

(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 4 月 24 日(24.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/061493 A1

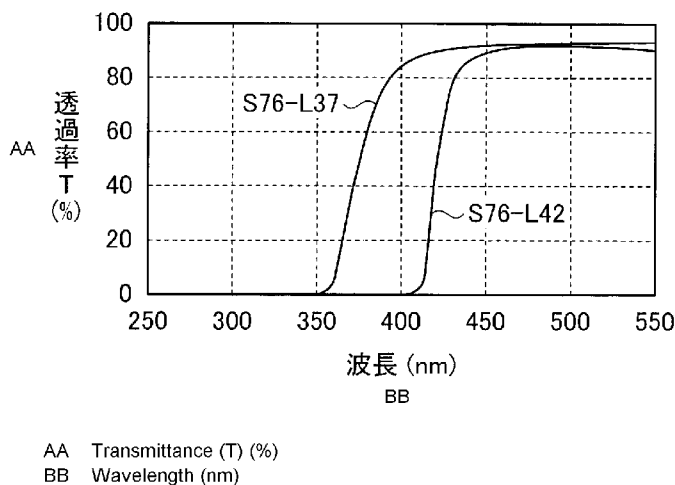
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) H01L 29/808 (2006.01)
H01L 21/336 (2006.01) H01L 29/812 (2006.01)
H01L 21/337 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 21/338 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)
H01L 21/368 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077246
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 7 日(07.10.2013)
- (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 2012-228373 2012 年 10 月 15 日(15.10.2012) JP
特願 2013-115339 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 六原 行一(ROKUHARA, Kouichi); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 佐々 修一(SASSA, Shuichi); 〒7920015 愛媛県新居浜市大江町 1 番 1 号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外(SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 電子デバイスの製造方法

【図1】



(57) Abstract: In order to prevent damage to a substrate or to previously provided electrodes and a functional layer when a thin film is formed by a coating method, this method for manufacturing an electronic device having two or more electrodes and an organic thin film provided between the two or more electrodes, includes a step wherein a coating liquid containing a material having a crosslinkable group is applied to form a coating film, and a step wherein the crosslinkable group is crosslinked by repeatedly exposing the coating film to electromagnetic waves, thereby forming the organic thin film.

(57) 要約: 塗布法により薄膜を形成するにあたり、基板、あるいは既に設けられている電極および機能層のダメージを抑制する。2以上の電極と、前記2以上の電極間に設けられる有機薄膜とを有する電子デバイスの製造方法であって、架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜に電磁波を繰り返し照射して前記架橋性基を架橋させることにより、前

記有機薄膜を形成する工程とを含む、電子デバイスの製造方法。



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：電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子デバイスの製造方法および薄膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子という場合がある。）
、有機光電変換素子、有機薄膜トランジスタ等の電子デバイスは、２以上の電極と、これら２以上の電極間に設けられる有機薄膜とを有している。このような電子デバイスにおいては、有機薄膜を含む複数の層が積層された構造（以下、積層構造という場合がある。）を有する場合もある。

[0003] 例えば有機ＥＬ素子の製造方法において、インクジェット法などの塗布法により所定の領域に塗布液を塗布して塗布膜とし、この塗布膜にレーザー光を照射して乾燥させる有機薄膜の形成工程が知られている（特許文献１参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：国際公開第２００６／０６４７９２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 電子デバイスの製造方法において、２以上の電極間に設けられる積層構造のうちの２層以上の層（薄膜）を連続的に塗布法で形成する場合（先に形成される層を下層といい、下層に接合するように後に形成される他の層を上層という場合がある。）には、上層を形成する際に、当該上層を形成するための塗布液を下層の表面に塗布することになる。その際に、この下層上に塗布された塗布液に、下層の一部または全部が溶解する場合がある。このような下層の溶解を防止するためには、下層を形成するにあたり、例えば架橋性基を導入した材料を用いたり、材料に架橋剤を含有させたりして下層の構成成

分を架橋させて固化することができる。しかしながら、架橋性基を導入した材料を用いるか、または架橋剤を用いて加熱処理することにより架橋反応を行う場合には、長時間にわたる加熱処理が必要となってしまう。

[0006] そこで、レーザー光のように強い光を照射することによって短時間で架橋反応をおこなうことも考えられ得るが、この場合には、基板、あるいは既に設けられている電極および機能層の温度が過度に上昇してしまい、基板が変形してしまったり、電極、機能層がダメージを受けるおそれがある。

[0007] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、基板の変形、電極、機能層の劣化などのダメージを抑制し得る電子デバイスの製造方法および該電子デバイスに用いられる薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記〔１〕～〔８〕を提供する。

〔１〕 ２以上の電極と、前記２以上の電極間に設けられる有機薄膜とを有する電子デバイスの製造方法であって、

架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、
前記塗布膜に電磁波を繰り返し照射して前記架橋性基を架橋させることにより、前記有機薄膜を形成する工程と
を含む、電子デバイスの製造方法。

〔２〕 前記電磁波の発生源が、キセノンフラッシュランプである、〔１〕に記載の電子デバイスの製造方法。

〔３〕 前記有機薄膜を形成する工程が、波長が４００nm以下である電磁波の透過率が１０％以下であるフィルターを介して、前記電磁波を繰り返し照射して前記有機薄膜を形成する工程である、〔１〕または〔２〕に記載の電子デバイスの製造方法。

〔４〕 前記電子デバイスが、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機光電変換素子、または有機薄膜トランジスタである、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の電子デバイスの製造方法。

〔５〕 前記有機薄膜を形成する工程が、巻き出しロールに巻き取られた可

撓性基板を用意し、前記巻き出しロールから巻き出された前記可撓性基板を巻き取りロールに巻き取りつつ行われる、〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載の電子デバイスの製造方法。

〔６〕 前記有機薄膜を形成する工程が、前記電磁波のパルスピークエネルギーを 15.0 kW/cm^2 以下として行われる、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の電子デバイスの製造方法。

〔７〕 前記有機薄膜を形成する工程が、前記電磁波の１パルスの時間幅を $160 \mu\text{s}$ 以下として行われる、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の電子デバイスの製造方法。

〔８〕 架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、

前記塗布膜に電磁波を繰り返し照射して前記架橋性基を架橋させることにより、薄膜を形成する工程とを含む、薄膜の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の電子デバイスの製造方法および薄膜の製造方法によれば、塗布法により薄膜を形成するにあたり、短時間で薄膜を固化しつつ、基板、あるいは既に設けられている電極および機能層のダメージを抑制することができ、結果として製造される電子デバイスの性能を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図１]図１は、用いられたフィルターの特性を示すグラフ（１）である。

[図２]図２は、用いられたフィルターの特性を示すグラフ（２）である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の電子デバイスの製造方法について説明する。

本発明の電子デバイスの製造方法は、２以上の電極と、この２以上の電極間に設けられる有機薄膜とを有する電子デバイスの製造方法であって、架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、塗布膜に電磁波を繰り返し照射して架橋性基を架橋させることにより、有機薄膜を

形成する工程とを含む。

[0012] 本発明の電子デバイスの例としては、有機ＥＬ素子、有機光電変換素子、有機薄膜トランジスタなどが挙げられる。

[0013] 本発明の電子デバイスに用いられる有機薄膜は、当該有機薄膜上に塗布法によって薄膜が形成される場合に好適に適用される。

本発明の電子デバイスに用いられる有機薄膜は、例えば有機ＥＬ素子であれば、塗布法により形成される、正孔輸送層、発光層、電子輸送層等に好適に適用することができ、有機光電変換素子であれば、塗布法により形成される、正孔輸送層、活性層、電子輸送層等に好適に適用することができ、有機薄膜トランジスタであれば、塗布法により形成される、正孔注入層、活性層、電子注入層等に好適に適用することができる。

[0014] また「電極間に設けられる有機薄膜」とは、電極間を移動する電子または正孔の経路の少なくとも一部となり得るように配置される有機薄膜を意味する。

[0015] （架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程）

まず塗布液を用意する。塗布液には、少なくとも主成分である材料と溶媒とが含まれる。主成分である材料の例としては、電子デバイスが有機ＥＬ素子である場合の発光材料、正孔輸送材料、有機光電変換素子である場合の光電変換材料等の有機薄膜の所定の機能を発現させるための材料が挙げられる。主成分である材料には、（１）有機薄膜の所定の機能を発現させるための材料自体は架橋性基を有しておらず、架橋性基を有する材料として架橋剤をさらに含む場合、（２）有機薄膜の所定の機能を発現させるための材料自体が架橋性基を有する場合が含まれる。

[0016] 用意された塗布液を塗布して塗布膜を形成するための塗布法の例としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、およびインクジェットプリント法などが挙げられる。塗布

法は、常圧程度の雰囲気、さらには大気雰囲気下で塗布液を塗布する工程として実施することができる。

[0017] (塗布膜に電磁波を繰り返し照射して架橋性基を架橋させることにより、有機薄膜を形成する工程)

