

(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 1 月 19 日(19.01.2012)

PCT

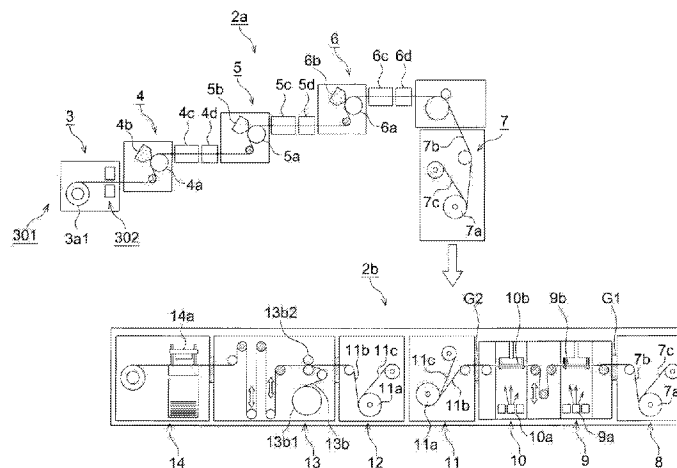
(10) 国際公開番号
WO 2012/008275 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/064373
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 23 日(23.06.2011)
- (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 2010-161397 2010 年 7 月 16 日(16.07.2010) 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). ▲高▼島 洋祐 (TAKASHIMA Yousuke) [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, 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))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides a process for producing an organic electroluminescent (EL) element, which involves a vacuum film formation step using a flexible film, and which can improve the driving voltage, the occurrence of dark spots or the like, the light-emitting properties and the service life of the organic EL element. Specifically provided is a process for producing an organic EL element, which comprises at least a step of forming a first electrode, an organic functional layer comprising a light-emitting layer and a second electrode in this order on a flexible film (a long base material) and uses at least one of a leader film and a side tape. The process is characterized in that the step involves a vacuum film formation step using a vacuum film formation device, the flexible film to be introduced into the vacuum film formation device and at least one of the leader film and the side tape are dried prior to the introduction into the vacuum film formation device, and the vacuum film formation step is carried out at a water partial pressure of 5×10^{-5} Pa or less.

(57) 要約:

[続葉有]



本発明は、可撓性フィルムを用い、真空成膜工程を含む有機ＥＬ素子の製造において、駆動電圧、ダークスポットの発生等、また発光特性や寿命が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供する。本発明は、少なくとも、可撓性フィルム（長尺基材）上に、第一電極、発光層を含む有機機能層及び第二電極を順次形成する工程から構成され、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つを用いる有機ＥＬ素子の製造方法において、前記工程が真空成膜装置を用いる真空成膜工程を含み、前記真空成膜装置に投入される前記可撓性フィルムと、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つとを該真空成膜装置投入前に乾燥し、真空成膜工程を水分分圧 5×10^{-5} Pa 以下で行うことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、更に詳しくは、発光初期特性および素子寿命が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 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エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子ともいう）の使用が検討されている。この有機ＥＬ素子はガラス基材等の透明基材上に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り、通常、有機化合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。また、近年では、生産性の観点等から、有機EL素子は枚葉の基板以外に可撓性基材（ウェブ）を用いて作製されている。

[0005] このような有機EL素子を作成する際に使用する有機化合物の非常に薄い薄膜の形成方法として、真空成膜法のようなドライプロセス法と塗布法等のウェットプロセス法が知られている。

[0006] ドライプロセス法としては、真空や加熱などによりウェブから水分が出てくると、成膜時にスパッタリングにより形成させる金属酸化物薄膜の組成が変化するという問題点がある。そこで、ウェブから出てくる水分の影響を少なくするために、ロールコーター式連続スパッタリング装置において、ロール室と成膜室を遮蔽板で仕切ったり、ロール室で（ウェブを）予備加熱（水分を除去）を行ったりすることが（例えば、特許文献1参照）従来行われてきた。しかしながら、ロール室から成膜室へは冷却ロールに接触させながらウェブを通過させる必要があるため、ロール室と成膜室の間を完全に仕切ることとはできない。そのため、ロール室で発生した水分が成膜室に混入し、スパッタリングにより形成させた金属酸化物薄膜の組成が変化するという問題点を完全に解消することはできなかった。

[0007] このように、基材の水分が成膜室の水分分圧を上げ、スパッタされた金属酸化膜の組成に影響することは知られており、真空成膜工程には市販されている汎用真空装置を用いればよいが、 10^{-4} Pa以下の真空度を確保できるものが好ましい。また、真空装置内の残留ガス、特に水分量を十分に低減するためクライオポンプを備えていることが好ましく、その場合、装置内水分分圧を 10^{-5} Pa程度以下にすることはできる。しかし基材等から持ち込まれ装置内に多くの水分が存在すると発光層、電子注入層の界面に吸着するだけでなく、蒸着膜にも悪影響を及ぼすので十分な水分分圧管理が不可欠である。

[0008] 前記 10^{-5} Pa程度以下に水分分圧を管理することで、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したり、発光初期特性およ

び素子寿命改善に効果がある。真空成膜装置内の成膜室の環境を低水分に保つ、例えば水分分圧を 10^{-5} Pa 以下にすることで、有機 EL 素子の発光初期特性および素子寿命改善に効果があることは知られて（例えば、特許文献 2 参照）いる。その方法として、水分量を十分に低減するためクライオポンプを用いる以外の方法の示唆はない。しかしながら、基材である可撓性支持体以外にも、リーダーフィルム等、他の工程部材も用いるロールツウロールの製造工程においては、クライオポンプを用いた場合、水分分圧が規定値になるのに時間がかかることが問題である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開 2003-183813 号公報

特許文献2：特開 2004-111173 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、可撓性フィルム（長尺基材）を用いて行われ、真空成膜工程を含む有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、駆動電圧が低く、ダークスポットの発生・成長が抑制され、発光初期特性および寿命が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 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。

[0012] 1. 少なくとも、可撓性フィルム（長尺基材）上に、第一電極、少なくとも発光層を含む有機機能層、及び第二電極を順次形成する工程から構成され、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つを用いる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記工程が、真空成膜装置を用いて行う真空成膜工程を含み、前記真空成膜装置に投入される、前記可撓性フィルムと、リーダーフィルム及びサイド

テープの少なくとも一つとを、該真空成膜装置投入前に乾燥し、前記真空成膜装置の水分分圧が 5×10^{-5} Pa以下で真空成膜工程を行うことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0013] 2. 前記可撓性フィルムと、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つとが、該真空成膜装置に供給する前に水分量300 ppm以下まで乾燥されることを特徴とする前記1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[0014] 3. 前記可撓性フィルムと、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つとが、該真空成膜装置に供給する前に水分量100 ppm以下まで乾燥されることを特徴とする前記1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明により、可撓性フィルム（長尺基材）を用いロールツウロールで行われ真空成膜工程を含む有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、駆動電圧が低く、ダークスポットの発生・成長が抑制され、発光初期特性および寿命が改善された有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]有機EL素子の層構成の一例を示す概略断面図である。

[図2]有機EL素子を作製する工程の一例を示す模式図である。

[図3]実施例で作製した有機EL素子の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 有機エレクトロルミネッセンスの製造方法の工程において、真空成膜工程は、真空成膜装置の成膜室の水分分圧を規定値以下にすることで、膜の含水率を一定以下にすることが可能になり発光初期特性および素子寿命改善に効果があるが、真空成膜装置への持込水分量が多いため、クライオポンプを用いても水分分圧が規定値になるのに時間がかかる。

