

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/158920 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083532
- (22) 国際出願日: 2016年11月11日(11.11.2016)
- (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 2016-054624 2016年3月18日(18.03.2016) 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: 新藤 博之(SHINDO, Hiroyuki); 〒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). 森川 雅弘(MORIKAWA, Masahiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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 MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an organic electroluminescent element manufacturing method for patterning an organic electroluminescent element having high gas barrier properties, wherein cost increases and a drop in production efficiency are inhibited, and the occurrence of deviations in the irradiation pattern when patterning via a mask is reduced. This organic electroluminescent element manufacturing method is characterized in that a laminate comprising at least a first gas barrier film and a second gas barrier film is provided as a substrate, and, when patterning is carried out by irradiating with a light from the gas barrier film side, after the organic electroluminescent element is formed with the first gas barrier film as the substrate, the patterning is carried out by irradiating with the light, after which the second gas barrier film is bonded to the first gas barrier film so as to form the laminate.

(57) 要約: 本発明の課題は、ガスバリアー性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子をパターンニングする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、コストアップや生産効率の低下を抑制し、また、マスクを介してパターンニングする際の照射パターンずれの発生を低減した有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することである。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、少なくとも第1のガスバリアーフィルムと第2のガスバリアーフィルムの積層体を基板として具備し、前記ガスバリアーフィルム側から光を照射してパターンニングを行う際に、前記第1のガスバリアーフィルムを基板として、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した後、光を照射してパターンニングを行い、次いで、第2のガスバリアーフィルムを前記第1のガスバリアーフィルムに貼合して前記積層体とすることを特徴とする。

WO 2017/158920 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の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、より詳しくは、ガスバリアー性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子をパターンニングする際に、コストアップや生産効率の低下を抑制し、また照射パターンずれの発生を低減した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] 現在、薄型の発光デバイスとして有機エレクトロルミネッセンス素子が注目されている。

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

[0004] このような有機EL素子は、基板上の一对の電極間に、少なくとも発光層を含む有機機能層が配置された構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。

[0005] ここで、このような有機EL素子において、前記有機機能層に対して所定領域毎に露光量を調整しながら光を照射することで、当該所定領域毎に有機機能層の機能を変化させ、その変化量に応じた発光輝度の階調を有する発光パターンを形成する方法が提案されている (例えば、特許文献1参照。)。このようなパターン形成方法を行うための装置として、UVランプによって有機機能層の所定領域に、紫外線を照射することによって発光パターンを形

成する装置が知られている。

[0006] 一方、有機EL素子は、有機機能層を水蒸気や酸素等の各種ガスから保護するためにガスバリア層を備えているが、さらに耐久性やガスバリア性を向上させるためにガスバリア層を複数形成する方向にある。例えば、特許文献2では第1のガスバリア層の上に第2のガスバリア層を塗布法で形成している。また、特許文献3では2枚のガスバリアフィルムを接着剤で貼り合わせる手法が開示されている。

[0007] このような複数のガスバリア層やガスバリアフィルムを具備する有機EL素子に、マスクを介して紫外線を照射してパターニングを行う場合、当該ガスバリア層やガスバリアフィルムによって厚さが増した分、照射パターンずれが増大し、正確なパターニングができないという問題がある。

[0008] 特に、非平行光の紫外線を照射する場合には、マスクの内側に斜め方向からの光が潜り込みやすく、前記ガスバリア層が厚くなった分だけ潜り込み量も増え、照射パターンずれが顕著になりやすい。

[0009] さらにガスバリア層やガスバリアフィルムが複数あると、その界面でフレネル反射が生じることや層自体が厚くなることで紫外線等の光透過率が低下することにより、紫外線放射照度を上げる必要があり、電力コストが増加したり、また放射照度を上げずに照射時間を長くすると、生産タクトが長くなったりして、生産効率が低下するという問題がある。

[0010] 特許文献4では、封止後の素子に基板側から紫外線を照射してパターニングを行う実施例が開示されており、基板の紫外線透過率が低い場合には、紫外線の出力を強める、あるいは照射時間を長くすればパターニングが可能との記載がある。しかしながら、出力を強めると照射装置の消費電力が増しランニングコストが増大するという問題や、照射時間を長くしても同様に電力コストの増加に加え生産タクトも長くなり生産効率が低下するという問題がある。

[0011] 当該特許文献4では、これらの生産上の課題解決手段については開示されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開 2 0 1 2 － 2 8 3 3 5 号公報
特許文献2：特開 2 0 1 5 － 1 4 7 9 5 2 号公報
特許文献3：特開 2 0 1 1 － 1 1 0 9 1 3 号公報
特許文献4：特許第 2 7 9 3 3 7 3 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、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、ガスバリアー性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子をパターンニングする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、コストアップや生産効率の低下を抑制し、また、マスクを介してパターンニングする際の照射パターンずれの発生を低減した有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、第 1 のガスバリアーフィルムを基板として有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した後に、光を照射して当該有機エレクトロルミネッセンス素子にパターンニングを行い、その後、第 2 のガスバリアーフィルムを第 1 のガスバリアーフィルム側に貼り合わせる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法によって、コストアップや生産効率の低下を抑制し、また照射パターンずれの発生を低減した有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法が得られることを見出した。
- [0015] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。
- [0016] 1. 少なくとも第 1 のガスバリアーフィルムと第 2 のガスバリアーフィルムの積層体を基板として具備する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

前記第1のガスバリアーフィルムを基板として、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した後、

前記第1のガスバリアーフィルム側から当該有機エレクトロルミネッセンス素子に光を照射してパターニングを行い、次いで、

前記第2のガスバリアーフィルムを、前記第1のガスバリアーフィルムの有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した面とは反対側の面に接着剤層又は粘着剤層を介して貼合して前記積層体とすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0017] 2. 前記光の波長が、360～410nmの範囲内であることを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0018] 3. 前記光を、マスクを介して非平行光として照射することを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0019] 4. 前記光を集光して前記有機エレクトロルミネッセンス素子上に光スポットを形成し、点描画により前記パターニングを行う第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0020] 5. 前記第1のガスバリアーフィルムの厚さが、20～500μmの範囲内であることを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0021] 6. 前記第1のガスバリアーフィルムの波長360～410nmの範囲の光透過率が、60%以上であることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0022] 7. 前記第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層とそれに接する機能性層との屈折率差が、1.5以下であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0023] 8. 前記第2のガスバリアーフィルム、前記接着剤層又は前記粘着剤層が、紫外線遮光性を有することを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

発明の効果

- [0024] 本発明の上記手段により、ガスバリアー性の高い有機エレクトロルミネセンス素子をパターニングする有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であって、コストアップや生産効率の低下を抑制し、また、マスクを介してパターニングする際の照射パターンずれの発生を低減した有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法を提供することができる。
- [0025] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、以下のとおりである。
- [0026] 本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法によれば、第1のガスバリアーフィルムを基板として有機エレクトロルミネセンス素子を形成した後に、光を照射してパターニングを行い、その後、第2のガスバリアーフィルムを第1のガスバリアーフィルム側に貼り合わせることで、複数のガスバリアーフィルムを介さずに光照射によるパターニングができることから、ガスバリアーフィルムでの光の吸収や散乱を抑制して照射光の利用効率が向上し、ランニングコストの低減や生産効率が向上した有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法を提供することができる。併せて複数のガスバリアーフィルムを用いることによって、高度なガスバリアー性を具備する、パターニングされた有機エレクトロルミネセンス素子を提供できる。
- [0027] また、光の放射照度を高めるために非平行光を用いて、有機エレクトロルミネセンス素子のパターニングを行う際に、複数のガスバリアーフィルムを積層しないことによって、マスクとパターニング対象である有機エレクトロルミネセンス素子の有機機能層との距離を近づけることができることから、マスクの内側への光の潜り込みを低減して照射パターンずれの発生を抑制できる。さらに、当該複数のガスバリアーフィルム間での光透過率の低下やフレネル反射も低減できることから、光の利用効率が向上し、ランニングコストの低減や生産効率の向上したパターニングが可能になるものと推察している。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1A]照射パターンずれの発生を示す模式図
- [図1B]照射パターンずれの発生を示す模式図
- [図1C]照射パターンずれの発生を示す模式図
- [図2]本発明に用いられるパターニング装置の一例の概略構成図
- [図3]光源部、マスクアライメント装置及び被パターン形成体載置台の構成を示す概略図
- [図4A]被パターン形成体載置台上の有機EL素子シートと、マスクアライメント装置上のマスクを、所定の位置で密着させる方法の一例を示す概略断面図
- [図4B]被パターン形成体載置台上の有機EL素子シートと、マスクアライメント装置上のマスクを、所定の位置で密着させる方法の一例を示す概略断面図
- [図5]点描画によるパターン形成装置の概略構成図
- [図6]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を示す図
- [図7]図6に示す炭素分布曲線を拡大した図
- [図8]ガスバリアー層の屈折率分布を示す図
- [図9]ガスバリアー層の製造装置の構成を示す図
- [図10]屈折率差 Δn に対する界面透過率特性を示すグラフ
- [図11]本発明に係る第1及び第2のガスバリアーフィルムを具備する有機EL素子の模式図
- [図12A]本発明に係る有機EL素子の層構成及びパターニングの一例を示す模式図
- [図12B]本発明に係る有機EL素子の層構成及びパターニングの一例を示す模式図

発明を実施するための形態

- [0029] 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、少なくとも第1のガスバリアーフィルムと第2のガスバリアーフィルムの積層体を基板と

して具備する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記第1のガスバリアーフィルムを基板として、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した後、前記第1のガスバリアーフィルム側から当該有機エレクトロルミネッセンス素子に光を照射してパターニングを行い、次いで、第2のガスバリアーフィルムを、前記第1のガスバリアーフィルムの有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した面とは反対側の面に接着剤層又は粘着剤層を介して貼合して前記積層体とすることを特徴とする。この特徴は、各請求項に係る発明に共通する又は対応する技術的特徴である。

[0030] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記光の波長が、360～410nmの範囲内であることが、有機エレクトロルミネッセンス素子を効率よくパターニングする観点から、好ましい。パターニングを行う光源の波長として、従来知られている紫外線以外に、波長が400～410nmの範囲の光であると、ブルーレイディスク（Blue-ray Disc（登録商標）；以下、「BD」ともいう。）に対して光の出射及び受光を行う従来公知の光ピックアップ装置に用いられている青紫半導体レーザーをパターニング装置の光源として使用することができるため、パターニング装置を低コストで作製でき、有機エレクトロルミネッセンス素子のパターン形成をより低コストで行うことができる

また、前記光を、マスクを介して非平行光として照射することが、放射照度を高められることから、ランニングコストの低減や生産効率の向上の観点から、好ましい。

[0031] さらに別の実施態様として、前記光を集光して前記有機エレクトロルミネッセンス素子上に光スポットを形成し、点描画により前記パターニングを行うことも、マスクを介さずにパターニングできることから、照射パターンずれを回避でき、好ましい。

[0032] また、前記第1のガスバリアーフィルムの厚さが、20～500μmの範囲内であることが、光の透過率を高めパターニングの効率を向上できると併せて、マスクと有機エレクトロルミネッセンス素子との距離を近接させ

ることができ、前記照射パターンずれを抑制する観点から、好ましい。

[0033] さらに、前記第1のガスバリアーフィルムの波長360～410nmの範囲の光透過率が60%以上であることが、光の利用効率を高めることで、パターニングのランニングコストの低減や生産効率の向上ができ、好ましい。

[0034] また、前記第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層と、それに接する機能性層との屈折率差が、1.5以下であることが、ガスバリアーフィルム界面での光の散乱を防ぎ、パターニングの効率を向上し、かつ前記照射パターンずれを抑制する観点から、好ましい。

[0035] さらに、前記第2のガスバリアーフィルム、前記接着剤層又は前記粘着剤層が、紫外線遮光性を有することが、パターニング後の素子において、太陽光など外光に含まれる紫外線による素子劣化や照射パターン劣化を防止できる観点から、好ましい実施態様である。

[0036] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0037] 《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の概要》

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、少なくとも第1のガスバリアーフィルムと第2のガスバリアーフィルムの積層体を基板として具備する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、前記第1のガスバリアーフィルムを基板として、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した後、前記第1のガスバリアー層を介して、当該有機エレクトロルミネッセンス素子に光を照射してパターニングを行い、次いで、第2のガスバリアーフィルムを、前記第1のガスバリアーフィルムの有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した面とは反対側の面に接着剤層又は粘着剤層を介して貼合して前記積層体とすることを特徴とする。

[0038] 以下、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子を、簡単に「有機EL素子」と呼称して説明する。また、「有機機能層」とは「有機EL素子」から、基板、電極及び封止層を除いた有機化合物によって構成されている

層をいう。

[0039] 本発明に係る有機ＥＬ素子のパターニング方法は、具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム（本願では、PETフィルム、又はPETという。）などの紫外線透過率の高いフィルムに、ガスバリアー層を形成した第１のガスバリアーフィルムを基板として、その上に陽極、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層、陰極などを形成した後、封止材にて封止して有機ＥＬ素子を形成する（本発明でいう「基板」とは、本発明に係る第１のガスバリアーフィルム、又は第１のガスバリアーフィルムと第２のガスバリアーフィルムの積層体をいう。）。

[0040] 次に、前記第１のガスバリアーフィルム側から光照射装置によって、有機ＥＬ素子の有機機能層の特定部位に光を照射してパターニングを行う。続いて、第２のガスバリアーフィルムを第１のガスバリアーフィルム側に積層するように接着剤層又は粘着剤層を介して貼合して、高度のガスバリアー性を有するパターニングされた有機ＥＬ素子を得るものである。

[0041] 前記パターニングは、遮光膜パターンが形成されたマスクを第１のガスバリアーフィルムに載せ、前記第１のガスバリアーフィルム側から、光照射装置によって前記マスク全体に光を非平行光として均一に照射する方法や、光照射装置の光源から出射された光を集光してマスクを介さずに、前記有機ＥＬ素子上に光スポットを形成し、点描画によりパターニングを行う方法等を、適宜採用することができる。

[0042] 本願では、パターニングの対象物に対して垂直方向のみから照射される光を「平行光」といい、コリメーション半角 $\pm 2^\circ$ 以内、かつ、デクリネーション角 $\pm 1^\circ$ 以内の光線群とする。「平行光」は、ランプ光源では楕円集光ミラーにインテグレータとコリメーターレンズなどを組み合わせて得ることができる。LEDアレイを光源とした場合にはフライアイレンズや複合放物面集光器などを用いて得ることができる。

[0043] 本願でいう「非平行光」とは、パターニングの対象物に対して垂直方向から照射される光以外の方向からの光を含む光線群をいい、垂直方向から照射

される光に加えて、レンズ等によってコリメーション半角を、例えば 45° に設定した光や、後述する筐体内部の反射光や散乱光を含む混合光線をいう。

[0044] なお、本発明でいう「パターン」とは、有機EL素子により表示される図案（図の柄や模様）、文字、画像等をいう。「パターニング」とは、これらのパターン表示機能を持たせることをいう。

[0045] また、「発光パターン」とは、有機EL素子が発光する際、所定の図案（図の柄や模様）、文字、画像等に基づいて、発光面の位置により発光強度（輝度）を変えて光を発光させるためにあらかじめ当該有機EL素子に形成（付与）される所定の図案（図の柄や模様）、文字、画像等を表示させる機能を有する発生源をいう。

[0046] 本発明で用いられる前記照射する「光」としての好ましい実施態様としては、少なくとも紫外線を含むし、更には可視光を一部有していてもよい。本発明でいう紫外線とは、その波長がX線よりも長く、可視光の最短波長よりも短い電磁波をいい、具体的には波長領域が、 $10\sim400\text{ nm}$ の範囲内であるが、好ましくは、適用する照射光の波長としては、 $350\sim400\text{ nm}$ の範囲に極大波長を有する紫外線照射光を用いることが好ましく、中でも $360\sim400\text{ nm}$ の範囲に極大波長を有する紫外線を照射光として用いることが好ましい。

[0047] また、別の実施態様としては、 $400\sim410\text{ nm}$ の青紫色光を用いることも好ましく、ブルーレイディスク用途の光の出射及び受光を行う従来公知の光ピックアップ装置に用いられている青紫半導体レーザーをパターニング装置の光源として使用することができる。

[0048] したがって、本発明に用いられる光源の光波長としては、 $360\sim410\text{ nm}$ の範囲であることが好ましい。

[0049] 照射光の発生手段及び照射手段としては、従来公知の照射装置等を用いて光を発生させて、所定の領域に照射することができる方法であれば、特に限定されない。

[0050] 本発明に適用可能な光源としては、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水素（重水素）ランプ、希ガス（キセノン、アルゴン、ヘリウム、ネオンなど）放電ランプ、窒素レーザー、エキシマレーザー（XeCl、XeF、KrF、KrClなど）、水素レーザー、ハロゲンレーザー、各種半導体レーザー（LD）、赤外レーザーの高調波（YAGレーザーのTHG（Third Harmonic Generation）光など）、各種LED（light emitting diode）等が挙げられる。

[0051] 《本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の概要》

まず、本発明に係る有機EL素子の構成について以下概要を説明する。

[0052] 本発明に係る有機EL素子は、本発明に係る第1のガスバリアーフィルム及び第2のガスバリアーフィルムの積層体を基板として、その上に、第1電極、発光層を含む有機機能層及び第2電極がこの順番に積層されて構成されている。また、第1電極の端部に取り出し電極が設けられて、当該取り出し電極を介して第1電極に外部電源が接続されるように構成されていてもよい。

[0053] 有機EL素子は、通常発光光が基板側又はその反対面側から取り出されるように構成されており、本発明に係る有機EL素子の一例としては、基板側から発光光を取り出すボトムエミッション型であることが好ましい。また、別の好ましい態様としては、後述する第2電極が透明電極であり、封止部材及び封止層が透明な場合は、両面から発光光を取り出す両面発光型であることも好ましい。

[0054] 有機EL素子の層構造は特に限定されることはなく、従来公知の一般的な層構造であれば良い。例えば、第1電極がアノード（すなわち陽極）として機能し、第2電極がカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、例えば、有機機能層は、アノードである第1電極側から順に正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層を積層した構成とすることができるが、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須である。正孔注入層及び正孔輸送層は、正孔輸送注入層として設

けられていても良く、電子輸送層及び電子注入層は、電子輸送注入層として設けられていても良い。また、これらの有機機能層のうち、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。

[0055] また、有機機能層は、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た構成であっても良い。更に、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た構造としても良い。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能しても良い。

[0056] また、カソードである第2電極も、必要に応じた積層構造であっても良い。また、第1電極の低抵抗化を図ることを目的とし、第1電極に接して補助電極が設けられていても良い。

[0057] このような構成において、第1電極と第2電極とで有機機能層が挟持された部分（積層方向から見て、第1電極、有機機能層及び第2電極が重なる領域）のみが、有機EL素子の発光領域となる。

[0058] 以上のような構成の有機EL素子は、有機材料等を用いて構成された有機機能層の劣化を防止することを目的として、基板上において封止材で封止されている。ただし、第1電極、第2電極又は取り出し電極の端子部分は、基板上において互いに絶縁性が保たれた状態で封止材から露出されていることとする。

[0059] なお、本発明に係る有機EL素子は上記説明した層以外に、ハードコート層、平滑層、下地層、保護層、バックコート層や光屈折層、光散乱層等の機能性層を適宜設けることも好ましい。

[0060] 以下、本発明を構成する各要素について詳細に説明する。

[0061] [1] パターニング装置

前記有機EL素子に対し、以下に説明するパターニング装置によって、所望の発光輝度の階調を有する発光パターンを形成することができる。

[0062] [1. 1] 非平行光照射によるパターニング装置及び方法

[1. 1. 1] 非平行光照射によるパターニング装置

本発明に用いられるパターニング装置の一例としては、紫外線発光部、前記紫外線発光部から発せられた紫外線を反射導光する筐体及びその下部に紫外線が照射されるガラスマスクを備えたパターニング装置を用いることが好ましい。

[0063] このパターニング装置の場合は、紫外線は前記筐体内で反射されて非平行光として照射されることから、紫外線の放射照度が高くなり、電力料等のランニングコストや発熱等を低減することができるという利点はあるが、マスクを介してパターニングする際に、照射パターンずれが発生しやすい。

[0064] 図1 A～Cは、照射パターンずれの発生を示す模式図である。

[0065] 図1 Aは、比較例のパターニング方法を示す模式図である。

[0066] 第1のガスバリアーフィルム1と第2のガスバリアーフィルム2の積層体を基板として、有機EL素子3及び封止材4を形成した後に、マスク5を第2のガスバリアーフィルム2上に配置して、紫外線(UV)を照射したときの模式図である。マスク5はガラス基板と遮光膜7で構成されている。この場合は、紫外線が非平行光6であることから、マスク5の遮光膜7の内側への光の潜り込みが発生し、意図したマスクの遮光膜7の幅に対して、潜り込み量 δ_1 だけパターンがずれる。すなわち、意図したマスクの幅に対して $2\delta_1$ 分だけ有機EL素子の発光パターンが細くなる。このパターンのずれを本願では「照射パターンずれ」という。

[0067] 図1 Bは、本発明に係るパターニング方法を示す模式図である。

[0068] 第1のガスバリアーフィルム1を基板として、有機EL素子3及び封止材4を形成した後に、マスク5を第1のガスバリアーフィルム1上に配置して、紫外線(UV)を照射する。この場合は、紫外線が非平行光6を含むことから、同様にマスク5の遮光膜7の内側への光の潜り込みは発生するものの、第1のガスバリアーフィルム1のみを紫外線が透過することでマスクと有機EL素子の距離が近接することから、マスク5の遮光膜7の内側への光の潜り込みは、意図したマスクの遮光膜7の幅に対して、潜り込み量 δ_2 ($\delta_2 < \delta_1$) になり、照射パターンずれは図1 Aの場合よりも小さくできる。また

、ガスバリアーフィルム 1 及び 2 の界面でのフレネル反射が生じないことから、紫外線の照射光量の低下が生じず、放射照度を低減できるコストメリットがある他、散乱光も低減できることから照射パターンずれをさらに改善することが可能である。

[0069] 照射パターンずれについてさらに説明する。

[0070] マスクを介して非平行光で照射する場合、図 1 C に示すようにマスクの遮光膜に対する入射角が 0° でない斜光線（非平行光）はマスクの遮光膜の下側に潜り込む。この場合、遮光膜エッジ近辺では照度が 0 にはならず、図 1 C に示すように傾斜を持った放射照度分布となる。この潜り込み量 δ は $t \times t \tan(\theta)$ となる。ここで、 θ は最大入射角であるコリメーション半角、 t は遮光膜から有機層までの空気換算長で、有機 EL 素子の第 1 ガスバリアーフィルムの基材の厚さを t_s 、屈折率を n とした場合、 $t = t_s / n$ となる。第 1 のガスバリアーフィルムを構成するガスバリアー層の厚さは基材の厚さに比べ非常に薄く、潜り込み量はほぼ基材厚で決まる。

[0071] この遮光膜エッジ部近辺の放射照度分布により、照射した有機 EL 素子の発光パターンのエッジも輝度分布が傾斜を持つことになる。この傾斜の幅が発光パターンの解像度を決めるので、ガスバリアーフィルムの基材厚が薄く、コリメーション半角が小さいほど解像度を高められる。しかし、コリメーション半角を小さくすると放射照度を上げることができなくなってしまう。有機 EL 素子の照度不軌特性を利用して照射時間を短縮するには最低でも 1 W/cm^2 の放射照度が好ましく、この放射照度でコリメーション半角をできるだけ小さくなるように設計した結果、コリメーション半角は 23° まで小さくできることが分かった。このコリメーション半角で、第 1 のガスバリアーフィルムの基材を PET とし、厚さを $20 \mu\text{m}$ ($n = 1.7$) まで薄型化した場合には、 $\delta = 5 \mu\text{m}$ となり、かなりの解像度を確保できる。一方、タクトタイム優先とし、コリメーション半角の増大を許容した場合、例えば 4 W/cm^2 を確保できる $\theta = 45^\circ$ で基材厚は $500 \mu\text{m}$ の場合には $\delta = 294 \mu\text{m}$ となり、ハーフピッチ 0.3 mm が解像限界となる。ハーフピッチ 0

、3 mm程度の解像度であれば、視感に訴える大抵のパターン（文字や単純形状のパターンなど）は再現できるので、エッジの輝度分布の傾斜幅は10～300 μm の範囲であることが望ましい。したがって、第1のガスバリアーフィルムの基材厚は、後述するように20～500 μm の範囲が望ましい。さらに、 $\theta = 45^\circ$ で基材厚を130 μm とした場合には $\delta = 76 \mu\text{m}$ となり、ハーフピッチ0.1 mmを十分解像できる。よって、第1のガスバリアーフィルムの基材厚は20～130 μm の範囲であることがより好ましいといえる。

