

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5980513号
(P5980513)

(45) 発行日 平成28年8月31日(2016.8.31)

(24) 登録日 平成28年8月5日(2016.8.5)

(51) Int.Cl.	F I
HO 5 B 33/10 (2006.01)	HO 5 B 33/10
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/22 D
	HO 5 B 33/14 B

請求項の数 20 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2012-19798 (P2012-19798)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成24年2月1日(2012.2.1)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2012-178343 (P2012-178343A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成24年9月13日(2012.9.13)	(73) 特許権者	514188173
審査請求日	平成26年12月9日(2014.12.9)		株式会社 J O L E D
(31) 優先権主張番号	特願2011-20872 (P2011-20872)		東京都千代田区神田錦町三丁目23番地
(32) 優先日	平成23年2月2日(2011.2.2)	(74) 代理人	100100158
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 鮫島 睦
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100122297
			弁理士 西下 正石
		(72) 発明者	柿本 秀信
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極及び第2の電極間に設けられる有機層とを有し、該有機層が有機化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、該有機層は、

体積基準で10ppm以下の水分濃度を有する低湿度雰囲気下において、該有機層が上に形成される層の表面上に、塗布法により有機化合物を含む有機薄膜を形成する有機薄膜形成工程と、

$2.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気)以上の重量基準の絶対湿度を有する高湿度雰囲気下において、該有機薄膜形成工程によって得られた有機薄膜を保管する有機薄膜保管工程とを、

包含する方法によって形成され、

第1の電極が陽極であり、第2の電極が陰極であり、

陰極は該有機層の表面上に形成され、

陰極は単層体又は2層以上の積層体であり、

陰極はバリウム層を含み、

バリウム層が該有機層の表面に接触するものである、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項2】

前記高湿度雰囲気が $2.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気)以上、 2.0×10^{-2}

kg / kg (乾燥空気) 以下の重量基準の絶対湿度を有する請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 3】

前記高湿度雰囲気 5.0×10^{-3} kg / kg (乾燥空気) 以上、 1.5×10^{-2} kg / kg (乾燥空気) 以下の重量基準の絶対湿度を有する請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 4】

前記低湿度雰囲気が不活性ガスを含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 5】

前記低湿度雰囲気が体積基準で 10 ppm 以下の酸素濃度を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 6】

前記有機薄膜形成工程及び有機薄膜保管工程は、有機薄膜形成工程を行う雰囲気の間、緩衝空間、及び有機薄膜保管工程を行う雰囲気の間を、順に基板を通過させて行われ、該緩衝空間の気圧は、有機薄膜形成工程を行う空間及び有機薄膜保管工程を行う空間のそれぞれと比較して陰圧にされている請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 7】

前記有機薄膜形成工程及び有機薄膜保管工程は、有機薄膜形成工程を行う雰囲気の間、及び有機薄膜保管工程を行う雰囲気の間を、順に基板を通過させて行われ、有機薄膜形成工程を行う空間の気圧は、有機薄膜保管工程を行う空間と比較して陽圧にされている請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 8】

前記有機薄膜保管工程に次いで行われる有機薄膜を焼成する工程を包含する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 9】

前記有機薄膜を焼成する工程が不活性ガスを含有する雰囲気下で行われる請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 10】

前記有機薄膜を焼成する工程が体積基準でそれぞれ 10 ppm 以下の酸素濃度および水分濃度を有する雰囲気下で行われる請求項 8 または 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 11】

前記有機薄膜を焼成する工程が 10 Pa 以下の圧力を有する減圧雰囲気下で行われる請求項 8 または 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 12】

前記有機層が高分子有機化合物を含む請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 13】

前記有機層が発光層である請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 14】

前記有機層が燐光発光性化合物を含む請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 15】

前記発光層に接して機能層を形成する工程を更に包含する請求項 13 または 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 16】

前記機能層が発光層と第 1 の電極との間に形成される請求項 15 に記載の有機エレクト

10

20

30

40

50

ロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 17】

前記機能層が高分子有機化合物を含む請求項 15 または 16 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法によって製造された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える面状光源。

【請求項 20】

請求項 18 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と記す。）を用いた有機ELディスプレイ（以下、「有機ELディスプレイ」と記す。）が注目されている。有機ELディスプレイに用いられる有機EL素子は、陽極と、陰極と、該陽極及び該陰極間に配置される発光層とを含み、該陽極及び該陰極からそれぞれ注入される正孔及び電子が、該発光層において結合することによって発光する。

【0003】

有機EL素子には、製造工程が簡易で、素子の大面積化が容易な塗布法によって発光層等の有機層を形成することができるという利点がある。具体的には、有機層に含まれる有機化合物と有機溶媒とを含む溶液を用いて有機層を形成することができる。有機EL素子の有機層を形成する方法に関しては、発光層を形成する雰囲気中の水分濃度が1,000ppm以下である有機EL素子の製造方法（特許文献1）や、水分含有率が10ppm以下であり、かつ酸素濃度が10ppm以下の不活性ガス雰囲気中で有機層を湿式法で製造する有機EL素子の製造方法（特許文献2）が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-352954号公報

【特許文献2】特開2006-185864号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記方法で製造した有機EL素子は、その発光寿命の長さが必ずしも十分ではなく、発光寿命がより長い有機EL素子を製造しうる方法が望まれていた。

【0006】

本発明の目的は、発光寿命の長い有機EL素子を製造しうる方法、該方法で製造された有機EL素子、該有機EL素子を備える面状光源、照明装置及び表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極及び第2の電極間に設けられる有機層とを有し、該有機層が有機化合物を含む有機EL素子の製造方法であって、該有機層は、

体積基準で10ppm以下の水分濃度を有する低湿度雰囲気下において、該有機層が上

10

20

30

40

50

に形成される層の表面上に、塗布法により有機化合物を含む有機薄膜を形成する有機薄膜形成工程と、

$2.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気)以上の重量基準の絶対湿度を有する高湿度雰囲気下において、該有機薄膜形成工程によって得られた有機薄膜を保管する有機薄膜保管工程とを、

包含する方法によって形成される、有機EL素子の製造方法を提供する。

【0008】

ある一形態においては、前記高湿度雰囲気が $2.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気)以上、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気)以下の重量基準の絶対湿度を有する。

【0009】

ある一形態においては、前記高湿度雰囲気が $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気)以上、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気)以下の重量基準の絶対湿度を有する。

【0010】

ある一形態においては、前記低湿度雰囲気が不活性ガスを含有する。

【0011】

ある一形態においては、前記低湿度雰囲気が体積基準で10ppm以下の酸素濃度を有する。

【0012】

ある一形態においては、前記有機薄膜形成工程及び有機薄膜保管工程は、有機薄膜形成工程を行う雰囲気的空間、緩衝空間、及び有機薄膜保管工程を行う雰囲気的空間を、順に基板を通過させて行われ、該緩衝空間の気圧は、有機薄膜形成工程を行う空間及び有機薄膜保管工程を行う空間のそれぞれと比較して陰圧にされている。

【0013】

ある一形態においては、前記有機薄膜形成工程及び有機薄膜保管工程は、有機薄膜形成工程を行う雰囲気的空間、及び有機薄膜保管工程を行う雰囲気的空間を、順に基板を通過させて行われ、有機薄膜形成工程を行う空間の気圧は、有機薄膜保管工程を行う空間と比較して陽圧にされている。

【0014】

ある一形態においては、前記有機薄膜保管工程に次いで、有機薄膜を焼成する工程を包含する。

【0015】

ある一形態においては、前記有機薄膜を焼成する工程が不活性ガスを含有する雰囲気下で行われる。

【0016】

ある一形態においては、前記有機薄膜を焼成する工程が体積基準でそれぞれ10ppm以下の酸素濃度および水分濃度を有する雰囲気下で行われる。

【0017】

ある一形態においては、前記有機薄膜を焼成する工程が10Pa以下の圧力を有する減圧雰囲気下で行われる。

【0018】

ある一形態においては、前記第1の電極が陽極であり、前記第2の電極が陰極である。

【0019】

ある一形態においては、前記有機層が高分子有機化合物を含む。

【0020】

ある一形態においては、前記有機層が発光層である。

【0021】

ある一形態においては、前記有機層が燐光発光性化合物を含む。

【0022】

ある一形態においては、前記発光層に接して機能層を形成する工程を更に包含する。

【0023】

10

20

30

40

50

ある一形態においては、前記機能層が発光層と第1の電極との間に形成される。

【0024】

ある一形態においては、前記機能層が高分子有機化合物を含む。

【0025】

また、本発明は、前記いずれかに記載の有機EL素子の製造方法によって製造された有機EL素子を提供する。

【0026】

また、本発明は、前記有機EL素子を備える面状光源を提供する。

【0027】

また、本発明は、前記有機EL素子を備える表示装置を提供する。

10

【発明の効果】

【0028】

本発明の有機EL素子の製造方法によれば、発光寿命の長い有機EL素子を製造することができる。またこのような有機EL素子は、照明等に用いられる平面又は曲面の面状光源；セグメント表示装置、ドットマトリクス表示装置等の表示装置；液晶表示装置等のバックライト等に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】有機EL素子の一態様の構造を示す図である。

【図2】有機EL素子の他の態様の構造を示す図である。

20

【図3】有機薄膜形成工程を行う空間及び有機薄膜保管工程を行う空間の区画例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

図1は、本発明の方法で製造される有機EL素子の一形態を模式的に示す図である。有機EL素子1は基板2上に設けられ、第1の電極3と、第2の電極7と、該第1の電極及び第2の電極間に設けられる有機層6とを、有する。有機層6は有機化合物を含む。有機EL素子1を構成する上記各層の典型的な機能は、第1の電極3が陽極、第2の電極7が陰極、及び有機層6が発光層である。

【0031】

30

(有機層を形成する方法)

