

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2007/026579

発行日 平成21年3月5日(2009.3.5)

(43) 国際公開日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/04 (2006.01)	H05B 33/04	3K107
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	4F070
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	
C08J 3/00 (2006.01)	C08J 3/00 C E S	
	C08J 3/00 C E Y	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2007-533191 (P2007-533191)	(71) 出願人	000229117
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/316470		日本ゼオン株式会社
(22) 国際出願日	平成18年8月23日(2006.8.23)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(31) 優先権主張番号	特願2005-252405 (P2005-252405)	(74) 代理人	100112427
(32) 優先日	平成17年8月31日(2005.8.31)		弁理士 藤本 芳洋
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	加藤 丈佳
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日 本ゼオン株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC23 CC27 CC43 EE48 EE49 EE50 FF14 FF15 4F070 AA12 AA32 AA41 AA46 AC32 AC38 AC52 AE14 AE28 BA07 BB05
		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用保護膜形成材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子のダークスポットの発生や成長を抑制して該素子の発光機能を効果的に発揮させ得、しかも従来に比して薄い保護膜の形成を可能にする。

【解決手段】 樹脂液からなる有機EL素子用保護膜形成材料の製造方法であって、樹脂成分と溶剤とを混合して樹脂液を得る第1工程と、該第1工程で得られた樹脂液中の粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上である異物の含有量を5個/mL以下に調整する第2工程とを備える。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂液からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜形成材料の製造方法であって、

樹脂成分と溶剤とを混合して樹脂液を得る第 1 工程と、

前記第 1 工程で得られた前記樹脂液中の粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である異物の含有量を 5 個/mL 以下に調整する第 2 工程と、

を備える有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜形成材料の製造方法。

【請求項 2】

前記第 2 工程を経た樹脂液中の異物の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜形成材料の製造方法。 10

【請求項 3】

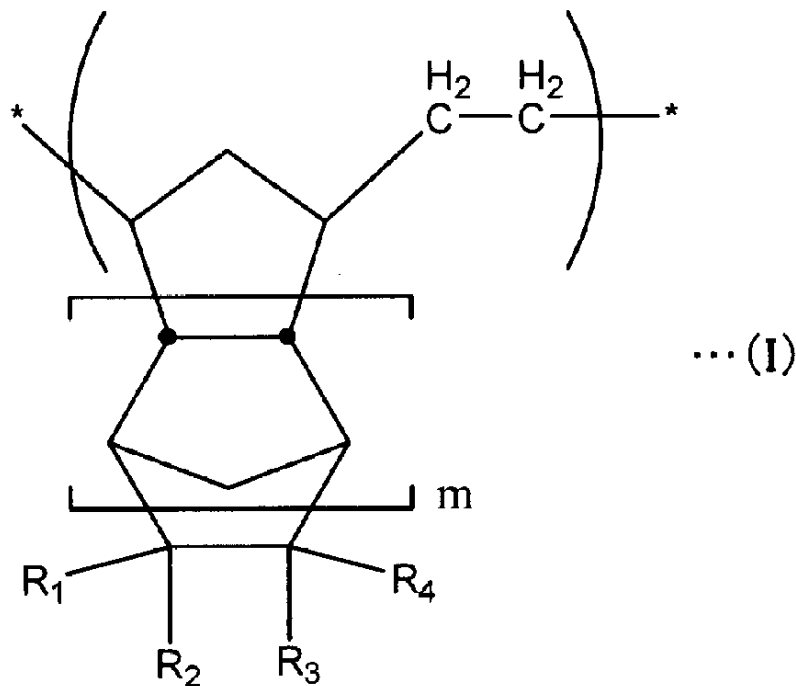
樹脂成分が、脂環式オレフィン樹脂、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種であり、かつ溶剤が、前記樹脂成分に対する良溶剤種から選択される少なくとも 1 種である請求項 1～4 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜形成材料の製造方法。

【請求項 4】

前記脂環式オレフィン樹脂は、下記式 (I) で表される繰り返し構造単位を有する請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜形成材料の製造方法。

【化 1】

20



30

40

但し、式 (I) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子又は $-X_n-R'$ (X は二価の基であり、 n は 0 又は 1 であり、 R' はアルキル基、芳香族基又は特定極性基である。) であり、 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも 1 つは R' が特定極性基である $-X_n-R'$ であり、 m は 0～2 の整数である。

【請求項 5】

請求項 1～4 いずれかに記載の方法により得られる有機エレクトロルミネッセンス素子 50

用保護膜形成材料。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜形成材料からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜。

【請求項 7】

絶縁基板上に形成された、少なくとも、陽電極層、有機発光層、陰電極層及び請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜を有してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

無機材料からなるパッシベーション封止膜をさらに有してなる請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 10

【請求項 9】

請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用保護膜形成材料を用いて保護膜を形成する工程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。

【請求項 10】

請求項 7 又は 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えてなる表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機 EL（エレクトロルミネッセンス）素子用保護膜形成材料の製造方法、 20
当該方法により得られる有機 EL 素子用保護膜形成材料、該材料からなる有機 EL 素子用保護膜、該保護膜を有する有機 EL 素子、並びに該有機 EL 素子を備えた表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子は、自己発光のため視認性が高く、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。この有機 EL 素子の発光体部としては、陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入層、及び陰極などを備えて構成されるものが一般的に知られている。該正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を有機発光層に伝達する機能を有する。また、電子注入層は陰極より注入された電子を有機発光層に伝達する機能を有する。 30

【0003】

図 1 は、従来の有機 EL 素子の 1 例の原理図である。この図で示すように、有機 EL 素子は、一般に透明基板 1 上に設けられた透明電極層（陽極）2 の上に、正孔注入輸送層 7、有機発光層 8 及び電子注入層 9 からなる有機 EL 材料層 5 が積層され、さらにその上に金属電極層（陰極）6 が積層された構成を有している。そして、陽極と陰極との間に電流を流すことにより、有機発光層 8 において発光が生じ、図 1 では、透明基板 1 側から発光が取り出される。このように有機 EL 素子は電流駆動型の発光素子であり、発光させるためには陽極と陰極との間に高電流を流さなければならない。その結果、発光時において素子が発熱し、素子の周囲に酸素や水分があった場合にはこれらの酸素や水分による素子構成材料の酸化が促進されて素子が劣化する。酸化や水による有機 EL 素子の劣化の代表的なものはダークスポットの発生及びその成長である。 40

【0004】

ダークスポットとは発光欠陥点のことである。そして、有機 EL 素子の駆動に伴って当該素子の構成材料の酸化が進むと、既存のダークスポットの成長が起これ、ついには発光面全体にダークスポットが広がるという好ましくない事態を招来する。このような事態に対処するために、通常、ガラス製、プラスチック製又は金属製の封止缶を有機 EL 素子の透明基板に接着剤により接着し、該封止缶の内部に吸湿効果のある酸化バリウムを含む窒素ガスなどの気体等を充填することにより、封止層を形成させる方法などが用いられている。しかしながら、このような封止層において、封止缶内部に気体を充填したものは、環境温度により、該気体の体積が変化し、その結果、封止缶と透明基板との間に亀裂が入り 50

やすく、封止効果が十分に発揮されないおそれが生じるなどの問題があった。また、このような封止缶を用いると表示装置自体の厚さが増すため、近年のさらなる小型化や薄型化の要求に対して対応が容易ではないなどの問題を有している。

【0005】

そこで、封止缶を用いる代わりに、樹脂成分からなる液状の膜形成材料を有機EL素子表面に塗布し、加熱処理や光照射処理を経て、有機EL素子の保護膜としてオーバーコート膜を形成する方法が提案されている（日本国特許出願公開第2003-109750号公報、日本国特許出願公開第2004-139977号公報）。

【0006】

この方法によれば、簡易なプロセスで封止効果を発揮し得るオーバーコート膜を形成することができるが、該効果を実用上充分な程度に発揮させる観点からは $5\mu\text{m}$ 以上の比較的厚い膜厚にすべきであるとの考えが一般的であり、該膜厚を確保する観点から、従来のオーバーコート膜形成材料としては、樹脂成分からなる高粘度の液体材料が用いられている。 10

【0007】

しかしながら、前記材料によりオーバーコート膜を形成して有機EL素子を封止した場合にもダークスポットの発生及び成長を未だ充分には抑制することはできない。

【発明の開示】

【0008】

従って、本発明の目的は、有機EL素子のダークスポットの発生や成長を抑制して該素子の発光機能を効果的に発揮させ得、しかも従来に比して薄い保護膜の形成を可能にする有機EL素子用保護膜形成材料の効率的な製造方法、かかる製造方法により得られる有機EL素子用保護膜形成材料、該材料からなる有機EL素子用保護膜、該保護膜を有する有機EL素子、並びに該有機EL素子を備えた表示装置を提供することにある。 20

【0009】

本発明者は、従来のオーバーコート膜を用いた場合における有機EL素子のダークスポットの発生及び成長の原因について鋭意検討した結果、当該原因は、オーバーコート膜に微小欠陥（ピンホール）を生ずる一因と考えられる、該膜形成材料中の異物にあることを初めて見出した。

