

WO 2014/185219 A1

- 〔続葉有〕



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、電力効率及び電流効率損失の小さい光照射による発光エリアパターンニングを施した有機EL素子の製造方法及び有機EL素子を提供することである。本発明の有機EL素子の製造方法は、少なくとも一対の電極間に一つ又は複数の有機機能層を備えた発光ユニットに光照射して、当該発光ユニットに発光パターンを形成する方法であって、少なくとも、前記一対の電極と有機機能層とからなる前記発光ユニットを形成する工程と、（１）前記光照射を施す前の状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件で、当該光照射前後での当該電流量を通電させるのに要する電圧の上昇幅が 1.0 V 以上、及び（２）前記光照射を施さない状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件で、当該光照射前後での平均電流効率の変化率が 20% 以下である条件で光照射して発光パターンを形成する工程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の製造方法及び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、発光パターンを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及びそれにより得られる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 現在、薄型の発光材料として有機発光素子が注目されている。

[0003] 有機材料のエレクトロルミネッセンス (Electro Luminescence) を利用した有機発光素子 (いわゆる、有機エレクトロルミネッセンス素子) は、数V～数十V程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有している。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

[0004] このような有機エレクトロルミネッセンス素子は、2枚の電極間に、少なくとも有機材料より構成される発光層が配置された構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。したがって、2枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成され、透明電極側から発光光が取り出される。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、低電力で高い輝度を得ることができるため、視認性、応答速度、寿命、消費電力等の点で優れている。

[0005] 有機エレクトロルミネッセンス素子において、その発光エリアは様々な方法により規定される。例えば、

- (1) 有機機能層を挟む電極の形状で発光エリアを規定する方法、
- (2) 絶縁性材料を電極上に形成し、その形状により発光エリアを規定す

る方法、

(3) 有機機能層の一つである正孔注入層あるいは電子注入層の成膜エリアにより発光エリアを規定する方法、

(4) 有機機能層の一つである発光層の成膜エリアにより発光エリアを規定する方法、

(5) 複数の発光ユニットを有する所謂タンデム型の素子の場合にはその発光ユニット間を連結する中間コネクタの成膜エリアを工夫して、発光エリアを規定する方法、

等である。これらの各発光エリアを規定する方法において、その形状を定める方法としては、

(A) 蒸着時マスクの形状で規定する方法、

(B) 成膜後当該有機層、電極を物理的に削除することによる規定する方法、

(C) 同じく化学的に変性させることにより規定する方法、

(D) フォトリソグラフィーにより行う方法、

(E) 電子線あるいは電磁波を有機層に照射し有機層にダメージを与えることにより規定する方法等がある。

[0006] 中でも、(E) 項に記載の電子線あるいは紫外線等の電磁波を有機層に照射して、有機層にダメージを与えることにより、発光エリアのパターニングを行う方法が知られており、従来のマスク等を用いた方法においては製造コストや製造工程の煩雑さの観点から実現が難しいとされていた複雑な形状も、(E) 項に記載の方法を適用することにより、容易に発光エリアパターンを形成することができるとして注目されている。

[0007] 例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子に電子線又は紫外線を照射することにより、当該照射領域の有機材料を劣化させて、発光エリアをパターニングする方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。また同様の方法として、紫外線を照射して有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層にダメージを与え、発光エリアのパターニングを行う方法が開示されてい

る（例えば、特許文献 2 参照。）。

[0008] しかしながら、特許文献 1 に記載の方法では、具体的に有機層が備えている各種特性に対し、どのような変化を生じさせることにより発光パターンを形成するか、その具体的な方法の開示がなされていない。また、特許文献 2 に記載の方法においては、発光層を劣化させることによりパターンニングを行う方法であるが、この方法では、紫外線照射を施したエリア（非発光エリア）にも発光エリアと同様に通電する可能性が高く、有機エレクトロルミネッセンス表示パネル全体の電力効率や電流効率が低下するという問題を抱えている。また、パターンニングを行う際の詳細な条件についての開示もなされていない。

[0009] 本発明者らは、上記問題を踏まえ、詳細な検討を進める過程で、特許文献 1 や特許文献 2 で開示されているような発光層にダメージを与える方法を用いて発光エリアをパターンニングした場合、その有機エレクトロルミネッセンス素子の発光面においても、発光に係る損失が発生するというデメリットがあることが判明した。発光層に与えるダメージを極力抑制して、発光エリアのパターンニングを行うには、有機エレクトロルミネッセンス素子の電気光学特性に応じた電磁波照射条件の設定及び制御が必要であり、かつ有機層の設計においても、工夫が必要であることが明らかになった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献 1：特開 2005-183045 号公報

特許文献 2：特許第 2793373 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 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、電力効率及び電流効率損失の小さい光照射により、発光パターンの形成を行う有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及びそれにより得られる有機エ

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

[0012] 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鋭意検討を行った結果、少なくとも一対の電極間に一つ又は複数の有機機能層を備え、光照射して形成された発光パターンを有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記光照射を施す前の状態での輝度が特定の範囲内となる駆動電流の制御範囲内で、当該光照射前後での平均駆動電圧の上昇幅が1.0 V以上であり、かつ平均電流効率の変化率が20%以下である条件で発光パターンを形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法により、電力効率及び電流効率損失の小さい光照射により形成された発光パターンを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することができることを見出し、本発明に至った。

[0013] 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。

[0014] 1. 少なくとも一対の電極間に一つ又は複数の有機機能層を備えた発光ユニットに光照射して、当該発光ユニットに発光パターンを形成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、前記一対の電極と有機機能層とからなる前記発光ユニットを形成する工程と、

前記発光ユニットに下記条件（1）及び（2）を満たす条件で光照射して発光パターンを形成する工程と、

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の製造方法。

[0015] （1）前記光照射を施す前の状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件において、当該光照射前後での当該電流量を通電させるのに要する電圧の上昇幅が1.0 V以上である。

[0016] （2）前記光照射を施さない状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件で、当該光照射前後での平均電流効率の変化率が20%以下である。

[0017] 2. 前記発光ユニットを構成する有機機能層として、少なくとも、正孔注入層若しくは正孔輸送層、発光層、及び電子注入層若しくは電子輸送層を設け、当該いずれかの有機機能層を設けた後に光照射して前記発光パターンを形成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の製造方法。

[0018] 3. 前記発光ユニットを形成し、当該発光ユニットに封止処理を施し、その後、光照射して発光パターンを形成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の製造方法。

[0019] 4. 第1項から第3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の製造方法で製造されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0020] 本発明の上記手段により、電力効率及び電流効率損失の小さい光照射により形成した発光エリアパターンを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法及びそれにより得られる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。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の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

発明を実施するための形態

[0022] 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、少なくとも一対の電極間に一つ又は複数の有機機能層を備えた発光ユニット（以下、有機機能層ユニットともいう。）に光照射して、当該発光ユニットに発光パターンを形成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、前記一対の電極と有機機能層とからなる前記発光ユニットを形成する工程と、前記発光ユニットに下記条件（1）及び（2）を満たす条件で光照射して発光パターンを形成する工程と、を有することを特徴とする。

[0023] （1）前記光照射を施す前の状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電

流量の条件において、当該光照射前後での当該電流量を通電させるのに要する電圧の上昇幅が1.0V以上である。

[0024] (2) 前記光照射を施さない状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件で、当該光照射前後での平均電流効率の変化率が20%以下である。

[0025] この特徴は、請求項1～請求項4の各請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0026] なお、本発明でいう「パターン」とは、有機エレクトロルミネッセンス素子により表示される図案（図の柄や模様）、文字、画像等をいう。「パターン化」とは、これらのパターン表示機能を持たせることをいう。

[0027] また、「発光パターン」とは、有機エレクトロルミネッセンス素子が発光する際、所定の図案（図の柄や模様）、文字、画像等に基づいて、発光面の位置で発光強度（輝度）を変化して、光を発光させるため、予め当該有機エレクトロルミネッセンス素子に形成（付与）される所定の図案（図の柄や模様）、文字、画像等を表示させる機能を有する発生源をいう。

[0028] 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としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観点から、前記正孔注入層若しくは正孔輸送層、発光層、又は電子注入層若しくは電子輸送層を形成した後に、前記光照射を行って発光エリアをパターンニングする方法が、より高精度で発光エリアのパターンを形成することができる観点から好ましい。

[0029] また、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としては、前記発光ユニットを形成した後、封止処理を施して有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、当該有機エレクトロルミネッセンス素子に前記光照射を行って発光エリアをパターンニングする方法が、封止済みの有機エレクトロルミネッセンス素子を大気に曝した状態で光照射を行うことができるため、光照射工程設備の簡略化及び製造コストの低減を図ることができる。また、有機エレクトロルミネッセンス素子を大気に曝した状態で光照射を行えるため、減圧密着する等により有機エレクトロルミネッセンス素子を平坦にした

状態で光照射工程を行うことができ、精度良く非発光領域を形成することができる観点から好ましい。

[0030] なお、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、本発明に係る発光ユニット（有機機能層ユニット）間に、前記一对の電極の他に、中間電極を設けた構成であっても良い。

[0031] 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、以下の説明において示す「～」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。