以下、図1に示す有機EL素子1を例として、有機層6を形成する方法について説明する。有機層6は、第1の電極3上に、有機化合物を含む薄膜である有機薄膜を形成する有機薄膜形成工程と、高湿度雰囲気下において、得られた有機薄膜を保管する有機薄膜保管工程とを含む方法によって形成される。有機EL素子1のその他の構成要素の詳細については、後述する。

【0032】

まず、上記有機薄膜形成工程について説明する。

【0033】

有機化合物を含む薄膜の形成は従来と同様に行えばよく、好ましくは、製造工程が簡易で、素子の面積化が容易な塗布法を用いて行われる。塗布法は、好ましくは、体積基準で10ppm以下、好ましくは5ppm以下、より好ましくは1ppm以下の水分濃度を有する低湿度雰囲気下において行われる。そうすることで有機EL素子の素子特性が向上する。

40

【0034】

つまり、有機薄膜の形成を水分が少ない環境下で行うことで、有機薄膜内部への水分の取り込みが減少し、有機化合物の機能低下が防止される。

【0035】

また、有機EL素子の素子特性の観点からは、有機薄膜は大気圧下又は不活性気体を含む雰囲気中において形成することが好ましい。不活性気体としては、ヘリウムガス、

50

アルゴンガス、窒素ガス、及びこれらの混合ガスなどを挙げることができ、これらのなかでも素子作製の容易さの観点からは、窒素ガスが好ましい。

【0036】

有機薄膜は、大気雰囲気下で形成されてもよいし、雰囲気中の不活性気体の濃度が、大気雰囲気中に含まれる不活性気体の濃度以上である雰囲気下で形成されてもよい。

【0037】

有機薄膜は、素子の寿命特性の観点からは、酸素濃度が体積基準で1000ppm以下の雰囲気下で形成されることが好ましく、酸素濃度が体積基準で100ppm以下の雰囲気下で形成されることがより好ましく、酸素濃度が体積基準で10ppm以下の雰囲気下で形成されることがさらに好ましい。

10

【0038】

塗布法による有機薄膜の形成に用いる溶媒としては、1気圧、25℃において液体であれば、特に制限はないが、好ましくは炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる2種以上の原子からなる化合物であり、より好ましくは、炭素原子、水素原子、酸素原子及び窒素原子からなる群から選ばれる2種以上の原子からなる化合物であり、さらに好ましくは、炭素原子、水素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる2種以上の原子からなる化合物である。

【0039】

有機溶媒の例としては、ハロゲン化溶媒、炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、エーテル溶媒、アルコール溶媒、ケトン溶媒、ニトリル溶媒、スルホキシド溶媒、アミド溶媒、水が挙げられる。また、2種類以上の有機溶媒を組み合わせ用いてもよい。

20

【0040】

ハロゲン化溶媒の具体例としては、四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ビス(2-クロロエチル)エーテル、クロロメチルエチルエーテル、クロロメチルメチルエーテル、2-クロロエチルエチルエーテル、2-クロロエチルメチルエーテルが挙げられる。

【0041】

炭化水素溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカヒドロナフタレン、石油エーテル、リグロインが挙げられる。

【0042】

芳香族炭化水素溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、プソイドクメン、トリメチルベンゼン、ブチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、ノニルベンゼン、デカチルベンゼン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、メチルナフタレンが挙げられる。

30

【0043】

エーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、アニソール、メチルアニソール、ジフェニルエーテル、フェノキシトルエン、フェノキシキシレン、ジトリルエーテル、テトラヒドロフラン、ジヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、4-メチル-1,3-ジオキサン、4-フェニル-1,3-ジオキサンが挙げられる。

40

【0044】

アルコール溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、1-ヘキサノール、シクロペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、3-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチルブタノール、2,4-

50

ジメチル - 3 - ペンタノール、3 - ヘプタノール、4 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、1 - ヘプタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノール、2 - メチルシクロヘキサノール、3 - メチルシクロヘキサノール、4 - メチルシクロヘキサノールが挙げられる。

【0045】

ケトン溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソ - ブチルケトン、シクロヘキサノン、イソプロピルメチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、3 - ヘキサノン、ジイソプロピルケトン、2 - ヘキサノン、シクロペンタノン、4 - ヘプタノン、イソ - アミルメチルケトン、3 - ヘプタノン、2 - ヘプタノン、4 - メトキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、5 - メチル - 3 - ヘプタノン、2 - メチルシクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、5 - メチル - 2 - オクタノン、3 - メチルシクロヘキサノン、2 - シクロヘキセン - 1 - オン、4 - メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4 - tert - ブチルシクロヘキサノン、ベンジルアセトンが挙げられる。

10

【0046】

ニトリル溶媒の具体例としては、アセトニトリル、アクリロニトリル、トリクロロアセトニトリル、プロピオニトリル、ピバロニトリル、イソブチロニトリル、n - ブチロニトリル、メトキシアセトニトリル、2 - メチルブチロニトリル、イソバレロニトリル、N - バレロニトリル、n - カプロニトリル、3 - メトキシプロピオニトリル、3 - エトキシプロピオニトリル、3, 3' - オキシジプロピオニトリル、n - ヘプタンニトリル、グリコロニトリル (glycolonitrile)、ベンゾニトリル、エチレンシアノヒドリン、スクシノニトリル、アセトンシアノヒドリン、3 - n - ブトキシプロピオニトリルが挙げられる。

20

【0047】

スルホキシド溶媒の具体例としては、ジメチルスルホキシド、ジ - n - ブチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、メチルフェニルスルホキシドが挙げられる。

【0048】

アミド溶媒の具体例としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アシルアミド、2 - アセトアミドエタノール、N, N - ジメチル - m - トルアミド、トリフルオロアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルデカンアミド、エプシロン - カプロラクタム、N, N - ジエチルアセトアミド、N - tert - ブチルホルムアミド、ホルムアミド、ピバルアミド、N - ブチルアミド、N, N - ジメチルアセトアセトアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N - ホルミルエチルアミン、アセトアミド、N, N - ジイソプロピルホルムアミド、1 - ホルミルピペリジン、N - メチルホルムアニリド、N - メチルピロリドンが挙げられる。

30

【0049】

2種類の有機溶媒が含まれる場合、成膜性の観点からは、1種類の溶媒は沸点が180以上の溶媒であり、他の1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることが好ましく、1種類の溶媒は沸点が200以上の溶媒であり、他の1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることがより好ましい。

【0050】

3種類の有機溶媒が含まれる場合、成膜性の観点からは、3種類の溶媒のうち少なくとも1種類の溶媒は沸点が180以上の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることが好ましく、3種類の溶媒のうち少なくとも1種類の溶媒は沸点が200以上300以下の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180以下の溶媒であることがより好ましい。

40

【0051】

塗布法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法及びノズルコート法などのコート法、並びにグラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセッ

50

ト印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの印刷法を挙げることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法などの塗布法が好ましい。

【0052】

次に、上記有機薄膜保管工程について説明する。

【0053】

形成された有機薄膜を保管する有機薄膜保管工程は、通常、該有機薄膜形成工程に続いて行う。有機薄膜形成工程で形成された有機薄膜は、有機薄膜保管工程において保管される。有機薄膜保管工程では、有機薄膜は重量基準の絶対湿度が、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (乾燥空気) 以上に保持された雰囲気下で保管される。そうすることで有機EL素子の発光寿命が延長される。なお、「重量基準の絶対湿度」は、単位「 kg / kg (乾燥空気)」を付して表され、「 1 kg の乾燥空気に伴われる水蒸気の重量」で定義される。尚、以下において、「 kg / kg (乾燥空気)」は「 kg / kg (DA)」と記すことができる。

10

【0054】

つまり、形成された有機薄膜は、乾燥空気よりも湿度が高い環境に保管されることで、表面に水分を蓄える。有機薄膜の表面に蓄積された水分は、その表面上に形成される膜との間の界面特性に影響を与える。2種類の膜の界面に微量の水分が存在する場合、具体的には、膜間にかかる抵抗がわずかに変化し、電流量が変化する等の影響が考えられる。

20

【0055】

例えば、有機薄膜の表面上に電極が形成される場合、有機薄膜の表面に存在する水分によって電極がわずかに劣化する。有機EL素子の駆動前に電極を予めわずかに劣化させておくことで、有機EL素子の駆動後に電極が劣化した場合でも、電流量の急激な低下が防止され、その結果、有機EL素子の発光寿命が延長される。

【0056】

有機薄膜は、有機EL素子の寿命特性の観点からは、重量基準の絶対湿度が、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (DA) 以上、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ kg / kg}$ (DA) 以下に保持された雰囲気下で保管されることが好ましく、重量基準の絶対湿度が、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (DA) 以上、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ kg / kg}$ (DA) 以下であることが、より好ましい。有機EL素子のダークスポット等の非発光部分の発生を抑制する観点からは、重量基準の絶対湿度が、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (DA) 以上、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ kg / kg}$ (DA) 以下に保持された雰囲気下で有機薄膜が保管されることが、さらに好ましい。

30

【0057】

有機薄膜は、通常、 0 から 50 の範囲の温度で保管され、有機EL素子の寿命特性の観点からは、好ましくは 15 から 30 の範囲の温度で保管されることが好ましい。

【0058】

また保管時間は、該有機薄膜に含まれる有機化合物の種類に応じて適宜選択され、通常、 1 分～ 2 時間程度である。有機薄膜の表面に適度に水分を蓄積するためには、保管時間は 10 分～ 1 時間、好ましくは 20 分～ 40 分が適当である。

40

【0059】

有機薄膜は、不活性気体を含有した雰囲気下で保管していてもよい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス、及びこれらの混合ガスなどを挙げることができる。素子作製の容易さの観点からは、不活性気体が窒素ガスであることが好ましい。