【0010】

オーバーコート膜形成材料からの異物の除去方法について検討したところ、従来の高粘度の液体材料では異物を除去することは不可能であった。そこで、従来のオーバーコート膜形成材料と異なり、該材料に溶剤を加えて低粘度化することを試みたところ、異物を容易に除去できることが分かった。また、所定の異物を除去し、その含有量を調整したオーバーコート膜形成材料によれば、有機EL素子のダークスポットの発生及び成長を顕著に低減し得る、従来に比して薄いオーバーコート膜を形成可能であることが分かった。本発明は以上の知見に基づいて完成されたものである。 30

【0011】

本発明の第1の観点によると、樹脂液からなる有機EL素子用保護膜形成材料の製造方法であって、樹脂成分と溶剤とを混合して樹脂液を得る第1工程と、前記第1工程で得られた前記樹脂液中の粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上である異物の含有量を $5\text{個}/\text{mL}$ 以下に調整する第2工程と、を有する有機EL素子用保護膜形成材料の製造方法が提供される。 40

【0012】

本発明の第1の観点に係る有機EL素子用保護膜形成材料の製造方法において、前記第2工程を経た樹脂液中の異物の平均粒子径を $1\mu\text{m}$ 未満とすることができる。また、前記第2工程を経た樹脂液の樹脂成分の濃度を $5\sim 50$ 重量%とすることができる。さらに、前記第2工程における樹脂液中の異物の含有量の調整を、ろ過、遠心分離及び静置分離からなる群から選択される少なくとも1つの方法により異物を除去して行うようにできる。また、樹脂成分を、脂環式オレフィン樹脂、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選択される少なくとも1種とし、かつ溶剤を、前記樹脂成分に対する良溶剤種から選択 50

される少なくとも1種とすることができる。

【0013】

本発明の第2の観点によると、上記本発明の第1の観点に係る有機EL素子用保護膜形成材料の製造方法を用いて製造された有機EL素子用保護膜形成材料が提供される。

【0014】

本発明の第3の観点によると、上記本発明の第2の観点に係る有機EL素子用保護膜形成材料からなる有機EL素子用保護膜が提供される。

【0015】

本発明の第4の観点によると、絶縁基板上に形成された、少なくとも、陽電極層（陽極）、有機発光層、陰電極層（陰極）及び上記本発明の第3の観点に係る有機EL素子用保護膜を有してなる有機EL素子が提供される。この場合において、無機材料からなるパッシベーション封止膜をさらに有することができる。

【0016】

本発明の第5の観点によると、上記本発明の第2の観点に係る有機EL素子用保護膜形成材料を用いて保護膜を形成する工程を有する有機EL素子の製造方法が提供される。

【0017】

本発明の第6の観点によると、上記本発明の第4の観点に係る有機EL素子を備えてなる表示装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】従来の有機EL素子の1例の原理図である。

【図2】本発明の実施形態に係る有機EL素子における発光体部の構成の1例を示す部分断面図である。

【図3】実施例5及び比較例3で用いた有機EL素子用基板の部分断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の実施形態に係る有機EL素子用保護膜形成材料（以下、保護膜形成材料という）の製造方法は、樹脂成分と溶剤とを混合して樹脂液を得る混合工程（第1工程）と、該混合工程で得られた樹脂液中の粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上である異物の含有量を $5\text{個}/\text{mL}$ 以下に調整する調整工程（第2工程）とを備えて構成される。保護膜形成材料は、所定の異物の含有量が調整された樹脂液として得られるが、かかる保護膜形成材料によれば、ピンホールがほとんどなく外部からの水分や酸素の浸入を十分に抑制して優れた封止性を発揮し得る、従来に比して薄い保護膜を形成することができる。また、異物が存在する場合、保護膜形成材料の製造から使用するまでの保存期間中に異物同士の凝集が生じ得る。かかる異物の凝集物もピンホールの発生に大きく影響するものと考えられるが、本実施形態の保護膜形成材料においては、そのような凝集物の発生が抑制されることから、該材料は保存性にも優れる。

【0020】

なお、本明細書において異物とは、少なくとも、パーティクルカウンターKL-11Aと接続センサーKS-40BF（両者ともリオン株式会社製）で構成されるパーティクルカウンターシステムにより測定可能な粒子径（ $0.22\mu\text{m}$ 以上）を有する、樹脂液中の粒子様物質をいう。異物としては、典型的には固体状又は半固体状の物質が挙げられる。異物は1種類の成分からなっても、又は2種類以上の成分からなってもよい。当該異物の具体例としては、例えば、保護膜形成材料の製造過程において混入する製造環境からの塵埃や、原料である樹脂成分の未溶解分などが挙げられる。

【0021】

樹脂成分は、保護膜に要求される、例えば、被覆性、密着性及び膜強度等の諸特性を満たし得る樹脂成分であれば特に制限はなく、例えば、従来のオーバーコート膜に使用されてきた樹脂成分から適宜選択すればよい。

【0022】

樹脂成分の重量平均分子量 (M_w) は、良好な保護膜の形成性と強度を確保する観点から、通常、1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲である。また、分子量分布は、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) 比で、通常、3以下、好ましくは2以下である。重量平均分子量及び数平均分子量は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

【0023】

樹脂成分の具体例としては、任意の置換基を有していてもよい、脂環式オレフィン樹脂、ノボラック樹脂、アクリル樹脂、アクリルアミド樹脂、シロキサン樹脂、フェノール樹脂、ビニルフェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、芳香族ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂など、各種の公知の樹脂が挙げられる。これらの樹脂は任意に水素添加した水素化物であってもよい。これらの樹脂は公知の重合方法に従って所定の単量体を重合することにより調製することができる。水素添加も公知の方法に従って行うことができる。これらの樹脂はそれぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

10

【0024】

以上の樹脂の中でも、水蒸気透過率が小さい保護膜の形成が可能であることから、脂環式オレフィン樹脂、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂が好ましく、脂環式オレフィン樹脂がより好ましく、極性基を有する脂環式オレフィン樹脂がさらに好ましい。なお、「水蒸気透過率が小さい」とは、樹脂膜の膜厚が3 μm の場合に JIS K 7192 B-1992 に準じた測定方法で水蒸気透過率 300 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下を示すことをいう。

20

【0025】

本明細書において脂環式オレフィン樹脂とは脂環式構造を有するオレフィン単量体（以下、脂環式オレフィン単量体という）を重合してなる重合体をいう。脂環式オレフィン樹脂は、構造単位が脂環式オレフィン単量体のみからなってもよく、また、当該単量体単位の他に脂環式オレフィン単量体と共重合可能なその他の単量体単位を含むものであってもよい。

【0026】

脂環式オレフィン単量体に含まれる脂環式構造としては、例えば、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造が挙げられる。また、脂環式構造は、単環であっても、多環（縮合多環、橋架け環、及びこれらの組み合わせ多環等）であってもよい。機械的強度、耐熱性などの点で優れた保護膜が得られることから、脂環式構造としては多環であるのが好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数に格別な制限はないが、通常、4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲である。かかる場合、保護膜の耐熱性と低吸水性が高度にバランスされ好適である。

30

【0027】

なお、脂環式オレフィン単量体と共重合可能なその他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエンのような脂肪族不飽和炭化水素等が挙げられる。また、共重合可能なその他の単量体は極性基を有していてもよく、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル等の、エポキシ基のような極性基を有する脂肪族不飽和炭化水素等を挙げることができる。これらの単量体はそれぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

40

【0028】

脂環式オレフィン樹脂中、脂環式オレフィン単量体単位の割合は、所望により適宜選択されるが、通常、30～100重量%、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%である。かかる場合、得られる保護膜の耐熱性が優れる。

【0029】

50

脂環式オレフィン樹脂が脂環式オレフィン単量体とその他の単量体との付加重合体である場合、極性基は脂環式オレフィン単量体単位及び／又はその他の単量体単位に結合していてもよく、脂環式オレフィン単量体単位に結合しているのが好ましい。

【0030】

極性基を有する脂環式オレフィン樹脂中の極性基の存在割合は特に限定されるものではなく、目的に応じて適宜選択すればよいが、極性基は、樹脂の構成単量体単位の総モル数中、保護膜の良好な耐熱性などを確保する観点から、通常、30～100モル%、好ましくは50～100モル%、より好ましくは70～100モル%の構成単量体単位に存在するのがよい。各構成単量体単位に存在する極性基の種類又は数に特に限定はない。また、極性基を有する脂環式オレフィン樹脂の酸価としては40～300mg KOH/gであることが好ましい。酸価は、酸化還元滴定により測定することができる。

【0031】

前記極性基としては、例えば、カルボキシル基（ヒドロキシカルボニル基）、アルコキシカルボニル基、ジカルボン酸無水物基（カルボニルオキシカルボニル基）、水酸基（ヒドロキシ基）、ニトリル基、エポキシ基、オキセタニル基、及びイミド基からなる群より選択される1種以上の基（以下、これらをまとめて「特定極性基」という）が挙げられる。保護膜と有機EL素子や絶縁基板との優れた密着性を確保する観点から、極性基としては、通常、これらの特定極性基が好適である。これらの特定極性基は、脂環式オレフィン樹脂に直接結合していてもよいし、また、アルキル基などの二価の有機基を介して脂環式オレフィン樹脂に結合していてもよい。前記有機基としてアルキル基が存在する場合、保護膜の吸水性を低減させる一方、該膜の柔軟性を向上させる観点から、その炭素数としては、好ましくは1～4個である。なお、極性基は、脂環式オレフィン樹脂中、架橋構造又は閉環構造を形成して存在していてもよい。