[0032] 《有機エレクトロルミネッセンス素子の構成》

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、様々な構成をとることができるが、その構成の一例を図1に示す。

[0033] 図1は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備した有機発光素子100の構成の一例を示す概略断面図である。

[0034] 図1に示すように、有機発光素子100においては、本発明の有機EL素子10が、樹脂基板13上に設けられており、樹脂基板13側から、第1電極（透明電極）1、有機材料等を用いて構成された有機機能層ユニット（発光ユニット）3、及び第2電極（対向電極）5aをこの順に積層して構成されている。第1電極1（電極層1b）の端部には、取り出し電極16が設けられている。第1電極1と外部電源（不図示）とは、取り出し電極16を介して、電氣的に接続される。有機EL素子10は、発生させた光（発光光h）を、少なくとも樹脂基板13側の光取り出し面13aから取り出すように構成されている。

[0035] また、有機EL素子10の層構造は、特に限定されることはなく、一般的な層構造であって良い。第1電極（透明電極）1及び第2電極（対向電極）5aで挟持される有機機能層ユニット（発光ユニット）の構成の一例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0036] （i）正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層

- (ii) 正孔注入輸送層／第1発光層／第2発光層／電子注入輸送層
- (iii) 正孔注入輸送層／第1発光層／中間層／第2発光層／電子注入輸送層
- (iv) 正孔注入輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入輸送層
- (v) 正孔注入輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子注入輸送層
- (vi) 正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層
- (vii) 正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／電子注入層
- (viii) 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

図1に示す有機EL素子10の構成を一例として、その構成の詳細についてさらに説明する。

[0037] 図1に示す有機EL素子10の具体的な構成においては、第1電極1がアノード（すなわち陽極）として機能し、第2電極5aがカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、例えば、有機機能層ユニット3としては、アノードである第1電極1側から順に正孔注入層3a／正孔輸送層3b／発光層3c／電子輸送層3d／電子注入層3eを積層した構成が例示されるが、このうち、少なくとも有機材料を用いて構成された発光層3cを有することが必須である。正孔注入層3a及び正孔輸送層3bは、正孔輸送注入層として設けられても良い。同様に、電子輸送層3d及び電子注入層3eは、電子輸送注入層として設けられても良い。また、これらの有機機能層ユニット3のうち、例えば、電子注入層3eは無機材料で構成されている場合もある。

[0038] また、有機機能層ユニット3は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて積層されていても良い。さらに、発光層3cは、各波長領域の色相の異なる発光光を発生させる複数の発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の中間層を介して積層させた構造としても良い。中間

層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能しても良い。更に、カソードである第2電極5aも、必要に応じた積層構造であっても良い。このような構成において、第1電極1と第2電極5aとで有機機能層ユニット3が挟持された部分のみが、有機EL素子10における発光領域となる。

[0039] また、以上のような層構成においては、第1電極1の低抵抗化を図ることを目的とし、第1電極1の電極層1bに接して補助電極15が設けられている構成であっても良い。

[0040] 以上のような構成の有機EL素子10は、有機材料等を用いて構成された有機機能層ユニット3の劣化を防止することを目的として、樹脂基板13上で、後述する封止材17により封止構造が形成されている。この封止材17は、接着剤19を介して樹脂基板13側に固定されている。ただし、第1電極1（取り出し電極16）及び第2電極5aの端子部分は、樹脂基板13上において有機機能層ユニット3によって互いに絶縁性を保った状態で封止材17から露出させた状態で設けられていることとする。

[0041] また、本発明の有機EL素子の製造方法によって製造される発光パターンを有する有機EL素子10は、有機機能層ユニット3の所定領域に、光を照射することにより、当該照射部分が非発光領域として形成される。

[0042] 《有機EL素子の製造方法》

本発明の有機EL素子の製造方法では、透明基材上に、第1電極と、正孔注入層若しくは正孔輸送層、発光層、及び電子注入層若しくは電子輸送層から構成される有機機能層ユニットと、第2電極とを積層する積層工程と、有機機能層ユニットの特定領域に光照射を行って、発光パターンを形成する光照射工程とを有することを特徴とする。

[0043] ここでは、発光パターンを有する有機EL素子の製造方法の一例として、図1に示す構成の有機EL素子10の製造方法及び発光パターンの形成方法について説明する。

[0044] （1）積層工程

本発明の有機EL素子の製造方法では、樹脂基板13上に、第1電極1、

有機機能層ユニット 3 及び第 2 電極 5 a を積層して形成する積層工程を経て、製造する。

[0045] はじめに、樹脂基板 1 3 を準備し、樹脂基板 1 3 上に、例えば、窒素原子を含んだ含窒素化合物からなる下地層 1 a を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 100\text{ nm}$ の範囲内の層厚になるように蒸着法等の薄膜形成方法により形成する。

[0046] 次に、銀、又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b を、 12 nm 以下、好ましくは $4\sim 9\text{ nm}$ の層厚の範囲内で、蒸着法等の薄膜形成方法により下地層 1 a 上に形成し、アノードとなる第 1 電極 1 を作製する。同時に、第 1 電極 1 の端部に、外部電源と接続するための取り出し電極 1 6 を蒸着法等の薄膜形成方法を用いて形成する。

[0047] 次に、この第 1 電極 1 上に、正孔注入層 3 a、正孔輸送層 3 b、発光層 3 c、電子輸送層 3 d 及び電子注入層 3 e の各有機機能層を、この順で積層し、有機機能層ユニット 3 を形成する。

[0048] これらの各有機機能層の形成には、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等を適宜選択して形成することができるが、均質な層が得られ易く、かつ、ピンホール等の欠陥が生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。また、層ごとに異なる形成法を適用してもよい。

[0049] これらの各有機機能層の形成に蒸着法を適用する場合、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、おおむね、加熱ボートの加熱温度としては $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ の範囲内、真空度としては $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-2}\text{ Pa}$ の範囲内、蒸着速度としては $0.01\sim 50\text{ nm/秒}$ の範囲内、樹脂基板 1 3 の温度としては $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内、層厚としては $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内で、各条件を適宜選択して形成することが好ましい。

[0050] 以上のようにして有機機能層ユニット 3 を形成した後、この上部にカソードとなる第 2 電極 5 a を、蒸着法やスパッタ法などの各薄膜形成方法によって形成する。この際、第 2 電極 5 a は、有機機能層ユニット 3 によって第 1

電極 1 に対して絶縁状態を保ちつつ、有機機能層ユニット 3 の上方から樹脂基板 1 3 の周縁に端子部分 5 b を引き出した形状にパターン形成する。

[0051] (2) 封止工程

上記積層工程で有機 EL 素子 1 0 を形成した後、有機機能層ユニット 3 の封止を封止工程により行う。

[0052] すなわち、第 1 電極 1 (取り出し電極 1 6) 及び第 2 電極 5 a の端子部分 5 b を露出させた状態で、図 1 に示すように、樹脂基板 1 3 上に、少なくとも有機機能層ユニット 3 を覆う形態で、接着剤 1 9 を介して封止材 1 7 を設ける。

[0053] (3) 光照射工程

本発明の有機 EL 素子の製造方法では、光照射を行って発光エリアのパターニングを行う光照射工程を有していることを特徴とするが、光照射処理は、正孔注入層若しくは正孔輸送層、又は電子注入層若しくは電子輸送層を形成した後に光照射を行う方法、あるいは、上記封止処理を施した有機 EL 素子に光照射を行って発光エリアのパターニングを行う方法のいずれであってもよいが、後者の方法が、封止済みの有機 EL 素子を大気に曝した状態で光照射を行うことができるため、光照射工程の簡略化及び製造コストの低減を図ることができる観点から好ましい方法である。

[0054] 本発明に係る光照射工程とは、有機機能層ユニット 3 の所定のパターン領域に光照射して、当該照射部分の発光機能を失活化して非発光領域とする工程である。これにより、光照射領域において有機機能層ユニット 3 の発光機能を失わせて、発光パターンを有する有機 EL 素子 1 0 を製造することができる。すなわち、光照射を施した領域が非発光領域となり、非照射領域が、従来の有機 EL 素子と同様の発光領域となり、所望のパターンを形成及び発光することができる。

[0055] 本発明においては、光照射の条件として、(1) 前記光照射を施す前の状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件において、当該光照射前後での当該電流量を通電させるのに要する電圧の上昇幅が 1.0 V 以上と

なる条件、及び、（２）前記光照射を施さない状態での輝度が $1000 \text{ cd} / \text{cm}^2$ となる電流量の条件で、当該光照射前後での平均電流効率の変化率が 20% 以下となる条件で光照射して、上記パターンを形成することにより、電力効率及び電流効率損失の小さい光照射による発光エリアパターンニングを施した有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することができる。

[0056] 本発明でいう前記光照射を施す前の状態での輝度が $1000 \text{ cd} / \text{cm}^2$ となる電流量の条件において、当該光照射前後での当該電流量を通電させるのに要する電圧の上昇幅が 1.0 V 以上とし、光照射前後での平均電流効率の変化率を 20% 以下とするためには、パターン形成において光照射する光量及び波長を、光照射する有機 EL 素子を構成する材料の特性に合わせ適宜調整することで実現できる。正孔注入層や正孔輸送層、あるいは電子注入層や電子輸送層に照射する光波長に吸収を有する材料を混合し、当該層の光吸収量を増大させる等の方法も適宜用いることができる。

