

(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2004-303471
(P2004-303471A)

(43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14
C08F 12/32
C09K 11/06
// C07C 15/60
C07C 43/215

F 1

H05B 33/14
C08F 12/32
C09K 11/06
C07C 15/60
C07C 43/215

B
680
C07C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁)

テーマコード (参考)

3 K 007
4 H 006
4 J 100

(21) 出願番号
(22) 出願日

特願2003-92275 (P2003-92275)
平成15年3月28日 (2003.3.28)

(71) 出願人 000003067
T D K 株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人 100092657
弁理士 寺崎 史朗
(74) 代理人 100108213
弁理士 阿部 豊隆
(72) 発明者 海老沢 晃
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
イーディーケイ株式会社内
(72) 発明者 神戸 江美子
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
イーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機EL素子及びその製造方法、並びに有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

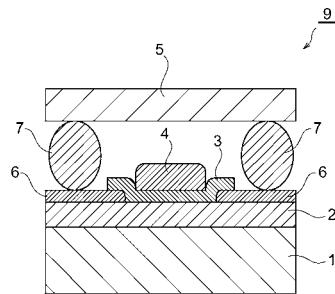
【課題】有機層が本来的に有する特性を損なわずに残留溶媒を低減して有機層と無機層との高い密着性を達成することが達成可能な有機EL素子及びその製造方法、並びに有機ELディスプレイの提供。

【解決手段】基板1、電極層2、有機層3、電極層4を備える有機EL素子9において、有機層3に式(1)を満たすポリマーを含有させる。

20 Y / (X + Y) × 100 70 (1)

[X及びYはそれぞれ、ポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合に関与している原子の数の合計及び 結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。]

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、

前記基板の一側に形成された第1の電極層と、

前記第1の電極層上に形成された有機層と、

前記有機層上に形成された第2の電極層と、

を備え、

前記有機層が下記式(1)で表される条件を満たすポリマーを含有することを特徴とする有機EL素子。

$$20 \quad Y / (X + Y) \times 100 \quad 70 \quad (1)$$

10

[式中、Xはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち結合に関与している原子の数の合計を表し、Yはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。]

【請求項 2】

前記ポリマーのガラス転移温度が90～200であることを特徴とする、請求項1に記載の有機EL素子。

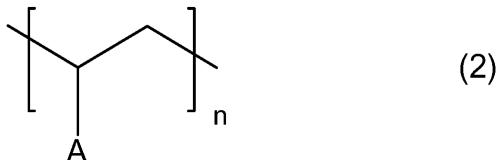
【請求項 3】

前記ポリマーが非共役系ポリマーであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の有機EL素子。

【請求項 4】

前記ポリマーが下記一般式(2)で表される構成単位を有するビニルポリマーであることを特徴とする、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の有機EL素子。

【化1】



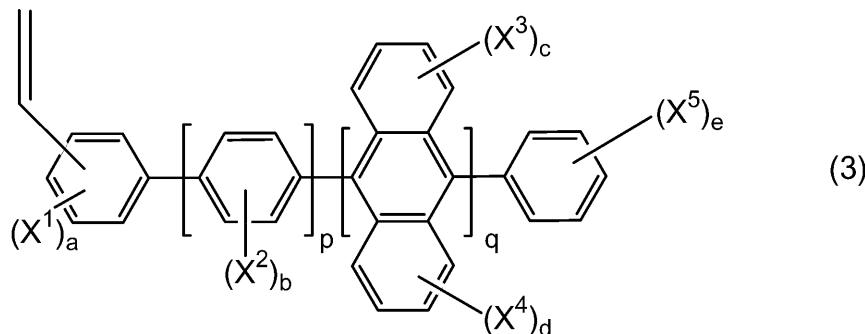
[式中、Aは結合を有する官能基を表し、nは整数を表す。]

30

【請求項 5】

前記ポリマーが下記一般式(3)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるものであることを特徴とする、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の有機EL素子。

【化2】



40

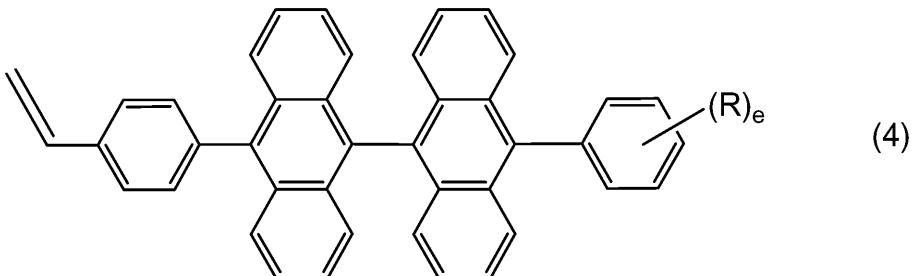
[式中、X¹、X²、X³、X⁴及びX⁵は同一でも異なっていてもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又はアミノ基を表し、a、b、cは及びdはそれぞれ0～4の整数を表し、eは0～5の整数を表し、pは0又は1を表し、qは1～3の整数を表す。]

【請求項 6】

50

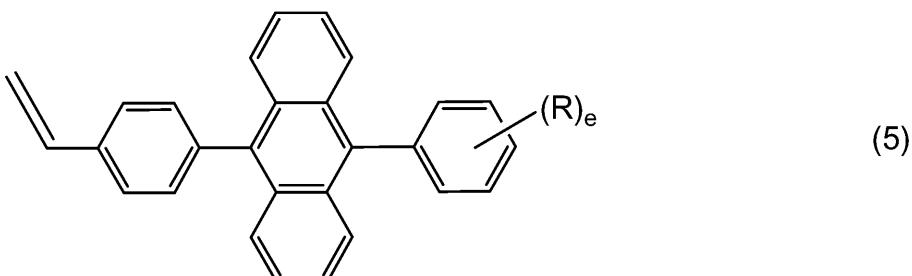
前記ポリマーが下記一般式(4)又は(5)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるものであることを特徴とする、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の有機EL素子。

【化3】



10

【化4】



20

[式中、Rは炭素数1～30のアルキル基又は炭素数1～30のアルコキシ基を表し、eは1～5の整数を表す。]

【請求項7】

基板の一側に第1の電極層を形成する第1の電極層形成工程と、

前記第1の電極層上に下記式(1)で表される条件を満たすポリマー及び所定溶媒を含有する塗布液を塗布し、加熱により前記溶剤を除去して有機層を形成する有機層形成工程と、

前記有機層上に第2の電極層を形成する第2の電極形成工程と、

を含むことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

30

20 $Y / (X + Y) \times 100 = 70$ (1)

[式中、Xはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち結合に関与している原子の数の合計を表し、Yはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。]

【請求項8】

前記有機層形成工程において、前記ポリマーのガラス転移温度以上の温度で前記有機層を加熱することを特徴とする、請求項7に記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項9】

基板、前記基板の一側に形成された第1の電極層、前記第1の電極層上に形成された有機層、及び前記有機層上に形成された第2の電極層で構成される複数の有機EL素子が配列された表示部と、

40

前記第1及び第2の電極に電気的に接続されており該第1及び第2の電極に電圧又は電流を供給する電力供給部と、

前記有機EL素子のそれぞれを点灯又は消灯するスイッチング部と、
を備え、

前記有機層が下記式(1)で表される条件を満たすポリマーを含有することを特徴とする有機EL素子。

20 $Y / (X + Y) \times 100 = 70$ (1)

[式中、Xはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち結合に関与している原子の数の合計を表し、Yはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、

50

酸素原子及び硫黄原子のうち 結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。】

【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EL（エレクトロルミネッセンス、電界発光）素子及びその製造方法、並びに有機ELディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】

有機ELディスプレイなどに用いられる有機EL素子の分野では、真空蒸着法により低分子化合物を用いて有機層を形成する技術（例えば非特許文献1参照）に基づいて各種デバイスが試作され、現在実用化の段階を迎える。

【0003】

その一方で、陽極層と陰極層との間に配置される発光層、キャリア輸送層などの有機層の構成材料として、ポリマー材料を用いた有機EL素子の開発が進められている。このような有機EL素子は、一般的には、共役系ポリマーを用いた共役型のもの（例えば、特許文献1参照）と、非共役系ポリマー中に色素を分散した分子分散型のもの（例えば、非特許文献2、3参照）とに大別される。

【0004】

【特許文献1】

特開平10-92576号公報

20

【非特許文献1】

Applied Physics Letters, vol. 51, pp 913 (1987)

【非特許文献2】

Polymer, vol. 24, pp 748 (1983)

【非特許文献3】

Applied Physics Letters, vol. 75, No. 1, pp 4 (1999)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

有機層の構成材料としてポリマー材料を用いる場合、ポリマー材料及び所定溶剤を含む塗布液を被処理基体に塗布し、乾燥させることで有機層を形成することができる。従って、ポリマー材料を用いた有機EL素子には、低分子有機化合物の蒸着により有機層が形成される有機EL素子と比べて、製造プロセスの簡略化が可能であるという利点がある。しかし、上述のポリマー材料を用いた従来の有機EL素子は、発光効率、耐熱性、寿命などの素子特性の点で必ずしも十分とは言えない。

【0006】

このように素子特性が不十分となる原因の一つとして、塗布液に用いた溶媒が有機層中に残留し、有機層とこの層に隣接配置された無機層（陽極層、陰極層など）との間の密着性が不十分となることが考えられる。かかる残留溶媒の低減には塗布後の有機層の加熱処理が有効であると考えられるが、従来のポリマー材料は耐熱性が不十分であるため、残留溶媒を十分に除去するために有機層を高温に加熱すると、有機層が本来的に有する特性がポリマー材料の分解等により損なわれてしまう。

【0007】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、有機層が本来的に有する特性を損なわずに残留溶媒を低減して有機層と無機層との高い密着性を達成することが達成可能な有機EL素子及びその製造方法、並びに有機ELディスプレイを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

