

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5090616号  
(P5090616)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 B	5/14	(2006.01)
HO 1 B	1/12	(2006.01)
HO 5 B	33/26	(2006.01)
HO 1 L	31/04	(2006.01)
HO 1 M	14/00	(2006.01)

HO 1 B	5/14	A
HO 1 B	1/12	F
HO 1 B	1/12	G
HO 5 B	33/26	A
HO 1 L	31/04	Z

請求項の数 13 外国語出願 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-229380 (P2004-229380)

(22) 出願日

平成16年8月5日(2004.8.5)

(65) 公開番号

特開2005-100961 (P2005-100961A)

(43) 公開日

平成17年4月14日(2005.4.14)

審査請求日

平成19年7月31日(2007.7.31)

(31) 優先権主張番号

10335727-0

(32) 優先日

平成15年8月5日(2003.8.5)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(73) 特許権者

307046626

ハーツェー・シュタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング

H. C. Stark GmbH

ドイツ連邦共和国38642ゴスラー、イ

ム・シュレーケ78-91番

(74) 代理人

100081422

弁理士 田中 光雄

(74) 代理人

100101454

弁理士 山田 輵二

(74) 代理人

100104592

弁理士 森住 憲一

(74) 代理人

100083356

弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

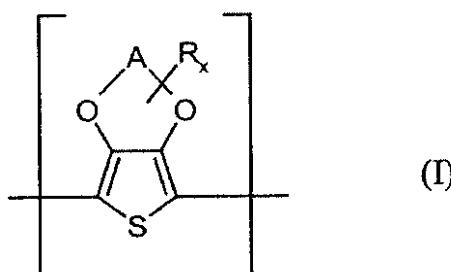
(54) 【発明の名称】電気光学構造物のための透明電極

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式(I) :

## 【化 1】



10

〔式中、

A は、任意に置換されている  $C_1 \sim C_5$  アルキレン基を表し、R は、直鎖または分枝の任意に置換されている  $C_1 \sim C_{18}$  アルキル基、任意に置換されている  $C_5 \sim C_{12}$  シクロアルキル基、任意に置換されている  $C_6 \sim C_{14}$  アリール基、任意に置換されている  $C_7 \sim C_{18}$  アラルキル基、任意に置換されている  $C_1 \sim C_4$  ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシリル基を表し、

x は、0 ~ 8 の整数を表し、

複数の R 基が A と結合している場合、これらは、同じまたは異なるものであり得る。]

20

で示される反復単位を有する少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する第1層を有し、該第1層上に、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリンおよび／または上記一般式(Ⅰ)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する第2層が形成されており、該第1層は、基材上で導電性ポリマーを製造するための前駆体を重合することにより、直接基材に形成されることを特徴とする透明電極。

**【請求項2】**

第1層の導電性ポリマーおよび第2層のポリチオフェンのための式(Ⅰ)において、相互に独立に、Aが、任意に置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>アルキレン基を表し、xが、0または1を表すことを特徴とする請求項1に記載の電極。 10

**【請求項3】**

ポリマーアニオンが、ポリマーカルボン酸またはスルホン酸のアニオンであることを特徴とする請求項1または2に記載の電極。

**【請求項4】**

第1層としてポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の層を有し、第2層としてポリスチレンスルホン酸およびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を含有する層を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電極。 20

**【請求項5】**

第1層及び第2層の二重層が、表面抵抗1,000/sqを有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電極。 20

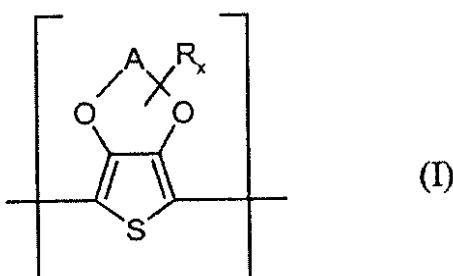
**【請求項6】**

ASTM E 308と共にASTM D1003-00に記載されている方法による透過率Y 25を示すことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電極。

**【請求項7】**

一般式(Ⅰ)：

**【化2】**



[式中、A、Rおよびxは、請求項1で示した意味を有する。]で示される反復単位を有する少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する第1層を、導電性ポリマーを製造するための前駆体を基材に供給し、それを、1種またはそれ以上の酸化剤の存在下における化学的酸化により、または電気化学的に、重合させて、導電性ポリマーを形成することにより製造し、 40

この導電層に、任意に洗浄および乾燥後に、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリンおよび／または上記一般式(Ⅰ)で示される反復単位を有するポリチオフェン、および溶媒を含有する分散体を供給し、その後に溶媒を除去または分散体を架橋することにより分散体を凝固させることによって、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリンおよび／または上記一般式(Ⅰ)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する第2層を形成することを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の透明電極の製造方法。

**【請求項8】**

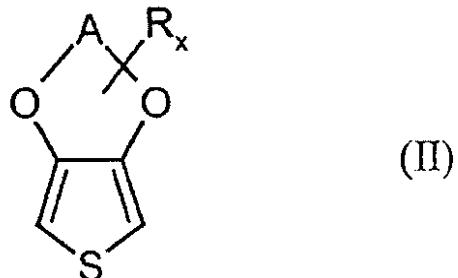
基材を、少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する層の形成前に接着剤で処理するこ 50

とを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

一般式(II) :

【化 3】



10

[式中、A、R<sub>x</sub>および×は、請求項1で示した意味を有する。] で示されるチオフェンを、導電性ポリマーの製造のための前駆体として使用することを特徴とする請求項7または8に記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリンおよび/または一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する分散体が、溶剤、水またはこれらの混合物を溶媒として含有することを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の方法。 20

【請求項 11】

電気光学装置における透明電極としての、請求項1～6のいずれかに記載の電極の使用。

【請求項 12】

有機発光ダイオード、有機太陽電池、液晶ディスプレイ(LCD)および光センサーにおける透明電極としての、請求項1～6のいずれかに記載の電極の使用。

【請求項 13】

少なくとも1つの電極は透明電極である2つの電極、および該電極の間に電気光学活性層を少なくとも含むエレクトロルミネセンス装置であって、請求項1～6のいずれかに記載の電極を透明電極として有することを特徴とするエレクトロルミネセンス装置。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性ポリマーを含む透明電極、その製造および電気光学構造物におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光ダイオード(OLED)をベースとするディスプレイは、その特有の性質の故に、液晶(LCD)の確立された技術に代わるものである。この新しい技術は、特に、通信線ネットワークから分離される携帯装置、例えば携帯電話、ポケットベルおよびおもちゃを含む用途において特に有利である。 40

OLEDの利点は、非常にフラットな構成、光自体を発生させる性質、即ち液晶ディスプレイ(LCD)のような追加の光源無しで機能する性質、高い発光効率および視角の自由を含む。

【0003】

しかしながらディスプレイに加えてOLEDは、発光目的のために、例えば大面积エミッターにおいて使用することもできる。その非常にフラットな構成の故にそれらを、従来不可能であった非常に薄い発光要素を構成するために使用することができる。OLEDの発光効率は、とかくするうちに、熱エミッター、例えば白熱電球のものを超え、発光スペ 50

クトルは、原則、エミッター物質の適切な選択により望ましいように変えることができる。

OLEDディスプレイまたはOLED発光要素のいずれも、フラットな硬質構成に限定されない。柔軟な、またはあらゆる様式で曲げられる装置も、有機機能層の柔軟性の故に製造することができる。

#### 【0004】

有機発光ダイオードの1つの利点は、その単純な構造にある。この構造物は、通常以下のように製造される：透明電極が、透明キャリヤ、例えばガラスまたはプラスチックフィルムに適用される。この後に、少なくとも1つの有機層（エミッター層）または積み重ねの有機層が連続して適用される。金属電極が最後に適用される。

有機太陽電池（OCS）は、基本的に同じ構造を有するが（Halls ら, Nature 1995, 376, 498）、ここでは反対に、光が電気エネルギーに変換される。

#### 【0005】

これらの新しい電気光学構造物の経済的成功は、技術的要件の実現だけでなく、実質上製造コストに依存する。それゆえ製造コストを減少させる単純な加工工程が、非常に重要である。