[0072] 図2は、本発明に用いられるパターニング装置の一例の概略構成図である。パターニング装置10は、紫外線発光部11、筐体12、空気流発生部15で構成される光源部20と被パターン形成体載置台19から成る。紫外線発光部は紫外線を照射する光源11b（例えば、波長365 nmや385 nmのUV-LED）を2次元状（平面状）に光源基板11a上に配置し、光源から出射した発散光をレンズアレイ11cで所定の広がり角の光束に整形し、ガラスマスク13を介して有機EL素子16に紫外線を照射する。照射時に発生する光源の熱は放熱板21に逃がし、光源の発光効率低下を防止する。放熱板の内部に冷却管を備え、冷却水を循環させ光源を水冷することがより好ましい。レンズアレイから出射した光は内面が反射面となっている筐体12で閉じ込められ光量の低下を防ぎ、かつ均一な光量でガラスマスクに照射される。照射エリア周辺部の光量を確保するためには、筐体下端とガラスマスクの間隔17はできるだけ狭い方が良く、5 mm程度が望ましい。この間隔であれば、ガラスマスクに層状空気流を一様に吹き付けることができる。光源は不図示のコントローラにより点灯、消灯や点灯時の照射出力、照射時間が制御され間欠照射を行う。広がり角整形にレンズアレイを用いたが、複合放物面集光器のような集光ミラーを用いてもよい。

[0073] 有機EL素子16は第1ガスバリアーフィルム面を上面として被パターン形成体載置台に載置され、ガラスマスクが所定の位置に調整され、第1ガスバリアーフィルムの上に載置される。有機EL素子及び第1ガスバリアーフ

フィルムは吸着固定することが好ましい。第1ガスバリアーフィルムの基材としてPETやPEN（ポリエチレンナフタレート）を用いた場合、熱により変形し易いことがあるが、全面を吸着することにより、平面性よく被パターン形成体載置台に固定でき、パターニング時の照射パターンずれを防止できる。

- [0074] 被パターン形成体載置台19は前述のように水冷方式により第1ガスバリアーフィルム及び有機EL素子を冷却することが望ましい。被パターン形成体載置台内部には水冷管がはり巡らされており、紫外線照射によりガラスマスクや有機EL素子で発生した熱を冷却する。冷水が水冷管（導入）19aで導入され、被パターン形成体載置台で熱を吸収した水は水冷管（排出）19bから排出され、排出された水は、外部に設置されたチラーユニット（不図示）に送られ、チラーユニット内部にて熱交換され、水温を下げた冷却水が再び被パターン形成体載置台に供給される。冷却水はチラーユニットと冷却台を循環する。装置作動中は常時冷却機能を動作させておく。被パターン形成体載置台に導入される水温は有機EL素子やマスクが結露しない範囲で30℃以下が好ましい。10～20℃がより好ましい。被パターン形成体載置台の材質は熱伝導率の高い金属が好ましい。例えば、アルミニウムであることが好ましい。

空気流発生部15にはスリット状の吹付部が備えられており、ライン状に空気が吹き出し、空気流14としてガラスマスク表面を冷却する。

- [0075] 本発明によれば、寸法精度の高いパターニングが可能であることから、同一のパターンを有する複数の有機EL素子を一回の紫外線照射で作製することで、生産性を高めることもできる。
- [0076] 複数の有機EL素子がシート状に形成されている場合は、四隅にアライメントマークが形成されていることが好ましい。このアライメントマークは有機EL素子の製造において電極や有機層を成膜する際の成膜マスクのアライメントで使用されるものである。

[0077] ガラスマスクには各有機ＥＬ素子に対応した位置に所定のパターンが形成され、有機ＥＬ素子シートのアライメントマーク位置に対応したアライメントマークが形成されている。紫外線は、ガラスマスクの遮光膜において遮光する。したがって、有機ＥＬ素子には遮光膜以外の発光エリアに紫外線が照射され、発光しないことになり、素子としては遮光膜のパターンのみが発光する。

[0078] 図３Ａ～Ｃは、光源部、マスクアライメント装置及び被パターン形成体載置台の構成及び位置を示す概略図である。尚、図２の符号と同一の符号は図２の説明と同義である。

[0079] 前記被パターン形成体載置台１９は移動可能となっており、光源部２０から離れた退避位置にて有機ＥＬ素子シートの設置、回収を行う。光源部２０の隣にはマスクアライメント装置２５が配置されていることが好ましく、ガラスマスク１３はマスク保持台２２に載置され、このマスク支持台はＸ、Ｙ、ＺとＸＹ面内の θ 調整が可能となっている。マスクアライメント装置は、昇降部２３及び支持基盤２４で構成され、マスクの高さを自由に制御することができ、被パターン形成体載置台１９は、マスクアライメント装置の昇降部２３を上昇させることによって生じる間隙に導入され、昇降部２３を下降することにより、マスクと有機ＥＬ素子とを密着させることができる。

[0080] 本発明で用いるパターニング装置は高放射照度を確保するために間隙が狭くなっており、被パターン形成体載置台が光源部の真下に位置している照射位置でガラスマスクの交換を行うことが困難な場合がある。そのため、ガラスマスク交換とマスクアライメントが可能なように光源部の隣にマスクアライメント装置を配置することが好ましい。

[0081] 次に、パターニング装置の各構成部について説明する。

[0082] 〈紫外線発光部〉

紫外線発光部には、紫外線を発光する光源が取り付けられている。光源としては、所望の紫外線光量を発光する光源であれば、特に制限はない。例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、メタルハラ

イドランプ、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、UV光レーザー等から発せられる100～400nmの範囲、好ましくは200～400nmの範囲の波長領域の紫外線を用いることができる。

[0083] また、光源としては、高出力で高速の照射消灯制御が可能な光波長365～385nmの範囲のUV-LEDを使用することも好ましい。

[0084] 有機EL素子の相反則不軌特性を利用してタクトタイムを短縮するために放射照度は1W/cm²以上が望ましい。タクトタイムを大幅に短縮するためには、4W/cm²以上がより好ましい。また、放射照度とコリメーション半角はトレードオフの関係にあり、4W/cm²の高放射照度を確保するためには、コリメーション半角を45°と非平行光とすることが好ましい。また、紫外線照射時間は、発熱によるガラスマスクと第1のガスバリアーフィルムの密着性の低下を抑制するために、1～150秒の範囲内であることが好ましい。

[0085] 〈ガラスマスク〉

ガラスマスクは、有機EL素子に照射する光量を変える役割を有する。紫外線の透過光量を変えることができる公知のマスク材料を用いて、ガラス基板上にネガ状のパターンを有するガラスマスクを作製することができる。これを有機EL素子に紫外線照射することにより、発光パターンを有する有機EL素子を作製することができる。例えば、白黒感光材料をガラス板に塗布して焼き付け、現像を行うことで作製することができる。

[0086] ガラス基板としては、素材として、特に限定されることがなく、例えば、光学用や基板用に用いられる公知のガラス素材を用いることができる。具体的には、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、ソーダアルミノケイ酸ガラス、アルミノボロシリケートガラス、ボロシリケートガラス、石英ガラス、チェーンシリケートガラス、結晶化ガラス等のガラスセラミック、リン酸系ガラス又はランタン系ガラス等を挙げることができる。

[0087] これらの中では、熱膨張率の低いものが好ましい。具体的には基材の線膨張係数が $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。このようなガラスとし

ては、石英ガラス、ガラスセラミック及びボロシリケートガラス（例えば、ショット社製テンパックス フロート（登録商標））等の耐熱ガラスを挙げることができる。このような基材を用いることで熱変形量をさらに抑制することができる。ガラスマスク厚さは特に制限はないが、3～10mmのものをを用いることができる。

[0088] 〈反射導光する筐体〉

反射導光する筐体（リフレクター）は、紫外線発光部から照射された紫外線の光量の低下を防ぎ、かつ均一な光量でガラスマスクに照射させる機能を有している。そのために、内面が反射材料で覆われていることが好ましい。反射材料は、熱に対して耐性があり、耐久性もあることから、金属材料を用いることができる。例えば、軽量でもあることから、アルミニウムを好ましく使用できる。

[0089] 筐体は、その上部に紫外線発光部が取り付けられ、その下端にガラスマスクとの間隙を有していれば、その高さや、底面積は、特に制限がなく、紫外線を照射する有機EL素子の大きさに応じて設定することができる。底面は、作製するパターンより大きいことが好ましい。

[0090] 筐体の高さは、紫外線の光量、照射光量のむらなどから、適宜調整できる。例えば、0.5～5m程度にすることができる。

[0091] 〈空気流発生部〉

空気流発生部15は、ガラスマスク13上面の対向する位置に、ガラスマスク13と筐体12との間隙17を通して、空気がガラスマスク13と平行に、かつガラスマスク13の中央方向に吹き付けられるよう配置されている。

[0092] 空気流発生部15は、ガラスマスク13の上面に配置し、ガラスマスク13と平行に吹き付けることにより、吹き付けられる空気流14は、むらなくガラスマスク13上を進みガラスマスク13中央部で合流する。平行に吹き付けるとは、ガラスマスク13の平面に対し±2度以内の角度で吹き付けることをいう。ガラスマスク平面に対し2度を超えて上向きに吹き付けた場合は、ガラスマスクの冷却が不十分となる。また、ガラスマスク平面に対し2

度を超えて下向きに吹き付けた場合は、ガスマスクに吹き付けられた空気に乱れが生じ、ガスマスクの冷却にむらが生じるため好ましくない。

[0093] ガスマスクに吹き付けられた空気は、ガスマスク 13 の中央部で合流する。中央で合流することで、ガスマスク 13 及び筐体 12 をむらなく冷却することができる。このため空気流発生部 15 は、ガスマスク 13 上面の対向する位置に平行に配置される。また、筐体の吹き付けられる側の側面とも平行であることが好ましい。

[0094] 筐体 12 と空気流発生部 15 との距離 18 は、空気が効率よくマスクに吹き付けられれば特に制約はないが 10～200 mm の範囲内であることが好ましい。より好ましくは 50～100 mm の範囲内である。また、空気流発生部の長さは、吹き付ける側の筐体の幅と同じか、それより大きいほうが好ましい。

[0095] 空気流発生部 15 から吹き付けられた空気は、ガスマスク 13 と筐体 12 との間隙 17 を通して筐体 12 内に吹き付けられる。この間隙 17 は、筐体内部への空気の出し入れ口の機能を有するが、吹き付けられた空気が、効率よく筐体 12 内を循環することに対しても影響する。2～20 mm の範囲内であることが好ましい。好ましくは 3～10 mm の範囲内である。間隙が 20 mm 以内であれば、筐体 2 内での空気の循環が効率的に行われ筐体 12 内部の発熱した空気を冷却することができ、2 mm 以上あれば、冷却するための風量を十分に得ることができる。

[0096] また、一对の空気流発生部 15 は、筐体 15、及びガスマスク 13 の中央部に対して対称の位置に配置されることが好ましい。

[0097] 〈吹き付け部〉

ガスマスクの光照射範囲全面をむらなく効率よく冷却するためには、空気流発生部が、スリット状又はノズル状の吹き付け部を備えたものであることが好ましい。スリット状の吹き付け部を備えたものであることが、より好ましい。

[0098] スリット状の吹き付け部を備えた空気流発生部は、層状の空気流 14 を吹

き付けることができる。例えば、間隙が50～100 μ m程度の薄いスリットから、高速で噴出された空気は、周辺の空気を大量に巻き込み層状の空気を吹き付けることができる。このような層状の空気を吹き付けることで、ガラスマスクと筐体とを効率的に冷却することができる。

[0099] スリット状の吹き付け部の代わりに、ノズル状の吹き付け部を備えたものも使用できるが、その場合ノズルの数が多いほうが良く、ノズルの数は5～20mmの間隔で1個あることが好ましい。ノズル径の大きさは、適宜調整することができる。

[0100] 吹き付け部に用いるスリット状の吹き付け部は市販品のものを使用することができる。例えば、サンワエンタープライズ社製の、層状空気流発生装置750型やスプレーイングシステムジャパン社製のブロアナイフエアーノズルなどを用いることができる。

[0101] 一对の吹き付け部から吹き付けられる風量は同じであることが好ましい。風量としては1000～4000L/minであることができる。空気流発生部は、エアコンプレッサーに接続されていることが好ましい。紫外線の照射光量に応じて、適宜所望の風量、風速に調節することができる。エアコンプレッサーは公知のものを使用できる。

[0102] また、吹き付けられる空気が、温度調整されたものであることが好ましい。必要に応じて、例えば、5～15度程度に温度調節した空気を用いることで冷却効率を上げることができる。

[0103] 以上のパターンニング装置を用いて、以下のステップでパターンニングを行う。

[0104] 図4A及びBは、被パターン形成体載置台上の有機EL素子シートと、マスクアライメント装置上のマスクを、所定の位置で密着させる方法の一例を示す概略断面図である。図4Aは正面図であり、図4Bは側面図である。

[0105] (S1)

被パターン形成体載置台19が退避位置にある状態で、第1ガスバリアーフィルム及び有機EL素子の積層体16（以下、シートともいう。）を被パ

ターン形成体載置台に載せ、シートの隅に配置された素子外形の角部と被パターン形成体載置台に設けられた基準線を合わせる。基準線はケガキ線でもよいし、塗料等で描いてもよい。この工程により、マスクアライメント時のカメラの撮影範囲にシートのアライメントマーク 29 を確実に入れることができ、シート位置決めのやり直しを防止できる。このシート設置、位置決めは手動で行っても良いが、自動で行うことが工数低減の点から望ましい。シートの位置決めは有機 EL 素子外形でなく、電極部や有機 EL 素子自体の製造のためのアライメントマーク、素子を個片にカットするためのカット位置指示マーク、捨てパターンなどを用いても良い。このように有機 EL 素子製造のためにシートに形成されたパターンを流用することでパターンニング工程専用のマークを形成する必要がなく、製造工数の増加を抑制できる。

[0106] シート位置決め後、被パターン形成体載置台 19 に設けられた吸着穴 E から吸引し、シートを吸着固定する。

[0107] シート全体を平面度の出ている光照射台表面になじませるためにローラー等でシート全体を押し付けることが好ましい。

[0108] (S2)

マスクアライメント装置 25 のマスク保持台 22 にはガラスマスクが自重で載置されており、保持台が上昇し、シートが搭載された被パターン形成体載置台がマスク 13 の真下に移動できるようになっている。被パターン形成体載置台がガラスマスク真下の所定位置に移動後、シートとガラスマスクが密着する寸前まで支持台が下降する。

[0109] 続いてカメラ 26 がガラスマスク上に移動し、アライメント部 27 のシートとガラスマスクの各アライメントマーク (28 及び 29) を認識させる。ガラスマスクのアライメントマーク中心が相対するシートのアライメントマークの中心に来るように支持台ごとガラスマスクが X、Y、 θ 調整される。アライメントマークは対角の 2 か所だけ使っても良い。

[0110] アライメント終了後、支持台がさらに下降しガラスマスクから離れ、ガラスマスクが自重で被パターン形成体載置台 19 上に載置されシートに密着さ

れる。ガラスマスクの遮光膜がシート側に向けられているので、密着することにより紫外線を吸収して発熱する遮光膜の熱をシートを介して被パターン形成体載置台に逃がすことができる。また、シートのカールを抑え、浮き部をなくし正確なパターンニングが可能となる。

[0111] 続いてシートとガラスマスクを搭載した被パターン形成体載置台が光源部真下の照射位置に移動する。この間、被パターン形成体載置台の冷却機能によりシートとガラスマスクが冷却される。

[0112] (S3)

空気流発生部15から層状の空気をガラスマスク表面に吹き付ける。空気流発生部と空気供給源の間には流量計が設置されており、空気の流量を常時監視している。空気流発生部の長手方向で照射エリアの外側に出ている部分の吹き出し口の前に風速計を設置し、風速を監視してもよい。

[0113] (S4)

空気流量が所定の流量値になった時点で、所定の照射条件にてガラスマスクを介してシートに紫外線を照射する。光照射は、例えば、放射照度4W/cm²の間欠照射で照射15秒、消灯15秒のサイクルを40回実施し、積算で10分照射することができる。

[0114] (S5)

光照射終了後、空気流14を止める。

[0115] シートとガラスマスクを搭載した被パターン形成体載置台をマスクアライメント位置まで退避させる。

[0116] マスク支持台が上昇し、ガラスマスクを支持台に載せ、さらに上昇しガラスマスクをシートから離す。

[0117] シートを載せた被パターン形成体載置台が退避位置に移動し、吸着が止められ、シートを回収する。

[0118] なお、マスクアライメント装置と光照射台を一体構成とし、全体を移動させてもよい。この場合には、アライメント位置と退避位置を同一位置することにより、装置全体の省スペース化が可能となる。この場合、退避位置にて

シート載置・回収、マスクアライメント、ガラスマスク交換を行う。

[0119] 〔１．２〕点描画によるパターニング装置及び方法

本発明に用いられる点描画によるパターニングは、スポット光によるものであることから、前述の非平行光及びガラスマスクを用いる際の「照射パターンずれ」の発生は回避することができるが、放射照度の観点から、ガスバリアーフィルム自体の光透過率がパターニング効率の律速要因となる。そのため、このケースにおいても、第１のガスバリアーフィルムのみを最初の基板として有機ＥＬ素子を形成し、次いでパターニングすることで本発明の優れた効果を発現できる。

[0120] 図５は、本発明に用いられる点描画によるパターニング装置１００の概略構成図である。パターニング装置１００は、有機ＥＬ素子１上に微小なドットマークを複数形成して発光パターンを形成する点描画装置である。

[0121] パターニング装置１００は、光源１０１（例えば、波長４０５ｎｍの半導体レーザー）、当該光源１０１から出射した光を平行光にするコリメーターレンズ１０３、コリメーターレンズ１０３により平行光にされた光を所定のスポット径に絞る集光レンズ１０４、コリメーターレンズ１０３から出射された光の一部を反射するビームスプリッター１０５、ビームスプリッター１０５により反射された光の強度を検知する光検知器１０６、集光レンズ１０４から出射される光を有機ＥＬ素子１に向けて反射する反射ミラー１０７、反射ミラー１０７の傾きを調整する調整部１０８、有機ＥＬ素子３及び第１のガスバリアーフィルム１の積層体を水平方向に移動させる移動部１０９、及び、各部材を制御する制御部１１０等を備えている。これらコリメーターレンズ１０３、集光レンズ１０４、ビームスプリッター１０５、光検知器１０６、反射ミラー１０７、調整部１０８、移動部１０９及び制御部１１０により、光照射部１０２が構成されている。

[0122] 光源１０１は、金属製のホルダー（図示略）に固定されており、更に当該ホルダーが金属製の筐体（図示略）に固定されている。これにより、光源１０１の放熱性が確保されている。また、ホルダーと筐体との接触面には熱伝

導性の高いグリスが塗布されていても良く、光源 101 の放熱性を更に高めることができる。

[0123] コリメーターレンズ 103 及び集光レンズ 104 には、非球面レンズが用いられ、その表面には入射光の透過率を制御する反射防止膜が設けられている。コリメーターレンズ 103 及び集光レンズ 104 に用いられる反射防止膜の材料としては、例えば、 MgF_2 が用いられる。

[0124] 反射ミラー 107 及び調整部 108 は、例えば、1 軸駆動のガルバノミラーとして構成され、有機 EL 素子 1 上に形成される光スポットを Y 方向に走査させることができる。また、移動部 109 は、有機 EL 素子 1 を X 方向に移動させることができるように構成されている。これにより、有機 EL 素子 1 上で光スポットを X 方向及び Y 方向に移動させることができる。ここで、X 方向は、水平方向であって図 1 A～C における左右方向をいい、Y 方向は、水平方向であって、図 5 において紙面に対して垂直な方向をいうものとする。

[0125] なお、反射ミラー 107 及び調整部 108 は、1 軸駆動のガルバノミラーとして構成されていなくとも良く、例えば、1 軸駆動のガルバノミラーを二つ組み合わせて構成されていても良いし、1 軸駆動のガルバノミラーとポリゴンミラーとを組み合わせて構成されていても良い。この場合には、反射ミラー 107 及び調整部 108 のみで有機 EL 素子 1 上で光スポットを X 方向及び Y 方向に移動させることができ、移動部 109 の構成が不要となるため、パターンニング装置 100 のコストを低減させることができる。

[0126] また、調整部 108 は設けられていなくとも良く、この場合には、移動部 109 が、有機 EL 素子 3 及び第 1 のガスバリアーフィルム 1 の積層体を X 方向及び Y 方向に移動させることができるように構成されているものである。

[0127] 光照射部 102 は、光源 101 から出射された光を集光して、前記積層体の第 1 ガスバリアーフィルム 1 を通して有機 EL 素子 3 上に光スポットを形成する。コリメーターレンズ 103 や集光レンズ 104 の開口数にて、スポ

ット径を調整することにより、形成する発光パターンの精度と、パターン形成に要する時間を調整することができる。

[0128] このようなパターンニング装置 100 によれば、まず、制御部 110 は、図示しない外部機器（例えば、PC、各種サーバー、プリンター又はスキャナー等）から入力される画像データから、当該画像の座標毎の発光輝度を表す発光輝度データを生成する。

[0129] 次に、制御部 110 は、所望の相対発光輝度のドットマークを形成する上で必要な光の照射パワー [W] 及び照射時間 [s] を設定する。

[0130] パターンニング装置 100 は、例えば、各ドットマークに対して光の照射時間を一定とし、有機 EL 素子 3 に照射される光の照射パワー [mW] を変化させることにより所望の発光輝度のドットマークを形成するように構成されている。したがって、制御部 110 は、各相対発光輝度に対する光の照射時間を全て、例えば 1 ms に設定し、各相対発光輝度のドットマークを形成する上で必要な光の照射パワー [mW] を算出する。制御部 110 は、各相対発光輝度に対応する光の照射パワー [mW] から、光源 101 に印加すべき電流 [mA] を算出する。

[0131] 続いて、制御部 110 は、調整部 108 及び移動部 109 により、反射ミラー 107 の傾き及び有機 EL 素子 3 の水平方向の位置をそれぞれ所定の時間間隔毎に調整し、有機 EL 素子 3 上の光スポットの位置を X 方向及び Y 方向に走査させながら、上記生成した発光輝度データに基づき、各座標毎に LD 電流の値を示すパルス信号を光源 101 に出力する。光源 101 は、入力されたパルス信号に基づき光を出射することで、有機 EL 素子 3 上に複数のドットマークを形成して所望の発光パターンを形成することができる。なお、制御部 110 は光照射を行うに当たり、光検知器 106 によりビームスプリッター 105 による反射光の強度を検知し、検知されたデータを監視している。これにより、制御部 110 は、温度・湿度環境の変化等により、光源 101 から出射した光の強度に誤差が生じる場合には、光源 101 に印加される LD 電流 I を補正して所望の光の強度を正確に出射させる。

[0132] また、上記したパターニング装置 100 では、光の照射時間を一定とし、光の照射パワーを変化させて所望の相対発光輝度のドットマークを形成するものとしたが、光の照射パワーを一定として照射時間を変化させるものとしても良い。この場合には、光の強度を広範囲で検知する必要がなく、光検知器 106 に、広いダイナミックレンジ及び良好な S/N 比を有するセンサーを用いる必要がないためパターニング装置 100 のコストを低減することができる。

[0133] 更に、上記したパターニング装置 100 では、光の照射時間を一定とし、光の照射パワーを変化させて所望の相対発光輝度のドットマークを形成するものとしたが、光の照射パワーと照射時間をともに変化させるようにしてもよい。

[0134] [2] ガスバリアーフィルム

本発明に係る第 1 のガスバリアーフィルム及び第 2 のガスバリアーフィルムは、特に限定されるものではなく、公知のガスバリアー層を有するガスバリアーフィルムを用いることができる。また、第 1 のガスバリアーフィルム及び第 2 のガスバリアーフィルムは、同一のガスバリアーフィルムでもよく、また異なるガスバリアーフィルムでもよい。異なるガスバリアーフィルムである場合は、用いられる基材の種類や厚さ、ガスバリアー層の構成、材質や厚さ等を適宜調整することができる。

[0135] また、本発明に係る第 2 のガスバリアーフィルム又は接着剤層又は粘着剤層が、紫外線遮光性を有することが、パターニング後の有機 EL 素子に対して、太陽光など外光に含まれる紫外線による素子劣化やパターニングしたパターンの劣化を防止できる観点から、好ましい。

[0136] 本発明でいう「ガスバリアー性」とは、好ましくは、JIS K 7126-1987 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、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 ± 2) %RH) が $1 \times 10^{-2} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることをいう。

