

(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2004-137456

(P2004-137456A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 61/12

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C08G 61/12

C09K 11/06 680

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

4J032

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-178643 (P2003-178643)

(22) 出願日 平成15年6月23日 (2003.6.23)

(31) 優先権主張番号 2002-034925

(32) 優先日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(31) 優先権主張番号 2003-037135

(32) 優先日 平成15年6月10日 (2003.6.10)

(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 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(72) 発明者 孫 準模

大韓民国京畿道電仁市駒城面麻北里524  
-8番地 蓮院マウル碧山アパート116  
棟302号

(72) 発明者 朴 商勲

大韓民国京畿道水原市勸善区勸善洞130  
4番地 住公アパート334棟905号

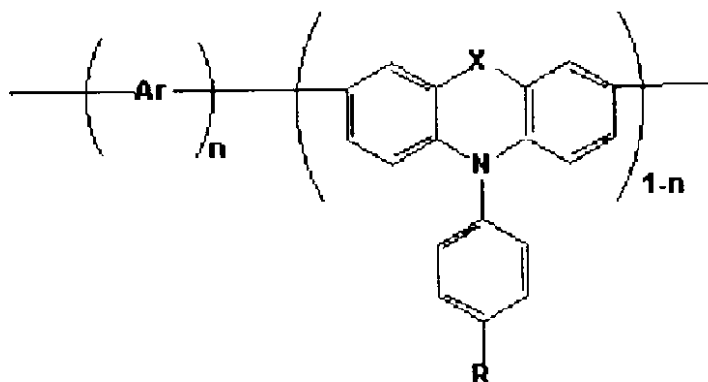
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 青色電界発光高分子およびこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 青色電界発光高分子およびこれを用いた有機電界発光素子の提供。

【解決手段】 フェノキサジン単位がポリアリーレン主鎖に導入された、下記化学式(1)：



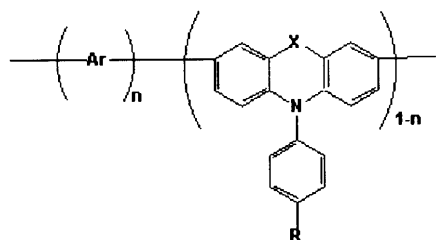
〔式中、ArはC6～26の芳香族基、または異種原子が芳香族環に含まれたC4～20のヘテロ芳香族基であって、前記芳香族基またはヘテロ芳香族基にはC1～12のアルキル基、C1～12のアルコキシ基または-N(R')(R'')(R'とR''は互いに関係なく水素またはC1～12のアルキル基である)が1つ以上置換可能であり、XはO、C

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 1 :

## 【化 1】



(1)

10

[ 式中、Ar は炭素数 6 ~ 26 の芳香族基、または異種原子が芳香族環に含まれた炭素数 4 ~ 20 のヘテロ芳香族基であって、前記芳香族基またはヘテロ芳香族基には炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基または - N ( R ' ) ( R '' ) ( R ' と R '' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である ) が 1 つ以上置換可能であり、

X は O、CH<sub>2</sub> または S であり、

R は水素原子、または炭素数 1 ~ 12 の線状アルキル基、炭素数 1 ~ 12 の分岐状アルコキシ基または炭素数 3 ~ 12 の環状アルキル基、または炭素数 6 ~ 14 の芳香族基であって、前記芳香族基には炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルコキシ基または - N ( R ' ) ( R '' ) ( R ' と R '' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である ) が 1 つ以上置換可能であり、

20

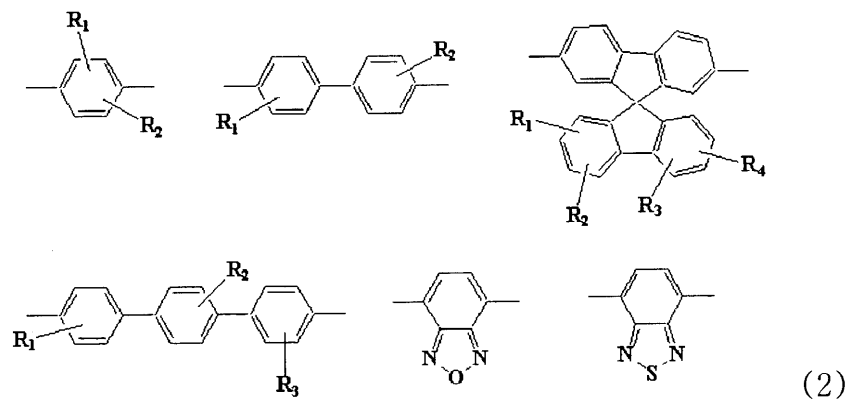
n は 0 . 01 ないし 0 . 99 の実数である ]

で表される青色電界発光高分子。

## 【請求項 2】

前記化学式 1 の Ar 単位が、下記化学式 2 および 3 :

## 【化 2】

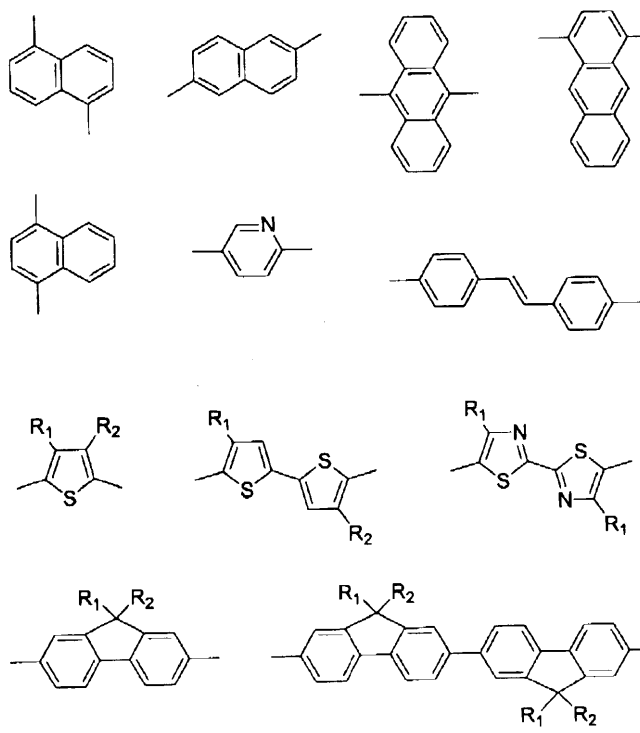


(2)

30

40

## 【化 3】



10

(3)

20

〔前記化学式 2 および 3 において、 $R_1$  ないし  $R_4$  は各々独立的に炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルコキシ基または  $-N(R')(R'')$  ( $R'$  と  $R''$  は互いに関係なく水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である) である〕

