

(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3月4日(04.03.2010)

PCT

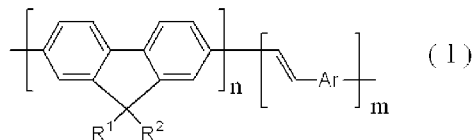
(10) 国際公開番号
WO 2010/024439 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/12 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C08G 61/02 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065204
- (22) 国際出願日: 2009年8月31日(31.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-223303 2008年9月1日(01.09.2008) JP
特願 2008-245913 2008年9月25日(25.09.2008) JP
- (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). 李 崇 (LI Chong)
- [CN/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6-20 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

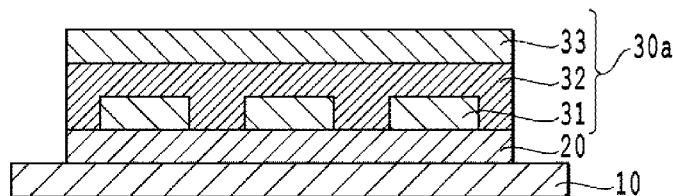
[続葉有]

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

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



[図1A]



(57) Abstract: Disclosed is a green light-emitting color conversion film which can be produced by a low-cost wet process and is capable of maintaining a sufficient converted light intensity for a long time without having an increased thickness. The color conversion film contains a conjugated high-molecular-weight compound represented by general formula (1). Also disclosed is a multicolor light-emitting organic EL device which comprises: a pair of electrodes, at least one of which is a transparent electrode; an organic EL layer interposed between the pair of electrodes; and a color conversion film containing a conjugated high-molecular-weight compound.

(57) 要約: 本発明の目的は、厚さを増大させることなしに、長期間にわた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。本発明の色変換膜は、一般式(1)で表わされる共役系高分子化合物を含む。また、本発明は、少なくとも一方が透明電極である一対の電極と、一対の電極に挟持される有機EL層と、共役系高分子化合物を含む色変換膜とを有する多色発光有機ELデバイスに関する。



WO 2010/024439 A1



(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, SM, 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))

明 細 書

発明の名称：

共役系高分子共重合体およびそれを用いた色変換膜、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する共役系高分子共重合体を用いた塗布プロセスによる形成が可能であり、かつ高い色変換効率を有す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多色有機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、特開平３－２３０５８４号公報および特開２０００－２４３５６３号公報は、異種の発光色素を含む複数の発光層を用い、それら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および２参照）。あるいはまた、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、ホスト発光材料からゲスト発光材料へのエネルギー移動を行い、ゲスト発光材料を発光をさせる方法（特許文献

3 参照) を提案している。

[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4および5参照)。この提案において用いられる色変換膜は、短波長の光を吸収して、長波長への光へと変換する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6参照)。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、膜中への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、長期間にわた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、長期間にわた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、(a) 適切な吸収および発光スペクトルを持ち、(b) 高い蛍光量子収率を有し、かつ(c) 膜厚を小さくした際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、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、たとえば適当な溶媒中に溶解させた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７参照）、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８参照）。

[0012] 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

量子収率および高い可溶性を有することから、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）。

[0013] 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固体薄膜状態での蛍光量子収率は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。さらに、それらポリアリーレンビニレン誘導体の発光色は、黄緑色～橙色であり、緑色光への変換のための色変換材料として用いることができなかった。

[0014] 加えて、ポリアリーレンビニレン誘導体からなる色変換膜を高温にさらすと、ポリアリーレンビニレン誘導体の分子同士が集合または会合し、その結果、濃度消光を起こして蛍光量子収率が低下するという問題点が発生する。言い換えると、ポリアリーレンビニレン誘導体からなる色変換膜はいわゆる耐熱性が低く、高温雰囲気下では使用できないという欠点を有している。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開平3-230584号公報
特許文献2：特開2000-243563号公報
特許文献3：米国特許第5,683,823号明細書
特許文献4：特開2002-75643号公報
特許文献5：特開2003-217859号公報
特許文献6：特開2000-230172号公報
特許文献7：特開2000-26852号公報
特許文献8：特開2006-169265号公報
特許文献9：特開平10-36487号公報

非特許文献

- [0016] 非特許文献1：Applied Physics Letters、（1992年）、61巻、23号、p.2793
非特許文献2：Nature、（1992年）365巻、p.628

発明の概要

発明が解決しようとする課題

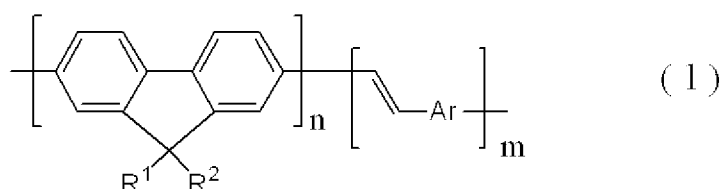
[0017] 本発明の1つの目的は、厚さを増大させることなしに、長期間にわたって十分な変換光強度を維持し、かつ低コストのウェットプロセスで作製することが可能な緑色発光色変換膜を提供することである。また、本発明の別の目的は、該色変換膜を用いた多色発光有機ELデバイスを提供することである。より具体的には、本発明は、駆動時間の経過あるいは通電電流の変化に伴う色相変化がなく、長期にわたって安定した発光特性を示す多色発光有機ELデバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 鋭意研究の結果、特定のポリアリーレンビニレン誘導体に特定のフルオレン骨格の繰り返し単位を導入した共役系高分子化合物が、固体薄膜状態において優れた蛍光量子収率を有すること、該共役系高分子化合物の薄膜が緑色の色変換膜として用いるのに十分な色変換効率を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

