

(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 9 月 12 日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/136969 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056064
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 7 日(07.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-046994 2013 年 3 月 8 日(08.03.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 広沢 昇太(HIROSAWA Shota); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人信友国際特許事務所(SHINYU INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1510073 東京都渋谷区笹塚 2-1-6 笹塚センタービル Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

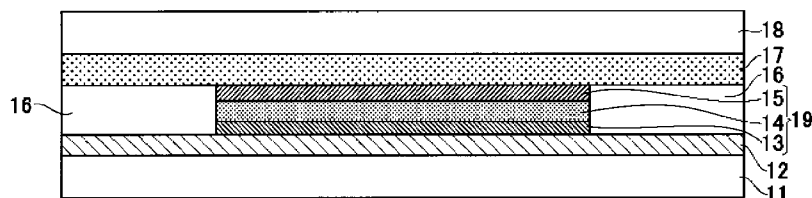
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子、及び、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

FIG. 1

10



(57) Abstract: This organic electroluminescent element is provided with the following: a barrier layer that is provided on a flexible substrate and comprises a modified-polysilazane layer; a laminate that is laid out on top of the barrier layer and is provided with an organic functional layer that has at least one light-emitting layer between a pair of electrodes; a covering intermediate layer formed on top of the barrier layer at least at the periphery of the laminate; and a sealing member joined to the top of the covering intermediate layer with a sealing resin layer interposed therebetween.

(57) 要約: 可撓性基材上に設けられた、ポリシラザン改質層からなるバリア層と、バリア層上に配置された、対となる電極間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機機能層が設けられた積層体と、少なくとも積層体の周囲のバリア層上に形成された被覆中間層と、被覆中間層上に、封止樹脂層を介して接合された封止部材とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する。



WO 2014/136969 A1

明 細 書

発明の名称：

有機エレクトロルミネッセンス素子、及び、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機ＥＬ素子、及び、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機物質を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子）は、例えば、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や、書き込み光源アレイの発光素子などへの用途において有望視されており、有機ＥＬ素子の研究開発が活発に進められている。

[0003] 近年、有機ＥＬ素子の技術分野では、有機ＥＬ素子パネルの曲面設置、大型化などの要求から、特に軽量、可撓性、取り扱いの簡便さなどが求められている。一方で有機ＥＬ素子の信頼性及び保存性向上のため、可撓性基材に高いガスバリア性能を備えたバリア層を形成することが必要とされている。

[0004] このようなバリア層として、ポリシラザン含有液を改質処理したバリア層を基材上に設けたガスバリア性フィルムが提案されている（例えば、特許文献１参照）。このガスバリア性フィルムによれば、水蒸気透過率が低いため、有機光電変換素子等の性能劣化を抑制できることが開示されている。また、樹脂接着剤と封止部材とを用いて、有機光電変換層等の機能層を固体封止することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２０１１－６８１２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、基材上にポリシラザン含有液を改質処理したバリア層を形成すると、熱硬化性樹脂等の封止樹脂を用いて固体封止する際に、封止部材と基材との密着性が低下する。この封止樹脂の密着性の低下は、封止部材の剥離等による素子不良の原因となる。例えば、封止部材とバリア層との界面から水蒸気等が透過し、有機ＥＬ素子の信頼性が低下する。

[0007] 上述した問題の解決のため、本発明においては、信頼性の向上が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、可撓性基材上に設けられた、ポリシラザン改質層からなるバリア層と、バリア層上に配置された、対となる電極間に少なくとも１層の発光層を有する有機機能層が設けられた積層体と、少なくとも積層体の周囲のバリア層上に形成された被覆中間層と、被覆中間層上に、封止樹脂層を介して接合された封止部材と、を備える。そして、可撓性基材と、可撓性基材に封止樹脂層で接合された封止部材とによって固体封止されている。

[0009] また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、可撓性基材上に、バリア層を形成する工程と、バリア層上に、対となる電極と、電極間に少なくとも１層の発光層を有する有機機能層とを積層して積層体を形成する工程と、積層体の周囲のバリア層上に、被覆中間層を形成する工程と、封止樹脂層を塗布し、封止部材により固体封止する工程とを有する。

[0010] 本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、ポリシラザン改質層からなるバリア層と、封止樹脂層との間に被覆中間層が設けられる。このため、封止樹脂層の密着性の低下を抑制することができ、有機エレクトロルミネッセンス素子の信頼性を向上することができる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]第1実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構成を示す図である。

[図2]第2実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構成を示す図である。

[図3]第3実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて次に示す順に説明する。

1. 有機エレクトロルミネッセンス素子（第1実施形態）
2. 有機エレクトロルミネッセンス素子（第2実施形態：全面被覆）
3. 有機エレクトロルミネッセンス素子（第3実施形態：バリア層2層）
4. 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法（第4実施形態）

[0014] 〈1. 有機エレクトロルミネッセンス素子（第1実施形態）〉

[有機エレクトロルミネッセンス素子の構成]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子と記す）の具体的な実施の形態について説明する。

図1に、第1実施形態の有機EL素子の概略構成図（断面図）を示す。図1に示すように、有機EL素子10は、基材11、バリア層12、第1電極13、有機機能層14、第2電極15、被覆中間層16、封止樹脂層17、及び、封止部材18を備える。

[0015] 図1に示す有機EL素子10は、アノードとなる第1電極13上に、発光層を備える有機機能層14、及びカソードとなる第2電極15が積層された構成の積層体（以下、発光積層体）19を備える。このうち、アノードとして用いられている第1電極13が、透光性の電極として構成されている。このような構成において、第1電極13と第2電極15とで有機機能層14が挟持されている部分のみが、有機EL素子10における発光領域となる。そして、有機EL素子10は、発生させた光を、少なくとも基材11側から取

り出すボトムエミッション型として構成されている。

[0016] また、有機EL素子10は、バリア層12が設けられた基材11上に発光積層体19が配置され、被覆中間層16、封止樹脂層17及び封止部材18により固体封止された構成である。

つまり、有機EL素子10は、有機EL素子10において発光の主体となる、少なくとも1層の発光層を有する有機機能層14が、第1電極13と第2電極15電極の間に挟持された構成の発光積層体19を備える。そして、この対となる第1電極13と第2電極15電極の間に有機機能層14が設けられた発光積層体19が、発光積層体19（有機機能層14）の周囲のバリア層12上に設けられた被覆中間層16と、発光積層体19上を覆う熱硬化性の封止樹脂層17とにより被覆された構成である。

[0017] この構成では、封止樹脂層17を、発光積層体19と被覆中間層16とに接着することにより、封止樹脂層17を介して封止部材18が基材11に接合されている。また、被覆中間層16がバリア層12上を覆うことにより、封止樹脂層17とバリア層12とが直接接しない構成となる。さらに、封止樹脂層17が、被覆中間層16上だけでなく、第2電極15上にも接する構成である。

[0018] また、有機EL素子10において、バリア層12は、少なくとも最表面がポリシラザン改質層により構成されている。また、被覆中間層16には、封止樹脂層17の接着性が高い材料を用いる。また、被覆中間層16には、封止する第1電極13、有機機能層14及び第2電極15の封止性が高い材料を用いることが好ましい。

[0019] 図1に示す構成では、封止樹脂層17とバリア層12との間に、被覆中間層16が介在する構成である。このため、封止樹脂層17の接着面が、ポリシラザン改質層からなるバリア層12と直接接しない構成となる。この構成においては、ポリシラザン改質層からなるバリア層12と封止樹脂層17との密着性が低く、接続面において剥離する恐れがある場合においても、被覆中間層16を介在させることにより、封止樹脂層17の接着性が向上する。

従って、封止部材 1 8 及び封止樹脂層 1 7 の剥離を抑制し、信頼性の高い有機 EL 素子 1 0 を構成することができる。

[0020] なお、図 1 では、被覆中間層 1 6 が発光積層体 1 9 と同じ厚さに形成されているが、被覆中間層 1 6 の厚さは、特に限定されず、少なくとも発光積層体 1 9 の周囲のバリア層 1 2 上を覆うように形成されていればよく、特にバリア層 1 2 上の全面を覆うように形成されていればよい。被覆中間層 1 6 は、発光積層体 1 9 よりも薄く形成されていてもよい。

また、例えば、発光積層体 1 9 の有機機能層 1 4 と第 2 電極 1 5 との接触面（界面）よりも、被覆中間層 1 6 を厚く形成することで、有機機能層 1 4 が被覆中間層 1 6 から露出しない構成とすることが好ましい。つまり、被覆中間層 1 6 は、バリア層 1 2 の表面からの高さが、有機機能層 1 4 と第 2 電極 1 5 との接触面（界面）より高い位置まで形成されていることが好ましい。

これにより、封止樹脂層 1 7 の成分やフィラー等の有機機能層 1 4 へ接触を防ぎ、封止樹脂層 1 7 による有機機能層 1 4 への悪影響を抑えることができる。

[0021] 以下、本例の有機 EL 素子 1 0 について、基材 1 1、バリア層 1 2、第 1 電極 1 3 及び第 2 電極 1 5、有機機能層 1 4、被覆中間層 1 6、封止部材 1 8、封止樹脂層 1 7 の順に、詳細な構成を説明する。なお、本例の有機 EL 素子 1 0 において、透光性とは波長 550 nm での光透過率が 50% 以上であることをいう。

[0022] [基材]

有機 EL 素子 1 0 に適用される基材 1 1 としては、有機 EL 素子 1 0 にフレキシブル性を与えることが可能な可撓性の基材であれば特に限定されない。可撓性の基材としては、透明樹脂フィルムを挙げることができる。

[0023] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリア

セテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アートン（商品名JSR社製）又はアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

[0024] [バリア層]

基材11の表面には、ポリシラザン改質層からなるバリア層12が設けられている。基材11が樹脂フィルムからなる場合には、樹脂フィルムの表面に、無機物又は有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたバリア層12を形成する必要がある。このようなバリア層12は、JIS-K-7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ ）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下であることが好ましい。また、JIS-K-7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下であることが好ましい。

[0025] ポリシラザン改質層とは、ポリシラザン含有液の塗布膜に改質処理を施して形成された層である。この改質層は、主にケイ素酸化物又は酸化窒化ケイ素化合物から形成されている。

[0026] ポリシラザン改質層の形成方法としては、基材上に少なくとも一層のポリシラザン化合物を含有する塗布液を塗布後、改質処理を行うことにより、ケイ素酸化物又は酸化窒化ケイ素化合物を含有する層を形成する方法が挙げられる。

[0027] ケイ素酸化物又は酸化窒化ケイ素化合物のポリシラザン改質層を形成するためのケイ素酸化物、又は、酸化窒化ケイ素化合物の供給は、CVD法（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長法）のようにガスとして供給されるよりも、基材表面に塗布したほうがより均一で、平滑な層を形成することができる。CVD法等の場合は気相で反応性が増した原料物質が基材表面に堆積する工程と同時に、気相中で不必要なパーティクルよばれる異物が生成することが知られている。これらの発生したパーティクルが堆積することで、表面の平滑性が低下する。塗布法では、原料を気相反応空間に存在させないことにより、これらパーティクルの発生を抑制することが可能になる。このため、塗布法を用いることにより平滑な面を形成することができる。

[0028] （ポリシラザン含有液の塗布膜）

ポリシラザン含有液の塗布膜は、基材上に少なくとも1層にポリシラザン化合物を含有する塗布液を塗布することにより形成される。

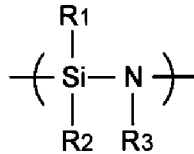
[0029] 塗布方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。具体例としては、スピコート法、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。塗布厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗布厚さは、乾燥後の厚さが好ましくは1nm～100μm程度、さらに好ましくは10nm～10μm程度、最も好ましくは10nm～1μm程度となるように設定され得る。

[0030] 「ポリシラザン」とは、ケイ素－窒素結合を持つポリマーで、Si－N、Si－H、N－H等からなるSiO₂、Si₃N₄及び両方の中間固溶体SiO_xN_y等のセラミック前駆体無機ポリマーである。ポリシラザンは下記一般式（I）で表される。

[0031]

[化1]

一般式 (I)



[0032] 基材 11 を損なわないように塗布するためには、特開平 8-112879 号公報に記載されているように比較的低温でセラミック化してシリカに変性するものがよい。

[0033] 式中、R1、R2、及びR3のそれぞれは、独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基などを表す。

[0034] 得られるバリア層としての緻密性の観点からは、R1、R2、及びR3のすべてが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0035] 一方、そのSiと結合する水素部分が一部アルキル基等で置換されたオルガノポリシラザンは、メチル基等のアルキル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいポリシラザンによるセラミック膜に韌性を持たせることができ、より（平均）膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる利点がある。用途に応じて適宜、これらパーヒドロポリシラザンとオルガノポリシラザンを選択してよく、混合して使用することもできる。

[0036] パーヒドロポリシラザンは直鎖構造と6及び8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されている。その分子量は数平均分子量(Mn)で約600～2000程度（ポリスチレン換算）であり、液体又は固体の物質であり、分子量により異なる。これらは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。

[0037] 低温でセラミック化するポリシラザンの別の例としては、上記一般式(I)で示されるポリシラザンにケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ

素アルコキシド付加ポリシラザン（特開平５－２３８８２７号公報）、グリシドールを反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン（特開平６－１２２８５２号公報）、アルコールを反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン（特開平６－２４０２０８号公報）、金属カルボン酸塩を反応させて得られる金属カルボン酸塩付加ポリシラザン（特開平６－２９９１１８号公報）、金属を含むアセチルアセトナート錯体を反応させて得られるアセチルアセトナート錯体付加ポリシラザン（特開平６－３０６３２９号公報）、金属微粒子を添加して得られる金属微粒子添加ポリシラザン（特開平７－１９６９８６号公報）等が挙げられる。

[0038] ポリシラザンを含有する液体を調製する有機溶媒としては、具体的には、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。これらの溶剤は、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度等の目的にあわせて選択し、複数の溶剤を混合してもよい。なお、アルコール系や水分を含有する溶剤は、ポリシラザンと容易に反応してしまうため好ましくない。

[0039] ポリシラザン含有塗布液中のポリシラザン濃度は目的とするシリカ膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、０．２～３５質量％程度である。

[0040] 有機ポリシラザンは、そのＳｉと結合する水素部分が一部アルキル基等で置換された誘導体であってもよい。アルキル基、特にもっとも分子量の少ないメチル基を有することにより下地基材との接着性が改善され、かつ硬くてもろいシリカ膜に靱性を持たせることができ、より膜厚を厚くした場合でもクラックの発生が抑えられる。

[0041] 酸化ケイ素化合物への転化を促進するために、アミンや金属の触媒を添加

することもできる。具体的には、A Zエレクトロニックマテリアルズ（株）製 アクアミカ NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL150A、NP110、NP140、SP140などが挙げられる。

[0042] （ポリシラザン含有層形成工程）

ポリシラザン含有液の塗布膜は、改質処理前又は処理中に水分が除去されていることが好ましい。そのために、ポリシラザン含有層中の溶媒を取り除く目的の第一工程と、それに続くポリシラザン含有層中の水分を取り除く目的の第二工程とに分かれていることが好ましい。

[0043] 第一工程においては、主に溶媒を取り除くための乾燥条件を、熱処理等の方法で適宜決めることができるが、このときに水分が除去される条件にあってもよい。熱処理温度は迅速処理の観点から高い温度が好ましいが、樹脂基材への熱ダメージを考慮し温度と処理時間を決める。例えば、樹脂基材にガラス転位温度（ T_g ）が70℃のPET基材を用いる場合には熱処理温度は200℃以下を設定することができる。処理時間は溶媒が除去され、かつ基材への熱ダメージが少なくなるように短時間に設定することが好ましく、熱処理温度が200℃以下であれば30分以下に設定することができる。

[0044] 第二工程は、ポリシラザン含有層中の水分を取り除くための工程で、水分を除去する方法としては低湿度環境に維持される形態が好ましい。低湿度環境における湿度は、温度により変化するので温度と湿度の関係は露点温度の規定により好ましい形態が示される。好ましい露点温度は4度以下（温度25度／湿度25％）で、より好ましい露点温度は-8度（温度25度／湿度10％）以下、さらに好ましい露点温度は-31（温度25度／湿度1％）度以下であり、維持される時間はポリシラザン含有層の膜厚によって適宜変わる。ポリシラザン含有層の厚さが1 μm 以下の条件においては、好ましい露点温度は-8度以下で、維持される時間は5分以上である。また、水分を取り除きやすくするために減圧乾燥してもよい。減圧乾燥における圧力は常圧～0.1 MPaを選ぶことができる。

[0045] 第一工程の条件に対する第二工程の好ましい条件としては、例えば第一工程で温度60～150℃、処理時間1分～30分間で溶媒を除去したときには、第二工程の露点は4度以下で処理時間は5分～120分により水分を除去する条件を選ぶことができる。第一工程と第二工程の区分は露点の変化で区別することができ、工程環境の露点の差が10度以上変わることによって区分ができる。

[0046] ポリシラザン含有層は第二工程により水分が取り除かれた後も、その状態を維持されて改質処理されることが好ましい。

[0047] (ポリシラザン含有層の含水率)

ポリシラザン含有層の含水量は以下の分析方法で検出できる。

[0048] ヘッドスペースーガスクロマトグラフ／質量分析法

装置：HP6890GC／HP5973MSD

オープン：40℃(2min)、その後、10℃/minの速度で150℃まで昇温

カラム：DB-624(0.25mmid×30m)

注入口：230℃

検出器：SIM m/z=18

HS条件：190℃・30min

[0049] ポリシラザン含有層中の含水率は、上記の分析方法により得られる含水量からポリシラザン含有層の体積で除した値と定義され、第二工程により水分が取り除かれた状態において、好ましくは0.1%以下である。さらに好ましい含水率は0.01%以下(検出限界以下)である。

改質処理前、又は改質中に水分が除去されることでシラノールに転化したポリシラザンの脱水反応を促進するために好ましい形態である。

[0050] (改質処理)

改質処理は、ポリシラザンの転化反応に基づく公知の方法を選ぶことができる。シラザン化合物の置換反応による酸化ケイ素膜又は酸化窒化ケイ素膜の作製には450℃以上の高温が必要であり、プラスチック等のフレキシブ

ル基板においては適応が難しい。プラスチック基板への適応のためには、より低温で転化反応が可能なプラズマやオゾンや紫外線を使う転化反応が好ましい。

[0051] (プラズマ処理)

改質処理としてのプラズマ処理は、公知の方法を用いることができるが、大気圧プラズマ処理が好ましい。大気圧プラズマ処理の場合は、放電ガスとしては窒素ガス及び／又は周期表の第18属原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。これらの中でも窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられ、特に窒素がコストも安く好ましい。

[0052] プラズマ処理の一例として、大気圧プラズマ処理について説明する。大気圧プラズマは、具体的には、国際公開第2007-026545号に記載される様に、放電空間に異なる周波数の電界を2つ以上形成したもので、第1の高周波電界と第2の高周波電界とを重畳した電界を形成することが好ましい。

[0053] 大気圧プラズマ処理は、第1の高周波電界の周波数 ω_1 より第2の高周波電界の周波数 ω_2 が高く、且つ、第1の高周波電界の強さ V_1 と、第2の高周波電界の強さ V_2 と、放電開始電界の強さ I_V との関係が、

$$V_1 \geq I_V > V_2 \quad \text{又は} \quad V_1 > I_V \geq V_2$$

を満たし、第2の高周波電界の出力密度が、 1 W/cm^2 以上である。

[0054] この様な放電条件をとることにより、例えば窒素ガスのように放電開始電界強度が高い放電ガスでも、放電を開始し、高密度で安定なプラズマ状態を維持でき、高性能な薄膜形成を行うことができる。

[0055] 上記の測定により放電ガスを窒素ガスとした場合、その放電開始電界強度 I_V ($1/2 V_{p-p}$) は 3.7 kV/mm 程度であり、従って、上記の関係において、第1の印加電界強度を、 $V_1 \geq 3.7\text{ kV/mm}$ として印加することによって窒素ガスを励起し、プラズマ状態にすることができる。

[0056] ここで、第1電源の周波数としては、 200 kHz 以下を好ましく用いる

ことができる。また、この電界波形としては、連続波でもパルス波でもよい。下限は1 kHz程度が望ましい。

[0057] 一方、第2電源の周波数としては、800 kHz以上を好ましく用いることができる。この第2電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な薄膜が得られる。上限は200 MHz程度が望ましい。

[0058] このような2つの電源から高周波電界を形成することは、第1の高周波電界によって高い放電開始電界強度を有する放電ガスの放電を開始するのに必要であり、また、第2の高周波電界の高い周波数及び高い出力密度によりプラズマ密度を高くして緻密で良質な薄膜を形成することができる。

[0059] (紫外線照射処理)

改質処理の方法としては、紫外線照射による処理も好ましい。紫外線(紫外光と同義)によって生成されるオゾンや活性酸素原子は高い酸化能力を有しており、低温で高い緻密性と絶縁性を有する酸化ケイ素膜又は酸化窒化ケイ素膜を作製することが可能である。

[0060] この紫外線照射により、基材が加熱され、セラミックス化(シリカ転化)に寄与する O_2 と H_2O や、紫外線吸収剤、ポリシラザン自身が励起、活性化されるため、ポリシラザンが励起し、ポリシラザンのセラミックス化が促進され、また得られるセラミックス膜がいっそう緻密になる。紫外線照射は、塗膜形成後であればいずれの時点で実施しても有効である。

[0061] 本実施形態に係る方法では、常用されているいずれの紫外線発生装置でも使用することが可能である。

[0062] なお、本例において、「紫外線」とは、一般には、10~400 nmの波長を有する電磁波をいうが、後述する真空紫外線(10~200 nm)処理以外の紫外線照射処理の場合は、好ましくは210~350 nmの紫外線を用いる。

[0063] 紫外線の照射は、照射される塗膜を担持している基材がダメージを受けない範囲に、照射強度や照射時間を設定する。

[0064] 基材としてプラスチックフィルムを用いた場合を例にとると、たとえば2

kW (80W/cm×25cm) のランプを用い、基材表面の強度が20～300mW/cm²、好ましくは50～200mW/cm²になるように基材ーランプ間距離を設定し、0.1秒～10分間の照射を行うことができる。

[0065] 一般に、紫外線照射処理時の基材温度が150℃以上になると、プラスチックフィルム等の場合には基材の変形や、強度の劣化など、基材が損なわれる。しかしながら、ポリイミド等の耐熱性の高いフィルムや、金属等の基材の場合には、より高温での処理が可能である。従って、この紫外線照射時の基材温度に一般的な上限はなく、基材の種類によって当業者が適宜設定することができる。また、紫外線照射雰囲気特に制限はなく、空气中で実施すればよい。

[0066] このような紫外線の発生方法としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ(172nm、222nm、308nmの単一波長、例えば、ウシオ電機(株)製)、UV光レーザー等が挙げられるが、特に限定されない。また、発生させた紫外線をポリシラザン塗膜に照射する際には、効率の向上のため均一な照射を達成するためにも、発生源からの紫外線を反射板で反射させてから塗膜に当てることが望ましい。

[0067] 紫外線照射は、バッチ処理にも連続処理にも適合可能であり、被塗布基材の形状によって適宜選定することができる。例えば、バッチ処理の場合には、ポリシラザン塗膜を表面に有する基材(例、シリコンウェハー)を上記のような紫外線発生源を具備した紫外線焼成炉で処理することができる。紫外線焼成炉自体は一般に知られており、例えば、アイグラフィクス(株)製を使用することができる。また、ポリシラザン塗膜を表面に有する基材が長尺フィルム状である場合には、これを搬送させながら上記のような紫外線発生源を具備した乾燥ゾーンで連続的に紫外線を照射することによりセラミックス化することができる。紫外線照射に要する時間は、塗布される基材やコーティング組成物の組成、濃度にもよるが、一般に0.1秒～10分、好ましくは0.5秒～3分である。

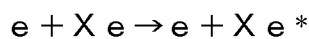
[0068] (真空紫外線照射処理；エキシマ照射処理)

本実施形態において、さらに好ましい改質処理の方法として、真空紫外線照射による処理が挙げられる。真空紫外線照射による処理は、シラザン化合物内の原子間結合力より大きい100～200nmの光エネルギーを用い、好ましくは100～180nmの波長の光のエネルギーを用い、原子の結合を光量子プロセスと呼ばれる光子のみの作用により、直接切断しながら活性酸素やオゾンによる酸化反応を進行させることで、比較的低温で、酸化シリコン膜の形成を行う方法である。

これに必要な真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。

[0069] (エキシマ発光)

Xe, Kr, Ar, Neなどの希ガスの原子は化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。しかし、放電などによりエネルギーを得た希ガスの原子（励起原子）は他の原子と結合して分子を作ることができる。希ガスがキセノンの場合には、



となり、励起されたエキシマ分子である Xe^{2*} が基底状態に遷移するときに172nmのエキシマ光を発光する。エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないので効率が高いことが挙げられる。

[0070] また、余分な光が放射されないので、対象物の温度を低く保つことができる。さらには始動・再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

[0071] エキシマ発光を得るには誘電体バリア放電を用いる方法が知られている。誘電体バリア放電とは、両電極間に誘電体（エキシマランプの場合は透明石英）を介してガス空間を配し、電極に数10kHzの高周波高電圧を印加することによりガス空間に生じる、雷に似た非常に細いmicro dischargeと呼ば

れる放電である。micro dischargeのストリーマが管壁（誘電体）に達すると誘電体表面に電荷が溜まるため、micro dischargeは消滅する。このように、誘電体バリア放電とは、micro dischargeが管壁全体に広がり、生成・消滅を繰り返している放電である。このため肉眼でも分かる光のチラツキを生じる。また、非常に温度の高いストリーマが局所的に直接管壁に達するため、管壁の劣化を早める可能性もある。

[0072] 効率よくエキシマ発光を得る方法としては、誘電体バリア放電以外に無電極電界放電でも可能である。容量性結合による無電極電界放電で、別名RF放電とも呼ばれる。ランプと電極およびその配置は基本的には誘電体バリア放電と同じでよいが、両極間に印加される高周波は数MHzで点灯される。無電極電界放電はこのように空間的にまた時間的に一様な放電が得られるため、チラツキが無い長寿命のランプが得られる。

[0073] 誘電体バリア放電の場合はmicro dischargeが電極間のみで生じるため、放電空間全体で放電を行わせるには外側の電極は外表面全体を覆い、かつ外部に光を取り出すために光を透過するものでなければならない。このため細い金属線を網状にした電極が用いられる。この電極は光を遮らないようにできるだけ細い線が用いられるため、酸素雰囲気中では真空紫外光により発生するオゾンなどにより損傷しやすい。

[0074] これを防ぐためにはランプの周囲、すなわち照射装置内を窒素などの不活性ガスの雰囲気にし、合成石英の窓を設けて照射光を取り出す必要が生じる。合成石英の窓は高価な消耗品であるばかりでなく、光の損失も生じる。

[0075] 二重円筒型ランプは外径が25mm程度であるため、ランプ軸の直下とランプ側面では照射面までの距離の差が無視できず、照度に大きな差を生じる。したがって仮にランプを密着して並べても、一様な照度分布が得られない。合成石英の窓を設けた照射装置にすれば酸素雰囲気中の距離を一様にでき、一様な照度分布が得られる。

[0076] 無電極電界放電を用いた場合には外部電極を網状にする必要は無い。ランプ外面の一部に外部電極を設けるだけでグロー放電は放電空間全体に広がる

。外部電極には通常アルミのブロックで作られた光の反射板を兼ねた電極がランプ背面に使用される。しかし、ランプの外径は誘電体バリア放電の場合と同様に大きいため一様な照度分布にするためには合成石英が必要となる。

[0077] 細管エキシマランプの最大の特徴は構造がシンプルなことである。石英管の両端を閉じ、内部にエキシマ発光を行うためのガスを封入しているだけである。したがって、非常に安価な光源を提供できる。

[0078] 二重円筒型ランプは内外管の両端を接続して閉じる加工をしているため、細管ランプに比べ取り扱いや輸送で破損しやすい。また、細管ランプの管の外径は6～12mm程度で、あまり太いと始動に高い電圧が必要になる。

[0079] 放電の形態は誘電体バリア放電でも無電極電界放電のいずれでも使用できる。電極の形状はランプに接する面が平面であってもよいが、ランプの曲面に合わせた形状にすればランプをしっかり固定できるとともに、電極がランプに密着することにより放電がより安定する。また、アルミで曲面を鏡面にすれば光の反射板にもなる。

[0080] Xeエキシマランプは波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいため、微量な酸素でラディカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。また、有機物の結合を解離させる波長の短い172nmの光のエネルギーは能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間でポリシラザン含有層の改質を実現できる。したがって、波長185nm、254nmの発する低圧水銀ランプやプラズマ洗浄と比べて高スループットに伴うプロセス時間の短縮や設備面積の縮小、熱によるダメージを受けやすい有機材料やプラスチック基板などへの照射を可能としている。

[0081] エキシマランプは光の発生効率が高いため低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域で単一波長のエネルギーを照射するため、解射対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を持っている。このため、熱の影響を受けやす

いとされるPETなどのフレキシブルフィルム材料に適している。

[0082] また、バリア層12を形成する材料としては、上述のポリシラザン改質層に加えて、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。さらに当該バリア性フィルムの脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層（有機層）の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0083] また、これらの形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。特に、特開2004-68143号公報に記載の大気圧プラズマ重合法を好ましく用いることができる。

[0084] [第1電極（アノード側）、第2電極（カソード）]
（第1電極）

有機EL素子10は、第1電極13が実質的なアノードとなる。有機EL素子10は、第1電極13を透過して基材11側から光を取り出す、ボトムエミッション型の素子である。このため、第1電極13は、透光性の導電層により形成される必要がある。

[0085] 第1電極13は、例えば、銀を主成分として構成された層であって、銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層である。このような第1電極13の形成方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法等）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。

[0086] 第1電極13を構成する銀（Ag）を主成分とする合金は、一例として銀マグネシウム（AgMg）、銀銅（AgCu）、銀パラジウム（AgPd）、銀パラジウム銅（AgPdCu）、銀インジウム（AgIn）等が挙げら

れる。

[0087] 以上のような第1電極13は、銀又は銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であってもよい。