【0032】

例えば、特定極性基がカルボキシル基である例としては、ヒドロキシカルボニルアルキル基やヒドロキシカルボニルフェニル基などが挙げられ、ヒドロキシカルボニルメチル基が好ましい。

【0033】

特定極性基がジカルボン酸無水物基である例としては、 $-(CH_2)_n-CO-O-CO-(CH_2)_n-$ で表される基などが挙げられ、当該基においてnとしては1が好ましい。

【0034】

特定極性基が水酸基である例としては、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシフェニルアルキル基などのフェノール性水酸基を含む置換基；ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルコキシカルボニル基などのアルコール性水酸基を含む置換基；が挙げられ、ヒドロキシメトキシ基、ヒドロキシエトキシ基などが好ましい。

【0035】

特定極性基がイミド基である例としては、N-フェニルジカルボキシイミド基などが挙げられる。

【0036】

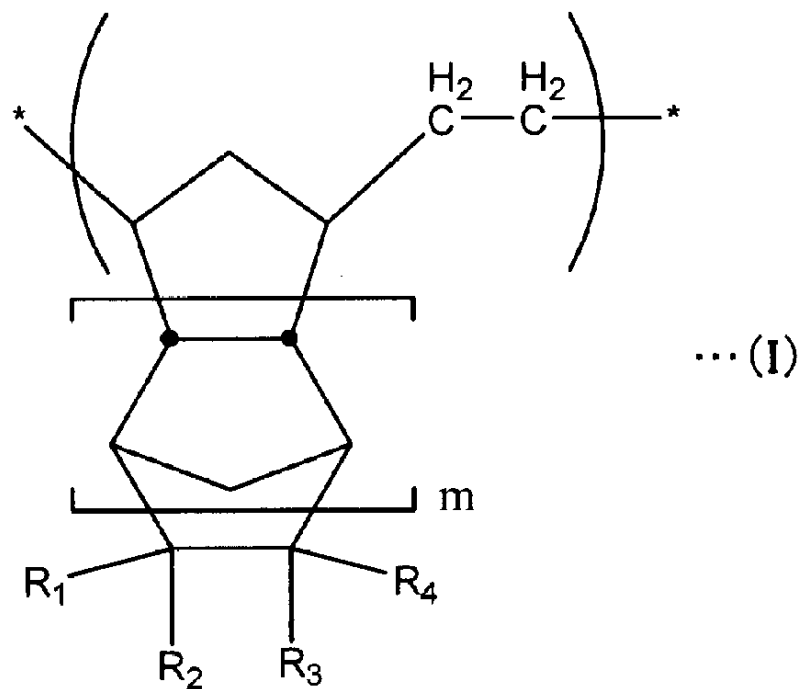
脂環式オレフィン樹脂は前記特定極性基を1種類だけ有していてもよいし、2種類以上有していてもよい。保護膜に要求される前記諸特性を高度にバランスさせる観点から、2種類以上を組み合わせるのが好ましく、特にカルボキシル基とイミド基の組み合わせが好ましい。

【0037】

前記特定極性基を有する脂環式オレフィン樹脂としては、例えば、以下の式（I）で表される繰り返し構造単位を有するものが挙げられる。

【0038】

【化 1】



10

20

【0039】

式 (I) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は $-X_n-R'$ (X は、メチレン基、カルボニル基などの二価の基であり、 n は 0 又は 1 であり、 R' は置換基を有してもよい、メチル基、ベンジル基、カルボキシ基などの、炭素数 1～7 のアルキル基、芳香族基、又は特定極性基である。) であり、 $R_1 \sim R_4$ のうち 1 つ以上は、 R' が特定極性基である $-X_n-R'$ であり、 m は 0～2 の整数である。

30

【0040】

極性基を有する脂環式オレフィン樹脂は、極性基を有する脂環式オレフィン単量体を単独で重合して得てもよいし、所望により、極性基を有する脂環式オレフィン単量体と極性基を有しない脂環式オレフィン単量体とを共に用いて重合して得てもよいし、極性基を有しない脂環式オレフィン単量体を重合した後、変性剤を反応させて極性基を導入して得てもよい。また、重合に際しては前記その他の単量体を用いてもよい。変性剤による変性反応は常法に従えばよく、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。また、例えば、極性基としてカルボキシ基を有する脂環式オレフィン樹脂は、エステル基やシアノ基といった、加水分解によりカルボキシ基となるような、化学変化によりカルボキシ基をもたらすカルボキシ基前駆体基を有する脂環式オレフィン単量体を、所望により他の単量体等と重合した後、カルボキシ基を呈させるべく前記前駆体基を化学変化させて得ることもできる。

40

【0041】

極性基を有する脂環式オレフィン単量体としては、例えば、5-ヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-ヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-カルボキシメチル-5-ヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-メチル-8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰] ドデカ-3-エン、8-カルボキシメチル-8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰] ド

50

デカー 3-エンなどの 1 つのカルボキシル基を有する脂環式オレフィン単量体；5-エキソ-6-エンドージヒドロキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、8-エキソ-9-エンドージヒドロキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エン、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エン-8, 9-ジカルボン酸無水物、ヘキサシクロ〔6. 6. 1. 1³・⁶. 1¹⁰・¹³. 0²・⁷. 0⁹・¹⁴〕ヘプタデカー 4-エン-11, 12-ジカルボン酸無水物などの 2 つのカルボキシル基を有する脂環式オレフィン単量体；5-(4-ヒドロキシフェニル)ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(4-ヒドロキシフェニル)ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシメチル-5-(4-ヒドロキシフェニル)ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、8-メチル-8-(4-ヒドロキシフェニル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エン、8-カルボキシメチル-8-(4-ヒドロキシフェニル)テトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エンなどの 1 つのヒドロキシフェニル基を有する脂環式オレフィン単量体；N-(4-フェニル)-(5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド)などの N-置換イミド基含有環状オレフィン単量体；等が挙げられる。

【0042】

化学変化によりカルボキシル基をもたらずカルボキシル基前駆体基を有する脂環式オレフィン単量体としては、例えば、5-アセトキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンなどのエステル基を有する脂環式オレフィン単量体；8-シアノテトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エン、8-メチル-8-シアノテトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エン、5-シアノビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エンなどのシアノ基を有する脂環式オレフィン単量体；等が挙げられる。

【0043】

極性基を有しない脂環式オレフィン単量体としては、例えば、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-エチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、トリシクロ〔4. 3. 0. 1²・⁵〕デカー 3, 7-ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、テトラシクロ〔8. 4. 0. 1¹¹・¹⁴. 0²・⁸〕テトラデカー 3, 5, 7, 12, 11-テトラエン、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕デカー 3-エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン、8-フェニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 1²・⁵. 1⁷・¹⁰〕ドデカー 3-エンなどの非極性の脂環式オレフィン単量体が挙げられる。以上の各単量体は単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【0044】

なお、極性基を導入するための変性剤としては、例えば、一分子内に極性基と反応性の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物が用いられる。このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等の等の不飽和カルボン酸；アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、1-フェニルエテン-1-オール、2-プロペン-1-オール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、4-メチル-4-ペンテン-1-オール、2-ヘキセン-1-オール等の不飽和アルコール；等を挙げることができる。これらの変性剤はそれぞれ単独で又は 2 種以上を

混合して用いることができる。

【0045】

上記のような脂環式オレフィン単量体及びその他の単量体の重合は常法に従って行えばよく、例えば、開環重合法や付加重合法が採用される。使用する重合触媒としては、例えば、周期表の第5族、第6族及び第8族の遷移金属原子、中でもルテニウム、オスミウム等の第8族の遷移金属原子の金属錯体が好ましく、特にルテニウムの金属錯体がより好ましい。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。重合触媒の量は、重合触媒中の金属化合物：脂環式オレフィン単量体のモル比で、通常、1：100～1：2,000,000、好ましくは1：500～1：1,000,000、より好ましくは1：1,000～1：500,000の範囲である。重合反応は、通常、0～250℃で10分間～48時間程度行えばよい。

【0046】

脂環式オレフィン樹脂の水素添加は、通常、水素添加触媒を用いて行われる。水素添加触媒としては、例えば、オレフィン化合物の水素添加に際して一般的に使用されているものを用いることができる。具体的には、チーグラータタイプの均一系触媒、貴金属錯体触媒、及び担持型貴金属含有触媒等が利用できる。これらの水素添加触媒のうち、官能基が変性する等の副反応が起きず、重合体中の炭素－炭素不飽和結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒が好ましく、電子供与性の高い含窒素複素環式カルベン化合物又はホスフィン類が配位したルテニウム触媒がより好ましい。なお、脂環式オレフィン樹脂の水素化率としては、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上である。水素化率は、¹H-NMRにより求めることができる。

