

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2006/100868

発行日 平成20年8月28日(2008.8.28)

(43) 国際公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/10 (2006.01)</b>	H05B 33/10	3K107
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 A	4D075
<b>B05D 7/00 (2006.01)</b>	B05D 7/00 H	
<b>B05D 7/04 (2006.01)</b>	B05D 7/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁)

出願番号	特願2007-509168 (P2007-509168)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/303225	(72) 発明者	高嶋 伸彦 日本国東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式 会社内
(22) 国際出願日	平成18年2月23日(2006.2.23)	(72) 発明者	▲高▼島 洋祐 日本国東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-79146 (P2005-79146)	(72) 発明者	村山 真昭 日本国東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタテクノロジーセンター株式 会社内
(32) 優先日	平成17年3月18日(2005.3.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機化合物層の形成方法、有機EL素子の製造方法、有機EL素子

## (57) 【要約】

高品質でコストを上げることなく生産性が高い有機EL素子形成用の有機化合物層の形成方法、有機EL素子の製造方法及び有機EL素子を提供する。

有機EL素子の有機化合物層を、供給部と、塗布・乾燥部と、回収部とを有する製造装置を用いて形成する有機化合物層の形成方法において、前記供給部には、第1電極を含む陽極層が形成された帯状可撓性支持体Aが、ロール状態で供給され、前記塗布・乾燥部は、湿式塗布装置により大気圧条件で有機化合物層形成用塗膜を形成する塗布部と、大気圧条件で有機化合物層を形成する乾燥部とを1ユニットとし、前記製造装置は少なくとも1ユニットの前記塗布・乾燥部を有し、前記塗布・乾燥部により、前記陽極層上に少なくとも1層の前記有機化合物層を形成し帯状可撓性支持体Bとし、前記回収部で、巻き芯に巻取りロール状とすることを特徴とする。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

带状可撓性支持体の上に、第1電極を含む陽極層と、有機化合物層と、第2電極を含む陰極層と、封止層又は封止フィルムとをこの順番で有する有機EL素子の有機化合物層を、供給部と、前記陽極層上に、前記有機化合物層を形成する塗布・乾燥部と、回収部とを有する製造装置を用いて形成する有機化合物層の形成方法において、前記供給部には、少なくとも第1電極を含む陽極層が形成された带状可撓性支持体Aが、巻き芯に巻かれたロール状態で供給され、前記塗布・乾燥部は、有機化合物層形成用塗布液を湿式塗布装置により大気圧条件で有機化合物層を形成する塗布部と、大気圧条件で前記有機化合物層中の溶媒を除去し、有機化合物層を形成する乾燥部とを1ユニットとし、前記製造装置は少なくとも10  
10  
とも1ユニットの前記塗布・乾燥部を有し、前記塗布・乾燥部により、前記陽極層上に少なくとも1層の前記有機化合物層を形成し带状可撓性支持体Bとし、前記回収部で、巻き芯に巻取りロール状とすることを特徴とする有機化合物層の形成方法。

**【請求項 2】**

前記带状可撓性支持体Aは、有機化合物層形成用塗布液を塗布する前に洗浄表面改質処理手段により洗浄表面改質処理が施されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機化合物層の形成方法。

**【請求項 3】**

前記洗浄表面改質処理手段が酸素プラズマ又はUV照射であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の有機化合物層の形成方法。 20

**【請求項 4】**

前記带状可撓性支持体Aは、有機化合物層形成用塗布液を塗布する前に除電処理手段により除電処理が施されることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

**【請求項 5】**

前記带状可撓性支持体Aは、有機化合物層形成用塗布液を塗布するときの搬送速度のバラツキが平均搬送速度に対して0.2～10%であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

**【請求項 6】**

前記有機化合物層は、乾燥部で吐出風速0.1～5m/s、有機化合物層用塗膜の幅手方向の風速分布が0.1～10%の気流乾燥で有機化合物層用塗膜中の溶媒を除去し、形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。 30

**【請求項 7】**

前記有機化合物層形成用塗布液は、少なくとも1種の有機化合物材料と少なくとも1種の溶媒とを有し、表面張力が $15 \times 10^{-3} \sim 55 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

**【請求項 8】**

前記製造装置は、乾燥部の後に加熱処理部を有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。 40

**【請求項 9】**

前記加熱処理部は、乾燥部で有機化合物層を形成した直後に、該有機化合物層のガラス転移温度に対して $-30 \sim +30 \text{ }^\circ\text{C}$ で、且つ有機化合物層の有機化合物の分解温度を超えない温度で裏面伝熱方式の熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の有機化合物層の形成方法。

**【請求項 10】**

前記有機化合物層は、露点温度 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下、且つJISB 9920に準拠し、測定した清浄度がクラス5以下で、且つ、乾燥部及び加熱処理部を除き $10 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ の大気圧条件下で形成されることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第9項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。 50

## 【請求項 1 1】

前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層と有機発光層とを有することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 1 0 項の何れか 1 項に記載の有機化合物層の形成方法。

## 【請求項 1 2】

前記帯状可撓性支持体 B を  $10^{-5} \sim 10$  Pa の減圧条件下で保管することを特徴とする請求の範囲第 1 項乃至第 1 1 項の何れか 1 項に記載の有機化合物層の形成方法。

## 【請求項 1 3】

帯状可撓性支持体の上に、第 1 電極を含む陽極層と、有機化合物層と、第 2 電極を含む陰極層と、封止層とをこの順番で有する有機 EL 素子を、供給部と、前記陽極層上に、前記有機化合物層を形成する塗布・乾燥部と、前記有機化合物層上に第 2 電極を含む陰極層を形成する陰極層形成部と、前記陰極層上に封止層を形成する封止層形成部と、回収部とを有する製造装置を用いて製造する有機 EL 素子の製造方法において、前記供給部には、少なくとも第 1 電極を含む陽極層が形成された帯状可撓性支持体 A が、巻き芯に巻かれたロール状態で供給され、前記塗布・乾燥部は、有機化合物層形成用塗布液を湿式塗布装置により大気圧条件下で有機化合物層を形成する塗布部と、大気圧条件下で前記有機化合物層中の溶媒を除去し、有機化合物層を形成する乾燥部とを 1 ユニットとし、前記製造装置は少なくとも 1 ユニットの前記塗布・乾燥部を有し、前記塗布・乾燥部により、前記陽極層上に少なくとも 1 層の前記有機化合物層を形成し帯状可撓性支持体 B とし、第 1 巻取り部で巻き芯に巻取りロール状とし、ロール状の前記帯状可撓性支持体 B を使用し、前記陰極層形成部で前記有機化合物層上に減圧条件下で第 2 電極を含む陰極層を形成し、引き続き、前記封止層形成部で前記陰極層上に減圧条件下で封止層を形成し、有機 EL 素子を形成した後、回収工程で巻き芯に巻取りロール状にすることを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

10

20

## 【請求項 1 4】

帯状可撓性支持体の上に、第 1 電極を含む陽極層と、有機化合物層と、第 2 電極を含む陰極層と、封止フィルムとをこの順番で有する有機 EL 素子を、供給部と、前記陽極層上に、前記有機化合物層を形成する塗布・乾燥部と、前記有機化合物層上に第 2 電極を含む陰極層を形成する陰極層形成部と、前記陰極層上に封止フィルムを貼着する封止フィルム貼着部と、回収部とを有する製造装置を用いて製造する有機 EL 素子の製造方法において、前記供給部には、少なくとも第 1 電極を含む陽極層が形成された帯状可撓性支持体 A が、巻き芯に巻かれたロール状態で供給され、前記塗布・乾燥部は、有機化合物層形成用塗布液を湿式塗布装置により大気圧条件下で有機化合物層を形成する塗布部と、大気圧条件下で前記有機化合物層中の溶媒を除去し、有機化合物層を形成する乾燥部とを 1 ユニットとし、前記製造装置は少なくとも 1 ユニットの前記塗布・乾燥部を有し、前記塗布・乾燥部により、前記陽極層上に少なくとも 1 層の前記有機化合物層を形成し帯状可撓性支持体 B とし、第 1 巻取り部で巻き芯に巻取りロール状とし、ロール状の前記帯状可撓性支持体 B を使用し、前記陰極層形成部で前記有機化合物層上に減圧条件下で第 2 電極を含む陰極層を形成し帯状可撓性支持体 C とし、第 2 巻取り部で巻き芯に巻取りロール状とし、ロール状の前記帯状可撓性支持体 C を使用し、前記封止フィルム貼着部で、不活性ガス条件下で前記陰極層上に封止フィルムを貼着することを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

30

40

## 【請求項 1 5】

請求の範囲第 1 3 項又は第 1 4 項に記載の有機 EL 素子の製造方法により製造されたことを特徴とする有機 EL 素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、面光源やディスプレイパネル等として利用される有機 EL (エレクトロ・ルミネッセンス) 素子の有機化合物層の形成方法、有機 EL 素子の製造方法及びこの方法で作製された有機 EL 素子に関する。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

近年、有機物質を使用した有機EL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されており、活発な研究開発が進められている。有機EL素子は、基板上に形成された第1電極（陽極又は陰極）と、その上に積層された有機発光物質を含有する有機化合物層（単層部又は多層部）即ち発光層と、この発光層上に積層された第2電極（陰極又は陽極）とを有する薄膜型の素子である。このような有機EL素子に電圧を印加すると、有機化合物層に陰極から電子が注入され陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られることが知られている。

10

## 【0003】

このように、有機EL素子は薄膜型の素子であるため、1個又は複数個の有機EL素子を基板上に形成した有機ELパネルをバックライト等の面光源として利用した場合には、面光源を備えた装置を容易に薄型にすることが出来る。又、画素としての有機EL素子を基板上に所定個数形成した有機ELパネルをディスプレイパネルとして用いて表示装置を構成した場合には視認性が高い、視野角依存性がないなど、液晶表示装置では得られない利点がある。

## 【0004】

一方、有機EL素子の有機化合物層を形成する際には、特開平9-102393号公報、特開2002-170676号公報に記載されている様に、蒸着法、スパッタ法、CVD、PVD、溶剤を用いた塗布法等の様々な方法が使用出来るが、これらの方法の中で、製造工程の簡略化、製造コストの低減、加工性の改善、バックライトや照明光源等のフレキシブルな大面積素子への応用等の観点からは塗布法等の湿式製膜法が有利であることが知られている。例えば、特開2002-170676号公報に枚葉のガラス基板上にスピコート法により有機化合物層を形成する方法が記載されている。特開2003-142260号公報に枚葉の基板上にインクジェット方式で順次有機化合物層を形成する方法が記載されている。これらの方式は何れも基板として枚葉基板を使用しているため大面積フルカラー表示素子を作製するのは装置が大きくなり、コストも高くなるため、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されている有機EL素子を製造する方法が検討されている。例えば、透光性基板としてプラスチックフィルムを使用し、このプラスチックフィルム上に陰極と、有機物質からなる一つ又は複数の発光層と、陽極層を設けた有機ELディスプレイを製造する方法として、有機物質からなる一つ又は複数の発光層のパターニング及び陰極のパターニングを真空下で蒸着方式でロールツーロール方式により作製する方法が知られている（例えば、特許文献1を参照。）。

20

30

## 【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のロールツーロール方式は、これまでの枚葉方式と異なり量産化が可能となるため安価な有機EL素子の製造が可能であるが次の欠点を有している。

## 【0006】

1) 有機物質からなる一つ又は複数の発光層を形成するのに使用する有機化合物の使用効率が低く、コストが高くなる原因の一つになっている。

40

## 【0007】

2) 有機物質からなる一つ又は複数の発光層が蒸着方式で形成する方式であるため大面積の表示素子を作るためには、蒸着室を大きくしなければならず、付随して付帯設備の能力も高いものにしなければならずスケールアップし難い。

## 【0008】

3) 有機物質からなる一つ又は複数の発光層が蒸着方式で形成する方式であるため、発光層を形成するのに時間が掛かり生産性を上げることが難しい。

## 【0009】

50

4) 特に照明用途に使用する有機EL素子の場合、蒸着方式では大面積に有機EL素子を形成しなければならないため、大面積でムラなく有機EL素子を形成することが難しい。

【0010】

これらの状況より、コストを上げることなく生産性が高く、大面積でムラなく有機EL素子形成用の有機化合物層の形成方法、この有機化合物層を使用した有機EL素子の製造方法及び有機EL素子の開発が望まれている。

【特許文献1】国際公開第01/5194号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

本発明は、上記状況に鑑みなされたものであり、その目的は、高品質でコストを上げることなく生産性が高い有機EL素子形成用の有機化合物層の形成方法、この有機化合物層を使用した有機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。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0013】

