

(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 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069256 A1

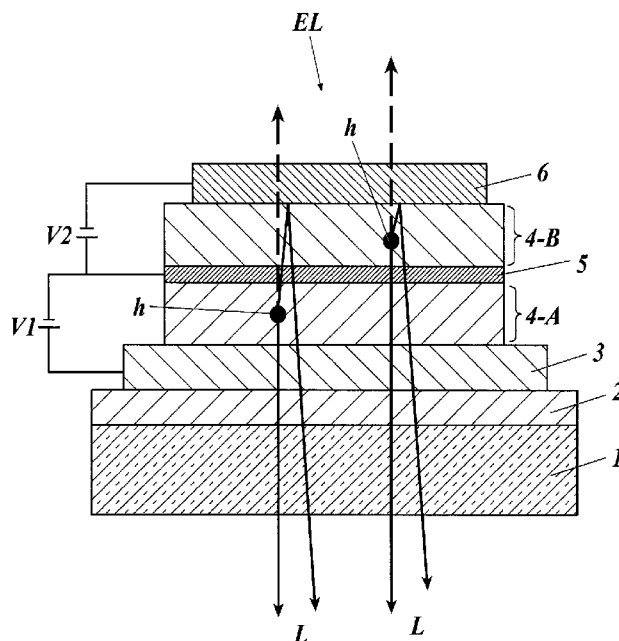
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/02 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/26* (2006.01)
H05B 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078322
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 18 日(18.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-239790 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012) JP
- (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: 古川 隼(FURUKAWA, Shun); 〒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). 中山 知是(NAKAYAMA, Tomoyuki); 〒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). 小野 雄史(ONO, Takeshi); 〒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

[続葉有]

(54) Title: 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

FIG.1



(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide an organic electroluminescent element having excellent power efficiency and emission lifetime, suitable color matching, and improved light distribution characteristics (view angle dependency) and durability (resistance to high temperature and high humidity). The organic electroluminescent element according to the present invention is characterized in being provided with two or more light emitting units and an intermediate electrode layer arranged between the light emitting units on a base material between oppositely arranged first and second electrodes, and is characterized in that 1) at least either the first electrode or the second electrode is a transparent electrode, 2) the light emitting unit is constituted by an organic function layer including an organic light emitting layer, 3) the intermediate electrode layer has an independent connection terminal to obtain electrical connection, 4) a thin film layer is provided on the surface of the transparent electrode which is at least either the first electrode or the second electrode, and 5) the thin film layer has different light refractive indexes depending on the position in the layer thickness direction, and the refractive indexes have a local maximum value where the refractive indexes turn from an increase to a decrease or a local minimum value where the refractive indexes turn from a decrease to an increase.

(57) 要約:

[続葉有]



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の課題は、電力効率・発光寿命に優れ、調色適性を備え、配光特性（視野角依存性）及び耐久性（高温高湿耐性）が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、対向する第 1 電極と第 2 電極との間に、二つ以上の発光ユニットと、発光ユニットの間に配置された中間電極層とを、基材上に備え、1) 前記第 1 電極及び第 2 電極の少なくとも一方が透明電極であり、2) 前記発光ユニットが、有機発光層を含む有機機能層で構成され、3) 前記中間電極層が、電氣的接続を得るための独立した接続端子を有し、4) 前記第 1 電極及び第 2 電極の少なくとも一方の透明電極の面上に薄膜層を有しており、5) 前記薄膜層が、層厚方向の位置によって光の屈折率が異なり、当該屈折率が増大から減少に転ずる極値又は減少から増大に転ずる極値を有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機機能層を有する発光ユニットを複数ユニット積層して配置した有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

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、「E L D」と略記する。）がある。E L D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E L 素子」ともいう。）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、このエキシトンが失活する際の光（蛍光あるいはリン光）の放出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、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、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、基材をリジッドなものから可撓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、有機エレクトロルミネッセンス素子は、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EL素子を照明用途で使用する際に、単一色の発光しかできない従来の素子に対して、色調や白色の色温度のコントロールが可能な有機EL素子を使用することで新たな価値の創出が可能となり、検討が続けられている（例えば、特許文献1及び2参照。）。しかしながら、これら開示されている方法による色調のコントロール方法では、有機層の層厚が厚くなっていくこと、間に挟まれる屈折率の異なる中間電極の存在により、視野角依存性に難があるという問題があった。この視野角依存性に対して、有機EL素子の発光において、有用な態様の光を効率的に取り出す技術として、基材と電極との間に平滑な粒子層を設ける方法が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。また、プラスチック基材上に、 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ のバリアー層の各層の膜厚を調整することにより、視野角依存性を改良する技術が開示されている（例えば、非特許文献1参照。）。しかし、これらの技術においても、十分な配光性を得ることができず、視野角依存性については、依然として問題が残っているのが現状である。

[0006] 一方、発光効率と駆動寿命がトレードオフの関係にあり、それを解決する方法として、有機材料を用いて構成された発光層を含む発光機能層を一つの発光ユニットとし、中間層を介して複数の発光ユニットを積層することにより、発光効率を確保しつつも長寿命化を図る調色型の有機エレクトロルミネッセンス素子が提案されている。例えば、特許文献4には、マグネシウム（Mg）を主成分として銀（Ag）を含有する導電層を浮遊状態で用いた構成が開示されている。また、特許文献5には、Mg、Mg/Ag、さらにはヒ素（As）のような仕事関数が小さい金属層と、酸化インジウムスズ（ $\text{SnO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$: Indium Tin Oxide、以下、「ITO」と略記する。）との積層体を中間電極とする構成が開示されている。また、特許文献6には、ITOのような透明導電膜を中間電極として用い、電界発光層において先の中間電極に最も近い層にベンゾオキサゾール誘導体やピリジン誘導体などのエッチングされにくい材料を用いる構成が開示されている。

[0007] しかしながら、これら開示されている方法では、実用化するに足る十分な発光効率と寿命特性とを得ることは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-146860号公報

特許文献2：国際公開第2007/083918号

特許文献3：特開2012-79515号公報

特許文献4：米国特許第6,337,492号明細書

特許文献5：特許第3496681号公報

特許文献6：特開2005-340187号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：有機EL検討会（2012年）第14回例会予稿集 p11-12

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、電力効率・発光寿命に優れ、調色適性を備え、配光特性（視野角依存性）及び耐久性（高温高湿耐性）が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 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、基材上に第1電極及び第2電極を有し、前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方は透明電極であり、有機発光層を含む有機機能層から構成される発光ユニットを、前記第1電極と第2電極との間に二つ以上積層した構造を有し、前記二つ以上の発光ユニット間は中間電極層で分離され、前記中間電極層が、電氣的接続を得るための独立した接続端子を有し、前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方の透明電極の外側に、層厚方向で

の屈折率分布として、少なくとも一つの極値を有する薄膜層が配置されてい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によって、電力効率・発光寿命に優れ、調色適性を備え、配光特性（視野角依存性）及び耐久性（高温高湿耐性）が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができることを見出した。

[0012] 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。

[0013] 1. 対向する第1電極と第2電極との間に、少なくとも、二つ以上の発光ユニットと、当該発光ユニットの間に配置された中間電極層とを、基材上に備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

(1) 前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方が、透明電極であり、

(2) 前記発光ユニットが、有機発光層を含む有機機能層で構成され、

(3) 前記中間電極層が、電氣的接続を得るための独立した接続端子を有しており、

(4) 前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方の透明電極の面上に薄膜層を有し、かつ

(5) 前記薄膜層が、層厚方向の位置によって光の屈折率が異なり、当該屈折率が増大から減少に転ずる極値（極大値）又は減少から増大に転ずる極値（極小値）を有する

ことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0014] 2. 前記薄膜層が、前記屈折率の極値として、極大値と極小値を有することを特徴とする第1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0015] 3. 前記薄膜層が、少なくともケイ素、酸素及び炭素を含む材料により形成されていることを特徴とする第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0016] 4. 前記薄膜層が、X線光電子分光法による深さ方向の元素分布測定に基づく各構成元素の分布曲線のうち、当該薄膜層の層厚方向における前記薄膜層の表面からの距離と、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量（100at%）に対する炭素原子の量の比率（炭素原子比率（at%））との関

係を示す炭素分布曲線において、前記炭素原子比率（a t %）の最大の極大値と最小の極大値との差が5 a t %以上であることを特徴とする第3項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0017] 5. 前記薄膜層が、表面から層厚方向の90～95%の距離領域におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量（100 a t %）に対する各原子の平均原子比率が、下記式（1）又は（2）で表される序列の大小関係を有することを特徴とする第3項又は第4項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0018] 式（1）

（炭素平均原子比率）＜（ケイ素平均原子比率）＜（酸素平均原子比率）

式（2）

（酸素平均原子比率）＜（ケイ素平均原子比率）＜（炭素平均原子比率）

6. 前記薄膜層が、表面から層厚方向の90～95%の距離領域における前記ケイ素、酸素及び炭素の合計量に対する前記ケイ素の平均原子比率が、25～45 a t %の範囲内であることを特徴とする第5項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0019] 7. 前記薄膜層が、更に窒素原子を含有することを特徴とする第3項から第6項まで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。

[0020] 8. 前記中間電極層が、金属薄膜から構成されていることを特徴とする第1項から第7項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。

[0021] 9. 前記金属薄膜を構成する金属の主成分が、銀であることを特徴とする第8項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0022] 10. 前記基材が、樹脂フィルムであることを特徴とする第1項から第9項まで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。

[0023] 11. 前記中間電極層の少なくとも一方の面側に、窒素原子含有層を有す

ることを特徴とする第１項から第１０項まで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。

[0024] １２．前記薄膜層上に、ガスバリア層を有することを特徴とする第１項から第１１項まで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。

発明の効果

[0025] 本発明の上記手段により、電力効率及び発光寿命に優れ、調色適性を備え、配光特性（視野角依存性）及び耐久性（高温高湿耐性）が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

[0026] 本発明の上記構成により、本発明の目的とする効果が得られる技術的理由に関しては、その機構の詳細は全て解明されてはいないが、以下のように推測している。

[0027] 中間電極に使用される材料としては、ITOに代表される金属酸化物が用いられているが、導電性に優れ、光透過性も高いITOを成膜するには、スパッタリング方式による形成が必要であり、そのため、下地層としてスパッタバッファ層等を設けなければ有機層へのダメージが懸念される。しかしながら、スパッタバッファ層を設けることにより、発光ユニットの総膜厚が不必要に厚くなるため、視野角依存性を確保することが難しくなる。また、それに加えて不要な層が増えることにより、電気特性も悪くなると考えられるが、本発明の透明電極においては、下地層の上部に、銀を主成分として構成されている導電性層が設けられており、かつ当該下地層には、銀原子と親和性のある原子を有する化合物（以下、「銀親和性化合物」ともいう。）が含有されている。銀親和性化合物は、主には窒素含有芳香性化合物から構成されており、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ため、中間電極を作製する際に、スパッタバッファ層のような不要な層を増やす必要が無い。

[0028] これにより、下地層の上部に導電性層を成膜する際、導電性層を構成する銀原子が、下地層に含有されている銀親和性化合物と相互作用し、当該下地

層表面上での銀原子の拡散距離が減少し、特定箇所での銀の凝集が抑えられる。

[0029] すなわち、銀原子は、まず銀原子と親和性のある原子を有する化合物を含有する下地層の表面上で2次元的な核を形成し、それを中心に2次元の単結晶層を形成するという層状成長型（Frank-van der Merwe：FM型）の膜成長によって、導電性層が成膜されるようになる。

[0030] なお、一般的には、下地層表面において付着した銀原子が表面を拡散しながら結合して3次元的な核を形成し、3次元的な島状に成長するという島状成長型（Volmer-Weber：VW型）での膜成長により島状に成膜し易いと考えられるが、本発明では、下地層に含有されている銀親和性化合物により、このような様式の島状成長が防止され、層状成長が促進されると推察される。

[0031] したがって、薄い層厚でありながらも、均一な層厚の導電性層が得られるようになる。この結果、より薄い層厚で形成でき、光透過率を保ちつつも、導電性が確保された透明電極を実現することができる。さらに、銀の拡散は前述のように下地層の表面上で起こるため、層厚を不必要に厚くする必要もなく、視野角依存性への影響も最小限に留めることが可能である。

[0032] また、樹脂基材のガスバリア層を設置する面とは反対の面に、予め金属酸化物と樹脂で形成され、特定の表面比抵抗値に調整した導電性層を形成して、磁場を印加したローラー間放電のプラズマ化学気相成長法によりガスバリア層を形成することで、樹脂基材に近い部分に多くの炭素原子成分が配向され、その結果、樹脂基材とガスバリア層との密着性が向上し、より厳しい使用条件である高温高湿下でも、電子デバイスに必要な非常に高度のガスバリア性と屈曲性とを十分に発揮させることができるものと考えられる。

[0033] 本発明で規定する構成とすることにより、密着性、屈曲性及びガスバリア性を向上させることができたメカニズムに関しては不明であるが、密着性については、樹脂基材が特定範囲の導電性を有することにより、ローラー間

に発生するプラズマ放電の磁場に影響を与え、樹脂基材と極性が比較的に近い炭素原子成分が多く配置されることにより向上したものと推測している。また、屈曲性及びガスバリアー性については、ローラー間に発生するプラズマ放電により、形成するガスバリアー層内の炭素原子成分の濃度勾配が連続的に変化することによる効果と推定するが、上記樹脂基材周辺の炭素原子成分の配置の組み合わせ効果で、厳しい条件下でも効果を発揮していると推定している。

[0034] ちなみに、平坦電極（水平搬送）タイプを用いたプラズマ放電でのCVDでは、樹脂基材周辺の炭素原子成分の濃度勾配の連続的な変化が起こらないため、密着性と屈曲性、ガスバリアー性は両立せず、課題とならない。本発明による効果は、磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法で形成されるガスバリアー層内において、炭素原子成分の濃度勾配が連続的に変化する場合に生じる、密着性と屈曲性、ガスバリアー性を両立するために課題となるものである。

[0035] 更に、上記で形成したガスバリアー層上に、塗布方式によりポリシラザン含有液を用いて塗膜を形成した後、波長200nm以下の真空紫外光（VUV）を照射して改質処理することにより第2のガスバリアー層を設けることにより、CVDで設けたガスバリアー層に残存する微小な欠陥を、上部からポリシラザンのガスバリアー成分で埋めることができるため、高温高湿下でも電子デバイスに必要な非常に良好なガスバリアー性と屈曲性を十分に発揮させることができるものと推測される。

[0036] 前記推察より、視野角依存性への影響を最小限に留めつつ、電気特性も満たす構成を取ることができるため、電力効率や発光寿命を両立するデバイスが作製できた。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]二つの発光ユニットを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の構成の一例を示す概略断面図

[図2]二つの発光ユニットを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の他の

構成の一例を示す概略断面図

[図3]二つの発光ユニットを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の他の構成の一例を示す概略断面図

[図4]三つの発光ユニットを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の構成の一例を示す概略断面図

[図5]三つの発光ユニットを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の他の構成の一例を示す概略断面図

[図6]三つの発光ユニットを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の他の構成の一例を示す概略断面図

[図7]ケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線を示すグラフ

[図8]図7に示す炭素分布曲線を拡大したグラフ

[図9]薄膜層の屈折率分布を示すグラフ

[図10]本発明に係る薄膜層の形成に適用可能な磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD装置の構成の一例を示す概略図

発明を実施するための形態

[0038] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基材上に第1電極及び第2電極を有し、前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方は透明電極であり、有機発光層を含む有機機能層から構成される発光ユニットを、前記第1電極と第2電極との間に二つ以上積層した構造を有し、前記二つ以上の発光ユニット間は中間電極層で分離され、前記中間電極層が、電氣的接続を得るための独立した接続端子を有し、前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方の透明電極の外側に、層厚方向での屈折率分布として、少なくとも一つの極値を有する薄膜層が配置されていることを特徴とし、電力効率及び発光寿命に優れ、調色適性を備え、配光特性（視野角依存性）及び耐久性（高温高湿耐性）が向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。この特徴は、請求項1から請求項12に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0039] 本発明の実施態様としては、本発明の効果をより発現することができる点

から、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する薄膜層が、層厚方向における屈折率分布として、少なくとも一つの極大値と極小値を有するプロファイルであること、薄膜層が、ケイ素、酸素及び炭素を含む材料から構成されていること、薄膜層が、横軸が表面から層厚方向における距離、縦軸がケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する炭素の原子比率（a t %）を示す構成元素の分布曲線において、前記炭素の原子比率の最大値と最小値の差が5 a t %以上であること、薄膜層の表面から層厚方向の90～95%の領域におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する各原子の平均原子比率が、特定の関係にあること、薄膜層の表面から層厚方向の90～95%の領域における前記ケイ素、酸素及び炭素の合計量に対する前記ケイ素の平均原子比率が、25～45 a t %の範囲内であること、薄膜層が、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の他に窒素を含むことが、優れた調色適性、配光特性（視野角依存性）及び耐久性（高温高湿耐性）を、より効果的に発現させることができる観点から、好ましい態様である。

[0040] また、中間電極層が薄膜金属から構成されていること、更には、薄膜金属を構成する金属が銀であること、中間電極層の少なくとも一方の面側が、窒素原子含有層を有すること、より優れた電力効率及び発光寿命を得ることができる観点から好ましい。

[0041] また、基材が、樹脂フィルムであることが、可撓性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる点から好ましい。

[0042] また、薄膜層上に、例えば、薄膜層と第1電極との間に、ガスバリアー層を設けることが、より高いガスバリアー性を得ることができ、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる点から好ましい。

[0043] 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。

[0044] 《有機EL素子》

〔有機EL素子の構成〕

はじめに、本発明の有機EL素子の基本的な構成について、図を交えて説明する。ただし、本発明の調色構造を有する有機EL素子は、ここに具体例を用いて例示する構成にのみ限定されるものではない。本発明でいう調色構造を有する有機EL素子とは、後述の図1～図6に示すように、複数の発光ユニットが縦方向に積層された構成で、それぞれの発光ユニットに対し、独立して駆動電圧を印加することができる構造を有し、各発光ユニットを独立に発光させることにより、白色発光の他に、青色発光、緑色発光、あるいは赤色発光の単色発光が可能となる特性を備えた有機EL素子である。

[0045] 本発明の有機EL素子は、基材上に第1電極及び第2電極を有し、第1電極及び第2電極の少なくとも一方は透明電極であり、有機発光層を含む有機機能層から構成される発光ユニットを、前記第1電極と第2電極との間に二つ以上積層した構造を有し、前記二つ以上の発光ユニット間は中間電極層で分離され、前記中間電極層が、電氣的接続を得るための独立した接続端子を有しており、かつ前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方の透明電極の外側に、層厚方向での屈折率分布として、少なくとも一つの極値を有する薄膜層が配置されていることを特徴とする。

[0046] 図1は、本発明の二つの発光ユニットを有する調色構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の構成の一例を示す概略断面図である。

[0047] 図1において、有機EL素子(EL)は、基材1に、対向する位置で第1電極3と第2電極6が配置されている。図1の構成では、第1電極3が透明電極である陽極であり、第2電極6が陰極のケースを示してある。

[0048] 透明電極である第1電極3の外側、すなわち、第1電極3と基材1との間には、本発明に係る層厚方向での屈折率分布として一つ以上の極値を有する薄膜層2が設けられている。また、第1電極3(陽極)と、第2電極6(陰極)との間には、それぞれ有機発光層を含む有機機能層から構成される、第1の発光ユニットAと第2の発光ユニットBとが挟持され、各発光ユニット間に、独立した接続端子(不図示)を有している中間電極層5が配置されている。

[0049] 第1電極3と中間電極層5間は、リード線が配線され、それぞれの接続端子に駆動電圧V1として2～40Vの範囲内の電圧を印加することにより、発光ユニットAが発光する。同様に、中間電極層5と第2電極6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V2として2～40Vの範囲内の電圧を印加することにより、発光ユニットBが発光する。

[0050] 具体的には、有機EL素子ELの駆動に際し、第1電極3と中間電極層5間に印加する駆動電圧V1、中間電極層5と第2電極6間に印加する駆動電圧V2において、直流電圧を印加する場合には、陽極である第1電極3を＋の極性とし、陰極である第2電極6を－の極性として、電圧2～40Vの範囲内で印加し、さらに中間電極層5に対しては陽極と陰極との中間電圧を印加する。

[0051] それぞれの発光ユニットの発光点hで発光した発光光Lは、透明電極である第1電極3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電極面で反射し、同様に第1電極側より取り出される構成である。

[0052] なお、図1に示した有機EL素子(EL)は、最終形態として、図示はしていないが、第2電極6の上部に封止材料が形成され、発光層を含む有機機能層に対する外部環境の影響を防止する構成が採られる。

[0053] 図2は、二つの発光ユニットを有する調色構造の有機エレクトロルミネセンス素子の他の構成の一例を示す概略断面図で、図1に示した上記構成に加えて、更に中間電極層5の下部に、窒素原子含有層7を設けた構成を示してある。その他の構成は、上記図1で説明した構成と同様である。このように、中間電極層5に隣接して窒素原子含有層7を設けることにより、中間電極層を窒素原子含有層7上に形成する際に、中間電極層を構成する金属と、窒素原子含有層に含有されている金属原子親和性化合物と相互作用し、当該窒素原子含有層表面上での金属原子の拡散距離が減少し、特定箇所での金属原子の凝集が抑えられ、均一性の高い中間電極層を形成することができる。

[0054] すなわち、金属原子は、まず金属原子と親和性のある窒素原子を有する化

合物を含有する窒素原子含有層表面上で２次元的な核を形成し、それを中心に２次元の単結晶層を形成するという層状成長型（Frank-van der Merwe：FM型）の膜成長によって、均一性の高い中間電極層が成膜されるようになる。その結果、より優れた電力効率及び発光寿命を得ることができる。

[0055] 図３は、二つの発光ユニットを有する調色構造の有機エレクトロルミネセンス素子の他の構成の一例を示す概略断面図で、図２に示した上記構成の変形例を示してある。

[0056] 図３においては、第１電極３及び第２電極６を陽極とし、二つの発光ユニットＡ及び発光ユニットＢ間に配置してある中間電極層５を陰極とした構成例を示してある。

[0057] 駆動電圧Ｖ１としては、２～４０Ｖの範囲内の電圧を、＋側が第１電極３、－側が中間電極層５となるように印加し、駆動電圧Ｖ２としては、２～４０Ｖの範囲内の電圧を、＋側が第２電極６、－側が中間電極層５となるように印加して発光ユニットを発光させる。

[0058] この時、発光ユニットＡが、例えば、基材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」の層順であった場合には、発光ユニットＢは、逆に、基材側から「電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層」の逆層構成となる。

[0059] 図４は、三つの発光ユニットを有する調色構造の有機エレクトロルミネセンス素子の構成の一例を示す概略断面図である。

[0060] 図４において、有機ＥＬ素子（ＥＬ）は、基材１に、対向する位置で第１電極３と第２電極６が配置されている。図４の構成では、第１電極３が透明電極である陽極であり、第２電極６が陰極のケースを示してある。

[0061] 透明電極である第１電極３と基材１との間には、層厚方向での屈折率分布として一つ以上の極値を有する本発明に係る薄膜層２が設けられている。また、第１電極３（陽極）と、第２電極６（陰極）との間には、有機発光層を含む有機機能層から構成される第１の発光ユニットＡ、第２の発光ユニット

B及び第3の発光ユニットCが挟持され、各発光ユニットのそれぞれの間には、独立した接続端子（不図示）を有している中間電極層5-1、5-2及び窒素原子含有層7-1、7-2が配置されている。

[0062] それぞれ、第1電極3と中間電極層5-1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の範囲内の電圧を印加することにより、発光ユニットAが発光する。同様に、中間電極層5-1と中間電極層5-2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V2として2～40Vの範囲内の電圧印加することにより、発光ユニットBが発光する。同様に、中間電極層5-2と第2電極6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V3として2～40Vの範囲内の電圧を印加することにより、発光ユニットBが発光する。

[0063] 有機EL素子ELの駆動に際し、駆動電圧V1、駆動電圧V2、駆動電圧V3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3を+の極性とし、陰極である第2電極6を-の極性として、電圧2～40Vの範囲内で印加し、さらに中間電極層5-1～5-3に対しては陽極と陰極との中間電圧で印加する。

[0064] 各駆動電圧の印加により、それぞれの発光ユニットの発光点hで発光した発光光Lは、透明電極である第1電極3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電極面で反射し、同様に第1電極側より取り出される構成である。

[0065] 図4に示すような三つの発光ユニットから構成される調色構造の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、例えば、発光ユニットAを構成する発光層には青色発光性化合物を含有してB発光ユニットとし、発光ユニットBを構成する発光層には緑色発光性化合物を含有してG発光ユニットとし、発光ユニットCを構成する発光層には赤色発光性化合物を含有してR発光ユニットとし、各駆動電圧V1～V3を適宜調整することにより、白色発光、あるいは所望の色調（色温度）の発光を実現することもできる。

[0066] 本発明の特徴は、基材1と第1電極3との間に、層厚方向における屈折率

分布として、少なくとも一つの極値を有する薄膜層 2 を設けることにより、配光特性（視野角依存性）及び耐久性（高温高湿耐性）が飛躍的に向上した有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができたものである。

[0067] 図 5 は、三つの発光ユニットを有する調色構造の有機エレクトロルミネッセンス素子の他の構成の一例を示す概略断面図であり、図 4 に示した構成に対し、更に、薄膜層 2 と第 1 電極 3 との間に、ガスバリアー層 8 を設けた構成を示してある。

[0068] このようなガスバリアー性を備えたガスバリアー層 8 を設けることにより、基材側からの発光層を含む有機機能層に対する水分や酸素の影響を抑制することができ、耐久性を向上させる観点から好ましい態様である。

[0069] 図 6 は、三つの発光ユニットを有する調色構造の有機エレクトロルミネッセンス素子の他の構成の一例を示す概略断面図であり、図 4 に示した構成に対し、第 2 電極 6 に代えて、陰極として中間電極層 5-3 と窒素原子含有層 7-3 を設けた構成を示してある。その他の構成は、上記図 4 で説明した構成と同様である。

[0070] 次いで、本発明の有機 EL 素子の構成する各要素の詳細について説明する。

[0071] [基材]

有機 EL 素子（EL）に適用可能な基材 1 としては、特に制限はなく、例えば、ガラス、プラスチック等の種類を挙げることができる。

[0072] 図 1 ～図 6 に記載した構成のように、基材 1 側から光を取り出す構成では、基材 1 は透明材料であることが好ましい。好ましく用いられる透明な基材 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。更には、有機 EL 素子に可撓性を付与することができる観点から樹脂フィルムであることが好ましい。

[0073] 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。

[0074] 樹脂フィルムの構成材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（略称：PET）、ポリエチレンナフタレート（略称：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（略称：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（略称：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（略称：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。

[0075] 基材1の厚さは、薄膜層2を製造する際の安定性を考慮して適宜に設定することができる。基材1の厚さとしては、例えば、真空中においてもフィルムの搬送が可能であるという観点から、5～500 μm の範囲内であることが好ましい。また、プラズマCVD法により薄膜層2を形成する場合には、基材1を通して放電しながら薄膜層2を形成するため、基材1の厚さを50～200 μm の範囲内とすることが好ましく、50～100 μm の範囲内とすることが更に好ましい。

[0076] 基材1の表面は、表面活性処理により親水化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。

[0077] [薄膜層]

本発明の有機EL素子においては、第1電極及び第2電極の少なくとも一方の透明電極の外側に、層厚方向の屈折率分布として、少なくとも一つの極値を有する薄膜層が配置されていることを特徴とする。

[0078] 図1～図6で示した構成例では、本発明に係る薄膜層2は、基材1と透明電極である第1電極3との間に設けられている。

[0079] 本発明に係る薄膜層2は、層厚方向に屈折率の分布を有し、この屈折率分布において一つ以上の極値を持つ無機膜から構成されていることが好ましい態様であり、詳しくは、薄膜層が、ケイ素、酸素及び炭素を含む材料から構成されていることが好ましい。

[0080] 本発明に係る薄膜層2は、層厚方向における薄膜層2の表面（第1電極3側の界面）からの距離と、上記各元素（ケイ素、酸素又は炭素）の原子数の比率（ $a_t\%$ 、原子比、原子比率ともいう。）との関係を示す、各元素の分布曲線に、その特徴を有している。

[0081] なお、ケイ素、酸素又は炭素の原子比（ $a_t\%$ ）は、ケイ素、酸素及び炭素の各元素の合計量に対する、ケイ素、酸素又は炭素の比率 $\left[\left\{ \left(\text{各元素の原子数} \right) / \left(\text{Si} + \text{O} + \text{C} \right) \right\} \times 100 (\%) \right]$ で表す。

[0082] ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、及び炭素分布曲線は、薄膜層2の表面からの距離における、ケイ素の原子比率（ $a_t\%$ ）、酸素の原子比率（ $a_t\%$ ）、及び炭素の原子比率（ $a_t\%$ ）を示す。また、膜厚方向における薄膜層2の表面（第1電極3側の界面）からの距離と、酸素と炭素との合計の原子数の比率（原子比率）との関係を示す分布曲線を、酸素炭素分布曲線という。

[0083] また、薄膜層2は、元素として、ケイ素、酸素及び炭素に加えて、窒素を更に含有していてもよい。窒素を含有することにより、薄膜層2の屈折率を効果的に制御することができる。例えば、 SiO_2 の屈折率が1.5であるのに対し、 SiN の屈折率は1.8～2.0程度である。このため、薄膜層2に窒素を含有させ、薄膜層2内に SiON を形成することにより、好ましい屈折率の値である1.6～1.8の範囲内に制御することが可能となる。

[0084] 薄膜層 2 が窒素を含む場合には、薄膜層 2 を構成する各元素（ケイ素、酸素、炭素又は窒素）の分布曲線は以下ようになる。

[0085] ケイ素、酸素及び炭素に加えて、窒素を含む場合、ケイ素、酸素、炭素又は窒素の原子比率（a t %）は、ケイ素、酸素、炭素及び窒素の各元素の合計量に対する、ケイ素、酸素、炭素又は窒素の比率 $\left[\left\{ \left(\text{各元素の原子数} \right) / \left(\text{Si} + \text{O} + \text{C} + \text{N} \right) \right\} \times 100 \left(\% \right) \right]$ で表す。

[0086] ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、及び窒素分布曲線は、薄膜層 2 の表面からの距離における、ケイ素の原子比率、酸素の原子比率、炭素の原子比率、及び窒素の原子比率を示す。

[0087] （元素の分布曲線と屈折率分布との関係）

薄膜層 2 の屈折率分布は、薄膜層 2 の厚さ方向の炭素量及び酸素量により制御することができる。

[0088] 図 7 に、薄膜層 2 のケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、及び窒素分布曲線の一例を示す。また、図 8 に、図 7 に示すケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、及び、窒素分布曲線から、炭素分布曲線を拡大して示す。図 7 及び図 8 において、横軸は、層厚方向における薄膜層 2 の表面からの距離（nm）を示す。また、縦軸は、ケイ素、酸素、炭素及び窒素の各元素の合計量に対する、ケイ素、酸素、炭素又は窒素のそれぞれの原子比率（a t %）を示す。

[0089] なお、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、及び窒素分布曲線の測定方法の詳細については後述する。

[0090] 図 7 に示すように、薄膜層 2 の表面からの層厚方向に対する距離によって、ケイ素、酸素、炭素及び窒素の原子比率が変化している。特に、酸素及び炭素については、薄膜層 2 の表面からの距離に応じて原子比率の変動が大きく、それぞれの分布曲線が複数の極値を有している。また、酸素の分布曲線と炭素分布曲線とは相関関係にあり、炭素の原子比率が大きい距離では酸素の原子比率が小さくなり、炭素の原子比率が小さい距離では酸素の原子比率が大きくなる。

- [0091] 本発明に係る薄膜層 2 においては、横軸が表面から層厚方向における距離、縦軸がケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する炭素の原子比率（a t %）を示す構成元素の分布曲線において、炭素の原子比率の最大値と最小値の差が 5 a t % 以上であることが好ましい態様である。
- [0092] 図 7 あるいは図 8 に示すような、層厚方向でケイ素原子、酸素原子、炭素原子及び窒素原子の原子比率（a t %）が変化するプロファイルを有する薄膜層では、各元素の含有比率に応じて、屈折率が変化する。
- [0093] 図 9 に、薄膜層 2 における屈折率分布曲線の一例を示す。
- [0094] 図 9 において、横軸は、層厚方向における薄膜層 2 の表面からの距離（n m）を示す。縦軸は、薄膜層 2 の屈折率を示す。図 9 に示す薄膜層 2 の屈折率は、層厚方向における薄膜層 2 の表面からの距離と、この距離における薄膜層 2 の可視光に対する屈折率の測定値である。薄膜層 2 の屈折率分布の測定は、公知の方法を用いることができ、例えば、分光エリプソメーター（日本分光社製 E L C - 3 0 0）等を用いて行うことができる。
- [0095] 図 7 及び図 8 に示すように、炭素の原子比率と薄膜層 2 の屈折率とはは相関関係がある。具体的には、薄膜層 2 において、炭素の原子比率が増加する位置において、薄膜層 2 の屈折率も増加する。このように、炭素の原子比率に応じて、薄膜層 2 の屈折率が変化する。つまり、薄膜層 2 において、膜厚方向の炭素の原子比率の分布を調整することにより、薄膜層 2 の屈折率分布曲線を制御することができることになる。
- [0096] また、上述のように炭素の原子比と酸素の原子比とも相関関係があることから、酸素の原子比率及び分布曲線を制御することにより、薄膜層 2 の屈折率分布曲線を制御することができる。
- [0097] 屈折率分布に極値を有する薄膜層 2 を備えることにより、基材 1 と、複数の発光ユニットとの間で起こる反射や干渉を抑制することができる。このため、複数の発光ユニット 4 から放射される光が、薄膜層 2 により全反射や干渉の影響を受けずに、積層構造を透過して出光する。従って、光量が低減せず、有機 E L 素子（E L）の光の取り出し効率が向上する。

[0098] また、中間電極層 5 として、薄膜金属等から構成される金属透明導電層を用いる場合には、複数の発光ユニット 4 で発生する光が、第 1 電極 3 において反射や干渉を受けて大きな視野角依存性の問題が発生しやすい。これは、中間電極層 5 における金属の凝集や、中間電極層 5 又はその界面で特定の波長領域が反射して発光スペクトルに干渉し、発光スペクトルが変化する結果、視野角依存性を示すと考えられている。

[0099] そこで、薄膜層 2 の屈折率分布を、放出光の特定の波長に干渉しないように調整することにより、視野角依存性を抑制することができる。薄膜層 2 の屈折率分布は、炭素の原子比率によって制御することができる。このため、炭素の分布曲線を制御することにより、薄膜層 2 に任意の光学的な特性を付与することができる。

[0100] 本発明では、薄膜層 2 が屈折率分布曲線に一つ以上の極値を持つことにより、光スペクトルを制御して色域を調整することができる。このため、有機 EL 素子 (EL) の干渉条件を分散させることができ、特定の波長で干渉しない構成とすることができる。

[0101] 従って、複数の発光ユニット 4 からの光の配光性を薄膜層 2 で制御し、発光スペクトルの視野角依存性を解消して、有機 EL 素子 (EL) の均一な配光性を実現することができる。

[0102] (各元素の分布曲線の条件)

薄膜層 2 は、ケイ素、酸素及び炭素の原子比率、又は各元素の分布曲線が、以下 (i) ~ (v) の条件を満たすことが好ましい。

[0103] (i) 薄膜層 2 の表面から層厚方向の 90 ~ 95 % の領域におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する各原子の平均原子比率が、下式 (1) 又は (2) の関係を満たすこと。

[0104] 式 (1)

(酸素の平均原子比率) > (ケイ素の平均原子比率) > (炭素の平均原子比率)

式 (2)

(炭素の平均原子比率) > (ケイ素の平均原子比率) > (酸素の平均原子比率)

(ii) 薄膜層が、層厚方向における屈折率分布として、少なくとも一つの極大値と極小値を有すること。

[0105] (iii) 薄膜層が、炭素の原子比率の最大値と最小値の差が5 a t %以上であること。

[0106] (iv) 薄膜層の表面から層厚方向の90～95%の領域における前記ケイ素、酸素及び炭素の合計量に対する前記ケイ素の平均原子比率が、25～45 a t %の範囲内であること。

[0107] (v) 薄膜層が、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子に加えて、更に窒素を含むこと。

[0108] 有機EL素子(EL)は、上記条件(i)～(v)のうち少なくとも一つを満たす薄膜層2を備えることが好ましいが、特に、上記条件(i)～(v)の全てを満たす薄膜層2を備えることが好ましい。また、上記条件(i)～(v)の全てを満たす薄膜層2を、2層以上備えていてもよい。薄膜層2を2層以上備える場合、複数の薄膜層の材質は、同一であってもよく、異なってもよい。薄膜層2を2層以上備える場合、薄膜層2は基材1の一方の表面上に形成されていてもよく、基材1の両方の表面上にそれぞれ形成されていてもよい。

[0109] 薄膜層2の屈折率は、上述した図8及び図9に示す相関関係のように、炭素又は酸素の原子比率により制御することができる。このため、上記条件(i)～(v)により、薄膜層2の屈折率を好ましい範囲に調整することができる。

[0110] (炭素分布曲線)

薄膜層2は、炭素分布曲線が少なくとも一つの極値を有することが、上記(ii)項で規定する条件を達成する上で、好ましい態様である。このような薄膜層2においては、炭素分布曲線が少なくとも二つの極値を有することがより好ましく、少なくとも三つの極値を有することがさらに好ましい。特に

は、炭素分布曲線が少なくとも一つの極大値と、一つの極小値とを有することが好ましい。

[0111] 炭素分布曲線が極値を有さない場合には、得られる薄膜層 2 の配光性が不十分となる。このため、第 1 電極 3 を通して得られる有機 EL 素子 (EL) の光の角度依存性を解消することが困難となる。

[0112] また、薄膜層 2 が三つ以上の極値を有する場合には、炭素分布曲線の有する一つの極値と、この極値に隣接する他の極値とは、薄膜層 2 の表面からの膜厚方向の距離の差が、200 nm 以下であることが好ましく、100 nm 以下であることがより好ましい。

[0113] (極値)

薄膜層 2 において、分布曲線の極値とは、薄膜層 2 の層厚方向における、薄膜層 2 の表面からの距離に対する元素の原子比の極大値又は極小値、又はその値に対応した屈折率分布曲線の測定値のことをいう。

[0114] 薄膜層 2 において、各元素の分布曲線の極大値とは、薄膜層 2 の表面からの距離を変化させた場合に、元素の原子比率の値が増加から減少に変わる点である。なおかつ、この点から、薄膜層 2 の表面からの距離を更に 20 nm 変化させた位置の元素の原子比率の値が、3 at % 以上減少する点のことをいう。

[0115] 薄膜層 2 において、各元素の分布曲線の極小値とは、薄膜層 2 の表面からの距離を変化させた場合に元素の原子比率の値が減少から増加に変わる点である。なおかつ、この点から、薄膜層 2 の表面からの距離を更に 20 nm 変化させた位置の元素の原子比率の値が、3 at % 以上増加する点のことをいう。

[0116] また、薄膜層 2 の炭素分布曲線において、炭素の原子比率の最大値と最小値との差が、5 at % 以上であることが好ましい。また、このような薄膜層 2 においては、炭素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が、6 at % 以上であることがより好ましく、さらに 7 at % 以上であることが好ましい。炭素の原子比率の最大値と最小値との差が 5 at % 以上であれば、得ら

れる薄膜層 2 の屈折率分布曲線における所望とする屈折率差を得ることができ、十分な配光性を備えた有機 E L 素子を実現することができる。

[0117] 炭素分布量と屈折率は相関があり、上記の好ましい炭素原子の最大値と最小値の絶対値が 7 a t % 以上のときに、得られる屈折率の最大値と最小値との差の絶対値は 0. 2 以上になる。

[0118] (酸素分布曲線)

薄膜層 2 は、酸素分布曲線が少なくとも一つの極値を有することが好ましい。特に、薄膜層 2 は、酸素分布曲線が少なくとも二つの極値を有することがより好ましく、少なくとも三つの極値を有することがさらに好ましい。さらに、酸素分布曲線が少なくとも一つの極大値と、一つの極小値とを有することが好ましい。

[0119] 酸素分布曲線が極値を有さない場合には、得られる薄膜層 2 の配光性が不十分となる。このため、第 1 電極 3 を通して得られる有機 E L 素子 (E L) の光の角度依存性を解消することが困難となる。

[0120] また、薄膜層 2 が三つ以上の極値を有する場合には、酸素分布曲線の有する一つの極値と、この極値に隣接する他の極値とは、薄膜層 2 の表面からの膜厚方向の距離の差が、200 nm 以下であることが好ましく、100 nm 以下であることがより好ましい。

[0121] また、薄膜層 2 の酸素分布曲線において、酸素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が、5 a t % 以上であることが好ましい。また、このような薄膜層 2 においては、酸素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が 6 a t % 以上であることがより好ましく、さらに 7 a t % 以上であることが好ましい。酸素の原子比率の最大値と最小値との差が 5 a t % 以上であれば、得られる薄膜層 2 の屈折率分布曲線から、十分な配光性を得ることができる。

[0122] (ケイ素分布曲線)

薄膜層 2 は、ケイ素分布曲線において、ケイ素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が、5 a t % 未満であることが好ましい。また、このよう

な薄膜層 2 においては、ケイ素の原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が 4 a t % 未満であることがより好ましく、さらに 3 a t % 未満であることが好ましい。ケイ素の原子比率の最大値と最小値との差が 5 a t % 未満であれば、得られる薄膜層 2 の屈折率分布曲線から、十分な配光性を得ることができる。

[0123] (酸素と炭素の合計量：酸素炭素分布曲線)

また、薄膜層 2 において、ケイ素原子と酸素原子と炭素原子との合計量に対する、酸素原子と炭素原子との合計量の比率を、酸素炭素分布曲線とする。

[0124] 薄膜層 2 は、酸素炭素分布曲線において、酸素及び炭素の合計原子比率の最大値と最小値との差の絶対値が、5 a t % 未満であることが好ましく、4 a t % 未満であることがより好ましく、3 a t % 未満であることが特に好ましい。

[0125] 酸素及び炭素の合計原子比率の最大値と最小値との差が上記範囲内であれば、得られる薄膜層 2 の屈折率分布曲線から、十分な配光性を得ることができる。

[0126] (X P S デプスプロファイル)

本発明に係るケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、酸素炭素分布曲線、及び窒素分布曲線は、X 線光電子分光法 (X P S : X r a y P h o t o e l e c t r o n S p e c t r o s c o p y) の測定と、アルゴン等の希ガスイオンスパッタとを併用することにより、試料内部を露出させつつ順次表面組成分析を行う、いわゆる X P S デプスプロファイル測定により作成することができる。

[0127] X P S デプスプロファイル測定により得られる分布曲線は、例えば、縦軸を各元素の原子比率 (単位 : a t %)、横軸をエッチング時間 (スパッタ時間) として作成することができる。

