(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3889042号

(P3889042)

(45)発行日　平成19年3月7日(2007.3.7)　(24)登録日　平成18年12月8日(2006.12.8)

(51)Int.Cl.　F I

H01L 51/50 (2006.01)　H05B 33/14　B

H05B 33/10 (2006.01)　H05B 33/10

請求項の数 5　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平8-521442

(86)(22)出願日　平成8年1月12日(1996.1.12)

(65)公表番号　特表平11-501144

(43)公表日　平成11年1月26日(1999.1.26)

(86)国際出願番号　PCT/EP1996/000113

(87)国際公開番号　WO1996/022005

(87)国際公開日　平成8年7月18日(1996.7.18)

審査請求日　平成14年9月11日(2002.9.11)

(31)優先権主張番号　19500912.6

(32)優先日　平成7年1月13日(1995.1.13)

(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者

ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン（番地なし）

(74)代理人

弁理士　矢野　敏雄

(74)代理人

弁理士　山崎　利臣

(74)代理人

弁理士　久野　琢也

(74)代理人

弁護士　ラインハルト・アインゼル

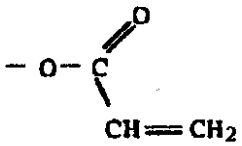
最終頁に続く

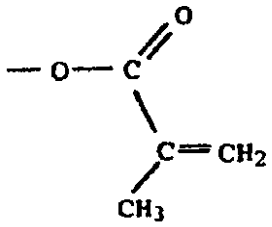
(54)【発明の名称】電界発光素子

(57)【特許請求の範囲】

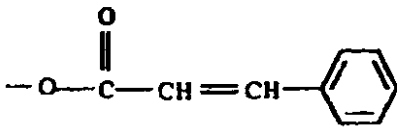
【請求項１】

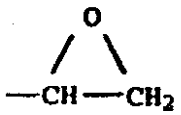
ラジカル重合可能な基又はカチオン重合可能な基がスペーサーを介して蛍光性化合物に結合している、架橋可能な蛍光性化合物モノマーを架橋した少なくとも１つの層を有する電界発光素子において、該化合物のラジカル重合可能な基又はカチオン重合可能な基が



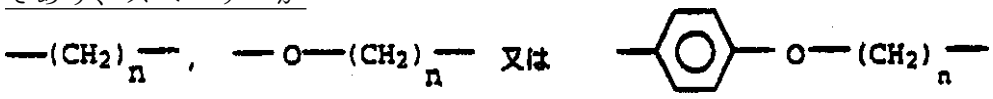








であり、スペーサーが



であり、蛍光性化合物がペリレン、ナフタルイミド、ビオラントロン又はイソビオラントロンであることを特徴とする電界発光素子。

【請求項２】

層が厚さ１０ｎｍ～１０μｍを有する、請求項１記載の電界発光素子。

【請求項３】

１つもしくはそれ以上の層が紫外線による架橋によって得られている、請求項１又は２に記載の電界発光素子。

【請求項４】

１つもしくはそれ以上の層が電子線による架橋によって得られている、請求項１又は２に記載の電界発光素子。

【請求項５】

請求項１記載の電界発光素子を製造する方法において、請求項１記載の蛍光性化合物モノマーを含有している少なくとも１つの層を、該蛍光性化合物モノマーを含有するモノマー溶液の塗布によって得、引き続き、溶剤を除去し、かつさらに層を熱によってかもしくは放射線誘発により架橋することを特徴とする、電界発光素子の製法。

【発明の詳細な説明】

本発明の対象は、１つもしくはそれ以上の有機層を有し、この層のうちの少なくとも１つが熱によるかもしくは放射線誘発による架橋によって得られかつ１層につき、架橋可能な

蛍光性化合物を有していてもよい、電荷運搬可能な化合物少なくとも１つを含有する電界発光素子であって、層の１つが完全もしくは部分的に架橋可能な蛍光性化合物からなりかつ該化合物が４００～８００ｎｍの波長範囲の蛍光を放射することを特徴とするものである。さらに本発明は、このような電界発光素子の製法に関する。

電界発光（ＥＬ）素子は、該素子が電流下の電圧の適用下に発光することによって特徴付けられる。この種の素子は、「光ダイオード」（LEDs＝light emitting diodes）の名称で以前から従来技術において公知である。発光は、陽電荷（「正孔」）及び陰電荷（電子）が光の放射下で結合するによって実現される。

公知技術において常用のＬＥＤは、殆ど全てが無機の半導体材料からなる。しかしながら、数年来、本質的な構成要素が有機材料であるＥＬ素子は、公知である。

この有機ＥＬ素子は、通常、有機の電荷運搬化合物(Ladungstransportverbindungen)からなる１つもしくはそれ以上の層を有している。原理的な構造は、図に示されている。この場合には１～１０の数字は、次のものを意味する：

１　担体、基板
２　ベース電極
３　正孔注入層
４　正孔運搬層
５　エミッタ層
６　電子運搬層
７　電子注入層
８　トップ電極（Topelektrode）
９　接点
１０　被覆、包封