TCO（透明導電性酸化物）、例えばインジウム-スズ酸化物（ITO）またはアンチモン-スズ酸化物（ATO）の層、または金属の薄層は、従来、OLEDまたはOCSにおける透明電極として伝統的に使用された。これらの無機層の付着は、減圧下での無機物質のスパッタリング、反応スパッタリング、または熱蒸着によるものであり、それゆえ複雑で費用がかかった。

#### 【0006】

ITO層は、OLEDまたはOCSの製造における重要なコスト要因である。ITO層は、その高い導電率および同時に高い透過率の理由により使用される。しかしながらITOは、以下の無視できない欠点を有する：

a) ITOは、複雑で費用のかかる減圧法（反応スパッタリング）でしか付着させることができない。

b)  $T > 400$  の温度が、高導電率を達成するため、付着法の際に要求される。特に柔軟なディスプレイに重要なポリマー基材は、この温度に耐えることができない。

c) ITOはもろく、造形中に亀裂を起こす。

d) インジウム金属は、限定された量でしか生産されない原料であり、消費量が増大するにつれ欠乏が予想される。

e) 重金属のインジウムを含有する電気光学構造物の環境的に許容できる廃棄の問題は、まだ解決されていない。

#### 【0007】

これらの欠点にも関わらずITO層はまだ、その光吸収に対する導電率の有利な比、および特に適当な代替物の不存在を理由に使用されている。高導電率は、電動構造物の透明電極に対する低い電圧降下を維持するために要求される。

電極物質のためのITOの代替物は、これまで議論されてきたが、上記欠点を有さず、同時に同等に良好な性質を電気光学構造物にもたらす代替物は、まだ見出されていない。

#### 【0008】

即ち例えば、ポリエチレンジオキシチオフェンおよびポリスチレンスルホン酸の錯体（専門家により、PEDT/PSSまたはPEDT:PSSとも略される。）は、電極物質として、ITOのための代用品として提案されている（欧州特許出願公開第686 662号、Inganane ら, Appl. Adv. Mater. 2002, 14, 662-665、Lee ら, Thin solid Films 2,000, 363, 225-228、Kim ら, Appl. Phys. Lett. 2002, 第80巻, 第20号, 3844-3846）。PEDT:PSS層の表面抵抗は、PEDT対PSSの混合比および添加剤の添加に依存する。PEDT/PSS層のみの電極は、その過度に低い導電率の理由によりITO電極の代用品として不適当である。導電率を、添加剤、例えばN-メチルピロリドン、ソルビト

10

20

30

40

50

ールまたはグリセロールの添加により向上させることができるが、これらの層も、より粗い粒子、並びにこれに関するOLEDおよびOSC中における短絡のより高い可能性の故に、電極物質として不適当である。

#### 【0009】

インサイチューで重合される層、特にインサイチューで重合されるPEDT（専門家によりインサイチューPEDTとも略される。）の、透明電極のためのITOの代用品としての使用も、記載されているが（国際公開第96/08047号）、インサイチューPEDTは、OLEDにおける用途のために、達成することができる発光効率が非常に低いという重大な欠点を有する。

【特許文献1】欧州特許出願公開第686 662号

10

【特許文献2】国際公開第96/08047号

【非特許文献1】Inganaes ら, Appl. Adv. Mater. 2002, 14, 662-665

【非特許文献2】Lee ら, Thin solid Films 2,000, 363, 225-228

【非特許文献3】Kim ら, Appl. Phys. Lett. 2002, 第80巻, 第20号, 3844-3846

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

それゆえ電気および電気光学構造物におけるITO電極の同等の代用品として使用することができる透明電極についての要求がなお存在した。

従って本発明の課題は、伝統的で高価なITO電極に取って代わることができるが、上記の欠点を有さない透明電極を製造することであった。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

驚くべきことに、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種のポリチオフェンを含有する層上に導電性ポリマー層を有する電極が、これらの要求を満たすことを見出した。

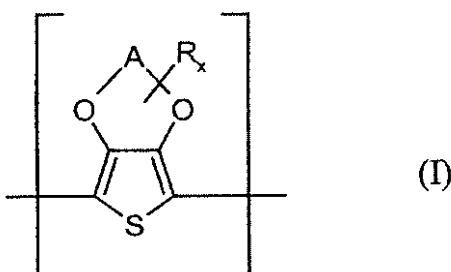
#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

本発明は、透明電極に関し、これは、一般式(I)：

#### 【化1】

30



〔式中、

Aは、任意に置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキレン基、好ましくは任意に置換されているC<sub>2</sub>～C<sub>3</sub>アルキレン基を表し、

Rは、直鎖または分枝の任意に置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル基、好ましくは直鎖または分枝の任意に置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>14</sub>アルキル基、任意に置換されているC<sub>5</sub>～C<sub>12</sub>シクロアルキル基、任意に置換されているC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>アリール基、任意に置換されているC<sub>7</sub>～C<sub>18</sub>アラルキル基、任意に置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基、好ましくは任意に置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>ヒドロキシアルキル基、またはヒドロキシル基を表し、

xは、0～8、好ましくは0～6、特に好ましくは0または1の整数を表し、

40

50

複数のR基がAと結合している場合、それらは、同じまたは異なるものであり得る。)で示される反復単位を有する少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する第1層を有し、該第1層上に、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリンおよび/または上記一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する第2層が形成されており、該第1層は、基材上で導電性ポリマーを製造するための前駆体の重合により、直接基材に形成されていることを特徴とする。

## 【0013】

少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する第1層も、導電層として示される。

一般式(I)は、 $\times$ 個のR置換基が、アルキレン基と結合することができることを意味すると理解されるべきである。 10

## 【0014】

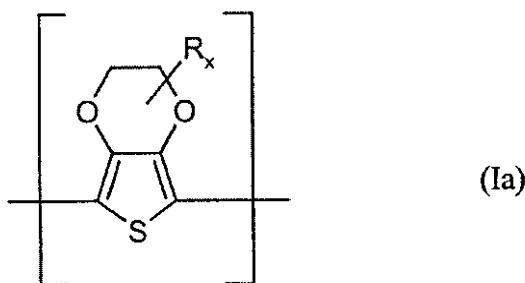
好みしくは、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する層は、少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する層に適用される。

好みしい導電性ポリマーは、任意に置換されているポリチオフェン、ポリピロールまたはポリアニリンを含み、一般式(I)で示される反復単位を有するポリチオフェンが、特に好みしい。

## 【0015】

好みしい実施態様において、一般式(I)で示される反復単位を有するポリチオフェンは、一般式(Ia)：

## 【化2】



20

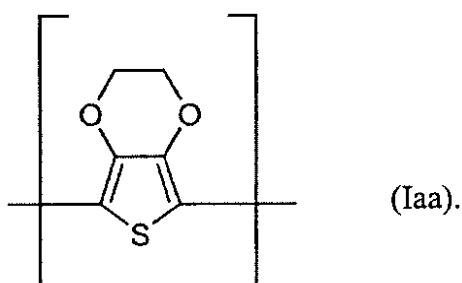
30

[式中、Rおよび $\times$ は、上で示した意味を有する。]で示される反復単位を有するものである。

## 【0016】

さらに好みしい実施態様においてポリチオフェンは、一般式(Iaa)：

## 【化3】



40

で示される反復単位を有するものである。

## 【0017】

本発明において接頭辞ポリは、1つよりも多い同じまたは異なる反復単位が、ポリマーまたはポリチオフェン中に含有されることを意味すると理解される。ポリチオフェンは、 50

一般式(I)で示されるn個の反復単位合計を含有し、特にnは、2~2,000、好ましくは2~100の整数である。一般式(I)で示される反復単位は、それぞれ、ポリチオフェン中において同じまたは異なり得る。各場合に一般式(I)で示される同じ反復単位を有するポリチオフェンが好ましい。

#### 【0018】

末端基でポリチオフェンは、それぞれ好ましくはHを有する。

特に好ましい実施態様において、一般式(I)で示される反復単位を有するポリチオフェンは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)、即ち式(Iaa)で示される反復単位を含むホモポリチオフェンである。

