

(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2002 - 371125

(P2002 - 371125A)

(43)公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 J 0 3 2
33/22		33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14数)

(21)出願番号 特願2001 - 181000(P2001 - 181000)

(22)出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 西村 貞一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 高橋 賢一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

最終頁に続く

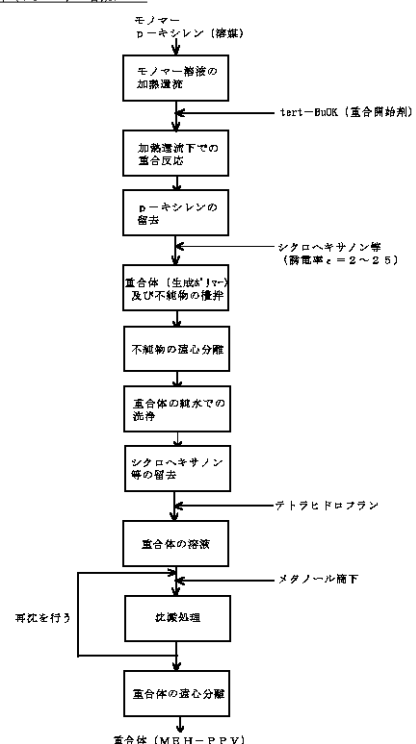
(54)【発明の名称】 重合体の精製若しくは製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】有機電界発光素子に好適なMEH - P P V等の重合体の精製若しくは製造方法の提供。

【解決手段】 MEH - P P V (ポリフェニレン - ビニレン)などの構成モノマーの重合反応後に生じた溶液からキシレンなどの溶媒を留去し、得られた重合体含有の残留物に誘電率 $\epsilon = 2 \sim 25$ のシクロヘキサノンなどの特定の溶媒を混合することによって、この特定の溶媒に重合体の凝集物を十分に溶解させて凝集物をなくすと共に、不純物を水洗等により除去し易くなり、重合体が均一に溶解した溶液を得ることができる。従って、凝集物のない(或いは著しく減少した)重合体の溶液から溶媒を留去して、凝集物のない均質な重合体を得ることができるので、このように十分に精製された重合体を有機電界発光素子の発光材料として使用すると、均一で十分な厚みに発光層を形成することができ、動作時のダークスポットを減少させ、発光効率を向上させることができる。

重合体 (ポリマー) の合成フロー



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合性モノマーの溶液を調製した後に、前記重合性モノマーを重合する工程と、これによって生成した重合体の溶液から溶媒を除去する工程と、前記重合体及び不純物を含む残留物に誘電率 2 ～ 2.5 の溶媒を添加、混合する工程と、しかる後にその溶液から不純物等を除去し、更に溶媒を除去する工程とを有する、重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 2】 得られた前記重合体を更に溶媒に溶解し、この溶液の沈澱処理を経て前記重合体を回収する、請求項 1 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 3】 前記重合性モノマーの溶液を加熱還流した後に、重合開始剤を添加して加熱還流して、前記重合性モノマーを重合し、これによって生成した前記重合体の溶液から溶媒を留去して得られた前記残留物に誘電率 2 ～ 2.5 の前記溶媒を添加して攪拌し、しかる後にその溶液を前記不純物等の分離後に洗浄し、更に溶媒を留去し、これによって得られた前記重合体を溶媒に溶解し、この溶液の沈澱処理後に前記重合体を回収し、更に再沈澱処理後に回収する、請求項 1 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 4】 誘電率 2 ～ 2.5 の前記溶媒として、シクロヘキサノン等のケトン類、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン又はトルエン等のベンゼン誘導体、テトラヒドロフラン等のエーテル類、及びジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を用い、 π 電子共役系の前記重合体を得る、請求項 1 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 5】 前記溶媒による前記重合体の溶液粘度を 1000 cps 以下に調整する、請求項 4 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 6】 前記重合体として、ポリ(フェニレン - ビニレン)又はその誘導体を回収する、請求項 1 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 7】 前記ポリ(フェニレン - ビニレン)誘導体のカリウム含有量を 0.01 重量%以下、塩素含有量を 0.6 重量%以下とする、請求項 6 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 8】 前記重合性モノマーとして塩素含有モノマーを用い、前記重合開始剤としてカリウムアルコキシドを用いる、請求項 6 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 9】 発光領域を含む有機層が基体上に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも一部に用いられる前記重合体を回収する、請求項 1 に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【請求項 10】 前記有機層が、有機ホール輸送層と、必要あれば有機発光層と、有機電子輸送層とがこの順に積層された積層構造からなり、この積層構造のいずれか 1 層を形成するための前記重合体を回収する、請求項 9

に記載した重合体の精製若しくは製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、自発光型の薄型平面ディスプレイ等として好適な有機電界発光素子の発光領域に使用する重合体の精製若しくは製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子(EL)からなるディスプレイパネルは視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。

【0003】近年、有機化合物を構成材料とする電場発光デバイスについて報告がなされた(Applied physics Letters 51 p.913(1987))。この報告では、C. W. Tangらは有機発光層及び電荷輸送層を積層した構造の電場発光デバイスを開示している。

【0004】そして、発光材料として高い発光効率と電子輸送性を合わせ持つトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(以下、Alq₃と称す)を用いて、優れた電場発光デバイスを得ている。また、有機発光層を形成するAlq₃にクマリン誘導体やDCM1(Eastman Chemicals)等の蛍光色素をドープした素子を作製し、色素の適切な選択により発光色が変わることを報告するとともに、発光効率も非ドープに比べ、上昇することを開示している(Journal of Applied Physics, 65, p.3610(1989))。

【0005】この研究に続いて、多くの研究開発がなされ、新しい機能材料として、蛍光発光性のキレート金属錯体や電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子が開発されるとともに、カラー化に向けての種々の検討がなされている。

【0006】図9に、従来の有機電界発光素子の一例を示す。

【0007】この有機電界発光素子10Aは、透明ガラス基板6上に、ITO(Indium TinOxide)透明電極5、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2及び陰極1を、例えば、真空蒸着法で順次成膜したものである。

【0008】この有機電界発光素子10において、陽極であるITO透明電極5と陰極1との間に直流電圧8を印加すると、ITO透明電極5から注入されたキャリアとしてのホール(正孔)がホール輸送層4を経て、一方、陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て夫々移動し、発光層3において、それら電子 - 正孔対の再結合が生じ、そこから所定波長の発光9が生じて、それを透明ガラス基板6の側から観察できる。

【0009】図10に、従来の別の有機電界発光素子10Bを示すが、この有機電界発光素子では、電子輸送層2が発光層を兼ねている。

【0010】このような有機EL素子10Bの層構造として、ホール輸送層4の材料にポリ(3,4)-エチレ

ンジオキシチオフェン(PEDOT)を用い、電子輸送層3にポリ(フェニレン-ビニレン)(MEH-PPV)を用い、この上には電子の注入性を高めるCa層及びAl電極からなる陰極1が設けられている。

【0011】図11に、図10の有機電界発光素子10Bを用いた平面ディスプレイの構成例を示す。

【0012】図示の如く、電子輸送層2とホール輸送層4とからなる有機積層構造が、陰極1と陽極5の間に配される。陰極1及び陽極5は、互いに交差するストライプ状に設けられ、夫々、輝度信号回路34及びシフトレジスタ内蔵の制御回路35により選択されて信号電圧が印加される。これにより、選択された陰極1及び陽極5が交差する位置(画素)の有機積層構造が発光する。