【0047】

一方、好適に用いられるエポキシ樹脂としては、構造単位としてのエポキシ基を有する単量体単位の割合が、エポキシ樹脂中、通常、20重量%以上、好ましくは30重量%以上であるものが挙げられる。アクリル樹脂としては、構造単位としてのメタクリル酸単位及び／又はアクリル酸単位の割合が、アクリル樹脂中、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～30重量%であるものが挙げられる。エポキシ樹脂及びアクリル樹脂としては、硬化時に体積収縮が小さく、硬化の際に水、アルコール等の副生成物の発生がなく、光透過性が高いという特性を有するものが、特に好適である。

【0048】

なお、樹脂成分には、溶剤を含まずに構成された従来の有機EL素子用オーバーコート膜形成材料をも含むものとする。すなわち、本実施形態の製造方法によれば、従来の保護膜形成材料を原料として、所望の効果を発揮し得る保護膜形成材料を製造することができる。溶剤は、原料としての形成材料に使用されている樹脂成分に応じて後述する溶剤等の中から適宜選定すればよい。

【0049】

溶剤は樹脂成分に応じて適宜選定すればよく特に限定されるものではない。かかる溶剤としては、例えば、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル

ー２ーペンタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、３ーメトキシー３ーメチルブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、デカリン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、２ーヒドロキシー２ーメチルプロピオン酸メチル、 γ ーブチロラクトン等のエステル類；Nーメチルホルムアミド、N，Nージメチルホルムアミド、Nーメチルー２ーピロリドン、Nーメチルアセトアミド、N，Nージメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド；等の極性有機溶媒が挙げられる。これらはそれぞれ単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

10

【００５０】

本実施形態の製造方法においては、保護膜形成材料中に溶剤を加えることで、保護膜形成材料全体の粘度を低下させて、異物の除去効率を高めているのであるが、異物の除去効率、及び保護膜形成材料の保存期間中における異物の発生抑制をよりいっそう向上させる観点から、使用する溶剤としては樹脂成分の溶解性の良い溶剤（良溶剤）であることが望ましい。本明細書において良溶剤とは、２３℃において溶剤１００ｇに対して樹脂成分が１００ｇ以上溶解し得る当該溶剤をいう。

【００５１】

例えば、樹脂成分が脂環式オレフィン樹脂、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂からなる群から選択される少なくとも１種であり、かかる樹脂成分と良溶剤種とを組み合わせる場合、良溶剤種としては、例えば、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルメチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステル類；メチルエチルケトン、２ーヘプタノン、４ーヒドロキシー４ーメチルー２ーペンタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類；及びベンゼン、トルエン、キシレン、デカリン等の芳香族炭化水素類からなる群から選択される少なくとも１種が好適である。

20

30

【００５２】

溶剤の使用量は、樹脂成分１００重量部に対して、通常、２０～１０，０００重量部、好ましくは５０～５，０００重量部、より好ましくは１００～１，０００重量部の範囲である。

【００５３】

樹脂液を調製する際、樹脂成分及び溶剤の他、例えば、架橋剤、硬化剤、接着助剤、酸化防止剤、界面活性剤等のその他の成分を所望により前記樹脂成分等と混合してもよい。

40

【００５４】

前記架橋剤は、用いられる樹脂成分に存在する架橋性の官能基や置換基等の種類に応じて公知のものから適宜選定すればよい。架橋剤の分子量としては特に限定されないが、通常、１００～１００，０００、好ましくは５００～５０，０００、より好ましくは１，０００～１０，０００である。この範囲の分子量であると、加熱時の安定性やゲル化の効率の点から好適である。

【００５５】

例えば、樹脂成分として脂環式オレフィン樹脂を用いる場合、架橋剤としては、該脂環

50

式オレフィン樹脂と反応し得る官能基を分子内に2つ以上、好ましくは3つ以上有するものが用いられる。かかる官能基は、脂環式オレフィン樹脂中の官能基、置換基、不飽和結合等と反応しうるものであれば、特に限定されない。脂環式オレフィン樹脂が極性基、例えば、前記特定極性基を有する場合、架橋剤としては、官能基として、例えば、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、オキシセタニル基、イソシアネート基等を有するもの、好ましくはアミノ基、エポキシ基及びイソシアネート基からなる群より選択される少なくとも2種、より好ましくはエポキシ基を少なくとも2つ有するものが好適である。

【0056】

樹脂成分として脂環式オレフィン樹脂を用いる場合の架橋剤の具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4,4'-アジドジフェニルスルホン等のアジド類；ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；N,N,N',N',N'',N'''-(ヘキサアルコキシメチル)メラミン等のメラミン類；N,N',N'',N'''-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリル等のグリコールウリル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアクリレート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、1,4-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルナン；1,3,4-トリヒドロキシシクロヘキサノール；各種の多官能エポキシ化合物；等が挙げられる。

【0057】

また、多官能エポキシ化合物としては、エポキシ基を2つ以上、好ましくは3つ以上有するエポキシ化合物であって、脂環式構造を有するもの、クレゾールノボラック骨格を有するもの、フェノールノボラック骨格を有するもの、ビスフェノールA骨格を有するもの、ナフタレン骨格を有するもの等が挙げられる。ここで、脂環式構造は、前記脂環式オレフィン単量体に含まれる脂環式構造と同様である。当該多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族グリシジルエーテル、エポキシアクリレート重合体等が挙げられる。これらの中でも、脂環式オレフィン樹脂との相溶性の良好さから、脂環式構造を有し、エポキシ基を2つ以上、より好ましくは3つ以上有する多官能エポキシ化合物が好ましい。

【0058】

架橋剤はそれぞれ単独で又は2種以上を組み合わせることで用いることができる。その使用量は、所望により適宜選定すればよいが、樹脂成分100重量部に対し、通常、1～1,000重量部、好ましくは5～500重量部、より好ましくは10～100重量部である。使用量がこの範囲にあれば、形成される保護膜の耐熱性が向上し好適である。

【0059】

前記架橋剤の他、その他の成分は公知のものを任意に使用すればよい。

【0060】

混合工程において樹脂液は前記樹脂成分及び所望によりその他の成分と溶剤とを公知の方法に従って混合することにより得られる。各成分の混合順序や混合方法は特に限定されるものではない。例えば、所定量の溶剤に対し樹脂成分及び所望によりその他の成分を添加し攪拌混合して樹脂液を得ればよい。混合方法としては、例えば、攪拌翼による攪拌、遊星式攪拌機による攪拌、振とう機による攪拌、ホモジナイザーによる攪拌等が挙げられる。得られる樹脂液の状態は特に限定されるものではないが、できるだけ樹脂成分の溶液に近い状態で調製するのが異物除去効率を高める観点から好ましい。樹脂液の最適な調製条件は、使用する樹脂成分と溶剤との組み合わせや、調製する樹脂液の量等により異なる

ため、適宜設定すればよい。

【0061】

調整工程においては樹脂液中の所定の異物の含有量を調整するが、通常、所定の異物を所定量除去することにより当該調整を行う。異物含有量の調整方法は特に限定されるものではないが、操作容易であることから、通常、ろ過、遠心分離及び静置分離からなる群から選択される少なくとも1つの方法により異物を除去して行うのが好適である。中でも、操作性に優れ、異物の除去効率が高いことから、ろ過による方法がより好適である。異物含有量の調整操作は、所望により単回で行っても、又は2回以上繰り返して行ってもよい。

【0062】

10

ろ過を行う場合、ろ紙、不織布、金属メッシュ、焼結金属、多孔板、多孔質セラミック、フィルター等の公知の各種ろ材を用いることができる。ろ材のメッシュとしては特に限定はないが、通常、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度のものが好適に用いられる。ろ過は通常室温で常圧下又は減圧下に行えばよい。ろ過により樹脂液中の粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である異物の全部又は一部を除去し、樹脂液中の当該異物の含有量を所定量に調整する。

【0063】

遠心分離により行う場合、例えば、室温下、 $1000 \times g$ （重力の1000倍）の遠心力で10～120分間程度、樹脂液を遠心分離に供し、樹脂液中の粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である異物の全部又は一部を沈殿物として除去し、樹脂液中の当該異物の含有量を所定量に調整する。また、静置分離により行う場合には、樹脂液を室温下に24時間程度放置

20

した後、デカンテーションを行い、樹脂液中の粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である異物の全部又は一部を沈殿物として除去し、樹脂液中の当該異物の含有量を所定量に調整する。

【0064】

これらの条件は一例であって、用いた樹脂成分及び溶剤等の特性に応じて異物含有量の調整方法の条件は適宜設定すればよい。

【0065】

調整工程により、混合工程で得られた樹脂液中の所定の異物の含有量を5個/mL以下（本明細書において「mL」の「L」はリットルを表す）に調整し、保護膜におけるピンホールが発生を効果的に抑制する。また、調整工程を経た後の、所定の異物の含有量が調整された樹脂液中の異物の平均粒子径としては、同様の観点から、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 未満である。

30

【0066】

樹脂液中の異物の個数、粒子径及び平均粒子径は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

【0067】

なお、異物含有量の調整操作の効率を高める観点から、樹脂成分と、樹脂液を構成する樹脂成分以外の成分（溶剤を含む）とを混合する際、樹脂液を構成する樹脂成分以外の成分から予め異物となり得る物質を除去しておいてもよい。例えば、溶剤に前記その他の成分を混合して混合液を調製し、前記異物含有量の調整方法として挙げた方法によりかかる混合液から異物となり得る物質を除去する。次いで、混合液と樹脂成分とを混合して樹脂

