

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A) (11)特許出願公表番号

特表2003 - 512488

(P2003 - 512488A)

(43)公表日 平成15年4月2日(2003.4.2)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 8 F 8/44		C 0 8 F 8/44	3 K 0 0 7
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	4 J 0 3 2
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	4 J 1 0 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

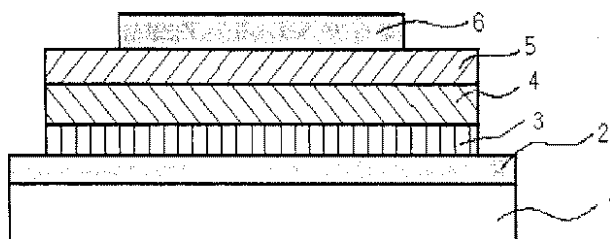
審査請求 有 予備審査請求 (全 13数)

(21)出願番号	特願2001 - 531907(P2001 - 531907)	(71)出願人	コリア・アドヴァンスド・インスティテュート・オブ・サイエンス・アンド・テクノロジー 大韓民国・テジュン・305 - 338・ユソング・クソン - ドン・373 - 1
(86)(22)出願日	平成12年10月18日(2000.10.18)	(72)発明者	オ - オク・パク 大韓民国・テジュン・305 - 701・ユソング・クン - ドン・392・テドン・ヴィリッジ・H - 1
(85)翻訳文提出日	平成13年6月13日(2001.6.13)	(72)発明者	タエ - ウー・リー 大韓民国・プサン・618 - 142・カンセオグ・テジョ・2 - ドン・6323
(86)国際出願番号	PCT/KR00/01174	(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外 7 名) 最終頁に続く
(87)国際公開番号	W001/029115		
(87)国際公開日	平成13年4月26日(2001.4.26)		
(31)優先権主張番号	1999/45135		
(32)優先日	平成11年10月18日(1999.10.18)		
(33)優先権主張国	韓国(KR)		
(81)指定国	D E , J P , U S		

(54)【発明の名称】 イオノマー型発光ポリマー及びこれを用いた電界発光素子

(57)【要約】

本発明はイオンの架橋を形成して熱安定性を向上させたイオノマー型発光ポリマー及びこれを発光層として用いた電界発光素子に関する。本発明のイオノマー型発光ポリマーは、共役、非共役または共役 - 非共役多重ブロック構造を有する主鎖に共役または非共役構造を有する側鎖が結合された、または結合されない発光ポリマーにおいて、前記主鎖または側鎖に発光ポリマーについて0.1ないし15% (mol/mol)の比率でイオンが導入され、前記主鎖または側鎖がリンカーを介して、または介さずにイオンと結合されたイオノマー形態を有することを特徴とする。本発明のイオノマー型発光ポリマーを発光層として用いた電界発光素子はイオノマー型を有するので低電圧でも発光でき、従来の電界発光素子より熱安定性に優れるので、寿命の長い節電型回路の作製に用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役、非共役または共役 - 非共役多重ブロック構造を有する主鎖に共役または非共役構造を有する側鎖が結合された、または結合されない発光ポリマーにおいて、

前記主鎖または側鎖に発光ポリマーについて0.1ないし15% (mol/mol) の比率でイオンが導入され、前記主鎖または側鎖がリンカーを介して、または介さずにイオンと結合されたイオノマー形態を有することを特徴とするイオノマー型発光ポリマー。

【請求項2】 前記リンカーが非共役型有機発光官能基であることを特徴とする請求項1に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項3】 前記イオノマーが、陰イオンが主鎖または側鎖に先に結合し、陰イオンと同一当量の陽イオンが前記陰イオンに結合した構造を有する陰イオンイオノマー、または、陽イオンが主鎖または側鎖に先に結合し、陽イオンと同一当量の陰イオンが前記陽イオンに結合した構造を有する陽イオンイオノマーであることを特徴とする請求項1に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項4】 前記陰イオンがスルホン基 (SO_3^-) またはカルボキシ基 (COO^-) であることを特徴とする請求項3に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項5】 陽イオンがアルカリ金属または有機イオンであることを特徴とする請求項3に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項6】 共役構造の主鎖と共役または非共役構造の側鎖とを有する発光ポリマーにイオンが結合されることを特徴とする請求項1に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項7】 非共役構造の主鎖と共役または非共役構造の側鎖とを有する発光ポリマーにイオンが結合されることを特徴とする請求項1に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項8】 共役 非共役多重ブロック構造の主鎖を有する発光ポリマーの共役または非共役部分にイオンが結合されることを特徴とする請求項1に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項9】 非共役構造の主鎖に、非共役構造の有機発光官能基が側鎖を介して結合し、該有機発光官能基にイオンが結合されることを特徴とする請求項1に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項10】 前記非共役構造の主鎖に共役構造の有機発光官能基が側鎖を介して結合し、該有機発光官能基にイオンが結合されることを特徴とする請求項1に記載のイオノマー型発光ポリマー。

