

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7334577号  
(P7334577)

(45)発行日 令和5年8月29日(2023.8.29)

(24)登録日 令和5年8月21日(2023.8.21)

(51)国際特許分類 F I  
 H 1 0 K 71/12 (2023.01) H 1 0 K 71/12  
 H 1 0 K 50/135(2023.01) H 1 0 K 50/135  
 H 1 0 K 71/13 (2023.01) H 1 0 K 71/13

請求項の数 3 (全41頁)

(21)出願番号	特願2019-195443(P2019-195443)	(73)特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22)出願日	令和1年10月28日(2019.10.28)	(74)代理人	110001254 弁理士法人光陽国際特許事務所
(65)公開番号	特開2021-68875(P2021-68875A)	(72)発明者	巽 大樹 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
(43)公開日	令和3年4月30日(2021.4.30)	(72)発明者	小田 一磨 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
審査請求日	令和4年9月20日(2022.9.20)	審査官	岩井 好子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持基板と少なくとも一対の電極と発光層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

少なくとも前記電極を備えた前記支持基板上に、発光層を形成する工程と、

前記発光層を形成する工程後、前記発光層の面内方向において、イオン性液体を含有する電解質溶液を異なる量でイオン性液体の濃度が連続的又は断続的に変化するようにそれぞれ塗布し、前記イオン性液体を含浸させる工程と、を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項2】

前記発光層が、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を含有することを特徴とする請求項1の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】

前記電解質溶液を、インクジェット印刷法を用いて塗布す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の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関し、特に、濃度消光を起こさずに、容易に発光輝度を調整して、低電圧で諧調を表現することができる有機エレクト

トロールミネッセンス素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンスパネル（以下、「有機ELパネル」ともいう。）における高精細化が求められており、混色抑制や諧調表現といった機能が求められている。

その中でも諧調表現はアクティブマトリクス方式による各画素の制御で行われることが多い。しかしながら、簡便な有機ELパネルを提供するためには、パッシブマトリクス方式が好ましく、この場合には発光部分のみで諧調を表現する手段が必要となる。

ここで、発光部分のみによる諧調を表現するためには、面内方向において膜中の組成や発光部材量などを変化させることで、同一電圧での発光輝度を調整する必要がある。その状態を作るために、まず一般的な有機ELの作製方法である蒸着法が挙げられる。

蒸着法では、マスクを用いることで一部分のみに発光部材を付けることができる。したがって、マスクを用いて面内方向につける発光部材量を変化させることで発光部分のみによる諧調表現は達成することができる。

しかしながら、この方法ではマスクの形成や蒸着といった煩雑なプロセスを含むためコストが高くなってしまいう問題がある。

そこで、簡便なプロセスとして濃淡のある溶液を塗布方式で用いることは容易に想像がつくが、この方法でも複数の濃度の溶液を用意する必要があるという問題がある。

【0003】

これらのことを解決する手段として二つ考えられる。

一つ目としては、特許文献1に開示されているような塗布方式を用いて、塗布量や塗布回数を制御することで塗布対象物上に濃度差を形成する方法である。この方法では一般的な画像形成においては有効な手段となりえるが、有機EL素子の作製において上記方法を採用した場合、発光性ドーパントは高濃度になると消光が発生してしまうため、諧調表現には限界がある。

二つ目としては、インクジェット印刷法などで発光層用塗布液を微小径塗布し、面積差によって諧調を表現する方法が挙げられるが、この方法を用いても、最小画素単位がノズル径よりも大きくなってしまい、高精細には限界がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2005-74664号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、発光性ドーパントの濃度や組成比率を変えた様々な種類の溶液を準備したり、発光性ドーパントの塗布量や塗布回数を制御することなく、濃度消光を起こさずに、容易に発光輝度を調整して、低電圧で諧調を表現することができる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

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、発光性ドーパントではなく、発光層の面内方向に含浸させる電解質の量を調整することで、濃度消光を起こさずに、容易に発光輝度を調整して、低電圧で諧調を表現することができる有機エレクトロルミネッセンス素子等を提供することができることを見だし本発明に至った。

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。

【0011】

1. 支持基板と少なくとも一対の電極と発光層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス

10

20

30

40

50

素子を製造する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、

少なくとも前記電極を備えた前記支持基板上に、発光層を形成する工程と、

前記発光層を形成する工程後、前記発光層の面内方向において、イオン性液体を含有する電解質溶液を異なる量でイオン性液体の濃度が連続的又は断続的に変化するようにそれぞれ塗布し、前記イオン性液体を含浸させる工程と、を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0012】

2. 前記発光層が、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を含有することを特徴とする第1項の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

3. 前記電解質溶液を、インクジェット印刷法を用いて塗布す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の製造方法。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明の上記手段により、発光性ドーパントの濃度や組成比率を変えた様々な種類の溶液を準備したり、発光性ドーパントの塗布量や塗布回数を制御することなく、濃度消光を起こさずに、容易に発光輝度を調整して、低電圧で諧調を表現することができる有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を提供することができる。

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

発光層の面内方向において、異なる量の電解質が塗布・含浸されているので、面内方向における電解質濃度差が形成され、電解質濃度が高い部分ほど低電圧で発光することから、容易に諧調を表現することができる。

20

すなわち、従来のように、発光性ドーパントの塗布量や塗布回数を制御することで、発光輝度を調整する場合には、発光性ドーパントが高濃度になると濃度消光が生じることがあるが、本発明のように電解質溶液を準備し、電解質の含浸量を制御することで、容易に発光輝度を調整でき、低電圧で諧調を表現することができる。

また、高電圧では発光輝度をほぼ一律にすることができるので、低電圧と高電圧を使い分けすることで、用途に応じて発光輝度を調整することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】インクジェット印刷法を用いた有機EL素子の製造方法の一例を示す概略図

【図2】インクジェット印刷法に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図

【図3】インクジェット印刷法を用いた発光層を形成する工程及び電解質を含浸させる工程の一例を示す模式図

【図4】照明装置の概略図

【図5】照明装置の模式図

【図6】実施例（本発明）を説明するための模式図

【図7】実施例（比較例）を説明するための模式図

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、支持基板と少なくとも一对の電極と発光層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層の面内方向において、異なる量の電解質が塗布・含浸されていることを特徴とする。

この特徴は、下記各実施形態に共通又は対応する技術的特徴である。

【0018】

本発明の実施態様としては、前記発光層の面内方向において、前記電解質の濃度が連続的又は断続的に変化していることが、諧調を表現することができる点で好ましい。

【0019】

前記電解質として、イオン性液体を含有することが、より低電圧で発光できる点で好ま

40

50

しい。

【0020】

また、前記発光性ドーパントが、熱活性型遅延蛍光性化合物であることが発光効率の点で好ましい。

【0021】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、支持基板と少なくとも一対の電極と発光層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、少なくとも前記電極を備えた前記支持基板上に、発光層を形成する工程と、前記発光層を形成する工程後、前記発光層の面内方向において、電解質溶液を異なる量でそれぞれ塗布し、電解質を含浸させる工程と、を備えることを特徴とする。これにより、電解質溶液を準備し、電解質の含浸量を制御することで、濃度消光を起こさずに、容易に発光輝度を調整でき、低電圧で諧調を表現することができる。

10

【0022】

前記電解質溶液を、インクジェット印刷法を用いて塗布することが、電解質量の塗布量を容易に制御することができる点で好ましい。

【0023】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、表示装置又は照明装置に好適に用いられる。

【0024】

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。

20

【0025】

[本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の概要]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「有機EL素子」ともいう。)は、支持基板と少なくとも一対の電極と発光層とを備えた有機EL素子であって、前記発光層の面内方向において、異なる量の電解質が塗布・含浸されていることを特徴とする。

【0026】

本発明において、「発光層の面内方向」とは、発光層の厚さ方向と直交する任意の方向をいう。すなわち、発光層の厚さ方向に直交する平行な面上の任意の方向をいう。好ましくは、発光層の厚さ方向に直交する平行な面上の一定方向(例えば、発光層の長手方向や幅手方向など)である。

30

また、「電解質が塗布・含浸されている」とは、発光層の表面に電解質溶液を塗布することにより、当該発光層の表面及び内部の隙間に当該電解質溶液を浸み込ませ、その結果として、当該表面及び内部の隙間に電解質が含有されている状態をいう。

【0027】

また、本発明の有機EL素子は、発光層の面内方向において、電解質の濃度が連続的又は断続的に変化していることが好ましい。

【0028】

本発明において、「発光層の面内方向において、電解質の濃度が連続的又は断続的に変化している」とは、発光層の面内方向において、一定間隔で、当該電解質の濃度の変化状態を測定したとき、連続的若しくは断続的に濃度が減少している状態、又は連続的若しくは断続的に増加している状態になっているように変化していることをいう。

40

【0029】

ここで、「連続的」とは、一定間隔で測定して得られた濃度の値を発光層の面内方向における任意の点からの距離に対してプロットしたとき、略一定の傾きの直線又は略一定の曲率の曲線が描けるような変化状態をいう。また、「断続的」とは、上記と同様のプロットをしたとき、大略上記のような直線又は曲線が描けるが、当該直線や曲線上に載らない濃度値が前記面内方向において所々観測されるような変化状態をいう。

【0030】

50

なお、当該濃度の変化状態の測定は、例えば、燃焼イオンクロマトグラフィー (Combustion ion chromatography) を用い、作製した素子から各部分を取り出し、取り出した材料を測定して得られたスペクトル情報から元素の組成又は分子構造について面内方向プロファイルを得ることによりできる。

【0031】

電解質濃度を面内方向において連続的又は断続的に変化させるための手段としては、後述するが、例えばインクジェット印刷法を用いて、電解質溶液の塗布量や塗布回数を変化させることが好ましい。

【0032】

また、発光層に含浸されている電解質は、発光層の厚さ方向全体に浸透するが、電解質濃度は、厚さ方向においても連続的又は断続的に変化していてもよい。

10

【0033】

本発明に係る発光層に含浸されている電解質としては、特開2016-110458号公報の段落[0221]～[0243]に記載されているものが挙げられる。例えば、イオン性液体、リチウム塩(例えば、LiPF<sub>6</sub>等)、カリウム塩等を用いることが好ましい。特にイオン性液体を用いることが好ましい。

前記イオン性液体とは、100未満で液体であるものをいい、本発明では、特に常温において溶液状態を呈する常温性イオン性液体を用いることが好ましい。

また、イオン性液体としては、特に限定はしないが、具体例として1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphateに代表されるイミダゾリウム系イオン性液体、ピリジニウム系イオン性液体及び脂肪族系イオン性液体等を用いることが好ましい。

20

【0034】

<有機EL素子の構成>

本発明の有機EL素子における代表的な素子構成としては、以下の構成を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(i) 陽極/発光層/陰極