40

【0068】

また、樹脂成分と溶剤とを混合して樹脂液を調製した際、樹脂液の調製完了と同時に粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上である異物の含有量が5個/mL以下となる場合も想定されるが、その場合は、混合工程と調整工程とを区別することなく、両工程を重複的に行ったものとする。よって、かかる態様も本発明に包含される。

【0069】

調整工程を経た樹脂液に含まれる樹脂成分としては、溶剤に溶解している樹脂成分及び残留する異物を構成する樹脂成分が挙げられる。それらの調整工程を経た樹脂液の樹脂成分の濃度としては特に限定されるものではなく、保護膜形成材料の用法や組成に応じて適

50

宜決定すればよいが、通常、5～50重量%程度であればよい。

【0070】

以上の操作により、所定の異物の含有量が所定量に調整されてなる樹脂液として、保護膜形成材料が得られる。なお、保護膜形成材料には、本製造方法により得られた保護膜形成材料から溶剤を除去した、溶剤除去前と比べて高粘度の保護膜形成材料も包含される。そのような保護膜形成材料は使用時に適宜溶剤で希釈して用いればよい。

【0071】

一方、本発明は、一態様として、有機EL素子用保護膜形成材料の保存性の向上方法をも提供することができる。保護膜形成材料の保存時には異物の凝集物が生じ得、それにより保護膜形成材料の保存性が低下する場合があるかと考えられるが、調製後一定期間経過した保護膜形成材料中の、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上である凝集物（異物を含む）の含有量を5個/mL以下に調整することにより該保護膜形成材料の保存性を高めることができる。当該方法は、樹脂成分と溶剤とを含有してなる有機EL素子用保護膜形成材料から、前記の異物含有量の調整方法に従って凝集物の含有量を調整することにより実施することができる。なお、かかる保存性の向上方法を経て得られた保護膜形成材料も本発明の保護膜形成材料に包含される。

10

【0072】

本実施形態の有機EL素子は、絶縁基板上に形成されたものであって、少なくとも、電極層（陽電極層、陽極）、有機発光層、電極層（陰電極層、陰極）及び本実施形態の保護膜形成材料からなる保護膜を有してなるものである。当該素子は、通常、少なくとも一方が透光性を有する一対の電極で挟まれた構造をとる。

20

【0073】

前記絶縁基板は、透明、不透明のいずれであってもよいが、通常400～800nmの可視領域光の透過率が50%以上であり、透明性が良好で、かつ平滑な基板が好適に用いられる。このような基板としては、例えばガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、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、石英等が好ましく挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、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。これらの中で、通常、ガラス板が好ましく用いられる。絶縁基板の厚さとしては、通常、10～1,000 μm 程度である。

30

【0074】

絶縁基板上に形成される、陽極、有機発光層及び陰極は、有機EL素子の発光体部を構成する。また、陽極と有機発光層との間に正孔注入輸送層を、有機発光層と陰極との間に電子注入層を所望により設けてもよい。本明細書において有機発光層と正孔注入輸送層と電子注入層とから構成される素子部分（有機発光層以外の層は存在しない場合がある）を有機EL材料層という。有機EL素子の発光体部の構成としては、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成を挙げることができる。これらの各層は通常、絶縁基板上に、前記例示した層の順番で順次積層されて形成される。

40

【0075】

以下、本実施形態の有機EL素子について、発光体部が陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極との一般的な構成を有する有機EL素子を例に説明する。

【0076】

上記陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とする電極が好ましく用いられる。またこの電極物質は必ずしも透明である必要はなく、反射率の高いものであってもよいし、黒色のカーボン層などをコーティングしたものであってもよい。当該電極物質としては、例えば、相対反射率が40%以上である、クロム、モリブデン、タングステン、タンタル及びニオブなどの高融

50

点金属又はその合金、あるいは透明導電性材料のITO（インジウムチンオキシド）、 SnO_2 、 ZnO 、 In-Zn-O などの中から、有機EL素子の用途に応じて適宜選択することができる。なお、仕事関数は熱電子放出法により、相対反射率は光学式測定法により測定することができる。

【0077】

有機EL素子は、例えば、カラーディスプレイなどの表示装置の製造に用いられるが、陽極とは反対方向に位置する陰極側から効率的に発光を取り出す場合、陽極を構成する電極物質としては、前記反射率が40%以上の高融点金属が好ましく、また、有機EL素子全体を透明なものとし、背景色に任意の色を採用して、発光時以外にもカラフルなディスプレイとする場合には、当該電極物質として、ITOなどの透明導電性材料を用いるのがよい。この場合は、前記基板としては、透明なものが用いられる。また、コントラストを向上させる場合には、黒色のカーボン層をコーティングした電極物質を用いるのが有利である。

10

【0078】

陽極のシート抵抗としては数百 $\Omega/\text{sq.}$ 以下のものが好ましい。シート抵抗は四探針法により測定することができる。そのような陽極を形成するには、以上のような電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜化して電極を形成すればよい。陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm～1 μm 、好ましくは10～500nmの範囲で選択される。

【0079】

有機発光層は（1）電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、（2）注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる輸送機能、（3）電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来有機EL素子における発光材料として公知のものをを用いることができる。このような発光材料の具体例としては、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤や、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物などが挙げられる。

20

【0080】

正孔注入輸送層は正孔伝達化合物からなる層であって、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、この正孔注入輸送層を陽極と有機発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が有機発光層に注入され得る。また、陰極又は電子注入層により有機発光層に注入された電子は、有機発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により有機発光層内の前記界面付近に蓄積され、それにより有機EL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れた有機EL素子とすることができる。この正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における正孔伝達化合物として公知のものを使用することができる。この正孔伝達化合物の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラズリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーなどの特定の導電性高分子オリゴマーなどが挙げられる。

30

40

【0081】

電子注入層は、陰極により注入される電子を有機発光層に伝達する機能を有している。この電子注入層に用いられる電子伝達化合物については特に制限はなく、従来有機EL素子における電子伝達化合物として公知のものを使用することができる。このような電子伝達化合物の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの

50

複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、さらには8-キノリノール又はその誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)カリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、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-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノール)ベリリウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)亜鉛、ビス(8-キノリノール)スズ、トリス(7-プロピル-8-キノリノール)アルミニウムなどが挙げられる。

【0082】

上記有機発光層、正孔注入輸送層及び電子注入層はそれぞれ、各層の材料の一種又は二種以上からなる1又は2以上の同一の層で構成されていてもよく、あるいはそれぞれ異なる材料からなる2以上の異なる層で構成されていてもよい。かかる正孔注入輸送層、有機発光層及び電子注入層は、各層の材料を用いて薄膜を形成することにより作製される。その方法としては、例えばスピコート法、キャスト法、真空蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。各層の形成に真空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、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真空度 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、蒸着対象基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～1 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0083】

正孔注入輸送層、有機発光層及び電子注入層の厚さは前記の通りであるが、それらからなる有機EL材料層の厚さとしては、通常、20 nm～1 μm程度である。

【0084】

陰極としては、仕事関数の小さいカルシウム、マグネシウム等とアルカリ土類金属、銀やアルミニウム等の金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを電極物質とする透明電極層が好適に用いられる。このような透明電極層としては、前記電子注入層に接している電子注入金属層と非晶質透明導電層とから構成されたものを好ましく挙げることができる。

【0085】

前記電子注入金属層は、前記電子注入層を介して、有機発光層に良好に電子を注入できる金属の層であり、陰極側から発光を効率的に取り出す場合には、400～800 nmの波長域における光の平均透過率が50%以上、特に60%以上であることが好ましい。そのためは、該電子注入金属層の膜厚を0.5～20 nm程度、好ましくは1～20 nmの超薄膜とすることが望ましい。この電子注入金属層の材料としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、例えばMg、Mg-Ag合金、Ca、Ba、Sr、Li、Yb、Eu、Y、Scなどを挙げる事ができる。

【0086】

前記非晶質透明導電層は、非晶質であって、透明性及び導電性を有するものであればよく、特に制限はないが、その材料としては、例えば、In-Tn-O系の酸化物、In-Zr-O系の酸化物等が挙げられる。かかる材料としては、比抵抗値が $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものが好ましい。比抵抗値は四探針法により測定することができる。また、非晶質透明導電層としては、例えばIn-Zn-O系の酸化物膜を好ましく挙げる事ができる。その膜厚としては、通常10 nm～1 μm、特に50～200 nmの範囲が好ましい。

【0087】

以上のような電子注入金属層と非晶質透明導電層とからなる陰極のシート抵抗は数百Ω

／s q. 以下が好ましい。陰極は、電子注入金属層と非晶質透明導電層の前記したような材料を用い、蒸着法やスパッタリング法などにより、まず前記電子注入層上に、電子注入金属層を設けたのち、その上に非晶質透明導電層を積層することにより、作製することができる。