[0019] 本発明の第1の実施形態の色変換膜は、一般式(1)

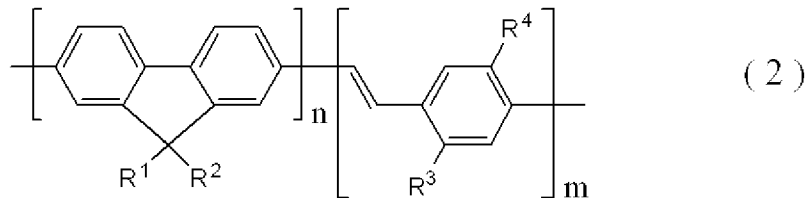
[0020] [化1]



[0021] (式中、Arはアリーレン基または2個の複素環基を表し、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個の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表し、ならびに、nおよびmは、それぞれ独立に、1～1000の整数である)

で表わされる構造を有し、固体薄膜状態で490nmから560nmの発光ピーク波長を有する共役系高分子化合物を含有することを特徴とする。ここで、共役系高分子化合物は、一般式(2)

[0022] [化2]



[0023] (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、ならびに、 n および m は、それぞれ独立に、1~10000の整数である)

で表される構造を有してもよい。また、共役系高分子化合物は、1000以上、50万以下の重量平均分子量を有してもよい。また、本実施形態の色変換膜は、塗布プロセスによって形成することができる。

[0024] 本発明の第2の実施形態の波色発光有機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、該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有し、該色変換膜が2 μ m以下の膜厚を有することを特徴とする。ここで、色変換膜と透明電極とが接触して配置されていることが望ましい。

発明の効果

[0025] 本発明においては、ポリアリーレンビニレン誘導体にフルオレン骨格の繰り返し単位を導入することで、固体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。さらに、フルオレン骨格の導入は発光ピーク波長を短波長シフトさせ、通常黄緑色-橙色発光を示すポリアリーレンビニレン誘導体の発光色を緑色に変化さ

せて、緑色光を得るための色変換材料として用いることが可能となる。さらに、フルオレン骨格の導入は温度上昇に伴う集合または会合を抑制し、色変換膜の耐熱性を向上させる効果も得られる。

[0026] これにより、本発明の色変換膜は、単一材料から構成されるにもかかわらず、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となる。また、本発明の色変換膜は、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。また、本発明の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、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

[0027] [図1A] 図１Ａは、本発明の多色発光有機ＥＬデバイスの１つの構成例を示す図である。

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

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

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

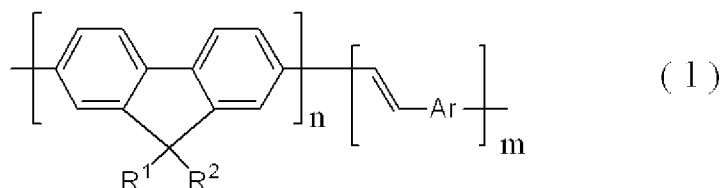
[図2] 図２は、実施例１の色変換膜の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の第１の実施形態の色変換膜は、アリーレンビニレン骨格とフルオレン骨格を繰り返し単位として含む共役系高分子化合物を含有することを特徴とする。具体的には、共役系高分子化合物は、一般式（１）で表されるものであることが望ましい。

[0029]

[化3]

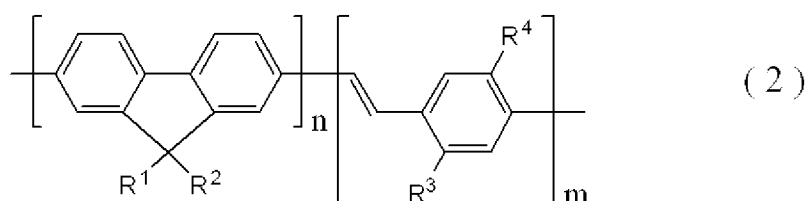


[0030] 一般式(1)において、Arはアリーレン基または2価の複素環基を表す。本発明におけるアリーレン基は、単環芳香族炭化水素または縮合多環芳香族炭化水素から、2個の水素原子を除いた原子団である。好ましい単環芳香族炭化水素は、置換または無置換のベンゼンなどを含む。好ましい縮合多環芳香族炭化水素は、2個から5個のベンゼン環が縮合し、環に含まれる炭素原子数が通常6～60個程度の芳香族化合物である。具体的には、縮合多環芳香族炭化水素は、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン、ナフタセン、ペンタセン、クリセン、コロネンなどを含む。好ましい縮合多環芳香族炭化水素は、ナフタレンおよびアントラセンを含む。

[0031] また、一般式(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およびmは、それぞれ独立に、1～10000の整数である。

[0032] 一般式(1)で示される共役系高分子化合物の中でも、Arが置換または無置換の1,4-フェニレン基である一般式(2)で表される共役系高分子化合物が好ましい。

[0033] [化4]

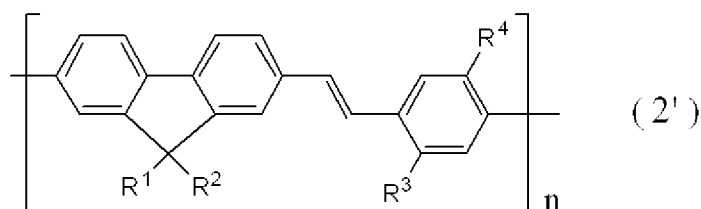
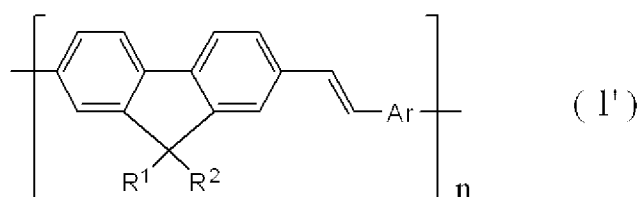