(請求の範囲第1項)

带状可撓性支持体の上に、第1電極を含む陽極層と、有機化合物層と、第2電極を含む陰極層と、封止層又は封止フィルムとをこの順番で有する有機EL素子の有機化合物層を、供給部と、前記陽極層上に、前記有機化合物層を形成する塗布・乾燥部と、回収部とを有する製造装置を用いて形成する有機化合物層の形成方法において、前記供給部には、少なくとも第1電極を含む陽極層が形成された带状可撓性支持体Aが、巻き芯に巻かれたロール状態で供給され、前記塗布・乾燥部は、有機化合物層形成用塗布液を湿式塗布装置により大気圧条件で有機化合物層を形成する塗布部と、大気圧条件で前記有機化合物層中の溶媒を除去し、有機化合物層を形成する乾燥部とを1ユニットとし、前記製造装置は少なくとも1ユニットの前記塗布・乾燥部を有し、前記塗布・乾燥部により、前記陽極層上に少なくとも1層の前記有機化合物層を形成し带状可撓性支持体Bとし、前記回収部で、巻き芯に巻取りロール状とすることを特徴とする有機化合物層の形成方法。

20

30

【0014】

(請求の範囲第2項)

前記带状可撓性支持体Aは、有機化合物層形成用塗布液を塗布する前に洗浄表面改質処理手段により洗浄表面改質処理が施されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機化合物層の形成方法。

【0015】

(請求の範囲第3項)

前記洗浄表面改質処理手段が酸素プラズマ又はUV照射であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の有機化合物層の形成方法。

【0016】

(請求の範囲第4項)

前記带状可撓性支持体Aは、有機化合物層形成用塗布液を塗布する前に除電処理手段により除電処理が施されることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

40

【0017】

(請求の範囲第5項)

前記带状可撓性支持体Aは、有機化合物層形成用塗布液を塗布するときの搬送速度のパラッキが平均搬送速度に対して0.2~10%であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

【0018】

50

## (請求の範囲第6項)

前記有機化合物層は、乾燥部で吐出風速0.1～5 m/s、有機化合物層用塗膜の幅手方向の風速分布が0.1～10%の気流乾燥で有機化合物層用塗膜中の溶媒を除去し、形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

## 【0019】

## (請求の範囲第7項)

前記有機化合物層形成用塗布液は、少なくとも1種の有機化合物材料と少なくとも1種の溶媒とを有し、表面張力が $15 \times 10^{-3} \sim 55 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

10

## 【0020】

## (請求の範囲第8項)

前記製造装置は、乾燥部の後に加熱処理部を有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

## 【0021】

## (請求の範囲第9項)

前記加熱処理部は、乾燥部で有機化合物層を形成した直後に、該有機化合物層のガラス転移温度に対して $-30 \sim +30 \text{ }^\circ\text{C}$ で、且つ有機化合物層の有機化合物の分解温度を超えない温度で裏面伝熱方式の熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の有機化合物層の形成方法。

20

## 【0022】

## (請求の範囲第10項)

前記有機化合物層は、露点温度 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下、且つJISB 9920に準拠し、測定した清浄度がクラス5以下で、且つ、乾燥部及び加熱処理部を除き $10 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ の大気圧条件下で形成されることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第9項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

## 【0023】

## (請求の範囲第11項)

前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層と有機発光層とを有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第10項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

30

## 【0024】

## (請求の範囲第12項)

前記帯状可撓性支持体Bを $10^{-5} \sim 10 \text{ Pa}$ の減圧条件下で保管することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第11項の何れか1項に記載の有機化合物層の形成方法。

## 【0025】

## (請求の範囲第13項)

帯状可撓性支持体の上に、第1電極を含む陽極層と、有機化合物層と、第2電極を含む陰極層と、封止層とをこの順番で有する有機EL素子を、供給部と、前記陽極層上に、前記有機化合物層を形成する塗布・乾燥部と、前記有機化合物層上に第2電極を含む陰極層を形成する陰極層形成部と、前記陰極層上に封止層を形成する封止層形成部と、回収部とを有する製造装置を用いて製造する有機EL素子の製造方法において、前記供給部には、少なくとも第1電極を含む陽極層が形成された帯状可撓性支持体Aが、巻き芯に巻かれたロール状態で供給され、前記塗布・乾燥部は、有機化合物層形成用塗布液を湿式塗布装置により大気圧条件下で有機化合物層を形成する塗布部と、大気圧条件下で前記有機化合物層中の溶媒を除去し、有機化合物層を形成する乾燥部とを1ユニットとし、前記製造装置は少なくとも1ユニットの前記塗布・乾燥部を有し、前記塗布・乾燥部により、前記陽極層上に少なくとも1層の前記有機化合物層を形成し帯状可撓性支持体Bとし、第1巻取り部で巻き芯に巻取りロール状とし、ロール状の前記帯状可撓性支持体Bを使用し、前記陰極層形成部で前記有機化合物層上に減圧条件下で第2電極を含む陰極層を形成し、引き続き、前記封止層形成部で前記陰極層上に減圧条件下で封止層を形成し、有機EL素子を形成した

40

50

後、回収工程で巻き芯に巻取りロール状にすることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

#### 【0026】

(請求の範囲第14項)

带状可撓性支持体の上に、第1電極を含む陽極層と、有機化合物層と、第2電極を含む陰極層と、封止フィルムとをこの順番で有する有機EL素子を、供給部と、前記陽極層上に、前記有機化合物層を形成する塗布・乾燥部と、前記有機化合物層上に第2電極を含む陰極層を形成する陰極層形成部と、前記陰極層上に封止フィルムを貼着する封止フィルム貼着部と、回収部とを有する製造装置を用いて製造する有機EL素子の製造方法において、前記供給部には、少なくとも第1電極を含む陽極層が形成された带状可撓性支持体Aが、巻き芯に巻かれたロール状態で供給され、前記塗布・乾燥部は、有機化合物層形成用塗布液を湿式塗布装置により大気圧条件で有機化合物層を形成する塗布部と、大気圧条件で前記有機化合物層中の溶媒を除去し、有機化合物層を形成する乾燥部とを1ユニットとし、前記製造装置は少なくとも1ユニットの前記塗布・乾燥部を有し、前記塗布・乾燥部により、前記陽極層上に少なくとも1層の前記有機化合物層を形成し带状可撓性支持体Bとし、第1巻取り部で巻き芯に巻取りロール状とし、ロール状の前記带状可撓性支持体Bを使用し、前記陰極層形成部で前記有機化合物層上に減圧条件下で第2電極を含む陰極層を形成し带状可撓性支持体Cとし、第2巻取り部で巻き芯に巻取りロール状とし、ロール状の前記带状可撓性支持体Cを使用し、前記封止フィルム貼着部で、不活性ガス条件下で前記陰極層上に封止フィルムを貼着することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

10

20

#### 【0027】

(請求の範囲第15項)

請求の範囲第13項又は第14項に記載の有機EL素子の製造方法により製造されたことを特徴とする有機EL素子。

#### 【発明の効果】

#### 【0028】

高品質でコストを上げることなく生産性が高い有機EL素子形成用の有機化合物層の形成方法、この有機化合物層を使用した有機EL素子の製造方法及び有機EL素子を提供することが出来、主に照明用、バックライト用等の面光源用に使用可能な大面積の有機EL素子を製造することが可能となった。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】有機EL素子の層構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】有機EL素子の構成層である有機化合物層までを形成する工程の模式図である。

【図3】有機EL素子を作製する工程の一例を示す模式図である。

【図4】有機EL素子を作製する工程の他の一例を示す模式図である。

【図5】図2に示す有機有機化合物層までを形成する工程を使用し、有機有機化合物層までを形成する概略フロー図である。

【図6】図3に示す有機EL素子を製造する工程とを使用し、有機EL素子を製造する概略フロー図である。

40

【図7】図4に示す有機EL素子を製造する工程とを使用し、有機EL素子を製造する概略フロー図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0030】

1 a、1 b 有機EL素子

1 0 1 基材

1 0 2 陽極層

1 0 3、2 0 1 c 正孔輸送層

1 0 4、2 0 1 e 有機化合物層(発光層)

1 0 5、2 0 1 i 電子注入層(電子輸送層)

50

106、201j	陰極層	
107	封止層	
108	接着剤層	
109	封止フィルム	
2、3、7	製造装置	
201、401、501、801	供給部	
201b	帯状可撓性支持体A	
201h、201f	帯状可撓性支持体B	
201k、201l	帯状可撓性支持体C	
201m	封止フィルム	10
201o	第1電極層	
202	洗浄表面改質処理部	
203	第1塗布・乾燥部	
203b	第1湿式塗布機	
203c	第1乾燥装置	
204	第1加熱処理部	
206	第2塗布・乾燥部	
206b	第2湿式塗布機	
207	第2加熱処理部	
209、6、404、503、9	回収部	20
4	陰極層形成部	
402、802	第1陰極層形成部	
403、803	第2陰極層形成部	
404	第2巻取り部	
5	封止フィルム貼着部	
502	貼着部	
8	陰極層・封止層形成部	
804	封止層形成部	
601、901	有機EL素子	
【発明を実施するための最良の形態】		30

【0031】

本発明に係る実施の形態を図1～図7を参照しながら説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0032】

図1は有機EL素子の層構成の一例を示す概略断面図である。図1の(a)は封止膜が形成された有機EL素子の構成層を示す概略断面図である。図1の(b)は接着剤を介して封止フィルムを貼着することで形成された有機EL素子の構成層を示す概略断面図である。

【0033】

図1の(a)に示される有機EL素子の層構成につき説明する。図中、1aは有機EL素子を示す。有機EL素子1aは、基材101上に、陽極層102と、正孔輸送層103と、有機化合物層(発光層)104と、電子注入層105と、陰極層106と、封止層107とをこの順番に有している。 40

【0034】

図1の(b)に示される有機EL素子の層構成につき説明する。

【0035】

図中、1bは有機EL素子を示す。有機EL素子1bは、基材101上に、陽極102と、正孔輸送層(正孔注入層)103と、有機化合物層(発光層)104と、電子注入層105と、陰極106と、接着剤層108と、封止フィルム109とをこの順番に有している。本図に示される有機EL素子において、陽極102と正孔輸送層103の間に正孔 50

注入層（不図示）を設けてもよい。又、陰極106と有機化合物層（発光層）104と電子注入層105との間に電子輸送層（不図示）を設けてもよい。本図に示される有機EL素子1a及び有機EL素子1bでは、陽極102と基材101との間にガスバリア膜（不図示）を設けてもかまわない。

#### 【0036】

本発明は、本図に示される有機化合物層（発光層）104、有機化合物層（正孔輸送層）103の形成方法と、形成された有機化合物層（発光層）104、有機化合物層（正孔輸送層）103の上に電子注入層105と、陰極106と、封止膜107を形成した有機EL素子1aと、形成された有機化合物層（発光層）104の上に電子注入層105と、陰極106と、接着剤層108を介して封止フィルム109を貼着した有機EL素子1bの製造方法及びこれらの製造方法により作製された有機EL素子に関するものである。

10

#### 【0037】

本図に示す有機EL素子の層構成は一例を示したものであるが、他の代表的な有機EL素子の層構成としては次の構成が挙げられる。

#### 【0038】

- (1) 基材／陽極／発光層／電子輸送層／陰極／封止層
- (2) 基材／陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極／封止層
- (3) 基材／陽極／正孔輸送層（正孔注入層）／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層（電子注入層）／陰極／封止層
- (4) 基材／陽極／陽極バッファ層（正孔注入層）／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層（電子注入層）／陰極／封止層

20

上記(1)～(4)で用いられる封止層は、封止層単体もしくは接着層を介した封止フィルム、またはこれらの組み合わせを含むものとする。

#### 【0039】

有機EL素子を構成している各層については後に説明する。

#### 【0040】

図2は有機化合物層までを形成する工程の模式図である。図2の(a)は有機EL素子の構成層である有機化合物層までを形成する工程の模式図である。図2の(b)は図2の(a)のRで示される部分の拡大模式図である。尚、本図は塗布・乾燥部が2ユニット有する製造装置の場合を示している。

30

#### 【0041】

図中、2は有機EL素子の構成層の一つである有機化合物層までを大気圧条件下で形成する製造装置を示す。製造装置2は、帯状可撓性支持体の供給部201と、帯状可撓性支持体の洗浄表面改質処理部202と、第1塗布・乾燥部203と、第1加熱処理部204と、第2除電処理部と、第2塗布・乾燥部206と、第2加熱処理部207と、第3除電処理部208と、回収部209とを有している。