この構造は、一般的な場合を表現しておりかつ、個々の層は省略されることによって単純化されている場合があり、その結果、１つの層が複数の層の役目を引き受けている。最も簡単な場合には、ＥＬ素子は、２つの電極からなり、これら電極の間に、すべての機能（光の放射を含めて）を実現する有機層が存在する。このような系は、例えば国際公開番号ＷＯ９０１３１４８には、ポリ－［ｐ－フェニレンビニレン］を基礎とするものが記載されている。

上記文献の場合には、電荷（正孔及び／又は電子）を運搬する多数の有機化合物が記載されている。主として、例えば高真空中で蒸着された、低分子量物質は、使用される。物質種類及びその使用に関する良好な概観は、刊行物の欧州特許出願公開第３８７７１５号明細書、米国特許第４５３９５０７号明細書、同第４７２０４３２号明細書及び同第４７６９２９２号明細書に記載されている。原理的に、電子写真からの光導電体として公知であるすべての物質は、使用することができる。

低分子量化合物を基礎とするすべての上記のＥＬ素子は、これら化合物が十分な運転寿命を有していない点で共通する。運転中に有機発光ダイオードは、著しく高温であり（＞１００℃）、かつこのことによって層は、層の破壊に至るまでの層の変化がもたらされ、その結果、さらに性能の低下又は完全な損失が生じる。この問題は、ＥＬ素子へのポリマーの使用によって、顕著さがより弱められて生じる。しかしながら、ポリマーを含有する層は、ほとんど記載されていない。このようにして例えば、ポリビニルカルバゾールをエミッタ層の成分として含有するＥＬ素子は、日本国特許出願公報ＪＰ４０２８１９７に記載されている。可溶性ポリマー、例えばポリビニルカルバゾール、の塗布は、希釈溶液の注型又は回転塗布（スピンーコーティング）によって行われる。この方法の場合には、幾つかの層がこの方法で塗布することができないことは、不利であり、それというのも、第２の層のための溶剤が第１の層を溶解し始めるかもしくは少なくとも膨潤し始めるからである。さらにこのことは、境界面での二つの層の混合ひいては効率の減少をもたらす。この問題は、米国特許第４５３９５０７号明細書に詳しく記載されている。

その上、ポリマー層の熱安定性が化学的に（分解）ばかりでなく物理学的にもそのガラス温度もしくは融点によって制限されていることは、顧慮されるべきである。

ＥＬ素子へのポリマーの使用のためのさらに別の例は、ポリ［ｐ－フェニレンビニレン］（ＰＰＶ）及びポリイミドである。ＥＬ素子へのＰＰＶの使用は、文献即ち欧州特許出願公開第４４３８６１号明細、国際公開番号ＷＯ－Ａ－９０１３１４８、同９２０３４９０及び同９２０３４９１に記載されている。利点としてＰＰＶの高い熱安定性が挙げることができ、このＰＰＶは、その上、不溶性である。

ポリイミド層は、高真空中での相応するのモノマーの蒸着及び引き続いてのポリイミドの熱による形成によって得られる（欧州特許出願公開第４４９１２５号明細書参照）。このポリマーは、同様に不溶性である。

この不溶性は、ＥＬ分野（特に表示エレメント、ディスプレイ）での使用にとって、該不溶性よってもはや不可能となった光によるパターン形成可能性（Photostrukturierbarkeit）のために欠点とみなされる。その上、ポリマーの製造に必要な層担体の熱処理によって、高温安定基板、例えばガラスに選択が制限される。

従って本発明の課題は、公知技術水準の上記の欠点を回避することであった。

これに応じて、冒頭で定義された電界発光素子が見いだされた。

ＥＬ素子の構造は、原理的に図に示された略図に相応し、この場合、単一の層が複数の機能を担う場合には、既述のとおり、有機層の数は、減少することができる。

１つの層中のこの複数の機能の組合せは、とりわけ層３～７に関係している。ＥＬ素子の構造の場合には、例えば電子伝導層及び電子注入層を不要とすることができる。この場合にはＥＬ素子は、例えば電極及び基板の他に層３～５からなる。

これら層は、有利に厚さ１０ｎｍ～１０μｍを有する。

次に、電荷運搬化合物とは、なんらかの方法で電荷（正孔及び／又は電子）を運搬するすべての化合物のことである。このような化合物にはさらに、エミッタ層の成分であり、即ちホトルミネセンス材料である化合物、例えば蛍光染料も明らかに含まれる。

ＥＬ素子の本発明による層状構造の場合には個々の層の成分は、熱によってか又は特に有利に化学線（例えば紫外線、可視光線、電子線又はエックス線）で架橋される。先ず適当な基板が、被覆される。基板として、例えば、機械的に安定している伝導性被覆されたガラス及びフィルムは、適当である。該基板及び電極は、放射される光の波長において可能なかぎりごく僅かしか吸収すべきではない。通常、電荷運搬化合物を別の選択的な成分、例えば結合剤、反応性希釈剤、架橋剤及び熱－もしくは光重合開始剤の他に含有している相応する溶液は、基板に回転塗布されるかもしくはドクターブレード塗布(gerakelt)され、かつ場合によっては乾燥された後に生じたフィルムは、熱により、殊に有利に化学線を用いて架橋される。上述の実施態様の利点は、基板がほとんど熱により負荷されないことである。あらゆる場合には、計画された構造に応じて、架橋の後に直ちに次の層は、塗布することができる。今処理された層の場合の不溶性重合性網状構造の形成という理由から、塗布されたばかりの層とすでに架橋された層との混合は、起こり得ない。放射線により誘発された架橋の場合には１つもしくは複数の層は、公知方法によるパターンに従った露光によって当然のことながらパターン形成することもでき、この場合、露光されていない箇所は、洗浄によって除去することができる。架橋を基礎としている、光によりパターン形成可能な系は、公知技術水準において公知である（印刷基板、ホトレジスト）。