30

40

50

本発明者らは、上記目的を達成するために、先ず、有機層に用いられるポリマー材料の構成原子の種類及びその比率と、有機層の加熱による残留溶媒の低減効果及び有機層／無機層間の密着性向上効果との相関について鋭意検討した。その結果、所定の構成原子の比率が特定条件を満たすポリマー材料を有機層に用いることによって、有機層が本来的に有する特性を維持しつつ、残留溶媒の低減効果及び有機層／無機層間の密着性向上効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の有機EL素子は、基板と、基板の一側に形成された第1の電極層と、第1の電極層上に形成された有機層と、有機層上に形成された第2の電極層と、を備え、有機層が下記式(1)で表される条件を満たすポリマーを含有することを特徴とする。

10

【0010】

$$20 \leq Y / (X + Y) \times 100 \leq 70 \quad (1)$$

[式中、Xはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合に関与している原子の数の合計を表し、Yはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。]

本発明によれば、ポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち

結合に関与している原子の数と 結合にのみ関与している原子の数とが上記式(1)で表される条件を満たすポリマーを有機層に含有せしめることで、加熱により有機層中の残留溶媒を低減する際に、有機層が本来的に有する耐熱性やキャリア輸送性などの特性がポリマーの分解等により損なわれる現象を抑制しつつ、有機層／無機層間の高い密着性を達成することができる。従って本発明により、発光効率、耐熱性、寿命などの素子特性が高水準で達成された有機EL素子が実現可能となる。

20

【0011】

なお、本発明でいう 結合とは、 軌道に属する電子によって形成される結合をいい、ビニル基(-CH=CH₂)などが有する二重結合、並びにベンゼン環、ナフタレン環などが有する共役二重結合を包含する。また、 結合とは、 軌道に属する電子によって形成される結合をいい、 結合のみに関与する原子としては、アルキル基の炭素原子などが挙げられる。

【0012】

また、有機層に隣接配置される無機層は特に制限されない。また、有機層は発光層のみからなる単一構造のものであってもよく、あるいは発光層、キャリア輸送層、キャリアプロック層等が積層された多層構造であってもよい。例えば、無機材料からなる第1及び第2の電極層の間に発光層としての有機層を設ける場合、本発明にかかるポリマーを発光層に含有せしめることにより、発光層／電極層間の高い密着性を達成することができる。また、発光層と電極層との間に本発明にかかるポリマーを含むキャリア輸送層を設けた場合も、キャリア輸送層と電極層との間の高い密着性を達成することができる。

30

【0013】

本発明においては、式(1)で表される条件を満たすポリマーのガラス転移温度が90～200であることが好ましい。本発明者らの知見によれば、塗布法による有機層の形成工程において、有機層をポリマーのガラス転移温度以上で加熱処理することにより、非常に高水準の残留溶媒低減効果及び密着性向上効果を得ることができる。そして、ガラス転移温度が90～200であるポリマーを用いることで、加熱による残留溶媒の低減及び密着性の向上をより高水準で達成できると共に、加熱の際に有機層が本来的に有する特性がポリマーの分解等により損なわれる現象をより確実に抑制することができる。

40

【0014】

本発明にかかるポリマーは、上記式(1)で表される条件を満たすものであれば、 共役系ポリマー、非 共役系ポリマーのいずれであってもよいが、好ましくは非 共役系ポリマーである。非 共役系ポリマーを用いることにより、ポリマーが、上記式(1)で表される条件、さらにはガラス転移温度を満たすための分子設計の自由度が大きくなり、残留溶媒の低減による密着性の向上と有機層が本来的に有する特性の維持とを高水準でバラン

50

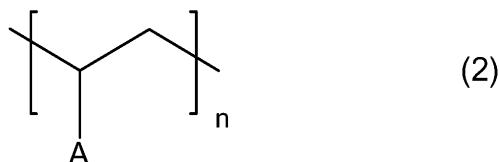
スよく両立できる。

【0015】

また、非共役系ポリマーの中でも、下記一般式(2)で表される構成単位を有するビニルポリマーを用いることが好ましい。このようなビニルポリマーによれば、ポリマーの構成原子が上記式(1)で表される条件を満たすように官能基Aを選定することで、残留溶媒の低減による密着性の向上と有機層が本来的に有する特性の維持とを高水準でバランスよく両立できる。

【0016】

【化5】

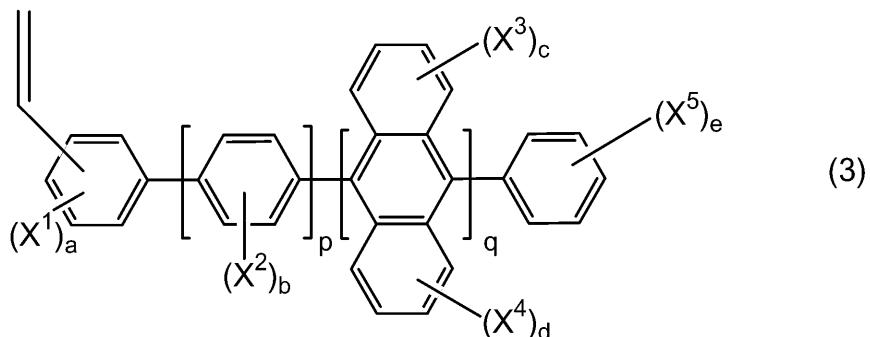


[式中、Aは結合を有する官能基を表し、nは整数を表す。]

また、本発明においては、ポリマーが、下記一般式(3)で表される化合物を含む重合性モノマーを重合させて得られるものであることが好ましく、下記一般式(4)又は(5)で表される化合物(10-フェニル-10'-ビニルフェニル-[9,9']ビアントラセニル誘導体、9,10-ジフェニルアントラセン誘導体)を含む重合性モノマーを重合させて得られるものであることがより好ましい。一般式(3)～(5)で表される化合物をモノマー原料として用いることにより、残留溶媒の低減による密着性の向上と有機層が本来的に有する特性の維持とを高水準でバランスよく両立できる。また、得られるポリマーにおいては、蛍光量子効率、バイポーラー特性及び耐熱性が高められるため、有機EL素子の発光効率、耐熱性及び寿命をさらに向上させることができる。

【0017】

【化6】



[式中、X¹、X²、X³、X⁴及びX⁵は同一でも異なっていてもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又はアミノ基を表し、a、b、cは及びdはそれぞれ0～4の整数を表し、eは0～5の整数を表し、pは0又は1を表し、qは1～3の整数を表す。]

【0018】

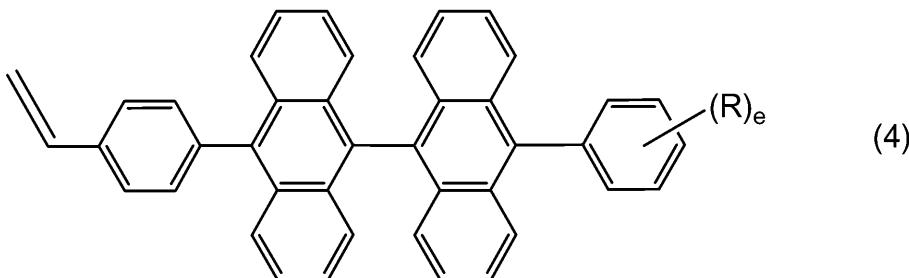
【化7】

10

20

30

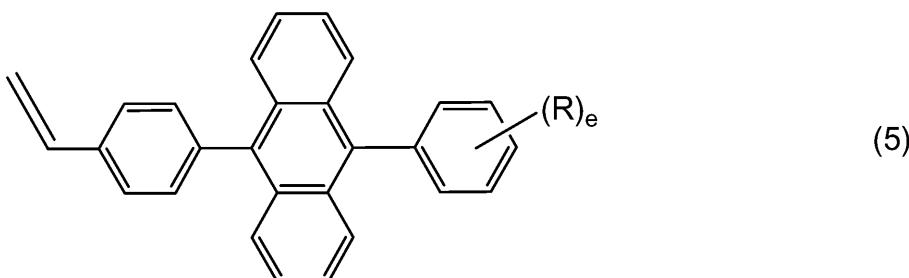
40



【 0 0 1 9 】

10

【 化 8 】



20

[式中、 R は炭素数 1 ~ 3 0 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 3 0 のアルコキシ基を表し、 e は 1 ~ 5 の整数を表す。]

また、本発明の有機 E L 素子の製造方法は、基板の一側に第 1 の電極層を形成する第 1 の電極層形成工程と、第 1 の電極層上に下記式 (1) で表される条件を満たすポリマー及び所定溶媒を含有する塗布液を塗布し、加熱により溶剤を除去して有機層を形成する有機層形成工程と、有機層上に第 2 の電極層を形成する第 2 の電極形成工程と、を含むことを特徴とする。

$$20 \quad Y / (X + Y) \times 100 \quad 70 \quad (1)$$

[式中、 X はポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合に関与している原子の数の合計を表し、 Y はポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。]

30

【 0 0 2 0 】

本発明の製造方法によれば、本発明にかかるポリマー及び所定溶媒を含有する塗布液を第 1 の電極層上に塗布し、加熱することによって、有機層中の残留溶媒が低減されて有機層 / 無機層間の密着性が十分に高められると共に、有機層が本来的に有する耐熱性やキャリア輸送性などの特性がポリマーの分解等により損なわれる現象が十分に抑制される。従って上記製造方法により、発光効率、耐熱性、寿命などの素子特性が高水準で達成された本発明の有機 E L 素子を容易に且つ確実に得ることができる。

【 0 0 2 1 】

有機層形成工程においては、ポリマーのガラス転移温度以上の温度で有機層を加熱することが好ましい。これにより、非常に高水準の残留溶媒低減効果及び密着性向上効果を得ることができる。