#### 【0042】

供給部201では、ガスバリア膜と第1電極を含む陽極層とがこの順番で既に形成された帯状可撓性支持体A201aが巻き芯に巻取られロール状態で供給される様になっている。

40

#### 【0043】

洗浄表面改質処理部202は、有機化合物層形成用塗布液を塗布する前に供給部201から送られてきた帯状可撓性支持体A201bの陽極層（不図示）表面を洗浄改質する洗浄表面改質処理手段202aと、第1除電処理手段202bとを有している。洗浄表面改質処理手段202aとしては、低圧水銀ランプ、エキシマランプ、プラズマ洗浄装置等が挙げられる。低圧水銀ランプによる洗浄表面改質処理の条件としては、例えば、波長184.2nmの低圧水銀ランプを、照射強度5～20mW/cm<sup>2</sup>で、距離5～15mmで照射し洗浄表面改質処理を行う条件が挙げられる。プラズマ洗浄装置による洗浄表面改質処理の条件としては、例えば、大気圧プラズマが好適に使用される。洗浄条件としてはアルゴンガスに酸素1～5体積%含有ガスを用い、周波数100kHz～150MHz、電

50

圧10V～10KV、照射距離5～20mmで洗浄表面改質処理を行う条件が挙げられる。

【0044】

第1除電処理手段202bとしては、光照射方式とコロナ放電式等が挙げられ、これらの中から必要に応じて適宜選択使用することが可能である。光照射式は微弱X線、コロナ放電式はコロナ放電により空気イオンを生成する。この空気イオンは、帯電物体に引き寄せられて反対極性の電荷を補い、静電気を中和する。コロナ放電による除電器、軟X線による除電器が利用可能である。第1除電処理手段により、基材の帯電除去が図られるため、ゴミの付着や絶縁破壊が防止されるため、素子の歩留まりの向上が図られる。

【0045】

第1塗布・乾燥部203は、帯状可撓性支持体A201bを保持するバックアップロール203aと、バックアップロール203aに保持された帯状可撓性支持体A201bに第1有機化合物層形成用塗布液を塗布する第1湿式塗布機203bと、帯状可撓性支持体A201b上の陽極層（不図示）上に形成された第1有機化合物層201cの溶媒を除去する第1乾燥装置203cとを有している。

10

【0046】

204は第1加熱処理部を示し、第1加熱処理部は装置本体204aと、第1有機化合物層201cが形成された帯状可撓性支持体の裏面側から第1有機化合物層201cを裏面伝熱方式で加熱する複数の加熱ローラ204bとを有している。

【0047】

第1乾燥装置203cは、乾燥風を吐出する吐出口203c3と、乾燥風の供給口203c2とを有する乾燥風供給ヘッダー203c1と、排気口203c4と、搬送用ロール203c5とを有している。

20

【0048】

205は、形成された第1有機化合物層201cの除電を行う第2除電処理手段を示す。尚、本図では第1有機化合物層形成用塗布液とは正孔輸送層形成用塗布液を指し、第1有機化合物層201cとは正孔輸送層を指す。

【0049】

第2塗布・乾燥部206は、バックアップロール206aに保持された第1有機化合物層（正孔輸送層）201cを有する帯状可撓性支持体に第2有機化合物層形成用塗布液を塗布する第2湿式塗布機206bと、第1有機化合物層（正孔輸送層）201c上に形成された第2有機化合物層201dを乾燥する第2乾燥装置206cとを有している。尚、本図では第2有機化合物層形成用塗布液とは発光層形成用塗布液を指し、第2有機化合物層201dとは発光層を指す。

30

【0050】

207は第2加熱処理部を示し、第2加熱処理部207は第1加熱処理部204と同じ構成をしており、第1有機化合物層（正孔輸送層）201c上に形成された、第2有機化合物層（発光層）201dを帯状可撓性支持体の裏面側から裏面伝熱方式で加熱する様になっている。

【0051】

208は、形成された第2有機化合物層（発光層）201eの除電を行う第3除電処理手段を示す。第2乾燥装置206cは第1乾燥装置203cと同じ構造を有している。第1除電処理手段202bと、第2除電処理手段205と、第3除電処理手段208とは同じであってもよい。

40

【0052】

本図では、塗布・乾燥部として第1塗布・乾燥部203と、第2塗布・乾燥部204との2ユニットを有する場合を示しているが、必要に応じて増加することが可能となっている。

【0053】

第1湿式塗布機203bにより塗布され形成される正孔輸送層とは、正孔を輸送する機

50

能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層又は複数層設けることが出来る。正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、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、又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。

#### 【0054】

10

正孔輸送材料としては上記のものを使用することが出来るが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)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-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、更には米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)等が挙げられる。

20

30

#### 【0055】

更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることも出来る。又、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出来る。

#### 【0056】

又、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al. 著文献 (Applied Physics Letters 80 (2002), p. 139) に記載されているような所謂p型正孔輸送材料を用いることも出来る。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。

40

#### 【0057】

正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。又、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることも出来る。その例としては、特開平4-297076号、特開2000-196140号、特開2001-102175号、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)などに記載されたものが挙げられる。このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の有機EL素子を作製することが出来るため好ましい。

#### 【0058】

50

第2湿式塗布機206bにより形成される発光層が多層の場合は、積層する数に合わせて塗布・乾燥部のユニットを配設する必要がある。例えば、発光層を多層にすることで白色素子の作製が可能である。本発明において、発光層とは青色発光層、緑色発光層、赤色発光層を指す。発光層を積層する場合の積層順としては、特に制限はなく、又各発光層間に非発光性の中間層を有していてもよい。本発明においては、少なくとも一つの青発光層が、全発光層中最も陽極に近い位置に設けられていることが好ましい。又、発光層を4層以上設ける場合には、陽極に近い順から、例えば青色発光層／緑色発光層／赤色発光層／青色発光層、青色発光層／緑色発光層／赤色発光層／青色発光層／緑色発光層、青色発光層／緑色発光層／赤色発光層／青色発光層／緑色発光層／赤色発光層のように青色発光層、緑色発光層、赤色発光層を順に積層することが、輝度安定性を高める上で好ましい。 10

#### 【0059】

発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性、発光に必要な電圧等を考慮し、通常2nm～5μm、好ましくは2～200nmの範囲で選ばれる。更に10～20nmの範囲にあるのが好ましい。膜厚を20nm以下にすると電圧面のみならず、駆動電流に対する発光色の安定性が向上する効果があり好ましい。個々の発光層の膜厚は、好ましくは2～100nmの範囲で選ばれ、2～20nmの範囲にあるのが更に好ましい。青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はないが、3発光層中、青発光層（複数層ある場合はその総和）が最も厚いことが好ましい。

#### 【0060】

発光層は発光極大波長が各々430～480nm、510～550nm、600～640nmの範囲にある発光スペクトルの異なる少なくとも3層以上の層を含む。3層以上であれば、特に制限はない。4層より多い場合には、同一の発光スペクトルを有する層が複数層あってもよい。発光極大波長が430～480nmにある層を青発光層、510～550nmにある層を緑発光層、600～640nmの範囲にある層を赤発光層と言う。又、前記の極大波長を維持する範囲において、各発光層には複数の発光性化合物を混合してもよい。例えば、青発光層に、極大波長430～480nmの青発光性化合物と、同510～550nmの緑発光性化合物を混合して用いてもよい。 20

#### 【0061】

発光層に使用する材料は特に限定はなく、例えば、株式会社 東レリサーチセンター フラットパネルディスプレイの最新動向 ELディスプレイの現状と最新技術動向 228～332頁に記載されている如き各種材料が挙げられる。 30

#### 【0062】

第2湿式塗布機206bで有機化合物層形成用塗布液を塗布し、乾燥することで形成された有機化合物層（発光層）は、電極又は電子注入層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

#### 【0063】

第1乾燥装置203cにおける第1有機化合物層（正孔輸送層）用塗膜の溶媒を除去する乾燥条件としては、乾燥ムラ、塗膜表面の吹き荒れ等を考慮し、吐出口からの乾燥風の吐出風速0.1～5m/s、幅手方向の風速分布が0.1～10%の気流乾燥が挙げられる。第2乾燥装置206cにおける第2有機化合物層（発光層）の溶媒を除去する乾燥条件は第1乾燥装置203cの条件と同じであってもよい。 40

#### 【0064】

第1加熱処理部204における第1有機化合物層（正孔輸送層）の加熱処理条件として、第1有機化合物層（正孔輸送層）の平滑性向上、残留溶媒の除去、有機化合物層（正孔輸送層）の硬化等を考慮し、第1有機化合物層（正孔輸送層）のガラス転移温度に対して-30～+30℃、且つ、第1有機化合物層（正孔輸送層）を構成している有機化合物の分解温度を超えない温度で裏面伝熱方式の熱処理を行うことが好ましい。

#### 【0065】

第2加熱処理部207における第2有機化合物層（発光層）の加熱処理条件として、第 50

2有機化合物層（発光層）の平滑性向上、残留溶媒の除去、第2有機化合物層（発光層）の硬化等を考慮し、第2有機化合物層（発光層）のガラス転移温度に対して $-30 \sim +30$ ℃、且つ、第2有機化合物層（発光層）を構成している有機化合物の分解温度を超えない温度で裏面伝熱方式の熱処理を行うことが好ましい。

【0066】

第1湿式塗布機203bで第1有機化合物層（正孔輸送層）形成用塗布液を塗布するときの帯状可撓性支持体Aの搬送速度のバラツキと、第2湿式塗布機206bとで第2有機化合物層（発光層）形成用塗布液を塗布するときの帯状可撓性支持体Aの搬送速度のバラツキは、長手方向の塗膜厚みムラに伴う発光輝度ムラ、等を考慮し、平均搬送速度に対して0.2～10%であることが好ましい。

10

【0067】

第1湿式塗布機203bで使用する第1有機化合物層（正孔輸送層）形成用塗布液、及び第2湿式塗布機206bとで使用する第2有機化合物層（発光層）形成用塗布液は、少なくとも1種の有機化合物材料と少なくとも1種の溶媒とを有し、塗布時のハジキ、塗布ムラ等を考慮し、表面張力が $15 \times 10^{-3} \sim 55 \times 10^{-3}$  N/mであることが好ましい。

【0068】

本図で示される有機EL素子の構成層である第1有機化合物層（正孔輸送層）及び第2有機化合物層（発光層）を形成する工程は、第1有機化合物層（正孔輸送層）及び第2有機化合物層（発光層）の性能維持、異物付着に伴う故障欠陥の防止等を考慮し、露点温度 $-20$ ℃以下、且つJISB 9920に準拠し、測定した清浄度がクラス5以下で、且つ、第1乾燥部、第2乾燥部を除き $10 \sim 45$ ℃の大気圧条件下で形成されることが好ましい。本発明において清浄度がクラス5以下とは、クラス3～クラス5を示す。

20

【0069】

回収部209で、第2有機化合物層（発光層）201dが形成された帯状可撓性支持体B201eを巻き芯に巻取りロール状とし、ロール状の帯状可撓性支持体B201fが作製される。ロール状に巻取る際は通気性のある合紙や素子面に空間を持たせるスペーサテープを介し巻取ることが好ましい。

【0070】

作製されたロール状の帯状可撓性支持体B201fは、第1有機化合物層（正孔輸送層）及び第2有機化合物層（発光層）の性能維持、未発光故障等を考慮し、 $10^{-5} \sim 10$  Paの減圧条件下で保管することが好ましい。収納期間は、第1有機化合物層（正孔輸送層）及び第2有機化合物層（発光層）の劣化に起因する酸素や微量水分の除去を考慮し、1時間～200時間が好ましい。場合によっては加熱環境下で保存してもよい。

30

【0071】

本発明に係わる第1電極を含む陽極層が既に形成された帯状可撓性支持体に使用する帯状可撓性支持体としては、透明樹脂フィルムが挙げられる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート（TAC）、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、アトロン（商品名JSR社製）或いはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

40

【0072】

陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこ

50

これらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。又、IDIXO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、或いはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。或いは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式など湿式製膜法を用いることも出来る。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、又陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000nm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

10

#### 【0073】

陽極と有機化合物層(発光層)又は正孔輸送層の間、正孔注入層(陽極バッファ層)を存在させてもよい。注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123~166頁)に詳細に記載されている。

#### 【0074】

陽極バッファ層(正孔注入層)は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルドイン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。陽極バッファ層(正孔注入層)はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm~5μmの範囲が好ましい。