同様に架橋された層と公知方法で、例えば蒸着もしくはドクターブレード塗布（Aufrakeln）及び場合によっては引き続いての固化によって得られる架橋されていない層の組合せは、可能である。

層中の電荷運搬化合物として、本発明によれば、なんらかの方法で電荷（正孔及び／又は電子）を運搬するすべての化合物を使用することができる。既述のとおり、明確に化合物は、エミッタ層の成分である、即ちホトルミネセンス材料、例えば蛍光染料でもあることが考慮される。アニオン、カチオンもしくは有利にラジカル重合可能な基を有する化合物は、特に適当である。同様に、光付加環化をすることができる基を有する電荷運搬化合物は、有利である。

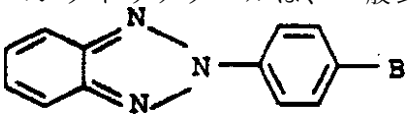
電荷運搬化合物の基体として次のものを挙げることができる：第三芳香族アミン、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾール、ナフタルイミ

ド、ビススチリル、クマリン；ベンゾフラン、ジベンゾアントロン、フタロシアニン、縮合芳香族系、例えばペリレン、ピレンもしくはコロネン又は、有利に付加的にカチオンもしくはラジカル重合可能な基又は光付加環化能を有する基を有するポリエン化合物。電荷運搬する性質以外に蛍光を発する性質を示す化合物は、有利である。これらのうちでペリレン、ナフタルイミド、ジベンゾアントロン、ピレン、ベンゾトリアゾール、オキサジアゾール、ビススチリル、ベンゾオキサゾール、クマリン又はベンゾフランならびにビオラントロン及びイソビオラントロンの種類からの化合物は、特筆されうる。これらのうちでペリレン、ナフタルイミド、ビオラントロン及びイソビオラントロンの種類からの化合物は、特に有利である。このような化合物は、有利に層３、４、６及び７中に、又はこれらの組合せ物の形で導入される。

４００～８００ｎｍの波長の光を出す発光性、即ち蛍光性化合物として殊に、アニオン、カチオンもしくは有利にラジカル重合可能な基を有する蛍光性化合物は、考慮に値する。同様に熱によってかもしくは光付加環化よって架橋することができる蛍光を発する化合物は、適当である。架橋可能な蛍光性化合物は、この場合にはそれ自体としてかもしくは他の架橋可能な化合物との組合せ物の形で電界発光素子の１つもしくはそれ以上の層を形成することができ、この場合には層５は、有利である。重合（架橋）は、添加剤、例えば反応性希釈剤、架橋剤もしくは結合剤の存在下もしくは不在下で実施することができる。

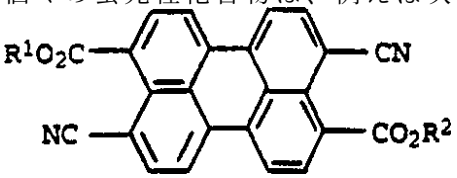
ペリレン化合物は、この場合には有利に３，４，９，１０－ペリレンカルボン酸もしくはその誘導体に由来し、この化合物は、１位、６位、７位もしくは１２位で塩素、臭素、C_1～C_6－アルコキシもしくはフェノキシによって置換されていてもよい。ナフタルイミド化合物は、殊にイミド窒素原子において、かつ４位及び５位で置換基及び／又は架橋可能な基を有する。ビオラントロン化合物及びイソビオラントロン化合物は、架橋する基を有利に酸素原子を介して結合された状態で１６位及び１７位又は６位及び１５位に有する。