で表されるグル - プよりなる群から選択されるいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の青色電界発光高分子。

## 【請求項 3】

前記化学式 1 の Ar 単位がアルキルフルオレンであることを特徴とする請求項 2 記載の青色電界発光高分子。

30

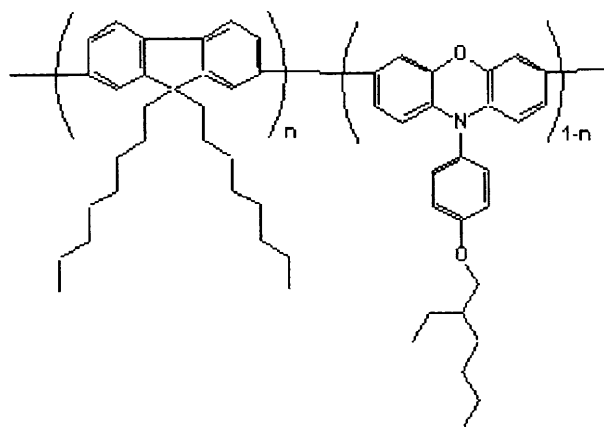
## 【請求項 4】

前記高分子の重量平均分子量が 1 万ないし 20 万であり、分子量分布が 1.5 ないし 5 であることを特徴とする請求項 1 記載の青色電界発光高分子。

## 【請求項 5】

化学式 4 :

## 【化 4】



(4)

40

50

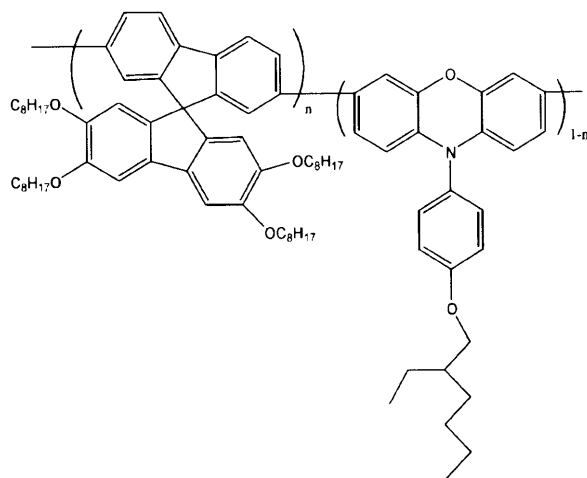
[ 前記式中、 $n$  は 0 . 0 1 ~ 0 . 9 9 の実数である ]

で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の青色電界発光高分子。

【請求項 6】

化学式 5 :

【化 5】



(5)

10

[ 前記式中、 $n$  は 0 . 0 1 ~ 0 . 9 9 の実数である ]

で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の青色電界発光高分子。

【請求項 7】

1 対の電極間に有機膜を含む有機電界発光素子において、

前記有機膜が請求項 1 ( ないし 6 のうち何れか 1 項 ) に記載の青色電界発光高分子を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記有機膜が発光層であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、青色電界発光高分子およびこれを用いた有機電界発光素子に関し、さらに詳細には、ポリアリーレン高分子の主鎖にフェノキサジン単位を含む青色電界発光高分子及びこれを用いて寿命及び効率特性が改善された有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機物を用いた電界発光素子は、K o d a k 社の C . W . T a n g によって機能分離された多層構造の素子が発表されて以来、軽量化、薄膜化および色相の多様化が容易であり、スイッチング速度が速く、低い駆動電圧で高い輝度が得られる利点から、これまで 10 年以上に多くの研究が進められてきた。その結果、多層薄膜構造の導入を通じた素子の均衡的な電荷注入、ドーピングを通じた色相の調節と量子効率向上、合金などを用いた新規電極材料の開発など短期間に素子の性能面において目覚ましい成長を遂げた。

【0003】

有機電界発光ディスプレイは、材料の特性と作製工程面から、低分子量物質を用いた素子と高分子物質を用いた素子とに大きく分類することができる。低分子量物質を用いた素子は、真空蒸着を通じて薄膜を製造し、発光材料の精製と高純度化が容易で、カラー画素を具現し易い特長があるが、実質的な応用のためには量子効率の向上と薄膜の結晶化防止、そして色純度の向上など解決すべき問題が依然として残っている。低分子量物質を用いた電界発光ディスプレイは、日本と米国を中心に多くの研究が進められてきており、日本の出光興産社が 1997 年に色変換層を用いたカラー方式で 10 インチフルカラー有機電界

20

30

40

50

発光ディスプレイを初めて紹介し、それに続き日本のパイオニア社も手動駆動方式の5インチフルカラー有機電界発光ディスプレイを紹介した。最近、Pioneer社とMotorola社が有機電界発光ディスプレイを端末機に採用した携帯電話機の量産に合意し、遠からず低分子量物質電界発光ディスプレイが商品化される可能性を示唆している。

#### 【0004】

一方、高分子を用いた電界発光素子についての研究は、1990年にケンブリッジグループによって、共役高分子であるポリ(1,4-フェニレンビニレン) (PPV)に電気を流したとき発光するという事実が報告されて以来、それについての盛んな研究が進められている。共役高分子は、単一結合(或いは、結合)と二重結合(或いは

結合)とが交互に結びつく化学構造を持っているため、偏在化することなく結合鎖に沿って比較的自由に動ける電子を有している。共役高分子は、そのような半導体的な性質から、それらを電界発光素子の発光層に適用する際、HOMO-LUMOバンドギャップ(band-gap)をに該当する全可視光領域の光を分子設計を通じて容易に得ることができ、スピンコーティング或いはプリンティング方法で簡単に薄膜を形成することができるので、製造工程が簡単で、低コストとなり、また、高いガラス転移温度を有しているので機械的性質に優れた薄膜を提供できるという特徴を有する。したがって、高分子電界発光ディスプレイは、長期的には低分子量物質電界発光ディスプレイに比べて商業的な面でより高い競争力を有すると予想されている。

#### 【0005】

しかし、高分子を用いた青色電界発光素子では、色純度の低下、高い駆動電圧、低効率などが問題となっており、現在、それらの問題を解決するために鋭意研究が行われている。その一例に、フルオレン含有高分子を共重合したり(参照:特許文献1、非特許文献1)、ブレンディングしたり(参照:非特許文献2)して、電界発光特性を向上させる方案が提案されたが、まだその向上度は微弱な水準にある。

#### 【0006】

(特許文献1)

米国特許第6,169,163号

(非特許文献1)

Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999

(非特許文献1)

Applied Physics Letter, Vol. 76, No. 14, p. 1810, 2000

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記問題点を解決するために案出されたものであって、容易な電荷移動性と青色発光特性を同時に有するフェノキサジン単位体をポリアリーレン主鎖に導入することによって、発光特性および安定性が改善された青色電界発光高分子を提供することである。

#### 【0008】

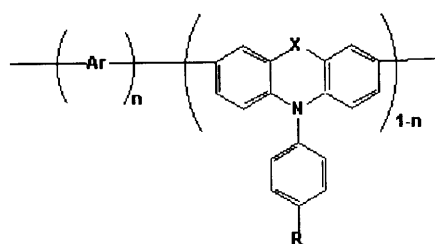
本発明の他の目的は、前記青色電界発光高分子を含む有機膜を有する有機電界発光素子を提供することである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

前記第1の目的を達成するために本発明では、下記化学式1

#### 【化6】



(1)

[ 式中、Ar は炭素数 6 ～ 26 の芳香族基、または異種原子が芳香族環に含まれた炭素数 4 ～ 20 のヘテロ芳香族基であって、前記芳香族基またはヘテロ芳香族基には炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基または - N ( R ' ) ( R '' ) ( R ' と R '' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基である ) が 1 つ以上置換可能であり、X は O、CH<sub>2</sub> または S であり ; R は水素原子、または炭素数 1 ～ 12 の線状アルキル基、炭素数 1 ～ 12 の分岐状アルコキシ基または炭素数 3 ～ 12 の環状アルキル基、または炭素数 6 ～ 14 の芳香族基であって、前記芳香族基には炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アルコキシ基または - N ( R ' ) ( R '' ) ( R ' と R '' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基である ) が 1 つ以上置換可能であり、n は、単量体単位の存在比を表し、0 . 01 ないし 0 . 99 の実数である ]

10

で表される青色電界発光高分子を提供する。

20

#### 【 0 0 1 0 】

本発明の第 2 の目的は、1 対の電極間に有機膜を含む有機電界発光素子において、前記有機膜が前記青色電界発光高分子を含むことを特徴とする有機電界発光素子を提供することである。

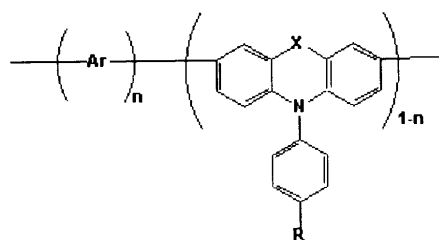
#### 【 0 0 1 1 】

#### 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明は、有用な特性を有するフェノキサジン単位が特定なポリアリーレン主鎖に導入された下記化学式 1 :

#### 【 化 7 】



30

[ 式中、Ar は炭素数 6 ～ 26 の芳香族基、または異種原子が芳香族環に含まれた炭素数 4 ～ 20 のヘテロ芳香族基であって、前記芳香族基またはヘテロ芳香族基には炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基または - N ( R ' ) ( R '' ) ( R ' と R '' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基である ) が 1 つ以上置換可能であり、X は O、CH<sub>2</sub> または S であり、R は水素原子、または炭素数 1 ～ 12 の線状アルキル基、炭素数 1 ～ 12 の分岐状アルコキシ基または炭素数 3 ～ 12 の環状アルキル基、または炭素数 6 ～ 14 の芳香族基であって、前記芳香族基には炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アルコキシ基または - N ( R ' ) ( R '' ) ( R ' と R '' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基である ) が 1 つ以上置換可能であり、n は、単量体単位の存在比を表し、0 . 01 ないし 0 . 99 の実数である ]

40

で表される青色電界発光高分子を提供する。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明に使用されたフェノキサジン単量体は、電荷の移動性が大きく、青色発光が同時に

50

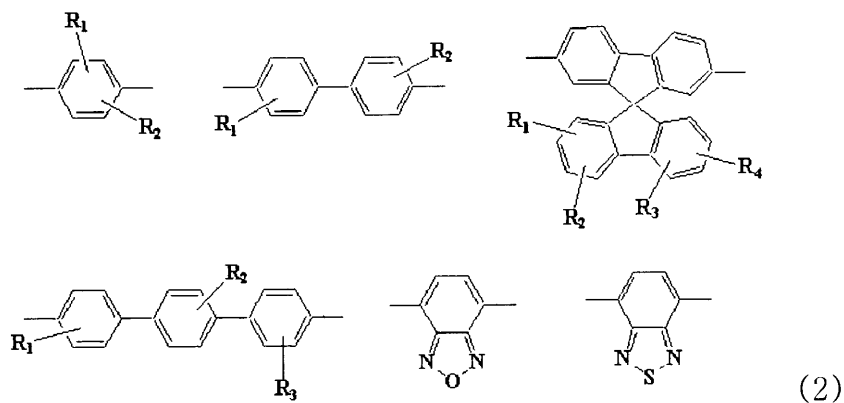
可能であり、これをアリーレン単量体との共重合によってポリアリーレン主鎖に導入することによって最終高分子の青色電界発光特性を向上させられる。

【 0 0 1 3 】

本発明の青色電界発光高分子の主鎖を構成するアリーレン (Ar) 単位は、好ましくは、下記化学式 2 または 3 で表されるグループのうちいずれか 1 つであり、さらに好ましくは、フルオレン構造を有する。

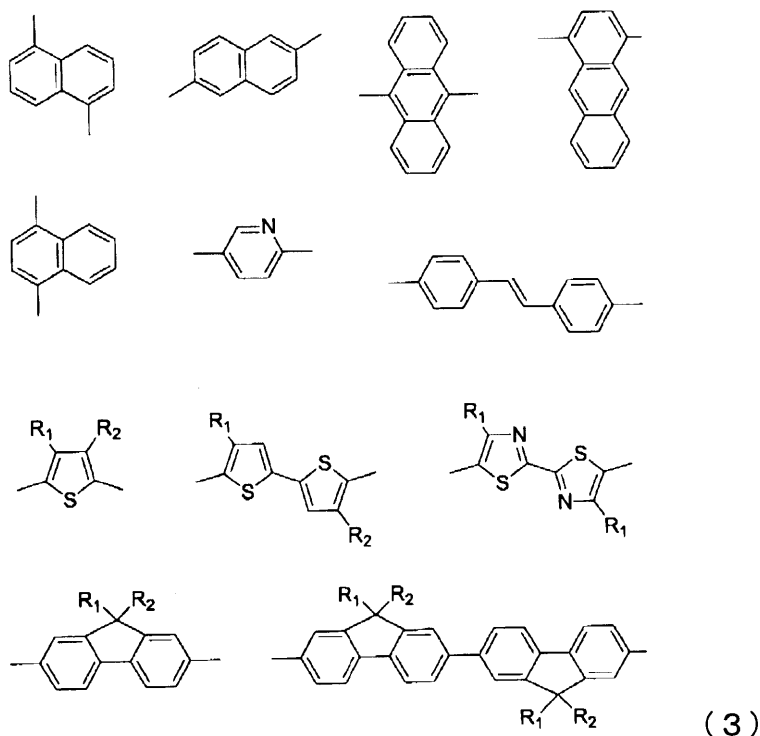
【 0 0 1 4 】

【 化 8 】



式中、 $R_1$  ないし  $R_4$  は各々独立的に炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルコキシ基または -N(R')(R'') (R' と R'' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である) を表す。

