

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 5 月 22 日 (22.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/063850 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) **HOIL 51/50** (2006.01)
HOIL 51/42 (2006.01)

タテクノロジーセンター株式会社内Tokyo (JP). 檜山
邦雅 (HIYAMA, Kunimasa) [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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/070470

(22) 国際出願日: 2008 年 11 月 11 日 (11.11.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権子ータ:
特願 2007-293020
2007 年 11 月 12 日 (12.11.2007) 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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, 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, PG, PH, PL, PT, R, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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): 小島茂 (KOJIMA,
Shigeru) [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▼秀雄 (TAKA, Hideo) [JP/JP]; 〒
1918511 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノル

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), -X-ラシ T (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロニクス素子の製造方法

(57) Abstract: Provided is a manufacturing method by which each functional layer of various types of organic electronic elements can be uniformly formed by wet process. Specifically, a method for manufacturing an organic electronic element which uniformly emits light with high emission efficiency is provided. The method for manufacturing the organic electronic element includes a step of forming a functional layer by laminating at least an organic layer (A) and an organic layer (B) in this order on a substrate. After forming at least the organic layer (A), the organic layer (B) is applied and formed on the organic layer (A) by using a fluorescent-containing solvent.

(57) 要約: 本発明は、ウェットプロセスによって各種有機エレクトロニクス素子の各機能層を均一に形成できる製造方法を提供することにある。なかでも、均一な発光をもち発光効率が高い有機エレクトロニクス素子の製造方法を提供する。本発明の有機エレクトロニクス素子の製造方法は、基板上に、少なくとも有機層 A、有機層 B をこの順に積層して機能層を形成する工程を含む、有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、少なくとも有機層 A を成膜した後、有機層 A± に、有機層 B を、含フッ素溶媒を用いて塗布、形成することの特徴とする。



WO 2009/063850 A1

明 細 書

有機エレクトロニクス素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は有機エレクトロニクス素子機能層を塗布により形成する有機エレクトロニクス素子の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機光電変換素子、電子写真用有機感光体、有機トランジスタ、をはじめとした、様々な有機エレクトロニクス素子の開発が検討されている。

[0003] 有機エレクトロニクス素子は、有機物を用いて電氣的な動作を行う素子であり、省エネルギー、低価格、柔軟性といった特長を発揮できると期待され、従来のシリコンを主体とした無機半導体に替わる技術として注目されている。

[0004] これらの有機エレクトロニクス素子は、有機物の非常に薄い膜に電極を介して電流を流すことで、発光したり、電流や電圧を制御したり、或いは光を照射することで発電したり、帯電したりする素子である。

[0005] これらのうちの一つである、エレクトロルミネッセンス素子(以下、EL素子ともいう)については、消費電力が少なく、容積が小さい面発光素子のニーズが高まり、このような面発光素子の一つとして注目されている。そして、このようなEL素子は使用する材料によって無機EL素子と有機EL素子とに大別される。

[0006] ここで、無機EL素子は、一般に発光部に高電界を作用させ電子をこの高電界中で加速して発光中心に衝突させ、これにより発光中心を励起させて発光させるようになっている。一方、有機EL素子は電子注入電極とホール注入電極とからそれぞれ電子とホールとを発光層内に注入し、注入された電子とホールとを発光層内で結合させて、有機材料を励起状態にして、この有機材料が励起状態から基底状態に戻るときに発光するようになっており、無機EL素子に比べて、低い電圧で駆動できるれづ利点がある。面で発光するという利点を活かして、薄型でフレキシブルな照明用途としての展開が期待されている。

- [0007] 特に、照明用有機EL素子においては、高効率の素子を効率よく製造することが求められる。
- [0008] 有機EL素子の効率をあげる方法としては、リン光発光性化合物を用いる方法が知られている。リン光発光性化合物は従来の蛍光発光性化合物よりも、高効率で発光することが可能である。
- [0009] リン光発光性化合物は、特に、積層構造にして用いることが重要である。正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの機能層を積層することで更に高い効率を得ることができる。
- [0010] また、有機光電変換素子は、前記有機エレクトロルミネッセンス素子と類似した構造を有する有機エレクトロニクス素子であるが、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を有機化合物の薄膜からなる発電層とし、これを電極で挟持したような構成を有し、光を照射すると発電する素子である。従って、薄膜の有機光電変換素子を太陽電池として利用すると、小型化、軽量化が容易であるうえ、既存の無機半導体系の太陽電池に比べ、低照度環境や高温環境下でも比較的安定した出力を得られる太陽電池となる。
- [0011] 有機光電変換素子においても、有機EL素子と同様に、水分・酸素などの影響で、発電層中にキャリアトラップを形成し、電荷分離によって発生したキャリアの集電を阻害してしまう。結果としてこれは発電効率の低下をまねくだけでなく、素子寿命低下にも影響を及ぼすようになる。従って、有機光電変換素子においても同様に、特許文献4で開示されるように、水分や酸素などのガス成分に対して、バリア性能を有する封止材料を用いて性能を確保したりすることが検討されている。
- [0012] 一方、前記の有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機光電変換素子等を構成する各種の有機層を、高い生産性を可能とする製造方法として、ウェットプロセスが着目されている。従来の真空蒸着法では、大型の真空装置が必要になると共に、基板等の真空操作や、蒸着プロセスに時間がかかり、また、材料の利用効率も低かった。
- [0013] ウェットプロセスによる機能層の形成については、例えば、溶解性の低い材料について、また、高分子材料などについて、含フッ素溶媒を用いて溶解塗布する方法も提案されている(特許文献1、および2)。

[0014] ところが、例えば、リン光発光性化合物を用いた高効率の有機EL素子をウェットプロセスで製造しようとした場合、機能層を積層する際に、上層の塗布時に下層を溶出させてしまうことがあるという問題がある。

[0015] このような問題に対処する方法として、下層が溶解しにくい溶媒で上層を塗布するれち方法が知られている。例えば、通常、発光層は極性溶媒に溶けにくいいため、上層にあたる電子輸送層を極性溶媒で塗布する方法が提案されている（例えば、特許文献3）。

[0016] しかしながら、照明用途などに適した大面積の有機EL素子を作製しようとした場合、アルコールなどの極性溶媒を用いて、発光層上に有機層（電子輸送層）を塗布すると発光ムラが発生する場合があることが分かった。

[0017] 又、同様の電子輸送層を蒸着した場合に比べて、効率が大きく劣化していることも分かった。

特許文献1：特開2002-216956号公報

特許文献2：特開2004-265672号公報

特許文献3：特開2007-116008号公報

特許文献4：特開2004-165512号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0018] 従って本発明の目的は、ウェットプロセスによって各種有機エレクトロニクス素子の各機能層を均一に形成できる製造方法を提供することにある。なかでも、均一な発光をもち発光効率が高い有機エレクトロニク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

[0019] 本発明の上記課題は以下の手段により達成されるものである。

[0020] 1. 某板上に、少なくとも有機層A、有機層Bをこの順に積層して機能層を形成する工程を含む、有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、少なくとも有機層Aを成膜した後、有機層A上に、有機層Bを、含フッ素溶媒を用いて塗布、形成することを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0021] 2. 前記有機エレクトロニクス素子が有機エレクトロルミネッセンス素子であって、有

機屑Aが発光屑であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0022] 3. 発光屑が非極性溶媒を用いて塗布、形成されることを特徴とする前記2に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0023] 4. 有機屑Bが電子輸送屑であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0024] 5. 発光層がリン光発光性化合物を含有することを特徴とする前記2～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0025] 6. 発光屑が低分子化合物からなることを特徴とする前記2～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0026] 7. 前記1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、含フッ素溶媒がフッ素含有アルコールであることを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0027] 8. 前記1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、含フッ素溶媒が、フッ素を含まない極性溶媒と混合して用いられることを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0028] 9. 前記1～8のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、有機屑Bを、含フッ素溶媒を用いて塗布する以前に、架橋された有機屑を一層以上設けることを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0029] 10. 前記1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、含フッ素溶媒を用いて成膜された有機屑B上に、金属或いは金属化合物の屑を積層することを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0030] 11. 前記有機エレクトロニクス素子が有機光電変換素子であって、有機屑Aがバルクヘテロジャンクション層であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0031] 12. バルクヘテロジャンクション層が非極性溶媒を用いて塗布、形成されることを特徴とする前記11に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[0032] 13. 有機屑Bが電子輸送屑であることを特徴とする前記11又は12に記載の有機エ

レクトロニクス素子の製造方法。

- [0033] 14. 有機層Bが、**か**レポリン環またはジアザ**か**レバゾール環を有する化合物を含有する層であることを特徴とする前記11～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

発明の効果

- [0034] 本発明により、ウェットプロセス（塗布法）により、各種有機エレクトロニクス素子の機能層が均一にムラなく形成できる。なかでも、均一な発光をもち発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができた。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 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。
- [0036] 有機ELにおいて、高い効率で、リン光発光性材料を発光させるためには、正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの機能層に分けて積層すると高い効率を得られることが知られている。また、有機光電変換素子においても、正孔輸送層、発電層、電子輸送層などの機能層に分けて積層すると高い効率を得られることが知られている。
- [0037] 一方ではまた、高い材料の利用効率などから、塗布法、インクジェット法或いは印刷法をも含めたウェットプロセスによる有機エレクトロニクス素子の製造法が着目されている。
- [0038] ところが、機能層をウェットプロセスで積層しようとしたときに、下層の溶出が問題になる。下層が溶出すると、前記の機能層積層によるメリットが失われるだけでなく、膜厚均一性の低減などから、有機エレクトロニクス素子が短絡したり、電界の集中などから劣化が早くなるなどといった問題が発生する。
- [0039] このような問題に対処する方法として、有機エレクトロニクス素子各層の積層時において、某板上に形成された所定の有機層上に、上層となる機能層を積層するとき、下層が溶解しにくい溶媒を用いて上層を塗布するという方法が知られている。例えば、通常、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層はトルエンの如き非極性溶媒に溶解易く、極性溶媒に溶けにくいので、上層にあたる電子輸送層を例えばアルコール等の極性溶媒で塗布する方法が提案されている。
- [0040] しかしながら、大面積の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製しようとした場合に

、アルコールのような、代表的かつ一般的な極性溶媒を用いて、発光層上に有機層を全布すると発光ムラが発生する場合のあることが刊った。また、同様の電子輸送層を、丞若により形成した場合に比較して、効率が大きく劣化していることも分かってきた。

[0041] 本発明者らはこれら大面積の素子を作製するときの全布溶媒について検討を重ね、有機層上に他の機能層を全布するとき、例えば、発光層上に電子輸送層を全布するとき、含フノ素溶媒を全布溶媒に用いることで、大面積の全布においても、ムラがなく、また、効率劣化がなく発光層上に電子輸送層を全布することかてきることを見出した。

[0042] 即ち、本発明は、某板上に、少なくとも有機層A、有機層Bをこの順に全布して機能層を積層・形成するときに、少なくとも有機層Aを成膜した後、有機層A上に、有機層Bを含フノ素溶媒を用いて全布、形成することを特徴とする。これにより、低分子化合物(材料)から形成される発光層にもウェノトプロセスにより他の機能層を積層することが可能である。なお、低分子化合物とは、分子呈て2000以下、好ましくは1000以下の化合物のことをいう。

[0043] 含フノ素溶媒を用いるとよいことの梓細は定かてはないが、以下のように考えられる。発光層の様な機能層に含有される材料は、非極性溶媒に溶解性が高いため、例えばトルエン等の非極性溶媒を用いて全布することにより、均一て良好な発光層が成膜てきる。

[0044] 含フノ素溶媒はフノ素の電気陰性度により、極性の高い溶媒となるが、また、一方でフノ素原子部分は他の物質と相互作用しにくい。その為、含フノ素溶媒は下層となる発光層(有機層A)の材料との相互作用かほとよく、発光層上に他の機能層(有機層B)を含フノ素溶媒を用いて全布するとき、含フノ素溶媒に下層が侵されにくいと同時に全布性(濡れ性)かよいものと考えられる。

[0045] この為、含フノ素溶媒は、下地の有機層材料を溶出させることなく、層界面の混合や乱れもなく有機層をムラなく全布てきるものと推察される。

[0046] また、非フノ素置換の溶媒に対して、佛点か低くなることも、成膜性に影響を与えていと推察される。

- [0047] 下層となる有機層A、例えば発光層は非極性溶媒で塗布されていることが好ましい。この理由も定かではないが、非極性溶媒に可溶性化合物であれば、極性の高い含フッ素溶媒には侵され難いものと推察される。
- [0048] また、本発明は、特に前記のように、下層（有機層A）、例えば発光層の材料が、分子呈2000以下の低分子化合物である場合において効果が顕著である。
- [0049] 通常は、低分子材料（化合物）の場合、塗布法による積層においては、上層の塗布時、上層の塗布液により、層界面が低分子化合物の混合や浸透等により乱れやすくムラを生じやすいが、本発明によれば、低分子化合物を含有する層同上を、層間で各機能層の溶質が互いに浸透したり、また、混合を引き起こすことなく、積層することができる。
- [0050] 下層材料が低分子化合物である場合に効果が高いのは、低分子材料のほうが高分子材料に比べ上層の塗布に用いる溶媒の影響を受けやすいためと推定している。
- [0051] 本発明において、有機エレクトロニクス素子が有機エレクトロルミネッセンス素子である場合は、前記有機層Aは発光層であることが好ましく、発光層上に他の機能層を積層するときに上層を含フッ素溶媒を用いて塗布、形成すると、下層の溶質等の溶解がなく層界面の混合や乱れを生じず好ましい。なお有機エレクトロニクス素子が有機光電変換素子である場合は、前記有機層Aは発電層であることが好ましい。
- [0052] また、発光層及び発電層上には通常、電子輸送層が積層されるので、前記有機層Bは、電子輸送層であることが好ましい。即ち、発光層上に、電子輸送層を、含フッ素溶媒を用いて積層塗布することが好ましい。
- [0053] また本発明において、前記含フッ素溶媒としては、後述する含フッ素アルコールが好ましいが、本質的に上記の含フッ素溶媒の特性を損なわない範囲であれば、フッ素を含まない他の極性溶媒と混合して用いることができる。混合される極性溶媒の比率は質量比で20%以下である。極性溶媒についても後述する。
- [0054] また、本発明は、発光層として、前記の機能層を積層して発光効率の高い、燐光発光タイプの有機エレクトロルミネッセンス素子、即ち、発光層に燐光発光性化合物を含む発光層、そして、燐光発光性化合物を含む発光層上に、電子輸送層を、含フッ素溶媒を用いて積層塗布することが好ましい。

