

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-318145

(P2007-318145A)

(43) 公開日 平成19年12月6日(2007.12.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14 B	3 K 1 0 7
HO 5 B 33/10 (2006.01)	HO 5 B 33/10	
HO 5 B 33/12 (2006.01)	HO 5 B 33/12 C	
CO 9 K 11/06 (2006.01)	CO 9 K 11/06 6 8 0	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2007-135921 (P2007-135921)
 (22) 出願日 平成19年5月22日 (2007.5.22)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0046285
 (32) 優先日 平成18年5月23日 (2006.5.23)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸
 (74) 代理人 100129126
 弁理士 藤田 健
 (74) 代理人 100130971
 弁理士 都祭 正則

最終頁に続く

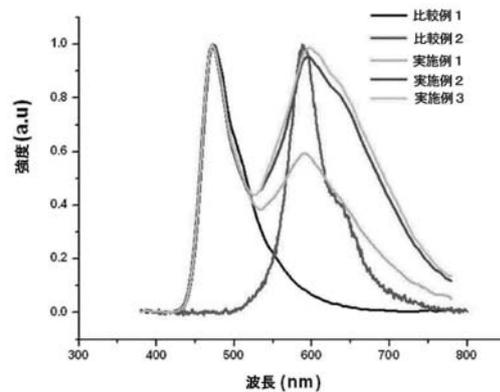
(54) 【発明の名称】 白色有機電界発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 白色有機電界発光素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 第1電極と第2電極との間に湿式法により製造された第1高分子発光層および第2高分子発光層を備える白色有機電界発光素子であって、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが5.0 eV ~ 5.4 eVであり、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きいことを特徴とする、白色有機電界発光素子およびその製造方法である。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極と第 2 電極との間に湿式法により製造された第 1 高分子発光層および第 2 高分子発光層を備える白色有機電界発光素子であって、

前記第 1 高分子発光層の最高占有分子軌道 (HOMO) のエネルギーレベルが、 $5.0 \sim 5.4$ eV であり、前記第 2 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルが、前記第 1 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルよりも大きいことを特徴とする、白色有機電界発光素子。

【請求項 2】

前記第 2 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルが、 $5.4 \sim 5.8$ eV であることを特徴とする、請求項 1 に記載の白色有機電界発光素子。 10

【請求項 3】

前記第 1 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルと最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップが、 $1.9 \sim 2.2$ eV であり、前記第 2 高分子発光層のエネルギーバンドギャップが、前記第 1 高分子発光層のエネルギーバンドギャップよりも大きいことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の白色有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記第 2 高分子発光層のエネルギーバンドギャップが、 $2.5 \sim 3.2$ eV であることを特徴とする、請求項 3 に記載の白色有機電界発光素子。 20

【請求項 5】

前記第 1 高分子発光層と前記第 2 高分子発光層との間に配置される第 3 高分子発光層をさらに備えることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の白色有機発光素子。

【請求項 6】

前記第 3 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルは、前記第 1 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルよりも大きく、前記第 2 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルよりも小さいことを特徴とする、請求項 5 に記載の白色有機電界発光素子。

【請求項 7】

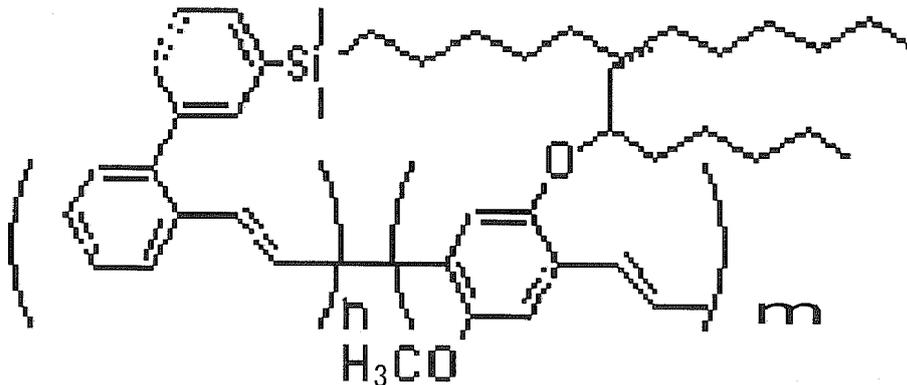
前記第 3 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルと LUMO エネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップは、 $2.2 \sim 2.5$ eV であることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の白色有機発光素子。 30

【請求項 8】

前記第 1 高分子発光層は、下記化学式 (1) で表される化合物から形成され、前記第 2 高分子発光層は、下記化学式 (2) で表される化合物から形成されることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の白色有機発光素子：

【化 1】

化学式 (1)

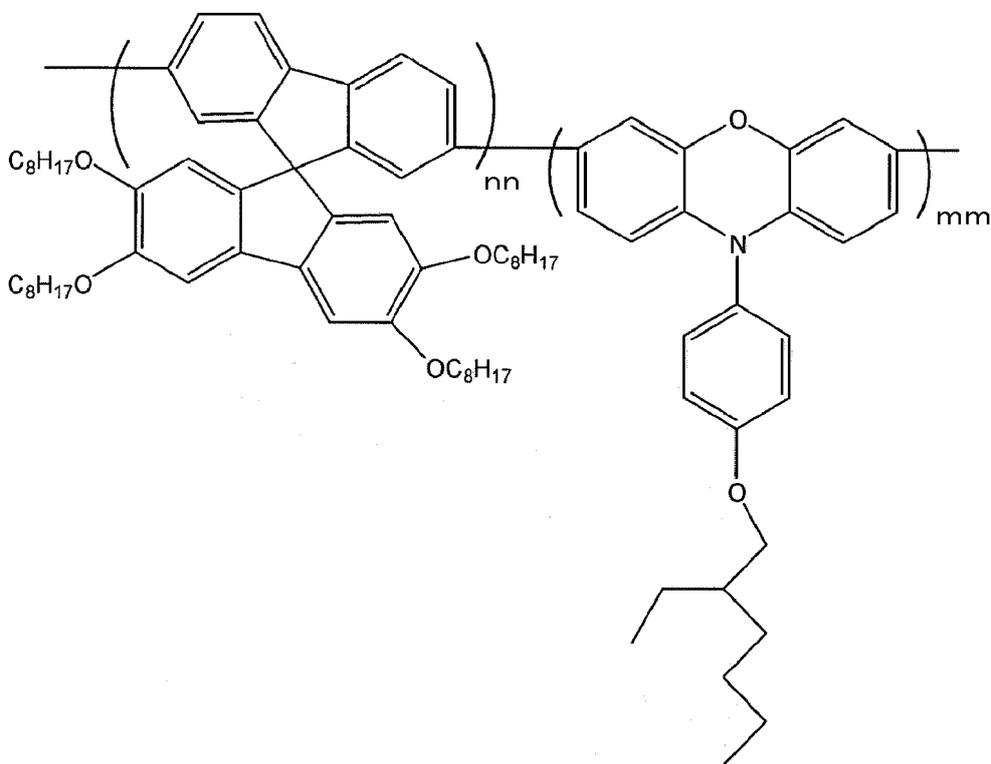


10

前記化学式 (1) 中、 n は 0.01 ~ 0.99 の実数であり、 m は 0.99 ~ 0.01 の実数 (ただし、 $n + m = 1$) であり、

【化 2】

化学式 (2)



20

30

40

前記化学式 (2) 中、 nn は 0.01 ~ 0.99 の実数であり、 mm は 0.99 ~ 0.01 の実数 (ただし、 $nn + mm = 1$) である。

【請求項 9】

第 1 電極と第 2 電極との間に湿式法により第 1 高分子発光層を積層する段階と、
前記第 1 高分子発光層の上部に第 2 高分子発光層を積層する段階と、
を含む白色有機電界発光素子の製造方法であって、

前記第 1 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルが、5.0 ~ 5.4 eV であり、
前記第 2 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルが、前記第 1 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルよりも大きいことを特徴とする、白色有機電界発光素子の製造方法

50

【請求項 10】

前記第 2 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルが、 $5.4 \sim 5.8 \text{ eV}$ であることを特徴とする、請求項 9 に記載の白色有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルと LUMO のエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップが、 $1.9 \sim 2.2 \text{ eV}$ であり、前記第 2 高分子発光層のエネルギーバンドギャップが、前記第 1 高分子発光層のエネルギーバンドギャップよりも大きいことを特徴とする、請求項 9 または 10 に記載の白色有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 12】

前記第 2 高分子発光層のエネルギーバンドギャップが、 $2.5 \sim 3.2 \text{ eV}$ であることを特徴とする、請求項 11 に記載の白色有機電界発光素子の製造方法。

10

【請求項 13】

前記第 1 高分子発光層と前記第 2 高分子発光層との間に配置される第 3 高分子発光層をさらに備えることを特徴とする、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の白色有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 14】

前記第 3 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルは、前記第 1 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルよりも大きく、前記第 2 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルよりも小さいことを特徴とする、請求項 13 に記載の白色有機電界発光素子の製造方法。

20

【請求項 15】

前記第 3 高分子発光層の HOMO のエネルギーレベルと LUMO のエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップは、 $2.2 \text{ eV} \sim 2.5 \text{ eV}$ であることを特徴とする、請求項 13 または 14 に記載の白色有機電界発光素子の製造方法。

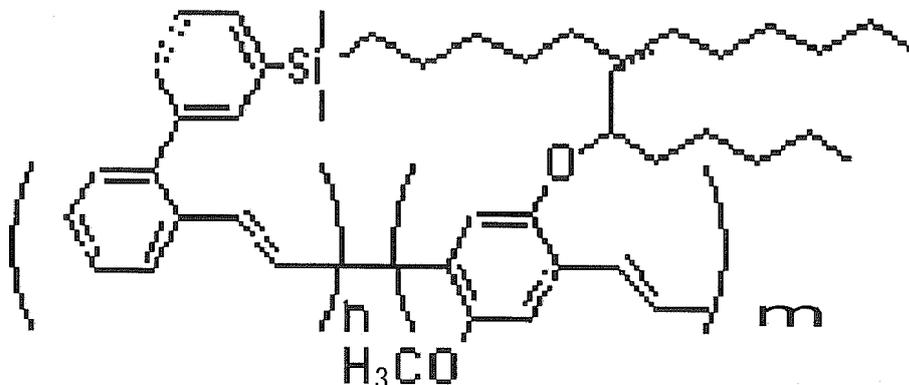
【請求項 16】

前記第 1 高分子発光層は、下記化学式 (1) で表される化合物から形成され、前記第 2 高分子発光層は、下記化学式 (2) で表される化合物から形成されることを特徴とする、請求項 9 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の白色有機電界発光素子の製造方法：