40

【 0 0 2 2 】

また、本発明の有機 E L ディスプレイは、基板、基板の一側に形成された第 1 の電極層、第 1 の電極層上に形成された有機層、及び有機層上に形成された第 2 の電極層で構成される複数の有機 E L 素子が配列された表示部と、第 1 及び第 2 の電極に電気的に接続されており該第 1 及び第 2 の電極に電圧又は電流を供給する電力供給部と、有機 E L 素子のそれぞれを点灯又は消灯するスイッチング部と、を備え、有機層が下記式 (1) で表される条件を満たすポリマーを含有することを特徴とする。

$$20 \quad Y / (X + Y) \times 100 \quad 70 \quad (1)$$

50

[式中、Xはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合に関与している原子の数の合計を表し、Yはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。]

【0023】

このように、表示部において上記本発明の有機EL素子を配列し、さらに電力供給部及びスイッチング部により当該表示部を駆動することによって、輝度や色表示機能に優れ、さらには、耐熱性が高く長寿命の有機ELディスプレイが実現可能となる。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。
なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0025】

先ず、本発明の有機EL素子において、有機層に含まれるポリマーについて説明する。本発明にかかる有機層には、下記式(1)で表される条件を満たすポリマー(以下、場合により「本発明にかかるポリマー」という)が含まれる。

$$20 \quad Y / (X + Y) \times 100 \geq 70 \quad (1)$$

[式中、Xはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合に関与している原子の数の合計を表し、Yはポリマーを構成する炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子のうち 結合にのみ関与している原子の数の合計を表す。]

【0026】

本発明にかかるポリマーにおいて、式(1)中の中辺、すなわち $Y / (X + Y) \times 100$ の値は、前述の通り20以上であることが必要であり、好ましくは20以上、より好ましくは25以上である。 $Y / (X + Y) \times 100$ が20未満であると、加熱による溶媒低減効果及び密着性が不十分となる。また、本発明にかかるポリマーにおける $Y / (X + Y) \times 100$ の値は、前述の通り70以下であることが必要であり、好ましくは60以下、より好ましくは50以下であり、さらに好ましくは40以下である。 $Y / (X + Y) \times 100$ が70を超えると、有機層のポリマー材料として要求されるキャリア輸送性などの特性が不十分となる。

【0027】

また、本発明にかかるポリマーのガラス転移温度が90~200であることが好ましい。なお、ポリマーのガラス転移温度が90未満の場合、耐熱性が不十分となる傾向にある。また、ポリマーのガラス転移温度が200を超えると、有機層の形成工程において当該ガラス転移温度を超える加熱温度で有機層を加熱した場合、ポリマーの分解等により有機層が本来的に有する特性が損なわれるおそれがある。

【0028】

本発明にかかるポリマーは、上記式(1)で表される条件を満たすものであれば、共役系ポリマー、非共役系ポリマーのいずれであってもよいが、好ましくは非共役系ポリマーである。非共役系ポリマーは、上記式(1)で表される条件、さらにはガラス転移温度に関する条件を満たすための分子設計の自由度が大きく、残留溶媒の低減による密着性の向上と有機層が本来的に有する特性の維持とを高水準でバランスよく両立する上で非常に有用である。例えば、 $Y / (X + Y) \times 100$ の値が大きくなるような官能基Aを選定すると非共役系ポリマーのガラス転移温度は低下する傾向にあり、また、 $Y / (X + Y) \times 100$ の値が小さくなるような官能基Aを選定すると共役系ポリマーのキャリア輸送性等の特性が向上する傾向にある。従って、上述のように有機層をポリマーのガラス転移温度以上で加熱する場合、非共役系ポリマーにおける $Y / (X + Y) \times 100$ の値を適宜選定することで、形成される有機層により高い特性を付与することができ、また、その特性がポリマーの分解等により損なわれないように残留溶媒を除去して密着性をさらに高めることができる。

10

20

30

40

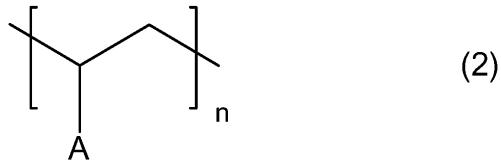
50

【0029】

かかる非共役系ポリマーは、下記一般式(2)で表される構成単位を有するビニルポリマーであることが好ましい。

【0030】

【化9】



10

【0031】

式中、Aは結合を有する官能基を表し、nは整数を表す。Aで表される官能基としては、ベンゼン環構造、ナフタレン環構造、アントラセン環構造、ジフェニルナフタセン環構造、ピレン環構造、フェナントレン環構造、フェナントロリン環構造、フルオランテン環構造、フルオレン環構造、あるいはこれらの2種以上が組み合わせられた構造を有するものなどが挙げられる。官能基Aに含まれる環は置換基を有していてもよく、また無置換であってもよい。また、官能基Aは、ビニルポリマーの各構成単位で同一でも異なっていてもよい。

【0032】

一般式(2)で表されるビニルポリマーは、キャリア輸送性、耐熱性及び安定性に優れしており、また、分子設計の自由度が大きいという利点を有しているため、残留溶媒の低減による密着性の向上と有機層が本来的に有する特性の維持とを高水準でバランスよく両立する上で非常に有用である。より具体的には、得られるポリマーの構成原子が上記式(1)で表される条件を満たす範囲内で、原料として用いるビニルモノマーの上記環構造やその置換基の構造、さらには、ビニルモノマーの組み合わせを適宜選定することができるので、密着性に加えて、有機層に要求されるキャリア輸送性や耐熱性などの特性を高めることができること。

20

【0033】

なお、上記ポリマーがキャリア輸送性、耐熱性及び安定性に優れる理由は必ずしも明確でないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、一般式(2)で表される構成単位を有するポリマーにおいては、ポリビニル鎖により螺旋構造が形成されると共に、当該螺旋構造の外側にAで表される官能基が所定間隔をもって重なり合うように配置されて、キャリア輸送性(特に電子輸送性)に有効であり且つ安定な周期構造をとることができるものと考えられる。

30

【0034】

一般式(2)で表されるビニルポリマーは、Aに対応する化合物にビニル基が導入されたビニルモノマーを重合させて得ることができる。ビニル基の導入の際には、鈴木反応、グリニヤール反応等を用いることにより、ビニル基に影響を与えることなく目的の化合物を得ることができる。また、重合方法は特に制限されず、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法などにより容易に重合可能である。

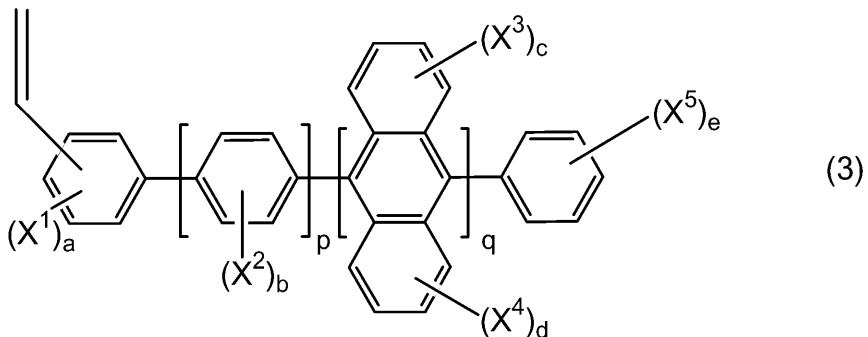
40

【0035】

ビニルモノマーは、得られるビニルポリマーが式(1)で表される条件を満たす限り特に制限されないが、下記一般式(3)で表される化合物を用いることが好ましい。

【0036】

【化10】



10

【0037】

式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及び X^5 は同一でも異なっていてもよく、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基又はアミノ基を表し、これらの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。また、a、b、c は及び d はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を表し、e は 0 ~ 5 の整数を表し、p は 0 又は 1 を表し、q は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0038】

X^1 ~ X^5 がアルキル基である場合、アルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。また、アルキル基は未置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。アルキル基の炭素数は 1 ~ 30 が好ましい。好ましいアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基などが挙げられる。

【0039】

X^1 ~ X^5 がアルコキシ基である場合、アルコキシ基を構成するアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。また、アルコキシ基は未置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。アルコキシ基の炭素数は 1 ~ 30 が好ましい。好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基などが挙げられる。

【0040】

X^1 ~ X^5 がアリール基である場合、アリール基は置換又は未置換のいずれであってもよいが、アリール基の総炭素数は 6 ~ 20 が好ましい。好ましいアリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ビフェニリル基などが挙げられる。

【0041】

X^1 ~ X^5 がアリールオキシ基である場合、アリールオキシ基を構成するアリール基は置換又は未置換のいずれであってもよいが、アリールオキシ基の総炭素数は 6 ~ 20 が好ましい。好ましいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、o-トリルオキシ基、m-トリルオキシ基、p-トリルオキシ基などが挙げられる。

【0042】

X^1 ~ X^5 が複素環基である場合、複素環基は 5 員環基又は 6 員環基であることが好ましい。複素環基は縮合環を有していてもよく、また、置換基を有していてもよい。また、複素環基は芳香族性を有していても芳香族性を有していないてもよい。好ましい複素環基としては、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基、チエニル基、フリル基などが挙げられる。

【0043】

X^1 ~ X^5 がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

【0044】

X^1 ~ X^5 がアミノ基である場合、アミノ基は置換又は未置換のいずれであってもよく、例えば上述のアルキル基やアリール基を有するものであってもよい。アミノ基の総炭素数

20

30

40

50

は0～20が好ましい。好ましいアミノ基としては、狭義のアミノ基(-NH₂)、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

