

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 201338

(P2003 - 201338A)

(43)公開日 平成15年7月18日(2003.7.18)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C O 8 G 61/10		C O 8 G 61/10	3 K 0 0 7
61/12		61/12	4 J 0 3 2
C O 9 K 11/06	680	C O 9 K 11/06	680
H O 5 B 33/14		H O 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13数)

(21)出願番号 特願2002 - 304516(P2002 - 304516)

(22)出願日 平成14年10月18日(2002.10.18)

(31)優先権主張番号 2001 - 071245

(32)優先日 平成13年11月16日(2001.11.16)

(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
大韓民國京畿道水原市八達區▲しん▼洞57
5番地
(72)発明者 孫 準 模
大韓民國大田市儒城區田民洞462 - 5 世宗
アパート111棟907号
(72)発明者 李 志 勳
大韓民國大田市儒城區田民洞462 - 5 世宗
アパート101棟306号
(74)代理人 100072349
弁理士 八田 幹雄 (外 4 名)

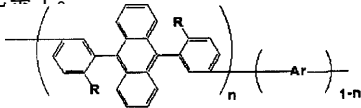
最終頁に続く

(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を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される青色電界発光高分子、およびこの高分子を発光層に導入することで高輝度の発現と低電圧における素子駆動が可能な有機電界発光素子。



(1)

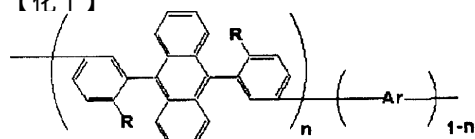
(式中、Arは炭素数6～26の芳香族基、または異種原子を含んでもよい炭素数4～14のヘテロ芳香族基であって、前記芳香族基またはヘテロ芳香族基には炭素数1～12の線状、分岐状または環状アルキル基、炭素数1～12の線状または分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、または炭素数1～12の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基を一つ以上含んでもよく；Rは、各々水素原子、または炭素数1～12の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数1～

12の線状もしくは分岐状アルコキシ基、または炭素数6～14の芳香族基であり、nは0.01～0.99である。)

【特許請求の範囲】

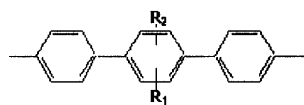
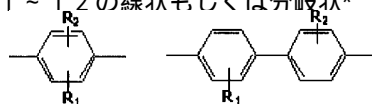
【請求項 1】 下記一般式 (1) で表される青色電界発光高分子。

【化 1】



(1)

(式中、Ar は炭素数 6 ~ 26 の芳香族基、または異種原子を含んでもよい炭素数 4 ~ 14 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 の線状、分岐状または環状アルキル基、炭素数 1 ~ 12 の線状または分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状*

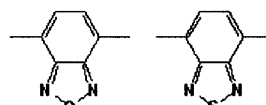
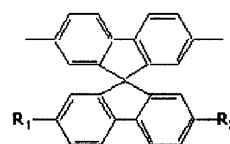


*アルキル基が置換したアミノ基を一つ以上含んでもよく；R は、各々水素原子、または炭素数 1 ~ 12 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、または炭素数 6 ~ 14 の芳香族基であって、前記芳香族基には炭素数 1 ~ 12 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基が置換可能であり；n は 0.01 ~ 0.99 である。)

10

【請求項 2】 前記一般式 (1) の Ar 単位が、下記一般式 (2) および (3) の構造から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。