[0018] クライオポンプを用いて、何も入れない状態では、通常水分分圧が規定値

になるのに4～5時間掛かるが、未乾燥元巻や工程部材を投入した場合には、規定値になるのに数日掛かるのが現状である。これは、真空成膜装置に投入される、有機EL素子（中間体も含む）が形成された帯状可撓性支持体、元巻を通紙するためのリーダーや非接触巻取りのためのサイドテープ等の元巻構成材料や真空成膜材料（蒸着源）の水分の影響が非常に大きい。

[0019] 本発明は、真空成膜装置による真空成膜工程を含むロールツウロールで行われる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、成膜室の水分分圧を一定値まで下げるための時間を短縮するために、真空成膜工程に投入する、前記帯状可撓性支持体、元巻を通紙するためのリーダーや非接触巻取りのためのサイドテープ等の元巻構成材料について、真空成膜装置に投入前に乾燥することで、上記問題を解決した。特に、成膜室の水分分圧を一定値まで下げるための時間を短縮するために、供給される部材の水分量を300ppm以下に事前に乾燥することが好ましい。好ましくは、100ppm以下に乾燥することであり、部材の変質を避けることができる。

[0020] 尚、本発明において、ロール状の樹脂フィルム等の含水率はカール・フィッシャー法の電量滴定法を用いて測定することができる。サンプルをランダムに10サンプル採り、カール・フィッシャー法の電量滴定法で測定し平均をとる。

[0021] 又、本発明は真空成膜装置の成膜室に供給する成膜材料（蒸着源）の水分も事前に乾燥することが望ましい。

[0022] なお、成膜室の水分分圧の測定は、例えば、アルバック社小型分圧モニターMALIN（型式MA-01）により測定することができる。因みに水分、窒素、酸素等のコンタミネーションが見地可能である。

[0023] 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。

[0024] 本発明は、少なくとも、帯状可撓性支持体上に、第一電極、少なくとも一層の有機機能層、及び第二電極を順次形成する工程、および、封止層を形成する工程から構成される有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に含

まれる真空成膜工程における、元巻構成材料や真空成膜材料の供給に関する。

[0025] 以下、図を用いて本発明に係る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）の製造方法について説明する。

[0026] 図1は、有機EL素子の層構成の一例を示す概略断面図である。図1の（a）は封止膜が形成された有機EL素子の構成層を示す概略断面図である。図1の（b）は接着剤を介して封止フィルムを貼着することで形成された有機EL素子の構成層を示す概略断面図である。

[0027] 図1の（a）に示される有機EL素子の層構成につき説明する。

[0028] 図中、1aは有機EL素子を示す。有機EL素子1aは、基材101上に、第一電極102と、正孔輸送層103と、発光層104と、電子注入層105と、第二電極106と、封止層107とをこの順番に有している。

[0029] 図1の（b）に示される有機EL素子の層構成に付き説明する。

[0030] 図中、1bは有機EL素子を示す。有機EL素子1bは、基材101上に、第一電極102と、正孔輸送層103と、発光層104と、電子注入層105と、第二電極106、さらに封止層として接着剤層108と、封止フィルム109とをこの順番に有している。本図に示される有機EL素子において、第一電極102と正孔輸送層103の間に正孔注入層（不図示）を設けてもよい。又、発光層104と電子注入層105との間に電子輸送層（不図示）を設けてもよい。本図に示される有機EL素子1aおよび有機EL素子1bでは、第一電極102と基材101との間にガスバリア膜（不図示）を設けてもかまわない。

[0031] 本発明は、図1の（a）、図1の（b）に示される有機EL素子1a（1b）の製造方法およびこれらの製造方法により作製された有機EL素子に関するものである。

[0032] 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、他の代表的な有機EL素子の層構成としては次の構成が挙げられる。

[0033] （1）基材／陽極／発光層／電子輸送層／陰極／封止層

(2) 基材／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極／封止層

(3) 基材／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）／陰極／封止層

(4) 基材／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）／陰極／封止層

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。

[0034] 図2は、有機EL素子を作製する工程の一例を示す模式図である。なお、本図で示す製造工程の説明は、有機EL素子の一例として、帯状可撓性支持体上にガスバリア層、第一電極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、第二電極、封止フィルムを貼着の順番に各層が形成されている有機EL素子の場合について行う。本図では、第一電極形成工程は省略してある。

[0035] 図中、製造工程2aは、帯状可撓性支持体の元巻きロール3a1を供給する供給部3と、正孔輸送層を形成する正孔輸送層形成工程4と、発光層を形成する発光層形成工程5と、電子輸送層を形成する電子輸送層形成工程6からなっている。

[0036] この例では電子輸送層形成後、一旦、電子輸送層が形成された帯状可撓性支持体は巻き取り部7において巻き取られ、帯状可撓性支持体の元巻きロール7aとなる。

[0037] 図中、製造工程2bは、帯状可撓性支持体の元巻きロール7aを供給する供給部8と、電子注入層を形成する電子注入層形成工程9と、第二電極を形成する第二電極形成工程10で第二電極形成後、一旦、第二電極が形成された帯状可撓性支持体は巻き取り部11において巻き取られ、帯状可撓性支持体の元巻きロール11aとなる。更に、帯状可撓性支持体の元巻きロール11aを供給する供給部12と、封止層を形成する封止層形成工程13と、個別の素子に断裁される断裁工程14からなっている。その後、個別の素子が形成され、配線や電気回路が実装され有機エレクトロルミネッセンスパネル

が形成される。

[0038] 本図で示される製造装置は、製造工程 2 a において供給部 3 から正孔輸送層形成工程 4、発光層形成工程 5、電子輸送層形成工程 6 さらに巻き取り部 7 迄を連続して大気圧不活性ガスプロセスで行い、一旦巻き取った後、製造工程 2 b において供給部 8 から電子注入層形成工程 9、第二電極形成工程 10、巻き取り部 11 迄を真空プロセス下、製造工程 2 b において供給部 12、封止層形成工程 13、断裁工程 14 を大気圧不活性ガスプロセス又は真空プロセス下で行う場合を示している。

[0039] 供給部 3 では、繰り出し部 301 と表面処理部 302 とを有している。繰り出し部 301 では、例えば、ガスバリア膜と第一電極を含む陽極層とがこの順番で既に形成された帯状可撓性支持体（以下、帯状可撓性支持体 A とする）が巻き芯に巻き取られたロール状態で供給される。3a1 は帯状可撓性支持体 A の元巻きロールを示す。

[0040] 表面処理部 302 は洗浄表面改質処理装置や、帯電防止手段を有しているがここでは帯電防止手段は省略されている。洗浄表面改質処理装置は、有機機能層塗布前に供給工程 3 から送られる帯状可撓性支持体の第一電極（不図示）表面の洗浄改質を行うため、例えば、低圧水銀ランプ、エキシマランプ、プラズマ洗浄装置等を使用し、例えば、低圧水銀ランプの場合、波長 184.2 nm の低圧水銀ランプを、照射強度 5 ~ 20 mW/cm² で、距離 5 ~ 15 mm で照射する。

[0041] また、帯電防止手段は、非接触式除電防止装置、接触式除電防止装置等からなり、例えば、非接触式のイオナイザーや、除電ロールまたはアース接続した導電性ブラシ等を用いて行われる。非接触式帯電防止装置は帯状可撓性支持体 A の第一電極面側に使用し、接触式帯電防止装置は帯状可撓性支持体 A の裏面側に使用することが好ましい。

[0042] 図ではこれら細部は省略されているが、帯状可撓性支持体 A はロールから巻き出されて、正孔輸送層形成工程 4 に入る。

[0043] 正孔輸送層形成工程 4 においては、バックアップロール 4a と、バックア

ップロール 4 a に保持された帯状可撓性支持体 A の第一電極上に正孔輸送層形成用塗布液を塗布する第一湿式塗布機 4 b と、帯状可撓性支持体 A の第一電極上に形成された正孔輸送層の溶媒を除去する第一乾燥装置 4 c と、溶媒が除去された正孔輸送層を加熱する第一加熱処理装置 4 d とを有している。ここで帯電防止手段を設けてもよいが図では省略されている。

