

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 272874

(P2003 - 272874A)

(43)公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	A 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	690	C 0 9 K 11/06	690
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 数)

(21)出願番号 特願2002 - 72911(P2002 - 72911)

(22)出願日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(71)出願人 000006220

ミツミ電機株式会社

東京都多摩市鶴牧2丁目11番地2

(72)発明者 長谷川 典夫

神奈川県厚木市酒井1601 ミツミ電機株式
会社厚木事業所内

(72)発明者 板垣 洋一

神奈川県厚木市酒井1601 ミツミ電機株式
会社厚木事業所内

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

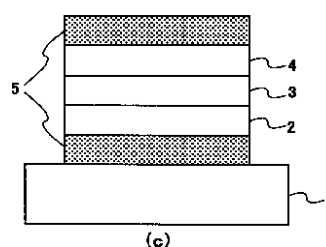
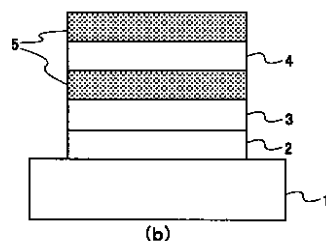
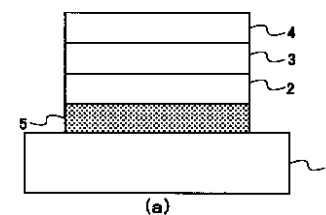
F タ-ム (参考) 3K007 AB15 BA07 CA06 CC00 DB03

(54)【発明の名称】 電界発光素子及びエレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57)【要約】

【課題】変形の外力に対して電極の割れや剥離が起こりにくい、又は変形の外力による電極の割れに対して導電性を補償する、電界発光素子及びエレクトロルミネッセンスディスプレイを提供する。

【解決手段】電界発光素子は、陽極2及び/又は陰極4が、2, 5 - チオフェンジイル基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含むか、或いは、2, 5 - チオフェンジイル基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含むバッファ層5を更に含み、バッファ層5は、陽極2に隣接して設けられる、及び/又は陰極4に隣接して設けられる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、陽極、陰極、並びに前記陽極及び前記陰極の間にある発光層を有する電界発光素子において、

前記陽極及び / 又は前記陰極は、2, 5 - チオフェンジール基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含むことを特徴とする電界発光素子。

【請求項 2】 基板上に、陽極、陰極、並びに前記陽極及び前記陰極の間にある発光層を有する電界発光素子において、

2, 5 - チオフェンジール基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含む重合体含有層を更に含み、

前記重合体含有層は、前記陽極に隣接して設けられる、及び / 又は前記陰極に隣接して設けられることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 3】 前記芳香族炭化水素は、ベンゼン又はナフタレンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電界発光素子。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項記載の電界発光素子を複数個配列して形成されることを特徴とするエレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、本発明は、電界発光素子に係り、特に該電界発光素子を画素として複数個配列したエレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光（エレクトロルミネッセンス、EL）素子は、低電圧で高輝度の発光が得られる為、様々なディスプレイ装置の表示素子やバックライトのような照明光源などへの利用が期待されている。EL素子の基本的構造は、透明なガラス又は樹脂の基板上に、透明な陽極、発光層を含む一又は複数の層（典型的には3乃至5層）、陰極を順次積層した構造である。EL素子の陽極と陰極との間に電圧を印加すると、ホール（正孔）と電子が発光層に注入され、発光層は、ホールと電子の再結合により生じたエネルギーを利用して発光する。

【0003】また、エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイは、一又は複数の上述のようなEL素子を配列し、各々の素子を画素として発光させることによって、画像を形成する画像表示パネルである。

【0004】ここで、EL素子の陽極は、通常発光を透過する為に透明電極であり、その材料は、透明性導電膜であるITO（酸化スズインジウム）やIZO（酸化亜鉛インジウム）、金などの仕事関数が大きい金属である。

【0005】また、陰極は、電子の注入効率を向上させる為に、その材料は、イオン化ポテンシャルや電子親和力の小さな金属、これらの金属を含む合金、又はこれらの金属と耐食性の高い金属との積層構造などが用いられている。具体的には、MgやLiなどの周期表1族及び2族の金属やAlなどが陰極の材料として用いられている。

【0006】更に、発光層への電子の注入性を向上させる為に、陰極に接触して、SrO（酸化ストロンチウム）、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）などの酸化物やLiF（フッ化リチウム）などのフッ化物からなる厚さ数オングストローム程度の超薄膜の層を設けることもある。陰極と上記超薄膜とを組み合わせた構造は、二層電極と呼ばれ、陰極と超薄膜との組み合わせで一つの電極として機能する。二層電極は、通常、陰極の陽極側にLiFの超薄膜を形成したAlの陰極が用いられている。