[0034] 一般式(2)において、R¹、R²、R³、およびR⁴は、それぞれ独立に、

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す。
nおよびmは、それぞれ独立に、1～10000の整数である。

[0035] 一般式(1)および(2)の共役系高分子化合物における、アリーレンビニレン骨格の繰り返し単位およびフルオレン骨格の繰り返し単位の配列は、ランダム、ブロックまたは交互配列のいずれであってもよい。あるいはまた、共役系高分子化合物は、それらの中間的な構造、例えばブロック性を帯びたランダム共重合構造を有してもよい。高い蛍光量子収率を有する共役系高分子化合物を得る観点からは、完全なランダム共重合よりもブロックまたは交互配列が好ましく、交互配列がより好ましい。交互配列を有する共役系高分子化合物は、一般式(1')または(2')の構造を有する(式中nは1～10000の整数である)。

[0036] [化5]



[0037] 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、かつ通常1～20個の炭素を有する。具体的には、本発明におけるアルキル基は、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。

[0038] 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、かつ通常1~20個の炭素原子を有する。具体的には、本発明におけるアルコキシ基は、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。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。

[0039] 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、かつ通常1~20個の炭素原子を有する。具体的には、本発明におけるアルキルチオ基は、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。

[0040] 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アミノ基のいずれでもよく、かつ通常1~20個の炭素原子を有する。本発明におけるアルキルシリル基中のアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれであってもよい。具体的には、本発明における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、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジ(*n*-プロピル)シリル基、ジ(*i*-プロピル)シリル基、ジ(*n*-ブチル)シリル基、ジ(*i*-ブチル)シリル基、ジ(*t*-ブチル)シリル基、ジペンチルシリル基、ジヘキシルシリル基、ジシクロヘキシルシリル基、ジヘプチルシリル基、ジオクチルシリル基、ビス(2-エチルヘキシル)シリル基、ジノニルシリル基、ジデシルシリル基、ビス(3, 7-ジメチルオクチル)シリル基、ジラウリルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ(*n*-プロピル)シリル基、トリ(*i*-プロピル)シリル基、トリ(*n*-ブチル)シリル基、トリ(*i*-ブチル)シリル基、トリ(*t*-ブチル)シリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、トリ(シクロヘキシル)シリル基、トリヘプチルシリル基、トリオクチルシリル基、トリス(2-エチルヘキシル)シリル基、トリノニルシリル基、トリ(デシル)シリル基、トリス(3, 7-ジメチルオクチル)シリル基、トリ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が好ましい。

[0041] 本発明におけるアルキルアミノ基は、モノアルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基のいずれでもよく、かつ通常1~20個の炭素原子を有する。本発明におけるアルキルアミノ基中のアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれであってもよい。具体的には、本発明におけるアルキルアミノ基は、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

ー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。

[0042] 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。具体的には、本発明におけるアリール基は、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。

[0043] 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。具体的には、本発明におけるアリールオキシ基は、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。

[0044] 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。具体的には、本発明におけるアルキルアリール基は、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。

[0045] 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。具体的には、本発明におけるアリールアルコキシ基は、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。

[0046] 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であってもよい。具体的には、本発明におけるアリールアミノ基は、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ミノ基は、 $C_1 \sim C_{12}$ 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。

[0047] 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。具体的には、本発明におけるアリールアルケニル基は、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。

[0048] 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。具体的には、本発明におけるアリールアルキニル基は、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

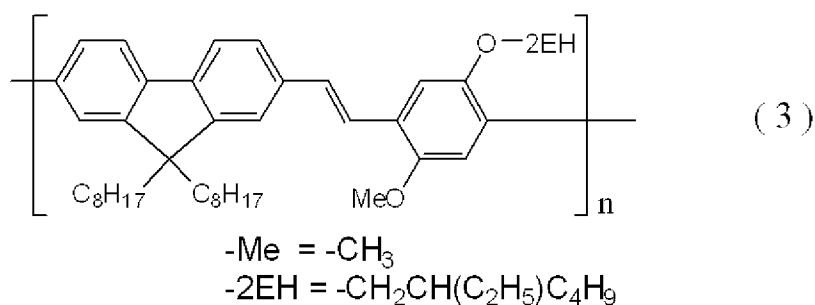
を含む。

[0049] 本発明における「1価の複素環基」は、置換または無置換の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意味する。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。具体的には、本発明における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。

[0050] 本発明の色変換膜に用いられる共役系高分子化合物は、光源からの光を吸収して、固体薄膜状態で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化合物は、好ましくは1000～50万、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よい。本発明の色変換膜に用いられる共役系高分子化合物は、重合度（すなわち、一般式（1）および（2）における n および m 、ならびに一般式（1'）および（2'）における n ）が5以下の成分を含まないことが望ましい。

[0051] 一般式（1）で表される共役系高分子共重合体の具体例（American Dye Source inc., ; 108GE）を、以下の化学式（3）に示す（式中 n は1～10000の整数である）。

[0052] [化6]



[0053] 一般式（1）または（2）に示される共役系高分子化合物は、たとえば特開平10-36487号公報に記載の方法にしたがって調製することができ

る（特許文献9参照）。あるいはまた、一般式（1）または（2）に示される共役系高分子化合物は、American Dye Source inc.などの有機材料メーカーから入手することが可能である。

[0054] 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、固体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。

[0055] しかしながら、我々は、一般式（1）で表される共役系高分子化合物が、固体薄膜状態で70～80%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を見出した。