【0060】

有機薄膜は、重量基準の絶対湿度が、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg}$ (DA) 以上に保持されている雰囲気であれば、大気雰囲気下で保管されてもよいし、雰囲気中の不活性気体の濃度が、大気雰囲気中に含まれる不活性気体の濃度以上である雰囲気下で保管されてもよい。

50

【 0 0 6 1 】

有機薄膜は、有機 E L 素子の寿命特性の観点からは、酸素濃度が体積基準で 1 0 0 0 p p m 以下の雰囲気下で保管されることが好ましく、酸素濃度が体積基準で 1 0 0 p p m 以下の雰囲気下で保管されることがより好ましく、酸素濃度が体積基準で 1 0 p p m 以下の雰囲気下で保管されることがさらに好ましい。

【 0 0 6 2 】

有機層を形成する方法は、有機薄膜保管工程に次いで行われる有機薄膜を焼成する工程を包含することが好ましい。有機薄膜の焼成は、有機薄膜の形成時に使用した有機溶媒の一部またはすべてを蒸発させるために行う。

【 0 0 6 3 】

有機薄膜の焼成は、有機 E L 素子の発光特性及び寿命特性の観点からは、5 0 ~ 2 5 0 の範囲内の温度で行うことが好ましく、5 0 ~ 2 0 0 の範囲内の温度で行うことがより好ましい。焼成時間は、該有機薄膜に含まれる有機化合物の種類に応じて適宜選択され、通常 5 分 ~ 2 時間程度である。有機薄膜の表面に適度に水分を蓄積するためには、焼成温度は 1 5 0 以下、好ましくは 8 0 ~ 1 4 0 であり、焼成時間は 3 ~ 2 0 分、好ましくは、5 ~ 1 5 分である。

【 0 0 6 4 】

有機薄膜の焼成は、有機 E L 素子の長寿命化の観点からは、不活性気体を含有する雰囲気下で行うことが好ましい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス、及びこれらの混合ガスなどを挙げることができ、これらのなかでも素子作製の容易さから窒素ガスが好ましい。これらの不活性気体は、有機 E L 素子前駆体を収容する収容装置内に導入される。雰囲気中の不活性気体の濃度は、体積基準で通常 9 9 % 以上であり、好ましくは、9 9 . 5 % 以上である。

【 0 0 6 5 】

有機薄膜の焼成は、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度を、体積基準でそれぞれ 1 0 0 0 p p m 以下に保った状態で行うことが好ましい。この焼成によって、該有機薄膜中に含まれる溶媒が除去される。

【 0 0 6 6 】

有機薄膜の焼成は、有機 E L 素子の発光特性及び寿命特性の観点からは、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ 6 0 0 p p m 以下に保持された雰囲気下で行うことが好ましく、より好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ 3 0 0 p p m 以下であり、さらに好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ 1 0 0 p p m 以下であり、特に好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ 1 0 p p m 以下である。

【 0 0 6 7 】

また、有機薄膜の焼成は、有機 E L 素子の長寿命化の観点からは、1 0 P a 以下の減圧雰囲気下において行うことが好ましい。有機薄膜の焼成は、不活性気体が導入されるとともに、減圧された収容装置内で行われることが好ましい。減圧された雰囲気中で焼成を行うと、大気圧での焼成に比べ、有機薄膜に含まれる溶媒をより有効に除去することができる。

【 0 0 6 8 】

有機薄膜形成工程及び有機薄膜保管工程は、それぞれの工程を行うのに適した雰囲気の内を、順に基板を通過させて実施する。具体的には、それぞれの工程を行う空間を、例えば、部屋として区画し、各空間の雰囲気を適当に調節すればよい。このとき、有機薄膜形成工程では、雰囲気中の水分濃度を低く抑える必要があり、有機薄膜形成工程を行う雰囲気は、素子特性を向上させる観点から、好ましくは体積基準で 1 0 p p m 以下、より好ましくは 5 p p m 以下、更に好ましくは 1 p p m 以下の水分濃度を有する低湿度雰囲気である。有機薄膜保管工程では、雰囲気中の水分濃度を高く保つ必要がある。有機薄膜保管工程の雰囲気は、有機 E L 素子の寿命の観点から、重量基準の絶対湿度が $2 . 0 \times 1 0^{-3} \text{ kg / kg (D A)}$ 以上、 $2 . 0 \times 1 0^{-2} \text{ kg / kg (D A)}$ 以下に保持された雰

10

20

30

40

50

囲気であることが好ましく、重量基準の絶対湿度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg (DA)}$ 以上、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ kg / kg (DA)}$ 以下であることがより好ましい。有機EL素子のダークスポット等の非発光部分の発生を抑制する観点からは、重量基準の絶対湿度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg / kg (DA)}$ 以上、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ kg / kg (DA)}$ 以下に保持された雰囲気の方が更に好ましい。そのため、基板が区画された空間の境界を通過する際に、有機薄膜保管工程を行う部屋の水分雰囲気が、有機薄膜形成工程を行う部屋に流入して、有機薄膜の形成に悪影響を与えないように、空間を区画し、雰囲気を調節する必要がある。

【0069】

図3は、有機薄膜形成工程を行う空間及び有機薄膜保管工程を行う空間の区画例を示す模式図である。図3(a)の例では、有機薄膜形成工程を行う空間11及び有機薄膜保管工程を行う空間12の間に緩衝空間13が設けられている。基板14は、有機薄膜形成工程を行う空間11、緩衝空間13及び有機薄膜保管工程を行う空間12の順に通過する。

10

【0070】

この場合、有機薄膜形成工程を行う空間11の気圧を気圧A、有機薄膜保管工程を行う空間12の気圧を気圧B、これらの間に位置する緩衝空間13の気圧を気圧Cとしたとき、気圧A > 気圧C、かつ、気圧B > 気圧C、すなわち、有機薄膜形成工程、有機薄膜保管工程のそれぞれを行う空間に比べて、緩衝空間の気圧を陰圧とする。

【0071】

このようにすると、有機薄膜保管工程の雰囲気が有機薄膜形成工程を実施する空間に流入することが抑制され、本発明の好ましい雰囲気が実現される。緩衝空間の雰囲気は、陰圧であること以外は有機薄膜形成工程を行う空間と同様としてよい。

20

【0072】

図3(b)の例では、有機薄膜形成工程を行う空間11及び有機薄膜保管工程を行う空間12が隣接している。基板14は、有機薄膜形成工程を行う空間11及び有機薄膜保管工程を行う空間12の順に通過する。

【0073】

この場合、有機薄膜形成工程を行う空間の気圧を気圧A、有機薄膜保管工程を行う空間の気圧を気圧Bとしたとき、気圧A > 気圧B、すなわち、有機薄膜形成工程の空間の気圧を有機薄膜保管工程に比べて陽圧とする。これにより、有機薄膜保管工程の雰囲気が有機薄膜形成工程の雰囲気に流入することが抑制され本発明の好ましい雰囲気が実現される。

30

【0074】

(有機化合物)

次に、前記有機層6に含まれる有機化合物について説明する。該有機化合物は、1気圧、25において固体である。有機層6が発光層である場合、該有機化合物は、主として蛍光及び/又は燐光を発光する発光性有機化合物、発光性有機化合物を補助するドーパントであることが好ましく、燐光発光性化合物であることが、より好ましい。ドーパントは、例えば、発光効率の向上や、発光波長を変化させるために加えられる。なお、有機化合物は、塗布により成膜可能であれば、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物であることが好ましい。発光性有機化合物として、燐光を発光する発光性高分子化合物(燐光発光性高分子化合物)を用いて発光層を形成すれば、又は、発光性有機化合物として、燐光を発光する発光性有機化合物(燐光発光性有機化合物)を用い、高分子化合物と燐光を発光する発光性有機化合物との組成物(燐光発光性組成物)を用いて発光層を形成すれば、有機EL素子の発光寿命の延長効果が特に向上する。

40

【0075】

本発明の方法を用いた場合、駆動前に有機薄膜の表面と、その表面上に形成される膜との間にかかる抵抗をわずかに変化させることにより、駆動時の抵抗の急激な変化を抑制することができるため、有機EL素子の発光寿命の延長効果が向上する。例えば、蛍光発光材料は駆動電流の電流密度が大きいため、駆動前に、有機薄膜の表面と、その表面上に形成

50

される膜との間にかかる抵抗がわずかに変化したとしても、駆動時の抵抗の急激な変化の抑制に対する影響が小さい。これに対し、燐光発光性材料は駆動電流の電流密度が小さいため、駆動前に、有機薄膜の表面と、その表面上に形成される膜との間にかかる抵抗の変化によって、駆動時の抵抗の急激な変化の抑制に対する影響が大きい。つまり、燐光発光性材料は、素子の性能が比較的大きく影響を受け易い。

【0076】

発光性有機化合物として好ましい低分子化合物としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、4,4'-ビス(カルバゾリル-9-イル)ピフェニル(CBP)などのカルバゾール誘導体等が挙げられる。

【0077】

発光性有機化合物として好ましい高分子化合物としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、下記に例示するような、色素系ドーパント材料や金属錯体系ドーパント材料を高分子量化した化合物などを挙げることができる。

【0078】

燐光発光性有機化合物としては、イリジウム錯体、白金錯体などの三重項励起状態からの発光を有する金属錯体が挙げられる。

【0079】

上記発光性有機化合物のうち、青色に発光する化合物としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、及びそれらの重合体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。中でも高分子化合物であるポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体やポリフルオレン誘導体が好ましい。

【0080】

また、緑色に発光する化合物としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、及びそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。中でも高分子化合物であるポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体が好ましい。

【0081】

また、赤色に発光する化合物としては、クマリン誘導体、チオフェン環化合物、及びそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。中でも高分子化合物であるポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体が好ましい。