【請求項11】 請求項1のイオノマー型発光ポリマーを発光層として用いた電界発光素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、イオノマー型発光ポリマー及びこれを用いた電界発光素子に係り、さらに詳しくはイオン架橋を形成して熱安定性を向上させたイオノマー型発光ポリマー及びこれを発光層として用いた電界発光素子に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来のポリマー電界発光素子の発光材料として使われてきたものの殆どは、イオンが結合されておらず、主鎖の形態によって共役型ポリマー、非共役型発光ポリマー及び共役型と非共役型が交互に存在する共役-非共役多重ブロック共重合体に区分される。共役型発光ポリマーは、主鎖がπ-共役二重結合形態を有しており、その代表的な物質としてはポリ(1,4-フェニレンビニレン、PPV) (参照：米国特許第5,247,190号)及びその誘導体、ポリ(パラフェニレン)の誘導体(参照：G.Grem et al, Advanced Materials,4:36,1992)、ポリチオフェンの誘導体(参照：米国特許第5,540,999号)及びポリプロレンの誘導体(参照：米国特許第5,876,864号)などが挙げられる。非共役型発光ポリマーは、主に発光を生じない構造の主鎖の側鎖にアントラセンのような発光可能な蛍光体を結合させることにより、その蛍光体に該当する発光領域の電界発光を得る。また、共役-非共役多重ブロックよりなる発光ポリマーは共役長さを短くして発光領域を青色側に移動させたポリマー構造を有している。

【0003】

しかし、かかるポリマー素子の殆どは青色光を発するために10V以上でのみ発光が可能であり、その素子の寿命が短いという短所があった。これを克服するため、Vera Cimnovaらは、主鎖にイオン基をポリマー電解質形態に導入して水溶性のイオン型発光ポリマーを提示したことがあるが、水分に対して非常に弱く熱安定性に劣り、寿命が縮むという短所を克服できなかった(参照：Vera Cimnova et al, Applied Materials, 8:585,1996)。

【0004】

従って、長寿命であり、低電圧においても発光可能な発光ポリマーを開発する必要性が高まりつつある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、寿命が長く、低電圧においても発光可能な発光ポリマーを開発するために鋭意研究してきたところ、発光ポリマーにイオン基を部分的に含有させイオノマー型発光ポリマーを製造した場合、水分に対して安定であり、寿命が延び、低電圧においても発光できることを確認し、本発明を完成するに至った。

従って、本発明の主な目的は、イオノマー型発光ポリマーを提供するところにある。

また、本発明の他の目的は、イオノマー型発光ポリマーを発光層として用いた電界発光素子を提供するところにある。

【0006】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】

本発明のイオノマー型発光ポリマーは、共役、非共役または共役 - 非共役多重ブロック構造を有する主鎖に、共役または非共役構造を有する側鎖が結合された、あるいは結合されない発光ポリマーにおいて、前記主鎖または側鎖に発光ポリマーについて0.1ないし15% (mol/mol) の比率でイオンが導入され、前記主鎖または側鎖がリンカーを介して、または介さずにイオンと結合されたイオノマー形態を有することを特徴とする。ここで、イオンの濃度15% (mol/mol) は、イオノマーが水に溶解されない上限である。