#### 【0019】

本発明の範囲内においてC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキレン基Aは、メチレン、エチレン、n-プロピレン、n-ブチレンまたはn-ペンチレンである。本発明においてC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキルは、直鎖または分枝C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキル基、例えばメチル、エチル、n-若しくはイソプロピル、n-、イソ-、sec-若しくはt-ブチル、n-ベンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1-エチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシリ、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシリ、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシルまたはn-オクタデシルを表し、C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキルは、C<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシリ、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニルまたはシクロデシルを表し、C<sub>5</sub>~C<sub>14</sub>アリールは、C<sub>5</sub>~C<sub>14</sub>アリール基、例えばフェニルまたはナフチルを表し、C<sub>7</sub>~C<sub>18</sub>アラルキルは、C<sub>7</sub>~C<sub>18</sub>アラルキル基、例えばベンジル、o-、m-、p-トリル、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-キシリルまたはメシチルを表す。前記のリストは、例として本発明を説明するために使用され、決定的なものとみなさるべきではない。

#### 【0020】

多くの有機基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、ハロゲン、エーテル、チオエーテル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、スルホネート、アミノ、アルデヒド、ケト、カルボン酸エステル、カルボン酸、カーボネート、カルボン酸塩、シアノ、アルキルシランおよびアルコキシシラン基並びにカルボキシアミド基を、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキレン基Aのための任意のさらなる置換基として考慮することができる。

#### 【0021】

好ましいポリマーアニオンの例は、ポリマーカルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸若しくはポリマレイン酸、またはポリマースルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸のアニオンを含む。これらのポリカルボン酸およびスルホン酸はまた、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と、他の重合性モノマー、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンとのコポリマーであり得る。

対イオンとしてポリスチレンスルホン酸(PSS)のアニオンが、ポリマーアニオンとして特に好ましい。

#### 【0022】

ポリアニオンを与えるポリ酸の分子量は、好ましくは1,000~2,000,000、特に好ましくは2,000~500,000である。ポリ酸またはそのアルカリ金属塩は、市販されている、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸であるか、または代わりに既知の方法により製造することができる(例えばHouben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第E20巻 Makromolekulare Stoffe, 第2部, (1987), 第1141頁を参照)。

#### 【0023】

導電性ポリマーまたはポリチオフェンは、中性またはカチオン性であり得る。好ましい実施態様において、それらはカチオン性である。「カチオン性」は、単にポリマーまたはポリチオフェン主鎖上に位置する電荷を指す。R基上の置換基に応じて、ポリマーまたはポリチオフェンは、正および負の電荷を構造単位中に帯びることができ、正電荷は、ポリ

10

20

30

40

50

マーまたはポリチオフェン主鎖上に位置し、負電荷は、任意に、スルホネートまたはカルボキシレートの基により置換されているR基上に位置する。この場合にポリマーまたはポリチオフェン主鎖の正電荷を、部分的または全体的に、R基上に任意に存在するアニオン性基により補うことができる。全体的に見て、これらの場合のポリマーまたはポリチオフェンは、カチオン性、中性、またはアニオン性でさえあり得る。それにもかかわらずそれらは、全て、本発明の範囲内においてカチオン性ポリマーまたはポリチオフェンとして考察される。なぜならポリチオフェン主鎖上の正電荷が重要だからである。正電荷は、式中に示されていない。なぜならそれらの正確な数および位置を、完全に確定することができないからである。しかしながら正電荷数は、少なくとも1および多くてnであり、nは、ポリマーまたはポリチオフェン中における全ての反復単位（同じまたは異なるもの）の総数である。

10

#### 【0024】

正電荷を補うために、これが、任意にスルホネートまたはカルボキシレートで置換され、そのために負に帯電したR基の結果として既になされている場合に、カチオン性ポリマーまたはポリチオフェンは、対イオンとしてアニオンを必要とする。

対イオンは、モノマーまたはポリマーアニオンであり得、後者は以下でポリアニオンとも呼ばれる。

#### 【0025】

適当なポリマーアニオンは、上で列挙したものを含む。適当なモノマーアニオンは、例えばC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルカンスルホン酸、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン若しくは高級スルホン酸、例えばドデカンスルホン酸のアニオン、脂肪族パーフルオロスルホン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸若しくはパーフルオロオクタンスルホン酸のアニオン、脂肪族C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>カルボン酸、例えば2-エチルヘキシルカルボン酸のアニオン、脂肪族パーフルオロカルボン酸、例えばトリフルオロ酢酸若しくはパーフルオロオクタン酸のアニオン、任意にC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基により置換されている芳香族スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸若しくはドデシルベンゼンスルホン酸のアニオン、およびシクロアルカンスルホン酸、例えばカンファースルホン酸のアニオン、またはテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、パークロレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセナート若しくはヘキサクロロアンチモネートを含む。

20

#### 【0026】

p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸またはカンファースルホン酸のアニオンが、特に好ましい

電荷補償のために対イオンとしてアニオンを含有するカチオン性ポリチオフェンは、しばしば専門家により、ポリチオフェン/(ポリ)アニオン錯体としても知られている。

#### 【0027】

ポリマーアニオンは、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する層中で、対イオンとして作用し得る。しかしながら追加の対イオンも、この層中に含有され得る。しかしながら好ましくは、ポリマーアニオンがこの層中の対イオンとして作用する。

40

#### 【0028】

ポリマーアニオンおよびポリチオフェンは、層中に、0.5:1~50:1、好ましくは1:1~30:1、特に好ましくは2:1~20:1の質量比で存在し得る。ここでポリチオフェンの質量は、重合中に完全な転化があることを想定して、使用モノマーの計量部分に対応する。

#### 【0029】

好ましい実施態様において透明電極は、導電性ポリマー、例えばポリチオフェン、ポリピロールまたはポリアニリン、好ましくは一般式(I)〔式中、R、Aおよび×は、上で開示した意味を有する。〕で示されるポリチオフェンの層を有し、この層にポリマーアニオンおよび一般式(I)で示される反復単位を有するポリチオフェンの第2層が適用され

50

る。

### 【0030】

特に好ましい実施態様において本発明の透明電極は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)の層を有し、この層に、ポリスチレンスルホン酸およびポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)を含有する層(これは、専門家によりP E D T / P S S またはP E D T : P S S としても知られている。)が適用される。

### 【0031】

本発明の透明電極を、基材に適用することができる。この基材は、例えばガラス、超薄ガラス(フレキシブルガラス)またはプラスチック物質であり得る。

基材のために特に適当なプラスチック物質は、ポリカーボネート、ポリエステル、例えばP E T およびP E N (ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレンジカルボキシレート)、コポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン(P E S )、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、または環式ポリオレフィン若しくは環式オレフィンコポリマー(C O C )、水添スチレンポリマーまたは水添スチレンコポリマーを含む。

適当なポリマー基材は、例えば住友製のポリエステルフィルム、P E S フィルム、またはBayer AG 製のポリカーボネートフィルム(Makrofol(商標))のようなフィルムを含む。

### 【0032】

接着剤層を、基材および電極の間に配置することができる。シランは、適当な接着剤の例である。エポキシシラン、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(Silquest(商標) A187、Osi specialities 製)が好ましい。親水表面特性を有する他の接着剤も使用することができる。従って例えばP E D T : P S S の薄層が、P E D T のために適当な接着剤として記載されている(Hohnholz ら, Chem. Commun. 2001, 2444-2445)。

### 【0033】

本発明の電極は、初めに記載した既知の透明I T O 無含有電極に対して、導電率および良好な透過率の両方を有するという利点を有する。

本発明は、好ましくは、両方のポリマー層を有し、1,000 / s q 以下、より好ましくは500 / s q 以下、最も好ましくは300 / s q 以下の表面抵抗を有する透明電極に関する。

### 【0034】

本発明における透明は、可視光に対する透明を意味する。

本発明は、好ましくは25以上の透過率Y、より好ましくは50以上のYを有する透明電極に関する。

透過率を、ASTM D1003-00 に記載されている手順により測定し得る。次いで透過率をASTM E 308 により計算することができる(光の種類C、2人の観察者)。

### 【0035】

本発明の電極の表面粗さは、有利には、例えば欧洲特許出願公開第686 662号から知られている電極のものよりもかなり小さく、それ故、本発明の電極を有するO L E D およびO S C 中における短絡の可能性が減少する。

例えば本発明の電極の表面粗さは、3 nm 以下、より好ましくは1.5 nm 以下、最も好ましくは1 nm 以下の平均粗さ値R a を有し得る。

### 【0036】

本発明の電極を、連続的に全ての電極層を溶液から適用することにより、非常に容易に適用することができる。これにより、複雑で費用のかかる蒸着またはスパッタリング法を回避できる。