[0137] 〔2. 1〕 基材

本発明に係る第1のガスバリアーフィルム及び第2のガスバリアーフィルムに適用される基材としては、有機EL素子に可撓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。

[0138] また、基材は耐熱性を有する素材からなることが好ましい。具体的には、線膨張係数が $15 \sim 100 \text{ ppm/K}$ の範囲で、かつガラス転移温度 (T_g) が $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲の基材が使用される。該基材は、電子部品用途、ディスプレイ用積層フィルムとしての必要条件を満たしている。

[0139] 基材の T_g や線膨張係数は、添加剤などによって調整することができる。基材として用いることができる熱可塑性樹脂のより好ましい具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET: 70°C)、ポリエチレンナフタレート (PEN: 120°C)、ポリカーボネート (PC: 140°C)、脂環式ポリオレフィン (例えば日本ゼオン株式会社製、ゼオノア (登録商標) $1600: 160^\circ\text{C}$)、ポリアリレート (PAr: 210°C)、ポリエーテルスルホン (PES: 220°C)、ポリスルホン (PSF: 190°C)、シクロオレフィンコポリマー (COC: 特開2001-150584号公報に記載の化合物: 162°C)、ポリイミド (例えば三菱ガス化学株式会社製、ネオプリム (登録商標): 260°C)、フルオレン環変性ポリカーボネート (BCF-PC: 特開2000-227603号公報に記載の化合物: 225°C)、脂環変性ポリカーボネート (IP-PC: 特開2000-227603号公報に記載の化合物: 205°C)、アクリロイル化合物 (特開2002-80616号公報に記載の化合物: 300°C 以上) 等が挙げられる (括弧内は T_g を示す。)。

[0140] これら樹脂フィルムのうち、コストや入手の容易性の点では、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、脂環式ポリオレフィン等のフィルムが好ましく用いられる。

- [0141] この基材の厚さは、前述のように光透過率及び照射パターンずれを低減する観点から、 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、さらに好ましくは $20 \sim 130 \mu\text{m}$ の範囲である。
- [0142] また、基材が光透過性を有することが好ましい。基材は光透過性を有することにより、パターンニングにおけるランニングコストを低減することのみならず、光透過性を有する有機EL素子を形成することが可能となる。特に、本発明に係る第1のガスバリアーフィルムの波長 $360 \sim 410 \text{ nm}$ の範囲の光透過率が、 60% 以上であることが好ましい。
- [0143] 前記光透過率が好ましくは 60% 以上であることは、以下のモデル実験で確認した。すなわち、層厚 $1.0 \mu\text{m}$ のガスバリアー層を有する厚さ $130 \mu\text{m}$ のPET基材であって、波長 385 nm で測定した紫外線透過率が 64% となるガスバリアーフィルムをモデル的に作製し、このガスバリアーフィルムを基板として有機EL素子を形成した。次いで、当該有機EL素子を波長 385 nm 、 4 W/cm^2 の紫外線を照射してパターンニングした結果、輝度比が 200 となる有機EL素子を、積算光照射時間 10 分という短時間でパターンニングできたことから、導出したものである。
- [0144] 輝度比 = (紫外線が当たっていない発光部の輝度) / (紫外線を照射した非発光部の輝度)
- したがって、第1のガスバリアーフィルムに用いられる基材及びガスバリアーフィルム自体の波長 $360 \sim 410 \text{ nm}$ の範囲の光透過率は、 60% 以上であることが好ましく、 70% 以上であることがより好ましい。当該光透過率は、例えば、 $25^\circ\text{C} \cdot 55\% \text{ RH}$ の環境下、試料を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製U-3300等）を使用して測定することができる。
- [0145] [2. 2] ガスバリアー層
- ガスバリアー層は、フィルム基材の表面に、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜として形成されていてもよく、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 ± 2 ）%RH）が $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のガス

バリアー層であることが好ましい。更には、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、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下の高ガスバリアー層であることが好ましい。

[0146] 前記ガスバリアー層を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

[0147] 当該ガスバリアー層は、特に限定されないが、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素や窒化ケイ素等の無機ガスバリアー層の場合は、無機材料をスパッタリング法（例えば、マグネトロンカソードスパッタリング、平板マグネトロンスパッタリング、2極AC平板マグネトロンスパッタリング、2極AC回転マグネトロンスパッタリングなど）、蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、イオンビーム蒸着、プラズマ支援蒸着など）、熱CVD法、触媒化学気相成長法（Cat-CVD）、容量結合プラズマCVD法（CCP-CVD）、光CVD法、プラズマCVD法（PE-CVD）、エピタキシャル成長法、原子層成長法、反応性スパッタ法等の化学蒸着法等によって層形成することが好ましい。

[0148] さらに、ポリシラザン、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）などの無機前駆体を含む塗布液を支持体上に塗布した後、真空紫外光の照射などにより改質処理を行い、無機ガスバリアー層を形成する方法や、樹脂基板への金属めっき、金属箔と樹脂基板とを接着させる等のフィルム金属化技術などによっても、無機ガスバリアー層は形成される。

[0149] また、無機ガスバリアー層は、有機ポリマーを含む有機層を含んでいてもよい。すなわち、無機ガスバリアー層は、無機材料を含む無機層と有機層との積層体であってもよい。

[0150] 有機層は、例えば、有機モノマー又は有機オリゴマーを樹脂基板に塗布し、層を形成し、続いて、例えば、電子ビーム装置、UV光源、放電装置、又はその他の好適な装置を使用して重合及び必要に応じて架橋することにより

形成することができる。また、例えば、フラッシュ蒸発及び放射線架橋可能な有機モノマー又は有機オリゴマーを蒸着した後、有機モノマー又は有機オリゴマーからポリマーを形成することによっても形成することができる。コーティング効率は、樹脂基板を冷却することにより改善され得る。

[0151] 有機モノマー又は有機オリゴマーの塗布方法としては、例えば、ロールコーティング（例えば、グラビアロールコーティング）、スプレーコーティング（例えば、静電スプレーコーティング）等が挙げられる。また、無機層と有機層との積層体の例としては、例えば、国際公開第2012/003198号、国際公開第2011/013341号に記載の積層体などが挙げられる。

[0152] 無機層と有機層との積層体である場合、各層の厚さは同じでもよいし、異なってもよい。無機層の層厚は、好ましくは3～1000nmの範囲内、より好ましくは10～300nmの範囲内である。有機層の層厚は、好ましくは100nm～100μmの範囲内、より好ましくは1～50μmの範囲内である。

[0153] 以下、本発明に係るガスバリアーフィルムについて、好ましいガスバリアー層について詳細に説明する。

[0154] [2. 2. 1] ポリシラザン改質層

ポリシラザン改質層は、好ましくはポリシラザンを含有する塗布液を塗布・乾燥して塗膜を形成した後、この塗膜を活性エネルギー線照射により改質処理して形成される。

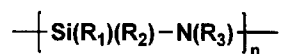
[0155] ポリシラザン改質層は、その表面において、ポリシラザンの改質がより進行した領域が形成され、この領域の下部に改質量の小さい領域又は未改質の領域が形成される。本発明では、この改質量の小さい領域や未改質の領域も含めて、ポリシラザン改質層とする。

[0156] ポリシラザンとは、ケイ素－窒素結合を有するポリマーであり、Si-N、Si-H、N-H等の結合を有するSiO₂、Si₃N₄及びこれらの中間固溶体SiO_xN_y等のセラミック前駆体無機ポリマーである。

[0157] 具体的には、ポリシラザンは、下記の構造を有することが好ましい。

[0158] [化1]

一般式(I)



[0159] 上記一般式 (I) において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基又は (トリアルコキシシリル) アルキル基である。この際、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ、同じであってもよく、また、異なってもよい。

[0160] ここで、アルキル基としては、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、 n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n - ヘキシル基、 n - ヘプチル基、 n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0161] また、アリール基としては、炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基が挙げられる。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基及びペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基等の縮合多環炭化水素基が挙げられる。

[0162] また、(トリアルコキシシリル) アルキル基としては、炭素原子数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されたシリル基を有する炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基が挙げられる。具体的には、3 - (トリエトキシシリル) プロピル基、3 - (トリメトキシシリル) プロピル基などが挙げられる。

[0163] 上記 $R_1 \sim R_3$ に場合によって存在する置換基は、特に制限はないが、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基 ($-OH$)、メルカプト基 ($-SH$)、シアノ基 ($-CN$)、スルホ基 ($-SO_3H$)、カルボキシ基 ($-COOH$)、ニトロ基 ($-NO_2$) などがある。なお、場合によって存在する置換基は、置換する $R_1 \sim R_3$ と同じとなることはない。例えば、 $R_1 \sim R_3$ がアルキル基の場合には、さらにアルキル基で置換されることはない。これらのうち、好ましくは、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、ビニル基、3-(トリエトキシシリル)プロピル基又は3-(トリメトキシシリルプロピル)基である。

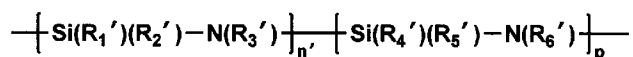
[0164] また、上記一般式 (I) において、 n は、整数であり、一般式 (I) で表される構造を有するポリシラザンが $150 \sim 150000$ g/モルの数平均分子量を有するように定めることが好ましい。

[0165] 上記一般式 (I) で表される構造を有する化合物において、好ましい態様の一つは、 R_1 、 R_2 及び R_3 の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザンである。

[0166] また、ポリシラザンとしては、下記一般式 (II) で表される構造を有することが好ましい。

[0167] [化2]

一般式(II)



[0168] 上記一般式 (II) において、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 及び R_6' は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基又は (トリアルコキシシリル) アルキル基である。この際、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 及び R_6' は、それぞれ、同じであってもよく、また、異なってもよい。上記置換又は非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基又は (トリアルコキシシリル) アルキル基は、上記

一般式 (I) の定義と同様であるため、説明を省略する。

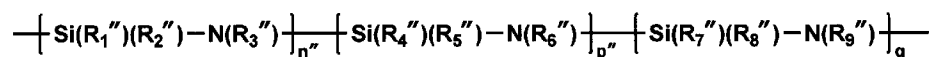
[0169] また、上記一般式 (II) において、 n' 及び p は、整数であり、一般式 (I) で表される構造を有するポリシラザンが $150 \sim 150000$ g / モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。なお、 n' 及び p は、同じであってもよく、また、異なってもよい。

[0170] 上記一般式 (II) のポリシラザンのうち、 R_1' 、 R_3' 及び R_6' が各々水素原子を表し、 R_2' 、 R_4' 及び R_5' が各々メチル基を表す化合物、 R_1' 、 R_3' 及び R_6' が各々水素原子を表し、 R_2' 、 R_4' が各々メチル基を表し、 R_5' がビニル基を表す化合物又は R_1' 、 R_3' 、 R_4' 及び R_6' が各々水素原子を表し、 R_2' 及び R_5' が各々メチル基を表す化合物が好ましい。

[0171] また、ポリシラザンとしては、下記一般式 (III) で表される構造を有することが好ましい。

[0172] [化3]

一般式(III)



[0173] 上記一般式 (III) において、 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 、 R_6'' 、 R_7'' 、 R_8'' 及び R_9'' は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は非置換の、

アルキル基、アリール基、ビニル基又は (トリアルコキシシリル) アルキル基である。この際、 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 、 R_6'' 、 R_7'' 、 R_8'' 及び R_9'' は、それぞれ、同じであってもよく、また、異なってもよい。上記置換又は非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基又は (トリアルコキシシリル) アルキル基は、上記一般式 (I) の定義と同様であるため、説明を省略する。

[0174] また、上記一般式 (III) において、 n'' 、 p'' 及び q は、整数であり、一般式 (III) で表される構造を有するポリシラザンが $150 \sim 150000$ g

／モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。なお、 n 、 p 及び q は、同じであってもよく、また、異なってもよい。

[0175] 上記一般式 (III) のポリシラザンのうち、 R_1'' 、 R_3'' 及び R_6'' が各々水素原子

を表し、 R_2'' 、 R_4'' 、 R_5'' 及び R_8'' が各々メチル基を表し、 R_9'' が（トリエトキシシリル）プロピル基を表し、 R_7'' がアルキル基又は水素原子を表す化合物が好ましい。

[0176] 一方、 S_i と結合する水素原子部分の一部が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、隣接する層との接着性が改善される。さらに、硬くてもろいポリシラザンによるセラミック膜に靱性を持たせることができる。このため、より（平均）厚さ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。このため、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。

[0177] 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 (M_n) で約600～2000程度（ポリスチレン換算）で、液体又は固体の物質があり、その状態は分子量により異なる。

[0178] ポリシラザン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改質層形成用塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のアクアミカ（登録商標）NN120-10、NN120-20、NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL120-20、NL150A、NP110、NP140、SP140等が挙げられる。

[0179] 使用できるポリシラザンのその他の例としては、特に制限されないが、例えば、上記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 6－1 2 2 8 5 2 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 6－2 4 0 2 0 8 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 6－2 9 9 1 1 8 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 6－3 0 6 3 2 9 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 7－1 9 6 9 8 6 号公報）等の、低温でセラミック化するポリシラザンが挙げられる。

[0180] ポリシラザンを用いる場合、改質処理前のポリシラザン改質層中におけるポリシラザンの含有率は、ポリシラザン改質層の全質量を 1 0 0 質量%としたとき、1 0 0 質量%とすることができる。また、ポリシラザン改質層がポリシラザン以外のものを含む場合には、層中におけるポリシラザンの含有率が、1 0 質量%以上 9 9 質量%以下であることが好ましく、4 0 質量%以上 9 5 質量%以下であることがより好ましく、特に好ましくは 7 0 質量%以上 9 5 質量%以下である。

[0181] ポリシラザン改質層の塗布法による形成方法は、特に制限されず、公知の方法が適用できるが、有機溶媒中にポリシラザン及び必要に応じて触媒を含むポリシラザン改質層形成用塗布液を公知の湿式塗布方法により塗布し、この溶媒を蒸発させて除去した後、改質処理を行う方法が好ましい。

[0182] （ポリシラザン改質層形成用塗布液）

ポリシラザン改質層形成用塗布液を調製するための溶媒としては、ポリシラザンを溶解できるものであれば特に制限されない。ポリシラザンと容易に反応してしまう水及び反応性基（例えば、ヒドロキシ基、又はアミン基等）を含まず、ポリシラザンに対して不活性の有機溶媒が好ましい。特に、非プロトン性の有機溶媒がより好ましい。

[0183] 具体的には、溶媒として、非プロトン性溶媒、例えば、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、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や、塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素溶媒や、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類や、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類や、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類（例えば、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、モノー及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（ジグリム類））等を挙げることができる。

[0184] これらの溶媒は、ケイ素化合物の溶解度や溶媒の蒸発速度等の目的に合わせて選択され、単独で使用されてもよく、また、2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0185] ポリシラザン改質層形成用塗布液におけるポリシラザンの濃度は、特に制限されず、層の厚さや塗布液のポットライフによっても異なるが、好ましくは1～80質量%の範囲内、より好ましくは5～50質量%の範囲内、特に好ましくは10～40質量%の範囲内である。

[0186] ポリシラザン改質層形成用塗布液は、改質を促進するために、触媒を含有することが好ましい。適用可能な触媒としては、例えば、N，N－ジエチルエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3－モルホリノプロピルアミン、N，N，N'，N'－テトラメチルー1，3－ジアミノプロパン、N，N，N'，N'－テトラメチルー1，6－ジアミノヘキサン等のアミン化合物、Ptアセチルアセトナート等のPt化合物、プロピオン酸Pd等のPd化合物、Rhアセチルアセトナート等のRh化合物等の金属触媒、N－複素環式化合物、ピリジン、 α －ピコリン、 β －ピコリン、 γ －ピコリン、ピペリジン、ルチジン、ピリミジン、ピリダジン等のピリジン化合物、DBU（1，8－ジアザビスクロ[5.4.0]－7－ウンデセン）、DBN（1，5－ジアザビスクロ[4.3.0]－5－ノネン）、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、マレイン酸、ステアリン酸等の有機酸、塩酸、硝酸、硫酸、過酸化水素等の無機酸等が挙げられる。これらのうち、アミン化合物を用いることが好ましい。

この際添加する触媒の濃度としては、ポリシラザンを基準としたとき、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～7質量%の範囲である。触媒添加量をこの範囲とすることで、反応の急激な進行による過剰なシラノール形成、膜密度の低下及び膜欠陥の増大などを避けることができる。

[0187] ポリシラザン改質層形成用塗布液には、必要に応じて下記に挙げる添加剤を用いることができる。例えば、セルロースエーテル類、セルロースエステル類（例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート等）、天然樹脂（例えば、ゴム、ロジン樹脂等）、合成樹脂（例えば、重合樹脂等）、縮合樹脂（例えば、アミノプラスト、特に尿素樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル若しくは変性ポリエステル、エポキシド、ポリイソシアネート若しくはブロック化ポリイソシアネート又はポリシロキサン等）である。

[0188] （ポリシラザン改質層形成用塗布液を塗布する方法）

ポリシラザン改質層形成用塗布液を塗布する方法としては、従来公知の適切な湿式塗布方法を採用することができる。具体例としては、スピンコート法、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。

[0189] 塗布厚さは、目的に応じて適切に設定することができる。例えば、ポリシラザン改質層1層当たりの塗布厚さは、乾燥後の厚さが10nm～10μm程度であることが好ましく、15nm～1μmであることがより好ましく、20～500nmであることがさらに好ましい。厚さが10nm以上であれば十分なガスバリアー性を得ることができ、10μm以下であれば、層形成時に安定した塗布性を得ることができ、かつ高い光透過性を実現できる。

[0190] 塗布液を塗布した後は、塗膜を乾燥させることが好ましい。塗膜を乾燥することによって、塗膜中に含有される有機溶媒を除去することができる。この際、塗膜に含有される有機溶媒は、全てを乾燥させてもよいが、一部残存

させていてもよい。一部の有機溶媒を残存させる場合であっても、好適なポリシラザン改質層を形成することができる。なお、残存する溶媒は、後に除去することが可能である。

[0191] 塗膜の乾燥温度は、適用する基材によっても異なるが、50～200℃であることが好ましい。例えば、ガラス転移温度（ T_g ）が70℃のポリエチレンテレフタレート基材を用いる場合には、乾燥温度は、熱による基材の変形等を考慮して150℃以下に設定することが好ましい。上記温度は、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することによって設定される。乾燥時間は短時間に設定することが好ましく、例えば、乾燥温度が150℃である場合には30分以下に設定することが好ましい。また、乾燥雰囲気は、大気雰囲気下、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下、真空雰囲気下、酸素濃度をコントロールした減圧雰囲気下等のいずれの条件であってもよい。

[0192] ポリシラザン改質層形成用塗布液を塗布して得られた塗膜は、改質処理前又は改質処理中に水分を除去する工程を含んでいてもよい。水分を除去する方法としては、低湿度環境を維持して除湿する形態が好ましい。低湿度環境における湿度は温度により変化するため、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。

[0193] 好ましい露点温度は4℃以下（温度25℃／湿度25％）で、より好ましい露点温度は-5℃（温度25℃／湿度10％）以下であり、維持される時間はポリシラザン改質層の厚さによって適宜設定することが好ましい。ポリシラザン改質層の厚さが1.0 μm 以下の条件においては、露点温度は-5℃以下で、維持される時間は1分以上であることが好ましい。

[0194] なお、露点温度の下限は特に制限されないが、通常、-50℃以上であり、-40℃以上であることが好ましい。改質処理前、又は改質処理中に水分を除去することによって、シラノールに転化したポリシラザン改質層の脱水反応を促進する観点から好ましい形態である。

[0195] （塗布法により形成されたポリシラザン塗膜の改質処理）

塗布法により形成されたポリシラザン塗膜の改質処理とは、ポリシラザン

の酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素等への転化反応を指す。具体的には、ポリシラザン塗膜を、ガスバリアー性を発現できる無機層に改質する処理である。

[0196] ポリシラザンの酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素等への転化反応は、公知の方法を適宜選択して適用することができる。改質処理としては、樹脂基材への適応という観点から、より低温で、転化反応が可能なプラズマ処理又は紫外線照射処理による転化反応が好ましい。

[0197] (プラズマ処理)

改質処理として用いることのできるプラズマ処理は、公知の方法を用いることができるが、好ましくは大気圧プラズマ処理等を挙げることができる。

[0198] 大気圧近傍でのプラズマCVD処理を行う大気圧プラズマCVD法は、真空下のプラズマCVD法に比べ、減圧にする必要がなく生産性が高い。また、プラズマ密度が高密度であるために成膜速度が速い。さらに、通常のCVD法の条件に比較して、大気圧下という高圧力条件では、ガスの平均自由行程が非常に短いため、極めて均質な膜が得られる。

[0199] 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又は長周期型周期表の第18族原子を含むガス、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、特に窒素はコストが安いので好ましい。

[0200] (紫外線照射処理)

改質処理の方法として、紫外線照射による処理が好ましい。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いるため、低温で高い緻密性と絶縁性を有する酸化ケイ素膜及び酸窒化ケイ素膜を形成することが可能である。

[0201] この紫外線照射により、隣接する層が加熱され、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。このため、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る。また、得られるポリシラザン改質層がさらに緻密にな

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よい。

[0202] 紫外線照射処理においては、常用されているいずれの紫外線発生装置を使用することも可能である。

[0203] なお、紫外線とは、一般には、 $10 \sim 400 \text{ nm}$ の波長を有する電磁波であるが、本発明では後述する真空紫外線（ $10 \sim 200 \text{ nm}$ ）処理以外の紫外線照射処理の場合は、 $210 \sim 375 \text{ nm}$ の紫外線を用いることが好ましい。

[0204] 紫外線の照射は、照射されるポリシラザン改質層を担持している隣接する層がダメージを受けない範囲で、照射強度や照射時間を設定することが好ましい。

[0205] また、本発明のように樹脂フィルムを基材として用いた場合では、例えば、 2 kW （ $80 \text{ W/cm} \times 25 \text{ cm}$ ）のランプを用い、基材表面の強度が $20 \sim 300 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $50 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ になるように基材－紫外線照射ランプ間の距離を設定し、 $0.1 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分間}$ の照射を行うことが好ましい。

[0206] 一般に、紫外線照射処理時の基材温度が 150°C 以上になると、樹脂フィルム等の場合には、基材が変形したり、その強度が劣化したりする等、基材の特性が損なわれることになる。ただし、ポリイミド等の耐熱性の高いフィルムの場合には、より高温での改質処理が可能である。したがって、この紫外線照射時の基材温度としては、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、大気中で実施すればよい。

[0207] このような紫外線の発生手段としては、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（ 172 nm 、 222 nm 、 308 nm の単一波長、例えば、ウシオ電機株式会社製、株式会社エム・ディ・コム製など）、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改質層に照射する際には、効率向上と均一な照射を達成す

る観点から、発生源からの紫外線を反射板で反射させてからポリシラザン改質層に当てることが好ましい。

[0208] 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、使用する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、ポリシラザン改質層を表面に有する積層体を上述の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式会社製の紫外線焼成炉を使用することができる。

[0209] また、ポリシラザン改質層を表面に有する積層体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、使用する基材やポリシラザン改質層の組成や濃度にもよるが、一般に0.1秒～10分であり、好ましくは0.5秒～3分である。

[0210] (真空紫外線照射処理：エキシマ照射処理)

ポリシラザン改質層において、最も好ましい改質処理方法は、真空紫外線照射による処理（エキシマ照射処理）である。真空紫外線照射による処理は、ポリシラザン化合物内の原子間結合力より大きい波長100～200nmの光エネルギー、好ましくは波長100～180nmの光エネルギーを用いる。この波長の光エネルギーを用いることにより、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で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ができる。このため、比較的低温（約200℃以下）で、酸化ケイ素膜の形成を行うことができる。なお、エキシマ照射処理を行う際は、上述したように熱処理を併用することが好ましく、その際の熱処理条件の詳細は上述のとおりである。

[0211] 放射線源は、100～180nmの波長の光を発生させるものであれば良いが、好適には約172nmに最大放射を有するエキシマラジエータ（例えば、Xeエキシマランプ）、約185nmに輝線を有する低圧水銀蒸気ラン

プ、並びに230nm以下の波長成分を有する中圧及び高圧水銀蒸気ランプ、及び約222nmに最大放射を有するエキシマランプである。

[0212] このうち、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、微量な酸素でラジ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。

[0213] また、波長の短い172nmの光のエネルギーは、有機物の結合を解離させる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塗膜の改質を実現できる。

[0214] 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、すなわち短い波長で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。