【0007】

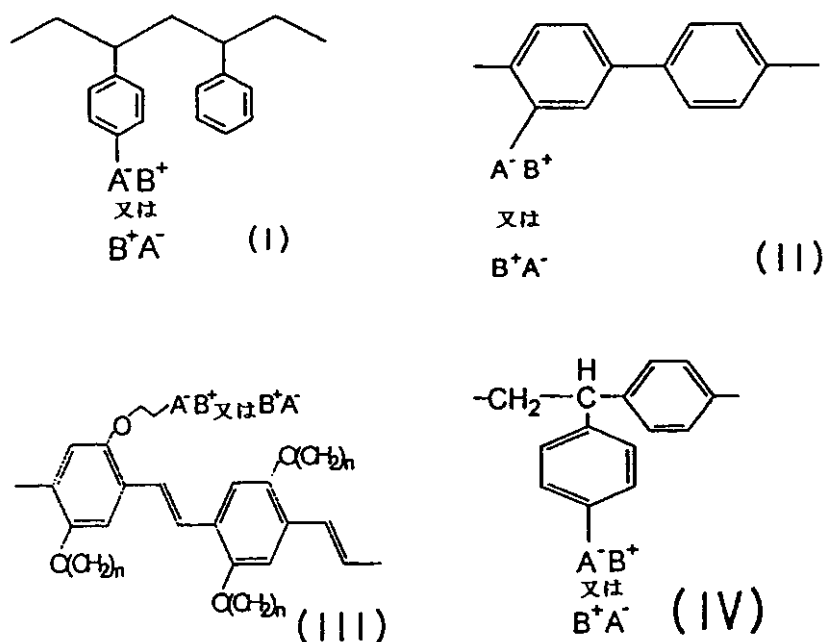
一方、非共役構造の主鎖としてはポリスチレン (PS) などを使用することが望ましく、共役構造の主鎖としてはポリ(1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(パラフェニレン)、ポリチオフエン、ポリプロレンなどを使用することが望ましい。また、リンカーとしては非共役型有機発光官能基を使用することが望ましい。かつ、イオノマーはイオンによって陰イオンイオノマーと陽イオンイオノマーとに区分されるが、陰イオンイオノマーはスルホン基 (SO₃⁻) またはカルボキシ基 (COO⁻) などの陰イオンが主鎖または側鎖に先に結合し、陰イオン

と同一当量の陽イオンが前記陰イオンに結合した構造を有する。ここで、結合可能な陽イオンは全ての陽イオンが可能であるが、 Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Eu^{3+} などのアルカリ金属または $(-\text{CH}_2-)_n\text{O}^+$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 等の有機イオンを使用することが望ましい。陽イオンイオノマーは $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ などの陽イオンが主鎖または側鎖に先に結合し、陽イオンと同一当量のカルボキシ基 (COO^-) などの陰イオンが前記陽イオンに結合した構造を有する。

【0008】

本発明のイオノマー型発光ポリマーは4種に大別される。第1に、主鎖と側鎖の全てが共役でない場合である(参照：一般式I)。第2に、主鎖は共役よりなり、主鎖に直接にイオンが結合された場合である(参照：一般式II)。第3に、主鎖は共役よりなり、側鎖が存在し、側鎖にイオンが結合された場合である(参照：一般式III)。第4に、主鎖が共役-非共役多重ブロックよりなる場合である(参照：一般式IV)。この場合、共役部分または非共役部分にイオンが結合できる。

【化1】



上記式において、Aは陰イオンで、Bは陽イオンであり、nは1ないし30の

自然数である。

【0009】

本発明のイオノマー型発光ポリマーを発光層として使用して電界発光素子を製造することができる(参照:図1)。図1において、イオノマー型発光ポリマーを発光層として用いた電界発光素子は、透明基板1の上部に主に半透明電極2、正孔輸送層3、イオノマー型発光ポリマーより構成された発光層4、電子輸送層5及び金属電極6が順次に形成されてなる。あるいは、基板1上に形成された透明電極2の上部にイオノマー型発光ポリマーより構成された発光層4のみを形成し、その上に金属電極6が形成されてもよい。ここで、半透明電極としてはインジウム-スズオキシド(ITO)を使用するのが望ましい。

【0010】

本発明の電界発光素子は2Vほどの低電圧で発光が可能であり、イオンの種類によって480nmの光発光(PL: photoluminescence)と490nmの電界発光(EL: electroluminescence)が可能であることが分かった。

【0011】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例は、単に本発明を具体的に説明するためのものであって、本発明の範囲がこれら実施例に制限されないことは当業者にとって自明であろう。

【0012】

【実施例】

実施例1: 非共役性主鎖を有するイオノマー型発光ポリマーの製造

テルフェニル、ペンタフェニルまたはヘキサフェニルのような官能基を有する可溶性ポリ(パラフェニレン)の誘導体をスルホン化して、主鎖の15%(mol/mol)以下にSO₃-イオン基を導入し、メタノールに溶解させたNaOHを添加して中和することにより、対イオンでNa⁺イオンが結合したイオノマー型発光ポリマーを製造した。

【0013】

実施例2: 共役性主鎖を有するイオノマー型発光ポリマーの製造(1)