20

#### 【0075】

帯状可撓性支持体として使用する樹脂フィルムの表面にはガスバリア膜が必要に応じて形成されることが好ましい。ガスバリア膜としては無機物、有機物の被膜又はその両者のハイブリッド被膜が挙げられる。ガスバリア膜の特性としては、水蒸気透過度が0.01g/m<sup>2</sup>・day・atm以下であることが好ましい。更には、酸素透過度10<sup>-3</sup>ml/m<sup>2</sup>/day以下、水蒸気透過度10<sup>-5</sup>g/m<sup>2</sup>/day以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

30

#### 【0076】

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素など素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素などを用いることが出来る。更に該膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。バリア膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法などを用いることが出来るが、特開2004-68143号に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

40

#### 【0077】

第1湿式塗布機203bと、第2湿式塗布機206bとに使用可能な湿式塗布機としては、例えば、ダイコート方式、スクリーン印刷方式、フレキソ印刷方式、インクジェット方式、メイヤーバー方式、キャップコート法、スプレー塗布法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の塗布機の使用が可能である。これらの湿式塗布機の使用は有機化合物層の材料に応じて適宜選択することが可能となっている。

50

## 【0078】

本図に示す製造装置を使用し、第1電極を含む陽極層が形成された帯状可撓性支持体Aを使用し、陽極層上に第1有機化合物層（正孔輸送層）と、第2有機化合物層（発光層）とを形成し帯状可撓性支持体Bとした後、帯状可撓性支持体Bを巻き芯に巻取りロール状の帯状可撓性支持体Bにする有機化合物層の形成方法により蒸着方式に比べ、次の効果が得られる。

## 【0079】

1) 有機物質からなる一つ又は複数の発光層を形成するのに使用する有機化合物の使用効率が高くコストを抑えることが可能となる。

## 【0080】

2) 大面積の有機EL素子を作るため必要とする大面積の有機化合物層の形成が容易となる。

## 【0081】

3) 有機化合物層の形成が短時間に出来るため、稼働率の向上が可能となる。

## 【0082】

4) 大面積の有機EL素子を作るため必要とする大面積の有機化合物層の形成が容易となる。

## 【0083】

図3は有機EL素子を作製する工程の一例を示す模式図である。尚、本図は塗布・乾燥部が2ユニット有する製造装置の場合を示しており、塗布・乾燥部は図2で示した塗布・乾燥部と同じであるため説明は省略する。

## 【0084】

図中、3は有機EL素子を作製する製造装置を示す。製造装置3は図2で示した有機EL素子を構成する有機化合物層を大気圧条件下で形成する塗布・乾燥部（図2に示す塗布・乾燥部203と同じ）と、形成された有機化合物層上に第2電極を含む陰極層を減圧条件下で形成する陰極層形成部4と、形成された陰極層上に接着剤を介して封止フィルムを大気圧条件下で貼着する封止フィルム貼着部5と、回収部6とを有している。

## 【0085】

本図で示される有機EL素子を作製する製造装置3は、各塗布・乾燥部2～封止フィルム貼着工程5間の物の移動は全てロール状の形態で行われ、回収部も巻き芯に巻取られたロール状態で回収される。尚、封止フィルム貼着後、シート状に断裁して回収してもよい。

## 【0086】

陰極層形成部4は、材料の供給部401と、第1陰極層形成部402と、第2陰極層形成部403と、第2巻取り部404とを有しており、供給部401から回収部404迄が減圧条件下で連続的に行われる様になっている。材料の供給部401では、製造装置2で作製された、帯状可撓性支持体上に、陽極と、正孔輸送層と、有機化合物層（発光層）とが形成され、巻き芯に巻取られたロール状の帯状可撓性支持体B201fが供給される。

## 【0087】

供給部401から巻き出された有機化合物層（発光層）を有する帯状可撓性支持体B201fの有機化合物層（発光層）上に第1陰極層形成部402で電子注入層201gが形成される。402aは蒸着装置を示し、402bは蒸発源容器を示す。

## 【0088】

第2陰極層形成部403では、第1陰極層形成部402で形成された電子注入層201g上に第2電極の陰極層201hが形成される。403aは蒸着装置を示し、403bは蒸発源容器を示す。

## 【0089】

第2陰極層形成部403で第2電極の陰極層201hが形成された帯状可撓性支持体C201iは回収部404で巻き芯に巻取られロール状の帯状可撓性支持体C201jとなる。

10

20

30

40

50

## 【0090】

本図では、第1陰極層形成部402、第2陰極層形成部403が蒸着装置の場合を示したが、陰極層形成方法については、特に限定はなく、例えばスパッタリング法、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、コーティング法などを用いることが出来る。

## 【0091】

封止フィルム貼着部5は、材料の供給部501と、貼着部502と、回収部503とを有しており、供給部501から回収部6迄が工程を大気圧条件下で連続的に行われる様になっている。供給部501では、陰極層形成部4で作製された、带状可撓性支持体上に、陽極と、正孔輸送層と、有機化合物層（発光層）と、電子注入層と、陰極層が形成された带状可撓性支持体C201iが、巻き芯に巻取られたロール状の带状可撓性支持体C201jが供給される。尚、封止フィルム貼着工程5は、有機化合物層（発光層）の劣化を防止するために不活性ガス環境下で行うことが好ましい。

10

## 【0092】

貼着部502は、供給部501から繰り出された带状可撓性支持体C201iの陰極層上に接着剤を塗工する塗工装置502aと、封止フィルム供給部502bと、圧着ロール502cと、硬化処理部502dとを有している。502b1は巻き芯に巻取られたロール状の封止フィルムを示す。

## 【0093】

供給部501から巻き出され、塗工装置502aで带状可撓性支持体C201iの陰極層上に接着剤が連続的に塗工された後、封止フィルムが連続的に貼合され圧着ロール502cを通過することで陰極層上に封止フィルムが接着剤を介して連続的に貼着される。封止フィルム502b2が接着剤を介して貼着された後、封止フィルムの貼着の硬化処理が行われる。接着剤の硬化処理が終了した段階で封止フィルム502b2で保護された有機EL素子が作製され、回収部6で巻き芯に巻取りロール状とすることで封止フィルムで保護されたロール状の有機EL素子601の作製が終了する。この場合、封止フィルムを貼着した後、巻取らず断裁してシート状にしてもよい。他の符号は図2と同じである。

20

## 【0094】

第1陰極層形成部402で形成される電子注入層とは、電子を輸送する機能を有する材料からなり広い意味で電子輸送層に含まれる。電子注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されている。電子注入層（陰極バッファ層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～5μmの範囲が好ましい。他に陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることが出来、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることが出来る。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることも出来る。

30

40

50

## 【0095】

又、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(A1q)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることが出来る。その他、メタルフリーも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、電子輸送材料として好ましく用いることが出来る。又、ジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることが出来るし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることが出来る。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5 $\mu$ m程度、好ましくは5~200nmである。電子輸送層は上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であってもよい。又、不純物をドーブしたn性の高い電子輸送層を用いることも出来る。その例としては、特開平4-297076号公報、特開平10-270172号公報、特開2000-196140号公報、特開2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)などに記載されたものが挙げられる。このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することが出来るため好ましい。電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、湿式塗布、真空蒸着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も出来る。本発明においては、例えば、図3に示される第3除電処理手段208の後に、図3に示される第2塗布・乾燥部206、第2加熱処理部207を配設し、電子輸送層を形成することも可能である。

10

20

## 【0096】

陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することが出来る。又、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega$ / $\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5 $\mu$ m、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。尚、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極の何れか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

30

## 【0097】

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

40

## 【0098】

使用する封止フィルムとしては、ガスバリア膜と同じ材質のバリアフィルム及び金属膜を使用することが可能である。接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステルなどの湿気硬化型等の接着剤、エポキシ系などの熱及び化学硬化型(二液混合)等の接着剤、又、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリオレフィン系のホットメルト型接着剤、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

50

出来る。

【0099】

尚、有機化合物層が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化出来るものが好ましい。又、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、ダイコートや印刷法が利用可能である。

【0100】

本図に示す様に、大気圧中で湿式塗布方式で塗布し有機化合物層用塗膜を形成する工程と、有機化合物層上に減圧条件下で電子注入層、陰極層を形成する工程と、陰極層上に封止フィルムを大気圧中で貼着する工程を有し、各工程間の物流をロール状態で行い、これらの各工程を経て有機EL素子を作製することで、図2で示した有機化合物層形成方法の10

【0101】

1) 有機化合物層形成する塗布・乾燥工程と、第2電極を含む陰極層を形成する陰極層形成工程と、封止フィルム貼着工程とを分離することで、各工程での最適化を図ることが容易になり、品質が安定すると共に生産性の向上が可能となった。

【0102】

2) 有機物質からなる一つ又は複数の発光層を形成するのに使用する有機化合物の使用効率が高くコストを抑えることが可能となる。

【0103】

図4は有機EL素子を作製する工程の他の一例を示す模式図である。尚、本図は塗布・20  
乾燥部が2ユニット有する製造装置の場合を示しており、塗布・乾燥部は図2で示した塗布・乾燥部と同じであるため説明は省略する。

【0104】

図中、7は有機EL素子を作製する製造装置を示す。製造装置7は図2で示した有機EL素子を構成する有機化合物層を大気圧条件下で形成する塗布・乾燥部（図2に示す塗布・乾燥部203と同じ）と、形成された有機化合物層上に第2電極を含む陰極層と、封止層とを減圧条件下で形成する陰極層・封止層形成部8と、回収部9を有している。本図で示される有機EL素子を作製する製造装置7は、各塗布・乾燥部2と、陰極層・封止層形成部8との間の物の移動はロール状の形態で行われ、回収部も巻き芯に巻取られたロール状態30  
で回収される。

【0105】

陰極層・封止層形成部8は、供給部801と、第1陰極層形成部802と、第2陰極層形成部803と、封止層形成部804と、回収部9とを有しており、材料供給部801から回収部9迄が減圧条件下で連続的に行われる様になっている。材料供給部801では、製造装置2で作製された、帯状可撓性支持体上に、陽極と、正孔輸送層と、有機化合物層（発光層）とが形成され、巻き芯に巻取られたロール状の帯状可撓性支持体B201fが供給される。

【0106】

供給部801から巻き出された有機化合物層（発光層）を有する帯状可撓性支持体B201fの有機化合物層（発光層）上に第1陰極層形成部802で電子注入層201iが形成される。802aは蒸着装置を示し、802bは蒸発源容器を示す。40

【0107】

第2陰極層形成部803では、第1陰極層形成部802で形成された電子注入層201i上に陰極層201jが形成される。803aは蒸着装置を示し、803bは蒸発源容器を示す。封止層形成部804では、陰極層の上に封止層が形成され、封止層で保護された有機EL素子が作製され、回収部9で巻き芯に巻取りロール状とすることで封止フィルムで保護されたロール状の有機EL素子901の作製が終了する。他の符号は図2と同じである。

【0108】

本図に示される封止層形成部804では、陰極層の外側に無機物、有機物の層を形成す50

る方法で封止膜を形成する方法をとることが好ましい。この場合、膜を形成する材料としては、水分や酸素など素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素などを用いることが出来る。更に、膜の脆弱性を改良するためにこれら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法などを用いることが出来る。陰極層・封止層形成部8で形成される電子注入層、陰極層は図3で示した陰極層形成部4で形成される電子注入層、陰極層と同じである。

10

#### 【0109】

本図に示す様に、大気圧中で湿式塗布方式で塗布し有機化合物層用塗膜を形成する工程と、有機化合物層上に減圧条件下で電子注入層、陰極層と、封止層を形成する工程を有し、各工程間の物流をロール状態で行い、これらの各工程を経て有機EL素子を作製することで図2で示した有機化合物層形成方法の効果に加えて次の効果が得られる。

#### 【0110】

1) 有機化合物層形成する塗布・乾燥工程と、第2電極を含む陰極層を形成する陰極層形成工程と、封止フィルム貼着工程とを分離することで、各工程での最適化を図ることが容易になり、品質が安定すると共に生産性の向上が可能となった。

#### 【0111】

2) 有機物質からなる一つ又は複数の発光層を形成するのに使用する有機化合物の使用効率が高くコストを抑えることが可能となる。

20

#### 【0112】

図5は図2に示す有機化合物層までを形成する製造装置を使用し、有機化合物層までを形成する概略フロー図である。

#### 【0113】

S1では巻き芯に巻かれ、少なくとも第1電極を含む陽極層が形成されロール状の帯状可撓性支持体201aが供給部に用意される。本図に示される帯状可撓性支持体201n上には既に、第1電極層201oが形成された状態となっている。第1電極層201oは、帯状可撓性支持体201n上に一定の大きさと間隔で長さ方向に連続してバリア層上に形成されている。尚、帯状可撓性支持体201nと第1電極層201oとの間にバリア層を設けてもよい。この場合、バリア層は、帯状可撓性支持体201nの全面に形成されている。ロール状の帯状可撓性支持体201aは、第1電極層201oが内側に巻かれた状態となっている。

