

(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2004-231958

(P2004-231958A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 65/00
C08G 61/00
C09K 11/06
H05B 33/10
H05B 33/14

F 1

C08L 65/00
C08G 61/00
C09K 11/06 680
H05B 33/10
H05B 33/14

テーマコード(参考)

3 K 007
4 J 002
4 J 032

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-12789 (P2004-12789)
(22) 出願日 平成16年1月21日 (2004.1.21)
(31) 優先権主張番号 10/356,702
(32) 優先日 平成15年1月31日 (2003.1.31)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 504025583
クレムソン・ユニバーシティー
アメリカ合衆国、サウスカロライナ州、ク
レムソン、ブリケット ホール 300
(71) 出願人 000006895
矢崎総業株式会社
東京都港区三田1丁目4番28号
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平
(74) 代理人 100105474
弁理士 本多 弘徳
(74) 代理人 100108589
弁理士 市川 利光
(74) 代理人 100115107
弁理士 高松 猛

最終頁に続く

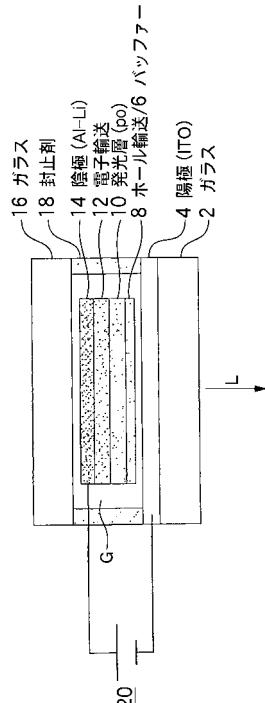
(54) 【発明の名称】エレクトロルミネセンス素子用のナノ構造ドープ混合物

(57) 【要約】

【課題】 E L 装置に要求される駆動電圧を低下させ、E L 装置の寿命の増加を図り、更にE L 装置の輝度または発光効率を向上する。また、E L 装置の製造技術を簡単化し、E L 装置の各層内に於いてドープ用ナノ構造体をより均一に分散する。

【解決手段】 エレクトロルミネセンス(E L)装置に使用される混合物。混合物は第一物質を第二物質と組み合わせて含む。第一物質はナノ構造体を同一重量パーセント量のPPV誘導体と組み合わせて含み、第二物質はPPV誘導体である。第一物質は混合物の0質量%より多く3質量%以下を構成し、第二物質は残部を構成する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

EL装置に使用する混合物に於いて、カーボンナノ構造体約50質量%とPPV誘導体約50質量%を含む第一物質を0質量%より多く3質量%以下の量で含み、残部が第二のPPV誘導体を含むことを特徴とする混合物。

【請求項 2】

カーボンナノ構造体が単一壁ナノチューブまたは複合壁ナノチューブであることを特徴とする請求項1記載の混合物。

【請求項 3】

前記第一物質が前記混合物の1質量%を占めることを特徴とする請求項1または2記載の混合物。 10

【請求項 4】

前記第一物質がカルバゾール単位を有するPPV分子に共有結合されたフラーレンを含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 5】

前記フラーレンがC₆₀を含むことを特徴とする請求項4記載の混合物。

【請求項 6】

カルバゾール単位を有するPPV分子がポリ[(2,5-ジ-ペントキシリ-フェニレン)-4-ジイルビニレン-3,6-(9-(1-アザフレロイド-プロピル)カルバゾレンビニレン)]を含むことを特徴とする請求項4記載の混合物。 20

【請求項 7】

前記第二PPV誘導体がポリ{1,4[2-(3,7-ジメチルオクチロキシ)3,5,6-トリメトキシ]フェニレンビニレン}を含むことを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 8】

EL装置に使用する混合物に於いて：

カルバゾール単位を有するPPV分子に共有結合されたカーボンナノ構造体を含む第一物質と；

カルバゾール単位を有するPPV分子とは異なるPPV誘導体を含む第二物質と、を含むことを特徴とする混合物。 30

【請求項 9】

前記カーボンナノ構造体がフラーレンであることを特徴とする請求項8記載の混合物。

【請求項 10】

カルバゾール単位を有するPPV分子がポリ[(2,5-ジ-ペントキシリ-フェニレン)-4-ジイルビニレン-3,6-(9-(1-アザフレロイド-プロピル)カルバゾレンビニレン)]であることを特徴とする請求項8または9記載の混合物。

【請求項 11】

前記第一物質が前記混合物の0質量%より多く3質量%以下の量を占め、前記第二物質が残部を占めることを特徴とする請求項8～10の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 12】

前記第一物質が前記混合物の1質量%を占め、前記第二物質が残部を占めることを特徴とする請求項8～10の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 13】

前記第二物質の前記PPV誘導体がポリ{1,4[2-(3,7-ジメチルオクチロキシ)3,5,6-トリメトキシ]フェニレンビニレン}を含むことを特徴とする請求項8～12の何れか1項に記載の混合物。

【請求項 14】

陰極と、陽極と、および前記陰極と前記陽極の間に配置された光放射層とを有し；

前記陰極と前記陽極の間に電位が印加された場合に前記光放射層が光を発し；

前記光放射層が請求項1または請求項8記載の混合物を含むことを特徴とするEL装置 50

。 【請求項 15】

光放射層が 1 個またはそれ以上の部分層を有し、部分層の少なくとも 1 者が請求項 1 記載の混合物を含むことを特徴とする請求項 14 記載の E L 装置。

【請求項 16】

混合物を含む部分層の少なくとも 1 者の一つが放射層であり、放射層中の混合物が放射層内に再結合領域を形成するに足る量であることを特徴とする請求項 15 記載の E L 装置。

