

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014740 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/26 (2006.01) *H05B 33/28* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066416
- (22) 国際出願日: 2011年7月20日(20.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-167913 2010年7月27日(27.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石代 宏 (ISHIDAI Hiroshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 波木井 健 (HAKII Takeshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: 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

(57) Abstract: The present invention provides an organic electroluminescent element which has improved light extraction efficiency, lower driving voltage and improved light emission life, while having improved film properties. This organic electroluminescent element comprises an organic layer that is arranged between a pair of electrodes, namely a positive electrode and a negative electrode facing each other on a substrate. This organic electroluminescent element is characterized in that: the positive electrode and/or the negative electrode is configured of a transparent electrode; and at least one of the positive electrode, the negative electrode or the organic layer contains at least one kind of anisotropic fine particles selected from among anisotropic fine metal oxide particles, anisotropic fine metal salt particles and anisotropic fine organic compound particles that are composed of carbon atoms and atoms other than metal atoms, each of said anisotropic fine particles having a major axis and a minor axis.

(57) 要約: 本発明は、光取り出し効率が向上し、かつ駆動電圧が低下し、発光寿命が改善されると共に、膜物性が改良された有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板上に対向する一対の陽極、陰極の間に有機層が配置された有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極または陰極の少なくとも一方が透明電極で構成され、該陽極、陰極または有機層のうちの少なくとも1層が、長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子のうちの少なくとも1種を含有することを特徴とする。

WO 2012/014740 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

技術分野

[0001] 本発明は、光取り出し効率が高く、駆動電圧が低く、発光寿命及び膜物性が改良された有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＥＬＤ）がある。ＥＬＤの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子とも記す。）は、発光する化合物を含有する発光層（蛍光性有機化合物を含む有機化合物薄膜）を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子である。通常、この発光を利用するために、有機化合物薄膜を挟む電極の少なくとも一方は、ＩＴＯ等の透明電極が用いられ、該透明電極は、さらにガラス等の透明基体によって支持されている。

[0003] 有機ＥＬ素子は、数Ｖ～数十Ｖ程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるので省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0004] しかしながら、今後の実用化に向けた有機ＥＬ素子においては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機ＥＬ素子の開発が望まれている。

[0005] 今後の性能向上のために解決すべき課題の一つとして、光の取り出し効率（発光したエネルギーに対して基板の外に出てくるエネルギーの割合）が低いという問題がある。すなわち、発光層の発光には指向性がなく、四方八方

に散逸してしまうため、発光層から前方向へ光を導く際のロスが大きく、光強度が足りず表示画面が暗くなる問題がある。

[0006] 発光層からの発光は、前方向へ出てくるもののみを利用することになるが、古典光学に基づいた多重反射から導き出される前方向への光取り出し効率（発光効率）は $1 / 2 n^2$ で近似でき、発光層の屈折率 n でほぼ決まってしまう。発光層の屈折率を約 1.7 とすると、単純に前記有機 EL 部からの発光効率は約 20% となる。残りの光は、発光層の面積方向へ伝搬するか（横方向への霧散）、発光層を挟んで透明電極と相対する金属電極で消失する（後方向への吸収）。換言すると、有機 EL 素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率が 1.7 ~ 2.1 程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち 15% から 20% 程度の光しか取り出せない。これは、臨界角以上の角度 θ で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0007] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、様々な方法が検討されている。例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（特許文献 1 参照）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（特許文献 2 参照）、基板ガラスと発光体の間に基板ガラスよりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（特許文献 3 参照）、基板ガラス、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板ガラスと外界間）に回折格子を形成する方法（特許文献 4 参照）等が提案されている。

[0008] しかしながら、透明基板の表面に凹凸を形成する方法や回折格子を形成する方法においては、凹凸を形成する手段として、フォトリソグラフィーの手法で、エッチングで凹凸を設ける方法が一般的であるが、生産性が悪く、コストアップになる。また基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層や、基板と発光体の間に基板ガラスよりも低屈折率を有する平坦層を導入する方

法では、結局、屈折率の異なる界面が存在することとなり、光の取り出し効率の向上は少ない。

[0009] また、基板内部、発光層内部、基板と外部との界面、基板と発光層の界面、発光層と外部との界面のうち少なくとも一つに、導波モードから放射モードへ変換する変換手段を備えることで、有機層内部、基板内部に蓄積される導波モードエネルギーを変換し、素子外部で光として視認できるようにする方法（特許文献5参照）が提案されている。これは、実質的に、デバイス内のいずれかの場所に光の進行方向を変える手段を設けるものであるが、層を構成する部材の構造を変化させることで、揺らぎを生じさせるものであって作製が困難であり、作製には膨大な費用がかかる。

[0010] また、基板と透明電極の間に、光散乱性層を含む光取り出し層を設け、該光散乱層が、異方性の光散乱粒子とバインダー樹脂よりなる光散乱領域と、光散乱領域より光散乱粒子の含有比率が低い光透過領域とが、面内で混在して形成させることで光取り出し効率を向上させる方法（特許文献6参照）が提案され、さらには該微粒子として異方性の粒子を用いることが可能であることも提案されている。この異方性粒子は短軸径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあり、長軸径が $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、アスペクト比が $1.25 \sim 5$ と実質的にレンズ形状を有することが好ましいとしている。しかしながら、この方法では、光取り出し効率に多少の効果はあるものの、散乱が発生しない領域の存在により、観察する方向が異なると色度が大きく異なって見えるという問題を有することが分かった。

[0011] また、一方の電極の発光層側に導電性微粒子を含有させた有機バインダー層を設置し、光取り出し効率を向上させる方法（特許文献7）が提案されている。しかしながら、該有機バインダー層は実質的に絶縁層であり、そこに導電性を付与させるために必要な導電性微粒子を、透過性を損なわない程度に添加すると、実質的に光の進行方向に変化を与えることはできず、また光の進行方向を適度に変えるのに必要な量を添加すると、電流リークが発生して駆動電圧の上昇を招き、発光寿命が低下するという問題があった。さらに

これを回避するためには、有機バインダー層を厚くする必要があるが、厚くすることでバインダー層の透過率が低下するという課題もあった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：米国特許第4 7 7 4 4 3 5号明細書
特許文献2：特開昭6 2－1 7 2 6 9 1号公報
特許文献3：特開2 0 0 1－2 0 2 8 2 7号公報
特許文献4：特開平1 1－2 8 3 7 5 1号公報
特許文献5：特開2 0 0 4－3 1 1 4 1 9号公報
特許文献6：特開2 0 0 9－7 6 4 5 2号公報
特許文献7：特開2 0 0 9－2 6 5 4 1号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、光取り出し効率が向上し、かつ駆動電圧が低下し、発光寿命が改善されると共に、膜物性が改良された有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。
- [0015] 1. 基板上に対向する一対の陽極、陰極の間に有機層が配置された有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極または陰極の少なくとも一方が透明電極で構成され、該陽極、陰極または有機層のうちの少なくとも1層が、長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子のうちの少なくとも1種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0016] 2. 前記陽極または陰極の少なくとも一方が、導電性ポリマーで構成されることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [0017] 3. 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子の短軸が5～50nmで、かつアスペクト比が3～500であることを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0018] 4. 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子を含有する層の全光線透過率が、前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子添加前に対し80%以上であることを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0019] 5. 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子を含有する層のくもり度が、前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子添加前に対し2～40倍であり、かつ前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子の添加前のくもり度が0.01～10%であることを特徴とする前記1～4の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0020] 6. 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子の長軸方向が、実質的に基板面に平行であることを特徴とする前記1～5の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0021] 7. 前記有機層が発光層を有し、前記陽極または陰極が反射電極であり、前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子のうちの少なくとも1種を含有する層が、前記発光層よりも基板側の層である

ことを特徴とする前記 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0022] 本発明により、光取り出し効率が向上し、かつ駆動電圧が低下し、発光寿命が改善されると共に、膜物性が改良された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た。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明と構成要素等について詳細に説明する。

[0024] 本発明は、基板、一对の陽極及び陰極、及びその間に配置された有機層からなる有機EL素子において、該陽極、陰極及び有機層のうちの任意の層に、長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子を添加することが特徴である。

[0025] さらに陽極、陰極のいずれか、またはその両方が透光性の電極であり、該異方性微粒子の短軸径が5～50nmであり、かつアスペクト比が3～500であることが好ましく、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子を含有する層の全光線透過率が、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子の添加前の全光線透過率の80%以上であるか、または異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子のうちの少なくとも1種を含有する層のくもり度が、異方性微粒子の添加前のくもり度の2～40倍であり、かつ異方性微粒子の添加前のくもり度が0.01～10%であることが好ましい。さらには、添加した異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子を微粒子の長軸が基板面に平行であるものが相対的に多く、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物

微粒子を含有する層としては、発光層より光照射面側（透光性の基板側）にある電極までの任意の層がより好ましい。

[0026] 上記、本発明の好ましい態様によって、外部取り出し量子効率が高く、駆動電圧が低く、かつ発光寿命が改善され、基板がフレキシブル性の高いものである場合に各層のひび割れ等が極めて発生しにくい膜物性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

[0027] 〔基板〕

〔透明ガラス基板〕

本発明の有機EL素子で用いる基板にはガラスを用いることができる。ガラス材質としては、例えば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、テンパックスガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、合成石英ガラス、熔融石英ガラス等があるが、透光性と取り扱い性等から無アルカリガラス等が好適に用いられる。

[0028] 本発明においてガラス基板としては、屈折率が1.45～1.8程度のものが好ましく、1.5～1.75であることがより好ましい。またガラス基板の厚みは、0.1～10mmが好ましく、0.3～5mmがさらに好ましい。