[0057] 上記条件（１）で規定するように光照射領域の通電に要する電圧が非照射領域より高く、かつ条件（２）で規定するように光照射領域の発光電流効率が非照射領域のそれとの差異が小さいことは、同電圧において光照射領域への電子、正孔の注入効率が非照射領域より少なくなっていることを意味する。

[0058] 従って、光照射として上記各条件を満たすように光パターンニングを施した有機 EL 素子を駆動させた場合には、その有機 EL 素子の発光領域内の非照射領域に優先的に電子や正孔の注入が行われ、照射領域への電子、正孔の注入量は抑制される。

[0059] 一方、光照射領域と非照射領域での通電に要する電圧差が小さい場合には、双方の領域に電子や正孔が注入される。

[0060] 従って、素子の発光に要する電力効率は、発光量 / （素子全体の電流量 × 電圧）に比例し、発光量はまた電流効率に比例するが、本発明の有機 EL 素子は、電流効率の劣化を伴うことなく、照射領域、即ち発光領域外の領域に流れる電流は少なく、素子全体の電流量が、照射領域と非照射領域の通電に

要する電圧の差が小さい素子に比較し少なくなり、その電力効率が高くなり、低消費電力の光パターンニングを施した有機EL素子を提供することができる。

[0061] 本発明者らの検討によれば、光照射前の状態にて輝度 1000 cd/cm^2 を発光させるに要する電流において、当該光照射前後での該電流量を通電させるに要する電圧の上昇幅が 1.0 V 以上であれば、光照射域と非照射域の発光量の差異が十分となり光パターンニングとして有効である。

[0062] 本発明に係る光照射工程において、その光照射方法としては、有機機能層ユニット3の所定のパターン領域に光照射することにより、当該照射部分を非発光領域とすることができる方法であれば、特定のパターン形成方法に限定されるものではない。

[0063] 光照射工程において照射される光は、少なくとも紫外線を含有し、更には可視光又は赤外線を有していてもよい。

[0064] 本発明でいう紫外線とは、その波長がX線よりも長く、可視光の最短波長よりも短い電磁波をいい、具体的には波長領域が、 $1\sim400\text{ nm}$ の範囲内である。

[0065] 照射光の発生手段及び照射手段としては、従来公知の光照射装置等を用いて光を発生させて、所定の領域に照射することができる方法であれば、特に限定されない。

[0066] 本発明において、光照射に適用可能な光源としては、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水素（重水素）ランプ、希ガス（例えば、キセノン、アルゴン、ヘリウム、ネオンなど）放電ランプ、窒素レーザー、エキシマレーザー（例えば、 XeCl 、 XeF 、 KrF 、 KrCl など）、水素レーザー、ハロゲンレーザー、各種可視（LD）－赤外レーザーの高調波（YAGレーザーのTHG（Third Harmonic Generation）光など）等が挙げられる。

[0067] レーザー光を照射する方法としては、有機機能層ユニット3に対してレーザー光をスポット状に照射し、レーザー光源と有機機能層ユニット3とを相

対移動させることによって、レーザー光照射位置を走査させ、パターン領域に光を照射する方法を適用することができる。

[0068] また、照射光を、光学フィルターを介して照射する方法においては、有機機能層ユニット3のパターン形成領域以外をマスクで遮蔽し、有機機能層ユニット3のパターン領域の全面に対して光学フィルターを介した光を照射する方法が挙げられる。

[0069] このような光照射工程は、封止工程の後に行われることが好ましい。ここで、第2電極5aが透光性を有していない場合には、光の照射は、透明基材である樹脂基板13の光取り出し面13a側から行うことが好ましい。この場合、樹脂基板13を経て有機機能層ユニット3に光を照射する。封止工程後に光照射工程を行うため、封止後の有機EL素子を大気環境下（開放系）に曝すことが可能であり、光照射工程をチャンバー内等の密閉系で行う必要がなくなる。このため、低コストで、かつ簡易な製造工程や光照射装置で、発光パターンを有する有機EL素子を製造することができる。

[0070] なお、光照射工程は、封止工程の前に行うものであっても良く、本発明の別の態様としては正孔注入層若しくは正孔輸送層を成膜した後、他層の成膜前、又は電子注入層若しくは電子輸送層を成膜した後で、他層の成膜前であることも、発光層にダメージを与える蓋然性が小さくなることより、本発明の有機EL素子の特性を得る上で好適な光照射方法の一つである。

[0071] 以上により、所望の発光パターンを有する有機EL素子を製造することができる。

[0072] このような有機EL素子10の製造工程においては、1回の真空引きで一貫して有機機能層ユニット3から第2電極5aまで作製する方法が好ましいが、途中で真空雰囲気から樹脂基板13を取り出して異なる形成法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

[0073] このようにして得られた有機EL素子10に直流電圧を印加する場合には、アノードである第1電極1を+の極性とし、カソードである第2電極5a

を一の極性として、電圧2～40V程度を印加すると発光が観測できる。また、交流電圧を印加しても良い。なお、印加する交流の波形は任意で良い。

[0074] 以下、上述した有機EL素子10を構成する主要各層の詳細な内容とその形成方法について説明する。

[0075] 〔樹脂基板〕

本発明の有機EL素子に適用する樹脂基板（以下、基体、基材、支持体等ともいう。）としては、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。樹脂基板側から光を取り出す場合には、樹脂基板は透明であることが必要となる。好ましく用いられる透明な樹脂基板は、有機EL素子にフレキシブル性を付与することが可能な透明樹脂フィルムである。

[0076] 図1に示す樹脂基板13の好適な構成としては、支持体としての樹脂基材と、屈折率が1.4～1.7の範囲内にある1層以上のガスバリアー層とが積層されている構成である。

[0077] （1）樹脂基材

本発明に係る樹脂基材は、従来公知の樹脂フィルム基材を特に制限なく使用できる。本発明で好ましく用いられる樹脂基材は、有機EL素子に必要な耐湿性及び耐気体透過性等のガスバリアー性能を有することが好ましい。

[0078] 本発明において、有機EL素子10の樹脂基板13側が発光面となる場合には、樹脂基材には可視光に対して透光性を有する材料が用いられる。この場合、その光透過率は、70%以上であることが好ましく、75%以上であることがより好ましく、80%以上であることが更に好ましい。

[0079] また、樹脂基材は可撓性を有するのが好ましい。ここでいう「可撓性」とは、φ（直径）50mmロールに巻き付け、一定の張力で巻取る前後で割れ等が生じることの無い基材をいい、より好ましくはφ30mmロールに巻き付け可能な基材をいう。

[0080] 本発明に適用可能な樹脂基材は、従来公知の樹脂材料から構成される樹脂フィルムを選択することができ、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル

酸エステル、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ナイロン（Ny）、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂等の各樹脂フィルムが挙げられ、更に、シクロオレフィン系やセルロースエステル系のものも用いることができる。また、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム（製品名Silard EC、チッソ株式会社製）、更には前記樹脂材料を二層以上積層して形成される樹脂フィルム等を挙げることができる。

[0081] コストや入手容易性の観点から、PET、PEN、PC、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。

[0082] 中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム及び二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。

[0083] 更に、熱膨張時の収縮を最小限に抑えるため、熱アニール等の処理を行った低熱収処理品が最も好ましい。

[0084] 樹脂基材の厚さは10～500 μ mの範囲内が好ましく、より好ましくは20～250 μ mの範囲内であり、さらに好ましくは30～150 μ mの範囲内である。樹脂基材の厚さが10～500 μ mの範囲内にあることで、安定したガスバリアー性を得られ、また、ロール・トゥ・ロール方式の搬送安定性を確保することができる。

[0085] （2）ガスバリアー層

〈2. 1〉特性及び形成方法

本発明に係る樹脂基板において、樹脂基板13の樹脂基材には、屈折率が1.4～1.7の範囲内の1層以上のガスバリアー層（低屈折率層）が設け

られていても良い。このようなガスバリアー層としては、公知の素材を特に制限なく使用でき、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であっても良い。ガスバリアー層は、J I S - K - 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\%$) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下のバリアー性フィルムであることが好ましく、また、J I S - K - 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下の高ガスバリアー性フィルムであることがより好ましい。

[0086] このようなガスバリアー層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良く、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等から構成される薄膜を用いることができる。更に、当該ガスバリアー層の脆弱さを改良するため、これら無機層に、応力緩和層として有機材料からなる有機層を積層する構造としても良い。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構成が好ましい。

[0087] ガスバリアー層の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載の大気圧プラズマ重合法による成膜方法も好ましく用いることができる。

[0088] <2. 2> 無機前駆体化合物による形成方法

また、ガスバリアー層として、樹脂基材上に、無機前駆体化合物を含有する塗布液を塗布して塗膜を形成した後、当該塗膜にエキシマランプ等を照射して改質処理を施して無機層に改質する方法であってもよい。

[0089] 塗布方法としては、従来公知の湿式塗布方式を適用することができ、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。

[0090] 塗膜の厚さは、目的に応じて適切に設定することができる。例えば、塗膜の厚さは、乾燥後の層厚が好ましくは $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であり、最も好ましくは $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内となるように設定することが好ましい。

