

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/199802 A1

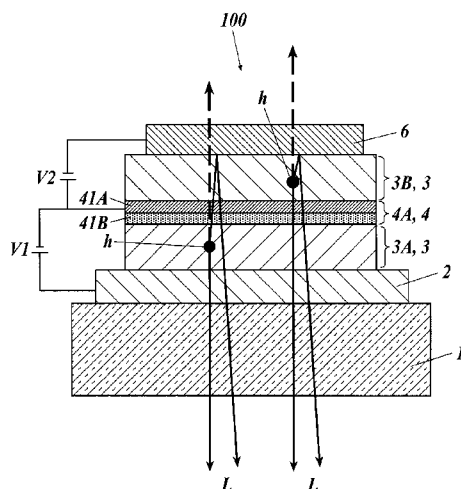
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063730
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 23 日(23.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-122488 2013 年 6 月 11 日(11.06.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中山 依子(NAKAYAMA, Yoriko); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 大谷 博史(OHTANI, Hirofumi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 3 号 東京宝塚ビル 17 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

FIG.1



(57) Abstract: An organic EL element (100) having, on a transparent substrate (1) in the stated order, a transparent electrode (2), an organic functional layer unit (3), and an electrode (6) forming a pair with the transparent electrode (2). A method for manufacturing the organic EL element (100) is provided with: a step for forming an element precursor, and a step for irradiating a predetermined region of the element precursor with light. The element precursor satisfies the condition $\Delta E_{xy} \geq 0.05$, where 0° represents the angle orthogonal to the transparent substrate (1), and ΔE_{xy} represents the chromaticity difference in the reflected colors within a range in which the tilt angle with respect to the transparent substrate (1) is 0° to 80° .

(57) 要約: 有機EL素子(100)は、透明基板(1)上に、透明電極(2)と、有機機能層ユニット(3)と、透明電極(1)と対をなす電極(6)とを、この順に有する。有機EL素子(100)の製造方法では、透明基板(1)に対し直交する角度を 0° と、透明基板(1)に対する $0 \sim 80^\circ$ の傾斜角度の範囲内での反射色の色度差を ΔE_{xy} としたとき、 $\Delta E_{xy} \geq 0.05$ の条件を満たす素子前駆体を形成する工程と、前記素子前駆体の所定領域に光を照射する工程と、を備える。

WO 2014/199802 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、詳しくは、非発光時には観察する角度により色調が変化し、発光時には明瞭な発光パターンを形成しうる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（以下、「ＥＬＤ」と略記する。）がある。ＥＬＤの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機ＥＬ素子」と略記する。）が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は、平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

[0003] 一方、有機ＥＬ素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟持した構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、エキシトンが失活する際に放出される光（蛍光あるいはリン光）を利用して発光する素子である。有機ＥＬ素子の性能としては、数Ｖ～数十Ｖ程度の電圧で発光が可能であり、さらに自己発光型であるため、視野角に富み、視認性が高い。また、有機ＥＬ素子は、薄膜型の完全固体素子であるため、省スペース、携帯性等の観点から注目されている。また、完全固体素子の特性を十分に活かすため、基板をリジッドなものからフレキシブル性のプラスチックやメタルフォイルにして、フレキシブルな素子を作製することも検討されつつある。

[0004] また、有機ＥＬ素子は、従来から実用に供されてきた主要な光源、例えば、発光ダイオードや冷陰極管と異なり、面光源であることも大きな特徴である。この特性を有効に活用できる用途として、照明用光源や様々なディスプ

レイのバックライトがあり、特に需要の増加が著しい液晶フルカラーディスプレイのバックライトとして好適に用いられている。

[0005] ところで、単一色の発光しかできない従来の素子に対して、特許文献１では、発光層に対しUV、レーザー、e-ビーム等を照射して発光機能を意図的に喪失させ（非発光領域を形成し）、発光時においてその非発光領域の存在に起因する発光パターンを形成しうる有機EL素子も開発されている（段落0026、0038、実施例1）。

しかしながら、特許文献１の技術は単に、発光時における発光パターン形成が対象とされており、非発光時における有機EL素子の価値の創出に言及するものではない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-28335号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、非発光時には観察する角度により色調が変化し、発光時には明瞭な発光パターンを形成しうる有機EL素子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、一定の色度差を有する素子前駆体を形成することで、観察する角度により色調を変化させることができ、さらに素子前駆体の所定領域に光を照射することで、当該所定領域を非発光領域とすることができることを見出し本発明に至った。

[0009] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

1. 透明基板上に、透明電極と、有機機能層ユニットと、前記透明電極と対をなす電極とを、この順に有する有機EL素子の製造方法において、

前記透明基板に対し直交する角度を 0° と、前記透明基板に対する $0 \sim 80^\circ$ の傾斜角度の範囲内での反射色の色度差を ΔE_{xy} としたとき、 $\Delta E_{xy} \geq 0.05$ の条件を満たす素子前駆体を形成する工程と、

前記素子前駆体の所定領域に光を照射する工程と、

を備えることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

[0010] 2. 第1項に記載の有機EL素子の製造方法において、

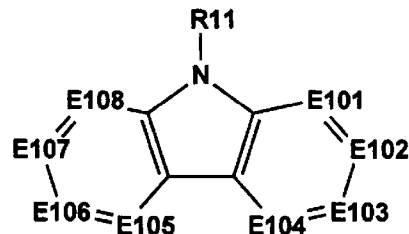
前記透明電極として、銀又は銀を主成分とする合金の層を、前記透明基板上に形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

[0011] 3. 第1項に記載の有機EL素子の製造方法において、

前記透明電極として、銀又は銀を主成分とする合金の金属層と、一般式(1)で表される構造を有する化合物を含有する窒素含有層とを、前記透明基板上に形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

[0012] [化1]

一般式(1)



[0013] [一般式(1)中、E101～E108は各々 $-C(R12)=$ 又は $-N=$ を表し、E101～E108のうち少なくとも1つは $-N=$ である。R11及びR12は各々水素原子又は置換基を表す。]

[0014] 4. 第1項～第3項のいずれか一項に記載の有機EL素子の製造方法において、

前記透明基板として樹脂フィルムを使用し、

前記素子前駆体に光を照射する工程では、波長 340 nm 以下の波長成分を含まない光を照射することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、非発光時には観察する角度により色調が変化し、発光時には明瞭な発光パターンを形成しうる有機EL素子の製造方法を提供することができる。

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

本発明に係る有機EL素子の製造方法では、 $\Delta E \times y \geq 0.05$ の条件を満たす素子前駆体を形成する工程を有することで、非発光時においても観察する角度により色調を変化させうると推察している。

さらに本発明に係る有機EL素子の製造方法では、素子前駆体の所定領域に光を照射する工程を有することで、有機機能層ユニットを構成する材料のうち発光現象に必須の化合物の機能を喪失させることができ、これにより明瞭な発光パターンを形成しうるものと推察している。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]二つの有機機能層ユニットを有する有機EL素子の構成の一例を示す概略断面図

[図2]三つの有機機能層ユニットを有する有機EL素子の構成の一例を示す概略断面図

[図3]二つの有機機能層ユニットを有する有機EL素子の構成の他の一例を示す概略断面図

[図4]三つの有機機能層ユニットを有する有機EL素子の構成の他の一例を示す概略断面図

[図5]有機EL素子と色度測定器との位置関係を側方から見た概略図

[図6]有機EL素子と色度測定器との位置関係を上方から見た概略図

[図7]有機EL素子と色度測定器との位置関係を上方から見た概略図

発明を実施するための形態

[0017] 本発明に係る有機EL素子の製造方法は、透明基板上に、透明電極と、有機機能層ユニットと、前記透明電極と対をなす電極とを、この順に有する有機EL素子の製造方法において、前記透明基板に対し直交する角度を 0° と

、前記透明基板に対する $0 \sim 80^\circ$ の傾斜角度の範囲内での反射色の色度差を ΔE_{xy} としたとき、 $\Delta E_{xy} \geq 0.05$ の条件を満たす素子前駆体を形成する工程と、前記素子前駆体の所定領域に光を照射する工程と、を備えることを特徴とする。

この特徴は、請求項1～4の各請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0018] 本発明の実施態様としては、本発明の効果実現の観点から、前記透明電極として、銀又は銀を主成分とする合金の層を、又は銀又は銀を主成分とする合金の層と一定の窒素含有層とを、前記透明基板上に形成することが好ましい。

さらに本発明の実施態様として、前記透明基板として樹脂フィルムを使用した場合、前記素子前駆体に光を照射する工程では、波長 340nm 以下の波長成分を含まない光を照射することが好ましい。かかる実施態様によれば、透明基板を構成する樹脂の分解が抑制され、樹脂フィルムの変色を防止することができる。

[0019] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0020] 以下では、有機EL素子の構成、製造方法、各構成要素等について順次説明する。

[0021] 《有機EL素子の構成》

はじめに、図を参照しながら有機EL素子の基本的な構成の一例について説明する。

有機EL素子は、透明基板上に、透明電極と、有機機能層ユニットと、透明電極と対をなす電極とが、この順で形成されている。

有機EL素子においては、透明電極とその対電極とが、電圧印加条件により、陽極又は陰極となるが、以下の説明においては、透明基板側にある電極を第1電極とし、有機機能層ユニットを挟んで表面側にある電極を第2電極

とする。

[0022] 以下に説明する図 1 ～図 4 においては、代表的構成の一例として、第 1 電極 2 が陽極であり、第 2 電極 6 が陰極である構成について説明する。

[0023] 図 1 及び図 2 に示す有機 EL 素子 100 及び 200 は、いずれか一方が透明電極である一对の主電極（第 1 電極 2 及び第 2 電極 6）の間に、少なくとも二つの有機機能層ユニット 3 と、有機機能層ユニット 3 間に配置される中間電極層 4 とを備えている。そして、有機機能層ユニット 3 は、発光層を含む複数の有機機能層を有している。また、中間電極層 4 のうち、少なくとも一つの間電極層 4 が、透明電極であることが好ましい。また、発光層のうち、最も短波長の光を発する有機機能層ユニット 3 が、有機 EL 素子 100 及び 200 の主な光射出側の透明電極（第 1 電極 2）から最も遠い位置に配置されている態様が好ましい。

[0024] 図 1 は、二つの有機機能層ユニット 3 A 及び 3 B を有する有機 EL 素子 100 の構成の一例を示す概略断面図である。

[0025] 図 1 において、有機 EL 素子 100 は、透明基板 1 上に、透明電極として第 1 電極 2（陽極）、第 1 有機機能層ユニット 3 A、中間電極層 4 1 A 及び下地層 4 1 B から構成される中間電極層ユニット 4 A、第 2 有機機能層ユニット 3 B、対向電極である第 2 電極 6（陰極）が順次積層され、構成されている。下地層 4 1 B は、必須の構成ではないが、例えば、窒素含有芳香族性化合物である銀親和性化合物を含んでいる構成であり、電子輸送能が高く電子輸送材料としても好適に用いることができる点で備えることが好ましい。

[0026] 図 1 の構成では、透明電極である第 1 電極 2 が陽極であり、対向電極である第 2 電極 6 が陰極である場合を示している。

この場合、第 1 有機機能層ユニット 3 A は、例えば、透明基板 1 側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成され、その場合には、第 2 有機機能層ユニット 3 B も同じく、透明基板 1 側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成される。

また、各有機機能層ユニット 3 A 及び 3 B の間には、図示しない独立した接続端子が配置されている。また、必要に応じて、透明基板 1 と第 1 電極 2 との間に、後述する下地層を設けてもよい。

[0027] 中間電極層ユニット 4 A は、中間電極 4 1 A 及び下地層 4 1 B から構成され、第 1 電極 2 と中間電極 4 1 A の間は、リード線で配線され、それぞれの接続端子に駆動電源 V 1 として 2 ～ 4 0 V の範囲内で印加することにより、第 1 有機機能層ユニット 3 A が発光する。同様に、中間電極 4 1 A と第 2 電極 6 の間もリード線で配線され、それぞれの接続端子に駆動電源 V 2 として 2 ～ 4 0 V の範囲内で印加することにより、第 2 有機機能層ユニット 3 B が発光する。

[0028] 具体的には、有機 EL 素子 1 0 0 の駆動に際して、第 1 電極 2 と中間電極 4 1 A の間に印加する駆動電圧 V 1 及び中間電極 4 1 A と第 2 電極 6 の間に印加する駆動電圧 V 2 は、直流電圧を印加する場合、陽極である第 1 電極 2 を正の極性とし、陰極である第 2 電極 6 を負の極性として、電圧 2 ～ 4 0 V の範囲内で印加し、さらに、中間電極層 4 A については、陽極と陰極に印加する電圧の中間電圧を印加する。