【0007】陽極と陰極とで挟まれた一又は複数の層は、少なくとも発光層を含み、また公知の電子輸送層や正孔輸送層などを含んでもよい。

【0008】基板は、透明なガラス材料から成るガラス基板や可撓性を有する樹脂材料から成る樹脂基板等が用いられ、樹脂基板の場合には、EL素子が可撓性を有し、従ってEL素子を配列したELディスプレイ全体も可撓性を有する。このような樹脂基板のELディスプレイは、平面上だけでなく曲面上にも取り付け可能となり、ELディスプレイを必要とする装置において、樹脂基板のELディスプレイを折り曲げたり撓ませたりすることによって、空間を有効に利用した取り付けをすることができる。特に樹脂基板をフィルム状に作成した場合には、変形が容易である。また、樹脂は、ガラスと比較して、射出成形などのように成形が容易である為、曲面形状や、平面と異なる形状のELディスプレイを容易に製造できる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】可撓性を有する樹脂基板のEL素子を配列したELディスプレイにおいて、ELディスプレイを曲げたり撓ませたりして変形する際に、上述のような無機物で構成する電極（陽極及び陰極）は、曲げなどの変形の外力に対して可撓性が低い。この為、ELディスプレイの曲率の大きい曲げに対し、電極の膜の割れや電極と他の層との界面における剥離等が発生し、樹脂基板を用いた可撓性を有するELディスプレイの信頼性や寿命は低下してしまう。

【0010】本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、変形の外力に対して電極の割れや剥離が起こりにくい電界発光素子及びエレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを目的とする。

【0011】また本発明は、変形の外力による電極の割れに対して導電性を補償する電界発光素子及びエレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを目的と

する。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、基板上に、陽極、陰極、並びに前記陽極及び前記陰極の間にある発光層を有する電界発光素子において、前記陽極及び/又は前記陰極は、2,5-チオフェンジイル基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含むことを特徴とする。

【0013】請求項1記載の発明によれば、前記陽極及び/又は前記陰極は、2,5-チオフェンジイル基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含むので、変形の外力に対して電極の割れや剥離が起こりにくい電界発光素子を提供することができる。

【0014】請求項2記載の発明は、基板上に、陽極、陰極、並びに前記陽極及び前記陰極の間にある発光層を有する電界発光素子において、2,5-チオフェンジイル基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含む重合体含有層を更に含み、前記重合体含有層は、前記陽極に隣接して設けられる、及び/又は前記陰極に隣接して設けられることを特徴とする。

【0015】請求項2記載の発明によれば、2,5-チオフェンジイル基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含む重合体含有層を更に含み、前記重合体含有層は、前記陽極に隣接して設けられる、及び/又は前記陰極に隣接して設けられるので、変形の外力による電極の割れに対して導電性を補償する電界発光素子を提供することができる。

【0016】請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の電界発光素子において、前記芳香族炭化水素は、ベンゼン又はナフタレンであることを特徴とする。

【0017】請求項3記載の発明により、前記芳香族炭化水素がベンゼンである場合には、前記重合体を容易に合成することができ、また前記芳香族炭化水素がナフタレンである場合には、導電性及び透明性がより高い電極又は重合体含有層を提供することができる。

【0018】請求項4記載の発明は、エレクトロルミネッセンスディスプレイにおいて、請求項1乃至3いずれか1項記載の電界発光素子を複数個配列して形成されることを特徴とする。

【0019】請求項4記載の発明によれば、エレクトロルミネッセンスディスプレイが、請求項1乃至3いずれか1項記載の電界発光素子を複数個配列して形成されるので、変形の外力に対して電極の割れや剥離が起こりにくいエレクトロルミネッセンスディスプレイ、又は変形の外力による電極の割れに対して導電性を補償するエレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することが

きる。

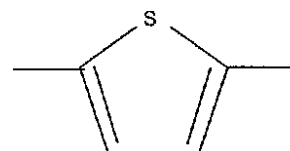
【0020】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面と共に説明する。

【0021】本発明のEL素子においては、電極が、化学式(1)

【0022】

【化1】



に示す2,5-チオフェンジイル基及び置換又は無置換の芳香族炭化水素がオルト縮合している複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する重合体を含む。オルト縮合とは、二つの環が二個の原子のみを共有した縮合であり、ここでは、2,5-チオフェンジイル基と置換又は無置換の芳香族炭化水素とが、2,5-チオフェンジイル基のc辺(2,5-チオフェンジイル基の3位と4位の炭素を結ぶ辺)で縮合することを意味する。また、二価基は、遊離原子価を二つ含むことであり、ここでは、2,5-チオフェンジイル基の二つの遊離原子価を意味する。上記複素環化合物の二価基は、上記重合体の主鎖及び/又は側鎖に含まれる。

