

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4596340号
(P4596340)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl. F I
HO5B 33/12 (2006.01) HO5B 33/12 E
HO1L 51/50 (2006.01) HO5B 33/14 A

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-521640 (P2010-521640)	(73) 特許権者	000005234
(86) (22) 出願日	平成21年7月27日 (2009.7.27)		富士電機ホールディングス株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/063359		神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(87) 国際公開番号	W02010/013681	(74) 代理人	100077481
(87) 国際公開日	平成22年2月4日 (2010.2.4)		弁理士 谷 義一
審査請求日	平成22年6月2日 (2010.6.2)	(74) 代理人	100088915
(31) 優先権主張番号	特願2008-192998 (P2008-192998)		弁理士 阿部 和夫
(32) 優先日	平成20年7月28日 (2008.7.28)	(72) 発明者	永井 優
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
早期審査対象出願		(72) 発明者	李 崇
			神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
			富士電機ホールディングス株式会社内
		審査官	本田 博幸
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子色素を用いた色変換膜およびそれを用いた多色発光有機ELデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子色素材料を含む色変換膜であって、
 該高分子色素材料は第1色素ユニットおよび第2色素ユニットから構成され、
 第1色素ユニットは色変換膜への入射光を吸収して、吸収した入射光のエネルギーを第2色素ユニットへと移動させるユニットであり、
 第2色素ユニットは、第1色素ユニットから該エネルギーを受容して光を放射するユニットである
 ことを特徴とする色変換膜。

【請求項2】

第1色素ユニットは、該高分子色素材料を構成する総構成ユニット数を基準として50%以上、99.99%以下であることを特徴とする請求項1に記載の色変換膜。

【請求項3】

第2色素ユニットは、該高分子色素材料を構成する総構成ユニット数を基準として0.01%以上、50%以下であることを特徴とする請求項1に記載の色変換膜。

【請求項4】

該高分子色素材料の重量平均分子量が1000以上、10万以下であることを特徴とする請求項1に記載の色変換膜。

【請求項5】

塗布プロセスによって形成されていることを特徴とする請求項1からの4のいずれかに

記載の色変換膜。

【請求項 6】

少なくとも一方が透明電極である一对の電極と、該一对の電極に挟持される有機 EL 層と、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の色変換膜とを有する多色発光有機 EL デバイスであって、

前記色変換膜は 2 μm 以下の膜厚を有することを特徴とする多色発光有機 EL デバイス。

【請求項 7】

前記色変換膜が塗布プロセスによって形成されていることを特徴とする請求項 6 に記載の多色発光有機 EL デバイス。

【請求項 8】

前記色変換膜と前記透明電極とが接触して配置されていることを特徴とする請求項 6 に記載の多色発光有機 EL デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗布プロセスによる加工が可能であり、かつ、高い色変換効率を有する高分子色素材料を用いて形成される色変換膜に関する。さらに、本発明は、該色変換膜を用いて形成される多色発光有機 EL デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機 EL 素子は実用化に向けての研究が活発に行われている。有機 EL 素子は低電圧で高い電流密度が実現できるために高い発光輝度および発光効率を実現することが期待され、特に高精細なマルチカラーまたはフルカラー表示が可能な有機多色 EL ディスプレイの実用化が期待されている。有機 EL ディスプレイのマルチカラー化またはフルカラー化の方法の 1 例として、特定波長領域の光を透過させる複数種のカラーフィルタを用いる方法（カラーフィルタ法）がある。カラーフィルタ法を適用する場合、用いられる有機 EL 素子は、多色発光して、光の 3 原色（赤色（R）、緑色（G）、青色（B））をバランスよく含む、いわゆる「白色光」を発光することが求められる。

【0003】

多色発光有機 EL 素子を得るために、複数の発光色素を含む発光層を用い、該複数の発光色素を同時に励起する方法（特許文献 1 および 2 参照）、ホスト発光材料とゲスト発光材料とを含む発光層を用い、ホスト発光材料を励起および発光させると同時に、ゲスト材料へのエネルギー移動および発光をさせる方法（特許文献 3 参照）などが検討されてきている。

【0004】

しかしながら、前述の多色発光有機 EL 素子は、複数種の発光材料を同時に励起させるか、あるいは複数種の発光材料間のエネルギー移動のいずれかに依拠している。そのような素子において、駆動時間の経過または通電電流の変化に伴って、発光材料間の発光強度バランスが変化し、得られる色相が変化する恐れがあることが報告されてきている。

【0005】

多色発光有機 EL 素子を得るための別法として、単色発光の有機 EL 素子と色変換膜とを用いる色変換法が提案されている（特許文献 4～6 参照）。用いられる色変換膜は、短波長の光を吸収して、長波長の光へと変換する 1 つまたは複数の色変換物質を含む層である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特許第 2 9 9 1 4 5 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 2 4 3 5 6 3 号公報

【特許文献 3】米国特許第 5, 6 8 3, 8 2 3 号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2002-75643号公報

【特許文献5】特開2003-217859号公報

【特許文献6】特開2000-230172号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、単一の色変換物質を用いて色変換膜を形成すると当該色変換物質同士の凝集が起こり、吸収した光のエネルギーが同一分子間の移動を繰り返すうちに、色変換物質が発光を伴わずに失活する濃度消光と呼ばれる現象が発生する。この現象を抑制するために、色変換物質を何らかの媒体中に溶解または分散させて濃度を低下させ色変換物質同士の接触を抑制させることが行われている（特許文献5参照）。

10

【0008】

ここで、色変換物質の濃度を低下させると、吸収すべき光の吸光度が減少し、十分な変換光強度が得られない。この問題に関して、色変換膜を厚くして吸光度を高め、色変換の効率を維持することが行われている。このように厚い色変換膜（膜厚10 μ m程度）を用いた場合、段差部での電極パターン断線の発生、高精細化の困難さ、膜中への水分または溶媒の残留（有機EL素子と組み合わせた場合に、残留水分または溶媒により有機EL層が変質し、表示欠陥となる）などの問題点が存在する。一方、視野角依存性を減少させるという観点からは、色変換膜を薄くするという相反する要求が存在する。

