



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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の目的は、有機電子デバイスを塗布法で製造する際に同一化合物の電荷輸送性の有機化合物を含む有機物層を積層することで、有機電荷輸送層のキャリアの注入および移動度を制御した有機電子デバイスを製造する有機電子デバイスの製造方法を提供する事である。この製造方法は基板上に対となる電極、該電極間に少なくとも有機機能層と有機電荷輸送層とを有する有機電子デバイスの製造方法において、該有機電荷輸送層は、1) 該有機機能層上に、電荷輸送性の有機化合物を含有する第一の有機物層塗布液を塗布し第一の有機物層を形成する工程、2) 該第一の有機物層の上に、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物とを含有する第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程、の順によって形成され、更に、3)、4)、5) で特定されることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

有機電子デバイスの製造方法および有機電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は有機電子デバイスの製造方法および有機電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 発光型の電子デバイスとして、エレクトロルミネッセンスデバイス（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（以下、無機ＥＬ素子とも言う）や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子とも言う）が挙げられる。無機ＥＬ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、有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、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、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・リン光）を利用して発光する素子であり、数Ｖ～数十Ｖ程度の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

[0004] また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来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、面光源であることから大きな特徴である。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る。特に近年、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用いることも好適である。

[0005] 有機エレクトロルミネッセンス素子をこのような照明用光源、あるいはディスプレイのバックライトとして実用するための課題として発光効率の向上

が挙げられる。発光効率の向上のためには、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する有機機能層をそれぞれ別個の機能を有する材料を複数層積層した構成で用いる、あるいは混合した構成で用いる等、機能分離することが一般的となりつつある。

[0006] 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法としては、蒸着法やウェットプロセス（スピコート法、キャスト法、ダイコート法、インクジェット法、スプレー法、印刷法等）（以下、塗布法とも言う）があるが、真空プロセスを必要とせず連続生産が簡便であるという理由で、近年はウェットプロセスにおける製造方法が注目されている。

[0007] しかしながら、ウェットプロセスで作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の場合には、所謂蒸着法を用いて製造した場合と比べ、塗布法では下層の掻き取りや洗い流し等、特に同一化合物を積層する際に制限がある。ゆえに有機エレクトロルミネッセンス素子を始め、有機電子デバイスを塗布法で製造する場合に蒸着法ほどは機能分離ができていない可能性がある。

[0008] 有機エレクトロルミネッセンス素子では有機EL素子の性能向上の手段として、電子輸送層と発光層の間に電子輸送性の正孔ブロッキング層を作製することで、正孔を発光層内へ閉じ込める効果が発現し、その結果として正孔と電子の再結合確率を改善し、発光効率を高めるといった工夫がなされている（例えば、特許文献1参照）。

[0009] また、電子注入性材料と電子輸送性材料を混合し、膜厚方向の濃度勾配を形成し、層間のキャリア注入性を高めることでデバイスの消費電力を低減し、かつ寿命が長いといった工夫がなされている（たとえば、特許文献2参照）。

[0010] しかしながら、これらは蒸着法でならば容易に作製できる構成ではあるが、塗布法では下層を溶解してしまうため、同一化合物を含有する複数層を同一溶媒で積層することはできない。また、複数の材料の混合比を膜厚方向で勾配をつけるといった制御をすることは困難である。

[0011] このような問題を解決するため、有機層のうち、少なくとも二層である別

個の機能層が層間に、混合領域を有し、混合領域中の機能層の少なくとも一つの構成成分の濃度分布が連続的な濃度勾配を有することで高発光効率、低電圧駆動さらには長発光寿命の素子を作製するといった工夫が塗布法でなされている（例えば、特許文献3、4参照）。

- [0012] しかしながら、これらの場合隣接する二層の材料の溶解性の差を利用しており、同一化合物を用いて積層させる手段としては適用できないという問題がある。また、隣接する二層間の成分を連続的に混合させることで界面の障壁を緩和させることはできるが、反面キャリアや励起子のブロックの機能を低下することとなり、この技術のみで蒸着法同等の性能到達は困難である。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2001-237079号公報
特許文献2：特開2002-313583号公報
特許文献3：特開平11-74083号公報
特許文献4：特開2007-42314号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、有機電子デバイスを塗布法で製造する際に同一化合物の電荷輸送性の有機化合物を含む有機物層を積層することで、有機電荷輸送層のキャリアの注入および移動度を制御した有機電子デバイスを製造する有機電子デバイスの製造方法、および、有機電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。
- [0016] 1. 基板上に対となる電極、該電極間に少なくとも有機機能層と有機電荷輸送層とを有し、該有機電荷輸送層は、少なくとも第一の有機物層と第二の有機物層を有して成る有機電子デバイスの製造方法において、

１）該有機機能層上に、電荷輸送性の有機化合物を含有する第一の有機物層塗布液を塗布し第一の有機物層を形成する工程、

２）該第一の有機物層の上に、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物とを含有する第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程、の順によって形成され、

３）該第一の有機物層と該第二の有機物層のそれぞれの該電荷輸送性の有機化合物の８０質量％以上が同一化合物であり、

４）該第二の有機物層塗布液に含有される、該金属化合物の含有量が該第二の有機物層塗布液に含有される該電荷輸送性の有機化合物の含有量と該金属化合物の含有量との合計に対して２０～４０質量％であり、且つ、

５）前記第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程が、該第二の有機物層塗布液に使用する溶媒の融点より５℃高い温度～１５℃で実施される、ことを特徴とする有機電子デバイスの製造方法。

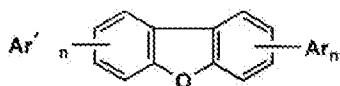
[0017] ２．前記第一の有機物層塗布液を塗布し第一の有機物層を形成した後に、乾燥する工程が実施されることを特徴とする前記１に記載の有機電子デバイスの製造方法。

[0018] ３．前記乾燥する工程が、該電荷輸送性の有機化合物の $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g - 5^\circ\text{C}$ に加熱する工程であることを特徴とする前記２に記載の有機電子デバイスの製造方法。

[0019] ４．前記電荷輸送性の有機化合物が、下記一般式（１）で表される化合物であることを特徴とする前記１～３のいずれか１項に記載の有機電子デバイスの製造方法。

[0020] [化1]

一般式(1)



- [0021] (式中、 A_r および $A_{r'}$ はそれぞれ独立に、芳香環を表し、 n は 0 ～ 8 の整数を表す。)
5. 前記金属化合物が、アルカリ金属塩であることを特徴とする前記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [0022] 6. 前記金属化合物が、カリウム塩であることを特徴とする前記 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [0023] 7. 前記第一の有機物層塗布液または第二の有機物層塗布液の溶剤が、フッ素化アルコールであることを特徴とする前記 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [0024] 8. 前記第二の有機物層塗布液中の有機化合物と金属化合物を合計した濃度が 0.1 ～ 3.0 質量%であることを特徴とする前記 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [0025] 9. 前記有機電荷輸送層が、厚さ方向において前記金属化合物の濃度勾配を形成していることを特徴とする前記 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [0026] 10. 前記有機電荷輸送層が、電子輸送層であることを特徴とする前記 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [0027] 11. 前記有機機能層が、有機エレクトロルミネッセンス層であることを特徴とする前記 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [0028] 12. 前記 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法で作製されたことを特徴とする有機電子デバイス。

発明の効果

- [0029] 本発明によれば、有機電子デバイスを塗布法で製造する際に同一化合物の電荷輸送性の有機化合物を含む有機物層を積層することで、有機電荷輸送層のキャリアの注入および移動度を制御した有機電子デバイスを製造する有機電子デバイスの製造方法、および、有機電子デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1] 本発明の有機電子デバイスの製造方法に適用される塗布装置の一例を示す概略模式図である。

[図2] 図 1 に示す塗布装置の側面拡大図である。

[図3] 図 2 に示す塗布装置に用いられるインクジェットヘッド 3 1 1 の設置配列の一例を示す概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明を実施するための形態について説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0032] 本発明の有機電子デバイスにおいては、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に規定される構成により、今まで塗布法では実現できなかったキャリア注入や移動度を制御し、かつ金属化合物の有機機能層への拡散を抑制した有機電子デバイスを製造する有機電子デバイスの製造方法、および、有機電子デバイスを提供することができた。

[0033] 以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

[0034] 本発明の有機電子デバイスの製造方法は、
基板上に対となる電極、該電極間に少なくとも有機機能層と有機電荷輸送層とを有する有機電子デバイスの製造方法において、

該有機電荷輸送層は、

1) 該有機機能層上に、電荷輸送性の有機化合物を含有する第一の有機物層塗布液を塗布し第一の有機物層を形成する工程、

2) 該第一の有機物層の上に、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物とを含有する第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程、
の順によって形成され、

3) 該有機電荷輸送層は、少なくとも該第一の有機物層と該第二の有機物層から成り、該第一の有機物層と該第二の有機物層のそれぞれの該電荷輸送性の有機化合物の 8 0 質量%以上が同一化合物であり、

4) 該第二の有機物層塗布液に含有される、該金属化合物の含有量が該第

二の有機物層塗布液に含有される該電荷輸送性の有機化合物の含有量と該金属化合物の含有量との合計に対して20～40質量%であり、且つ

5) 前記第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程が、該第二の有機物層塗布液に使用する溶媒の融点より5℃高い温度～15℃で実施される、ことを特徴とする。

[0035] 《有機機能層》

本発明に係る有機機能層とは、有機電子デバイスにおいて、その機能発現に最低限必要な層を示しており、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とも言う）においては蛍光あるいは燐光を発生する発光層（有機エレクトロルミネッセンス層）であり、有機太陽電池素子においては電荷を発生する発電層である。本発明における有機機能層は機能発現する化合物ならば低分子材料でも高分子材料でも、ビニル基やエポキシ基等の重合性基を持たせ、成膜後に重合することで不溶化させることが可能な材料でも良く、また、性能向上するため複数の材料を混合し機能分離しても良く、あるいは共重合ポリマーのように一つの材料に複数の機能を持たせても構わない。また、有機機能層の形成に関して、蒸着法でも塗布法でも良いが、生産適正の観点から塗布法で作製する方が好ましい。

[0036] 《有機電荷輸送層》

本発明に係る有機電荷輸送層とは、有機電子デバイスにおいて電極から有機機能層へと正孔あるいは電子等の電荷キャリアを輸送する層である。あるいは有機機能層から電荷キャリアを輸送する層であっても良い。電極から有機機能層間を主として正孔を輸送する層を正孔輸送層ともいい、主として電子を輸送する層を電子輸送層ともいう。本発明は正孔輸送層、電子輸送層のどちらの積層時に用いても構わないが、電子輸送層である方が好ましい。

[0037] 本発明においては、有機電荷輸送層は、少なくとも該第一の有機物層と該第二の有機物層から成り、該第一の有機物層と該第二の有機物層のそれぞれの該電荷輸送性の有機化合物の80質量%以上が同一化合物であることが特徴の1つであり、好ましくは90質量%以上が同一化合物であることである

。

[0038] 本発明においては有機電荷輸送層を形成する際に、第二の有機物層を形成するための第二の有機物層塗布液に含有される金属化合物の量が第二の有機物層塗布液に含有される電荷輸送性の有機化合物の量と金属化合物の量との合計に対して20～40質量%であり、かつ第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程が、第二の有機物層塗布液に使用する溶媒の融点より5℃高い温度～15℃で実施されることが特徴の1つである。

[0039] また、有機電荷輸送層を形成後に、第一の有機物層中に含有される（二次イオン質量分析法で検出される）該金属化合物の含有量が電荷輸送性の有機化合物の含有量と金属化合物の含有量との合計に対して、 $\left(\text{金属化合物} / \left(\text{電荷輸送性の有機化合物} + \text{金属化合物} \right) \right) \times 100 = 0.1 \sim 10$ 質量%であることが好ましい。

[0040] 上記金属化合物の測定方法としてはいくつか方法があるが、膜内の元素の量を高感度で分析可能でかつ深さ方向の元素の濃度変化を追えることから二次イオン質量分析法（SIMS）を用いて行うことができる。二次イオン質量分析法については、例えば、日本表面科学会「二次イオン質量分析法（表面科学技術選書）」（丸善）等を参考にすることができる。

[0041] 二次イオン質量分析法は、 10^{-8} Pa程度の高真空下で一次イオンと呼ばれるイオンビームを試料表面に照射しスパッタリングを行う。それにより放出された構成粒子の中で二次イオンを質量分析することにより表面に存在する元素を分析する方法である。表面をスパッタし、削り取っていくので破壊分析ではあるが、表面から μm 以上の深さまでの元素の濃度変化を分析することが可能である。

[0042] 一次イオンとしては、例えば Cs^+ 、 In^+ 、 Ga^+ 、 O_2^+ の金属イオン種が好ましいが、どのイオン種を用いるのが好ましいかは測定対象元素によって使い分けられる。

[0043] 本発明では、具体的にはPhysical Electronics社製のADEPT1010を使用して、一次イオン種は O_2^+ 、一次イオンの加速

電圧は3 kVの正イオン検出条件で有機電子デバイス内の深さ方向における金属元素の分布量を測定した。

[0044] 上記構成を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、第一の有機物層の溶解性を低減する、あるいは第二の有機物層塗布液に含まれる金属化合物の拡散性を低減する条件で塗布工程を実施することで、第一の有機物層と第二の有機物層が均質にならずに積層できることを見出した。本発明においては、第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程が、第二の有機物層塗布液に使用している溶剤の融点より5℃高い温度～15℃の範囲内で実施することで達成される。

[0045] これにより積層性が制御される理由は定かではないが、第二の有機物層が塗工される際の環境を低温に保つことで、第二の有機物層塗布液に含まれる金属化合物が第一の有機物層へ浸透、拡散する速度が低下する、第一の有機物層が第二の有機物層塗布液へ再溶解する速度を抑制する等のことが推定される。また、塗布時の温度については、15℃を超えると第一の有機物層が第二の有機物層塗布液へと溶解してしまうため、好ましくない。また、該融点より5℃高い温度より低い温度環境では、塗布溶液の凝固が起こる可能性があるため、好ましくない。

[0046] 第二の有機物層塗布液を塗布して第二の有機物層を形成する工程としては、第二の有機物層塗布液に使用する溶媒の融点より5℃高い温度～15℃で実施される。該融点より5℃高い温度～10℃で実施されることがより好ましい。

