

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/196329 A1

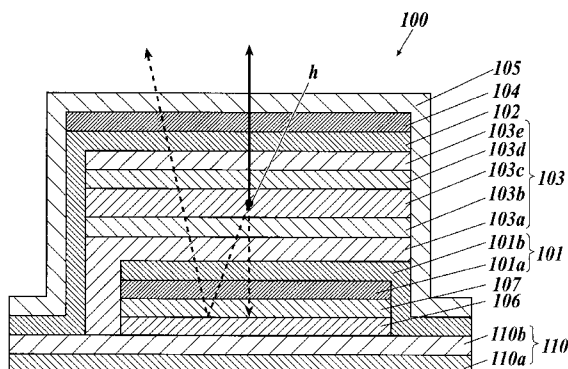
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/02 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/28 (2006.01)
H05B 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062915
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-119603 2013 年 6 月 6 日(06.06.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石代 宏(ISHIDAI, Hiroshi); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

[図2]

FIG.2



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a flexible, light-weight organic electroluminescence element which has a flexible substrate using a metal layer or a metal foil and having excellent gas barrier properties, which improves light extraction efficiency by suppressing the occurrence of plasmon loss of the light resulting from specular reflection on the substrate and a metal electrode, and which reduces color shift by suppressing the cavity effect at specific wavelengths by utilizing diffuse reflection. This organic electroluminescence element is characterized in that a functional layer that includes at least a white pigment, a first transparent electrode, an organic light-emitting layer, a second transparent electrode, and a transparent sealing substrate are arranged in that order on a flexible substrate on which a metal layer or metal foil is laminated.

(57) 要約: 本発明の課題は、金属層又は金属箔を用いた高いガスバリア性を有する可撓性基板を具備し、当該基板及び金属電極の鏡面光反射による、光のプラズモン損失の発生を抑制することで光取り出し効率を向上し、かつ光拡散反射を利用することによって特定波長のキャビティー効果を抑制して色ずれを低減した、可撓性を有し軽

量な有機エレクトロルミネッセンス素子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は、金属層又は金属箔が積層された可撓性基板上に、少なくとも白色顔料を含有する機能層、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極、及び透明封止基材をこの順に有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。より詳しくは、光取り出し効率が高く色ずれを低減した、可撓性を有し軽量な有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 現在、薄型の発光材料として有機発光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) を利用した有機発光素子 (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、2枚の電極間に有機材料からなる発光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。このため、2枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成され、透明電極側から発光光は取り出される。

[0005] また、有機発光素子は従来の発光体と異なる薄膜面発光が特徴であり、その特徴を生かすため可撓性の透明基材上での素子形成が要望されている。このような要望に対し、透明プラスチック等のフィルム基板として、広く市場で用いられているポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムのような、汎用の樹脂基材を用いた有機EL素子への要望は大きい。

[0006] しかしながら、透明プラスチック等のフィルム基板は、ガラス基板に比較しガスバリアー性が劣るという問題がある。ガスバリアー性が劣る基板を用いると、水蒸気や酸素が浸透してしまい、例えば、電子デバイス内の機能を劣化させてしまう。

[0007] ガスバリアー性と可撓性を両立する基板として、特許文献1には、金属層又は金属箔で被覆されたプラスチック基板、2層のプラスチック層に挟まれた金属層を有する基板、及び金属箔である基板が開示されているが、例えば当該金属箔の表面は金属箔の製造プロセス上、その表面には微細な凹凸があり、その上層に電極及び有機発光層を形成させると、有機EL素子の経時保存に伴い、ショート（電氣的短絡）が生じやすくなるという問題がある。

[0008] さらに、当該金属層又は金属箔を有する基板及び金属電極を用いると、有機発光層で発光する光を鏡面反射することによって、導波モードの一種であるプラズモンモードが発生して、反射体の表面近傍に閉じ込められる光の損失である「プラズモン損失」が発生しやすく、光の取り出し効率が低下するという問題がある。またキャビティー効果も発生し、発光色度の視野角依存性が劣化するという問題もある。

[0009] 特許文献2では、カーボンブラック系薄膜等の層を基板上に形成することによって、上記有機発光層で発光する光の反射を防止し、発光光と反射光とによる光学干渉作用を抑制することで、色ずれを防止する技術が開示されているが、当該カーボンブラック系薄膜の光吸収によって、発光輝度が低下するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特表2007-536697号公報

特許文献2：特開2010-177093号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 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、金属層又は金属箔を用いた高いガスバリアー性を有する可撓性基板を具備し、当該基板及び金属電極の鏡面光反射による、光のプラズモン損失の発生を抑制することで光取り出し効率を向上し、かつ光拡散反射を利用すること

によって特定波長のキャビティー効果を抑制して色ずれを低減した、可撓性を有し軽量な有機エレクトルミネッセンス素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 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、特定の可撓性基板上に、特定の機能層を有する有機エレクトルミネッセンス素子によって、高いガスバリアー性を有し、光取り出し効率がよく、かつ色ずれを低減した可撓性を有し軽量な有機エレクトルミネッセンス素子を提供できることを見出し本発明に至った。

[0013] 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。

[0014] 1. 金属層又は金属箔が積層された可撓性基板上に、少なくとも白色顔料を含有する機能層、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極、及び透明封止基材をこの順に有することを特徴とする有機エレクトルミネッセンス素子。

[0015] 2. 前記白色顔料を含有する機能層と前記第一透明電極の間に、平滑層を有することを特徴とする第1項に記載の有機エレクトルミネッセンス素子。

[0016] 3. 前記第一透明電極又は前記第二透明電極のいずれかが、銀又は銀を主成分とする合金を含有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ルミネッセンス素子。

[0017] 4. 前記第一透明電極の前記可撓性基板側に、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物を含有する下地層を有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の有機エレクトルミネッセンス素子。

[0018] 5. 前記第二透明電極上に、電極保護層を有す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ルミネッセンス素子。

[0019] 6. 前記電極保護層が、金属酸化物を含有することを特徴とする第5項に記載の有機エレクトルミネッセンス素子。

発明の効果

- [0020] 本発明の上記手段により、金属層又は金属箔を用いた高いガスバリアー性を有する可撓性基板を具備し、当該基板及び金属電極の鏡面光反射による、光のプラズモン損失の発生を抑制することで光取り出し効率を向上し、かつ光拡散反射を利用することによって特定波長のキャビティー効果を抑制して色ずれを低減した、可撓性を有し軽量な有機エレクトルミネッセンス素子を提供することができる。
- [0021] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。
- [0022] 本発明の有機エレクトルミネッセンス素子は、金属層又は金属箔が積層された可撓性基板を用いることで高いガスバリアー性と可撓性の両立を図ることができ、さらに前記可撓性基板と前記第一透明電極の間に、白色顔料を含有する白色光拡散反射層を機能層として配置することで、通常の上面発光型素子のような、基板上に形成する金属反射電極上で発生する発光した光のプラズモンモードへの結合を、白色光拡散反射によって抑制することができ、光取り出し効率を向上させていると推察される。
- [0023] さらに当該白色光拡散反射を利用することによって、特定波長でのキャビティー効果を抑制することができるため、色ずれを低減した有機エレクトルミネッセンス素子を得ることができるものと推察される。

図面の簡単な説明

- [0024] [図1A]本発明に係る可撓性を有する基板の模式図
[図1B]本発明に係る可撓性を有する基板の模式図
[図2]本発明の有機EL素子の構成の一例を示す模式図
[図3]本発明に係る平滑層の形成に用いられる真空紫外線照射装置の一例を示す模式図

発明を実施するための形態

- [0025] 本発明の有機エレクトルミネッセンス素子は、金属層又は金属箔が積層された可撓性を有する基板上に、少なくとも白色顔料を含有する機能層、第一

透明電極、有機発光層、第二透明電極、及び透明封止基材をこの順に有することを特徴とする。この特徴は、請求項 1 から請求項 6 までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0026] 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、前記白色顔料を含有する機能層と前記第一透明電極の間に平滑層を有することが好ましく、当該平滑層によって上記基板及び機能層の表面を平滑化して、当該機能層上に形成される透明電極の経時保存に伴うショート（電氣的短絡）等の発生を抑えることができる。

[0027] また、前記第一透明電極又は前記第二透明電極のいずれかが、銀又は銀を主成分とする合金を含有し、当該第一透明電極の前記可撓性基板側に、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも 1 種の原子を有する有機化合物を含有する下地層を有することが、薄膜で透明で可撓性を有する電極を具備できる観点から、好ましい。

[0028] さらに、前記第二透明電極上に、電極保護層を有することが好ましく、当該電極保護層が金属酸化物を含有することが、透明封止基材との接着性が向上し、より強固な封止ができる観点から好ましい。

[0029] 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。

[0030] <本発明の有機 EL 素子の概要>

本発明の有機 EL 素子は、金属層又は金属箔が積層された可撓性基板上に、少なくとも白色顔料を含有する機能層、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極、及び透明封止基材をこの順に有することを特徴とし、かかる構成により、高いガスバリアー性を有し、光取り出し効率が高く、かつ色ずれを低減した可撓性を有し軽量な有機エレクトルミネッセンス素子を提供することができる。

[0031] ここでいう「可撓性」とは、基板又は基材を ϕ （直径）50mm ロールに巻き付け、一定の張力で巻取る前後で割れ等が生じることのないことをいう

。可撓性基板又は基材としては、 $\phi 30\text{ mm}$ ロールに巻き付け可能な基板又は基材であることがより好ましく、後述する樹脂材料を用いることが好ましい。

[0032] また、本発明でいう「透明」とは、有機EL素子を構成する要素について、それぞれ分光光度計（（株）日立ハイテクノロジーズ製U-3300）を用いて、光波長550nmにおける光透過率（%）を測定したときに、50%以上の光透過率を有することをいう。上記有機EL素子を構成する要素のそれぞれの光透過率は、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。

[0033] <本発明の有機EL素子の詳細>

〔有機EL素子の構成〕

本発明の有機EL素子の一例を、図2に示す。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0034] 本発明の有機EL素子100は、基板110上に設けられており、基板110側から順に、少なくとも白色顔料を含有する機能層106、第一透明電極101、有機材料等を用いて構成された有機発光層103、第二透明電極（対向電極）102、及び透明封止基材105をこの順に積層して構成されている。基板110は金属層又は金属箔で構成されているため、絶縁層（不図示）を有することが電極の設置自由度を増すため好ましい。第一透明電極101（電極層101b）の端部は、取り出し電極の形状を有し、第一透明電極101と外部電源（図示略）とは、取り出し電極を介して、電氣的に接続される。有機EL素子100は、発生させた光（発光光h）は、透明封止基材105側から取り出すように構成されているトップエミッション型である。

[0035] 本発明の有機EL素子100は、前記基板、白色顔料を含有する機能層、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極及び透明封止基材がいずれも可撓性を有することによって、可撓性を有する有機EL素子を実現するものである。

[0036] 有機EL素子100の層構造は限定されることはなく、一般的な層構造であってよい。ここでは、第一透明電極101がアノード（すなわち陽極）として機能し、第二透明電極102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、有機発光層103は、アノードである第一透明電極101側から順に正孔注入層103a／正孔輸送層103b／発光層103c／電子輸送層103d／電子注入層103eを積層した構成が例示されるが、このうち、少なくとも有機材料を用いて構成された発光層103cを有することが必須である。正孔注入層103a及び正孔輸送層103bは、正孔輸送注入層として設けられてもよい。電子輸送層103d及び電子注入層103eは、電子輸送注入層として設けられてもよい。また、これらの有機発光層103のうち、例えば、電子注入層103eは無機材料で構成されている場合もある。

[0037] また、有機発光層103は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていてもよい。さらに、発光層103cは、各光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よい。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能してもよい。さらに、カソードである第二透明電極102も、必要に応じた積層構造であってもよい。このような構成において、第一透明電極101と第二透明電極102とで有機発光層103が挟持された部分のみが、有機EL素子100における発光領域となる。

