

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6440654号  
(P6440654)

(45) 発行日 平成30年12月19日(2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日(2018.11.30)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>H05B 33/10</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/10
<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/14 A
<b>H05B 33/02</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/02

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2016-121010 (P2016-121010)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成28年6月17日(2016.6.17)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2017-224573 (P2017-224573A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成29年12月21日(2017.12.21)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成30年4月5日(2018.4.5)		弁理士 長谷川 芳樹
早期審査対象出願		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100124062
			弁理士 三上 敬史
		(74) 代理人	100176658
			弁理士 和田 謙一郎
		(72) 発明者	吉岡 秀益
			愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機電子素子の製造方法及び機能層の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機電子素子の製造方法であって、

所定の機能を有する機能層用の塗布液をプラスチック基板に塗布して塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、

赤外線加熱炉内で前記塗布膜に赤外線を照射して前記塗布膜を加熱硬化させることによって、前記機能層を形成する加熱工程と、  
を備え、

前記加熱工程では、前記赤外線加熱炉が有しており前記プラスチック基板の周囲において前記プラスチック基板と離間して配置されている部材を冷却対象として100以下に冷却しながら、前記塗布膜を前記赤外線で加熱硬化する、  
有機電子素子の製造方法。

【請求項2】

前記塗布液は、架橋性基を有する材料を含んでおり、

前記加熱工程では、前記赤外線により前記架橋性基を架橋させることによって、前記塗布膜を加熱硬化する、

請求項1に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項3】

前記加熱工程では、前記赤外線加熱炉が有する部材である炉壁の一部を100以下に冷却しながら、前記塗布膜を前記赤外線で加熱硬化する、

10

20

請求項 1 又は 2 に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項 4】

前記炉壁のうち前記プラスチック基板の厚さ方向において上側及び下側の領域を 1 0 0 以下に冷却しながら、前記塗布膜を前記赤外線で加熱硬化する、  
請求項 3 に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項 5】

前記加熱工程では、前記赤外線加熱炉内において、前記プラスチック基板を搬送しながら前記赤外線を前記塗布膜に照射し、  
前記炉壁のうち、前記プラスチック基板の搬送経路をトンネル状に取り囲む領域を 1 0 0 以下に冷却しながら、前記塗布膜を前記赤外線で加熱硬化する、  
請求項 3 または 4 に記載の有機電子素子の製造方法。

10

【請求項 6】

前記赤外線加熱炉は、前記赤外線加熱炉の炉壁と前記プラスチック基板との間に少なくとも一つの冷却部材を有し、  
前記赤外線加熱炉の炉壁の一部と共に、前記冷却部材を 1 0 0 以下に冷却しながら、前記塗布膜を前記赤外線で加熱硬化する、  
請求項 3 ~ 5 の何れか一項に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項 7】

前記赤外線加熱炉は、前記赤外線加熱炉の炉壁と前記プラスチック基板との間に配置される冷却部材を有し、  
前記冷却部材を 1 0 0 以下に冷却しながら、前記塗布膜を前記赤外線で加熱硬化する、

20

請求項 1 又は 2 に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項 8】

前記赤外線加熱炉は、前記プラスチック基板の厚さ方向において上側及び下側にそれぞれ配置される前記冷却部材を有する、  
請求項 7 に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項 9】

前記加熱工程では、前記赤外線加熱炉内において、前記プラスチック基板を搬送しながら前記赤外線を前記塗布膜に照射し、  
前記冷却部材は、前記プラスチック基板の搬送経路を取り囲むようにトンネル状に形成されている、  
請求項 7 に記載の有機電子素子の製造方法。

30

【請求項 10】

前記プラスチック基板に入射する前記赤外線のうち、波長範囲 5 . 0  $\mu\text{m}$  ~ 1 0 . 0  $\mu\text{m}$  の赤外線の量が、波長範囲 1 . 2  $\mu\text{m}$  ~ 5 . 0  $\mu\text{m}$  の赤外線の量の 3 分の 1 以下である、  
請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項 11】

1 0 0 以下に冷却される前記部材において、波長範囲 5 . 0  $\mu\text{m}$  ~ 1 0 . 0  $\mu\text{m}$  の赤外線の平均吸収率が 8 0 % 以上である、  
請求項 1 ~ 1 0 の何れか一項に記載の有機電子素子の製造方法。

40

【請求項 12】

前記加熱工程では、前記プラスチック基板又は前記塗布膜の何れか一方に、不活性ガスを吹き付ける、  
請求項 1 ~ 1 1 の何れか一項に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項 13】

前記プラスチック基板は、帯状を呈すると共に、可撓性を有し、  
前記プラスチック基板の長手方向の長さが、短手方向の長さの 1 0 倍以上である、  
請求項 1 ~ 1 2 の何れか一項に記載の有機電子素子の製造方法。

50

## 【請求項 14】

所定の機能を有する機能層用の塗布液をプラスチック基板に塗布して塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、

赤外線加熱炉内で前記塗布膜に赤外線を照射して前記塗布膜を加熱硬化させることによって、前記機能層を形成する加熱工程と、  
を備え、

前記加熱工程では、前記赤外線加熱炉が有しており前記プラスチック基板の周囲において前記プラスチック基板と離間して配置されている部材を冷却対象として100以下に冷却しながら、前記塗布膜を前記赤外線で加熱硬化する、  
機能層の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機電子素子の製造方法及び機能層の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」という場合がある）、有機光電変換素子、有機薄膜トランジスタ等の有機電子素子は、基板上に設けられており所定の機能を有する機能層を有する。

## 【0003】

20

上記機能層の形成方法の例として、特許文献1の技術が知られている。特許文献1では、まず、架橋性基を有しており機能層（特許文献1における導電性薄膜）の材料である高分子化合物を含む塗布液を基板上に塗布して塗布膜を形成する。その後、赤外線ヒータから塗布膜に赤外線を照射し、その赤外線により架橋性基を架橋させることで塗布膜を加熱硬化して、機能層を形成する。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】国際公開第2013/180036号

## 【発明の概要】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

特許文献1のように、基板上に形成された塗布膜を赤外線加熱する際には、通常、赤外線加熱炉内で塗布膜の赤外線加熱が実施される。塗布膜の赤外線加熱の工程では、赤外線ヒータからは放射状に赤外線が出射されるため、赤外線加熱炉内に配置された塗布膜付き基板の周囲の部材、例えば赤外線加熱炉の炉壁にも赤外線が入射する。この場合、赤外線が入射した部材は加熱され、遠赤外線輻射が生じる。

## 【0006】

有機電子素子の基板として、有機電子素子が可撓性を有するように、近年、プラスチック基板が用いられる傾向にある。プラスチック基板は、赤外線のうち、遠赤外線（例えば波長範囲5.0μm～10.0μmの赤外線）を近赤外線（例えば波長範囲1.2μm～5.0μmの赤外線）より吸収し易い。そのため、上記のように、例えば赤外線加熱炉の炉壁が赤外線により加熱され、遠赤外線輻射が生じると、その遠赤外線によってプラスチック基板が不要に加熱される。このようにプラスチック基板が加熱されると、プラスチック基板にダメージ（変形など）が生じ、有機電子素子の製造歩留まりが低下するという問題があった。

40

## 【0007】

したがって、本発明は、プラスチック基板へのダメージを低減しながら製造歩留まりの向上を図り得る有機電子素子の製造方法及び機能層の形成方法を提供することを目的とする。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の一側面に係る有機電子素子の製造方法は、有機電子素子の製造方法であり、所定の機能を有する機能層用の塗布液をプラスチック基板に塗布して塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、赤外線加熱炉内で上記塗布膜に赤外線を照射して上記塗布膜を加熱硬化させることによって、上記機能層を形成する加熱工程と、を備え、上記加熱工程では、上記赤外線加熱炉が有しており上記プラスチック基板の周囲において上記プラスチック基板と離間して配置されている部材を100℃以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線

## 【0009】

この製造方法における加熱工程では、上記赤外線加熱炉が有しており上記プラスチック基板の周囲において上記プラスチック基板と離間して配置されている部材を100℃以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線

## 【0010】

上記塗布液が、架橋性基を有する材料を含んでおり、上記加熱工程では、上記赤外線により上記架橋性基を架橋させることによって、上記塗布膜を加熱硬化してもよい。

## 【0011】

上記加熱工程では、上記赤外線加熱炉が有する部材である炉壁の一部を100℃以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線

## 【0012】

上記炉壁のうち上記プラスチック基板の厚さ方向において上側及び下側の領域を100℃以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線

## 【0013】

上記加熱工程では、上記赤外線加熱炉内において、上記プラスチック基板を搬送しながら上記赤外線を上記塗布膜に照射し、上記炉壁のうち、上記プラスチック基板の搬送経路をトンネル状に取り囲む領域を100℃以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線