少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する層が、導電性ポリマーの製造のための任意に溶液の形態の前駆体から、直接インサイチューで、1種またはそれ以上の酸化剤の存在下における化学的酸化による重合により、または電解重合により適当な基材に製造され、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)で示される反復単位を有する少な

10

20

30

40

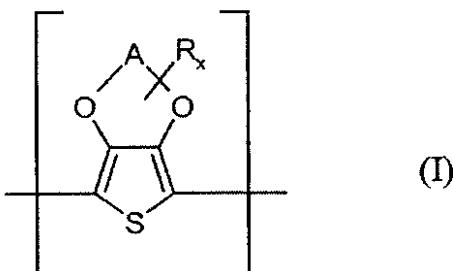
50

くとも 1 種のポリチオフェンを含有する層は、少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含有する分散体から、この層に、任意に乾燥および洗浄後に適用されるという点で、電極は適切に製造される。

【0037】

本発明は、さらに透明電極の製造方法に関し、これは、一般式 (I) :

【化4】



10

[式中、A、R および × は、式 (I) のために上で示した意味を有する。]

で示される反復単位を有する少なくとも 1 種の導電性ポリマーを含有する第 1 層を、導電性ポリマーを製造するための任意に溶液形態の前駆体を基材に供給し、それを、1 種またはそれ以上の酸化剤の存在下における化学的酸化により、または電気化学的に、重合させて、導電性ポリマーを形成することにより製造し、

20

この導電層に、任意に洗浄および乾燥後に、少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび上記一般式 (I) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェン、および任意に溶媒を含有する分散体を適用し、その後に任意に溶媒を除去または分散体を架橋することにより分散体を凝固させることによって、少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび少なくとも 1 種の任意に置換されているポリアニリンおよび / または上記一般式 (I) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含有する第 2 層を形成することを特徴とする。

【0038】

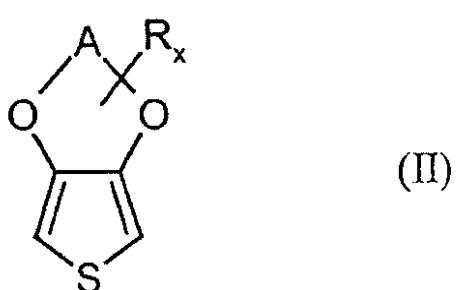
上で既に列挙した基材が、適当な基材である。基材を、少なくとも 1 種の導電性ポリマーを含有する層の適用前に接着剤で処理することができる。この処理を、例えばスピン塗布、含浸、流し込、滴下適用、噴射、吹付け、ナイフ塗布、はけ塗り、または印刷、例えばインクジェット、スクリーン、密着若しくはパッド印刷により行うことができる。

30

【0039】

導電性ポリマーを製造するための前駆体（以下で、前駆体とも呼ばれる。）は、その対応するモノマーまたは誘導体を意味すると理解される。異なる前駆体の混合物も使用することができる。適当なモノマー前駆体は、例えば任意に置換されているチオフェン、ピロールまたはアニリン、好ましくは一般式 (II) :

【化5】



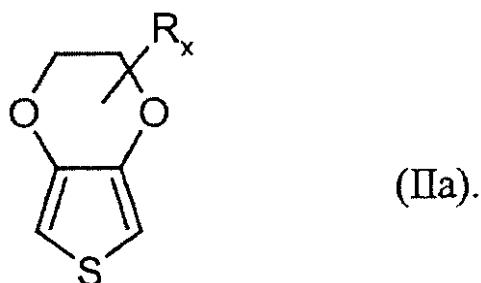
40

[式中、A、R および × は、上で示した意味を有する。]

で示される任意に置換されているチオフェン、より好ましくは一般式 (IIa) :

50

【化6】



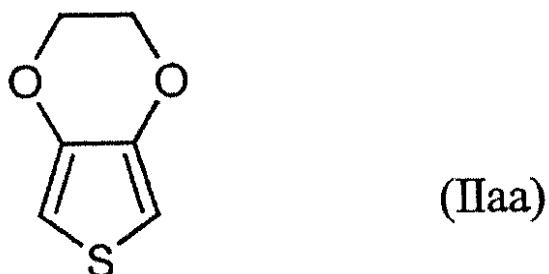
10

で示される任意に置換されている 3,4-アルキレンジオキシチオフェンを含む。

【0040】

式(IIaa) :

【化7】



20

で示される 3,4-アルキレンジオキシチオフェンが、モノマー前駆体として好ましい実施態様において使用される。

【0041】

これらモノマー前駆体の誘導体は、本発明により、例えばこれらモノマー前駆体のダイマーまたはトリマーを含むと理解される。モノマー前駆体の高分子誘導体、即ちテトラマー、ペンタマーなども、誘導体として可能である。誘導体を、同じまたは異なるモノマー単位から作ることができ、これを、純粹形態で、並びに相互の混合物および/またはモノマー前駆体との混合物で使用することができる。これら前駆体の酸化体または還元体も、本発明の範囲内において、その重合中に上で列挙した前駆体の場合と同じ導電性ポリマーが製造される場合、用語「前駆体」により包含される。

30

【0042】

一般式(I)のためのRについて言及される基は、前駆体のため、特にチオフェン、好ましくは3,4-アルキレンジオキシチオフェンのための置換基と考えることができる。

導電性ポリマーおよびその誘導体を製造するためのモノマー前駆体の製造方法は、当業者に知られており、例えば L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik および J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12 (2000) 481-494 およびその中で引用されている文献に記載されている。

【0043】

40

前駆体を、所望により溶液形態で使用することができる。反応条件下で不活性である以下の有機溶剤が、前駆体の溶媒として第一に挙げられる：脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、i-ブロパノールおよびブタノール、脂肪族ケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトン、脂肪族カルボン酸エステル、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル、芳香族炭化水素、例えばトルエンおよびキシレン、脂肪族炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサン、クロロ炭化水素、例えばジクロロメタンおよびジクロロエタン、脂肪族ニトリル、例えばアセトニトリル、脂肪族スルホキシドおよびスルホン、例えばジメチルスルホキシドおよびスルホラン、脂肪族カルボン酸アミド、例えばメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミドおよびジメチルホルムアミド、脂肪族および芳香脂肪族エーテル、例えばジエチルエーテルおよびアニソール。水、または水と上記有

50

機溶剤との混合物も、溶媒として使用し得る。

**【0044】**

さらなる成分、例えば有機溶媒に溶解性の1種またはそれ以上の有機結合剤、例えばポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエーテル、ポリエステル、シリコーン、スチレン／アクリル酸エステルコポリマー、酢酸ビニル／アクリル酸エステルおよびエチレン／酢酸ビニルコポリマー、または水溶性結合剤、例えばポリビニルアルコール、架橋剤、例えばポリウレタンまたはポリウレタン分散体、ポリアクリレート、ポリオレフィン分散体、エポキシシラン、例えば3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、および／または添加剤、例えばイミダゾール若しくは界面活性物質を、溶液に添加することもできる。アルコキシシラン水解物、例えばテトラエトキシシランをベースとするものも、被覆の耐引張性を向上させるために添加することができる。10

**【0045】**

前駆体が、化学的酸化により導電性ポリマーに重合される場合、1種またはそれ以上の酸化剤の存在が必要である。

当業者に知られているチオフェン、アニリンまたはピロールの酸化重合のために適当なあらゆる金属塩を、酸化剤として使用することができる。

**【0046】**

適当な金属塩は、元素周期表の主族または亜族金属（亜族金属は、以下で遷移金属とも呼ばれる。）の金属塩を含む。適当な遷移金属塩は、特に、遷移金属、例えば鉄(III)、銅(II)、クロム(VI)、セリウム(IV)、マンガン(IV)、マンガン(VII)およびルテニウム(II)の、無機若しくは有機酸、または有機基を有する無機酸の塩を含む。20