[0091] 本発明に用いられる無機前駆体化合物とは、特定の雰囲気下で真空紫外線（エキシマ光）の照射によって、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物等に改質することが可能な化合物であれば特に限定されないが、本発明において、ガスバリアー層の形成に適する化合物としては、特開平8-112879号公報に記載されているように比較的低温で改質処理され得る化合物が好ましい。

[0092] 具体的には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するポリシラザン、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合と $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合の両方を含むポリシロキサザン等を挙げることができる。これらは2種以上を混合して使用することができる。また、異なる化合物を逐次積層、あるいは同時積層して形成することも可能である。

[0093] [第1電極：透明電極]

本発明の有機EL素子を構成する第1電極は、通常、有機EL素子に使用可能な全ての電極を適用することができる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／同混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0094] 本発明においては、第1電極1としては透明電極であることが好ましい。

[0095] 例えば、図1に示すとおり、第1電極1は、樹脂基板13側から、下地層

1 a と、この上部に成膜された電極層 1 b とをこの順で積層した 2 層構造である。このうち、電極層 1 b は、例えば、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された層であり、下地層 1 a は、例えば、窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された層であることが好ましい。

[0096] なお、第 1 電極 1 でいう透明とは、波長 550 nm での光透過率が 50% 以上であることをいう。また、電極層 1 b でいう主成分とは、電極層 1 b 中の含有量が 98 質量%以上であることをいう。

[0097] (1) 下地層

下地層 1 a は、電極層 1 b の樹脂基板 1 3 側に設けられる層である。下地層 1 a を構成する材料としては、特に限定されるものではなく、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b の成膜に際し、銀の凝集を抑制できるものであれば良く、例えば、窒素原子を含んだ含窒素化合物等が挙げられる。

[0098] 下地層 1 a が低屈折率材料（屈折率 1.7 未満）により構成される場合には、その膜厚の上限としては、50 nm 未満である必要があり、30 nm 未満であることが好ましく、10 nm 未満であることがさらに好ましく、5 nm 未満であることが特に好ましい。膜厚を 50 nm 未満とすることにより、光学的ロス を 最小限に抑えられる。一方、膜厚の下限としては、0.05 nm 以上が必要であり、0.1 nm 以上であることが好ましく、0.3 nm 以上であることが特に好ましい。膜厚を 0.05 nm 以上とすることにより、下地層 1 a の成膜を均一化でき、その上に形成する電極層 1 b を構成する銀の凝集抑制できる。

[0099] 下地層 1 a が高屈折率材料（屈折率 1.7 以上）により構成される場合には、その膜厚の上限としては特に制限はなく、膜厚の下限としては上記低屈折率材料からなる場合と同様である。

[0100] ただし、単なる下地層 1 a の機能としては、均一な成膜が得られる必要膜厚で形成されれば十分である。

[0101] 下地層 1 a 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（例えば、抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

[0102] 下地層1aを構成する窒素原子を含んだ化合物としては、分子内に窒素原子を含んでいる化合物であれば特に限定されないが、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物であることが好ましい。窒素原子をヘテロ原子とした複素環としては、例えば、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。

[0103] (2) 電極層

電極層1bは、銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であることが好ましく、下地層1a上に成膜される。

[0104] このような電極層1b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、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

[0105] また、電極層1bは、下地層1a上に成膜することにより、電極層1b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ができるが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであっても良い。

[0106] 電極層1bを構成する銀(Ag)を主成分とする合金としては、例えば、銀マグネシウム(Ag-Mg)、銀銅(Ag-Cu)、銀パラジウム(Ag-Pd)、銀パラジウム銅(Ag-Pd-Cu)、銀インジウム(Ag-In)等が挙げられる。

[0107] 以上のような電極層 1 b は、銀又は銀を主成分とした合金の層が、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良い。

[0108] さらに、この電極層 1 b は、膜厚が 4 ～ 9 nm の範囲内にあることが好ましい。膜厚が 9 nm 以下であれば、電極層の吸収成分又は反射成分を制限でき、第 1 電極 1 の透過率が大きくなる。また、膜厚が 4 nm 以上であれば、電極層としての導電性を十分に確保することができる。

[0109] なお、以上のような下地層 1 a とこの上部に成膜された電極層 1 b とからなる積層構造の第 1 電極 1 は、電極層 1 b の上部が保護膜で覆われている構成、別の電極層が積層されている構成であってもよい。この場合、第 1 電極 1 の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び他の電極層は光透過性を備えていることが好ましい。

[0110] 〔有機機能層ユニット〕

(1) 発光層

有機機能層ユニット 3 には、有機機能層として少なくとも発光層 3 c を有している。

[0111] 本発明に用いられる発光層 3 c には、発光材料としてリン光発光化合物が含有されていることが好ましい。なお、発光材料として、蛍光材料が使用されても良いし、リン光発光化合物と蛍光材料とを併用して用いても良い。

[0112] 発光層 3 c は、電極又は電子輸送層 3 d から注入された電子と、正孔輸送層 3 b 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 3 c の層内であっても、発光層 3 c と隣接する層との界面であっても良い。

[0113] このような発光層 3 c 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良い。この場合、各発光層 3 c 間には、非発光性の中間層（図示略）を有していることが好ましい。

[0114] 発光層 3 c の膜厚の総和は 1 ～ 100 nm の範囲内にあることが好ましく、より低い駆動電圧を得ることができることから 1 ～ 40 nm の範囲内であ

ることがより好ましい。

[0115] なお、発光層 3 c の膜厚の総和とは、発光層 3 c 間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。但し、複数の発光層を、中間コネクタ部を介し積層する、いわゆるタンデム型素子の場合には、ここでいう発光層とは各発光層ユニット内の発光層部分を指す。

[0116] 複数の発光層を積層した構成の発光層ユニットの場合、個々の発光層の膜厚としては、1～50 nm の範囲内に調整することが好ましく、更に、1～20 nm の範囲内に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色に対応する場合、青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

[0117] 以上のような発光層 3 c は、公知の発光材料やホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB 法、インクジェット法等の公知の薄膜形成方法により成膜して形成することができる。

[0118] また、発光層 3 c は、複数の発光材料を混合しても良い。

[0119] 発光層 3 c の構成として、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。

[0120] 本発明に適用可能な発光ドーパントとしては、例えば、国際公開第 2005/076380 号、国際公開第 2010/032663 号、国際公開第 2008/140115 号、国際公開第 2007/052431 号、国際公開第 2011/134013 号、国際公開第 2011/157339 号、国際公開第 2010/086089 号、国際公開第 2009/113646 号、国際公開第 2012/020327 号、国際公開第 2011/051404 号、国際公開第 2011/004639 号、国際公開第 2011/073149 号、特開 2012-069737 号公報、特開 2009-114086 号公報、特開 2003-81988 号公報、特開 2002-302671 号公報、特開 2002-363552 号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

[0121] また、ホスト化合物としては、例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、米国特許公開第2003/0175553号明細書、米国特許公開第2006/0280965号明細書、米国特許公開第2005/0112407号明細書、米国特許公開第2009/0017330号明細書、米国特許公開第2009/0030202号明細書、米国特許公開第2005/238919号明細書、国際公開第2001/039234号、国際公開第2009/021126号、国際公開第2008/056746号、国際公開第2004/093207号、国際公開第2005/089025号、国際公開第2007/063796号、国際公開第2007/063754号、国際公開第2004/107822号、国際公開第2005/030900号、国際公開第2006/114966号、国際公開第2009/086028号、国際公開第2009/003898号、国際公開第2012/023947号、特開2008-074939号公報、特開2007-254297号公報、EP第2034538号明細書等に記

載されている化合物を挙げることができる。

[0122] (2) 注入層

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 3 c 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 3 a と電子注入層 3 e とがある。

[0123] 注入層は、必要に応じて設けることができる構成層である。正孔注入層 3 a であれば、アノードと発光層 3 c 又は正孔輸送層 3 b の間、電子注入層 3 e であればカソードと発光層 3 c 又は電子輸送層 3 d との間に存在させても良い。

[0124] 正孔注入層 3 a は、特開平 9-45479 号公報、同 9-260062 号公報、同 8-288069 号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される金属酸化物層、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。また、特表 2003-519432 号公報に記載される材料を使用することも好ましい。

[0125] 電子注入層 3 e は、特開平 6-325871 号公報、同 9-17574 号公報、同 10-74586 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、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金属酸化物層等が挙げられる。本発明においては、電子注入層 3 e はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は 1 nm～10 μm の範囲が好ましい。

[0126] (3) 正孔輸送層

正孔輸送層 3 b は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層 3 a、電子阻止層も正孔輸送層 3 b に含まれる。正孔

輸送層 3 b は単層又は複数層設けることができる。

[0127] 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の特性を有するものであり、有機物、無機物のいずれであっても良い。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。

[0128] 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、更に、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。

[0129] 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、例えば、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 - トリルアミノ) スチリル] スチルベン ; 4 - N, N - ジフェニルアミ

ノー（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、さらには米国特許第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３つスターバースト型に連結された４，４’，４’’－トリス〔Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（略称：ＭＴＤＡＴＡ）等が挙げられる。

