

(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2005-306916

(P2005-306916A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 11/06</b>	C09K 11/06 680	3K007
<b>C08F 283/00</b>	C08F 283/00	4J026
<b>H05B 33/14</b>	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-122189 (P2004-122189)	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成16年4月16日(2004.4.16)	(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】

【課題】 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。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。

【解決手段】 本発明の高分子EL材料は、スチレン系ポリマーとEL発光ポリマーとの共重合体であることを特徴とする。本発明の高分子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ことを特徴とする。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

スチレン系ポリマー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十分であった。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、スチレン系ポリマー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、スチレン系ポリマーを添加した場合、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スチレン系ポリマー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、スチレン系ポリマーと EL 発光ポリマーとの共重合体であ

10

20

30

40

50

ることを特徴とする。

本発明の高分子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ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明の高分子EL材料は、高分子EL材料インクを転写する印刷法を適用して高分子EL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EL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EL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】

【0007】

本発明の高分子EL材料は、スチレン系ポリマーとEL発光ポリマーとがブロック共重合したものである。

スチレン系ポリマーとは、スチレンの重合体、置換基を有するスチレンの重合体、または、これら重合体を含む共重合体のことである。

【0008】

EL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'-ジアリー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、ポリアーレン系、ポリア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。

【0009】

スチレン系ポリマーとEL発光ポリマーとの共重合方法としては、例えば、スチレン系のモノマーとEL発光ポリマーまたはその誘導体とを溶媒中で混合し、加熱する方法などが挙げられる。

【0010】

この高分子EL材料は、スチレン系ポリマーを有しているので、インク転写性が向上し、確実にインク転写できる。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、そのスチレン系ポリマーはEL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、スチレン系ポリマーとEL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。

【0011】

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。

【0012】

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

20

30

40

50

## 【0013】

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。

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。

## 【0014】

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。

10

## 【0015】

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。

20

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。

30

## 【0016】

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】

## 【0017】

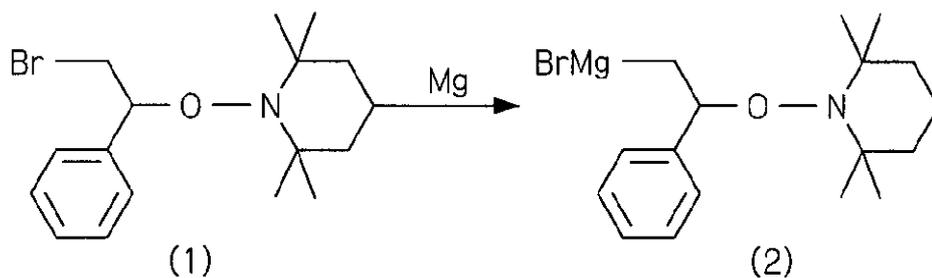
(実施例)

下記化学式(1)の臭素付加したアルコキシアミン(1.2g, 3.5mmol)をテトラヒドロフラン(THF)10mlに溶解した。活性化したマグネシウム粒(0.16g, 6.6mmol)にTHFを30ml加え、そこに上記アルコキシアミンのTHF溶液を滴下し、室温で2時間攪拌して、下記化学式(2)のグリニャール化合物を得た。

