

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147990 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061628
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 25 日(25.04.2012)
- (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 2011-097975 2011 年 4 月 26 日(26.04.2011) JP
特願 2011-116733 2011 年 5 月 25 日(25.05.2011) JP
特願 2011-143892 2011 年 6 月 29 日(29.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上谷 保則 (UETANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番
- 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to a method for producing an organic electroluminescence element involving forming an anode, forming a light-emitting layer, and forming a functional layer by applying a coating liquid containing a particulate electron-transporting material, and further forming a cathode by a coating method.

(57) 要約: 陽極を形成し、発光層を形成し、粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって機能層を形成し、さらに塗布法によって陰極を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。



WO 2012/147990 A1

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関する。

背景技術

近年、エレクトロニクス分野において、シリコン等の無機半導体材料の替わり
10 として有機半導体材料を用いた有機機能デバイスの研究開発が活発におこなわれている。このような有機機能デバイスの1つとして有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という場合がある。）が挙げられる。有機EL素子は、たとえば陽極、発光層、電子輸送層、陰極を順次積層することによって形成される（例えば、特開2005-63834号公報参照）。

15

発明の開示

上述の有機EL素子において、電子輸送層および陰極を順次塗布法によって形成することが検討されているが、陰極を塗布法によって形成する場合、この陰極の形成に用いられる塗布液に、電子輸送層が再び溶解することがある。このよう
20 な電子輸送層の再溶解のために、作製された有機EL素子の特性が低下するおそれがある。

本発明の目的は、陰極の下層に設けられる機能層が、陰極を塗布法によって形成するさいに使用する塗布液に溶解することを防ぐことが可能な有機EL素子の
25 製造方法を提供することにある。

本発明は、以下の[1]～[8]の態様を含む。

[1]陽極を形成し、発光層を形成し、粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって機能層を形成し、さらに塗布法によって陰極を形成する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

- 5 [2]前記粒子状の電子輸送性材料が、粒子状の酸化亜鉛である[1]の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

- [3]前記粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液が、アルカリ金属の錯体、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の錯体、およびアルカリ土類金属の塩からなる群
10 から選ばれた少なくとも1種を含有する[1]または[2]の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[4]前記陰極が、ポリチオフェン及び／又はポリチオフェンの誘導体を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

15

[5]前記陰極が、ポリアニリン及び／又はポリアニリンの誘導体を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

- [6]前記陰極が、導電性物質のナノ粒子、導電性物質のナノワイヤ、または導電
20 性物質のナノチューブを含む、[1]～[4]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

- [7]支持基板上の陽極上に、発光層、機能層、および陰極がこの順に積層された構成の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、機能層が粒子状の電子輸
25 送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって形成されてなる、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[8] 反射型表示体と、当該反射型表示体上に配置される透過型表示体とを備える表示装置であって、

前記反射型表示体は、所定の位置に応じて、第1の色と第2の色とを選択的に表示することが可能な反射型表示体層を有し、

前記透過型表示体は、[1]～[6]のいずれかに記載の方法によって作製される有機エレクトロルミネッセンス素子または[7]の有機エレクトロルミネッセンス素

5 子を、画素光源として有し、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極および陰極が、光透過性を示す電極によって実現される、表示装置。

発明を実施するための形態

10 以下、本発明を詳細に説明する。

< 1 > 有機EL素子

本発明の有機EL素子は、陽極上に、発光層、機能層、および陰極がこの順に積層された構成の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、機能層が粒子状
15 の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって形成されてなる。陽極は、通常、支持基板上に積層される。

陽極および陰極のうちの少なくとも一方は、透明又は半透明の電極によって構成される。発光層から放射される光が、支持基板を通して出射するいわゆるボトムエミッション型の有機EL素子の場合、陽極が透明又は半透明の電極によって構成される。発光層から放射される光が、支持基板とは離間する向きに出射する
20 いわゆるトップエミッション型の有機EL素子の場合、陰極が透明又は半透明の電極によって構成される。発光層から放射される光が、支持基板を通して出射するとともに、支持基板とは離間する向きにも出射するシースルー型の有機EL素子
25 の場合、陽極および陰極が、透明又は半透明の電極によって構成される。

(支持基板)

支持基板は、有機EL素子を作製する際に化学的に変化しないものであればよ

く、その材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン等が挙げられる。上記トップエミッション型の有機EL素子の場合には、支持基板には不透明な基板も用いることができるが、上記ボトムエミッション型およびシースルー型の有機EL素子の場合には、支持基板には透明又は半透明な基板が用いられる。

(陽極)

陽極には、導電性の金属酸化物膜、金属薄膜、および有機物を含む導電膜等が用いられる。陽極には、具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、インジウムスズ酸化物 (Indium Tin Oxide : 略称ITO)、インジウム亜鉛酸化物 (Indium Zinc Oxide : 略称IZO)、金、白金、銀、銅、アルミニウム、ポリアニリン及びその誘導体、並びにポリチオフェン及びその誘導体等の薄膜が用いられる。これらのなかでも陽極には、ITO、IZO、酸化スズの薄膜が好適に用いられる。陽極から光を取り出す構成の有機EL素子では、たとえば上述の陽極を構成する薄膜の膜厚を、光が透過する程度の厚さにした透明又は半透明な電極が、陽極として用いられる。

陽極の膜厚は、通常、1 nm～1 mmであり、好ましくは10 nm～100 μ mであり、より好ましくは20 nm～10 μ mである。

(発光層)

発光層は、通常、主として蛍光及び／又はりん光を発光する有機物、または該有機物とこれを補助するドーパントとから形成される。発光層は、塗布法により形成されることが好ましい。発光層は、高分子化合物を含むことが好ましく、高分子化合物を一種単独で含んでいても二種以上を組み合わせ含んでいてもよく、共役系高分子化合物を含んで構成されることがさらに好ましい。前記発光層の電荷輸送性を高めるために、前記発光層中に電子輸送性化合物及び／又はホール輸送性化合物を混合して用いることもできる。発光層を構成する発光材料として

は、例えば以下の色素系材料、金属錯体系材料、高分子系材料、ドーパント材料を挙げることができる。

色素系材料

- 5 色素系材料としては、例えば、シクロペンタミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体化合物、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサ
10 サジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体などを挙げることができる。

