

(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2005-306915

(P2005-306915A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/12	C08G 61/12	3K007
C08G 65/321	C09K 11/06 680	4J005
C09K 11/06	H05B 33/14 B	4J032
H05B 33/14	C08G 65/32	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-122187 (P2004-122187)	(71) 出願人	000003193
(22) 出願日	平成16年4月16日 (2004.4.16)		凸版印刷株式会社
			東京都台東区台東1丁目5番1号
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子エレクトロルミネッセンス材料および高分子エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子E L材料インクの転写性を向上させるとともに、高分子E L素子における非発光部の形成を抑制できる高分子E L材料を提供する。また、非発光部の形成が防止された高分子E L素子を提供する。

【解決手段】 本発明の高分子E L材料は、ポリエーテルとE L発光ポリマーとの共重合体であることを特徴とし、上述した高分子E L材料を含む高分子発光媒体層を有する高分子E L材料は、E L発光ポリマーとして置換基を有していても良いフェニレンビニレンとテトラエチレングリコール単位からなる共重合体である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエーテルとエレクトロルミネッセンス発光ポリマーとの共重合体であることを特徴とする高分子エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の高分子エレクトロルミネッセンス材料を含む高分子発光媒体層を有することを特徴とする高分子エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子エレクトロルミネッセンス（以下、エレクトロルミネッセンスのことを EL と表記する）素子に用いられる高分子 EL 材料に関する。さらには、表示装置に用いられる高分子 EL 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機発光媒体層を有する有機 EL 素子の開発が進められており、その製造方法としてオフセット印刷などの印刷法を適用することが検討されている（例えば、特許文献 1 参照）。このように印刷法により有機 EL 素子を製造するためには、生産性の点から、有機 EL 材料は低分子材料ではなく、結晶化しにくい高分子 EL 材料を用いる方がよい。

しかしながら、高分子 EL 材料は剛直な構造を有しているため、多くの溶媒に対して溶解性に乏しく、高分子 EL 材料を含有するインク（以下、高分子 EL 材料インクという）の粘度が低くかった。よって、高分子 EL 材料インクを印刷する際の取り扱い性や印刷性が不充分であった。また、高分子 EL 材料を溶解できる溶媒としては芳香族系もしくはハロゲン系溶媒をベースとしたものが挙げられるが、これらの溶媒は作業環境を悪化させるおそれがある。さらに、沸点が 150 以上、特に 200 以上の高沸点溶媒を用いると、その溶媒がデバイス中に残存することがあるが、高分子 EL 材料は不純物を嫌うため、そのような残存物が発生する溶媒の使用は不適切である。

【0003】

オフセット印刷などインクを転写し、高分子発光媒体層を印刷法で形成する場合には、インクの転写性が高いことが求められるが、上述したように高分子 EL 材料の印刷に適用できる溶媒の選択幅が限られるため、溶媒の選定だけで転写性向上を図るのは困難であった。

そこで、インクの転写性を高くすることを目的として、転写性を向上させるための添加剤を添加することがある。転写性を向上させるための添加剤として、ポリエーテルを用いれば転写性を飛躍的に向上させることができる。

【特許文献 1】特開 2003 - 017248 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところが、ポリエーテルを添加した場合、ポリマー同士をブレンドすることになるため、乾燥過程におけるマクロな相分離を抑えることは非常に困難であった。そして、マクロに相分離したポリエーテルはダークスポットと呼ばれる非発光部となり、高分子 EL 材料の性能を低下させる原因となった。

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、高分子 EL 材料インクの転写性を向上させるとともに、高分子 EL 素子における非発光部の形成を抑制できる高分子 EL 材料を提供することを目的とする。また、非発光部の形成が防止された高分子 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】