[0088] さらに、この第1電極13は、厚さが3～15 nmの範囲にあることが好ましい。厚さ15 nm以下では、層の吸収成分及び反射成分が低く抑えられ、第1電極13の光透過率が維持されるため好ましい。また、厚さが3 nm以上であることにより、層の導電性も確保される。

[0089] なお、以上のような、第1電極13は、上部が保護膜で覆われていてもよく、別の導電性層が積層されていてもよい。この場合、有機EL素子10の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び導電性層が光透過性を有することが好ましい。

また、第1電極13の下部、すなわち、バリア層12と第1電極13の間にも、必要に応じた層を設けた構成としてもよい。例えば、第1電極13の特性向上や、形成を容易にするための下地層等を形成してもよい。

また、第1電極13は、上記銀を主成分とする以外の構成としてもよい。例えば、他の金属や合金、ITO、酸化亜鉛、酸化スズ等の各種の透明導電性物質薄膜を用いてもよい。

[0090] (第2電極)

第2電極15は、有機機能層14に電子を供給するためのカソードとして機能する電極層であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物、及びこれらの混合物が用いられる。具体的には、金、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0091] 第2電極15は、これらの導電性材料を蒸着やスパッタリング等の方法により形成することができる。また、第2電極15としてのシート抵抗は、数百Ω／sq. 以下が好ましく、厚さは通常5 nm～5 μm、好ましくは5 n

m～200nmの範囲で選ばれる。

[0092] なお、この有機EL素子10が、第2電極15側からも発光光を取り出す両面発光型であれば、上述した導電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して第2電極15を構成する。

[0093] [窒素含有層]

上記第1電極13を、銀又は銀を主成分とした合金の層で形成する場合には、この第1電極13の下地層として、下記の窒素原子を含む有機化合物層を形成する好ましい。以下、この窒素原子を含む有機化合物層を、窒素含有層と称して説明する。

[0094] 窒素含有層は、第1電極13に隣接して設けられた層であり、窒素原子(N)を含有する化合物を用いて構成されている。窒素含有層の膜厚は、1μm以下、好ましくは100nm以下である。そして特にこの化合物は、一例として当該化合物に含有される窒素原子のうち、特に第1電極13を構成する主材料である銀と安定的に結合する窒素原子の非共有電子対を「有効非共有電子対」とし、この「有効非共有電子対」の含有率が所定範囲である。

[0095] ここで「有効非共有電子対」とは、化合物に含有される窒素原子が有する非共有電子対のうち、芳香族性に関与せずかつ金属に配位していない非共有電子対であることとする。ここでの芳香族性とは、π電子を持つ原子が環状に並んだ不飽和環状構造を言い、いわゆる「ヒュッケル則」に従う芳香族性であって、環上のπ電子系に含まれる電子の数が「 $4n+2$ 」($n=0$ 、または自然数)個であることを条件としている。

[0096] 以上のような「有効非共有電子対」は、その非共有電子対を備えた窒素原子自体が、芳香環を構成するヘテロ原子であるか否かにかかわらず、窒素原子が有する非共有電子対が芳香族性に関与しているか否かによって選択される。例えば、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子であっても、その窒素原子が芳香族性に関与しない非共有電子対を有していれば、その非共有電子対は「有効非共有電子対」の一つとしてカウントされる。これに対して、ある窒素原子が芳香環を構成するヘテロ原子でない場合であっても、その

窒素原子の非共有電子対の全てが芳香族性に関与していれば、その窒素原子の非共有電子対は「有効非共有電子対」としてカウントされることはない。尚、各化合物において、上述した「有効非共有電子対」の数 n は、「有効非共有電子対」を有する窒素原子の数と一致する。

[0097] 特に本実施形態においては、このような化合物の分子量 M に対する「有効非共有電子対」の数 n を、例えば有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ と定義する。そして窒素含有層は、この $[n/M]$ が、 $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ となるように選択された化合物を用いて構成されているところが特徴的である。また窒素含有層は、以上のように定義される有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が、 $3.9 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ の範囲であればさらに好ましい。

[0098] また窒素含有層は、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した所定範囲である化合物を用いて構成されていれば良く、このような化合物のみで構成されていても良く、またこのような化合物と他の化合物とを混合して用いて構成されていても良い。他の化合物は、窒素原子が含有されていてもいなくても良く、さらに有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した所定範囲でなくても良い。

[0099] 窒素含有層が、複数の化合物を用いて構成されている場合、例えば化合物の混合比に基づき、これらの化合物を混合した混合化合物の分子量 M を求め、この分子量 M に対しての「有効非共有電子対」の合計の数 n を、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の平均値として求め、この値が上述した所定範囲であることが好ましい。つまり窒素含有層自体の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が所定範囲であることが好ましい。

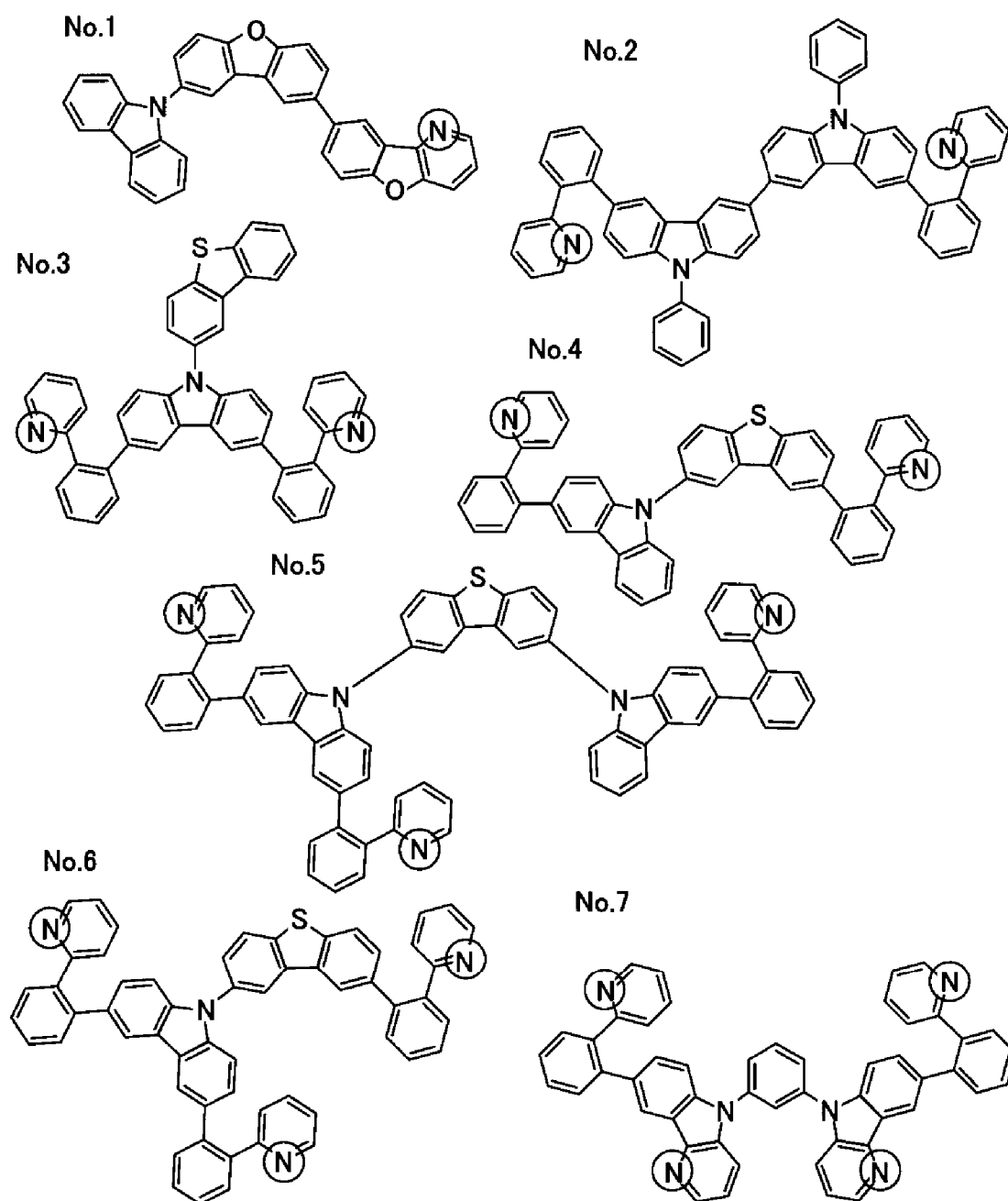
[0100] 尚、窒素含有層が、複数の化合物を用いて構成されている場合であって、膜厚方向に化合物の混合比（含有比）が異なる構成であれば、第1電極13と接する側の窒素含有層の表面層における有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が所定範囲であれば良い。

[0101] （化合物－1）

以下に、窒素含有層を構成する化合物として、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ を満たす化合物の具体例（No. 1～No. 45）を示す。各化合物No. 1～No. 45には、[有効非共有電子対]を有する窒素原子に対して○を付した。また、下記表1には、これらの化合物No. 1～No. 45の分子量M、[有効非共有電子対]の数n、および有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ を示す。下記化合物No. 33の銅フタロシアニンにおいては、窒素原子が有する非共有電子対のうち銅に配位していない非共有電子対が[有効非共有電子対]としてカウントされる。

[0102]

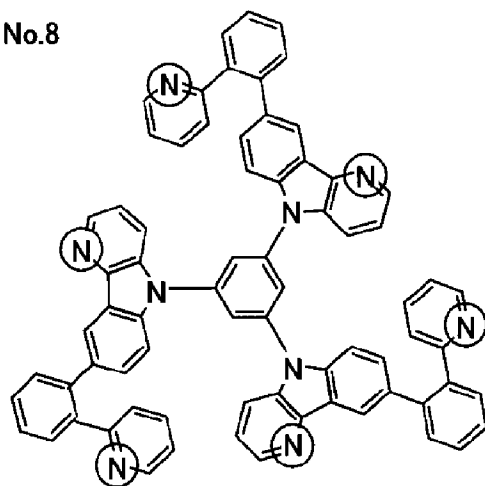
[化2]



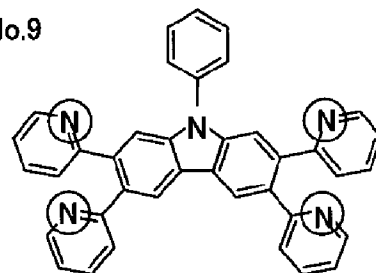
[0103]

[化3]

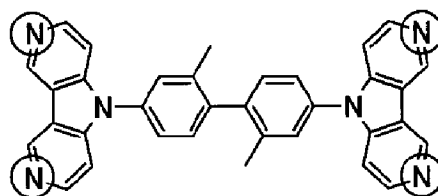
No.8



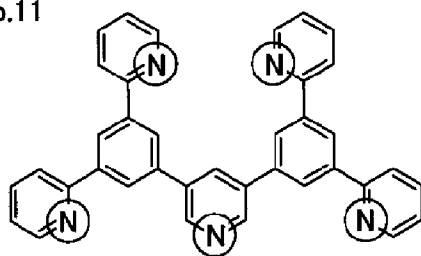
No.9



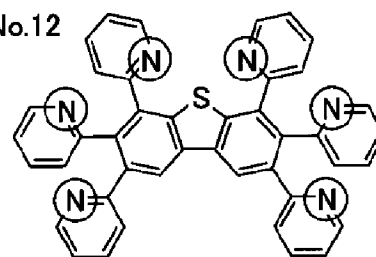
No.10



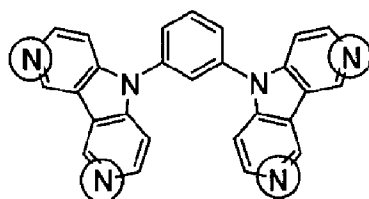
No.11



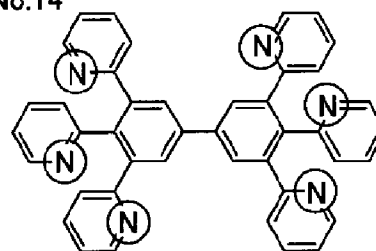
No.12



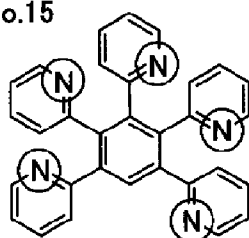
No.13



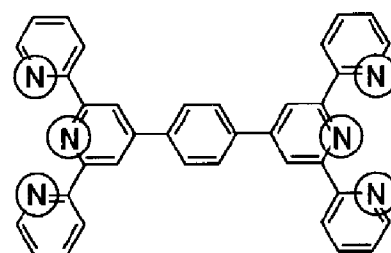
No.14



No.15



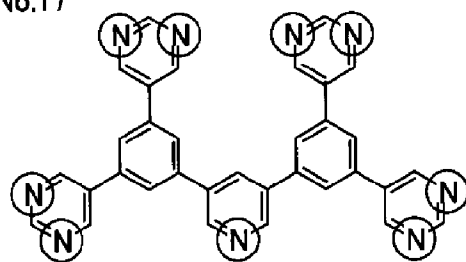
No.16



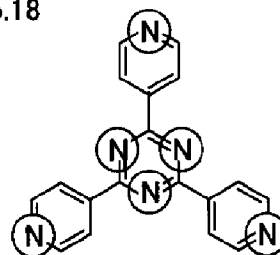
[0104]

[化4]

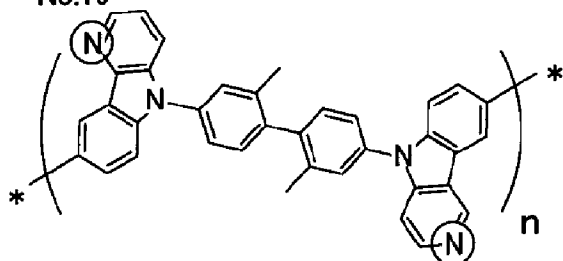
No.17



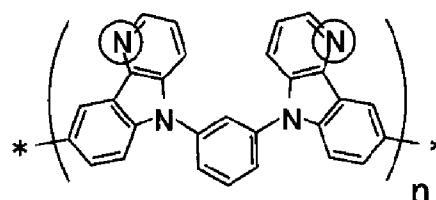
No.18



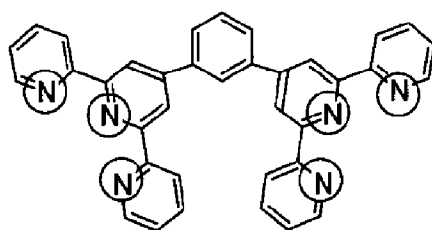
No.19



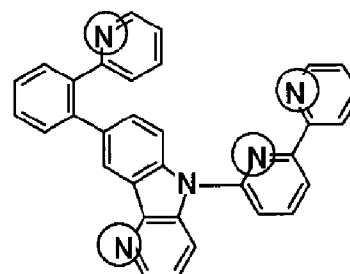
No.20



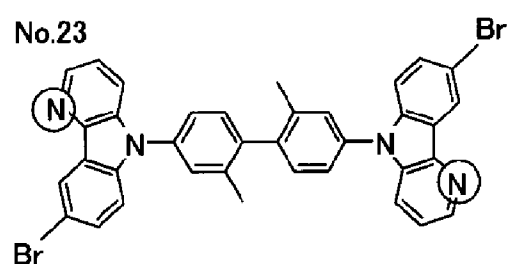
No.21



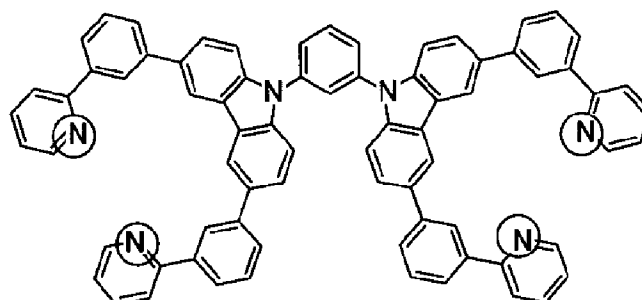
No.22



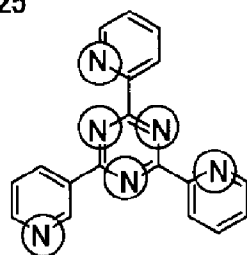
No.23



No.24



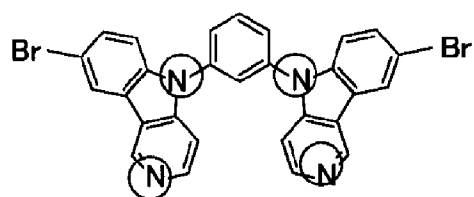
No.25



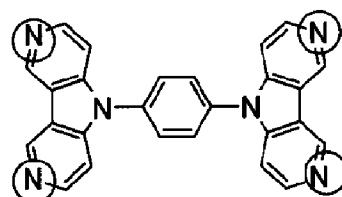
[0105]

[化5]

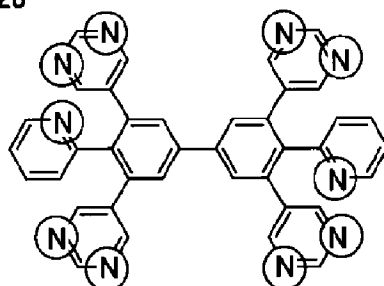
No.26



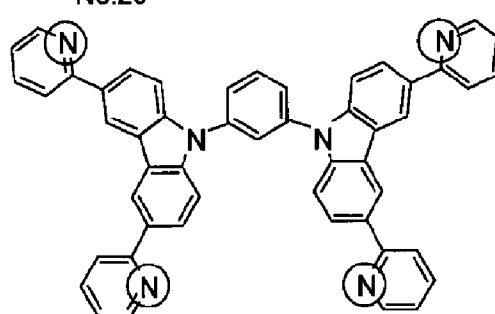
No.27



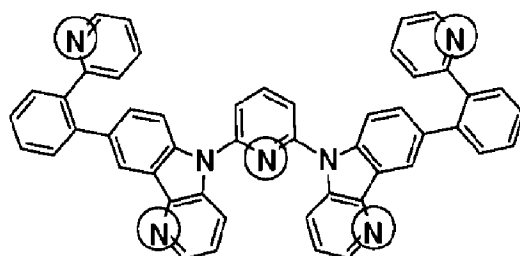
No.28



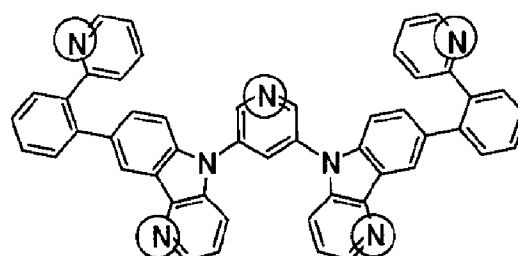
No.29



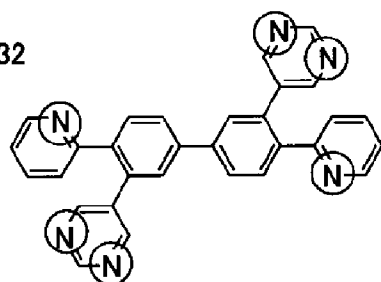
No.30



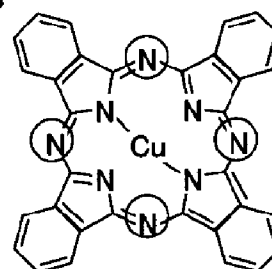
No.31



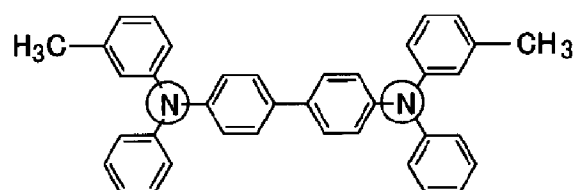
No.32



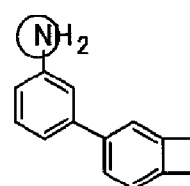
No.33



No.34



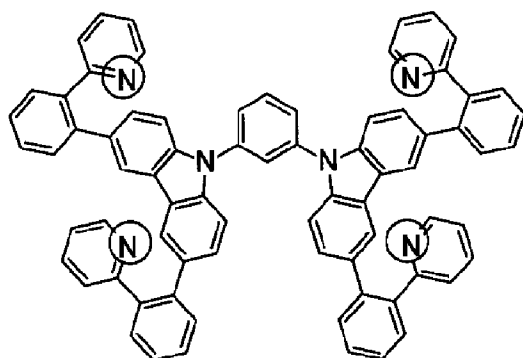
No.35



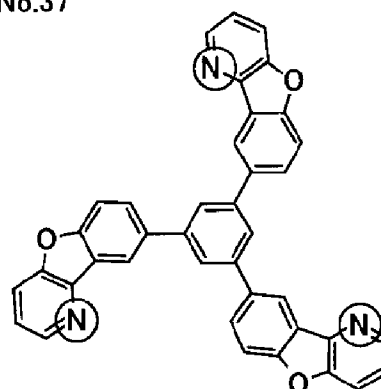
[0106]

[化6]

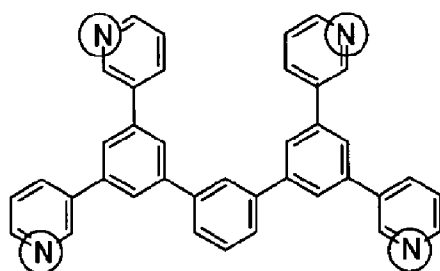
No.36



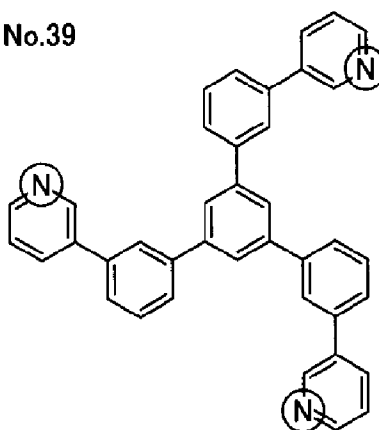
No.37



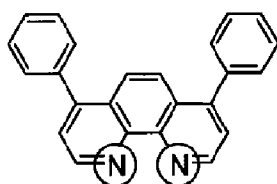
No.38



No.39



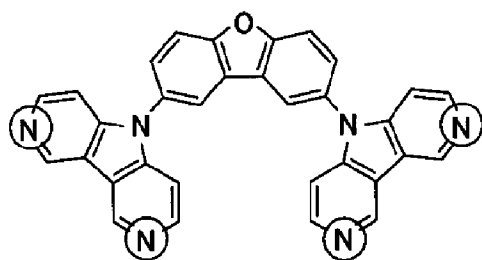
No.40



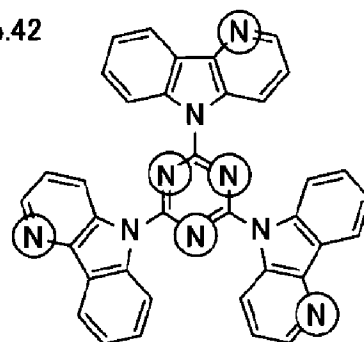
[0107]

[化7]

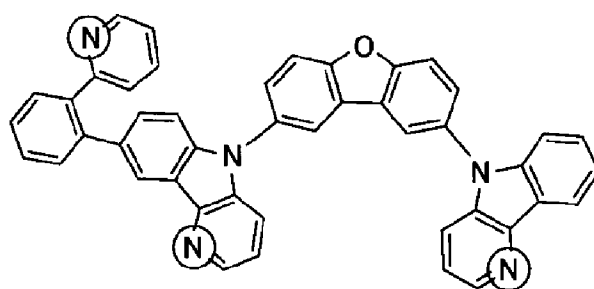
No.41



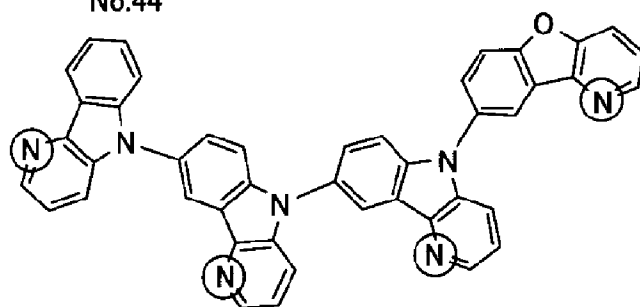
No.42



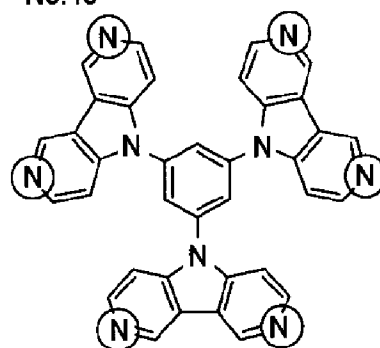
No.43



No.44



No.45



[0108]

[表1]

化合物	有効非共有電子 対の個数[n]	分子量 [M]	[n/M]	該当一般式
No. 1	1	500.55	2.0E-03	(1b)
No. 2	2	790.95	2.5E-03	
No. 3	2	655.81	3.0E-03	
No. 4	2	655.81	3.0E-03	
No. 5	3	974.18	3.1E-03	(2)
No. 6	3	808.99	3.7E-03	
No. 7	4	716.83	5.6E-03	(1a-1)、(2)
No. 8	6	1036.19	5.8E-03	(1a-1)、(4)
No. 9	4	551.64	7.3E-03	
No. 10	4	516.60	7.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 11	5	539.63	9.3E-03	
No. 12	6	646.76	9.3E-03	(5)
No. 13	4	412.45	9.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 14	6	616.71	9.7E-03	(5)
No. 15	5	463.53	1.1E-02	(2)
No. 16	6	540.62	1.1E-02	(6)
No. 17	9	543.58	1.7E-02	
No. 18	6	312.33	1.9E-02	
No. 19	2	512.60	3.9E-03	(1a-1)
No. 20	2	408.45	4.9E-03	(1a-1)
No. 21	6	540.62	1.1E-02	(6)
No. 22	4	475.54	8.4E-03	(1a-1)
No. 23	2	672.41	3.0E-03	(1a-1)
No. 24	4	1021.21	3.9E-03	
No. 25	6	312.33	1.9E-02	(6)
No. 26	4	568.26	7.0E-03	(1a)
No. 27	4	412.45	9.7E-03	(1a-2)、(3)
No. 28	10	620.66	1.6E-02	(5)
No. 29	4	716.83	5.6E-03	
No. 30	5	717.82	7.0E-03	(1a-1)、(2)
No. 31	5	717.82	7.0E-03	(1a-1)、(2)
No. 32	6	464.52	1.3E-02	
No. 33	4	576.10	6.9E-03	
No. 34	2	516.67	3.9E-03	
No. 35	1	195.26	5.1E-03	
No. 36	4	1021.21	3.9E-03	(2)
No. 37	3	579.60	5.2E-03	(1b)
No. 38	4	538.64	7.4E-03	
No. 39	3	537.65	5.6E-03	
No. 40	2	332.40	6.0E-03	
No. 41	4	502.15	8.0E-03	(1a-2)、(3)
No. 42	6	579.19	1.0E-02	(1a-1)
No. 43	3	653.22	4.6E-03	(1a-1)
No. 44	4	667.21	6.0E-03	(1a-1)、(1b)
No. 45	6	579.19	1.0E-02	(1a-2)、(3)

[0109] 尚、上記表1には、これらの例示化合物が、以降に説明する他の化合物を表す一般式(1)～(6)他にも属する場合の該当一般式を示した。

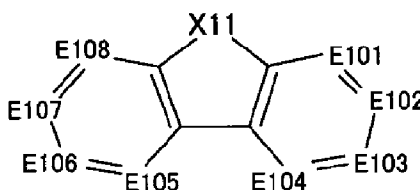
[0110] (化合物-2)

また窒素含有層を構成する化合物としては、以上のような有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した所定範囲である化合物の他、この窒素含有層が適用される電子デバイスごとに必要とされる性質を有する化合物が用いられる。例えば、有機電界発光素子の電極に用いられる場合、その成膜性の観点から、窒素含有層を構成する化合物としては、以降に説明する一般式(1)～(6)他で表される化合物が用いられる。

[0111] これらの一般式(1)～(6)他で示される化合物の中には、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の範囲に当てはまる化合物も含まれ、このような化合物であれば単独で窒素含有層を構成する化合物として用いることができる(上記表1参照)。一方、下記一般式(1)～(6)他で示される化合物が、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の範囲に当てはまらない化合物であれば、有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が上述した範囲の化合物と混合することで窒素含有層を構成する化合物として用いることが好ましい。

[0112] [化8]

一般式(1)



[0113] 上記一般式(1)中におけるX11は、 $-N(R11)-$ または $-O-$ を表す。また一般式(1)中におけるE101～E108は、各々 $-C(R12)=$ または $-N=$ を表す。E101～E108のうち少なくとも1つは $-N=$ である。上記R11およびR12は、それぞれが水素原子(H)または置換基を表す。

[0114] この置換基の例としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基

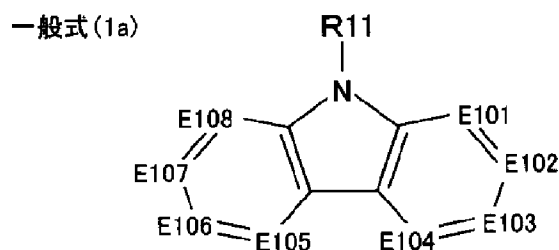
、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、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

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

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

[0115] これらの置換基の一部は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0116] [化9]

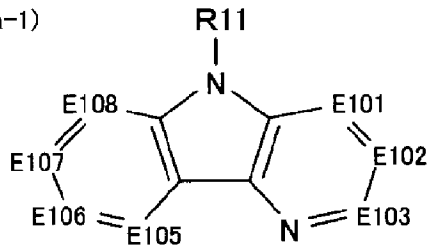


[0117] 上記一般式(1a)で示される化合物は、上記一般式(1)で示される化合物の一形態であり、一般式(1)におけるX11を-N(R11)-とした化合物である。

[0118]

[化10]

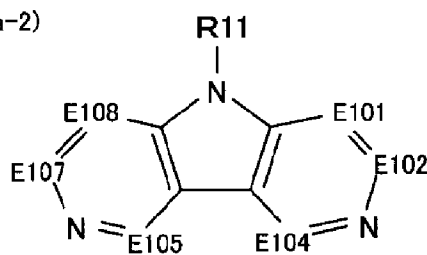
一般式(1a-1)



[0119] 上記一般式(1a-1)で示される化合物は、上記一般式(1a)で示される化合物の一形態であり、一般式(1a)におけるE104を-N=とした化合物である。