【0009】

したがって、本発明の目的は、厚さを増大させることなしに、十分な変換光強度を維持することが可能な色変換膜を提供することである。本発明のさらなる目的は、低コストのウェットプロセスで作製可能な色変換膜を提供することである。また、本発明の別の目的は、該色変換膜を用いた多色発光有機ELデバイスを提供すること、すなわち、視野角依存性に優れ、駆動時間の経過あるいは通電電流の変化に伴う色相変化がなく、長期にわたって安定した発光特性を示す多色発光有機ELデバイスを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の色変換膜に用いることができる高分子色素材料について、以下に説明する。該高分子色素材料は、第1色素ユニットおよび第2色素ユニットを構成ユニットとして同一分子内に含み、第1色素ユニットは色変換膜への入射光を吸収して、吸収した入射光のエネルギーを第2色素ユニットへと移動させる色素ユニットであり、第2色素ユニットは、第1色素ユニットから該エネルギーを受容して光を放射する色素ユニットであることを特徴とする。

30

【0011】

第1色素ユニットは、該高分子色素材料の総構成ユニット数を基準として50%以上、99.99%以下であることが好ましく、第2色素ユニットは、該高分子色素材料の総構成ユニット数を基準として0.01%以上、50%以下であることが好ましい。また、該高分子色素材料の分子量は、1000以上、10万以下であることが好ましい。

【0012】

本発明の色変換膜は、前述の高分子色素材料の塗布によって形成されることを特徴とする。また、本発明の多色発光有機ELデバイスは、少なくとも一方が透明電極である一対の電極と、該一対の電極に挟持される有機EL層と、色変換膜とを有し、該色変換膜は前記した高分子色素材料を含んで2 μ m以下の膜厚で形成されることを特徴とする。

40

【0013】

この多色発光有機ELデバイスを構成する色変換膜は、塗布プロセスによって形成されていることが好ましい。また、前記色変換膜と前記透明電極とが接触して配置されていることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

50

本発明においては、発光中心である第2色素ユニットを高分子鎖内に導入することにより、第2色素ユニットの凝集による濃度消光を効果的に抑制させることが可能になる。これにより、単一材料から構成される色変換膜でありながら、厚さを増大させることなしに、高い色変換効率を維持することが可能となる。また、溶媒に可溶性な高分子材料を選択することにより、低コストの塗布プロセスによって形成することができる色変換膜を提供することができる。また、そのような色変換膜を用いて形成される多色発光有機ELデバイスは、視野角依存性が少なく、駆動時間の経過または通電電流の変化に伴って色相が変化することがなく、長期にわたって安定した発光特性を示すことができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

10

【図1A】図1Aは、本発明の多色発光有機ELデバイスの一態様の構成例を示す図である。

【図1B】図1Bは、本発明の多色発光有機ELデバイスの一態様の構成例を示す図である。

【図1C】図1Cは、本発明の多色発光有機ELデバイスの一態様の構成例を示す図である。

【図1D】図1Dは、本発明の多色発光有機ELデバイスの一態様の構成例を示す図である。

【図2】図2は、実施例1の色変換膜の吸収およびPLスペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

20

【0016】

本発明の第1の実施形態の色変換膜は、第1色素ユニットおよび第2色素ユニットから構成される高分子色素材料を含む。ここで、第1色素ユニットは色変換膜への入射光を吸収して、吸収した入射光のエネルギーを第2色素ユニットへと移動させるユニットであり、第2色素ユニットは、第1色素ユニットから該エネルギーを受容して光を放射するユニットである。第1色素ユニットは、前記入射光を十分に吸収できる量で該高分子色素材料中に存在することが望ましく、該高分子色素材料の総構成ユニット数を基準として50～99.99%の量で存在することが望ましい。一方、第2色素ユニットは、該高分子色素材料の総構成ユニット数を基準として50%以下、好ましくは0.01～5%の量で存在することが好ましい。

30

【0017】

本実施形態の色変換膜は、2μm以下の膜厚を有し、上述の高分子色素材料を塗布プロセスによって形成することを特徴とする。

【0018】

単独で作製する場合、本実施形態の色変換膜は、高分子色素材料の溶液を単独膜として塗布することによって作製することができる。あるいはまた、後述するように、他の要素とともに適切な支持体上に高分子色素材料の溶液を塗布して色変換膜を作製してもよい。

【0019】

透明支持体として用いることができる材料は、ガラス、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース(TAC)、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン；ノルボルネン樹脂などの高分子材料であってもよい。高分子材料を用いる場合、透明支持体は剛直であっても可撓性であってもよい。透明支持体は可視光に対して80%以上の透過率を有することが好ましく、86%以上の透過率を有する

40

50

ことがさらに好ましい。

【0020】

本実施形態の色変換膜に用いられる高分子色素材料は、構成ユニットとして、第1色素ユニットおよび第2色素ユニットを同一分子内に含む。第1色素ユニットは、色変換膜への入射光、好ましくは有機EL素子の発する青色～青緑色の光を吸収し、吸収した入射光のエネルギーを第2色素ユニットに移動させるユニットである。したがって、第1色素ユニットの吸収スペクトルが有機EL素子の発光スペクトルと重なっていることが望ましく、第1色素ユニットの吸収極大と有機EL素子の発光スペクトルの極大とが重なっている（一致している）ことがより望ましい。また、第1色素ユニットの発光スペクトルが第2色素ユニットの吸収スペクトルと重なっていることが望ましく、第1色素の発光スペクトルの極大と第2色素の吸収極大とが重なっている（一致している）ことがより望ましい。

10

【0021】

本発明における第1色素ユニットとして好適に用いることができるユニットは、
 - 共役性ユニットであっても、
 - 共役性ユニットであってもよい。用いることができる
 共役性ユニットは：（1,4-フェニレン）ピニレン（PPV）、（2-メトキシ-5-
 （2-エチルヘキシルオキシ）-1,4-フェニレン）ピニレン（MEH-PPV）、（
 2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレン）ピニレン（RO-PPV）、シアノ置換（
 1,4-フェニレン）ピニレン（CN-PPV）、2-ジメチルオクチルシリル-1,4-
 フェニレンピニレン（DMOS-PPV）などのパラフェニレンピニレンユニット；1
 ,4-ナフタレンピニレン（PNV）などのナフタレンピニレンユニット；1,4-フェ
 ニレン、2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレン（RO-PPP）などのパラフェ
 ニレンユニット；フルオレンユニット；3-シクロヘキシルチオフェン（PCHT）、3-
 シクロヘキシル-4-メチルチオフェン（PCHMT）、3-アルキルチオフェン（PA
 T）などのチオフェンユニット；および1,2-ジフェニルアセチレン（PDPA）、1
 -n-アルキル-2-フェニルアセチレン（PAPA）、2-フェニルアセチレン（PP
 A）などのアセチレンユニットを含む。なお、括弧内には、当該ユニットから得られるポ
 リマーの略号を示した。用いることができる
 - 共役性ユニットは、シロールユニットを
 含む。

