

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4263571号  
(P4263571)

(45) 発行日 平成21年5月13日(2009.5.13)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/14	B
<b>C08G 65/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 65/04	
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/06	610
<b>H05B 33/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/06	615
		C09K 11/06	635

請求項の数 31 外国語出願 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-331879 (P2003-331879)

(22) 出願日

平成15年9月24日 (2003.9.24)

(65) 公開番号

特開2004-152746 (P2004-152746A)

(43) 公開日

平成16年5月27日 (2004.5.27)

審査請求日

平成15年11月25日 (2003.11.25)

(31) 優先権主張番号

10/253108

(32) 優先日

平成14年9月23日 (2002.9.23)

(33) 優先権主張国

米国(US)

(73) 特許権者 591035368

エア プロダクツ アンド ケミカルズ  
インコーポレイテッド  
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED  
D  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレンタウン ハミルトン ブールヴァード  
7201  
7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-1501, USA

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高T<sub>g</sub>ポリマー母材組成物をベースにしたLED素子用新規発光層

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

有機EL(電界発光)材料を母材中に分散させて含む発光層であって、該有機EL材料は分子量が約2000amu未満であり、該母材はT<sub>g</sub>が170℃以上の有機非ELポリマーを含み、該有機非ELポリマーが

- (-O-Ar<sup>1</sup>-O-Ar<sup>2</sup>-)<sub>m</sub> - (-O-Ar<sup>3</sup>-O-Ar<sup>4</sup>-)<sub>n</sub> -

(式中mは0~1、nは1~mであり、またAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は独立に二価のアリーレン基である。)

の繰返し構造単位を含むポリアリーレンエーテルであり、また該有機非ELポリマーと該有機EL材料はそれぞれ該発光層の20重量%以上を占めることを特徴とする発光層、及び

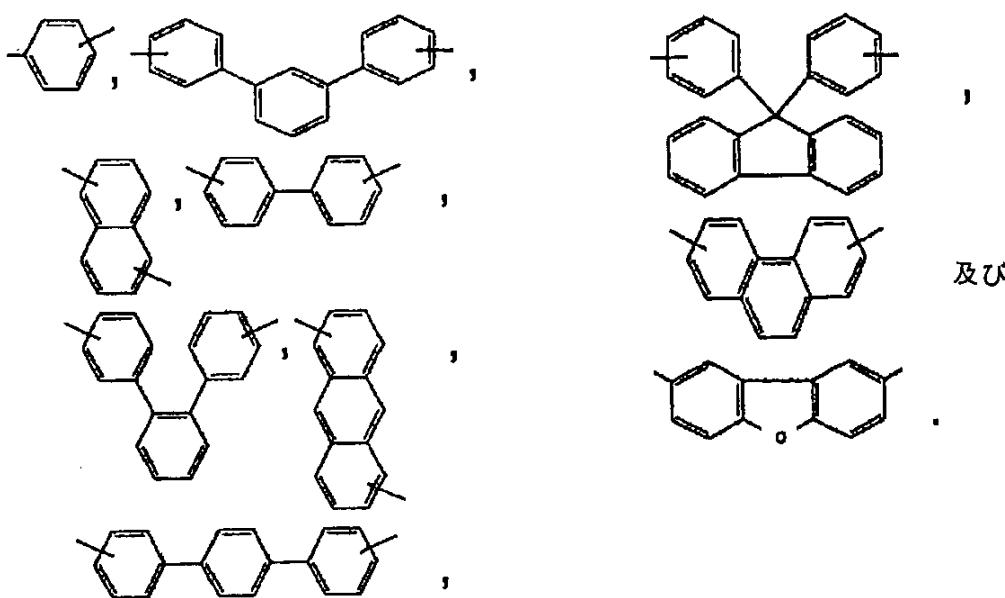
該発光層と電気的に導通させかつ該発光層に電荷を伝えて該発光層が発光するように構成した電極

を含む発光素子。

## 【請求項2】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>が

## 【化1】



及び

10

20

(式中Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>及びAr<sup>4</sup>は二価の9,9-ジフェニルフルオレンを除いて異性等価体ではありえないものとする。)

からなる群より独立に選択される二価のアリーレン基である請求項1の発光素子。

## 【請求項3】

mが0.5であり、nが0.5である請求項2の発光素子。

## 【請求項4】

mが1であり、Ar<sup>1</sup>がビフェニル基である請求項1の発光素子。

## 【請求項5】

有機非ELポリマーがポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシドである請求項1の発光素子。

30

## 【請求項6】

有機非ELポリマーのT<sub>g</sub>が200℃以上である請求項1の発光素子。

## 【請求項7】

有機非ELポリマーの含有量が発光層の50重量%以下である請求項1の発光素子。

## 【請求項8】

有機EL材料の含有量が発光層の50重量%以上である請求項1の発光素子。

## 【請求項9】

有機EL材料がジスチレニル誘導体、クマリン6、クマリン334、クマリン343、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン110、フルオレセイン548、2',7'-ジクロロフルオレセイン、過塩素酸クレシルバイオレット、過塩素酸ナイルブルーAA、p-テルフェニル、p-クアテルフェニル、エグザライト(Exalite)(376, 384r, 389)、フルオロホール555、二酢酸フルオレセイン、カルボスチリル165、IR-140、チオニン、ペリレン、9-アミノアクリジンHCl、及び一般構造

R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>C=CH-Ar-CH=CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>

40

(式中、Arは芳香族構造であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換芳香族基を含む芳香族基、又は脂環式基である。)

で示される芳香族メチリジン化合物からなる群より選択される1以上の材料である請求項1の発光素子。

## 【請求項10】

有機EL材料がナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン類、ペリレン類

50

、クリセン類、ブタジエン類、ペリフランテン類及びテトラビニルピラジン類からなる群より選択される1以上の材料である請求項1の発光素子。

【請求項11】

素子が破損又は発光能の喪失を招くことなく半径6インチの円柱の周りをなぞらせるに足るほど可とう性であることを特徴とする請求項1の発光素子。

【請求項12】

電極の一方が陽極であり他方が陰極であって、陽極は発光層の第1面に設け、陰極は発光層の第2面に設け、また発光層側とは反対側の陽極面に透明基材を設けることを特徴とする請求項1の発光素子。

【請求項13】

陽極と発光層の間の正孔輸送層(a); 及び発光層と陰極の間の電子輸送層(b)のうち少なくとも1つをさらに含む請求項12の発光素子。

【請求項14】

請求項1の発光素子の製造方法であって、発光層を設けるステップ; 及び該発光層と電気的に導通させかつ該発光層に電荷を伝えて該発光層が発光するように構成した電極を設けるステップを含む製造方法。

【請求項15】

発光層を設けるステップがスピンドル法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法及びロールツーロール印刷法からなる群より選択される少なくとも1つの薄膜成膜技法を含むことを特徴とする請求項14の方法。

【請求項16】

電極の一方が陽極であり他方が陰極であって、陽極は発光層の第1面に設け、陰極は発光層の第2面に設け、また発光層側とは反対側の陽極面に透明基材を設けることを特徴とする請求項15の方法。

【請求項17】

陽極と発光層の間に正孔輸送層を、また発光層と陰極の間に電子輸送層を、それぞれ設けるステップをさらに含むことを特徴とする請求項16の方法。

【請求項18】

正孔輸送層を設けるステップがスピンドル法、スプレーコート法、メニスカスコート法、インクジェット印刷法、ロールツーロール印刷法、スクリーン印刷法、スパッタリング法、蒸発成膜法及び真空蒸着法からなる群より選択される少なくとも1つの薄膜成膜技法を含むことを特徴とする請求項17の方法。

【請求項19】

電子輸送層を設けるステップが真空蒸着法、スピンドル法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法及びロールツーロール印刷法からなる群より選択される少なくとも1つの薄膜成膜技法を含むことを特徴とする請求項18の方法。

【請求項20】

電極を設けるステップがスパッタリング法、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法、ロールツーロール印刷法、熱真空蒸発法及び熱真空蒸着法からなる群より選択される少なくとも1つの技法を含むことを特徴とする請求項19の方法。