金属錯体系材料

- 金属錯体系材料としては、例えば中心金属に、Al、Zn、Be、Ir、Pt
15 などの典型金属または遷移金属、またはTb、Eu、Dyなどの希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造などを有する金属錯体を挙げることができる。金属錯体系材料としては、例えばイリジウム錯体、白金錯体などの三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノール
20 ベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体などを挙げることができる。

高分子系材料

- 25 高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素系材料や金属錯体系発光材料を高分子化したものなどを挙げることができる。

上記発光材料のうち、青色に発光する材料としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、およびそれらの重合体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体やポリフルオレン誘導体などが好ましい。

緑色に発光する材料としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、およびそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

赤色に発光する材料としては、クマリン誘導体、チオフェン環化合物、およびそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

ドーパント材料

ドーパント材料としては、例えばペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンなどを挙げることができる。

発光層の膜厚は、通常、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $2\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ であり、より好ましくは $2\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であり、特に好ましくは $20\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ である。

(機能層)

機能層は、発光層と陰極との間に設けられ、粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって形成される。まず粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を成膜し、これをさらに乾燥すると、水等の溶剤に溶解しにくい機能層とすることができる。このような機能層上に、塗布法によって陰極などを形成する場合、塗布液に機能層が溶解することを防ぐことができるため、陰極などの塗布法による形成が容易になる。本発明において、塗布液は、エマルション（乳濁液）、サスペンション（懸濁液）等の分散液も含む。

粒子状の電子輸送性材料としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO（インジウムスズ酸化物）、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）、AZO（アルミニウムドープ酸化亜鉛）が挙げられ、これらの中でも、酸化亜鉛、GZO（ガリウムドープ酸化亜鉛）、AZO（アルミニウムドープ酸化亜鉛）が好ましく、価格の観点からは、酸化亜鉛がより好ましい。

機能層を形成するさいには、粒子状の酸化亜鉛、GZOまたはAZO（好ましくは酸化亜鉛）を含む塗布液を成膜して、当該機能層を形成することが好ましい。このような電子輸送材料としては、酸化亜鉛、GZOまたはAZO（好ましくは酸化亜鉛）のいわゆるナノ粒子を用いることが好ましく、酸化亜鉛、GZOまたはAZO（好ましくは酸化亜鉛）のナノ粒子のみからなる電子輸送性材料を用いて、機能層を形成することがより好ましい。電子輸送材料、粒子状の酸化亜鉛、GZOおよびAZOの球相当の平均粒子径は、1 nm～1000 nmが好ましく、10 nm～100 nmが好ましい。平均粒子径はレーザー光散乱法や、X線回折によって測定される。

陰極と発光層との間に、粒子状の電子輸送性材料を含む機能層を設けることによって、陰極の剥離を防ぐとともに、陰極から発光層への電子注入効率を高める

ことができる。機能層は、発光層に接して設けることが好ましく、さらには陰極にも接して設けられることが好ましい。このように電子輸送性材料を含む機能層を設けることによって、陰極の剥離を防ぐとともに、陰極から発光層への電子注入効率をさらに高めることができる。このような機能層を設けることによって、

5 信頼性が高く、発光効率の高い有機EL素子を実現することができる。

粒子状の電子輸送性材料を含む機能層は、いわゆる電子輸送層及び／又は電子注入層として機能する。このような機能層を設けることによって、陰極からの電子の注入効率を高めたり、発光層からの正孔の注入を防いだり、電子の輸送能を

10 高めたり、陰極を塗布法で形成する際に用いられる塗布液による侵食から発光層を保護したり、発光層の劣化を抑制したりすることができる。

粒子状の電子輸送性材料を含む機能層は、陰極を塗布形成する際に用いられる塗布液に対して濡れ性が高い材料によって構成されることが好ましい。具体的に

15 は粒子状の電子輸送性材料を含む機能層は、陰極を塗布形成する際に用いられる塗布液に対する発光層の濡れ性よりも、当該塗布液に対する濡れ性が高い方が好ましい。塗布液に対する機能層又は発光層の濡れ性は、例えば、塗布液と機能層又は発光層との接触角により評価できる。接触角が小さいほど、濡れ性が高い。このような機能層上に陰極を塗布形成することにより、陰極を形成する際に、塗

20 布液が機能層の表面上に良好に濡れ広がり、膜厚が均一な陰極を形成することができる。

粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液は、アルカリ金属の錯体、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の錯体、およびアルカリ土類金属の塩からなる群から選

25 ばれた少なくとも1種（以下、「アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体または塩」ということがある。）を含むことが好ましい。このような塗布液を用いることにより、アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体または塩を含む機能層を形成することができる。アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体または塩を含有する

ことで、さらに電子注入効率を高めることができる。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体または塩は、上記塗布液の溶媒に可溶であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムがあげられる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、があげられる。錯体としては、 β -ジケトン錯体、塩としては、アルコキシド、フェノキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、水酸化物があげられる。

- 5 アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体または塩の具体例としては、ナトリウムアセチルアセトナト、セシウムアセチルアセトナト、カルシウムビスアセチルアセトナト、バリウムビスアセチルアセトナト、ナトリウムメトキシド、ナトリウムフェノキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、ナトリウムtert-五酸化物、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム等があげられる。
- 10
- 15

これらのなかでも、ナトリウムアセチルアセトナト、セシウムアセチルアセトナト、酢酸セシウムが好ましく、粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液に対する溶解性の点からは、酢酸セシウムがさらに好ましい。

20

粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液において、粒子状の電子輸送性材料を100重量部とすると、アルカリ金属、アルカリ土類金属の錯体または塩の合計重量は1～1000重量部であることが好ましく、5～500重量部がより好ましい。