[0038] また、以上のような層構成においては、第一透明電極101の低抵抗化を図ることを目的とし、第一透明電極101の電極層101bに接して補助電極（不図示）が設けられていてもよい。

[0039] 以上のような構成の有機EL素子100は、有機材料等を用いて構成された有機発光層103の劣化を防止することを目的として、基板110上において透明封止基材105によって封止されている。この透明封止基材105はその表面に接着剤層を介して基板110側に固定されている。ただし、第

一透明電極 101 の取り出し電極部及び第二透明電極 102 の端子部分は、基板 110 上において有機発光層 103 によって互いに絶縁性を保った状態で透明封止基材 105 から露出させた状態で設けられていることとする。透明封止基材 105 は、有機発光層 103 を外部環境の湿度等から保護するため、ガスバリア層を有することが好ましい。

[0040] また、白色顔料を含有する機能層 106 と第一透明電極 101 の間には、平滑層 107 を設けることが好ましく、基板 110 及び基板上に形成される白色顔料を含有する機能層 106 の表面の凹凸を平坦化することで、経時保存による電極のショート（電氣的短絡）を防ぐことができる。

[0041] さらに、第二透明電極 102 と透明封止基材 105 との間には、電極保護層 104 を設けることが好ましく、電極表面の保護及び平坦化、並びに透明封止基材 105 と固体封止することができるため、より強固な封止を可能とすることができ、好ましい。

[0042] [有機 EL 素子の製造方法]

本発明の有機 EL 素子の製造方法は、基板上に少なくとも白色顔料を含有する機能層、第一透明電極、有機発光層及び第二透明電極を積層し、さらに透明封止基材によってラミネートして封止することが好ましい。

[0043] ここでは、一例として、図 2 に示す有機 EL 素子 100 の製造方法を説明する。

[0044] 〈積層工程〉

本発明の有機 EL 素子の製造方法では、基板 110 上に、少なくとも白色顔料を含有する機能層 106、第一透明電極 101、有機発光層 103 及び第二透明電極 102 を積層し、さら透明封止基材 105 によってラミネートする。

[0045] まず、金属層又は金属箔が積層された可撓性基板 110 を準備し、基板 110 上に、光散乱反射層である白色顔料を含有する機能層 106 を、好ましくは層厚 10～50 μm の範囲で塗布法によって形成する。

[0046] 次に、平滑層 107 を、例えば塗布法によって、層厚として好ましくは

0.1～5 μm の範囲で形成し、その上に窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物からなる下地層101aを、1 μm 以下、好ましくは10～100 nmの範囲内の層厚になるように蒸着法等の適宜の方法により形成する。

[0047] 次に、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層101bを、30 nm以下、好ましくは5～30 nmの範囲の層厚になるように、蒸着法等の適宜の方法により下地層101a上に形成し、アノードとなる第一透明電極101を作製する。同時に、第一透明電極101端部に、外部電源と接続される取り出し電極部を蒸着法等の適宜の方法に形成する。

[0048] 次に、この上に、正孔注入層103a、正孔輸送層103b、発光層103c、電子輸送層103d、電子注入層103eの順に積層し、有機発光層103を形成する。

[0049] これらの各層の形成は、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等を用いることができるが、均質な層が得られやすく、かつ、ピンホールが生成しにくい等の点から、蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。更に、層ごとに異なる形成法を適用してもよい。これらの各層の形成に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般に抵抗加熱ボートを用いてボート加熱温度50～450℃、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、層厚0.1～5 μm の範囲内で、各条件を適宜選択することが望ましい。

[0050] 以上のようにして有機発光層103を形成した後、この上部にカソードとなる第二透明電極102を、蒸着法やスパッタ法などの適宜の形成法によって形成する。この際、第二透明電極102は、有機発光層103によって第一透明電極101に対して絶縁状態を保ちつつ、有機発光層103の上方から基板110の周縁に端子部分を引き出した形状にパターン形成する。

[0051] 透明第二電極の表面を平滑にし、強度を付与して保護するために、電極保護層104を形成することが好ましい。電極保護層の層厚は、1 μm 以下、

好ましくは10～100nmの範囲内の層厚になるように、前記塗布法又は蒸着法等の適宜の方法により形成することが好ましい。

[0052] 次いで、接着層が設けられた透明封止基材105を加熱圧着等の方法によって、第一透明電極、有機発光層及び第二透明電極を覆うように、上記電極保護層104上、及び基板110上にラミネートして封止し、有機EL素子100を作製する。

[0053] 以下、上述した有機EL素子100を構成するための主要各層の詳細とその製造方法についてさらに説明する。

[0054] [基板]

本発明に係る可撓性基板110は、(i)金属層に積層又は金属層で被覆された樹脂基材層、(ii)2層の樹脂基材層に挟まれた金属層、(iii)金属箔、のいずれか一つで構成されることが好ましい。当該可撓性基板上の金属層又は金属箔は、有機EL素子への酸素及び水分の透過を最小限に抑えるガスバリアー層として働く。したがって、金属層又は金属箔の厚さはガスバリアー層としての機能を発揮するため、5～500 μ mの範囲内であることが好ましく、10～100 μ mの範囲内であることがより好ましい。この範囲内の厚さであれば、可撓性を損なうことなく、ガスバリアー層としての機能を発揮できる。

[0055] 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 $^{\circ}$ C、相対湿度90 $\pm$ 2%環境下)が0.01g/(m²・24時間)以下のガスバリアー性であることが好ましく、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 $\times$ 10⁻³ml/(m²・24時間・atm)以下、水蒸気透過度が1 $\times$ 10⁻⁵g/(m²・24時間)以下の高ガスバリアー性であることがより好ましい。

[0056] 一実施形態において、本発明に係る基板110は、図1Aに示すように、金属層110bに積層又は金属層110bで被覆された樹脂基材110aで構成されている。本発明に係る金属層又は金属箔を樹脂基材101aに積層

する方法は、特に限定されない。例えば、樹脂基材に金属板又は金属箔を接着剤によって貼合してもよいし、金属材料を蒸着法によって当該樹脂基材上に金属層として形成してもよい。本発明では、蒸着法を用いることが、均一な金属層を形成する上で好ましく、抵抗加熱ボートを用いる真空蒸着法であることが、より均一な金属層を形成しやすいため好ましい。当該金属材料としては、特に限定されるものではないが、ステンレス、鉄（F e）、アルミニウム（A l）、ニッケル（N i）、コバルト（C o）、銅（C u）やこれらの合金が好ましく用いられる。中でも、反射率が高く、軽量であるアルミニウムが好ましく用いられアルミニウムは水及び酸素に対する優れたバリア膜となるため好適である。

[0057] 別の実施形態として、図1Bに示すように基板110は、2層の樹脂基材110c及び101eに挟まれた金属層110dで構成されていてもよい。

[0058] また、金属層110bと第一透明電極101の間に絶縁層（不図示）を設けることが好ましい。絶縁層は、スピコートにより形成されたポリマー層、又は誘電体層であってもよく、例えば、無機酸化物又はスピオングラス（*spin-on-glass*: SOG）であってもよい。この絶縁層は、平坦化層としても機能する。

[0059] 基板110に使用される樹脂基材110aとしては、透明であって、かつ可撓性を有する樹脂基材であり、従来公知の樹脂フィルム基材から選択して使用できる。本発明で好ましく用いられる樹脂基材は、有機EL素子に必要な耐湿性／耐気体透過性等のガスバリアー性能を有することが好ましい。

[0060] 本発明において、樹脂基材の光透過率は、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

[0061] 本発明において用いることのできる透明な樹脂基材としては、従来公知の基材であり、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、PMM A等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネー

ト（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂等の各樹脂フィルムが挙げられ、更に、シクロオレフィン系やセルロースエステル系のものも用いることができる。また、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（製品名Silac-DEC、チッソ株式会社製）、更には前記樹脂材料を2層以上積層してなる樹脂フィルム等を挙げることができる。

[0062] コストや入手容易性の観点から、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）、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。

[0063] 中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムが好ましい。

[0064] 更に熱膨張時の収縮を最大限抑えるため、熱アニール等の処理を行った低熱収処理品が最も好ましい。

[0065] 樹脂基材の厚さは10～500 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは20～250 μ mの範囲であり、さらに好ましくは30～150 μ mの範囲である。樹脂基材の厚さが10～500 μ mの範囲にあることで、安定したガスバリアー性を得られ、また、ロール・ツー・ロール方式の搬送に適したものになる。

[0066] さらに別の実施形態においては、基板110は絶縁層で被覆された金属箔である。前記金属箔は、アルミニウム、銅、又はステンレス鋼で形成されていてもよい。絶縁層については、前述のとおりである。この場合、前記金属箔は、ガスバリアー層として機能する。

[0067] 〔白色顔料を含有する機能層〕

本発明に係る白色顔料を含有する機能層106は、光拡散反射層として機

能する層であり、光波長380～550nmの範囲で80%以上の相対拡散反射率を有する光拡散反射層（白色光拡散反射層ともいう。）であることが好ましい。より好ましい相対拡散反射率は85%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。相対拡散反射率は、市販の分光光度計で測定でき、例えば日立製日立分光光度計U-4100や島津製作所製UV-3101分光光度計に積分球を装着して測定することができる。

[0068] 当該相対拡散反射率を実現するには、機能層が少なくとも白色顔料を含有することが好ましい。より好ましくは、白色顔料とバインダー樹脂を含有し、塗布法によって形成される層であることが好ましい。

[0069] 本発明に用いることのできる白色顔料は、公知の白色顔料を用いることができるが、例えば、硫酸バリウム、酸化チタン、塩基性炭酸鉛（ $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ （鉛白）等）、塩基性硫酸鉛（ $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等）、塩基性ケイ酸鉛（ $\text{Pb}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等）、亜鉛華（ ZnO （酸化亜鉛））、硫化亜鉛、リトポン（硫化亜鉛と硫酸バリウムとの混合物）、及び三酸化アンチモンが挙げられる。中でも好ましくは、硫酸バリウム及び酸化チタンであり、特に好ましくは硫酸バリウムである。

[0070] 機能層中の白色顔料の含有量は、好ましくは50～90質量%の範囲、より好ましくは60～90質量%の範囲である。

[0071] 以下、硫酸バリウムを白色顔料の例として、本発明に係る白色顔料を含有する機能層を説明する。

[0072] 本発明に係る白色顔料を含有する機能層106は、硫酸バリウムとバインダー樹脂から構成されることが好ましい。バインダー樹脂としては、ウレタン系、アクリル系、エポキシ系、ビニル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ゴム系等の合成樹脂が挙げられる。特に高い柔軟性を機能層に与えるためには、JIS-Z2246におけるショア硬度が20以下となるようなバインダー樹脂を選択することが好ましい。

[0073] 白色顔料を含有する機能層106に含有させる硫酸バリウムは、光反射剤として用いるものである。硫酸バリウムとバインダー樹脂の比率は、塗膜が

凝集破壊しやすくなるのを防止するため、塗膜物性の点から臨界顔料濃度以下にすることが好ましい。

[0074] 白色顔料を含有する機能層106には、上述したもの他、分散剤、レベリング剤、老化防止剤、可塑剤、帯電防止剤、蛍光増白剤等の各種添加剤を添加することも可能である。

[0075] また、白色顔料を含有する機能層106の層厚としては、光拡散反射を効率よく行うために、1～100 μ mの範囲内であることが好ましく、5～100 μ mの範囲が好ましく機能層の層厚が1 μ m以上であると、光波長450nm以下の光を効率よく反射でき、光反射材料としての機能を果たしやすくなる。

[0076] 一方、層厚の上限は特に規定する必要がないが、100 μ m以内であれば柔軟性を付与できる樹脂を使用する効果と合わせて、有機EL素子の可撓性を満たすことができる。

