(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050353 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/28 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072029

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 16 日(16.08.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-217448 2012 年 9 月 28 日(28.09.2012) JP
特願 2013-168917 2013 年 8 月 15 日(15.08.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 板井　雄一郎(**ITAI Yuichirou**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 諸橋　佳奈(**MOROHASHI Kana**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 飛世　学(**TOBISE Manabu**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 高松　猛, 外(**TAKAMATSU Takeshi** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階　航栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

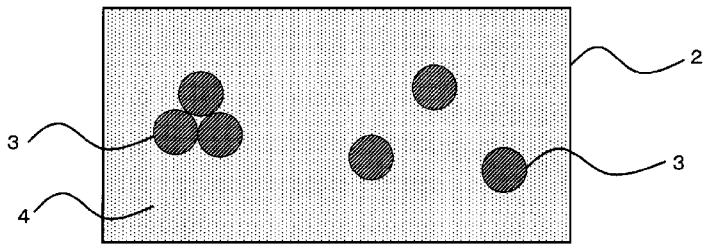
[続葉有]

(54) **Title**: ORGANIC-ELECTRIC-FIELD LIGHT-EMITTING ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING ORGANIC-ELECTRIC-FIELD LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称 : 有機電界発光素子及び有機電界発光素子の製造方法

[図2]

FIG.2



(57) **Abstract**: Provided are: an organic-electric-field light-emitting element having high external quantum efficiency and low drive voltage, and having a transparent electrode containing an organic conductive polymer which is cost-effective and for which the film-forming process is simple; and a method for producing the same. An organic-electric-field light-emitting element having, in this order, a substrate, a first electrode, an organic layer containing an organic light-emitting layer, and a second electrode, wherein: the first electrode is a transparent conductive layer containing both nanoparticles comprising an acceptor material, and a region in which an organic conductive polymer and an acceptor material having a particle size of less than 1nm are mixed with one another; and the mass ratio of the acceptor material present as nanoparticles to the acceptor material having a particle size of less than 1nm, both of which are contained in the transparent conductive layer, is greater than 0 and not more than 15 (mass of acceptor material present as nanoparticles/mass of acceptor material having particle size of less than 1nm).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/050353 A1

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)）

成膜プロセスが簡便でコスト的に有利な有機導電性高分子を含む透明電極を有し、外部量子効率が高く、かつ駆動電圧が低い有機電界発光素子及びその製造方法を提供すること。 基板と、第１電極と、有機発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する有機電界発光素子であって、前記第１電極は、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とを含む透明導電性層であり、前記透明導電性層中に含まれる、ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料と、サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料との質量比（ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料の質量／サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料の質量）が、０より大きく、かつ１５以下である、有機電界発光素子。

明　細　書

発明の名称 ： 有機電界発光素子及び有機電界発光素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光素子及び有機電界発光素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光素子は、基板上に陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極の間に、有機発光層を含む有機層を有する自発光型の発光装置であり、ディスプレイや照明など種々の用途への応用が期待されている。

有機電界発光素子は、有機発光層で発生した光を取り出すために、陽極及び陰極のうち少なくとも一方は、光透過性を有する電極である必要があり、光透過性を有する電極として種々の材料が検討されている。特に、材料のコスト、成膜プロセスの簡便性、フレキシビリティ等の観点から、有機導電性高分子が注目されている。

[0003] 特許文献１には、ポリエチレンジオキシチオフェン（ＰＥＤＯＴ）とポリスチレンスルホン酸（ＰＳＳ）とから形成されるマトリックスに、導電性ナノ粒子を分散させた透明導電膜が開示されている。

特許文献２には、正孔輸送性有機化合物と、前記正孔輸送性有機化合物に対し電子受容性（アクセプタ性）を示す金属酸化物とを含む透光性導電膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２００７－８０５４１号公報

特許文献2：日本国特開２００８－３４３６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１に記載された技術では、導電性ナノ粒子の添加により、導電性が向上するものと思われるが、本発明者らの検討によると、有機導電性高分

子膜中に、ＩＴＯ（酸化インジウム錫）やＩＺＯ（インジウム亜鉛酸化物）などの導電性ナノ粒子を添加した場合、導電性ナノ粒子表面に他の添加剤や溶剤が吸着するためか、実際は抵抗が上がってしまい、有機電界発光素子の駆動電圧が高くなったり、外部量子効率が低下したりする場合があることが分かった。

また、特許文献２に記載された技術では、透光性導電膜の導電性を向上させることができるものと思われるが、アクセプタ性を有する金属酸化物のサイズや添加量に関する記載はなく、外部量子効率の向上が検討されていない。

[0006] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明は、成膜プロセスが簡便でコスト的に有利な有機導電性高分子を含む透明電極を有し、外部量子効率が高く、かつ駆動電圧が低い有機電界発光素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討し、基板と、第１電極と、有機発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する構成の有機電界発光素子において、第１電極を、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とを含む透明導電性層とし、透明導電性層中に含まれる、ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料と、サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料との質量比（ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料の質量／サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料の質量）を、０より大きく、かつ１０以下とすることにより、上記課題を解決できることを見出した。これは、アクセプタ性の材料のうち、一部がナノ粒子として存在することにより透明導電性層内で光の散乱が起こり、外部量子効率が向上し、また、一部のアクセプタ性の材料が有機導電性高分子とサイズが１ｎｍ未満の分子状で混合した状態で存在することにより、導電性が向上し、駆動電圧が低下するものと考えられる。

すなわち、前記課題を解決する手段は、以下のとおりである。

なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0008] ［１］

基板と、第１電極と、有機発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する有機電界発光素子であって、

上記第１電極は、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とを含む透明導電性層であり、

上記透明導電性層中に含まれる、ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料と、サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料との質量比（ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料の質量／サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料の質量）が、０より大きく、かつ１５以下である、有機電界発光素子。

［２］

上記アクセプタ性の材料が無機化合物である、［１］に記載の有機電界発光素子。

［３］

上記アクセプタ性の材料が金属酸化物である、［１］又は［２］に記載の有機電界発光素子。

［４］

上記アクセプタ性の材料が、５℃～３５℃のいずれかの温度おける水に対する溶解度が０．００１～１ｇ／１００ｇ水のアクセプタ性の材料である、［１］～［３］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

［５］

上記アクセプタ性の材料のナノ粒子の平均一次粒径が１ｎｍ以上１０００ｎｍ未満である、［１］～［４］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

［６］

上記有機導電性高分子が、５℃～３５℃のいずれかの温度において、水に対して０．０１～１０ｇ／１００ｇ水で水分散が可能な有機導電性高分子である、［１］～［５］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

［７］

上記有機導電性高分子と、上記アクセプタ性の材料との屈折率差が０．０１以上である、［１］～［６］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

［８］

上記透明導電性層のヘイズ値が２％以上である、［１］～［７］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

［９］

上記基板と上記第１電極との間に、上記第１電極よりも抵抗が低い配線を有し、上記第１電極が上記配線を覆っている、［１］～［８］のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

［１０］

基板と、第１電極と、発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する有機電界発光素子の製造方法であって、

アクセプタ性の材料のナノ粒子と有機導電性高分子とを含む組成物であり、上記組成物におけるアクセプタ性の材料のナノ粒子の含有量が、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．０５～１質量％である組成物から上記第１電極となる透明導電性層を形成する工程を有する、有機電界発光素子の製造方法。

発明の効果

［0009］ 本発明によれば、成膜プロセスが簡便でコスト的に有利な有機導電性高分子を含む透明電極を有し、外部量子効率が高く、かつ駆動電圧が低い有機電界発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

［0010］［図1］本発明の有機電界発光素子の一例を示す概略図である。

［図2］本発明の有機電界発光素子における第１電極の一例を示す概略図である

。

[図3]本発明の有機電界発光素子の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の有機電界発光素子は、基板と、第１電極と、有機発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する有機電界発光素子であって、前記第１電極は、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とを含む透明導電性層である。

[0012] 図１は、本発明の有機電界発光素子の一例を示す概略図である。図１に記載された有機電界発光素子は、基板１と、第１電極２と、有機発光層を含む有機層５と、第２電極６とをこの順に有する。後述するように、本発明の有機電界発光素子は、封止缶８内に、第１電極、第２電極、及び有機層が封入されていることが好ましい。

図３は、本発明の有機電界発光素子の一例を示す概略図であり、図１に対して、基板１と、第１電極２との間に第１電極よりも抵抗が低い配線７を有し、第１電極が配線を覆っている点が異なる。

[0013] 以下、本発明の有機電界発光素子について詳細に説明する。

[0014] ［第１電極］

本発明の有機電界発光素子における第１電極は、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とを含む透明導電性層である。

[0015] ＜透明導電性層＞

透明導電性層において、「透明」とは、可視光領域、特に４５０～７５０ｎｍの波長の範囲において、透過散乱成分も含めた透過光量（I_T）と散乱反射成分も含めた反射光量（I_R）との合計値と、入射光量（I_0）とから下記の関係式を用いて求められる吸光度（Ａ（λ））が１以下であることを意味する。

$$A(\lambda) = -\log_{10}\{(I_T + I_R)/I_0\}$$

[0016] 上記Ａ（λ）で表される透明導電性層の吸光度は、０．００１以上１以下であることが好ましく、０．００１以上０．５以下であることがより好ましく、０．００１以上０．１以下であることが更に好ましい。

[0017] 透明導電性層の膜厚は、光透過性と抵抗のバランスの観点から、１０ｎｍ以上１μｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることがより好ましく、５０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることが更に好ましい。

透明導電性層の平均厚みは、例えば透明導電性層の一部を切り取り、走査型電子顕微鏡（Ｓ－３４００Ｎ、日立ハイテク株式会社製）で測定して、求めることができる。

[0018] 透明導電性層の屈折率は、光取り出し効率向上の観点から、有機電界発光素子の有機発光層の屈折率以上であることが好ましく、具体的には、１．７以上２．２以下であることが好ましく、１．７以上２．１以下であることがより好ましく、１．７以上２．０以下であることが更に好ましい。

[0019] 透明導電性層の抵抗は、１Ω／□（Ω／ｓｑ．）以上１０００Ω／□以下であることが好ましく、１Ω／□以上５００Ω／□以下であることがより好ましく、１Ω／□以上３００Ω／□以下であることが更に好ましい。

