-4} Pa）で抵抗加熱法によりLiBqと3TPYMBの体積比が1：1、合計膜厚が20 nmになるように共蒸着で形成した。

[0158] [評価]

実施例4、5および比較例2の有機EL素子の陽極と陰極の間に電圧を印加し、10 mA/cm²時の電流効率を測定した。また、輝度が1000 cd/m²となるように電流を設定し、定電流を印加し続けたときに輝度が500 cd/m²まで低下する時間（輝度半減寿命）を測定した。比較例2の電流効率、輝度半減寿命を各々100としたときの相対比を表6に示す。

[0159] [表6]

	電圧(V)	電流効率 (相対比)	輝度半減寿命 (相対比)
比較例2	8.4	100	100
実施例4	8.3	102	109
実施例5	8.6	100	106

[0160] 表6より、塗布法により電子注入輸送層を形成した実施例4, 5の有機EL素子は、蒸着法により電子注入輸送層を形成した比較例2の有機EL素子と比較して、長寿命であった。これは、塗布法と蒸着法で電子注入輸送層の結晶・非晶質の状態が異なることによるものと推量される。

[0161] [実施例6]

下記に示すように陰極を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

電子注入輸送層上に、Bi-Pb-Sn(50%:25%:25%)組成の金属(合金)を溶融して厚さ30 μ mの陰極を形成した。上記組成の金属は、金属合金の融点より10℃高い103℃にしたホットプレートで加熱し、電子注入輸送層上で金属を溶融させることで成膜した。

[0162] [比較例3]

実施例6と同じように陰極を形成したこと以外は、比較例1と同様にして有機EL素子を作製した。

[0163] [評価]

実施例6および比較例3の有機EL素子について、上述の評価と同様にして電流効率および輝度半減寿命を測定した。比較例3の電流効率、輝度半減寿命を各々100としたときの相対比を表7に示す。塗布法により電子注入輸送層を形成した実施例6の有機EL素子は、蒸着法により電子注入輸送層を形成した比較例3の有機EL素子と比較して、長寿命であった。

[0164] [表7]

	電圧(V)	電流効率 (相対比)	輝度半減寿命 (相対比)
比較例3	9.4	100	100
実施例6	9.4	104	110

[0165] [実施例7]

実施例6と同じように陰極を形成したこと以外は、実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。

[0166] [比較例4]

実施例 6 と同じように陰極を形成したこと以外は、比較例 2 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

[0167] [評価]

実施例 7 および比較例 4 の有機 EL 素子について、上述の評価と同様にして電流効率および輝度半減寿命を測定した。比較例 4 の電流効率、輝度半減寿命を各々 100 としたときの相対比を表 8 に示す。塗布法により電子注入輸送層を形成した実施例 7 の有機 EL 素子は、蒸着法により電子注入輸送層を形成した比較例 4 の有機 EL 素子と比較して、長寿命であった。

[0168] [表 8]

	電圧(V)	電流効率 (相対比)	輝度半減寿命 (相対比)
比較例 4	9.8	100	100
実施例 7	9.6	110	107

[0169] [実施例 8]

下記に示すように陰極を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

電子注入輸送層上に、Ga-In-Sn (62.0% : 25.0% : 13.0%) 組成の金属 (合金) をディスペンサにより吐出し、厚さ 30 μm の陰極を形成した。

[0170] [比較例 5]

実施例 8 と同じように陰極を形成したこと以外は、比較例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

[0171] [評価]

実施例 8 および比較例 5 の有機 EL 素子について、上述の評価と同様にして電流効率および輝度半減寿命を測定した。比較例 5 の電流効率、輝度半減寿命を各々 100 としたときの相対比を表 9 に示す。塗布法により電子注入輸送層を形成した実施例 8 の有機 EL 素子は、蒸着法により電子注入輸送層を形成した比較例 5 の有機 EL 素子と比較して、長寿命であった。

[0172]

[表9]

	電圧(V)	電流効率 (相対比)	輝度半減寿命 (相対比)
比較例5	9.6	100	100
実施例8	9.8	100	108

[0173] [実施例9]

実施例8と同じように陰極を形成したこと以外は、実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。

[0174] [比較例6]