【0088】

本実施形態の有機EL素子は、本実施形態の保護膜形成材料からなる保護膜を有してなるものであるが、保護膜が形成される位置や保護膜の大きさ等は特に限定されるものではなく、所望の効果が得られるよう適宜調整すればよい。有機EL素子の一例として、ここに挙げる有機EL素子は、絶縁基板上に、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極をかける順に積層してなるものであるが、保護膜は、優れた封止性を発揮させる観点から、(a) 絶縁基板と陽極を構成する電極層との間、及び／又は (b) 有機EL素子の最外層をなす陰極を構成する電極層の上層に形成するのが好ましい。その際、保護膜は、各電極層を覆うのに十分な大きさ(面積)で形成するのが好適である。

10

【0089】

以下、上記において説明したのと同様の構成を有する有機EL素子の製造過程を例に、発光体部の形成工程と共に、本実施形態の保護膜形成材料を用いた保護膜の形成工程〔前記(b)の態様〕を説明し、本実施形態の有機EL素子の製造方法について説明する。

【0090】

発光体部の形成工程の1例について説明する。ガラス板などの絶縁基板上に、蒸着法やスパッタリング法などの方法でパターンニングされた陽極を形成する。ここに挙げる例では、次いで陽極を構成する電極層の上に、厚さが、通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の絶縁膜を、従来公知の方法で設ける。この絶縁膜としては、通常用いられているポリイミド樹脂膜であってもよいし、あるいは遮光膜を兼ねる目的で、(1) 黒色有機顔料及び／又は赤、青、緑、紫、黄、シアン、及びマゼンタからなる群から選ばれる少なくとも2種の有機顔料を混合して擬似黒色化した混色有機顔料からなる有機系顔料と、カーボンブラック、酸化クロム、酸化鉄、チタンブラック、及びアニリンブラックからなる群から選ばれる少なくとも1種の遮光材と、感光性樹脂とを溶剤中に含有させてなる遮光膜形成用レジストや、(2) アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物、黒色顔料及び溶剤を含む遮光膜形成用レジストなどを用い、フォトリソグラフィ法により形成された樹脂膜であってもよい。

20

30

【0091】

続いて、このようにして基板上に設けられた絶縁膜を介して、従来公知の方法によりレジストパターン層を形成させる。このレジストパターン層の断面形状としては、矩形型及び逆テーパ型のいずれであってもよい。断面形状が矩形型のレジストパターン層を形成させる場合、使用するフォトレジストは、非化学増幅型、化学増幅型のいずれであってもよいし、ポジ型、ネガ型のいずれであってもよい。このようなフォトレジストとしては、例えば(1) アルカリ可溶性ノボラック型樹脂とキノンジアジド基含有化合物とを必須成分として含む非化学増幅型のポジ型フォトレジスト、(2) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化する樹脂と放射線の照射により酸を発生する化合物とを必須成分として含む化学増幅型のポジ型フォトレジスト及び(3) アルカリ可溶性樹脂と酸架橋性物質と放射線の照射により酸を発生する化合物とを必須成分として含む化学増幅型のネガ型フォトレジストなどを挙げることができる。一方、断面形状が逆テーパ型のレジストパターン層を形成させる場合、使用するフォトレジストとしては、例えば特開平5-165218号公報記載のもの、具体的には(A) 光線による露光によって又は露光と引き続く熱処理によって、架橋する成分、(B) アルカリ可溶性樹脂及び(C) 露光する光線を吸収する化合物を少なくとも1種含有し、かつ、アルカリ性水溶液を現像液とするネガ型フォトレジストなどを挙げることができる。

40

【0092】

これらのフォトレジストを用いて、レジストパターン層を設ける方法としては特に制限はなく、従来慣用されているフォトリソグラフィ法によって、断面形状が矩形型又は逆

50

テーパ型のレジストパターン層を形成することができる。このレジストパターン層の厚さは、通常 $0.5 \sim$ 数 μm 程度である。

【0093】

次に、前記のようにして形成されたレジストパターン付き基板上に、真空蒸着法により正孔注入輸送層を設ける。この場合、蒸着条件は使用する化合物（正孔注入輸送層の材料）、目的とする正孔注入輸送層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50 \sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0094】

10

有機発光層は正孔注入輸送層上に真空蒸着法により形成する。この場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入輸送層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【0095】

有機発光層上に、真空蒸着法により電子注入層を設ける。この場合、蒸着条件は正孔注入輸送層、有機発光層と同様の条件範囲から選択することができる。膜厚は $5 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0096】

最後に、電子注入層上に、真空蒸着法により、膜厚 $1 \sim 20 \text{ nm}$ 程度の電子注入金属層、及びスパッタリング法により膜厚 $50 \sim 500 \text{ nm}$ 程度の非晶質透明導電層を積層することにより、陰極を作製する。

20

【0097】

以上により、基板上に、陽極、有機EL材料層（正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入層）及び陰極からなる積層体（発光体部）が形成される。

【0098】

図2は、本実施形態の有機EL素子における発光体部の構成の1例を示す部分断面図である。かかる発光体部は、上記において説明した発光体部の形成工程に従って形成され得る。

【0099】

基板1'上に形成されたパターンニングされた電極層（陽極）2'上に絶縁膜3を介して断面形状が逆テーパ型のレジストパターン層（樹脂隔壁層）4が設けられている。図2には同様な2つのレジストパターン層4が示されているが、両レジストパターン層の間に、表面に電極層（陰極）6'が形成された有機EL材料層5〔電極層（陽極）2'側から、順次、正孔注入輸送層、有機発光層及び電子注入層が設けられた構成のもの〕が設けられ、発光体部がレジストパターン層4とは非接触に独立の状態で形成されている。また、レジストパターン層4上にも、機能上必要ではないが、製造上の都合から、表面に電極層（陰極）6'aが形成された有機EL材料層5aが形成されている。

30

【0100】

本実施形態においては、このようにして基板上に陽極、有機EL材料層及び陰極が順次積層されてなる積層体を形成し、さらに最外層として本実施形態の保護膜形成材料を用いて保護膜を形成し、有機EL素子を作製する。

40

【0101】

保護膜の形成方法としては格別な制限はなく、例えば、液状の本実施形態の保護膜形成材料をスプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法で積層体上に直接塗布して乾燥させる方法を採用することができる。次いで、形成された樹脂膜に対し、所望により加熱や特定波長（例えば、 $280 \sim 400 \text{ nm}$ ）の光を照射することで該膜を硬化させればよい。本実施形態の保護膜の厚さとしては特に制限はないが、十分な膜強度や防湿性などを確保する観点から、通常 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲で選定される。

【0102】

50

また、保護膜上に、さらに無機材料からなるパッシベーション膜を形成してもよい。かかる封止膜を形成することで水分の浸入がより効果的に遮断され、有機EL素子のダークスポットの発生や成長をより一層効果的に抑制することができる。該封止膜の材料としては、例えば、窒化シリコン、酸化シリコン、酸窒化シリコン、酸化アルミ（アルミナ）、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）等を適用することができる。該封止膜の形成方法は特に制限されず、例えば蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相堆積法（CVD法）などが挙げられる。

【0103】

なお、前記（a）の態様により保護膜を形成する場合、上記本実施形態の有機EL素子の製造方法においては、絶縁基板上に陽極を形成する前に、該基板上に、上記保護膜の形成方法に従って保護膜を形成しておけばよい。

【0104】

本実施形態によれば、本実施形態の保護膜形成材料からなる保護膜、かかる保護膜を有してなる有機EL素子（無機材料からなるパッシベーション封止膜をさらに有してなるものを含む）、本実施形態の保護膜形成材料を用いて保護膜を形成する工程を有する有機EL素子の製造方法が提供される。

【0105】

さらに、本実施形態の有機EL素子を備えてなる表示装置を提供する。当該表示装置としては、例えば、通信装置、音響装置の情報表示部、画像表示装置、車載情報装置の表示部等が挙げられる。かかる表示装置は、本実施形態の保護膜形成材料を用い、公知の方法に従って製造することができる。

【0106】

本実施形態の有機EL素子用保護膜形成材料の製造方法によれば、有機EL素子のダークスポットの発生や成長を抑制して該素子の発光機能を効果的に発揮させ得、しかも従来に比して薄い有機EL素子用保護膜を形成できる該膜形成材料を効率的に得ることができる。本実施形態の有機EL素子用保護膜形成材料は、有機EL素子の保護膜形成に非常に好適であり、そのような膜を備えた有機EL素子によれば長期安定駆動可能で従来に比しより薄型の表示装置が得られ得る。

【実施例】

【0107】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。なお、実施例中、「部」及び「%」は、特に断りのない限り重量基準である。

【0108】

（1）重量平均分子量、数平均分子量及び水素化率

重合体の重量平均分子量及び数平均分子量は、東ソー社製の高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置「HLC-8220GPC」を用い、テトラヒドロフランを溶媒としポリスチレン換算値として測定した。また、重合体の水素化率は、日本電子社製の核磁気共鳴分光装置「JNM-ECA500」を用い、¹H-NMRにより測定した。

【0109】

（2）異物の個数、粒子径及び平均粒子径

保護膜形成材料（樹脂液）中の異物について、パーティクルカウンター KL-11Aと接続センサーKS-40BF（両者ともリオン株式会社製）とで構成されるパーティクルカウンターシステムを用い、個数及び粒子径を測定した。また、測定結果に基づき異物の平均粒子径（個数平均径）を求めた。

