

(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2001 - 303038

(P2001 - 303038A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C O 9 K 11/06	680	C O 9 K 11/06	680 3 K 0 0 7
	620		620
	660		660
H O 5 B 33/10		H O 5 B 33/10	
33/14		33/14	B
		審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 7 数)	

(21)出願番号 特願2000 - 118326(P2000 - 118326)

(22)出願日 平成12年4月19日(2000.4.19)

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 小島 和重

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社
デンソー内

(72)発明者 鈴木 晴視

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社
デンソー内

(74)代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外 2 名)

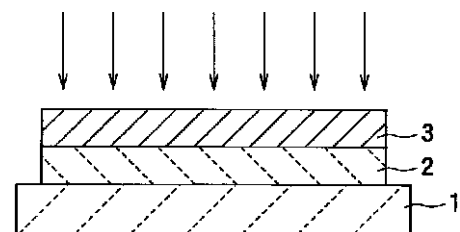
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機 E L 材料、有機 E L 素子及び有機 E L 素子の製造方法

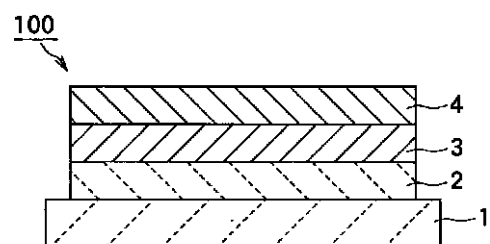
(57)【要約】

【課題】 高温耐久性に優れた有機 E L 素子を提供する。

【解決手段】 電極基板 1 上には、ITO (インジウムチンオキサイド) 等よりなる陽極 2 が形成され、陽極 2 上には、アクリレート基及びメタクリレート基等の紫外線により反応して架橋することの可能な光反応性基を有する有機 E L 材料を用いて構成された有機層 3 が形成され、有機層 3 の上にはアルミニウム等よりなる陰極が形成されている。ここで、有機層 3 の内部には、光反応性基の反応によって架橋構造が形成されている。



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光により反応して架橋することの可能な光反応性基を有することを特徴とする有機 E L 材料。

【請求項 2】 前記光反応性基は、紫外線により反応するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機 E L 材料。

【請求項 3】 前記光反応性基は、アクリレート基及びメタクリレート基の少なくとも一種を含むものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機 E L 材料。

【請求項 4】 前記光反応性基と結合している骨格成分が、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体、銅フタロシアニン、4,4'-ビス(α -ナフチルフェニルアミノ)ピフェニル、及び N,N'-ビス(4-ジフェニルアミノ-4-ピフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジンのうち少なくとも一種を含むものであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の有機 E L 材料。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の有機 E L 材料を用いて構成された有機層を備え、前記有機層の内部には、前記有機 E L 材料中の前記光反応性基の反応によって架橋構造が形成されていることを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 6】 前記有機層は複数層存在しており、前記光反応性基の反応によって前記複数の有機層の一部が相互に架橋し結合されていることを特徴とする請求項 5 に記載の有機 E L 素子。

【請求項 7】 電界を印加することにより発光可能な有機層を備える有機 E L 素子の製造方法において、前記有機層の原料として、光により反応して架橋することの可能な光反応性基を有する有機 E L 材料を用意し、この有機 E L 材料を電極基板上に蒸着した後、光照射を行い、前記光反応性基を反応させることにより、前記有機層を形成することを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 8】 前記有機層は、複数の前記有機 E L 材料を用いて複数の層を積層してなるものであり、前記複数の有機 E L 材料を全て前記電極基板上に蒸着した後、前記光照射を行うことにより、前記積層された複数の有機層を形成することを特徴とする請求項 7 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 9】 前記有機層は複数の前記有機 E L 材料を用いて複数の層を積層してなるものであり、前記複数の有機 E L 材料の各々について、前記電極基板上に蒸着した後、前記光照射を行うことにより、前記積層された複数の有機層を形成することを特徴とする請求項 7 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 10】 前記有機 E L 材料を前記電極基板上に蒸着する工程では、前記有機 E L 材料と光反応開始剤と共蒸着させることを特徴とする請求項 7～9 のいずれか

1 つに記載の有機 E L 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機 E L (エレクトロルミネッセンス)材料、有機 E L 材料を用いた有機 E L 素子及び有機 E L 素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機 E L 素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、この薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光)を利用して発光する素子である。