20

【0022】

さらに、スペクトル調整、耐熱性向上などの目的でこれら複数の材料の共重合体を用い
 てもよい。第1色素ユニットは、該高分子色素材料の総構成ユニット数を基準として50
 ~99.99%の量で存在することが望ましい。第1色素ユニットは、このような濃度範
 囲で存在することによって、色変換膜の入射光を十分に吸収して、吸収した入射光のエン
 エルギーを第2色素ユニットへとエネルギー移動することが可能となる。

30

【0023】

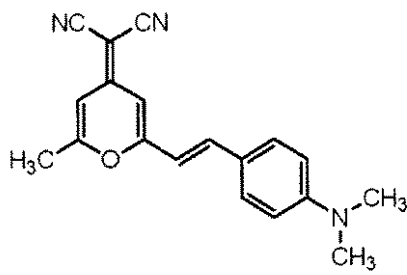
第2色素ユニットは、第1色素ユニットから移動されるエネルギーを受容し、光を放射
 させるユニットである。ここで、前述のように、第1色素ユニットの発光スペクトルが第
 2色素ユニットの吸収スペクトルと重なっていることが望ましく、第1色素ユニットの発
 光スペクトルの極大と第2色素ユニットの吸収極大とが重なっている（一致している）こ
 とがより望ましい。したがって、第2色素ユニットが放射する光は、第1色素ユニットが
 吸収する光よりも長波長である。本発明において第2色素ユニットとして好適に用いるこ
 とができる色素は、ペリレン色素系ユニット、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-
 （p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（DCM-1。下式（I）で表される化
 合物）、DCM-2（下式（II）で表される化合物）、およびDCJTB（下式（III）
 で表される化合物）などのシアニン色素系ユニット；4,4-ジフルオロ-1,3,
 5,7-テトラフェニル-4-ボラ-3a,4a-ジアザ-s-インダセン（下式（IV）
 で表される化合物）、ルモゲンレッド、ナイルレッド（下式（V）で表される化合物）
 などを含む。あるいはまた、ローダミンB、ローダミン6Gなどのキサンテン色素系ユ
 ニット、またはピリジン1などのピリジン色素系ユニットを用いてもよい。

40

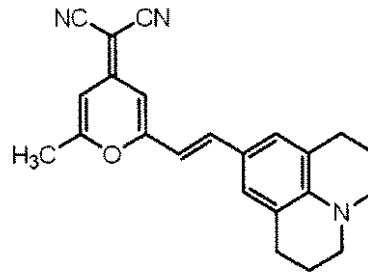
【0024】

50

【化1】

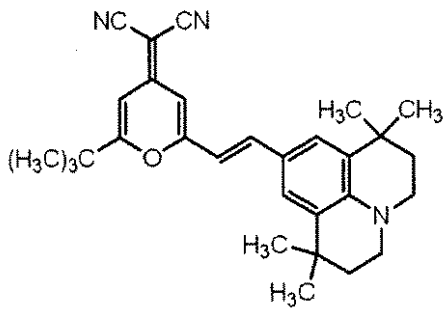


(I)

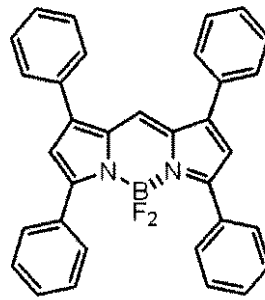


(II)

10

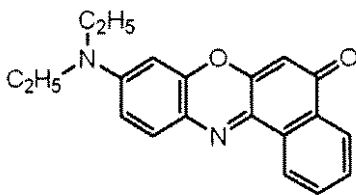


(III)



(IV)

20



(V)

30

【0025】

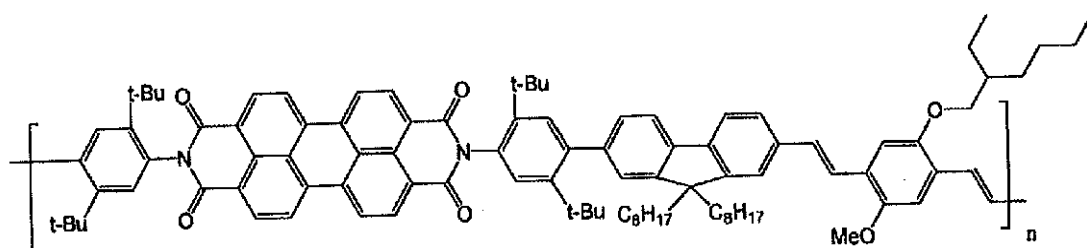
高分子色素材料中の第1および第2色素ユニットの結合形態は特に限定はされず、(1)第1および第2色素ユニットにより主鎖を形成する形態、(2)第1色素ユニットから構成される主鎖の末端に第2色素ユニットを結合させる形態、(3)第1色素ユニットから構成される主鎖の側鎖として第2色素ユニットを結合させる形態のいずれを用いてもよい。フルオレン/(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレン)ピニレンを第1色素ユニット、ペリレンを第2色素ユニットとした上記結合形態(1)~(3)の例をそれぞれ下記の構造式(a),(b),(c)として示す。