【化 3】

化学式 (1)

30

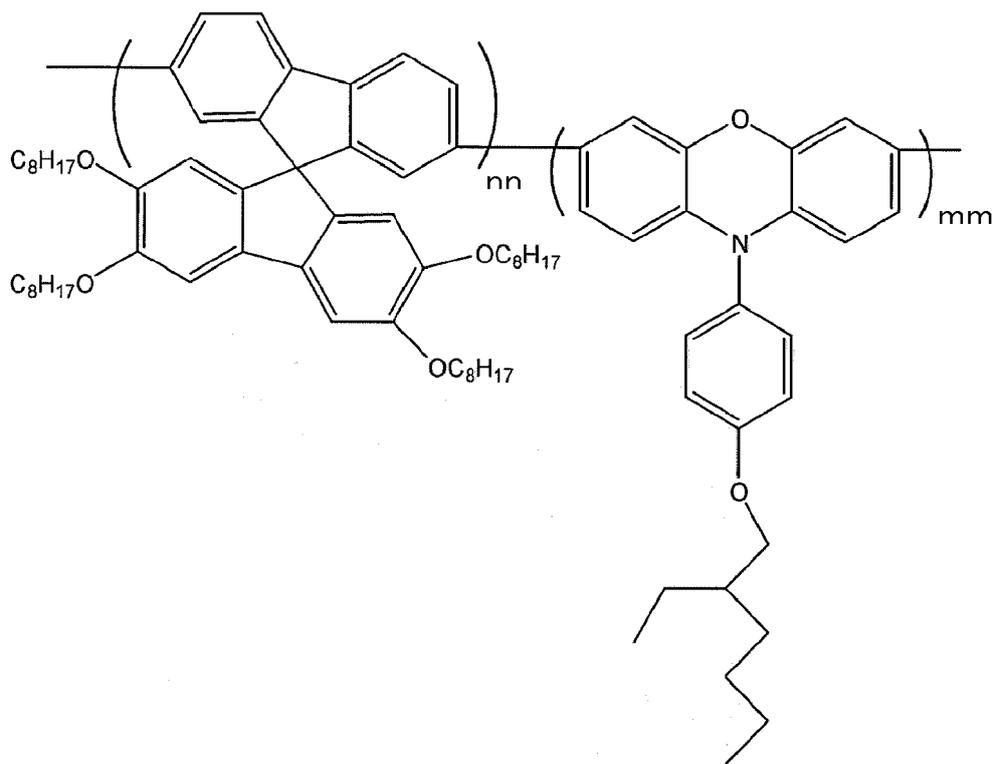


40

前記化学式 (1) 中、 n は $0.01 \sim 0.99$ の実数であり、 m は $0.99 \sim 0.01$ の実数 (ただし、 $n + m = 1$) であり、

【化 4】

化学式 (2)



10

20

前記化学式(2)中、 nn は0.01~0.99の実数であり、 mm は0.99~0.01の実数(ただし、 $nn+mm=1$)である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白色有機電界発光素子およびその製造方法に関し、さらに詳細には、湿式法で製造された複数の高分子発光層を備える白色有機電界発光素子およびその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子(有機EL素子)は、自発光型であるため視感度が高く、固形状態の要素からなるため、優れた耐衝撃性を有する。したがって、ディスプレイ素子に有機EL素子を用いることが注目されている。

【0003】

有機EL素子は、基本的にはアノード、有機発光層、およびカソードを含み、正孔注入層(Hole Injection Layer:HIL)、正孔輸送層(Hole Transport Layer:HTL)、または電子注入層(Electron Injection Layer:EIL)を任意で含む。代表的な有機EL素子は、例えば、アノード/正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層/カソード、またはアノード/正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層/電子注入層/カソードの構造を有する。

40

【0004】

最近、ディスプレイ素子用の有機EL素子の開発が活発に行なわれており、特に、白色有機電界発光素子の開発が著しく増えている。

【0005】

白色有機電界発光素子は、白色光を放出する有機電界発光素子であって、薄型光源、液晶表示装置(Liquid Crystal Display:LCD)のバックライト、またはカラーフィルタを採用したフルカラー表示装置など、さまざまな用途に用いられ

50

うる。白色有機電界発光素子は、1つの発光層かまたは複数の発光層を含みうる。

【0006】

1つの発光層を有する白色有機電界発光素子は、1つの物質を用いるか、または2種以上の物質をドーブするかもしくは混合することにより製造されうる。公知の方法は、青色ホスト材料、赤色ドーパント、および緑色ドーパントを用いるか、または赤色ドーパント、緑色ドーパント、および青色ドーパントをドーブしたエネルギーバンドギャップの大きいホスト材料を用いる。しかし、これらの方法では、ドーパントへのエネルギー伝達が不完全であるという問題がある。また、赤色発光部分、緑色発光部分、または青色発光部分を有する双極性のホスト材料を用いる方法は、白色のバランスを調節することが困難であるという問題がある。

10

【0007】

複数の発光層を有する白色有機電界発光素子は、一般的に、赤色、緑色、および青色(RGB)を発光する層を積層した構造を有する3波長型白色有機EL素子と、補色光を用いた2波長型白色有機EL素子とに分類されうる。3波長型白色有機EL素子構造に関して、複数層の低分子発光層を製造する方法が開示されている。しかし、この方法では、励起子の拡散やそれぞれの層の厚さを調節することは困難である。

【0008】

2波長型白色有機EL素子に関して、青色および黄色または青緑色およびオレンジ色の組み合わせを用いることによって、2波長型白色有機EL素子は、RGBの3波長型白色有機EL素子に比べて高効率を有する。しかし、2波長型白色有機EL素子の製造に低分子物質が用いられているため、励起子の拡散やそれぞれの層の厚さを調節することが困難である問題が依然として残っている。

20

【特許文献1】大韓民国特許出願公開第2002-0094735号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、色純度が安定し、発光層の厚さなどを制御することによって、白色バランスおよび色ずれを容易に制御できる白色有機電界発光素子およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

前記のような技術的課題を解決するために、本発明は、第1電極と第2電極との間に湿式法により製造された第1高分子発光層および第2高分子発光層を備える白色有機電界発光素子であって、前記第1高分子発光層の最高占有分子軌道(the Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)のエネルギーレベルが、5.0~5.4eVであり、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きいことを特徴とする、白色有機発光素子を提供する。

【0011】

また、本発明は、第1電極と第2電極との間に湿式法により第1高分子発光層を積層する段階と、前記第1高分子発光層の上部に第2高分子発光層を積層する段階とを含む白色有機電界発光素子の製造方法であって、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、5.0~5.4eVであり、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きいことを特徴とする、白色有機電界発光素子の製造方法を提供する。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、色純度が安定し、発光層の厚さなどを制御することによって、白色バランスおよび色ずれを容易に制御できる白色有機電界発光素子およびその製造方法が提供されうる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】

本発明は、第1電極と第2電極との間に湿式法により製造された第1高分子発光層および第2高分子発光層を備える白色有機電界発光素子であって、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、 $5.0 \sim 5.4$ eVであり、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きいことを特徴とする白色有機電界発光素子を提供する。

【0015】

前記第1高分子発光層および前記第2高分子発光層は、湿式法により製造される。湿式法を採用することにより、白色有機電界発光素子を安価で大量生産することができ、材料の使用効率が向上し、生産性が向上し、大きなサイズを有する白色有機電界発光素子の製造が容易になるというメリットがある。また、本発明の白色有機電界発光素子は、赤色層および青色層や、赤色層、緑色層、および青色層など複数の高分子発光層を形成することによって白色を発光することができる。さらに、本発明の白色有機電界発光素子は、安定化した色純度を実現させ、前記高分子発光層の厚さを制御することによって、白色バランスおよび色ずれを容易に制御することができる。

10

【0016】

前記湿式法は、特に制限されず、具体的な例としては、例えば、スピンコーティング法、インクジェットプリンティング法、キャスト法、またはラングミュア・プロジェクト法(LB法: Langmuir-Blodgett法)などが挙げられる。これらの中でも、スピンコーティング法またはインクジェットプリンティング法が好ましい。

20

【0017】

前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、 $5.0 \sim 5.4$ eVである。前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが前記範囲内である場合、正孔注入が効率良くなされ好ましい。

【0018】

前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きい。前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと等しいかまたは小さい場合、過剰量の正孔が前記第2高分子発光層に注入され、前記第1高分子発光層が適した色純度を有することができず、効率的な白色発光ができない。正孔注入の効率という観点から、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、 $5.4 \sim 5.8$ eVであることが好ましい。

30

【0019】

効果的な白色発光を行うという観点から、前記第1高分子発光層は、可視スペクトルのオレンジ-赤色領域の光を放出し、前記第2高分子発光層は、可視スペクトルの青色領域の光を放出することが好ましい。

【0020】

前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと最低非占有分子軌道(the Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)のエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップは、 $1.9 \sim 2.2$ eVであることが好ましい。前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルとLUMOのエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップが前記範囲内である場合、前記第1高分子発光層は、可視スペクトルのオレンジ-赤色領域の光を放出することができ好ましい

40

前記第2高分子発光層のエネルギーバンドギャップは、第1高分子発光層よりも大きいことが好ましい。前記第2高分子発光層のエネルギーバンドギャップが、前記第1高分子発光層のエネルギーバンドギャップと等しいかまたは小さい場合、前記第2高分子発光層が放出する光の色が変わる場合がある。より好ましくは、前記第2高分子発光層のエネルギー

50

ギーバンドギャップは、 $2.5 \sim 3.2 \text{ eV}$ である。

【0021】

本発明の一実施形態によれば、前記第1高分子発光層と前記第2高分子発光層との間に第3高分子発光層をさらに備えることができる。前記第3高分子発光層は、正孔注入および電子注入をさらに円滑にする役割を果たし、白色光を具現するためのいかなる色の光も放出することができる。例えば、前記第3高分子発光層は、可視スペクトルの緑色領域の光を放出しうる。