【0013】こうした有機電界発光素子の電子輸送性発光材料として上記したMEH-PPVが好適であるが、これは図12に示すフローに沿って製造されている。

【0014】まず、モノマーを無水p-キシレン(誘電率1.05)に溶解させ、溶液を昇温して加熱還流する。所定温度に達した段階で、重合開始剤であるtert-BuOKを滴下し、滴下終了後、温度を上昇させ、再び加熱還流を行う。

【0015】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、n-キシレンとテトラヒドロフラン(THF)を添加し、室温で攪拌して、不純物を溶解させる。攪拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物(若干ゲル化したもの、未反応モノマー)等を取り除き、溶液を分液ロートに入れ、純水で洗浄する。

【0016】純水でイオンを洗浄除去後、溶媒(キシレン、純水)を留去し、生成したポリマーをテトラヒドロフランに溶解する。

【0017】溶解後、メタノールを滴下して、沈澱処理を行う。この沈澱処理終了後、遠心分離機を用いてポリマーを回収した後、再沈を行う。2回目の沈澱処理(再沈)を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去する。浮遊物を除去した後、メタノールを滴下して、再沈を行う。

【0018】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させる。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来のディスプレイでは、発光スペクトルの半値幅が広く、人の目に明るく感じられる半値幅の狭い高効率な発光が得られないので、色コントラストが良く、高効率のカラー発光ディスプレイを得ることが課題となっている。

【0020】また、特開平7-114350号公報に示されたディスプレイでは、ガラス基板の積層は厚みが増し、高い解像度が得られない上、壊れやすく、歩留まりが低いという問題があり、特開平11-17894号公

報においては、フレキシブルで薄型構成が可能な新規な構成の基板材料を積層してカラー化素子を構成し、薄型、大画面が可能でかつ製造が容易な電場発光ディスプレイパネルが開示されたが、なお改良の余地が多い。

【0021】そして、上記した電子輸送性発光材料としてのMEH-PPVの製造において、その合成後の精製段階でポリマーの凝集物が生じ、これがデバイスの駆動時におけるダークスポットとなり、発光効率を劣化させることが判明した。又、凝集物の存在によってMEH-PPV発光層の塗布形成を均一にできず、膜厚も十分とはなり難いことも、発光効率の低下を一層助長する。

【0022】そこで本発明の目的は、発光性能が優れ、この発光を高効率で利用可能な有機電界発光素子に好適なMEH-PPV等の重合体を製造する際、その合成後の精製段階でポリマーの凝集をなくし、デバイス動作時におけるダークスポットを減少させて発光効率を向上させることのできる重合体の精製若しくは製造方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、重合性モノマー(例えばMEH-PPVの構成モノマー)の溶液を調製した後に、前記重合性モノマーを重合する工程と、これによって生成した重合体の溶液から溶媒(例えばp-キシレン)を除去する工程と、前記重合体及び不純物(凝集物など)を含む残留物に誘電率 $\epsilon = 2 \sim 25$ の溶媒(例えば $\epsilon = 18.2$ のシクロヘキサノン)を添加、混合する工程と、しかる後にその溶液から不純物等(若干ゲル化したものや、未反応モノマー等)を除去し、更に望ましくは、純水で洗浄後にシクロヘキサノン等の溶媒を除去する工程とを有する、重合体の精製若しくは製造方法(以下、本発明の方法と称す。)に係るものである。

【0024】本発明の方法によれば、目的とする重合体を合成する重合工程において、重合反応後に生じた溶液から溶媒を除去し、得られた重合体含有の残留物に誘電率 $\epsilon = 2 \sim 25$ の特定の溶媒を混合しているので、この特定の溶媒に重合体の凝集物を十分に溶解させて凝集物をなくすと共に、凝集状態ならば凝集物中に取り込まれてしまう不純物を水洗等により除去し易くなり、重合体が均一に溶解した溶液を得ることができる。従って、凝集物のない(或いは著しく減少した：以下、同様)重合体の溶液から溶媒を除去して、凝集物のない均質な重合体を得ることができるので、このように十分に精製された重合体を有機電界発光素子の発光材料として使用すると、均一で十分な厚みに発光層を形成することができ、動作時のダークスポットを減少させ、発光効率を向上させることができる。

【0025】このような顕著な効果を得る上で、合成された重合体の精製に用いる上記特定の溶媒の誘電率 ϵ は2以上、25以下でなければならない。即ち、 ϵ が2未

満では凝集物の溶解能力が乏しくて発光効率が著しく劣化し、また、25を超えても発光効率がかなり劣化する。この誘電率は、発光効率をより高くするためには、3~22が望ましく、5~20が更に望ましく、12~19（特に18前後）が最も望ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、重合体の精製に用いる上記の特定の溶媒として、シクロヘキサノン（ $\epsilon = 18.2$ ）等のケトン類、クロロベンゼン（ $\epsilon = 5.6$ ）、1,2-ジクロロベンゼン（ $\epsilon = 2.8$ ）又はトルエン（ $\epsilon = 2.4$ ）等のベンゼン誘導体、テトラヒドロフラン（ $\epsilon = 7.58$ ）等のエーテル類、及びジクロロメタン（ $\epsilon = 8.93$ ）等のハロゲン化炭化水素類からなる群より選ばれた少なくとも1種を用いることができる。又、重合体として、 π 電子共役系のPPV（ポリフェニレン-ビニレン）、MEH-PPV等のPPV誘導体等であって、有機溶媒に可溶性である重合体を得るのがよい。

【0027】これらの溶媒による重合体の溶液粘度は1000cps以下に調整するのがよく、重合体がPPV誘導体のときはそのカリウム含有量を0.01重量%以下、塩素含有量を0.6重量%以下に精製するのがよい。

【0028】本発明の方法においては、合成された前記重合体に対して上記の特定の溶媒を添加、混合して凝集物のない重合体溶液を得、この重合体溶液から不純物等を遠心分離、更には水洗等により除去した後、溶媒を除去し、これにより得られた高精製の重合体を溶媒（例えばテトラヒドロフラン）に溶解し、この溶液の沈澱処理（例えばメタノールの滴下による再沈処理）を経て前記重合体を回収するのがよい。

【0029】具体的には、MEH-PPVの構成モノマー等の塩素含有モノマーからなる前記重合性モノマーの例えばp-キシレン溶液を加熱還流した後に、tert-BuOK等のカリウムアルコキシドからなる重合開始剤を添加して加熱還流し、前記重合性モノマーを重合し、これによって生成した前記重合体の溶液から溶媒を留去して得られた前記残留物に誘電率2~25の前記溶媒を添加して攪拌し、しかる後にその溶液を前記不純物等の遠心分離後に洗浄し、更に溶媒を留去し、これによって得られた前記重合体を溶媒（例えばテトラヒドロフラン）に溶解し、この溶液の沈澱処理（更には遠心分離）によって前記重合体を回収し、更にメタノール等による再沈処理（更には遠心分離）によって回収するのがよい。

【0030】また、本発明は、発光領域を含む有機層が基体上に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも一部に用いられる前記重合体を回収するのがよい。この場合、前記有機層が、有機ホール輸送層と、必要あれば有機発光層と、有機電子輸送層と

