

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-335438

(P2004-335438A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14

C09K 11/06

F 1

H05B 33/14

C09K 11/06

テーマコード(参考)

B

3K007

680

審査請求 有 請求項の数 8 O.L. (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-327156 (P2003-327156)
 (22) 出願日 平成15年9月19日 (2003.9.19)
 (31) 優先権主張番号 2003-027432
 (32) 優先日 平成15年4月30日 (2003.4.30)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 399101854
 コリア 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, ソウル 136-130, ソン
 ブルク, ハウォルコックードン 39-
 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (72) 発明者 ヨン チョル キム
 大韓民国ソウル市松坡区蠶室洞320 宇
 成アパート108-606

最終頁に続く

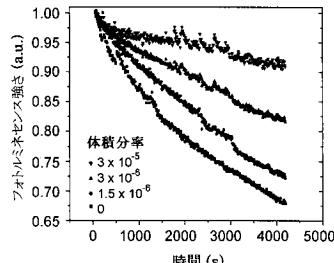
(54) 【発明の名称】ナノ複合体を発光層として用いる高分子エレクトロルミネセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 金属ナノ粒子と発光高分子とを混合したナノ複合体を発光層として用いることにより、発光層の光酸化が抑制され、発光安定性及び発光効率が向上する高分子EL素子を提供する。

【解決手段】 正極電極層、負極電極層及び発光層を含む高分子EL素子であって、金属ナノ粒子と発光高分子とが混合されたナノ複合体を前記発光層として用いる。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極電極層、負極電極層及び発光層を含む高分子エレクトロルミネセンス素子であって、
金属ナノ粒子と発光高分子とが混合されたナノ複合体を前記発光層として使用する高分子
エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 2】

前記金属が、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)及びゲルマニウム(Ge)からなる群より選択される、請求項1に記載の高分子エレクトロルミネセンス素子。 10

【請求項 3】

前記発光高分子が、400～800nmの波長の光を発生させる、請求項1に記載の高分子エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 4】

前記発光高分子が、ポリジヘキシルフルオレン、ポリフェニレンビニレン及びポリジオクチルフルオレンからなる群より選択される、請求項3に記載の高分子エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 5】

前記金属ナノ粒子が、1～100nmの大きさであり、前記発光高分子と $1 \times 10^{-9} \sim 0.1$ の体積分率で混合される、請求項4に記載の高分子エレクトロルミネセンス素子。 20

【請求項 6】

前記金属ナノ粒子が金ナノ粒子であり、前記発光高分子がポリジオクチルフルオレンである、請求項5に記載の高分子エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 7】

前記金ナノ粒子が5～10nmの大きさである、請求項6に記載の高分子エレクトロルミネセンス素子。

【請求項 8】

無機系粒子または高分子粒子の表面にコートされた前記金属ナノ粒子を前記発光高分子と $1 \times 10^{-9} \sim 0.1$ の体積分率で混合したナノ複合体を前記発光層として使用する、請求項1～7のいずれか1項に記載の高分子エレクトロルミネセンス素子。 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センス(electroluminescence, 以下「EL」という)素子に関し、特に発光高分子と金属ナノ粒子とを混合したナノ複合体を発光層として用いる高分子EL素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

有機ELとは、負極と正極からそれぞれ注入される電子と正孔が有機物の薄膜で励起子(exciton)を設け、設けられた励起子から特定の波長の光が発生する現象をいう。この現象を応用した有機EL素子は、軽量、薄膜、自家発光、低電圧作動、速いスイッチング速度などの長所を有する。特に、1990年、英国のR.H.Friend教授の研究チームによって報告された高分子EL素子(Polymer Electroluminescent Device)は、スピンドルコート法により薄膜を形成することができるため、真空蒸着法により薄膜を形成する低分子EL素子に比べて、製造コストが安価であるという長所がある。 40

【0003】

図1を参照しながら高分子EL素子について簡略に説明する。高分子EL素子100は、基板60上の正極電極層10と負極電極層20との間に正孔輸送層30、電子輸送層40及び発光層50を有する構造で形成される。