【0026】

40

【化2】

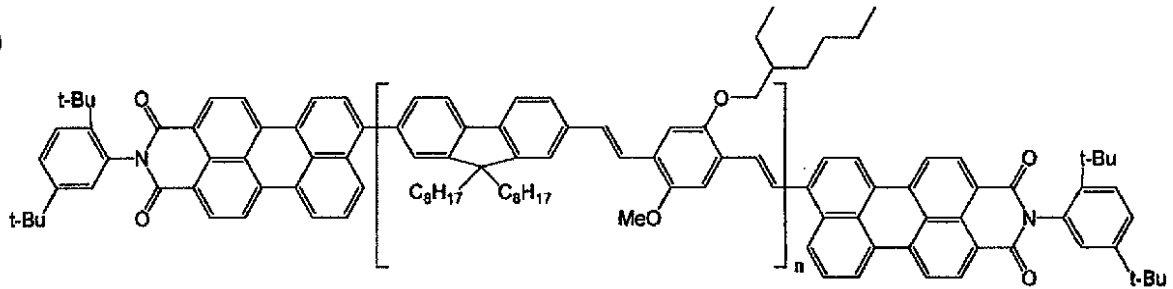
(a)



【0027】

【化3】

(b)

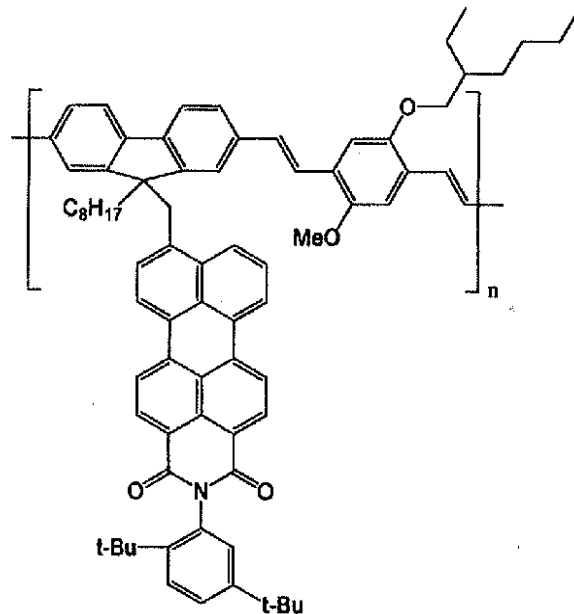


10

【0028】

【化4】

(c)



20

【0029】

本発明の色変換膜において、光を発する発光中心は第2色素ユニットであるので、第2色素ユニットが濃度消光を起こさないことが重要である。第2色素ユニットが濃度消光を起こすと、色変換の効率が低下するからである。本発明の色変換膜に用いられる高分子色素材料は、第2色素ユニットを高分子鎖内に化学結合によって導入することにより、第2色素ユニット同士の凝集による濃度消光は効果的に抑制されている。しかしながら、第2色素ユニット濃度の過度な増大は該高分子色素材料においても濃度消光の原因となり得る。本発明の色変換膜における第2色素ユニットの濃度の上限は、濃度消光を起こさないことを条件として、第1および第2色素ユニットの種類に依存して変化し得る。また、第2色素ユニットの濃度の下限は、十分な変換光強度が得られることを条件として、第1および第2色素ユニットの種類、あるいは目的とする用途に依存して変化し得る。一般的には、本発明の色変換膜における第2色素ユニットの好ましい濃度は、該高分子色素材料の総構成ユニット数を基準として、50%以下、好ましくは0.01~10%、より好ましくは0.1~5%の範囲内である。このような範囲内の濃度で第2色素ユニットを用いることによって、濃度消光を防止すると同時に、十分な変換光強度を得ることが可能となる。

30

40

【0030】

前述のように、入射光の吸収と色変換とを別種の色素ユニットによって実現する構成を採ることによって、第1色素ユニットによる入射光の吸収ピーク波長と、第2色素ユニットによる色変換光の発光ピーク波長との差を大きくすることができる。さらに、機能が分離されたことによって、第1色素ユニットおよび第2色素ユニットとして用いる材料の選択肢を広げることが可能となる。

50

【0031】

本発明の色変換膜は、2000nm(2 μ m)以下、好ましくは100~2000nm、より好ましくは400~1000nmの膜厚を有する。本発明の色変換膜においては、その大部分を構成する第1色素ユニットが入射光吸収の機能を有するために、このように薄い膜厚においても十分な吸光度を有する。何らの理論に拘束されることを意図するものではないが、本発明の色変換膜中の第1色素ユニットが光を吸収して励起状態となった場合、第1色素ユニット間でのエネルギー移動よりも、第1色素ユニットから第2色素ユニットへのエネルギー移動の方が起こりやすいと考えられる。したがって、第1色素ユニットの励起エネルギーは、第1色素ユニット間での移動による消失(濃度消光)を受けずに、ほとんどが第2色素ユニットへ移動し、第2色素ユニットの発光に寄与することができる。そして、第2色素ユニットは前述のように濃度消光を起こすことがない低い濃度で存在するので、移動された励起エネルギーを効率よく利用して色変換を行い、所望の波長分布を有する光を発することができる。このようにして、本発明の色変換膜においては、薄い膜厚と高い色変換効率とを両立することが可能となる。

10

【0032】

本発明の色変換膜は、好ましくは塗布プロセス(スピン塗布、インクジェットング、スプレー成膜、印刷法を含む)によって形成される。塗布プロセスによって薄膜を形成する場合、溶液の濃度が低いと、1回の塗布によって形成される膜は薄くなり、所望の膜厚に達するまでに複数回の塗布が必要となる場合がある。したがって、塗布プロセスによって薄膜を形成するためには、膜の特性を劣化させない範囲で、所望の膜厚に対応した、高濃度の溶液を用いることが望ましい。溶液の濃度を上げることによって、薄膜の膜厚は増大し、塗布回数を低減させることが可能となる。しかしながら、溶液の濃度を上げることは粘度の上昇を伴う。溶液の粘度の増大は、塗布プロセスにおいて配管内における抵抗の増大や詰りなどの弊害をしばしばもたらす。一般に、高分子溶液の粘度は高分子材料の分子量に強く依存し、分子量の増大とともに粘度が増大する。したがって、溶液の粘度を抑制しつつ、濃度を増大させるためには、高分子材料の分子量が過度に大きくないことが有効である。鋭意研究の結果、本発明で用いられる高分子色素材料においては、その重量平均分子量が1000~10万の範囲であることで、粘度を20cp以下に抑制し、かつ溶液濃度を5~20質量%の高濃度とすることが可能であって、それを成膜した場合において、対劣化性に優れた膜を得ることができることが明らかとなった。なお、本発明で用いられる高分子色素材料の重量平均分子量は、GPCカラム(Waters社製Styragel HR5E)およびHPLCシステム(Waters社製600E)を用いて測定された。その測定においては、流量1ml/分のTHF溶離液を使用した。また、その測定中、上記測定装置を、40の恒温に保持した。分子量の換算には、標準物質PS(ポリスチレン)(東ソー社製、TSK standard)を用いた。