【 化 9 】



式中、 $R_1$  および  $R_2$  は各々独立的に炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルコキシ基または -N(R')(R'') (R' と R'' は互いに関係なく水素または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である) を表す。

【 0 0 1 5 】

本発明の高分子主鎖を構成するアリーレン単位が、フルオレン構造を有するのが特に好ましい理由は、フルオレンは他の芳香族構造に比べて蛍光特性に優れているとともに、9 ,

10

20

30

40

50

9 位置に可溶化部分としてアルキル基を始めとする各種の置換剤を容易に導入できるので、大きな化学的柔軟性を具現できる利点があるためである。

【0016】

本発明の青色電界発光高分子中アリーレン単位として9,9-ジオクチルフルオレン及び2',3',6',7'-テトラオクチルオキシスピロフルオレンが各々導入された高分子の合成スキームが図1、図2に各々概略的に図示されている。

【0017】

本発明の青色電界発光高分子の重量平均分子量は、約1万ないし20万が好ましい。このように本発明の高分子の重量平均分子量の下限を定める理由は、電界発光素子の作製時に高分子の分子量が薄膜形成特性および素子の寿命に重要な要因として作用するところ、特に、分子量が小さすぎる場合には素子作製および駆動に際して結晶化などの原因となるためである。一方、最高分子量を20万に限定する理由は、通常、Pd(0)またはNi(0) 媒介アーリルカップリング反応によって生産される高分子の分子量が20万を超え難いからである。

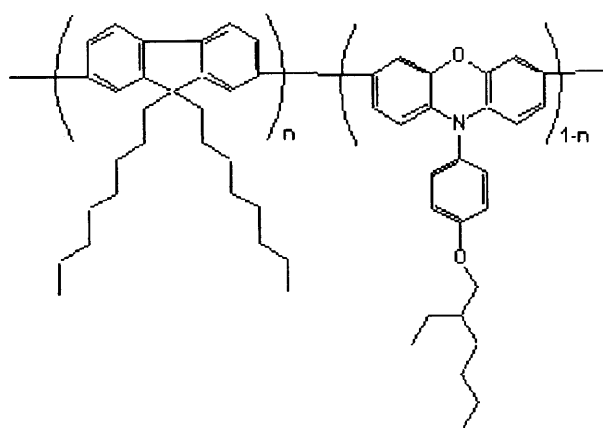
【0018】

一方、発光高分子の分子量分布は、可能な限り狭いほど多様な電界発光特性（特に、素子の寿命）に有利であることが知られており、本発明では1.5ないし5の範囲に制限する。

【0019】

本発明に係る化学式1で表される青色電界発光高分子は、特に化学式4で表される高分子または化学式5で表される高分子であることが望ましい。

【化10】



(4)

前記化学式4において、nは0.01~0.99の実数であり、望ましくは0.6ないし0.9の実数である。

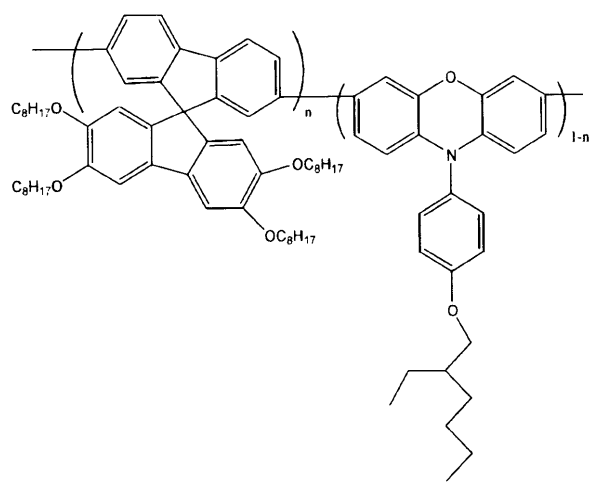
【化11】

10

20

30





(5)

10

前記化学式 5 において、 $n$  は 0.01 ~ 0.99 の実数であり、望ましくは 0.6 ないし 0.9 の実数である。

【0020】

本発明の有機電界発光素子は、前記青色電界発光高分子を用いて有機膜、特に発光層を形成して製作される。ここで、有機膜の厚さは 50 ないし 100 nm であることが望ましい。ここで、前記有機膜としては、発光層以外に電子伝達層、正孔伝達層のように有機電界発光素子で 1 対の電極間に形成される有機化合物よりなる膜を示す。

20

【0021】

このような有機電界発光素子は、公知の陽極 / 発光層 / 陰極、陽極 / バッファ層 / 発光層 / 陰極、陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極、陽極 / バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極、陽極 / バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極、陽極 / バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔遮断層 / 陰極などの構造で形成されるが、それに限定されるものではない。

【0022】

このとき、前記バッファ層の素材には、通常的に使用される物質を使用することができ、好ましくは、銅フタロシアニン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、またはそれらの誘導体を使用することができるが、これに限定されるのではない。

30

【0023】

前記正孔輸送層の素材には、通常的に使用される物質を使用することができ、好ましくは、ポリトリフェニルアミンを使用することができるが、これに限定されるのではない。

【0024】

前記電子輸送層の素材としては、通常的に使用される物質を使用することができ、好ましくは、ポリオキサジアゾールを使用することができるが、それに限定されるものではない。

【0025】

前記正孔遮断層の素材には、通常的に使用される物質を使用することができ、好ましくは、LiF または MgF<sub>2</sub> などを使用することができるが、それに限定されるのではない。

40

【0026】

本発明の有機電界発光素子の作製は、特別な装置や方法を必要とせず、通常の高分子を用いた有機電界発光素子の作製方法によって作製されうる。

【0027】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、下記の実施例は説明を容易にするためのものであって、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【0028】