[0130] さら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。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。

[0131] 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ことから、これらの材料を用いることが好ましい。

[0132] 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。正孔輸送層３ｂ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である。この正孔輸送層３ｂ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良い。

[0133] また、正孔輸送層３ｂの材料に不純物をドーピングして輸送性を高くすることもできる。その例としては、特開平４－２９７０７６号公報、特開２０００－１９６１４０号公報、同２００１－１０２１７５号公報、Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，９５，５７７３（２００４）等に記載されたものが挙げられる。

。

[0134] (4) 電子輸送層

電子輸送層 3 d は、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層 3 e、正孔阻止層（図示略）も電子輸送層 3 d に含まれる。電子輸送層 3 d 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。

[0135] 単層構造の電子輸送層 3 d、及び、積層構造の電子輸送層 3 d において、発光層 3 c 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 3 c 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。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層 3 d の材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、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。

[0136] また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（略称：Alq₃）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（略称：Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送層 3 d の材料として用いることができる。

[0137] 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 3 d の

材料として好ましく用いることができる。また、発光層 3 c 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 3 d の材料として用いることができるし、正孔注入層 3 a、正孔輸送層 3 b と同様に n 型-Si、n 型-SiC 等の無機半導体も電子輸送層 3 d の材料として用いることができる。

[0138] 電子輸送層 3 d は、上記材料を、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 3 d の膜厚については、特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm 程度、好ましくは 5 ~ 200 nm である。電子輸送層 3 d 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良い。

[0139] また、電子輸送層 3 d に不純物をドーブし、輸送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。さらに電子輸送層 3 d 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挙げることができる。このように電子輸送層 3 d の n 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。

[0140] また電子輸送層 3 d の材料（電子輸送性化合物）として、上述した下地層 1 a 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 3 e を兼ねた電子輸送層 3 d であっても同様であり、上述した下地層 1 a を構成する材料と同様のものを用いても良い。

[0141] (5) 阻止層

阻止層としては正孔阻止層及び電子阻止層が挙げられ、有機機能層ユニット 3 として、上記各機能層の他に、更に設けられていても良い。例えば、特開平 11-204258 号公報、同 11-204359 号公報、及び「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス

社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

[0142] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層3d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、前記電子輸送層3d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3cに隣接して設けられていることが好ましい。

[0143] 一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層3b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、前記正孔輸送層3b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。本発明において、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。

[0144] [第2電極]

第2電極（対向電極）5aは、有機機能層ユニット3に電子を供給するカソードとして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により構成されている。具体的には、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、インジウムドープ酸化スズ（ITO）、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

[0145] 第2電極5a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5aとしてのシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常5nm～5μmの範囲内、好ましくは5～200nmの範囲内で選ばれる。

[0146] なお、この有機EL素子10が、第2電極5a側からも発光光hを取り出すものである場合であれば、上述した導電性化合物のうち、光透過性の良好な導電性化合物を選択して第2電極5aを構成すれば良い。

[0147] [取り出し電極]

取り出し電極16は、第1電極1と外部電源とを電氣的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく、公知の電極材料を好適に使用できるが、例えば、3層構造からなるMAM電極(Mo/AI・Nd合金/Mo)等の金属膜を用いることができる。

[0148] [補助電極]

補助電極15は、第1電極1の抵抗値を下げる目的で設けるものであって、第1電極1の電極層1bに接して設けられる。補助電極15を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗値が低い金属材料が好ましい。これらの金属材料は、光透過性が低いため、光取り出し面13aからの発光光hの取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

[0149] このような補助電極15の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法等が挙げられる。補助電極15の線幅は、光を取り出す開口率の観点から50 μ m以下であることが好ましく、補助電極15の厚さは、導電性の観点から1 μ m以上であることが好ましい。

[0150] [封止材]

図1に示すように、有機発光素子100において、封止材17は、有機EL素子10の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性及び電気絶縁性は特に限定されない。

[0151] 図1に記載の封止材17を例に詳細を説明する。封止材17は、有機EL素子10を覆うものであって、板状(フィルム状)の封止材で、接着剤19によって樹脂基板13側に固定されるものであっても良く、また、封止膜であっても良い。このような封止材17は、例えば、図1に例示するように、有機EL素子10における第1電極1に接続している取り出し電極16及び第

2電極5aの端子部分5bを露出させ、少なくとも有機機能層ユニット3を覆う状態で設けられている。また、封止材17に電極を設け、有機EL素子10の第1電極1及び第2電極5aの端子部分と、この電極とを導通させるような構成であってもよい。

[0152] 板状（フィルム状）の封止材を構成する材料としては、例えば、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からなるものが挙げられる。

[0153] なかでも、有機発光素子100を薄膜化できるということから、封止材17としてポリマー基板や金属基板を薄型のフィルム状にしたものを好ましく使用することができる。

[0154] 更には、フィルム状としたポリマー基板は、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 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（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度（ 90 ± 2 ）%）が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

[0155] また、以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止材17として用いても良い。この場合、上述した基板材料に対して、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

[0156] また、図1に記載のように、板状の封止材17を樹脂基板13側に固定するための接着剤19としては、封止材17と樹脂基板13との間に挟持された有機EL素子10を封止するためのシール剤として用いられる。このよう

な接着剤 19 は、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマー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。

[0157] また、このような接着剤 19 としては、エポキシ系等の熱硬化型及び化学硬化型（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。

[0158] なお、有機EL素子 10 を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、接着剤 19 は、室温から 80℃までの温度範囲内で接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤 19 中に乾燥剤を分散させておいても良い。

[0159] 封止材 17 と樹脂基板 13 との接着部分への接着剤 19 の付与方法は、市販のディスペンサーを使っても良いし、スクリーン印刷のように印刷しても良い。

[0160] また、板状の封止材 17 と樹脂基板 13 と接着剤 19 との間に隙間が形成される場合、この間隙には、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。

[0161] 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、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。

[0162] 一方、封止材 17 として封止膜を用いる場合、有機 EL 素子 10 における有機機能層ユニット 3 を完全に覆い、かつ有機 EL 素子 10 における第 1 電極 1 の取り出し電極 16 及び第 2 電極 5a の端子部分 5b を露出させる状態で、樹脂基板 13 上に封止膜が設けられる。

[0163] このような封止膜は、無機材料や有機材料を用いて構成される。特に、水分や酸素等、有機 EL 素子 10 における有機機能層ユニット 3 の劣化をもたらす物質の浸入を抑制する機能を有する材料で構成されることとする。このような材料として、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等の無機材料が用いられる。更に、封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機材料からなる膜とともに、有機材料からなる膜を用いて積層構造としても良い。

[0164] これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができる。

[0165] [保護膜及び保護板]

なお、図 1 においてはその記載を省略したが、有機機能層 3 を挟み、樹脂基板 13 と対向する側の面には保護膜又は保護板を設けても良い。この保護膜又は保護板は、有機 EL 素子 10 を機械的に保護するためのものであり、特に封止材 17 が封止膜である場合には、有機 EL 素子 10 に対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護膜又は保護板を設けることが好ましい。

[0166] 以上のような保護膜又は保護板は、ガラス板、ポリマー板、これよりも薄型のポリマーフィルム、金属板、これよりも薄型の金属フィルム、又はポリマー材料膜や金属材料膜が適用される。このうち、特に、軽量かつ素子の薄膜化という観点からポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0167] [光取出し技術]

有機エレクトロルミネッセンス素子は、空気よりも屈折率の高い層（屈折率 1.6 ～ 2.1 程度の範囲内）の内部で発光し、発光層で発生した光のうち 15% から 20% 程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度 θ で界面（樹脂基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と樹脂基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

[0168] この光の取り出しの効率を向上させる手段としては、例えば、樹脂基板表面に凹凸を形成し、樹脂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 4 7 7 4 4 3 5 号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（例えば、特開昭 6 3 - 3 1 4 7 9 5 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 - 2 2 0 3 9 4 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 6 2 - 1 7 2 6 9 1 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 2 0 0 1 - 2 0 2 8 2 7 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 1 1 - 2 8 3 7 5 1 号公報）、基板と発光体の間に有機層あるいは基板よりも高屈折率の散乱層を設ける方法などが挙げられる。

[0169] 本発明においては、これらの方法を本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子と組み合わせて用いることができる。

[0170] 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（基板）の光取出し側に、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方法、あるいは、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方法により、特定方向上の輝度を高めることもできる。

[0171] 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の輝度上昇フィルム（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50 μ mの△状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であっても良い。

[0172] 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。

実施例

[0173] 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「%」の表示を用いるが、特に断りが無い限り「質量%」を表す。

[0174] 《有機EL素子の作製及び電気特性値の測定》

はじめに、下記の方法に従って、有機EL素子グループ1～3の各有機EL素子を作製し、適用する光照射条件により形成した発光パターンの電気特性値が、本発明で規定する条件（1）及び（2）を満たしているか、否かを判定した。

[0175] [有機EL素子グループ1の作製]

[有機EL素子101の作製]

（透明樹脂基材の準備）

透明樹脂基材として、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム、厚さ：125 μ m、幅：350mm、Tg：110℃）を準備した。