30

#### 【0114】

S2では、洗浄表面改質処理部により基材供給部から巻き出された帯状可撓性支持体の洗浄表面改質処理が行われる。

#### 【0115】

S3では、第1塗布部で湿式塗布機により、大気圧中で第1有機化合物層（正孔輸送層）形成用塗布液が塗布される。このとき第1有機化合物層（正孔輸送層）形成用塗布液は第1電極層201oの片方の端部201o1を残して塗布される。塗布後は、第1乾燥部の第1乾燥装置により乾燥が行われ第1有機化合物層（正孔輸送層）201cが形成される。引き続き、第1加熱処理装置により第1有機化合物層（正孔輸送層）の加熱処理が行われる。この後、除電処理手段により形成された正孔輸送層の表面の除電処理がなされる。

40

#### 【0116】

S4では、形成された第1有機化合物層（正孔輸送層）201cの上に第2塗布部で湿式塗布機により、大気圧中で第2有機化合物層（発光層）形成用塗布液が塗布され、第2乾燥部の第2乾燥装置により乾燥が行われ第2有機化合物層（発光層）201dが形成される。引き続き、第2加熱処理装置により第2有機化合物層（発光層）201eの加熱処

50

理が行われる。第2有機化合物層（発光層）201dは、第1有機化合物層（正孔輸送層）201cと同じ塗布幅で塗布される。尚、第2有機化合物層（発光層）が複数の場合は、積層される第2有機化合物層（発光層）の数に合わせて塗布・乾燥・加熱処理が繰り返されることで積層された有機化合物層（発光層）が形成される。この後、除電処理手段により形成された第2有機化合物層（発光層）201eの表面の除電処理がなされる。

#### 【0117】

S5では、第2有機化合物層（発光層）を有する帯状可撓性支持体が、第2有機化合物層（発光層）を内側にして巻き芯に巻取られロール状の帯状可撓性支持体201hの形態で、次工程に移動する間、 $10^{-5} \sim 10$  Paの減圧条件下で保管される。

#### 【0118】

図6は図3に示す有機EL素子を製造する工程とを使用し、有機EL素子を製造する概略フロー図である。尚、有機化合物層（発光層）を形成するまでは、図5に示すS1～S5までと同じであるため省略する。

#### 【0119】

S'1では、図5のS5で示した第2有機化合物層（発光層）201eを有する帯状可撓性支持体が巻き芯に巻取られ、ロール状の帯状可撓性支持体B201fが用意される。

#### 【0120】

S'2では、帯状可撓性支持体上の第2有機化合物層（発光層）201e上に $5 \times 10^{-4}$  Paの減圧条件下で厚さ0.5 nmの電子注入層（LiF層）201gが蒸着方式で形成される。電子注入層の形成は、蒸着時に第1電極層201oの片方の端部201o1が被覆されないようにマスクを掛けた状態で行われる。

#### 【0121】

S'3では、形成された電子注入層201g上に $5 \times 10^{-4}$  Paの減圧条件下で電子注入層201iと厚さ100 nmの第2電極層（アルミニウム層）201hが蒸着方式で形成される。第2電極層の形成は、第1電極層の片方の端部201o1と反対側の端部が電子注入層の幅より広くし、帯状可撓性支持体201n上になるように形成される。

#### 【0122】

S'4では、第2電極を含む陰極層（電子注入層201gと第2電極層201h）が形成された、帯状可撓性支持体が減圧条件下で巻き芯に巻取られロール状の帯状可撓性支持体201jとし、次工程に移動される。

#### 【0123】

S'5では、第1電極層の片方の端部201o1と、第2電極を含む陰極層の片方の端部201h1とを外した状態で、第2電極を含む陰極層上を覆う様に接着剤201pが大気圧中で塗布される。接着剤としては、例えばUV硬化性のエポキシ樹脂（ナガセケムテックス（株）製UVレジン XNR5570-B1）をダイコートにより塗布した。引き続き、塗工された接着剤の面積に合わせて封止フィルム供給部から供給された封止フィルム502b2が貼合され、圧着ロールにより貼着し、UVランプを陰極側から照射し硬化処理することで有機EL素子が形成された帯状可撓性支持体（封止フィルムで保護された有機EL素子）が作製される。尚、接着剤のエポキシ樹脂は熱硬化型であってもよい。その場合は、貼り合せ時にヒートロール間を通すことにより加熱圧着を行う。

#### 【0124】

S'6では、有機EL素子が形成された帯状可撓性支持体（封止フィルムで保護された有機EL素子）を巻き芯に巻取りロール状とすることで封止フィルムで保護されたロール状の有機EL素子601の作製が終了する。尚、必要に応じて、連続的に第1電極層の大きさに合わせシート状に断裁してもよい。尚、断裁した場合は、接着剤を有機化合物層（発光層）の外周のみにディスペンサ、スクリーン印刷等で形成することが好ましい。

#### 【0125】

図7は図4に示す有機EL素子を製造する工程とを使用し、有機EL素子を製造する概略フロー図である。尚、有機化合物層（発光層）を形成するまでは、図5に示すS1～S5までと同じであるため省略する。

10

20

30

40

50

## 【0126】

S' ' 1では、図5のS5で示した第2有機化合物層（発光層）201eを有する帯状可撓性支持体が巻き芯に巻取られ、ロール状の帯状可撓性支持体201fが用意される。

## 【0127】

S' ' 2では、帯状可撓性支持体上の第2有機化合物層（発光層）201e上に $5 \times 10^{-4}$  Paの減圧条件下で厚さ0.5 nmの電子注入層（LiF層）201gが蒸着方式で形成される。電子注入層の形成は、蒸着時に第1電極層の片方の端部201o1が被覆されないようにマスクを掛けた状態で行われる。

## 【0128】

S' ' 3では、形成された電子注入層201g上に $5 \times 10^{-4}$  Paの減圧条件下で厚さ100 nmの第2電極層（アルミニウム層）201hが蒸着方式で形成される。第2電極層を含む陰極層の形成は、第1電極層の片方の端部201o1と反対側の端部が電子注入層201gの幅より広くし、帯状可撓性支持体201n上になるように形成される。

## 【0129】

S' ' 4では、引き続き形成された第2電極層（陰極層）201h上に、第1電極層（陽極層）201oの片方の端部201o1と、第2電極層（陰極層）201hの片方の端部201h1とを外した状態で、第2電極層201j上を覆う様に封止層201qが減圧条件下で蒸着方式で形成され、有機EL素子が形成された帯状可撓性支持体が作製される。

。

## 【0130】

S' ' 5では、有機EL素子が形成された帯状可撓性支持体（封止層で保護された有機EL素子）を巻き芯に巻取りロール状とすることで封止層で保護されたロール状の有機EL素子901の作製が終了する。尚、必要に応じて、連続的に第1電極層の大きさに合わせシート状に断裁してもよい。尚、断裁した場合は、接着剤を有機化合物層（発光層）の外周のみにディスペンサ、スクリーン印刷等で形成することが好ましい。

## 【0131】

この後、連続的に第1電極層の大きさに合わせシート状に断裁してもよいし、一旦、巻き芯に巻取りロール状としてもかまわない。

## 【0132】

次に、本発明に係る有機EL素子の構成に使用される他の構成部材に付き説明する。有機化合物層（発光層）に隣接して設けられる層として阻止層が挙げられる。阻止層としては正孔阻止層、電子阻止層が挙げられる。阻止層は、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。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。正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることが出来る。又、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることが出来る。正孔阻止層は、有機化合物層（発光層）に隣接して設けられていることが好ましい。

## 【0133】

有機化合物層（発光層）が、複数の発光色の異なる発光層を有する場合には、その発光極大波長が最も短波にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましいが、このような場合、該最短波層と、該層の次に陽極に近い発光層との間に正孔阻止層を追加して設けることが好ましい。更には、該位置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、前記最短波発光層のホスト化合物に対し、そのイオン化ポテンシャルが0.3 eV以上大きいことが好ましい。

## 【0134】

イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような方法により

求めることが出来る。(1) 米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェアである Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.11.4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.) を用い、キーワードとして B3LYP/6-31G\* を用いて構造最適化を行うことにより算出した値 (eV 単位換算値) の小数点第 2 位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることが出来る。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。(2) イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることも出来る。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いて、或いは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることが出来る。

10

【0135】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることが出来る。又、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることが出来る。本発明に係わる正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては好ましくは 3 nm ~ 100 nm であり、更に好ましくは 5 nm ~ 30 nm である。

【0136】

本発明の有機 EL 素子を構成している有機化合物層 (発光層) には、有機化合物層 (発光層) の発光効率を高くするために公知のホスト化合物と公知のリン光性化合物 (リン光発光性化合物とも言う) を含有することが好ましい。

20

【0137】

ホスト化合物とは、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が 20% 以上であり、且つ室温 (25℃) においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1 未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が 0.01 未満である。ホスト化合物を複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機 EL 素子を高効率化することが出来る。又、リン光性化合物を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることが出来る。リン光性化合物の種類、ドーパ量を調整することで白色発光が可能であり、照明、バックライトへの応用も出来る。

30

【0138】

これらのホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、尚且つ高 Tg (ガラス転移温度) である化合物が好ましい。公知の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 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

40

【0139】

有機化合物層 (発光層) が複数の発光層を有する場合、これら各層のホスト化合物の 50 質量% 以上が同一の化合物であることが、有機層全体に渡って均質な膜性状を得やすい

50

ことから好ましく、更にはホスト化合物のリン光発光エネルギーが2.9 eV以上であることが、ドープメントからのエネルギー移動を効率的に抑制し、高輝度を得る上で有利となることからより好ましい。リン光発光エネルギーとは、ホスト化合物を基板上に100 nmの蒸着膜のフォトルミネッセンスを測定し、そのリン光発光の0-0バンドのピークエネルギーを言う。

#### 【0140】

ホスト化合物は、有機EL素子の経時での劣化（輝度低下、膜性状の劣化）、光源としての市場ニーズ等を考慮し、リン光発光エネルギーが2.9 eV以上且つTgが90℃以上のものであることが好ましい。即ち、輝度と耐久性の両方を満足するためには、リン光発光エネルギーが2.9 eV以上且つTgが90℃以上のものであることが好ましい。Tgは、更に好ましくは100℃以上である。

#### 【0141】

リン光性化合物（リン光発光性化合物）とは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、室温（25℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.01以上の化合物である。先に説明したホスト化合物と合わせ使用することで、より発光効率の高い有機EL素子とすることが出来る。

#### 【0142】

本発明に係るリン光性化合物は、リン光量子収率は好ましくは0.1以上である。上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定出来る。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定出来るが、本発明に用いられるリン光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記リン光量子収率が達成されればよい。

#### 【0143】

リン光性化合物の発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上出来キャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光性化合物に移動させることでリン光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光性化合物がキャリアトラップとなり、リン光性化合物上でキャリアの再結合が起こりリン光性化合物からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、何れの場合においても、リン光性化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

#### 【0144】

リン光性化合物は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることが出来る。リン光性化合物としては、好ましくは元素の周期表で8族～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスmium化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

#### 【0145】

本発明においては、リン光性化合物のリン光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることが出来る。

#### 【0146】

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

#### 【0147】

本発明で言うところの白色素子とは、2℃視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、1000 Cd/m<sup>2</sup>でのCIE1931表色系における色度がX=0.33±0.07、Y=0.33±0.07の領域内にあることを言う。

#### 【0148】

10

20

30

40

50

本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 × 100である。

【0149】

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

【0150】

封止部材(図1に示される封止膜、封止フィルム)と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。又、真空とすることも可能である。又、内部に吸湿性化合物を封入することも出来る。吸湿性化合物としては例えば金属酸化物(例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等)、金属ハロゲン化物(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等)、過塩素酸類(例えば過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等)等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

【0151】

本発明の有機EL素子は、発光層で発生した光を効率よく取り出すために以下に示す方法を併用することが好ましい。有機EL素子は、空気よりも屈折率の高い(屈折率が1.7~2.1程度)層の内部で発光し、発光層で発生した光の内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 $\theta$ で界面(透明基板と空気との界面)に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことが出来ないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として、光が素子側面方向に逃げるためである。

【0152】

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

【0153】

本発明においては、これらの方法を有機EL素子と組み合わせて用いることが出来るが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、或いは基板、透明電極層や発光層の何れかの層間(含む、基板と外界間)に回折格子を形成する方法を好適に用いることが出来る。本発明においては、これらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度或いは耐久性に優れた素子を得ることが出来る。