[0020]（有機導電性高分子）

有機導電性高分子としては、π共役系導電性高分子、σ共役系導電性高分子が好ましく、π共役系導電性高分子がより好ましい。

σ共役系導電性高分子としては、ポリ（メチルフェニルシラン）、ポリ（メチルプロピルシラン）、ポリ（フェニルｐービフェニルシラン）、ポリ（ジヘキシルシラン）等が挙げられる。

[0021]－π共役系導電性高分子－

π共役系導電性高分子としては、主鎖がπ共役系で構成されている有機高分子であれば特に制限されない。π共役系導電性高分子は、化合物安定性、高導電性という理由から、π共役系複素環式化合物又はπ共役系複素環式化合物の誘導体であることが好ましい。

π共役系導電性高分子としては、脂肪族共役系のポリアセチレン、ポリアセン、ポリアズレン、芳香族共役系のポリフェニレン、複素環式共役系のポリピロール、ポリチオフェン、ポリイソチアナフテン、含ヘテロ原子共役系のポリアニリン、ポリチエニレンビニレン、混合型共役系のポリ（フェニレンビニレン）、分子中に複数の共役鎖を持つ共役系である複鎖型共役系、これらの導電性ポリマーの誘導体、及び、これらの共役高分子鎖を飽和高分子にグラフト又はブロック共重した高分子である導電性複合体からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。

空気中での安定性の点からは、ポリピロール、ポリチオフェン及びポリアニリン又はこれらの誘導体が好ましく、ポリチオフェン、ポリアニリン、又はこれらの誘導体（すなわち、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、及びポリアニリン誘導体）がより好ましい。

π共役系導電性高分子は無置換のままでも充分な導電性やバインダー樹脂への相溶性を得ることができるが、導電性及び相溶性をより高めるためには、アルキル基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基等の官能基をπ共役系導電性高分子に導入することが好ましい。

[0022] π共役系導電性高分子の具体例としては、

ホリピロール類：ポリピロール、ポリ（Ｎ－メチルピロール）、ポリ（３－メチルピロール）、ポリ（３－エチルピロール）、ポリ（３－ｎ－プロピルピロール）、ポリ（３－ブチルピロール）、ポリ（３－オクチルピロール）、ポリ（３－デシルピロール）、ポリ（３－ドデシルピロール）、ポリ（３，４－ジメチルピロール）、ポリ（３，４－ジブチルピロール）、ポリ（３－カルボキシピロール）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシピロール）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシエチルピロール）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシブチルピロール）、ポリ（３－ヒドロキシピロール）、ポリ（３－メトキシピロール）、ポリ（３－エトキシピロール）、ポリ（３－ブトキシピロール）、ポリ（３－メチル－４－ヘキシルオキシピロール）、

[0023] ポリチオフェン類：ポリ（チオフェン）、ポリ（３－メチルチオフェン）

、ポリ（３－エチルチオフェン）、ポリ（３－プロピルチオフェン）、ポリ（３－ブチルチオフェン）、ポリ（３－ヘキシルチオフェン）、ポリ（３－ヘプチルチオフェン）、ポリ（３－オクチルチオフェン）、ポリ（３－デシルチオフェン）、ポリ（３－ドデシルチオフェン）、ポリ（３－オクタデシルチオフェン）、ポリ（３－ブロモチオフェン）、ポリ（３－クロロチオフェン）、ポリ（３－ヨードチオフェン）、ポリ（３－シアノチオフェン）、ポリ（３－フェニルチオフェン）、ポリ（３，４－ジメチルチオフェン）、ポリ（３，４－ジブチルチオフェン）、ポリ（３－ヒドロキシチオフェン）、ポリ（３－メトキシチオフェン）、ポリ（３－エトキシチオフェン）、ポリ（３－ブトキシチオフェン）、ポリ（３－ヘキシルオキシチオフェン）、ポリ（３－ヘプチルオキシチオフェン）、ポリ（３－オクチルオキシチオフェン）、ポリ（３－デシルオキシチオフェン）、ポリ（３－ドデシルオキシチオフェン）、ポリ（３－オクタデシルオキシチオフェン）、ポリ（３－メチル－４－メトキシチオフェン）、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）、ポリ（３－メチル－４－エトキシチオフェン）、ポリ（３－カルボキシチオフェン）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシチオフェン）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシエチルチオフェン）、ポリ（３－メチル－４－カルボキシブチルチオフェン）、

[0024] ポリアニリン類：ポリアニリン、ポリ（２－メチルアニリン）、ポリ（３－イソブチルアニリン）、ポリ（２－アニリンスルホン酸）、ポリ（３－アニリンスルホン酸）等が挙げられる。

[0025] －アニオン基を有する高分子ドーパント－

π共役系導電性高分子は、アニオン基を有する高分子ドーパント（「ポリアニオンドーパント」ともいう）と共に用いることが好ましい。すなわち、この場合は、有機導電性高分子化合物（π共役系導電性高分子）とアニオン基を有する高分子ドーパントとを含む有機導電性高分子組成物となる。π共役系導電性高分子にアニオン基を有する高分子ドーパントを組み合わせて用いることにより、高い導電性、導電性の経時安定性改良、積層体状態での耐

水性が向上する。

ポリアニオンドーパントとしては、としては、例えば、置換又は未置換のポリアルキレン、置換又は未置換のポリアルケニレン、置換又は未置換のポリイミド、置換又は未置換のポリアミド、及び置換又は未置換のポリエステルのうち少なくともいずれかの構造を有し、かつアニオン基を有する構造単位を含むポリマーが挙げられる。

[0026] ポリアニオンドーパントのアニオン基としては、－Ｏ－ＳＯ$_3^-$Ｘ$^+$、－ＳＯ$_3^-$Ｘ$^+$、－ＣＯＯ$^-$Ｘ$^+$（各式においてＸ$^+$は水素イオン、アルカリ金属イオンを表す。）が挙げられる。

これらの中でも、有機導電性高分子化合物へのドーピング能力の点から、－ＳＯ$_3^-$Ｘ$^+$、－ＣＯＯ$^-$Ｘ$^+$が好ましい。

[0027] 上記ポリアニオンドーパントの中でも、溶媒溶解性及び導電性の点から、ポリイソプレンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸を含む共重合体、ポリスルホエチルメタクリレート、ポリスルホエチルメタクリレートを含む共重合体、ポリ（４－スルホブチルメタクリレート）、ポリ（４－スルホブチルメタクリレート）を含む共重合体、ポリメタリルオキシベンゼンスルホン酸、ポリメタリルオキシベンゼンスルホン酸を含む共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸を含む共重合体等が好ましい。

[0028] ポリアニオンドーパントの重合度は、モノマー単位が１０～１００，０００個の範囲であることが好ましく、溶媒溶解性及び導電性の点からは、５０～１０，０００個の範囲がより好ましい。

[0029] ポリアニオンドーパントの含有量は、有機導電性高分子化合物１モルに対して０．１～１０モルの範囲であることが好ましく、１～７モルの範囲であることがより好ましい。ここでモル数は、ポリアニオンドーパントを形成するアニオン基を含むモノマー由来の構造単位数、及び有機導電性高分子化合物を形成するピロール、チオフェン、アニリン等のモノマー由来の構造単位数で定義される。ポリアニオンドーパントの含有量が、有機導電性高分子化合物１モルに対して０．１モル以上であれば、有機導電性高分子化合物への

ドーピング効果が大きくなり、導電性が充分に発現する。その上、溶媒への分散性及び溶解性が高くなり、均一な分散液を得ることが容易である。また、ポリアニオンドーパントの含有量が、有機導電性高分子１モルに対して１０モル以下であると、有機導電性高分子を多く含有させることができ、充分な導電性が得られやすい。

[0030] 有機導電性高分子の具体例としては、溶剤を多く扱う必要の無い生産性の観点から、水分散性の有機導電性高分子であることが好ましく、常温（好ましくは５℃～３５℃）において０．０１～１０ｇ／１００ｇ水で水分散できることがより好ましく、常温（好ましくは５℃～３５℃）において０．１～１ｇ／１００ｇ水で水分散状態であることが更に好ましい。

[0031] 有機導電性高分子の具体例としては、ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ（ポリエチレンジオキシチオフェンとドーパントとしてポリスチレンスルホン酸とを有する有機導電性高分子）、ＰＥＤＯＴ／ＰＶＳ（ＰＥＤＯＴに対するドーパントがポリビニルスルホン酸）、スルホン化ポリアニリン（ＰＡＳ）などが好ましく挙げられる。

[0032] －水又は有機溶剤への可溶性－

有機導電性高分子は、塗布性の観点から、水又は有機溶剤に可溶であることが好ましい。より具体的には、導電性高分子は、水又は含水率が５質量％以下で誘電率が２～３０の有機溶剤中に少なくとも１．０質量％で可溶であることが好ましい。ここで、「可溶」とは溶剤中に単一分子状態又は複数の単一分子が会合した状態で溶解しているか、粒子径が３００ｎｍ以下の粒子状に分散されている状態を指す。

[0033] 一般に、有機導電性高分子は親水性が高く、水、又は水を主成分とする溶媒に溶解するが、このような有機導電性高分子を有機溶剤に可溶化するには、有機導電性高分子を含む組成物中に、有機溶剤との親和性を上げる化合物や、有機溶剤中での分散剤等を添加する方法が挙げられる。また、有機導電性高分子とポリアニオンドーパントを用いる場合は、ポリアニオンドーパントの疎水化処理を行うことが好ましい。有機導電性高分子のＨＯＭＯは、正

孔注入性の観点から、５．０以上６．０ｅＶ以下であることが好ましい。

[0034] 有機溶剤としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。

[0035] （アクセプタ性の材料）

「アクセプタ」とは、電子受容体であり、有機導電性高分子から電荷をアクセプタに移動させることで、導電性を発現させるものである。この電荷移動により、アクセプタと有機導電性高分子は、電荷移動錯体を構成する（特開２００７－２０８２１８号公報の［００１７］参照）。また、電荷移動錯体の確認法は特開２００８－４４９９号公報の［００４１］～［００４５］に記載されている。

[0036] 本発明におけるアクセプタ性の材料とは、アクセプタとしての性質を有する材料である。

アクセプタ性の材料としては、水溶性の有機導電性高分子との親和性が高く、サイズが１ｎｍ未満の分子状で混合した際に分散性が高くなり、凝集による電気的なリーク（例えば電流のリーク）を抑制できるという観点から、水との親和性が高い水分散が可能な材料であることが好ましく、常温（好ましくは５℃～３５℃）において０．００１～１ｇ／１００ｇ水で水分散できることがより好ましく、常温（好ましくは５℃～３５℃）において０．０１～１ｇ／１００ｇ水で水分散状態であることが更に好ましく、常温（好ましくは５℃～３５℃）において０．１～１ｇ／１００ｇ水で水分散状態であることが特に好ましい。