**【0047】**

好ましい遷移金属塩は、鉄(III)の塩を含む。鉄(III)塩は、しばしば安価で、容易に入手することができ、容易に取り扱うことができ、例えば無機酸の鉄(III)塩、例えばハロゲン化鉄(III)（例えば $\text{FeCl}_3$ ）、または他の無機酸の鉄(III)塩、例えば $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 若しくは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、並びに有機酸および有機基を有する無機酸の鉄(III)塩である。

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルカノールの硫酸モノエステルの鉄(III)塩、例えば硫酸ラウリル鉄(III)塩は、有機基を有する無機酸の鉄(III)塩の例として挙げられる。30

**【0048】**

特に好ましい遷移金属塩は、有機酸の塩、特に有機酸の鉄(III)塩を含む。

有機酸の鉄(III)塩の例は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルカンスルホン酸、例えばメタン、エタン、ブロパン、ブタンまたは高級スルホン酸、例えばドデカンスルホン酸の鉄(III)塩、脂肪族パーカルオロスルホン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パーカルオロブタンスルホン酸またはパーカルオロオクタンスルホン酸の鉄(III)塩、脂肪族 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ カルボン酸、例えば2-エチルヘキシカルボン酸の鉄(III)塩、脂肪族パーカルオロカルボン酸、例えばトリフルオロ酢酸またはパーカルオロオクタン酸の鉄(III)塩、および $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基により任意に置換されている芳香族スルホン酸、例えばベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸またはドデシルベンゼンスルホン酸の鉄(III)塩、およびシクロアルカンスルホン酸、例えばカンファースルホン酸の鉄(III)塩を含む。40

**【0049】**

これら上記の有機酸鉄(III)塩のあらゆる混合物も使用することができる。

有機酸および有機基を有する無機酸の鉄(III)塩の使用は、それらが腐食性ではないという大きな利点を有する

p-トルエンスルホン酸鉄(III)、o-トルエンスルホン酸鉄(III)、またはp-トルエンスルホン酸鉄(III)およびo-トルエンスルホン酸鉄(III)の混合物が、金属塩としてとりわけ好ましい。

## 【0050】

好ましい実施態様において金属塩は、その使用前に、イオン交換体、好ましくは塩基性アニオン交換体で処理されている。適当なイオン交換体の例は、例えば商品名 Lewatit(商標)で Bayer AG、レーフエルクーゼンにより販売されているような、スチレンおよびジビニルベンゼンから製造されており、第3級アミンを使用して官能化されているマクロ孔質ポリマーを含む。

## 【0051】

任意に触媒量の金属イオン、例えば鉄、コバルト、ニッケル、モリブデンまたはバナジウムイオンの存在下における、ペルオキソ化合物、例えばペルオキソ二硫酸塩(過硫酸塩)、特にアンモニウムおよびアルカリのペルオキソ二硫酸塩、例えばペルオキソ二硫酸ナトリウムおよびカリウム、またはアルカリ金属過ホウ酸塩、並びに遷移金属酸化物、例えば二酸化マンガン(酸化マンガン(IV))または酸化セリウム(IV)も、適当な酸化剤である。  
10

## 【0052】

式(II)で示されるチオフェンの酸化重合のために、理論的に2.25当量の酸化剤が、1モルあたりに要求される(例えば J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry 第26巻、第1287頁(1988)を参照)。しかしながらより低いまたはより高い当量の酸化剤を使用することもできる。本発明により、1当量またはそれ以上、特に好ましくは2当量またはそれ以上の酸化剤が、チオフェン1モルあたりに使用される。

使用酸化剤のアニオンは、好ましくは対イオンとして機能することができ、そうして化学的酸化による重合の場合、追加の対イオンを添加することは必須ではない。  
20

## 【0053】

酸化剤を、前駆体と一緒にまたは前駆体とは別に、任意に溶液形態で基材に適用することができる。前駆体、酸化剤および任意に対イオンが別々に適用される場合、基材は、好ましくは初めに酸化剤および任意に対イオンの溶液で、次いで前駆体の溶液で被覆される。チオフェン、酸化剤および任意に対イオンの好ましい組合せ適用により、アノード体の酸化物層は、1つの溶液、即ちチオフェン、酸化剤および任意に対イオンを含有する溶液だけで被覆される。前駆体のために適当であると上で記載した溶媒は、あらゆる場合に適当である。

## 【0054】

さらなる成分として、溶液は、前駆体溶液のために上で既に記載した成分(結合剤、架橋剤など)も含有し得る。  
30

基材に適用される溶液は、好ましくは1~30質量%の一般式(I)で示されるチオフェン、並びに任意に0~50質量%の結合剤、架橋剤および/または添加剤を含有する。ここで両方の質量割合(%)は、混合物の全質量を基準とする。

## 【0055】

溶液は、基材に既知の方法により、例えばスピinn塗布、含浸、流しこ、滴下適用、噴射、吹付け、ナイフ塗布、はけ塗り、または印刷、例えばインクジェット、スクリーン、密着若しくはパッド印刷により適用される。

任意に存在する溶媒を、溶液適用後に、単純に周囲温度で蒸発させることにより除去することができる。しかしながらより高い処理速度を達成するために溶媒を、高温で、例えば20~300、好ましくは40~250の温度で除去することがより有利である。熱後処理を、溶媒除去と直接結びつけることができ、またはそうでなければ、被覆完了の後から遅れて行うこともできる。溶媒を、重合の前、その間またはその後に除去することができる。  
40

## 【0056】

熱処理の継続時間は、被覆に使用するポリマー種に応じて、5秒~数秒であり得る。異なる温度および滞留時間を有する温度プロファイルも、熱処理のために使用し得る。

例えば選択温度での所望の滞留時間が達成されるような速度で、被覆基材を、所望の温度で加熱室を通して移動させるか、またはホットプレートと、所望の温度で所望の滞留時  
50

間で接触させるように、熱処理を行うことができる。熱処理を、例えば1つの加熱炉、またはそれぞれ異なる温度を有する複数の加熱炉で行うこともできる。

#### 【0057】

溶媒除去(乾燥)の後、および任意に熱後処理の後に、過剰の酸化剤および残留塩を被覆から適当な溶媒、好ましくは水またはアルコールを使用して洗い流すことが有利であり得る。ここで残留塩は、酸化剤の還元形態の塩、および存在するさらなる塩を意味すると理解される。

#### 【0058】

別法の電気化学重合を、当業者に既知の方法により行うことができる。

モノマー、特に一般式(II)で示されるチオフェンが液状である場合、電解重合を、電解重合の条件下で不活性である溶媒の存在下または不存在下で行うことができる。固体のモノマー、特に一般式(II)で示されるチオフェンの電解重合は、電解重合の条件下で不活性である溶媒の存在下で行われる。或る場合に、溶媒混合物を使用すること、および/または可溶化剤(洗剤)を溶媒に添加することが有利であり得る。

#### 【0059】

電解重合の条件下で不活性である溶媒の例は、水、アルコール、例えばメタノールおよびエタノール、ケトン、例えばアセトフェノン、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびフルオロ炭化水素、エステル、例えば酢酸エチルおよび酢酸ブチル、炭酸エステル、例えばプロピレンカーボネート、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサン、ニトリル、例えばアセトニトリルおよびベンゾニトリル、スルホキシド、例えばジメチルスルホキシド、スルホン、例えばジメチルスルホン、フェニルメチルスルホンおよびスルホラン、液状脂肪族アミド、例えばメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、脂肪族および混合脂肪族-芳香族エーテル、例えばジエチルエーテルおよびアニソール、液状尿素、例えばテトラメチル尿素、またはN,N-ジメチルイミダゾリジノンを含む。

#### 【0060】

電解重合のために電解質添加剤が、一般式(II)で示されるチオフェン、またはその溶液に添加される。使用溶媒中でいくらかの溶解度を有する遊離酸または通常の導電性塩が、電解質添加剤として好ましく使用される。例えば、遊離酸、例えばp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、並びにアルカンスルホネート、芳香族スルホネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、パークロレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセナートおよびヘキサクロロアンチモネートアニオンと、アルカリ、アルカリ土類、または任意にアルキル化されているアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびオキソニウムカチオンとを有する塩が、それ自体、電解質添加剤であることが分かっている。

#### 【0061】

モノマー、特に一般式(II)で示されるチオフェンの濃度は、溶液の全質量を基準に、0.01~100質量%(液状チオフェンの場合にのみ100質量%)の間であり得、濃度は、好ましくは0.1~20質量%である。