- [0055] また、本発明においては、前記含フッ素溶媒を用い機能層を塗布する以前に、架橋された有機層を1層以上設けることが好ましい。
- [0056] 架橋された有機層については後述するが、例えば発光層は、反応性基を有するホスト材料またはドーパント材料を含有し、架橋された発光層であってもよい。また、好ましいのは、発光層に隣接した下層である正孔輸送層等の機能層が、反応性基を有する化合物を含有し、架橋された有機層を構成することがとくに好ましい。
- [0057] 製造面で、例えば、ウェットプロセスで積層する工程においては、下層が上層の塗布液に溶解しないことが好ましいので、下層を架橋して樹脂化し、溶剤に対する溶解性を低下させることで、上層塗布を可能とすることができる。従って、架橋した正孔輸送層を用いることで、発光層をウェットプロセスによって正孔輸送層上に均一に成膜でき、更に電子輸送層（或いは正孔阻止層）等を含フッ素溶媒を用いて塗布成膜できるので、いずれの機能層もウェットプロセスにより成膜、積層ができ、好ましい。
- [0058] 有機層を架橋して樹脂化するには、例えば、反応性基を有する有機化合物（反応性有機化合物）を用いることができる。反応性有機化合物を塗布した後、紫外線や熱などのエネルギーを与えることで基板上で反応性有機化合物を反応させ、層を架橋させることができる。
- [0059] 架橋された有機層を用いることで、構成層（機能層）のT_g（ガラス転移点）調整による素子劣化の抑制をすることができ、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又は生成を伴う反応を調整することで、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。
- [0060] 本発明に用いることのできる反応性基、また、反応性基を有する有機材料については後述する。
- [0061] ここで含フッ素溶媒について述べる。
- [0062] 本発明において、含フッ素溶媒は、特に制限はないが、構造中にフッ素原子を有するものであればよい。
- [0063] 例えば、フッ素含有炭化水素、フッ素含有アルコール、フッ素含有芳香族化合物、フッ素含有エーテル、フッ素含有ケトン、フッ素含有エステル、フッ素含有アミド、フッ素含有カルボン酸などが挙げられる。

[0064] 本発明においては、これらの中でも、発光効率や低電圧で駆動できる素子が得られるなどの観点で、フッ素含有アルコールを用いることが好ましい。

[0065] 好ましいフッ素含有アルコールの1つとして、下記一般式(1)また、一般式(2)、(3)で表される化合物を挙げることができる。

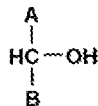
[0066] 一般式(1)



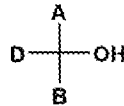
一般式(1)において、Aは CF_3 又は $CHF_2(CF_2)_n$ を表し、nは1～5の整数を表す。より好ましくは1～3であり、更に好ましくは1である。フッ素含有アルコールの具体例としては例えば下記化合物が挙げられる。

[0067] [化1]

一般式(2)



一般式(3)



[0068] 一般式(2)、(3)において、A、B、Dは、 $CH_{3-x}F_x$ または $CH_{3-x}F_x(CH_{2-y}F_y)_n$ を表し、xは1～3、yは1～2、nは1～10の整数を表す。

[0069] これらフッ素含有アルコールの具体例としては例えば下記化合物が挙げられる。

- 2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、
- 2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール、
- 2-トリフオロメチル-2-プロパノール、
- 2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブタノール、
- 2,2,3,3,4,4,5-オクタフルオロペンタノール、
- 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、
- 2,2,2-トリフルオロ-1-エタノール、
- 2,3-ジフルオロベンジルアルコール、
- 2,2,2-トリフルオロエタノール、
- 1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、
- 1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール、

3,3,3-トリフルオロ-1-プロパノール、
 2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、
 2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、
 3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、
 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロ-1-オクタノール、
 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロ-1-オクタノール、
 1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、
 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、
 1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、
 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール
 などがあげられる。

[0070] さらに、フッ素含有プロパノールが好ましく、更に、2,2,3,3-テトラフルオロ-2-プロパノール、若しくは、1,1,1,1,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、若しくは、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノールが好ましい。

[0071] 本発明で用いられるこれらの含フッ素溶媒は蒸留したものを用いることが好ましい。

[0072] また、本発明における極性溶媒、非極性溶媒について説明する。

[0073] 〈極性溶媒、非極性溶媒〉

本発明でいうところの、極性溶媒とはカルボン酸類、アルコール類、ニトリル類、アミン類、ケトン類等から選ばれる溶媒をいう。これらの溶媒を本発明の含フッ素溶媒と混合して用いることができる。

[0074] 本発明においては含フッ素溶媒と混合するとき、これらの中、特にアルコール類（例えば、メタノール、アルコール、イソプロパノール、1-プロパノール、ブタノール等）、また、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル等）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等）等から選ばれる溶媒が好ましい。これらの中でもアセトニトリルが特に好ましい。また、これらの極性溶媒を混合するとき、含フッ素溶媒に対する比率は質量比で20%以下であり、10%以下が好ましい。

[0075] また、本発明でいうところの非極性溶媒とは鎖状炭化水素化合物（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。）、環状炭化水素化合物（例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等が挙げられる。）、芳香族炭化水素化合物（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。）などが挙げられる。特に、発光層の塗布に用いられる溶媒としては芳香族化合物が好ましく、特にトルエン、クロロベンゼンが好ましい。

[0076] 〈含フッ素溶媒による塗布後の金属或いは金属化合物の層〉

含フッ素溶媒でと付した後、その積層する層には特に制限はない。効率が向上する点から、金属若しくは金属化合物を含む層を積層することが好ましい。

[0077] これらの金属若しくは金属化合物を含む層は、例えば、某板上に陽極、又、正孔注入層、正孔輸送層等を介して、発光層が形成されたのち、前記含フッ素溶媒により塗布された電子輸送層に、さらに積層される電子注入層、また電極（陰極）層等に用いられる層であり、これ積層することで、電極間に各機能層を積層挟持した構成の有機EL素子が形成される。これらの金属若しくは金属化合物を含む層は、マスクを用いて、或いはマスクを介さずに、それぞれの材料を用いて、蒸着或いはスパッタ等により成膜される。また、金属化合物を溶媒に溶解して塗布してもよい七、金属や金属化合物のナノ粒子など溶媒に分散して塗布してもよい。

[0078] 金属、金属化合物としては特に制限はないが、電極層としては、ストロンチウムやアルミニウム等の金属化合物（後述する）、また、電子注入層（陰極バッファ層）としては、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物、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、酸化アルミニウムに代表される酸化物等が挙げられる。

[0079] とくに好ましくは、アルカリ金属化合物、フッ化リチウムや、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等が挙げられる。

[0080] 有機EL素子の構成

本発明に係る有機EL素子は、某板（支持基盤）、電極、種々の機能を有する有機層等によって構成される。好ましい構成の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0081] (1)陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(2)陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(3)陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(4)陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

※発光層 ユニツト

本発明に係る「発光層」は、単一の発光層でも、また複数の発光層を有する「発光層 ユニツト」を構成していてもよい。「発光層 ユニツト」とは、最も陽極側の発光層から最も陰極側の発光層まで積層された有機層をいう。

[0082] 発光層 ユニツトを構成する場合の代表例を以下に例示するが、これらに限定されない。

[0083] (1)発光層A／発光層B

(2)発光層A／中間層／発光層B

(3)発光層A／正孔阻止層／発光層B

(4)発光層A／電子阻止層／発光層B

(5)発光層A／発光層B／発光層C

(6)発光層A／中間層／発光層B／中間層／発光層C

(7)発光層A／中間層／発光層B／正孔阻止層／発光層C

(8)発光層A／電子阻止層／発光層B／中間層／発光層C

本発明に係る有機EL素子の発光色を照明用にする場合には、発光層は、2色以上の発光性ドーパントを含有することが好ましい。さらに、演色性、色再現域等の点から3色以上の発光性ドーパントを含有することが好ましい。さらに、3色以上の発光性ドーパントのうち、3種類の発光極大は440～480nm、500～540nm、600～640nmから選ばれることがより好ましい。

[0084] 発光層は、発光極大波長の異なる2種以上の発光性ドーパントを含有する複数の

発光層で構成することもできる。当該ユニットは、各発光層間に非発光性の中間層を設け、複数の発光層で構成しても、卓層の中に発光極大波長の異なる2種以上の発光性トーパントを含有することて、発光極大波長が異なる少なくとも2種以上の異なる発光をさせてもよい。

[0085] 複数の層から発光層が構成される場合、最も正孔阻止層或いは電子輸送層に近い発光層についてはトルエン等の非極性溶媒により全布（ウェットプロセス）によって成膜され、この上に含フッ素溶媒を用いて正孔阻止層或いは電子輸送層が同しく全布により成膜される。

[0086] また、ホスト材料（後述する）は有機EL素子の駆動寿命がよいという点から、全ての発光層で同一であることが好ましい。

[0087] II発光層

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から圧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。

[0088] （ホスト化合物）

本発明に係る有機EL素子の発光層に含まれるホスト化合物とは、その化合物上のキャリアの再結合によって生成した励起子のエネルギーを発光性トーパント（ゲスト化合物）に移動し、発光性トーパントを発光させる化合物、及びホスト化合物上のキャリアを発光性トーパントにトラップさせ、発光性トーパント上で励起子を生成させ、その結果、発光性トーパントを発光させる化合物をいう。

[0089] 本発明においては、発光層に含有される化合物の中で、そのホスト化合物の比率は20質量%以上であることが好ましい。

[0090] ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いても、複数種併用して用いてもよい。また、後述する発光性トーパントとしては、リン光発光性化合物が好ましい。また、リン光性化合物等を複数種用いることて、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もできる。

[0091] また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル某やエポキシ某のような重合性某を有

する低分子化合物（丞着重合性発光ホスト）でもよい。このなかでも、高い効率が得られるという点から、分子量1000以下の低分子化合物が好ましい。

[002] 本発明に用いられる発光ホスト化合物としては、構造的には特に制限はないが、代表的には**カ**レハソール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ホラン誘導体、含空素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の某骨格を有するもの、または、**カ**レホリン誘導体やシアザ**カ**レハソール誘導体にて、シアザ**カ**レハソール誘導体とは、**カ**レホリン誘導体の**カ**レホリン環を構成する炭化水素環の少なくとも一つの炭素原子が空素原子で置換されているものを表す。）等が挙げられる。

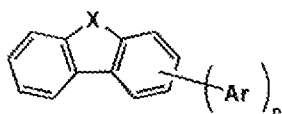
[003] ホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

[004] ホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が好適である。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号公報等に記載されている化合物が挙げられる。

[005] 本発明に用いられるホスト化合物として好ましい**カ**レハソール誘導体は下記一般式(a)で表される。

[006] [化2]

一般式(a)



- [0097] 式中、Xは、NR'、O、S、CR' またはSiR' R'' を表す。IV、 Ar は、それぞれ水素原子または置換基を表す。Arは芳香環を表す。nは0～8の整数を表す。
- [0098] 一般式(a)のXにおいて、IV、Rで表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等と読み、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カレバゾリル基、カレポリニル基、ジアザカレバゾリル基(前記カレポリニル基のカレポリン環を構成する任意の炭素原子の一つが空素原子で置き換わったものを示す)、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチ

オ某、ナフチルチオ某等)、アルコキシ**か**レボニル某(例えば、メチルオキシ**か**レボニル某、エチルオキシ**か**レボニル某、ブチルオキシ**か**レボニル某、オクチルオキシ**か**レボニル某、ドデシルオキシ**か**レボニル某等)、アリールオキシ**か**レボニル某(例えば、フェニルオキシ**か**レボニル某、ナフチルオキシ**か**レボニル某等)、スルファモイル某(例えば、アミノスルホニル某、メチルアミノスルホニル某、ジメチルアミノスルホニル某、ブチルアミノスルホニル某、ヘキシルアミノスルホニル某、シクロヘキシルアミノスルホニル某、オクチルアミノスルホニル某、ドデシルアミノスルホニル某、フェニルアミノスルホニル某、ナフチルアミノスルホニル某、2-ピリジルアミノスルホニル某等)、アシル某(例えば、アセチル某、エチル**か**レボニル某、プロピル**か**レボニル某、ペンチル**か**レボニル某、シクロヘキシル**か**レボニル某、オクチル**か**レボニル某、2-エチルヘキシルカルボニル某、ドデシルカルボニル某、フェニルカルボニル某、ナフチルカルボニル某、ピリジル**か**レボニル某等)、アシルオキシ某(例えば、アセチルオキシ某、エチル**か**レボニルオキシ某、ブチル**か**レボニルオキシ某、オクチル**か**レボニルオキシ某、ドデシル**か**レボニルオキシ某、フェニル**か**レボニルオキシ某等)、アミド某(例えば、メチルカルボニルアミノ某、エチルカルボニルアミノ某、ジメチルカルボニルアミノ某、プロピルカルボニルアミノ某、ペンチルカルボニルアミノ某、シクロヘキシルカルボニルアミノ某、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ某、オクチルカルボニルアミノ某、ドデシルカルボニルアミノ某、フェニルカルボニルアミノ某、ナフチルカルボニルアミノ某等)、カルバモイル某(例えば、アミノカルボニル某、メチルアミノカルボニル某、ジメチルアミノカルボニル某、プロピルアミノカルボニル某、ペンチルアミノカルボニル某、シクロヘキシルアミノカルボニル某、オクチルアミノカルボニル某、2-エチルヘキシルアミノカルボニル某、ドデシルアミノカルボニル某、フェニルアミノカルボニル某、ナフチルアミノ**か**レボニル某、2-ピリジルアミノ**か**レボニル某等)、ウレイド某(例えば、メチルウレイド某、エチルウレイド某、ペンチルウレイド某、シクロヘキシルウレイド某、オクチルウレイド某、ドデシルウレイド某、フェニルウレイド某、ナフチルウレイド某、2-ピリジルアミノウレイド某等)、スルフィニル某(例えば、メチルスルフィニル某、エチルスルフィニル某、ブチルスルフィニル某、シクロヘキシルスルフィニル某、2-エチルヘキシルスルフィニル某、ドデシルスルフィニル某、フェニルスルフィニル某、ナ

フチルスルフィニル某、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル某(例えば、メチルスルホニル某、エチルスルホニル某、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル某、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル某等)、アリールスルホニル某またはヘテロアリールスルホニル某(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル某、2-ピリジルスルホニル某等)、アミノ某(例えば、アミノ某、エチルアミノ某、ジメチルアミノ某、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ某、2-エチルヘキシルアミノ某、ドデシルアミノ某、アニリン基、ナフチルアミノ某、2-ピリジルアミノ某等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素某(例えば、フルオロメチル某、トリフルオロメチル某、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル某等)、シアノ某、ニトロ某、ヒドロキシ某、メルカプト某、シリル某(例えば、トリメチルシリル某、トリイソプロピルシリル某、トリフェニルシリル某、フェニルジエチルシリル某等)、ホスホノ某等が挙げられる。

[0099] これらの置換某は、上記の置換某によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換某は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0100] 一般式(a)において好ましいXは、NR' またはOであり、IV としては芳香族炭化水素某、芳香族複素環某が特に好ましい。

[0101] 一般式(a)において、A で表される芳香環としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環が挙げられる。また、芳香環は単環でもよく、縮合環でもよく、さらに末置換でも、後述するような置換某を有していてもよい。

[0102] 一般式(a)において、A で表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、オーテルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環はさらに置換某を有していてもよい。

[0103] 一般式(a)において、Arで表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン

環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環 (カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つがさらに空素原子で置換されている環を示す) 等が挙げられる。これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

[0104] 上記の中でも、一般式 (a) において、A で表される芳香環として、好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環であり、特に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環である。

[0105] 上記の中でも、置換基を有するベンゼン環が好ましく、特に好ましくは、カルバゾリル基を有するベンゼン環が好ましい。

[0106] また、一般式 (a) において、A で表される芳香環としては、下記に示すような、それぞれ3環以上の縮合環が好ましい一態様であり、3環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナфтаセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環はさらに、置換基を有していてもよい。

[0107] また、3環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環 (カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが空素原子で置き換わったものを表す)、フェナントロリン環、ジベンゾフラ

ン環、ジベンゾチオフェン環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチン環、チオアントレン環（ナフトチオフェン環）等が挙げられる。なお、これらの環はさらに置換某を有していてもよい。