25

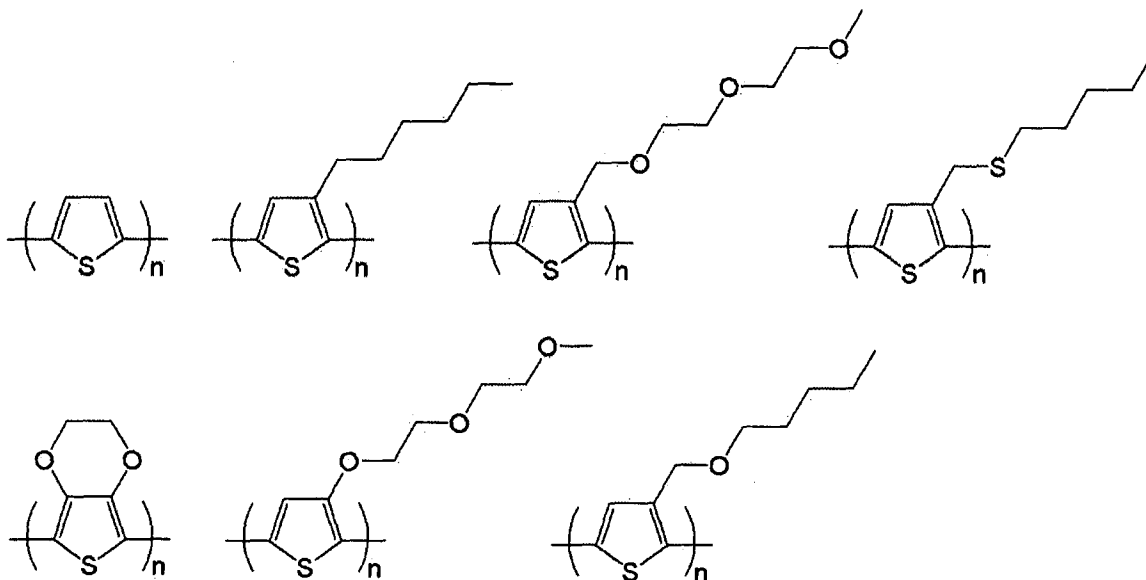
(陰極)

陰極は、単層の形態または複数の層が積層された形態をとりうる。本実施形態では陰極は塗布法（ウェットプロセス）により形成される。陰極を塗布法により

形成する際に用いられる塗布液は、陰極の構成材料と溶媒とを含む。陰極は導電性を示す高分子化合物を含むことが好ましく、実質的に導電性を示す高分子化合物から成ることが好ましい。陰極の構成材料としては、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体等の有機材料が挙げられる。

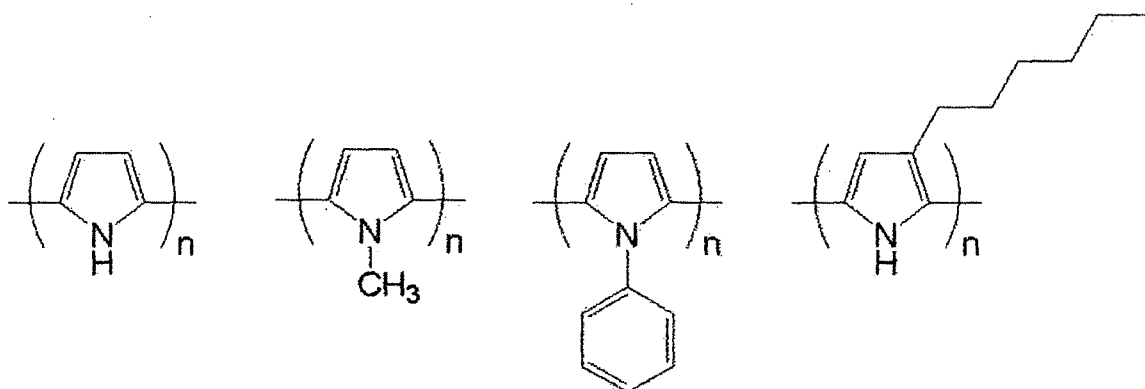
陰極は、ポリチオフェン及び／又はポリチオフェンの誘導体を含んで構成されることが好ましく、実質的にポリチオフェン及び／又はポリチオフェンの誘導体から成ることが好ましい。陰極は、ポリアニリン及び／又はポリアニリンの誘導体を含んで構成されることが好ましく、ポリアニリン及び／又はポリアニリンの誘導体から成ることが好ましい。

ポリチオフェン及びその誘導体の具体例としては、以下に示す複数の構造式のうちの1つ以上を含む化合物が挙げられる。



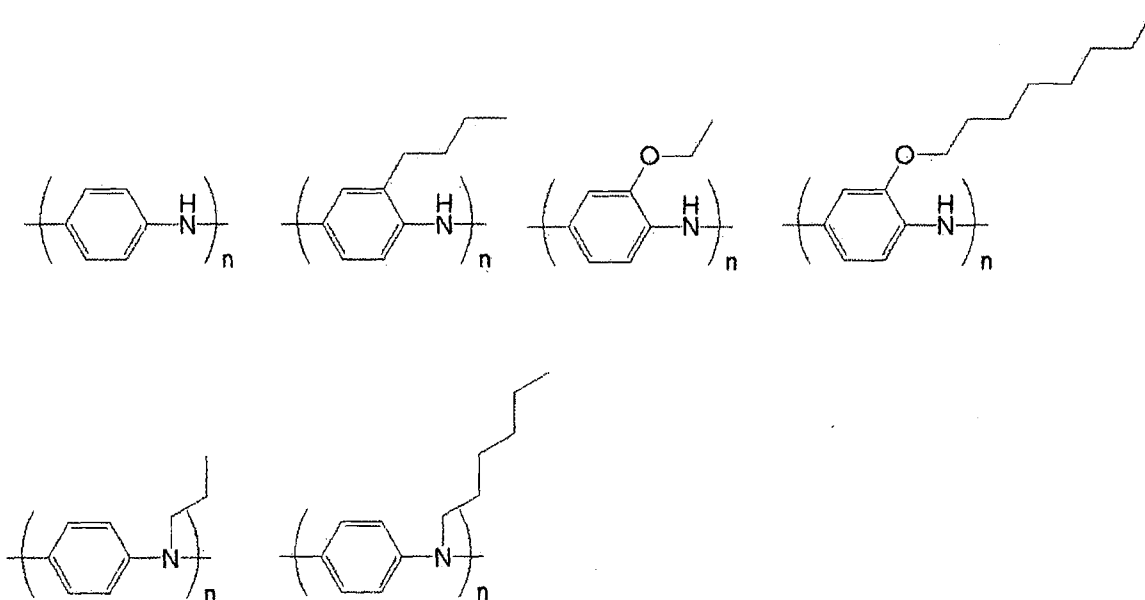
(式中、 n は、2以上の整数を表す。)

ポリピロール及びその誘導体の具体例としては、以下に示す複数の構造式のうちの1つ以上を含む化合物が挙げられる。



(式中、 n は、2以上の整数を表す。)

ポリアニリン及びその誘導体の具体例としては、以下に示す複数の構造式のうちの1つ以上を含む化合物が挙げられる。



(式中、 n は、2以上の整数を表す。)