[0044] 第一湿式塗布機 4 b による正孔輸送層形成用塗布液は、例えば、既に形成されている第一電極の片方の端部の一部を除いて第一電極上に塗布される。

[0045] 第一湿式塗布機 4 b は、パターン化されて形成されている第一電極のパターンに合わせて第一電極上に発光層をパターン塗布するため、例えば、ダイコート方式（ストライプ&間欠コーター）、インクジェット方式、フレキソ印刷方式、オフセット印刷方式、グラビア印刷方式、スクリーン印刷方式、マスクを用いたスプレー塗布方式等に使用する各種塗布装置を使用することが可能である。

[0046] 第一乾燥装置 4 c は、加熱された気流による溶媒の除去を行う乾燥処理装置であり、例えば、スリットノズル形式の噴出し口から成膜面に向け高さ 100 mm、噴出し風速 1 m/s、幅手分布 5 %、乾燥温度 100 °C で実施する。

[0047] 加熱処理装置 4 d は、帯状可撓性支持体 A の裏面側から正孔輸送層を裏面伝熱方式で加熱する、例えば、複数の例えば 200 °C の加熱ローラを有する裏面伝熱型の加熱処理装置であり、溶媒除去後、温度 200 °C のヒートロールを密に並べたロール間から吸引して基板が吸着搬送され、裏面伝熱による加熱で熱処理を行うものである。この加熱処理により膜の平滑性や残留溶媒の除去、また、塗膜の硬化等を行う。

[0048] 帯状可撓性支持体 A は、正孔輸送層形成工程 4 に次いで発光層形成工程 5 にはいる。

[0049] 発光層形成工程 5 においては、バックアップロール 5 a に保持された正孔輸送層を有する帯状可撓性支持体 A の正孔輸送層上に発光層形成用塗布液を塗布する第二湿式塗布機 5 b と、正孔輸送層上に形成された発光層の溶媒を

除去する第二乾燥装置 5 c と、溶媒が除去された発光層を加熱する第二加熱処理装置 5 d とを有している。ここでも前記同様の帯電防止手段を用いてよいが省略されている。

[0050] 第二湿式塗布機 5 b は第一湿式塗布機 4 b と同じ型式のものが好ましい。

[0051] 第二乾燥装置 5 c は第一乾燥装置 4 c と同じ構造をしている。第二加熱処理装置 5 d は第一加熱処理装置 4 d と同じ構造をしており、正孔輸送層上に形成された、発光層を帯状可撓性支持体の裏面側から裏面伝熱方式で加熱するようになっている。

[0052] 帯状可撓性支持体は、発光層形成工程 5 に次いで電子輸送層塗布工程 6 にはいる。

[0053] 電子輸送層形成工程 6 においては、バックアップロール 6 a に保持された帯状可撓性支持体 A の発光層上に電子輸送層形成用塗布液を塗布する第三湿式塗布機 6 b と、発光層上に形成された電子輸送層の溶媒を除去する第三乾燥装置 6 c と、溶媒が除去された電子輸送層を加熱する第三加熱処理装置 6 d とを有している。ここでも前記同様の帯電防止手段を用いてよいが省略されている。

[0054] 本図に示される、正孔輸送層形成工程 4、発光層形成工程 5、電子輸送層形成工程 6 は湿式塗布装置、乾燥装置、加熱処理装置がそれぞれ 1 台の場合を示しているが、必要に応じて増加することが可能となっている。

[0055] 巻き取り部 7 で有機機能層各層が形成された帯状可撓性支持体 7 b を、有機機能層側を外側にして巻き芯に巻き取り、帯状可撓性支持体（以下、帯状可撓性支持体 B とする）のロール 7 a とする。

[0056] この時、帯状可撓性支持体 B の有機機能層形成部以外の少なくとも両端にサイドテープ 7 c を巻き込んで、中間の有機機能層形成部分に空間を形成する様に非接触に巻き取ることが望ましい。非接触巻取りにすることにより、薄膜でダメージの受けやすい有機機能層がスリキズや異物付着により品質不良になることを防止できる。

[0057] サイドテープを使用する場合には、巻き取り部 7 にロール状サイドテープ

7 c 供給し、帯状可撓性支持体 7 b とサイドテープ 7 c を一緒に巻き取ることによりロール状の帯状可撓性支持体 7 a を形成する。巻き取り部 7 は、帯状可撓性支持体 B の水分含有量を出来るだけ低くするため、水分含有量が 100 ppm 以下、望ましくは 50 ppm 以下の窒素雰囲気 に保つ。

[0058] また、巻き取り前に、形成した有機機能層について、その不要部を、各層を溶解できる溶媒等を用いて拭き取る工程を設けてもよい。拭き取り工程としては、例えば、特表 2007-515756 号公報に記載された拭き取り装置等があるが、これらを用い、予め帯状可撓性支持体上に形成されたアラインメントマークの位置に従って拭き取りを実施する。連続的に拭き取る方法が好ましく、搬送を止めて幅手方向の拭き取りを実施するときは、前後にアキュム機構等を設けて有機機能層の塗布から巻き取りまでを連続して行うようにすることが望ましい。

[0059] 巻き取られた帯状可撓性支持体 B のロール 7 a は、低水分環境である減圧下 ($10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa) 又は不活性ガス (例えば窒素) 環境下の収納箱に収納してもよい。収納箱での収納期間は 1 ~ 200 時間が好ましい。素子劣化に起因する酸素や微量水分が取り除くために、温度をかけても良い。

[0060] 次いで、製造工程 2 b により、一旦巻き取られた帯状可撓性支持体 B 上に、電子注入層、第二電極の形成を行う。

[0061] 供給部 8 では、繰り出し部を有している。繰り出し部では、有機機能層各層が形成された帯状可撓性支持体 B が巻き芯に巻き取られたロール状態で供給される。7 a は製造工程 2 a で巻き取られたロール状の帯状可撓性支持体 (元巻きロールとも言う) を示す。

[0062] 供給部 8 と電子注入層形成工程 9 と第二電極形成工程 10 の連結部はシャッタ G 1 により分離され、供給部 8 はロール状の帯状可撓性支持体 7 a の供給が可能な様に、供給部 8 が大気圧に戻される。

[0063] ロール状の帯状可撓性支持体 7 a の供給時には、毎回帯状可撓性基材を工程内に通す作業 (以下、通紙と言う) は煩雑なため、通常、前回加工の終了時にリーダーフィルムと呼ばれる工程部材が工程内に配置されており、リー

ダーフィルムの終端部と元巻きロール 7 a の帯状可撓性基材 B 先端部を接合することで、帯状可撓性基材 B を通紙せずに帯状可撓性基材 B の供給を可能にしている。

[0064] リーダーフィルムの通紙は、リーダーフィルムの元巻きを帯状可撓性支持体供給工程 8 に配置し、帯状可撓性基材 B 終端部にリーダーフィルム先端を接合し、帯状可撓性基材巻取り後にリーダーフィルムの両端を断裁して工程内に残す方法や事前に元巻きロールの帯状可撓性支持体 B の終端、すなわち巻き芯側にリーダーフィルムを巻き取っておき、帯状可撓性基材巻取り後にリーダーのフィルム両端を断裁して工程内に残す方法等がある。