【0003】有機 E L 素子の特徴は、10V 程度の低電圧で 100～1000 cd/cm² 程度の高輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。一方、有機 E L 素子の問題点は、発光寿命が短く、保存耐久性、信頼性が低いことであり、この原因としては、熱による有機化合物の変化(結晶化、分解等)が挙げられる。

【0004】熱に対して安定で、しかもアモルファス性の高い有機 E L 材料として、有機ポリマーが期待されている。しかし、有機ポリマーは低分子の有機材料と異なり、昇華精製ができないため、不純物が残存するという問題がある。また、蒸着成膜ができないため、有機溶剤に溶解させ、塗布により成膜する必要があり、有機溶剤が残存しやすいという問題がある。

【0005】そのため、有機ポリマーを用いた素子は低分子の有機 E L 材料と比較して、高温での長寿命化が期待されるものの、現状はほぼ同等かそれ以下の寿命しか得られていない。特表平 9-500929 号公報では、有機 E L 材料を重合させながら、成膜する方法が述べられている。しかし、この方法では有機 E L 材料を 900 という高温にさらす必要があるため、分解が起こり易く、また耐久性が向上したという報告はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題に鑑み、高温耐久性に優れた有機 E L 素子及びその製造方法、並びに、そのような有機 E L 素子に用いて好適な有機 E L 材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項 1～請求項 4 の発明は、有機 E L 材料に関するもので、光により反応して架橋することの可能な光反応性基を有することを特徴としている。この有機 E L 材料を、有機 E L 素子の有機層の原料として用いれば、光照射により光反応基を反応させることで、有機層内に化学的な架橋構造を形成することができる。

【0008】そのため、有機 E L 材料が分解するような

10

20

30

40

50

高温を加えることなく、また、塗布による成膜を行うことなく、熱に対して安定なポリマー化した有機層を形成することができる。よって、本発明によれば、高温耐久性に優れた有機EL素子に用いて好適な有機EL材料を提供することができる。

【0009】ここで、光反応性基としては、紫外線により反応するもの（請求項2の発明）、具体的には、アクリレート基及びメタクリレート基の少なくとも一種を含むもの（請求項3の発明）ができる。また、光反応性基と結合している骨格成分としては、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体、銅フタロシアニン、4,4'-ビス（ α -ナフチルフェニルアミノ）ビフェニル、及びN,N'-ビス（4-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル）-N,N'-ジフェニルベンジジンのうち少なくとも一種を含むもの（請求項4の発明）ができる。

【0010】また、請求項5の発明は、請求項1～請求項4に記載の有機EL材料を用いて構成された有機層を備え、該有機層の内部に、有機EL材料中の光反応性基の反応によって架橋構造が形成されていることを特徴とする有機EL素子である。この素子における有機層は、化学的な架橋構造によって、熱的に安定なポリマー化されたものとできるため、高温耐久性に優れた有機EL素子を提供することができる。

【0011】請求項1～請求項4に記載の有機EL材料を用いて有機層を構成した場合、特に、請求項6の発明のように、有機層が複数層存在していると、光反応性基の反応によって複数の有機層の一部が相互に架橋し結合されたもの（請求項7の発明）とすることができる。複数の有機層（正孔及び電子の注入層や輸送層、発光層等）を積層する場合、各層の界面にて架橋による相互作用が形成されるため、各々の有機層の界面剥離を抑制できる。

【0012】また、請求項7以下の発明は有機EL素子の製造方法に関するものであり、有機層の原料として、光により反応して架橋することの可能な光反応性基を有する有機材料を用意し、この有機材料を電極基板上に蒸着した後、光照射を行い、光反応性基を反応させることにより、有機層を形成することを特徴としている。それによれば、高温耐久性に優れた有機EL素子を製造する製造方法を提供することができる。

【0013】ここで、有機層が、積層された複数の層よりなる場合、この積層された複数の有機層を形成するにあたっては、複数の有機EL材料を全て電極基板上に蒸着した後、光照射を行っても良い（請求項8の発明）、複数の有機EL材料の各々について、電極基板上に蒸着した後、光照射を行っても良い（請求項9の発明）。特に、前者方法のようにすれば、各有機層間に化学的な架橋構造を形成することができ、上記請求項6の有機EL素子を適切に製造することができる。