フェニレン形態の共役鎖を主鎖として使用し、前記主鎖に側鎖でアルコキシ基

を結合させた後、側鎖の末端をスルホン化させた化合物とスルホン化させない化合物とを0.07:9.03のモル比率で共重合させた後、対イオンで Eu^{3+} イオンが結合されたイオノマー型発光ポリマーを製造した。

【0014】

実施例3：共役-非共役多重ブロック共重合体鎖を有するイオノマー型発光ポリマーの製造

主鎖として共役構造のチオフェンを有するポリスチレンと非共役構造のスルホン化されたポリスチレンを9:1の比率で共重合して、共役-非共役多重ブロック型構造を得た後、対イオンで Li^{+} イオンが結合されたイオノマー型発光ポリマーを製造した。

【0015】

実施例4：共役性主鎖を有するイオノマー型発光ポリマーの製造(II)

チオフェンを主鎖とし、前記主鎖に側鎖でアルコキシ基を結合させた後、側鎖の末端をスルホン化させ、対イオンとして Na^{+} イオンが結合された化合物と、側鎖のないチオフェン主鎖とを、1:9のモル比率で共重合してイオノマー型発光ポリマーを製造した。

【0016】

実施例5：電界発光素子の製造(I)

非共役ポリマー構造として発光特性を有するスルホン化ポリスチレンリチウムをジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、これをスピコーティング法にて30nmの厚さで基板の上に装着された半透明ITO電極上に蒸着させて発光層を形成した後、真空オーブンで溶媒を蒸発させ、再び熱蒸着機を使用して陰極として使用されるアルミニウムを100nmの厚さで蒸着して電界発光素子を製造した。

【0017】

実施例6：電界発光素子の製造(II)

基板の上に装着された半透明のITO電極上に、10%(mol/mol)スルホン化ポリ(パラフェニレン)ナトリウムを、スピコーティング方法を通して60nmの厚さで蒸着させて発光層を形成し、200の真空オーブンで1時間

乾燥させ溶媒を蒸発させた。次いで、熱蒸着機を使用して電子輸送層として使用されるアルミナキノン (Alq3) 有機物を10 nmの厚さで蒸着させた後、再び陰極として使用されるアルミニウムを100 nmの厚さで蒸着して、電界発光素子を製造した。

【0018】

実施例7：電界発光素子の製造(III)

基板上に蒸着された半透明のITO電極上に、ポリ(N-ビニルカルバゾール)を、スピンドーティング方法を通して20 nmの厚さで蒸着させて正孔輸送層を形成し、100 の真空オーブンで溶媒を蒸発させた後、その上に10% (mol/mol) スルホン化ポリ(パラフェニレン)ナトリウム発光ポリマーをスピンドーティング方法で60 nmの厚さでコーティングして発光層を形成した。その後、積層されたポリ(N-ビニルカルバゾール)とスルホン化ポリ(パラフェニレン)ナトリウムのガラス転移温度以上の200 で1時間乾燥させた後、熱蒸着機を使用して陰極として使用されるアルミニウムを100 nmの厚さで蒸着して電界発光素子を製造した。

【0019】

本発明の実施例5ないし7において製造された電界発光素子に、電圧を変えて電流を流したところ、従来の電界発光素子が10 V以上の電圧が加わった時に発光したのに対して、本発明の電界発光素子は最低2 Vの電圧下でも発光することが分かり、従来の電界発光素子と比べて約1.5倍の寿命を有することが分かった。

【0020】

【発明の効果】

以上述べた通り、本発明は共役、非共役または共役-非共役多重ブロック構造を有する主鎖に共役または非共役構造を有する側鎖が結合された、または結合されない発光ポリマーにおいて、前記主鎖または側鎖に発光ポリマーについて0.1ないし15% (mol/mol) の比率でイオンが導入され、前記主鎖または側鎖がリンカーを介して、または介さずにイオンと結合されたイオノマー形態であることを特徴とするイオノマー型発光ポリマー及び該発光ポリマーを用いた電

界発光素子を提供する。本発明のイオノマー型発光ポリマーを発光層として用いた電界発光素子はイオノマー型を有するので低電圧でも発光でき、従来の電界発光素子より熱安定性に優れるので寿命の長い節電型回路の作製に用いられる。