【0082】

(ドーパント材料)

色素系ドーパント材料としては、例えば、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体化合物、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラセン誘導体、ピラゾロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンなどを挙げることができる。

【0083】

金属錯体系ドーパント材料としては、例えば、中心金属として、Al、Zn、Beなど、又はTb、Eu、Dyなどの希土類金属を有し、配位子としてオキサジアゾール、チアジアゾール構造、フェニルピリジン構造、フェニルベンゾイミダゾール構造、キノリン構造などを有する金属錯体を挙げることができる。該金属錯体としては、例えば、アルミニウム錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベ

10

20

30

40

50

ンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体を挙げることができる。

【0084】

有機層6を形成した後に、第2の電極7を有機層6上に形成することによって、有機EL素子1が製造される。

【0085】

図2は、本発明の方法で製造される有機EL素子の他の形態を模式的に示す図である。この有機EL素子1'は、基板2の上に、第1の電極3と、第2の電極7と、該第1の電極及び第2の電極間に設けられる第1の有機層4、第2の有機層5、第3の有機層6'とを、有する。有機層4、5及び6'は有機化合物を含む。

10

【0086】

有機EL素子1'を構成する上記各層の典型的な機能は、第1の電極3が陽極、第2の電極7が陰極、第1の有機層4が正孔注入層、第2の有機層5が正孔輸送層、及び第3の有機層6'が発光層である。

【0087】

以下、図2に示す有機EL素子を例として、前記有機層の形成工程について説明し、有機EL素子の他の構成要素の詳細については後述する。

【0088】

有機層6'が発光層である場合、有機層6'は、前述の有機EL素子1中の有機層6と同様の方法により形成される。

20

【0089】

この場合、有機層4及び5は、発光層に隣接しており、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層などの、発光には直接関与せず、電荷の注入あるいは輸送の機能を有する層に相当する。

【0090】

第1の電極3が陽極である場合、有機層4及び5に相当する機能層としては、正孔注入層あるいは正孔輸送層などが挙げられる。図示はしていないが、有機EL素子1'は発光層としての第3の有機層6'と第2の電極7との間に電子注入層、電子輸送層などの機能層を有してもよい。

【0091】

以下、発光には直接関与しない機能層の形成方法について説明する。

30

【0092】

有機化合物を含む機能層の形成は従来と同様にして行えばよく、好ましくは、製造工程が簡易で、素子の大面積化が容易な塗布法を用いて行われる。例えば、機能層は、当該機能層が上に形成される層の上に、有機化合物を含む溶液を塗布することにより有機薄膜を形成し、次いで、有機薄膜に含まれる溶媒を乾燥させて、形成される。

【0093】

機能層の形成に塗布法を用いる場合、塗布性の観点からは、該有機化合物が高分子化合物であることが好ましい。溶液塗布法で前記有機薄膜を形成する際の溶媒及び塗布方法については、前述の、有機層6の形成における、有機化合物を含む有機薄膜を形成する際に用いる溶媒及び塗布方法と同様の溶媒及び塗布方法があげられる。

40

【0094】

有機化合物を含む薄膜は、有機EL素子を容易に製造できる点から、大気圧下、不活性気体を含有する雰囲気中において形成することが好ましい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス、及びこれらの混合ガスなどを挙げることができ、これらのなかでも素子作製の容易さの観点からは、窒素ガスが好ましい。

【0095】

前記薄膜は、大気雰囲気下で形成されてもよいし、雰囲気中の不活性気体の濃度が、体積基準で99%以上である雰囲気下で形成されてもよい。有機EL素子の素子寿命の長寿命化の観点からは、不活性気体の濃度が99.5%以上の雰囲気下で形成されることが好

50

ましい。

【0096】

前記薄膜は、素子作製の容易さの観点からは、酸素濃度が体積基準で1000ppm以下及び/又は水分濃度が体積基準で1000ppm以下の雰囲気下で形成されることが好ましく、酸素濃度が体積基準で10ppm以下及び/又は水分濃度が体積基準で10ppm以下の雰囲気下で形成されることがより好ましい。

【0097】

次に、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度を、体積基準でそれぞれ1000ppm以下に保った状態で前記薄膜を焼成することが好ましい。この焼成によって、該薄膜中に含まれる溶媒が除去される。

10

【0098】

焼成は、有機EL素子の発光特性及び寿命特性の観点からは、50～250の範囲内の温度で行うことが好ましく、50～200の範囲内の温度で行うことがより好ましい。焼成時間は、前記薄膜に含まれる有機化合物によって適宜選択され、通常5分～2時間程度である。

【0099】

前記薄膜の焼成は、有機EL素子の長寿命化の観点からは、不活性気体を含有する雰囲気中において行うこと、あるいは10Pa以下の雰囲気中において行うことが好ましい。不活性気体としては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス、及びこれらの混合ガスなどを挙げることができ、これらのなかでも素子作製の容易さの観点からは、窒素ガスが好ましい。

20

【0100】

前記薄膜の形成及び該薄膜の焼成は、素子の発光特性及び寿命特性の観点からは、雰囲気中の酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ600ppm以下に保った状態で行われることが好ましく、より好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ300ppm以下であり、さらに好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ100ppm以下であり、特に好ましくは、酸素濃度及び水分濃度が体積基準でそれぞれ10ppm以下である。

【0101】

例えば、第1の電極3の上に、第1の有機層4及び第2の有機層5を形成し、第2の有機層5上に、前記有機層6に含まれる有機化合物を含む薄膜の形成工程、薄膜保管工程、焼成工程を行うことによって、有機層6'である発光層を形成し、さらにその上に、第2の電極7を形成することによって、有機EL素子1'が製造される。

30

【0102】

以下、有機EL素子の素子構成及び各構成要素についてさらに詳細に説明する。

【0103】

本発明の有機EL素子は、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極及び第2の電極の間に配置される有機層を必須の構成要素として有している。なお、有機層が、発光層の場合、第1の電極(例えば、陽極)と第2の電極(例えば、陰極)の間には、例えば素子特性を向上させるために、前述の発光層に加えて、さらに、層が設けられる場合がある。

40

【0104】

該層には、発光層に隣接して設けられる機能層が含まれる。

【0105】

陰極と発光層との間に設けられる層としては、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層などを挙げることができる。また陰極と発光層との間に電子注入層と電子輸送層との両方の層が設けられる場合、陰極に接する層を電子注入層といい、この電子注入層を除く層を電子輸送層という場合がある。

【0106】

電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する層である。電子輸送層は、陰極、電子注入層又は陰極により近い電子輸送層からの電子注入を改善する機能を有

50

する層である。正孔ブロック層は、正孔の輸送を堰き止める機能を有する層である。なお電子注入層、及びノ又は電子輸送層が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が正孔ブロック層を兼ねることがある。

【0107】

正孔ブロック層が正孔の輸送を堰き止める機能を有することは、例えばホール電流のみを流す素子を作製することによって確認することができる。例えば正孔ブロック層を備えず、ホール電流のみを流す素子と、該素子に正孔ブロック層を挿入した構成の素子とを作製し、正孔ブロック層を備える素子の電流値の減少で、正孔ブロック層が正孔の輸送を堰き止める機能を示すことを確認できる。

【0108】

陽極と発光層との間に設けられる層としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層などを挙げることができる。陽極と発光層との間に、正孔注入層と正孔輸送層との両方の層が設けられる場合、陽極に接する層を正孔注入層といい、この正孔注入層を除く層を正孔輸送層という場合がある。

【0109】

正孔注入層は、陽極からの正孔注入効率を改善する機能を有する層である。正孔輸送層は、陽極、正孔注入層又は陽極により近い正孔輸送層からの正孔注入を改善する機能を有する層である。電子ブロック層は、電子の輸送を堰き止める機能を有する層である。なお正孔注入層、及びノ又は正孔輸送層が電子の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が電子ブロック層を兼ねることがある。

【0110】

電子ブロック層が電子の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、例えば電子電流のみを流す素子を作製することによって確認することができる。例えば電子ブロック層を備えず、電子電流のみを流す素子と、該素子に電子ブロック層を挿入した構成の素子とを作製し、電子ブロック層を備える素子の電流値の減少で、電子ブロック層が電子の輸送を堰き止める機能を示すことを確認できる。

【0111】

本発明における有機層は、有機化合物を含んでいればよく、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層のいずれであってもよい。中でも、発光層であることが好ましい。

【0112】

本実施の形態の有機EL素子がとりうる素子構成の一例を以下に示す。

- a) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- c) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- e) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- f) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- d) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- e) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- f) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- g) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- h) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- i) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- j) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- k) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- l) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- m) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

(ここで、記号「/」は、記号「/」を挟む各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0113】

10

20

30

40

50

有機EL素子は、2層以上の発光層を有していてもよい。a)~m)に示す各構成において、陽極と陰極との間に設けられる層をそれぞれ「繰り返し単位A」とすると、2層の発光層を有する有機EL素子としては、以下のn)に示す素子構成を挙げることができる。

n) 陽極 / (繰り返し単位A) / 電荷発生層 / (繰り返し単位A) / 陰極

また「(繰り返し単位A) / 電荷発生層」を「繰り返し単位B」とすると、3層以上の発光層を有する有機EL素子としては、具体的には、以下のo)に示す素子構成を挙げることができる。

o) 陽極 / (繰り返し単位B)^x / (繰り返し単位A) / 陰極

ここで、記号「x」は2以上の整数を表し、「(繰り返し単位B)^x」は、(繰り返し単位B)を「x」段積層した構成を表す。電荷発生層とは電界を印加することにより、正孔と電子とが発生する層である。電荷発生層としては、例えば、酸化バナジウム、インジウムスズ酸化物(Indium Tin Oxide: 略称ITO)、酸化モリブデンなどから成る薄膜を挙げることができる。

