

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 12 月 16 日(16.12.2010)

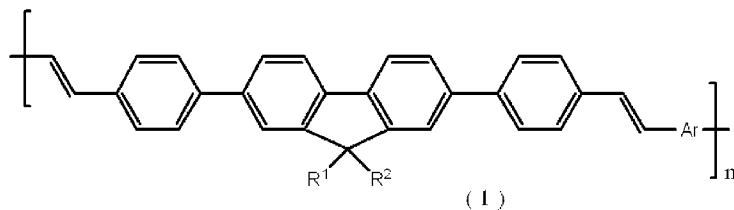
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143276 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/10 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060585
- (22) 国際出願日: 2009 年 6 月 10 日(10.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士電機ホールディングス株式会社(Fuji Electric Holdings Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒2100856 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永井 優 (NAGAI Masaru) [JP/JP]; 〒1918502 東京都日野市富士町 1 番地 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 谷 義一, 外(TANI Yoshikazu et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 2 丁目 6 - 2 O Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COLOR CONVERSION FILM COMPRISING CONJUGATED HIGH-MOLECULAR-WEIGHT COPOLYMER, AND MULTI-COLOR-EMITTING ORGANIC EL DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 共役系高分子共重合体を含む色変換膜、およびそれを用いた多色発光有機 EL デバイス



(57) Abstract: Disclosed is a color conversion film which can keep the converted-light intensity at a satisfactory level for a long period without the need of increasing the thickness thereof. The color conversion film is characterized by comprising a conjugated high-molecular-weight copolymer having such a structure that a repeating unit having a fluorene group and an arylenevinylene repeating unit are contained in an alternating sequence and a phenylene group is inserted to both termini of the fluorene group as a spacer (i.e., a structure represented by formula (1)). Also disclosed is a multi-color-emitting organic EL device produced by using the color conversion film.

(57) 要約: 本発明は、厚さを増大することなしに、長期間に亘って十分な変換光強度を維持することが可能な色変換膜を提供する。本発明の色変換膜は、フルオレン基を含む繰り返し単位とアリーレンビニレン繰り返し単位を交互に有し、かつ、フルオレン基の両端にスペーサーとしてフェニレン基が挿入された構造(下式(1))をもつ共役系高分子共重合体を含有することを特徴とする。本発明は、上記の色変換膜を用いた多色発光有機 EL デバイスも提供する。



WO 2010/143276 A1

明 細 書

発明の名称：

共役系高分子共重合体を含む色変換膜、およびそれを用いた多色発光有機
ＥＬデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、固体薄膜状態で蛍光または燐光を有し、塗布プロセスによる加工が可能な、高い色変換効率を有する共役系高分子共重合体を用いて形成される色変換膜に関する。さらに、本発明は、該色変換膜を用いて形成される多色発光有機ＥＬデバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、有機ＥＬ素子は実用化に向けての研究が活発に行われている。有機ＥＬ素子は低電圧で高い電流密度が実現できるために高い発光輝度および発光効率を実現することが期待されている。特に高精細なマルチカラーまたはフルカラー表示が可能な有機多色ＥＬディスプレイの実用化が期待されている。有機ＥＬディスプレイのマルチカラー化またはフルカラー化の方法の１例として、特定波長領域の光を透過させる複数種のカラーフィルタを用いる方法（カラーフィルタ法）がある。カラーフィルタ法を適用する場合、用いられる有機ＥＬ素子は、多色発光して、光の３原色（赤色（Ｒ）、緑色（Ｇ）、青色（Ｂ））をバランスよく含む、いわゆる「白色光」を発光することが求められる。

[0003] 多色発光有機ＥＬ素子を得るために、特開２０００－２４３５６３号公報は、複数の発光色素を含む発光層を用い、該複数の発光色素を同時に励起する方法を提案している（特許文献１参照）。また、米国特許第５，６８３，８２３号明細書は、ホスト発光材料とゲスト発光材料とを含む発光層を用い、ホスト発光材料を励起および発光させると同時に、ゲスト材料へのエネルギー移動および発光をさせる方法を提案している（特許文献２参照）。

[0004] しかしながら、前述の多色発光有機ＥＬ素子は、複数種の発光材料の同時

励起、あるいは複数種の発光材料間のエネルギー移動のいずれかに依拠している。そのような素子において、駆動時間の経過または通電電流の変化に伴って、発光材料間の発光強度バランスが変化し、得られる色相が変化する恐れがあることが報告されてきている。

[0005] 多色発光有機EL素子を得るための別法として、特開2002-75643号公報および特開2003-217859号公報は、単色発光の有機EL素子と色変換膜とを用いる色変換法を提案している（特許文献3および4参照）。用いられる色変換膜は、短波長の光を吸収して、長波長の光へと変換する1つまたは複数の色変換物質を含む層である。

[0006] しかしながら、単一の色変換物質を用いて色変換膜を形成すると、濃度消光と呼ばれる現象が発生する。濃度消光とは、色変換物質に吸収されたエネルギーが分子間の移動を繰り返すうちに発光を伴わずに散逸する（失活する）ことを意味する。この現象を抑制するために、特開2000-230172号公報は、色変換物質を何らかの媒体中に溶解または分散させて色変換膜中の色変換物質濃度を低下させた媒体分散型の色変換膜を提案している（特許文献5参照）。媒体分散型の色変換膜においては、色変換物質の濃度の低下に伴って、色変換物質同士の接触を抑制することができる。

[0007] ここで、色変換物質の濃度を低下させると、吸収すべき光の吸光度が減少し、十分な変換光強度が得られない。この問題に関して、色変換膜を厚くして吸光度を高め、色変換の効率を維持することが行われている。このように厚い色変換膜（膜厚10 μ m程度）を用いた場合、大きな段差、高精細化の困難さ、膜中への水分または溶媒の残留などの問題点が発生する。大きな段差が存在すると、色変換膜上に有機EL素子を形成しようとした場合に、段差部での電極パターンの断線が発生する。また、色変換膜中に水分または溶媒が残留した場合、有機EL素子と組み合わせた際に、残留水分または溶媒は、有機EL層を変質させ、それによって表示欠陥が発生させる。

[0008] さらに、上記のような媒体分散型の色変換膜においては、時間経過と共に色変換物質が媒体中を拡散移動して互いに凝集し、その結果、濃度消光を引

き起こすという現象がしばしば発生する。したがって、このような色変換膜においては、長期間に亘って高い色変換効率を維持することは困難である。

[0009] したがって、厚さを増大させることなしに、長期間に亘って十分な変換光強度を維持することが可能な色変換膜を実現させるためには、適切な吸収および発光スペクトルを持ち、材料の蛍光量子収率が高く、かつ薄膜化したときに濃度消光を起こしにくい材料が望まれる。従来、紫外光または青色光を吸収して高効率で緑色光に変換できる材料はあまり見出されておらず、さらに色変換膜を用いた多色発光有機ＥＬデバイスに有用な、青色光を吸収して高効率で緑色光に変換させることの出来る材料はとりわけ少なかった。色変換膜または該色変換膜を用いた多色発光有機ＥＬデバイスを実現させるために、そのような材料の出現が切望されていた。

[0010] さらに、そのような色変換膜を低コストで作製するためには、ウェットプロセス、たとえば該色変換材料を適当な溶媒中に溶解させた後、色変換材料の溶液を用いる、塗布プロセスを用いることが望ましい。そのためには、色変換物質は可溶であることが求められる。さらに、プロセス上の観点からは、使用する装置に適した粘度調整が容易に行えることが望ましい。かかる目的には、可溶性溶媒の選択範囲が広く、かつ分子量を変えることで溶液の粘度調整が容易に行える高分子材料から成る色変換物質を用いることが望ましい。