次いで、形成された塗布膜に電磁波を繰り返し照射する。「塗布膜に電磁波を繰り返し照射する」とは、塗布膜の任意の部位に対し、電磁波が繰り返し照射されることを意味している。電磁波を放射する発生源としては、定常的な強度で連続的に電磁波を放射する発生源でも、パルス状に電磁波を放射する発生源であってもよい。なお、連続的に電磁波を放射する発生源を使用する場合には、当該発生源から放射される電磁波をたとえばチョッパーなどで断続的に遮断し、塗布膜に断続的に電磁波を照射する。

[0018] 電磁波を繰り返し照射することにより、塗布膜に対して電磁波が照射される状態と、電磁波が照射されない状態とが交互に繰り返されることになる。以下では、電磁波が照射される状態と、電磁波が照射されない状態との1回の繰り返しにおいて、電磁波が照射される状態の電磁波の連続を1パルスという。

1パルスの時間幅(パルス幅という。)は、長すぎると基板等が過剰に加熱され、短すぎると架橋反応には十分とはいえず、固化工程に要する時間が長くなりすぎるため、 $1\mu\text{s} \sim 1000\mu\text{s}$ であることが適当であり、 $50\mu\text{s} \sim 500\mu\text{s}$ であることが好ましく、 $50\mu\text{s} \sim 160\mu\text{s}$ であることがさらに好ましく、 $50\mu\text{s} \sim 100\mu\text{s}$ であることがさらに好ましい。

[0019] また、繰り返しの周期は、長すぎると電磁波が照射されない状態が短くなり、基板等が過剰に加熱され、短すぎると固化工程に要する時間が長くなりすぎるため、電磁波が照射される状態は、 $0.1\text{Hz} \sim 500\text{Hz}$ の周期で繰り返されることが適当であり、 $1\text{Hz} \sim 50\text{Hz}$ の周期で繰り返されることが好ましい。なお電磁波が照射される状態が $X\text{Hz}$ で繰り返されるとは、1パルスの電磁波が、1秒間に X 回照射されることを意味する。

[0020] また、1パルスのエネルギーは、高すぎると基板等が過剰に加熱され、低

すぎると架橋反応には十分とはいえず、固化工程に要する時間が長くなりすぎるため、 $0.1 \text{ J/cm}^2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ であることが適当であり、 $0.5 \text{ J/cm}^2 \sim 50 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましい。

[0021] また、1パルスのピークエネルギー（パルスピークエネルギーという。）は、高すぎると基板等が過剰に加熱され、低すぎると架橋反応には十分とはいえず、固化工程に要する時間が長くなりすぎるため、 $0.05 \text{ kW/cm}^2 \sim 500 \text{ kW/cm}^2$ であることが適当であり、 $5.0 \text{ kW/cm}^2 \sim 15.0 \text{ kW/cm}^2$ であることが好ましく、 $5.0 \text{ kW/cm}^2 \sim 8.0 \text{ kW/cm}^2$ であることが好ましい。

[0022] また、電磁波を繰り返し照射することによって、任意の部位に照射される電磁波のトータルのエネルギーは、 $100 \text{ J/cm}^2 \sim 10000 \text{ J/cm}^2$ であることが適当であり、 $500 \text{ J/cm}^2 \sim 5000 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましい。

[0023] 照射される電磁波の波長は、特に制限されないが、形成される薄膜、その他の構成要素の機能、性状を損なわないことを考慮すると、可視光から近赤外光の範囲（波長が $400 \text{ nm} \sim 1100 \text{ nm}$ 程度の範囲）とすることが好ましい。

[0024] 電磁波の発生源の例としては、レーザー光、キセノンフラッシュランプ、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプなどが挙げられる。電磁波の発生源としては、キセノンフラッシュランプを用いることが好ましく、例えば特開2003-338265号が開示する構成を有するキセノンフラッシュランプを電磁波の発生源として用いることができる。

[0025] 有機薄膜を形成する工程は、波長が 400 nm 以下である電磁波の透過率が10%以下であるフィルターを介して、電磁波を繰り返し照射する工程とするのが好ましい。

このようなフィルターを用いれば、既に設けられた構成要素に対する電磁波の照射によるダメージを抑制することができる。

[0026] 有機薄膜を形成する工程を含む電子デバイスの製造方法は、2以上の電極

を形成する工程と、前記 2 以上の電極間に設けられる有機薄膜を形成する工程とを含む。なお、電子デバイスの製造方法は、2 以上の電極間に、上述のようにして形成した有機薄膜以外の薄膜を形成する工程を有していてもよい。

[0027] 2 以上の電極間に設けられる有機薄膜を形成する工程は、いわゆるロールツーロール方式でおこなってもよく、また、枚様方式でおこなってもよい。

[0028] たとえば、前記有機薄膜を形成する工程は、可撓性の前記基板が巻き取られた巻き出しロールから送り出された前記基板が、巻き取りロールに巻き取られるまでの過程において行われる。すなわち 2 以上の電極間に設けられる有機薄膜を形成する工程は、長尺の可撓性基板を用いてロールツーロール方式で行うこともできる。

[0029] 有機薄膜を形成する工程は、巻き出しロールに巻き取られた可撓性基板、または可撓性基板上に可撓性の電極等が形成された長尺の構造体を用意し、巻き出しロールから巻き出された可撓性基板または長尺の構造体を巻き取りロールに巻き取りつつ行ってもよい。

[0030] ここでロールツーロール方式の概略について説明する。

ロールツーロール方式による有機薄膜の形成工程は、巻き出しロールと巻き取りロールとの間に張り渡された長尺の可撓性基板を連続的に搬送しながら、まず架橋性基を有する材料を含む塗布液を巻き出しロールおよび巻き取りロール間で露出している可撓性基板の主表面に連続的に塗布して塗布膜を形成する。次いで塗布膜が形成された可撓性基板をさらに連続的に搬送しながら、塗布膜に対して電磁波を繰り返し照射して架橋性基を架橋させて固化することにより有機薄膜を形成する。これによって、有機薄膜が後の工程で当該膜の表面に塗布される塗布液に対して不溶化される。

[0031] つづいて、架橋性基を架橋させた有機薄膜上に、連続してさらに薄膜を形成してもよい。この場合、当該薄膜を塗布法で形成したとしても、下層の有機薄膜は不溶化されているため、当該薄膜を形成するための塗布液により下層の有機薄膜が受けるダメージを低減することができる。

[0032] なお、電子デバイスのすべての構成要素を、ロールツーロール方式で形成してもよいが、たとえば、有機薄膜のみをロールツーロール方式で形成してもよい。たとえば、電極があらかじめ形成された可撓性基板を用意し、この可撓性基板を用いて、ロールツーロール方式で1または複数の有機薄膜を形成し、その後、所定の部位で可撓性基板を裁断し、枚葉方式でさらに電極を形成し、電子デバイスを作製してもよい。

[0033] 有機EL素子、有機光電変換素子、有機薄膜トランジスタ等の電子デバイスを製造するにあたり、ロールツーロール法に好適に適用できる長尺の可撓性基板としては、無色透明な樹脂からなるフィルムまたはシートなどのロール状に巻き取り可能な基板であれば特に限定されない。なお基板は絶縁性の基板であることが好ましい。このような基板に用いる樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン（PES）；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル樹脂；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物；ポリアクリロニトリル樹脂；アセタール樹脂；ポリイミド樹脂；エポキシ樹脂が挙げられる。

[0034] これらの樹脂のなかでも、耐熱性が高く、線膨張率が低く、製造コストが低いため、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂が好ましく、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが特に好ましい。また、これらの樹脂は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] また基板としては、アルミニウムなどの金属基板およびガラス基板などを用いることができる。金属基板およびガラス基板などをロールツーロール法に適用する場合には、可撓性が発現する程度にその厚さを薄くすればよい。

[0036] 可撓性基板の厚さは特に限定されない。可撓性基板の厚さは成膜時の安定性を考慮して適宜に設定することができる。可撓性基板の厚さは、 $5\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、さらに、 $50\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の

範囲であることがより好ましく、 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。

[0037] 長尺の可撓性基板または長尺の構造体を用いてロールツーロール方式で搬送しながら電子デバイスを製造する場合には、定常的に電磁波を照射すると基板が過度に加熱されて撓んだり、構造体を構成する機能層が劣化する場合がある。しかしながら本発明の製造方法では電磁波を繰り返し照射するので、電磁波の照射に起因する基板の撓み、機能層の劣化等の不具合の発生を抑制することができる。

[0038] またロールツーロール方式で可撓性基板を搬送しながら電子デバイスを製造する場合、従来の加熱処理では、架橋反応を完結させるために要する時間を確保するために長大な搬送距離が必要となってしまう。しかしながら上記本発明の製造方法の如く所定の電磁波を所定の条件で繰り返し照射すれば、既に設けられている構成を過度に昇温させてしまうことなく極めて短時間で架橋反応を完結させることができる。よって本発明の電子デバイスの製造方法および該電子デバイスに用いられる薄膜の製造方法は、ロールツーロール法による製造方法に好適に適用することができる。

[0039] 以下、本実施形態の電子デバイス（有機EL素子、有機光電変換素子、有機薄膜トランジスタ）の取り得る構成例、並びに各層の構成およびその形成方法について説明する。