[0056] 以下で、一般式（1）で表される共役系高分子化合物に導入されたフルオレン骨格の繰り返し単位が、固体薄膜状態の蛍光量子収率を高めている理由について考察する。

[0057] 何らの理論に拘束されることを意図するものではないが、フルオレン骨格導入の第1の効果は、高分子鎖に対する剛直性の付与と考えている。従来から、高分子材料の蛍光量子収率は、高分子鎖の剛直性と関連があることが指摘されている。すなわち、剛直性の高い高分子鎖を有する材料は高い蛍光量子収率を有する傾向がある。逆に、柔軟で屈曲性の高分子鎖を有する材料は、低い蛍光量子収率を有する傾向がある。フルオレン骨格は剛直性の高い骨格であり、フルオレン骨格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骨格の繰り返し単位に、フルオレン骨格の繰り返し単位を導入して高分子鎖に高い剛直性が付与したことにより、固体薄膜状態の蛍光量子収率が増大したと考えられる。

[0058] フルオレン骨格導入の第2の効果は、発光スペクトルの短波長シフトであ

る。アリーレンビニレン骨格の繰り返し単位のみから成る共役系高分子化合物と比較して発光スペクトルが短波長シフトしたことにより、式（１）または（２）を有する本発明の共役系高分子化合物は、緑色光を得るための色変換材料として用いることが可能となった。ポリアリーレンビニレン化合物の発光ピーク波長は通常 590～650 nm 程度であり、黄緑色～橙色の発光色に相当する。従って、緑色発光の色変換材料として用いるには適当ではなかった。しかしながら、フルオレン骨格の繰り返し単位を導入したことにより、式（１）または（２）を有する本発明の共役系高分子化合物は、490～550 nm 程度まで短波長シフトした発光ピーク波長を示し、緑色光を得るための色変換材料として用いることが可能となった。フルオレン骨格の繰り返し単位のみからなる共役系高分子化合物は、より短波長の青色発光領域に発光ピークを持つ。詳細な発光機構が明らかとなった訳ではないが、短波長領域に発光ピークを有するフルオレン骨格と、長波長領域に発光ピークを有するアリーレンビニレン骨格が同一分子中に存在することにより、両者の中間の波長領域に発光ピークがシフトしたのではないかとと思われる。

[0059] フルオレン骨格導入の第３の効果は、色変換膜の耐熱性の向上である。一般に、高分子薄膜に熱を与えると薄膜中の分子の運動が激しくなり、分子内または分子間の相互作用により、集合体または会合体が形成される。集合体または会合体は、非集合または非会合の分子に比較して、小さい光学バンドギャップを有する。そのため、このような会合体が形成されると、入射光の吸収によって得られたエネルギーは会合体へ移動し、会合体から発光が起こるようになる。その結果、発光波長の変化および／または発光効率の低下がおこる。本発明における「耐熱性の向上」とは、このような発光波長の変化または発光効率の低下が生じ始める温度の上昇を意味する。フルオレン骨格の繰り返し単位を導入した本発明の共役系高分子化合物は、アリーレンビニレン基の繰り返し単位のみから成る高分子化合物と比較して、50～100℃の耐熱性の向上が認められた。フルオレン骨格の繰り返し単位の導入は、高分子鎖に高い剛直性が付与し、高分子の熱運動を制限するものと考えられ

る。その結果、共役系高分子化合物の会合が抑制されて、色変換膜の耐熱性が向上したものと考えられる。

[0060] 本発明の色変換膜は、 2000 nm ($2\text{ }\mu\text{ m}$) 以下、好ましくは $100\sim 2000\text{ nm}$ 、より好ましくは $400\sim 1000\text{ nm}$ の膜厚を有する。本発明の色変換膜においては、前述の共役系高分子化合物が固体薄膜状態においても高い蛍光量子収率を示すために、このように薄い膜厚においても十分な色変換膜効率を有する。

[0061] 本実施形態の色変換膜は、適切な透明支持体に対して共役系高分子化合物の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、他の要素とともに含む共役系高分子化合物の溶液を塗布して、色変換膜を作製してもよい。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、ブチルセルロース、ニトロセルロースなど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などのポリエステル；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などのポリオレフィン；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂；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。

[0062] 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化合物を含む溶液を塗布し、得られた塗膜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、セラミックなどの不透明支持体を用いることもできる。

[0063] 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、酸素吸収剤を含有してもよい。一般式（１）または（２）を有する共役系高分子化合物は、酸素の存在下で光を照射された場合に酸化されて、蛍光量子収率の低下をもたらす恐れがある。この問題点に対し、本発明では、酸素吸収剤を含有することにより共役系高分子化合物の酸化を防止し、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。本発明において用いることができる酸素吸収剤は、たとえば、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、塩化第一鉄などの無機化合物、ヒドロキノン、アニリンなどの有機化合物を含む。

[0064] 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、変換した光を十分に透過させることができることが望ましい。酸素遮断膜によって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、共役系高分子化合物の酸化を防止して、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。用いることができる酸素遮断膜は、たとえば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなど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；または前述のプラスチックフィルムと、アルミニウム、酸化ケイ素、もしくはチッ化ケイ素などの膜とを積層した複合フィルムを含む。