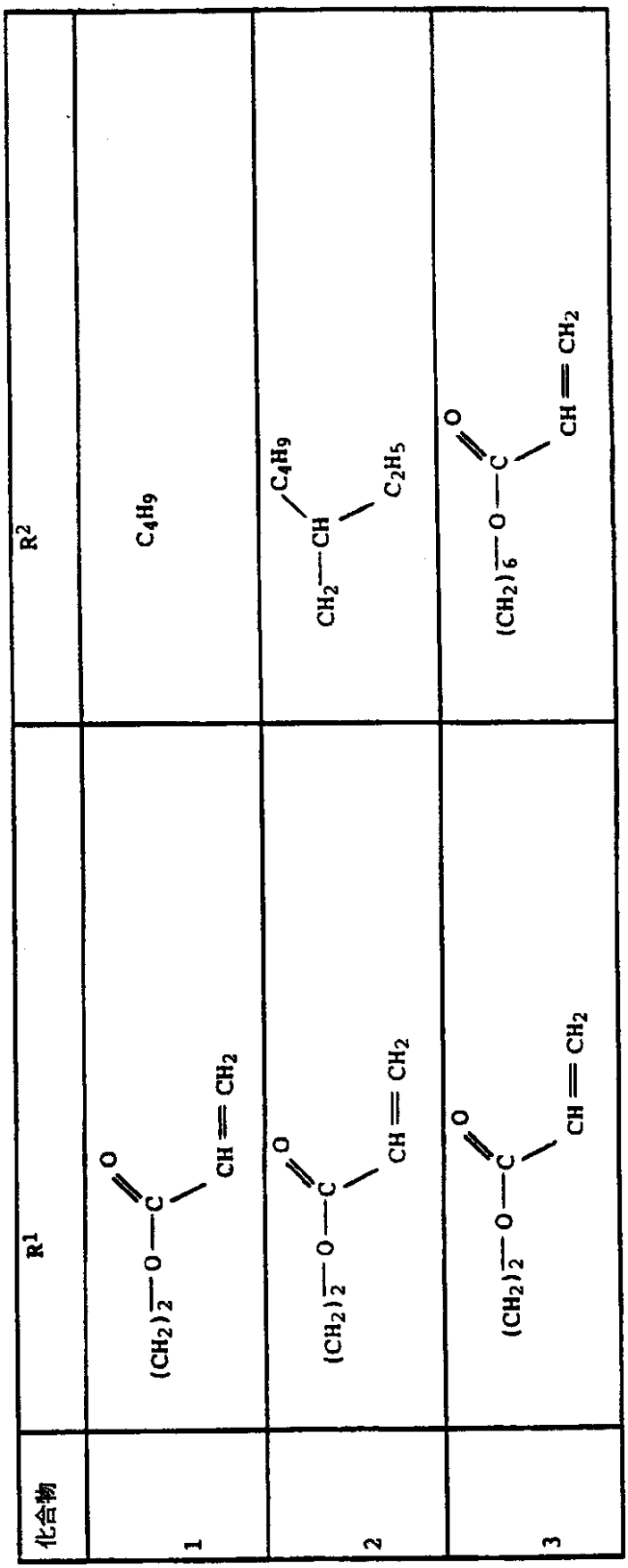
ベンゾトリアゾールは、一般式：



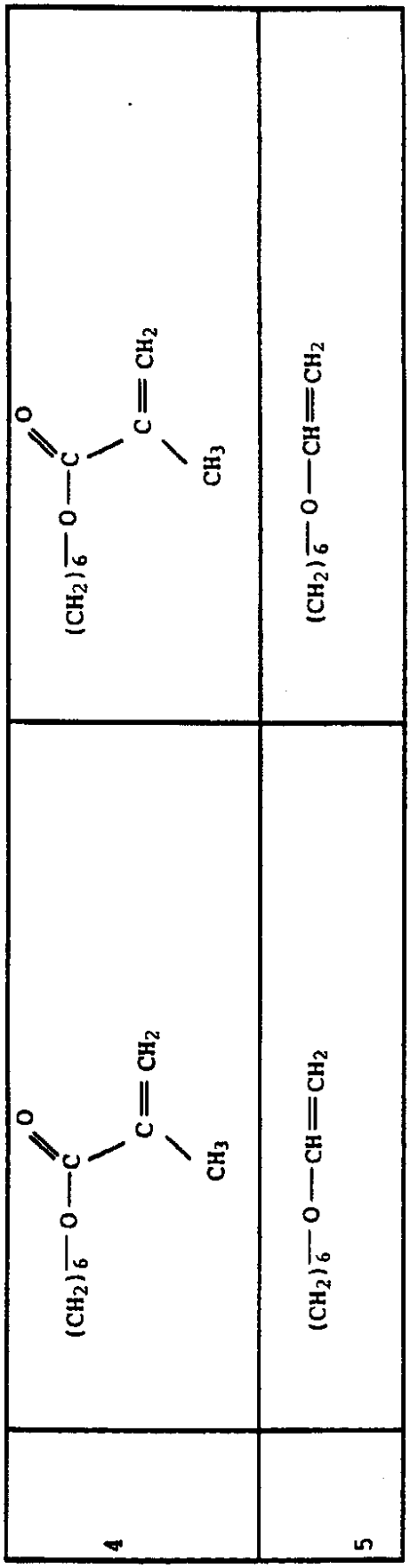
〔式中、
Ｂは酸素原子もしくは窒素原子を介して結合された架橋可能な基を表わし、かつ上記式のベンズ－及び／又はフェニレン基は、なお塩素原子、臭素原子、アルキルもしくはアルコキシ又は架橋可能な基によって置換されていてもよい〕
に相応する。