[0047] 上記構成を達成するために、第一の有機物層を形成した後に、乾燥工程を含むことでも同様の効果が得られ好ましい。この際の乾燥方法は層内の溶剤が除去される条件であれば、ホットプレートやオーブン、あるいは赤外線による加熱乾燥、ドライヤーによる送風乾燥、あるいは真空下での減圧乾燥等のいずれの乾燥方法を用いても良く、上記の組み合わせでも構わない。また、より好ましくは有機電荷輸送層に用いられる電荷輸送性の有機化合物の T_g 近傍、具体的には、好ましくは、 T_g より20℃低い温度から、 T_g より

5℃低い温度まで、より好ましくは、 T_g より10℃低い温度から、 T_g より5℃低い温度まで、の範囲内の温度で加熱する工程を実施することである。この工程を実施することで性能向上する理由は定かではないが、電荷輸送性の有機化合物の T_g 近傍で加熱する事で、層内の電荷輸送性の有機化合物が再配列を起こし、膜密度が向上することで第一の有機物層の溶解性の低減や金属化合物の拡散を抑制すると推測している。

[0048] また、本発明で使用される電荷輸送性の有機化合物は電荷輸送性があればあらゆる構造の電荷輸送性の有機化合物を使用しても構わないが、一般式（1）で表される構造をもつ電荷輸送性の有機化合物の方が好ましい。これはこのようなジベンゾフラン骨格の酸素原子部位と、溶媒中で乖離した金属化合物の金属イオンが相互作用し、拡散がより抑制されるためと推定している。

[0049] 本発明で使用される金属化合物は、塗布溶剤に溶解可能なものならば特に制限は無いが、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビシウム、セシウム等のアルカリ金属の塩およびベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属の塩であり、さらに好ましくはアルカリ金属の塩である。また、塩は無機塩でも有機塩でもどちらを使用しても良い。金属化合物がカリウム塩であることが特に好ましい。

[0050] 本発明で使用される溶剤は、有機機能層とコンタミネーションを起こす溶剤でなければあらゆる溶剤を使用して構わないが、金属化合物が比較的溶解しやすいものが多いため、純水やメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、ターシャリーブタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノール等のアルコール系溶剤が好ましく、さらに好ましくは2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール、2,

2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノール等のフッ素化アルコール類である。

[0051] また、第一の有機物層塗布液や第二の有機物層塗布液の塗布液濃度については、固体の溶解が平衡現象であり、一般的には希薄溶液においては溶液系の温度が低い方が溶解する速度は遅いこともあり、塗布液は希薄溶液である方が好ましい。また、あまりに塗布液濃度が薄すぎる場合は塗膜が乾いた後のドライ膜厚に対して塗布時に形成されるウェット膜厚が非常に大きくなり、乾燥ムラが起きやすくなるため塗布液濃度は有機化合物と金属化合物を合計した濃度が0.1～5質量%であることが好ましく、0.1～3質量%溶液がさらに好ましい。

[0052] 本発明の有機電荷輸送層を作製することにより、第一の有機物層と第二の有機物層の単純な積層を作製することも、均質にならない程度に適度に混合した層を作製することも、いずれも可能であるが、単純積層を作製することよりも、第一の層と第二の層が適度に混合し、金属化合物の含有量が膜厚方向で勾配がついた層を作製することの方がキャリアの注入や輸送性を制御する観点から好ましい。

[0053] 本発明の有機電子デバイスの製造方法は、従来公知の塗布法では作製が出来ない、同一化合物を含む層を積層できる製造方法を見出し得たことによる製造方法である。

[0054] 以下、本発明の有機電子デバイスの製造方法の一例として、有機EL素子の各構成要素の詳細について、順次説明するが、本発明は有機EL素子の製造方法に限定されず、有機太陽電池素子等の有機電子デバイス作製時の有機化合物の積層体製造時に適用しても良い。

[0055] 《有機EL素子の層構成》

以下に、本発明の有機電子デバイスの製造方法で作製される本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

(i) 陽極／発光層／電子輸送層／電子輸送層／陰極

- (ii) 陽極／正孔輸送層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (iii) 陽極／正孔輸送層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子輸送層／陰極
- (iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子輸送層／陰極
- (v) 陽極／正孔輸送層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子輸送層／陰極
- (vi) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極
- (vii) 陽極／正孔輸送層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極
- (viii) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極
- (ix) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

《上記の各層の形成法》

本発明の一例である有機EL素子は、構成層である電荷輸送層（電子輸送層ともいう。あるいは正孔輸送層としても好ましく用いることができる。電子輸送層であることが好ましい。）が塗布法で成膜形成されていればよく、その他の層の形成方法は特に塗布成膜方法に限定されず、必要に応じて、蒸着法等を用いて成膜することもできる。

- [0056] しかしながら、本発明の有機EL素子の製造方法においては、構成層である電荷輸送層の形成方法として、塗布法（塗布成膜方法ともいう）が用いられ、中でも、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、スロット型コータ法等が挙げられるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、スピコート法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、スロット型コータ法等の塗布法による成膜が好ましく用いられることができる。

[0057] もちろん、本発明の有機EL素子の電荷輸送層以外の構成層についても、上記の塗布法（塗布成膜方法）を適用することが好ましい。

[0058] また、塗布成膜後の乾燥方法には、スピン乾燥、熱風乾燥、遠赤外乾燥、真空乾燥、減圧乾燥などが適用できる。

[0059] また、本発明の一例である有機EL素子の有機電荷輸送層以外のその他の構成層の形成方法については、後述する有機EL素子の作製方法のところでも、詳細に説明する。

[0060] 《発光層》

発光層とは、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

[0061] 発光層の膜厚は特に制限はないが、形成する膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、且つ駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2～200nmの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは5nm以上、100nm以下の範囲に調整される。

[0062] また発光効率向上の点から、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層には、発光ホストと発光ドーパントの少なくとも一種とを含有することが好ましい。

[0063] 以下、発光層に含まれる発光ドーパント、発光ホストについて説明する。

[0064] （発光ホスト）

ここで、本発明において発光ホストとは、発光層に含有される化合物の内、で室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物である。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

[0065] 本発明に用いることができる発光ホストとしては特に制限はなく、従来有機EL素子で用いられる化合物を用いることができるが、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ大きい励起3重項エネルギーを有し、なお且つ高T

T_g （ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

[0066] 更にホストは複数種併用して用いてもよい。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EL素子を更に高効率化することができる。また、後述の発光ドーパント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。

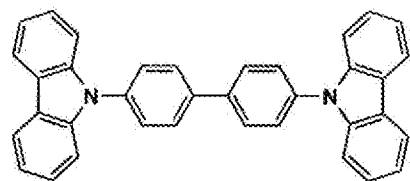
[0067] また、発光ホストとしては、高分子化合物でも、低分子化合物でもよく、低分子化合物の中でも、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（重合性発光ホスト）でもよい。また、このような化合物を1種または複数種用いてもよい。

[0068] 以下に発光ホストの例を挙げるがこれらに限定されない。

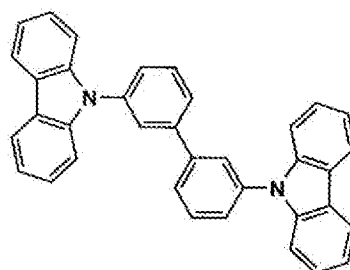
[0069]

[化2]