【0023】上記芳香族炭化水素は、炭素原子数が5乃至22の単環又は縮合多環の芳香族炭化水化合物であり、例えば、ベンゼン、シクロペンタジエン、インデン、ナフタレン、アントラセン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、クリセン、ピレン、ペンタセン、ペンタフェン、ペリレン、ピフェニルなどである。

【0024】上記無置換芳香族炭化水素の無置換は、炭素原子に水素原子が結合していることを意味する。

【0025】上記置換芳香族炭化水素は、一又は複数の炭素が置換基で置換される。上記置換芳香族炭化水素の置換基は、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のアルキニル基、置換又は無置換の共役ポリエニル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアルキルチオ基、置換又は無置換のアミノ基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のアリールチオ基、置換又は無置換のヘテロアリール基、及び置換又は無置換の脂肪族複素環基からなる群からそれぞれ独立に選択される。上記置換芳香族炭化水素の置換基が複数ある場合には、各々の置換基は、同一であっても異なってもよい。

【0026】上記無置換のアルキル基は、具体的には、直鎖又は分岐の炭素原子数1乃至10のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ter

t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシルなどである。

【0027】上記無置換のアルケニル基は、直鎖又は分岐の炭素原子数 2 乃至 10 のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどである。

【0028】上記無置換のアルキニル基は、直鎖又は分岐の炭素原子数 2 乃至 10 のアルキニル基であり、例えば、エチニル、プロパルギル、3 - ペンチニルなどである。

【0029】上記無置換の共役ポリエニル基は、炭素原子数 4 乃至 10 の共役ポリエン基であり、例えば、1, 3 - ブタジエニル、1, 3, 5 - ヘキサトリエニル、1, 3, 5, 7 - オクタテトラエニル、1, 3, 5, 7, 9 - デカペンタエニルなどである。

【0030】上記無置換のアルコキシ基は、直鎖又は分岐の炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、n - ペンチルオキシ、n - ヘキシルオキシ、n - ヘプチルオキシ、n - オクチルオキシ、n - ノニルオキシ、n - デシルオキシなどである。

【0031】上記無置換のアルキルチオ基は、直鎖又は分岐の炭素原子数 1 乃至 10 のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオ、n - プロピルチオ、イソプロピルチオ、n - ブチルチオ、イソブチルチオ、sec - ブチルチオ、tert - ブチルチオ、n - ペンチルチオ、n - ヘキシルチオ、n - ヘプチルチオ、n - オクチルチオ、n - ノニルチオ、n - デシルチオなどである。

【0032】ここで、上記置換のアルキル基、上記置換のアルケニル基、上記置換のアルキニル基、上記置換の共役ポリエニル基、上記置換のアルコキシ基、上記置換のアルキルチオ基、それぞれ上記無置換のアルキル基、上記無置換のアルケニル基、上記無置換のアルキニル基、上記無置換の共役ポリエニル基、上記無置換のアルコキシ基、上記無置換のアルキルチオ基に対して、ハロゲン基、例えば、フルオロ、クロロ、プロモ、ヨードを置換基として置換した置換体であり、これら置換基の数や置換する位置は特に限定しない。

【0033】上記無置換のアリール基は、炭素原子数が 5 乃至 14 の単環又は縮合多環の芳香族炭化水素基であり、例えばフェニル、シクロペンタジエニル、2 - インデニル、1 - ナフタレニル、ナフチル、1 - アントラセニル、アントリル、1 - フェナントレニル、フェナントリル、4 - ビフェニルなどである。

【0034】上記無置換のアリールオキシ基は、炭素原子数が 5 乃至 14 の単環又は縮合多環のアリールオキシ基であり、例えばフェニルオキシ、シクロペンタジエニ

ルオキシ、2 - インデニルオキシ、1 - ナフタレニルオキシ、ナフチルオキシ、1 - アントラセニルオキシ、アントリルオキシ、1 - フェナントレニルオキシ、フェナントリルオキシ、4 - ビフェニルオキシなどである。

【0035】上記無置換のアリールチオ基は、炭素原子数が 5 乃至 14 の単環又は縮合多環のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオ、シクロペンタジエニルチオ、2 - インデニルチオ、1 - ナフタレニルチオ、ナフチルチオ、1 - アントラセニルチオ、アントリルチオ、1 - フェナントレニルチオ、フェナントリルチオ、4 - ビフェニルチオなどである。

【0036】上記無置換のヘテロアリール基は、炭素原子数及びヘテロ原子数の和が 5 乃至 14 であって、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも一つを含むヘテロアリール基であり、例えば、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、フリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、キノリル、キノキサリニル、インドリル、カルバゾリル、アクリジニルなどである。