[0037] アクセプタ性の材料としては、導電させた場合の安定性の観点から、無機化合物であることが好ましく、金属酸化物、又は金属ハロゲン化合物がより好ましく、大気下での物質としての安定性の観点から、金属酸化物が更に好ましい。

金属酸化物としては、遷移金属酸化物が好ましく、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化銀、バナジウム酸銀が好ましく、酸化モリブデン、酸化バナジウムがより好ましい。

アクセプタ性の材料の一例について、水への溶解度を以下に示す。

V_2O_5：０．８ｇ／１００ｇ水（２０℃）

MoO_3：０．０４９ｇ／１００ｇ水（２８℃）

Ag_2O：０．００１２ｇ／１００ｇ水（２０℃）

バナジウム酸銀（$AgVO_3$＿Ag_2O）：０．０１５ｇ／１００ｇ水（２０℃）

[0038] －アクセプタ性の材料のナノ粒子－

第１電極である透明導電性層に含まれるアクセプタ性の材料のナノ粒子の平均一次粒径は、１ｎｍ以上１０００ｎｍ未満であることが好ましく、１０ｎｍ以上５００ｎｍ未満であることがより好ましく、５０ｎｍ以上１００ｎｍ未満であることが更に好ましい。

本明細書におけるナノ粒子の平均一次粒径とは、ベックマン・コールター株式会社製の「Ｄｅｌｓａ™　Ｎａｎｏ　Ｃ」を使用して、ナノ粒子の粒子径の測定を行い、体積基準で平均粒子径となるように算出された一次粒子径である。

透明導電性層中にアクセプタ性の材料のナノ粒子が含まれることにより、ナノ粒子による光の散乱が起こり、外部への光取り出し効率が向上する。

[0039] －有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域－

ここで、「有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した」とは、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料が分子レベルのサイズ（ナノサイズよりも小さいサイズ）で混合したことを表しており、有機導電性高分子から電子がアクセプタの材料に移動して導電性が生じる状態を表し、ナノサイズよりも小さいサイズで混合した領域はＦＥ－ＴＥＭやＥＤＸにより確認することができる。

なお、「サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料」とは、任意の方向において、１ｎｍ以上の線幅を包含しない大きさのアクセプタ性の材料を表す。

透明導電性層中に有機導電性高分子及びアクセプタ性の材料が互いに分子状で混合した領域が含まれることにより、導電性が向上し、透明導電性層の抵抗が下がり、駆動電圧を低下させることができる。

図２は、本発明の有機電界発光素子における第１電極の一例を示す概略図である。図２において、第１電極（透明導電性層）２は、アクセプタ性の材料のナノ粒子３と、有機導電性高分子及びアクセプタ性の材料が互いに分子状で混合した領域４とを含む。

[0040] 光散乱が十分起こりかつショートが起こりにくいという観点から、透明導電性層中に含まれる、ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料と、サイズが１ｎｍ未満の（分子状で存在する）アクセプタ性の材料との質量比（ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料の質量／サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料の質量）が、０より大きく、かつ１５以下であることが好ましく、０．０１以上１０以下であることがより好ましく、１以上１０以下であることが更に好ましい。

[0041] 光散乱による光取り出し効率の向上の観点から、有機導電性高分子と、アクセプタ性の材料との屈折率差は、０．０１以上であることが好ましく、０．０５以上であることがより好ましく、０．１以上であることが更に好ましい。また、光散乱層の平均の屈折率自体が大きく変わってしまうため、光取り出し効率の向上の観点からは、有機導電性高分子と、アクセプタ性の材料との屈折率差は、０．５以下であることが好ましい。

有機導電性高分子の屈折率は、Ｓｉ基板、又は石英基板上に光の波長程度の厚さに有機導電性高分子膜を成膜し、その成膜した基板上の膜の屈折率をエリプソメーターにて測定したものである。

また、アクセプタ性の材料の屈折率は、アクセプタ性の材料を、屈折率測定に使用するエリプソメーターの光源の波長程度の厚さでシリコン基板上に成膜し、該膜をエリプソメーターにより測定した屈折率である。

[0042] 光散乱による光取り出し効率の向上の観点から、透明導電性層のヘイズ値は２％以上であることが好ましく、２～２０％であることがより好ましく、

２～１５％であることが更に好ましく、２～１０％であることが特に好ましい。

透明導電性層のヘイズ値はヘイズメーター（日本電色（株）製、Ｚ－Σ８０）により測定した値である。

[0043]（透明導電性層の成膜方法）

透明導電性層は、上記アクセプタ性の材料のナノ粒子と有機導電性高分子とを含む組成物であり、前記組成物におけるアクセプタ性の材料のナノ粒子の含有量が、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．０５～１質量％である組成物（透明導電性層形成用組成物）を用いて形成することができる。

透明導電性層形成用組成物中のアクセプタ性の材料のナノ粒子の含有量が、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．０５～１質量％の範囲内であれば、透明導電性層形成用組成物中に、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びアクセプタ性の材料が互いに分子サイズで混合したと考えられる、有機導電性高分子及び１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とが存在する状態となり、該透明導電性層形成用組成物から形成される透明導電性層においても、同様に、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及び、有機導電性高分子及び１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とが存在する状態となる。

有機ＥＬ素子を作製した場合のショート抑制の観点から、透明導電性層形成用組成物中のアクセプタ性の材料のナノ粒子の含有量が、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．０５～１質量％の範囲内であることが好ましく、０．１～１質量％の範囲内であることがより好ましく、０．１～０．４質量％の範囲内であることが更に好ましい。

[0044] 製造上のコストの観点から、透明導電性層の成膜方法としては、透明導電性層形成用組成物を、基板の上方に塗布して成膜する方法が好ましい。具体的には、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ロ

ーラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、エクストルージョンコート法等の公知の薄膜形成方法で塗布することができる。また、塗布後に、塗膜を乾燥、光及び／又は熱照射してもよい。

[0045] 透明導電性層形成用組成物には、アクセプタ性の材料のナノ粒子と有機導電性高分子以外の成分を含んでいてもよい。

塗布により透明導電性層を形成する場合には、透明導電性層形成用組成物に溶媒を含んでいてもよい。溶媒としては、水と水以外にイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）やメタノール、ジエチレングリコールが好ましい。

[0046] ［基板］

本発明の有機電界発光素子における基板としては、透明基板が好ましい。

前記透明基板としては、その形状、構造、大きさ、材料等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記形状としては、例えば平板状などが挙げられ、前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、前記大きさは適宜選択することができる。

前記基板の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）、ガラス（無アルカリガラス、ソーダライムガラス等）等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリイミド樹脂（ＰＩ）、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリエステル樹脂が好ましく、ロールでの塗布適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）が特に好ましい。

前記基板の表面は、その上に設ける透明導電性層との密着性を向上させるため、表面活性化処理を行うことが好ましい。前記表面活性化処理としては、例えばグロー放電処理、コロナ放電処理、ガラス基板のシランカップリン

グ処理などが挙げられる。

前記基板は、適宜合成したものであってもよいし、市販品を使用してもよい。

前記基板の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、１０μｍ以上が好ましく、５０μｍ以上がより好ましい。

前記基板の屈折率は、１．３以上１．８以下が好ましく、１．４以上１．７以下がより好ましく、１．４以上１．６以下が更に好ましい。前記基板の屈折率が、１．３以上であると、基板と透明導電性層の屈折率差が大きくなりすぎず、透明導電性層からの光が入射する際、フレネル反射が強くなりすぎず、光取り出し効率が向上しやすい。前記基板の屈折率が、１．８以下であると、基板と空気（光出射側）の屈折率差が大きくなりすぎず、フレネル反射が強くなりすぎず、光取り出し効率が向上しやすい。

[0047] ［第２電極］

本発明の有機電界発光素子における第２電極は特に限定されないが、反射電極として金属電極を用いることが好ましい。

前記金属電極を構成する材料としては、例えば、アルカリ金属（例えば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ等）、アルカリ土類金属（例えば、Ｍｇ、Ｃａ等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウムーカリウム合金、リチウムーアルミニウム合金、マグネシウムー銀合金、インジウム、及びイッテルビウム等の希土類金属などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、２種以上を好適に併用することができる。これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。また、発光効率の観点から反射率の高い銀を主体とする材料が好ましい。アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと０．０１質量％～１０質量％のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物（例えば、リチウムーアルミニウム合金、マグネシウムーアルミニウム合金など）をいう。銀を主体とする材料と

は、銀単独、銀と０．０１質量％～１０質量％のアルカリ土類金属やその他金属類（例えば、銀とマグネシウム、カルシウムの合金など）の混合物をいう。

[0048] ［第１電極よりも抵抗が低い配線］

本発明の有機電界発光素子において、第１電極と基板との間に、前記第１電極よりも抵抗が低い配線（「補助配線」ともいう）を有することが好ましい。第１電極よりも抵抗が低い配線を有することで、第１電極と配線をあわせた透明電極としての全体の抵抗を下げることができ、有機電界発光素子の発光面が大面積となった場合においても電圧降下を抑制して、発光ムラを防止することができる。拡散を用いた光取出しでは、発光面が広くかつ発光ムラが無いように均一に発光することで、有機層や基板内部に閉じ込められた光を効率良く取り出すことが出来る。本発明の有機電界発光素子としては、第１電極と基板との間に補助配線を有し、第１電極が補助配線を覆っている構成がより好ましい。特に、塗布法により第１電極を形成することで、配線を覆うように第１電極を設けることができるため、有機電界発光素子において、配線が有機層に接触しない構成とすることができ、有機発光層の全ての面で発光が可能となる。

補助配線としては、金属を含有してなることが好ましく、銀、アルミニウム、金、銅、を含有してなることがより好ましく、銀、又はアルミニウムを含有してなることが更に好ましい。

補助配線は、上記金属を真空蒸着してフォトリソグラフィーやマスクを用いたエッチングなどにより形成することができる。また、上記金属を含む導電性インクの印刷、塗布等によって形成することもできる。

[0049] 補助配線の厚みは、第１電極の低抵抗化、補助配線により表面に凹凸形状が形成されるのを抑止する観点から、１０ｎｍ以上３μｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以上１μｍ以下であることがより好ましく、５０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることが更に好ましい。