がこの順に積層された積層構造からなり、この積層構造のいずれか1層を形成するための前記重合体を回収することができる。

【0031】次に、本発明の好ましい実施の形態を図面参照下に具体的に説明する。

【0032】図1には、有機電界発光素子の電子輸送性発光材料として好適なMEH-PPV（ポリフェニレン-ビニレン）の製造プロセスフローを示す。

【0033】まず、図2に示す如き重合性モノマーを無水p-キシレンに溶解させ、溶液を昇温して加熱還流する。所定温度に達した段階で、重合開始剤であるtert-BuOKを滴下し、滴下終了後、温度を上昇させ、再び加熱還流を行う。

【0034】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、p-キシレンを留去し、残った合成物（重合物）及び不純物に、シクロヘキサノン（ $\epsilon = 18.2$ ）、クロロベンゼン（ $\epsilon = 5.6$ ）、1,2-ジクロロベンゼン（ $\epsilon = 2.8$ ）、トルエン（ $\epsilon = 2.4$ ）等の誘電率2~25の溶媒のいずれかとテトラヒドロフラン（ $\epsilon = 7.58$ ）を添加、混合し、室温で攪拌する。

【0035】攪拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物（若干ゲル化したもの、未反応モノマー）等を取り除いた後、溶液を分液ロートに入れ、純水で洗浄する。

【0036】純水でイオンを洗浄除去後、溶媒（シクロヘキサノン等、純水）を留去し、生成したポリマーをテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。

【0037】溶解後、メタノールを滴下して、沈澱処理を行う。この沈澱処理終了後、遠心分離機を用いてポリマーを回収した後、再沈を行う。2回目の沈澱処理（再沈）を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去する。浮遊物を除去した後、メタノールを滴下して、再沈を行う。

【0038】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させる。

【0039】図2には、上記したプロセスによりMEH-PPVを合成するメカニズムを示すが、塩素含有モノマーが塩素原子の位置で縮合して鎖状に結合したポリマー（但し、重量平均分子量=100,000~1,500,000）となる。

【0040】図3には、本実施の形態による有機電界発光素子の作製プロセスを例示し、また図5には、その素子の一例を示す。

【0041】まず、疎水性表面を有する透明基板は、基板洗浄工程A₁において、フィッシャー（Fisher）社製の洗剤を用いて超音波洗浄した後、超純水で数回洗浄し、2回超音波洗浄を行う。その後、アセトン及びイソプロピルアルコールで洗浄後、クリーンオープンで乾燥させ、更に、紫外線-オゾン（UV-ozone）を照射した後にITO透明電極を真空蒸着及びパタ

ーニングによって形成する。

【0042】処理槽18A内においては、大気状態で塗布条件をコントロールして、図4に示すホール輸送性のPEDOT（ポリ（3，4）-エチレンジオキシチオフェン）水溶液のスピンコートA₂を行い、これをホットプレート上に載せて焼成A₃を行う。焼成は、大気状態又は減圧状態の処理槽18A内において、焼成温度又は減圧度をコントロールする。

【0043】処理槽18B内においては、大気状態で塗布条件をコントロールして、上記の合成した電子輸送性ポリマーであるMEH-PPV（ポリフェニレン-ビニレン）溶液のスピンコートA₄を行う。そして、これをホットプレート上に載せて焼成A₅を行う。焼成は、大気状態又は減圧状態の処理槽18B内において、焼成温度又は減圧度をコントロールする。

【0044】上記の工程終了後、Ca、Alの真空蒸着A₆を行って、陰極としての金属電極を形成する。

【0045】こうして図5に示す構造の有機電界発光素子を作製するが、ITO電極15を設けたガラス基板16上にホール輸送層14をPEDOTによって形成し、この上に電子輸送性発光層13をMEH-PPVによって形成し、この上には電子の注入性を高めるCa層12をAl電極11との間に設ける。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に説明する。

【0047】比較例1

まず、比較のために、従来のMEH-PPVの合成を次のようにして行った。

【0048】モノマー5.0gを無水p-キシレン（誘導率1.05）250mlに溶解させ、溶液の温度が105℃になるまで、加熱還流した。105℃に達した段階で、開始剤であるtert-BuOK50ml（モノマー：開始剤=1：5）を勢よく滴下した。滴下終了後、温度を114℃まで上昇させ、再び2時間加熱還流を行った。

【0049】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、n-キシレン500mlとテトラヒドロフラン50mlを添加し、12時間室温で攪拌した。攪拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物（若干ゲル化したもの、未反応モノマー）等を取り除き、溶液を分液ロートに入れ、純水で10回洗浄した。

【0050】純水で洗浄後、溶媒（キシレン、純水）を留去し、生成したポリマーをテトラヒドロフラン200mlに溶解した。

【0051】溶解後、メタノール100mlを滴下して、沈澱処理を行った。この処理終了後、遠心分離機を

用いてポリマーを回収した後、再沈を行った。この再沈を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去した。浮遊物を除去した後、メタノール100mlを滴下して、再沈を行った。

【0052】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させた（2日間）。

【0053】実施例1～4

次に、本発明に基づく実施例1～4によるMEH-PPVの合成を次のようにして行った。

【0054】モノマー5.0gを無水p-キシレン250mlに溶解させ、溶液の温度が105℃になるまで、加熱還流した。105℃に達した段階で、開始剤であるtert-BuOK50ml（モノマー：開始剤=1：5）を勢よく滴下した。滴下終了後、温度を114℃まで上昇させ、再び2時間加熱還流を行った。

【0055】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、p-キシレンを留去し、残った合成物（混合物）及び不純物に、シクロヘキサノン（ε=18.2）、クロロベンゼン（ε=5.6）、1,2-ジクロロベンゼン（ε=2.8）、トルエン（ε=2.4）のいずれか500mlとテトラヒドロフラン（ε=7.58）50mlを添加、混合し、12時間室温で攪拌した。

【0056】攪拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物（若干ゲル化したもの、未反応モノマー）等を取り除いた後、溶液を分液ロートに入れ、純水で10回洗浄した。

【0057】純水で洗浄後、溶媒（シクロヘキサノン等、純水）を留去し、生成したポリマーをテトラヒドロフラン200mlに溶解した。

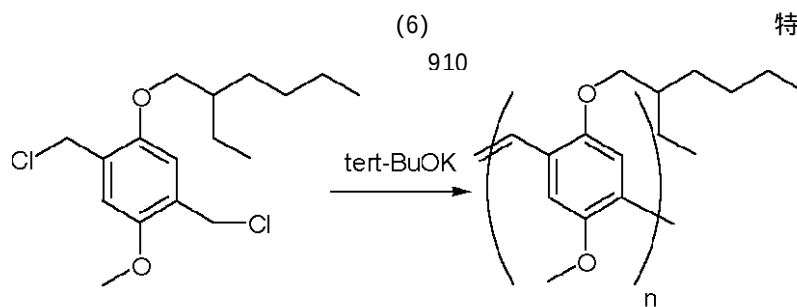
【0058】溶解後、メタノール100mlを滴下して、沈澱処理を行った。この処理終了後、遠心分離機を用いてポリマーを回収した後、再沈を行った。この再沈を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去した。浮遊物を除去した後、メタノール100mlを滴下して、再沈を行った。

【0059】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させた（2日間）。

【0060】以下の各合成方法で得られたポリマーは、次の通りであった。

【0061】

【化1】



Poly[2-(2-ethylhexyl-oxy)-5-methoxy-
p-phenylenevinylene]
(=OC₁C₈-PPV=MEH-PPV)

