

(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
2011 年 6 月 16 日(16.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/070841 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) H05B 33/26 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067220
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 1 日(01.10.2010)
- (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 2009-281512 2009 年 12 月 11 日(11.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 伸明 (TAKAHASHI Nobuaki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノ

ロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 山本夏樹(YAMAMOTO Natsuki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 川邊 茂寿(KAWABE Shigetoshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

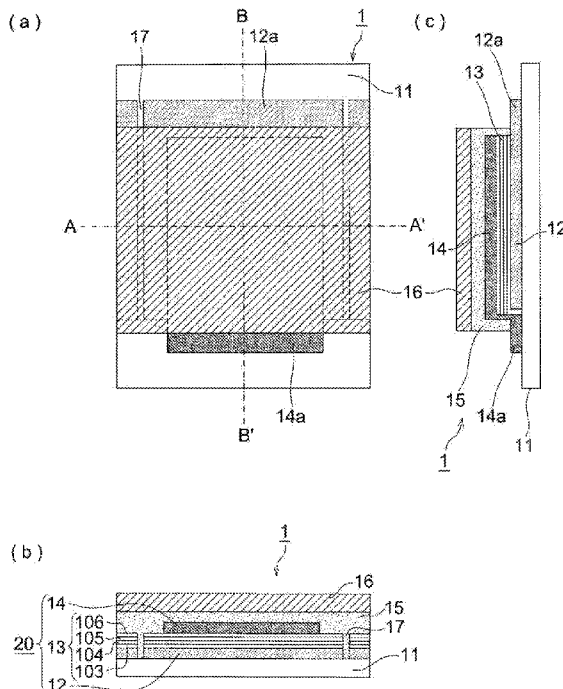
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機 EL 素子の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a method of manufacturing an organic electroluminescence element comprising, on a belt-formed flexible base material, a first electrode, at least one organic functional layer, and a second electrode, said method comprising: continuously forming at least one organic functional layer by coating the same on a first electrode which is formed continuously on the flexible base material in the conveying direction thereof, and further forming a second electrode on the organic functional layer, so as to make a plurality of organic electroluminescence element structures in the conveying direction; then cutting the electroluminescence element structures into individual organic electroluminescence elements so as to manufacture organic electroluminescence elements.

(57) 要約: 帯状の可撓性基材の上に第 1 電極と、少なくとも 1 層の有機機能層と、第 2 電極とを有し構成される有機 EL 素子の製造方法において、該可撓性基材の搬送方向に連続して形成されている該第 1 電極上に、該有機機能層の少なくとも一層を塗布により連続形成し、更に、該有機機能層上に該第 2 電極を形成することにより搬送方向に複数の有機 EL 素子の構造体とした後、個々の有機 EL 素子に断裁して有機 EL 素子を製造することを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬ素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ロールツーロール方式で製造する有機ＥＬ素子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、フラットディスプレイなどの表示装置や、電子写真複写機、プリンターなどの光源に有機ＥＬ素子（有機エレクトロルミネッセンス素子）の使用が検討されている。この有機ＥＬ素子はガラス基板等の透明基板上にＩＴＯ（Indium tin oxide）等の透明導電膜からなる第１電極（陽極）が設けられ、その上に少なくとも発光層を含む有機機能層、及びアルミニウム等からなる第２電極（陰極）がこの順に設けられることにより構成されたものであり、有機ＥＬ素子の周辺部には第１電極（陽極）及び第２電極（陰極）を外部回路又は内部駆動回路に接続するための第１電極（陽極）側取り出し電極及び第２電極（陰極）側取り出し電極が形成されている。

[0003] 有機ＥＬ素子に電圧が印加されてその第２電極（陰極）から電子が、第１電極（陽極）から正孔がそれぞれ有機機能層に注入され、この有機機能層中で電子－正孔の再結合が起こることにより発光が生じることが知られている。

[0004] 有機ＥＬ素子は蛍光性又はリン光性の発光層を含む有機化合物の非常に薄い薄膜（有機機能層）を第１電極（陽極）と第２電極（陰極）ではさみ電流を流すことで発光する電流駆動型発光素子である。通常、有機物は絶縁体であるが有機層の膜厚を非常に薄くすることにより電流注入が可能となり有機ＥＬ素子として駆動することが可能となる。そして１０Ｖ以下の低電圧で駆動することが可能であり、これにより高効率な発光を得ることも可能なため将来のディスプレイや照明用途として注目を浴びている。

[0005] 有機ＥＬ素子に使用する有機化合物の非常に薄い膜の形成方法として、ド

ライプロセス法とウェットプロセス法（湿式塗布方式ともいう）が知られている。

- [0006] ドライプロセス法では高真空下で、例えば蒸着を行い、薄膜を形成する。この場合、積層構造を作るのが容易なため、効率、品質という面で非常に優れているが、一方、 10^{-4} Pa以下という高真空条件下で蒸着を行うため、操作が複雑でコストも高く製造の観点からは必ずしも好ましくない。
- [0007] それに対してウェットプロセス法は、例えば、押出し塗布法、ディップコート法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法といった各種湿式法を採用することが出来る。つまり大気圧下で形成することが出来るためコストが安くすむメリットがある。更に、塗布溶液を調製して薄膜にするため、大面積に対してもムラが出来難いという特徴がある。よって、コスト、製造技術という面で非常にメリットがあることから、盛んに使用されている薄膜形成方法である。これは有機EL素子の特に照明用途には、コスト、製造技術という面で非常にメリットがあると言える。
- [0008] 有機EL素子の製造方法としては、枚葉基材を使用する枚葉方式と、帯状の可撓性基材を使用するロールツーロール方式が知られている。しかしながら、枚葉方式では生産効率を上げるのに限度があるのに対して、ロールツーロール方式は生産効率が挙げられる可能性が高いためウェットプロセス法を併用した方法の検討が進められている。
- [0009] ロールツーロール方式により、帯状の可撓性基材の上に複数の第1電極を形成し、これらの第1電極の上に湿式塗布方式により正孔輸送層形成用塗布液、発光層形成用塗布液を順次インクジェット方式の様なパターン塗布し、正孔輸送層、発光層を形成する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この方法は、生産効率を上げることが困難で、乾燥ムラと呼ばれる膜厚の不均一性を誘発してしまう。
- [0010] ロールツーロール方式により、生産効率を上げ、乾燥ムラのない膜厚が均一である有機エレクトロルミネッセンスパネルを製造する方法として、連続的に搬送され、第1電極がパターンニング形成された帯状の可撓性樹脂フィル

ムの上に、ダイコート方式の様な全面に湿式塗布方式で有機機能層形成用塗布液を塗布する製造方法が、知られている（例えば、特許文献2参照）。しかし、この方法では、第1電極がパターンニングされているので、全面に湿式塗布方式で有機機能層形成用塗布液を塗布すると、第1電極と第1電極の隙間の段差の存在により、有機機能層に塗布ムラを生ずるため発光ムラの原因になっている。この現象は、特に、電極の縁部に多く発生し易い。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公表第06／100889号

特許文献2：特開2009－164032号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 従来の成膜方法と異なり、低粘度塗布液を使用して、ウェット膜厚の小さい薄膜有機機能層を形成する有機EL素子の製造方法では、段差の影響を受け易い。特に第1電極の隙間部において、これは、その段差が起因と思われる塗布膜が不安定になることに起因する塗布ムラがあることが分かっている。

[0013] 第1電極の隙間部の凹凸／段差の原因としては、

（1）第1電極自体の段差有無による凹凸。

（2）第1電極パターンニング時に発生する端部（エッジ）の盛り上がりによる凹凸（段差による凹凸の増加）。

（3）第1電極形成基材を加熱処理した場合、第1電極の有無による収縮差に起因する凹凸（第1電極形成後に、基材の乾燥や塗布後の塗布膜の乾燥や活性化処理のために加熱処理の機会が多く、基材の凹凸の増加させる原因になっている。）がある。

[0014] 従って、本発明は上記問題点を解決し、帯状の可撓性基材上に少なくとも第1電極と、少なくとも発光層を含む有機機能層と、第2電極と、封止部材

とを有する有機ＥＬ素子を、ロールツーロール方式による製造方法により、生産効率が高く、しかも、性能品質が安定している有機ＥＬ素子の製造方法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

[0015] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

[0016] １．帯状の可撓性基材の上に第１電極と、少なくとも１層の有機機能層と、第２電極とを有し構成される有機ＥＬ素子の製造方法において、該可撓性基材の搬送方向に連続して形成されている該第１電極上に、該有機機能層の少なくとも一層を塗布により連続形成し、更に、該有機機能層上に該第２電極を形成することにより搬送方向に複数の有機ＥＬ素子の構造体とした後、個々の有機ＥＬ素子に断裁して有機ＥＬ素子を製造することを特徴とする有機ＥＬ素子の製造方法。

[0017] ２．前記有機機能層を塗布により連続形成した後に、前記複数の有機ＥＬ素子の構造体の間の前記第１電極の部位を加工して、不連続化することを特徴とする前記１に記載の有機ＥＬ素子の製造方法。

[0018] ３．前記第１電極の所定の部位を０．５mm～２mmの間隔に不連続化加工した後、前記有機機能層の少なくとも一層を塗布により連続形成することを特徴とする前記１に記載の有機ＥＬ素子の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、帯状の可撓性基材上に少なくとも第１電極と、少なくとも発光層を含む有機機能層と、第２電極とを有する有機ＥＬ素子を、ロールツーロール方式により生産効率が高く、性能品質が安定している有機ＥＬ素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図１]本発明に係る有機ＥＬ素子の一例を示す概略図である。