## 【0014】

上記赤外線加熱炉が、上記赤外線加熱炉の炉壁と上記プラスチック基板との間に少なくとも一つの冷却部材を有し、上記赤外線加熱炉の炉壁の一部と共に、上記冷却部材を100℃以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線

## 【0015】

この場合、冷却部材が赤外線加熱炉の炉壁と上記プラスチック基板との間に配置されているので、赤外線照射部からの赤外線が冷却部材に遮られ、炉壁に到達しにくい。そのため、その炉壁から遠赤外線輻射が抑制される。冷却部材に赤外線が入射しても、冷却部材は100℃以下に冷却されていることから、冷却部材からの遠赤外線輻射も抑制されている。そのため、プラスチック基板への遠赤外線の入射が低減され得る。

## 【0016】

上記赤外線加熱炉は、上記プラスチック基板の厚さ方向において上側及び下側にそれぞれ配置される上記冷却部材を有してもよい。この場合、加熱工程で、上記プラスチック基板の厚さ方向において上側及び下側にそれぞれ配置された冷却部材が100以下に冷却される。プラスチック基板は、通常、厚さ方向に直交する表面（又は裏面）の面積は、側面より大きい。よって、上記のように、上記プラスチック基板の上側及び下側の領域が100以下に冷却され、それらの領域から遠赤外線輻射が低減すれば、プラスチック基板への遠赤外線の入射を効率的に抑制できる。

【0017】

上記加熱工程では、上記赤外線加熱炉内において、上記プラスチック基板を搬送しながら上記赤外線を上記塗布膜に照射し、上記冷却部材は、上記プラスチック基板の搬送経路を取り囲むようにトンネル状に形成されていてもよい。これにより、冷却部材がトンネル状に形成されており、プラスチック基板を囲んでいるので、炉壁への赤外線入射がより一層低減され、炉壁からの遠赤外線輻射を抑制できる。更に、トンネル状に形成された冷却部材も100以下に冷却されているので、冷却部材からの遠赤外線輻射も抑制され得る。よって、プラスチック基板の搬送経路を取り囲む領域から遠赤外線が、プラスチック基板により一層、入射し難い。

【0018】

上記プラスチック基板に入射する上記赤外線のうち、波長範囲 $5.0\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の赤外線の量が、波長範囲 $1.2\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ の赤外線の量の3分の1以下であってもよい。

【0019】

100以下に冷却される上記部材において、波長範囲 $5.0\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の赤外線（遠赤外線）の平均吸収率が80%以上であってもよい。これにより、上記部材により、プラスチック基板の温度上昇に寄与する上記波長範囲の赤外線が上記部材により多く吸収される。そして、上記部材は、100以下に冷却されているので、その部材に遠赤外線が吸収されても、その部材からの遠赤外線輻射は生じない。

【0020】

上記加熱工程では、上記プラスチック基板及び上記塗布膜の少なくとも一方に、不活性ガスを吹き付けてもよい。この場合、プラスチック基板が不活性ガスで冷却されるので、プラスチック基板の温度上昇を抑制できる。

【0021】

上記プラスチック基板は、帯状を呈すると共に、可撓性を有し、上記プラスチック基板の長手方向の長さが、短手方向の長さの10倍以上であってもよい。この場合、例えば、有機電子素子の製造方法にロールツーロール方式を適用可能であり、有機電子素子の生産性が向上し得る。

【0022】

本発明の他の側面である機能層の製造方法は、所定の機能を有する機能層用の塗布液をプラスチック基板に塗布して塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、赤外線加熱炉内で上記塗布膜に赤外線を照射して上記塗布膜を加熱硬化させることによって、上記機能層を形成する加熱工程と、を備え、上記加熱工程では、上記赤外線加熱炉が有しており上記プラスチック基板の周囲において上記プラスチック基板と離間して配置されている部材を100以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線で加熱硬化する。

【0023】

この製造方法では、加熱工程では、上記赤外線加熱炉が有しており上記プラスチック基板の周囲において上記プラスチック基板と離間して配置されている部材を100以下に冷却しながら、上記塗布膜を上記赤外線で加熱硬化する。ここで、100以下に冷却された部材に赤外線が入射しても遠赤外線の輻射が生じにくい。そのため、加熱工程で、プラスチック基板の不要な加熱が抑制されている。その結果、プラスチック基板に変形などのダメージが生じにくい。よって、上記機能層の製造方法を有機電子素子の製造に用いることで、有機電子素子の製造歩留まりの向上を図ることができる。

## 【発明の効果】

## 【0024】

本発明によれば、プラスチック基板へのダメージを低減しながら製造歩留まりの向上を図り得る有機電子素子の製造方法及び機能層の形成方法を提供し得る。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0025】

【図1】図1は、本発明に係る有機電子素子の製造方法で製造される有機電子素子の一例である有機EL素子の概略構成を示す模式図である。

【図2】図2は、図1に示した有機EL素子の製造方法のフローチャートである。

【図3】図3は、機能層の製造方法を説明する図面である。

【図4】図4は、図3に示した赤外線加熱炉のI-V I-V線に沿った断面構成の模式図である。

【図5】図5は、実施例1, 2に使用した赤外線加熱炉の概略構成を説明するための模式図である。

【図6】図6は、赤外線加熱炉の変形例の概略構成を説明するための模式図である。

【図7】図7は、赤外線加熱炉の他の変形例の概略構成を説明するための模式図である。

【図8】図8は、赤外線加熱炉の更に他の変形例の概略構成を説明するための模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0026】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。同一の要素には同一符号を付する。重複する説明は省略する。図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。説明中、「上」、「下」等の方向を示す語は、図面に示された状態に基づいた便宜的な語である。

## 【0027】

本実施形態では、有機電子素子が有機EL素子である形態について説明する。図1に模式的に示した、一実施形態に係る有機EL素子（有機電子素子）の製造方法で製造される有機EL素子10は、例えば曲面状又は平面状の照明装置、例えばスキャナの光源として用いられる面状光源、及び表示装置に用いられ得る。

## 【0028】

有機EL素子10は、プラスチック基板12と、陽極14と、有機EL部16と、陰極18と、を備える。有機EL素子10は、陽極14側から光を出射する形態、或いは、陰極18側から光を出射する形態を取り得る。以下では、断らない限り、陽極14側から光を出射する形態について説明する。

## 【0029】

## [プラスチック基板]

プラスチック基板12は、可視光（波長400nm～800nmの光）に対して透光性を有する。プラスチック基板12は、例えばフィルム状を呈し、可撓性を有する。プラスチック基板12の厚さは、例えば30μm以上700μm以下である。

## 【0030】

プラスチック基板12の材料(プラスチック材料)としては、例えばポリエーテルスルホン(PES)；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル樹脂；ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物；ポリアクリロニトリル樹脂；アセタール樹脂；ポリイミド樹脂；エポキシ樹脂が挙げられる。

## 【0031】

プラスチック基板12には、有機EL素子10を駆動するための駆動回路（例えば、薄膜トランジスタなどを含む回路）が形成されていてもよい。このような駆動回路は、通常

10

20

30

40

50

、透明材料から構成される。

【0032】

プラスチック基板12上には、バリア膜が形成されていてもよい。バリア膜は、水分をバリアする機能を有する。バリア膜は、ガス（例えば酸素）をバリアする機能を有してもよい。バリア膜は、例えば、ケイ素、酸素及び炭素からなる膜、又は、ケイ素、酸素、炭素及び窒素からなる膜であり得る。具体的には、バリア膜の材料の例は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等である。バリア膜の厚さの例は、100nm以上10μm以下である。

【0033】

[陽極]

陽極14は、プラスチック基板12上に設けられている。プラスチック基板12上にバリア膜が形成されている形態では、陽極14はバリア膜上に設けられる。陽極14には、光透過性を示す電極が用いられる。光透過性を示す電極としては、電気伝導度の高い金属酸化物、金属硫化物及び金属等の薄膜を用いることができ、光透過率の高い薄膜が好適に用いられる。陽極14は、導電体（例えば金属）からなるネットワーク構造を有してもよい。

【0034】

陽極14の材料としては、例えば酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、インジウム錫酸化物（Indium Tin Oxide：略称ITO）、インジウム亜鉛酸化物（Indium Zinc Oxide：略称IZO）、金、白金、銀、銅等が挙げられ、これらの中でもITO、IZO、又は酸化スズが好ましい。陽極14の材料には、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機物を用いてもよい。この場合、陽極14は、透明導電膜として形成され得る。

【0035】

陽極14の厚さは、光の透過性、電気伝導度等を考慮して決定することができる。陽極14の厚さは、通常、10nm～10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

【0036】

[有機EL部]