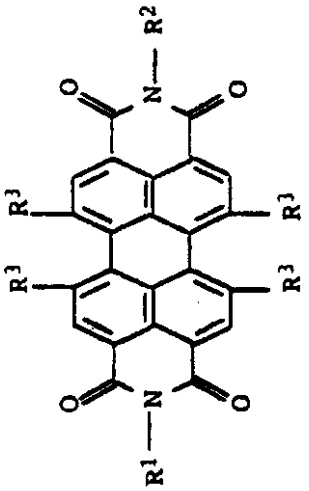
個々の蛍光性化合物は、例えば次のものである：



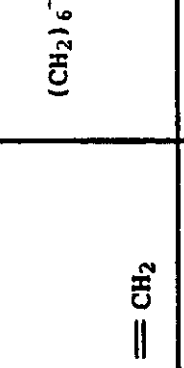
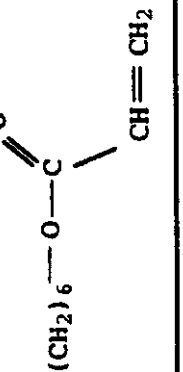


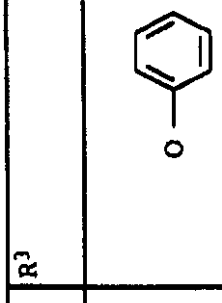
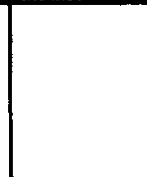
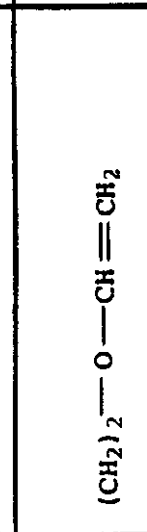
化合物	R^1	R^2
1	$-(CH_2)_2-O-C(=O)-CH=CH_2$	C_4H_9
2	$-(CH_2)_2-O-C(=O)-CH=CH_2$	$CH_2-CH(C_4H_9)(C_2H_5)$
3	$-(CH_2)_2-O-C(=O)-CH=CH_2$	$-(CH_2)_6-O-C(=O)-CH=CH_2$

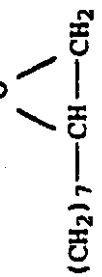

4
5

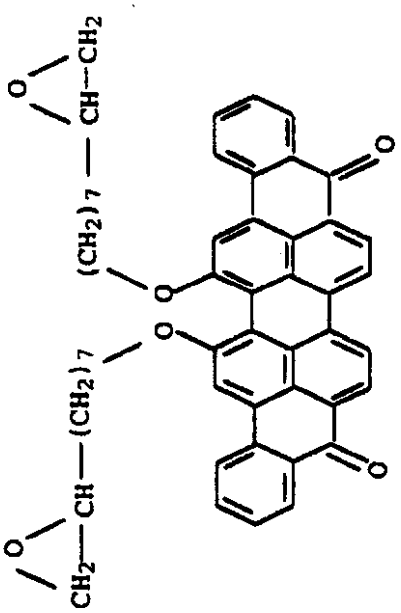


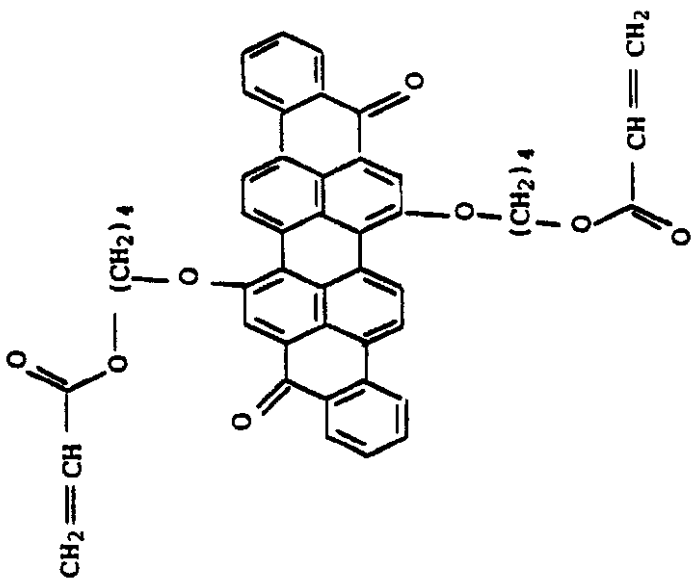
化合物	R^1	R^2	R^3
6	$-(CH_2)_6-O-C(=O)-CH=CH_2$	$-CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	H
7	$-(CH_2)_6-O-C(=O)-CH=CH_2$	$-(CH_2)_6-O-C(=O)-CH=CH_2$	H
8	$-(CH_2)_6-O-C(=O)-CH=CH_2$	$-(CH_2)_6-O-C(=O)-CH=CH_2$	Cl

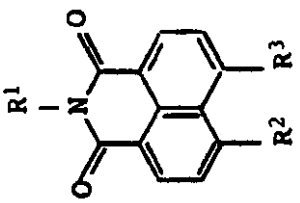
化合物	R^1	R^2	R^3
9			
10			Cl
11			
12			Cl