【0004】

正極電極層 10 としては、可視光線の範囲において、透明でかつ仕事関数 (work function) が高く、正孔の注入が容易な ITO (インジウム - スズ酸化物 Indium-Tin Oxide) のような複合酸化金属薄膜を主に用いる。負極電極層 20 としては、仕事関数が低い、セシウム (Cs)、リチウム (Li)、カルシウム (Ca) などの金属又はその合金、及び仕事関数は高いがエネルギー状態が安定しているアルミニウム (Al)、銅 (Cu)、銀 (Ag) などの金属又はその合金を主に用いる。

【0005】

正極電極層 10 と負極電極層 20 とに順方向の電圧を発生させると、正極電極層 10 から注入された正孔は、正孔輸送層 30 を介して発光層 50 に移動し、負極電極層 20 から注入された電子は、電子輸送層 40 を介して発光層 50 に移動する。正極電極層 10 及び負極電極層 20 からそれぞれ注入された正孔と電子は、互いに異なる移動度を有するものの、正孔輸送層 30 と電子輸送層 40 とを通過するうちに正孔と電子の移動度は近似するようになる。また、負極電極層 20 から発光層 50 に移動した電子は、発光層 50 と正孔輸送層 30 との間の界面に存在するエネルギー障壁により発光層 50 内に閉じ込められることで、電子と正孔の再結合効率が向上する。結局、発光層 50 においては正孔と電子の密度バランスが保たれることにより、高分子 EL 素子 100 の発光効率を高めることができる。さらに、正極電極層 10 と正孔輸送層 30 との間に正孔注入層の役割をする緩衝層 (図示せず) を形成させることで、正極電極層 10 の表面を平坦にし、高分子 EL 素子 100 の発光安定性を向上させることもできる。

【0006】

前述したように、正極電極層 10 及び負極電極層 20 からそれぞれ注入された正孔と電子は、発光層 50 で再結合し、発光高分子内において励起子を発生させる。こうした励起子は、一重項 (singlet) 状態の励起子 (以下、「一重項励起子」という) と三重項 (triplet) 状態の励起子 (以下、「三重項励起子」という) に分かれ、各々 1 : 3 の比率で発生する。一重項励起子が励起状態から基底状態に落ちながら特定の波長の光を放出することにより、基板 60 を通じて発光を観察することができる。これに対して、一重項励起子より長い残存期間を有する三重項励起子は、発光せずに、励起状態から基底状態に落ちることになる。特に、三重項励起子は、そのエネルギーを高分子 EL 素子 100 内に存在している酸素に伝え、酸素一重項励起子を発生させる。こうした酸素一重項励起子は、カルボキシル基を生成させることで、発光層 50 内の発光高分子鎖を切断し、高分子 EL 素子 100 の発光性能を低下させるばかりでなく、さらに、高分子発光層 50 の光酸化 (photooxidation) 現象を発生させる。このような、酸素に弱い高分子 EL 素子 100 の問題を解決するために、封止層 70 を形成させることにより、高分子 EL 素子 100 を酸素から遮断している。

【0007】

従来、高分子 EL 素子 100 内に酸素が浸透しないようにする封止技術が主に用いられてきたが、この技術は、封止層 70 の形成のための工程上の温度が高分子の分解温度より低い範囲内でのみ行われ、柔軟性のあるディスプレイ素子には適用し難いという短所があった。

【0008】

一方、高分子発光層 50 の光酸化を抑制させるための他の技術としては、光酸化反応の原因である三重項励起子のエネルギーを除去する技術がある。つまり、高分子 EL プロセスにおいて必然的に発生する三重項励起子のエネルギーを吸収できる金属粒子または半導体粒子を発光高分子と混合させた発光層を用いることにより、三重項励起子のエネルギーを除去することができた。

【0009】

しかし、現在まで文献上で報告されている金属粒子または半導体粒子は、数百 nm 程度の大きさであるため、約 100 nm 程度の発光層を用いる高分子 EL 素子に適用することは不可能であり、金属粒子または半導体粒子の製造工程が複雑になるという問題がある (例えば、非特許文献 1 及び非特許文献 2)。