上記陰極の構成材料のなかでも、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) とポリ(4-スチレンスルホン酸) (PSS) からなる PEDOT/PSS は、高い発光効率を示す点から、陰極の構成材料として好適に用いられる。

陰極は、上記有機材料を含む塗布液に限らずに、導電性物質のナノ粒子、導電

性物質のナノワイヤ、または導電性物質のナノチューブを含む、エマルション（乳濁液）やサスペンション（懸濁液）、金属ペーストなどの分散液、熔融状態の低融点金属等を用いて塗布法により形成してもよい。導電性物質としては、金、銀、等の金属、ITO（インジウムスズ酸化物）等の酸化物、カーボンナノチューブ等が挙げられる。陰極は、導電性物質のナノ粒子またはナノファイバーのみから構成されていてもよいが、陰極は、特表2010-525526号に示されるように、導電性物質のナノ粒子またはナノファイバーが、導電性ポリマーなどの所定の媒体中に分散して配置された構成を有していてもよい。

- 10 有機EL素子としては、前述した素子構成に限らず、陽極と陰極との間に付加的な層をさらに設けてもよい。すなわち陽極と発光層との間、発光層と機能層との間、および機能層と陰極との間などに、付加的な層が設けられることがある。このような付加的な層としては、例えば、ホールを輸送する正孔輸送層、電子を輸送する電子輸送層、バッファ層等が挙げられる。例えば正孔輸送層は陽極と発光層との間に設けられ、電子輸送層は発光層と機能層との間に設けられ、バッファ層は例えば陰極と機能層の間などに設けられる。バッファ層を設けることによって、表面の平坦化や、電荷注入を促進することができる。

- 20 前記付加的な層としてのホール輸送層または電子輸送層に用いられる材料としては、それぞれ前述した電子供与性化合物、電子受容性化合物を用いることができる。付加的な層としてのバッファ層に用いられる材料としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化物等を用いることができる。

25 <2>有機EL素子の製造方法

本発明の有機EL素子の製造方法では、陽極を形成し、発光層を形成し、粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって機能層を形成し、さらに塗布法によって陰極を形成する。このように、陽極、発光層、機能層、陰

極の順に各層を形成することによって有機EL素子を形成する。

<陽極形成工程>

- 陽極は、例としてあげた陽極の材料を真空蒸着法、スパッタリング法、イオン
5 プレーティング法、メッキ法等によって前述した支持基板上に成膜することで形成される。ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機材料を含む塗布液、金属インク、金属ペースト、熔融状態の低融点金属等を用いて、塗布法によって陽極を形成してもよい。

10 <発光層形成工程>

発光層は塗布法によって形成することが好ましい。発光層は例えば前述した発光層の構成材料と溶媒とを含む塗布液を用いる塗布法により形成することができ、例えば高分子発光体化合物と、溶媒とを含む塗布液を用いる塗布法により形成することができる。

15

溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビスクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*s*-ブチルベゼン、*t*-ブチルベンゼン等の炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン
20 、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類系溶媒等が挙げられる。

- 本発明に用いられる塗布液は、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例
25 示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

前記発光層の構成材料を含む塗布液を塗布する方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコー

ト法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を挙げることができ、これらのなかでもスピコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

<機能層形成工程>

前述したように、発光層と陰極との間に、粒子状の電子輸送性材料を含む機能層を形成する。すなわち前記発光層の形成後、かつ前記陰極の形成前に、上述した粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を発光層上に塗布成膜することによって機能層を形成する。

粒子状の電子輸送性材料を含む機能層が発光層に接して設けられる場合には、前記塗布液を発光層の表面上に塗布することによって機能層が形成される。機能層を形成するさいには、塗布液が塗布される層（発光層など）に与える損傷が少ない塗布液を用いることが好ましく、具体的には塗布液が塗布される層（発光層など）を溶解し難い塗布液を用いることが好ましい。

機能層を塗布形成する際に用いる塗布液は、溶媒と、前述した粒子電子輸送性材料とを含む。前記塗布液の溶媒としては、水、アルコール等があげられ、アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等があげられる。本発明に用いられる塗布液は、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

機能層を形成するさいには、塗布液を成膜した後に、成膜した薄膜を乾燥することが好ましい。薄膜の乾燥は、たとえば真空乾燥や加熱乾燥、自然乾燥によっておこなわれる。このように薄膜を乾燥することによって、この機能層上に塗布

される塗布液にたいして、当該機能層を不溶化することができる。

<陰極形成工程>

陰極は、機能層などの表面上に塗布法により形成される。具体的には溶媒と、

5 前述した陰極の構成材料とを含む塗布液を機能層などの表面上に塗布することによって陰極が形成される。陰極を形成する際に用いる塗布液の溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビスクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*s*-ブチルベゼン、*t*-ブチルベンゼン等の炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロ
10 ロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラ
15 ン等のエーテル類系溶媒、水、アルコール等があげられる。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブトキシエタノール、メトキシブタノール等があげられる。本発明に用いられる塗布液は、2種類以上の溶媒を含んでいてもよく、上記で例示した溶媒を2種類以上含んでいてもよい。

20 発光層や機能層に損傷を与えるような塗布液を用いて陰極を形成する場合には、たとえば陰極を二層構成とし、一層目の薄膜を、発光層や機能層に損傷を与えないような塗布液を用いて形成し、つぎに、二層目の薄膜を、発光層や機能層に損傷を与えうる塗布液を用いて形成してもよい。このように二層構成の陰極とすることにより、たとえ発光層や機能層に損傷を与えうる塗布液を用いて二層目の
25 薄膜を形成したとしても、一層目の薄膜が保護層として機能するため、発光層や機能層に損傷を与えることを抑制することができる。たとえば、酸化亜鉛からなる機能層は、酸性の溶液によって損傷を受けやすいため、酸化亜鉛からなる機能層上に陰極を形成する場合には、中性の塗布液を用いて一層目の薄膜を形成し、

つづいて酸性の溶液を用いて二層目の薄膜を形成することによって二層構成の陰極を形成してもよい。

本実施の形態では、有機EL素子を構成する要素のうちの陽極を除く残余の構成要素を塗布法によって形成することが好ましい。このように、工程として簡易な塗布法によって各要素を形成することによって、簡易に有機EL素子を形成することができ、生産性が向上するとともに、素子製造のコストを低減することができる。陽極も加えて、有機EL素子を構成する全ての構成要素を塗布法によって形成することがさらに好ましい。このように工程として簡易な塗布法によって全ての要素を形成することによって、簡易に有機EL素子を形成することができ、生産性が向上するとともに、素子製造のコストを低減することができる。