[0050] 補助配線の幅は、第１電極の低抵抗化、遮光性の観点から、１μｍ以上１

ｍｍ以下であることが好ましく、５μｍ以上５００μｍ以下であることがより好ましく、１０μｍ以上２００μｍ以下であることが更に好ましい。

[0051] 補助配線の形状は、補助配線を形成した層に対して垂直な断面の形状により大別することができる。

前記断面の形状に角がある（以下、「断面□」とも表記する。）補助配線を使用した場合、補助配線上に積層される有機層やＩＴＯ層等は当該角の形状に沿って層を形成し、角の形状（段差）に起因した電気的なリークを引き起こす可能性がある。

一方、前記断面の形状に丸みがある（以下、「断面□でない」とも表記する。）補助配線を使用した場合、上記角の形状は生じないため、電気的なリークが起こりにくい。

[0052] ［その他の層］

本発明の有機電界発光素子は、封止缶内に、少なくとも、前記第２電極、前記有機層が封入されていることが好ましく、封止缶内に、前記第１電極、前記第２電極、及び前記有機層が封入されていることがより好ましい。

[0053] 〔有機層〕

前記有機層としては、少なくとも有機発光層を有する。前記有機発光層以外の機能層としては、正孔輸送層、電子輸送層、正孔ブロック層、電子ブロック層、正孔注入層、電子注入層等の各層が挙げられる。

[0054] 前記有機層は、陽極と有機発光層との間に正孔輸送層を有することが好ましく、陰極と有機発光層との間に電子輸送層を有することが好ましい。更に、正孔輸送層と陽極との間に正孔注入層を設けてもよく、電子輸送層と陰極との間に電子注入層を設けてもよい。

また、前記有機発光層と正孔輸送層との間に正孔輸送性中間層（電子ブロック層）を設けてもよく、有機発光層と電子輸送層との間に電子輸送性中間層（正孔ブロック層）を設けてもよい。各機能層は複数の二次層に分かれていてもよい。

[0055] 前記有機発光層を含むこれらの機能層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式成

膜法、湿式塗布方式、転写法、印刷法、インクジェット方式等のいずれによっても好適に形成することができる。

[0056] －有機発光層－

前記有機発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層、又は正孔輸送層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層、又は電子輸送層から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

前記有機発光層は、発光材料を含む。前記有機発光層は発光材料のみで構成されていてもよいし、ホスト材料と発光材料の混合層でもよい（後者の場合、発光材料を「発光性ドーパント」若しくは「ドーパント」と称する場合がある）。前記発光材料は蛍光発光材料でも燐光発光材料であってもよく、２種以上が混合されていてもよい。ホスト材料は電荷輸送材料が好ましい。ホスト材料は１種であっても２種以上であってもよい。更に、有機発光層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料を含んでいてもよい。

[0057] 前記有機発光層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、２ｎｍ～５００ｎｍであるのが好ましく、外部量子効率の観点で、３ｎｍ～２００ｎｍであるのがより好ましく、５ｎｍ～１００ｎｍであるのが更に好ましい。また、前記有機発光層は１層であっても二層以上であってもよく、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

[0058] －－発光材料－－

前記発光材料は、燐光発光材料、蛍光発光材料等のいずれも好適に用いることができる。

前記発光材料は、ホスト化合物との間で、イオン化ポテンシャルの差（ΔＩｐ）と電子親和力の差（ΔＥａ）が、１．２ｅＶ＞ΔＩｐ＞０．２ｅＶ、及び／又は１．２ｅＶ＞ΔＥａ＞０．２ｅＶの関係を満たすドーパントであることが、駆動耐久性の観点で好ましい。

前記発光層中の発光材料は、前記発光層中に一般的に発光層を形成する全化合物質量に対して、０．１質量％～５０質量％含有されるが、耐久性、外部量子効率の観点から１質量％～５０質量％含有されることが好ましく、２

質量％～５０質量％含有されることがより好ましい。

[0059] －－－燐光発光材料－－－

前記燐光発光材料としては、一般に、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体を挙げることができる。

前記遷移金属原子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、金、銀、銅、及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金であり、更に好ましくはイリジウム、白金である。

[0060] 前記錯体の配位子としては、例えば、Ｇ．Ｗｉｌｋｉｎｓｏｎ等著，Ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ Ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｏｎ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｐｅｒｇａｍｏｎ Ｐｒｅｓｓ社１９８７年発行、Ｈ．Ｙｅｒｓｉｎ著，「Ｐｈｏｔｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｐｈｏｔｏｐｈｙｓｉｃｓ ｏｆ Ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｏｎ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ」Ｓｐｒｉｎｇｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ社１９８７年発行、山本明夫著「有機金属化学－基礎と応用－」裳華房社１９８２年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

[0061] 前記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよいし、また、２つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

[0062] これらの中でも、燐光発光材料としては、例えば、ＵＳ６３０３２３８Ｂ１、ＵＳ６０９７１４７、ＷＯ００／５７６７６、ＷＯ００／７０６５５、ＷＯ０１／０８２３０、ＷＯ０１／３９２３４Ａ２、ＷＯ０１／４１５１２Ａ１、ＷＯ０２／０２７１４Ａ２、ＷＯ０２／１５６４５Ａ１、ＷＯ０２／４４１８９Ａ１、ＷＯ０５／１９３７３Ａ２、ＷＯ２００４／１０８８５７Ａ１、ＷＯ２００５／０４２４４４Ａ２、ＷＯ２００５／０４２５５０Ａ１、特開２００１－２４７８５９、特開２００２－３０２６７１、特開２００２－１１７９７８、特開２００３－１３３０７４、特開２００２－２３５０７６、特開２００３－１２３９８２、特開２００２－１７０６８４、ＥＰ１

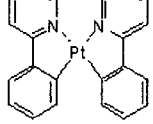
２１１２５７、特開２００２－２２６４９５、特開２００２－２３４８９４、特開２００１－２４７８５９、特開２００１－２９８４７０、特開２００２－１７３６７４、特開２００２－２０３６７８、特開２００２－２０３６７９、特開２００４－３５７７９１、特開２００６－９３５４２、特開２００６－２６１６２３、特開２００６－２５６９９９、特開２００７－１９４６２、特開２００７－８４６３５、特開２００７－９６２５９等の各公報に記載の燐光発光化合物などが挙げられる。これらの中でも、Ｉｒ錯体、Ｐｔ錯体、Ｃｕ錯体、Ｒｅ錯体、W錯体、Ｒｈ錯体、Ｒｕ錯体、Ｐｄ錯体、Ｏｓ錯体、Ｅｕ錯体、Ｔｂ錯体、Ｇｄ錯体、Ｄｙ錯体、Ｃｅ錯体が好ましく、Ｉｒ錯体、Ｐｔ錯体、又はＲｅ錯体がより好ましく、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Ｉｒ錯体、Ｐｔ錯体、又はＲｅ錯体が更に好ましく、発光効率、駆動耐久性、色度等の観点で、３座以上の多座配位子を含むＩｒ錯体、Ｐｔ錯体、又はＲｅ錯体が特に好ましい。

[0063] 前記燐光発光材料の具体例として、以下の化合物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。

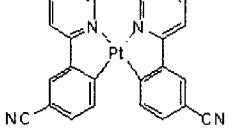
[0064]

[化1]