(ii) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極

(iii) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極

(iv) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

30

(v) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(vi) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(vii) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/(電子阻止層/)発光層/(正孔阻止層/)電子輸送層/電子注入層/陰極

上記の中で(vii)の構成が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0035】

本発明に係る発光層は、単層又は複数層で構成されており、発光層が複数の場合は各発光層の間に非発光性の中間層を設けてもよい。必要に応じて、発光層と陰極との間に正孔阻止層(正孔障壁層ともいう。)や電子注入層(陰極バッファ層ともいう。)を設けてもよく、また、発光層と陽極との間に電子阻止層(電子障壁層ともいう。)や正孔注入層(陽極バッファ層ともいう。)を設けてもよい。

40

本発明に係る電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層であり、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。また、複数層で構成されていてもよい。

本発明に係る正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、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。また、複数層で構成されていてもよい。

上記の代表的な素子構成において、陽極と陰極を除いた層を「有機層」ともいう。

【0036】

(タンデム構造)

本発明の有機EL素子は、少なくとも1層の発光層を含む発光ユニットを複数積層した、いわゆるタンデム構造の素子であってもよい。

50

タンデム構造の代表的な素子構成としては、例えば以下の構成を挙げることができる。

陽極 / 第 1 発光ユニット / 第 2 発光ユニット / 第 3 発光ユニット / 陰極

陽極 / 第 1 発光ユニット / 中間層 / 第 2 発光ユニット / 中間層 / 第 3 発光ユニット / 陰極

ここで、上記第 1 発光ユニット、第 2 発光ユニット及び第 3 発光ユニットは全て同じであっても、異なっていてよい。また二つの発光ユニットが同じであり、残る一つが異なっていてよい。

また、第 3 発光ユニットはなくてもよく、一方で第 3 発光ユニットと電極の間にさらに発光ユニットや中間層を設けてもよい。

#### 【 0 0 3 7 】

複数の発光ユニットは直接積層されていても、中間層を介して積層されていてもよく、中間層は、一般的に中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、陽極側の隣接層に電子を、陰極側の隣接層に正孔を供給する機能を持った層であれば、公知の材料及び構成を用いることができる。

10

#### 【 0 0 3 8 】

中間層に用いられる材料としては、例えば、ITO (インジウム・スズ酸化物)、IZO (インジウム・亜鉛酸化物)、 $ZnO_2$ 、TiN、ZrN、HfN、 $TiO_x$ 、 $VO_x$ 、CuI、InN、GaN、 $CuAlO_2$ 、 $CuGaO_2$ 、 $SrCu_2O_2$ 、 $LaB_6$ 、 $RuO_2$ 、Al 等の導電性無機化合物層や、Au /  $Bi_2O_3$  等の 2 層膜や、 $SnO_2 / Ag / SnO_2$ 、 $ZnO / Ag / ZnO$ 、 $Bi_2O_3 / Au / Bi_2O_3$ 、 $TiO_2 / TiN / TiO_2$ 、 $TiO_2 / ZrN / TiO_2$  等の多層膜、また  $C_{60}$  等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物層、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物層等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

20

#### 【 0 0 3 9 】

発光ユニット内の好ましい構成としては、例えば上記の代表的な素子構成で挙げた ( i ) ~ ( vii ) の構成から、陽極と陰極を除いたもの等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【 0 0 4 0 】

タンデム型有機 EL 素子の具体例としては、例えば、米国特許第 6 3 3 7 4 9 2 号、米国特許第 7 4 2 0 2 0 3 号、米国特許第 7 4 7 3 9 2 3 号、米国特許第 6 8 7 2 4 7 2 号、米国特許第 6 1 0 7 7 3 4 号、米国特許第 6 3 3 7 4 9 2 号、国際公開第 2 0 0 5 / 0 0 9 0 8 7 号、特開 2 0 0 6 - 2 2 8 7 1 2 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 4 7 9 1 号公報、特開 2 0 0 6 - 4 9 3 9 3 号公報、特開 2 0 0 6 - 4 9 3 9 4 号公報、特開 2 0 0 6 - 4 9 3 9 6 号公報、特開 2 0 1 1 - 9 6 6 7 9 号公報、特開 2 0 0 5 - 3 4 0 1 8 7 号公報、特許第 4 7 1 1 4 2 4 号、特許第 3 4 9 6 6 8 1 号、特許第 3 8 8 4 5 6 4 号、特許第 4 2 1 3 1 6 9 号、特開 2 0 1 0 - 1 9 2 7 1 9 号公報、特開 2 0 0 9 - 0 7 6 9 2 9 号公報、特開 2 0 0 8 - 0 7 8 4 1 4 号公報、特開 2 0 0 7 - 0 5 9 8 4 8 号公報、特開 2 0 0 3 - 2 7 2 8 6 0 号公報、特開 2 0 0 3 - 0 4 5 6 7 6 号公報、国際公開第 2 0 0 5 / 0 9 4 1 3 0 号等に記載の素子構成や構成材料等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

30

40

#### 【 0 0 4 1 】

以下、本発明の有機 EL 素子を構成する各層について説明する。

##### 《 発光層 》

本発明に係る発光層は、電極又は隣接層から注入されてくる電子及び正孔が再結合し、励起子を経由して発光する場を提供する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても、発光層と隣接層との界面であってもよい。

発光層の厚さの総和は、特に制限はないが、形成する層の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、 $2\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは  $2 \sim 500\text{ nm}$  の範囲内に調整され、さらに好ましくは  $5 \sim 200\text{ nm}$  の範囲内に調整される。

50

また、個々の発光層の厚さとしては、 $2\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内に調整することが好ましく、より好ましくは $2 \sim 200\text{ nm}$ の範囲内に調整され、さらに好ましくは $3 \sim 150\text{ nm}$ の範囲に調整される。

#### 【0042】

発光層には、発光性ドーパント（発光性ドーパント化合物、ドーパント化合物、発光ドーパント、単にドーパントともいう。）と、ホスト化合物（マトリックス材料、発光ホスト化合物、単にホストともいう。）と、を含有することが好ましい。また、発光層には、前記した電解質が塗布・含浸されている。

#### 【0043】

##### (1) 発光性ドーパント

発光性ドーパントとしては、蛍光発光性ドーパント（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう。）と、遅延蛍光性ドーパント（熱活性型遅延蛍光性化合物ともいう。）、リン光発光性ドーパント（リン光ドーパント、リン光性化合物ともいう。）が好ましく用いられ、特に熱活性型遅延蛍光性化合物が発光効率の点で好ましい。

本発明においては、発光層が発光性ドーパントを $5 \sim 100$ 質量%の範囲内で含有することが好ましく、 $10 \sim 30$ 質量%の範囲内で含有することがより好ましい。

発光層中の発光性ドーパントの濃度については、使用される特定の発光性ドーパント及びデバイスの必要条件に基づいて、任意に決定することができ、発光層の層厚方向に対し、均一な濃度で含有されていてもよく、また任意の濃度分布を有していてもよい。

また、発光性ドーパントは、複数種を併用して用いてもよく、構造の異なる発光性ドーパント同士の組み合わせや、蛍光発光性化合物とリン光発光性化合物とを組み合わせ用いてもよい。これにより、任意の発光色を得ることができる。

#### 【0044】

本発明の有機EL素子の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタ（株）製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

本発明においては、1層又は複数層の発光層が、発光色の異なる複数の発光性ドーパントを含有し、白色発光を示すことも好ましい。

白色を示す発光性ドーパントの組み合わせについては特に限定はないが、例えば青と橙や、青と緑と赤の組み合わせ等が挙げられる。

本発明の有機EL素子における白色とは、特に限定はなく、橙色寄りの白色であっても青色寄りの白色であってもよいが、2度視野角正面輝度を前述の方法により測定した際に、 $1000\text{ cd/m}^2$ でのCIE1931表色系における色度が $x = 0.39 \pm 0.09$ 、 $y = 0.38 \pm 0.08$ の領域内にあることが好ましい。

#### 【0045】

##### (1.1) リン光発光性ドーパント

本発明に係るリン光発光性ドーパント（以下、「リン光ドーパント」ともいう。）について説明する。

本発明に係るリン光ドーパントは、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（ $25^\circ\text{C}$ ）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。

#### 【0046】

上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（ $0.01$ 以上）が達成されればよい。

リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネ

10

20

30

40

50

ルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型である。もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型である。いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーは宿主化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

【0047】

本発明において使用できるリン光ドーパントとしては、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。

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

Nature 395, 151 (1998)、Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)、Adv. Mater. 19, 739 (2007)、Chem. Mater. 17, 3532 (2005)、Adv. Mater. 17, 1059 (2005)、国際公開第2009/100991号、国際公開第2008/101842号、国際公開第2003/040257号、米国特許公開第2006/835469号、米国特許公開第2006/0202194号、米国特許公開第2007/0087321号、米国特許公開第2005/0244673号、Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)、Chem. Mater. 16, 2480 (2004)、Adv. Mater. 16, 2003 (2004)、Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800、Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)、Chem. Lett. 34, 592 (2005)、Chem. Commun. 2906 (2005)、Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)、国際公開第2009/050290号、国際公開第2002/015645号、国際公開第2009/000673号、米国特許公開第2002/0034656号、米国特許第7332232号、米国特許公開第2009/0108737号、米国特許公開第2009/0039776号、米国特許第6921915号、米国特許第6687266号、米国特許公開第2007/0190359号、米国特許公開第2006/0008670号、米国特許公開第2009/0165846号、米国特許公開第2008/0015355号、米国特許第7250226号、米国特許第7396598号、米国特許公開第2006/0263635号、米国特許公開第2003/0138657号、米国特許公開第2003/0152802号、米国特許第7090928号、Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)、Chem. Mater. 18, 5119 (2006)、Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)、Organometallics 23, 3745 (2004)、Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)、国際公開第2002/002714号、国際公開第2006/009024号、国際公開第2006/056418号、国際公開第2005/019373号、国際公開第2005/123873号、国際公開第2007/004380号、国際公開第2006/082742号、米国特許公開第2006/0251923号、米国特許公開第2005/0260441号、米国特許第7393599号、米国特許第7534505号、米国特許第7445855号、米国特許公開第2007/0190359号、米国特許公開第2008/0297033号、米国特許第7338722号、米国特許公開第2002/0134984号、米国特許第7279704号、米国特許公開第2006/098120号、米国特許公開第2006/103874号、国際公開第2005/076380号、国際公開第2010/032663号、国際公開第2008/140115号、国際公開第2007/052431号、国際公開第2011/134013号、国際公開第2011/157339号、国際公開第2010/086089号、国際公開第2009/113646号、国際公開第2012/020327号、国際公開第2011/051404号、国際公開第2011/004639号、国際公開第2011/073149号、米国特許公開第2012/228583号、米国特許公開第2012/212126号、特開2012-069737号公報、特開2012-1