[0029] それぞれの有機機能層ユニット 3 A 及び 3 B の発光点 h で発光した発光光 L は、透明電極である第 1 電極 2 側より外部に取り出される。また、第 2 電極 6 側に発光した光は、第 2 電極 6 面で反射し、同様に第 1 電極 2 側より取り出される。

[0030] なお、第 1 電極 2 及び第 2 電極 6 を陽極とし、二つの有機機能層ユニット 3 A 及び 3 B 間に配置してある中間電極層 4 A を陰極とした構成であってもよい。

この場合、駆動電圧 V 1 としては、2 ～ 4 0 V 程度の電圧を、正側が第 1 電極 2、負側が中間電極層 4 A となるように印加し、駆動電圧 V 2 としては、2 ～ 4 0 V 程度の電圧を、正側が第 2 電極 6、負側が中間電極層 4 A となるように印加して有機機能層ユニット 3 A 及び 3 B を発光させる。

[0031] この場合の層構成は、第 1 有機機能層ユニット 3 A が、例えば、透明基板

1 側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成され、その場合には、第2有機機能層ユニットBは、逆に、透明基板1側から「電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層」の逆層構成で形成される。

[0032] 図2は、三つの有機機能層ユニット3C、3D及び3Eを有する有機EL素子200の構成の一例を示す概略断面図である。

[0033] 図2において、有機EL素子200は、透明基板1上に、透明電極である第1電極2、第1有機機能層ユニット3C、第1中間電極層ユニット4B、第2有機機能層ユニット3D、第2中間電極層ユニット4C、第3有機機能層ユニット3E及び対向電極である第2電極6が順次積層され、構成されている。第1中間電極層ユニット4B及び第2中間電極層ユニット4Cの透明基板1側には、それぞれ、窒素原子を含有する下地層42B及び43Bを有し、その上には、それぞれ中間電極42A及び43Aを有する構成を示してある。

図2の構成では、透明電極である第1電極2が陽極であり、第2電極6が陰極の場合を示している。

この場合、第1有機機能層ユニット3Cは、例えば、透明基板1側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成され、その場合には、第2有機機能層ユニット3D及び第3有機機能層ユニット3Eも同じく、透明基板1側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成される。

[0034] 第1電極2と第1中間電極42Aの間は、リード線で配線され、それぞれの接続端子に駆動電圧V1として2～40Vの範囲内で印加することにより、第1有機機能層ユニット3Cが発光する。

同様に、第1中間電極42Aと第2中間電極43Aの間は、リード線で配線され、それぞれの接続端子に駆動電圧V3として2～40Vの範囲内で印加することにより、第2有機機能層ユニット3Dが発光する。同様に、第2中間電極43Aと第2電極6の間も、リード線で配線され、それぞれの接続

端子に駆動電圧 V_3 として $2\sim 40\text{ V}$ の範囲内で印加することにより、第3有機機能層ユニット3Eが発光する。

[0035] 有機EL素子200の駆動に際し、駆動電圧 V_1 、駆動電圧 V_2 及び駆動電圧 V_3 としては、直流電圧を印加する場合には、陽極である第1電極2を正の極性とし、陰極である第2電極6を負の極性として、電圧 $2\sim 40\text{ V}$ の範囲内で印加し、さらに、第1中間電極42A及び第2中間電極43Aに対しては、陽極と陰極の中間の電圧で印加する。

なお、三つの有機機能層ユニット3C、3D及び3Eを有する有機EL素子200についても、二つの有機機能層ユニット3A及び3Bを有する場合と同様に、第1電極2及び第2電極6をともに陽極として、第1中間電極42A及び第2中間電極43Aを陰極とする構成であってもよい。

[0036] 図3は、二つの有機機能層ユニット3A及び3Bを有する有機EL素子の構成の他の一例を示す概略断面図である。

[0037] 図3に示すタンデム型2ユニット構成の有機EL素子300においては、図1に示す二つの有機機能層ユニット3A及び3Bを有する有機EL素子100に対し、有機EL素子300は中間電極層ユニット4Aを除いた構成で、透明電極である第1電極2と対向電極である第2電極6の間は、リード線で配線され、それぞれの接続端子に駆動電源 V_1 として $2\sim 40\text{ V}$ の範囲内で印加することにより、第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bが発光する。

[0038] 図3に示す有機EL素子300においても、図1の構成と同様に、例えば、透明基板1側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成され、その場合には、第2有機機能層ユニット3Bも同じく、透明基板1側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成される。

また、各有機機能層ユニット3A及び3Bの間には、図示しない独立した接続端子が配置されている。図3に示す構成においても、必要に応じて、透明基板1と第1電極2との間に、下地層を設けてもよい。

なお、図3の有機EL素子300では、二つの有機機能層ユニット3A及び3Bのうちいずれかが省略され、一つの有機機能層ユニット3A又は3Bで構成されてもよい。

[0039] 図4は、三つの有機機能層ユニット3C、3D及び3Eを有する有機EL素子の構成の他の一例を示す概略断面図である。

[0040] 図4に示すタンデム型3ユニット構成の有機EL素子400においては、図2に示す三つの有機機能層ユニット3C、3D及び3Eを有する有機EL素子200に対し、有機EL素子400は中間電極層ユニット4B及び4Cを除いた構成で、第1電極2と第2電極6の間は、リード線で配線され、それぞれの接続端子に駆動電源V1として2～40Vの範囲内で印加することにより、第1有機機能層ユニット3C、第2有機機能層ユニット3D及び第3有機機能層ユニット3Eが発光する。

[0041] 図4に示す有機EL素子400においても、図2の構成と同様に、例えば、第1有機機能層ユニット3Cが透明基板1側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成され、その場合には、第2有機機能層ユニット3Dも同じく、透明基板1側から「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」の層順で形成される。

また、各有機機能層ユニット3C、3D及び3Eの間には、図示しない独立した接続端子が配置されている。図4に示す構成においても、必要に応じて、透明基板1と第1電極2との間に、下地層を設けてもよい。

なお、図4の有機EL素子400でも、三つの有機機能層ユニット3C、3D及び3Eのうちいずれか二つが省略され、一つの有機機能層ユニット3C、3D又は3Eで構成されてもよい。

[0042] 《有機機能層ユニットの構成》

有機EL素子100～400において、有機機能層ユニット3は、基本的に、透明電極である第1電極2と対向電極である第2電極6との間に二つ以上の有機機能層ユニット3を積層した構造を有し、二つ以上の有機機能層ユニット3間は、図1に示すように中間電極層ユニット4で分離された構造で

あっても、図3に示すように直接積層された構造であってもよい。

[0043] 本発明においては、三つ以上の有機機能層ユニット3が積層され、それぞれの有機機能層ユニット3が、青色発光層を有する有機機能層ユニット3、緑色発光層を有する有機機能層ユニット3及び赤色発光層を有する有機機能層ユニット3を有し、白色を含めた所望の色相の発光色を得る構成とすることもできる。

[0044] また、有機機能層ユニット3を構成する複数の有機機能層の全層厚が、有機機能層ユニット数×(100~200) nmの範囲内であることが好ましい。この範囲内にすることにより、ショートが発生を抑制することができ、駆動電圧が高くなることを抑制することができると考えられる。複数の有機機能層としては、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び電子注入層等を含んでいる。

[0045] 有機機能層ユニット3は、その全体的な層構造は限定されることはなく、一般的な層構造を有してよい。一例として、陽極となる第1電極2側から順に、「正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層」を積層した構成が例示される。この構成のうち、少なくとも有機材料を用いた発光層を有することが必須である。正孔注入層及び正孔輸送層は、正孔輸送・注入層として設けられてもよい。また、電子輸送層及び電子注入層は、電子輸送・注入層として設けられてもよい。また、有機機能層ユニット3を構成する各層のうち、例えば、電子注入層は無機材料で構成されていてもよい。

[0046] 有機機能層ユニット3は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていてよい。また、発光層が、各波長領域の発光光λを発生させる各色発光層を有し、各色発光層を非発光性の中間層を介して積層させて、有機機能層ユニット3が形成されていてもよい。中間層は、正孔阻止層又は電子阻止層として機能してもよい。

[0047] さらに、有機機能層ユニット3は、図1~図4で例示したように、二つの有機機能層ユニット3A及び3Bが積層された構成であっても、三つの有機

機能層ユニット 3 C、3 D 及び 3 E が積層された構成であってもよい。また、一色の発光光 L が得られる構成でもよいし、異なる色の発光光 L が得られるように構成されていてもよい。

[0048] 《有機機能層ユニットの配列》

青色光を発光する青色発光層、緑色光を発光する緑色発光層及び赤色光を発光する赤色発光層のうち少なくとも一つの発光層を有する複数の有機機能層ユニットの配列について説明する。

本発明の有機 EL 素子においては、有機機能層ユニット 3 を少なくとも二つ有することが好ましく、有機機能層ユニット 3 を二つ以上備える有機 EL 素子 100～400 について、有機機能層ユニットを二つ備える場合（有機 EL 100、300）と三つ備える場合（有機 EL 200、400）に分けて、有機機能層ユニット 3 の配列を説明する。

[0049] 有機機能層ユニット 3 を二つ備える場合、図 1 に示すような有機 EL 素子 100 の場合には、第 1 有機機能層ユニット 3 A と第 2 有機機能層ユニット 3 B の各有機機能層ユニット 3 間に中間電極層ユニット 4 A が備えられている。また、図 3 に示すタンデム型構成の有機 EL 素子 300 の場合には、第 1 有機機能層ユニット 3 A と第 2 有機機能層ユニット 3 B が直接連続して積層した構成となる。

[0050] これにより、例えば、図 1 に示す構成で、中間電極層 4 が銀を主成分として含む場合に、電力効率・発光寿命に優れ、調色適性を備え、かつ優れた配光特性（視野角依存性）を得ることができる。発光層を二つ備える場合については、一つの有機機能層ユニット 3 が一つの発光層を備える場合に限定されず、例えば、一つの有機機能層ユニット 3 が複数の発光層を備えてもよい。例えば、第 1 有機機能層ユニット 3 A が赤色発光層と緑色発光層を備え、第 2 有機機能層ユニット 3 B が青色発光層を備える構成であってもよい。

[0051] 有機機能層ユニット 3 を三つ備える場合、図 2 に示すように、有機 EL 素子 200 は、第 1 有機機能層ユニット 3 C と第 2 有機機能層ユニット 3 D と第 3 有機機能層ユニット 3 E の各有機機能層ユニット 3 間に中間電極層 4（

第1中間電極層4B及び第2中間電極層4C)が備えられている。また、図4に示すタンデム型構成の有機EL素子400においては、第1有機機能層ユニット3C、第2有機機能層ユニット3D及び第3有機機能層ユニット3Eが直接積層した構成となる。

[0052] 以上のような図1～図4で例示した有機EL素子100～400では、透明基板1の表面に対し直交する角度を 0° としたとき、透明基板1の表面に対する $0\sim 80^\circ$ の傾斜角度の範囲内での反射色の色度差を ΔE_{xy} としたとき、 $\Delta E_{xy} \geq 0.05$ の条件を満たしている。

[0053] 色度差 ΔE_{xy} の算出方法は下記のとおりである。

まず、図5及び図6に示すとおり、有機EL素子100～400を正面(側方及び上方)から見た場合に、透明基板1の表面に対し直交する角度を 0° と設定し、その直交線上に色度測定器500を設置する。透明基板1の表面は光取り出し面であり、図1～図4の透明基板1の下面に対応する。

その後、図7に示すとおり、有機EL素子100～400の位置を固定し、透明基板1の表面とその直交線との交点を基準(軸)として、色度測定器500を、その位置から水平方向(x方向)と垂直方向(y方向)とにそれぞれ角度 θ で傾斜させ、各方向において傾斜角度 θ ごとに反射色の色度 x_θ 及び y_θ を測定する。傾斜角度 θ が 0° の色度は x_0 及び y_0 とする。

傾斜角度 θ はx方向及びy方向のいずれも $0\sim 80^\circ$ の範囲内とする。

色度測定器500は色彩輝度計CS-100A(コニカミノルタ製)を用いる。

その後、測定した x_0 、 y_0 、 x_θ 及び y_θ から下記(式1)を用いて $\Delta E_{xy\theta}$ を求め、 $\Delta E_{xy\theta}$ の最大値を「 ΔE_{xy} 」とする。

$$\Delta E_{xy\theta} = [(x_\theta - x_0)^2 + (y_\theta - y_0)^2]^{1/2} \quad \dots \quad (\text{式1})$$

[0054] 有機EL素子100～400では、非発光時及び発光時の両方において、当該色度差 ΔE_{xy} が $\Delta E_{xy} \geq 0.05$ の条件を満たしている。

すなわち、有機EL素子100～400では、透明電極たる第1電極2と反射性を有する第2電極6とで有機機能層ユニットを挟持している構成であ

ることから、微小な共振器効果が発現する。この効果により、発光強度のみならず、スペクトルの角度依存性が強調され、発光色が観察する角度によって変化する、いわゆる視野角依存性が発現する。