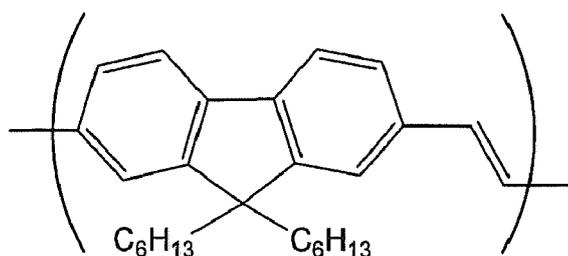
【0022】

前記第3高分子発光層の形成材料の例としては、例えば、下記化学式(3)~(5)で表される繰り返し単位を有する高分子などが好ましく挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

【0023】

【化1】

化学式(3)

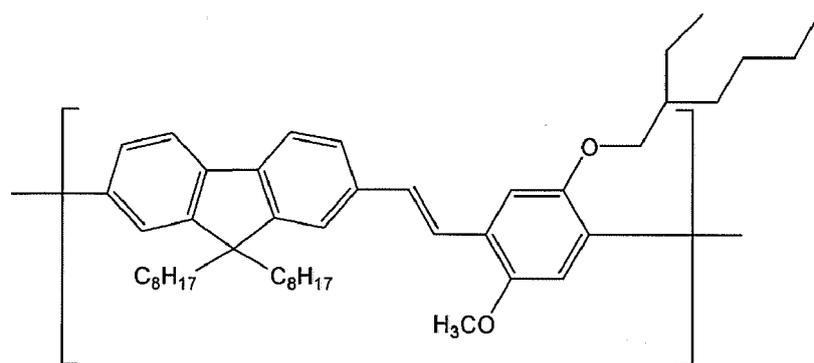


20

【0024】

【化2】

化学式(4)

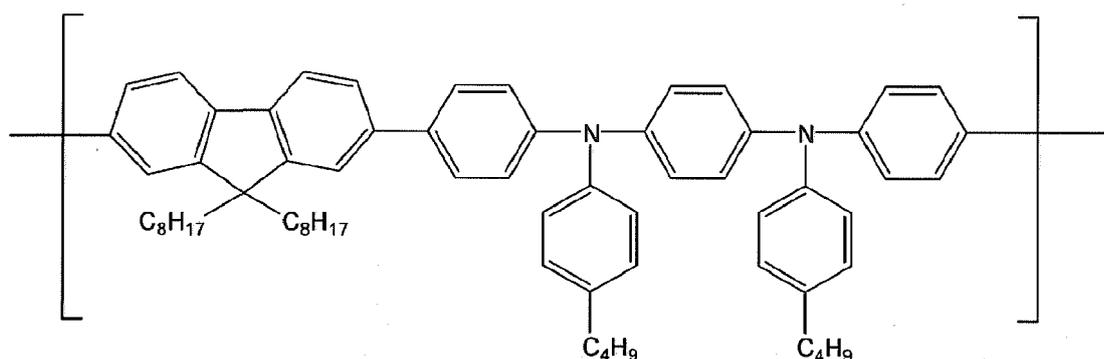


30

【0025】

【化 3】

化学式 (5)



10

【0026】

前記化学式(3)~(5)で表される繰り返し単位を有する高分子の重量平均分子量は、150,000~200,000であることが好ましい。なお、本発明において、前記重量平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC: Gel Permeation Chromatography)により測定した値を採用するものとする。

【0027】

前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きく、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも小さいことが好ましい。前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと等しいかまたは小さい場合、正孔注入および電子注入が効率よくなされず、白色有機電界発光素子の電気的特性が低下する場合がある。また、前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと等しいかまたは大きい場合、正孔注入および電子注入が効率よくなされず、白色有機電界発光素子の電気的特性が低下する場合がある。効果的な白色発光を行うという観点から、前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルとLUMOのエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップは、2.2~2.5 eVであることが好ましい。

20

30

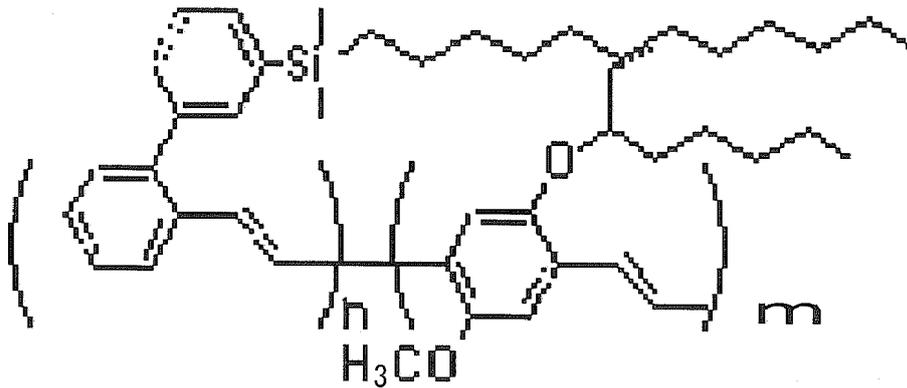
【0028】

前記第1高分子発光層は、下記化学式(1)で表される化合物から形成されることが好ましく、前記第2高分子発光層は下記化学式(2)で表される化合物から形成されることが好ましい。

【0029】

【化4】

化学式(1)



10

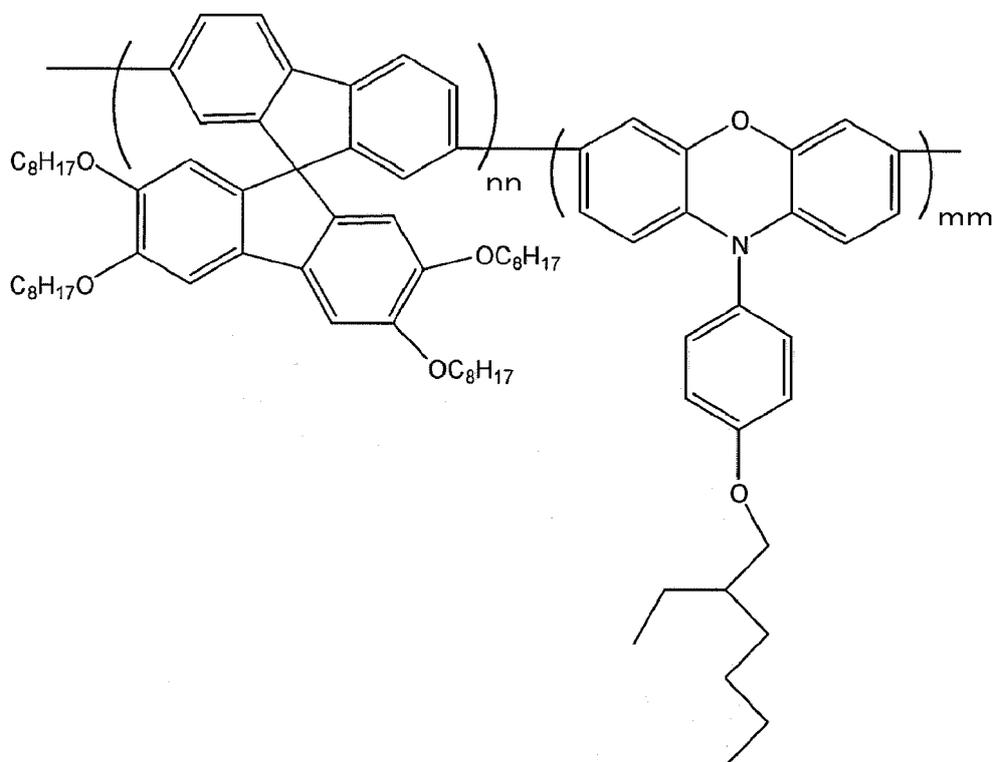
【0030】

前記化学式(1)中、 n は0.01~0.99の実数であり、 m は0.99~0.01の実数(ただし、 $n+m=1$)であり、

【0031】

【化5】

化学式(2)



20

30

40

【0032】

前記化学式(2)中、 nn は0.01~0.99の実数であり、 mm は0.99~0.01の実数(ただし、 $nn+mm=1$)である。

【0033】

前記化学式(1)で表される化合物の数平均分子量は、好ましくは200,000~1,000,000であり、前記化学式(2)で表される化合物の数平均分子量は、好ましくは10,000~200,000である。なお、本発明において、前記数平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としたGPC法により測定した値を採用するものとする。

50

【0034】

前記化学式(1)で表される化合物は、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルおよび前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルとLUMOのエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップを、前記の範囲内に収めうるため好ましい。また、前記化学式(1)で表される化合物は、単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。前記化学式(1)で表される化合物は、例えば、大韓民国特許公開第2001-0018900号公報に記載の重合方法など、従来公知の合成方法を用いて合成することができる。

【0035】

前記化学式(1)中、 n は好ましくは0.5~0.9の実数であり、 m は好ましくは0.5~0.1の実数(ただし、 $n+m=1$)である。

10

【0036】

前記化学式(2)で表される化合物は、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルおよび前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルとLUMOのエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップを、前記の範囲内に収めうるため好ましい。また、前記化学式(2)で表される化合物は、単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。前記化学式(2)で表される化合物は、例えば、大韓民国特許公開第2003-0097658号公報に記載の重合方法など、従来公知の合成方法を用いて合成することができる。

【0037】

前記化学式(2)中、 nn は好ましくは0.8~0.9の実数であり、 mm は好ましくは0.2~0.1の実数(ただし、 $nn+mm=1$)である。

20

【0038】

例えば、前記化学式(1)中の n が0.75であり、 m が0.25である化合物は、HOMOのエネルギーレベルが5.20 eVであり、LUMOのエネルギーレベルが3.07 eVであり、エネルギーバンドギャップは、2.13 eVである。例えば、前記化学式(2)中の nn が0.9であり、 mm が0.1である化合物は、HOMOのエネルギーレベルが5.46 eVであり、LUMOのエネルギーレベルは、2.73 eVであり、エネルギーバンドギャップは、2.73 eVである。