[0040] <有機EL素子>

本実施形態の有機EL素子は、陽極、陰極、およびこれらの電極の間に配置された正孔注入層、正孔輸送層および発光層を含む積層構造を備える。本実施形態では、発光層が塗布法により形成されることを前提として、正孔輸送層の形成工程を上述のとおり、架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、塗布膜に電磁波を繰り返し照射して架橋性基を架橋させることにより、有機薄膜を形成する工程とにより行う例を説明する。

[0041] 陰極と発光層との間に設けられる層の例としては、電子注入層、電子輸送

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

[0042] 電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する。電子輸送層は、陰極、電子注入層または陰極により近い電子輸送層からの電子注入を改善する機能を有する。

正孔ブロック層は、正孔の輸送を堰き止める機能を有する層である。なお電子注入層、および／または電子輸送層が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が正孔ブロック層を兼ねることがある。

[0043] 正孔ブロック層が正孔の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば正孔電流のみを流す有機EL素子を作製し、その電流値の減少で堰き止める効果を確認することができる。

[0044] 陽極と発光層との間に設けられる層としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層などを挙げることができる。陽極に接する層を正孔注入層という。

[0045] 正孔注入層は、陽極からの正孔注入効率を改善する機能を有する。正孔輸送層は、陽極、正孔注入層または陽極により近い正孔輸送層からの正孔注入を改善する機能を有する。

[0046] 電子ブロック層は、電子の輸送を堰き止める機能を有する。なお正孔注入層、および／または正孔輸送層が電子の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が電子ブロック層を兼ねることがある。

[0047] 電子ブロック層が電子の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば電子電流のみを流す有機EL素子を作製し、測定された電流値の減少で電子の輸送を堰き止める効果を確認することができる。

[0048] 有機EL素子のとり得る層構成の例を以下に示す。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- c) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極

- d) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- e) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- f) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- g) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- h) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- i) 陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

記号「／」は、記号「／」の両側の層同士が接合していることを意味している。

[0049] 本実施形態の有機EL素子は単層の発光層を有していても2層以上の発光層を有していてもよい。上記a)～i)の層構成のうちのいずれか1つにおいて、陽極と陰極との間に配置された積層体を「構造単位A」とすると、2層の発光層を有する有機EL素子の構成として、下記j)に示す層構成を挙げることができる。なお2個ある（構造単位A）の層構成は互いに同じであっても、異なってもよい。

j) 陽極／（構造単位A）／電荷発生層／（構造単位A）／陰極

[0050] ここで電荷発生層とは、電界を印加することにより、正孔と電子とを発生する層である。電荷発生層としては、例えば酸化バナジウム、インジウムスズ酸化物（Indium Tin Oxide：略称ITO）、酸化モリブデンなどからなる薄膜を挙げることができる。

[0051] また「（構造単位A）／電荷発生層」を「構造単位B」とすると、3層以上の発光層を有する有機EL素子の構成として、以下のk)に示す層構成を挙げることができる。

k) 陽極／（構造単位B） $\times$ ／（構造単位A）／陰極

なお記号「 $\times$ 」は、2以上の整数を表し、「（構造単位B） $\times$ 」は、（構造単位B）が $\times$ 段積層された積層体を表す。また複数ある（構造単位B）の層構成は同じでも、異なってもよい。

[0052] なお電荷発生層を設けずに、複数の発光層を直接的に積層させて有機EL

素子を構成してもよい。

[0053] 上記構成を備える有機ＥＬ素子は、通常、基板上に設けられる。形成される層の順序、層の数、および各層の厚さについては、発光効率、寿命を勘案して適宜設定することができる。有機ＥＬ素子は、通常、陽極を基板側に配置して基板上に設けられるが、陰極を基板側に配置して基板上に設けてもよい。例えば a) ～ k) の各有機ＥＬ素子を基板上に作製する場合、陽極を基板側に配置する形態では陽極側（各構成 a ～ k の左側）から順に各層を基板上に積層し、陰極を基板側に配置する形態では陰極（各構成 a ～ k の右側）から順に各層を基板上に積層する。有機ＥＬ素子は、基板側から光を出射するボトムエミッション型であっても、基板とは反対側から光を出射するトップエミッション型であってもよい。

[0054] 次に有機ＥＬ素子を構成する各層の材料および形成方法について、より具体的に説明する。

[0055] <基板>

基板は、有機ＥＬ素子の製造工程において化学的に変化しない基板が好適に用いられ、例えばガラス基板、シリコン基板などのリジッド基板であっても、プラスチック基板、高分子フィルムなどの可撓性基板であってもよい。可撓性基板を用いることで、全体として可撓性の有機ＥＬ素子とすることができ、有機ＥＬ素子をロールツーロール方式で形成することができる。なお基板には有機ＥＬ素子を駆動するための電極、駆動回路が予め形成されていてもよい。

[0056] <陽極>

発光層から放射される光が陽極を通して出射する構成の有機ＥＬ素子の場合、陽極には光透過性を示す電極が用いられる。光透過性を示す電極としては、電気伝導度の高い金属酸化物、金属硫化物および金属などの薄膜を用いることができ、光透過率の高い薄膜が好適に用いられる。例えば酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、インジウム亜鉛酸化物（Indium Zinc Oxide：略称IZO）、金、白金、銀、および銅などから

なる薄膜が用いられ、これらの中でもITO、IZO、または酸化スズからなる薄膜が好適に用いられる。陽極の形成方法の例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法などを挙げることができる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機物の透明導電膜を用いてもよい。

[0057] 陽極には、光を反射する材料を用いてもよく、その材料としては、仕事関数が3.0 eV以上の金属、金属酸化物、金属硫化物が好ましい。

[0058] 陽極の厚さは、光の透過性、電気伝導度などを考慮して適宜決定することができる。陽極の厚さは、例えば10 nm～10 μmであり、好ましくは20 nm～1 μmであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

[0059] <正孔注入層>

正孔注入層を構成する正孔注入材料の例としては、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、および酸化アルミニウムなどの酸化物、フェニルアミン化合物、スターバースト型アミン化合物、フタロシアニン化合物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、およびポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のようなポリチオフェン誘導体などを挙げることができる。

[0060] 正孔注入層の形成方法としては、例えば正孔注入材料を含むインキを用いる既に説明した塗布法が挙げられる。また正孔注入層は塗布法とは異なる所定の公知の方法によって形成してもよい。

[0061] 正孔注入層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、求められる特性および成膜の簡易さなどを勘案して適宜決定される。正孔注入層の厚さは、例えば1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

[0062] <正孔輸送層>

正孔輸送層の形成方法には、特に制限はない。正孔輸送層の形成方法において、低分子の正孔輸送材料を用いる場合には、高分子バインダーと正孔輸送材料とを含む混合液を用いる形成方法を挙げることができ、高分子の正孔

輸送材料を用いる場合には、正孔輸送材料を含むインキを用いる塗布法による形成方法を挙げることができる。

[0063] 以下、上述した「架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、塗布膜に電磁波を繰り返し照射して架橋性基を架橋させることにより、有機薄膜を形成する工程」を、正孔輸送材料を含むインキを用いる塗布法によって正孔輸送層を形成する工程に適用する例を説明する。

[0064] 本発明の有機EL素子が有する正孔輸送層は正孔輸送材料を含む。正孔輸送材料は正孔輸送機能を有する有機化合物であれば特に限定されない。正孔輸送機能を有する有機化合物の具体例としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリーールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリアリーールアミン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分子化合物、およびポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体が挙げられる。

[0065] 正孔輸送機能を有する有機化合物は高分子化合物、例えば重合体であることが好ましい。正孔輸送機能を有する有機化合物が高分子化合物であると成膜性が向上し、有機EL素子の発光性を均一にすることができるからである。例えば、正孔輸送機能を有する有機化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は、10000以上であり、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ であり、より好ましくは $6.0 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^5$ である。また、正孔輸送機能を有する有機化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、 1.0×10^4 以上であり、好ましくは $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ であり、より好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 6.0 \times 10^5$ である。

[0066] 具体的には、正孔輸送材料の例として、特開昭63-70257号公報、特開昭63-175860号公報、特開平2-135359号公報、特開平

2-135361号公報、特開平2-209988号公報、特開平3-37992号公報、特開平3-152184号公報に記載されている正孔輸送材料等が挙げられる。

[0067] これらの中で、正孔輸送機能を有する有機化合物としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分子化合物、ポリ（p-フェニレンビニレン）若しくはその誘導体、およびポリ（2,5-チエニレンビニレン）若しくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分子化合物である。正孔輸送機能を有する有機化合物が低分子である場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

[0068] 正孔輸送機能を有する有機化合物であるポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体は、例えばビニルモノマーをカチオン重合するか、またはラジカル重合することによって得られる。

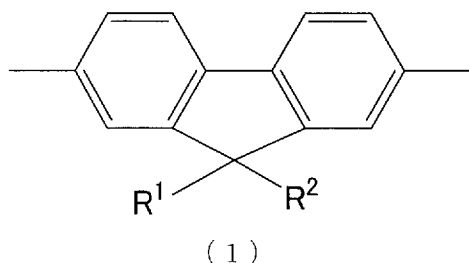
[0069] 正孔輸送機能を有する有機化合物であるポリシラン若しくはその誘導体の例としては、ケミカル・レビュー（Chem. Rev.）第89巻、1359頁（1989年）、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が挙げられる。合成方法もこれらの文献に記載の方法を用いることができ、特にキッピング法が好適に用いられる。