電解重合を、不連続または連続的に行うことができる。

電解重合のための電流密度は、広い範囲で変化し得る。通常0.0001~100mA/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.01~40mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が用いられる。約0.1~50Vの電圧が、これらの電流密度で得られる。

#### 【0062】

適当な対イオンは、上で既に列挙したものを含む。電気化学重合中にこれらの対イオンを、溶液またはチオフェンに、所望により電解質添加剤または導電性塩として添加することができる。

一般式(II)で示されるチオフェンの電気化学的酸化による重合は、-78から、任

10

20

30

40

50

意に使用される溶媒の沸点までの温度で行うことができる。電気化学重合は、好ましくは -78 ~ 250 、より好ましくは -20 ~ 60 の温度で行われる。

#### 【0063】

反応時間は、使用的チオフェン、使用的電解質、選択温度および適用する電流密度に応じて、好ましくは1分~24時間の範囲にわたる。

電気化学重合の際に、一般に導電性ではない基材を、Groenendaal ら、Adb. Mat. 2003, 15, 855 に記載されているように、初めに導電性ポリマーの透明な薄層で被覆し得る。このように導電被覆を供給され、表面抵抗  $10^4 / \text{sq}$  を有する基材は、次の電解重合中に Pt 電極の役割を果たす。導電性ポリマーを含有する層が、電圧適用時に、その上で成長する。

10

#### 【0064】

少なくとも1種の導電性ポリマーを含有する層中の導電性ポリマーが、直接基材に、インサイチューで前駆体の重合により適用される場合、この層は、以下で「インサイチュー層」とも呼ばれる。モノマーおよび酸化剤の重合溶液から導電性ポリマーをインサイチュー付着させるという考えは、専門家に一般に知られている。

#### 【0065】

次いで、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリンおよび/または一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する層が、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリンおよび/または一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する分散体からインサイチュー層に適用される。

20

#### 【0066】

好ましくは、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する層が、少なくとも1種のポリマーアニオンおよび一般式(I)で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェンを含有する分散体からインサイチュー層に適用される。

#### 【0067】

分散体は、1種またはそれ以上の溶媒も含有し得る。前駆体のために上で既に挙げた溶媒を、溶媒として使用することができる。好ましい溶媒は、水、またはアルコールのような他のプロトン性溶媒、例えばメタノール、エタノール、i-プロパノールおよびブタノール、並びに水とこれらアルコールとの混合物であり、特に好ましい溶媒は水である。

30

分散体を、好ましくは、溶媒含有分散体の場合に溶媒を蒸発させることにより、または酸素を使用する酸化架橋により凝固させて、第2層を形成することができる。

#### 【0068】

既に上で列挙したポリマーアニオンが適当である。好ましい範囲も、同様に当てはまる。

透明電極に関してすでに述べたことが、一般式(I)で示される反復単位を有するポリチオフェンのために考慮し得る。好ましい範囲は、あらゆる組合せにおいて類似して、当てはまる。

40

#### 【0069】

分散体は、一般式(II)で示されるチオフェンから、例えば欧洲特許出願公開第440 957号に挙げられた条件に類似して製造される。既に上で列挙した酸化剤、溶媒およびポリマーアニオンを、酸化剤、溶媒およびポリマーアニオンとして使用することができる。

ポリチオフェン/ポリアニオン錯体の製造、および1種またはそれ以上の溶媒中におけるその後の分散または再分散も可能である。

#### 【0070】

分散体は、既知の方法、例えばスピン塗布、含浸、流し込、滴下適用、噴射、吹付け、ナイフ塗布、はけ塗り、または印刷、例えばインクジェット、スクリーン若しくはパッド印刷により、インサイチュー層に適用される。

50

少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I) で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含有する層の適用に次いで、インサイチュー層のために、既に上で記載したように乾燥および / または洗浄による層のクリーニングも行い得る。

#### 【 0 0 7 1 】

透明電極を、本発明の方法により、複雑で費用のかかる蒸着またはスパッタリング法の必要無しに製造することができる。これは、とりわけ本発明の方法の広い用途も可能にする。インサイチュー層およびポリチオフェン / ポリアニオン層も、低温、好ましくは周囲温度で適用することができる。それゆえ、一般に低温法のみを許容することができ、ITO付着の際の温度に耐えられないポリマー柔軟基材への適用にも、本発明の方法は適している。

10

#### 【 0 0 7 2 】

本発明の電極は、電気、好ましくは電気光学構造物中、特に有機発光ダイオード (OLED)、有機太陽電池 (OSC)、液晶ディスプレイ (LCD) および光センサーにおける電極として優れて適している。

電気光学構造物は、一般に、少なくとも 1 つは透明である 2 つの電極を有し、電気光学活性層系が中間にある。OLED の場合に電気光学構造物は、エレクトロルミネセンス層装置であり、これは、以下でエレクトロルミネセンス装置または EL 装置とも略される。

#### 【 0 0 7 3 】

そのような EL 装置の最も単純な場合は、少なくとも 1 つは透明である 2 つの電極、およびこれら 2 つの電極の間の電気光学活性層からなる。しかしながらさらなる機能層、例えば例えば電荷注入、電荷移動または電荷遮蔽の中間層が、そのようなエレクトロルミネセンス層構造物中にさらに含有され得る。この種の層構造物は、当業者に良く知られており、例えば J. R. Sheats ら, Science 273 (1996), 884 に記載されている。層は、複数の機能も有し得る。EL 装置の最も単純な場合において、電気光学活性である、即ち一般に光を放射する層は、他の層の機能も有し得る。いずれかの電極または両方の電極を、適当な基材、即ち適当なキャリヤに適用することができる。次いで層構造物は、適切な接点を供給され、任意に外装および / またはカプセル封入される。

20

#### 【 0 0 7 4 】

多層系の構造物を、層が連続に気相から適用される化学蒸着 (CVD) により、または流し込法により適用することができる。化学蒸着は、エミッターとして有機分子を用いる構造化 LED を二次加工するために、シャドーマスク技術と共に行われる。流し込法が、より速い加工速度およびより少量の産出廃棄物、並びにそれに関連するコスト節約の理由により、一般に好ましい。

30

#### 【 0 0 7 5 】

既に初めに記載したように本発明の電極を、有利に、溶液 / 分散体から製造することができる。

従って本発明は、少なくとも 1 つの電極は透明電極である 2 つの電極、および該電極の間に電気光学活性層を少なくとも含み、本発明の電極を透明電極として有するエレクトロルミネセンス装置にも関する。

#### 【 0 0 7 6 】

40

本発明の好ましいエレクトロルミネセンス装置は、適当な基材に適用された本発明の電極を有するもの、即ちインサイチュー層、並びに少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I) で示される少なくとも 1 種のポリチオフェンを含有する層、エミッター層および金属カソードを有するものである。例えば少なくとも 1 種のポリマーアニオンおよび一般式 (I) で示される少なくとも 1 種のポリチオフェンを含有する層は、そのような EL 装置における正孔注入中間層として機能し得る。上で挙げた多数の機能層が、任意に含有され得る。

#### 【 0 0 7 7 】

好ましい実施態様における導電層は、アノードとしての様々な高導電性の金属線と接触している。

50

以下の順序で層を含むE L装置が、好ましい実施態様である：

基材//インサイチューP E D T(ポリエチレンジオキシチオフェン)層//P E D T:P S S(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)//エミッター層//金属カソード。

さらなる機能層が、任意に含有され得る。

#### 【0078】

本発明の電極を有する適切な構造物は、逆O L E DまたはO S C構造物において、即ち層構造物が反対の順序である場合にも有利である。逆O L E Dの対応する好ましい実施態様は、以下のようなものである：

基材//金属カソード//エミッター層//P E D T:P S S//インサイチューP E D T。

特に活性マトリックス基材と組み合わせた逆O L E Dが、非常に重要である。活性マトリックス基材は、一般にS iの非透明層であり、この中でトランジスタが、それぞれの光画素の下に加工されている。

#### 【0079】

適当なエミッター物質および金属カソードのための物質は、電気光学構造物のために一般に使用され、当業者に良く知られているものである。最小の仕事関数を有する金属、例えばM g、C a、B a、または金属塩、例えばL i Fから製造される金属カソードが好ましい。共役ポリマー、例えばポリフェニレンビニレン若しくはポリフルオレン、または専門家により小さい分子としても知られている低分子量エミッターの範疇からのエミッター、例えばトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(A l q<sub>3</sub>)が、エミッター物質として好ましい。