以上説明した有機EL素子は、曲面状や平面状の照明装置、例えばスキャナの光源として用いられる面状光源、および表示装置に好適に用いることができる。前述したように簡易な工程で製造可能な有機EL素子を備える装置は、有機EL素子と同様に簡易な工程で安価に製造することができる。

有機EL素子を備える表示装置としては、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置などを挙げることができる。ドットマトリックス表示装置には、アクティブマトリックス表示装置およびパッシブマトリックス表示装置などがある。有機EL素子は、アクティブマトリックス表示装置、パッシブマトリックス表示装置において、各画素を構成する発光素子として用いられる。有機EL素子は、セグメント表示装置において、各セグメントを構成する発光素子として用いられ、液晶表示装置において、バックライトとして用いられる。

25

有機EL素子を備える表示装置としては、反射型表示体と、当該反射型表示体上に配置される透過型表示体とを備える表示装置であって、前記反射型表示体は、所定の位置に応じて、第1の色と第2の色とを選択的に表示することが可能な

反射型表示体層を有し、前記透過型表示体は、上述の有機EL素子を画素光源として有し、前記有機EL素子は、陽極および陰極が、光透過性を示す電極によって実現される、表示装置があげられる。

- 5 陽極および陰極が、光透過性を示す電極によって実現される有機EL素子は、光透過性の素子となる。そして透過型表示体は、たとえば光透過性を示す基板上に、光透過性を示す多数の有機EL素子を画素の光源として配置することにより、透過型の表示体を構成する。
- 10 反射型表示体は、いわゆる電子ペーパーなどによって実現される。この反射型表示体は、第1の色と第2の色とを選択的に表示することが可能な反射型表示体層を備える。第1の色および第2の色としては、色が異なる限りとくに制限はないが、たとえば一方の色が白色、他方が色が黒色である。反射型表示体層は、所定の位置に応じて、第1の色と第2の色とを選択的に表示することにより、たと
- 15 えば画像情報を、たとえば白黒表示することができる。

- この表示装置は、反射型表示体と透過型表示体との表示状態を制御する制御手段を備える。たとえば制御手段は、表示装置に表示すべき画像情報が、経時的に変化するいわゆる動画の場合には、反射型表示体の全面を黒色に表示し、透過型
- 20 表示体に動画を表示させ、他方、表示装置に表示すべき画像情報が、経時的に変化しない文字情報などの静止画の場合には、反射型表示体に静止画を表示し、透過型表示体は非発光とさせて透明に維持するように制御する。このように制御することにより、たとえば電子ペーパーのように応答性が高くなく、動画表示に適さない装置を反射型表示体を使用した場合であっても、応答性の高い有機EL素
- 25 子を光源として使用した、動画表示に適した透過型表示体に動画を表示させるため、適切に動画を表示することができる。他方、一般に電子ペーパーのような装置は動画表示に適さないものの、消費電力が小さいため、静止画を反射型表示体に表示させることにより、表示装置全体としての消費電力を抑えることができる

。静止画とは、画像情報が完全に経時的に変化しないわけではない。たとえば文字情報を表示させる場合には、使用者の動作に応じて文字情報を更新するさいに、画像情報が変化するが、このような画像情報も静止画像に含まれる。

- 5 このような表示装置はたとえば特開 2 0 0 4 - 3 0 2 3 2 1 号公報に記載の装置によって実現される。

- 10 陰極および陽極を、透明又は半透明な電極によって構成した場合、光透過性を示す有機 E L 素子を構成することができる。このような有機 E L 素子は、不透光性の有機 E L 素子、または光透過性を示す有機 E L 素子と重ね合わせることによって、容易に並列型または直列型の多接合素子を構成することができるという利点を有する。

実施例

- 15 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

－分子量の測定方法－

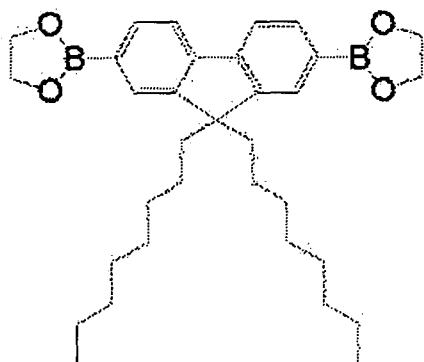
- 20 合成例において、数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算のものを求めた。具体的には、GPC (東ソー製、商品名 : HLC-8220GPC) により、TSKgel SuperHM-H (東ソー製) 3 本を直列に繋げたカラムを用いて、テトラヒドロフランを展開溶媒として 0.5mL/分の流速で流し、40℃で測定した。検出器には、示差屈折率検出器を用いた。

25

<合成例 1> (高分子化合物 1 の合成)

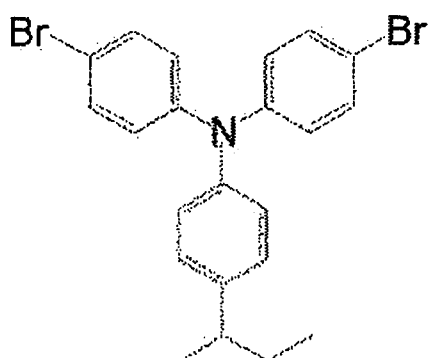
5 L セパラブルフラスコにトリスカプリリルメチルアンモニウムクロリド (Triscaprylylmethylammoniumchloride、商品名 : Aliquat336「登録商標」、Aldrich 製

) 40.18g、下記式：



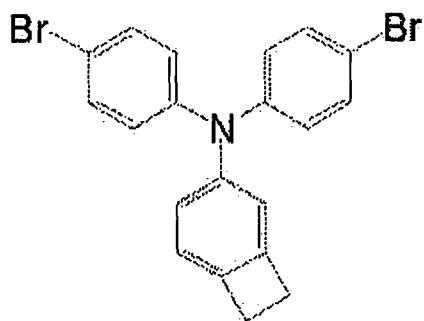
化合物E

で表される化合物E 234.06g、下記式：



化合物F

5 で表される化合物F 172.06g、及び下記式：



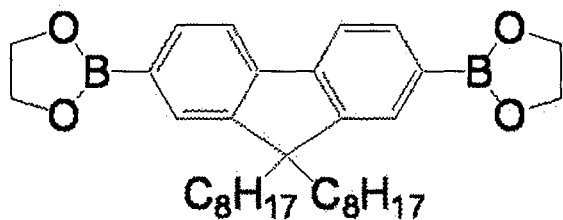
化合物G

で表される化合物G 28.5528gを取り、フラスコ内の気体を窒素置換した。アルゴンバブリングしたトルエン2620gを加え、攪拌しながら更に30分間アルゴンバブリングした。酢酸パラジウム 99.1mg、トリス（*o*-トリル）ホスフィン