20

30

【0033】

本発明の第2の実施形態の多色発光有機ELデバイスは、有機EL素子と、第1の実施形態の色変換膜とを含み、該有機EL素子は、少なくとも一方が透明である一对の電極と、該一对の電極に挟持される有機EL層とを含むことを特徴とする。

【0034】

図1A~図1Dに本発明の多色発光有機ELデバイスの例示的構造を示す。

40

【0035】

図1Aのデバイスは、透明基板10/色変換膜20/有機EL素子30aの構成を有し、ここで有機EL素子30aは、透明電極31、有機EL層32および反射電極33を含む。図1Aのデバイスは、色変換膜20と透明電極31とが接触する構成を有し、透明基板10の側に光を放射するいわゆるボトムエミッション方式のデバイスである。図1Bのデバイスは、基板11/有機EL素子30b/色変換膜20の構成を有する。ここで有機EL素子30bは、素子30aと同様に透明電極31、有機EL層32および反射電極33を含むが、その積層順序が反対である。図1Bのデバイスは、色変換膜20と透明電極31とが接触する構成を有し、基板11の反対側に光を放射するいわゆるトップエミッシ

50

オン方式のデバイスである。

【 0 0 3 6 】

図 1 A および 1 B のデバイスにおいては、一对の電極の一方が透明電極 3 1 であり、有機 E L 層 3 2 で発光された光 (E L 光) は、直接的または反射電極 3 3 における反射により透明電極 3 1 の方向に放射され、色変換膜 2 0 に入射する。 E L 光の一部は第 1 色素に吸収され、第 2 色素へのエネルギー移動を経て、異なる波長分布を有する光 (フォトルミネセンス光、 P L 光) として放射される。そして、色変換膜 2 0 に吸収されなかった E L 光と P L 光とにより、多色に発光する有機 E L デバイスとして機能する。

【 0 0 3 7 】

一方、図 1 C のデバイスは、透明基板 1 0 / 有機 E L 素子 3 0 a / 色変換膜 2 0 / 反射層 4 0 の構成を有し、ここで有機 E L 素子 3 0 c は、第 1 透明電極 3 1 a、有機 E L 層 3 2 および第 2 透明電極 3 1 b を含む。図 1 C のデバイスは、ボトムエミッション方式のデバイスである。図 1 D のデバイスは、基板 1 1 / 反射層 4 0 / 色変換膜 2 0 / 有機 E L 素子 3 0 c の構成を有する。図 1 D のデバイスは、トップエミッション方式のデバイスである。

【 0 0 3 8 】

図 1 C および 1 D のデバイスにおいては、一对の電極の両方が透明電極 3 1 (a , b) であり、有機 E L 層 3 2 で発光した E L 光の一部は、色変換膜 2 0 を経由することなしに外部 (図 1 C においては、透明基板 1 0 の方向、図 1 D においては第 2 透明電極 3 1 b の方向) へと放射される。 E L 光のうち、色変換膜 2 0 の方向に向かった光は、その一部が色変換膜 2 0 に吸収され P L 光に変換される。さらに、色変換膜 2 0 を通過した光は反射層 4 0 にて反射され、再び色変換膜 2 0 に入射して波長分布変換を受け、さらに有機 E L 素子 3 0 c を通過して外部へと放射される。

【 0 0 3 9 】

図 1 A ~ 1 D のデバイスのいずれにおいても、色変換膜 2 0 は透明電極 3 1 (第 1 および第 2 透明電極 3 1 a、3 1 b を含む) と接触して配置されている。この配置は、有機 E L 層 3 2 と色変換膜 2 0 との距離を最小限にして、 E L 光の色変換膜 2 0 への入射効率を向上させると同時に、視野角依存性を低減させるのに有効である。

【 0 0 4 0 】

上記のいずれの構成を採用するかについては、所望されるデバイスの用途、デバイスに要求される色相などに依存して決定される。以下に、本発明の多色発光有機 E L デバイスの構成要素のそれぞれについて述べる。

【 0 0 4 1 】

透明基板 1 0 および基板 1 1 は、積層される層の形成に用いられる条件 (溶媒、温度等) に耐えるものであるべきであり、および寸法安定性に優れていることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

図 1 A および 1 C のボトムエミッション型構成において用いられる透明基板 1 0 の材料は、ガラスなどの無機材料であってもよいし、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース (T A C)、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ - 1 , 4 - シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン - 1 , 2 - ジフェノキシエタン - 4 , 4 ' - ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン；ノルボルネン樹脂などの高分子材料であってもよい。透明基板 1 0 の材料として高分子材料を用いる場合、透明基板 1 0 は剛直であっても可撓性であってもよい。透明基板 1 0 は可視光に対して 8 0 % 以上の透過率を有することが好ましく、 8 6 % 以上の透過率を有することがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

一方、図 1 B および 1 D のトップエミッション型構成において用いられる基板 1 1 は、透明性が要求されないため、前述の透明基板 1 0 に用いることができる材料に加えて、金属またはセラミックなどを用いることができる。

【 0 0 4 4 】

透明電極 3 1 (第 1 および第 2 透明電極 3 1 a、3 1 b を含む) は、波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の光に対して好ましくは 5 0 % 以上、より好ましくは 8 5 % 以上の透過率を有することが好ましい。透明電極 3 1 は、I T O (I n - S n 酸化物)、S n 酸化物、I n 酸化物、I Z O (I n - Z n 酸化物)、Z n 酸化物、Z n - A l 酸化物、Z n - G a 酸化物、またはこれらの酸化物に対して F、S b などのドーパントを添加した導電性透明金属酸化物を用いて形成することができる。透明電極 3 1 は、蒸着法、スパッタ法または化学気相堆積 (C V D) 法を用いて形成され、好ましくはスパッタ法を用いて形成される。また、後述するように複数の部分電極からなる透明電極 3 1 が必要になる場合には、導電性透明金属酸化物を全面にわたって均一に形成し、その後、所望のパターンを与えるようにエッチングを行って、複数の部分電極からなる透明電極 3 1 を形成してもよい。あるいはまた、所望の形状を与えるマスクを用いて複数の部分電極からなる透明電極 3 1 を形成してもよい。あるいはまた、リフトオフ法を適用してパターニングを行うことも可能である。