【0110】

（3）保護膜の封止性の評価

50×50mm、厚さ1mmのガラス基板上に、保護膜形成材料をそれぞれ3μmの膜厚になるようにスピコートし、用いた保護膜形成材料にとっての最適温度で30分間ホットプレート上で加熱し保護膜を得た。ガラス基板のエッジ部分10mm幅の膜部分を除去した後、グローブボックスと接続された蒸着装置でガラス基板中心部分に10×10m

m、膜厚300 nmの金属カルシウムを蒸着しサンプル基板を得た。

【0111】

得られたサンプル基板を酸素濃度1 ppm以下、水分露点温度が -110°C 以下のグローブボックス内に移動させ、そのガラス基板端部（膜部分を除去した箇所）に紫外線（UV）硬化型接着剤「XNR5516HN」（ナガセケムテックス社製）を塗布し、別途用意したガラス基板をサンプル基板に上から乗せ、UV照射して接着処理を行った。

【0112】

ガラス基板をグローブボックスから取り出し、日本分光社製の紫外可視近赤外分光光度計「V-570」を用いて570 nmの光透過率を測定し、2%以下であることを確認した。次いで、温度 85°C 、相対湿度20%の恒温槽に3時間保存し再度光透過率を測定し、保存前と保存後における光透過率の差（保存後－保存前）を求めた。ガラス基板の光透過率の差が小さいほど、金属カルシウムは水や酸素による酸化を受けていないと考えられ、ガラス基板上に形成された保護膜は封止性に優れると言える。

【0113】

〔合成例1〕

8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカ-3-エン62.5部、N-フェニルー（5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド）37.5部、1-ヘキセン1.3部、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド0.05部、及びテトラヒドロフラン400部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ70 $^{\circ}\text{C}$ にて2時間反応させて重合体溶液Aを得た。

【0114】

この重合体溶液Aの一部を攪拌機付オートクレーブに移し、150 $^{\circ}\text{C}$ で水素を圧力4 MPaで溶存させて5時間反応させ、水素化された重合体（水素化率100%）を含む重合体溶液Bを得た。

【0115】

重合体溶液B100部に活性炭粉末1部を添加して得た混合液を含むガラス製耐熱容器をオートクレーブに入れ、攪拌しつつ150 $^{\circ}\text{C}$ で水素を4 MPaの圧力で3時間溶存させた。次いで、溶液を取り出して孔径0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターでろ過して活性炭を分離し、重合体溶液を得た。ろ過は滞りなく行えた。重合体溶液をエタノール中に注いで凝固させ、生成したクラムを乾燥して重合体（1）〔極性基としてカルボキシル基とイミド基を有する脂環式オレフィン樹脂〕を得た。重合体（1）のポリイソブレン換算のMwは5,500であり、Mnは3,200であった。また、Mw/Mn比は約1.7であった。

【0116】

〔合成例2〕

8-エチリデン-テトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカ-3-エン95部、8-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕ドデカ-3-エン5部、1-ヘキセン4.5部、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド0.05部、及びテトラヒドロフラン400部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ70 $^{\circ}\text{C}$ にて2時間反応させて重合体溶液Cを得た。

【0117】

この重合体溶液Cの一部を攪拌機つきオートクレーブに移し、温度150 $^{\circ}\text{C}$ にて水素を圧力4 MPaで溶存させて5時間反応させ、水素化された重合体（水素化率100%）を含む重合体溶液Dを得た。

【0118】

重合体溶液D100部に活性炭粉末1部を添加して得た混合液を含むガラス製耐熱容器をオートクレーブに入れ、攪拌しつつ150 $^{\circ}\text{C}$ にて水素を4 MPaの圧力で3時間溶存させた。次いで、溶液を取り出して孔径0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターでろ過して活

性炭を分離して重合体溶液を得た。ろ過は滞りなく行えた。該溶液をメタノール中に注いで凝固させ、ろ取した固形分を乾燥して重合体(2)〔極性基としてカルボキシル基を有する脂環式オレフィン樹脂〕を得た。重合体(2)のポリイソプレン換算の M_w は7300であり、 M_n は3700であった。また、 M_w/M_n 比は約2であった。

【0119】

〔実施例1〕

合成例1で得た重合体(1)100部に、硬化剤として、〔2,2-ビス(ヒドロキシメチル)1-ブタノール〕の1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物(商品名「EHP E3150」、ダイセル化学社製)を40部、接着助剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを4部、酸化防止剤としてペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を5部、界面活性剤としてシリコン系界面活性剤(商品名「KP341」、信越化学工業社製)を0.2部、重合体(1)の良溶剤としてジエチレングリコールメチルエチルエーテルを348部、それぞれ混合し、樹脂成分が重合体(1)である樹脂液を得た。次いで、樹脂液を孔径0.2μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)でろ過し異物を除去して保護膜形成材料A(樹脂成分の濃度:30%)を調製した。異物の性状は固体状~半固体状であった。

【0120】

ろ過後及び35℃で7日間保存後に保護膜形成材料Aを異物の個数及び粒子径の測定に供し、また、異物の平均粒子径を求め、保護膜形成材料中の異物の存在について調べた。また、35℃で7日間保存後の保護膜形成材料Aについては、該材料からなる保護膜について封止性の評価を行った。なお、保護膜形成のための加熱温度は220℃とした。以上の結果を表1に示す。

【0121】

〔実施例2〕

合成例2で得た重合体(2)100部に、重合体(2)の良溶剤であるデカリン233部を混合し、樹脂成分が重合体(2)である樹脂液を得た。次いで、樹脂液を孔径0.2μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)でろ過し異物を除去して保護膜形成材料B(樹脂成分の濃度:30%)を調製した。異物の性状は固体状~半固体状であった。

【0122】

この保護膜形成材料Bについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、保護膜形成のための加熱温度は80℃とした。

【0123】

〔実施例3〕

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート100部に対し、硬化剤としてメチルヘキサヒドロフタル酸無水物30部、硬化触媒としてテトラ-*n*-ブチルホスホニウム0,0-ジエチルホスホロジチオエート1部、溶剤としてシクロヘキサノン130部を混合し、樹脂成分が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートである樹脂液を得た。次いで、樹脂液を孔径0.2μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)でろ過し異物を除去して保護膜形成材料C(樹脂成分の濃度:50.2%)を調製した。異物の性状は固体状~半固体状であった。

【0124】

この保護膜形成材料Cについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、保護膜形成のための加熱温度は180℃とした。

【0125】

〔実施例4〕

アクリル共重合樹脂溶液〔ダイセル化学工業社製、商品名「サイクロマーPACA200M」〕100部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を混

合し、樹脂成分がアクリル共重合樹脂である樹脂液を得た。次いで、樹脂液を孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製フィルター（ミリポア社製）でろ過し異物を除去して保護膜形成材料D（樹脂成分の濃度：50%）を調製した。異物の性状は固体状～半固体状であった。

【0126】

この保護膜形成材料Dについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、保護膜形成のための加熱温度は80℃とした。

【0127】

〔比較例1〕

孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過しなかったこと以外は実施例2と同様な方法で保護膜形成材料Eを調製した。この保護膜形成材料Eについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0128】

〔比較例2〕

孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製フィルターの代わりに孔径 $1 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過したこと以外は実施例2と同様な方法で保護膜形成材料Fを調製した。この保護膜形成材料Fについて、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0129】

【表1】

【表1】

	保護膜形成材料	ろ過孔径(μm)	保護膜形成材料中の異物の存在				封止性 (光透過率の差) (T%)
			ろ過直後		35℃保存後		
			粒子径0.5μm以上である異物の含有量(個/)	異物の平均粒子径(μm)	粒子径0.5μm以上である異物の含有量(個/)	異物の平均粒子径(μm)	
実施例1	A	0.2	0	0.19	2	0.31	3
実施例2	B	0.2	0	0.16	2	0.35	3
実施例3	C	0.2	1	0.17	4	0.42	7
実施例4	D	0.2	0	0.14	1	0.28	5
比較例1	E	ろ過せず	1000	1.3	検出上限以上* で測定不能	検出上限以上*	70
比較例2	F	1	150	0.7	320	0.85	35

【0130】

表1中、「*」は粒子径の測定可能な粒子が計数可能な個数以上存在し、その結果、測定不能になったことを意味する。表1より、実施例1～4の保護膜形成材料A～Dでは、35℃で一定期間保存後においてろ過直後と比べて凝集物の発生・増加は実質的に認められず、また、かかる材料を用いて形成された保護膜は膜厚が $3 \mu\text{m}$ であり、従来の保護膜の膜厚に比して薄いにもかかわらず優れた封止性を示すことが分かる。

【0131】

一方、異物含有量の調整を行っていない比較例1の保護膜形成材料E、及び異物含有量の調整が不充分である比較例2の保護膜形成材料Fでは、35℃で一定期間保存後においてろ過直後と比べて凝集物の発生・増加が顕著であり、また、かかる材料を用いて膜厚が $3 \mu\text{m}$ である保護膜を形成したところ、封止性を実質的に発揮し得なかった。