【化 2】

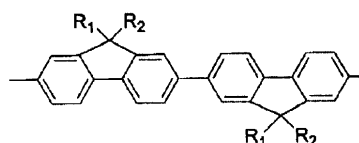
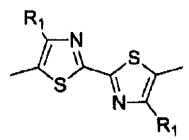
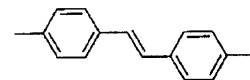
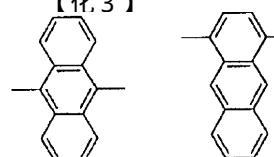
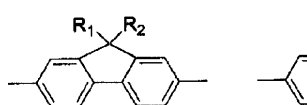
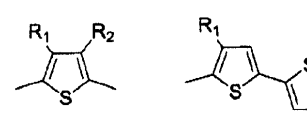
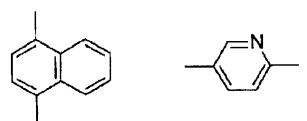
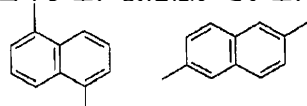


(2)

(式中、R₁ および R₂ は、各々炭素数 1 ~ 12 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、*

*または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基である。)

【化 3】



(3)

(式中、R₁ および R₂ は、各々炭素数 1 ~ 12 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、

または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基である。)

50

【請求項 3】 前記一般式 1 の Ar 単位がアントラセンで

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。

【請求項4】前記高分子の数平均分子量が1万ないし20万であり、分子量分布が1.5～5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】請求項1～4のいずれかに記載の青色電界発光高分子を発光層として導入した有機電界発光素子。

【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ジフェニルアントラセン単位を含ませたことを特徴とする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する。

【0002】

【従来の技術】有機物を用いた電界発光素子は、軽量化、薄膜化および色相の多様化が容易であって、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、Kodak社のC.W.Tang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、10年も超えて多くの研究が進んできた。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素子の性能面において刮目に値する成長を遂げた。

【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、大きく低分子物質を用いた素子と高分子物質を用いた素子とに分類することができる。低分子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行されてきており、日本の出光興産社が1997年に色変換層(color changing medium)を用いたカラー方式で10インチフルカラー有機電界発光ディスプレイを初めて紹介したし、まもなく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、パイオニア社とモトローラ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、遠からず低分子電界発光ディスプレイが商品化される可能性を示唆した。

【0004】一方、高分子を用いた電界発光素子に対する研究は、1990年にケンブリッジグループによって、 π -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、それに対する盛んな研究が進ん

*できている。 π -共役高分子は、一重結合(あるいは、 σ -結合)と二重結合(あるいは π -結合)が交互にある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 π -電子を有する。このような π -共役高分子の半導体的な性質によって、HOMO-LUMOバンドギャップ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、スピニングある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、かつ、高いガラス転移温度を持っているので機械的性質に優れている特長がある。したがって、高分子電界発光ディスプレイが、長期的には低分子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もつと予想されている。

【0005】しかし、現在の高分子を用いた素子における最大の問題点は、低分子電界発光素子に比べて発光輝度が低く、発光高分子の劣化による耐久性に問題があるという点である。高分子物質は、合成する方法によって分子鎖内に劣化を促進する欠陥などが存在することができ、精製し難いので高純度化に難がある。しかし、これらの問題は、高分子内の欠陥を最小化できる重合技術の開発と、合成された高分子内に存在する不純物を最大限に除去できる精製技術の開発によって克服することができる。したがって、このような方法で合成された高分子物質を素子の性能に持続的に反映させることによってより高い水準の素子を具現できることと期待される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、発光特性が改善された新規青色電界発光高分子を提供することにその目的がある。

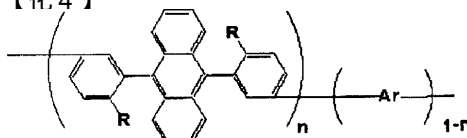
【0007】本発明の他の目的は、前記青色電界発光高分子を発光層として導入した有機電界発光素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために、本発明の一側面は、下記の一般式(1)で表される青色電界発光高分子を提供するものである。

【0009】

【化4】



(1)

【0010】Arは炭素数6～26の芳香族基、または異種原子を含んでもよい炭素数4～14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の線状、分岐状または環状アルキル基、炭素数1～12の線状または分岐状アルコキシ基、