【 0 0 4 5 】

前述の材料から形成される透明電極 3 1 は、陽極としての使用に相当である。一方、透明電極 3 1 を陰極として用いる場合、有機 E L 層 3 2 との界面に陰極バッファ層を設けて、電子注入効率を向上させることが望ましい。陰極バッファ層の材料としては、L i、N a、K、または C s などのアルカリ金属、B a、S r などのアルカリ土類金属またはそれらを含む合金、希土類金属、あるいはそれら金属のフッ化物などを用いることができるが、それらに限定されるものではない。陰極バッファ層の膜厚は、駆動電圧および透明性等を考慮して適宜選択することができるが、通常の場合には 1 0 n m 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

有機 E L 層 3 2 は、少なくとも有機発光層を含み、必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層および / または電子注入層を介在させた構造を有している。あるいはまた、正孔の注入および輸送の両方の機能を有する正孔注入輸送層、電子の注入および輸送の両方の機能を有する電子注入輸送層を用いてもよい。具体的には、有機 E L 素子は下記のような層構成からなるものが採用される。

- (1) 陽極 / 有機発光層 / 陰極
- (2) 陽極 / 正孔注入層 / 有機発光層 / 陰極
- (3) 陽極 / 有機発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (4) 陽極 / 正孔注入層 / 有機発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (5) 陽極 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (6) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (7) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

上記の層構成において、陽極および陰極は、それぞれ透明電極 3 1 (第 1 および第 2 透明電極 3 1 a、3 1 b を含む) または反射電極 3 3 のいずれかである。

【 0 0 4 7 】

有機 E L 層 3 2 を構成する各層の材料としては、公知のものが使用される。たとえば、青色から青緑色の発光を得るための有機発光層の材料としては、たとえばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリジン系化合物などの材料が好ましく使用される。

【 0 0 4 8 】

電子輸送層の材料としては、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (p - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (P B D) のようなオキサジアゾール誘導体、トリア

10

20

30

40

50

ゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン類、アルミニウムのキノリノール錯体（たとえば Alq_3 ）などを用いることができる。電子注入層の材料としては、前述の電子輸送層の材料に加えて、アルカリ金属ないしアルカリ土類金属をドーブしたアルミニウムのキノリノール錯体を用いることもできる。

【0049】

正孔輸送層の材料としては、TPD、N,N'-ビス（1-ナフチル）-N,N'-ジフェニルピフェニルアミン（ m -NPD）、4,4',4''-トリス（N-3-トリル-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（ m -MTDATA）などのトリアリールアミン系材料を含む公知の材料を用いることができる。正孔注入層の材料としては、フタロシアン類（銅フタロシアンなど）またはインダンスレン系化合物などを用いることができる。

10

【0050】

反射電極33は、高反射率の金属、アモルファス合金、微結晶性合金を用いて形成されることが好ましい。高反射率の金属は、Al、Ag、Mo、W、Ni、Crなどを含む。高反射率のアモルファス合金は、NiP、NiB、CrPおよびCrBなどを含む。高反射率の微結晶性合金は、NiAlなどを含む。反射電極33を陰極として用いてもよいし、陽極として用いてもよい。反射電極33を陰極として用いる場合には、反射電極33と有機EL層32との界面に、前述の陰極バッファ層を設けて有機EL層32に対する電子注入の効率を向上させてもよい。あるいはまた、反射電極33を陰極として用いる場合、前述の高反射率金属、アモルファス合金または微結晶性合金に対して、仕事関数が小さい材料であるリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属を添加して合金化し、電子注入効率を向上させることができる。反射電極33を陽極として用いる場合には、反射電極33と有機EL層32との界面に、前述の導電性透明金属酸化物の層を設けて有機EL層32に対する正孔注入の効率を向上させてもよい。

20

【0051】

用いる材料に依存して、蒸着（抵抗加熱または電子ビーム加熱）、スパッタ、イオンプレATING、レーザーアブレーションなどの当該技術において知られている任意の手段を用いて、反射電極33を形成することができる。後述するように複数の部分電極からなる反射電極33が必要になる場合には、所望の形状を与えるマスクを用いて複数の部分電極からなる反射電極33を形成してもよい。

30

【0052】

図1A~1Dにおいて、有機EL素子30（a~c）中に複数の独立した発光部を形成するために、一对の電極のそれぞれは平行なストライプ状の複数の部分から形成し、一方の電極を形成するストライプと他方の電極を形成するストライプとが互いに交差（好ましくは直交）するように形成した例を示した。したがって、これらの有機EL素子はマトリクス駆動を行うことができ、すなわち、一方の電極の特定のストライプと、他方の電極の特定のストライプに電圧が印加された時に、それらのストライプが交差する部分において有機EL層32が発光する。あるいはまた、一方の電極をストライプパターンを持たない一様な平面電極とし、および他方の電極を各発光部に対応するような複数の部分電極にパターンニングしてもよい。その場合には、各発光部に対応する複数のスイッチング素子を設けて各発光部に対応する前記の部分電極に1対1で接続することによって、いわゆるアクティブマトリクス駆動を行うことが可能になる。あるいはまた、全面で均一に発光する有機ELデバイスが所望される場合、一对の電極のそれぞれを一様な平面電極とすることができる。

40

【0053】

反射層40は、前述の高反射率の金属（Al、Ag、Mo、W、Ni、Crなど）、アモルファス合金（NiP、NiB、CrPおよびCrBなど）、微結晶性合金（NiAlなど）を用いて形成されることが好ましい。本発明における色変換膜20が薄膜であるため、反射層40を介して下部電極間（31a間）または上部電極間（31b間）で短絡を