【0114】

有機EL素子は、さらに封止のための封止膜又は封止板などの封止部材で覆われていてもよい。有機EL素子を基板に設ける場合は、通常基板側に陽極が配置されるが、基板側に陰極を配置するようにしてもよい。

【0115】

本実施の形態の有機EL素子は、内部で発生した光を外に取出すために、通常、発光層を基準にして光が取出される側に配置される全ての層を透明なものとしている。透明の程度としては、光の取出される側の有機EL素子の最表面と、発光層との間の可視光透過率が40%以上であることが好ましい。紫外領域又は赤外領域の発光が求められる有機EL素子の場合には、当該領域において40%以上の光透過率を示すものが好ましい。

【0116】

本実施の形態の有機EL素子は、さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入性の改善のために、電極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよい。また界面での密着性向上や混合の防止などのために、前述した各層間に薄いパuffer層を挿入してもよい。

【0117】

積層する層の順序、層数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜設定することができる。

【0118】

次に、有機EL素子を構成する各層の材料及び形成方法について、より具体的に説明する。

【0119】

<基板>

基板は、有機EL素子を製造する工程において化学的に変化しないものが好適に用いられ、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、及びシリコン基板、並びにこれらを積層したものなどが用いられる。前記基板としては、市販のものが使用可能であり、また公知の方法により製造することができる。

【0120】

<陽極>

陽極は、陽極を通して発光層からの光を取出す構成の有機EL素子の場合、透明又は半透明の電極が用いられる。透明電極又は半透明電極としては、電気伝導度の高い金属酸化物、金属硫化物及び金属などの薄膜を用いることができ、光透過率の高いものが好適に用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、インジウム亜鉛酸化物(Indium Zinc Oxide: 略称IZO)、金、白金、銀、及び銅などから成る薄膜が用いられ、これらの中でもITO、IZO、又は酸化スズから成る薄膜が好適に用いられる。陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオン

10

20

30

40

50

レーティング法、メッキ法などを挙げることができる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0121】

陽極には、光を反射する材料を用いてもよく、該材料としては、仕事関数3.0 eV以上の金属、金属酸化物、金属硫化物が好ましい。

【0122】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができ、例えば10 nm ~ 10 μmであり、好ましくは20 nm ~ 1 μmであり、さらに好ましくは40 nm ~ 500 nmである。

10

【0123】

<正孔注入層>

正孔注入層を構成する正孔注入材料としては、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、及び酸化アルミニウムなどの酸化物や、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、アモルファスカーボン、ポリアニリン、及びポリチオフェン誘導体などを挙げることができる。

【0124】

正孔注入層の形成方法は、正孔注入材料を含む薄膜を成膜し、その後焼成又は乾燥する方法があげられる。

【0125】

正孔注入材料を含む薄膜の成膜方法としては、例えば正孔注入材料を含む溶液からの成膜を挙げることができ、長寿命化の観点からは、前述した有機層形成工程と同様の雰囲気中において成膜することが好ましい。溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、正孔注入材料を溶解させるものであれば特に制限はなく、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタンなどの塩素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、アニソール、テトラリン、フェニルシクロヘキサンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテートなどのエステル系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、及び水を挙げることができ、これらを混合したものをを用いてもよい。

20

【0126】

溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャストリング法、ノズルコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイパーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法などの塗布法を挙げることができる。

30

【0127】

正孔注入層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定され、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなるので好ましくない。従って正孔注入層の膜厚は、例えば1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 200 nmである。

40

【0128】

<正孔輸送層>

正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分

50

子化合物などを挙げることができる。

【0129】

これらの中で正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分子化合物が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリフルオレン誘導体、芳香族アミン残基を有する高分子化合物である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用

10

【0130】

本発明における機能層が正孔輸送層である場合、正孔輸送層の形成方法は、有機EL素子1に含まれる有機層6の形成方法と同様の方法が挙げられる。

正孔輸送層が機能層でない場合、正孔輸送層の形成方法としては、正孔輸送材料を含む薄膜を成膜し、その後焼成又は乾燥する方法があげられる。

正孔輸送材料を含む薄膜の成膜方法としては、特に制限はないが、低分子の正孔輸送材料では、高分子バインダーと正孔輸送材料とを含む混合液からの成膜を挙げることができ、高分子の正孔輸送材料では、正孔輸送材料を含む溶液からの成膜を挙げることができる。

20

【0131】

溶液からの成膜に用いられる溶媒としては、前述の、有機層6の形成における、有機化合物を含む薄膜を形成する際に用いる溶媒と同様の溶媒があげられる。

【0132】

溶液からの成膜方法としては、前述の、有機層6の形成における、塗布方法と同様の塗布方法を挙げることができ、長寿命化の観点からは、前述した機能層形成工程と同様の雰囲気中において成膜することが好ましい。

【0133】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収の弱いものが好適に用いられ、例えばポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどを挙げることができる。

30

【0134】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定され、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚は、例えば1nm~1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0135】

<発光層>

発光層に含まれる有機化合物としては、前述の発光性有機化合物、発光性有機化合物を補助するドーパントなどが挙げられる。

40

【0136】

<電子輸送層>

電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、公知のものを使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、ナフトキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくは

50

その誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体などを挙げることができる。

【0137】

これらのうち、電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0138】

本発明における機能層が電子輸送層である場合、電子輸送層の形成方法は、有機EL素子1'に含まれる正孔輸送層5の形成方法と同様の方法が挙げられる。

電子輸送層が機能層でない場合、電子輸送層の形成方法としては、電子輸送材料を含む薄膜を成膜し、その後焼成又は乾燥する方法があげられる。

電子輸送材料を含む薄膜の成膜法としては特に制限はないが、低分子の電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、又は溶液若しくは熔融状態からの成膜を挙げることができ、高分子の電子輸送材料では溶液又は熔融状態からの成膜を挙げることができる。なお溶液又は熔融状態からの成膜する場合には、高分子バインダーを併用してもよい。溶液から電子輸送層を成膜する方法としては、前述の溶液から正孔輸送層を成膜する方法と同様の成膜法を挙げることができ、前述した機能層形成工程と同様の雰囲気中において成膜することが好ましい。

【0139】

電子輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように適宜設定され、少なくともピンホールが発しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nm~1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0140】

<電子注入層>

電子注入層を構成する材料としては、発光層の種類に応じて最適な材料が適宜選択され、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうちの1種類以上含む合金、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物、又はこれらの物質の混合物などを挙げることができる。アルカリ金属、アルカリ金属の酸化物、ハロゲン化物、及び炭酸化物の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、フッ化ナトリウム、酸化カリウム、フッ化カリウム、酸化ルビジウム、フッ化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化セシウム、炭酸リチウムなどを挙げることができる。また、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化カルシウム、フッ化カルシウム、酸化バリウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、炭酸マグネシウムなどを挙げることができる。電子注入層は、2層以上を積層した積層体で構成されてもよく、例えばLiF/Caなどを挙げることができる。電子注入層は、蒸着法、スパッタリング法、印刷法などにより形成される。

【0141】

電子注入層の膜厚としては、1nm~1μm程度が好ましい。

【0142】

<陰極>

陰極の材料としては、仕事関数の小さく、発光層への電子注入が容易で、電気伝導度の高い材料が好ましい。また陽極側から光を取出す有機EL素子では、発光層からの光を陰極で陽極側に反射するために、陰極の材料としては可視光反射率の高い材料が好ましい。

10

20

30

40

50

陰極には、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及びⅠⅠⅠ-B族金属などを用いることができる。陰極の材料としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、前記金属のうちの2種以上の合金、前記金属のうちの1種以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうちの1種以上との合金、又はグラファイト若しくはグラファイト層間化合物などが用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などを挙げることができる。また、陰極としては導電性金属酸化物及び導電性有機物などから成る透明導電性電極を用いることができる。具体的には、導電性金属酸化物として酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、及びIZOを挙げることができ、導電性有機物としてポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などを挙げることができる。なお、陰極は、2層以上を積層した積層体で構成されていてもよい。

10

【0143】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して適宜設定され、例えば10nm~10μmであり、好ましくは20nm~1μmであり、さらに好ましくは50nm~500nmである。

20

【0144】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法などを挙げることができる。

【0145】**<絶縁層>**

絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料などを挙げることができる。膜厚2nm以下の絶縁層を設けた有機EL素子としては、陰極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けたもの、陽極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けたものを挙げることができる。

【0146】

以上説明した有機EL素子は、曲面状や平面状の照明装置、例えばスキャナの光源として用いられる面状光源、及び表示装置に好適に用いることができる。

30

【0147】

有機EL素子を備える表示装置としては、アクティブマトリクス表示装置、パッシブマトリクス表示装置、セグメント表示装置、ドットマトリクス表示装置、及び液晶表示装置などを挙げることができる。なお有機EL素子は、アクティブマトリクス表示装置、パッシブマトリクス表示装置において、各画素を構成する発光素子として用いられ、セグメント表示装置において、各セグメントを構成する発光素子として用いられ、ドットマトリクス表示装置、及び液晶表示装置において、バックライトとして用いられる。

【実施例】

40

【0148】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。

【0149】

実施例において、ポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)及びポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、GPC(島津製作所製、商品名:LC-10Avp)により求めた。測定する高分子化合物は、約0.5重量%の濃度になるようテトラヒドロフランに溶解させ、GPCに30μL注入した。GPCの移動相にはテトラヒドロフランを用い、0.6mL/分の流速で流した。カラムは、「TSKgel SuperHM-H(東ソー製)」2本と「TSKgel SuperH2000(東ソー製)」1本を直列に繋げ