10

20

30

40

50

95554号公報、特開2009-114086号公報、特開2003-81988号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-363552号公報等である。

【0048】

中でも、好ましいリン光ドーパントとしてはIrを中心金属に有する有機金属錯体が挙げられる。さらに好ましくは、金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む錯体が好ましい。

【0049】

(1.2) 蛍光発光性ドーパント

本発明に係る蛍光発光性ドーパント(以下、「蛍光ドーパント」ともいう。)について説明する。

本発明に係る蛍光ドーパントは、励起一重項からの発光が可能な化合物であり、励起一重項からの発光が観測される限り特に限定されない。

本発明に係る蛍光ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知の蛍光ドーパントや遅延蛍光性ドーパントの中から適宜選択して用いてもよい。

【0050】

本発明に係る蛍光ドーパントとしては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、ペリレン誘導体、フルオレン誘導体、アリアルアセチレン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、ハウ素錯体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、シアニン誘導体、クロコニウム誘導体、スクアリウム誘導体、オキソベンツアントラセン誘導体、フルオレセイン誘導体、ローダミン誘導体、ピリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、又は希土類錯体系化合物等が挙げられる。

【0051】

遅延蛍光性ドーパント(熱活性型遅延蛍光性化合物)の具体例としては、例えば、国際公開第2011/156793号、特開2011-213643号、特開2010-93181号公報、特許5366106号、国際公開第2013/161437号、国際公開第2016/158540号等に記載の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

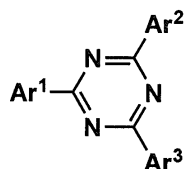
【0052】

上記の熱活性型遅延蛍光化合物として、下記一般式(1)~(6)で表される構造を有する化合物が好ましい。

【0053】

【化1】

一般式(1)



【0054】

[一般式(1)において、Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>3</sup>は、各々独立に、置換又は無置換のアリール基を表し、少なくとも1つは下記一般式(2)で表される構造を有する基で置換されたアリール基を表す。]

【0055】

10

20

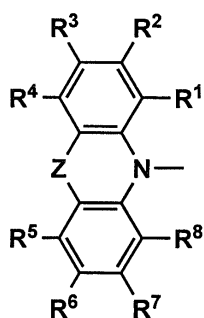
30

40

50

【化2】

一般式(2)



10

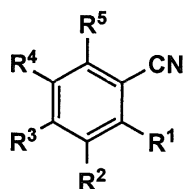
【0056】

[一般式(2)において、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Zは、O、S、O=C、 $Ar^4-N$ 、又は化学結合を表す。 $Ar^4$ は、置換又は無置換のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^8$ のうち隣り合う基同士は、互いに結合を形成、又は、連結基を介して環を形成してもよい。]

【0057】

【化3】

一般式(3)



20

【0058】

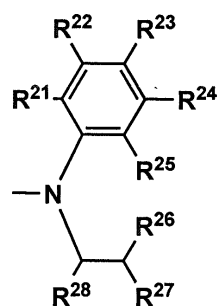
[一般式(3)において、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも1つは、シアノ基を表し、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも1つは下記一般式(4)で表される構造を有する基を表し、残りの $R^1 \sim R^5$ は水素原子又は置換基を表す。]

30

【0059】

【化4】

一般式(4)



40

【0060】

[一般式(4)において、 $R^{21} \sim R^{28}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、下記要件(A)又は(B)の少なくとも一方を満たす。

要件(A)： $R^{25}$ 及び $R^{26}$ は、単結合を形成する。

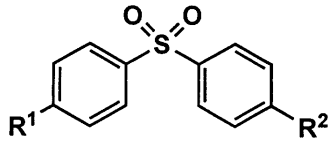
要件(B)： $R^{27}$ 及び $R^{28}$ は、置換又は無置換のベンゼン環を形成するのに必要な原子団を表す。]

50

【 0 0 6 1 】

【 化 5 】

一般式(5)



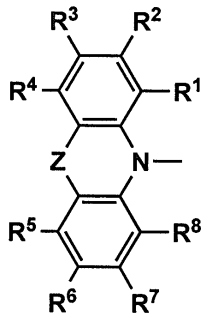
【 0 0 6 2 】

[ 一般式 ( 5 ) において、 $R^1$  及び  $R^2$  は、各々独立に、下記一般式 ( 6 ) で表される構造を有する基を表す。 ]

【 0 0 6 3 】

【 化 6 】

一般式(6)



【 0 0 6 4 】

[ 一般式 ( 6 ) において、 $R^1 \sim R^8$  は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Z は、O、S、O=C、 $Ar^4-N$ 、又は結合を表す。 $Ar^4$  は、置換又は無置換のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^8$  のうち隣り合う基同士は、互いに結合を形成、又は、連結基を介して環を形成してもよい。 ]