- 937.0mgを加え、158gのトルエンで洗い流し、95℃に加熱した。17.5重量%炭酸ナトリウム水溶液855gを滴下後、バス温を110℃に昇温し、9.5時間攪拌した後、フェニルホウ酸5.39gをトルエン96mlに溶解して加え、14時間攪拌した。200mlのトルエンを加え、反応液を分液し、有機相を3重量%酢酸水溶液850mlで2回洗浄し、さらに850mlの水とナトリウムN，N-ジエチルジチオカルバメート19.89gを加え、4時間攪拌した。分液後、シリカゲル-アルミナカラムを通し、トルエンで洗浄した。得られたトルエン溶液をメタノール50Lに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、メタノールで洗浄した。減圧乾燥後、11Lのトルエンに溶解させ、得られたトルエン溶液をメタノール50Lに滴下したところ、沈殿が生じた。
- 得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥して、278.39gの高分子化合物1を得た。高分子化合物1のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 7.7×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 3.8×10^5 であった。

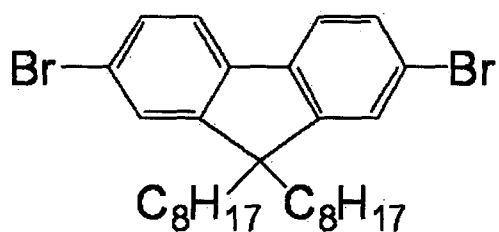
15 <合成例2> (高分子化合物2の合成)

500mlの4口フラスコにトリスカプリルリルメチルアンモニウムクロリド (Triscaprylylmethylammoniumchloride、商品名：Aliquat336「登録商標」、Aldrich製) 1.72g、下記式：



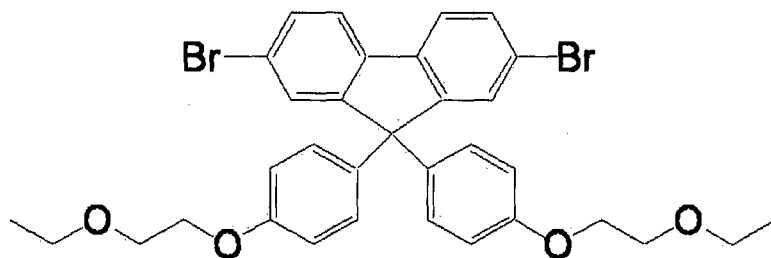
化合物A

で表される化合物A 6.2171g、下記式：



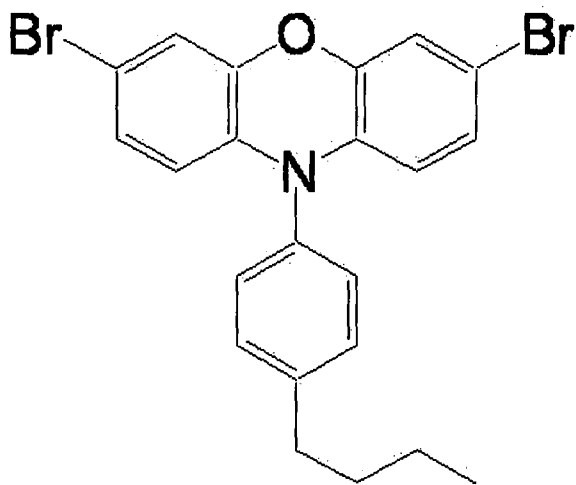
化合物B

で表される化合物B 0.5085g、下記式：



化合物C

で表される化合物C 6.2225g、及び下記式：



化合物D

で表される化合物D 0.5487gを取り、フラスコ内の気体を窒素置換した。トルエン100mlを加え、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）7.6mg、炭酸ナトリウム水溶液24mlを加え、還流下で3時間攪拌した。その

後、フェニルホウ酸0.40gを加え、終夜攪拌した。その後、ナトリウムN，N－ジエチルジチオカルバメート水溶液を加え、さらに還流下で3時間攪拌した。得られた反応液を分液し、有機相を酢酸水溶液及び水で洗浄した後、メタノール中に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥した後、
5 トルエンに溶解させ、シリカゲル－アルミナカラムを通し、トルエンで洗浄した。得られたトルエン溶液をメタノール中に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥した後、トルエンに溶解させ、メタノールに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥して、7.72gの共役
10 高分子化合物である高分子化合物2を得た。高分子化合物2のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 1.2×10^5 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 2.9×10^5 であった。

実施例1

(有機EL素子の作製、評価)

15 陽極に相当するインジウムスズ酸化物（ITO）膜（膜厚：150nm、スパッタ法により形成）が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液（エイチ・シー・スタルク社製、商品名：CLEVIOS AI4083）をスピコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層（膜厚：50nm）を形成した。

20

次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、この溶液を、スピコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、180℃で15分間バークして、正孔輸送層（膜厚：20nm）を形成した。

25

次に緑色発光有機材料(サメイション製、Lumation GP1300)の1重量%キシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層（膜厚約100nm）を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20～30 nm)の45重量%イソプロパノール分散液 (HTD-711Z、テイカ社製) を、当該分散液の5倍重量部のイソプロパノールで希釈し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより発光層上に220 nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液 (Clear Ohm (登録商標) Ink-N AQ : Cambrios Technologies Corporation社製) をスピンコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120 nmの導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、5.85 cd/Aであった。EL発光はCIE色度座標が(0.40, 0.58)の緑色発光であった。

実施例2

(有機EL素子の作製、評価)

実施例1の水溶媒のワイヤー状導電体分散液の代わりに、低温焼結性銀インク (バンドー化学製フローメタルSW-1020。粒径20～40 nmの銀ナノ粒子を40重量%含む水溶媒の銀ナノ粒子分散液) をスピンコートにより機能層上に塗布し、窒素雰囲気下130℃で30分間焼結を行うことで、700 nmの膜厚の陰極を形成した。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とE