[0070] ポリシロキサン若しくはその誘導体としては、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有する化合物が好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミン残基を側鎖または主鎖に有する化合物が挙げられる。

[0071] 正孔輸送性を有する有機化合物としては、下記式（1）で表されるフルオ

レンジイル基を有する重合体が好ましい。縮合環または複数の芳香環を有する有機化合物と接触させて有機EL素子の正孔輸送層とした場合に、正孔注入効率が向上し、駆動時の電流密度が大きくなるからである。

[0072] [化1]



[0073] 式(1)中、 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基を表す。アルキル基としては、炭素原子数が1～10の基が挙げられる。アルコキシ基としては炭素原子数が1～10の基が挙げられる。アリール基の例としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。1価の複素環基の例としてはピリジル基等が挙げられる。アリール基、1価の複素環基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、高分子化合物の溶解性向上の観点から、炭素原子数が1～10のアルキル基、炭素原子数が1～10のアルコキシ基等が挙げられる。

[0074] またアリール基、1価の複素環基は置換基は架橋性基を有していてもよい。架橋性基の例としては、ビニル基、エチニル基、ブテニル基、アクリル構造を有する基、アクリレート構造を有する基、アクリルアミド構造を有する基、メタクリル構造を有する基、メタクリレート構造を有する基、メタクリルアミド構造を有する基、ビニルエーテル構造を有する基、ビニルアミノ基、シラノール構造を有する基、小員環（例えばシクロプロパン、シクロブタン、エポキシド、オキセタン、ジケテン、エプスルフィド等）を有する基等が挙げられる。

[0075] 好ましいフルオレンジイル基の具体例を以下に示す。

[0076]

有していてもよい。

[0082] アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。1 価の複素環基の例としては、ピリジル基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していてもよい。

[0083] 1 価の複素環基の例としては、チエニル基、フリル基、ピリジル基等が挙げられる。

[0084] アリーレン基、アリール基、2 価の複素環基、1 価の複素環基が有していてもよい置換基としては、高分子化合物の溶解性の観点からは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。アルキル基としては、炭素原子数が 1 ～ 10 の基が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素原子数が 1 ～ 10 の基が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0085] また置換基は、架橋性基を有していてもよい。架橋性基の例としては、ビニル基、エチニル基、ブテニル基、アクリル構造を有する基、アクリレート構造を有する基、アクリルアミド構造を有する基、メタクリル構造を有する基、メタクリレート構造を有する基、メタクリルアミド構造を有する基、ビニルエーテル構造を有する基、ビニルアミノ基、シラノール構造を有する基、小員環（例えばシクロプロパン、シクロブタン、エポキシド、オキセタン、ジケテン、エピスルフィド等）を有する基等が挙げられる。

[0086] $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ および $A r^4$ は、アリーレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。 $A r^5$ 、 $A r^6$ および $A r^7$ はアリール基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

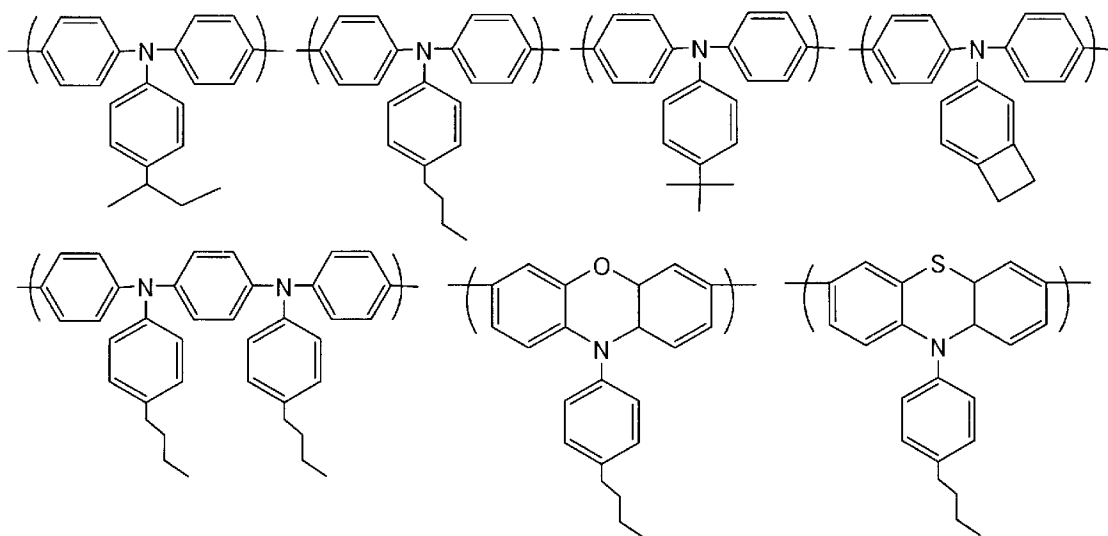
[0087] さらに $A r^1$ 中の炭素原子と $A r^3$ 中の炭素原子とは直接結合していてもよく、または $-O-$ で表される基、 $-S-$ で表される基等の 2 価の基を介して結合していてもよい。

[0088] モノマーの合成の行いやすさの観点からは、 m および n が 0 であることが好ましい。

[0089] 式 (2) で表される繰り返し単位的具体例としては、下記式で表される繰

り返し単位等が挙げられる。

[0090] [化4]



[0091] 正孔輸送機能を有する有機化合物が架橋性基を有しない場合には、架橋性基を有する材料として架橋剤がさらに用いられる。架橋剤の例としては、ビニル基、アセチル基、ブテニル基、アクリル基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基、ラクトン基、及びラクタム基からなる群から選ばれる重合可能な置換基を有する化合物を挙げることができる。架橋剤としては、例えば多官能アクリレートが好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）、トリスペンタエリスリトールオクタアクリレート（TPEA）などが挙げられる。

このように架橋性基を有する材料を用いるか、または架橋剤を用いることにより、下層（正孔輸送層）上にさらに別の機能層（上層）を塗布法により形成したとしても下層の上層形成用の溶媒等による溶解を効果的に抑制することができる。

[0092] 正孔輸送層を形成する方法に制限はないが、正孔輸送機能を有する有機化合物が低分子である場合は、高分子バインダーとの混合溶液を用いる成膜による方法が挙げられる。また、正孔輸送機能を有する有機化合物が高分子で

ある場合は、溶液を用いる成膜による方法が挙げられる。

[0093] 溶液を用いる成膜に用いられる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。溶媒の例としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩化物溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル溶媒が挙げられる。

[0094] 溶液を用いる成膜方法の例としては、既に説明した塗布法が挙げられる。

[0095] 上記混合溶液に用いられる高分子バインダーとしては、電荷輸送を過度に阻害しないバインダーが好ましく、また可視光に対する吸収が小さいバインダーが好適に用いられる。高分子バインダーの例としては、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が挙げられる。

[0096] 正孔輸送層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率とが適度な値となるように選択すればよい。正孔輸送層は、少なくともピンホールが発生しない程度の厚さが必要であり、あまり厚いと、有機EL素子の駆動電圧が高くなるおそれがある。正孔輸送層の厚さは、例えば1 nm～1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

[0097] <発光層>

発光層は、通常、主として蛍光および／またはりん光を発光する有機物、または該有機物とこれを補助するドーパントとを含む。ドーパントは、例えば発光効率を向上させたり、発光波長を変化させたりするために加えられる。なお有機物としては、溶解性の観点からは高分子化合物であることが好ましい。発光層は、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物を含むことが好ましい。発光層を構成する発光材料としては、例えば下記の色素材料、金属錯体材料、高分子材料、ドーパント材料を挙げることができる。

[0098] (色素材料)

色素材料としては、例えばシクロペンタミン誘導体、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、ピロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体などを挙げることができる。

[0099] (金属錯体材料)

金属錯体材料としては、例えばTb、Eu、Dyなどの希土類金属、またはAl、Zn、Be、Pt、Irなどを中心金属に有し、オキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造などを配位子に有する金属錯体を挙げることができる。金属錯体としては、例えばイリジウム錯体、白金錯体などの三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、アルミニウムキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、フェナントロリンユーロピウム錯体などを挙げることができる。

[0100] (高分子材料)

高分子材料としては、例えばポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素材料、金属錯体材料を高分子化した材料などを挙げることができる。

[0101] (ドーパント材料)

ドーパント材料としては、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、スチリル色素、テトラセン誘導体、ピラゾロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンなどを挙げることができる。

[0102] 発光層の厚さは、通常約2 nm～200 nmである。発光層は、上記のような発光材料を含むインキを用いる塗布法により形成することができる。

[0103] <電子輸送層>

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

[0104] これらのうち、電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

[0105] 電子輸送層の形成方法には特に制限はない。低分子の電子輸送材料を用いる場合には、電子輸送層の形成方法の例としては、粉末を用いる真空蒸着法、溶液若しくは溶融状態からの成膜を挙げることができ、高分子の電子輸送材料を用いる場合には、溶液または溶融状態からの成膜を挙げることができる。なお溶液または溶融状態からの成膜を実施する場合には、高分子バインダーを併用してもよい。