10

20

30

40

50

【非特許文献 1】 Hale et al., Appl.Phys.Lett., vol.78, p1502, 2001

【非特許文献 2】 Lim et al., Synth.Metal, vol.128, p133, 2002

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、前述した問題を解決するためのものであって、粒子の大きさが充分に小さい金属ナノ粒子と発光高分子とを混合させたナノ複合体を発光層として用いることにより、発光層の光酸化を抑制させ、発光安定性及び発光効率を向上させた高分子EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0011】

前述した目的を達成するために、本発明によれば、正極電極層、負極電極層及び発光層を含む高分子EL素子であって、金属ナノ粒子と発光高分子とが混合されたナノ複合体を発光層として用いる高分子EL素子が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、金属ナノ粒子と発光高分子とを混合したナノ複合体を発光層として用いる高分子EL素子を提供することにより、発光層の光酸化を抑制させ、高分子EL素子の発光安定性を向上させる。また、発光高分子に混合される金属ナノ粒子の量を適切に組合わせることにより、ナノ複合体発光層への電子の注入効率を高め、電子に比べて移動度が速い正孔を遮断する役割を同時に、高分子EL素子の発光効率を高める。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に、本発明の好適な実施の態様について、添付図面を参照しながらより詳細に説明する。

【0014】

1~100nmの大きさの金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ゲルマニウム(Ge)などの金属ナノ粒子を、400~800nmの波長の光を発生させるポリジヘキシリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、ポリジオクチルフルオレンなどの発光高分子と 1×10^{-9} ~0.1の体積分率で適切に混合させると、金属ナノ粒子は、発光高分子の三重項励起子と共に鳴を起こすことにより、三重項励起子のエネルギーを吸収する。

30

【0015】

次に、金ナノ粒子と青色発光高分子であるポリジオクチルフルオレンとを混合させたナノ複合体を高分子EL素子の発光層として用いる実施例について説明する。

まず、金ナノ粒子を製造するために、30mMの水溶性金属クロライド溶液(SIGMA-ALDRICH社製)30mlを25mlのテトラオクチルアンモニウムプロミド溶液(溶媒がトルエンである)80mlに混合すると、金属塩がトルエン相に転移する。次に、0.4Mの水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)25mlを添加して還元させ、所定の時間、例えば、約30分後に水相とトルエン相とを分離する。最後に、トルエン相を0.1Mの硫酸(H₂SO₄)、水酸化ナトリウム(NaOH)溶液及び蒸留水で順次洗浄して乾燥させると、5~10nmの大きさの金ナノ粒子が生成される。こうして形成した金ナノ粒子は、青色発光高分子の三重項励起子エネルギーをより一層吸収する特性がある。図2は、透過電子顕微鏡で観察した金ナノ粒子を示す。

40

【0016】

金ナノ粒子と青色発光高分子とを混合させたナノ複合体を製造するために、青色発光高分子であるポリジオクチルフルオレンをクロロベンゼンで溶解した溶液に、前述の金ナノ粒子を混合する。ポリジオクチルフルオレンに混合される金ナノ粒子の体積分率を0、1.5×10⁻⁶、3×10⁻⁶及び3×10⁻⁵に調節した各々の溶液を基板上にスピンコートすることにより、ナノ複合体の発光層を形成する。

50

【0017】

こうしたプロセスにより生成されたナノ複合体発光層のUV吸収及びフォトルミネセンスの特性を図3に示す。図3に示すように、ポリジオクチルフルオレンに混合される金ナノ粒子の体積分率が増加しても、ナノ複合体発光層のUV吸収及びフォトルミネセンスの強さは殆ど変化しない。つまり、ポリジオクチルフルオレンに混合された金ナノ粒子は、ナノ複合体発光層の吸光及び発光特性にはそれほど影響を及ぼさないことを示し、ナノ複合体発光層の厚さや物理的な状態は、純粋なポリジオクチルフルオレンのみで形成された高分子発光層の場合と類似しているということを意味する。

