

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4853010号
(P4853010)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	C
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/12	E
G09F 9/30 (2006.01)	H05B 33/14	A
H01L 27/32 (2006.01)	H05B 33/22	B
	H05B 33/22	D

請求項の数 9 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-361626 (P2005-361626)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成17年12月15日(2005.12.15)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2007-165171 (P2007-165171A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(43) 公開日	平成19年6月28日(2007.6.28)	(74) 代理人	110000925
審査請求日	平成20年12月8日(2008.12.8)		特許業務法人信友国際特許事務所
		(72) 発明者	柏木 寛司
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		審査官	川村 大輔

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および有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極、陰極間に燐光を発光する複数の発光層を有し、該複数の発光層が少なくとも3種の燐光ドーパントを有し、得られる光が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも1つの発光層が陽極側から、エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層、エレクトロンアクセプターを含有する電子阻止層、発光層、エレクトロドナーを含有する正孔阻止層、エレクトロドナーを含有する電子輸送層の順に積層され、かつ、各層を構成する材料は、下記式(1-1)~(2-3)を満たす材料から構成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

- (1-1) $E a^{A / H T L} > E a^{H T L}$
- (1-2) $E a^{A / E B L} > E a^{E B L}$
- (1-3) $E a^{E M} > E a^{E B L}$
- (2-1) $I p^{D / E T L} < I p^{E T L}$
- (2-2) $I p^{D / H B L} < I p^{H B L}$
- (2-3) $I p^{E M} < I p^{H B L}$

但し、前記式における各項は各層を形成する材料における、E aは電子親和力、I pはイオン化ポテンシャルを表す。また、各項の値は全て絶対値を表し、H T Lは正孔輸送層を形成する材料、E T Lは電子輸送層を形成する材料、A / H T Lは正孔輸送層中のエレクトロンアクセプター、A / E B Lは電子阻止層中のエレクトロンアクセプター、D / H B

Lは正孔阻止層中のエレクトロンドナー、D/E TLは電子輸送層中のエレクトロンドナー、HBLは正孔阻止層を形成する材料、EBLは電子阻止層を形成する材料、EMは発光層中のホスト化合物におけるそれぞれの値であることを示す。

【請求項2】

前記エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層とエレクトロンアクセプターを含有する電子阻止層の少なくともアクセプター以外の材料は、異なることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記エレクトロンドナーを含有する電子輸送層とエレクトロンドナーを含有する正孔阻止層の少なくともドナー以外の材料は、異なることを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項4】

少なくとも1つの発光層が前記電子阻止層及び正孔阻止層と隣接することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

前記エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層と前記電子阻止層が隣接するか、又は前記エレクトロンドナーを含有する電子輸送層と前記正孔阻止層が隣接することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、素子を構成する各層は、各層が含有する全材料のうち、少なくとも80質量%以上は、100以上のガラス転移温度(Tg)を有する材料であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項7】

前記複数の発光層は、赤色、緑色、青色の3色の発光層からなることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

陽極及び陰極にそれぞれ最も近接した異なる発光層間の、該発光層を含む膜厚が、5～30nmであることを特徴とする請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】

請求項7または8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、前記有機エレクトロルミネッセンス素子からの発光が白色光であり、該白色光を、青色フィルタ、緑色フィルタ、赤色フィルタを介して、青色光、緑色光、赤色光を得るようにしたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

40

【背景技術】

【0002】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子(無機EL素子)や有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子ともいう)が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起

50

子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0004】

これらの利点を更に向上するために、励起子の生成効率を高め、かつ駆動電圧を下げる手段として、電子阻止層、正孔阻止層及びキャリアドナーやアクセプターを含有するキャリア輸送層から構成する方法が提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、これらは、単色の実施例のみであり、白色化は記載されておらず、更に発光効率が高い燐光の利用は示唆されておらず、特に駆動電圧の低下に関しては、未だ不十分なレベルであった。

10

【0005】

また、発光層よりも卑のHOMOを有する非発光層を発光層の陽極側に設け、かつ発光層よりも貴のLUMOを有する非発光層を発光層の陰極側に設けることによって、発光層へのキャリア注入量を増大させることにより、高輝度化を達成する方法が提案されているが（特許文献2参照）、これにより励起子の生成効率が高まるとは限らず、両極間のキャリアの移動量が増すのみであり、逆に発光効率の低下を引き起こす場合が多い。

【0006】

したがって、今後の実用化に向けた有機EL素子には、更なる低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

20

【特許文献1】特開2000-196140号公報

【特許文献2】特表2005-510025号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明の目的は、低消費電力で、効率よく高輝度に発光する白色発光の有機EL素子を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記課題は以下の手段によって達成される。

30

【0009】

1. 支持基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極、陰極間に燐光を発光する複数の発光層を有し、該複数の発光層が少なくとも3種の燐光ドーパントを有し、得られる光が白色である有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも1つの発光層が陽極側から、エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層、エレクトロンアクセプターを含有する電子阻止層、発光層、エレクトロンドナーを含有する正孔阻止層、エレクトロンドナーを含有する電子輸送層の順に積層され、かつ、各層を構成する材料は、下記式（1-1）～（2-3）を満たす材料から構成されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$(1-1) \quad E a^{A / H T L} > E a^{H T L}$$

40

$$(1-2) \quad E a^{A / E B L} > E a^{E B L}$$

$$(1-3) \quad E a^{E M} > E a^{E B L}$$

$$(2-1) \quad I p^{D / E T L} < I p^{E T L}$$

$$(2-2) \quad I p^{D / H B L} < I p^{H B L}$$

$$(2-3) \quad I p^{E M} < I p^{H B L}$$

但し、前記式における各項は各層を形成する材料における、Eaは電子親和力、Ipはイオン化ポテンシャルを表す。また、各項の値は全て絶対値を表し、HTLは正孔輸送層を形成する材料、ETLは電子輸送層を形成する材料、A/HTLは正孔輸送層中のエレクトロンアクセプター、A/EBLは電子阻止層中のエレクトロンアクセプター、D/HBLは正孔阻止層中のエレクトロンドナー、D/ETLは電子輸送層中のエレクトロンドナ

50

一、HBLは正孔阻止層を形成する材料、EBLは電子阻止層を形成する材料、EMは発光層中のホスト化合物におけるそれぞれの値であることを示す。

【0010】

2. 前記エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層とエレクトロンアクセプターを含有する電子阻止層の少なくともアクセプター以外の材料は、異なることを特徴とする前記1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0011】

3. 前記エレクトロンドナーを含有する電子輸送層とエレクトロンドナーを含有する正孔阻止層の少なくともドナー以外の材料は、異なることを特徴とする前記1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0012】

4. 少なくとも1つの発光層が前記電子阻止層及び正孔阻止層と隣接することを特徴とする前記1～3のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0013】

5. 前記エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層と前記電子阻止層が隣接するか、又は前記エレクトロンドナーを含有する電子輸送層と前記正孔阻止層が隣接することを特徴とする前記1～4のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0014】

6. 前記1～5のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、素子を構成する各層が含有する全材料のうち、少なくとも80質量%以上は、100以上のガラス転移温度(Tg)を有する材料であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0015】

7. 前記複数の発光層は、赤色、緑色、青色の3色の発光層からなることを特徴とする前記1～6のいずれか1項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0017】

8. 陽極及び陰極にそれぞれ最も近接した異なる発光層間の、該発光層を含む膜厚が、5～30nmであることを特徴とする前記7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0018】

9. 前記7または8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、前記有機エレクトロルミネッセンス素子からの発光が白色光であり、該白色光を、青色フィルタ、緑色フィルタ、赤色フィルタを介して、青色光、緑色光、赤色光を得るようにしたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【発明の効果】

【0019】

本発明の第一の目的は、低電力で高輝度かつカラーバランスに優れた白色光を取り出せる有機エレクトロルミネッセンス素子にあり、また該素子を用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することであり、本発明の第二の目的は、カラーフィルターとの組合せにより色再現性に優れたディスプレイを実現する白色バックライトを提供することである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について順次説明する。

【0021】

《有機エレクトロルミネッセンス素子》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

【0022】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子とは、基板上に、少なくとも陽極、陰極及び該陽極、陰極間に、燐光を発光する少なくとも1つの発光層を含む複数の発光層、正孔

10

20

30

40

50

輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、及び電子輸送層を含む層から構成される。

【0023】

本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子は、好ましくは、前記複数の発光層が白色を構成するように、各発光層が選択されており、より好ましくは複数の発光層は、それぞれ赤色、緑色、青色の3色の発光層からなり、これにより白色発光するものである。通常、発光色は、発光極大波長が430nm～480nmの範囲にある発光を青色、510nm～550nmの範囲にある発光を緑色、600nm～640nmの範囲にある発光を赤色と区分する。

【0024】

《有機エレクトロルミネッセンス素子の発光、正面輝度、色度》

10

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子や該素子に係る化合物の発光色は、「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。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における白色とは、2視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、CIE1931表色系の色度が $x = 0.33 \pm 0.07$ 、 $y = 0.33 \pm 0.07$ の領域内にあることが特徴である。

【0025】

《光取り出し及び/又は集光シート》

特にバックライト用の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、通常、全方位に光が放射され視野角が変わっても明るさが変わらないような特性が望ましいが、使用形態によっては、正面輝度をより高くし、大きな視野角(斜め方向から観察する角度)においては輝度を低下させることが望ましい。そのために、有機エレクトロルミネッセンス素子の上に、放射角を制御する拡散板、プリズムシート等が組み合わされることが好ましい。

20

【0026】

通常、基板(ガラス基板、樹脂基板など)から光を放射するような有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層から放射された光の一部が基板と空気との界面において全反射を起こし、光を損失するという問題が発生する。この問題を解決するために、基板の表面にプリズムやレンズ状の加工を施す、もしくは基板の表面にプリズムシートやレンズシートを貼り付けることにより、全反射を抑制して光の取り出し効率を向上させる。

30

【0027】

以下に、光取り出し及び/又は集光シートの好ましい形態を説明するが、本発明では目的効果を損なわない範囲内であれば、これらを用いて光取り出し効率を向上させることが出来る。

【0028】

(1) ガラス基板の上に拡散板とプリズムシートを置く構成

例えば、ガラス基板/透明導電膜/有機発光層/電極/封止層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、ガラス基板の発光層とは反対側の基板表面に接するように第1の拡散板を置く。拡散板に接するように第1のレンズシート(例えば、3M製BEF II)をレンズ面がガラス基板と反対側に向くように配置し、さらに第2のレンズシートをレンズのストライプが第1のレンズのストライプと直交し、かつそのレンズ面がガラス基板と反対側に向くように配置する。次に第2のレンズシートに接するように第2の拡散板を配置する。第1ならびに第2のレンズシートの形状としては、PET基材上にアクリル樹脂で頂角90度、ピッチ50 μ mの状のストライプが形成されたものである。頂角が丸みを帯びた形状(3M製RBEF)、ピッチをランダムに変化させた形状(3M製BEF III)、その他類似の形状であっても良い。第1の拡散板としては、約100 μ mのPET基材上に光を拡散するビーズを混ぜた膜を形成したもので、透過率は約85%で、ヘイズ値は約75%である。第2の拡散板としては、約100 μ mのPET基材上に光を拡散するビーズを混ぜた膜を形成したもので、透過率は約90%で、ヘイズ値は約30%である。ガラス基板に接して配置する拡散板は、ガラス基板に光学接着剤を介し

40

50

て接着されていても良い。また、ガラス基板表面に光を拡散する層を直接塗布する、もしくはガラス基板の表面に光を拡散するための微細な構造が設けられたものであってもよい。以上、ガラス基板で説明したが、基板は樹脂基板であってもよい。

【0029】

(2) 基板の表面にマイクロレンズアレイを形成する場合

ガラス基板/透明導電膜/有機発光層/電極/封止層からなる有機エレクトロルミネセンス素子において、ガラス基板の有機発光層が設けられた面とは反対側の表面にマイクロレンズアレイシートを光学接着剤を介して貼り付ける。マイクロレンズアレイシートは、各々50 μ mの四角垂(ピラミッドの形状)でその頂角が90度のマイクロレンズを、50 μ mピッチで整列させた形状をしている。シートの製造方法としては、マイクロレンズアレイの母型となる金属の金型と、0.5mmのスペーサをはさんで設置されたガラス平板の間にUV硬化樹脂を注入し、ガラス基板からUV露光することで樹脂を硬化させてマイクロレンズアレイシートを得る。ここで、各々のマイクロレンズの形状としては、円錐形状、三角錐形状、凸レンズ形状等を適用可能である。ガラス基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付ける構造として説明したが、樹脂基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付けるでもよい。また、マイクロレンズアレイシートのマイクロレンズアレイが設けられた面と反対面に透明電極/有機発光層/電極/封止層を設ける、という構成でもよい。