L発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、 0.49 cd/A であった。EL発光はCIE色度座標が(0.38, 0.59)の緑色発光であった。

5 実施例3

(有機EL素子の作製、評価)

陽極に相当するインジウムスズ酸化物(ITO)膜(膜厚:150nm、スパッタ法により形成)が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液(エイチ・シー・スタルク社製、商品名:CLEVIOS AI4083)をスピコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層(膜厚:50nm)を形成した。

次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径0.2μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過し、この溶液を、スピコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、180℃で15分間ベークして、正孔輸送層(膜厚:20nm)を形成した。

次に高分子化合物2のキシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層(膜厚約100nm)を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20~30nm)の45重量%イソプロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)1重量部と、カルシウムビスアセチルアセトナトを1重量%溶解させたイソプロパノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより発光層上に210nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

25

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液(ClearOhm(登録商標)Ink-NAQ: Cambrios Technologies Corporation社製)をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層を得た。不要

な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

- 5 得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、 0.47 cd/A であった。EL発光はCIE色度座標が(0.15, 0.23)の青色発光であった。

10 実施例 4

(有機EL素子の作製、評価)

- 陽極に相当するインジウムスズ酸化物(ITO)膜(膜厚: 150 nm 、スパッタ法により形成)が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液(エイチ・シー・スタルク社製、商品名: CLEVIOS AI4083)をスピコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、 200°C で10分間乾燥して正孔注入層(膜厚: 50 nm)を形成した。

- 次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のテフロン(登録商標)フィルターで濾過し、この溶液を、スピコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、 180°C で15分間ベークして、正孔輸送層(膜厚: 20 nm)を形成した。

次に高分子化合物2のキシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層(膜厚約 100 nm)を形成した。

25

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径 $20 \sim 30 \text{ nm}$)の45重量%イソプロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)1重量部と、炭酸セシウムを1重量%溶解させたメタノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、

スピンコートにより発光層上に290nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液（Clear Ohm（登録商標）Ink-N AQ：Cambrios Technologies Corporation社製）をスピンコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、1.4cd/Aであった。EL発光はCIE色度座標が(0.15, 0.22)の青色発光であった。

実施例5

（有機EL素子の作製、評価）

陽極に相当するインジウムスズ酸化物（ITO）膜（膜厚：150nm、スパッタ法により形成）が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液（エイチ・シー・スタルク社製、商品名：CLEVIOS AI4083）をスピンコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層（膜厚：50nm）を形成した。

次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、この溶液を、スピンコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、180℃で15分間ベークして、正孔輸送層（膜厚：20nm）を形成した。

次に高分子化合物2のキシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層（膜厚約100nm）を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径20～30nm）の45重量%イソプロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）1重量部と、ナトリウムtert-ブトキシドを1重量%溶解させたイソプロパノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより発光層上に330nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液（ClearOhm（登録商標）Ink-NAQ：Cambrios Technologies Corporation社製）をスピンコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、1.9cd/Aであった。EL発光はCIE色度座標が(0.15, 0.22)の青色発光であった。

実施例6

（有機EL素子の作製、評価）

陽極に相当するインジウムスズ酸化物（ITO）膜（膜厚：150nm、スパッタ法により形成）が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液（エイチ・シー・スタルク社製、商品名：CLEVIOS A14083）をスピコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層（膜厚：50nm）を形成した。

- 次に、高分子化合物 1 のキシレン溶液を孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、この溶液を、スピコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、 180°C で 15 分間ベークして、
- 5 正孔輸送層（膜厚： 20 nm ）を形成した。

次に高分子化合物 2 のキシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層（膜厚約 100 nm ）を形成した。

- 10 次に、酸化亜鉛ナノ粒子（粒径 $20 \sim 30 \text{ nm}$ ）の 45 重量%イソプロパノール分散液（HTD-711Z、テイカ社製）1 重量部と、ナトリウムアセチルアセトナトを 1 重量%溶解させたイソプロパノール 5 重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより発光層上に 210 nm の膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

15

- 次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液（Clear Ohm（登録商標）Ink-N AQ：Cambrios Technologies Corporation 社製）をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚 120 nm の導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当
- 20 する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV 硬化性封止剤で封止することで有機 EL 素子を得た。

- 得られた有機 EL 素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度と EL 発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流
- 25 効率の最大値は、 3.08 cd/A であった。EL 発光は CIE 色度座標が $(0.15, 0.23)$ の青色発光であった。

実施例 7

(有機EL素子の作製、評価)

陽極に相当するインジウムスズ酸化物 (ITO) 膜 (膜厚: 150 nm、スパッタ法により形成) が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液 (エイチ・シー・スタルク社製、商品名: CLEVIOS AI4083) をスピコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層 (膜厚: 50 nm) を形成した。

次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径0.2 μmのテフロン (登録商標) フィルターで濾過し、この溶液を、スピコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、180℃で15分間バークして、正孔輸送層 (膜厚: 20 nm) を形成した。

次に高分子化合物2のキシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層 (膜厚約100 nm) を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子 (粒径20~30 nm) の45重量%イソプロパノール分散液 (HTD-711Z、テイカ社製) 1重量部と、酢酸セシウムを1重量%溶解させたイソプロパノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより発光層上に210 nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

20

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液 (ClearOhm (登録商標) Ink-N AQ: Cambrios Technologies Corporation社製) をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120 nmの導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導

電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、 1.91 cd/A であった。EL発光はCIE色度座標が(0.15, 0.22)の青色発光であった。

5

実施例 8

(有機EL素子の作製、評価)

陽極に相当するインジウムスズ酸化物(ITO)膜(膜厚: 150 nm、スパッタ法により形成)が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液(エイチ・シー・スタルク社製、商品名: CLEVIOS AI4083)をスピコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層(膜厚: 50 nm)を形成した。

次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径0.2 μm のテフロン(登録商標)フィルターで濾過し、この溶液を、スピコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、180℃で15分間ベークして、正孔輸送層(膜厚: 20 nm)を形成した。