【0014】また、光照射による光反応基の反応を促進

するために、請求項10の製造方法のように、有機EL材料を電極基板上に蒸着する工程において、有機EL材料と光反応開始剤と共蒸着させるようにしても良い。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。図1は、本発明の実施形態に係る有機EL素子100の構成を示す概略断面図であり、

(a)は陰極の成膜前の状態、(b)は有機EL素子100の完成状態を示す。また、図2～図4は、本実施形態及び従来における種々の有機EL材料の化学構造式を示す図である。

【0016】1は、透明なガラス、石英ガラス等よりなる電極基板であり、電極基板1は、その一面上にITO（インジウムチンオキサイド）や酸化インジウム、金、銀等の透明導電膜よりなり、ホール注入電極として機能する陽極2を備えたものである。この陽極2は、スパッタ法や蒸着法等により電極基板1上に成膜される。

【0017】この陽極2上には、発光部を含む有機層3が形成されている。この有機層3は、光により反応して架橋することの可能な光反応性基を有する有機EL材料を用いて形成されている。光反応性基を有する有機材料は、通常の一般的な有機EL材料を骨格として、この骨格に光反応性基を公知の化学反応により結合させることで得ることができる。

【0018】骨格となるものとしては、例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体（以下、Alq3と称す）、銅フタロシアニン（以下、CuPcと称す）、4,4'-ビス（ α -ナフチルフェニルアミノ）ビフェニル（以下、 α NPDと称す）、及びN,N'-ビス（4-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル）-N,N'-ジフェニルベンジジン等が挙げられる。これらのうち、CuPc、Alq3、 α NPDの各骨格については、図2に化学構造式を示した。

【0019】また、光反応性基としては、アクリレート基、メタクリレート基、プロピルアクリレート基、ブチルアクリレート基、スチリル基等が挙げられる。これらの光反応性基は、紫外線照射によって二重結合部分にラジカルが生成する官能基（重合性基）であり、このラジカルによってモノマー分子同士がラジカル重合し、架橋構造が形成された樹脂となる。

【0020】また、光反応性基は、1分子中に2つ以上含まれていることが好ましい。これは、1分子中に2つ以上の光反応性基を有することで、網目状のポリマーが生成し、より分子量の大きな安定なポリマーからなる有機層3が得られるためである。

【0021】このような各骨格と光反応性基とを結合させた本実施形態の有機EL材料としては、例えば、上記のCuPc、Alq3、 α NPD等においてベンゼン環の所定部位に水酸基を導入したものと、アクリレートの塩化物とを反応させることにより作ることができる。

【0022】具体的には、本実施形態の有機EL材料として、上記 α NPDに2つのアクリレート基を導入した化合物（以下、A2- α NPDと称す、図3参照）、上記A1q3に3つのアクリレート基を導入した化合物（以下、A3-A1q3と称す、図4参照）、上記CuPcに2つのアクリレート基を導入した化合物（以下、A2-CuPcと称す、図4参照）等が挙げられる。

【0023】そして、有機層3は、これら本実施形態の有機EL材料を蒸着源として、真空蒸着装置を用いて、電極基板1の一面に蒸着した後、紫外線照射（UV照 10 射）を行い、光反応性基を反応させることにより、形成される（図1（a）参照）。光反応基を反応させることで、内部に化学的な架橋構造が形成され、熱に対して安定なポリマー化した有機層3が形成される。

【0024】また、有機EL素子においては、素子の性能を向上させるために、有機層は一般に、正孔及び電子の注入層や輸送層、発光層等の複数層が積層された構成とする。そこで、有機層3が積層された複数の層よりなる場合、この積層された複数の有機層3を形成するにあたっては、複数の有機EL材料を全て電極基板1上に蒸 20 着した後、UV照射を行う方法でも良いし、1つの有機EL材料毎に、電極基板1上に蒸着した後、光照射を行い、これを各々の有機EL材料毎に繰り返す方法でも良い。

【0025】特に、前者方法のように、全ての層を積層させた後に光照射の方が好ましい。こうすることで、UV照射による光反応性基の反応によって複数の有機層3の一部が相互に架橋し結合されたものとできる。そのため、各層間にて架橋による相互作用が形成され、各々の有機層3の界面剥離を抑制でき、素子の耐久性を向上 30 させることができる。