[0029] 〔透明樹脂フィルム〕

本発明の有機EL素子で用いる基板には樹脂フィルムを用いることができる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（P

ES)、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトロン（商品名、JSR社製）あるいはアペル（商品名、三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。本発明においては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルムを用いることが好ましい。

[0030] 本発明において透明樹脂フィルムの屈折率は、1.60以上であることが好ましく、さらに1.70～1.80であることが特に好ましい。

[0031] 本発明において透明樹脂フィルムの厚さは、50～250 μm であることが好ましく、さらに75～200 μm であることが特に好ましい。

[0032] 本発明に用いられる異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子（以下、単に異方性微粒子ともいう）は、長軸及び短軸を持った異方性を有することが特徴であり、短軸長さが5～50 nm、かつアスペクト比が3～500であることが好ましい。短軸としては、10～30 nmがより好ましく、アスペクト比としては10～200がより好ましい。短軸長さ及びアスペクト比は、各々前記記載の範囲で用途に応じて任意に選択することができ、異なった短軸長やアスペクト比のものを複数混合してもよい。具体的には、発光層で発光し、結果的に素子外部へ照射される光の波長に応じて短軸長とアスペクト比がほぼ均一にそろったような最適なものを選ぶことができ、照明用等の白色発光の場合は、粒度分布の広い異方性微粒子を選ぶこともでき、複数種の短軸長とアスペクト比が均一にそろったものを混合してもよい。ここで、平均粒子径とは、各粒子を同体積の球に換算した時の直径（球換算粒径）の体積平均値をいう。

[0033] 本発明に用いられる異方性微粒子として具体的には、金属酸化物微粒子、金属塩微粒子、炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子等が好ましく用いられ、この中から、光学素子として使用する波長領域

において吸収、発光、蛍光等が生じないものを適宜選択して使用することが好ましい。

[0034] 異方性金属酸化物微粒子としては、金属酸化物を構成する金属が、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi 及び希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属の酸化物を用いることができ、具体的には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化インジウム、酸化錫、酸化鉛、これら酸化物より構成される複酸化物であるニオブ酸リチウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸リチウム、アルミニウム・マグネシウム酸化物（ $MgAl_2O_4$ ）等の粒子及び複合粒子の中で、短軸、長軸を有するものを選ぶことができる。

[0035] また、異方性金属酸化物微粒子として、希土類酸化物を用いることもでき、具体的には、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム、酸化ルテチウム等も挙げられる。

[0036] 異方性金属塩微粒子としては、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩及びその複合粒子のうち、短軸、長軸を有するものが適用可能である。具体的には例えば、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、チタン酸カリウムを挙げることができる。その他、TiやZrのオキソクラスター等も適用可能である。

[0037] 異方性金属酸化物微粒子及び異方性金属塩微粒子（以下、無機微粒子とも言う）の調製方法としては、気相中で無機粒子の原料を噴霧、焼成して微小な粒子を得ることが可能である。さらには、プラズマを用いて粒子を調製す

る方法、原料固体をレーザー等でアブレーションさせ微粒子化する方法、蒸発させた金属ガスを酸化させ無機微粒子を調製する方法等も好適に用いることができる。また、液相中で調製する方法として、アルコキシドや塩化物溶液を原料としたゾルーゲル法等を用い、ほぼ一次粒子として分散した無機微粒子分散液を調製することが可能である。あるいは、溶解度の低下を利用した反応晶析法を用いて粒子径のそろった分散液を得ることが可能である。

[0038] 液相で得られた粒子は、乾燥、焼成することにより、無機粒子の機能を安定に引き出すことが好ましい。乾燥には、凍結乾燥、噴霧乾燥、超臨界乾燥等の手段が適用可能であり、焼成は、単に雰囲気制御しながら高温にするだけでなく、有機あるいは無機の焼結防止剤を用いて行うことが好ましい。

[0039] 炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子としては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、シリコン樹脂、フッ化物樹脂等の粒子を挙げることができる。

[0040] 上記異方性微粒子のうち、安価で、安全性を考慮して無機微粒子を選択することが可能であり、さらに小粒径化の容易性を考えると、次のような無機粒子を用いることが好ましい。すなわち、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 LiNbO_3 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 ITO 、 CeO_2 、 Sr_2CO_3 、 KTaO_3 等を用いることが特に好ましい。

[0041] 異方性微粒子の有機EL素子を構成する各層への添加量について特に制約はないが、異方性微粒子を含有する層の全光線透過率（単層膜）が、添加前の全光線透過率の80%未満とならないように添加することが好ましい。また、異方性微粒子添加前のくもり度（単層膜）が0.1～10%であり、かつ異方性微粒子添加後のくもり度が添加前の2～40倍であることが好ましい。なお、本発明における全光線透過率及びくもり度の値は、日本電色工業株式会社製NDH-5000型ヘイズメーターにより測定できる。例えば、厚さ120 μm のポリエチレンテレフタレート樹脂上に300nmの膜厚で塗布した単膜で測定できる。

- [0042] 50nm以下の異方性微粒子を陽極、有機層、陰極に任意に充填する場合、一定のくもり度を確保した状態で光透過性を確保するためには、20体積%以下であることが好ましい。一方、異方性微粒子を添加することにより光学物性を変化（光の進行方向の変化）させるには、2体積%以上、さらには6体積%以上が好ましい。ここでいう異方性微粒子の体積分率は、異方性微粒子の比重を a 、含有量を x グラム、作製された複合材料の全体積樹脂を Y ミリリットルとしたときに、式 $(x/a)/Y \times 100$ で求められる。
- [0043] 微粒子の含有量の定量は、透過型電子顕微鏡（TEM）による半導体結晶像の観察（EDX等の局所元素分析により半導体結晶組成に関する情報も得ることが可能）、あるいは与えられた樹脂組成物が含有する灰分の元素分析により求まる所定組成の含有質量と該組成の結晶の比重とから算出可能である。
- [0044] 異方性微粒子の長軸は、基板面または各層の界面と実質的に平行であることが好ましい。実質的に平行であるとは、異方性微粒子個数の70%以上が、長軸と基板面または各層界面との角度が 30° 以下であることをいう。長軸と基板面または各層の界面と実質的に平行であれば、基板または各層の界面を xy 平面としたとき、長軸、短軸の方向は x 方向、 y 方向のどこを向いていてもよい。
- [0045] 異方性微粒子組成が均一であれば、短軸、長軸を有する異方性微粒子はこれを添加した液を塗布する際、スピンコート法、スリットダイコーティング法、ブレードコート法に代表される、基板面平行方向に力をかけ、塗布液を延ばすような方法が好ましく、スプレー法、インクジェット法等、液滴を塗布面に着弾させて製膜するような塗布方法、または凸版印刷、オフセット印刷、グラビア印刷等液を転写するような方法は適当ではない。
- [0046] また、異方性微粒子組成が磁気を帯びるものであれば、製膜時に一定方向に磁界をかけることで粒子を一定方向に配向させることもできる。
- [0047] 異方性微粒子を含む層としては、電極を含むいずれの層でもよいが、発光層と隣接し、光取り出し面側と反対側にある層との界面より、光取り出し面

側にあるいずれかの層に添加されることが好ましい。より好ましくは、透明電極もしくは透明電極隣接層に含まれることである。

[0048] 《有機層》

本発明における有機層とは、実質的に有機化合物で構成される、以下、透明導電性ポリマー層、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層のいずれか、もしくは全ての層を指す。

[0049] [透明電極]

本発明の有機EL素子における透明電極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性光透過性材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）等非晶質で光透過性の導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。本発明においては、透明電極は、陽極または陰極の少なくとも一方として用いられる。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式製膜法を用いることもできる。陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10～1000 nm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

[0050] 本発明において透明電極の屈折率は、1.5～2.0であることが好ましく、さらに1.6～1.9であることが特に好ましい。

[0051] 本発明の有機EL素子における透明電極の別の態様としては、少なくとも一方の電極が導電性ポリマー含有層を有し、該導電性ポリマー含有層に含まれる導電性ポリマーがπ共役系導電性高分子及びポリアニオンを含有する導

電性ポリマー含有層が親水性のポリマーバインダーを含有することが好ましい。

[0052] 《導電性ポリマー》

本発明に係る導電性ポリマーは、 π 共役系導電性高分子とポリアニオンとを含んで成る導電性ポリマーである。こうした導電性ポリマーは、後述する π 共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーを、適切な酸化剤と酸化触媒と後述するポリアニオンの存在下で化学酸化重合することによって容易に製造できる。

[0053] 《 π 共役系導電性高分子》

本発明に用いる π 共役系導電性高分子としては、特に限定されず、ポリチオフェン（基本のポリチオフェンを含む、以下同様）類、ポリピロール類、ポリインドール類、ポリカルバゾール類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類、ポリフラン類、ポリパラフェニレンビニレン類、ポリアズレン類、ポリパラフェニレン類、ポリパラフェニレンサルファイド類、ポリイソチアナフテン類、ポリチアジル類の鎖状導電性ポリマーを利用することができる。中でも、導電性、透明性、安定性等の観点から、ポリチオフェン類やポリアニリン類が好ましい。ポリエチレンジオキシチオフェンであることが最も好ましい。

[0054] [π 共役系導電性高分子前駆体モノマー]

前駆体モノマーは、分子内に π 共役系を有し、適切な酸化剤の作用によって高分子化した際にも、その主鎖に π 共役系が形成されるものである。例えば、ピロール類及びその誘導体、チオフェン類及びその誘導体、アニリン類及びその誘導体等が挙げられる。