50

起こすことも考えられる。これを防止するために、反射層40と色変換膜20との間、または色変換膜20と電極（下部電極間31aまたは上部電極間31b）との間に、絶縁層を設けてもよい。絶縁層は、色変換膜20に近い屈折率（好ましくは1.5～2.0程度）を有するTiO₂、ZrO₂、AlO_x、AlN、SiN_xなどの透明絶縁性無機物を用いて形成することができる。

【0054】

本発明の多色発光有機ELデバイスにおいては、色変換膜20を構成する高分子色素材料中の第1色素ユニットの種類および/または含有量を変更すること、あるいは色変換膜20の膜厚を調整することによって、色変換膜20におけるEL光の吸収光量を調節することができる。また、色変換膜20を構成する高分子色素材料中の第2色素ユニットの濃度を調整することによって、色変換膜20からのPL光の放射光量の調節もできる。これらの方法によるEL光の吸収光量およびPL光の放射光量の調節に加えて、図1A～1Dに示すような色変換膜20の配置を適宜選択することによって、本発明の多色発光有機ELデバイスは、白色光を含む任意の色相の光を発することができる。

10

【0055】

また、第1色素ユニットによる吸収、第1色素ユニットから第2色素ユニットへのエネルギー移動、および第2色素ユニットからの発光という一連の過程に関して、それぞれの過程における効率是一定である。すなわち、第2色素ユニットからの放射光量は、EL光の強度に比例して変化する。したがって、本発明の多色発光有機ELデバイスは、駆動電圧の変化、あるいは通電時間の増加に伴って発光層からのEL光の強度が変化したとしても、その変化に追従してPL光の発光強度も変化するために、長期間にわたって所望される色相の光を安定に発光することができる。

20

【0056】

本発明の多色発光有機ELデバイスは、一对の電極のそれぞれを一体に形成して、ディスプレイ（モノクローム、あるいはカラーフィルタを併用するマルチカラー）を作成するための面発光光源（バックライト）として用いることができる。あるいはまた、本発明の多色発光有機ELデバイスは、前述のように一对の電極をマトリクス駆動ができるように形成して、モノクロームディスプレイとして、またはカラーフィルタを併用するマルチカラーディスプレイとして用いることもできる。

30

【実施例】

【0057】

<実施例1>

色変換膜を形成した例を以下に説明する。

【0058】

透明ガラス基板として、純水洗浄および乾燥した50×50×0.7mmのコーニング社製1737ガラスを用いた。式(a)に例示した、フルオレン/(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレン)ピニレン繰り返し単位を第1色素ユニット、ペリレン化合物を第2色素ユニットとし；第2色素ユニットを第1色素ユニットの主鎖中に導入した形態を持つ高分子色素材料（重量平均分子量15,000）を用意した。該高分子色素材料をメシチレン溶媒中に濃度が1質量%となるまで溶解させた。スピ

ンコーターに上記ガラス基板をセットし、該高分子色素溶液を滴下して、基板を回転させて均一な膜を形成した。この際に、基板を回転速度800rpmで3分間回転させた。本実施例の色変換膜は、該色変換膜を構成する総構成ユニット数（この場合にはフルオレン基、MEH-PPV基、ペリレン基を含む全色素ユニットの数）を基準として2%のペリレン基を含んでいる（フルオレン基+MEH-PPV基：ペリレン基のモル比が49：1である）。

40

【0059】

<評価1>

実施例1にて作製した色変換膜の吸収およびフォトルミネセンス（PL）スペクトル（励起波長470nm）を測定した。得られたスペクトルを図3に示す。

50

【0060】

図3から明らかなように、実施例1の色変換膜の最大吸収波長は460nm、最大PL波長は640nmに位置している。このことは、該色変換膜が青色発光の有機EL素子をバックライトとして用いるときの赤色変換膜として良好なスペクトル特性を持つことを示している。

【0061】

実施例1にて作製した色変換膜に対して、積分球を用いてPL量子収率(励起波長470nm)を測定した。得られた結果を第1表に示す。なお、比較のため溶液状態でのPL量子収率の測定結果も併せて示した。

【0062】

【表1】

第1表

	実施例1	塗布溶液
量子収率(%)	75	80

10

【0063】

第1表から明らかなように、実施例1の色変換膜は75%という極めて高いPL量子収率を示す。一方、該高分子色素溶液のPL量子収率は80%である。一般に、従来の色変換膜のPL量子収率は溶液のPL量子収率の60-30%程度にまで低下することが多い。これは、膜形成に伴って色素間の相互作用が増大し、濃度消光が引き起こされるためである。これに対して、本発明の高分子色素材料においては膜形成に伴うPL量子収率の低下は10%以内である。このことは、本発明の高分子色素材料が優れた濃度消光抑制効果を発揮し得ることを示している。この効果は、本発明における高分子色素材料が、第2色素ユニットを第1色素ユニットの高分子鎖内に化学結合によって導入することにより、第2色素ユニット同士の凝集による濃度消光を効果的に抑制していることによるものと判断される。

20

【0064】

以上のことから、本発明の範囲内である実施例1の色変換膜は、第1色素ユニットの高分子鎖内に、化学結合によって第2色素ユニットを導入することにより、濃度消光を抑制しつつ、必要な入射光の吸光度および色変換能を実現して、実用的性能を有することが分かる。

30

【0065】

<実施例2>

本実施例は、図1Bに示すトップエミッション型デバイスを作製した例を示す。

【0066】

透明ガラス基板として、純水洗浄および乾燥した50×50×0.7mmのコーニング社製1737ガラスを用いた。透明ガラス基板をスパッタ装置内に搬送し、DCマグネトロンスパッタ法を用いて、膜厚200nmのCrB膜を成膜した。スパッタ装置から成膜済基板を取り出し、フォトリソグラフィ法を用いて、2mm間隔で線幅2mmのストライプ状電極を4本形成して、反射電極とした。フォトリソグラフィ法によるパターンニングにおいては、市販のフォトレジストAZ-1500(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社)、および市販のエッチング液Cr-01N(関東化学株式会社)を用いた。

40

【0067】

反射電極を形成した基板を真空蒸着装置中へと搬送した。最初に、基板中心部25×25mmの領域であり、かつ反射電極上のみ幅2mmのストライプ状の開口部を有するマスクを設置した。そして、そのマスクを通して、反射電極との界面に1.5nmのLiを堆積させて、陰極バッファ層を得た。