【実施例】

50

## 製造例 1 : フェノキサジン単量体 ( 図 1 の化合物 ( C ) ) の合成

## 1 ) 化合物 ( A ) の製造

4 - ブロモフェノール 50 g ( 0 . 29 mol ) をアセトン ( 500 mL ) に溶解し、 $K_2CO_3$  48 . 4 g ( 0 . 35 mol ) を添加した。次いで、前記混合物に 1 - ブロモオクタン 73 . 3 g ( 0 . 38 mol ) を添加し 24 時間還流させた。

反応完了後、水： $CHCl_3$  = 2 : 1 体積比溶液で抽出して  $K_2CO_3$  を除去した。抽出された有機層を  $MgSO_4$  で乾燥して濃縮した後、ヘキサンを溶離液としてシリカゲルカラムクロマトグラフィを施した。ここで得られた溶出液を減圧蒸留して未反応の 1 - ブロモオクタンを除去して化合物 ( A ) 80 g ( 収率：96% ) を回収した。ここで、化合物 ( A ) の構造は  $^1H$  - NMR を通じて確認した。

10

## 2 ) 化合物 ( B ) の製造

化合物 ( A ) 18 g ( 64 mmol )、フェノキサジン 10 g ( 54 mmol )、ナトリウム *tert* - ブトキシド 7 . 4 g ( 77 mmol )、 $Pd(dba)_2 [ (Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) ]$  0 . 61 g ( 1 . 1 mmol )、およびトリ ( *tert* - ブチル ) ホスフィン 0 . 22 g ( 1 . 1 mmol ) をキシレン 250 mL に溶解した後、80 °C で 12 時間反応させた。

反応完了後、反応混合物を室温まで冷却させ、蒸留水 200 mL を添加してクエンチした後、キシレン：水 = 1 : 1 ( 体積比 ) で抽出した。集められた有機層を  $MgSO_4$  で乾燥、濃縮した後、トルエン：ヘキサン = 1 : 2 ( 体積比 ) を溶離液として使用してシリカゲルカラムクロマトグラフィを施した。ここで得られた溶出液を濃縮、乾燥して 18 . 5 g ( 収率：88% ) の化合物 ( B ) を回収した。化合物 ( B ) の構造は  $^1H$  - NMR を通じて確認した。

20

## 3 ) 化合物 ( C ) の製造

化合物 ( B ) 5 g ( 13 mmol ) を  $CHCl_3$  150 mL に溶かし、0 °C に保持しながら化合物 ( B ) に対して臭素 2 . 1 当量を徐々に添加した。TLC 確認によって出発物質が消えたところで、前記混合物への臭素添加を中止し、反応混合物を 10 分間攪拌した後で反応を停止させた。

前記反応混合物に少量のアセトンを添加して臭素をクエンチした後、水： $CHCl_3$  = 2 : 1 ( 体積比 ) を使用して抽出を行った。集まった有機層を  $MgSO_4$  で乾燥、濃縮した後、 $MeOH$  で再沈殿させることによって 6 g ( 収率：85% ) の化合物 ( C ) を回収した。化合物 ( C ) の構造は  $^1H$  - NMR を通じて確認した。

30

$^1H$  - NMR ( 300 MHz、 $CDCl_3$  ) : 0 . 91 ( m、6 H )、1 . 45 ( m、8 H )、1 . 82 ( m、1 H )、3 . 89 ( d、2 H )、5 . 82 ( d、2 H )、6 . 5 ~ 7 . 5 ( m、8 H )

【 0029 】

## 製造例 2 : 図 1 の 9 , 9 - ジオクチル - 2 , 7 - ジブロモフルオレン ( 化合物 ( D ) ) 単量体の合成

2 , 7 - ジブロモフルオレン 25 g ( 77 mmol ) と *n* - オクチルブロマイド 36 g ( 185 mmol ) をトルエン 100 mL に溶解し、TBAF ( テトラブチルアンモニウムフロミド ) 1 . 25 g ( 3 . 85 mmol ) を添加した。前記溶液に、 $NaOH$  31 g ( 770 mmol ) を水 50 mL に溶解させた溶液を添加した後、2 日間還流させた。

40

反応完了後、水： $CHCl_3$  = 2 : 1 ( 体積比 ) で抽出した後、これより回収された有機層を  $MgSO_4$  で乾燥、濃縮し、*n* - ヘキサンを溶離液としてシリカゲルカラムクロマトグラフィを施した。ここで得られた溶出液を減圧蒸留して未反応の *n* - オクチルブロマイドを除去して化合物 ( D ) 40 g ( 収率：95% ) の生成物を回収した。化合物 ( D ) の構造は  $^1H$  - NMR を通じて確認した。

$^1H$  - NMR ( 300 MHz、 $CDCl_3$  ) : 0 . 65 ( broad s、4 H )、0 . 87 ( m、6 H )、1 . 21 ( m、20 H )、1 . 93 ( m、4 H )、7 . 48 ( m、4 H )、7 . 54 ( m、2 H )

【 0030 】

50

製造例 3 : 図 2 の化合物 ( G ) 2 , 7 - ジブロモ - 2 ' , 3 ' , 6 ' , 7 ' - ジオクチルオキシスピロフルオレンの合成

1 ) 化合物 ( F ) の製造

2 , 7 - ジブロモ - 9 - フルオレノン 3 . 3 6 g ( 1 0 m m o l ) をエーテル 5 0 m l に溶かした溶液に、エーテル 5 0 m l に溶かした化合物 ( E ) 8 . 4 5 g ( 1 1 m m o l ) を添加した後、一晚還流撹拌した。反応終了後、反応溶液を冷却して黄色の固体粉末をろ過してエーテルで 3 回洗浄した。その後、生成物をアンモニウムクロライドに付加し、1 0 時間撹拌した後、沈殿生成物をろ過して水で 3 回洗浄した。生成物はエタノールで再結晶して黄色固体の化合物 ( F ) を回収した ( 収率 8 3 % ) 。

2 ) 化合物 ( G ) の製造

上で得られた化合物 ( F ) 5 . 0 g ( 5 m m o l ) を  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 5 m l に添加して穏やかに還流撹拌した後、塩酸 0 . 5 m l を反応溶液に加えて 1 時間還流させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却して固体粉末をろ過して水で 3 回洗浄した。生成物はエタノールで再結晶して白色粉末の化合物 ( G ) 1 . 4 2 g ( 1 . 4 4 m m o l ) を回収した ( 収率 2 9 % ) 。化合物 ( G ) の構造は  $^1\text{H}$  - NMR を通じて確認した。