【0062】＜有機電界発光素子の作製＞

1. UV - オゾン照射してITOコーティングしたガラス基板上にPEDOT (Poly(3,4)-ethylenedioxythiophene) を600rpm、2sec、及び3000rpm、58secでスピコートした。
2. スピコート終了後、120℃で2時間焼成した。
3. 次に、上記のようにして合成したポリマー (MEH-PPV) の無水p-キシレン溶液 (濃度0.7重量%) をPEDOT同様、600rpm、2sec及び2000rpm、58secでスピコートした。
4. スピコート終了後、70℃で2時間焼成した。
5. 焼成終了後、Caを500nm厚に、Alを1000nm^{*}厚に真空蒸着した。

* 厚に真空蒸着した。

【0063】こうして、比較例1及び実施例1～4による図5に示した如き有機電界発光素子をそれぞれ作製した (なお、上記の3～5の工程はグローブボックス内で実施した)。

【0064】＜発光効率の測定＞これらの有機電界発光素子について、それぞれの発光効率をTOPCOM社製のBM5A輝度計を用いて測定し、その測定結果を下記表-1に示す。

10 【0065】

【表1】表-1

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
溶媒	キシレン ($\epsilon = 1.05$)	シクロヘキサノン ($\epsilon = 18.2$)	クロロベンゼン ($\epsilon = 5.6$)	1,2-ジクロロベンゼン ($\epsilon = 2.8$)	トルエン ($\epsilon = 2.4$)
発光効率 (cd/A)	2.0	3.6	3.4	3.3	3.1

【0066】この結果から、本発明に基づいて誘電率 $\epsilon = 2 \sim 2.5$ の範囲にある溶媒を用いて精製したポリマーは、有機電界発光素子の発光材料として成膜した場合、ダークスポットの大幅な減少により発光効率が明らかに向上することが分った。

【0067】そして、誘電率を種々変えた溶媒を用いて得られたポリマーを用いた場合の有機電界発光素子の発光効率を図6にグラフ化して示す。

【0068】これによれば、誘電率が2未満の場合、及び2.5を超える場合、発光効率が著しく劣化するため、溶媒の誘電率は2以上、2.5以下でなければならないことが分る。この誘電率は、発光効率をより高くするためには、3～2.2が望ましく、5～2.0が更に望ましく、1.2～1.9 (特に1.8前後) が最も望ましいことも分る。

【0069】比較例2

比較例2によるポリマー (OC₁C₁₀-PPV) の合成を次のようにして行った。

【0070】モノマー5.0gを無水1,4-ジオキサン250mlに溶解させ、溶液の温度が90℃になるまで、加熱還流した。90℃に達した段階で、開始剤であ

るtert-BuOK50ml (モノマー：開始剤 = 1:5) を勢いよく滴下した。滴下終了後、温度を96℃まで上昇させ、再び2時間加熱還流を行った。

【0071】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、n-1,4-ジオキサン500mlを添加、混合し、12時間室温で攪拌した。攪拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物 (若干ゲル化したもの、未反応モノマー) 等を取り除いた後、溶液を分液ロートに入れ、純水で10回洗浄した。

【0072】純水で洗浄後、溶媒 (1,4-ジオキサン、純水) を留去し、生成したポリマーをテトラヒドロフラン200mlに溶解した。

【0073】溶解後、メタノール100mlを滴下して、沈澱処理を行った。この処理終了後、遠心分離機を用いてポリマーを回収した後、再沈を行った。この再沈を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去した。浮遊物を除去した後、メタノール100mlを滴下して、再沈を行った。

【0074】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させた (2日

間)。

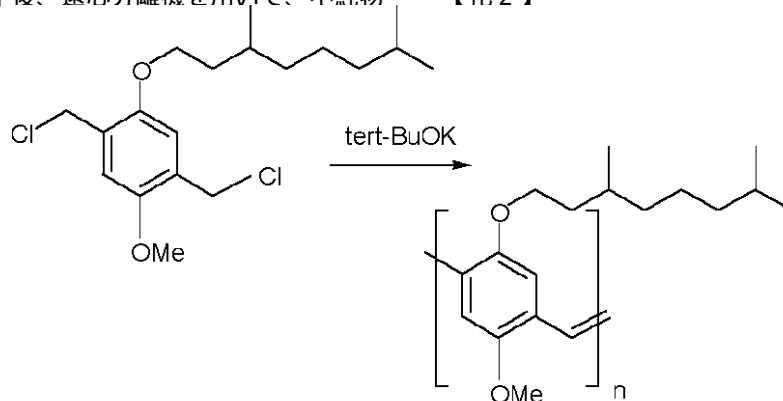
【0075】実施例5～8

次に、本発明に基づく実施例5～8によるポリマー(OC₁C₁₀-PPV)の合成を次のようにして行った。

【0076】モノマー5.0gを無水1,4-ジオキサン250mlに溶解させ、溶液の温度が90になるまで、加熱還流した。90に達した段階で、開始剤であるtert-BuOK50ml(モノマー：開始剤=1：5)を勢いよく滴下した。滴下終了後、温度を96

まで上昇させ、再び2時間加熱還流を行った。
【0077】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、1,4-ジオキサンを留去し、残った合成物(重合物)及び不純物に、シクロヘキサノン($\epsilon=18.2$)、クロロベンゼン($\epsilon=5.6$)、1,2-ジクロロベンゼン($\epsilon=2.8$)、トルエン($\epsilon=2.4$)のいずれか500mlとテトラヒドロフラン($\epsilon=7.58$)50mlを添加、混合し、12時間室温で撹拌した。

【0078】撹拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物*



Poly[2-(3,7-dimethyloctyl-oxy)-5-methoxy-p-phenylenevinylene](=OC₁C₁₀-PPV)

【0084】そして、上記したと同様に、各例の有機電界発光素子を作製し、それぞれの発光効率を測定し、その結果を下記表-2に示す。

	比較例2	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
溶媒	無水-ジオキサン ($\epsilon=1.02$)	シクロヘキサノン ($\epsilon=18.2$)	クロロベンゼン ($\epsilon=5.6$)	1,2-ジクロロベンゼン ($\epsilon=2.8$)	トルエン ($\epsilon=2.4$)
発光効率 (cd/A)	2.1	3.2	3.0	2.8	2.4

【0086】この結果から、本発明に基づいて誘電率 $\epsilon=2\sim25$ の範囲にある溶媒を用いて精製したポリマーは、有機電界発光素子の発光材料として成膜した場合、ダークスポットの大幅な減少により発光効率が明らかに向上することが分った。

【0087】そして、誘電率を種々変えた溶媒を用いて得られたポリマーを用いた場合の有機電界発光素子の発光効率を図7にグラフ化して示す。

* (若干ゲル化したもの、未反応モノマー)等を取り除き、溶液を分液ロートに入れ、純水で10回洗浄した。

【0079】純水で洗浄後、溶媒(シクロヘキサノン等、純水)を留去し、生成したポリマーをテトラヒドロフラン200mlに溶解した。

【0080】溶解後、メタノール100mlを滴下して、沈澱処理を行った。この処理終了後、遠心分離機を用いてポリマーを回収した後、再沈を行った。この再沈を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去した。浮遊物を除去した後、メタノール100mlを滴下して、再沈を行った。

【0081】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させた(2日間)。

【0082】以上の各合成方法で得られたポリマーは、次の通りであった。

【0083】

【化2】

【0085】

【表2】表-2

【0088】これによれば、誘電率が2未満の場合、及び25を超える場合、発光効率が著しく劣化するため、溶媒の誘電率は2以上、25以下でなければならないことが分る。この誘電率は、発光効率をより高くするためには、3～22が望ましく、5～20が更に望ましく、12～19(特に18前後)が最も望ましいことも分る。

