

(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2005-251729

(P2005-251729A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/22

H05B 33/14

F I

H05B 33/22

H05B 33/14

B

A

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-361391 (P2004-361391)
 (22) 出願日 平成16年12月14日 (2004.12.14)
 (31) 優先権主張番号 2004-014517
 (32) 優先日 平成16年3月4日 (2004.3.4)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(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, スン
 ブーク, 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 金 永 ▲ちよる▼
 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

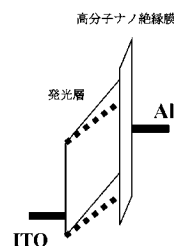
(54) 【発明の名称】 高分子ナノ絶縁膜を含む高効率高分子電気発光素子

(57) 【要約】

【課題】 製造工程が簡便で発光効率が向上した高分子電気発光素子を提供すること。

【解決手段】 本発明による高分子電気発光素子は、誘電率が3.0未満である高分子ナノ絶縁膜を発光層と金属電極、即ち陰極との間に備えることによって、発光層のバンド曲げ (band bending) が減少し、電極から発光層への電子注入が増加するようになる。このように増加した電子注入は、発光層で電子と正孔が出会う確率を高めることにより、高輝度、高効率の光を出す。従って、本発明による高分子電気発光素子は、より向上した電気発光強度及び効率を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板、陽極、高分子発光層、誘電率が 3.0 未満である高分子ナノ絶縁膜及び陰極を備え、高分子ナノ絶縁膜が高分子発光層と陰極との間に位置する高分子電気発光素子。

【請求項 2】

陽極と高分子発光層との間に正孔注入層をさらに備える、請求項 1 記載の高分子電気発光素子。

【請求項 3】

高分子発光層と高分子ナノ絶縁膜との間に電子注入層をさらに備える、請求項 1 または 2 記載の高分子電気発光素子。

【請求項 4】

高分子ナノ絶縁膜と陰極との間に電子注入層をさらに備える、請求項 1 または 2 記載の高分子電気発光素子。

【請求項 5】

高分子ナノ絶縁膜が、ポリスチレン、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群より選択される高分子である、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の高分子電気発光素子。

【請求項 6】

高分子ナノ絶縁膜の厚さが 0.1 nm 乃至 30 nm である、請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の高分子電気発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電率 (permittivity; ϵ) が 3.0 未満である高分子ナノ絶縁膜を備える高分子電気発光 (EL) 素子に関する。より具体的には、本発明は、誘電率が 3.0 未満である高分子ナノ絶縁膜を陰極と発光層との間に備える高分子電気発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

陰極 (cathode) と陽極 (anode) からそれぞれ注入される電子と正孔が発光層で励起子 (exciton; エキシトン) を形成し、形成された励起子から特定の波長の光が発生する電気発光 (EL; electroluminescence) 現象を応用した電気発光素子は、バックライトが必要なく、軽量、薄膜、自体発光、低電圧駆動、早いスイッチング速度などの長所を有し、新たなディスプレイ素子として脚光を浴びている。

【0003】

特に、1990 年英国のフリエンド (R. H. Friend) 教授の研究チームにより報告された高分子電気発光素子 (Polymer Electroluminescent Device) は、スピニング法で薄膜を形成するため、真空蒸着法で薄膜を形成する低分子有機物電気発光素子に比べて製造工程が簡単であり、熱的安定性が高く、機械的強度に優れるという長所を有している。従って、最近、高分子電気発光素子について非常に多くの研究機関で関心を持って研究がされており、特に、発光効率を向上させるために多くの研究が進められている。

【0004】

このような高分子電気発光素子の発光効率を向上させるための研究は、主に正孔注入層または電子注入層についてなされている。その例として、正孔注入層または電子注入層にイオノマー (ionomer) を挿入して発光効率を向上させる研究があるが (例えば、非特許文献 1)、イオノマーはイオンの自由な移動が制限されるので、電子または正孔の注入に限界があり、イオノマーのイオンが発光層に拡散される場合には素子の耐久性が大きく悪化するという短所がある。