【 0 0 6 5 】

以下に T A D F 性化合物を例に挙げるが、本発明はこれに限定されない。

【 0 0 6 6 】

10

20

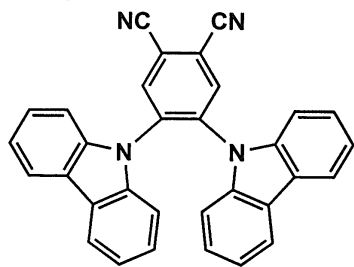
30

40

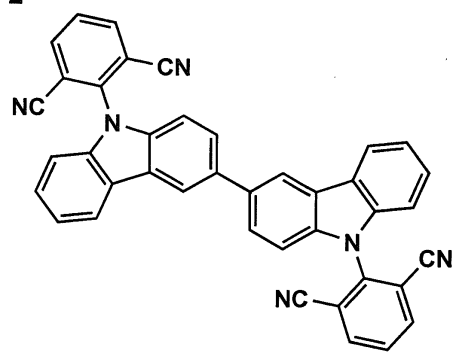
50

【化 7】

D-1

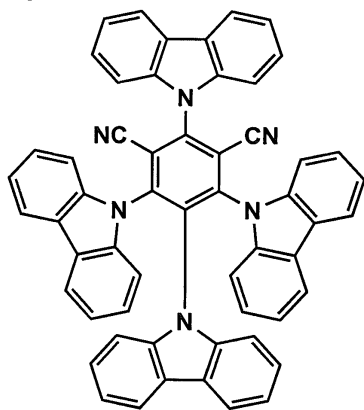


D-2

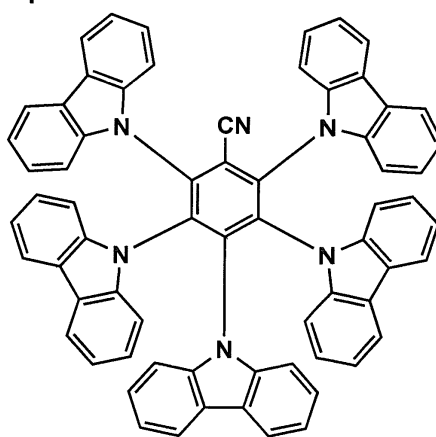


10

D-3

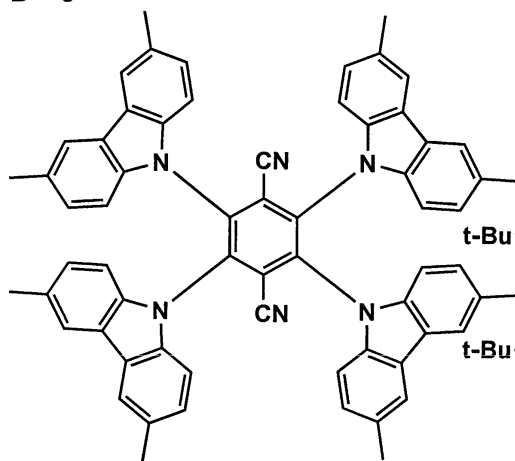


D-4

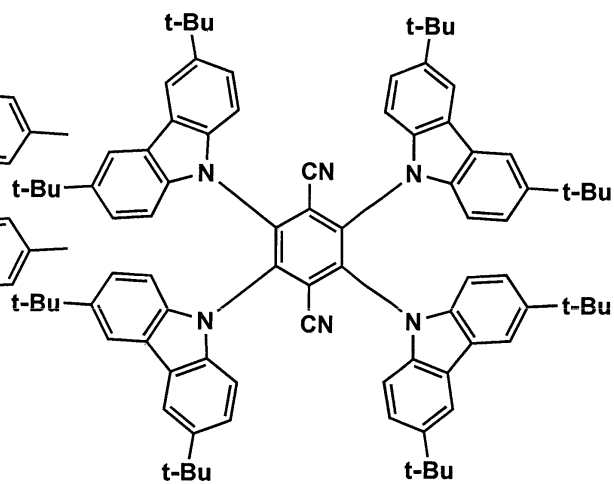


20

D-5



D-6



30

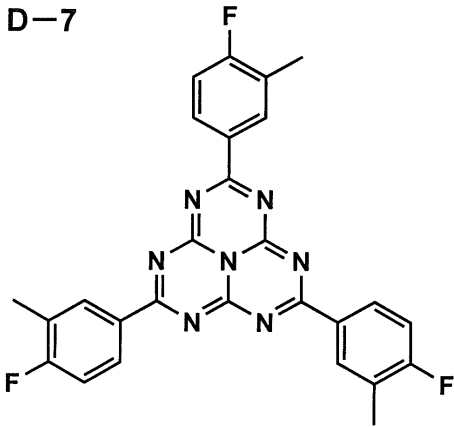
40

【 0 0 6 7 】

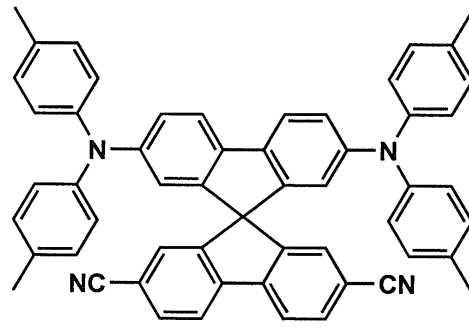
50

【化 8】

D-7

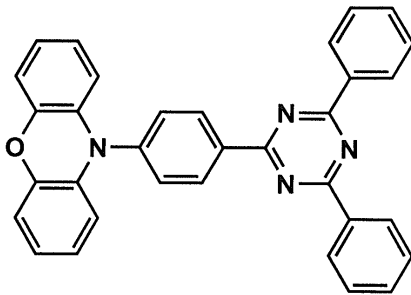


D-8

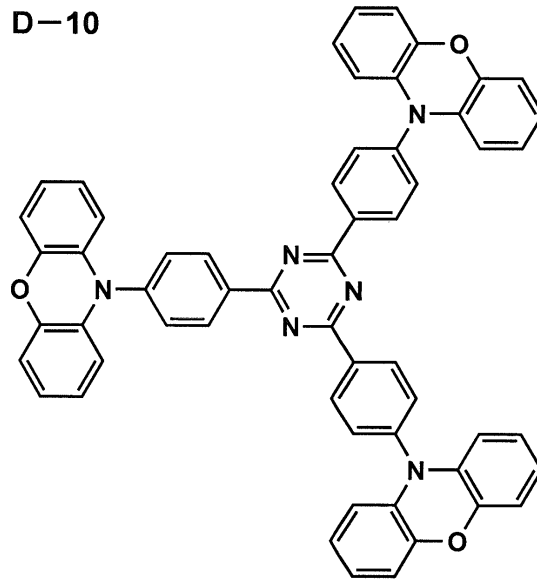


10

D-9

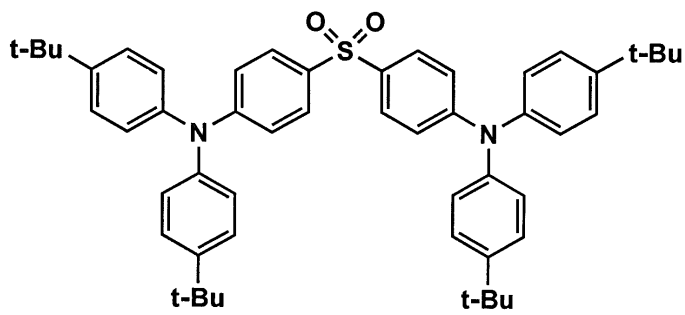


D-10



20

D-11



30

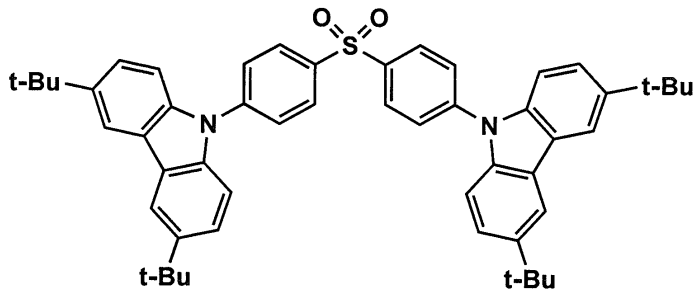
【 0 0 6 8 】

40

50

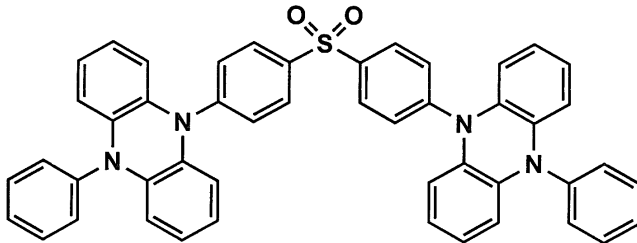
【化 9】

D-12



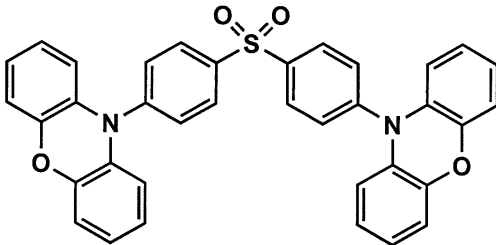
10

D-13



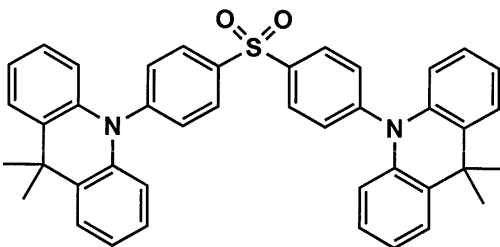
20

D-14



30

D-15



40

【 0 0 6 9 】

( 2 ) ホスト化合物

本発明に係るホスト化合物は、発光層において主に電荷の注入及び輸送を担う化合物であり、有機EL素子においてそれ自体の発光は実質的に観測されない。

好ましくは室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物であり、さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満の化合物である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

また、ホスト化合物の励起状態エネルギーは、同一層内に含有される発光性ドーパントの励起状態エネルギーよりも高いことが好ましい。

50

## 【0070】

ホスト化合物は、単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。

ホスト化合物としては、特に制限はなく、従来有機EL素子で用いられる化合物を用いることができる。低分子化合物でも繰り返し単位を有する高分子化合物でもよく、また、ビニル基やエポキシ基のような反応性基を有する化合物でもよい。

逆エネルギー移動の観点から、ドーパントの励起一重項エネルギー準位より高い励起エネルギーをもつものが好ましく、さらにドーパントの励起三重項エネルギー準位より高い励起三重項エネルギーをもつものがより好ましい。

10

## 【0071】

ホスト化合物は、発光層内においてキャリアの輸送及び励起子の生成を担う。そのため、カチオンラジカル状態、アニオンラジカル状態、及び励起状態の全ての活性種の状態において安定に存在でき、分解や付加反応などの化学変化を起こさないこと、さらに、層中において通電経時でホスト分子がオングストロームレベルで移動しないことが好ましい。

## 【0072】

また、特に併用する発光性ドーパントがTADF発光を示す場合には、TADF化合物の励起三重項状態の存在時間が長いことから、ホスト化合物自体の $T_1$ エネルギー準位が高いこと、さらにホスト化合物同士が会合した状態で低 $T_1$ 状態を作らないこと、TADF化合物とホスト化合物とがエキサイプレックスを形成しないこと、ホスト化合物が電界によりエレクトロマーを形成しないことなど、ホスト化合物が低 $T_1$ 化しないような分子構造の適切な設計が必要となる。

20

## 【0073】

このような要件を満たすためには、ホスト化合物自体が電子のホッピング移動性が高いこと、かつ、正孔のホッピング移動が高いこと、励起三重項状態となったときの構造変化が小さいことが必要である。このような要件を満たすホスト化合物の代表格としてカルバゾール骨格、アザカルバゾール骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾチオフェン骨格又はアザジベンゾフラン骨格などの、高 $T_1$ エネルギー準位を有するものが好ましく挙げられる。

## 【0074】

公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、さらに、有機EL素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、高いガラス転移温度( $T_g$ )を有することが好ましい。好ましくは $T_g$ が90以上であり、より好ましくは120以上である。

30

ここで、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。

## 【0075】

本発明における有機EL素子に用いられる、公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

40

特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-

50

260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第2003/0175553号、米国特許公開第2006/0280965号、米国特許公開第2005/0112407号、米国特許公開第2009/0017330号、米国特許公開第2009/0030202号、米国特許公開第2005/0238919号、国際公開第2001/039234号、国際公開第2009/021126号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2004/093207号、国際公開第2005/089025号、国際公開第2007/063796号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2004/107822号、国際公開第2005/030900号、国際公開第2006/114966号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2009/003898号、国際公開第2012/023947号、特開2008-074939号公報、特開2007-254297号公報、EP2034538、等である。

10

【0076】

《電子輸送層》

本発明において電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。

本発明における電子輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は2nm~5μmの範囲内であり、より好ましくは2~500nmの範囲内であり、さらに好ましくは5~200nmの範囲内である。

20

【0077】

電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という。)としては、電子の注入性又は輸送性、正孔の障壁性のいずれかを有していればよく、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。

従来公知の化合物としては、例えば、含窒素芳香族複素環誘導体(カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体(カルバゾール環を構成する炭素原子の一つ以上が窒素原子に置換されたもの)、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリダジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、アザトリフェニレン誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体等)、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、シロール誘導体、芳香族炭化水素環誘導体(ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、トリフェニレン等)等が挙げられる。

30

【0078】

また、配位子にキノリノール骨格やジベンゾキノリノール骨格を有する金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。

40

【0079】

その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアン、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、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

また、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。

【0080】

50

本発明に係る電子輸送層においては、電子輸送層にドーパ材をゲスト材料としてドーピングして、 $n$ 性の高い（電子リッチ）電子輸送層を形成してもよい。ドーパ材としては、金属錯体やハロゲン化金属など金属化合物等の $n$ 型ドーパントが挙げられる。このような構成の電子輸送層の具体例としては、例えば、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)等の文献に記載されたものが挙げられる。

#### 【0081】

本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい電子輸送材料の具体例としては、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

米国特許第6528187号、米国特許第7230107号、米国特許公開第2005/0025993号、米国特許公開第2004/0036077号、米国特許公開第2009/0115316号、米国特許公開第2009/0101870号、米国特許公開第2009/0179554号、国際公開第2003/060956号、国際公開第2008/132085号、*Appl. Phys. Lett.* 75, 4 (1999)、*Appl. Phys. Lett.* 79, 449 (2001)、*Appl. Phys. Lett.* 81, 162 (2002)、*Appl. Phys. Lett.* 81, 162 (2002)、*Appl. Phys. Lett.* 79, 156 (2001)、米国特許第7964293号、米国特許公開第2009/030202号、国際公開第2004/080975号、国際公開第2004/063159号、国際公開第2005/085387号、国際公開第2006/067931号、国際公開第2007/086552号、国際公開第2008/114690号、国際公開第2009/069442号、国際公開第2009/066779号、国際公開第2009/054253号、国際公開第2011/086935号、国際公開第2010/150593号、国際公開第2010/047707号、EP2311826号、特開2010-251675号公報、特開2009-209133号公報、特開2009-124114号公報、特開2008-277810号公報、特開2006-156445号公報、特開2005-340122号公報、特開2003-45662号公報、特開2003-31367号公報、特開2003-282270号公報、国際公開第2012/115034号、等である。

#### 【0082】

本発明におけるより好ましい電子輸送材料としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、トリアジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、アザカルバゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体が挙げられる。

電子輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

#### 【0083】

##### 《正孔阻止層》

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層であり、好ましく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小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

また、前述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

前記正孔阻止層は、発光層の陰極側に隣接して設けられることが好ましい。

また、正孔阻止層の膜厚としては、好ましくは3~100nmの範囲内であり、さらに好ましくは5~30nmの範囲内である。

正孔阻止層に用いられる材料としては、前述の電子輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も正孔阻止層に好ましく用いられる。

#### 【0084】

##### 《電子注入層》

本発明に係る電子注入層（「陰極バッファ層」ともいう）とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陰極と発光層との間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されている。

本発明において電子注入層は必要に応じて設け、上記のように陰極と発光層との間、又は陰極と電子輸送層との間に存在させてもよい。

電子注入層はごく薄い膜であることが好ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1～5nmの範囲内が好ましい。また構成材料が断続的に存在する不均一な膜であってもよい。

【0085】

電子注入層は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、電子注入層に好ましく用いられる材料の具体例としては、ストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等に代表されるアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム等に代表されるアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウムに代表される金属酸化物、リチウム8-ヒドロキシキノレート(Liq)等に代表される金属錯体等が挙げられる。また、前述の電子輸送材料を用いることも可能である。