【0045】

一般式(3)で表される化合物を用いる場合、当該化合物が有するベンゼン環及びアントラセン環の数と、X¹～X⁵の種類及び数と、を適宜選定することにより、式(1)中のY/(X+Y)×100の値を任意に調整することができ、残留溶媒の低減による密着性の向上と有機層が本来的に有する特性の維持とを高水準でバランスよく両立できる。また、得られるポリマーにおいては、蛍光量子効率、バイポーラー特性及び耐熱性が高められるため、有機EL素子の発光効率、耐熱性及び寿命をさらに向上させることができる。

10

【0046】

また、一般式(3)で表される化合物、さらには後述する一般式(4)又は(5)で表される化合物のように、アルキル基、アルコキシ基等の置換基が導入された化合物を用いることで、有機層における分子間相互作用を低減してエキシマーやエキサイプレックスの形成を抑制することができる。従って、アルキル基、アルコキシ基等の置換基の導入により式(1)中のY/(X+Y)×100の値を調整することは、エキシマーやエキサイプレックスの形成により発光(又は蛍光)が長波長化して目的の発光色が得られない現象、並びにエキシマーやエキサイプレックスに基づくエネルギー準位により効率が低下する現象を防止する点で非常に有効である。

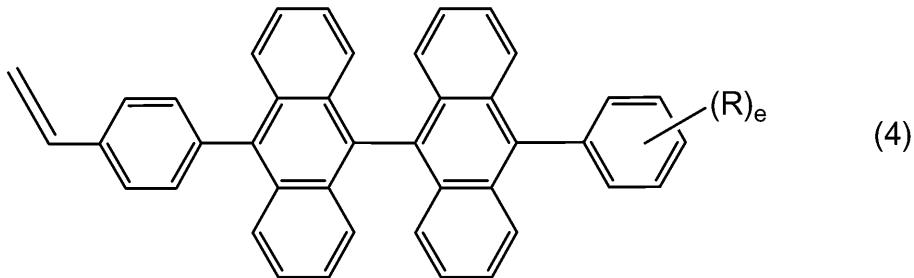
20

【0047】

一般式(3)で表される化合物の中でも、下記一般式(4)又は(5)で表される化合物を用いることがより好ましい。

【0048】

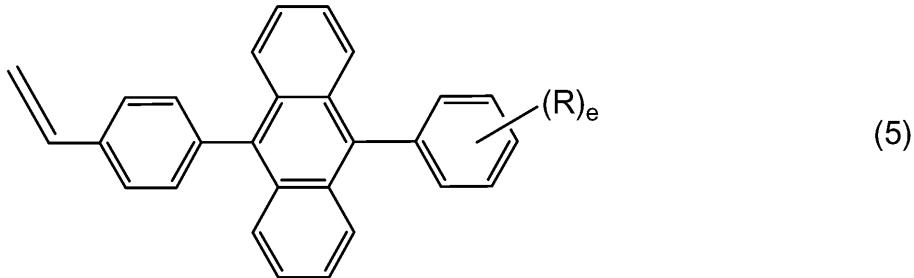
【化11】



30

【0049】

【化12】



40

【0050】

式中、Rは炭素数1～30のアルキル基又は炭素数1～30のアルコキシ基、好ましくは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、より好ましくは炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す。Rで表されるアルキル基及びアルコキシ基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。アルキル基の好ましい例としては、n-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、エチルヘキシル基、n-ヘプチル

50

基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-ノニル基、イソノニル基、n-デシル基、イソデシル基、n-ウンデシル基、イソウンデシル基、n-ドデシル基、イソドデシル基などが挙げられる。また、アルコキシ基の好ましい例としては、ブチロキシ基、ヘキシロキシ基、エチルヘキシロキシ基、オクチロキシ基、ドデシロキシ基、ヘキサデシロキシ基、アイコロキシ基などが挙げられる。

【0051】

また、式中のeは置換基Rの数を表し、1~5の整数である。Rの置換位置は特に制限されないが、p-位にRが結合した化合物を用いることが好ましい。

【0052】

一般式(4)又は(5)で表される化合物を用いる場合、当該化合物が有するRの種類を適宜選定することにより、ポリマー全体のY/(X+Y)×100を任意に調整することができる。残留溶媒の低減による密着性の向上と有機層が本来的に有する特性の維持とを高水準でバランスよく両立できる。また、得られるポリマーにおいては、蛍光量子効率、バイポーラー特性及び耐熱性が高められるため、有機EL素子の発光効率、耐熱性及び寿命をさらに向上させることができる。

10

【0053】

また、本発明においては、構成原子が上記式(1)で表される条件を満たす限りにおいて、共役系ポリマーを用いることができる。かかる共役系ポリマーとしては、例えば、ポリパラフェニレンビニル構造、ポリパラフェニレン構造、ポリアミン構造、ポリチオフェン構造、ポリフルオレン構造などを有するポリマーが挙げられる。

20

【0054】

次に、本発明の有機EL素子及びその製造方法について説明する。

【0055】

図1は本発明の有機EL素子の好適な一実施形態を示す模式断面図である。図1に示した有機EL素子9においては、基板1上には陽極層2(第1の電極層)及び絶縁体層6がこの順で積層されており、絶縁体層6の発光領域に対応する部分には陽極層2が露出するよう開口部が設けられている。そして、この露出した陽極層2上に、有機層3、陰極層4(第2の電極層)がこの順で積層され、基板1/陽極層2/有機層3/陰極層4の積層構造が形成されている。有機層3には、発光用ドーパントと、上記式(1)で表される条件を満たすポリマーと、が含まれている。また、有機EL素子9の陰極層2側の面は、非発光領域の絶縁体層上に設けられたスペーサー7を介して、封止板5により封止されている。

30

【0056】

(基板)

基板1としては、ガラス、石英などの非晶質基板、Si、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどの結晶基板、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pd、SUSなどの金属基板などを用いることができる。また、結晶質又は非晶質のセラミック、金属、有機物などの薄膜を所定基板上に形成したものを用いてもよい。

【0057】

基板1の側を光取出し側とする場合には、基板1としてガラスや石英などの透明基板を用いることが好ましく、特に、安価なガラスの透明基板を用いることが好ましい。透明基板には、発色光の調整のために、色フィルター膜や蛍光物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜などを設けてもよい。

40

【0058】

(陽極層)

陽極層2は、有機層3へのホール注入電極として機能する。そのため、陽極層2の材料としては、有機層にホールを効率よく注入できる材料が好ましく、より具体的には、仕事関数が4.5~5.5eVである材料が好ましい。

【0059】

また、基板1の側を光取出し側とする場合、有機EL素子の発光波長領域である波長40

50

0 ~ 700 nm における透過率、特に RGB 各色の波長における透過率は、50% 以上であることが好ましく、80% 以上であることがより好ましく、90% 以上であることがさらに好ましい。陽極層 2 の透過率が 50% 未満であると、は有機層 3 からの発光が減衰されて画像表示に必要な輝度が得られにくくなる。

【0060】

光透過率の高い陽極層 2 は、各種酸化物で構成される透明導電膜を用いて構成することができる。かかる材料としては、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム (IZO) などが好ましく、中でも、ITO は、面内の比抵抗が均一な薄膜が容易に得られる点で特に好ましい。ITO 中の In_2O_3 に対する SnO_2 の比は、1 ~ 20 重量% が好ましく、5 ~ 12 重量% がより好ましい。また、IZO 中の In_2O_3 に対する ZnO の比は 12 ~ 32 重量% が好ましい。上記材料は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0061】

なお、陽極層 2 を構成する酸化物の組成は化学量論組成から多少偏倚していてもよい。例えば、ITO は、通常、 In_2O_3 と SnO_2 とを化学量論組成で含有するが、ITO の組成を $InO_x \cdot SnO_y$ で表すとき、x は 1.0 ~ 2.0 の範囲内、y は 0.8 ~ 1.2 の範囲内であればよい。

【0062】

また、陽極層 2 に酸化シリコン (SiO_2) などの透明な誘電体を添加することにより、陽極層 2 の仕事関数を調整することができる。例えば、ITO に対して 0.5 ~ 10 mO 1% 程度の SiO_2 を添加することにより ITO の仕事関数を増大させ、陽極層 2 の仕事関数を上述の好ましい範囲内とすることができる。

【0063】

陽極層 2 の膜厚は、上述の光透過率を考慮して決定することが好ましい。例えば酸化物透明導電膜を用いる場合、その膜厚は、好ましくは 50 ~ 500 nm、より好ましくは 50 ~ 300 nm であることが好ましい。陽極層 2 の膜厚が 500 nm を超えると、光透過率が不十分となると共に、基板 1 からの陽極層 2 の剥離が発生する場合がある。また、膜厚の減少に伴い光透過性は向上するが、膜厚が 50 nm 未満の場合、有機層 3 へのホール注入効率が低下すると共に膜の強度が低下してしまう。

【0064】

なお、図 1 には基板 1 上に陽極層 2 を配置し、有機層 3 を介して基板 1 から遠い側に陰極層 4 を配置した有機 EL 素子の例を示したが、陽極層 2 及び陰極層 4 の位置は逆であってもよい。基板 1 上に陰極層 4 を配置した場合、陰極層 4 側を光取出し側とできるが、この場合には、陰極層 4 が上述の光学的条件及び膜厚条件を満たすことが好ましい。

【0065】

(絶縁体層)

本発明の有機 EL 素子においては、図 1 に示したように、陽極層 2 上の非発光領域には絶縁体層 6 を設けることが好ましい。かかる絶縁層 6 を設けることで、発光面積を制御して色のにじみを抑制することができる。絶縁層 6 の材料としては、一般的な絶縁膜材料、例えば SiO_2 や Al_2O_3 などを適宜選択して用いることができる。絶縁層 6 の膜厚は 1 ~ 7 μm 程度が好ましい。絶縁層 6 の発光領域に対応する部分には、フォトリソグラフィ及びエッチングの手法により、陽極層 2 が露出するように開口部が設けられ、この露出した陽極層 2 上に有機層 3、陰極層 4 (第 2 の電極層) がこの順で積層される。これにより、陽極層 2 と有機層 3 との電気伝導が確保される。