[0077] 白色顔料を含有する機能層106は、上記硫酸バリウムとバインダー樹脂、及び上記添加剤を含む塗布液を塗布して形成されることが好ましいが、塗布法の具体例としては、例えば、ローラーコート法、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、この中から適宜選択される。白色顔料を含有する機能層106は、所定の層厚で塗布された後、公知の乾燥方法によって乾燥され形成される。

[0078] [平滑層]

本発明に係る平滑層107は、基板110及び白色顔料を含有する機能層106の表面の凹凸に起因する高温・高湿雰囲気下での保存性の劣化やショート（電氣的短絡）等の弊害を防止することを主目的とするものである。

[0079] 本発明に係る平滑層107は、この上に第一透明電極101を良好に形成させる平坦性を有することが重要であり、その表面性は、算術平均粗さRaが0.5～50nmの範囲内であることが好ましい。更に好ましくは30nm以下、特に好ましくは10nm以下、最も好ましくは5nm以下である。

すなわち、平滑層 107 の有機発光層 103 側の表面の算術平均粗さ R_a を $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内とすることで、積層する第一透明電極のショート等の不良を抑制することができる。なお、算術平均粗さ R_a については、 0 nm が好ましいが実用レベルの限界値として 0.5 nm を下限値とする。

[0080] また、本願において、表面の算術平均粗さ R_a とは、JIS B0601-2001 に準拠した算術平均粗さを表している。

[0081] なお、表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、AFM（原子間力顕微鏡 Atomic Force Microscope: Digital Instruments 社製）を用い、極小の先端半径の触針を持つ検出器で連続測定した凹凸の断面曲線から算出され、極小の先端半径の触針により測定方向が $30 \mu\text{m}$ の区間内を 3 回測定し、微細な凹凸の振幅に関する平均の粗さから求めた。

[0082] 平滑層 107 は、有機発光層 103 からの発光光が入射する。そのため、平滑層 107 の平均屈折率 n_f は、有機発光層 103 に含まれる有機機能層の屈折率と近い値であることが好ましい。具体的には、有機発光層 103 には一般的に高屈折率の有機材料が用いられるため、平滑層 107 は、有機発光層 103 からの発光光の発光極大波長のうち最も短い発光極大波長において、平均屈折率 n_f が 1.50 以上、特に 1.65 以上、 2.50 未満の高屈折率層であることが好ましい。平均屈折率 n_f が 1.50 以上、 2.50 未満であれば、単独の素材で形成されていてもよいし、混合物で形成されていてもよい。このような混合系の場合、平滑層 1 の平均屈折率 n_f は、各々の素材固有の屈折率に体積比率を乗じた合算値により算出される計算屈折率を用いる。また、この場合、各々の素材の屈折率は、 1.50 未満若しくは 2.50 以上であってもよく、混合した膜の平均屈折率 n_f として 1.50 以上、 2.50 未満を満たしていればよい。

[0083] ここで、平滑層の「平均屈折率 n_f 」とは、単独の素材で形成されている場合は、単独の素材の屈折率であり、混合系の場合は各材料の密度に基づき、所望の体積比率になるように質量を計算し、混合することで、各々の素材

固有の屈折率に体積比率を乗じた合算値により算出される計算屈折率を算出している。

[0084] なお、屈折率の測定は、平滑層単膜を作製し、25℃の雰囲気下で、発光ユニットからの発光光の発光極大波長のうち最も短い発光極大波長の光線を照射し、アッペ屈折率計（ATAGO社製、DR-M2）を用いて行う。

[0085] 平滑層107に用いられるバインダーとしては、公知の樹脂が特に制限なく使用可能であり、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等の樹脂フィルム、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（製品名Siila-DEC、チッソ株式会社製）、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば、（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素共重合体等が挙げられる。これら樹脂は、2種以上混合して使用することができる。これらの中でも、有機無機ハイブリッド構造を有するものが好ましい。

[0086] また、以下の親水性樹脂を使うことも可能である。親水性樹脂としては水溶性の樹脂、水分散性の樹脂、コロイド分散樹脂又はそれらの混合物が挙げられる。親水性樹脂としては、アクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、フッ素系等の樹脂が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプン、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシルメチルセルロース

、ヒドロキシルエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール等のポリマーを挙げることができるが、これらの中でも、ポリビニルアルコールが好ましい。

[0087] バインダー樹脂として用いられるポリマーは、1種類を単独で用いてもよいし、必要に応じて2種類以上を混合して使用してもよい。

[0088] また、同様に、従来公知の樹脂粒子（エマルジョン）等も好適にバインダーとして使用可能である。

[0089] また、バインダーとしては、主として紫外線・電子線によって硬化する樹脂、すなわち、電離放射線硬化型樹脂に熱可塑性樹脂と溶剤とを混合したものや熱硬化型樹脂も好適に使用できる。

[0090] このようなバインダー樹脂としては、飽和炭化水素又はポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがより好ましい。

[0091] また、バインダーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーを得るためには、二つ以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

[0092] 平滑層107に含有されるバインダーに含まれる微粒子ゾルも好適に使用可能である。

[0093] また、高屈折率の平滑層107に含まれるバインダーに分散される粒子径の下限としては、通常5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましく、15nm以上であることがさらに好ましい。また、バインダーに分散される粒子径の上限としては、70nm以下であることが好ましく、60nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることがさらに好ましい。バインダーに分散される粒子径が5～70nmの範囲内であることにより、高い透明性が得られる点で好ましい。本発明の効果を損なわない限り、粒子径の分布は制限されず、広くても狭くても複数の分布を持ってもよい。

[0094] 本発明に係る平滑層 107 に含有される粒子としては、安定性の観点から、 TiO_2 （二酸化チタンゾル）であることがより好ましい。また、 TiO_2 の中でも、特にアナターゼ型よりルチル型の方が、触媒活性が低いため、平滑層 107 や隣接した層の耐候性が高くなり、さらに屈折率が高いことから好ましい。

[0095] 本発明で用いることのできる二酸化チタンゾルの調製方法としては、例えば、特開昭 63-17221 号公報、特開平 7-819 号公報、特開平 9-165218 号公報、特開平 11-43327 号公報等を参照することができる。

[0096] 平滑層 107 の厚さは、基板及び白色顔料を含有する機能層の表面粗さを緩和するためにある程度厚い必要があるが、一方で吸収によるエネルギーロスを生じない程度に薄い必要がある。具体的には 0.1～5 μm の範囲内が好ましく、0.5～2 μm の範囲内が更に好ましい。

[0097] 平滑層 107 の作製方法は、例えば、白色顔料を含有する機能層を形成した後、ナノ TiO_2 粒子が分散する分散液と樹脂溶液を混合し、フィルターで濾過して平滑層作製溶液を得る。そして、得られた平滑層作製溶液を白色顔料を含有する機能層上に塗布して、乾燥した後、加熱して平滑層を作製する。

[0098] また、平滑層 107 として、ガスバリアー性を付与することも好ましく、このようなガスバリアー性を付与する材料としては、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良く、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。

[0099] 例えば、下記無機前駆体化合物を含有する塗布液を塗布し改質処理により形成することも好ましい。

[0100] 本発明に用いられる無機前駆体化合物とは、特定の雰囲気下で真空紫外線照射によって金属酸化物や金属窒化物や金属酸化窒化物を形成しうる化合物であれば特に限定されないが、本発明に適する化合物としては、特開平 8-112879 号公報に記載されているように比較的低温で改質処理され得る

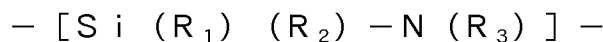
化合物が好ましい。

[0101] 具体的には、無機前駆体化合物として、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するポリシラザン、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合と $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合の両方を含むポリシロキサザン等を上げることができる。これらは2種以上を混合して使用することができる。また、異なる化合物を逐次積層したり、同時積層したりしても使用可能である。

[0102] 中でも好ましくはポリシラザンであり、本発明で用いられるポリシラザンとは、ケイ素-窒素結合を持つポリマーで、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 等からなる SiO_2 、 Si_3N_4 及び両方の中間固溶体 SiO_xN_y （ $x: 0.1 \sim 1.9$ 、 $y: 0.1 \sim 1.3$ ）等の無機前駆体ポリマーである。

[0103] 本発明に好ましく用いられるポリシラザンとしては、下記一般式（A）で表される。

[0104] 一般式（A）



一般式（A）中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。

[0105] 本発明では、緻密性の観点から、 R_1 、 R_2 及び R_3 のすべてが水素原子であるパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0106] ポリシラザンは、有機溶媒に溶解した溶液の状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、例えば、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のNN120-20、NAX120-20、NL120-20などが挙げられる。

[0107] 上記ポリシラザンを含む塗布液を塗布及び乾燥した後、真空紫外線を照射することにより改質処理することができる。

[0108] ポリシラザンを含有する塗布液を調製する有機溶媒としては、ポリシラザ

ンと容易に反応してしまうようなアルコール系や水分を含有するものを用いることは避けることが好ましい。適用可能な有機溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用でき、具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。これらの有機溶媒は、ポリシラザンの溶解度や有機溶媒の蒸発速度等の目的に併せて選択し、複数の有機溶媒を混合してもよい。

[0109] ポリシラザンを含有する平滑層形成用塗布液中のポリシラザンの濃度は、平滑層の層厚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0.2～35質量%の範囲内である。

[0110] 酸窒化ケイ素への変性を促進するために、平滑層形成用塗布液にアミン触媒や、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を添加することもできる。本発明においては、アミン触媒を用いることが特に好ましい。具体的なアミン触媒としては、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-1，3-ジアミノプロパン、N，N，N'，N'-テトラメチル-1，6-ジアミノヘキサン等が挙げられる。

[0111] ポリシラザンに対するこれら触媒の添加量は、平滑層形成用塗布液全質量に対して0.1～10質量%の範囲内であることが好ましく、0.2～5質量%の範囲内であることがより好ましく、0.5～2質量%の範囲内であることが更に好ましい。触媒添加量を上記で規定する範囲内とすることにより、反応の急激な進行による過剰なシラノール形成、及び膜密度の低下、膜欠陥の増大のなどを避けることができる。

[0112] ポリシラザンを含有する平滑層形成用塗布液を塗布する方法としては、任意の適切な湿式塗布方法が採用され得る。具体例としては、例えば、ローラーコート法、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。

[0113] 塗膜の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さとして $50\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは $70\text{ nm} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあり、 $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあることが更に好ましい。

[0114] 平滑層は、ポリシラザンを含む層に真空紫外線（VUV）を照射する工程で、ポリシラザンの少なくとも一部が酸化ケイ素へと改質される。

[0115] ここで、真空紫外線照射工程でポリシラザンを含む塗膜が改質され、 SiO_xN_y の特定組成となる推定メカニズムについて、パーヒドロポリシラザンを一例として説明する。

[0116] パーヒドロポリシラザンは「 $-(\text{SiH}_2-\text{NH})_n-$ 」の組成で示すことができる。 SiO_xN_y で示す場合、 $x=0$ 、 $y=1$ である。 $x>0$ となるためには外部の酸素源が必要であるが、これは、

- (i) ポリシラザン塗布液に含まれる酸素や水分、
 - (ii) 塗布乾燥過程の雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、
 - (iii) 真空紫外線照射工程での雰囲気中から塗膜に取り込まれる酸素や水分、オゾン、一重項酸素、
 - (iv) 真空紫外線照射工程で印加される熱等により基材側からアウトガスとして塗膜中に移動してくる酸素や水分、
 - (v) 真空紫外線照射工程が非酸化性雰囲気で行われる場合には、その非酸化性雰囲気から酸化性雰囲気へと移動した際に、その雰囲気から塗膜に取り込まれる酸素や水分、
- などが酸素源となる。