50 【0089】比較例3

比較例 3 によるポリマー [Poly(1-phenyl phenylenevinylene)] の合成を次のようにして行った。

【0090】モノマー 5.0 g を無水 1,4-ジオキサン 250 ml に溶解させ、溶液の温度が 90 になるまで、加熱還流した。90 に達した段階で、開始剤である *tert*-BuOK 50 ml (モノマー：開始剤 = 1：5) を勢いよく滴下した。滴下終了後、温度を 96 まで上昇させ、再び 2 時間加熱還流を行った。

【0091】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、*n*-1,4-ジオキサン 500 ml を添加、混合し、12 時間室温で攪拌した。攪拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物 (若干ゲル化したもの、未反応モノマー) 等を取り除き、溶液を分液ロートに入れ、純水で 10 回洗浄した。

【0092】純水で洗浄後、溶媒 (1,4-ジオキサン、純水) を除去し、生成したポリマーをテトラヒドロフラン 200 ml に溶解した。

【0093】溶解後、メタノール 100 ml を滴下して、沈澱処理を行った。この処理終了後、遠心分離機を用いてポリマーを回収した後、再沈を行った。この再沈を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去した。浮遊物を除去した後、メタノール 100 ml を滴下して、再沈を行った。

【0094】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させた (2 日間)。

【0095】実施例 9 ~ 12

次に、本発明に基づく実施例 9 ~ 12 によるポリマー [Poly(1-phenyl phenylenevinylene)] の合成を次のようにして行った。

【0096】モノマー 5.0 g を無水 1,4-ジオキサン 250 ml に溶解させ、溶液の温度が 90 になるま*

*で、加熱還流した。90 に達した段階で、開始剤である *tert*-BuOK 50 ml (モノマー：開始剤 = 1：5) を勢いよく滴下した。滴下終了後、温度を 96 まで上昇させ、再び 2 時間加熱還流を行った。

【0097】還流終了後、室温になるまで放置しておき、その後、1,4-ジオキサンを留去し、残った合成物 (重合物) 及び不純物に、シクロヘキサノン ($\epsilon = 18.2$)、クロロベンゼン ($\epsilon = 5.6$)、1,2-ジクロロベンゼン ($\epsilon = 2.8$)、トルエン ($\epsilon = 2.4$) のいずれか 500 ml とテトラヒドロフラン ($\epsilon = 7.58$) 50 ml を添加、混合し、12 時間室温で攪拌した。

【0098】攪拌終了後、遠心分離機を用いて、不純物 (若干ゲル化したもの、未反応モノマー) 等を取り除き、溶液を分液ロートに入れ、純水で 10 回洗浄した。

【0099】純水で洗浄後、溶媒 (シクロヘキサノン等、純水) を除去し、生成したポリマーをテトラヒドロフラン 200 ml に溶解した。

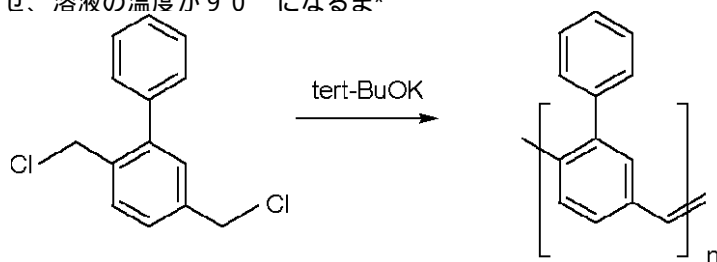
【0100】溶解後、メタノール 100 ml を滴下して、沈澱処理を行った。この処理終了後、遠心分離機を用いてポリマーを回収した後、再沈を行った。この再沈を行う際に、テトラヒドロフランに溶解後、溶液が懸濁している状態であれば、溶液を遠心分離し、浮遊物を除去した。浮遊物を除去した後、メタノール 100 ml を滴下して、再沈を行った。

【0101】再沈終了後、遠心分離機を用いて回収したポリマーを真空乾燥機を用いて室温で乾燥させた (2 日間)。

【0102】以上の各合成方法で得られたポリマーは、次の通りであった。

【0103】

【化 3】



Poly(1-phenyl phenylenevinylene)

【0104】そして、上記したと同様に、各例の有機電界発光素子を作製し、それぞれの発光効率を測定し、その結果を下記表 - 3 に示す。

【0105】

【表 3】表 - 3

	比較例 3	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
溶媒	無水-ジ'オキサン ($\epsilon = 1.02$)	シクロヘキサノン ($\epsilon = 18.2$)	クロロベンゼン ($\epsilon = 5.6$)	1,2-ジ'クロロベンゼン ($\epsilon = 2.8$)	トルエン ($\epsilon = 2.4$)
発光効率 (cd/A)	2.02	3.11	2.84	2.77	2.86

【0106】この結果から、本発明に基づいて誘電率 $\epsilon = 2 \sim 25$ の範囲にある溶媒を用いて精製したポリマーは、有機電界発光素子の発光材料として成膜した場合、ダークスポットの大幅な減少により発光効率が明らかに向上することが分った。

【0107】そして、誘電率を種々変えた溶媒を用いて得られたポリマーを用いた場合の有機電界発光素子の発光効率を図 8 にグラフ化して示す。

【0108】これによれば、誘電率が 2 未満の場合、及び 25 を超える場合、発光効率が著しく劣化するため、10 溶媒の誘電率は 2 以上、25 以下でなければならないことが分る。この誘電率は発光効率をより高くするためには、3 ~ 22 が望ましく、5 ~ 20 が更に望ましく、12 ~ 19 (特に 18 前後) が最も望ましいことも分る。

【0109】上記した実施の形態及び各実施例は、本発明の技術的思想に基づいて変形可能である。

【0110】例えば、上記の誘電率 2 ~ 25 の溶媒は種々選択可能であり、また上述の重合体は π 電子共役系であれば P PV 又は MEH - P PV 等の P PV 誘導体以外の発光性材料であってよい。

【0111】また、重合体の精製及び製造工程で採用する各処方や使用する物質なども、上述したものに限定されることはない。

【0112】

【発明の作用効果】本発明は上述したように、重合反応後に生じた溶液から溶媒を除去し、得られた重合体含有の残留物に誘電率 $\epsilon = 2 \sim 25$ の特定の溶媒を混合しているので、この特定の溶媒に重合体の凝集物を十分に溶解させて凝集物をなくすと共に、凝集状態ならば凝集物中に取り込まれてしまう不純物を水洗等により除去し易く 30 くなり、重合体が均一に溶解した溶液を得ることができる。従って凝集物のない (或いは著しく減少した) 重合体の溶液から溶媒を除去して、凝集物のない均質な重合体を得ることができるので、このように十分に精製された重合体を有機電界発光素子の発光材料として使用する*

*と、均一で十分な厚みに発光層を形成することができ、動作時のダークスポットを減少させ、発光効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に基づく重合体の製造プロセスフロー図である。