【0018】

図4は、ナノ複合体発光層の時間変化に対するフォトルミネセンスの強さの特性を示す。金ナノ粒子の体積分率を徐々に増加させたナノ複合体発光層であるほど、長時間経過においてもフォトルミネセンスの強さの変化が少ないことが分かる。つまり、ナノ複合体発光層は、純粋な高分子発光層に比べて発光安定性を向上させることを意味する。

【0019】

前述したように、発光高分子は、励起状態において一重項励起子及び三重項励起子に分かれ、波長が約530nm程度の光のエネルギーと類似のレベルである青色発光高分子の三重項励起子エネルギーは、高分子EL素子内の酸素に伝えられ、高分子発光層の光酸化現象を発生させる。しかし、本発明においては、波長が500～550nm程度である光のエネルギーを吸収する5～10nmの大きさの金ナノ粒子が青色発光高分子であるポリジオクチルフルオレンの三重項励起子と共に鳴を起こすことにより、金ナノ粒子は三重項励起子のエネルギーを吸収して励起状態から基底状態に落ちる。特に、金ナノ粒子の残存期間は、数ピコ秒程度と非常に短いため、長い残存期間を有するポリジオクチルフルオレンの三重項励起子を効果的に消滅させる。したがって、図4に示すように、金ナノ粒子の体積分率が増加するほど、三重項励起子のエネルギーを効果的に吸収し、ナノ複合体発光層の光酸化を抑制するばかりでなく、発光安定性を向上させることもできる。

【0020】

図5は、ナノ複合体発光層を用いた高分子EL素子の時間変化に対するエレクトロルミネセンスの強さの特性を示す。本発明の実施の態様による高分子EL素子の耐久性及び発光性能を分析するために、高分子EL素子に対して10Vの作動電圧を印加した。その結果、高分子発光層を用いた従来の高分子EL素子よりも、ナノ複合体発光層を用いた高分子EL素子の方がエレクトロルミネセンス強さが優れていることが分かる。特に、体積分率 1.5×10^{-6} の非常に少ない量の金ナノ粒子が混合されたナノ複合体発光層を用いた場合にも、時間変化に対する高分子EL素子のEL強さの減少現象が大きく改善されていることが分かる。

【0021】

図6は、ナノ複合体発光層を用いた高分子EL素子の電流-電圧特性を示す。特に、体積分率 1.5×10^{-6} の金ナノ粒子が混合されたナノ複合体発光層を用いる高分子EL素子は、高分子発光層を用いた従来の高分子EL素子に比べて電流が大きく増加することが分かる。こうした結果が生じる理由について以下で説明する。

【0022】

ナノ複合体発光層は、ポリジオクチルフルオレンをクロロベンゼンで溶解した溶液に金ナノ粒子を混合させた溶液を正極電極層または正孔輸送層にスピンドルコートすることにより形成される。スピンドルコート過程において、金ナノ粒子は、静電気的引力により正極電極層または正孔輸送層に付着し、又は金ナノ粒子が相互に付着して界面が移動するキャビラリ-電気現象(capillary electrical phenomenon)が発生する。その結果、ナノ複合体発光層の表面にナノスケールの凹凸が形成されることにより、負極電極層からの電子が注入される界面面積が大きく増加する。したがって、増加した界面面積により負極電極層から注入される電子が増加することにより、体積分率 1.5×10^{-6} の金ナノ粒子が混合されたナノ複合体発光層を用いる高分子EL素子の電流も増加したと判断される。しかし、金ナノ粒子の体積分率がさらに増加すると、高分子EL素子の電流が再度減少し、特に、金

10

20

30

40

50

ナノ粒子の体積分率が 3×10^{-5} にまで増加すると、急激な電流の減少現象を示す。この現象は、金ナノ粒子の正孔遮断 (hole blocking) 効果が原因であると判断される。

【0023】

図7は、ナノ複合体発光層を用いた高分子EL素子の作動電圧の変化に対する発光効率を示す。ポリジオクチルフルオレンと混合される金ナノ粒子の体積分率が増加するほど、高分子EL素子の発光効率が増加するのに対し、作動電圧も増加することが分かる。つまり、図6を参照する前述のように、混合される金ナノ粒子の量が増加するほど、高分子EL素子の電荷移送体のうちの一つである正孔を遮断する効果が増加するため、高い作動電圧が必要となる。