【0005】

また、電子を十分に注入させることができるフッ化リチウム (LiF) を電子注入層に用いると、発光効率を増加させることができるが、この物質は真空蒸着による蒸着を要するので、大面積の素子作製には適用できない (例えば、非特許文献 2)。

10

20

30

40

50

【0006】

その他に、電子を十分に注入するために、無機ナノ粒子、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、金属錯化物などを電子注入層に用いる方法が提示されているが(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3)、蒸着工程によって大面積素子を製造するのは困難である。

【0007】

従って、製造工程が簡便であり、発光効率が向上した高分子電気発光素子が依然として要求されている。

【特許文献1】米国特許第5,537,000号

【特許文献2】米国特許第5,817,431号

【特許文献3】米国特許第5,994,835号

【非特許文献1】H.-M. Lee等、Appl. Phys. Lett., 72, 2382, 1998

【非特許文献2】T. M. Brown等、Applied Physics Letters, 77 (19), pp. 3096-3098, 2000

【非特許文献3】Young-Eun Kim等、Applied Physics Letters, 69 (5), pp. 599-601, 1996

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は製造工程が簡便であり、発光効率が向上した高分子電気発光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】

【0009】

下記式1は文献(例えば、非特許文献3)に記載されている数式を引用したものであり、両方の電極に電圧Vを印加する時に各層に配分される電圧を示す。式1によれば、高分子絶縁膜の誘電率を調節すれば発光層のバンド曲げ(band bending)を減らすことができることが分かる。

【0010】

【数1】

$$V_1 = \frac{(\epsilon_2/d_2)V - \sigma}{\epsilon_1/d_1 + \epsilon_2/d_2}, \quad V_2 = \frac{(\epsilon_1/d_1)V - \sigma}{\epsilon_1/d_1 + \epsilon_2/d_2}, \quad V_1 + V_2 = V \quad \dots \quad (式1)$$

【0011】

式1で、Vは両方の電極に印加された電圧、 V_1 は発光層に印加された電圧、 V_2 は高分子絶縁膜に印加された電圧、 ϵ_1 は発光層の誘電率、 ϵ_2 は高分子絶縁膜の誘電率、 d_1 は発光層の厚さ、 d_2 は高分子絶縁膜の厚さ、 σ_1 は発光層に蓄積された電荷、 σ_2 は高分子絶縁膜に蓄積された電荷である。

【0012】

即ち、両方の電極に電圧が印加される時に発光層のバンド曲げが減少すれば、発光層と陰極との間に高分子ナノ絶縁膜が存在する時の発光層と高分子ナノ絶縁膜のバンドの構造を示した図1で示すように、電子の注入に必要なエネルギー障壁が低くなることによって、電極から発光層のLUMOレベルへの電子注入が容易になる。このような理由によって高分子ナノ絶縁膜が発光層と電極との間に位置するようになると、電子及び正孔の注入が増加し、結果的に高い効率の電気発光素子を得ることができる。

【0013】

本発明はこのような事実に基づいた発明であって、誘電率が3.0未満である高分子ナノ絶縁膜を発光層と陰極との間に位置させる場合、電子の注入が増加し、その結果高い発光効率を有する高分子電気発光素子を得ることができるということを発見し、本発明に至

10

20

30

40

50

ったものである。

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】

本発明による高分子電気発光素子は、透明基板、陽極、発光層、高分子ナノ絶縁膜、及び陰極を備え、発光層と陰極との間に誘電率が3.0未満である高分子ナノ絶縁膜を備えることを特徴とする。

【0016】

また、本発明による高分子電気発光素子は陽極と発光層との間に正孔注入層をさらに備えることができ、発光層と高分子ナノ絶縁膜または高分子ナノ絶縁膜と陰極との間に電子注入層をさらに備えることができる。 10