【図 2】同、重合体の合成メカニズムとその分子構造を示す図である。

【図 3】同、重合体を用いた有機電界発光素子の作製フロー図である。

【図 4】同、有機電界発光素子に用いる PEDOT の化学構造を示す図である。

【図 5】同、有機電界発光素子に用いる MEH - P PV の化学構造を示す図である。

【図 6】同、有機電界発光素子に用いる重合体の合成後の精製工程に使用する溶媒の誘電率と発光効率との関係を示すグラフである。

【図 7】同、他の精製工程に使用する溶媒の誘電率と発光効率との関係を示すグラフである。

20 【図 8】同、更に他の精製工程に使用する溶媒の誘電率と発光効率との関係を示すグラフである。

【図 9】有機電界発光素子の一例を示す概略断面図である。

【図 10】有機電界発光素子の他の一例を示す概略断面図である。

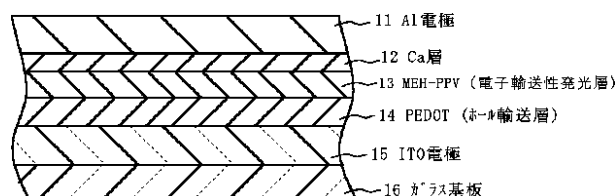
【図 11】有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成例を示す概略図である。

【図 12】有機電界発光素子に用いる重合体の従来の製造プロセスフロー図である。

【符号の説明】

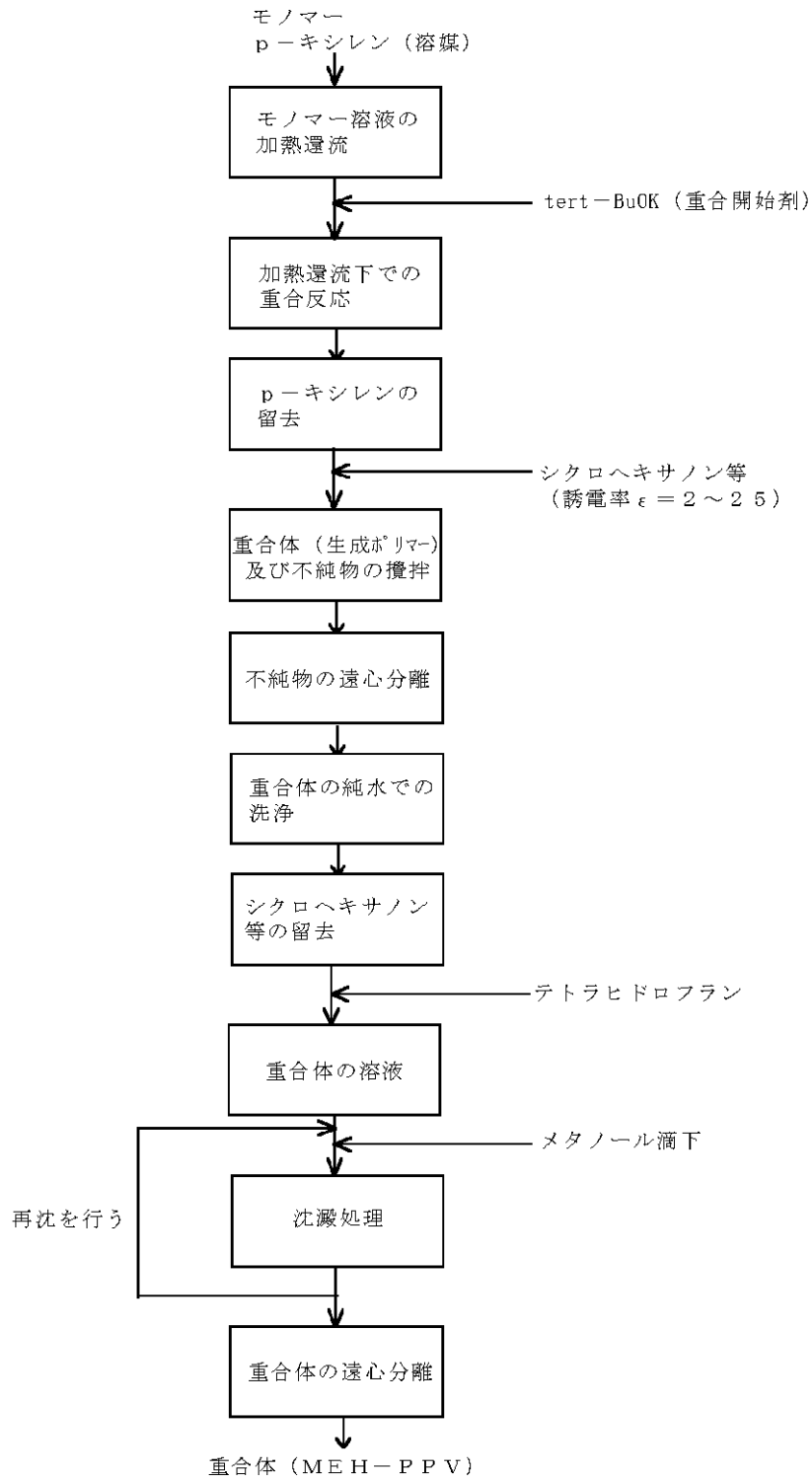
11...Al 電極 (陰極)、12...Ca 層、13...電子輸送性発光層 (MEH - P PV)、14...ホール輸送層 (PEDOT)、15...ITO 電極、16...ガラス基板