化合物	R^1	R^2	R^3
13			
14			Cl
15			
16			

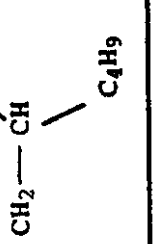
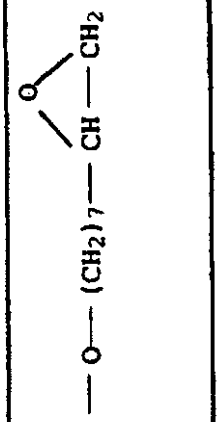
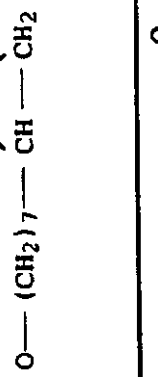
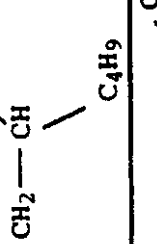
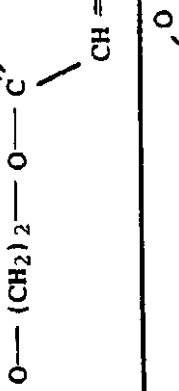
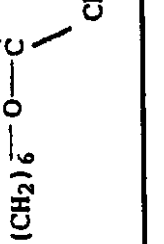
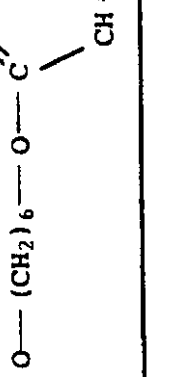
化合物	R^1	R^2	R^3
17			

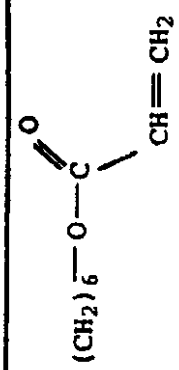
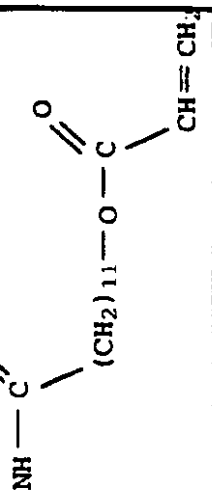
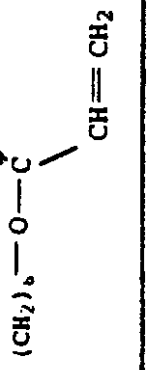
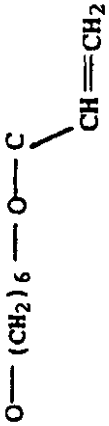
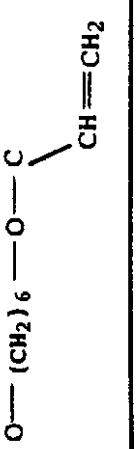
化合物	
18	

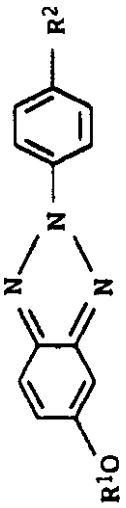
化合物	
19	

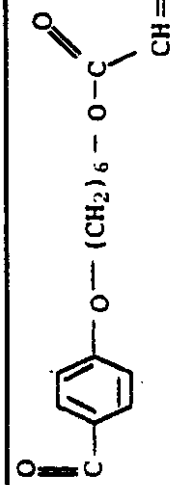
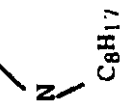
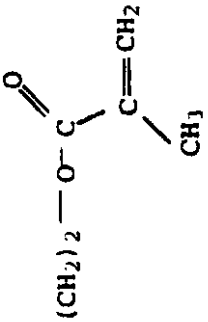
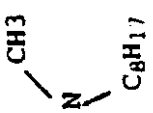


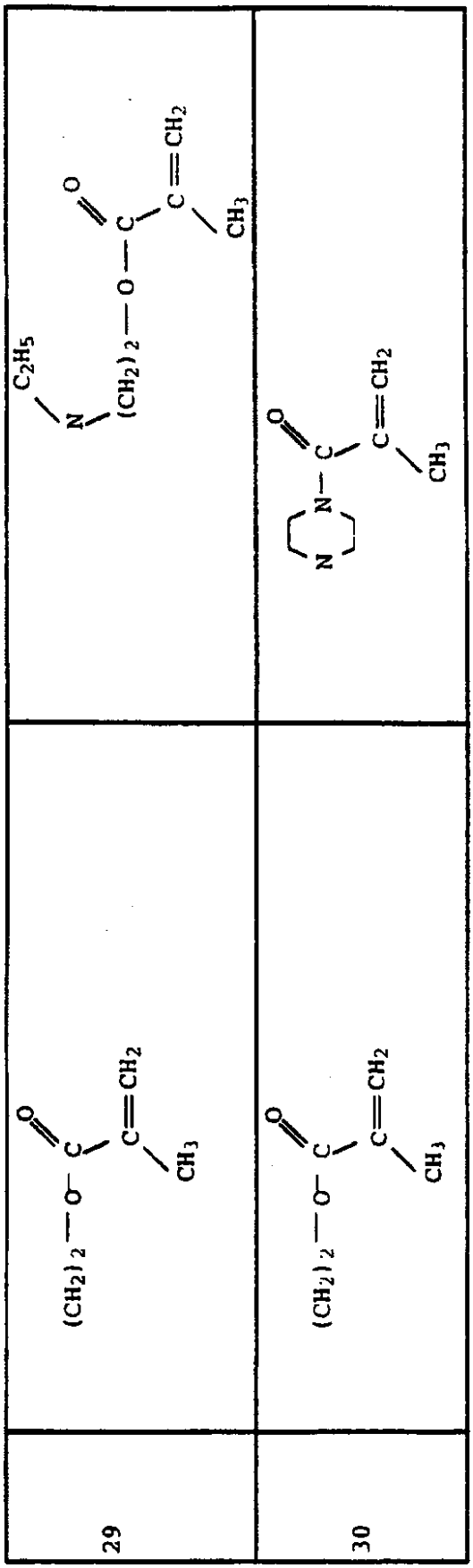
化合物	R^1	R^2	R^3
20	$CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	$O-(CH_2)_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$	$O-(CH_2)_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$
21	$CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	$O-(CH_2)_4-O-CH=CH_2$	$O-(CH_2)_4-O-CH=CH_2$