有機EL部16は、陽極14上に設けられている。有機EL部16は、陽極14及び陰極18に印加された電圧に応じて、電荷の移動、電荷の再結合等の有機EL素子10の発光に寄与する機能部である。

【0037】

有機EL部16は、正孔注入層FL1、正孔輸送層FL2、発光層FL3及び電子注入層FL5を含み、それらが、陽極14側から順に積層された積層体である。正孔注入層FL1、正孔輸送層FL2、発光層FL3及び電子注入層FL5は、それぞれ所定の機能を有する機能層である。有機EL部16は、発光層FL3を含んでいれば、例示したものに限定されない。

【0038】

正孔注入層FL1は、陽極14上に設けられており、陽極14から発光層FL3への正孔注入効率を改善する機能を有する層である。正孔注入層FL1の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように、適宜設定される。正孔注入層FL1の厚さは、例えば1nm～1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0039】

正孔注入層FL1の材料には、公知の正孔注入材料が用いられ得る。正孔注入材料としては、例えば酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム及び酸化アルミニウム等の酸化物、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）等のポリチオフェン誘導体、フェニルアミン化合物、スターバースト型アミン化合物、フタロシアニン化合物、アモルファスカーボン及びポリアニリンを挙げることができる。

## 【 0 0 4 0 】

正孔輸送層 F L 2 は、正孔注入層 F L 1 上に設けられており、陽極 1 4、正孔注入層 F L 1 又は陽極 1 4 により近い正孔輸送層 F L 2 から発光層 F L 3 への正孔注入を改善する機能を有する層である。正孔輸送層 F L 2 の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように、適宜設定される。正孔輸送層 F L 2 の厚さは、例えば 1 nm ~ 1 μm であり、好ましくは 2 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ~ 200 nm である。

## 【 0 0 4 1 】

正孔輸送層 F L 2 の材料には、公知の正孔輸送材料が用いられ得る。正孔輸送層 F L 2 の材料としては、例えばポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン若しくはその誘導体、ピラゾリン若しくはその誘導体、アリールアミン若しくはその誘導体、スチルベン若しくはその誘導体、トリフェニルジアミン若しくはその誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフエン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体等が挙げられる。正孔輸送層 F L 2 の材料としては、例えば特開 2012-144722 号公報に開示されている正孔輸送層材料も挙げられる。

## 【 0 0 4 2 】

発光層 F L 3 は、正孔輸送層 F L 2 上に設けられており、発光層 F L 3 は、所定の波長の光を発光する機能を有する層である。発光層 F L 3 の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定される。

## 【 0 0 4 3 】

発光層 F L 3 は、通常、主として蛍光及び/又はりん光を発光する有機物、或いは、該有機物とこれを補助するドーパントとから形成される。ドーパントは、例えば発光効率の向上、発光波長を変化させる等のために加えられる。発光層 F L 3 に含まれる有機物は、低分子化合物でも高分子化合物でもよい。発光層 F L 3 を構成する発光材料としては、下記の色素系材料、金属錯体系材料、高分子系材料、ドーパント材料等が挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

色素系の発光材料としては、例えばシクロペンダミン若しくはその誘導体、テトラフェニルブタジエン若しくはその誘導体、トリフェニルアミン若しくはその誘導体、オキサジアゾール若しくはその誘導体、ピラゾロキノリン若しくはその誘導体、ジスチリルベンゼン若しくはその誘導体、ジスチリルアリーレン若しくはその誘導体、ピロール若しくはその誘導体、チオフエン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン若しくはその誘導体、ペリレン若しくはその誘導体、オリゴチオフエン若しくはその誘導体、オキサジアゾールダイマー若しくはその誘導体、ピラゾリンダイマー若しくはその誘導体、キナクリドン若しくはその誘導体、クマリン若しくはその誘導体等が挙げられる。

## 【 0 0 4 5 】

金属錯体系の発光材料としては、例えば Tb、Eu、Dy などの希土類金属、又は Al、Zn、Be、Pt、Ir 等を中心金属に有し、オキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を配位子に有する金属錯体が挙げられる。金属錯体としては、例えばイリジウム錯体、白金錯体等の三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、アルミニウムキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ボルフィリン亜鉛錯体、フェナントロリンユーロピウム錯体等が挙げられる。

## 【 0 0 4 6 】

高分子系の発光材料としては、例えばポリパラフェニレンビニレン若しくはその誘導体、ポリチオフエン若しくはその誘導体、ポリパラフェニレン若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、ポリアセチレン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、上記色素材料及び金属錯体材

10

20

30

40

50



料の少なくとも一方を高分子化した材料等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

ドーパント材料としては、例えばペリレン若しくはその誘導体、クマリン若しくはその誘導体、ルブレン若しくはその誘導体、キナクリドン若しくはその誘導体、スクアリウム若しくはその誘導体、ポルフィリン若しくはその誘導体、スチリル色素、テトラセン若しくはその誘導体、ピラゾロン若しくはその誘導体、デカシクレン若しくはその誘導体、フェノキサゾン若しくはその誘導体等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

電子輸送層 F L 4 は、発光層 F L 3 上設けられており、陰極 1 8、電子注入層 F L 5、又は、陰極 1 8 により近い電子輸送層 F L 4 からの発光層 F L 3 への電子注入を改善する機能を有する層である。電子輸送層 F L 4 の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定される。電子輸送層 F L 4 の厚さは、例えば 1 nm ~ 1 μm であり、好ましくは 2 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ~ 200 nm である。

10

【 0 0 4 9 】

電子輸送層 F L 4 の材料には、公知の電子輸送材料が用いられ得る。電子輸送層 F L 4 を構成する電子輸送材料としては、例えばオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、ナフトキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は 8 - ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体などを挙げられる。

20

【 0 0 5 0 】

電子注入層 F L 5 は、電子輸送層 F L 4 上に設けられており、陰極 1 8 から発光層 F L 3 への電子注入効率を改善する機能を有する層である。電子注入層 F L 5 の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定される。電子注入層 F L 5 の厚さは、例えば 1 nm ~ 1 μm である。

【 0 0 5 1 】

電子注入層 F L 5 の材料には、公知の電子注入材料が用いられ得る。電子注入層 F L 5 の材料としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの 1 種類以上を含む合金、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、又はこれらの物質の混合物等が挙げられる。

30

【 0 0 5 2 】

アルカリ金属、アルカリ金属の酸化物、ハロゲン化物及び炭酸塩としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、フッ化ナトリウム、酸化カリウム、フッ化カリウム、酸化ルビジウム、フッ化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化セシウム、炭酸リチウム等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物及び炭酸塩としては、例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、酸化バリウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

この他に従来知られた電子輸送性の有機材料と、アルカリ金属の有機金属錯体を混合した層を電子注入層 F L 5 として利用することができる。この他に、国際公開第 1 2 / 1 3 3 2 2 9 号に記されたアルカリ金属塩を側鎖に含むイオン性高分子化合物なども電子注入層 F L 5 として用いることができる。

【 0 0 5 5 】

[ 陰極 ]

50

陰極 18 は、有機 EL 部 16 上に設けられている。陰極 18 の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、電気伝導度、耐久性等を考慮して設定される。陰極 18 の厚さは、通常、10 nm ~ 10 μm であり、好ましくは 20 nm ~ 1 μm であり、さらに好ましくは 50 nm ~ 500 nm である。

【0056】

陰極 18 の材料としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び周期表の 13 族金属等が挙げられる。陰極 18 としては、導電性金属酸化物及び導電性有機物等からなる透明導電性電極を用いてもよい。

【0057】

次に、有機 EL 素子 10 の製造方法の一例について、可撓性を有する帯状（又は長尺）のプラスチック基板 12 を利用して有機 EL 素子 10 を製造する場合を説明する。帯状のプラスチック基板 12 は、例えば長手方向の長さが、幅方向（短手方向）の 10 倍以上であるプラスチック基板である。有機 EL 素子 10 の製造方法は、図 2 に示したように、陽極形成工程 S10 と、有機 EL 部形成工程 S12 と、陰極形成工程 S14 と、を備える。

【0058】

[陽極形成工程]

陽極形成工程 S10 では、プラスチック基板 12 上に陽極 14 を形成する。帯状のプラスチック基板 12 を利用している場合、プラスチック基板 12 のうち長手方向に複数の有機 EL 素子形領域を設定し、各有機 EL 素子形成領域にそれぞれ陽極 14 を形成する。陽極 14 は、有機 EL 素子の製造において公知の方法で形成され得る。陽極 14 の形成方法としては、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、塗布法等が挙げられる。

【0059】

塗布法としては、例えば、インクジェット印刷法が挙げられるが、陽極 14 を形成可能な塗布法であれば、他の公知の塗布法でもよい。インクジェット印刷法以外の公知の塗布法としては、例えばマイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法及びノズルプリント法等が挙げられる。