[0117] 一方、 y については、 Si の酸化よりも窒化が進行する条件は非常に特殊

であると考えられるため、基本的には1が上限である。

[0118] また、Si、O、Nの結合手の関係から、基本的には、 x 、 y は $2x + 3y \leq 4$ の範囲にある。酸化が完全に進んだ $y = 0$ の状態においては、塗膜中にシラノール基を含有するようになり、 $2 < x < 2.5$ の範囲となる場合もある。

[0119] 真空紫外線照射工程でパーヒドロポリシラザンから酸化ケイ素、さらには酸化ケイ素が生じると推定される反応機構について、以下に説明する。

[0120] (1) 脱水素、それに伴うSi-N結合の形成

パーヒドロポリシラザン中のSi-H結合やN-H結合は真空紫外線照射による励起等で比較的容易に切断され、不活性雰囲気下ではSi-Nとして再結合すると考えられる(Siの未結合手が形成される場合もある)。すなわち、酸化することなくSi₃N₄組成として硬化する。この場合はポリマー主鎖の切断は生じない。Si-H結合やN-H結合の切断は触媒の存在や、加熱によって促進される。切断されたHはH₂として膜外に放出される。

[0121] (2) 加水分解及び脱水縮合によるSi-O-Si結合の形成

パーヒドロポリシラザン中のSi-N結合は水により加水分解され、ポリマー主鎖が切断されてSi-OHを形成する。二つのSi-OHが脱水縮合してSi-O-Si結合を形成して硬化する。これは大気中でも生じる反応であるが、不活性雰囲気下での真空紫外線照射中では、照射の熱によって樹脂基材からアウトガスとして生じる水蒸気が主な水分源となると考えられる。水分が過剰になると、脱水縮合しきれないSi-OHが残存し、SiO_{2.1}～SiO_{2.3}の組成で示されるガスバリアー性の低い硬化膜となる。

[0122] (3) 一重項酸素による直接酸化、Si-O-Si結合の形成

真空紫外線照射中、雰囲気下に適当量の酸素が存在すると、酸化力の非常に強い一重項酸素が形成される。パーヒドロポリシラザン中のHやNは、Oと置き換わってSi-O-Si結合を形成して硬化する。ポリマー主鎖の切断により結合の組み換えが生じる場合もあると考えられる。

[0123] (4) 真空紫外線照射及び励起によるSi-N結合切断を伴う酸化

真空紫外線のエネルギーは、パーヒドロポリシラザン中のSi-Nの結合エネルギーよりも高いため、Si-N結合は切断され、周囲に酸素、オゾン、水等の酸素源が存在すると、酸化されてSi-O-Si結合やSi-O-N結合が生じると考えられる。ポリマー主鎖の切断により、結合の組み換えが生じる場合もあると考えられる。

[0124] ポリシラザンを含有する層に真空紫外線照射を施した層の酸化窒化ケイ素の組成の調整は、上述の(1)～(4)の酸化機構を適宜組み合わせて酸化状態を制御することで行うことができる。

[0125] 〈エキシマランプを有する真空紫外線照射装置〉

ポリシラザンを改質処理するのに好ましい紫外線照射装置としては、具体的には、100～230nmの真空紫外線を発する希ガスエキシマランプが挙げられる。

[0126] Xe, Kr, Ar, Ne等の希ガスの原子は、化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。しかし、放電などによりエネルギーを得た希ガスの原子（励起原子）は、他の原子と結合して分子を作ることができる。

[0127] 例えば、希ガスがXe（キセノン）の場合には、下記反応式で示されるように、励起されたエキシマ分子であるXe₂*が基底状態に遷移するときに、172nmのエキシマ光を発光する。

[0128] $e + Xe \rightarrow Xe^*$

$Xe^* + 2Xe \rightarrow Xe_2^* + Xe$

$Xe_2^* \rightarrow Xe + Xe + h\nu (172nm)$

エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないので効率が高いことが挙げられる。また、余分な光が放射されないので、対象物の温度を比較的低温に保つことができる。さらには、始動・再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

[0129] エキシマ光を効率よく照射する光源としては、誘電体バリア放電ランプが挙げられる。

- [0130] 誘電体バリア放電ランプの構成としては、電極間に誘電体を介して放電を起こすものであり、一般的には、誘電体からなる放電容器とその外部とに少なくとも一方の電極が配置されていればよい。誘電体バリア放電ランプとして、例えば、石英ガラスで構成された太い管と細い管とからなる二重円筒状の放電容器中にキセノン等の希ガスが封入され、当該放電容器の外部に網状の第1の電極を設け、内管の内側に他の電極を設けたものがある。
- [0131] 誘電体バリア放電ランプは、電極間に高周波電圧等を加えることによって放電容器内部に誘電体バリア放電を発生させ、放電により生成されたキセノン等のエキシマ分子が解離する際にエキシマ光を発生させる。
- [0132] 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、温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域の単一波長でエネルギーを照射するため、照射光自体による照射対象物の温度上昇を抑えられる特徴を持っている。
- [0133] ポリシラザン層塗膜が受ける塗膜面での真空紫外線の照度は $30 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 160 \text{ mW/cm}^2$ の範囲内であることがより好ましい。 30 mW/cm^2 以上であれば、改質効率の低下の懸念がなく、 200 mW/cm^2 以下であれば、塗膜にアブレーションを生じることがなく、基材にダメージを与えないため好ましい。
- [0134] ポリシラザン層塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は、 $200 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $500 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内であることがより好ましい。 200 mJ/cm^2 以上であれば、改質を十分に行うことができ、 10000 mJ/cm^2 以下であれば、過剰改質にならずクラック発生や、樹脂基材の熱変形を防止することができる。
- [0135] 〔第一透明電極〕
- 第一透明電極は、通常有機EL素子に使用可能な全ての電極を使用することができる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／同混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニ

ウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0136] 例えば、図2に示すとおり、第一透明電極101は、基板110側から、下地層101aと、この上部に成膜された電極層101bとを順に積層した2層構造であることが好ましい。このうち、電極層101bは、例えば、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された層であり、下地層101aは、例えば、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物を含有する層であることが好ましい。

[0137] なお、第一透明電極101の透明とは、光波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。また、電極層101bにおいて主成分とは、電極層101b中の含有量が98質量%以上であることをいう。

[0138] (1) 下地層

下地層101aは、電極層101bの基板110側に設けられる層である。下地層101aを構成する材料としては、特に限定されるものではなく、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層101bの成膜に際し、銀の凝集を抑制できるものであれば良く、例えば、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物等が挙げられる。

[0139] 下地層を構成する窒素原子を含んだ化合物としては、分子内に窒素原子を含んでいる有機化合物であれば特に限定されないが、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物であることが好ましい。窒素原子をヘテロ原子とした複素環としては、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、アゾリジン、アゾール、アジナン、ピリジン、アゼパン、アゼピン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ピラジン、モルホリン、チアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、カルバゾール、ベンゾーC-シンノリン、ポルフィリン、クロリン、コリン等が挙げられる。

[0140] 硫黄原子を有する有機化合物は、分子内に、スルフィド結合、ジスルフィド結合、メルカプト基、スルホン基、チオカルボニル結合等を有している化合物であることが好ましい。これらの中でも、スルフィド結合又はメルカプト基を有していることが好ましい。

[0141] 上記有機化合物は、1種でもよく、2種以上を混合してもよい。また、窒素原子及び硫黄原子を有していない化合物を、下地層の効果を阻害しない範囲で混合することも許される。

[0142] 下地層101aが、低屈折率材料（屈折率1.7未満）からなる場合、その層厚の上限としては、50nm未満であることが好ましく、30nm未満であることがより好ましく、10nm未満であることがさらに好ましく、5nm未満であることが特に好ましい。層厚を50nm未満とすることにより、光学的ロスが最小限に抑えられる。一方、層厚の下限としては、0.05nm以上であることが好ましく、0.1nm以上であることがより好ましく、0.3nm以上であることが特に好ましい。層厚を0.05nm以上とすることにより、下地層101aの成膜を均一とし、その効果（銀の凝集抑制）を均一とすることができる。

[0143] 下地層101aが、高屈折率材料（屈折率1.7以上）からなる場合、その層厚の上限としては特に制限はなく、層厚の下限としては上記低屈折率材料からなる場合と同様である。

[0144] ただし、単なる下地層101aの機能としては、均一な成膜が得られる必要層厚で形成されれば十分である。

[0145] 下地層101aの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法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。

[0146] （2）電極層

電極層101bは、好ましくは銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であって、下地層101a上に成膜された層であることが好ましい

。

[0147] このような電極層 101b の成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法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 法など）、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。

[0148] また、電極層 101b は、下地層 101a 上に成膜されることにより、電極層 101b 成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであってもよい。

[0149] 電極層 101b を構成する銀 (Ag) を主成分とする合金としては、例えば、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。

[0150] さらに、銀に対してアルミニウム (Al) や金 (Au) を 2 原子数%程度添加して共蒸着することも好ましい。

[0151] 以上のような電極層 101b 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。

[0152] さらに、この電極層 101b は、層厚が 5 ~ 30 nm の範囲内であることが好ましい。層厚が 30 nm より薄い場合には、層の吸収成分又は反射成分が少なく、第一透明電極 101 の透過率が大きくなる。また、層厚が 5 nm より厚い場合には、層の導電性を十分に確保することができる。好ましくは 8 ~ 20 nm の範囲であり、さらに好ましくは 10 ~ 15 nm の範囲である。

。

[0153] なお、以上のような下地層 101a とこの上部に成膜された電極層 101b とからなる積層構造の第一透明電極 101 は、電極層 101b の上部が保護膜で覆われていたり、別の電極層が積層されていたりしてもよい。この場合、第一透明電極 101 の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び別の電極層が光透過性を有することが好ましい。

[0154] (3) 第一透明電極の効果

以上のような構成の第一透明電極 101 は、例えば、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも 1 種の原子を有する有機化合物を用いて構成された下地層 101a 上に、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 101b を設けた構成である。これにより、下地層 101a の上部に電極層 101b を成膜する際には、電極層 101b を構成する銀原子が下地層 101a を構成する窒素原子又は硫黄原子を含んだ化合物と相互作用し、下地層 101a 表面において銀原子の拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。

[0155] ここで、一般的に銀を主成分とした電極層 101b の成膜においては、核成長型 (V o l u m e r - W e b e r : V W 型) で薄膜成長するため、銀粒子が島状に孤立しやすく、層厚が薄いときは導電性を得ることが困難であり、シート抵抗値が高くなる。したがって、導電性を確保するには層厚を厚くする必要があるが、層厚を厚くすると光透過率が下がるため、第一透明電極としては用いることが困難であった。

[0156] しかしながら、上述したように下地層 101a 上において銀の凝集が抑えられるため、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 101b の成膜においては、核成長型ではなく、単層成長型 (F r a n k - v a n d e r M e r w e : F M 型) で薄膜成長するようになる。

[0157] 第一透明電極 101 は、光波長 550nm での光透過率が 50% 以上である透明電極であることが好ましく、下地層 101a を設けることによって、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 101b は薄膜化が可能であり、十分に光透過性の良好な膜となり得る。一方、第一透明電極 101 の導電性は、主に、電極層 101b によって確保される。銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 101b は導電性に優れており、より薄い層厚で導電性が確保される。したがって、第一透明電極 101 の導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になるものである。

[0158] さらに、本発明に係る第一透明電極は、銀電極での鏡面光反射が発生しない程度の範囲で、薄膜化に調整が可能であるため、発光輝度の向上に寄与す

ることができる。

[0159] 〔有機発光層〕

(1) 発光層

有機発光層 103 には少なくとも発光層 103 c が含まれる。

[0160] 本発明に用いられる発光層 103 c には、発光材料としてリン光発光化合物が含有されていることが好ましい。なお、発光材料として、蛍光材料が使用されてもよいし、リン光発光化合物と蛍光材料とを併用してもよい。