【0026】こうして、陽極2上に単数若しくは複数の有機層3を形成した後、有機層3上に、マスクを用いた真空蒸着等によって金属（アルミニウム等）等よりなる陰極4が形成される。この陰極4は電子注入電極として機能する。こうして、図1（b）に示す様な有機EL素子100が出来上がる。かかる有機EL素子100は、両極2、4間に所定の直流電圧を印加することにより、両極2、4に挟まれた有機層3を自発光させ、透明な電極基板1の他面側から光が取り出されるようになってい 40 る。

【0027】なお、上記製造方法において、UV照射による光反応基の反応を促進するために、光反応開始剤を適用しても良い。即ち、有機EL材料を電極基板1に一面上に蒸着する工程において、有機EL材料に光反応開始剤を添加したものを蒸着源として、有機EL材料と光反応開始剤とを共蒸着させるようにしても良い。

【0028】ここで、複数の有機EL材料を全て電極基板1上に蒸着した後、UV照射する方法の場合には、個々の有機EL材料について光反応開始材を添加したもの 50

を、全て共蒸着した後、UV照射を行う。一方、複数の有機EL材料の各々について蒸着した後、UV照射する方法の場合には、1つの有機EL材料に光反応開始剤を添加し、これを共蒸着した後、UV照射するというサイクルを各々の有機EL材料毎に繰り返す。

【0029】光反応開始剤としては、360nm以上の長波長UV（紫外線）領域に吸収を有し、ラジカルを生成するものが好ましい。このような光反応開始剤としては、チバスペシャルティケミカルズ（株）製のイルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア907、ダロキュア1173、ダロキュア4265や日本化薬（株）製のカヤキュアDET-S、カヤキュアBDMK（以上、商品名）などを挙げる ことができる。

【0030】これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせで用いられる。短波長側にしか吸収がなく、ラジカルを生成しない光反応開始剤を用いた場合は、UV照射時に有機EL材料を分解する可能性があるために好ましくない。光反応開始剤の添加量は光反応性基を反応させることができる範囲であれば特に限定されない。一般には、蒸着後且つUV照射前の段階において、光反応開始剤が有機EL材料に対して0.1wt%から10wt%の割合で含有された状態となるように添加する。

【0031】以上のように、本実施形態の有機EL材料を有機層3の原料として用いれば、紫外線の光照射により光反応基を反応させることで、有機層3内に化学的な架橋構造を形成することができる。そのため、従来のように、有機EL材料が分解するような高温を加えることなく、また、塗布による成膜を行うことなく、熱に対して安定なポリマー化した有機層3を形成することができ 50 る。

【0032】従って、本実施形態によれば、高温耐久性に優れた有機EL素子に用いて好適な有機EL材料を提供することができる。また、このような有機EL材料を用いて構成された有機層3を備えることにより、高温耐久性に優れた有機EL素子100を提供することができる。また、上記製造方法によれば、高温耐久性に優れた有機EL素子100を製造する製造方法を提供することが 60 できる。

【0033】なお、可能ならば、有機EL材料の光反応性基は、紫外線以外の光（放射線等）で反応させても良い。また、上記図1では、有機層3を挟んで、陽極2を下部電極（基板側電極）、陰極4を上部電極としているが、下部電極を陰極、上部電極を陽極としても良い。この場合、光取り出し方向は上部電極側とすれば良い。

【0034】以下に実施例をあげ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

【実施例】（実施例1）ITOよりなる陽極2が形成さ

れたガラス基板よりなる電極基板 1 上に、次の順序で薄膜を蒸着した。CuPc (ホール注入層) を 200 、A2-NPD (ホール輸送層) を 200 、A3-A1q3 (電子注入及び輸送機能を持つ発光層) を 200 、陰極 4 としてアルミニウムを 150 、真空蒸着により成膜した。このとき、CuPc、A2- α NPD、A3-A1q3 を全て成膜した後に、UV (中心波長 365 nm、強度 100 mW) を 10 秒間照射し、光反応性基としてのアクリレート基を架橋させ、ポリマー化された有機層 3 を形成した。

【0036】陽極 (ITO) 2 と陰極 (Al) 4 との間に、電圧を印加して電流を流した (6 V、6.5 mA/cm²) と、400 cd/m² の輝度で緑色発光が観測された。85 にてこの素子の耐久性を検討したところ、輝度の半減期は 2000 時間であり、高温での耐久性に優れた素子が得られた。