[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電極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 1 B のデバイスは、基板 1 1 / 有機 E L 素子 3 0 b / 色変換膜 2 0 の構成を有する。ここで有機 E L 素子 3 0 b は、素子 3 0 a と同様に透明電極 3 1、有機 E L 層 3 2 および反射電極 3 3 を含むが、その積層順序が反対である。図 1 B のデバイスは、色変換膜 2 0 と透明電極 3 1 とが接触する構成を有し、基板 1 1 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 3 1 であり、有機 E L 層 3 2 で発光された光（E L 光）は、直接的または反射電極 3 3 における反射により透明電極 3 1 の方向に放射され、色変換膜 2 0 に入射する。E L 光の一部は共役系高分子化合物に吸収され、異なる波長分布を有する光（フォトルミネセンス光、P L 光）として放射される。そして、色変換膜 2 0 に吸収されなかった E L 光と P L 光とにより、多色に発光する有機 E L 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 1 0 / 有機 E L 素子 3 0 a / 色変換膜 2 0 / 反射層 4 0 の構成を有し、ここで有機 E L 素子 3 0 c は、第 1 透明電極 3 1 a、有機 E L 層 3 2 および第 2 透明電極 3 1 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 1 1 / 反射層 4 0 / 色変換膜 2 0 / 有機 E L 素子 3 0 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 3 1（a, b）であり、有機 E L 層 3 2 で発光した E L 光の一部は、色変換膜 2 0 を経由することなしに外部（図 1 C においては、透明基板 1 0 の方向、図 1 D においては第 2 透明電極 3 1 b の方向）へと放射される。E L 光のうち、色変換膜 2 0 の方向に向かった光は、その一部が色変換膜 2 0 に吸収され P L 光に変換される。さらに、色変換膜 2 0 を通過した光は反射層 4 0 にて反射され、再び色変換膜 2 0 に入射して波長分布変換を受け、さらに有機 E L 素子 3 0 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 2 0 は透明電極

31（第1および第2透明電極31a、31b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）に耐えるものであるべきであり、および寸法安定性に優れていることが好ましい。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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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 3 1 (第 1 および第 2 透明電極 3 1 a、3 1 b を含む) または反射電極 3 3 のいずれかである。

[0077] 有機 EL 層 3 2 を構成する各層の材料としては、公知のものが使用される。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される。

[0078] 電子輸送層の材料としては、2-(4-ビフェニル)-5-(p-t ブチルフェニル)-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 (たとえばトリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム (Alq_3)) 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ピング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。

[0079] 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。

[0080] 反射電極 3 3 は、高反射率の金属、アモルファス合金または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。

[0081] 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。

[0082] 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は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、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、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、および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、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、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。

[0083] 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。これを防止するために、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。

[0084] 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。

[0085] 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

[0086] <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。化学式 (3) の共役系高分子化合物 (9, 9-ジオクチルフルオレン/MEH-フェニレンビニレン交互共重合体、American Dye Source inc., ; 108GE) をメシチレン溶媒中に溶解させ、濃度が 1 wt % 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、塗布液を滴下して、基板を回転させて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化合物の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で 10 万であった。

[0087] 実施例 1 の色変換膜について、吸収スペクトル、および励起波長 470 nm における蛍光 (PL) スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルおよび PL スペクトルを図 2 に示す。

[0088] 図 2 から明らかなように、実施例 1 の色変換膜の最大吸収波長は 450 nm、PL 光の最大発光波長は 550 nm に位置している。このことは、該色変換膜が青色発光の有機 EL 素子をバックライトとして用いたときに緑色光を得るための色変換膜として良好なスペクトル特性を持つことを示している。

[0089] 実施例 1 の色変換膜の PL 量子収率 (励起波長 470 nm) を、積分球を用いて測定した。なお、比較のために、化学式 (3) の共役系高分子化合物の溶液状態 (溶媒: メシチレン) での PL 量子収率も測定した。得られた結果を第 1 表に示す。

[0090]

[表1]

第1表：化学式（3）の共役系高分子化合物のPL量子収率
（励起波長470nm）

	PL量子収率（％）
固体薄膜 （実施例1）	72
溶液	80

[0091] 第1表から明らかなように、実施例1の色変換膜は72％という極めて高いPL量子収率を示した。一方、溶液状態のPL量子収率は80％であった。濃度消光の効果のために、多くの共役系高分子化合物の固体薄膜のPL量子収率は、溶液状態のPL量子収率の60～30％程度にまで低下する。しかしながら、本実施例において用いた共役系高分子化合物においては、膜形成に伴うPL量子収率の低下は10％以内であった。このことは、本発明の色変換膜の形成に用いられる共役系高分子化合物が、優れた濃度消光抑制効果を持つことを示している。

[0092] さらに、実施例1の色変換膜をオープンを用いて加熱し、加熱条件とPL量子収率との関係を調べた。その結果、30分間にわたる150℃での加熱においては、PL量子収率の低下は認められなかった。

[0093] （比較例1）

化学式（3）の共役系高分子化合物に代えて、ポリアリーレンビニレンを用いたことを除いて実施例1の手順を繰り返して、色変換膜を作成した。GPC法を用いて測定した、本比較例で用いたポリアリーレンビニレンの重量平均分子量は、ポリスチレン換算で12万であった。

[0094] 比較例1の色変換膜は590nmの最大発光波長、および45％のPL量子収率（励起波長470nm）を示した。また、比較例1の色変換膜を30分間にわたって100℃に加熱したところ、PL量子収率は25％にまで低下した。

[0095] 以上のことから、本発明の範囲内である実施例1の色変換膜は、フルオレン骨格を導入した共役系高分子化合物を含有することにより、濃度消光の抑制、発光ピーク波長の短波長シフト、および高い耐熱性を同時に実現すると

いう実用的性能を有することが分かった。

[0096] (実施例 2)