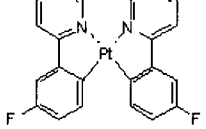
D-1



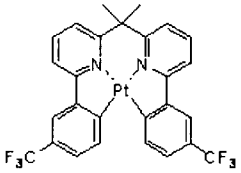
D-2



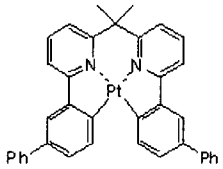
D-3



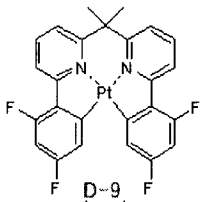
D-4



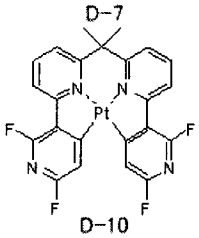
D-5



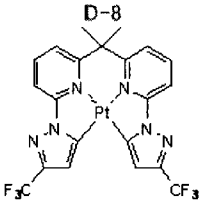
D-6



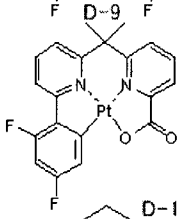
D-7



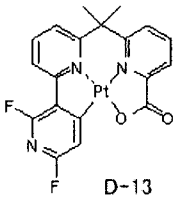
D-8



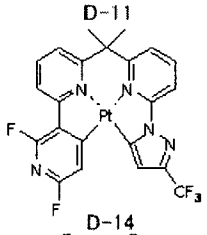
D-9



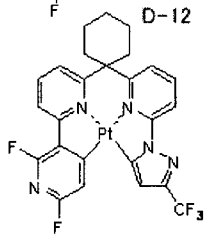
D-10



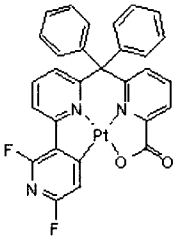
D-11



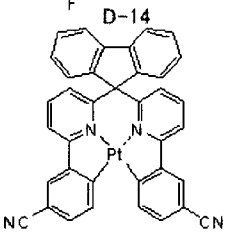
D-12



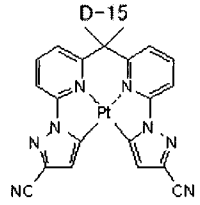
D-13



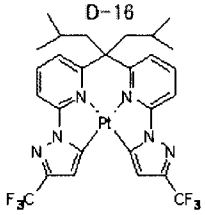
D-14



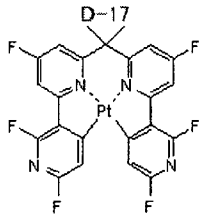
D-15



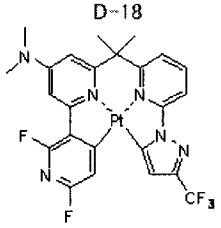
D-16



D-17

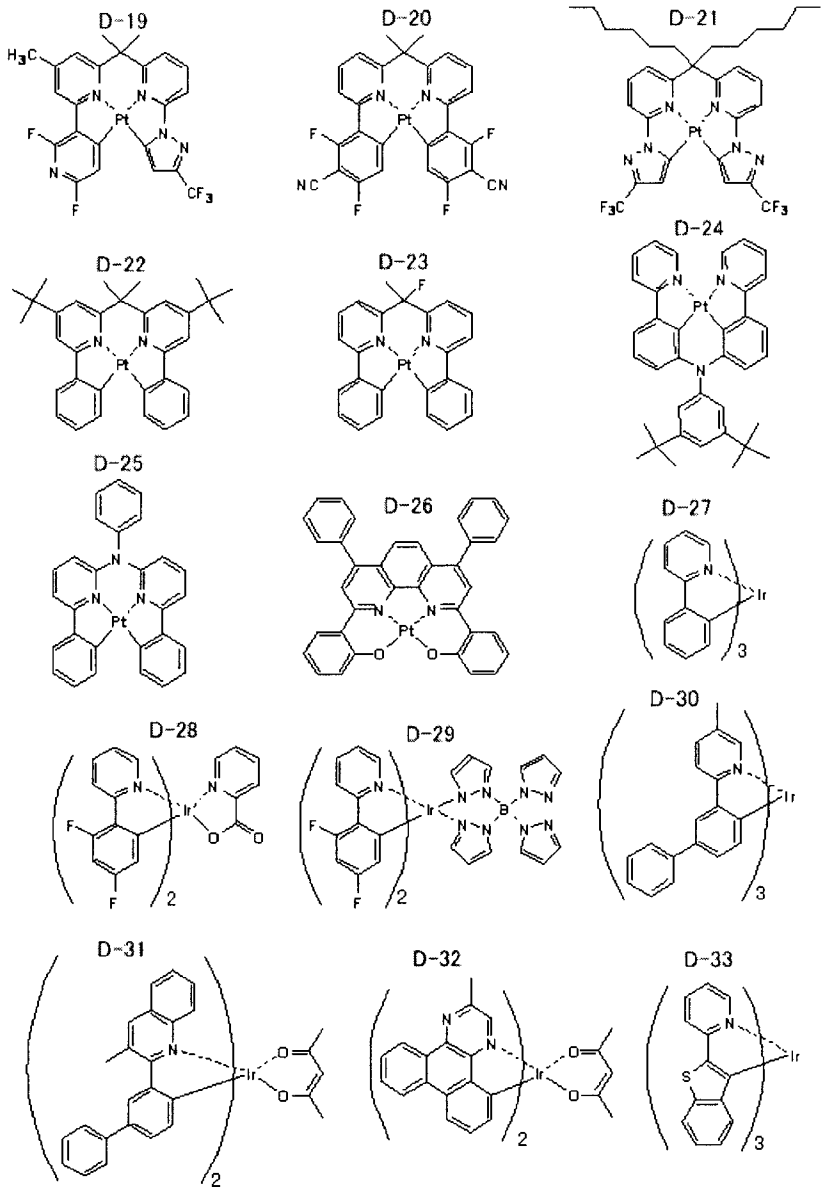


D-18



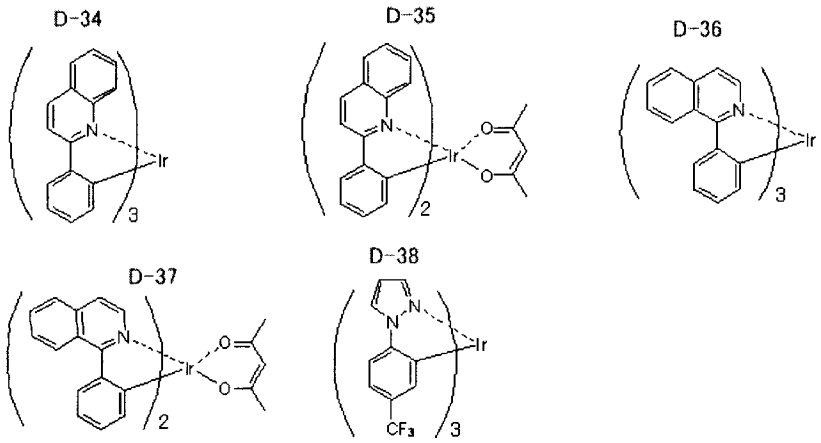
[0065]

[化2]



[0066]

[化3]



[0067] ーーー蛍光発光材料ーーー

前記蛍光発光材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ピラン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、縮合多環芳香族化合物（アントラセン、フェナントロリン、ピレン、ペリレン、ルブレン、又はペンタセンなど）、８ーキノリノールの金属錯体、ピロメテン錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン、又はこれらの誘導体などを挙げることができる。

[0068] ーーホスト材料ーー

前記ホスト材料としては、正孔輸送性に優れる正孔輸送性ホスト材料（正孔輸送性ホストと記載する場合がある）及び電子輸送性に優れる電子輸送性ホスト化合物（電子輸送性ホストと記載する場合がある）を用いることができる。

[0069] ーーー正孔輸送性ホスト材料ーーー

前記正孔輸送性ホスト材料としては、例えば、以下の材料を挙げることができる。即ち、ピロール、インドール、カルバゾール、アザインドール、アザカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオフェン、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、又はそれらの誘導体などが挙げられる。

これらの中でも、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェン誘導体、分子内にカルバゾール基を有するものが好ましく、ｔ－ブチル置換カルバゾール基を有する化合物がより好ましい。

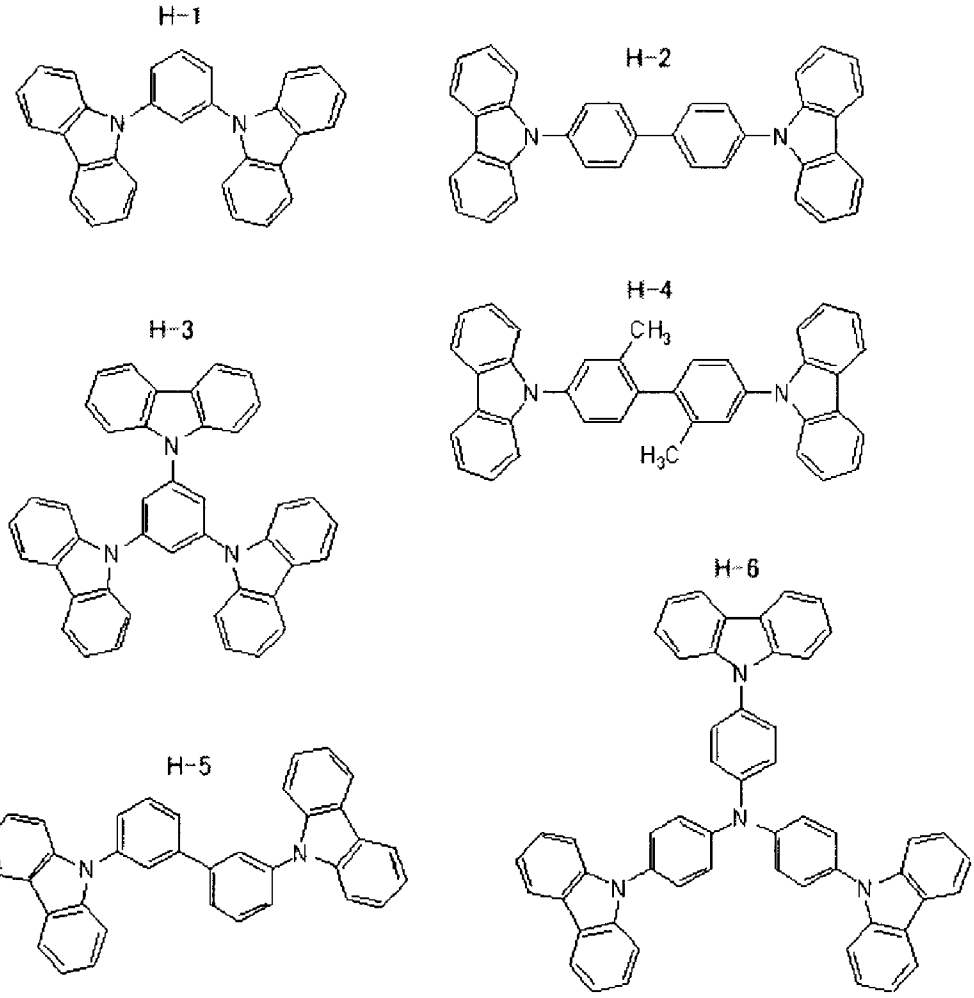
[0070] －－－電子輸送性ホスト材料－－－

前記電子輸送性ホスト材料としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、又はそれらの誘導体（他の環と縮合環を形成してもよい）、８－キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等を挙げることができる。これらの中でも、耐久性の点から金属錯体化合物が好ましく、金属に配位する少なくとも１つの窒素原子又は酸素原子又は硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体がより好ましい。前記金属錯体電子輸送性ホストとしては、例えば特開２００２－２３５０７６号公報、特開２００４－２１４１７９号公報、特開