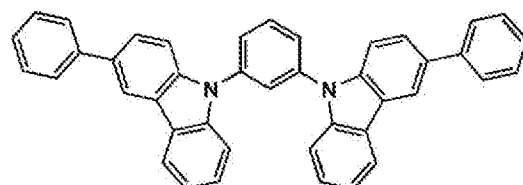
H-1



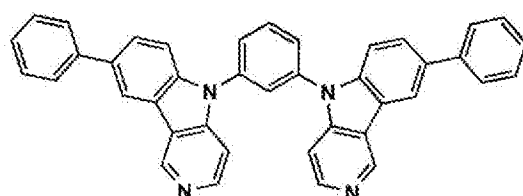
H-2



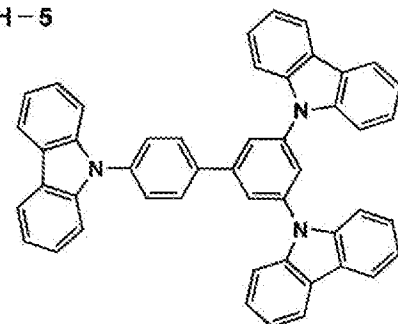
H-3



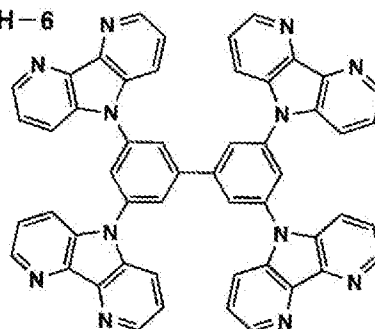
H-4



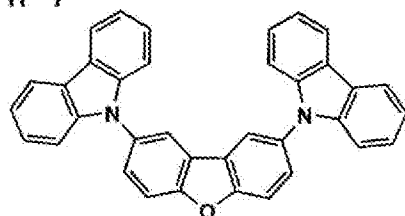
H-5



H-6

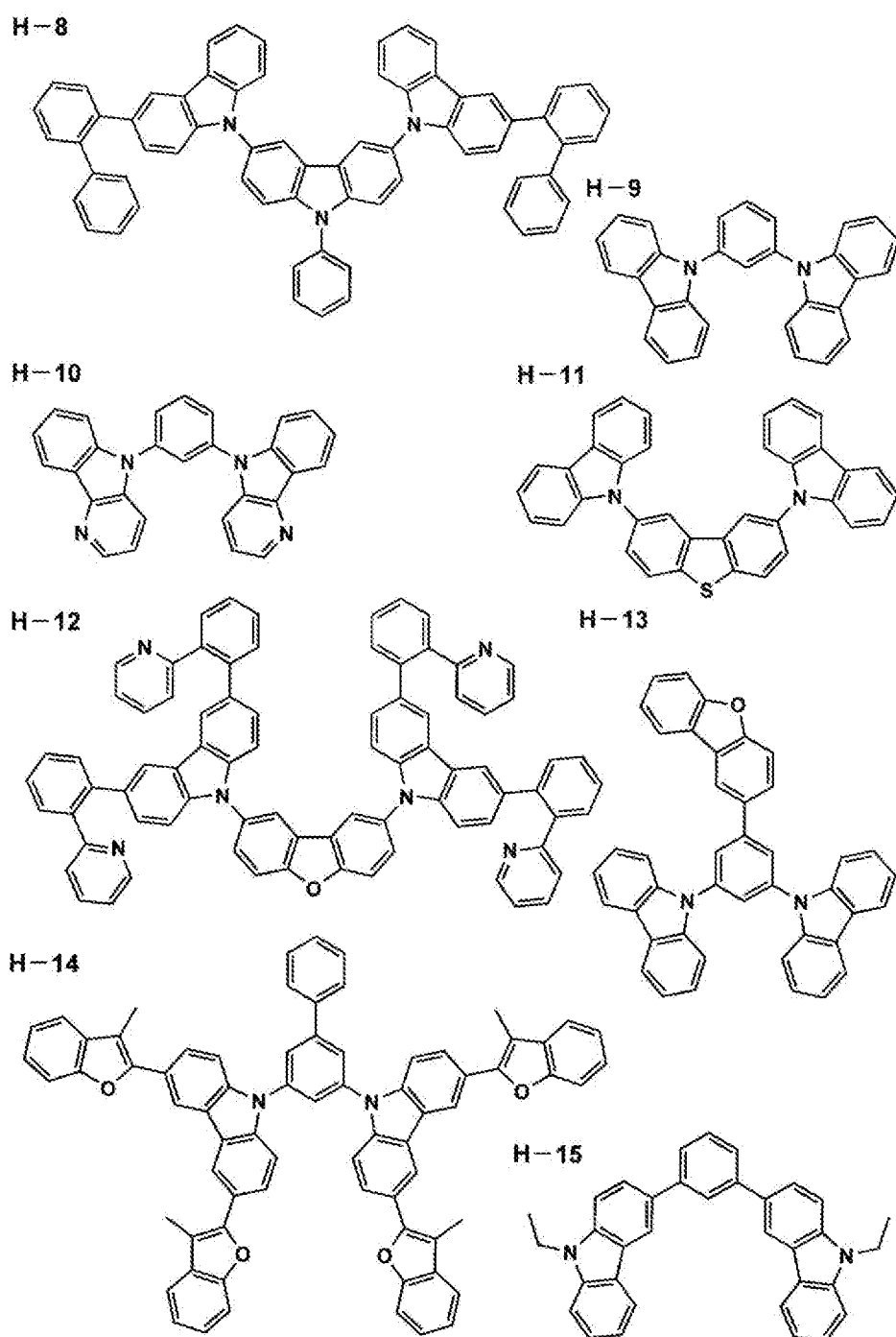


H-7



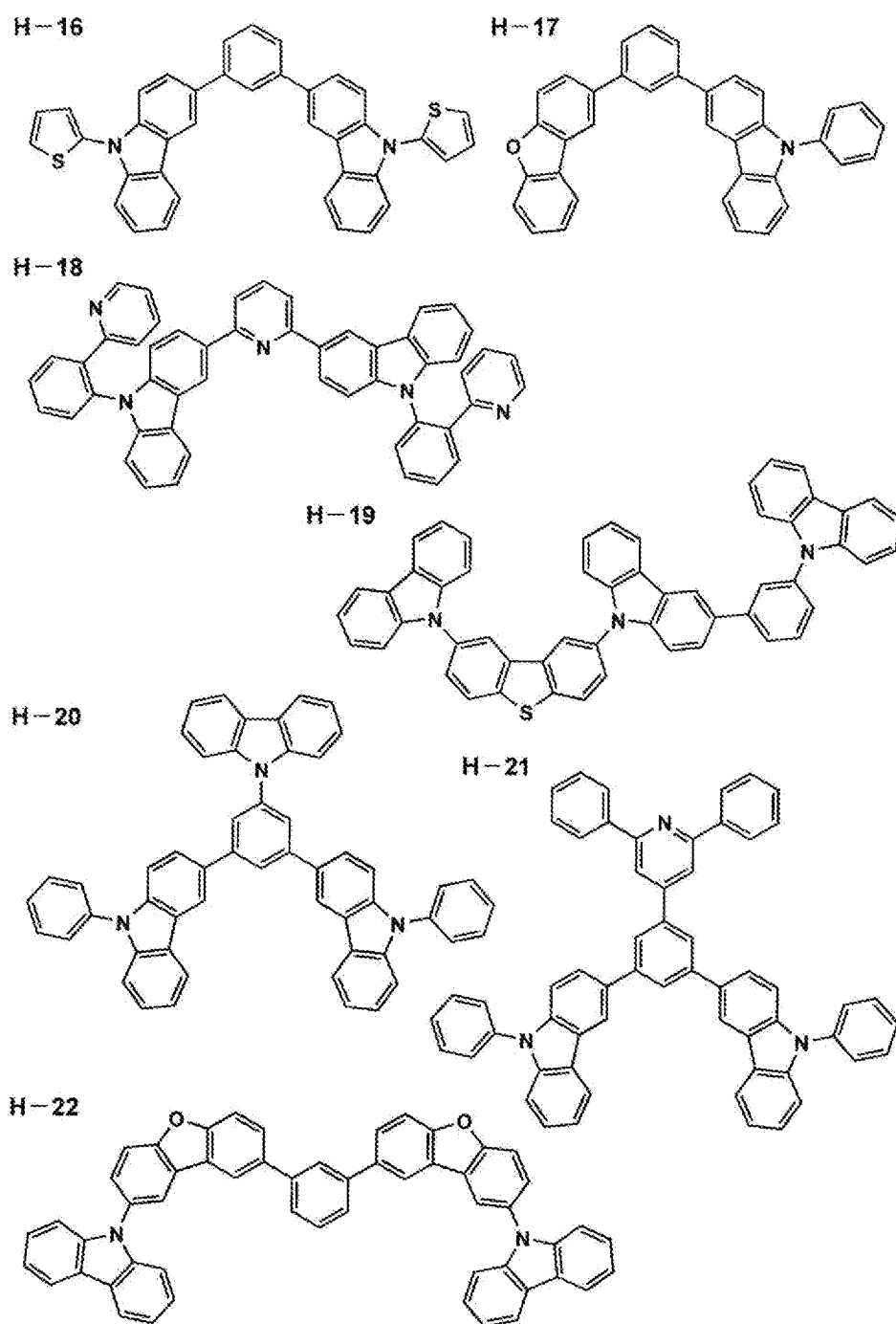
[0070]

[化3]



[0071]

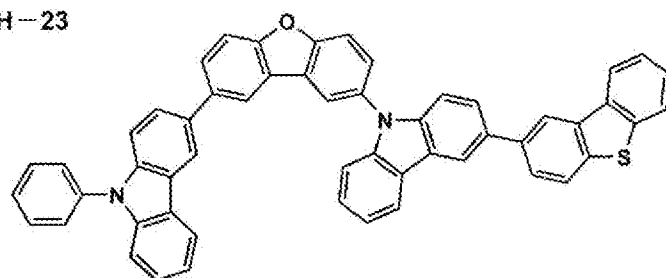
[化4]



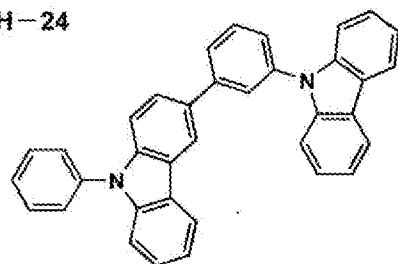
[0072]

[化5]

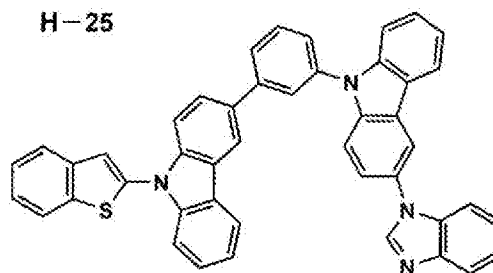
H-23



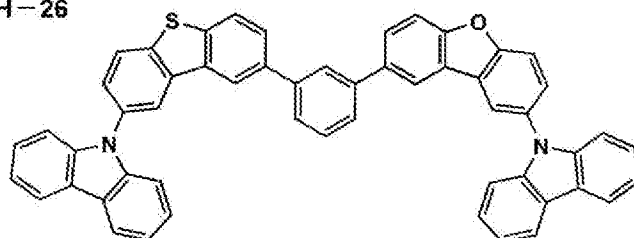
H-24



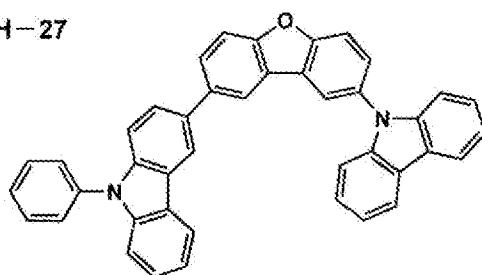
H-25



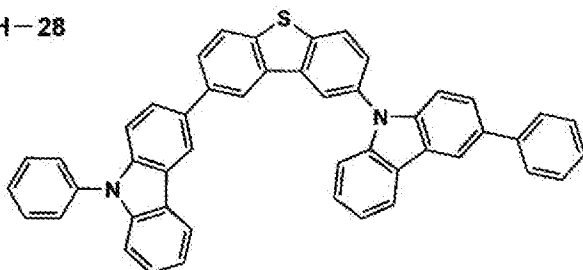
H-26



H-27



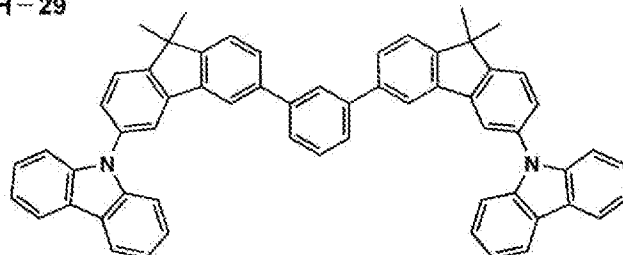
H-28



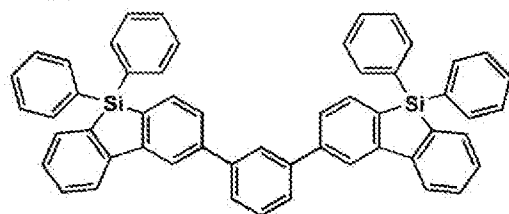
[0073]

[化6]

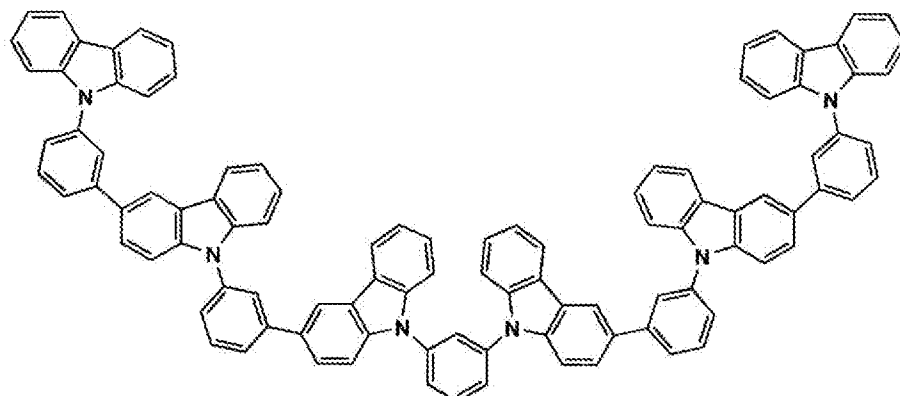
H-29



H-30



H-31



[0074] 発光ホストとしては公知の発光ホスト単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。発光ホスト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、有機エレクトロルミネッセンス素子を高効率化することができる。また、後述する発光ドーパント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。

[0075] 併用してもよい公知の発光ホストとしては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高 T_g （ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

[0076] 公知の発光ホストの具体例としては、以下の文献に記載の化合物が挙げられる。

[0077] 特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。

[0078] 《発光ドーパント》

次に発光ドーパントについて説明する。

[0079] 発光ドーパントー発光ホスト型の発光原理としては2つ挙げられ、1つはキャリアが輸送される発光ホスト上でキャリアの再結合が起こって発光ホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーを発光ドーパントに移動させることで発光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう1つは発光ドーパントがキャリアトラップとなり、発光ドーパント化合物上でキャリアの再結合が起こり発光ドーパント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。

[0080] また、エネルギー移動型ではエネルギー移動をしやすい条件として、発光ホストの発光と発光ドーパントの吸収の重なり積分が大きい方がよい。キャ

リアトラップ型ではキャリアトラップしやすいエネルギー関係であることが必要である。例えば、電子のキャリアトラップはホストの電子親和力（LUMOレベル）よりも発光ドーパントの電子親和力（LUMO）の方が大きい必要がある。

[0081] 逆に正孔のキャリアトラップは発光ドーパントのイオン化ポテンシャル（HOMO）よりも発光ドーパントのイオン化ポテンシャル（HOMO）が小さいことが好ましい。

[0082] これらのことから、発光ドーパントには色純度を含めた発光色と発光効率から発光ドーパント化合物の選択が可能で、発光ホスト化合物はキャリア輸送性が良く、更に上記のエネルギー関係を満たすものから選ばれる。

[0083] 発光層の発光ドーパントは有機EL素子の発光ドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができるが、蛍光発光またはリン光発光する有機化合物または錯体であることが好ましい。

[0084] 蛍光を発する発光ドーパントの代表例としては、レーザー色素に代表される蛍光量子収率が高い化合物や、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、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0085] リン光発光する発光ドーパントとしては、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が、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

[0086] 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、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。

[0087] 本発明に係るリン光ドーパントは、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、ユーロピウム錯体、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

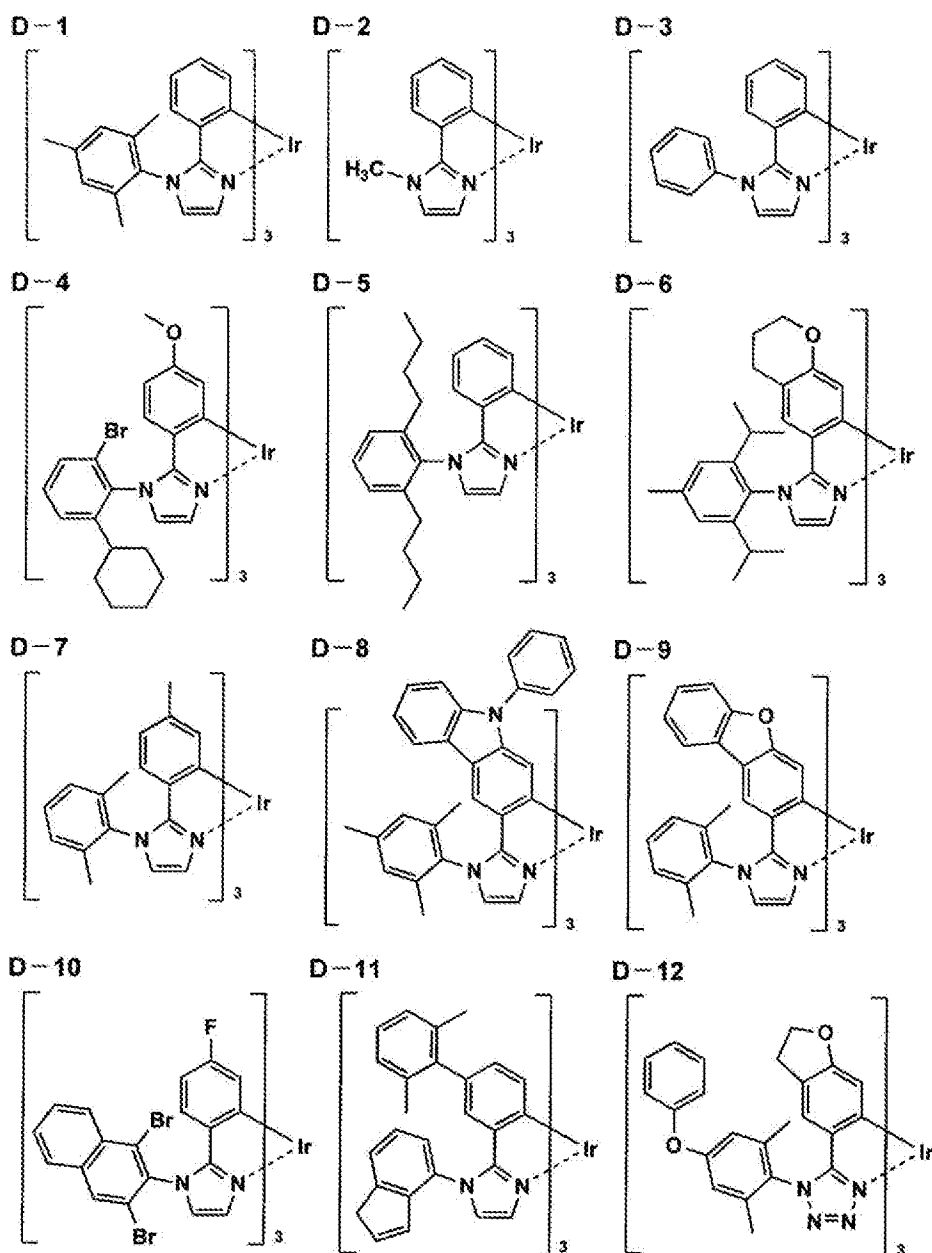
[0088] 本発明に係るリン光ドーパントとして、更に好ましくは前記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。具体的には以下の特許公報に記載されている化合物等が挙げられる。

[0089] 国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、特開2001-181616号公報、特開2002-280179号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-280180号公報、特開2001-247859号公報、特開2002-299060号公報、特開2001-313178号公報、特開2002-302671号公報、特開2001-345183号公報、特開2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、特開2002-50484号公報、特開2002-332292号公報、特開2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、特開2002-338588号公報、特開2002-170684号公報、特開2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、特開2002-100476号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-359082号公報、特開2002-175884号公報、特開2002-363552号公報、特開2002-184582号公報、特開2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2002-235076号公報、特開2002-241751号公報、特開2001-31977