[0106] 電子輸送層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、求められる特性および成膜の簡易さなどを勘案して適宜決定される。電子輸送層の厚さは

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

[0107] <電子注入層>

電子注入層を構成する材料は、発光層の種類に応じて最適な材料が適宜選択される。電子注入層を構成する材料の例としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のうちの1種類以上を含む合金、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、またはこれらの物質の混合物などを挙げることができる。アルカリ金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、およびアルカリ金属の炭酸塩の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、フッ化ナトリウム、酸化カリウム、フッ化カリウム、酸化ルビジウム、フッ化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化セシウム、炭酸リチウムなどを挙げることができる。また、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の炭酸塩の例としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、酸化バリウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、炭酸マグネシウムなどを挙げることができる。電子注入層は、2層以上を積層した積層体で構成されてもよく、例えばLiF層とCa層との積層体などを挙げることができる。電子注入層は、蒸着法、スパッタリング法、印刷法などの所定の公知の方法によって形成することができる。電子注入層の厚さは、1 nm～1 μm程度が好ましい。

[0108] <陰極>

陰極の材料としては、仕事関数が小さく、発光層への電子注入が容易で、電気伝導度の高い材料が好ましい。また陽極側から光を取り出す有機EL素子では、発光層から放射される光を陰極で陽極側に反射することが発光効率を向上するためには好ましく、そのため、陰極の材料としては可視光反射率

の高い材料が好ましい。陰極の材料としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および周期表第13族金属などを用いることができる。陰極の材料としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、前記金属のうちの2種以上の合金、前記金属のうちの1種以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうちの1種以上との合金、またはグラファイト若しくはグラファイト層間化合物などが用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などを挙げることができる。また陰極としては導電性金属酸化物および導電性有機物などからなる透明導電性電極を用いることができる。具体的には、導電性金属酸化物の例として酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、およびIZOを挙げることができ、導電性有機物の例としてポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などを挙げることができる。なお、陰極は、2層以上を積層した積層体で構成されていてもよい。なお、電子注入層が陰極として用いられる場合もある。

[0109] 陰極の厚さは、電気伝導度、耐久性を考慮して適宜設定される。陰極の厚さは、例えば10nm～10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。陰極の形成方法としては、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法などを挙げることができる。

[0110] 以上説明した本実施形態の有機EL素子は、曲面状または平面状の照明装置、例えばスキャナの光源として用いられる面状光源、および表示装置に好適に用いることができる。

[0111] <有機光電変換素子>

本実施形態にかかる有機光電変換素子の概略について説明する。

有機光電変換素子は、活性層（有機半導体層という場合がある。）の構成から、バルクヘテロ接合型またはヘテロ接合型の２種類に分けられる。本発明の電子デバイスの製造方法はいずれの種類の有機光電変換素子にも適用することができる。

[0112] 有機光電変換素子は、基本的な構成として、少なくとも一方が透明または半透明である一对の電極と、これら一对の電極間に配置される、バルクヘテロ接合型の場合には有機薄膜からなる１層の活性層、またはヘテロ接合型の場合には有機薄膜からなる２層の活性層を含む積層構造とを備えている。

[0113] 以下、有機光電変換素子を構成する、基板、電極、活性層、および必要に応じて形成される他の構成要素について説明する。

[0114] <基板>

有機光電変換素子は、通常、リジッド基板および可撓性基板を含む基板上に上記各層が積層された構成を有する。この基板は、電極を形成でき、有機薄膜を形成する際に化学的に変化しない基板であればよく、上記有機ＥＬ素子に用いられ得る基板と同様の基板を用いることができる。

[0115] <電極>

一对の電極（陽極および陰極）のうちの少なくとも一方は、透明または半透明の電極材料により構成される。不透明な基板側とは反対側の電極（即ち不透明な基板から遠い方の電極）が透明または半透明である。透明または半透明の電極材料の例としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。透明または半透明の電極材料の例としては、具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、IZO、NESA等の導電性材料を用いて作製された膜、金、白金、銀、銅等が用いられる膜が挙げられる。なかでも、ITO、IZO、酸化スズの膜が好ましい。

[0116] 一对の電極のうちのいずれか一方が透明または半透明である場合、他方は不透明な電極であってもよい。不透明な電極の材料としては、金属、導電性

高分子等を用いることができる。不透明な電極の材料の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、または、1種以上の前記金属と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステンおよび錫からなる群から選ばれる1種以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体が挙げられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。

[0117] これらの電極の作製方法の例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、電極材料として、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。透明または半透明の電極は、陽極であっても陰極であってもよい。

[0118] <活性層>

有機光電変換素子に含まれる活性層は、バルクヘテロ接合型の場合には電子供与性化合物および電子受容性化合物を含み、ヘテロ接合型の場合には電子供与性化合物を含む層と電子受容性化合物を含む層とが接合されている。

[0119] 電子供与性化合物は、特に限定されない。電子供与性化合物としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェンおよびその誘導体、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリシランおよびその誘導体、側鎖または主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、チオフェンを部分骨格として

有する高分子化合物、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体が挙げられる。

[0120] 電子受容性化合物としては、ベンゾチアジアゾール構造を含む化合物、繰り返し単位にベンゾチアジアゾール構造を含む高分子化合物、キノキサリン構造を含む化合物、繰り返し単位にキノキサリン構造を含む高分子化合物、酸化チタン、カーボンナノチューブ、フラーレン、フラーレン誘導体が好ましい。

[0121] なお、活性層は、種々の機能を発現させるために、上記以外の成分を含有してよい。上記以外の成分としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、吸収した光により電荷を発生させる機能を増感するための増感剤、紫外線からの安定性を増すための光安定剤が挙げられる。

[0122] また活性層は、機械的特性を高めるため、電子供与性化合物および電子受容性化合物以外的高分子化合物を高分子バインダーとして含んでもよい。高分子バインダーとしては、電子輸送性または正孔輸送性を過度に阻害しないバインダー、および可視光に対する吸収が小さいバインダーが好ましく用いられる。

[0123] 高分子バインダーの例としては、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）およびその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）およびその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が挙げられる。

[0124] 上述した構成を有する活性層は、例えば、バルクヘテロ接合型の場合、電子供与性化合物、電子受容性化合物、および必要に応じて配合される他の成分を含む溶液を用いた成膜を行うことによって形成することができる。例えば、この溶液を陽極または陰極上に塗布することで、活性層を形成することができる。

[0125] 溶液を用いた成膜に用いられる溶媒は、上述の電子供与性化合物および電子受容性化合物を溶解させる溶媒であればよく、複数の溶媒を混合してもよい。溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル溶媒等が挙げられる。活性層を構成する材料は、例えば、上記の溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

[0126] 活性層の成膜には、既に説明した塗布法を用いることができる。

本実施形態では、架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜に電磁波を繰り返し照射して前記架橋性基を架橋させることにより、前記有機薄膜を形成する工程とにより活性層を含む所定の層の形成することができる。その際に、架橋性基を有する材料として、前述の架橋性基を置換基として有する材料や、前述の架橋剤を用いることができる。

[0127] <その他の層>

有機光電変換素子は、上述した基板、電極（陽極および陰極）および活性層の他に、光電変換効率を向上させるために、活性層以外の付加的な中間層（バッファ層、電荷輸送層等）を含んでいてもよい。このような中間層は、例えば、陽極と活性層との間、或いは、陰極と活性層との間に設けることができる。

[0128] 中間層に用いられる材料の例としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物または酸化物等が挙げられる。また、中間層の材料には、酸化チタン等の無機半導体の微粒子、PEDOT（ポ

リ（３，４－エチレンジオキシチオフエン））とＰＳＳ（ポリ（４－スチレンスルホネート））との混合物（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）等を用いてもよい。

[0129] ＜有機薄膜トランジスタ＞

本実施形態にかかる有機薄膜トランジスタの概略について説明する。

有機薄膜トランジスタの例としては、ソース電極およびドレイン電極と、これらの電極間の電流経路となり、本発明の高分子化合物を含む活性層と、この電流経路を通る電流量を制御するゲート電極とを備えた構成を有するトランジスタが挙げられる。このような構成を有する有機薄膜トランジスタの例としては、電界効果型有機薄膜トランジスタ、静電誘導型有機薄膜トランジスタ等が挙げられる。

[0130] 電界効果型有機薄膜トランジスタは、通常、ソース電極およびドレイン電極と、これらの電極間の電流経路となる高分子化合物を含む活性層と、該電流経路を通る電流量を制御するゲート電極と、活性層とゲート電極との間に配置される絶縁層とを有する。

[0131] 静電誘導型有機薄膜トランジスタは、通常、ソース電極およびドレイン電極と、これらの電極間の電流経路となる高分子化合物を含む活性層と、該電流経路を通る電流量を制御するゲート電極とを有し、該ゲート電極が活性層中に設けられている。

[0132] ゲート電極は、ソース電極からドレイン電極へ流れる電流経路が形成でき、かつ、ゲート電極に印加した電圧で該電流経路を流れる電流量が制御できる構造であればよく、その態様としては、例えば、くし型電極が挙げられる。