10

【0030】

(3) 基板の表面にマイクロレンズアレイシートを下向きに接着する構造

ガラス基板/透明導電膜/有機発光層/電極/封止層からなる有機エレクトロルミネセンスデバイスにおいて、ガラス基板の有機発光層が設けられた面とは反対側の表面にマイクロレンズアレイシートを、マイクロレンズの凹凸面がガラス基板側に向くように光学接着剤を介して貼り付ける。マイクロレンズアレイシートは、各々一辺が50 μ mの四角垂形状の頂点を平坦にした構造をしたマイクロレンズをピッチ50 μ mで整列した形状をしている。平坦となった頂点部分がガラス基板の表面に接着される。ここで、各々のマイクロレンズの形状としては、円錐形状、三角錐形状、凸レンズ形状等を適用可能である。ガラス基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付ける構造として説明したが、樹脂基板にマイクロレンズアレイシートを貼り付けてもよい。

20

【0031】

光取り出し効率を更に高めるためには、透明電極と透明基板の間に低屈折率層を挿入することが好ましい。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。またさらに1.35以下であることが好ましい。また、低屈折率媒質の厚みは、光の媒質中の波長よりも長い厚み、好ましくは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。以下に本発明の低屈折率層の例を説明するが、本発明では目的効果を損なわない範囲内であれば、これらに限定されない。

30

40

【0032】

(1) 中空シリカを分散させる場合

ゾル-ゲル法により中空シリカを分散させ低屈折率層を形成したガラス基板の作成方法を説明する。ガラス基板上に以下の手順で低屈折率層を形成することができる。原料化合物として金属アルコキシド(正珪酸四エチルSi(OC₂H₅)₄[略してTEOS])、溶媒としてエタノール、触媒として酢酸、それに加水分解に必要な水を加えた調合液に、低屈折率材料(触媒化成工業製、シリカ粒子(屈折率1.35))をイソプロピルアルコールに加えた液を混合させ、数十に保って加水分解と重縮合反応を起こさせ、液体のゾルを生成する。作成されたゾルをスピコートでガラス基板上に塗布して反応させるとゲ

50

ルとして固化する。これをさらに150度の雰囲気中で乾燥させて乾燥ゲルとし、その時の膜厚が0.5 μmとなるように、溶液の調合とスピコート条件を設定する。その結果、膜厚0.5 μm、屈折率1.37の低屈折率層が形成される。ここで、溶液の塗布方法としてスピコートと記述したがディップコート他、均一な膜厚を得られる手法であればよい。基板としてガラス基板の例を示したが、プロセス温度が150度以下であるので、樹脂基板の上に直接塗布することも可能である。また、原料化合物や低屈折率材料としてさらに低い屈折率を選択し、得られる低屈折率層の屈折率が1.37以下にすることでさらなる効果が期待できる。膜厚については0.5 μm以上が望ましく、1 μm以上であればさらに好ましい。

【0033】

中空シリカの作製は、例えば、特開2001-167637号公報、特開2001-233611号公報、特開2002-79616号公報等に記載されている。

【0034】

(2) シリカエアロゲルの場合

透明低屈折率層は、シリコンアルコキシドのゾルゲル反応により形成される湿潤ゲルを超臨界乾燥することによって得られるシリカエアロゲルによって形成される。シリカエアロゲルとは、均一な超微細構造を持った光透過性の多孔質体である。テトラメトキシシランのオリゴマーとメタノールを混合してA液を調製し、また水、アンモニア水、メタノールを混合してB液を調製した。A液とB液を混合して得たアルコキシシラン溶液を、基板2上に塗布する。アルコキシシランをゲル化させた後、水、アンモニア水、メタノールの養生溶液中に浸漬し、室温にて1昼夜養生する。次に、養生を行なった薄膜状のゲル状化合物を、ヘキサメチルジシラザンのイソプロパノール溶液中に浸漬し、疎水化処理をし、その後、超臨界乾燥を行って、シリカエアロゲルを形成する。

【0035】

(3) 多孔質シリカの場合

低屈折率材料として、撥水性を有するヘキサメチルジシロキサンやヘキサメチルジシラザンを含む低比誘電率物質の溶液を、基板上に塗布して成膜を行う。ここで用いる低比誘電率物質の溶液には、ヘキサメチルジシロキサンやヘキサメチルジシラザンのような撥水性の物質以外にも、必要に応じてアルコールや酢酸ブチルなどを添加物として加えても良い。そして、焼成処理などにより、上記低比誘電率物質の溶液中の溶媒や水、酸またはアルカリ触媒や界面活性剤などを蒸発させながら多孔質シリカ材料から成る低屈折率膜を形成する。これを洗浄し、低屈折率膜を得る。

【0036】

この様に基板上に低屈折率膜を形成した後、低屈折率膜上に、直接、又は、例えばRFスパッタ法等によりSiO₂膜からなる透明絶縁膜で中間層を形成し、その後、中間層の上にDCスパッタ法によりITO膜の成膜を行い、透明電極付き基板とする。

【0037】

また、更に光取り出し効率を高めるためには、例えば、特開平11-283751号、特願2005-48686号明細書等に記載されたように、全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法を併用するのが好ましい。例えば、ガラス基板上に回折格子を形成する。

【0038】

この方法は、回折格子が1次の回折や、2次の回折といったいわゆるブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち、層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、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、発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な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。

10

20

30

40

50

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。回折格子を導入する位置としては前述のとおり、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）でも良いが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。このとき、回折格子の周期は、増幅する光の媒質中の波長の約 $1/2 \sim 3$ 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、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

【0039】

例えば、ガラス基板上に回折格子を形成するには、ガラス基板を洗浄後、表面にポジ型のレジストを塗布する。次にレジスト上に基板垂直方向から 度の角度で対向するように互いにコヒーレントな波長 の2つの平行光を照射する。このとき、レジストにはピッチ d の干渉縞が形成される。ここで、 $d = \lambda / (2 \cos \theta)$ となる。波長 488 nm のアルゴンレーザを用いると、フォトリソグラフィのピッチとして 300 nm を作製するとき、2つの光束ともに基板に垂直な方向から角度 35.6 度で露光すると、ピッチ 300 nm の第1の干渉縞が形成される。次に基板を基板の面内に 90 度回転させて、第1の干渉縞に直交するように第2の干渉縞を形成する。露光する光束をそのまま維持しておけばピッチ 300 nm で第2の干渉縞が形成される。レジストには2つの干渉縞が重畳されて露光され、格子状の露光パターンが形成される。露光パワーと現像条件を適切に設定することにより、2つの干渉縞が重なりあって強く露光された部分のみレジストが除去されるように現像する。ガラス基板上には縦横のピッチが各々 300 nm の格子の重なりあった部分にはほぼ円形にレジストが除去されたようなパターンが形成される。円の直径は、例えば、 220 nm とする。次にドライエッチングを施すことによりレジストが除去された部分に深さ 200 nm の孔を形成する。その後レジストを除去しガラス基板を洗浄する。以上により、表面に深さ 200 nm 、直径 220 nm の孔が縦横 300 nm ピッチの正方格子の頂点に並んだガラス基板が形成される。次に、穴の底から測って膜厚 300 nm 程度のITO膜をバイアスパッタリングにより成膜し、バイアスパッタリングの条件を適切にコントロールすることで、表面の凹凸を 50 nm 以下に平坦にすることができる。以上のように作成されたITO付きのガラス基板の表面に研磨を施すことで、有機EL用のITO付きガラス基板が形成される。ガラス基板にフォトリソグラフィを塗布してパターンニングし、ガラス基板をエッチングする方法のほか、同様の手法でガラス型を形成し、ガラス基板上にUV硬化のレジストをナノインプリントの手法で転写してガラス基板をエッチングする方法も可能である。また、ガラス基板に形成されたパターンをニッケル電鍍などの手法で金型に転写し、その金型をナノインプリントの手法で樹脂に転写したものを基板として用いることで、樹脂基板でも本発明を実施することが可能である。

【0040】

上記のような光取り出し及び/又は集光シートを用いた有機EL素子においては、正面輝度増幅率が高められている。このようにして取り出された光は、前記の2視野角正面輝度を上記方法により測定したときに、CIE 1931表色系の色度で $x = 0.33 \pm 0.07$ 、 $y = 0.33 \pm 0.07$ の領域内にある所謂白色光であるように調整される。

【0041】

通常、発光色は 420 nm 以上 500 nm 未満の発光を青色、 500 nm 以上 550 nm 未満の発光を緑色、 600 nm 以上 650 nm 未満の発光を赤色に区分する。従って、発光する材料（実質的にドーパント）によっても異なるが、本発明において、光取り出し及び/又は集光シートが無い場合の有機エレクトロルミネッセンス素子の正面輝度ピーク値は、該シートがある場合に対して、定性的には青色が最も小さい比率となる。

【0042】

連続駆動等における寿命においては、一般的に青色が律速になるので、このような光取り出し及び/又は集光シートを用いた場合、有機エレクトロルミネッセンス素子においてより高寿命が可能となる。また、駆動電圧の制約となるのは、HOMOとLUMOのエネルギーギャップが最も大きい青色であるため、前記光取り出しを向上させた有機EL素子は、

青色の正面輝度が少なくても済む設計となり、駆動電圧を下げる事が可能となる。

【0043】

即ち、青色発光層の膜厚が薄くでき、かつ駆動電圧が下げられるため、光取り出し及び/又は集光シートがない場合に比べ、高寿命が可能となり、この組み合わせにより、トータルで白色光を得るようにすることができる。

【0044】

ここにおいて、光取り出し及び/又は集光シートによる正面輝度の増幅率は、分光放射輝度計(例えば、CS-1000(コニカミノルタセンシング社製))等を用い、正面からの発光輝度(2視野角正面輝度)を、光取り出し及び/又は集光シートがある状態ともたない状態で、発光面からの法線に分光放射輝度計の光軸が一致するようにして、必要な可視光波長範囲で測定、積算し比をとればよい。

10

【0045】

次いで、本発明の有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の構成について説明する。

【0046】

《層構成》

本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、支持基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極、陰極間に燐光を発光する複数の発光層を有し、得られる光が白色であって、少なくとも1つの発光層は陽極側から、正孔輸送層、電子阻止層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極の順に積層された構成をとっている。

20

【0047】

本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子の構成層である複数の発光層としては、発光極大波長が各々、青色430nm~480nm、緑色510nm~550nm、青色600nm~640nmの範囲にある発光スペクトルの異なる少なくとも2層以上の複数の層を含み、好ましくは3層以上であり、より好ましくは、前記の範囲に発光スペクトルを有する青色、緑色、赤色の3色の発光層からなる。

【0048】

以上の構成を有する本発明における層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0049】

30

(i)陽極/正孔輸送層/電子阻止層/発光層ユニット/正孔阻止層/電子輸送層/陰極

(ii)陽極/正孔輸送層/電子阻止層/発光層ユニット/正孔阻止層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極

(iii)陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/電子阻止層/発光層ユニット/正孔阻止層/電子輸送層/陰極

(iv)陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/電子阻止層/発光層ユニット/正孔阻止層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極

ここで、発光層ユニットとは、発光極大波長が各々430nm~480nm、510nm~550nm、600nm~640nmの範囲にある少なくとも2層の複数の発光層を有するものを発光層ユニットとする。また、該ユニットは、各発光層間に非発光性の中間層を有していることが好ましい。例えば、前記発光層ユニットの代表例を以下に例示する。発光層ユニットが電子阻止層及び正孔阻止層で挟まれることが好ましいが、本発明の請求項を満たすならば、これらに限定されない。

40

【0050】

(iv-i)陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/電子阻止層/発光層-1/中間層/発光層-2/正孔阻止層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極

(iv-ii)陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/電子阻止層/発光層-1/正孔阻止層/発光層-2/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極

(iv-iii)陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/発光層-1/電子阻止層/発光層

50

- 2 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

(iv - iv) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 - 1 / 中間層 / 発光層 - 2 / 中間層 / 発光層 - 3 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