[0215] 紫外線照射時の反応には、酸素が必要であるが、真空紫外線は、酸素による吸収があるため紫外線照射工程での効率が低下しやすいことから、真空紫外線の照射は、可能な限り酸素濃度及び水蒸気濃度の低い状態で行うことが好ましい。すなわち、真空紫外線照射時の酸素濃度は、10～20000体積ppmとすることが好ましく、より好ましくは50～10000体積ppmである。また、転化プロセスの間の水蒸気濃度は、好ましくは1000～4000体積ppmの範囲である。

[0216] 真空紫外線照射時に用いられる、照射雰囲気を満たすガスとしては乾燥不活性ガスとすることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガスの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

[0217] 真空紫外線照射工程において、ポリシラザン塗膜が受ける塗膜面での該真

空紫外線の照度は $1 \text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 10 \text{ W}/\text{cm}^2$ であると好ましく、 $30 \sim 200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $50 \sim 160 \text{ mW}/\text{cm}^2$ であるとさらに好ましい。 $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上であることにより、改質効率を維持することができ、 $10 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以下であることにより、塗膜にアブレーションを生じたり、基材にダメージを与えることなく真空紫外線を照射することができる。

[0218] 塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量（照射量）は、 $10 \sim 10000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 8000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $200 \sim 6000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。 $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることで、十分に改質された層を得ることができ、 $10000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であることで、過剰改質によるクラック発生や、基材の熱変形を抑制することができる。

[0219] また、改質に用いられる真空紫外光は、 CO 、 CO_2 及び CH_4 の少なくとも1種を含むガスで形成されたプラズマにより発生させてもよい。

[0220] また、 CO 、 CO_2 及び CH_4 の少なくとも1種を含むガス（以下、炭素含有ガスとも称する。）は、炭素含有ガスを単独で使用してもよいが、希ガス又は H_2 を主ガスとして、炭素含有ガスを少量添加して使用することも好ましい。プラズマの生成方式としては容量結合プラズマなどが挙げられる。

[0221] ポリシラザン改質層を構成する膜組成は、XPS表面分析装置を用いて、原子組成比を測定することで測定できる。また、ポリシラザン改質層を切断して切断面をXPS表面分析装置で原子組成比を測定することもできる。

[0222] また、ポリシラザン改質層を構成する膜密度は、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、 $1.5 \sim 2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲にあることが好ましい。この範囲内であることにより、膜の緻密さやガスバリアー性の向上や、湿度による膜の酸化劣化を抑制することができる。

[0223] ポリシラザン改質層は、単層でもよいし2層以上の積層構造であってもよい。

[0224] [2. 2. 2] ケイ素、炭素及び酸素を含有するガスバリアー層

本発明に好ましく用いられるガスバリアー層は、ケイ素（Si）、炭素（C）及び酸素（O）を含有し、当該含有されるケイ素、炭素及び酸素の元素比率が、例えば、表面から厚さ方向に向けて連続的な組成変化を有する。さらに、当該ケイ素、炭素及び酸素の組成分布は、ガスバリアー層の厚さ方向の連続的な組成変化において、極値を有する。つまり、ガスバリアー層は、ケイ素、炭素及び酸素の含有率が異なる複数の層による積層構造を有する。

[0225] このような組成のガスバリアー層は、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ ）が $1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 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 $1 \times 10^{-3} \text{ mL/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが好ましい。

[0226] このガスバリアー層の厚さは、耐屈曲性及びガスバリアー性の観点から 1000 nm 以下であることが好ましく、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内であることがより好ましく、 $100 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内であることがさらに好ましい。

[0227] ガスバリアー層の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。特に、特開2012-96531号公報に記載のプラズマCVD法を好ましく用いることができる。

[0228] （ガスバリアー層：構成）

ガスバリアー層は、層厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離と、含有されるケイ素、酸素及び炭素の原子量の比率（原子比率）との関係を示す、各元素の分布曲線に特徴を有している。

[0229] ケイ素、酸素及び炭素の原子比率は、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 $[(\text{Si}, \text{O}, \text{C}) / (\text{Si} +$

O + C)] で表す。

[0230] ケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線は、ガスバリアー層の表面からの距離における、ケイ素、酸素又は炭素の原子比率を示す。

[0231] また、ガスバリアー層は、ケイ素、酸素及び炭素に加え、窒素を含有することが好ましい。窒素を含有することにより、ガスバリアー層の屈折率を制御することができるためである。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、ガスバリアー層に窒素を含有させ、ガスバリアー層内に SiON （シリコンオキシナイトライド）を形成することにより、例えば屈折率の値を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、ガスバリアー層の屈折率を制御することが可能である。

[0232] ガスバリアー層に窒素が含まれる場合、ガスバリアー層を構成する各元素（ケイ素、酸素、炭素及び窒素）の分布曲線は、ケイ素、酸素、炭素又は窒素の原子比率が、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 $[(\text{Si}, \text{O}, \text{C}, \text{N}) / (\text{Si} + \text{O} + \text{C} + \text{N})]$ で表される。

[0233] 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、ガスバリアー層の表面からの距離における、ケイ素の原子比率、酸素の原子比率、炭素の原子比率及び窒素の原子比率を示す。

[0234] （元素の分布曲線と屈折率分布との関係）

ガスバリアー層の屈折率分布は、ガスバリアー層の厚さ方向の炭素量及び酸素量により制御することができる。

[0235] 図6に、本発明に係るガスバリアー層を構成する元素の分布曲線の一例として、ガスバリアー層のケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線及び窒素分布曲線の一例を示す。また、図7に、図6に示すケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線及び窒素分布曲線から、炭素分布曲線の原子比率が0～40at%の範囲を拡大して示す。

[0236] 図6及び図7において、横軸は、層厚方向におけるガスバリアー層の表面

からの距離 [nm] を示す。また、縦軸は、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、炭素又は窒素のそれぞれの原子比率 [at %] を示す。

[0237] 図6に示すように、ガスバリアー層の表面からの距離によって、ケイ素、酸素、炭素及び窒素の原子比率が変化している。特に、酸素及び炭素については、ガスバリアー層の表面からの距離に応じて原子比率の変動が大きく、それぞれの分布曲線が複数の極値を有している。また、酸素分布曲線と炭素分布曲線とは相関関係にあり、炭素の原子比率が大きい距離では酸素の原子比率が小さくなり、炭素の原子比率が小さい距離では酸素の原子比率が大きくなる。

[0238] また、図8に、ガスバリアー層の屈折率分布曲線を示す。図8において、横軸は、層厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離 [nm] を示す。縦軸は、ガスバリアー層の屈折率を示す。

[0239] 図8に示すガスバリアー層の屈折率は、層厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離と、この距離におけるガスバリアー層の可視光に対する屈折率の測定値である。ガスバリアー層の屈折率分布の測定は、公知の方法を用いることができ、例えば分光エリプソメーター（日本分光社製 ELC-300）等を用いて行うことができる。

[0240] 図7及び図8に示すように、炭素の原子比率とガスバリアー層の屈折率とは相関関係がある。具体的には、ガスバリアー層において、炭素の原子比率が増加する位置において、ガスバリアー層の屈折率も増加する。

[0241] このように、炭素の原子比率に応じて、ガスバリアー層の屈折率が変化する。つまり、ガスバリアー層において、層厚方向の炭素の原子比率の分布を調整することにより、ガスバリアー層の屈折率分布曲線を制御することができる。

[0242] また、上述のように炭素の原子比率と酸素の原子比率とも相関関係があることから、酸素の原子比率及び分布曲線を制御することにより、ガスバリアー層の屈折率分布曲線を制御することができる。

[0243] 屈折率分布に極値を有するガスバリアー層を備えることにより、例えば有機EL素子の基材の界面で起こる反射や干渉を抑制することができる。このため、有機EL素子を透過する光が、ガスバリアー層の作用により、全反射や干渉の影響を受けずに出光することができる。したがって、光量が低減せず、有機EL素子のパターンニング効率や、光の取り出し効率を向上させることができる。

[0244] また、第1電極として銀等からなる金属透明導電層を用いる場合には、有機EL素子を透過する光が第1電極において反射や干渉を受けて、大きな視野角依存性の問題が発生しやすい。これは、金属透明導電層における金属の凝集や、金属透明導電層又はその界面で特定の波長領域が反射して発光スペクトルに干渉し、発光スペクトルが変化して視野角依存性を示すと考えられている。

[0245] そこで、ガスバリアー層の屈折率分布を、放出光の特定の波長に干渉しないように調整することにより、視野角依存性を抑制することができる。ガスバリアー層の屈折率分布は、炭素の原子比率によって制御することができる。このため、炭素の分布曲線を制御することにより、ガスバリアー層に任意の光学的な特性を付与することができる。

[0246] 本発明に係る有機EL素子では、ガスバリアー層が屈折率分布曲線に一つ以上の極値を持つことにより、発光スペクトルを制御して色域を調整することができる。このため、有機EL素子の干渉条件を分散させることができ、特定の波長で干渉しない構成とすることができる。したがって、有機EL素子を透過する光の配光性をガスバリアー層で制御し、発光スペクトルの視野角依存性を解消して、有機EL素子の均一な配光性を実現することができる。

[0247] (各元素の分布曲線の条件)

ガスバリアー層は、ケイ素、酸素及び炭素の原子比率又は各元素の分布曲線が、以下(i)～(iii)の条件を満たすことが好ましい。

(i) ケイ素の原子比率、酸素の原子比率及び炭素の原子比率が、ガスバリ

アー層の層厚の90%以上の領域において下記式(1)：

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

で表される条件を満たす。

[0248] または、ケイ素の原子比率、酸素の原子比率及び炭素の原子比率が、ガスバリアー層の層厚の90%以上の領域において下記式(2)：

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

で表される条件を満たす。

(ii) 炭素分布曲線が少なくとも一つの極大値と極小値とを有する。

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

[0249] 本発明に係る有機EL素子は、上記条件(i)～(iii)のうち少なくとも一つを満たすガスバリアー層を備えることが好ましい。特に、上記条件(i)～(iii)を全て満たすガスバリアー層を備えることがより好ましい。

[0250] また、上記条件(i)～(iii)を全て満たすガスバリアー層を、2層以上備えていてもよい。ガスバリアー層を2層以上備える場合には、複数の薄膜層の材質は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0251] ガスバリアー層の屈折率は、上述のとおり、ガスバリアー層に含有されるケイ素、炭素及び酸素の原子比率により制御することができる。このため、上記条件(i)～(iii)

により、ガスバリアー層の屈折率を好ましい範囲に調整することができる。

[0252] (炭素分布曲線)

ガスバリアー層は、炭素分布曲線が少なくとも一つの極値を有することが好ましい。このようなガスバリアー層においては、炭素分布曲線が少なくとも二つの極値を有することがより好ましく、少なくとも三つの極値を有することが特に好ましい。さらに、炭素分布曲線が少なくとも一つの極大値と、一つの極小値とを有することが好ましい。

[0253] 炭素分布曲線が極値を有することで、得られるガスバリアー層の配光性を向上させることができる。このため、第1電極を通して得られる有機EL素子の光の角度依存性を解消することができる。

[0254] また、ガスバリアー層が三つ以上の極値を有する場合には、炭素分布曲線の有する一つの極値と、この極値に隣接する他の極値とは、ガスバリアー層の表面からの層厚方向の距離の差が、200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることが、配光性の向上及びガスバリアー層中の応力を緩和する点でより好ましい。

[0255] (極値)

ガスバリアー層において、分布曲線の極値とは、ガスバリアー層の層厚方向における、ガスバリアー層の表面からの距離に対する元素の原子比率の極大値若しくは極小値又はその値に対応した屈折率分布曲線の測定値である。

[0256] ガスバリアー層において、各元素の分布曲線の極大値とは、ガスバリアー層の表面からの距離を変化させた場合に、元素の原子比率の値が増加から減少に変わる点である。なおかつ、この点から、ガスバリアー層の表面からの距離を更に20nm変化させた位置の元素の原子比率の値が、3at%以上減少する点である。

[0257] 一方、ガスバリアー層において、各元素の分布曲線の極小値とは、ガスバリアー層の表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比率の値が減少から増加に変わる点である。なおかつ、この点から、ガスバリアー層の表面からの距離を更に20nm変化させた位置の元素の原子比率の値が、3at%以上増加する点である。

[0258] また、ガスバリアー層の炭素分布曲線において、炭素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値は、5at%以上であることが好ましい。また、このようなガスバリアー層においては、炭素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が、6at%以上であることがより好ましく、さらに7at%以上であることが好ましい。炭素の原子比率の最大値と最小値との差が上記範囲とすることで、得られるガスバリアー層の屈折率分布曲線における屈折率

差が大きくなり、配光性をより向上させることができる。

[0259] 炭素分布量と屈折率は相関があり、上記の好ましい炭素原子の最大値と最小値の絶対値が7 at %以上のときに、得られる屈折率の最大値と最小値との差の絶対値は0.2以上になることが分かっている。

[0260] (酸素分布曲線)

ガスバリアー層は、酸素分布曲線が少なくとも一つの極値を有することが好ましい。特に、ガスバリアー層は、酸素分布曲線が少なくとも二つの極値を有することがより好ましく、少なくとも三つの極値を有することがさらに好ましい。さらに、酸素分布曲線が少なくとも一つの極大値と、一つの極小値とを有することが、得られるガスバリアー層の屈折率分布曲線から、より高い配光性を得ることができ、好ましい。

(ケイ素分布曲線)

ガスバリアー層は、ケイ素分布曲線において、ケイ素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が、5 at %未満であることが好ましい。また、このようなガスバリアー層においては、ケイ素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が4 at %未満であることがより好ましく、さらに3 at %未満であることが好ましい。ケイ素の原子比率の最大値と最小値との差が上記範囲未満とすることで、得られるガスバリアー層の屈折率分布曲線から、より高い配光性を得ることができる。

[0261] (XPSデプスプロファイル)

上述のケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、酸素炭素分布曲線及び窒素分布曲線は、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)の測定と、アルゴン等の希ガスイオンスパッタとを併用することにより、試料内部を露出させつつ順次表面組成分析を行う、いわゆるXPSデプスプロファイル測定により作成することができる。

[0262] XPSデプスプロファイル測定により得られる分布曲線は、例えば、縦軸を各元素の原子比率(単位: at %)とし、横軸をエッチング時間(スパッ

タ時間)として作成することができる。

[0263] なお、横軸をエッチング時間とする元素の分布曲線では、エッチング時間がガスバリアー層の層厚方向における表面からの距離におおむね相関する。このため、XPSデプスプロファイル測定の際に、エッチング速度とエッチング時間との関係から算出される、ガスバリアー層の表面からの距離を「層厚方向におけるガスバリアー層の表面からの距離」として採用することができる。

[0264] XPSデプスプロファイル測定には、エッチングイオン種としてアルゴン(Ar^+)を用いた希ガスイオンスパッタ法を採用し、エッチング速度(エッチングレート)を 0.05 nm/sec (SiO_2 熱酸化膜換算値)とすることが好ましい。

[0265] また、ガスバリアー層は、膜面全体において均一で、かつ優れた配光性を有する層を形成するという観点から、ガスバリアー層が膜面方向(ガスバリアー層の表面に平行な方向)において実質的に一様であることが好ましい。ガスバリアー層が膜面方向において実質的に一様とは、ガスバリアー層の膜面の任意の2か所において、それぞれの測定箇所の元素の分布曲線の有する極値の数が同じであり、かつ分布曲線における炭素の原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が互いに同じ又は最大値及び最小値の差が $5\text{ at\%}$ 以内であることをいう。

[0266] (ケイ素原子比率、酸素原子比率、炭素原子比率)

また、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、ケイ素の原子比率、酸素の原子比率及び炭素の原子比率が、ガスバリアー層の層厚の 90% 以上の領域において上記式(1)で表される条件を満たすことが好ましい。この場合には、ガスバリアー層中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する、ケイ素原子の含有量の原子比率は、 $25\sim 45\text{ at\%}$ であることが好ましく、 $30\sim 40\text{ at\%}$ であることが、ガスバリアー性向上の観点からより好ましい。

[0267] また、ガスバリアー層中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合

計量に対する、酸素原子の含有量の原子比率は、33～67at%であることが好ましく、45～67at%であることが、ガスバリアー性及び透光性向上の観点からより好ましい。

[0268] さらに、ガスバリアー層中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する、炭素原子の含有量の原子比率は、3～33at%であることが好ましく、3～25at%であることが、ガスバリアー性及び透光性向上の観点からより好ましい。

[0269] (ガスバリアー層の製造装置及び製造方法)

図9は、本発明に係るガスバリアーフィルムを製造するのに好適に利用することが可能な製造装置の一例を示す模式図である。

[0270] 図9に示す製造装置は、送り出しローラー31と、搬送ローラー32、33、34、35と、成膜ローラー36、37と、ガス供給管38と、プラズマ発生用電源39と、成膜ローラー36及び37の内部に設置された磁場発生装置41、42と、巻取りローラー43とを備えている。また、このような製造装置においては、少なくとも成膜ローラー36、37と、ガス供給管38と、プラズマ発生用電源39と、永久磁石からなる磁場発生装置41、42とが図示を省略した真空チャンバー内に配置されている。更に、このような製造装置において前記真空チャンバーは図示を省略した真空ポンプに接続されており、かかる真空ポンプにより真空チャンバー内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0271] このような製造装置においては、一対の成膜ローラー（成膜ローラー36と成膜ローラー37）を一対の対向電極として機能させることが可能となるように、各成膜ローラーがそれぞれプラズマ発生用電源39に接続されている。そのため、このような製造装置においては、プラズマ発生用電源39により電力を供給することにより、成膜ローラー36と成膜ローラー37との間の空間に放電することが可能であり、これにより成膜ローラー36と成膜ローラー37との間の空間にプラズマを発生させることができる。なお、このように、成膜ローラー36と成膜ローラー37を電極としても利用する場合

合には、電極としても利用可能なようにその材質や設計を適宜変更すればよい。また、このような製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー 36 及び 37）は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置することが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラー（成膜ローラー 36 及び 37）を配置することにより、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となる。

[0272] また、成膜ローラー 36 及び成膜ローラー 37 の内部には、成膜ローラーが回転しても回転しないようにして固定された磁場発生装置 41 及び 42 がそれぞれ設けられている。

[0273] さらに、成膜ローラー 36 及び成膜ローラー 37 としては適宜公知のローラーを用いることができる。このような成膜ローラー 36 及び 37 としては、より効率よく薄膜を形成せしめるという観点から、直径が同一のものをを使うことが好ましい。また、このような成膜ローラー 36 及び 37 の直径としては、放電条件、チャンバーのスペース等の観点から、直径が 300～1000 mm ϕ の範囲、特に 300～700 mm ϕ の範囲が好ましい。300 mm ϕ より大きいと、プラズマ放電空間が小さくなることのないため生産性の劣化もなく、短時間でプラズマ放電の全熱量がフィルムにかかることを回避できることから、残留応力が大きくなりにくく好ましい。一方、1000 mm ϕ より小さいと、プラズマ放電空間の均一性等も含めて装置設計上、実用性を保持することができるため好ましい。

[0274] また、このような製造装置に用いる送り出しローラー 31 及び搬送ローラー 32、33、34、35 としては適宜公知のローラーを用いることができる。また、巻取りローラー 43 としても、ガスバリア層を形成した樹脂基材を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0275] ガス供給管 38 としては原料ガス等を所定の速度で供給又は排出することが可能なものを適宜用いることができる。さらに、プラズマ発生用電源 39

としては、適宜公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このようなプラズマ発生用電源 39 は、これに接続された成膜ローラー 36 と成膜ローラー 37 に電力を供給して、これらを放電のための対向電極として利用することを可能とする。このようなプラズマ発生用電源 39 としては、より効率よくプラズマ CVD 法を実施することが可能となることから、前記一对の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源 39 としては、より効率よくプラズマ CVD 法を実施することが可能となることから、印加電力を 100W～10kW の範囲とすることができ且つ交流の周波数を 50Hz～500kHz の範囲とすることが可能なものであることがより好ましい。また、磁場発生装置 41、42 としては適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。

[0276] このような図 9 に示す製造装置を用いて、例えば、原料ガスの種類、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力、真空チャンバー内の圧力、成膜ローラーの直径、並びに、樹脂基材の搬送速度を適宜調整することにより、本発明に係るガスバリアーフィルムを製造することができる。すなわち、図 9 に示す製造装置を用いて、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバー内に供給しつつ、一对の成膜ローラー（成膜ローラー 36 及び 37）間にプラズマ放電を発生させることにより、前記成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー 36 上の樹脂基材の表面上並びに成膜ローラー 37 上の樹脂基材の表面上に、前記ガスバリアー層がプラズマ CVD 法により形成される。なお、このような成膜に際しては、樹脂基材が送り出しローラー 31 や成膜ローラー 36 等により、それぞれ搬送されることにより、ロール to ロール方式の連続的な成膜プロセスにより樹脂基材の表面上に前記ガスバリアー層が形成される。

[0277] 〈原料ガス〉

本発明に係るガスバリアー層の形成に用いる前記成膜ガス中の原料ガスとしては、形成するガスバリアー層の材質に応じて適宜選択して使用すること

ができる。このような原料ガスとしては、例えばケイ素を含有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、成膜での取扱い及び得られるガスバリアー層のガスバリアー性等の特性の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0278] また、前記成膜ガスとしては、前記原料ガスの他に反応ガスを用いてもよい。このような反応ガスとしては、前記原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となるガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスとを組み合わせて使用することができる。

[0279] 前記成膜ガスとしては、前記原料ガスを真空チャンバー内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、前記成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガス及び放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガス；水素を用いることができる。

[0280] このような成膜ガスが原料ガスと反応ガスとを含有する場合には、原料ガスと反応ガスの比率としては、原料ガスと反応ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる反応ガスの量の比率よりも、反応ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。反応ガスの比率を過剰にし過ぎてしまうと、本発明に係るガスバリアー層が得られにくい。よって、所望したガスバリアーフィルムとしての性能が得る上では、前記成膜ガスが前記有機ケイ素化合物と酸素とを含有するものである場合には、前記成膜ガス中の前記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とすることが好ましい。

[0281] 以下代表例として、原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物：HMDSO： $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と反応ガスとしての酸素（ O_2 ）を取上げ説明する。

[0282] 原料ガスとしてのヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスとしての酸素（ O_2 ）とを含有する成膜ガスをプラズマCVD法により反応させてケイ素－酸素系の薄膜を作製する場合、その成膜ガスにより下記反応式（1）：



で示される反応が起こり、二酸化ケイ素が製造される。このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン1モルを完全酸化するのに必要な酸素量は12モルである。そのため、成膜ガス中に、ヘキサメチルジシロキサン1モルに対して酸素を12モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまうため、原料のガス流量比を理論比である完全反応の原料比以下の流量に制御して、非完全反応を遂行させる。つまりヘキサメチルジシロキサン1モルに対して酸素量を化学量論比の12モルより少なくする必要がある。

[0283] なお、実際のプラズマCVDチャンバー内の反応では、原料のヘキサメチルジシロキサンと反応ガスの酸素は、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料のヘキサメチルジ

シロキサンのもル量（流量）の１２倍のもル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる（例えば、ＣＶＤ法により完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のもル量（流量）を原料のヘキサメチルジシロキサンのもル量（流量）の２０倍以上程度とする場合もある。）。そのため、原料のヘキサメチルジシロキサンのもル量（流量）に対する酸素のもル量（流量）は、化学量論比である１２倍量以下（より好ましくは、１０倍以下）の量であることが好ましい。このような比でヘキサメチルジシロタン及び酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかったヘキサメチルジシロタン中の炭素原子や水素原子がガスバリアー層中に取り込まれ、所望したガスバリアー層を形成することが可能となって、得られるガスバリアーフィルムに優れたバリアー性及び耐屈曲性を発揮させることが可能となる。なお、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサンのもル量（流量）に対する酸素のもル量（流量）が少なすぎると、酸化されなかった炭素原子や水素原子がガスバリアー層中に過剰に取り込まれるため、この場合はバリアー膜の透明性が低下して、ガスバリアーフィルムは有機ＥＬ素子や有機薄膜太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板には利用できなくなってしまう。このような観点から、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサンのもル量（流量）に対する酸素のもル量（流量）の下限は、ヘキサメチルジシロキサンのもル量（流量）の０．１倍より多い量とすることが好ましく、０．５倍より多い量とすることがより好ましい。