実施例8と同じように陰極を形成したこと以外は、比較例2と同様にして有機EL素子を作製した。

[0175] [評価]

実施例9および比較例6の有機EL素子について、上述の評価と同様にして電流効率および輝度半減寿命を測定した。比較例6の電流効率、輝度半減寿命を各々100としたときの相対比を表10に示す。塗布法により電子注入輸送層を形成した実施例9の有機EL素子は、蒸着法により電子注入輸送層を形成した比較例6の有機EL素子と比較して、長寿命であった。

[0176] [表10]

	電圧(V)	電流効率 (相対比)	輝度半減寿命 (相対比)
比較例6	10.1	100	100
実施例9	10.0	103	110

符号の説明

- [0177] 1 … 有機EL素子
 2 … 基板
 3 … 陽極
 4 … 正孔注入輸送層
 5 … 発光層
 6 … 電子注入輸送層

7 ... 陰極

請求の範囲

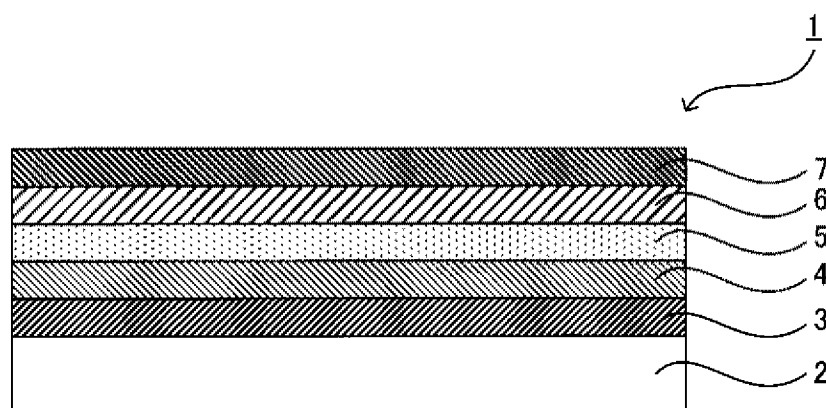
- [請求項1] 陽極と、
前記陽極上に形成された発光層と、
前記発光層上に形成され、有機ホウ素化合物を含有し、結晶構造を有する電子注入輸送層と、
前記電子注入輸送層上に形成された陰極と
を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 前記有機ホウ素化合物がアルカリ金属を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記電子注入輸送層が電子輸送性の有機化合物をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記有機化合物が高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 陽極と、前記陽極上に形成された発光層と、前記発光層上に形成され、有機ホウ素化合物を含有する電子注入輸送層と、前記電子注入輸送層上に形成された陰極とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、
有機ホウ素化合物および溶媒を含有する電子注入輸送層用塗工液を塗布し、電子注入輸送層を形成する電子注入輸送層形成工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項6] 前記電子注入輸送層形成工程にて、前記電子注入輸送層用塗工液の塗布後、加熱乾燥を行うことを特徴とする請求の範囲第5項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項7] 前記発光層および前記陰極を塗布法により形成することを特徴とする請求の範囲第5項または第6項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項8] 有機ホウ素化合物と溶媒とを含有することを特徴とする電子注入輸

送層用塗工液。

[請求項9] 電子輸送性の有機化合物をさらに含有することを特徴とする請求の範囲第8項に記載の電子注入輸送層用塗工液。

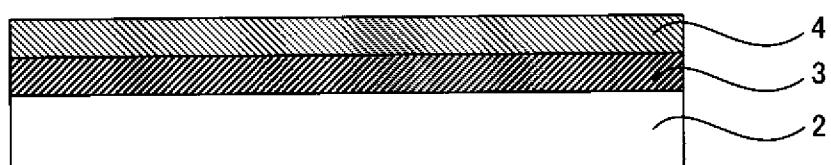
[請求項10] 前記有機化合物が高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の電子注入輸送層用塗工液。

[図1]