(iv - v) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 電子阻止層 / 発光層 - 1 / 正孔阻止層 / 発光層 - 2 / 中間層 / 発光層 - 3 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

(iv - vi) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 - 1 / 中間層 / 発光層 - 2 / 電子阻止層 / 発光層 - 3 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 / 陰極

本発明に係わる有機エレクトロルミネッセンス素子は、白色発光素子であり、支持基板上に少なくとも陽極、陰極、及び該陽極、陰極間に燐光を発光する複数の発光層を有し、少なくとも1つの発光層が陽極側から、エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層、エレクトロンアクセプターを含有する電子阻止層、発光層、エレクトロンドナーを含有する正孔阻止層、エレクトロンドナーを含有する電子輸送層の順に積層され、かつ、各層を構成する材料は、下記式(1 - 1) ~ (2 - 3)を満たす材料から構成されている。

$$(1 - 1) \quad E a^{A/HTL} > E a^{HTL}$$

$$(1 - 2) \quad E a^{A/EBL} > E a^{EBL}$$

$$(1 - 3) \quad E a^{EM} > E a^{EBL}$$

$$(2 - 1) \quad I p^{D/ETL} < I p^{ETL}$$

$$(2 - 2) \quad I p^{D/HBL} < I p^{HBL}$$

$$(2 - 3) \quad I p^{EM} < I p^{HBL}$$

上記の式における各項は各層を形成する材料における、 $E a$ は電子親和力、 $I p$ はイオン化ポテンシャルを表す。また、各項の値は全て絶対値を表し、 HTL は正孔輸送層を形成する材料、 ETL は電子輸送層を形成する材料、 A/HTL は正孔輸送層中のエレクトロンアクセプター、 A/EBL は電子阻止層中のエレクトロンアクセプター、 D/HBL は正孔阻止層中のエレクトロンドナー、 D/ETL は電子輸送性中のエレクトロンドナー、 HBL は正孔阻止層を形成する材料、 EBL は電子阻止層を形成する材料、 EM は発光層中のホスト化合物におけるそれぞれの値であることを示す。

【0051】

正孔輸送層および電子阻止層がエレクトロンアクセプターを、また正孔阻止層及び電子輸送層がエレクトロンドナーをそれぞれ含有することによって、発光層における正孔と、エレクトロンの再結合確率が向上し、発光効率が向上する。

【0052】

但し、このような構成において、再結合確率を向上させ、発光効率を向上させるには、正孔輸送層を形成する材料、電子阻止層を形成する材料、発光層中のホスト材料、正孔輸送層中のエレクトロンアクセプター、又、電子阻止層中のエレクトロンアクセプター、の電子親和力 $E a$ 、また、発光層中のホスト材料、正孔阻止層を形成する材料、電子輸送層を形成する材料、正孔阻止層中のエレクトロンドナー、電子輸送層中のエレクトロンドナー、の各イオン化ポテンシャル $I p$ の値(各々は全て絶対値で表す)が、前記式(1 - 1) ~ (2 - 3)を満たす必要がある。

【0053】

即ち、正孔輸送層中のエレクトロンアクセプターの電子親和力 $E a^{A/HTL}$ は、正孔輸送層を形成する材料の電子親和力 $E a^{HTL}$ よりも大きく、また、電子阻止層中のエレクトロンアクセプターの電子親和力 $E a^{A/EBL}$ は、電子阻止層を形成する材料の電子親和力 $E a^{HBL}$ よりも大きい必要があり、また、電子輸送層中のエレクトロンドナーのイオン化ポテンシャル $I p^{D/ETL}$ は、電子輸送層を形成する材料のイオン化ポテンシャル $I p^{ETL}$ よりも小さいことが必要であり、また、正孔阻止層中のエレクトロンドナーのイオン化ポテンシャル $I p^{D/HBL}$ は、正孔阻止層を形成する材料のイオン化ポテンシャル $I p^{HBL}$ よりも小さいことが必要である。これにより正孔輸送層、電子阻止層、また電子輸送層、正孔阻止層の役割をそれぞれ損なうことなく、発光層を挟んでエレクトロンドナーとエレクトロンアクセプターをそれぞれ、正孔輸送層および電子阻止層と、正孔阻止層および電子阻止層に含有させることで、キャリアの発生量が増加する結果、発光効率が向上する。

【 0 0 5 4 】

また、発光層におけるホスト化合物と、電子阻止層を形成する材料については、 $E_a^{EM} > E_a^{EBL}$ 、また同じく発光層ホスト化合物と、正孔阻止層を形成する材料については、 $I_p^{EM} < I_p^{HBL}$ である。

【 0 0 5 5 】

前記正孔輸送層及び電子阻止層中のエレクトロンアクセプター以外の材料、即ち、正孔輸送層を形成する材料と電子阻止層を形成する材料は、正孔輸送材料また電子阻止材料として、異なっていることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

同様に、電子輸送層、正孔阻止層において、エレクトロンドナー以外の前記電子輸送層を形成する材料と正孔阻止層を形成する材料もそれぞれ最適となるよう異なる材料から選ばれることが好ましい。

10

【 0 0 5 7 】

また、前記正孔輸送層また電子阻止層中エレクトロンアクセプターは、同じものを用いても、また、それぞれ前記の式を満たすものであれば、異なったものを用いてもよい。

【 0 0 5 8 】

同様に、前記電子輸送層及び正孔阻止層中エレクトロンドナーは、同じものを用いても、また、それぞれ前記の式を満たす範囲であれば、異なったものを用いてもよい。

【 0 0 5 9 】

ここにおいて、電子阻止層を形成する材料は、発光層とは $E_a^{EM} > E_a^{EBL}$ の関係を有し、発光層からの電子の移動を阻止して発光層中にこれを閉じ込め発光効率の向上に寄与させるものであり、また、同様に、正孔阻止層を形成する材料は、発光層とは、 $I_p^{EM} < I_p^{HBL}$ の関係を有し、発光層からの正孔の移動を抑えて同様に発光効率向上に寄与するものである。

20

【 0 0 6 0 】

前記の関係式にある少なくとも1つの発光層は、前記電子阻止層および正孔阻止層と隣接することで、キャリアの発生量が増加し、また発光層中におけるエレクトロン - 正孔の再結合の効率を高めることが出来好ましい。

【 0 0 6 1 】

また、前記エレクトロンアクセプターを含有する正孔輸送層と前記電子阻止層は隣接するか、又は前記エレクトロンドナーを含有する電子輸送層と前記正孔阻止層は隣接していることが好ましく、これによりキャリアの移動度が向上する。

30

【 0 0 6 2 】

次に、これらの有機EL材料を構成する各材料の、電子親和力、またイオン化ポテンシャルについて説明する。

【 0 0 6 3 】

イオン化ポテンシャル及び電子親和力は真空準位を基準として決定される。

【 0 0 6 4 】

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、電子親和力は、真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

40

【 0 0 6 5 】

本発明では、まず、バンドギャップを、試料化合物をガラス上に100nm蒸着したときの蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長YnmをXeVに換算して求める。このときに、以下の換算式を使用する。

【 0 0 6 6 】

$$Y = 107 / (8065.541 \times X)$$

また、イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定するか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正して求められる。後者の場合は、例えば、飽和甘コウ電

50

極 (SCE) を基準電極として用いたとき、イオン化ポテンシャル = 酸化電位 (vs. SCE) + 4.3 eV で表される ("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985年、98頁)。

【0067】

本発明では、試料化合物のイオン化ポテンシャル I_p は光電子分光法で直接測定した。具体的には、理研計器社製低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」により測定した値とした。

【0068】

電子親和力は、前記バンドギャップの測定から、バンドギャップの定義式である下記式に従って求める。

【0069】

(バンドギャップ) = (イオン化ポテンシャル) - (電子親和力)

本発明において、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する各々の層において、各層を構成する全材料の、少なくとも80質量%以上の材料は、100以上のガラス転移温度 (Tg) を有する材料であることが好ましく、有機エレクトロルミネッセンス素子材料として、Tgの高い材料を用いることで、有機EL素子の有機化合物層 (有機層ともいう)、各層の全体に渡って均質な膜性状が得られ、素子の寿命を向上させることができる。

【0070】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極、電子輸送層及び正孔阻止層を介して注入されてくる電子、また電極、正孔輸送層及び電子阻止層から注入されてくる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。本発明に係る発光層は、発光極大波長が430nm~480nmの範囲にある発光層A、510nm~550nmの範囲にある発光層B、600nm~640nmの範囲にある発光層Cの少なくとも3層の発光層A、B、Cを有していることが好ましいが、2色構成でも構わない。例えば、発光層A及び発光層Bと発光層Cの発光範囲に発光領域がある2色の発光層を選択しても、色再現性は3色構成よりも劣るが白色が得られるからである。

【0071】

また、発光層の数が4層より多い場合には、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。尚、本発明では、発光極大波長が430nm~480nmにある層を青発光層、510nm~550nmにある層を緑発光層、600nm~640nmの範囲にある層を赤発光層と以下称する。発光層の積層順としては、特に制限はないが、少なくとも再結合確率が最も低い発光層が、本発明の電子阻止層及び正孔阻止層で挟まれることが好ましい。この例は青色発光層であることが多い。また各発光層間に非発光性の中間層を有していることが好ましい。発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、且つ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2nm~30nmの範囲に調整することが好ましく、更に好ましくは5nm~25nmの範囲である。発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。各々の発光層の膜厚としては、前述の範囲であれば任意で構わない。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、白色光を得るためには、再結合確率が低い発光層の膜厚が最も厚くなる。また、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430nm~480nmの青発光性化合物と、極大波長510nm~550nmの緑発光性化合物を混合して用いてもよい。

【0072】

次に、発光層に含まれるホスト化合物、発光ドーパント (発光ドーパント化合物ともい

10

20

30

40

50

う)について説明する。

【0073】

(ホスト化合物)

本発明に係る有機EL素子の発光層に含まれるホスト化合物とは、室温(25)におけるリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中の質量比が20%以上であることが好ましい。ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光ドーパントとして用いられるリン光性化合物等を複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。リン光性化合物の種類、ドーパ量を調整することが可能であり、照明、バックライトへの応用もできる。

10

【0074】

本発明に用いられる発光ホスト化合物としては、構造的には特に制限はないが、代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ボラン誘導体(トリアリールボラン誘導体)、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有するもの、または、カルボリン誘導体やジアザカルバゾール誘導体(ここで、ジアザカルバゾール誘導体とは、カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の少なくとも一つの炭素原子が窒素原子で置換されているものを表す。)等が挙げられる。

20

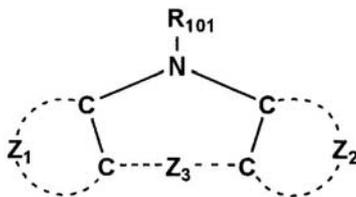
【0075】

本発明に係るホスト化合物としては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましく用いられる。また、前記化合物は発光層の隣接層(例えば、正孔阻止層等)にも好ましく用いられる。

【0076】

【化1】

一般式(1)



30

【0077】

式中、 Z_1 は置換基を有していてもよい芳香族複素環を表し、 Z_2 は、各々置換基を有していてもよい芳香族複素環または芳香族炭化水素環を表し、 Z_3 は2価の連結基または単なる結合手を表す。 R_{101} は水素原子または置換基を表す。前記一般式(1)において、 Z_1 、 Z_2 で表される芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子が更に窒素原子で置換されている環等が挙げられる。更に、前記芳香族複素環は、後述する R_{101} で表される置換基を有していてもよい。前記一般式(1)において、 Z_2 で表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ピフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、

40

50

ナフタセン環、トリフェニレン環、*o*-テルフェニル環、*m*-テルフェニル環、*p*-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラントレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ビレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。更に、前記芳香族炭化水素環は、後述する R_{101} で表される置換基を有してもよい。一般式(1)において、 R_{101} で表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホリル基、オキサゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスル

10

20

30

40

50

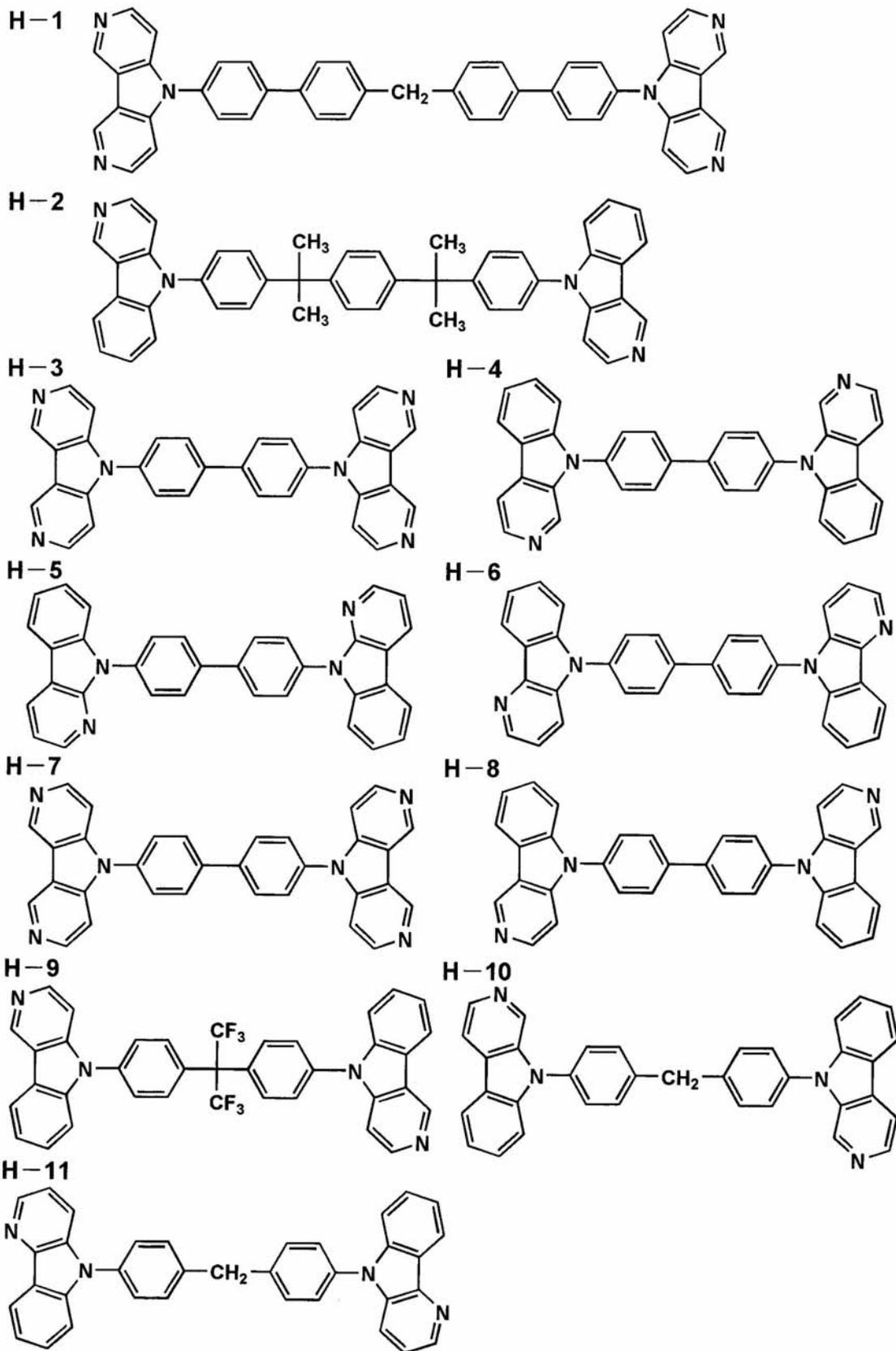
ホニル基、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリアルスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル、2 - ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2 - ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は、上記の置換基によって更に置換されていてもよい。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。好ましい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、フッ化炭化水素基、アリアル基、芳香族複素環基である。2 価の連結基としては、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレンなどの炭化水素基のほか、ヘテロ原子を含むものであってもよく、また、チオフェン - 2 , 5 - ジイル基や、ピラジン - 2 , 3 - ジイル基のような、芳香族複素環を有する化合物(ヘテロ芳香族化合物ともいう)に由来する2 価の連結基であってもよいし、酸素や硫黄などのカルコゲン原子であってもよい。また、アルキルイミノ基、ジアルキルシランジイル基やジアリアルゲルマンジイル基のような、ヘテロ原子を会して連結する基でもよい。単なる結合手とは、連結する置換基同士を直接結合する結合手である。本発明においては、前記一般式(1)の Z_1 が6員環であることが好ましい。これにより、より発光効率を高くすることができる。更に、一層長寿命化させることができる。また、本発明においては、前記一般式(1)の Z_2 が6員環であることが好ましい。これにより、より発光効率を高くすることができる。更に、より一層長寿命化させることができる。更に、前記一般式(1)の Z_1 と Z_2 を共に6員環とすることで、より一層発光効率と高くすることができるので好ましい。更に、より一層長寿命化させることができるので好ましい。以下、本発明に係る一般式(1)で表される化合物また、前記カルバゾール誘導体の具体例を示す。

【0078】

10

20

【化 2】



10

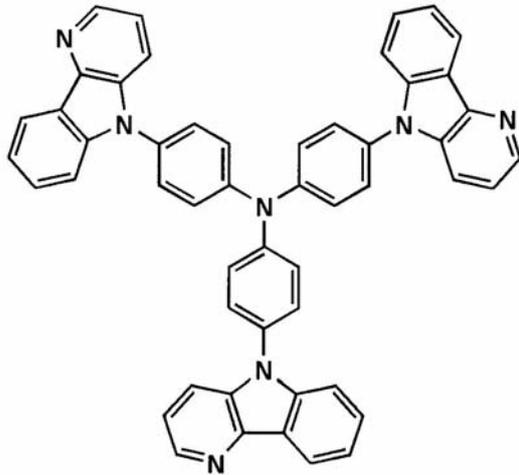
20

30

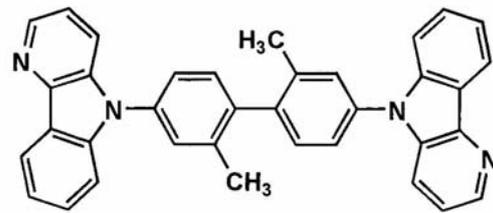
40

【化3】

H-12

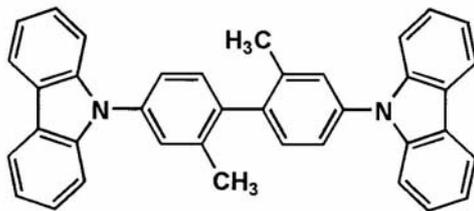


H-13

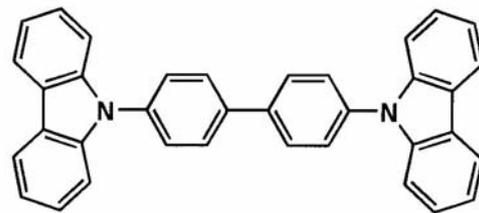


10

H-14



H-15



20

【0080】

一般式(1)で表されるカルボリン誘導体やジアザカルバゾール誘導体の具体例としては、更に特願2004-305349号明細書段落(0136)~(0170)に記載の化合物例が挙げられる。

【0081】

また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物(蒸着重合性発光ホスト)でもいい。公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高T_g(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の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977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号公報等が挙げられる。本発明においては、発光極大波長が430nm~480nmの範囲にある発光層A、510nm~550nmの範囲にある発光層B、600nm~640

30

40

50

nmの範囲にある発光層Cの少なくとも3層の発光層A、B、Cを有するが、前記3層の少なくとも2層のホスト化合物の50質量%以上が、燐光発光エネルギーが各々2.9 eV以上であり、且つ、Tg（ガラス転移点）が、各々90以上の化合物が好ましく、更に好ましくは、100以上の化合物である。中でも、有機EL素子保存性向上（耐久性向上ともいう）、発光層界面での化合物の分布のむらを低減させる観点から、特に好ましくは、前記化合物の分子構造が同一であることが好ましい。ここで、ホスト化合物の物理化学的特性が同一または分子構造が同一であることが好ましい理由については、後述する、非発光性の中間層のところで詳細に説明する。

【0082】

（Tg（ガラス転移点））

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を構成する各層の有機化合物は、100以上のTgを有する材料を、各々の層の全材料のうち、少なくとも80質量%以上含有することを特徴とする。

ここで、ガラス転移点（Tg）とは、DSC（Differential Scanning Colorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。上記のような同一の物理的特性を有するホスト化合物を用いること、更に好ましくは、同一の分子構造を有するホスト化合物を用いることにより、有機EL素子の有機化合物層（有機層ともいう）全体に渡って均質な膜性状が得られ、更にまた、ホスト化合物の燐光発光エネルギーを2.9 eV以上になるように調整することが、ドープメントからのエネルギー移動を効率的に抑制し、高輝度を得ることが出来る。

【0083】

（発光ドープメント）

本発明に係る発光ドープメントについて説明する。本発明に係る発光ドープメントとしては、蛍光性化合物、燐光発光体（リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう）を用いることが出来るが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光ドープメント（単に、発光材料ということもある）としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、少なくとも1種以上の燐光発光体を含有する。

【0084】

（燐光発光体（燐光性ドープメントともいう））

本発明に係る燐光発光体（燐光性ドープメント）は、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温（25）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光発光体は、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（0.01以上）が達成されればよい。燐光発光体の発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーを燐光発光体に移動させることで燐光発光体からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つは燐光発光体がキャリアトラップとなり、燐光発光体上でキャリアの再結合が起こり燐光発光体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、いずれの場合においても、燐光発光体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。燐光発光体は、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができる。本発明に係る燐光発光体としては、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、または白金化合物（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。これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704～1711に記載の方法等により合成できる。

10

20

30

40

50

【0085】

燐光発光体として用いられる化合物の具体例としては、特開2004-311410号明細書段落(0106)~(0109)に記載された化合物があげられる。本発明はこれらに限定されない。

【0086】

(燐光発光体(燐光性ドーパント等ともいう))

燐光発光体(燐光性ドーパント)の代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系燐光体等が挙げられる。

また、従来公知のドーパントも本発明に用いることができ、例えば、国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、特開2001-181616号公報、特開2002-280179号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-280180号公報、特開2001-247859号公報、特開2002-299060号公報、特開2001-313178号公報、特開2002-302671号公報、特開2001-345183号公報、特開2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、特開2002-50484号公報、特開2002-332292号公報、特開2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、特開2002-338588号公報、特開2002-170684号公報、特開2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、特開2002-100476号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-359082号公報、特開2002-175884号公報、特開2002-363552号公報、特開2002-184582号公報、特開2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2002-235076号公報、特開2002-241751号公報、特開2001-319779号公報、特開2001-319780号公報、特開2002-62824号公報、特開2002-100474号公報、特開2002-203679号公報、特開2002-343572号公報、特開2002-203678号公報等が挙げられる。

【0087】

《非発光性の中間層》

本発明に係る非発光性の中間層について説明する。本発明に係る非発光性の中間層とは、発光極大波長が各々430nm~480nm、510nm~550nm、600nm~640nmの範囲にある少なくとも3層の発光層を有する、上記の発光層ユニットの各発光層の間に設けられる。

【0088】

非発光性の中間層の膜厚としては、1nm~15nmの範囲にあるのが好ましく、更には3nm~10nmの範囲にあることが、隣接発光層間のエネルギー移動など相互作用を抑制し、且つ、素子の電流電圧特性に大きな負荷を与えないという観点から好ましい。

【0089】

この非発光性の中間層に用いられる材料としては、発光層のホスト化合物と同一でも異なってもよいが、隣接する2つの発光層のすくなくとも一方の発光層のホスト材料と同一であることが好ましい。

【0090】

非発光性の中間層は、非発光各発光層と共通の化合物(例えば、ホスト化合物等)を含有していてもよく、各々共通ホスト材料(ここで、共通ホスト材料が用いられるとは、燐光発光エネルギー、ガラス転移点等の物理化学的特性が同一である場合やホスト化合物の分子構造が同一である場合等を示す。)を含有することにより、発光層-非発光層間の層

10

20

30

40

50

間の注入障壁が低減され、電圧（電流）を変化させても正孔と電子の注入バランスが保ちやすいという効果を得ることができる。また、電圧（電流）をかけたときの色ずれが改善されるという効果が得られることも判った。更に、非ドープ発光層に各発光層に含まれるホスト化合物とが、同一の物理的特性または同一の分子構造を有するホスト材料を用いることにより、従来の有機EL素子作製の大きな問題点である、素子作製の煩雑さをも併せて解消することが出来る。