[0284] 〈真空度〉

真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、０．５～１００Paの範囲とすることが好ましい。

[0285] 〈ローラー成膜〉

また、このようなプラズマＣＶＤ法において、成膜ローラー３６及び３７間に放電するために、プラズマ発生用電源３９に接続された電極ドラム（本

実施形態においては成膜ローラー 36 及び 37 に設置されている。) に印加する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるものであり一概に言えるものでないが、0.1~10kW の範囲とすることが好ましい。このような範囲の印加電力であれば、パーティクルの発生も見られず、膜時に発生する熱量も制御内であるため、成膜時の基材表面の温度上昇による、樹脂基材の熱負けや成膜時の皺の発生もない。また、熱で樹脂基材が溶けて、裸の成膜ローラー間に大電流の放電が発生して成膜ローラー自体を傷めてしまう可能性も小さい。

[0286] 樹脂基材 1 の搬送速度 (ライン速度) は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.25~100m/min の範囲とすることが好ましく、0.5~20m/min の範囲とすることがより好ましい。ライン速度が前記範囲内であれば、樹脂基材の熱に起因する皺の発生もし難く、形成されるガスバリアー層の厚さも十分に制御可能である。

[0287] [2.3] 高屈折率層

前述のシリカ (Si) 等の元素を含有するガスバリアー層上に、下記遷移金属の酸化物を含有する機能性層をさらに設けることによって、下層の金属との複合酸化物が形成され、より高度なガスバリアー性と、屈折率調整による有機 EL 素子へのパターンニング効率の向上が達成でき、好ましい。

[0288] 遷移金属としては特に制限されず、任意の遷移金属が単独で又は組み合わせて用いられうる。ここで、遷移金属とは、長周期型周期表の第 3 族元素から第 11 族元素を指し、遷移金属としては、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Pd、Ag、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、及び Au などが挙げられる。

[0289] なかでも、良好なガスバリアー性が得られる遷移金属としては、Nb、Ta、V、Zr、Ti、Hf、Y、La、Ce 等が挙げられる。これらのなか

でも、種々の検討結果から、特に第5族元素であるNb、Ta、Vが、ガスバリアー層に含有される非遷移金属であるケイ素原子に対する結合が生じやすく、好ましい。

[0290] 特に遷移金属が第5族元素（特に、Nb）であって、上述した非遷移金属がSiであると、著しいガスバリアー性の向上効果が得られる。これは、Siと第5族元素（特に、Nb）との結合が特に生じやすいためであると考えられる。さらに、光学特性の観点から、遷移金属は、透明性が良好な化合物が得られるNb、Taが特に好ましい。

[0291] その場合、前記第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層とそれに接する前記機能性層との屈折率差を、1.5以下に調整することが好ましい。

[0292] これは、検討した結果、以下の理由によるものである。

[0293] 空気中の入射角が45°の紫外線を第1のガスバリアーフィルムに照射した場合、有機機能層と対向する第1のガスバリアー層を前述のパーヒドロポリシラザン（PHPS：屈折率 $n_1 = 1.62$ ； $\lambda 385\text{ nm}$ 測定）とし、この上に高屈折率層（酸化ニオブ Nb_2O_5 、 $n_2 = 2.27$ ）を積層した場合、境界面でのP偏光、S偏光の平均透過率をフレネル公式から算出すると97.1%と高く、フレネル損失は少なかった。

[0294] しかしながら、フレネル損失が10%を超えると有機機能層の失活に必要な紫外線光量が低下してしまうので、積算光照射時間を延ばす必要があり、タクトタイムや電力料が増大してしまう。

[0295] 第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層の屈折率とそれに接する機能性層の屈折率の差 Δn に対する境界面の平均透過率を計算した結果を図10に示す。

[0296] 光線角度は空気中の入射角45°で波長385nmの紫外線である。 Δn が大きくなるほど透過率が下がってしまうことが分かる。ガスバリアー層の境界面での透過率は90%以上は必要なので、 $\Delta n \leq 1.5$ とする必要があることが分かる。より好ましくは、境界面での透過率95%以上であり、この場合 $\Delta n \leq 0.92$ が望ましい。

- [0297] 屈折率の調整は、高屈折率層に含有される材料の種類と含有量によって、制御することができる。
- [0298] 遷移金属の酸化物を含有する層の形成は、特に限定されず、例えば、既存の薄膜堆積技術を利用した従来公知の気相成膜法を用いることが、複合組成領域を効率的に形成する観点から好ましい。
- [0299] これらの気相成膜法は公知の方法で用いることができる。気相成膜法としては、特に制限されず、例えば、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法等の物理気相成長（PVD）法、プラズマCVD（chemical vapor deposition）法、ALD（Atomic Layer Deposition）法などの化学気相成長（CVD）法が挙げられる。なかでも、機能性素子へのダメージを与えることなく成膜が可能となり、高い生産性を有することから、物理気相成長（PVD）法により形成することが好ましく、スパッタ法により形成することがより好ましい。
- [0300] スパッタ法による成膜は、2極スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、中間的な周波数領域を用いたデュアルマグネトロンスパッタリング（DMS）、イオンビームスパッタリング、ECRスパッタリングなどを単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、ターゲットの印加方式はターゲット種に応じて適宜選択され、DC（直流）スパッタリング、及びRF（高周波）スパッタリングのいずれを用いてもよい。
- [0301] また、金属モードと、酸化物モードとの中間である遷移モードを利用した反応性スパッタ法も用いることができる。遷移領域となるようにスパッタ現象を制御することにより、高い成膜スピードで金属酸化物を成膜することが可能となるため好ましい。プロセスガスに用いられる不活性ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe等を用いることができ、Arを用いることが好ましい。さらに、プロセスガス中に酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素を導入することで、非遷移金属及び遷移金属の複合酸化物、窒酸化物、酸炭化物等の薄膜を作ることができる。スパッタ法における成膜条件としては、

印加電力、放電電流、放電電圧、時間等が挙げられるが、これらは、スパッタ装置や、膜の材料、層厚等に応じて適宜選択することができる。

[0302] スパッタ法は、遷移金属（M2）の単体又はその酸化物とを含む複数のスパッタリングターゲットを用いた多元同時スパッタであってもよい。これらのスパッタリングターゲットを作製する方法や、これらのスパッタリングターゲットを用いて複合酸化物からなる薄膜を作製する方法については、例えば、特開2000-160331号公報、特開2004-068109号公報、特開2013-047361号公報などの記載が適宜参照されうる。そして、共蒸着法を実施する際の成膜条件としては、成膜原料における前記遷移金属（M2）と酸素との比率、成膜時の不活性ガスと反応性ガスとの比率、成膜時のガスの供給量、成膜時の真空度、及び、成膜時の電力からなる群から選択される1種又は2種以上の条件が例示され、これらの成膜条件（好ましくは、酸素分圧）を調節することによって、酸素欠損組成を有する複合酸化物からなる薄膜を形成することができる。すなわち、上述したような共蒸着法を用いて高屈折率層を形成することで、形成される厚さ方向のほとんどの領域を複合組成領域とすることができる。このため、かような手法によれば、複合組成領域の厚さを制御するという極めて簡便な操作により、所望のガスバリアー性を実現することができる。なお、複合組成領域の厚さを制御するには、例えば、共蒸着法を実施する際の成膜時間を調節すればよい。

[0303] [2. 4] 接着剤層、粘着剤層

本発明に係る第1のガスバリアーフィルムと第2のガスバリアーフィルムは接着剤又は粘着剤を介して接着されることが好ましく、当該接着剤又は粘着剤は接着剤層又は粘着剤層として層を形成してもよい。

[0304] 接着剤としては、光学的に透明であり、第1のガスバリアーフィルムと第2のガスバリアーフィルムとを接着しうるものであれば特に限定されず、一般的な接着剤を使用することができるが、中でも、合成樹脂系接着剤が好ましい。

[0305] また、本発明に係る接着剤として公知の粘着剤を用いることも好ましく、

その場合は合成樹脂系粘着剤であることが好ましい。

- [0306] 合成樹脂系接着剤としては、例えば、感圧接着剤、熱硬化型接着剤、光硬化型接着剤を用いることができ、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂などを含有する接着剤が挙げられる。
- [0307] 合成樹脂系粘着剤としては、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤、活性エネルギー線硬化型粘着剤等が挙げられる。
- [0308] アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸エステル系(共)重合体を主成分するものが挙げられる。(メタ)アクリル酸エステル系(共)重合体を合成する際に用いる(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、アルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。
- [0309] 具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0310] ゴム系粘着剤としては、天然ゴム、天然ゴムに(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、(メタ)アクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上の単量体をグラフト重合させた変性天然ゴム系粘着剤；イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム、ウレタンゴム、ポリイソブチレン系樹脂、ポリブテン樹脂等からなるゴム系粘着剤；等が挙げられる。これらの中でもポリイソブチレン系樹脂が好ましい。

[0311] シリコン系粘着剤としては、ジメチルシロキサンを主成分とするものが挙げられる。

[0312] 活性エネルギー線硬化型の粘着剤としては、アクリレート系オリゴマーが有用であり、ポリエステルアクリレート系オリゴマー、エポキシアクリレート系オリゴマー、ウレタンアクリレート系オリゴマー、ポリオールアクリレート系オリゴマー、ポリブタジエンアクリレート系オリゴマー、シリコンアクリレート系オリゴマーなどが挙げられる。

[0313] また、シート状接着剤積層体として市販されている接着剤も好ましく用いることができる。このようなシート状接着剤積層体は、三井・デュポンポリケミカル社や、3M社、味の素社、テサ社等から入手が可能である。特に、三井・デュポンポリケミカル株式会社製の「ニユクレル（登録商標）」（品番としては、AN4228C、N0903HC、N1525、AN4214C、AN4225C、AN42115C、N0908C、AN42012C、N410、N1035、N1050H、N1108C、H1110H、N1207C、N1214、AN4221C、N1560、N0200H、AN4213C、N035C）や、3M社の「3MTM Optically Clear Adhesive」（品番としては、8171、8172、8172P、8171CL、8172CL等）を好ましく用いることができる。

[0314] また、市販の粘着剤として、例えば、綜研化学（株）製SKダインシリーズ（例えば、品番としてはSKダイン2950）等が好適である。

[0315] [2. 5] 紫外線吸収剤

本発明に係る第2のガスバリアーフィルム、接着剤層又は粘着剤層は、有機EL素子に照射される不要な紫外線を遮蔽するために、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

[0316] 紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げるこ

ができるが、着色の少ないベンゾフェノン系化合物及びベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号公報、特開平8-337574号公報に記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号公報に記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。

[0317] 紫外線吸収剤の添加量は、第2のガスバリアーフィルムの基材の樹脂、接着剤又は粘着剤に対して0.1～5.0質量%の範囲内であることが好ましく、0.5～5.0質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0318] 本発明に適用可能な紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、5-クロロ-2-(3,5-ジ-sec-ブチル-2-ヒドロキシルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、(2-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2,4-ベンジルオキシベンゾフェノン等があり、また、チヌビン109、チヌビン171、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン928等のチヌビン類があり、これらはいずれもBASFジャパン社製の市販品であり、好ましく使用できる。

[0319] また、基材として用いられるPETフィルムに、あらかじめ紫外線吸収剤が練り込まれている製品も用いることができる(帝人デュポン(株)UVカットPETフィルム、HB)。当該帝人デュポン(株)UVカットPETフィルムを第2のガスバリアーフィルムの基材として用いた有機EL素子は、太陽光に曝露しても紫外線による素子のダメージが小さく、長寿命であった。

[0320] [2.6] ハードコート層

本発明に係る第1のガスバリアーフィルムの有機EL素子が形成される面とは反対側の面には、ハードコート層が配置されることが好ましい。本発明に用いられるハードコート層は、突起等が存在する基材の粗面を平坦化し、前記マスクをフィルム基材に密着させる場合に密着性を向上する観点から、ガスバリアー層と反対側にクリアハードコート層を設けることが望ましい。

- [0321] また、第1のガスバリアーフィルム基材自身に水分等が含まれているケースがあり、その水分による有機機能性への影響を抑制するためには、ガスバリアー層側を有機機能層側に配置することが好ましい。
- [0322] ハードコート層の材料としては、例えば、ラジカル反応性不飽和化合物を有するアクリレート化合物を含有する樹脂組成物、アクリレート化合物とチオール基を有するメルカプト化合物を含有する樹脂組成物、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、グリセロールメタクリレート等の多官能アクリレートモノマーを溶解させた樹脂組成物等が挙げられる。具体的には、J S R株式会社製のUV硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材 O P S T A R（登録商標）シリーズを用いることができる。また、上記のような樹脂組成物の任意の混合物を使用することも可能であり、光重合性不飽和結合を分子内に1個以上有する反応性のモノマーを含有している感光性樹脂であれば特に制限はない。
- [0323] 熱硬化性材料として具体的には、クラリアント社製のトゥットプロムシリーズ（有機ポリシラザン）、セラミックコート株式会社製のS P C O A T耐熱クリアー塗料、株式会社アデカ製のナノハイブリッドシリコーン、D I C株式会社製のユニディック（登録商標）V-8000シリーズ、E P I C L O N（登録商標）E X A-4710（超高耐熱性エポキシ樹脂）、信越化学工業株式会社製の各種シリコーン樹脂、日東紡株式会社製の無機・有機ナノコンポジット材料S S Gコート、アクリルポリオールとイソシアネートプレポリマーとからなる熱硬化性ウレタン樹脂、フェノール樹脂、尿素メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。この中でも特に耐熱性を有するエポキシ樹脂ベースの材料であることが好ましい。
- [0324] ハードコート層の形成方法は、特に制限はないが、スピンコーティング法、スプレー法、ブレードコーティング法、ディップ法等のウェットコーティング法、又は蒸着法等のドライコーティング法により形成することが好まし

い。

[0325] ハードコート層の形成では、上述の樹脂に、必要に応じて酸化防止剤、可塑剤等の添加剤を加えることができる。

[0326] ハードコート層の厚さとしては、基材の耐熱性を向上させる観点から、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに好ましくは、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。

[0327] 平滑層の平滑性は、JIS B 0601:2001で規定される表面粗さで表現される値で、十点平均粗さ R_z が、 10 nm 以上、 30 nm 以下であることが好ましい。

[0328] [3] 有機EL素子の詳細

以下、上記した本発明に係るパターニング方法を行うことが可能な有機EL素子を構成する主要各層の詳細とその製造方法について説明する。

[0329] 本発明に係る有機EL素子に用いることができる代表的な素子構成として、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(1) 陽極／発光層／陰極

(2) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極

(3) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

(4) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(5) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／（電子阻止層／）発光層／（正孔阻止層／）電子輸送層／電子注入層／陰極

上記の中で（7）の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

[0330] 本発明に係る第1及び第2のガスバリアーフィルムを具備する有機EL素子を図で説明する。

[0331] 図11は、本発明に係る第1のガスバリアーフィルム及び第2のガスバリアーフィルムを具備する有機EL素子の模式図である。

[0332] 上記の代表的な素子 200 の構成において、第 1 のガスバリアーフィルム 211 上に、第 1 電極 215 が形成され、次いで陽極と陰極を除く層である発光性を有する有機機能層 216、及び第 2 電極 217 が形成される。また、本発明に係る有機 EL 素子では、第 1 電極 215 又は第 2 電極 217 が、それぞれ陽極又は陰極を構成する。

[0333] 第 2 電極上には、有機 EL 素子全体を封止する封止部材 221 及び封止層 222 を形成する。

[0334] 第 1 のガスバリアーフィルム 211 の前記有機 EL 素子を形成した面とは反対側の面に、接着剤 212 を介して第 2 のガスバリアーフィルム 213 が貼合される。

[0335] 〈有機機能層〉

上記構成において、発光層は、単層又は複数層で構成される。発光層が複数の場合は、各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。

[0336] また、必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層（正孔障壁層）や電子注入層（陰極バッファ層）等を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層（電子障壁層）や正孔注入層（陽極バッファ層）等を設けてもよい。

[0337] 電子輸送層は、電子を輸送する機能を有する層である。電子輸送層には、広い意味で電子注入層及び正孔阻止層も含まれる。また、電子輸送層は、複数層で構成されていてもよい。

[0338] 正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する層である。正孔輸送層には、広い意味で正孔注入層及び電子阻止層も含まれる。また、正孔輸送層は、複数層で構成されていてもよい。

[0339] 〈タンデム構造〉

また、前記有機機能層は、少なくとも 1 層の発光層を含む有機機能層を複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

[0340] タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。（1）陽極／第 1 有機機能層／中間機能層／第 2 有機機能層／

陰極

(2) 陽極／第1有機機能層／中間機能層／第2有機機能層／中間機能層／第3有機機能層／陰極

ここで、上記第1有機機能層、第2有機機能層及び第3有機機能層は全て同じであっても、異なってもよい。また、二つの有機機能層が同じであり、残る一つが異なってもよい。

[0341] また、各有機機能層は直接積層されていても、中間機能層を介して積層されていてもよい。中間機能層は、例えば、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層又は中間絶縁層等から構成され、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料構成を用いることができる。

[0342] 中間機能層に用いられる材料としては、例えば、ITO（インジウム・スズ酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、 ZnO_2 、 TiN 、 ZrN 、 HfN 、 TiOX 、 VOX 、 CuI 、 InN 、 GaN 、 CuAlO_2 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 、 LaB_6 、 RuO_2 、 Al 等の導電性無機化合物層や、 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等の2層膜や、 $\text{SnO}_2/\text{Ag}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrN}/\text{TiO}_2$ 等の多層膜、また C_{60} 等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0343] タンデム型の有機機能層の具体例としては、例えば、米国特許第6337492号明細書、米国特許第7420203号明細書、米国特許第7473923号明細書、米国特許第6872472号明細書、米国特許第6107734号明細書、米国特許第6337492号明細書、国際公開第2005/009087号、特開2006-228712号公報、特開2006-24791号公報、特開2006-49393号公報、特開2006-49394号公報、特開2006-49396号公報、特開2011-96679

号公報、特開2005-340187号公報、特許第4711424号、特許第3496681号、特許第3884564号、特許第4213169号、特開2010-192719号公報、特開2009-076929号公報、特開2008-078414号公報、特開2007-059848号公報、特開2003-272860号公報、特開2003-045676号公報、国際公開第2005/094130号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0344] 〈発光層〉

本発明に係る有機EL素子に用いる発光層は、電極又は隣接層から注入される電子と正孔とが再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層である。発光層において、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。

[0345] 発光層の厚さの総和は、特に制限されず、形成する膜の均質性、発光時に必要とされる電圧及び駆動電流に対する発光色の安定性等の観点から決められる。発光層の厚さの総和は、例えば、2 nm～5 μmの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは2～500 nmの範囲に調整され、更に好ましくは5～200 nmの範囲に調整される。また、発光層の個々の層厚としては、2 nm～1 μmの範囲に調整することが好ましく、より好ましくは2～200 nmの範囲に調整され、更に好ましくは3～150 nmの範囲に調整される。

[0346] 発光層は、発光ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、単にドーパントともいう。）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。）とを含有することが好ましい。

[0347] 〈発光ドーパント〉

発光層に用いられる発光ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう。）及びリン光発光性ドーパント（リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう。）が好ましく用いられる。これらのうち、少なくとも1層の発光層がリン光発光ドーパントを含有すること

が好ましい。

[0348] 発光層中の発光ドーパントの濃度については、使用される特定のドーパント及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができる。光ドーパントの濃度は、発光層の層厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

[0349] また、発光層は、複数種の発光ドーパントが含まれていてもよい。例えば、構造の異なるドーパント同士の組み合わせや、蛍光発光性ドーパントとリン光発光性ドーパントとを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

[0350] 本発明に係る有機EL素子が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ（株）製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0351] 本発明に係る有機EL素子は、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。白色を示す発光ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

[0352] 本発明に係る有機EL素子における白色としては、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、 1000 cd/m^2 でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

[0353] 〈リン光発光性ドーパント〉

リン光発光性ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、25℃においてリン光量子収率が0.01以上の化合物である。発光層に用いるリン光発光性ドーパントにおいて、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0354] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（19

92年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できる。発光層に用いるリン光発光性ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

[0355] リン光発光性ドーパントの発光は、原理として2種挙げられる。

[0356] 一つは、キャリアが輸送されるホスト化合物上で、キャリアの再結合によるホスト化合物の励起状態が生成される。このエネルギーをリン光発光性ドーパントに移動させることでリン光発光性ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つは、リン光発光性ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光発光性ドーパント上でキャリアの再結合が起こり、リン光発光性ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光発光性ドーパントの励起状態のエネルギーは、ホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件となる。

[0357] リン光発光性ドーパントは、本発明に係る有機EL素子の発光層に使用される公知の材料から適宜選択して用いることができる。

[0358] 公知のリン光発光性ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

[0359] Nature, 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett., 78, 1622 (2001)、Adv. Mater., 19, 739 (2007)、Chem. Mater., 17, 3532 (2005)、Adv. Mater., 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許公開第2006/0202194号明細書、米国特許公開第2007/0087321号明細書、米国特許公開第2005/0244673号明細書、Inorg. Chem., 40, 1704 (2001)、Chem. Mater., 16, 2480 (2004)、Adv. Mater., 16, 2003 (2004)、Angew. Chem

. Int. Ed., 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett., 86, 153505 (2005)、Chem. Lett., 34, 592 (2005)、Chem. Commun., 2906 (2005)、Inorg. Chem., 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許公開第2002/0034656号明細書、米国特許第7332232号明細書、米国特許公開第2009/0108737号明細書、米国特許公開第2009/0039776号明細書、米国特許第6921915号明細書、米国特許第6687266号明細書、米国特許公開第2007/0190359号明細書、米国特許公開第2006/0008670号明細書、米国特許公開第2009/0165846号明細書、米国特許公開第2008/0015355号明細書、米国特許第7250226号明細書、米国特許第7396598号明細書、米国特許公開第2006/0263635号明細書、米国特許公開第2003/0138657号明細書、米国特許公開第2003/0152802号明細書、米国特許第7090928号明細書、Angew. Chem. Int. Ed., 47, 1 (2008)、Chem. Mater., 18, 5119 (2006)、Inorg. Chem., 46, 4308 (2007)、Organometallics, 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett., 74, 1361 (1999)、国際公開第2002/002714号、国際公開第2006/009024号、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/019373号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許公開第2006/0251923号明細書、米国特許公開第2005/0260441号明細書、米国特許第7393599号明細書、米国特許第7534505号明細書、米国特許第7445855号明細書、米国特許公開第2007/0190359号明細書、米国特許公開第2008/0297033

号明細書、米国特許第7338722号明細書、米国特許公開第2002/0134984号明細書、米国特許第7279704号明細書、国際公開第2005/076380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、特開2012-069737号公報、特開2012-195554号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-363552号公報等である。

[0360] 中でも、好ましいリン光発光性ドーパントとしては、Irを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0361] 〈蛍光発光性ドーパント〉

蛍光発光性ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

[0362] 蛍光発光性ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフェン誘導体及び希土類錯体系化合物等が挙げられる。

[0363] また、蛍光発光性ドーパントとして、遅延蛍光を利用した発光ドーパント等

を用いてもよい。

[0364] 遅延蛍光を利用した発光ドーパントの具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号公報、特開2010-93181号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0365] 〈ホスト化合物〉

ホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

[0366] 好ましくは室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物であり、さらに好ましくは、リン光量子収率が0.01未満の化合物である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0367] また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

[0368] ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子の高効率化が可能となる。

[0369] 発光層に用いるホスト化合物としては、特に制限はなく、従来の有機EL素子で用いられる化合物を用いることができる。例えば、低分子化合物や、繰り返し単位を有する高分子化合物でもよく、又はビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

[0370] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機EL素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対する安定性の観点から、高いガラス転移温度（T_g）を有することが好ましい。ホスト化合物としては、T_gが90℃以上であることが好ましく、より好ましくは120℃以上である。

[0371] 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 7121-2012に準拠した方法により求められる値であ

る。

[0372] 本発明に係る有機EL素子に用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0373] 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、米国特許公開第2003/0175553号明細書、米国特許公開第2006/0280965号明細書、米国特許公開第2005/0112407号明細書、米国特許公開第2009/0017330号明細書、米国特許公開第2009/0030202号明細書、米国特許公開第2005/0238919号明細書、国際公開第2001/039234号、国際公開第2009/021126号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2004/093207号、国際公開第2005/089025号、国際公開第2007/063796号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2004/107822号、国際公開第2005/030900号、国際公開

第2006/114966号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2009/003898号、国際公開第2012/023947号、特開2008-074939号公報、特開2007-254297号公報、EP2034538号明細書等である。

[0374] 〈電子輸送層〉

本発明に係る有機EL素子における電子輸送とは、電子を輸送する機能を有する材料により行われ、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有する。

[0375] 電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0376] 電子輸送層の総層厚については特に制限はないが、通常は2 nm～5 μmの範囲であり、より好ましくは2～500 nmであり、さらに好ましくは5～200 nmである。