[0065] サイドテープを使用する場合は、供給部 8 の繰り出し部にサイドテープ 7 c と一緒に巻かれたロール状の帯状可撓性支持体 7 a をセットし、巻出し時に帯状可撓性支持体 7 b とサイドテープ 7 c が分離され、帯状可撓性支持体 7 b は電子注入層形成工程 9 に供給され、サイドテープ 7 c は巻き取られる。

[0066] 電子注入層形成工程 9 と第二電極を形成する第二電極形成工程 10 については、真空プロセス工程であり、例えば、ここでは、電子注入層形成工程 9 と第二電極形成工程 10 を真空蒸着により行うことで説明するが、特に限定はなく、例えばスパッタリング法、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などを用いることができる。

[0067] 図ではこれら細部は省略されているが、帯状可撓性支持体 B はロールから巻き出されて、電子注入層形成工程 9 に入る。

[0068] 電子注入層形成工程 9 と第二電極形成工程 10 は、同じ真空プロセス工程であり、2つの蒸着部が連続して設けられている。2つの蒸着部の蒸着速度の違いがある場合には、それを調整できるよう、アキュム機構を介して同じ真空槽内に電子注入層形成工程 9、第二電極形成工程 10 となる2つの蒸着部が設けられても構わない。電子注入層形成工程 9 において、第二電極形成部（蒸着装置）の蒸着原料ポートが加熱されマスク蒸着が行われ、電子輸

送層上に電子注入層が形成される。ここで9 aは蒸発源容器、9 bは蒸着装置の支持体ホルダーを概略的に示している。

[0069] 第二電極形成工程10においても、第二電極形成部（蒸着装置）の蒸着原料ポートが加熱されマスク蒸着が行われ、電子注入層上に第二電極が形成される。ここでの10 bは支持体ホルダー、10 aは蒸発源容器を示している。

[0070] ここで、電子注入層形成工程9で電子注入層が形成された帯状可撓性支持体Bは、アキュム機構を介して、第二電極形成工程10へ送られる構成となっている。

[0071] 巻き取り部11で第二電極まで形成された帯状可撓性支持体11 bを、第二電極側を外側にして巻き芯に巻き取り、ロール状の帯状可撓性支持体11 a（以下、帯状可撓性支持体C）とする。

[0072] この時、帯状可撓性支持体Cの有機機能層形成部以外の少なくとも両端にサイドテープ11 cを巻き込んで、中間の有機機能層形成部分に空間を形成する様に非接触に巻き取ることが望ましい。非接触巻取りにすることにより、薄膜でダメージの受けやすい有機機能層がスリキズや異物付着により品質不良になることを防止できる。

[0073] サイドテープを使用する場合には、巻き取り部11にロール状サイドテープ11 cを供給し、帯状可撓性支持体11 bとサイドテープ11 cと一緒に巻き取ることにより形成する。ロール状の帯状可撓性支持体11 aの取り出し時に減圧から大気圧にする必要がある場合には、サイドテープ11 cに通気性のある材料を用いることが望ましい。

[0074] ここで使われるリーダーフィルムやサイドテープ等の部材は、持ち込み水分が多いと成膜可能な真空度になるまでの時間が長くなることから事前に乾燥することが望ましく、その水分量は望ましくは300 ppm以下、さらに望ましくは50 ppm以下である。

[0075] ロール状の帯状可撓性支持体11 aが巻き取られると、巻き取り部11と電子注入層形成工程9と第二電極形成工程10の連結部はシャッタG2によ

り分離され、ロール状の帯状可撓性支持体 1 1 a の取り出しが可能な様に、巻き取り部 1 1 が大気圧に戻される。

[0076] この時、帯状可撓性支持体 C の末端には、帯状可撓性支持体と類似のリーダーが取り付けられ、ロール状の帯状可撓性支持体 1 1 a にリーダーの先端が来た時点で、リーダーの先端が切断される。その結果、電子注入層形成工程 9 と第二電極形成工程 1 0 には、次の帯状可撓性支持体を誘導するためにリーダーが配置される。

[0077] 供給部 1 2 では、繰り出し部を有している。繰り出し部では、例えば、第二電極まで形成された帯状可撓性支持体 C が巻き芯に巻き取られたロール状態で供給される。

[0078] 図ではこれら細部は省略されているが、帯状可撓性支持体 1 1 b はロール 1 1 a から巻き出されて、封止層形成工程 1 3 に入る。

[0079] サイドテープを使用する場合は、供給工程 1 2 の繰り出し部にサイドテープと一緒に巻かれた帯状可撓性支持体 C をセットし、巻出し時に帯状可撓性支持体 1 1 b とサイドテープ 1 1 c が分離され、帯状可撓性支持体 1 1 b は封止層形成工程 1 3 に供給され、サイドテープ 1 1 c は巻き取られる。

[0080] 封止層形成工程 1 3 は、封止フィルム貼着工程であり、封止フィルム貼着工程においては、ロール状の封止フィルム 1 3 b 1 から巻き出され、封止樹脂（接着剤）が塗布された封止フィルム 1 3 b が、圧着ロール 1 3 b 2 で構成される貼着部において、帯状可撓性支持体 1 1 b と圧着され、さらに硬化処理部（図では省略されている）により硬化を受けて密封される。

[0081] 接着剤の塗工は、この例では封止フィルム 1 3 b 上に塗工されるが、帯状可撓性支持体 1 1 b の第二電極上に塗工されてもよい。

[0082] なお、硬化処理部は、例えば、加熱部又は紫外線照射部からなり、熱硬化性接着剤や光硬化性接着剤等を硬化するために配置される。

[0083] 封止層形成工程 1 3 に続き、断裁工程 1 4 で連続可撓性フィルムに作製された有機エレクトロルミネッセンス素子を製品サイズに断裁を行う。打ち抜き断裁機 1 4 a を用いて、帯状可撓性支持体に付けられたアラインメントマ

ークを検出し、アラインメントマークの位置に従って製品サイズにカッターによって打ち抜き断裁する。有機EL素子が打ち抜かれた後の連続可撓性フィルムはその後巻き取り機でロール状に巻き取られる。

[0084] 打ち抜き断裁され形成された素子の一例を概略で図3に示す。なお、図中、(a)は素子を上方斜めからみた図を、また、(b)はそのO-O'断面図を、(c)はP-P'断面図を示す。101は可撓性支持体である基材、102は第一電極を、102aは第一電極用取り出し電極を、103~105は正孔輸送層、発光層、電子輸送層および正孔注入層からなる有機層を、106は第二電極を、106aは第二電極用取り出し電極、108は接着剤層、109は封止フィルムを示す。また、図中、Aは作製された素子の帯状可撓性支持体の幅手方向を、またBは搬送方向を示す。

[0085] 製品サイズに断裁、打ち抜かれた素子に、各素子に電気回路をそれぞれ実装することで有機エレクトロルミネッセンスパネルが形成される。

[0086] 封止層形成工程13については、有害成分を最小に保つため、希ガスあるいは窒素ガス等の不活性ガスの大気圧プロセスで封止することが好ましい。

[0087] 断裁工程は必ずしも不活性ガス雰囲気中で加工する必要はないが、ここでは、不活性ガス雰囲気中で封止と連続して加工する例を示している。

[0088] 封止層形成工程13は、上記では不活性ガスの大気圧プロセスとして説明したが、例えば、真空プロセスにおいて封止を行ってもよい。

[0089] この可撓性フィルム断裁工程は空気雰囲気下で行われることが好ましい。製品サイズに断裁、打ち抜かれた素子に、各素子に電気回路をそれぞれ実装することで有機エレクトロルミネッセンスパネルが形成される。

[0090] また、封止層形成工程13として、封止フィルムを貼着する代わりに、また、これに加えて封止層を電極層上に形成する方式であってもかまわない。但し、この場合は封止層の形成工程、例えば、スパッタ、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等の真空プロセスによる例えば酸化珪素層等の封止層形成工程が追加される。あるいは大気圧プラズマCVD法等の大気圧プロセスの場合には、前記同様の、プロセス圧力置換工程と組み合わせた封止