【0091】

また、更に、共通ホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位 T_1 が、燐光発光体の最低励起三重項エネルギー準位 T_2 よりも高い励起三重項エネルギーを有する材料を用いることで、発光層の三重項励起子を効果的に発光層内に閉じ込めるので高効率な素子を得られる。また、青・緑・赤の3色の有機EL素子においては、各々の発光材料に燐光発光体を用いる場合、青色の燐光発光体の励起三重項エネルギーが一番大きくなるが、前記青色の燐光発光体よりも大きい励起三重項エネルギーを有するホスト材料を発光層と非発光性との中間層とが共通のホスト材料として含んでいてもよい。本発明の有機EL素子においては、ホスト材料はキャリアの輸送を担うため、キャリア輸送能を有する材料が好ましい。キャリア輸送能を表す物性としてキャリア移動度が用いられるが、有機材料のキャリア移動度は一般的に電界強度に依存性が見られる。電界強度依存性の高い材料は正孔と電子注入・輸送バランスを崩しやすい為、中間層材料、ホスト材料は移動度の電界強度依存性の少ない材料を用いることが好ましい。また、一方では、正孔や電子の注入バランスを最適に調整するためには、非発光性の中間層は、阻止層即ち、正孔阻止層、電子阻止層として機能することも好ましい態様としてあげられる。

【0092】

本発明の白色発光有機EL素子においては、陽極及び陰極にそれぞれ最も近接した異なる発光層間の、それぞれの発光層及び非発光性の中間層を含めた膜厚が、5～30nmであることが好ましい。これより大きくなると発光に要する駆動電圧が大きくなる。また5nm以下だと発光の効率が低下し、また欠陥が起こりやすい。

【0093】

以下に、本発明のキャリア輸送層、キャリア阻止層中にドープされるキャリアドナーについて説明する。本発明に係わる有機EL素子においては、正孔輸送層及び電子阻止層、又、電子輸送層及び正孔阻止層中に、それぞれ、エレクトロンアクセプター、またエレクトロンドナーをドープすることで、キャリア濃度を上昇させることができる。その結果、導電率が向上し、発光効率が向上する。

【0094】

正孔輸送層及び電子阻止層中にドープされるエレクトロンアクセプターとしては、Au、Pt、W、Ir、POCl₃、AsF₆、Cl、Br、I等の無機材料、TCNQ（7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン）、F4-TCNQ（テトラフルオロテトラシアノキノジメタン）、TCNE（テトラシアノエチレン）、HCNB（ヘキサシアノプタジエン）、DDQ（ジシクロジシアノベンゾキノン）等のシアノ基を有する化合物、TNF（トリニトロフルオレノン）、DNF（ジニトロフルオレノン）等のニトロ基を有する化合物、フルオラニル、クロラニル、プロマニル等の有機材料が挙げられる。この内、TCNQ、F4-TCNQ、TCNE、HCNB、DDQ等のシアノ基を有する化合物がより好ましい。

【0095】

なお、正孔輸送層、また電子阻止層中の、正孔輸送材料、またを形成する材料に対するアクセプターの添加割合は、1～20質量%であることが好ましい。

【0096】

また、電子輸送層及び正孔阻止層中にドープされるエレクトロンドナーとしては、アルカリ金属またアルカリ土類金属等及びその塩、希土類元素、Al、Ag、Cu、In等の無機材料、アニリン類、フェニレンジアミン類、ベンジジン類（N,N,N,N-テトラフェニルベンジジン、N,N-ビス-(3-メチルフェニル)-N,N-ビス-

10

20

30

40

50

(フェニル) - ベンジジン、N, N - ジ(ナフタレン - 1 - イル) - N, N - ジフェニル - ベンジジン等)、トリフェニルアミン類(トリフェニルアミン、4, 4, 4 - トリス(N, N - ジフェニル - アミノ) - トリフェニルアミン、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、4, 4, 4 - トリス(N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ) - トリフェニルアミン等)、トリフェニルジアミン類(N, N - ジ(4 - メチル - フェニル) - N, N - ジフェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン)等の芳香族3級アミンを骨格にもつ化合物、ピレン、ペリレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン等の縮合多環化合物(ただし、縮合多環化合物は置換基を有してもよい)、TTF(テトラチアフルバレン)類等の有機材料がある。この内、芳香族3級アミンを骨格にもつ化合物、縮合多環化合物がより好ましい。なお、電子輸送材料に対するドナーの添加割合は、1 ~ 20質量%であることが好ましい。

10

【0097】

以下に、本発明のキャリア輸送層、キャリア阻止層について説明する。尚、本発明のキャリアとは、電子又は正孔を指す。一般に正孔輸送層とは、正孔輸送する能力を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も含まれる。同様に電子輸送層とは電子輸送する能力を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も含まれる。本発明では、上記各層の能力を有しながら、更に請求項1に記載の特性値を満足するものである。即ち、電子阻止層は正孔輸送層よりもLUMOのエネルギー準位が貴であり、正孔阻止層は電子輸送層よりもHOMOのエネルギー準位がより卑である。このために、駆動電圧の低下の要因の1つとなり、本発明の目的とは異なるが、リークの軽減にも役立つ。

20

【0098】

《正孔輸送層》

正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。正孔輸送層を形成する正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第3級アミン化合物を用いることが好ましい。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

30

40

50

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。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。また、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できる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。正孔輸送層は上記正孔輸送材料を前記エレクトロンアクセプターと共に、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は1nm~1μm程度、好ましくは5nm~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。また、不純物をドーブしてもよく、その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、特開2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。また、特願2004-215727号における一般式(1)~(7)も好ましく用いられる。

【0099】

《電子阻止層》

電子阻止領域として機能する場合の電子阻止層においてこれを形成する材料は、広い意味では正孔輸送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であり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで発光層内において電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。本発明の電子阻止層の材料は、正孔輸送層及び隣接する発光層のホスト材料よりもLUMO準位が貴である。従って、これらの層の材料は異なる。このエネルギーギャップは、好ましくは0.2eV以上電子親和力が異なることが、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度向上の観点から好ましい。電子親和力は、真空準位から化合物のLUMOレベルに電子が注入された場合に放出するエネルギーで定義され、電子親和力の測定方法は、光電子分光法など既知の方法で測定できる。また、電子阻止層には、不純物をドーブしてもよい。用いられる不純物は前述の正孔輸送層と同じ材料が適用される。本発明においては、電子阻止層中にも前記のエレクトロンアクセプターがドーブされる。電子阻止層の膜厚は、1nm~20nm程度、好ましくは3nm~10nmである。これらの幅は、励起子の生成効率を高め、かつ駆動電圧の上昇を最小限に留めることから設定される。

【0100】

《電子輸送層》

電子輸送層は単層または複数層設けることができる。従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して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でき、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できる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、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(Alq)、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

10

20

30

40

50

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またはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は1nm~1μm程度、好ましくは5nm~200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。また、不純物をドーブしたn性の高い電子輸送層を用いてもよい。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。また、特願2004-215727号における一般式(8)~(10)も好ましく用いられる。

10

【0101】

(正孔阻止層)

20

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、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材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで発光層内において電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。したがって、適用される材料は上述の電子輸送材料から選択される。本発明の電子阻止層の材料は、電子輸送層及び隣接する発光層のホスト材料よりもHOMO準位が卑である。従って、これらの層の材料は異なる。このエネルギーギャップは、好ましくは0.2eV以上イオン化ポテンシャルが異なることが、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度向上の観点から好ましい。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、前記の光電子分光法による方法の他、例えば下記に示すような方法により求めることができる。

30

【0102】

米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian98(Gaussian98, 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できる。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。

【0103】

また、正孔阻止層には、不純物をドーブしてもよい。用いられる不純物は前述の電子輸送層と同じ材料が適用される。正孔阻止層の膜厚は、1nm~20nm程度、好ましくは3nm~10nmである。これらの幅は、励起子の生成効率を高め、かつ駆動電圧の上昇を最小限に留めることから設定される。正孔阻止材料としては、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ボロン誘導体の少なくとも1種を用いることも本発明の効果を得るうえで有効である。その他の化合物例として、特開2003-31367号公報、同2003-31368号公報、特許第2721441号明細書等に記載の例示化合物が挙げられる。

40

【0104】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記の如く陽極と発光層

50

または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。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おり、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

【0105】

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（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、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。

10

【0106】

《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

20

阻止層は、上記の如く、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。

【0107】

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できる。また、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できる。本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

30

【0108】

また、本発明においては、複数の発光色の異なる発光層を有するが、このような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0.2eV以上大きいことが好ましい。

【0109】

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できる。また、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できる。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3nm～100nmであり、更に好ましくは5nm～30nmである。

40

【0110】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-

50

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、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式など湿式製膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10 nm~1000 nm、好ましくは10 nm~200 nmの範囲で選ばれる。

10

【0111】

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV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(Al₂O₃)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(Al₂O₃)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、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~5 μm、好ましくは50 nm~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

20

【0112】

また、陰極に上記金属を1 nm~20 nm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、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

30

【0113】

《支持基盤》

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

40

50

リレート、アクリル或いはポリアリレート類、アトーン（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。樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129 - 1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度が、 $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126 - 1992に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましく、前記の水蒸気透過度、酸素透過度がいずれも $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが、更に好ましい。高バリア性フィルムとするために樹脂フィルム表面に形成される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できる。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。

10

【0114】

《バリア膜の形成方法》

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できるが、特開2004 - 68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ放電処理法によるものが特に好ましい。不透明な支持基盤としては、例えばアルミ、ステンレス等の金属板・フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

20

【0115】

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 $\times 100$ である。また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。

30

【0116】

ここで、本発明に係る支持基盤に用いられる、透明なバリア膜の層構成の一例を図1により説明し、更に、バリア層の形成に好ましく用いられる大気圧プラズマ放電処理装置の一例を図2を用いて説明する。図1は、バリア膜（ガスバリアフィルムともいう）の層構成とその密度プロファイルの一例を示す模式図である。バリア膜201（透明でも不透明でもよい）は、基材202上に密度の異なる層を積層した構成をとる。本発明においては、低密度層203と高密度層205との間に、中密度層204を設け、更に高密度層205上にも中密度層204を設け、これらの低密度層、中密度層、高密度層及び中密度層からなる構成を1ユニットとし、図1においては2ユニット分を積層した例を示してある。この時、各密度層内における密度分布は均一とし、隣接する層間での密度変化が階段状となるような構成をとる。なお、図1においては、中密度層204を1層として示したが、必要に応じて2層以上の構成を採っても良い。尚、本発明に係るバリア膜（ガスバリアフィルム）の層構成としては、密度違いの3層（高密度層、中密度層、低密度層）のうち、少なくとも1層が設けられていればよいが、好ましくは、密度違いの2層または3層を有することが好ましい。

40

【0117】

ここで、上記の高密度層、中密度層、低密度層の形成には、図2に示すような大気圧プラズマ放電処理装置が一例として用いられる。また、高密度層、中密度層、低密度層の密度の設定値、各層の形成に用いられる材料（例えば、酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミナ等）及び形成条件等の一例は、実施例8において具体的に記載する。図2は、基材を処理する大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。大気圧プラズマ放電処