[0128] なお、横軸をエッチング時間とする元素の分布曲線では、エッチング時間が薄膜層 2 の層厚方向における表面からの距離におおむね相関する。このた

め、XPSデプスプロファイル測定の際に、エッチング速度とエッチング時間との関係から算出される、薄膜層2の表面からの距離を「層厚方向における薄膜層2の表面からの距離」として採用することができる。

[0129] XPSデプスプロファイル測定には、エッチングイオン種としてアルゴン (Ar^+) を用いた希ガスイオンスパッタ法を採用し、エッチング速度 (エッチングレート) を 0.05 nm/sec (SiO_2 熱酸化膜換算値) とすることが好ましい。

[0130] また、薄膜層2は、膜面全体において均一で且つ優れた配光性を有する層を形成するという観点から、薄膜層2が層厚膜面方向 (薄膜層2の表面に平行な方向) においては実質的に一様であることが好ましい。薄膜層2が膜面方向において実質的に一様とは、薄膜層2の膜面の任意の2箇所において、それぞれの測定箇所の元素の分布曲線の有する極値の数が同じであり、且つ、分布曲線における炭素の原子比率の最大値及び最小値の差の絶対値が互いに同じ、あるいは、最大値及び最小値の差が $5 \text{ at}\%$ 以内であることをいう。

[0131] (実質的連続)

薄膜層2において、炭素分布曲線は実質的に連続であることが好ましい。炭素分布曲線が実質的に連続であるとは、炭素分布曲線において炭素の原子比率が不連続に変化する部分を含まないことを意味する。具体的には、エッチング速度とエッチング時間とから算出される薄膜層2の表面からの距離 (x 、単位: nm) と、炭素の原子比率 (C 、単位: $\text{at}\%$) とが、下記式 (F1) で表される条件を満たすことをいう。

[0132] 式 (F1)

$$(dC/dx) \leq 0.5$$

(ケイ素原子比率、酸素原子比率)

また、ケイ素分布曲線、酸素分布曲線及び炭素分布曲線において、ケイ素の原子比率、酸素の原子比率及び炭素の原子比率が、薄膜層2の表面から層厚方向の $90 \sim 95\%$ の領域におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の

合計量に対する各原子の平均原子比率が、前式（１）又は（２）の関係を満たすことが好ましい。

[0133] この場合には、薄膜層２中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する、ケイ素原子の含有量の原子比率は、 $25 \sim 45 \text{ at } \%$ の範囲内であることが好ましく、 $30 \sim 40 \text{ at } \%$ の範囲内であることがより好ましい。

[0134] また、薄膜層２中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する、酸素原子の含有量の原子比率は、 $33 \sim 67 \text{ at } \%$ の範囲内であることが好ましく、 $45 \sim 67 \text{ at } \%$ の範囲内であることがより好ましい。

[0135] さらに、薄膜層２中におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する、炭素原子の含有量の原子比率は、 $3 \sim 33 \text{ at } \%$ の範囲内であることが好ましく、 $3 \sim 25 \text{ at } \%$ の範囲内であることがより好ましい。

[0136] （薄膜層の厚さ）

薄膜層２の厚さは、 $5 \sim 3000 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $10 \sim 2000 \text{ nm}$ の範囲内であることより好ましく、 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内であることが特に好ましい。薄膜層２の厚さが上記範囲内であれば、薄膜層２の配光性が十分となる。

[0137] また、薄膜層２を複数の層から形成する場合には、薄膜層２の全体の厚さが $10 \sim 10000 \text{ nm}$ の範囲内であり、 $10 \sim 5000 \text{ nm}$ の範囲内であることが好ましく、 $100 \sim 3000 \text{ nm}$ の範囲内であることより好ましく、 $200 \sim 2000 \text{ nm}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0138] （薄膜層の形成方法）

有機ＥＬ素子（ＥＬ）においては、薄膜層２の形成方法として特に制限はないが、磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法により、基材上に薄膜層を形成する方法が、所望のケイ素分布曲線、酸素分布曲線、炭素分布曲線、酸素炭素分布曲線、及び窒素分布曲線を、精緻に制御することができる観点から好ましい。

[0139] 本発明に係る薄膜層の形成方法としては、磁場を印加したローラー間放電

プラズマ処理装置を用い、基材を一对の成膜ローラーに巻き回し、一对の成膜ローラー間に成膜ガスを供給しながらプラズマ放電してプラズマ化学気相成長法により、薄膜層を形成する方法である。また、このように一对の成膜ローラー間に磁場を印加しながら放電する際には、一对の成膜ローラー間の極性を交互に反転させることが好ましい。更に、このようなプラズマ化学気相成長法に用いる成膜ガスとしては、有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスとを用い、その成膜ガス中の酸素ガスの含有量は、成膜ガス中の有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下であることが好ましい。また、本発明に係る薄膜層においては、薄膜層が連続的な成膜プロセスにより形成された層であることが好ましい。

[0140] 次に、本発明に係る薄膜層の形成方法について説明する。

[0141] 本発明に係る薄膜層は、磁場を印加したローラー間放電プラズマ処理装置を用い、樹脂基材表面上（必要に応じ、中間層を設ける場合がある）に、薄膜層を形成させることにより形成することが好ましい。

[0142] 本発明に係る薄膜層の形成に適用が可能な磁場を印加したローラー間放電プラズマ化学気相成長法（以下、「プラズマCVD法」ともいう。）においては、プラズマを発生させる際に、複数の成膜ローラー間に磁場を印加しながら、形成した放電空間にプラズマ放電を発生させることが好ましく、本発明では一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラーのそれぞれに樹脂基材を巻き回して、当該一对の成膜ローラー間に、磁場を印加した状態で放電してプラズマを発生させることが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラーを用い、その一对の成膜ローラー上に樹脂基材を巻き回して、かかる一对の成膜ローラー間にプラズマ放電することにより、樹脂基材と成膜ローラーとの間の距離が変化することによって、例えば、炭素原子比率が濃度勾配を有し、かつ層内で連続的に変化するような薄膜層を形成することが可能となる。

[0143] また、成膜時に一方の成膜ローラー上に存在する樹脂基材の表面部分を成膜しつつ、もう一方の成膜ローラー上に存在する樹脂基材の表面部分も同時

に成膜することが可能となって効率よく薄膜を製造できるばかりか、成膜レートを増にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となり、効率よく上記条件（i）～（v）の全てを満たす層を形成することが可能となる。

[0144] また、本発明に係る薄膜層は、生産性の観点から、ロール・ツー・ロール方式で基材の表面上に、本発明に係る薄膜層を形成させることが好ましい。

[0145] また、このようなプラズマ化学気相成長法によりガスバリアー性フィルムを製造する際に用いることが可能な装置としては、特に制限されないが、少なくとも一対の磁場を印加する装置を具備した成膜ローラーと、プラズマ電源とを備え、かつ一対の成膜ローラー間において放電することが可能な構成となっている装置であることが好ましく、例えば、図10に示す製造装置を用いることにより、プラズマ化学気相成長法を利用しながらロール・ツー・ロール方式で、基材上に薄膜層を形成することができる。

[0146] 以下、図10を参照しながら、本発明に係る薄膜層の形成方法について、より詳細に説明する。

[0147] 図10は、本発明に係る薄膜層を製造するのに好適に利用することが可能な磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。以下の説明における基材1とは、本発明に係る導電層を背面に有する基材をいう。

[0148] 図10に示す磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD装置（以下、「プラズマCVD装置」ともいう。）は、主には、送り出しローラー11と、搬送ローラー21、22、23及び24と、成膜ローラー31及び32と、成膜ガス供給管41と、プラズマ発生用電源51と、成膜ローラー31及び32の内部に設置された磁場発生装置61及び62と、巻取りローラー71とを備えている。また、このようなプラズマCVD製造装置においては、少なくとも成膜ローラー31及び32と、成膜ガス供給管41と、プラズマ発生用電源51と、磁場発生装置61及び62とが、図示を省略した真空チャンバー内に配置されている。更に、このようなプラズマCVD製造装置に

において、真空チャンバー（不図示）は、真空ポンプ（不図示）に接続されており、この真空ポンプにより真空チャンバー内の圧力を適宜調整することが可能となっている。

[0149] このようなプラズマCVD製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー31と成膜ローラー32）を一对の対向電極として機能させることが可能となるように、各成膜ローラーがそれぞれプラズマ発生用電源51に接続されている。一对の成膜ローラー（成膜ローラー31と成膜ローラー32）に、プラズマ発生用電源51より電力を供給することにより、成膜ローラー31と成膜ローラー32との間で形成される空間に放電することが可能となり、これにより成膜ローラー31と成膜ローラー32との間の空間（「放電空間」ともいう。）にプラズマを発生させることができる。なお、このように、成膜ローラー31と成膜ローラー32を電極として利用することになるため、電極として利用可能な材質や設計を適宜変更すればよい。また、このようなプラズマCVD製造装置においては、一对の成膜ローラー（成膜ローラー31及び32）は、その中心軸が同一平面上において略平行となるようにして配置することが好ましい。このようにして、一对の成膜ローラー（成膜ローラー31及び32）を配置することにより、成膜レートを倍にでき、なおかつ、同じ構造の膜を成膜できるので前記炭素分布曲線における極値を少なくとも倍増させることが可能となる。

[0150] また、成膜ローラー31及び成膜ローラー32の内部には、成膜ローラーが回転しても回転しないようにして固定された磁場発生装置61及び62がそれぞれ設けられている。

[0151] さらに、成膜ローラー31及び成膜ローラー32としては、適宜公知のローラーを用いることができる。成膜ローラー31及び32としては、より効率よく薄膜を形成することができる観点から、直径が同一ののを使うことが好ましい。また、成膜ローラー31及び32の直径としては、放電条件、チャンバーのスペース等の観点から、直径が300～1000mmφの範囲内、特に300～700mmφの範囲内が好ましい。直径が300mmφ以

上であれば、プラズマ放電空間が狭くなることがないため生産性の劣化もなく、短時間でプラズマ放電の全熱量がフィルムにかかることを回避でき、残留応力が大きくなりにくく好ましい。一方、直径が1000mmφ以下であれば、プラズマ放電空間の均一性も含め、装置設計上、実用性を保持することができるため好ましい。

[0152] また、このようなプラズマCVD製造装置に用いる送り出しローラー11及び搬送ローラー21、22、23及び24としては、公知のローラーを適宜選択して用いることができる。また、巻取りローラー71としても、薄膜層を形成した樹脂基材1を巻き取ることが可能なものであればよく、特に制限されず、適宜公知のローラーを用いることができる。

[0153] 成膜ガス供給管41としては、原料ガス及び酸素ガスを所定の速度で供給又は排出することが可能なものを適宜用いることができる。さらに、プラズマ発生用電源51としては、従来公知のプラズマ発生装置の電源を用いることができる。このようなプラズマ発生用電源51は、これに接続された成膜ローラー31と成膜ローラー32に電力を供給して、これらを放電のための対向電極として利用することを可能とする。このようなプラズマ発生用電源51としては、より効率よくプラズマCVD法を実施することが可能となることから、一对の成膜ローラーの極性を交互に反転させることが可能なもの（交流電源など）を利用することが好ましい。また、このようなプラズマ発生用電源51としては、より効率よくプラズマCVD法を実施することが可能となることから、印加電力を100W～10kWの範囲内とすることができ、かつ交流の周波数を50Hz～500kHzの範囲とすることが可能なものであることがより好ましい。また、磁場発生装置61及び62としては、適宜公知の磁場発生装置を用いることができる。

[0154] 図10に示すようなプラズマCVD装置を用いて、例えば、原料ガスの種類、プラズマ発生装置の電極ドラムの電力、磁場発生装置の強度、真空チャンバー内の圧力、成膜ローラーの直径、並びに、樹脂基材の搬送速度を適宜調整することにより、本発明に係る薄膜層を製造することができる。

[0155] すなわち、図10に示すプラズマCVD装置を用いて、成膜ガス（原料ガス等）を真空チャンバー内に供給しつつ、一對の成膜ローラー（成膜ローラー31及び32）間に、磁場を印加しながらプラズマ放電を発生させることにより、成膜ガス（原料ガス等）がプラズマによって分解され、成膜ローラー31上の樹脂基材1の表面上並びに成膜ローラー32上の樹脂基材1の表面上に、本発明に係る薄膜層がプラズマCVD法により形成される。なお、このような成膜に際しては、樹脂基材1が送り出しローラー11や成膜ローラー31等により、それぞれ搬送されることにより、ロール・ツー・ロール方式の連続的な成膜プロセスにより樹脂基材1の表面上に前記薄膜層が形成される。

[0156] 〈原料ガス〉

本発明に係る薄膜層の形成において、適用する成膜ガスを構成する原料ガスは、少なくともケイ素を含有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

[0157] 本発明に適用可能な有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物の中でも、成膜での取り扱い及び得られる薄膜層のガスバリアー性等の観点から、ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、これらの有機ケイ素化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0158] また、成膜ガスとしては、原料ガスの他に、反応ガスを用いてもよい。反応ガスとしては、原料ガスと反応して酸化物、窒化物等の無機化合物となる

ガスを適宜選択して使用することができる。酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素、オゾンを用いることができる。また、窒化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、窒素、アンモニアを用いることができる。これらの反応ガスは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができ、例えば酸窒化物を形成する場合には、酸化物を形成するための反応ガスと窒化物を形成するための反応ガスとを組み合わせで使用することができる。

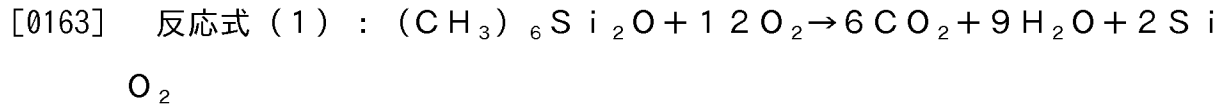
[0159] 前記成膜ガスとしては、前記原料ガスを真空チャンバー内に供給するために、必要に応じて、キャリアガスを用いてもよい。さらに、前記成膜ガスとしては、プラズマ放電を発生させるために、必要に応じて、放電用ガスを用いてもよい。このようなキャリアガス及び放電用ガスとしては、適宜公知のものを使用することができ、例えば、ヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン等の希ガスや水素ガスを用いることができる。

[0160] 成膜ガスが、ケイ素を含有する有機ケイ素化合物を含む原料ガスと酸素ガスを含有する場合、原料ガスと酸素ガスの比率としては、原料ガスと酸素ガスとを完全に反応させるために理論上必要となる酸素ガスの量の比率よりも、酸素ガスの比率を過剰にし過ぎないことが好ましい。酸素ガスの比率を過剰にし過ぎてしまうと、本発明で目的とする薄膜層が得られにくい。よって、所望の元素プロファイルを有する薄膜層を得る上では、前記成膜ガス中の前記有機ケイ素化合物の全量を完全酸化するのに必要な理論酸素量以下とすることが好ましい。

[0161] 以下代表例として、原料ガスとして、ヘキサメチルジシロキサン（有機ケイ素化合物、略称：HMDSO、化学式： $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスである酸素（ O_2 ）の反応系について説明する。

[0162] 原料ガスであるヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、 $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}$ ）と、反応ガスである酸素（ O_2 ）とを含有する成膜ガスを、プラズマCVD法により反応させてケイ素－酸素系の薄膜を形成する場合、その成膜ガスにより、下記反応式（1）で示される反応が起こり、二酸化ケイ素 SiO_2 が

らなる薄膜が形成される。



このような反応においては、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルを完全酸化するのに必要な酸素量は 12 モルである。そのため、成膜ガス中に、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルに対し、酸素を 12 モル以上含有させて完全に反応させた場合には、均一な二酸化ケイ素膜が形成されてしまうため、原料のガス流量比を理論比である完全反応の原料比以下の流量に制御して、非完全反応を遂行させる。すなわち、ヘキサメチルジシロキサン 1 モルに対して酸素量を化学量論比の 12 モルより少なく設定する必要がある。

[0164] なお、実際のプラズマ CVD 装置のチャンバー内の反応では、原料のヘキサメチルジシロキサンと反応ガスである酸素は、ガス供給部から成膜領域へ供給されて成膜されるので、反応ガスの酸素のモル量（流量）が原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の 12 倍のモル量（流量）であったとしても、現実には完全に反応を進行させることはできず、酸素の含有量を化学量論比に比して大過剰に供給して初めて反応が完結すると考えられる。例えば、CVD 法により完全酸化させて酸化ケイ素を得るために、酸素のモル量（流量）を原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）の 20 倍以上程度とする場合もある。そのため、原料のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）は、化学量論比である 12 倍量以下（より好ましくは、10 倍以下）の量であることが好ましい。このような比でヘキサメチルジシロキサン及び酸素を含有させることにより、完全に酸化されなかったヘキサメチルジシロキサン中の炭素原子や水素原子が薄膜層中に取り込まれ、所望した薄膜層を形成することが可能となって、得られる薄膜層に優れたバリアー性及び耐屈曲性を発揮させることが可能となる。なお、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサンのモル量（流量）に対する酸素のモル量（流量）が少なすぎると、酸化されなかった炭素原子や水素原子が薄膜層中に過剰に取り込まれることになる。この場合、薄膜膜の透明性

が低下して、バリアーフィルムは、電子デバイス、例えば、有機ELデバイスや有機薄膜太陽電池などのような透明性を必要とするデバイス用のフレキシブル基板には利用できなくなってしまう。このような観点から、成膜ガス中のヘキサメチルジシロキサン（流量）に対する酸素の流量（流量）の下限は、ヘキサメチルジシロキサンの流量（流量）の0.1倍より多い量とすることが好ましく、0.5倍より多い量とすることがより好ましい。

[0165] 〈真空度〉

真空チャンバー内の圧力（真空度）は、原料ガスの種類等に応じて適宜調整することができるが、0.5 Pa～100 Paの範囲内に制御することが好ましい。

[0166] 〈ローラー成膜〉

図10に示すようなプラズマCVD装置等を用いたプラズマCVD法においては、成膜ローラー31及び32間に放電するために、プラズマ発生用電源51に接続された電極ドラム（図10においては、成膜ローラー31及び32に設置されている。）に印加する電力は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるものであり一概に言えるものでないが、0.1～10 kWの範囲内とすることが好ましい。このような範囲内の印加電力であれば、パーティクル（不正粒子）の発生も見られず、成膜時に発生する熱量も制御範囲内であるため、成膜時の基材表面温度の上昇による、樹脂基材の熱変形、熱による性能劣化や成膜時の皺の発生もない。また、熱で樹脂基材が溶融して、裸の成膜ローラー間に大電流の放電が発生することによる成膜ローラーの損傷等を防止することができる。

[0167] 樹脂基材1の搬送速度（ライン速度）は、原料ガスの種類や真空チャンバー内の圧力等に応じて適宜調整することができるが、0.25～100 m/minの範囲内とすることが好ましく、0.5～20 m/minの範囲内とすることがより好ましい。ライン速度が前記範囲内であれば、樹脂基材の熱に起因する皺も発生し難く、形成される薄膜層の厚さも十分に制御可能とな

る。

[0168] (薄膜層に隣接して設けることのできるその他の構成層)

本発明に係る薄膜層 2 と基材 1 との間には、必要に応じてその他の構成層を備えていてもよい。

[0169] [ガスバリアー層]

本発明の有機 EL 素子においては、本発明に係る薄膜層 2 上に、例えば、図 5 に示すように、薄膜層 2 と第 1 電極 3 との間に、ガスバリアー層 8 を設ける構成であることが好ましい。

[0170] 本発明に係るガスバリアー層の形成方法としては、特に制限はないが、ポリシラザン含有液を湿式塗布方式により塗布及び乾燥し、形成された塗膜に波長 200 nm 以下の真空紫外光 (VUV 光) を照射して、形成した塗膜に改質処理を施して、ガスバリアー層を形成する方法が好ましい。

[0171] 本発明において、ガスバリアー層を、本発明に係る薄膜層 2 上に形成することにより、既に形成されている薄膜層の形成時に生じた微小な欠陥部分を、上部から付与するポリシラザンより構成されるガスバリアー層成分で埋めることができ、ガスパーズ等を効率的に防止し、更なるガスバリアー性と屈曲性を向上できる観点で好ましい。

[0172] ガスバリアー層の厚さは、1 nm ~ 500 nm の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 10 nm ~ 300 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、緻密な酸窒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。

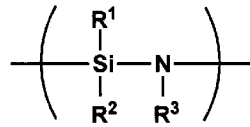
[0173] <ポリシラザン>

本発明に係るポリシラザンとは、分子構造内にケイ素-窒素結合を有するポリマーで、酸窒化ケイ素の前駆体となるポリマーであり、適用するポリシラザンとしては、特に制限はないが、下記一般式 (1) で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0174]

[化1]

一般式(1)



[0175] 上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、又はアルコキシ基を表す。

[0176] 本発明では、ガスバリアー層としての緻密性の観点からは、 R^1 、 R^2 及び R^3 の全てが水素原子で構成されているパーヒドロポリシラザンが特に好ましい。

[0177] パーヒドロポリシラザンは、直鎖構造と6員環及び8員環を中心とする環構造が存在した構造と推定されており、その分子量は、数平均分子量(M_n)で約600~2000程度(ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算)であり、液体又は固体の物質である。

[0178] ポリシラザンは、有機溶媒に溶解した溶液の状態で市販されており、市販品をそのままポリシラザン含有塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、例えば、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のNN120-20、NAX120-20、NL120-20などが挙げられる。

[0179] ガスバリアー層は、磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD法で形成したガスバリアー層上に、ポリシラザンを含む塗布液を塗布及び乾燥した後、真空紫外線を照射することにより形成することができる。

[0180] ポリシラザンを含有する塗布液を調製する有機溶媒としては、ポリシラザンと容易に反応してしまうようなアルコール系や水分を含有するものを用いることは避けることが好ましい。適用可能な有機溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用

でき、具体的には、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、ソルベッソ、ターベン等の炭化水素、塩化メチレン、トリクロロエタン等のハロゲン炭化水素、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等がある。これらの有機溶媒は、ポリシラザンの溶解度や有機溶媒の蒸発速度等の目的にあわせて選択し、複数の有機溶媒を混合しても良い。

[0181] ポリシラザンを含有するガスバリアー層形成用塗布液中のポリシラザンの濃度は、形成するガスバリアー層の膜厚や塗布液のポットライフによっても異なるが、好ましくは0.2～35質量%の範囲内である。

[0182] 酸化ケイ素への変性を促進するために、ガスバリアー層形成用塗布液にアミン触媒や、Ptアセチルアセトナート等のPt化合物、プロピオン酸Pd等のPd化合物、Rhアセチルアセトナート等のRh化合物等の金属触媒を添加することもできる。本発明においては、アミン触媒を用いることが特に好ましい。具体的なアミン触媒としては、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルー1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチルー1,6-ジアミノヘキサン等が挙げられる。

[0183] ポリシラザンを含有するガスバリアー層形成用塗布液を塗布する方法としては、任意の適切な湿式塗布方法が採用され得る。具体例としては、例えば、ローラーコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

[0184] 塗膜の厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さとして50nm～2μmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは70nm～1.5μmの範囲内にあり、100nm～1μmの範囲内にあることが更に好ましい。

[0185] 〈エキシマ処理〉

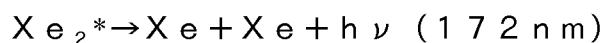
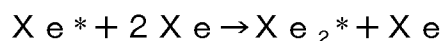
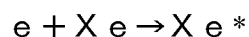
本発明に係るガスバリアー層は、ポリシラザンを含む層に真空紫外線（VUV）を照射する工程で、ポリシラザンの少なくとも一部が酸窒化ケイ素へと改質される。

[0186] 本発明における真空紫外線照射工程において、ポリシラザン層塗膜が受ける塗膜面での真空紫外線の照度は $30 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 160 \text{ mW/cm}^2$ の範囲内であることがより好ましい。 30 mW/cm^2 以上であれば、改質効率の低下の懸念がなく、 200 mW/cm^2 以下であれば、塗膜にアブレーションを生じることがなく、基材にダメージを与えないため好ましい。

[0187] ポリシラザン層塗膜面における真空紫外線の照射エネルギー量は、 $200 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内であることが好ましく、 $500 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内であることがより好ましい。 200 mJ/cm^2 以上であれば、改質を十分に行うことができ、 10000 mJ/cm^2 以下であれば、過剰改質にならずクラック発生や、樹脂基材の熱変形を防止することができる。

[0188] 真空紫外光源としては、希ガスエキシマランプが好ましく用いられる。Xe、Kr、Ar、Neなどの希ガスの原子は、化学的に結合して分子を作らないため、不活性ガスと呼ばれる。

[0189] しかし、放電などによりエネルギーを得た希ガスの励起原子は他の原子と結合して分子を作ることができる。希ガスがキセノンの場合には、



となり、励起されたエキシマ分子である Xe_2^* が基底状態に遷移するとき 172 nm のエキシマ光を発光する。

[0190] エキシマランプの特徴としては、放射が一つの波長に集中し、必要な光以外がほとんど放射されないため、効率が高いことが挙げられる。また、余分な光が放射されないので、対象物の温度を低く保つことができる。さらには

始動及び再始動に時間を要さないので、瞬時の点灯点滅が可能である。

[0191] エキシマ発光を得るには、誘電体バリアー放電を用いる方法が知られている。誘電体バリアー放電とは、両電極間に透明石英などの誘電体を介してガス空間を配し、電極に数10kHzの高周波高電圧を印加することによりガス空間に生じ、雷に似た非常に細いマイクロ・ディスチャージ(micro discharge)と呼ばれる放電であり、マイクロ・ディスチャージのストリーマが管壁(誘導体)に達すると誘電体表面に電荷が溜まるため、マイクロ・ディスチャージは消滅する。

[0192] このマイクロ・ディスチャージが管壁全体に広がり、生成・消滅を繰り返している放電である。このため、肉眼でも確認できる光のチラツキを生じる。また、非常に温度の高いストリーマが局所的に直接管壁に達するため、管壁の劣化を早める可能性もある。

[0193] 効率よくエキシマ発光を得る方法としては、誘電体バリアー放電以外に、無電極電界放電でも可能である。容量性結合による無電極電界放電で、別名RF放電とも呼ばれる。ランプと電極及びその配置は基本的には誘電体バリアー放電と同じで良いが、両極間に印加される高周波は数MHzで点灯される。無電極電界放電はこのように空間的にまた時間的に一様な放電が得られるため、チラツキが無い長寿命のランプが得られる。

[0194] 放電の形態は、誘電体バリアー放電及び無電極電界放電のいずれも使用できる。電極の形状はランプに接する面が平面であっても良いが、ランプの曲面に合わせた形状にすればランプをしっかり固定できるとともに、電極がランプに密着することにより放電がより安定する。また、アルミで曲面を鏡面にすれば光の反射板にもなる。

[0195] Xeエキシマランプは、波長の短い172nmの紫外線を単一波長で放射することから、発光効率に優れている。この光は、酸素の吸収係数が大きいので、微量な酸素でラジカルな酸素原子種やオゾンを高濃度で発生することができる。

[0196] また、波長の短い172nmの光のエネルギーは、有機物の結合を解離さ

せる能力が高いことが知られている。この活性酸素やオゾンと紫外線放射が持つ高いエネルギーによって、短時間でポリシラザン層の改質を実現できる。

[0197] エキシマランプは光の発生効率が高いため、低い電力の投入で点灯させることが可能である。また、光による温度上昇の要因となる波長の長い光は発せず、紫外線領域で、すなわち短い波長でエネルギーを照射するため、解射対象物の表面温度の上昇が抑えられる特徴を持っている。このため、熱の影響を受けやすいとされるポリエチレンテレフタレート（略称：PET）などの可撓性を備えた樹脂フィルム材料に適している。

[0198] 紫外線照射時の反応には、酸素が必要であるが、真空紫外線は、酸素による吸収があるため紫外線照射工程での効率が低下しやすいことから、真空紫外線の照射は、可能な限り酸素濃度の低い状態で行うことが好ましい。すなわち、真空紫外線照射時の酸素濃度は、10～10000 ppmの範囲内とすることが好ましく、より好ましくは50～5000 ppmの範囲内であり、更に好ましく1000～4500 ppmの範囲内である。

[0199] 真空紫外線照射時に用いられる、照射雰囲気を満たすガスとしては乾燥不活性ガスとすることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。酸素濃度の調整は照射庫内へ導入する酸素ガス、不活性ガスの流量を計測し、流量比を変えることで調整可能である。

[0200] 本発明においては、本発明に係る薄膜層に隣接して設けることができる構成層としては、上記ガスバリア層の他にも、必要に応じ、平滑層、ブリードアウト防止層等を設けることができる。

[0201] [第1電極]

第1電極3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膜である。さらに、金属透明導電層は、導電性を有する程度に連続した金属膜である。具体的には、波長550 nmにおける光透過率が60%以上であり、膜厚が1～30 nmであり、シート抵抗が0.0001～50 Ω/□、好ましくは0.01～30 Ω/□である。

[0202] 第1電極3が有機EL素子における陽極として用いられる場合には、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、インジウムスズの複合酸化物（以下、「ITO」と略記。）、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

[0203] また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （IDIXO）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。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 μm 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。

[0204] 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。

[0205] [中間電極層]

本発明の有機EL素子においては、第1電極と第2電極との間に、発光ユニットを二つ以上積層した構造を有し、二つ以上の発光ユニット間を、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で分離した構造を有することを特徴とする。

[0206] 本発明に係る中間電極層としては、薄膜金属から構成されている層であること、更に好ましくは、薄膜金属を構成する金属が、銀である。また、波長550 nmにおける光透過率が60%以上である透明な中間電極層であることが好ましい。

[0207] 中間電極層は、特に制限はないが、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された薄膜金属層であることが好ましく、更には、隣接して有機層を下地層として設ける構成が好ましく、下地層として窒素原子含有層を設ける構成であることが更に好ましい。

[0208] このような中間電極層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、E B法など）、スパッタ法、C V D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、中間電極層は、窒素原子含有層上に成膜されることが好ましく、成膜後の高温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。

[0209] 中間電極層が銀で構成される場合には、銀の純度が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（P d）、銅（C u）、金（A u）等が添加されていてもよい。

[0210] 中間電極層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（A g・M g）、銀銅（A g・C u）、銀パラジウム（A g・P d）、銀パラジウム銅（A g・P d・C u）、銀インジウム（A g・I n）、銀金（A g・A u）、銀アルミニウム（A g・A l）、銀亜鉛（A g・Z n）、銀錫（A g・S n）、銀白金（A g・P t）、銀チタン（A g・T i）、銀ビスマス（A g・B i）等が挙げられる。

[0211] また、以上のような中間電極層は、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、中間電極層が2層構造である例として、窒素原子含有層上にアルミニウム（A l）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、アルミニウムの層は連続膜ではなく、島状や孔を有する層であってもよい。また、銀の層の一部が窒素原子含有層に隣接して設けられる。このように、窒素原子含有層と銀を主成分とする膜との間に他の金属を挟んだ構成であってもよい。

[0212] 中間電極層は、層厚が1～30nmの範囲内にあることが好ましく、2～20nmの範囲内にあることがより好ましく、特に、4～12nmの範囲内にあることが好ましい。中間電極層の層厚を上記の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、同時に導電性も確保される。

[0213] 〔窒素原子含有層〕

本発明の有機EL素子においては、中間電極層の少なくとも一方の面側に、窒素原子含有層を有することが好ましい態様である。

[0214] 窒素原子含有層を構成する窒素原子含有化合物は、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-C-シンノリン、ポルフィリン、クロリン、コリン等が挙げられる。

[0215] 更には、窒素原子含有層を構成する窒素原子含有化合物が、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。

[0216] 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、当該非共有電子対が不飽和環状化合物の芳香族性に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。

[0217] 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

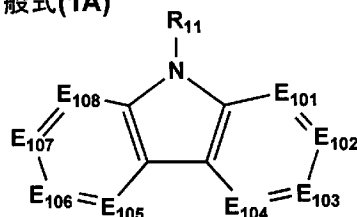
等は、本発明に係る「芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子」に該当するものとする。

[0218] 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。

[0219] 中間層1aに含有される芳香族複素環化合物として好ましくは、以下の一般式(1A)で表される構造を有する化合物である。また、一般式(1A)が、一般式(1B)、一般式(1C)又は一般式(1D)のいずれかで表される構造を有する化合物であることが好ましい。さらに、一般式(1E)又は一般式(1F)で表される構造を有する化合物も、中間層1aに含有される芳香族複素環化合物として好ましく用いることができる。

[0220] [化2]

一般式(1A)



[0221] 上記一般式(1A)において、 $E_{101} \sim E_{108}$ は、各々C(R_{12})又は窒素原子(N)を表し、 $E_{101} \sim E_{108}$ のうち少なくとも一つは窒素原子である。また、一般式(1A)中の R_{11} 、及び上記 R_{12} は水素原子又は置換基を表す。

[0222] 当該置換基の例としては、例えば、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)、芳香族炭化水素環基(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、ビフェニリル基)、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

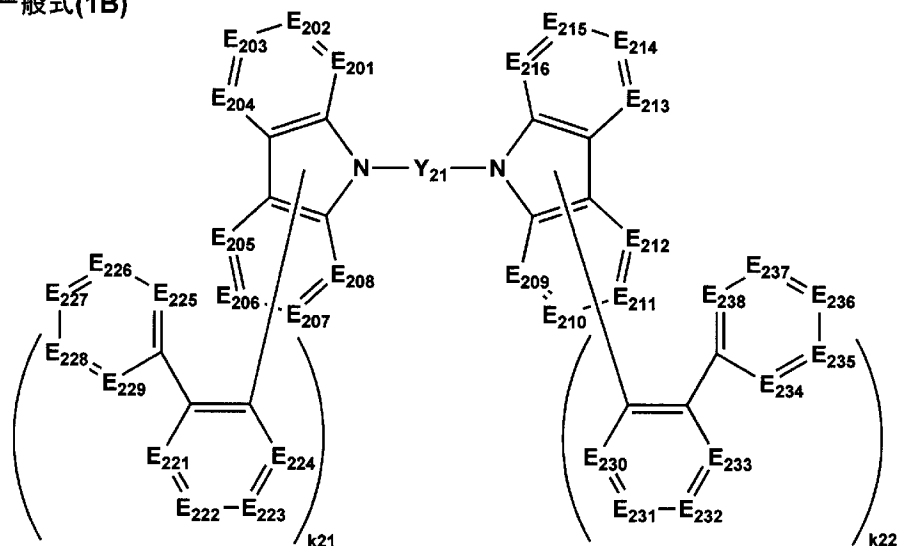
スルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジ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

ホニル基又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）、ホスホノ基等が挙げられる。

[0223] 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。

[0224] [化3]

一般式(1B)



[0225] 上記一般式 (1 B) は、一般式 (1 A) の一形態でもある。上記一般式 (1 B) において、 Y_{21} は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又はそれらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。 $E_{201} \sim E_{216}$ 、 $E_{221} \sim E_{238}$ は、各々 C (R_{21}) 又は窒素原子を表し、 R_{21} は水素原子又は置換基を表す。ただし、 $E_{221} \sim E_{229}$ の少なくとも一つ及び $E_{230} \sim E_{238}$ の少なくとも一つは窒素原子を表す。 k_{21} 及び k_{22} は 0 ~ 4 の整数を表すが、 $k_{21} + k_{22}$ は 2 以上の整数である。

[0226] 一般式 (2) において、 Y_{21} で表されるアリーレン基としては、例えば、*o*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基 (例えば、[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル基、3, 3'-ビフェニルジイル基、3, 6-ビフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等が例示される。

[0227] また一般式 (1 B) において、 Y_{21} で表されるヘテロアリーレン基としては、例えば、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環 (モノアザカルボリン環ともいい、カルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す)、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される2価の基等が例示される。

[0228] Y_{21} で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基又はそれらの組み合わせからなる2価の連結基の好ましい態様としては、ヘテロアリーレン基の中でも、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を含むことが好ましく、また、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基としては、ジベンゾフラン環から導出される基又はジベ

ンゾチオフエン環から導出される基が好ましい。

[0229] 一般式(1B)において、 $E_{201} \sim E_{216}$ 、 $E_{221} \sim E_{238}$ で各々表される $C(R_{21})$ の R_{21} が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式(1A)の R_{11} 、 R_{12} として例示した置換基が同様に適用される。

[0230] 一般式(1B)において、 $E_{201} \sim E_{208}$ のうちの6つ以上、及び $E_{209} \sim E_{216}$ のうちの6つ以上が、各々 $C(R_{21})$ で表されることが好ましい。

[0231] 一般式(1B)において、 $E_{225} \sim E_{229}$ の少なくとも1つ、及び $E_{234} \sim E_{238}$ の少なくとも一つが $-N=$ を表すことが好ましい。

[0232] さらに、一般式(1B)において、 $E_{225} \sim E_{229}$ のいずれか1つ、及び $E_{234} \sim E_{238}$ のいずれか1つが窒素原子を表すことが好ましい。

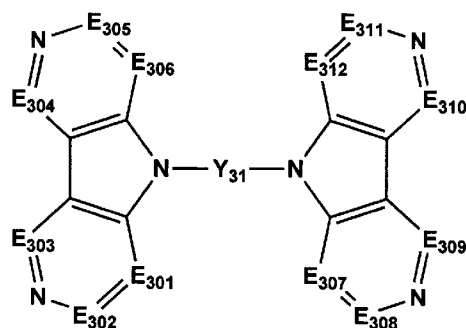
[0233] また、一般式(1B)において、 $E_{221} \sim E_{224}$ 及び $E_{230} \sim E_{233}$ が、各々 $C(R_{21})$ で表されることが好ましい態様として挙げられる。

[0234] さらに、一般式(1B)で表される化合物において、 E_{203} が $C(R_{21})$ で表され、かつ R_{21} が連結部位を表すことが好ましく、さらに、 E_{211} も同時に $C(R_{21})$ で表され、かつ R_{21} が連結部位を表すことが好ましい。

[0235] さらに、 E_{225} 及び E_{234} が窒素原子で表されることが好ましく、 $E_{221} \sim E_{224}$ 及び $E_{230} \sim E_{233}$ が、各々 $C(R_{21})$ で表されることが好ましい。

[0236] [化4]

一般式(1C)



[0237] 上記一般式(1C)は、一般式(1A)の一形態でもある。上記一般式(1C)の式中、 $E_{301} \sim E_{312}$ は、各々 $C(R_{31})$ を表し、 R_{31} は水素原子又は置換基を表す。また、 Y_{31} は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又はそ

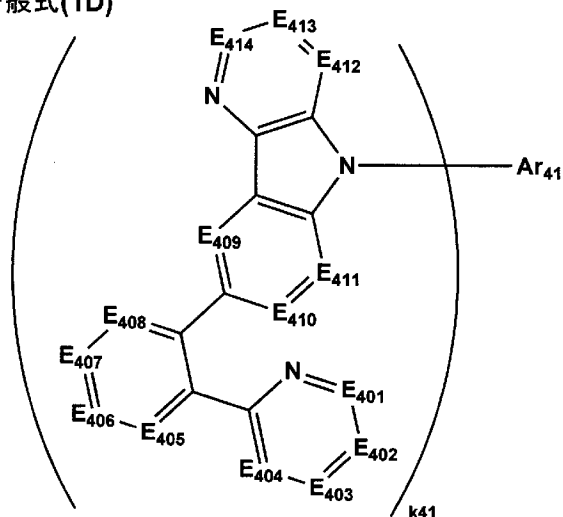
これらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。

[0238] 上記一般式(1C)において、 $E_{301} \sim E_{312}$ で各々表される $C(R_{31})$ の R_{31} が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式(1A)の R_{11} 、 R_{12} として例示した置換基が同様に適用される。

[0239] また一般式(1C)において、 Y_{31} で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基又はそれらの組み合わせからなる2価の連結基の好ましい態様としては、一般式(1B)の Y_{21} と同様のものが挙げられる。

[0240] [化5]

一般式(1D)



[0241] 上記一般式(1D)は、一般式(1A)の一形態でもある。上記一般式(1D)の式中、 $E_{401} \sim E_{414}$ は、各々 $C(R_{41})$ を表し、 R_{41} は水素原子又は置換基を表す。また Ar_{41} は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。さらに k_{41} は3以上の整数を表す。

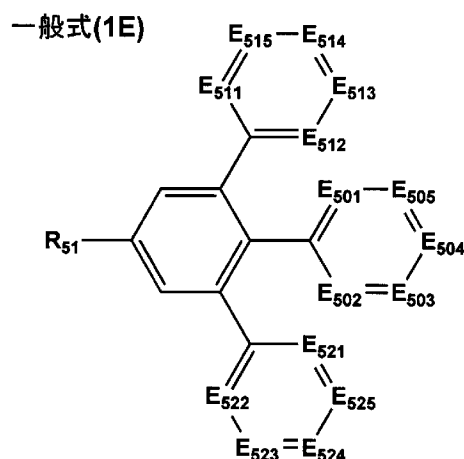
[0242] 上記一般式(1D)において、 $E_{401} \sim E_{414}$ で各々表される $C(R_{41})$ の R_{41} が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式(1A)の R_{11} 及び R_{12} として例示した置換基が同様に適用される。

[0243] また一般式(1D)において、 Ar_{41} が芳香族炭化水素環を表す場合、この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。これらの環は、さらに一般式(1A)の R_{11} 及び R_{12} として例示した置換基を有しても良い。

[0244] また一般式(1D)において、 Ar_{41} が芳香族複素環を表す場合、この芳香族複素環としては、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、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、フタラジン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環等が挙げられる。なお、アザカルバゾール環とは、カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が一つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。これらの環は、さらに一般式(1A)において、 R_{11} 及び R_{12} として例示した置換基を有しても良い。

[0245] [化6]



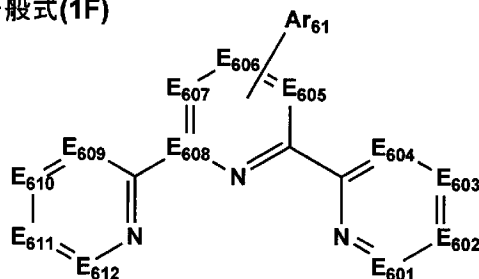
[0246] 上記一般式(1E)において、 E_{501} 及び E_{502} のうちの少なくとも一つは窒素原子であり、 $E_{511} \sim E_{515}$ のうちの少なくとも一つは窒素原子であり、 $E_{521} \sim E_{525}$ のうちの少なくとも一つは窒素原子である。また R_{51} は置換基

を表す。

[0247] 上記一般式（1E）において、 R_{51} が置換基を表す場合、その置換基の例としては、一般式（1A）の R_{11} 及び R_{12} として例示した置換基が同様に適用される。

[0248] [化7]

一般式(1F)



[0249] 上記一般式（1F）の式中、 $E_{601} \sim E_{612}$ は、各々 $C(R_{61})$ 又は窒素原子を表し、 R_{61} は水素原子又は置換基を表す。また Ar_{61} は、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環を表す。