【0039】

また、本発明は、第1電極と第2電極との間に湿式法により第1高分子発光層を積層する段階と、前記第1高分子発光層の上部に第2高分子発光層を積層する段階とを含む白色有機電界発光素子の製造方法であって、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、5.0~5.4 eVであり、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層より大きいことを特徴とする、白色有機電界発光素子の製造方法を提供する。

30

【0040】

前記第1高分子発光層および前記第2高分子発光層は、湿式法により製造される。湿式法を採用することにより、白色有機電界発光素子を安価で大量生産することができ、材料の使用効率が向上し、生産性が向上し、大きなサイズを有する白色有機電界発光素子の製造が容易になるというメリットがある。

40

【0041】

前記湿式法は、特に制限されず、例えば、具体的な例としては、例えば、スピンコーティング法、インクジェットプリンティング法、キャスト法、またはLB法などが挙げられる。これらの中でも、スピンコーティング法またはインクジェットプリンティング法が好ましい。

【0042】

前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、5.0~5.4 eVである。前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが前記範囲内である場合、正孔注入が効率良くなされ好ましい。

50

【0043】

前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きい。前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと等しいかまたは小さい場合、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと等しいかまたは小さい場合、過剰量の正孔が前記第2高分子発光層に注入され、前記第1高分子発光層が適した色純度を有することができず、効率的な白色発光ができない。正孔注入の効率という観点から、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、 $5.4 \sim 5.8 \text{ eV}$ であることが好ましい。

【0044】

前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルとLUMOのエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップは、 $1.9 \sim 2.2 \text{ eV}$ であることが好ましい。前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルとLUMOのエネルギーレベルとの間のエネルギーバンドギャップが前記範囲内である場合、前記第1高分子発光層は、可視スペクトルのオレンジ-赤色領域の光を放出することができ好ましい

10

前記第2高分子発光層のエネルギーバンドギャップは、前記第1高分子発光層よりも大きいことが好ましい。前記第2高分子発光層のエネルギーバンドギャップが、前記第1高分子発光層のエネルギーバンドギャップと等しいかまたは小さい場合、前記第2高分子発光層が放出する光の色が変わる場合がある。より好ましくは、前記第2高分子発光層のエネルギーバンドギャップは、 $2.5 \sim 3.2 \text{ eV}$ である。

20

【0045】

効果的な白色発光を行うという観点から、前記第1高分子発光層は、可視スペクトルのオレンジ-赤色領域の光を放出することが好ましく、前記第2高分子発光層は、可視スペクトルの青色領域の光を放出することが好ましい。

【0046】

図1は、前記化学式(1)で表される化合物の n が0.75であり m が0.25である化合物(以下、化合物Aとも称する)のUVスペクトルおよびPL(photoluminescence)スペクトル、ならびに前記化学式(2)で表される化合物の nn が0.9であり mm が0.1である化合物(以下、化合物Bとも称する)のUVスペクトルおよびPL(photoluminescence)スペクトルを示す図である。図1を参照すれば、化合物AのPLスペクトルは、可視スペクトルの赤色領域の発光が可能であることを示しており、化合物BのPLスペクトルは、可視スペクトルの青色領域の発光が可能であることを示している。

30

【0047】

前記第1高分子発光層は、下記化学式(1)で表される化合物から形成されることが好ましく、前記第2高分子発光層は、下記化学式(2)で表される化合物から形成されることが好ましい。

【0048】

くは $0.2 \sim 0.1$ の実数 (ただし、 $n + m = 1$) である。

【0054】

また、前記化学式(1)で表される化合物の数平均分子量は、好ましくは $200,000 \sim 1,000,000$ であり、前記化学式(2)で表される化合物の数平均分子量は、好ましくは $10,000 \sim 200,000$ である。

【0055】

本発明の一実施形態によれば、前記第1高分子発光層と前記第2高分子発光層との間に、第3高分子発光層をさらに備えることができる。前記第3高分子発光層は、正孔注入および電子注入をさらに円滑にする役割を果たし、白色光を具現するためのいかなる色の光も放出することができる。例えば、前記第3高分子発光層は、可視スペクトルの緑色領域の光を放出しうる。

10

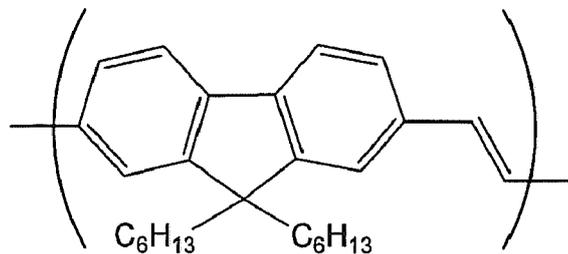
【0056】

前記第3高分子発光層の形成材料の例としては、例えば、下記化学式(3)~(5)で表される繰り返し単位を有する高分子などが好ましく挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

【0057】

【化8】

化学式(3)

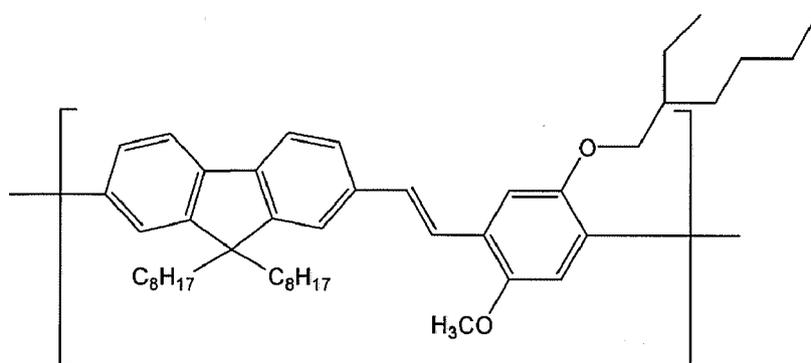


20

【0058】

【化9】

化学式(4)



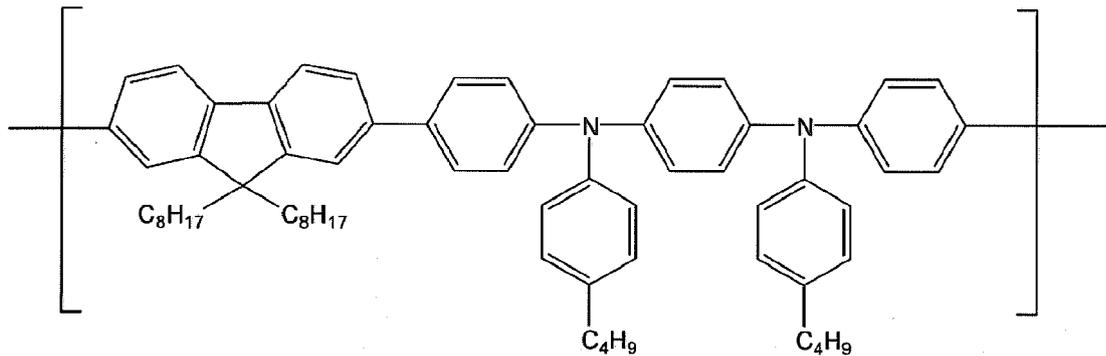
30

40

【0059】

【化 1 0】

化学式 (5)



10

【0060】

前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルは、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも大きく、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルよりも小さいことが好ましい。前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第1高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと等しいかまたは小さい場合、正孔注入および電子注入が効率よくなされず、白色有機電界発光素子の電気的特性が低下する場合がある。また、前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルが、前記第2高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルと等しいかまたは大きい場合、正孔注入および電子注入が効率よくなされず、白色有機電界発光素子の電気的特性が低下する場合がある。効果的な白色発光を行うという観点から、前記第3高分子発光層のHOMOのエネルギーレベルとLUMOのエネルギーレベルと間のエネルギーバンドギャップは、2.2~2.5 eVであることがより好ましい。

20

【0061】

本発明の一実施形態による白色有機電界発光素子は、第1高分子発光層および第2高分子発光層を含む複数の有機膜、特に有機発光層を形成することにより製造される。ここで、前記有機発光層の厚さは、50~100 nmであることが好ましい。前記有機膜は、有機発光層以外に電子輸送層(ETL)、正孔輸送層などの、白色有機電界発光素子において一対の電極の間に形成される有機化合物から形成される膜を含む。

30

【0062】

本発明の白色有機電界発光素子は、第1電極(アノード)/第1高分子発光層/第2高分子発光層/第2電極(カソード)、第1電極(アノード)/正孔輸送層/第1高分子発光層/第2高分子発光層/第2電極(カソード)、第1電極(アノード)/正孔注入層/第1高分子発光層/第2高分子発光層/第2電極(カソード)、または第1電極(アノード)/正孔注入層/第1高分子発光層/第3高分子発光層/第2高分子発光層/第2電極(カソード)などの構造を有する。

【0063】

図2Aおよび図2Bは、本発明の実施形態による白色有機電界発光素子の断面概略図である。図2Aおよび図2Bを参照すれば、本発明の白色有機電界発光素子は、第1電極(アノード)12/正孔注入層14/第1高分子発光層16/第2高分子発光層18/第2電極(カソード)20、および第1電極(アノード)12/正孔注入層14/第1高分子発光層16/第3高分子発光層17/第2高分子発光層18/第2電極(カソード)20の構造をそれぞれ有しているが、本発明はこれらの構造に限定されるものではない。

40

【0064】

以下、本発明の一実施形態による白色有機電界発光素子の製造方法を、図2Aに示す有機電界発光素子を参照して説明する。

【0065】

まず、基板10の上部に、高い仕事関数を有するアノード用の物質を蒸着法またはスパ

50

ッタリング法により積層して、第1電極(アノード)12を形成する。前記基板10は、一般的な有機電界発光素子で用いられるいかなる基板であってもよいが、機械的強度、熱安定性、透明性、表面平滑性、取扱いの容易さ、および防水性に優れたガラス基板または透明プラスチック基板であることが好ましい。前記第1電極(アノード)用の物質の例としては、透明で導電性に優れたインジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)などが好ましく挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