【0066】

(有機層)

有機層 3 は、上述の通り、発光用ドーパントと、上記式 (1) で表される条件を満たすポリマーと、を含有する発光層である。

10

20

30

40

50

【0067】

有機層3に含まれるドーパントは、目的とする発光色に応じて適宜選定可能である。例えば、燐光発光ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(*p*-*p*Y)₃)などのイリジウム錯体、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン白金(PtOEP)などのポルフィリン環を有する白金錯体、などを用いることができる。また、青色発光ドーパントとしては、テトラフェニルブタジエン及びその誘導体、スチリルアミン誘導体、フルオランテン誘導体などを用いることができる。発光用ドーパントの割合は、重合前の重合性モノマーの全量に対して、好ましくは1~15重量%である。なお、本発明にかかるポリマーは発光ドーパントとしての機能を有するため、有機層3は本発明にかかるポリマー以外の発光用ドーパントを含まなくてもよい。

【0068】

有機層3は、発光用ドーパントと、本発明にかかるポリマーと、を含有するが、ホール輸送性材料、電子輸送性材料などの他のキャリア輸送性材料をさらに含有してもよい。

【0069】

ホール輸送性材料としては、低分子材料、高分子材料のいずれも使用可能である。ホール輸送性低分子材料としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などが挙げられる。また、ホール輸送性高分子材料としては、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸共重合体(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/ポリスチレンスルホン酸共重合体(Pani/PSS)などが挙げられる。これらのホール輸送性材料は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0070】

また、電子輸送性材料としては、低分子材料、高分子材料のいずれも使用可能である。電子輸送性低分子材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアヌラキノジメタン及びその誘導体、フルオレン及びその誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、フェナントロリン及びその誘導体、並びにこれらの化合物を配意しとする金属錯体などが挙げられる。また、電子輸送性高分子材料としては、ポリキノキサリン、ポリキノリンなどが挙げられる。これらの電子輸送性材料は、1種を単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0071】

なお、低分子材料とその使用形態については、例えば、特開昭63-70257号公報、特開昭63-175860号公報、特開平2-135359号公報、特開平3-37992号公報、特開平3-152184号公報などに開示の技術を用いることができる。

【0072】

有機層3の形成は、塗布法により好適に行うことができる。かかる塗布の際には、発光用ドーパント、本発明にかかるポリマー、あるいはさらに必要に応じて用いられる他のキャリア輸送性材料を、所定の溶媒に加えた塗布液が用いられる。塗布液の溶媒としては、本発明にかかるポリマーが溶解し、塗布の際に障害が生じないものであれば特に限定されない。例えば、アルコール系、炭化水素系、ケトン系、エーテル系などの有機溶媒を用いることができる。中でも、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。本発明にかかるポリマーの溶媒への溶解量は、ビニルポリマーの構造や分子量等に応じて適宜選定されるが、好ましくは0.1重量%以上である。

【0073】

上記塗布液を、絶縁体層6の陽極層2が露出した開口部を覆うように塗布し、加熱により塗布液から溶媒を除去することで、有機層3が形成される。塗布液の塗布方法としては、特に制限されないが、例えば、スピンドルコート法、スプレーコート法、ディップコート法、

10

20

30

40

50

インクジェット法、印刷法などが適用可能である。

【0074】

また、塗布液から溶媒を除去するに際し、本発明にかかるポリマーのガラス転移温度以上の加熱温度で加熱することにより、非常に高水準の残留溶媒低減効果及び密着性向上効果を得ることができる。特に、本発明にかかるポリマーのガラス転移温度が90～200である場合、そのガラス転移温度以上での加熱により、残留溶媒の低減及び密着性の向上をより高水準で達成できると共に、加熱の際に有機層が本来的に有する特性がポリマーの分解等により損なわれる現象をより確実に抑制することができる。上述の加熱は減圧下又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0075】

有機層3の膜厚は特に制限されず、また、形成方法によっても異なるが、好ましくは5～500nm、より好ましくは10～300nmである。

【0076】

なお、図1には、有機層3が発光用ドーパント及び本発明にかかるポリマーを含有する発光層のみからなる単層構造の有機EL素子の例を示したが、本発明の有機EL素子が備える有機層は、発光層、キャリア輸送層、キャリアブロック層などの層が複数積層された多層構造であってもよい。

【0077】

例えば、発光層と陽極層との間にホール輸送層を、発光層と陰極層との間に電子輸送層を、それぞれ配置し、ホール輸送層及び電子輸送層それぞれに本発明にかかるポリマーを含有せしめることで、有機層に注入されるホール及び電子の輸送性が高められると共に、陽極層／ホール輸送層間及び電子輸送層／陰極層間の高い密着性が達成されるので、有機EL素子の耐熱性、寿命及び発光効率をさらに向上させることができる。

【0078】

また、発光層と陽極層の間に電子ブロック層、発光層と陰極層との間にホールブロック層をそれぞれ配置し、電子ブロック層及びホールブロック層それぞれに本発明にかかるポリマーを含有せしめることで、いわゆる電子トラップが抑制されて発光層中のホール密度が高められると共に、陽極層／電子ブロック層間及びホールブロック層／陰極層間の高い密着性が達成されるので、有機EL素子の耐熱性、寿命及び発光効率をさらに向上させることができる。

【0079】

キャリアブロック層を設ける場合、本発明にかかるポリマーを単独で用いてもよく、あるいは必要に応じて上述したホール輸送性材料や電子輸送性材料と併用してもよい。また、キャリアブロック層に発光用ドーパントを添加して発光層兼キャリアブロック層とし、これを別個に設けられた発光層と積層することで、複数の層からの発光を得ることもできる。

【0080】

なお、有機層が3層以上の多層構造である場合、無機層に隣接配置された層以外の層は本発明にかかるポリマーを含有しても含有しなくてもよい。例えば、陽極層の側から順にホール輸送層／発光層／電子輸送層が積層されて有機層が構成され、さらに電子輸送層上に陰極層が積層された多層構造を有する有機EL素子の場合、ホール輸送層及び電子輸送層それぞれが本発明にかかるポリマーを含有していればよく、発光層は本発明にかかるポリマーを含有していなくてもよい。

【0081】

(陰極層)

陰極層4は有機層3に電子を注入する層として機能する。陰極層4の具体的な態様としては、無機電子注入層、有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層、金属塩の塗布膜からなる電子注入層などが挙げられる。また、これらの電子注入層に補助電極層が積層した積層体を陰極層4としてもよい。かかる積層体の場合、無機電子注入層、有機金属錯体の塗布膜、金属塩の塗布膜が有機層3に近い側に配置され、補助電極層は有機層3から遠い側に配

10

20

30

40

50

置される。

【0082】

無機電子注入層を形成する場合には、有機層3への電子注入が容易となるように、仕事関数が低い無機材料を選択することが好ましい。かかる無機材料としては、Li、Na、K、Csなどのアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属、LiF、CsIなどのアルカリハロゲン化物などが挙げられる。また、La、Ce、Sn、Zn、Zrなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属と特性が近い金属を用いることができる。これらの中でも、Caは仕事関数が非常に低いため特に好ましい。

【0083】

無機電子注入層の膜厚は、有機層3への電子注入が可能であれば特に制限されないが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を用いる場合は、好ましくは0.1~100nm、より好ましくは1.0~50nmである。また、アルカリハロゲン化物を用いる場合の膜厚は、有機層3への電子注入能力の点からできるだけ薄い方が好ましく、具体的には、10nm以下が好ましく、1nm以下がより好ましい。

【0084】

また、有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層は、例えば、有機金属錯体を所定溶媒に加えた塗布液を、スピンドルコート法などの塗布法により有機層3上に塗布し、塗布液から溶媒を除去することで形成可能である。かかる有機金属錯体としては、ジケトナト錯体、キノリノール錯体などが使用可能である。有機金属錯体が有する金属は、仕事関数が低いものであれば特に制限されないが、例えば、Li、Na、K、Csなどのアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属、さらには、La、Ce、Sn、Zn、Zrなどのアルカリ金属又はアルカリ土類金属と特性が近い金属が挙げられる。また、有機金属錯体の塗布膜に電子輸送性高分子材料等をさらに含有せしめることで、電子注入層の電気特性や有機層3に対する密着性をさらに向上させることができる。有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層の膜厚は、有機層3への電子注入能力の点から、できるだけ薄い方が好ましく、具体的には、10nm以下が好ましく、1nm以下がより好ましい。

【0085】

有機金属錯体の塗布膜からなる電子注入層と保護電極層との合計の膜厚、すなわち陰極層4全体の膜厚は、有機層3への電子注入が可能であれば特に制限されないが、陰極層4全体の膜厚は好ましくは50~500nmである。なお、電子注入層に対する保護電極層の膜厚が薄すぎると上述の効果が十分に得られなくなり、また、補助電極の膜厚が厚すぎると補助電極層による応力が増大してダークスポットの成長速度が大きくなる傾向にある。

【0086】

また、金属塩の塗布膜からなる電子注入層は、金属塩を所定溶媒に加えた塗布液を、スピンドルコート法などの塗布法により有機層3上に塗布し、塗布液から溶媒を除去することにより形成可能である。かかる金属塩に含まれる金属としては、Ag、Al、Au、Be、Bi、Co、Cu、Fe、Ga、Hg、Ir、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pb、Pd、Pt、Re、Ru、Sb、Sn、Ti、Zrなどが挙げられる。

【0087】

また、当該金属塩は有機金属塩、無機金属塩のいずれであってもよい。有機金属塩としては、置換又は未置換の脂肪族カルボン酸塩、二価カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、アルコラート、フェノラート、ジアルキルアミドなどが挙げられる。また、無機金属塩としてはハロゲン化物などが挙げられる。