【0017】

本発明による高分子電気発光素子で用いられる高分子ナノ絶縁膜の材質としては、その誘電率が3.0未満であればいかなる高分子でも使用可能である。また、本発明による高分子ナノ絶縁膜に用いられる高分子は、好ましくは薄膜形成工程が容易なようにスピニングが可能でなければならない。このような高分子の例としては、ポリスチレン（PS、誘電率2.5）、ポリエチレン（PE、誘電率2.6）、ポリプロピレン（PP、誘電率2.3）などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。このように誘電率が3.0未満である高分子を本発明による高分子ナノ絶縁膜に用いる場合、電流密度及び量子効率などが画期的に向上する。 20

【0018】

また、本発明による高分子電気発光素子における高分子ナノ絶縁膜の厚さは、電子が通過することができるように0.1～30nm、好ましくは1～15nmでなければならない。このような高分子ナノ絶縁膜の厚さにおいて、電子が絶縁層トンネリング（tunneling）を通過しなければならないが、厚さが30nmを超える場合、電子がフィルムを通過するのが難しく、厚さが0.1nm未満の場合、ピンホールなどが発生する。

【0019】

本発明による高分子電気発光素子で用いられる透明基板は、ガラス、石英またはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルスルホン（PES）板など、電気発光素子の透明基板で一般に用いられるものであれば、特に限定されない。 30

【0020】

また、可視光線範囲で透明であり、仕事関数（work function）が大きく正孔の注入が容易なITO（Indium-Tin Oxide）のような複合酸化金属薄膜が、本発明による高分子電気発光素子の陽極として好ましく用いられる。

【0021】

本発明による高分子電気発光素子に用いられる発光層としては、ポリ（パラフェニレンビニレン）系の誘導体、ポリチオフェン系の誘導体、ポリ（パラフェニレン）系の誘導体またはポリフローレン系の誘導体である発光型共役高分子、側鎖がアントラセンなどの発光官能基に置換された高分子である発光型非共役高分子を挙げることができる。 40

【0022】

本発明に用いられる正孔注入層材料としては、正孔を輸送する能力を有し、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料について優れた正孔注入効果を有し、薄膜形成能力に優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンなど、及びこれらの誘導体、並びにポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子などの高分子材料を挙げることができるが、これらに限定されるも 50

のではない。

【0023】

本発明による高分子電気発光素子の陰極としては、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、仕事関数は高いが安定したアルミニウム（Al）、銅（Cu）、銀（Ag）、マグネシウム（Mg）、及びこれらの合金を好ましく用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

電気発光素子の発光効率は、注入された電子当りの放出された光子の数をパーセントで示した量子効率（%photons/electrons）で主に表示されるが、本発明による高分子電気発光素子は約0.7%の電気発光外部量子効率（external quantum efficiency）及び約1.75Vの発光最低電圧（turn-on voltage）を示し、これは約0.015%の電気発光外部量子効率及び約2.1Vの発光最低電圧を示す誘電率が3.0であるポリメチルメタクリレート（PMMA）をナノ絶縁層に用いる高分子電気発光素子と比較して、卓越した性能を示すことが分かる。

【0025】

本発明による高分子ナノ絶縁膜を備える高分子電気発光素子は、当業界に公知となっている次のような一般的な方法によって製造することができる。

【0026】

まず、透明基板の上にITOを蒸着させた後、発光高分子をスピンコーティングさせて発光層を形成し、このように形成された発光層上に高分子ナノ絶縁膜をスピンコーティングさせる。その後、金属を熱蒸着方法で蒸着させた金属電極、即ち陰極を形成させて本発明による高分子ナノ絶縁膜を形成する。