[0120] [化11]

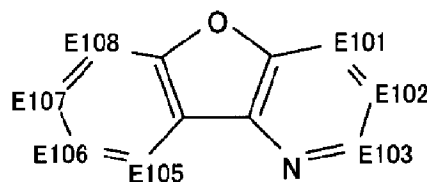
一般式(1a-2)



[0121] 上記一般式(1a-2)で示される化合物は、上記一般式(1a)で示される化合物の他の形態であり、一般式(1a)におけるE103およびE106を-N=とした化合物である。

[0122] [化12]

一般式(1b)

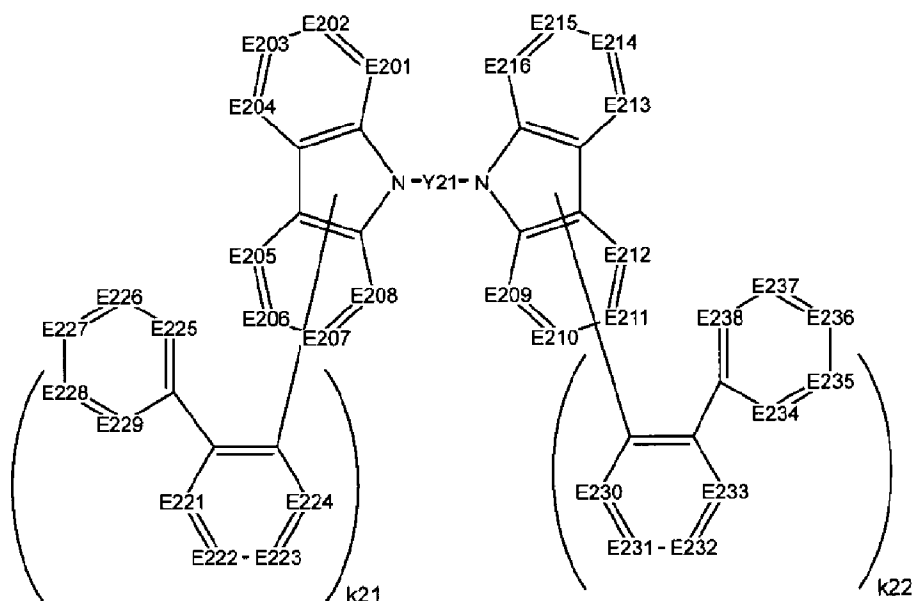


[0123] 上記一般式(1b)で示される化合物は、上記一般式(1)で示される化合物の他の形態であり、一般式(1)におけるX11を-O-とし、E104を-N=とした化合物である。

[0124]

[化13]

一般式(2)



[0125] 上記一般式(2)は、一般式(1)の一形態でもある。上記一般式(2)の式中、Y21は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。E201～E216、E221～E238は、各々C(R21)=または-N=を表す。R21は水素原子(H)または置換基を表す。ただし、E221～E229の少なくとも1つ、およびE230～E238の少なくとも1つは-N=を表す。k21およびk22は0～4の整数を表すが、k21+k22は2以上の整数である。

[0126] 一般式(2)において、Y21で表されるアリーレン基としては、例えば、*o*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基(例えば、[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル基、3,3'-ビフェニルジイル基、3,6-ビフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が例示される。

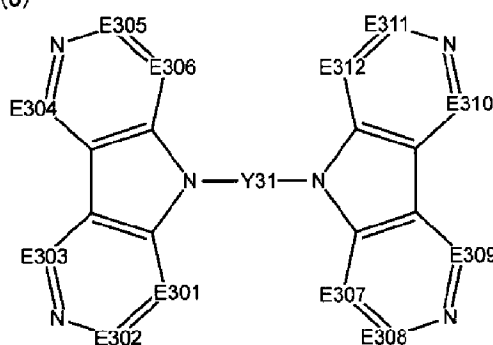
- [0127] また一般式(2)において、Y21で表されるヘテロアリーレン基としては、例えば、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(モノアザカルボリン環ともいい、カルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す)、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される2価の基等が例示される。
- [0128] Y21で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基の好ましい態様としては、ヘテロアリーレン基の中でも、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を含むことが好ましく、また、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基としては、ジベンゾフラン環から導出される基またはジベンゾチオフェン環から導出される基が好ましい。
- [0129] 一般式(2)において、E201~E216、E221~E238で各々表される-C(R21)=のR21が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式(1)のR11、R12として例示した置換基が同様に適用される。
- [0130] 一般式(2)において、E201~E208のうちの6つ以上、およびE209~E216のうちの6つ以上が、各々-C(R21)=で表されることが好ましい。
- [0131] 一般式(2)において、E225~E229の少なくとも1つ、およびE234~E238の少なくとも1つが-N=を表すことが好ましい。
- [0132] さらに、一般式(2)において、E225~E229のいずれか1つ、およびE234~E238のいずれか1つが-N=を表すことが好ましい。
- [0133] また、一般式(2)において、E221~E224およびE230~E233が、各々-C(R21)=で表されることが好ましい態様として挙げられる。
- [0134] さらに、一般式(2)で表される化合物において、E203が-C(R2

1) =で表され、かつ R 2 1 が連結部位を表すことが好ましく、さらに、E 2 1 1 も同時に -C (R 2 1) =で表され、かつ R 2 1 が連結部位を表すことが好ましい。

[0135] さらに、E 2 2 5 及び E 2 3 4 が -N= で表されることが好ましく、E 2 2 1 ~ E 2 2 4 および E 2 3 0 ~ E 2 3 3 が、各々 -C (R 2 1) = で表されることが好ましい。

[0136] [化14]

一般式 (3)



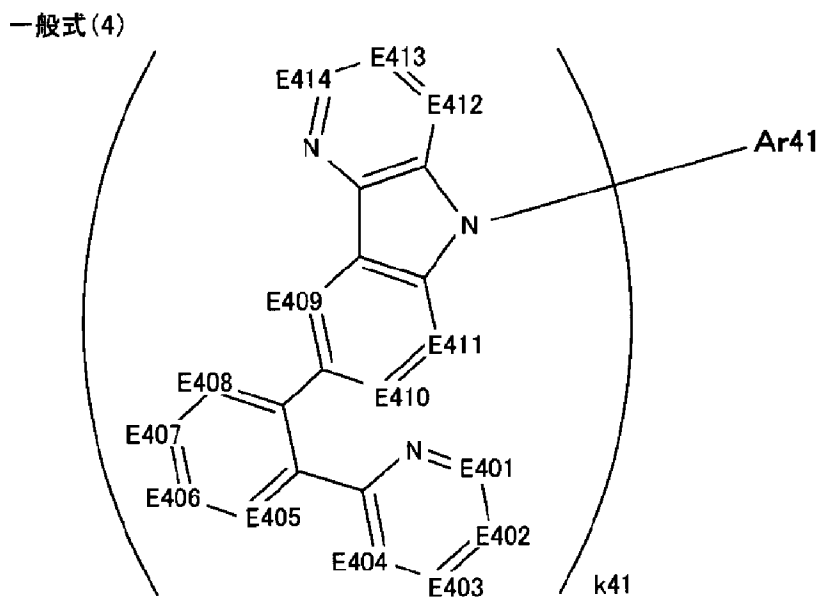
[0137] 上記一般式 (3) は、一般式 (1 a - 2) の一形態でもある。上記一般式 (3) の式中、E 3 0 1 ~ E 3 1 2 は、各々 -C (R 3 1) = を表し、R 3 1 は水素原子 (H) または置換基を表す。また、Y 3 1 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる 2 価の連結基を表す。

[0138] 上記一般式 (3) において、E 3 0 1 ~ E 3 1 2 で各々表される -C (R 3 1) = の R 3 1 が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式 (1) の R 1 1, R 1 2 として例示した置換基が同様に適用される。

[0139] また一般式 (3) において、Y 3 1 で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる 2 価の連結基の好ましい態様としては、一般式 (2) の Y 2 1 と同様のものが挙げられる。

[0140]

[化15]



[0141] 上記一般式(4)は、一般式(1a-1)の一形態でもある。上記一般式(4)の式中、E401～E414は、各々-C(R41)=を表し、R41は水素原子(H)または置換基を表す。またAr41は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。さらにk41は3以上の整数を表す。

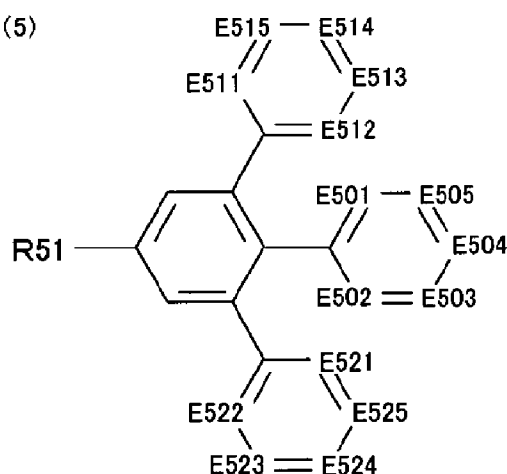
[0142] 上記一般式(4)において、E401～E414で各々表される-C(R41)=のR41が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式(1)のR11、R12として例示した置換基が同様に適用される。

[0143] また一般式(4)において、Ar41が芳香族炭化水素環を表す場合、この芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環は、さらに一般式(1)のR11、R12として例示した置換基を有しても良い。

[0144] また一般式（４）において、 Ar_{41} が芳香族複素環を表す場合、この芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環等が挙げられる。尚、アザカルバゾール環とは、カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が１つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。これらの環は、さらに一般式（１）において、 R_{11} 、 R_{12} として例示した置換基を有しても良い。

[0145] [化16]

一般式(5)



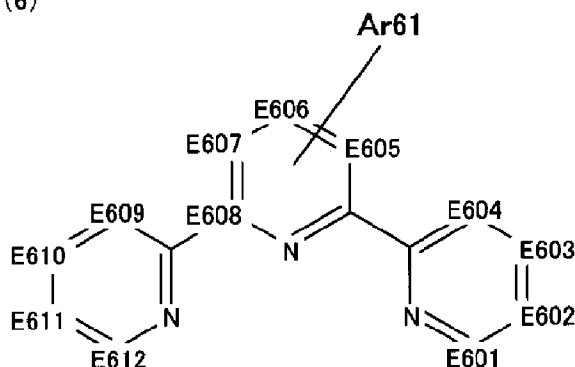
[0146] 上記一般式（５）の式中、 R_{51} は置換基を表す。 E_{501} 、 E_{502} 、 $E_{511} \sim E_{515}$ 、 $E_{521} \sim E_{525}$ は、各々 $-C(R_{52})=$ または $-N=$ を表す。 $E_{503} \sim E_{505}$ は、各々 $-C(R_{52})=$ を表す。 R_{52} は、水素原子（ H ）または置換基を表す。 E_{501} および E_{502} のうちの少なくとも１つは $-N=$ であり、 $E_{511} \sim E_{515}$ のうちの少なくとも１つは $-N=$ であり、 $E_{521} \sim E_{525}$ のうちの少なくとも１つは $-N=$ である。

[0147] 上記一般式（５）において、 R_{51} が表す置換基および R_{52} が置換基を

表す場合、これらの置換基の例としては、一般式（１）の R_{11} 、 R_{12} として例示した置換基が同様に適用される。

[0148] [化17]

一般式(6)



[0149] 上記一般式（６）の式中、 $E_{601} \sim E_{612}$ は、各々 $-C(R_{61})=$ または $-N=$ を表し、 R_{61} は水素原子（ H ）または置換基を表す。また Ar_{61} は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。

[0150] 上記一般式（６）において、 $E_{601} \sim E_{612}$ で各々表される $-C(R_{61})=$ の R_{61} が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式（１）の R_{11} 、 R_{12} として例示した置換基が同様に適用される。

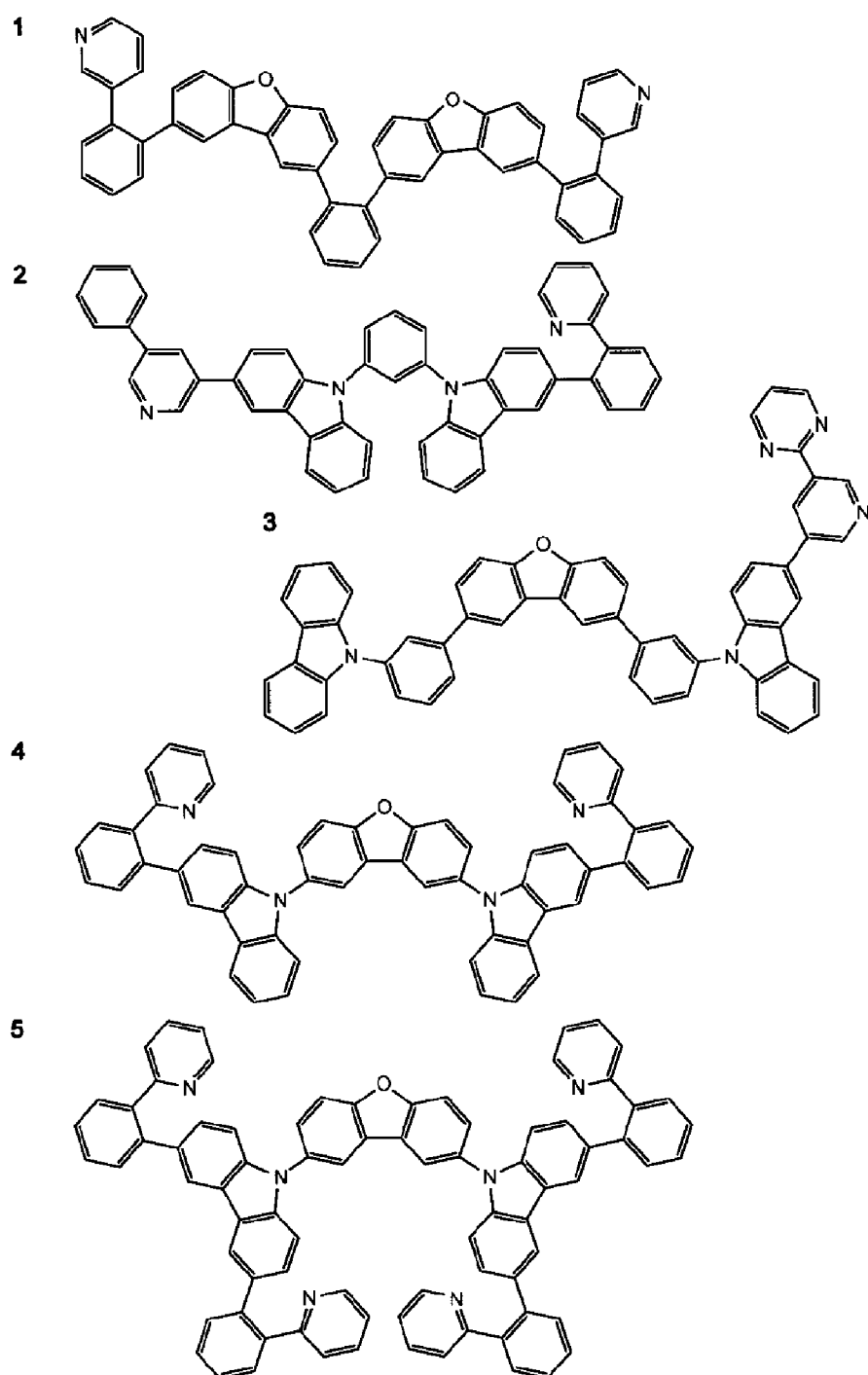
[0151] また一般式（６）において、 Ar_{61} が表す、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式（４）の Ar_{41} と同様のものが挙げられる。

[0152] （化合物－３）

また窒素含有層を構成するさらに他の化合物として、以上のような一般式（１）～（６）やその他の一般式で表される化合物の他、下記に具体例を示す化合物 １～１３４ が例示される。これらの化合物は、電子輸送性または電子注入性を備えた材料である。尚、これらの化合物 １～１３４ の中には、上述した有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ の範囲に当てはまる化合物も含まれ、このような化合物であれば単独で窒素含有層を構成する化合物として用いることができる。さらに、これらの化合物 １～１３４ の中には、上述した

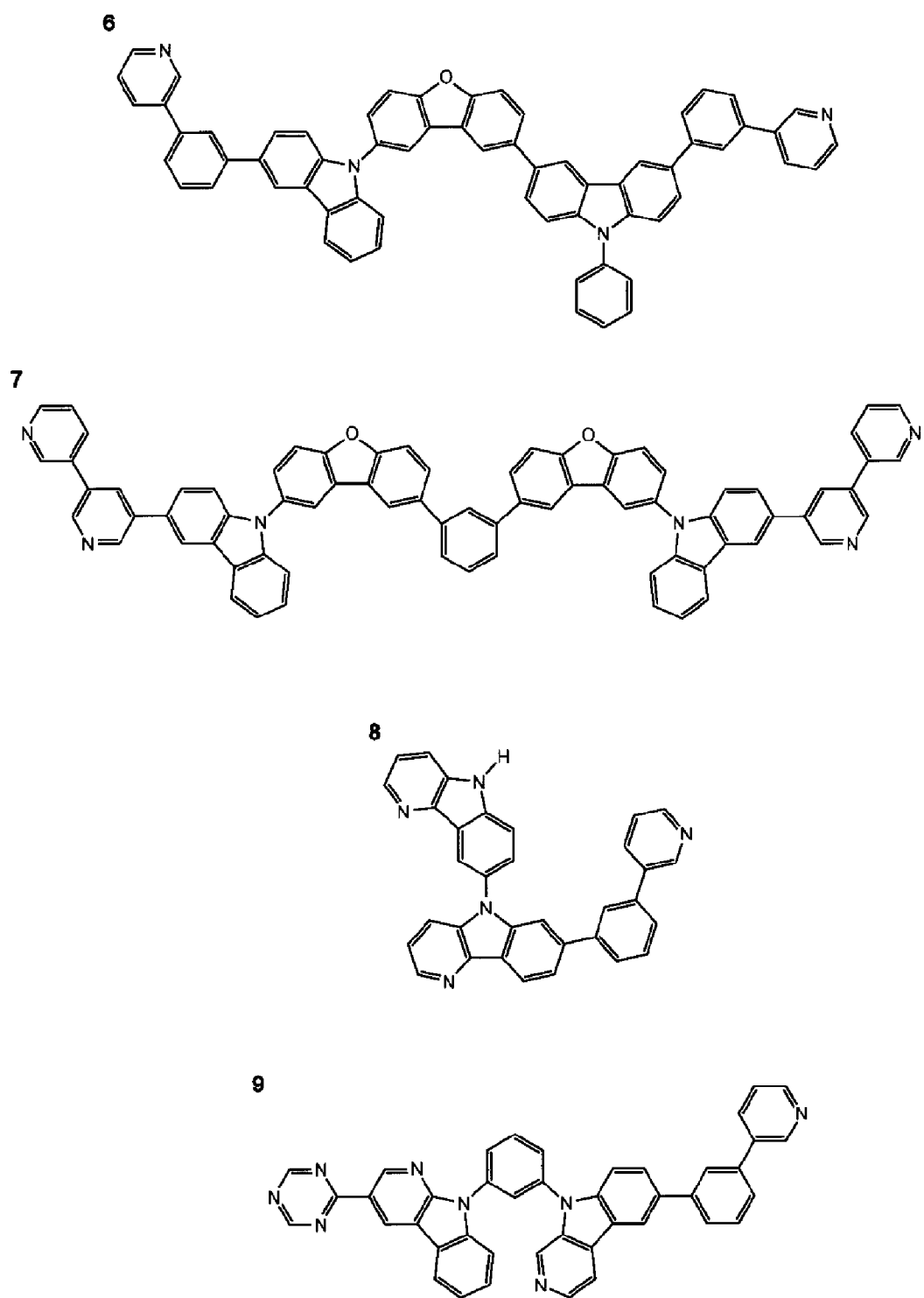
一般式（１）～（６）やその他の一般式に当てはまる化合物もある。

[0153] [化18]



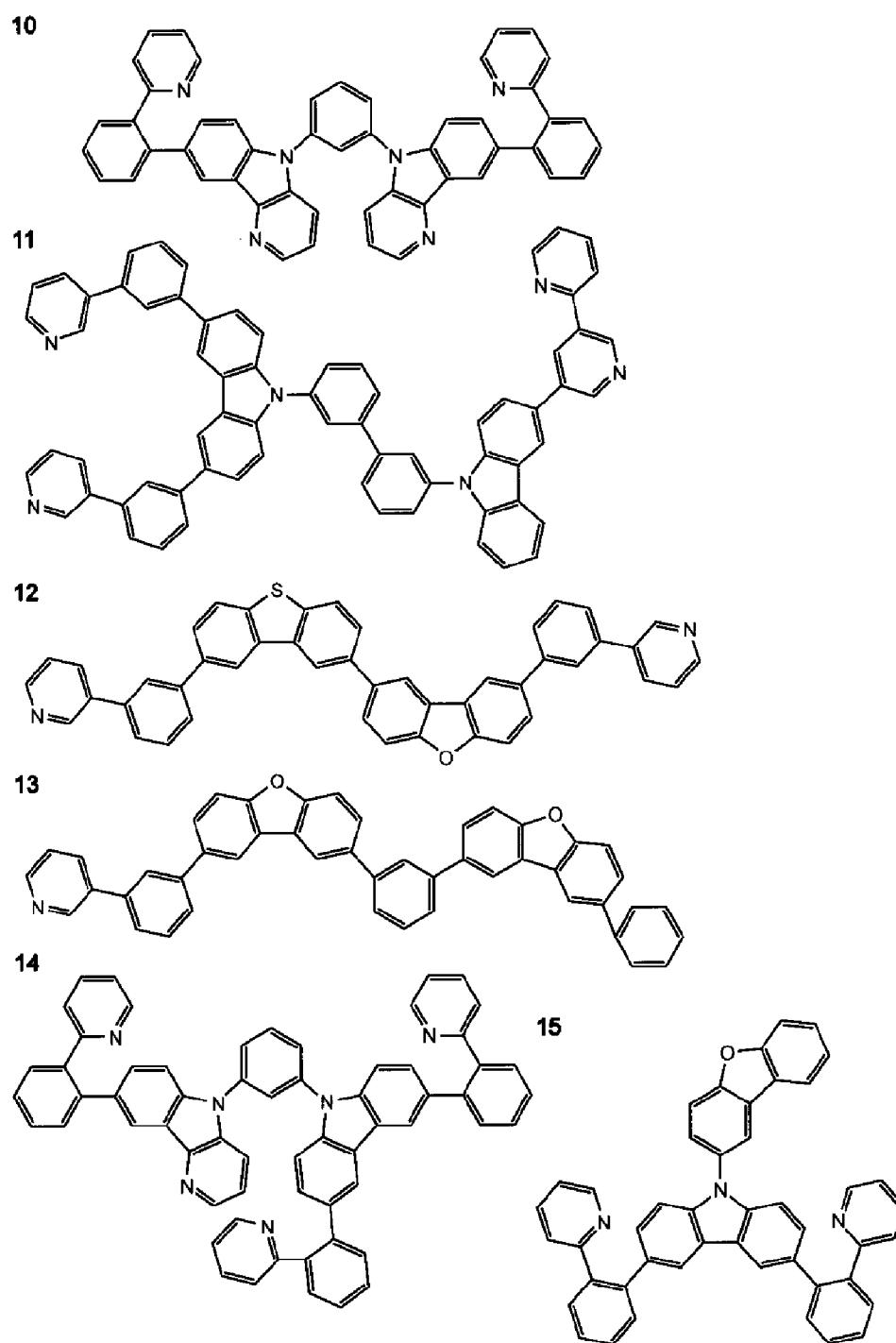
[0154]

[化19]



[0155]

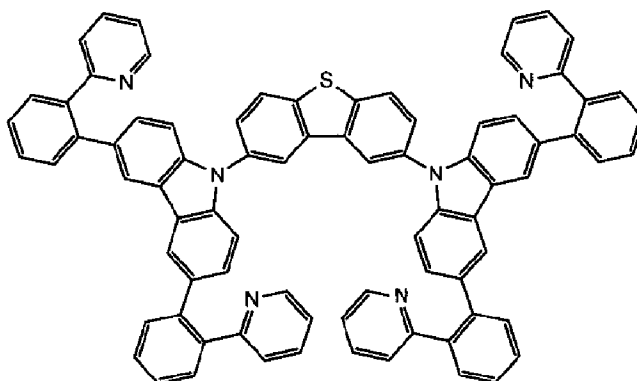
[化20]



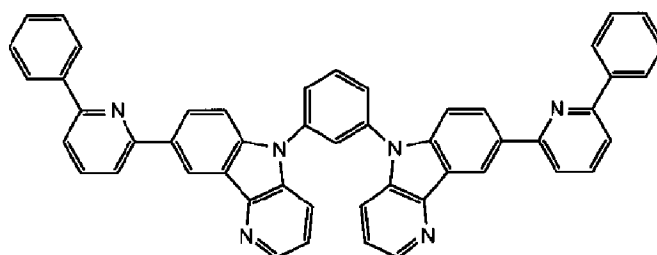
[0156]

[化21]

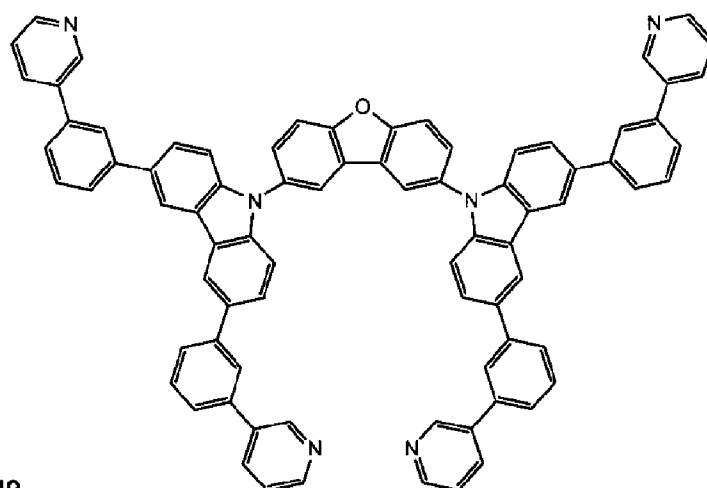
16



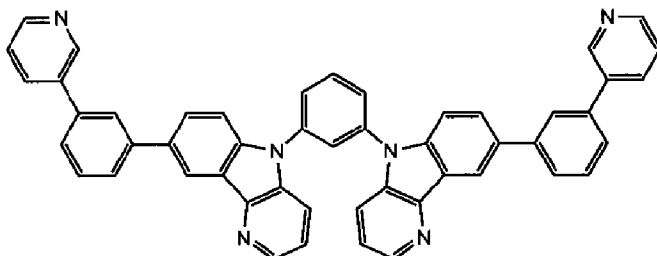
17



18

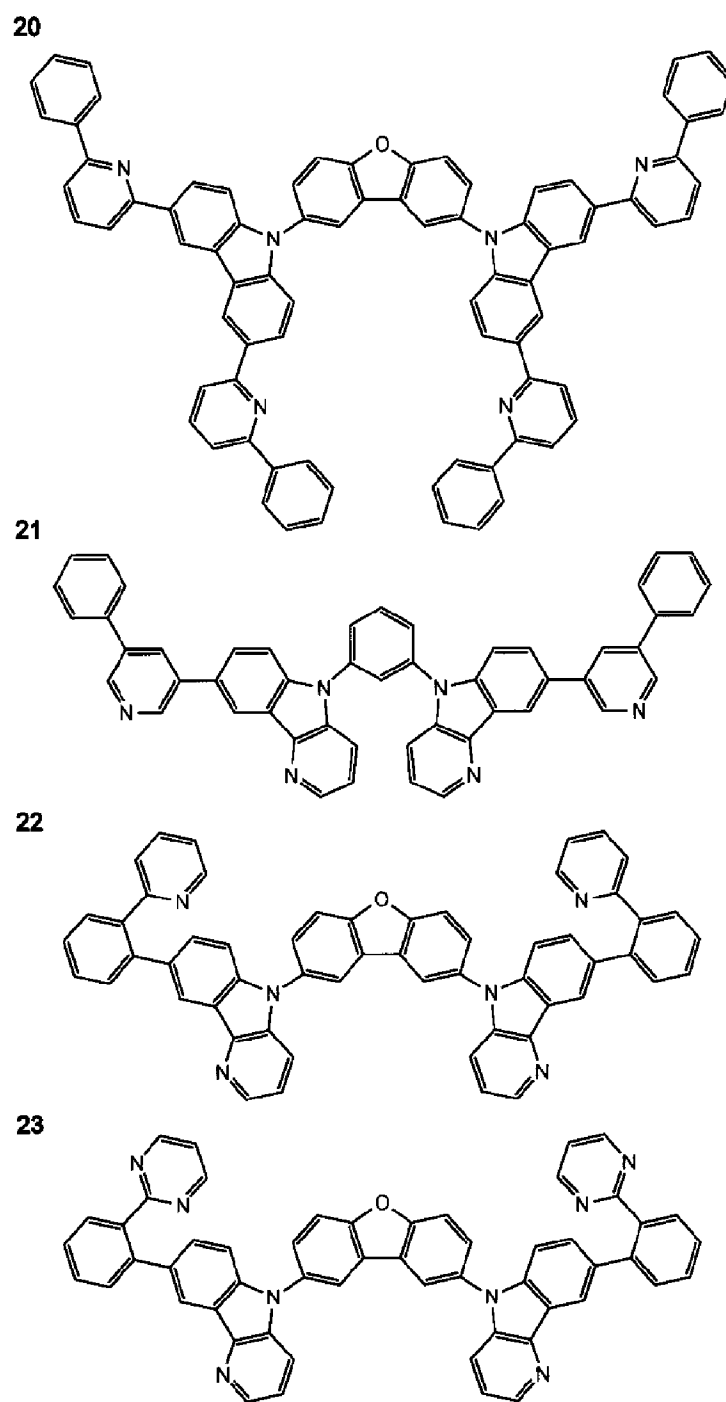


19



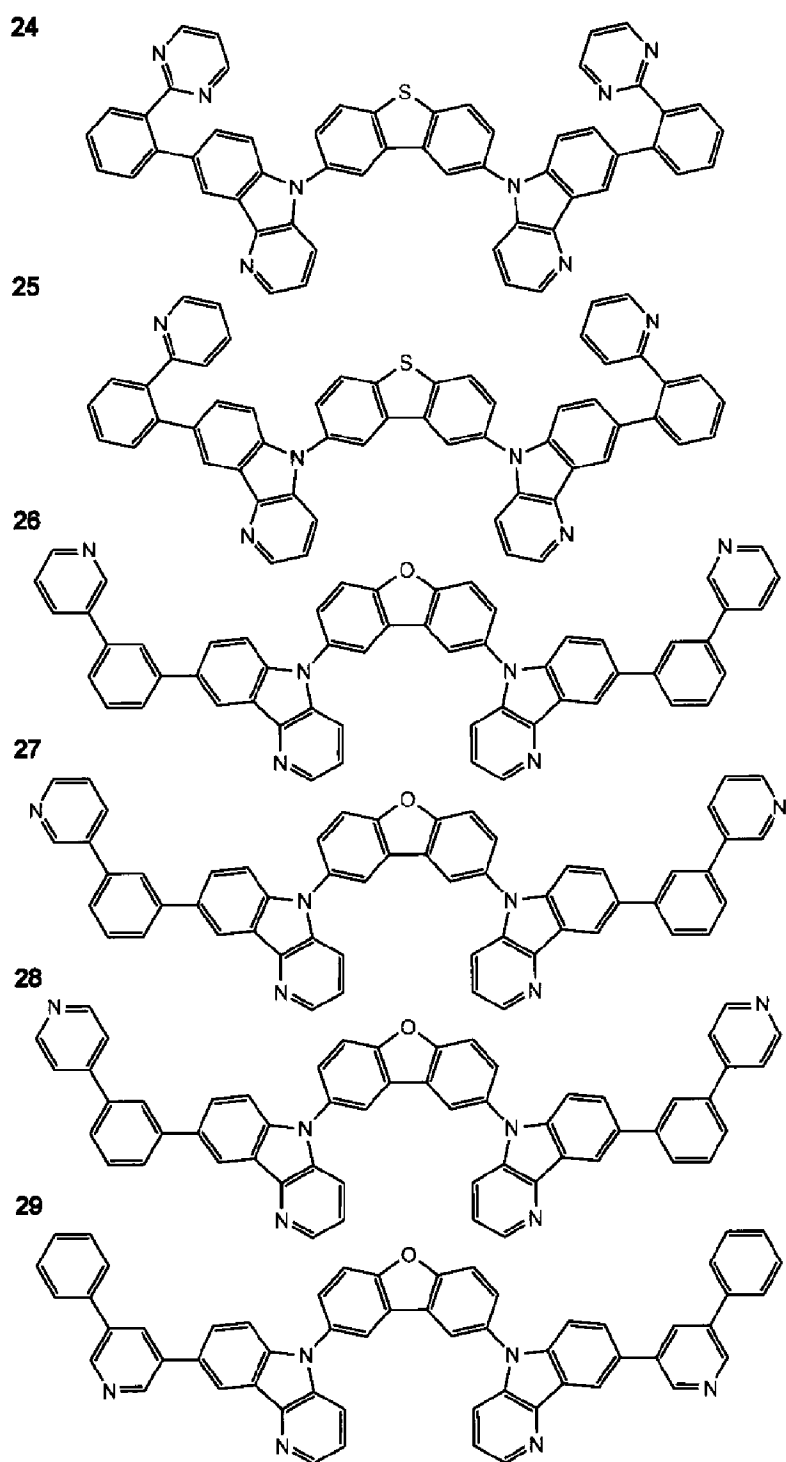
[0157]