[図２]図１に示す有機ＥＬ素子を帯状の可撓性基材を使用してロールツーロール方式で製造する製造工程の一例を示す模式図である。

[図３]図２に示す供給工程と、第１電極形成工程までの模式図である。

[図4] 図2に示す正孔輸送層形成工程の模式図である。

[図5] 図2に示す陰極バッファ層（電子注入層）形成工程以降の模式図である。

[図6] 図4に示す正孔輸送層形成工程で正孔輸送層のパターン化を示す概略フロー図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0022] 図1は、有機EL素子の構成を示す模式図である。図1（a）は有機EL素子1の平面図であり、また図1（b）は有機EL素子1のA-A'断面図であり、図1（c）は有機EL素子1のB-B'断面図である。図1（b）に示すように、有機EL素子1は、可撓性基材11上に、第1電極12、有機機能層13、第2電極14を形成して有機EL構造体20とし、さらに有機EL構造体20の上面に封止剤15を介して封止部材16で積層した構成を有する。有機機能層13は、例えば、正孔輸送層103、発光層104、電子輸送層105、陰極バッファ層（電子注入層）106等複数の有機層から構成される。また図1（b）に示すように、有機EL構造体20は、有機機能層13を含む上面部が封止部材16で被覆されており、封止部材16の図示上部に第1電極12の一部が露出し、封止部材16の図示下部に第2電極14の一部が露出している。第1および第2電極の封止部材16の図示上下に露出する部分から電流を供給することにより有機機能層13が発光する。この第1電極12の封止部材16上部に露出する部分を第1電極引き出し部12aと称することにし、同様に、第2電極14の封止部材16の下部に露出する部分を第2電極引き出し部14aと称することにする。

[0023] 有機機能層13は、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極バッファ層（電子注入層）を含む。第1電極（陽極）12と可撓性基材11との間にガスバリア膜（不図示）を設けても構わない。

[0024] 第1電極（陽極）12の一部に、搬送方向と直交するように、不連続部1

7を設けても構わない。これは、連続して形成した第1電極（陽極）12を複数の有機EL素子を形成した場合、個々の有機EL素子に分離断裁すると断裁面から第1電極（陽極）が露出することになり、ショート（短接）の懸念がある。ショートの懸念を考慮すると、露出した第1電極（陽極）を分離する様に不連続部17を形成することが望ましい。

[0025] 本図に示す有機EL素子の層構成は一例を示したものであるが、第1電極（陽極）と第2電極との間の他の代表的な層構成の例としては次の構成が挙げられる。

[0026] (1) 第1電極（陽極）／発光層／第2電極（陰極）

(2) 第1電極（陽極）／発光層／電子輸送層／第2電極（陰極）

(3) 第1電極（陽極）／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／第2電極（陰極）

(4) 第1電極（陽極）／正孔輸送層（正孔注入層）／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層（電子注入層）／第2電極（陰極）

(5) 第1電極（陽極）／陽極バッファ層（正孔注入層）／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層（電子注入層）／第2電極（陰極）

有機EL素子を構成している各層については後に説明する。

[0027] 図2は図1に示す有機EL素子を帯状の可撓性基材を使用してロールツーロール方式で製造する製造工程の一例を示す模式図である。

[0028] 図中、2は有機EL素子の製造工程を示す。製造工程2は、帯状の可撓性基材の供給工程201と、第1電極形成工程202と、正孔輸送層形成工程203と、発光層形成工程204と、電子輸送層形成工程205と、陰極バッファ層（電子注入層）形成工程206と、第2電極形成工程207と、封止工程208と、回収工程209とを有している。尚、回収工程209としては複数の有機EL素子を有した帯状の可撓性基材から、個別の有機EL素子を得る断裁装置を用いてもかまわないし、複数の有機EL素子を有した帯状の可撓性基材をロール状に巻き取る巻き取り装置を用いてもよい。巻き取

り装置を用いた場合、一旦、ロール状に巻き取り回収した後、別の工程で帯状の可撓性基材上に作製されている複数の有機ＥＬ素子を個の有機ＥＬ素子として断裁しても構わない。

[0029] ロールツーロールとは、本図に示す様にロール状に巻いた帯状の可撓性基材を使用し、第１電極形成工程２０２～封止工程２０８を順次経て、有機ＥＬ素子を作製する方式を云う。

[0030] 尚、本図は供給工程２０１～回収工程２０９を連続した場合を示しているが、工程全体が長くなり、設置が困難となる場合は適宜工程を分断し、帯状の可撓性基材をロール状に巻き取り保管し、再度次の工程に帯状の可撓性基材をロール状で供給する様にしても構わない。各工程については図３～図６で説明する。

[0031] 図３は図２に示す供給工程と、第１電極形成工程までの模式図である。

[0032] 図中、２０１は帯状の可撓性基材３の供給工程を示し、２０２は第１電極形成工程を示す。供給工程２０１からは、ロール状に巻かれた帯状の可撓性基材３ａを繰り出す繰り出し装置（不図示）用いており連続的に、次工程の第１電極形成工程２０２に帯状の可撓性基材３を搬送ローラー２０１ｂを介して繰り出す様になっている。尚、帯状の可撓性基材３には、後述する正孔輸送層をはじめとする有機機能層のパターン化等の位置決めに用いられるアラメントマーク（不図示）が付けられている。

[0033] 第１電極工程２０２は、第１電極形成装置２０２ａと、第１アキュムレータ２０２ｂと、第２アキュムレータ２０２ｃと、第１電極切除装置２０２ｄ１と、第３アキュムレータ２０２ｄと、巻き取り装置２０２ｅとを使用している。第１電極形成装置２０２ａは蒸発源容器２０２ａ２を有する蒸着装置２０２ａ１を有している。尚、請求項１又は２に係る発明の場合は、第１電極切除装置２０２ｄ１（詳細は後で説明する）は使用しない。

[0034] 第１アキュムレータ２０２ｂは下側の複数の搬送ローラー２０２ｂ１と上側の複数の搬送ローラー２０２ｂ２とを有し、供給工程２０１と第１電極形成装置２０２ａとの速度調整のために配設されている。第２アキュムレ

ータ 202c と第 3 アキュムレータ 202d は下側の複数の搬送ローラー 202c1、202d2 と上側の複数の搬送ローラー 202c2、202d3 とを有し、第 1 電極切除装置 202d1 と第 1 電極形成装置 202a、巻き取り装置 202e との速度調整のために配設されている。

[0035] 第 1 電極形成工程 202 では供給工程 201 から連続的に供給されてくる帯状の可撓性基材 3 に第 1 電極形成装置 202a で第 1 電極を成膜する。第 1 電極の厚さは、100nm～200nm が好ましい。又、帯状の可撓性基材 3 に複数の有機 EL 素子の第 1 電極を形成する場合、第 1 電極は帯状の可撓性基材 3 の搬送方向（塗布の流れ方向）に隙間なく連続して形成されることが好ましい。第 1 電極が形成された後は巻き取り装置 202e により搬送ローラー 202e1 を介して第 1 電極までが積層された帯状の可撓性基材を一旦巻き取り一次保管することが好ましい。一次保管した後、正孔輸送層形成工程 203（図 4 参照）に送られる。尚、巻き取り、保管しない場合は連続して正孔輸送層形成工程 203（図 2 参照）に送られる。

[0036] 供給工程 201 と第 1 電極形成工程 202 とは真空環境下で行うことが好ましい。尚、本図では第 1 電極形成工程を蒸着法で形成する場合を示してあるが、形成方法については、特に限定はなく、例えばスパッタリング法などを用いることが出来る。

[0037] 図 4 は図 2 に示す正孔輸送層形成工程の模式図である。

[0038] 正孔輸送層形成工程 203 は、繰り出し部 203a と、塗布部 203b と、乾燥部 203c と、パターン形成部 203d と、アキュムレータ 203e と、巻き取り部 203f とを有している。正孔輸送層形成工程 203 では、第 1 電極までが形成された帯状の可撓性基材 3 の第 1 電極の上全面に正孔輸送層形成用塗布液が塗布され、乾燥部 203c を経て正孔輸送層（不図示、図 1 の正孔輸送層 103 に相当する）を形成した後、パターン形成部 203d で第 1 電極の取り出し電極部分の上及び第 1 電極の周囲の正孔輸送層を取り除きパターン化が行われる。正孔輸送層のパターン化が終了した後、一旦巻き取り、保管することが可能となっている。又、引き続き発光層形成工

程 204（図 2 参照）に搬送しても構わない。本図の正孔輸送層形成工程 203 は大気圧環境下に配設されている。

[0039] 繰り出し部 203a では、第 1 電極までが既に形成され、巻き芯に巻き取られたロール状に巻かれた帯状の可撓性基材 3a が搬送ローラー 203a1 を介して供給される様になっている。繰り出し部 203a と塗布部 203b との間には必要に応じてアキュムレータ 203a2 と帯電防止手段 203a3 とを配設することが可能である。アキュムレータ 203a2 は下側の複数の搬送ローラー 203a21 と上側の複数の搬送ローラー 203a22 とを有し、塗布部 203b での速度調整のために配設されている。帯電防止手段 203a3 は、非接触式帯電防止装置 203a31 と接触式帯電防止装置 203a32 とを有している。非接触式帯電防止装置 203a31 としては例えば、非接触式のイオナイザーが挙げられる。イオナイザーの種類については特に制限はなく、イオン発生方式は AC 方式、DC 方式どちらでも構わない。AC タイプ、ダブル DC タイプ、パルス AC タイプ、軟 X 線タイプが用いることが出来るが、特に精密除電の観点から、AC タイプが好ましい。AC タイプの使用の際に必要な噴射気体については、空気か N₂ が用いられるが、十分に純度が高められた N₂ で行うことが好ましい。又、インラインで行う観点より、ブロータイプもしくはガンタイプより選ばれる。

[0040] 接触式帯電防止装置 203a32 としては、除電ロール又はアース接続した導電性ブラシを用いて行われる。除電器としての除電ロールは、接地されており、除電された表面に回転自在に接触して表面電荷を除去する。このような除電ロールとしては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属製ロールの他に、カーボンブラック、金属粉、金属繊維等の導電性材料を混合した弾性のあるプラスチックやゴム製のロールが使用される。特に、帯状の可撓性基材 3a との接触をよくするため、弾性のあるものが好ましい。アース接続した導電性ブラシとは、一般には、線状に配列した導電性繊維からなるブラシ部材や線状金属製のブラシを有する除電バー又は除電糸構造のものを挙げることが出来る。除電バーについては、特に限定はないが、コロナ

放電式のものが好ましく用いられ、例えば、キーエンス社製のS J-Bが用いられる。除電系についても、特に限定はないが、通常フレキシブルな糸状のものが好ましく用いられ、例えば、ナスロン社製の12/300×3をその一例として挙げる事が出来る。

[0041] 非接触式帯電防止装置203a31は帯状の可撓性基材3aの上に形成されている正孔輸送層面側に使用し、接触式帯電防止装置203a32は帯状の可撓性基材3aの裏面側に使用することが好ましい。