。 【請求項 17】

光放射層が陽極上に設けられたバッファー層と、バッファー層上に設けられたホール輸送層と、ホール輸送層上に設けられた放射層と、放射層上に設けられた電子輸送層とを含むことを特徴とする請求項 14 または 15 記載の E L 装置。 10

【請求項 18】

バッファー層とホール輸送層とが単一層として結合されることを特徴とする請求項 14 ~ 17 の何れか 1 項に記載の E L 装置。

【請求項 19】

E L 装置の製造方法に於いて：

基板を準備し；

前記基板をバッファー層で被覆し；

前記バッファー層に混合物の層を被着し、前記混合物は請求項 1 または 8 記載のものであって放射層として作用し； 20

前記放射層上に電子輸送層を設け；かつ

前記電子輸送層上に陰極を設ける；

ことを特徴とする製造方法。

【請求項 20】

前記の基板を準備する工程が I T O 基板の準備を含むことを特徴とする請求項 19 記載の製造方法。

【請求項 21】

前記のバッファー層を設ける工程が前記基板上に P E D O T の厚さ 80 ナノメートルの層のスピン塗布を含むことを特徴とする請求項 19 または 20 記載の製造方法。 30

【請求項 22】

前記バッファー層上に混合物を設ける前記工程が、前記バッファー層上に前記混合物のスピン塗布による厚さ 80 ナノメートルの層の形成を含むことを特徴とする請求項 20 または 21 記載の製造方法。

【請求項 23】

前記放射層上に電子輸送層を設ける前記工程が、前記放射層上に P B D の厚さ 20 ナノメートルの層を真空蒸着により形成することを含むことを特徴とする請求項 20 ~ 22 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 24】

前記電子輸送層上に陰極を設ける前記工程が：

前記電子輸送層上に L i F を真空蒸着により厚さ 0.5 ナノメートルで設け； 40

前記 L i F 上にアルミニウム層を真空蒸着により設け、前記アルミニウム層が厚さ 15 0 ナノメートルを有する；

ことを特徴とする請求項 20 ~ 23 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は例えば通信用及び照明用の平板状自己発光型ディスプレー装置の光源に使用しうる自己発光型素子などのエレクトロルミネセンス (E L) 装置に関する。本発明の平板状自己発光型素子は例えば自動車の計器表示パネルに使用することが出来る。より詳細に 50

は本発明はかかる E L 装置に使用される材料に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、E L 装置は、電子及び電子ホールを電極間に保持された無機または有機層中に注入し、これらを発光層中で再結合させることを特徴とする自己発光型の素子である。キャリヤ（電子及びホール）を発光層中で効率的に再結合させることが重要である。E L 装置は二種の型式、無機型及び有機型、に大別される。

【0003】

無機型 E L 装置はさらに二種の型式、即ち分散型及び薄膜型、に分類される。いずれの型式に於いても、装置の駆動用には高圧の交流（A C）が要求される点が不利である。また赤色は弱く、色数が少ない。更に分散型 E L 装置はスクリーン印刷などの比較的容易且つ安価な方法で製造しうるが、その寿命は短い。従ってこれは腕時計などのバックライト用に実用されて来た。薄膜型は、車両用や電子スコアボード等に実用化されている。しかし、薄膜型は乾燥状態での製造法、例えば半導体製造と同様の設備を要する真空被着法などを必要とする。従ってこの型式の E L 装置は製造上高価である。無機 E L 装置のいずれの型式についても高価な高圧 A C 駆動回路を必要とするため、コストはさらに高くなる。

【0004】

また有機型 E L 装置も二種の型式、即ち低分子型及び高分子型、に分類される。これらのいずれの型式に於いても、装置の駆動用には低圧の直流（D C）が要求される。更に、赤色、緑色及び青色は実用しうるレベルに達している。駆動原理及び構造に関しては、低分子型 E L 装置と高分子型 E L 装置の間に相違はない。低分子型有機 E L 装置は、例えば車両搭載用オーディオシステムのディスプレーとして実用化されており、高分子型有機 E L 装置は携帯電話用のセグメント型ディスプレーとして実用化されている。高分子型 E L 装置がスピニ塗布などの湿式技術により製造しうるのに対し、低分子型 E L 装置は無機薄膜型 E L 装置の場合と同様に真空被着法等により製造される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これら型式の E L 装置はそれぞれある程度の実用性を達成しているが、要求駆動電圧、寿命、輝度または発光効率、製造技術について改良の余地が存在する。発光効率とは、出力光量に対する入力電流量の比を意味する。E L 装置への電流入力、即ちキャリヤがすべて可視光に変換されれば、内部効率は 100 % である。しかしホールと電子の再結合は實際には発光層外で行われ、従ってキャリヤの大部分は熱振動或いは可視光以外のエネルギーに変換される。このため、多くの E L 装置の内部効率は實際には数パーセント程度である。

【0006】

有機 E L 素子の劣化の主要原因是下記の通り：即ち活性の水分子が装置に浸透或いは付着すること、及び素子自身の性質の変化である。

【0007】

本発明の目的は E L 装置に要求される駆動電圧を低下させることにある。本発明の他の目的は E L 装置の寿命を増加することにある。本発明の更に他の目的は E L 装置の輝度または発光効率を向上することにある。本発明の他の目的は E L 装置の製造技術を簡単化することにある。本発明の更に他の目的は E L 装置の各層内に於いてドープ用ナノ構造体をより均一に分散することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の上記の及びその他の目的は E L 装置の各層、特に E L 装置の発光層中にナノ構造体をドープすることにより達成される。また本発明は E L 装置を構成する各層中にドープ用ナノ構造体を均一に分散させるものである。