化合物	R^1	R^2	R^3
22			
23		H	
24		H	

化合物	R^1	R^2	R^3
25		H	
26			



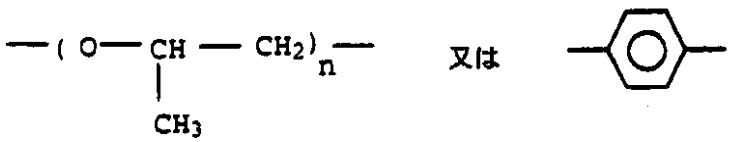
化合物	R^1	R^2
27		
28		



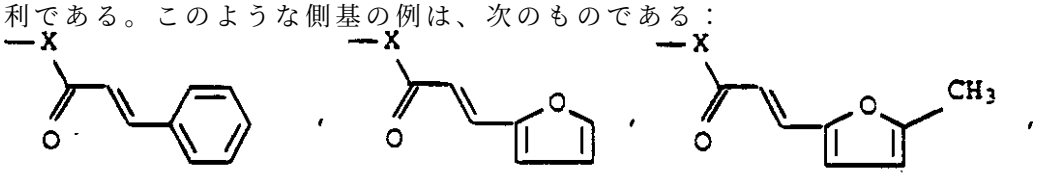
ラジカル重合可能な基は、重合がラジカルで開始されるものである。このような基の例は、特にビニル化合物、これらのうちで特にビニルカルボニル化合物、例えばアクリレート、メタクリレート又はマレイン酸誘導体である。

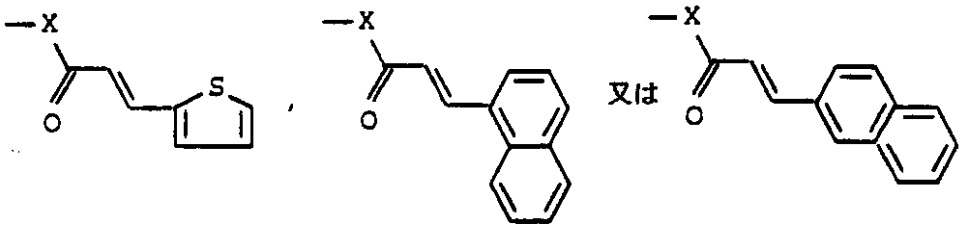
カチオン重合可能な基とは、プロトン酸もしくはルイス酸で、ポリマーの形成下に反応する基のことである。このような化合物の例は、ビニルエーテル及びエポキシドである。

アニオン重合可能な化合物は、例えばシアンアクリレート、メタクリレートもしくはスチレンである。
ラジカル、アニオンもしくはカチオン架橋可能であるかもしくは光付加環化能を有する基は、有利にスペーサを介して蛍光性化合物に結合している。
有利なスペーサは、式：



〔式中、ｎは１～１２の数を表わす〕で示される基である。
蛍光性化合物に当然のことながら１つもしくはそれ以上のアニオン、カチオンもしくは有利にラジカル重合可能な基が結合していてもよい。１つより多いアニオン、カチオンもしくはラジカル重合可能な基の使用は、有利であり、それというのも、この場合には網状構造の形成がより容易に行なわれることができるからである。
光付加環化能を有する側基は、同様に本発明による蛍光性化合物のための置換基として有利である。このような側基の例は、次のものである：





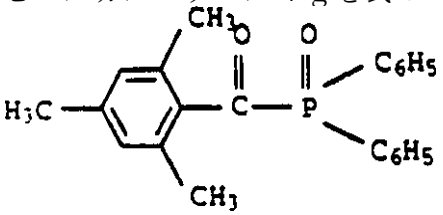
〔式中、Ｘは０原子又はＮＲ基を表わし、この基は、さらになお例えばメチル又はメトキシによって置換されていてもよく、Ｒは水素原子又はC_1～C_6－アルキル、有利にメチル又はエチルを表わす〕。
架橋を生じさせる統一された置換基の代わりに種々の架橋可能な置換基の組合せ物は、蛍光を発する分子に使用されることもできる。従って例えば蛍光を発する分子にラジアル架橋可能な基、例えばアクリル酸エステルは、光付加環化能を有する基、例えばケイ皮酸誘導体とともに存在することができる。
蛍光性化合物の他に、本発明による層の製造のための溶液は、既述のとおり、例えばなお、塗装技術から当業者に公知である（熱及び光化学）重合開始剤、結合剤、反応性希釈剤、架橋剤及びレベリング助剤を含有することができる。
有利に電界発光素子の層は、電荷運搬しかつ蛍光性の化合物の他に付加的に少なくとも１つの架橋可能な高分子量結合剤及び／又は少なくとも１つの架橋可能な低分子量化合物を含有している。
蛍光性化合物が架橋可能な基を有していないという場合のために、即ち、該化合物が網状構造の形成に関与しない場合には、上記の添加剤は、不溶性の網状構造の形成を引き受けなければならず、この網状構造中で蛍光性化合物は、この場合には固定されている。この場合には結合剤として有利になお、架橋可能な側基を有する可溶性のポリマー、既に上記で記載されているとおり、即ちアクリレート、メタクリレートもしくはマレイン酸誘導体、ビニルエーテル又はエポキシド又は光付加環化能を有する基は、使用される。光付加環化能を有する側基を有するポリマーの例は、ポリ－［ケイ皮酸ビニルエステル］である。