２００４－２２１０６２号公報、特開２００４－２２１０６５号公報、特開２００４－２２１０６８号公報、特開２００４－３２７３１３号公報等に記載の化合物が挙げられる。

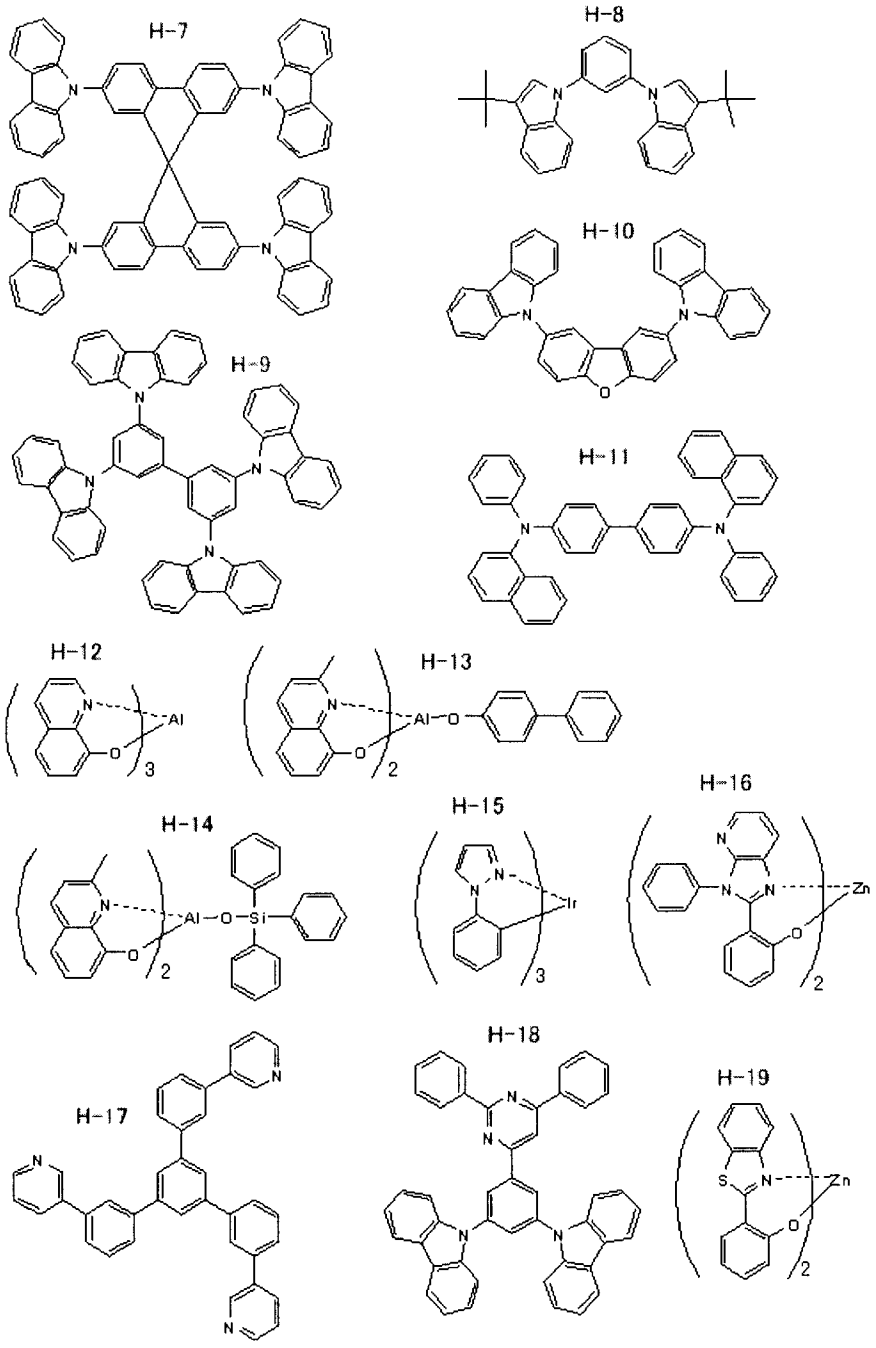
[0071] 前記正孔輸送性ホスト材料、電子輸送性ホスト材料の具体例として、以下の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0072] [化4]



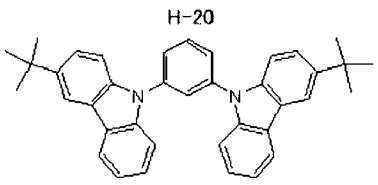
[0073]

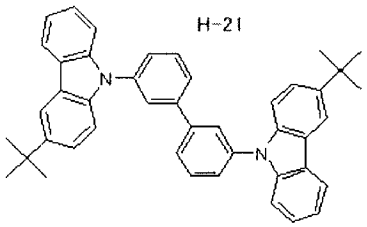
[化5]

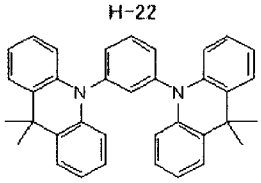


[0074]

[化6]







[0075] －正孔注入層、正孔輸送層－

前記正孔注入層、又は前記正孔輸送層は、陽極又は陽極側の層から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。これらの層に用いられる正孔注入材料、正孔輸送材料は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。具体的には、ピロール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、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、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、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、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、チオフェン誘導体、有機シラン誘導体、カーボン、等を含有する層が好ましい。

[0076] 前記正孔注入層、又は前記正孔輸送層には、電子受容性ドーパントを含有させることができる。前記正孔注入層、又は正孔輸送層に導入する電子受容性ドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用できる。

具体的には、無機化合物は塩化第二鉄や塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモンなどのハロゲン化金属、五酸化バナジ

ウム、及び三酸化モリブデンなどの金属酸化物などが挙げられる。有機化合物の場合は、置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、トリフルオロメチル基などを有する化合物、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラーレンなどを好適に用いることができる。

これらの電子受容性ドーパントは、単独で用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。電子受容性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、正孔輸送層材料に対して０．０１質量％～５０質量％が好ましく、０．０５質量％～４０質量％が更に好ましく、０．１質量％～３０質量％が特に好ましい。

[0077] 前記正孔注入層、又は正孔輸送層は、上述した材料の１種又は２種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0078] －電子注入層、電子輸送層－

前記電子注入層、又は前記電子輸送層は、陰極又は陰極側の層から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。これらの層に用いる電子注入材料、電子輸送材料は低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

具体的には、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、フタラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、トリアジン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、８－キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、シロールに代表される有機シラン誘導体、等を含有する層が好ましい。

[0079] 前記電子注入層、又は電子輸送層には、電子供与性ドーパントを含有させることができる。前記電子注入層、又は電子輸送層に導入される電子供与性ドーパントとしては、電子供与性で有機化合物を還元する性質を有していればよく、Ｌｉなどのアルカリ金属、Ｍｇなどのアルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属や還元性有機化合物などが好適に用いられる。金属としては、特に仕事関数が４．２ｅＶ以下の金属が好適に使用でき、具体的には、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｙ、Ｃｓ、Ｌａ、Ｓｍ、Ｇｄ、及びＹｂなどが挙げられる。また、還元性有機化合物としては、例えば、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物などが挙げられる。

これらの電子供与性ドーパントは、単独で用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。電子供与性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、電子輸送層材料に対して０．１質量％～９９質量％が好ましく、１．０質量％～８０質量％が更に好ましく、２．０質量％～７０質量％が特に好ましい。

[0080] 前記電子注入層、又は前記電子輸送層は、上述した材料の１種又は２種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0081] －正孔ブロック層、電子ブロック層－

前記正孔ブロック層は、陽極側から有機発光層に輸送された正孔が陰極側に通り抜けることを防止する機能を有する層であり、通常、発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として設けられる。

一方、前記電子ブロック層は、陰極側から有機発光層に輸送された電子が陽極側に通り抜けることを防止する機能を有する層であり、通常、有機発光層と陽極側で隣接する有機化合物層として設けられる。

前記正孔ブロック層を構成する化合物の例としては、ＢＡｌｑ等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、ＢＣＰ等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる。電子ブロック層を構成する化合物の例としては、例えば前述の正孔輸送材料として挙げたものが利用できる。

前記正孔ブロック層及び電子ブロック層の厚みは、１ｎｍ～５００ｎｍであるのが好ましく、５ｎｍ～２００ｎｍであるのがより好ましく、１０ｎｍ～１００ｎｍであるのが更に好ましい。また、前記正孔ブロック層及び電子ブロック層は、上述した材料の１種又は２種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0082] －封止缶－

前記封止缶としては、第１電極、第２電極及び有機層を含む有機電界発光素子が封入できる大きさ、形状、構造などを有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記封止缶と第１電極、第２電極及び有機層を含む有機電界発光素子との間の空間には、水分吸収剤又は不活性液体を封入してもよい。

前記水分吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウムなどが挙げられる。

前記不活性液体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、パラフィン類、流動パラフィン類；パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤；塩素系溶剤、シリコーンオイル類などが挙げられる。

[0083] 前記有機電界発光素子は、フルカラーで表示し得る装置として構成することができる。

前記有機電界発光素子をフルカラータイプのものとする方法としては、例えば「月刊ディスプレイ」、２０００年９月号、３３～３７ページに記載されているように、色の３原色（青色（Ｂ）、緑色（Ｇ）、赤色（Ｒ））に対応する光をそれぞれ発光する層構造を基板上に配置する３色発光法、白色発

光用の層構造による白色発光をカラーフィルタ層を通して３原色に分ける白色法、青色発光用の層構造による青色発光を蛍光色素層を通して赤色（Ｒ）及び緑色（Ｇ）に変換する色変換法、などが知られている。

この場合は、青色（Ｂ）、緑色（Ｇ）、赤色（Ｒ）の画素ごとにレーザーパワー、厚みを適宜調整することが好ましい。

また、上記方法により得られる、異なる発光色の層構造を複数組み合わせて用いることにより、所望の発光色の平面型光源を得ることができる。例えば、青色及び黄色の発光装置を組み合わせた白色発光光源、青色（Ｂ）、緑色（Ｇ）、及び赤色（Ｒ）の有機電界発光素子を組み合わせた白色発光光源、等である。

[0084] 前記有機電界発光素子は、例えば、照明機器、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダ表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

[0085] 本発明の有機電界発光素子は、第１電極が光取り出し側の電極となることが好ましいが、基板の第１電極とは反対側に更に光拡散層を設けてもよい。

[0086] ［有機電界発光素子の製造方法］

本発明の有機電界発光素子の製造方法は、基板と、第１電極と、発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する有機電界発光素子の製造方法であって、アクセプタ性の材料のナノ粒子と有機導電性高分子とを含む組成物であり、前記組成物におけるアクセプタ性の材料のナノ粒子の含有量が、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．０５～１質量％である組成物から前記第１電極となる透明導電性層を形成する工程を有する、有機電界発光素子の製造方法である。

本発明の有機電界発光素子の製造方法によれば、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とを含む透明導電性層であって、前記透明導電性層中に含まれる、ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料と、サイズが１ｎｍ未

満のアクセプタ性の材料との質量比（ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料の質量／サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料の質量）が、０より大きく、かつ１５以下である、透明導電性層からなる第１電極を形成することができる。

実施例

[0087] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0088] ＜実施例１＞

ー有機電界発光素子の作製ー

（ガラス基板の洗浄）

ガラス基板（コーニング社製、Ｅａｇｌｅ　ＸＧ、屈折率１．５１）を洗浄容器に入れ、中性洗剤中で超音波洗浄した後、純水中で超音波洗浄し、１２０℃で１２０分間加熱乾燥を行った。

[0089] （補助配線の成膜）

ガラス基板上に、真空蒸着機にて補助配線としてＡｇを厚さ１００ｎｍ、金属マスクにより成膜した。マスクにより、エッチングで得られる配線形状より丸みを帯びた形状となった。