基板 11 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 ガラスを準備した。基板 11 をスパッタ装置内に搬送し、DC マグネトロンスパッタ法を用いて、膜厚 200 nm の CrB 膜を成膜した。スパッタ装置から成膜済基板を取り出し、フォトリソグラフィ法を用いて 4 本のストライプ状電極を形成して、反射電極 33 を得た。得られたストライプ状電極はそれぞれ 2 mm の線幅を有し、 2 mm の間隔で配置された。フォトリソグラフィ法によるパターニングにおいては、市販のフォトレジスト AZ-1500 (AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社)、および市販のエッチング液 Cr-01N (関東化学株式会社) を用いた。

[0097] 反射電極 33 を形成した基板を真空蒸着装置中へと搬送した。最初に、基板中心部 25×25 mm の領域であり、かつ反射電極上にのみ幅 2 mm のストライプ状の開口部を有するマスクを設置した。そして、そのマスクを通して、反射電極 33 の上面に膜厚 1.5 nm の Li 膜を堆積させて、陰極バッファ層を得た。

[0098] 次に、真空を破ることなしに、マスクを、基板中心部 25×25 mm の領域に開口部を有するマスクに交換した。そのマスクを通して、電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層の 4 層を順次堆積させて、有機 EL 層 32 を得た。それぞれの層を、 0.1 nm/秒の蒸着速度で堆積した。Alq₃ を用いて膜厚 20 nm の電子輸送層を形成し、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を用いて膜厚 30 nm の発光層を形成し、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)を用いて膜厚 10 nm の正孔輸送層を形成し、および銅フタロシアニン(CuPc)を用いて膜厚 100 nm の正孔注入層を形成した。

[0099] さらに、真空を破ることなしに、有機 EL 層 32 を成膜した基板を対向スパッタ装置へと移動させた。そして、反射電極 33 と直交する幅 2 mm のス

トライプ状の開口部が2mm間隔で配置されているマスクを配置した。そのマスクを通して、膜厚200nmのインジウムスズ酸化物（ITO）を堆積させ、透明電極31を得た。

[0100] 次いで、透明電極31を形成した基板をグローブボックス内に設置されたインクジェット装置中へと搬送した。事前にグローブボックス内には乾燥窒素（露点 $<-40^{\circ}\text{C}$ ）を導入しておいた。実施例1で用いた共役系高分子化合物溶液をインクジェット装置に注入した。該インクジェット装置を用いて、基板中心部 $25\times 25\text{mm}$ の領域であり、かつ透明電極31上にのみ、膜厚600nmの色変換膜20を作製して、図1Bに示す構造を得た。

[0101] 最後に、色変換膜20を形成した基板に、四辺の幅3mmの領域に紫外線硬化型接着剤を塗布した $40\times 40\times 0.7\text{mm}$ の封止用ガラス基板を貼り合わせて、色変換膜20以下の構造を封止して、多色発光有機ELデバイスを得た。

[0102] 比較のために、色変換膜20を形成しなかったことを除いて上記の手順を反復して、単色発光有機ELデバイスを得た。得られた単色発光有機ELデバイスを $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を与える条件で駆動したところ、CIE色度座標において $(x, y) = (0.13, 0.20)$ の青色光を発した。このときの輝度－電流効率は $6.2\text{cd}/\text{A}$ であった。

[0103] 次に、本実施例の多色発光有機ELデバイスを $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を与える条件で駆動したところ、CIE色度座標において $(x, y) = (0.30, 0.66)$ の緑色光を発した。このときの輝度－電流効率は $4.0\text{cd}/\text{A}$ であった。このことから、本実施例の膜厚600nmの色変換膜20が、発光層から発せられる青色光を十分に吸収して、高強度の緑色光を放射していることが分かる。

[0104] 次いで、得られた多色発光有機ELデバイスの連続点灯試験を行った。試験は、電流密度を $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ に固定した定電流駆動によって実施した。本実施例の多色発光有機ELデバイスにおいては、100時間の連続駆動にわたって、駆動時間の経過に伴う色相の変化は認められなかった。したがっ

て、本実施例の多色発光有機ＥＬデバイスが極めて安定した緑色光を発することが分かる。

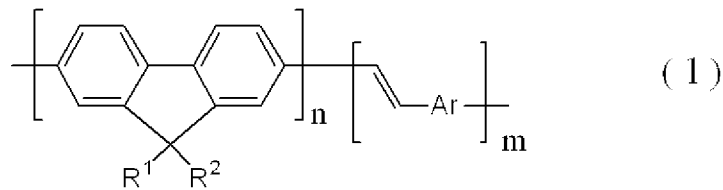
符号の説明

- [0105] １０ 透明基板
 １１ 基板
 ２０ 色変換膜
 ３０（ａ～ｃ） 有機ＥＬ素子
 ３１（ａ， ｂ） 透明電極
 ３２ 有機ＥＬ層
 ３３ 反射電極
 ４０ 反射層

請求の範囲

[請求項1]

一般式 (1)

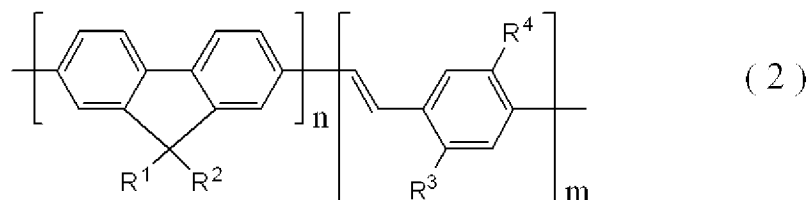


(式中、A r はアリーレン基または2価の複素環基を表し、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表し、ならびに、n およびmは、それぞれ独立に、1～10000の整数である)

で表わされる構造を有し、固体薄膜状態で490nmから560nmの発光ピーク波長を有する共役系高分子化合物を含有することを特徴とする色変換膜。

[請求項2]