[0042] 塗布部203bは、湿式塗布機203b1と第1電極（陽極）が形成された帯状の可撓性基材3を保持するバックアップロール203b2とを用いている。湿式塗布機203b1による正孔輸送層形成用塗布液は、第1電極（陽極）が形成された帯状の可撓性基材3上全面に塗布される。正孔輸送層の厚さは、5nm～5μm程度、好ましくは5～200nmである。

[0043] 尚、本図は湿式塗布機としては全面塗工タイプのダイコート方式（エクストルージョン塗布）の場合を示しているが、第1電極を含めて塗工する全面塗工タイプでも、第1電極の取り出し電極部分の上をはじめから塗布しないスリット塗工タイプでも可能である。スリット塗工タイプの場合は、パターン形成部203dが不要になるため望ましい。

[0044] 乾燥部203cは乾燥装置203c1と加熱処理装置203c2とを有しており、正孔輸送層を帯状の可撓性基材3aの裏面側から裏面伝熱方式で加熱する様になっている。加熱処理装置203c2における正孔輸送層の加熱処理条件として、正孔輸送層の平滑性向上、残留溶媒の除去、正孔輸送層の硬化等を考慮し、正孔輸送層のガラス転移温度に対して-30～+30℃、且つ、正孔輸送層を構成している有機化合物の分解温度を超えない温度で裏面伝熱方式の熱処理を行うことが好ましい。

[0045] パターン形成部203dは拭き取り装置203d1を有している。

[0046] 拭き取り装置203d1は正孔輸送層までが形成された帯状の可撓性基材3aに付けられているアライメントマーク（不図示）を検出するアライメントマーク検出機（不図示）を有している。

- [0047] 拭き取り装置 203d1 は第 1 電極（陽極）の取り出し電極上の正孔輸送層を除去するため、アライメントマーク検出機（不図示）の情報に基づき、正孔輸送層を溶解する溶媒（良溶媒）を含浸した部材で第 1 電極（陽極）の取り出し電極上の正孔輸送層を拭き取り除去する。溶媒（良溶媒）を含浸した部材による有機機能層の拭き取り除去方法については、特に限定はないが、例えば、特表 2007-515756 号に記載されているような方法を用いることができる。又、有機機能層の除去方法はこれに限定するものではない。
- [0048] 正孔輸送層を溶解する溶媒（良溶媒）としては、正孔輸送層を形成している正孔輸送材料を溶解する溶媒であれば特に限定はない。例えば、正孔輸送層を形成している正孔輸送材料がポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT:PSS）の場合は、水、イソプロパノール等が挙げられる。
- [0049] アキュームレータ 203e は下側の複数の搬送ローラー 203e1 と上側の複数の搬送ローラー 203e2 とを有し、パターン形成部 203d と巻き取り装置 203f との速度調整のために配設されている。
- [0050] 尚、発光層形成工程 204（図 2 参照）と、電子輸送層形成工程 205（図 2 参照）とは図 4 に示す正孔輸送層形成工程 203 と同じ構成となっているので詳細の説明は省略し、発光層形成及び電子輸送層形成の概要に付き説明する。
- [0051] 発光層形成工程 204（図 2 参照）では、パターン化された正孔輸送層までが形成されている帯状の可撓性基材 3 の上に湿式塗布機により全面に発光層形成用塗布液が塗布される。湿式塗布機としては正孔輸送層形成用塗布液を塗布するのに使用した湿式塗布機と同じ方式の湿式塗布機の使用が可能である。乾燥部での乾燥と加熱処理により形成された発光層の上に、溶媒塗布装置で帯状の可撓性基材 3 に付けられているアライメントマーク（不図示）をアライメントマーク検出機（不図示）で検出し、アライメントマーク検出機（不図示）の情報に基づき、パターン化した正孔輸送層に合わせ発光層を溶解する溶媒（良溶媒）を含浸した部材で発光層を拭き取り除去する。

- [0052] 使用する溶媒（良溶媒）は発光層を構成している材料を溶解すれば特に限定はない。例えば、発光層を構成している材料がホスト材料にジカルバゾール誘導体（CBP）、ドーパント材料にイリジウム錯体（Ir（ppy）₃）を使用している場合、トルエン、アニソール、シクロヘキサノン等が挙げられる。
- [0053] 電子輸送層形成工程205（図2参照）では、パターン化された発光層までが形成されている帯状の可撓性基材3の上に湿式塗布機により全面に電子輸送層形成用塗布液が塗布される。湿式塗布機としては正孔輸送層形成用塗布液を塗布するのに使用した湿式塗布機と同じ方式の湿式塗布機の使用が可能である。乾燥部での乾燥と加熱処理により形成された電子輸送層の上に、帯状の可撓性基材3に付けられているアライメントマーク（不図示）をアライメントマーク検出機（不図示）で検出し、アライメントマーク検出機（不図示）の情報に基づき、パターン化した発光層に合わせ電子輸送層を溶解する溶媒（良溶媒）を含浸した部材で電子輸送層を拭き取り除去する。
- [0054] 使用する溶媒（良溶媒）は電子輸送層を構成している材料を溶解すれば特に限定はない。例えば、電子輸送層を構成している材料が2-（4-ビフェニリル）-5-（p-ターヤルブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（tBu-PBD）を使用している場合、乳酸エチル等が挙げられる。
- [0055] 図5は図2に示す陰極バッファ層（電子注入層）形成工程から始まる形成工程の模式図である。尚、本図では回収工程に断裁装置を用い、又、電子輸送層までが形成された帯状の可撓性基材3を使用する場合を示す。
- [0056] 陰極バッファ層（電子注入層）形成工程206は、ロール状に巻き取られた電子輸送層までが形成された帯状の可撓性基材3aの繰り出し部206aを有し、蒸発源容器206cを有する蒸着装置206bと、アキュームレータ206dとを用いている。アキュームレータ206dは、下側の複数の搬送ローラー206d1と上側の複数の搬送ローラー206d2とを有し、繰り出し部206aと蒸着装置206bとの間に配設されており、繰り出し部

206aと蒸着装置206bとの速度調整のために配設されている。

[0057] 陰極バッファ層（電子注入層）形成工程206では繰り出し部206aから搬送ローラー206a1を介して連続的に供給されてくる電子輸送層（不図示、図1の電子輸送層105に相当する）までが形成された帯状の可撓性基材3に付けられているアライメントマーク（不図示）を検出装置（不図示）で読み取り、検出装置（不図示）の情報に従って蒸着装置206bで決められた位置に取り出し電極を除き、既に形成されている電子輸送層の上に陰極バッファ層（電子注入層）（不図示、図1の電子注入層107に相当する）をマスクパターン成膜する。陰極バッファ層（電子注入層）の厚さは、0.1nm～5μmの範囲が好ましい。

[0058] 第2電極形成工程207は、蒸発源容器207bを有する蒸着装置207aとアキュムレータ207cとを用いている。アキュムレータ207cは、下側の複数の搬送ローラー207c1と上側の複数の搬送ローラー207c2とを有し、陰極バッファ層（電子注入層）形成工程206と第2電極形成工程207との間に配設されており、陰極バッファ層（電子注入層）形成工程206と第2電極形成工程207との速度調整のために配設されている。

[0059] 第2電極形成工程207では陰極バッファ層（電子注入層）形成工程206から連続的に供給されてくる陰極バッファ層（電子注入層）までが既に形成された帯状の可撓性基材3に付けられているアライメントマーク（不図示）を検出装置（不図示）で読み取り、検出装置（不図示）の情報に従って蒸着装置207aで決められた位置に、取り出し電極（不図示、図1の取り出し電極12aに相当する）を有する第2電極（陰極）（不図示、図1の第2電極（陰極）14に相当する）を、既に形成されている陰極バッファ層（電子注入層）（不図示、図1の陰極バッファ層（電子注入層）106に相当する）の上にマスクパターン成膜する。第2電極（陰極）としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。この段階で、基材/第1電極（陽極）/

正孔輸送層／発光層／陰極バッファ層（電子注入層）／第２電極（陰極）の構成を有する有機ＥＬ素子が出来上がる。

- [0060] 請求項２記載の発明の場合、第１電極不連続部形成工程２０７ｄにおいて、第１電極切除装置２０７ｄ３で、帯状の可撓性基材３に付けられているアラメントマーク（不図示）に合わせ第１電極を切除して第１電極に不連続部（不図示）を形成する。切除方法としては、例えばレーザーによる第１電極の除去があるが、それに限定されるものではない。
- [0061] 不連続部の形成は、第２電極形成工程７に限定するものではないが、第１電極（陽極）の不連続化による塗布への影響を考えると塗布部２０３ｂ（図４参照）での塗布終了から封止工程２０８（図５参照）での封止部材の形成の前までの間に行われることが望ましい。
- [0062] アキュームレータ２０７ｄとアキュームレータ２０８ｅは、下側の複数の搬送ローラー２０７ｄ１、２０８ｅ１と上側の複数の搬送ローラー２０７ｄ２、２０８ｅ２とを有し、第１電極切除装置２０７ｄ３と蒸着装置２０７ａ、第２電極（陰極）形成工程２０７との速度調整のために配設されている。
- [0063] 本図では、陰極バッファ層（電子注入層）形成工程２０６と第２電極（陰極）形成工程２０７が蒸着装置の場合を示したが、陰極バッファ層（電子注入層）及び第２電極（陰極）の形成方法については、特に限定はなく、例えばドライプロセスのスパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法などを用いることが出来る。
- [0064] 又、陰極バッファ層（電子注入層）は湿式塗布方式を用いることも可能である。
- [0065] 封止工程２０８は封止部材供給工程２０８ｂを有し、封止剤塗設装置２０８ａと貼合装置２０８ｃと、アキュームレータ２０８ｅとを用いている。封止部材供給工程２０８ｂからは封止部材２０８ｂ１が送られてくる。
- [0066] 尚、封止部材２０８ｂ１にも第２電極までが既に形成された帯状の可撓性

基材 3 a に付けられているアライメントマーク（不図示）と同じ位置にアライメントマーク（不図示）が付けられている。

[0067] 封止工程 208 では第 2 電極までが既に形成された帯状の可撓性基材 3 a に付けられているアライメントマーク（不図示）を検出装置（不図示）で読み取り、検出装置（不図示）の情報に従って封止剤塗設装置 208 a により、有機 EL 素子の上部と周囲に取り出し電極（不図示、図 1 の取り出し電極 12 a 及び取り出し電極 14 a に相当する）を除いて塗設される。