層形成工程が追加される。

[0091] (有機機能層において用いられる材料)

次に、有機EL素子を構成するこれら各有機機能層において用いられる材料について説明する。

[0092] 有機機能層のうち、発光層中に含有される有機発光材料としては、カルバゾール、カルボリン、ジアザカルバゾール等の芳香族複素環化合物、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーレン、芳香族縮合多環化合物、芳香族複素縮合環化合物、金属錯体化合物等およびこれらの単独オリゴ体あるいは複合オリゴ体等があげられるが、本発明においてはこれに限られるものではなく、広く公知の材料を用いることができる。

[0093] また層中（成膜材料）には、好ましくは0.1～20質量%程度のドーパントが発光材料中に含まれてもよい。ドーパントとしては、ペリレン誘導体、ピレン誘導体等公知の蛍光色素等、また、りん光発光タイプの発光層の場合、例えば、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム、ビス（2-フェニルピリジン）（アセチルアセトナート）イリジウム、ビス（2,4-ジフルオロフェニルピリジン）（ピコリナート）イリジウム、などに代表されるオルトメタル化イリジウム錯体等の錯体化合物が同様に0.1～20質量%程度含有される。

[0094] りん光発光方式は、発光層内部に発光領域をもつためか、塗布による層界面のムラによる発光ムラを比較的起こしにくい。発光層の膜厚は、1nm～数百nmの範囲に亘る。

[0095] 正孔注入・輸送層中に用いられる材料としては、フタロシアニン誘導体、ヘテロ環アゾール類、芳香族三級アミン類、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸（PEDOT：PSS）などに代表される導電性高分子等の高分子材料が、また、発光層に用いられる、例えば、4,4'-ジカルバゾリルビフェニル、1,3-ジカルバゾリルベンゼン等のカルバゾール系発光材料、（ジ）アザカルバゾール類、1,3,5-トリピレニルベンゼンなどのピレン系発光材料に代表される低

分子発光材料、ポリフェニレンビニレン類、ポリフルオレン類、ポリビニルカルバゾール類などに代表される高分子発光材料などが挙げられる。

[0096] 電子注入・輸送層材料としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛等の金属錯体化合物もしくは以下に挙げられる含窒素五員環誘導体がある。即ち、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられる。

[0097] 有機EL素子、各有機層の膜厚は、0.05~0.3 μm 程度必要であり、好ましくは0.1~0.2 μm 程度である。

[0098] また、有機層(有機EL各機能層)の形成方法としてはウェットプロセスである塗布および印刷等が好ましい。例えば、ダイコート方式、スクリーン印刷方式、フレキソ印刷方式、インクジェット方式、ワイヤーバー方式、キャップコート法、スプレー塗布法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の塗布機の使用が可能である。これらの湿式塗布機の使用は有機化合物層の材料に応じて適宜選択することが可能となってい

る。

[0099] 各有機材料には溶解特性（溶解パラメータやイオン化ポテンシャル、極性）がそれぞれにあり、溶解できる溶媒には限定がある。またその際には溶解度もそれぞれ違うため、一概に濃度も決めることができないが、本発明において用いられる溶媒の種類は、成膜しようとする有機EL材料に応じて、前記の条件に適ったものを、公知の溶媒から選択すればよく、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、メタノールや、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、2-メトキシエタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、オクタン、デカン、テトラリン等のパラフィン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶媒、ピリジン、キノリン、アニリン等のアミン系溶媒、アセトニトリル、バレロニトリル等のニトリル系溶媒、チオフェン、二硫化炭素などの硫黄系溶媒が挙げられる。

[0100] なお、使用可能な溶媒は、これらに限るものではなく、これらを二種以上混合して溶媒として用いてもよい。

[0101] これらのうち好ましい例としては、有機EL材料において、各機能層材料によっても異なるものの、大凡について、良溶媒としては、例えば芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒などであり、好ましくは、芳香族系溶媒、エーテル系溶媒である。また、貧溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、パラフィン系溶媒などが挙げられ、なかでもアルコール系溶媒、パラフィン系溶媒である。

- [0102] また、本発明では、上記の各機能層において、反応性基をもつ有機化合物（反応性有機化合物）を用いてもよい。反応性有機化合物を用いる層としては特に制限はなく、各層に用いることができる。それぞれ各機能層に反応性基をもつそれぞれの機能をもつ有機材料を用いればよい。
- [0103] 反応性有機化合物塗布層を形成後基板上で反応させ、有機分子によるネットワークポリマーを形成させ、硬化させることができる。ネットワークポリマーが生成することで、構成層の T_g （ガラス転移点）調整による素子劣化の抑制させることができる。
- [0104] また、素子使用中の活性ラジカルを用いて分子の共役系の切断または生成を伴う反応を調整することにより、有機EL素子の発光波長を変えたり、特定波長の劣化を抑制すること等も可能である。
- [0105] 一方、製造面では、例えば、塗布により積層する工程の場合では、下層が上層の塗布液に溶解しないことが好ましいため、下層を樹脂化し溶剤溶解性を劣化させることで、上層塗布を可能とすることができる。例えば、正孔輸送層をこのように架橋した有機層として樹脂化することで、上層として発光層を塗布する際に下層の溶解、又浸透を防止することができる。
- [0106] 用いることのできる反応性基としては、特に限定されないが、例えば、ビニル基、エチニル基、イソシアネート基、エポキシ基等が代表的には挙げられる。
- [0107] また、2つの電極のうち、第一電極である正孔の注入を行う陽極に使用される導電性材料としては、 4 eV より大きな仕事関数をもつものが適しており、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、酸化スズ、酸化インジウム、ITO等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。透光性であることが好ましく、透明電極としてはITOが好ましい。ITO透明電極の形成方法としては、マスク蒸着またはフォトリソパターニング等が使用できるが、これに限られるものではない。
- [0108] また、第二電極である陰極として使用される導電性物質としては、 4 eV

より小さな仕事関数をもつものが適しており、マグネシウム、アルミニウム等。合金としては、マグネシウム／銀、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられる。また、その形成方法は、マスク蒸着、フォトリソパターニング、メッキ、印刷等が使用できるが、これに限られるものではない。

[0109] また、本発明において、帯状の可撓性支持体としては、透明性樹脂フィルムが用いられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等のフィルムが挙げられる。

[0110] またこれら支持体上にガスバリア層を形成したガスバリアフィルムを用いることが好ましい。ガスバリア層としては例えば、厚み数 $n\text{ m}$ ～数百 $n\text{ m}$ の酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素等透湿度の低い材料からなる水分透過率が小さい薄膜が挙げられる。

[0111] 本発明で用いられる封止フィルムとしては、水分透過率が小さいガスバリア性の樹脂フィルムであることが好ましい。これらのフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン等の上記可撓性支持体として挙げられたフィルム上に透明な厚み数 $n\text{ m}$ ～数百 $n\text{ m}$ の酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素等透湿度の低い材料からなる薄膜を形成したフィルム、また、ガスバリア性の被膜である、アルミナ蒸着膜等を形成したフ

ィルム、等が挙げられる。例えば、金属蒸着フィルムである凸版印刷製、G Xフィルム、テックバリア（三菱樹脂）等のシリカ蒸着フィルム、また、アルミナ蒸着フィルム等ガスバリア層を形成した上記フィルム等を用いることができる。

- [0112] 封止に用いる接着剤としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、フッ素系樹脂等からなるUV硬化型接着剤組成物を用いることができ、例えば、ナガセケムテック（株）製、UVレジン XNR 5516等のUV硬化型接着剤（樹脂）を用いることができる。また、勿論、熱接着型樹脂でもよい。