[0133] 電界効果型有機薄膜トランジスタは、公知の方法、例えば特開平５－１１００６９号公報に記載の方法により製造することができる。また静電誘導型有機薄膜トランジスタは、特開２００４－００６４７６号公報に記載の方法等の公知の方法により製造することができる。

[0134] ＜基板＞

有機薄膜トランジスタは、通常、リジッド基板および可撓性基板を含む基

板上に形成される。基板の材料は、有機薄膜トランジスタの特性を阻害しない材料であれば特に限定されない。基板の材料としては、上記有機EL素子に用いられ得る基板と同様の基板を用いることができる。

[0135] <絶縁層>

絶縁層の材料は、電気的な絶縁性が高い材料であればよく、 SiO_x 、 SiN_x 、 Ta_2O_5 、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、有機ガラス、フォトレジスト等を用いることができるが、動作電圧をより低くできるので、誘電率の高い材料を用いることが好ましい。

[0136] <ゲート電極>

ゲート電極には、金、白金、銀、銅、クロム、パラジウム、アルミニウム、インジウム、モリブデン、低抵抗ポリシリコン、低抵抗アモルファスシリコン等の金属、錫酸化物、酸化インジウム、ITO等の材料を用いることができる。これらの材料は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。なお、ゲート電極としては、高濃度に不純物がドーピングされたシリコン基板を用いてもよい。

[0137] <ソース電極およびドレイン電極>

ソース電極およびドレイン電極は、低抵抗の材料から構成されることが好ましく、金、白金、銀、銅、クロム、パラジウム、アルミニウム、インジウム、モリブデン等から構成されることが特に好ましい。これらの材料は1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0138] <その他の層>

有機薄膜トランジスタにおいて、ソース電極およびドレイン電極と、活性層との間には、更に他の化合物から構成された層が介在していてもよい。このような層としては、電子輸送性を有する低分子化合物、正孔輸送性を有する低分子化合物、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、これらの金属と有機化合物との錯体、ヨウ素、臭素、塩素、塩化ヨウ素等のハロゲン、硫酸、無水硫酸、二酸化硫黄、硫酸塩等の酸化硫黄化合物、硝酸、二酸化窒素、硝酸塩等の酸化窒素化合物、過塩素酸、次亜塩素酸等のハロゲン化化

合物、アルキルチオール化合物、芳香族チオール類、フッ素化アルキル芳香族チオール類等の芳香族チオール化合物等からなる層が挙げられる。

[0139] <保護膜>

有機薄膜トランジスタ上には、有機薄膜トランジスタを保護するため、保護膜を形成することが好ましい。これにより、有機薄膜トランジスタが大気から遮断され、有機薄膜トランジスタの電気的特性の低下を抑制することができる。また、有機薄膜トランジスタ上にさらに別の電子デバイスを形成する場合、その形成工程における有機薄膜トランジスタへの影響も該保護膜により低減することができる。保護膜を形成する方法としては、有機薄膜トランジスタを、UV硬化樹脂、熱硬化樹脂、 SiON_x を材料とする膜で覆う方法等が挙げられる。

[0140] 半導体層や絶縁層を含む所定の層は、架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜に電磁波を繰り返し照射して前記架橋性基を架橋させることにより、前記有機薄膜を形成する工程とにより形成することができる。その際に使用する架橋性基を有する材料として、前述の架橋性基を置換基として有する材料や、前述の架橋剤を用いることができる。

実施例

[0141] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

以下の実施例および比較例においては、残膜率が80%程度となるように電磁波の照射条件、加熱条件を設定した。

[0142] <フィルター>

まず後述する実施例1～3で用いられたフィルターについて図1および2を参照して説明する。

図1および2は、フィルターの特性を示すグラフである。用いられたフィルターはシャープカットフィルターと称されるフィルターであって、所定の波長より波長が短い光を吸収して所定の波長よりも波長が長い光のみを透過

させる機能を有している。

[0143] シャープカットフィルターは分光透過率において透過率が72%となる波長の値（高透過限界波長）と透過率が5%となる波長の値（吸収限界波長）との間隔である波長傾斜幅の midpoint に相当する波長の値である透過限界波長によって特徴付けられる。図1中、S76-L37（商品名）の透過限界波長は370（nm）であり、S76-L42の透過限界波長は420（nm）である。図2中、S76-Y52の透過限界波長は520（nm）である。

[0144]（合成例）

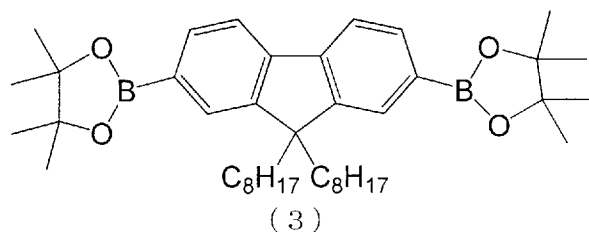
高分子化合物1の合成

不活性ガスで内部を置換した反応器に、下記式（3）で表される2，7-ビス（1，3，2-ジオキサボロラン-2-イル）-9，9-ジオクチルフルオレン（C8BE）を18gと、下記式（4）で表されるビス（4-ブロモフェニル）-4-sec-ブチルフェニルアミン（TFBR）を13gと、下記式（5）で表される3，4-シクロブテノ-N，N-ビス（4-ブロモフェニル）アニリン（BCTR）を2gと、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：Aliquat 336、アルドリッチ製）を3gと、トルエンを200gとを量り取って仕込んだ。反応容器を100℃に加熱し、酢酸パラジウム(II)を7.4mgと、トリ（n-ブチル）ホスフィン（トリアルキルホスフィン）を70mgと、約18質量%の炭酸ナトリウム水溶液を64g加え、3時間以上加熱撹拌を続けた。その後、フェニルボロン酸を400mg添加し、さらに5時間加熱撹拌を続けた。1900gのトルエンで反応液を希釈し、3質量%の酢酸水溶液60gで2回洗浄し、さらにイオン交換水60gで1回水洗した後、取り出した有機相にDDC（ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物）を1.5g加え、4時間撹拌した。得られた溶液を、アルミナとシリカゲルとの等量混合物を固定相として用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。得られたトルエン溶液をメタノール中に滴下し、撹拌した後、得られた沈殿物を濾取し乾燥させることにより、下記式（6）で表される繰り返し単位からなる高分子化合物1を得た。なお式（6）にお

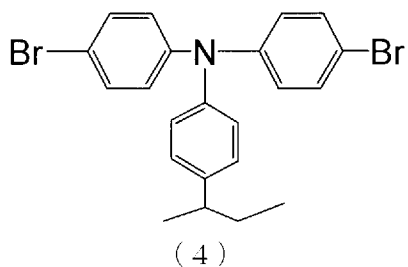
いて、各繰返し単位に付された数字は高分子化合物 1 における各繰返し単位の組成比を表している。

得られた高分子化合物 1 のポリスチレン換算の数平均分子量は 8.9×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 4.2×10^5 であった。

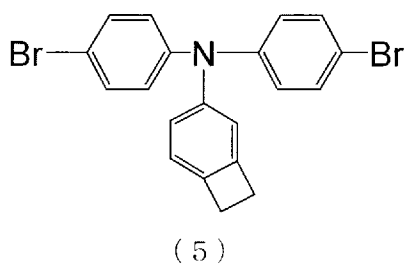
[0145] [化5]



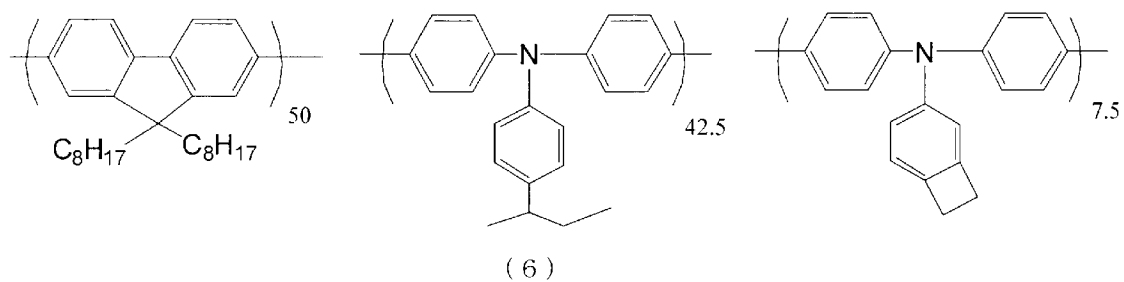
[0146] [化6]



[0147] [化7]



[0148] [化8]



[0149] (実施例 1)

下記の構成を有する有機 EL 素子を作製した。

「ガラス基板／ITO層（厚さ50nm）／PEDOTを含む層（厚さ65nm）／高分子化合物1を含む層（厚さ20nm）／高分子化合物2を含む層（厚さ80nm）／NaF層（厚さ4nm）／Al層（厚さ100nm）」