[0161] この発光層 103 c は、電極又は電子輸送層 103 d から注入された電子と、正孔輸送層 103 b から注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層 103 c の層内であっても発光層 103 c と隣接する層との界面であってもよい。

[0162] このような発光層 103 c としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。この場合、各発光層 103 c 間には、非発光性の中間層（図示略）を有していることが好ましい。

[0163] 発光層 103 c の層厚の総和は 1 ~ 100 nm の範囲内にあることが好ましく、より低い駆動電圧を得ることができることから 1 ~ 30 nm の範囲内であることがより好ましい。

[0164] なお、発光層 103 c の層厚の総和とは、発光層 103 c 間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む層厚である。

[0165] 複数層を積層した構成の発光層 103 c の場合、個々の発光層の層厚としては、1 ~ 50 nm の範囲内に調整することが好ましく、更に、1 ~ 20 nm の範囲内に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色に対応する場合、青、緑、赤の各発光層の層厚の関係については、特に制限はない。

[0166] 以上のような発光層 103 c は、公知の発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により成膜して形成することができる。

[0167] 発光層に含まれる発光ドーパント（発光ドーパント化合物ともいう）、ホスト化合物について説明する。

[0168] (1-1) ホスト化合物

ここで、本発明においてホスト化合物とは、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%以上であり、かつ室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0169] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光ドーパントを複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

[0170] また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

[0171] 併用してもよい公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

[0172] 公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0173] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同

2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。

[0174] (1-2) 発光ドーパント

本発明に用いられる発光ドーパントについて説明する。

[0175] より発光効率の高い有機EL素子を得る観点から、本発明の有機EL素子の発光層としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、リン光ドーパントを含有することが好ましい。

[0176] (1-3) リン光ドーパント

本発明に用いられるリン光ドーパントは、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、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0177] 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(1992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が、本発明に係るリン光ドーパントは、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)が達成できればよい。

[0178] リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの

再結合が起こりリン光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が、いずれの場合においても、リン光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である。

[0179] 本発明に使用できる公知のリン光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。

[0180] 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、米国特許出願公開第2006/835469号明細書、米国特許出願公開第2006/0202194号明細書、米国特許出願公開第2007/0087321号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2002/0034656号明細書、米国特許第7332232号明細書、米国特許出願公開第2009/0108737号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、

米国特許出願公開第2006/0008670号明細書、米国特許出願公開第2009/0165846号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2006/0263635号明細書、米国特許出願公開第2003/0138657号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2006/0251923号明細書、米国特許出願公開第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、米国特許出願公開第2007/0190359号明細書、米国特許出願公開第2008/0297033号明細書、米国特許第7338722号明細書、米国特許出願公開第2002/0134984号明細書、米国特許第7279704号明細書、米国特許出願公開第2006/098120号明細書、米国特許出願公開第2006/103874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、米国特許出願公開第2012/228583号明細書、米国特許出願公開第2012/212126号明細書、特開2012-069737号公報、特開2011-181303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。

[0181] 中でも、好ましいリン光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-硫黄結合のうち少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0182] 有機EL素子100においては、少なくとも一つの発光層103cに2種以上のリン光発光性化合物を含有していても良く、発光層103cにおけるリン光発光性化合物の濃度比が発光層103cの層厚方向で変化していてもよい。

[0183] リン光発光性化合物は好ましくは発光層103cの総量に対し0.1体積%以上30体積%未満であることが好ましい。

[0184] (1-4) 蛍光性化合物

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

[0185] (2) 注入層（正孔注入層、電子注入層）

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と発光層103cの間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層103aと電子注入層103eとがある。

[0186] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層 103a であれば、アノードと発光層 103c 又は正孔輸送層 103b の間、電子注入層 103e であればカソードと発光層 103c 又は電子輸送層 103d との間に存在させてもよい。

[0187] 正孔注入層 103a は、特開平 9-45479 号公報、同 9-260062 号公報、同 8-288069 号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

[0188] 電子注入層 103e は、特開平 6-325871 号公報、同 9-17574 号公報、同 10-74586 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明の電子注入層 103e はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその層厚は 1nm~10 μ m の範囲が好ましい。

[0189] (3) 正孔輸送層

正孔輸送層 103b は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層 103a、電子阻止層も正孔輸送層 103b に含まれる。正孔輸送層 103b は単層又は複数層設けることができる。

[0190] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、

また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0191] 正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0192] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-*p*-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) -4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル) -4, 4' -ジアミノビフェニル; N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン; 4-(ジ-*p*-トリルアミノ) -4' - [4-(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4' -N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、さらには米国特許第5061569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル) -N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル) -N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

[0193] さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

[0194] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al., Applied Physics Letters, 80 (2002), p. 139に記載されているようないわゆる、p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

[0195] 正孔輸送層103bは、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層103bの層厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmの範囲である。この正孔輸送層103bは、上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよい。

[0196] また、正孔輸送層103bの材料に不純物をドーピングしてp性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0197] このように、正孔輸送層103bのp性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0198] (4) 電子輸送層

電子輸送層103dは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層103e、正孔阻止層(図示略)も電子輸送層103dに含まれる。電子輸送層103dは単層構造又は複数層の積層構造として設けることができる。

[0199] 単層構造の電子輸送層103d、及び、積層構造の電子輸送層103dに

において、発光層 103c に隣接する層部分を構成する電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、カソードより注入された電子を発光層 103c に伝達する機能を有していればよい。このような材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及びオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層 103d の材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、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。

[0200] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq₃）、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジブ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In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送層 103d の材料として用いることができる。

[0201] 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、電子輸送層 103d の材料として好ましく用いることができる。また、発光層 103c の材料としても例示されるジスチルピラジン誘導体も電子輸送層 103d の材料として用いることができるし、正孔注入層 103a、正孔輸送層 103b と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送層 103d の材料として用いることができる。

[0202] 電子輸送層 103d は、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート

法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層103dの層厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmの範囲である。電子輸送層103dは上記材料の1種又は2種以上からなる1層構造であってもよい。

[0203] また、電子輸送層103dに不純物をドーピングし、n性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。さらに電子輸送層103dには、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように電子輸送層103dのn性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

[0204] また電子輸送層103dの材料（電子輸送性化合物）として、上述した下地層101aを構成する材料と同様のものを用いてもよい。これは、電子注入層103eを兼ねた電子輸送層103dであっても同様であり、上述した下地層101aを構成する材料と同様のものを用いてもよい。

[0205] (5) 阻止層（正孔阻止層、電子阻止層）

阻止層は、有機発光層103として、上記各機能層の他に、更に設けられていてもよい。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

[0206] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層103dの機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層1

03dの構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層103cに隣接して設けられていることが好ましい。

[0207] 一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層103bの機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、正孔輸送層103bの構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層の層厚としては、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。

[0208] 以上挙げた正孔注入層103a、正孔輸送層103b、発光層103c、電子輸送層103d、電子注入層103eの各層の製膜は、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。さらに、層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。これらの各層の成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度50～450℃の範囲、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paの範囲、蒸着速度0.01～50nm/秒の範囲、基板温度-50～300℃の範囲、層厚0.1～5μmの範囲で、各条件を適宜選択することが望ましい。

[0209] 〔第二透明電極（対向電極）〕

第二透明電極102は、有機発光層103に電子を供給するカソードとして機能する電極膜であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物、及びこれらの混合物が用いられる。

[0210] 第二透明電極102は、第一透明電極と同様に、通常有機EL素子に使用可能な全ての電極を使用することができる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／同混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合

物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0211] 中でも、第二透明電極102は、第一透明電極101と同様に、銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であることが好ましい。

[0212] このような第二透明電極102の成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法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法など）、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。

[0213] 第二透明電極102を構成する銀（Ag）を主成分とする合金としては、例えば、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。

[0214] さらに、銀に対してアルミニウム（Al）や金（Au）を2原子数％程度添加して共蒸着することも好ましい。

[0215] 以上のような第二透明電極102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。

[0216] さらに、この第二透明電極102は、層厚が5～30nmの範囲内であることが好ましい。層厚が30nmより薄い場合には、層の吸収成分又は反射成分が少なく、第二透明電極102の透過率が大きくなる。また、層厚が5nmより厚い場合には、層の導電性を十分に確保することができる。好ましくは8～20nmの範囲であり、さらに好ましくは10～15nmの範囲である。

[0217] [取り出し電極（不図示）]

取り出し電極は、第一透明電極101及び第二透明電極102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（Mo／Al・Nd合金／Mo）等の金属膜を用いることができる。

[0218] [補助電極（不図示）]

補助電極は、第一透明電極 101 及び第二透明電極 102 の抵抗を下げる目的で設けるものであって、第一透明電極 101 の電極層 101b 及び第二透明電極 102 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 h の取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

[0219] 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 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0220] [電極保護層]

本発明では前記第二透明電極 102 と前記透明封止基材 105 の間には、有機又は無機の化合物を含有する電極保護層 104 を形成することが、当該第二透明電極の表面を平滑にし、かつ機械的な保護を十分にするため、好ましい。また、有機又は無機の化合物を含有することによって、透明封止基材 105 をラミネートする際に、固体封止されるために接着強度が高い。

[0221] 以上のような電極保護層 104 は、可撓性を有することが好ましく、薄型のポリマーフィルム、又は薄型の金属フィルムを用いることができるが、前記下地層、又は有機発光層で用いた有機化合物を適宜選択して、前記塗布法又は蒸着法によって形成された層であることも好ましい。

[0222] 本発明に係る電極保護層は、金属酸化物を含有することが固体封止の観点から好ましく、当該金属酸化物の具体例としては、酸化モリブデンが挙げられる。

[0223] 本発明に係る電極保護層の好ましい層厚としては目的に応じて適切に設定され得るが、例えば、 $10\ \text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $15\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 程度であることがより好ましく、 $20 \sim 500\ \text{nm}$ の範囲であることがさらに好ましい。

[0224] 〔透明封止基材〕

本発明に係る透明封止基材 105 は、その機能としては、有機 EL 素子 100 をラミネートして封止するものであり、図示例のように、例えば接着剤を含有する接着層（不図示）によって、電極保護層 104 側及び基板 110 側に固定されるものである。このような透明封止基材 105 は、有機 EL 素子 100 における第一透明電極 101 及び第二透明電極 102 の端子部分を露出させ、少なくとも有機発光層 103 を完全に覆う状態で設けられる。

[0225] 本発明に係る透明封止基材 105 は、可撓性を有することが好ましく、かつガスバリアー性を有することが好ましい。

[0226] 透明封止基材 105 は、支持体としての透明樹脂基材と、1 層以上のガスバリアー層とで、構成されていることが好ましい。

[0227] 透明封止基材 105 は、従来公知の基材であり、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、PMMA 等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂等の各樹脂フィルムが挙げられ、更に、シクロオレフィン系やセルロースエステル系のものも用いることができる。また、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（製品名 Sila-DEC、チッソ株式会社製）、更には前記樹脂材料を 2 層以上積層してなる樹脂フィルム等を挙げることができる。

[0228] 基板 110 と同様に、コストや入手容易性の観点から、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）、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。

[0229] 中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸

延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムが好ましい。

[0230] 透明樹脂基材の厚さは10～500 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは20～250 μ mの範囲であり、さらに好ましくは30～150 μ mの範囲である。樹脂基材の厚さが10～500 μ mの範囲にあることで、安定したガスバリアー性を得られ、また、ロール・ツー・ロール方式の搬送に適したものになる。

[0231] ガスバリアー層は、特に限定されるものではないが、好ましくは光取り出しのために、平均屈折率を1.50～2.50の範囲に制御する観点から、樹脂基板上に少なくとも1層の無機前駆体化合物を含有する塗布液が塗布され、次いで真空紫外線照射によって改質処理を施したガスバリアー層であることが好ましい。中でも、前記平滑層に用いたポリシラザンを含む塗布液を塗布し、真空紫外線照射によって酸化ケイ素に改質処理した層であることが好ましい。当該酸化ケイ素に改質処理した層の形成方法は、前記平滑層の項で説明した方法を取り得る。