10

また、上記の電子注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。

【0086】

《正孔輸送層》

本発明において正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有していればよい。

20

前記正孔輸送層の総膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲内であり、より好ましくは2～500nmの範囲内であり、さらに好ましくは5～200nmの範囲内である。

【0087】

正孔輸送層に用いられる材料（以下、正孔輸送材料という）としては、正孔の注入性又は輸送性、電子の障壁性のいずれかを有していればよく、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、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、トリアアリーールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、イソインドール誘導体、アントラセンやナフタレン等のアセン系誘導体、フルオレン誘導体、フルオレノン誘導体、及びポリビニルカルバゾール、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー、ポリシラン、導電性ポリマー又はオリゴマー（例えばPEDOT:PSS、アニリン系共重合体、ポリアニリン、ポリチオフェン等）等が挙げられる。

30

【0088】

トリアアリーールアミン誘導体としては、-NPDに代表されるベンジジン型や、MTDA TAに代表されるスターバースト型、トリアアリーールアミン連結コア部にフルオレンやアントラセンを有する化合物等が挙げられる。

40

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

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

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al. 著文献 (Ap

50

plied Physics Letters 80 (2002), p. 139)に記載されているような、いわゆるp型正孔輸送材料やp型-Si、p型-SiC等の無機化合物を用いることもできる。さらにIr(ppy)<sub>3</sub>に代表されるような中心金属にIrやPtを有するオルトメタル化有機金属錯体も好ましく用いられる。

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、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、アザトリフェニレン誘導体、有機金属錯体、芳香族アミンを主鎖又は側鎖に導入した高分子材料又はオリゴマー等が好ましく用いられる。

#### 【0089】

本発明の有機EL素子に用いられる、公知の好ましい正孔輸送材料の具体例としては、  
上記で挙げた文献の他、以下の文献に記載の化合物等が挙げられるが、本発明はこれらに  
限定されない。

例えば、Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)、J. Lumin. 72-74, 985 (1997)、Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)、Synth. Met. 87, 171 (1997)、Synth. Met. 91, 209 (1997)、Synth. Met. 111, 421 (2000)、SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)、J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)、Adv. Mater. 6, 677 (1994)、Chem. Mater. 15, 3148 (2003)、米国特許公開第2003/0162053号、米国特許公開第2002/0158242号、米国特許公開第2006/0240279号、米国特許公開第2008/0220265号、米国特許第5061569号、国際公開第2007/002683号、国際公開第2009/018009号、EP650955、米国特許公開第2008/0124572号、米国特許公開第2007/0278938号、米国特許公開第2008/0106190号、米国特許公開第2008/0018221号、国際公開第2012/115034号、特表2003-519432号公報、特開2006-135145号公報、米国特許出願番号13/585981号等である。

正孔輸送材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

#### 【0090】

##### 《電子阻止層》

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層であり、好ましく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、前述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る電子阻止層として用いることができる。

前記電子阻止層は、発光層の陽極側に隣接して設けられることが好ましい。

また、電子阻止層の膜厚としては、好ましくは3~100nmの範囲内であり、さらに好ましくは5~30nmの範囲内である。

電子阻止層に用いられる材料としては、前述の正孔輸送層に用いられる材料が好ましく用いられ、また、前述のホスト化合物として用いられる材料も電子阻止層に好ましく用いられる。

#### 【0091】

##### 《正孔注入層》

本発明に係る正孔注入層(「陽極バッファ層」ともいう)とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために陽極と発光層と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)に詳細に記載されている。

本発明において正孔注入層は必要に応じて設け、上記のように陽極と発光層又は陽極と

正孔輸送層との間に存在させてもよい。

【0092】

正孔注入層は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、正孔注入層に用いられる材料としては、例えば、前述の正孔輸送層に用いられる材料等が挙げられる。

中でも銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン誘導体、特表2003-519432号公報や特開2006-135145号公報等に記載されているようなヘキサアザトリフェニレン誘導体、酸化バナジウムに代表される金属酸化物、アモルファスカーボン、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、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体等に代表されるオルトメタル化錯体、トリアリールアミン誘導体等が好ましい。

10

前述の正孔注入層に用いられる材料は単独で用いてもよく、また複数種を併用して用いてもよい。

【0093】

《その他添加剤》

前述した本発明における有機層は、さらに他の添加剤が含まれていてもよい。

添加剤としては、例えば臭素、ヨウ素及び塩素等のハロゲン元素やハロゲン化合物、Pd、Ca、Na等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属の化合物や錯体、塩等が挙げられる。

添加剤の含有量は、任意に決定することができるが、含有される層の全質量%に対して1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは500ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。

20

ただし、電子や正孔の輸送性を向上させる目的や、励起子のエネルギー移動を有利にするための目的などによってはこの範囲内ではない。

【0094】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上、好ましくは4.5V以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。

30

【0095】

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、又はパターン精度を余り必要としない場合は(100μm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。

又は、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。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百/sq以下が好ましい。

40

陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0096】

《陰極》

陰極としては仕事関数の小さい(5eV以下)金属(電子注入性金属と称する。)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、銀、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(

50

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム、希土類金属等が挙げられる。

これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

#### 【0097】

陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。又は、金属ナノ粒子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。陰極としてのシート抵抗は数百 / sq. 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 5 μm、好ましくは 50 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。

なお、発光した光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

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

#### 【0098】

##### 《支持基板》

本発明における有機 EL 素子に用いることのできる支持基板 (以下、基体、基板、基材、支持体等ともいう。) としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機 EL 素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

#### 【0099】

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

#### 【0100】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129 - 1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 (25 ± 0.5、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が 0.01 g / (m<sup>2</sup> · 24 h) 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、さらには、JIS K 7126 - 1987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、10<sup>-3</sup> mL / (m<sup>2</sup> · 24 h · atm) 以下、水蒸気透過度が、10<sup>-5</sup> g / (m<sup>2</sup> · 24 h) 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

#### 【0101】

ガスバリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケ

イ素等を用いることができる。さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

#### 【0102】

ガスバリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

10

#### 【0103】

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

本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は、1%以上であることが好ましく、5%以上であるとより好ましい。

ここで、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数  $\times 100$  である。

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

#### 【0104】

20

##### <有機EL素子の製造方法>

本発明の有機EL素子の製造方法は、支持基板と少なくとも一対の電極と発光層とを備えた有機エレクトロルミネセンス素子を製造する有機EL素子の製造方法であって、少なくとも前記電極を備えた前記支持基板上に、発光層を形成する工程と、前記発光層を形成する工程後、前記発光層の面内方向において、電解質溶液を異なる量でそれぞれ塗布し、電解質を含浸させる工程と、を備えることを特徴とする。

#### 【0105】

##### 《発光層を形成する工程》

発光層を形成する工程は、少なくとも電極(陽極又は陰極)を備えた支持基板上に発光層を形成する工程である。

30

当該発光層を形成する工程は、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、湿式法(ウェットプロセスともいう)等による形成方法を用いることができる。

湿式法としては、例えばグラビア印刷法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法等の印刷法のほか、スピンコート法、キャスト法、インクジェット印刷法(インクジェット法)、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法(ラングミュア-プロジェクト法)等があるが、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、ダイコート法、ロールコート法、インクジェット印刷法、スプレーコート法などのロール・to・ロール方式適性の高い方法が好ましい。特に、インクジェット印刷法により塗布することが好ましい。

#### 【0106】

40

本発明に係る発光層を形成する有機材料(化合物又は混合物)を溶解又は分散する液媒体としては特に制限はなく、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロヘキサノン等のハロゲン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、1-ブタノール、エチレングリ

50

コール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド、水又はこれらの混合液媒体等が挙げられる。

【0107】

これらの液媒体の沸点としては、迅速に液媒体を乾燥させる観点から乾燥処理の温度未満の沸点が好ましく、具体的には60～200の範囲内が好ましく、さらに好ましくは、80～180の範囲内である。

【0108】

塗布液は、塗布範囲を制御する目的や、塗布後の表面張力勾配に伴う液流動（例えば、コーヒーリングと呼ばれる現象を引き起こす液流動）を抑制する目的に応じて、界面活性剤を含有することができる。

界面活性剤としては、溶媒に含まれる水分の影響、レベリング性、基板への濡れ性等の観点から、例えばアニオン性又はノニオン性の界面活性剤等が挙げられる。具体的には、含フッ素系活性剤等、国際公開第08/146681号、特開平2-41308号公報等に挙げられた界面活性剤を用いることができる。

【0109】

湿式法に用いる塗布液は、発光層を形成する材料が液媒体に均一に溶解される溶液でも、材料が固形分として液媒体に分散される分散液でも良い。分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

【0110】

塗布膜の粘度についても、膜厚と同様に、発光層として必要とされる機能と有機材料の溶解度又は分散性により、適宜選択することが可能で、具体的には例えば0.3～100 mPa・sの範囲内で選択することができる。

塗布膜の膜厚は、発光層として必要とされる機能と有機材料の溶解度又は分散性により適宜選択することが可能で、具体的には例えば1～90 μmの範囲内で選択することができる。

【0111】

湿式法により塗布膜を形成した後、上述した液媒体を除去する乾燥工程を有することができる。乾燥工程の温度は特に制限されないが、発光層や透明電極や基板が損傷しない程度の温度で乾燥処理することが好ましい。具体的には、塗布液の組成等によって異なるため一概には言えないが、例えば、80以上の温度とすることができ、上限は300程度までは可能な領域と考えられる。時間は10秒以上10分以下程度とすることが好ましい。このような条件とすることにより、乾燥を迅速に行うことができる。

【0112】

《インクジェット印刷法》

以下、インクジェット印刷法による発光層の形成方法について、その一例を、図を参照して説明する。

【0113】

図1は、インクジェット印刷法を用いた有機EL素子の製造方法の一例を示す概略図である。

【0114】

図1には、インクジェットヘッド(30)を具備したインクジェット印刷装置を用いて、基板(2)上に、有機EL素子の発光層を形成する有機機能性材料等を吐出する方法の一例を示してある。

【0115】

図1に示すように、一例として、基板(2)を連続的に搬送しながら、インクジェットヘッド(30)により、前記有機材料等をインク液滴として順次、基板(2)上に射出して、有機EL素子(1)の発光層を形成する。

【0116】

本発明の有機EL素子の製造方法に適用可能なインクジェットヘッド(30)としては、特に限定はなく、例えば、インク圧力室に圧電素子を備えた振動板を有し、この振動板

10

20

30

40

50

によるインク圧力室の圧力変化でインク組成物を吐出させる剪断モード型（ピエゾ型）のヘッドでもよいし、発熱素子を有し、この発熱素子からの熱エネルギーによりインク組成物の膜沸騰による急激な体積変化によりノズルからインク組成物を吐出させるサーマルタイプのヘッドであってもよい。