【0154】

透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど、外部への取り出し効率が高くなる。低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマーなどが挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5~1.7程度であるので、低屈折率層は、屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。又、更に1.35以

下であることが好ましい。低屈折率媒質の厚みは、媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは、低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。全反射を起こす界面もしくは何れかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。この方法は、回折格子が1次の回折や、2次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることが出来る性質を利用して、発光層から発生した光の内、層間での全反射等により外に出ることが出来ない光を、何れかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは、発光層で発生する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

10

#### 【0155】

回折格子を導入する位置としては前述のとおり、何れかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。回折格子の配列は、正方形のラチス状、三角形のラチス状、ハニカムラチス状など、二次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

20

#### 【0156】

更に、本発明の有機EL素子は、発光層で発生した光を効率よく取り出すために、基板の光取り出し側に、例えばマイクロレンズアレイ上の構造を設けるように加工したり、或いは、所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることが出来る。マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が $90$ 度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

#### 【0157】

集光シートとしては、例えば液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）などを用いることが出来る。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 $50 \mu\text{m}$ の $\Delta$ 状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。又、発光素子からの光放射角を制御するために光拡散板・フィルムを、集光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）などを用いることが出来る。

30

#### 【0158】

以下、実施例を挙げて本発明の具体的な効果を示すが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

40

#### 【実施例】

#### 【0159】

##### 実施例1

〈ガスバリア層と第1電極層とをこの順番で有する帯状可撓性支持体の準備〉

厚さ $200 \mu\text{m}$ のポリエーテルスルホン（住友ベークライト社製フィルム、以下、PE Sと略記する）を用い、以下に示す方法でガスバリア層と第1電極層とを形成し、巻き芯に巻取りロール状としたガスバリア層と第1電極層とをこの順番で有する帯状可撓性支持体を準備した。

#### 【0160】

（透明性ガスバリア層の形成）

50

準備したPES上に、大気圧プラズマ放電処理法で、厚さ約90 nmの透明ガスバリア層を形成した。JISk-7129Bに準拠した方法により水蒸気透過率を測定した結果、 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であった。JISk-7126Bに準拠した方法により酸素透過率を測定した結果、 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であった。

#### 【0161】

##### (第1電極層の形成)

形成したバリア層の上に厚さ120 nmのITO（インジウムチンオキシド）を蒸着法によりパターンニングを行い、第1電極層を形成した。

#### 【0162】

##### 〈有機化合物層（発光層）の形成〉

図2に示す工程を使用し、準備した巻き芯に巻取りロール状としたガスバリア層と第1電極層とをこの順番で有する帯状可撓性支持体の第1電極層の上に以下に示す正孔輸送層形成用塗布液をエクストルージョン塗布機を使用した湿式塗布方式により塗布・乾燥した後、除電処理を行い、引き続き引き正孔輸送層上に、有機化合物層（発光層）形成用塗布液をエクストルージョン塗布機を使用した湿式塗布方式により表1に示す様に有機化合物層（発光層）形成用塗布液を塗布するときの搬送速度のバラツキを変えて以下に示す条件で塗布・乾燥し有機化合物層（発光層）を形成した後、除電処理し、室温と同じ温度になるまで冷却した後、巻き芯に巻取りロール状とし試料No. 101~108とした。尚、搬送速度は三菱電機（株）製 レーザドップラ速度計LV203で測定し、搬送速度のバラツキは平均速度に対する二乗平均平方根を%表示した値を示す。搬送速度のバラツキの変化は搬送速度を変化させることで行った。

#### 【0163】

正孔輸送層形成用塗布液を塗布する前に、帯状可撓性支持体の洗浄表面改質処理を、波長184.9 nmの低圧水銀ランプを使用し、照射強度 $15 \text{ mW/cm}^2$ 、距離10 mmで実施した。帯電除去処理は、微弱X線による除電器を使用し行った。

#### 【0164】

正孔輸送層形成用塗布液は乾燥後の厚みが50 nmになるように塗布した。有機化合物層（発光層）形成用塗布液は乾燥後の厚みが100 nmになるように塗布した。尚、搬送速度は $2 \text{ m/min}$ で実施した。

#### 【0165】

##### 正孔輸送層形成用塗布液の準備

ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSS、Bayer社製 Bytron PAI 4083）を純水で65%、メタノール5%で希釈した溶液を正孔輸送層形成用塗布液として準備した。正孔輸送層形成用塗布液の表面張力は $0.04 \text{ Nm}$ （協和界面化学社製：表面張力計CBVP-A3）であった。

#### 【0166】

##### 有機化合物層形成用塗布液の準備

ホスト材のポリビニルカルバゾール（PVK）にドーパント材Ir（ppy）<sub>3</sub>を5質量%を1, 2-ジクロロエタン中に溶解し10%溶液とし有機化合物層形成用塗布液として準備した。有機化合物層形成用塗布液の表面張力は $0.032 \text{ Nm}$ （協和界面化学社製：表面張力計CBVP-A3）であった。有機化合物層のガラス転移温度は $225^\circ\text{C}$ であった。尚、本例は緑色の発光を有する材料を用いたが、更に青色、赤色及びドーパント材を使用し積層させることで、白色の有機EL素子を作製することが可能である。

#### 【0167】

##### 乾燥及び加熱処理条件

正孔輸送層形成用塗布液を塗布した後、図2示す第1乾燥装置及び第1加熱処理装置を使用し、第1乾燥装置ではスリットノズル形式の吐出口から製膜面に向け高さ100 mm、吐出風速 $1 \text{ m/s}$ 、幅手の風速分布5%、温度 $100^\circ\text{C}$ で溶媒を除去した後、引き続き、第1加熱処理装置で温度 $200^\circ\text{C}$ で裏面伝熱方式の熱処理を行い正孔輸送層を形成した。

10

20

30

40

50

## 【0168】

有機化合物層（発光層）形成用塗布液を塗布した後、図2の（b）に示す第2乾燥装置及び第2加熱処理装置を使用し、第2乾燥装置ではスリットノズル形式の吐出口から製膜面に向け高さ100mm、吐出風速1m/s、幅手の風速分布5%、温度60℃で溶媒を除去した後、引き続き、第2加熱処理装置で温度220℃で加熱処理を行い有機化合物層（発光層）を形成した。

## 【0169】

## 塗布条件

正孔輸送層形成用塗布液の塗布時の温度は、25℃、有機化合物層形成用塗布液の塗布時の温度は、25℃の環境の大気環境下で行った。尚、湿式塗布工程は露点温度-20℃以下且つ清浄度クラス5以下（JIS B 9920）とした。

## 【0170】

## 評価

作製した試料No. 101～108に付き、発光輝度ムラを以下に示す評価ランクに従って評価した結果を表1に示す。

## 【0171】

## 発光輝度ムラの測定方法

10Vの直流電圧を印加したときの発光輝度（cd/m<sup>2</sup>）をコニカミノルタ（株）製CS-1000を用いて測定し、以下に示す計算式より求めた。

## 【0172】

発光輝度ムラ（%）＝（最大発光輝度－最小発光輝度の差）／最大発光輝度×100  
発光輝度ムラの評価ランク

○：発光輝度ムラが10%未満

△：発光輝度ムラが10%以上、15%未満

×：発光輝度ムラが15%以上

## 【0173】

## 【表1】

試料No.	搬送速度のバラツキ (%)	発光輝度ムラ
101	0.1	○
102	0.2	○
103	1.0	○
104	3.0	○
105	5.0	○
106	8.0	○
107	10.0	○
108	11.0	△

## 【0174】

尚、試料No. 101発光輝度ムラは良好な結果を示したが、搬送速度のバラツキをおさえるためには平均搬送速度を高めることが有効であるが搬送速度が上がるため、乾燥装置が必要以上に大きくなり、エネルギー効率が低下する懸念がある。本発明の有効性が確認された。

## 【0175】

## 実施例2

実施例1で作製した試料No. 103を作製するとき、有機化合物層（発光層）形成用塗布液を塗布した後の乾燥条件（吐出風速、有機化合物層（発光層）塗膜の幅手方向の風

速分布)を表2に示す様に変えて乾燥した他は全て同じ条件とし、有機化合物層を形成した後室温まで冷却し、巻き芯に巻取りロール状とし試料No. 201~214とした。尚、吐出風速はカノマックス(株)製 熱風風速計 モデル6113で測定し、幅手方向の風速分布は次式により計算で求めた。

【0176】

$$\text{風速分布} = (\text{最大風速} - \text{最小風速}) / \text{平均風速} \times 100$$

評価

作製した試料No. 201~214に付き、目視により塗膜面の状態を評価し、以下に示す評価ランクに従って評価した結果を表2に示す。

【0177】

○：塗膜面ムラ、面荒れがない

△：実技上問題ならないわずかな塗膜面ムラ、面荒れが一部に認められる

×：塗膜面ムラ、面荒れが全面に認められる

【0178】

【表2】

試料No.	吐出風速 (m/s)	有機化合物層用塗膜の幅手方向の風速分布 (%)	塗膜面の状態
201	0.08	4.0	△
202	0.1	4.0	○
203	0.5	4.0	○
204	1.0	4.0	○
205	5.0	4.0	○
206	6.0	4.0	△
207	1.0	0.08	△
208	1.0	0.1	○
209	1.0	0.5	○
210	1.0	1.0	○
211	1.0	5.0	○
212	1.0	8.0	○
213	1.0	10.0	○
214	1.0	11.0	△

【0179】

本発明の有効性が確認された。

【0180】

実施例3

実施例1で作製した試料No. 103を作製するとき、有機化合物層形成用塗布液の(発光層)の表面張力を表3に示す様に変えた他は全て同じ条件で有機化合物層を形成した後、室温まで冷却し、巻き芯に巻取りロール状とし試料No. 301~307とした。表面張力は、協和界面化学社製：表面張力計CBVP-A3で測定した値を示す。

【0181】

評価

作製した試料No. 301~307に付き、目視により塗膜面の状態を評価し、以下に示す評価ランクに従って評価した結果を表3に示す。

【0182】

○：塗膜面ムラ、面荒れがない

△：実技上問題ならないわずかな塗膜面ムラ、面荒れが一部に認められる

×：塗膜面ムラ、面荒れが全面に認められる

【0183】

【表 3】

試料No.	表面張力 ( $\times 10^{-3}$ N/m)	塗膜面の状態
301	13	△
302	15	○
303	25	○
304	35	○
305	45	○
306	55	○
307	57	△

10

【0184】

本発明の有効性が確認された。

【0185】

実施例 4

実施例 1 で作製した試料 No. 103 を作製するとき、有機化合物層（発光層）形成用塗布液を塗布し、乾燥した後の熱処理の条件を表 4 に示す様に変えて処理した他は全て同じ条件とし、有機化合物層（発光層）を形成した後、室温まで冷却し、巻き芯に巻取りロール状とし試料 No. 401～408 とした。

20

【0186】

評価

作製した試料 No. 401～408 に付き、有機化合物層（発光層）の寿命を評価した結果を表 4 に示す。尚、有機化合物層（発光層）の寿命は、 $2.5 \text{ mA/cm}^2$  の一定電流で駆動したときの輝度が初期の輝度の半分になるのに要した時間（半減時間）を寿命の指標とし、熱処理をしない場合を 100 とし、その相対値で評価を行った。熱処理温度は有機化合物層（発光層）のガラス転移温度（ $225^\circ\text{C}$ ）に対する温度を示す。

30

【0187】

【表 4】

試料No.	熱処理温度	寿命(相対値)
401	熱処理なし	100
402	-32	115
403	-30	140
404	-20	146
405	±0	150
406	+20	148
407	+30	143
408	+32	123

40

【0188】

本発明の有効性が確認された。

【0189】

実施例 5

実施例 1 で作製した試料 No. 103 を作製するとき、正孔輸送層形成用塗布液及び有機化合物層（発光層）形成用塗布液を塗布し、正孔輸送層及び有機化合物層（発光層）を形成するまでの環境条件（露点温度、清浄度）を表 5 に示す様に変えて処理した他は全て同じ条件とし、有機化合物層（発光層）を形成した後、室温まで冷却し、巻き芯に巻取り

50

ロール状とし試料No. 501～507とした。尚、清浄度はJISB 9920に準拠し測定した値を示し、清浄度の変化はフィルターを変えることで行った。尚、正孔輸送層形成用塗布液及び有機化合物層（発光層）形成用塗布液の塗布温度が25℃で行ったため、乾燥装置及び加熱処理装置は除き他は温度は25℃で大気圧条件で行った。