[0232] 〈封止（ラミネート）方法〉

透明封止基材105による封止（ラミネート）方法は、特に限定されるものではないが、例えば上記有機EL素子100を酸素及び水分濃度が一定の環境下（例えば、酸素濃度10ppm以下、水分濃度10ppm以下のグローブボックス内等）に置き、減圧下（ 1×10^{-3} MPa以下）で吸引しながら加重をかけてプレスして、透明封止基材105に形成した接着層によって当該有機EL素子100をラミネートし、その後、熱風循環式オーブン、赤外線ヒーター、ヒートガン、高周波誘導加熱装置、ヒートツールの圧着による加熱等によって、当該接着層を熱硬化することによって行われる。

[0233] 接着剤としては、特に制限はないが、具体的には、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ビニルベンジル樹脂等の種々の熱硬化性樹脂が好ましい。中でも、低温硬化性や接着性等の観点から、エポキシ樹脂が好

ましい。

[0234] エポキシ樹脂としては、平均して1分子当り2個以上のエポキシ基を有するものであればよく、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂（具体的には、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー-p-アミノフェノール、ジグリシジルトルイジン、ジグリシジルアニリン等）、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン構造を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のグリシジルエーテル化物、及びアルコール類のジグリシジルエーテル化物、並びにこれらのエポキシ樹脂のアルキル置換体、ハロゲン化物及び水素添加物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0235] これらの中でも、樹脂組成物の高い耐熱性及び低い透湿性を保つ等の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン構造を有するエポキシ樹脂等が好ましい。

[0236] また、エポキシ樹脂は、液状であっても、固形状であっても、液状と固形状の両方を用いてもよい。ここで、「液状」及び「固形状」とは、25℃でのエポキシ樹脂の状態である。塗工性、加工性、接着性等の観点から、使用するエポキシ樹脂全体の10質量%以上が液状であるのが好ましい。

[0237] また、エポキシ樹脂は反応性の観点から、エポキシ当量が100～1000の範囲のものが好ましく、より好ましくは120～1000の範囲のものである。ここでエポキシ当量とは1グラム当量のエポキシ基を含む樹脂のグラム数（g／eq）であり、JIS K-7236に規定された方法に従って測定されるものである。

[0238] エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ樹脂を硬化する機能を有するものであれば特に限定されないが、樹脂組成物の硬化処理時における素子（特に有機EL素子）の熱劣化を抑制する観点から、樹脂組成物の硬化処理は好ましくは140℃以下、より好ましくは120℃以下で行うのが好ましく、硬化剤はかかる温度領域にてエポキシ樹脂の硬化作用を有するものが好ましい。

[0239] 具体的には、一級アミン、二級アミン、三級アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド等が挙げられるが、中でも、速硬化性の観点から、アミンアダクト系化合物（アミキュアPN-23、アミキュアMY-24、アミキュアPN-D、アミキュアMY-D、アミキュアPN-H、アミキュアMY-H、アミキュアPN-31、アミキュアPN-40、アミキュアPN-40J等（いずれも味の素ファインテクノ社製））、有機酸ジヒドラジド（アミキュアVDH-J、アミキュアUDH、アミキュアLDH等（いずれも味の素ファインテクノ社製））等が好ましい。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0240] エポキシ樹脂は極めて良好な低温硬化性を有しており、硬化温度の上限は140℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下が更に好ましい。一方、硬化物の接着性を確保するという観点から、硬化温度の下限は50℃以上が好ましく、55℃以上がより好ましい。また、硬化時間の上限は120分以下が好ましく、90分以下がより好ましく、60分以下が更に好ましい。一方、硬化物の硬化を確実に行うという観点から、硬化時間の下限は20分以上が好ましく、30分以上がより好ましい。これによって、有機EL素子の熱劣化を極めて小さくすることができる。

[0241] 《有機EL素子の用途》

本発明の有機EL素子は、面発光体であり、各種の発光光源として用いることができる。例えば、家庭用照明や車内照明等の照明装置、時計や液晶用のバックライト、看板広告用照明、信号機の光源、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等に使用することができる。

[0242] 特に、本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。特に本発明の有機EL素子は、トップエミッション型であるため、表示装置に用いるとコントラストが高く、優れた表示性能を実現することができる。

[0243] 動画再生用の表示装置として使用する場合は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。また、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、カラー又はフルカラー表示装置を作製することが可能である。

実施例

[0244] 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」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0245] 実施例1

〔有機EL素子101の作製〕

（基板の作製）

厚さ125 μ 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）を、アルミニウム（Al）を入れたタングステン製の抵抗加熱ボートが取り付けられた真空槽へ入れ、真空度 4×10^{-4} Paまで減圧し、成膜速度0.3～0.5 nm/秒で、層厚25 μ mのアルミニウム

(A1)層をPETフィルム上に蒸着製膜し、光反射性の基板を作製した。

[0246] 当該基板は、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、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下のガスバリアー性基板であることを確認した。

[0247] (白色顔料を含有する機能層の形成)

白色顔料を含有する機能層として、白色顔料を含有する光拡散反射層を下記塗布液を用いて形成した。

[0248] 〈塗布液Aの調製〉

硫酸バリウム（商品名B-54：堺化学工業社）をショア硬度5～7のウレタン系ポリエステルポリオール樹脂（商品名バーノックD6-439：DIC株式会社）に顔料：樹脂＝6：1（質量比）で分散し塗布液Aを調製した。

[0249] 上記塗布液Aをワイヤーバーにて、前記基板のアルミニウム（A1）層上に、乾燥塗膜が $50 \mu\text{m}$ になるように塗布液Aを塗工し、 80°C で乾燥して、白色顔料を含有する光拡散反射層を形成した。

[0250] 形成した白色顔料を含有する光拡散反射層の相対拡散反射率は、光波長 $380 \sim 550 \text{ nm}$ の領域で平均95%であった。測定は日立分光光度計 U-4100を用いて測定した。

[0251] (第一透明電極の形成)

前記形成した光拡散反射層上に、厚さ 150 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 mm^2 平方になるようなパターンとした。

[0252] (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%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 nm になるように塗布した。

[0253] 〈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。

[0254] 〈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 100 mm、吐出風速 1 m/s、幅手の風速分布 5%、温度 100℃ で溶媒を除去した後、引き続き、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。

[0255] (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 40 nm になるように塗布した。

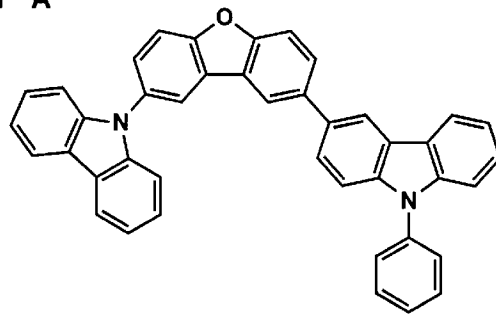
[0256] 〈白色発光層形成用塗布液〉

ホスト材として下記化学式 H-A で表される化合物 1.0 g 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 100 mg、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 0.2 mg、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 0.2 mg、100 g 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。

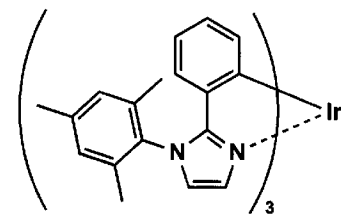
[0257]

[化1]

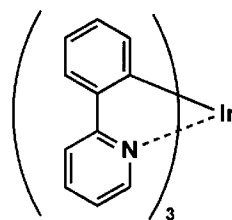
H-A



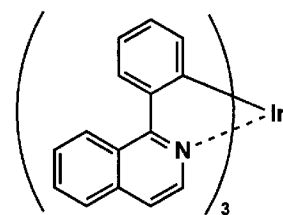
D-A



D-B



D-C



[0258] 〈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。

。

[0259] 〈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%、温度 60℃ で溶媒を除去した後、引き続き、温度 130℃ で加熱処理を行い、発光層を形成した。

[0260] (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。

[0261] 〈塗布条件〉

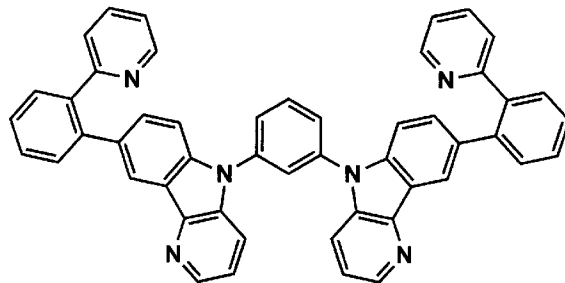
塗布工程は窒素ガス濃度 99% 以上の雰囲気中で、電子輸送層形成用塗布液の塗布温度を 25℃ とした。

[0262] 〈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。

[0263] [化2]

E-A



[0264] 〈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%、温度60℃で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理部で、温度200℃で加熱処理を行い、電子輸送層を形成した。

[0265] (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。

[0266] (第二透明電極の形成)

上記で形成した電子注入層の上であって、第一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、第二透明電極形成材料としてITO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の第二透明電極を積層した。

[0267] (裁断)

以上のように、第二透明電極までが形成された各積層体を、再び窒素雰囲気中に移動し、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。

[0268] (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。

[0269] 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。

[0270] (封止)

透明封止基材として、下記ガスバリアー層付きPET基材を用いて、有機EL素子101を作製した。PET基材は、厚さ125 μ 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）を用いた。

[0271] 当該ガスバリアー層付きPET基材を用いた透明封止基材の接着は、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、有機EL素子に向けて、ガスバリアー層付きPET基材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。

[0272] 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。

[0273] 〈ガスバリアー層付きPET基材〉

(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。

[0274] 上記で得られた塗布液を、スピンコーターにて上記PET基材上に厚さが300nm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。

[0275] ポリシラザン塗膜を形成した後、下記の方法に従って、6000mJ/cm²の真空紫外線照射処理を施してガスバリアー層を形成した。

[0276] 〈真空紫外線照射条件・照射エネルギーの測定〉

真空紫外線照射は、図3に模式図で示した装置を用いて行った。

[0277] 図3において、201は装置チャンバーであり、図示しないガス供給口から内部に窒素と酸素とを適量供給し、図示しないガス排出口から排気することで、チャンバー内部から実質的に水蒸気を除去し、酸素濃度を所定の濃度に維持することができる。202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、203は外部電極を兼ねるエキシマランプのホルダーである。204は試料ステージである。試料ステージ204は、図示しない移動手段により装置チャンバー201内を水平に所定の速度で往復移動することができる。また、試料ステージ204は図示しない加熱手段により、所定の温度に維持することができる。205はポリシラザン塗膜が形成された試料である。試料ステージが水平移動する際、試料の塗布層表面と、エキシマランプ管面との最短距離が3mmとなるように試料ステージの高さが調整されている。206は遮光板であり、Xeエキシマランプ202のエージング中に試料の塗布層に真空紫外光が照射されないようにしている。

[0278] 真空紫外線照射工程で塗膜表面に照射されるエネルギーは、浜松ホトニクス株式会社製の紫外線積算光量計：C8026/H8025 UV POWER METERを用い、172nmのセンサーヘッドを用いて測定した。測定に際しては、Xeエキシマランプ管面とセンサーヘッドの測定面との最短距離が、3mmとなるようにセンサーヘッドを試料ステージ204中央に設置し、かつ、装置チャンバー201内の雰囲気、真空紫外線照射工程と同一の酸素濃度となるように窒素と酸素とを供給し、試料ステージ204を0.5m/minの速度（図3のV）で移動させて測定を行った。測定に先立ち、Xeエキシマランプ202の照度を安定させるため、Xeエキシマランプ点灯後に10分間のエージング時間を設け、その後試料ステージを移動させて測定を開始した。