【0027】

このような高分子ナノ絶縁膜は、スピンコーティングで簡単に高分子電気発光素子に適用することができる。

【0028】

本発明を下記の実施例をもってより詳細に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

実施例1

ポリ（2-メトキシ-5-（2'-エチル-ヘキシルオキシ）-1,4-フェニレンビニレン）（MEHPPV、重量平均分子量1,000,000、H. W. Sands社製品（米国））を120nmの厚さに、クロロベンゼン（HPLC級、アルドリッチ（Aldrich）社製品）を溶媒に用いてITO付着ガラス基板の上にスピンコーティングした後、2時間熱処理をして溶媒を完全に除去した。次いでMEHPPV膜の上に、誘電率が異なるポリスチレン（PS、誘電率2.5、重量平均分子量280,000、アルドリッチ）、ポリエチレン（PE、誘電率2.6、重量平均分子量125,000、アルドリッチ）、ポリメチルメタクリレート（PMMA、誘電率3.0、重量平均分子量120,000、アルドリッチ）、またはポリエチレンオキシド（PEO、誘電率4.0、重量平均分子量30,000、アルドリッチ）を、それぞれナノ絶縁膜として10nmの厚さにスピンコーティングした。次いで、 5×10^{-5} torrの高真空下でアルミニウム電極を蒸着して、4種類のITO/MEHPPV/高分子ナノ絶縁膜/Al構造を有する電気発光素子を作製した。

【0030】

実施例1で製造された各電気発光素子の電圧-電流-発光強度特性評価を行った。

実施例1で製造された各高分子電気発光素子の電圧-電流-発光強度特性を、光パワーメータ（optical powermeter, Newport 1830-C）、光ダイオード（Newport 818-UV）、及び測定装置（source-measurement unit, Keithley 236）で構成された装置を通して測定し、その結果から量子効率を計算し、図2、3、4に示した。

10

20

30

40

50

【0031】

図2は実施例1で製造された各高分子電気発光素子の電圧と電流密度の関係を示したグラフである。図2から分かるように、誘電率が3.0未満であるポリスチレンまたはポリエチレンを高分子ナノ絶縁膜としてスピンコーティングした電気発光素子は、誘電率が3.0以上である高分子を高分子ナノ絶縁膜としてスピンコーティングした電気発光素子に比べて、卓越した電流挙動を示すことが分かった。

【0032】

増加した電流は陰極側からの電荷移動の増加を意味するので、電子の注入が増加することを示し、実施例1のようにA1陰極を用いた電気発光素子の場合、主電荷移送体は正孔であるので、電子注入の増加は高い外部量子効率を示すことができることを意味する。

10

【0033】

図3は実施例1で製造された各高分子電気発光素子の電圧と発光強度特性の関係を示したグラフである。図3に示されるように、増加した電子注入が発光強度の向上に結びつくことが分かった。

【0034】

図4は実施例1で製造された各電気発光素子の外部量子効率を示すグラフであり、誘電率が3.0未満であるポリスチレンまたはポリエチレンを高分子ナノ絶縁膜でスピンコーティングした電気発光素子が、誘電率が3.0以上である高分子を高分子ナノ絶縁膜としてスピンコーティングした電気発光素子に比べて、外部量子効率が10倍以上向上したことを示す。

20

【0035】

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のであろう。

【0036】

発明の効果

本発明によって、誘電率が3.0未満である高分子ナノ絶縁膜を高分子電気発光素子の発光層と陰極との間に位置させる場合、発光効率がより向上した高分子電気発光素子を得ることができる。併せて、このような高分子ナノ絶縁膜はスピンコーティングで簡単に高分子電気発光素子に適用可能なので、その製造工程が簡便である。

【図面の簡単な説明】

30

【0037】

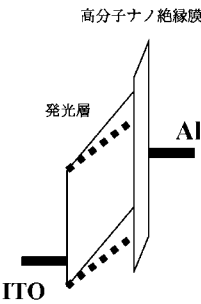
【図1】高分子ナノ絶縁膜が含まれる高分子電気発光素子の発光層バンド構造を示す図面である。