【0190】

評価

作製した試料No. 501～507に付き、未発光故障を目視で確認し、次の評価ランクに従って評価した結果を表5に示す。

【0191】

未発光故障の確認方法

10

作製した試料を1週間、80℃の恒温槽で保管した後、 $2.5 \text{ mA/cm}^2$ の一定電流で駆動したとき、発光しない箇所の有無を目視で確認した。未発光故障の評価ランク

○：未発光故障が確認されない

△：実技上問題とならないわずかな未発光故障が認められる

×：実技上問題となる未発光故障が散見される

【0192】

【表5】

試料No.	露点温度(°C)	清浄度(クラス)	未発光故障
501	-15	5	△
502	-20	5	○
503	-50	5	○
504	-30	6	△
505	-30	5	○
506	-30	4	○
507	-30	3	○

20

【0193】

試料No. 501の場合は、試料中に含まれる水分量により、又、試料No. 504の場合は、付着した異物により未発光故障が発生したものと推測される。本発明の有効性が確認された。

30

【0194】

実施例6

実施例1で作製した試料No. 103を保管する条件を表6に示す様に変えて処理した他は全て同じ条件とし試料No. 601～606とした。尚、保管期間5日間とした。

【0195】

評価

作製した試料No. 601～606に付き、実施例4と同じ評価項目を同じ測定方法で測定した結果を表6に示す。尚、寿命（相対値）は保管条件が $10^{-5} \text{ Pa}$ のときの寿命を100としたときの相対値を示す。

【0196】

40

【表 6】

試料No.	保管条件(Pa)	寿命(相対値)
601	$10^2$	82
602	$10^1$	90
603	$10^{-1}$	95
604	$10^{-3}$	98
605	$10^{-5}$	100
606	$10^{-6}$	101

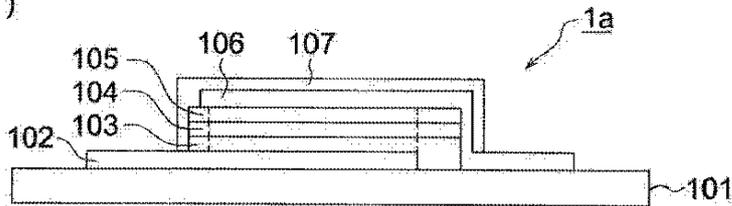
10

【0197】

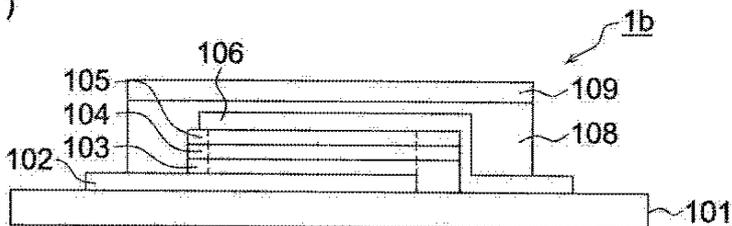
試料No. 606は寿命(相対値)は良好な値を示したが、得られる効果に対して高真空度を保つのに大掛かりの設備になってしまい設備の維持管理、コストアップが懸念される。本発明の有効性が確認された。

【図 1】

(a)

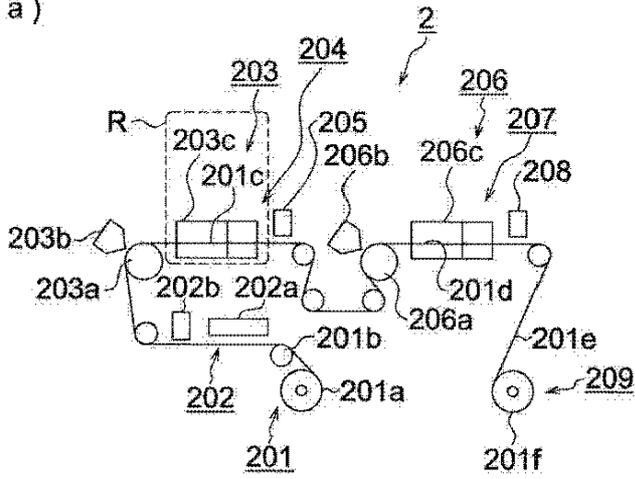


(b)

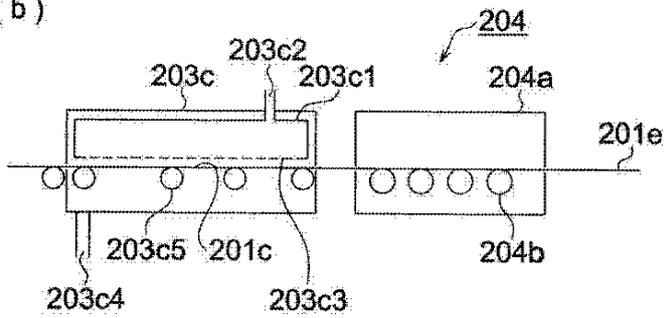


【図 2】

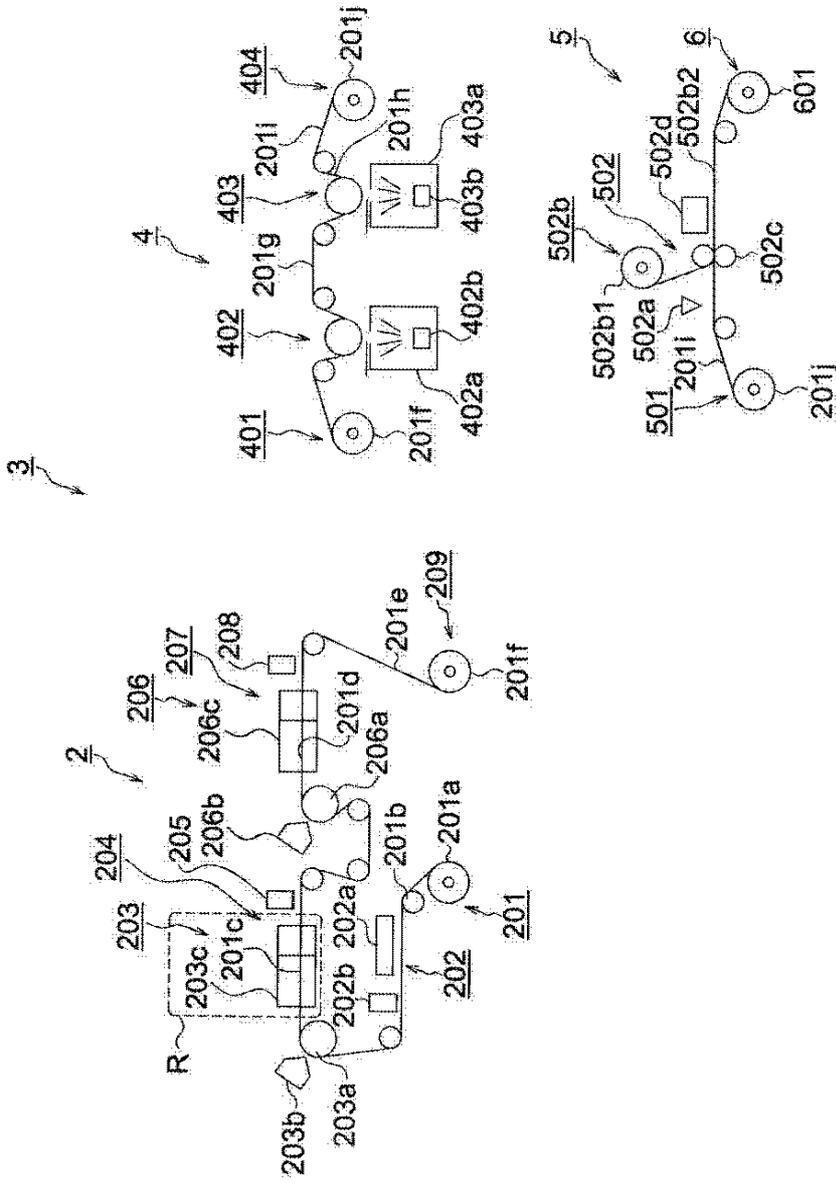
(a)



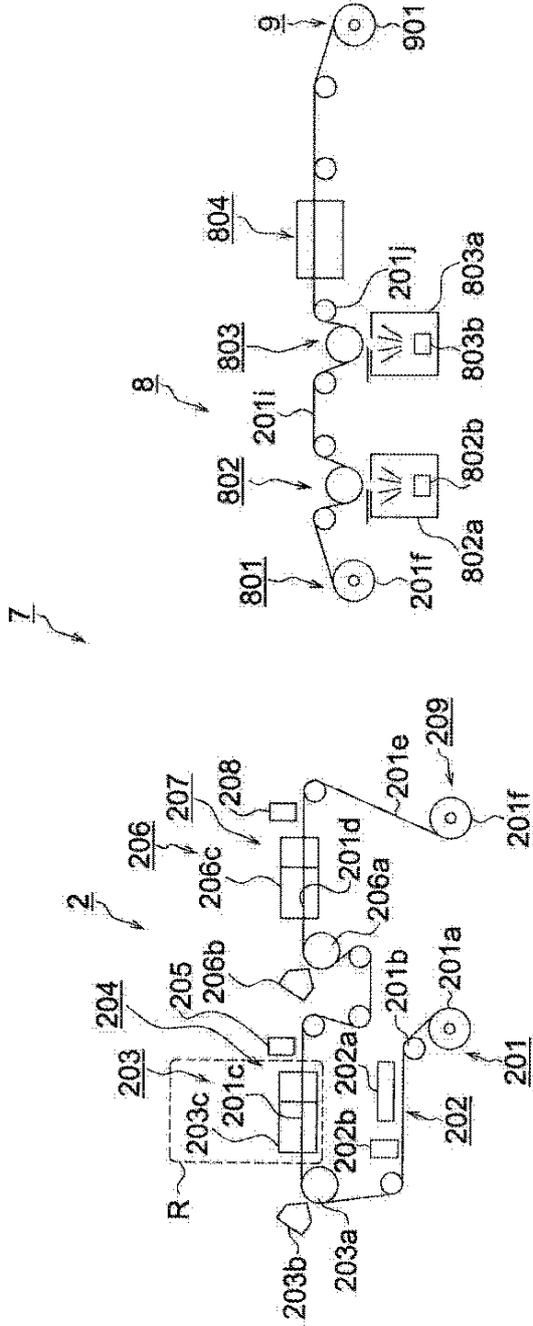
(b)