[化22]



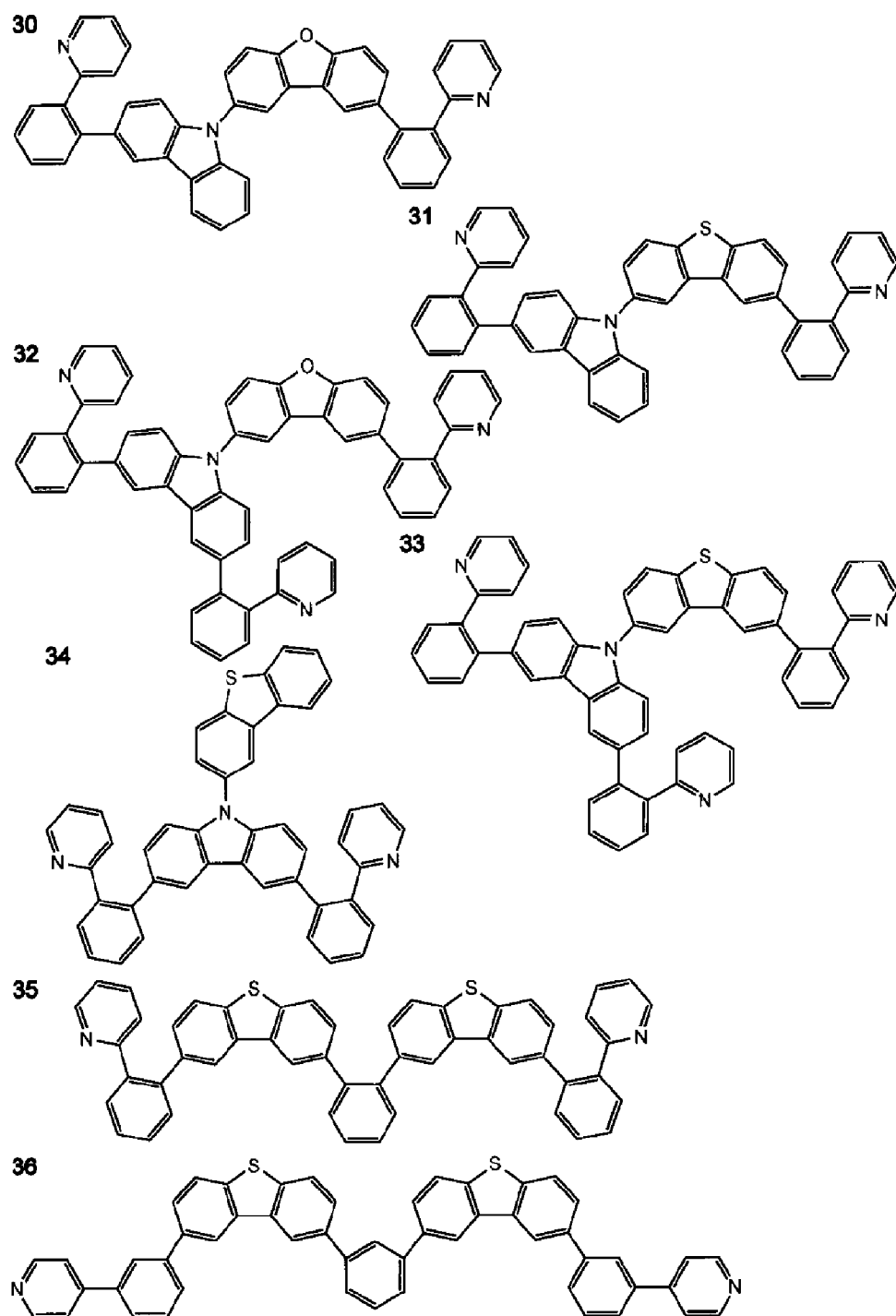
[0158]

[化23]



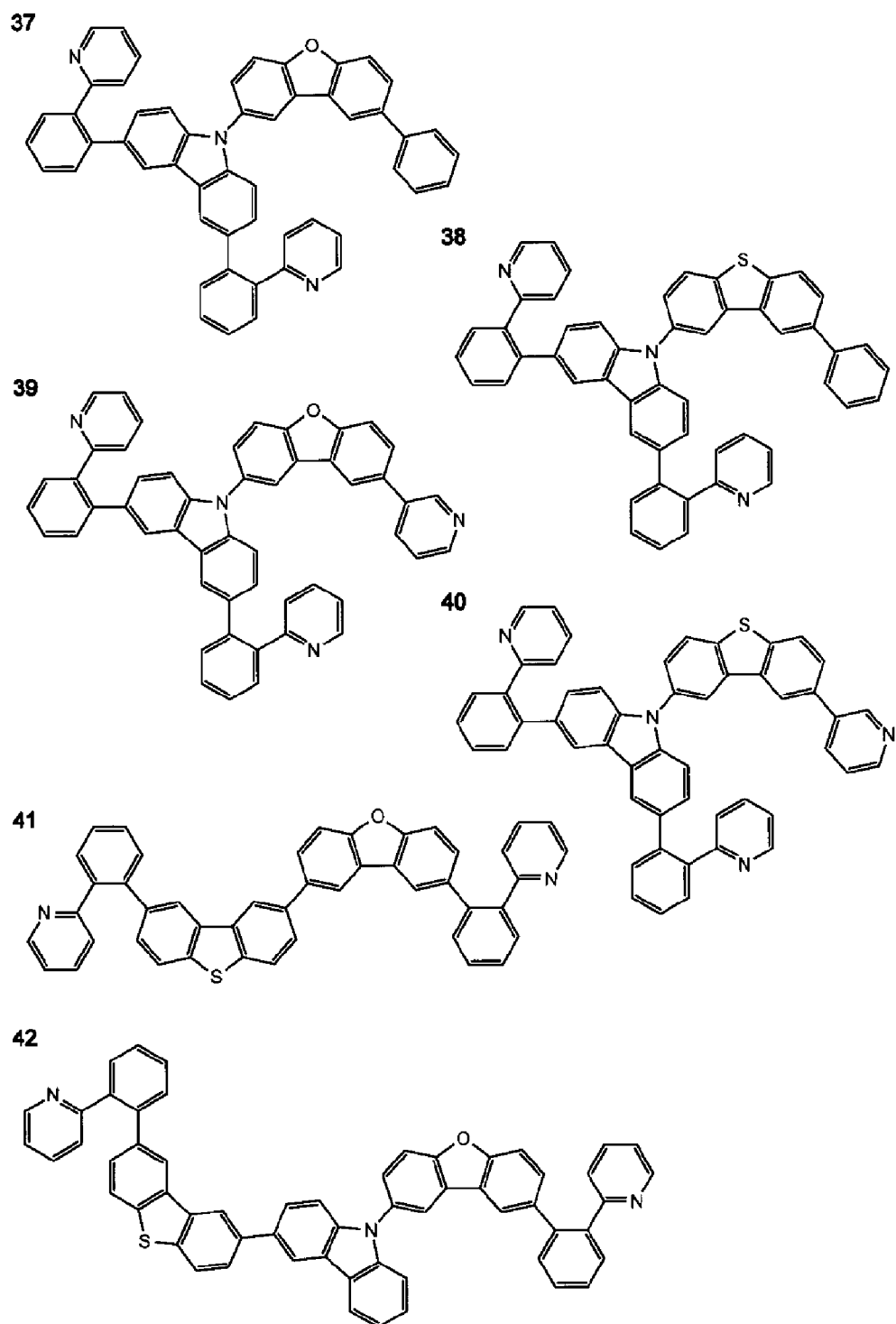
[0159]

[化24]



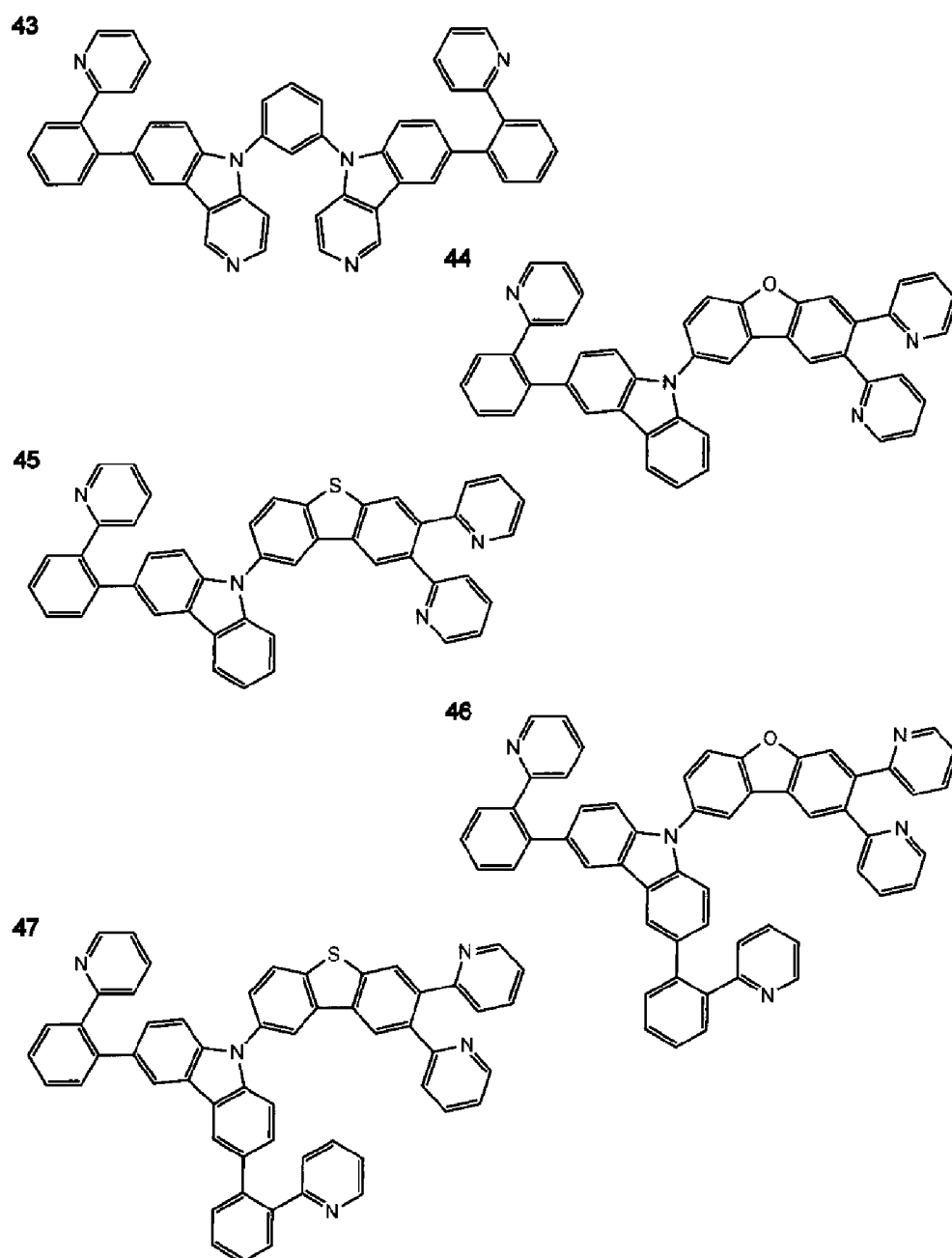
[0160]

[化25]



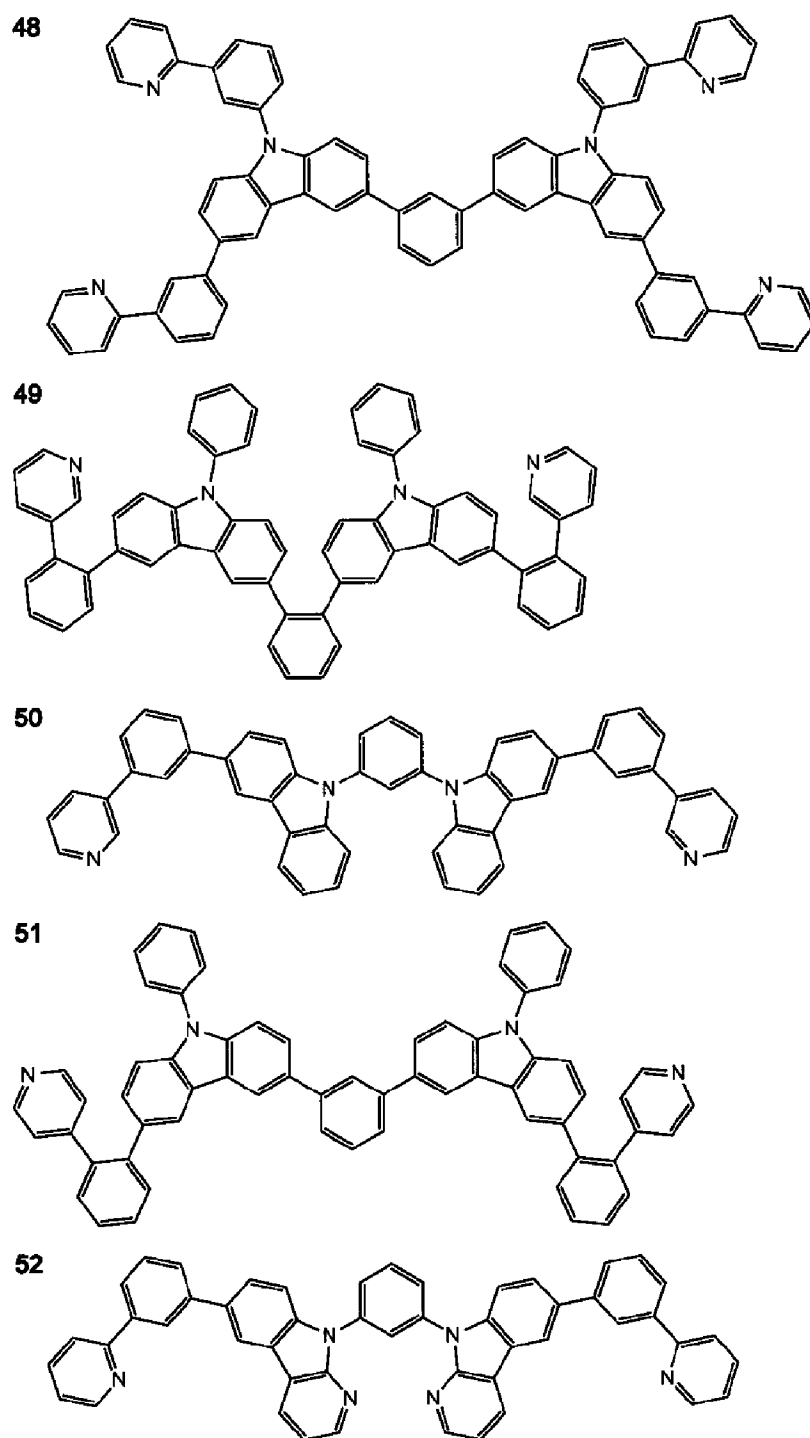
[0161]

[化26]



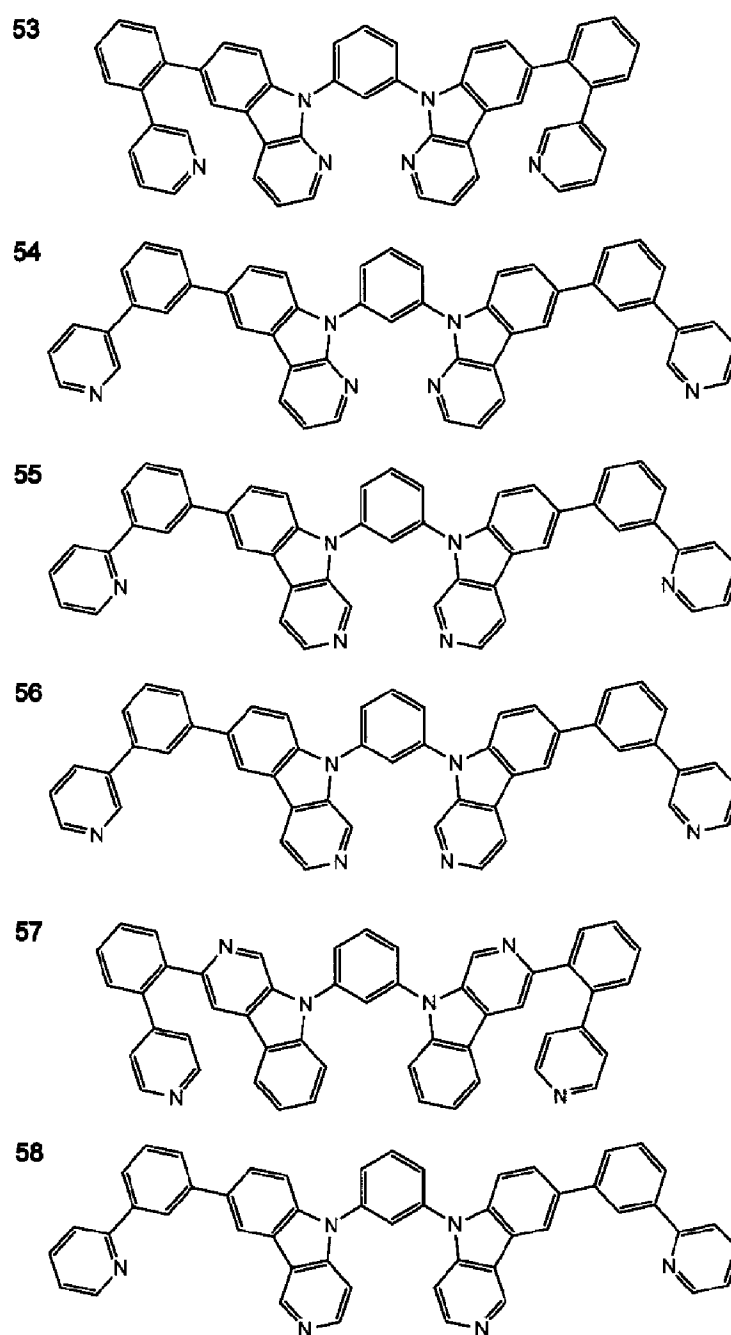
[0162]

[化27]



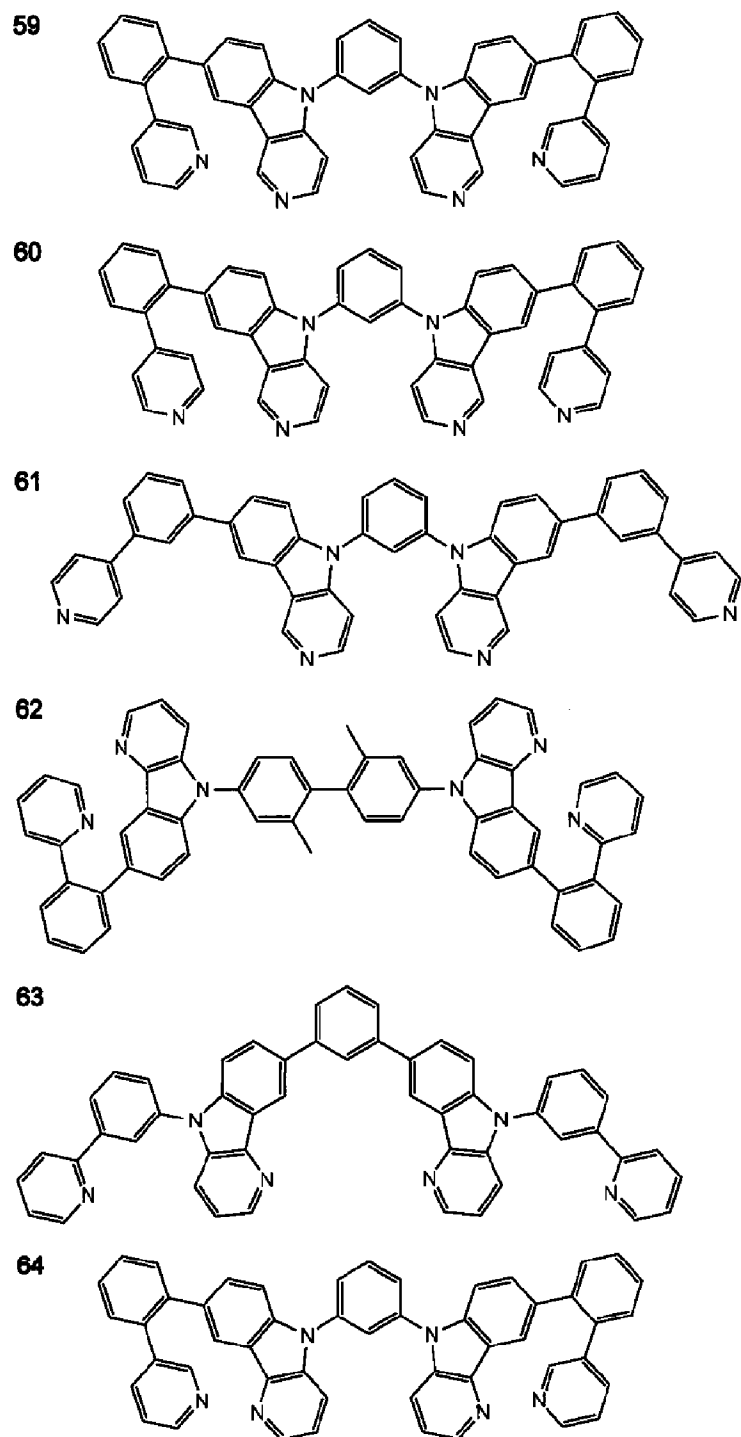
[0163]

[化28]



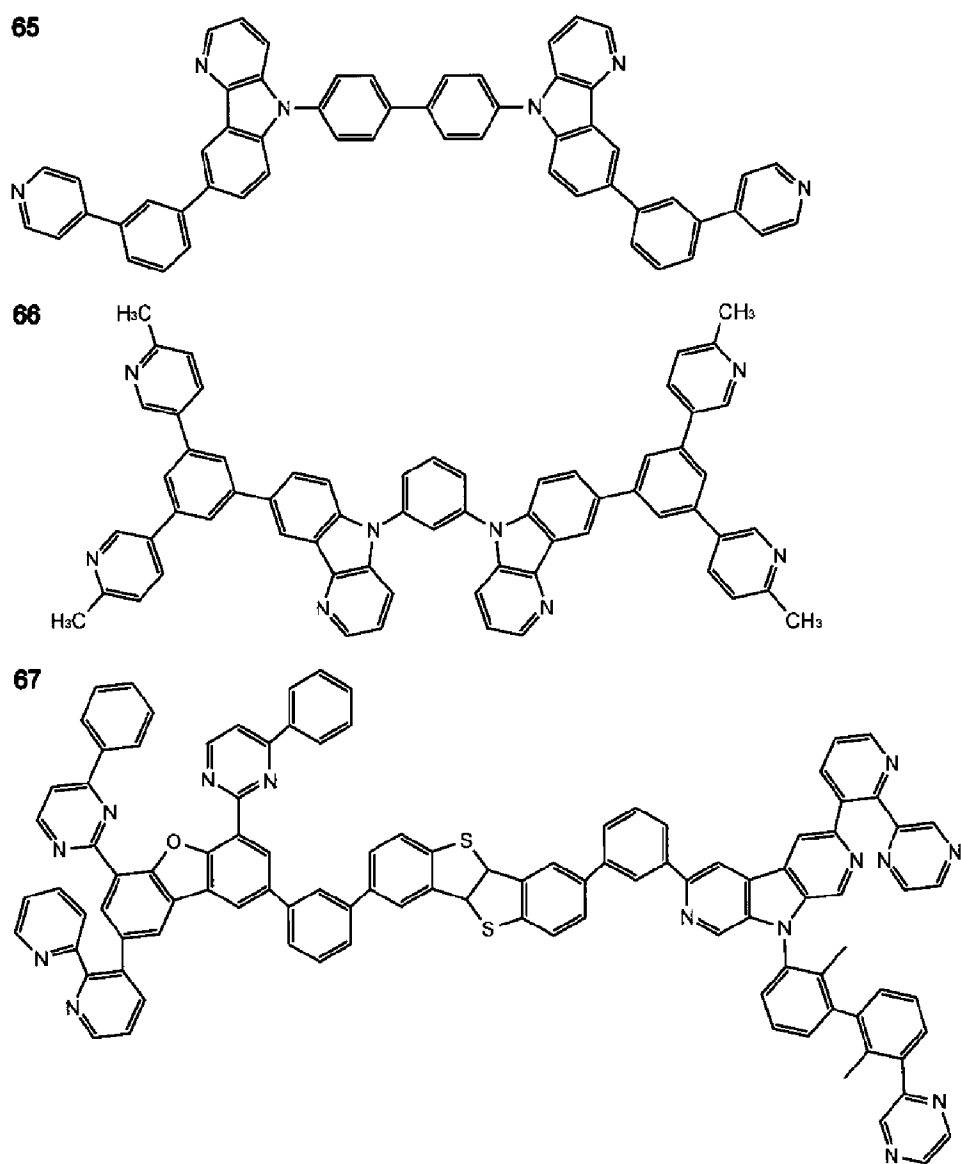
[0164]

[化29]



[0165]

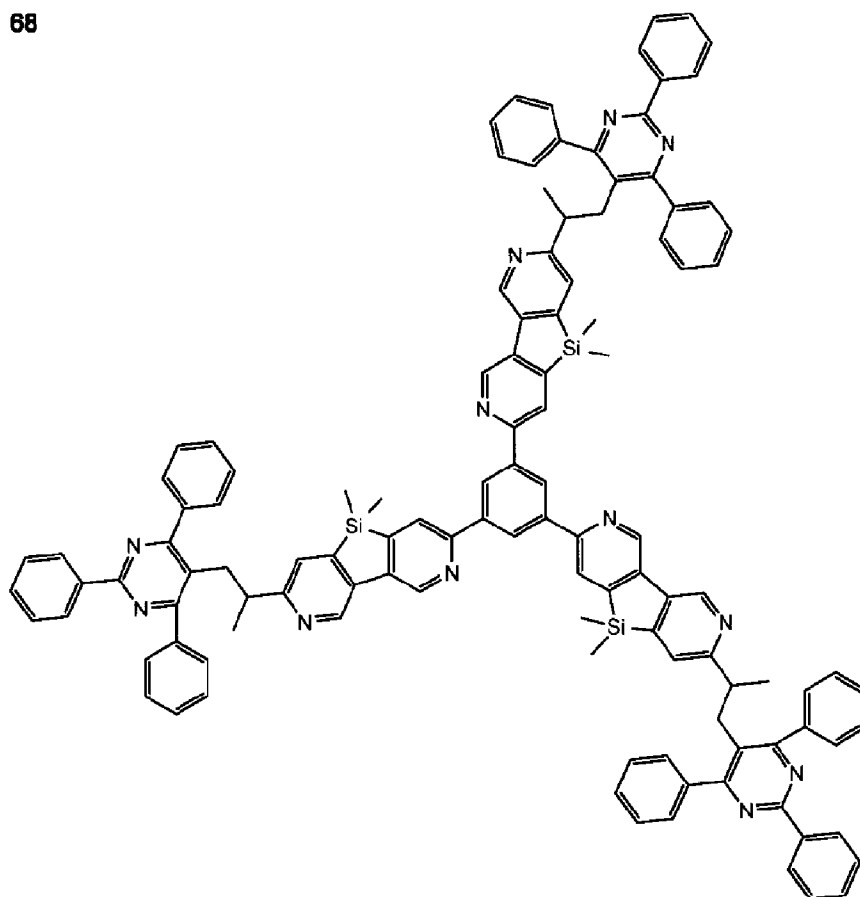
[化30]