【請求項21】

発光層、正孔輸送層及び電子輸送層を印刷法で設ける請求項17の方法。

【請求項22】

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ が

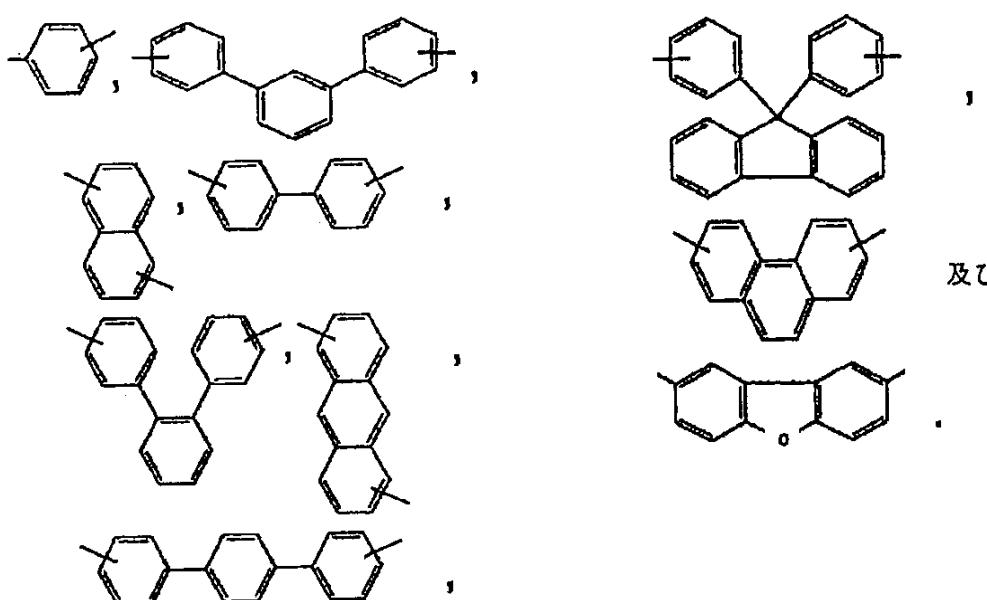
10

20

30

40

## 【化2】



及び

10

20

(式中 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ は二価の9,9-ジフェニルフルオレンを除いて異性等価体ではありえないものとする。)

からなる群より独立に選択される二価のアリーレン基である請求項21の方法。

## 【請求項23】

$m$ が0.5であり、 $n$ が0.5である請求項21の方法。

## 【請求項24】

$m$ が1であり、 $\text{Ar}^1$ がビフェニル基である請求項21の方法。

## 【請求項25】

有機非ELポリマーがポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシドである請求項15の方法 30  
。

## 【請求項26】

有機非ELポリマーの $T_g$ が200 以上である請求項15の方法。

## 【請求項27】

有機非ELポリマーの含有量が発光層の50重量%以下である請求項15の方法。

## 【請求項28】

有機EL材料の含有量が発光層の50重量%以上である請求項15の方法。

## 【請求項29】

有機EL材料がジスチレニル誘導体、クマリン6、クマリン334、クマリン343、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン110、フルオレセイン548、2',7'-ジクロロフルオレセイン、過塩素酸クレシルバイオレット、過塩素酸ナイルブルーAA、p-テルフェニル、p-クアテルフェニル、エグザライト(Exalite)(376, 384r, 389)、フルオロール555、二酢酸フルオレセイン、カルボスチリル165、IR-140、チオニン、ペリレン、9-アミノアクリジンHCl、及び一般構造 $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH-Ar-CH=CR}^3\text{R}^4$ (式中、Arは芳香族構造であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は独立に水素、アルキル基、アルコキシ基、置換芳香族基を含む芳香族基、又は脂環式基である。) 40

で示される芳香族メチリジン化合物からなる群より選択される1以上の材料である請求項15の方法。

## 【請求項30】

有機EL材料がナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン類、ペリレン類 50

、クリセン類、ブタジエン類、ペリフランテン類及びテトラビニルピラジン類からなる群より選択される1以上の材料である請求項15の方法。

【請求項 3 1】

素子が破損又は発光能の喪失を招くことなく半径6インチの円柱の周りをなぞらせるに足るほど可とう性であることを特徴とする請求項15の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は有機電界発光素子に関し、また特に発光層組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

発光ダイオード(LED)技術は先進材料開発の大きな場となり、きわめて多数の未来技術型用途分野に影響を及ぼすと見込まれる。そうした用途分野にはフラットパネルディスプレイなどがあり、これは液晶ディスプレイ(LCD)に対して格段の低消費電力、高解像度、広視野角、応答時間の短縮といった大きな強みをもつ。LED技術は白熱灯や蛍光灯よりも低コストの光源をもたらす可能性を秘めている。交通信号灯や懐中電灯など一部の在来用途分野ではすでに無機系LEDが取って代っており、在来光源に優るとも劣らない明るさと格段の低消費電力が可能になっている。

【0 0 0 3】

低分子有機発光ダイオード(SMOLED)は低消費電力、応答時間の短縮、高解像度、さらには製造し易さなどをもとにLCDディスプレイに取って代るものとして実用化が進んでいる。こうしたSMOLEDはフラットパネルディスプレイ技術に革命を起こすと見込まれる。多大の関心を集めているもう1つの分野はポリマー発光材料を使用したフレキシブル有機発光ダイオード(FOLED)への道が開けるポリマー発光ダイオード(PLED)技術である。ポリマー材料の大きな強みは製造面の可能性にある。FOLEDでは、可とう性基材たとえば酸化インジウム/スズ(TlO)をコートしたポリマー膜[ポリエチレンテレフタレート(PET)、配向ポリプロピレン又はポリカーボネートなど]へのフラットパネルディスプレイのインクジェット印刷が可能になる。FOLEDにはロールツーロール(roll to roll)印刷法も利用できる。FOLEDはユニークなフラット型または曲面型のディスプレイパネルへの応用が可能であり、その将来性はきわめて大きいと考えられる。こうしたFOLEDはユニークな照明用途や大画面ディスプレイには重要であろう。その種のディスプレイは低コストで、取り付けが簡単で、きわめて薄く、また電力効率も高いであろう。応用例として充電式TV画面が考えられるが、それは厚さが紙数枚分で、折り曲げられ、製造工程が単純なだけに値段も安いであろう。もちろんこれらの可能性を実現するには数多くの問題を解決しなければならない。

【0 0 0 4】

PLED開発では電界発光(エレクトロルミネセンス)を示すポリマー材料が焦点となっている。ポリマーEL材料は一般に共役ポリマーたとえばポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレン、ポリチオフェン及びそれらの組み合わせなどである。PLED用の共役ポリマーは多数の文献で開示されている。たとえば米国特許第5,247,190号(Friend et al.)、米国特許第5,900,327号(Pei et al.)の各明細書、及びAndersson et al., J. Mater. Chem., 9, 1933-1940 (1999)を参照。

【0 0 0 5】

PLED用の共役ポリマーには、その変種として共役構造のオリゴマー単位を高分子量ポリマー中に結合させたポリマーなどがある。たとえば米国特許第5,376,456号(Cumming et al.)の明細書、米国特許第5,609,970号(Kolb et al.)、Pinto et al., Polymer, 41, 2603-2611 (2000)及び米国特許第6,030,550号(Angelopoulos et al.)を参照。

【0 0 0 6】

蛍光性やEL性を示す低分子化合物は非常に数が多い。なかには一般にレーザー色素と呼ばれるものもある。これらの化合物は非常に高い蛍光性を、従ってEL性を示すものも多

10

20

30

40

50

い。しかし、LED用途に求められる性質は一般に溶液中で、又は電気光学又は電気活性ポリマーに低用量でドーピングした状態でのみ、観察されるだけである。これらの材料は固体状態では、結晶化するし、またPLED又はSMOLEDに利用しうるだけの機械的・物理的・化学的一体性を欠くおそれがある。さらに(もっと重要なことに)、その優れた蛍光性及びEL性は結晶化に伴い失われてしまう。これらの問題はLED材料に関する種々の文献で十分に論じられてきた。たとえばKelly, "Flat Panel Displays. Advanced Organic Materials" (Royal Society of Chemistry, 2000), pp. 155及び177を参照。そのため、これらの問題の解決に向けた様々な試みがなされてきた。

#### 【 0 0 0 7 】

たとえば米国特許第6,329,082号(Kreuder et al.)明細書はLED素子への使用に適したヘテロ-スピロ化合物を開示している。それらの化合物は、在来低分子蛍光材料の「不満足な成膜性及び・・・顕著な結晶化傾向」を克服するものだという。

10

#### 【 0 0 0 8 】

米国特許第6,214,481号(Sakai et al.)明細書は、蛍光量子効率が固体状態で0.3以上、 $T_g$ が75 以上である蛍光物質用有機母体化合物(ジスチリルアリーレン誘導体など)を提供することでOLEDの熱不安定性と溶液中での低発光輝度という問題に対処しようとしている。

#### 【 0 0 0 9 】

LED成分に蛍光性ドーパントを含めるという例もある。たとえばShoustikov et al., IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 4, No. 1 (1998); Djurovich et al., Polymer Preprints, 41(1), 770 (2000); Chen et al., Polymer Reprints, 41(1), 835 (2000); 米国特許第6,303,239号(Arai)明細書; 米国特許第4,769,292号(Tang et al.)明細書; 米国特許第6,329,086号(Shi et al.)明細書; 米国特許第5,928,802号(Shi et al.)明細書; 及びHu et al., J. Appl. Phys., 83(11) 6002 (1989)を参照。

20

#### 【 0 0 1 0 】

参考文献には、多様な用途向けの非活性ポリマーに蛍光色素を添加するという例も存在する。たとえばQuaranta et al., Synthetic Metals, 124, 75-77 (2001); Muller et al., Polymer Reprints, 41(1), 810 (2000); Sisk et al., Chemical Innovation, May 2000; 米国特許第6,067,186号(Dalton et al.); Kocher et al., Advanced Functional Materials, 11(1), 31 (2001); 及び米国特許第5,952,778号(Haskal et al.)を参照。