【0088】

脂肪族カルボン酸塩の脂肪族カルボン酸は、飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸のいずれであってもよい。飽和脂肪族カルボン酸塩としては、酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、イソオクタン酸、デカン酸、ラウリン酸などの金属塩が挙げられる。また、不飽和脂肪族カルボン酸塩としては、オレイン酸、リシノレイン酸、リノール酸などの金属塩が挙げられる。

【0089】

10

20

30

40

50

二価カルボン酸塩としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸など二価カルボン酸の金属塩が挙げられる。

【0090】

芳香族カルボン酸塩としては、安息香酸、o-tert-ブチル安息香酸、m-tert-ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸などの金属塩が挙げられ、中でもサリチル酸の金属塩が好ましい。

【0091】

アルコラートはアルコールの金属塩である。アルコラートを構成するアルコール成分としては、例えば、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコールなどの一級アルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコールなどの二級アルコール、tert-ブチルアルコールなどの三級アルコールなどが挙げられる。

【0092】

フェノラートはフェノール類の金属塩である。フェノラートを構成するフェノール成分が有する水酸基の個数は特に制限されないが、好ましくは1～2個である。また、かかるフェノール成分は水酸基の他に置換基（好ましくは炭素数1～8の直鎖又は分岐アルキル基）を有していてもよい。本発明では、フェノール、ナフトール、4-フェニルフェノールなどが好ましく用いられる。

【0093】

また、無機金属塩であるハロゲン化物としては、例えば、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素などの金属塩が挙げられる。

【0094】

これらの電子注入層上には補助電極層を設けることが好ましい。これにより、有機層3への電子注入効率を向上させることができ、また、有機層3や電子注入層への水分又は有機溶媒の侵入を防止することができる。補助電極層の材料としては、仕事関数及び電荷注入能力に関する制限がないため、一般的な金属を用いることができるが、導電率が高く取り扱いが容易な金属を用いることが好ましい。また、特に電子注入層が有機材料を含む場合には、有機材料の種類や密着性などに応じて適宜選択することが好ましい。補助電極層に用いられる材料としては、具体的には、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd、Niなどが挙げられるが、中でもAl及びAgなどの低抵抗の金属を用いると電子注入効率をさらに高めることができる。また、TiNなどの金属化合物を用いることにより一層高い封止性を得ることができる。これらの材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。また、2種以上の金属を用いる場合は合金として用いてもよい。

【0095】

（スペーサー及び封止板）

図1に示したように、有機EL素子9の陰極層4側を封止板5により封止することで、有機層3、さらには陽極層2及び陰極層4の劣化を防止することができる。この際、絶縁層6上の非発光領域にスペーサー7を配置し、スペーサー7と封止板5とを接着することにより、有機EL素子9の陰極層4側表面と封止板5との接触を防止することができる。スペーサー7は、有機材料、無機材料（金属材料を含む）のいずれであってもよい。また、フォトレジストや感光性ポリイミドなどの感光性材料を用い、フォトリソグラフィなどの手法によりスペーサー7を形成することもできる。さらには、接着剤とガラススペーサーなどの絶縁体とを混合し、その混合物をスペーサー7の形成領域に塗布してもよい。

【0096】

有機EL素子9の陰極層4側表面と封止板5及びスペーサー7とにより形成される空間には封止ガスを封入することが好ましい。かかる封止ガスとしては、Ar、Heなどの不活性ガスを用いることが好ましい。封止ガスの水分含有量は、好ましくは100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下である。なお、封止ガスの水分含有量の下限値については特に制限されないが、0.1ppm程度であれば、有

10

20

30

40

50

機層3、陽極層2、陰極層4などの劣化防止効果が高く非常に好ましい。

【0097】

上記実施形態によれば、本発明にかかるポリマーを有機層3に含有せしめることで、加熱により有機層中の残留溶媒を低減する際に、有機層が本来的に有する耐熱性やキャリア輸送性などの特性がポリマーの分解等により損なわれる現象を抑制しつつ、有機層/無機層間の高い密着性を達成することができ、発光効率、耐熱性、寿命などの素子特性が高水準で達成された有機EL素子が実現可能となる。かかる有機EL素子は、有機ELディスプレイ、さらにはメモリ読み出しや書き込みに利用される光ピックアップ、光通信の伝送路に設けられる中継装置、フォトカプラなどの様々な光応用デバイスの分野で非常に有用である。

10

【0098】

次に、本発明の有機ELディスプレイについて説明する。

【0099】

図2は、本発明の有機ELディスプレイの好適な一実施形態を示すブロック図である。図2に示した有機ELディスプレイはパッシブ駆動方式のものであり、青色発光素子を励起光源とする色変換方式の有機ELディスプレイである。なお、色変換方式とは、三色の蛍光元素を高エネルギー線の可視光発光により励起する方法である。色変換方式の場合、有機EL素子の有機層において青色発光を生じさせ、その青色発光を励起光エネルギー線として緑色及び赤色の蛍光面を励起して緑色光及び赤色光を得ることが多い。青色が緑色及び赤色に変換されるため色変換方式と呼ばれる。

20

【0100】

図2中、表示部14は、基板1、基板1の一側に形成された陽極層2(第1の電極層)、陽極層2上に形成された有機層3、及び有機層3上に形成された陰極層4(第2の電極層)で構成される複数の有機EL素子9が二次元配列されたものである。ここで、有機EL素子9のそれぞれにおいては、3個の発光領域(例えば13a、13b、13c)に対応して、本発明にかかるポリマー及び青色発光用ドーパントを含有する3個の有機層3(発光層)が形成されている。なお、3個の発光領域のうち、1個は青色発光領域であり、残りの2つは緑色発光領域及び赤色発光領域である。

20

【0101】

基板1の材料としては、例えば、ガラス、石英、樹脂などの透明又は半透明の材料が好ましい。

30

【0102】

基板1上には、上述のように、1個の有機EL素子に形成される3個の発光領域のうちの2つに対応する領域に蛍光変換フィルター膜が設けられ、当該蛍光変換フィルター膜により発光色のコントロールが行われて緑色発光領域及び赤色発光領域となる。蛍光変換フィルター膜が設けられない発光領域は青色発光領域である。

40

【0103】

蛍光変換フィルター膜は、有機層3での電界発光による光を吸収し、膜中の蛍光体から吸収光と異なる色の光を放出することで発光色の色変換を行うものであり、一般的には蛍光体、光吸收体及びバインダーを含んで構成される。蛍光変換フィルター膜の形成は、フォトリソグラフィや印刷などの手法を利用してパターンングにより行うことができる。この場合、蛍光変換フィルター膜の材料は、微細なパターンングを形成可能なものが好ましく、また、上層(陽極層2など)の形成工程でダメージを受けにくいものが好ましい。

40

【0104】

蛍光変換フィルター膜に含まれる蛍光体としては、蛍光量子収率が高いものが好ましく、また、レーザー色素のように発光素子の発光波長領域での光吸収性が高いものが好ましい。かかる蛍光体としては、例えば、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、サブフタロなどと含むフタロシアニン系化合物、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物、クマリン系化合物などが挙げられる。なお、蛍光体自体の光吸収性が不十分である場合には光吸収体を併用するこ

50

とが好ましく、かかる光吸収体としては蛍光を消光しないものが好ましい。

【0105】

バインダーは、蛍光を消光しないものであれば特に制限されず、公知のバインダーの中から適宜選択して用いることができる。

【0106】

また、有機EL素子9の構成材料や蛍光変換フィルター膜が吸収し得る短波長の外交をカットするカラーフィルターを蛍光変換フィルター膜と組み合わせると、素子の耐光性や表示コントラストがさらに向上するので好ましい。

【0107】

また、表示部14においては、2個の陽極層2が、それぞれ有機EL素子9の3個の発光領域13a～13cを通るように、基板1上及び蛍光変換フィルター膜上に相互に並列に形成されている。ここで、陽極層2は、発光領域13a～13cを完全に覆わずに、発光領域13a～13cそれぞれの一部が露出するように配置されている。また、陽極層2は複数(図2では2個)の有機EL素子の共通電極であり、各陽極層2の一端には後述する電力供給部8が電気的に接続されている。このようなストライプ状の陽極層2は、例えば、蛍光変換フィルター膜がパターニングされた基板1上にITO膜を成膜した後、パターニング及びエッティング処理を行うことにより形成可能である。

【0108】

なお、詳細は図示していないが、陽極層2を形成した後、その上にSiO₂層やAl₂O₃層などの絶縁体層を設けることが好ましい。そして、発光領域に対応する絶縁体層の領域をエッティング等により開口し、この開口部に有機層3を形成することが好ましい。

【0109】

また、表示部14においては、本発明にかかるポリマー及び青色発光用ドーパントを含有する有機層3が、有機EL素子9の各発光領域に対応して、陽極層2を跨いで発光領域を覆うように形成されている。かかる有機層3はスピンドルコート法などの塗布法により好適に形成することができる。また、塗布液を加熱することにより、残留溶媒を低減して有機層3と陽極層2及び陰極層4それぞれとの高い密着性を達成することができる。

【0110】

また、表示部14においては、6個の陰極層4が、有機EL素子9の発光領域に対応して有機層3上を通るように形成されている。陰極層4それぞれは複数(図2では2個)の有機EL素子の共通電極であり、各陰極層4の一端には後述するスイッチング部10が電気的に接続されている。

【0111】

本実施形態のようにパッシブ駆動方式の有機ELディスプレイの場合には、図2に示したようにストライプ状の陽極層2とストライプ状の陰極層4とを互いに直交するように配置することが好ましい。このとき、各発光領域における陽極層2と陰極層4との交点がディスプレイの一画素に相当する。