[0055] 前駆体モノマーの具体例としては、ピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-n-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-オクチルピロール、3-デシルピロール、3-ドデシルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジブチルピロール、3-カルボキシルピロール、3-メチル-4-カルボキシルピロール、3-メチル-4-カルボキシエチ

ルピロール、3-メチル-4-カルボキシブチルピロール、3-ヒドロキシピロール、3-メトキシピロール、3-エトキシピロール、3-ブトキシピロール、3-ヘキシルオキシピロール、3-メチル-4-ヘキシルオキシピロール、チオフェン、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3-プロピルチオフェン、3-ブチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-ドデシルチオフェン、3-オクタデシルチオフェン、3-ブロモチオフェン、3-クロロチオフェン、3-ヨードチオフェン、3-シアノチオフェン、3-フェニルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3,4-ジブチルチオフェン、3-ヒドロキシチオフェン、3-メトキシチオフェン、3-エトキシチオフェン、3-ブトキシチオフェン、3-ヘキシルオキシチオフェン、3-ヘプチルオキシチオフェン、3-オクチルオキシチオフェン、3-デシルオキシチオフェン、3-ドデシルオキシチオフェン、3-オクタデシルオキシチオフェン、3,4-ジヒドロキシチオフェン、3,4-ジメトキシチオフェン、3,4-ジエトキシチオフェン、3,4-ジプロポキシチオフェン、3,4-ジブトキシチオフェン、3,4-ジヘキシルオキシチオフェン、3,4-ジヘプチルオキシチオフェン、3,4-ジオクチルオキシチオフェン、3,4-ジデシルオキシチオフェン、3,4-ジドデシルオキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン、3,4-プロピレンジオキシチオフェン、3,4-ブテンジオキシチオフェン、3-メチル-4-メトキシチオフェン、3-メチル-4-エトキシチオフェン、3-カルボキシチオフェン、3-メチル-4-カルボキシチオフェン、3-メチル-4-カルボキシエチルチオフェン、3-メチル-4-カルボキシブチルチオフェン、アニリン、2-メチルアニリン、3-イソブチルアニリン、2-アニリンスルホン酸、3-アニリンスルホン酸等が挙げられる。

[0056] なお、本発明において、透明もしくは透光性とは、その材料の膜が100 μm の厚さである時の全光線透過率が、65%以上あるもののことをいう。また、導電性とは、材料の導電性が500 S/m以上ある場合に、導電性を

有すると定義する。

[0057] 《ポリアニオン》

ポリアニオンは、置換もしくは未置換のポリアルキレン、置換もしくは未置換のポリアルケニレン、置換もしくは未置換のポリイミド、置換もしくは未置換のポリアミド、置換もしくは未置換のポリエステル及びこれらの共重合体であって、アニオン基を有する構成単位とアニオン基を有しない構成単位とからなるものである。

[0058] このポリアニオンは、 π 共役系導電性高分子を溶媒に可溶化させる可溶化高分子である。また、ポリアニオンのアニオン基は、 π 共役系導電性高分子に対するドーパントとして機能して、 π 共役系導電性高分子の導電性と耐熱性を向上させる。

[0059] ポリアニオンのアニオン基としては、 π 共役系導電性高分子への化学酸化ドーピングが起こりうる官能基であればよいが、中でも、製造の容易さ及び安定性の観点からは、一置換硫酸エステル基、一置換リン酸エステル基、リン酸基、カルボキシ基、スルホ基等が好ましい。さらに、官能基の π 共役系導電性高分子へのドーピング効果の観点より、スルホ基、一置換硫酸エステル基、カルボキシ基がより好ましい。

[0060] ポリアニオンの具体例としては、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリスチレンカルボン酸、ポリアリルカルボン酸、ポリアクリルカルボン酸、ポリメタクリルカルボン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、ポリイソプレンカルボン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。これらの単独重合体であってもよいし、2種以上の共重合体であってもよい。

[0061] また、化合物内にフッ素を有するポリアニオンであってもよい。具体的には、パーフルオロスルホン酸基を含有するナフィオン（D u p o n t 社製）

、カルボン酸基を含有するパーフルオロ型ビニルエーテルからなるフレミオン（旭硝子社製）等を挙げることができる。

[0062] これらのうち、スルホン酸を有する化合物であると、導電性ポリマー含有層を塗布、乾燥することによって形成した後に、100～200℃で5分以上の加熱処理を施した場合、この塗布膜の洗浄耐性や溶媒耐性が著しく向上することから、より好ましい。

[0063] さらに、これらの中でも、ポリスチレンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸、ポリアクリル酸エチルスルホン酸、ポリアクリル酸ブチルスルホン酸が好ましい。これらのポリアニオンは、バインダー樹脂との相溶性が高く、また、得られる導電性ポリマーの導電性をより高くできる。

[0064] ポリアニオンの重合度は、モノマー単位が10～100000個の範囲であることが好ましく、溶媒溶解性及び導電性の点からは、50～10000個の範囲がより好ましい。

[0065] ポリアニオンの製造方法としては、例えば、酸を用いてアニオン基を有さないポリマーにアニオン基を直接導入する方法、アニオン基を有さないポリマーをスルホ化剤によりスルホン酸化する方法、アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法が挙げられる。

[0066] アニオン基含有重合性モノマーの重合により製造する方法は、溶媒中、アニオン基含有重合性モノマーを、酸化剤及び／または重合触媒の存在下で、酸化重合またはラジカル重合によって製造する方法が挙げられる。具体的には、所定量のアニオン基含有重合性モノマーを溶媒に溶解させ、これを一定温度に保ち、それに予め溶媒に所定量の酸化剤及び／または重合触媒を溶解した溶液を添加し、所定時間で反応させる。その反応により得られたポリマーは溶媒によって一定の濃度に調整される。この製造方法において、アニオン基含有重合性モノマーにアニオン基を有しない重合性モノマーを共重合させてもよい。

[0067] アニオン基含有重合性モノマーの重合に際して使用する酸化剤及び酸化触媒、溶媒は、 π 共役系導電性高分子を形成する前駆体モノマーを重合する際

に使用するものと同様である。

[0068] 得られたポリマーがポリアニオン塩である場合には、ポリアニオン酸に変質させることが好ましい。アニオン酸に変質させる方法としては、イオン交換樹脂を用いたイオン交換法、透析法、限外ろ過法等が挙げられ、これらの中でも、作業が容易な点から限外ろ過法が好ましい。

[0069] こうした導電性ポリマーは市販の材料も好ましく利用できる。例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホン酸からなる導電性ポリマー(PEDOT-PSSと略す)が、H. C. Starck社からCLEVIO Sシリーズとして、Aldrich社からPEDOT/PSS 483095、560598として、Nagase Chemtex社からDenatronシリーズとして市販されている。また、ポリアニリンが、日産化学社からORMECONシリーズとして市販されている。本発明において、こうした剤も好ましく用いることができる。

[0070] 第2のドーパントとして水溶性有機化合物を含有してもよい。本発明で用いることができる水溶性有機化合物には特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、酸素含有化合物が好適に挙げられる。

[0071] 前記酸素含有化合物としては、酸素を含有する限り特に制限はなく、例えば、ヒドロキシ基含有化合物、カルボニル基含有化合物、エーテル基含有化合物、スルホキシド基含有化合物等が挙げられる。前記ヒドロキシ基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等が挙げられ、これらの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコールが好ましい。前記カルボニル基含有化合物としては、例えば、イソホロン、プロピレンカーボネート、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。前記エーテル基含有化合物としては、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、等が挙げられる。前記スルホキシド基含有化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいが、ジメチル

スルホキシド、エチレングリコール、ジエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0072] 《親水性のポリマーバインダー》

本発明においては、導電性ポリマー含有層に親水性のポリマーバインダーを併用することで、透過率を低下させずに膜厚を厚くすることが可能となり、表面に付着した異物等を埋め込むことで電極間の短絡を抑制可能となり、好ましい実施形態である。本発明に用いる親水性のポリマーバインダーとは、水系溶媒（後述）に溶解あるいは分散できるポリマーであれば特に制限はなく、例えば、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等を挙げることができる。具体的な化合物としては、例えば、ポリエステル系樹脂としてバイロナールMD1200、MD1400、MD1480（以上、東洋紡社製）を挙げることができる。

[0073] 本発明に係る親水性のポリマーバインダーとしては、後述する架橋剤と反応する基を有する化合物であれば、より強固な膜を形成することからより好ましい。こうした親水性のポリマーバインダーとしては、架橋剤と反応する基としては架橋剤によって異なるが、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基等を挙げることができる。中でも、側鎖にヒドロキシ基を有することが最も好ましい。

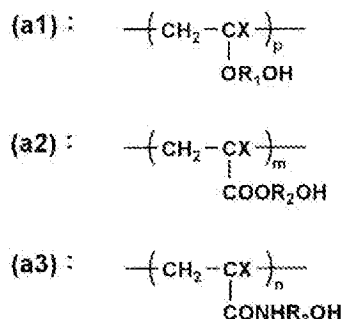
[0074] 本発明に係る親水性のポリマーバインダーの具体的な化合物としては、ポリビニルアルコールPVA-203、PVA-224、PVA-420（以上、クレハ社製）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース60SH-06、60SH-50、60SH-4000、90SH-100（以上、信越化学工業社製）、メチルセルロースSM-100（信越化学工業社製）、酢酸セルロースL-20、L-40、L-70（以上、ダイセル化学工業社製）、カルボキシメチルセルロースCMC-1160（ダイセル化学工業社製）、ヒドロキシエチルセルロースSP-200、SP-600（以上、ダイセル