【0024】

説明の便宜上、金ナノ粒子とポリジオクチルフルオレンとを混合させたナノ複合体を高分子EL素子の発光層として用いる実施例についてのみ説明したが、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ゲルマニウム(Ge)などの金属で、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化マグネシウム(MgO)、モリブデナイト(MoS₂)、二酸化ケイ素(SiO₂)、窒化ホウ素(BN)などの任意の無機系粒子または任意の高分子粒子の表面をコートした各金属ナノ粒子を発光高分子と $1 \times 10^{-9} \sim 0.1$ 程度の体積分率で適切に混合したナノ複合体を高分子EL素子の発光層として用いることもできる。

【0025】

以上、本発明の好適な実施の形態について説明したが、本発明の特許請求の範囲を逸脱することなく、当業者は種々の改変をなし得るであろう。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】高分子EL素子の構造を説明する図面である。

【図2】本発明の実施態様による高分子EL素子のナノ複合体発光層に混合される金ナノ粒子を示す図面である。

【図3】ナノ複合体発光層のUV吸収及びフォトルミネセンスの特性を説明する図面である。

【図4】ナノ複合体発光層のフォトルミネセンスの強さの特性を説明する図面である。

【図5】本発明の実施の形態による高分子EL素子のエレクトロルミネセンス強さの特性を説明する図面である。

【図6】本発明の実施の形態による高分子EL素子の電流-電圧の特性を説明する図面である。

【図7】本発明の実施の形態による高分子EL素子の作動電圧-発光効率の特性を説明する図面である。

【符号の説明】

【0027】

10 正極電極層

20 負極電極層

30 正孔輸送層

40 電子輸送層

50 発光層

60 基板

70 封止層

100 高分子EL素子

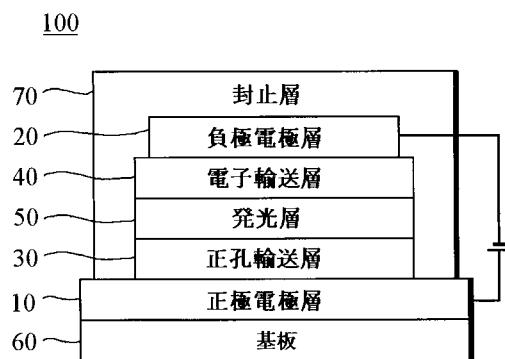
10

20

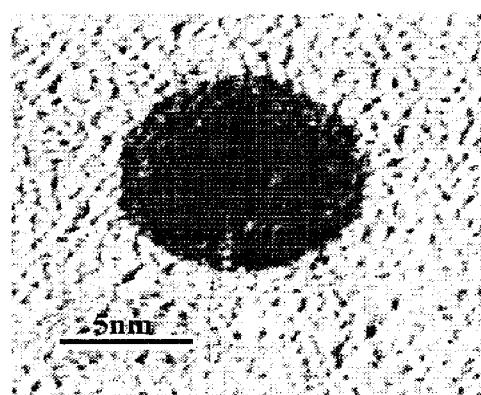
30

40

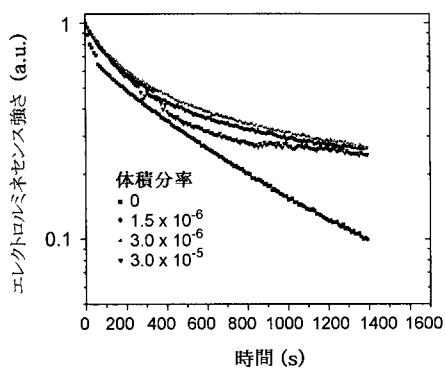
【図1】



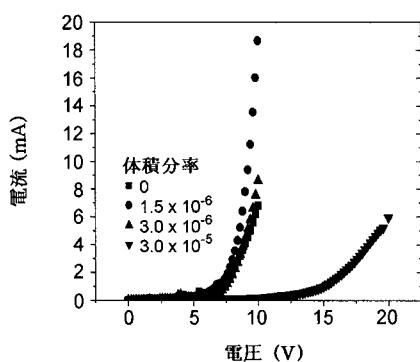
【図2】



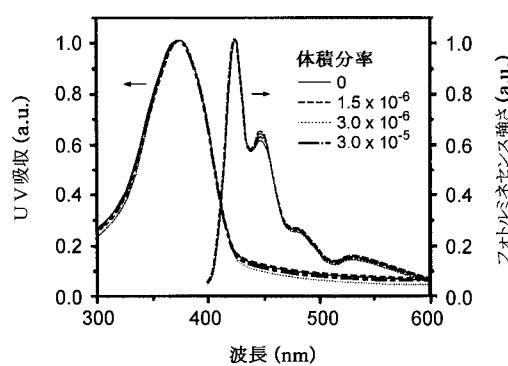
【図5】



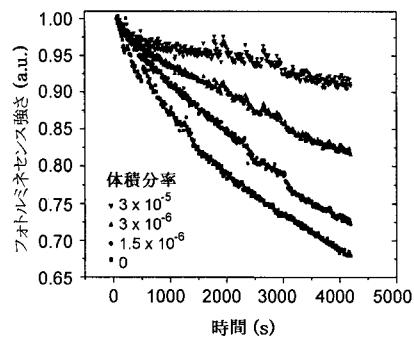
【図6】



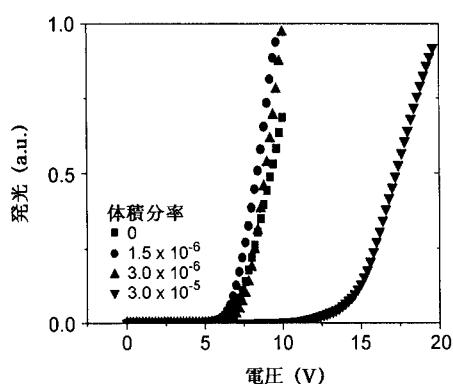
【図3】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 ゼ キョン キム