50

理装置としては、少なくとも、プラズマ放電処理装置 230、二つの電源を有する電界印加手段 240、ガス供給手段 250、電極温度調節手段 260 を有している装置である。図 2 は、ロール回転電極（第 1 電極）235 と角筒型固定電極群（第 2 電極）236（個々の電極も角筒型固定電極 236 とする）との対向電極間（放電空間）232 で、基材 F をプラズマ放電処理して薄膜を形成するものである。図 2 においては、1 対の角筒型固定電極群（第 2 電極）236 とロール回転電極（第 1 電極）235 とで、1 つの電界を形成し、この 1 ユニットで、例えば、低密度層の形成を行う。図 2 においては、この様な構成からなるユニットを、計 5 カ所備えた構成例を示し、それぞれのユニットで、供給する原材料の種類、出力電圧等を任意に独立して制御することにより、積層型のバリア膜（透明ガスバリア層ともいう）を連続して形成することができる。ロール回転電極（第 1 電極）235 と角筒型固定電極群（第 2 電極）236 との間の放電空間（対向電極間）232 に、ロール回転電極（第 1 電極）235 には第 1 電源 241 から周波数 f_1 、電界強度 V_1 、電流 I_1 の第 1 の高周波電界を、また角筒型固定電極群（第 2 電極）236 にはそれぞれに対応する各第 2 電源 242 から周波数 f_2 、電界強度 V_2 、電流 I_2 の第 2 の高周波電界をかけるようになっている。ロール回転電極（第 1 電極）235 と第 1 電源 241 との間には、第 1 フィルタ 243 が設置されており、第 1 フィルタ 243 は第 1 電源 241 から第 1 電極への電流を通過しやすくし、第 2 電源 242 からの電流をアースして、第 2 電源 242 から第 1 電源への電流を通過しにくくするように設計されている。また、角筒型固定電極群（第 2 電極）236 と第 2 電源 242 との間には、それぞれ第 2 フィルタ 244 が設置されており、第 2 フィルタ 244 は、第 2 電源 242 から第 2 電極への電流を通過しやすくし、第 1 電源 241 からの電流をアースして、第 1 電源 241 から第 2 電源への電流を通過しにくくするように設計されている。なお、ロール回転電極 235 を第 2 電極、また角筒型固定電極群 236 を第 1 電極としてもよい。何れにしる第 1 電極には第 1 電源が、また第 2 電極には第 2 電源が接続される。第 1 電源は第 2 電源より高い高周波電界強度（ $V_1 > V_2$ ）を印加することが好ましい。また、周波数は $f_1 < f_2$ となる能力を有している。また、電流は $I_1 < I_2$ となることが好ましい。第 1 の高周波電界の電流 I_1 は、好ましくは $0.3 \text{ mA/cm}^2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.0 \text{ mA/cm}^2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ である。また、第 2 の高周波電界の電流 I_2 は、好ましくは $10 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 、さらに好ましくは $20 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ である。ガス供給手段 250 のガス発生装置 251 で発生させたガス G は、流量を制御して給気口よりプラズマ放電処理容器 231 内に導入する。基材 F を、図示されていない元巻きから巻きほぐして搬送されて来るか、または前工程から搬送されて来て、ガイドロール 264 を経てニップロール 265 で基材に同伴されて来る空気等を遮断し、ロール回転電極 235 に接触したまま巻き回しながら角筒型固定電極群 236 との間に移送し、ロール回転電極（第 1 電極）235 と角筒型固定電極群（第 2 電極）236 との両方から電界をかけ、対向電極間（放電空間）232 で放電プラズマを発生させる。基材 F はロール回転電極 235 に接触したまま巻き回されながらプラズマ状態のガスにより薄膜を形成する。基材 F は、ニップロール 266、ガイドロール 267 を経て、図示していない巻き取り機で巻き取るか、次工程に移送する。放電処理済みの処理排ガス G は排気口 253 より排出する。薄膜形成中、ロール回転電極（第 1 電極）235 及び角筒型固定電極群（第 2 電極）236 を加熱または冷却するために、電極温度調節手段 260 で温度を調節した媒体を、送液ポンプ P で配管 261 を経て両電極に送り、電極内側から温度を調節する。なお、268 及び 269 はプラズマ放電処理容器 231 と外界とを仕切る仕切板である。

【0118】

《封止》

本発明の有機 EL 素子の封止に用いられる封止手段としては、例えば封止部材と、電極、支持基盤とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。封止部材としては、有機 EL 素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも、平板状でもよい。また、透明性、電気絶縁性は特に限定されない。具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィ

10

20

30

40

50

ルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。

【0119】

また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブテン、シリコン、ゲルマニウムおよびタンタルからなる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。

10

【0120】

更には、ポリマーフィルムは、酸素透過度 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、水蒸気透過度 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下のものであることが好ましい。また、前記の水蒸気透過度、酸素透過度がいずれも $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることが、更に好ましい。封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

【0121】

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および熱硬化型接着剤、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を挙げることができる。また、エポキシ系などの熱および化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は、市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

20

【0122】

また、有機層を挟み支持基盤と対向する側の電極の外側に、該電極と有機層を被覆し、支持基盤と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素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できる。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好ましい。

30

【0123】

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・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できる。

【0124】

封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相および液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体や、フッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。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）等があげられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物および過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

40

【0125】

《保護膜、保護板》

50

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

【0126】

《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。まず適当な支持基盤上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を1 μ m以下、好ましくは10nm~200nmの膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層各層の有機化合物薄膜を形成させる。この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス(スピコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法)等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法、スピコート法、インクジェット法、印刷法が特に好ましい。更に層毎に異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポ
 ート加熱温度50~450、真空度10⁻⁶Pa~10⁻²Pa、蒸着速度0.01nm/秒~50nm/秒、基板温度-50~300、膜厚0.1nm~5 μ m、好ましくは5nm~200nmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層を形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下好ましくは50nm~200nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置
 に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2V~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0127】

《用途》

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に、カラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源
 としての用途に有効に用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、必要に応じ製膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもいいし、電極と発光層をパターンニングしてもいいし、素子全層をパターンニングしてもいい。

【0128】

《表示装置》

本発明の表示装置について説明する。本発明の表示装置は多色または白色の表示装置に用いられる。多色または白色の表示装置の場合は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。発光層のみパターンニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸

10

20

30

40

50

着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においてはシャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。また、作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層ユニット（上記の発光層A、B及びCの少なくとも3層を有し、各発光層間に非発光性の中層を有していてもよい）、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色または白色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2V～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれらに限定されない。

10

【0129】

《照明装置》

本発明の照明装置について説明する。本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合は駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。本発明に用いられる白色有機エレクトロルミネッセンス素子においては、必要に応じ製膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもいいし、電極と発光層をパターニングしてもいいし、素子全層をパターニングしてもいい。発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、発光材料中から任意のものを選択して組み合わせ、また、前記の光取りだし及び/又は集光シートと組み合わせ、白色化すれば良い。

20

【0130】

このように、本発明に用いられる白色の有機EL素子は、CF（カラーフィルター）と組み合わせ、また、CF（カラーフィルター）パターンに合わせ素子及び駆動トランジスタ回路を配置することで、請求項10に記載されるように、有機エレクトロルミネッセンス素子から取り出される白色光をバックライトとして、青色フィルタ、緑色フィルタ、赤色フィルタを介して、青色光（430nm～480nmの範囲に発光極大を有する）、緑色光（波長510nm～550nmの範囲に発光極大を有する）、赤色光（波長600nm～640nmの範囲に発光極大を有する）を得ることで、低駆動電圧で、長寿命のフルカラーの有機エレクトロルミネッセンスディスプレイが出来好ましい。

30

【0131】

また、これらディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また、露光光源のような一種のランプとして、液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、更には表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

40

【実施例】

【0132】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

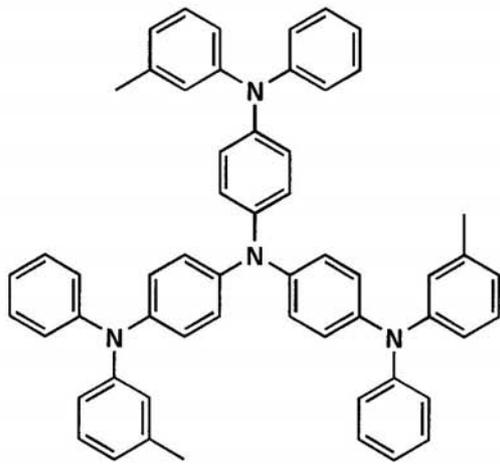
【0133】

以下に実施例で用いる有機EL素子各材料を示した。

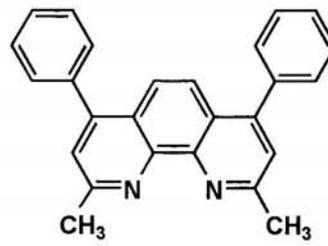
【0134】

【化4】

m-MTDATA

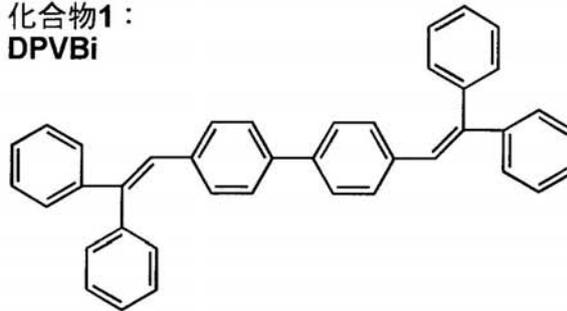


BCP

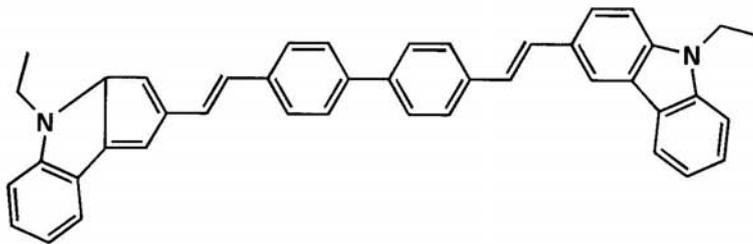


10

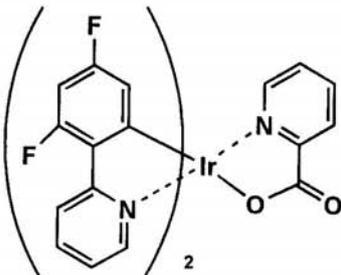
F4-TCNQ

化合物1：
DPVBi

20

蛍光B(蛍光性ドーパント)：
BCzVBi

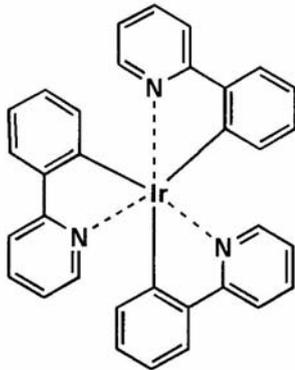
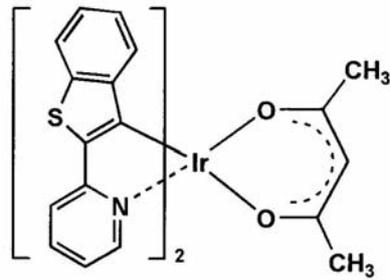
30

燐光B(燐光性ドーパント)：
Ir-12

40

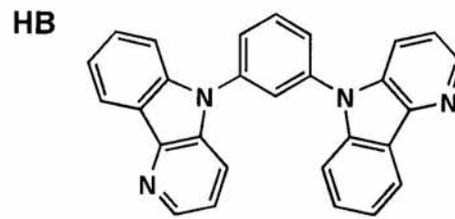
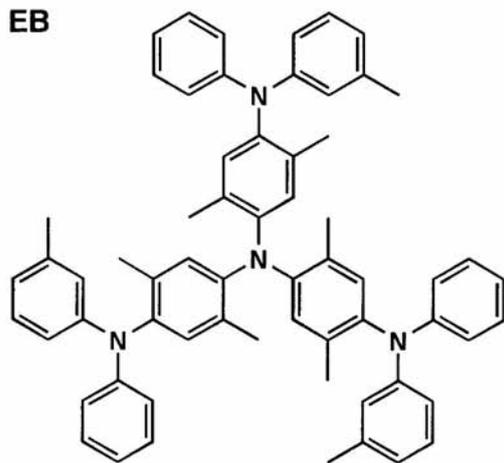
【0135】

【化5】

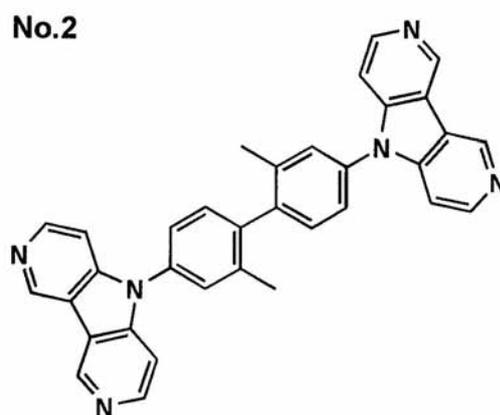
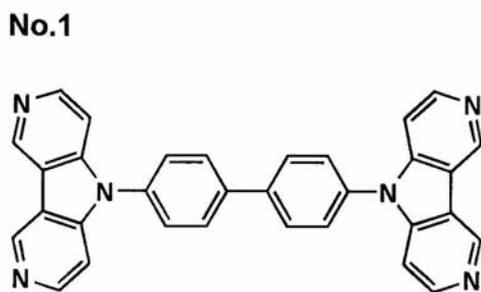
燐光G(燐光性ドーパント):
Ir-1燐光R(燐光性ドーパント):
Ir-9