【0060】

陽極 14 の材料を含む塗布液の溶媒は、陽極 14 の材料を溶解できる溶媒であればよい。溶媒としては、例えばクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩化物溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル溶媒等が挙げられる。

【0061】

[有機 EL 部形成工程]

有機 EL 部形成工程 S12 では、陽極 14 上に、有機 EL 部 16 を形成する。有機 EL 部 16 は、陽極 14 上に、正孔注入層 FL1、正孔輸送層 FL2、発光層 FL3、電子輸送層 FL4 及び電子注入層 FL5 を順に積層することによって、形成される。

【0062】

正孔注入層 FL1、正孔輸送層 FL2、発光層 FL3 及び電子注入層 FL5 を機能層 FL と称し、機能層 FL の形成方法（機能層の製造方法）を、図 3 及び図 4 を利用して説明する。図 3 は、機能層 FL の形成方法の概念図である。図 4 は、図 3 に示した赤外線加熱炉の IV - IV 線に沿った断面構成の模式図である。

【0063】

図 3 では、形成すべき機能層 FL の形成前に既に形成されている層を下地層 UL として図示している。下地層 UL は、例えば正孔注入層 FL1 に対して陽極 14 であり、正孔輸送層 FL2 に対して陽極 14 と正孔注入層 FL1 とであり、発光層 FL3 に対して陽極 14 と正孔注入層 FL1 と正孔輸送層 FL2 である。電子輸送層 FL4 及び電子注入層 FL5 に対する下地層 UL も同様に定義される。

## 【0064】

機能層F Lの形成方法は、塗布膜形成工程と、加熱工程とを有する。本実施形態において、塗布工程と、加熱工程とは、帯状のプラスチック基板12を、その長手方向（図3の白抜き矢印の方向）に搬送ローラRで搬送しながら順に実施する。

## 【0065】

## &lt;塗布膜形成工程&gt;

塗布膜形成工程では、図3に示したように、機能層F Lとなる材料を含む塗布液Lを、塗布装置20からプラスチック基板12上（具体的には下地層U L上に）に塗布し、塗布膜22を形成する。塗布装置20は、塗布法（用意された塗布液を塗布する方法）に応じたものであればよい。

10

## 【0066】

本実施形態のように、帯状のプラスチック基板12を搬送しながら実施する塗布法の例としては、スリットコート法（ダイコート法）、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ノズルブリント法等が挙げられる。塗布法がインクジェット印刷法である場合は、塗布装置20は、インクジェットノズルを含むインクジェット装置であればよい。

## 【0067】

機能層F Lの材料を含む塗布液Lの溶媒は、機能層F Lの材料を溶解できる溶媒であればよい。溶媒は、陽極形成工程S10の説明で挙げた溶媒と同様とし得る。

20

## 【0068】

塗布液Lは、架橋性基を含み得る。架橋性基は、機能層F Lが有機化合物を含む場合、その有機化合物が有してもよいし、或いは、架橋性基を有する材料として架橋剤を用いてもよい。

## 【0069】

架橋性基の例としては、ビニル基、エチニル基、ブテニル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルアミド基、メタクリロイル基、メタクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、小員環（例えばシクロプロパン、シクロブタン、エポキシド、オキセタン、ジケテン、エピスルフィド等）を有する基（たとえば、シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基、3員環又は4員環のラクトン基、及び、3員環又は4員環のラクタム基等）が挙げられる。

30

## 【0070】

架橋剤の例としては、ビニル基、エチニル基、ブテニル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシアルキル基、アクリロイルアミド基、メタクリロイル基、メタクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基、3員環又は4員環のラクトン基、及び3員環又は4員環のラクタム基からなる群から選ばれる重合可能な基を有する化合物を挙げることができる。架橋剤としては、例えば多官能アクリレートが好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）、トリスペンタエリスリトールオクタアクリレート（TPEA）などが挙げられる。

40

## 【0071】

塗布膜形成工程で、プラスチック基板12上に形成された塗布膜22は、プラスチック基板12の搬送に伴って搬送経路上に設けられた赤外線加熱炉24内に搬入される。

## 【0072】

## [加熱工程]

加熱工程では、赤外線加熱炉24内で塗布膜22を加熱硬化させて機能層F Lを形成する。加熱工程で使用する赤外線加熱炉24について説明する。赤外線加熱炉24は、図3及び図4に示したように、筐体26と、赤外線照射部28と、冷却機構30と、を有する

50

。

## 【 0 0 7 3 】

筐体 2 6 は、赤外線照射部 2 8 を収容しており、塗布膜 2 2 を加熱処理するための加熱空間 S を形成している。本実施形態において、筐体 2 6 は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向に延在している。筐体 2 6 は、箱状を呈し、筐体 2 6 を構成する天壁 3 2、底壁 3 4、側壁 3 6、3 8 (図 4 参照) 及び側壁 4 0、4 2 は、赤外線加熱炉 2 4 の炉壁として機能する。天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8、4 0、4 2 の材料の例は、ステンレス鋼 (以下、「SUS」と称する場合もある) である。天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向に延在している。側壁 4 0 及び側壁 4 2 は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向に実質的に直交している。側壁 4 0 及び側壁 4 2 のそれぞれには、プラスチック基板 1 2 が通過する搬入口 4 0 a 及び搬出口 4 2 a が形成されている。

10

## 【 0 0 7 4 】

筐体 2 6 には、加熱空間 S 内に不活性ガス G を供給するためのガス供給口 2 6 a が形成されてもよい。ガス供給口 2 6 a は、例えばプラスチック基板 1 2 の搬送方向における筐体 2 6 の他方の端部近傍に形成され得る。図 3 の例では、ガス供給口 2 6 a は、天壁に 3 2 に形成されているが、ガス供給口 2 6 a の形成箇所は、図 3 に例示した箇所に限定されない。不活性ガスの例は、アルゴンガスである。ガス供給口 2 6 a から不活性ガス G を筐体 2 6 内に供給することで、不活性ガス雰囲気下で機能層 F L を形成でき、水分による機能層 F L の劣化を抑制できる。このようにガス供給口 2 6 a が筐体 2 6 に形成されている場合、筐体 2 6 には、ガス供給口 2 6 a から加熱空間 S 内に供給された不活性ガス G を排出するためのガス排出口 2 6 b が形成されていてもよい。

20

## 【 0 0 7 5 】

ガス供給口 2 6 a が、プラスチック基板 1 2 の搬送方向における筐体 2 6 の一方の端部近傍に形成されている形態では、ガス排出口 2 6 b は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向における筐体 2 6 の一方の端部近傍に形成され得る。これにより、不活性ガス G をプラスチック基板 1 2 の長手方向に流すことができ、塗布膜 2 2 の加熱時にプラスチック基板 1 2 を不活性ガス G で冷却可能である。図 3 の例では、ガス排出口 2 6 b は、天壁に 3 2 に形成されているが、ガス排出口 2 6 b の形成箇所は、図 3 に例示した箇所に限定されない。以下の説明では、断らない限り、赤外線加熱炉 2 4 内に不活性ガス G を供給し、不活性ガス G 雰囲気下で機能層 F L を形成する形態を説明する。

30

## 【 0 0 7 6 】

一実施形態において、筐体 2 6 には、加熱空間 S 内に冷却風を供給するための冷却風導入口が形成されていてもよい。

## 【 0 0 7 7 】

赤外線照射部 2 8 は、複数の赤外線ランプ 4 4 を有する。図 4 に例示した形態では、赤外線照射部 2 8 は、3 本の赤外線ランプ 4 4 を有する。各赤外線ランプ 4 4 は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向に延びており、複数の赤外線ランプ 4 4 は並行に配置されている。赤外線ランプ 4 4 は、塗布膜 2 2 に赤外線 I R を照射可能に配置されていればよく、本実施形態では、図 3 及び図 4 に示したように、塗布膜 2 2 に対向する位置に配置されている。赤外線ランプ 4 4 は、通常、波長範囲  $1.2 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$  を含む赤外線 I R を出射する。図 4 では、赤外線照射部 2 8 は、複数の赤外線ランプ 4 4 を有する形態を例示しているが、赤外線照射部 2 8 は、赤外線ランプ 4 4 を少なくとも一つ有していればよい。

40

## 【 0 0 7 8 】

冷却機構 3 0 は、プラスチック基板 1 2 の搬送経路の周りを取り囲むように、筐体 2 6 に設けられた冷却ジャケット 4 6 を有し、筐体 2 6 を冷却する。具体的には、冷却ジャケット 4 6 は、天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 を覆うように設けられている。冷却ジャケット 4 6 は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向に延在している。