化学工業社製)、アクリル酸アルキル共重合体ジュリマーAT-210、AT-510(以上、東亜合成社製)、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

[0075] 中でも、親水性のポリマーバインダーが下記ポリマー(A)を一定量含む場合、第2ドーパントを利用しなくても、この化合物を利用することで導電性ポリマー含有層の導電性を向上させることが可能で、さらに、導電性ポリマーとの相溶性も良好で高い透明性と平滑性が達成できる。さらに、ポリアニオンがスルホ基を有する場合は、ポリマー(A)であれば、スルホ基が効果的に脱水触媒として働き、架橋剤等の追加の剤を利用しなくても、緻密な架橋層を形成できることからより好ましい実施形態である。

[0076] ポリマー(A)の主たる共重合成分は、下記(a1)～(a3)で表されるモノマーであり、共重合成分の50mol%以上の成分が下記式(a1)～(a3)のいずれか、あるいは、下記式(a1)～(a3)の成分の合計が50mol%以上ある共重合ポリマーである。下記式(a1)～(a3)の成分の合計が80mol%以上であることがより好ましく、さらに、下記式(a1)～(a3)いずれか単独のモノマーから形成されたホモポリマーであってもよく、また、好ましい実施形態である。

[0077] [化1]



[0078] (式中、Xは水素原子またはメチル基、R₁～R₃はそれぞれ、炭素数5以下のアルキレン基を示す。p、m、nは構成率(mol%)を表し、50 ≤ p + m + n ≤ 100である。)

ポリマー(A)においては、水系溶媒に可溶である範囲において、他のモ

ノマー成分が共重合されていてもかまわないが、親水性の高いモノマー成分であることがより好ましい。また、ポリマー（A）は、数平均分子量が1000以下の含有量が0～5％であることが好ましい。

[0079] このポリマー（A）の数平均分子量が1000以下の含有量を0～5％とする方法としては、再沈殿法、分取GPC、リビング重合による単分散のポリマーを合成等により、低分子量成分を除去する、または低分子量成分の生成を抑制する方法を用いることができる。再沈殿法は、ポリマーが溶解可能な溶媒へ溶解し、ポリマーを溶解した溶媒より溶解性の低い溶媒中へ滴下することにより、ポリマーを析出させ、モノマー、触媒、オリゴマー等の低分子量成分を除去する方法である。また、分取GPCは、例えばリサイクル分取GPCLC-9100（日本分析工業社製）、ポリスチレンゲルカラムで、ポリマーを溶解した溶液をカラムに通すことにより分子量で分けることができ、所望の低分子量をカットすることができる方法である。リビング重合は、開始種の生成が経時で変化せず、また停止反応等の副反応が少なく、分子量の揃ったポリマーが得られる。分子量はモノマーの添加量により調整できるため、例えば分子量を2万のポリマーを合成すれば、低分子量体の生成を抑制することができる。生産適性から、再沈殿法、リビング重合が好ましい。

[0080] 本発明の親水性のポリマーバインダーの数平均分子量、重量平均分子量の測定は、一般的に知られているゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により行うことができる。分子量分布は（重量平均分子量／数平均分子量）の比で表すことができる。使用する溶媒は、親水性のポリマーバインダーが溶解すれば特に制限はなく、THF、DMF、CH₂Cl₂が好ましく、より好ましくはTHF、DMFであり、さらに好ましくはDMFである。また、測定温度も特に制限はないが40℃が好ましい。

[0081] 本発明に係るポリマー（A）の分子量は3,000～2,000,000の範囲が好ましく、より好ましくは4,000～500,000、さらに好ましくは5000～100000の範囲内である。ポリマー（A）の分子量

分布は1.01～1.30が好ましく、より好ましくは1.01～1.25である。

[0082] 数平均分子量1000以下の含有量はGPCにより得られた分布において、数平均分子量1000以下の面積を積算し、分布全体の面積で割ることで割合を換算した。

[0083] リビングラジカル重合溶剤は、反応条件化で不活性であり、モノマー、生成するポリマーを溶解できれば特に制限はないが、アルコール系溶媒と水の混合溶媒が好ましい。リビングラジカル重合温度は、使用する開始剤によって異なるが、一般に-10～250℃、好ましくは0～200℃、より好ましくは10～100℃で実施される。

[0084] [導電性ポリマー含有層の形成]

導電性ポリマー含有層は、例えば、 π 共役系導電性高分子成分とポリアニオン成分とを含んで成る導電性ポリマーと、親水性のポリマーバインダーと溶媒とを少なくとも含んでなる塗布液を塗布、乾燥することで形成することができる。

[0085] 溶媒としては、水系溶媒を好ましく用いることができる。ここで、水系溶媒とは、50質量%以上が水である溶媒を表す。もちろん、他の溶媒を含有しない純水であってもよい。水系溶媒の水以外の成分は、水に相溶する溶剤であれば特に制限はないが、アルコール系の溶媒を好ましく用いることができ、中でも、沸点が比較的水に近いイソプロピルアルコールを用いることが形成する膜の平滑性等には有利である。

[0086] 塗布法としては、ロールコート法、バーコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、キャストリング法、ダイコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、凸版（活版）印刷法、孔版（スクリーン）印刷法、平版（オフセット）印刷法、凹版（グラビア）印刷法、スプレー印刷法、インクジェット印刷法等を用いることができる。

[0087] ただし、該導電性ポリマー層に本願に関わる長軸、短軸を有する微粒子を

添加する場合の塗布方法としては、スピンコート法、スリットダイコーティング法、ブレードコート法に代表される、基板面平行方向に力をかけ、塗布液を延ばすような方法が好ましい。

[0088] 導電性ポリマー含有層の乾燥膜厚は、30～2000nmであることが好ましい。本発明に係る導電層は100nm未満領域では導電性の低下が大きくなることから100nm以上であることがより好ましく、リーク防止効果をより高める視点からは200nm以上であることがさらに好ましい。また、高い透過率を維持する視点から1000nm以下であることが好ましい。

[0089] 塗布した後、溶媒を揮発させるために、適宜乾燥処理を施す。乾燥処理の条件として特に制限はないが、基板や導電性ポリマー含有層が損傷しない範囲の温度で乾燥処理することが好ましい。例えば、80～150℃で10秒から10分の乾燥処理をすることができる。

[0090] さらに、ポリアニオンがスルホ基を有し、親水性のポリマーバインダーとして上記ポリマー（A）を含む場合は、水酸基の脱水反応による層の架橋を促進する目的で、追加の加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の条件に制約はないが、基板や導電性ポリマー含有層が損傷しない範囲の温度で乾燥処理することが好ましい。例えば、80～150℃で2～120分の乾燥処理をすることができる。また、40～100℃程度の比較的低温で10～200時間程度の長時間の処理を施してもよい。

[0091] [補助電極]

大面積化に対応するためには、導電性ポリマー含有層を有する電極が、さらに、光不透過の導電部と透光性窓部とからなる補助電極を有することが好ましい。

[0092] 補助電極の光不透過の導電部は導電性がよい点で金属であることが好ましく、金属材料としては、例えば、金、銀、銅、鉄、ニッケル、クロム等が挙げられる。また導電部の金属は合金でもよく、金属層は単層でも多層でもよい。

[0093] 補助電極の形状は特に制限はないが、例えば、導電部がストライプ状、あ

るいはメッシュ状、あるいは、ランダムな網目状である。

[0094] 導電部がストライプ状、あるいはメッシュ状の補助電極を形成する方法としては、特に制限はなく、従来公知な方法が利用できる。例えば、基板全面に金属層を形成し、公知のフォトリソ法によって形成できる。具体的には、基板上に全面に、蒸着、スパッタ、めっき等の1あるいは2以上の物理的あるいは化学的形成手法を用いて導電体層を形成する、あるいは、金属箔を接着剤で基板に積層した後、公知のフォトリソ法を用いて、エッチングすることにより、所望のストライプ状、あるいはメッシュ状に加工できる。

[0095] 別の方法としては、金属微粒子を含有するインクをスクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、あるいは、インクジェット方式等の各種印刷法により所望の形状に印刷する方法や、メッキ可能な触媒インクを同様な各種印刷法で所望の形状に塗布した後、メッキ処理する方法、さらに別な方法としては、銀塩写真技術を応用した方法も利用できる。こうした方法の中でも、金属微粒子を含有するインクを各種印刷法により所望の形状に印刷する方法は簡便な工程で製造できることから、製造時にリークの原因となるような異物の巻き込みを低減でき、また、必要個所にしかインクを使用しないので液のロスが少なく、また、特殊な化学的を必要としないため、除去しきれない薬品のコンタミの懸念もないことから、本発明においては最も好ましい実施形態である。

[0096] [有機EL素子]

有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示す。

[0097] (i) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(v) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

ここで、発光層は、少なくとも発光色の異なる２種以上の発光材料を含有していることが好ましく、単層でも複数の発光層からなる発光層ユニットを形成していてもよい。また、正孔輸送層には正孔注入層、電子阻止層も含まれる。

[0098] 《発光層》

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

[0099] 本発明に係る発光層は、含まれる発光材料が前記要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。

[0100] 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。

[0101] 各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。

[0102] 本発明における発光層の膜厚の総和は１～１００ｎｍの範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから３０ｎｍ以下である。なお、本発明でいうところの発光層の膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

[0103] 個々の発光層の膜厚としては１～５０ｎｍの範囲に調整することが好ましく、さらに好ましくは１～２０ｎｍの範囲に調整することである。青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

[0104] 発光層の作製には、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化法により製膜して形成することができる。