【0009】

10

20

30

40

50

ナノ構造体としてはフラー・レン類、単一壁カーボンナノチューブ(SWNT)、複数壁カーボンナノチューブ(MWNT)、フラー・レン類、ポルフォリン類、金属充填ナノチューブ等が挙げられる。また、カーボンナノチューブは短いもの、長いもの、ホウ素ドープしたもの、窒素ドープしたもの、純粋なもの等が挙げられる。特にBドープのカーボンナノチューブ及びNドープのカーボンナノチューブは、ポリマーのエネルギー・レベルとナノチューブのイオン化ポテンシャル(IP)とをより良く整合させるために使用しうる。本明細書に於いて「カーボンナノチューブ」なる用語は、カーボンナノチューブ及びドープされたカーボンナノチューブ並びに構造を包含する。さらに窒化ホウ素ナノチューブも本発明のナノ構造体として、即ちカーボンナノ構造体の代わりに或いはこれに加えて、使用しうる。本発明に於いては、公知技術に於いて良く知られているとおり、「フラー・レン」なる用語は例えばC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆及びC₁₄₀に代表される炭素のクラスター化合物を包含する。10

【0010】

ホスト体の例にはPPV、MEH-PPV、DOOHPVV、POMPV、PmPV，PFO、赤色PFO、青色PFO，PANI、PPなどが含まれる。

【0011】

より詳細には、本発明はカーボンナノ構造体でPPVをドープする事、特にカーボンナノ構造体を最初にPPV誘導体と結合させることを包含する。即ち、第一の物質がカーボンナノ構造体とカルバゾール単位を含むPPVとを含んで形成され、カーボンナノ構造体とカルバゾール単位を含むPPVとは1:1の比で存在する。カルバゾール単位を含むPPVは好ましくはポリ[(2,5-ジペントキシリ-フェニレン)-4-ジイルビニレン-3,6-(9-(1-アザフラロイド-プロピル)カルバゾレンビニレン)]であり、カーボンナノ構造体は好ましくはフラー・レンであり、従って第一の物質はPPV-AFCARである。20

【0012】

次に第一物質のある量、即ち0質量%より多く3質量%以下、を第二のPPVと結合させる。特に第二のPPVは好ましくはポリ{1,4[2-(3,7-ジメチルオクチロキシ)3,5,6-トリメトキシ]フェニレンビニレン}即ちPOMPVであり、これによりEL装置の層に使用される混合物が形成される。この混合物は既知技術に対して多くの利点を有する。30

【発明の効果】

【0013】

第一にEL装置の層へのカーボンナノ構造体のドープにより所要駆動電圧が低下する。第二にEL装置の層へのカーボンナノ構造体のドープによりEL装置の寿命が延長される。第三にEL装置の層へのカーボンナノ構造体のドープによりEL装置の輝度が増加する。特に本発明は再結合機構の強化によってより高い輝度と外部効率を実現するものである。第四にEL装置の層へのカーボンナノ構造体のドープにより製造技術が簡単化される。40

【0014】

また、EL装置の層へのカーボンナノ構造体のドープは多くの利点を有するものであるが、カーボンナノ構造体が凝集すると電流リークを生じる可能性がある。かかる電流リークはEL装置全体としての性能を低下させる。従って、カーボンナノ構造体をドープされるEL装置の層内に均一に分散することが重要である。カーボンナノ構造体をEL装置の層内により均一に分散させ、かつカーボンナノ構造体ドーパントとホスト材料との良好な結合を得るために、カーボンナノ構造体は最初にこれでドープされる層内の誘導体と混合またはこれに付着され、これにより第一物質が得られる。カーボンナノ構造体を含むこの第一物質はついでEL装置の所望の層を形成する材料にドープされる。EL装置の所望の層をこの方法で作ることは容易であり、従って本発明のEL装置は容易に工業的応用に適した大量で合成することが出来る。

【0015】

10

20

30

40

50

特に上記の及びその他の目的は、カーボンナノ構造体約50質量%とPPV誘導体約50質量%とを含む第一物質の0質量%より多く3質量%以下の量と、残部が第二のPPV誘導体からなるEL装置用の混合物を提供することにより達成される。

【0016】

また上記の及びその他の目的は、カルバゾール単位を含むPPV分子に共有結合されたカーボンナノ構造体を含む第一物質と、カルバゾール単位を含むPPV分子とは異なるPPV誘導体を含む第二物質とを含むEL装置用の混合物を提供することにより達成される。

【0017】

また上記の及びその他の目的は、陰極と、陽極と、陰極と陽極との間に配置された光放射層を有して陰極と陽極との間に電圧が印加された場合に光放射層が発光し、光放射層が前記の混合物を含んで成るEL装置を提供することにより達成される。

【0018】

さらに上記の及びその他の目的は、EL装置の製法に於いて、基板を準備し、基板をバッファー層で被覆し、バッファー層上に混合物の層を被着し、前記混合物が前述のものであって放射層として作用し、放射層上に電子輸送層を設け、電子輸送層上に陰極を設けるEL装置の製法を提供することにより達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明のその他の特徴を詳細に説明する。

10

【0020】

明細書の以下の部分に於いて、本発明を最良の実施形態を含めて十分にかつ当該分野に通常の知識を有する者に実施可能に、付図を参照しつつ説明する。

【0021】

本明細書及び付図に於いて反復して使用される参照符号は、同一または類似の特徴または要素を示すものとする。

【0022】

本説明は例示的な実施態様の記述のみであって、本発明のより広範な特徴を限定するものではなく、かかるより広範な特徴は例示される構成によって実現されることが、当該分野に通常の知識を有する者には理解されよう。