[0011] 従来、高分子材料を用いた色変換膜として、特開２０００－２６８５２号公報がポリアリーレンビニレン基を繰り返し単位として有する高分子材料を含む色変換膜を提案しており（特許文献６参照）、特開２００６－１６９２６５号公報がフルオレンを繰り返し単位として有する高分子材料を含む色変換膜を提案している（特許文献７参照）。また、*Appl. Phys. Lett.*, 61, 2793 (1992) および *Nature*, 365, 628 (1992) に記載されているように、ポリアリーレンビニレン誘導体は比較的高い蛍光量子収率と可溶性の高さから高分子ＥＬ素子の発光材料の候補として広く研究が行われている（非特許文献１，２参照）。高分子材料を用

いる色変換膜においても、高い蛍光量子収率を持つことが要求される。しかしながら、これまで報告されているポリアリーレンビニレン誘導体の薄膜状態で蛍光量子収率は10～40%程度であり、色変換膜として用いるには不十分であった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2000-243563号公報
特許文献2：米国特許第5,683,823号明細書
特許文献3：特開2002-75643号公報
特許文献4：特開2003-217859号公報
特許文献5：特開2000-230172号公報
特許文献6：特開2000-26852号公報
特許文献7：特開2006-169265号公報

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：Appl. Phys. Lett., 61, 2793 (1992)
非特許文献2：Nature, 365, 628 (1992)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明の目的は、厚さを増大させることなしに、長期間に亘って十分な変換光強度を維持し、かつ、低コストのウェットプロセスで作製することが可能な緑色発光色変換膜を提供することである。また、本発明の別の目的は、視野角依存性に優れ、駆動時間の経過あるいは通電電流の変化に伴う色相変化がなく、長期にわたって安定した発光特性を示す、該色変換膜を用いた多色発光有機ELデバイスを提供することである。

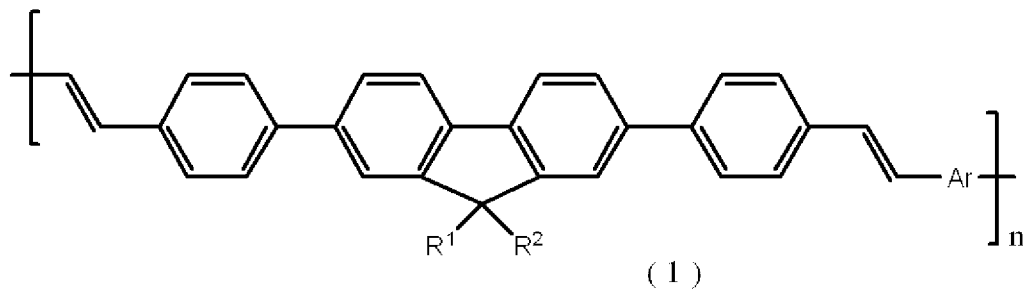
課題を解決するための手段

- [0015] そこで、本発明者は、鋭意研究の結果、ポリアリーレンビニレン誘導体に

フルオレン基の繰り返し単位を導入して共重合体とすることで、薄膜状態での蛍光量子収率を60～70%程度にまで向上させ得ることを見出した。そして、さらなる研究の結果、本発明者は、フルオレン基の両端にフェニレン基を結合させ、該フェニレン基をフルオレン基とアリーレンビニレン基との間の相互作用を防止するスペーサーとして導入された構造とすることで、なお一層の蛍光量子収率の増大が可能であることを見出した。このような構造を持った高分子材料を採用することで、薄膜状態での蛍光量子収率は80～90%にまで到達した。

[0016] 本発明の第1の実施形態の色変換膜は、下記式(1)

[0017] [化1]

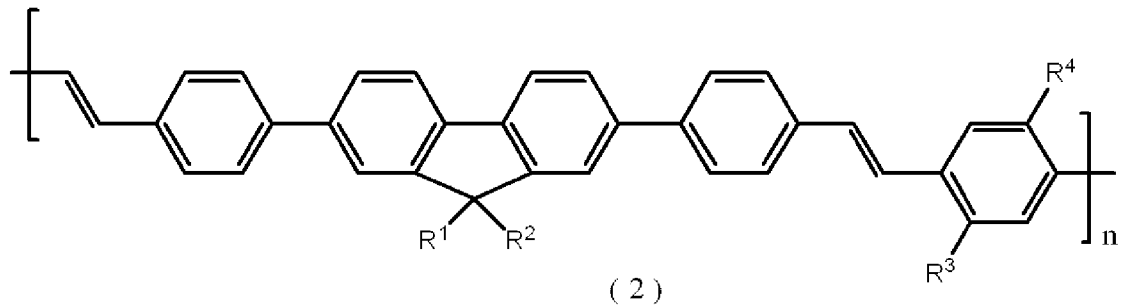


[0018] (式中、Arはアリーレン基または2価の複素環基を表し、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表し、nは、1～10000の整数である)

で表される構造を有し、薄膜状態で490～580nmの緑色発光ピーク波長を有する共役系高分子共重合体を含むことを特徴とする。ここで、前記式(1)で表される構造の共役系高分子共重合体は、下記式(2)

[0019]

[化2]



[0020] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表し、 n は、1～10000の整数である)

で表される構造を有するものであってもよい。また、前記式(1)で表される共役系高分子共重合体は、重量平均分子量が1000～50万であってもよい。また、前記式(1)で表される共役系高分子共重合体を含む前記色変換膜は、塗布プロセスによって形成させたものであってもよい。

[0021] 本発明の第2の実施形態の多色発光有機ELデバイスは、少なくとも一方が透明電極である一対の電極と、前記一対の電極に挟持される有機EL層と、第1の実施形態の色変換膜とを含む多色発光有機ELデバイスであって、前記色変換膜は、2 μ m以下の膜厚を有することを特徴とする多色発光有機ELデバイスである。ここで、前記多色発光有機ELデバイスは、前記色変換膜と前記透明電極とが接触して配置されたものであってもよい。

発明の効果

[0022] 本発明においては、フルオレン基を含む繰り返し単位とアリーレンビニレン繰り返し単位を交互に有し、かつ、フルオレン基の両端にスペーサーとしてのフェニレン基が挿入された構造を持つ共役系高分子共重合体を色変換材料として用いることで、薄膜状態での蛍光量子収率を向上させ、色変換膜として用いるのに十分な色変換効率を得ることが可能になる。

[0023] 本発明の色変換膜は、単一材料から構成される色変換膜でありながら、厚さを増大させることなしに、高い色変換効率を維持することが可能である。また、本発明において、溶媒に可溶な高分子材料を選択することにより、低コストの塗布プロセスによって形成することができる色変換膜を提供することができる。また、そのような色変換膜を用いて形成される多色発光有機ＥＬデバイスは、視野角依存性が少なく、駆動時間の経過または通電電流の変化に伴って色相が変化することがなく、長期にわたって安定した発光特性を示すことができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1A] 図 1 A は、本発明の多色発光有機ＥＬデバイスの構成例を示す図である。