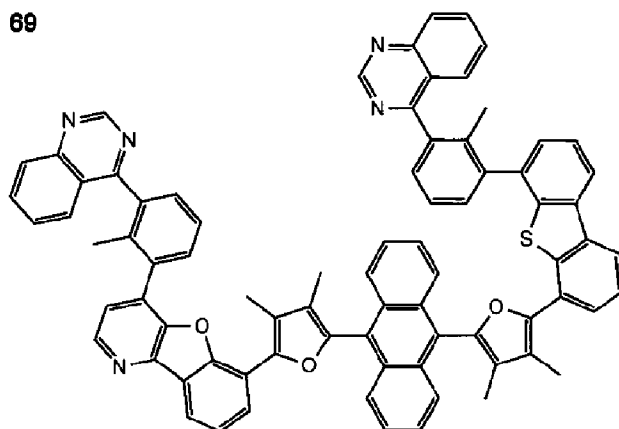
[0166]

[化31]

68

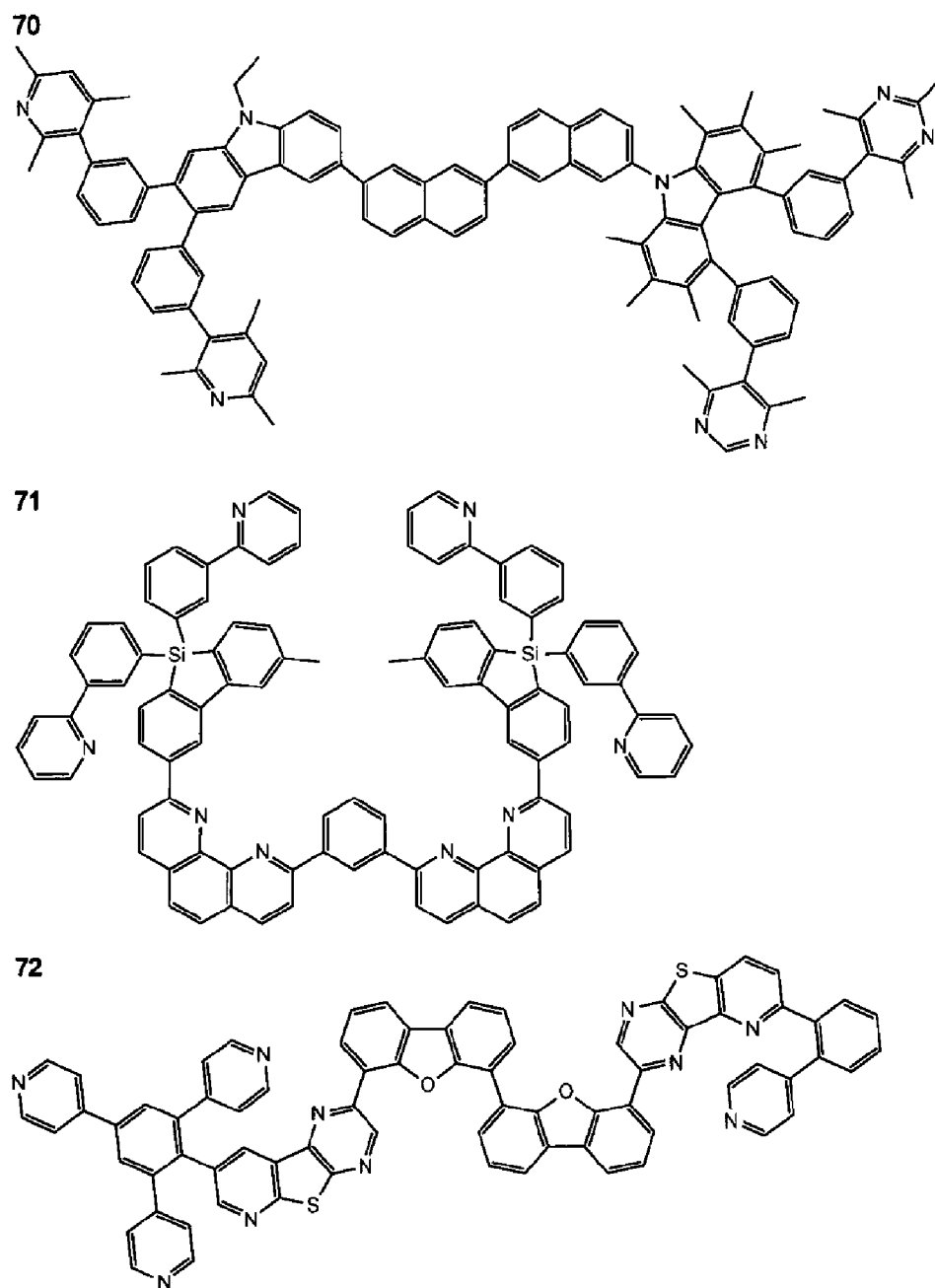


69



[0167]

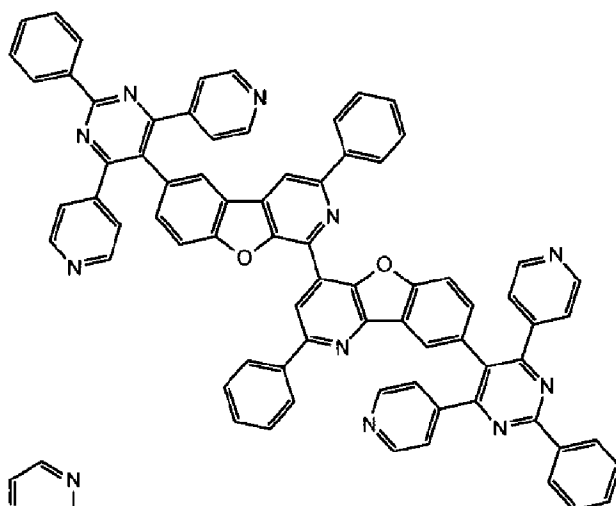
[化32]



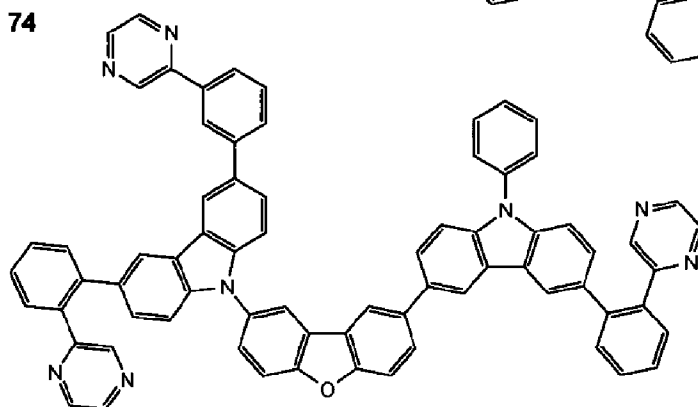
[0168]

[化33]

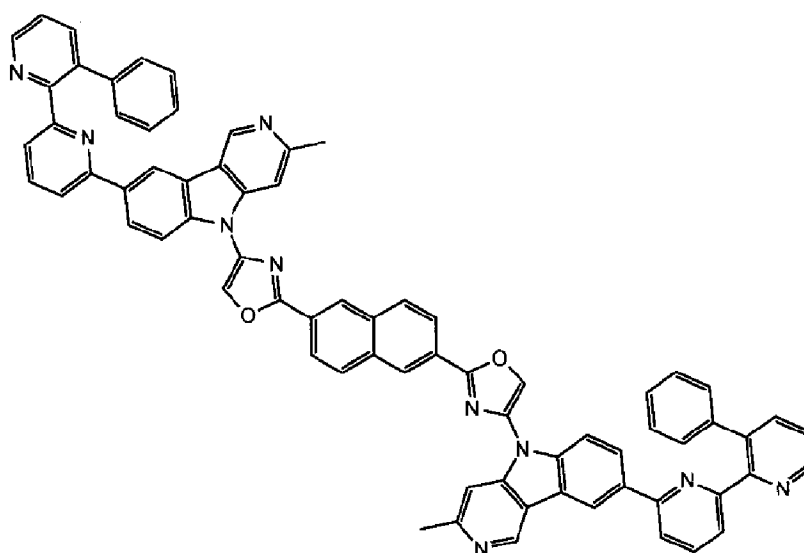
73



74



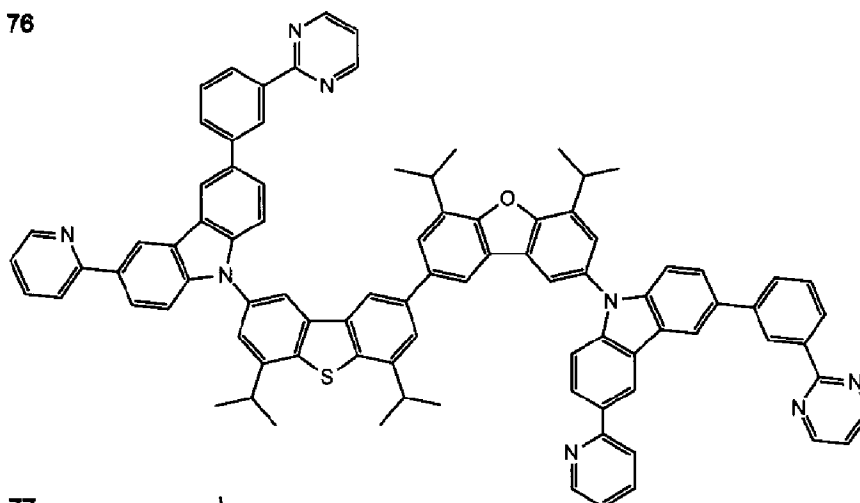
75



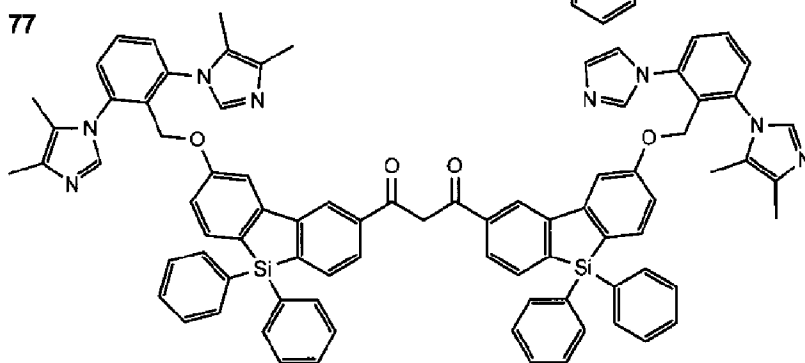
[0169]

[化34]

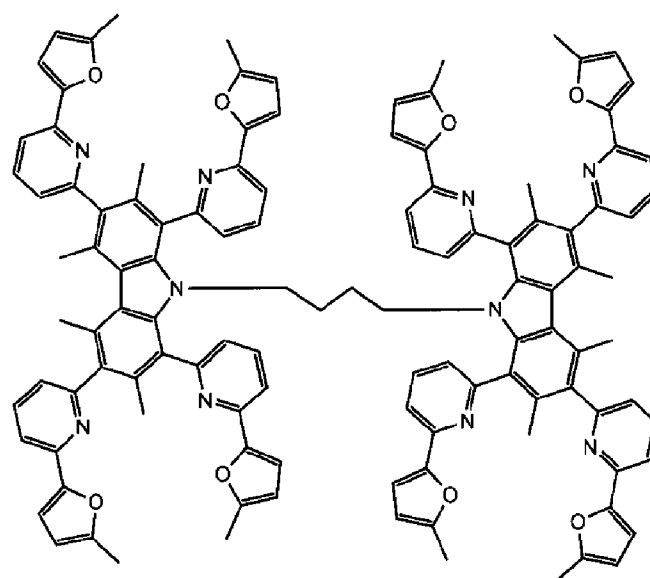
76



77

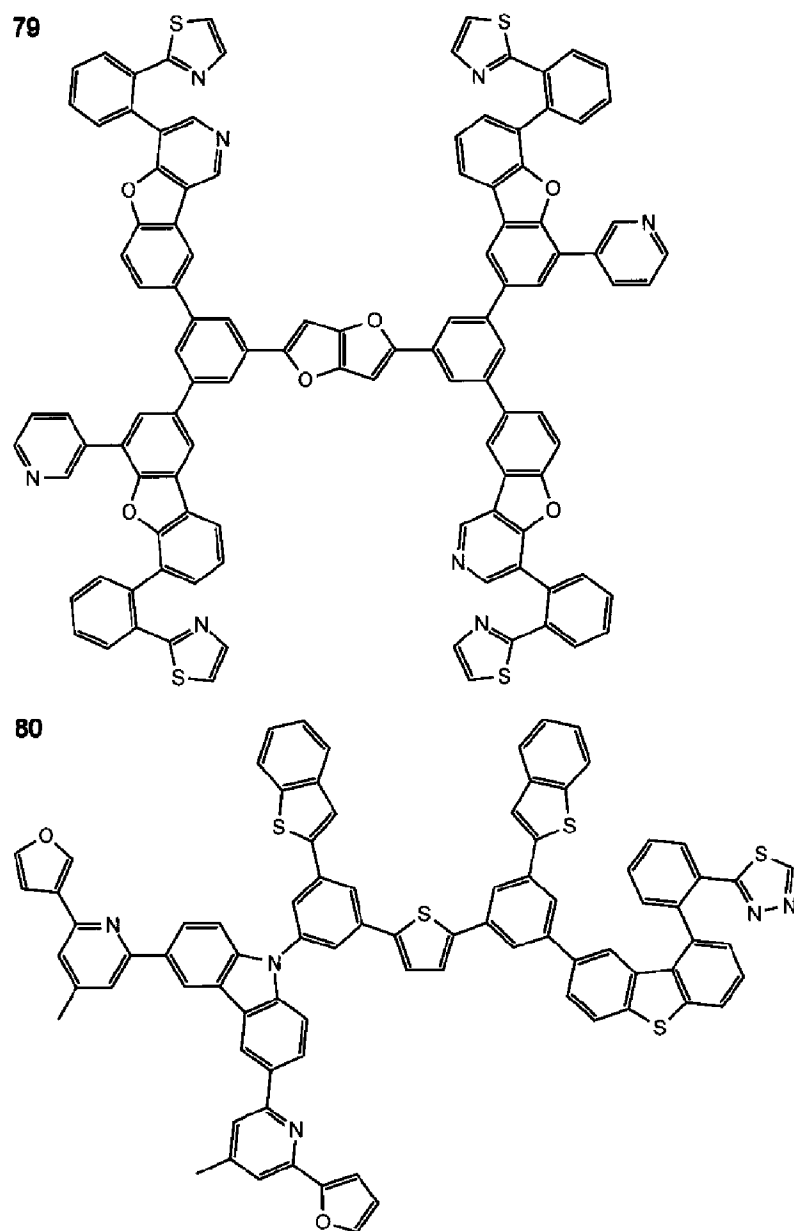


78



[0170]

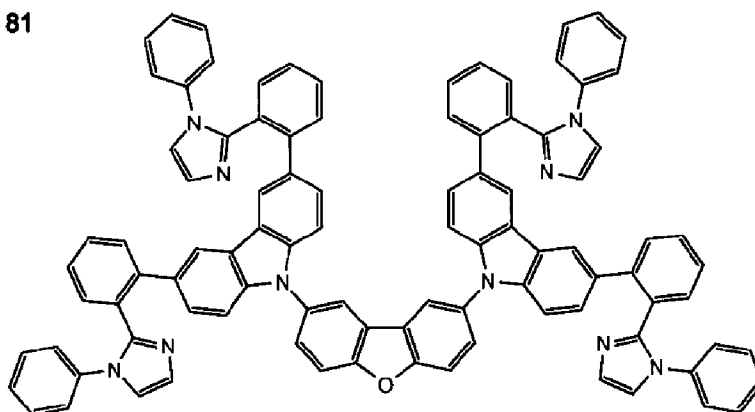
[化35]



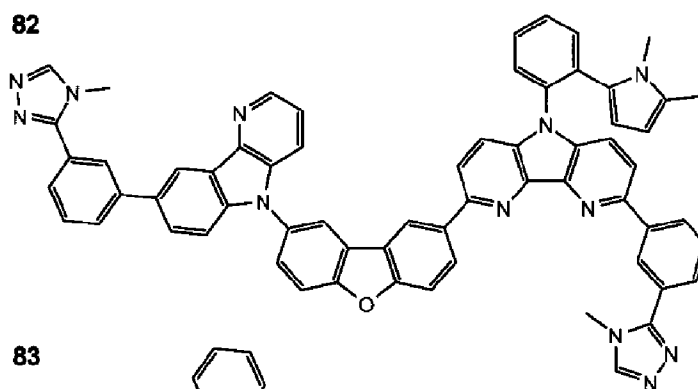
[0171]

[化36]

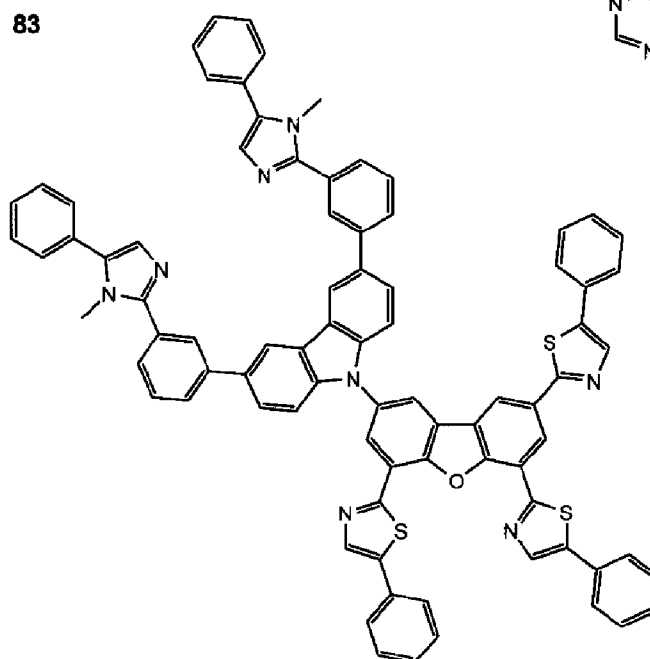
81



82

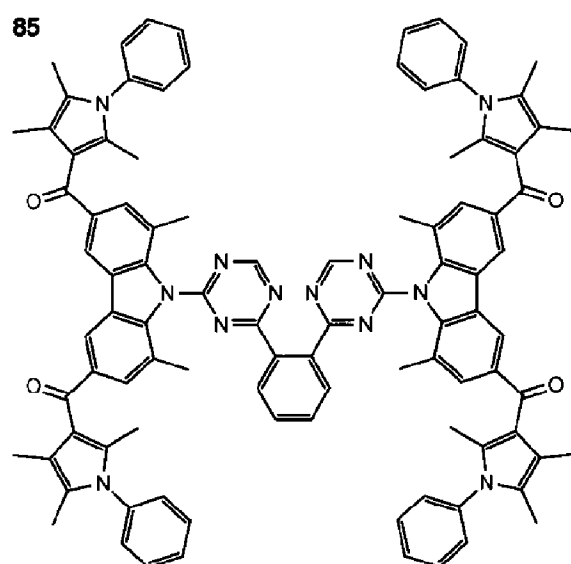
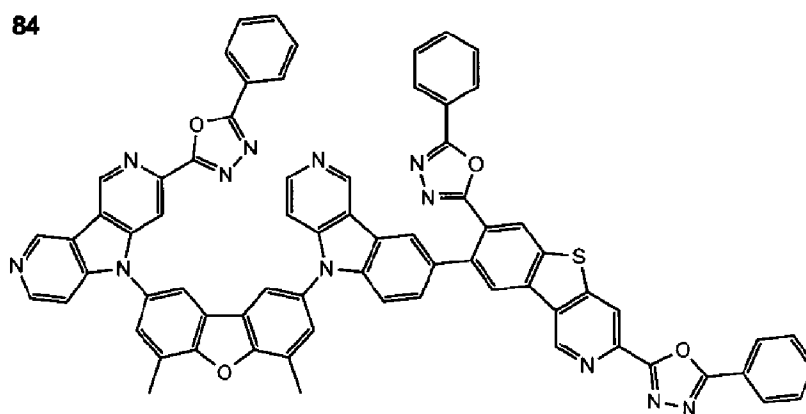


83



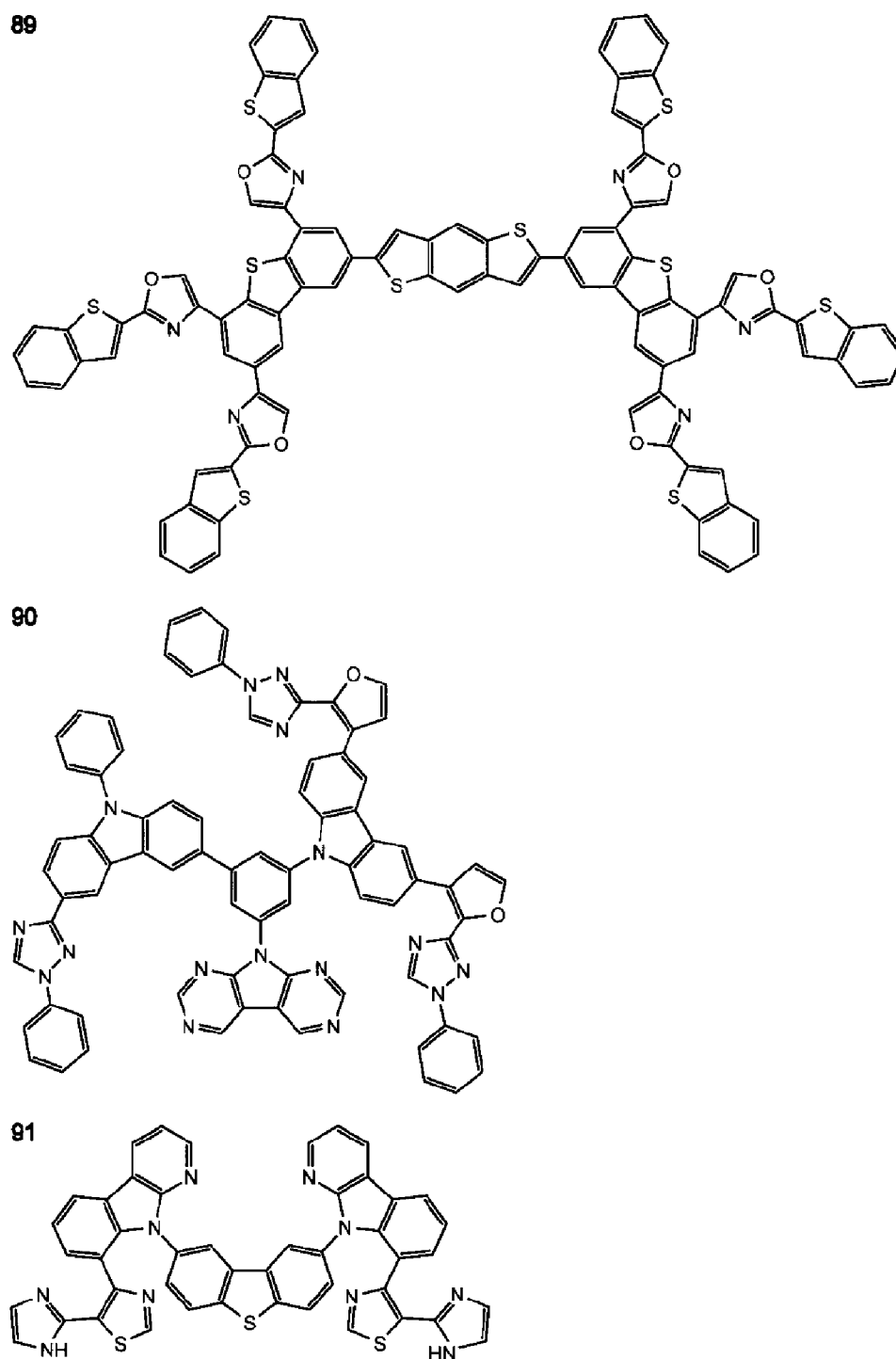
[0172]

[化37]



[0173]

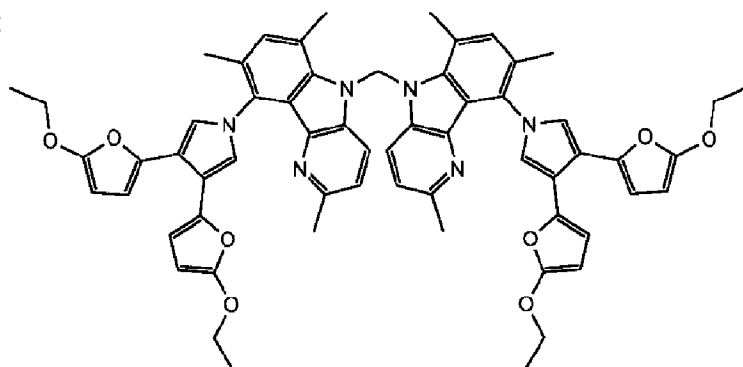
[化39]



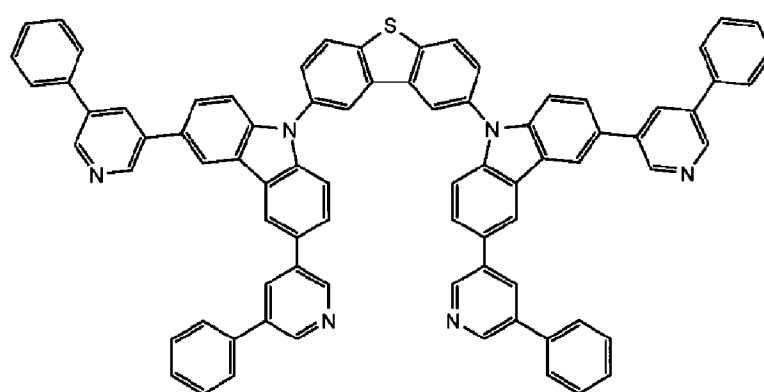
[0175]

[化40]

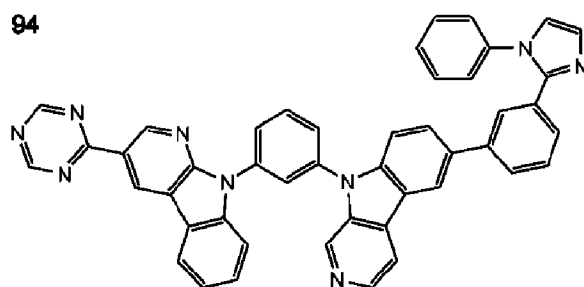
92



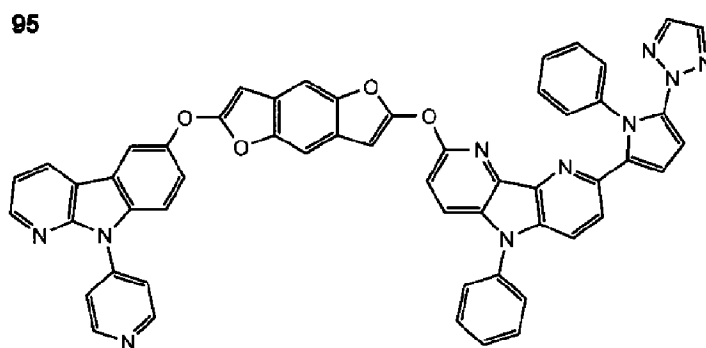
93



94

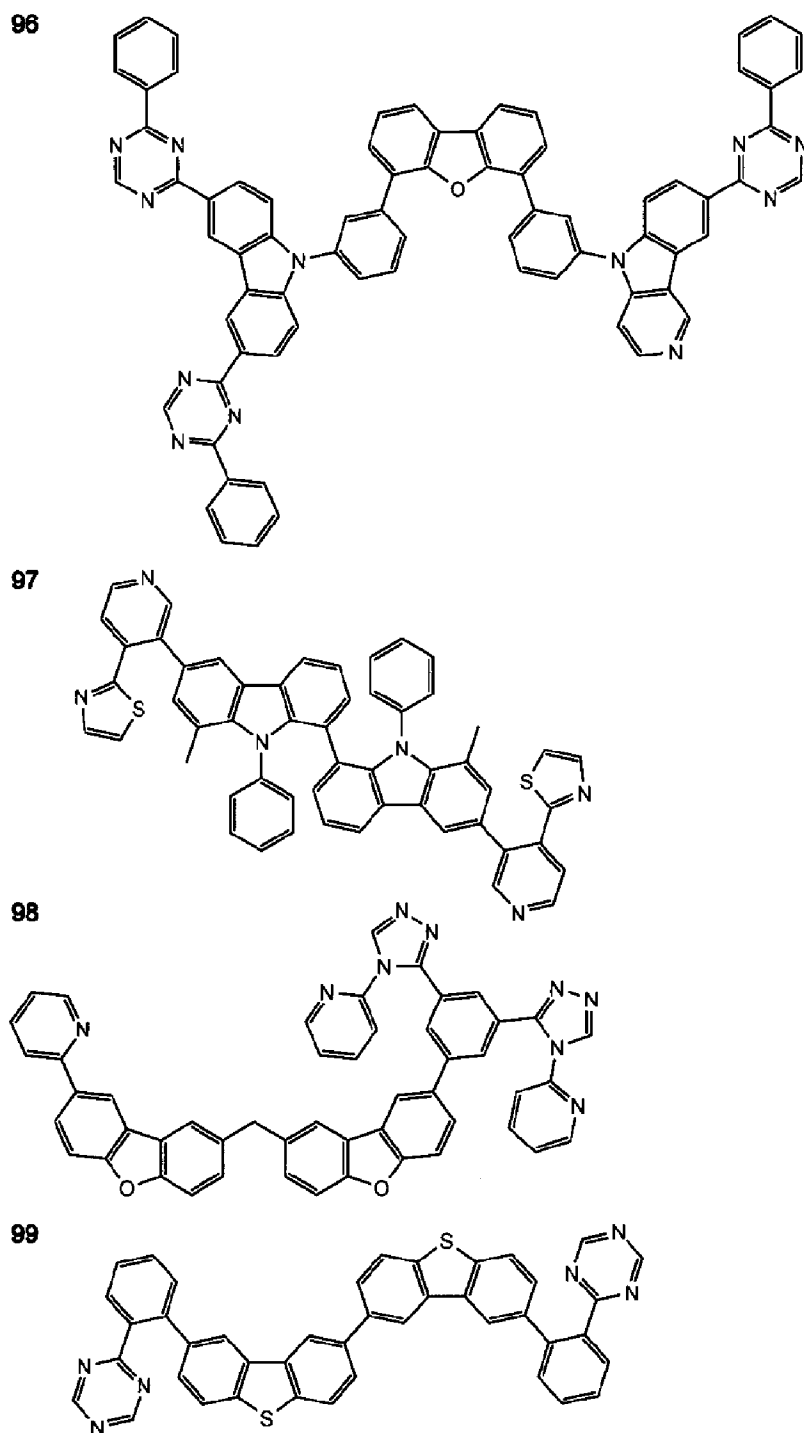


95



[0176]