## 【 0 0 7 9 】

50

冷却ジャケット４６内には、冷却水Ｗが流れる空間が形成されている。冷却ジャケット４６は、冷却ジャケット４６の一方の端部側に形成された流入口４６ａから供給された冷却水Ｗを他方の端部側に形成された排出口４６ｂに向けて流す冷却水流路である。冷却ジャケット４６は、その内側に冷却水Ｗが流れ、冷却水Ｗによって筐体２６の一部（本実施形態では、天壁３２、底壁３４及び側壁３６、３８）を冷却可能に構成されていればよい。冷却機構３０としては、天壁３２、底壁３４及び側壁３６、３８内或いはそれらの内面若しくは外面に設けられた冷却水配管でもよい。

#### 【００８０】

筐体２６において、冷却機構３０で冷却される天壁３２、底壁３４及び側壁３６、３８の内面には、波長範囲５．０μｍ～１０．０μｍの赤外線を吸収する吸収剤でコーティングが施され、天壁３２、底壁３４及び側壁３６、３８それぞれの波長範囲５．０μｍ～１０．０μｍの赤外線の平均吸収率が８０％以上であってもよい。平均吸収率とは、当該波長領域のエネルギー吸収量を当該波長領域の照射エネルギーで割ったものである。ただし特定波長での赤外線吸収率と赤外線強度の積が特定波長のエネルギー吸収量であり、またこの特定波長におけるエネルギー吸収量を当該波長領域で積分したものを、当該波長領域のエネルギー吸収量と定義する。なお、天壁３２、底壁３４及び側壁３６、３８が赤外線の平均吸収率が８０％以上である材料から構成されている場合は、コーティングは不要である。

#### 【００８１】

上記赤外線加熱炉２４を利用した塗布膜２２の加熱工程について、より詳細に説明する。

#### 【００８２】

プラスチック基板１２上に形成された塗布膜２２が搬送されて赤外線加熱炉２４内に搬入口４０ａを通して搬入されると、赤外線照射部２８が赤外線ＩＲを塗布膜２２に照射する。これにより、塗布膜２２が加熱硬化されて機能層ＦＬが形成される。塗布液Ｌが架橋性を有する場合、赤外線ＩＲによる塗布膜２２の加熱により架橋反応（重合反応を含む）が生じる。これによって、架橋性基が架橋され、塗布膜２２が硬化して機能層ＦＬが形成される。

#### 【００８３】

このようにしてプラスチック基板１２上に形成された機能層ＦＬは、搬出口４２ａから搬出される。プラスチック基板１２の搬送速度は、赤外線照射部２８からの赤外線ＩＲによって、赤外線加熱炉２４を通過中に、塗布膜２２が加熱硬化され機能層ＦＬが形成されるように、調整されていればよい。

#### 【００８４】

上記のように塗布膜２２を硬化して機能層ＦＬを形成する際、冷却機構３０が有する冷却ジャケット４６内に冷却水Ｗを流し、筐体２６の内面、より具体的には、天壁３２、底壁３４及び側壁３６、３８の内面を１００℃以下に冷却する。冷却水Ｗの温度、流量などは、天壁３２、底壁３４及び側壁３６、３８の内面が１００℃以下になるように設定されればよい。

#### 【００８５】

加熱工程で、塗布膜２２を加熱硬化する際には、ガス供給口２６ａから不活性ガスＧを筐体２６内に供給し、筐体２６内を不活性ガス雰囲気下にしておく。また、ガス排出口２６ｂから不活性ガスＧを排出し、不活性ガスＧを筐体２６内で流しながら、不活性ガスＧをプラスチック基板１２及び塗布膜２２の少なくとも一方に吹き付けてもよい。

#### 【００８６】

正孔注入層ＦＬ１、正孔輸送層ＦＬ２、発光層ＦＬ３、電子輸送層ＦＬ４及び電子注入層ＦＬ５は、それぞれの層を形成する場合に、上記機能層ＦＬの形成方法を順に実施することで、陽極１４上に形成される。これらは、図３に示したように、プラスチック基板１２をその長手方向に搬送しながら連続的に実施され得る。

#### 【００８７】

## &lt; 陰極形成工程 &gt;

陰極形成工程 S 1 4 では、有機 E L 部 1 6 上に陰極 1 8 を形成する。陰極 1 8 の形成方法は、陽極 1 4 の形成方法と同様とし得るので、説明を省略する。

## 【 0 0 8 8 】

本実施形態では、帯状のプラスチック基板 1 2 に設定される複数の有機 E L 素子形成領域のそれぞれに陽極 1 4、有機 E L 部 1 6 及び陰極 1 8 を設けているため、上記陰極形成工程 S 1 6 の後に、切断工程を実施して、有機 E L 素子 1 0 を切り出す。切断工程の前又は後に、封止部材で有機 E L 素子 1 0 を封止する封止工程を実施してもよい。

## 【 0 0 8 9 】

陽極形成工程 S 1 0、有機 E L 部形成工程 S 1 2 及び陰極形成工程 S 1 4 は、帯状のプラスチック基板 1 2 が巻き取られた第 1 ロール（巻出しロール）からプラスチック基板 1 2 を繰り出して、第 2 ロール（巻取りロール）に巻き取る間に順次実施する、ロールツーロール方式で実施されてもよい。図 3 に示した機能層 F L の形成方法は、ロールツーロール方式で有機 E L 部 1 6 を形成する際の一部拡大図に対応する。陽極形成工程 S 1 0、有機 E L 部形成工程 S 1 4 及び陰極形成工程 S 1 6 の何れかの工程をロールツーロール方式で実施してもよい。

## 【 0 0 9 0 】

上記製造方法の作用効果について説明する。以下の説明においても、正孔注入層 F L 1、正孔輸送層 F L 2、発光層 F L 3 などを機能層 F L と称す。

## 【 0 0 9 1 】

上記製造方法では、有機 E L 部 1 6 を構成する正孔注入層 F L 1、正孔輸送層 F L 2、発光層 F L 3 等の機能層 F L を塗布法で形成している。すなわち、プラスチック基板 1 2 上に塗布膜 2 2 を形成した後に、塗布膜 2 2 を赤外線 I R で加熱硬化して、機能層 F L を形成している。

## 【 0 0 9 2 】

機能層 F L の形成に塗布法を採用していることから、図 3 に例示したように、プラスチック基板 1 2 を搬送しながら、連続的に塗布膜形成工程及び加熱工程を実施できる。更に、有機 E L 部 1 6 に含まれる機能層 F L は、通常、赤外線 I R のうち、波長範囲  $1.2 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  に吸収ピークを有し、赤外線 I R に含まれる波長範囲  $5.0 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$  の赤外線より波長範囲  $1.2 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  の赤外線をより多く吸収する傾向にある。そのため、波長範囲  $1.2 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$  を有する赤外線を塗布膜 2 2 に照射することで、塗布膜 2 2 を効率的に加熱できることから、加熱工程の時間を短縮できる。その結果、有機 E L 素子 1 0 の生産性が向上する。

## 【 0 0 9 3 】

波長範囲  $1.2 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  の赤外線は近赤外線に相当し、波長範囲  $5.0 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$  の赤外線は遠赤外線に相当することから、以下、波長範囲  $1.2 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  の赤外線及び波長範囲  $5.0 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$  の赤外線をそれぞれ単に近赤外線及び遠赤外線と称する場合もある。

## 【 0 0 9 4 】

本実施形態では、赤外線 I R を使用して塗布膜 2 2 を加熱する加熱工程において、赤外線加熱炉 2 4 が有する部材である筐体 2 6 の一部、すなわち、天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 を 100℃ 以下に冷却していることが重要である。この点を、筐体 2 6 の一部を冷却しない場合と比較して説明する。

## 【 0 0 9 5 】

まず、筐体 2 6 の一部を冷却しない場合について説明する。赤外線照射部 2 8 が有する赤外線ランプ 4 4 から赤外線 I R は放射状に出射されるので、赤外線ランプ 4 4 から出射された赤外線 I R は、塗布膜 2 2 の他、筐体 2 6 にも入射する。筐体 2 6 に赤外線 I R が入射すると、筐体 2 6 の温度が上昇する。温度上昇に伴い筐体 2 6 内面から遠赤外線輻射が生じ、筐体 2 6 からの遠赤外線がプラスチック基板 1 2 に入射する。

## 【 0 0 9 6 】

通常、プラスチック基板 12 の材料であるプラスチック材料は、近赤外線をほとんど吸収せず、遠赤外線をより多く吸収する吸収特性を有する。換言すれば、上記プラスチック材料は、プラスチック材料の吸収スペクトルにおいて、波長範囲  $1.2 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$  における積分値が、波長範囲  $5.0 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  における積分値より小さい、という吸収特性を有する。