[図1B] 図 1 B は、本発明の多色発光有機ＥＬデバイスの構成例を示す図である。

[図1C] 図 1 C は、本発明の多色発光有機ＥＬデバイスの構成例を示す図である。

[図1D] 図 1 D は、本発明の多色発光有機ＥＬデバイスの構成例を示す図である。

[図2] 図 2 は、実施例および比較例 1、2 の励起波長 470 nm における蛍光スペクトルを示す図である。

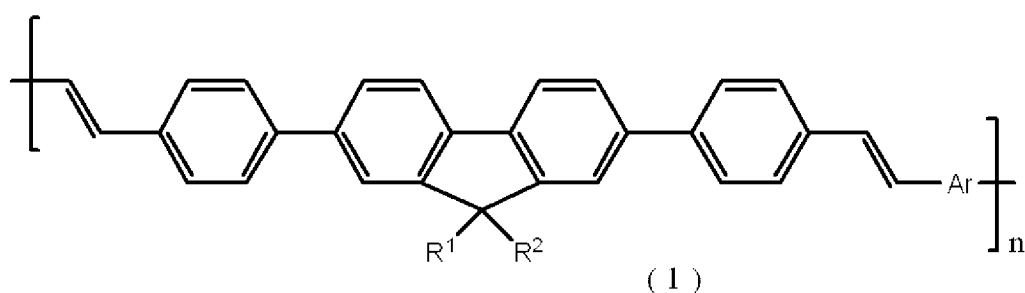
発明を実施するための形態

[0025] 本発明の第 1 の実施形態の色変換膜は、フルオレン基を含む繰り返し単位とアリーレンビニレン繰り返し単位を交互に有し、かつ、フルオレン基の両端にスペーサーとしてのフェニレン基が挿入された構造を有し、薄膜状態で 490-580 nm の緑色発光ピーク波長を有する共役系高分子共重合体を含有することを特徴とする。

[0026] 本発明において用いられる共役系高分子共重合体は、下記の一般式（１）で表される化合物〔アリーレンビニレン／（フェニレンーフルオレンーフェニレンービニレン）交互共重合体〕であることが望ましい。

[0027] 該共役系高分子共重合体における、繰返し単位の配列については、フェニレン基がアリーレンビニレン基とフルオレン基との間のスペーサーとして機能するという観点から、アリーレンビニレン繰返し単位とフルオレン基を含む繰返し単位とが交互に結合した、いわゆる交互共重合体が好ましい。

[0028] [化3]



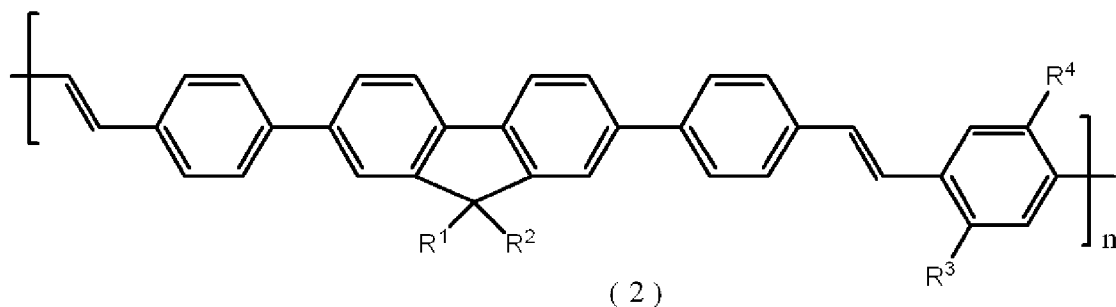
[0029] 上記式(1)において、Arはアリーレン基または2価の複素環基を表す。ここに、アリーレン基とは、単環芳香族炭化水素または縮合多環芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた原子団である。好ましい単環縮合芳香族炭化水素は、置換または無置換のベンゼン環を含む。好ましい縮合多環芳香族炭化水素は、環に含まれる炭素原子数が通常6～60個程度であり、2個から5個のベンゼン環が縮合した芳香族化合物である。具体的には、縮合多環芳香族炭化水素は、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン、ナフタセン、ペンタセン、クリセン、コロネンなどを含む。好ましい縮合多環芳香族炭化水素は、ナフタレンまたはアントラセンを含む。

[0030] また、上記式(1)において、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表す。nは、1～10000の整数である。

[0031] 上記式(1)で示される共役系高分子共重合体のなかでも、Arが置換または無置換の1,4-フェニレン基である下記式(2)で表される共役系高

分子共重合体が好ましい。

[0032] [化4]



[0033] 上記式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表す。 n は、1～10000の整数である。

[0034] 本発明におけるアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、通常1～20個の炭素原子を有する。本発明におけるアルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などを含む。好ましいアルキル基は、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基などを含む。

[0035] 本発明におけるアルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、通常1～20個の炭素原子を有する。本発明におけるアルコキシ基は、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロピルオキシ基、 i -プロピルオキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などを含む。

む。好ましいアルコキシ基は、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基などを含む。

[0036] 本発明におけるアルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、通常1~20個の炭素原子を有する。本発明におけるアルキルチオ基は、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などを含む。好ましいアルキルチオ基は、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基などを含む。

[0037] 本発明におけるアルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、通常1~20個の炭素原子を有し、本発明におけるアルキルシリル基は、モノアルキルシリル基、ジアルキルシリル基、またはトリアルキルシリル基であってもよい。具体的には、アルキルシリル基は、メチルシリル基、エチルシリル基、n-プロピルシリル基、i-プロピルシリル基、n-ブチルシリル基、i-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3,7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基などを含む。好ましいアルキルシリル基は、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3,7-ジメチルオクチルシリル基などを含む。

[0038] 本発明におけるアルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、通常1~40個の炭素原子を有する。本発明におけるアルキルアミノ基は、具体的には

、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などを含む。好ましいアルキルアミノ基は、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基などを含む。

[0039] 本発明におけるアリール基は、通常6～60個の炭素原子を有する。本発明におけるアリール基は、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などを含む。好ましいアリール基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基を含む。

[0040] 本発明におけるアリールオキシ基は、通常6～60個の炭素原子を有する。本発明におけるアリールオキシ基は、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などを含む。好ましいアリールオキシ基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基を含む。

[0041] 本発明におけるアリールアルキル基は、通常7～60個の炭素原子を有する。本発明におけるアリールアルキル基は、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などを含む。好ましいアリールアルキル基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を含む。

[0042] 本発明におけるアリールアルコキシ基は、通常7～60個の炭素原子を有する。本発明におけるアリールアルコキシ基は、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などを含む。好ましいアリールアルコキシ基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基を含む。

[0043] 本発明におけるアリールアミノ基は、通常6～60個の炭素原子を有する。本発明におけるアリールアミノ基は、モノアリールアミノ基またはジアリールアミノ基のいずれであってもよく、具体的には、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などを含む。好ましいアリールアルコキシ基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基を含む。

[0044] 本発明におけるアリールアルケニル基は、通常8～60個の炭素原子を有する。本発明におけるアリールアルケニル基は、具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルケニルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基などを含む。好ましいアリールアルケニル基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基を含む。

[0045] 本発明におけるアリールアルキニル基は、通常8～60個の炭素原子を有する。本発明におけるアリールアルキニル基は、具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル

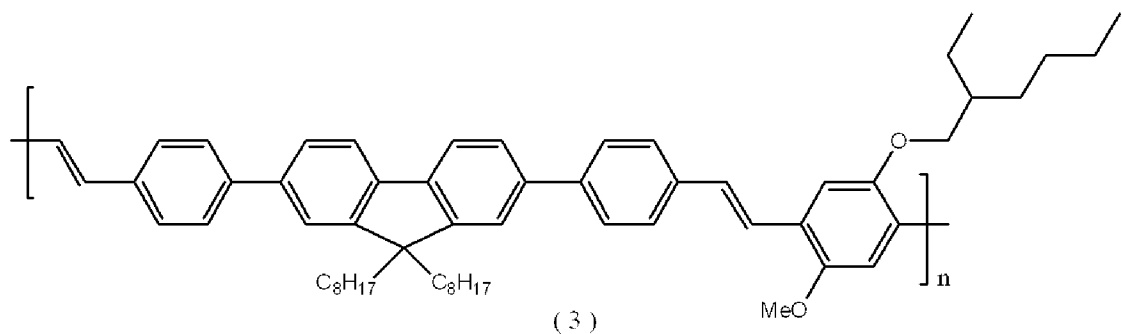
基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルケニルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基などを含む。好ましいアリールアルキニル基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基を含む。