[0250] 上記一般式（1F）において、 $E_{601} \sim E_{612}$ で各々表される $C(R_{61})$ の R_{61} が置換基である場合、その置換基の例としては、一般式（1A）の R_{11} 及び R_{12} として例示した置換基が同様に適用される。

[0251] また一般式（1F）において、 Ar_{61} が表す、置換あるいは無置換の、芳香族炭化水素環あるいは芳香族複素環は、一般式（1D）の Ar_{41} と同様のものが挙げられる。

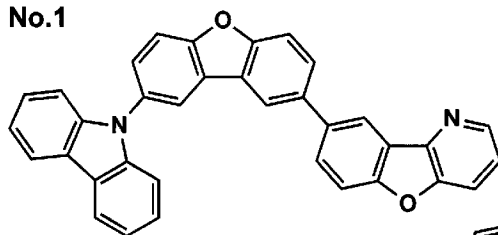
[0252] [中間層1aに含有される芳香族複素環化合物の具体例]

以下に、本発明に係る中間層1aに含有される、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を含有する芳香族複素環化合物の具体例No. 1～No. 37を示す。No. 1～No. 37は一般式（1A）から（1F）で表される化合物の具体例である。

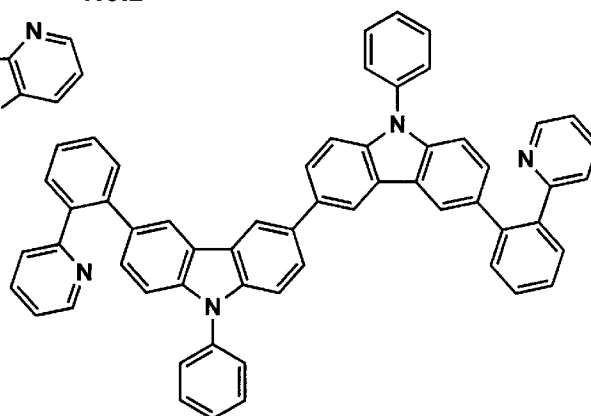
[0253]

[化8]

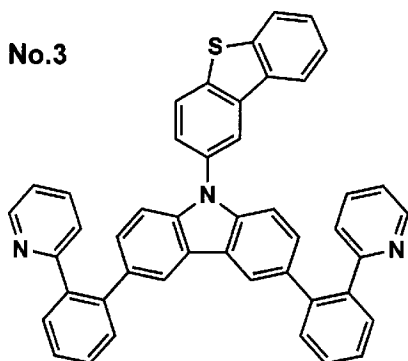
No.1



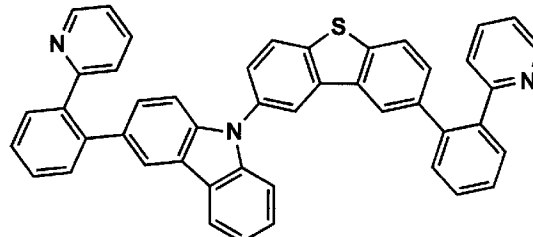
No.2



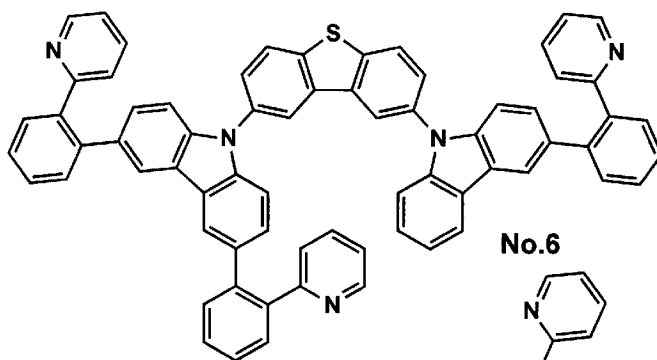
No.3



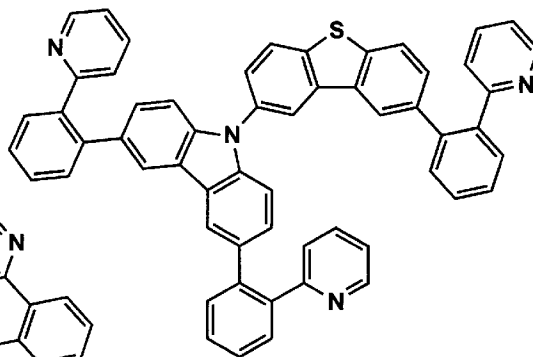
No.4



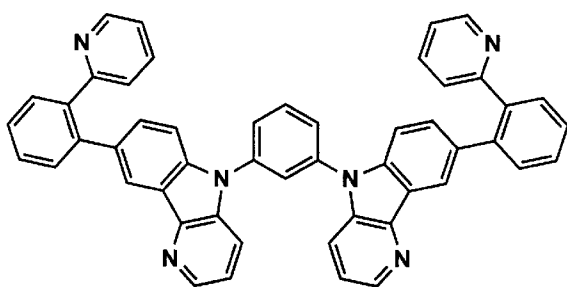
No.5



No.6



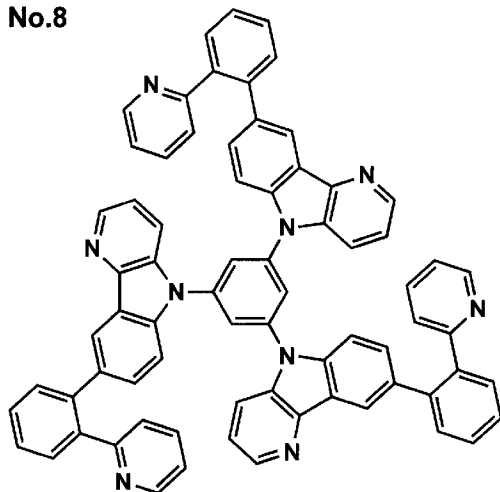
No.7



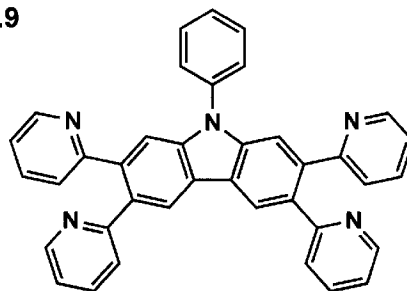
[0254]

[化9]

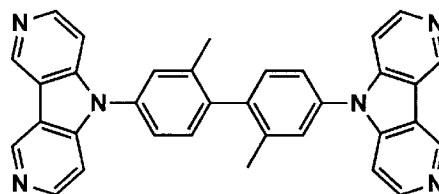
No.8



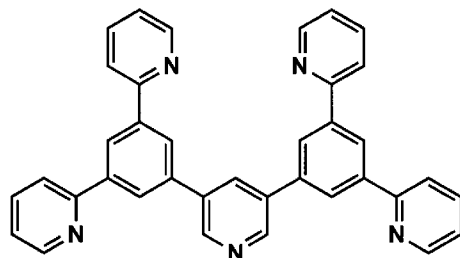
No.9



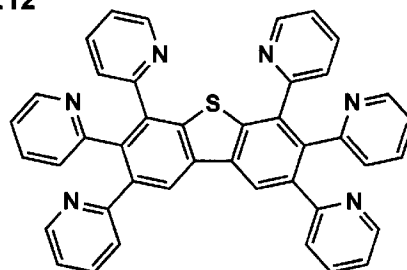
No.10



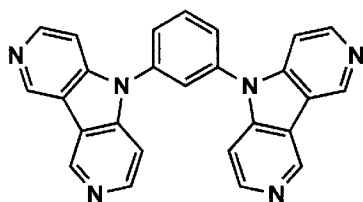
No.11



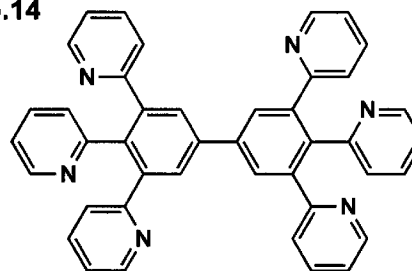
No.12



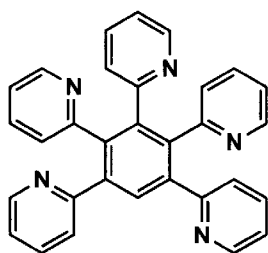
No.13



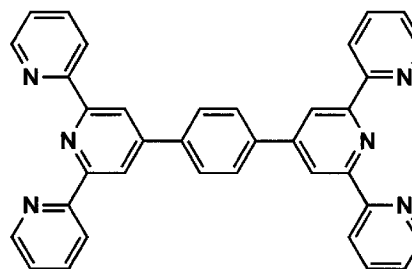
No.14



No.15



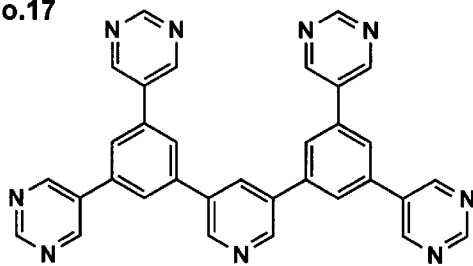
No.16



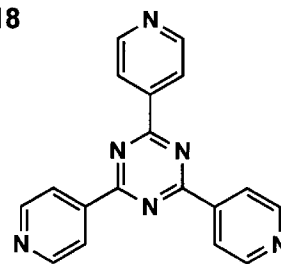
[0255]

[化10]

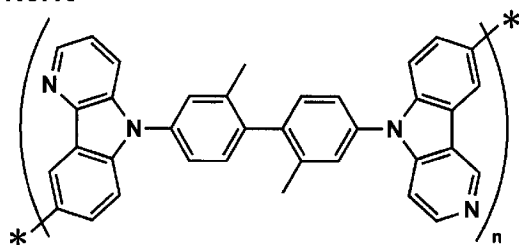
No.17



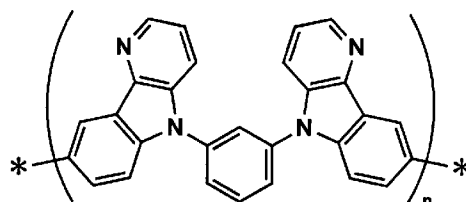
No.18



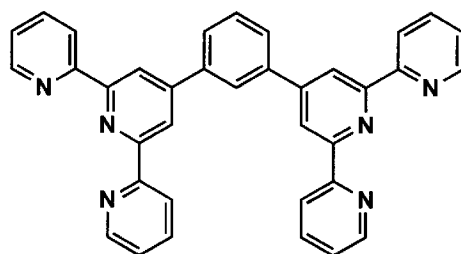
No.19



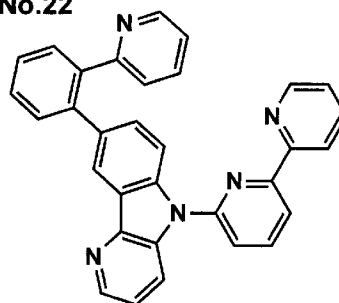
No.20



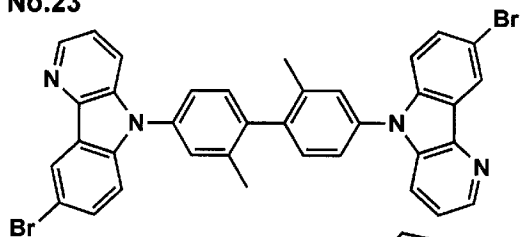
No.21



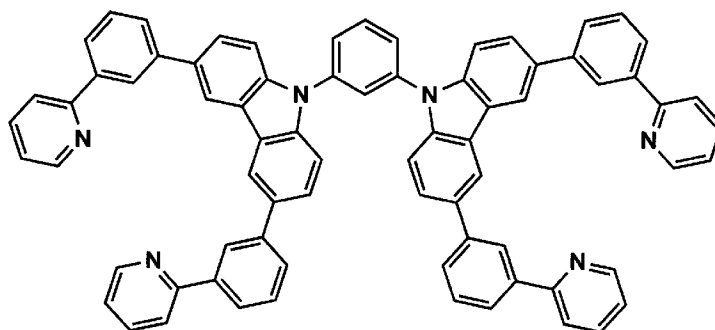
No.22



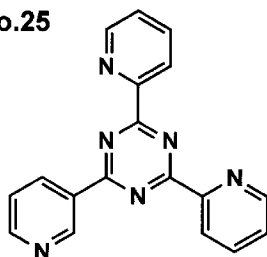
No.23



No.24



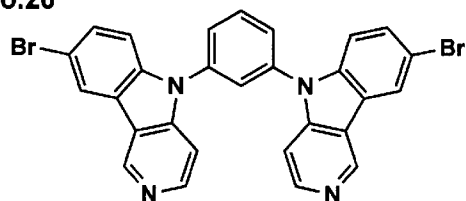
No.25



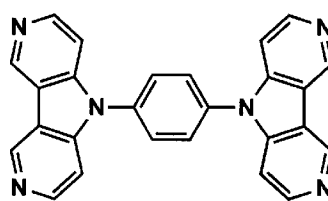
[0256]

[化11]

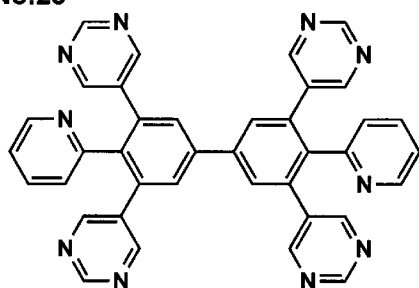
No.26



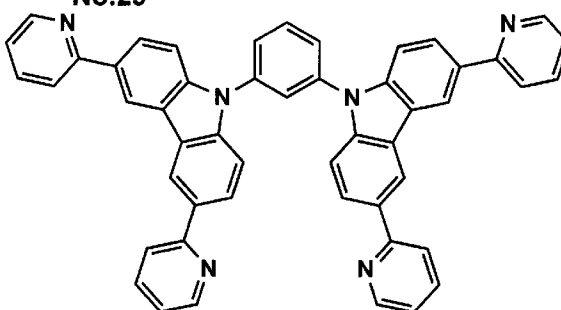
No.27



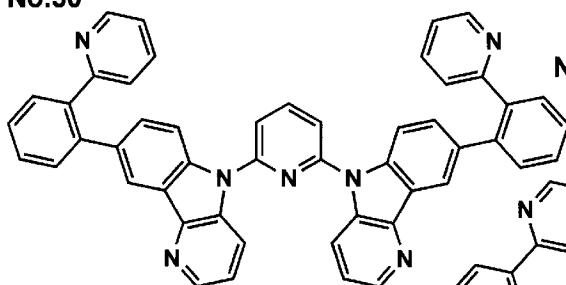
No.28



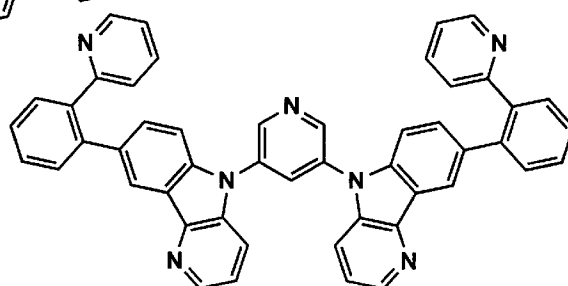
No.29



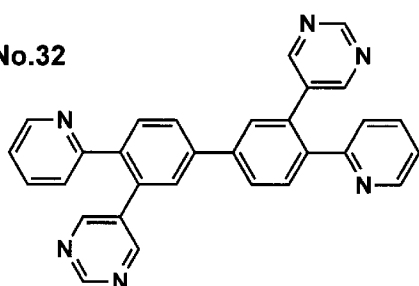
No.30



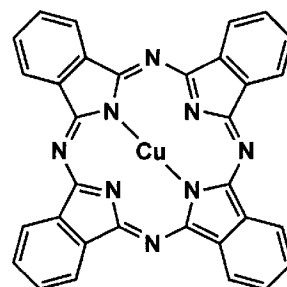
No.31



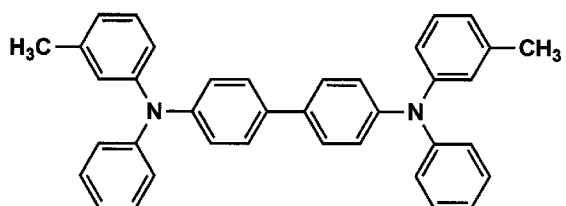
No.32



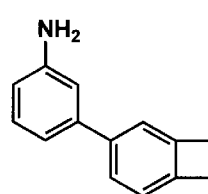
No.33



No.34



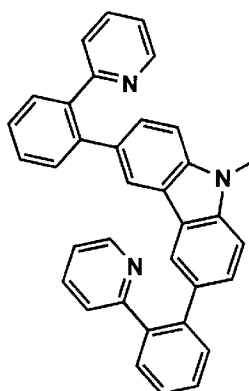
No.35



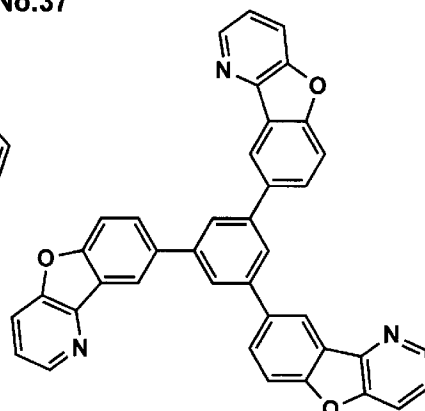
[0257]

[化12]

No.36



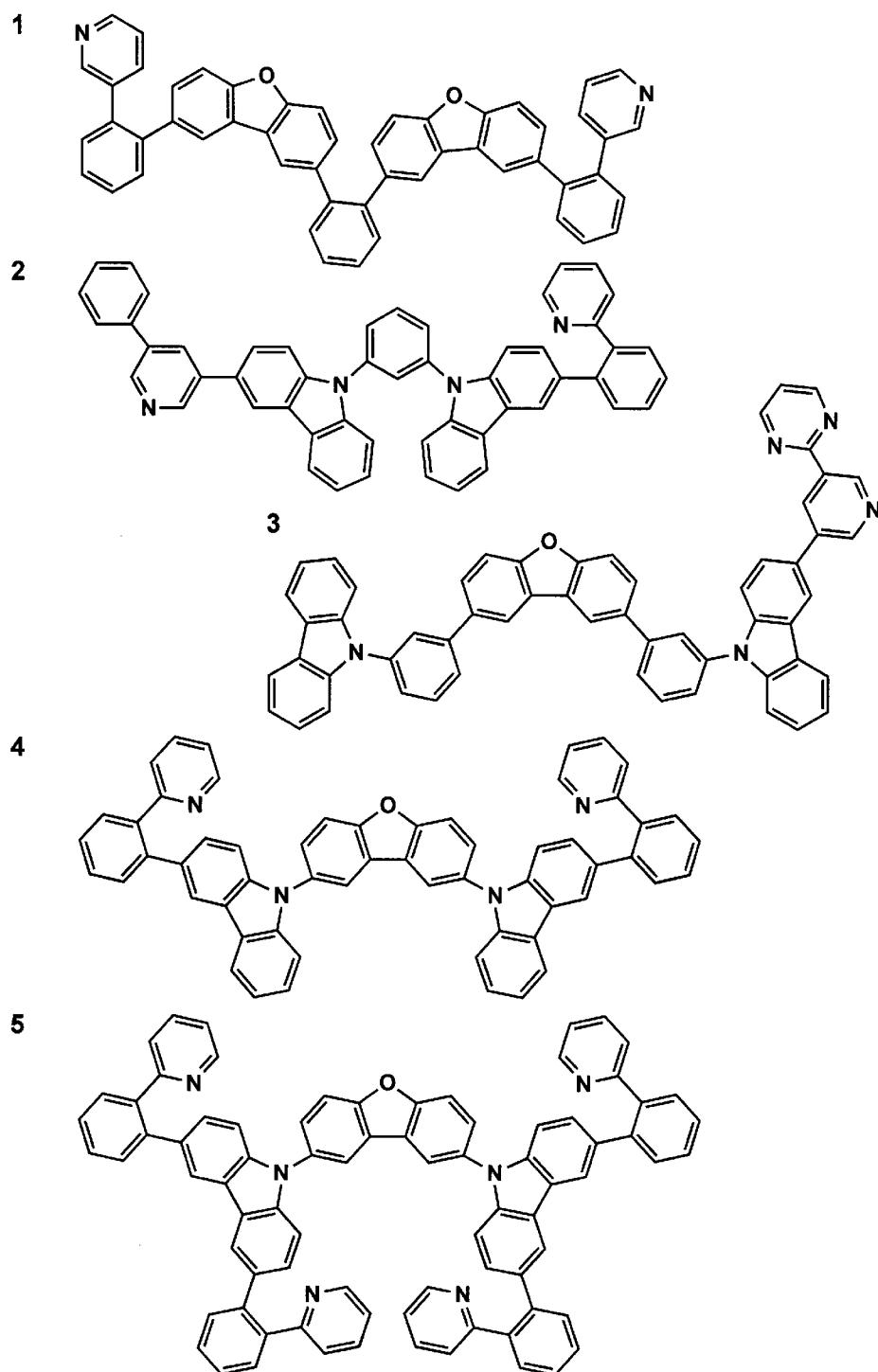
No.37



[0258] 以下に、本発明に係る中間層 1 a に含有される、芳香族性に関与しない非共有電子対を持つ窒素原子を含有する芳香族複素環化合物の、一般式（1 A）から（1 F）で表される化合物以外の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

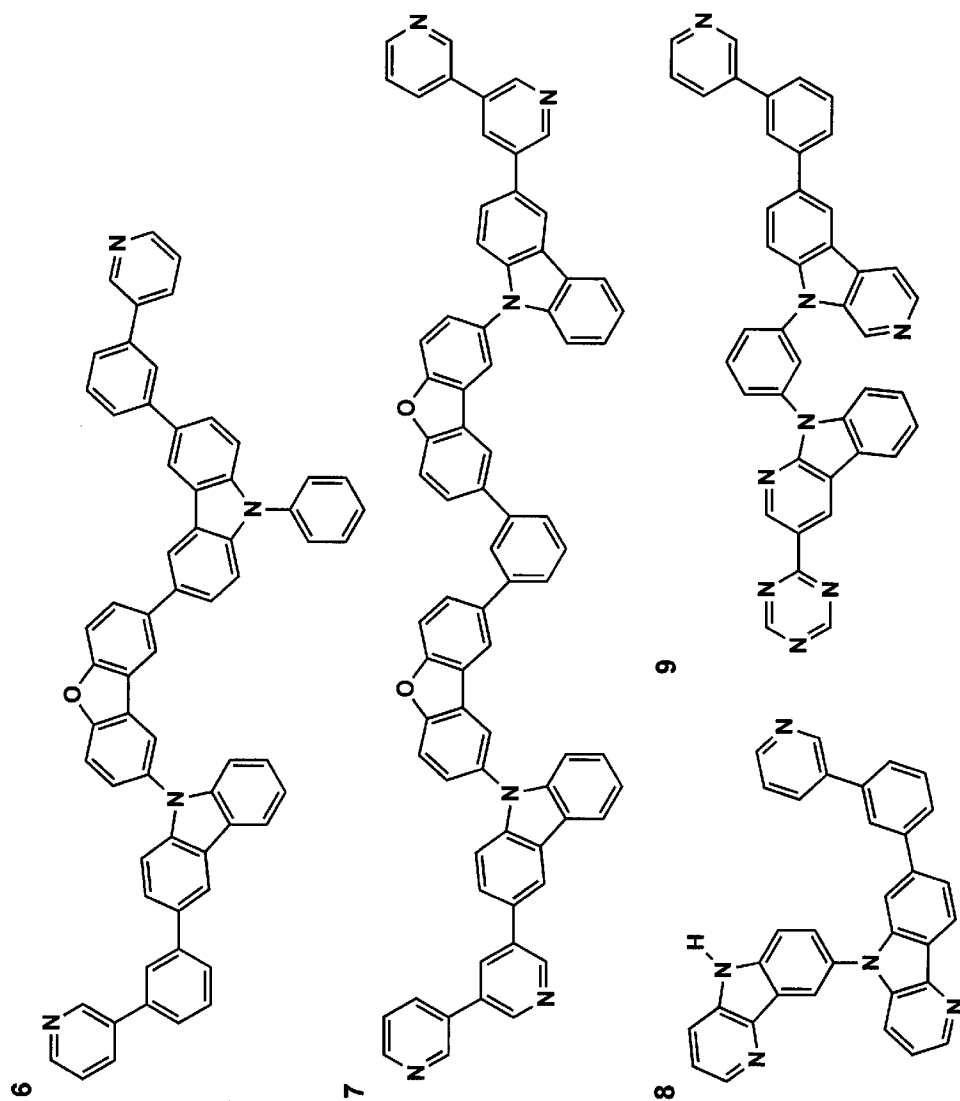
[0259]

[化13]



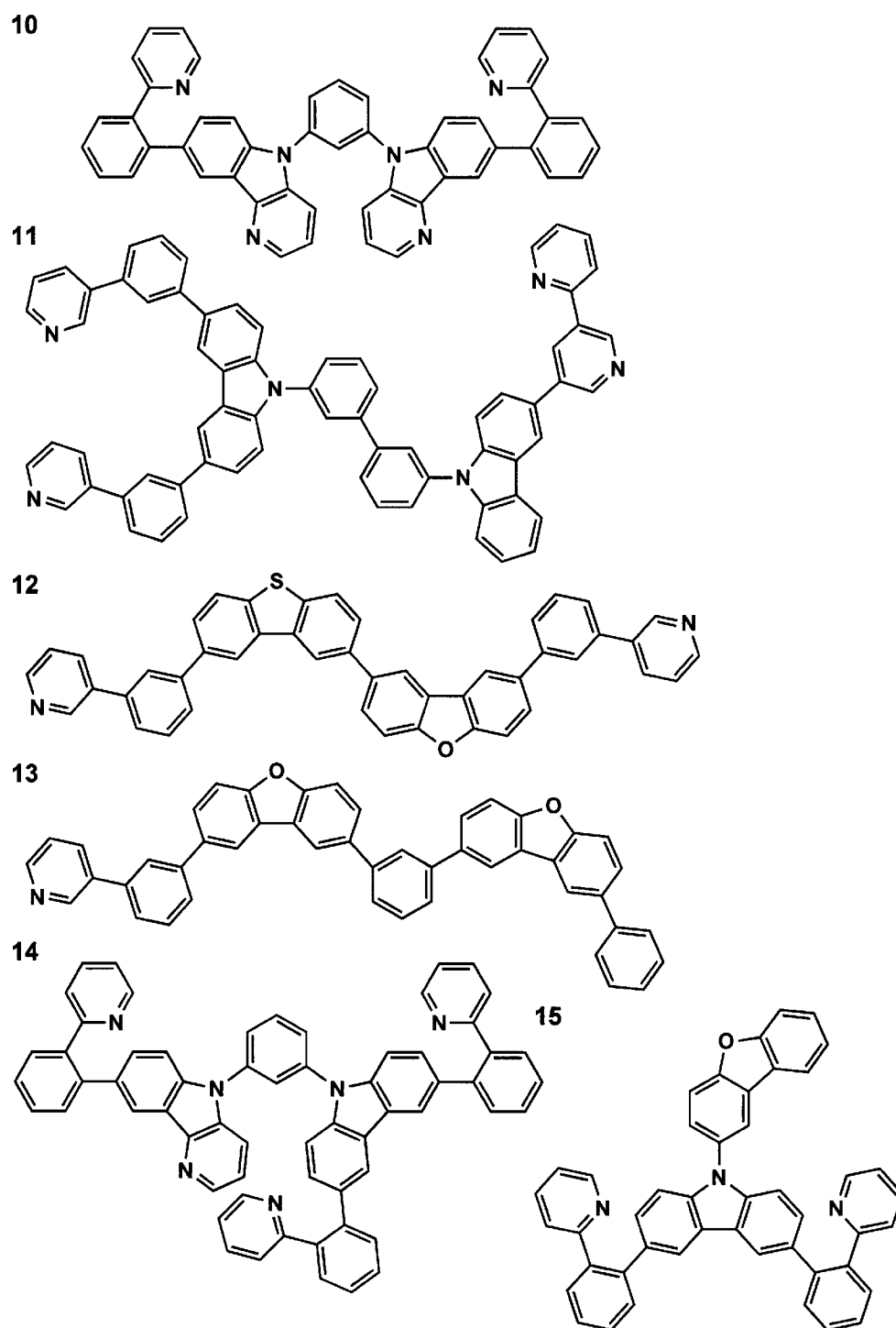
[0260]

[化14]



[0261]

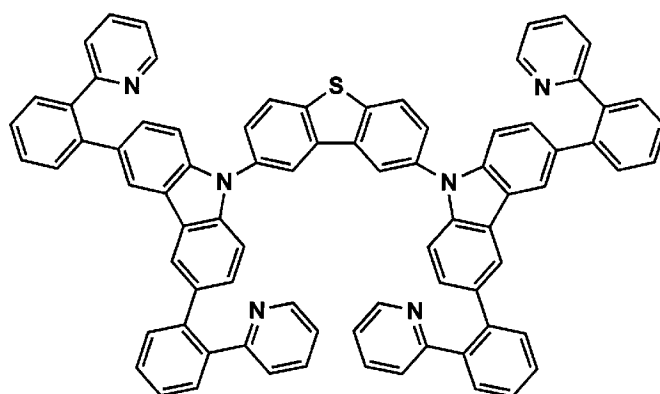
[化15]



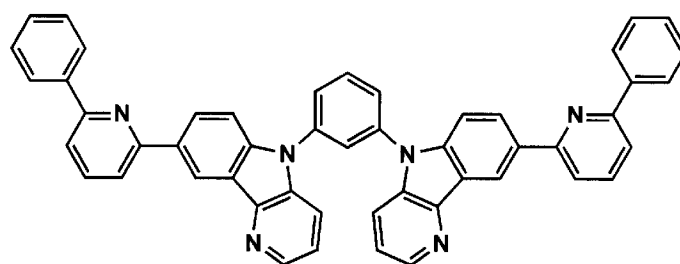
[0262]

[化16]

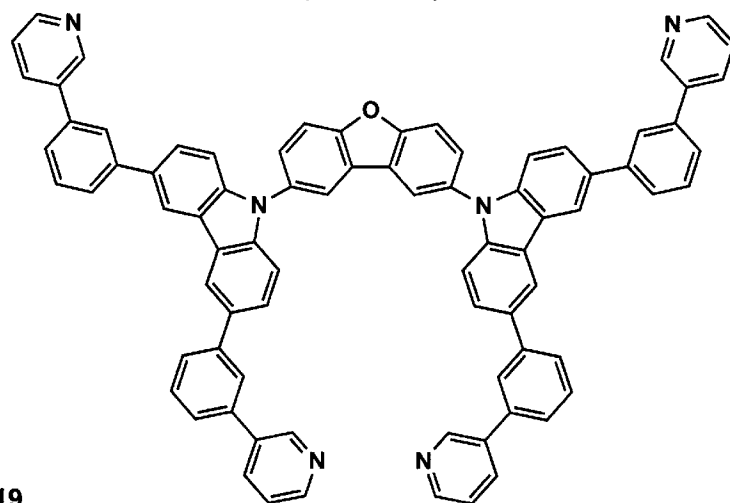
16



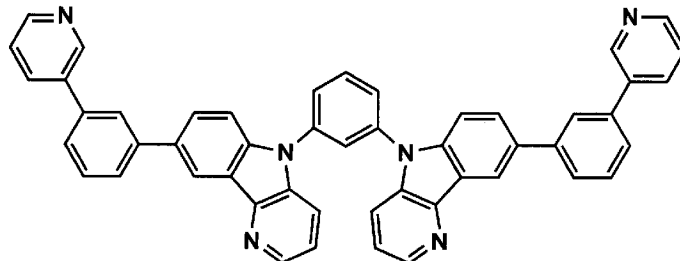
17



18

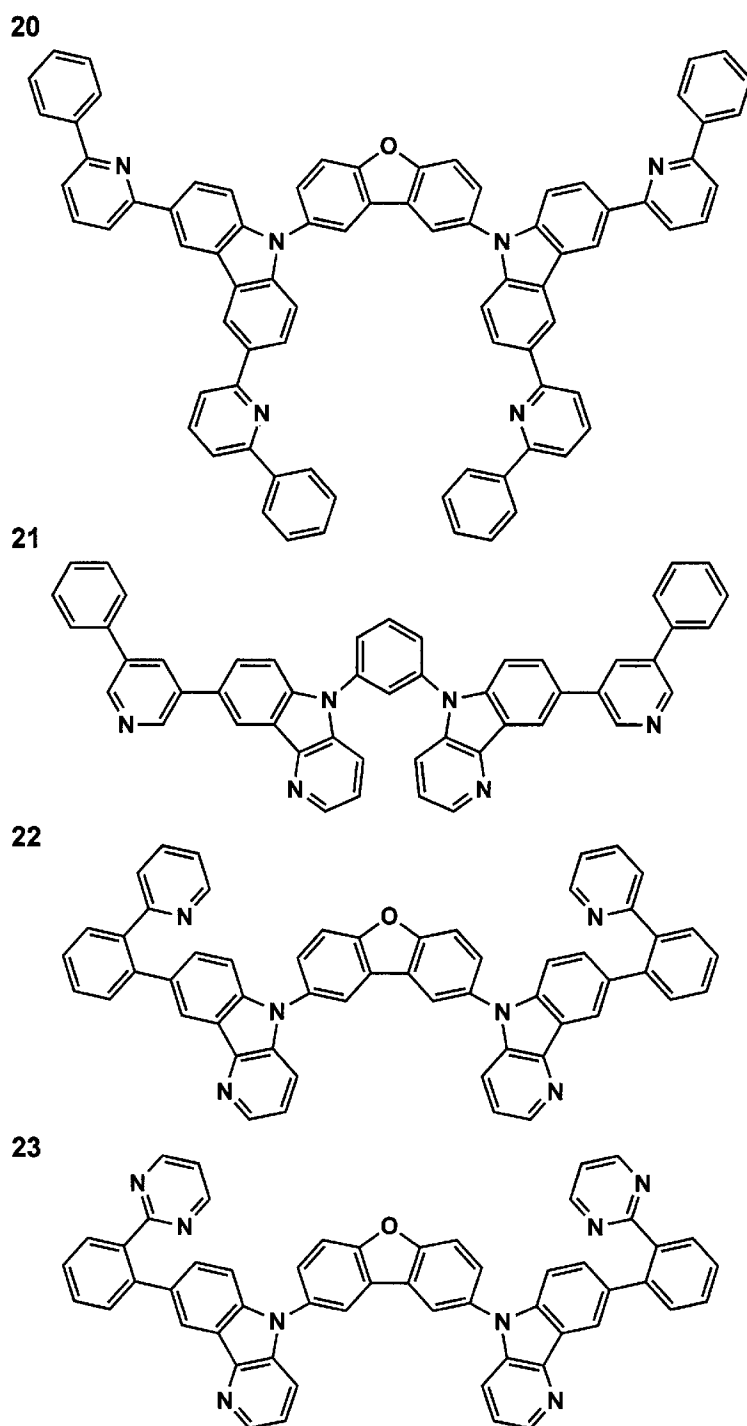


19



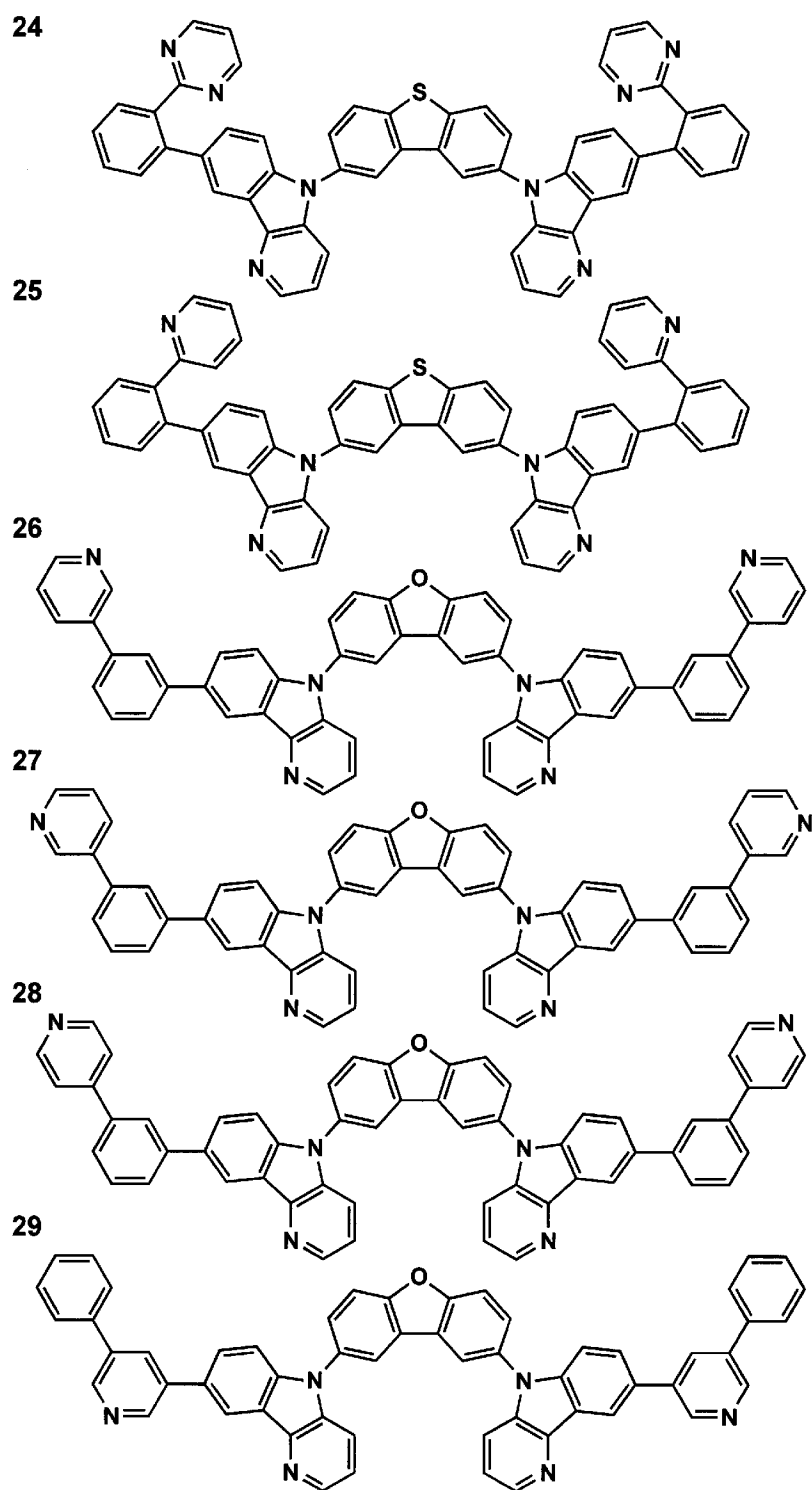
[0263]

[化17]



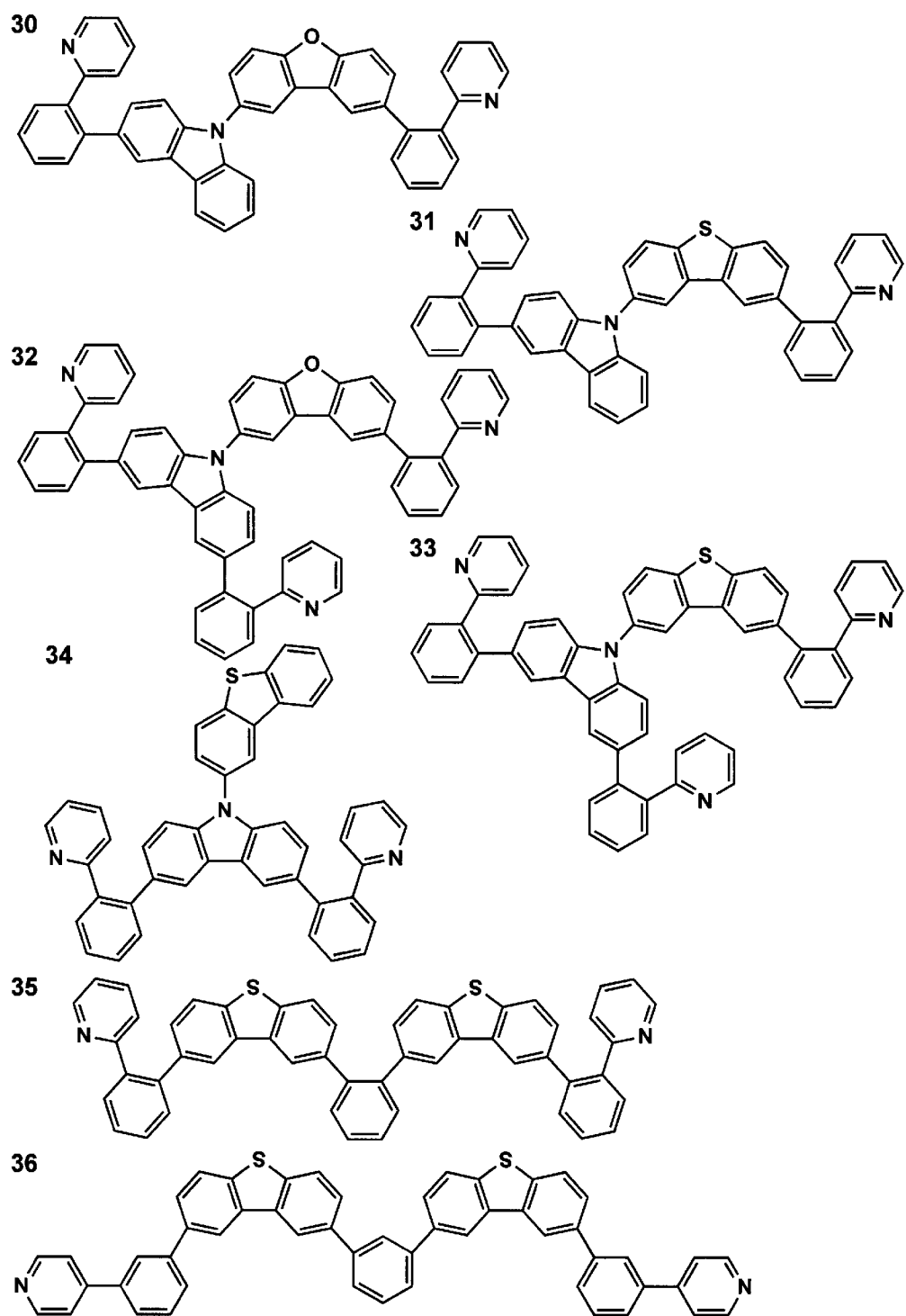
[0264]

[化18]