そのため、有機EL素子100～400では、発光時のみならず、非発光時においても、観察する角度により色調が変化させることができ、例えば従来の白色照明にはない表現が可能となる。

なお、 $\Delta E \times y \geq 0.05$ の条件は、基本的に透明基板1上に第1電極2を形成することで実現され、好ましくは透明基板1上に第2電極2及び有機機能層3を形成することで実現され、より好ましくは透明基板1上に第2電極2、有機機能層ユニット3及び第2電極6を形成することで実現される。

[0055] 《有機EL素子の製造方法》

有機EL素子の製造方法は主に、下記の工程から構成されている。

- (1) 素子前駆体を形成する工程
- (2) 素子前駆体の所定領域に照射する光照射工程

ここでは、一例として、図1に示す有機EL素子100の製造方法を説明する。

[0056] (1) 前駆体形成工程

前駆体形成工程では、透明基板1上に、透明電極としての第1電極2、第1有機機能層ユニット3A、中間電極層ユニット4A（中間電極41A及び下地層41B）、第2有機機能層ユニット3B、対向電極である第2電極6を順次積層する。

[0057] まず、透明基板1を準備し、透明基板1上に、銀（又は銀を主成分とする合金）を、蒸着法等の適宜の方法により成膜し、第1電極2を作製する。同時に、第1電極2の端部にリード線を接続する。

[0058] その後、第1電極2上に、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の順に積層し、第1有機機能層ユニット3Aを形成する。

これらの各層の形成方法には、スピンコート法、キャスト法、インクジェ

ット法、蒸着法、印刷法等がある。均質な層が得られやすく、かつ、ピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピンコート法を使用するのが好ましい。

第1有機機能層ユニット3Aの形成では、層ごとに異なる形成方法を適用してもよい。

[0059] その後、第1有機機能層ユニット3A上に、下地層41B及び中間電極41Aをこの順で積層し、中間電極層ユニット4Aを形成する。

詳しくは、第1有機機能層ユニット3Aの最上層（電子注入層）上に、例えば、窒素原子を含んだ含窒素化合物を、蒸着法等の適宜の方法により成膜し、下地層41Bを形成する。その後、下地層41B上に、例えば、第1電極2と同様に、銀（又は銀を主成分とする合金）を、蒸着法等の適宜の方法により成膜し、中間電極41Aを形成する。同時に、中間電極41Aの端部にリード線を接続する。

[0060] その後、中間電極層ユニット4Aの中間電極41A上に、第1有機機能層ユニット3Aと同様に、第2有機機能層ユニット3Bを形成する。

その後、第2有機機能層ユニット3Bの最上層（電子注入層）上に、蒸着法やスパッタ法などの適宜の形成法により第2電極6を形成し、同時に、第2電極6の端部にリード線を接続する。

その後、好ましくは、第1電極2、中間電極41A及び第2電極6のリード線を露出させた状態で、透明基板1上に封止部材を設け、第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bを封止する。

[0061] 以上の工程により、 $\Delta E \times y \geq 0.05$ の条件を満たす素子前駆体が形成される。上記のとおり、 $\Delta E \times y \geq 0.05$ の条件は、基本的に透明基板1上に第1電極2を形成することで実現され、好ましくは透明基板1上に第2電極2及び第1有機機能層ユニット3Aを形成することで実現され、より好ましくは透明基板1上に第2電極2、第1有機機能層ユニット3A、中間電極層ユニット4A及び第2有機機能層ユニット3Bを形成することで実現される。

[0062] (2) 光照射工程

光照射工程では、素子前駆体の所定のパターン領域に対して光を照射して、当該照射部分を非発光領域とする。これにより、光照射領域において第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bの発光機能を喪失させ、発光パターンを有する有機EL素子100を製造することができる。

[0063] 光照射方法は、有機機能層ユニット3の所定パターン領域に光照射することで当該照射部分を非発光領域とすることができれば、いずれの方法であってもよく、特定の方法に限定されるものではない。

[0064] 照射光は、少なくとも紫外線を含み、可視光又は赤外線を更に含むいてもよい。「紫外線」とは、その波長がX線よりも長く、可視光の最短波長より短い電磁波をいい、具体的には波長が1～400nmの範囲内のものである。

透明基板1が樹脂フィルムである場合、好ましくは、照射光として、340nm以下の波長成分を含まない光を使用する。「340nm以下の波長成分を含まない光」とは、340nm以下の波長成分の光透過率が50%以下（カット波長が340nm）の光学フィルターに透過させた光をいう。また、レーザー光を照射する場合には、「340nm以下の波長成分を含まない光」は、340nmより大きく400nm以下の波長のレーザー光をいう。

[0065] 紫外線の発生手段及び照射手段は、従来公知の装置等により紫外線を発生させ、かつ、照射すればよく、特に限定されない。

具体的な光源としては、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水素（重水素）ランプ、希ガス（キセノン、アルゴン、ヘリウム、ネオンなど）放電ランプ、窒素レーザー、エキシマレーザー（XeCl、XeF、KrF、KrClなど）、水素レーザー、ハロゲンレーザー、各種可視（LD）-赤外レーザーの高調波（YAGレーザーのTHG（Third Harmonic Generation）光など）等が挙げられる。

[0066] 340nm以下の波長成分を含まない光を照射する方法としては、第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bのパターン領域に光

を照射することで当該照射部分を非発光領域とすることができれば、いずれの方法であってもよい。

具体的には、例えば、340 nmより大きく400 nm以下の波長成分のレーザー光を照射する方法、又は、光源から照射される光を、340 nm以下の波長成分を吸収する光学フィルターに通す方法が挙げられる。そのような光学フィルターとしては、例えば、五鈴精工硝子株式会社製の紫外線吸収フィルターを用いることができる。

340 nmより大きい波長成分のレーザー光を照射する方法においては、第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bに対してレーザー光をスポット状に照射し、レーザー光源と第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bとを相対移動させることによって、レーザー光照射位置を走査させ、パターン領域に光を照射する。

また、照射光を光学フィルターに通す方法においては、第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bのパターン領域以外をマスクで遮蔽し、第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bのパターン領域の全面に対して光学フィルターを介した光を照射する。

[0067] このような光照射工程は、前駆体形成工程における封止工程の後に行われることが好ましい。

ここで、第2電極6が透光性を有していない場合、光の照射は、透明基板1の光取り出し面（図1では下面）側から行う。この場合、透明基板1を介して第1有機機能層ユニット3A及び第2有機機能層ユニット3Bに光を照射することになるため、透明基板1が照射光をある程度吸収する点を考慮して、光照射時間を十分に確保する必要がある。

透明基板1として樹脂フィルムを使用した場合は、340 nm以下の波長成分を含まない光を照射することで透明基板1を変色させることなく非発光領域を形成することができるため、光照射時間を十分に確保することができる。これにより、製造される有機EL素子100の品質を低下させることなく、光照射工程を行うことができる。

また、封止工程後に光照射工程を行うため、封止後の素子を大気中（開放系）に曝すことが可能であり、光照射工程をチャンバ内等の閉鎖系で行う必要がない。このため、低コストかつ簡易な製造工程で、発光パターンを有する有機ＥＬ素子１００を製造することができる。

なお、光照射工程の処理は、封止工程の前に行われてもよいし、前駆体形成工程において第１有機機能層ユニット３Ａ及び第２有機機能層ユニット３Ｂを形成した後であって第２電極６を形成する前に行われてもよい。この場合には、透明基板１側から光を照射してもよいし、第２有機機能層ユニット３Ｂ側から光を照射してもよい。

[0068] 光照射工程では、光強度又は照射時間等を調整して、光照射量を変化させることにより、当該光照射量に応じて光照射部分の発光輝度を変化させることが可能である。光照射量が多いほど発光輝度は減衰し、光照射量が少ないほど発光輝度の減衰率は小さい。したがって、光照射量が０（ゼロ）、すなわち、光未照射の場合には、発光輝度は最大である。

これにより、製造される有機ＥＬ素子１００において、発光輝度の強弱（コントラスト）を付けることが可能であり、駆動電流の増減によってもコントラストを変化させることが可能である。また、輝度の減衰に伴い駆動電圧が高電圧化するが、この輝度－電圧特性は経時的に安定している。よって、発光時に発光領域にコントラストが現れる有機ＥＬ素子１００を製造することが可能である。

[0069] 以上の工程により、所望の発光パターンを有する有機ＥＬ素子１００が製造される。

このような有機ＥＬ素子１００の製造においては、１回の真空引きで一貫して第１有機機能層ユニット３Ａから第２電極６まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から透明基板１を取り出して異なる形成法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

[0070] 《有機ＥＬ素子の各構成要素》

次いで、有機EL素子を構成する各構成要素とその製造方法を詳細に説明する。

[0071] 〔透明基板〕

本発明の有機EL素子に適用可能な透明基板1としては、例えば、ガラス、プラスチック等の透明材料を挙げることができる。好ましく用いられる透明な透明基板1としては、ガラス、石英、樹脂フィルムを挙げることができる。

[0072] ガラス材料としては、例えば、シリカガラス、ソーダ石灰シリカガラス、鉛ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。これらのガラス材料の表面には、隣接する層との密着性、耐久性、平滑性の観点から、必要に応じて、研磨等の物理的処理、無機物又は有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜を形成することができる。

[0073] 樹脂フィルムを構成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、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、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類及びそれらの誘導体、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、アクリル及びポリアリレート類、アートン（商品名JSR社製）及びアペル（商品名三井化学社製）等のシクロオレフィン系樹脂等を挙げることができる。

[0074] 透明基板1の表面は、表面活性処理により清浄されていることが好ましい。このような表面活性処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、

フレーム処理が挙げられる。

[0075] 〔ガスバリアー層〕

本発明の有機ＥＬ素子においては、上記説明した透明基板１上に、必要に応じて、ガスバリアー層を設ける構成であってもよい。

[0076] ガスバリアー層を形成した透明基板１としては、ＪＩＳ Ｋ ７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された温度 $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ における水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h}$ 以下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、 $1 \times 10^{-3} \text{ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ （１atmは、 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ である）以下であって、温度 $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ における水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h}$ 以下であることが好ましい。

[0077] ガスバリアー層を形成する材料としては、水分や酸素など、有機ＥＬ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、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素などの無機物を用いることができる。更に、ガスバリアー層の脆弱性を改良するため、これら無機層と有機材料からなる有機層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0078] ガスバリアー層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法及びコーティング法などの薄膜形成方法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も好ましい。また、ポリシラザン含有液を湿式塗布方式により塗布して塗膜を形成した後に乾燥し、形成された塗膜に波長 200nm 以下の真空紫外光（ＶＵＶ光）を照射することにより、形成した塗布膜に改質処理を施

して、ガスバリアー層を形成する方法も好ましい。

[0079] ガスバリアー層の厚さは、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内である。ガスバリアー層の厚さが 1 nm 以上であれば、所望のガスバリアー性能を発揮することができ、 500 nm 以下であれば、緻密な酸化ケイ素膜でのクラックの発生等の膜質劣化を防止することができる。

[0080] [第1電極]

第1電極2は、透明基板1の一方の面側に備えられている場合、陽極として機能する本発明に係る透明電極となる。

[0081] 第1電極2は、光透過性を保てる程度、かつ、照射された光がプラズモン損失されない程度に極薄い金属又は金属を主成分とする合金であることが好ましい態様である。具体的な特性としては、波長 550 nm における光透過率が 60% 以上であり、層厚が $1 \sim 30 \text{ nm}$ の範囲内であり、シート抵抗値が $0.0001 \sim 50 \Omega/\square$ の範囲内であることが好ましく、シート抵抗値としては、更には $0.01 \sim 30 \Omega/\square$ の範囲内であることが好ましい。

[0082] 透明電極としては、酸化インジウムスズ ($\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$: Indium Tin Oxide: ITO) 等の酸化物半導体系の材料が一般的に用いられている。しかし、ITOは、レアメタルのインジウムを使用しているため、材料コストが高く、また抵抗を下げるために成膜後に 300°C 程度でアニール処理する必要がある。そこで、透明電極の構成として、電気伝導率の高い銀等の金属材料を薄層化した構成や、銀にアルミニウムを混合することにより銀単独よりも薄い層厚で導電性を確保する構成も検討されている。

第1電極2が有機EL素子における陽極として用いられる場合には、第1電極2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のがよい。

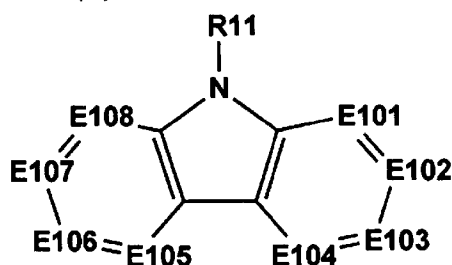
[0083] 本発明の目的効果、すなわち非発光時に観察する角度によって色調を変化させうるという観点から、第1電極2は、好ましくは銀又は銀を主成分とする合金の層であり、更に好ましくは銀又は銀を主成分とする合金の層に加え