30

#### 【 0 0 1 1 】

参考文献には、側鎖又は主鎖に光学活性種を取り込んで非活性ポリマーを改質したという例も多数存在する。Hwang et al., Polymer, 41, 6581-6587 (2000); 米国特許第5,414,069号(Cumming et al.)明細書; 米国特許第6,103,446号(Devlin et al.); 及び米国特許出願公開公報US 2001/0026879 A1号(Chen et al.)明細書などを参照。

30

#### 【 0 0 1 2 】

米国特許第6,277,504号(Koch et al.)明細書は置換又は非置換1,3,5-トリス(アミノフェニル)ベンゼンと置換金属錯化ヒドロキシキノリン化合物をベースにした発光性化合物との成分を含むEL組立品を開示している。このEL組立品はポリマー結合剤をさらに含む場合もある。同様に、米国特許第6,294,273号(Heuer et al.)明細書はN-アルキル-2,2'-イミノ-ビス(8-ヒドロキシ-キノリン)金属錯体のEL化合物のためのポリマー結合剤を開示している。

40

#### 【 0 0 1 3 】

様々な参考文献が、個別成分に比して性能向上がはかれる場合が多いLED素子用活性ELポリマーのブレンドに言及している。たとえばHu et al., J. Appl. Phys., 76(4), 2419 (1994) 及びYang et al., Macromol. Symp., 124, 83-87 (1997)を参照。

#### 【 0 0 1 4 】

米国特許第5,876,864号(Kim et al.)明細書は非活性ポリマー(たとえばPMMA、エポキシ樹脂、ポリスチレンなど)とのフルオレン系交互重合体のブレンドを開示している。米国特許第6,255,449号(Woo et al.)明細書は特定の含フルオレンポリマーときわめて多数の

50

他のポリマー(共役ポリマーを含む)とのブレンドの有用性に言及している。

【0015】

Frederiksen et al., J. Mater. Chem., 4(5), 675-678 (1994) はLED素子用ポリスチレン母材へのレーザー色素の添加を教示している。

【0016】

米国特許第5,821,003号(Uemura et al.)明細書はLED素子の正孔輸送層用の低分子正孔輸送材料へのポリマー結合剤の使用に言及している。ポリスルホン及び芳香族第三級アミンが例として挙げられる。ポリマーで結合させた正孔輸送層に少量の蛍光性化合物を含めると青色と白色の輝度が増すと指摘している。

【0017】

米国特許第5,663,573号明細書はバイポーラEL素子製造への多様な有機発光材料の使用を開示している。そうした材料はポリピリジン、ポリピリジルビニレン、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンベンゾピスチアゾール、ポリベンゾイミダゾベンゾフェナントロリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール、ポリナフタレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレンアセチレン、ポリフェニレンジアセチレン及びポリシアノテレフタリリデンなどである。

【0018】

以上のような開発動向にもかかわらず、LED素子に使用される材料として、レーザー色素などのような低分子EL材料の優れた特性を取り込みながら、PLEDが一般に示す製造特性とこれらの材料に特有の結晶挙動とを効果的に取り除くようになるのが望ましい。

【0019】

本書で引用する参考文献はすべて参照指示によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【発明の開示】

【0020】

そこで、本発明は

有機EL(電界発光)材料を母材中に分散させて含む発光層であって、該有機EL材料は分子量が約2000amu未満であり、該母材は $T_g$ が170 以上の有機非ELポリマーを含み、また該有機非ELポリマーと該有機EL材料はそれぞれ該発光層の20重量%以上を占めるこことを特徴とする発光層、及び

該発光層と電気的に導通させかつ該発光層に電荷を伝えて該発光層が発光するように構成した電極

を含む発光素子を提供する。

【0021】

さらに、発光素子の製造方法であって、発光層を設けるステップ；及び該発光層と電気的に導通させかつ該発光層に電荷を伝えて該発光層が発光するように構成した電極を設けるステップを含む製造方法が提供される。

【0022】

高 $T_g$ ポリマーに(強い蛍光性を、従ってEL性を示す)低分子物質を混合すると低分子物質の結晶化を伴わない薄膜の形成が可能になることを発見した。得られる薄膜は固体として強い蛍光性を、従ってEL性を示す。この用途には低 $T_g$ ポリマーは不適当である。その理由は得られるポリマー/EL材料混合物の $T_g$ が長期安定性の確保に必要とされる値よりも低すぎるため、この場合のEL材料混合レベルでは要求水準のEL効率を実現できないからである。たとえば低分子EL材料の一種であり、結晶性を特徴的に示すレーザー色素の結晶速度はポリマー/レーザー色素混合物の $T_g$ に依存する。FOLED素子の製造又は使用に際して室温を超える温度に見舞われるのは確実であろうが、その温度がポリマー/レーザー色素混合物の $T_g$ を超えるとレーザー色素が結晶化し、素子のEL効率を低下させるおそれがある。高 $T_g$ ポリマーを使用すれば、たとえレーザー色素濃度が発光薄膜の50重量%を超える場合でもレーザー色素の結晶化を阻止しうることが判明した。

【0023】

有機高分子

10

20

30

40

50

本発明の発光層は $T_g$ が170以上、好ましくは200以上である有機ポリマーを含む。従つて、本明細書で使用する表現「高 $T_g$ ポリマー」はガラス転移温度が170以上であるポリマーを意味する。この有機ポリマーは発光層の約20～約80wt%を占めるのが好ましく、また一部の好ましい実施態様では発光層の約40～約60wt%を占める。発光材料に至る正孔及び電子輸送用のパーコレーション経路を確保するにはEL材料の含有量を20wt%以上とする必要がある。より低い含有量では所望のEL結果を実現するに足る輸送が不可能になる。

#### 【0024】

好適な有機ポリマーの非限定的な例は、芳香族ビスフェノール系のポリカーボネット類(要求 $T_g$ 値の下限)；ポリスルホン類、たとえば4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノールAとに由来するポリスルホン( $T_g$ ～180)、4,4'-ビスフェノールと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとに由来するポリフェニルスルホン( $T_g$ ～220)及び種々のビスフェノールと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとに由来する他のポリスルホン類、たとえば4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4'-ジクロロジフェニルスルホンとに由来するポリエーテルスルホンなど( $T_g$ ～220)；ポリイミド類、たとえば市販品のUItem 1000( $T_g$ ～220)やその変種、及び二無水物類(特に芳香族系二無水物類、たとえばピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノン二無水物、ジフェニルエーテル二無水物など)とジアミン類(特に芳香族ジアミン類、たとえば4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び4,4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミンなど)とに由来する他のポリイミド類( $T_g$ が220をかなり上回るものも多い)などである。

#### 【0025】

好ましい種類の高 $T_g$ ポリマーはポリアリールエーテル類、たとえば米国特許第5,658,994号及び5,874,516号明細書で開示されているものなどを含む。この種類の材料で特に好ましいポリマーは4,4'-ジブロモビフェニルと9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンとの重合で得られる縮合重合体である。

#### 【0026】

これらのうちある種の実施態様ではポリアリーレンエーテルが  

$$-(-O-Ar^1-O-Ar^2-\ldots)_m - (-O-Ar^3-O-Ar^4-\ldots)_n -$$
の繰返し構造単位を含む。ただし $m$ は0～1、 $n$ は1～ $m$ であり、また $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ は独立に二価のアリーレン基である。これらの実施態様では $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ は

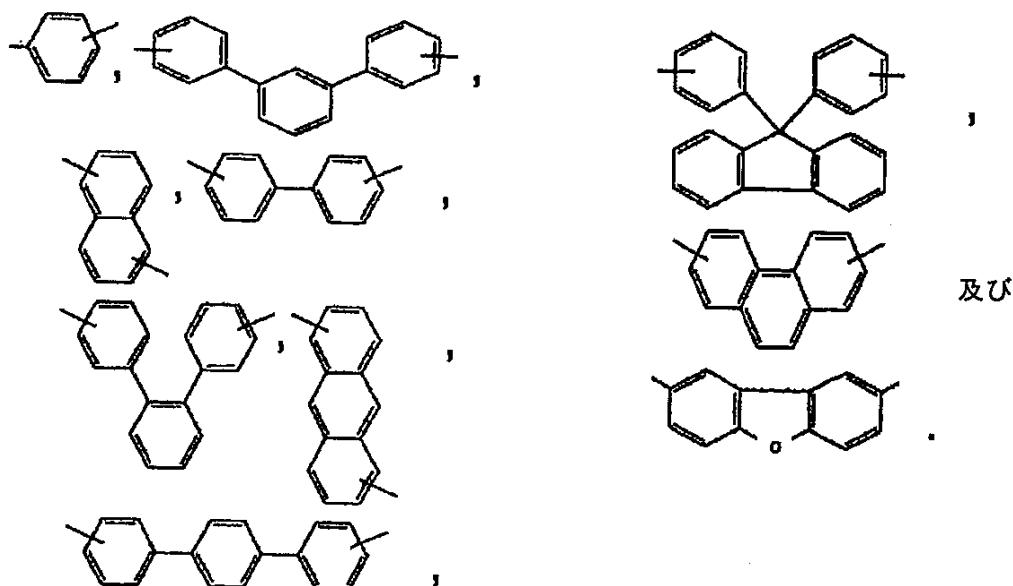
#### 【0027】

10

20

30

【化1】



10

及び

20

【0028】

からなる群より独立に選択される二価のアリーレン基であるのが好ましい。ただし $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ は二価の9,9-ジフェニルフルオレンを除いて異性等価体ではありえないものとする。ある種の実施態様では $m$ は0.5であり、 $n$ も0.5である。ある種の別の実施態様では $m$ は1であり、 $\text{Ar}^1$ はビフェニル基である。