50

た。検出器には示差屈折率検出器（島津製作所製、商品名：R I D - 1 0 A）を用いた。

【 0 1 5 0 】

実施例 1

以下の方法で、有機 E L 素子を作製した。

スパッタ法により厚みが 1 5 0 n m の I T O 膜（陽極）が形成されたガラス基板に、ポリ（ 3 , 4 ）エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸（スタルク製「Ba ytron P」）の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが 6 5 n m の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で 2 0 0 ° C 、 1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気中においておこなった。

10

【 0 1 5 1 】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0 . 8 重量 % とした。次に酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気中において、キシレン溶液 1 をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が 2 0 n m の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気中において 1 8 0 ° C 、 1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【 0 1 5 2 】

次に、燐光発光性有機化合物 1 を、高分子化合物 2 に、 7 . 5 重量 % の割合で添加してなる燐光発光性組成物の 1 . 3 重量 % キシレン溶液 A を作製した。次に、酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気中において、キシレン溶液 A をスピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が 8 0 n m の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度が体積基準で 1 0 p p m 以下、重量基準の絶対湿度が、 $1 . 3 \times 1 0^{-2} \text{ kg / kg (DA)}$ に制御された湿潤窒素中において、薄膜を 3 0 分間保管し、有機層を形成した。有機薄膜の保管は室温（ 2 5 ° C ）にて行った。

20

【 0 1 5 3 】

さらに、酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 1 0 p p m 以下に制御された窒素雰囲気中において、有機層を 1 3 0 ° C で 1 0 分間焼成した。有機層の焼成は大気圧の雰囲気中で行った。該有機層は発光層として機能する。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

30

【 0 1 5 4 】

次に $1 . 0 \times 1 0^{-4} \text{ Pa}$ 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 n m の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 8 0 n m の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 5 5 】

作製した有機 E L 素子は、赤色発光（ C I E 1 9 3 1 : (0 . 6 2 , 0 . 3 8) ）し、初期輝度 $1 2 , 0 0 0 \text{ cd / m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 7 5 % となるまでの時間（輝度 7 5 % 寿命）は、 6 7 . 1 時間であった。

【 0 1 5 6 】

有機層の形成において、酸素濃度が体積基準で 1 0 p p m 以下、重量基準の絶対湿度が、 $7 . 7 \times 1 0^{-3} \text{ kg / kg (DA)}$ に制御された湿潤窒素中で薄膜を保管した以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。

40

【 0 1 5 7 】

作製した有機 E L 素子は、赤色発光（ C I E 1 9 3 1 : (0 . 6 2 , 0 . 3 8) ）し、初期輝度 $1 2 , 0 0 0 \text{ cd / m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 7 5 % となるまでの時間（輝度 7 5 % 寿命）は、 6 2 . 0 時間であった。

【 0 1 5 8 】

比較例 1

50

有機層の形成において、湿潤窒素中での薄膜の保管を行わない以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 5 9 】

作製した有機 E L 素子は、赤色発光 (C I E 1 9 3 1 : (0 . 6 2 , 0 . 3 8)) し、また、初期輝度 $1 2 , 0 0 0 \text{ cd / m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 7 5 % となるまでの時間 (輝度 7 5 % 寿命) は、4 7 . 9 時間であった。

【 0 1 6 0 】

実施例 3

以下の方法で有機 E L 素子を作製した。

スパッタ法により厚みが $1 5 0 \text{ nm}$ の I T O 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3 , 4) エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製 「 Ba ytron P 」) の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが $6 5 \text{ nm}$ の薄膜を形成し、さらにホットプレート上で $2 0 0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 0 分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気中においておこなった。

【 0 1 6 1 】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物 1 を溶解させ、キシレン溶液 1 を作製した。このキシレン溶液 1 における高分子化合物 1 の濃度を 0 . 8 重量 % とした。次に酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 $1 0 \text{ ppm}$ 以下に制御された窒素雰囲気中において、キシレン溶液 1 をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が $2 0 \text{ nm}$ の正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 $1 0 \text{ ppm}$ 以下に制御された窒素雰囲気中において $1 8 0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

【 0 1 6 2 】

次に、燐光発光性有機化合物 2 を、高分子化合物 3 に、3 0 重量 % の割合で添加してなる燐光発光性組成物の 1 . 4 重量 % キシレン溶液 B を作製した。次に、酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 $1 0 \text{ ppm}$ 以下に制御された窒素雰囲気中において、キシレン溶液 B をスピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が $1 0 0 \text{ nm}$ の発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度が体積基準で $1 0 \text{ ppm}$ 以下、重量基準の絶対湿度が、 $1 . 3 \times 1 0^{-2} \text{ kg / kg (DA)}$ に制御された湿潤窒素中において、薄膜を 3 0 分間保管し、有機層を形成した。有機薄膜の保管は室温 ($2 5 \text{ }^\circ\text{C}$) にて行った。

【 0 1 6 3 】

さらに、酸素濃度及び水分濃度が体積基準で、 $1 0 \text{ ppm}$ 以下に制御された窒素雰囲気中において $1 3 0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 0 分間焼成した。有機層の焼成は大気圧の雰囲気中で行った。該有機層は、発光層として機能する。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

【 0 1 6 4 】

次に $1 . 0 \times 1 0^{-4} \text{ Pa}$ 以下にまで減圧した後、陰極として、バリウムを約 5 nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウムを約 $8 0 \text{ nm}$ の厚さで蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止を行うことで、有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 6 5 】

作製した有機 E L 素子は、緑色発光 (C I E 1 9 3 1 : (0 . 3 2 , 0 . 6 3)) し、また、初期輝度 $8 , 0 0 0 \text{ cd / m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 7 5 % となるまでの時間 (輝度 7 5 % 寿命) は、1 7 . 4 時間であった。

【 0 1 6 6 】

実施例 4

有機層の形成において、酸素濃度が体積基準で $1 0 \text{ ppm}$ 以下、重量基準の絶対湿度が、 $7 . 5 \times 1 0^{-3} \text{ kg / kg (DA)}$ に制御された湿潤窒素中で薄膜を保管した以外は、実施例 3 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。

【 0 1 6 7 】

10

20

30

40

50

作製した有機EL素子は、緑色発光(CIE 1931: (0.32, 0.63))し、また、初期輝度 $8,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の75%となるまでの時間(輝度75%寿命)は、14.3時間であった。

【0168】

比較例2

有機層の形成において、湿潤窒素中での薄膜の保管を行わない以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。

【0169】

作製した有機EL素子は、緑色発光(CIE 1931: (0.32, 0.63))し、また、初期輝度 $8,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の75%となるまでの時間(輝度75%寿命)は、9.8時間であった。

10

【0170】

合成例1

高分子化合物4の合成

不活性雰囲気下、2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(5.20g)、ビス(4-ブロモフェニル)-(4-セカンダリブチルフェニル)-アミン(4.50g)、酢酸パラジウム(2.2mg)、トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン(15.1mg)、Aliquat 336(0.91g、アルドリッチ製)、トルエン(70ml)を混合し、105℃に加熱した。この反応溶液に2重量モル炭酸ナトリウム水溶液(19ml)を滴下し、4時間還流させた。反応後、フェニルホウ酸(121mg)を加え、さらに3時間還流させた。次いでジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液を加え80℃で4時間撹拌した。冷却後、水(60ml)で3回、3重量%酢酸水溶液(60ml)で3回、水(60ml)で3回洗浄し、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。得られたトルエン溶液をメタノール(3L)に滴下し、3時間撹拌した後、得られた固体をろ取り乾燥させた。得られた高分子化合物4の収量は5.25gであった。

20

【0171】

高分子化合物4のポリスチレン換算数平均分子量は、 1.2×10^5 であり、ポリスチレン換算重量平均分子量は 2.6×10^5 であった。

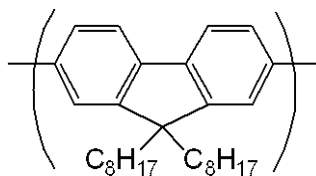
【0172】

なお、高分子化合物4は、仕込み原料から、式

30

【0173】

【化1】



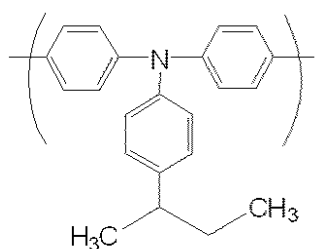
【0174】

及び式

40

【0175】

【化2】



【0176】

50

で表される繰り返し単位を、1 : 1 (モル比) で有する重合体であると推測される。

【0177】

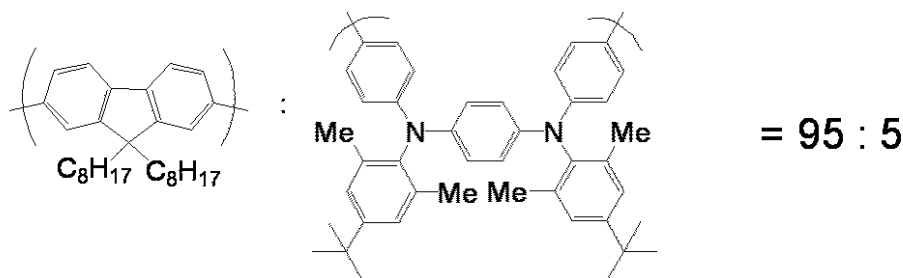
合成例2

高分子化合物5の合成

ジムロートを接続した200 mLセパラブルフラスコに、9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジボウ酸エチレングリコールエステル 3.18 g (6.0 mmol)、9,9-ジオクチル-2,7-ジブromoフルオレン 3.06 g (5.4 mmol)、N,N'-ビス(4-ブromoフェニル)-N,N'-ビス(2,6-ジメチル-4-tert-ブチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン 0.44 g (0.6 mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名: Aliquat 336(登録商標)、アルドリッチ社製) 0.82 g、及びトルエン60 mLを加えた。窒素雰囲気下、ピストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 4.2 mgを加え、85 °Cに加熱した。得られた溶液に、17.5重量%炭酸ナトリウム水溶液 16.3 mLを滴下しながら105 °Cに加熱した後、1.5時間攪拌した。次に、フェニルホウ酸 0.74 g、及びピストリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 4.2 mgとトルエン30 mLを加え、105 °Cで17時間攪拌した。得られた溶液から、水層を除いた後、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物 3.65 g及びイオン交換水 36 mLを加え、85 °Cで2時間攪拌した。有機層を水層と分離した後、有機層をイオン交換水 80 mL(2回)、3重量%酢酸水溶液 80 mL(2回)、イオン交換水 80 mL(2回)の順番で洗浄した。洗浄した有機層をメタノール 930 mLに滴下したところ、沈殿物が生じたので、該沈殿物をろ過した後、乾燥させ、固体を得た。この固体をトルエン 190 mLに溶解させて溶液を調製し、あらかじめトルエンを通液したシリカゲル/アルミナカラムに該溶液を通液し、得られた溶液をメタノール930 mLに滴下したところ、沈殿物が生じたので、沈殿物をろ過後乾燥させ、下記式で表される繰り返し単位を、仕込み原料から求めた理論値で、以下のモル比で有する高分子化合物5(4.17 g)を得た。高分子化合物5のポリスチレン換算の数平均分子量Mnは 2.7×10^5 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量Mwは 7.1×10^5 であった。