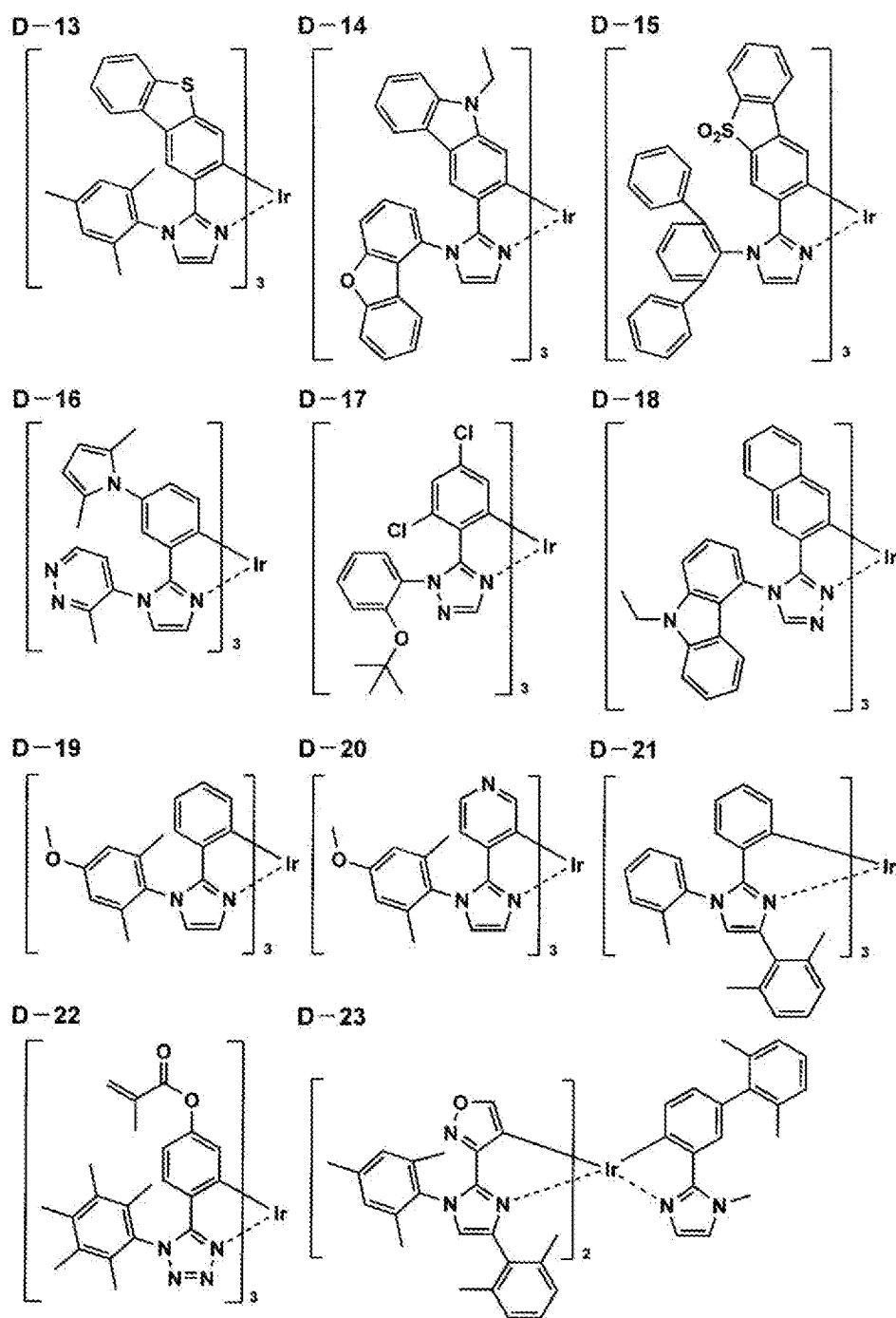
9号公報、特開2001-319780号公報、特開2002-62824号公報、特開2002-100474号公報、特開2002-203679号公報、特開2002-343572号公報、特開2002-203678号公報等。

[0090] 以下に発光ドーパントの例を挙げるがこれらに限定されない。

[0091] [化7]

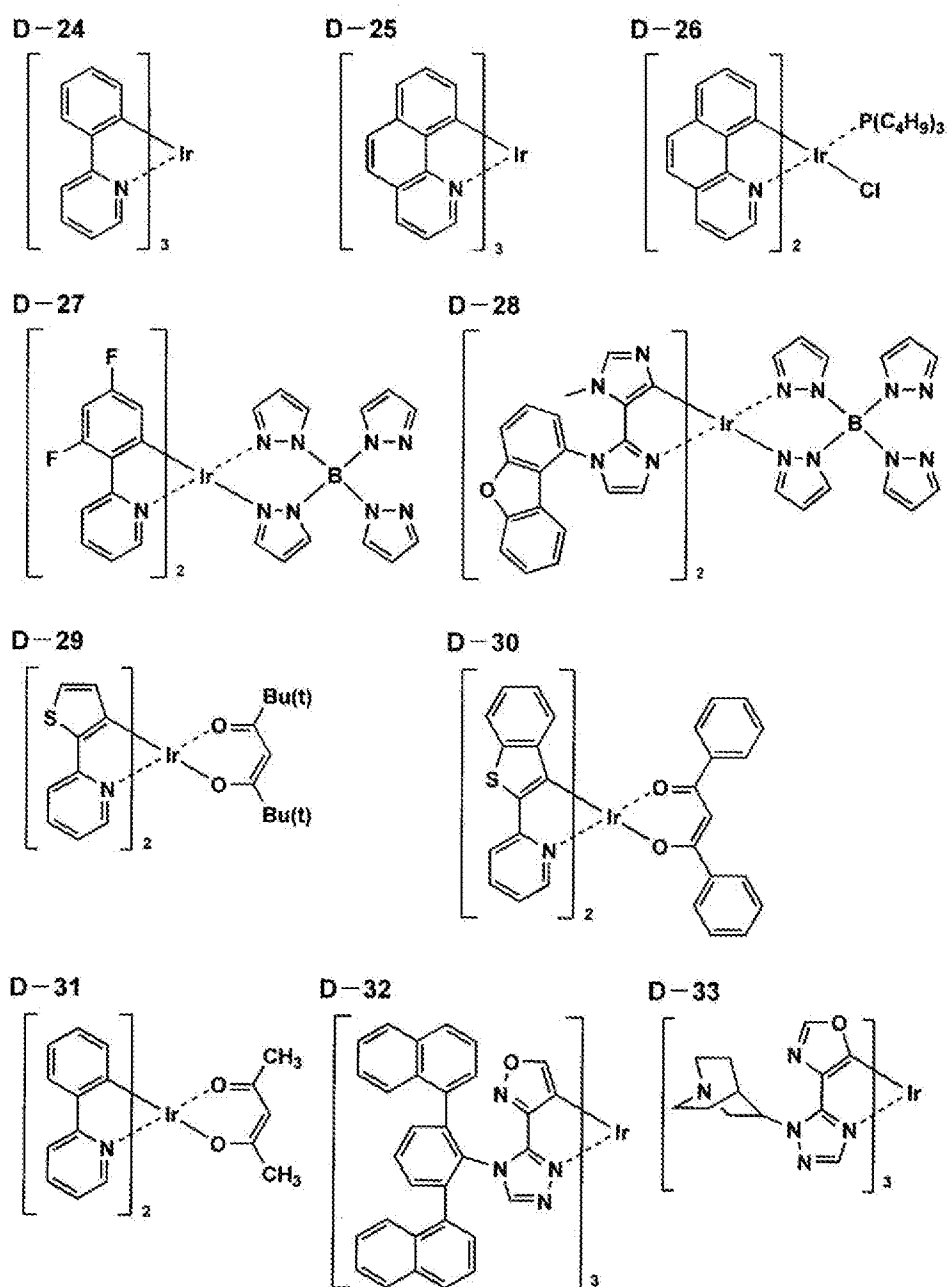


[0092] [化8]



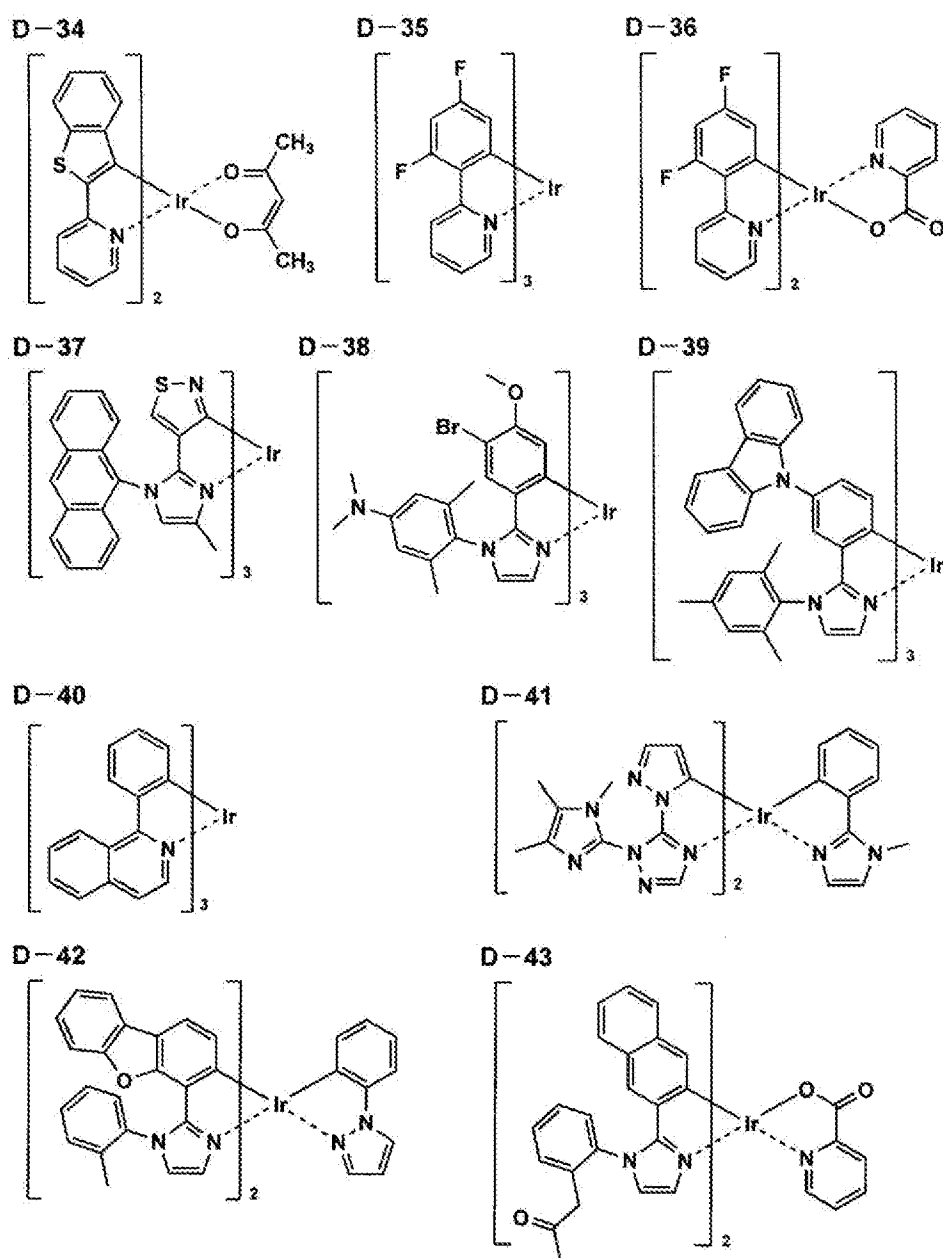
[0093]

[化9]



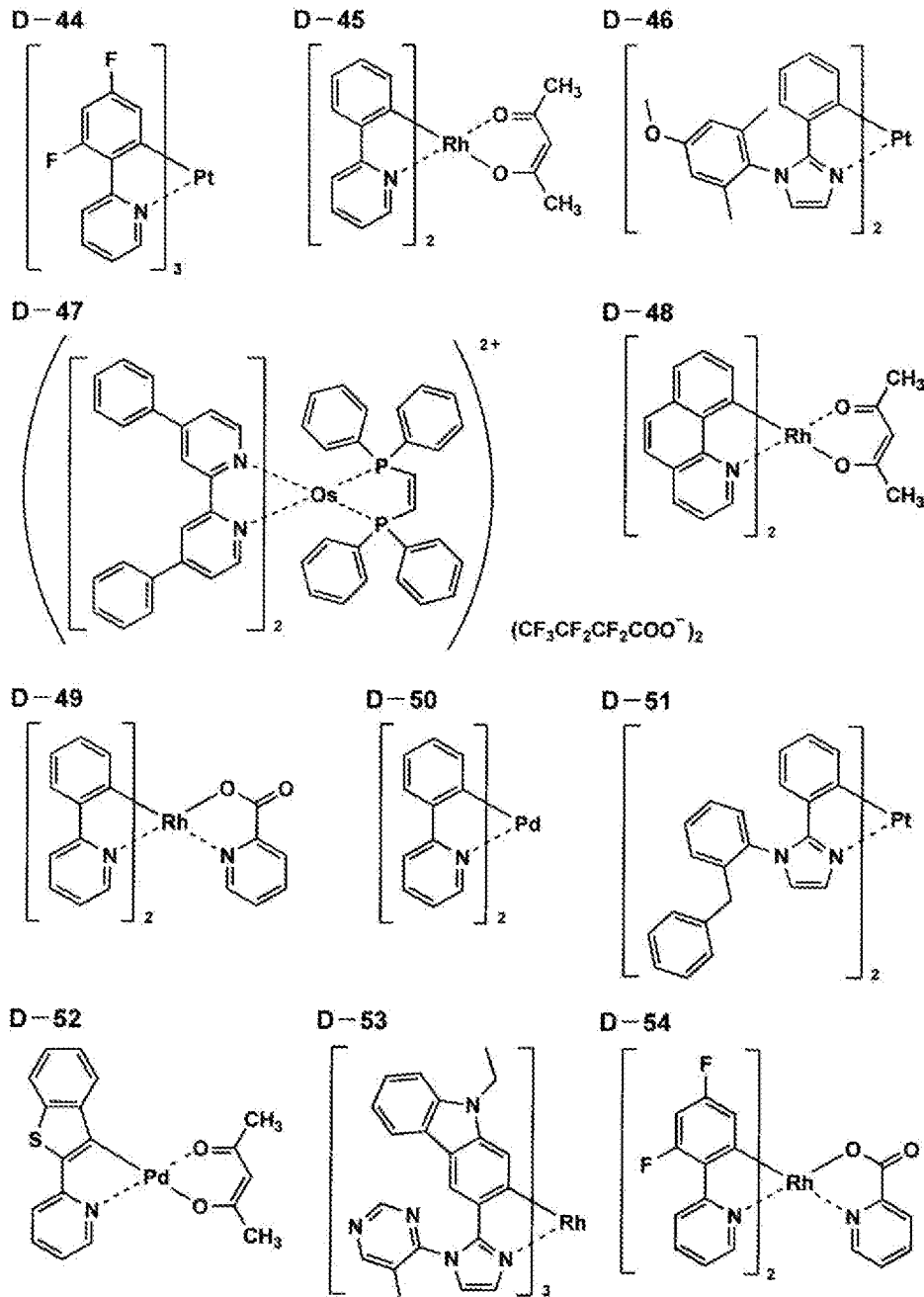
[0094]