【0005】

本発明の高分子 EL 材料は、ポリエーテルと EL 発光ポリマーとの共重合体であること

10

20

30

40

50

を特徴とする。

本発明の高分子 E L 素子は、上述した高分子 E L 材料を含む高分子発光媒体層を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明の高分子 E L 材料は、高分子 E L 材料インクを転写する印刷法を適用して高分子 E L 素子を製造する場合のインクの転写性を向上させるとともに、高分子 E L 素子における非発光部の形成を抑制する。

本発明の高分子 E L 素子は、非発光部の形成が防止されている。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0007】

本発明の高分子 E L 材料は、ポリエーテルと E L 発光ポリマーとがブロック共重合したものである。この共重合体の構造は、主鎖であるポリエーテルから E L 発光ポリマーが分岐した構造、主鎖である E L 発光ポリマーからポリエーテルが分岐した構造、ポリエーテルと E L 発光ポリマーとがともに主鎖に含まれる構造のいずれであってもよい。

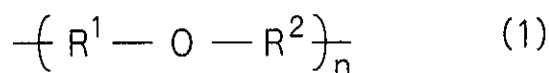
【0008】

ポリエーテルとは、下記化学式 (1) の構造を有するものが好ましく、式中、 R^1 、 R^2 はメチレン鎖である。メチレン鎖の炭素数は特に制限はないが、酸素の影響を十分に確保できることから、炭素数が 3 以下であることが好ましい。なお、 R^1 と R^2 は同じであってもよいし、異なってもよい。

20

【0009】

【化 1】



【0010】

E L 発光ポリマーとしては、例えば、クマリン系、ペリレン系、ピラン系、アンスロン系、ポルフィレン系、キナクリドン系、N, N' - ジアルキル置換キナクリドン系、ナフタルイミド系、N, N' - ジアリアル置換ピロロピロール系、インジウム錯体系等の蛍光性色素をポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾール等の高分子中に分散させたものや、ポリアリーレン系、ポリアリーレンビニレン系やポリフルオレン系などが挙げられる。

30

【0011】

ポリエーテルと E L 発光ポリマーとの共重合方法としては特に制限されず、例えば、ポリエーテルを合成した後、そのポリエーテルに E L 発光ポリマーを重合する方法、E L 発光ポリマーを合成した後、その E L 発光ポリマーにポリエーテルを重合する方法、ポリエーテルの前駆体 (モノマー) と E L 発光ポリマーの前駆体とを共重合する方法などが挙げられる。

【0012】

40

この高分子 E L 材料はポリエーテルと E L 発光ポリマーとの共重合体であり、インク転写性が高く、高分子 E L 材料を含むインクを確実に転写できる。その結果、高分子発光媒体層、すなわち転写不良による発光部の抜けを防止できる。

また、そのポリエーテルは E L 発光ポリマーと共重合しているので、マクロな相分離を抑えることができる。したがって、ダークスポットと呼ばれる非発光部の形成を防止できる。また、ポリエーテルと E L 発光ポリマーとはミクロな相分離が生じるものの、ミクロ相分離はダークスポットを生じることがなく、むしろ、発光ポリマーの距離を離すことができるため、エネルギー移動によるエネルギー失活を抑えることができる。よって、高分子発光媒体層の発光効率を向上させることもできる。

【0013】

50

本発明の高分子ＥＬ素子の一例について説明する。

図１に、この製造方法によって得られる高分子ＥＬ素子を示す。この高分子ＥＬ素子１０は、透光性基板１１と透明導電層１２と正孔注入層１３と高分子発光媒体層１４と陰極層１５とを有するものである。

【００１４】

この高分子ＥＬ素子１０において、透光性基板１１としては、ガラス基板やプラスチック製のフィルムまたはシートを用いることができる。プラスチック製のフィルムを用いれば、巻き取りにより高分子ＥＬ素子の製造が可能となり、安価に素子を提供できる。そのプラスチックとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート等を用いることができる。また、透明導電層１２を成膜しない側にセラミック蒸着フィルムやポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体酸化物等の他のガスバリア性フィルムを積層してもよい。