【0066】

次に、前記第1電極(アノード)12の上部に、真空蒸着法、スピニング法、キャスト法、またはLB法などの方法を用いて、正孔注入層(HIL)14が形成される。 10

【0067】

真空蒸着法が正孔注入層の形成に用いられる場合、その蒸着条件は、用いられる化合物、目的とする正孔注入層の構造、および熱的特性などによって変わりうる。しかしながら、一般的には、蒸着温度は100~500の範囲であることが好ましく、真空度は1.33×10⁻⁶~0.133Paの範囲であることが好ましく、蒸着速度は0.001~10nm/secの範囲であることが好ましく、膜厚は1nm~5μmの範囲であることが好ましい。

【0068】

スピニング法が正孔注入層の形成に用いられる場合、そのコーティング条件は、用いられる化合物、目的とする正孔注入層の構造、および熱的特性によって変わりうる。しかしながら、一般的には、スピニング時の回転数は2000~5000rpmの範囲であることが好ましく、コーティング後の溶媒除去のための熱処理温度は、80~200の温度範囲であることが好ましい。 20

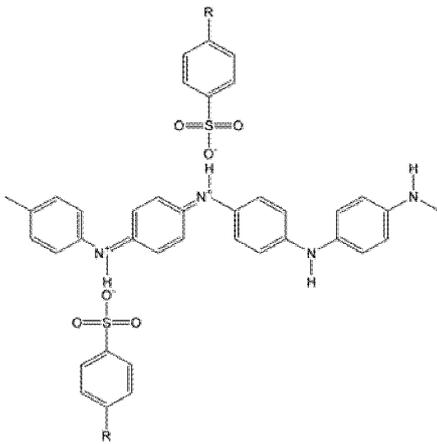
【0069】

前記正孔注入層の形成材料の例としては、例えば、米国特許第4,356,429号明細書で開示されている銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、Advanced Material, 6, p. 677(1994)に記載されているTCCTA、4,4',4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、およびm-MTDAPBなどのスターバースト型アミン誘導体、またはPani/DBSA(ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸:下記化学式(6)参照)、PEDOT/PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(p-スチレンスルホン酸):下記化学式(6)参照)、Pani/CSA(ポリアニリン/カンファースルホン酸)、もしくはPANI/PSS(ポリアニリン/ポリ(p-スチレンスルホン酸))などの溶解性を有する導電性高分子など、公知の正孔注入層用物質が挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。 30

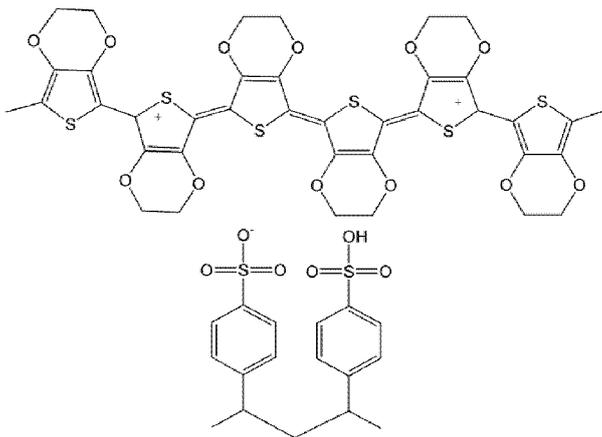
【0070】

【化 1 1】

化学式 (6)



P a n i / D B S A



P E D O T / P S S

【 0 0 7 1 】

前記正孔注入層 1 4 の厚さは、好ましくは 3 0 ~ 8 0 n m である。

【 0 0 7 2 】

次に、前記正孔注入層 1 4 の上部に、スピコーティング法、インクジェットプリンティング法、キャスト法、または L B 法などの湿式法により、第 1 高分子発光層 1 6 が形成されうる。

【 0 0 7 3 】

前記第 1 高分子発光層 1 6 は、前記化学式 (1) で表される化合物の少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

【 0 0 7 4 】

前記第 1 高分子発光層 1 6 の厚さは、好ましくは 1 0 ~ 8 0 n m である。

【 0 0 7 5 】

次に、前記第 1 高分子発光層 1 6 の上部に、スピコーティング法、インクジェットプリンティング法、キャスト法、または L B 法などの湿式法により、第 2 高分子発光層 1 8 が形成されうる。

【 0 0 7 6 】

前記第 2 高分子発光層 1 8 は、前記化学式 (2) で表される化合物の少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

前記第 2 高分子発光層 18 の厚さは、好ましくは 10 ~ 80 nm である。

【0078】

なお、正孔注入および電子注入をさらに円滑にする場合には、前記第 1 高分子発光層 16 と前記第 2 高分子発光層 18 との間に、さらに第 3 高分子発光層 17 を形成してもよい（図 2 B 参照）。前記第 3 高分子発光層 17 は、スピニング法、インクジェットプリンティング法、キャスト法、または LB 法などの湿式法により形成される。

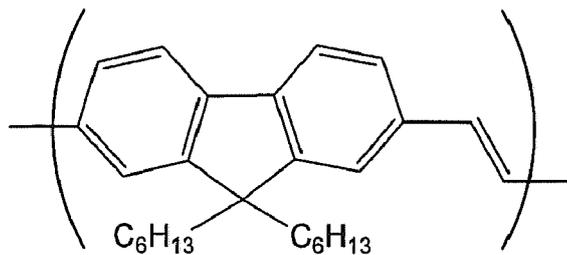
【0079】

前記第 3 高分子発光層 17 の形成材料の例としては、例えば、下記化学式 (3) ~ (5) で表される繰り返し単位を有する高分子などが好ましく挙げられ、これらは単独でもまたは 2 種以上組み合わせても用いることができる。

【0080】

【化 1 2】

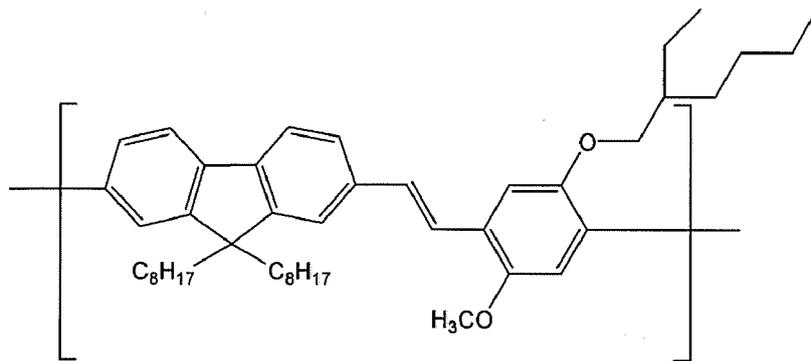
化学式 (3)



【0081】

【化 1 3】

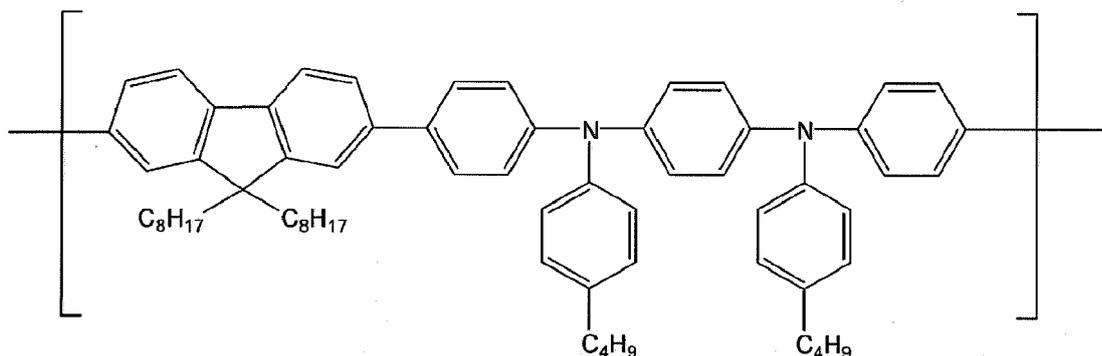
化学式 (4)



【0082】

【化 1 4】

化学式 (5)



10

20

30

40

50

【0083】

前記化学式(3)~(5)で表される繰り返し単位を有する高分子の重量平均分子量は、150,000~200,000であることが好ましい。

【0084】

前記第3高分子発光層17の厚さは、好ましくは10~80nmである。

【0085】

前記第2高分子発光層18の上部には、真空蒸着法、スパッタリング法などの方法を用いて、第2電極(カソード)20が形成されうる。前記第2電極(カソード)20は、低い仕事関数を有する金属、合金、導電性化合物、またはこれらの混合物から形成されることが好ましい。前記第2電極(カソード)20の形成に用いられる物質の具体的な例としては、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)などが好ましく挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。また、ITOまたはIZOから形成される透過型カソードが、前面発光型の有機電界発光素子に用いられうる。

10

【0086】

正孔輸送を容易にするため、前記第1電極(アノード)12の上部に、真空蒸着法、スピコーティング法、キャスト法、またはLB法などの方法を用いて正孔輸送層(HTL)が形成されうる。正孔輸送層が真空蒸着法またはスピコーティング法を用いて形成される場合、その蒸着条件またはコーティング条件は、用いられる物質によって変わりうる。しかしながら、一般的には、前記正孔注入層の形成の場合と同様の条件が適用されうる。

20

【0087】

前記正孔輸送層の形成材料の例としては、例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、ポリトリフェニルアミン、およびN,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(NPD)などの芳香族縮合環を有する一般的なアミン誘導体など、公知の正孔輸送層用物質が挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

30

【0088】

前記正孔輸送層の厚さは、好ましくは30~50nmである。前記正孔輸送層の厚さが前記範囲内である場合、有機電界発光素子の駆動電圧を実質的に上昇させることなく、効果的な正孔輸送特性を得ることができる。

【0089】

電子注入を容易にするため、前記第2高分子発光層17の上部に、電子輸送層(ETL)が、真空蒸着法、スピコーティング法、またはキャスト法などの方法を用いて形成されうる。電子輸送層が真空蒸着法またはスピコーティング法により形成される場合、その蒸着条件またはコーティング条件は、用いられる物質によって変わりうる。しかし、一般的には、前記正孔注入層の形成の場合と同様の条件が適用されうる。前記電子輸送層の形成材料の例としては、例えば、ポリオキサジアゾールやキノリン誘導体、特に、トリス(8-キノリノレート)アルミニウム(Alq3)、3-(4-ピフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、ビス(2-メチル-8-キノリノレート)-4-(フェニルフェノレート)アルミニウム(Balq)など公知の電子輸送層用物質が挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせても用いることができる。