【0178】

【化3】



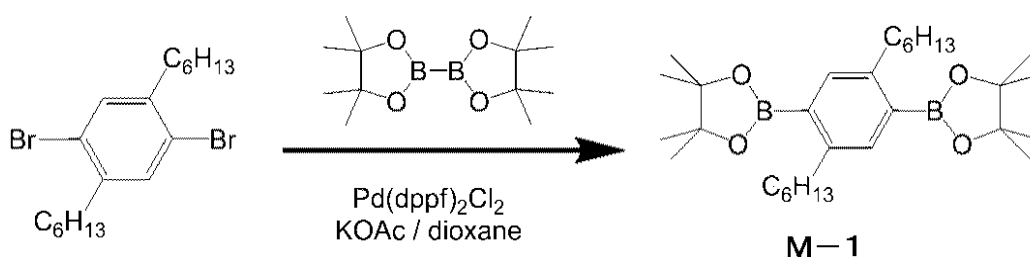
【0179】

合成例3

化合物M-1の合成

【0180】

【化4】



10

20

30

40

50

【0181】

300ml 四つ口フラスコに、1,4-ジヘキシル-2,5-ジブロモベンゼン8.08g、ビス(ピナコレート)ジボロン12.19g、及び酢酸カリウム11.78gをとり、フラスコ内のアルゴン置換を行った。そこに、脱水1,4-ジオキサン100mlを仕込み、アルゴンで脱気した。〔1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン〕ジクロロパラジウム(II)(Pd(dppf)₂Cl₂)0.98gを仕込み、更にアルゴンで脱気し、6時間加熱し還流させた。そこに、トルエンを加え、イオン交換水で洗浄した。洗浄後の有機層に、無水硫酸ナトリウム及び活性炭を加え、セライトをプレコートした漏斗で濾過した。得られた濾液を濃縮し、こげ茶色の結晶11.94gを得た。この結晶をn-ヘキサンで再結晶し、メタノールで結晶を洗浄した。得られた結晶を減圧乾燥させ、4.23gの化合物M-1の白色針状結晶を得た(収率42%)。

10

【0182】

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): 0.88(t, 6H)、1.23-1.40(m, 36H)、1.47-1.56(m, 4H)、2.81(t, 4H)、7.52(s, 2H)

LC-MS(ESI, positive): m/z⁺=573 [M+K]⁺

【0183】

合成例4

高分子化合物6の合成

窒素雰囲気下、化合物M-1 3.13g、2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレン3.58g、酢酸パラジウム(II)2.2mg、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン13.4mg、及びトルエン80mlを混合し、100℃に加熱した。反応溶液に20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液21.5mlを滴下し、4.5時間還流させた。反応後、そこに、フェニルホウ酸78mg、酢酸パラジウム(II)2.2mg、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン13.4mg、トルエン20ml、及び20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液21.5mlを加え、更に15時間還流させた。次いで、そこに、0.2Mのジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液70mlを加え、85℃で2時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却し、水82mlで3回、3重量%の酢酸水溶液82mlで3回、水82mlで3回洗浄した。有機層をメタノール1200mlに滴下したところ沈殿が生じ、この沈殿を濾過した後、乾燥させ、固体を得た。この固体をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。得られた溶出液をメタノール1500mlに滴下したところ、高分子化合物6を3.52g得た。高分子化合物6のポリスチレン換算の数平均分子量は3.0×10⁵であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は8.4×10⁵であった。

20

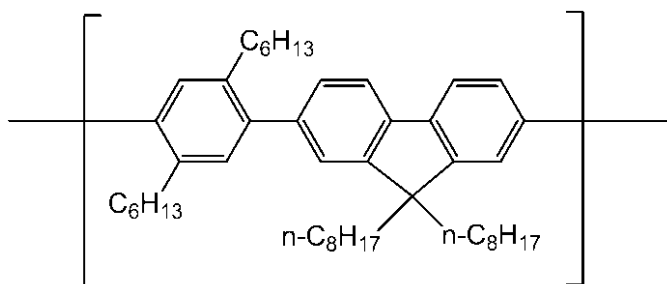
30

【0184】

高分子化合物6は、下記式：

【0185】

【化5】



40

【0186】

で表される繰り返し単位からなる共重合体である。

【0187】

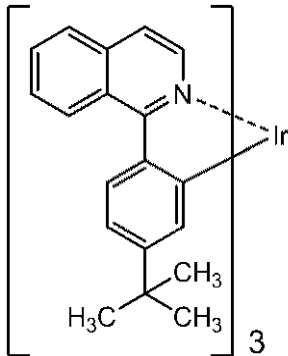
50

実施例 5 及び比較例 3

高分子化合物 1 の代わりに合成例 1 で合成した高分子化合物 4 を用い、燐光発光性有機化合物 1 の代わりに国際公開第 2002/44189 号パンフレットに記載の方法に従って合成した下記式：

【0188】

【化 6】



10

【0189】

で表される燐光発光性有機化合物 3 を用い、高分子化合物 2 の代わりに合成例 2 で合成した高分子化合物 5 を用い、燐光発光性有機化合物 3 を、高分子化合物 5 に、5.0 重量%の割合で添加してなる燐光発光性組成物のキシレン溶液 C を用いる以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造する（実施例 5）。また、高分子化合物 1 の代わりに合成例 1 で合成した高分子化合物 4 を用い、燐光発光性有機化合物 1 の代わりに前記燐光発光性有機化合物 3 を用い、高分子化合物 2 の代わりに合成例 2 で合成した高分子化合物 5 を用い、燐光発光性有機化合物 3 を、高分子化合物 5 に、5.0 重量%の割合で添加してなる燐光発光性組成物のキシレン溶液 C を用いる以外は比較例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造する（比較例 3）。

20

【0190】

作製される素子は、ともに赤色発光する。そして、それらの有機 EL 素子の特性を実施例 1 と同様にして測定すると、少なくとも初期輝度 $12,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の 75% となるまでの時間（輝度 75% 寿命）について、実施例 5 の有機 EL 素子には比較例 3 の有機 EL 素子と比較して顕著な向上が観察される。

30

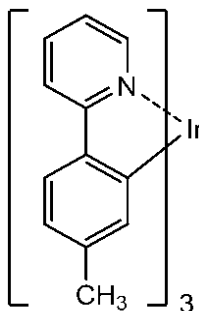
【0191】

実施例 6 及び比較例 4

高分子化合物 1 の代わりに合成例 1 で合成した高分子化合物 4 を用い、燐光発光性有機化合物 2 の代わりに下記式：

【0192】

【化 7】



40

【0193】

で表される（Iridium (III) tris(2-(4-tolyl)pyridinato-N,C2)、アメリカンダイソー社製、商品名：ADS066GE）燐光発光性有機化合物 4 を用い、高分子化合物 3 の代わりに合成例 4 で合成した高分子化合物 6 を用い、燐光発光性有機化合物 4 を、高分子化合物 6

50

に、5.0重量%の割合で添加してなる燐光発光性組成物のキシレン溶液Dを用いる以外は実施例3と同様にして有機EL素子を製造する(実施例6)。また、高分子化合物1の代わりに合成例1で合成した高分子化合物4を用い、燐光発光性有機化合物2の代わりに前記燐光発光性有機化合物4を用い、高分子化合物3の代わりに合成例4で合成した高分子化合物6を用い、燐光発光性有機化合物4を、高分子化合物6に、5.0重量%の割合で添加してなる燐光発光性組成物のキシレン溶液Dを用いる以外は比較例2と同様にして有機EL素子を製造する(比較例4)。

【0194】

作製される素子は、ともに緑色発光する。そして、それらの有機EL素子の特性を実施例3と同様にして測定すると、少なくとも初期輝度 $8,000\text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の75%となるまでの時間(輝度75%寿命)について、実施例6の有機EL素子には比較例4の有機EL素子と比較して顕著な向上が観察される。