【0117】

インクジェットヘッド（30）には、射出用のインク組成物の供給機構などが接続されている。インク組成物のインクジェットヘッド（30）への供給は、タンク（38A）により行われる。インクジェットヘッド（30）内のインク組成物の圧力を常に一定に保つようにこの例ではタンク液面を一定にする。その方法としては、インク組成物をタンク（38A）からオーバーフローさせてタンク（38B）に自然流下で戻している。タンク（38B）からタンク（38A）へのインク組成物の供給は、ポンプ（31）により行われており、射出条件に合わせて安定的にタンク（38A）の液面が一定となるように制御されている。

10

【0118】

なお、ポンプ（31）によりタンク（38A）へインク組成物を戻す際には、フィルター（32）を通してから行われている。このように、インク組成物はインクジェットヘッド（30）へ供給される前に絶対濾過精度又は準絶対濾過精度が $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の濾材を少なくとも1回は通過させることが好ましい。

【0119】

また、インクジェットヘッド（30）の洗浄作業や液体充填作業などを実施するためにタンク（36）よりインク組成物が、タンク（37）より洗浄溶媒がポンプ（39）によりインクジェットヘッド（30）へ強制的に供給可能となっている。インクジェットヘッド（30）に対してこうしたタンクポンプ類は複数に分けても良いし、配管の分岐を使用しても良い、またそれらの組み合わせでもかまわない。

20

【0120】

図1では配管分岐（33）を使用している。さらにインクジェットヘッド（30）内のエアを十分に除去するためにタンク（36）よりポンプ（39）にてインクジェットヘッド（30）へインク組成物を強制的に送液しながら下記に記すエア抜き配管からインク組成物を抜き出して廃液タンク（34）に送ることもある。

【0121】

《インクジェットヘッド》

図2は、インクジェット印刷法に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図である。

30

【0122】

図2（a）は、本発明に適用可能なインクジェットヘッド（100）を示す概略斜視図であり、図2（b）は、インクジェットヘッド（100）の底面図である。

【0123】

本発明に適用可能なインクジェットヘッド（100）は、インクジェット記録装置（図示略）に搭載されるものであり、インクをノズルから吐出させるヘッドチップと、このヘッドチップが配設された配線基板と、この配線基板とフレキシブル基板を介して接続された駆動回路基板と、ヘッドチップのチャンネルにフィルターを介してインクを導入するマニホールドと、内側にマニホールドが収納された筐体（56）と、この筐体（56）の底面開口を塞ぐように取り付けられたキャップ受板（57）と、マニホールドの第1インクポート及び第2インクポートに取り付けられた第1及び第2ジョイント（81a、81b）と、マニホールドの第3インクポートに取り付けられた第3ジョイント（82）と、筐体（56）に取り付けられたカバー部材（59）とを備えている。また、筐体（56）をプリンタ本体側に取り付けるための取り付け用孔（68）がそれぞれ形成されている。

40

【0124】

また、図2（b）で示すキャップ受板（57）は、キャップ受板取り付け部（62）の形状に対応して、外形が左右方向に長尺な略矩形板状として形成され、その略中央部に複

50

数のノズルが配置されているノズルプレート(61)を露出させるため、左右方向に長尺なノズル用開口部(71)が設けられている。また、図2(a)で示すインクジェットヘッド内部の具体的な構造に関しては、例えば、特開2012-140017号公報に記載されている図2等を参照することができる。

#### 【0125】

図2にはインクジェットヘッドの代表例を示したが、そのほかにも、例えば、特開2012-140017号公報、特開2013-010227号公報、特開2014-058171号公報、特開2014-097644号公報、特開2015-142979号公報、特開2015-142980号公報、特開2016-002675号公報、特開2016-002682号公報、特開2016-107401号公報、特開2017-109476号公報、特開2017-177626号公報等に記載されている構成からなるインクジェットヘッドを適宜選択して適用することができる。

10

#### 【0126】

本発明に適用可能なインクジェットヘッドは、例えば、特開2012-140017号公報、特開2013-010227号公報、特開2014-058171号公報、特開2014-097644号公報、特開2015-142979号公報、特開2015-142980号公報、特開2016-002675号公報、特開2016-002682号公報、特開2016-107401号公報、特開2017-109476号公報、特開2017-177626号公報等に記載されている構成からなるインクジェットヘッドを適宜選択して適用することができる。

20

#### 【0127】

##### 《電解質を含浸させる工程》

電解質を含浸させる工程は、前記発光層を形成する工程後、前記発光層の面内方向において、電解質溶液を異なる量でそれぞれ塗布し、電解質を含浸させる。

#### 【0128】

前記電解質溶液は、前記した電解質を含有し、その他、溶媒を含有してもよい。当該溶媒としては、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロヘキサノン等のハロゲン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキササン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、メタノール、エタノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶媒、ジメチルスルホキシド、水又はこれらの混合液媒体等が挙げられる。

30

これらの液媒体の沸点としては、迅速に液媒体を乾燥させる観点から乾燥処理の温度未満の沸点が好ましく、具体的には60~200の範囲内が好ましく、さらに好ましくは、80~180の範囲内である。

40

電解質を含浸させる工程では、前記電解質溶液を、ダイコート法、ロールコート法、ディスペンサー法、スプレーコート法又はインクジェット印刷法等を用いて塗布することが好ましく、特に、インクジェット印刷法を用いることが電解質量の塗布量を容易に制御することができる点で好ましい。

#### 【0129】

インクジェット印刷法は、前記した発光層を形成する工程で用いたインクジェット印刷法と同様であるため、その説明を省略する。

電解質溶液を異なる量で塗布するためには、例えば、スプレーコート法では電解質溶液の吐出流量を一定とし塗布時間を変更することで塗布することができ、また、インクジェット印刷法では電解質溶液の塗布回数(打ち込み回数)又は塗布量(打ち込み量)を変更

50

することで塗布することができる。このように塗布することによって、発光層の面内方向において、電解質の濃度を連続的又は断続的に変化するように調整することができる。

具体的には、図3(a)に示すように、発光層形成用塗布液(202)を用いて発光層(201)を形成した後、発光層(201)の面内方向における一部に電解質溶液(203)を塗布し(図3(b)参照。)、さらに、当該塗布した箇所のうちの一部に電解質溶液(203)を塗布する(図3(c)参照。)ことにより、面内方向における電解質濃度差を形成することができる。

#### 【0130】

##### 《その他の有機機能層の形成方法》

本発明に係る発光層以外の有機機能層、例えば正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層等の形成方法について、特に制限はなく、従来公知の例えば真空蒸着法、ウェット・プロセス等による形成方法を用いることができる。

ウェット・プロセスについては、発光層の形成方法と同様の方法を採用できる。

#### 【0131】

なお、各有機機能層毎に異なる成膜法を適用してもよい。成膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50~450、真空度 $10^{-6}$ ~ $10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度50~300、膜厚0.1nm~5 $\mu$ m、好ましくは5~200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

#### 【0132】

また、陽極及び陰極の形成方法については前記したとおりである。

#### 【0133】

##### 《封止》

有機EL素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と、一对の電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されていればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

#### 【0134】

本発明においては、有機EL素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。さらには、ポリマーフィルムはJIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3}$  mL/m<sup>2</sup>/24h以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 $\pm$ 0.5、相対湿度(90 $\pm$ 2)%)が、 $1 \times 10^{-3}$  g/(m<sup>2</sup>/24h)以下のものであることが好ましい。

#### 【0135】

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

10

20

30

40

50

脂接着剤を挙げることができる。

なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペン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。

#### 【0136】

また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。

10

#### 【0137】

さらに該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。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。

#### 【0138】

封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

20

吸湿性化合物としては、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、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、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。

30

#### 【0139】

##### 《保護膜、保護板》

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

#### 【0140】

##### 《光取り出し向上技術》

本発明における有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い（屈折率1.6～2.1程度の範囲内）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極又は発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極又は発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

40

#### 【0141】

この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（例えば、米国特許第4774435号

50

明細書)、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法(例えば、特開昭63-314795号公報)、素子の側面等に反射面を形成する方法(例えば、特開平1-220394号公報)、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法(例えば、特開昭62-172691号公報)、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法(例えば、特開2001-202827号公報)、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法(特開平11-283751号公報)などが挙げられる。

#### 【0142】

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

10

透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚さで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が高くなる。

本発明は、これらの手段を組み合わせることにより、さらに高輝度又は耐久性に優れた素子を得ることができる。

#### 【0143】

低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度の範囲内であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。またさらに1.35以下であることが好ましい。

20

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

#### 【0144】

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

30

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な一次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

回折格子を導入する位置としては、いずれかの層間、又は媒質中(透明基板内や透明電極内)でも良いが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約1/2~3倍程度の範囲内が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、八ニカムラチス状など、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

40

#### 【0145】

##### 《集光シート》

本発明における有機EL素子は、支持基板(基板)の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工すること、又は、いわゆる集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が30 $\mu\text{m}$ でその頂角が90度となるような四角錐を二次元に配列する。一辺は10~100 $\mu\text{m}$ の範囲内为好

50

ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚さが厚くなり好ましくない。

【0146】

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

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

10

【0147】

<用途>

本発明の有機EL素子は、電子機器、例えば、表示装置、ディスプレイ、各種発光装置(発光光源)として用いることができる。

発光装置(発光光源)として、例えば、照明装置(家庭用照明、車内照明)、時計や液晶用バックライト、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がこれに限定するものではないが、特に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。

20

本発明における有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェット印刷法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもよいし、電極と発光層をパターンニングしてもよいし、素子全層をパターンニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【0148】

《照明装置の一態様》

本発明の有機EL素子を具備した、照明装置の一態様について説明する。

本発明の有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚さ300μmのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤(東亞合成社製ラックストラックLC0629B)を適用し、これを陰極上に重ねて透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止し、図4及び図5に示すような照明装置を形成することができる。

30

【0149】

図4は、照明装置の概略図を示し、本発明の有機EL素子(101)はガラスカバー(102)で覆われている(なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子(101)を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下)で行った。)

図5は、照明装置の断面図を示し、図5において、(105)は陰極、(106)は有機EL層、(107)は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー(102)内には窒素ガス(108)が充填され、捕水剤(109)が設けられている。

40

【0150】

以上のようにして本発明の有機EL素子を具備した照明装置又は表示装置は、低電圧で発光し、諧調表現が可能となる。

【実施例】

【0151】

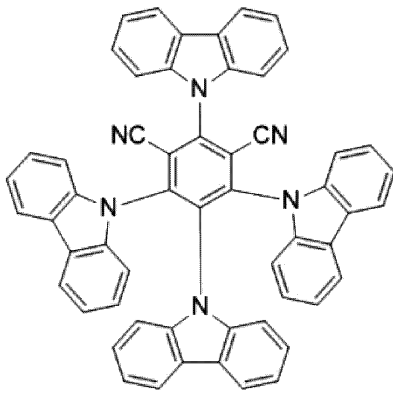
以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温(25)で行われた。また、特記しない限り、「%」及び「部」は、それぞれ、「質量%」及び「質量部」を意味する。