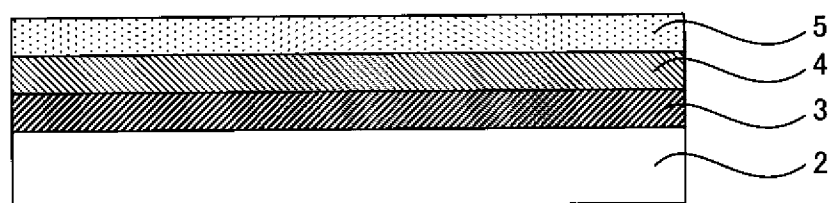


[図2]

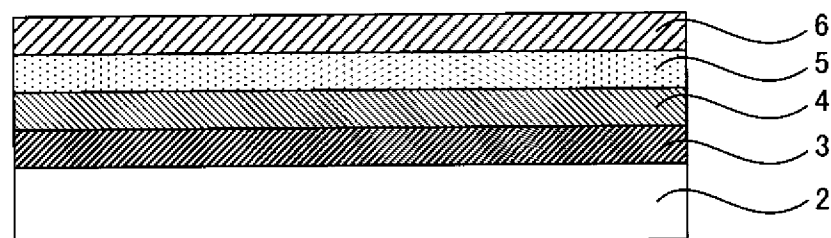
(a)



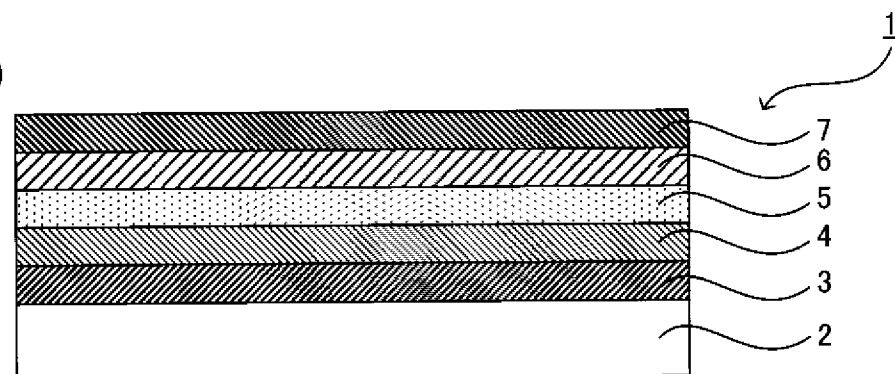
(b)



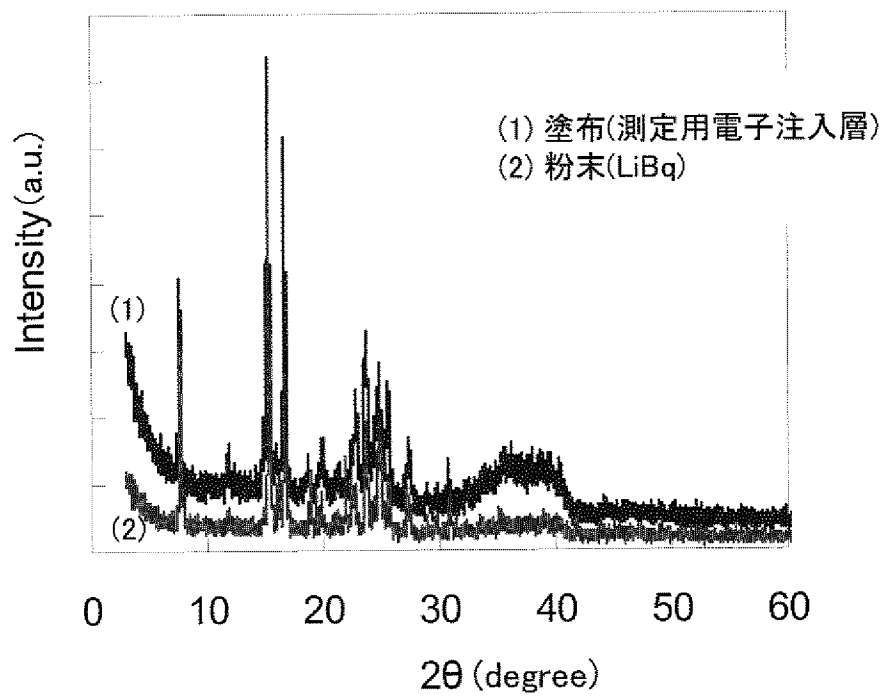
(c)