30

【0023】

本発明は主として高分子型有機EL装置を参照して説明するが、本発明の原理は前記の何れの形式のEL装置にも応用可能である。

【0024】

本発明の第一の実施態様によれば、EL装置に使用される混合物が提供される。前記混合物は二個の部分、即ちナノ構造体ドーパントとPPV誘導体を含む第一部と、第二のPPV物質を含む第二部とを含む。ナノ構造体はPPV誘導体と共に結合されて第一物質を形成し、ついで第一物質が第二のPPV物質と混合されて前記混合物を形成する。

【0025】

第一物質において、ナノ構造体はカーボンナノ構造体、フラーレン類、単一壁カーボンナノチューブ(SWNT)、複数壁カーボンナノチューブ(MWNT)等であってよい。

40

また、カーボンナノチューブは短いもの、長いもの、ホウ素ドープしたもの、窒素ドープしたもの、純粋なもの等が挙げられる。さらにナノ構造体は窒化ホウ素ナノチューブであってよい。本発明に於いては、公知技術に於いて良く知られているとおり、「フラーレン」なる用語は例えばC₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆及びC₁₄₀に代表される炭素のクラスター化合物を包含する。

【0026】

ついでこのナノ構造体はPPV誘導体と結合される。好ましくは第一物質はナノ構造体とカルバゾール単位を含むPPVとを含んで形成され、ナノ構造体とカルバゾール単位を含むPPVとは1:1の比で存在する。

50

【0027】

カルバゾール単位を含むPPVは好ましくはポリ[(2,5-ジペントキシル-フェニレン)-4-ジイルビニレン-3,6-(9-(1-アザフラロイド-プロピル)カルバゾレンビニレン)]であり、カーボンナノ構造体は好ましくはフラー-レンであり、従って第一の物質はPPV-AFCARである。PPV-AFCARを調製する方法の一例はC₆₀へのアジド基の環付加反応である。この方法は、アジド含有ポリマーが容易に調製できること、架橋がないこと、及びフラー-レンの電子的性質が保持されることから、フラー-レン部分を含むポリマーを合成する簡単かつ有用な方法である。この方法の例は下記の通りである。また官能基を有するB-ドープSWNT及び官能基を有するN-ドープSWNTを官能化して以下にC₆₀について記載するのと同様の方法で使用することが出来る。

10

【0028】

出発原料のポリマーはポリ[(2,5-ジペントキシル-フェニレン)-4-ジイルビニレン-3,6-(9-(1-アジド-プロピル)カルバゾレンビニレン)](以下にPPV-ACARと記す)を含むアジドポリマーとすることが出来る。PPV-ACARは、公知のウィッティッヒ(Wittig)反応により、化合物23と化合物26をクロロホルム/エタノール溶媒中でナトリウムエトキシドの存在で反応させて合成しうる(図1)。ついでPPV-ACARと当量のC₆₀の混合物をクロロベンゼン中で約24時間還流反応させる(図2)。溶媒を除去した後、粗反応混合物をジクロロエタンに再溶解し、濾過して未反応のC₆₀を除去する。ヘキサン中に沈殿させるとPPV-AFCARが暗褐色の粉末として得られ、これがEL装置に使用される混合物の第1物質である。

20

【0029】

ついで第一物質のある量、即ち0質量%より多く3質量%以下の範囲の量、を第二のPPVと結合させ、これによりEL装置の層に使用される混合物が形成される。

【0030】

第二のPPVは純粋なPPVまたはその種々の誘導体ですることが出来る。好ましくは第二のPPVはポリ{1,4[2-(3,7-ジメチルオクチロキシ)3,5,6-トリメトキシ]フェニレンビニレン}即ちPOMPVである。またこの第二のPPVはEL装置に使用される混合物の残部、即ち97質量%乃至100質量%未満を占める。POMPVの製造法の一例は下記の通りである。

30

【0031】

POMPVは1,4-ビス(クロロメチル)-3,5,6-トリメトキシ-2-(3,7-ジメチル-オクチロキシ)-ベンゼン(BCMMOB)とカリウムt-ブトキシドを無水テトラヒドロフラン(THF)中で反応させて調製しうる。

【0032】

PPV-AFCAR中のカルバゾール含有PPV単位はホストのPOMPVと良好な適合性を示し、従って両者はクロロホルム中で均一性を示した。従ってこれらの混合物は装置製造上良好な加工性を有していた。

【0033】

PPV-ACARと比較してPPV-AFCARのFT-IR分光測定ではアジド基による2097cm⁻¹の強い吸収帯が完全に消失し、C₆₀に起因する527cm⁻¹の強い吸収帯が新たに現れた。PPV-ACAR及びPPV-AFCARの分子量は、ウォーターズ(Waters)2410型ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)装置によりポリスチレンを標準として測定した。重量平均分子量(M_w)はPPV-ACARについて2357, PPV-AFCARについて2307であった。但しポリ分散指数はPPV-ACARの1.35からPPV-AFCARの2.04に増加した。PPV-AFCARポリマーはTHFには部分的にしか溶解せず、不溶部分がより高い分子量を有するので、実際の分子量は測定値より高いはずである。それでもPPV-AFCARはPOMPV中でC₆₀の均一な分布を生じており、即ち電流リークを生じる凝集は存在しなかった。