本発明による層の製造のために有利に蛍光性化合物は、場合によってはカチオンもしくはラジカルにより作用する重合開始剤、結合剤及び反応性希釈剤とともに、これら成分が良好に可溶である溶剤中に溶解され、かつドクターブレード又は遠心分離器を用いて、すでに電極で被覆された基板に塗布される。場合によっては軽度の加熱によって促進することができる溶剤の蒸発の後に、生じる皮膜は、化学線を用いてか又は加熱によって架橋される。相応する方法（例えば紫外線－硬化、電子線硬化）は、塗装技術から公知であり、かつそれに対して特殊性を提供せず、通常２００～４５０ｎｍの紫外線の波長及び電子線エネルギー０．３～１ＭｅＶで使用される。放射線によって引き起こされた架橋の場合には層は、直接パターン形成することができ、このことは、例えばディスプレイ製造にとって重要である。この処理は、通常レジスト技術から公知である方法として行われる。

得られた、架橋された層は、熱に安定であり、不溶でありかつ機械的に負荷可能である。所望の実施態様に応じて同様の別の層又は直ちに第２の電極を、例えば蒸着によって塗布することができる。このようなＥＬ素子は、特に良好な熱負荷可能性を示す。

実施例

ビニルカルバゾール４ｇを式：



で示される化合物０．１ｇ、ポリビニルカルバゾール１．５ｇ及びトリメチロールプロパントリアクリレート１．５ｇと一緒にメトキシプロパノール２００ｍｌ中に溶解した。この溶液をスピン－コーターを用いて、伝導性ＩＴＯ（インジウム－錫－オキシド）で被覆されたガラス板に回転塗布した。引き続き、この板を熱板上で９０℃に３分間加熱した。乾燥後の膜厚は、２４０ｎｍであった。

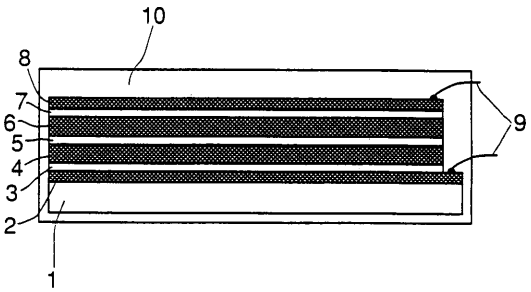
引き続き、得られた層を水銀高圧灯（ＨＢＯ）で１０分間照射した。それによって架橋が生じた。層は、そのあとでメトキシプロパノール中で不溶であった。

引き続き、この層にエミッタ層を塗布した。さらにトルエン３０ｍｌ中の化合物１９　０．０１ｇ及びポリ－［ケイ皮酸ビニルエステル］０．９９ｇの溶液を回転塗布し、乾燥させかつＨＢＯ灯を用いた照射によって架橋した。膜厚は、１９０ｎｍであった。

引き続き、層を真空乾燥庫中で１００℃で１時間乾燥した。

トップ電極としてアルミニウム電極を使用した。このアルミニウムを常法で蒸着し、膜厚は、３０ｎｍであった。

このようにして製造された電界発光素子は、９１Ｖの電圧の適用で橙赤色に発光した。


10
8
7
6
5
4
3
2
1
9

フロントページの続き

(72)発明者　カールーハインツ　エツバッハ
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７２２７　フランケンタール　ジャンーガンスーシュトラーセ　４６
(72)発明者　フランク　マイヤー
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７０６３　ルートヴィッヒスハーフェン　カールシュトラーセ　１３
(72)発明者　ヴォルフガンク　パウルス
ドイツ連邦共和国　Ｄ－６７２５６　ヴァイゼンハイム　テオドアーホイスーシュトラーセ　３５
(72)発明者　ハンスーヴェルナー　シュミット
ドイツ連邦共和国　Ｄ－９５４４５　バイロイト　ナイセーヴェーク　４

審査官　里村　利光

(56)参考文献　特開平０３－２４４６３０（ＪＰ，Ａ）
特表平０４－５００５８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１１４９８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２０９９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１０５８９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２７４６９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２７１１６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２０９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01L 51/00 - 51/56
H01L 27/32
C09K 11/06