[0090] （第１電極用塗布組成物の作製）

有機導電性高分子であるＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ（アグファ社製、屈折率：１．５）に、アクセプタ性の材料のナノ粒子（MoO_3：平均一次粒径５０ｎｍ～８０ｎｍ　ＤＫ　ＮＡＮＯ社製、屈折率：１．９、仕事関数５．１ｅＶ）をスターラーにて攪拌しながら添加した。更に超音波にて分散させ、スターラーで良く攪拌した。こうして、第１電極用塗布組成物を得た。

ここで、アクセプタ性の材料のナノ粒子の添加量は、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．１質量％であった。

[0091] （第１電極の成膜）

上記ガラス基板上に、スピンコーターで３５０ｒｐｍにて第１電極用塗布組成物を塗布し、乾燥させて、厚さ２００ｎｍの透明導電性層を形成し、第

１電極とした。

[0092]（有機層の形成）

次に、前記第１電極上に、ＨＡＴ－ＣＮ層（正孔注入層）を１０ｎｍ蒸着した。

次に、前記正孔注入層上に、正孔輸送層としてα－ＮＰＤ（Ｂｉｓ［Ｎ－（１－ｎａｐｈｔｈｙｌ）－Ｎ－ｐｈｅｎｙｌ］ｂｅｎｚｉｄｉｎｅ）を厚みが７ｎｍとなるように真空蒸着法にて形成した。

次に、前記正孔輸送層上に、下記構造式で表される有機材料Ａを真空蒸着して、厚み３ｎｍの第２の正孔輸送層を形成した。

次に、第２の正孔輸送層上に、ホスト材料として下記構造式で表される有機材料Ａと、該有機材料Ａに対して１５質量％の燐光発光材料である下記構造式で表されるトリー２－フェニルピリジンイリジウム錯体（Ｉｒｐｐｙ$_3$）をドープした有機発光層を３０ｎｍの厚みに真空蒸着した。

次に、前記有機発光層上に正孔ブロック層として下記構造式で表されるトリフェニレンを厚みが１０ｎｍとなるように真空蒸着した。

次に、正孔ブロック層上に、下記構造式で表されるトリス（８－キノリノラト）アルミニウムを電子注入層として、厚みが４０ｎｍとなるように蒸着した。

（第２電極の形成）

次に、電子注入層上にバッファ層としてＬｉＦを厚みが１ｎｍ、その上にアルミニウムを厚みが１００ｎｍとなるように蒸着し、第２電極（反射電極）とした。

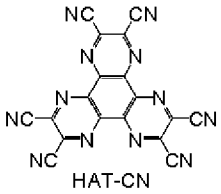
（封止）

作製した積層体を、真空から窒素雰囲気下の部屋に移し、封止缶にて封止した。なお、封止ガラス缶の内側には予め吸湿材を貼っておいた。

以上により有機電界発光素子を作製した。

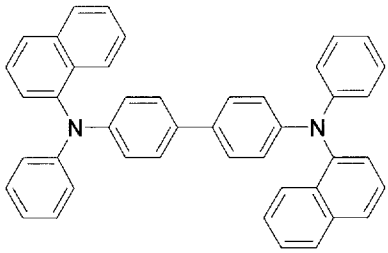
[0093]

[化7]



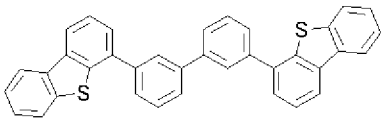
HAT-CN

[0094] [化8]



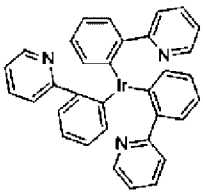
α－NPD

[0095] [化9]



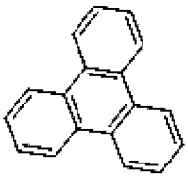
有機材料A

[0096] [化10]



$Irppy_3$

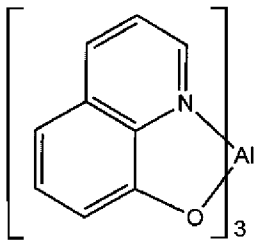
[0097] [化11]



トリフェニレン

[0098]

[化12]



トリス(8－キノリノラト)アルミニウム

[0099] ＜実施例２＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子の添加量を、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．２質量％とした以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0100] ＜実施例３＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子の添加量を、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．４質量％とした以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0101] ＜実施例４＞

補助配線を設けなかったこと以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0102] ＜実施例５＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子として、MoO_3に替えて、V_2O_5（平均一次粒径５０ｎｍ～８０ｎｍ　ＤＫＮＡＮＯ社製、屈折率：２．１、仕事関数５．１ｅＶ）を用い、アクセプタ性の材料のナノ粒子の添加量を、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、１質量％とした以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0103] ＜実施例６＞

ー光取り出し層の作製ー

（平坦化層用塗布材料及び拡散層用基材の作製）

酸化チタン分散液（平均直径φ１５ｎｍの酸化チタンのナノ粒子が分散）「材料名：酸化チタン分散トルエン　商品名：高透明性酸化チタンスラリーＨＴＤ－７６０Ｔ」と樹脂材料「材料名：フルオレン誘導体　商品名：オグソールＥＡ－０２００（以下、「バインダ」と記載）」及びトルエンをローラー、スターラーにより攪拌し溶解、更に超音波によりナノ粒子をバインダに十分に分散させた。

こうして平坦化層の塗布材料と、拡散層の基材（以下、基材と記載）を得た。

[0104]（光拡散層用塗布材料の作製）

先に作製した基材に拡散微粒子（平均直径φ１．５μｍの架橋アクリル系粒子）「材料名：ＥＸ－１５０」及びトルエン溶媒をスターラーにて攪拌しながらドープした。

更に超音波にて拡散粒子を基材に十分に分散させ、更にスターラー等で良く攪拌した。

基材（酸化チタンとバインダ分散液）の硬化時の屈折率は１．８、拡散微粒子の屈折率は１．４９で屈折率差が十分に大きく、薄膜でも光取り出しに十分な拡散を得る。またトルエンを溶媒としているため、樹脂の粒子は十分な耐溶剤性が必要であるが、その点でも本材料の組み合わせは溶剤に強く、また経時変化による分散の劣化（凝集等）においても非常に優れている。

こうして拡散層の塗布材料を得た。

[0105]（光拡散層の作製）

完成した平坦化層の塗布材料と拡散層の塗布材料に重合開始剤を添加した。

洗浄し、表面処理したガラス基板にワイヤーバーを用いて拡散層の塗布材料を塗布、その後、ＵＶ照射（３６５ｎｍ）を１０分間行い硬化させ、拡散層（５μｍ）を得た。

拡散層の上にワイヤーバーを用いて平坦化層の塗布材料を塗布、ＵＶ照射を行い硬化させ、拡散層／平坦化層の積層を得た。

[0106] （ガラス基板表面処理）

ガラス基板はシランカップリング処理を行い、拡散層－ガラス間の密着性を高めた。

[0107] 以降、実施例１と同様に、ガラス基板の洗浄、補助配線の成膜、第１電極用塗布組成物の作製、第１電極の成膜、有機層の形成、第２電極の形成、封止を行い、有機電界発光素子を作製した。

[0108] ＜比較例１＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子を添加しなかったこと以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0109] ＜比較例２＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子に替えて、アクセプタ性の材料の粉体（MoO_3：平均一次粒径１０μｍ以上１００μｍ以下　フルウチ化学社製、屈折率：１．９、仕事関数５．１ｅＶ）を用いたこと以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0110] ＜比較例３＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子に替えて、アクセプタ性の材料の粉体（V_2O_5：平均一次粒径１０μｍ以上１００μｍ以下　フルウチ化学社製、屈折率：２．１、仕事関数５．１ｅＶ）を用いたこと以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0111] ＜比較例４＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子を添加しなかったこと以外は実施例４と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0112] ＜比較例５＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子に

替えて、アクセプタ性を有さないＩＴＯのナノ粒子（平均一次粒径３０μｍ～４０μｍ　シーアイ化成社製）を用いたこと以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0113] ＜比較例６＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子を添加しなかったこと以外は実施例６と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0114] ＜比較例７＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子の添加量を、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．０１質量％とした以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

得られた有機電界発光素子において、第１電極である透明導電性層中には、アクセプタ性の材料のナノ粒子は存在せず、添加したアクセプタ性の材料のナノ粒子の全てが有機導電性高分子と互いに分子状で混合していた。

[0115] ＜比較例８＞

第１電極用塗布組成物の作製において、アクセプタ性の材料のナノ粒子の添加量を、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、１質量％とした以外は実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0116] 第１電極である透明導電性層に含まれる、ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料と、サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料（分子状のアクセプタ性の材料）との質量比（ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料の質量／サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料の質量）を下記表１及び２に示した。

[0117] ＜第１電極のヘイズ＞

ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠し、ヘイズメーター（日本電色（株）製、Ｚ－Σ８０）を用いて測定した。

[0118] ＜外部量子効率の測定＞

東陽テクニカ（株）製ソースメジャーユニット２４００を用いて、直流電圧を各素子に印加し、発光させた。その輝度をトプコン社製輝度計ＢＭ－８を用いて測定した。発光スペクトルと発光波長は、浜松ホトニクス（株）製スペクトルアナライザーＰＭＡ－１１を用いて測定した。これらの数値をもとに、輝度が１０００ｃｄ／ｍ^{2}における外部量子効率を輝度換算法により算出した。

[0119] ＜駆動電圧の測定＞

東陽テクニカ（株）製ソースメジャーユニット２４００を用いて、直流電流を各素子に印加し、発光させた時の輝度が１０００ｃｄ／ｍ^{2}の電圧を駆動電圧として測定した。

[0120] 結果を下記表１及び２に記載した。

[0121]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
有機EL層	有	有	有	有	有	有(+光拡散層)
補助配線	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]	無	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]
透明 導電性層	MoO_3ナノ粒子: 0.1wt% PEDOT- PSS:200nm	MoO_3ナノ粒子: 0.2wt% PEDOT- PSS:200nm	MoO_3ナノ粒子: 0.4 wt% PEDOT- PSS:200nm	MoO_3ナノ粒子: 0.1wt% PEDOT- PSS:200nm	V_2O_5ナノ粒子: 1wt% PEDOT- PSS:200nm	MoO_3ナノ粒子: 0.1wt% PEDOT- PSS:200nm
第2電極	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)
アクセプタ性材料の 質量比 (ナノ粒子/分子状)	1	3	7	1	0.25	1
第1電極 ヘイズ	2.9	3.2	4.5	2.9	2.9	2.9
外部量子効率	13.2%	13.2%	13.0%	13.3%	12.8%	15.9%
駆動電圧	7.1V	7.0V	6.8V	7.4V	7.3V	7.2V