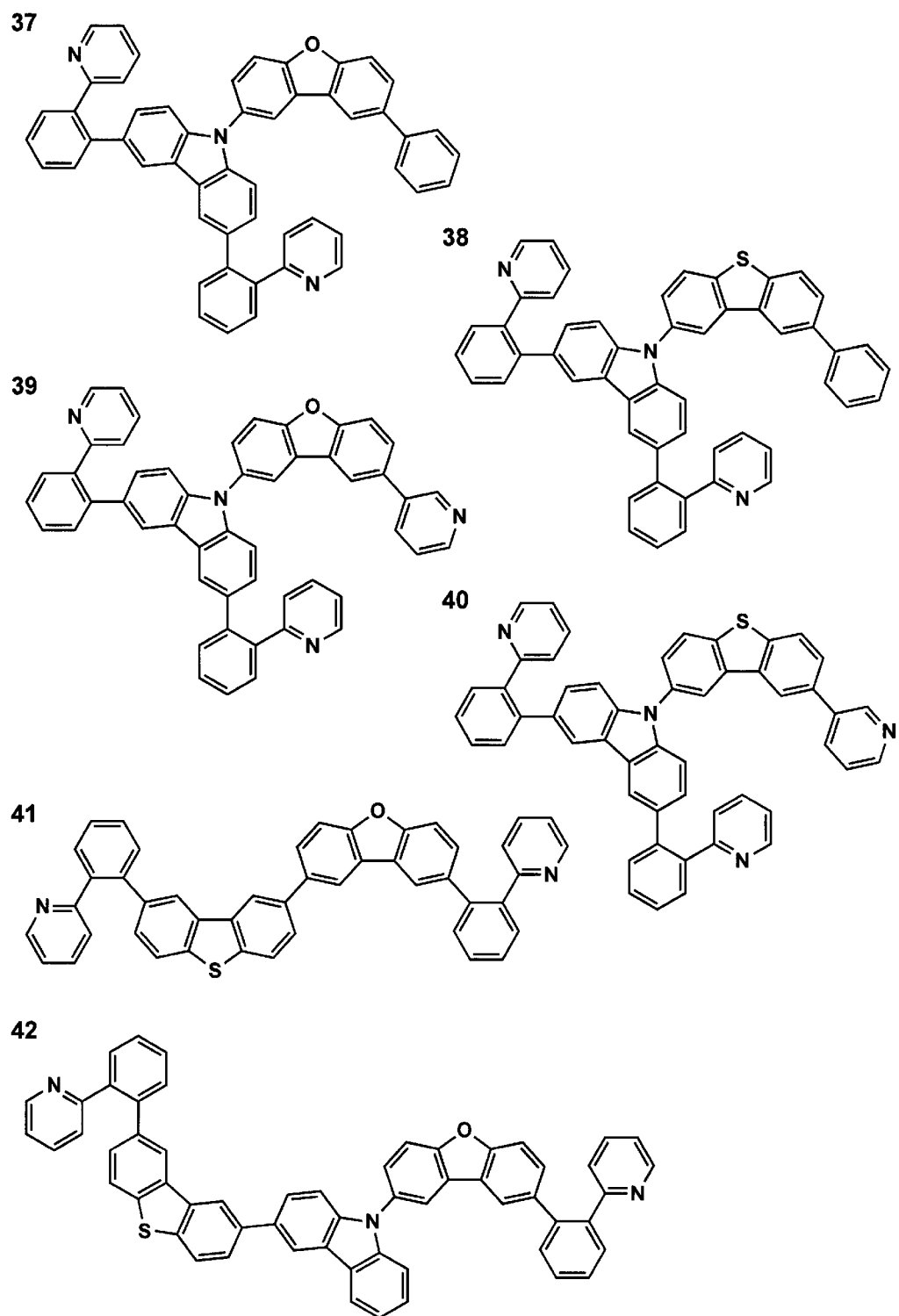
[0265]

[化19]



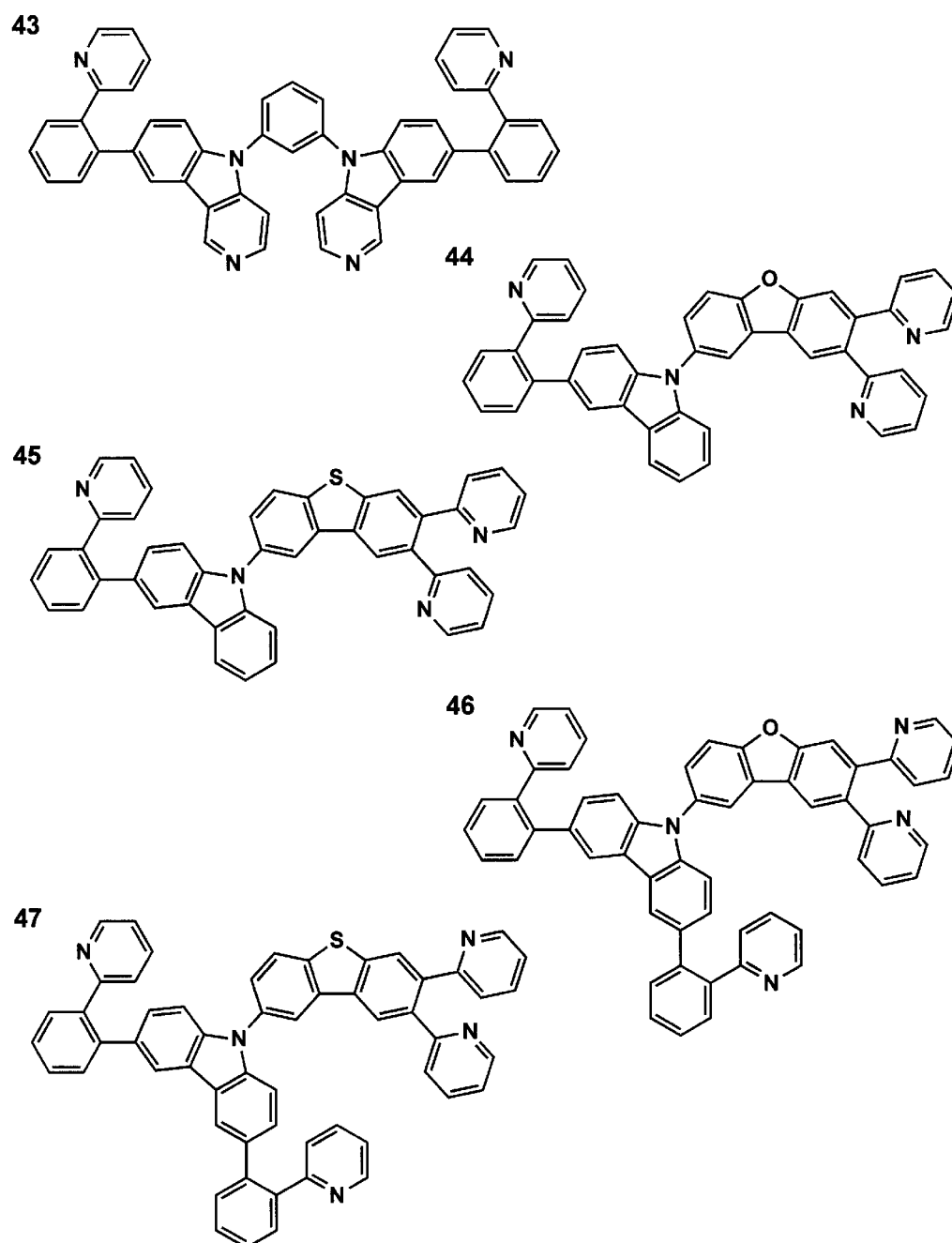
[0266]

[化20]



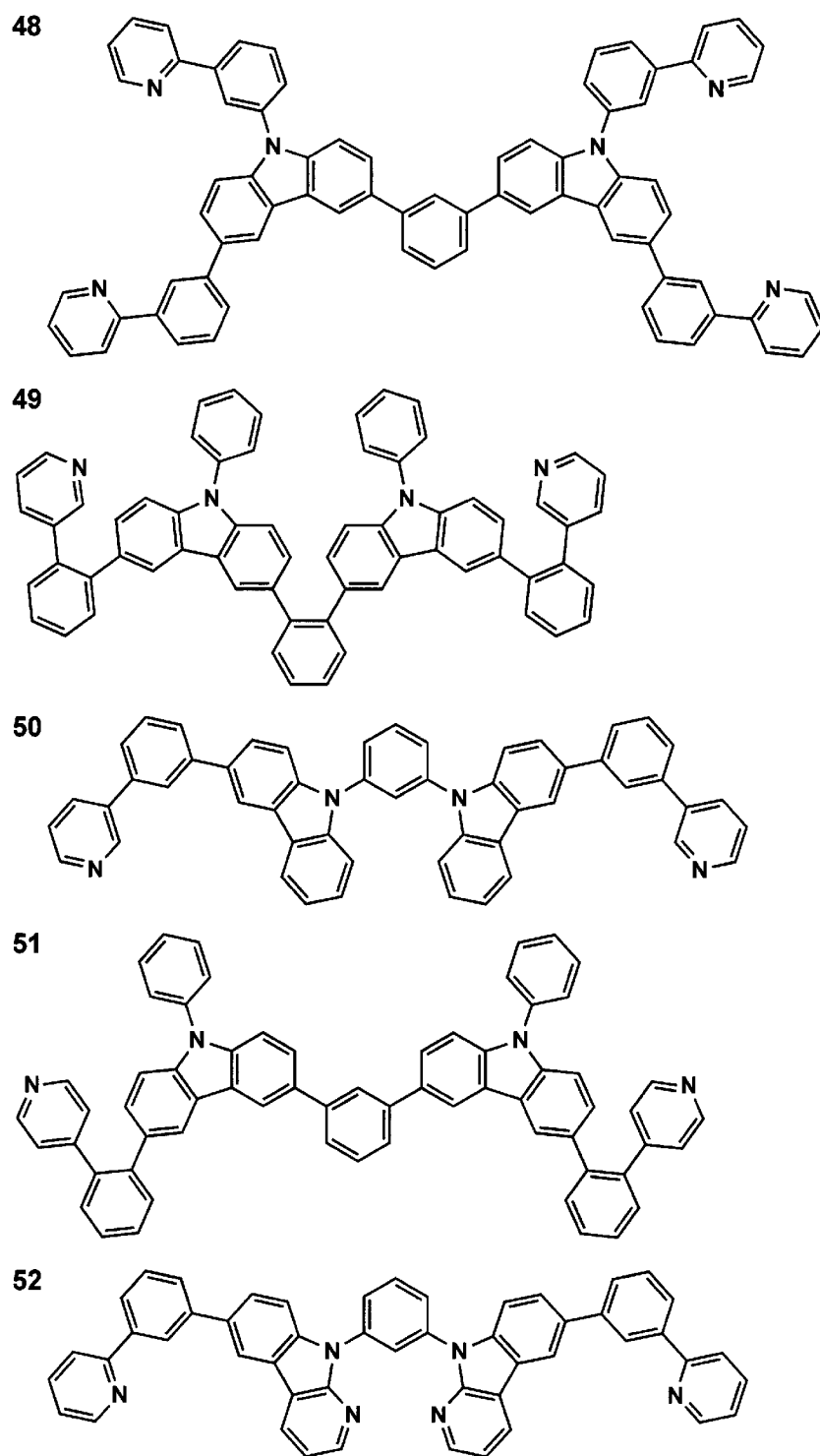
[0267]

[化21]



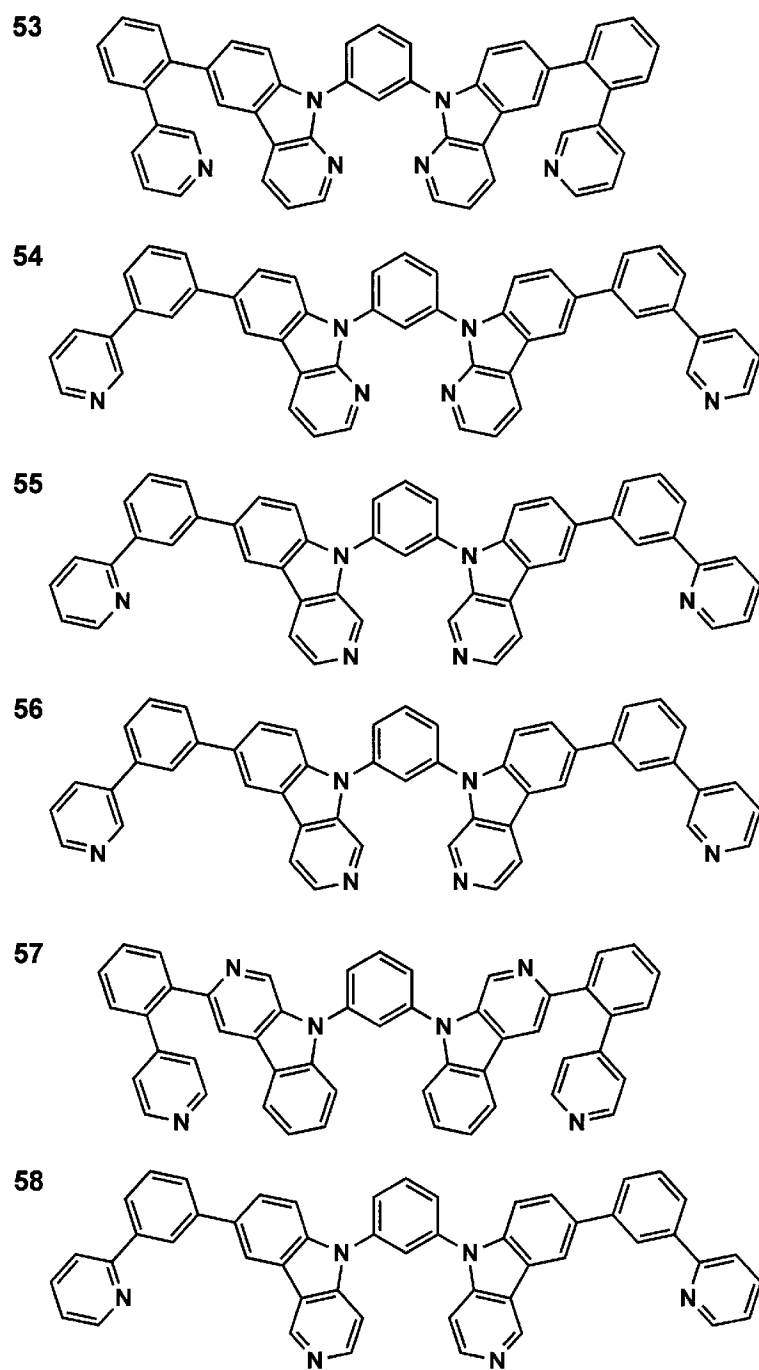
[0268]

[化22]



[0269]

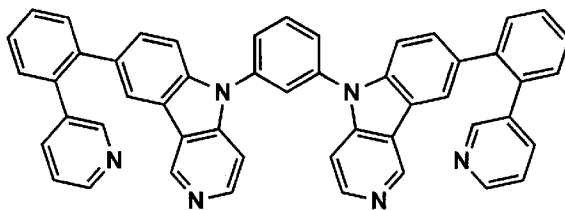
[化23]



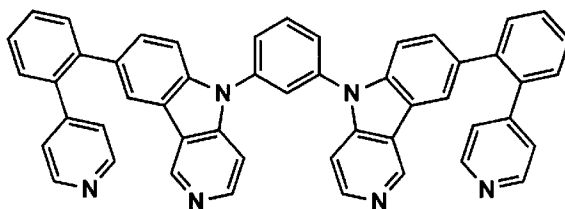
[0270]

[化24]

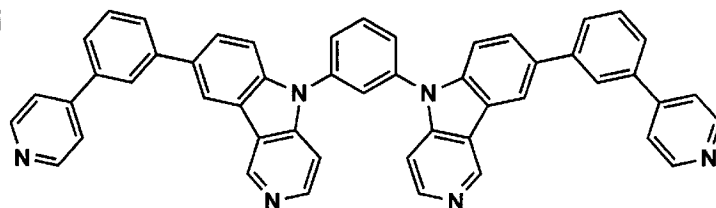
59



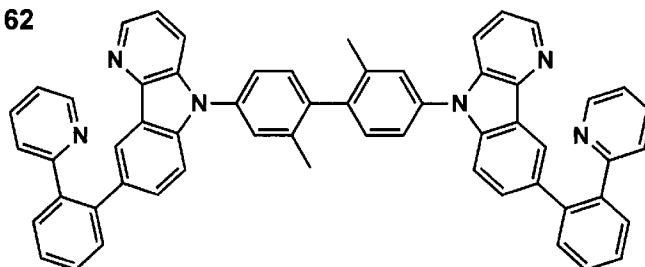
60



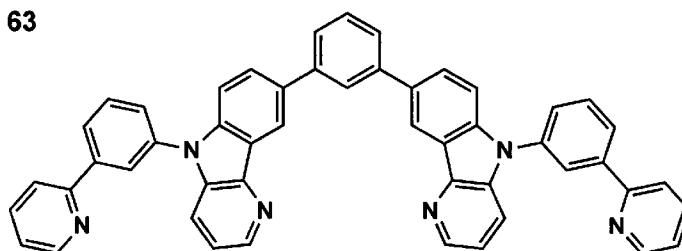
61



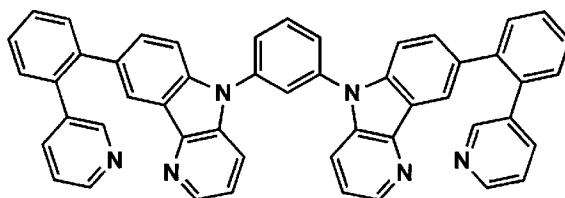
62



63



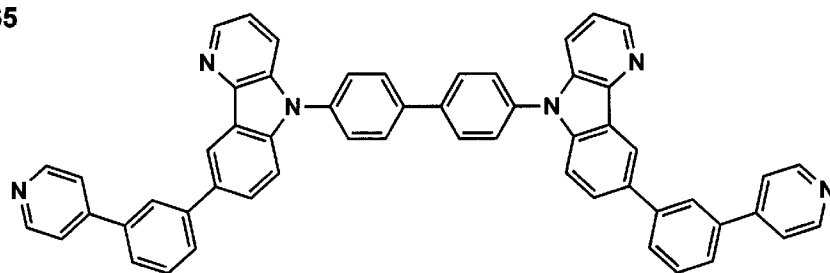
64



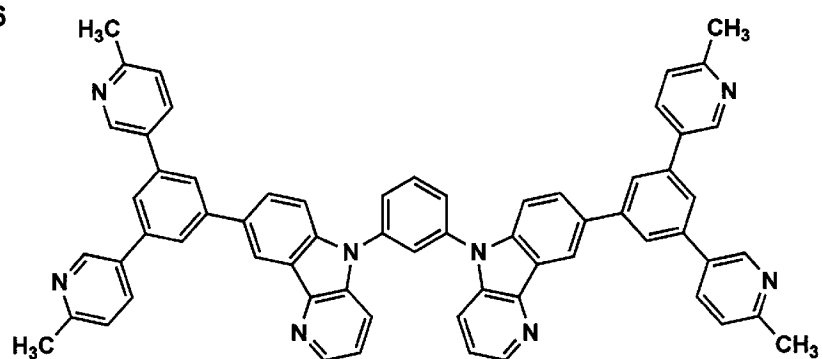
[0271]

[化25]

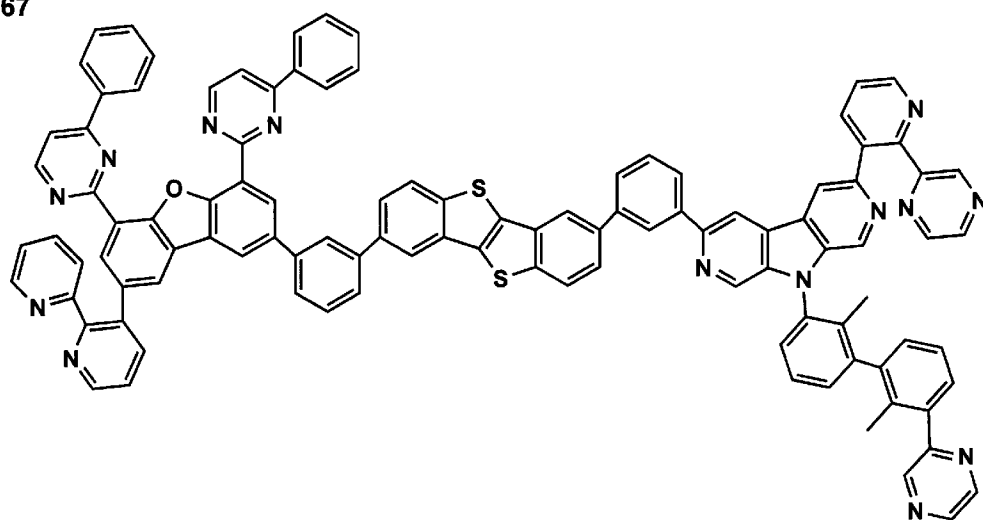
65



66



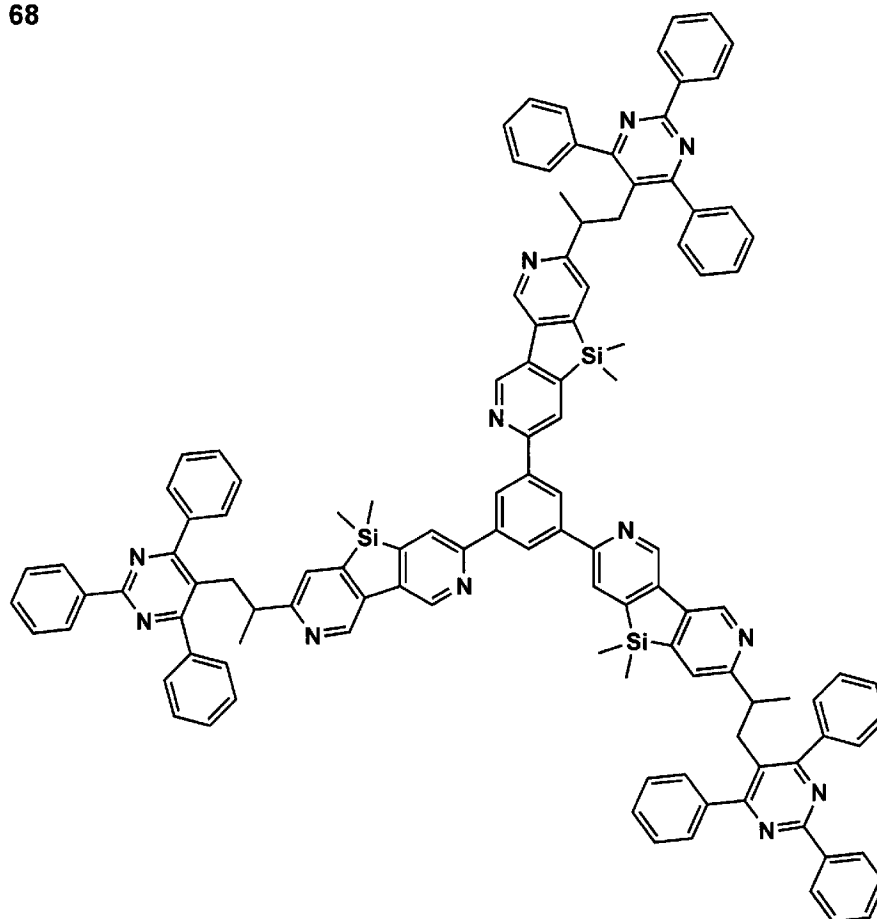
67



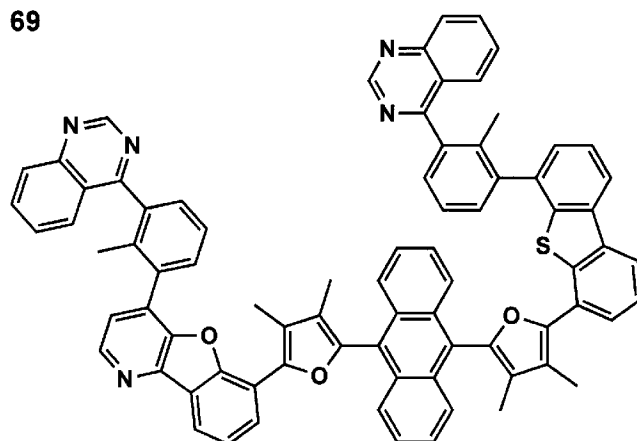
[0272]

[化26]

68



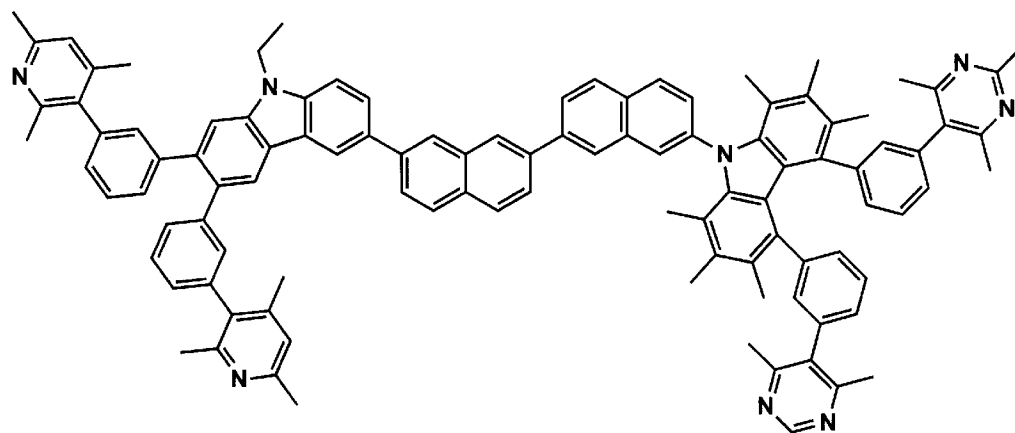
69



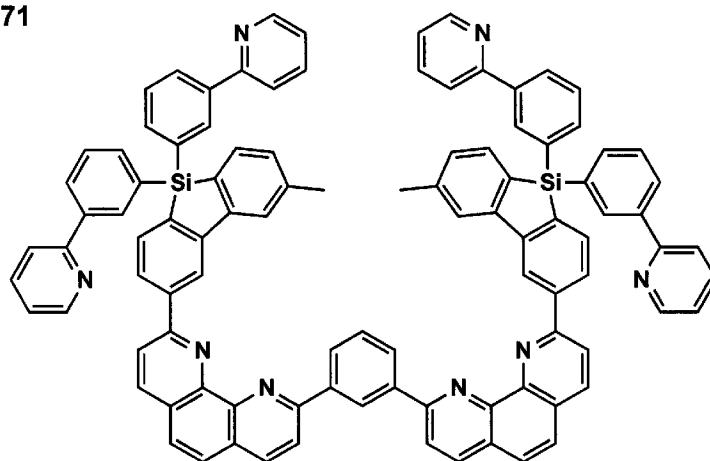
[0273]

[化27]

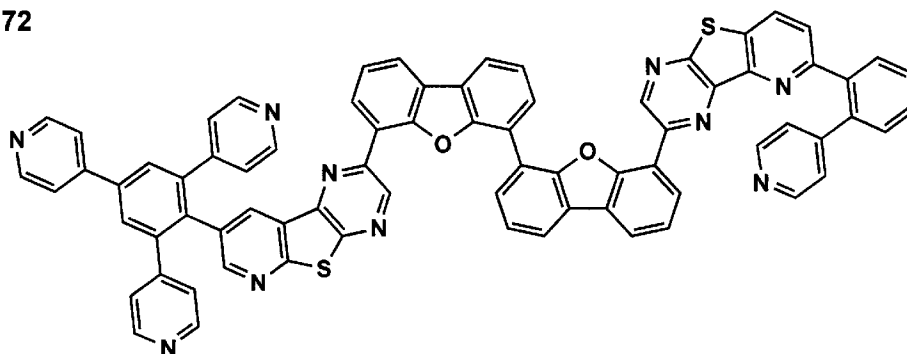
70



71



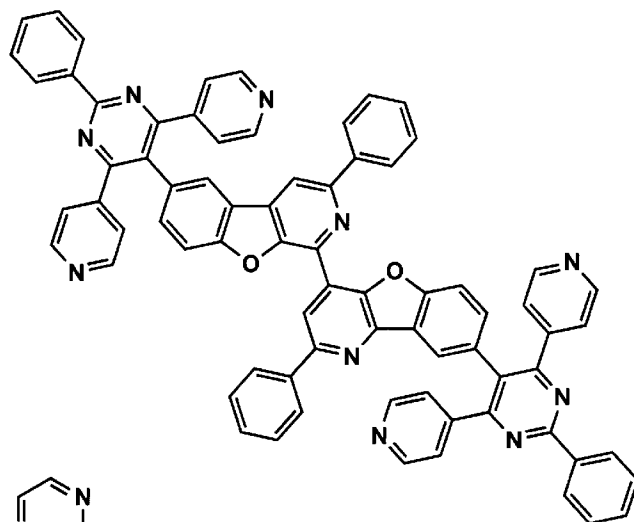
72



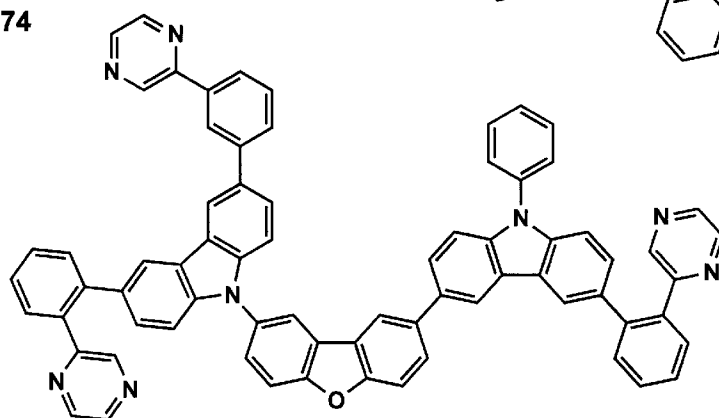
[0274]

[化28]

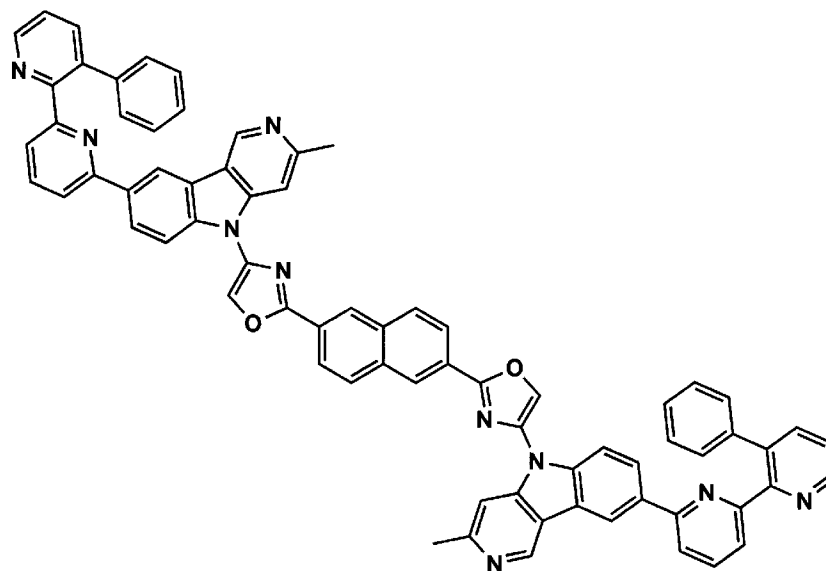
73



74



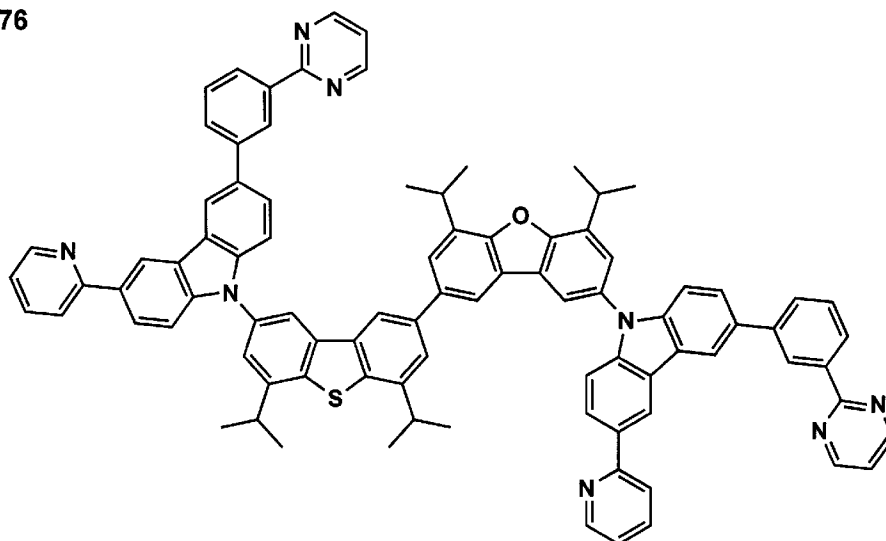
75



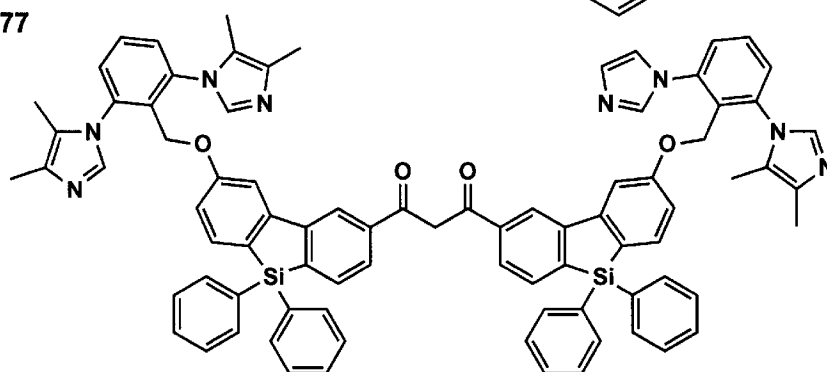
[0275]

[化29]

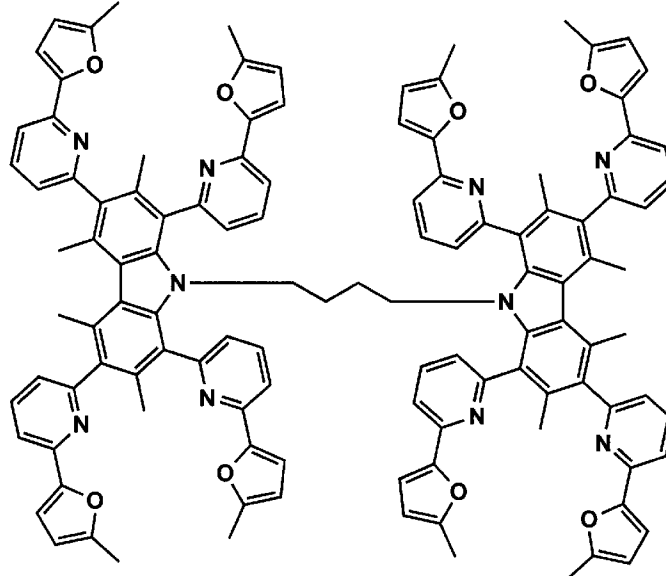
76



77

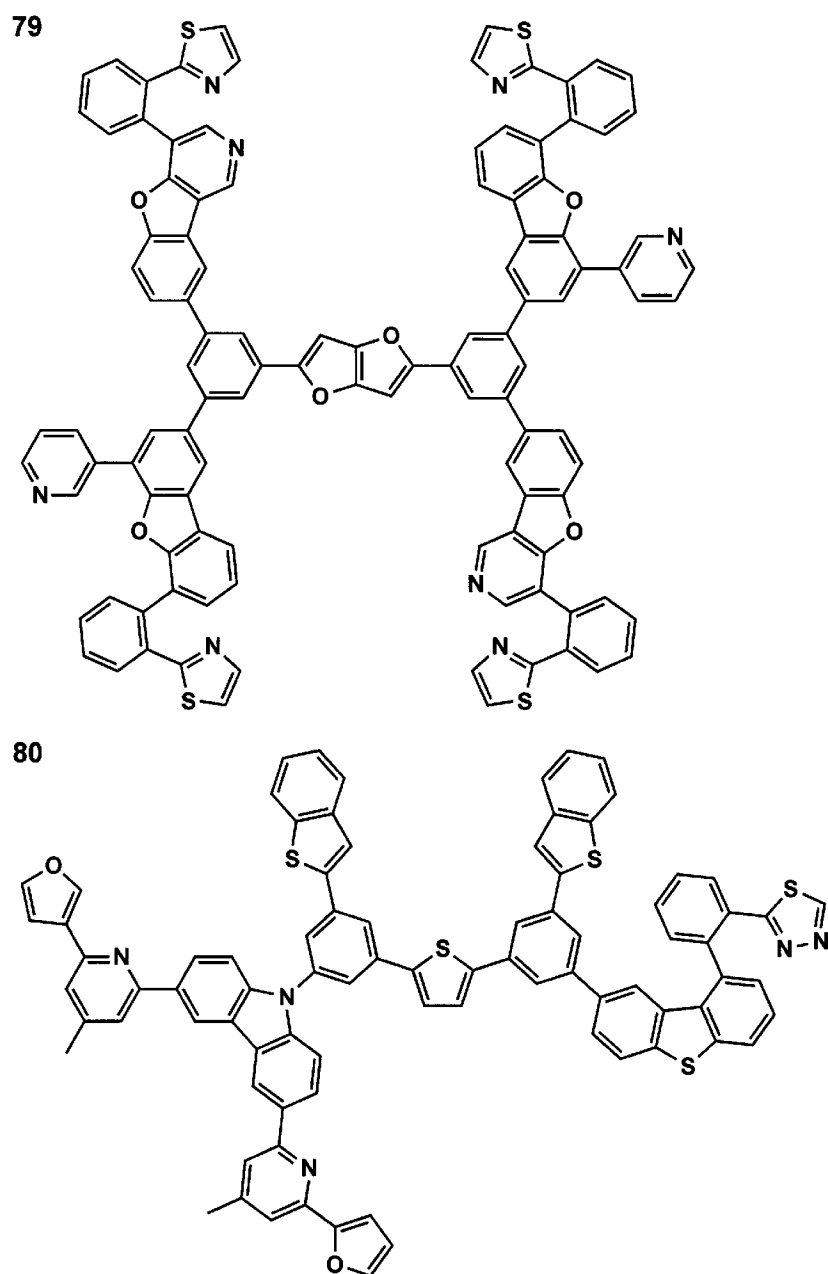


78



[0276]

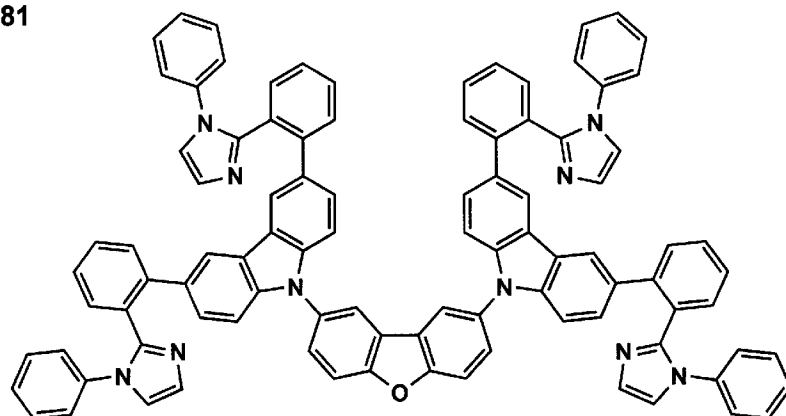
[化30]



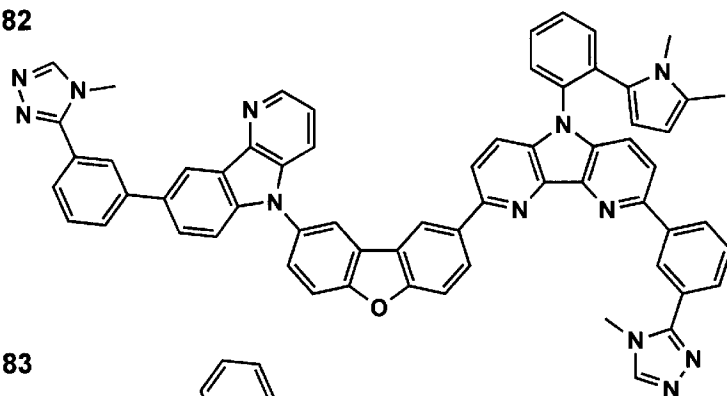
[0277]

[化31]

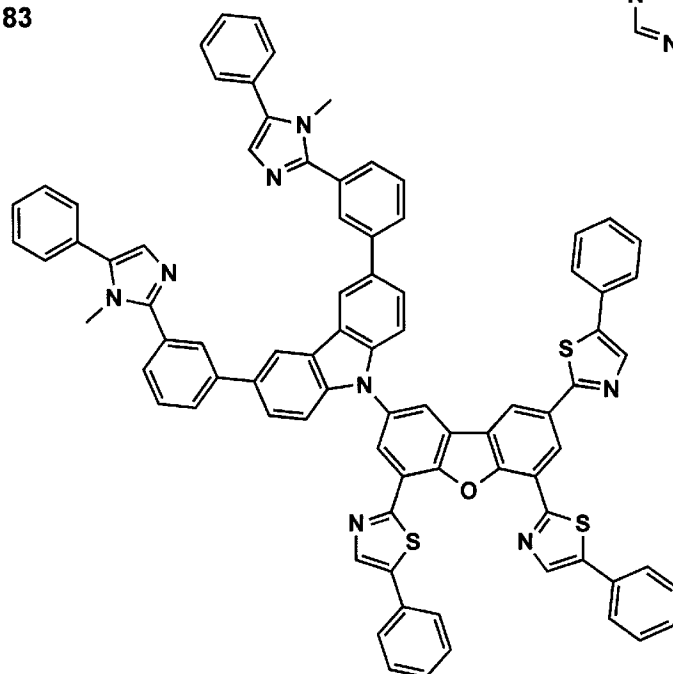
81



82



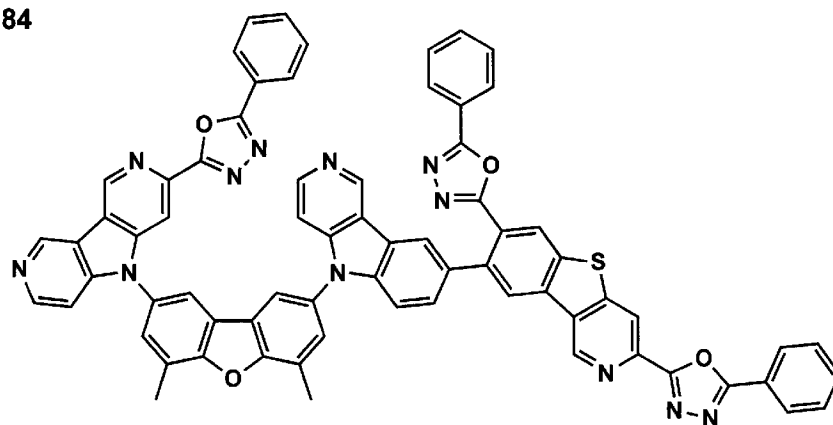
83



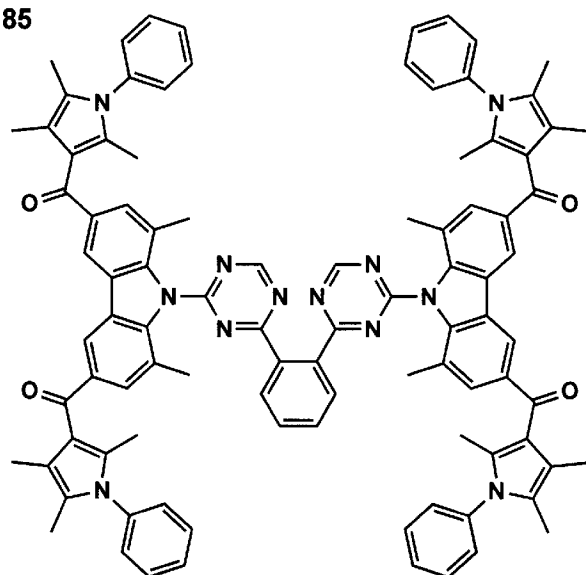
[0278]