[0046] 本発明における1価の複素環基は、通常4～60個の炭素原子を有する。本発明における1価の複素環基は、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などを含む。好ましい1価の複素環基は、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などを含む。1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいう。

[0047] 本発明の色変換膜に用いられる共役系高分子共重合体は、薄膜状態で490～580nmのピーク波長を有する緑色光を発する。本発明の色変換膜に用いられる共役系高分子共重合体は、1000～50万の範囲内、より好ましくは5000～20万の範囲内の重量平均分子量を有する。色変換膜の耐久性を高めるためには、低重合度の成分が少ない方が良く、重合度が5以下のオリゴマーが含まれていないことが望ましい。

[0048] 一般式(2)で表される共役系高分子共重合体の具体例(American Dye Source inc., ; 125GE)を下記に示す。

[0049] [化5]



[0050] たとえ希薄溶液状態において高い蛍光量子収率を有する有機蛍光材料であ

っても、固体薄膜を形成すると、分子間の強い相互作用に基づく濃度消光の効果のために蛍光量子収率が大きく低下することが一般的である。一例として挙げれば、これまで報告されているポリアリーレンビニレン化合物は、希薄溶液状態では80－90％程度の蛍光量子収率を示すのに対して、薄膜状態における蛍光量子収率は10－40％程度であった。したがって、これまでに報告されているポリアリーレンビニレン化合物は、色変換膜として用いるには不十分であった。

[0051] しかしながら、本発明において、化学式（1）で表される化合物が、薄膜状態で80－90％という極めて高い蛍光量子収率を持ち、十分に色変換膜としての実用に耐えうる材料であることが見出された。

[0052] 化学式（1）で表される化学構造の共役系高分子共重合体が、薄膜状態においても高い蛍光量子収率を示す理由は、以下のように考察できる。

[0053] 一般に、高分子鎖の上に生じた励起子は、発光によってそのエネルギーを失う（発光性失活）か、または、発光以外のルートによってそのエネルギーを失う（非発光性失活）。蛍光量子収率を向上させるためには、発生した励起子の内、非発光性失活をするものの割合を小さくしてやる必要がある。高分子薄膜において、非発光性失活の原因として第一に考えられるものは、同一高分子鎖に含まれる異なるユニット間の接触によるエネルギー移動に基づく失活である。高分子鎖上に生じた励起子は、鎖の上を高速で拡散すると考えられているが、そのとき励起子が存在する部位に、当該部位を構成するユニットとは異なる他のユニットが接触すると、その異なるユニットに励起エネルギーが移動して、非発光性失活の原因となる。

[0054] 式（1）の化学構造が発揮する第1の効果は、フルオレン基の導入により高分子鎖に剛直性が付与されることである。剛直な高分子鎖を持つ材料は、異なるユニット間の接触確率が低いために、蛍光量子収率が高くなる傾向がある。逆に、柔軟で屈曲性の高分子鎖を持つ材料は、異なるユニット同士が接触し易く、蛍光量子収率が低くなる傾向がある。フルオレン基は剛直性の高い置換基であり、フルオレン基の導入は高分子鎖に剛直性を付与する効果

のあることが知られている。アリーレンビニレン繰り返し単位に、フルオレン基を含む繰り返し単位を導入した結果、高分子鎖に高い剛直性が付与されたために、薄膜状態の蛍光量子収率が増大したことが考えられる。

[0055] 式(1)の化学構造が発揮する第2の効果は、フルオレン基を含む繰り返し単位を導入したことによる、濃度消光抑制効果である。フルオレン基のみから構成されるポリフルオレンは、紫外領域に吸収を持ち、青色に発光する材料であることが知られている。このポリフルオレンとの対比により、式(1)で表される交互共重合体において、バックライト(波長470nm)の吸収と発光(緑色)に主として寄与するのは、アリーレンビニレン基であると考えられる。すなわち、フルオレン基を含む繰り返し単位は、発光に寄与することなしに、アリーレンビニレン基同士を引き離し、それらの間の相互作用を抑制するスペーサーとして機能していることが考えられる。

[0056] 式(1)の化学構造が発揮する第3の効果は、フルオレン基の両端に導入したフェニレン基による、アリーレンビニレン基とフルオレン基との間の相互作用抑制効果である。上に述べたように、バックライトの吸収および発光に主として寄与するのは、アリーレンビニレン基であると考えられる。しかしながら、もし、アリーレンビニレン基とフルオレン基が直接結合していたとすると、励起エネルギーの一部は、隣接するフルオレン基に移動して非発光性の失活をし、蛍光量子収率を低下させる可能性がある。ところが、化学式(1)で表される化合物では、アリーレンビニレン基とフルオレン基との間にフェニレン基が挿入された構造をしている。そうすると、この式(1)で表される化合物においては、このフェニレン基がスペーサーとなり、アリーレンビニレン基とフルオレン基との間の相互作用を抑制し、その結果、高い蛍光量子収率が達成されたものと考えられる。

[0057] 本発明の色変換膜は、2000nm(2μm)以下、好ましくは100~2000nm、より好ましくは400~1000nmの膜厚を有する。本発明の色変換膜においては、上記共役系高分子共重合体(式(1)または式(2)の化合物)の蛍光量子収率が薄膜状態においても高いレベルで維持され

ているために、このように薄い膜厚においても十分な色変換効率を有する。

[0058] 本実施形態の色変換膜は、適切な透明支持体に対して、前記共役系高分子共重合体溶液を塗布することによって作製することができる。あるいはまた、後述するように、適切な透明支持体に対して、他の要素をともに含む前記共役系高分子共重合体の溶液を塗布して、色変換膜を作製してもよい。

[0059] 透明支持体として用いることができる材料は、ガラスのような無機材料であってもよく、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン；ノルボルネン樹脂などの高分子材料であってもよい。高分子材料を用いる場合、透明支持体は剛直であっても可撓性であってもよい。透明支持体は可視光に対して80%以上の透過率を有することが好ましく、86%以上の透過率を有することがさらに好ましい。

[0060] 本実施形態の色変換膜は、一時支持体に対して、共役系高分子共重合体を含む溶液を塗布し、得られた塗液を一時支持体から剥離することによって、自立フィルムとして形成してもよい。塗布に用いる溶液は、後述する他の要素をさらに含んでもよい。また、一時支持体としては、前述の透明支持体に加えて、金属、セラミックスなどの不透明支持体を用いることもできる。

[0061] 本発明の色変換膜は、その色変換特性に悪影響を与えない程度の量で、酸素吸収剤を含有させてもよい。なぜなら、式（1）で表される共役系高分子共重合体、および式（2）で表される共役系高分子共重合体が、酸素の存在下で光を照射された場合に酸化されやすく、蛍光量子収率が低下する恐れがあるからである。そこで、本発明の色変換膜においては、酸素吸収剤を含有

させることにより、共役系高分子共重合体の酸化を防止でき、色変換膜の蛍光量子収率の低下を防止することができる。

[0062] 酸素吸収剤としては、例えば、鉄、アルミニウム、リチウム、ナトリウム、亜鉛、バリウムなどの金属、酸化第一銅や塩化第一鉄等の無機化合物、ヒドロキノン、アニリン等の有機化合物を用いることができる。

[0063] また、本発明の色変換膜は、その表面に、大気中の酸素を遮断する酸素遮断膜を設けることができる。酸素遮断膜は、色変換膜の変換光を十分に透過させるものであることが望ましい。酸素遮断膜は、該色変換膜中への大気中の酸素の侵入を遮断することによって、共役系高分子共重合体の酸化を防止して、その蛍光量子収率の低下を防止することができる。