[0122]

[表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
有機 EL 層	有	有	有	有	有	有(+光拡散層)	有	有
補助配線	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]	無	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]	有 Ag[100nm]
導電層	ナノ粒子無 PEDOT- PSS:200nm	MoO_3 粉体:0.1wt% PEDOT- PSS:200nm	V_2O_5 粉体:1wt% PEDOT- PSS:200nm	ナノ粒子無 PEDOT- PSS:200nm	ITO ナノ粒子: 0.1wt% PEDOT- PSS:200nm	ナノ粒子無 PEDOT- PSS:200nm	MoO_3 ナノ粒子: 0.01wt% PEDOT- PSS:200nm	ナノ粒子 1wt% PEDOT- PSS:200nm
第 2 電極	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)	LiF(1nm) /Al(100nm)
アクセプタ性材料の質量比 (ナノ粒子/分子状)	—	—	—	—	—	—	0	19
第1電極ヘイズ	0.5	0.6～6.1 (不均一)	0.6～8.2 (不均一)	0.5	4.6	0.5	0.5	6.2
外部量子効率	12.4%	リーク	リーク	12.2%	11.5% (若干リークを伴う)	14.6%	12.6%	10.5% (リークを伴う)
電圧	7.5V	リーク	リーク	7.7V	8.2V	7.6V	7.3V	6.9V

産業上の利用可能性

[0123] 本発明によれば、成膜プロセスが簡便でコスト的に有利な有機導電性高分子を含む透明電極を有し、外部量子効率が高く、かつ駆動電圧が低い有機電界発光素子を提供することができる。

[0124] 本発明の有機電界発光素子は、例えば、各種照明、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダ表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

[0125] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１２年９月２８日出願の日本特許出願（特願２０１２－２１７４４８）、及び２０１３年８月１５日出願の日本特許出願（特願２０１３－１６８９１７）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0126] １　基板

２　第１電極（透明導電性層）

３　アクセプタ性の材料のナノ粒子

４　有機導電性高分子及び１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域

５　有機発光層を含む有機層

６　第２電極

７　補助配線

８　封止缶

請求の範囲

[請求項1] 基板と、第１電極と、有機発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する有機電界発光素子であって、

前記第１電極は、アクセプタ性の材料のナノ粒子と、有機導電性高分子及びサイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料が互いに混合した領域とを含む透明導電性層であり、

前記透明導電性層中に含まれる、ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料と、サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料との質量比（ナノ粒子で存在するアクセプタ性の材料の質量／サイズが１ｎｍ未満のアクセプタ性の材料の質量）が、０より大きく、かつ１５以下である、有機電界発光素子。

[請求項2] 前記アクセプタ性の材料が無機化合物である、請求項１に記載の有機電界発光素子。

[請求項3] 前記アクセプタ性の材料が金属酸化物である、請求項１又は２に記載の有機電界発光素子。

[請求項4] 前記アクセプタ性の材料が、５℃～３５℃のいずれかの温度おける水に対する溶解度が０．００１～１ｇ／１００ｇ水のアクセプタ性の材料である、請求項１～３のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

[請求項5] 前記アクセプタ性の材料のナノ粒子の平均一次粒径が１ｎｍ以上１０００ｎｍ未満である、請求項１～４のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

[請求項6] 前記有機導電性高分子が、５℃～３５℃のいずれかの温度において、水に対して０．０１～１０ｇ／１００ｇ水で水分散が可能な有機導電性高分子である、請求項１～５のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

[請求項7] 前記有機導電性高分子と、前記アクセプタ性の材料との屈折率差が０．０１以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の有機電界

発光素子。

[請求項8] 前記透明導電性層のヘイズ値が２％以上である、請求項１～７のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

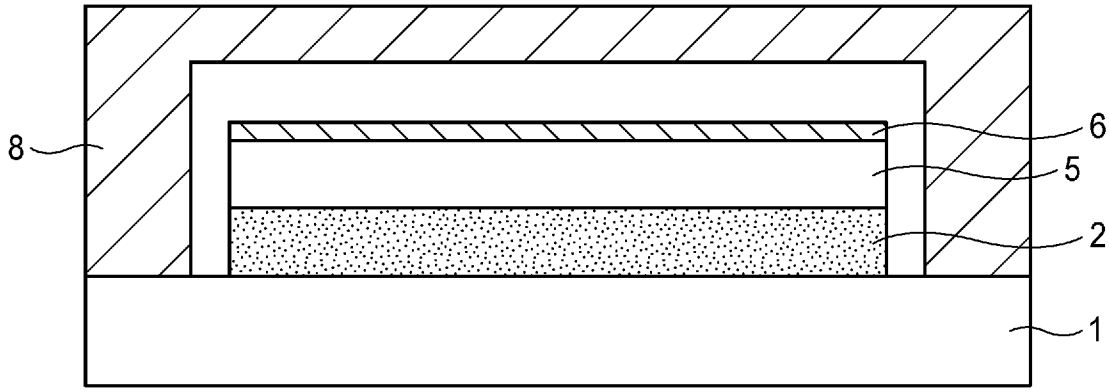
[請求項9] 前記基板と前記第１電極との間に、前記第１電極よりも抵抗が低い配線を有し、前記第１電極が前記配線を覆っている、請求項１～８のいずれか１項に記載の有機電界発光素子。

[請求項10] 基板と、第１電極と、発光層を含む有機層と、第２電極とをこの順に有する有機電界発光素子の製造方法であって、

アクセプタ性の材料のナノ粒子と有機導電性高分子とを含む組成物であり、前記組成物におけるアクセプタ性の材料のナノ粒子の含有量が、有機導電性高分子とアクセプタ性の材料のナノ粒子の総量に対して、０．０５～１質量％である組成物から前記第１電極となる透明導電性層を形成する工程を有する、有機電界発光素子の製造方法。

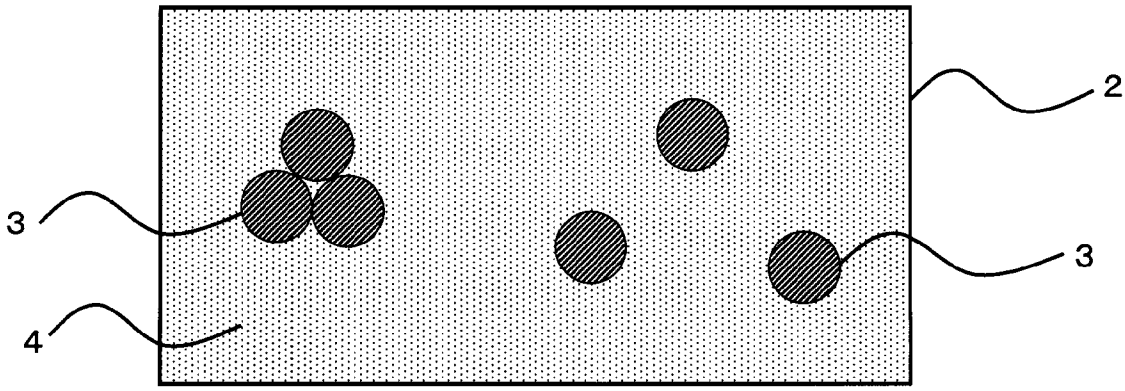
[図1]

FIG. 1



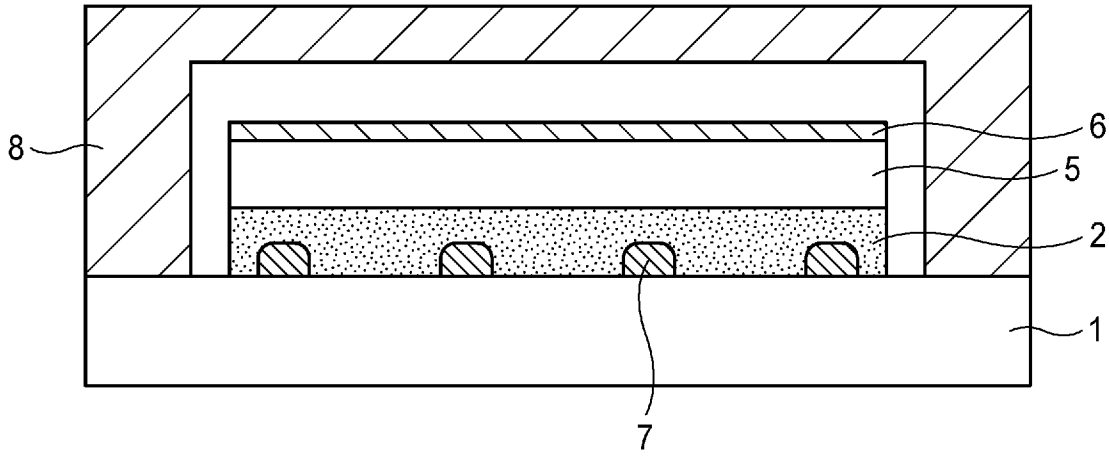
[図2]

FIG.2



[図3]

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/072029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/28(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/10*(2006.01)i, *H05B33/26*(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)
H05B33/28, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-023020 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text; all drawings & US 2011/0309347 A1 & EP 2398087 A1 & CN 102364716 A	1-10
A	JP 2011-081177 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 April 2011 (21.04.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
11 October, 2013 (11.10.13)	22 October, 2013 (22.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/072029

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 2010-153827 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), entire text; all drawings & US 2010/0139766 A1 & CN 101752433 A & TW 201036181 A	1-10
A	JP 2005-327910 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７２０２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/28(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/26(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.　H05B33/28, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/26

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 2012-023020 A (株式会社リコー) 2012.02.02, 全文全図 & US 2011/0309347 A1 & EP 2398087 A1 & CN 102364716 A	１－１０
Ａ	JP 2011-081177 A (大日本印刷株式会社) 2011.04.21, 全文全図（ファミリーなし）	１－１０
Ａ	JP 2010-153827 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2010.07.08, 全文全図 & US 2010/0139766 A1 & CN 101752433 A & TW 201036181 A	１－１０

☑　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	国際調査報告の発送日
１１．１０．２０１３	２２．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｏ　４０７４
大竹　秀紀

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 2005-327910 A (日産自動車株式会社) 2005.11.24, 全文全図（ファミリーなし）	１－１０