ここでPEDOTを含む層は正孔注入層に相当し、高分子化合物1を含む層は正孔輸送層に相当し、高分子化合物2を含む層は発光層に相当する。

[0150] まずポリ（3，4－エチレンジオキシチオフエン）／ポリスチレンスルホン酸（PEDOT：Bayer社製、商品名「Baytron P A14083」）の懸濁液を0.2μmメンブランフィルターで濾過して濾過液を得た。スパッタ法により厚さ50nmのITO膜（陽極）が形成されたガラス基板に、この濾過液をスピコート法により塗布した。その後、200℃で20分間加熱処理することによって厚さが65nmの正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成は大気雰囲気中において行った。

[0151] 次に、上記合成例により得られた高分子化合物1をキシレンに溶解させたキシレン溶液を用意した。このキシレン溶液における高分子化合物1の濃度は0.5重量%とした。次に大気雰囲気中において、得られたキシレン溶液をスピコート法によりガラス基板に塗布し、厚さが20nmの正孔輸送層用の塗布膜を成膜した。

[0152] 次に、大気雰囲気中において、ガラス基板上に駿河精機製 シャープカットフィルター S76-Y52を配置し、当該フィルターを介して、Xenon製 RC801フラッシュランプを用いて、塗布膜に電磁波を繰り返し照射した。なお照射時間は180秒とし、1パルスのエネルギーは3.68J/cm²（なお、7.5cm角の領域に対して、1パルスのエネルギーが207Jの電磁波を照射した。）とし、1パルスのパルス幅は168μsとし、周波数は10Hzとした。これにより、塗布膜中の高分子化合物1の架橋性基を架橋反応させて固化された薄膜（有機薄膜）とし、正孔輸送層を得た。

[0153] 次に、キシレンに発光材料である高分子化合物2を溶解させたキシレン溶液を用意した。このキシレン溶液における高分子化合物2の濃度は1.3重

量%とした。大気雰囲気中において、得られたキシレン溶液をスピンコート法によりガラス基板に塗布し、厚さが80nmの発光層用の塗布膜を成膜した。さらに酸素濃度および水分濃度がそれぞれ体積比で10ppm以下に制御された窒素ガス雰囲気中において、170℃で10分間保持して塗布膜を乾燥させることで、発光層を得た。

[0154] 次に、真空下、フッ化ナトリウム(NaF)を厚さ約4nmで蒸着し、さらにアルミニウム(Al)を厚さ約100nmで蒸着して積層し陰極とした。陰極の形成後、封止基板であるガラス基板を用いて封止を行うことで、有機EL素子を作製した。

[0155] 作製された有機EL素子の電流効率を測定した。結果として、11cd/Aの最大電流効率が得られた。

[0156] (実施例2)

実施例2では、高分子化合物1を含む層の形成にあたり、フラッシュランプによる照射時に用いられるシャープカットフィルターを変更した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を形成した。具体的には、本実施例2ではシャープカットフィルター S76-L42を使用した。

[0157] 作製された有機EL素子の電流効率を測定した。結果として、11cd/Aの最大電流効率が得られた。

[0158] (実施例3)

実施例3では、高分子化合物1を含む層の形成にあたり、フラッシュランプによる照射時に用いられるシャープカットフィルターを変更した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を形成した。具体的には、本実施例3ではシャープカットフィルター S76-L37を使用した。

[0159] 作製された有機EL素子の電流効率を測定した。結果として、6cd/Aの最大電流効率が得られた。

[0160] (実施例4)

実施例4では、高分子化合物1を含む層の形成にあたり、シャープカットフィルターを用いなかった以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を形

成した。

[0161] 作製された有機EL素子の電流効率を測定した。結果として、6 cd/Aの最大電流効率を得られた。

[0162] (比較例)

比較例では、高分子化合物1を含む層の形成にあたり、フラッシュランプの代わりにホットプレートを用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を形成した。具体的には、大気雰囲気中において、高分子化合物1をキシレンに溶解させたキシレン溶液をスピンコート法によりガラス基板に塗布し、厚さが20 nmである正孔輸送層用の塗布膜を成膜した。得られた塗布膜を、大気雰囲気中において180℃で60分間保持することによって固化された薄膜とすることにより、正孔輸送層を得た。

[0163] 作製された有機EL素子の電流効率を測定した。結果として、6 cd/Aの最大電流効率を得られた。

[0164] (残膜率の測定)

上記実施例1～4および比較例において残膜率の測定は下記のように行った。

キシレンに高分子化合物1を溶解させ、キシレン溶液1を用意した。このキシレン溶液1における高分子化合物1の濃度を0.5重量%とした。次に大気雰囲気中において、キシレン溶液1をスピンコート法によりガラス基板に塗布して、高分子化合物1の塗布膜を得た。得られた塗布膜にフラッシュランプ照射するか(実施例1～4)またはホットプレートで加熱処理し(比較例)、塗布膜上にキシレンを滴下してスピンコート法により塗布し、残存した塗布膜の厚さを触針式膜厚計テンコール製P16を用いて測定し、測定値を膜厚1とした。

[0165] キシレンに高分子化合物1を溶解させ、キシレン溶液1を用意した。このキシレン溶液1における高分子化合物1の濃度を0.5重量%とした。次に大気雰囲気中において、キシレン溶液1をスピンコート法によりガラス基板に塗布し、高分子化合物1の塗布膜を得た。得られた塗布膜の厚さを触針式

膜厚計テンコール製 P 1 6 を用いて測定し、測定値を膜厚 2 とした。得られた膜厚 1 および膜厚 2 の測定値を用い、式：残膜率＝（膜厚 1／膜厚 2）により残膜率を求めた。

[0166] 上記の実施例 1～4 および比較例に用いられた使用機器、条件、フィルター、並びに残膜率(%)および最大電流効率(c d/A)の測定値を下記表 1 に示す。

[0167] [表1]

(表 1)

	使用機器	条件	フィルター	残膜率	最大電流効率 (cd/A)
実施例 1	フラッシュランプ	180 秒間照射	S76-Y52	81%	11
実施例 2	フラッシュランプ	120 秒間照射	S76-L42	78%	11
実施例 3	フラッシュランプ	60 秒間照射	S76-L37	86%	6
実施例 4	フラッシュランプ	60 秒間照射	なし	94%	6
比較例	ホットプレート	180℃で 60 分間加熱	—	83%	6

[0168] 表 1 から明らかな通り、既に説明した本発明の電子デバイスの製造方法および該電子デバイスに用いられる薄膜の製造方法によれば、従来のホットプレートを用いる加熱処理と比較して、極めて短時間で少なくとも同程度の残膜率および電流効率を達成し得る薄膜および有機 EL を実現できた。よって、かかる製造方法は特にロールツーロール法に好適に適用することができる。

[0169] シャープカットフィルターを用い、特に紫外領域の波長の光をカットしてより長波長側の光を照射することによって、より優れた電流効率を達成できた。これはシャープカットフィルターを用いることにより、基板、あるいは既に設けられている電極および機能層のダメージを抑制しつつ成膜できたためと考えられる。

[0170] 以下の実施例 5～9 では、高分子化合物 1 を含む層を形成する工程のみを実施例 1 と異ならせて、他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を形成した。以下の実施例 5～9 の説明では、高分子化合物 1 を含む層を形成する工程の説明のみをおこなう。

[0171] (実施例 5～9)

大気雰囲気中において、高分子化合物 1 をキシレンに溶解させたキシレン溶液をスピンコート法によりガラス基板に塗布し、厚さが 20 nm である正孔輸送層用の塗布膜を成膜した。次いで、N₂雰囲気中において、ガラス基板上にXenon社製 370 nm以下カットフィルター (Type A) を配置し、当該フィルターを介して、Xenon製 RC801フラッシュランプを用いて、塗布膜に電磁波を繰り返し照射した。これにより、塗布膜中の高分子化合物 1 の架橋性基を架橋反応させて固化された薄膜 (有機薄膜) とし、正孔輸送層を得た。

[0172] なお実施例 5～9 では電磁波の照射条件のみが互いに異なる。ただし電磁波のトータルの照射エネルギーは同じとし、その周波数を 10 Hz とした。各実施例の電磁波の照射条件を表 2 に示す。なお表 2 における各実施例のパルスピークエネルギー、エネルギー/パルス、パルス幅、LT70 の値の百分率表示は、実施例 5 の値を基準 (100%) としたときの百分率を示している。

[0173] (残膜率の測定)

実施例 5～9 において、上記実施例 1～4 および比較例と同様にして、残膜率の測定をおこなった。測定結果を表 2 に示す。

[0174] (電流効率および寿命)

実施例 5～9 において作製された有機 EL 素子の最大電流効率 ($E_{a_max} (cd/A)$) および寿命 (LT70) を測定した。なお LT70 は、初期輝度を $5000 cd/m^2$ として、定電流駆動したときに、輝度が初期輝度の 70% となるまでの時間を意味する。

[0175]

[表2]

(表 2)

	パルスピーク エネルギー (kW/cm ²)	エネルギー/ パルス (J/cm ²)	パルス幅 (μ s)	照射時間	残膜率	Ea_max (cd/A)	LT70 (hr)
実施例 5	16.0 (100%)	3.68 (100%)	230 (100%)	90秒間	100%	9.6	10.3 (100%)
実施例 6	11.0 (69%)	2.52 (69%)	230 (100%)	130秒間	100%	9.6	11.3 (110%)
実施例 7	7.0 (44%)	1.61 (44%)	230 (100%)	200秒間	100%	9.6	14.4 (140%)
実施例 8	15.9 (100%)	3.68 (100%)	184 (80%)	110秒間	100%	9.6	10.3 (100%)
実施例 9	15.9 (100%)	3.68 (100%)	160 (70%)	130秒間	100%	9.6	12.4 (120%)