実施例及び比較例で使用した化合物を以下に示す。

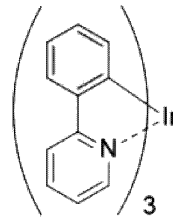
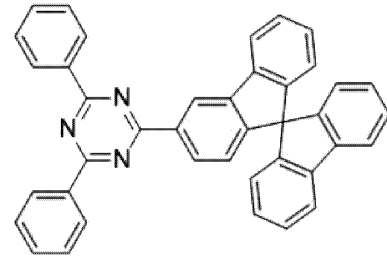
50

【 0 1 5 2 】

【 化 1 0 】

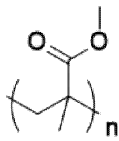


4CzIPN

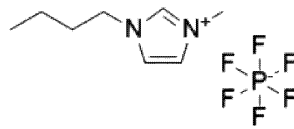
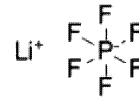
Ir(ppy)<sub>3</sub>

SF3-TRZ

10



PMMA

BMIM-PF<sub>6</sub>LiPF<sub>6</sub>

20

【 0 1 5 3 】

[ 実施例 1 ]

&lt; 有機 EL 素子 ( 1 - 1 ) の作製 &gt;

陽極として、100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板に、ITO (インジウム・スズ酸化物) を厚さ 100 nm の成膜を施した基板 (NH テクノグラス製 NA 45) を用意し、その基板にパターニングを行った。その後、この ITO 透明電極を設けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、さらに UV オゾン洗浄を 5 分間行った。

30

【 0 1 5 4 】

この基板に、ポリ ( 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン ) - ポリスチレンスルホネート ( PEDOT / PSS、Bayer 製、Baytron P A 1 4 0 8 3 ) を純水で 70 % に希釈した溶液を 3000 rpm、30 秒でスピコート法により成膜した後、200 °C にて 1 時間乾燥し、厚さ 30 nm の正孔輸送層を設けた。

【 0 1 5 5 】

この基板を窒素雰囲気下に移し、下記の発光層形成用塗布液 1 を正孔輸送層上に 500 rpm、120 秒の条件下、スピコート法により成膜 (厚さ約 100 nm) し、120 °C で 90 分間加熱乾燥し、発光層を形成した。

40

【 0 1 5 6 】

( 発光層形成用塗布液 1 )

4CzIPN ( ( 4 s , 6 s ) - 2 , 4 , 5 , 6 - テトラ ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル ) イソフタロニトリル ) 5.0 質量部

PMMA

7.5 質量部

ジエチレングリコール

100 質量部

【 0 1 5 7 】

さらに、この基板を面内方向に 25 mm ごとで区切りそれぞれ領域 0 , 1 , 2 , 3 とし ( 図 6 参照 )、下記の電解質溶液 1 をインクジェットヘッド ( エプソン製 ; M J 8 0 0 C ) を用いて、領域 1 に電解質溶液 1 を 1 回吐出注入し、領域 2 に電解質溶液 1 を 2 回吐

50



【表 1】  
表I

有機EL素子 番号	領域番号	ドーパント	追加塗布材料	発光輝度 (相対値)	備考
1-1	0	4CzIPN	なし	30	本発明
	1	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	100	
	2	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	113	
	3	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	120	
1-2	0	4CzIPN	なし	30	本発明
	1	4CzIPN	LiPF <sub>6</sub>	80	
	2	4CzIPN	LiPF <sub>6</sub>	87	
	3	4CzIPN	LiPF <sub>6</sub>	93	
1-3	0	Ir(ppy) <sub>3</sub>	なし	10	本発明
	1	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BMIM-PF <sub>6</sub>	85	
	2	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BMIM-PF <sub>6</sub>	94	
	3	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BMIM-PF <sub>6</sub>	102	
1-4	0	Ir(ppy) <sub>3</sub>	なし	10	本発明
	1	Ir(ppy) <sub>3</sub>	LiPF <sub>6</sub>	65	
	2	Ir(ppy) <sub>3</sub>	LiPF <sub>6</sub>	70	
	3	Ir(ppy) <sub>3</sub>	LiPF <sub>6</sub>	73	
1-5	0	4CzIPN	なし	30	比較例
	1	4CzIPN	4CzIPN	43	
	2	4CzIPN	4CzIPN	52	
	3	4CzIPN	4CzIPN	48	

## 【0164】

## [実施例2]

<有機EL素子(2-1)の作製>

陽極として、100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上に、ITO(インジウム・スズ酸化物)を厚さ100nmの成膜を施した基板(NHテクノグラス製NA45)を用意し、その基板上にパターンニングを行った。その後、このITO透明電極を設けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、さらにUVオゾン洗浄を5分間行った。

## 【0165】

この基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSS、Bayer製、Baytron PA14083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピンコート法により成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、厚さ30nmの正孔輸送層を設けた。

## 【0166】

この基板を窒素雰囲気下に移し、下記の発光層形成用塗布液1を正孔輸送層上に500rpm、120秒の条件下、スピンコート法により成膜(厚さ約100nm)し、120℃で90分間加熱乾燥し、発光層を形成した。

## 【0167】

(発光層形成用塗布液1)

4 CzIPN (ドーパント)	5.0 質量部
PMMA	7.5 質量部
ジエチレングリコール	100 質量部

## 【0168】

さらに、この基板を面内方向に25mmごとで区切りそれぞれ領域0, 1, 2, 3として下記の電解質溶液1をインクジェットヘッド(エプソン製; MJ800C)を用いて、領域1に電解質溶液1を1回吐出注入し、領域2に電解質溶液1を2回吐出注入し、領域3に電解質溶液1を3回吐出注入した。これにより面内方向に電解質濃度差をもつ発光層を形成した。なお、領域0には、電解質溶液1は吐出注入しない。

## 【0169】

(電解質溶液1)

BMI-M-PF <sub>6</sub> (電解質)	0.01 質量部
クロロホルム	100 質量部

## 【0170】

その後、SF<sub>3</sub>-TRZとLiQ(8-ヒドロキシキノリノラト-リチウム)が、それぞれ50%、50%のモル%になるように蒸着速度1.0nm/秒で共蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

## 【0171】

さらに、フッ化リチウムを膜厚0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子(2-1)を作製した。

## 【0172】

<有機EL素子(2-2)~(2-4)の作製>

有機EL素子(2-1)の作製において、発光層形成用塗布液1の発光性ドーパント又は電解質溶液1の電解質を下記表IIのように変化させた以外は同様にして、有機EL素子(2-2)~(2-4)を作製した。

## 【0173】

<有機EL素子(2-5)の作製>

有機EL素子(2-1)の作製において、電解質溶液1を以下の発光層形成用塗布液2に変更した以外は同様にして有機EL素子(2-5)を作製した。

(発光層形成用塗布液2)

4 CzIPN (ドーパント)	5.0 質量部
クロロホルム	100 質量部

## 【0174】

<評価>

作製した有機EL素子(2-1)~(2-4)について、実施例1と同様に発光輝度を評価した。表IIに、得られた発光輝度の相対値(有機EL素子2-1における領域1の発光輝度に対する相対値)を示した。

## 【0175】

10

20

30

40

50

【表 2】  
表II

有機EL素子 番号	領域番号	ドーパント	追加塗布材料	発光輝度 (相対値)	備考
2-1	0	4CzIPN	なし	45	本発明
	1	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	100	
	2	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	107	
	3	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	111	
2-2	0	4CzIPN	なし	45	本発明
	1	4CzIPN	LiPF <sub>6</sub>	90	
	2	4CzIPN	LiPF <sub>6</sub>	95	
	3	4CzIPN	LiPF <sub>6</sub>	100	
2-3	0	Ir(ppy) <sub>3</sub>	なし	15	本発明
	1	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BMIM-PF <sub>6</sub>	87	
	2	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BMIM-PF <sub>6</sub>	93	
	3	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BMIM-PF <sub>6</sub>	98	
2-4	0	Ir(ppy) <sub>3</sub>	なし	15	本発明
	1	Ir(ppy) <sub>3</sub>	LiPF <sub>6</sub>	72	
	2	Ir(ppy) <sub>3</sub>	LiPF <sub>6</sub>	75	
	3	Ir(ppy) <sub>3</sub>	LiPF <sub>6</sub>	80	
2-5	0	4CzIPN	なし	45	比較例
	1	4CzIPN	4CzIPN	66	
	2	4CzIPN	4CzIPN	75	
	3	4CzIPN	4CzIPN	72	

## 【0176】

上記結果に示されるように、本発明の有機EL素子は、比較例の有機EL素子に比べて、濃度消光を起こさずに、容易に発光輝度を調整して、低電圧で諧調を表現することができる。

## 【0177】

## [実施例3]

有機EL素子3-1の作製>

陽極として、100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上に、ITO（インジウム・スズ酸化物）を厚さ100nmの成膜を施した基板（NHテクノグラス製NA45）を用意し、その基板上にパターンニングを行った。その後、このITO透明電極を設けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、さらにUVオゾン洗浄を5分間行った。

## 【0178】

この基板上に、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer製、Baytron PA14083）を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により成膜した後、200℃にて1時間乾燥し、厚さ30nmの正孔輸送層を設けた。

## 【0179】

10

20

30

40

50

この基板を窒素雰囲気下に移し、下記の発光層形成用塗布液 3 を正孔輸送層上に 500 rpm、120 秒の条件下、スピンコート法により成膜（厚さ約 100 nm）し、120 で 90 分間加熱乾燥し、発光層を形成した。

## 【0180】

（発光層形成用塗布液 3）

PMMA	7.5 質量部
ジエチレングリコール	100 質量部

## 【0181】

さらに、この基板上に下記の発光層形成用塗布液 2 をインクジェットヘッド（エプソン製；MJ800C）を用いて、最小サイズで 4 点吐出注入した。（それぞれ単位画素 0、1、2、3 とする。）

10

## 【0182】

（発光層形成用塗布液 2）

4CzIPN（ドーパント）	5.0 質量部
クロロホルム	100 質量部

## 【0183】

続いて、この各単位画素上に下記の電解質溶液 1 をインクジェットヘッド（エプソン製；MJ800C）を用いて、単位画素 1 に電解質溶液 1 を 1 回吐出注入し、単位画素 2 に電解質溶液 1 を 2 回吐出注入し、単位画素 3 に電解質溶液 1 を 3 回吐出注入した。これにより電解質濃度差をもつ単位画素を形成した。なお、単位画素 0 には、電解質溶液 1 は吐出注入しない。