[0377] また、本発明に係る有機EL素子においては、発光層で生じた光を電極から取り出す際、発光層から直接取り出される光と、光を取り出す電極と対極に位置する電極で反射されてから取り出される光とが、干渉を起こすことが知られている。光が陰極で反射される場合は、電子輸送層の総層厚を数 nm～数 μmの間で適宜調整することにより、この干渉効果を効率的に利用することが可能である。

[0378] 一方で、電子輸送層の層厚を厚くすると電圧が上昇しやすくなるため、特に層厚が厚い場合においては、電子輸送層の電子移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

[0379] 電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という。）としては、電子の注入性若しくは輸送性又は正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、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。

[0380] 例えば、含窒素芳香族複素環誘導体、芳香族炭化水素環誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体及びシロール誘導体等が挙げられる。

[0381] 上記含窒素芳香族複素環誘導体としては、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体（カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換）、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体及びベンズチアゾール誘導体等が挙げられる。

[0382] 芳香族炭化水素環誘導体としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体及びトリフェニレン等が挙げられる。

[0383] また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（ Alq_3 ）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（ Znq ）等及びこれらの金属錯体の中心金属が Ln 、 Mg 、 Cu 、 Ca 、 Sn 、 Ga 又は 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。

[0384] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送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。

[0385] また、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。

[0386] 本発明に係る有機EL素子では、ゲスト材料として電子輸送層にドーパ材をドーピングして、 n 性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ド

ープ材としては、金属錯体及びハロゲン化金属等の金属化合物や、その他のn型ドーパントが挙げられる。

[0387] このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、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)等の文献に記載されたものが挙げられる。

[0388] 本発明に係る有機EL素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0389] 米国特許第6528187号明細書、米国特許第7230107号明細書、米国特許公開第2005/0025993号明細書、米国特許公開第2004/0036077号明細書、米国特許公開第2009/0115316号明細書、米国特許公開第2009/0101870号明細書、米国特許公開第2009/0179554号明細書、国際公開第2003/060956号明細書、国際公開第2008/132085号、Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999)、Appl. Phys. Lett., 79, 449 (2001)、Appl. Phys. Lett., 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett., 81, 162 (2002)、Appl. Phys. Lett., 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号明細書、国際公開第2004/080975号、国際公開第2004/063159号、国際公開第2005/085387号、国際公開第2006/067931号、国際公開第2007/086552号、国際公開第2008/114690号、国際公開第2009/069442号、国際公開第2009/066779号、国際公開第2009/054253号、国際公開第2011/086935号、国際公開第2010/150593号、国際公開第2010/047707号、EP2311826号、特開2010-251675号公報、特開2009-209133号公報、特開2009-124114号公報、特開2008-277810号

公報、特開2006-156445号公報、特開2005-340122号公報、特開2003-45662号公報、特開2003-31367号公報、特開2003-282270号公報、国際公開第2012/115034号等が挙げられる。

[0390] より好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

[0391] 〈正孔阻止層〉

正孔阻止層は、広い意味では電子輸送層の機能を有する層である。好ましくは、電子を輸送する機能を有しつつ、正孔を輸送する能力が小さい材料を含有する。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。

[0392] また、上述の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。

[0393] 本発明に係る有機EL素子に設ける正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0394] 本発明に係る有機EL素子において、正孔阻止層の厚さは、好ましくは3～100nmの範囲であり、さらに好ましくは5～30nmの範囲である。

[0395] 正孔阻止層に用いられる材料としては、上述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、上述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

[0396] 〈電子注入層〉

電子注入層（「陰極バッファ層」ともいう。）は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との間に設けられる層である。電子注入層の一例は、「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）に記載されている。

[0397] 本発明に係る有機EL素子において、電子注入層は必要に応じて設けられ、上述のように陰極と発光層との間又は陰極と電子輸送層との間に設けられる。

[0398] 電子注入層は、ごく薄い膜からなる層であることが好ましく、素材にもよるがその層厚は0.1～5 nmの範囲が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜からなる層であってもよい。

[0399] 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いる。電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム8-ヒドロキシキノレート(Liq)等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、上述の電子輸送材料を用いることも可能である。

[0400] また、上記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

[0401] 〈正孔輸送層〉

正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する材料からなる。正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する層である。

[0402] 本発明に係る有機EL素子において、正孔輸送層の総層厚に特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲であり、より好ましくは2～500 nmであり、さらに好ましくは5～200 nmである。

[0403] 正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という。）は、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよい。正孔輸送材料は、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。正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

- [0404] 正孔輸送材料は、例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、ポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖若しくは側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（例えば、PEDOT: PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。
- [0405] トリアリールアミン誘導体としては、 α -NPDに代表されるベンジジン型や、MTDATAに代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。
- [0406] また、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているヘキサアザトリフェニレン誘導体も正孔輸送材料として用いることができる。
- [0407] さらに、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。例えば、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載された構成を正孔輸送層に適用することもできる。
- [0408] 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、いわゆるp型正孔輸送材料やp型-Si、p型-SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらにIr(pppy)₃に代表されるような中心金属にIrやPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

- [0409] 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、トリアールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖若しくは側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。
- [0410] 本発明に係る有機EL素子に用いられる正孔輸送材料の具体例としては、上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0411] Appl. Phys. Lett., 69, 2160 (1996)、J. Lumin., 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett., 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett., 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett., 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)、Synth. Met., 87, 171 (1997)、Synth. Met., 91, 209 (1997)、Synth. Met., 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)、Adv. Mater., 6, 677 (1994)、Chem. Mater., 15, 3148 (2003)、米国特許公開第2003/0162053号明細書、米国特許公開第2002/0158242号明細書、米国特許公開第2006/0240279号明細書、米国特許公開第2008/0220265号明細書、米国特許第5061569号明細書、国際公開第2007/002683号、国際公開第2009/018009号、EP 650955、米国特許公開第2008/0124572号明細書、米国特許公開第2007/0278938号明細書、米国特許公開第2008/0106190号明細書、米国特許公開第2008/0018221号明細書、国際公開第2012/115034号、特表2003-519432号公報、特開2006-135145号公報、米国特許出願番号13/585981号等が挙げられる。

[0412] 〈電子阻止層〉

電子阻止層は、広い意味では正孔輸送層の機能を有する層である。好ましくは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が小さい材料からなる。電子阻止層は、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。

[0413] また、上述の正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る有機EL素子の電子阻止層として用いることができる。有機EL素子に設ける電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

[0414] 電子阻止層の厚さとしては、好ましくは3～100nmの範囲であり、更に好ましくは5～30nmの範囲である。

[0415] 電子阻止層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いることができる。また、上述のホスト化合物として用いられる材料も、電子阻止層として好ましく用いることができる。

[0416] 〈正孔注入層〉

正孔注入層（「陽極バッファ層」ともいう。）は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層との間に設けられる層である。正孔注入層の一例は、「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）に記載されている。

[0417] 正孔注入層は必要に応じて設けられ、上述のように陽極と発光層との間、又は陽極と正孔輸送層との間に設けられる。

[0418] 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いる。

[0419] 正孔注入層に用いられる材料は、例えば上述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。中でも、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、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、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

[0420] 上述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

[0421] 〈添加剤〉

本発明に係る有機EL素子を構成する有機機能層は、更に他の添加剤を含んでもよい。

[0422] 添加剤としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化合物、Pd、Ca、Na等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

[0423] 添加剤の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは500ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。

[0424] ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的などによってはこの範囲内ではない。

[0425] 〈有機機能層の形成方法〉

本発明に係る有機EL素子の有機機能層(正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等)の形成方法について説明する。

[0426] 有機機能層の形成方法は、特に制限はなく、従来公知の、例えば、真空蒸着法、湿式法(ウェットプロセス)等により形成することができる。

[0427] 湿式法としては、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法(ラングミュアープロジェクト法)等がある。均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット法、スプレーコート法等のロール・to・ロール方式に適性の高い方法が好ましい。

- [0428] 湿式法において、有機機能層の材料を溶解又は分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。
- [0429] また、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。
- [0430] 有機機能層を構成する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、一般にボート加熱温度50～450℃、真空度 10^{-6} ～ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、層厚0.1 nm～5 μ m、好ましくは5～200 nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。
- [0431] 本発明に係る有機EL素子の形成は、1回の真空引きで一貫して有機機能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成膜法を施しても構わない。その際は作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。
- [0432] また、層毎に異なる形成方法を適用してもよい。
- [0433] 〈第1電極〉
- 第1電極215は、仕事関数の大きい（4 eV以上、好ましくは4.3 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物からなる電極物質が用いられる。このような電極物質の具体例としては、AuやAg等の金属及びこれらの合金、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、In₂O₃-ZnO等の非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。
- [0434] 第1電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し、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する。または、パターン精度を余り必要としない（100 μ m以上程度）場合は、上

記電極物質を蒸着法又はスパッタリング法で形成する際に、所望の形状のマスクを介してパターン形成してもよい。

- [0435] 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の湿式成膜法を用いることもできる。
- [0436] 第1電極側から発光光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましい。また、第1電極としてのシート抵抗は数百 Ω/sq 以下が好ましい。また、第1電極の厚さは、材料にもよるが、通常10nm～1 μm 、好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。
- [0437] 特に、第1電極は、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ることが好ましい。このような第1電極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。中でも蒸着法が好ましく適用される。
- [0438] 第1電極を構成する銀（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。
- [0439] 以上のような第1電極は、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。
- [0440] さらに、この第1電極は、厚さが4～15nmの範囲にあることが好ましい。厚さ15nm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電極の光透過率が維持されるため好ましい。また、厚さが4nm以上であることにより、層の導電性も確保される。
- [0441] なお、第1電極として銀を主成分として構成された層を形成する場合には、Pd等を含む他の導電層や、窒素化合物、硫黄化合物等の有機機能層を、第1電極の下地層として形成してもよい。下地層を形成することにより、銀を主成分として構成された層の成膜製の向上や、第1電極の抵抗率の低下及

び第1電極15の光透過性を向上させることができる。

[0442] 〈第2電極〉

第2電極217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からなる電極物質が用いられる。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、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。

[0443] 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、この電子注入性金属よりも仕事関数の値が大きく安定な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。

[0444] 第2電極は、上記電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法を用いて、作製することができる。また、第2電極のシート抵抗は、数百 Ω/sq 以下が好ましい。また、第2電極の厚さは通常10nm～5 μm 、好ましくは50～200nmの範囲である。

[0445] また、第2電極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、第1電極の説明で挙げる導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の第2電極を作製することができる。これを応用することで、第1電極と第2電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。

[0446] 〈封止部材〉

本発明に係る有機EL素子は、図11に示すように、有機機能層の全体を覆う封止部材221と封止層222が貼り合わされることにより、固体封止されているもよい。

- [0447] 封止部材 221 は、少なくとも有機機能層を覆う状態で設けられ、第 1 電極及び第 2 電極の端子部分（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 221 に電極を設け、有機 EL 素子の第 1 電極及び第 2 電極の端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていてもよい。
- [0448] 封止部材 221 は、第 2 電極 217 と封止層 222 とを貼合するための樹脂封止材料から構成される。また、樹脂封止材料に加えて、無機封止材料を用いてもよい。例えば、有機機能層を無機封止材料で覆った後、樹脂封止材料により封止層と第 2 電極とを貼合する構成としてもよい。
- [0449] 樹脂封止材料は、封止層 222 を第 2 電極 217 側に固定するために用いられる。また、封止部材と第 1 電極との間に挟持された有機機能層を封止するためのシール材として用いられる。
- [0450] 封止層を第 2 電極に貼合するためには、任意の硬化型の樹脂封止材料を用いて接着することが好ましい。樹脂封止材料には、接着する封止部材との密着性の向上の観点から、好適な接着剤を適宜選択することができる。
- [0451] このような樹脂封止材料としては、熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。
- [0452] 熱硬化性接着剤としては、例えば、分子の末端又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 素子の製造工程で用いる貼合装置及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。
- [0453] また、このような樹脂封止材料としては、光硬化性樹脂用いることも好ましい。例えば、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート等の各種（メタ）アクリレートを主成分とした光ラジカル重合性樹脂や、エポキシやビニルエーテル等の樹脂を主成分とした光カチオン重合性樹脂や、チオール・エン付加型樹脂等が挙げられる。これら光硬化性樹脂の

中でも、硬化物の収縮率が低く、アウトガスも少なく、また長期信頼性に優れるエポキシ樹脂系の光カチオン重合性樹脂が好ましい。

[0454] また、このような樹脂封止材料としては、化学硬化型（二液混合）の樹脂を用いることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを用いることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いることができる。

[0455] なお、有機EL素子を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、室温から80℃までに接着硬化できる樹脂封止材料を使用することが好ましい。

[0456] 上記無機封止材料は、樹脂封止材料とともに、第1電極、有機機能層及び第2電極からなる発光ユニットを封止する部材である。このため、無機封止材料は、この有機機能層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。

[0457] また、無機封止材料は、有機機能層に直接接する構成であるため、有機機能層との接合性に優れた材料を用いることが好ましい。

[0458] 無機封止材料としては、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。

[0459] 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。

[0460] 無機封止材料は、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。

[0461] また、無機封止材料は、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。

[0462] 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。

[0463] このような無機封止材料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、分子又は原子に分解されるため、影響をほとんど無視することができる。

[0464] 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－ブタジイン、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。

[0465] また、これらケイ素を含む原料ガスを分解して無機封止材料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、二硫化炭素及び塩素ガス等が挙げられる。

[0466] 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、又は窒化物、炭化物等を含有する無機封止材料を得ることができる。

[0467] 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。

[0468] 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。

[0469] 〈封止層〉

封止層222は、有機EL素子を覆うものであって、例えば、板状（フィルム状）の封止層222が封止部材221を介して第2電極側に固定されている。

[0470] 板状（フィルム状）の封止部材としては、具体的には、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及びポリサルフォン等を挙げることができる。

[0471] また、封止層としては、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、光取り出し側の基材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層として好適である。

[0472] 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。

[0473] 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A I 箔が挙げられる。

- [0474] 金属箔の厚さは6～50 μm が好ましい。6 μm 以上の場合、金属箔に用いる材料によっては使用時にピンホールがあくことなく、必要とするガスバリアー性（透湿度、酸素透過率）を得ることができる。50 μm 以下であることにより、金属箔に用いる材料によるコストの増加を抑えることができ、有機EL素子が厚くなりすぎることを抑制できるため、フィルム状の封止部材を用いる利点がある。
- [0475] 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、低密度と高密度のいずれを用いてもよい。
- [0476] 封止層222は、JIS K 7126-1987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、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ 25 ± 0 、 5°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。
- [0477] また、以上のような封止層は、凹板状に加工して用いてもよい。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。
- [0478] 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１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層として用いることにより、有機ＥＬ素子が設けられた発光パネル全体を薄型化できる。

[0479] 中でも、素子を薄型化できるということから、封止層として薄型のフィルム状にしたガスバリアー性を有するポリマー基板（ガスバリアーフィルム）を好ましく使用することができる。

[0480] フィルム状のポリマー基板は、ＪＩＳ Ｋ ７１２６－１９８７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、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 ± 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。

[0481] 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。

[0482] 〈取り出し電極〉

取り出し電極（不図示）は、第１電極と外部電源とを電氣的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく公知の素材を好適に使用できるが、例えば、３層構造からなるＭＡＭ電極（ $\text{Mo} / \text{Al} \cdot \text{Nd}$ 合金／ Mo ）等の金属膜を用いることができる。

[0483] 〈補助電極〉

補助電極（不図示）は、第１電極の抵抗を下げる目的で設けるものであって、第１電極の電極層に接して設けられる。補助電極を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面からの発光光の取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

[0484] このような補助電極の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法等が挙げられる。補助電極の線幅は、光を取り出す開口率の観点から $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好まし

く、補助電極の厚さは、導電性の観点から $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0485] 〈保護膜、保護板〉

有機EL素子は、封止材の上に保護膜又は保護板を更に備えていても良い。

[0486] 保護膜又は保護板は、基板との間に有機EL素子本体部（有機機能層、各種電極及び配線）及び封止材を挟んで、有機EL素子本体部を機械的に保護するものである。特に、封止材として封止膜が用いられている場合には、有機EL素子本体部に対する機械的な保護が十分ではないため、保護膜又は保護板が設けられていることが好ましい。

[0487] 保護膜又は保護板としては、ガラス板、ポリマー板、薄型のポリマーフィルム、金属板、薄型の金属フィルム、又はポリマー材料膜や金属材料膜が用いられる。このうち、軽量かつ素子の薄膜化という観点からポリマーフィルムが用いられることが好ましい。

実施例

[0488] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

[0489] 実施例 1

〈有機EL素子のパターンニングNo. 1〉

〔有機EL素子の作製〕

（基板の作製）

〈第1のガスバリアーフィルムの作製〉

厚さ $125\text{ }\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、極低熱収PET Q83；分光光度計にて測定した、波長 385 nm における紫外線の透過率 84% 、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製U-3300使用）を基材として用いて、ポリシラザン塗膜を形成した後、下記の方法に従って、真空紫外線照射処理を施して厚さ 250 nm のガスバリ

アー層を形成し、これを4回繰り返し、総厚さ1000nmのガスバリアー層を有する第1のガスバリアーフィルムを作製した。当該ガスバリアーフィルムの波長360～410nmの範囲の光透過率は70%以上であった。当該光透過率の測定は、上記分光光度計を用いて、25℃・55%RHの環境下で測定した値である。

[0490] (ポリシラザン含有塗布液の調製)

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

[0491] 上記で得られた塗布液を、スピンコーターにて上記PET基材上に改質後の厚さが250nmになるよう成膜し、2分間放置した後、80℃のホットプレートで1分間加熱処理を行い、ポリシラザン塗膜を形成した。

[0492] 乾燥後、基材を25℃まで徐冷し、真空紫外線照射装置内で、塗布面に真空紫外線照射による改質処理を行った。真空紫外線照射装置の光源としては、172nmの真空紫外線を照射する二重管構造を有するXeエキシマランプを用いた。

[0493] <改質処理装置>

株式会社エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL:MECL-M-1-200、光波長172nm、ランプ封入ガス Xe

<改質処理条件>

エキシマ光強度 3 J/cm² (172nm)

ステージ加熱温度 100℃

照射装置内の酸素濃度 1000 ppm

次に、基材のガスバリアー層を形成した側の面とは反対側の面に厚さ $2\ \mu\text{m}$ のクリアハードコート層を以下のようにして形成した。

[0494] J S R株式会社製、UV硬化型樹脂オプスター（登録商標）Z7527を、乾燥層厚が $2\ \mu\text{m}$ になるように樹脂基材に塗布した後、 80°C で乾燥し、その後、空気下、高圧水銀ランプを用いて照射エネルギー量 $0.5\ \text{J}/\text{cm}^2$ の条件で硬化を行った。

[0495] 当該基板は、J I S K 7126-1987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、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-4}\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\ \text{h}$ 以下のガスバリアー性基板であることを確認した。

[0496] 〈有機EL素子の作製〉

（第1透明電極の形成）

前記形成した基板上に、厚さ $150\ \text{nm}$ のITO（酸化インジウム・スズ（Indium Tin Oxide: ITO））を市販のスパッタリング装置を用いてスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターンニングを行い、第一透明電極を形成した。なお、パターンは発光面積が $50\ \text{mm}^2$ 平方になるようなパターンとした。

[0497] （有機発光層の形成）

（正孔輸送層の形成）

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

[0498] 〈正孔輸送層形成用塗布液の準備〉

ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製 Bytron PAI 4083）を純水で 65% 、メタノール 5% で希釈した溶液を正孔輸送層形成用塗布液として

準備した。

[0499] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

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

[0500] 〈発光層の形成〉

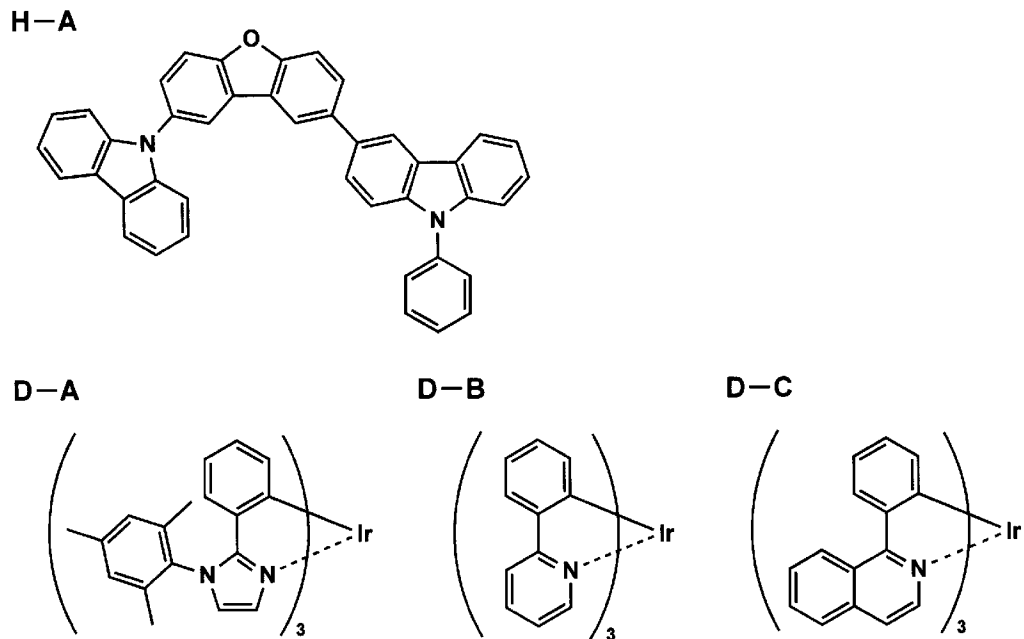
上記で形成した正孔輸送層上に、以下に示す白色発光層形成用塗布液を、下記の条件によりスピンコーターで塗布した後、下記の条件で乾燥及び加熱処理を行い、発光層を形成した。白色発光層形成用塗布液は乾燥後の厚さが40nmになるように塗布した。

[0501] 〈白色発光層形成用塗布液〉

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

[0502]

[化4]



[0503] 〈塗布条件〉

塗布工程を窒素ガス濃度 99% 以上の雰囲気中で、塗布温度を 25℃ とした。

[0504] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

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

[0505] (電子輸送層の形成)

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

[0506] 〈塗布条件〉

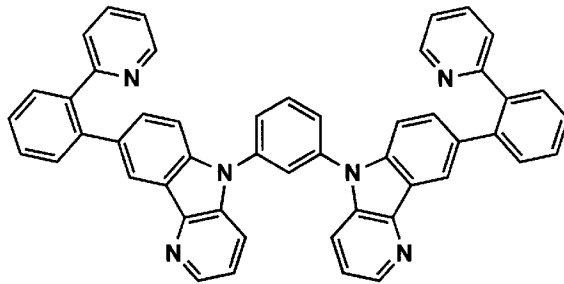
塗布工程は窒素ガス濃度 99% 以上の雰囲気中で、電子輸送層形成用塗布液の塗布温度を 25℃ とした。

[0507] 〈電子輸送層形成用塗布液〉

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

[0508] [化5]

E-A



[0509] 〈乾燥及び加熱処理条件〉

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

[0510] (電子注入層の形成)

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

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

[0511] (第2電極(反射電極)の形成)

上記で形成した電子注入層の上であって、第1透明電極の取り出し電極になる部分を除く部分に、 5×10^{-4} Paの真空下で、第2電極形成材料としてアルミニウム(Al)を使用し、取り出し電極を有するように蒸着法にて、発光面積が50mm平方になるようにマスクパターン成膜し、厚さ150nmの第2電極を積層した。

[0512] (裁断)

以上のように、第2電極までが形成された各積層体を、再び窒素雰囲気に移動し、規定の大きさに、紫外線レーザーを用いて裁断し、有機EL素子を作製した。

[0513] (電極リード接続)

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

[0514] 圧着条件：温度170℃（別途熱伝対を用いて測定したACF温度140℃）、圧力2MPa、10秒で圧着を行った。

[0515] (封止)

封止基材として、前記第1のガスバリアーフィルムを用いて、以下の手順にて有機EL素子を封止し、有機EL素子101を作製した。

[0516] 図11に示すように、上記第1のガスバリアーフィルムを封止層222として用いて、接着剤としてエポキシ系熱硬化型接着剤（巴川製紙所社製エレファンCS）を封止部材221として用い、酸素濃度10ppm以下、水分濃度10ppm以下のグローブボックス内で、80℃、0.04MPa荷重下、減圧（ 1×10^{-3} MPa以下）吸引20秒、プレス20秒の条件で、有機EL素子に向けて、第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層が素子側になるように真空プレスした。

[0517] その後、グローブボックス内で、110℃のホットプレート上で30分間加熱して接着層を熱硬化させた。

[0518] 〈有機EL素子のパターニング〉

[紫外線照射]