【0112】

表示部14の非発光領域には、有機EL素子9毎にスペーサー7が設けられている。このスペーサー7に封止板(図示せず)を接着することで、陰極層4側の面が封止される。

【0113】

図2に示した有機ELディスプレイにおいては、表示部14における表示をコントロールする駆動部11が、陽極層2及び陰極層4に電流又は電圧を供給する電力供給部8、有機EL素子9に点滅の制御信号を送るスイッチング部10及びこれらの制御論理回路12を含んで構成されている。電力供給部8は陽極層2に、スイッチング部10は陰極層4にそれぞれ電気的に接続されており、また、電力供給部8とスイッチング部10とは制御論理回路12を介して電気的に接続されている。表示部14における有機EL素子9の駆動方式は特に制限されず、例えば、直流駆動、パルス駆動、交流駆動などが適用可能である。駆動の際には、直流、パルス又は交流の電流又は電圧を供給することが好ましく、印加電圧としては2～30V程度が好ましい。

10

20

30

40

50

【0114】

上記実施形態によれば、本発明にかかるポリマー及び青色発光ドーパントを有機層3に含有せしめることで、発光領域において色純度の高い青色発光を得ることができ、またその特性を長期にわたって安定的に維持することができる。この青色発光は、青色発光領域においてはそのまま基板1側から取り出される。また、緑色発光領域及び赤色発光領域においては、それぞれ青色発光を励起光エネルギー線として蛍光変換フィルター膜中の緑色及び赤色に対応する蛍光体を励起することによって、緑色光及び赤色光が基板1側から取り出される。従って本実施形態により、輝度や色表示機能に優れ、さらには、耐熱性が高く長寿命の有機ELディスプレイが実現可能となる。

【0115】

なお、本発明の有機ELディスプレイは上記実施形態に限定されるものではなく、想定されるディスプレイ製品に必要な輝度、寿命、消費電力、コストなどを勘案して決定することができる。例えば、図2にはいわゆるパッシブ駆動方式の有機ELディスプレイを示したが、本発明の有機ELディスプレイは、ポリシリコンTFTなどを用いたアクティブ駆動方式のフルカラーディスプレイであってもよい。

【0116】

また、本発明の有機ELディスプレイをフルカラーディスプレイとする場合、赤、緑、青(RGB)の三原色の発光素子を形成することによりフルカラー表示が実現されるが、フルカラー表示方式は、上記実施形態で示した色変換方式の他、RGB三色並置方式、白色発光方式などのいずれであってもよい。RGB三色並置方式は、RGB三色の発光素子をそれぞれ発光させる表示方式である。また、白色発光方式は、液晶表示装置などに用いられる三色カラーフィルターにより、白色発光の波長の一部をカットしてフルカラー表示する方式である。白色発光方式及び色変換方式の場合、三色の発光素子を用意する必要はなく、発光素子の形成を簡素化でき、大面積化にも容易に対応できる。

【0117】

本発明の有機ELディスプレイにおいては、有機EL素子の発光層に添加する発光用ドーパントを適宜選択することにより、上記のいずれのカラー表示方式であっても適用することができる。例えば、有機EL素子の有機層に青色発光用ドーパントを含有せしめて発光層とすることで、色変換方式を好ましく適用することができる。また、有機EL素子の発光層に燐光発光用ドーパントを含有せしめることで、燐光発光によるRGB三色並置方式を好ましく適用することができる。

【0118】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

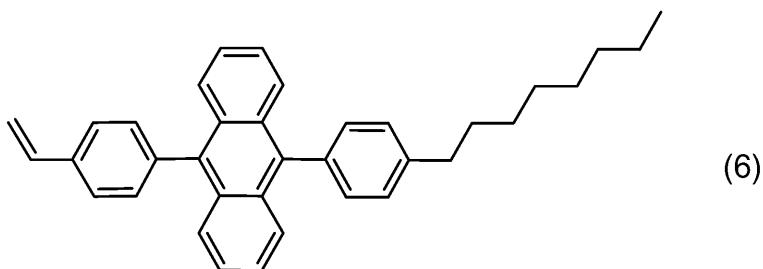
【0119】

【実施例1】

9-ブロモ-10-(4-オクチルフェニル)-アントラセン20mmolと4-ビニルフェニルボロン酸22mmol、及びテトラキストリフェニルfosfinoパラジウム(Pd(pph₃)₄)0.6gを、窒素雰囲気下、トルエン40mlとエタノール10mlとの混合溶媒に溶解し、2mol/1の炭酸ナトリウム水溶液20mlを加えて90で24時間反応させた。粗生成物をエーテルで抽出した後、カラムクロマトグラフィーにより精製して、下記式(6)で表される9-(4-オクチルフェニル)-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセンを白色固体として得た。

【0120】

【化13】



【0121】

得られた 9 - (4 - オクチルフェニル) - 1 0 - (4 - ビニルフェニル) - アントラセン 10 2 g と、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルパーオキサイド (B P O) 2 0 m g とをテトラヒドロフラン (T H F) 1 5 m l に溶解し、窒素雰囲気下、7 0 で 4 8 時間重合反応を行った。反応終了後、好溶媒として T H F 、貧溶媒としてメタノールをそれぞれ用いて再沈殿を 3 回行い、さらに貧溶媒を酢酸エチルにかえて同様に再沈殿を 3 回行い、9 - (4 - オクチルフェニル) - 1 0 - (4 - ビニルフェニル) - アントラセンをモノマー単位とするビニルポリマー (式 (1) 中の $Y / (X + Y) \times 1 0 0 = 2 7 . 8$) を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は 2 3 , 0 0 0 、ガラス転移温度は 1 5 0 であった。

【0122】

次いで、2 重量 % 濃度の上記ポリマーと、ポリマーに対して 3 重量 % となるようにテトラフェニルブタジエン (T P B) を加えたトルエン溶液を調整し、発光層形成塗布液とした。この溶液を用い、以下の手順に従って有機 E L 素子を作成した。

【0123】

陽極層としての I T O 膜が形成された基板上に、スピンドル法によりポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸 (P E D O T / P S S) を含む塗布液を塗布し、窒素雰囲気下で 2 0 0 にて 5 分間乾燥して膜厚 5 0 0 のホール輸送層を形成した。次に、ホール輸送層上に、上記の発光層形成用塗布液を塗布し、窒素雰囲気下で 1 8 0 にて 1 時間乾燥して膜厚 1 0 0 0 の発光層を形成した。さらに、この発光層上に、電子注入層としての層 L i F (膜厚 6) 、及び補助電極としての A 1 層 (膜厚 2 5 0 0) をこの順で真空蒸着して陰極層を形成し、陰極層側の面を封止して目的の有機 E L 素子を得た。得られた有機 E L 素子においては、発光層中の残留溶媒が十分に低減されており、発光層 / 陰極層間の高い密着性が達成されていることが確認された。

【0124】

また、得られた有機 E L 素子においては、テトラフェニルブタジエンに由来する青色発光が得られた。得られた発光色は純青であり、その色度座標は (0 . 1 7 、 0 . 1 4) であった。また、有機 E L 素子の電流効率は 1 0 m A / c m ² の定電流駆動時に 2 . 3 c d / A であった。さらに、1 0 m A / c m ² の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度が半減するまでの寿命 (輝度半減寿命、以下同様) は 5 0 0 時間であった。

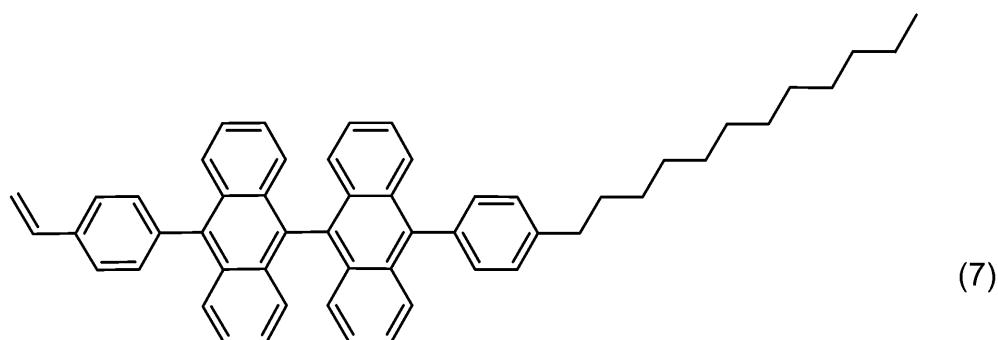
【0125】

[実施例 2]

9 - ブロモ - 1 0 - (4 - オクチルフェニル) - アントラセンの代わりに 1 0 - ブロモ - 1 0 ' - (4 - ドデシルフェニル) - [9 , 9 '] ビアントラセニルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、下記式 (7) で表される 1 0 - (4 - ドデシルフェニル) - 1 0 ' - (4 - ビニルフェニル) - [9 , 9 '] ビアントラセニルを合成した。

【0126】

【化 14】



10

【0127】

次に、10-(4-ドデシルフェニル)-10'-(4-ビニルフェニル)-[9,9']ビアントラセニルを用いたこと以外は実施例1と同様にして、10-(4-ドデシルフェニル)-10'-(4-ビニルフェニル)-[9,9']ビアントラセニルをモノマー単位とするビニルポリマー(式(1)中の $Y / (X + Y) \times 100 = 25.9$)を得た。得られたビニルポリマーの重量平均分子量は20,000、ガラス転移温度は180度であった。

【0128】

このようにして得られたビニルポリマーを用いて発光層を形成したこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子においては、発光層中の残留溶媒が十分に低減されたおり、発光層/陰極層間の高い密着性が達成されていることが確認された。

20

【0129】

また、得られた有機EL素子においては、テトラフェニルブタジエンに由来する青色発光が得られた。得られた発光色は純青であり、その色度座標は(0.16, 0.14)であった。また、有機EL素子の電流効率は10mA/cm²の定電流駆動時に2.7cd/Aであった。また10mA/cm²の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命は750時間であった。