またはアミノ基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基を一つ以上含んでもよく；R は、各々水素原子、または炭素数 1 ~ 12 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、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 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基が置換可能であり；n は 0.01 ~ 0.99 である。）
本発明の第二は、前記青色電界発光高分子を発光層として導入した有機電界発光素子を提供するものである。

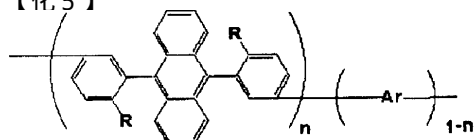
【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

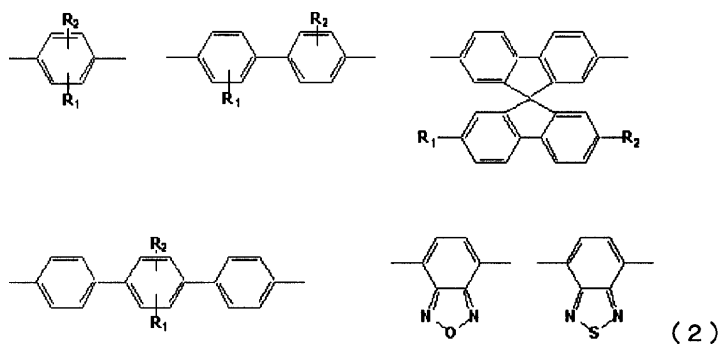
【0012】本発明の第一は、有用な特性をもつジフェニルアントラセン単位をポリアリーレンポリマー主鎖に導入させた、下記一般式（1）で表される青色電界発光高分子を提供する。

【0013】

【化 5】



（1）



（2）

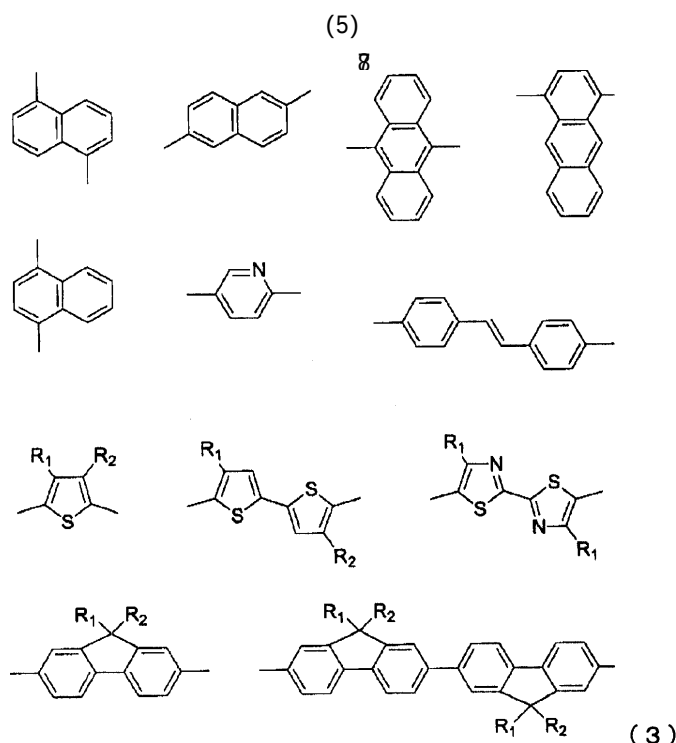
【0016】

*【0014】（式中、Ar は炭素数 6 ~ 26 の芳香族基、または異種原子を含んでもよい炭素数 4 ~ 14 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 の線状、分岐状または環状アルキル基、炭素数 1 ~ 12 の線状または分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基を一つ以上含んでもよく；R は、各々水素原子、または炭素数 1 ~ 12 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、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 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、または炭素数 1 ~ 12 の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基が置換可能であり；n は 0.01 ~ 0.99 である。）
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、下記一般式（2）または（3）で表される構造のいずれかを有し、さらに好ましくは、アントラセン構造を有するものである。