40

## 【0018】

## 【化1】



10

## 【0019】

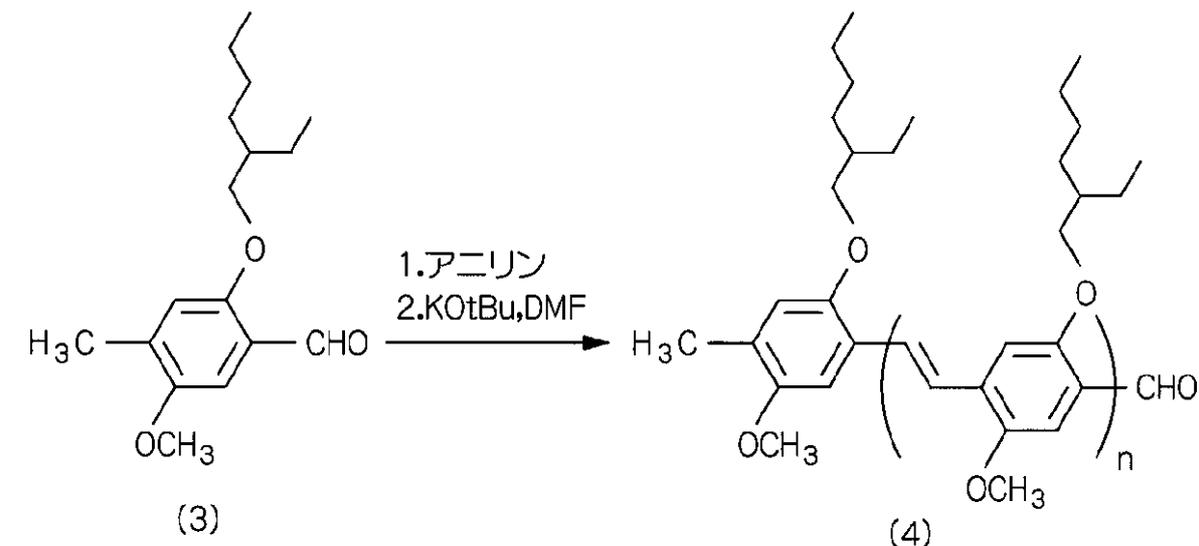
ポリフェニレンビニレン ( P P V ) アルデヒドを文献 ( Krezschmann, H et al., J. Prakt. Chem. 1994, 336, p247-254 ) に従い合成した。すなわち、下記化学式 ( 3 ) のフェニルアルデヒドを、アニリン、ブトキシカリウム存在下、ジメチルホルムアミド ( D M F ) 中で反応させて化学式 ( 4 ) の P P V アルデヒドを得た。この P P V アルデヒドの数平均分子量  $M_n$  を G P C により測定したところ 6 2 0 0 であった。

この P P V アルデヒド 1 . 5 g を 4 0 0 m l の T H F に溶解し、これに化学式 ( 2 ) のグリニャール化合物を滴下し、6 0 で一晩攪拌した。その後、得られた反応液をエタノール中に注いで反応を停止した。そして、反応液中の赤色の固体を濾別し、その固体をクロロホルムに溶かし、メタノール中にて再沈殿を繰り返して、1 . 3 g の下記化学式 ( 5 ) の P P V アルデヒドとスチレンとを有する化合物を得た。

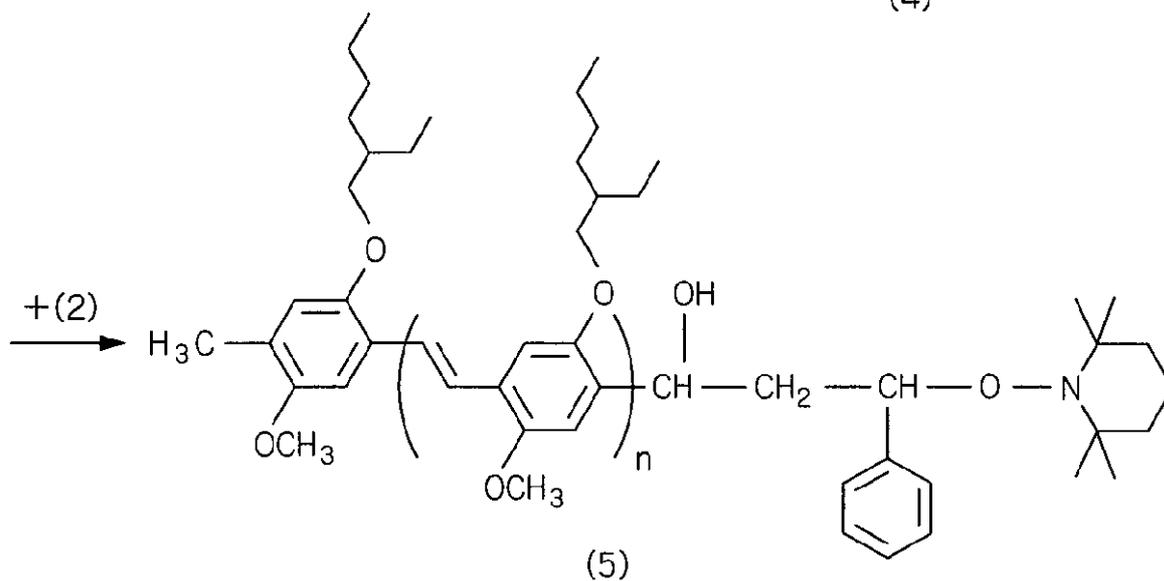
20

## 【0020】

## 【化2】



10



20

30

## 【0021】

なお、化学式(5)のPPVとスチレンとの共重合体についての<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)の測定結果は次の通りである。(ppm) 0.7~1.9(m、aliphatic CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)、2.2(s、aromatic CH<sub>3</sub>)、4.0(s、OCH<sub>2</sub>)、4.6, 4.7(2s, CHOX, X=H, N)、7.1(br s、aromatic CH)、7.4(br s、olefin CH)。