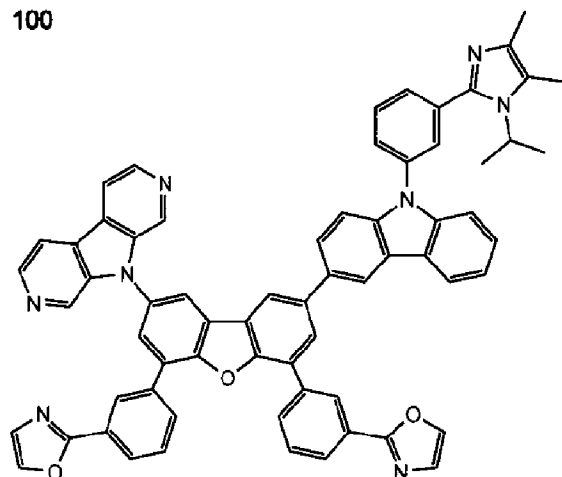
[化41]



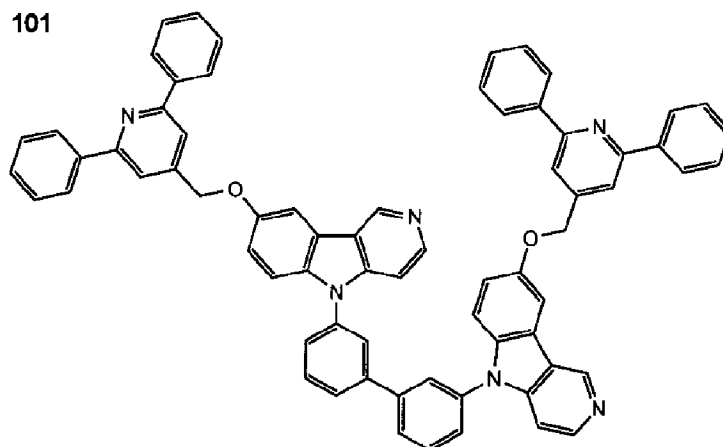
[0177]

[化42]

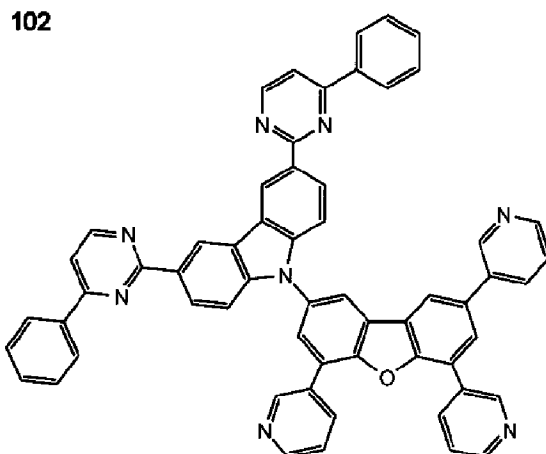
100



101

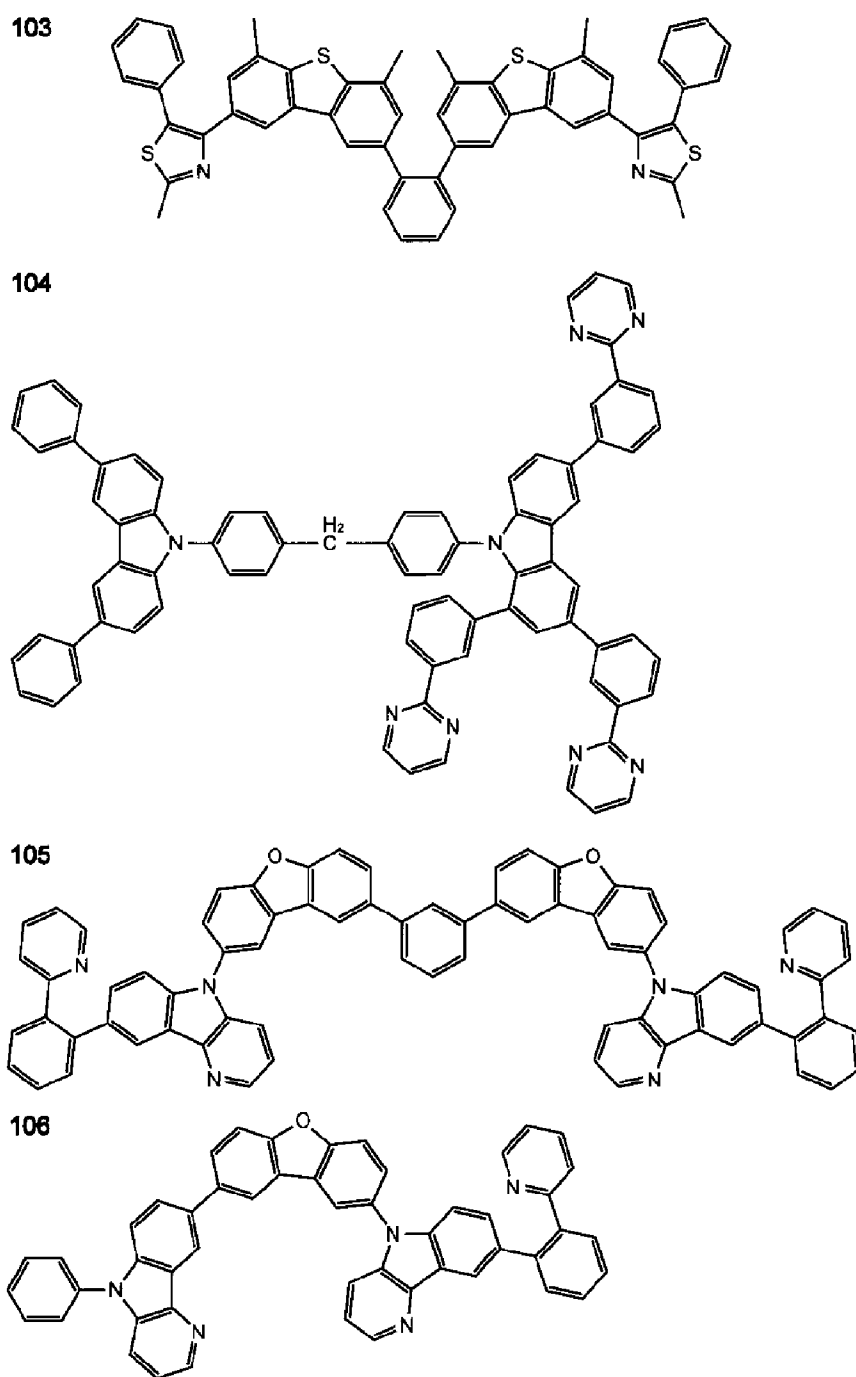


102



[0178]

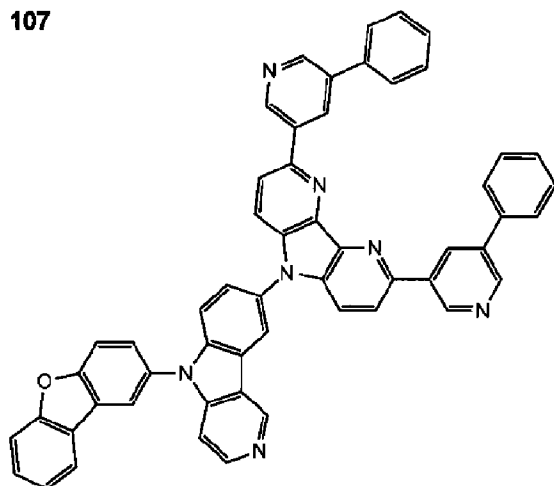
[化43]



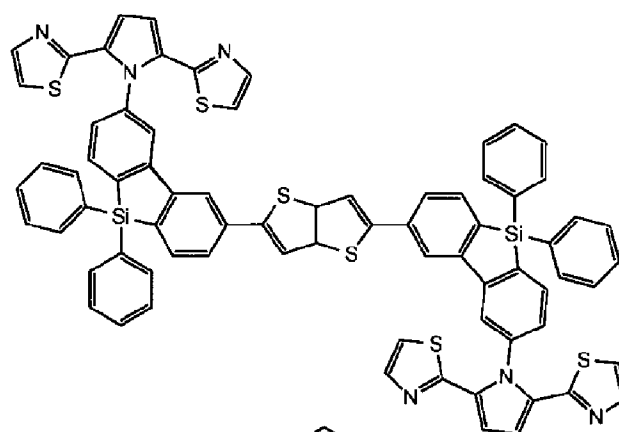
[0179]

[化44]

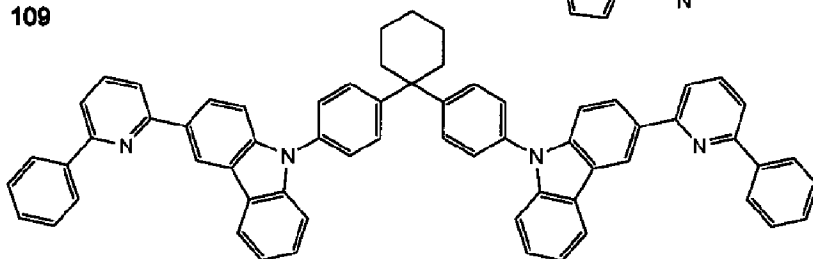
107



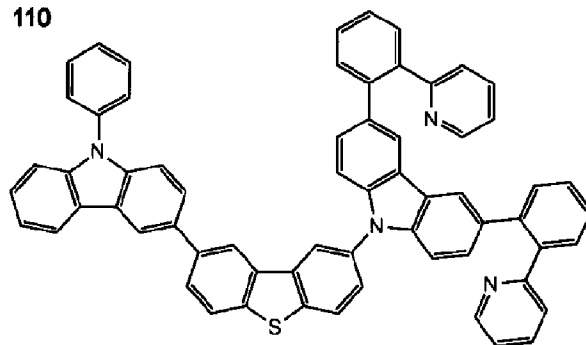
108



109



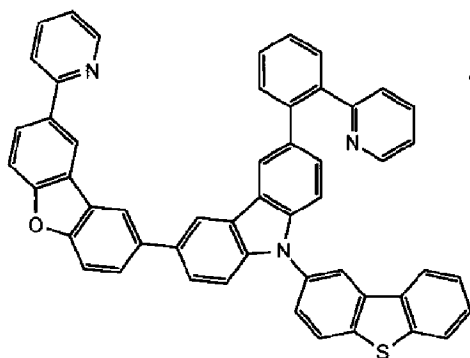
110



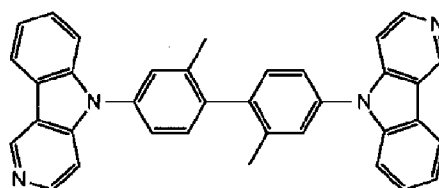
[0180]

[化45]

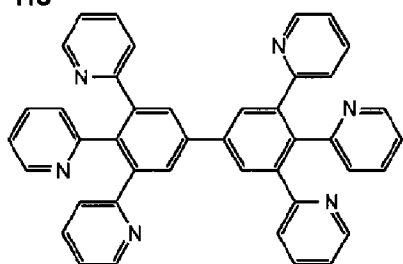
111



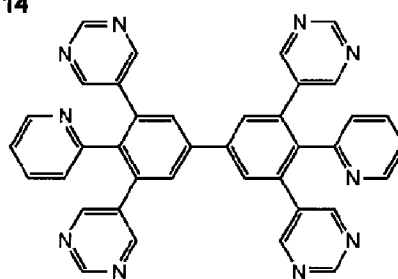
112



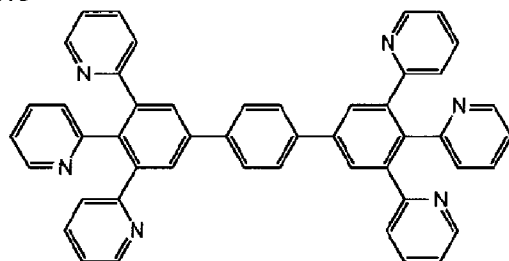
113



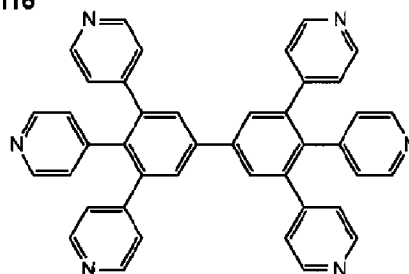
114



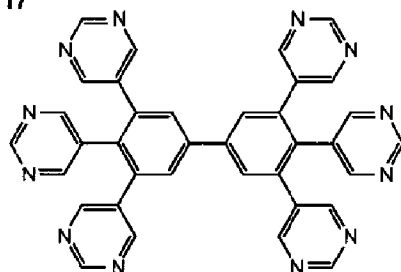
115



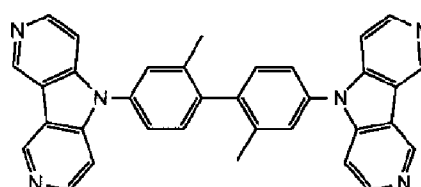
116



117

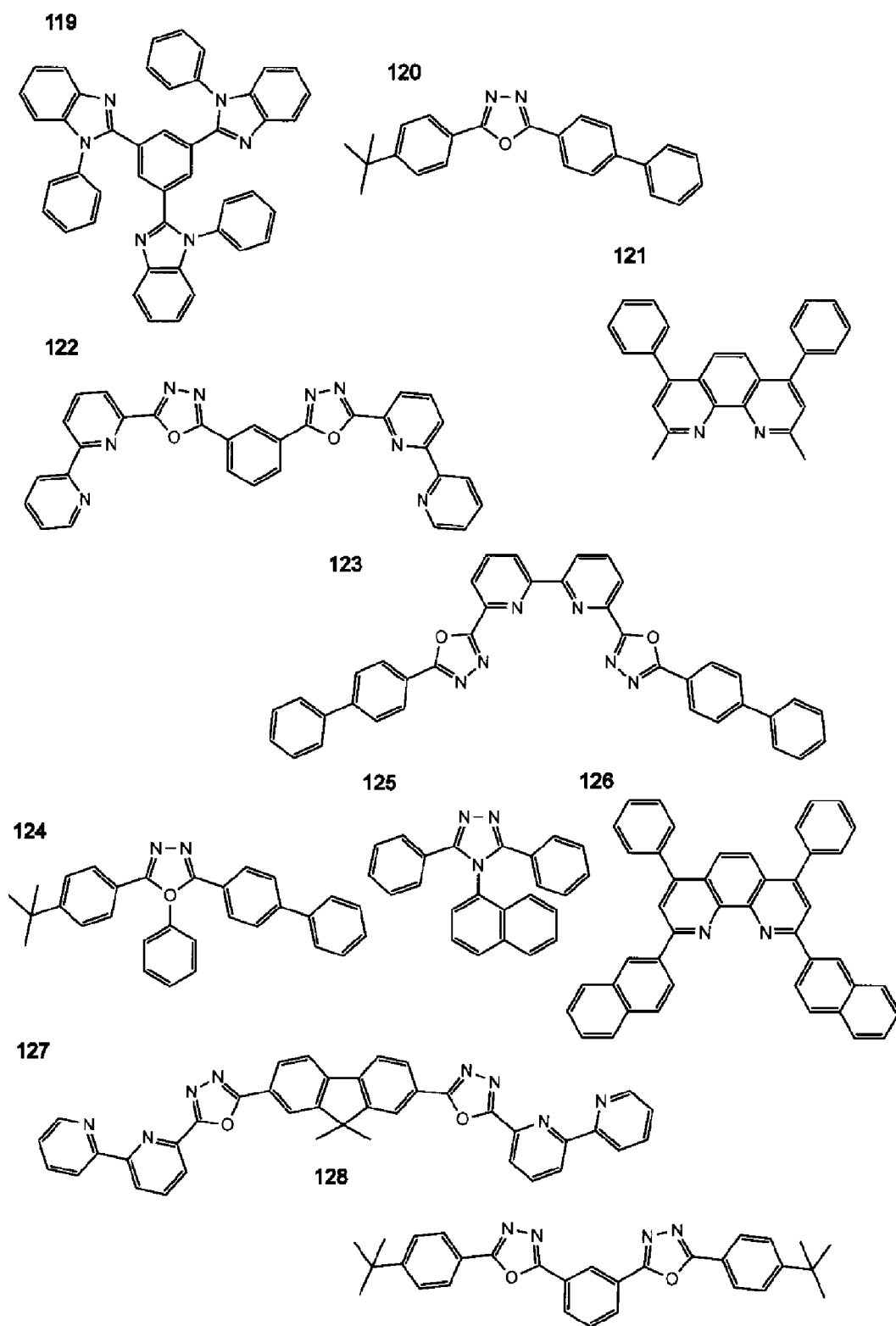


118



[0181]

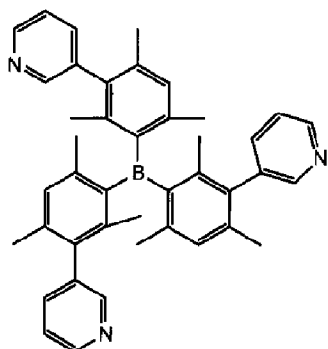
[化46]



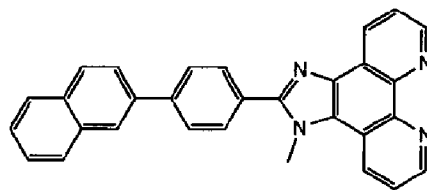
[0182]

[化47]

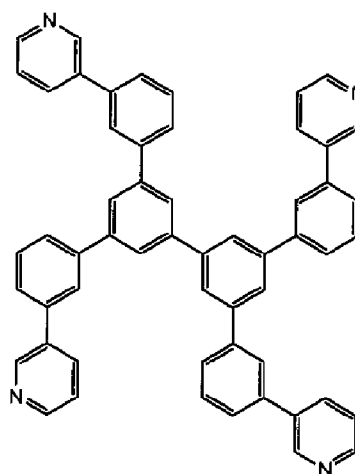
129



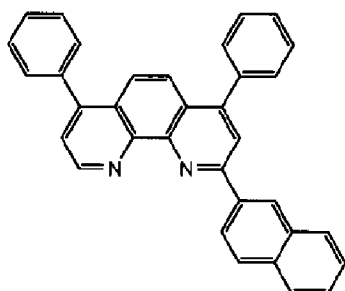
130



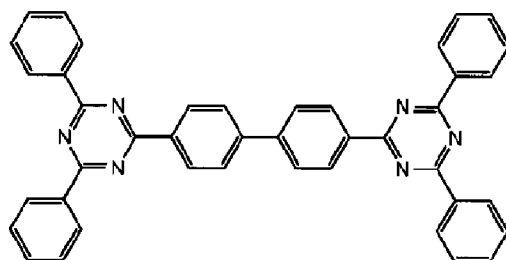
132



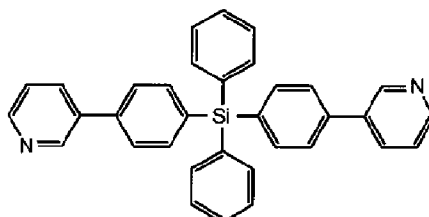
131



133



134

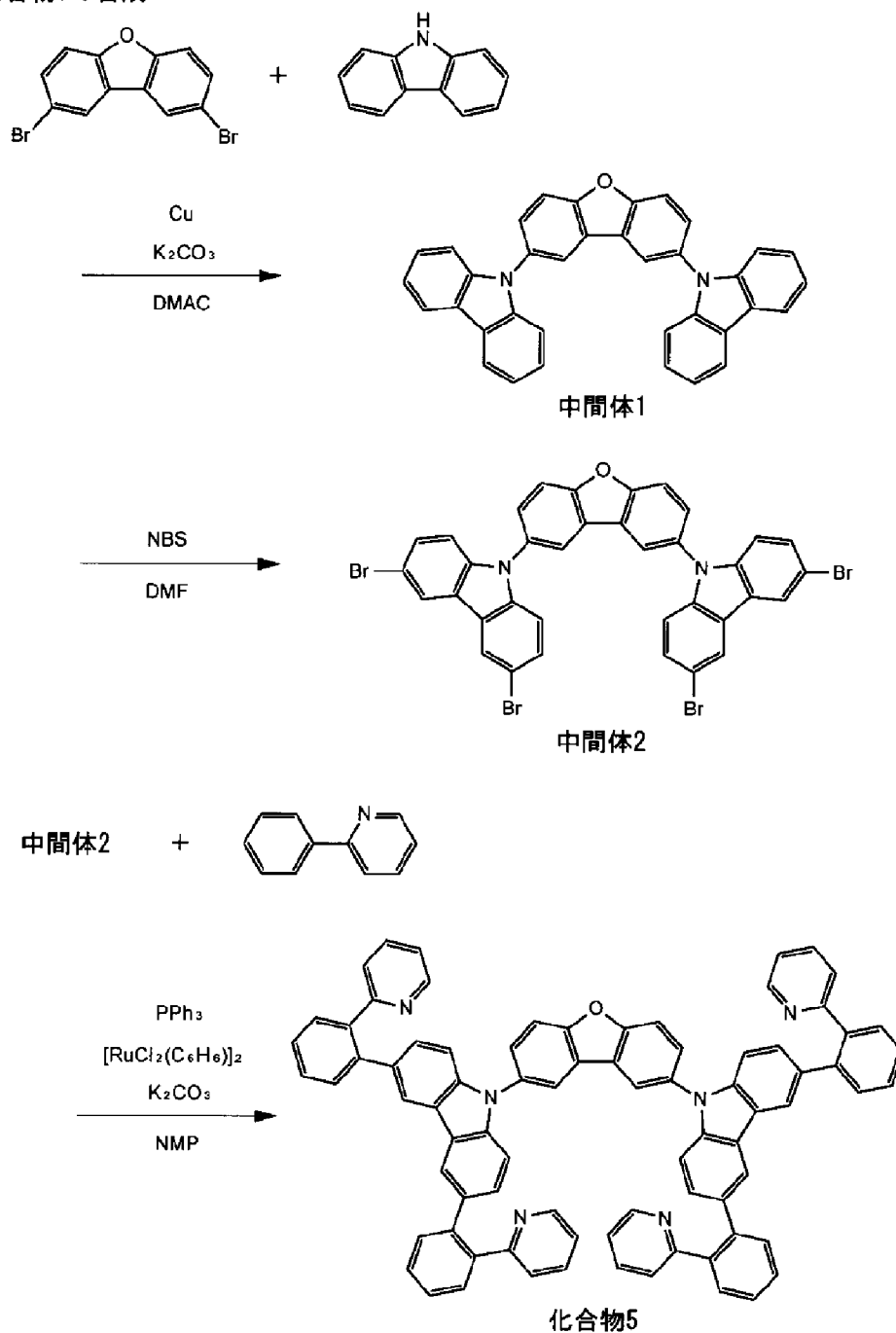


[0183] (化合物の合成例)

以下に代表的な化合物の合成例として、化合物5の具体的な合成例を示すが、これに限定されない。

[0184] [化48]

化合物5の合成



[0185] 工程 1 : 中間体 1 の合成

窒素雰囲気下、2, 8-ジブロモジベンゾフラン (1. 0 モル)、カルバゾール (2. 0 モル)、銅粉末 (3. 0 モル)、炭酸カリウム (1. 5 モル) を、DMAc (ジメチルアセトアミド) 300 ml 中で混合し、130℃

で24時間攪拌した。これによって得た反応液を室温まで冷却後、トルエン1Lを加え、蒸留水で3回洗浄し、減圧雰囲気下において洗浄物から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（*n*-ヘプタン：トルエン＝4：1～3：1）にて精製し、中間体1を収率85%で得た。

[0186] 工程2：中間体2の合成

室温、大気下で中間体1（0.5モル）をDMF（ジメチルホルムアミド）100mLに溶解し、NBS（*N*-ブROMOコハク酸イミド）（2.0モル）を加え、一晩室温で攪拌した。得られた沈殿を濾過し、メタノールで洗浄し、中間体2を収率92%で得た。

[0187] 工程3：化合物5の合成

窒素雰囲気下、中間体2（0.25モル）、2-フェニルピリジン（1.0モル）、ルテニウム錯体〔 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2$ 〕₂（0.05モル）、トリフェニルホスフィン（0.2モル）、炭酸カリウム（12モル）を、NMP（*N*-メチル-2-ピロリドン）3L中で混合し、140℃で一晩攪拌した。

[0188] 反応液を室温まで冷却後、ジクロロメタン5Lを加え、反応液を濾過した。次いで減圧雰囲気下（800Pa、80℃）において濾液から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（CH₂Cl₂：Et₃N＝20：1～10：1）にて精製した。

[0189] 減圧雰囲気下において、精製物から溶媒を留去した後、その残渣をジクロロメタンに再び溶解し、水で3回洗浄した。洗浄によって得られた物質を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧雰囲気下において乾燥後の物質から溶媒を留去することにより、化合物5を収率68%で得た。

[0190] （窒素含有層の成膜方法）

以上のような窒素含有層が基材11上に成膜されたものである場合、その成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など

）、スパッタ法、CVD法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。

[0191] 特に、複数の化合物を用いて窒素含有層を成膜する場合であれば、複数の蒸着源から複数の化合物を同時に供給する共蒸着が適用される。また化合物として高分子材料を用いる場合であれば、塗布法が好ましく適用される。この場合、化合物を溶媒に溶解させた塗布液を用いる。化合物を溶解させる溶媒が限定されることはない。さらに、複数の化合物を用いて窒素含有層を成膜する場合であれば、複数の化合物を溶解させることが可能な溶媒を用いて塗布液を作製すれば良い。

[0192] [有機機能層]

有機機能層14は、アノードである第1電極13の上部に[正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層]をこの順に積層した構成を例示できるが、このうち少なくとも有機材料を用いて構成された発光層を有することが必要である。正孔注入層及び正孔輸送層は、正孔輸送性と正孔注入性とを有する正孔輸送／注入層として設けられてもよい。電子輸送層及び電子注入層は、電子輸送性と電子注入性とを有する単一層として設けられてもよい。また、これらの有機機能層14のうち、例えば電子注入層は無機材料で構成されている場合もある。

[0193] また、有機機能層14は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていてよい。さらに、発光層は、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の中間層を介して積層させて発光層ユニットとして形成されていてよい。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能してもよい。

[0194] [発光層]

発光層は、発光材料として例えば燐光発光化合物が含有されている。

この発光層は、電極又は電子輸送層から注入された電子と、正孔輸送層から注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層における隣接する層との界面であってもよい。

[0195] このような発光層としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。この場合、各発光層間には非発光性の中間層（図示せず）を有していることが好ましい。

[0196] 発光層の厚さの総和は1～100nmの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い電圧で駆動することができることから1～30nmである。尚、発光層の厚さの総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む厚さである。

[0197] 複数層を積層した構成の発光層の場合、個々の発光層の厚さとしては、1～50nmの範囲に調整することが好ましく、1～20nmの範囲に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色に対応する場合、青、緑、赤の各発光層の厚さの関係については、特に制限はない。

[0198] 以上のような発光層は、後述する発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により形成することができる。

[0199] また発光層は、複数の発光材料を混合してもよく、また燐光発光材料と蛍光発光材料（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう）を同一発光層中に混合して用いてもよい。

[0200] 発光層の構成として、ホスト化合物（発光ホストともいう）、発光材料（発光ドーパント化合物、ゲスト材料ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

[0201] （ホスト化合物）

発光層に含有されるホスト化合物としては、室温（25℃）における燐光発光の燐光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに、燐光量子収率が0.01未満である化合物が好ましい。また、ホスト化合物は、発光層に含有される化合物の中で、層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

- [0202] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、又は複数種用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子10を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。
- [0203] 用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。
- [0204] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、かつ高T_g（ガラス転移温度）化合物が好ましい。ここでいうガラス転移点（T_g）とは、DSC（Differential Scanning Colorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。
- [0205] 有機エレクトロルミネッセンス素子に適用可能なホスト化合物としては、特開2013-4245号公報の段落[0163]～[0178]に記載の化合物H1～H79を例示することができる。特開2013-4245号公報の段落[0163]～[0178]に記載の化合物H1～H79を本願明細書に組み込む。
- [0206] また、その他の公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物を用いることもできる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報

、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

[0207] (発光材料)

本実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることのできる発光材料としては、燐光発光性化合物(燐光性化合物、燐光発光材料ともいう)が挙げられる。

[0208] 燐光発光性化合物とは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温(25℃)にて燐光発光する化合物であり、燐光量子収率が25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましい燐光量子収率は0.1以上である。

[0209] 上記燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光ⅠⅠの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本例において燐光発光性化合物を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記燐光量子収率(0.01以上)が達成できればよい。

[0210] 燐光発光性化合物の発光の原理としては2種挙げられる。一つは、キャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーを燐光発光性化合物に移動させることで燐光発光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型であり、もう一つは、燐光発光性化合物がキャリアトラップとなり、燐光発光性化合物上でキャリアの再結合が起こり燐光発光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、燐光発光性化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いこ