[0068] この後、貼合装置 208 c により、封止剤が塗設され形成された複数の有機 EL 素子を有する帯状の可撓性基材 3 a に付けられているアライメントマーク（不図示）と封止部材 208 b 1 のアライメントマーク（不図示）とを合わせ有機 EL 素子を密着封止する。この段階で有機 EL 素子が作製される。この段階で作製された有機 EL 素子は複数個が連続的に繋がっているため回収工程 209 で個別の有機 EL 素子に断裁される。

[0069] 回収工程 209 は断裁装置 209 a とアキュムレータ 209 b と回収箱 209 c とを用いている。アキュムレータ 209 b は、下側の複数の搬送ローラー 209 b 1 と上側の複数の搬送ローラー 209 b 2 とを有し、封止工程 208 と回収工程 209 との速度調整のために配設されている。断裁装置 209 a では複数の有機 EL 素子が形成されている帯状の可撓性基材 3 に付けられているアライメントマーク（不図示）又は封止部材 208 b 1 のアライメントマーク（不図示）を検出装置（不図示）で読み取り、検出装置（不図示）の情報に従って打ち抜き断裁が行われ個別の有機 EL 素子 6 として回収箱 209 c に回収される。209 d は有機 EL 素子が打ち抜かれたロール状に巻かれたスケルトンを示す。断裁された有機 EL 素子 6 は図 1 で示した有機 EL 素子と同じ構成を有している。

[0070] 図 6 は、請求項 1 又は 2 に係る発明の図 4 に示す正孔輸送層形成工程で正孔輸送層のパターン化を示す概略フロー図である。以下、フロー図に従って第 1 電極（陽極）が形成された帯状の可撓性基材上に全面に塗布され形成された正孔輸送層のパターン化に付き説明する。

- [0071] Step 1は、第1電極形成工程202（図2参照）で連続した第1電極（陽極）12が形成された帯状の可撓性基材11を示す。右側はStep 1に示される図のC-C'に沿った概略断面図である。
- [0072] Step 2は、正孔輸送層形成工程203（図2参照）で正孔輸送層103が形成された帯状の可撓性基材11を示す。正孔輸送層は第1電極（陽極）12の上を含め帯状の可撓性基材の両端を除いて全面に形成されている。右側はStep 2に示される図のD-D'に沿った概略断面図である。
- [0073] Step 3は、パターン形成部203dの拭き取り装置203d1（図4参照）により第1電極（陽極）の取り出し電極上の正孔輸送層103を溶解する溶媒（良溶媒）が含浸した部材で正孔輸送層103を拭き取り除去（図中の斜線で示される部分）された状態を示す。右側はStep 3に示される図のE-E'に沿った概略断面図である。
- [0074] Step 4は、パターン形成部203dの拭き取り装置203d1（図4参照）で第1電極（陽極）12の取り出し電極12a上の正孔輸送層103を拭き取り除去した状態を示す。Step 4が終了した時点では、陽極（第1電極）12の取り出し電極12aが露出した状態となる。右側はStep 4に示される図のF-F'に沿った概略断面図である。
- [0075] 以降、発光層をStep 1～Step 4のフローに従って正孔輸送層5の上に形成し、電子輸送層も同様にしてStep 1～Step 4のフローに従って発光層の上に形成される。
- [0076] 尚、請求項3の発明については、図により説明しないが、上記図3の、第2アキュムレータ202cと第3アキュムレータ202d間に設置した第1電極切除装置202d1により、連続した第1電極に、第1電極不連続部を作製する。Step 1で、第1電極形成工程202（図2参照）で得られた第1電極不連続部を有する第1電極（陽極）12aを用いてStep 2以下の工程を行う。従って、各Stepでは、第1電極不連続部を有する、第1電極となる。
- [0077] 図2～図6に示した製造工程でロールツーロール方式において、第1電極

をパターンニングせず、連続作製することにより、帯状の基材の搬送方向（塗布方向）の変形や段差の影響を受けることなく、塗布膜が安定になるという効果を奏した。

[0078] 以下、本発明の機能性薄膜の製造方法の一例として挙げた有機EL素子を構成している材料に付き説明する。

[0079] （帯状の可撓性基材）

帯状の可撓性基材としては樹脂フィルムが挙げられる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロハン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート（TAC）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、アートン（商品名JSR社製）或いはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

[0080] （ガスバリア膜）

樹脂フィルムを使用する場合、樹脂フィルムの表面にはガスバリア膜が必要に応じて形成されることが好ましい。ガスバリア膜としては無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が挙げられる。ガスバリア膜の特性としては、水蒸気透過度が $0.01 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましい。更には、酸素透過度 $0.1 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

。

[0081] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることが出来る。更に該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。ガスバリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることが出来るが、特開2004-68143号に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0082] (第1電極(陽極))

第1電極(陽極)としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。この様な電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。又、 IDIXO ($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。或いは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いることも可能である。第1電極(陽極)はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、或いはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この第1電極(陽極)より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、又第1電極(陽極)としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、

好ましくは10～200nmの範囲で選ばれる。

[0083] (正孔注入層(陽極バッファ層))

第1電極と発光層又は正孔輸送層の間、正孔注入層(陽極バッファ層)を存在させてもよい。正孔注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123-166頁)に詳細に記載されている。陽極バッファ層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

[0084] (正孔輸送層)

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることが出来る。正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。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ズロン誘導体、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、又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。

[0085] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することが出来るが、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。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 - ジー p - トリルアミノフェニル) プロパン; 1, 1 - ビス (4 - ジー 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 - ジー 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 - ジー 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 - (ジー p - トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジー 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、更には米国特許第 5, 061, 569 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (NPD)、特開平 4 - 308688 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4, 4', 4'' - トリス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミン (MTDATA) 等が挙げられる。

[0086] 更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出来る。又、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出来る。

[0087] 又、特開平 11 - 251067 号公報、J. Huang et al. 著

文献 (Applied Physics Letters 80 (2002)、p. 139) に記載されているような所謂 p 型正孔輸送材料を用いることも出来る。より高効率の発光素子を得るにはこれらの材料を用いることが好ましい。

[0088] 正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μ m 程度、好ましくは 5 ~ 200 nm である。この正孔輸送層は上記材料の 1 種又は 2 種以上からなる一層構造であってもよい。又、不純物をドーピングした p 性の高い正孔輸送層を用いることも出来る。その例としては、特開平 4-297076 号、特開 2000-196140 号、特開 2001-102175 号、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載されたものが挙げられる。この様な p 性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の有機 EL 素子を作製することが出来るため好ましい。

[0089] (発光層)

発光層とは青色発光層、緑色発光層、赤色発光層を指す。発光層を積層する場合の積層順としては、特に制限はなく、又各発光層間に非発光性の中間層を有していてもよい。本発明においては、少なくとも 1 つの青発光層が、全発光層中最も陽極に近い位置に設けられていることが好ましい。又、発光層を 4 層以上設ける場合には、陽極に近い順から、例えば青色発光層／緑色発光層／赤色発光層／青色発光層、青色発光層／緑色発光層／赤色発光層／青色発光層／緑色発光層、青色発光層／緑色発光層／赤色発光層／青色発光層／緑色発光層／赤色発光層のように青色発光層、緑色発光層、赤色発光層を順に積層することが、輝度安定性を高める上で好ましい。発光層を多層にすることで白色素子の作製が可能である。

[0090] 発光層は発光極大波長が各々 430 nm ~ 480 nm、510 nm ~ 550 nm、600 nm ~ 640 nm の範囲にある発光スペクトルの異なる少なくとも 3 層以上の層を含む。3 層以上であれば、特に制限はない。4 層より多い場合には、同一の発光スペクトルを有する層が複数層あってもよい。発光極大波長が 430 nm ~ 480 nm にある層を青発光層、510 nm ~ 5

50 nmにある層を緑発光層、600 nm～640 nmの範囲にある層を赤発光層と云う。又、前記の極大波長を維持する範囲において、各発光層には複数の発光性化合物を混合してもよい。例えば、青発光層に、極大波長430 nm～480 nmの青発光性化合物と、極大波長510 nm～550 nmの緑発光性化合物を混合して用いてもよい。

[0091] 発光層に使用する材料は特に限定はなく、例えば、株式会社 東レリサーチセンター フラットパネルディスプレイの最新動向 エルディスプレイの現状と最新技術動向 228～332頁に記載されている如き各種材料が挙げられる。発光層には、発光層の発光効率を高くするために公知のホスト材料と、公知のドーパント材料（リン光性化合物（リン光発光性化合物とも云う））を含有することが好ましい。

[0092] ホスト材料とは、発光層に含有される材料の中で、その層中での質量比が20%以上であり、且つ室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の材料と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。ホスト材料を複数種併用して用いてもよい。ホスト材料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出来る。又、ドーパント材料を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることが出来る。ドーパント材料の種類、ドーパ量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用も出来る。

[0093] （ホスト材料）

ホスト材料としては、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、尚且つ高T_g（ガラス転移温度）である材料が好ましい。公知のホスト材料としては、例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788

号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、同2007-59119号公報、同2007-251096号公報、同2007-250501号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0094] 複数の発光層を有する場合、これら各層のホスト化合物の50質量%以上が同一の化合物であることが、有機層全体に渡って均質な膜性状を得やすいことから好ましく、更にはホスト化合物のリン光発光エネルギーが2.9 eV以上であることが、ドープアント材料からのエネルギー移動を効率的に抑制し、高輝度を得る上で有利となることからより好ましい。リン光発光エネルギーとは、ホスト化合物を基板上に100 nmの蒸着膜のフォトルミネッセンスを測定し、そのリン光発光の0-0バンドのピークエネルギーを云う。

[0095] ホスト材料は、有機EL素子の経時での劣化（輝度低下、膜性状の劣化）、光源としての市場ニーズ等を考慮し、リン光発光エネルギーが2.9 eV以上且つT_gが90℃以上のものであることが好ましい。即ち、輝度と耐久性の両方を満足するためには、リン光発光エネルギーが2.9 eV以上且つT_gが90℃以上のものであることが好ましい。T_gは、更に好ましくは100℃以上である。