【0097】

そのため、筐体 26 からの遠赤外線輻射が生じると、その遠赤外線がプラスチック基板 12 に吸収されることにより、プラスチック基板 12 の温度が不要に上昇する。プラスチック基板 12 の温度が上昇し、例えばガラス転移温度以上になると、プラスチック基板 12 が変形することから、後工程が実施できなかつたり、又は、製造された有機 EL 素子の不良品率が向上し、結果として、製造歩留まりが低下したりする。

10

【0098】

プラスチック基板 12 の遠赤外線に起因する温度上昇を抑制する観点からは、冷却ガスをプラスチック基板 12 に吹き付けることが考えられる。冷却ガスに空気を使用すると、機能層 FL の形成の際には、機能層 FL が劣化する傾向にあるため、機能層 FL の劣化防止のために不活性ガス G が使用することが考えられる。しかしながら、不活性ガス G を使用すると、有機 EL 素子の製造コストが増加する。

【0099】

更に、プラスチック基板 12 を冷却する手法としては、プラスチック基板 12 に接触している搬送ローラ R を冷却すること、又は、プラスチック基板 12 の搬送に、熱伝導率のよい金属製のベルトコンベアを使用することも考えられる。しかしながら、搬送ローラ R と搬送ローラ R との間又はベルトコンベアのつなぎ目では、プラスチック基板 12 が冷却されない。そのため、プラスチック基板 12 を介して塗布膜 22 の加熱状態が不均一になり、結果として、塗布膜 22 の硬化状態が不均一になり易い。これにより、後工程が実施できなかつたり、又は、製造された有機 EL 素子の不良品率が向上し、有機 EL 素子の製造歩留まりが低下したりする。

20

【0100】

これに対して、上記有機 EL 素子 10 の製造方法では、加熱工程において、赤外線加熱炉 24 が有する部材である筐体 26 の一部、すなわち、天壁 32、底壁 34 及び側壁 36、38 を 100 以下に冷却している。天壁 32、底壁 34 及び側壁 36、38 は、プラスチック基板 12 の周囲をトンネル状に取り囲んでいるので、赤外線照射によって塗布膜 22 を加熱する際に、プラスチック基板 12 の周囲においてプラスチック基板 12 から離れた位置にトンネル状に 100 以下に冷却された冷却領域が形成されている。

30

【0101】

赤外線 IR を吸収する部材が 100 以下に冷却されると、遠赤外線輻射が急激に生じにくくなる。そのため、前述したように、天壁 32、底壁 34 及び側壁 36、38 が冷却されて上記冷却領域が形成されていると、天壁 32、底壁 34 及び側壁 36、38 から遠赤外線輻射がほとんど生じない。これにより、プラスチック基板 12 への筐体 26 (赤外線加熱炉 24 の炉壁) からの遠赤外線入射が抑制される。例えば、冷却水 W の温度、流量などを調整することで、プラスチック基板 12 に入射する遠赤外線の量を、プラスチック基板 12 に入射する近赤外線の量の  $1/3$  以下にできる。そのため、プラスチック基板 12 の温度上昇が抑制され、プラスチック基板 12 の変形などのダメージが防止される。よって、有機 EL 素子 10 の製造歩留まりを向上できる。

40

【0102】

加熱工程において、不活性ガス G をプラスチック基板 12 及び塗布膜 22 の少なくとも一方に吹きつける形態では、不活性ガス G によっても、プラスチック基板 12 が冷却されるので、プラスチック基板 12 の温度上昇がより抑制される。このように、プラスチック基板 12 を冷却するために不活性ガス G を使用したとしても、天壁 32、底壁 34 及び側壁 36、38 を 100 以下に冷却していれば、天壁 32 などを 100 以下に冷却しない場合に比べて不活性ガス G の量を低減できるので、有機 EL 素子 10 の製造コストの低

50

減も図れる。

【 0 1 0 3 】

更に、冷却機構 3 0 で冷却される天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 は、プラスチック基板 1 2 から離して配置されている。そのため、プラスチック基板 1 2 に接触する搬送ローラ R を冷却する場合又は金属性のベルトコンベアを使用する場合のような、塗布膜 2 2 の加熱状態の不均一性が生じず、塗布膜 2 2 を均一に硬化できる。この観点からも有機 E L 素子 1 0 の製造歩留まりの向上が図れる。

【 0 1 0 4 】

1 0 0 以下に冷却される天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 の遠赤外線吸収率が 8 0 % 以上である形態では、筐体 2 6 内の遠赤外線がそれらに吸収されるので、筐体 2 6 内の遠赤外線の量を大幅に低減できる。その結果、プラスチック基板 1 2 の温度上昇をより一層抑制できる。天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 の遠赤外線吸収率が 8 0 % 以上であるとは、天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 の内面に遠赤外線を吸収する吸収剤のコーティングされることによって、天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6、3 8 の遠赤外線吸収率が 8 0 % 以上である場合も含む意味である。

【 0 1 0 5 】

可撓性を有し、例示したように長手方向の長さが幅方向の 1 0 倍以上である帯状のプラスチック基板 1 2 を用いて有機 E L 素子 1 0 を製造する場合には、前述したように、ロールツーロール方式を採用できる。この場合、プラスチック基板 1 2 を搬送しながら、有機 E L 素子 1 0 の製造方法が有する工程を連続して実施可能であることから、有機 E L 素子 1 0 の生産性が向上する。

【 0 1 0 6 】

次に、赤外線加熱炉 2 4 の部材の一部を 1 0 0 以下に冷却することの作用効果の検証実験について説明する。

【 0 1 0 7 】

この検証では、プラスチック基板 1 2 として、大きさが 2 4 m m × 2 4 m m × 0 . 7 m m 厚の基板を用いた。プラスチック基板 1 2 の材料は P E N であり、ガラス転移温度は、1 5 5 であつた。このプラスチック基板 1 2 を図 5 に示した赤外線加熱炉 2 4 A で加熱した。赤外線加熱炉 2 4 A は、箱状の筐体 2 6 と、3 つの赤外線ランプ 4 4 と、冷却機構 3 0 とを備えていた。

【 0 1 0 8 】

筐体 2 6 の材料は S U S であつた。筐体 2 6 には、冷却風導入口 2 6 c を形成し、冷却風導入口 2 6 c から離れた位置に、冷却風導入口 2 6 c と対向するように、冷却風拡散板 D P を配置した。冷却風拡散板 D P は、冷却風導入口 2 6 c と、赤外線ランプ 4 4 との間に配置されていた。冷却風拡散板 D P の材料は、S U S であつた。

【 0 1 0 9 】

3 つの赤外線ランプ 4 4 は、筐体 2 6 内において、プラスチック基板 1 2 に対向して配置されていた。赤外線ランプ 4 4 とプラスチック基板 1 2 との間の距離は、1 5 0 m m であつた。赤外線ランプ 4 4 とプラスチック基板 1 2 との間の距離は、3 つの赤外線ランプ 4 4 の中心を含む平面と、プラスチック基板 1 2 との間の距離である。プラスチック基板 1 2 を配置した。赤外線ランプ 4 4 からは、波長範囲 1 . 2 μ m ~ 1 0 . 0 μ m を含む赤外線 I R を出射した。

【 0 1 1 0 】

冷却機構 3 0 には、赤外線加熱炉 2 4 の場合と同様に、冷却ジャケット 4 6 を採用した。冷却ジャケット 4 6 は、冷却ジャケット 4 6 内に冷却水 W が流れるように構成されており、冷却ジャケット 4 6 は、筐体 2 6 の外面のうち冷却風導入口以外の領域を全て覆った。

【 0 1 1 1 】

( 実施例 1 )

実施例 1 では、赤外線ランプ 4 4 に 5 0 0 W の電力を供給することで、赤外線ランプ 4

10

20

30

40

50



4 から赤外線 I R をプラスチック基板 1 2 に 1 0 分間照射し、プラスチック基板 1 2 を加熱した。この加熱の際、冷却ジャケット 4 6 内に 1 7 の冷却水 W を流した。更に、冷却風導入口 2 6 c から冷却風として空気を 5 0 L / 分の流量で筐体 2 6 内に供給した。

#### 【 0 1 1 2 】

プラスチック基板 1 2 への赤外線 I R の照射開始から 1 0 分後に、筐体 2 6 の壁面温度、赤外線ランプ 4 4 の温度（ランプ温度）及びプラスチック基板 1 2 の温度（基板温度）を実測したところ、図 6 に示したように、それぞれ 5 2 、 2 0 0 及び 1 5 3 であった。これらの条件に基づいて、プラスチック基板 1 2 への近赤外線の入射量と、遠赤外線の入射量を、モンテカルロ法を利用したシミュレーションで計算した。その結果、表 1 に示したように、近赤外線の入射量は、 $7.8 \text{ kW/m}^2$  であり、遠赤外線の入射量は、 $2.4 \text{ kW/m}^2$  であった。