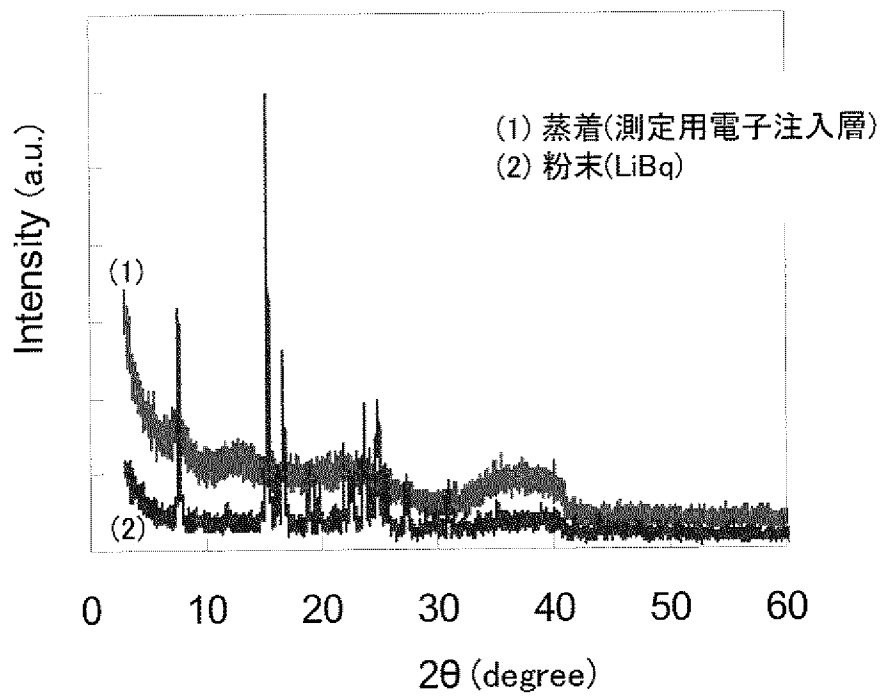
(d)



[図3]

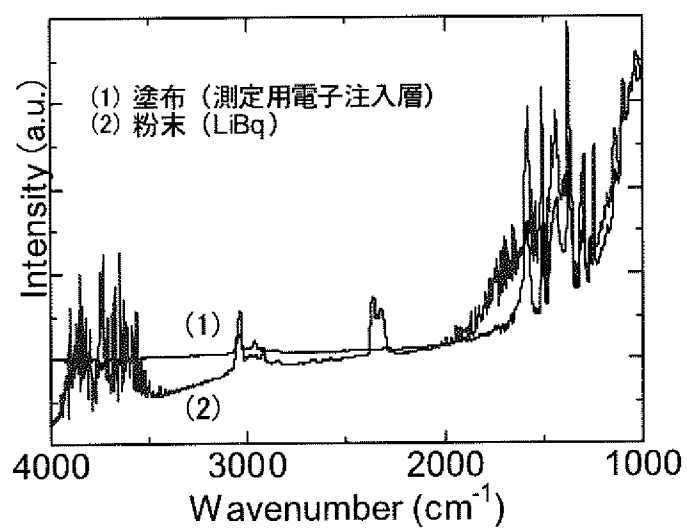


[図4]

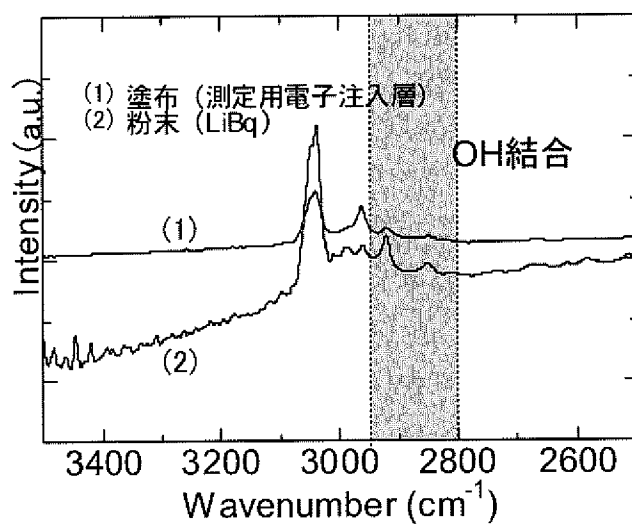


[図5]