[化32]

84



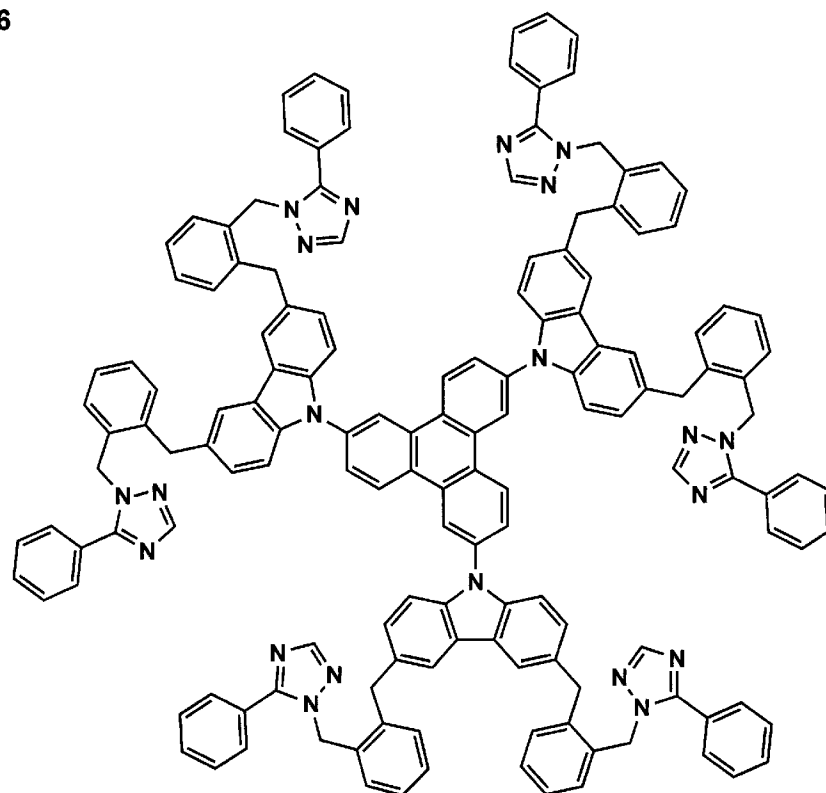
85



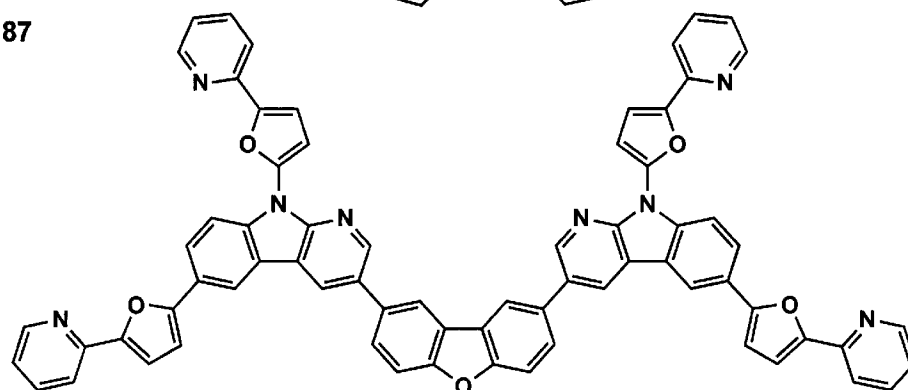
[0279]

[化33]

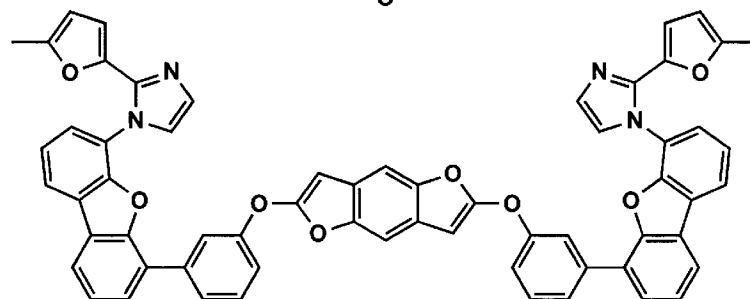
86



87



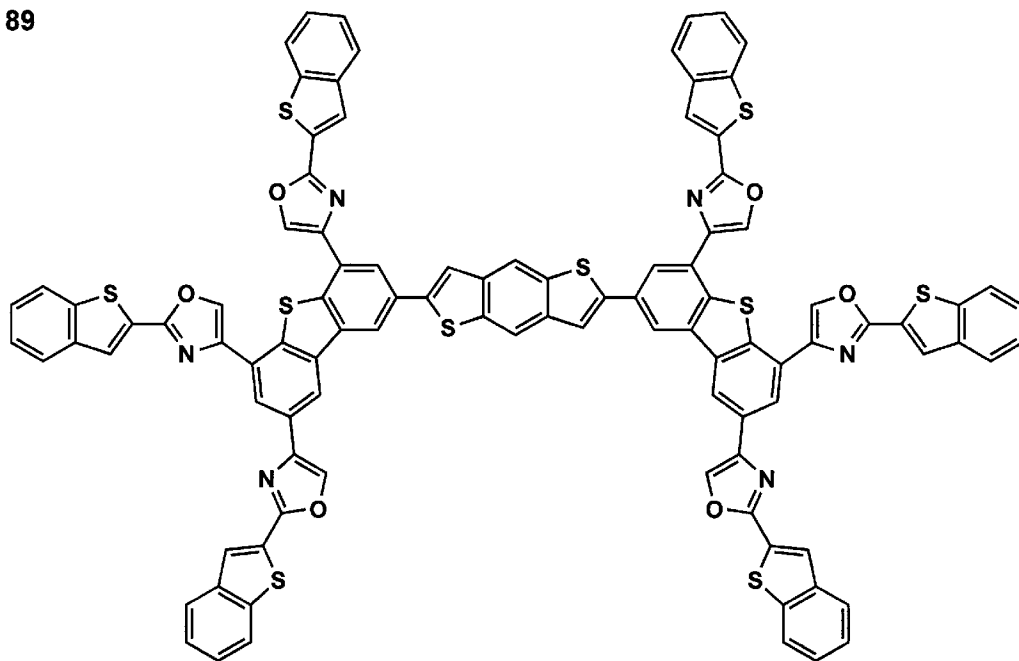
88



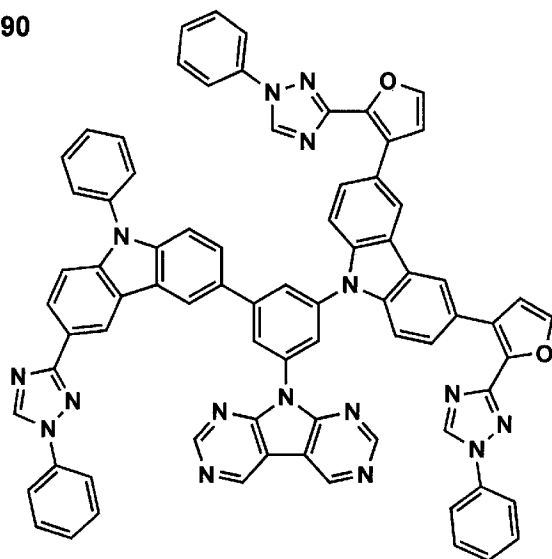
[0280]

[化34]

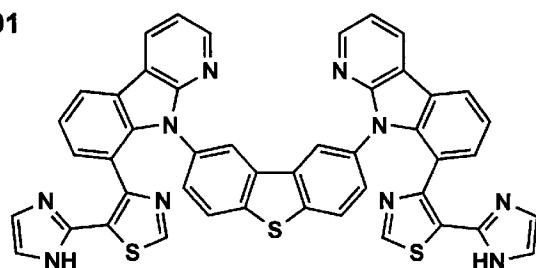
89



90



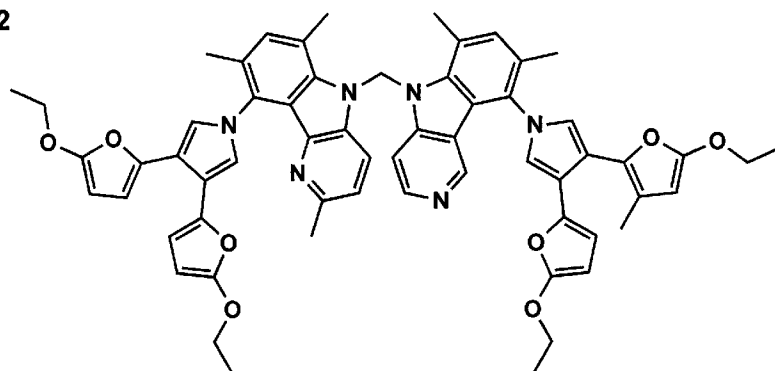
91



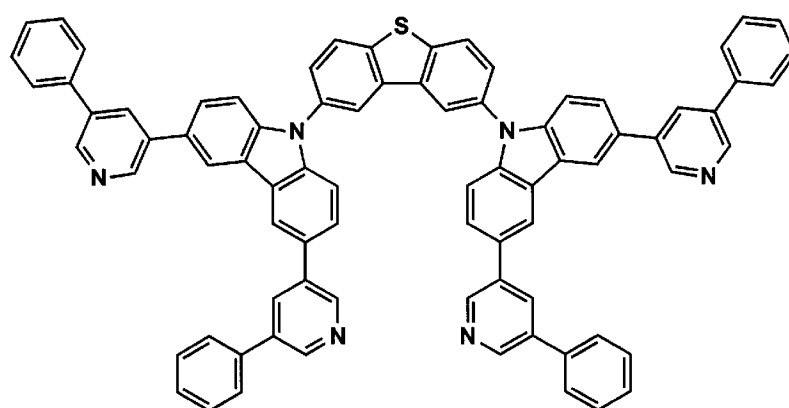
[0281]

[化35]

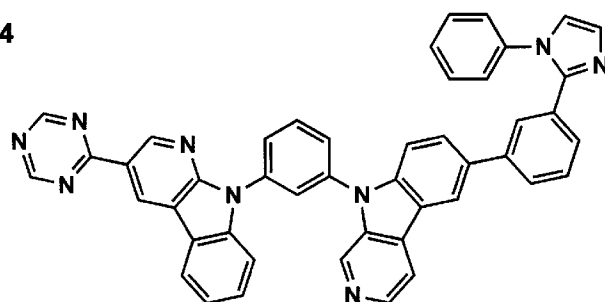
92



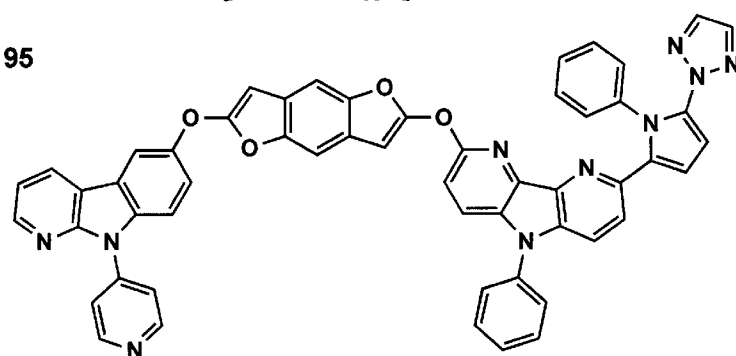
93



94

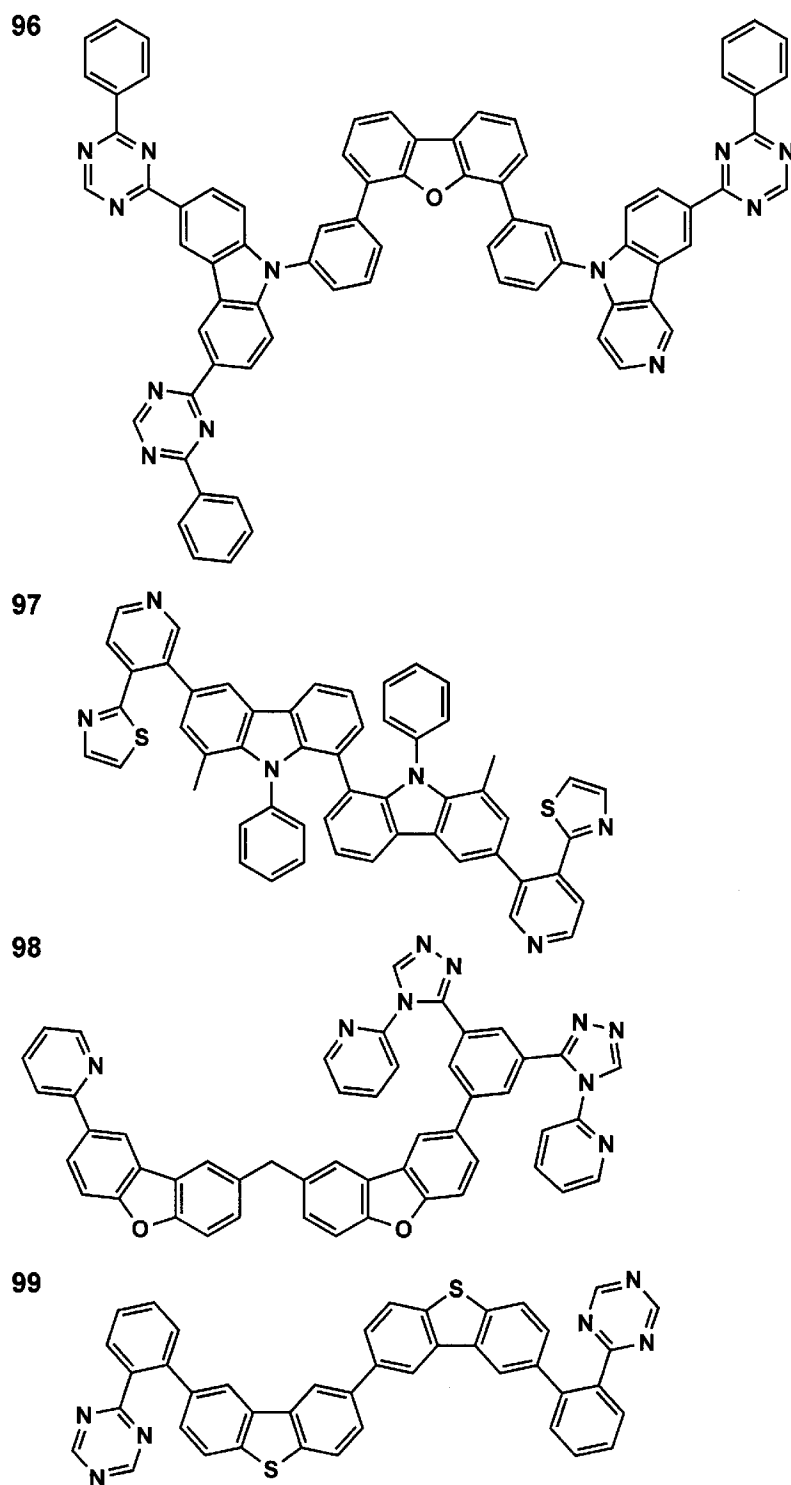


95



[0282]

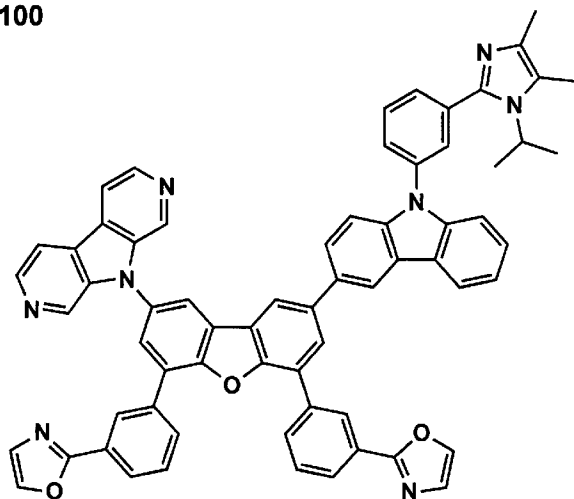
[化36]



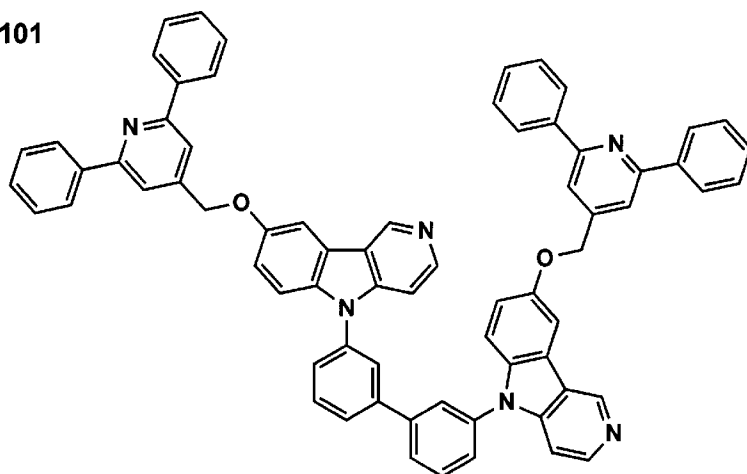
[0283]

[化37]

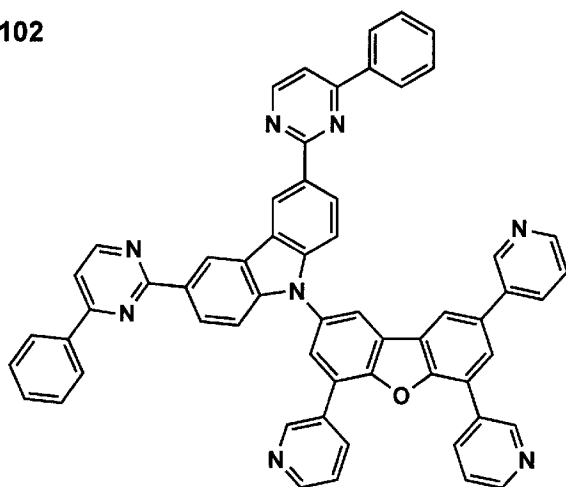
100



101



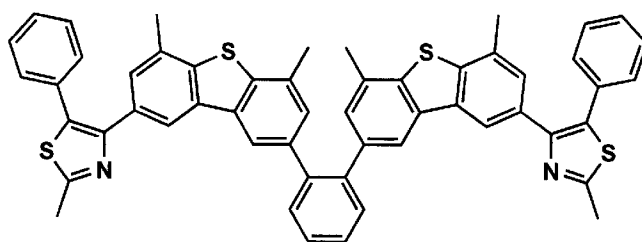
102



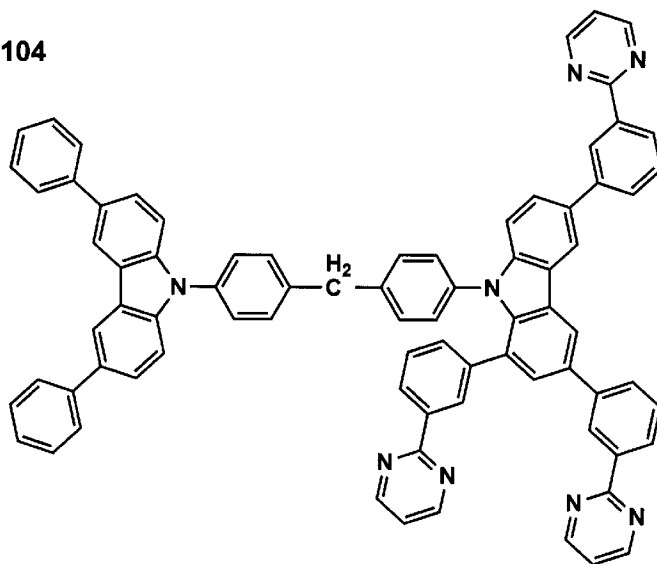
[0284]

[化38]

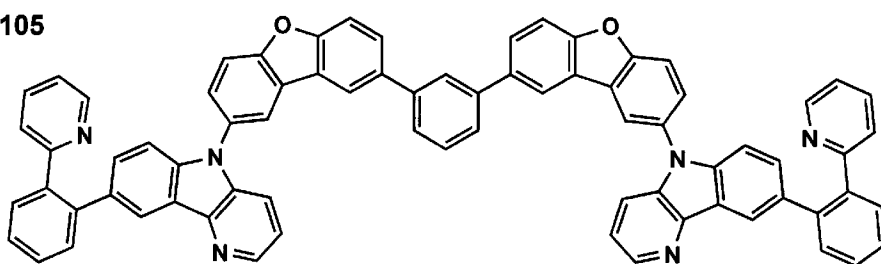
103



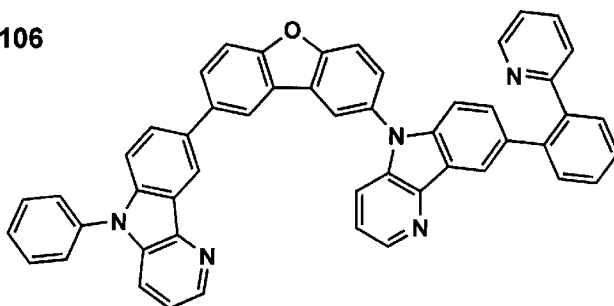
104



105



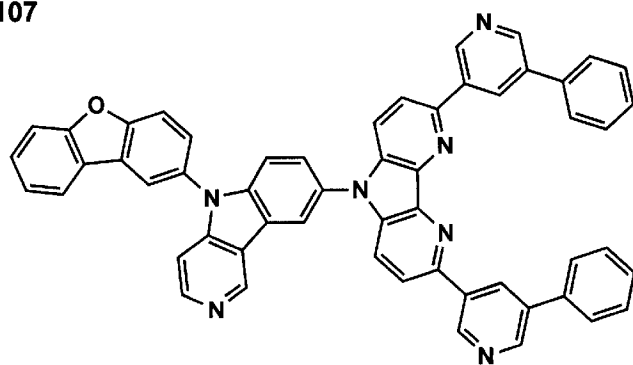
106



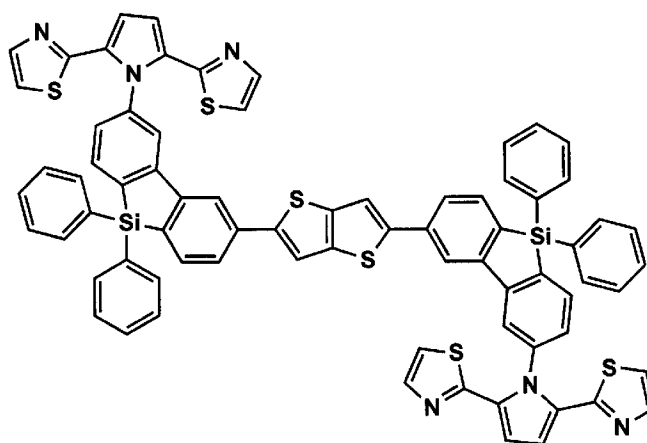
[0285]

[化39]

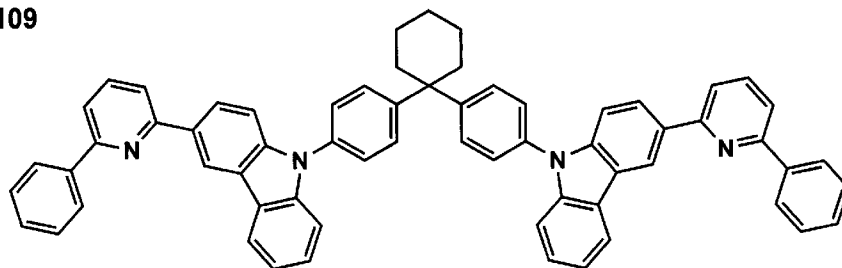
107



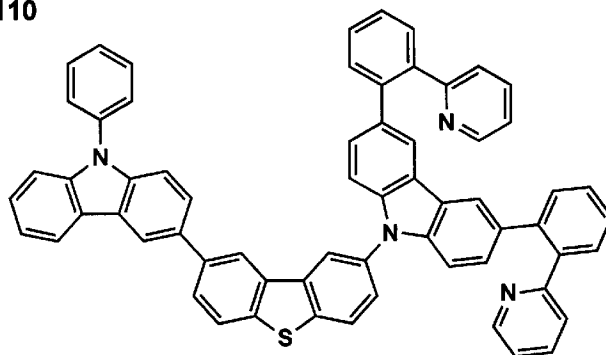
108



109

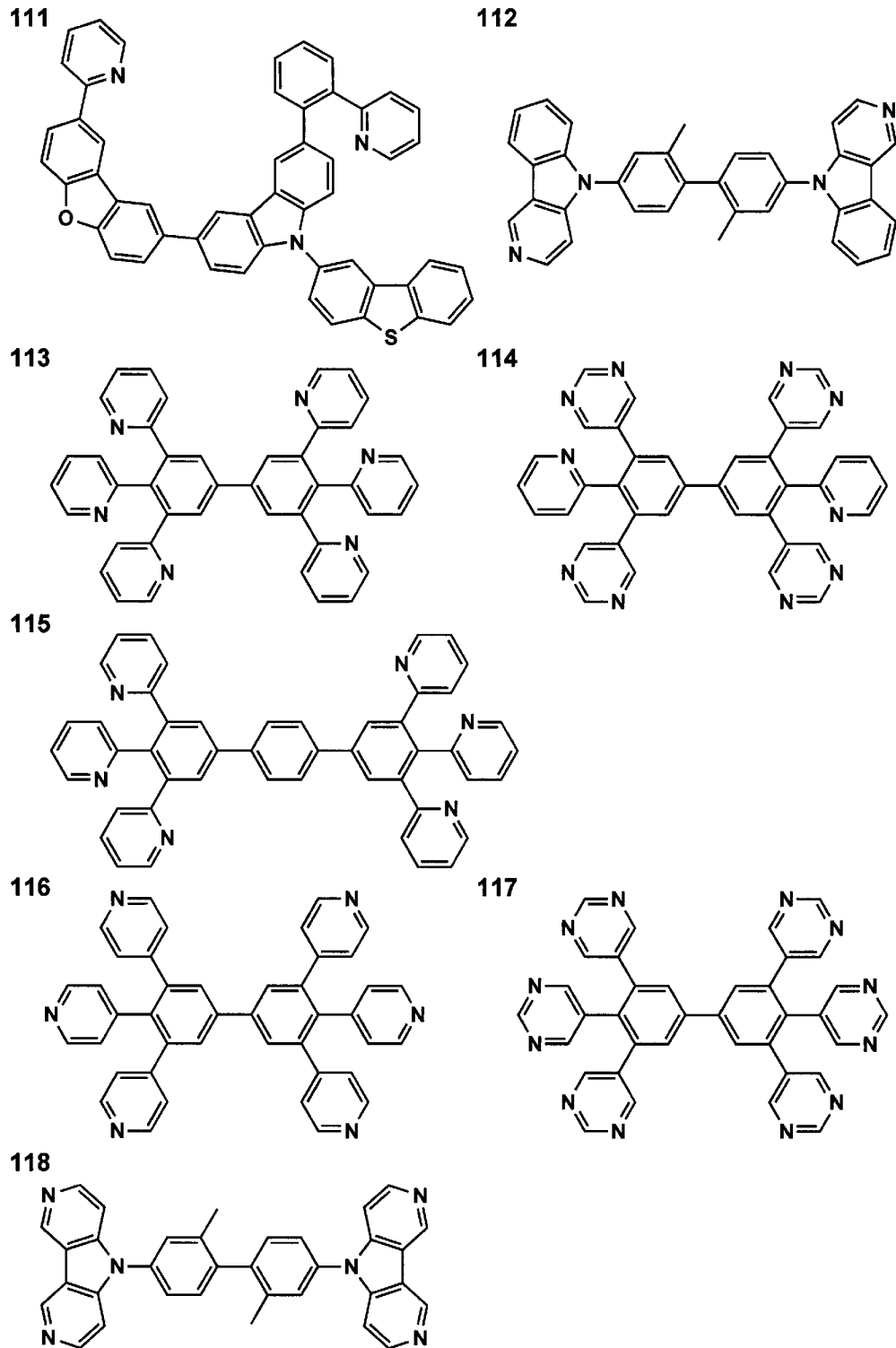


110



[0286]

[化40]



[0287] (窒素原子含有層の形成方法)

本発明に係る窒素原子含有層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、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、E B法など）、スパッタ法、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。

[0288] 特に、複数の化合物を用いて窒素原子含有層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。化合物を溶解させる溶媒が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含有層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。

[0289] [発光ユニット]

本発明の有機EL素子においては、発光ユニット4は、第1電極と第2電極との間に二つ以上の発光ユニットを積層した構造を有し、二つ以上の発光ユニット間は中間電極層で分離された構造であることを特徴とする。本発明においては、三つ以上の発光ユニットが積層され、それぞれの発光ユニットが、青発光ユニット、緑発光ユニット、赤発光ユニットで構成され、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。

[0290] 本発明に係る発光ユニット4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3側から順に、「正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／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有機発光層（以下、単に発光層ともいう。）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。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。また発光ユニット4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。

[0291] 発光ユニット4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、発光ユニットが形成されていてもよい。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能してもよい。

[0292] さらに、発光ユニット4は、前記図1～図6で例示したように、二つの発光ユニットが積層された構成であっても、三つの発光ユニットが積層され、異なる色の発光光hが得られるように構成されていてもよい。

[0293] 以下、発光ユニット4を構成する各層について、発光層、注入層、正孔輸送層、電子輸送層、阻止層の順に説明する。

[0294] (発光層)

有機EL素子(EL)の発光ユニット4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。

[0295] 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。

[0296] 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。

[0297] 発光層の厚さの総和は、1～100nm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1～30nm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。

[0298] 複数の層を積層した構成の発光層の場合、個々の発光層の厚さとしては、1～50nmの範囲内に調整することが好ましく、さらに好ましくは1～20nm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、赤のそれぞれの発光色に対応する場合は、青、緑、赤の各発光層の厚さの関係について特に制限されない。

[0299] 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・ブロジェット、Langmuir Blodgett法）、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。

[0300] 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）、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。

[0301] 〈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。

[0302] 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、或いは、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。

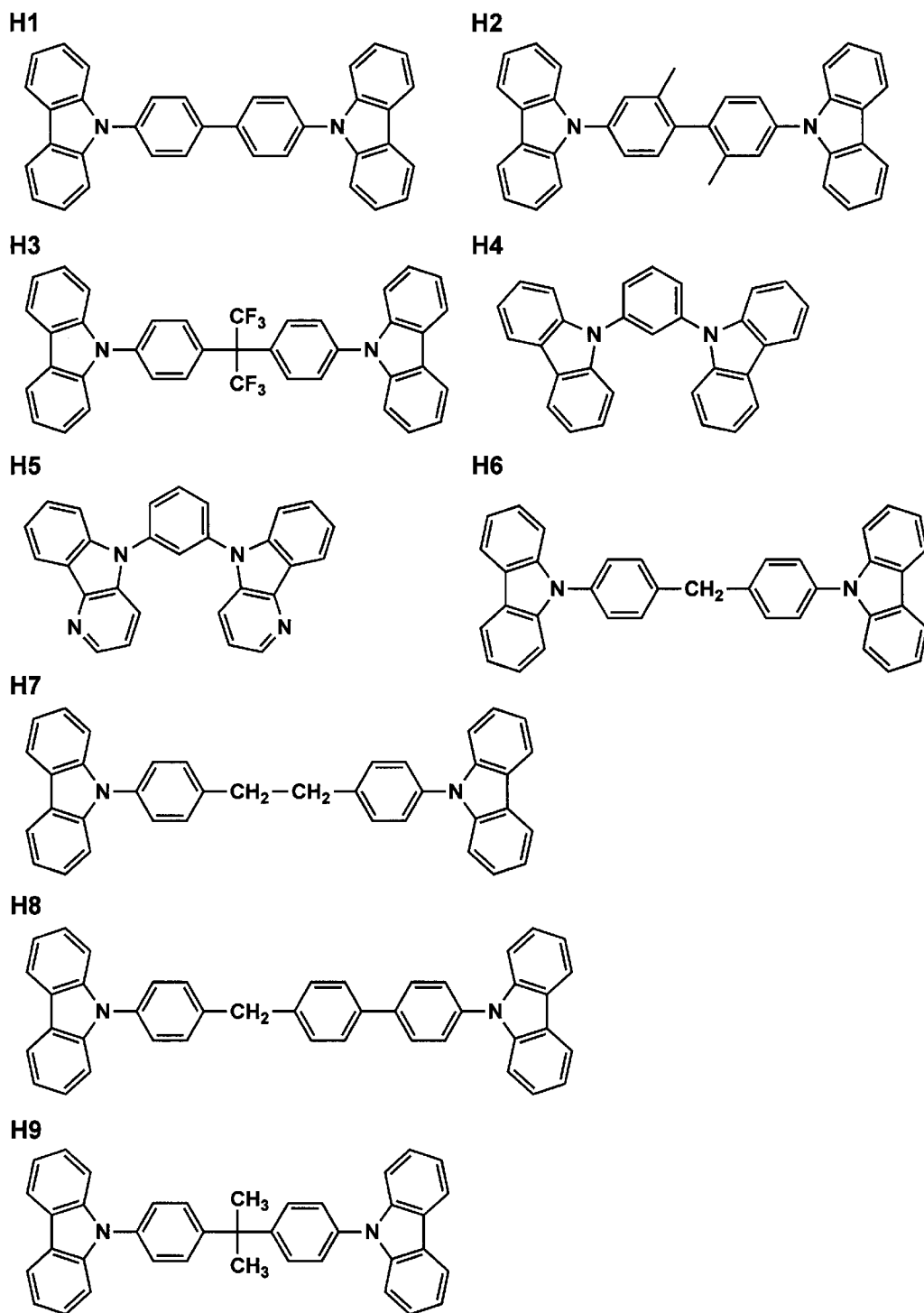
[0303] 発光層に用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

[0304] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、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。

[0305] 以下に、発光ユニット4に適用可能なホスト化合物の具体例として、H1

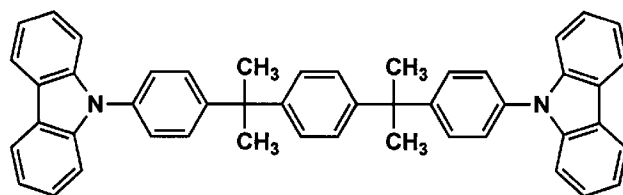
～H 7 9を示すが、これらに限定されない。なお、ホスト化合物H 6 8～H 7 9において、x 及びy はランダム共重合体の比率を表す。その比率は、例えば、 $x : y = 1 : 10$ などとすることができる。

[0306] [化41]

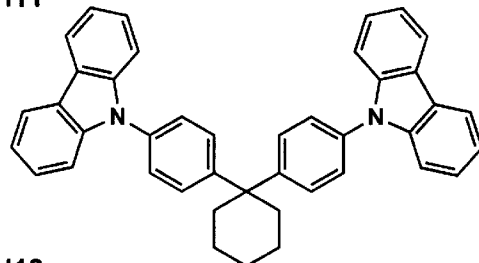


[0307] [化42]

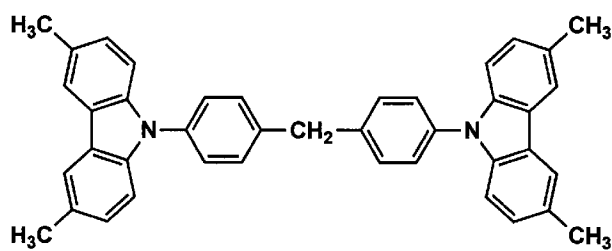
H10



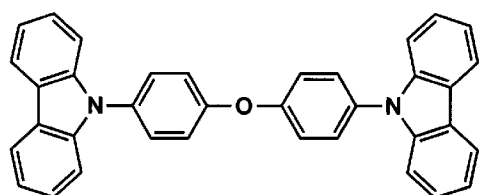
H11



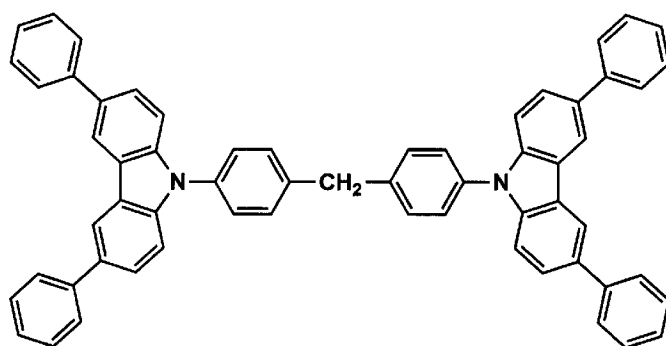
H12



H13

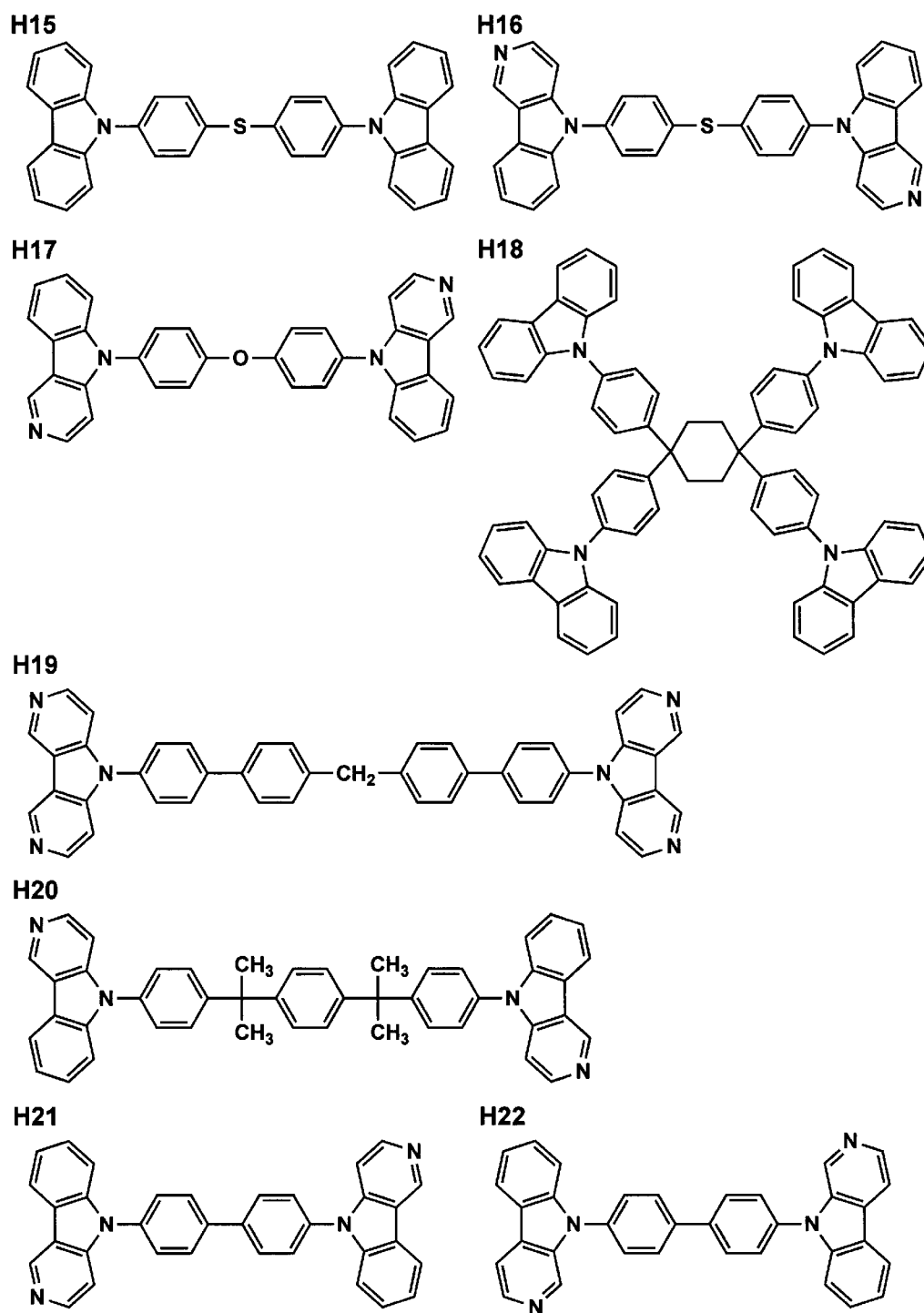


H14



[0308]

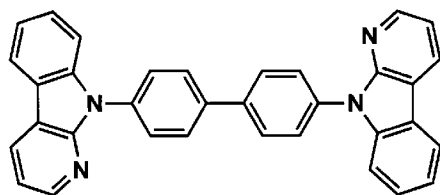
[化43]



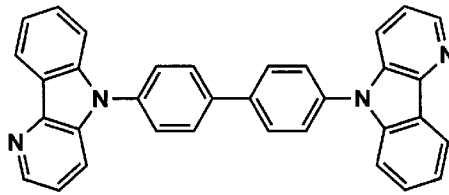
[0309]

[化44]