【0037】上記無置換の脂肪族複素環基は、炭素原子数及びヘテロ原子数の和が 5 乃至 10 であって、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも一つを含むヘテロアリール基であり、例えば、ピロリジニル、ピラゾリニル、ピペリジル、ピペラジニル、モルホリニル、インドリニル、クロマニルなどである。

【0038】ここで、上記置換のアリール基、上記置換のアリールオキシ基、上記置換のアリールチオ基、上記置換のヘテロアリール基、上記置換の脂肪族複素環基、上記置換のアミノ基の置換基は、上記無置換のアリール基は、上記無置換のアリールオキシ基は、上記無置換のアリールチオ基、上記無置換のヘテロアリール基、上記無置換の脂肪族複素環基、アミノ基に対して、直鎖又は分岐の炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、やハロゲン基、例えば、フルオロ、クロロ、プロモ、ヨードを置換基として置換した置換体であり、これら置換基の数や置換する位置は特に限定しない。

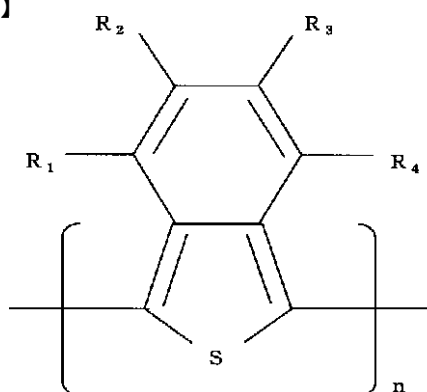
【0039】上記置換芳香族炭化水素の置換基が複数ある場合において、少なくとも 2 つの置換基（上記置換芳香族炭化水素の置換基）が互いに結合して環を形成してもよいし、結合せずに個別の置換基であってもよい。このような置換基間の結合の様式は、単結合、二重結合、共役二重結合など特に限定はされない。また、上記置換基間の結合は、各置換基における一つの原子間で一つの結合を形成してもよく、また各置換基における複数の原子間で複数の結合を形成してもよい。例えば、上記芳香族炭化水素の隣接する二つの炭素原子に結合する二つの

ビニル基について、該二つのビニル基の末端水素を遊離原子価として結合させると、該芳香族炭化水素に縮合するベンゼン環が形成される。

【0040】本発明のEL素子に使用する重合体において、上記芳香族炭化水素をベンゼンとすると、上記重合体は、一般式(2)

【0041】

【化2】



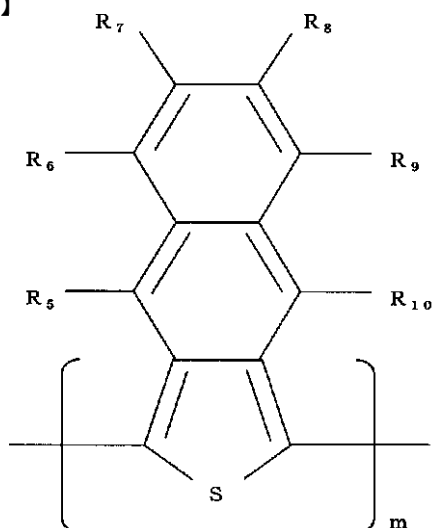
で表される複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する。一般式(2)において、複素環化合物の二価基の数 n は、1以上の整数であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、水素原子又は上記芳香族炭化水素の置換基である。

【0042】上記一般式(2)で表される複素環化合物の二価基からなる重合体の具体例として、 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ である重合体は、ポリ(イソチアナフテン)(ポリ(ベンゾ[c]チオフェン-1,3-ジイル))となる。

【0043】また、本発明のEL素子に使用する重合体において、上記芳香族炭化水素をナフタレンとすると、上記重合体は、一般式(3)

【0044】

【化3】



で表される複素環化合物の二価基を少なくとも一つ有する。一般式(3)において、複素環化合物の二価基の数 m は、1以上の整数であり、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、又は R_{10} は、水素原子又は上記芳香族炭化水素の置換基である。

【0045】また、一般式(3)で表される複素環化合物の二価基からなる重合体の具体例として、 $R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = H$ である重合体

は、ポリ(ナフト[2,3- c]チオフェン-1,3-ジイル)となる。

【0046】ここで、ポリ(イソチアナフテン)とポリ(ナフト[2,3- c]チオフェン-1,3-ジイル)を比較すると、ポリ(ナフト[2,3- c]チオフェン-1,3-ジイル)の方が、ポリ(イソチアナフテン)よりも芳香環の共役系が拡張されている為にバンドギャップが相対的に小さくなる。ポリ(ナフト[2,3- c]チオフェン-1,3-ジイル)は、バンドギャップが小さい為に、ポリ(イソチアナフテン)よりも電極の導電性が向上し、可視光の吸収波長が赤外領域に移行して電極の透明性も向上し、電極や後述の電極用バッファ層などに使用する際には都合がよい。