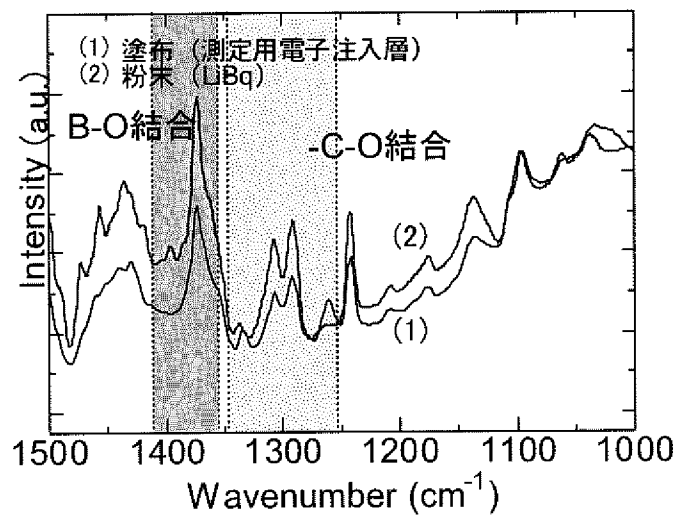
(a)



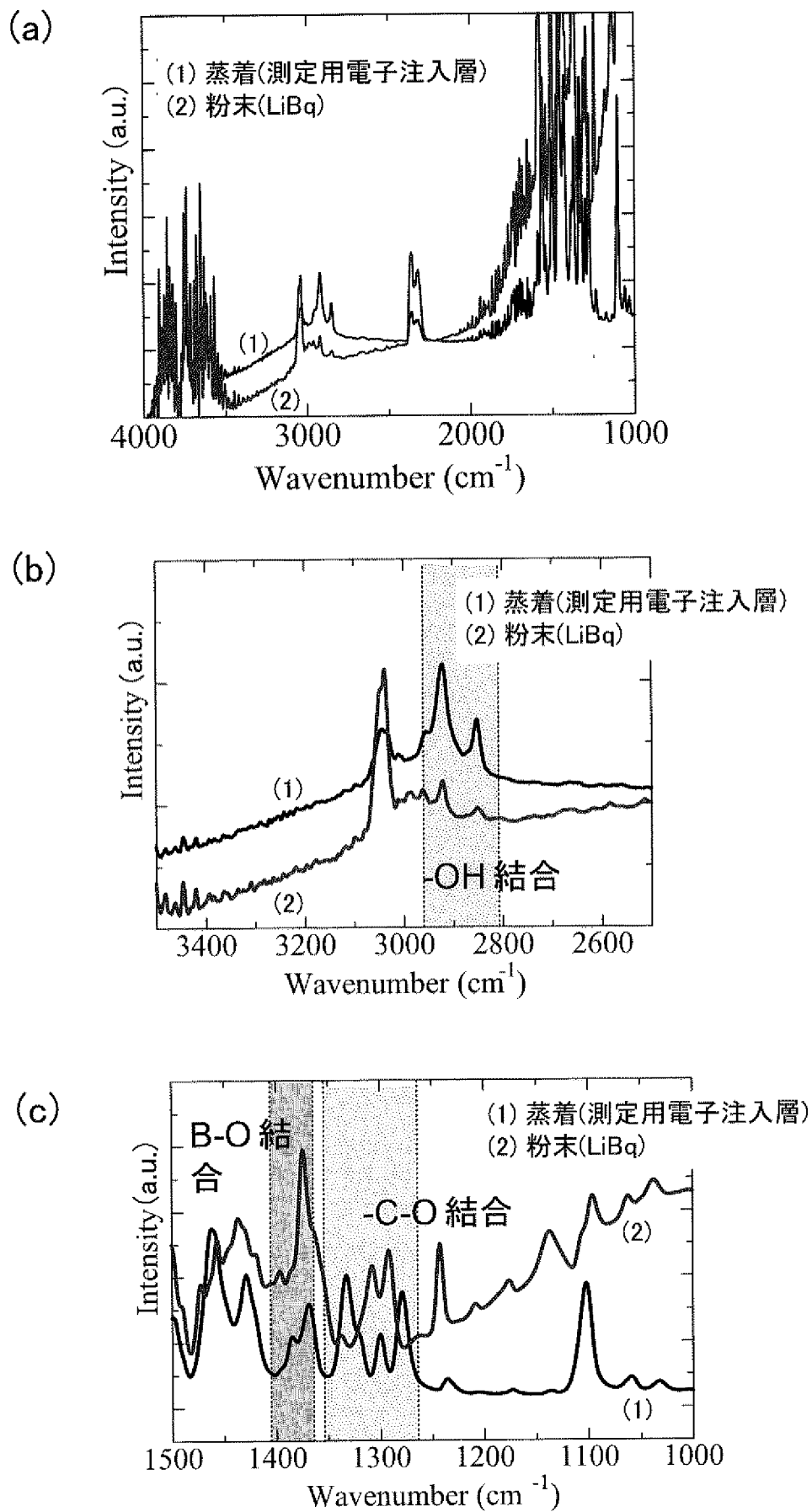
(b)