実施例

- [0113] 以下実施例により本発明を説明するが本発明はこれにより限定されるものではない。
- [0114] 先ず、幅700mm、厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）を準備し、準備したPETフィルム上に、大気圧プラズマ放電処理法で、トータルの膜厚で約90nmの酸化珪素からなる低密度層、中密度層、高密度層、中密度層を4層積層した透明ガスバリア性フィルムを作製した。JIS K 7129-1992に準拠した方法により水蒸気透過度を測定した結果、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下であった。JIS K 7126-1987に準拠した方法により酸素透過度を測定した結果、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{MPa})$ 以下であった。
- [0115] 次に、スパッタ装置を用いて、ロールトゥーロールの真空チャンバー内に元巻きを導入し、アルゴン雰囲気下で、ITO膜を130nm成膜して、透明導電膜を形成した。このITO膜の表面比抵抗は、 $40 \Omega / \square$ であった。
- [0116] 次に、ITO膜の形成された面に、幅方向670mm、長手方向720mmの長方形の領域に、紫外光で重合するフォトリソグラフ用の樹脂を塗布し、90℃の乾燥炉を通過させたのち、位置を合わせパターン露光後、搬送しながら、現像、エッチング、アルカリ処理を経て、イオン交換水で洗浄後、清浄な空気を吹き付けて、十分乾燥したのち、巻き取った。

[0117] 図2の2aの製造工程を用いて、以下の通り前記電極パターンを作製したPETフィルムを巻き取ったロール状のPETフィルムに有機機能層の塗布を行った。

[0118] 先ず、正孔輸送層形成工程4において正孔輸送層を形成した。

[0119] 正孔輸送層形成用塗布液として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%、メタノールで5%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。

[0120] 準備された第一電極が形成されたロール状のPETフィルムに帯電除去処理を施した後、PETフィルム上に、正孔輸送層形成用塗布液を温度25℃で、ダイコート方式の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になるように塗布した。

[0121] 塗布後、乾燥装置および加熱処理装置を使用して、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。なお、搬送速度は、3m/分とした。

[0122] 次に、発光層形成工程5で、発光層を形成した。発光層形成用塗布液として、溶媒であるトルエンに対してホストであるジカルバゾール誘導体(CBP)を1質量%、ドーパントであるイリジウム錯体(Ir(ppy)₃)を0.05質量%の比率で溶解させたものを塗布液として準備した。発光層形成用塗布液の表面張力は25℃で28mN/m(協和界面化学社製:表面張力計CBVP-A3を使用)であった。準備された、正孔輸送層が形成されたロール状のPETフィルムに帯電除去処理した後、PETフィルム上に、発光層形成用塗布液を温度25℃で、正孔輸送層形成工程と同様のダイコート方式の塗布機を使用した湿式塗布により乾燥膜厚が50nmになるように塗

布した。

[0123] 塗布後、正孔輸送層塗膜の乾燥および加熱処理に使用した乾燥装置およ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60℃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、発光層を形成した。

[0124] さらに、電子輸送層形成工程6において、電子輸送層を塗布した。

[0125] 電子輸送層形成用塗布液として、溶媒である乳酸エチルに対して2-(4-ビフェニリル)-5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(t-Bu-PBD)を1質量%で溶解させたものを塗布液として準備した。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。準備された発光層が形成されたロール状のPETフィルムを帯電除去処理した後、PETフィルム上に、電子輸送層形成用塗布液を温度25℃で、正孔輸送層形成工程と同様のダイコート方式の塗布機を使用した湿式塗布方式により乾燥膜厚が30nmになるように塗布した。

[0126] 塗布後、正孔輸送層塗膜の乾燥および加熱処理に使用した乾燥装置およ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100℃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、電子輸送層を形成した。

[0127] その後、巻き取り前に、形成した有機機能層の不要部を、各層を溶解できる溶媒(例えばアセトン)を用いて、例えば、特表2007-515756号公報に記載された拭き取り装置を用いた拭き取り工程を設けた。

[0128] 乾燥の後に巻き取り部7において有機機能層各層がパターン形成されたPETフィルムを、電子輸送層側を内側にして巻き芯に巻き取り、ロール状のフィルムとして巻き取った。この時、帯状可撓性支持体の有機機能層形成部以外の両端に厚み500μmのサイドテープを巻き込んで、中間の有機機能

層形成部分に空間を形成する様に非接触に巻き取った。

[0129] 次いで、図2の2bで示される製造工程を用いて、供給部8では、工程内配置されたリーダーの端部に電子輸送層まで形成したPETフィルムのロール先端を接合して巻き出し電子注入層、第二電極等を積層して、第二電極側を内側にして巻き芯に巻き取りロール状のフィルムとして一旦巻き取った。この時、巻き取り部11にサイドテープの元巻きを供給し、帯状可撓性支持体の有機機能層形成部以外の両端に厚み500 μ mのサイドテープを巻き込んで、中間の有機機能層形成部分に空間を形成する様に非接触に巻き取った。

[0130] 供給部8から電子輸送層まで形成したPETフィルムのロールを巻き出して、電子注入層の成膜をマスク蒸着により実施した。

[0131] 以下の電子注入層形成工程9及び第二電極形成工程10において、成膜室の水分分圧を表1に示すように変えて、層形成を行った。水分分圧の測定は、アルバック社小型分圧モニタMALIN（型式MA-01）を用いた。なお、成膜室の水分分圧変化は、成膜室に投入する電子輸送層まで形成されたPETフィルム、リーダー及びサイドテープを、成膜室に投入する前に予め乾燥することで変化させた。

[0132] すなわち、電子注入層形成工程9においてフッ化リチウム（0.5nm）をマスク蒸着し、さらに、後段の第二電極形成工程10を構成する第二真空成膜室で、アルミニウムを110nmマスク蒸着した後、巻き取り部11において第二電極がパターン形成されたPETフィルムを、第二電極側を外側にして巻き芯に巻き取り、ロール状のフィルムとして一旦巻き取った。この時、PETフィルムの末端にPETフィルムからなるリーダーを接合し、巻き取り後にリーダーの先端を切断することで、工程内にリーダーを配置する様にした。

[0133] 次いで、図2の2bで示される製造工程を用いて、第二電極を形成したPETフィルムのロールを巻き出して、サイドテープを除去した後に、封止フィルムの積層と断裁を行い、有機EL素子を作製した。

[0134] また、供給部12からのPETフィルムのロールの巻き出し、封止層形成工程を構成するラミネート室において、封止樹脂（接着剤）が $40\mu\text{m}$ 塗布されているガスバリア層（ 90nm の酸化珪素層）形成済みのPETフィルム（PET厚み $80\mu\text{m}$ ）を用いて大気圧の窒素気流下で押圧 0.1MPa で熱圧着し、その後本硬化させることでラミネートした。

[0135] また、供給部12からのPETフィルムのロールの巻き出し、またラミネート後の巻き取りもこれに連動し、断裁工程における打ち抜き装置14aを用いて、PETに付けられたアラインメントマークを検出し、アラインメントマークの位置に従って断裁、打ち抜いた。

[0136] 図3に概略図で示した有機EL素子が得られる。

[0137] 打ち抜かれ作製された素子の一例を概略で図3に示す。なお、図中、101はPETフィルムである基材、102はITOからなる第一電極を、102aは第一電極用取り出し電極を、103～105は正孔輸送層、発光層、電子輸送層および正孔注入層からなる有機層を、106はアルミニウムからなる第二電極を、106aは第二電極用取り出し電極、108は接着剤層、109は封止フィルム（ガスバリア層形成済みのPETフィルム）である。