、かかる層に隣接して、窒素原子を含有すると共に当該窒素原子が有する非共有電子対のうち芳香族性に関与していない非共有電子対の数を n 、分子量を M とした場合の有効非共有電子対含有率 $[n/M]$ が $2.0 \times 10^{-3} \leq [n/M]$ となる化合物を用いて構成された窒素含有層が設けられている構成を有する。

前記窒素含有層は下記一般式（１）で表される構造を有する化合物を含有する。

[0084] [化2]

一般式(1)



[0085] ただし、一般式（１）中、E101～E108は各々-C(R12)=又は-N=を表し、E101～E108のうち少なくとも1つは-N=である。

R11及びR12は各々水素原子又は置換基を表す。

[0086] この置換基の例としては、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、アリール基等ともいい、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)、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、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒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、モルホリル基、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、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシ

ルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、ウレイド基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等）、スルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、アミノ基（例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基、ピペリジル基（ピペリジニル

基ともいう)、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、リン酸エステル基(例えば、ジヘキシルホスホリル基等)、亜リン酸エステル基(例えばジフェニルホスフィニル基等)及びホスホノ基等が挙げられる。

[0087] これらの置換基の一部は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0088] 第1電極として透明電極を構成する銀の純度は、99%以上であることが好ましい。また、銀の安定性を確保するためにパラジウム(Pd)、銅(Cu)及び金(Au)等が添加されていてもよい。

[0089] また、透明電極が銀を主成分とする合金から構成される場合には、銀の含有率が50%以上であることが好ましい。このような合金の一例として、銀マグネシウム(AgMg)、銀銅(AgCu)、銀パラジウム(AgPd)、銀パラジウム銅(AgPdCu)、銀インジウム(AgIn)、銀金(AgAu)、銀アルミ(AgAl)、銀亜鉛(AgZn)、銀錫(AgSn)、銀白金(AgPt)、銀チタン(AgTi)及び銀ビスマス(AgBi)等が挙げられる。

[0090] 第1電極2(透明電極)は、層厚が1~30nmの範囲内にあることが好ましく、3~20nmの範囲内にあることがより好ましい。層厚を上記範囲内とすることにより、層の吸収成分又は反射成分が低く抑えられ、光透過率が維持されるため好ましい。また、導電性も確保される。

[0091] このような透明電極の成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法(抵抗加熱、EB法など)、スパッタリング法、CVD法などのドライプロ

セスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。また、透明電極と、透明基材との間に下地層として、窒素原子を含有する層を成膜してもよい。また、銀又は銀を主成分とする合金から構成される透明電極は、アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ってもよい。

[0092] また、以上のような透明電極は、銀又は銀を主成分とする合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であってもよい。つまり、銀の層と、合金の層とが交互に複数回積層された構成であってもよく又は異なる合金の層が複数層積層された構成であってもよい。また、中間電極層4が二層構造である例として、下地層41、42及び43上にアルミニウム（Al）の層を介して銀の層を積層した構成が挙げられる。この場合のアルミニウムの層は連続層ではなく、島状や孔を有する層であってもよい。

[0093] また、場合により、有機導電性化合物のように塗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の湿式成膜法を用いることもできる。

[0094] [中間電極]

本発明の有機EL素子100及び200においては、第1電極2と第2電極6との間に、有機機能層ユニット3を二つ以上積層した構造を有し、二つ以上の有機機能層ユニット3間を、電氣的接続を得るための独立した接続端子を有する中間電極層ユニット4（4A若しくは4B及び4C）で分離した構造をとることができる。

[0095] 本発明に係る中間電極層ユニット4を構成する中間電極としては、上記透明電極にて説明した金属又は金属を主成分とする合金であることが好ましく、更に好ましくは、銀又は銀を主成分とする合金を挙げることができる。

[0096] [下地層]

本発明の有機EL素子100及び200においては、中間電極層ユニット4の少なくとも一方の面側に窒素原子を含有する化合物等を含む構成の下地層41、42及び43を設ける態様が好ましい。

- [0097] 下地層を構成する材料としては、特に限定されるものではなく、特に、中間電極が銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層である場合には、銀の凝集を抑制できるものであればよく、例えば、窒素原子や硫黄原子を含んだ化合物等が挙げられる。
- [0098] 下地層 4 1、4 2 及び 4 3 を構成するのに用いることができる窒素原子含有化合物としては、分子内に窒素原子を含んでいる化合物であれば、特に限定はないが、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物が好ましい。窒素原子をヘテロ原子とした複素環としては、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、アゾリジン、アゾール、アジナン、ピリジン、アゼパン、アゼピン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ピラジン、モルホリン、チアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、カルバゾール、ベンゾーCーシンノリン、ポルフィリン、クロリン及びコリン等が挙げられる。
- [0099] さらに、下地層 4 1、4 2 及び 4 3 が含有する窒素原子含有化合物は、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を有する芳香族複素環化合物であることが好ましい。
- [0100] 本発明において、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子とは、非共有電子対（「孤立電子対」ともいう。）を持つ窒素原子であって、不飽和環状化合物の芳香族性に、当該非共有電子対が必須要素として直接的に関与していない窒素原子をいう。すなわち、共役不飽和環構造（芳香環）上の非局在化した π 電子系に、当該非共有電子対が、化学構造式上、芳香族性発現のために必須のものとして、関与していない窒素原子をいう。
- [0101] ここでいう芳香族性とは、 π 電子を持つ原子が環状に並んだ共役（共鳴）不飽和環構造において、当該環上の非局在化した π 電子系に含まれる電子の数が $4n+2$ （ $n=0$ 又は自然数）を満たすことをいう（いわゆるヒュッケル則）。例えば、ピリジンの窒素原子、置換基としてのアミノ基の窒素原子等は、「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」に該当するも

のとする。

- [0102] 窒素原子含有層に含有される芳香族複素環化合物としては、分子内に、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を有していればその構造は特に限定されるものではないが、好ましくは、分子内にピリジン環を有し、より好ましくは、分子内にアザカルバゾール環、アザジベンゾフラン環又はアザジベンゾチオフエン環を有し、さらに好ましくは、分子内に γ , γ' -ジアザカルバゾール環又は σ -カルボリン環を有する。
- [0103] また、下地層においては、上記窒素原子含有化合物のほかに、硫黄原子を含有する有機化合物も用いることができ、下地層に適用可能な硫黄原子を含有する有機化合物としては、分子内にスルフィド結合（チオエーテル結合ともいう。）、ジスルフィド結合、メルカプト基、スルホン基、チオカルボニル結合等を有していればよく、特に、スルフィド結合、メルカプト基であることが好ましい。
- [0104] また、硫黄原子を含有するポリマーを用いることができる。硫黄原子を含有するポリマーの重量平均分子量は、1000～1000000の範囲内であることが好ましい。
- [0105] 窒素原子を含有する層を有する下地層41、42及び43の形成方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法又はディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱又はEB法など）、スパッタリング法又はCVD法などのドライプロセスを用いる方法などが挙げられる。なかでも蒸着法が好ましく適用される。
- [0106] 特に、複数の化合物を用いて下地層41、42及び43を成膜する場合であれば、複数の蒸着源から複数の化合物を同時に供給する共蒸着又は複数の化合物を順次積層する成膜法が適用される。具体的には、前述の下地層41、42及び43に用いることができる化合物と、例えば、フッ化カリウム又はリチウム等との共蒸着若しくは積層する成膜法が適用される。また、化合物として高分子材料を用いる場合であれば、塗布法が好ましく適用される。この場合、化合物を溶媒に溶解させた塗布液を用いる。溶媒は、化合物を溶

解させることができる溶媒であれば限定されることはない。さらに、複数の化合物を用いて窒素原子を含有する下地層 4 1、4 2 及び 4 3 を成膜する場合であれば、複数の化合物を溶解させることが可能な溶媒を用いて塗布液を作製すればよい。

[0107] 〔有機機能層ユニット〕

次いで、有機機能層ユニット 3 を構成する各層について、電荷注入層、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び阻止層の順に説明する。

[0108] （電荷注入層）

はじめに、電荷注入層について説明する。

[0109] 電荷注入層は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために、電極と発光層の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）にその詳細が記載されており、正孔注入層と電子注入層とがある。

[0110] 電荷注入層としては、一般には、正孔注入層であれば、陽極と発光層又は正孔輸送層との間、電子注入層であれば陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させることができる。

[0111] 正孔注入層は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために、透明電極である陽極に隣接して配置される層であり、「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行）」の第 2 編第 2 章「電極材料」（123～166 頁）に詳細に記載されている。

[0112] 正孔注入層は、特開平 9-45479 号公報、同 9-260062 号公報、同 8-288069 号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロ

カルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（例えば、PEDOT（ポリエチレンジオキシチオフェン）：PSS（ポリスチレンスルホン酸）、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

[0113] トリアリールアミン誘導体としては、 α -NPD（4，4′-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル）に代表されるベンジン型や、MTDATA（4，4′，4″-トリス〔N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン）に代表されるスターバースト型、トリアリールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

[0114] また、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体も同様に正孔輸送材料として用いることができる。

[0115] 電子注入層は、駆動電圧低下や発光輝度向上のために、陰極と発光層との間に設けられる層のことであり、陰極が透明電極で構成されている場合には、当該透明電極に隣接して設けられ、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されている。

[0116] 電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ金属ハライド層、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層、酸化モリブデン、酸化アルミニウム等に代

表される金属酸化物、リチウム8-ヒドロキシキノレート（Li q）等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、透明電極が陰極の場合は、金属錯体等の有機材料が特に好適に用いられる。電子注入層はごく薄い膜であることが望ましく、構成材料にもよるが、その層厚は1 nm～10 μmの範囲が好ましい。

[0117] （発光層）

本発明の有機EL素子の有機機能層ユニット3を構成する発光層は、発光材料としてリン光発光化合物が含有されている構成が好ましい。

[0118] この発光層は、電極又は電子輸送層から注入された電子と、正孔輸送層から注入された正孔と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する層との界面であってもよい。

[0119] このような発光層としては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、その構成には特に制限はない。また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。この場合、各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。

[0120] 発光層の厚さの総和は、1～100 nmの範囲内にあることが好ましく、より低い駆動電圧を得ることができることから1～30 nmの範囲内がさらに好ましい。なお、発光層の厚さの総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む厚さである。

[0121] 本発明においては、二つ以上の発光層ユニットを積層した構成であることを基本的な構成の一つとするが、個々の発光層の厚さとしては、それぞれ1～50 nmの範囲内に調整することが好ましく、さらに好ましくは1～20 nmの範囲内に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑及び赤のそれぞれの発光色に対応する場合は、青、緑及び赤の各発光層の厚さの関係について特に制限されない。

[0122] 以上のような発光層は、後述する発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法（ラングミュア・ブロッジェット、Langmuir Blodgett法）及びインクジェット法等の

公知の方法により形成することができる。

[0123] また発光層は、複数の発光材料を混合してもよく、リン光発光材料と蛍光発光材料（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう）とを同一発光層中に混合して用いてもよい。発光層の構成としては、ホスト化合物（発光ホスト等ともいう）及び発光材料（発光ドーパント化合物ともいう。）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

[0124] 〈ホスト化合物〉

発光層に含有されるホスト化合物としては、室温（25℃）におけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらにリン光量子収率が0.01未満であることが好ましい。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

[0125] 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よく、あるいは、複数種のホスト化合物を用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機電界発光素子を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

[0126] 発光層に用いられるホスト化合物としては、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、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

[0127] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、かつ高T_g（ガラス転移点）化合物が好ましい。ここでいうガラス転移点（T_g）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

[0128] 本発明に適用可能なホスト化合物としては、例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977

号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第2003/0175553号明細書、米国特許公開第2006/0280965号明細書、米国特許公開第2005/0112407号明細書、米国特許公開第2009/0017330号明細書、米国特許公開第2009/0030202号明細書、米国特許公開第2005/238919号明細書、国際公開第2001/039234号、国際公開第2009/021126号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2004/093207号、国際公開第2005/089025号、国際公開第2007/063796号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2004/107822号、国際公開第2005/030900号、国際公開第2006/114966号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2009/003898号、国際公開第2012/023947号、特開2008-074939号公報、特開2007-254297号公報、EP第2034538号明細書等に記載されている化合物を挙げることができる。

[0129] <発光材料>

本発明で用いることのできる発光材料としては、リン光発光性化合物（リ

ン光性化合物又はリン光発光材料ともいう。)及び蛍光発光性化合物(蛍光性化合物又は蛍光発光材料ともいう。)が挙げられる。

[0130] 〈リン光発光性化合物〉

リン光発光性化合物とは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、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が、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0131] 上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は、種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明においてリン光発光性化合物を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて、上記リン光量子収率として0.01以上が達成されればよい。