40

【0090】

前記電子輸送層の厚さは、好ましくは30~50nmである。前記電子輸送層の厚さが前記範囲内である場合、有機電界発光素子の駆動電圧を実質的に上昇させることなく、効果的な電子輸送特性を得ることができる。

50

【0091】

このように、本発明の白色有機発光素子の製造方法は、特別な装置や方法を必要とせず、通常の発光性高分子を用いた白色有機電界発光素子の製造方法によって製造されうる。

【実施例】

【0092】

以下、本発明を、下記実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例のみに限定されるものではない。

【0093】

(実施例1)

ガラス基板の上部にインジウムスズ酸化物 (ITO) の層を、スパッタリング法により 150 nm (1500 Å) の厚さで形成し、これを洗浄した。その後、ITO層を感光性樹脂およびエッチング液を用いて所望の形態にパターンニングして、透明電極を形成し、これをさらに洗浄した。次いで、前記透明電極上に、導電性を有する正孔注入層として PEDOT/PSS (Bayer社製、Baytron (登録商標) P 4083) を約 50 nm (500 Å) の厚さにスピコーティング法によりコーティングした後、200°C で約 10 分間ベークした。

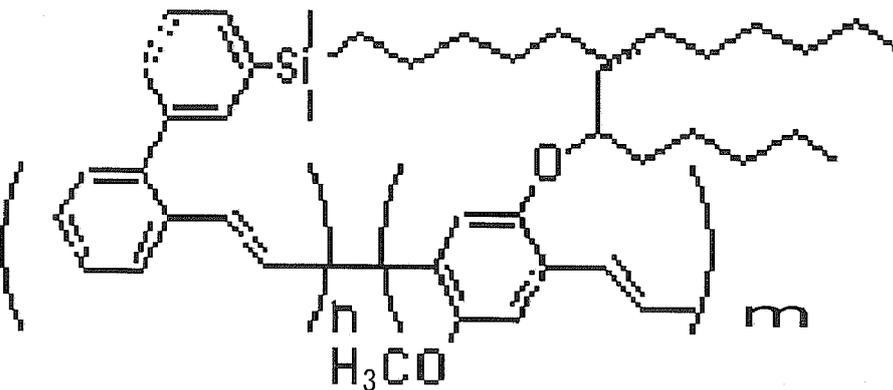
【0094】

次に、2-(3'-ジメチルドデシルシリル)-p-フェニレンビニレンと、2-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-メトキシ-p-フェニレンビニレンとの共重合体 (下記化学式 (7) 参照) 0.05 g をトルエン 5 g に溶解させて第1高分子発光層形成用溶液を得て、これを前記バッファ層上にスピコーティングした。次いで、ベーク処理し、第1高分子発光層を 10 nm の厚さで形成させた。

【0095】

【化15】

化学式 (7)



【0096】

前記化学式 (7) 中、n は 0.75 であり、m は 0.25 であり、前記化学式 (7) で表される化合物の数平均分子量は、400,000 であった。

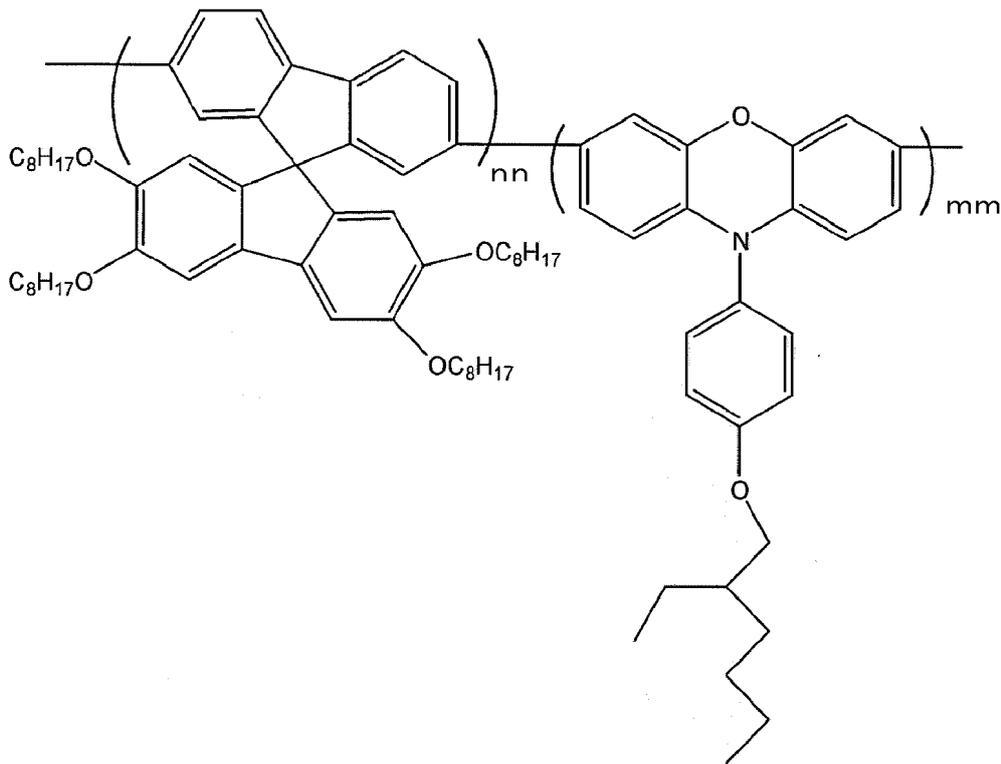
【0097】

次に、2',3',6',7'-テトラオクチルオキスピロフルオレンと、N-[p-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェノキサジンとの共重合体 (下記化学式 (8) 参照) 0.05 g をトルエン 5 g に溶解させて第2高分子発光層形成用溶液を得て、これを前記第1高分子発光層上に、スピコーティングした。次いで、ベーク処理し、第2高分子発光層を 80 nm の厚さで形成させた。このとき、前記第1高分子発光層形成用溶液および第2高分子発光層形成用溶液は、塗布する前に 0.2 μm フィルタで濾過した。

【0098】

【化 1 6】

化学式 (8)



10

20

【0099】

前記化学式(8)中、nnは0.9であり、mmは0.1であり、前記化学式(8)で表される化合物の数平均分子量は、198,000であった。

【0100】

その後、前記第2高分子発光層上に真空蒸着器を用いて真空度を 5.33×10^{-4} Pa (4×10^{-6} Torr)以下に維持しつつ、BaF₂を5nmの厚さで、Caを3nmの厚さで、Alを150nmの厚さで順次に蒸着させて白色有機電界発光素子を完成させた。このとき、蒸着時の膜厚および膜の成長速度は、クリスタルセンサーを用いて調節した。

30

【0101】

前記の方法によって作製された有機電界発光素子は、基板/IITO/(PEDOT/PSS)/第1高分子発光層/第2高分子発光層/BaF₂/Ca/Alの構造を有し、発光面積は6mm²であった。

【0102】

(実施例2)

第1高分子発光層の厚さを約30nmにしたことを除いては、実施例1と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

40

【0103】

(実施例3)

第1高分子発光層の厚さを約40nmにしたことを除いては、実施例1と同様の方法で有機電界発光素子を作製した。

【0104】

(比較例1)

ガラス基板の上部にIITOの層を、スパッタリング法により150nm(1500)の厚さで形成し、これを洗浄した。その後、IITO層を感光性樹脂およびエッチング液を用いて所望の形態にパターンニングして、透明電極を形成し、これをさらに洗浄した。次いで、前記透明電極上に、導電性を有する正孔注入層としてPEDOT/PSS(Baye

50

r社製、Baytron(登録商標) P 4083)を約50nm(500)の厚さにスピンコーティング法によりコーティングした後、200で約10分間ベークした。

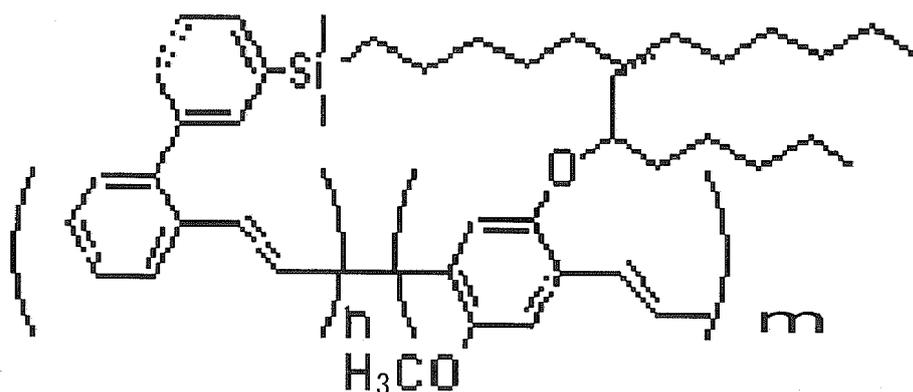
【0105】

次に、2-(3'-ジメチルドデシルシリル)p-フェニルレンビニレンと、2-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-メトキシ-p-フェニルレンビニレンとの共重合体(下記化学式(9)参照)0.05gをトルエン5gに溶解させて高分子発光層形成用溶液を得て、これを前記バッファ層上にスピンコーティングした。次いで、ベーク処理し、高分子発光層を80nmの厚さで形成させた。この時、前記高分子発光層形成用溶液は、塗布する前に0.2μmフィルタで濾過した。

【0106】

【化17】

化学式(9)



【0107】

前記化学式(9)中、nは0.75であり、mは0.25であり、前記化学式(9)で表される化合物の数平均分子量は、400,000であった。

【0108】

その後、前記発光層上に真空蒸着器を利用して真空度を 5.33×10^{-4} Pa (4×10^{-6} Torr)以下に維持しつつ、BaF₂を5nmの厚さで、Caを3nmの厚さで、Alを150nmの厚さで順次に蒸着して有機電界発光素子を完成させた。このとき、蒸着時の膜厚および膜の成長速度は、クリスタルセンサーを用いて調節した。

【0109】

前記の方法によって作製された有機電界発光素子は、基板/IITO/(PEDOT/SS)/高分子発光層/Ca/Alの構造を有し、発光面積は6mm²であった。

【0110】

(比較例2)