とが条件となる。

[0211] 燐光発光性化合物は、一般的な有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物である。さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

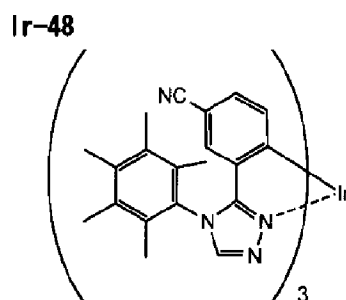
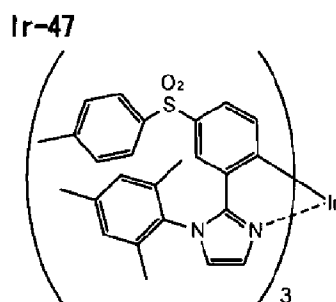
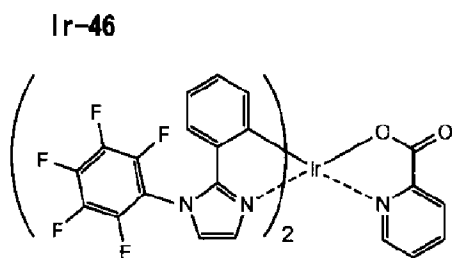
[0212] 本実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、少なくとも一つの発光層に2種以上の燐光発光性化合物を含有していてもよく、発光層における燐光発光性化合物の濃度比が発光層の厚さ方向で変化していてもよい。

[0213] 燐光発光性化合物は好ましくは発光層の総量に対し0.1体積%以上30体積%未満である。

[0214] 有機エレクトロルミネッセンス素子に適用可能な燐光発光性化合物としては、特開2013-4245号公報の段落[0185]～[0235]に記載の一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)で表される化合物、及び、例示化合物を好ましく挙げることができる。また、その他の例示化合物として、Ir-46、Ir-47、Ir-48を以下に示す。特開2013-4245号公報の段落[0185]～[0235]に記載の一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)で表される化合物、及び、例示化合物(Pt-1～Pt-3、Os-1、Ir-1～Ir-45)を本願明細書に組み込む。

[0215]

[化49]



[0216] なお、これらの燐光発光性化合物（燐光発光性の金属錯体ともいう）は、有機EL素子10の発光層に発光ドーパントとして含有されることが好ましい態様であるが、発光層以外の有機機能層に含有されていてもよい。

[0217] また、燐光発光性化合物は、有機EL素子10の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

[0218] 上記の燐光発光性化合物（燐光発光性金属錯体等ともいう）は、例えば、Organic Letters誌 vol.3 No.16 2579～2581頁(2001)、Inorganic Chemistry, 第30巻 第8号 1685～1687頁(1991年)、J. Am. Chem. Soc., 123巻 4304頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第40巻第7号 1704～1711頁(2001年)、Inorganic Ch

emistry, 第41巻 第12号 3055～3066頁(2002年)、New Journal of Chemistry, 第26巻 1171頁(2002年)、European Journal of Organic Chemistry, 第4巻 695～709頁(2004年)、さらにこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

[0219] (蛍光発光材料)

蛍光発光材料としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0220] [注入層：正孔注入層、電子注入層]

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

[0221] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層であれば、アノードと発光層又は正孔輸送層の間、電子注入層であればカソードと発光層又は電子輸送層との間に配置される。

[0222] 正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

[0223] 電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカ

リ土類金属化合物層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。電子注入層はごく薄い層であることが望ましく、素材にもよるがその厚さは1 nm～10 μmの範囲が好ましい。

[0224] [正孔輸送層]

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

[0225] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0226] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0227] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) -4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノ

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

[0228] さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0229] また、特開平11-251067号公報、J.Huang et.al., Applied Physics Letters, 80(2002), p.139に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料を用いることもできる。高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

[0230] 正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の厚さについては特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層は、上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0231] また、正孔輸送層の材料に不純物をドーピングしてp性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0232] このように、正孔輸送層のp性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0233] [電子輸送層]

電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層（図示せず）も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層構造または複数層の積層構造として設けることができる。

[0234] 単層構造の電子輸送層、および積層構造の電子輸送層において発光層に隣接する層部分を構成する電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、カソードより注入された電子を発光層に伝達する機能を有していれば良い。このような材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及びオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層の材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0235] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq3）、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジブロモ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）

ール) 亜鉛 (Zn) 等、及びこれらの金属錯体の中心金属が In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga または Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送層の材料として用いることができる。

[0236] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送層の材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料としても例示されるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層の材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に n 型-Si、n 型-SiC 等の無機半導体も電子輸送層の材料として用いることができる。

[0237] 電子輸送層は、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB 法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μ m 程度、好ましくは 5 ~ 200 nm である。電子輸送層は上記材料の 1 種または 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

[0238] また、電子輸送層に不純物をドーピングし、n 性を高くすることもできる。その例としては、特開平 4-297076 号公報、同 10-270172 号公報、特開 2000-196140 号公報、同 2001-102175 号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載されたものが挙げられる。さらに電子輸送層には、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように電子輸送層の n 性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

[0239] また、電子輸送層の材料 (電子輸送性化合物) としては、例えば、上述の化合物 No. 1 ~ No. 45 の窒素含有化合物、上記一般式 (1) ~ (6) で表される構造を有する窒素含有化合物、上述の化合物 1 ~ 134 の窒素含有化合物を用いることが好ましい。

[0240] [阻止層: 正孔阻止層、電子阻止層]

阻止層は、上述のように有機化合物薄膜の基本構成層の他に、必要に応じて設けられる。例えば、特開平 11-204258 号公報、同 11-204359 号公報、及び「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 237 頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

[0241] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

[0242] 一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層の機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。阻止層の厚さとしては、好ましくは 3～100 nm であり、さらに好ましくは 5～30 nm である。

[0243] [被覆中間層]

被覆中間層 16 は、バリア層 12 を有する基材 11 上において、第 1 電極 13、有機機能層 14 及び第 2 電極 15 からなる発光積層体 19 が配置された以外の部分を覆うように形成されている。

[0244] 被覆中間層 16 は、封止部材 18 及び封止樹脂層 17 と共に、第 1 電極 13、有機機能層 14 及び第 2 電極 15 からなる発光積層体 19 を封止する部材である。このため、被覆中間層 16 は、この発光積層体 19 を劣化させる水分や酸素等の侵入を抑制する機能を有する材料を用いることが好ましい。

また、被覆中間層 16 は、バリア層 12 や封止樹脂層 17 に直接接する構成であるため、バリア層 12 や封止樹脂層 17 との接合性に優れた材料を用いることが好ましい。

[0245] 被覆中間層 16 としては、封止性が高い無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物等の化合物により形成されることが好ましい。

具体的には、 SiO_x 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 TiO_x 、ITO（スズ・インジウム酸化物）、 AlN 、 Si_3N_4 、 SiO_xN 、 TiO_xN 、 SiC 等により形成することができる。

被覆中間層 16 は、ゾルゲル法、蒸着法、CVD、ALD（Atomic Layer Deposition）、PVD、スパッタリング法等の公知な手法により形成可能である。

[0246] また、被覆中間層 16 は、大気圧プラズマ法において、原料（原材料ともいう）である有機金属化合物、分解ガス、分解温度、投入電力などの条件を選択することで、酸化ケイ素、酸化ケイ素を主体とした無機酸化物、又は、無機酸窒化物や無機酸化ハロゲン化物等のような、無機炭化物、無機窒化物、無機硫化物、及び、無機ハロゲン化物等の混合物等の組成を作り分けることができる。

[0247] 例えば、ケイ素化合物を原料化合物として用い、分解ガスに酸素を用いれば、ケイ素酸化物が生成する。また、シラザン等を原料化合物として用いれば、酸化窒化ケイ素が生成する。これはプラズマ空間内では非常に活性な荷電粒子・活性ラジカルが高密度で存在するため、プラズマ空間内で多段階の化学反応が非常に高速に促進され、プラズマ空間内の元素が熱力学的に安定な化合物へと非常に短時間で変換されるためである。

[0248] このような被覆中間層 16 を形成するための原料は、ケイ素化合物であれば、常温常圧下で気体、液体、固体いずれの状態であっても構わない。気体の場合にはそのまま放電空間に導入できるが、液体、固体の場合は、加熱、バブリング、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用する。また、溶媒によって希釈して使用してもよく、溶媒は、メタノール、エタノール、*n*-ヘキサン等の有機溶媒及びこれらの混合溶媒を使用できる。なお、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解されるため、影響を殆ど無視することができる。

[0249] このようなケイ素化合物としては、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*t*-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルアミノ)ジメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノジメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトライソシアナートシラン、テトラメチルジシラザン、トリス(ジメチルアミノ)シラン、トリエトキシフルオロシラン、アリルジメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビス(トリメチルシリル)アセチレン、1, 4-ビストリメチルシリル-1, 3-ブタジーン、ジ-*t*-ブチルシラン、1, 3-ジシラブタン、ビス(トリメチルシリル)メタン、シクロペンタジエニルトリメチルシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、プロパルギルトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメチルシリルアセチレン、1-(トリメチルシリル)-1-プロピン、トリス(トリメチルシリル)メタン、トリス(トリメチルシリル)シラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、Mシリケート51等が挙げられる。

[0250] また、これらケイ素を含む原料ガスを分解して被覆中間層16を得るための分解ガスとしては、水素ガス、メタンガス、アセチレンガス、一酸化炭素

ガス、二酸化炭素ガス、窒素ガス、アンモニアガス、亜酸化窒素ガス、酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、酸素ガス、水蒸気、フッ素ガス、フッ化水素、トリフルオロアルコール、トリフルオロトルエン、硫化水素、二酸化硫黄、二硫化炭素、塩素ガス等が挙げられる。

[0251] 上述のケイ素を含む原料ガスと分解ガスとを適宜選択することで、酸化ケイ素、また、窒化物、炭化物等を含有する被覆中間層 16 を得ることができる。

[0252] 大気圧プラズマ法においては、これらの反応性ガスに対して、主にプラズマ状態になりやすい放電ガスを混合し、プラズマ放電発生装置にガスを送りこむ。このような放電ガスとしては、窒素ガス及び／又は周期表の第 18 属原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。これらの中でも特に、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。

[0253] 上記放電ガスと反応性ガスを混合し、薄膜形成（混合）ガスとして大気圧プラズマ放電発生装置（プラズマ発生装置）に供給することで膜形成を行う。放電ガスと反応性ガスの割合は、得ようとする膜の性質によって異なるが、混合ガス全体に対し、放電ガスの割合を 50% 以上として反応性ガスを供給する。

[0254] [封止部材]

封止部材 18 は、有機 EL 素子 10 を覆うものであって、板状（フィルム状）の封止部材 18 が封止樹脂層 17 によって基材 11 側に固定される。この封止部材 18 は、有機 EL 素子 10 及び第 2 電極 15 の端子部分（図示省略）を露出させる状態で設けられている。また封止部材 18 に電極を設け、有機 EL 素子 10 の有機 EL 素子 10 及び第 2 電極 15 の端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていてもよい。

[0255] 封止部材 18 としては、上述のバリア層 12 を有する基材 11 を封止部材 18 として用いることもできる。

また、封止部材 18 としては、樹脂フィルムがラミネート（ポリマー膜）

された金属箔を用いることが好ましい。樹脂フィルムがラミネートされた金属箔は、光取りだし側の基材 11 として用いることはできないが、低コストであり、透湿性の低い封止材料である。このため、光取り出しを意図しない封止部材 18 として好適である。

[0256] なお、金属箔とは、スパッタや蒸着等で形成された金属薄膜や、導電性ペースト等の流動性電極材料から形成された導電膜と異なり、圧延等で形成された金属の箔又はフィルムを指す。

[0257] 金属箔としては、金属の種類に特に限定はなく、例えば銅 (Cu) 箔、アルミニウム (Al) 箔、金 (Au) 箔、黄銅箔、ニッケル (Ni) 箔、チタン (Ti) 箔、銅合金箔、ステンレス箔、スズ (Sn) 箔、高ニッケル合金箔等が挙げられる。これらの各種の金属箔の中で特に好ましい金属箔としては Al 箔が挙げられる。

[0258] 金属箔の厚さは 6 ~ 50 μm が好ましい。6 μm 未満の場合は、金属箔に用いる材料によっては使用時にピンホールが空き、必要とするバリア性（透湿度、酸素透過率）が得られなくなる場合がある。50 μm を越えた場合は、金属箔に用いる材料によってはコストの増加や、有機 EL 素子 10 が厚くなることにより、フィルム状の封止部材 18 を用いる利点が少なくなる場合がある。

[0259] 樹脂フィルムがラミネートされた金属箔において、樹脂フィルムとしては、機能性包装材料の新展開（株式会社 東レリサーチセンター）に記載の各種材料を用いることが可能である。例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体系樹脂、アクリロニトリルーブタジエン共重合体系樹脂、セロハン系樹脂、ビニロン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等を用いることができる。ポリプロピレン系樹脂、及び、ナイロン系樹脂等の樹脂は、延伸されていてもよく、さらに塩化ビニリデン系樹脂がコートされていてもよい。また、ポリエチレン系樹脂は、低密度と高密度とのいずれを用いてもよい。

[0260] また、封止部材 18 としては、板状又はフィルム状の基板を用いることができる。例えば、ガラス基板、ポリマー基板が挙げられ、これらの基板材料をさらに薄型のフィルム状にして用いてもよい。ガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

なかでも、素子を薄型化できるということから、封止部材 18 として薄型のフィルム状にしたポリマー基板を使用することが好ましい。

[0261] 封止部材 18 は、J I S - K - 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、J I S - K - 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であることが好ましい。

[0262] また、以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止部材 18 として用いてもよい。この場合、上述した基板部材に対してサンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

[0263] また、これに限らず、金属材料を用いてもよい。金属材料としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属又は合金が挙げられる。このような金属材料は、薄型のフィルム状にして封止部材 18 として用いることにより、有機 EL 素子 10 が設けられた発光パネル全体を薄型化できる。

[0264] [封止樹脂層]

封止部材 18 を基材 11 側に固定するための封止樹脂層 17 は、封止部材 18 と基材 11 とで挟持された有機 EL 素子 10 の封止に用いられる。封止樹脂層 17 は、例えば、アクリル酸系オリゴマー若しくはメタクリル酸系オ

リゴマーの反応性ビニル基を有する熱硬化性の接着剤、或いは、エポキシ系等の熱硬化性の接着剤が挙げられる。

[0265] また、封止樹脂層 17 の形態としては、シート状に加工された熱硬化性接着剤を用いることが好ましい。シート状の熱硬化性接着剤を用いる場合には、常温（25℃程度）では非流動性を示し、かつ、加熱すると50～130℃の範囲内の温度で流動性を発現するような接着剤（シール材）を用いる。

[0266] 熱硬化性接着剤としては、任意の接着剤を使用することができる。封止樹脂層 17 と隣接する封止部材 18 や、基材 11 等との密着性向上の観点から、好適な熱硬化性接着剤を適宜選択する。例えば、熱硬化性接着剤としては、分子の末端または側鎖にエチレン性二重結合を有する化合物と熱重合開始剤とを主成分とする樹脂等を用いることができる。より具体的には、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂等からなる熱硬化性接着剤を使用することができる。また、有機EL素子 10 の製造工程で用いる貼合装置および硬化処理装置に応じて、熔融タイプの熱硬化性接着剤を使用してもよい。

また、接着剤として、上記した接着剤を2種以上混合したものを用いてもよいし、熱硬化性及び紫外線硬化性をともに備えた接着剤を用いてもよい。

[0267] 〈2. 有機エレクトロルミネッセンス素子（第2実施形態：全面被覆）〉

[有機エレクトロルミネッセンス素子の構成]

次に、第2実施形態について説明する。図2に、第2実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構成を示す。以下にこの図に基づいて有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を説明する。

[0268] 図2に示す有機EL素子 20 は、基材 11、バリア層 12、第1電極 13、有機機能層 14、第2電極 15、被覆中間層 21、封止樹脂層 17、及び、封止部材 18 を備える。この有機EL素子 20 は、被覆中間層 21 の構成を除き、上述の第1実施形態と同様の構成である。このため以下説明では、第1実施形態の有機EL素子と同様の構成要素についての重複する詳細な説明は省略し、第2実施形態の有機EL素子の構成を説明する。

[0269] 図2に示す有機EL素子 20 は、バリア層 12 を有する基材 11 上に、第

1 電極 1 3、有機機能層 1 4 及び第 2 電極 1 5 からなる発光積層体 1 9 が配置される。そして、バリア層 1 2、並びに、発光積層体 1 9 の側面及び上面を覆って、被覆中間層 2 1 が形成されている。さらに、被覆中間層 2 1 上に、封止樹脂層 1 7 を介して封止部材 1 8 が接合されている。

[0270] この構成では、被覆中間層 2 1 が、発光積層体 1 9（有機機能層 1 4）の周囲のバリア層 1 2 上に形成され、さらに、バリア層 1 2 の表面から発光積層体 1 9 よりも高い位置まで形成されている。さらに、発光積層体 1 9 の上面の全面を覆うように被覆中間層 2 1 が形成されている。このため、封止部材 1 8 を接合する封止樹脂層 1 7 が、被覆中間層 2 1 上のみに接続される。

[0271] 被覆中間層 2 1 としては、上述の第 1 実施形態の有機 EL 素子の被覆中間層と同じ材料を用いることができる。また、同じ製法により形成することができる。

被覆中間層 2 1 として、上述の無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物等の封止性の高い材料を用いることにより、有機 EL 素子 2 0 の封止性がより高まる。このため、封止樹脂層 1 7 のみで封止された構成に比べて、有機 EL 素子 2 0 の封止性をより高めることができる。

[0272] 上記構成では、ポリシラザン改質層からなるバリア層 1 2 や、第 1 電極 1 3、有機機能層 1 4 及び第 2 電極 1 5 からなる発光積層体 1 9 に、封止樹脂層 1 7 が接しない構成である。このため、封止樹脂層 1 7 に含まれる樹脂成分、有機成分、及び、フィラー等の成分と、発光積層体 1 9 との接触を被覆中間層 2 1 で遮断することができる。この結果、固体封止工程での加熱及び加圧により、封止樹脂層 1 7 に含まれる各成分との接触による、有機機能層 1 4 や第 2 電極 1 5 の変性や劣化を防ぐことができる。

[0273] また、一般的に、有機 EL 素子においては、第 1 電極 1 3 の形成から、有機機能層 1 4 の形成、及び、第 2 電極 1 5 の形成までは、真空中において一連した工程で行われる。これに対して、封止樹脂層 1 7 と封止部材 1 8 とを用いた固体封止工程は、大気中で行われる。

この場合、被覆中間層 2 1 で、発光積層体 1 9 を被覆していないと、有機

機能層 14 や、第 1 電極 13、第 2 電極 15 が大気に触れることになる。このため、大気中の水分や酸素等との接触により、有機機能層 14 や、第 1 電極 13、第 2 電極 15 の劣化等、有機 EL 素子の信頼性に影響を与える可能性がある。

[0274] 有機 EL 素子 20 では、被覆中間層 21 を上述の製法により形成した場合には、第 1 電極 13 の形成から、有機機能層 14 の形成、第 2 電極 15 の形成、及び、被覆中間層 21 の形成までを、真空中において一連した工程で行うことができる。この場合には、固体封止工程においても、被覆中間層 21 で第 1 電極 13、有機機能層 14 及び第 2 電極 15 からなる発光積層体 19 が覆われているため、発光積層体 19 が大気に曝されることがない。このため、固体封止工程の際に、第 1 電極 13、有機機能層 14 及び第 2 電極 15 の劣化等を抑制することができ、有機 EL 素子の信頼性をより高めることができる。

[0275] なお、図 2 に示す構成では、被覆中間層 21 を発光積層体 19 の上面よりも高い位置まで形成することで、被覆中間層 21 で発光積層体 19 を覆う構成としているが、発光積層体 19 を覆う被覆中間層 21 の構成は、上記に限られない。例えば、ALD 法等の被覆性の高い製法を用いて被覆中間層 21 を形成することにより、発光積層体 19 よりも薄い被覆中間層 21 により、発光積層体 19 の側面から上面までを覆うことができる。つまり、被覆中間層 21 を発光積層体 19 より厚く形成しない構成においても、被覆中間層 21 により発光積層体 19 の側面及び上面が覆われた構成とすることができる。このような構成においても、図 2 に示す構成と同様の効果を得ることができる。

[0276] 上述の構成によれば、ポリシラザン改質層からなるバリア層 12 と、封止樹脂層 17 との間に被覆中間層 21 が介在することにより、封止樹脂層 17 の密着性が向上する。このため、封止部材 18 等の剥離を抑制することができる。

さらに、被覆中間層 21 で第 1 電極 13、有機機能層 14 及び第 2 電極 1

5からなる発光積層体19を覆うことにより、有機EL素子20の劣化を抑制することができる。

従って、有機EL素子の信頼性をさらに向上させることができる。

[0277] <3. 有機エレクトロルミネッセンス素子（第3実施形態：バリア層2層）>

[有機エレクトロルミネッセンス素子の構成]

次に、第3実施形態について説明する。図3に、第3実施形態の有機エレクトロルミネッセンス素子の概略構成を示す。以下にこの図に基づいて有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を説明する。

[0278] 図3に示す有機EL素子30は、基材11、第2バリア層32、第1バリア層31、第1電極13、有機機能層14、第2電極15、被覆中間層21、封止樹脂層17、及び、封止部材18を備える。この有機EL素子30は、第1バリア層31及び第2バリア層32の構成を除き、上述の図2を用いて説明した第2実施形態と同様の構成である。このため以下説明では、第1実施形態及び第2実施形態の有機EL素子と同様の構成要素についての重複する詳細な説明は省略し、第3実施形態の有機EL素子の構成を説明する。

[0279] 図3に示す有機EL素子30は、基材11上に、第2バリア層32が形成されている。さらに、第2バリア層32上に、第1バリア層31が形成されている。そして、第1バリア層31上に、第1電極13、有機機能層14及び第2電極15からなる発光積層体19が配置される。そして、第1バリア層31上、並びに、発光積層体19の側面及び上面を覆って、被覆中間層21が形成されている。さらに、被覆中間層21上に、封止樹脂層17を介して封止部材18が接合されている。

[0280] この構成では、基材11のバリア性を高める目的で、バリア層が複数形成されている。第1電極13、有機機能層14及び第2電極15からなる発光積層体19が配置される第1バリア層31は、上述のポリシラザン改質層から構成される。第2バリア層32は、ポリシラザン改質層からなる第1バリア層31と基材11との間に設けられる。

[0281] このようにバリア層を複数の層から形成する場合には、バリア層の全体の厚さが10～10000nmの範囲であり、10～5000nmの範囲であることが好ましく、100～3000nmの範囲であることがより好ましく、200～2000nmの範囲であることが特に好ましい。

[0282] このように、基材11とポリシラザン改質層からなる第1バリア層31との間に第2バリア層を形成することにより、基材11上に2層の積層構造のバリア層を形成することができる。また、基材11とポリシラザン改質層からなる第1バリア層31との間に、複数のバリア層を形成することにより、3層以上の積層構造としてもよい。複数層からなるバリア層を形成することにより、ポリシラザン改質層単体でバリア層を形成する場合よりも基材11に設けるバリア層のバリア性をより高めることができる。

[0283] 第1バリア層31を構成するポリシラザン改質層は、上述の第1実施形態におけるバリア層と同じ材料を用いることができる。また、同じ製法により形成することができる。

[0284] 第2バリア層32は、第1バリア層31と同じ材料で形成してもよく、また、異なる材料により形成してもよい。

第2バリア層32としては、樹脂フィルムの劣化をもたらす水分や酸素等素子の浸入を抑制する機能を有する材料を用いる。例えば、無機物又は有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせた第2バリア層32が形成されていることが好ましい。具体的には、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。さらに、当該バリア性フィルムの脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層（有機層）の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0285] また、第2バリア層32としては、JIS-K-7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ ）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下であることが好ましい。また、JIS-K-7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過

度が $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下であることが好ましい。

[0286] バリア性フィルムの形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。特に、特開2004-68143号公報に記載の大気圧プラズマ重合法を好ましく用いることができる。

[0287] また、第2バリア層32として好ましい形態の一例としては、厚さ方向において屈折率の分布を有し、この屈折率分布において1つ以上の極値を持つ無機膜から構成されていることが好ましい。屈折率分布において1つ以上の極値を持つ無機膜としては、ケイ素、酸素及び炭素を含む材料から構成され、ケイ素、酸素及び炭素の含有率が異なる複数の層からなる発光積層体により構成することができる。

以下、第2バリア層32に適用可能な、屈折率分布において1つ以上の極値を持つ無機膜について説明する。

[0288] 上記無機膜は、膜厚方向における第2バリア層32の表面からの距離と、上記各元素（ケイ素、酸素又は炭素）の原子量の比率（原子比）との関係を表す、各元素の分布曲線が下記条件を満たしていることが好ましい。

[0289] なお、ケイ素、酸素又は炭素の原子比は、ケイ素、酸素及び炭素の各元素の合計量に対する、ケイ素、酸素又は炭素の比率 $[(\text{Si}, \text{O}, \text{C}) / (\text{Si} + \text{O} + \text{C})]$ で表す。

ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、及び、炭素分布曲線は、第2バリア層32の表面からの距離における、ケイ素の原子比、酸素の原子比、及び、炭素の原子比を示す。また、膜厚方向における第2バリア層32の表面（第1電極13側の界面）からの距離と、酸素と炭素との合計の原子量の比率（原子比）との関係を示す分布曲線を、酸素炭素分布曲線とする。

[0290] 第2バリア層32を構成する無機膜において、ケイ素、酸素及び炭素の原

子比、又は、各元素の分布曲線は、以下 (i) ~ (iii) の条件を満たすことが好ましい。

[0291] (i) ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、膜厚の 90% 以上の領域において下記式 (1) :

$$(\text{酸素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{炭素の原子比}) \cdots (1)$$

で表される条件を満たす。

または、ケイ素の原子比、酸素の原子比及び炭素の原子比が、膜厚の 90% 以上の領域において下記式 (2) :

$$(\text{炭素の原子比}) > (\text{ケイ素の原子比}) > (\text{酸素の原子比}) \cdots (2)$$

で表される条件を満たす。

[0292] (ii) 炭素分布曲線が少なくとも 1 つの極大値と極小値とを有する。

[0293] (iii) 炭素分布曲線における炭素の原子比の最大値及び最小値の差の絶対値が 5 at% 以上である。

[0294] また、第 2 バリア層 32 を構成する無機膜としては、ケイ素、酸素及び炭素に加えて、窒素を更に含有していてもよい。窒素を含有することにより、第 2 バリア層 32 の屈折率を制御することができる。例えば、 SiO_2 の屈折率が 1.5 であるのに対し、 SiN の屈折率は 1.8 ~ 2.0 程度である。このため、第 2 バリア層 32 に窒素を含有させ。第 2 バリア層 32 内に SiON を形成することにより、好ましい屈折率の値である 1.6 ~ 1.8 とすることが可能となる。このように、窒素の含有量を調整することにより、第 2 バリア層 32 の屈折率を制御することが可能である。

[0295] ケイ素、酸素及び炭素に加えて、窒素を含む場合、ケイ素、酸素、炭素又は窒素の原子比は、ケイ素、酸素、炭素及び窒素の各元素の合計量に対する、ケイ素、酸素、炭素又は窒素の比率 $[(\text{Si}, \text{O}, \text{C}, \text{N}) / (\text{Si} + \text{O} + \text{C} + \text{N})]$ で表す。

ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、及び、窒素分布曲線は、第 2 バリア層 32 の表面からの距離における、ケイ素の原子比、酸素の原子比、炭素の原子比、及び、窒素の原子比を示す。

[0296] 第2バリア層32を構成する上述の無機膜は、プラズマ化学気相成長（プラズマCVD）法により形成された層であることが好ましい。特に、基材11を一对の成膜ロール上に配置し、この一对の成膜ロール間に放電してプラズマを発生させるプラズマ化学気相成長法で形成することが好ましい。プラズマ化学気相成長法はペニング放電プラズマ方式のプラズマ化学気相成長法であってもよい。また、一对の成膜ロール間に放電する際には、一对の成膜ロールの極性を交互に反転させることが好ましい。

[0297] プラズマ化学気相成長法においてプラズマを発生させる際には、複数の成膜ロールの間の空間にプラズマ放電を発生させることが好ましい。特に、一对の成膜ロールを用い、この一对の成膜ロールのそれぞれに基材11を配置して、一对の成膜ロール間に放電してプラズマを発生させることがより好ましい。

[0298] この方法では、一对の成膜ロール上に基材11を配置して、この成膜ロール間に放電することにより、一方の成膜ロール上に存在する基材11上に成膜することができる。同時に、もう一方の成膜ロール上の基材11上にも成膜することが可能である。このため、成膜レートを倍にでき、効率よく薄膜を製造できる。さらに、一对の成膜ロール上のそれぞれの基材11上に、同じ構造の膜を形成できる。

[0299] また、上記プラズマ化学気相成長法には有機ケイ素化合物と酸素とを含む成膜ガスを用いることが好ましい。成膜ガス中の酸素の含有量は、成膜ガス中の有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。

第2バリア層32を構成する無機膜は、連続的な成膜プロセスにより形成された層であることが好ましい。

[0300] 〈4. 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法（第4実施形態）〉

[有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法]

有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法一例として、図1に示す有機エレクトロルミネッセンス素子10の製造方法を説明する。

[0301] まず、基材 1 1 上に、バリア層 1 2 を $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さで形成する。例えば、基材 1 1 上にポリシラザン含有液を所定の厚さに塗布する。そして、この塗布膜に、エキシマ処理を行うことでポリシラザン改質層からなるバリア層 1 2 を形成する。

なお、第 3 実施形態のように、複数のバリア層を有する構成の場合には、バリア層 1 2 を形成する前に、基材 1 1 上に各種のバリア層を形成する。

[0302] 次に、バリア層 1 2 上に、発光積層体 1 9 を形成する。

まず、バリア層 1 2 上に、第 1 電極 1 3 を形成する。第 1 電極 1 3 は、透明な導電性材料から形成する。例えば、銀を主成分とする $3\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ 程度の厚さの電極や、 100 nm 程度の ITO 等の透明導電性物質を形成する。第 1 電極 1 3 の形成は、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、スパッタ法、印刷法等があるが、均質な層が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法が特に好ましい。また、第 1 電極 1 3 の形成前後には、必要に応じて補助電極のパターン形成を行う。