[0105] 本発明においては、各発光層には複数の発光材料を混合してもよく、また燐光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

[0106] 本発明においては、発光層の構成として、ホスト化合物、発光材料（発光ドーパント化合物ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ま

しい。

[0107] 本発明に係る有機EL素子の発光層に含有されるホスト化合物としては、室温（25℃）における燐光発光の燐光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに好ましくは燐光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

[0108] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

[0109] 本発明に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）でもいい。

[0110] 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、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。ここで、ガラス転移点（T_g）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

[0111] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-

105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

[0112] 次に、発光材料について説明する。

[0113] 本発明に係る発光材料としては、蛍光性化合物、燐光発光材料（燐光性化合物、燐光発光性化合物等ともいう）を用いる。

[0114] 本発明において、燐光発光材料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。

[0115] 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、本発明において燐光発光材料を用いる場合、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）が達成されればよい。

[0116] 燐光発光材料の発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーを燐光発光材料に移動させることで燐光発光材料からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つは燐光発光材料がキャリアトラップとなり、燐光発光材料上でキャリアの再結合が起こり燐光発光材料からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、燐光発光材料の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励

起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0117] 燐光発光材料は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、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り、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（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。

[0118] 本発明に係る有機EL素子には、蛍光発光体を用いることもできる。蛍光発光体（蛍光性ドーパント）の代表例としては、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。

[0119] また、従来公知のドーパントも本発明に用いることができ、例えば、国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、同2001-181616号公報、同2002-280179号公報、同2001-181617号公報、同2002-280180号公報、同2001-247859号公報、同2002-299060号公報、同2001-313178号公報、同2002-302671号公報、同2001-345183号公報、同2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、同2002-50484号公報、同2002-332292号公報、同2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、同2002-338588号公報、同2002-170684号公報、同2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、同2002-100476号公報、同2002-173674号公報、同2002-359082号公報、同2002-175884号公報、同2002-363552号公報、同2002-184582号公報、同2003-7469号公報、特

表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、同2002-226495号公報、同2002-234894号公報、同2002-235076号公報、同2002-241751号公報、同2001-319779号公報、同2001-319780号公報、同2002-62824号公報、同2002-100474号公報、同2002-203679号公報、同2002-343572号公報、同2002-203678号公報等が挙げられる。

[0120] 本発明においては、少なくとも一つの発光層に2種以上の発光材料を含有していてもよく、発光層における発光材料の濃度比が発光層の厚さ方向で変化していてもよい。

[0121] 《中間層》

本発明において、各発光層間に非発光性の中間層（非ドーブ領域等ともいう）を設ける場合について説明する。

[0122] 非発光性の中間層とは、複数の発光層を有する場合、その発光層間に設けられる層である。

[0123] 非発光性の中間層の膜厚としては1～20nmの範囲にあるのが好ましく、さらには3～10nmの範囲にあることが隣接発光層間のエネルギー移動等相互作用を抑制し、かつ素子の電流電圧特性に大きな負荷を与えないということから好ましい。

[0124] この非発光性の中間層に用いられる材料としては、発光層のホスト化合物と同一でも異なってもよいが、隣接する2つの発光層の少なくとも一方の発光層のホスト材料と同一であることが好ましい。

[0125] 非発光性の中間層は非発光層、各発光層と共通の化合物（例えば、ホスト化合物等）を含有していてもよく、各々共通ホスト材料（ここで、共通ホスト材料が用いられるとは、燐光発光エネルギー、ガラス転移点等の物理化学的特性が同一である場合やホスト化合物の分子構造が同一である場合等を示す。）を含有することにより、発光層－非発光層間の層間の注入障壁が低減

され、電圧（電流）を変化させても正孔と電子の注入バランスが保ちやすいという効果を得ることができる。さらに、非ドーブ発光層に各発光層に含まれるホスト化合物と同一の物理的特性または同一の分子構造を有するホスト材料を用いることにより、従来の有機EL素子作製の大きな問題点である素子作製の煩雑さをも併せて解消することができる。

[0126] 本発明で有機EL素子を用いる場合、ホスト材料はキャリアの輸送を担うため、キャリア輸送能を有する材料が好ましい。キャリア輸送能を表す物性としてキャリア移動度が用いられるが、有機材料のキャリア移動度は一般的に電界強度に依存性が見られる。電界強度依存性の高い材料は正孔と電子注入・輸送バランスを崩しやすいため、中間層材料、ホスト材料は移動度の電界強度依存性の少ない材料を用いることが好ましい。

[0127] また、一方では正孔や電子の注入バランスを最適に調整するためには、非発光性の中間層は後述する阻止層、即ち正孔阻止層、電子阻止層として機能することも好ましい態様として挙げられる。

[0128] 《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0129] 注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層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（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

[0130] 陽極バッファ層（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バッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、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バッファ層等が挙げられる。

- [0131] 陰極バッファ層（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バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1 nm～5 μmの範囲が好ましい。

- [0132] 《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記の如く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ものである。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。

- [0133] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層の機能を有し、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、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

- [0134] 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し、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。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚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。

[0135] 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは、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。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0136] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0137] 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。

[0138] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(

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

[0139] さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0140] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139) に記載されているような所謂、p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

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

[0142] また、不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-1961

40号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0143] 本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、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。

[0144] 《電子輸送層》

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

[0145] 従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、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及びアントロン誘導体、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。

[0146] 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）亜鉛（Znq）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、電子輸送材料

として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も電子輸送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材料として用いることができる。

[0147] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、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。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。

[0148] また、不純物をドーピングした n 性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載されたものが挙げられる。

[0149] 本発明においては、このような n 性の高い電子輸送層を用いることが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。

[0150] 《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注

入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0151] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0152] 〈外部光取り出しシート〉

本発明の有機EL素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせたりすることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0153] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が30 μm でその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は10～100 μm が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0154] 集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角90度、ピッチ50 μm の△状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸

みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

[0155] また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、(株)きもと製拡散フィルム(ライトアップ)等を用いることができる。

[0156] [有機EL素子の作製方法]

本発明に係る有機EL素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

[0157] まず適当な支持基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層の有機化合物薄膜を形成させる。

[0158] この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス(スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法)等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。さらに層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 200\text{nm}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0159] これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる

製膜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。

[0160] また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の液晶表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧 2 ～ 4 0 V 程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0161] [用途]

本発明の有機 E L 素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特にカラーフィルタと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

実施例

[0162] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0163] 実施例 1

[有機 E L 素子 1 0 1 の作製]

厚さ 1 5 0 μ m のポリエチレンテレフタレート透光性フィルム上に I T O (インジウムチンオキシド; 屈折率 1. 8 5) を 1 2 0 n m 製膜した基板にパターニングを行った後、この I T O 透明電極を設けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、U V オゾン洗浄を 5 分間行った。この基板上に、ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) - ポリスチレンスルホネート (P E D O T / P S S、B a y e r 製、B a y t r o n P A I 4 0 8 3) を純水で 7 0 % に希釈した溶液を 3 0 0 0 r p m、3 0 秒でスピコート法により製膜した後、基板表面温度 1 1 0 $^{\circ}$ C に

て1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

[0164] この基板を、窒素雰囲気下、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0.8ppmのグローブボックスへ移した。グローブボックス中にて正孔輸送層用塗布液を下記のように調製し、スピコートにて、1500rpm、30秒の条件で塗布した。この基板を、基板表面温度110℃で30分間加熱乾燥し正孔輸送層を設けた。別途用意した基板にて、同条件にて塗布を行い測定したところ、膜厚は20nmであった。

[0165] (正孔輸送層用塗布液)

モノクロロベンゼン	100g
-----------	------

ポリ(N, N' -ビス(4-ブチルフェニル)-N, N' -ビス(フェニル)ベンジジン) (ADS254BE: アメリカン・ダイ・ソース社製)	0.5g
--	------

次いで、発光層塗布液を下記のように調製し、スピコートにて、2000rpm、30秒の条件で塗布した。さらに基板表面温度120℃で30分加熱し発光層を設けた。別途用意した基板にて、同条件にて塗布を行い測定したところ、膜厚は40nmであった。

[0166] (発光層用塗布液)

酢酸ブチル	100g
-------	------

H-A	1g
-----	----

D-A	0.11g
-----	-------

D-B	0.002g
-----	--------

D-C	0.002g
-----	--------

次いで、電子輸送層用塗布液を下記のように調製し、スピコートにて、1500rpm、30秒の条件で塗布した。さらに基板表面温度120℃で30分加熱し電子輸送層を設けた。別途用意した基板にて、同条件にて塗布を行い測定したところ、膜厚は30nmであった。

[0167] (電子輸送層用塗布液)

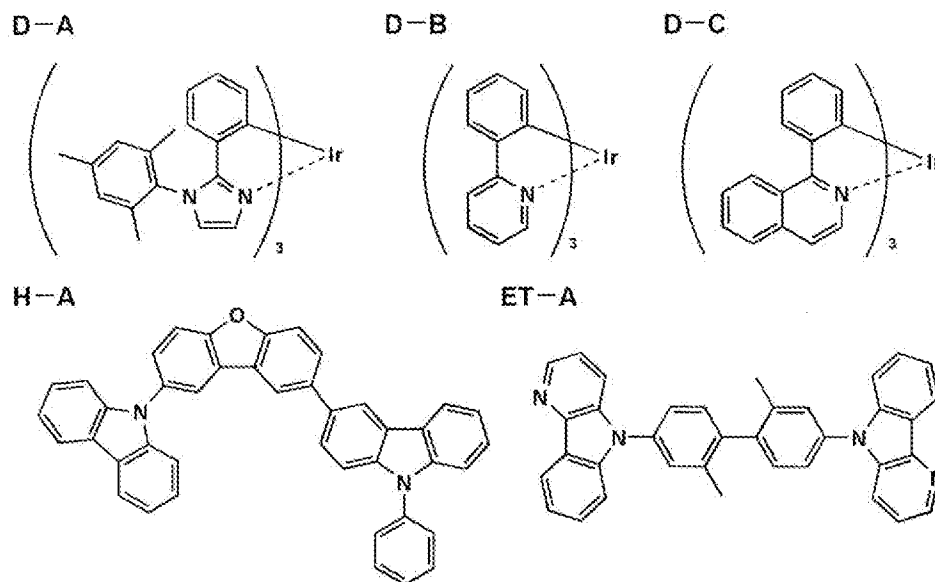
2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール 100 g