前記共役系高分子化合物が一般式 (2)



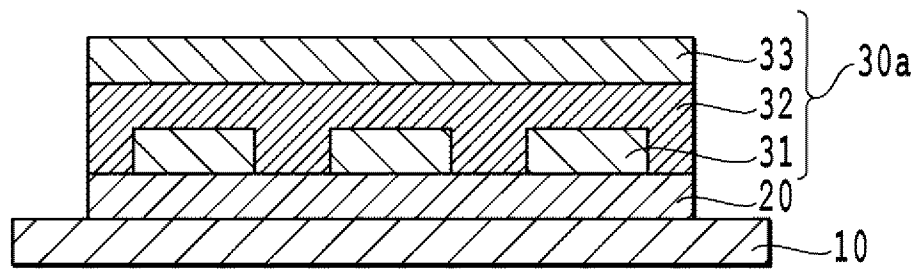
(式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基またはシアノ基を表し、ならびに、n およびmは、それぞれ独立に、1～10000の整数である)

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

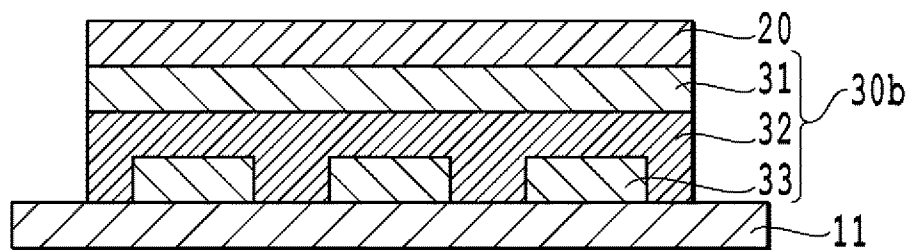
。

- [請求項3] 前記共役系高分子化合物は、1000以上、50万以下の重量平均分子量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対の電極と、該一対の電極に挟持される有機EL層と、請求項1から3のいずれかに記載の色変換膜とを有する多色発光有機ELデバイスであって、該色変換膜が、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。
- [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。

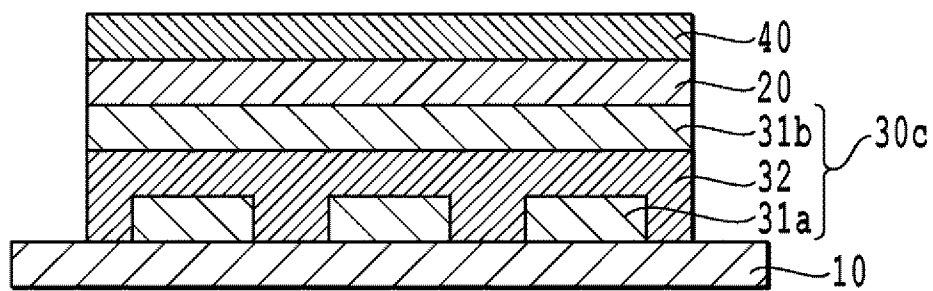
[図1A]



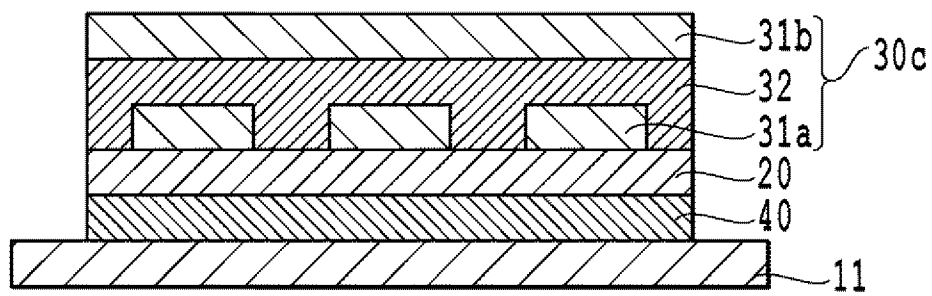
[図1B]