【0037】(比較例 1) A2- α NPD、A3-A1q3 の代わりに、アクリレート基のない α NPD、A1q3 を使用し、UV 照射を行わない他は、実施例 1 と同様にして素子を作製した。この素子に電圧を印加して電

流を流した (7.0 V、6.2 mA/cm²)、400 cd/m² の輝度で緑色発光が観測された。85 にてこの素子の耐久性を検討したところ、輝度の半減期は 700 時間であり、高温での耐久性に劣っていた。

【0038】(実施例 2) 実施例 1 と同様の有機 EL 材料を用いて、同様の膜厚にて有機 EL 素子 100 を作製した。ただし、A2- α NPD を成膜した後に、UV (中心波長 365 nm、強度 100 mW) を 10 秒間照射し、その後、A3-A1q3 膜を成膜し、UV (中心波長 365 nm、強度 100 mW) を 10 秒間照射し、A2- α NPD 膜、A3-A1q3 膜毎に、光反応性基としてのアクリレート基を架橋させ、ポリマー化された有機層 3 を形成した。

10

20

*

*【0039】陽極 (ITO) 2 と陰極 (Al) 4 との間に、電圧を印加して電流を流した (6.3 V、6.5 mA/cm²) と、400 cd/m² の輝度で緑色発光が観測された。85 にてこの素子の耐久性を検討したところ、輝度の半減期は 1800 時間であり、高温での耐久性に優れた素子が得られた。

【0040】(実施例 3) CuPc の代わりに A2-CuPc を用いる他は、実施例 1 と同様の有機材料を用いて、同様の膜厚にて有機 EL 素子 100 を作製した。なお、A2-CuPc、A2- α NPD、A3-A1q3 を全て成膜した後に、UV (中心波長 365 nm、強度 100 mW) を 10 秒間照射し、光反応性基としてのアクリレート基を架橋させ、ポリマー化された有機層 3 を形成した。

【0041】陽極 (ITO) 2 と陰極 (Al) 4 との間に、電圧を印加して電流を流した (5.5 V、6.5 mA/cm²) と、400 cd/m² の輝度で緑色発光が観測された。85 にてこの素子の耐久性を検討したところ、輝度の半減期は 2400 時間であり、高温での耐久性に優れた素子が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施形態に係る有機 EL 素子の構成を示す概略断面図である。

【図 2】CuPc、A1q3、 α NPD の各化学構造を示す図である。

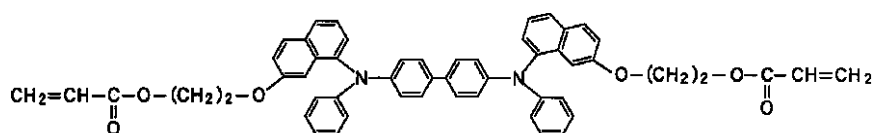
【図 3】本発明の有機 EL 材料としての A2- α NPD の化学構造を示す図である。

【図 4】本発明の有機 EL 材料としての A3-A1q3 及び A2-CuPc の化学構造を示す図である。

【符号の説明】

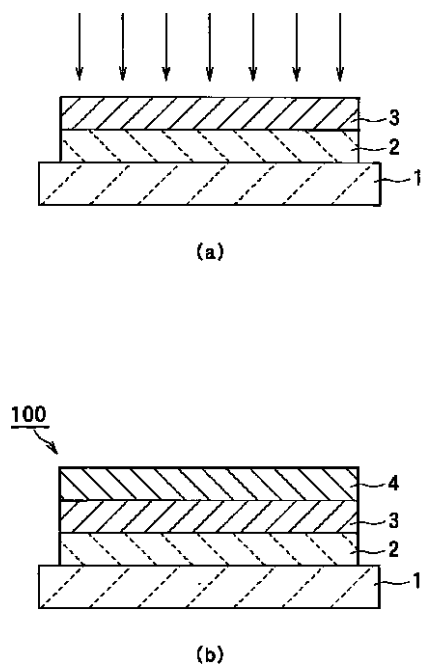
1...電極基板、2...電極基板に備えられた陽極、3...有機層、4...陰極。