10

【表 1】

	壁面温度	基板温度	ランプ温度	近赤外線 入射量	遠赤外線 入射量
実施例 1	52℃	153℃	200℃	7.8 kW/m <sup>2</sup>	2.4 kW/m <sup>2</sup>
実施例 2	54℃	153℃	200℃	7.8 kW/m <sup>2</sup>	2.4 kW/m <sup>2</sup>

#### 【 0 1 1 3 】

（実施例 2）

20

実施例 2 では、冷却風導入口 2 6 c から冷却風を筐体 2 6 に入射しなかった点以外は、実施例 1 と同様の条件で、プラスチック基板 1 2 の加熱実験を行った。筐体 2 6 の壁面温度、赤外線ランプ 4 4 の温度（ランプ温度）及びプラスチック基板 1 2 の温度（基板温度）を実測したところ、上記表 1 に示したように、それぞれ 5 4 、 2 0 0 及び 1 5 3 であった。これらの条件に基づいて、プラスチック基板 1 2 への近赤外線の入射量と、遠赤外線の入射量を、実施例 1 の場合と同様に、モンテカルロ法を利用したシミュレーションで計算した。その結果、図 6 に示したように、近赤外線の入射量は、 $7.8 \text{ kW/m}^2$  であり、遠赤外線の入射量は、 $2.4 \text{ kW/m}^2$  であった。

#### 【 0 1 1 4 】

実施例 1 , 2 の結果から冷却ジャケットで筐体 2 6 を冷却することで、壁面温度を 1 0 0 以下に冷却できることがわかる。このように、壁面温度を 1 0 0 以下であれば、プラスチック基板 1 2 の温度を、プラスチック基板 1 2 の材料である P E N のガラス転移温度以下である 1 5 3 程度に抑えることができた。また、遠赤外線のプラスチック基板 1 2 の入射量を近赤外線の入射量に対して 3 分の 1 以下に低減できることがわかった。

30

#### 【 0 1 1 5 】

次に、機能層 F L の形成に使用する赤外線加熱炉の変形例について説明する。

#### 【 0 1 1 6 】

（変形例 1）

図 4 に示した形態では、筐体 2 6 が有する天壁 3 2、底壁 3 4 及び側壁 3 6 , 3 8 を冷却機構 3 0 が有する冷却ジャケット 4 6 で覆い、プラスチック基板 1 2 の搬送経路周りにトンネル状に冷却領域を形成した。しかしながら、例えば図 6 に示した赤外線加熱炉 2 4 B のように、プラスチック基板 1 2 の厚さ方向において上側及び下側に位置する天壁 3 2 及び底壁 3 4 に冷却機構 3 0 を構成する冷却ジャケット 4 6 を設け、天壁 3 2 及び底壁 3 4 を 1 0 0 以下に冷却してもよい。有機 E L 素子に使用されるプラスチック基板 1 2 の表面（図 6 において上側の面）及び裏面（図 6 において下側の面）は、通常、プラスチック基板 1 2 の側面より面積が大きい。よって、少なくとも天壁 3 2 及び底壁 3 4 を 1 0 0 以下に冷却し、それらからの遠赤外線輻射を抑制しておけば、プラスチック基板 1 2 への遠赤外線の入射が低減し易い。

40

#### 【 0 1 1 7 】

図 6 では、天壁 3 2 及び底壁 3 4 を冷却機構 3 0 で冷却する場合を変形例として例示し

50

たが、筐体 2 6 の一部が冷却機構 3 0 で 1 0 0 以下に冷却されればよい。

【 0 1 1 8 】

(変形例 2)

図 7 に示した赤外線加熱炉 2 4 C のように、筐体 2 6 とプラスチック基板 1 2 との間に配置された冷却部材 4 8 を有し、冷却部材 4 8 を冷却機構 3 0 A で冷却することで、冷却領域を形成してもよい。図 7 では冷却部材 4 8 の一例として、プラスチック基板 1 2 を囲むように形成されたトンネル状 (又は筒状) の冷却部材 4 8 を示している。

【 0 1 1 9 】

変形例 2 では、冷却部材 4 8 は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向に延在している。冷却部材 4 8 のプラスチック基板 1 2 の搬送方向に直交する断面の形状は、図 7 に示したように、四角形状 (正方形、長方形など) でもよいし、又は、円形でもよい。冷却部材 4 8 の材料は、S U S、鉄、セラミック等である。冷却機構 3 0 A は、図 7 に示したように、冷却部材 4 8 内に配置されており冷却水 W を流すための配管 5 0 を有し得る。配管 5 0 は、冷却部材 4 8 の外面又は内面に取り付けられてもよい。

【 0 1 2 0 】

この変形例 2 では、塗布膜 2 2 を赤外線 I R で加熱する際、冷却機構 3 0 A で冷却部材 4 8 を 1 0 0 以下に冷却する。冷却部材 4 8 は、プラスチック基板 1 2 を取り囲んでおり、赤外線照射部 2 8 も冷却部材 4 8 の内側に配置されている。よって、赤外線照射部 2 8 から照射され筐体 2 6 の内面に向かう赤外線 I R の多くは、冷却部材 4 8 で遮られる。そのため、赤外線 I R に起因した筐体 2 6 の内面からの遠赤外線輻射がプラスチック基板 1 2 に入射し難い。冷却部材 4 8 も 1 0 0 以下に冷却されているので、冷却部材 4 8 からの遠赤外線輻射も生じない。よって、加熱工程におけるプラスチック基板 1 2 のダメージを抑制しながら、塗布膜 2 2 を赤外線 I R で加熱可能である。

【 0 1 2 1 】

変形例 2 のように冷却部材 4 8 を赤外線加熱炉が有する形態では、筐体 2 6 の一部を更に冷却機構で 1 0 0 以下に冷却してもよい。

【 0 1 2 2 】

(変形例 3)

変形例 2 では、トンネル状の冷却部材 4 8 を例示したが、図 8 に示した赤外線加熱炉 2 4 D のように、プラスチック基板 1 2 の周囲の一部においてプラスチック基板 1 2 から離れた位置に、板状の冷却部材 4 8 を配置し、冷却機構 3 0 A で冷却部材 4 8 を冷却してもよい。変形例 3 では、変形例 2 と同様に、冷却部材 4 8 は、プラスチック基板 1 2 の搬送方向に延在している。冷却機構 3 0 A の例は、変形例 2 と同様である。板状の冷却部材 4 8 は、プラスチック基板 1 2 の周囲の一部に設けられていればよいが、図 8 に示したように、少なくともプラスチック基板 1 2 の上側及び下側にそれぞれ冷却部材 4 8 を設け、それらを 1 0 0 以下に冷却することで、プラスチック基板 1 2 の遠赤外線による温度上昇を抑制し易い。

【 0 1 2 3 】

変形例 3 の場合も変形例 2 の場合と同様に、筐体 2 6 の一部を更に冷却機構で 1 0 0 以下に冷却してもよい。

【 0 1 2 4 】

上記変形例 2 , 3 のように、冷却部材 4 8 を設ける場合、冷却部材 4 8 は、遠赤外線の平均吸収率が 8 0 % 以上の材料から構成されていてもよいし、又は、冷却部材 4 8 の少なくともプラスチック基板 1 2 側の面に、遠赤外線を吸収する吸収剤をコーティングして、冷却部材 4 8 の遠赤外線の平均吸収率が 8 0 % 以上であってもよい。これにより、筐体 2 6 内の遠赤外線を冷却部材 4 8 で吸収でき、冷却部材 4 8 を 1 0 0 以下に冷却することで、冷却部材 4 8 からの遠赤外線輻射を防止できる。その結果、プラスチック基板 1 2 への遠赤外線の入射を更に低減できる。

【 0 1 2 5 】

以上、本発明の種々の実施形態を説明したが、例示した種々の実施形態に限定されるも

10

20

30

40

50

のではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【0126】

例示したように、帯状のプラスチック基板を用いて、プラスチック基板をその長手方向に搬送しながら加熱工程を実施する形態では、赤外線加熱炉が有する部材(例えば、筐体の一部、冷却部材など)を100以下に冷却して形成する冷却領域は、プラスチック基板の搬送方向において、一部に形成されていればよい。複数の上記冷却領域が、上記搬送方向において離散的に形成されていてもよい。例えば、複数の冷却領域が、プラスチック基板の搬送方向に離散的に形成されていても、隣接する冷却領域と冷却領域のつなぎ目と、プラスチック基板12とは離れているため、塗布膜22の加熱温度に差が生じにくい。

10

#### 【0127】

冷却機構が使用する冷媒として水を例示した。しかしながら、冷媒は、水に限定されず、例えば冷やされた空気、不凍液等を使用してもよい。冷却機構は冷媒を使用しなくてもよく、例えばペルチェ素子等も有り得る。