[0064] 酸素遮断膜としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等のプラスチックフィルム；アルミ箔、酸化ケイ素膜、チッ化ケイ素膜などの無機材料膜；または上記プラスチックフィルム上に、アルミニウム、酸化ケイ素、またはチッ化ケイ素を積層した複合フィルム等を使用することができる。

[0065] 本発明の第2の実施形態の多色発光有機ELデバイスは、有機EL素子と、第1の実施形態の色変換膜とを含み、該有機EL素子は、少なくとも一方が透明である一対の電極と、該一対の電極に挟持される有機EL層とを含むことを特徴とする。

[0066] 図1A～図1Dに本発明の多色発光有機ELデバイスの例示的構造を示す。図1Aのデバイスは、透明基板10／色変換膜20／有機EL素子30aの構成を有し、ここで有機EL素子30aは、透明電極31、有機EL層32および反射電極33を含む。図1Aのデバイスは、色変換膜20と透明電極31とが接触する構成を有し、透明基板10の側に光を放射するいわゆるボトムエミッション方式のデバイスである。図1Bのデバイスは、基板11／有機EL素子30b／色変換膜20の構成を有する。ここで有機EL素子30bは、素子30aと同様に透明電極31、有機EL層32および反射電極33を含むが、その積層順序が反対である。図1Bのデバイスは、色変換

膜 20 と透明電極 31 とが接触する構成を有し、基板 11 の反対側に光を放射するいわゆるトップエミッション方式のデバイスである。

[0067] 図 1 A および図 1 B のデバイスにおいては、一対の電極の一方が透明電極 31 であり、有機 EL 層 32 で発光された光（EL 光）は、直接的または反射電極 33 における反射により透明電極 31 の方向に放射され、色変換膜 20 に入射する。EL 光の一部は共役系高分子共重合体に吸収され、異なる波長分布を有する光（フォトルミネセンス光、PL 光）として放射される。そして、色変換膜 20 に吸収されなかった EL 光と PL 光とにより、多色に発光する有機 EL デバイスとして機能する。

[0068] 一方、図 1 C のデバイスは、透明基板 10 / 有機 EL 素子 30 c / 色変換膜 20 / 反射層 40 の構成を有し、ここで有機 EL 素子 30 c は、第 1 透明電極 31 a、有機 EL 層 32 および第 2 透明電極 31 b を含む。図 1 C のデバイスは、ボトムエミッション方式のデバイスである。図 1 D のデバイスは、基板 11 / 反射層 40 / 色変換膜 20 / 有機 EL 素子 30 c の構成を有する。図 1 D のデバイスは、トップエミッション方式のデバイスである。

[0069] 図 1 C および図 1 D のデバイスにおいては、一対の電極の両方が透明電極 31（a, b）であり、有機 EL 層 32 で発光した EL 光の一部は、色変換膜 20 を経由することなしに外部（図 1 C においては、透明基板 10 の方向、図 1 D においては第 2 透明電極 31 b の方向）へと放射される。EL 光のうち、色変換膜 20 の方向に向かった光は、その一部が色変換膜 20 に吸収され PL 光に変換される。さらに、色変換膜 20 を通過した光は反射層 40 にて反射され、再び色変換膜 20 に入射して波長分布変換を受け、さらに有機 EL 素子 30 c を通過して外部へと放射される。

[0070] 図 1 A ~ 図 1 D のデバイスのいずれにおいても、色変換膜 20 は透明電極 31（第 1 および第 2 透明電極 31 a、31 b を含む）と接触して配置されている。この配置は、有機 EL 層 32 と色変換膜 20 との距離を最小限にして、EL 光の色変換膜 20 への入射効率を向上させると同時に、視野角依存性を低減させるのに有効である。

- [0071] 上記のいずれの構成を採用するかについては、所望されるデバイスの用途、デバイスに要求される色相などに依存して決定される。以下に、本発明の第2の実施形態の多色発光有機ELデバイスの構成要素のそれぞれについて述べる。
- [0072] 透明基板10および基板11は、積層される層の形成に用いられる条件（溶媒、温度等）に対する耐久性があり、かつ、寸法安定性に優れたものであることが好ましい。
- [0073] 図1Aおよび図1Cのボトムエミッション型構成において用いられる透明基板10の材料は、ガラスなどの無機材料であってもよいし、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン；ノルボルネン樹脂などの高分子材料であってもよい。高分子材料を用いる場合、透明基板10は剛直であっても可撓性であってもよい。透明基板10は可視光に対して80%以上の透過率を有することが好ましく、86%以上の透過率を有することがさらに好ましい。
- [0074] 一方、図1Bおよび図1Dのトップエミッション型構成において用いられる基板11は、透明性が要求されないため、前述の透明基板10に用いることができる材料に加えて、金属またはセラミックなどを用いることができる。
- [0075] 透明電極31（第1および第2透明電極31a、31bを含む）は、波長400～800nmの光に対して好ましくは50%以上、より好ましくは85%以上の透過率を有することが好ましい。透明電極31は、ITO（In

－Sn酸化物）、Sn酸化物、In酸化物、IZO（In－Zn酸化物）、Zn酸化物、Zn－Al酸化物、Zn－Ga酸化物、またはこれらの酸化物に対してF、Sbなどのドーパントを添加した導電性透明金属酸化物を用いて形成することができる。透明電極31は、蒸着法、スパッタ法または化学気相堆積（CVD）法を用いて形成され、好ましくはスパッタ法を用いて形成される。また、後述するように複数の部分電極からなる透明電極31が必要になる場合には、導電性透明金属酸化物を全面にわたって均一に形成し、その後に所望のパターンを与えるようにエッチングを行って、複数の部分電極からなる透明電極31を形成してもよい。

[0076] 前述の材料から形成される透明電極31は、陽極としての使用に適當である。一方、透明電極31を陰極として用いる場合、有機EL層32との界面に陰極バッファ層を設けて、電子注入効率を向上させることが望ましい。陰極バッファ層の材料としては、Li、Na、K、またはCsなどのアルカリ金属、Ba、Srなどのアルカリ土類金属またはそれらを含む合金、希土類金属、あるいはそれら金属のフッ化物などを用いることができるが、それらに限定されるものではない。陰極バッファ層の膜厚は、駆動電圧および透明性等を考慮して適宜選択することができるが、通常の場合には10nm以下であることが好ましい。

[0077] 有機EL層32は、少なくとも有機発光層を含み、必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層および／または電子注入層を介在させた構造を有している。具体的には、有機EL素子は下記のような層構造からなるものが採用される。

- (1) 陽極／有機発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極
- (3) 陽極／有機発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極
- (6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極

(7) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

上記の層構成において、陽極および陰極は、それぞれ透明電極 31 (第1および第2透明電極 31a、31bを含む) または反射電極 33 のいずれかである。

- [0078] 有機EL層 32を構成する各層の材料としては、公知のものが使用できる。たとえば、青色から青緑色の発光を得るための有機発光層の材料としては、たとえばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物などの材料が好ましく使用できる。
- [0079] 電子輸送層の材料としては、2-(4-ビフェニル)-5-(p-トルチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)のようなオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン類、アルミニウムのキノリノール錯体(たとえばAlq₃)などを用いることができる。電子注入層の材料としては、前述の電子輸送層の材料に加えて、アルカリ金属ないしアルカリ土類金属をドーブしたアルミニウムのキノリノール錯体を用いることもできる。
- [0080] 正孔輸送層の材料としては、TPD、N,N'-ビス(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルビフェニルアミン(α -NPD)、4,4',4''-トリリス(N-3-トリル-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)などのトリアリールアミン系材料を含む公知の材料を用いることができる。正孔注入層の材料としては、フタロシアニン類(銅フタロシアニンなど)またはインダンスレン系化合物などを用いることができる。
- [0081] 反射電極 33は、高反射率の金属、アモルファス合金、微結晶性合金を用いて形成されることが好ましい。高反射率の金属は、Al、Ag、Mo、W、Ni、Crなどを含む。高反射率のアモルファス合金は、NiP、NiB、CrPおよびCrBなどを含む。高反射率の微結晶性合金は、NiAlなどを含む。反射電極 33を、陰極として用いてもよいし、陽極として用いて