[0096] （ドープアント材料）

ドープアント材料（リン光性化合物（リン光発光性化合物））とは、励起三

重項からの発光が観測される材料であり、室温（25℃）にてリン光発光する材料であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の材料である。先に説明したホスト材料と合わせ使用することで、より発光効率の高い有機EL素子とすることが出来る。

[0097] ドーパント材料（リン光性化合物（リン光発光性化合物））は、リン光量子収率は好ましくは0.1以上である。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出来る。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定出来るが、本発明に用いられるリン光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記リン光量子収率が達成されればよい。

[0098] ドーパント材料の発光は原理としては2種挙げられる。1つはキャリアが輸送されるホスト材料上でキャリアの再結合が起こってホスト材料の励起状態が生成し、このエネルギーをドーパント材料に移動させることでドーパント材料からの発光を得るというエネルギー移動型である。他の1つはドーパント材料がキャリアトラップとなり、ドーパント材料上でキャリアの再結合が起こりリン光性化合物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。何れの場合においても、ドーパント材料の励起状態のエネルギーはホスト材料の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0099] ドーパント材料は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることが出来る。ドーパント材料としては、好ましくは元素の周期表で8族～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0100] ドーパント材料のリン光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることが出来る。

[0101] 有機EL素子の発光層に使用する材料の発光する色は、「新編色彩科学ハ

ンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4. 16において、分光放射輝度計CS-1000(コニカミノルタセンシング社製)で測定した結果をCIE色度座標に当て嵌めた時の色で決定される。

[0102] 白色素子とは、2°視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、1000cd/m²でのCIE1931表色系における色度が $X=0.33\pm0.07$ 、 $Y=0.33\pm0.07$ の領域内にあることを云う。

[0103] 乾燥することで形成された発光層は、電極又は電子注入層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0104] (電子輸送層)

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

[0105] 従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることが出来、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることが出来る。更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出来る。又、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(AIq₃)、トリス(5,7-ジクロロー

8-キノリノール) アルミニウム、トリス (5, 7-ジブロモ-8-キノリノール) アルミニウム、トリス (2-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、トリス (5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、ビス (8-キノリノール) 亜鉛 (Znq) 等、及びこれらの金属錯体の中心金属が In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga 又は Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることが出来る。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることが出来る。又、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることが出来るし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に n 型-Si、n 型-SiC 等の無機半導体も電子輸送材料として用いることが出来る。

[0106] 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μ m 程度、好ましくは 5 nm ~ 200 nm である。電子輸送層は上記材料の 1 種又は 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

[0107] (陰極バッファ層 (電子注入層))

陰極バッファ層 (電子注入層) とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり広い意味で電子輸送層に含まれる。陰極バッファ層 (電子注入層) とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機 EL 素子とその工業化最前線 (1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行)」の第 2 編第 2 章「電極材料」(123 ~ 166 頁) に詳細に記載されている。陰極バッファ層 (電子注入層) は、特開平 6-325871 号公報、同 9-17574 号公報、同 10-74586 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層 (注入層) はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は 0.1 nm ~ 5 μ m の範囲が好ましい。

[0108] 陰極バッファ層の発光層側に隣接して上記電子輸送層が設けられる。又、不純物をドーピングしたn性の高い電子輸送層を用いることも出来る。その例としては、特開平4-297076号公報、特開平10-270172号公報、特開2000-196140号公報、特開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。このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することが出来るため好ましい。

[0109] (第2電極(陰極))

第2電極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することが出来る。又、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5 μ m、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。尚、発光した光を透過させるため、有機EL素子の第1電極(陽極)又は第2電極(陰極)の何れか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0110] 又、第2電極に上記金属を1~20 nmの膜厚で作製した後に、第1電極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明

の第2電極（陰極）を作製することが出来、これを応用することで第1電極（陽極）と第2電極（陰極）の両方が透過性を有する素子を作製することが出来る。

[0111] （封止剤（接着剤））

封止剤としては、液状封止剤と熱可塑性樹脂とが挙げられる。液状封止剤としては、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型封止剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の封止剤、エポキシ系などの熱及び化学硬化型（二液混合）等の封止剤、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂封止剤等を挙げることが出来る。液状封止剤には必要に応じてフィラーを添加することが好ましい。フィラーの添加量としては、接着力を考慮し、5～70体積％が好ましい。又、添加するフィラーの大きさは、接着力、貼合圧着後の封止剤厚み等を考慮し、1 μm ～100 μm が好ましい。添加するフィラーの種類としては特に限定はなく、例えばソーダガラス、無アルカリガラス或いはシリカ、二酸化チタン、酸化アンチモン、チタニア、アルミナ、ジルコニアや酸化タングステン等の金属酸化物等が挙げられる。

[0112] 熱可塑性樹脂としては、JIS K 7210規定のメルトフローレートが5～20 g/10minである熱可塑性樹脂が好ましく、更に好ましくは、6～15 g/10min以下の熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。これは、メルトフローレートが5（g/10min）以下の樹脂を用いると、各電極の引き出し電極の段差により生じる隙間部を完全に埋めることが出来ず、20（g/10min）以上の樹脂を用いると引っ張り強さや耐ストレスクラッキング性、加工性などが低下するためである。これらの熱可塑性樹脂をフィルム状に成形し可撓性封止部材（帯状可撓性封止部材、枚葉シート状可撓性封止部材）に貼合して使用することが好ましい。貼合方法は一般的に知られている各種の方法、例えばウェットラミネート法、ドライラミネート法、ホットメットラミネート法、押出しラミネート法、熱ラミネート法を利用して作ることが可能である。

[0113] 熱可塑性樹脂は、上記数値を満たすものであれば特に限定されるものではないが、例えば機能性包装材料の新展開（株式会社東レリサーチセンター）に記載の高分子フィルムである低密度ポリエチレン（LDPE）、HDPE、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン、未延伸ポリプロピレン（CPP）、OPP、ONY、PET、セロハン、ポリビニルアルコール（PVA）、延伸ビニロン（OV）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVOH）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、塩化ビニリデン（PVC）等の使用が可能である。これらの熱可塑性樹脂の中で特にLDPE、LLDPE及びメタロセン触媒を使用して製造したLDPE、LLDPE、又、LDPE、LLDPEとHDPEフィルムの混合使用した熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。

[0114] （可撓性封止部材）

可撓性封止部材としてはポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどの可撓性樹脂フィルムからなる支持体へ蒸着法やコーティング法でバリア層を形成した材料又はバリア層として金属箔を用いた材料が挙げられる。バリア層としては例えばIn、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物を蒸着した材料が挙げられる。又、金属箔の材料としては、例えばアルミニウム、銅、ニッケルなどの金属材料や、ステンレス、アルミニウム合金などの合金材料を用いることが出来るが、加工性やコストの面でアルミニウムが好ましい。膜厚は、1～100μm程度、好ましくは10μm～50μm程度が望ましい。又、製造時の取り扱いを容易にするために、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどのフィルムを予めラミネートしておいてもよい。可撓性封止部材に樹脂フィルムを使用する場合、液状封止剤と接触する側に熱可塑性接着性樹脂層を有することが好ましい。

[0115] 可撓性封止部材の水蒸気透過度は、0.01g/m²・day以下であるこ

とが好ましく、且つ酸素透過度は、 $0.1 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下であることが好ましい。水蒸気透過度はJIS K7129B法（1992年）に準拠した方法で主としてMOCON法により測定した値であり、酸素透過度はJIS K7126B法（1987年）に準拠した方法で主としてMOCON法により測定した値である。可撓性封止部材のヤング率は、可撓性封止部材と第1圧着部材、第2圧着部材との密着性や封止剤の塗れ広がり防止等を考慮し、 $1 \times 10^{-3} \text{ GPa} \sim 80 \text{ GPa}$ であり、厚みが $10 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0116] 本発明の機能性薄膜の製造方法で製造した有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 $\times 100$ である。

[0117] 又、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{max} は480nm以下が好ましい。

[0118] 本発明の機能性薄膜の製造方法で製造した有機EL素子は、発光層で発生した光を効率よく取り出すために以下に示す方法を併用することが好ましい。有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率が1.7～2.1程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光の内15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことが出来ないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0119] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（米国特許第4,774,435）。基板に集光性を持たせることにより効率を向上させ

る方法（特開昭 63-314795 号公報）。素子の側面等に反射面を形成する方法（特開平 1-220394 号公報）。基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（特開昭 62-172691 号公報）。基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（特開 2001-202827 号公報）。基板、透明電極層や発光層の何れかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平 11-283751 号公報）等がある。

[0120] 本発明の機能性薄膜の製造方法で有機 EL 素子を製造する際、基板と発光層の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、或いは基板、透明電極層や発光層の何れかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることが出来る。

[0121] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が上がる。低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に 1.5 ~ 1.7 程度であるので、低屈折率層は、屈折率がおおよそ 1.5 以下であることが好ましい。又、更に 1.35 以下であることが好ましい。低屈折率媒質の厚みは、媒質中の波長の 2 倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。全反射を起こす界面もしくは何れかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が一次の回折や、2 次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることが出来る性質を利用して、発光層から発生した光の内、層間での全反射等により外に出ることが出来ない光を、何れかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持ってい

ることが望ましい。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な 1 次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

[0122] 回折格子を導入する位置としては前述の通り、何れかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機機能層の近傍が望ましい。この時、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状等、2 次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0123] 更に、本発明の機能性薄膜の製造方法で製造した有機 EL 素子は、発光層で発生した光を効率よく取り出すために、基板の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、或いは、所謂集光シートと組合せることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることが出来る。マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を 2 次元に配列する。一辺は $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大き過ぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0124] 集光シートとしては、例えば液晶表示装置の LED バックライトで実用化されているものを用いることが可能である。この様なシートとして例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）等を用いることが出来る。プリズムシートの形状としては、例えば基板に頂角 90 度、ピッチ $50 \mu\text{m}$ の Δ 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。又、発光素子からの光放射角を制御するために光拡散板・フィルムを、集

光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）等を用いることが出来る。

実施例

[0125] 以下、実施例を挙げて本発明の具体的な効果を示すが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