$^1\text{H}$  - NMR ( 3 0 0 M H z ,  $\text{CDCl}_3$  ) : 7 . 6 0 ( d , 2 H ) , 7 . 4 3 ( d d , 2 H ) , 7 . 1 6 ( d , 2 H ) , 6 . 7 9 ( s , 2 H ) , 6 . 2 0 ( s , 2 H ) , 4 . 1 8 ( m , 4 H ) , 3 . 7 5 ( m , 4 H ) , 1 . 9 4 ( m , 8 H ) , 1 . 7 2 ( m , 8 H ) , 1 . 3 0 ( m , 3 2 H ) , 0 . 9 6 ( m , 1 2 H )

【 0 0 3 1 】

実施例 1 : 化学式 4 のポリ ( ジオクチルフルオレン - コ - フェノキサジン ) ( 9 0 : 1 0 モル比 ) [ P F P O 9 1 ] の合成 ( 図 1 参照 )

フラスコ内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、ビス 1 , 5 - シクロオクタジエンニッケル {  $\text{Bis} ( 1 , 5 - \text{cyclooctadiene} ) \text{nickel} ( 0 )$  ; 以下、" $\text{Ni} ( \text{COD} )_2$ " と称する } 8 8 0 m g ( 3 . 2 m m o l ) とビピリジル ( b i p y r i d y l ) 5 0 0 m g ( 3 . 2 m m o l ) とをグローブボックス内に投入した後、再び数回フラスコ内部を真空化、窒素還流させた。次いで、窒素気流下で無水ジメチルフラン ( D M F ) 1 0 m l と 1 , 5 - シクロオクタジエン ( C O D ) 3 4 6 m g ( 3 . 2 m m o l ) 、および無水トルエン 1 0 m l を添加した。前記反応混合物を 8 0 で 3 0 分間撹拌した後、前記製造例 1 から回収した化合物 ( C ) 8 7 m g ( 0 . 1 6 m m o l ) と前記製造例 2 から回収した化合物 ( D ) 、つまり、9 , 9 - ジオクチル - 2 , 7 - ジブロモフルオレン 7 9 0 m g ( 1 . 4 4 m m o l ) をトルエン 1 0 m l で希釈して添加した。次いで、器壁に付いている物質を完全に洗いながらトルエン 1 0 m l を添加した後、8 0 で 4 日間撹拌した。4 日後、ブロモペンタフルオロベンゼン 1 m l を添加し、8 0 で 1 日程度撹拌した。

前記反応完了後、前記反応液の温度を 6 0 に下げた後、 $\text{HCl}$  : アセトン : メタノール = 1 : 1 : 2 ( 体積比 ) 溶液に注ぎ入れて沈殿物を生成させた。前記沈殿物をクロロホルムに溶解させた後、メタノールで再沈殿した後、ソックスレー抽出器を用いた処理を行ってポリ ( ジオクチルフルオレン - コ - フェノキサジン ( 9 0 : 1 0 モル比 ) ) を 4 9 0 m g ( 収率 : 7 5 % ) 回収した。前記高分子を G P C ( G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y ) で分析した結果、重量平均分子量 ( M w ) は 9 6 , 0 0 0 で、分子量分布は 2 . 6 3 であった。

【 0 0 3 2 】

実施例 2 : 化学式 4 のポリ ( ジオクチルフルオレン - コ - フェノキサジン ) ( 8 0 : 2 0 モル比 ) [ P F P O 8 2 ] の合成 ( 図 1 参照 )

フラスコ内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、 $\text{Ni} ( \text{COD} )_2$  8 8 0 m g ( 3 . 2 m m o l ) とビピリジル 5 0 0 m g ( 3 . 2 m m o l ) とをグローブボックス内に投入した後、再び数回フラスコ内部を真空化、窒素還流させた。次いで、窒素気流下で無水 D M F 1 0 m l と C O D 3 4 6 m g ( 3 . 2 m m o l ) 、および無水トルエン 1 0 m l を添加した。8 0 で 3 0 分間撹拌した後、前記製造例 1 から回収し

10

20

30

40

50

た化合物 (C) 174 mg (0.32 mmol) と前記製造例 2 から回収した化合物 (D)、つまり、9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジブロモフルオレン 700 mg (1.28 mmol) とをトルエン 10 ml で希釈して添加した。次いで、器壁に付いている物質を完全に洗いながらトルエン 10 ml を添加した後、80 で 4 日間攪拌した。4 日後、ブ

ロモペンタフルオロベンゼン 1 ml を添加し、80 で 1 日程度攪拌した。前記反応の完了後、前記反応液の温度を 60 に下げた後、HCl : アセトン : メタノール = 1 : 1 : 2 (体積比) 溶液に注ぎ入れて沈殿物を生成させた。前記沈殿物をクロロホルムに溶解し、メタノールで再沈殿させた後、ソクスレー抽出器を用いた処理を行い、ポリ(ジオクチルフルオレン-コ-フェノキサジン (80 : 20 モル比)) を 420 mg (収率 : 70%) 回収した。前記高分子を GPC で分析した結果、重量平均分子量 (Mw) は 40000 で、分子量分布 (MWD) は 2.23 であった。

10

#### 【0033】

実施例 3 : 化学式 5 のポリ(2', 3', 6', 7'-テトラオクチルオキシスピロフルオレン-コ-フェノキサジン) (90 : 10 モル比) [TS9] の合成 (図 2 参照)

フラスコ (Schlenk flask) 内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、Ni(COD)<sub>2</sub> 880 mg (3.2 mmol) とビピリジル 500 mg (3.2 mmol) とをグローブボックス内に投入した後、再びフラスコ内を数回真空化、窒素還流させた。次いで、窒素気流下で反応混合物に無水 DMF 10 ml と COD 346 mg (3.2 mmol) 及び無水トルエン 10 ml を添加した。反応混合物を 80 で 30 分間攪拌した後、前記製造例 1 から回収した化合物 (C) 87 mg (0.16 mmol) と前記製造例 3 によって得た化合物 (G)、すなわち、2, 7-ジブromo 2', 3', 6', 7'-ジオクチルオキシスピロフルオレン 1.42 g (1.44 mmol) をトルエン 10 ml で希釈して添加した。次いで、器壁に付いている物質を全て洗浄しつつトルエン 10 ml を添加した後、80 で 4 日間攪拌した。4 日後、ブ