【0029】

ポリアリールエーテル類(及びある種の他のポリマー)の特徴は繰返し単位中に(カルボニル基などのような)官能基が存在しないことであるが、そうした官能基は、もしも存在したら、膜中の低分子EL化合物のELを消光する結果となるおそれがある。興味深いもう1つのポリアリールエーテルはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)( $T_g \sim 210$ )及び $T_g$ が170以上である限りで芳香環上に種々の置換基を有する類似構造体である。Robeson et al.[Dale J. Meier編Molecular Basis of Transitions and Relaxations (Gordon and Breach Science Publishers, New York) 所収, pp. 405-425]が検討している他のポリアリールエーテル類もまた本発明への使用に好適である。

30

【0030】

本発明の有機ポリマーとしての使用に好適な別種の化合物類は、ポリアリーレート類、たとえばビスフェノール(ビスフェノールAなど)と塩化テレ(イソ)フタロイルから誘導されるもの、及びポリアリーレートとポリカーボネートの前記単位からなるポリエステルカーボネート類を含む。

【0031】

40

EL材料

本発明の発光層は、有機ポリマー母材中に分散させたEL材料を含む。本発明のEL材料はEL用途分野で電気活性特性を示す材料と定義され、発光材料、正孔輸送材料及び電子輸送材料を含む。EL材料は電気活性種の組み合わせでもよい。本発明の好ましい実施態様では、EL材料は正孔輸送材料、発光材料及び電子輸送材料の組み合わせである。随意に、本発明のEL材料は正孔輸送材料と発光材料及び電子輸送材料の組み合わせ又は電子輸送材料と発光材料の組み合わせでもよい。EL材料は発光層の約20～約80重量%を占めるのが好ましく、場合によっては発光層の約40～約60重量%を占めるのが好ましい。EL材料含有量がもっと低くては十分なEL輝度が実現しないおそれがあり、またもっと高くては得られる膜の物理的・一体性に悪影響が及びかねない。

50

## 【0032】

好適なEL材料は本発明の高T<sub>g</sub>ポリマーに対して混和性でなければならない。この性質は(活性種の)T<sub>g</sub>の上昇、機械的性質と膜の一体性の大幅な向上、結晶速度の抑制、及びスピノン法、インクジェット印刷及びロールツーロール印刷法への対応可能性などをもたらすであろう。好適なEL材料の非限定的な例は蛍光性化合物、たとえばレーザー色素や他の有機活性種などであり、それにはジスチレニル誘導体、たとえば米国特許第5,503,910号、5,121,029号及び6,214,481号の各明細書で開示されているものも含まれる。

## 【0033】

レーザー色素の非限定的な例はクマリン6、クマリン334、クマリン343、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン110、フルオレセイン548、2',7'-ジクロロフルオレセイン、過塩素酸クレシルバイオレット、過塩素酸ナイルブルーAA、p-テルフェニル、p-クアテルフェニル、エグザライト(Exalite)(376, 384r, 389)、フルオロール555、二酢酸フルオレセイン、カルボスチリル165、IR-140、チオニン、ペリレン、9-アミノアクリジンHClなどである。レーザー色素の追加例は



の一般構造を有する芳香族メチリジン化合物などであるが、ただしR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は水素、アルキル基、アルコキシ基、置換芳香族基を含む芳香族基、脂環式基などであり、またArは芳香族構造であって、芳香族基上に種々の置換基を有するものを含めたフェニル-、ビフェニル-、テルフェニル-連結芳香族構造である。その場合の置換基の例にはアルキル、アリール、アルコキシ、ヒドロキシル、ハリド、アミノなどを含めることができる。この種の組成物は種々の出光興産特許、たとえば米国特許第5,503,910号、5,121,029号及び6,214,481号明細書で開示されている。

## 【0034】

キナクリドン類、たとえば9,18-ジヒドロ-9,18-ジメチルベンゾ[h]ベンゾ[7,8]キノ[2,3-b]アクリジン-7,16-ジオン、7,16-ジヒドロ-7,16-ジメチルベンゾ[a]ベンゾ[5,6]キノ[3,2-1]アクリジン-9,18-ジオン、N,N'-ジメチル-キナクリドンなどもまた、本発明のEL材料に発光材料として使用することができる。

## 【0035】

連結芳香族構造、たとえば米国特許第5,935,721号明細書で開示されている9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセン誘導体もまた、本発明のEL材料への使用に好適である。発光性のナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン、ペリレン、クリセン、ブタジエン(たとえばテトラフェニルブタジエン)などもまた好適であり、米国特許第6,004,685号明細書で開示されているペリフランテンや米国特許第5,416,213号明細書で開示されているテトラビニルピラジンもまた同様である。

## 【0036】

分子量2000amu未満の共役ポリマーのオリゴマー、たとえばオリゴフェニレンビニレン、オリゴフェニレンビニレン、-クアテルチオフェンや-ヘキサチオフェンなどのようなオリゴチオフェン類、オリゴ(p-フェニレン)及びオリゴフルオレン類などは本発明のEL材料用の好適な発光材料となりうる。

## 【0037】

本発明のEL材料の一種である正孔輸送材料の非限定的な例は芳香族第三級アミン、ベンジン及びピラゾリン誘導体、それに既知の他の正孔輸送材料である。好適なアリールアミン及びベンジジン誘導体は、例えばN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン、N,N'-ジ(ナフタレン-2-イル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、1,3,5-トリス(3-メチルジフェニルアミノ)ベンゼン；4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル；4,4',4"-トリス(カルバゾール-9-イル)-トリフェニルアミン(CAS# 139092-78-7)；N,N,N',N'-テトラキス(3-メチルフェニル)-ベンジジン；4,4',4"-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン；4,4',4"-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミンなどを含む。好適なピラゾリン誘導体の例は、たとえばTakeshi Sano et al., J. Mate

10

20

30

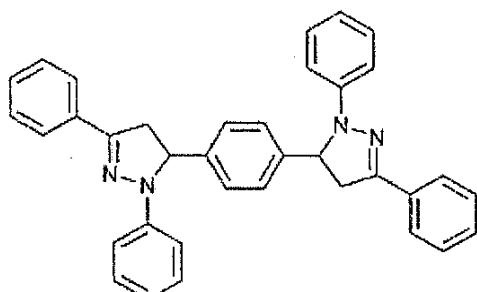
40

50

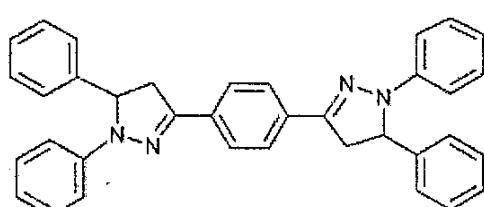
r. Chem., 2000, 10(1), 157-161が開示しているPYP-7及びPYP-9

【0038】

【化2】



PYR-7



PYR-9

10

【0039】

であり、また -クアテルチオフェンや -ヘキサチオフェンなどのようなオリゴチオフェン類、ジベンゾクリセン誘導体、オリゴフェニレンビニレン類、オリゴフルオレン類、フタロシアニン類及びカルバゾール誘導体などを含む。

【0040】

20

本発明のEL材料の一例である電子輸送材料の非限定的な例はオキサジアゾール、トリアゾール、フェナントロリン、キノリノラト及びベンゾキノリノラト官能性有機化合物などを含む。好適なオキサジアゾール誘導体の例は2-(4-ビフェニリル)-5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD); 2,2'-(1,3-フェニレン)ビス[5-[4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル]-1,3,4-オキサジアゾール(CAS# 138372-67-5); 及び1,3-ビス(4-(4-ジフェニルアミノ)-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)-ベンゼン(CAS# 184101-39-1)などを含む。好適なトリアゾール誘導体(正孔プロッキング材料・電子輸送材料)の例は例えば、3,4,5-トリフェニル-1,2,4-トリアゾール; 3,5-ビス(4-tert-ブチル-フェニル)-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール; 及び3-(4-ビフェニリル)-4-フェニル-5-tert-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾールなどを含む。好適なフェナントロリン誘導体の例は2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP; CAS# 4733-39-5)などを含む。好適なキノリノラト及びベンゾキノリノラト錯体の例はトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>); ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム(Bebq<sub>2</sub>); 2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス-[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール](TPBI); 及びシアノ置換オリゴフェニレンビニレン誘導体などを含む。