#### 【0080】

本発明の電極は、電気光学構造物において、既知の電極に対する多くの利点を有する：

a) T C O層、例えばI T O、または金属製薄層を、例えばO L E DおよびO S Cにおいて省略することができる。

b) 柔軟基材の場合に、亀裂がもろいT C O層に発生せず、電気光学構造物は、基材が曲げられたときに、これらポリマー層が非常にしなやかで柔軟であるので、損なわれない。

c) より厚い層の場合のインサイチュー層のやや高い吸収は、明領域および暗領域の間におけるコントラスト比が、日中においてかなり向上するという利点を有する。それゆえ、放射光線の50%を吸収する偏光フィルムを適用する必要が無い。

d) 有機層は、無機層、例えばI T Oよりも容易に構造化することができる。有機層は、溶媒、光照射(U V)または熱暴露(レーザーアブレーション)により再び除去することができる。

#### 【0081】

単にインサイチュー層のみからなる透明電極は、達成できる発光効率が非常に低いので、O L E Dにおける用途に対して重大な欠点を有する。驚くべきことに、ポリマーアニオンおよび一般式(I)で示される反復単位を有するポリチオフェンを含有するさらなる導電層の適用は、かなり高い発光効率を達成する。この層は非常に薄くでき、そして光の放射のために要求されるデバイス電流がインサイチュー層を通って下に流れるので高い固有抵抗を有することができる。上で既に記載したポリ(エチレンオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホン酸)(P E D T:P S S)の層が、特に適していることが分かっている。

#### 【0082】

ポリマーアニオンは、電気不活性であり、特に重合の際の溶液中における導電性ポリマーまたはポリチオフェンを維持するために役立つのに対して、両方の層中における唯一の電気活性成分が、導電性ポリマーまたは好ましくはチオフェンであるので、見出された効果は予期しないものである。

#### 【0083】

10

20

30

40

50

本発明の上記の二重層とは対照に、ポリチオフェン／ポリアニオン層、特にP E D T : P S S 層のみからなる電極はまた、O L E D またはO S C における用途のために、過度に低い導電率または過度に粗い粒子構造の理由により不適当である。そのような用途のために適当なP E D T : P S S 配合物は、例えば1 : 6 ~ 1 : 2 0 のP E D T : P S S 組成を有し、非常に微細な粒子構造により特徴づけられる。しかしながらこれら配合物の1 0 0 nmの厚い層の表面抵抗は、5 0 M / s q または1 0 G / s q である。それゆえこれらの層単独は、過度に高い表面抵抗の故に、1 0 ~ 5 0 / s q を有するI T O 電極の代用品として不適当である。より高いP E D T 含有量、例えば1 : 2 . 5 のP E D T : P S S を有するP E D T : P S S 配合物の導電率を、添加剤、例えばN-メチルピロリドン、ソルビトールまたはグリセロールの添加により、約1 0 k / s q の表面抵抗が1 0 0 nmの層の厚みで達成されるように、向上させることができるが、本発明の二重層で達成できる1 0 0 nmの層の厚みでの1 0 0 0 / s q よりも低い表面抵抗は、これら高導電率のP E D T : P S S 配合物でさえ達成することができない。より高いP E D T 含有量を有する配合物のさらなる欠点は、粗い粒子構造、並びにこれに関連するO L E D およびO S C 中における短絡のより高い可能性である。10

#### 【0 0 8 4】

厚み1 0 0 nmのインサイチューP E D T 層および重畠P E D T : P S S 層（前の段落と同じP E D T : P S S 比）を有する本発明の特別な電極は、他方で、1 0 0 0 / s q より低い表面抵抗を有する。さらに、追加のP E D T : P S S 層は、インサイチューP E D T 層をその下で滑らかにする。これは、短絡の可能性を減少させ、機能O L E D の収率を向上させるので、追加の利点である。20

#### 【0 0 8 5】

さらに本発明の電極におけるインサイチュー層上の追加のポリチオフェン／ポリアニオン層は、電気光学構造物の効率をかなり向上させる。

上記のように、例えば金属から作られ、「母線」として知られている高導電率供給線を、アノード接点およびO L E D アノードの間の電圧降下を特に低く維持するために使用することができる。

#### 【0 0 8 6】

受動マトリックスO L E D ディスプレイの場合にI T O アドレス線を、本発明により省略することができる。その代わりに、本発明の電極と組み合わせる金属供給線（母線）が、アノード側のアドレッシングを行う（図1参照）。高導電率の電気供給線2 a および画素フレーム2 b が、透明キャリヤ1、例えばガラス窓に適用される。それらを、例えば金属の蒸着により、または安価に金属ペーストでの印刷により適用することができる。次いでポリマー電極層3 が、フレーム中に付着させられる。接着剤が任意に第1層として、インサイチュー層が第2層として、ポリチオフェンおよびポリマーアニオンを含有する層が第3層として適用される。これらの層は、好ましくはスピinn塗布、印刷およびインクジェットにより適用される。構造物の残りのものは、標準的な受動マトリックスO L E D のものに相当し、それは当業者に良く知られている。30

#### 【0 0 8 7】

均一照明O L E D （O L E D ランプ）の場合にI T O 電極を、本発明により省略することができる。その代わりに、本発明の電極と組み合わせる金属供給線（母線）が、全領域をカバーするアノードの機能を引き受ける（図2参照）。高導電率の電気供給線2 が、例えば前の段落に記載したように、透明キャリヤ1、例えばガラス窓に適用される。次いでポリマー電極層3 が、前の段落に記載した順序でその上に付着させられる。該構造物の残りのものは、標準的なO L E D ランプのものに相当する。40

#### 【実施例】

#### 【0 0 8 8】

#### 実施例 1

##### 1. 構造化基材：

I T O 被覆ガラス基材（Merck Display）を、寸法5 0 × 5 0 mm<sup>2</sup>に切断し、洗浄する50

。次いでITO被覆を、フォトポジティブレジスト(USRから入手できる、LCPR 1400G-80cP)で被覆し、これを、乾燥後に印刷ポリマーフィルム(シャドーマスク)を通して露出させる。シャドーマスクは、分離した透明円を含み、この円は、直径5mmであり、10mmの間隔で正方形に配列されている。露出および乾燥後に未架橋フォトレジストを、円領域から現像溶液(USRから入手できる、TMA238WA)で除去する。続いて、目下マスクされていないこれらの点でITOを、蒸留水47.5体積%、塩酸(32%)47.5体積%、硝酸(65%)5.0体積%からなるエッチング溶液で除去し、次いで架橋フォトレジストをアセトンで除去し、最後に構造化ITO基材を洗浄する。

## 【0089】

## 2. インサイチューP E D T層の製造：

エポキシシラン(Sliquest(商標) A187、OSi specialities)を、2-プロパノール20部で希釈し、洗浄した構造化ITO基材上にスピン塗布機を使用してスピン塗布し、次いで50で5分間空気乾燥させる。層は、20nm未満の厚みである。Baytron(商標)M、Baytron(商標)CB 40およびイミダゾールを質量比1:20:0.5で含む溶液を調製し、濾過する(Millipore HV、0.45μm)。続いて溶液を、エポキシシラン被覆の構造化ITO基材に1000rpmでスピン塗布機を使用してスピン塗布する。次いで層を、周囲温度(RT、23)で乾燥させ、続いて慎重に蒸留水すぎ、鉄塩を除去する。層をロータリー乾燥機内で乾燥させた後、層は約150nmの厚みである。表面粗さRaは約5nmである。導電率は500S/cmである。

## 【0090】

## 3. P E D T : P S S 層の適用：

1.3%の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水溶液(Bayer AG、Baytron(商標)P、TP AI 4073)約10mlを濾過する(Millipore HV、0.45μm)。次いで基材を、ペイントスピナー上に置き、濾過溶液を、基材のITO被覆側に散布する。次いで上澄み溶液を、プレートを500rpmで3分間回転させることにより振り落とす。次いでこのように被覆した基材を、加熱プレート上で、110で5分間乾燥させる。層は60nmの厚みである(Tencor、Alphastep 500)。表面粗さRaは1nmに減少する。