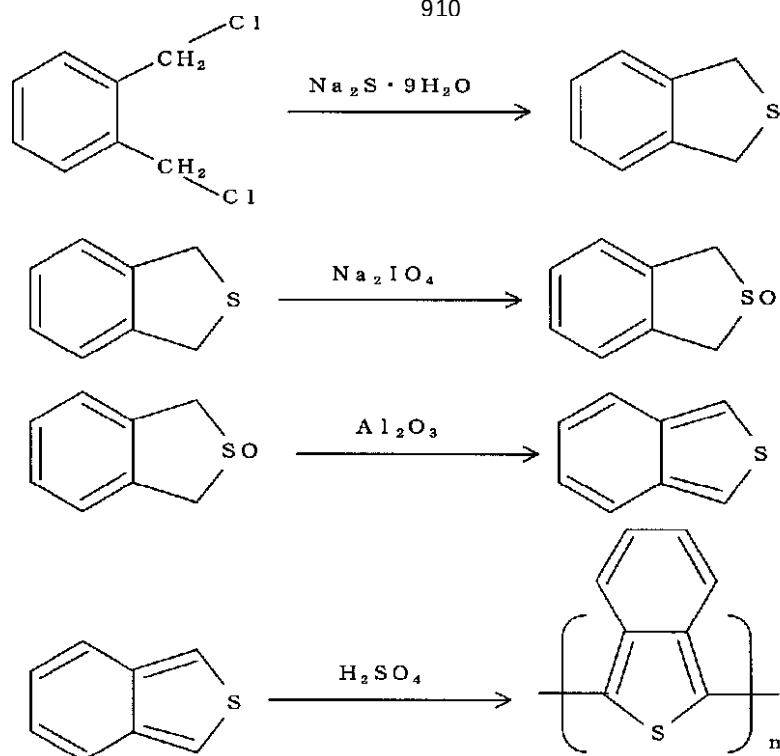
【0047】一方、ポリ(イソチアナフテン)は、チオフェンにベンゼンが縮合した構造をしており、チオフェンにナフタレンが縮合した構造のポリ(ナフト[2,3- c]チオフェン-1,3-ジイル)と比較して合成が容易である。

【0048】一般式(2)で表される複素環化合物の二価基からなる重合体の一般的な合成方法としては、A. J. Hegger等によるJ. Org. Chem. 1984, 49, 3382-3384に記載されている電気化学的方法や化学的なカチオン重合を使用することができる。

【0049】簡単の為に、ポリ(イソチアナフテン)についてのカチオン重合による合成方法を、次の反応スキームを用いて説明する。

【0050】

【化4】

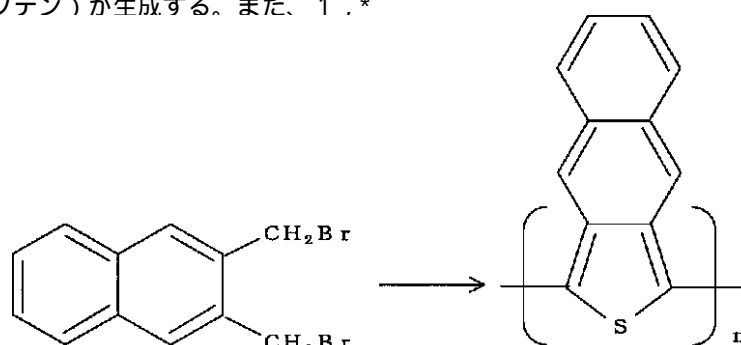


まず、 α, α' -ジクロロ- o -キシレンを Na_2S と反応させることにより環化し、1,3-ジヒドロイソチアナフテンを合成する。次に Na_2IO_4 などの酸化剤を使用して、1,3-ジヒドロチアナフテン-2-オキソドを合成する。さらに、 Al_2O_3 を用いて脱水して、イソチアナフテンを合成する。イソチアナフテンを硫酸のような酸触媒を用いてカチオン重合することにより、ポリ(イソチアナフテン)が生成する。また、1.*

*3-ジヒドロチアナフテン-2-オキソドを、硫酸を触媒としてカチオン重合させることによってもポリ(イソチアナフテン)を合成することができる。

【0051】また、ポリ(ナフト[2,3- c]チオフェン-1,3-ジイル)を合成する為には、次の反応式【0052】

【化5】



に示すように、上記のポリ(イソチアナフテン)の合成方法で α, α' -ジクロロ- o -キシレンの代わりに、20 1,8-ビス(プロモメチル)ナフタレンなどを使用すればよい。