30

【0041】

ポリマー母材中の2種類以上のEL材料の混合物は特定の色を実現するか、又は随意に白色光が得られると見込まれる。

【0042】

40

EL材料の分子量は2000amu未満であるのが好ましい(すなわちEL材料は低分子物質であるのが好ましい)。これよりも高分子の物質では数多くの高T<sub>g</sub>ポリマーとの混和性が悪くなると予想される。

【0043】

発光素子の構造

本発明の発光素子の構造は多様に変化させることができる。たとえば好適な発光素子は、適当な基材の片面に透明陽極を設けたものにすることができる。正孔注入/輸送層は透明陽極の上に設けるが、正孔注入層と正孔輸送層の両方を含むことができる。正孔輸送層の上には発光層を設けるが、そこは正孔と電子が結合して光を発する部分である。発光層の上に電子注入/輸送層を設け、この層の上に陰極を設ける。陽極、発光及び陰極の各層は必須である。正孔注入、正孔輸送、電子注入及び電子輸送の各層は随意である。正孔輸

50

送又は電子輸送が速すぎる場合には発光層内の電子-正孔結合を最大限に実現するために正孔又は電子プロッキング層を設けることができる。

#### 【0044】

一般に陽極コート基材はガラスである。透明ポリマーシート又はフィルムを採用することができる。その例はビスフェノールAポリカーボネート、PMMA、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどを含む。

#### 【0045】

透明陽極は酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、又はドープ処理酸化亜鉛であるのが好ましい。正孔の注入を改善するために、導電性ポリマー材料を陽極として、又は陽極上のコート層として使用することができる。そうした材料の非限定的な例はポリ(スチレンスルホン酸)か又は他の適当なドーパントでドープしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、及びスルホン化ポリアニリン誘導体または強有機酸でドープした変種ポリアニリンなどを含む。10

#### 【0046】

正孔輸送層の非限定的な例はポリビニルカルバゾール、芳香族第三級アミン及びフタロシアニンなどを含む。ある種の実施例では、正孔輸送層はEL材料との関連すでに述べた低分子化合物と、より高分子の類似化合物とからなってもよい。

#### 【0047】

電子輸送/注入層は、低分子化合物、たとえば8-ヒドロキシキノリンの金属錯体、トリアゾール類、又はオキサジアゾール、キノキサリン又はトリアゾール基を有するより分子量の大きいポリマーを含むことができる。ある種の実施態様では、電子輸送層はEL材料との関連すでに述べた低分子化合物と、より高分子の類似化合物とからなってもよい。20

#### 【0048】

金属陰極はカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、銀及びインジウムからなる群より選択される少なくとも1種類の金属を含むことができる。この選択肢群中の複数の金属が存在するときは、それらを混合又は積層することができる。他の金属との合金を使用することもできるし、またアルカリ又はアルカリ土類金属、たとえばCsやLiを(CsFやLiFとして)少量使用することもできる。前記の好ましい実施態様では、本発明の発光層を正孔注入/輸送層と電子注入/輸送層との間に設けるのが好ましい。

#### 【0049】

あるいは多機能の単層をもって、正孔注入/輸送層、電子注入/輸送層及び発光層のうち少なくとも2つの層の代りとすることができます。本発明のある種の実施態様では、正孔輸送、電子輸送及び発光の各材料をどれも発光層の高T<sub>g</sub>ポリマーと混合することにより(電極間の)単層の素子とすることができます。単層素子は多層素子よりも製造面の利点が大きくなる。この実施態様に固有のこうした特徴はきわめて重要である。発光素子では正孔輸送と電子輸送を調和させることにより、素子内の適正位置で正孔と電子の再結合が起こるようにすることが重要だからである。正孔輸送、電子輸送、発光の各材料を本発明の高T<sub>g</sub>ポリマーと混合すれば、発光素子の最適化が容易に行える。30

#### 【0050】

発光素子を製造する場合、透明導電性ポリマー(たとえばポリエチレンジオキシチオフェンすなわちPEDOTなど)の正孔注入層はスピンドルコート法、スプレーコート法、メニスカスコート法、スクリーン印刷、インクジェット印刷法又はロールツーロール印刷法により設けることができる。低分子正孔注入材料はスパッタリング法又は蒸着法で成膜することができる。正孔輸送層は真空蒸着法や他の公知方法で設けることができる。低分子EL材料に対して混和性である高T<sub>g</sub>アモルファスポリマーを含む発光層は好適な溶媒を使用してスピンドルコート法やインクジェット印刷、スクリーン印刷又はロールツーロール印刷法で設けることができる。電子輸送/注入層は真空蒸着法や他の公知方法で設けることができる。陰極は周知のスパッタリング法又は熱真空蒸発/蒸着法、並びにスクリーン印刷、インクジェット印刷又はロールツーロール印刷法で設けることができる。40

#### 【0051】

10

20

30

40

50

数多くの潜在用途に必要とされる多色ディスプレイパネルを実現するための発光素子の具体的な構造には、赤、緑、青の各発光ピクセルを使用してフルカラースペクトルを実現するようとするためのピクセル設計が伴う。高T<sub>g</sub>ポリマーと低分子EL化学種の組み合わせには、ピクセルから隣接ピクセルへの化学種の移動とそれに伴う経時的な退色を阻止することができるという利点がある。こうした組み合わせは高温暴露に対する安定性の向上につながり、ひいては輝度、鮮明度の低下を伴わない高寿命化につながるはずである。

#### 【0052】

本発明の好ましいLED素子はフレキシブルフラットパネルディスプレイである。この場合の「フレキシブル（可とう性）」は、可とう性の物体(たとえばフラットパネルディスプレイ)を半径6インチの円柱曲面上に取り付けても素子が破損することなく、また平面状態の場合と同様の発光能を失うこともないという意味である。10

#### 【0053】

本発明のLED素子では、陰極材料に使用される大部分の組成物は水及び/酸素に対して敏感であろう。素子の構築に使用される他の層や材料もまた水や酸素との接触に対して敏感であることがある。剛性素子の場合は、素子内への水又は酸素の拡散を防止するための適切なシーラントでガラスの両面をコートすれば十分であろう。可とう性素子の場合は、可とう性バリアフィルムを使用する必要がある。素子の非透明側には金属化ポリエチレンテレフタレートなどのような可とう性バリアフィルムを使用することができよう。透明側には可とう性透明バリアフィルム、たとえばVitex CorporationのBARIXカプセル塗料や米国特許第6,268,695号(Affinito)で開示されているものを使用することができよう。20

#### 【0054】

本発明の発光素子の製造では、発光層成膜用の溶液に使用する非電気活性ポリマーと溶媒は精製するのが好ましい。イオン種(たとえばNa<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>、Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>++</sup>など)や対イオン(たとえばCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>-</sup>など)は除去するのが、素子効率の確保という意味でも発光素子ごとの発光層品質ムラの抑制という意味でも、好ましい。汚染物質の含有量を許容レベルに引き下げる方法としてはポリマー溶液の非溶媒中での凝集とそれに続くすすぎ洗い、イオン交換法によるイオン種の抽出、キレート剤の添加などがある。イオン種による汚染は、本発明に使用可能な多数の縮合重合体で特に問題とある。

#### 【0055】

以下、実施例を参照しながら本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はもちろん以下の実施例に限定されるものではない。30

#### 【実施例】

#### 【0056】

本発明の説明を目的とした最初の一連の実施例では一般的な溶媒中で蛍光色素と高T<sub>g</sub>ポリマーの希釈溶液を調製した。試料(実施例1～14)は調製後、中度の加熱(比較的高沸点の溶媒の場合で80℃以下)により可溶性を高めた。実施例1～14を要約すると表1のようになる。

#### 【0057】

【表1】

実施例	成分	特性	溶液値 (nm)	膜値 (nm)
1	0.1078g 5(6)カルボキシフルオレセイン 0.3417gポリスルホン 40g NMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	394 402 513	460 472 528
	0.2329g 5(6)カルボキシフルオレセイン 0.2309gポリフェニルスルホン 40g NMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	390 400 510	459 470 526
	0.1043gクマリン343 0.1456gポリスルホン 40g NMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	443 446 495	439 440 504
4	0.2408gクマリン6 (対照) 40g NMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	464 472 504	452 475 547
	0.2550gクマリン6 0.2410g PAE-2 40gシクロペントナノン	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	464 470 504	452 470 561
	0.2482gクマリン6 0.2396gポリフェニルスルホン 40gシクロペントナノン	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	464 470 504	452 470 567
7	0.1705gローダミンB 0.1520g PAE-2 30gシクロペントナノン	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	560 564 588	576 529 605
	0.1586gローダミンB 0.1707gポリスルホン 40gNMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	562 530 592	545 530 595
	0.1500gローダミンB 0.1546gポリフェニルスルホン 40gNMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	562 530 590	549 530 597
10	0.1555gローダミンB 0.1667gポリスチレン 40gNMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	561 530 590	530 530 586
	0.1458gローダミンB (対照) 40gNMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	561 530 590	527 530 592
	0.1163gクマリン334 0.1282gポリフェニルスルホン 30g NMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	454 456 499	381 374 530
13	0.1074gクマリン334 (対照) 30g NMP	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	454 440 499	455 440 578
	0.1310gクマリン334 0.1306gポリスルホン 40gテトラヒドロフラン	可視 $\lambda_{max}$ 励起 $\lambda_{max}$ 発光 $\lambda_{max}$	444 440 481	377 374 532