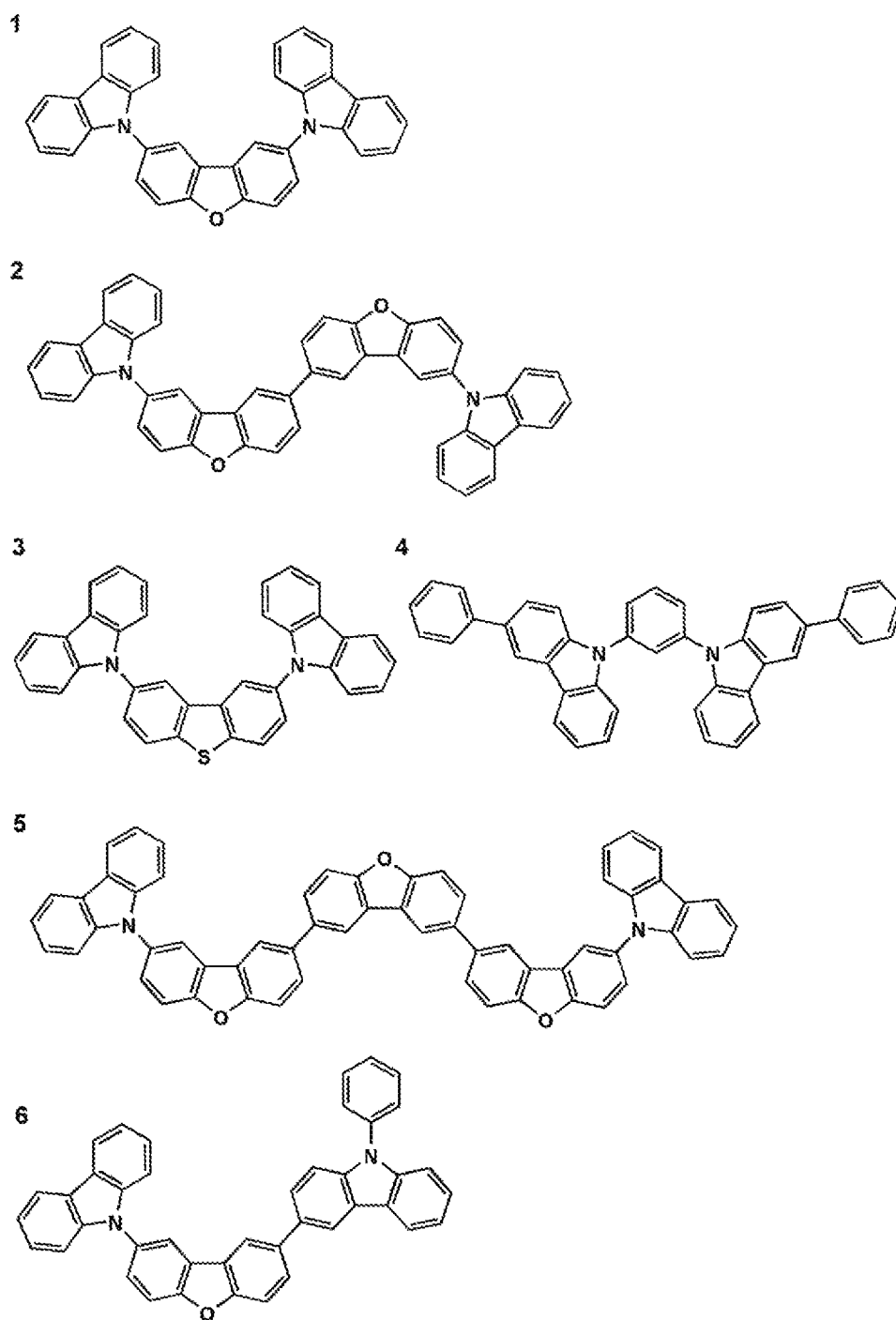
[0108] ここで、一般式(a)において、Arで表される芳香環が有してもよい置換某は、IV、 C_6H_5 で表される置換某と同義である。

[0109] また、一般式(a)において、nは0～8の整数を表すが、0～2であることが好ましく、特にXがO、Sである場合には1～2であることが好ましい。

[0110] 一般式(a)において、Arで表される芳香環が有してもよい置換某は、IV、 C_6H_5 で表される置換某と同義である。

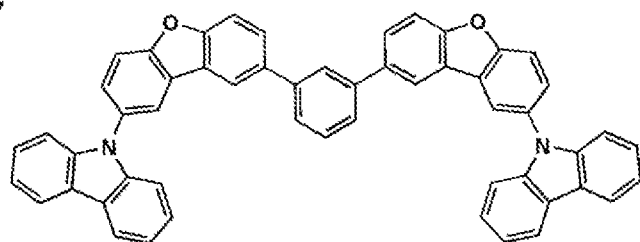
[0111] 以下に一般式(a)で表される**カ**レバゾール誘導体、及び、**カ**レバゾールと共に好ましいホスト化合物である、カルボリン誘導体、ジアザカルバゾール誘導体の好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0112] [化3]

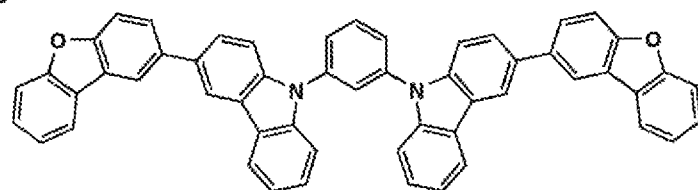


[0113] [化4]

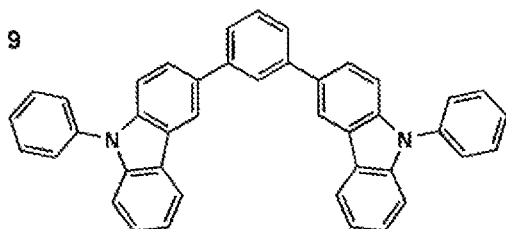
7



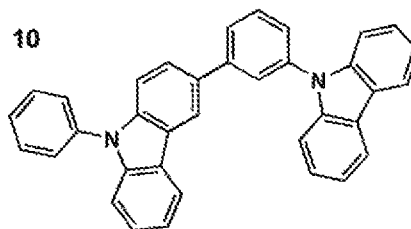
8



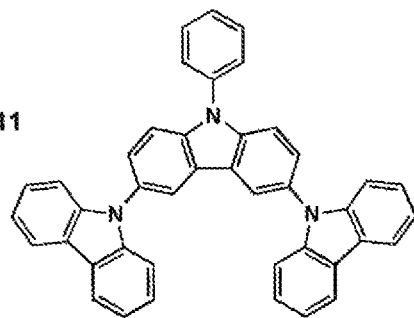
9



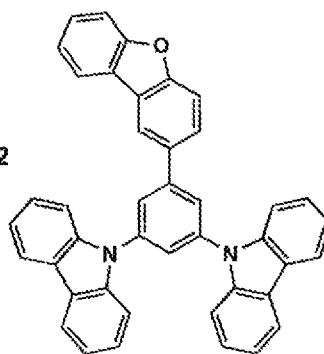
10



11

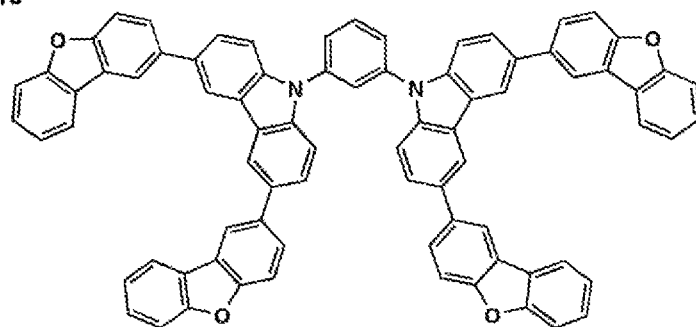


12

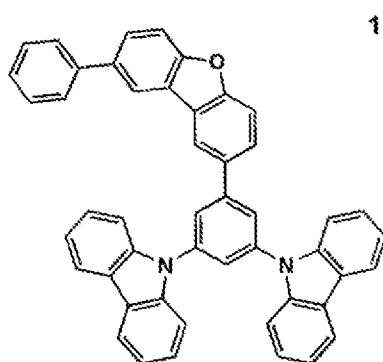


[0114] [化5]

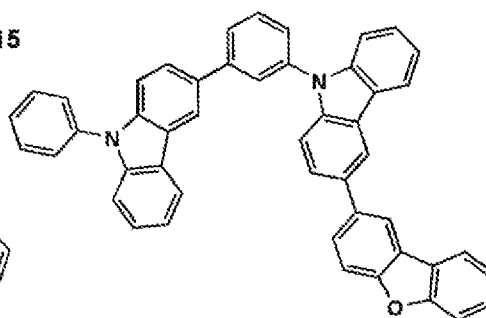
13



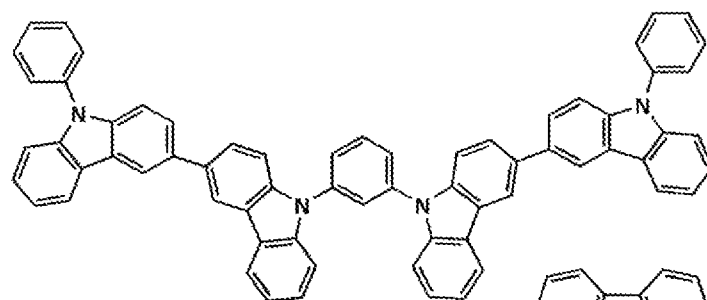
14



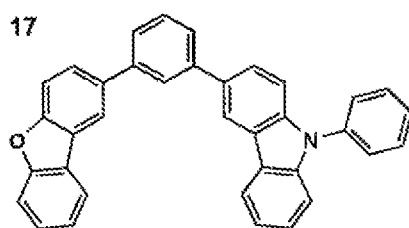
15



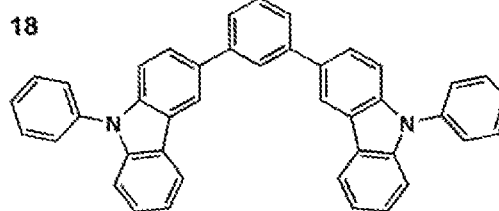
16



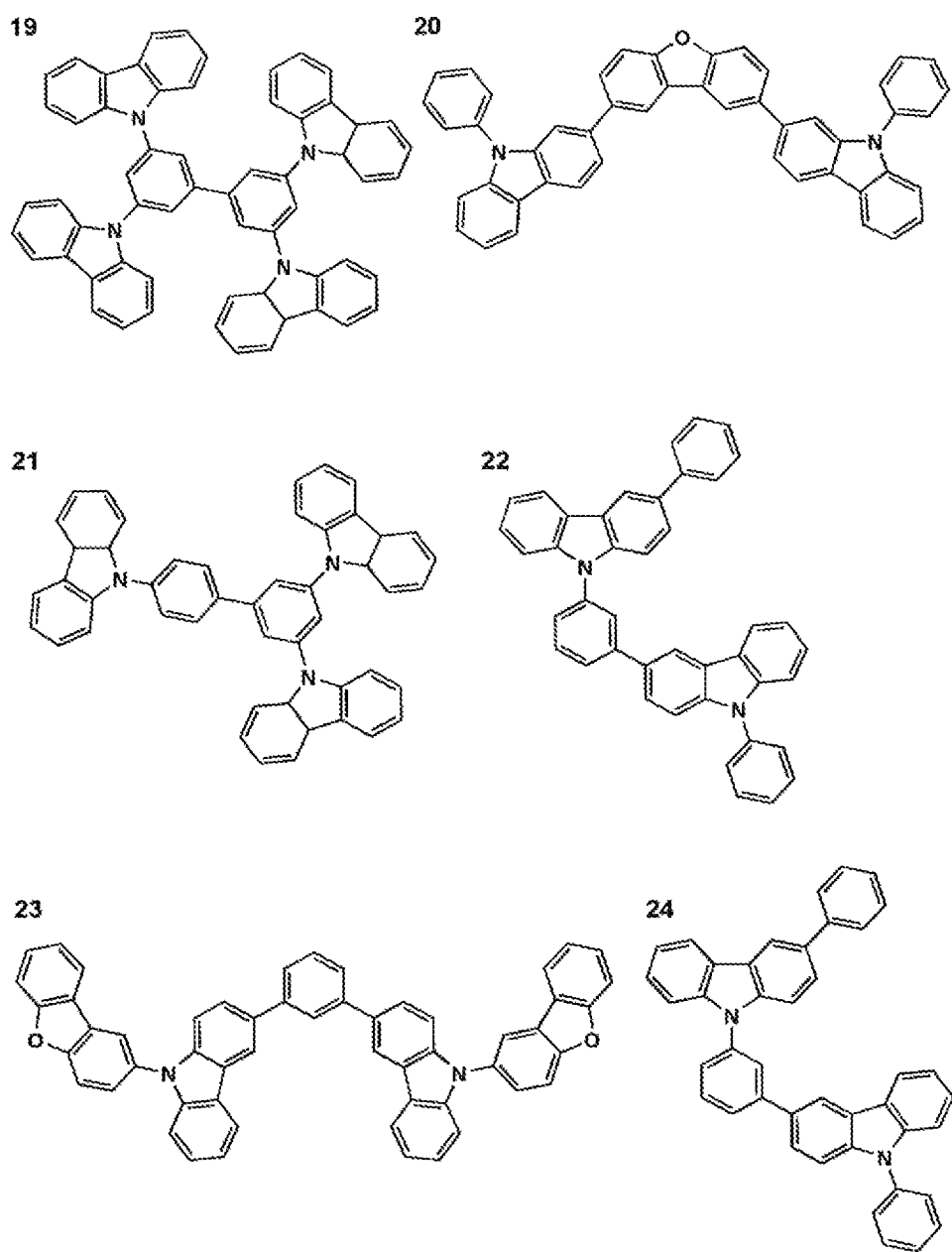
17



18

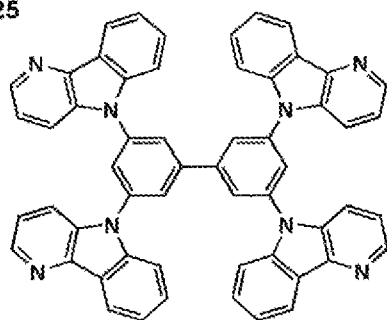


[0115] [化 6]

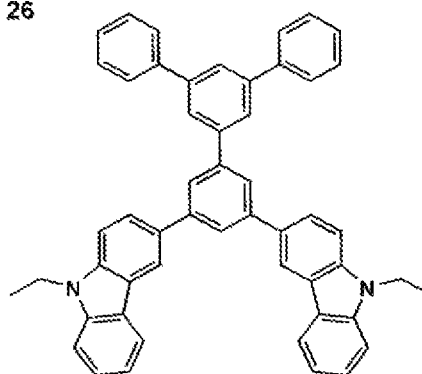


[0116] [化7]