[0138] 以上により、長尺のPETフィルム上に封止された有機EL素子がロールトゥーロールで形成され本発明の有効性が確認された。

[0139] 各素子を、打ち抜いて切り出した後、電源回路を実装することで有機EL素子が得られる。

[0140] 得られた有機EL素子1～7について以下の評価を行い、結果を表1に示す。

[0141] （EL素子評価）

得られた、各有機EL素子について、KEITHLEY製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を印加して $1000\text{cd}/\text{m}^2$ で発光させた。

[0142] 各基板5個作製した。基板1個につき2個の発光部があるので、計10個の発光部で評価した。

[0143] (駆動電圧)

発光した素子の平均値を各素子の駆動電圧とし、素子4の駆動電圧に対する比率を求め、以下の指標で評価した。△以上が好ましく、○以上であることがより好ましい。

[0144] ◎ : 80%未満

○ : 80%以上90%未満

△ : 90%以上110%未満

× : 110%以上または発光しない。

[0145] (ダークスポットの測定)

作製した有機EL素子に、直流5Vを印加し、100mm²のエリア内のダークスポットの有無についてマイクロスコプを用い目視にてカウントした。

[0146] ◎ : ダークスポットの発生が全くない

○ : ダークスポット1個以上、5個未満

△ : ダークスポット5個以上、10個未満

× : ダークスポット10個以上。

[0147] (発光初期特性)

初期の輝度を10mA/cm²で駆動した時の輝度の素子4の輝度に対する比率を求め、以下の指標で評価した。△以上が好ましく、○以上であることがより好ましい。

[0148] ◎ : 120%以上

○ : 110%以上120%未満

△ : 90%以上110%未満

× : 90%未満または発光しない。

[0149]

[表1]

有機EL 素子No.	成膜室の水分分圧(1×10^{-5} Pa)		駆動電圧	ダーク スポット	発光 初期特性	備 考
	電子注入層形成工程	第二電極形成工程				
1	6	6	×	×	×	比 較
2	6	4	△	×	×	比 較
3	4	6	×	×	△	比 較
4	4	4	△	△	△	本発明
5	4	2	○	△	△	本発明
6	2	4	△	△	○	本発明
7	2	2	◎	◎	◎	本発明

[0150] 表1から本発明の有機EL素子は比較に較べて優れた特性を有することが判る。

[0151] 実施例2

実施例1で用いられた製造装置2bにおいて、供給部8に水分量の異なるサイドテープ7cと一緒に巻かれた帯状可撓性支持体Bのロール7a及び巻き取り部11に水分量の異なるサイドテープ11cを供給した場合に電子注入層形成工程9及び第二電極形成工程10で水分分圧が 5×10^{-5} Paになるまでの時間の変化を計測し、結果を表2に示す。

[0152] [表2]

サイドテープの最初の水分量 (ppm)	水分分圧が 5×10^{-5} Paになるまでの 時間	使用可否
サイドテープなし	1	可
50	1	可
100	1.5	可
300	4	実用上可
400	9	不可
1000	24	不可

[0153] 表2から、サイドテープに含まれる水分量が50ppm以下の場合には、工程部材の有無による影響がなく、水分量300ppm以下ならば実務上問題ないことが分かった。

符号の説明

[0154] 1a、1b 有機EL素子

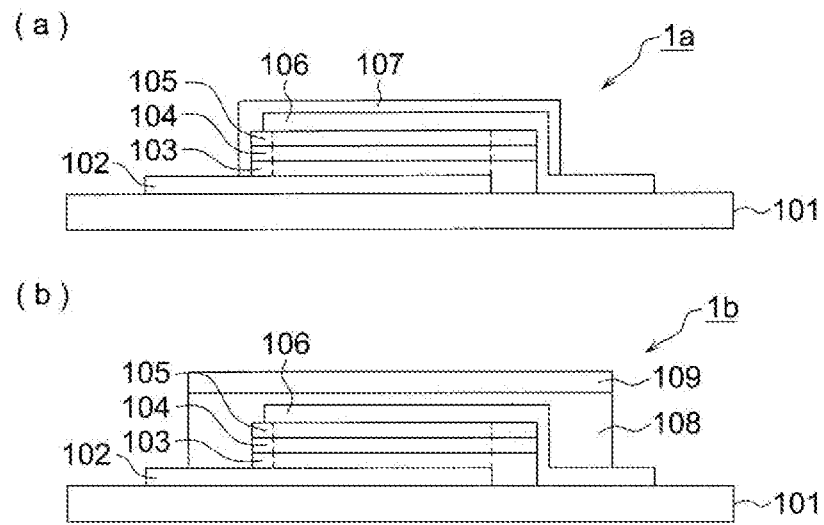
101 基材

- 1 0 2 第一電極
- 1 0 3 正孔輸送層
- 1 0 4 発光層
- 1 0 5 電子注入層
- 1 0 6 第二電極
- 1 0 7 封止層
- 1 0 8 接着剤層
- 1 0 9 封止フィルム
- 2 a、2 b、2 c 製造工程
- 3 供給部
- 4 正孔輸送層形成工程
- 5 発光層形成工程
- 6 電子輸送層形成工程
- 7 巻き取り部
- 8 供給部
- 9 電子注入層形成工程
- 1 0 第二電極形成工程
- 1 1 巻き取り部
- 1 2 供給部
- 1 3 封止層形成工程
- 1 4 断裁工程

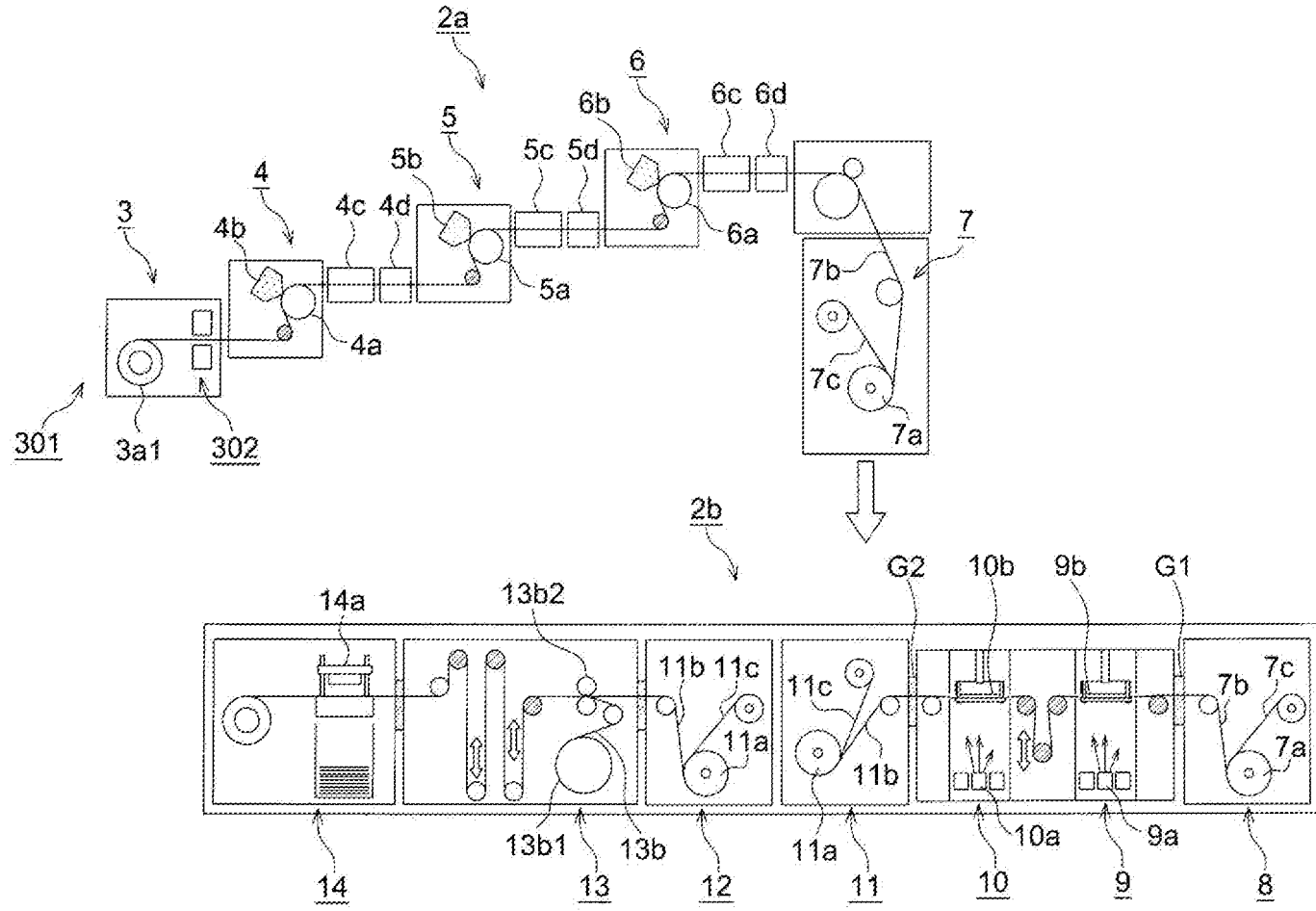
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、可撓性フィルム（長尺基材）上に、第一電極、少なくとも発光層を含む有機機能層、及び第二電極を順次形成する工程から構成され、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つを用いる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、
- 前記工程が、真空成膜装置を用いて行う真空成膜工程を含み、前記真空成膜装置に投入される、前記可撓性フィルムと、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つとを、該真空成膜装置投入前に乾燥し、前記真空成膜装置の水分分圧が 5×10^{-5} Pa以下で真空成膜工程を行うことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項2] 前記可撓性フィルムと、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つとが、該真空成膜装置に供給する前に水分量300 ppm以下まで乾燥されることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [請求項3] 前記可撓性フィルムと、リーダーフィルム及びサイドテープの少なくとも一つとが、該真空成膜装置に供給する前に水分量100 ppm以下まで乾燥されることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