図2に示したパターニング装置を用いて、上記作製した有機EL素子をパターニングした。パターニングの条件を以下に示す。

[0519] 〈ガラスマスク〉

厚さ 5 mm、60×60 mm の大きさのガラス基板（石英ガラス）を、暗部及び明部が 2 等分されるように、白黒感光材料を写真法により焼き込んだガラスマスクを用いた。

[0520] 上記作製した有機 EL 素子のクリアハードコート層側にガラスマスクを密着させて、下記手順及び図 2 で示す装置を用いて紫外線（光波長 385 nm）の非平行光を照射し、パターニングを行った。

[0521] 〈筐体〉

寸法：W 250 mm×D 250 mm×H 450 mm

材質：アルミ製内壁の反射板（厚さ 1.5 mm）

反射導光筐体とガラスマスクの間隙：5.0 mm

〈紫外線発光部〉

光源：波長 385 nm の UV-LED

放射照度：4 W/cm²

積算照射時間：10 分（照射 15 秒、消灯 15 秒のサイクルを 40 回）

〈空気流発生部〉

吹き付け部がスリット状の層状空気流発生部を用いて、両短辺方向からガラスマスクの中央方向に、同じ風量で吹き付けた。

[0522] 吹き付け部のスリット位置：ガラス上面 3 mm

空気流発生部の吹き付け部の角度：ガラスマスクに対して平行（0 度）

空気流発生部と筐体の間隙 18 : 40 mm として、筐体の短辺に対向する位置に、一対の空気流発生部を取り付けた。

[0523] 吹き付ける空気の温度：25℃

圧縮空気圧力：0.2 MPa

空気消費量：1000 L/min

〈チラー〉

アルミニウム製の被パターン形成体載置台の内部に 5 mm φ の直径の水冷管を設け、温度 20℃ の水を、5 L/min の流速で循環させた。

[0524] 〈第2のガスバリアーフィルムの貼合〉

上記パターニングを実施した後、第2のガスバリアーフィルムとして、第1のガスバリアーフィルムをそのまま用いて、第2のガスバリアーフィルムのガスバリアー層と第1のガスバリアーフィルムのクリアハードコート層が接着剤層を介して接するように真空プレスして接着した。

[0525] 接着剤としてエポキシ系熱硬化型接着剤（巴川製紙所社製エレファンCS）を用い、酸素濃度10ppm以下、水分濃度10ppm以下のグローブボックス内で、80℃、0.04MPa荷重下、減圧（ 1×10^{-3} MPa以下）吸引20秒、プレス20秒の条件で行った。その後、グローブボックス内で、110℃のホットプレート上で30分間加熱して接着剤層を熱硬化させた。

[0526] 以上の層構成及びパターニングの模式図を、図12A及びBに示した。

[0527] 図12Aにおいて、有機EL素子200は、ガスバリアー層211a及び基材211b、及び基材のガスバリアー層とは反対側の面にハードコート層214で構成される第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層211a上に、第1電極215、発光ユニット層216、第2電極217が積層され、封止部材221及び封止層222で封止された後、マスク5を介して紫外線照射されてパターニングが行われ、次いで図12Bにおいて、接着剤層212を介して、ガスバリアー層213a及び基材213bで構成される第2のガスバリアーフィルム213が貼合され二重バリアー構成となる。この場合は、有機EL素子200の最外層はハードコート層214となる。

[0528] 〈有機EL素子のパターニングNo. 2〉

有機EL素子のパターニングNo. 1で作製した、第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層（パーヒドロポリシラザン改質膜：屈折率 $n_1 = 1.62$ ）上に、高屈折率層（酸化ニオブ Nb_2O_5 、屈折率 $n_2 = 2.27$ ）を、下記手順にて積層した以外は同様にして、有機EL素子のパターニングを行った。

[0529] 〈高屈折率層の積層〉

市販の金属ニオブ（Nb）を用いて、下記DC方式により成膜した。酸素分圧を20%とした。また、層厚が10nmとなるように成膜時間を設定した。

[0530] スパッタ装置としては、マグネトロンスパッタ装置（キャノンアネルバ社製：型式EB1100）を用いた。プロセスガスにはArとO₂を用いて、マグネトロンスパッタ装置により、DC方式による成膜を行った。スパッタ電源パワーは5.0W/cm²とし、成膜圧力は0.4Paとした。また、各成膜条件において、それぞれ酸素分圧を調整した。なお、事前にガラス基材を用いた成膜により、成膜時間に対する層厚変化のデータを取り、単位時間あたりに成膜される層厚を算出した後、設定層厚となるように成膜時間を設定した。

[0531] なお、第2のガスバリアーフィルムは、パターニングNo. 1で用いた第2のガスバリアーフィルムを用いた。

[0532] <有機EL素子のパターニングNo. 3>

有機EL素子のパターニングNo. 1で作製した第1のガスバリアーフィルムの代わりに、下記手順にてガスバリアーフィルムを作製して、第1のガスバリアーフィルム及び第2のガスバリアーフィルムとして用いた以外は、同様にして有機EL素子のパターニングを行った。

[0533] <CVD法によるガスバリアーフィルムの作製>

図9に記載の磁場を発生させる磁場発生部材を有する対向ローラー電極間に電圧を印加して発生させたプラズマを用いるプラズマCVD装置を用いて、前記PETフィルムにガスバリアー層を形成して、ガスバリアーフィルムを作製した。成膜はロールtoロールで行った。

[0534] 具体的には、PETフィルム裏面が対向ローラー電極と接触する面になるように装置に装着して、連続して下記の成膜条件（プラズマCVD条件）により成膜処理を6回繰り返して行い、ガスバリアー層の厚さが1000nmとなる条件で成膜した。

[0535] [成膜条件]

成膜ガスの混合比（ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）／酸素）：
1／10（モル比）

真空チャンバー内の真空度：2.0Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：25W/cm

プラズマ発生用電源の周波数：80kHz

基材搬送速度：10m/min

・成膜ローラー直径：300mmφ

・成膜ローラー温度：60℃

・製膜回数：6回

<有機EL素子のパターニングNo. 4>

有機EL素子のパターニングNo. 1において、第1のガスバリアーフィルムに有機EL素子を形成後、第2のガスバリアーフィルムを第1のガスバリアーフィルムに貼合し、その後に、第2のガスバリアーフィルム側から紫外線を同様に照射して、有機EL素子のパターニングを行った。

[0536] <有機EL素子のパターニングNo. 5>

有機EL素子のパターニングNo. 4において、第2のガスバリアーフィルムを第1のガスバリアーフィルムに貼合する際の接着剤として、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤チヌビン928（BASFジャパン（株）製）をエポキシ系熱硬化型接着剤に2.0質量%加えたものを用いた以外は同様にして、有機EL素子のパターニングを行った。

[0537] <<評価>>

〔1〕輝度比の測定

上記パターニングを行った有機EL素子に通電し、明部の輝度が700cd/m²となるように電流を調整して発光させ、その時の暗部の輝度を測定し、輝度比（明部/暗部）を算出した。輝度は、コニカミノルタ（株）製分光放射輝度計CS-2000を用いて測定した。本発明における目標の輝度比は200以上である。

[0538] 〔2〕照射パターンずれ（δ）量

上記パターンニングを行った有機EL素子に通電し、明部の輝度が700 cd/m²となるように電流を調整して発光させ、面状での輝度測定が可能な輝度計を用いて明部から暗部に輝度が下がっていく領域の幅の寸法を計測し、照射パターンずれ δ を求めた。輝度分布はコニカミノルタ（株）製の2次元色彩輝度計CA-2000を用いて測定した。

[0539] 有機EL素子のパターンニングの構成及び上記輝度比及び照射パターンずれの結果を表1に示す。

[0540]

[表1]

パターニング No.	第1の ガスバリアーフィルム ガスバリアー層	高屈折率層	接着剤層	第2の ガスバリアーフィルム ガスバリアー層	パターニング 方法	輝度比	照射パターン ずれ [δ : μm]	備考
1	PHPS	—	エポキシ系	PHPS	図2 (非平行光)	206	73	本発明
2	PHPS	^{Nb} ($\Delta n=0.65$)	エポキシ系	PHPS	図2 (非平行光)	223	70	本発明
3	CVD法	—	エポキシ系	CVD法	図2 (非平行光)	204	73	本発明
4	PHPS	—	エポキシ系	PHPS	図2 (非平行光)	32	134	比較例
5	PHPS	—	エポキシ系 + UV吸収剤	PHPS	図2 (非平行光)	1.6	—	比較例

[0541] 表1から、本発明に係る有機EL素子のパターニング方法によって、目標の輝度比を有し、照射パターンずれを低減したパターニングが可能であるこ

とが分かる。

[0542] 比較例である、第2のガスバリアーフィルムを積層した後にパターニングするパターニングN o. 4では、輝度比が目標値に比べて大幅に低く、かつ照射パターンずれ量も大きく、実用上問題がある。また、第1のガスバリアーフィルムと第2のガスバリアーフィルムを貼合する際に、接着剤に紫外線吸収剤を含有させたパターニングN o. 5では輝度比が著しく低く、有機EL素子層の失活（パターニング）がほとんど生じていないことが分かった。

[0543] 実施例2

実施例1の有機EL素子のパターニングN o. 1において、パターニングを以下の方法によって実施した以外は同様にして、有機EL素子のパターニングを行った。

[0544] <点描画による有機EL素子のパターニングN o. 6>

有機EL素子のパターニングN o. 1において、第1のガスバリアーフィルム上に有機EL素子を形成した後、図5に示す装置を用いて、ガラスマスクを装着せず、光波長405nmの青紫光で点描画によって有機EL素子のパターニングを行った。その際、有機EL素子上で光スポットをX方向及びY方向に移動させて、実施例1と同様に、有機EL素子を2等分するように紫外線のスポットを照射して、暗部及び明部を作製した。

[0545] 実施例1と同様にして、輝度比（明部／暗部）を測定したところ、輝度比が200であり、点描画による有機EL素子のパターニングによっても、本発明に係るパターニングが実施可能であることが分かった。

[0546] 一方、有機EL素子のパターニングN o. 4において、第2のガスバリアーフィルムを貼合した後に、同様に、点描画によって有機EL素子のパターニングを行ったところ、二重のガスバリアーフィルムの影響で青紫光の透過率が低下し、同一照射条件では輝度比が130であった。輝度比を200以上にするには、さらに放射照度を上げるか、照射時間を延ばす必要があり、コストアップや生産効率の低下が見込まれる結果であった。

産業上の利用可能性

[0547] 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、ガスバリアー性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子をパターンニングする製造方法であって、コストアップや生産効率の低下を抑制し、また、マスクを介してパターンニングする際の照射パターンずれの発生を低減できることから、精度の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を生産性よく製造するのに好適な方法である。

符号の説明

- [0548]
- 1 第1 ガスバリアーフィルム
 - 2 第2 ガスバリアーフィルム
 - 3 有機EL素子
 - 4 封止材
 - 5 マスク
 - 6 非平行光
 - 7 遮光膜
 - 10 パターニング装置
 - 11 紫外線発光部
 - 11a 光源基板
 - 11b 光源
 - 11c レンズアレイ
 - 12 筐体（リフレクター）
 - 13 ガラスマスク
 - 14 空気流
 - 15 空気流発生部
 - 16 第1 ガスバリアーフィルムを基板とした有機EL素子
 - 17 ガラスマスクと筐体との間隙
 - 18 筐体と空気流発生部との距離
 - 19 被パターン形成体載置台（チラー）
 - 19a 水冷管（導入）

- 19b 水冷管（排出）
- 20 光源部
- 21 放熱板
- 22 マスク保持台
- 23 昇降部
- 24 支持基盤
- 25 マスクアライメント装置
- 26 カメラ
- 27 アライメント部
- 28 アライメントマーク
- 29 アライメントマーク
- 30 製造装置
- 31 送り出しローラー
- 32、33、34、35 搬送ローラー
- 36、37 成膜ローラー
- 38 ガス供給管
- 39 プラズマ発生用電源
- 40 フィルム
- 41、42 磁場発生装置
- 43 巻取りローラー
- 100 パターン形成装置
- 101 光源
- 102 光照射部
- 103 コリメーターレンズ
- 104 集光レンズ
- 105 ビームスプリッター
- 106 光検知器
- 107 反射ミラー

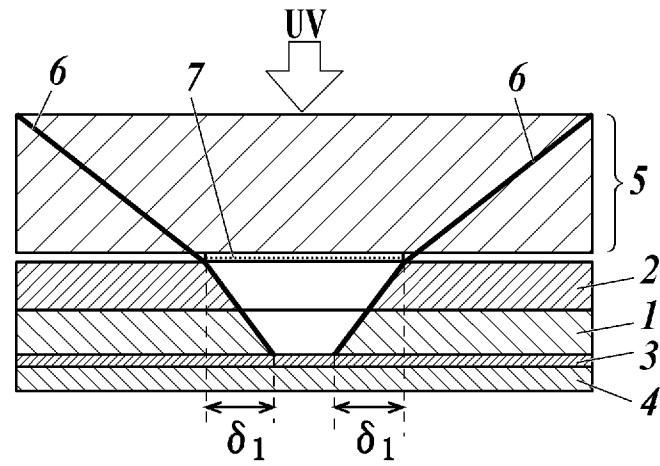
- 108 調整部
- 109 移動部
- 110 制御部
- 200 有機EL素子
- 211 第1ガスバリアーフィルム
 - 211a ガスバリアー層
 - 211b 基材
- 212 接着剤層
- 213 第2ガスバリアーフィルム
 - 213a ガスバリアー層
 - 213b 基材
- 214 ハードコート層
- 215 第1電極
- 216 発光ユニット層
- 217 第2電極
- 221 封止部材
- 222 封止層

請求の範囲

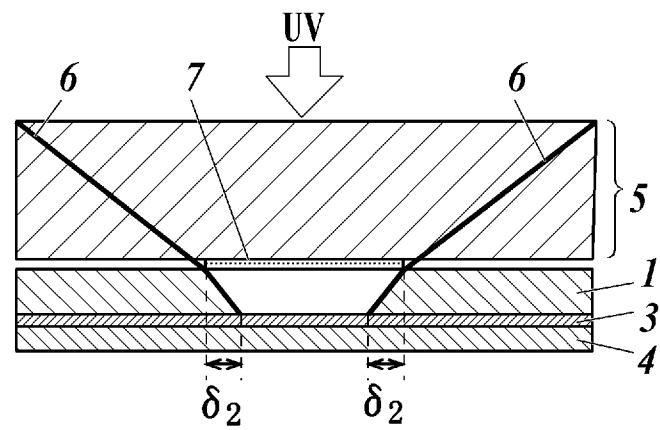
- [請求項1] 少なくとも第1のガスバリアーフィルムと第2のガスバリアーフィルムの積層体を基板として具備する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、
- 前記第1のガスバリアーフィルムを基板として、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した後、
- 前記第1のガスバリアーフィルム側から当該有機エレクトロルミネッセンス素子に光を照射してパターニングを行い、次いで、
- 前記第2のガスバリアーフィルムを、前記第1のガスバリアーフィルムの有機エレクトロルミネッセンス素子を形成した面とは反対側の面に接着剤層又は粘着剤層を介して貼合して前記積層体とすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項2] 前記光の波長が、360～410nmの範囲内であ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の製造方法。
- [請求項3] 前記光を、マスクを介して非平行光として照射することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項4] 前記光を集光して前記有機エレクトロルミネッセンス素子上に光スポットを形成し、点描画により前記パターニングを行う請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項5] 前記第1のガスバリアーフィルムの厚さが、20～500 μ mの範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項6] 前記第1のガスバリアーフィルムの波長360～410nmの範囲の光透過率が、60%以上であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

- [請求項7] 前記第1のガスバリアーフィルムのガスバリアー層とそれに接する機能性層との屈折率差が、1.5以下であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。
- [請求項8] 前記第2のガスバリアーフィルム、前記接着剤層又は前記粘着剤層が、紫外線遮光性を有することを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

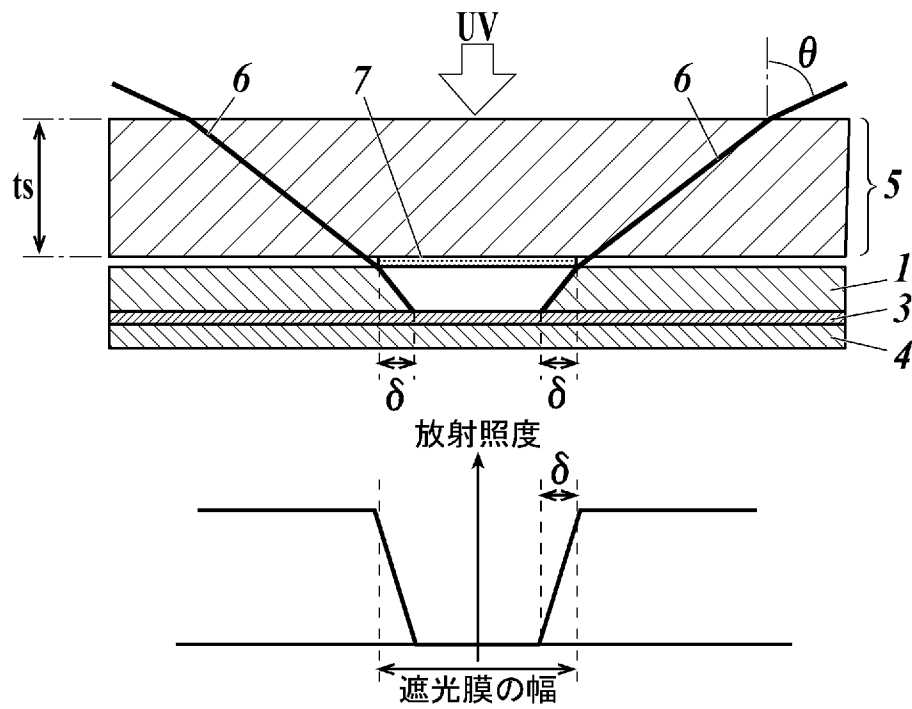
[図1A]



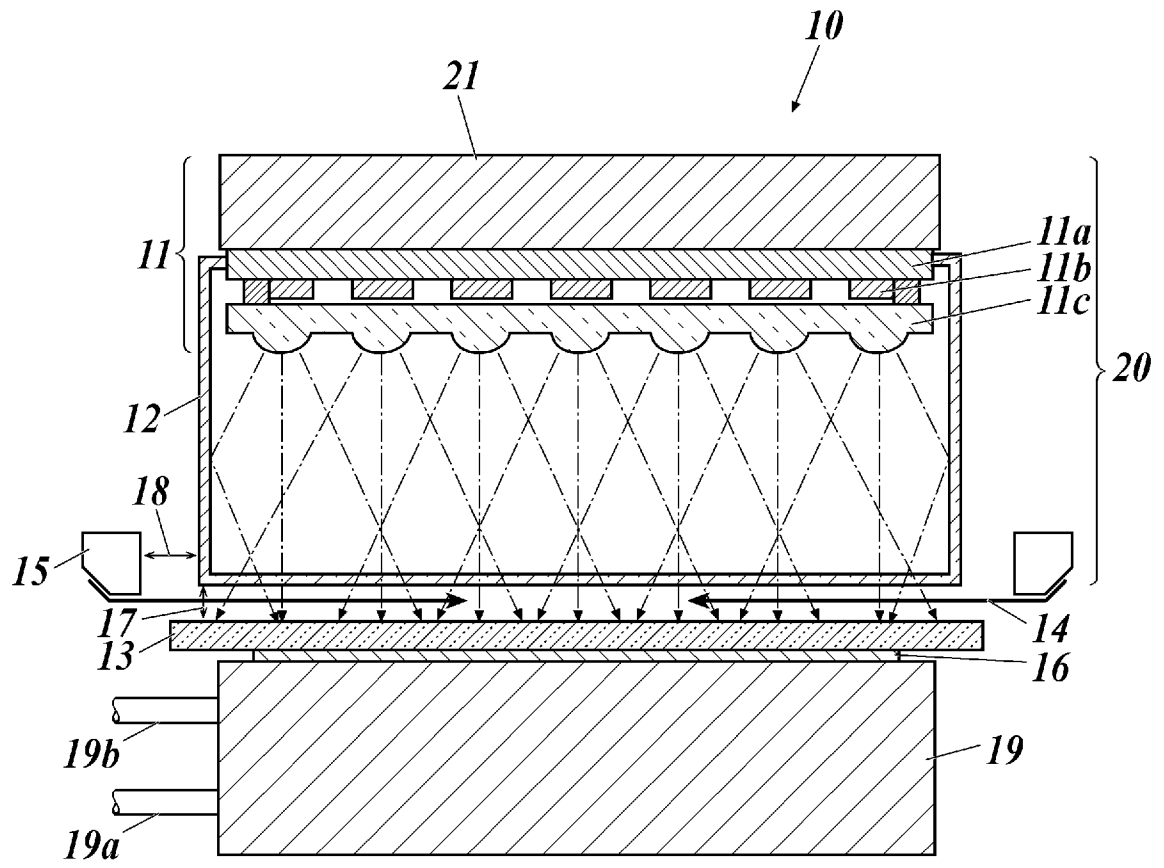
[図1B]



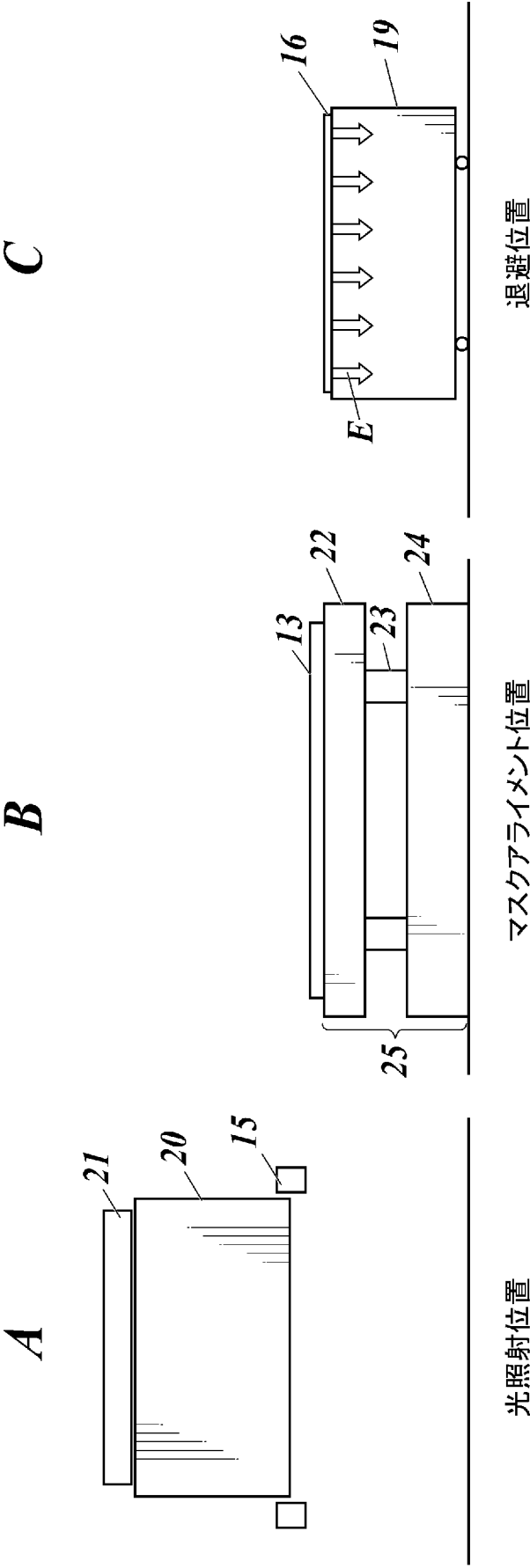
[図1C]