前記化学式(9)で表される化合物の代わりに、下記化学式(10)で表される2',3',6',7'-テトラオクチルオキスピロフルオレンと、N-[p-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル]フェノキサジンとの共重合体を用いたことを除いては、比較例1と同様の方法によって有機電界発光素子を作製した。

【0111】

10

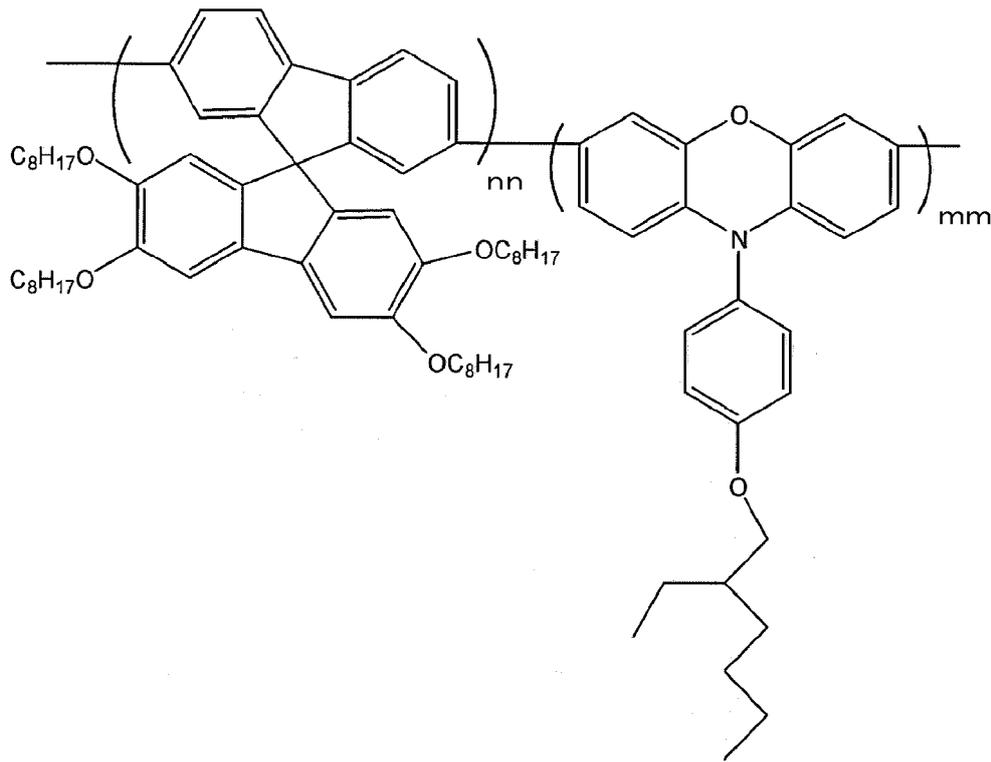
20

30

40

【化 1 8】

化学式 (10)



10

20

【0112】

前記化学式(10)中、nnは0.9であり、mmは0.1であり、前記化学式(10)で表される化合物の数平均分子量は、198,000であった。

【0113】

(評価)

実施例1~3、および比較例1~2で作製した有機電界発光素子について、最大発光効率、色純度、および駆動電圧を測定した。結果を下記表1に示す。

30

【0114】

【表1】

	EL素子の特性		
	最大発光効率 (cd/A)	色純度 (x, y)	駆動電圧 (V)
実施例1	1.24	0.34, 0.36	4.0
実施例2	1.25	0.40, 0.38	3.6
実施例3	1.38	0.40, 0.38	3.8
比較例1	2.9	0.18, 0.32	2.8
比較例2	0.9	0.58, 0.37	2.2

40

【0115】

図3は、実施例1~3の本発明の白色有機電界発光素子の発光スペクトルを示す図である。図3を参照すれば、実施例1~3の本発明の白色有機電界発光素子は、可視スペクトルの青色領域および赤色領域で発光しており、第1高分子発光層の厚さが増加するにつれて、可視スペクトルの赤色領域の発光強度が大きくなるということが分かる。

【0116】

前記第1高分子発光層の膜厚を変えることによって、最大発光効率および駆動電圧に影響を与えるものの、色純度の面で所望の白色を得ることが可能である。

50

【0117】

図4は、本発明の一実施形態による白色有機電界発光素子が発光した白色光を示す写真である。図4を参照すれば、複数の高分子発光層に用いて白色有機電界発光素子を具現できる。

【0118】

図5A～図5Cは、実施例1～3の本発明の白色有機電界発光素子の色座標の変化を示す図である。図5A～図5Cを参照すれば、信頼性のある白色の発光性能が、第1高分子発光層の厚さを調節することによって得られるということが分かる。それゆえ、性能の安定性は、発光層の厚さを調節することによって改良されうる。

【0119】

上述のように、本発明による白色有機発光素子は、赤色、緑色、および青色を示す高分子発光層を形成し、それぞれの高分子発光層の厚さを調節することによって、白色有機電界発光素子の白色バランスおよび色ずれが容易に調節されうる。

【産業上の利用可能性】

【0120】

本発明は、有機電界発光素子関連の技術分野に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0121】

【図1】前記化学式(1)で表される化合物のnが0.75でありmが0.25である化合物AのUVスペクトルおよびPLスペクトル、ならびに前記化学式(2)で表される化合物のnnが0.9でありmmが0.1である化合物BのUVスペクトルおよびPLスペクトルを示す図である。

【図2A】本発明の一実施形態による白色有機電界発光素子を示す断面概略図である。

【図2B】本発明の一実施形態による白色有機電界発光素子を示す断面概略図である。

【図3】実施例1～3の本発明の白色有機電界発光素子の発光強度を示す図である。

【図4】本発明の一実施形態による白色有機電界発光素子が発光した白色光を示す写真である。

【図5A】実施例1の本発明の白色有機電界発光素子の色座標の変化を示す図である。

【図5B】実施例2の本発明の白色有機電界発光素子の色座標の変化を示す図である。

【図5C】実施例3の本発明の白色有機電界発光素子の色座標の変化を示す図である。

【符号の説明】

【0122】

- 10 基板、
- 12 第1電極(アノード)、
- 14 正孔注入層、
- 16 第1高分子発光層、
- 17 第3高分子発光層、
- 18 第2高分子発光層、
- 20 第2電極(カソード)。