【0136】

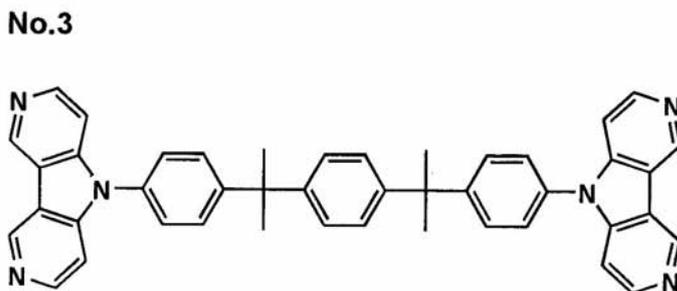
【化6】



10



20



30

【0137】

実施例1

《有機エレクトロルミネッセンス素子101の作製》

陽極として30mm×30mm、厚さ0.5mmのガラス基板にITO（インジウムチンオキsid）を120nm成膜した基板（支持基盤ともいう）にパターニングを行った後、このITO透明電極を付けた透明支持基盤（図1の101）をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基盤を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。真空蒸着装置内の蒸着用つばの各々に、F4-TCNQ、m-MTDATA、EB、HB、BCzVBi（蛍光B）、化合物1（ホスト化合物）、Ir-1（燐光G）、Ir-9（燐光R）、BCP、CsF（フッ化セシウム）を各々素子作製に最適の量充填した。蒸着用つばはモリブデン製またはタングステン製抵抗加熱用材料で作製されたものを用いた。

40

【0138】

次いで、真空度 4×10^{-4} Paまで減圧した後、F4-TCNQ及びm-MTDATA

50

の入った前記蒸着用るつばに通電して加熱し、F4-TCNQが2質量%になるようにトータル蒸着速度0.1nm/秒で透明支持基盤のITO電極側に蒸着し、アクセプターを含有した40nmの正孔輸送層を設けた。更に、表1に記載の材料、混合比で各層が形成されるように各材料が装填された蒸着用るつばに通電を行い、共蒸着または単独蒸着して正孔輸送層について、電子阻止層、発光層1、中間層1、発光層2、中間層2、発光層3、正孔阻止層、電子輸送層を各々成膜した。最後にアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子101を作製した。

【0139】

最後に、窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下)中で、有機エレクトロルミネッセンス素子の前記蒸着面側を、ガラスケースで覆って、有機エレクトロルミネッセンス素子101を大気に接触させることなく封止した。図3、4はこうして作製した照明装置の断面図を示し、図3、4において、15は陰極、16は前記各層からなる有機EL層、17は透明電極、11はガラス基板を示す。尚、ガラスケース12内には窒素ガス18が充填され、捕水剤19が設けられている。

10

【0140】

《有機エレクトロルミネッセンス素子102~111の作製》

有機エレクトロルミネッセンス素子101の各層を表1に記載の混合比、膜厚に変更した以外は素子101と全く同様にして102~111の素子を作製した。尚、素子105においては、発光層1と発光層2の間に中間層として電子阻止層を、また、発光層2と発光層3の間に正孔阻止層を設けた構成とした。

20

【0141】

【表 1】

No	発光層ユニット					電子阻止層	正孔輸送層	正孔阻止層	電子輸送層	備考
	発光層 1	中間層 1	発光層 2	中間層 2	発光層 3					
101	蛍光 B(5) 化合物 1(95) 膜厚: 25nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 5nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 15nm	EB 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB 膜厚: 15nm	BCP(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	比較
102	蛍光 B(5) 化合物 1(95) 膜厚: 23nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 5nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 15nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB 膜厚: 15nm	BCP(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	比較
103	蛍光 B(5) 化合物 1(95) 膜厚: 25nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 5nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 15nm	EB 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 15nm	BCP(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	比較
104	蛍光 B(5) 化合物 1(95) 膜厚: 20nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 4nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 9nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 15nm	BCP(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	参考
105	蛍光 B(5) 化合物 1(95) 膜厚: 25nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 2nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 5nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 15nm	なし	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	なし	BCP(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	参考
106	蛍光 B(5) 化合物 1(95) 膜厚: 16nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 5nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 4nm	化合物 1 膜厚: 5nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 9nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 15nm	BCP(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	参考
107	蛍光 B(3) 化合物 1(97) 膜厚: 8nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 3nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 4nm	化合物 1 膜厚: 3nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 9nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 15nm	BCP(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	本発明
108	蛍光 B(3) 化合物 1(97) 膜厚: 8nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 3nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 4nm	化合物 1 膜厚: 3nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 9nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 15nm	No.1(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	本発明
109	蛍光 B(3) 化合物 1(97) 膜厚: 8nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 3nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 4nm	化合物 1 膜厚: 3nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 9nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 15nm	No.2(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	本発明
110	蛍光 B(3) 化合物 1(97) 膜厚: 8nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 3nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 4nm	化合物 1 膜厚: 3nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 9nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 15nm	No.3(80) CsF(20) 膜厚: 30nm	本発明
111	蛍光 B(3) 化合物 1(97) 膜厚: 8nm	HB(80) CsF(20) 膜厚: 3nm	蛍光 G(5) 化合物 1(95) 膜厚: 4nm	化合物 1 膜厚: 3nm	蛍光 R(8) 化合物 1(92) 膜厚: 9nm	EB(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 5nm	m-MTDATA(98) F4-TCNQ(2) 膜厚: 40nm	HB(80) トリフェニルアミン(20) 膜厚: 15nm	No.2(80) トリフェニルアミン(20) 膜厚: 30nm	本発明

【 0 1 4 2 】

尚、表 1 において () 内の数字は質量%を表す。

【 0 1 4 3 】

なお、本発明では、用いた各層を形成する材料の、電子親和力 E a、及びイオン化ポテンシャル I p を求めるために、まず、バンドギャップを、各材料をガラス上に 100 nm 蒸着し、蒸着膜の吸収スペクトルを測定して、その吸収端の波長 Y nm を X e V に換算し

10

20

30

40

50

て求めた。以下の換算式を使用する。

【0144】

$$Y = 107 / (8065.541 \times X)$$

イオン化ポテンシャル I_p は、光電子分光法、具体的には、理研計器社製低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」により測定した値とし、また、電子親和力は、前記バンドギャップの測定から、バンドギャップの定義式である下記式に従って得られたイオン化ポテンシャルを用いて求めた。

【0145】

$$(\text{バンドギャップ}) = (\text{イオン化ポテンシャル}) - (\text{電子親和力})$$

以下に、求めた、各材料の E_a 及び I_p を示す。

10

【0146】

【表2】

材料	化合物名	電子親和力(E_a) eV	イオン化ポテンシャル(I_p) eV
発光層中のホスト(EM)	化合物1(DPVBi)	3.07	6.01
電子阻止材料(EBL)	EB	2.02	
正孔輸送材料(HTL)	m-MTDATA	2.11	
エレクトロンアクセプター(A)	F4-TCNQ	3.21	
正孔阻止材料(HBL)	HB		6.30
電子輸送材料(ETL)	BCP		6.51
	No.1		6.30
	No.2		6.60
	No.3		6.78
エレクトロンドナー(D)	トリフェニルアミン		5.52
	CsF		6.12

20

30

【0147】

作製した各素子についての評価を行った。

【0148】

《素子の封止化処理と正面輝度の評価》

前記のごとく作製した各素子の正面輝度を評価した。ここで全ての素子は、2 視野角正面輝度が 1000 cd/m^2 での CIE 1931 表色系における色度が $X = 0.33 \pm 0.07$ 、 $Y = 0.33 \pm 0.07$ の範囲であり、白色であることを確認した。素子の評価は、一定輝度 (1000 cd/cm^2) で素子を発光させたときの素子の駆動電圧、又寿命を測定した。尚、発光輝度 1000 cd/m^2 を与える初期電流値にて駆動し続け、輝度が半減するまでの時間 (hr) を寿命と定義した。得られた結果を表3に示す。

40

【0149】

【表 3】

結果 @1000cd/m²

No.	駆動電圧 [V]	寿命[hr] ※1	電子親和力[eV]			イオン化ポテンシヤル[eV]		
			$E_a^{A/HTL} - E_a^{HTL}$	$E_a^{A/EBL} - E_a^{EBL}$	$E_a^{EM} - E_a^{EBL}$	$I_p^{ETL} - I_p^{D/ETL}$	$I_p^{HBL} - I_p^{D/HBL}$	$I_p^{HBL} - I_p^{EM}$
101	11.0	100	1.1	—	0.48	0.39	—	0.27
102	9.0	110	1.1	1.19	0.48	0.39	—	0.27
103	9.0	110	1.1	—	0.48	0.39	0.18	0.27
104	6.0	200	1.1	1.19	0.48	0.39	0.18	0.27
105	8.0	140	1.1	1.19	0.48	0.39	0.18	0.27
106	4.5	250	1.1	1.19	0.48	0.39	0.18	0.27
107	4.0	200	1.1	1.19	0.48	0.39	0.18	0.27
108	3.8	300	1.1	1.19	0.48	0.18	0.18	0.27
109	3.8	360	1.1	1.19	0.48	0.48	0.18	0.27
110	3.8	330	1.1	1.19	0.48	0.66	0.18	0.27
111	3.8	350	1.1	1.19	0.48	1.08	0.78	0.27

※1 1000cd/m²を与える初期電流値にて駆動し続け、輝度が半減するまでの時間

10

20

30

40

【0150】

本発明の構成、即ち、正孔輸送層、電子阻止層がエレクトロンアクセプターを含有し、かつ、正孔阻止層、電子輸送層がエレクトロンドナーを含有する構成をとり、かつ、各層を形成する材料のEa及びIpが請求項に記載の関係を満たす素子においては、駆動電圧が低下し（即ち発光効率が向上し）、また、寿命も伸びていることが判る。

【0151】

電子阻止層等の中のエレクトロンアクセプターや正孔阻止層等の中のエレクトロンドナーによりキャリア供給量が増す寄与が大きいと推察される。

【0152】

50

実施例 2

以下に記載した以外は、実施例 1 のサンプル 109 と全く同様にしてサンプル 201 を作製した。実施例 1 のサンプル 109 と同様の条件で発光させたが、本発明の構成を有することによるほか、更に、輝度がより高まり、パネルにフレキシブル性が付与された有機 EL パネルが作製できた。

【0153】

即ち、ガラス基板を以下のフィルム基板に変更した。

【0154】

基板として、厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人・デュポン社製フィルム、以下、PEN と略記する）上に、下記に示す大気圧プラズマ放電処理装置及び放電条件で、図 1 に示すプロファイル構成、但し、図 1 と異なり低密度層、中密度層、高密度層、中密度層のユニットを更にもう一層設け、3 層積層した透明バリア層を有する支持基盤（ガスバリア性フィルムと）を作製した。

【0155】

（大気圧プラズマ放電処理装置）

作製に用いた大気圧プラズマ放電処理装置 230 の構成は図 4 に示した。誘電体で被覆したロール電極及び複数の角筒型電極のセットは以下のように作製した。

【0156】

第 1 電極となるロール回転電極 235 は、冷却水による冷却手段を有するチタン合金 T64 製ジャケットロール金属質母材に対して、大気圧プラズマ法により高密度、高密着性のアルミナ溶射膜を被覆し、ロール径 1000 mm となるようにした。一方、第 2 電極の角筒型電極は、中空の角筒型のチタン合金 T64 に対し、上記同様の誘電体を同条件にて方肉で 1 mm 被覆し、対向する角筒型固定電極群 236 とした。

【0157】

この角筒型電極 236 をロール回転電極 235 のまわりに、対向電極間隙を 1 mm として 24 本配置した。角筒型固定電極群 236 の放電総面積は、150 cm（幅手方向の長さ） \times 4 cm（搬送方向の長さ） \times 24 本（電極の数）= 14400 cm^2 であった。なお、何れもフィルターは適切なものを設置した。