[化10]



[0095]

[化11]



[0096] 特に、本発明の有機EL素子でリン光ドーパントを用いる場合、発光ホストの3重項エネルギーは、発光ドーパントの3重項エネルギーより大きいことが好ましい。これにより、輝度、及び外部取り出し効率を高くすることができ、品質をより高めることができる。

[0097] 次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、阻止層

、電子輸送層等について説明する。

[0098] 《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設けることができ、陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0099] 注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２編第２章「電極材料」（１２３～１６６頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。なお、有機層とは本発明に係る電荷輸送性の有機化合物以外の有機物を含む層をいう。

[0100] 陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平９－４５４７９号公報、同９－２６００６２号公報、同８－２８８０６９号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

[0101] また、特開平６－０２５６５８号公報に記載されているフェロセン化合物、特開平１０－２３３２８７号公報等に記載されているスターバースト型の化合物、特開２０００－０６８０５８号公報、特開２００４－６３２１号公報に記載されているトリアリールアミン型の化合物、特開２００２－１１７９７９号公報に記載されている含硫黄環含有化合物、米国特許出願公開第２００２／１５８２４２号明細書、米国特許出願公開第２００６／２５１９２２号明細書、特開２００６－４９３９３号公報等に記載されているヘキサアザトリフェニレン化合物等も正孔注入層として挙げられる。

[0102] 陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平６－３２５８７１号公報、同９－１７５７４号公報、同１０－７４５８６号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層

、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

[0103] 上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1 nm～5 μmの範囲が好ましい。

[0104] 《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、有機化合物薄膜の構成層として必要に応じて設けられるものである。

[0105] 例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

[0106] 正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が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、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。

[0107] 本発明の有機EL素子の正孔阻止層が発光層に隣接して設けられる場合は、ウェットプロセスにより形成されることが好ましい。更に、特に好ましくはインクジェット法、印刷法、スロット型コータ法等の塗布法で形成されることであり、その中でもスロット型コータ法で形成されることがさらに好ましい。

[0108] 一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が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、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる電子阻止層として用いることができる。

[0109] 本発明に係る正孔阻止層、電子阻止層の膜厚としては、金属化合物が第一の有機物層への拡散を抑制する塗布条件で行う場合は、第一の有機物層が正

孔阻止層、あるいは電子阻止層のように振舞うことができる。このような場合は第一の有機物層の膜厚は好ましくは3～100nmであり、更に好ましくは5～30nmである。

[0110] 《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層の機能を有する。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0111] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、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、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、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、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

[0112] 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、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。

[0113] 芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1' -ビフェニル]-4, 4' -ジアミン(TPD)、2, 2-ビス(4-ジ-*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

エニル) 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、N-フェニルカルバゾール、更には米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4'' -トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

[0114] 更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。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。

[0115] また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような、所謂p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。

[0116] 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、スプレー法、スロット型コータ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が、発光層に隣接して設けられる場合は、ウェットプロセスにより形成されることが好ましい。更に、特に好ましくはインクジェット法、印刷法、スロ

ット型コータ法等の塗布法で形成されることであり、その中でもスロット型コータ法で形成されることがさらに好ましい。

[0117] 正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。この正孔輸送層は上記材料の2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0118] また、不純物をドーピングしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0119] 本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

[0120] 本発明の有機電荷輸送層は、本発明における正孔輸送層としても好ましく用いることができる。

[0121] 《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層の機能を有する。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

[0122] 従来、発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の

主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0123] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジブ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（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0124] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

[0125] 電子輸送層は上記電子輸送材料を、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、スプレー法、スロット型コータ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が、発光層に隣接して設けられる場合は、ウェットプロセスにより形成されることが好ましい。更に、特に好ましくはインクジェット法、印刷法、スロット型コータ法等の塗布法で形成されることであり、その中でもスロット型コータ法で形成されることがさらに好ましい。

[0126] 電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5 nm～5 μm程度、好ましくは5～200 nmである。電子輸送層は上記材料の2種以上からなる一層構造であってもよいが、本発明の構成からなる二層構造であることが特に好ましい。

[0127] 本発明の有機電荷輸送層は、本発明における電子輸送層としても好ましく用いることができる。

- [0128] 本発明の有機電荷輸送層で使用される電荷輸送性の有機化合物は電荷輸送性があればあらゆる構造の電荷輸送性の有機化合物を使用しても構わないが、本発明の前記一般式（１）で表される化合物が好ましい。これはこのようなジベンゾフラン骨格の酸素原子部位と、溶媒中で乖離した金属イオンが相互作用し、拡散をより抑制されるためと推定している。
- [0129] 本発明の前記一般式（１）で表される化合物（電荷輸送性の有機化合物）について説明する。
- [0130] 前記一般式（１）において、 A_r および $A_{r'}$ はそれぞれ独立に、芳香環を表し、 n は0～8の整数を表す。
- [0131] 一般式（１）において、 A_r および $A_{r'}$ により表される芳香環としては、芳香族炭化水素環または芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香環は単環でもよく、縮合環でもよく、更に未置換でも置換基を有してもよい。
- [0132] 一般式（１）において、 A_r および $A_{r'}$ により表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、*o*-テルフェニル環、*m*-テルフェニル環、*p*-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。
- [0133] 一般式（１）において、 A_r および $A_{r'}$ により表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環（カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子

の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す)等が挙げられる。

[0134] 上記の中でも、一般式(1)において、 A_r および $A_{r'}$ により表される芳香環として、好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環、ピリジン環であり、更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環、ピリジン環であり、より好ましくは置換基を有するベンゼン環であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環が挙げられる。

[0135] また、一般式(1)において、 A_r により表される芳香環としては、各々3環以上の縮合環が好ましい一態様であり、3環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナфтаセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。

[0136] なお、これらの環は、更に上記の置換基を有していてもよい。

[0137] また、3環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す)、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフト

ジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、チオファントレン環（ナフトチオフェン環）等が挙げられる。なお、これらの環は更に置換基を有していてもよい。

[0138] また、一般式（１）において、 n は０～８の整数を表すが、０～２であることが好ましく、特に１～２であることが好ましい。

[0139] 本発明において対となる電極は陽極と陰極である。

[0140] 《陽極》

有機ＥＬ素子における陽極としては、仕事関数の大きい（４ e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 IDIXO （ $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

[0141] 陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（ $100\mu\text{m}$ 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。

[0142] この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を１０％より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常 $10\text{nm}\sim1000\text{nm}$ 、好ましくは $10\text{nm}\sim200\text{nm}$ の範囲で選ばれる。

[0143] 《陰極》

一方、陰極としては仕事関数の小さい（４ e V以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とす

るものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

[0144] これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

[0145] 陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm $\sim$ 5 μm 、好ましくは 50 nm $\sim$ 200 nm の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0146] また、陰極に上記金属を 1 $\sim$ 20 nm の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0147] 《支持基板》

本発明の有機 EL 素子に用いることのできる支持基板（以下、基体、基板、基材、支持体等とも言う）としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙

げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0148] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート（TAC）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（JSR製）あるいはアペル（三井化学製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0149] 樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、水蒸気透過度が $0.01 \text{ g/m}^2/\text{日} \cdot \text{atm}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には酸素透過度 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{日}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

[0150] バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を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。

[0151] バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、ス

パッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

[0152] 不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

[0153] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し量子効率 η_{ext} は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 $\times 100$ である。

[0154] また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の λ_{max} は480nm以下が好ましい。

[0155] 《封止》

本発明に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

[0156] 封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。

[0157] 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、モリブテン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

[0158] 本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。

[0159] 更には、ポリマーフィルムはJ I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{m}^2 / 24 \text{ h}$ 以下、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RHが、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 / 24 \text{ h})$ ）以下のものであることが好ましい。

[0160] 封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

[0161] 接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

[0162] なお、有機エレクトロルミネッセンス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ものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペン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。

[0163] また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよ

く、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。

[0164] 更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。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、コーティング法等を用いることができる。

[0165] 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、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

[0166] 吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（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、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、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塩が好適に用いられる。

[0167] 《保護膜、保護板》

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

ることができるが、軽量、且つ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0168] 《光取り出し》

有機EL素子は空気よりも屈折率の高い（屈折率が1.7～2.1程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

[0169] この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（米国特許第4,774,435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（特開平1-220394号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）等がある。

[0170] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

[0171] 本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。

[0172] 透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形

成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が上がる。

[0173] 低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に 1.5 ~ 1.7 程度であるので、低屈折率層は屈折率がおよそ 1.5 以下であることが好ましい。また、更に 1.35 以下であることが好ましい。

[0174] また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の 2 倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

[0175] 全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は回折格子が 1 次の回折や 2 次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

[0176] 導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な 1 次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

[0177] 回折格子を導入する位置としては前述の通り、いずれかの層間もしくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。

[0178] このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。

[0179] 回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状等、２次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

[0180] 《集光シート》

本発明の有機ＥＬ素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

[0181] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30\mu\text{m}$ でその頂角が 90° となるような四角錐を２次元に配列する。一辺は $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0182] 集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のＬＥＤバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム製輝度上昇フィルム（ＢＥＦ）等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角 90° 、ピッチ $50\mu\text{m}$ の△状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

[0183] また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）等を用いることができる。

[0184] 《有機ＥＬ素子の作製方法》

本発明の一例である有機ＥＬ素子の作製方法として、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／陰極からなる有機ＥＬ素子の作製法を説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

[0185] まず適当な基板上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパ

ットリング等の方法により形成させ陽極を作製する。

[0186] 作製後、洗浄表面改質処理工程、帯電除去処理工程を行ってもよい。

[0187] 洗浄表面改質処理としては、低圧水銀ランプ、エキシマランプ、プラズマ洗浄装置、などが利用可能である。この洗浄表面改質処理により、有機汚染物除去と濡れ性向上の表面改質が行われる。

[0188] 帯電除去処理としては、大別して光照射方式とコロナ放電式があり、光照射式は微弱X線、コロナ放電式はコロナ放電により空気イオンを生成する。この空気イオンは、帯電物体に引き寄せられて反対極性の電荷を補い、静電気を中和する。コロナ放電による除電器、軟X線による除電器が利用可能である。この帯電除去処理により、基板の帯電除去が図られるため、ゴミの付着や絶縁破壊が防止されるため、素子の歩留まりの向上が図られる。

[0189] 次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

[0190] 本発明の有機EL素子の有機層は前述の通り、真空蒸着法及びウェットプロセス（スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、スロット型コータ法）で形成されるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、本発明においては有機層の一部もしくは全部について、スピンコート法、インクジェット法、スプレー法、印刷法、スロット型コータ法等のウェットプロセスによる成膜が好ましく、その中でもスロット型コータ法、またはインクジェット塗布方法がさらに好ましい。

[0191] 本発明に係る有機化合物材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができるが、特に有機電荷輸送層の材料を溶解させる際は前述したアルコール類が好ましく、フッ化アルコ

ール類がさらに好ましい。また分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

[0192] 塗布後、乾燥処理工程にて溶媒の除去を行ってもよい。乾燥処理工程では乾燥炉を用いることができ、乾燥炉では有機化合物層の材料に応じて、適宜数ゾーンにして温度条件の変更や風速の変更等を行うことが可能である。

[0193] 溶媒除去後、加熱処理を行ってもよい。

[0194] 加熱処理後、基板を減圧下（ $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa）に収納させてもよく、適宜、温度をかけてもよい。収納期間は1～200時間が好ましい。これにより、素子劣化に起因する酸素や微量水分が取り除かれる。

[0195] これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは50～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

[0196] また、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。この際は本発明に係る有機電荷輸送層にあたる層は正孔輸送層となる。このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には陽極を＋、陰極を－の極性として電圧2～40 V程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0197] 《ウェットプロセス》

本発明においては、有機エレクトロルミネッセンス素子の有機層に要求される非常に薄く、且つ高平滑性の単層塗布膜を形成するために効果的な方法として、スロット型コータ塗布方法、またはインクジェット塗布方法が好ましい。下記に、スロット型コータ塗布方法、またはインクジェット塗布方法について詳細に説明する。

[0198] スロット型塗布コータを使用する場合、コータの上流に減圧チャンバーを設置し、ビード部を減圧状態に保持することで塗布の均一性が更に向上する。ビード下部を減圧することで支持体の表面性や濡れ性の変化があっても、

塗布液の接液位置がほとんど変動せず、均一な膜厚の塗布膜が得ることができるからである。

[0199] スロット型コータ塗布方式とは、塗布液供給装置から供給された塗布液はコータダイのポケット部で巾手に広がり、スリット部から巾手に均一な流量で流出し、そのまま支持体に巾手に均一な塗布膜厚で塗布される。前述のように、コータダイ上流部に減圧チャンバー装置を設置するのが、更に好ましい実施形態である。

[0200] インクジェットヘッドとしては特に限定はなく、例えば、発熱素子を有し、この発熱素子からの熱エネルギーにより塗布液の膜沸騰による急激な体積変化によりノズルから塗布液を吐出させるサーマルタイプのヘッドでもよいし、インク圧力室に圧電素子を備えた振動板を有しており、この振動板によるインク圧力室の圧力変化で塗布液を吐出させる剪断モード型（ピエゾ型）のヘッドであってもよい。