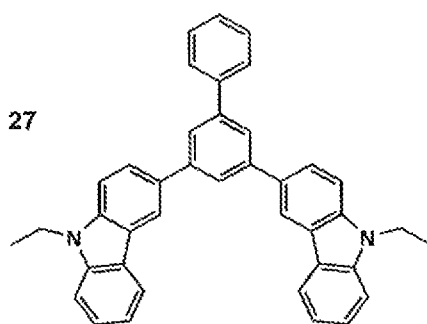
25



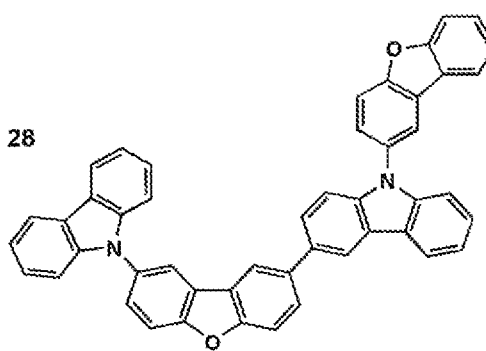
26



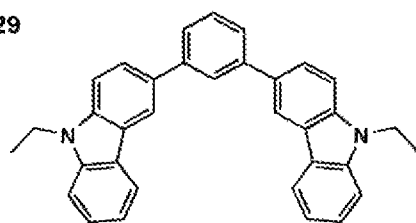
27



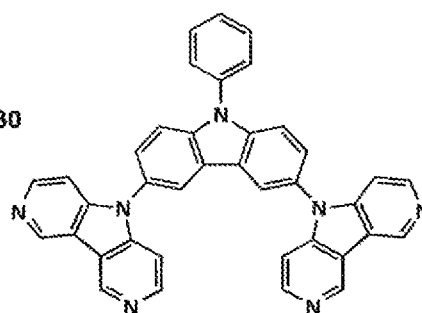
28



29

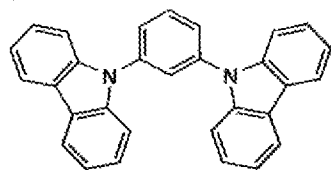


30

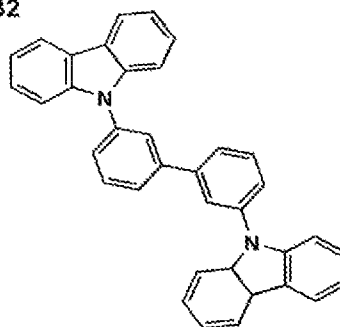


[0117] [化8]

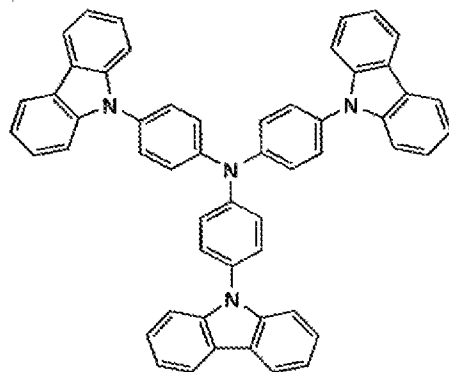
31



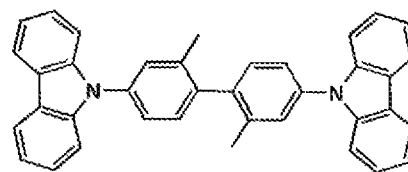
32



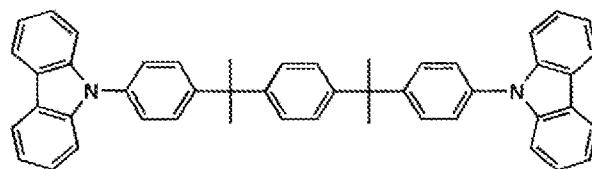
33



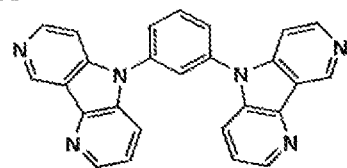
34



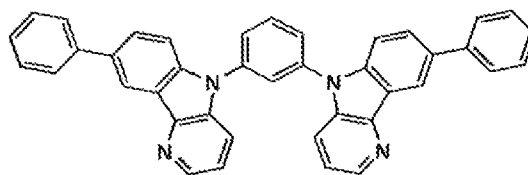
35



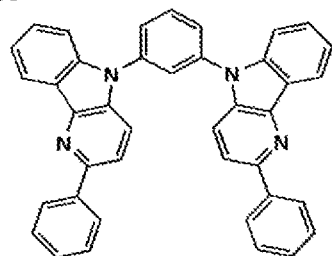
36



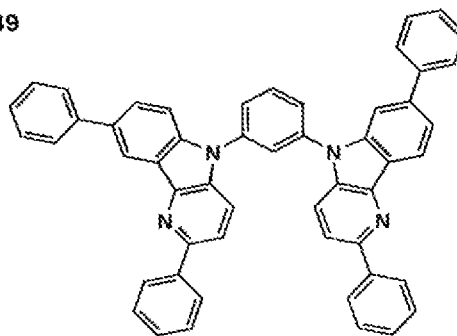
37



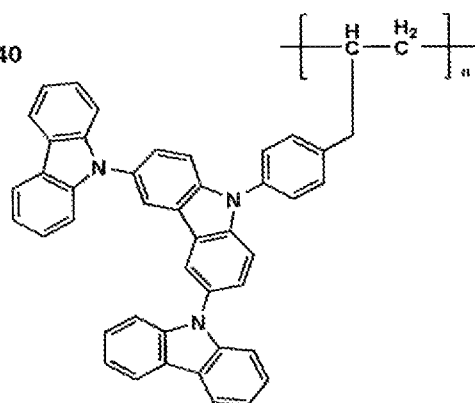
38

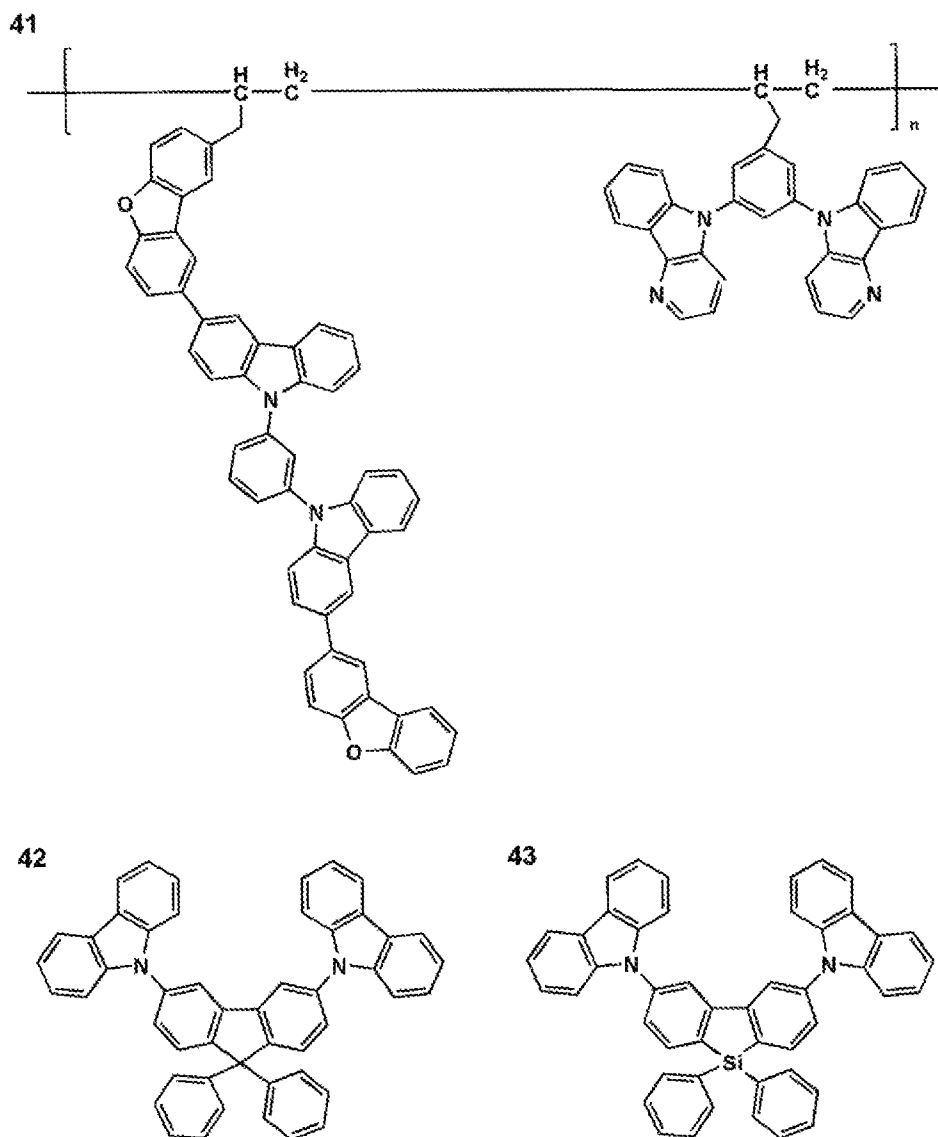


39



40





[0120] (発光性ドーパント)

発光性ドーパントとしては、リン光発光性化合物(「リン光発光性ドーパント」、「リン光発光体」等ともいう。)及び蛍光性化合物が知られているが、本発明では発光効率の高い有機EL素子を得る観点から、リン光発光性化合物を用いることを特徴とする。

[0121] (リン光発光性化合物、リン光発光体)

本発明に係るリン光発光性化合物(「リン光発光体」、「リン光性トーパント」ともいう。)は、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温(25℃)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物であると定義されるか、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

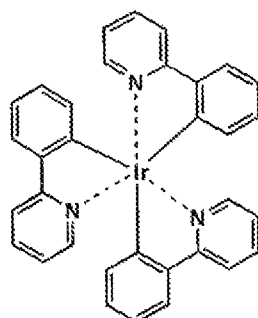
[0122] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学満座7の分光¹¹の398頁(1992年版、丸苦)に記載の方法により側定できる。溶被中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて側定できるか、本発明に係るリン光発光性化合物は、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。リン光発光体の発光は、原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光体に移動させることでリン光発光体からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光体がキャリアトラップとなり、リン光発光体上でキャリアの再結合が起こりリン光発光体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。いずれの場合においても、リン光発光体の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

[0123] リン光発光体は、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できる。本発明に係るリン光発光体としては、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリニウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(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ニウム化合物である。

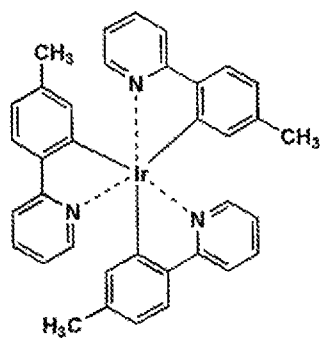
[0124] 以下に、リン光発光体として用いられる化合物の具体例を示すか、本発明はこれらに限定されない。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

[0125] [化11]

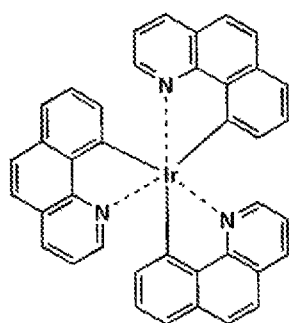
Ir-1



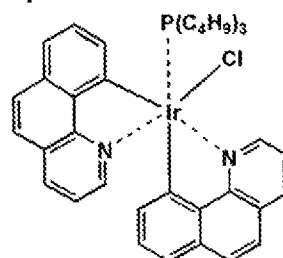
Ir-2



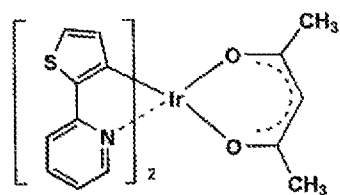
Ir-3



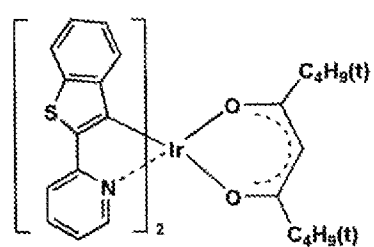
Ir-4



Ir-5

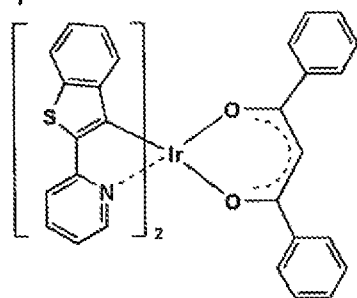


Ir-6

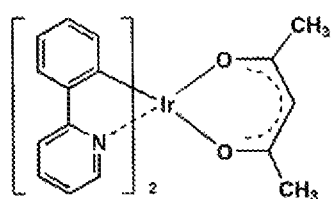


[0126] [化12]