ET-A 0.75 g

次いで、電子輸送層まで設けた基板を、大気曝露せずに、蒸着機に移動し、 4×10^{-4} Paまで減圧した。なお、フッ化カリウム及びアルミニウムをそれぞれタンタル製抵抗加熱ボートに入れ、蒸着機に取り付けておいた。

[0168] 先ず、フッ化カリウムの入った抵抗加熱ボートに通電し加熱し、基板上にフッ化カリウムからなる電子注入層を3 nm設けた。続いて、アルミニウムの入った抵抗加熱ボートに通電加熱し、蒸着速度1~2 nm/秒でアルミニウムからなる膜厚100 nmの陰極を設けた。

[0169] [化2]



[0170] 形成した電子輸送層の上に、ポリエチレンテレフタレートを基材とし、 Al_2O_3 を厚さ300 nmで蒸着した可撓性封止部材を使用した。接着剤を塗り、可撓性封止部材を貼合した後、熱処理で接着剤を硬化させて封止した。封止部材の外に出たITOをアノード電極及びカソード電極の外部取り出し端子とし、2 mm×2 mmの発光画素を有する発光有機EL素子101を作製した。

[0171] [有機EL素子102の作製]

有機EL素子101の作製において、正孔注入層を塗布する際、400 r

p m、140秒でスピコートして製膜した以外は同様にして、有機EL素子102を作製した。有機EL素子102の正孔注入層の膜厚は、300nmであった。

[0172] [有機EL素子103～114の作製]

有機EL素子101の作製において、前記ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer製、Baytron PA14083)に、表1、2に示す内容となるように、微粒子分散液を添加した後、同様に塗布した。続いて正孔輸送層、発光層、電子注入層、陰極を順次積層し、封止を行うことで有機EL素子103～114を作製した。なお、添加した微粒子分散液を以下に示す。

[0173] 微粒子分散液A (株)三菱マテリアル製 SPDL-2

微粒子分散液B 石原産業(株)製 FS-10D

微粒子分散液C ハクスイテック(株)製 Paset CKを10質量%で水に分散させたもの

微粒子分散液D CIKナノテック(株)製 TIW 10質量%

微粒子分散液E 寿工業(株)製 TI-T40A-01

微粒子分散液F 石原産業(株)製 FTL-100を10質量%で水に分散させたもの。

[0174] 一方、同一のポリエチレンテレフタレート上に、ITOは製膜せず、有機EL素子101～114を作製する際に使用した正孔注入層を塗布したものと同一塗布液を、単層膜として同じ条件で塗布したものも用意した。

[0175] [有機EL素子115の作製]

厚さ150 μ mのポリエチレンテレフタレート透光性フィルム上に、分子量9万のポリビニルピロリドン(3%の超純水水溶液としたものを、600rpm、120秒でスピコートし、200nmの膜厚になるよう塗布した。100℃で0.5Paの真空オーブン中で90分加熱乾燥した後、ITO(インジウムチンオキシド;屈折率1.85)を120nm製膜した基板にパターニングを行った。その後、有機EL素子102と同様に作製し、有機

EL素子115を得た。

[0176] [有機EL素子116の作製]

厚さ150 μ mのポリエチレンテレフタレート透光性透明フィルム上に、前記微粒子分散液Bを、分子量9万のポリビニルピロリドン3%の超純水水溶液に表1に示すような添加量となるように添加し、有機EL素子115同様に塗布して、微粒子入りの層を塗設した。その後、有機EL素子115と同様にITOをパターニングし、有機EL素子102同様に順次積層して有機EL素子116を作製した。

[0177] [有機EL素子の評価]

(外部取り出し量子効率)

作製した有機EL素子に対し、2.5mA/cm²定電流を流したときの外部取り出し量子効率(%)を基板表面の真正面方向を0°とし、-80°から80°まで5°おきに測定し、全光束を求めた。なお、測定には分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング製)を用いた。得られた結果を有機EL素子102の測定値を100とする相対値で表した。

[0178] (駆動電圧)

作製した有機EL素子について、23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm²定電流を印加した時の電圧を測定した。

[0179] (発光寿命)

1000cd/m²における輝度の半減寿命(hr)を測定した。

[0180] (正孔注入層単層膜による、微粒子添加前後の光学特性評価)

日本電色工業株式会社製ヘーズメーター、NDH-5000にて、上記素子とは別に、厚さ120nmのポリエチレンテレフタレート樹脂基板上に正孔注入層単層として塗布した膜の全光線透過率、及びくもり度を評価した。

[0181] 評価の結果を表1、2に示す。

[0182]

[表1]

No.	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
透明電極	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
微粒子含有層	なし	なし	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層
微粒子分散液	なし	なし	A	A	B	B	B	B	C	D
微粒子組成	なし	なし	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	ZnO	TiO ₂
微粒子形状 (異方性有無)	なし	なし	球形 (等方性)	球形 (等方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	球状 (等方性)	球形 (等方性)
有機EL素子 (短軸メジアン径)	なし	なし	200nm	200nm	20nm	20nm	20nm	20nm	30nm	30nm
アスペクト比	—	—	—	—	10~200	10~200	10~200	10~200	—	—
添加量(体積%)	なし	なし	4	8	2	4	8	16	8	8
正孔注入層厚み	30nm	300nm	300nm	300nm	300nm	300nm	300nm	300nm	300nm	300nm
外部取り出し 量了効率	104	100	93	92	113	118	123	112	102	82
駆動電圧(V)	4.2	4.3	4.2	4.2	4.1	4.0	3.8	4.0	4.1	4.5
発光寿命(hr)	87.0	82.1	88.2	82.3	94.9	97.0	103.2	91.3	87.9	83.3
全光線透過率	90.8%	88.0%	84.3%	81.7%	87.7%	86.8%	84.3%	76.4%	80.2%	86.2%
全光線透過率比 (対102正孔注入層)	1.03	1.00	0.96	0.93	1.00	0.99	0.96	0.87	0.91	0.98
くもり度	1.4%	1.7%	3.3%	10.1%	3.9%	5.7%	23.7%	69.9%	14.2%	3.1%
くもり度比 (対102正孔注入層)	0.82	1.00	1.94	5.94	2.29	3.35	13.94	41.12	8.35	1.82
備考	比較例	比較例	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例	比較例

[0183]

[表2]

No.	111	112	113	114	115	116
透明電極	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO	ITO
微粒子含有層	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層	正孔注入層	基板/ITO間に微粒子なし層 200nm	基板/ITO間に微粒子層 200nm
微粒子分散液	E	E	E	F	—	B
微粒子組成	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	—	SnO ₂
微粒子形状 (異方性有無)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	—	針状 (異方性)
有機EL素子 (短軸メジアン径)	15nm	15nm	15nm	130nm	—	20nm
アスペクト比	3~10	3~10	3~10	10~15	—	10~200
添加量(体積%)	2	12	20	8	—	8
正孔注入層厚み	300nm	300nm	300nm	300nm	300nm	300nm
外部取り出し量子効率	111	115	110	110	96	102
駆動電圧(V)	4.2	3.9	4.0	4.3	4.3	4.3
発光寿命(hr)	98.4	101.6	95.9	92.2	80.7	82
全光線透過率	85.9%	84.2%	67.0%	84.2%	88.0%	88.0%
全光線透過率比 (対102正孔注入層)	0.98	0.96	0.76	0.96	1.00	1.00
くもり度	3.8%	32.0%	82.0%	6.3%	1.7%	1.7%
くもり度比 (対102正孔注入層)	2.24	18.82	48.24	3.71	1.00	1.00
備考	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例	比較例

[0184] 表1、2より明らかに、本発明の異方性微粒子を正孔注入層に含有する有機EL素子は、これらの微粒子を含有しない有機EL素子、または球状、球形の微粒子を含有する有機EL素子に比べて、外部取り出し量子効率が向上していることが分かる。また、発光寿命も本発明の有機EL素子において改善されていることが分かる。

[0185] また、駆動電圧はこれらの微粒子の添加により低下し、添加量に応じて低

下していき、微粒子形状は球状よりは短軸・長軸を有する針状異方性粒子の方がより低下しており、好ましいことが分かる。

[0186] さらに、正孔注入層が請求項4、5を満たす場合に、外部取り出し量子効率がより向上していることが分かる。

[0187] 基板とITO電極の間に異方性微粒子を添加した層を設けた有機EL素子116は、微粒子を添加しない層を設けた有機EL素子115に比べて外部取り出し効率の向上幅は大きくなく、顕著な効果は見られていない。