[0126] 実施例 1

〈帯状の可撓性基材の準備〉

厚さ $125\mu\text{m}$ 、幅 200mm 、長さ 500m のポリエチレンナフタレートフィルム（帝人・デュポン社製フィルム、以下、PEN と略記する）を準備した。尚、帯状の可撓性基材には、予めアライメントマークを可撓性基材の両面の同じ位置に設けた。

[0127] （第 1 電極の形成）

図 3 に示す装置を使用し、 $5 \times 10^{-1}\text{Pa}$ の真空環境条件で厚さ 120nm の ITO（インジウムチンオキシド）をスパッタリング法により、第 1 電極を連続的に形成し一旦巻き取り 1 時間保管した。

[0128] （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。正孔輸送層形成用塗布液の表面張力は 40mN/m （協和界面化学社製：表面張力計 CBVP-A3）であった。

[0129] （正孔輸送層の形成）

図 4 に示す装置を使用し、準備された第 1 電極が形成されたロール状の PEN を帯電除去処理した後、PEN の上全面（但し、両端の 10mm は除く）に、正孔輸送層形成用塗布液をエクストルージョン塗布機を使用した湿式塗布方式により乾燥後の厚みが 30nm になるように以下に示す条件で塗布した。塗布後、乾燥部で以下に示す条件により乾燥・加熱処理を行い、正孔輸送層を形成した。尚、搬送速度は、 3m/分 とした。搬送速度は、三菱電

機（株）製 レーザドップラ速度計LV203で測定した。

[0130] 帯電除去処理は第1電極形成側には非接触式帯電防止装置を、裏面側には接触式帯電防止装置を使用した。非接触式帯電防止装置はヒューグルエレクトロニクス（株）製フレキシブルAC式イオナイジングバーMODEL 4100Vを使用し行った。接触式帯電防止装置は都ローラー工業（株）製導電性ガイドロールME-102を使用し行った。

[0131] 塗布条件

正孔輸送層形成用塗布液の塗布条件としては、正孔輸送層形成用塗布液の塗布時の温度は25℃、露点温度-20℃以下のN₂ガス環境の大気圧下で、且つ清浄度クラス5以下（JIS B 9920）で行った。

[0132] 乾燥及び加熱処理条件

正孔輸送層形成用塗膜の乾燥及び加熱処理条件としては、正孔輸送層形成用塗布液を塗布した後、図4示す乾燥装置及び加熱処理装置を使用し、乾燥装置ではスリットノズル形式の吐出口から成膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度120℃で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理装置により温度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。

[0133] （正孔輸送層のパターン化）

図6に示すフローに従って、PENに付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従ってPENの上に形成された正孔輸送層の上、第1電極の取り出し電極部分の上及び第1電極の周囲の不要の部分に、正孔輸送層に対して良溶媒である純水を含浸した部材で特表2007-515756号に記載されている方法を用いて、正孔輸送層を拭き取り除去した。

[0134] （発光層形成用塗布液の準備）

ジカルバゾール誘導体（CBP）	1.00質量%
イリジウム錯体（Ir（ppy） ₃ ）	0.05質量%
トルエン	98.95質量%

発光層形成用塗布液の表面張力は 25°C で 28 mN/m （協和界面化学社製：表面張力計CBVP-A3を使用）であった。

[0135] （発光層の形成）

準備された正孔輸送層が形成されたロール状のPENを帯電除去処理した後、PENの上全面（但し、両端の 10 mm は除く）に、発光層形成用塗布液を温度 25°C でエクストルージョン塗布機を使用した湿式塗布方式により乾燥膜厚が 50 nm になるように以下の塗布条件で塗布した。塗布後、乾燥部で以下に示す条件により乾燥・加熱処理を行い、発光層を形成した。尚、搬送速度は、 3 m/分 とした。搬送速度は、三菱電機（株）製レーザドップラ速度計LV203で測定した。

[0136] 帯電除去処理は正孔輸送層側には非接触式帯電防止装置を、裏面側には接触式帯電防止装置を使用した。非接触式帯電防止装置はヒューグルエレクトロニクス（株）製フレキシブルAC式イオナイズングバーMODEL 4100Vを使用し行った。接触式帯電防止装置は都ローラー工業（株）製導電性ガイドロールME-102を使用し行った。

[0137] 塗布条件

発光層の塗布条件としては、発光層形成用塗布液の塗布時の温度は 25°C 、露点温度 -20°C 以下の N_2 ガス環境の大気圧下で、且つ清浄度クラス5以下（JIS B 9920）で行った。

[0138] 乾燥及び加熱処理条件

発光層形成用塗膜の乾燥及び加熱処理条件としては、発光層形成用塗布液を塗布した後、図4に示す正孔輸送層塗膜の乾燥及び加熱処理に使用した乾燥装置及び加熱処理装置と同じ装置を使用し、乾燥装置ではスリットノズル形式の吐出口から成膜面に向け高さ 100 mm 、吐出風速 1 m/s 、幅手の風速分布5%、温度 60°C で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理装置により温度 150°C で裏面伝熱方式の熱処理を行い、発光層を形成した。

[0139] （発光層のパターン化）

図6に示すフローに従ってPENに付けられたアライメントマークを検出

し、アライメントマークの位置に従ってPENの上に形成された発光層の上、第1電極の取り出し電極部分の上及び正孔輸送層の周囲の不要の部分に、発光層に対して良溶媒であるトルエンを含浸した部材で特表2007-515756号に記載されている方法を用いて、発光層を拭き取り除去した。

[0140] (電子輸送層形成用塗布液の準備)

2-(4-ビフェニリル)-5-(p-ターシャルブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(tBu-PBD) 1質量%
乳酸エチル 99質量%

電子輸送層形成用塗布液の表面張力は25℃で29mN/m(協和界面化学社製:表面張力計CBVP-A3を使用)であった。

[0141] (電子輸送層の形成)

準備された発光層が形成されたロール状のPENを帯電除去処理した後、PENの上全面(但し、両端の10mmは除く)に、電子輸送層形成用塗布液を温度25℃でエクストルージョン塗布機を使用した湿式塗布方式により乾燥膜厚が30nmになるように以下の塗布条件で塗布した。塗布後、乾燥部で以下に示す条件により乾燥・加熱処理を行い、電子輸送層を形成した。尚、搬送速度は、3m/分とした。搬送速度は、三菱電機(株)製レーザドップラ速度計LV203で測定した。

[0142] 帯電除去処理は発光層側には非接触式帯電防止装置を、裏面側には接触式帯電防止装置を使用した。非接触式帯電防止装置はヒューグルエレクトロニクス(株)製フレキシブルAC式イオナイズイングバーMODEL4100Vを使用し行った。接触式帯電防止装置は都ローラー工業(株)製導電性ガイドロールME-102を使用し行った。

[0143] 塗布条件

電子輸送層の塗布条件としては、電子輸送層形成用塗布液の塗布時の温度は25℃、露点温度-20℃以下のN₂ガス環境の大気圧下で、且つ清浄度クラス5以下(JIS B 9920)で行った。

[0144] 乾燥及び加熱処理条件

電子輸送層形成用塗膜の乾燥及び加熱処理条件としては、電子輸送層形成用塗布液を塗布した後、図4に示す正孔輸送層塗膜の乾燥及び加熱処理に使用した乾燥装置及び加熱処理装置と同じ装置を使用し、乾燥装置ではスリットノズル形式の吐出口から成膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度150℃で溶媒を除去した後、引き続き、加熱処理装置により温度100℃で裏面伝熱方式の熱処理を行い、電子輸送層を形成した。

[0145] (電子輸送層のパターン化)

図6に示すフローに従って、PENに付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従ってPETの上に形成された電子輸送層の上に、第1電極の取り出し電極部分の上及び発光層の周囲の不要の部分に、電子輸送層に対して良溶媒である乳酸エチルを含浸した部材で特表2007-515756号に記載されている方法を用いて、電子輸送層を拭き取り除去した。

[0146] (有機EL素子の作製)

図5に示される工程を使用し、以下に示す条件で電子輸送層の上に順次陰極バッファ層（電子注入層）、第2電極、封止部材を形成し、断裁し有機EL素子を作製し試料No. 101とした。

[0147] (陰極バッファ層（電子注入層）の形成)

第一電極が形成されたロール状のPENに付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従って電子輸送層の上及び第1電極の取り出し電極を除いた周辺とに、蒸着装置で 5×10^{-4} Paの真空環境条件にて陰極バッファ層（電子注入層）層形成材料としてLiFを用い、蒸着法にてマスクパターン成膜し、厚さ0.5nmの陰極バッファ層（電子注入層）を積層した。

[0148] (第2電極の形成)

引き続き、PENに付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従って形成された陰極バッファ層（電子注入層）の上に第

1 電極の大きさに合わせ 5×10^{-4} Pa の真空下にて第 2 電極形成材料としてアルミニウムを使用し、取り出し電極を有するように蒸着法にてマスクパターン成膜し、厚さ 100 nm の第 2 電極を積層し有機 EL 素子 No. 101 を作製した。

[0149] (電極不連続部の形成)

有機 EL 素子 No. 101 作製の際陰極バッファ層（電子注入層）の形成の前に、準備されたパターン化された電子輸送層が形成されたロール状の PEN に付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従って、所定の位置に YAG レーザー（第 2 高調波：波長 = 532 nm）を用いて、第 1 電極及び第 1 電極上に形成された有機機能層を 0.5 mm 及び 4.0 mm 幅に除去して第 1 電極不連続部を形成した。以降は有機 EL 素子 No. 101 と同様にして、有機 EL 素子 No. 102（0.5 mm）及び 103（4.0 mm）を作製した。

[0150] (封止剤の塗設)

作製した有機 EL 素子の PEN に付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従って第 1 電極及び第 2 電極の引き出し電極の端部を除いて発光領域及び発光領域の周辺に紫外線硬化型の液状封止剤（エポキシ樹脂系）を使用し、厚さ 30 μ m で塗設した。

[0151] (封止部材の貼合)

この後、以下に示す帯状シート封止部材を準備した有機 EL 素子の封止剤塗設面に第 1 電極及び第 2 電極の引き出し電極の端部を除いた位置にロールラミネータ法により積重し、大気圧環境化にて押圧 0.1 MPa でロール圧着した後、波長 365 nm の高圧水銀ランプを、照射強度 5 ~ 20 mW/cm²、距離 5 ~ 15 mm で 1 分間照射し固着させ貼合し、複数の有機 EL 素子が連続的に繋がった状態とした。