[0132] リン光発光性化合物の発光の原理としては、二つの方法が挙げられる。一つの方法は、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性化合物に移動させることでリン光発光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つの方法は、リン光発光性化合物がキャリアトラップとなり、リン光発光性化合物上でキャリアの再結合が生じ、リン光発光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光発光性化合物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となる。

[0133] リン光発光性化合物は、一般的な有機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が、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ジウム化合物、オスミウム化合物、白金化合物(白金錯体系化合物)又は希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0134] 本発明においては、少なくとも一つの発光層が、二種以上のリン光発光性化合物が含有されていてもよく、発光層におけるリン光発光性化合物の濃度

比が発光層の厚さ方向で変化している態様であってもよい。

[0135] 本発明に使用できる公知のリン光ドーパントの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物等が挙げられる。

[0136] Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chern. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許公開第2006835469号明細書、米国特許公開第20060202194号明細書、米国特許公開第20070087321号明細書、米国特許公開第20050244673号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

[0137] また、Inorg. Chern. 40, 1704 (2001)、Chern. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chern. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chern. Lett. 34, 592 (2005)、Chern. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chern. 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許公開第2002/0034656号明細書、米国特許第7332232号明細書、米国特許公開第20090108737号明細書、米国特許公開第20090039776号、米国特許第6921915号、米国特許第6687266号明細書、米国特許公開第20070190359号明細書、米国特許公開第20060008670号明細書、米国特許公開第20090165846号明細書、米国特許公開第20080015355号明細書、米国特許第7250226号明細書、米国特許第7396598号明細

書、米国特許公開第20060263635号明細書、米国特許公開第20030138657号明細書、米国特許公開第20030152802号明細書、米国特許第7090928号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

[0138] また、Angew. Chern. Int. Ed. 47, 1 (2008)、Chern. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chern. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第2002/002714号、国際公開第2006/009024号、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/019373号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許公開第2006/0251923号明細書、米国特許公開第20050260441号明細書、米国特許第7393599号明細書、米国特許第7534505号明細書、米国特許第7445855号明細書、米国特許公開第20070190359号明細書、米国特許公開第20080297033号明細書、米国特許第7338722号明細書、米国特許公開第20020134984号明細書、米国特許第7279704号明細書、米国特許公開第2006098120号明細書、米国特許公開第2006103874号明細書等に記載の化合物も挙げることができる。

[0139] さらに、国際公開第2005/076380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、特開2012-069737号公

報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-363552号公報等である。

[0140] 本発明においては、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも1つの配位様式を含む錯体が好ましい。

[0141] 上記説明したリン光発光性化合物（リン光発光性金属錯体ともいう）は、例えば、Organic Letter誌、vol 3、No. 16、2579～2581頁（2001）、Inorganic Chemistry, 第30巻、第8号、1685～1687頁（1991年）、J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁（2001年）、Inorganic Chemistry, 第40巻、第7号、1704～1711頁（2001年）、Inorganic Chemistry, 第41巻、第12号、3055～3066頁（2002年）、New Journal of Chemistry, 第26巻、1171頁（2002年）、European Journal of Organic Chemistry, 第4巻、695～709頁（2004年）、さらにこれらの文献中の参考文献等に記載されている方法を適用することにより合成できる。

[0142] 〈蛍光発光性化合物〉

蛍光発光性化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0143] （正孔輸送層）

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層及び電子阻止層も正孔輸送層の機能を有する。正孔輸送層

は単層又は複数層設けることができる。

[0144] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマー及びチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0145] 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、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることができ、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。

[0146] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(略称: TPD)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4' -ジアミノビフェニル、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニル

アミノスチルベンゼン及びN-フェニルカルバゾール等が挙げられる。

[0147] さらに、米国特許第5061569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4,4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（略称：NPД）、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（略称：MTDATA）等が挙げられる。

[0148] さらに、これらの材料を高分子鎖に導入した、あるい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。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。

[0149] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al., Applied Physics Letters, 80 (2002), p. 139に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られる観点から、これらの材料を用いることが好ましい。

[0150] 正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法及びLB法（ラングミュア・ブロッケット、Langmuir Blodgett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。正孔輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度、好ましくは5～200nmの範囲である。この正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよい。

[0151] また、正孔輸送層の材料に不純物をドーピングすることにより、p性を高くすることもできる。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号公報及びJ. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙

げられる。

[0152] このように、正孔輸送層のp性を高くすると、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。

[0153] (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構成され、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は、単層構造又は複数層の積層構造として設けることができる。

[0154] 単層構造の電子輸送層及び積層構造の電子輸送層において、発光層に隣接する層部分を構成する電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、カソードより注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。このような材料としては、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及びオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。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、電子輸送層の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高分子材料又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0155] 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（略称：Alq₃）、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romo-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（略称：Znq）等及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送層の材料として用いることができる。

[0156] その他、メタルフリー又はメタルフタロシアニン若しく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、電子輸送層の材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料としても例示されるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層の材料として用いることができるし、正孔注入層及び正孔輸送層と同様に n 型-Si、 n 型-SiC等の無機半導体も電子輸送層の材料として用いることができる。

[0157] 電子輸送層は、上記材料を、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及びLB法等の公知の方法により、薄膜化することで形成することができる。電子輸送層の層厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μ m程度、好ましくは5～200 nmの範囲内である。電子輸送層は上記材料の一種又は二種以上からなる単一構造であってもよい。

[0158] また、電子輸送層に不純物をドーピングし、 n 性を高くすることもできる。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号公報及びJ. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。さらに、電子輸送層には、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように、電子輸送層の n 性を高くすることにより、より低消費電力の有機EL素子を得ることができる。

[0159] また、電子輸送層の材料（電子輸送性化合物）として、上述した中間層を構成する材料と同様のものを用いてもよい。これは、電子注入層を兼ねた電子輸送層であっても同様であり、上述した中間層を構成する材料と同様のものを用いてもよい。

[0160] （阻止層）

阻止層としては、正孔阻止層及び電子阻止層が挙げられ、上記説明した有機機能層ユニット3の各構成層の他に、必要に応じて設けられる層である。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・ディー・エス社発行）」の２３７頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層等を挙げることができる。

[0161] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著し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、電子輸送層の構成を必要に応じて、正孔阻止層として用いることができる。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。

[0162] 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する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ、電子を輸送する能力が著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。また、正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に適用する正孔阻止層の層厚としては、好ましくは３～１００nmの範囲であり、さらに好ましくは５～３０nmの範囲である。

[0163] [第２電極]

第２電極６は、第２有機機能層ユニット３Ｂ又は第３有機機能層ユニット３Ｅに正孔を供給するために機能する電極膜であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物若しくはこれらの混合物が用いられる。具体的には、金、アルミニウム、銀、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、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂及びSnO₂等の酸化物半導体などが挙げられる。

[0164] 第２電極６は、これらの導電性材料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て作製することができる。また、第２電極６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５nm～５μm、好まし

くは5～200nmの範囲で選ばれる。

[0165] なお、有機EL素子100及び200が、第2電極6からも発光光Lを取り出す、両面発光型の場合には、光透過性の良好な第2電極6を選択して構成すればよい。この場合、上述の下地層41、42及び43を各有機機能層ユニット3の第2電極6側の面に設けてもよい。

[0166] [封止部材]

本発明の有機EL素子を封止するのに用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、第2電極6及び透明基板1とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

[0167] 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いればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また透明性及び電気絶縁性は特に限定されない。

[0168] 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。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又は合金が挙げられる。

[0169] 封止部材としては、有機EL素子を薄膜化することできる観点から、ポリマーフィルム及び金属フィルムを好ましく使用することができる。さらに、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温度 $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ における水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{g/m}^2 \cdot 24 \text{h}$ 以下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、 $1 \times 10^{-3} \text{ml/m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ (1 atm は、 1.01325×10

5 Pa である) 以下であって、温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ における水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが好ましい。

[0170] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工又は化学エッチング加工等が使われる。接着剤としては、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等の反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤並びに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、ポリエステル及び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。

[0171] 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°C までに接着硬化できる接着剤が好ましい。また、接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部材への接着剤の塗布は、市販のディスペンサ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。

[0172] また、有機機能層ユニット3を挟み、透明基板1と対向する側の第2電極6の外側に、第2電極6と有機機能層ユニット3を被覆し、透明基板1と接する形で無機物又は有機物の層を形成して封止膜とすることも好適にできる。この場合、封止膜を形成する材料としては、有機EL素子を劣化させる水分や酸素等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、酸化ケイ素、二酸化ケイ素及び窒化ケイ素等を用いることができる。さらに、封止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有機層の積層構造をもたせることが好ましい。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法及びコーティング法等を用いることができる。

[0173] 封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では窒素

、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、封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙を真空とすることや、間隙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、酸化マグネシウム又は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、硫酸マグネシウム又は硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（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、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム又はヨウ化マグネシウム等）及び過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム又は過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水物が好適に用いられる。

[0174] 〈用途〉

本発明の有機EL素子は、視野角依存性を強調させたものであり、観察する角度により色調が異なる特性を発現し、バラエティーに富んだ色彩表現を行うことができる有機EL素子であり、様々な色彩表現を可能にした表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源等で、新たな使用方法を提供することができる。発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられる。これに限定されないが、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。カラーフィルターと組み合わせてディスプレイのバックライトとして用いる場合には、輝度をさらに高めるため、集光シートと組み合わせて用いるのが好ましい。

実施例 1

[0175] (1) 素子前駆体の作製

(1. 1) 素子前駆体 1 (図 1 と同様の構成を有する。)

(透明基板 (1) の準備)

透明基板として、厚さ $150\mu\text{m}$ の透明な無アルカリガラスを用いた。

- [0176] 透明基板の易接着面に、UV硬化型有機／無機ハイブリッドハードコート材 OPSTAR Z7501（JSR株式会社製）を乾燥後の膜厚が $4\mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーで塗布した。80℃で3分乾燥した後、空気雰囲気下にて高圧水銀ランプ使用して $1.0\text{J}/\text{cm}^2$ の照射を行って硬化した。

- [0177] 〈ガスバリアー層の形成〉

次いで、下記エキシマ法に従って、薄膜層上に、厚さ 300nm のガスバリアー層を形成した。

- [0178] 〈ポリシラザン層形成用塗布液の調製〉

パーヒドロポリシラザン（アクアミカ NN120-10、無触媒タイプ、AZエレクトロニックマテリアルズ（株）製）の10質量%ジブチルエーテル溶液を、ポリシラザン層形成用塗布液として用いた。

- [0179] 〈ポリシラザン層の形成〉

上記調製したポリシラザン層形成用塗布液を、ワイヤレスバーにて、乾燥後の（平均）層厚が 300nm となるように塗布し、温度85℃、相対湿度55%の雰囲気下で1分間処理して乾燥させ、さらに温度25℃、相対湿度10%（露点温度-8℃）の雰囲気下に10分間保持し、除湿処理を行って、ポリシラザン層を形成した。

- [0180] 〈ガスバリアー層の形成：紫外光によるポリシラザン層のシリカ転化処理〉

次いで、上記形成したポリシラザン層に対し、下記紫外線装置を真空チャンバー内に設置して、装置内の圧力を調整して、シリカ転化処理を実施した。

- [0181] 〈紫外線照射装置〉

装置：株式会社 エム・ディ・コム製エキシマ照射装置MODEL：MECL-M-1-200

照射波長： 172nm

ランプ封入ガス：Xe

〈改質処理条件〉

稼動ステージ上に固定したポリシラザン層を形成した基板に対し、以下の条件で改質処理を行って、ガスバリアー層を形成した。

[0182] エキシマランプ光強度：130 mW/cm² (172 nm)

試料と光源の距離：1 mm

ステージ加熱温度：70℃

照射装置内の酸素濃度：1.0%

エキシマランプ照射時間：5秒

[0183] (第1電極(2)の形成)

上記透明基板1上に、厚さ100 nmのITO (Indium Tin Oxide：インジウムスズの複合酸化物) 膜をスパッタリング法により成膜し、第1電極(陽極)を形成した。なお、パターンは、発光面積が50 mm²平方になるようなパターンとして形成した。

[0184] (第1有機機能層ユニット(3A)の形成)

引き続き、市販の真空蒸着装置を用い、真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、基板を移動させながら下記化合物HAT-CNを、蒸着速度0.1 nm/秒で蒸着し、電荷注入層として10 nmの正孔注入層を設けた。