大韓民国ソウル市麻浦区大興洞660 テヨンアパート102-702

(72)発明者 ゼ ウン ユ
大韓民国ソウル市瑞草区盤浦本洞1161 盤浦アパート84-206

(72)発明者 才 オク パク
大韓民国大田広域市儒城区弓洞392 デドンビレッジH-1

(72)発明者 ジヨン ヒヨック パク
大韓民国蔚山広域市中区福山1洞 ドンドクヒヨンデアパート103-914

(72)発明者 ヨン テック イム
大韓民国全羅北道全州市徳津区麟後2街1563-13

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB12 AB18 DB03 FA01

专利名称(译)	一种使用纳米复合材料作为发光层的聚合物电致发光器件		
公开(公告)号	JP2004335438A	公开(公告)日	2004-11-25
申请号	JP2003327156	申请日	2003-09-19
[标]申请(专利权)人(译)	韩国科学技术研究院		
申请(专利权)人(译)	科学技术研究所韩国		
[标]发明人	ヨン チョル キム ゼキヨンキム ゼウンユ オオクパク ジョンヒョックパク ヨンテックイム		
发明人	ヨン チョル キム ゼキヨンキム ゼウンユ オオクパク ジョンヒョックパク ヨンテックイム		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/00 H05B33/14		
CPC分类号	B82Y30/00 B82Y20/00 C09K11/06 C09K2211/185 C09K2211/187 C09K2211/188 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/5012 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.680 B82Y20/00		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB12 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107 /CC04 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD57 3K107/DD60 3K107/FF13 3K107/FF14 3K107/FF15		
代理人(译)	津国 肇 筱田文雄 田畑幸四郎		
优先权	1020030027432 2003-04-30 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种聚合物EL器件，其中通过使用其中混合有金属纳米颗粒和发光聚合物的纳米复合材料作为发光层来抑制发光层的光氧化，并且提高了发光稳定性和发光效率。。包括正电极层，负电极层和发光层的聚合物EL器件，其中其中混合有金属纳米颗粒和发光聚合物的纳米复合材料用作发光层。[选择图]图4