20

ロモペンタフルオロベンゼン 1 ml を添加して 80 で一日攪拌した。前記反応終了後、前記反応混合物の温度を 60 に下げた後、HCl : アセトン : メタノール = 1 : 1 : 2 (体積比) 溶液に注いで沈殿物を生成させた。そのように得られた沈殿物をクロロホルムに溶解させた後、それをメタノールで再沈殿を生成させた後、ソクスレー抽出器を用いた処理を実施してポリ(2', 3', 6', 7'-テトラオクチルオキシスピロフルオレン-コ-フェノキサジン) (90 : 10 モル比) を 620 mg (収率 : 80%) 回収した。前記高分子を GPC で分析した結果、重量平均分子量 (Mw) は [198, 000] で、分子量分布 (MWD) は 2.07 であった。

30

#### 【0034】

比較例 1 : ポリ(9, 9'-ジオクチル-2, 7-フルオレン) の合成

フラスコ内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、前記フラスコに Ni(COD)<sub>2</sub> 880 mg (3.2 mmol) とビピリジル 500 mg (3.2 mmol) をグローブボックス内に投入した後、再び数回フラスコ内部を真空化、窒素還流させた。次いで、窒素気流下で無水 DMF 10 ml と COD 346 mg (3.2 mmol)、および無水トルエン 10 ml を添加した。80 で 30 分間攪拌した後、前記製造例 2 から回収した化合物 9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジブromoフルオレン 1.03 g (1.28 mmol) をトルエン 10 ml で希釈して添加した。次いで、器壁に付いている物質を完全に洗いながらトルエン 10 ml を添加した後、80 で 4 日間攪拌した。4 日後、ブ

40

ロモペンタフルオロベンゼン 1 ml を添加し、80 で 1 日程度攪拌した。攪拌完了後、前記反応液の温度を 60 に下げた後、HCl : アセトン : メタノール = 1 : 1 : 2 溶液に注ぎ入れて沈殿物を生成させた。前記沈殿物を重力ろ過を通じて回収した後、少量のクロロホルムに溶解させた後、メタノールで再沈殿させた。沈殿物を重力ろ過を通じて回収した後、メタノールとクロロホルムを使用して順次にソクスレー抽出器を用いた処理を行ってポリ(9, 9'-ジオクチル-2, 7-フルオレン) を 450 mg (収率 : 60%) 回収した。前記高分子を GPC で分析した結果、分子量 (Mw) は 100000 で、分子量分布 (MWD) は 2.64 であった。

50

## 【 0 0 3 5 】

## 実施例 4 : 電界発光素子の作製

ガラス基板上にITO (indium - tin oxide) をコーティングして透明電極基板を得て、これをきれいに洗浄した後、ITO を感光性樹脂とエッチング液を用いて所望の形状にパタニングしてITO 膜を形成し、再び綺麗に洗浄した。次いで、前記ITO 膜上に伝導性バッファ層としてBayer 社のBatron P 4083 を約800 の厚さにコーティングした後、180 で約1時間ベーキングした。次いで、前記実施例1 によって製造されたPFPO91 0.05 g をトルエン5 g に溶解させて電界発光高分子溶液を得て、これを前記バッファ層上にスピンコーティングし、ベーキング処理後に真空オーブン内で溶媒を完全に除去して発光層を形成した。この際、前記高分子溶液はスピンコーティングに適用する前に0.2 mm フィルタでろ過され、発光層の厚さは前記高分子溶液の濃度とスピン速度を調節することによって約80 nm になるように調節された。

10

次いで、前記発光層上に真空蒸着器を用いて真空度を $4 \times 10^{-6}$  torr 以下に保持しながらCa とAl を順次に蒸着して電界発光 (EL) 素子を完成した。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 (crystal sensor) を用いて調節した。

前記過程によって作製されたEL 素子はITO / PEDOT / 青色電界発光高分子 / Ca / Al の構造を有する単層型の素子であって、概略的な構造は図4 に示された通りであり、発光面積は $4 \text{ mm}^2$  であった。

20

## 【 0 0 3 6 】

## 実施例 5 - 6 : 電界発光素子の製作

電界発光高分子溶液の製造時、実施例1 によって製造されたPFPO91 0.05 g の代わりに実施例2 のPFPO82 0.05 g 及び実施例3 のTS9 0.05 g を各々用いたことを除いては、実施例4 と同じ方法によって実施してEL 素子を製作した。

## 【 0 0 3 7 】

## 比較例 2 : 電界発光素子の製作

電界発光高分子溶液の製造時、実施例1 によって製造されたPFPO91 0.05 g の代わりに比較例1 のポリ (9,9 - ジオクチル - 2,7 - フルオレン) (DF) 0.05 g を用いたことを除いては、実施例4 と同じ方法によって実施してEL 素子を製作した。前記実施例4 - 6 及び比較例2 によって製作されたEL 素子のEL 特性を評価し、EL 特性の評価時、直流駆動電圧として順方向バイアス電圧 (forward bias voltage) を使用した。

30

前記実施例4 - 6 及び比較例2 によって製作されたEL 素子に対するEL 特性評価結果は下記表1 に示されている。

【 表 1 】

区分	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
高分子	製造例 1 (PFPO91)	製造例 2 (PFPO82)	製造例 3 (TS9)	比較例 1 (DF)
最大発光波長 (発光色)	460nm (青色)	467nm (青色)	480nm (青色)	470nm (青色)
最大輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	11000	6700	12000	1200
最大効率 (cd/A)	1.5	1.0	3.6	0.25
駆動電圧 (V)	4.0	4.0	4.8	5.5
半減寿命 (hr) (at 100cd/m <sup>2</sup> )	142	36	2000	0.5

40

また、EL 特性評価結果、前記実施例4 - 6 及び比較例によって製作されたEL 素子は全

50

て典型的な整流ダイオード特性を示した。特に、実施例 1、2、3 の高分子が導入された E L 素子は数回の反復駆動後にも初期の電圧 - 電流密度特性をそのまま保つ優秀な安定性を示した。

一方、前記実施例 4 によって製作された E L 素子の時間 - E L 強度及び電流密度 - 電圧 - 輝度の関係を図 5 及び図 6 に各々グラフにて示した。

【 0 0 3 8 】

【 発 明 の 効 果 】

前述したように、本発明の青色電界発光高分子は発光特性及び安定性に優れ、それら青色電界発光高分子を用いて形成された有機膜、特に、発光層を採用すれば輝度及び効率特性が向上した有機電界発光素子を製作できる。

10

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の化学式 4 で表されるポリ（ジオクチルフルオレン - コ - フェノキサジン）の合成スキームを示す概略図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の化学式 5 で表されるポリ（2', 3', 6', 7' - テトラオクチルオキシスピロフルオレン - コ - フェノキサジン）の合成スキームを示す概略図である。