10

【００１５】

透明導電層１２をなす材料としては、インジウムと錫の複合酸化物（以下ＩＴＯという）が挙げられる。また、アルミニウム、金、銀等の金属が半透明状に蒸着されたものや、ポリアニリン等の有機半導体などが挙げられる。

正孔注入層１３をなす材料としては、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）とポリスチレンスルホン酸との混合物等の導電性高分子材料が挙げられる。

20

高分子発光媒体層１４は上述した高分子ＥＬ材料を含有する層である。

【００１６】

陰極層１５をなす材料としては、有機発光媒体層の発光特性に応じたものを使用でき、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、イッテルビウム、アルミニウムなどの金属単体やこれらと金、銀などの安定な金属との合金などが挙げられる。また、インジウム、亜鉛、錫などの導電性酸化物を用いることもできる。

【００１７】

上述した高分子ＥＬ素子を製造するには、まず、例えば、ゴム製のブランケットの表面に、上述した高分子ＥＬ材料を含有する高分子ＥＬ材料インクを塗布、乾燥して高分子ＥＬ材料インクの塗膜を形成する。次いで、ブランケットを回転させながら、インク塗膜にパターンが形成されたガラス板の版を圧着させる。そして、版の凸部（非画像部）に密着したインク塗膜をブランケットから剥離させてブランケット上にインク塗膜にパターンを形成する。

30

また、透明導電層付き透光性基板を用意し、その透明導電層を所定のパターンにエッチングし、次いで、エッチングした透明導電層上に、導電性高分子材料を含有する液をパターン上に印刷して正孔注入層を設ける。このようにして、透光性基板と透明導電層と正孔注入層とを有する被転写体を得る。

次に、ブランケット上のパターン状インク塗膜を、被転写体の正孔注入層に押圧部材により圧着させる。続いて、ブランケットが巻き付けられたブランケット胴を回転させるとともにその回転に応じて被転写体を平行に移動させて、インク塗膜を被転写体の正孔注入層上に順次転写して高分子発光媒体層を設ける。そして、その上に、陰極層を設けて高分子ＥＬ素子を得る。

40

【００１８】

以上説明した高分子ＥＬ素子は、上述した高分子ＥＬ材料を含む高分子発光媒体層を有するものであり、その高分子発光媒体層は確実にインクが転写されて設けられたものであるから、発光部の抜けがない。また、高分子発光媒体層におけるダークスポット、すなわち非発光部の発生が防止されている。

このような高分子ＥＬ素子は、テレビやコンピュータのモニタなどの表示装置として好適に利用できる。

【実施例】

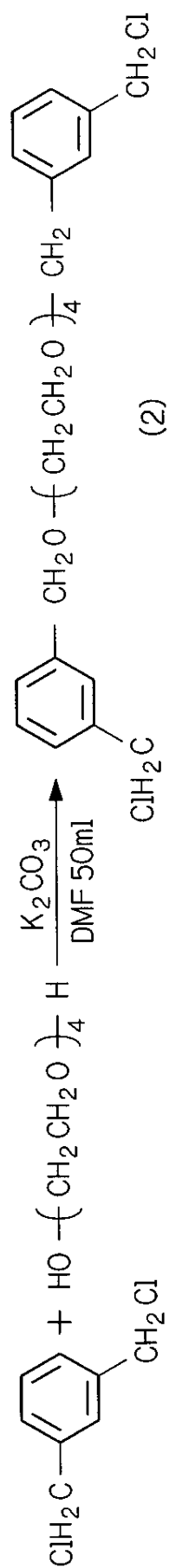
50

【 0 0 1 9 】

α 、 α' -m-キシレンジクロリド (1 . 8 2 g、1 0 m m o l) をジメチルホルムアミド (D M F) 5 0 m l に溶解し、これにテトラエチレングリコール (1 . 9 4 g、1 0 m m o l) と炭酸カリウム (1 . 2 g、1 1 . 3 m m o l) を添加し、8 0 で 1 2 時間反応させた。この反応の際に析出した固体を濾別し、水で数回洗浄して化学式 (2) のポリエーテルを収率 5 0 質量 % で得た。