[0152] (封止部材の準備)

封止部材として、PET フィルム（帝人・デュポン社製）を使用し、アルミ箔をバリア層に使用した 2 層構成の帯状シート封止部材を準備した。PE

Tの厚さ50 μ m、バリア層のアルミ箔の厚さを30 μ mとした。尚、PETフィルム of バリア層の形成は公知のラミネート法により実施した。

[0153] (断裁)

準備した複数の有機EL素子が連続的に繋がった状態のものを個別の有機EL素子の大きさにPENに付けられたアライメントマークを検出し、アライメントマークの位置に従って断裁した。

[0154] 実施例2

塗布前に第1電極形成工程で第1電極不連続部を形成する以外は実施例1と同じ様に有機EL素子を形成した。第1電極不連続部の間隔は、それぞれ1、2、3、及び5mmに変えた。得られた各有機EL素子について、以下に示す評価ランクに従って評価し、結果を表1に示す。

[0155] 発光ムラ（輝度ムラ）の評価方法

定電圧電源を用いて、有機EL素子に5V印加し、発光面の中央部の6箇所 of 輝度差を目視で観察した。

[0156] 発光ムラ（輝度ムラ）の評価方法

◎：輝度差が全くない

○：6箇所中、1箇所の輝度が異なる

△：6箇所中、2箇所以上4箇所未満の輝度が異なる

×：6箇所中、4箇所以上の輝度が異なる

[0157] [表1]

試料 No.	塗布時第1電極不連続部の間隔 (mm)	発光ムラ	備 考
101	—	◎	本発明
102	—	◎	本発明
103	—	◎	本発明
201	1	○	本発明
202	2	△	本発明
203	3	×	比 較
204	5	×	比 較

[0158] 有機機能層を塗布により連続形成した後に、第1電極及び該第1電極上に

形成された有機機能層を除去して不連続部を形成した試料No. 102及び103は、不連続部を形成しない試料No. 101と変わらず発光ムラの影響がなかった。

[0159] 塗布前の第1電極は、塗布安定性の見地から基材の搬送方向に隙間（段差）がないものが望ましいが、第1電極の不連続部（隙間）の間隔を2mm以下、望ましくは1mm以下にすれば発光ムラの影響が少ないため、塗布前の第1電極不連続化が可能である。塗布前に第1電極に不連続部を形成することで塗布前に洗浄が可能になり、塗布後に不連続部の形成することによるダストの影響（リーク電流の増加、ダークスポットの増加）の懸念はなくなる。

符号の説明

- [0160]
- 1 有機EL素子
 - 3 帯状の可撓性基材
 - 3a ロール状に巻かれた帯状の可撓性基材
 - 11 可撓性基材
 - 12 第1電極（陽極）
 - 12a 第1電極引き出し部
 - 13 有機機能層
 - 103 正孔輸送層
 - 104 発光層
 - 105 電子輸送層
 - 106 陰極バッファ層（電子注入層）
 - 14 第2電極（陰極）
 - 14a 第2電極引き出し部
 - 15 封止剤
 - 16 封止部材
 - 17 不連続部
 - 20 有機EL構造体

2 製造工程

2 0 1 供給工程

2 0 2 第 1 電極形成工程

2 0 2 a 第 1 電極形成装置

2 0 2 d 1 第 1 電極切除装置

2 0 3 正孔輸送層形成工程

2 0 3 b 塗布部

2 0 3 b 乾燥部

2 0 3 d パターン形成部

2 0 3 d 1 拭き取り装置

2 0 4 発光層形成工程

2 0 5 電子輸送層形成工程

2 0 6 陰極バッファ層（電子注入層）形成工程

2 0 7 第 2 電極形成工程

2 0 7 d 3 第 1 電極切除装置

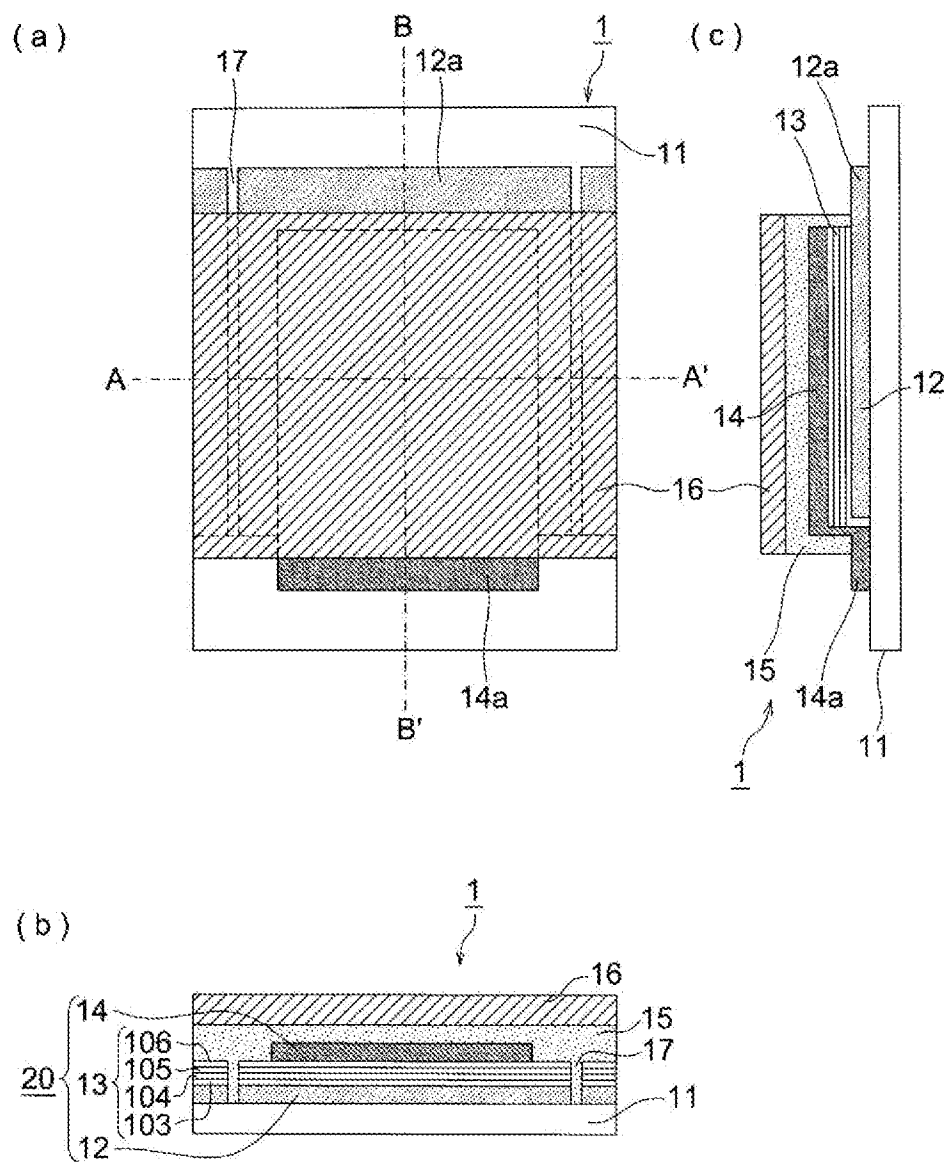
2 0 8 封止工程

2 0 9 回収工程

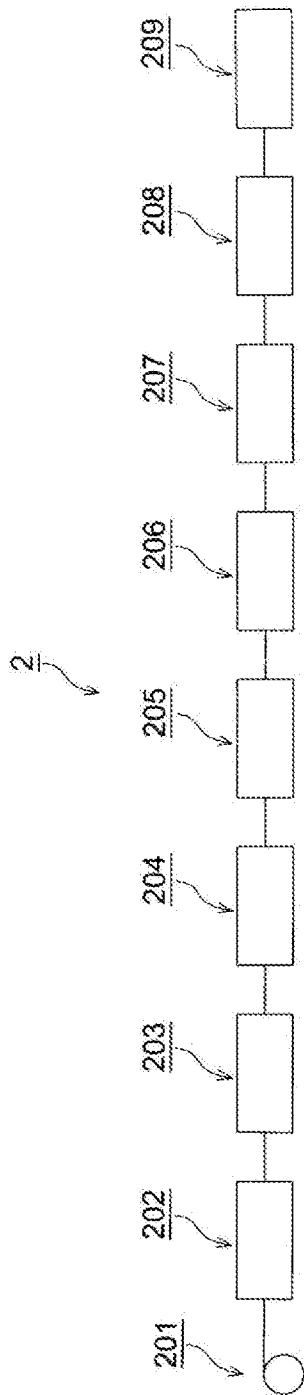
請求の範囲

- [請求項1] 帯状の可撓性基材の上に第1電極と、少なくとも1層の有機機能層と、第2電極とを有し構成される有機EL素子の製造方法において、該可撓性基材の搬送方向に連続して形成されている該第1電極上に、該有機機能層の少なくとも一層を塗布により連続形成し、更に、該有機機能層上に該第2電極を形成することにより搬送方向に複数の有機EL素子の構造体とした後、個々の有機EL素子に断裁して有機EL素子を製造することを特徴とする有機EL素子の製造方法。
- [請求項2] 前記有機機能層を塗布により連続形成した後に、前記複数の有機EL素子の構造体の間の前記第1電極の部位を加工して、不連続化することを特徴とする請求項1に記載の有機EL素子の製造方法。
- [請求項3] 前記第1電極の所定の部位を0.5mm～2mmの間隔に不連続化加工した後、前記有機機能層の少なくとも一層を塗布により連続形成することを特徴とする請求項1に記載の有機EL素子の製造方法。