#### 【0128】

有機EL部は、前述したように発光層以外の他の機能層を含む積層体でもよい。各種の機能層を含む有機EL素子の層構成の例を以下に示す。図1に示した有機EL素子の構成は、以下のg)の構成に対応する。

a) 陽極 / 発光層 / 陰極

b) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極

20

c) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

d) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

e) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

f) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

g) 陽極 / 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

h) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

i) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

記号「/」は、記号「/」の両側の層同士が接合していることを意味している。上記f)の構成が図1に示した構成に対応する。

30

#### 【0129】

正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方が電子の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が電子ブロック層と称される場合もある。電子注入層及び電子輸送層の少なくとも一方が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が正孔ブロック層と称される場合もある。

#### 【0130】

有機EL素子は単層の発光層を有していても2層以上の発光層を有していてもよい。上記a)～i)の層構成のうちのいずれか1つにおいて、陽極と陰極との間に配置された積層構造を「構造単位I」とすると、2層の発光層を有する有機EL素子の構成として、例えば、下記j)に示す層構成を挙げることができる。2個ある(構造単位I)の層構成は互いに同じであっても、異なってもよい。

40

j) 陽極 / (構造単位I) / 電荷発生層 / (構造単位I) / 陰極

#### 【0131】

ここで電荷発生層とは、電界を印加することにより、正孔と電子とを発生する層である。電荷発生層としては、例えば酸化バナジウム、ITO、酸化モリブデンなどからなる薄膜を挙げることができる。

#### 【0132】

「(構造単位I) / 電荷発生層」を「構造単位II」とすると、3層以上の発光層を有する有機EL素子の構成として、例えば、以下のk)に示す層構成を挙げることができる。

k) 陽極 / (構造単位II) x / (構造単位I) / 陰極

50

## 【 0 1 3 3 】

記号「 $\times$ 」は、2以上の整数を表し、「(構造単位 I I)  $\times$ 」は、(構造単位 I I) が  $\times$  段積層された積層体を表す。また複数ある(構造単位 I I)の層構成は同じでも、異なってもよい。電荷発生層を設けずに、複数の発光層を直接的に積層させて有機 E L 素子を構成してもよい。

## 【 0 1 3 4 】

プラスチック基板 1 2 に形成される電極を陽極として説明したが、プラスチック基板が側に陰極が設けられてもよい。

## 【 0 1 3 5 】

有機機能層を有する有機電子素子の製造方法は、例示した有機 E L 素子の他、有機トランジスタ(有機電子素子)、有機光電変換素子(有機電子素子)及び有機太陽電池((有機電子素子))といった、所定の機能層を有する有機電子素子の製造方法に適用し得る。

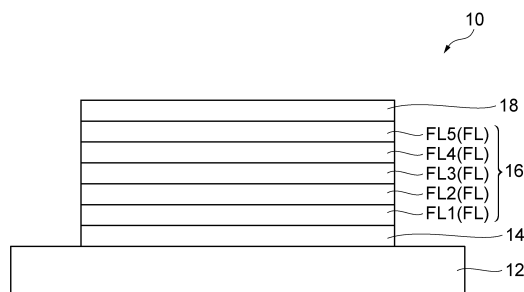
## 【符号の説明】

## 【 0 1 3 6 】

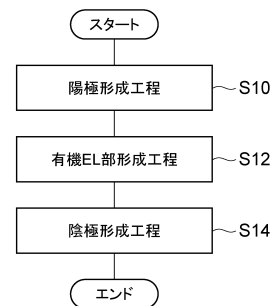
1 0 ... 有機 E L 素子(有機電子素子)、2 2 ... 塗布膜、2 4 , 2 4 A , 2 4 B , 2 4 C , 2 4 D ... 赤外線加熱炉、2 6 ... 筐体(赤外線加熱炉が有する部材)、2 8 ... 赤外線照射部、3 0 ... 冷却機構、3 0 , 3 0 A ... 冷却機構、3 2 ... 天壁(炉壁)、3 4 ... 底壁(炉壁)、3 6 , 3 8 , 4 0 , 4 2 ... 側壁(炉壁)、4 8 ... 冷却部材、F L ... 機能層、L ... 塗布液。

10

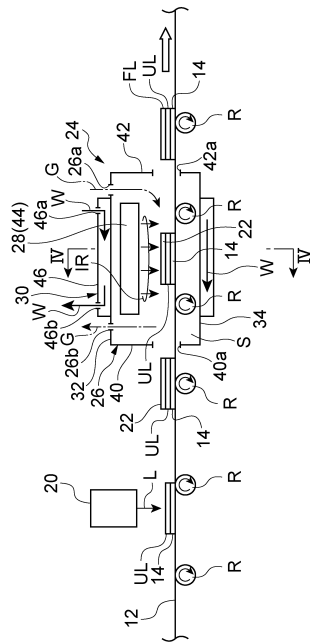
## 【 図 1 】



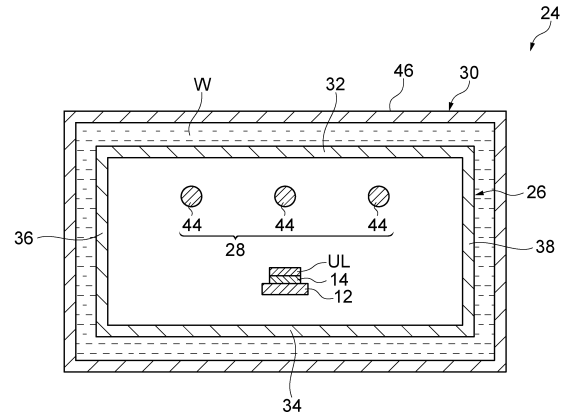
## 【 図 2 】



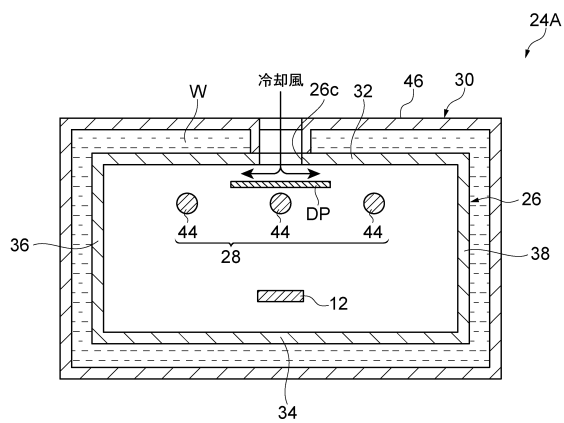
【図 3】



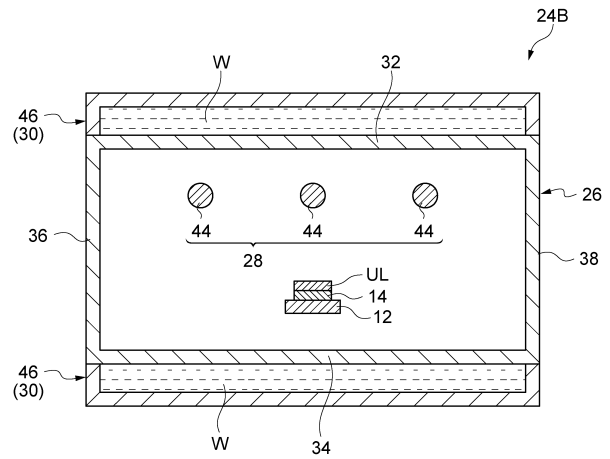
【図 4】



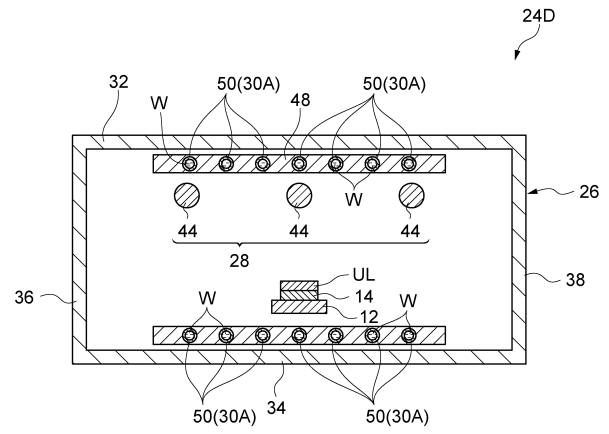
【図 5】



【図 6】



【圖 8】



---

フロントページの続き

審査官 中山 佳美

- (56)参考文献 特開2006-100134(JP,A)  
特開2003-194467(JP,A)  
特開2008-226642(JP,A)  
国際公開第2013/180036(WO,A1)  
特開2006-085933(JP,A)  
特開2005-081697(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 51/50 - 51/56  
H01L 27/32  
H05B 33/00 - 33/28