[0176] 表 2 から明らかな通り、既に説明したフラッシュランプを用いる高分子化合物 1 を含む層の形成において、パルスピークエネルギーを小さく、または、パルス幅を狭くすることで、同程度の残膜率および電流効率を達成しつつ、長寿命化を図ることができた。

[0177] 実施例 5 ～ 9 のいずれも 1 パルスあたりのエネルギー強度を小さくすることができることを示しており、基板および他の層への熱の影響を低減できることを示唆している。

よって、本発明の製造方法は、ロールツーロール法に、より好適に適用することができる。

[0178] いずれの実施例においても比較例と同等またはそれ以上の残膜率が達成された。よって本発明の製造方法によれば、上層としてさらに別の機能層を塗布法により形成したとしても上層形成用の溶媒等による下層の薄膜の溶解を効果的に抑制できることが示唆された。

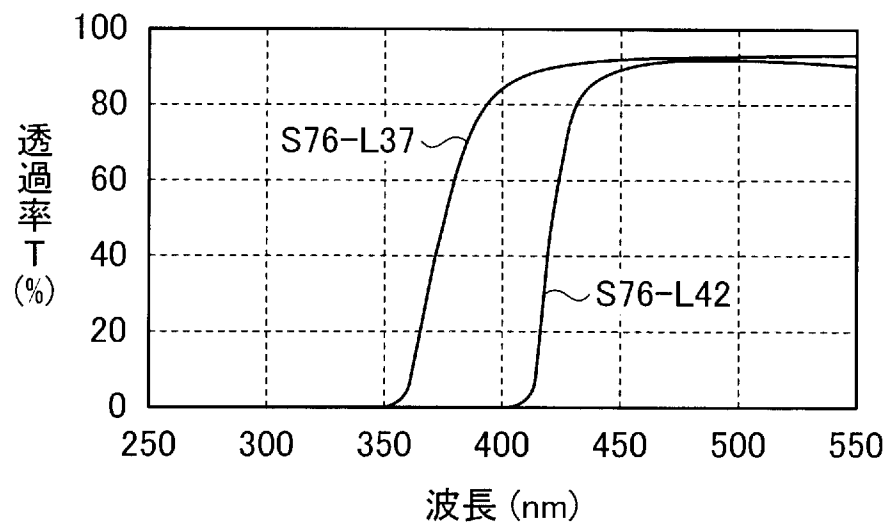
請求の範囲

- [請求項1] 2以上の電極と、前記2以上の電極間に設けられる有機薄膜とを有する電子デバイスの製造方法であって、
架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工程と、
前記塗布膜に電磁波を繰り返し照射して前記架橋性基を架橋させることにより、前記有機薄膜を形成する工程と
を含む、電子デバイスの製造方法。
- [請求項2] 前記電磁波の発生源が、キセノンフラッシュランプである、請求項1に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項3] 前記有機薄膜を形成する工程が、波長が400nm以下である電磁波の透過率が10%以下であるフィルターを介して、前記電磁波を繰り返し照射して前記有機薄膜を形成する工程である、請求項1に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項4] 前記電子デバイスが、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機光電変換素子、または有機薄膜トランジスタである、請求項1に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項5] 前記有機薄膜を形成する工程が、巻き出しロールに巻き取られた可撓性基板を用意し、前記巻き出しロールから巻き出された前記可撓性基板を巻き取りロールに巻き取りつつ行われる、請求項1に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項6] 前記有機薄膜を形成する工程が、前記電磁波のパルスピークエネルギーを15.0kW/cm²以下として行われる、請求項1に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項7] 前記有機薄膜を形成する工程が、前記電磁波の1パルスの時間幅を160μs以下として行われる、請求項1に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項8] 架橋性基を有する材料を含む塗布液を塗布して塗布膜を形成する工

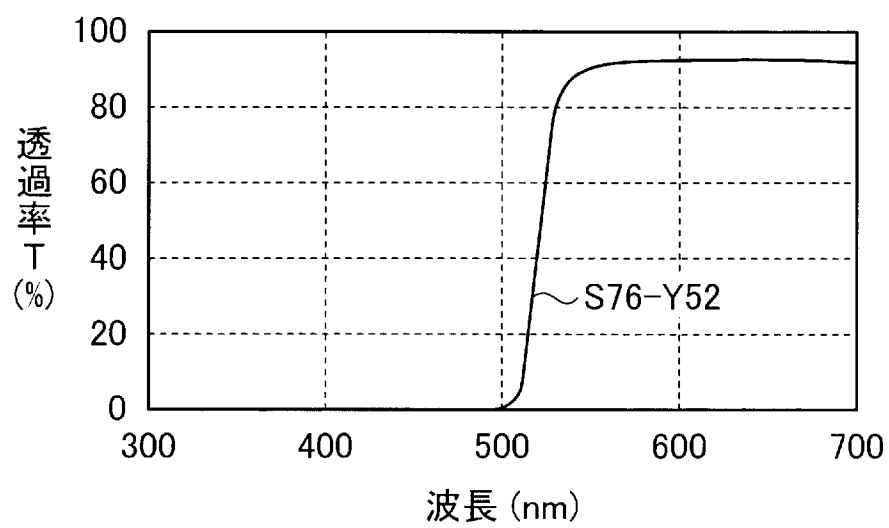
程と、

前記塗布膜に電磁波を繰り返し照射して前記架橋性基を架橋させることにより、薄膜を形成する工程とを含む、薄膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/337(2006.01)i,
H01L21/338(2006.01)i, H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i,
H01L29/808(2006.01)i, H01L29/812(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L21/336, H01L21/337, H01L21/338, H01L21/368, H01L29/786,
H01L29/808, H01L29/812, H01L51/05, H01L51/40, H01L51/42, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/107497 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0001], [0063] to [0070], [0357], [0366], [0370], [0378] (Family: none)	1, 4, 8 2-3, 5-7
X Y	JP 2009-129603 A (Canon Inc.), 11 June 2009 (11.06.2009), paragraphs [0001], [0040] to [0043], [0052], [0053], [0065] (Family: none)	1, 4, 8 2-3, 5-7

☒ 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
11 December, 2013 (11.12.13)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077246

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-252944 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0031], [0038] to [0048], [0164], [0173], [0183], [0205] (Family: none)	1, 4, 8 2-3, 5-7
Y	JP 2010-505619 A (BASF SE), 25 February 2010 (25.02.2010), paragraphs [0101] to [0109], [0131] & US 2010/0021737 A1 & EP 2097258 A & WO 2008/043812 A2 & KR 10-2009-0068269 A & CN 101522418 A	2-3
Y	JP 2004-102114 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 April 2004 (02.04.2004), paragraphs [0058], [0063] (Family: none)	3
Y	JP 2012-129229 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 05 July 2012 (05.07.2012), paragraphs [0036], [0039], [0188]; fig. 2 (Family: none)	5
Y	WO 2007/060837 A1 (Success International Corp., Hightec Systems Corp.), 31 May 2007 (31.05.2007), paragraph [0032] & US 2010/0190296 A1 & KR 10-2008-0070008 A	6-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077246

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L21/337(2006.01)i, H01L21/338(2006.01)i,
H01L21/368(2006.01)i, H01L29/786(2006.01)i, H01L29/808(2006.01)i, H01L29/812(2006.01)i,
H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/10, H01L21/336, H01L21/337, H01L21/338, H01L21/368, H01L29/786, H01L29/808, H01L29/812,
H01L51/05, H01L51/40, H01L51/42, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2009/107497 A1（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2009.09.03, 段落【0001】、【0063】－【0070】、【0357】、【0366】、【0370】、【0378】（ファミリーなし）	1, 4, 8 2－3, 5－7
X Y	JP 2009-129603 A（キヤノン株式会社）2009.06.11, 段落【0001】、【0040】－【0043】、【0052】、【0053】、【0065】（ファミリーなし）	1, 4, 8 2－3, 5－7

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

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）

池田 博一

2 0

3 4 9 1

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
X Y	JP 2009-252944 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.10.29, 段落【0031】、【0038】－【0048】、【0164】、【0173】、【0183】、【0205】 (ファミリーなし)	1, 4, 8 2－3, 5－7
Y	JP 2010-505619 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2010.02.25, 段落【0101】－【0109】、【0131】 & US 2010/0021737 A1 & EP 2097258 A & WO 2008/043812 A2 & KR 10-2009-0068269 A & CN 101522418 A	2－3
Y	JP 2004-102114 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.04.02, 段落【0058】、【0063】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2012-129229 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.07.05, 段落【0036】、【0039】、【0188】、図2 (ファミリーなし)	5
Y	WO 2007/060837 A1 (サクセスインターナショナル株式会社, 株式会社 ハイテック・システムズ) 2007.05.31, 段落【0032】 & US 2010/0190296 A1 & KR 10-2008-0070008 A	6－7