[0201] 図1は、本発明の有機EL素子の製造方法に適用される塗布装置の一例を示す概略模式図である。図1は3種類の塗布液を重ねて塗布し、3層の塗布膜を形成する例で、2層の塗布はスロット型コータ（以下、コータとも略す）を用い、1層はインクジェットを用いた例である。図2は、図1に示す塗布装置を矢印Z1方向から見た側面拡大図である。コータ11、21は断面図としている。

[0202] ロール状に巻かれた長尺状の支持体1は、駆動手段（図示していません）により巻き出しロール（図示していません）から矢印B方向に繰り出され搬送される。

[0203] 長尺状の支持体1はバックアップロール2に支持されながら搬送され、塗布手段である塗布ユニット10のコータ11、塗布ユニット20のコータ21、塗布ユニット30のインクジェットユニット31に配設されたインクジェットヘッド311により、順次1層ずつ塗布液を塗布され、3層の重層塗布膜を形成される。形成された重層塗布膜は乾燥部（図示していません）で乾燥され巻き取りロール（図示していません）に巻き取られる。

- [0204] 塗布ユニット１０は、コータ１１、送液ポンプ１２、塗布液タンク１３及び塗布液供給管１４を含み構成される。送液ポンプ１２は、塗布液タンク１３に貯留されている塗布液を塗布液供給管１４を介してコータ１１に供給する。コータ１１は、支持体幅方向に塗布幅に対応するスリット１１１を有し、支持体１を挟みバックアップロール２に対向する位置に配設される。コータ１１は、スリット１１１より支持体１に塗布液を吐出して塗布を行う。塗布ユニット１０は、支持体１の幅方向に渡り塗布液をスリット１１１より均一に吐出する機能も有する。
- [0205] 塗布ユニット２０は、コータ２１、送液ポンプ２２、塗布液タンク２３及び塗布液供給管２４を含み構成される。機能は塗布ユニット１０と同様である。
- [0206] 塗布ユニット３０は、インクジェットユニット３１、インクジェットユニット３１に配設されたインクジェットヘッド３１１、塗布液タンク３３、塗布液供給管３４を含み構成される。インクジェットヘッド３１１は支持体１を挟みバックアップロール２に対向する位置に配設される。塗布液タンク３３に貯留されている塗布液は、塗布液供給管３４を介しインクジェットヘッド３１１に供給され、インクジェットヘッド３１１のノズルから支持体１に射出される。これにより、塗布液が支持体１に塗布される。塗布液は、インクジェットヘッド３１１のノズルよりバックアップロール２の略回転中心方向に射出される。
- [0207] インクジェットユニット３１にはインクジェットヘッド３１１が任意の個数、配列で設置されている。個数及び配列は、使用する塗布液、塗布条件、例えばインクジェットヘッド３１１の射出幅及び支持体１の塗布幅等、により適宜設定される。
- [0208] 塗布ユニット３０は、塗布液をインクジェットヘッド３１１に供給するとともに、インクジェットヘッド３１１内の塗布液圧力を一定に保つ機能も有する。
- [0209] インクジェットヘッド３１１としては特に限定はなく、例えば発熱素子を

有し、この発熱素子からの熱エネルギーにより塗布液の膜沸騰による急激な体積変化によりノズルから塗布液を吐出させるサーマルタイプのヘッドでもよいし、インク圧力室に圧電素子を備えた振動板を有しており、この振動板によるインク圧力室の圧力変化で塗布液を吐出させる剪断モード型（ピエゾ型）のヘッドであってもよい。

[0210] 図3は、図2に示す塗布装置に用いられるインクジェットヘッド311の設置配列の一例を示す概略平面図である。

[0211] 図3において、311-1～311-5は配置されたインクジェットヘッドを示す。インクジェットヘッド311-1～311-5は、各ヘッド311-1～311-5のノズル吐出口を有する面と支持体1の塗布膜面とが平行で一定間隔を保持し、支持体1の移動方向と直交方向である幅方向に配設されたノズル吐出口の中心を結ぶ線と支持体1の移動方向とのなす角度を90°に配置されている。また、隣り合うヘッドの間に未塗布部をなくすために、各ヘッド311-1～311-5の端部は互いに重なり合うように千鳥状に配設されている。このように複数のヘッドを使用し、本図に示す様に配設することで支持体1の幅に対する対応が容易となり、且つ、各ヘッド間で未塗布部分がなくなり安定した塗布膜が得られる。

[0212] コータ11、21及びインクジェットヘッド311はバックアップロール2の円周に沿って所定の間隔で配設される。

[0213] また、塗布1層の乾燥後塗布膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度、更には5nm～200nmであることが好ましい。

[0214] この方式による塗布速度は1m/分～10m/分が好ましく、1m/分～5m/分が更に好ましい。塗布乾燥後膜厚が薄いため、塗布速度を10m/min以下とすると、安定に塗布でき、品質欠陥を抑えることが可能である。また、十分に乾燥した後に上層が塗布されるので、層間の混合が発生しにくくなり、これも品質欠陥を防ぐことにつながる。

[0215] 本実施の形態では、2つのコータと1つのインクジェットというようにコータとインクジェットの組合せの構成としたが、全てコータでも、また全て

インクジェットの構成としてもよい。

[0216] 《表示装置、照明装置》

本発明に係る有機ＥＬ素子を適用した表示装置、照明装置について説明する。本発明に係る有機ＥＬ素子は、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよいし、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよい。

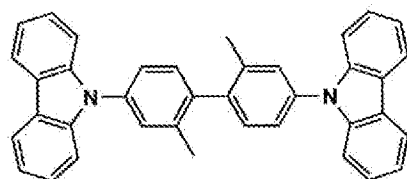
実施例

[0217] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。また、実施例において用いられる本発明に係る電荷輸送性の有機化合物の構造を下記に示す。

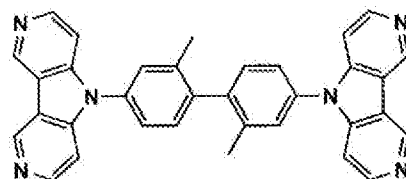
[0218]

[化12]

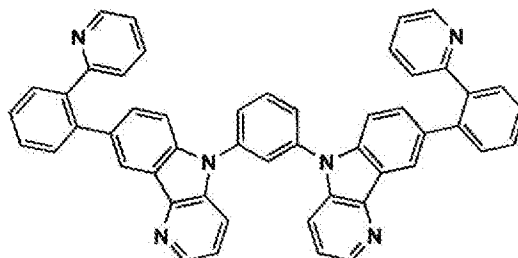
ET-1



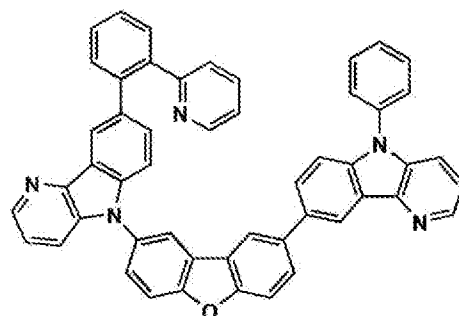
ET-2



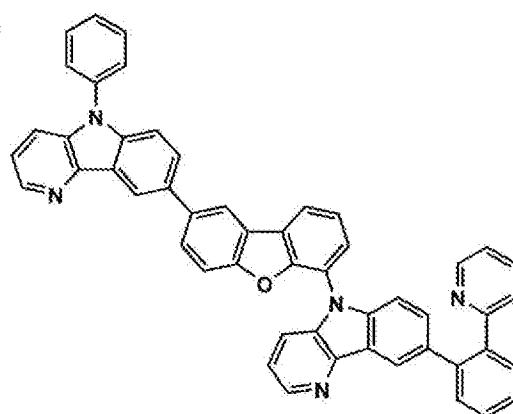
ET-3



ET-4



ET-5



[0219] 実施例 1

《有機EL素子101の作製》

陽極として厚さ200 μ mのポリエーテルサルフォン（住友ベークライト製フィルム、以下、PESと略記する）上に、大気圧プラズマ重合法を用い透明ガスバリア性フィルムを作製した。

- [0220] 次いで、このガスバリア性フィルム基板上にITO（インジウムチンオキシド）を120nm成膜した。陽極が形成されているロール状帯状可撓性シートを繰り出し、洗浄表面改質処理工程、帯電除去処理工程を経て、ロール状に巻き取った。
- [0221] 洗浄表面改質処理としては、ドライ洗浄表面改質処理装置として低圧水銀ランプ波長184.9nm、照射強度15mW/cm²、照射距離10mmにて実施した。
- [0222] 帯電除去処理としては、微弱X線による除電器を利用した。
- [0223] この基板上に、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer製、Baytron PAI 4083）を純水で70質量%に希釈した溶液を直径3mのバックアップロールを利用し、スロット型コータ法により塗布速度4m/分で成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。
- [0224] 正孔輸送層用塗布液を下記のように調製し、直径3mのバックアップロールを利用し、スロット型コータを利用して、塗布速度4m/分、乾燥後膜厚を正孔輸送層20nmになるように塗布した。
- [0225] この基板を、150℃で30分間加熱し正孔輸送層を設けた。
- [0226] （正孔輸送層用塗布液）
- トルエン中に、American Dye Source社製ADS254BEを0.5質量%になるように溶解させ正孔輸送層用塗布液を調製した。
- [0227] 次いで、発光層用塗布液を下記のように調製し、直径3mのバックアップロールを利用し、スロット型コータを利用して、塗布速度4m/分、乾燥後膜厚を50nmとなるように塗布した。
- [0228] （発光層用塗布液）
- 酢酸ブチル中に、H-27を1質量%、D-1を0.1質量%になるように溶解させ、発光層用塗布液を調製した。

[0229] 発光層の塗布後、すぐに加熱された気流による乾燥処理工程にて溶媒を除去した。スリットノズル形式の噴出し口から成膜面に向け高さ100mm、噴出し風速1m/秒、幅手分布5%、乾燥温度100℃で実施した。

[0230] (電子輸送層用塗布液)

次いで、電子輸送層用塗布液を下記のように調製、塗布を行って、第一の有機物層、第二の有機物層、を作製した。

(第一の有機物層)

ノルマルブタノール中に、ET-1 (T_g : 109℃) を1.0質量%になるように溶解させ、電子輸送層用塗布液を調製した。直径3mのバックアップロールを利用し、スロット型コータを利用して、塗布速度4m/分、狙い膜厚を20nmとなるように塗布した。

[0231] 塗布後、加熱された気流による乾燥処理工程にて溶媒を除去した。スリットノズル形式の噴出し口から成膜面に向け高さ100mm、噴出し風速1m/秒、幅手分布5%、乾燥温度100℃で実施した。

(第二の有機物層)

溶媒除去後、塗工装置の環境を0℃に調整し、ノルマルブタノール中にET-1を0.9質量%、フッ化カルシウムを0.1質量%になるように溶解させ、電子輸送層用塗布液を調整し、直径3mのバックアップロールを利用し、スロット型コータを利用して、塗布速度4m/分、乾燥後狙い膜厚を20nmとなるように塗布した。

[0232] 塗布後から加熱された気流による乾燥処理工程における溶媒除去まで電子輸送層の膜厚は分光エリプソメータで測定した。

[0233] 温度150℃のヒートロールを密に並べたロール間から吸引することにより基板が吸着搬送され、裏面伝熱による加熱で熱処理を行った。

[0234] 巻き取られたロールは収納箱に保管され、減圧下 ($10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa) に収納された。電子輸送層まで設けた基板を、得られたロール状の上記フィルムを蒸着機に移動し、 4×10^{-4} Paまで減圧した。なお、フッ化セシウム及びアルミニウムをそれぞれタンタル製抵抗加熱ボートに入れ、蒸着機に

取り付けておいた。

[0235] 電子輸送層上に蒸着ヘッドを用いて、電子注入層として厚さ 3 nm のフッ化セシウムを蒸着した。

[0236] 続いて、有機 EL 層領域及び電極出し領域を含めた領域に厚さ 100 nm のアルミ層も同様に蒸着を行い、陰極を設けた。

[0237] 陰極まで設けた基板を、電極となる領域以外にスパッタリング法、プラズマ CVD 法、イオンプレーティング法などを用い SiO_x や SiN_x もしくは複合膜などの無機膜を 300 nm の封止膜として形成し巻き取り、有機 EL 素子 101 を得た。

[0238] 《有機 EL 素子 102～106 の作製》

有機 EL 素子 101 の作製において、第二の有機物層の ET-1 の溶解量とフッ化カルシウム物の溶解量を下記表 1 のように変更した以外は同様にして、有機 EL 素子 102～106 を作製した。

[0239] 《有機 EL 素子 107～109 の作製》

有機 EL 素子 101 の作製において、第二の有機物層の塗布溶液中の有機物全体の含有量は変更せず、ET-1 に加えて ET-2 を下記表 1 の比率で混合した塗布溶液を用いた以外は同様にして、有機 EL 素子 107～109 を作製した。

[0240] 《有機 EL 素子 201～206 の作製》

有機 EL 素子 105 の作製において、第二の有機物層の塗布溶液塗布時の環境温度下記表 2 のように変更した以外は同様にして、有機 EL 素子 201～206 を作製した。

[0241] 《有機 EL 素子 207～212 の作製》

有機 EL 素子 105 の作製において、第一の有機物層の形成後、すぐに加熱された気流による乾燥処理工程にて溶媒を除去し、スリットノズル形式の噴出し口から成膜面に向け高さ 100 mm、噴出し風速 1 m/秒、幅手分布 5 % で乾燥温度を下記表 2 に示した温度で乾燥した以外は同様にして、有機 EL 素子 207～212 を作製した。

[0242] 《有機EL素子301～304の作製》

有機EL素子105の作製において、電荷輸送性の有機化合物の種類を下記表3の通りに変更した以外は同様にして、有機EL素子301～304を作製した。

[0243] 《有機EL素子401～409の作製》

有機EL素子105の作製において、金属化合物の種類を下記表4の通りに変更した以外は同様にして、有機EL素子401～409を作製した。

[0244] 《有機EL素子501～508の作製》

有機EL素子105の作製において、使用溶剤の種類を下記表5の通りに変更した以外は同様にして、有機EL素子501～508を作製した。

[0245] 《有機EL素子601～607の作製》

有機EL素子105の作製において、第二の有機物層の塗布溶液について、有機化合物と金属化合物の含有比率を保ったまま、表5の通り固形分濃度を変更した以外は同様にして、有機EL素子601～607を作製した。