【0053】上記複素環化合物の二価基を有する重合体は、バンドギャップが小さく導電性が高いため、EL素子の電極材料として使用することができる。また、該重合体を含む電極は、無機物の電極と比較して可撓性が高い。この為、基板に樹脂のような可撓性基板を使用した可撓性のEL素子において、EL素子に加わる変形の外力に対して電極の割れや剥がれが起こりにくい。したが

って、上記複素環化合物の二価基を有する重合体を使用することで、可撓性のEL素子の信頼性や寿命を向上させることができる。

【0054】本発明のEL素子において、上記複素環化合物の二価基を有する重合体を含む電極は、陽極又は陰極のどちらでもよく、また陽極と陰極との両方に用いてもよい。例えば、図1(a)のように陰極4を上記重合体で形成したり、図1(b)のように陽極2と陰極4との両方を上記重合体で形成してもよい。なお図1において、上記複素環化合物の二価基を有する重合体は、点の塗りつぶしで表してある。

【0055】また本発明のEL素子において、上記複素環化合物の二価基を有する重合体は、電極に直接加えるのではなく、電極に隣接する層に加えてもよい。電極が無機物からなる場合には、上記重合体を含む層を該電極に隣接して設けることで、該電極に割れが生じたとしても導電性を補償することができる。すなわち、上記重合体を含む層は、電極の補助電極として機能するバッファ層となる。このようなバッファ層を、特に電極の割れやすい部分に隣接して設けることによって、EL素子が完全に故障することを避けることができる。なお、本明細書におけるバッファ層は、特許請求の範囲における請求項2に記載の重合体含有層に含まれる。

【0056】また、電極を形成する膜の応力を減らす為に、及び電極の透明度を増す為に、電極の厚さを薄くした時には、電極を薄くしたことによる導電性の低下を補助する為に、バッファ層を電極に隣接するように設けてもよい。このようにバッファ層を設けることで、電極の低下した導電性を補助するとことができ、またバッファ層は可撓性があるので、電極からの剥離が起こりにくいという利点がある。

【0057】上記重合体を含むバッファ層は、陽極、陰極のどちらにも隣接して使用することができ、陽極と陰極の両方に隣接して設けてもよい。また、上記重合体を含むバッファ層は、導電性を補助する電極の上下どちらの面上に設けても良く、両面上に設けてもよい。例えば、図2(a)のように、陽極2の可撓性基板1側に上記複素環化合物の二価基を有する重合体で形成されるバッファ層5を設けたり、図2(b)のように陰極4の両面に二つのバッファ層5を設けたり、また図2(c)に示すように陽極2の可撓性基板1側と、陰極2の可撓性

基板1と反対側に、二つのバッファ層5を設けることもできる。

【0058】更に、電極が二層電極である場合には、二層電極の上下の面上、及び層の間のいずれにもバッファ層を設けることができる。また、バッファ層は、一層だけでなく二層以上設けてもよい。例えば、図3において、第一の陰極二層電極4aをA1電極、(a)のように第二の陰極二層電極4bをLiF層とすると、図3(a)のようにA1電極4aの可撓性基板1と反対側にバッファ層を設けたり、図3(b)のようにA1電極4aの可撓性基板1と反対側と、A1電極4aとLiF層4bとの間とに、二つのバッファ層5を設けてもよい。図3(b)のように、二つのバッファ層5でA1電極4aを挟むことにより、可撓性のEL素子の変形に対するA1電極4aの割れに対して、導電性を効果的に補助することができる。

【0059】上記複素環化合物の二価基を有する重合体を含む電極及びバッファ層は、従来の抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、コーティング法などを適宜使用することによって形成することができる。

【0060】以上のような本発明のEL素子を複数個配列することにより、各EL素子を画素とした表示装置であるELディスプレイを形成することができる。ここで基板に樹脂のような可撓性基板を使用した場合には、ELディスプレイを容易に変形させることが可能となる。また本発明のEL素子を使用している為、変形の外力に対するディスプレイの信頼性及び寿命を向上させることができる。

【0061】

【実施例】[ポリ(イソチアナフテン)の合成] $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 71.2gを水120mlに溶かし、エタノール400mlを加えて、セパラブルフラスコに入れて攪拌した後、 α, α' -ジクロロ-o-キシレン30g(0.171mol)を溶かした200mlのエタノール溶液を2.5時間かけて滴下した。2時間攪拌して反応物を反応させた後、沈殿物をろ過し、ロータリーエバポレータを用いて、ろ液中のエタノールを除去した。次にエタノール蒸発後の残留物に水を加え、ジエチルエーテルで目的物を溶媒抽出し、抽出物を水で数回洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータを用いて抽出溶媒のジエチルエーテルを除去し、1,3-ジヒドロイソチアナフテン20.773g(0.153mol/収率89.5%)を得た。