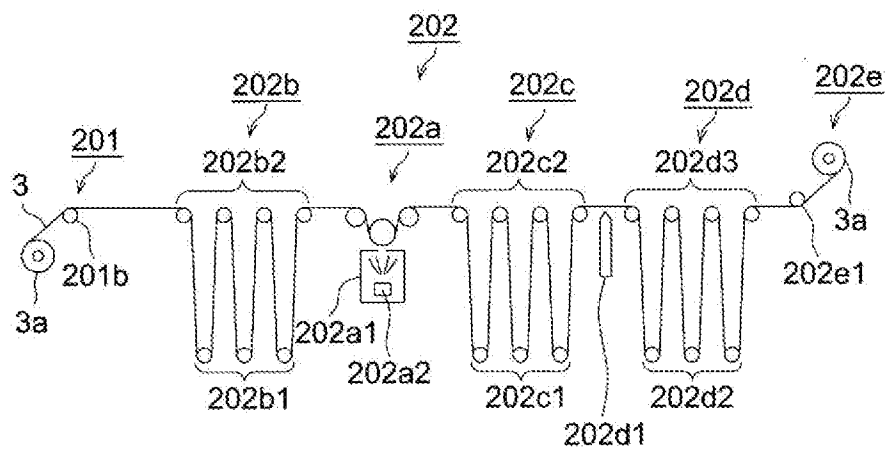
[図1]



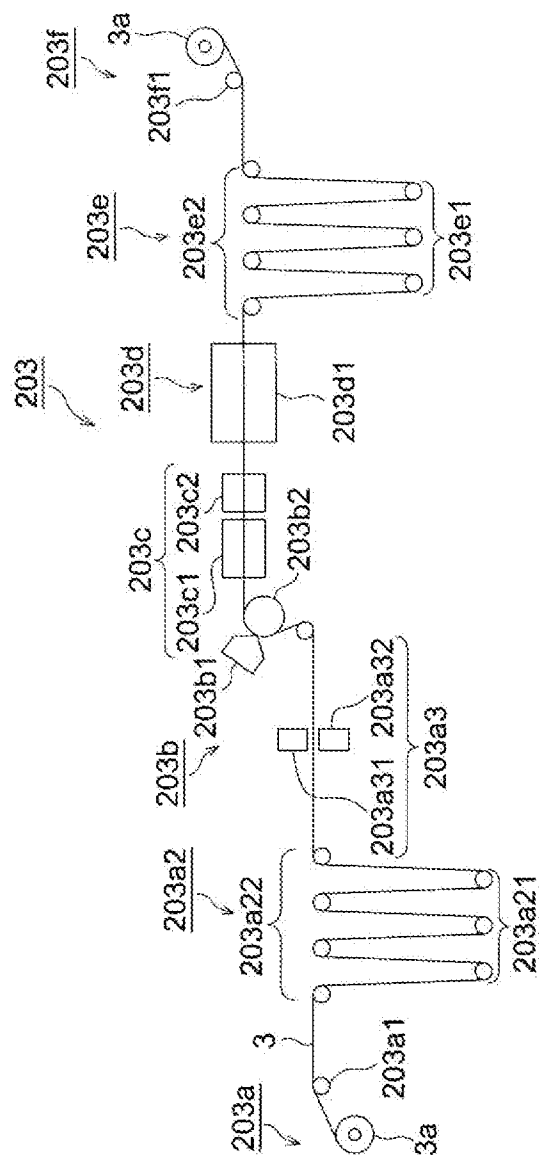
[図2]



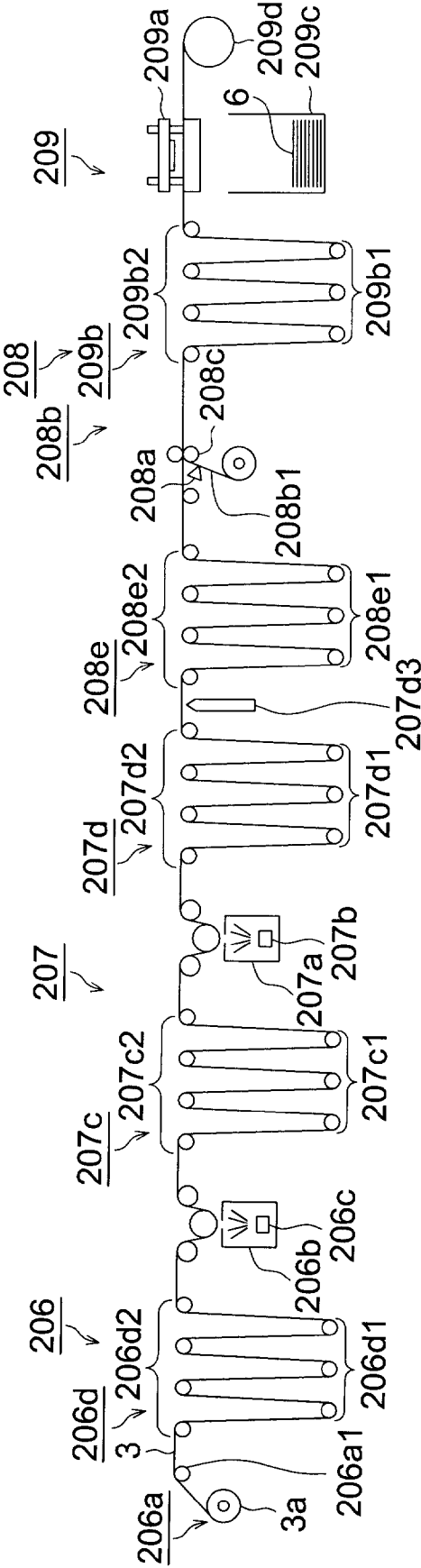
[図3]



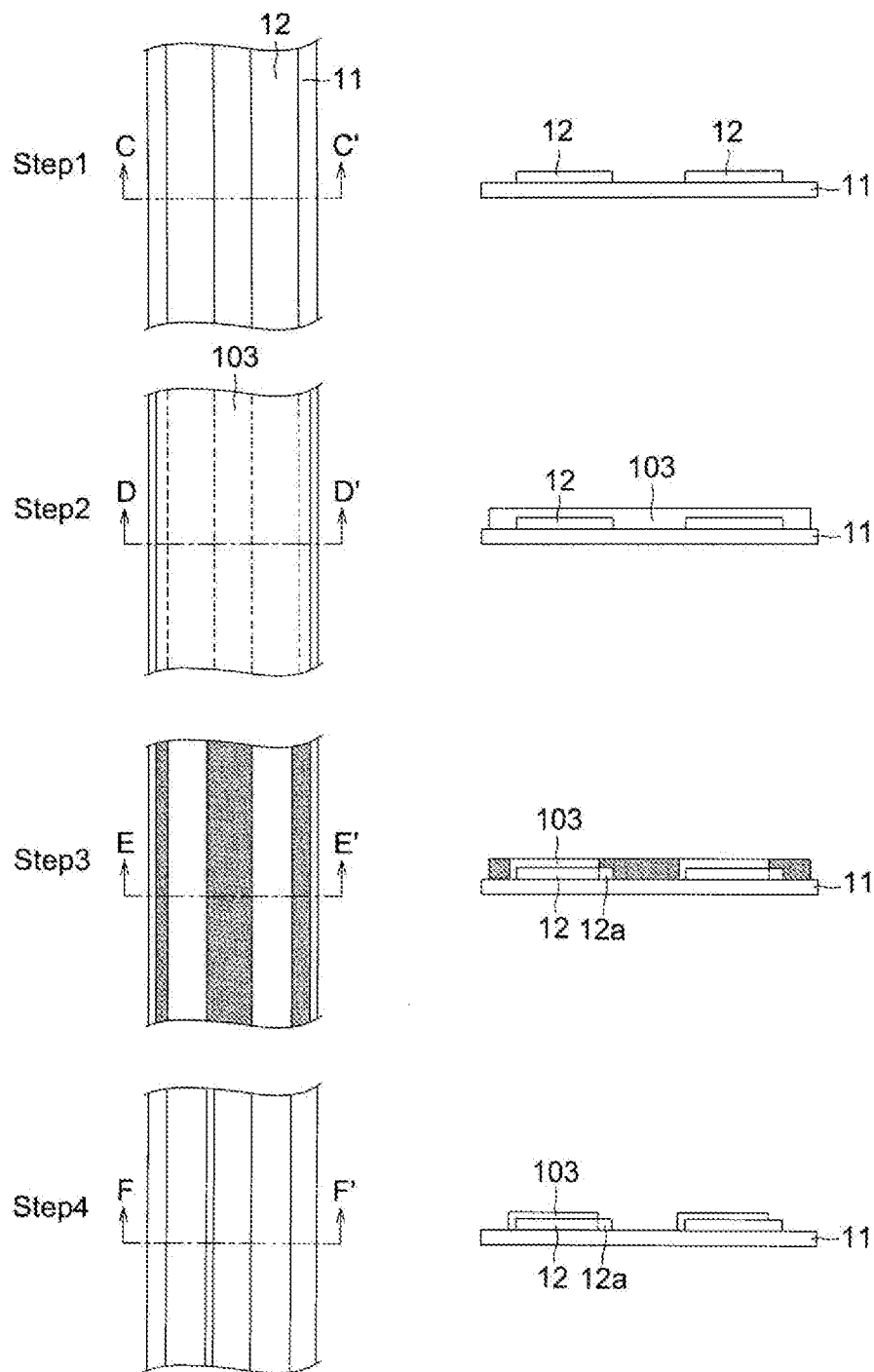
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

H05B33/10, H01L51/50, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2007-511044 A (3M Innovative Properties Co.),	1
Y	26 April 2007 (26.04.2007),	2
A	paragraphs [0012], [0011], [0018], [0020], [0043], [0045]; fig. 1, 2 & US 2005/0095736 A1 & US 2008/0230777 A1 & WO 2005/048368 A1 & KR 10-2006-0133985 A	3
Y	JP 2009-163889 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 23 July 2009 (23.07.2009), fig. 1 (Family: none)	2



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
18 October, 2010 (18.10.10)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067220

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 2005-135648 A (Morio TANIGUCHI) , 26 May 2005 (26.05.2005) , paragraph [0031]; fig. 1 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(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. H05B33/10, H01L51/50, 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 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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	J P 2007-511044 A (スリーエム イノベイティブ プ ロパティズ カンパニー) 2007.04.26、段落【0012】、【0	1	
Y	011】、【0018】、【0020】、【0043】、【0045】、図1、2	2	
A	& US 2005/0095736 A1 & US 2008/0230777 A1 & WO 2005/048368 A1 & KR 10-2006-0133985 A	3	
☒ 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 18.10.2010		国際調査報告の発送日 26.10.2010	
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） 中山 佳美 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3911

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	J P 2009-163889 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.07.23、図1 (ファミリーなし)	2
A	J P 2005-135648 A (谷口 彬雄) 2005.05.26、【0031】、図1 (ファミリーなし)	1-3