【 0 0 2 0 】

【化 2】



10

20

30

40

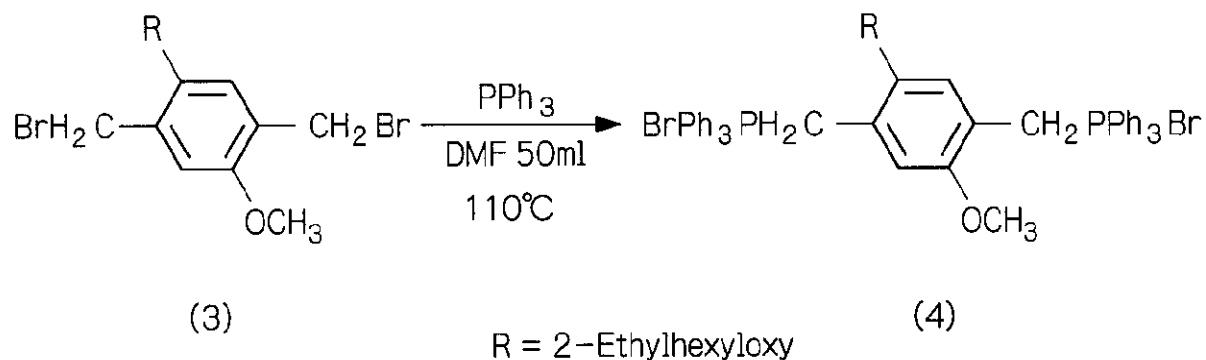
50

【 0 0 2 1 】

化学式(3)のビス(ブロモメチル-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ))ベンゼン(3.01g、7.14mmol)をDMF 50mlに溶解し、これにトリフェニルフォスフィン(4.2g、16mmol)を加え、110℃にて一昼夜攪拌して反応させた。この反応の際に析出した析出物を濾過し、水で数回洗浄して下記化学式(4)の化合物を収率67質量%で得た。

【0022】

【化3】



10

【0023】

化学式(2)のポリエーテル(2.36g、5mmol)をDMF 80mlに溶解し、これに化学式(5)の2-メトキシ-5-(エチルヘキシロキシ)-4-ヒドロキシベンズアルデヒド(2.80g、10mmol)と炭酸カリウム(1.2g、11.3mmol)を加え、80℃で12時間反応させた。得られた反応液を150mLの氷水に注ぎ、析出した固体を濾別し、水で数回洗浄した。その後、クロロホルム溶出液を用いてショートカラムに通して下記化学式(6)の化合物を収率35質量%で得た。