10

20

30

40

## 【0058】

溶液試料はすべて、10×10mmキュベットに入れて吸光度とホトルミネセンスを調べた。液体試料は適当な溶媒で希釈し可視領域の吸光度極大値が0.8a.u.未満となるようにして、吸光度、ホトルミネセンス両シグナルの非線形ひずみを除去するようにした。

## 【0059】

吸光スペクトルは日立U-3110分光光度計で測定した。スリット通過幅は2nm、走査速度は300nm/分、走査間隔は2nmであった。液体試料の場合は、適当な溶媒を入れたキュベットを対照ビーム中に置き、乾燥膜試料の場合には清浄シリカディスク又はガラススライドを対照ビーム中に置いた。

50

## 【0060】

ホトルミネセンス・スペクトルは高圧Xeランプ光源の日立F-2000蛍光分光計を使用して測定した。励起、発光両分光器ともバンド幅は10nmであった。膜試料は光源に対して45度の角度にセットし、前面照射で発光させた。

## 【0061】

## 実施例15: LED素子の構築と試験

片面にITO(抵抗=8~12 )をコートした非磨きフロートガラスSiO<sub>2</sub>スライド(50×75×1.1mm)のITOコート面上の両端部に約0.5cm<sup>2</sup>の導電性銀ペースト(Ted Pella, Inc.のコロイド銀ペースト)を塗布した。銀ペースト凝固後、スライドをスピンドルセッサー(Laurell Model WS-400-8FTM-Full/HPD)にセットし、イソプロパノールでスピinn洗浄した。Baytron P[3,4 - ポリエチレンジオキシチオフェン - ポリスチレンスルホネート(CAS# 1555090-8 3-8)の固体分1.3wt%水溶液]をBayer社から入手し、1μmフィルターでろ過し、ITOコート・ガラススライド表面に2000rpmで45秒間スピinnコートした。この試料を乾燥させ、次いで0.4179gのローダミンB、0.4152gのポリスルホン(P-1700; Amoco)及び40gのCHCl<sub>3</sub>の溶液約1mlをコート・ガラススライドに1000rpmでスピinnコートした。次いでこのサンプルにマスクを施し、Al陰極部を熱真空蒸着法で設けた。Al陰極の端部には前記の導電性銀ペーストをコートした。室内(相対湿度50%、23 )で数週間乾燥、硬化させた後、陰極と陽極を電圧源に接続し、素子に20Vと40Vの電圧を印加した。

## 【0062】

発光が観測されたが、40Vでの発光はきわめて高輝度であった。発光が観測されたのは導電性銀ペーストを塗布したAl領域に限られた。後で分析すると、Al陰極が薄すぎて銀ペースト非塗布部では導通が実現しなかった。

## 【0063】

## 実施例16: LED素子の作製

片面にITO(抵抗=8~12 )をコートした非磨きフロートガラスSiO<sub>2</sub>スライド(50×75×1.1mm)をオゾンに20分間さらし、次いでITOコート面上の両端部(75mm間隔)に約0.5cm<sup>2</sup>の導電性銀ペースト(Ted Pella, Inc.のコロイド銀ペースト)を塗布した。銀ペースト凝固後、スライドをスピンドルセッサー(Laurell Model WS-400-8FTM-Full/HPD)にセットした。0.2550gのクマリン6と0.2410gのPAE-2とを40gのシクロペンタノン(0.45 μmフィルターでろ過処理)に溶解した溶液約1mlをガラススライドに1000rpmで45秒間スピinnコートした。

## 【0064】

## 実施例17: LEDの作製

片面にITO(抵抗=8~12 )をコートした非磨きフロートガラスSiO<sub>2</sub>スライド(50×75×1.1mm)をオゾンに20分間さらし、次いでITOコート面上の両端部(75mm間隔)に約0.5cm<sup>2</sup>の導電性銀ペースト(Ted Pella, Inc.のコロイド銀ペースト)を塗布した。銀ペースト凝固後、スライドをスピンドルセッサー(Laurell Model WS-400-8FTM-Full/HPD)にセットした。Baytron P[3,4 - ポリエチレンジオキシチオフェン - ポリスチレンスルホネート(CAS# 1555090-83-8)]の水溶液(固体分1.3wt%)をBayer社から入手し、等量の蒸留水で希釈し、1μmフィルターでろ過し、ITOコート・ガラススライド表面に1000rpmで45秒間スピinnコートした。次いでガラススライドを空気循環炉で(ガラスカバーをかぶせて)125 に5分間加熱した。冷却後、0.1705gのローダミンBと0.1520gのPAE-2とを30gのシクロペンタノンに溶解し(0.45 μmフィルターでろ過処理した溶液約1mlをガラススライドに1000rpmで45秒間スピinnコートした。この試料には再度、前記溶液をさらに1ml、1000rpmで45秒間スピinnコートした。

## 【0065】

## 実施例18: LEDの作製

片面にITO(抵抗=8~12 )をコートした非磨きフロートガラスSiO<sub>2</sub>スライド(50×75×1.1mm)をオゾンに20分間さらし、次いでITOコート面上の両端部(75mm間隔)に約0.5cm<sup>2</sup>の導電性銀ペースト(Ted Pella, Inc.のコロイド銀ペースト)を塗布した。銀ペースト凝固後、スライドをスピンドルセッサー(Laurell Model WS-400-8FTM-Full/HPD)にセットした。

10

20

30

40

50

0.1705gのローダミンBと0.1520gのPAE-2とを30gのシクロペニタノンに溶解し(0.45 μmフィルターでろ過処理し)た溶液約1mlをガラススライドに1000rpmで45秒間スピンドルコートした。

#### 【 0 0 6 6 】

実施例19: 薄膜特性の実証

実施例14の試料(0.1310gのクマリン334/0.1306gのポリスルホン/40gのテトラヒドロフラン)をペトリ皿にキャストし、室温で脱揮した。得られた薄膜は、ガラスにしっかりと接着していたが、水に浸して剥がれた。この超薄膜はポリマーが50wt%未満であるにもかかわらず機械的強度を備えていた。動的機械分析によりガラス転移温度は約50 であると判明した。これは残留溶媒(THF)が薄膜中に残っている明らかに示唆するものであった。従って乾燥薄膜なら $T_g > 50$  であろうと推定された。薄膜が透明、アモルファスで、機械的耐久性を備えるとの観測結果は、高 $T_g$ ポリマーと高配合量の低分子EL化合物の組み合わせがFO LED製造法には非常に好適であることを示している。10

#### 【 0 0 6 7 】

実施例20: 高分子/蛍光材料ブレンドの $T_g$ の測定

2gのポリスルホン試料(P-3500; Amoco)と1gのクマリン6 (Aldrich)を30gのTHFに溶解し、次いで脱揮した。この脱揮薄膜を210~220 で圧縮成形した。3gのポリスルホン試料(P-3500; Amoco)をやはり30gのTHFに溶解し、脱揮し、230~240 で圧縮成形した。両薄膜試料を、Rheometrics Solid Analyzer (RSAII)を使用して変形周波数6.28rad/秒で動的機械分析にかけた。ポリスルホンの $T_g$ は当初は146 であった(試料中にTHFが残留していることを示唆)が、完全脱揮すると $T_g$ は190 になった。またポリスルホン/クマリン6 (2/1ブレンド)の $T_g$ は132 であった。このブレンドは透明であり、混和性がきわめて高いように見えた。20

#### 【 0 0 6 8 】

前記ブレンドについてDSC結果を10 /分の加熱/冷却速度で求めた。

#### 【 0 0 6 9 】

テトラヒドロフランからキャストしたポリスルホン/クマリン6 (2/1)ブレンドの熱量測定結果は次のとおりである:

クマリン6(対照)

第1加熱:  $T_m=211.3$  ;  $H_f=109.8\text{J/g}$

第1冷却:  $T_c=184.0$  ;  $H_c=87.6\text{J/g}$

第2加熱:  $T_m=211.8$  ;  $H_f=94.9\text{J/g}$

ポリスルホン(対照)

第1加熱:  $T_g=142.5$

第1冷却:  $T_g=166.2$

第2加熱:  $T_g=169.8$

ポリスルホン/クマリン6 (2/1)ブレンド

第1加熱:  $T_g=100.4$  ;  $T_c=159.3$  ;  $H_c=16.3\text{J/g}$ ;  $T_m=190.7$  ;  $H_f=18.2\text{J/g}$

第1冷却:  $T_g=107.0$

第2加熱:  $T_g=110.4$  ;  $T_c=183.3$  ;  $H_c=0.75\text{J/g}$ ;  $T_m=197.0$  ;  $H_f=0.82\text{J/g}$