【0021】

以上本発明の内容の特定部分を詳細に述べてきたが、当業者にとって、かかる具体的な記述は単なる望ましい実施例にすぎず、これにより本発明の範囲が制限されないことは明らかである。従って、本発明の実質的な範囲は、特許請求の範囲とその均等の範囲により定義されると言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の電界発光素子の断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 半透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 金属電極

【図1】

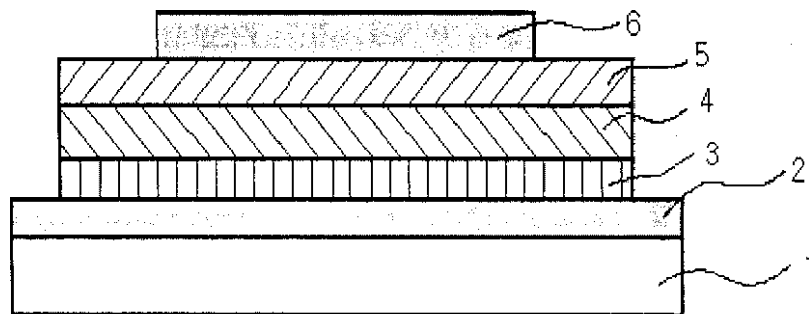



Fig. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR00/01174
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC7 C08G 83/00, C09K 11/06, H05B 33/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7 C08G 83/00, C09K 11/06, H05B 33/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS(STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. DAVID CURTIS ET AL "Chem. Mater." 1998, Vol. 10, pages 13-16 see the whole document	1-5, 7, 9, 11
X	MARK A. KARASZ ET AL "Electrochimica Acta" 1998, Vol. 43, Nos. 10-11, pages 1623-1628 see the experimental, fig.3.	1-5, 7, 9, 11
Y	HYANG-MOK LEE ET AL "Mol. Cryst. Liq. Cryst." 1998, Vol. 316, p277-280. see the whole documents	1-5, 7, 9, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 JANUARY 2001 (30.01.2001)		Date of mailing of the international search report 31 JANUARY 2001 (31.01.2001)
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Industrial Property Office Government Complex-Taejeon, Dunsan-dong, So-ku, Taejeon Metropolitan City 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KWON, Oh Sig Telephone No. 82-42-481-5549 

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/KR00/01174

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SEONG-HYUN KIM ET AL "J. of Applied Physics" In: American Institute Science 2000, Vol. 87, No. 2, p882-888 see the whole document	1-5, 7, 9, 11
Y	JHYUN YOON ET AL "Applied Physics Letters", In: American Institute of Physics 2000, Vol 76, No. 16, p 2152-2154 see the whole document	1-5, 7, 9, 11

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB06 AB11 AB13 AB14 DB03
FA01
4J032 CA04 CA14 CF01 CF03
4J100 AB02P AB07Q CA01 CA03
CA31 DA61 HA31 JA32

专利名称(译)	离聚物型发光聚合物和使用其的电致发光元件		
公开(公告)号	JP2003512488A	公开(公告)日	2003-04-02
申请号	JP2001531907	申请日	2000-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	科学和技术的韩国超前德研究所		
申请(专利权)人(译)	科学和技术的韩国超前德研究所		
[标]发明人	オオクパク タエウーリー		
发明人	オ-オク・パク タエ-ウー・リー		
IPC分类号	H01L51/50 C08F8/44 C08G61/02 C08G79/00 C08G83/00 C08L101/12 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C08L101/12 C09K11/06 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0042 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L2251/308		
FI分类号	C08F8/44 C08G61/02 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB13 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/CA04 4J032/CA14 4J032/CF01 4J032/CF03 4J100/AB02P 4J100/AB07Q 4J100/CA01 4J100/CA03 4J100/CA31 4J100/DA61 4J100/HA31 4J100/JA32		
优先权	1019990045135 1999-10-18 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有离子交联键以改善热稳定性的离聚物型发光聚合物和使用该离聚物型发光聚合物的电致发光器件。本发明的离聚物型发光聚合物是其中具有共轭或非共轭结构的侧链与具有共轭，非共轭或共轭-非共轭多嵌段结构的主链键合或不键合的发光聚合物，或者，已将离子以相对于发光聚合物的0.1%至15% (mol / mol) 的比例引入到侧链中，并且主链或侧链具有离聚物形式，其中离子在有或没有连接子的情况下结合。的特点是。由于使用本发明的离聚物型发光聚合物作为发光层的电致发光器件具有离聚物型，因此即使在低电压下它也可以发光，并且热稳定性优于常规电致发光器件。已使用。