20

【0024】

10



30

40

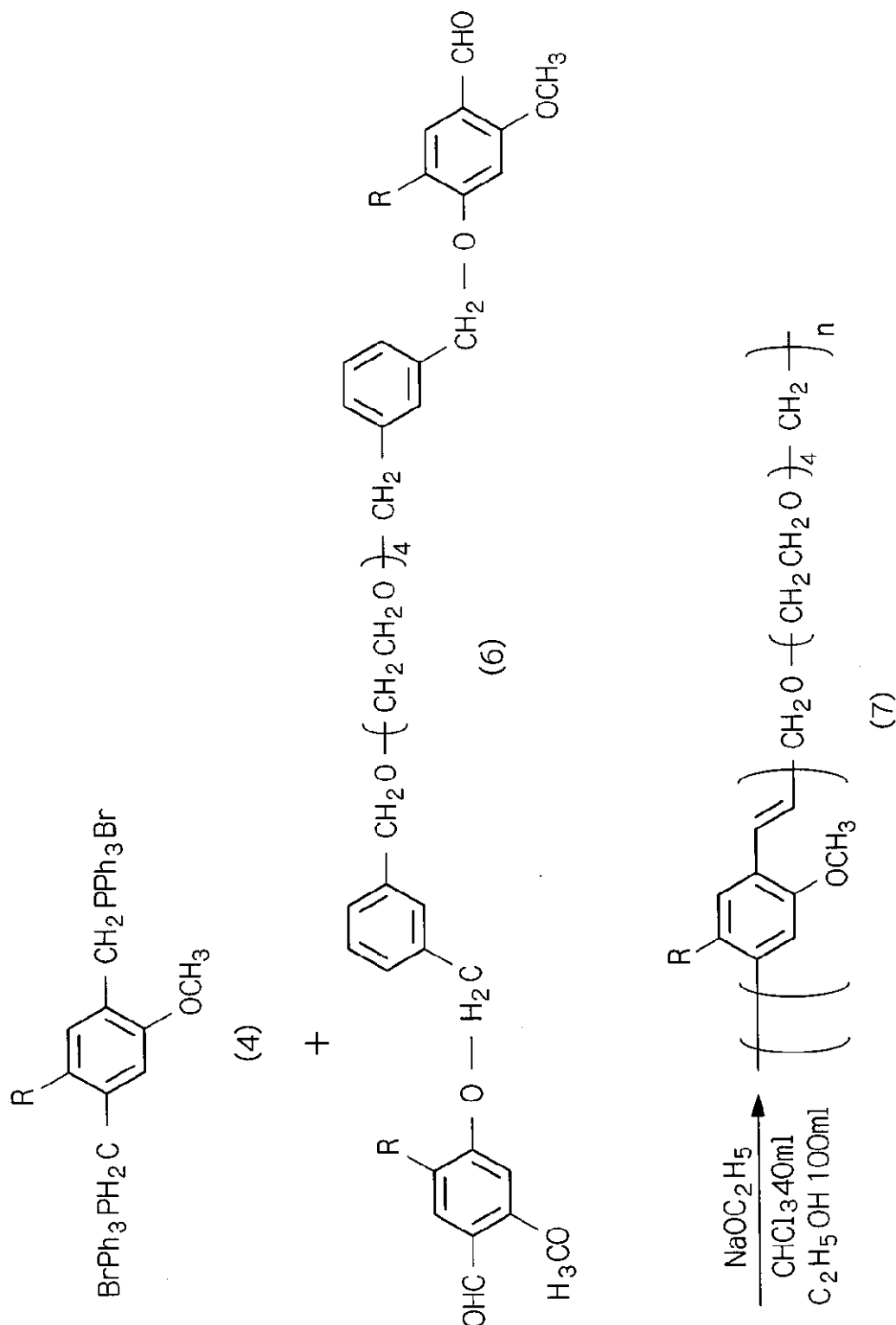
上述のようにして得た化学式 (4) の化合物 (9 . 4 7 g 、 1 0 m m o l) と化学式 (50

6) の化合物 (4 . 7 1 g 、 1 0 m m o l) とをクロロホルム 4 0 m l / エタノール 1 0 0 m l の混合溶液に溶解し、これにナトリウムエトキシド (6 0 m m o l) を滴下した。室温で一昼夜攪拌して反応させた後、2 質量 % 塩酸をゆっくり加え、反応を停止させた。その反応の際に生じた析出物を濾別し、少量のクロロホルムに溶解し、これを 1 0 0 0 m l のメタノールに滴下して再沈殿させた。濾別乾燥した後、クロロホルムに溶解し、少量のヨウ素を加え一昼夜加熱還流した。得られた反応液を濃縮し、再び 1 0 0 0 m l のメタノール中で再沈殿させ、さらに 0 . 5 N 塩酸 1 0 0 0 m l で 2 回洗浄、純水 1 0 0 0 m l で 2 回洗浄、濾別乾燥した。次いで、少量のクロロホルムに溶解し、メタノール 1 0 0 0 m l 中に滴下し再沈殿を 3 回繰り返し、濾別乾燥して下記化学式 (7) の目的の共重合体を収率 5 0 質量 % で得た。得られた共重合体の分子量を G P C で測定したところ、質量平均分子量 M_w が 2 8 0 0 0 、 M_w / M_n が 2 . 4 であった。