（第一の有機物層中の「金属化合物」の、「電荷輸送性の有機化合物」と「金属化合物」との合計に対する含有率）

作製した有機EL素子について、ADEPT1010（Physical Electronics社製）を用いて、一次イオン種は O_2^+ 、一次イオンの加速電圧は3kVの正イオン検出条件でカルシウムイオンを測定し、第二の有機物層で検出される強度と第一の有機物層で検出される強度とを比較して、第一の有機物層中で検出される「金属化合物」の、「電荷輸送性の有機化合物」と「金属化合物」との合計に対する含有率（質量比）、即ち、 $\left(\text{金属化合物} / (\text{金属化合物} + \text{電荷輸送性の有機化合物}) \right) \times 100$ （質量％）を求めた。

[0246] 得られた結果を表1～6に示す。

[0247] 《有機エレクトロルミネッセンス素子の評価》

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子について、下記のようにして成膜性及び積層性および駆動安定性を評価した。

[0248] 《成膜性》

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子に対し、 2.5 mA/cm^2 定電流を印加したときの輝度ムラを測定した。 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の発光部分のうち中央部と四隅の輝度を測定し、最も高い輝度と最も低い輝度の差によって下記の通り A～C と評価した。なお、測定には分光放射輝度計 CS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。

- A. 最高輝度と最低輝度の差が 5 % 以内
- B. 最高輝度と最低輝度の差が 5 % より高く 10 % 以内
- C. 最高輝度と最低輝度の差が 10 % より高い

《積層性》

第一の有機物層のみ成膜した場合のドライ膜厚と、第二の有機物層のみ成膜した場合のドライ膜厚を足し合わせたものに対して、第一の有機物層と第二の有機物層を積層した場合のドライ膜厚を比較して、その差によって下記の通り A～C と評価した。なお、それぞれの膜厚の測定には分光エリプソメータを用いた。

- A. 膜厚差が 10 % 以内
- B. 膜厚差が 10 % より高く 20 % 以内
- C. 膜厚差が 20 % より高い

《駆動安定性》

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子に対し、 2.5 mA/cm^2 定電流を 100 hr 印加したときの駆動電圧と印加直後の駆動電圧を比較し、その差によって下記の通り A～C と評価した。

- A. 電圧上昇が 1.0 V 以内
- B. 電圧上昇が 1.0 V よりも高く、2.0 V 以内
- C. 電圧上昇が 2.0 V より高い

得られた結果を表 1～6 に示す。

[0249] なお、以下の表においては電荷輸送性の有機化合物を有機化合物と略記した。また表 5 で用いた溶媒の TFP0 は 2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-

1-プロパノール、HFIPは1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノールを表す。

[0250] [表1]

有機EL素子	第一の有機物層		第二の有機物層										※1 (質量%)	成膜性	積層性	駆動 安定性
	有機化合物(加熱工程) (°C)	乾燥工程	第二の有機物層塗布液													
			固形分			塗布温度 (°C)										
			有機化合物		金属化合物		固形分濃度 (質量%)									
			種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	溶媒									
101(比較例)	ET-1	無し	ET-1	CaF ₂	0.9	0.1	BuOH	1	0	0.5	B	C	C			
102(本発明)	ET-1	無し	ET-1	CaF ₂	0.8	0.2	BuOH	1	0	1	A	B	B			
103(本発明)	ET-1	無し	ET-1	CaF ₂	0.75	0.25	BuOH	1	0	1.6	A	B	B			
104(本発明)	ET-1	無し	ET-1	CaF ₂	0.7	0.3	BuOH	1	0	3.4	A	A	A			
105(本発明)	ET-1	無し	ET-1	CaF ₂	0.6	0.4	BuOH	1	0	5.5	B	B	A			
106(比較例)	ET-1	無し	ET-1	CaF ₂	0.5	0.5	BuOH	1	0	7.9	C	B	C			
107(本発明)	ET-1	無し	ET-1 : ET-2 = 9 : 1	CaF ₂	0.6	0.4	BuOH	1	0	7.8	B	A	B			
108(本発明)	ET-1	無し	ET-1 : ET-2 = 8 : 2	CaF ₂	0.6	0.4	BuOH	1	0	8.9	B	A	B			
109(比較例)	ET-1	無し	ET-1 : ET-2 = 7 : 3	CaF ₂	0.6	0.4	BuOH	1	0	10.9	C	B	C			

※1 : 第一の有機物層中に含有される金属化合物の、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物との合計に対する含有率

$$= (\text{金属化合物} / (\text{金属化合物} + \text{有機化合物})) \times 100 (\text{質量}\%)$$

[0251] [表2]

有機EL素子	第一の有機物層		第二の有機物層										※1 (質量%)	成膜性	積層性	駆動 安定性
	有機化合物	乾燥工程 (加熱工程) (℃)	第二の有機物層塗布液								塗布温度 (℃)					
			固形分			溶媒	固形分濃度 (質量%)	塗布温度 (℃)								
			有機化合物		金屬化合物											
			種類	添加量 (質量%)	種類			添加量 (質量%)								
105(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	5.5	B	B	A			
201(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	-20	3.1	B	B	B			
202(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	-10	4.4	B	B	A			
203(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	5	6.6	A	B	A			
204(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	10	8.1	A	B	A			
205(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	15	9.9	A	B	B			
206(比較例)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	20	14.6	C	C	C			
207(本発明)	ET-1	有り(Tg-30℃)	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	6.3	B	B	B			
208(本発明)	ET-1	有り(Tg-20℃)	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	7.4	B	A	B			
209(本発明)	ET-1	有り(Tg-10℃)	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	7.7	B	A	B			
210(本発明)	ET-1	有り(Tg-5℃)	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	9.2	B	A	B			
211(本発明)	ET-1	有り(Tg)	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	11.2	C	B	B			
212(本発明)	ET-1	有り(Tg+5℃)	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	12.5	C	B	B			

※1：第一の有機物層中に含有される金属化合物の、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物との合計に対する含有率

$$= (\text{金属化合物} / (\text{金属化合物} + \text{有機化合物})) \times 100 (\text{質量}\%)$$

[0252]

[表3]

有機EL素子	第一の有機物層		第二の有機物層								※1 (質量%)	成膜性	積層性	駆動 安定性
	有機化合物	乾燥工程 (加熱工程) (℃)	第二の有機物層塗布液						塗布温度 (℃)					
			固形分			溶媒	固形分濃度 (質量%)							
			有機化合物		金属化合物									
			種類	添加量 (質量%)	種類			添加量 (質量%)						
105(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	5.5	B	B	A	
301(本発明)	ET-1	無し	ET-2	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	7.3	A	B	B	
302(本発明)	ET-1	無し	ET-3	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	6.3	A	B	B	
303(本発明)	ET-1	無し	ET-4	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	5.1	B	A	A	
304(本発明)	ET-1	無し	ET-5	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	3.9	A	A	A	

※1：第一の有機物層中に含有される金属化合物の、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物との合計に対する含有率
= (金属化合物 / (金属化合物 + 有機化合物)) × 100 (質量%)

[表4]

有機EL素子	第一の有機物層		第二の有機物層										※1 (質量%)	成膜性	積層性	駆動 安定性	
	有機化合物	乾燥工程 (℃)	第二の有機物層塗布液								塗布温度 (℃)						
			固形分			溶媒	固形分濃度 (質量%)	金属化合物									
			有機化合物		添加量 (質量%)			種類									
			種類	添加量 (質量%)	種類			添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)		種類					添加量 (質量%)
105(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	5.5	B	B	A				
401(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	KF	0.4	BuOH	1	0	4.9	A	B	A				
402(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	KBr	0.4	BuOH	1	0	4.2	A	B	A				
403(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	AcOK	0.4	BuOH	1	0	5	A	A	A				
404(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	tBuOK	0.4	BuOH	1	0	4.7	A	A	A				
405(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	AcOCs	0.4	BuOH	1	0	4.3	A	A	A				
406(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CsF	0.4	BuOH	1	0	5.5	A	B	A				
407(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	(AcO) ₂ Ca	0.4	BuOH	1	0	6.2	B	B	A				
408(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	AlF ₃	0.4	BuOH	1	0	2.1	B	B	B				
409(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	BCl ₃	0.4	BuOH	1	0	9.7	B	B	B				

※1：第一の有機物層中に含有される金属化合物の、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物との合計に対する含有率

$$= (\text{金属化合物} / (\text{金属化合物} + \text{有機化合物})) \times 100 (\text{質量}\%)$$

[表5]

有機EL素子	第一の有機物層		第二の有機物層										※1 (質量%)	成膜性	積層性	駆動 安定性
	有機化合物	乾燥工程 (加熱工程) (℃)	第二の有機物層塗布液							塗布温度 (℃)						
			固形分			溶媒	固形分濃度 (質量%)									
			有機化合物		金属化合物											
			種類	添加量 (質量%)	種類			添加量 (質量%)								
105(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	BuOH	1	0	5.5	B	B	A			
501(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	MeOH	1	0	8.8	B	B	A			
502(本発明)	ET-1	無し	ET-2	0.6	CaF ₂	0.4	EtOH	1	0	7.1	B	B	A			
503(本発明)	ET-1	無し	ET-3	0.6	CaF ₂	0.4	TFPO	1	0	3.9	B	A	A			
504(本発明)	ET-1	無し	ET-4	0.6	CaF ₂	0.4	HFIP	1	0	4.1	B	A	A			
505(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.4	フルオロベンゼン	1	0	7.7	B	A	B			
506(本発明)	ET-1	無し	ET-2	0.6	CaF ₂	0.4	ヘプタン	1	0	3.2	B	B	B			
507(本発明)	ET-1	無し	ET-3	0.6	CaF ₂	0.4	デカン	1	0	3.1	B	B	B			
508(本発明)	ET-1	無し	ET-4	0.6	CaF ₂	0.4	アセトニトリル	1	0	4	B	B	B			

※1：第一の有機物層中に含有される金属化合物の、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物との合計に対する含有率

$$= (\text{金属化合物} / (\text{金属化合物} + \text{有機化合物})) \times 100 (\text{質量}\%)$$

[表6]

有機EL素子	第一の有機物層		第二の有機物層								※1 (質量%)	成膜性	積層性	駆動 安定性
	有機化合物	乾燥工程 (加熱工程) (℃)	第二の有機物層塗布液											
			固形分			溶媒	固形分濃度 (質量%)	塗布温度 (℃)						
			有機化合物		金属化合物									
			種類	添加量 (質量%)	種類				添加量 (質量%)					
105(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.6	CaF ₂	0.40	BuOH	1.00	0	5.5	B	B	A	
601(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.03	CaF ₂	0.02	BuOH	0.05	0	5.7	B	C	B	
602(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.06	CaF ₂	0.04	BuOH	0.10	0	5.6	B	B	A	
603(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.30	CaF ₂	0.20	BuOH	0.50	0	5.5	B	A	A	
604(本発明)	ET-1	無し	ET-1	0.90	CaF ₂	0.60	BuOH	1.50	0	5.5	B	B	A	
605(本発明)	ET-1	無し	ET-1	1.80	CaF ₂	1.20	BuOH	3.00	0	5.4	B	B	A	
606(本発明)	ET-1	無し	ET-1	2.10	CaF ₂	1.40	BuOH	3.50	0	5.3	C	B	A	
607(本発明)	ET-1	無し	ET-1	2.40	CaF ₂	1.60	BuOH	4.00	0	5.3	C	B	B	

※1：第一の有機物層中に含有される金属化合物の、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物との合計に対する含有率

$$= (\text{金属化合物} / (\text{金属化合物} + \text{有機化合物})) \times 100 (\text{質量}\%)$$

[0256] 表1から明らかなように、本発明の請求項1の構成の場合には、製膜性、積層性、駆動安定性に優れていることがわかる。

- [0257] 有機EL素子101～106から、第二の有機物層塗布液に含有される、金属化合物の量が電荷輸送性の有機化合物の量と金属化合物の含有量との合計に対して、40質量%以下含有している場合は積層性と成膜性が保たれているが、金属化合物が20質量%未満含有している場合や、40質量%を超えて含有してしまうと、成膜性が大きく悪化することがわかる。
- [0258] また、有機EL素子105、107～109から、第一の有機物層と第二の有機物層のそれぞれの有機化合物の80質量%以上が同一化合物ならば十分な性能を満たしているが、80質量%より下回った場合には成膜性と駆動安定性が大きく劣化することがわかる。本発明の要件を全て満たすことで、積層性、成膜性、さらには駆動安定性の諸性能を満たした有機EL素子が製造できることがわかった。
- [0259] 表2から明らかなように、有機EL素子105、201～206から、第二の有機物層を塗布する際の温度（環境）が、第二の有機物層塗布液に使用する溶媒の融点より5℃高い温度以上、15℃以下では積層性と成膜性が良い素子が得られて好ましいことがわかる。その範囲外では高温時は積層性が悪いことがわかる（尚、該融点より5℃高い温度より低い温度環境では、塗布溶液の凝固が起こる可能性があるため、好ましくない。）。
- [0260] また、有機EL素子206、207～212から、第一の有機物層を塗布形成後に乾燥する工程（加熱処理）を実施することで積層性と駆動安定性が改善していることがわかり、さらにはT_gよりも5℃低い温度からT_gよりも20℃低い温度の範囲内で乾燥工程を実施することでより諸性能が改善していることがわかる。
- [0261] 表3から、電子輸送材料としてET-1の他にET-2、ET-3を使用した場合でも同等の性能が発現していることがわかる。さらに、一般式（1）を含む部分構造を持つET-4、ET-5を電子輸送材料として用いることで積層性をさらに増す結果となったことがわかる。
- [0262] 表4から、金属化合物として表3に示す種々の本発明の金属化合物を用いた場合でも、いずれの素子でも実施例105（本発明）同等の性能が発現し

ている。そして、アルカリ土類金属をアルカリ金属塩にすることで特に優れることがわかる。それ以外の金属化合物を使用した場合もアルカリ金属やアルカリ土類金属の金属化合物を使用した場合ほどではないものの目的の効果は得られることがわかる。

[0263] 表5から、いずれの溶剤を使用した場合についても所望の効果を得られるが、アルコール溶剤、フッ素化アルコール溶剤を用いた方がそれ以外の溶剤を使用するよりも高い効果が得られることがわかる。さらにその中でもフッ素化アルコール溶剤の効果が顕著であることが明らかである。