【0015】

【化 6】

【化 7】



【0017】一般式(2)および(3)において、 R_1 および R_2 は、各々炭素数1~12、より好ましくは炭素数5~12の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数1~12、より好ましくは炭素数5~12の線状もしくは分岐状アルコキシ基、またはアミノ基、または炭素数1~12、より好ましくは炭素数5~12の線状もしくは分岐状アルキル基が置換したアミノ基である。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等がある。また、このようなアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロ

ポキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基等がある。

【0018】一般式(1)において、 R としては、炭素数1~12、より好ましくは炭素数5~12の線状、分岐状もしくは環状アルキル基である。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等がある。または炭素数1~12、より好ましくは炭素数5~12の線状もしくは分岐状アルコキシ基である。このようなアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基等がある。または炭素数6~14の芳香族基としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ピフェニレン、フルオレン、フェナレン、フルオランテンから誘導される一価の芳香族基が例示できる。なお式(1)中、各繰返し単位中の R は、同一であつても、あるいは異なるものであつてもよい。

【0019】本発明の青色電界発光高分子では、ジフェニルアントラセン単位をポリマー主鎖に導入することに

よって高輝度の発現と低電圧における素子駆動が可能になった。特に、アルコキシ基を含んだジフェニルアントラセン構造は広いバンドギャップをもつことから青色発光を具現する上で有利なので、現在幅広く研究されているアルキルフルオレン誘導体を導入した高分子に代わるものとして期待されている。さらに、アルコキシ基の導入によってツイスト構造(twist structure)をとるようになるため、素子駆動時に電流の流れを制御する効果も有し、素子の効率と色純度の面で大きな向上を達成することが期待される。

【0020】本発明の青色電界発光高分子の数平均分子量は、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数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、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こと、特に、分子量が1万より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)-媒介アリー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。

【0021】また、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り、本発明では1.5ないし5の範囲に制限する。

【0022】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発光層を形成してなる。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/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ことができるが、これに限定されるのではない。

【0023】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、またはこ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。

【0024】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。

【0025】前記電子輸送層の素材には、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、ポリオキサジアゾール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。

【0026】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_2 など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。

【0027】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しなく、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ることができる。

【0028】

【実施例】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のではない。

【0029】(製造例1)図1に、製造例1による青色電界発光高分子の合成方法を概略的に示した。

【0030】これを詳細に説明すると下記の通りである。

【0031】1) 化合物(1)の製造

2-プロモフェノール50g(290mmol)をアセトン500mLに溶解させ、 K_2CO_3 48.4g(350mmol)を添加した。前記溶液に1-プロモオクタン73.3g(380mmol)を添加し、24時間還流させた。反応完了後、水と $CHCl_3$ を使用して抽出し、 K_2CO_3 を除去した。抽出後、有機層を $MgSO_4$ で乾燥させた後濃縮し、ヘキサンを展開溶液としてカラムを通過させた。ここで得た流出物を減圧蒸留して未反応の1-プロモオクタンを除去し、80g(収率:96%)の生成物を得た。生成化合物の構造は ^1H-NMR を通じて確認した。

【0032】2) 化合物(2)の製造

化合物(1)38g(130mmol)を無水THF150mLに溶かし、この溶液を-75℃に冷却した後、ブチルリチウム100mL(1.2eq)を徐々に添加し、1時間攪拌した。ここに2-イソプロポキシ-4,

4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキサ-2-ボロラン(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxo-2-borolane)32.9g(1.3eq)を添加して1時間反応させた。反応完了後、水と酢酸エチルを使用して抽出し、有機層を無水 $MgSO_4$ で乾燥、濃縮した後、減圧蒸留によって未反応の2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキサ-2-ボロランを除去して生成物を収得した。