#### 【 0 0 7 0 】

また以上のDSC結果は、残留THFに起因するポリスルホン $T_g$ の低下を示している。冷却データと第2加熱データは試料からのTHF脱揮による $T_g$ の上昇を示している。ポリスルホン/クマリン6ブレンド試料は、この試料が調製したままの状態ではアモルファスであるが、熱量測定の温度変化過程で温度が該ブレンドの $T_g$ を超えると結晶化することを示している。冷却曲線からは、ブレンド中のクマリン6はまったく結晶化しないのに対して対照クマリン6は顕著な結晶化を示すことが明らかである。第2加熱曲線は、試料 $T_g$ を十分に上回る温度に加熱するとクマリン6がごくわずかに結晶化することを示している。ポリスルホン/クマリン6ブレンドからの溶媒脱揮を急速に行えば、LED用途で問題が起こると指摘されている値(~75 )を十分に上回る $T_g$ を有するアモルファス薄膜が得られよう。以上の4050

DMA及びDSC結果から明らかなように、レーザー色素(たとえばクマリン6)はポリスルホンなどのような高T<sub>g</sub>ポリマーと混合すればその結晶速度が大幅に低下する。

#### 【0071】

##### [実施例21]

35.5mgのPAE-2、16.2mgのN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD, CAS# 65181-78-4)及び0.9mgのクマリン6(CAS# 38215-36-0)を2.61gのクロロベンゼンに溶解して溶液を調製した。片面にITO(シート抵抗15 /スクエア以下)をコートした磨きソーダ石灰フロートガラス(2.5×2.5×0.7cm)を洗剤、脱イオン水、メタノール、イソプロパノール及びアセトン中で順次、各5分間超音波洗浄した。ITOコート・ガラス基材は洗浄溶媒を変えるたびに乾燥させた。ITOコート・ガラス基材をUV-オゾンに10分間さらした後、Laurell Model WS-400-N6PPスピンドルセッサーのチャックにセットし、前記溶液を1200rpmの回転速度でスピンドルコートした。次いでサンプルをマスクし、Mg/Ag層を順次、 $1 \times 10^{-5}$  Torr未満の圧力下、熱真空蒸着法で蒸着した。順バイアスをかけると(ITOは陽極に、Agは陰極にそれぞれ接続した)、緑色発光が14V超で観測され、25Vできわめて高輝度になった。図1はこの素子の電圧-電流特性である。  
10

#### 【0072】

##### [実施例22]

35.4mgのPAE-2、16.0mgの2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD, CAS# 15082-28-7)及び0.8mgのクマリン6 (CAS# 38215-36-0)を2.59gのクロロベンゼンに溶解して溶液を調製した。片面にITO(シート抵抗15 /スクエア以下)をコートした磨きソーダ石灰フロートガラス(2.5×2.5×0.7cm)を洗剤、脱イオン水、メタノール、イソプロパノール及びアセトン中で順次、各5分間超音波洗浄した。ITOコート・ガラス基材は洗浄溶媒を変えるたびに乾燥させた。ITOコート・ガラス基材をUV-オゾンに10分間さらした後、Laurell Model WS-400-N6PPスピンドルセッサーのチャックにセットし、前記溶液を1200rpmの回転速度でスピンドルコートした。次いでサンプルをマスクし、Mg/Ag層を順次、 $1 \times 10^{-5}$  Torr未満の圧力下、熱真空蒸着法で蒸着した。順バイアスをかけると(ITOは陽極に、Agは陰極にそれぞれ接続した)、緑色発光が22V超で観測され、38Vできわめて高輝度になった。図2はこの素子の電圧-電流特性である。  
20

#### 【0073】

##### [実施例23]

20.4mgのPAE-2、5.3mgのN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD, CAS# 65181-78-4)、6.5mgの2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD, CAS# 15082-28-7)及び0.8mgのクマリン6 (CAS# 38215-36-0)を1.60gのクロロベンゼンに溶解して溶液を調製した。片面にITO(シート抵抗15 /スクエア以下)をコートした磨きソーダ石灰フロートガラス(2.5×2.5×0.7cm)を洗剤、脱イオン水、メタノール、イソプロパノール及びアセトン中で順次、各5分間超音波洗浄した。ITOコート・ガラス基材は洗浄溶媒を変えるたびに乾燥させた。ITOコート・ガラス基材をUV-オゾンに10分間さらした後、Laurell Model WS-400-N6PPスピンドルセッサーのチャックにセットし、前記溶液を1200rpmの回転速度でスピンドルコートした。次いで基板をマスクし、Mg/Ag層を順次、 $1 \times 10^{-5}$  Torr未満の圧力下、熱真空蒸着法で蒸着した。順バイアスをかけると(ITOは陽極に、Agは陰極にそれぞれ接続した)、緑色発光が18V超で観測され、38Vできわめて高輝度になった。図3はこの素子の電圧-電流特性である。  
30  
40

#### 【0074】

##### [実施例24]

19.7mgのPAE-2と7.8mgの4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM, CAS# 51325-91-8; Aldrich)を1.0781gのクロロベンゼンに溶解して溶液を調製し、0.2μm疎水性フィルターでろ過した。片面にITO(シート抵抗15 /スクエア以下)をコートした磨きソーダ石灰フロートガラス(2.5×2.5×0.7cm)を洗剤、脱イオン水、メタノール、イソプロパノール及びアセトン中で順次、各5分間超音波洗浄した。ITOコート・ガラス基材は洗浄溶媒を変えるたびに乾燥させた。ITOコート・ガラス基材をUV-  
50

オゾンに10分間さらした後、Laurell Model WS-400-N6PPスピンドルセッサーのチャックにセットし、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン9):ポリスチレンスルホン酸(PEDOT、当初は固形分が1.3wt%であるBayer社製品Baytron Pを脱イオン水で希釈し固形分濃度を約0.5wt%にした)水性分散液を1200rpmの回転速度でスピンドルコートした。次にこのPEDOTコート基材を真空炉(約25mmHg)に入れて80℃で10分間熱処理した。その後、熱処理基材を再びスピンドルセッサーにセットし、前記PAE-2:DCM溶液を回転速度1200rpmでスピンドルコートした。最後にサンプルをマスクし、Mg/Ag層を順次、 $1 \times 10^{-5}$  Torr未満の圧力下、熱真空蒸着法で蒸着した。順バイアスをかけると(ITOは陽極に、Agは陰極にそれぞれ接続した)、赤色発光が18V超で観測され、30Vできわめて高輝度になった。図4はこの素子の電圧-電流特性である。素子はかなりの高電流になったが、これはDCMの配合率(PAE-2:DCM膜の28.4wt%)が導電に必要とされるパーコレーション閾値に到達したことを示唆する。

#### 【0075】

##### [実施例25]

PAE-2と正孔輸送材料N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD, CAS# 65181-78-4)のブレンドにクマリン6(CAS# 38215-36-0)をドープした4つの溶液を次の要領で調製した。溶液1: 19.0mgのPAE-2と1.0mgのTPD、プラス0.3mgのクマリン6を1.00gのクロロベンゼンに溶解。溶液2: 18.0mgのPAE-2と2.0mgのTPD、プラス0.3mgのクマリン6を1.00gのクロロベンゼンに溶解。溶液3: 17.0mgのPAE-2と3.0mgのTPD、プラス0.3mgのクマリン6を1.00gのクロロベンゼンに溶解。溶液4: 16.0mgのPAE-2と4.0mgのTPD、プラス0.3mgのクマリン6を1.00gのクロロベンゼンに溶解。溶液1、2、3及び4のTPD混合率はそれぞれ5wt%、10wt%、15wt%及び20wt%であった。各溶液は0.2μm疎水性フィルターでろ過した。

#### 【0076】

片面にITO(シート抵抗15Ω/平方未満)をコートした4枚の磨きソーダ石灰フロートガラス(2.5×2.5×0.7cm)基材を洗剤、脱イオン水、メタノール、イソプロパノール及びアセトン中で順次、各5分間超音波洗浄した。ITOコート・ガラス基材は洗浄溶媒を変えるたびに乾燥させた。ITOコート・ガラス基材をUV-オゾンに10分間さらした後、Laurell Model WS-400-N6PPスピンドルセッサーのチャックにセットし、前記溶液を、基材1枚に対し1溶液として、1200rpmの回転速度でスピンドルコートした。次いでサンプルをマスクし、Mg/Ag層を順次、 $1 \times 10^{-5}$  Torr未満の圧力下、熱真空蒸着法で蒸着した。順バイアスをかけると(ITOは陽極に、Agは陰極にそれぞれ接続した)、緑色発光が観測された。図5はこの素子の電圧-電流特性である。TPD混合率が15wt%に上昇すると、素子の通電量は劇的に増大した。従ってPAE-2中のTPDのパーコレーション閾値は約15wt%である。