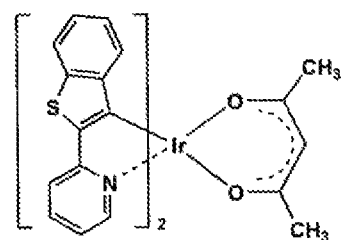
Ir-7



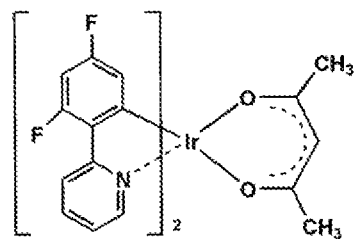
Ir-8



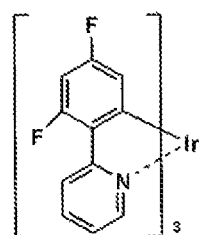
Ir-9



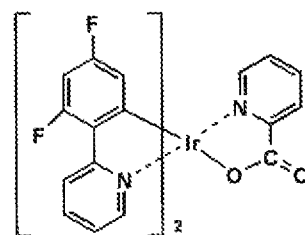
Ir-10



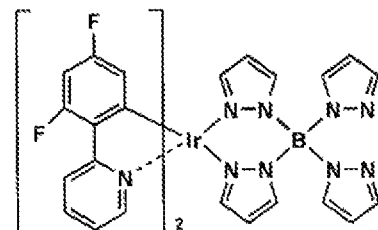
Ir-11



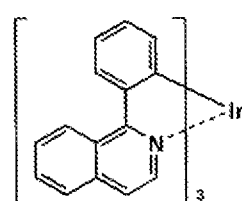
Ir-12



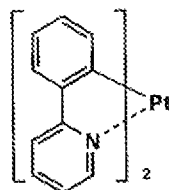
Ir-13



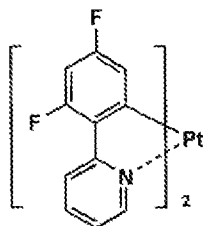
Ir-14



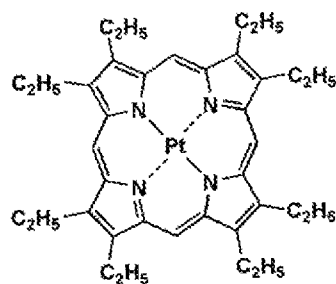
Pt-1



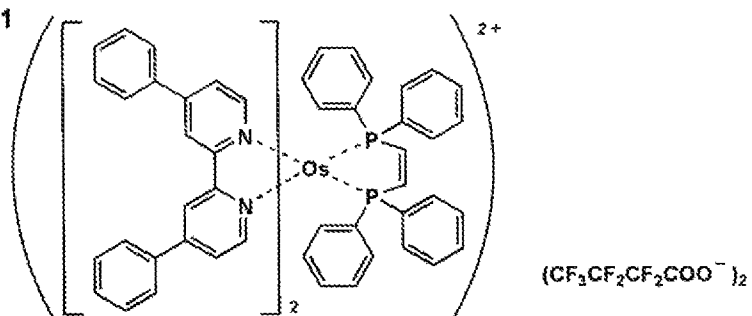
Pt-2



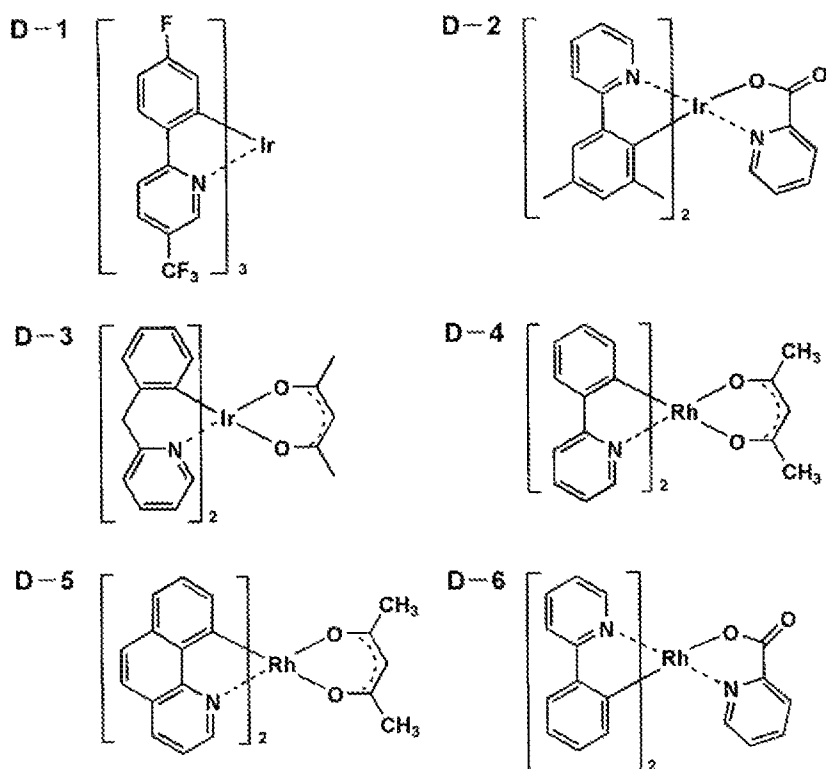
Pt-3



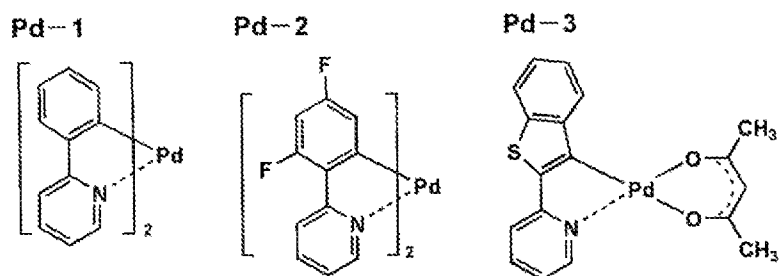
A-1



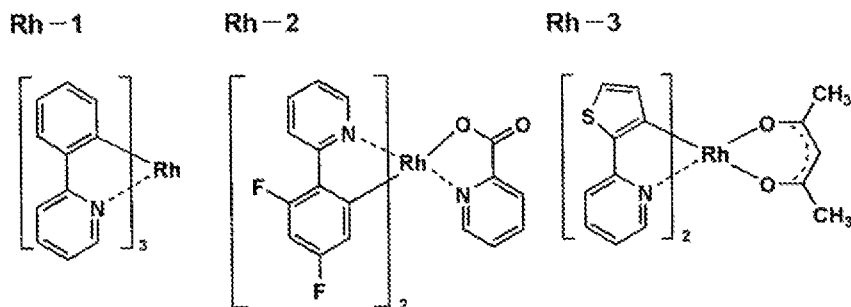
[0128] [化14]



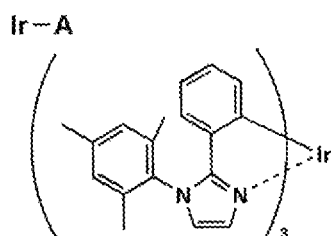
[0129] [化 15]



[013 0] [化 16]



[0131] [17]



[0132] これらのホスト化合物および発光性ドーパントを含有する発光層は、前記のように本発明においては、トルエン等の非極性溶媒により、塗布等のウェットプロセスにより形成されることが好ましい。本発明においては、こうした発光層上に、機能層が含フッ素溶媒を用いて同じウェットプロセスにより成膜、形成される。

[0133] II非発光性の中間層

本発明においては、発光層が複数設けられる場合、発光層間に、キャリア制御層として、非発光性の中間層を設けてもよい。非発光性の中間層の層厚としては、1 ～15 nmの範囲にあるのが好ましく、さらに3 ～10nmの範囲にあることが、隣接発光層間のエネルギー移動等相互作用を抑制し、かつ、素子の電流電圧特性に大きな負荷を与えないという観点から好ましい。

[0134] 本発明においては、発光層の1つを有機層Aとしたとき、これの上層となる中間層、また他の発光層を有機層Bとして、それぞれ非極性溶媒、そして含フッ素溶媒によって塗布してもよい。

[0135] しかしながら、発光層上に、他の機能層例えば電子輸送層をウェットプロセスにより

形成するときに適用するのが好ましい。従って、発光層が複数の場合、その最上層と、例えば電子輸送層との関係において本発明を用いるのが好ましい。

[0136] この非発光性の中間層に用いられる材料としては、発光層のホスト化合物と同一でも異なってもよいが、隣接する2つの発光層の少なくとも一方の発光層のホスト化合物と同一であることが好ましい。

[0137] 非発光性の中間層としては、ホストに用いることのできる化合物や、正孔輸送層或いは電子輸送層に用いる材料を用いることができる。

[0138] 正孔輸送層》

正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔圧入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0139] 正孔輸送材料としては、正孔の圧入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するもので有機物、無機物のいずれでもよい。例えば、トリアソール誘導体、オキサシアソール誘導体、イミタソール誘導体、ボリアリールアルカン誘導体、ピラソリン誘導体及びピラソロン誘導体、フェニレンシアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カレコン誘導体、オキサソール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒトラソン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0140] 正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポリフィリン化合物、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'-シアミノフェニル N,N,N',N'-シフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-シアミン(TPD) 2,2'-ビス(4-シーp-トリルアミノフェニル)プロパン 1,1'-ビス(4-シーp-トリルアミノフェニル)シクロヘキサゲ N,N,N',N'-テトラp-トリル-4,4'-シアミノビフェニル 1,1'-ビス(4-シーp-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサゲ 5-(4-シメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン 5-(4-シーp-トリルアミノフェニル)フェニルメタン N,N'-シフェニル

$-N, N' - \text{ジ}(4\text{-メトキシフェニル}) - 4, 4' - \text{ジアミノビフェニル}; N, N, N', N' - \text{テトラフェニル} - 4, 4' - \text{ジアミノジフェニルエーテル}^{\text{7A}}, 4' - \text{ビス}(\text{ジフェニルアミドクオートリフェニル}; N, N, N\text{-トリ}(p\text{-トリル})\text{アミン}; 4 - (\text{ジ-}p\text{-トリルアミド} - 4' - (4 - (\text{ジ-}p\text{-トリルアミドスチル})\text{スチルベン}; 4 - N, N\text{-ジフェニルアミノ} - (2\text{-ジフェニルビニル})\text{ベンゼン}; 3\text{-メトキシ-}A' - N, N\text{-ジフェニルアミノスチルベンゼン}; N\text{-フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第} 5, 061, 569 \text{ 号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、} 4, A' - \text{ビス}(N - (1\text{-ナフチル}) - N\text{-フェニルアミドビフェニル}(NpD)、特開平4 - 308688 \text{ 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された} 4, 4', 4''\text{-トリス}[N - (3\text{-メチルフェニル}) - N\text{-フェニルアミドトリフェニルアミン}(MTDATA)] \text{等が挙げられる。さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。}$

[0141] また、 p 型-Si、 p 型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。また、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できる。

[0142] また、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できる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0143] 本発明ではこのような 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素子を作製することができるため好ましい。

[0144] 正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～μm程度、好ましくは5～200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0145] ≪電子輸送層≫

電子輸送層は、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

屑、正孔阻止屑も電子輸送屑に含む。電子輸送屑は単層または複数屑設けることができる。従来、単層の電子輸送屑、及び複数屑とする場合は発光屑に対して陰極側に隣接する電子輸送屑に用いられる電子輸送材料(IE?L阻止材料を兼ねる)は、陰極より注入された電子を発光屑に伝達する機能を有していればよく、その材料は従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、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ト誘導体、**カ**レボジイミド、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。

[0146] さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、また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ができる。

[0147] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブロモ-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または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できる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、また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できる。また、発光屑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でき、正孔注入屑、正孔輸送屑と同様に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できる。

[0148] 電子輸送屑は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。また不純物をドーピングしたn性の高い電子輸送屑を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載された

ものが挙げられる。本発明においては、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できるため好ましい。n性の高い電子輸送層に用いる有機化合物としてはフェナントロリン誘導体、**カル**レポリン誘導体が好ましく、カルポリン類が特に好ましい。ドーピングする化合物としては、アルカリ金属塩が好ましく、なかでも、アルカリ金属フッ化物塩が好ましく、フッ化セシウムが最も好ましい。

[0149] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば発光層上に積層するとき、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等のウェットプロセスにより成膜することができるが、本発明においては、本発明に係る方法によりウェットプロセスを用いて発光層上に積層することが好ましい。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm ～ 1μm程度、好ましくは5 ～ 200nmである。

[0150] 住人層：電子住人層、正孔住人層》

住人層は、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おり、正孔住人層（陽極バッファ層）と電子住人層（陰極バッファ層）とがある。

[0151] 住人層は必要に応じて設け、上記の如く陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0152] 陽極バッファ層（正孔住人層）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、酸化ニッケル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。

[0153] 陰極バッファ層（電子住人層）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、酸化チタンに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

[0154] 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0.1～5nmの範囲が好ましい。

[0155] 半導体層：正孔阻止層、電子阻止層》

正孔阻止層は、広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が若く小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、前述した電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

[0156] 阻止層は、上記の如く、有機化合物薄膜の某本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロッケード）層がある。

[0157] 本発明においては、正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、前記最短波長発光層のホスト化合物に対し、そのイオン化ポテンシャルが0.2eV以上大きいことが好ましい。本発明に係る正孔阻止層は、前記エレクトロンドナーを含有すると電子密度が増加するので、さらなる低電圧化のために好ましい。

[0158] なお、イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような方法により求めることができる。

[0159] (1) 米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian8 (Gaussian8, Revision A. 11.4, M.J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.) を用い、キーワードとしてB3LYP/6-31G*を用いて構造最適化を行うことにより算出した値(eV単位換算値)の小数点第2位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。

[0160] (2)イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることもできる。例えば、理研計器社製の性エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いて、或いは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる。

[0161] 一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が若しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。本発明に好ましく用いられる電子阻止層は、前記正孔輸送層の材料である。さらに前記エレクトロンアクセプターを含有すると史なる低電圧化の効果が得られる。

[0162] 本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては好ましくは3～100nmであり、さらに好ましくは5～30nmである。

[0163] 反応性有機化合物

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。

[0164] 反応性有機化合物を基板上で反応させ、有機分子によるネットワークポリマーを形成させることができる。つまり、架橋された層を設けることができる。本発明においては、含フッ素溶媒を用いて塗布を行う前に、架橋された有機層を設けることが好ましい。

[0165] 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。

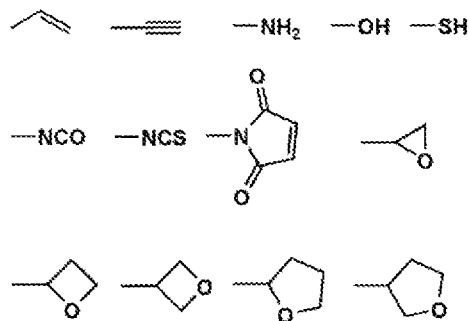
[0166] また、素子使用中の活性ラジカルを用いて分子の共役系の切断または生成を伴う反応を調整することにより、有機EL素子の発光波長を変えたり、特定波長の劣化を抑制すること等も可能である。

[0167] 製造面では、ウェットプロセスで積層する工程の場合、下層が上層の塗布被に溶解しないことが好ましく、下層を樹脂化し溶剤溶解性を低下させることで、上層塗布を可能とすることができる。例えば、一方の電極上に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層と積層するとき、発光層をこのように架橋した有機層とすることで、含フッ素溶媒を用

いて電子輸送層を塗布する前に、下層の溶解や浸透を防止できることは勿論であるが、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事で、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出来る。従って、この方法により、正孔輸送層を塗布して成膜した後架橋して更に発光層を非極性溶媒により、また、電子輸送層を含フッ素溶媒によが塗布することで、いずれも塗布（ウェットプロセス）により形成することが出来製造面では都合がよい。

[0168] 本発明に用いることのできる反応性基の一例を示す。

[0169] [化18]

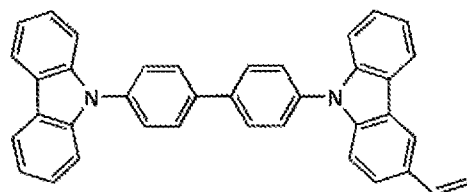


[0170] また、反応性有機化合物の一例を示す。

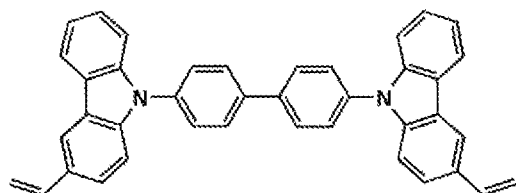
1-1 ~ 10はホスト化合物、2-1 ~ 17はリン光発光性化合物、3-1 ~ 10は正孔輸送材料、4-1 ~ 10は電子輸送材料の、それぞれ反応性基を有する化合物である。

[0171] [化19]

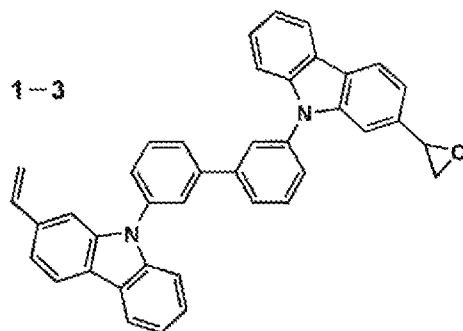
1-1



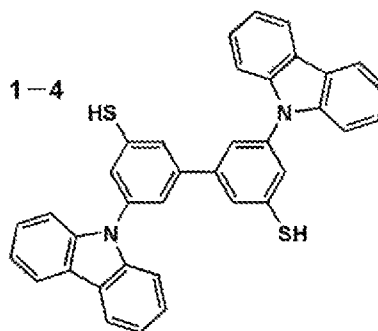
1-2



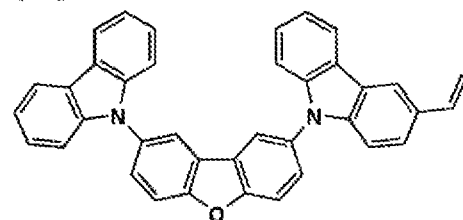
1-3



1-4

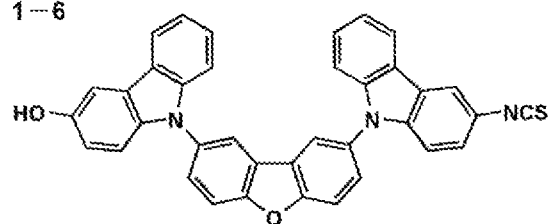


1-5

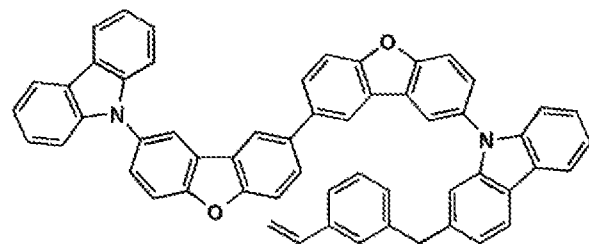


[0172] [化20]