【0033】3) 化合物(3)の製造

500mL丸底フラスコに化合物(2)33g(2.3eq)、9,10-ジプロモアントラセン17g(0.05mol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)($Pd(PPh_3)_4$)0.87g(1.5mol% vs. 9,10-ジプロモアントラセン)、および2M Na_2CO_3 水溶液150mLを入れ、無水トルエン100mLを添加して固形分を溶解させた後、100℃で36時間反応させた。反応完了後、水と酢酸エチルを使用して抽出し、抽出された有機層を $MgSO_4$ で乾燥させた。乾燥後、活性炭を添加し2時間攪拌して色を除去した後、ろ過し濃縮した。その濃縮液をアセトンとメタノールを用いて再結晶させて生成物24g(収率:84%)を収得した。

【0034】4) 化合物(4)の製造

250mL丸底フラスコ内で $CHCl_3$ 100mLに化合物(3)5g(8.5mmol)を加えた後、0℃を保持しながら臭素2.8g(2.1eq)を徐々に添加しながら攪拌した。前記化合物(3)が消える時点で臭素添加を中止し、30分間攪拌した後、少量のアセトンを添加して臭素をケンチングした。前記反応混合物を水で洗浄した後、 $MgSO_4$ で乾燥し濃縮した。その濃縮液をメタノールに加えて4.8g(75%)の沈殿物を収得した。

【0035】5) 最終生成物の製造

5-1) ポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン)[PDMA_n]の製造

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、このフラスコにビス(1,5-シクロオクタジエンニッケル[Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)];以下、Ni(COD)₂]880mg(3.2mmol)とビピリジル500mg(3.2mmol)をグローブボックス内で投入した後、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DMF10mLとシクロオクタジエン(COD)346mg(3.2mmol)、および無水トルエン10mLを添加した。80℃で30分間攪拌した後、化合物(4)1.19g(1.60mmol)をトルエン10mLに希釈して添加した。次いで、器壁に付いてある物質を完全に洗いながらトルエン10mLを添加した後、80℃で4日間攪拌し

た。その後、プ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、温度を 60 に下げた後、前記反応混合物を、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、12 時間以上攪拌した。前記沈殿物を重力ろ過を施して回収した後、少量の CHCl₃ に溶解させた。前記溶液をメタノールで再沈殿させた後、その沈殿物を重力ろ過を通じて再回収した後、メタノールと CHCl₃ を使用して順次にソクスレー抽出を行った。これにより得られたクロロホルム溶液を適宜濃縮した後、メタノールで再沈殿を施して最終生成物のポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン) 620 mg を収得した。生成化合物の構造は¹H - NMR を通じて確認した。チャートを図 2 に示す。前記高分子を GPC で分析した結果、数平均分子量は 30000 で、分子量分布は 2.02 だった。

【0036】5 - 2) ポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン - co - アントラセン)(80 : 20) [PDAnAn20] の製造

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)₂ 880 mg (3.2 mmol) とピピリジル 500 mg (3.2 mmol) をグローブボックス内で投入した後、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、化合物(4) 991 mg (1.28 mmol) と 9,10 - ジプロモアントラセン 108 mg (0.32 mmol) をトルエン 10 mL に希釈して添加した。次いで、器壁に付いてあ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。その後、プ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、温度を 60 に下げた後、前記反応混合物を 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、12 時間以上攪拌した。前記沈殿物を重力ろ過を施して回収した後、少量の CHCl₃ に溶解させた。前記溶液をメタノールで再沈殿させた後、その沈殿物を重力ろ過を通じて再び回収した後、メタノールと CHCl₃ を使用して順次にソクスレー抽出を行った。これにより得られた CHCl₃ 溶液を適宜濃縮した後、メタノールで再沈殿を施し、最終生成物のポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン - co - アントラセン)(80 : 20) 350 mg を収得した。生成化合物の構造は¹H - NMR を通じて確認した。前記高分子を GPC で分析した結果、数平均分子量は 29000 で、分子量分布は 2.37 だった。