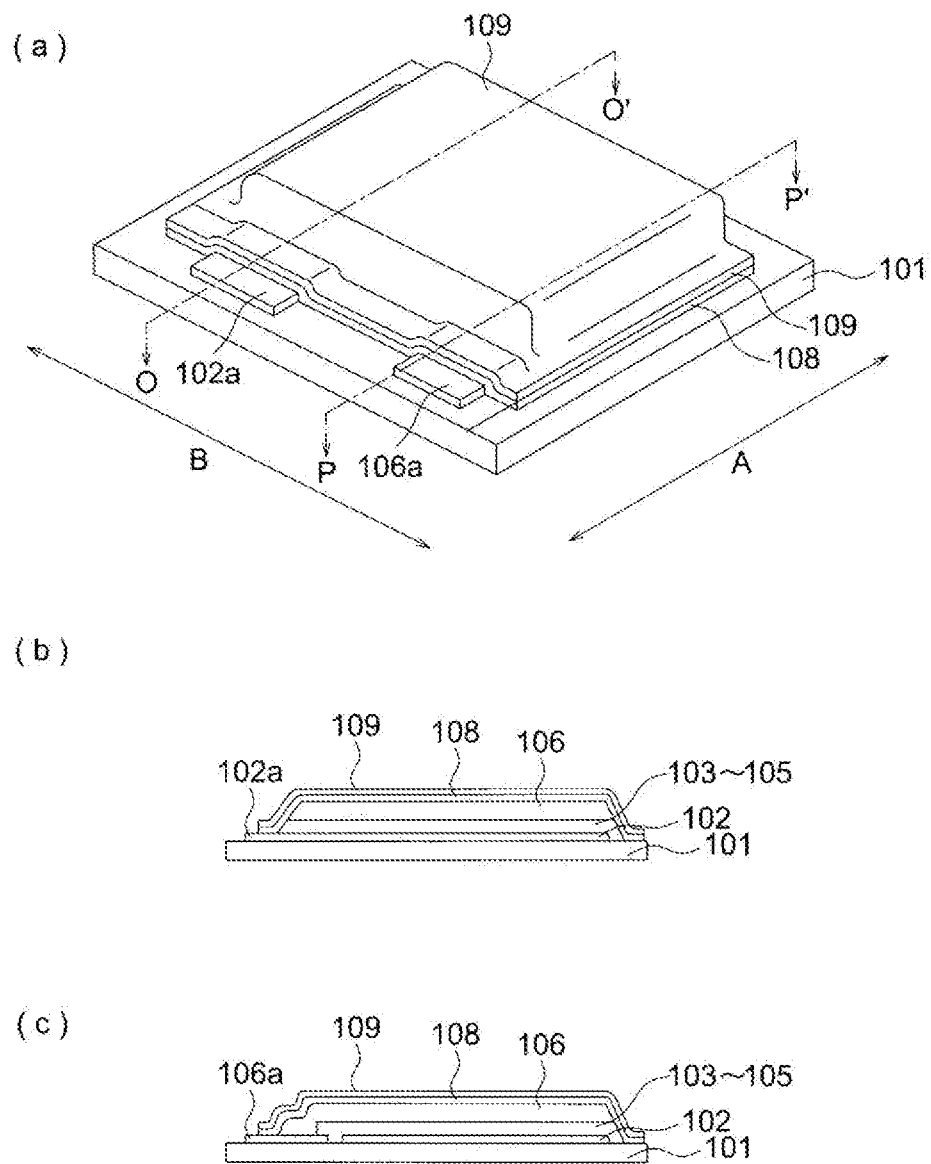
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2004-319484 A (Eastman Kodak Co.), 11 November 2004 (11.11.2004), paragraphs [0020] to [0022], [0040]; fig. 1 & US 2004/0201027 A1	1-3
Y	JP 2010-140705 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraphs [0005] to [0007] (Family: none)	1-3
Y	JP 2009-256709 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraph [0094] (Family: none)	1

☒ 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
22 August, 2011 (22.08.11)

Date of mailing of the international search report
13 September, 2011 (13.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/064373

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 2004-111173 A (TDK Corp.), 08 April 2004 (08.04.2004), paragraphs [0024], [0053] (Family: none)	1-3
Y	JP 2008-287996 A (So-Ken Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims 2, 9; paragraphs [0005], [0006]; fig. 2 & WO 2008/139788 A1	1
Y	JP 2005-335067 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), claim 9; paragraph [0096] (Family: none)	2, 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

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

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2004-319484 A (イーストマン コダック カンパニー) 2004.11.11, 段落【0020】-【0022】, 【0040】, 図1 & US 2004/0201027 A1	1 - 3
Y	JP 2010-140705 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.06.24, 段落【0005】-【0007】 (ファミリーなし)	1 - 3
Y	JP 2009-256709 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.11.05, 段落【0094】 (ファミリーなし)	1

☒ 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

2 2 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

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)

池田 博一

2 0

3 4 9 1

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 2004-111173 A (TDK株式会社) 2004. 04. 08, 段落【0024】, 【0053】 (ファミリーなし)	1 - 3
Y	JP 2008-287996 A (株式会社創研) 2008. 11. 27, 請求項2, 9, 段落【0005】, 【0006】, 図2 & WO 2008/139788 A1	1
Y	JP 2005-335067 A (日本ゼオン株式会社) 2005. 12. 08, 請求項9, 段落【0096】 (ファミリーなし)	2, 3