#### 【0077】

##### [実施例26]

15.5mgのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)、5.9mgのN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(TPD, CAS# 65181-78-4)及び0.3mgのクマリン6(CAS# 38215-36-0)を1.00gのクロロベンゼンに溶解して溶液を調製した。溶液を0.2μm疎水性フィルターでろ過した。片面にITO(シート抵抗15Ω/スクエア未満)をコートした磨きソーダ石灰フロートガラス(2.5×2.5×0.7cm)を洗剤、脱イオン水、メタノール、イソプロパノール及びアセトン中で順次、各5分間超音波洗浄した。ITOコート・ガラス基材は洗浄溶媒を変えるたびに乾燥させた。ITOコート・ガラス基材をUV-オゾンに10分間さらした後、Laurell Model WS-400-N6PPスピンドルセッサーのチャックにセットし、前記溶液を1200rpmの回転速度でスピンドルコートした。次いでサンプルをマスクし、Mg/Ag層を順次、 $1 \times 10^{-5}$  Torr未満の圧力下、熱真空蒸着法で蒸着した。この素子の活性面積は約6mm<sup>2</sup>であった。順バイアスをかけると(ITOは陽極に、Agは陰極にそれぞれ接続した)、発光が25V超で観測された。図6はこの素子の電圧-電流特性である。

#### 【0078】

以上、本発明を詳しく、またその具体的な実施例を参照しながら説明したが、本発明にはその精神と範囲から逸脱することなく様々な変化や変更を加えられることは当業者には

10

20

30

40

50

自明であろう。

**【図面の簡単な説明】**

**【0079】**

以下、次の図面を参照しながら本発明を説明する。

**【図1】**図1は実施例21の電圧-電流特性である。

**【図2】**図2は実施例22の電圧-電流特性である。

**【図3】**図3は実施例23の電圧-電流特性である。

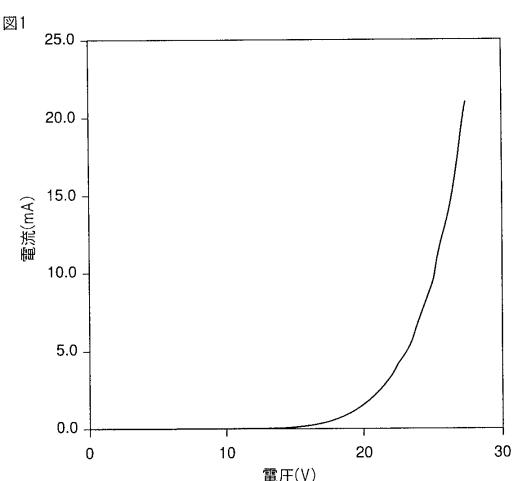
**【図4】**図4は実施例24の電圧-電流特性である。

**【図5】**図5は実施例25の電圧-電流特性である。

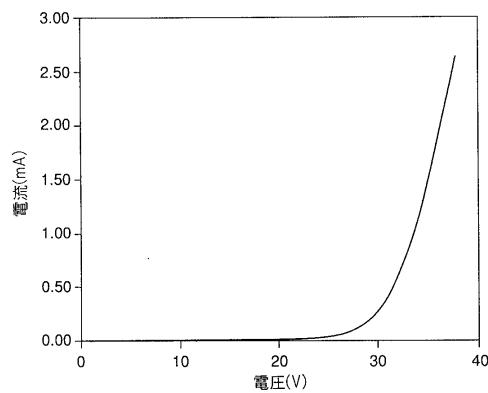
**【図6】**図6は実施例26の電圧-電流特性である。

10

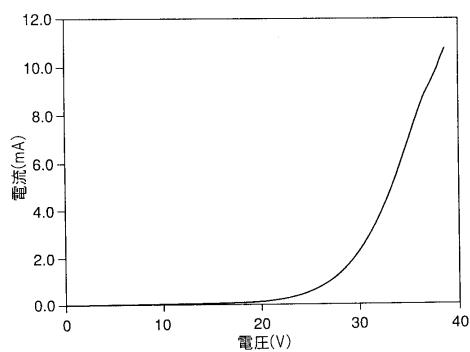
**【図1】**



**【図2】**

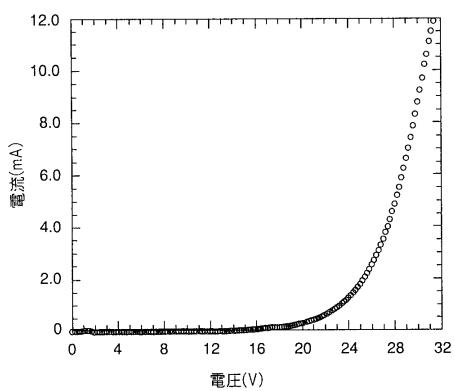


**【図3】**



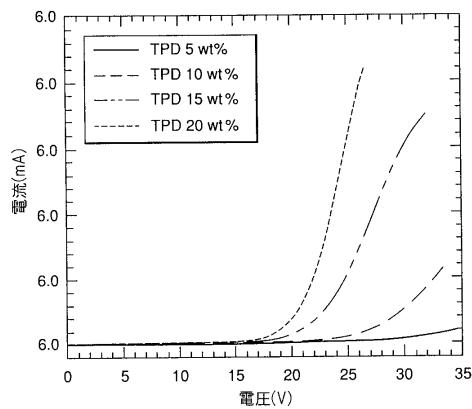
【図4】

図4



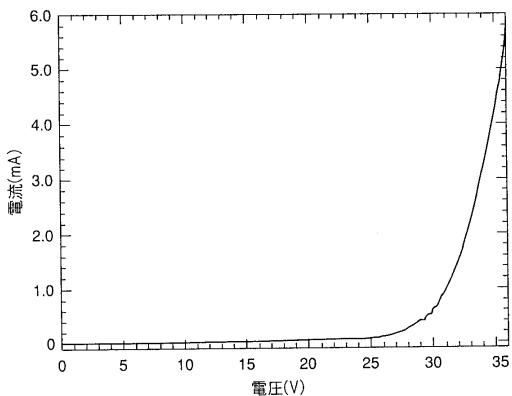
【図5】

図5



【図6】

図6



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K	11/06	6 5 5
C 0 9 K	11/06	6 9 0
H 0 5 B	33/10	

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ロイド マーロン ロベソン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18062, マッカンジー, ミル クリーク ロード 180  
1

(72)発明者 ゲイリー エル. ジョンソン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18062, マッカンジー, ボイルダー サークル 2311

(72)発明者 ウィリアム フランクリン バーゴイン, ジュニア

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18103, アレンタウン, サウスウェスト アーチ ストリ  
ート 2610

(72)発明者 シュイエホン ジャン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18031, ブレイニグスピル, モッサー ロード 1063  
, アパートメント キュー - 104

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開平09-063770 (JP, A)

特開2001-023778 (JP, A)

特開2001-316599 (JP, A)

特表平11-500574 (JP, A)

国際公開第95/000436 (WO, A1)

米国特許第05821003 (US, A)

特開2002-170680 (JP, A)

特開2002-110358 (JP, A)

特開2002-170687 (JP, A)

特開2002-203674 (JP, A)

特開平09-202823 (JP, A)

特開平05-134430 (JP, A)

特開平03-165596 (JP, A)

特開2001-139940 (JP, A)

特許第2933124 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 51/50

C 08 G 65/04

C 09 K 11/06

H 05 B 33/10

专利名称(译)	基于高Tg聚合物基质组合物的新型LED元件发光层		
公开(公告)号	<a href="#">JP4263571B2</a>	公开(公告)日	2009-05-13
申请号	JP2003331879	申请日	2003-09-24
[标]申请(专利权)人(译)	气体产品与化学公司		
申请(专利权)人(译)	空气产品和化学品公司		
当前申请(专利权)人(译)	空气产品和化学品公司		
[标]发明人	ロイドマーロンロベソン ゲイリー・エル・ジョンソン ウィリアム・フランクリン・バーゴイン・ジュニア シュイエホン・ジョン		
发明人	ロイド・マーロン・ロベソン ゲイリー・エル・ジョンソン ウィリアム・フランクリン・バーゴイン・ジュニア シュイエホン・ジョン		
IPC分类号	H01L51/50 C08G65/04 C09K11/06 H05B33/10 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0043 H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/0073 H01L51/0097 H01L51/5012 H01L2251/308 Y02E10/549 Y02P70/521		
FI分类号	H05B33/14.B C08G65/04 C09K11/06.610 C09K11/06.615 C09K11/06.635 C09K11/06.655 C09K11/06.690 H05B33/10		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/BA07 3K007/DB03 3K007/FA00 3K007/FA01 3K107 /AA01 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/DD17 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/GG04 3K107/GG05 3K107/GG06 3K107 /GG07 3K107/GG08 3K107/GG41 4J005/AA02		
代理人(译)	青木 篤 石田 敬 西山雅也		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	10/253108 2002-09-23 US		
其他公开文献	<a href="#">JP2004152746A</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**

要解决的问题：提供关于有机电致发光器件的新发光层组合物及其制造方法。SOLUTION：发光器件是包含(a)分散在基材中的有机EL(电致发光)材料的发光层，有机EL材料的分子量为约2,000amu或更小，基材是有机非Tg为170°C或更高的-EL聚合物，此外有机非EL聚合物和有机EL材料包含分别占发光层20wt%或更多的发光层，和(b)由以下组成的电极：通过与发光层导电，并通过将电荷转移到发光层，使发光层发光。柔性有机发光元件的制造方法包括提供发光层的步骤，以及提供与发光层上方和下方的发光层导电的电极的步骤。