10

20

30

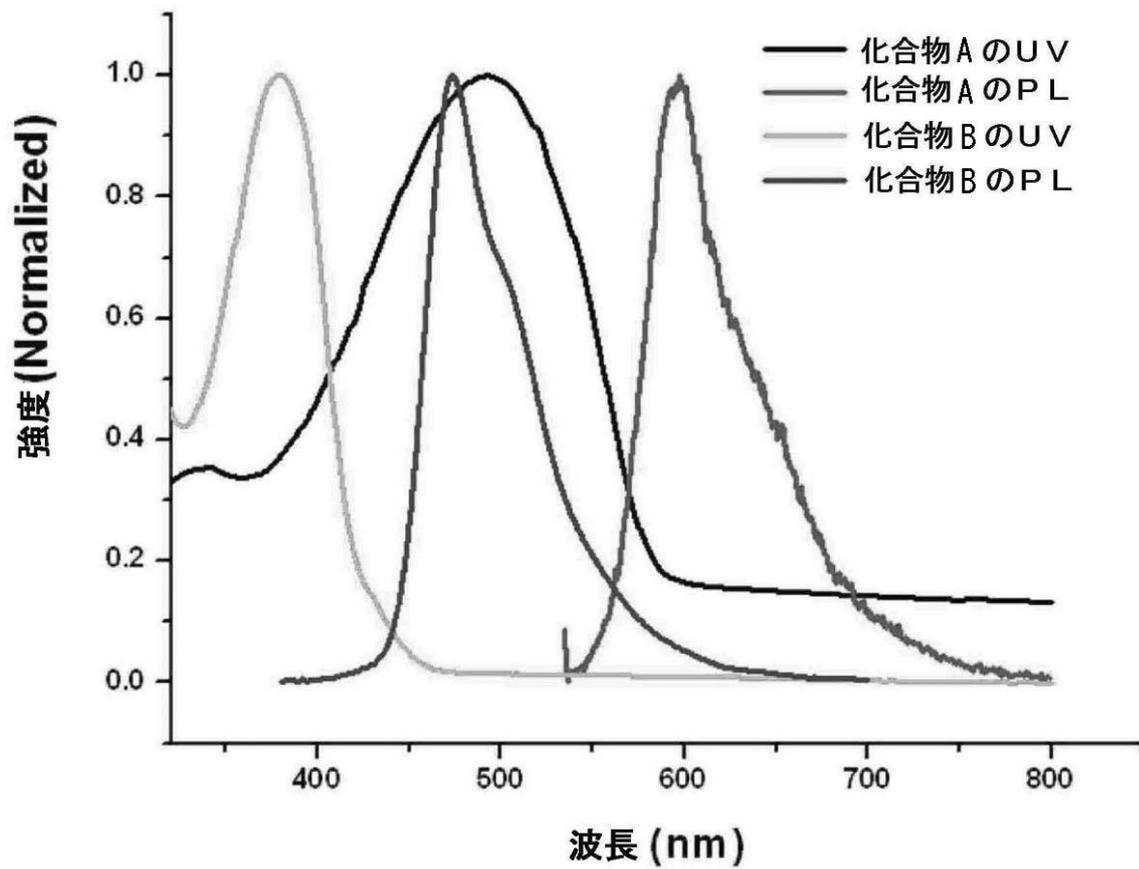
【 2 A 】

20
18
16
14
12
10

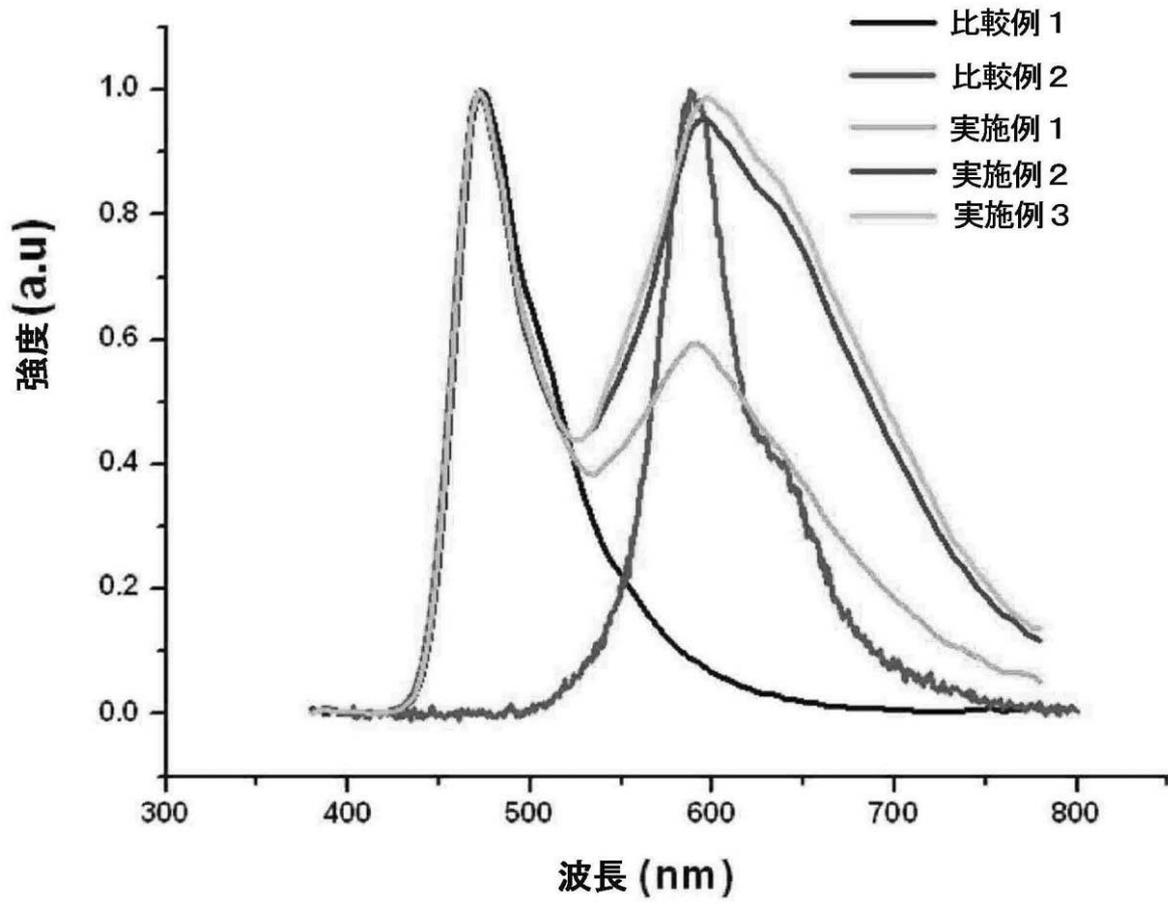
【 2 B 】

20
18
17
16
14
12
10

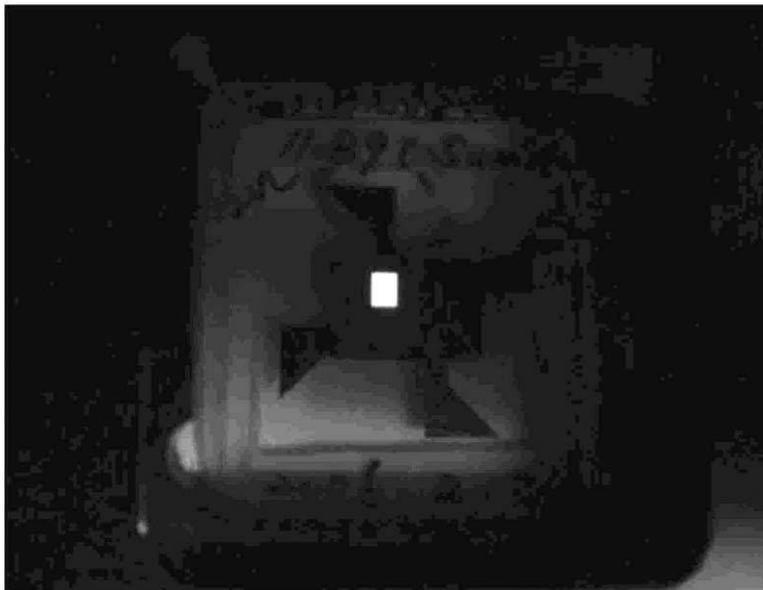
【 図 1 】



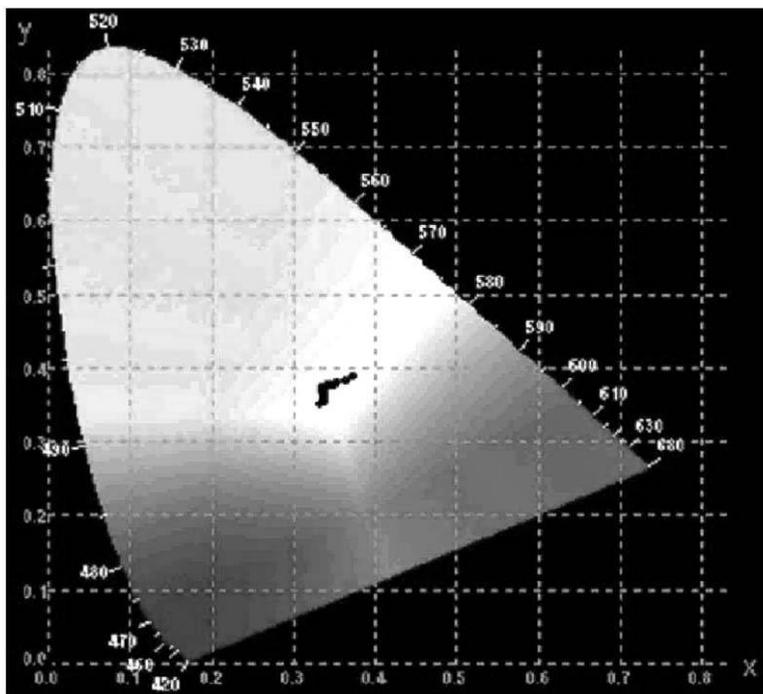
【 図 3 】



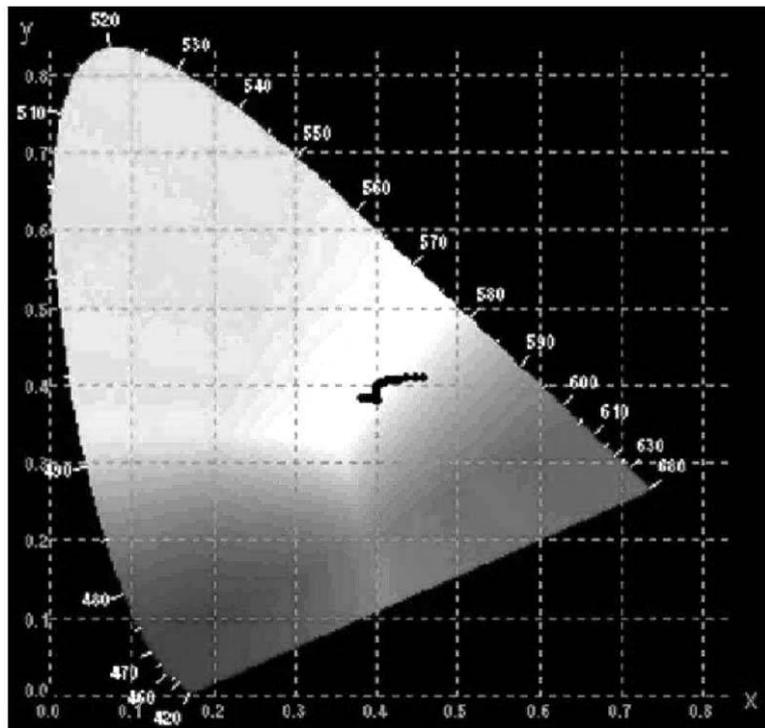
【 図 4 】



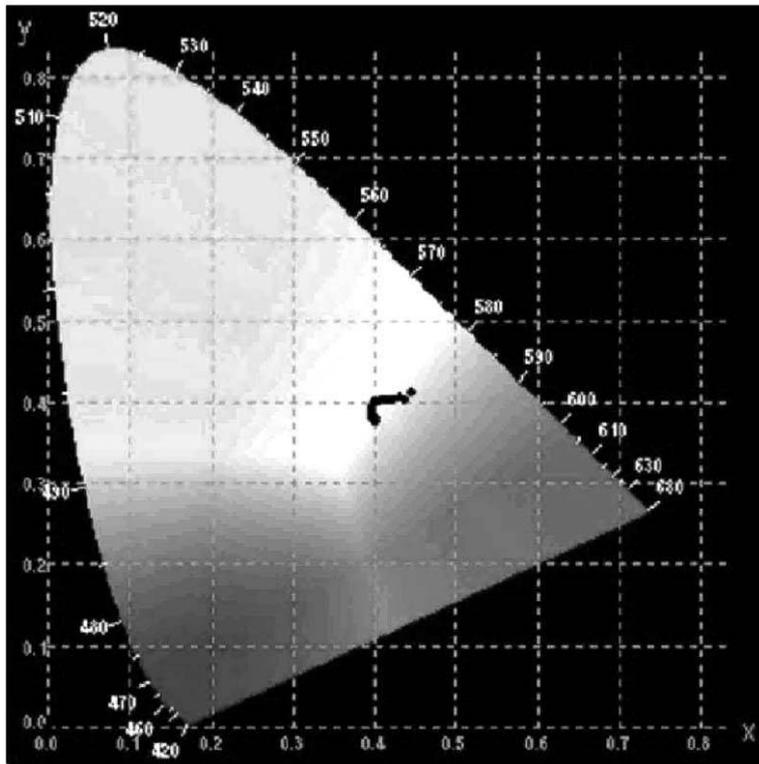
【 図 5 A 】



【 図 5 B 】



【 図 5 C 】



フロントページの続き

(74)代理人 100134348

弁理士 長谷川 俊弘

(72)発明者 金 有 珍

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 孫 準 模

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 朴 鍾 辰

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 朴 商 勳

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC08 CC09 CC45 DD51 DD61 FF19 GG06 GG28