【図 5】

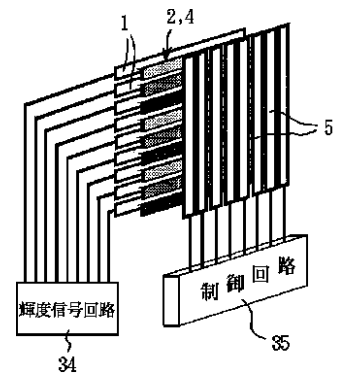


【図1】

重合体（ポリマー）の合成フロー

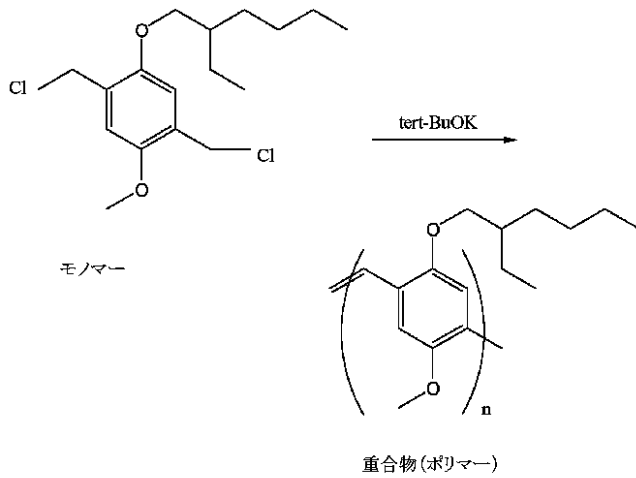


【図11】

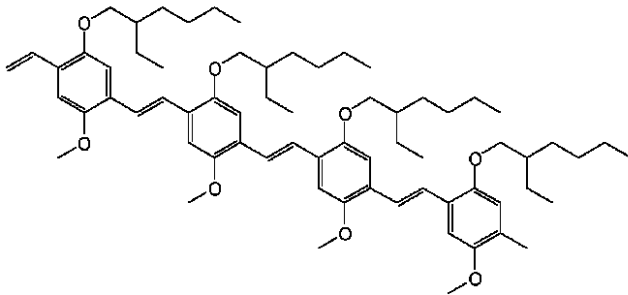


【図2】

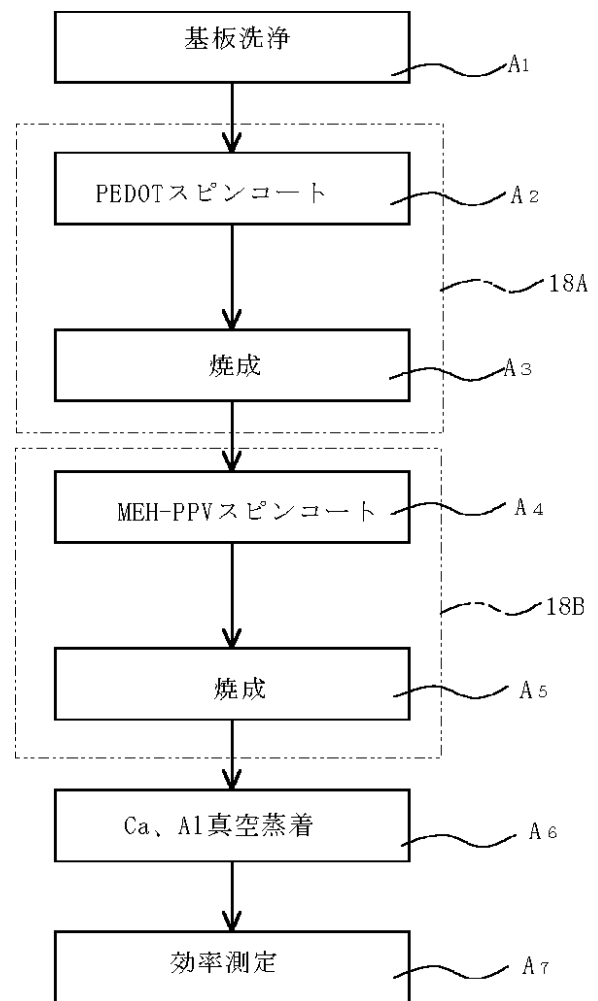
重合体(MEH-PPV)の合成メカニズム:



重合体(MEH-PPV)の分子構造:



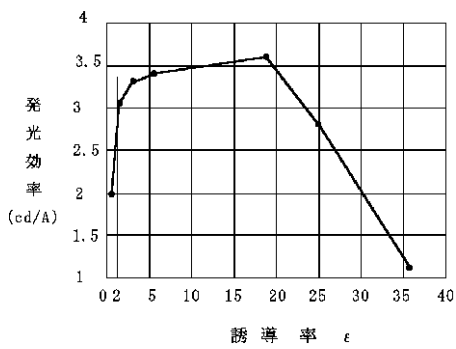
【図3】



【図6】

誘電率による発光効率の変化

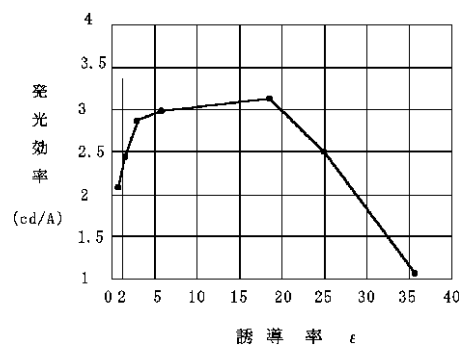
(比較例1、実施例1～4等)



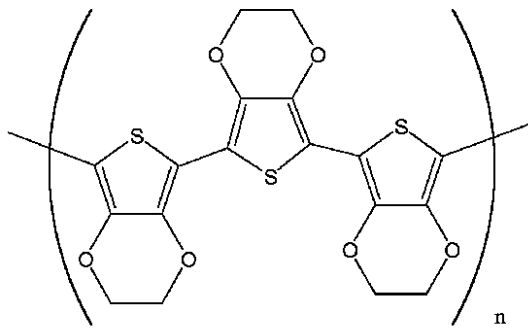
【図7】

誘電率による発光効率の変化

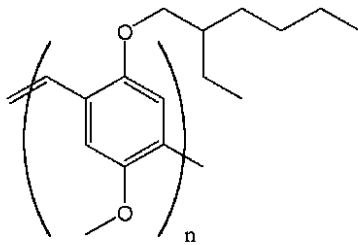
(比較例2、実施例5～8等)



【図4】



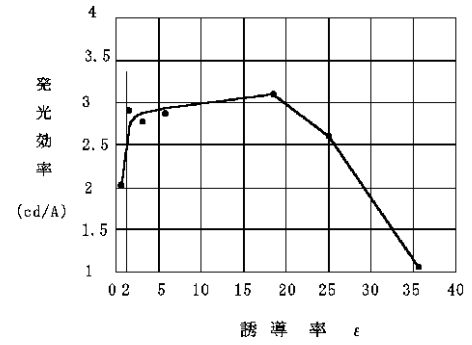
PEDOT:ポリ(3,4)-エチレンジオキシチオフエン
(Poly(3,4)-ethylenedioxythiophene)



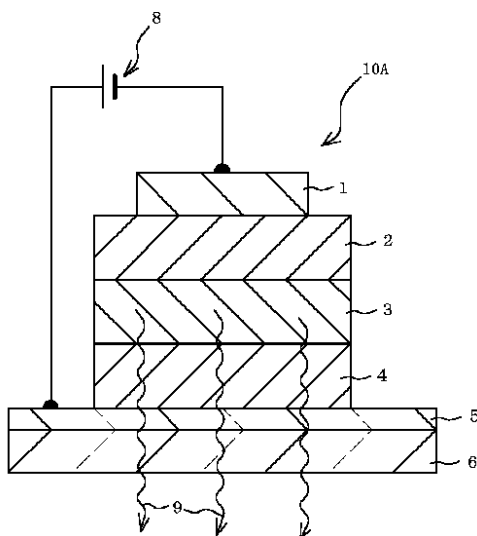
MEH-PPV:ポリ(フェニレンービニレン)
(Poly(phenylene-vinylene))

【図8】

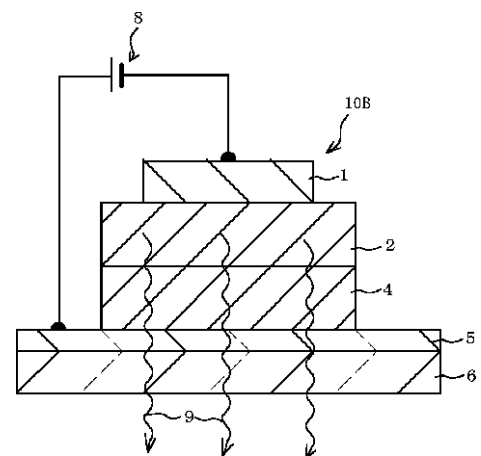
誘電率による発光効率の変化
(比較例3、実施例9～12等)