[0279] この測定で得られた照射エネルギーを元に、試料ステージの移動速度を調整することで6000mJ/cm²の照射エネルギーとなるように調整した。なお、真空紫外線照射に際しては、照射エネルギー測定時と同様に、10分間のエージング後に行った。

[0280] [有機EL素子102の作製]

有機EL素子101の作製において、白色顔料を含有する機能層と第一透明電極の間に平滑層を設けた以外は同様にして有機EL素子102を作製した。

[0281] (平滑層)

前記形成した白色顔料を含有する機能層上に、層厚600nmの下記平滑層を形成した。当該平滑層の表面粗さ（算術平均粗さRa）を測定したところ、Ra=5nmであった。

[0282] 〈平滑層の形成〉

前記形成した白色顔料を含有する機能層表面に、下記無機前駆体化合物を含有する塗布液を、減圧押し出し方式のコーターを用いて、乾燥層厚が150nmとなるように、平滑層の1層目を塗布した。

[0283] 無機前駆体化合物を含有する塗布液は、無触媒のパーヒドロポリシラザン

20質量%ジブチルエーテル溶液（A Zエレクトロニックマテリアルズ（株）製アクアミカ NN120-20）とアミン触媒を固形分の5質量%含有するパーヒドロポリシラザン20質量%ジブチルエーテル溶液（A Zエレクトロニックマテリアルズ（株）製アクアミカ NAX120-20）とを混合して用い、アミン触媒を固形分の1質量%に調整した後、さらに、ジブチルエーテルで希釈することにより5質量%ジブチルエーテル溶液として作製した。

[0284] 塗布後、赤外線で基材温度80℃、乾燥時間5分、乾燥雰囲気露点5℃の条件下で乾燥させた。

[0285] 乾燥後、樹脂基材を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。

[0286] 〈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 1000ppm

改質処理後、更に同様にして、2層目、3層目、4層目まで積層し、更に80℃Dry環境で、ポリシラザンの反応を進めて、平滑層を形成した。

[0287] [有機EL素子103の作製]

有機EL素子101の作製において用いたアルミニウム（Al）層を有するPETフィルム上に、さらに下記アルミニウム（Al）層を形成して、鏡面光反射層を有する基板として用いた以外は同様にして、有機発光素子103を作製した。

[0288] （基板の作製）

有機EL素子101の作製において用いたアルミニウム（Al）層を有するPETフィルムを、アルミニウム（Al）を入れたタングステン製の抵抗加熱ボートが取り付けられた真空槽へ入れ、真空度 4×10^{-4} Paまで減圧し、成膜速度0.3～0.5 nm/秒で、層厚300 nmのアルミニウム（Al）層をPETフィルムのアルミニウム（Al）層上に積層製膜し、鏡面光反射性を有する基板を作製した。

[0289] [有機EL素子104の作製]

有機EL素子102の作製において用いたアルミニウム（Al）層を有するPETフィルムの代わりに、有機EL素子103の作製で用いたアルミニウム（Al）層を積層形成した基板を用いた以外は、有機EL素子102の作製と同様にして、有機発光素子104を作製した。

[0290] [有機EL素子105の作製]

有機EL素子101の作製において、機能層として下記黒色光吸収層を形成した以外は同様にして、有機EL素子105を作製した。

[0291] （黒色光吸収層の形成）

基板上にカーボンブラックを含有するフォトレジスト材料をスピンコート法により塗布し、ベーク処理することにより、カーボンブラックを含有する厚さ2 μ mの薄膜を製膜した。

[0292] [有機EL素子106の作製]

有機EL素子102の作製において、機能層として有機EL素子105で用いた黒色光吸収層を機能層として形成した以外は同様にして、有機EL素子106を作製した。

[0293] <<評価>>

（1）発光輝度の測定

作製した各有機EL素子を、室温下において2.5 mA/cm²の定電流条件下で連続発光させ、発光輝度を、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）を用いて測定した。測定した発光輝度の値を有機EL素子106の値を100として相対値で示した。

[0294] (2) 色ずれ評価 ($\Delta E \times y$)

分光放射輝度計CS-1000 (コニカミノルタ社製) を用いて、各有機EL素子の色度の角度依存性を、正面及び5°毎に±80°の角度まで測定し、その正面との色ずれ ΔE が最大となる時の ΔE の値を下記式より、第一透明電極側 (基板側)、及び第二透明電極側 (封止側) でそれぞれ求めた。なお、下記式においてx、yは、CIE1931表色系における色度x、yである。

$$[0295] \quad \Delta E = (\Delta x^2 + \Delta y^2)^{1/2}$$

上記測定した $\Delta E \times y$ について、 $\Delta E \times y$ が大きいほど、視野角の変化により表現される色調等が大きく変化することを表す。

[0296] 以上の評価結果を下記表1に示す。

[0297] [表1]

有機EL素子No.	基板	機能層	機能層材料	平滑層	第一透明電極		評価		備考
					材質	厚さ (nm)	発光輝度 (相対値)	色ずれ ΔE_{xy}	
101	Al-PET	白色光拡散反射層	BaSO ₄	—	ITO	150	266	0.03	本発明
102	Al-PET	白色光拡散反射層	BaSO ₄	ポリシラザン	ITO	150	259	0.02	本発明
103	Al-PET	鏡面光反射層	Al	—	ITO	150	284	0.27	比較例
104	Al-PET	鏡面光反射層	Al	ポリシラザン	ITO	150	275	0.29	比較例
105	Al-PET	黒色光吸収層	カーボンブラック	—	ITO	150	103	0.06	比較例
106	Al-PET	黒色光吸収層	カーボンブラック	ポリシラザン	ITO	150	100	0.08	比較例

[0298] 表1より、本発明に係る白色顔料を含有する機能層として、白色光拡散反射層を有する有機EL素子101及び102は、比較例に対して発光輝度が高く、色ずれが小さいことが明らかである。

[0299] 実施例2

[有機EL素子201の作製]

実施例1の有機EL素子101の作製において、下記基板、第一透明電極

及び第二透明電極に代えた以外は同様にして有機EL素子201を作製した。

[0300] (基板の作製)

厚さ125 μm のポリエチレンナフタレートフィルム(帝人デュポンフィルム株式会社製、テオネックス 極低熱収PEN Q83)を、アルミニウム(AI)を入れたタングステン製の抵抗加熱ボートが取り付けられた真空槽へ入れ、真空度 $4 \times 10^{-4} \text{Pa}$ まで減圧し、成膜速度0.3~0.5 nm/秒で、層厚50 μm のアルミニウム(AI)層をPENフィルム上に蒸着製膜し、光反射性の基板を作製した。

[0301] 当該基板は、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ml/m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{h}$ 以下のガスバリアー性基板であることを確認した。

[0302] (第一透明電極の形成)

まず、白色顔料を含有する機能層まで形成したPENフィルムを基板ホルダーにセットし、これらの基板ホルダーと銀(Ag)が入ったタングステン製の抵抗加熱ボートとを真空蒸着装置の第1真空槽に取り付けた。第1真空槽を $4 \times 10^{-4} \text{Pa}$ まで減圧した後、加熱ボートを通電して加熱し、銀からなる単層構造の第一透明電極を抵抗加熱蒸着にて形成した。形成された銀(Ag)からなる第一透明電極の層厚は9 nmであった。

[0303] (第二透明電極の形成)

形成した電子注入層の上であって、第一透明電極の取り出し電極になる部分を除く部分に、 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の真空下で、第二透明電極形成材料として銀(Ag)を使用し、取り出し電極を有するように前記抵抗加熱蒸着にて、発光面積が50 mm²平方になるようにマスクパターン成膜し、厚さ9 nmの第二透明電極を積層した。

[0304] [有機EL素子202の作製]

実施例1の有機EL素子102の作製において、有機EL素子201で用

いた基板、第一透明電極及び第二透明電極に代えた以外は同様にして有機EL素子202を作製した。

[0305] [有機EL素子203の作製]

有機EL素子201の作製において、第一透明電極を下記電極に代えた以外は同様にして有機EL素子203を作製した。

[0306] (第一透明電極の形成)

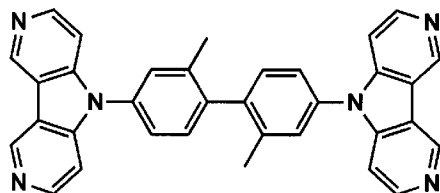
まず、白色顔料を含有する機能層まで形成したPENフィルムを基板ホルダーにセットし、下記化合物Aをタンタル製抵抗加熱ボートに入れ、これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の第1真空槽に取り付けた。

[0307] この状態で、まず、第1真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、化合物Aの入った加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1 nm/秒で基板上に層厚25 nmの化合物Aからなる透明機能層である下地層を設けた。

[0308] 次に、下地層まで成膜した基板を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、銀(Ag)が入ったタングステン製の抵抗加熱ボートに通電して加熱し、銀からなる単層構造の第一透明電極を抵抗加熱蒸着にて形成した。形成された銀(Ag)からなる第一透明電極の層厚は9 nmであった。

[0309] [化3]

化合物A



[0310] [有機EL素子204の作製]

有機EL素子202の作製において、第一透明電極を有機EL素子203で用いた電極に代えた以外は同様にして、有機EL素子204を作製した。

[0311] [有機EL素子205～211の作製]

Al蒸着したPENフィルム上に、実施例1と同様に鏡面光反射層及び黒

色光吸収層を形成し、有機ＥＬ素子２０１～２０４の作製と同様にして、表２に記載の構成で有機ＥＬ素子２０５～２１１を作製した。

[0312] 《評価》

作製した有機ＥＬ素子２０１～２１１と実施例１で作製した有機ＥＬ素子１０２及び１０６を用いて、実施例１と同様にして、発光輝度及び色ずれの評価を実施し、結果を表２に示した。

[0313]

[表2]

有機EL 素子 No.	基板	機能層	機能層材料	平滑層	電極下地層	第一透明電極		評価		備考
						材質	厚さ (nm)	発光輝度 (相対値)	色ずれ ΔE_{xy}	
102	Al-PET	白色光拡散反射層	BaSO ₄	ポリシラザン	—	ITO	150	259	0.02	本発明
201	Al-PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	—	—	Ag	9	238	0.02	本発明
202	Al-PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	ポリシラザン	—	Ag	9	234	0.02	本発明
203	Al-PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	—	化合物A	Ag	9	272	0.01	本発明
204	Al-PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	ポリシラザン	化合物A	Ag	9	268	0.01	本発明
205	Al-PEN	鏡面光反射層	Al	—	—	Ag	9	281	0.23	比較例
206	Al-PEN	鏡面光反射層	Al	ポリシラザン	—	Ag	9	278	0.25	比較例
207	Al-PEN	鏡面光反射層	Al	—	化合物A	Ag	9	288	0.21	比較例
208	Al-PEN	鏡面光反射層	Al	ポリシラザン	化合物A	Ag	9	290	0.20	比較例
209	Al-PEN	黒色光吸収層	カーボンブラック	—	—	Ag	9	91	0.09	比較例
106	Al-PET	黒色光吸収層	カーボンブラック	ポリシラザン	—	ITO	150	100	0.17	比較例
210	Al-PEN	黒色光吸収層	カーボンブラック	—	化合物A	Ag	9	94	0.11	比較例
211	Al-PEN	黒色光吸収層	カーボンブラック	ポリシラザン	化合物A	Ag	9	100	0.12	比較例