【0130】

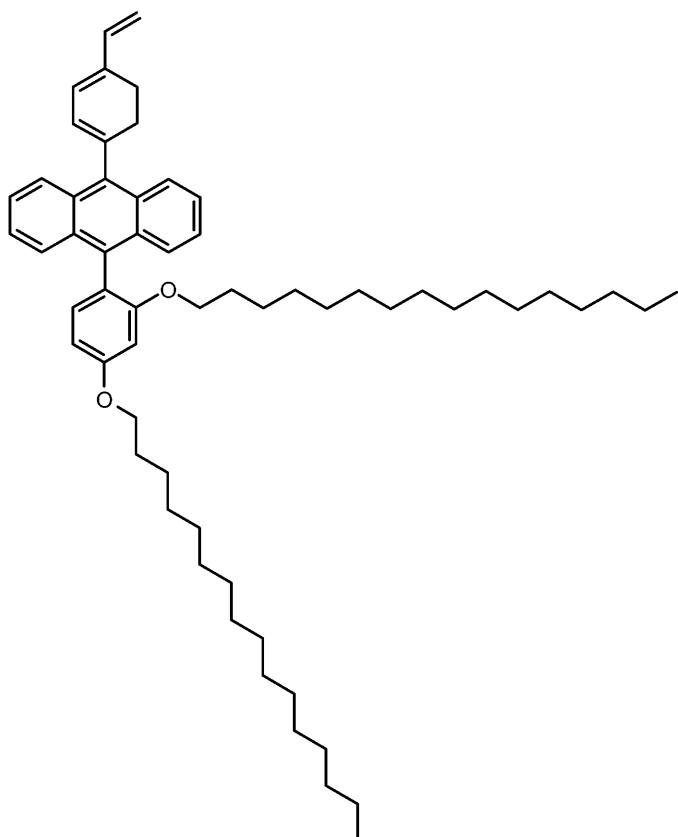
30

[実施例3]

9-ブロモ-10-(4-オクチルフェニル)-アントラセンの代わりに9-ブロモ-10-(2,4-ヘキサデシロキシフェニル)-アントラセンを用いたこと以外は実施例1と同様にして、下記式(8)で表される9-(2,4-ヘキサデシロキシフェニル)-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセンを合成した。

【0131】

【化15】



(8)

10

20

【0132】

次に、9-(2,4-ヘキサデシロキシフェニル)-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセンを用いたこと以外は実施例1と同様にして、9-(2,4-ヘキサデシロキシフェニル)-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセンをモノマー単位とするビニルポリマー(式(1)中の $Y / (X + Y) \times 100 = 58.1$)を得た。得られたビニルポリマーの重量平均分子量は31,000、ガラス転移温度は95であった。

【0133】

30

このようにして得られたビニルポリマーを用いて発光層を形成したこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子においては、発光層中の残留溶媒が十分に低減されたおり、発光層/陰極層間の高い密着性が達成されていることが確認された。

【0134】

40

また、得られた有機EL素子においては、テトラフェニルブタジエンに由来する青色発光が得られた。得られた発光色は純青であり、その色度座標は(0.17, 0.13)であった。また、有機EL素子の電流効率は10mA/cm²の定電流駆動時に1.9cd/Aであった。また10mA/cm²の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命は780時間であった。

【0135】

[比較例1]

ポリビニルカルバゾール(PVK、式(1)中の $Y / (X + Y) \times 100 = 13.3$ 、重量平均分子量18,000、ガラス転移温度210)を用いて発光層を形成したこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。得られた有機EL素子においては、発光層中の残留溶媒を十分に除去することができず、発光層/陰極層間の密着性が不十分であった。

【0136】

50

得られた有機EL素子においては、テトラフェニルブタジエンに由来する青色の発光が得られ、色度座標は(0.17, 0.14)であった。また、その電流効率は10mA/cm²

m^2 の定電流駆動時に 1.6 cd/A であった。 10 mA/cm^2 の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命はわずかに 4 時間であった。

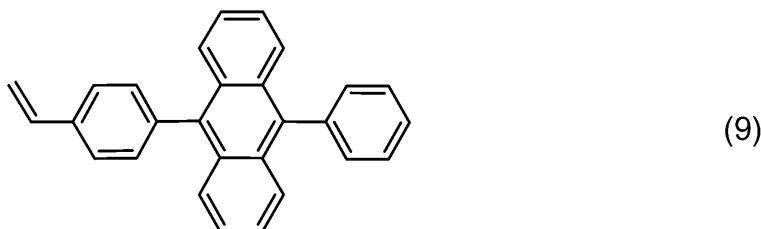
【0137】

【比較例2】

9-ブロモ-10-(4-オクチルフェニル)-アントラセンの代わりに 9-ブロモ-10-フェニルアントラセン用いたこと以外は実施例1と同様にして、下記式(9)で表される 9-フェニル-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセンを合成した。

【0138】

【化16】



10

【0139】

次に、9-フェニル-10-(4-ビニルフェニル)-アントラセンをモノマー単位とするビニルポリマー(式(1)中の $Y / (X+Y) \times 100 = 7.1$)を得た。得られたビニルポリマーの重量平均分子量は $12,000$ 、ガラス転移温度は 230 であった。

【0140】

このようにして得られたビニルポリマーを用いて発光層を形成したこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子においては、発光層中の残留溶媒を十分に除去することができず、発光層/陰極層間の密着性が不十分であった。

【0141】

また、得られた有機EL素子においては、テトラフェニルブタジエンに由来する青色発光が得られたが、エキシマーによる発光が 510 nm に認められ、色度座標(0.19, 0.24)の水色の発光となってしまった。その電流効率は 10 mA/cm^2 の定電流駆動時に 2.8 cd/A であった。また 10 mA/cm^2 の定電流駆動により寿命試験を行ったところ、輝度半減寿命は 200 時間であった。

【0142】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の有機EL素子及びその製造方法によれば、有機層が本来的に有する特性を損なわずに残留溶媒を低減して有機層と無機層との密着性を高めることができ、その結果、発光効率、耐熱性、寿命などの素子特性を高水準で達成することができる。また、上記本発明の有機EL素子を含んで構成される本発明の有機ELディスプレイによれば、優れた輝度及び色表示機能を長期にわたって安定的に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

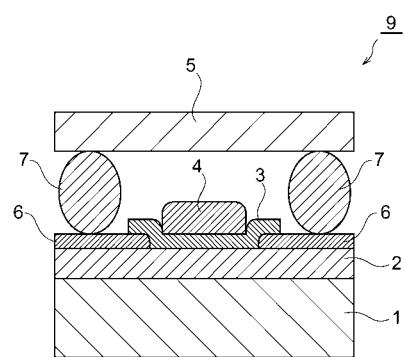
40

【図2】本発明の有機ELディスプレイの好適な一実施形態を示すブロック図である。

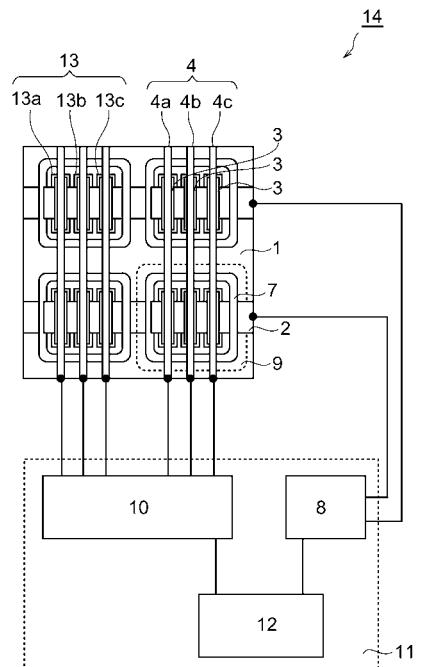
【符号の説明】

1…基板、2…陽極層(第1の電極層)、3…有機層、4…陰極層(第2の電極層)、5…封止板、6…絶縁体層、7…スペーサー、8…電力供給部、9…有機EL素子、10…スイッチング部、11…駆動部、12…制御論理回路、13…発光領域、14…表示部。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 白井 智士

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 新海 正博

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB15 DB03 FA01

4H006 AA03 AB46 GP03

4J100 AB07P BA02P BC43P BC48P CA01 DA25 DA61 FA03 FA19 JA32

专利名称(译)	有机EL器件及其制造方法和有机EL显示器		
公开(公告)号	JP2004303471A	公开(公告)日	2004-10-28
申请号	JP2003092275	申请日	2003-03-28
[标]申请(专利权)人(译)	东京电气化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	TDK株式会社		
[标]发明人	海老沢 晃 神戸 江美子 白井 智士 新海 正博		
发明人	海老沢 晃 神戸 江美子 白井 智士 新海 正博		
IPC分类号	H01L51/50 C07C15/60 C07C43/215 C08F12/32 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C08F12/32 C09K11/06.680 C07C15/60 C07C43/215		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB15 3K007/DB03 3K007/FA01 4H006/AA03 4H006 /AB46 4H006/GP03 4J100/AB07P 4J100/BA02P 4J100/BC43P 4J100/BC48P 4J100/CA01 4J100 /DA25 4J100/DA61 4J100/FA03 4J100/FA19 4J100/JA32 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC25 3K107/DD60 3K107/DD62 3K107/EE02 3K107/EE03 3K107/FF05 3K107/FF14 3K107/FF17 3K107 /GG28		
代理人(译)	长谷川良树 阿部丰高		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为了减少残留溶剂而不损害有机层的固有特性，并在有机层和无机层之间实现高粘附性，有机EL元件，其制造方法和有机EL元件。提供EL显示器。在包括基板1，电极层2，有机层3和电极层4的有机EL元件9中，有机层3包含满足式(1)的聚合物。 $20 \leq Y / (X + Y) \times 100 \leq 70$ (1) [X和Y分别是构成聚合物的碳原子，氮原子，氧原子和硫原子的总数，它们与π键有关，而原子总数仅与σ键有关。代表] [选型图]图1