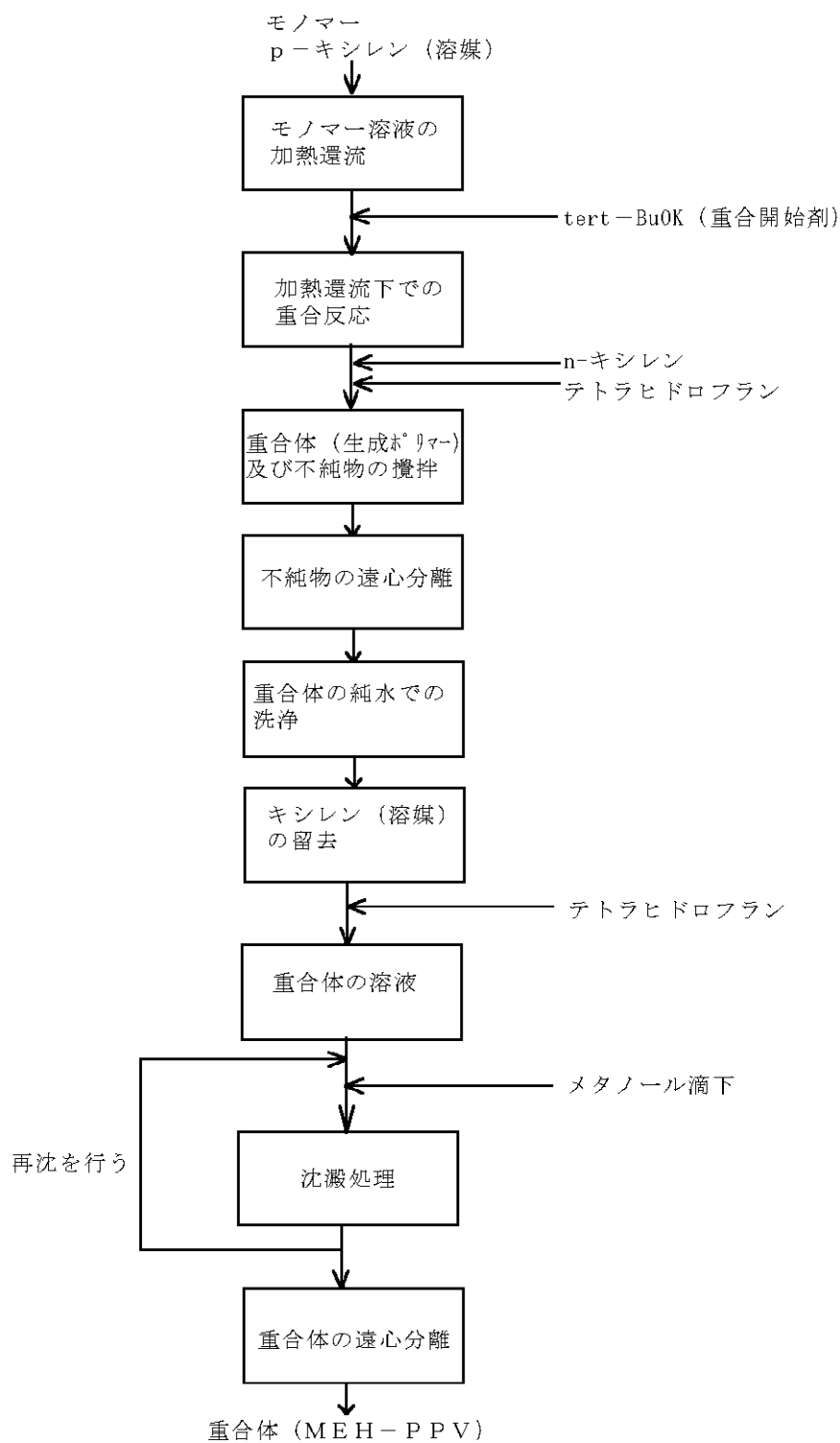
【図9】



【図10】



【図12】

重合体（ポリマー）の合成フロー

【手続補正書】

【提出日】平成13年9月3日(2001.9.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】近年、有機化合物を構成材料とする電場発光デバイスについて報告がなされた(Applied Physics Letters 51 p.913(1987))。この報告では、C. W. Tangらは有機発光層及び電荷輸送層を積層した構造の*

*電場発光デバイスを開示している。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

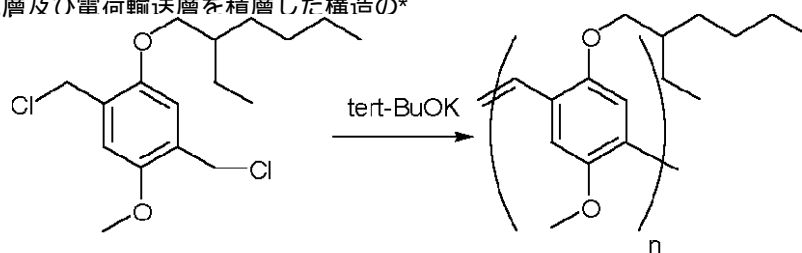
【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】

【化1】



Poly[2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-p-phenylenevinylene]
(=OC₁C₈-PPV=MEH-PPV)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

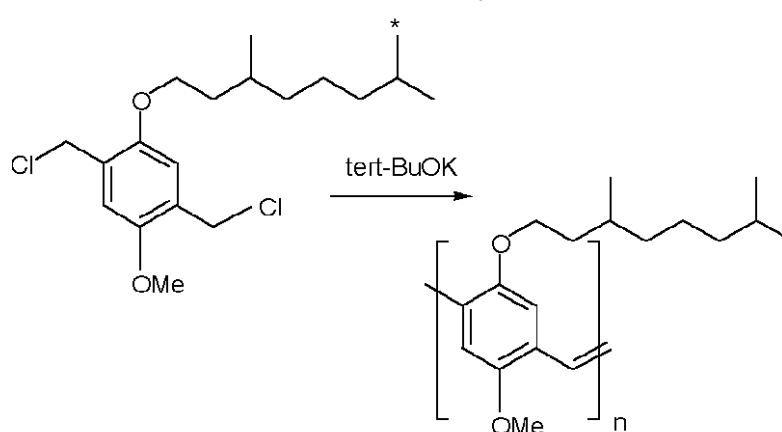
【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

*【補正内容】

【0083】

【化2】



Poly[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-p-phenylenevinylene](=OC₁C₁₀-PPV)

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB17 CA01 CB01
DA00 DA01 DB03 EB00 FA01
FA03
4J032 CA63 CB01 CC05 CD01 CE03
CF05 CG01

专利名称(译)	聚合物的纯化或生产方法		
公开(公告)号	JP2002371125A	公开(公告)日	2002-12-26
申请号	JP2001181000	申请日	2001-06-15
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼公司		
[标]发明人	西村 貞一郎 高橋 賢一		
发明人	西村 貞一郎 高橋 賢一		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/02 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G61/02 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB17 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA03 4J032/CA63 4J032/CB01 4J032/CC05 4J032/CD01 4J032/CE03 4J032/CF05 4J032/CG01 3K007/AB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC27 3K107/DD60 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/FF03 3K107/FF04 3K107/FF14		
代理人(译)	逢坂浩司		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(带更正) 要解决的问题: 提供一种纯化或生产适用于有机电致发光器件的聚合物(例如MEH-PPV)的方法。解决方案: 从诸如MEH-PPV(聚亚苯基-亚乙烯基)之类的单体单体聚合反应后生成的溶液中蒸馏出诸如二甲苯之类的溶剂, 所得含聚合物的残基的介电常数 ϵ 为2至25。通过混合特定溶剂(例如环己酮), 聚合物的聚集体会充分溶解在特定溶剂中以消除聚集体, 并且很容易通过用水洗涤等除去杂质。可以获得溶解的溶液。因此, 可以从没有附聚物的聚合物溶液中蒸馏出溶剂(或显著还原), 从而获得没有附聚物的均质聚合物, 从而获得如此纯化的聚合物。当用作有机电致发光器件的发光材料时, 可以形成具有均匀且足够厚度的发光层, 可以减少操作期间的暗点, 并且可以提高发光效率。