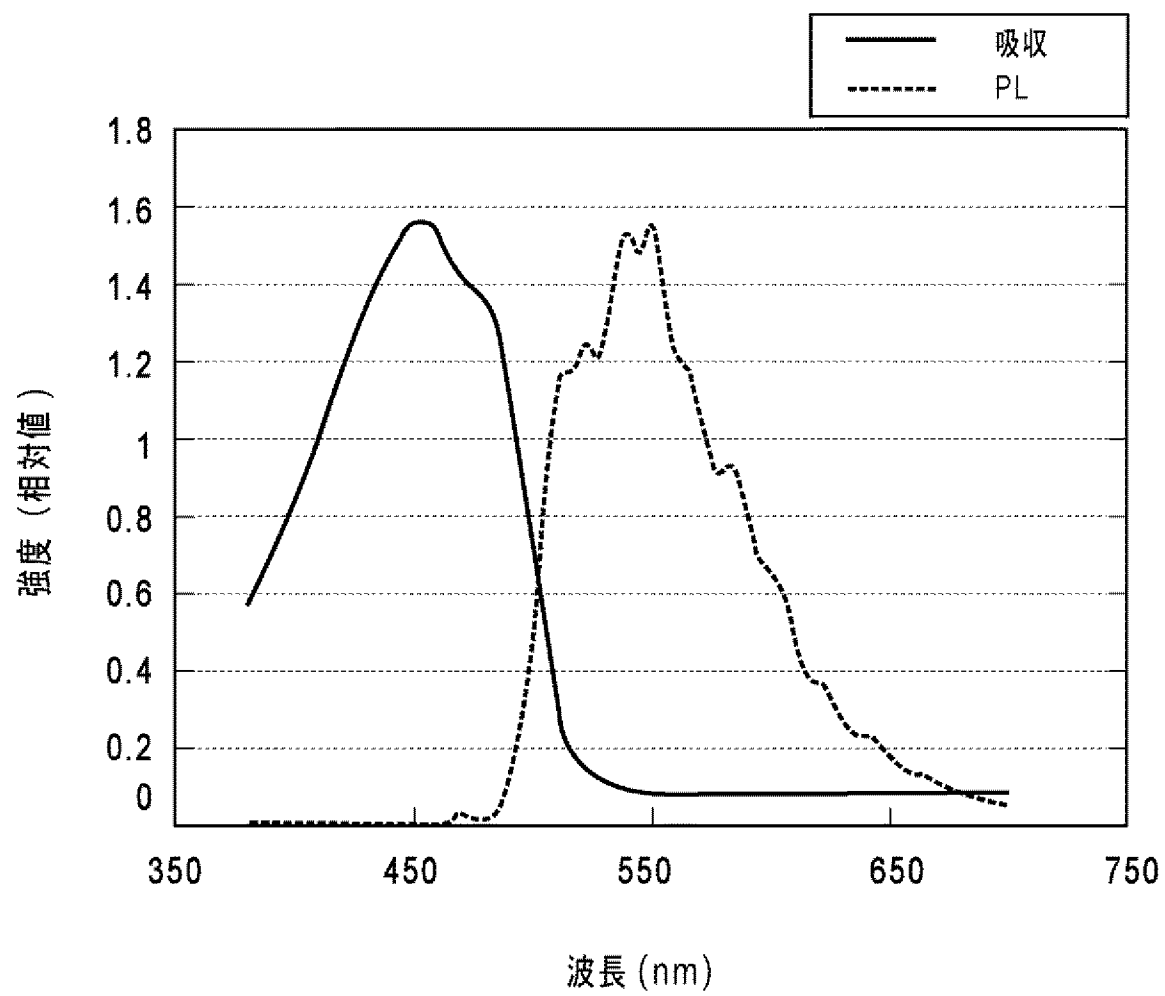
[図1C]



[図1D]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/12(2006.01)i, C08G61/02(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(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)

H01L51/50-51/56, H01L27/32, H01L33/00, H05B33/00-33/28, C08G61/02, C09K11/06

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)

CAlplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-106162 A (Mie University), 08 May 2008 (08.05.2008), paragraphs [0019], [0039], [0059], [0105] to [0108]; fig. 1 (Family: none)	1, 2 3-6
X Y	JP 2006-321910 A (Mie University), 30 November 2006 (30.11.2006), paragraph [0107]; fig. 3 (Family: none)	1, 2 3-6
X Y	JP 2005-535077 A (Crosslink Polymer Research), 17 November 2005 (17.11.2005), paragraphs [0053], [0064], [0065], [0104]; fig. 1, 8 & US 2006/0127670 A1 & EP 1542867 A & WO 2004/011250 A1 & CA 2493153 A	1, 2 3-6

☒ 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
06 November, 2009 (06.11.09)

Date of mailing of the international search report
17 November, 2009 (17.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-103256 A (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraphs [0010], [0042] to [0045]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2005-276749 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraph [0044], (PF8-MEHPPV); paragraph [0099], (table 1) (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-26852 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 January 2000 (25.01.2000), claim 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-177252 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraphs [0177], [0191]; table 1, no.4 & US 2004/0072019 A1 & US 2004/0096696 A1 & EP 1731586 A2 & EP 1764401 A1 & DE 69933529 D & DE 69933529 T & KR 10-2000-0052560 A	5,6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/12(2006.01)i, C08G61/02(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(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. H01L51/50-51/56, H01L27/32, H01L33/00, H05B33/00-33/28, C08G61/02, C09K11/06

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)

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
X	J P 2 0 0 8 - 1 0 6 1 6 2 A (国立大学法人三重大学) 2 0 0 8 . 0 5 . 0 8、段落【0 0 1 9】、【0 0 3 9】、【0 0 5 9】、【0 1 0 5】	1、2
Y	乃至【0 1 0 8】、図1 (ファミリーなし)	3-6
X	J P 2 0 0 6 - 3 2 1 9 1 0 A (国立大学法人三重大学) 2 0 0 6 . 1 1 . 3 0、段落【0 1 0 7】、図3 (ファミリーなし)	1、2
Y		3-6

☒ 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

0 6 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 1 . 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)

中山 佳美

2 0

3 9 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
X	J P 2005-535077 A (クロスリンク・ポリマー・リサーチ) 2005. 11. 17、段落【0053】、【0064】、【0065】、	1、2
Y	【0104】、図1、8 & US 2006/0127670 A1 & EP 1542867 A & WO 2004/011250 A1 & CA 2493153 A	3-6
Y	J P 2008-103256 A (富士電機ホールディングス株式会社) 2008. 05. 01、段落【0010】、【0042】乃至【0045】、図1 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 2005-276749 A (三洋電機株式会社) 2005. 10. 06、段落【0044】(PF8-MEHPPV)、【0099】(表1)(ファミリーなし)	1-6
Y	J P 2000-26852 A (出光興産株式会社) 2000. 01. 25、請求項1 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 2007-177252 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 07. 12、段落【0177】、【0191】、表1のNo. 4 & US 2004/0072019 A1 & US 2004/0096696 A1 & EP 1731586 A2 & EP 1764401 A1 & DE 69933529 D & DE 69933529 T & KR 10-2000-0052560 A	5、6