[0185] 次に、下記化合物HT-1を、蒸着速度0.1 nm/秒で蒸着し、40 nmの正孔輸送層(HTL)を設けた。

[0186] 次に、下記ホスト材料H-1が入った加熱ボートと、リン光発光性の下記化合物A-3 (青色発光ドーパント)が入った加熱ボートを通電し、ホスト材料H-1と青色のリン光発光性の化合物A-3とを有する30 nmの発光層を、正孔輸送層上に成膜した。この際、蒸着速度が、ホスト化合物H-1：化合物A-3 (青色発光ドーパント) = 93：7 (体積比)となるように、加熱ボートの通電を調節した。

[0187] その後、下記化合物ET-1を蒸着して20 nmの電子輸送層を形成した。

[0188] (中間電極層ユニット (4 A) の形成)

〈下地層 (4 1 B) の形成〉

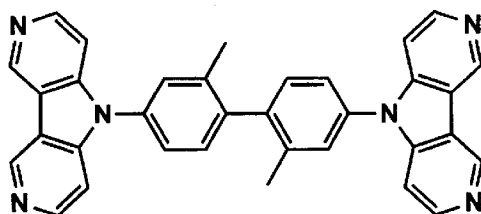
第 1 有機機能層ユニットまで形成した試料を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、真空蒸着装置の真空槽に取り付けた。

[0189] 窒素原子含有化合物として、下記化合物 N を、タンタル製抵抗加熱ボートに入れた。これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の真空槽に取り付けた。

[0190] 真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、真空槽の抵抗加熱ボートを通電して加熱して、下地層を形成した。

[0191] [化3]

化合物 N



[0192] 〈中間電極 (4 1 A) の形成〉

次いで、上記下地層を形成した試料に、厚さ 100 nm の ITO 膜をスパッタリング法により成膜して、中間電極を形成した。なお、パターンは、発光面積が 50 mm 平方になるようなパターンとして形成した。

[0193] (第 2 有機機能層ユニット (3 B) の形成)

次いで、上記形成した中間電極層ユニット上に、下記の方法に従って第 2 有機機能層ユニットを形成した。

中間電極層ユニットの中間電極上に、上記第 1 有機機能層ユニットの形成と同様にして、市販の真空蒸着装置を用い、真空度 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、基板を移動させながら化合物 HAT-CN を、蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、10 nm の正孔注入層を設けた。

[0194] 次いで、第 2 有機機能層ユニットを、第 1 有機機能層ユニットと同様の方

法で形成した。具体的には、下記化合物HT-1を、蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、80nmの正孔輸送層（HTL）を設けた。

[0195] 次いで、下記ホスト材料H-1が入った加熱ボートと、下記化合物A-1（緑色発光ドーパント）、下記化合物A-2（赤色発光ドーパント）が入ったそれぞれの加熱ボートを独立に通電し、ホスト材料H-1と緑色のリン光発光性の化合物A-1及び赤色のリン光発光性の化合物A-2とを有する30nmの発光層を、正孔輸送層上に成膜した。この際、蒸着速度が、ホスト化合物H-1：化合物A-1（緑色発光ドーパント）：化合物A-2（赤色発光ドーパント）＝89：10：1（体積比）となるように、加熱ボートの通電を調節した。

[0196] その後、化合物ET-1を蒸着して20nmの電子輸送層を形成した。

[0197] （第2電極（6）の形成）

次いで、フッ化カリウム（KF）を厚さ2nmで形成した後、アルミニウムを厚さ110nmで蒸着して第2電極（陰極）を形成した。

[0198] （封止）

第2電極（陰極）まで作製した試料を、厚さ100μmのアルミ箔の片面に熱硬化型の液状接着剤（エポキシ系樹脂）を厚さ30μmで塗設してある封止部材を用いて、第1電極、第2電極の引き出し電極の端部が外に出るように、封止部材の接着剤面と、第2電極の層面を連続的に重ね合わせ、ドライミネート法により接着を行って、封止済みの有機機能層ユニットが2層構成のタンデム型の素子前駆体1を作製した。

[0199] 上記封止工程は、大気圧下、含水率1ppm以下の窒素雰囲気下で、JIS B 9920に準拠し、測定した清浄度がクラス100で、露点温度が-80℃以下、酸素濃度0.8ppm以下の大気圧で行った。

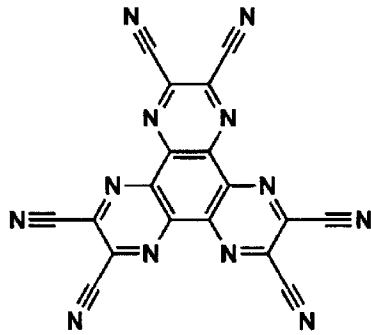
なお、陽極、陰極からの引き出し配線等の形成に関する記載は省略してある。

素子前駆体1では、第1電極と第2電極の間にリード線を配線し、それぞれの接続端子を駆動電源V1に接続した。

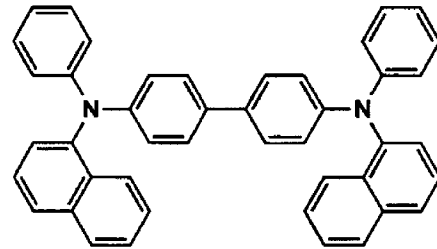
[0200] なお、上記素子前駆体 1 の作製に用いた化合物 HAT-CN、HT-1、化合物 A-1～3、化合物 H-1、及び化合物 ET-1 の具体的な構造は、以下の通りである。

[0201] [化4]

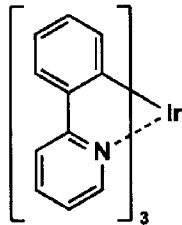
HAT-CN



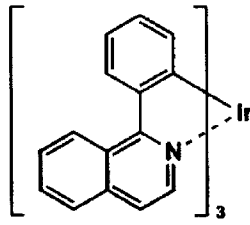
HT-1



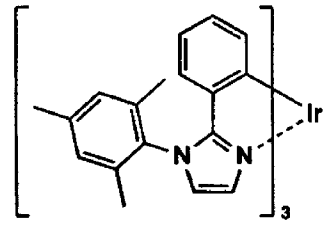
A-1



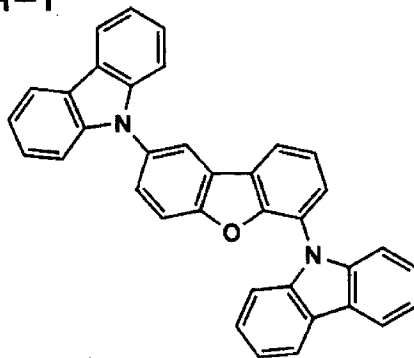
A-2



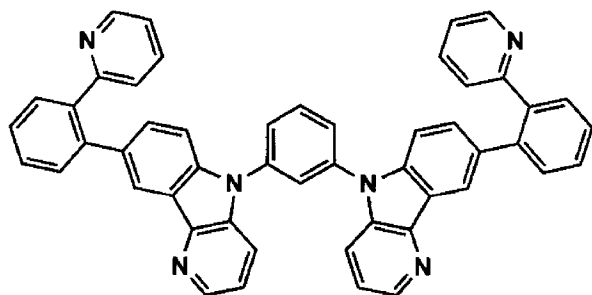
A-3



H-1



ET-1



[0202] (1. 2) 素子前駆体 2 の作製

上記素子前駆体 1 の作製において、第 1 電極（陽極）の形成方法を下記の方法に変更した以外は同様にして、素子前駆体 2 を作製した。

[0203] (第 1 電極の形成)

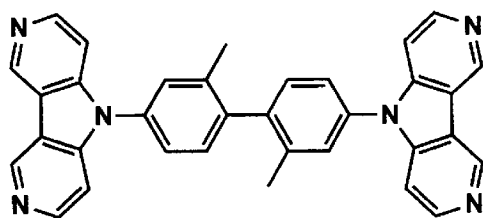
タングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (Ag) を入れ、真空槽内に取り付

けた。透明基板を真空槽内に装着し、真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、真空槽の抵抗加熱ボートに通電して加熱し、マスクパターニング法により、銀 (Ag) から構成される銀層を厚さ 10 nm で形成した。なお、パターンは、発光面積が 50 mm² 平方になるようなパターンとして形成した。

次いで、窒素原子含有化合物として、下記化合物 N を、タンタル製抵抗加熱ボートに入れた。この加熱ボートと、銀層形成済みの透明基板を装着した基板ホルダーとを、真空蒸着装置の真空槽に取り付けた。真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、真空槽の抵抗加熱ボートに通電して加熱して、層厚 25 nm の窒素含有層を形成した。

[0204] [化5]

化合物 N



[0205] (1. 3) 素子前駆体 3

上記素子前駆体 2 の作製において、透明基板を厚さ 150 μ m の PET (ポリエチレンテレフタレート) に変更した以外は同様にして、素子前駆体 3 を作製した。

[0206] (1. 4) 素子前駆体 4

上記素子前駆体 2 の作製において、透明基板を厚さ 150 μ m の PEN (ポリエチレンナフタレート) に変更した以外は同様にして、素子前駆体 4 を作製した。

[0207] (2) 素子前駆体の評価

(2. 1) 非発光時の色度角度依存性の評価

得られた素子前駆体 1 ~ 4 について、図 5 ~ 図 7 を用いて説明したのと同様に、非発光時の反射色の測定を行った。

はじめに、非発光状態の素子前駆体の正面から、色彩輝度計CS-100A（コニカミノルタ製）を用いて色度 x_0 、 y_0 を測定した。次いで、素子前駆体の正面から角度 θ 傾けた位置で色度 x_θ 、 y_θ を測定した。

そして $0^\circ \sim \theta \sim 80^\circ$ の範囲内で測定したときの、正面の色度からの色差 $\Delta E_{xy\theta}$ を下記（式1）により求め、 $\Delta E_{xy\theta}$ のうち最大となるものを、当該素子前駆体の ΔE_{xy1} とした。

$$\Delta E_{xy\theta} = [(x_\theta - x_0)^2 + (y_\theta - y_0)^2]^{1/2} \quad \dots \quad (\text{式1})$$

[0208] （2. 2）発光時の色度角度依存性の評価

得られた素子前駆体1～4について、図5～図7を用いて説明したのと同様に、発光時の発光色の測定を行った。

各素子前駆体を正面の輝度が 1000cd/m^2 となる条件で発光させたときの、正面の色度 x

1、 y_1 を、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタ製）を用いて測定した。次いで、素子前駆体の正面から角度 θ 傾けた位置で色度 x_θ 、 y_θ を測定した。

そして $0^\circ \sim \theta \sim 80^\circ$ の範囲内で測定したときの、正面の色度からの色差 $\Delta E_{xy\theta}$ を下記（式2）により求め、 $\Delta E_{xy\theta}$ のうち最大となるものを、当該素子前駆体の ΔE_{xy2} とした。

$$\Delta E_{xy\theta} = [(x_\theta - x_1)^2 + (y_\theta - y_1)^2]^{1/2} \quad \dots \quad (\text{式2})$$

[0209] 素子前駆体1～4について、測定した結果を下記に示す。

[0210] [表1]

素子前駆体 サンプル	ΔE_{xy1}	ΔE_{xy2}	備考
1	0.02	<0.01	比較例
2	0.05	0.06	本発明
3	0.10	0.09	本発明
4	0.07	0.08	本発明

[0211] (3) まとめ

表 1 に示すように、素子前駆体 2～4 は、素子前駆体 1 に比較して、 ΔE_{xy1} 及び ΔE_{xy2} の値が大きく、これら素子前駆体では、非発光時・発光時共に観察する角度によって色調の変化が大きく、従来の白色照明にはない表現が可能であることがわかる。

実施例 2

[0212] (1) 発光パターンを有する有機 EL 素子の作製

(1. 1) 有機 EL 素子 101

上記素子前駆体 1 の発光面側から、パターンマスクを介して UV テスター SUV-W151 (岩崎電気製: 100mW/cm²) により紫外線を 4 時間照射し、有機 EL 素子 101 を作製した。

パターンマスクは、照射領域と非照射領域の面積比がおおよそ 1 : 1 となるように配置した。

[0213] (1. 2) 有機 EL 素子 102

上記有機 EL 素子 101 の作製において、素子前駆体 1 の代わりに素子前駆体 2 を用いた以外は同様にして、有機 EL 素子 102 を作製した。

[0214] (1. 3) 有機 EL 素子 103A

上記有機 EL 素子 101 の作製において、素子前駆体 1 の代わりに素子前駆体 3 を用い、紫外線の照射時間を 2 時間とした以外は同様にして、有機 EL 素子 103A を作製した。

[0215] (1. 4) 有機 EL 素子 103B

上記有機 EL 素子 103A の作製において、パターンマスクと UV テスターの間に短波長カットフィルター IHU-340 (五鈴精工硝子株式会社製: 340nm 以下の波長成分の透過率が 50% 以下) を加え、紫外線の照射時間を 6 時間とした以外は同様にして、有機 EL 素子 103B を作製した。