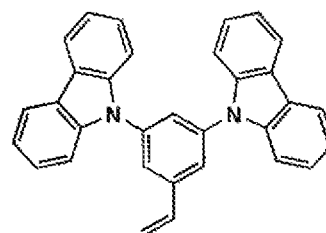
1-6



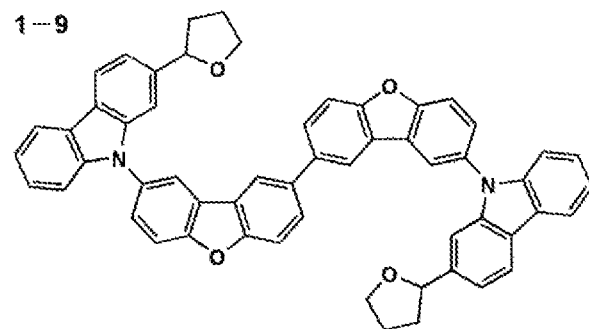
1-7



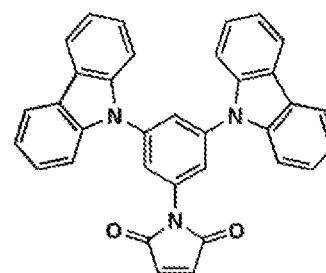
1-8



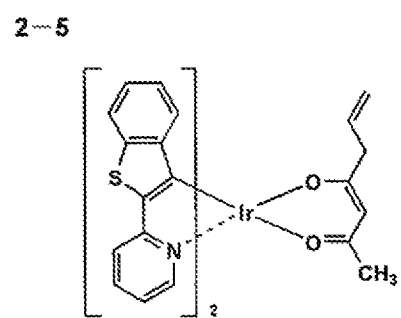
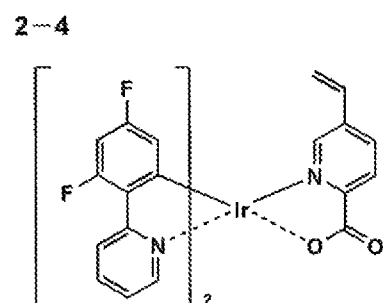
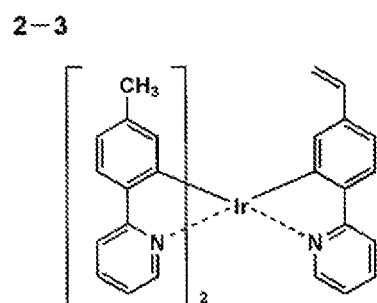
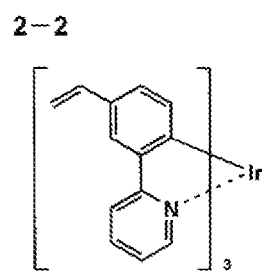
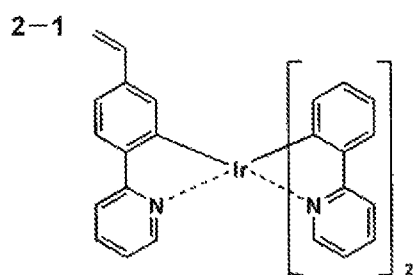
1-9



1-10

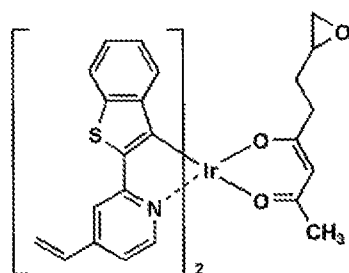


[0173] [化21]

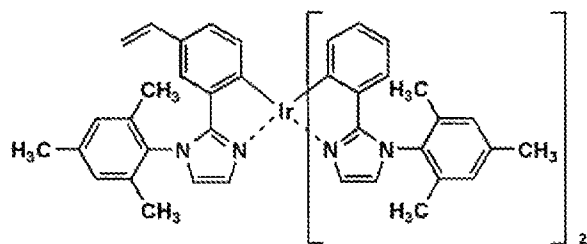


[0174] [化22]

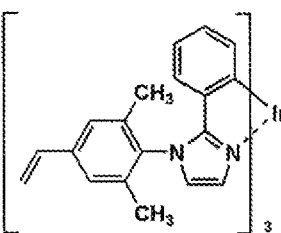
2-6



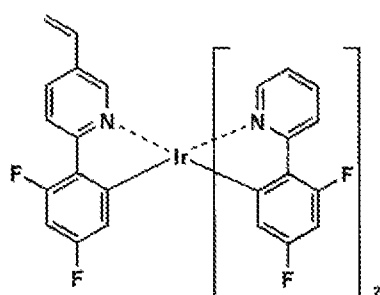
2-7



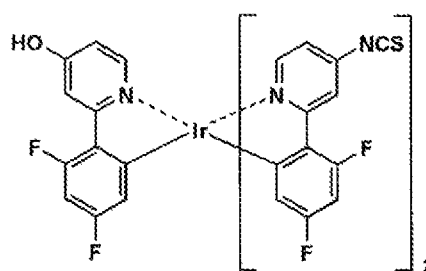
2-8



2-9

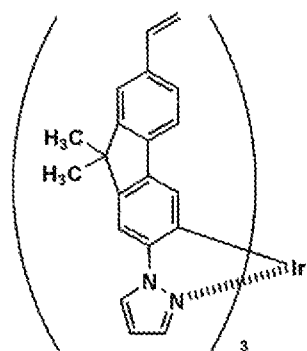


2-10

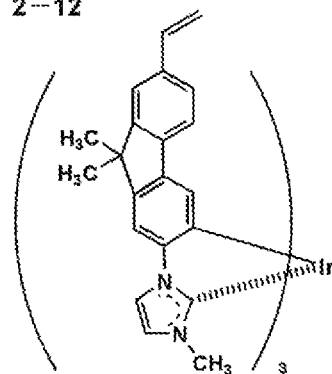


[0175] [化23]

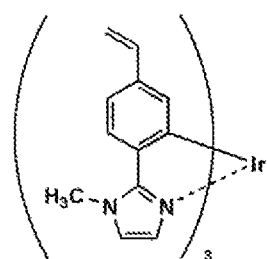
2-11



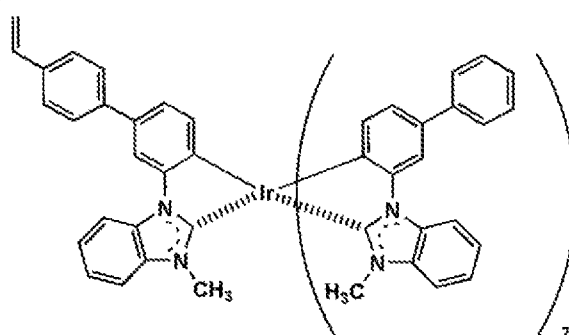
2-12



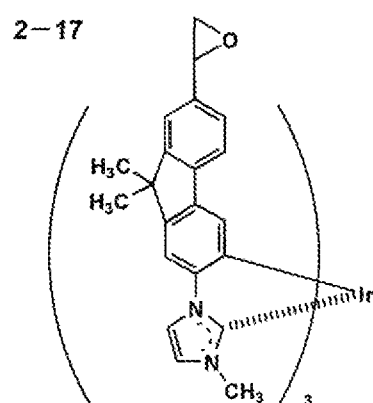
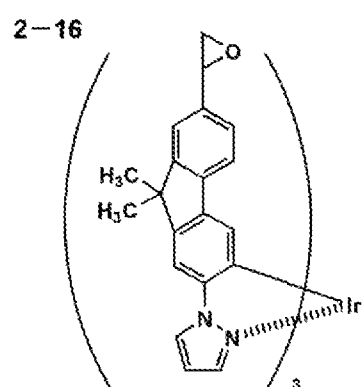
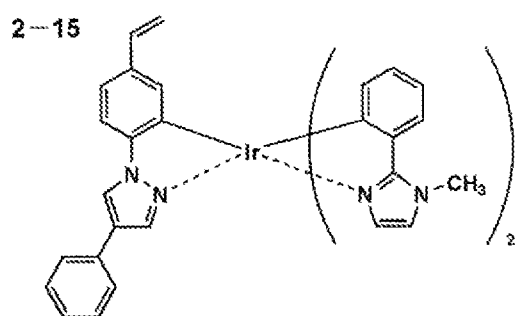
2-13



2-14

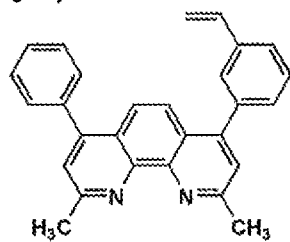


[0176] [化24]

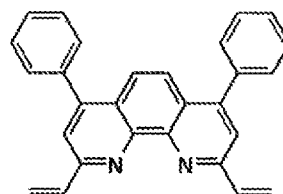


[0177] [化25]

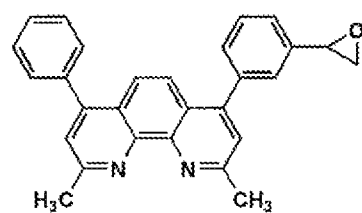
3-1



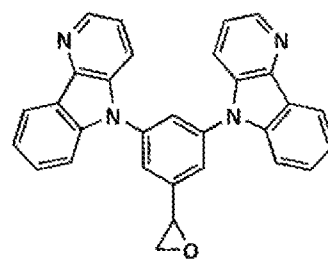
3-2



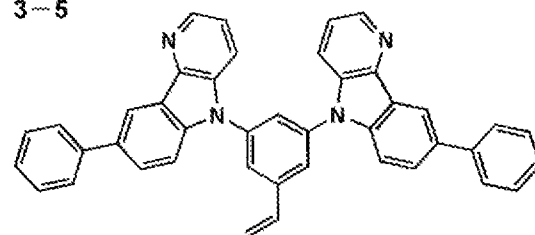
3-3



3-4

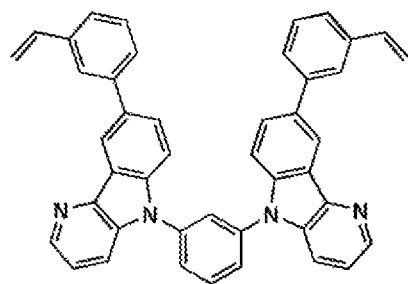


3-5

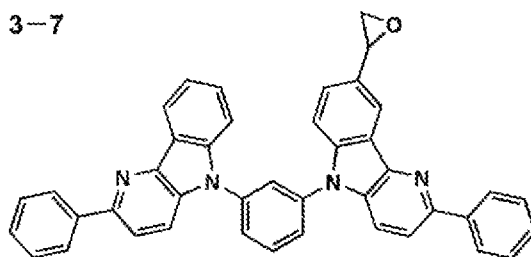


[0178] [化26]

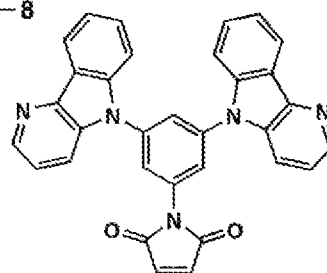
3-6



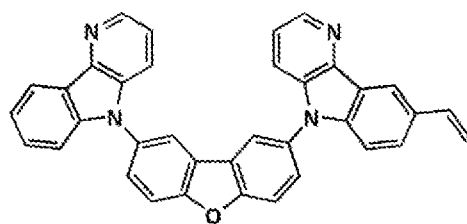
3-7



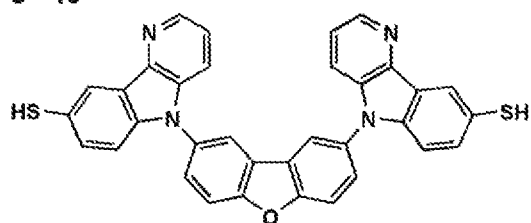
3-8



3-9

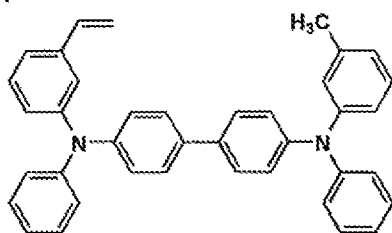


3-10

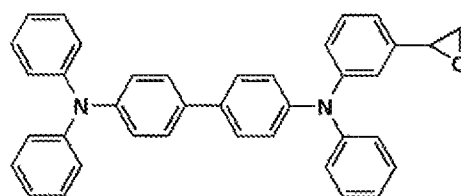


[0179] [化27]

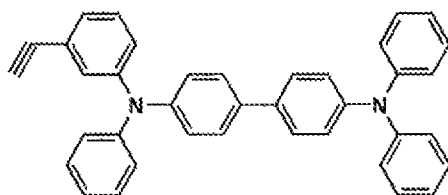
4-1



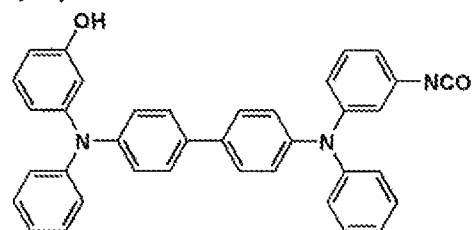
4-2



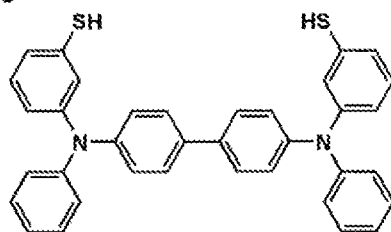
4-3



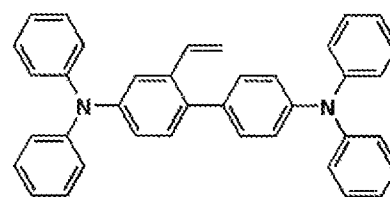
4-4



4-5

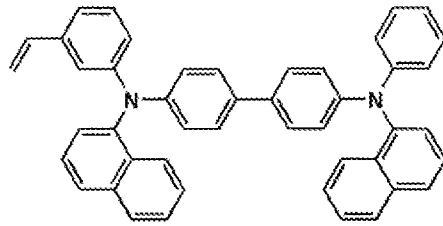


4-6

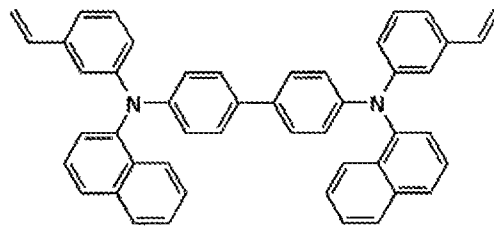


[0180] [化28]