次に高分子化合物2のキシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層(膜厚約100 nm)を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20~30 nm)の45重量%イソプロパノール分散液(HTD-711Z、テイカ社製)1重量部と、酢酸セシウムを5重量%溶解させたイソプロパノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより発光層上に210 nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液(Clear Ohm(登録商標) In

k-N AQ : Cambrios Technologies Corporation社製) をスピンコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120 nmの導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、2.17 cd/Aであった。EL発光はCIE色度座標が(0.15, 0.22)の青色発光であった。

実施例9

(有機EL素子の作製、評価)

陽極に相当するインジウムスズ酸化物(ITO)膜(膜厚:150 nm、スパッタ法により形成)が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液(エイチ・シー・スタルク社製、商品名:CLEVIOS AI4083)をスピンコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層(膜厚:50 nm)を形成した。

次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径0.2 μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過し、この溶液を、スピンコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、180℃で15分間ベークして、正孔輸送層(膜厚:20 nm)を形成した。

次に高分子化合物2のキシレン溶液をスピンコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層(膜厚約100 nm)を形成した。

次に、酸化亜鉛ナノ粒子(粒径20~30 nm)の45重量%イソプロパノール

分散液（HTD-711Z、テイカ社製）1重量部と、水酸化セシウムを1重量%溶解させたイソプロパノール5重量部とを混合し、塗布液を調製した。この塗布液を、スピコートにより発光層上に210nmの膜厚で塗布し、乾燥させることにより水溶媒に不溶である機能層を形成した。

5

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液（ClearOhm（登録商標）Ink-NAQ：Cambrios Technologies Corporation社製）をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

10

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、2.37cd/Aであった。EL発光はCIE色度座標が(0.15, 0.21)の青色発光であった。

15

比較例1

(有機EL素子の作製、評価)

陽極に相当するインジウムスズ酸化物（ITO）膜（膜厚：150nm、スパッタ法により形成）が形成されたガラス基板上に、正孔注入層溶液（エイチ・シー・スタルク社製、商品名：CLEVIOS AI4083）をスピコートにより塗布成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層（膜厚：50nm）を形成した。

20

次に、高分子化合物1のキシレン溶液を孔径0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、この溶液を、スピコートにより正孔注入層上に塗布成膜し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、180℃で15分間バークして、正孔輸送層（膜厚：20nm）を形成した。

25

次に緑色発光有機材料(サメイション製、Lumation GP1300)の1重量%キシレン溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布し、発光層(膜厚約100nm)を形成した。

5

次に、水溶媒のワイヤー状導電体分散液(Clear Ohm(登録商標) Ink-NAQ: Cambrios Technologies Corporation社製)をスピコーターによって塗布し、乾燥させることで、膜厚120nmの導電性ワイヤー層を得た。不要な部位に形成された導電性ワイヤー層を、水をつけた綿棒で剥離し、陰極に相当する所定のパターンの導電性ワイヤー層を得た。その後、UV硬化性封止剤で封止することで有機EL素子を得た。

10

得られた有機EL素子に電圧を段階的に印加し、各電圧における電流密度とEL発光の輝度を測定した。測定結果から電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値は、0.33cd/Aであった。EL発光はCIE色度座標が(0.40, 0.58)の緑色発光であった。

15

比較例2

(有機EL素子の作製、評価)

比較例1の水溶媒のワイヤー状導電体分散液の代わりに、低温焼結性銀インク(バンドー化学製フローメタルSW-1020。粒径20~40nmの銀ナノ粒子を40重量%含む水溶媒の銀ナノ粒子分散液)をスピコートにより発光層上に塗布したが、発光層表面での低温焼結製銀インクの濡れ性が悪く、はじいてしまい、陰極の塗布膜を得ることができなかった。

20

25 産業上の利用可能性

本発明の有機EL素子は、粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することにより機能層を形成するため、この機能層上に陰極を形成するさいに、陰極形成用の塗布液に機能層が再び溶解することを防ぐことができる。

請求の範囲

1. 陽極を形成し、発光層を形成し、粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって機能層を形成し、さらに塗布法によって陰極を形成する
- 5 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
2. 前記粒子状の電子輸送性材料が、粒子状の酸化亜鉛である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- 10 3. 前記粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液が、アルカリ金属の錯体、アルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の錯体、およびアルカリ土類金属の塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含有する請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- 15 4. 前記陰極が、ポリチオフェン及び／又はポリチオフェンの誘導体を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
5. 前記陰極が、ポリアニリン及び／又はポリアニリンの誘導体を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- 20 6. 前記陰極が、導電性物質のナノ粒子、導電性物質のナノワイヤ、または導電性物質のナノチューブを含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- 25 7. 支持基板上の陽極上に、発光層、機能層、および陰極がこの順に積層された構成の有機エレクトロルミネッセンス素子であって、機能層が粒子状の電子輸送性材料を含む塗布液を塗布成膜することによって形成されてなる、有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 反射型表示体と、当該反射型表示体上に配置される透過型表示体とを備える表示装置であって、

前記反射型表示体は、所定の位置に応じて、第1の色と第2の色とを選択的に表示することが可能な反射型表示体層を有し、

前記透過型表示体は、請求項1～6のいずれかに記載の方法によって作製される有機エレクトロルミネッセンス素子または請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を、画素光源として有し、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極および陰極が、光透過性を示す電極によって実現される、表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 2009-212238 A (Kyushu Electric Power Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), example 1 (Family: none)	7 1-6, 8
Y	JP 2010-73678 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraph [0055] (Family: none)	1-2, 4-5
Y	WO 2010/021374 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 25 February 2010 (25.02.2010), paragraph [0149] & US 2011/0036406 A1	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
31 July, 2012 (31.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061628

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 2007-26978 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 01 February 2007 (01.02.2007), paragraph [0058] (Family: none)	3
Y	JP 2004-302321 A (Seiko Epson Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), fig. 2 & US 2004/0252076 A1 & TW 250811 B & CN 1534367 A	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. 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 (I P C))

Int.Cl. 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	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 2009 - 212238 A (九州電力株式会社) 2009.09.17, 実施例 1 (ファミリーなし)	7 1-6, 8
Y	JP 2010 - 73678 A (住友化学株式会社) 2010.04.02, 【0055】 (ファミリーなし)	1-2, 4-5
Y	WO 2010/021374 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.02.25, 【0149】 & US 2011/0036406 A1	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

3 1 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

井上 信

2 0

3 3 0 9

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 - 26978 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007.02.01, 【0058】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2004 - 302321 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.10.28, 図 2 & US 2004/0252076 A1 & TW 250811 B & CN 1534367 A	8