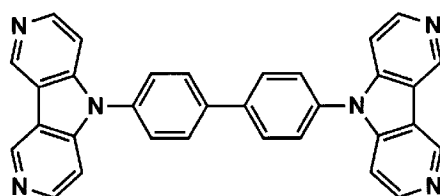
H23



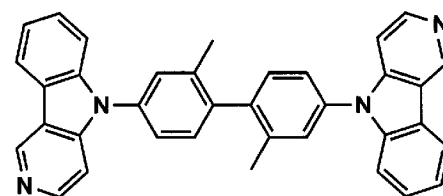
H24



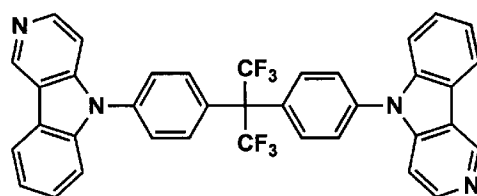
H25



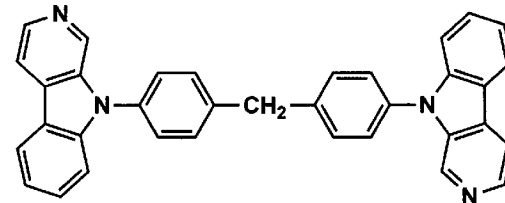
H26



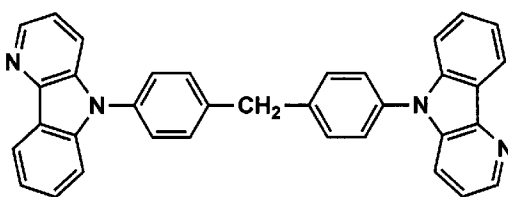
H27



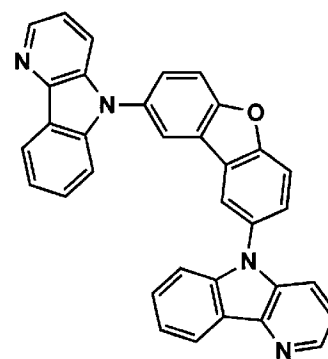
H28



H29

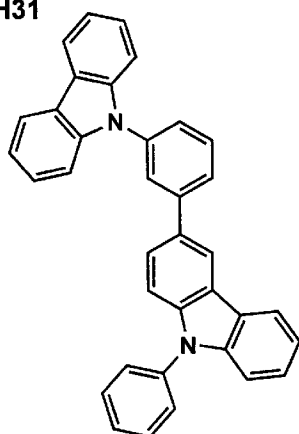
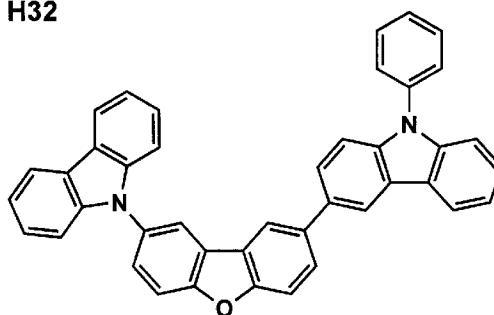
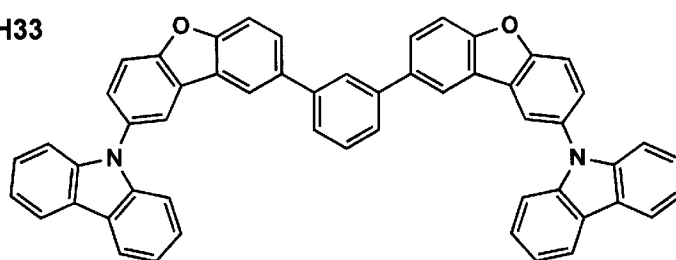


H30



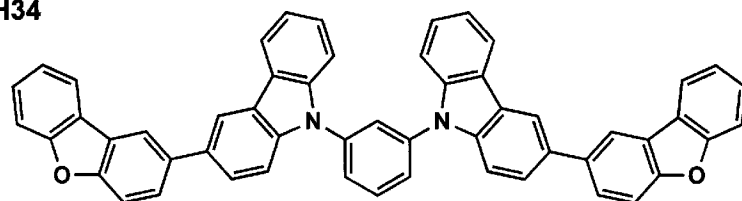
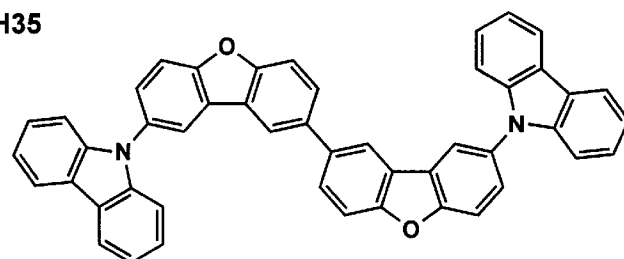
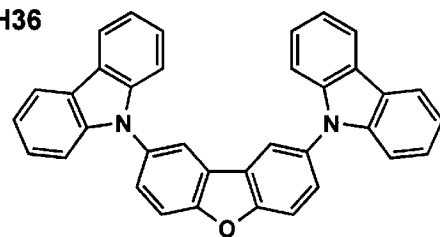
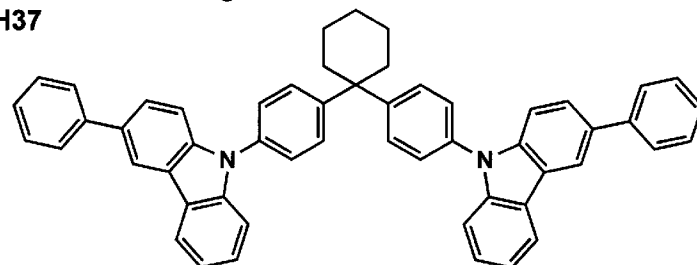
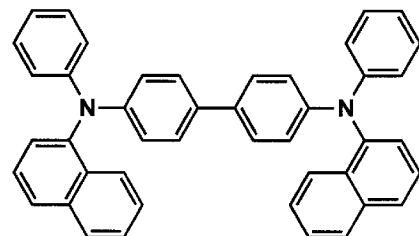
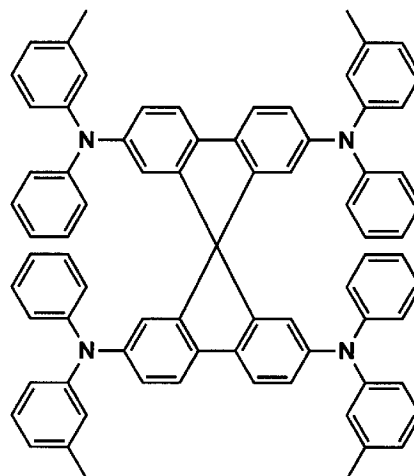
[0310]

[化45]

H31**H32****H33**

[0311]

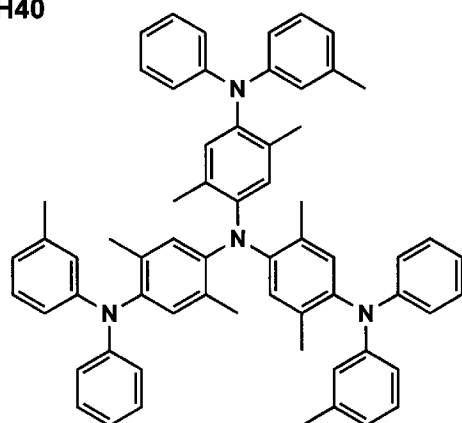
[化46]

H34**H35****H36****H37****H38****H39**

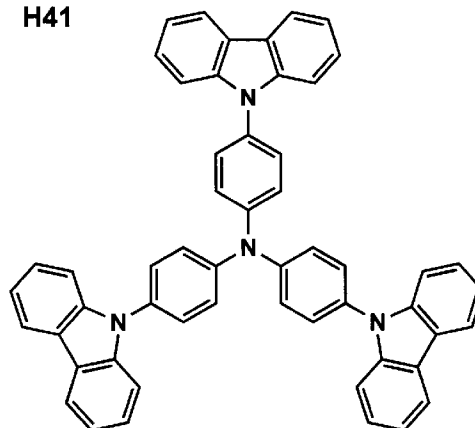
[0312]

[化47]

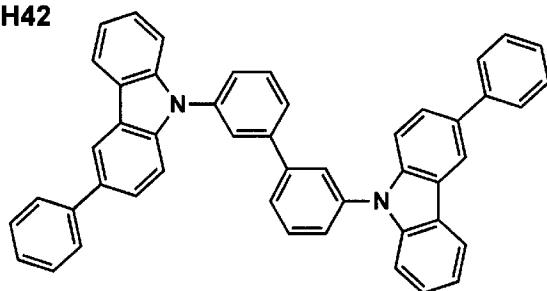
H40



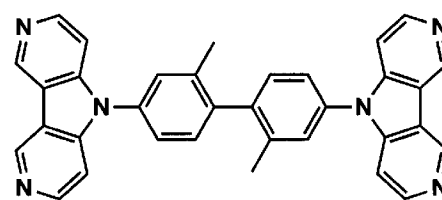
H41



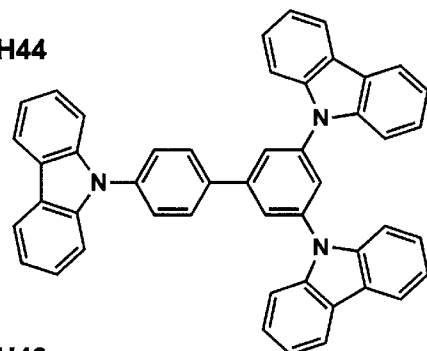
H42



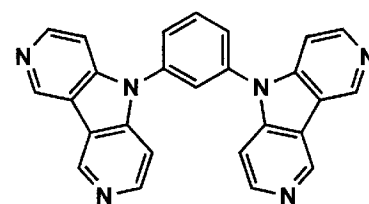
H43



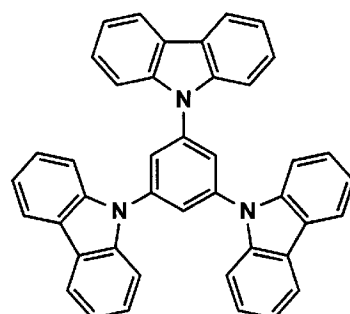
H44



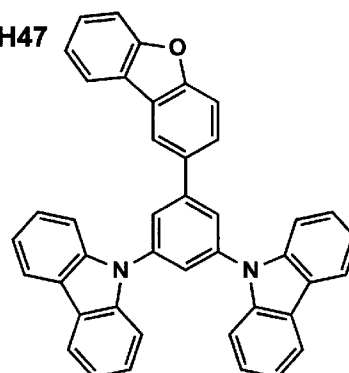
H45



H46



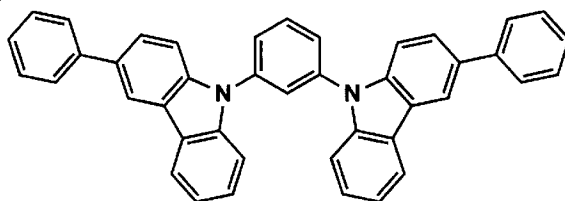
H47



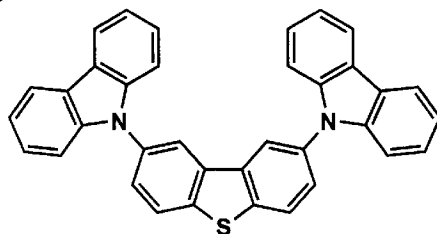
[0313]

[化48]

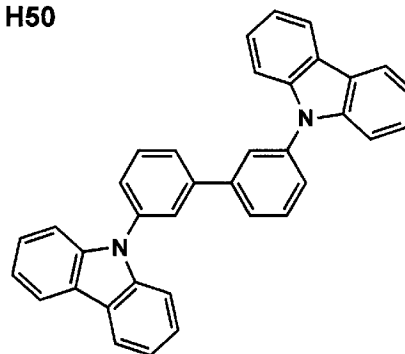
H48



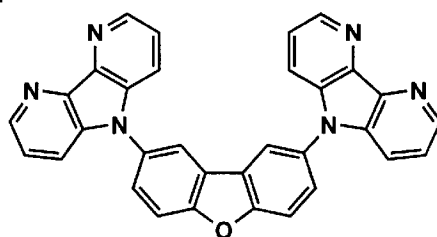
H49



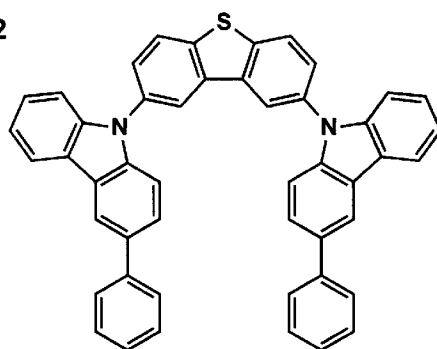
H50



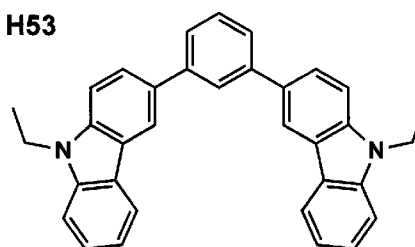
H51



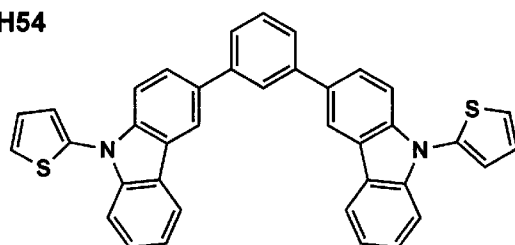
H52



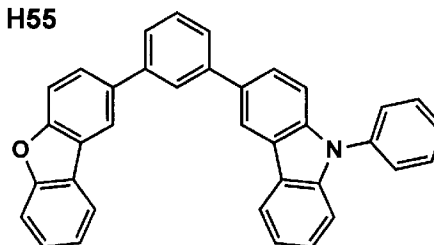
H53



H54



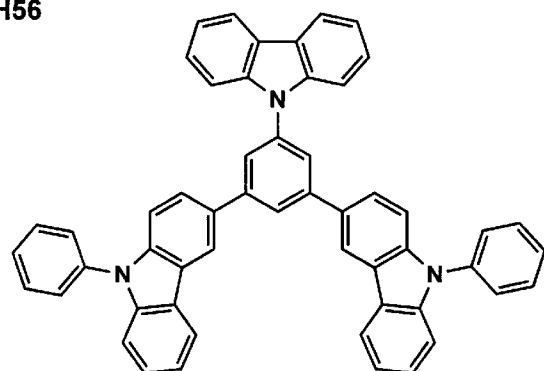
H55



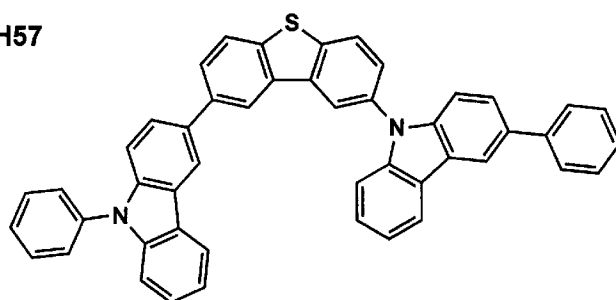
[0314]

[化49]

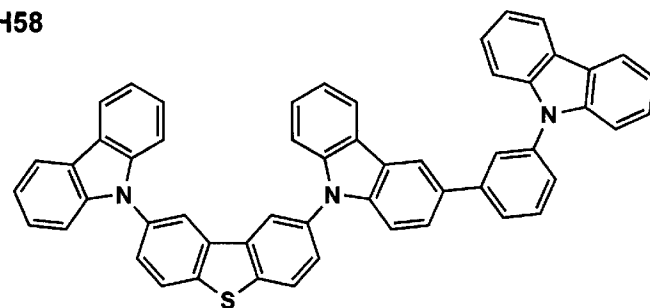
H56



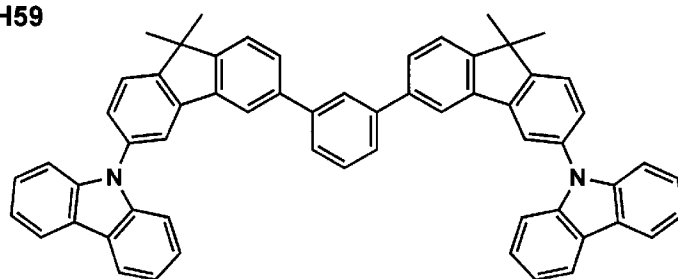
H57



H58



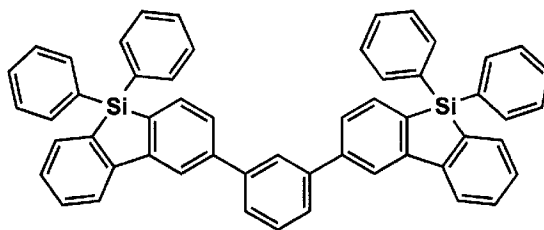
H59



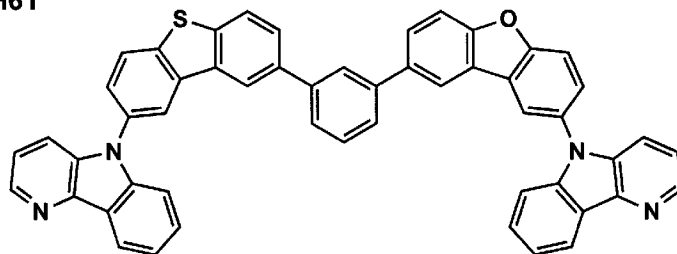
[0315]

[化50]

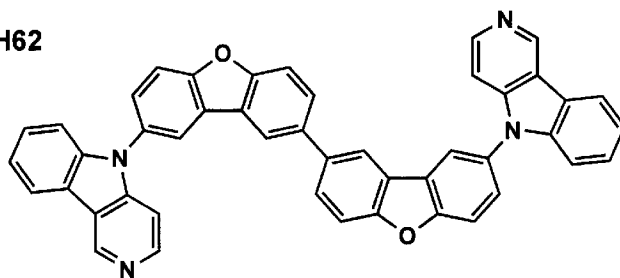
H60



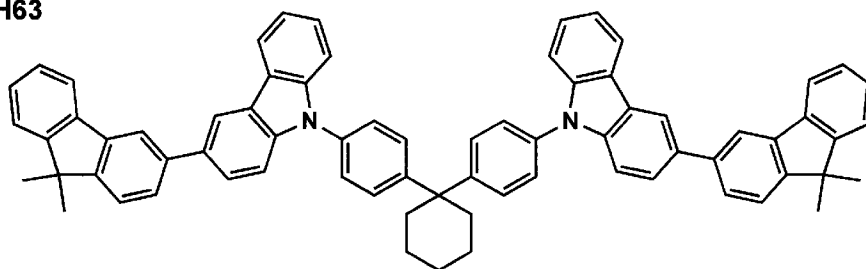
H61



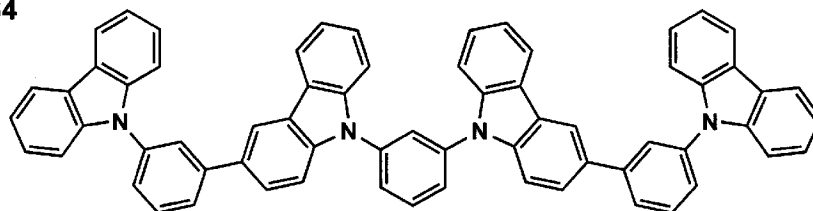
H62



H63

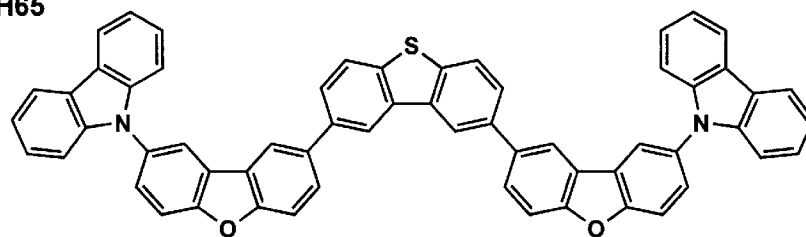
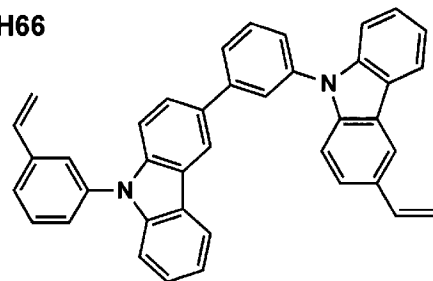


H64

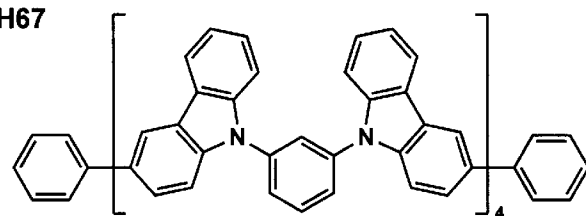


[0316]

[化51]

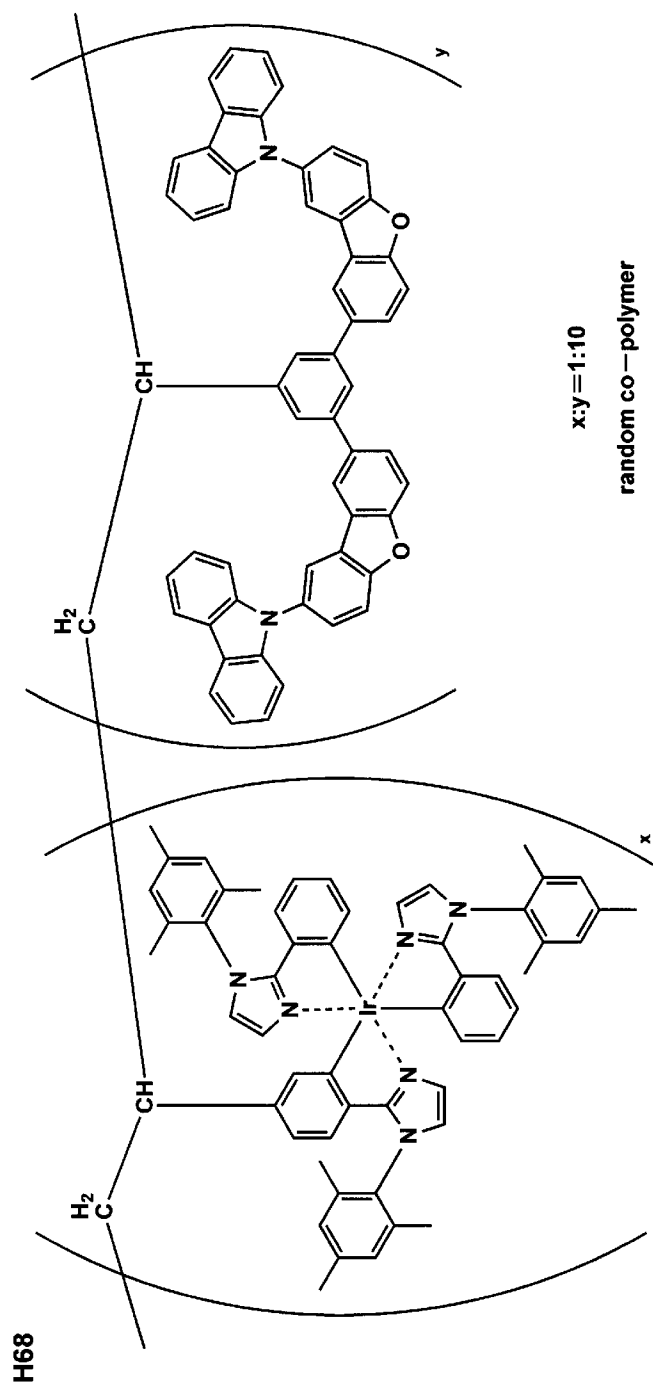
H65**H66**

H67



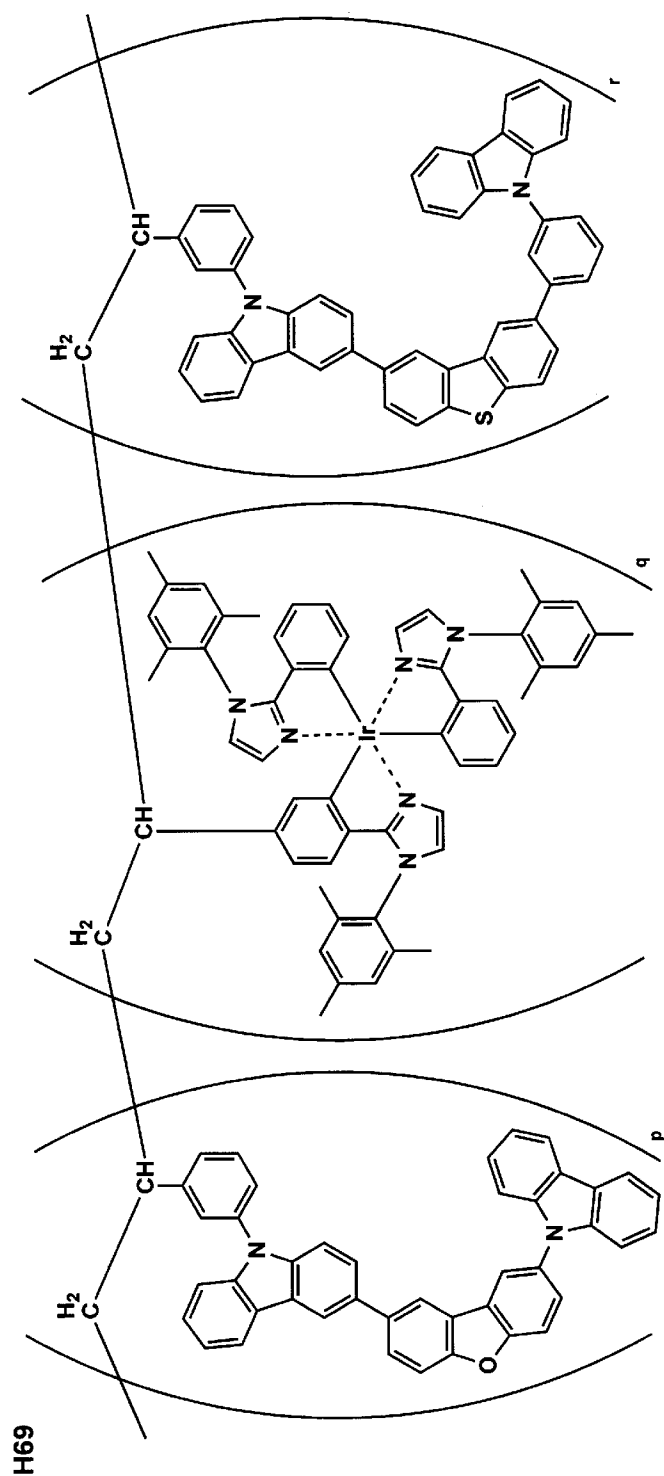
[0317]

[化52]



[0318]

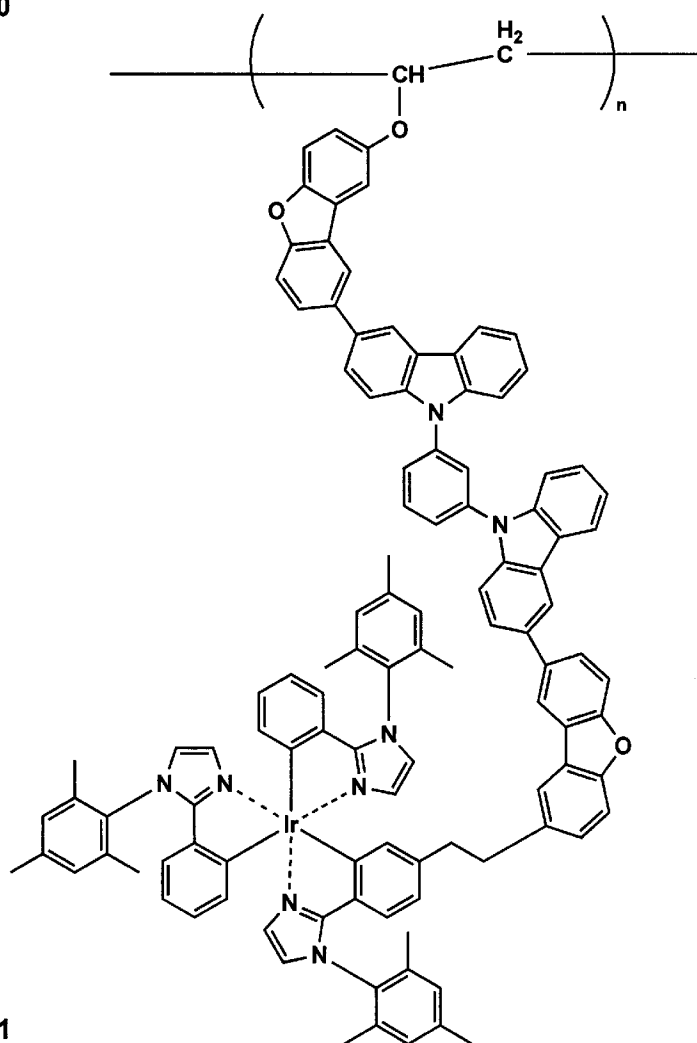
[化53]



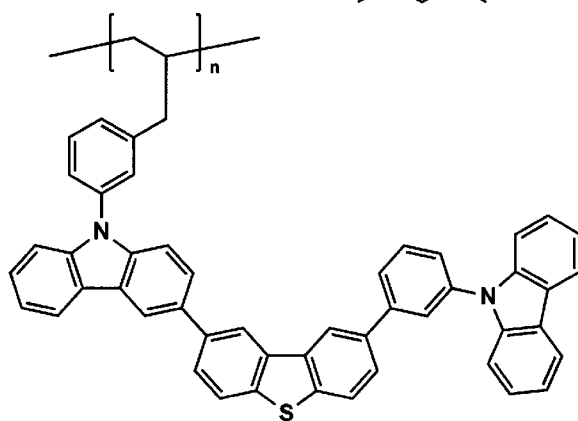
[0319]

[化54]

H70



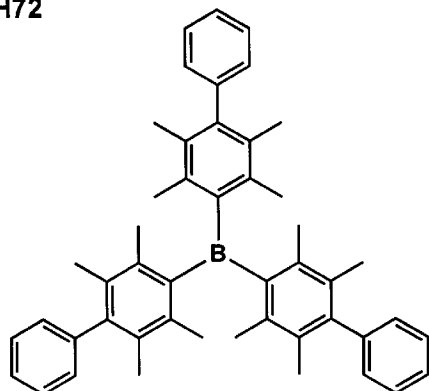
H71



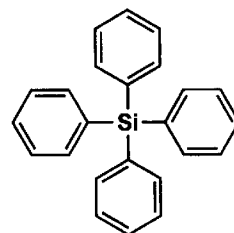
[0320]

[化55]

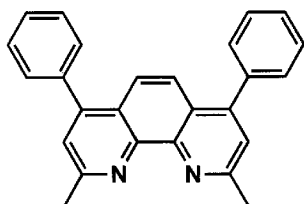
H72



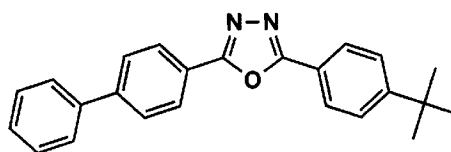
H73



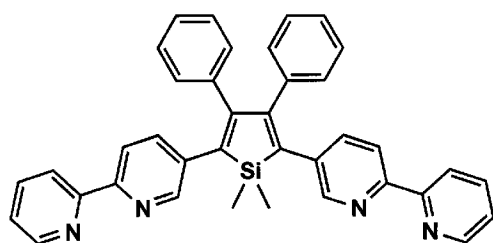
H74



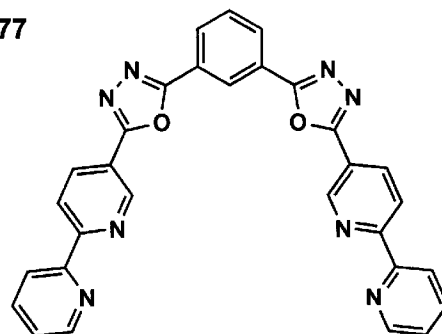
H75



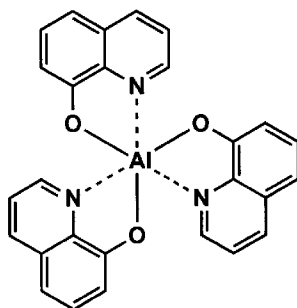
H76



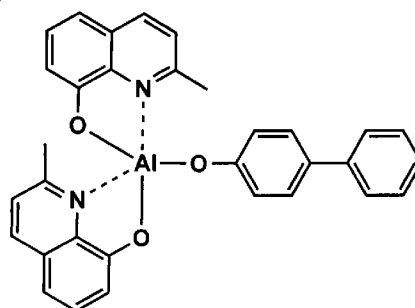
H77



H78



H79



[0321] 本発明に適用可能な公知のホスト化合物の具体例としては、以下の各文献に記載されている化合物を挙げることができる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-35797

7号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等に記載されている化合物が挙げられる。

[0322] 〈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（以下、「リン光性化合物」、あるいは「リン光発光材料」ともいう）が挙げられる。

[0323] 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。

[0324] 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。

[0325] リン光発光性化合物の発光の原理としては、二つの方式が挙げられる。一

つの方式は、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。もう一つの方式は、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。

[0326] 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族～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、又は白金化合物（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。

[0327] 本発明においては、少なくとも一つの発光層が、2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。

[0328] リン光発光性化合物の含有量としては、好ましくは発光層の全体積量に対し0.1～30体積%の範囲内である。

[0329] 〈1〉一般式（A）で表される化合物

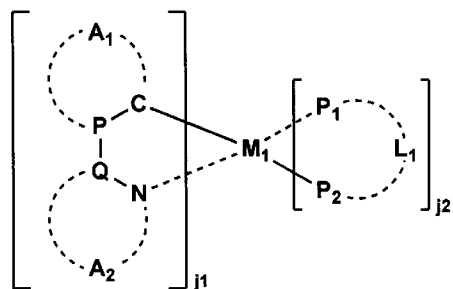
本発明において、リン光発光性化合物として、下記一般式（A）で表される構造を有する化合物を用いることが好ましい。

[0330] なお、下記一般式（A）で表されるリン光発光性化合物（リン光発光性の金属錯体ともいう）は、有機EL素子（EL）の発光層に発光ドーパントとして含有されることが好ましい態様であるが、発光層以外の発光ユニットに含有されていてもよい。

[0331]

[化56]

一般式(A)



[0332] 上記一般式 (A) において、P 及び Q は、各々炭素原子又は窒素原子を表す。A₁ は、P-C と共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。A₂ は、Q-N と共に芳香族複素環を形成する原子群を表す。P₁-L₁-P₂ は 2 座の配位子を表し、P₁ 及び P₂ は各々独立に炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。L₁ は、P₁ 及び P₂ と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。j₁ は 1～3 の整数を表し、j₂ は 0～2 の整数を表すが、j₁ + j₂ は 2 又は 3 である。M₁ は元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素を表す。

[0333] 一般式 (A) において、P 及び Q は、各々炭素原子又は窒素原子を表す。

[0334] 一般式 (A) において、A₁ が P-C と共に形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、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фта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。

[0335] これらの環は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、例えば、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）、芳香族炭化水素環基（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、ビフェニリル基等）、芳香族複素環基（例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、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又はヘテロア

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）、ホスホノ基等が挙げられる。

[0336] 上記一般式（A）において、 A_1 がP-Cと共に形成する芳香族複素環としては、例えば、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、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、フタラジン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環等が挙げられる。

[0337] ここで、アザカルバゾール環とは、前記カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が一つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。

[0338] これらの環は更に、上記した置換基を有していてもよい。

[0339] 一般式（A）において、 A_2 がQ-Nと共に形成する芳香族複素環としては、例えば、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、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、イミダゾール環、ピラゾール環、トリ

アゾール環等が挙げられる。

[0340] これらの環は更に、上記した置換基を有していてもよい。

[0341] 一般式 (A) において、 $P_1-L_1-P_2$ は 2 座の配位子を表し、 P_1 及び P_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。 L_1 は P_1 及び P_2 と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。

[0342] $P_1-L_1-P_2$ で表される 2 座の配位子としては、例えば、フェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

[0343] 一般式 (A) において、 j_1 は 1～3 の整数を表し、 j_2 は 0～2 の整数を表すが、 $j_1 + j_2$ は 2 又は 3 を表す、中でも、 j_2 は 0 である場合が好ましい。

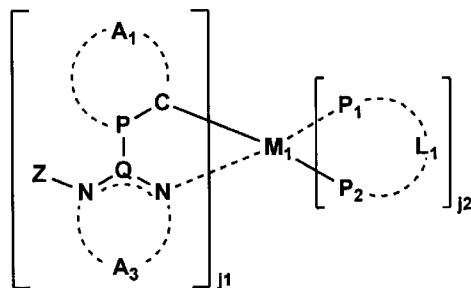
[0344] 一般式 (A) において、 M_1 としては、元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でも、イリジウム好ましい。

[0345] 〈2〉一般式 (B) で表される化合物

上記説明した一般式 (A) で表される構造を有する化合物が、更には、下記一般式 (B) で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0346] [化57]

一般式(B)



[0347] 上記一般式 (B) において、Z は、炭化水素環基又は複素環基を表す。P 及び Q は、各々炭素原子又は窒素原子を表す。 A_1 は、 $P-C$ と共に芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を形成する原子群を表す。 A_3 は $-C(R_{01})=C$

(R_{02}) $^-$ 、 $-N=C(R_{02})^-$ 、 $-C(R_{01})=N^-$ 又は $-N=N^-$ を表し、 R_{01} 及び R_{02} は、各々水素原子又は置換基を表す。 $P_1-L_1-P_2$ は、2座の配位子を表す。 P_1 及び P_2 は、各々独立に炭素原子、窒素原子、又は酸素原子を表す。 L_1 は、 P_1 及び P_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 j_1 は1～3の整数を表し、 j_2 は0～2の整数を表すが、 j_1+j_2 は2又は3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。

[0348] 一般式(B)において、Zで表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でも、あるいは前記一般式(A)において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものを有していてもよい。

[0349] また、芳香族炭化水素環基(芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう)としては、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、ビフェニリル基等が挙げられる。

[0350] これらの基は、無置換でも良いし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、前記一般式(A)において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0351] 一般式(B)において、Zで表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、エポキシ環、アジリジン環、チイラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 ϵ -カプロラクトン環、 ϵ -カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオ

キサン環、1, 4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1, 1-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビシクロ[2, 2, 2]-オクタン環等から導出される基を挙げられる。

[0352] これらの基は、無置換でも良いし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、前記一般式(A)において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0353] 芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、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炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。

[0354] これらの基は、無置換でも良いし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、前記一般式(A)において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0355] 好ましくは、Zで表される基は、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基である。

[0356] 一般式(B)において、 A_1 がP-Cと共に形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、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фта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。

[0357] これらの環は更に、置換基を有していても良く、そのような置換基としては、前記一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0358] 一般式 (B) において、 A_1 が P-C と共に形成する芳香族複素環としては、例えば、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、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、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、アザカルバゾール環等が挙げられる。

[0359] ここで、アザカルバゾール環とは、前記カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が一つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。

[0360] これらの環は更に、置換基を有していても良く、そのような置換基としては、前記一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0361] 一般式 (B) の A_3 で表される $-C(R_{01})=C(R_{02})-$ 、 $-N=C(R_{02})-$ 、又は $-C(R_{01})=N-$ において、 R_{01} 及び R_{02} で各々表される置換基は、前記一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同義である。

[0362] 一般式 (B) において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される 2 座の配位子としては、例えば、フェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

[0363] また、 j_1 は 1～3 の整数を表し、 j_2 は 0～2 の整数を表すが、 $j_1 + j_2$ は 2 又は 3 を表す、中でも、 j_2 は 0 である場合が好ましい。

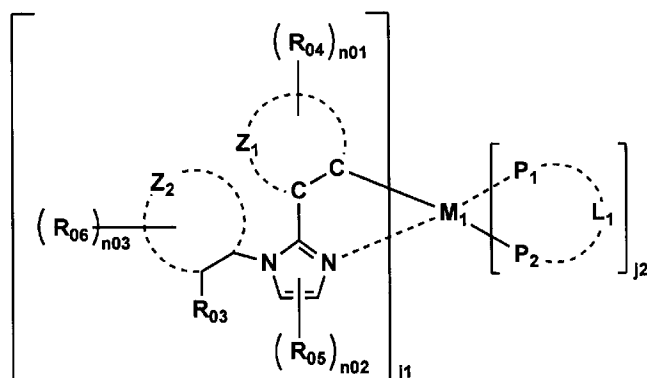
[0364] 一般式 (B) において、 M_1 で表される元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）は、前記一般式 (A) において、 M_1 で表される元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素と同義である。

[0365] 〈3〉一般式 (C) で表される構造を有する化合物

本発明においては、上記一般式 (B) で表される構造を有する化合物の好ましい態様の一つとして、下記一般式 (C) で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0366] [化58]

一般式(C)



[0367] 上記一般式 (C) において、 R_{03} は置換基を表す。 R_{04} は、水素原子又は置換基を表し、複数の R_{04} は互いに結合して環を形成してもよい。 n_{01} は 1～4 の整数を表す。 R_{05} は水素原子又は置換基を表し、複数の R_{05} は互いに結合して環を形成してもよい。 n_{02} は 1～2 の整数を表す。 R_{06} は水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。 n_{03} は 1～4 の整数を表す。 Z_1 は、 $C-C$ と共に 6 員の芳香族炭化水素環若しくは、5 員又は 6 員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。 Z_2 は、炭化水素環基又は複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。 $P_1-L_1-P_2$ は 2 座の配位子を表し、 P_1 及び P_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。 L_1 は P_1 及び P_2 と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。 j_1 は 1～3 の整数を表し、 j_2 は 0～2 の整数を表すが、 $j_1 + j_2$ は 2 又は 3 である。 M_1 は元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素を表す。

。また、 R_{03} と R_{06} 、 R_{04} と R_{06} 及び R_{05} と R_{06} は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

[0368] 一般式 (C) において、 R_{03} 、 R_{04} 、 R_{05} 及び R_{06} で各々表される置換基は、前記一般式 (A) において、 A_1 で表される環が有していても良い置換基と同義である。

[0369] 一般式 (C) において、 Z_1 がC-Cと共に形成する6員の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環等が挙げられる。

[0370] これらの環は、更に置換基を有していても良く、そのような置換基としては、前記一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0371] 一般式 (C) において、 Z_1 がC-Cと共に形成する5員又は6員の芳香族複素環としては、例えば、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアジアゾール環、チオフェン環、フラン環、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、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

[0372] これらの環は、更に置換基を有していても良く、そのような置換基としては、前記一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0373] 一般式 (C) において、 Z_2 で表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でも良いし、置換基を有していても良く、そのような置換基としては、一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0374] また、芳香族炭化水素環基（芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう）としては、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテ

ニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でも良いし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0375] 一般式 (C) において、 Z_2 で表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、エポキシ環、アジリジン環、チラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 ε -カプロラクトン環、 ε -カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1, 3-ジオキサン環、1, 4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1, 1-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビシクロ [2, 2, 2]-オクタン環等から導出される基を挙げることができる。これらの基は無置換でも良いし、置換基を有していても良く、そのような置換基としては、一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0376] 芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、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炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基

、フタラジニル基等が挙げられる。

[0377] これらの環は無置換でも良いし、置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、前記一般式 (A) において A_1 で表される環が有していても良い置換基と同様のものが挙げられる。