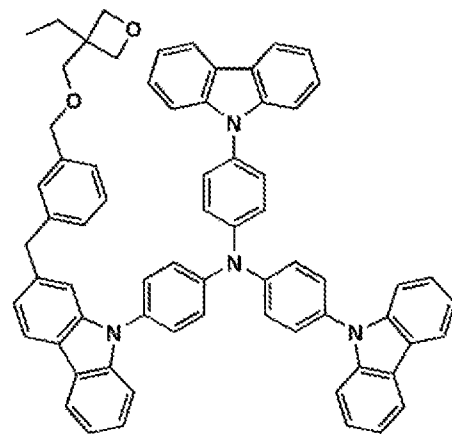
4-7



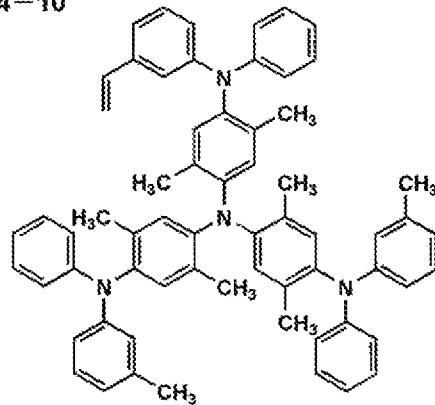
4-8



4-9



4-10



[0181] II某板リ

本発明に係る有機EL素子の某板（以下、某体、支持基盤、某材、支持体等ともレヂ。）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明であつても不透明であつてもよい。某板側から光を取り出す場合には、某板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な某板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい某板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0182] 樹脂フィルムとして泣、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、セロファン、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またはそれらの誘導体、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を挙げられる。

- [0183] 樹脂フィルム表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリット被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992 に準拠した方法で測定された水蒸気透過度(25 \pm 0.5°C、相対湿度(90 \pm 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ ml}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下、水蒸気透過度(25 \pm 0.5°C、相対湿度(90 \pm 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

- [0184] 高バリア性フィルムとするために樹脂フィルム表面に形成される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できる。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も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。

- [0185] IIバリア膜の形成方法

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できるが、特開2004-68143号公報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。不透明な支持基盤としては、例えばアルミ、ステンレス等の金属板・フィルムや不透明樹脂某板、セラミック製の某板等が挙げられる。

[0186] 本発明に係る有機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、外部取り出し呈上効率(%) \equiv 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。また、カラーフィルタ等の色相改良フィルタ等を併用しても、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を併用してもよい。

[0187] 封止

本発明に係る有機EL素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば封止部材と、電極、支持基盤とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。

[0188] また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

[0189] 本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムは、JIS K 7129-1992 に準拠した方法で測定された水蒸気透過度(25 \pm 0.5 $^{\circ}$ C、相対湿度(90 \pm 2)%RH)が、 1×10^{-3} g/(m²·24h)以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126-1987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 1×10^{-3} ml/m²·24h·atm以下、水蒸気透過度(25 \pm 0.5 $^{\circ}$ C、相対湿度(90 \pm 2)%RH)が、 1×10^{-3} g/(m²·24h)以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0190] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使

われる。

[0191] 封止に用いられる接着剤として具体的には、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接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンザーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0192] また、有機層を挟み支持基盤と対向する側の電極の外側に、該電極と有機層を被覆し、支持基盤と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該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できる。さら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好ましい。

[0193] これらの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できる。封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、酸素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。吸湿性化合物としては、例えば金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化合物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム

ム、フノヒタンタル、臭化セリウム、臭化マクネシウム、沃化ハリウム、沃化マクネシウム等)、過塩素酸類(例えば過塩素酸ハリウム、過塩素酸マクネシウム等)等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化合物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

[0194] 保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基盤と対向する側の前記封止膜 或いは前記封止用フィルムの外側に、有機EL素子の機械的強度を高めるために保護膜、或いは保護板を設けてもよい。特に、封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することかてきる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることかてきるが、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0195] 陽極》

有機EL素子における陽極としては、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。このよう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。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等非品質透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。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等て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 nm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。或いは、有機導電性化合物のように全布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等従来製膜法を用いることもできる。この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か望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0196] 陰極》

陰極としては、仕事関数の小さい(4.0V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、作製することができる。また、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10～50nm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0197] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽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、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0198] は有機光電変換素子の構成

本発明の有機エレクトロニクス素子の別の例として、有機光電変換素子が挙げられ、基板(支持基盤)、電極、種々の機能を有する有機層等によって構成される。好ましい構成の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0199] (11)陽極／発電層／陰極

(12)陽極／正孔輸送層／発電層／陰極

(13)陽極／陽極バッファ層／発光層／正孔阻止層／陰極

(14)陽極／正孔輸送層／第1発電層／電子輸送層／中間電極／正孔輸送層／第2発電層／電子輸送層／陰極

(ポ 第1発電層と第2発電層は光の吸収波長が異なる)

これらの層構成からなる有機光電変換素子の働きを、最も単純な構成を有する(11)の素子を用いて説明する。

[0200] 某板を介して陽極(透明電極)から入射された光は、発電層(p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とが混合されたバルクヘテロジャンクション層)におけるp型半導体或いはn型半導体で吸収され、p型半導体からn型半導体に電子が移動し、正孔と電子のペア(電荷分離状態)が形成される。発生した電荷は、内部電界、例えば、透明電極と対電極(陰極)の仕事関数が異なる場合では透明電極と対電極との電位差によって、電子は、電子受容体間を通り、また正孔は、電子供与体間を通り、それぞれ異なる電極へ逆流れ、光電流が検出される。

[0201] バルクヘテロジャンクション層は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p型半導体材料とn型半導体材料とが一様に混合された層である。p型半導体材料は、相対的に電子供与体(ドナー)として機能し、n型半導体材料は、相対的に電子受容体(アクセプタ)として機能する。ここで、電子供与体及び電子受容体は、“光を吸収した際に、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア(電荷分離状態)を形成する電子供与体及び電子受容体”であり、電極のように単に電子を供与或いは受容するものではなく、光反応によって、電子を供与或いは受容するものである。本発明に用いることのできるp型半導体材料及びn型半導体材料については、後述する。

[0202] なお、バルクヘテロジャンクション層と各電極の間には、HOMO及びLUMO準位の差があり、これらの差が電流を取り出す際の抵抗となることがあるため、電流を取り出しやすくするために、中間的なHOMOまたはLUMOを有する正孔輸送層及び電子輸送層を設けることで効率が向上する。すなわち、正孔輸送層はバルクヘテロジャンクション層のp型半導体層のHOMO準位と第1の電極の仕事関数の中間に準位を有することが好ましく、電子輸送層はバルクヘテロジャンクション層のn型半導体のLUMO準位と第2の電極の仕事関数との中間に準位を有することが好ましい。また、前述の正孔阻止層的な機能を有する電子輸送層でも良い。なかでも、カルボレン環及びジアザカルボレン環を有する化合物を用いることが好ましい。

[0203] これらの有機光電変換素子に用いられる正孔輸送層、電子輸送層、及び電極は、前記有機エレクトロルミネッセンス素子で用いた材料と同様の材料を用いて形成することができる。

[0204] さらに、太陽光利用率(光電変換効率)の向上を目的として、このような光電変換素子を積層した、タンデム型の構成(前記(14)の構成)としてもよい。また、有機光電変換素子も環境中の酸素、水分等で劣化するために、前述の有機エレクトロルミネッセンス素子と同様の封止手法によって封止されることが好ましい。

[0205] 以下、本発明のバルクヘテロジャンクション層14に用いることができる、p型半導体材料およびn型半導体材料について説明する。

[0206] (p型半導体材料)

本発明に用いられるp型半導体材料としては、種々の縮合多環芳香族化合物や共役系ポリマーが挙げられる。

[0207] 縮合多環芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ペリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、ザーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ビオランテン、イソビオランテン、ザーコビフェニル、アントラジチオフェン等の化合物、ボルフィリンや銅フタロシアニン、テトラチアフルバレン(TTF)－テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTTF)－過塩素酸錯体、及びこれらの誘導体や前駆体が挙げられる。

[0208] また上記の縮合多環を有する誘導体の例としては、国際公開第03/16599号パンフレット、国際公開第03/28125号パンフレット、米国特許第6,690,029号明細書、特開2004-107216号公報等に記載の置換基をもったペンタセン誘導体、米国特許出願公開第2003/136964号明細書等に記載のペンタセンプレカーザ、J. Amer. Chem. Soc., vol.127, No.14, 4986、J. Amer. Chem. Soc., vol. 123, p9482、J. Amer. Chem. Soc., vol. 130(2008)、No. 9, 2706等に記載のトリアルキルシリルエチニル基で置換されたアセン系化合物等が挙げられる。

[0209] 共役系ポリマーとしては、例えば、ポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT)等のポリチ

オフエン及びそのオリコマー、またはTechnical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225 に記載の重合性某を有するようなポリチオフエン、Nature Material, (2006) vol. 5, p328 に記載のポリチオフエン-チエノチオフエン共重合体、WO2008/000664 に記載のポリチオフエン-シケトピロピロール共重合体、Adv Mater, 2007 p4160 に記載のポリチオフエン-チアソロチアソール共重合体、Nature Mat. vol. 6 (2007), p497 に記載のPCPDTBT等のようなポリチオフエン共重合体、ポリピロール及びそのオリコマー、ポリアニリン、ポリフェニレン及びそのオリコマー、ポリフェニレンヒニレン及びそのオリコマー、ポリチエニレンヒニレン及びそのオリコマー、ポリアセチレン、ポリシアセチレン、ポリシラン、ポリケルマン等の σ 共役系ポリマー、等のポリマー材料が挙げられる。

[0210] また、ポリマー材料ではなくオリコマー材料としては、チオフエン6呈体である β -セクシチオフエン m , の-シヘキシル- β -セクシチオフエン、 m , の-シヘキシル- α -キンケチオフエン、 m , の-ヒス(3-フトキシプロピル)- β -セクシチオフエン、等のオリコマーが好適に用いることかできる。

[0211] これらの化合物の中でも、溶被プロセスが可能な程度に有機溶剤への溶解性が高く、かつ乾燥後は結晶性薄膜を形成し、高い移動度を達成することか可能な化合物が好ましい。

[0212] このような化合物を用いることで、ハルクヘテロジャンクション層を溶被プロセスで形成しても厚い膜を形成することかでき、また厚い膜であってもキャリアの拡散長を膜厚以上にすることかでき、高い光電変換効率を得ることかできる。

[0213] (n型半導体材料)

本発明の有機光電変換素子は、n型半導体材料及びp型半導体材料を混合したハルクヘテロジャンクション層に適用することか好ましく、p型半導体材料として本発明の低分子化合物を用いれはよく、n型半導体材料としては特に限定されないが、例えば、フラーレン、オクタアザポルフィリン等、p型半導体のパーフルオロ体(パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等)、ナフタレンテトラカルホン酸無水物、ナフタレンテトラカルホン酸シイミト、ペリレンテトラカルホン酸無水物、ペリレンテトラカルホン酸シイミト等の芳香族カルホン酸無水物やそのイミト化物を骨格として含む

高分子化合物等を挙げることができる。

[0214] しかし、本発明のチオフェン含有縮合環を有する材料をp型半導体材料として用いる場合、効率的な電荷分離を行えるフラーレン誘導体が好ましい。フラーレン誘導体としては、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} 、フラーレン C_{78} 、フラーレン C_{84} 、フラーレン C_{240} 、フラーレン C_{540} 、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ、多層ナノチューブ、単層ナノチューブ、ナノホーン(円錐型)等、及びこれらの一部が水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル某、アルケニル某、アルキニル某、アリール某、ヘテロアリール某、シクロアルキル某、シリル某、エーテル某、チオエーテル某、アミノ某、シリル某等によって置換されたフラーレン誘導体を挙げることができる。

[0215] なかでも[6, 6]−フェニル C_{61} −ブチリックアシッドメチルエステル(略称PCBM)、[6, 6]−フェニル C_{61} −ブチリックアシッド−nブチルエステル(PCBnB)、[6, 6]−フェニル C_{61} −ブチリックアシッド−イソブチルエステル(PCBiB)、[6, 6]−フェニル C_{61} −ブチリックアシッド−nヘキシルエステル(PCBH)、Adv. Mater., vol. 20(2008), p2116等に記載のbis-PCBM、特開2006-199674号公報等のアミノヒフラーレン、特開2008-130889号公報等のメタロセンヒフラーレン、米国特許第7329709号明細書等の環状エーテル某を有するフラーレン等のような、置換某を有してより溶解性が向上したフラーレン誘導体を用いることが好ましい。

実施例

[0216] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0217] 実施例1

《有機EL素子11の作製》

(基板1の作製)

市販の無アルカリ硝子基板上に、スパッタ装置により透明電極としてITOを110nm設けた。フォトリソグラフィー法により、4mm×4mmの発光部位が得られるようにITOのパターニングを実施し、基板1を作製した。

[0218] (有機EL素子11の作製)

上記基板1を、isooプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥空素カステ乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

[0219] この基板を市販のスピンコーターに取り付け、PEDOT水溶液 (H. C. Starck社製 Baytron P14 083) を4000rpm、30秒の条件で全布した。さらに、この基板を大気下にて、200°Cで30分加熱し、正孔圧入層を投じた。別途用意した基板にて、同条件にて全布を行い側定をしたところ、膜厚は50nmであった。

[0220] ついて、基板を空素雰囲気下、JIS B9920に準拠し、側定した盾浄度がクラス10で、露点温度が-80°C以下、酸素濃度0.8ppmのクローフホックスへ移した。

[0221] クローフホックス中にて、発光層用全布被を下記のように調製し、スピンコーターにて、2000rpm、30秒の条件で全布し、発光層を投じた。別途用意した基板にて、同条件にて全布を行い側定をしたところ、膜厚は40nmであった。

[0222] (発光層用全布被)

トルエン	100ml
H-A	1.0g
Ir-A	0.10g

ついて、電子輸送層用全布被を下記のように調製し、スピンコーターにて、1500rpm、30秒の条件で全布し、電子輸送層を投じた。別途用意した基板にて、同条件にて全布を行い側定をしたところ、膜厚は20nmであった。

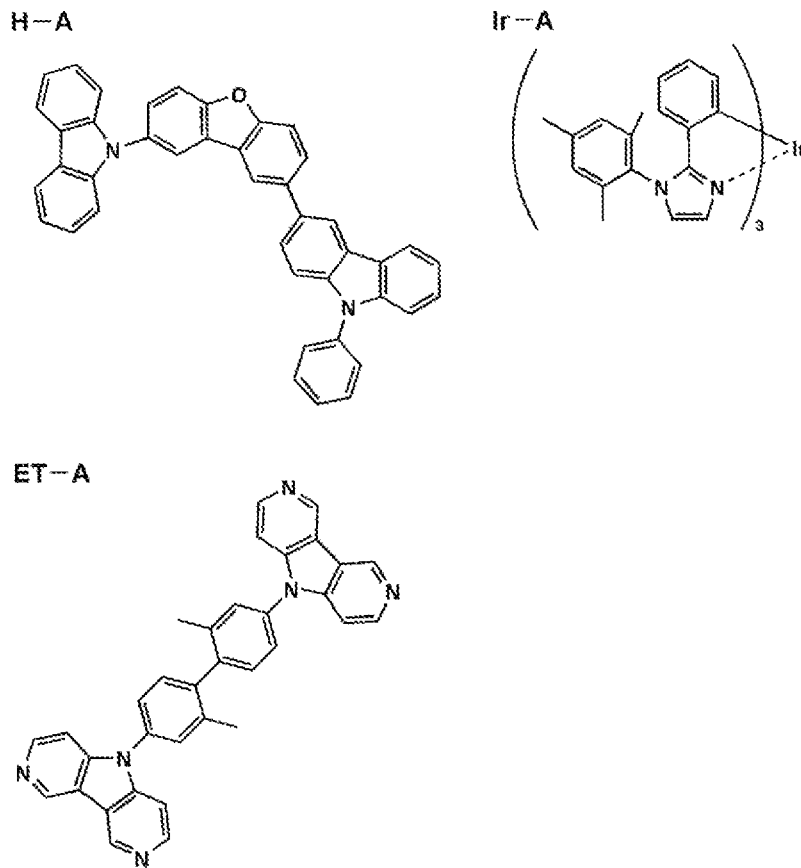
[0223] (電子輸送層用全布被)