10

【 0 0 2 6 】

【化 5】



10

20

30

40

【 0 0 2 7 】

以上のようにして合成した P P V とポリエーテルとの共重合体 0.5 g を 100 ml のアニソールに溶かし、ダイコータにて 10 cm 角のシリコンゴムにコーティングしてインク塗膜を形成した。

そして、ITO 電極付きのガラス基板を用意し、その ITO の上にインク塗膜を転写して高分子発光媒体層を設け、さらにその上に陰極層を設けて高分子 EL 素子を得た。この高分子 EL 素子は、ダークスポットがなく、均一に発光した。

【 0 0 2 8 】

50

(比較例)

ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)0.5gと、ポリエチレンオキシド($M_n = 10000$)0.05gとをアニソール100mlに溶解して高分子EL材料を含むインクを得た。このインクを用いて、実施例と同様に素子化し発光させたところ、ポリエチレンオキシドのマクロ相分離に由来するダークスポット(径10~30 μm)が面積率24%で生じた。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の有機EL素子の一例の断面図である。

【符号の説明】

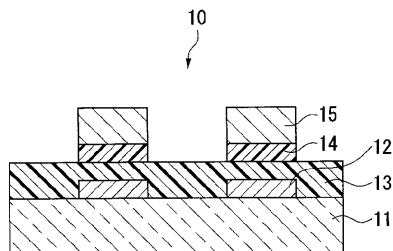
【0030】

10 有機EL素子

14 高分子発光媒体層

10

【図1】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(72)発明者 清水 貴央
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 阿部 優子
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 横井 肇
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
F ターム(参考) 3K007 AB08 AB11 DB03 FA01
4J005 BD00
4J032 CA04 CC01

专利名称(译)	聚合物电致发光材料和聚合物电致发光元件		
公开(公告)号	JP2005306915A	公开(公告)日	2005-11-04
申请号	JP2004122187	申请日	2004-04-16
[标]申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
[标]发明人	清水 貴央 阿部 優子 横井 肇		
发明人	清水 貴央 阿部 優子 横井 肇		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C08G65/32 C08G65/321 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C08G61/12 C09K11/06.680 H05B33/14.B C08G65/32		
F-TERM分类号	3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J005/BD00 4J032/CA04 4J032/CC01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC27 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD70 3K107/GG07		
代理人(译)	渡边 隆 正和青山 村山 彦		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够提高聚合物EL材料油墨的转印性并抑制聚合物EL元件中非发光部的形成的聚合物EL材料。另外，提供了防止形成非发光部的高分子EL器件。本发明的聚合物EL材料是聚醚和EL发光聚合物的共聚物，并且具有包含上述聚合物EL材料的聚合物发光介质层。是由任选具有取代基的亚苯基亚乙烯基作为EL发光聚合物和四甘醇单元的共聚物。[选择图]无

				(P2005)
				(43) 公開日 平成17年11月4日(G)
(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (4)		
C08G 61/12	C08G 61/12	3K007		
C08G 65/321	C09K 11/06	680	4J005	
C09K 11/06	H05B 33/14	B	4J032	
H05B 33/14	C08G 65/32			
				審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (4)
(21) 出願番号	特願2004-122187 (P2004-122187)	(71) 出願人	000003193	
(22) 出願日	平成16年4月16日 (2004. 4. 16)		凸版印刷株式会社	
		(74) 代理人	100064908	
			東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号	
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武	
		(74) 代理人	100108578	
			弁理士 高橋 昭男	
		(74) 代理人	100089037	
			弁理士 渡邊 隆	
		(74) 代理人	100101465	
			弁理士 青山 正和	
		(74) 代理人	100094400	
			凸版印刷株式会社	