[0378] 一般式 (C) において、 Z_1 及び Z_2 で形成される基としてはベンゼン環が好ましい。

[0379] 一般式 (C) において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される 2 座の配位子は、前記一般式 (A) において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される 2 座の配位子と同義である。

[0380] 一般式 (C) において、 M_1 で表される元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素は、前記一般式 (A) において、 M_1 で表される元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素と同義である。

[0381] また、リン光発光性化合物は、有機 EL 素子 100 の発光層 3c 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。

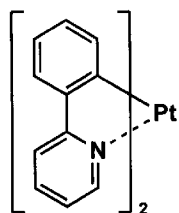
[0382] 本発明に係るリン光発光性化合物は、好ましくは元素の周期表で 8～10 族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0383] 本発明に係るリン光発光性化合物の具体例 ($Pt-1 \sim Pt-3$ 、 $A-1$ 、 $Ir-1 \sim Ir-45$) を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、これらの化合物において、 m 及び n は各々繰り返し数を表す。

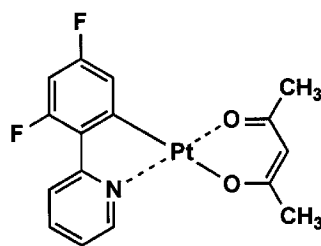
[0384]

[化59]

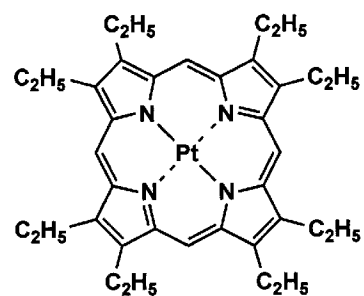
Pt-1



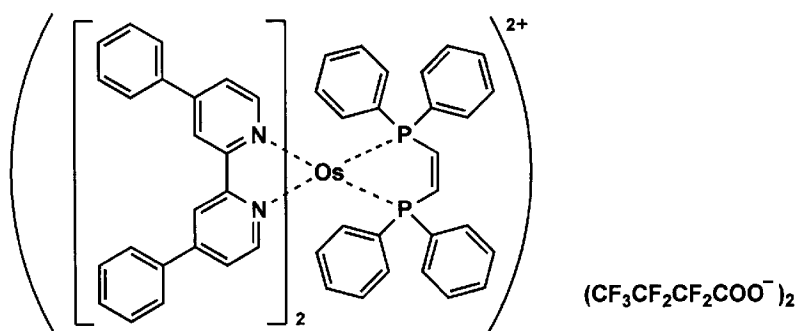
Pt-2



Pt-3



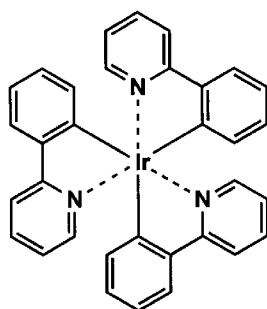
A-1



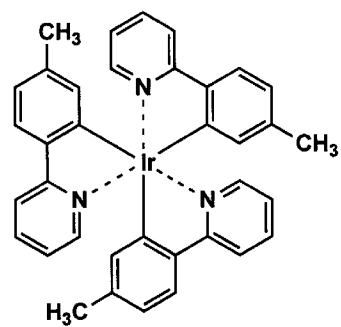
[0385]

[化60]

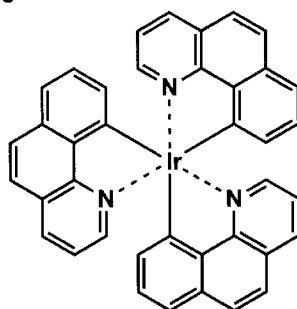
Ir-1



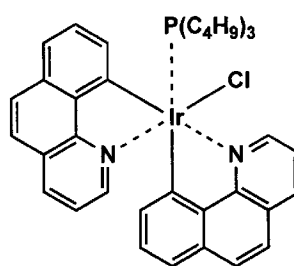
Ir-2



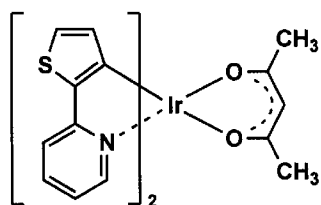
Ir-3



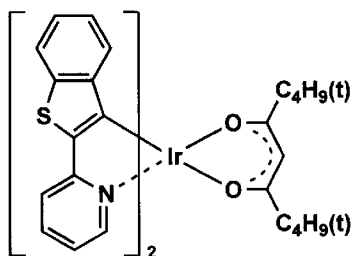
Ir-4



Ir-5



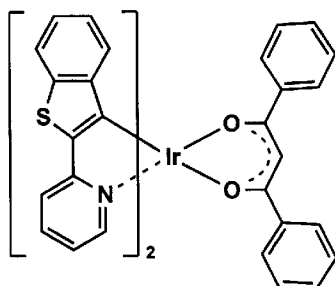
Ir-6



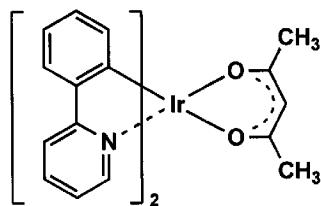
[0386]

[化61]

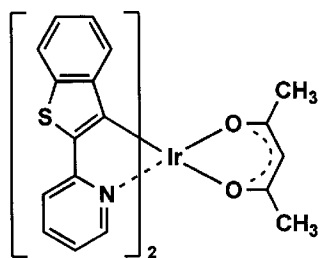
Ir-7



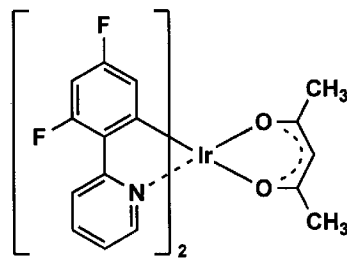
Ir-8



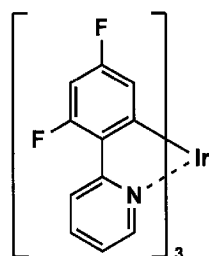
Ir-9



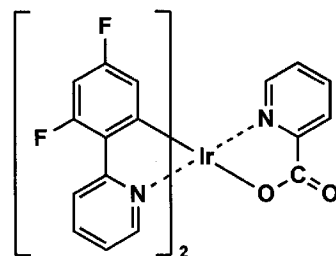
Ir-10



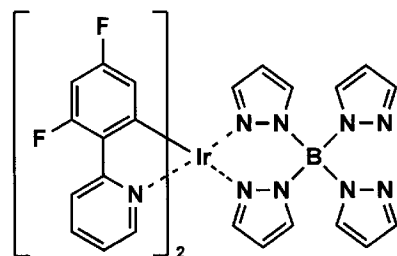
Ir-11



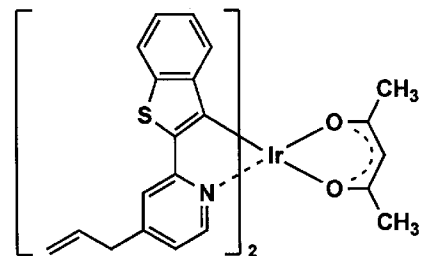
Ir-12



Ir-13



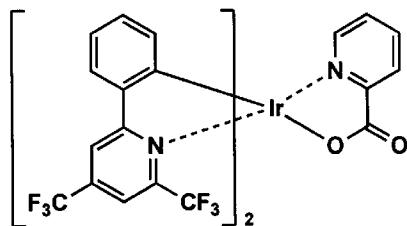
Ir-14



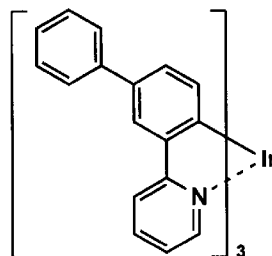
[0387]

[化62]

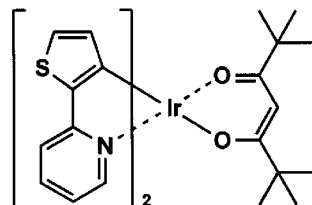
Ir-15



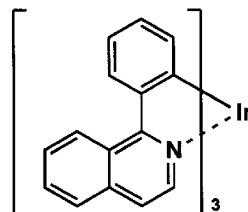
Ir-16



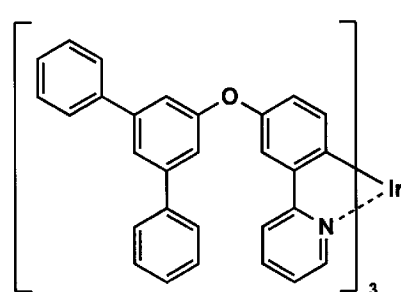
Ir-17



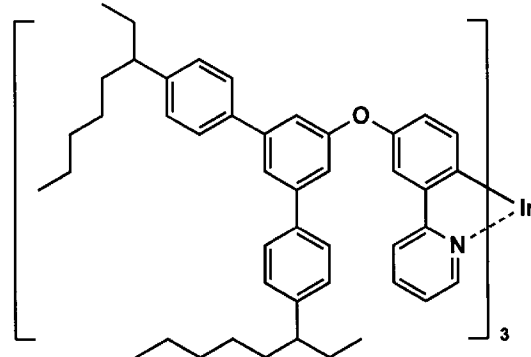
Ir-18



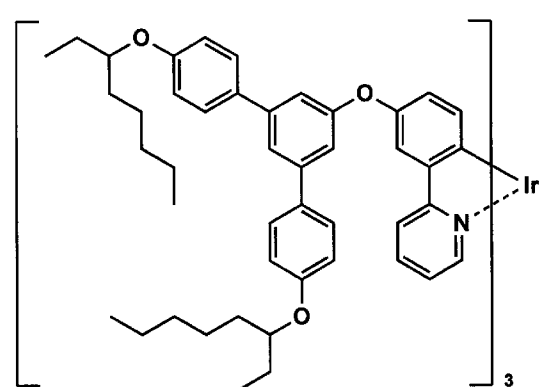
Ir-19



Ir-20



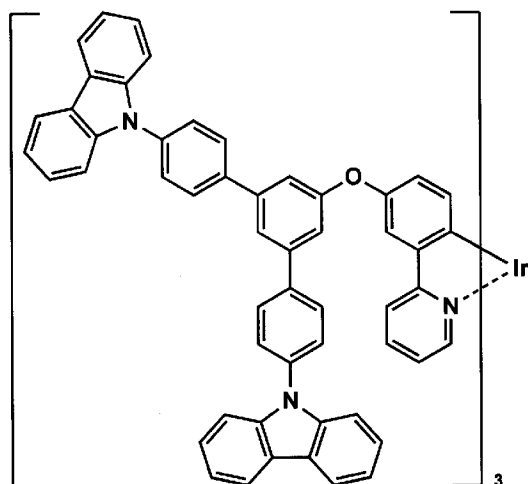
Ir-21



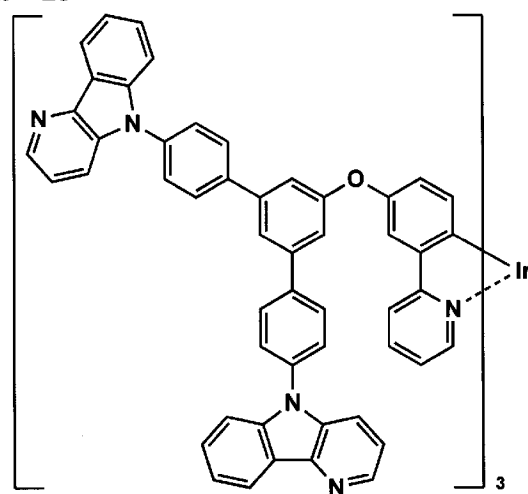
[0388]

[化63]

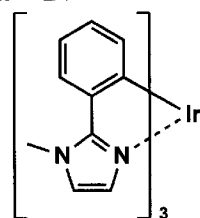
Ir-22



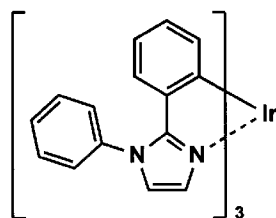
Ir-23



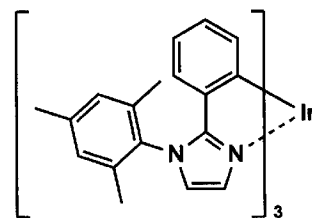
Ir-24



Ir-25



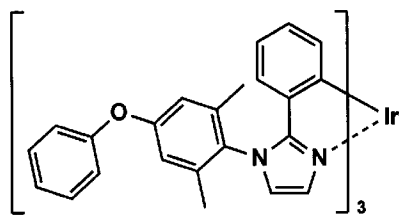
Ir-26



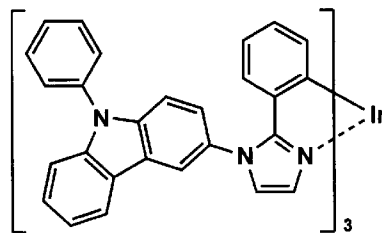
[0389]

[化64]

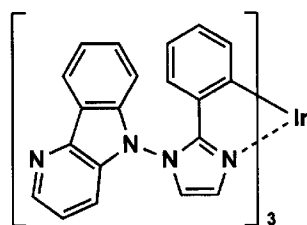
Ir-27



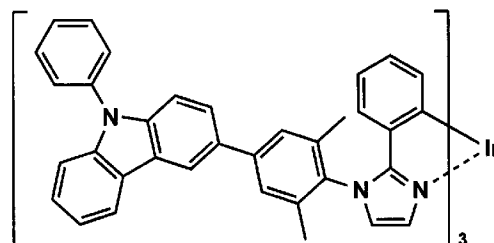
Ir-28



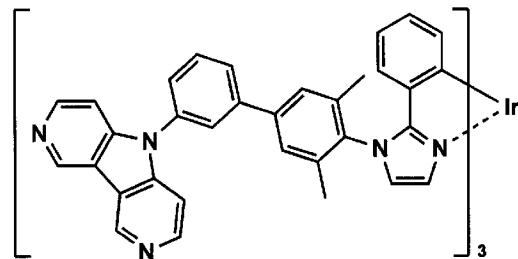
Ir-29



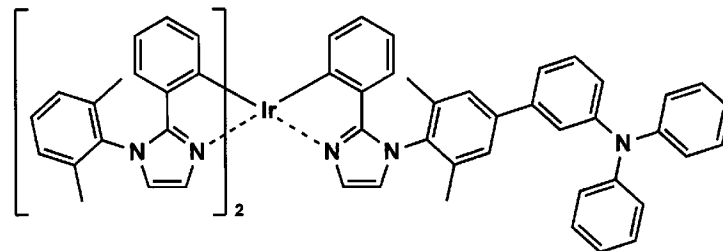
Ir-30



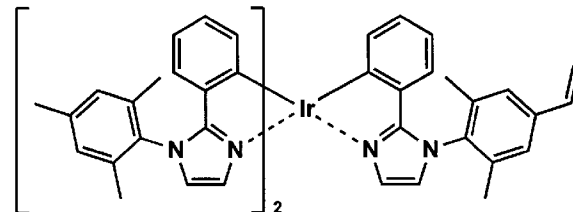
Ir-31



Ir-32



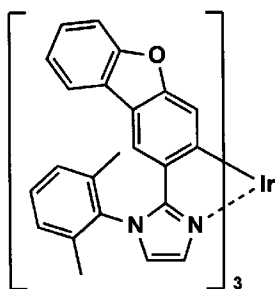
Ir-33



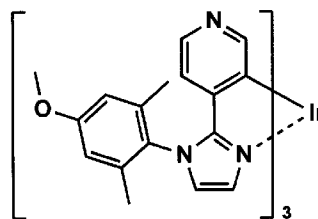
[0390]

[化65]

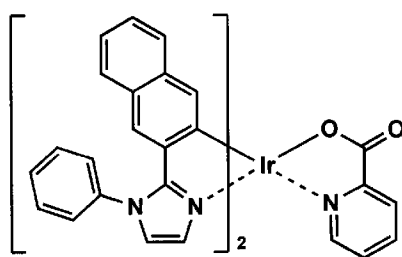
Ir-34



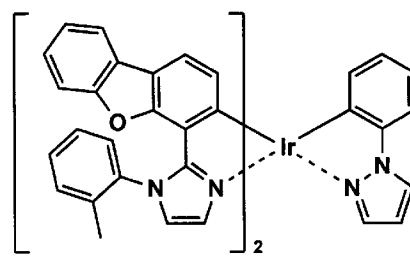
Ir-35



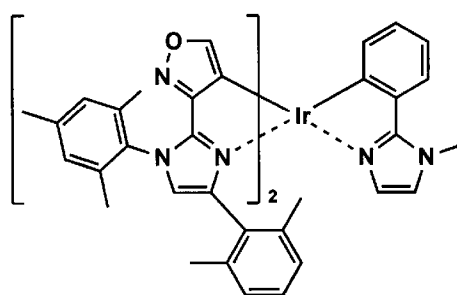
Ir-36



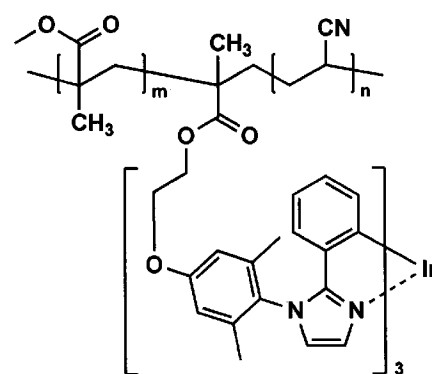
Ir-37



Ir-38



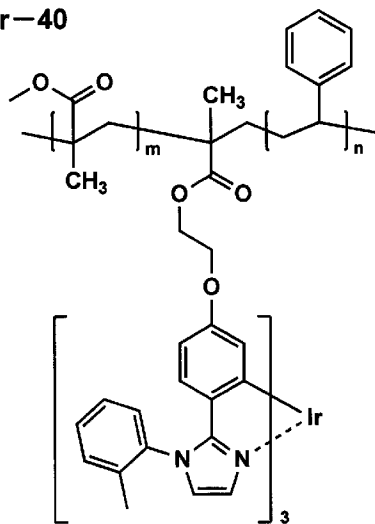
Ir-39



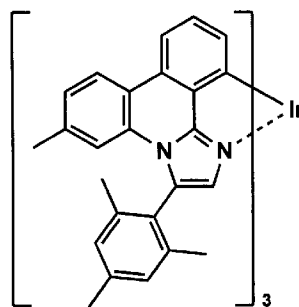
[0391]

[化66]

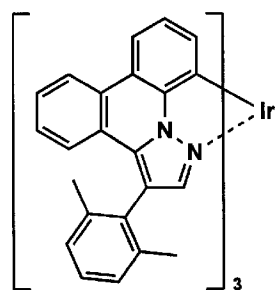
Ir-40



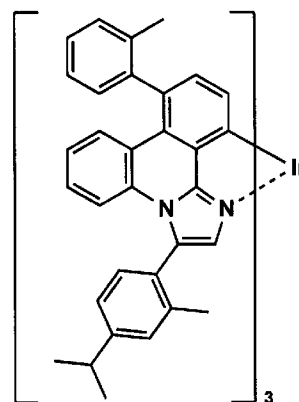
Ir-41



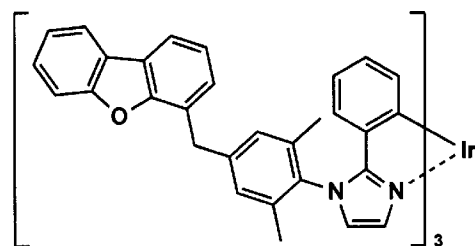
Ir-42



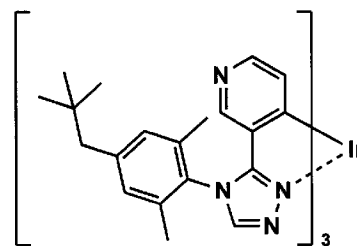
Ir-43



Ir-44



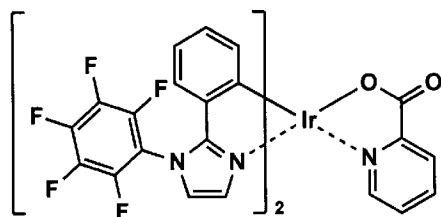
Ir-45



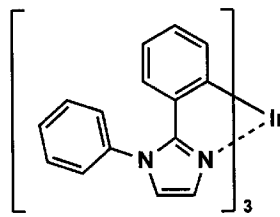
[0392]

[化67]

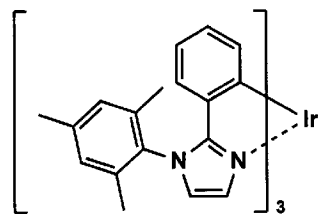
Ir-46



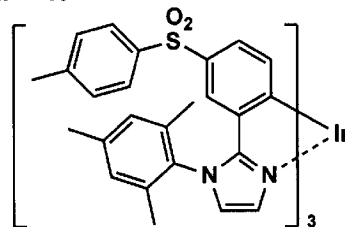
Ir-47



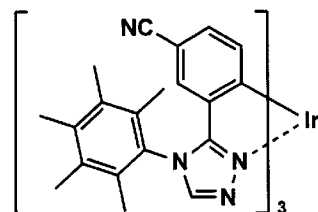
Ir-48



Ir-49



Ir-50



[0393] 上記の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）、更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。

[0394] 〈蛍光発光材料〉

蛍光発光材料としては、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。

[0395] (注入層)

注入層（正孔注入層及び電子注入層）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。

[0396] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層であれば、アノードと発光層又は正孔輸送層3bとの間、電子注入層であればカソードと発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。

[0397] 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層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、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層等が挙げられる。

[0398] 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層、フッ化カリウム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、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明においては、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、その膜厚は1nm～10μmの範囲が好ましい。

[0399] (正孔輸送層)

正孔輸送層は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料から構成されて

おり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0400] 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。

[0401] 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。

[0402] 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-ジー p-トリルアミノフェニル）プロパン、1， 1-ビス（4-ジー 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-ジー 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-ジー 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-（ジー p-トリルアミノ）-4'-[4-（ジー p-

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等が挙げられ、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 (略称: 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。

[0403] 更に、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。

[0404] 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。

[0405] 正孔輸送層3bは、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法 (ラングミュア・ブロッジエット、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。正孔輸送層の膜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1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。

[0406] 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2

000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

[0407] 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。

[0408] (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。

[0409] 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良い。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。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、電子輸送層の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、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。

[0410] 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I

n、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3dの材料として用いることができる。

[0411] その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又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。

[0412] 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、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μm程度、好ましくは5～200nmの範囲内である。電子輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる単一構造であってもよい。

[0413] 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、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。更に、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。

[0414] 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良い。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良い。

[0415] （阻止層）

阻止層（正孔阻止層及び電子阻止層）は、上記説明した発光ユニット4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 1 1 - 2 0 4 2 5 8 号公報、同 1 1 - 2 0 4 3 5 9 号公報、及び「有機 E L 素子とその工業化最前線（1 9 9 8 年 1 1 月 3 0 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 2 3 7 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。

[0416] 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。

[0417] 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膜厚としては、好ましくは 3 ~ 1 0 0 n m の範囲内であり、更に好ましくは 5 ~ 3 0 n m の範囲内である。

[0418] [第 2 電極]

第 2 電極 7 は、発光ユニット 4 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、及び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、I T O、Z n O、T i O₂、S n O₂等の酸化物半導体などが挙げられる。

[0419] 第 2 電極 7 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ることにより作製することができる。また、第 2 電極 7 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5 nm～5 μ m、好ましくは5 nm～200 nmの範囲内で選ばれる。

[0420] 尚、有機EL素子（EL）が、第2電極7からも発光光を取り出す、両面発光型の場合（例えば、図6に記載の構成）では、光透過性の良好な中間電極層を選択して構成すればよい。この場合にも、上述の窒素原子含有層を金属透明導電層に隣接して設けてもよい。

[0421] 〔封止部材〕

有機EL素子（EL）の封止に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、第2電極7及び基材1とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

[0422] 封止部材としては、有機EL素子（EL）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、電気絶縁性は特に限定されない。

[0423] 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又は合金が挙げられる。

[0424] 封止部材としては、有機EL素子（EL）を薄膜化できることからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらに、ポリマーフィルムは酸素透過度 10^{-3} g / (m² · day) 以下、水蒸気透過度 10^{-3} g / (m² · day) 以下であることが好ましい。また、水蒸気透過度、酸素透過度がいずれも 10^{-5} g / (m² · day) 以下であることがさらに好ましい。

[0425] 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。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。

[0426] 尚、有機EL素子（EL）が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できる接着剤が好ましい。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。

[0427] また、発光ユニット4を挟み基材1と対向する側の第2電極7の外側に、第2電極7と発光ユニット4を被覆し、基材1と接する形で無機物、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（EL）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、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、コーティング法等を用いることができる。

[0428] 封止部材と有機EL素子（EL）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（EL）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。

[0429] 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。

[0430] 〈用途〉

本発明の有機EL素子（EL）は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。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。

[0431] 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

[0432] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「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。

[0433] 《有機EL素子の作製》

〔有機EL素子1の作製：発光ユニット数1（比較例）〕

（基材の準備）

基材として、2軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム（PENフィルム、厚み：100 μm 、幅：350 mm、帝人デュポンフィルム（株）製、商品名「テオネックスQ65FA」）を用いた。

[0434] （下地層の形成）

基材の易接着面に、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 μm 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 J / cm^2 の照射を行って硬化し、下地層を形成した。

[0435] （第1電極の形成）

上記基材の下地層上に、厚さ150 nmのITO膜（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターニングを行い、第1電極（陽極）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。

[0436] （発光ユニット1の形成）

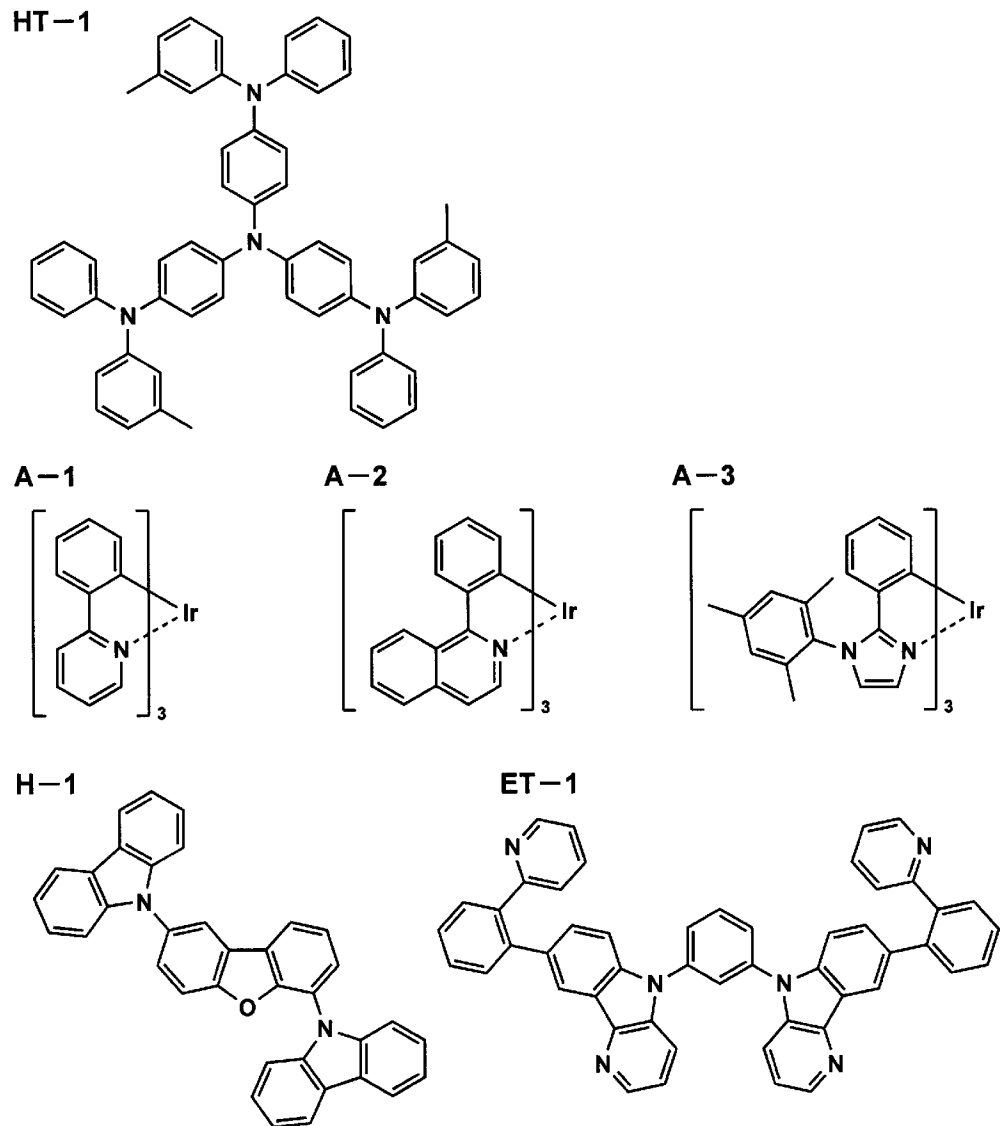
引き続き、市販の真空蒸着装置を用い、真空度 1×10^{-4} Paまで減圧した後、基材を移動させながら化合物HT-1を、蒸着速度0.1 nm / 秒で蒸着し、厚さ20 nmの正孔輸送層（HTL）を設けた。

[0437] 次いで、ホスト材料H-1が入った加熱ボートと、リン光発光性の化合物A-3（青色発光ドーパント）、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）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と各色のリン光発光性化合物とからなる発光層を、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）：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）=88：7：4：1（体積比）となるように、加熱ボートの通電を調節した。また、層厚は30 nmとした。

[0438] その後、化合物ET-1を、層厚が30 nmとなるように蒸着して、電子輸送層を形成した。

[0439] なお、上記化合物HT-1、化合物A-1～A-3、化合物H-1、及び化合物ET-1は、以下に示す化合物である。

[0440] [化68]



[0441] (第2電極の形成)

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。

[0442] (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、有機EL素子の第1電極、第2電極の引き出し電極の端

部が外にできるように、封止部材の接着剤面と、有機EL素子の有機機能層面を連続的に重ね合わせ、ドライラミネート法により接着を行って、封止済みの有機EL素子1を作製した。

[0443] 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°C 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。

[0444] [有機EL素子2の作製：発光ユニット数2（比較例）]

上記有機EL素子1の作製において、同様の方法で発光ユニット1までを形成した後、この試料を、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀（Ag）を入れた第1真空槽内に取り付けた。真空槽を $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した後、抵抗加熱ボートを通電して加熱し、銀（Ag）からなる中間電極層を、厚さ8nmで形成した。

[0445] 次いで、中間電極層上に、更に発光ユニット2を、有機EL素子1の作製における発光ユニット1と同様の方法で形成した。次いで、有機EL素子1の作製と同様の方法で、第2電極及び封止を行って、発光ユニットが2層の調色型の有機EL素子2を作製した。

[0446] [有機EL素子3の作製：発光ユニット数2（比較例）]

上記有機EL素子2の作製において、基材上に第1電極を形成する前に、基材／下地層と第1電極（陽極）間に、下記の真空蒸着法により、全層均質の SiO_2 から構成される薄膜層を形成した以外は同様にして、有機EL素子3を作製した。

[0447] （薄膜層の形成：真空蒸着法）

真空蒸着装置を用いて、 SiO_2 を装着した抵抗加熱ボートを通電及び加熱し、蒸着速度1～2nm/秒で、下地層表面に、 SiO_2 からなる厚さ500nmの薄膜層を形成した。

[0448] [有機EL素子4の作製：発光ユニット数2（本発明）]

上記有機EL素子3の作製において、薄膜層の形成方法として、真空蒸着

法に代えて、図10に記載の磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD装置を用いた以外は同様にして、有機EL素子4を作製した。

[0449] (薄膜層の形成：ローラーCVD法)

図10に記載の磁場を印加したローラー間放電プラズマCVD装置（以下、この方法をローラーCVD法と称す。）を用い、基材上に形成した下地層面とは反対側の面が成膜ローラーと接触するようにして、基材を装置に装着し、下記の成膜条件（プラズマCVD条件）により、下地層上に薄膜層を、厚さが500nmとなる条件で成膜した。

[0450] 〈プラズマCVD条件〉

原料ガス（ヘキサメチルジシロキサン、以下、「HMDSO」と略記する。）の供給量：50sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)

酸素ガス (O_2) の供給量：500sccm

真空チャンバー内の真空度：3Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8kW

プラズマ発生用電源の周波数：70kHz

下地層付基材の搬送速度：0.8m/min

〔有機EL素子5の作製：発光ユニット数2（本発明）〕

上記有機EL素子4の作製において、下地層を有する基材上に薄膜層を形成した後、下記の方法に従ってガスバリア層を形成した。

[0451] (ガスバリア層の形成)

次いで、下記のエキシマ光を用いた改質方法に従って、薄膜層上に、厚さ300nmのガスバリア層を形成した。

[0452] 〈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。

[0453] 〈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）膜厚が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、更に温度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。

[0454] <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。

[0455] <紫外線照射装置>

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

照射波長：172nm

ランプ封入ガス：Xe

<改質処理条件>

稼働ステージ上に固定したポリシラザン層を形成した基材に対し、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。

[0456] エキシマランプ光強度：130mW/cm²（172nm）

試料と光源の距離：1mm

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

（第1電極から発光ユニット1までの形成）

有機EL素子4の作製と同様にして、第1電極から発光ユニット1までを形成した。

[0457] （窒素原子含有層及び中間電極層の形成）

次いで、発光ユニット1まで形成した試料を、市販の真空蒸着装置の基材

ホルダーに固定し、真空蒸着装置の真空槽に取り付けた。

[0458] 窒素原子含有化合物として、例示化合物 No. 10 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第1真空槽に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (Ag) を入れ、第2真空槽内に取り付けた。

[0459] 真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、第1真空槽の抵抗加熱ボートを通電して加熱し、窒素原子含有層を厚さ 25 nm で形成した。次いで、第2真空槽の抵抗加熱ボートを通電して加熱し、銀 (Ag) からなる中間電極層を厚さ 8 nm で形成した。

[0460] (発光ユニット2、第2電極及び封止)

次いで、有機EL素子4の作製と同様の方法で、中間電極層上に発光ユニット2及び第2電極の形成及び封止を行って、有機EL素子5を作製した。

[0461] [有機EL素子6の作製：発光ユニット数3（比較例）]

(基材の準備)

有機EL素子1の作製に用いたのと同様の下地層を有する基材を準備した。

[0462] (第1電極の形成)

上記基材の下地層上に、厚さ 150 nm のITO膜（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターニングを行い、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。

[0463] (発光ユニットB1（発光ユニット1）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、基材を移動させながら化合物HT-1を、蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、20 nm の正孔輸送層 (HTL) を設けた。

[0464] 次いで、ホスト材料H-1が入った加熱ボートと、リン光発光性の化合物A-3（青色発光ドーパント）が入った加熱ボートを独立に通電し、ホスト材料H-1と青色発光ドーパントとからなる青色発光の発光層を、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。また膜厚は30nmとした。

[0465] その後、化合物ET-1を膜厚30nmに蒸着して電子輸送層を設けて、青色発光の発光ユニットB1を形成した。

[0466] （中間電極層1の形成）

次いで、発光ユニットB1まで形成した試料を、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀（Ag）を入れた第1真空槽内に取り付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、抵抗加熱ボートを通電して加熱し、銀（Ag）からなる中間電極層1を、厚さ8nmで形成した。

[0467] （発光ユニットG1（発光ユニット2）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、中間電極層1を設けた基材を移動させながら、化合物HT-1を、蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、20nmの正孔輸送層（HTL）を設けた。

[0468] 次いで、ホスト材料H-1が入った加熱ボートと、リン光発光性の化合物A-1（緑色発光ドーパント）が入った加熱ボートを独立に通電し、ホスト材料H-1と緑色発光ドーパントとからなる緑色発光の発光層を、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）＝96：4（体積比）となるように、加熱ボートの通電を調節した。また膜厚30nmとした。

[0469] その後、化合物ET-1を膜厚30nmに蒸着して電子輸送層を形成した。

[0470] （中間電極層2の形成）

次いで、発光ユニットG1まで形成した試料を、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀（Ag）を入れた第1真空槽内に取り付けた。真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、抵抗加熱ボートを通電して加熱し、銀（Ag）からなる中間電極層2を、厚さ8nmで形成した。

[0471] (発光ユニット R 1 (発光ユニット 3) 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、基材を移動させながら化合物 HT-1 を、蒸着速度 0.1 nm/秒で蒸着し、20 nm の正孔輸送層 (HTL) を設けた。

[0472] 次いで、ホスト材料 H-1 が入った加熱ボートと、化合物 A-2 (赤色発光ドーパント) が入った加熱ボートを独立に通電し、ホスト材料 H-1 と赤色発光ドーパントとからなる赤色発光の発光層を、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-2 (赤色発光ドーパント) = 99 : 1 (体積比) となるように、加熱ボートの通電を調節した。また膜厚 30 nm とした。

[0473] その後、化合物 ET-1 を膜厚 30 nm に蒸着して電子輸送層を形成した。

[0474] (第 2 電極の形成及び封止)

次いで、有機 EL 素子 1 の作製と同様の方法で、発光ユニット R 1 上に第 2 電極の形成及び封止を行って、発光ユニットが 3 層の調色型の有機 EL 素子 6 を作製した。

[0475] [有機 EL 素子 7 の作製 : 発光ユニット数 3 (比較例)]

(基材の準備)

有機 EL 素子 1 の作製に用いたのと同様の下地層を有する基材を準備した。

[0476] (薄膜層の形成)

有機 EL 素子 3 の作製に用いた薄膜層の形成方法 (真空蒸着法) と同様の方法で、下地層上に薄膜層を形成した。

[0477] (ガスバリアー層の形成)

次いで、薄膜層上に、有機 EL 素子 5 の作製に用いたガスバリアー層の形成方法 (エキシマ法) と同様の方法で、ガスバリアー層を形成した。

[0478] (第 1 電極の形成)

上記ガスバリアー層上に、厚さ 150 nm の ITO 膜 (インジウムチンオ

キシド)をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィー法によりパターンニングを行い、第1電極(陽極)を形成した。なお、パターンは、発光面積が50mm平方になるようなパターンとして形成した。

[0479] (発光ユニットB2、発光ユニットG2及び発光ユニットR2の形成)

上記有機EL素子6の作製において、発光ユニットB1と中間電極層1、及び発光ユニットG1と中間電極層2との間に、下記の方法に従って、窒素原子含有層を形成した以外は同様にして、発光ユニットB2、発光ユニットG2及び発光ユニットR2を形成した。

[0480] (第2電極の形成及び封止)

次いで、有機EL素子1の作製と同様の方法で、発光ユニットR2上に第2電極の形成及び封止を行って、発光ユニットが3層の調色型の有機EL素子7を作製した。

[0481] [有機EL素子8の作製：発光ユニット数3(比較例)]

上記有機EL素子7の作製において、薄膜層の形成を、真空蒸着法に代えて、下記のエキシマ法を用いた以外は同様にして、有機EL素子8を作製した。

[0482] (エキシマ法による薄膜層の形成)

ガスバリアー層上に、PHPS-エキシマ光照射方法に従って、厚さ500nmの薄膜層を形成した。

[0483] <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。

[0484] <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)膜厚が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、更に温度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。

[0485] 〈薄膜層の形成：紫外光によるポリシラザン層のシリカ転化处理〉

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、シリカ転化处理を実施した。

[0486] 〈紫外線照射装置〉

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

照射波長：172nm

ランプ封入ガス：Xe

〈改質処理条件〉

稼働ステージ上に固定したポリシラザン層を形成した試料に対し、以下の条件で改質処理を行って、薄膜層を形成した。

[0487] エキシマランプ光強度：130mW/cm² (172nm)

試料と光源の距離：1mm

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

〔有機EL素子9の作製：発光ユニット数3（本発明）〕

前記有機EL素子4の作製（薄膜層の形成：ローラーCVD法、本発明）において、発光ユニット1及び発光ユニット2の作製に代えて、有機EL素子6の作製に用いたのと同様の方法で、発光ユニットB1、発光ユニットG1及び発光ユニットR1（いずれも、窒素原子含有層はなし）を形成した以外は同様にして、3層構成で調色型の本発明の有機EL素子9を作製した。

[0488] 〔有機EL素子10の作製：発光ユニット数3（本発明）〕

上記有機EL素子9の作製において、発光ユニットB1、発光ユニットG1及び発光ユニットR1に代えて、有機EL素子7の作製に用いたのと同様の方法で、発光ユニットB2、発光ユニットG2及び発光ユニットR2（い

ずれも、窒素原子含有層有)を形成した以外は同様にして、3層構成で調色型の本発明の有機EL素子10を作製した。

[0489] [有機EL素子11の作製：発光ユニット数3（本発明）]

上記有機EL素子9の作製において、前記有機EL素子7の作製に用いたのと同様の方法で、薄膜層と第1電極との間にガスバリア層をエキシマ法で形成した以外は同様にして、有機EL素子11を作製した。

[0490] [有機EL素子12の作製：発光ユニット数3（本発明）]

上記有機EL素子10の作製において、前記有機EL素子7の作製に用いたのと同様の方法で、薄膜層と第1電極との間にガスバリア層をエキシマ法で形成した以外は同様にして、有機EL素子12を作製した。

[0491] [有機EL素子13の作製：発光ユニット数3（本発明）]

上記有機EL素子12の作製において、ローラーCVD法による薄膜層の形成条件を下記の内容に変更して薄膜層（炭素原子差：4.0at%，屈折率差：0.1）を形成した以外は同様にして、有機EL素子13を作製した。

[0492] （薄膜層形成条件：ローラーCVD法）

原料ガス（HMDSO）の供給量：50sccm（Standard Cubic Centimeter per Minute）

酸素ガス（O₂）の供給量：500sccm

真空チャンバー内の真空度：3Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：1.2kW

プラズマ発生用電源の周波数：80kHz

フィルムの搬送速度：0.5m/min

[有機EL素子14の作製：発光ユニット数3（本発明）]

上記有機EL素子12の作製において、ローラーCVD法による薄膜層の形成条件を下記の内容に変更して薄膜層（炭素原子差：6.5at%，屈折率差：0.2）を形成した以外は同様にして、有機EL素子14を作製した。

[0493] (薄膜層形成条件：ローラーCVD法)

原料ガス(HMDSO)の供給量：50 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)

酸素ガス(O₂)の供給量：500 sccm

真空チャンバー内の真空度：3 Pa

プラズマ発生用電源からの印加電力：0.8 kW

プラズマ発生用電源の周波数：80 kHz

フィルムの搬送速度：0.9 m/min

[有機EL素子15～18の作製：発光ユニット数3 (本発明)]

上記有機EL素子12の作製において、窒素原子含有層の形成に用いた窒素原子含有化合物である例示化合物No. 10に代えて、それぞれ例示化合物No. 7、例示化合物No. 38、例示化合物4、例示化合物33を用いた以外は同様にして、有機EL素子15～18を作製した。