40

【0034】

PPV-AFCAR中のC₆₀の重量比は定量的紫外-可視域法(PPV-AFCAR

50

と C₆₀ の比較) によって得られ、68.8% であった。PPV-AFCAR の熱的性質は熱重量分析(TGA)により解析され、350(Cまで良好な熱的安定性を示したが、380~460(Cに於いて多少の重量減が発生した。PPV-AFCAR の紫外-可視スペクトルは C₆₀ 部分と PPV 単位の二種の成分に相当しており、200~350 nm 領域の 3 個の特徴的吸収帯と 345 nm において PPV 共役単位の - * 遷移に相当する非常に弱い吸収帯を示した。CHCl₃中に於いて、前駆体である PPV-ACAR は 469 nm 及び 491 nm に蛍光のピークを示した。PPV-AFCAR は PPV 単位の特徴を有する発光スペクトルを示したが、ルミネセンスは著しく消光されていた。この消光は、光誘起されたエネルギーまたは電子の PPV 単位から C₆₀ 部分への転移による可能性がある。

10

【0035】

前述の如く、ナノ構造体とカルバゾール単位を含む PPV とは 1:1 の比で結合して第一物質を形成するが、これは必須ではない。即ち、重要なのは EL 装置の層として使用される混合物中に適当な量のナノ構造体が存在することである。従ってナノ構造体が第一物質の 50 質量 % より少ない場合には、一般に前記混合物を得るために第一物質をより多量に使用することが出来る。同様に、ナノ構造体が第一物質の 50 質量 % より多い場合には、前記混合物を得るため第一物質をより少量使用することが出来る。

【0036】

また EL 装置の層にドープされるナノ構造体の量は変化させることが出来る。しかし、ガラス基板から発光層迄を含む各層に過剰量のナノ構造体がドープされると、ナノ構造体は光を吸収するので、EL 装置の発光効率が光学的に阻害される。他方、ナノ構造体が十分存在しないと、十分なホール捕獲効果が得られず、発光効率は改善されない。従って、光学的影響は電子輸送層、電子注入層及び陰極の金属電極の側では弱いので、ナノ構造体を EL 装置のかかる側に於いて EL 装置のホール注入層、ホール輸送層、及び発光層を有する側よりも多量に使用するのがより効果的となりうる。即ち、ナノ構造体ドーパントを、EL 装置の発光層が観察される側とは反対側に使用するのが光学的により効果的である。

20

【0037】

また、ナノ構造体の量はナノ構造体の種類及び EL 装置の発光色により変化する。即ち、フラー-レンは C₆₀ から C₁₄₀ に変化するに従い、溶液中に於いて吸収波長のピークが 7 色に変化する。従って適切なフラー-レンとその量は EL 発光の所望の色に依存する。さらにナノ構造体にも EL 装置に対する電気的作用に関して適切な量が存在する。即ち、異なるルミネセンス色を有するルミネセンス材料ではバンドギャップが異なるので、EL 装置の電気的特性を強化するナノ構造体ドーパントの適正量もルミネセンス色によって変化する。

30

【0038】

上述の混合物、即ち PPV 誘導体と結合したナノ構造体を含み、第二の PPV 誘導体との組み合わせてドープされる混合物は、ついで EL 装置の層の一つに使用される。EL 装置の一実施態様を図 3 に示す。ガラス層 2 が基板として使用される。陽極 4 がガラス層 2 の上に設けられる。バッファー層 6 が陽極 4 の上に設けられ、ホール輸送層 8 がバッファー層 6 の上に設けられる。或いは、バッファー層 6 及びホール輸送層 8 は単一層として構成しても良い。ついで放射層 10 がホール輸送層 8 の上に設けられ、電子輸送層 12 がついで放射層 10 の上に設けられる。さらに陰極 14 が電子輸送層 12 の上に設けられる。

40

【0039】

EL 装置の各層に使用しうる材料の例は下記の通りである。陽極 4 は酸化イリジウムチタニウム(ITO)とすることが出来、バッファー層 6 はポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を含みうる。PEDOT を使用する場合、バッファー層 6 及びホール輸送層 8 は PEDOT から成る単一層に結合することが出来る。放射層 10 は上記の EL 装置に使用しうる混合物により構成できる。電子輸送層 12 は PBD を包み、これは真空蒸着により発光層 10 の上に設ける事が出来る。陰極 12 は LiF およびアルミニウムを包

50

んでよい。EL装置の層4～8及び12について具体的な材料を記載したが、これらの材料は単なる例示であり、他の任意の適当な材料を代わりに使用することが出来る。放射層10については、その組成は前出の混合物の説明に従って変更しうる。

【0040】

第二のガラス16が陽極4上に封止剤18によって保持され、ガラス2及び陽極4と共にEL装置の各層6, 8, 10, 12の周囲に容器を形成する。EL装置の作動中には電位20が陽極4と陰極14の間に接続され、EL装置から光Lを放出させる。EL装置の作動中には冷却用ガスG、例えばN₂を第二のガラス16、封止剤18及び陽極4/ガラス2により構成される容器内に導入しても良い。

【実施例】

【0041】

以下に本発明の実施態様に従ってEL装置を作成するための混合物及び方法の具体例を示す。

【0042】

(実施例1)

OLED装置を下記の如く作成した。陽極として機能するITO基板の一面をスピニ塗布を用いてバッファー層で被覆した。バッファー層は厚さ80nmで、PEDOTから成る。このバッファー層はホール輸送層としても機能する。C₆₀フラー-レンをPPV誘導体即ちカルバゾール単位を含むPPVに共有結合させ、C₆₀は約50質量%の濃度でPPV-AFCARを形成した。このPPV-AFCARは他のPPV誘導体即ちPOMPVへのドーパントとして使用され、1質量%量のPPV-AFCARによりドープされたPOMPVナノ複合体を得た。このPPV-AFCAR及びPOMPVの混合物をPEDOT層上にスピニ塗布により厚さ80nmで設け、放射層として使用した。ついでPBDを放射層上に真空蒸着により厚さ20nmで設け、電子輸送層として使用した。次にLiFをPBD上に真空蒸着により厚さ0.5nmで設けた。最後にアルミニウムをLiF上に真空蒸着により厚さ150nmで設けた。LiF及びAl層はOLED装置の陰極として使用される。