【図 3】

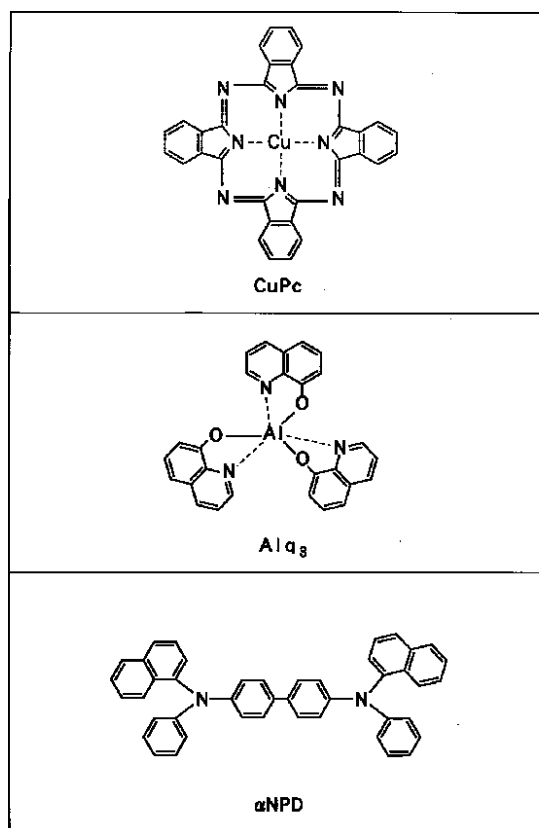


A2- α NPD

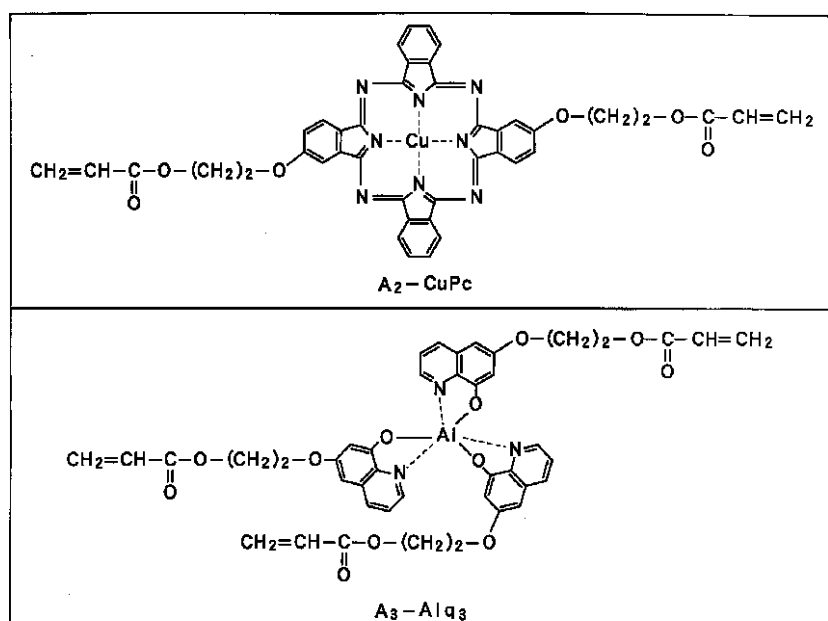
【図1】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 哲弥
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
社デンソー内

F ターム(参考) 3K007 AB14 AB18 CA01 CB01 DA01
DB03 EB00 FA01

专利名称(译)	有机EL材料，有机EL器件和有机EL器件的制造方法		
公开(公告)号	JP2001303038A	公开(公告)日	2001-10-31
申请号	JP2000118326	申请日	2000-04-19
[标]申请(专利权)人(译)	日本电装株式会社		
申请(专利权)人(译)	Denso公司		
[标]发明人	小島和重 鈴木晴視 加藤哲弥		
发明人	小島 和重 鈴木 晴視 加藤 哲弥		
IPC分类号	H05B33/10 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C09K11/06.620 C09K11/06.660 H05B33/10 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC23 3K107/CC24 3K107/DD62 3K107/DD64 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/GG04 3K107/GG28		
其他公开文献	JP3959928B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供高温耐久性优异的有机EL元件。由ITO（铟锡氧化物）等制成的阳极2形成在电极基板1上，并且可以通过与丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团等紫外线反应来使阳极2交联。形成由具有光反应性基团的有机EL材料制成的有机层3，并且在有机层3上形成由铝等制成的阴极。在此，在有机层3的内部，通过光反应性基团的反应形成交联结构。