もよい。反射電極 33 を陰極として用いる場合には、反射電極 33 と有機 EL 層 32 との界面に、前述の陰極バッファ層を設けて有機 EL 層 32 に対する電子注入の効率を向上させてもよい。あるいはまた、反射電極 33 を陰極として用いる場合、前述の高反射率金属、アモルファス合金または微結晶性合金に対して、仕事関数が小さい材料であるリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属を添加して合金化し、電子注入効率を向上させることができる。反射電極 33 を陽極として用いる場合には、反射電極 33 と有機 EL 層 32 との界面に、前述の導電性透明金属酸化物の層を設けて有機 EL 層 32 に対する正孔注入の効率を向上させてもよい。

[0082] 反射電極 33 は、用いる材料に依存して、蒸着（抵抗加熱または電子ビーム加熱）、スパッタ、イオンプレーティング、レーザーアブレーションなどの当該技術において知られている任意の手段を用いて形成することができる。後述するように複数の部分電極からなる反射電極 33 が必要になる場合には、所望の形状を与えるマスクを用いて複数の部分電極からなる反射電極 33 を形成してもよい。

[0083] 図 1A～図 1D において、有機 EL 素子 30（a～c）中に複数の独立した発光部を形成するために、一对の電極のそれぞれを平行なストライプ状の複数の部分から形成し、一方の電極を形成するストライプと他方の電極を形成するストライプとが互いに交差（好ましくは直交）するように形成した例を示した。したがって、図示したような構成を採ることによって、これらの有機 EL 素子はマトリクス駆動を行うことができる。すなわち、一方の電極の特定のストライプと、他方の電極の特定のストライプに電圧が印加された時に、それらのストライプが交差する部分において有機 EL 層 32 が発光する。あるいはまた、一方の電極をストライプパターンを持たない一様な平面電極とし、かつ、他方の電極を各発光部に対応するような複数の部分電極にパターンニングしてもよい。その場合には、各発光部に対応する複数のスイッチング素子を設けて各発光部に対応する前記の部分電極に 1 対 1 で該スイッ

ティング素子を接続して、いわゆるアクティブマトリクス駆動を行うことが可能になる。あるいはまた、デバイスの全面で均一に発光する有機ELデバイスが所望される場合には、一対の電極のそれぞれを一様な平面電極とすることができる。

[0084] 反射層40は、前述の高反射率の金属（Al、Ag、Mo、W、Ni、Crなど）、アモルファス合金（NiP、NiB、CrPおよびCrBなど）、微結晶性合金（NiAlなど）を用いて形成されることが好ましい。本発明における色変換膜20が薄膜であるため、反射層40を介して下部電極間（31a間）または上部電極間（31b間）で短絡を起こすことも考えられる。短絡を防止するために、反射層40と色変換膜20との間、または色変換膜20と電極（下部電極間31aまたは上部電極間31b）との間に、絶縁層を設けてもよい。絶縁層は、色変換膜20に近い屈折率（好ましくは1.5～2.0程度）を有するTiO₂、ZrO₂、AlO_x、AlN、SiN_xなどの透明絶縁性無機物を用いて形成することができる。

[0085] 本発明の多色発光有機ELデバイスにおいては、色変換層20を構成する共役系高分子共重合体の種類を変更すること、あるいは色変換層20の膜厚を調整することによって、色変換層20におけるEL光の吸収光量を調節することができる。これらの方法によるEL光の吸収光量およびPL光の放射光量の調節に加えて、図1A～図1Dに示すような色変換層20の配置を適宜選択することによって、本発明の多色発光有機ELデバイスは、白色光を含む任意の色相の光を発することができる。

[0086] 本発明の多色発光有機ELデバイスは、一対の電極のそれぞれを一体に形成して、ディスプレイ（モノクローム、あるいはカラーフィルタを併用するマルチカラー）を作成するための面発光光源（バックライト）として用いることができる。あるいはまた、前述のように一対の電極をマトリクス駆動ができるように形成して、モノクロームディスプレイとして、またはカラーフィルタを併用するマルチカラーディスプレイとして用いることもできる。

実施例

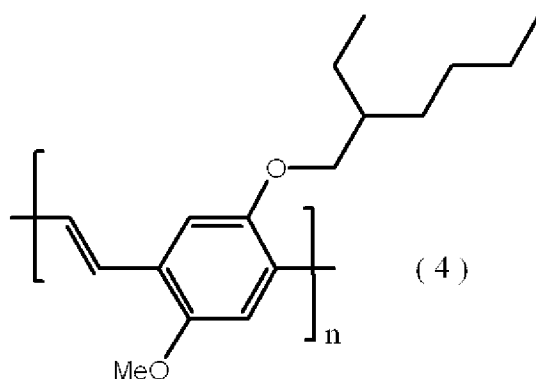
[0087] <実施例 1>

透明ガラス基板として、純水洗浄および乾燥した $50 \times 50 \times 0.7$ mm のコーニング社製 1737 ガラスを用いた。式 (3) に例示した、共役系高分子共重合体をメシチレン溶媒中に溶解させ、濃度が 1 w t % の塗布液を得た。スピンコーターに上記ガラス基板をセットし、該塗布液を滴下して、基板を回転させて膜厚 $100 \mu\text{m}$ の均一な膜を形成した。この際に、基板を回転速度 800 rpm で 3 分間回転させた。GPC 法を用いて測定した、本実施例の共役系高分子共重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で 7 万であった。

[0088] <比較例 1>

式 (3) で表される共役系高分子共重合体に代えて、以下の化学式 (4) で表される共役系高分子共重合体 (MEH-PPV) を用いたことを除いて、実施例 1 と同様の方法を用いて、透明ガラス基板上に色変換膜を作製した。

[0089] [化6]

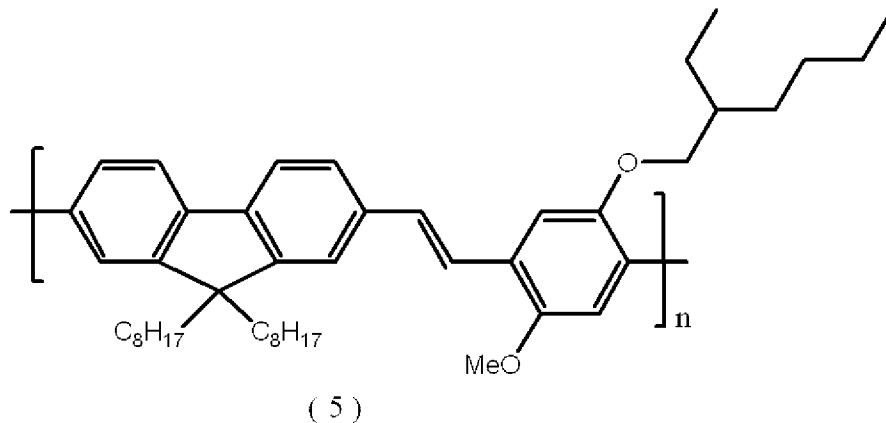


[0090] <比較例 2>

式 (3) で表される共役系共重合体に代えて、以下の化学式 (5) で表される共役系高分子共重合体 (フルオレン/MEH-フェニレン/ビニレン共重合体 American Dye Source inc., ; 108GE) を用いた。