[0188] 実施例2

《有機EL素子の湾曲耐性試験》

実施例1で作製した有機EL素子を曲率半径が2cmになるように、発光面が凹面になるようにして1回、凸面になるようにして1回とし、50回、100回の湾曲負荷をかけた後に駆動電圧をかけたところ、本発明の有機EL素子105～108、111～113は100回湾曲動作させた後も問題なく発光したのに対し、微粒子を添加しなかった101及び102、または異方性ではない粒子を添加した103、104、110は、50回後、または100回後には発光しなかった。

[0189] 実施例3

厚さ150 μ mのポリエチレンテレフタレート透明フィルム基板を、実施例1で作製した有機EL素子101に用いた基板と同様にイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板上に、以下の透光性導電性ポリマー塗布液Aを塗布した。

[0190] 《透光性導電性ポリマー塗布液A》

PEDOT-PSS CLEVIOS PH510 (固形分1.89%、
H. C. Starck社製) 1.59g

ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート) (下記合成参照、固形分20%水溶液) 0.35g

ジメチルスルホキシド 0.08g

(ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)の合成)

〈ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) 法を用いたリビングラジカル重合〉

開始剤 1 の合成

(メトキシキャップされたオリゴエチレングリコールメタクリレート 1 の合成)

50 ml 三口フラスコに 2-ブロモイソブチリルブロミド (7.3 g、35 mmol)、トリエチルアミン (2.48 g、35 mmol) 及び THF (20 ml) を加え、アイスバスにより内温を 0℃ に保持した。この溶液内にオリゴエチレングリコール (10 g、23 mmol、エチレングリコールユニット 7~8、Laporte Specialties 社製) の 33% THF 溶液 30 ml を滴下した。30 分攪拌後、溶液を室温にし、さらに 4 時間攪拌した。THF をロータリーエバポレーターにより減圧除去後、残渣をジエチルエーテルに溶解し、分取ロートに移した。水を加えエーテル層を 3 回洗浄後、エーテル層を MgSO₄ により乾燥させた。エーテルをロータリーエバポレーターにより減圧留去し、開始剤 1 を 8.2 g (収率 73%) 得た。

[0191] (ポリ (2-ヒドロキシエチルアクリレート) の合成)

開始剤 1 (500 mg、1.02 mmol)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (4.64 g、40 mmol、東京化成社製)、50:50 v/v %メタノール/水混合溶媒 5 ml をシュレンク管に投入し、減圧下液体窒素に 10 分間シュレンク管を浸した。シュレンク管を液体窒素から出し、5 分後に窒素置換を行った。この操作を 3 回行った後、窒素下で、ビピリジン (400 mg、2.56 mmol)、CuBr (147 mg、1.02 mmol) を加え、20℃ で攪拌した。30 分後、ろ紙とシリカを敷いた 4 cm 桐山ロート上に反応溶液を滴下し、減圧で反応溶液を回収した。ロータリーエバポレーターにより溶媒を減圧留去後、50℃ で 3 時間減圧乾燥した。その結果、数平均分子量 13100、分子量分布 1.17、数平均分子量 < 10000 の含量 0% の水溶性バインダー樹脂である、ポリ (2-ヒドロキシエチ

ルアクリレート)を2.60g(収率84%)得た。

[0192] 構造、分子量は各々 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、日本電子社製)、GPC(Waters 2695、Waters社製)で測定した。

[0193] <GPC測定条件>

装置: Waters 2695 (Separations Module)

検出器: Waters 2414 (Refractive Index Detector)

カラム: Shodex Asahipak GF-7M HQ

溶離液: ジメチルホルムアミド(20mM LiBr)

流速: 1.0ml/min

温度: 40°C

透光性導電性ポリマー液Aの塗布は、以下により行った。

[0194] 1300rpm、140秒でスピコート法により製膜した後、基板表面温度120°Cにて1時間乾燥し、膜厚500nmの透光性導電性ポリマー電極層兼正孔注入層を設けた。

[0195] 次に、有機EL素子101と同様にして、正孔輸送層、発光層、電子注入層及び陰極を順次積層し、封止を行い、有機EL素子201を作製した。

[0196] さらに、前記透光性導電性ポリマー液Aに、表3、4に示す内容となるように、微粒子分散液を添加した後、同様に塗布した。続いて正孔輸送層、発光層、電子注入層、陰極を順次積層し、封止を行うことで有機EL素子202~213を作製した。さらに、実施例1と同様に、透明電極兼正孔注入層をポリエチレンテレフタレート基板上に単層膜で塗布したものを用意した後、実施例1で作製した有機EL素子101と合わせて実施例1同様の評価を行った。

[0197] 評価の結果を表3、4に示す。

[0198]

[表3]

No.	101	201	202	203	204	205	206	207	208
透明電極 兼 正孔注入層	ITO	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS
微粒子含有層	なし	なし	透明電極 兼 正孔注入層						
微粒子分散液	なし	なし	A	A	B	B	B	B	C
微粒子組成	なし	なし	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	ZnO
微粒子形状 (異方性有無)	なし	なし	球形 (等方性)	球形 (等方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	球状 (等方性)
微粒子サイズ (短軸メジアン径)	なし	なし	200nm	200nm	20nm	20nm	20nm	20nm	30nm
アスペクト比	—	—	—	—	10~200	10~200	10~200	10~200	—
添加量(体積%)	なし	なし	4	8	2	4	8	16	8
正孔注入層厚み	30nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm
外部取り出し量子効率	117	100	95	94	118	119	120	111	99
駆動電圧(V)	4.1	5.2	4.7	4.6	4.1	3.9	3.8	5.0	4.1
発光寿命(hr)	82.2	79.4	81.0	83.5	92.9	82.2	84.4	82.2	79.1
全光線透過率	90.8%	86.9%	85.4%	81.7%	86.6%	85.5%	82.9%	75.1%	79.2%
全光線透過率比 (対202透光性電極 兼 正孔注入層)	1.04	1.00	0.98	0.94	1.00	0.98	0.95	0.86	0.91
くもり度	1.4%	1.8%	3.5%	11.9%	4.0%	6.0%	25.2%	73.0%	16.4%
くもり度比 (対102透光性電極 兼 正孔注入層)	0.78	1.00	1.94	6.61	2.22	3.33	14.00	40.56	9.11
備考	比較例	比較例	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例

[0199]

[表4]

No.	209	210	211	212	213
	PEDOT / PSS	PEDOT / PSS	PEDOT / PSS	PEDOT / PSS	PEDOT / PSS
透明電極兼正孔注入層					
微粒子含有層	透明電極兼正孔注入層				
微粒子分散液	D	E	E	E	F
微粒子組成	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
微粒子形状 (異方性有無)	球状 (等方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)
微粒子サイズ (短軸メジアン径)	30nm	15nm	15nm	15nm	130nm
アスペクト比	—	3~10	3~10	3~10	10~15
添加量(体積%)	8	2	12	20	8
正孔注入層厚み	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm
外部取り出し量子効率	82	119	121	118	113
駆動電圧(V)	4.5	4.3	4.0	4.1	4.3
発光寿命(hr)	75.0	86.3	91.4	86.3	92.2
全光線透過率	85.1%	84.8%	83.1%	65.2%	82.3%
全光線透過率比 (対202透光性電極 兼正孔注入層)	0.99	0.98	0.96	0.75	0.95
くもり度	3.1%	4.4%	38.1%	82.0%	13.2%
くもり度比 (対102透光性電極 兼正孔注入層)	1.72	2.44	21.17	45.56	7.33
備考	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明

[0200] 表3、4より明らかに、陽極に透光性導電性ポリマーを用いた場合でも、本発明の異方性微粒子を透明電極兼正孔注入層へ添加した有機EL素子は、これらの微粒子を添加しない素子、または球状の微粒子を添加した場合に比べて、外部取り出し量子効率が向上していることが分かる。さらに、駆動電圧は微粒子の添加によりITOを用いた場合同様に、添加量に応じて低下していき、微粒子形状は球状よりは短軸・長軸を有する針状異方性粒子の方がより低下しており、好ましいことが分かる。さらには、微粒子添加後の透過率が、微粒子添加前の透過率に対して93%以上である場合に、より顕著に効果が見られることが分かる。

[0201] 実施例4

《プレッシャー評価》

実施例2で作製した有機EL素子201～213の2mm×2mmの発光画素領域に、直径1mmの円柱の底面を押し付け、 $2 \times 10^{-6} \text{ N/m}^2$ の力を1分間かけた。その後に同様に駆動電圧をかけ、外部取り出し量子効率を測定した。評価の結果を表5、6に示す。

[0202] [表5]

有機EL素子No.	101	201	202	203	204	205	206	207	208
透明電極	ITO	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS
兼 正孔輸送層									
微粒子含有層	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
微粒子分散液	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
微粒子組成	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
微粒子形状 (異方性有無)	なし	なし	球形 (等方性)	球形 (等方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	球状 (等方性)
微粒子サイズ (短軸メジアン径)	なし	なし	200nm	200nm	20nm	20nm	20nm	20nm	30nm
アスペクト比	—	—	—	—	10～200	10～200	10～200	10～200	—
添加量(体積%)	なし	なし	4	8	2	4	8	16	8
正孔注入層厚み	30nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm
外部取り出し量子効率 (加圧前)	117	100	95	94	118	119	120	111	99
外部取り出し量子効率 (加圧後)	34	52	43	40	88	92	100	89	53
備考	比較例	比較例	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例

[0203] [表6]