メタノール	100ml
ET-A	0.50g

電子輸送層まで投じた基板を、大気暴露させずに、求若機に移動し、 4×10^{-4} Paまで減圧した。なお、タンタル製抵抗加熱ホートにフノヒリチウム、また、タンクステン製抵抗加熱ホートに、アルミニウムを入れ、求若機内に取り付けておいた。

[0224] まず、タンタル製抵抗加熱ホートに適電し加熱し、基板上にフノヒリチウムの電子圧入層を0.5nm投じた。続いて、タンクステン製タンタル加熱ホートに適電し加熱し、求若速度1~2nm/秒で膜厚100nmの陰極を付けた。

[0225] [化 29]



[0226] II素子12 ～15の作製》

表1に従い、但し、電子輸送層の塗布液の溶媒をフッ素溶媒(含F溶媒)A～Dにかえた以外は、同様の手順で、有機EL素子12～素子15を作製した。

[0227] [表 1]

No.	正孔注入層	発光層	電子輸送層	電子注入層	陰極	備 考
11	PEDOT(50nm) 塗布(水)	Ir-A : H-A(40nm) 塗布(トルエン)	ET-A(20nm) 塗布(メタノール)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	比 較
12	PEDOT(50nm) 塗布(水)	Ir-A : H-A(40nm) 塗布(トルエン)	ET-A(20nm) 塗布(含F溶媒A)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	本発明
13	PEDOT(50nm) 塗布(水)	Ir-A : H-A(40nm) 塗布(トルエン)	ET-A(20nm) 塗布(含F溶媒B)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	本発明
14	PEDOT(50nm) 塗布(水)	Ir-A : H-A(40nm) 塗布(トルエン)	ET-A(20nm) 塗布(含F溶媒C)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	本発明
15	PEDOT(50nm) 塗布(水)	Ir-A : H-A(40nm) 塗布(トルエン)	ET-A(20nm) 塗布(含F溶媒D)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	本発明

[0228] PEDOT: H. C. Starck^ア製 Baytron P14 083

含F溶媒A: 2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール

含F溶媒B: 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール

含F溶媒C: 2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール

含F溶媒D: 2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール

作製した有機EL素子について、以下の測定を行って特性を評価した。

[0229] ^ハ測定^川

各有機EL素子を、株式会社 エーディーシー製、直流電圧・電流源R6243を用いて、素子に25A/m²の直流定電流を流し、コニカミノルタセンシング株式会社製分光放射輝度計CS1 000を用いて2度視野角正面輝度を測定した。このときの輝度と電流密度から電流効率を求め、また、前記R6243にて電流値を測定した。

[0230] 有機EL素子11の電流効率、電圧をそれぞれ1 00としたときの相対値にて他の素子の評価を行い表に示す。なお、A～Eの区分は以下の通り。

[0231] (電流効率)

A: 13 0以上

B: 12 0以上13 0未満

C: 11 0以上12 0未満

D: 1 00以上11 0未満

E: 1 00未満

(電圧)

A: 8 0未満

B: 8 0以上9 0未満

C: 9 0以上1 00未満

D: 1 00以上11 0未満

E: 11 0以上

また、発光面を、モリテックス製CCDマイクロスコープMS-8 04にて拡大観察し、目視にて発光ムラの評価を行った。

[0232] A: 発光ムラが認められない

B: わずかに発光ムラが見られる

C: 容易に分かる発光ムラが見られる

D: 著しい発光ムラが見られる

[0233] [表2]

No.	効率	電圧	発光ムラ
11	D	D	D
12	B	B	B
13	B	C	B
14	B	C	C
15	B	C	C

[0234] 発光層の上層となる電子輸送層を含フッ素溶媒で塗布したものは、メタノールでと付したものよりも、発光効率、駆動電圧、また発光ムラについて全てにおいて優れていた。

[0235] 実施例2

実施例1と同様に有機EL素子21～23を作製し評価を行った。

[0236] 素子21、22は、電子輸送層の塗布溶媒をそれぞれ、表3に記載の含フッ素溶媒：アセトニトリル＝92：8（質量比）の混合溶媒としたほかは同様に、また、素子23については、正孔注入層上に下記正孔輸送層塗布液を、空素雰囲気下、積層成膜後、200℃にて1時間乾燥し、空素雰囲気下、180秒間25mW/cm²の紫外光を照射し、光重合・架橋を行って硬化させ、膜厚20nmの正孔輸送層としたほか、電子輸送層の塗布溶媒に含フッ素溶媒Aを用いて同様に作製した。

[0237] （正孔輸送層塗布液）

トルエン	100ml
HT-A	0.5g

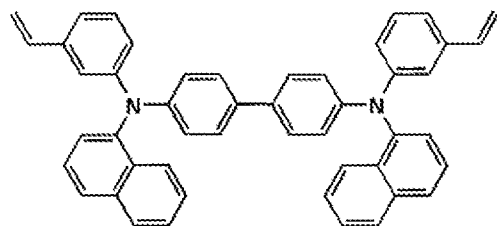
表3に作製法を纏めた。

[0238] [表3]

No.	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	電子輸送層	電子注入層	陰極	備考
21	PEDOT(50nm) 塗布(水)	なし	Ir→A: H→A(40nm) 塗布(トルエン)	ET→A(20nm) 塗布(含F溶媒A+アセトニトリル)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	本発明
22	PEDOT(50nm) 塗布(水)	なし	Ir→A: H→A(40nm) 塗布(トルエン)	ET→A(20nm) 塗布(含F溶媒B+アセトニトリル)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	本発明
23	PEDOT(50nm) 塗布(水)	HT→A(20nm) 塗布(トルエン)→硬化	Ir→A: H→A(40nm) 塗布(トルエン)	ET→A(20nm) 塗布(含F溶媒A)	LiF(0.5nm) 蒸着	Al(100nm) 蒸着	本発明

[0239] [化30]

HT-A



[0240] 実施例1と同様に有機EL素子21～23の評価を行った。

[0241] [表4]

No.	効率	電圧	発光ムラ
21	B	B	A
22	B	B	A
23	A	A	B

[0242] 表4の通り、電子輸送層の塗布溶媒として含フッ素溶媒を含む混合溶媒を用いたものについても良好な特性を示すことが分かる。

[0243] 実施例3

〈比較の有機光電変換素子31の作製〉

実施例1と同様の基板・洗浄・PEDOT層形成プロセスを行った後、基板を空素雰囲気下、JIS B9920に準拠し、測定した清浄度がクラス10で、露点温度が -80°C 以下、酸素濃度0.8ppmのグローブボックスへ移した。

[0244] グローブボックス中にて、バルクヘテロジャンクション層用塗布液を下記のように調製し、スピンコーターにて、500rpm、60秒の条件で塗布し、バルクヘテロジャンクション層を設けたのち、室温で30分乾燥させた。

[0245] (バルクヘテロジャンクション層用塗布液)

クロロベンゼン	1.0g
プレクストロニクス社製プレックスコアOS2100	15mg
Aldrich社製PCBM	15mg

ついで、電子輸送層用塗布液を下記のように調製し、スピンコーターにて、1500rpm、30秒の条件で塗布し、電子輸送層を設けた。

[0246] (電子輸送層用塗布液)

トルエン 1.0ml

ET-A 2.5mg

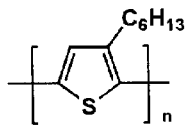
電子輸送層まで設けた基板を、大気暴露させずに、蒸着機に移動し、 4×10^{-6} Pa まで減圧した。なお、タングステン製抵抗加熱ボートに、アルミニウムを入れ、蒸着機内に取り付けておいた。

[0247] 続いて、タングステン製タンタル加熱ボートに通電し加熱し、蒸着速度 $1 \sim 2 \text{ nm/s}$ で膜厚 100 nm の陰極を付けた。

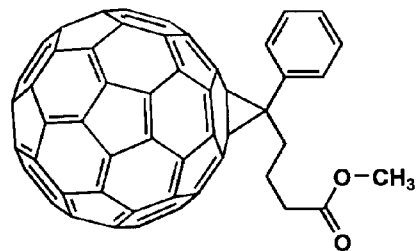
[0248] 得られた有機光電変換素子 31 は、空素雰囲気下でアルミニウムキャップと UV 硬化樹脂 (ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR5570-B1) を用いて封止を行った。

[0249] [化 31]

プレックスコア OS2100



PCBM



[0250] (本発明の有機光電変換素子 32 ～ 34 の作製)

本発明の有機光電変換素子 31 の作製において、電子輸送層の塗布溶媒を、表 5 に記載の溶媒に変更した以外は比較の有機光電変換素子 1 と同様にして、有機光電変換素子 32、33 を合成した。また、電子輸送層の材料を、アルドリッチ製チタニイソプロポキシドに変更し、塗布溶媒を表 5 に記載の溶媒に変更した以外は比較の有機光電変換素子と同様にして、本発明の有機光電変換素子 34 を作成した。

[0251] 得られた有機光電変換素子 31 ～ 34 を大気下に取り出し、ソーラシミュレーターの光を 100 mW/cm^2 (AM1.5G) の照射強度で照射して、電圧－電流特性を測定し、変換効率を測定した。

[0252] 有機光電変換素子31の光電変換効率をそれぞれ100としたときの相対値にて他の素子の評価を行い表に示す。なお、A～Eの区分は以下の通り。

[0253] (光電変換効率)

A: 200以上

B: 160以上900未満

C: 130以上160未満

D: 100以上130未満

E: 10未満

[0254] 表5]

有機光電変換素子	電子輸送層材料	塗布溶媒	光電変換効率	備考
31	ET-A	トルエン	E	比較例
32	ET-A	含F溶媒A	A	実施例
33	ET-A	含F溶媒B	A	実施例
34	チタンイソプロポキシド	含F溶媒A	B	実施例

[0255] 表5の通り、電子輸送層の塗布溶媒として含フッ素溶媒を含む混合溶媒を用いたものについては良好な特性を示すことが分かる。

請求の範囲

- [1] 某板上に、少なくとも有機層A、有機層Bをこの順に積層して機能層を形成する工程を含む、有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、少なくとも有機層Aを成膜した後、有機層A上に、有機層Bを、含フッ素溶媒を用いて塗布、形成することを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [2] 前記有機エレクトロニクス素子が有機エレクトロルミネッセンス素子であって、有機層Aが発光層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [3] 発光層が非極性溶媒を用いて塗布、形成されることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [4] 有機層Bが電子輸送層であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [5] 発光層がリン光発光性化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第2項～第4項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [6] 発光層が低分子化合物からなることを特徴とする請求の範囲第2項～第5項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [7] 請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、含フッ素溶媒がフッ素含有アルコールであることを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [8] 請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、含フッ素溶媒が、フッ素を含まない極性溶媒と混合して用いられることを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [9] 請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、有機層Bを、含フッ素溶媒を用いて塗布する以前に、架橋された有機層を一層以上設けることを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [10] 請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、含フッ素溶媒を用いて成膜された有機層B上に、金属或いは金属化合物の層を積層することを特徴とする有機エレクトロニクス素子の製造方法。

- [11] 前記有機エレクトロニクス素子が有機光電変換素子であって、有機層Aがバルクヘテロジャンクション層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [12] バルクヘテロジャンクション層が非極性溶媒を用いて塗布、形成されることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [13] 有機層Bが電子輸送層であることを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。
- [14] 有機層Bが、**か**レポリン環またはジアザ**か**レバゾール環を有する有機物を含有する層であることを特徴とする請求の範囲第11～第13項のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006 .01) i , H01H51/42 (2006 .01) i , H01H51/50 (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 , H01L51/42 , 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	1996-2009
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2009	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho
								1994-2009

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 2006-278101 A (Seiko Epson Corp.), 12 October, 2006 (12.10.06), Claim 1; Par. Nos. [0005] to [0007], [0011] to [0012], [0068] to [0071] & US 2006/0223221 A1 & KR 2006-0105495 A & CN 1841703 A	1, 10 2-9, 11-14
Y	JP 2001-284045 A (Honda Motor Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Par. Nos. [0029] to [0047] (Family: none)	2-9, 11-14
Y	JP 2004-247279 A (Seiko Epson Corp.), 02 September, 2004 (02.09.04), Par. Nos. [0042] to [0043] & US 2004/0207312 A1 & TW 228381 B & CN 1525800 A	2-9, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
15 January, 2009 (15.01.09)Date of mailing of the international search report
27 January, 2009 (27.01.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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 2004-265672 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims 1 to 2; Par. Nos. [[0008] to [[0014], [[0024] to [[0033] (Family: none)	2-9, 11-14
Y	JP 2002-216956 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0005], [0054], [0061] (Family: none)	2-9, 11-14
Y	WO 2007/114244 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 11 October, 2007 (11.10.07), Claims 1, 5 (Family: none)	2-9, 11-14
Y	JP 2006-278585 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 12 October, 2006 (12.10.06), Par. Nos. [0071] to [0072] (Family: none)	2-9, 11-14
Y	JP 2007-95782 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 12 April, 2007 (12.04.07), Par. Nos. [0034] to [0037] (Family: none)	2-9, 11-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl H05B33/10(2006.01)i, H01L51/42 (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 (IPC))

IntCl H05B33/10, H01L51/42, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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 ^ホ	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 請求の範囲の番号
X	JP 2cm6-2781 cm A (セイコーエプソン株式会社) 2006.1頁 12, [請求項 1], [0005] - [0007], [0011] - [001	1, 10
Y	2], [0068] - [0071] & US 2cm6/CC23221 A1 & KR 2006-0105495 A & CM 18417CC A	2-9, 11-14
Y	JP 2cm1-284045 A (本田技研工業株式会社) 20cm.1頁 12, [0029] - [0047] (7ファミリーなし)	2-9, 11-14

洋 C欄の続きにも文献が列挙されている。

ヴ パテントファミリーに関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー

IA」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

IE」国際出願日前の出願または特許であるか、国際出願日後に公表されたもの

IL」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)

IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

rp」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の役に公表された文献

IT」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

IX」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

IY」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

I&J 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.01.2009

国際調査報告の発送日

27.01.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関3丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

東松 修太郎

20

3208

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-247279 A (セイコーエプソン株式会社) 2004. 09. 02, [0042] - [0043] & US 2004/0207312 A1 & TW 228381 B & CN 1525800 A	2-9, 11-14
Y	JP 2004-265672 A (旭硝子株式会社) 2004. 09. 24, [請求項1] - [請求項2], [0008] - [0014], [0024] - [0033] (ファミV- なし)	2-9, 11-14
Y	JP 2002-216956 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 08. 02, [請求項1] - [請求項3], [0005], [0054], [0061] (ファミV- なし)	2-9, 11-14
Y	wo 2007/114244 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 10. 11, 特許請求の範囲第1項及び第5項 (ファミV- なし)	2-9, 11-14
Y	JP 2006-278585 A (大日本印刷株式会社) 2006. 10. 12, [0071] - [0072] (ファミV- なし)	2-9, 11-14
Y	JP 2007-95782 A (松下電工株式会社) 2007. 04. 12, [0034] - [0037] (ファミV- なし)	2-9, 11-14