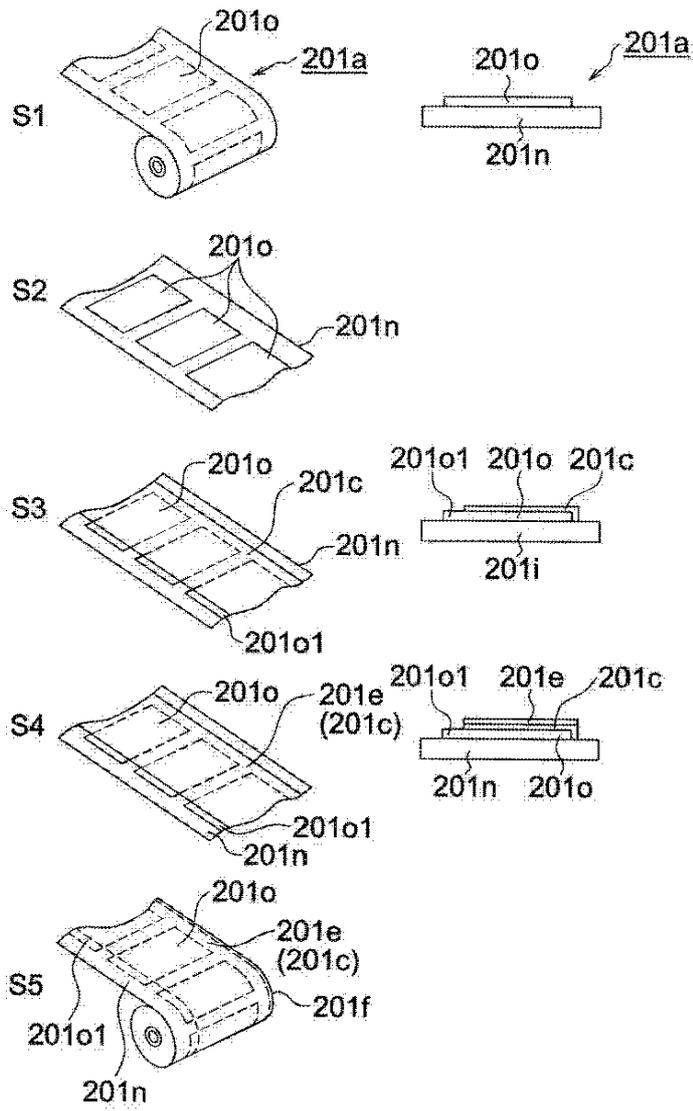
【図 3】



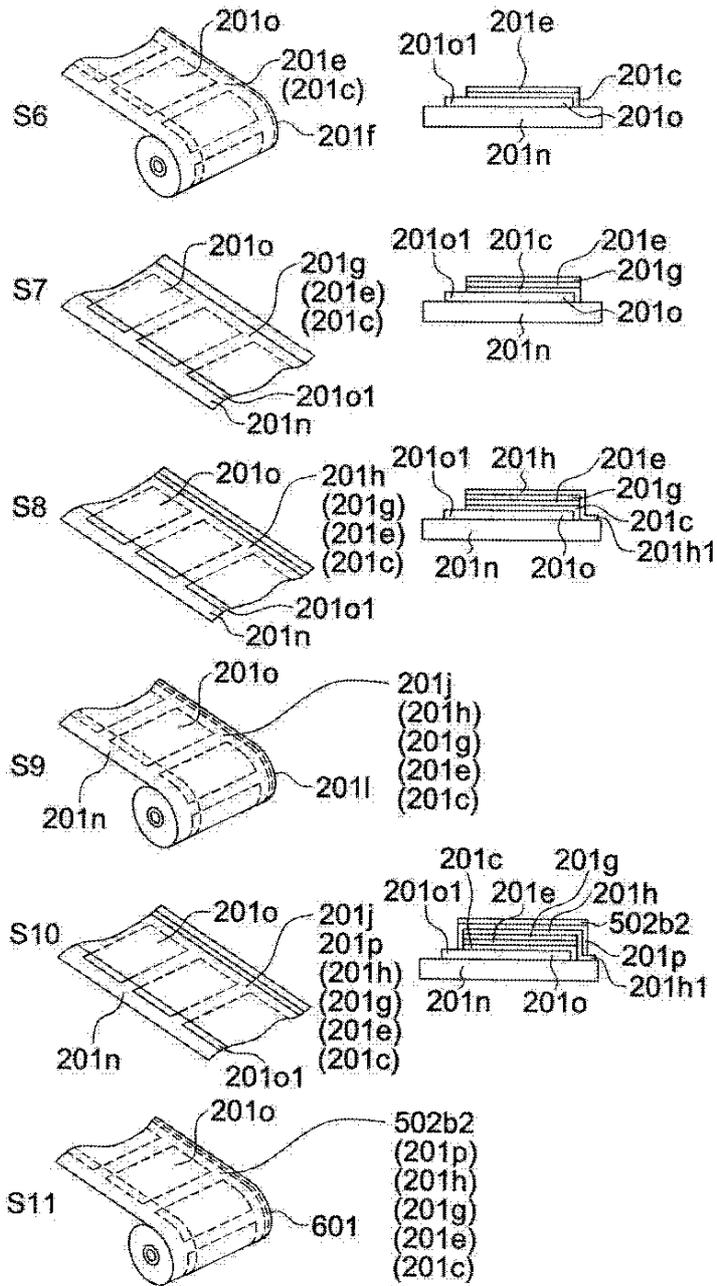
【図4】



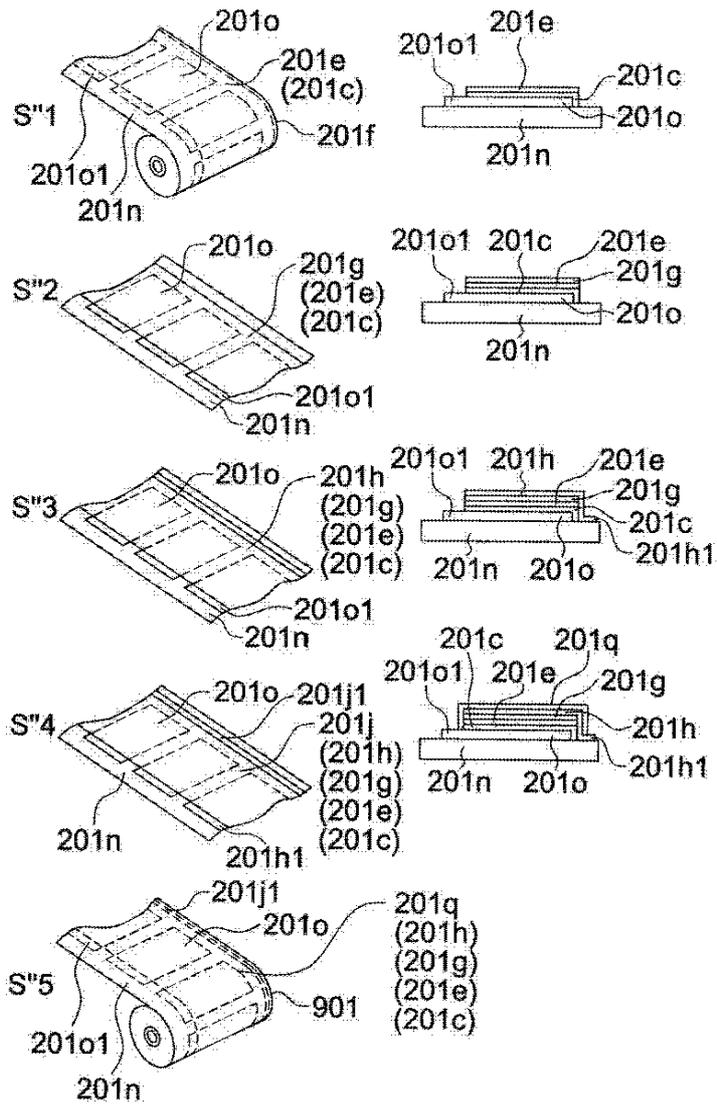
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/303225
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>H01L51/50(2006.01), B05D7/00(2006.01), H05B33/10(2006.01)</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>H01L51/50(2006.01), B05D7/00(2006.01), H05B33/10(2006.01)</b>		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-6875 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 12 January, 2001 (12.01.01), Claims 1, 9; Column 6, lines 8 to 12; Par. Nos. [0033], [0040] to [0042] (Family: none)	1-8,10-15 9
X Y	JP 2003-509817 A (3M Innovative Properties Co.), 11 March, 2003 (11.03.03), Claims 5, 7, 10; Par. Nos. [0033] to [0034] & US 6593690 B1	1-8,10-15 9
X Y	JP 2003-77669 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 14 March, 2003 (14.03.03), Claim 6; Par. Nos. [0013] to [0014], [0022] (Family: none)	1-8,10-15 9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 23 March, 2006 (23.03.06)		Date of mailing of the international search report 04 April, 2006 (04.04.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-77467 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), Claims 5, 9; Par. Nos. [0014], [0047] (Family: none)	1-8,10-15 9
Y	JP 2004-305912 A (Seiko Epson Corp.), 04 November, 2004 (04.11.04), Claim 3; Par. Nos. [0004] to [0006], [0021] to [0023] (Family: none)	9
X Y	EP 986112 A2 (Hewlett-Packard Co.), 15 March, 2000 (15.03.00), Fig. 3; Par. Nos. [0024] to [0028] (Family: none)	1-8,10-15 9
X Y	JP 2004-185951 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Fig. 2; Par. Nos. [0012] to [0024] (Family: none)	1-8,10-15 9
X Y	JP 2004-247100 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), Claim 1; Par. No. [0037]; sample b (Family: none)	1-8,10-15 9
A	JP 2004-534676 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH), 18 November, 2004 (18.11.04), Claim 1; Par. Nos. [0015], [0020] & WO 2003/6242 A1	1-15
A	JP 2004-311111 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November, 2004 (04.11.04), Par. Nos. [0060], [0079] (Family: none)	4
P,X P,Y	JP 2005-327667 A (Seiko Epson Corp.), 24 November, 2005 (24.11.05), Par. Nos. [0031], [0058] to [0060]; Fig. 2 (Family: none)	1-8,10-15 9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/303225									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01), B05D7/00(2006.01), H05B33/10(2006.01)											
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 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01), B05D7/00(2006.01), H05B33/10(2006.01)											
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									
X Y	JP 2001-6875 A (大日本印刷株式会社) 2001.01.12, 請求項1及び9, 第6欄第8行~第12行 , 段落【0033】【0040】~【0042】 (ファミリーなし)	1-8, 10-15 9									
X Y	JP 2003-509817 A (スリーエム イノベイティブ プロパティーズ カンパニー) 2003.03.11 請求項5, 7, 10, 段落【0033】~【0034】 & US 6593690 B1	1-8, 10-15 9									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 23.03.2006		国際調査報告の発送日 04.04.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 里村 利光 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	2V 9314								

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/303225

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
X Y	J P 2003-77669 A (凸版印刷株式会社) 2003.03.14, 請求項6, 段落【0013】～【0014】 【0022】 (ファミリーなし)	1-8,10-15 9
X Y	J P 10-77467 A (住友化学工業株式会社) 1998.03.24, 請求項5, 9, 段落【0014】【0047】 (ファミリーなし)	1-8,10-15 9
Y	J P 2004-305912 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.11.04, 請求項3, 段落【0004】～【0006】 【0021】～【0023】 (ファミリーなし)	9
X Y	E P 986112 A2 (Hewlett-Packard Company) 2000.03.15, Fig.3, 段落【0024】～【0028】 (ファミリーなし)	1-8,10-15 9
X Y	J P 2004-185951 A (大日本印刷株式会社) 2004.07.02, 第2図, 段落【0012】～【0024】 (ファミリーなし)	1-8,10-15 9
X Y	J P 2004-247100 A (東海ゴム工業株式会社) 2004.09.02, 請求項1, 段落【0037】サンプルb (ファミリーなし)	1-8,10-15 9
A	J P 2004-534676 A (オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼルシャフト ミッ ト ベシユレンクテル ハフツング) 2004.11.18, 請求項1, 段落【0015】【0020】 & WO 2003/6242 A1	1-15
A	J P 2004-311111 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.11.04, 段落【0060】【0079】 (ファミリーなし)	4
P, X P, Y	J P 2005-327667 A (セイコーエプソン株式会社) 2005.11.24, 段落【0031】【0058】～【0060】 第2図 (ファミリーなし)	1-8,10-15 9

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)

## フロントページの続き

(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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 飛沢 誠一

日本国東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC45 DD17 FF05 FF07 FF16 FF17 GG06

GG22 GG28 GG35

4D075 AC72 AC80 AC84 AC94 BB24Z BB46X BB49X BB81X BB95Z DA04

DB31 DC24 EC07

(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)	形成有机化合物层的方法，有机EL元件的制造方法，有机EL元件		
公开(公告)号	<a href="#">JPWO2006100868A1</a>	公开(公告)日	2008-08-28
申请号	JP2007509168	申请日	2006-02-23
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	高嶋伸彦 高嶋洋祐 村山真昭 飛沢誠一		
发明人	高嶋 伸彦 ▲高▼島 洋祐 村山 真昭 飛沢 誠一		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50 B05D7/00 B05D7/04		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0002		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A B05D7/00.H B05D7/04		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC45 3K107/DD17 3K107/FF05 3K107/FF07 3K107/FF16 3K107/FF17 3K107/GG06 3K107/GG22 3K107/GG28 3K107/GG35 4D075/AC72 4D075/AC80 4D075/AC84 4D075/AC94 4D075/BB24Z 4D075/BB46X 4D075/BB49X 4D075/BB81X 4D075/BB95Z 4D075/DA04 4D075/DB31 4D075/DC24 4D075/EC07		
优先权	2005079146 2005-03-18 JP		
其他公开文献	JP5157440B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供一种在不增加成本的情况下实现高质量和高生产率的用于生产有机EL器件的形成有机化合物层的方法。生产有机EL器件的相关工艺；以及相关的有机EL器件。提供了一种通过使用包括供给部，涂布/干燥部和回收部的制造装置来形成有机EL元件的有机化合物层的方法，其特征在于，带状的柔性支撑体(A)具备：包括具有卷状的第一电极的正极层被供给至供给部。所述生产设备具有至少一个单元的涂布/干燥部，所述一个单元包括能够通过湿式涂布机在大气压下形成用于形成有机化合物层的涂膜的涂布部和能够形成的干燥部。大气压下的有机化合物层；并且通过涂覆/干燥部在正极层上形成至少一层有机化合物层，从而获得条状的柔性支撑体(B)，其以卷筒状卷绕在回收部的卷绕芯上。

試料No.	搬送速度のパラツキ (%)	発光輝度ムラ
101	0.1	○
102	0.2	○
103	1.0	○
104	3.0	○
105	5.0	○
106	8.0	○
107	10.0	○
108	11.0	△