【0043】

本実施例のOLED装置は502nm及び538nmに主発光ピークを有する明るい黄緑色の光を発し、図4に示す如く点灯後に急速な電流増加を示した。また発光効率は0.20lm/wに達し、点灯電圧5.0Vにおいて最大輝度約13,000cd/m²であった。電流リークは検出されなかった。

【0044】

(実施例2)

POMPVを3質量%のPPV-AFCARによりドープした以外は実施例1と同様にしてOLEDを調製した。

【0045】

この場合もOLEDは502nm及び538nmに主発光ピークを有する明るい黄緑色の光を発した。本実施例のOLEDは実施例1の装置及び後述の比較例の装置と同一の主EL発光ピークを有しており、この事実はホストポリマーであるPOMPV中の添加物PPV-AFCARが励起転移中心として作用していなかったことを示している。これはPOMPVの量に比してPPV-AFCARの量があまりに少ないとかも知れない。

【0046】

また本実施例のOLEDはより高い点灯電圧7.0Vを有していたが、電流の増加率は実施例1(図4)とほぼ同一であった。本実施例の最大輝度は9,400cd/m²であった。電流リークは検出されなかった。

【0047】

(比較例)

発光層が純粋なPOMPVのみを含み、発光層がナノ構造体のドーパントを含まないこと以外は実施例1と同様にしてOLEDを調製した。

【0048】

本例のOLEDの発光ピークは実施例1及び2の場合と同一であり、即ち明るい黄緑色の光を発した。また本例のOLEDは点灯電圧5.0V、発光効率0.121m/W、最大輝度約8200cd/m²であった(図4)。

【0049】

実施例1及び2に於いて、放射層(ホストポリマー)はホールを蓄積し、従ってOLEDの点灯後に電流は非常に急速に増加した。これはまた装置の輝度にも影響し、電流密度が高いとポーラロン励起の再結合率が高いことと一致している。但し実施例2に於いては発光のC₆₀による消光効果の可能性があり、従ってPPV-AFCARの濃度が3質量%に近づくと消光と再結合の増加の競合が生じて消光が主となる。これが実施例2の装置(PPV-AFCAR濃度3質量%)の輝度が実施例1の装置(PPV-AFCAR濃度1質量%)に比して減少した理由である。また実施例2の装置(より高いC₆₀濃度を有する)が実施例1の装置に比して点灯電圧が高いのはナノ分散されたC₆₀によるホール捕獲量が多く、従って実施例1の装置と同一量の電流を生じるにはより強い電界を必要とするからである。しかし実施例1及び2の装置に於いて装置の点灯後の電流増加率はほぼ同一である。これもまた点灯後の蓄積電荷(ホール)の急速な流動によるものである。

【0050】

上記のすべての実施例(実施例1及び2,ならびに比較例)に於いて、励起波長は425nmであることが見いだされた。吸収波長は、POMPV純粋ポリマー及びPPV-AFCARによりドープされたPOMPV(ナノ複合体ポリマー)に於いて、僅かな強度減少を除いて変化しなかった。またナノ複合体は純粋ポリマーに比して比較的低い光ルミネセンス(PL)強度を有する。これはC₆₀粒子によるホール捕獲効果、或いは層外での光散乱によるものと考えられる。即ち、後者の場合には、励起光源がナノ粒子によって散乱され、従ってポリマーへのエネルギー転移が減少するものである。しかしPLの減少はC₆₀をドーパントとした場合に観察されており、この粒子は励起波長より遙かに小さく、従って光散乱粒子としては効果的でない。従ってC₆₀はホールのトラップとして作用する。かかるホール捕獲効果はホールの移動度を制御でき、これにより発光層での電荷バランスの比(少数電荷数/多数電荷数)を増加しうるためOLEDの効率向上に寄与しうる。従って上記の実施例に於いて発光層中にドーパントしてのC₆₀を含めることは重要である。

【0051】

本発明は、EL装置を構成する材料層中にカーボンナノ構造体をドープすることにより、またEL装置を構成する各層中にドープ用カーボンナノ構造体を均一に分布させることにより、多くの利点を達成する。特にPPV中にカーボンナノ構造体をドープすること、特に最初にカーボンナノ構造体をPPV誘導体と結合させることによって多くの利点が得られる。

【0052】

第一に、EL装置の各層へのカーボンナノ構造体のドープにより所要駆動電圧が低下する。カーボンナノ構造体は優れた電導性を有するため、EL装置の各層ヘドープされた場合にEL装置全体としての所要駆動電圧を低下させる。またカーボンナノ構造体は水の存在下で劣化しないため、その電導性、またEL装置全体としての電導性を、周囲の材料が劣化した場合に於いても、維持する。

【0053】

第二にEL装置の層へのカーボンナノ構造体のドープによりEL装置の寿命が延長される。カーボンナノ構造体は所要駆動電圧を低下させ、かつ優れた電導性を有するため、EL装置内での抵抗加熱量を減少させ、これにより装置の寿命を延長する。また電導性の増加により、EL装置を構成する薄膜をより厚くすることが出来る。厚い膜はEL装置の劣化の原因である水分浸透に対して抵抗性が高い。