[0303] 次に、第 1 電極 1 3 上に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の順に形成し、有機機能層 1 4 を形成する。これらの各層の形成は、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、スパッタ法、印刷法等があるが、均質な層が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる形成方法を適用してもよい。これらの各層の形成に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般に化合物を収蔵したボート加熱温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\text{ Pa} \sim 10^{-2}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\text{ nm/秒} \sim 50\text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で、各条件を適宜選択することが望ましい。

[0304] 次に、カソードとなる第 2 電極 1 5 を、蒸着法やスパッタ法などの適宜の形成方法によって形成する。この際、有機機能層 1 4 によって第 1 電極 1 3

に対して絶縁状態を保ちつつ、有機機能層 14 の上方から基材 11 の周縁に端子部分を引き出した形状にパターン形成する。

以上により、バリア層 12 上に発光積層体 19 を形成する。

[0305] 次に、第 1 電極 13、有機機能層 14 及び第 2 電極 15 を設けていないバリア層 12 上、つまり、発光積層体 19 の周囲のバリア層 12 上に被覆中間層 16 を形成する。被覆中間層 16 は、例えば、大気圧プラズマ法を用いて、無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物等の化合物を、第 2 電極 15 の上面以下の厚さで形成する。

なお、上述の第 2 実施形態のように、第 1 電極 13、有機機能層 14 及び第 2 電極 15 を覆う被覆中間層を形成する場合には、上記製法により第 2 電極 15 上を覆う厚さ（高さ）まで、無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物等の化合物層を形成すればよい。または、被覆性の高い製法を用いて、発光積層体 19 の側面及び上面を覆う被覆中間層を形成すればよい。

[0306] 次に、封止樹脂層 17 及び封止部材 18 を用いて固体封止を行う。まず、封止部材 18 の片面に封止樹脂層 17 を形成する。そして、第 1 電極 13 と第 2 電極 15 の引き出し電極の端部が、封止樹脂層 17 の外に出るように、封止部材 18 の封止樹脂層 17 形成面を、被覆中間層 16 を介して、基材 11 上に重ね合わせる。基材 11 と封止部材 18 とを重ね合わせた後、基材 11 と封止部材 18 とに押圧をかける。さらに、封止樹脂層 17 を硬化するために、封止樹脂層 17 の硬化温度以上に加熱する。

[0307] 以上の工程により、基材 11 上に、ポリシラザン改質層からなるバリア層 12 と被覆中間層 16 とを備え、固体封止された有機 EL 素子 10 が得られる。このような有機 EL 素子 10 の作製においては、一回の真空引きで一貫して第 1 電極 13 から被覆中間層 16 まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から取り出して異なる形成法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

[0308] なお、上述の各実施形態では、基材及びバリア層を備え、この上に第 1 電極、有機機能層及び第 2 電極からなる素子を設け、さらに、この素子を固体

封止したボトムエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子を説明している。このような有機エレクトロルミネッセンス素子は、ボトムエミッション型に限られず、例えば、第2電極側から光を取り出すトップエミッション型の構成や、両面から光を取り出す両面発光型の構成としてもよい。有機エレクトロルミネッセンス素子がトップエミッション型であれば、第2電極に透明な材料を用いて、発光光hを第2電極側から取り出す構成とする。また、有機エレクトロルミネッセンス素子が両面発光型であれば、第2電極に透明な材料を用い、発光光hを両面から取り出す構成とする。

実施例

[0309] 以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0310] [ボトムエミッション型の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製]

試料101～107, 201～207, 301～307の各有機EL素子を、発光領域の面積が5cm×5cmとなるように作製した。下記表2には試料101～107, 201～207, 301～307の各有機EL素子における各層の構成を示す。

[0311] [試料101の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

試料101の作製において、まず、透明な2軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの基材上に第2バリア層と第1バリア層とを順次形成し、この上に上記窒素含有層として示した化合物No. 10からなる下地層と、銀からなる導電層を形成して、透光性電極を作製した。さらに、透光性電極上に、有機機能層と、対向電極を形成した後、被覆中間層を形成した。さらに、封止樹脂層と封止部材により固体封止し、試料101の有機EL素子を作製した。

[0312] (第2バリア層の形成)

基材をCVDロールコーター(神戸製鋼製、W35 Series)に装着して、下記製膜条件(プラズマCVD条件)にて、基材上に、ケイ素、酸素及び炭素を含み、屈折率分布において1つ以上の極値を持つ無機膜(Si,

O, C) を、第2バリア層として300nmの厚さで作製した。

[0313] 原料ガス (HMDSO) の供給量 : 50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)

酸素ガス (O_2) の供給量 : 500 sccm

真空チャンバー内の真空度 : 3 Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力 : 1.2 kW

プラズマ発生用電源の周波数 : 80 kHz

フィルムの搬送速度 : 0.5 m/min

[0314] (第1バリア層の形成)

まず、ポリシラザン含有液として、パーヒドロポリシラザン (アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ (株) 製) の10質量%ジブチルエーテル溶液を作製した。

次に、第2バリア層を形成した基材上に、ポリシラザン含有液を、ワイヤレスバーにて、乾燥後の平均膜厚が300nmとなるように塗布し、温度85℃、湿度55%RHの雰囲気下で1分間処理して乾燥させた。更に、温度25℃、湿度10%RH (露点温度-8℃) の雰囲気下に10分間保持し、除湿処理を行って、ポリシラザン層を形成した。

[0315] 次に、ポリシラザン層を形成した基材を稼働ステージ上に固定し、下記紫外線装置を用いて、下記の改質処理条件で改質処理を行い、基材上にポリシラザン改質層からなる第1バリア層を形成した。

紫外線照射装置 : 株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置

MODEL : MECL-M-1-200

照射波長 : 172 nm

ランプ封入ガス : Xe

エキシマランプ光強度 : 130 mW/cm² (172 nm)

試料と光源の距離 : 1 mm

ステージ加熱温度 : 70℃

照射装置内の酸素濃度 : 1.0%

エキシマランプ照射時間：5秒

[0316] (下地層、第1電極の形成)

次に、第1バリア層までを形成した基材を、市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定し、化合物No. 10をタングステン製の抵抗加熱ボートに入れ、これら基材ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の第1真空槽内に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀(Ag)を入れ、真空蒸着装置の第2真空槽内に取り付けた。

[0317] 次に、真空蒸着装置の第1真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、化合物No. 10の入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で第1電極の下地層を厚さ 10 nm で設けた。

次に、下地層まで形成した基材を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱した。これにより、蒸着速度 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で厚さ 8 nm の銀からなる第1電極を形成した。

[0318] (有機機能層～第2電極)

引き続き、市販の真空蒸着装置を用い、真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、基材を移動させながら化合物HT-1を、蒸着速度 0.1 nm/秒 で蒸着し、 20 nm の正孔輸送層(HTL)を設けた。

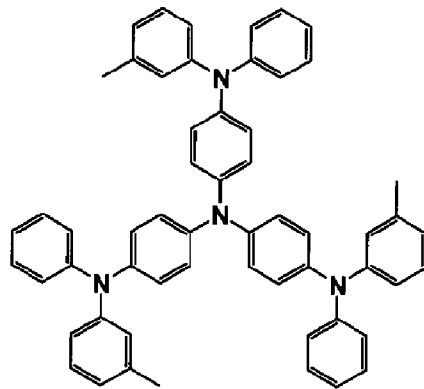
次に、化合物A-3(青色発光ドーパント)、化合物A-1(緑色発光ドーパント)、化合物A-2(赤色発光ドーパント)及び化合物H-1(ホスト化合物)を、化合物A-3が膜厚に対し線形に35重量%から5重量%になるように場所により蒸着速度を変化させ、化合物A-1と化合物A-2は膜厚に依存することなく各々 0.2 重量%の濃度になるように、蒸着速度 0.0002 nm/秒 で、化合物H-1は64.6重量%から94.6重量%になるように場所により蒸着速度を変化させて、厚さ 70 nm になるよう共蒸着し発光層を形成した。

その後、化合物ET-1を膜厚 30 nm に蒸着して電子輸送層を形成し、更にフッ化カリウム(KF)を厚さ 2 nm で形成した。更に、アルミニウム

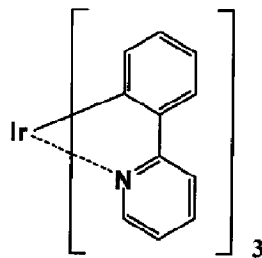
100nmを蒸着して第2電極を形成した。

なお、上記化合物HT-1、化合物A-1～3、化合物H-1、及び、化合物ET-1は、以下に示す化合物である。

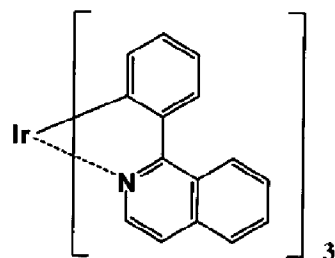
[0319] [化50]



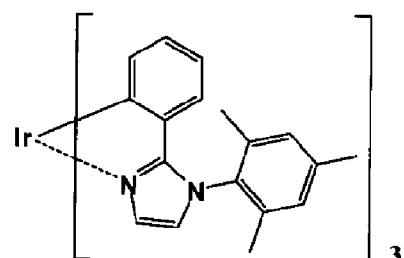
HT-1



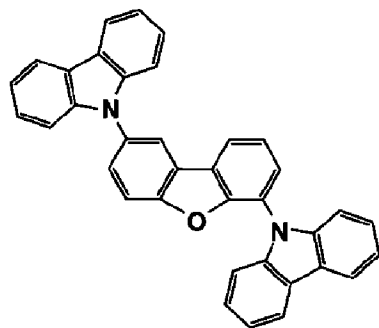
A-1



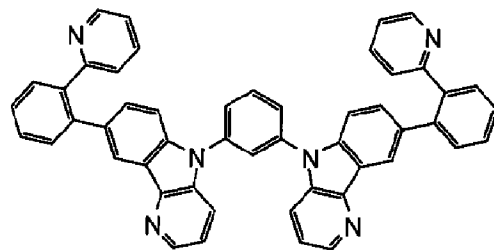
A-2



A-3



H-1



ET-1

[0320] (被覆中間層の形成)

次に、第1電極、有機機能層及び第2電極を形成していない、発光積層体の周囲のバリア層上に、被覆中間層を形成した。被覆中間層は、上述の第1

実施形態と同様に、第2電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0321] まず、第2電極まで形成した試料をCVD装置へ移動した。次に、CVD装置の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、チャンバー内にシランガス(SiH_4)、アンモニアガス(NH_3)、窒素ガス(N_2)及び水素ガス(H_2)を導入した。このようにして、プラズマCVD法により250 nmの窒化ケイ素膜を製膜し、被覆中間層を形成した。

[0322] (固体封止)

被覆中間層まで形成した試料を、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂によりラミネートされたアルミニウム箔(厚さ100 μm)の片面に熱硬化型の液状接着剤(エポキシ系樹脂)を厚さ30 μm で塗設してある封止部材を用いて、素子の透光性電極の導電層、対向電極の引き出し電極の端部が外にでるように、封止部材の接着剤形成面と素子の有機機能層面を連続的に重ね合わせた。

[0323] 次に、試料を減圧装置内に配置し、90℃で0.1 MPaの減圧条件下で、重ね合わせた基材と封止部材とに押圧をかけて5分間保持した。続いて、試料を大気圧環境に戻し、さらに120℃で15分間加熱して接着剤を硬化させた。

[0324] 上記固体封止工程は、大気圧下、含水率1 ppm以下の窒素雰囲気下で、JIS B 9920に準拠し、測定した清浄度がクラス100で、露点温度が-80℃以下、酸素濃度0.8 ppm以下の大気圧で行った。なお、陽極、陰極からの引き出し配線等の形成に関する記載は省略してある。

以上の工程により、試料101の有機EL素子を作製した。

[0325] [試料102の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第2実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料101と同様の手順で試料102の有機EL素子を作製した。

[0326] [試料103の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を構成する材料を、250 nmの酸化ケイ素膜とした以外は、試料101と同様の手順で試料103の有機EL素子を作製した。被覆中間層は、上述の第1実施形態と同様に、第2電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0327] まず、第2電極まで形成した試料をCVD装置へ移動した。次に、CVD装置の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、チャンバー内にシランガス(SiH_4)、酸素(O_2)、窒素ガス(N_2)および水素ガス(H_2)を導入した。このようにして、プラズマCVD法により200 nmの酸化ケイ素膜からなる中間被覆層を形成した。

[0328] [試料104の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第2実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料103と同様の手順で試料104の有機EL素子を作製した。

[0329] [試料105の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を構成する材料を、20 nmの酸化アルミニウム膜とした以外は、試料101と同様の手順で試料105の有機EL素子を作製した。被覆中間層は、上述の第1実施形態と同様に、第2電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0330] まず、第2電極まで形成した試料をPEALD装置へ移動した。次に、基材温度を80℃とし、原料としてTMA(テトラメチルアルミニウム)、酸化剤として酸素、パージガスとしてアルゴンを使用して、TMAと酸素を交互に導入するサイクルを繰り返した。このようにして、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上にPEALD法により20 nmの酸化アルミニウム膜からなる中間被覆層を形成した。

[0331] [試料106の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第2実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料105と同様の手順で試料106の有機EL素子を作製した。中間被覆層は、ALD法を用いて

、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に、20 nmの酸化アルミニウム膜からなる中間被覆層を形成した。

[0332] [試料107の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を形成せずに、試料107の有機EL素子を作製した。作製手順は、上述の試料101の作製手順において、被覆中間層を形成しないことを除き、同様の手順で作製した。

[0333] [試料201の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

上述の試料101の手順において、第2バリア層をポリシラザン改質層とした以外は、試料101と同様の手順により試料201の有機EL素子を作製した。第2バリア層の形成は、試料101における第1バリア層と同様の方法で行った。被覆中間層は、上述の第1実施形態と同様に、第2電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0334] [第2バリア層の形成]

まず、ポリシラザン含有液として、パーヒドロポリシラザン（アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）の10質量%ジブチルエーテル溶液を作製した。

次に、基材上に、ポリシラザン含有液を、ワイヤレスバーにて、乾燥後の平均膜厚が300 nmとなるように塗布し、温度85℃、湿度55%RHの雰囲気下で1分間処理して乾燥させた。更に、温度25℃、湿度10%RH（露点温度-8℃）の雰囲気下に10分間保持し、除湿処理を行って、ポリシラザン層を形成した。

[0335] 次に、ポリシラザン層を形成した基材を稼働ステージ上に固定し、下記紫外線装置を用いて、下記の改質処理条件で改質処理を行い、基材上にポリシラザン改質層からなる第2バリア層を形成した。

紫外線照射装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置

MODEL：MECL-M-1-200

照射波長：172 nm

ランプ封入ガス：Xe

エキシマランプ光強度：130 mW/cm² (172 nm)

試料と光源の距離：1 mm

ステージ加熱温度：70℃

照射装置内の酸素濃度：1.0%

エキシマランプ照射時間：5秒

[0336] 試料201では、上記方法で形成した第2バリア層上に、さらに、第1バリア層を形成する。このため、試料201は、同様のポリシラザン改質層が積層された構成のバリア層を有している。

[0337] [試料202の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第2実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料201と同様の手順で試料202の有機EL素子を作製した。

[0338] [試料203の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を構成する材料を、250 nmの酸化ケイ素膜とした以外は、試料201と同様の手順で試料203の有機EL素子を作製した。酸化ケイ素膜からなる中間被覆層の形成は、試料103と同様の手順で行った。被覆中間層は、上述の第1実施形態と同様に、第2電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0339] [試料204の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第2実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料203と同様の手順で試料204の有機EL素子を作製した。

[0340] [試料205の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を構成する材料を、20 nmの酸化アルミニウム膜とした以外は、試料201と同様の手順で試料205の有機EL素子を作製した。酸化アルミニウム膜からなる中間被覆層の形成は、試料105と同様の手順で行った。被覆中間層は、上述の第1実施形態と同様に、第2電極の上面が露出

するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0341] [試料206の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第2実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料205と同様の手順で試料206の有機EL素子を作製した。

[0342] [試料207の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を形成せずに、試料207の有機EL素子を作製した。作製手順は、上述の試料201の作製手順において、被覆中間層を形成しないことを除き、同様の手順で作製した。

[0343] [試料301の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

上述の試料101の作製手順において、第2バリア層を形成しないことを除き、試料101と同様の手順により試料301の有機EL素子を作製した。つまり、基材上に第1バリア層のみを形成して試料301の有機EL素子を作製した。第1バリア層の形成は、試料101における第1バリア層の形成と同様の方法により行った。被覆中間層は、上述の第1実施形態と同様に、第2電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0344] [試料302の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第2実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料301と同様の手順で試料302の有機EL素子を作製した。

[0345] [試料303の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を構成する材料を、250nmの酸化ケイ素膜とした以外は、試料301と同様の手順で試料303の有機EL素子を作製した。酸化ケイ素膜からなる中間被覆層の形成は、試料103と同様の手順で行った。被覆中間層は、上述の第1実施形態と同様に、第2電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0346] [試料 304 の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第 2 実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料 303 と同様の手順で試料 304 の有機 EL 素子を作製した。

[0347] [試料 305 の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を構成する材料を、20nm の酸化アルミニウム膜とした以外は、試料 301 と同様の手順で試料 305 の有機 EL 素子を作製した。酸化アルミニウム膜からなる中間被覆層の形成は、試料 105 と同様の手順で行った。被覆中間層は、上述の第 1 実施形態と同様に、第 2 電極の上面が露出するように、発光積層体上を除く発光積層体の周囲のバリア層上に部分的に形成した。

[0348] [試料 306 の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を、上述の第 2 実施形態と同様に、バリア層上、及び、発光積層体の側面及び上面を含む全面に形成した以外は、試料 305 と同様の手順で試料 306 の有機 EL 素子を作製した。

[0349] [試料 307 の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製手順]

被覆中間層を形成せずに、試料 307 の有機 EL 素子を作製した。作製手順は、上述の試料 301 の作製手順において、被覆中間層を形成しないことを除き、同様の手順で作製した。

[0350] [有機エレクトロルミネッセンス素子の評価]

(屈曲耐性)

屈曲耐性は、室温下、発光面と封止面とに、それぞれ屈曲直径 30mmφ の曲率がかかるように各試料を折り曲げ、封止部材が剥がれた際の折り曲げ回数を評価した。

1 : 1 ~ 50 回

2 : 51 ~ 100 回

3 : 101 ~ 200 回

4 : 201 ~ 300 回

5 : 301 以上折り曲げても剥がれない

[0351] (保存性 : ダークスポット発生率)

ダークスポット (以下DS) は有機EL素子上に形成される非発光点であり、バリア基材の持ち込み水分、バリア基材を透過してEL層へ侵入する水分、封止部材の持ち込み水分等が原因となり形成される。各試料に対して下記条件下で環境試験を行うことで、DSの発生率を調べた。

[0352] 各試料を、85℃85%RHの環境下、24時間保持した。その後、この各試料について、定電圧電源を用いて点灯し、ダークスポット (非発光部) 面積の発生割合 (発生率、初期DS発生率) を調べた。なお、ダークスポット発生率は、各試料の有機EL素子の発光面を撮影し、その画像データに対して所定の画像処理を施すことにより求めた。

測定したダークスポット発生率を、下記の5段階の判断基準に基づいて判別し、各試料の保存性を評価した。

5 : ダークスポット発生率が1%以下

4 : ダークスポット発生率が1%より大きく3%未満

3 : ダークスポット発生率が3%以上5%未満

2 : ダークスポット発生率が5%以上10%未満

1 : ダークスポット発生率が10%以上

[0353] 上記試料101~107, 201~207, 301~307の有機EL素子の構成、及び、各評価結果を表2に示す。

[0354]

[表2]

試料 No.	基材	バリア層		被覆中間層			屈曲耐性	保存性 (DS発生率)	
		第1	第2	材料	被覆範囲	形成方法			
101	PEN	PHPS	Si ₂ O ₃ C	SiN _x	部分的	CVD	5	5	本発明
102	PEN	PHPS	Si ₂ O ₃ C	SiN _x	全面	CVD	5	5	本発明
103	PEN	PHPS	Si ₂ O ₃ C	SiO _x	部分的	CVD	4	5	本発明
104	PEN	PHPS	Si ₂ O ₃ C	SiO _x	全面	CVD	4	5	本発明
105	PEN	PHPS	Si ₂ O ₃ C	Al ₂ O ₃	部分的	ALD	3	5	本発明
106	PEN	PHPS	Si ₂ O ₃ C	Al ₂ O ₃	全面	ALD	3	5	本発明
107	PEN	PHPS	Si ₂ O ₃ C	—	—	—	1	4	比較例
201	PEN	PHPS	PHPS	SiN _x	部分的	CVD	5	4	本発明
202	PEN	PHPS	PHPS	SiN _x	全面	CVD	5	4	本発明
203	PEN	PHPS	PHPS	SiO _x	部分的	CVD	4	4	本発明
204	PEN	PHPS	PHPS	SiO _x	全面	CVD	4	4	本発明
205	PEN	PHPS	PHPS	Al ₂ O ₃	部分的	ALD	3	4	本発明
206	PEN	PHPS	PHPS	Al ₂ O ₃	全面	ALD	3	4	本発明
207	PEN	PHPS	PHPS	—	—	—	1	3	比較例
301	PEN	PHPS	—	SiN _x	部分的	CVD	5	3	本発明
302	PEN	PHPS	—	SiN _x	全面	CVD	5	3	本発明
303	PEN	PHPS	—	SiO _x	部分的	CVD	4	3	本発明
304	PEN	PHPS	—	SiO _x	全面	CVD	4	3	本発明
305	PEN	PHPS	—	Al ₂ O ₃	部分的	ALD	3	3	本発明
306	PEN	PHPS	—	Al ₂ O ₃	全面	ALD	3	3	本発明
307	PEN	PHPS	—	—	—	—	1	2	比較例

[0355] 表2に示すように、被覆中間層を設けた試料101～106、201～206、301～306は、被覆中間層を設けなかった試料107、207、307に比べて、屈曲耐性が向上している。従って、被覆中間層を形成することにより、封止樹脂層の密着性が向上し、封止部材の剥離を抑制することができる。

[0356] さらに、被覆中間層として窒化シリコン膜を形成した試料は、他の試料に比べて屈曲耐性試験で良好な結果が得られた。そして、酸化シリコン膜を形成した試料が、窒化シリコン膜の次に良好な結果が得られた。この結果から、被覆中間層としては、無機窒化物を形成することが好ましいことがわかる。

[0357] また、被覆中間層として、CVD法で窒化シリコン膜、酸化シリコン膜を

形成した試料は、ALD法により酸化アルミニウム膜を形成した試料よりも屈曲耐性が向上している。この結果から、被覆中間層として、CVD法で形成した膜を用いることが好ましいことがわかる。

[0358] また、第2バリア層を設けた試料101～107、201～207は、第2バリア層を設けていない試料301～307に比べて、保存性が向上している。この結果から、複数のバリア層を積層することにより、基材のバリア性を向上し、有機EL素子の信頼性が向上することがわかる。

[0359] さらに、第2バリア層として、プラズマCVD法によりケイ素、酸素及び炭素を含み、屈折率分布において1つ以上の極値を持つ無機膜を形成した試料101～107は、第2バリア層としてポリシラザン改質層を形成した試料201～207に比べて、保存性が向上している。

従って、第2バリア層として上記無機膜を有することにより、基材のバリア性を向上することがわかる。また、同じ材料を積層したバリア層よりも、異なる材料を積層したバリア層の方がバリア性を向上することがわかる。

[0360] なお、本発明は上述の実施形態例において説明した構成に限定されるものではなく、その他本発明構成を逸脱しない範囲において種々の変形、変更が可能である。

符号の説明

[0361] 10、20、30・・・有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、11・・・基材、12・・・バリア層、13・・・第1電極、14・・・有機機能層、15・・・第2電極、16、21・・・被覆中間層、17・・・封止樹脂層、18・・・封止部材、19・・・発光積層体、31・・・第1バリア層、32・・・第2バリア層

請求の範囲

- [請求項1] 可撓性基材と、前記可撓性基材に封止樹脂層で接合された封止部材とによって固体封止された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
- 前記可撓性基材上に設けられた、ポリシラザン改質層からなるバリア層と、
- 前記バリア層上に配置された、対となる電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機機能層が設けられた積層体と、
- 少なくとも前記積層体の周囲の前記バリア層上に形成された被覆中間層と、
- 前記被覆中間層上に、前記封止樹脂層を介して接合された前記封止部材と、を備える
- 有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 前記封止樹脂層が熱硬化性樹脂からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記被覆中間層が、前記積層体上を覆う請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記被覆中間層が、窒化ケイ素を含む請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 前記バリア層が、第1バリア層と第2バリア層との積層構造であり、前記第2バリア層が前記可撓性基材上に設けられ、前記第2バリア層上に前記第1バリア層が設けられている請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項6] 前記第2バリア層がポリシラザン改質層からなる請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7] 可撓性基材上に、バリア層を形成する工程と、
- 前記バリア層上に、対となる電極と、前記電極間に少なくとも1層の発光層を有する有機機能層とを積層して積層体を形成する工程と、

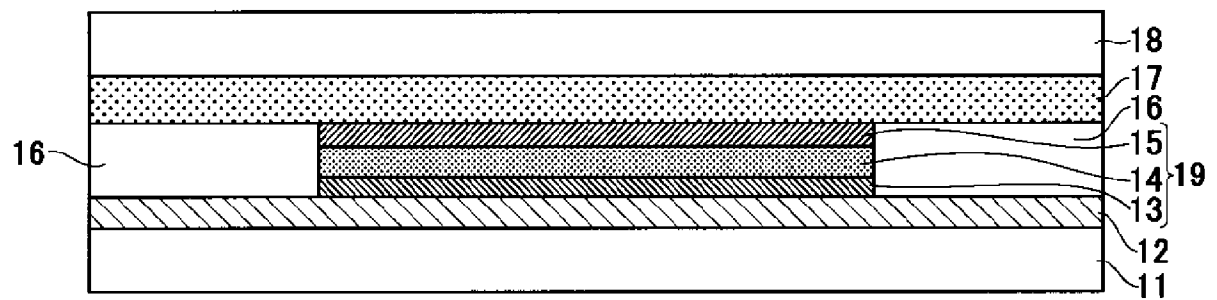
前記積層体の周囲の前記バリア層上に、被覆中間層を形成する工程と、

封止樹脂層を塗布し、封止部材により固体封止する工程と、を有する

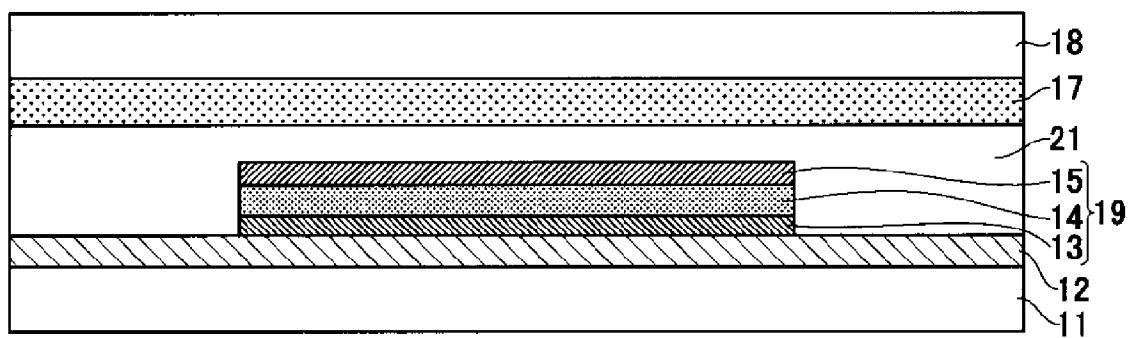
有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項8] 前記被覆中間層を、CVD法で形成する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

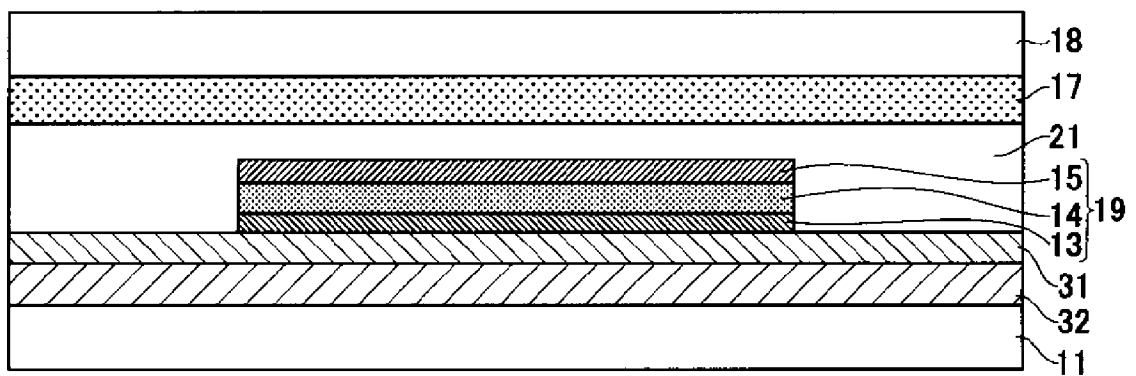
[図1]

FIG. 110

[図2]

FIG. 220

[図3]

FIG. 330

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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)

H05B33/04, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-250181 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0029], [0043], [0061]; fig. 1, 5 (Family: none)	1-8
Y	JP 2007-59209 A (Toyota Industries Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims; paragraph [0034]; fig. 1 & US 2007/0138949 A1 & EP 1758182 A1 & CN 1921715 A & TW 00I307183 B	1-8

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2014 (25.03.14)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056064

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-76386 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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. H05B33/04, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2012-250181 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.12.20, 特許請求の範囲、段落【0029】、【0043】、【0061】、第1図、第5図（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2007-59209 A（株式会社豊田自動織機）2007.03.08, 特許請求の 範囲、段落【0034】、第1図 & US 2007/0138949 A1 & EP 1758182 A1 & CN 1921715 A & TW 00I307183 B	1-8

☒ 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 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

越河 勉

20

9313

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-76386 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.04.19, 特許請求の範囲、全文、全図 (ファミリーなし)	1-8