[0216] (1. 5) 有機 EL 素子 104

上記有機 EL 素子 103B の作製において、素子前駆体 3 の代わりに素子

前駆体 4 を用い、紫外線の照射時間を 8 時間にした以外は同様にして、有機 EL 素子 104 を作製した。

[0217] (2) 有機 EL 素子の評価

(2. 1) 紫外線照射によるパターンの、非発光時の視認性についての評価
得られた有機 EL 素子 101 ~ 104 について、紫外線を照射していない部分の非発光時の素子表面の色度 b^*0 と、紫外線を照射した部分の非発光時の素子表面の色度 b^*UV とを測定し、下記 (式 3) により、紫外線照射による非発光時の素子の変化を Δb^* として求めた。

$$\Delta b^* = b^*UV - b^*0 \quad \dots \quad (\text{式 3})$$

なお、色度 b^* の測定は、分光測色計 CM-2600d (コニカミノルタ製) を用いて行った。

Δb^* の値が大きいほど目視で変化が確認でき、1.0 又はそれ未満であると、両者の違いは区別できないことを示している。

[0218] (2. 2) 紫外線照射によるパターンの、発光時の視認性についての評価

有機 EL 素子 101 ~ 104 について、紫外線を照射していない部分の正面輝度が 1000 cd/m^2 となる条件で発光させたときの、紫外線を照射していない部分の輝度 $L-0$ と、紫外線照射部の輝度 $L-UV$ とを測定し、下記 (式 4) により、輝度比の値 $L_{UV/0}$ (%) を求めた。

$$L_{UV/0} (\%) = (L - UV / L - 0) \times 100 \quad \dots \quad (\text{式 4})$$

なお、輝度 L の測定は、2次元色彩輝度計 CA-2000 (コニカミノルタ製) を用いて行った。

$L_{UV/0}$ (%) の数値が小さいほど、紫外線照射によるパターンがはっきり形成され、それを実現しうる数値は好ましくは 20 以下である。

[0219] 有機 EL 素子 101 ~ 104 について、測定した結果を下記に示す。

[0220]

[表2]

有機EL素子 サンプル	Δb^*	$L_{UV/0}$ (%)	備考
101	0.01	0.7	比較例
102	0.01	0.8	本発明
103A	1.0	20.0	本発明
103B	0.9	2.0	本発明
104	0.8	8.0	本発明

[0221] (3) まとめ

表2に示すように、有機EL素子101～104はいずれも、 Δb^* が1.0又はそれ未満であり、これら有機EL素子では、非発光時に視認できず、発光時にのみ現れる発光パターンを形成することができる。

特に、有機EL素子103Aと有機EL素子103Bとの比較から、有機EL素子103Aでは、 Δb^* が1.0で樹脂がやや黄変したと考えられるのに対し、有機EL素子103Bでは、紫外線の照射時間が長いにもかかわらず、 Δb^* が1.0未満であり、視認性を向上させるのに、340nm以下の波長成分を含まない光を照射するのが有用であることがわかる。

[0222] 他方、有機EL素子101～104のいずれでも、 $L_{UV/0}$ の数値が小さく、これら有機EL素子では、紫外線照射による発光パターンをはっきり形成することができる。

特に、有機EL素子103Bと有機EL素子104との比較から、有機EL素子104では、 $L_{UV/0}$ の数値が8.0であるのに対し、有機EL素子103Bでは、 $L_{UV/0}$ の数値が2.0であり、PENは紫外線を透過させ難く、PETは紫外線を透過させ易いと考えられる。そのため、光照射によるパターン形成において明瞭な発光パターンを形成するには、PETを使用するのが有用であることがわかる。

[0223] 以上から、本発明の有機EL素子では、非発光時・発光時それぞれで見る角度によって色調が変化し、また、非発光時には判別できない発光パターン

が発光時にのみ現れるという、従来の照明にはない表現が可能である。

更に、パターンマスクを介した光照射によるパターン形成でも、有機層形成時のマスクによるパターン形成に比較して、高精細でかつ形成する画像の自由度が高く、より簡便に行うことができ有用である。

産業上の利用可能性

[0224] 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、非発光時には観察する角度により色調が変化し、発光時には明瞭な発光パターンを形成しうる有機エレクトロルミネッセンス素子を製造するのに特に好適に利用することができる。

符号の説明

[0225] 1 透明基板
2 第1電極（陽極）
3、3A、3B、3C、3D、3E 有機機能層ユニット
4、4A、4B、4C 中間電極層ユニット
41A、42A、43A 中間電極
41B、42B、43B 下地層
6 第2電極（陰極）
100、200、300、400 有機EL素子
500 色度測定器
V1、V2、V3 駆動電圧

請求の範囲

[請求項1] 透明基板上に、透明電極と、有機機能層ユニットと、前記透明電極と対をなす電極とを、この順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記透明基板に対し直交する角度を 0° と、前記透明基板に対する $0 \sim 80^\circ$ の傾斜角度の範囲内での反射色の色度差を ΔE_{xy} としたとき、 $\Delta E_{xy} \geq 0.05$ の条件を満たす素子前駆体を形成する工程と、

前記素子前駆体の所定領域に光を照射する工程と、

を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項2] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

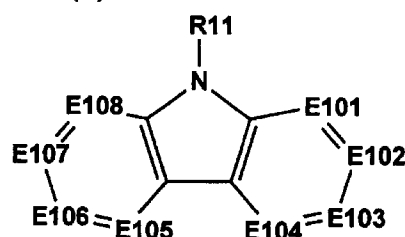
前記透明電極として、銀又は銀を主成分とする合金の金属層を、前記透明基板上に形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[請求項3] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

前記透明電極として、銀又は銀を主成分とする合金の金属層と、一般式(1)で表される構造を有する化合物を含有する窒素含有層とを、前記透明基板上に形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

[化1]

一般式(1)



[一般式(1)中、E101～E108は各々-C(R12)=又は-N=を表し、E101～E108のうち少なくとも1つは-N=である。R11及びR12は各々水素原子又は置換基を表す。]

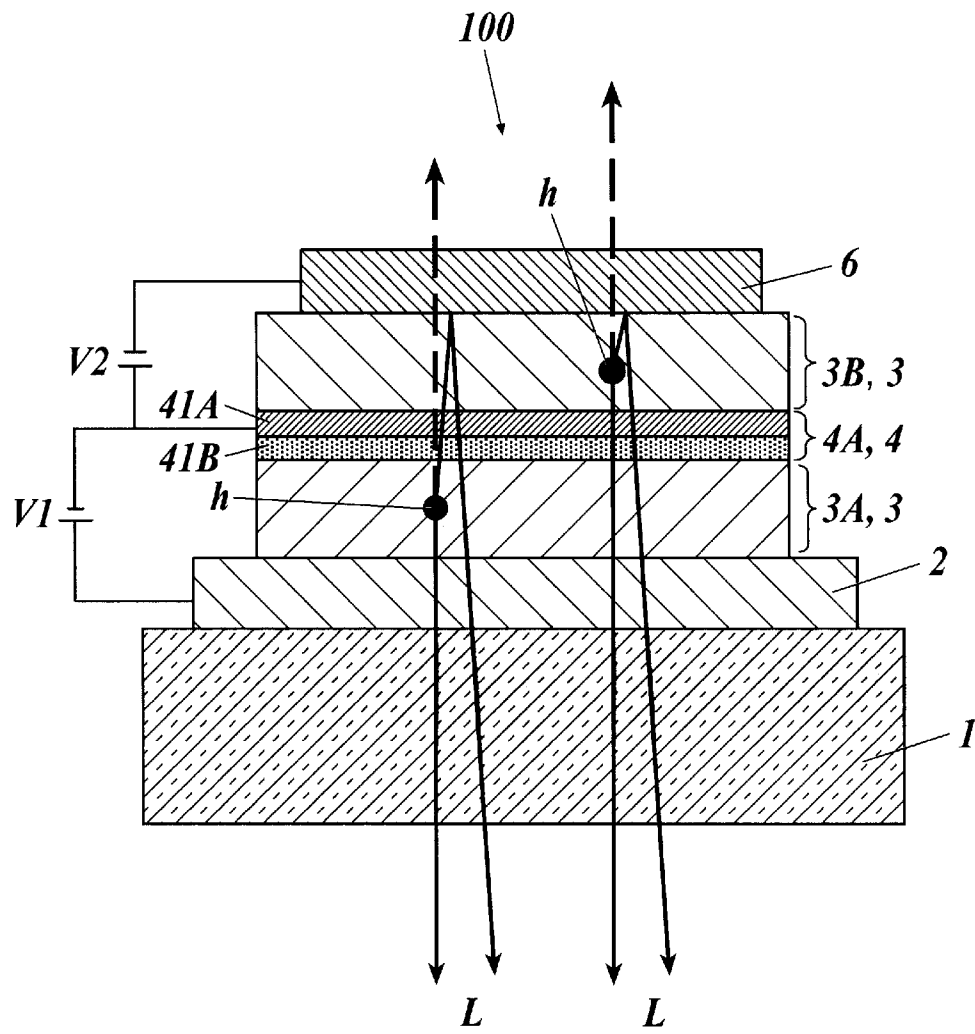
[請求項4]

請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、

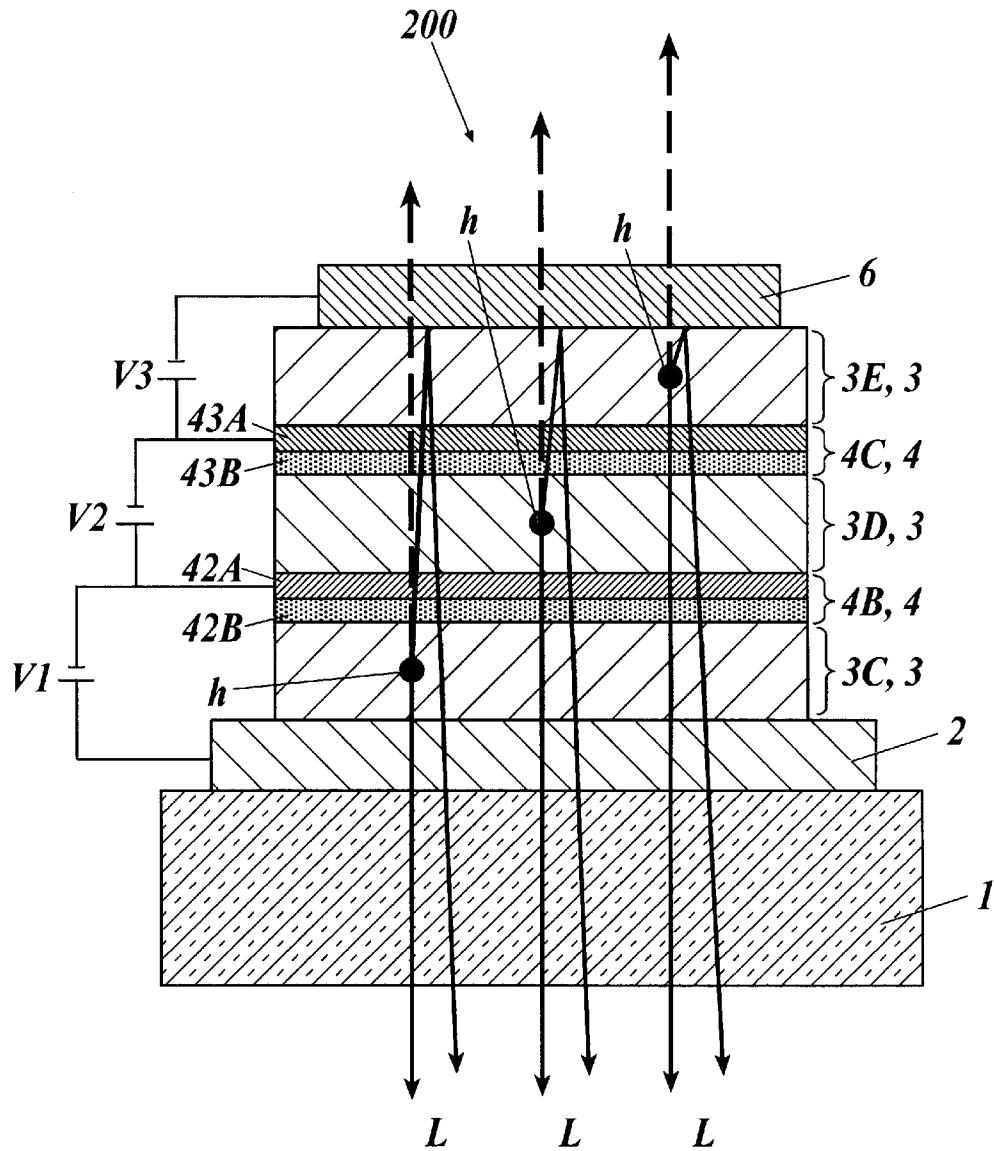
前記透明基板として樹脂フィルムを使用し、

前記素子前駆体に光を照射する工程では、波長340nm以下の波長成分を含まない光を照射することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