[0494] [有機EL素子19の作製：発光ユニット数3 (本発明)]

上記有機EL素子12の作製において、中間電極層の構成材料を、金属銀に代えて、ITO (インジウムチンオキシド)を用いた以外は同様にして、有機EL素子19を作製した。

[0495] [有機EL素子20の作製：発光ユニット数3 (本発明)]

上記有機EL素子12の作製において、基材として、ポリエチレンナフタレートフィルム(略称：PEN)に代えて、厚さ150 μmの透明な無アルカリガラス製(表1には、ガラスと記載した。)を用いた以外は同様にして、有機EL素子20を作製した。

[0496] [有機EL素子21～24の作製：発光ユニット数3 (本発明)]

上記有機EL素子12の作製において、ローラーCVD法により薄膜層を形成する際に、原料ガス(ヘキサメチルジシロキサン、HMDSO)の供給量及び酸素ガス(O₂)の供給量を適宜調整して、表面から層厚方向で90～95%の領域におけるケイ素の平均原子比率を、それぞれ、22 at%、26 at%、44 at%、48 at%に変更した以外は同様にして、有機EL

素子 2 1 ~ 2 4 を作製した。

[0497] [表1]

有機 EL素子 番号	発光 ユニット 数	基材	薄膜層 有無	形成方法	薄膜層				ガス バリア層 有無	中間 電極層 材質	窒素 含有層 化合物	備考
					原子分布プロファイル 極値有無	炭素原子差	屈折率差	90~95%元素分布 ケイ素比率				
1	1	PEN	無	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例
2	2	PEN	無	—	—	—	—	—	—	銀	—	比較例
3	2	PEN	有	真空蒸着	無	無	無	—	—	銀	—	比較例
4	2	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	—	銀	—	本発明
5	2	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 10	本発明
6	3	PEN	無	—	—	—	—	—	—	銀	—	比較例
7	3	PEN	有	真空蒸着	無	無	無	—	○	銀	No. 10	比較例
8	3	PEN	有	エキシマ	無	無	無	—	○	銀	No. 10	比較例
9	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	—	銀	—	本発明
10	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	—	銀	No. 10	本発明
11	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	—	本発明
12	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 10	本発明
13	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	4.0	0.1	* 1	○	銀	No. 10	本発明
14	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	6.5	0.2	* 1	○	銀	No. 10	本発明
15	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 7	本発明
16	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 38	本発明
17	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	4	本発明
18	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	33	本発明
19	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	ITO	No. 10	本発明
20	3	ガラス	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 10	本発明
21	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 10	本発明
22	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 10	本発明
23	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 10	本発明
24	3	PEN	有	ローラー-CVD	有	8.5	0.3	* 1	○	銀	No. 10	本発明

* 1 : 酸素の平均原子比>ケイ素の平均原子比>炭素の平均原子比
の関係を満たしている

[0498] なお、表 1 に記載した各薄膜層における原子分布プロファイル (XPSデ

ータ) 及び屈折率データは、下記の方法に従って測定した。

[0499] (XPSデータ、屈折率データ)

下記条件でXPSデプスプロファイル測定を行い、層厚方向で薄膜層の表面からの距離における、ケイ素元素分布、酸素元素分布、炭素元素分布及び酸素炭素分布を得た。

[0500] エッチングイオン種：アルゴン (Ar^+)

エッチングレート (SiO_2 熱酸化膜換算値) : 0.05 nm/sec

エッチング間隔 (SiO_2 換算値) : 10 nm

X線光電子分光装置：Thermo Fisher Scientific社製、機種名「VG Theta Probe」

照射X線：単結晶分光 $\text{Al K}\alpha$

X線のスポット及びそのサイズ： $800 \times 400 \mu\text{m}$ の楕円形

屈折率測定には分光エリプソメーター（日本分光社製 ELC-300）を用い、薄膜中の屈折率分布を測定した。

[0501] 以上のようにして測定した層厚方向の全領域におけるケイ素元素分布、酸素元素分布、炭素元素分布及び酸素炭素分布より、極値有無、炭素の原子比率の最大値と最小値の差、屈折率差と、表面から層厚方向の90～95%の領域におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量に対する各原子の平均原子比率と、ケイ素、酸素及び炭素の合計量に対するケイ素の平均原子比率を求めた。

[0502] 表1には、式(1)で規定する(酸素の平均原子比率) > (ケイ素の平均原子比率) > (炭素の平均原子比率) の関係を満たしていれば、「*1」と記載した。

[0503] 《有機EL素子の評価》

〔電力効率の評価〕

各有機EL素子について、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）を用いて、正面輝度及び輝度角度依存性を測定し、正面輝度 1000 cd/m^2 における電力効率を求めた。なお、電力効率の評価は、有機EL

素子4の電力効率を100とする相対値で表示した。数値が大きいほど、電力効率に優れていることを表す。

[0504] [発光寿命の評価]

23℃、50%RHの環境下で、2.5mA/cm²の定電流条件による連続発光を行い、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）を用いて、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間（半減期： $\tau_{1/2}$ ）を測定し、これを発光寿命の尺度とした。なお、発光寿命の評価は、有機EL素子4の半減期（時間）を100とする相対値で表示した。数値が大きいほど、発光寿命が長いことを表す。

[0505] [配光特性]

有機EL検討会（2012年）第14回例会予稿集の11～12ページに記載されている視野角依存性評価法に従って、各有機EL素子を23℃、50%RHの環境下で、2.5mA/cm²の定電流条件による発光を行った際の視野角依存性（配光性）を評価し、有機EL素子4の視野角依存性（配光性）を「C」とし、それより良好であれば「B」、著しく良好であれば「A」と判定した。また、有機EL素子4の視野角依存性（配光性）に対し、やや劣る性能であれば「D」、著しく劣る性能であれば「E」と判定した。

[0506] [耐久性の評価]

各有機EL素子について、85℃、85%RHの環境下で750時間の高温高湿処理を行った後、高温高湿処理前と高温高湿処理後の各有機EL素子の正面輝度1000cd/m²における電力効率を求め、高温高湿処理前に対する高温高湿処理後の電力効率の劣化幅について、有機EL素子4の劣化幅を100とする相対値で求めた。相対値が小さいほど、高温高湿環境下で保存された後でも、発光効率が良好であることを意味する。なお、正面輝度の測定については、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ社製）を用いた。

[0507] 以上により得られた各評価結果を、表2に示す。

[0508]

[表2]

有機EL素子 番号	各評価結果				備考
	量子効率 (相対値)	発光寿命 (相対値)	配光性 (視野角依存性)	耐久性 (相対値)	
1	69	61	E	122	比較例
2	72	67	E	124	比較例
3	89	82	D	118	比較例
4	100	100	C	100	本発明
5	113	115	B	81	本発明
6	77	78	E	126	比較例
7	91	93	D	117	比較例
8	90	89	D	119	比較例
9	105	109	C	98	本発明
10	115	117	B	79	本発明
11	118	119	B	76	本発明
12	130	134	A	45	本発明
13	103	109	C	88	本発明
14	116	118	B	72	本発明
15	132	133	A	42	本発明
16	135	136	A	38	本発明
17	128	130	A	47	本発明
18	133	132	A	39	本発明
19	109	110	C	84	本発明
20	115	118	B	75	本発明
21	116	117	B	71	本発明
22	107	110	C	85	本発明

[0509] 表2に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなる本発明の有機EL素子は、比較例に対し、電力効率及び発光寿命に優れ、加えて、視野角依存性（配光性）及び耐久性が向上していることが分かる。

[0510] 本発明の有機EL素子においては、更には、薄膜層の炭素の原子比率の最大値と最小値の差が5at%以上であること、薄膜層の表面から層厚方向の90～95%の領域におけるケイ素の平均原子比率が、25～45at%の範囲内であること、中間電極層が薄膜金属（金属銀）から構成されていること、基材が樹脂フィルムであること、中間電極層の少なくとも一方の面側が、窒素原子含有層を有すること、薄膜層に隣接して、ガスバリアー層を有すること、とする構成により、上記各効果がより発揮されていることが分かる。

。

産業上の利用可能性

[0511] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、電力効率、発光寿命、調色適性、視野角依存性及び耐久性（高温高湿耐性）に優れた特性を備えており、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として好適に利用できる。

符号の説明

- [0512] 1 基材
 2 薄膜層
 3 第1電極
 4、4－A、4－B、4－C 発光ユニット
 5 中間金属層
 6 第2電極
 7 窒素原子含有層
 8 ガスバリアー層
 E L 有機E L素子
 V 1、V 2、V 3 駆動電圧
 1 1 送り出しローラー
 2 1、2 2、2 3、2 4 搬送ローラー
 3 1、3 2 成膜ローラー
 4 1 ガス供給管
 5 1 プラズマ発生用電源
 6 1、6 2 磁場発生装置
 7 1 巻取りローラー
 C 炭素分布曲線
 S i ケイ素分布曲線
 O 酸素分布曲線

請求の範囲

- [請求項1] 対向する第1電極と第2電極との間に、少なくとも、二つ以上の発光ユニットと、当該発光ユニットの間に配置された中間電極層とを、基材上に備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
- (1) 前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方が、透明電極であり、
 - (2) 前記発光ユニットが、有機発光層を含む有機機能層で構成され、
 - (3) 前記中間電極層が、電氣的接続を得るための独立した接続端子を有しており、
 - (4) 前記第1電極及び第2電極の少なくとも一方の透明電極の面上に薄膜層を有し、かつ
 - (5) 前記薄膜層が、層厚方向の位置によって光の屈折率が異なり、当該屈折率が増大から減少に転ずる極値（極大値）又は減少から増大に転ずる極値（極小値）を有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。
- [請求項2] 前記薄膜層が、前記屈折率の極値として、極大値及び極小値を有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項3] 前記薄膜層が、少なくともケイ素、酸素及び炭素を含む材料により形成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項4] 前記薄膜層が、X線光電子分光法による深さ方向の元素分布測定に基づく各構成元素の分布曲線のうち、当該薄膜層の層厚方向における前記薄膜層の表面からの距離と、ケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量（100at%）に対する炭素原子の量の比率（炭素原子比率（at%））との関係を示す炭素分布曲線において、前記炭素原子比率（at%）の最大の極大値と最小の極大値との差が5at%以上

であることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項5] 前記薄膜層が、表面から層厚方向の90～95%の距離領域におけるケイ素原子、酸素原子及び炭素原子の合計量(100at%)に対する各原子の平均原子比率が、下記式(1)又は(2)で表される序列の大小関係を有することを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

式(1)

(炭素平均原子比率) < (ケイ素平均原子比率) < (酸素平均原子比率)

式(2)

(酸素平均原子比率) < (ケイ素平均原子比率) < (炭素平均原子比率)

[請求項6] 前記薄膜層が、表面から層厚方向の90～95%の距離領域における前記ケイ素、酸素及び炭素の合計量に対する前記ケイ素の平均原子比率が、25～45at%の範囲内であることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項7] 前記薄膜層が、更に窒素原子を含有することを特徴とする請求項3から請求項6まで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。

[請求項8] 前記中間電極層が、金属薄膜から構成されていることを特徴とする請求項1から請求項7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。

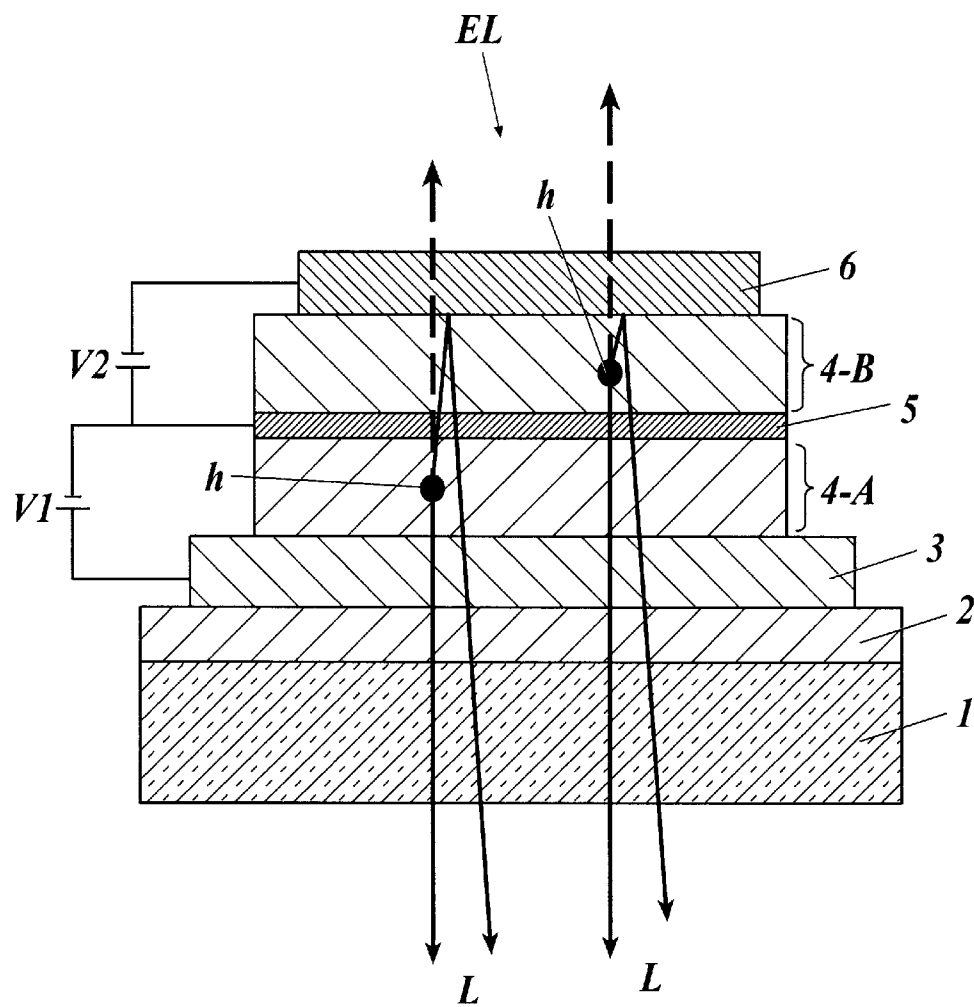
[請求項9] 前記金属薄膜を構成する金属の主成分が、銀であることを特徴とする請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項10] 前記基材が、樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1から請求項9まで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。

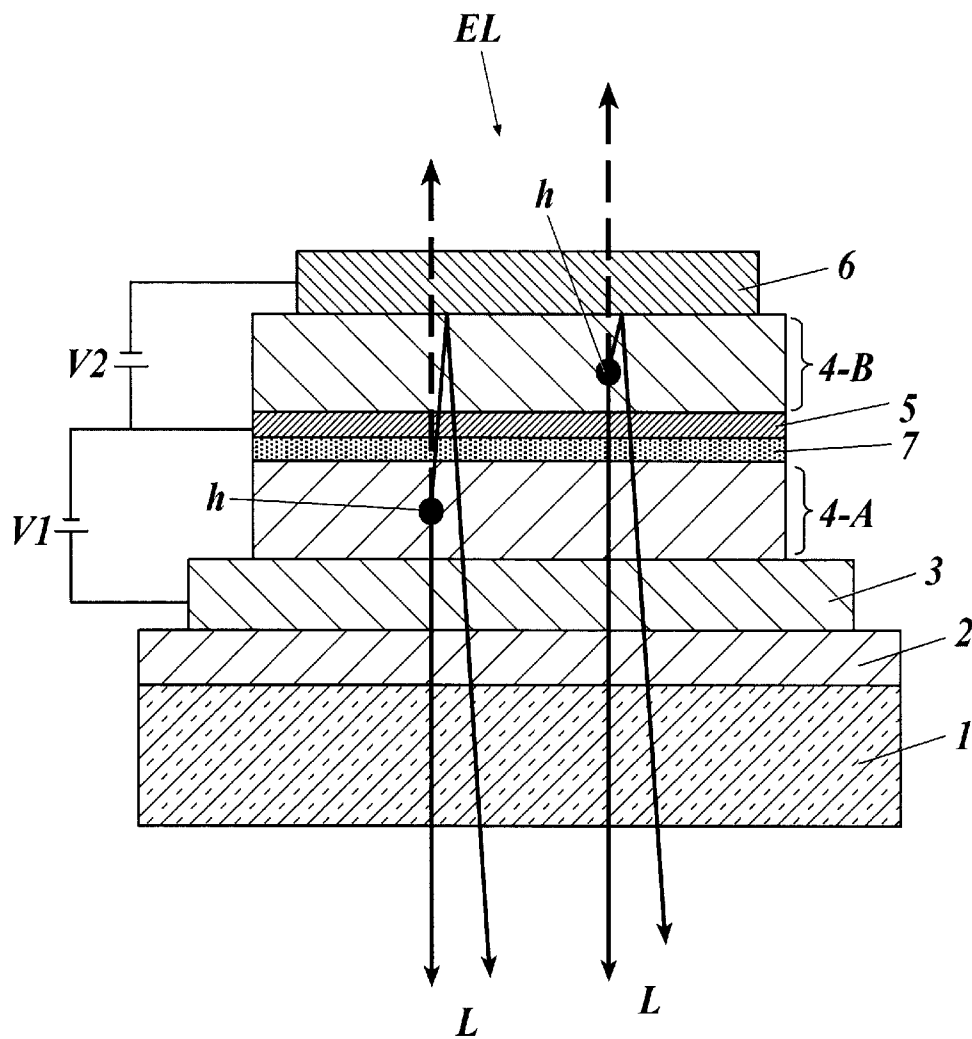
[請求項11] 前記中間電極層の少なくとも一方の面側に、窒素原子含有層を有することを特徴とする請求項1から請求項10までのいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項12] 前記薄膜層上に、ガスバリアー層を有することを特徴とする請求項1から請求項11まで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。

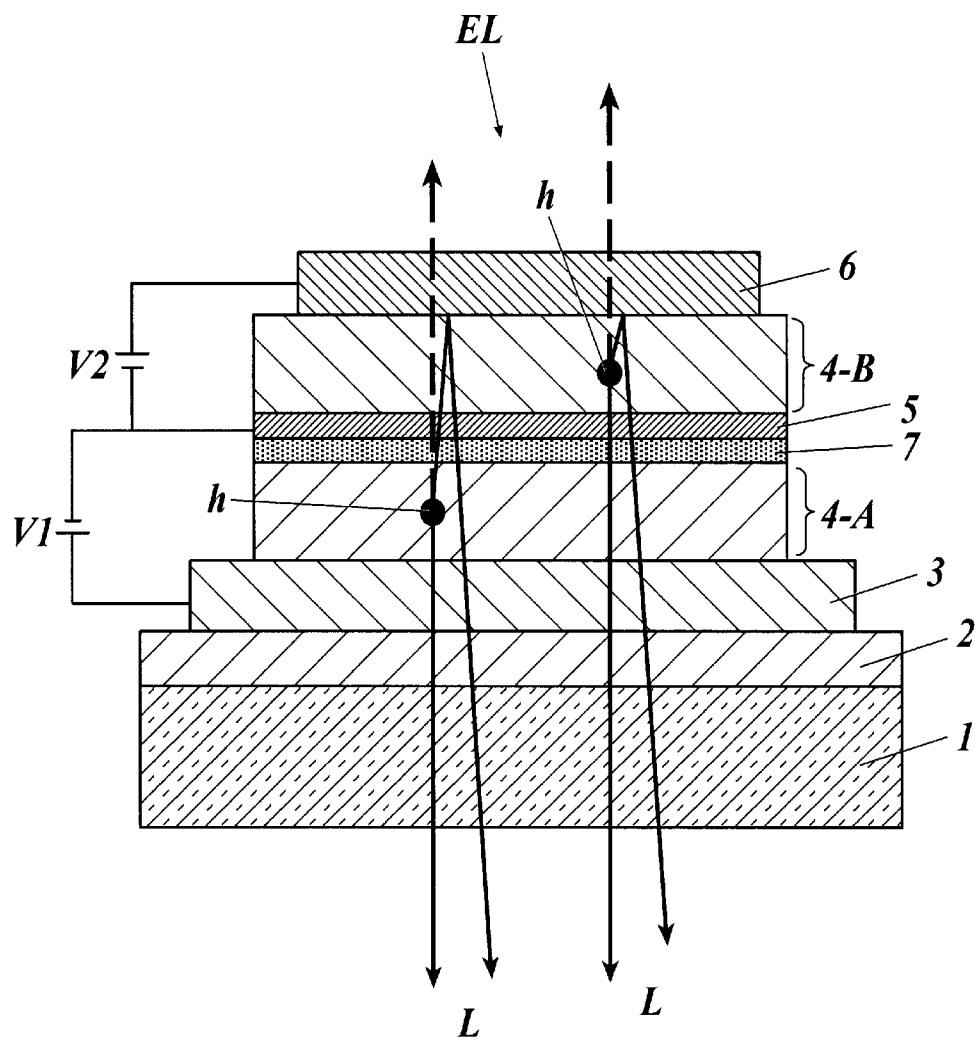
[図1]

FIG.1

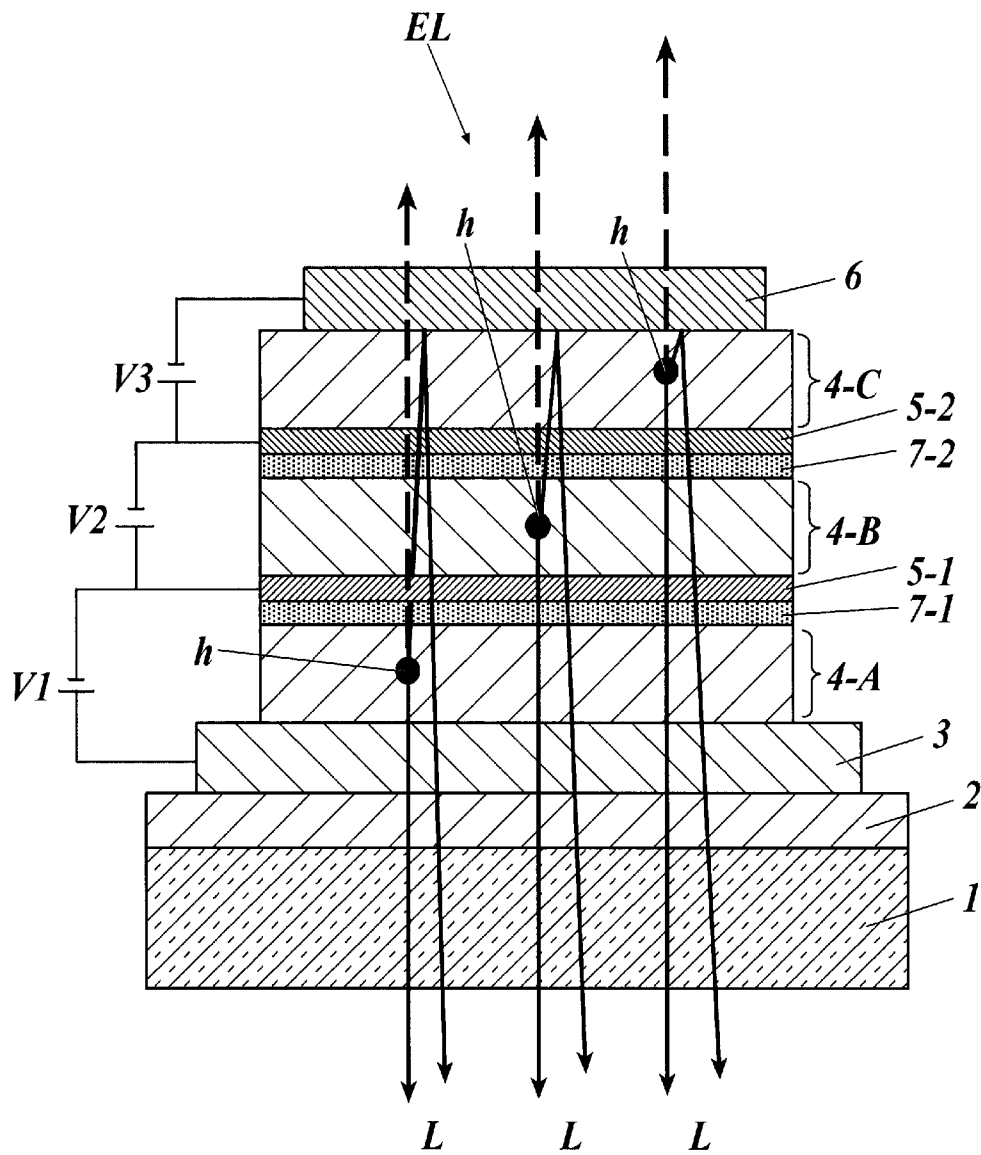
[図2]

FIG.2

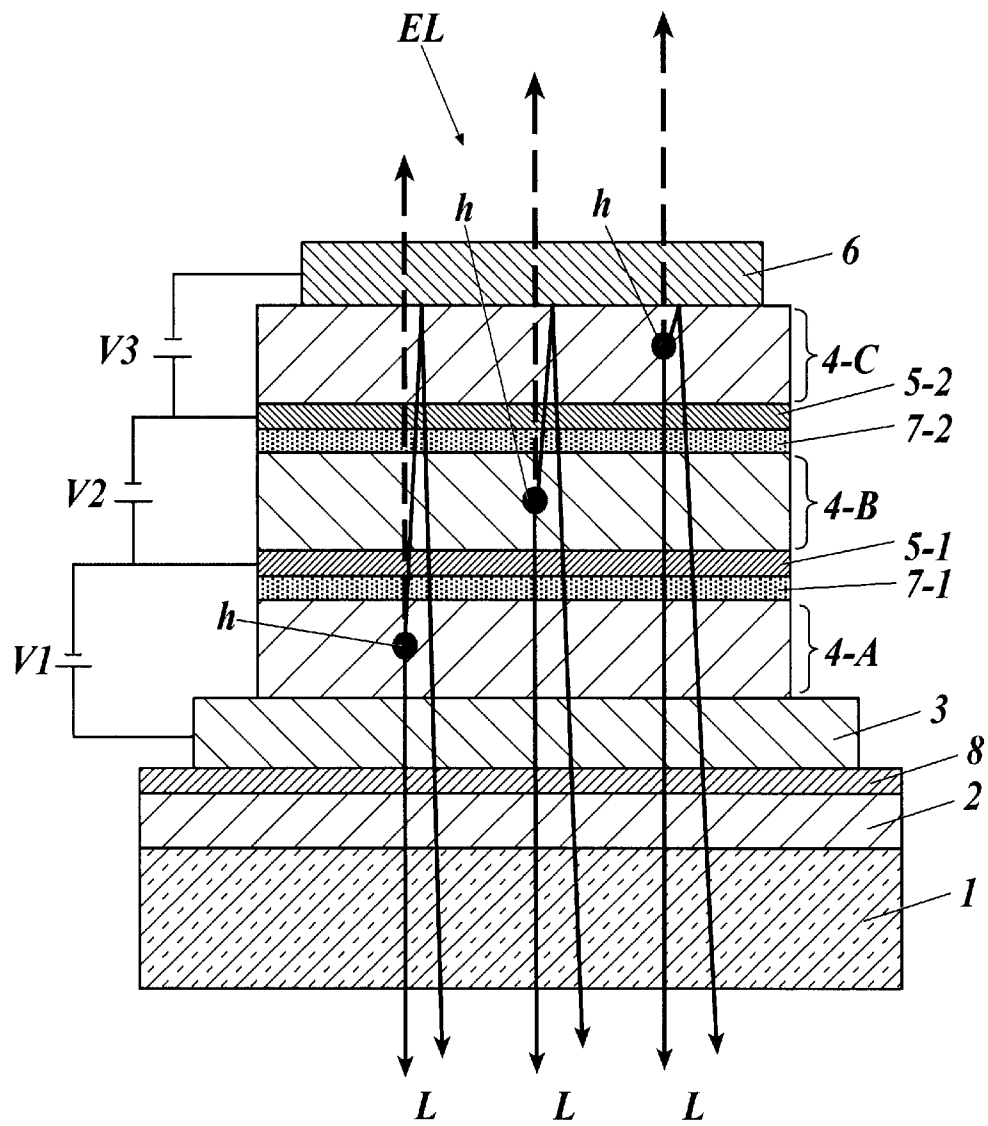
[図3]

FIG.3

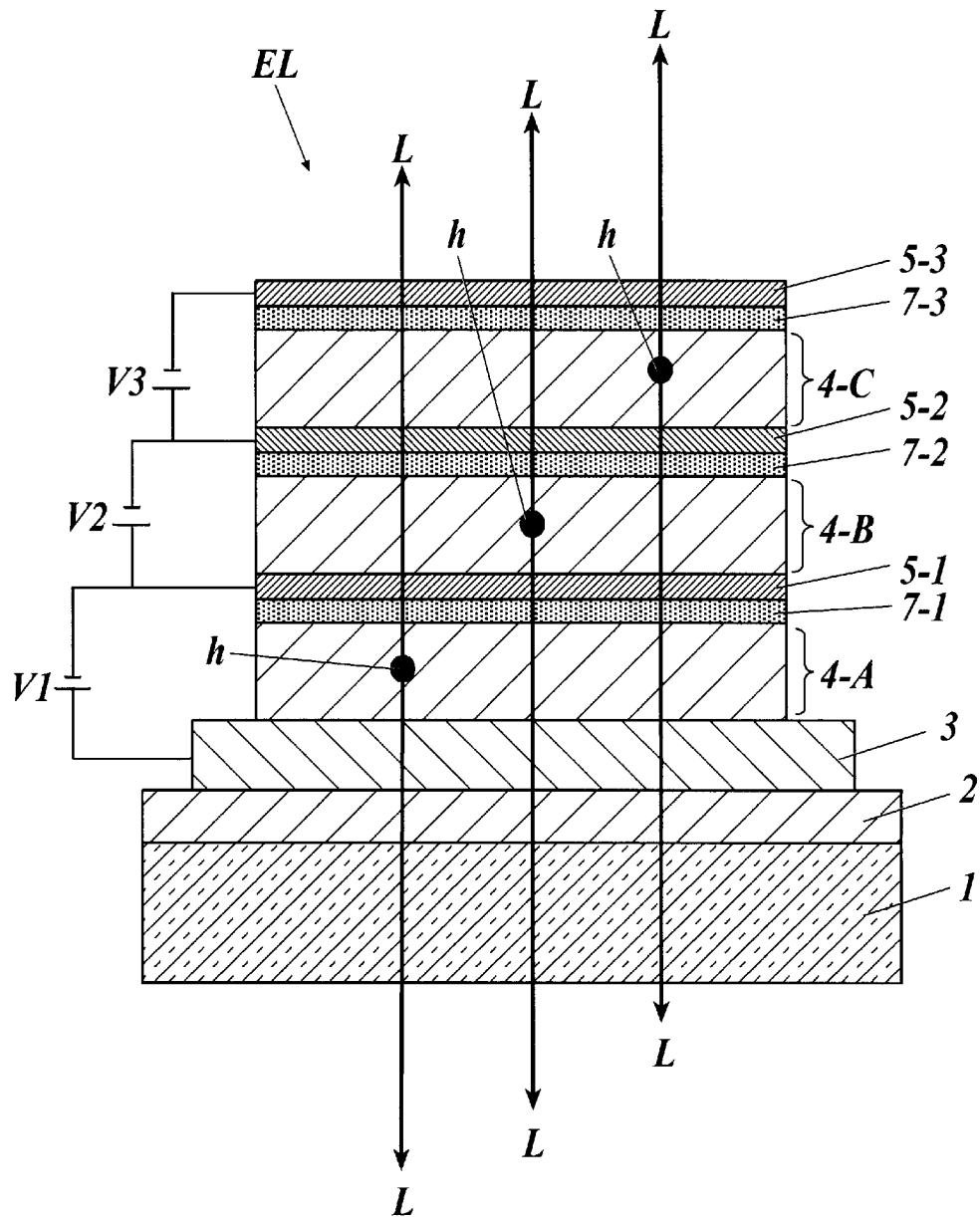
[図4]

FIG.4

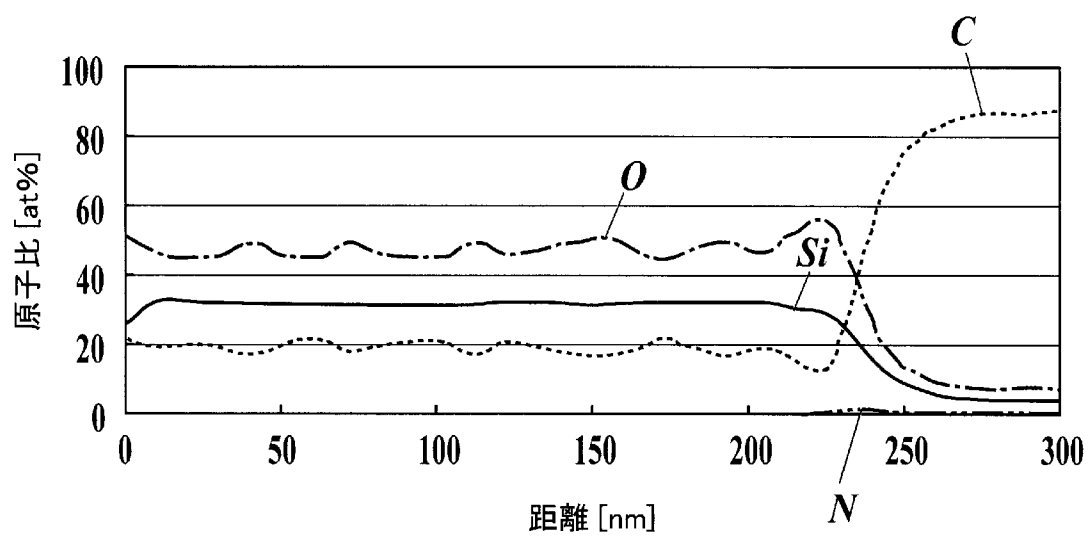
[図5]

FIG.5

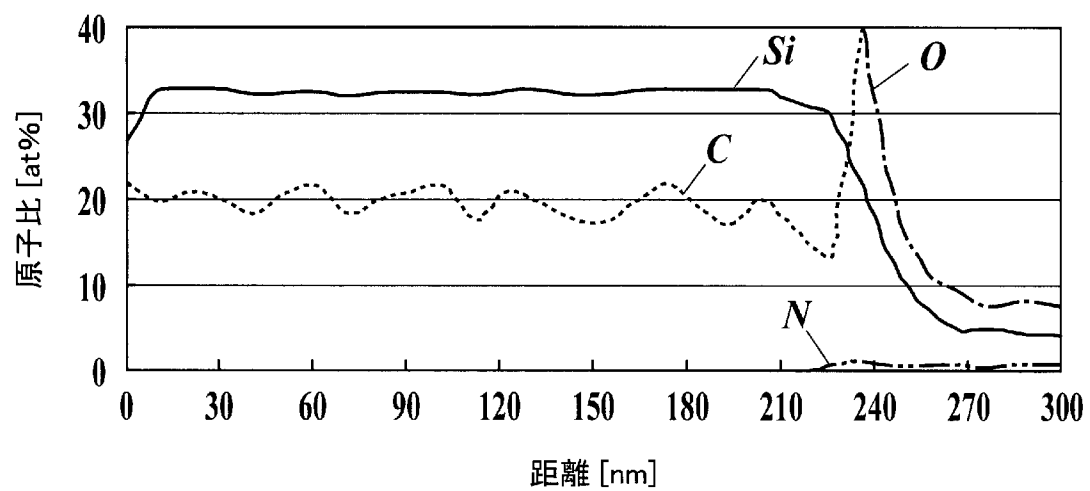
[図6]

FIG.6

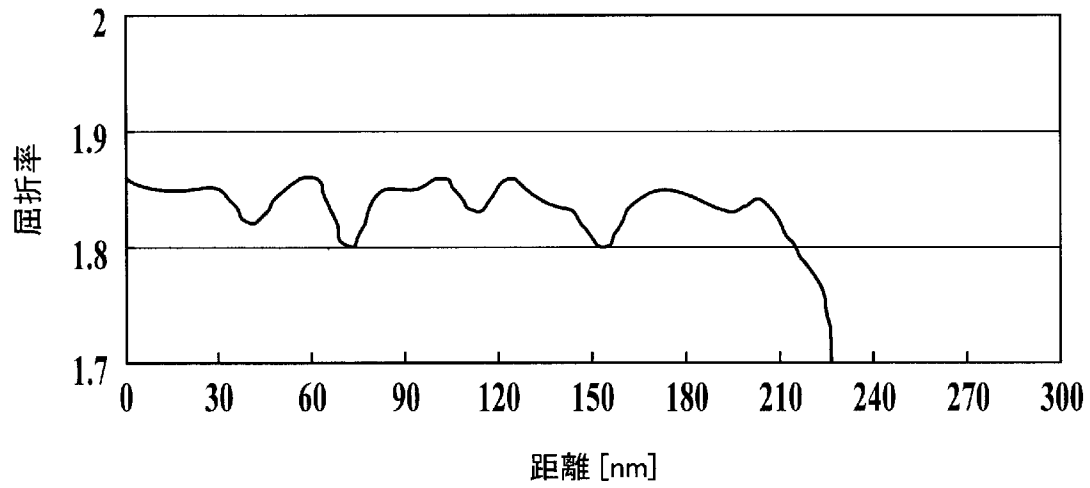
[図7]

FIG. 7

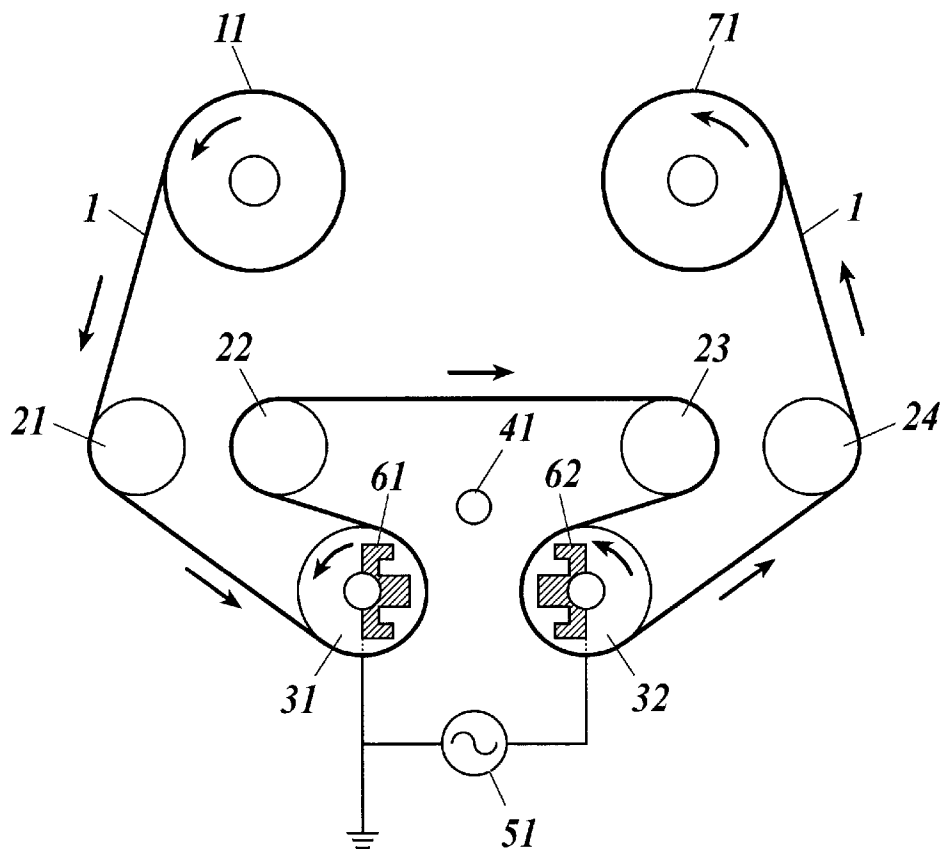
[図8]

FIG. 8

[図9]

FIG.9

[図10]

FIG.10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H05B33/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/26(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) H05B33/02, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/12, H05B33/26 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	WO 2012/046742 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), paragraphs [0021] to [0040], [0067] to [0078], [0098] to [0113], [0143], [0147] to [0152]; fig. 4, 6 to 7 & JP 2012-84308 A & TW 201222809 A	1-12
Y	JP 10-503878 A (The Trustees of Princeton University), 07 April 1998 (07.04.1998), page 25, line 24 to page 28, line 14; fig. 2A & US 5707745 A & GB 2313478 A & EP 808244 A & WO 1996/019792 A2 & DE 19581862 T & CN 1170383 A	1-12
☒ 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 10 January, 2014 (10.01.14)		Date of mailing of the international search report 21 January, 2014 (21.01.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-28878 A (Canon Inc.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraphs [0019] to [0020], [0028], [0032] to [0033], [0051] to [0052], [0057]; fig. 1 (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-16184 A (Fujifilm Corp.), 22 January 2009 (22.01.2009), paragraphs [0352], [0390] to [0391], [0400] to [0401]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-12
Y	JP 2011-77028 A (Hitachi Displays, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0033] to [0036], [0080], [0084], [0086]; fig. 1A & US 2011/0057920 A1	11
Y	JP 2010-15786 A (Canon Inc.), 21 January 2010 (21.01.2010), paragraphs [0051] to [0052]; fig. 5 (Family: none)	11
A	WO 2011/004682 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
E, A	JP 2013-229218 A (Konica Minolta, Inc.), 07 November 2013 (07.11.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H05B33/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/26(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. H05B33/02, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/12, H05B33/26			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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	WO 2012/046742 A1（住友化学株式会社） 2012.04.12, [0021] - [0040], [0067] - [0078], [0098] - [0113], [0143], [0147] - [0152], [図4], [図6] - [図7] & JP 2012-84308 A & TW 201222809 A	1-12	
☒ 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 10.01.2014		国際調査報告の発送日 21.01.2014	
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） 本田 博幸 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 2905

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-503878 A (ザ トラスティーズ オブ プリ ンストン ユニバーシティ) 1998. 04. 07, 第25頁第2 4行-第28頁第14行, 【図2A】 & US 5707745 A & GB 2313478 A & EP 808244 A & WO 1996/019792 A2 & DE 19581862 T & CN 1170383 A	1-12
Y	JP 2011-28878 A (キヤノン株式会社) 2011. 02. 10, 【0019】-【0020】, 【0028】, 【0032】-【0033】, 【0051】-【0052】, 【0057】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2009-16184 A (富士フイルム株式会社) 2009. 01. 22, 【0352】, 【0390】-【0391】, 【0400】-【0401】, 【図1】-【図2】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2011-77028 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 2011. 04. 14, 【0033】-【0036】, 【0080】, 【0084】, 【0086】, 【図1A】 & US 2011/0057920 A1	11
Y	JP 2010-15786 A (キヤノン株式会社) 2010. 01. 21, 【0051】-【0052】, 【図5】 (ファミリーなし)	11
A	WO 2011/004682 A1 (コニカミノルタホールディ ングス株式会社) 2011. 01. 13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
E, A	JP 2013-229218 A (コニカミノルタ株式会社) 2013. 11. 07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12