【0132】

〔実施例5〕

(1) 有機EL素子の発光体部の形成

図3は、本実施例で用いた有機EL素子用基板の部分断面図であって、該基板は、表面

にパターニングされたクロム電極層12を有する25×75×1.1mmサイズのガラス板11上に、厚さ1μmの遮光膜13を介して、膜厚3.5μmの逆テーパー型樹脂隔壁層14が設けられた構造を有している。この有機EL素子用基板を市販の蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定すると共に、モリブデン製抵抗加熱ボートにN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル〔1,1'-ビフェニル〕-4,4'-ジアミン(以下、TPDと略記する)200mgを入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ボートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下、DPVBiと略記する)200mgを入れた後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

【0133】

次いで、TPD入りのボートを約220℃程度まで加熱し、TPDを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で蒸着させて、膜厚60nmの正孔注入輸送層を形成した。この際の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、DPVBi入りのボートを240℃まで加熱し、DPVBiを蒸着速度0.1～0.3nm/秒で上記正孔注入輸送層上に蒸着させ、膜厚40nmの有機発光層を形成した。この際の基板温度も室温であった。これを真空槽より取り出し、上記有機発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製ボートにトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、Alq₃と略記する)200mgを入れ、また別のモリブデン製ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、さらにタングステン製バスケットに銀ワイヤー500mgを入れて、これらのボートを真空槽に装着した。

【0134】

次に、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧してから、Alq₃入りのボートを230℃まで加熱し、Alq₃を蒸着速度0.01～0.03nm/秒で上記有機発光層上に蒸着させて、膜厚20nmの電子注入層を形成した。さらに、銀を蒸着速度0.01nm/秒で上記電子注入層上に蒸着させると同時に、マグネシウムを蒸着速度0.14nm/秒で上記電子注入層上に蒸着させ、マグネシウムと銀との合金層からなる膜厚10nmの電子注入金属層を形成した。最後に、これを別の真空槽に移し、同じマスクを通して、DCスパッタリングにより、電子注入金属層上に、膜厚200nmのIn-Zn-O系の非晶質透明導電層を形成した。なお、DCスパッタリング条件は、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(体積比1000:5)を用い、圧力0.3Pa、DC出力40Wとした。このようにして、電子注入金属層及び非晶質透明導電層から構成された透明電極層(陰極)を形成することにより、有機EL素子の発光体部を形成した。

【0135】

(2) 保護膜の形成

有機EL素子の作製基板として、上記(1)で得られた、表面に有機EL素子の発光体部を有するガラス板を用い、実施例2の保護膜形成材料Bをスピンコートし、80℃で30分間ホットプレート上で加熱し、透明電極層(陰極)上に、厚さ3μmの保護膜を形成した。この保護膜はクラックやボイドの発生がなく、極めて緻密で均質なものであった。さらにDCスパッタリングにより、保護膜上に、膜厚300nmのSi-O-N系の無機膜(パッシベーション封止膜)を形成した。なお、DCスパッタリング条件は、スパッタガスとしてアルゴンと酸素、窒素の混合ガス(体積比1000:5:5)を用い、圧力0.3Pa、DC出力80Wとした。このようにして、封止された有機EL素子を作製した。

【0136】

(3) 有機EL素子の評価

上記(2)で得られた封止された有機EL素子を、40℃、相対湿度90%の環境下で10,000時間放置する試験を行った。放置試験前及び放置試験後の素子それぞれに、クロム電極層を陽極、透明電極層を陰極として直流電圧を印加したところ、放置試験前後で特段の変化なく、明所にて5Vから陰極側より青色発光が確認できた。かかる発光は視認性が極めて良好であり、また、発光面にダークスポットは見られず、均一な発光であった。かかる結果より、上記放置試験で該有機EL素子はほとんど損傷を受けていないこと

が分かる。

【0137】

〔比較例3〕

(1) 有機EL素子の発光体部の形成

実施例5の(1)と同様にして有機EL素子の発光体部を形成した。

【0138】

(2) 保護膜の形成

有機EL素子の作製基板として、上記(1)で得られた、表面に有機EL素子の発光体部を有するガラス板を用い、比較例1の保護膜形成材料Eをスピコートし、80℃で30分間ホットプレート上で加熱し、透明電極層(陰極)上に、厚さ3 μ mの保護膜を形成した。さらに、Si-O-N系の無機膜を形成し、封止された有機EL素子を作製した。 10

【0139】

(3) 有機EL素子の評価

上記(2)で得られた封止された有機EL素子に、クロム電極層を陽極、透明電極層を陰極として、実施例5と同様に直流電圧を印加したところ、放置試験後ではダークスポットが数多く発生し、視認性は実施例5のものに比べて著しくわるかった。

【0140】

なお、以上説明した実施形態及び実施例は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記の実施形態又は実施例に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。 20

【0141】

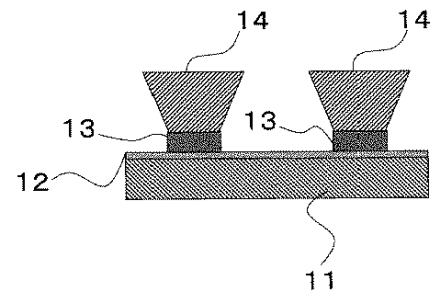
本開示は、2005年8月31日に提出された日本国特許出願第2005-252405号に含まれた主題に関連し、その開示の全てはここに参照事項として明白に組み込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0142】

本発明の有機EL素子用保護膜形成材料は、有機EL素子の性能向上に大きく寄与する。

【図 3】



A cross-sectional view of a semiconductor device. A substrate 1' is at the base. A gate 2' is formed on the substrate. On top of the gate 2', there are three gate structures. The central gate structure consists of a gate 3, a gate 4, and a gate 5. The two side gate structures consist of a gate 3, a gate 4, and a gate 5a. The top surfaces of the central gate 5 and the side gates 5a are labeled 6' and 6'a respectively. The side gates 5a are wider than the central gate 5.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/316470
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H05B33/04(2006.01)i, C08J3/09(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(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) H05B33/04, C08J3/09, H01L51/50, H05B33/10 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-229271 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), Par. Nos. [0054] to [0067] (Family: none)	1-10
Y	JP 2005-78869 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 24 March, 2005 (24.03.05), Par. Nos. [0025] to [0037] (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-191817 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 July, 2004 (08.07.04), Par. Nos. [0027] to [0030], [0037] to [0048] (Family: none)	1-10
☒ 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 17 November, 2006 (17.11.06)		Date of mailing of the international search report 28 November, 2006 (28.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316470

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2000/7954 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 28 December, 2000 (28.12.00), Page 14, lines 27 to 24 & JP 003743560 B & TW 000513731 B	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 6 4 7 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. H05B33/04(2006.01)i, C08J3/09(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(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. H05B33/04, C08J3/09, H01L51/50, H05B33/10											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
Y	JP 2003-229271 A (大日本印刷株式会社) 2003.08.15, 段落番号0054-0067 ファミリーなし	1-10									
Y	JP 2005-78869 A (大日本印刷株式会社) 2005.03.24, 段落番号0025-0037 ファミリーなし	1-10									
Y	JP 2004-191817 A (大日本印刷株式会社) 2004.07.08, 段落番号0027-0030, 0037-0048 ファミリーなし	1-10									
☒ 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 17.11.2006		国際調査報告の発送日 28.11.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松田 憲之 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3494								

様式PCT/I S A / 2 1 0 (第2ページ) (2005年4月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 6 4 7 0

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 請求の範囲の番号
Y	W0 2 0 0 0 / 7 9 5 4 A1 (東洋紡績株式会社) 2 0 0 0 . 1 2 . 2 8, 第14頁第27行—第24行 & J P 0 0 3 7 4 3 5 6 0 B & T W 0 0 0 5 1 3 7 3 1 B	1 - 1 0

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 J 3/00 C F C

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	制备有机电致发光元件的保护膜形成材料的方法		
公开(公告)号	JPWO2007026579A1	公开(公告)日	2009-03-05
申请号	JP2007533191	申请日	2006-08-23
[标]申请(专利权)人(译)	日本瑞翁株式会社		
申请(专利权)人(译)	日本Zeon有限公司		
[标]发明人	加藤 丈佳		
发明人	加藤 丈佳		
IPC分类号	H05B33/04 H05B33/10 H01L51/50 C08J3/00		
CPC分类号	C08G61/06 B82Y20/00 B82Y30/00 C08J3/09 H01L27/3295 H01L51/5253 H01L2251/5369		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/10 H05B33/14.A C08J3/00.CES C08J3/00.CEY C08J3/00.CFC		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/CC27 3K107/CC43 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/EE50 3K107/FF14 3K107/FF15 4F070/AA12 4F070/AA32 4F070/AA41 4F070/AA46 4F070/AC32 4F070/AC38 4F070/AC52 4F070/AE14 4F070/AE28 4F070/BA07 4F070/BB05		
代理人(译)	藤本Yoshiyo		
优先权	2005252405 2005-08-31 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：为了抑制有机EL元件的暗斑的产生和增长，从而可以有效地显示该元件的发光功能，此外，可以形成比传统的更薄的保护膜。一种用于有机EL器件的保护膜形成材料的制造方法，该方法包括树脂液体，该方法包括通过混合树脂成分和溶剂而获得树脂溶液的第一步骤，以及在第一步骤中获得的树脂。第二步骤是将液体中的粒径为0.5μm以上的异物的含量调整为5个/mL以下。