【0054】

第三にEL装置の層へのカーボンナノ構造体のドープによりEL装置の輝度が増加する。カーボンナノ構造体は優れた電導性により、EL装置全体の電導性を均一化する効果を

10

20

30

40

50

有する。この均一化された電導性は E L 装置の輝度を改善する。更に、カーボンナノ構造体はホール捕獲因子として作用し、これが（特に発光層中に）存在する場合、発光層中のホールと電子の再結合を増大させ、発光効率を増加させる。即ち、より詳細には、E L 装置（特に発光層）中にカーボンナノ構造体が存在しない場合、発光層への電子の供給は、発光層中の正ホールとの電子の再結合頻度が低いこと、ホールが発光層を通過するのが早すぎるため、正ホールが陰極側に漏洩し、従って再結合が発光層の外部で発生すること、過剰量の正ホールが陰極付近に蓄積し従って発光層への電子供給が減少すること、により阻害される。これは発光層が P P V である場合に特に重要な問題となる。しかし、本発明に於いては、E L 装置、特に発光層中にカーボンナノ構造体がドープされており、ホールが発光層を通過する移動速度を低下させ、かつ（または）正ホールの陰極側への漏洩の減少により発光層への電子供給を増加させることによって、電子との再結合頻度を改善している。この制御されたキャリヤ移動度によって装置の性能が改善される。即ち本発明は再結合機構の強化によって輝度と外部効率の向上を達成している。

【 0 0 5 5 】

第四に、E L 装置の各層にカーボンナノ構造体をドープすることにより、製造技術が簡単化される。前述の如く、E L 装置中のカーボンナノ構造体でドープされた膜は厚くすることが出来るため、膜は製造が容易であり、より安価な方法で製造しうる。

【 0 0 5 6 】

E L 装置の各層にカーボンナノ構造体をドープすることは多くの利点をもたらすが、カーボンナノ構造体が凝集すると電流リークを生じることがある。かかる電流リークは E L 装置の全体としての性能を劣化させる。従って本発明では E L 装置のカーボンナノ構造体でドープされる層全体にカーボンナノ構造体を均一に分散させる。E L 装置中の層内にカーボンナノ構造体をより均一に分散させ、かつカーボンナノ構造体ドーパントとホスト材料との良好な結合を得るために、カーボンナノ構造体は最初にドープが行われる層の誘導体と混合されまたはこれに付着される。ついでカーボンナノ構造体を含む混合物は E L 装置中の所望の層を構成する材料中にドープされる。この方法で E L 装置中の所望の層を形成することは容易であり、従って本発明の E L 装置は工業的応用に適した大量で合成することが出来る。さらにつかむ E L 装置の形成法は優れた“バッチ間”安定性をもたらし、ひいては優れたナノ複合技術または分散能力をもたらすものである。

【 0 0 5 7 】

本発明のフラーレンでドープされた E L 装置には、特許請求項で定義される発明の精神及び範囲から逸脱することなく、種々の変形が可能であると考えられる。例えば、E L 装置は特定の機能を果たす分離した層を含むものとして説明したが、かかる分割は形式的であって必須ではない。即ち、各層は複数の機能を果たしても良く、また各機能は複数の層によって実施されても良い。さらに E L 装置を構成する複数の材料を単一層に混合して前述の機能全てを同時に電極上に存在させ、即ちいわゆる単一層型 E L 装置としても良い。

例えば、非常に一般的に A 1 q₃ は電子注入層、電子輸送層、および緑色光を発生する放射層として機能する。他方 P P V - A F C A R でドープした P O M P V は発光層として作用し、純粋な P O M P V はホール注入層、ホール輸送層、および放射層として作用する。赤色光を希望の場合は、E L 層をクマリンを含む化合物でドープすることが出来る。

【 0 0 5 8 】

また前述の実施例はフラーレンに関するものであるが、同様の結果がカーボンナノチューブ、すなわち S W N T 、 M W N T 、短いもの、長いもの、ホウ素でドープしたもの、窒素でドープしたもの、または純粋なもの、を用いて得られる。さらに本発明は窒化ホウ素ナノチューブの使用に対しても適用される。

【 0 0 5 9 】

本発明のこれらの及びその他の変形、変更は、付随する特許請求項記載の本発明の精神及び範囲から逸脱することなく当該分野に通常の知見を有する者に実施可能である。また、各実施態様の特徴は全体的または部分的に相互に交換可能であることが理解されよう。さらに、前述の記載は単に例示の目的のみであって付随する特許請求項記載の発明を限定

するものでないことが、当該分野に通常の知見を有する者には理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】PPV-ACARを製造する代表的反応である。

【図2】C₆₀とPPV-ACARを結合させてPPV-AFCARを形成する代表的反応である。

【図3】EL装置の略図である。

【図4】実施例1、実施例2、及び比較例のEL装置における電圧と電流密度の関係、及び電流密度と輝度の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

【0061】

2 ガラス

4 陽極 (ITO)

6 バッファーレン

8 ホール輸送層

10 放射層 (p o)

12 電子輸送層

14 陰極 (Al-Li)