20

## 【0184】

（電解質溶液 1）

BMIM-PF6（電解質）	0.01 質量部
クロロホルム	100 質量部

## 【0185】

その後、SF<sub>3</sub>-TRZ と LiQ（8-ヒドロキシキノリノラト-リチウム）が、それぞれ 50%、50% のモル% になるように蒸着速度 1.0 nm/秒で共蒸着し、層厚 30 nm の電子輸送層を形成した。

## 【0186】

30

さらに、フッ化リチウムを膜厚 0.5 nm で形成した後に、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機 EL 素子（3-1）を作製した。

## 【0187】

<有機 EL 素子 3-2 の作製>

有機 EL 素子（3-1）の作製において、発光層形成をディスペンサーで行った以外は同様にして、有機 EL 素子（3-2）を作製した。

## 【0188】

40

<有機 EL 素子 3-3 の作製>

陽極として、100 mm × 100 mm × 1.1 mm のガラス基板上に、ITO（インジウム・スズ酸化物）を厚さ 100 nm の成膜を施した基板（NH テクノグラス製 NA45）を用意し、その基板上にパターニングを行った。その後、この ITO 透明電極を設けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、さらに UV オゾン洗浄を 5 分間行った。

## 【0189】

この基板上に、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer 製、Baytron PA14083）を純水で 70% に希釈した溶液を 3000 rpm、30 秒でスピンコート法により成膜した後、

50

200にて1時間乾燥し、厚さ30nmの正孔輸送層を設けた。

【0190】

この基板を窒素雰囲気下に移し、下記の発光層形成用塗布液3を正孔輸送層上に500rpm、120秒の条件下、スピンコート法により成膜(厚さ約100nm)し、120で90分間加熱乾燥し、発光層を形成した。

【0191】

(発光層形成用塗布液3)

PMMA	7.5質量部
ジエチレングリコール	100質量部

【0192】

さらに、有機EL素子(3-1)と同様に4諧調を表現するため、この基板上に下記の発光層形成用塗布液2をインクジェットヘッド(エプソン製;MJ800C)を用いて、最小サイズで、図7のように4種類吐出注入した。(それぞれ単位画素0、1、2、3とする。)

【0193】

(発光層形成用塗布液2)

4CzIPN(ドーパント)	5.0質量部
クロロホルム	100質量部

【0194】

その後、SF<sub>3</sub>-TRZとLiQ(8-ヒドロキシキノリノラト-リチウム)が、それぞれ50%、50%のモル%になるように蒸着速度1.0nm/秒で共蒸着し、層厚30nmの電子輸送層を形成した。

【0195】

さらに、フッ化リチウムを膜厚0.5nmで形成した後に、アルミニウム100nmを蒸着して陰極を形成した。

上記素子の非発光面側を、純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下で、缶状ガラスケースで覆い、電極取り出し配線を設置して、有機EL素子(3-3)を作製した。

【0196】

<評価>

(光度と画素面積)

上記作製した各有機EL素子を、室温(約25)で、8Vの定電圧条件下で発光させ、光度(光量)(単位:cd)を分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用い測定した輝度(単位:cd/m<sup>2</sup>)と画素面積(単位:m<sup>2</sup>)から計算した。なお、画素面積を画像処理ソフトウェア(ImageJ、National Institutes of Health(NIH)開発のパブリックドメインソフトウェア)を用い測定した。ここで画素面積とは各方式で1諧調を表現する際に必要な面積をいう。

表IIIに、光度及び画素面積の相対値(光度は有機EL素子3-1におけるドット0に対する相対値、画素面積は有機EL素子3-1に対する相対値)を示した。

【0197】

10

20

30

40

50

【表 3】

有機EL素子 番号	単位画素番号	ドーパント	追加塗布材料	追加塗布材料の 塗布方法	光度 (相対値)	画素面積 (相対値)	備考
3-1	0	4CzIPN	なし	—	100	100	本発明
	1	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	インクジェット 印刷法	133		
	2	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>		143		
	3	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>		149		
3-2	0	4CzIPN	なし	—	130	141	本発明
	1	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>	ディスペンサー法	168		
	2	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>		175		
	3	4CzIPN	BMIM-PF <sub>6</sub>		181		
3-3	0	4CzIPN	なし	—	100	326	比較例
	1	4CzIPN	なし		199		
	2	4CzIPN	なし		297		
	3	4CzIPN	なし		398		

表 III

10

20

30

40

【0198】

上記結果に示されるように、本発明の有機EL素子は、比較例の有機EL素子に比べて、小さい画素面積で諧調を表現できることが分かる。また、ディスペンサー法に比べてインクジェット印刷法の方が、小さい画素面積で諧調を表現できることが分かる。

【符号の説明】

【0199】

- 1 有機EL素子
- 2 基板
- 30、100 インクジェットヘッド

50

3 1、3 9	ポンプ	
3 2	フィルター	
3 3	配管分岐	
3 4	廃液タンク	
3 5	制御部	
3 6、3 7、3 8 A、3 8 B	タンク	
5 6	筐体	
5 7	キャップ受板	
5 9	カバー部材	
6 1	ノズルプレート	10
6 2	キャップ受板取り付け部	
6 8	取り付け用孔	
7 1	ノズル用開口部	
8 1 a	第 1 ジョイント	
8 1 b	第 2 ジョイント	
8 2	第 3 ジョイント	
1 0 1	有機 E L 素子	
1 0 2	ガラスカバー	
1 0 5	陰極	
1 0 6	有機 E L 層	20
1 0 7	透明電極付きガラス基板	
1 0 8	窒素ガス	
1 0 9	捕水剤	
2 0 1	発光層	
2 0 2	発光層形成用塗布液	
2 0 3	電解質溶液	

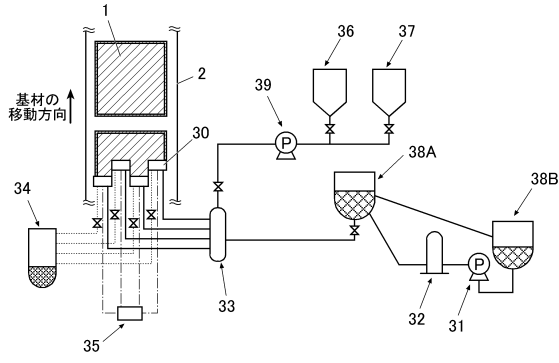
30

40

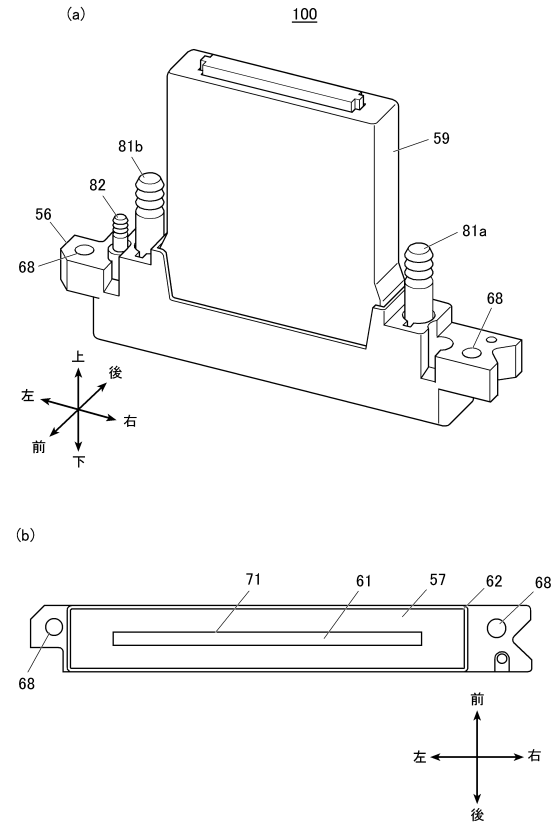
50

【図面】

【図 1】



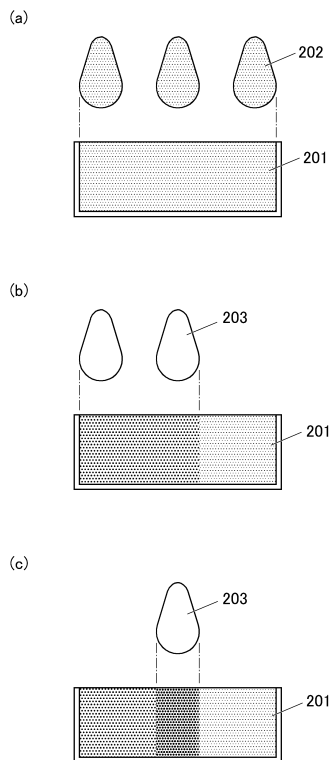
【図 2】



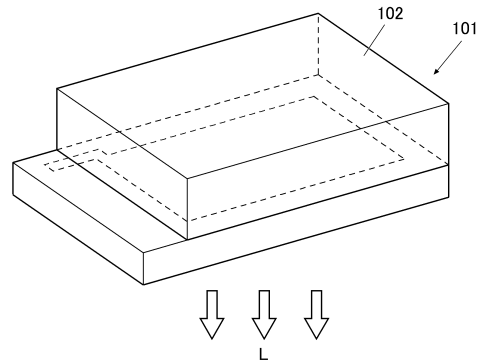
10

20

【図 3】



【図 4】

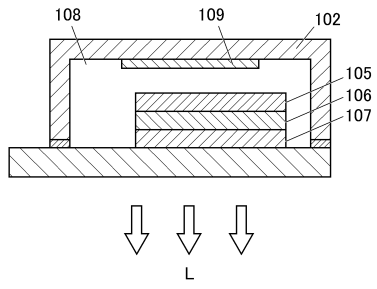


30

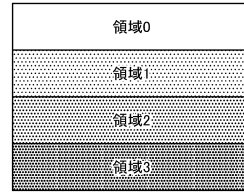
40

50

【図5】

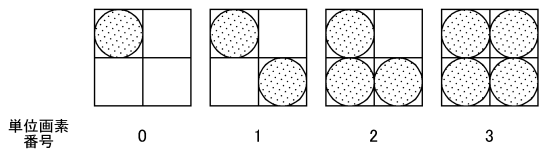


【図6】



10

【図7】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 6 0 4 8 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 9 - 0 5 4 1 1 0 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 9 3 3 0 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 1 2 - 5 2 3 1 0 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 7 2 8 6 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 0 3 4 2 8 8 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 1 5 7 6 0 1 ( U S , A 1 )  
米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 1 5 5 4 3 0 ( U S , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- H 1 0 K 7 1 / 1 2  
H 1 0 K 5 0 / 1 1  
H 1 0 K 7 1 / 1 3