(c)



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

H01L51/50, H05B33/10, 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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
Y A	JP 2005-142122 A (Canon Inc.), 02 June 2005 (02.06.2005), paragraphs [0010] to [0021] (Family: none)	1-4, 9, 10 6-8
Y	JP 2002-075651 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 15 March 2002 (15.03.2002), paragraphs [0033] to [0081] & US 2003/0127970 A1	1-4
Y	JP 2009-155325 A (Kyoto University), 16 July 2009 (16.07.2009), paragraphs [0164] to [0225], [1140] to [1144] & US 2011/0046372 A1 & EP 2233490 A1 & WO 2009/072582 A1	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2011 (28.12.11)Date of mailing of the international search report
17 January, 2012 (17.01.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-031367 A (Konica Corp.), 31 January 2003 (31.01.2003), paragraphs [0006] to [0009], [0024] to [0026], [0036]; fig. 5 (Family: none)	4-10
Y	JP 2011-020970 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 03 February 2011 (03.02.2011), paragraphs [0021] to [0036], [0085], [0109], [0113] (Family: none)	5-10
Y	JP 2001-284055 A (Honda Motor Co., Ltd.), 12 October 2001 (12.10.2001), paragraph [0057] (Family: none)	5-10
Y	JP 2010-198935 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraphs [0036] to [0044], [0048]; fig. 1 (Family: none)	7
Y	JP 2004-071395 A (Seiko Epson Corp.), 04 March 2004 (04.03.2004), paragraph [0057] (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2005-142122 A (キヤノン株式会社) 2005. 06. 02, 段落【0010】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-4, 9, 10 6-8
Y	JP 2002-075651 A (三洋電機株式会社) 2002. 03. 15, 段落【0033】 - 【0081】 & US 2003/0127970 A1	1-4
Y	JP 2009-155325 A (国立大学法人京都大学) 2009. 07. 16,	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横川 美穂

2 0

4 7 4 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	段落【0164】 - 【0225】 , 【1140】 - 【1144】 & US 2011/0046372 A1 & EP 2233490 A1 & WO 2009/072582 A1	
Y	JP 2003-031367 A (コニカ株式会社) 2003. 01. 31, 段落【0006】 - 【0009】 , 【0024】 - 【0026】 , 【0036】 , 【図 5】 (ファミリーなし)	4-10
Y	JP 2011-020970 A (昭和電工株式会社) 2011. 02. 03, 段落【0021】 - 【0036】 , 【0085】 , 【0109】 , 【0113】 (ファミリーなし)	5-10
Y	JP 2001-284055 A (本田技研工業株式会社) 2001. 10. 12, 段落【0057】 (ファミリーなし)	5-10
Y	JP 2010-198935 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2010. 09. 09, 段落【0036】 - 【0044】 , 【0048】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2004-071395 A (セイコーエプソン株式会社) 2004. 03. 04, 段落【0057】 (ファミリーなし)	7