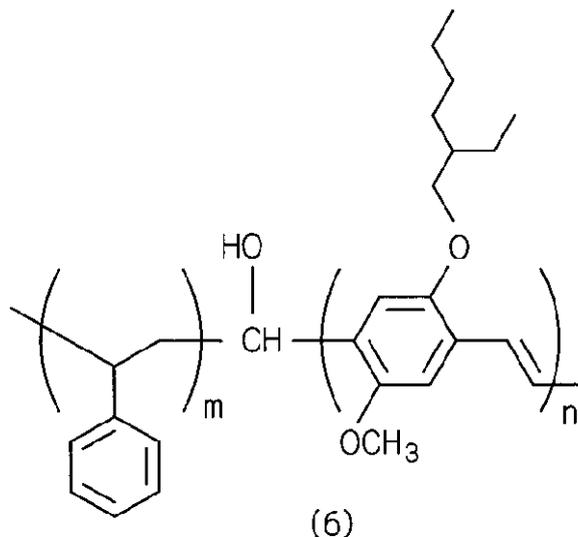
## 【0022】

0.6gの化学式(5)のPPVアルデヒドとスチレンとを有する化合物に、5.5g(53mmol)のスチレン、さらに0.2gの氷酢酸を加え、これを凍結乾燥して脱ガスした後、130℃で90分反応させた。得られた反応物をクロロホルムに溶かし、数回メタノール中で再沈殿を繰り返して、下記化学式(6)のPPVとポリスチレンとの共重合体を得た。このPPVとポリスチレンとの共重合体の数平均分子量M<sub>n</sub>をGPCにより測定したところ11200であった。

40

## 【0023】

## 【化3】



10

## 【0024】

なお、化学式(6)のPPVアルデヒドとポリスチレンとの共重合体についての $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )の測定結果は次の通りである。(ppm) 0.8 (s, aliphatic  $\text{CH}_3$ ), 1.3~1.8 (m, aliphatic  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.2 (br s, aromatic  $\text{CH}_3$ ), 4.0 (br s,  $\text{OCH}_2$ ), 5.1 (s,  $\text{CHOX}$ ,  $\text{X}=\text{H}, \text{N}$ ), 6.5~7.0 (br s, aromatic  $\text{CH}$ ), 7.4 (br s, olefin  $\text{CH}$ )。 20

## 【0025】

以上のようにして合成したPPVとポリスチレンとの共重合体0.5gを100mlのアニソールに溶かし、ダイコータにて10cm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。 30

## 【0026】

(比較例)

下記化学式(7)のポリ(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、ポリスチレン( $M_n=10000$ )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、ポリスチレンのマクロ相分離に由来するダークスポット(径10~20 $\mu\text{m}$ )が面積率12%で生じた。

## 【0027】



---

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

4J026 AB46 AC23 AC26 BA05 BB01 DB05 DB32 GA01 GA08

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	<a href="#">JP2005306916A</a>	公开(公告)日	2005-11-04
申请号	JP2004122189	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 C08F283/00 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C08F283/00 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J026/AB46 4J026/AC23 4J026/AC26 4J026/BA05 4J026/BB01 4J026/DB05 4J026/DB32 4J026/GA01 4J026/GA08 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC27 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/GG07		
代理人(译)	渡边 隆 正和青山 村山彦		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种聚合物EL材料，其改善聚合物EL材料油墨的可转移性并且可以防止在聚合物EL元件中形成不发光部分，并提供防止聚合物EL元件的聚合物EL元件。形成不发光的部分。ŽSOLUTION：这种聚合物EL材料的特征在于是苯乙烯聚合物与EL发光聚合物的共聚物。聚合物EL元件的特征在于具有含有聚合物EL材料的聚合物发光介质层。Ž