[0314] 表2から、本発明に係る白色光拡散反射層を有する有機EL素子201～204は、実施例1を再現し、発光輝度及び色ずれに優れていることが分か

る。

[0315] また、第一透明電極及び第二透明電極を銀（A g）の薄膜電極としたことにより、より可撓性に優れた有機E L素子が実現できた。

[0316] 実施例3

実施例2で作製した有機E L素子203及び204の作製において、第二透明電極上に、 MoO_3 が入った加熱ボートに通電して加熱し、第二透明電極上に MoO_3 を含有する層を、電極保護層として形成し、それぞれ有機E L素子203b及び204bとした。この際、真空槽を $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した後、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で蒸着し、層厚 50 nm とした。

[0317] 《評価》

作製した有機E L素子203b及び204bと実施例2で作製した有機E L素子203及び204を用いて、実施例2と同様にして、発光輝度及び色ずれの評価を実施し、結果を表3に示した。

[0318]

[表3]

有機EL 素子 No.	基板	機能層	機能層材料	平滑層	電極下地層	第一透明電極		電極保護層		評価		備考
						材質	厚さ (nm)	材質	厚さ (nm)	発光輝度 (相対値)	色ずれ ΔE_{xy}	
203	Al—PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	—	化合物A	Ag	9	—	—	272	0.01	本発明
203b	Al—PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	—	化合物A	Ag	9	MoO ₃	50	273	0.007	本発明
204	Al—PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	ポリシラザン	化合物A	Ag	9	—	—	268	0.01	本発明
204b	Al—PEN	白色光拡散反射層	BaSO ₄	ポリシラザン	化合物A	Ag	9	MoO ₃	50	272	0.005	本発明

[0319] 表3から、電極保護層を形成した有機EL素子203b及び204bは、

色ずれがさらに優れることが分かった。

産業上の利用可能性

[0320] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、金属層又は金属箔が積層された可撓性基板上に、少なくとも白色顔料を含有する機能層、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極、及び透明封止基材をこの順に有することで、光取り出し効率の向上、及び色ずれを低減し、画像表示装置や照明装置に好適に用いられる。

符号の説明

- [0321]
- | | |
|---------|--------------|
| 1 0 0 | 有機 E L 素子 |
| 1 0 1 | 第一透明電極 |
| 1 0 1 a | 下地層 |
| 1 0 1 b | 電極層 |
| 1 0 2 | 第二透明電極（対向電極） |
| 1 0 3 | 有機発光層 |
| 1 0 3 a | 正孔注入層 |
| 1 0 3 b | 正孔輸送層 |
| 1 0 3 c | 発光層 |
| 1 0 3 d | 電子輸送層 |
| 1 0 3 e | 電子注入層 |
| 1 0 4 | 電極保護層 |
| 1 0 5 | 透明封止基材 |
| 1 0 6 | 白色顔料を含有する機能層 |
| 1 0 7 | 平滑層 |
| 1 1 0 | 基板 |
| 1 1 0 a | 樹脂基材 |
| 1 1 0 b | 金属層 |
| 1 1 0 c | 樹脂基材 |
| 1 1 0 e | 樹脂基材 |

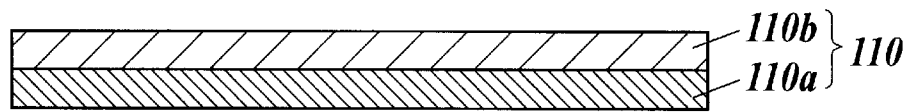
1 1 0 d 金属層

h 発光光

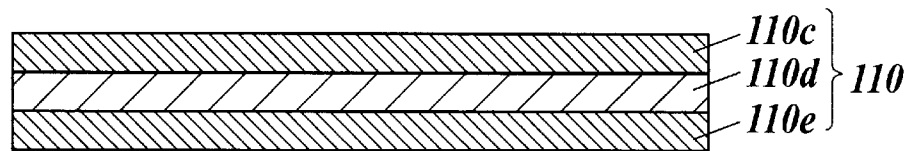
請求の範囲

- [請求項1] 金属層又は金属箔が積層された可撓性基板上に、少なくとも白色顔料を含有する機能層、第一透明電極、有機発光層、第二透明電極、及び透明封止基材をこの順に有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項2] 前記白色顔料を含有する機能層と前記第一透明電極の間に、平滑層を有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記第一透明電極又は前記第二透明電極のいずれかが、銀又は銀を主成分とする合金を含有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。
- [請求項4] 前記第一透明電極の前記可撓性基板側に、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくとも1種の原子を有する有機化合物を含有する下地層を有することを特徴とする請求項1から請求項3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。
- [請求項5] 前記第二透明電極上に、電極保護層を有す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。
- [請求項6] 前記電極保護層が、金属酸化物を含有することを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

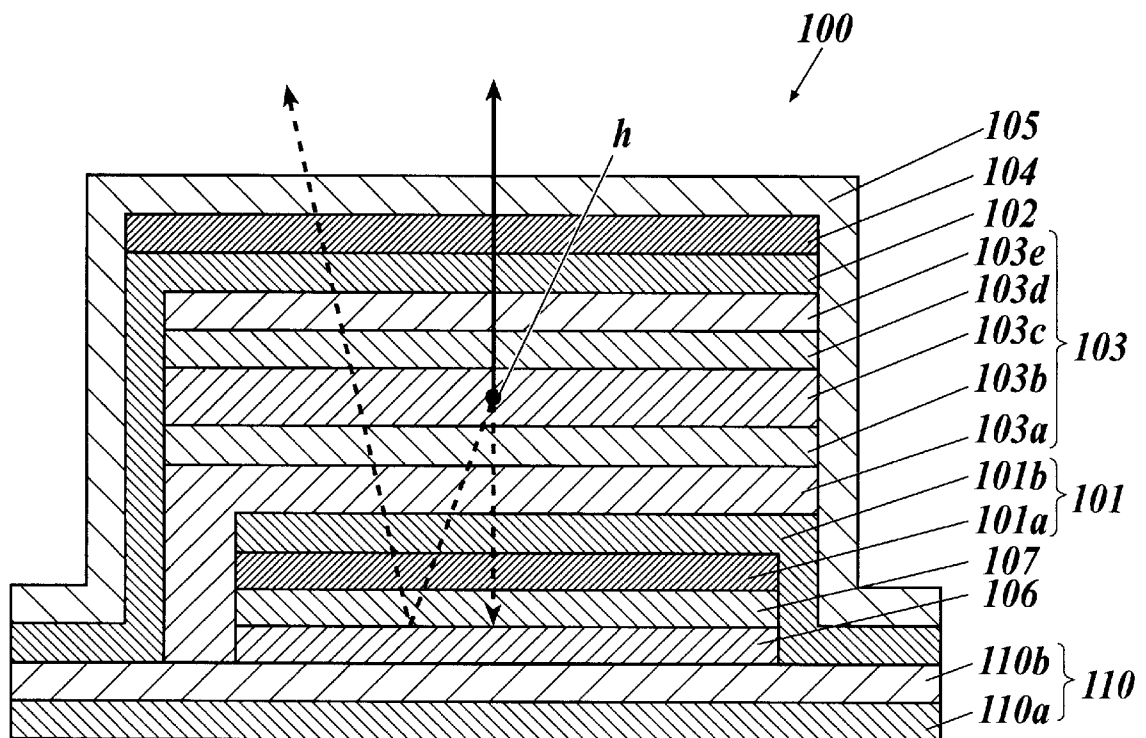
[図1A]

FIG.1A

[図1B]

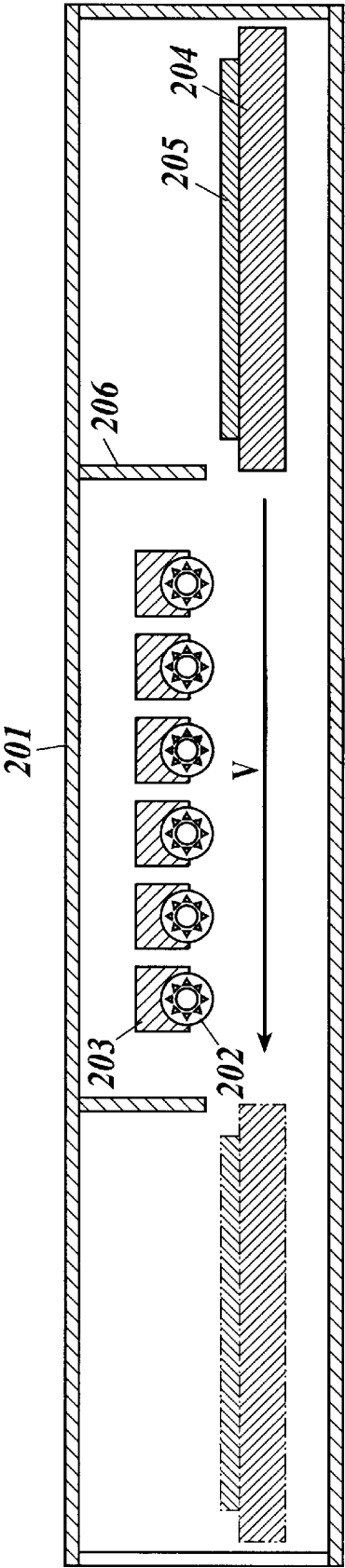
FIG.1B

[図2]

FIG.2

[図3]

FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/02, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/22, H05B33/28

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/046144 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), claims; paragraphs [0016], [0058] to [0067], [0113] to [0115]; fig. 1 & US 2012/0200221 A1 & TW 201121360 A	1-2 3-6
X Y	JP 2011-060549 A (Fuji Film Kabushiki Kaisha), 24 March 2011 (24.03.2011), claims; paragraphs [0026], [0034] to [0050], [0051] to [0054]; fig. 1 & WO 2011/030620 A1	1-2 3-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 August, 2014 (11.08.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062915

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-311811 A (LG Chem, Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims; paragraph [0054] & US 2004/0113547 A1 & EP 1842890 A1 & WO 2004/054326 A2 & DE 60327944 D & TW 241864 B & KR 10-2004-0051507 A & CN 1989787 A & AT 433649 T & AU 2003302867 A	3-4
Y	JP 2011-77028 A (Hitachi Displays, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; paragraphs [0033] to [0036] & US 2011/0057920 A1	3-4
Y	JP 2004-146379 A (Osram Opto Semiconductors GmbH), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; paragraphs [0040] to [0041] & US 2004/0075382 A1 & DE 10349034 A	5-6
A	JP 2013-101349 A (Nitto Denko Corp.), 23 May 2013 (23.05.2013), claims; paragraph [0056] & US 2002/0102367 A1 & DE 10125889 A1 & TW 00I299419 B	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/02, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/22, H05B33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2011/046144 A1（日本ゼオン株式会社）2011.04.21, 特許請求の 範囲、段落【0016】、【0058】 - 【0067】、【0113】 - 【0115】、第1図 & US 2012/0200221 A1 & TW 201121360 A	1-2 3-6
X Y	JP 2011-060549 A（富士フイルム株式会社）2011.03.24, 特許請求 の範囲、段落【0026】、【0034】 - 【0050】、【0051】 - 【0054】、第1図 & WO 2011/030620 A1	1-2 3-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 1 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

越河 勉

2 0

9 3 1 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-311811 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2007.11.29, 特許請求の範囲、段落【0054】 & US 2004/0113547 A1 & EP 1842890 A1 & WO 2004/054326 A2 & DE 60327944 D & TW 241864 B & KR 10-2004-0051507 A & CN 1989787 A & AT 433649 T & AU 2003302867 A	3-4
Y	JP 2011-77028 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 2011.04.14, 特許請求の範囲、段落【0033】 - 【0036】 & US 2011/0057920 A1	3-4
Y	JP 2004-146379 A (オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2004.05.20, 特許請求の範囲、段落【0040】 - 【0041】 & US 2004/0075382 A1 & DE 10349034 A	5-6
A	JP 2013-101349 A (日東電工株式会社) 2013.05.23, 特許請求の範囲、段落【0056】 & US 2002/0102367 A1 & DE 10125889 A1 & TW 00I299419 B	1-6