[0091]

[化7]



[0092] <評価 1 >

実施例 1 および比較例 1, 2 にて作製した色変換膜に対して、積分球を用いて絶対蛍光量子収率（励起波長 470 nm）を測定した。得られた結果を第 1 表に示す。

[0093] [表1]

第1表:

	実施例1	比較例1	比較例2
薄膜蛍光量子収率 (%)	90	45	72

[0094] 第 1 表から明らかなように、本実施例 1 の色変換膜は 90% という極めて高い蛍光量子収率を示した。一方、比較例 2 の色変換膜の蛍光量子収率は 72% であり、実施例 1 の値より 20% 程低い値となっている。さらに、比較例 1 の色変換膜の蛍光量子収率は 45% であり、いっそう低い値となっている。

[0095] すなわち、比較例 2 の色変換膜の蛍光量子収率は、比較例 1 のそれよりも高い値となっている。この原因は、フルオレン基の導入により高分子鎖に剛直性が付与された効果（第 1 の効果）と、フルオレン基がアリーレンビニレン基同士を引き離し、それらの間の相互作用を抑制した効果（第 2 の効果）に基づくものと考えられる。

[0096] 実施例 1 の色変換膜においては、フェニル基の導入により、アリーレンビ

ニレン基からフルオレン基へのエネルギー移動が抑制されたものと思われる（第3の効果）。このことが、比較例2よりさらに大きな蛍光量子収率をもたらした原因と思われる。さらに、隣接するアリーレンビニレン基の間に、フェニレンーフルオレンーフェニレンービニレン繰り返し単位が挿入された構造となったことにより、アリーレンビニレン基同士の相互作用もより有効に抑制され（第2の効果）、蛍光量子収率が増大したことが考えられる。

[0097] <評価2>

実施例1および比較例1、2にて作製した色変換膜に対して、励起波長470nmにおける蛍光スペクトルを測定した。得られたスペクトルを図2に示す。

[0098] 図2から、比較例1の色変換膜の最大発光波長が590nmに位置しているのに対し、比較例2のそれは510nmに位置しており、フルオレン基の導入により発光波長が短波長化していることが分かる。このことは、フルオレン基とアリーレンビニレン基との相互作用の存在を示唆している。これに対して、実施例1の最大発光波長は、比較例2のそれより長波長シフトして560nmに位置している。すなわち、比較例1の値に近くなっている。このことは、フェニレン基の導入により、アリーレンビニレン基とフルオレン基との相互作用が抑制された結果、アリーレンビニレン基自体の発光波長に近づいたものと説明できる。このように、発光スペクトルの解析から、フェニレン基の導入により、アリーレンビニレン基とフルオレン基との相互作用が抑制されたことが示された。

[0099] 以上のことから、本発明の範囲内である実施例の色変換膜は、フルオレン基を含む繰り返し単位とアリーレンビニレン繰り返し単位を交互に有し、かつ、フルオレン基の両端にスペーサーとしてのフェニレン基が挿入された構造を持つ共役系高分子共重合体を含有することを特徴としており、この構造上の特徴に起因して、濃度消光を抑制し、高い色変換効率を実現したものと考えられる。

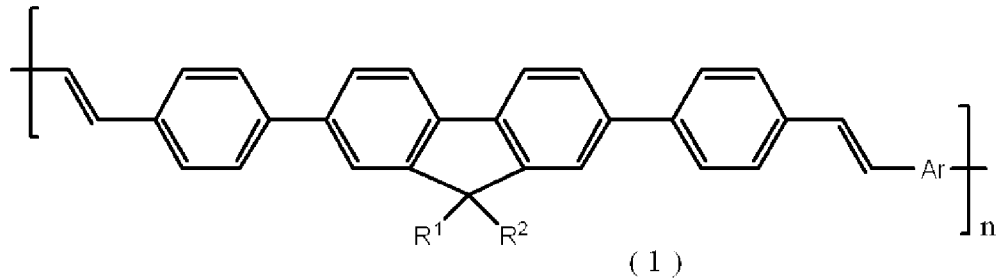
符号の説明

- [0100] 1 0 透明基板
- 1 1 基板
- 2 0 色变换膜
- 3 0 (a ~ c) 有機EL素子
- 3 1 (a, b) 透明電極
- 3 2 有機EL層
- 3 3 反射電極
- 4 0 反射層

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)

[化1]

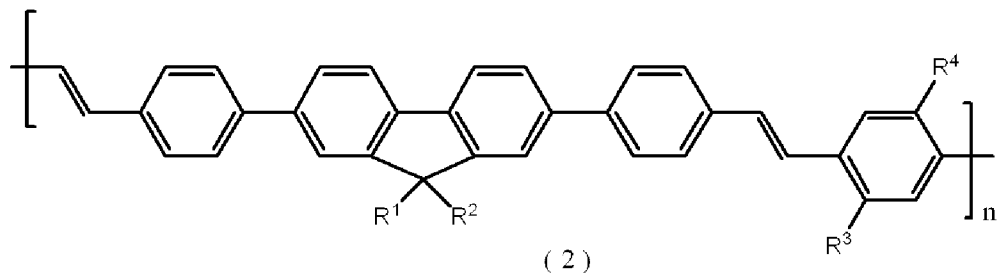


(式中、A_rはアリーレン基または2価の複素環基を表し、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表し、nは、1～10000の整数である)

で表される構造を有し、薄膜状態で490～580nmの緑色発光ピーク波長を有する共役系高分子共重合体を含有することを特徴とする色変換膜。

[請求項2] 前記共役系高分子共重合体が、下記式(2)

[化2]



(式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキ

ル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表し、 n は、1～10000の整数である)

で表される構造を有することを特徴とする請求項1に記載の色変換膜。

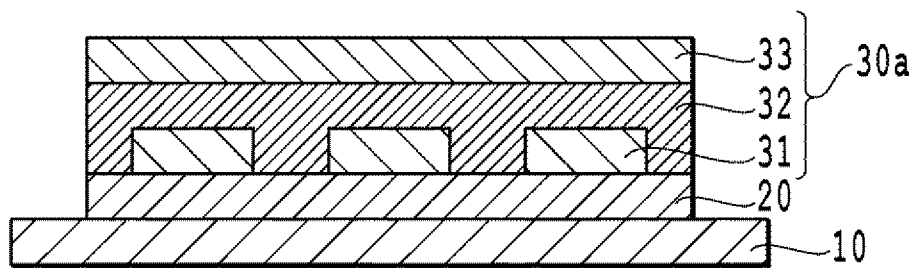
[請求項3] 前記共役系高分子共重合体の重量平均分子量が1000～50万であることを特徴とする請求項1に記載の色変換膜。

[請求項4] 塗布プロセスによって形成されていることを特徴とする請求項1に記載の色変換膜。

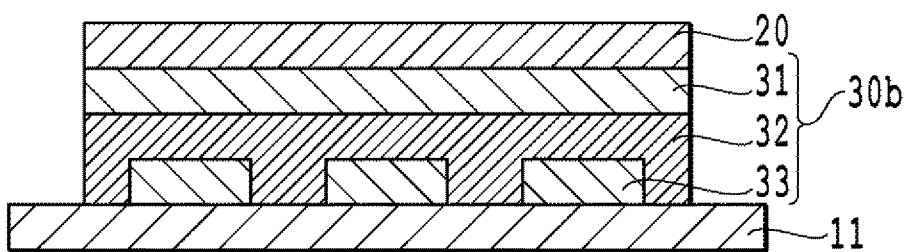
[請求項5] 少なくとも一方が透明電極である一对の電極と、前記一对の電極に挟持される有機EL層と、請求項1に記載の色変換膜とを含む多色発光有機ELデバイスであって、前記色変換膜は、 $2\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有することを特徴とする多色発光有機ELデバイス。