【0037】5 - 3) ポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン - co - アントラセン)(90 : 10) [PDMAAnAn10] の製造

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、Ni(COD)₂ 880 mg (3.2 mmol) とピピリジル 500 mg (3.2 mmol) をグローブボックス内で投入した後、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、化合物(4) 1115 mg (1.44 mmol) と 9,10 - ジプロモアントラセン 54 mg (0.16 mmol) をトルエン 10 mL に希釈して添加した。次いで、器壁に付いてあ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。その後、プ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、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、12 時間以上攪拌した。前記沈殿物を重力ろ過を施して回収した後、少量の CHCl₃ に溶解させた。前記溶液をメタノールで再沈殿させた後、その沈殿物を重力ろ過を通じて再び回収した後、メタノールと CHCl₃ を使用して順次にソクスレー抽出を行った。これにより得られた CHCl₃ 溶液を適宜濃縮した後、メタノールで再沈殿を施し、最終生成物のポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン - co - アントラセン)(90 : 10) 290 mg を収得した。生成化合物の構造は¹H - NMR を通じて確認した。前記高分子を GPC で分析した結果、数平均分子量は 28000 で、分子量分布は 2.41 だった。

【0038】5 - 4) ポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン - co - ジオクチルオキシビフェニル)(90 : 10) [PDMAAnDMBP10] の製造
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)₂ 880 mg (3.2 mmol) とピピリジル 500 mg (3.2 mmol) をグローブボックス内で投入した後、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、化合物(4) 1115 mg (1.44 mmol) と 4,4' - ジプロモ - 2,2' - ジオクチルオキシビフェニル 90 mg (0.16 mmol) をトルエン 10 mL に希釈して添加した。次いで、器壁に付いてあ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。その後、プロモペンタフルオロベンゼン 1 mL を添加し、80 で 1 日ほど攪拌した。攪拌完了後、温度を 60 に下げた後、前記反応混合物を 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、12 時間以上攪拌した。前記沈殿物を重力ろ過を施して回収した後、少量の CHCl₃ に溶解させ

た。前記溶液をメタノールで再沈殿させた後、その沈殿物を重力ろ過を通じて再び回収した後、メタノールとCHCl₃を使用して順次にソクスレー抽出を行った。これにより得られたCHCl₃溶液を適宜濃縮した後、メタノールで再沈殿を施し、最終生成物のポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン-co-ジオクチルオキシビフェニル)(90:10)460mgを収得した。生成化合物の構造は¹H-NMRを通じて確認した。チャートを図3に示す。前記高分子をGPCで分析した結果、数平均分子量は34000で、分子量分布は2.2 10 4だった。

【0039】5-5) ポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン-co-ジオクチルオキシビフェニル)(70:30)[PDMA nDMBP30]の製造
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)₂880mg(3.2mmol)とビピリジル500mg(3.2mmol)をグローブボックス内で投入した後、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DMF10mLとCOD346mg 20 (3.2mmol)、および無水トルエン10mLを添加した。80℃で30分間攪拌した後、化合物(4)867mg(1.12mmol)と4,4'-ジプロモ-2,2'-ジオクチルオキシビフェニル273mg(0.48mmol)をトルエン10mLに希釈して添加した。次いで、器壁に付いてある物質を完全に洗いながらトルエン10mLを添加した後、80℃で4日間攪拌した。その後、プロモペンタフルオロベンゼン1mLを添加し、80℃で1日ほど攪拌した。攪拌完了後、温度を60℃に下げた後、前記反応混合物をHCl:アセ 30 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、12時間以上攪拌した。前記沈殿物を重力ろ過を施して回収した後、少量のCHCl₃に溶解させた。この溶液をメタノールで再沈殿させた後、その沈殿物を重力ろ過を通じて再び回収した後、メタノールとCHCl₃を使用して順次にソクスレー抽出を行った。これにより得られたCHCl₃溶液を適宜濃縮した後、メタノールで再沈殿を施し、最終生成物のポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン-co-ジオクチルオキシビフェニル)(70:30)460mgを収得した。 40 生成化合物の構造は¹H-NMRを通じて確認した。前記高分子をGPCで分析した結果、数平均分子量は32000で、分子量分布は1.95だった。