事項2.および3.により両方の層を有する基材は、透過率Y=55を有する(ASTM D1003-00、ASTM E 308)。

## 【0091】

## 4. エミッター層の適用：

ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV、Aldrich、赤エミッター)の1質量%のトルエン溶液5mlを濾過し(Millipore HV、0.45μm)、乾燥P E D T : P S S 層上に散布する。次いで上澄み溶液を、プレートを300rpmで30秒間回転させることにより振り落とす。続いてこのように被覆した基材を、加熱プレート上で、110で5分間乾燥させる。全部の層の厚みは150nmである。

## 【0092】

## 5. 金属カソードの適用：

金属電極を、有機層系に蒸着により付着させる。この目的のために使用する蒸着装置(Edwards)を、不活性ガスグローブボックス(Braun)に組み込む。基材を、有機層でシャドーマスク上に下げる。マスク中の孔は直径2.5mmを有し、これらを、a)エッチングにより除去されたITOの円領域上で中心に、またはb)エッチングにより除去されていないITO領域上にそれらが位置するように配列する。30nmの厚みのCa層、次いで200nmのAg層を、連続して蒸着により、2つの蒸着ポートから圧力p=10<sup>-3</sup>Paで付着させる。蒸着速度は、Caに対して10/n秒、およびAgに対して20/n秒である。

## 【0093】

## 6. O L E D の特性決定：

10

20

30

40

50

以下の垂直層系列を有する 2 つの異なる O L E D 構造物を、構造化 I T O 基材（工程 1）および蒸着マスクのポジショニング（工程 5）に基づき、基材上に製造する：

a ) I T O // インサイチュー P E D T // P E D T : P S S // エミッター層 // C a // A g

b ) インサイチュー P E D T // P E D T : P S S // エミッター層 // C a // A g  
。

#### 【 0 0 9 4 】

電気光学特性決定のために O L E D の 2 つの電極を、電気供給線を介して電圧原と接続させる。正極を全部の層をカバーする I T O 層と接続し、負極を蒸着により適用された金属電極の 1 つと接続する。エッチングにより除去された I T O 上の O L E D 構造物の場合（b 参照）、エッチングにより除去されていない I T O が、低抵抗の供給線としてのみ、インサイチュー P E D T 層のために機能する。

O L E D 電流およびエレクトロルミネセンス（E L）強度の電圧に対する依存性を記録する。E L はフォトダイオード（EG&G C30809E）により検出され、輝度は、輝度計（Mino Ita LS-100）により検量される。

#### 【 0 0 9 5 】

##### 実施例 2

実施例 1 と同様の方法であるが、工程 3（P E D T : P S S 層の適用）を省略する。

#### 【 0 0 9 6 】

##### 【表 1】

##### 実施例 1 および 2 の結果のまとめ

OLED 構造物	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	効率 (cd/A)
I T O // インサイチュー P E D T // P E D T : P S S // M E H - P P V // C a // A g (実施例 1 参照)	102	5. 1	105	0. 10
インサイチュー - P E D T // P E D T : P S S // M E H - P P V // C a // A g (実施例 1 参照)	102	6. 0	102	0. 10
I T O // インサイチュー - P E D T // M E H - P P V // C a // A g (実施例 2 参照)	102	6. 6	19	0. 019
インサイチュー - P E D T // M E H - P P V // C a // A g (実施例 2 参照)	102	6. 3	16	0. 016

#### 【 0 0 9 7 】

これは、少なくとも 0.049 cm<sup>2</sup> のルミネセンス面積を有する O L E D の輝度および効率が、I T O がインサイチュー P E D T 層の下に設置されているか否かに依存しないことを示す。実施例 1 および 2 の比較も、インサイチュー 層と M E H - P P V 層（エミッターレベル）との間の P E D T : P S S 層が、輝度をかなり向上させることを示す。

#### 【 0 0 9 8 】

##### 実施例 3

実施例 1 と同様の方法であるが、工程 4（エミッター層の適用）において以下の違いがある：

5 m l の 0.25 質量 % の P F - F 8（ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)）クロロホルム溶液（重合の山本法により合成される青エミッター、これは、文献、例えば T. Yamamoto ら, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10389-10399、および T. Yamamoto ら, Macromolecules 1992, 25, 1214-1223 に記載されている。）を、濾過し（Millipore HV、0.45 μm）、乾燥 P E D T : P S S 層上に散布する。次いで上澄み溶液を、プレートを 200

10

20

30

40

50

r p mで30秒間回転させることにより振り落とす。次いでこのように被覆した基材を、加熱プレート上で、110°で5分間乾燥させる。全部の層の厚みは130nmである。

#### 【0099】

#### 実施例4

実施例3と同様の方法であるが、工程3（P E D T：P S S層の適用）を省略する。

#### 【0100】

#### 【表2】

実施例3および4の結果のまとめ

OLED構造物	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	効率 (cd/A)
ITO//インサイチュー-PEDT//PEDT:PSS//PF-F8//Ca//Ag (実施例3参照)	204	6.9	28	0.014
インサイチュー-PEDT//PEDT:PSS//PF-F8//Ca//Ag (実施例3参照)	204	7.4	23	0.010
ITO//インサイチュー-PEDT//PF-F8//Ca//Ag (実施例4参照)	204	9.5	2.5	0.0012
インサイチュー-PEDT//PF-F8//Ca//Ag (実施例4参照)	204	9.3	2.3	0.0011

10

20

#### 【0101】

これは、少なくとも0.049cm<sup>2</sup>のルミネセンス面積を有するO L E Dの輝度および効率が、ITOがインサイチューP E D T層の下に設置されているか否かに依存しないことを示す。実施例3および4の比較も、インサイチュー層とP F - F 8層（エミッター層）との間のP E D T：P S S層が、輝度をかなり向上させ、電圧を減少させることを示す。

#### 【0102】

30

実施例3および4の試験中に、短絡を有さない基材1枚あたりのO L E D数が、P E D T：P S S中間層を有するものは、これを有さないもの（およそ<20%）よりもかなり高い（およそ>80%）ことも注目された。これは、P E D T：P S S層が、インサイチュー層を滑らかにすることを証明する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0103】

【図1】本発明に従った受動マトリックスO L E Dの平面図である。

【図2】本発明に従った均一照明O L E D（O L E Dランプ）の平面図である。

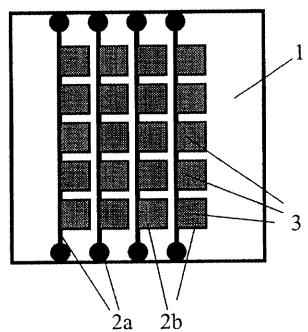
#### 【符号の説明】

#### 【0104】

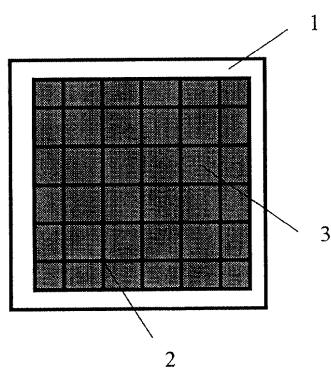
40

1：透明キャリヤ、2，2a：電気供給線、2b：画素フレーム、3：ポリマー電極層

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

G 02 F 1/1343 (2006.01)

F I

H 01 M 14/00

P

G 02 F 1/1343

(74)代理人 100088801

弁理士 山本 宗雄

(72)発明者 アンドレアス・エルシュナー

ドイツ連邦共和国 4 5 4 7 9 ミュールハイム、レーダーシュトラーセ 6 番

(72)発明者 ウド・メルカー

ドイツ連邦共和国 5 0 6 7 9 ケルン、オイメンニウスシュトラーセ 1 番

(72)発明者 アルミニン・ザウッター

中華人民共和国 2 0 0 0 2 1 シャンハイ、オーシャン・タワー 26 - 29 フロア-

審査官 原 賢一

(56)参考文献 特開平 07 - 062276 (JP, A)

特開 2002 - 313561 (JP, A)

特表 2004 - 532307 (JP, A)

特表 2000 - 514590 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 B 5 / 14, 1 / 12

G 02 F 1 / 1343

H 01 L 31 / 04

H 01 M 14 / 00