【 図 3 】 図 3 は、本発明の実施例 1 によって作製された P F P O 9 1 の  $^1\text{H}$  - N M R スペクトルである。

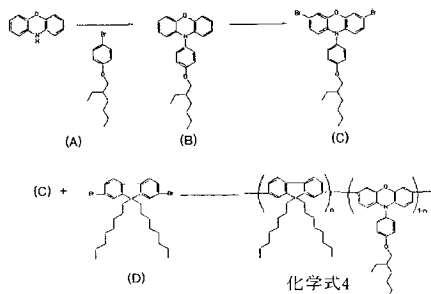
【 図 4 】 図 4 は、本発明の実施例 4 によって作製された電界発光素子の構造を概略的に表す断面図である。

20

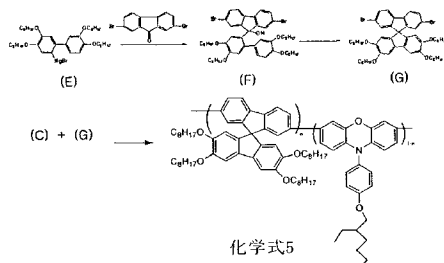
【 図 5 】 図 5 は、本発明の実施例 4 と比較例 2 とによって作製された電界発光素子を用いて測定された時間 - E L 強度グラフである。

【 図 6 】 図 6 は、本発明の実施例 4 によって作製された電界発光素子を用いて測定された電流密度 - 電圧 - 輝度グラフである。

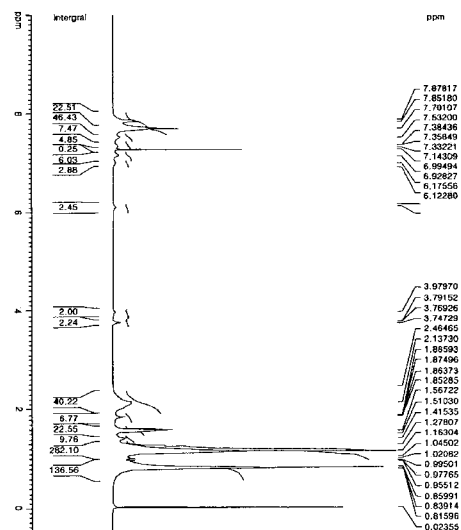
【 図 1 】



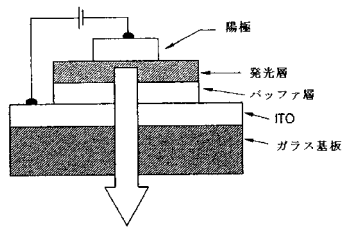
【 図 2 】



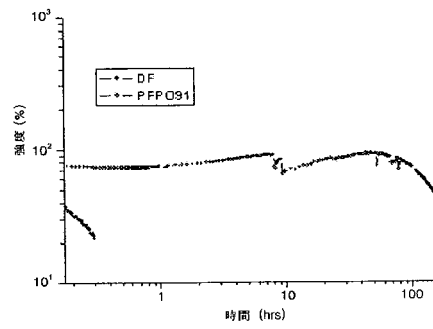
【 図 3 】



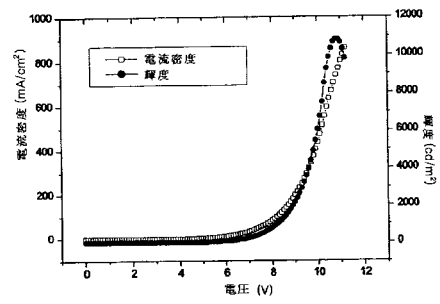
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 李 政烈

大韓民国京畿道水原市長安区栗田洞 5 2 5 - 4 番地 1 0 1 号

(72)発明者 白 雲仲

大韓民国大田広域市儒城区田民洞 1 7 3 - 1 0 番地

(72)発明者 佐藤 壽弥

東京都小金井市中町 2 - 2 4 - 1 6

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 DB03 FA01

4J032 BA12 BB03 BB06 BC01

【要約の続き】

H<sub>2</sub> または S であり、R は水素原子、または C 1 ~ 1 2 の線状アルキル基、C 1 ~ 1 2 の分岐状アルコキシ基または C 3 ~ 1 2 の環状アルキル基、または C 6 ~ 1 4 の芳香族基であって、前記芳香族基には C 1 ~ 1 2 のアルキル基、アルコキシ基または - N ( R ' ) ( R " ) ( R ' と R " は互いに関係なく水素または C 1 ~ 1 2 のアルキル基である ) が 1 つ以上置換可能であり、n は 0 . 0 1 ないし 0 . 9 9 の実数である ] で表される青色電界発光高分子及び前記高分子が含まれた有機膜を有する有機電界発光素子。

【選択図】なし



专利名称(译)	蓝色电致发光聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004137456A</a>	公开(公告)日	2004-05-13
申请号	JP2003178643	申请日	2003-06-23
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星エスディアイ株式会社		
[标]发明人	孫準模 朴商勳 李政烈 白雲仲 佐藤壽弥		
发明人	孫 準模 朴 商勳 李 政烈 白 雲仲 佐藤 壽弥		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C09B69/10 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09B69/109 C08G61/122 C09K11/06 C09K2211/1014 C09K2211/1416 C09K2211/1475 H01L51/0034 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0039 H01L51/0043 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/12 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA12 4J032/BB03 4J032/BB06 4J032/BC01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC03 3K107/CC06 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/DD61 3K107/FF18		
代理人(译)	渡边 隆		
优先权	1020020034925 2002-06-21 KR 1020030037135 2003-06-10 KR		
其他公开文献	JP4313101B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种蓝色电致发光聚合物和使用该聚合物的有机电致发光器件。 解决方案：苯并恶嗪单元被引入到聚亚芳基主链中，其化学式为（1）：[式中，Ar为碳原子数为6～26的芳香族基团或芳香族环中含有杂原子的碳原子数为4～20的杂芳香族基团，芳香族基团或杂芳香族基团为C1～C16。可以取代12个烷基，C1-12烷氧基或-N（R'）（R'）（R'和R'-为氢或彼此独立的C1-12烷基）中的一个或多个。X为O，CH<sub>2</sub>或S，R为氢原子或C1-12直链烷基，C1-12支链烷氧基或C3-12环烷基或C6-14个芳族基团，其中所述芳族基团为C1-12烷基，烷氧基或-N（R'）（R'）（R'和R'彼此独立地为氢或C1-12 是一种有机电致发光器件，其具有蓝色电致发光聚合物和包含该聚合物的有机膜。]无