[0176] （ガスバリアー層の形成）

上記透明樹脂基材上に、特開2012-599号公報の実施例1に記載のバリアーフィルム試料1と同様にして、ガスバリアー層を形成した。

[0177] （下地層の形成）

上記透明樹脂基材を真空蒸着装置内に移し、ガスバリアー層上に、下記含

窒素化合物N-1を25nmの厚さで蒸着して下地層を形成した。

[0178] (陽極の形成)

次いで、マスクを使用して、銀を10nmの厚さで蒸着し、陽極（第1電極、銀電極）を形成した。

[0179] (有機機能層ユニットの形成)

次いで、真空蒸着装置内に装備されている蒸着用るつぼの各々に、正孔注入材料として下記化合物M-1を、正孔輸送材料として下記化合物M-2を、青色発光層のホスト化合物として下記化合物H-1を、青色発光層のドーパントとして下記化合物BD-1を、緑色発光層のホスト化合物として下記化合物H-2を、緑色発光層のドーパントとして下記化合物GD-1を、赤色発光層のドーパントとして下記化合物RD-1を、電子輸送材料として下記化合物E-1を、電子注入材料としてLiFを、各々有機EL素子の各機能層の作製に最適の量を充填した。蒸着用るつぼとしては、モリブデン製又はタングステン製抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

[0180] 次いで、真空蒸着装置内の真空度として 4×10^{-4} Paまで減圧した後、化合物M-1の入った蒸着用るつぼを通電及び加熱して、化合物M-1を蒸着速度0.1nm/秒で透明樹脂基板の第1電極（銀電極）上に蒸着し、層厚が15nmの正孔注入層を設けた。

[0181] 次いで、化合物M-2の入った上記蒸着用るつぼを通電及び加熱して、化合物M-2を蒸着速度0.1nm/秒で正孔注入層上に蒸着し、層厚が40nmの正孔輸送層を設けた。

[0182] 次いで、化合物BD-1及び化合物H-1を、化合物BD-1が5%の濃度になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、膜厚20nmの青色発光を呈する蛍光発光の発光層1を形成した。

[0183] 次いで、化合物GD-1、化合物RD-1及び化合物H-2を、化合物GD-1が15%、化合物RD-1が0.2%、残りが化合物H-2の濃度になるように蒸着速度0.1nm/秒で共蒸着し、膜厚が12nmの黄色を呈するリン光発光の発光層2を形成した。

[0184] 次いで、化合物H-2を蒸着層0.1nm/秒で蒸着し、膜厚が5nmの層を形成し、更に化合物E-1を蒸着速度0.1nm/秒で蒸着し、膜厚30nmの電子輸送層を形成した。

[0185] 更に、LiFの入った前記蒸着用るつばに通電して加熱し、LiFを蒸着速度0.05nm/秒で電子輸送層上に蒸着し、層厚1nmの電子注入層を設けた。このようにして有機機能層ユニットを形成した。

[0186] (陰極の形成)

最後に、アルミニウムを電子注入層上に蒸着し、層厚110nmの陰極を設け、有機EL素子101を作製した。

[0187] (封止)

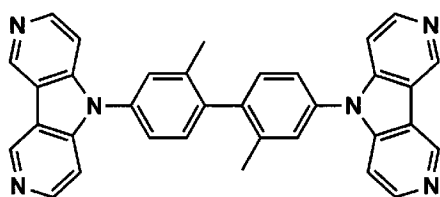
上記有機EL素子の蒸着面側を厚さ300 μ mのエポキシ樹脂で覆い、更に、封止材とし厚さ12 μ mのアルミニウム箔で覆って保護膜とした後、硬化させた。ここまでの操作は全て、有機EL素子を大気雰囲気接触させることなく、窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）内で行った。

[0188] 上記有機EL素子EL素子101の作製に用いた各化合物のそれぞれの構造を、下記に示す。

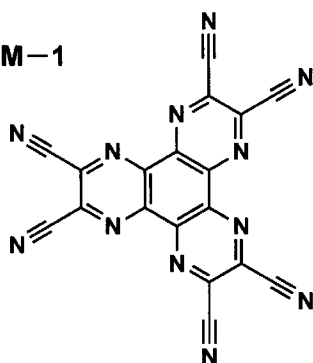
[0189]

[化1]

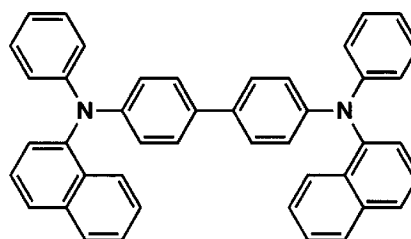
化合物N-1



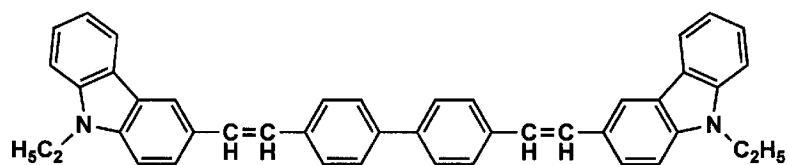
化合物M-1



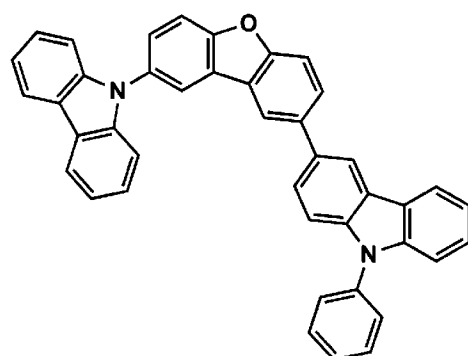
化合物M-2



化合物H-1



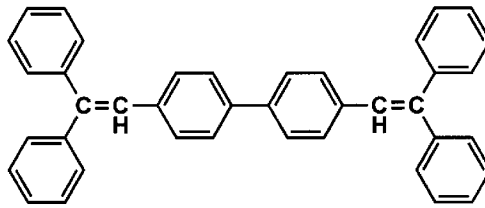
化合物H-2



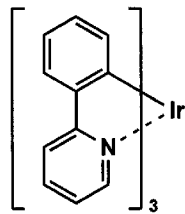
[0190]

[化2]

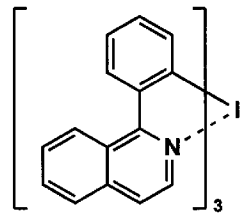
化合物BD-1



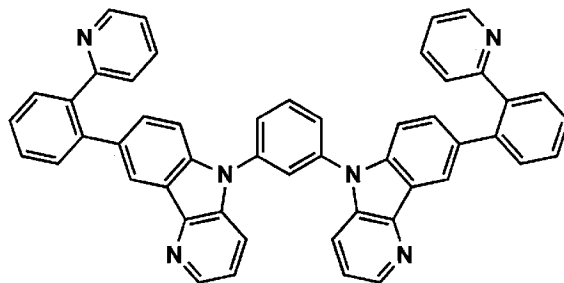
化合物GD-1



化合物RD-1



化合物E-1



[0191] [有機EL素子102の作製]

上記有機EL素子101の作製において、有機EL素子101を作製した後、透明樹脂基材の各有機機能層ユニット他を設けた面とは反対側の面（図1に示す13a）上に、紫外線吸収フィルター（五鈴精工硝子株式会社製）を配置して減圧密着し、次いで、UVテスター（岩崎電気株式会社製、SU-V-W151：100mW/cm²）を用いて、透明樹脂基材の面13a側から紫外線を3時間照射し、有機EL素子102とした。有機EL素子102においては、紫外線は、発光エリア全体にわたって照射した。紫外線吸収フィルターとしては、320nm以下の波長成分の光透過率が50%以下のもの（カット波長：320nm）を用いた。

[0192] [有機EL素子103の作製]

上記有機EL素子102の作製において、紫外線の照射時間を20時間に変更した以外は同様にして、有機EL素子103を作製した。

[0193] [有機EL素子104の作製]

上記有機EL素子102の作製において、紫外線吸収フィルターを装着しない状態で、紫外線を15時間照射した以外は同様にして、有機EL素子104を作製した。

[0194] [有機EL素子グループ1の電気特性値の測定]

(電流効率、電力効率及び駆動電圧の測定)

上記作製した有機EL素子グループ1である有機EL素子101～104について、下記の方法に従って、本発明で規定する光照射を行っていない有機EL素子101に対する電流効率の変化率と電圧上昇幅(V)を求めた。

[0195] 分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタ社製)を用い、室温にて各有機EL素子の正面輝度及び輝度角度依存性を測定し、有機EL素子の基板前面から外部に放射される光量を計測し、輝度が1000cd/m²となる駆動電流及び駆動電圧を求め、常法に従い、電流効率及び電力効率を求めた。

[0196] 次に、光照射を行っていない有機EL素子101の電流効率Aを100(%)として、有機EL素子102～104の相対電流効率B(%)を求め、AとBの差を電流効率の変化率として求めた。

[0197] 次に、光照射を行っていない有機EL素子101の駆動電圧を基準駆動電圧とし、有機EL素子102～104の基準駆動電圧に対する電圧上昇幅(V)を求めた。

[0198] 以上により得られた特性値を、表1に示す。

[0199] [表1]