【0062】次いで、過ヨウ素酸ナトリウム35.13g(0.164mol)を水及びメタノールの混合溶媒(50%)750mlに溶かし、メタノールにドライアイスを加えて冷却したセパラブルフラスコに入れて攪拌した後、この溶液に先の合成した2,7-ジヒドロイソチアナフテン20.773g(0.153mol)を加え、液温を8乃至10に保ち、8時間30分間反応させた。ろ過により生じた沈殿物を取り除いた後、ロータリーエバポレータで溶媒を除去し、真空乾燥した。この生成物に酢酸エチル及びシクロヘキサンを加え再び沈殿物を得た。その後、沈殿物をろ過し、ろ液を常温に放置すると1,3-ジヒドロイソチアナフテン-2-オキシドの結晶を得た。この結晶を、ろ過し再度、酢酸エチル及びシクロヘキサンを用いて再結晶を行った。ろ液からロータリーエバポレータで溶媒を除去し、再び酢酸エチル及びシクロヘキサンを用いて再結晶を行った。

【0063】得られた1,3-ジヒドロイソチアナフテン-2-オキシド結晶3.955gに、 Al_2O_3 (グレードI)5gを加えて乳鉢ですり合わせ、昇華精製装置を用いて135で脱水反応を行った。昇華管にイソチアナフテンの結晶が付着した(3.406g)。

【0064】脱水反応により得られたイソチアナフテン0.5gに6.5mlの硫酸を加えて一晩反応させた溶液を、500mlのメタノール中に加えることで沈殿物を得た。その後沈殿物をろ過し、真空中でソックスレイ抽出器を使用したジクロロメタンとクロロベンゼンによる溶媒抽出で、ポリ(イソチアナフテン)を得た。な

お、この重合反応は、ジクロロメタンに硫酸を分散させた分散系を使用しても行うことができる。

【0065】得られたポリ(イソチアナフテン)の赤外吸収スペクトルを、KBr法を用いたフーリエ変換赤外分光法により測定した。測定結果を、横軸を波数(cm^{-1})、縦軸を透過率(%)として、図4に示す。得られた赤外吸収スペクトルの主な吸収線の波数(cm^{-1})は、3060、3024、1952、1922、1686、1628、1590、1452、1400、1284、1186、1150、1040、980、948、870、838、754、626、602、536である。

【0066】一方、文献J. Org. Chem. 1984, 49, 3382-3384に記載されているA. J. Hegger等により合成されたポリイソチアナフテンの赤外吸収スペクトルの指紋領域における吸収線の波数(cm^{-1})は、1445、1370、1250、1215、1180、1130、1040、865、830、730、425であり、発明者による測定値は、上記文献に掲載されている値と概ね一致した。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、変形の外力に対して電極の割れや剥離が起こりにくい電界発光素子及びエレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することができる。また本発明によれば、変形の外力による電極の割れに対して導電性を補償する電界発光素子及びエレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することができる。

【0068】

*【図面の簡単な説明】

【図1】電極をポリ(イソチアナフテン)で形成した本発明のEL素子の図であり、(a)は、陰極をポリ(イソチアナフテン)で形成したEL素子の図、(b)は、陽極及び陰極の両方をポリ(イソチアナフテン)で形成したEL素子の図である。

【図2】ポリ(イソチアナフテン)からなる層を電極のバッファ層とした本発明のEL素子の図であり、(a)は、陽極の片面にバッファ層を設けたEL素子の図、(b)は、陰極の両面にバッファ層を設けたEL素子の図、(c)は、陽極及び陰極の両方にバッファ層を設けたEL素子の図である。

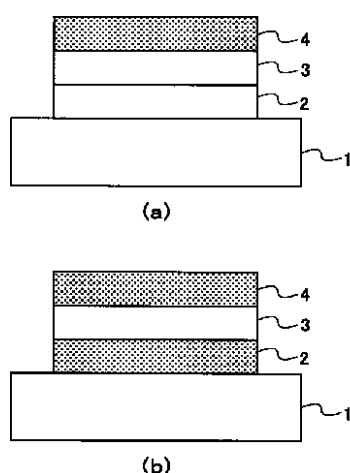
【図3】ポリ(イソチアナフテン)からなる層を二層電極のバッファ層とした本発明のEL素子の図であり、(a)は、二層電極の片面にバッファ層を設けたEL素子の図、(b)は、二層電極の一方を二つのバッファ層で挟んだEL素子の図である。