【0068】

次いで、真空状態を維持したままで、マスクを、基板中心部25×25mmの領域に開

50

口部を有するマスクに交換した。そのマスクを通して、電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層の4層を順次堆積させて、有機EL層を得た。それぞれの層は0.1nm/sの蒸着速度で堆積され、電子輸送層として膜厚20nmのトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq₃)、発光層として膜厚30nmの4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)、正孔輸送層として膜厚10nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)、および正孔注入層として膜厚100nmの銅フタロシアニン(CuPc)を用いた。

【0069】

さらに、真空状態を維持したままで、有機EL層を成膜した基板を対向スパッタ装置へと移動させた。そして、反射電極と直交する幅2mmのストライプ状の開口部が2mm間隔で配置されているマスクを配置した。そのマスクを通して、膜厚200nmのインジウム-スズ酸化物(ITO)を堆積させ透明電極を得た。

10

【0070】

次いで、透明電極を形成した基板をグローブボックス内に設置されたインクジェット装置中へと搬送した。事前にグローブボックス内には乾燥室素(露点<-40)を導入しておいた。実施例1で用いた高分子色素溶液をインクジェット装置に注入した。該インクジェット装置を用いて、基板中心部25×25mmの領域であり、かつ透明電極上にもみ、厚さ700nmの色変換膜を作製した。

【0071】

最後に、色変換膜を形成した基板を乾燥雰囲気(水分濃度1ppm以下、酸素濃度1ppm以下)に取り出した。その基板に、四辺の幅3mmの領域に紫外線硬化型接着剤を塗布した40×40×0.7mmの封止用ガラス基板を貼り合わせて、色変換膜以下の構造を封止して、多色発光有機ELデバイスを得た。

20

【0072】

<評価2>

得られた多色発光有機ELデバイスに対して、10mA/cm²の電流密度で電流を流したところ、CIE色度座標において(x,y)=(0.65,0.35)の赤色光を発した。輝度-電流効率は4.5cd/Aであった。また、このときバックライトに起因した発光は確認されなかった。色変換膜を形成する目的ではなく有機EL素子を別途作製して、バックライトとしての発光のみを測定したところ、CIE色度座標において(x,y)=(0.13,0.20)の青色光を発し、輝度-電流効率は6.2cd/Aであった。このことから、本実施例の膜厚700nmの色変換膜が、発光層から発せられる青色光を十分に吸収して、高強度の赤色光を放射していることが分かる。

30

【0073】

次いで、得られた多色発光有機ELデバイスに対して、電流密度を0.3A/cm²に固定した定電流駆動による連続点灯試験を行った。本実施例の有機ELデバイスは、100時間の連続駆動にわたって、駆動時間の経過に伴う色相の変化を示さなかった。したがって、本実施例の有機ELデバイスは、極めて安定した赤色光を発することが分かる。

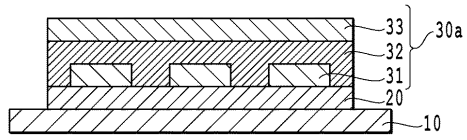
【符号の説明】

【0074】

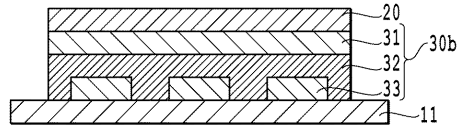
- 10 透明基板
- 11 基板
- 20 色変換膜
- 30 (a~c) 有機EL素子
- 31 (a,b) 透明電極
- 32 有機EL層
- 33 反射電極
- 40 反射層

40

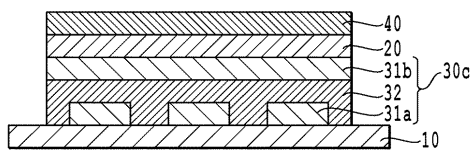
【図 1 A】



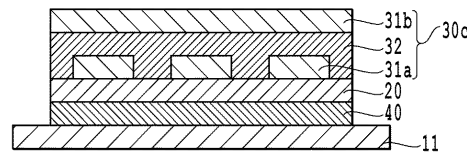
【図 1 B】



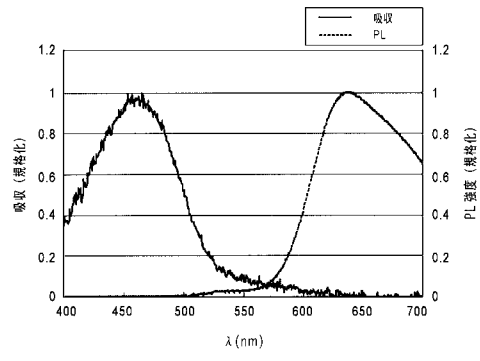
【図 1 C】



【図 1 D】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-073479(JP,A)
特開2005-120209(JP,A)
特開2005-190667(JP,A)
特開2008-103256(JP,A)
特表2005-524725(JP,A)
特表2006-504779(JP,A)
国際公開第2006/103907(WO,A1)
国際公開第2006/120954(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/12

H01L 51/50

专利名称(译)	使用聚合染料的彩色转换膜和使用其的多色发光有机EL器件		
公开(公告)号	JP4596340B2	公开(公告)日	2010-12-08
申请号	JP2010521640	申请日	2009-07-27
[标]申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士电机控股有限公司		
[标]发明人	永井優 李崇		
发明人	永井 優 李 崇		
IPC分类号	H05B33/12 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1458 H01L27/322 H01L2251/558 H05B33/10 H05B33/14 H01L51/0032 H01L51/5203		
FI分类号	H05B33/12.E H05B33/14.A		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
审查员(译)	本田博之		
优先权	2008192998 2008-07-28 JP		
其他公开文献	JPWO2010013681A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种能够在不增加厚度的情况下维持足够的转换光强度的颜色转换膜，以及使用该颜色转换膜的多色发光有机EL器件。本发明的颜色转换薄膜包括由第一染料单元和第二染料单元组成的聚合染料材料。这里，第一染料单元是染料单元，其将入射光吸收到颜色转换膜并将吸收的入射光的能量传递到第二染料单元，第二染料单元是第一染料单元。染料单元，接收能量并发光。