有機EL素子 番号	発光部紫外線照射		電流効率の変化率 (%)	電圧上昇幅 (V)	備考
	照射有無	照射方法			
101	無	—	基準	基準	基準
102	有	全面均一	9	1.4	本発明の光照射条件
103	有	全面均一	19	2.7	本発明の光照射条件
104	有	全面均一	27	0.5	比較の光照射条件

[0200] 表 1 に記載の結果より明らかなように、有機 EL 素子 102 及び 103 が本発明で規定する電流効率の変化幅及び駆動電圧の上昇幅の範囲内にあることが分かる。即ち、有機 EL 素子 102 及び 103 の光照射条件が本発明の特性を満たす条件である。

[0201] [有機 EL 素子グループ 2 の作製]

[有機 EL 素子 201 の作製]

上記有機 EL 素子 101 の作製と同様にして、透明樹脂基材上にガスバリア層、下地層及び陽極を形成した後、この透明樹脂基材を、真空蒸着装置内にセッティングした後、化合物 M-1 を蒸着速度 0.1 nm/秒で、化合物 GD-1 を蒸着速度 0.01 nm/秒で、透明樹脂基材の陽極面上に蒸着し、層厚が 15 nm の正孔注入層を設けた。

[0202] 次に、例示化合物 M-2 を蒸着速度 0.1 nm/秒で、例示化合物 GD-1 を蒸着速度 0.01 nm/秒で正孔注入層上に蒸着し、層厚が 40 nm の正孔輸送層を設けた。

[0203] それ以降は、上記有機 EL 素子 101 の作製と同等にして、発光層 1 の形成～封止まで行って、有機 EL 素子 201 を作製した。

[0204] [有機 EL 素子 202 の作製]

上記作製した有機 EL 素子 201 の透明樹脂基材の各有機機能層ユニット他を設けた面とは反対側の面（図 1 に示す 13a）上に、紫外線吸収フィルター（五鈴精工硝子株式会社製）を配置して減圧密着し、次いで、UV テスター（岩崎電気株式会社製、SUV-W151：100 mW/cm²）を用いて、透明樹脂基材の面 13a 側から紫外線を 1 時間照射し、有機 EL 素子 202 とした。有機 EL 素子 202 においては、紫外線は発光エリア全体に渡って照射されている。

[0205] なお、紫外線吸収フィルターとしては、320 nm 以下の波長成分の光透過率が 50% 以下のもの（カット波長：320 nm）を用いた。

[0206] [有機 EL 素子グループ 2 の電気特性値の測定]

次いで、前記有機 EL 素子グループ 1 と同様の方法で、有機 EL 素子グル

ープ2の有機EL素子201を基準試料として、有機EL素子202の電流効率の変化率及び駆動電圧の上昇幅を測定し、得られた特性値を表2に示す。

[0207] [表2]

有機EL素子 番号	発光部紫外線照射		電流効率の変化幅 (%)	電圧上昇幅 (V)	備考
	照射有無	照射方法			
201	無	—	基準	基準	基準
202	有	全面均一	5	2.5	本発明の光照射条件

[0208] 表2に記載の結果より明らかなように、有機EL素子202が本発明で規定する電流効率の変化幅及び駆動電圧の上昇幅の範囲内にあることが分かる。即ち、有機EL素子202の光照射条件は本発明の特性を満たす条件である。

[0209] [有機EL素子グループ3の作製]

[有機EL素子301の作製]

前記有機EL素子101の作製と同様にして、透明樹脂基材上にガスバリア層、下地層及び陽極を形成した後、この透明樹脂基材を、真空蒸着装置内にセッティングし、正孔輸送層まで形成した。次いで、正孔輸送層まで形成した試料を、真空蒸着装置内から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）に移動し、そこで30分間放置した。

[0210] 次いで、正孔輸送層まで形成した試料を真空蒸着装置内に移し、前記有機EL素子101の作製と同様にして、発光層1の形成～封止まで行って、有機EL素子301を作製した。

[0211] [有機EL素子302の作製]

上記有機EL素子301の作製において、正孔輸送層まで形成した試料を、真空蒸着装置内から窒素雰囲気下のグローブボックスに移動した後、紫外線吸収フィルター（五鈴精工硝子株式会社製）を配置して減圧密着し、次いで、UVテスター（岩崎電気株式会社製、SUV-W151：100mW/cm²）を用いて、透明樹脂基材の面13a側から紫外線を30分間照射した。

。[0212] 光照射した後、真空蒸着装置内に移し、有機ＥＬ素子１０１の作製と同様に、発光層１の形成～封止まで行って、有機ＥＬ素子３０２を作製した。

。[0213] [有機ＥＬ素子グループ３の電気特性値の測定]

次いで、前記有機ＥＬ素子グループ１と同様の方法で、有機ＥＬ素子グループ３の有機ＥＬ素子３０１を基準試料として、有機ＥＬ素子３０２の電流効率の変化率及び駆動電圧の上昇幅を測定し、得られた特性値を表３に示す。

。[0214] [表３]

有機ＥＬ素子 番号	発光部紫外線照射		電流効率の変化幅 (%)	電圧上昇幅 (V)	備考
	照射有無	照射方法			
301	無	—	基準	基準	基準
302	有	全面均一	2	2.0	本発明の光照射条件

[0215] 表３に記載の結果より明らかなように、有機ＥＬ素子３０２が本発明で規定する電流効率の変化幅及び駆動電圧の上昇幅の範囲内にあることが判る。即ち、有機ＥＬ素子３０２の光照射条件は本発明の特性を満たす条件である。

。[0216] 《有機ＥＬ素子の非発光領域と発光領域の形成及び電力効率の評価》

[有機ＥＬ素子の評価１]

[有機ＥＬ素子４０１～４０３の作製]

前記有機ＥＬ素子グループ１の有機ＥＬ素子１０２～１０４の作製において、パターン形成方法を下記の方法に変更した以外は同様にして、有機ＥＬ素子４０１～４０３を作製した。前記の電流効率の変化幅及び駆動電圧の上昇幅の評価で、有機ＥＬ素子１０２及び１０３（有機ＥＬ素子４０１及び４０２）は、本発明で規定する条件（１）及び（２）を満たし、有機ＥＬ素子１０４（有機ＥＬ素子４０３）は規定条件外である。

[0217] （パターンの形成方法）

有機ＥＬ素子１０２～１０４の透明樹脂基材の各有機機能層ユニット他を

設けた面とは反対側の面（図 1 に示す 13a）上に、パターン形成用のマスク及び紫外線吸収フィルター（五鈴精工硝子株式会社製）を配置して減圧密着し、次いで、UV テスター（岩崎電気株式会社製、SU V-W151：100mW/cm²）を用いて、透明樹脂基材の面 13a 側から紫外線を 3 時間照射し、パターンを形成した有機 EL 素子 401～403 を作製した。紫外線吸収フィルターとしては、320nm 以下の波長成分の光透過率が 50% 以下のもの（カット波長：320nm）を用いた。

[0218] なお、パターンマスクは、紫外線照射領域（非発光領域）と紫外線非照射領域（発光領域）の面積比が、1：1 となるように配置した。

[0219] [有機 EL 素子の電力効率の評価]

上記作製した有機 EL 素子 401～403 について、分光放射輝度計 CS-2000（コニカミノルタ社製）を用い、室温にて各有機 EL 素子の正面輝度及び輝度角度依存性を測定し、有機 EL 素子の基板前面から外部に放射される光量を計測し、発光領域の輝度が 1000cd/m² となる駆動電流及び駆動電圧を求め、常法に従い、電力効率を求めた。次いで、当該方法により求めた値を、発光領域の面積で規格化し、これをその有機 EL 素子全体の電力効率（相対値）とした。

[0220] 有機 EL 素子全体の電力効率（相対値）の評価は、光照射を行っていない前記有機 EL 素子 101 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。

[0221] 以上により得られた結果を、表 4 に示す。

[0222] [表 4]

有機EL素子 番号	電力効率 (相対値)	備考
401	96	本発明
402	90	本発明
403	30	比較例

[0223] 表 4 に記載の結果より明らかなように、前記有機 EL 素子グループ 1 で確認した電流効率の変化幅及び駆動電圧の変化幅の範囲内が本発明で規定する

条件内にある光照射条件にてパターンニングを施した有機EL素子401及び402は、比較例である有機EL素子403に対し、電力効率が高く、光照射によるパターンニングを施していない有機EL素子101に対しても遜色ない電力効率を有していることが分かる。

[0224] [有機EL素子の評価2]

[有機EL素子501の作製]

前記有機EL素子グループ2に記載の有機EL素子202の作製において、上記評価1に記載した有機EL素子401～403の作製に用いたのと同様のパターンの形成方法を適用した以外は同様にして、有機EL素子501を作製した。

[0225] [有機EL素子の電力効率の評価]

次いで、前記有機EL素子グループ2で作製した有機EL素子201（光未照射試料）と、上記作製した有機EL素子501全体の電力効率（相対値）について、上記有機EL素子の評価1に記載の方法と同様にして求めた。

[0226] 次いで、有機EL素子501全体の電力効率（相対値）を、有機EL素子201全体の電力効率（相対値）を100として、表5に示す。

[0227] [表5]