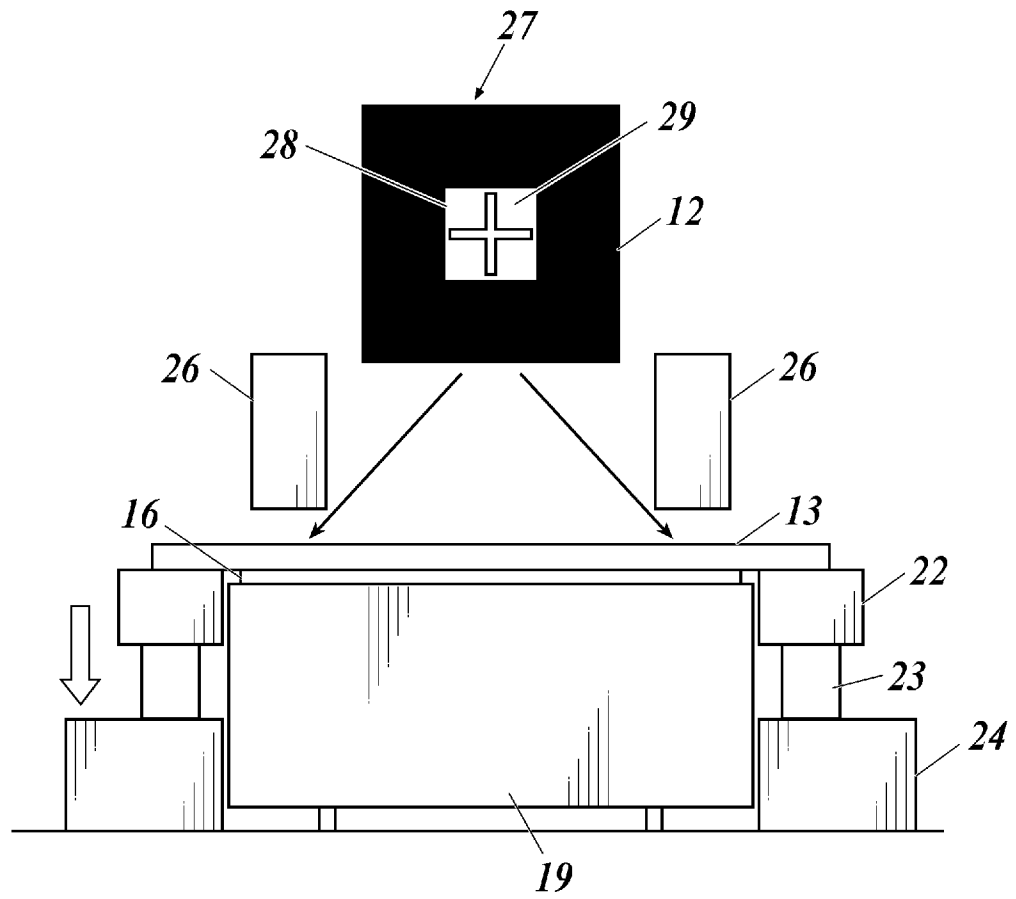
[図2]



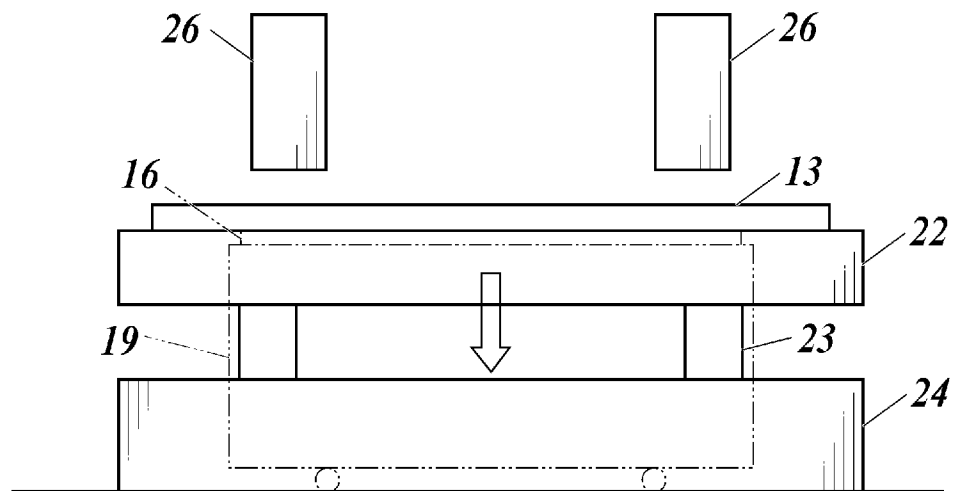
[図3]



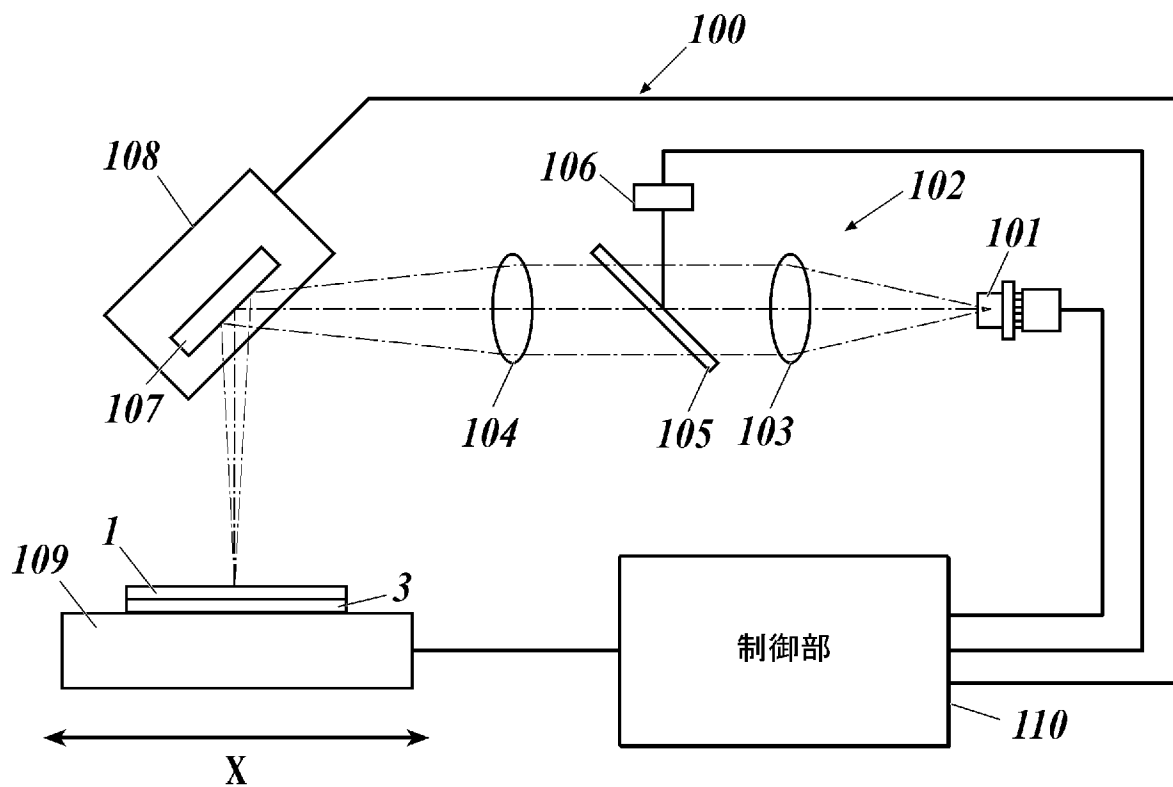
[図4A]



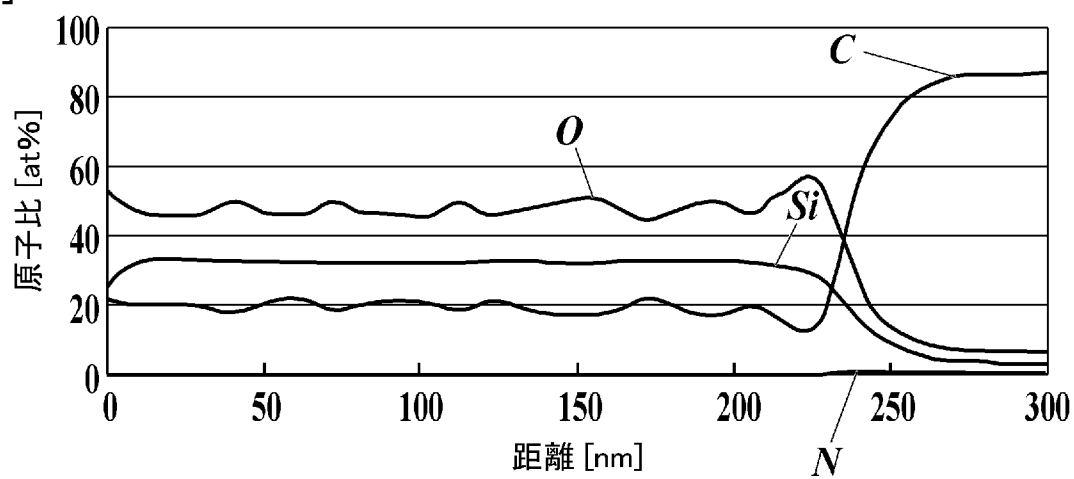
[図4B]



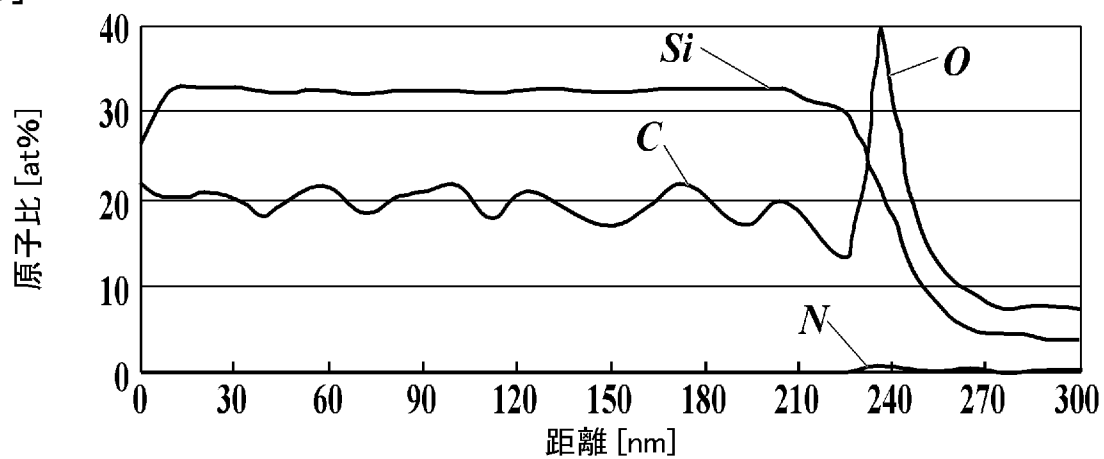
[図5]



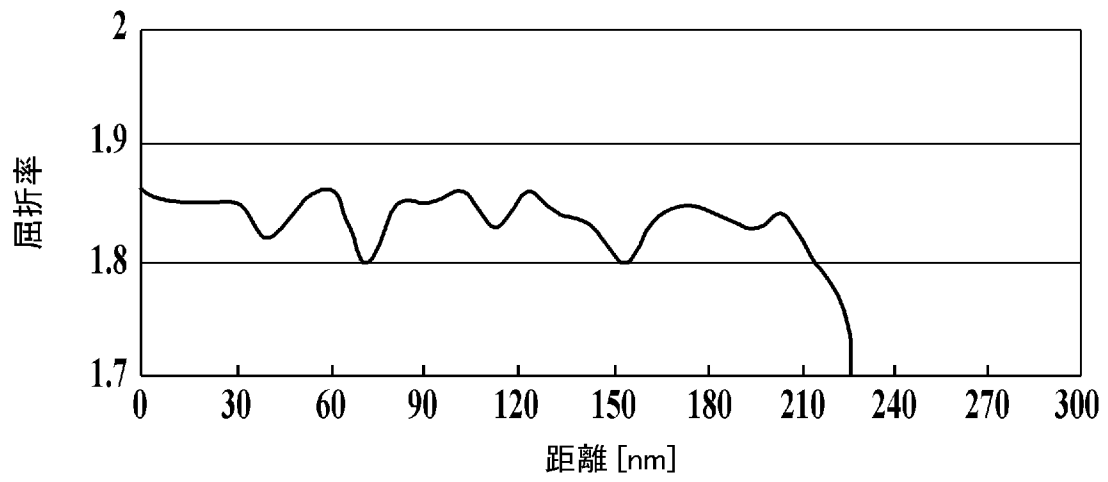
[図6]



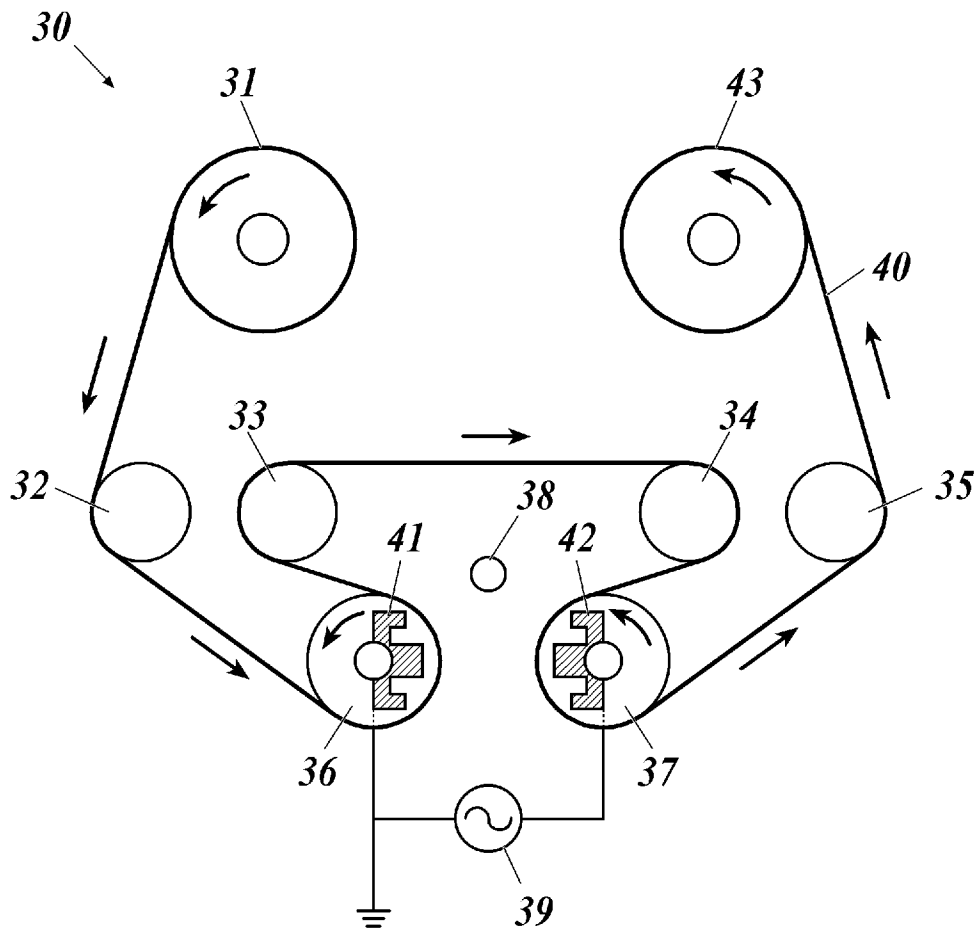
[図7]



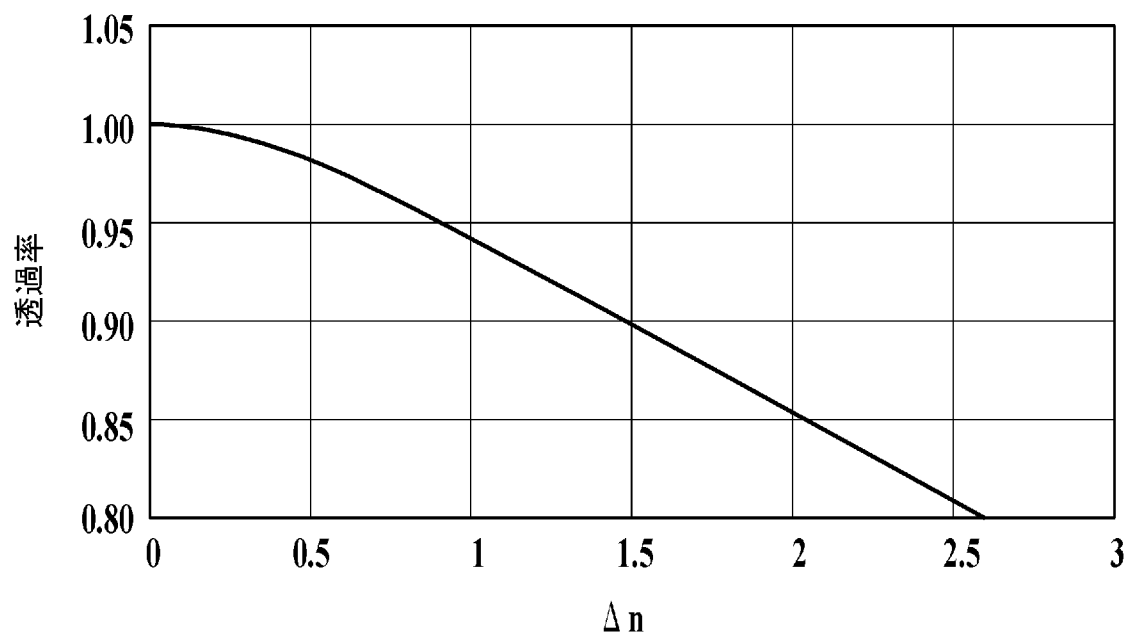
[図8]



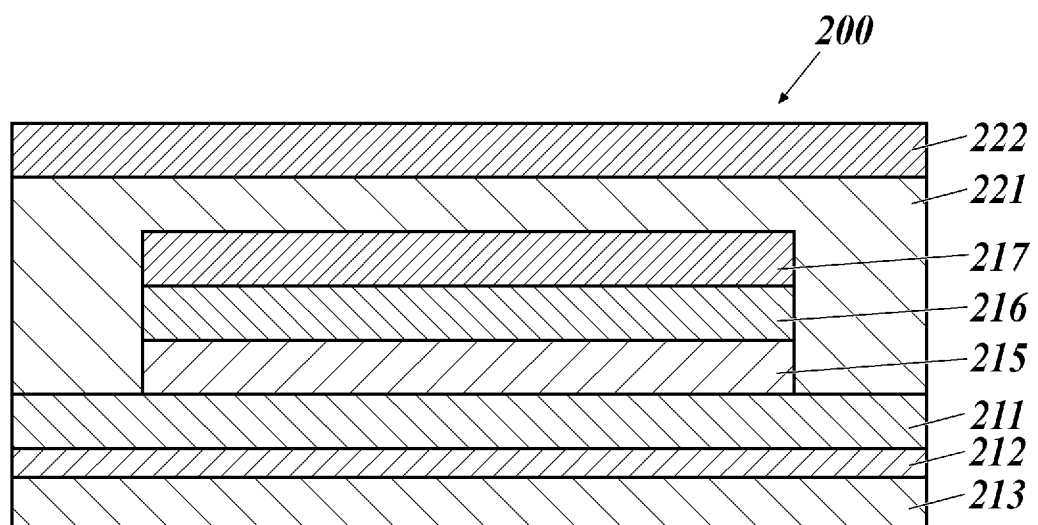
[図9]



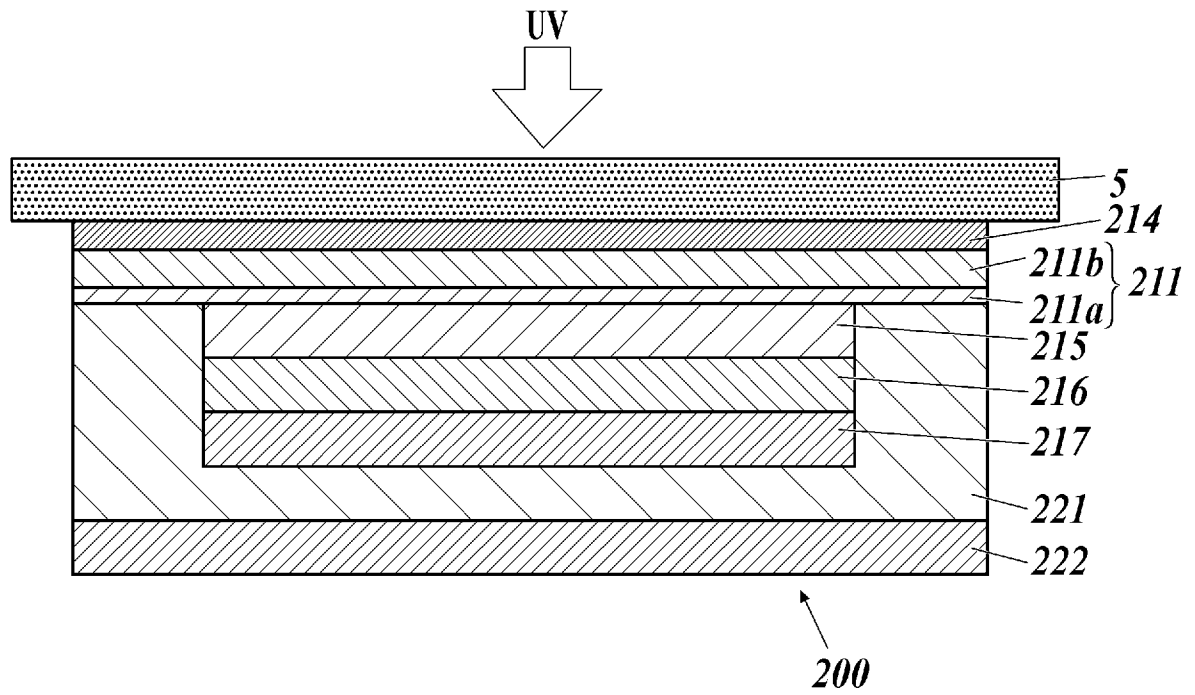
[図10]



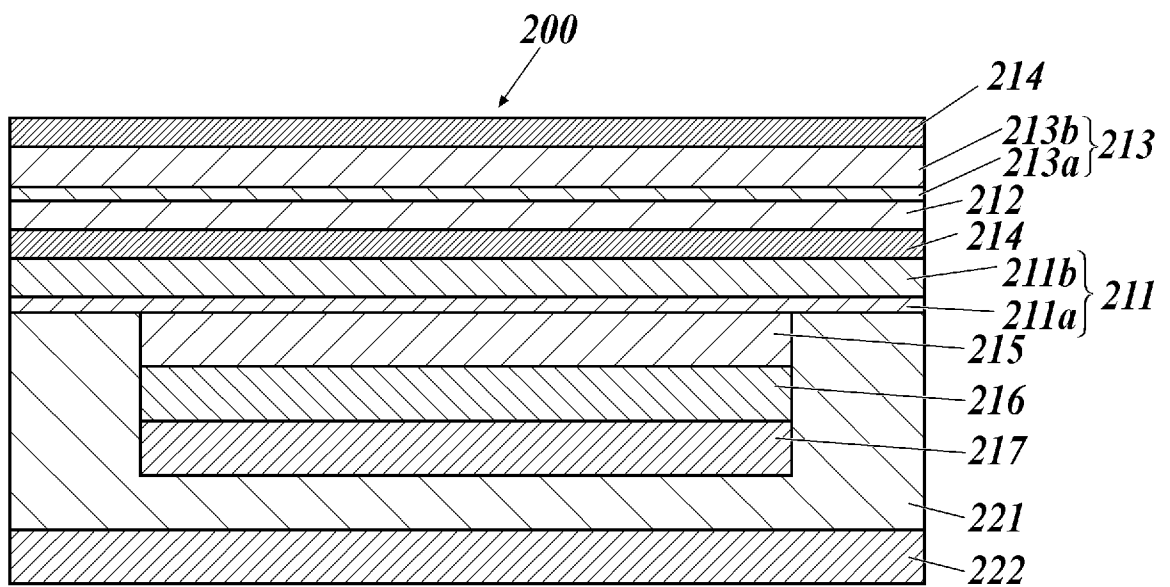
[図11]



[図12A]



[図12B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L51/50, H05B33/02

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2016-001548 A (Konica Minolta, Inc.), 07 January 2016 (07.01.2016), paragraph [0034] (Family: none)	1-8
A	WO 2014/185228 A1 (Konica Minolta, Inc.), 20 November 2014 (20.11.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2005-183045 A (Pioneer Corp.), 07 July 2005 (07.07.2005), entire text; all drawings & US 2005/0130548 A1 entire text; all drawings	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
04 January 2017 (04.01.17)

Date of mailing of the international search report
24 January 2017 (24.01.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083532

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 2001-076870 A (Toyota Motor Corp.), 23 March 2001 (23.03.2001), 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（IPC））

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

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2016-001548 A（コニカミノルタ株式会社） 2016.01.07, 段落 [0034] (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2014/185228 A1（コニカミノルタ株式会社） 2014.11.20, 全文全図 (ファミリーなし)	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

04.01.2017

国際調査報告の発送日

24.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

辻本 寛司

20

3908

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 2005-183045 A (パイオニア株式会社) 2005.07.07, 全文全図 & US 2005/0130548 A1, 全文全図	1-8
A	JP 2001-076870 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.03.23, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8