【図2】実施例1で製造した各高分子電気発光素子の電圧と電流密度の関係を示すグラフである。

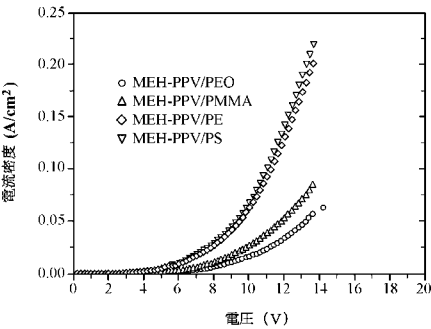
【図3】実施例1で製造した各高分子電気発光素子の電圧と発光強度の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1で製造した各高分子電気発光素子の電流密度と量子効率の関係を示すグラフである。

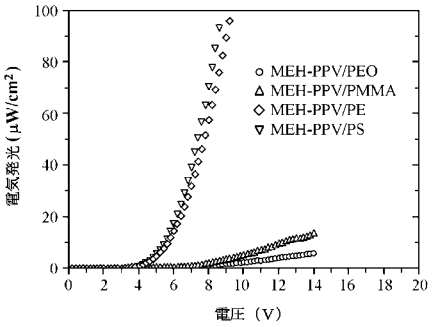
【図 1】



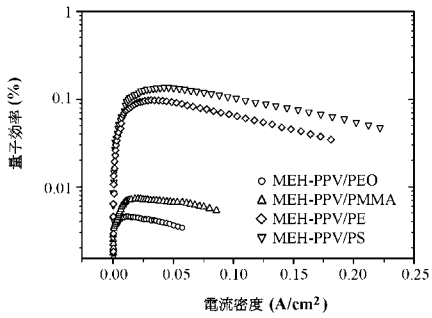
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 金 在 敬

大韓民国ソウル市麻浦区大興洞 6 6 0 テヨンアパート 1 0 2-7 0 2

(72)発明者 俞 在 雄

大韓民国ソウル市瑞草区盤浦本洞 1 1 6 1 盤浦アパート 8 4-2 0 6

(72)発明者 朴 五 ▲おく▼

大韓民国大田広域市儒城区弓洞 3 9 2 デドンビレッジH-1

(72)発明者 朴 宗 ▲ひょっく▼

大韓民国蔚山広域市中心区福山洞 ドンドクヒョンデアアパート 1 0 3-9 1 4

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 DB03 FA01

专利名称(译)	高效聚合物电致发光器件，包括聚合物纳米绝缘膜		
公开(公告)号	JP2005251729A	公开(公告)日	2005-09-15
申请号	JP2004361391	申请日	2004-12-14
[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	金永ちよる 金在敬 俞在雄 朴五おく 朴宗ひよつく		
发明人	金 永 ▲ちよる▼ 金 在 敬 俞 在 雄 朴 五 ▲おく▼ 朴 宗 ▲ひよつく▼		
IPC分类号	H01L51/50 H01J1/62 H05B33/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5092 H01L51/004 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A B82Y20/00		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD46 3K107/DD71 3K107/DD75 3K107/DD96 3K107/FF04 3K107/FF15		
代理人(译)	津国 肇 彼田文雄 田畑幸四郎		
优先权	1020040014517 2004-03-04 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有简单的制造工艺和提高了的发光效率的聚合物电致发光器件。根据本发明的聚合物电致发光器件包括在发光层和金属电极即阴极之间的介电常数小于3.0的聚合物纳米绝缘层，从而提供发光层的能带弯曲。弯曲)减少，并且从电极到发光层的电子注入增加。增加的电子注入增加了电子和空穴在发光层中相遇的可能性，因此以高亮度和高效率发射光。因此，根据本发明的聚合物电致发光器件具有改善的电致发光强度和效率。[选型图]图1