有機EL素子 番号	電力効率 (相対値)	備考
501	104	本発明

[0228] 表5に記載の結果より明らかなように、本発明のパターン化された発光エリアを有する有機EL素子は、光照射によるパターンニングを施していない有機EL素子201と遜色ない電力効率を有していることが分かる。

[0229] [有機EL素子の評価3]

[有機EL素子601の作製]

前記有機EL素子グループ3に記載の有機EL素子301の作製において、上記評価1に記載した有機EL素子401～403の作製に用いたのと同様のパターンの形成方法を適用した以外は同様にして、有機EL素子601

を作製した。

[0230] [有機EL素子の電力効率の評価]

次いで、前記有機EL素子グループ3で作製した有機EL素子301（光未照射試料）と、上記作製した有機EL素子601全体の電力効率（相対値）について、上記有機EL素子の評価1に記載の方法と同様にして求めた。

[0231] 次いで、有機EL素子601全体の電力効率（相対値）を、有機EL素子301全体の電力効率（相対値）を100として表6に示す。

[0232] [表6]

有機EL素子 番号	電力効率 (相対値)	備考
601	102	本発明

[0233] 表6に記載の結果より明らかなように、本発明のパターン化された発光エリアを有する有機EL素子は、光照射によるパターニングを施していない有機EL素子301と遜色ない電力効率を有していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0234] 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により、電力効率及び電流効率損失の小さい光照射により、発光パターンの形成を行う有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、製造した有機エレクトロルミネッセンス素子は、各種ディスプレイ、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の分野で、パターン表示が可能な面発光体として好適に利用できる。

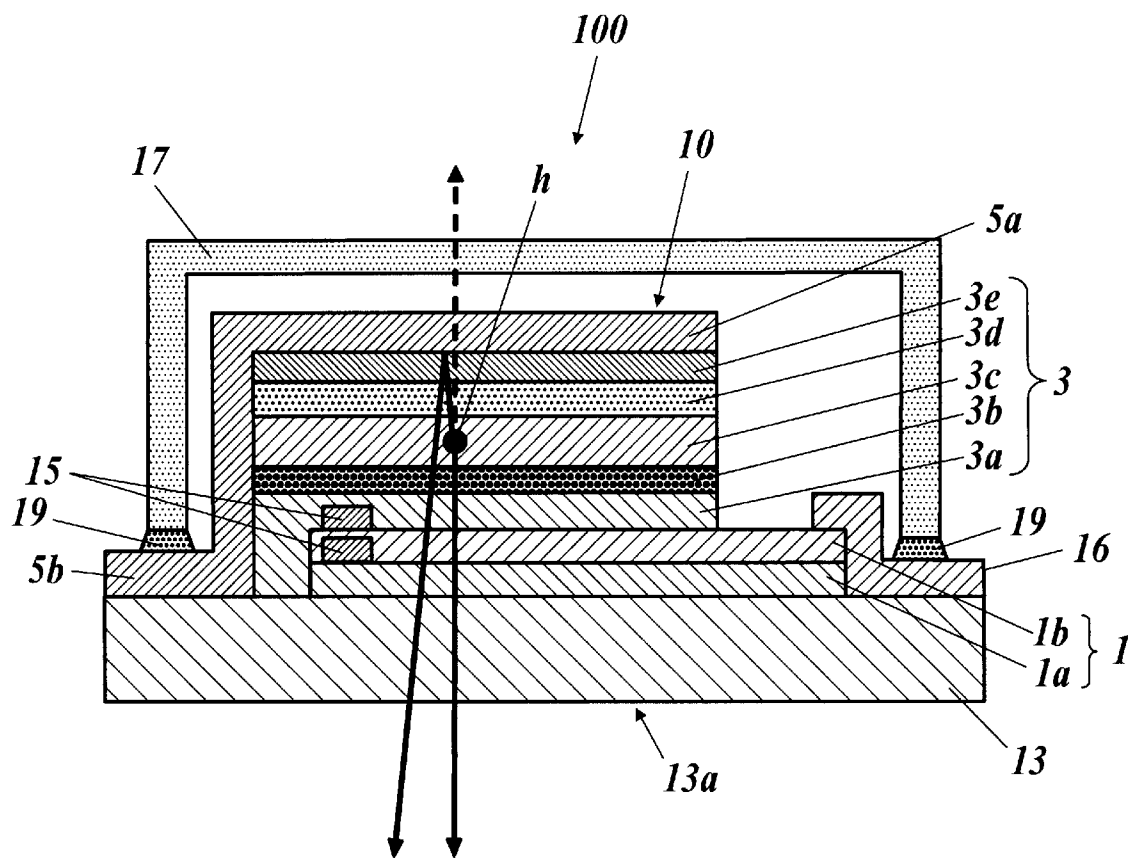
符号の説明

[0235] 1 第1電極
1a 下地層
1b 電極層
3 有機機能層ユニット（発光ユニット）
3a 正孔注入層
3b 正孔輸送層
3c 発光層

- 3 d 電子輸送層
- 3 e 電子注入層
- 5 a 第2電極
- 5 b 第2電極の端子部分
- 1 0 有機EL素子
- 1 3 樹脂基板
- 1 3 a 光取り出し面
- 1 5 補助電極
- 1 6 取り出し電極
- 1 7 封止材
- 1 9 接着剤
- h 発光光
- 1 0 0 有機発光素子

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一対の電極間に一つ又は複数の有機機能層を備えた発光ユニットに光照射して、当該発光ユニットに発光パターンを形成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、前記一対の電極と有機機能層とからなる前記発光ユニットを形成する工程と、
- 前記発光ユニットに下記条件（１）及び（２）を満たす条件で光照射して発光パターンを形成する工程と、
- 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の製造方法。
- （１）前記光照射を施す前の状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件において、当該光照射前後での当該電流量を通電させるのに要する電圧の上昇幅が 1.0 V 以上である。
- （２）前記光照射を施さない状態での輝度が 1000 cd/cm^2 となる電流量の条件で、当該光照射前後での平均電流効率の変化率が 20% 以下である。
- [請求項2] 前記発光ユニットを構成する有機機能層として、少なくとも、正孔注入層若しくは正孔輸送層、発光層、及び電子注入層若しくは電子輸送層を設け、当該いずれかの有機機能層を設けた後に光照射して前記発光パターンを形成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の製造方法。
- [請求項3] 前記発光ユニットを形成し、当該発光ユニットに封止処理を施し、その後、光照射して発光パターンを形成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の製造方法。
- [請求項4] 請求項１から請求項３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の製造方法で製造されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L51/50, H05B33/04

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.
X	WO 2013/011599 A1 (Panasonic Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), paragraphs [0057] to [0066], [0079] to [0097]; fig. 4 to 6, 9 to 10 & JP 2013-26394 A & US 2014/0167018 A1	1-4
X Y	WO 2012/086349 A1 (Fujifilm Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0025] to [0026]; fig. 1 & JP 2012-134069 A	1, 3-4 2
Y	JP 2009-176700 A (Seiko Epson Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0044] to [0058]; fig. 3 (Family: none)	2

☒ 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
09 July, 2014 (09.07.14)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2014 (22.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061079

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 2001-76870 A (Toyota Motor Corp.), 23 March 2001 (23.03.2001), paragraphs [0010], [0013] to [0015]; fig. 1 to 7 (Family: none)	2
A	JP 2011-529250 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 01 December 2011 (01.12.2011), paragraphs [0032], [0057] to [0060]; fig. 2, 9 & US 2011/0169024 A1 & EP 2308116 A & WO 2010/010523 A2 & CN 102106014 A	3
A	JP 2005-183045 A (Pioneer Corp.), 07 July 2005 (07.07.2005), paragraphs [0019] to [0023]; fig. 1 to 2 & US 2005/0130548 A1	3
A	JP 9-306669 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 28 November 1997 (28.11.1997), paragraphs [0025] to [0028]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/011599 A1（パナソニック株式会社） 2013.01.24, 段落[0057]－[0066], [0079]－[0097], [図4]－[図6], [図9]－[図10] & JP 2013-26394 A & US 2014/0167018 A1	1-4
X	WO 2012/086349 A1（富士フイルム株式会社） 2012.06.28, 段落 [0025]－[0026], [図1]	1, 3-4
Y	& JP 2012-134069 A	2

☒ 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

0 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-176700 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.08.06, 段落【0044】 - 【0058】, 【図 3】 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2001-76870 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.03.23, 段落【0010】, 【0013】 - 【0015】, 【図 1】 - 【図 7】 (ファミリーなし)	2
A	JP 2011-529250 A (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロ ニクス エヌ ヴィ) 2011.12.01, 段落【0032】, 【0057】 - 【0060】, 【図 2】, 【図 9】 & US 2011/0169024 A1 & EP 2308116 A & WO 2010/010523 A2 & CN 102106014 A	3
A	JP 2005-183045 A (パイオニア株式会社) 2005.07.07, 段落【0019】 - 【0023】, 【図 1】 - 【図 2】 & US 2005/0130548 A1	3
A	JP 9-306669 A (ケミプロ化成株式会社) 1997.11.28, 段落【0025】 - 【0028】, 【図 1】 - 【図 2】 (ファミリーなし)	1-4