[0264] 表6から、第二の有機物層塗布液の固形分濃度に寄らず、目的の効果を達成しているが、第二の有機物層塗布液の濃度が0.1～3質量%の範囲内で調整した溶液の方がより高い効果が得られていることがわかる。

[0265] これらの結果より、本発明で製造した有機電子デバイスでは、蒸着法ならば容易に作製できる同一化合物含む層の積層を塗布型で達成できた。さらに有機EL素子においては駆動時の経時安定性を改善した製造方法が提供できた。

符号の説明

- [0266]
- 1 支持体
 - 2 バックアップロール
 - 10、20、30 塗布ユニット
 - 11、21 コータ
 - 12、22 送液ポンプ
 - 13、23、33 塗布液タンク
 - 111、211 スリット
 - 31 インクジェットユニット
 - 311 インクジェットヘッド

請求の範囲

[請求項1] 基板上に対となる電極、該電極間に少なくとも有機機能層と有機電荷輸送層とを有し、該有機電荷輸送層は、少なくとも第一の有機物層と第二の有機物層を有して成る有機電子デバイスの製造方法において、

1) 該有機機能層上に、電荷輸送性の有機化合物を含有する第一の有機物層塗布液を塗布し第一の有機物層を形成する工程、

2) 該第一の有機物層の上に、該電荷輸送性の有機化合物と金属化合物とを含有する第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程、の順によって形成され、

3) 該第一の有機物層と該第二の有機物層のそれぞれの該電荷輸送性の有機化合物の80質量%以上が同一化合物であり、

4) 該第二の有機物層塗布液に含有される、該金属化合物の含有量が該第二の有機物層塗布液に含有される該電荷輸送性の有機化合物の含有量と該金属化合物の含有量との合計に対して20～40質量%であり、且つ、

5) 前記第二の有機物層塗布液を塗布し第二の有機物層を形成する工程が、該第二の有機物層塗布液に使用する溶媒の融点より5℃高い温度～15℃で実施される、ことを特徴とする有機電子デバイスの製造方法。

[請求項2] 前記第一の有機物層塗布液を塗布し第一の有機物層を形成した後に、乾燥する工程が実施されることを特徴とする請求項1に記載の有機電子デバイスの製造方法。

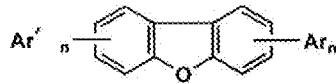
[請求項3] 前記乾燥する工程が、該電荷輸送性の有機化合物の $T_g - 10^\circ\text{C} \sim T_g - 5^\circ\text{C}$ に加熱する工程であることを特徴とする請求項2に記載の有機電子デバイスの製造方法。

[請求項4] 前記電荷輸送性の有機化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機

電子デバイスの製造方法。

[化1]

一般式(1)

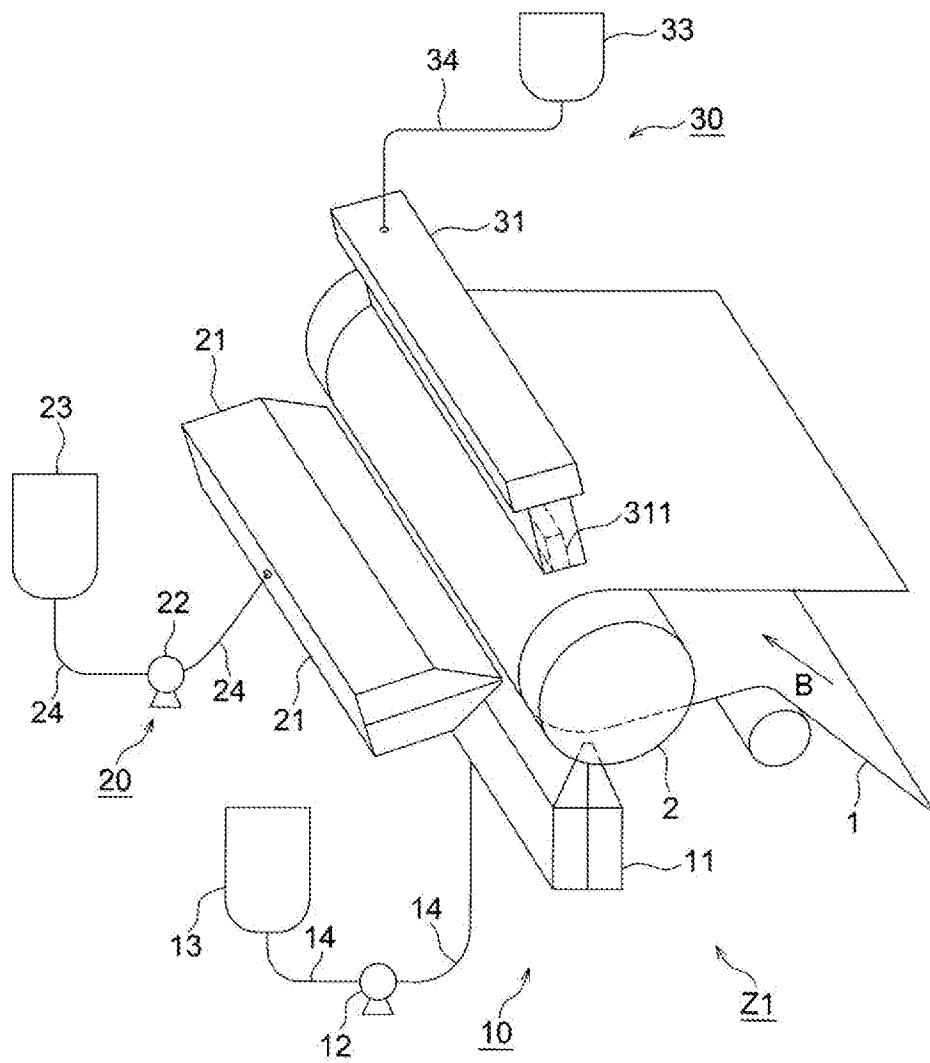


(式中、 Ar および Ar' はそれぞれ独立に、芳香環を表し、 n は 0 ～ 8 の整数を表す。)

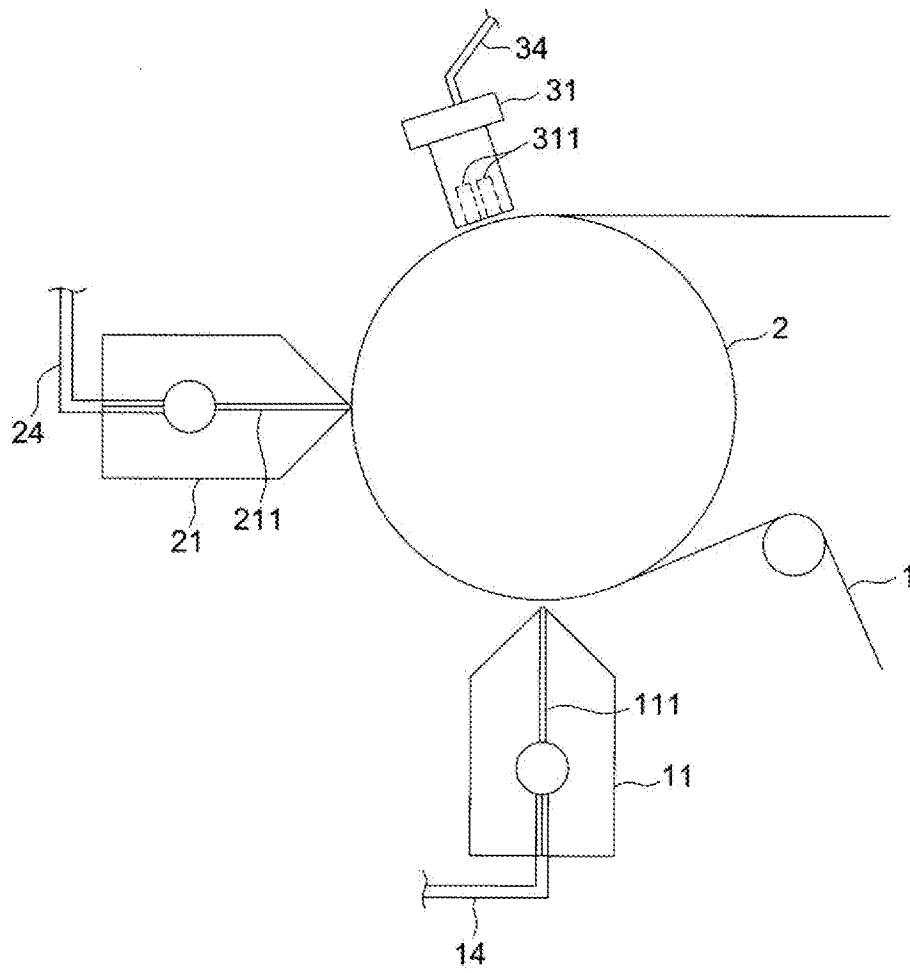
- [請求項5] 前記金属化合物が、アルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [請求項6] 前記金属化合物が、カリウム塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [請求項7] 前記第一の有機物層塗布液または第二の有機物層塗布液の溶剤が、フッ素化アルコールであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [請求項8] 前記第二の有機物層塗布液中の有機化合物と金属化合物を合計した濃度が 0.1 ～ 3.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [請求項9] 前記有機電荷輸送層が、厚さ方向において前記金属化合物の濃度勾配を形成していることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [請求項10] 前記有機電荷輸送層が、電子輸送層であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [請求項11] 前記有機機能層が、有機エレクトロルミネッセンス層であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法。
- [請求項12] 請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方

法で作製されたことを特徴とする有機電子デバイス。

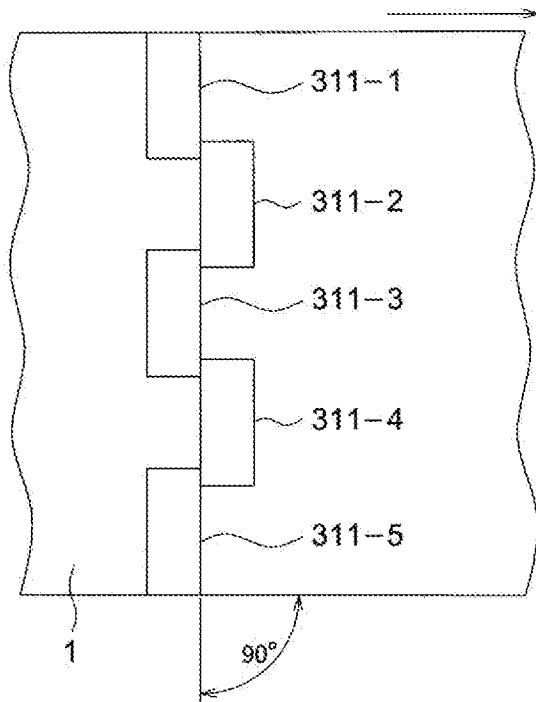
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-72012 A (Novaled GmbH), 17 March 2005 (17.03.2005), claims 1, 26; paragraphs [0019] to [0040] & US 2005/0110009 A1 & US 2008/0160669 A1 & EP 1511094 A2 & DE 10339772 A & TW 264841 B & KR 10-2005-0021919 A & CN 1619854 A	12 1-11
X Y	JP 2005-510034 A (Canon Inc.), 14 April 2005 (14.04.2005), claims 1, 3; paragraphs [0017], [0029], [0033], [0061] & JP 2006-128717 A & US 2004/0235209 A1 & US 2007/0042517 A1 & EP 1446823 A & WO 2003/044829 A1 & DE 60236012 D & TW 595258 B & CN 1572012 A & AT 464650 T	12 1-11

☒ 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
11 April, 2011 (11.04.11)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052483

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/028611 A2 (Novaled AG.), 13 March 2008 (13.03.2008), page 24, line 27 to page 25, line 4 & JP 2010-511970 A & US 2009/0309492 A1 & EP 1895608 A2 & CN 101159316 A & KR 10-2009-0075815 A	12 1-11
X Y	JP 2000-196140 A (Sharp Corp.), 14 July 2000 (14.07.2000), paragraphs [0037], [0038], [0086] to [0100] & US 6566807 B1 & EP 1017118 A2	12 1-11
Y	JP 2009-76241 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraphs [0081], [0153], [0155] (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-152033 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 09 July 2009 (09.07.2009), paragraphs [0259], [0255] (Family: none)	3
Y	WO 2009/060780 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 14 May 2009 (14.05.2009), paragraphs [0094] to [0123], [0391] (Family: none)	4, 7
Y	JP 2009-43612 A (Sharp Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), claim 6; paragraph [0105] (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-72012 A (ノヴァレッド・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング) 2005.03.17, 請求項 1, 26, 段落【0019】 - 【0040】 & US 2005/0110009 A1 & US 2008/0160669 A1 & EP 1511094 A2 & DE 10339772 A & TW 264841 B & KR 10-2005-0021919 A & CN 1619854 A	1 2 1 - 1 1

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池田 博一

2 0

3 4 9 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2005-510034 A (キヤノン株式会社) 2005.04.14, 請求項 1, 3, 段落【0017】, 【0029】, 【0033】, 【0061】 & JP 2006-128717 A & US 2004/0235209 A1 & US 2007/0042517 A1 & EP 1446823 A & WO 2003/044829 A1 & DE 60236012 D & TW 595258 B & CN 1572012 A & AT 464650 T	1 2 1 - 1 1
X Y	WO 2008/028611 A2 (ノヴァレッド・アクチエンゲゼルシャフト) 2008.03.13, 第 2 4 頁第 2 7 行目 - 第 2 5 頁第 4 行目 & JP 2010-511970 A & US 2009/0309492 A1 & EP 1895608 A2 & CN 101159316 A & KR 10-2009-0075815 A	1 2 1 - 1 1
X Y	JP 2000-196140 A (シャープ株式会社) 2000.07.14, 段落【0037】, 【0038】, 【0086】 - 【0100】 & US 6566807 B1 & EP 1017118 A2	1 2 1 - 1 1
Y	JP 2009-76241 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.04.09, 段落【0081】, 【0153】, 【0155】 (ファミリーなし)	1 - 1 2
Y	JP 2009-152033 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.07.09, 段落【0259】, 【0255】 (ファミリーなし)	3
Y	WO 2009/060780 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009.05.14, 段落【0094】 - 【0123】, 【0391】 (ファミリーなし)	4, 7
Y	JP 2009-43612 A (シャープ株式会社) 2009.02.26, 請求項 6, 【0105】 (ファミリーなし)	9