10

【0195】

合成例7

高分子化合物7の合成

不活性ガス雰囲気下、2,7-ジブプロモ-9,9-ジ(オクチル)フルオレン(9.0g、16.4mmol)、N,N'-ビス(4-ブromoフェニル)-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)1,4-フェニレンジアミン(1.3g、1.8mmol)、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ(4-ヘキシルフェニル)フルオレン(13.4g、18.0mmol)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(43.0g、58.3mmol)、酢酸パラジウム(8mg、0.04mmol)、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン(0.05g、0.1mmol)、トルエン(200mL)を混合し、混合物を、90で8時間加熱撹拌した。次いで、フェニルボロン酸(0.22g、1.8mmol)を添加し、得られた混合物を14時間撹拌した。放冷後、水層を除去し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液を添加し撹拌した後、水層を除去し、有機層を水、3%酢酸水で洗浄した。有機層をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた後、濾取したポリマーを再度トルエンに溶解させ、シリカゲル及びアルミナのカラムに通液した。ポリマーを含む溶出トルエン溶液を回収し、回収した前記トルエン溶液をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを50で真空乾燥し、高分子化合物7(12.5g)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによれば、得られた高分子化合物7のポリスチレン換算の重量平均分子量は 3.1×10^5 であり、分子量分布指数(Mw/Mn)は2.9であった。

20

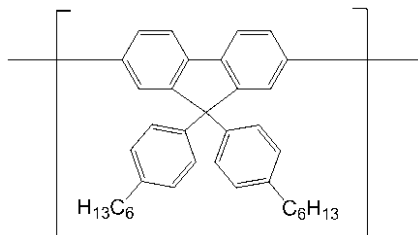
30

【0196】

高分子化合物7は仕込み原料から求めた理論値では、下記式：

【0197】

【化8】



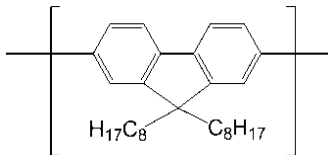
40

【0198】

で表される構成単位と、下記式：

【0199】

【化 9】

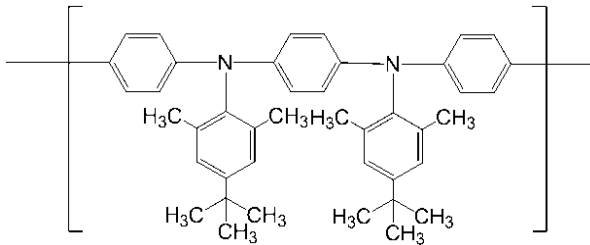


【 0 2 0 0 】

で表される構成単位と、下記式：

【 0 2 0 1 】

【化 1 0】



10

【 0 2 0 2 】

で表される構成単位とが、50 : 45 : 5 のモル比で含まれる共重合体である。

【 0 2 0 3 】

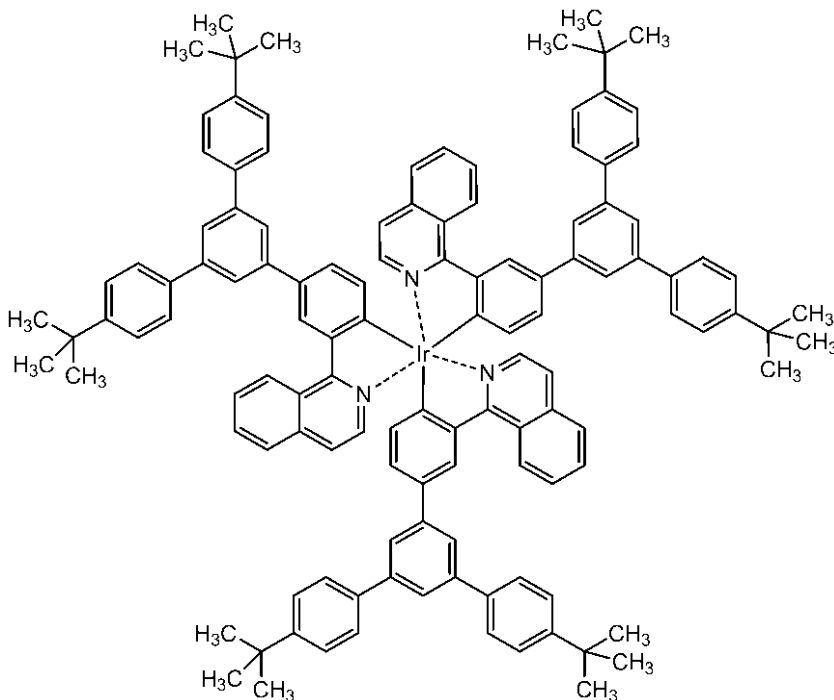
合成例 6

蛍光発光性有機化合物 5 の合成

下記式で示される蛍光発光性有機化合物 5 は、特開 2006 - 188673 号公報に記載の方法に従って合成した。

【 0 2 0 4 】

【化 1 1】



30

40

【 0 2 0 5 】

実施例 7

以下の方法で有機 EL 素子を作製した。

スパッタ法により厚みが 45 nm の ITO 膜 (陽極) が形成されたガラス基板に、ポリ (3, 4) エチレンジオキシチオフエン / ポリスチレンスルホン酸 (スタルク製; Bayt

50

ron P) の懸濁液をスピコート法により塗布し、厚みが65 nmの薄膜を形成し、さらにホットプレート上で200、10分間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔注入層を得た。なお正孔注入層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程は大気雰囲気中においておこなった。

【0206】

次に、キシレンに正孔輸送材料である高分子化合物4を溶解させ、キシレン溶液2を作製した。このキシレン溶液2における高分子化合物4の濃度を0.8重量%とした。次に酸素濃度及び水分濃度が体積比で、10 ppm以下に制御された窒素雰囲気中において、キシレン溶液2をスピコート法により正孔注入層上に塗布し、膜厚が20 nmの正孔輸送層用の薄膜を形成し、酸素濃度及び水分濃度が体積比で、10 ppm以下に制御された窒素雰囲気中において200、1時間加熱することによって薄膜を焼成し、正孔輸送層を得た。

10

【0207】

次に、蛍光発光性有機化合物5を、前記高分子化合物7に、5重量%の割合で添加してなる混合物の1.3重量%キシレン溶液Eを作製した。次に、酸素濃度及び水分濃度が体積比で、10 ppm以下に制御された窒素雰囲気中において、キシレン溶液Eをスピコート法により正孔輸送層上に塗布し、膜厚が65 nmの発光層用の薄膜を成膜した。さらに、酸素濃度が体積比で10 ppm以下、重量基準の絶対湿度が、 9.9×10^{-3} (kg/kg(DA)) に制御された湿潤窒素中において、室温(25)にて該薄膜を30分間保管し、有機層を形成した。さらに、酸素濃度及び水分濃度が体積比で、10 ppm以下に制御された窒素雰囲気中において130、10分間焼成した。該有機層は、発光層として機能する。なお正孔輸送層及び発光層の形成において、薄膜の形成工程及び焼成工程における圧力は大気圧とした。

20

【0208】

次に陰極としてバリウムを約5 nm、次いでアルミニウムを約80 nm蒸着して、有機EL素子を作製した。なお、真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。

【0209】

作製した有機EL素子は、赤色発光(CIE1931:(0.65, 0.32))し、また、初期輝度 $12,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の75%となるまでの時間(輝度75%寿命)は、16.9時間であった。

30

【0210】

比較例5

有機層の形成において、湿潤窒素中での薄膜の保管を行わない以外は、実施例7と同様の方法で有機EL素子を作製した。

【0211】

作製した有機EL素子は、赤色発光(CIE1931:(0.65, 0.32))し、また、初期輝度 $12,000 \text{ cd/m}^2$ で定電流駆動した際に、輝度が初期輝度の75%となるまでの時間(輝度75%寿命)は、15.3時間であった。

【符号の説明】

40

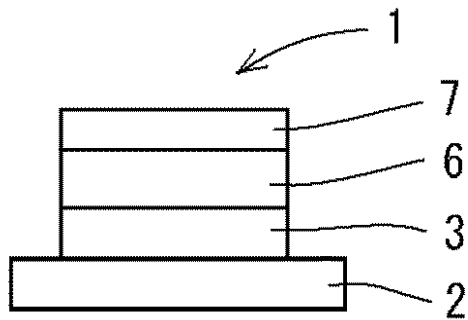
【0212】

- 1、1' ... 有機EL素子、
- 2 ... 基板、
- 3 ... 第1の電極、
- 4 ... 第1の有機層、
- 5 ... 第2の有機層、
- 6 ... 有機層、
- 6' ... 第3の有機層、
- 7 ... 第2の電極、
- 11 ... 有機薄膜形成工程を行う空間、

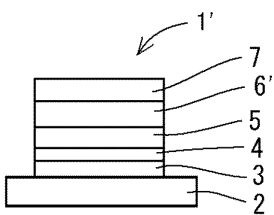
50

- 1 2 ... 有機薄膜保管工程を行う空間、
- 1 3 ... 緩衝空間、
- 1 4 ... 基板。

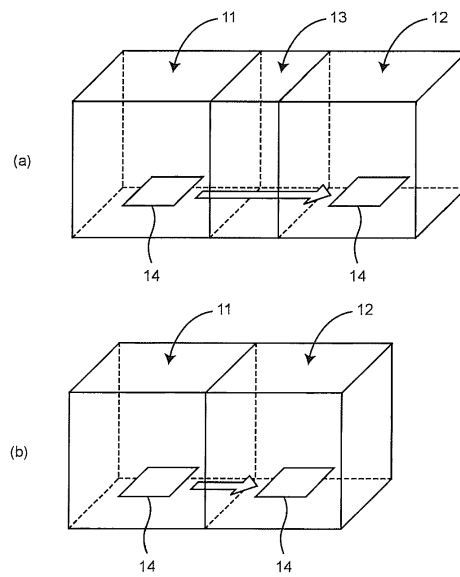
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 楠亀 晴香
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開2009-266814(JP,A)
特開2003-217840(JP,A)
国際公開第2008/142966(WO,A1)
特開2003-272846(JP,A)
特開2007-234293(JP,A)
特開2007-122914(JP,A)
特開2008-235196(JP,A)
特開2006-185864(JP,A)
特開2011-216473(JP,A)
米国特許出願公開第2013/0240844(US,A1)
特開2009-252407(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/10
H01L 51/50