有機EL素子No.	209	210	211	212	213
透明電極 兼 正孔輸送層	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS	PEDOT /PSS
微粒子含有層	透明電極 兼 正孔注入層				
微粒子分散液	D	E	E	E	F
微粒子組成	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
微粒子形状 (異方性有無)	球状 (等方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)	針状 (異方性)
微粒子サイズ (短軸メジアン径)	30nm	15nm	15nm	15nm	130nm
アスペクト比	—	3~10	3~10	3~10	10~15
添加量(体積%)	8	2	12	20	8
正孔注入層厚み	500nm	500nm	500nm	500nm	500nm
外部取り出し量子効率 (加圧前)	82	119	121	118	113
外部取り出し量子効率 (加圧後)	859	94	102	100	74
備考	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明

[0204] 表5、6より明らかに、比較例の有機EL素子は外部取り出し量子効率が大幅に低下し、かつ駆動電圧も上昇したのに対し、驚くべきことに本発明の有機EL素子では外部取り出し量子効率、駆動電圧共に大きな変化がなかった。

[0205] 実施例5

実施例2で作製した有機EL素子201の正孔輸送層、発光層、電子輸送層にそれぞれ、実施例1で作製した微粒子分散液Eを、表7に示すように添加した以外は同様にして、有機EL素子301~309を作製した。

[0206] 実施例2で作製した有機EL素子201と合わせて実施例1と同様の評価を行い、その結果を表7に示す。

[0207]

[表7]

	No.	201	210	211	212	301	302	303	304	305	306	307	308	309	
有機EL素子	透明電極兼 正孔輸送層	PEDOT/PSS													
	微粒子添加層	なし	透明電極兼正孔注入層				正孔輸送層				発光層		電子輸送層		
	微粒子分散液	なし	E												
	微粒子組成	なし	TiO ₂												
	微粒子形状 (異方性有無)	なし	針状(異方性)												
	微粒子サイズ (短軸メジアン径)	なし	15nm												
	アスペクト比	—	3~10												
	添加量(体積%)	なし	2	12	20	2	12	20	2	12	20	2	12	20	
	微粒子添加層厚み		500nm				20nm				40nm				100nm
	外部取り出し量子効率	100	119	121	118	113	115	109	106	109	107	103	105	101	
正孔注入層 単膜	駆動電圧(V)	5.2	4.3	4.0	4.1	4.1	4.0	4.2	3.9	3.8	4.1	4.3	4.2	4.6	
	全光線透過率	86.9%	84.8%	83.1%	65.2%										
	全光線透過率(対比較)	1.00	0.98	0.96	0.75										
	くもり度	1.8%	4.4%	38.1%	82.0%										
	くもり度(対比較)	1.00	2.44	21.17	45.56										
	全光線透過率	96.0%				95.4%	94.0%	89.2%							
正孔輸送層 単膜	全光線透過率(対比較)	1.00				0.99	0.98	0.93							
	くもり度	0.30%				2.2%	8.2%	14.2%							
	くもり度(対比較)	1.00				7.3	27.3	47.3							
	全光線透過率	95.3%							94.9%	92.7%	88.1%				
発光層 単膜	全光線透過率(対比較)	1.00							1.00	0.97	0.92				
	くもり度	0.57%							2.2%	8.4%	23.4%				
	くもり度(対比較)	1.00							3.86	14.74	41.05				
	全光線透過率	93.5%										92.1%	89.8%	79.2%	
電子輸送層 単膜	全光線透過率(対比較)	1.00										0.99	0.96	0.85	
	くもり度	1.1%										2.3%	12.3%	32.7%	
	くもり度(対比較)	1.00										2.09	11.18	29.73	
	備考	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	

[0208] 表7より、正孔輸送層、発光層に異方性微粒子を添加した有機EL素子は、添加していない有機EL素子201に比べて、外部取り出し量子効率が向

上していることが分かる。一方、電子輸送層への微粒子添加は、駆動電圧低下は効果があり、かつ外部取り出し量子効率に向上は見られるものの、電子輸送層単膜の光学特性によっては、効果が小さい場合もあることが分かる。

[0209] 実施例 6

実施例 2 で作製した有機 EL 素子 206 において、透明電極兼正孔注入層の塗布を、インクジェット法により、膜厚が同一になるように塗布した有機 EL 素子 206 B を作製し、実施例 2 と同様の評価を行った。評価の結果を表 8 に示す。さらに、ポリエチレンテレフタレート上に塗布した単膜も同時に塗布し、その有機 EL 素子 206 及び有機 EL 素子 206 B の単層膜の断面を各々、透過型電子顕微鏡で観察し、単位面積中の長軸が明確に観察できる粒子個数のうち、長軸が明確に観察でき、かつ長軸と基板平面との角度が 30 度以内にある粒子個数を数え、割合を求めたところ、有機 EL 素子 206 は 84 % であったのに対し、有機 EL 素子 206 B は 34 % であった。

[0210]

[表8]

有機EL素子	No.	201	206	206B
	透明電極 兼 正孔注入層	PEDOT/PSS		
	微粒子添加層	なし	透明電極兼正孔注入層	
	微粒子分散液	なし	B	
	微粒子組成	なし	SnO ₂	
	微粒子形状(異方性有無)	なし	針状(異方性)	
	微粒子サイズ (短軸メジアン径)	なし	20nm	
	アスペクト比	—	10～200	
	添加量(体積%)	なし	8	
	正孔注入層厚み	500nm		
	塗布方法	スピンコート	スピンコート	インクジェット
	外部取り出し量子効率	100	120	106
	外部取り出し量子効率 (シリンドリカルレンズ)	143	212	146
	駆動電圧(V)	5.2	3.8	4.8
	発光寿命(hr)	79.4	84.4	81.1
正孔注入層 兼 透光性電極 単膜	全光線透過率	86.9%	82.9%	84.7%
	全光線透過率比(対比較)	1.00	0.95	0.97
	くもり度	1.8%	25.2%	17.2%
	くもり度比(対比較)	1.00	14.00	9.56
	粒子配向性 (添加微粒子中の長軸と 基板面との角度が30度以内 の粒子の割合)	—	84%	34%
備考		比較例	本発明	本発明

[0211] 表8より長軸が比較的基板面に平行である方が、外部取り出し量子効率が高く、より好ましいことが分かる。さらに、長軸方向がランダムである素子206Bは駆動電圧が高く、発光寿命が短くなっていることも分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に対向する一対の陽極、陰極の間に有機層が配置された有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極または陰極の少なくとも一方が透明電極で構成され、該陽極、陰極、または有機層のうちの少なくとも1層が、長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子のうちの少なくとも1種を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 前記陽極または陰極の少なくとも一方が、導電性ポリマーで構成されることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子の短軸が5～50nmで、かつアスペクト比が3～500であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子を含有する層の全光線透過率が、前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子添加前に対し80%以上であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項5] 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子を含有する層のくもり度が、前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子添加前に対し2

～40倍であり、かつ前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子の添加前のくもり度が0.01～10%であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項6] 前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子の長軸方向が、実質的に基板面に平行であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項7] 前記有機層が発光層を有し、前記陽極または陰極が反射電極であり、前記長軸及び短軸を有する、異方性金属酸化物微粒子、異方性金属塩微粒子、または炭素原子と金属以外の他の原子からなる異方性有機化合物微粒子のうちの少なくとも1種を含有する層が、前記発光層よりも基板側の層であることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

H05B33/26, H01L51/50, H05B33/28

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/141903 A1 (Pioneer Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims 1, 2; paragraphs [0032], [0056] & US 2011/0062481 A1 & EP 2287939 A1	1, 2, 4, 5, 7 3, 6
Y	JP 2005-63704 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), paragraphs [0014], [0057], [0078], [0079] (Family: none)	1-7
Y	JP 2010-161002 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 22 July 2010 (22.07.2010), claim 1; paragraphs [0011], [0043] to [0052], [0188] to [0219]; fig. 4 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 October, 2011 (06.10.11)Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-165284 A (Seiko Instruments Inc.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0001], [0037], [0055]; fig. 3, 10 & US 2007/0114523 A1 & KR 10-2007-0053144 A & CN 1967901 A	1-7
Y	JP 2009-224183 A (Fujifilm Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1, 14; paragraphs [0007], [0041], [0059] & US 2009/0233086 A1	3
Y	WO 2009/028456 A1 (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0017], [0029], [0050] & JP 2009-76452 A & US 2011/0024779 A1 & EP 2203030 A1 & CN 101790899 A & KR 10-2010-0063729 A	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/26(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/28(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. H05B33/26, H01L51/50, H05B33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/141903 A1 (パイオニア株式会社) 2009.11.26, 請求項 1, 2, 段落【0032】、【0056】 & US 2011/0062481 A1 & EP 2287939 A1	1, 2, 4, 5, 7
Y		3, 6
Y	JP 2005-63704 A (スタンレー電気株式会社) 2005.03.10, 段落【0014】、【0057】、【0078】、【0079】 (ファミリーなし)	1 - 7

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

2 0

3 4 9 1

池田 博一

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-161002 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2010.07.22, 請求項1, 段落【0011】, 【0043】 - 【0052】, 【0188】 - 【0219】, 図4 (ファミリーなし)	1 - 7
Y	JP 2007-165284 A (セイコーインスツル株式会社) 2007.06.28, 段落【0001】, 【0037】, 【0055】, 図3, 図10 & US 2007/0114523 A1 & KR 10-2007-0053144 A & CN 1967901 A	1 - 7
Y	JP 2009-224183 A (富士フイルム株式会社) 2009.10.01, 請求項1, 14, 段落【0007】, 【0041】, 【0059】 & US 2009/0233086 A1	3
Y	WO 2009/028456 A1 (パナソニック電工株式会社) 2009.03.05, 段落【0017】, 【0029】, 【0050】 & JP 2009-76452 A & US 2011/0024779 A1 & EP 2203030 A1 & CN 101790899 A & KR 10-2010-0063729 A	3