【図4】本発明のEL素子の電極、又は電極のバッファ層に使用できるポリ(イソチアナフテン)の赤外吸収スペクトルである。

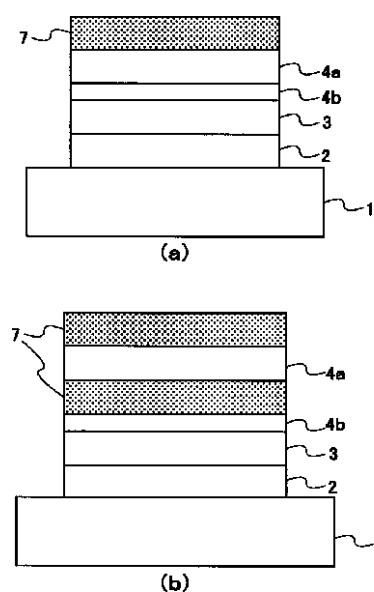
【符号の説明】

- 1 可撓性基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 4a 第一の陰極二層電極
- 4b 第二の陰極二層電極
- 5 バッファ層

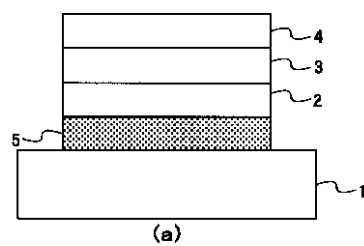
【図1】



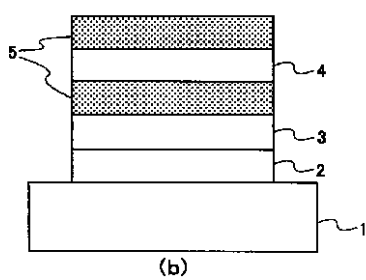
【図3】



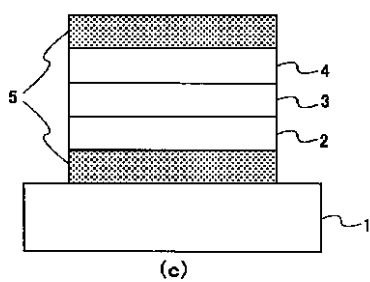
【図2】



(a)



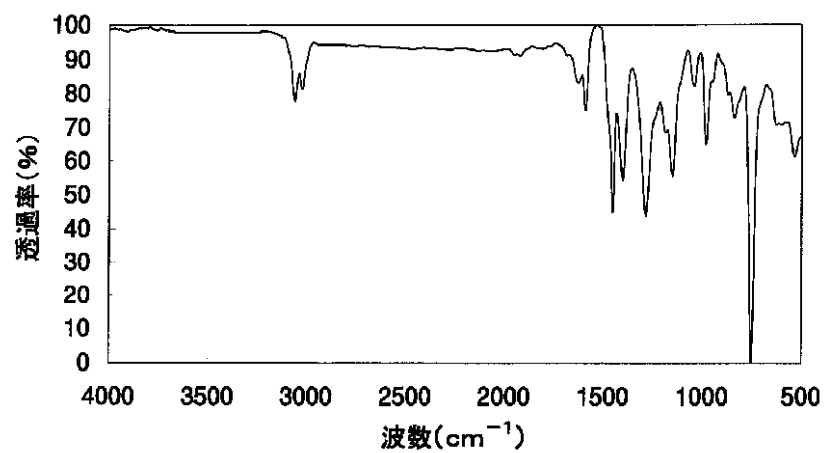
(b)



(c)

【図4】

図4 ポリ(イソチアナフテン)の赤外吸収スペクトル



专利名称(译)	电致发光器件和电致发光显示器		
公开(公告)号	JP2003272874A	公开(公告)日	2003-09-26
申请号	JP2002072911	申请日	2002-03-15
[标]申请(专利权)人(译)	三美电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	三美电机有限公司		
[标]发明人	長谷川典夫 板垣洋一		
发明人	長谷川 典夫 板垣 洋一		
IPC分类号	H05B33/26 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/26.A C09K11/06.690 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB15 3K007/BA07 3K007/CA06 3K007/CC00 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC21 3K107/CC25 3K107/CC45 3K107/DD17 3K107/DD24 3K107/DD29 3K107/DD43X 3K107/DD43Y		
代理人(译)	伊藤忠彦		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种电致发光元件和电致发光显示器，该电致发光元件和电致发光显示器补偿由于电极的破裂或剥离而产生的变形外力引起的电极开裂导致的导电性与外部变形力的关系。在电致发光元件中，阳极2和/或阴极4含有二价基团的杂环化合物，其中2,5-噻吩二基和取代或未取代的芳烃至少是邻位缩合的。或具有至少一个二价基团的杂环化合物的聚合物，其中2,5-噻吩二基和取代或未取代的芳烃是邻位缩合的缓冲层5，其设置在阳极2附近和/或与阳极2相邻。