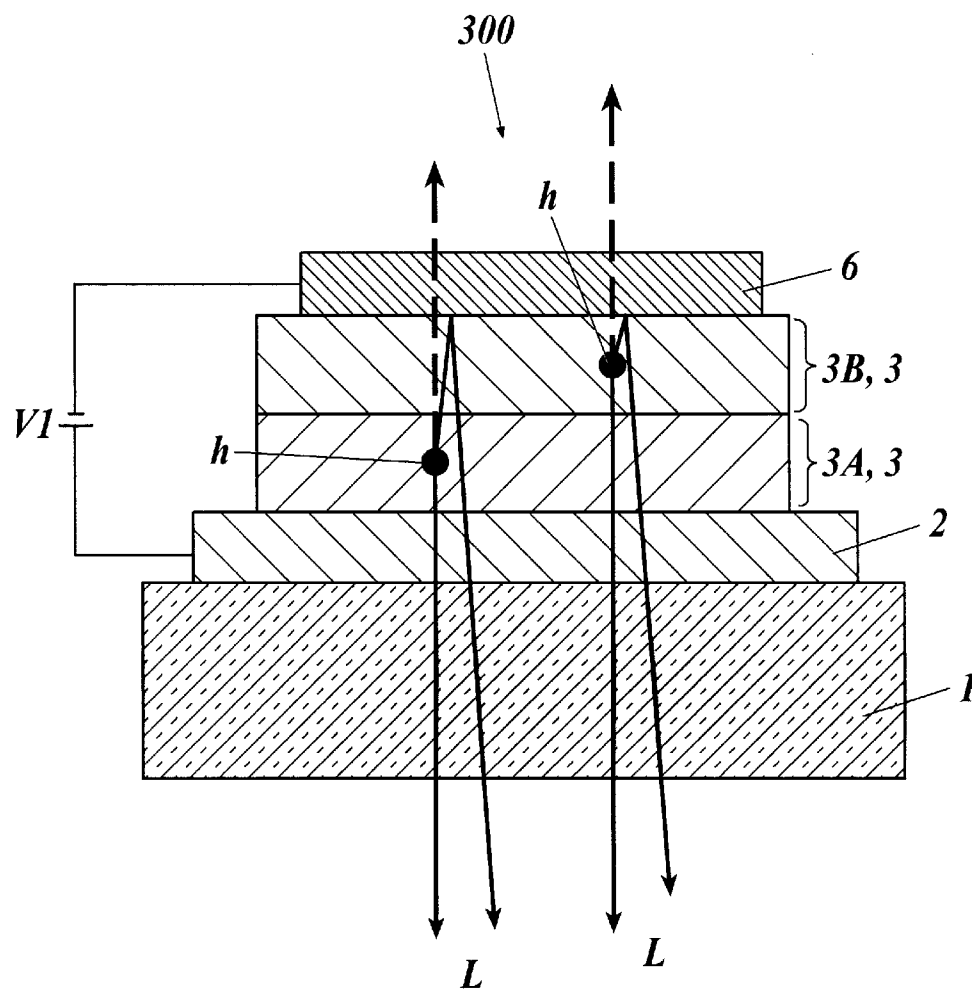
[図1]

FIG.1

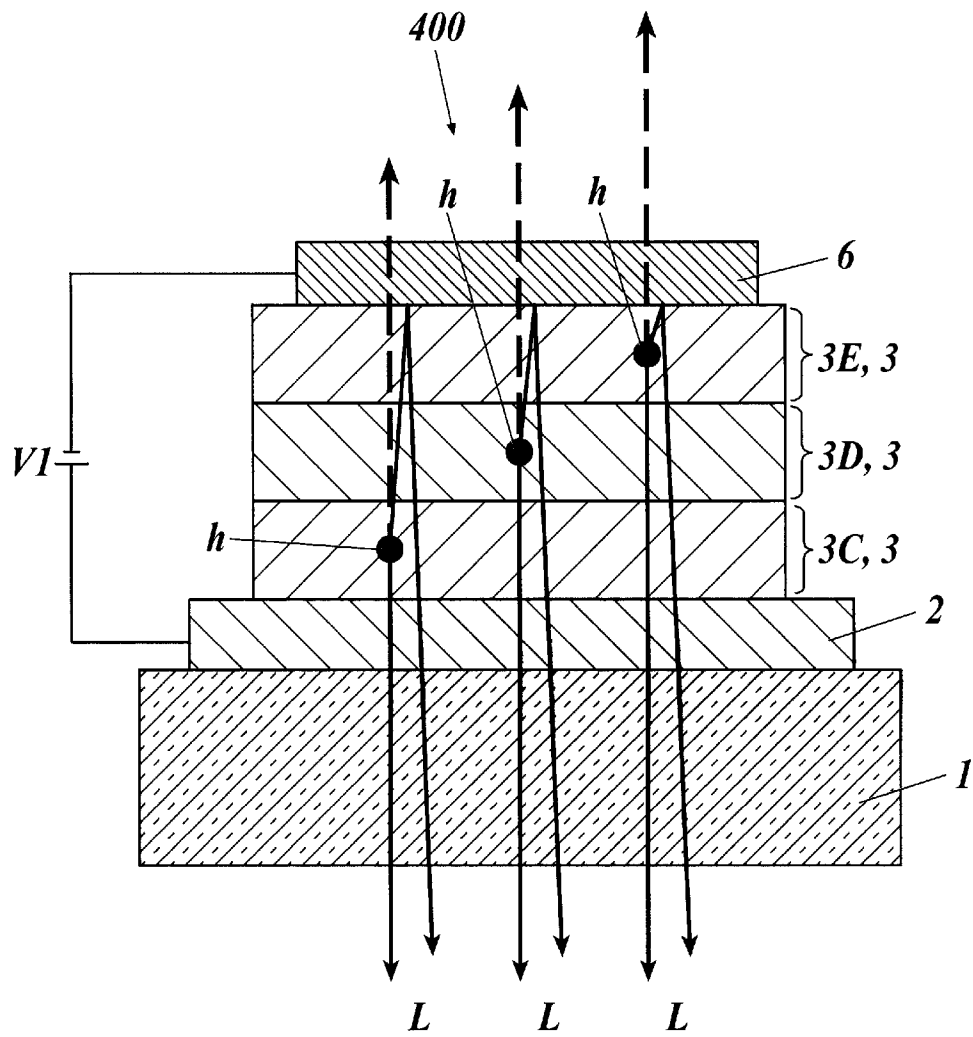
[図2]

FIG.2

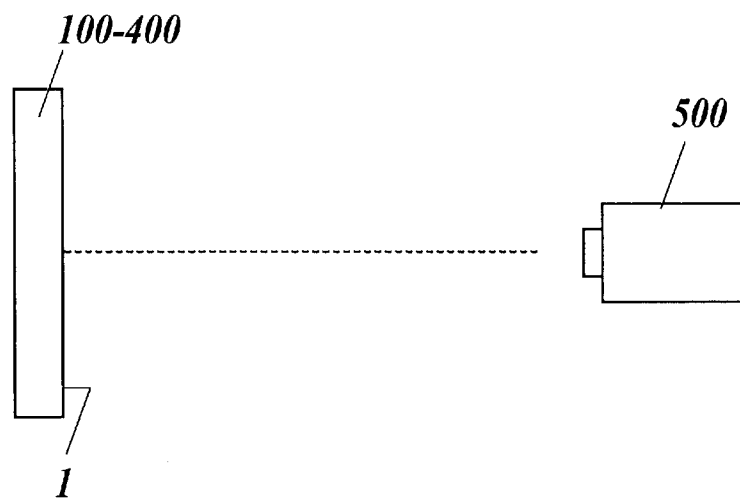
[図3]

FIG.3

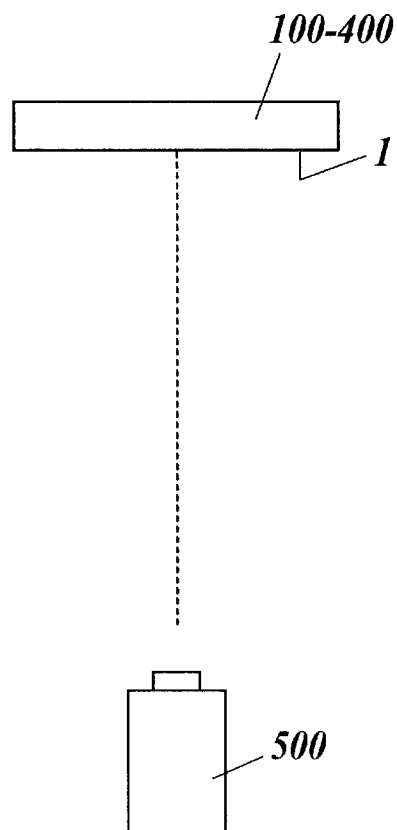
[図4]

FIG.4

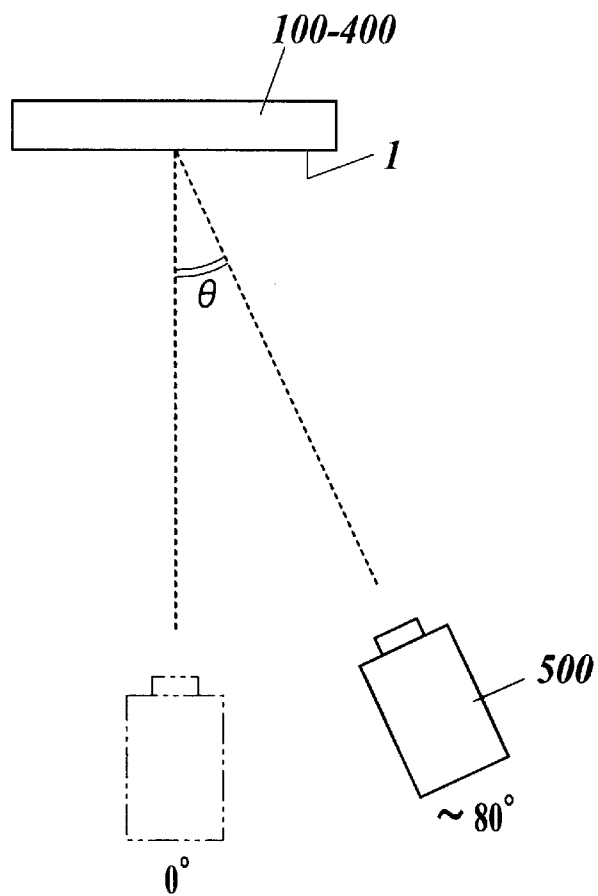
[図5]

FIG.5

[図6]

FIG.6

[図7]

FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/28

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-54091 A (Canon Inc.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0001], [0059] to [0061], [0104], [0125], [0126]; fig. 10 (Family: none)	1-2 3-4
Y A	JP 2011-155002 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), paragraphs [0001], [0022], [0052], [0060] to [0063]; fig. 5 & US 2012/0286255 A1 & EP 2521424 A1 & WO 2011/081125 A1 & CN 102687593 A & KR 10-2012-0115340 A & TW 201131851 A	1-2 3-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2014 (26.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063730

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-70816 A (Fujifilm Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), claim 11; paragraphs [0001], [0102] & US 2009/0051276 A1	1-2 3-4
Y A	JP 2012-28335 A (LG Chem, Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), claim 7 & JP 2009-535779 A & US 2009/0079339 A1 & EP 2014137 A & WO 2007/129834 A1 & KR 10-2007-0108075 A & CN 101438626 A & KR 10-2008-0034799 A	1-2 3-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2012-54091 A (キヤノン株式会社) 2012.03.15, 段落【0001】, 【0059】-【0061】, 【0104】, 【0125】, 【0126】, 図10（ファミリーなし）	1-2 3-4
Y A	JP 2011-155002 A (住友化学株式会社) 2011.08.11, 段落【0001】, 【0022】, 【0052】, 【0060】-【0063】, 図5 & US 2012/0286255 A1 & EP 2521424 A1 & WO 2011/081125 A1 & CN 102687593 A & KR 10-2012-0115340 A & TW 201131851 A	1-2 3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

池田 博一

20

3491

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 請求項の番号
Y A	JP 2009-70816 A (富士フイルム株式会社) 2009.04.02, 請求項 1 1 , 段落【0001】 , 【0102】 & US 2009/0051276 A1	1 - 2 3 - 4
Y A	JP 2012-28335 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2012.02.09, 請求 項 7 & JP 2009-535779 A & US 2009/0079339 A1 & EP 2014137 A & WO 2007/129834 A1 & KR 10-2007-0108075 A & CN 101438626 A & KR 10-2008-0034799 A	1 - 2 3 - 4