16 ガラス

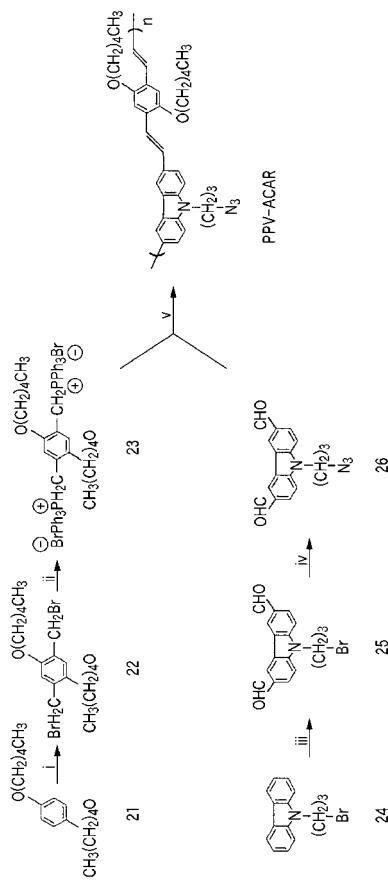
18 封止剤

20 電源

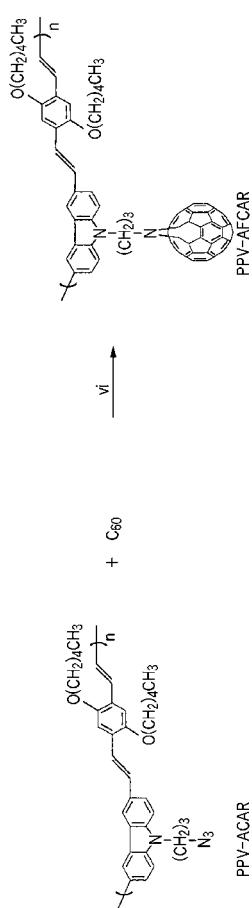
10

20

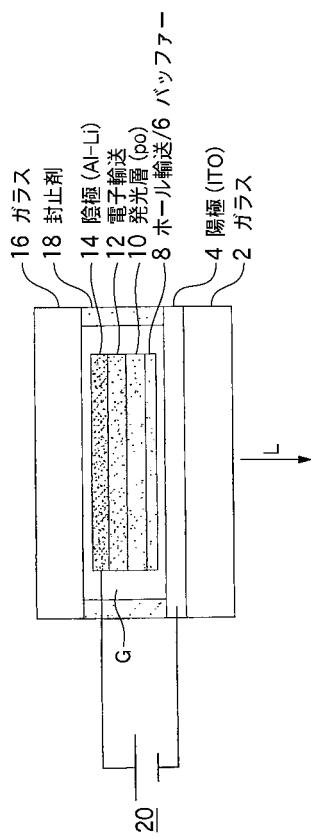
【図1】



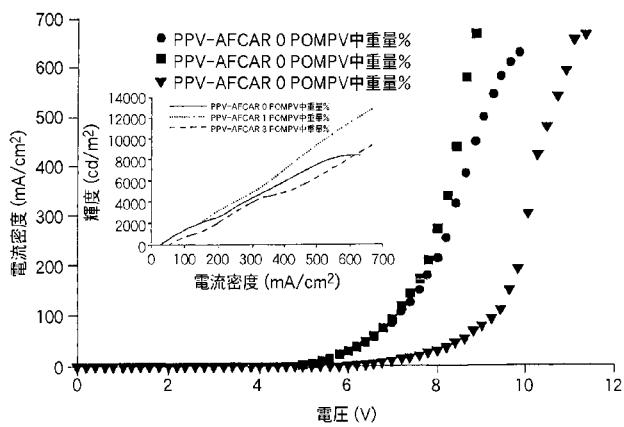
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(74)代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

(72)発明者 リチャード、クゼルー

アメリカ合衆国、サウスカロライナ州、クレムソン、セジェフィールド ドライブ 102

(72)発明者 デビット、キャロル

アメリカ合衆国、サウスカロライナ州、セントラル、ルナ レーン 219

(72)発明者 星 作太郎

アメリカ合衆国、サウスカロライナ州、セントラル、クロス クリーク ロード 370D

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB13 AB18 CB01 CC00 DB03 FA01

4J002 CE001 CE002 FD202 GN00 GQ00

4J032 CA14 CB01 CF02 CG03

专利名称(译)	用于电致发光器件的纳米结构涂料混合物		
公开(公告)号	JP2004231958A	公开(公告)日	2004-08-19
申请号	JP2004012789	申请日	2004-01-21
[标]申请(专利权)人(译)	克莱姆森大学		
申请(专利权)人(译)	克莱姆森 - 大学 Yazaki公司		
[标]发明人	リチャード・クゼルー デビット・キャロル 星作太郎		
发明人	リチャード・クゼルー デビット・キャロル 星 作太郎		
IPC分类号	H05B33/10 C08G61/00 C08L65/00 C09K11/06 C09K11/65 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/00 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 B82Y10/00 C09K11/06 C09K11/65 C09K2211/1425 H01L51/0035 H01L51/0038 H01L51/0047 H01L51/0048 H01L51/0052 H01L51/5012 Y10S428/917 Y10S977/95		
FI分类号	C08L65/00 C08G61/00 C09K11/06.680 H05B33/10 H05B33/14.B B82Y20/00 B82Y30/00		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB13 3K007/AB18 3K007/CB01 3K007/CC00 3K007/DB03 3K007/FA01 4J002/CE001 4J002/CE002 4J002/FD202 4J002/GN00 4J002/GQ00 4J032/CA14 4J032/CB01 4J032/CF02 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/DD53 3K107/DD60 3K107/DD63 3K107/DD82		
优先权	10/356702 2003-01-31 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为了降低EL器件所需的驱动电压，增加EL器件的寿命，并进一步提高EL器件的亮度或发光效率。此外，简化了EL器件的制造技术，并且掺杂纳米结构更均匀地分散在EL器件的每一层中。用于电致发光(EL)器件的混合物。混合物包含第一物质和第二物质。第一材料包括与相同重量百分比的PPV衍生物组合的纳米结构，第二材料是PPV衍生物。第一物质占混合物重量的0%以上且3%以下，第二物质构成余量。[选择图]图3