[請求項6] 前記色変換膜と前記透明電極とが接触して配置されていることを特徴とする請求項5に記載の多色発光有機ELデバイス。

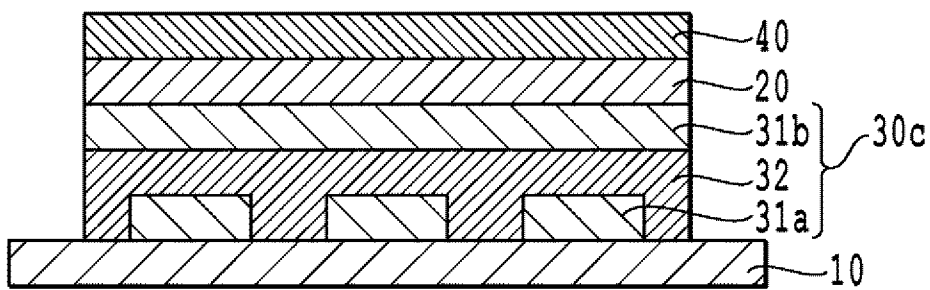
[図1A]



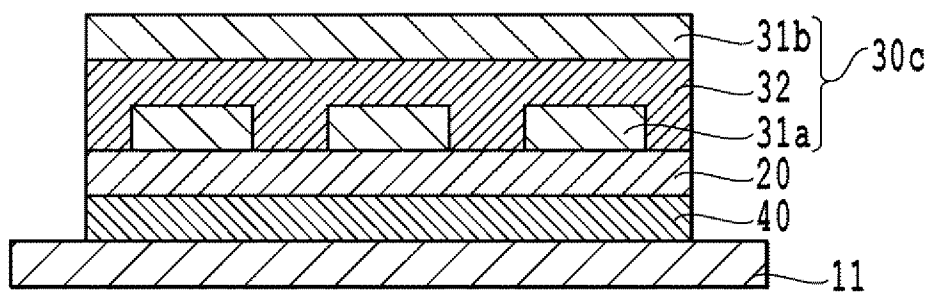
[図1B]



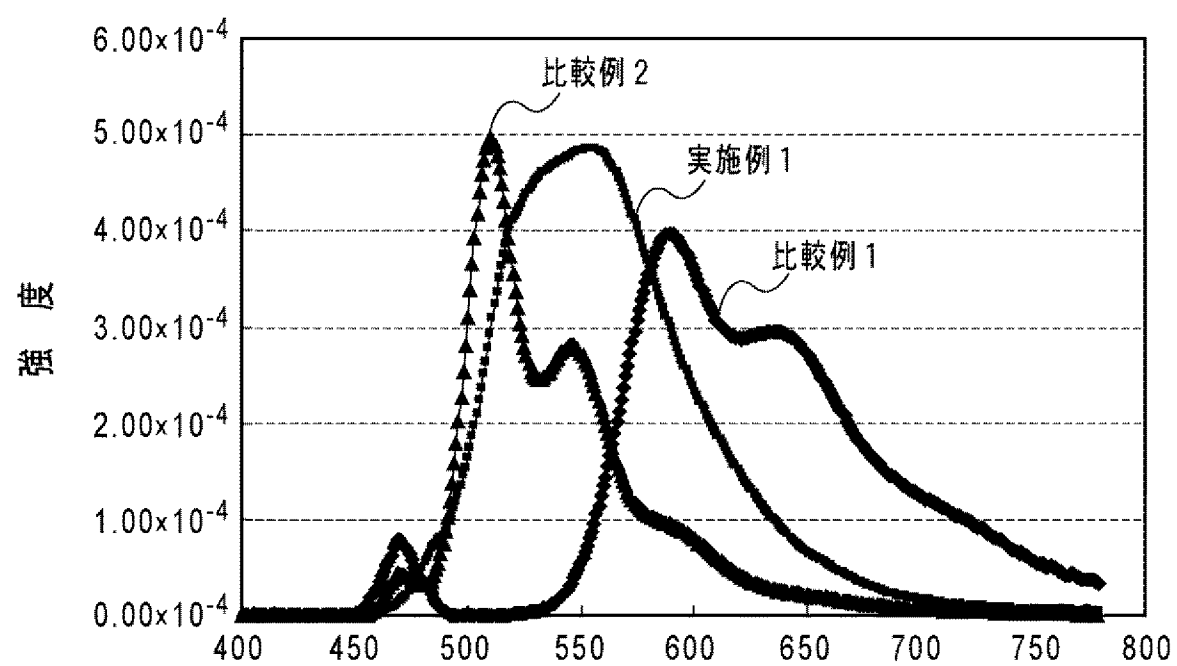
[図1C]



[図1D]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/10(2006.01) i, H01L51/50(2006.01) i, H05B33/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/00-61/12, H01L51/50, H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-362910 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 December, 2004 (24.12.04), (Family: none)	1-6
A	JP 2009-001788 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 January, 2009 (08.01.09), & WO 2008/146716 A1	1-6
A	JP 2003-013056 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), & US 2002/0058157 A1 & EP 1205526 A1 & DE 60105940 T & TW 541853 B & KR 10-2002-0036726 A	1-6
A	JP 2000-026852 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July, 2009 (14.07.09)Date of mailing of the international search report
28 July, 2009 (28.07.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-230172 A (Sharp Corp.), 22 August, 2000 (22.08.00), (Family: none)	1-6
A	LIU, M.S. et al, Effect of Cyano Substituents on Electron Affinity and Electron-Transporting Properties of Conjugated Polymers, Macromolecules, 2002, Vol.35, No.9, p.3532-3538	1-6

特許協力条約

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
〔P C T 18 条、P C T 規則 43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 PF2009113W0	今後の手続きについては、様式 P C T / I S A / 2 2 0 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 2 0 0 9 / 0 6 0 5 8 5	国際出願日 (日.月.年) 1 0 . 0 6 . 2 0 0 9	優先日 (日.月.年)
出願人 (氏名又は名称) 富士電機ホールディングス株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語に関し、この国際調査は以下のものに基づき行った。

☒ 出願時の言語による国際出願

☐ 出願時の言語から国際調査のための言語である _____ 語に翻訳された、
この国際出願の翻訳文 (P C T 規則12.3(a)及び23.1(b))

b. ☐ この国際調査報告は、P C T 規則91の規定により国際調査機関が認めた又は国際調査機関に通知された明らかな誤りの訂正を考慮して作成した (P C T 規則43.6の2(a))。

c. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでいる (第 I 欄参照)。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 II 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 III 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 IV 欄に示されているように、法施行規則第47条第 1 項 (P C T 規則38.2) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 図面に関して

a. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ 出願人は図を示さなかったので、国際調査機関が選択した。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表しているので、国際調査機関が選択した。

b. ☒ 要約とともに公表される図はない。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/00-61/12, H01L51/50, H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-362910 A (住友化学工業株式会社) 2004. 12. 24, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-001788 A (住友化学株式会社) 2009. 01. 08, & WO 2008/146716 A1	1-6
A	JP 2003-013056 A (住友化学工業株式会社) 2003. 01. 15, & US 2002/0058157 A1 & EP 1205526 A1 & DE 60105940 T & TW 541853 B & KR 10-2002-0036726 A	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井津 健太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-026852 A (出光興産株式会社) 2000.01.25, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-230172 A (シャープ株式会社) 2000.08.22, (ファミリーなし)	1-6
A	LIU, M. S. et al, Effect of Cyano Substituents on Electron Affinity and Electron-Transporting Properties of Conjugated Polymers, Macromolecules, 2002, Vol.35, No.9, p.3532-3538	1-6