【0158】

プラズマ放電中、第 1 電極（ロール回転電極）235 及び第 2 電極（角筒型固定電極群）236 が 80 になるように調節保温し、ロール回転電極 235 はドライブで回転させて薄膜形成を行った。上記 24 本の角筒型固定電極群 236 中、上流側より 4 本を下記第 1 層（低密度層 1）の製膜用に、次の 6 本を下記第 2 層（中密度層 1）の製膜用に、次の 8 本を第 3 層（高密度層 1）の製膜用に使用し、残りの 6 本を第 4 層（中密度層 2）の製膜用にして、各条件を設定して 1 パスで 4 層を積層した。この条件を更に 2 回繰り返して、透明ガスバリア性フィルム 1 を作製した。

【0159】

（第 1 層：低密度層 1）

下記の条件で、プラズマ放電を行って、厚さ約 90 nm の低密度層 1 を形成した。

【0160】

ガス条件

放電ガス：窒素ガス 94.8 体積%

薄膜形成性ガス：ヘキサメチルジシロキサン（以下、HMDSO と略記）

（リンテック社製酸化器にて窒素ガスに混合して気化） 0.2 体積%

添加ガス：酸素ガス 5.0 体積%

電源条件：第 1 電極側の電源のみを使用した

第 1 電極側 電源種類 応用電機社製高周波電源

周波数 80 kHz

出力密度 10 W / cm^2

上記形成した第 1 層（低密度層）の密度は、前述のマックサイエンス社製 MXP21 を

10

20

30

40

50

用いた X 線反射率法で測定した結果、1.90であった。

【0161】

(第2層：中密度層1)

下記の条件で、プラズマ放電を行って、厚さ約90nmの中密度層1を形成した。

【0162】

ガス条件

放電ガス：窒素ガス 94.9体積%

薄膜形成性ガス：ヘキサメチルジシロキサン(以下、HMDSOと略記)

(リンテック社製気化器にて窒素ガスに混合して気化) 0.1体積%

添加ガス：酸素ガス 5.0体積%

電源条件：第1電極側の電源のみを使用した

第1電極側 電源種類 応用電機社製高周波電源

周波数 80kHz

出力密度 10W/cm²

上記形成した第2層(中密度層)の密度は、前述のマックサイエンス社製MXP21を用いた X 線反射率法で測定した結果、2.05であった。

【0163】

(第3層：高密度層1)

下記の条件で、プラズマ放電を行って、厚さ約90nmの高密度層1を形成した。

【0164】

ガス条件

放電ガス：窒素ガス 94.9体積%

薄膜形成性ガス：ヘキサメチルジシロキサン(以下、HMDSOと略記)

(リンテック社製気化器にて窒素ガスに混合して気化) 0.1体積%

添加ガス：酸素ガス 5.0体積%

電源条件

第1電極側 電源種類 応用電機社製高周波電源

周波数 80kHz

出力密度 10W/cm²

第2電極側 電源種類 パール工業社製高周波電源

周波数 13.56MHz

出力密度 10W/cm²

上記形成した第3層(高密度層)の密度は、前述のマックサイエンス社製MXP21を用いた X 線反射率法で測定した結果、2.20であった。

【0165】

(第4層：中密度層2)

上記第2層(中密度層1)の同様の条件で、中密度層2を形成した。

【0166】

(第5層～第12層)

上記第1層～第4層(1ユニット)の形成と同条件で、これを更に2回繰り返して、ガスバリア性フィルムを作製した。

【0167】

前記ガスバリア性フィルムを基板としてこの上に、シリカエアロゲルを利用した低屈折層を設けた。この低屈折層は、次のように作製した。すなわち、テトラメトキシシランのオリゴマーとメタノールを混合してA液を調製し、また水、アンモニア水、メタノールを混合してB液を調製した。A液とB液を混合して得たアルコキシシラン溶液を前記透明ガスバリア性フィルム上に塗布した。アルコキシシランをゲル化させた後、水、アンモニア水、メタノールの養生溶液中に浸漬し、室温にて1昼夜養生した。次に、養生を行なった薄膜状のゲル状化合物を、ヘキサメチルジシラザンのイソプロパノール溶液中に浸漬し、疎水化処理をした。その後、超臨界乾燥を行って、ガラス基板上にシリカエアロゲル層を

10

20

30

40

50

形成した。シリカエアロゲルとは、均一な超微細構造を持った光透過性の多孔質体である。該層の屈折率は、1.3以下であり、ガラスの屈折率約1.5、ITO膜の屈折率約1.9より低い。このように作製した低屈折層の上に、ITO（インジウムチンオキsid）を120nm成膜、パターンニングを行った後、このITO透明電極及びシリカエアロゲル層を付けた基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。次いで、実施例1のサンプル109に記載の手順と全く同様にして、共蒸着又は単蒸着を施し、素子を形成し、更に、窒素雰囲気下で、陰極層の上に、前記ガスバリア性フィルムを、透明バリア層を有する側が陰極と対向するように重ねて、素子を形成した同じガスバリア性フィルム基板と、有機EL層の周囲領域をエポキシ系の接着剤を用い接着して、有機EL素子を封止した。

10

【0168】

更に、支持基板の光取り出し側に、拡散板（ついでん製光拡散フィルム D124）を置き、その上にプリズムシート（3M製 BEF II）をプリズム面が前記支持基板と反対側に向くように置き、更に、同じプリズム列が直行しプリズム面が支持基板と反対側に向くように設置した。尚シートの接着には日東電工製の両面接着テープ（型番 CS9621）を使用した。また、プリズムシートの形状は、125µm厚のPET基材上にアクリル樹脂で頂角90度、ピッチ50µmの状のストライプが形成されたものであり、拡散板のヘイズ値は約87%であった。以上により、フレキシブル支持基盤上に形成され封止された、光取り出しを向上させる構造を有する白色発光有機EL素子を得た。

20

【図面の簡単な説明】

【0169】

【図1】バリア膜の層構成とその密度プロファイルの一例を示す模式図である。

【図2】基材を処理する大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。

【図3】照明装置の概略図である。

【図4】照明装置の断面図である。

【符号の説明】

【0170】

- 11 ガラス基板
- 12 ガラスケース
- 15 陰極
- 16 有機EL層
- 17 透明電極
- 18 窒素ガス
- 19 捕水剤
- 201 バリア膜
- 202 基材
- 203 低密度層
- 204 中密度層
- 205 高密度層
- 230 プラズマ放電処理装置
- 231 プラズマ放電処理容器
- 235 ロール回転電極
- 236 角筒型固定電極群
- 240 電界印加手段
- 250 ガス供給手段
- 251 ガス発生装置
- 253 排気口
- 260 電極温度調節手段
- F 基材
- P 送液ポンプ

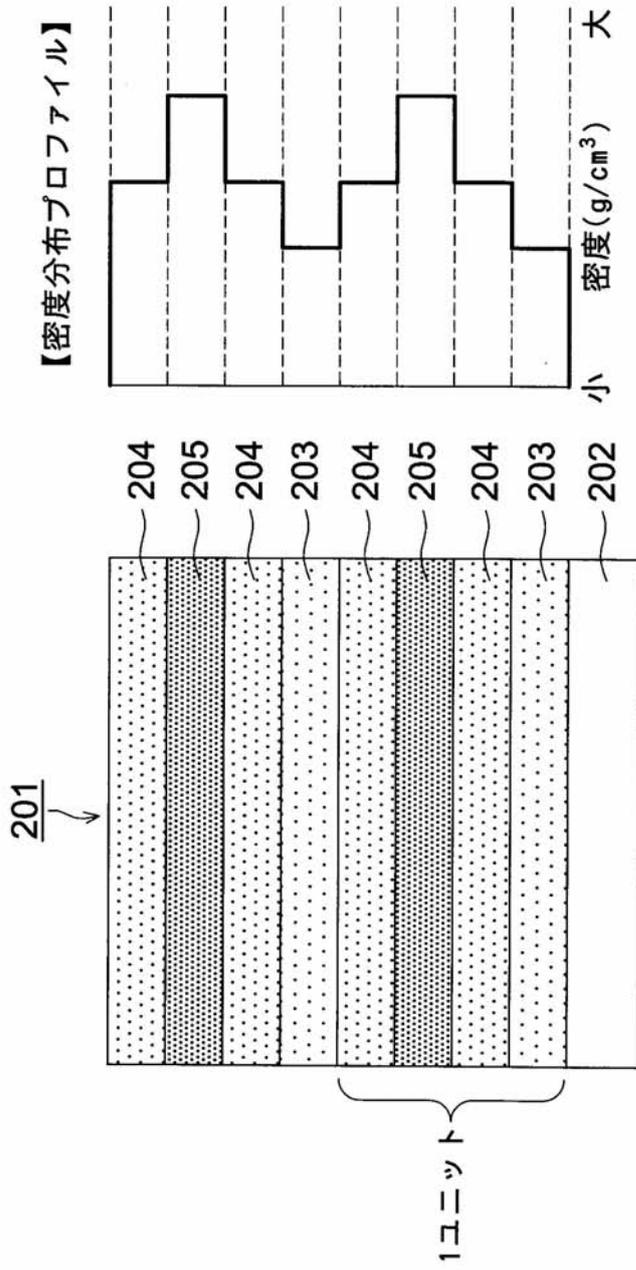
30

40

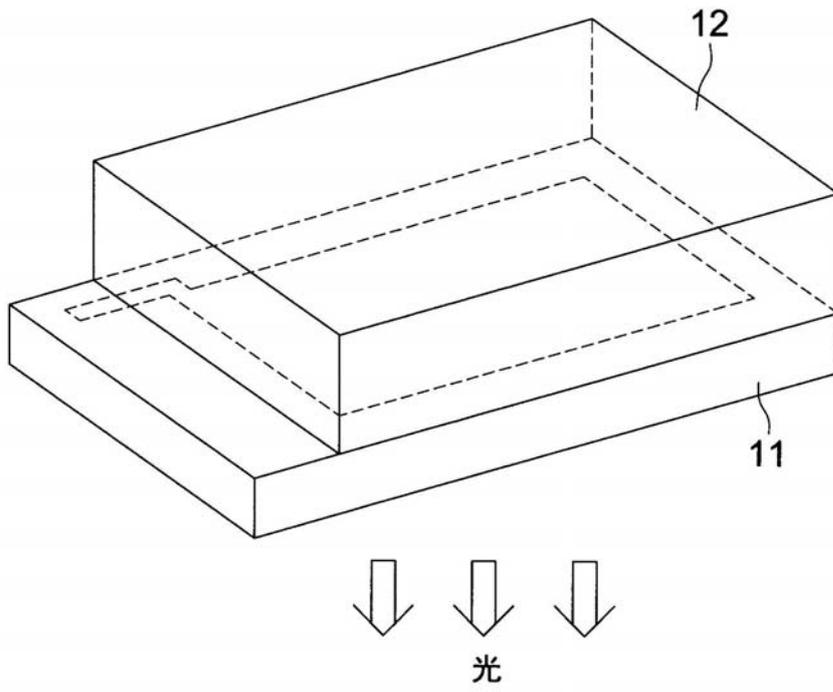
50

- 2 6 1 配管
- 2 6 6 ニップロール
- 2 6 7 ガイドロール
- 2 6 8、2 6 9 仕切板

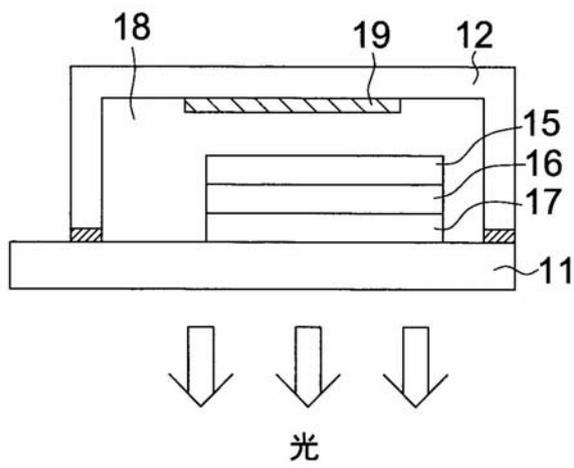
【図1】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 9 F 9/30 3 6 5 Z

(56)参考文献 特表2005-527090(JP,A)

特開2003-297574(JP,A)

特開2000-196140(JP,A)

特開2002-270374(JP,A)

特開2002-100479(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6