【0040】5-6) ポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン-co-ジオクチルフルオレン)(5:95)[PDMA nAF95]の製造
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)₂880mg(3.2mmol)とビピリジル500mg(3.2mmol)をグローブボックス内で投入した後、再び 50

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DMF10mLとCOD346mg(3.2mmol)、および無水トルエン10mLを添加した。80℃で30分間攪拌した後、化合物(4)60mg(0.08mmol)と2,6-ジプロモ-9,9-ジオクチルフルオレン834mg(1.52mmol)をトルエン10mLに希釈して添加した。次いで、器壁に付いてある物質を完全に洗いながらトルエン10mLを添加した後、80℃で4日間攪拌した。その後、プロモペンタフルオロベンゼン1mLを添加し、80℃で1日ほど攪拌した。攪拌完了後、温度を60℃に下げた後、前記反応混合物を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、12時間以上攪拌した。前記沈殿物を重力ろ過を施して回収した後、少量のCHCl₃に溶解させた。前記溶液をメタノールで再沈殿させた後、その沈殿物を重力ろ過を通じて再び回収した後、メタノールとCHCl₃を使用して順次にソクスレー抽出を行った。これにより得られたCHCl₃溶液を適宜濃縮した後、メタノールで再沈殿を施し、最終生成物のポリ(ジオクチルオキシフェニルアントラセン-co-ジオクチルフルオレン)(5:95)310mgを収得した。生成化合物の構造は、¹H-NMRを通じて確認した。前記高分子をGPCで分析した結果、数平均分子量は40000で、分子量分布は2.64だった。

【0041】実施例1:光学的特性の評価

製造例1のPDMA n、PDMA nAn10およびPDMA nAn20をそれぞれトルエンに溶かし、石英基板上にスピンコーティング方法で高分子薄膜を形成した後、UV-可視光線吸収スペクトルおよびPL(photo luminescence)スペクトルを測定した。これらの結果を図4および5に示す。PDMA n、PDMA nAn10およびPDMA nAn20の最大UV吸収ピークは375~396nm程とほぼ同一であったし、最大吸収波長帯を励起波長にして測定した各々の最大PLピークは約450ないし460nm波長帯で測定され、それらの光学特性に差はほとんどなかった。

【0042】実施例2:電界発光素子の作製

製造例1のPDMA n、PDMA nAn10およびPDMA nAn20高分子を用いて電界発光素子を作製した。まず、ITO(indium-tin oxide)をガラス基板上にコーティングした透明電極基板を洗浄した後、ITOを感光性樹脂とエッチング溶液を用いて所望の形状にパタニングし、再び洗浄した。その上に、伝導性バッファ層としてBayer社のBatronP4083を約500~1100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、クロロベンゼンやトルエンに溶解させて製造された有機電界発光高分子溶液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プン内で溶

媒を完全に除去して高分子薄膜を形成させた。高分子溶液は0.2mmフィルタで過した後スピンコーティングに使用され、高分子薄膜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50~100nmの範囲となるように調節した。次いで、前記発光高分子薄膜上に真空蒸着器を用いて真空度を 4×10^{-6} torr以下に保持しながらCaとAlを順次蒸着した。蒸着時、膜厚さ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。このように作製されたEL素子はITO/PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/発光高分子/Ca/Alの構造を有する単層型の素子である。概略的な構造を図7に示す。なお、発光面積は4mm²だった。

【0043】実施例3：素子のEL特性の評価

前記実施例2で作製された各素子のEL(electroluminescence)特性を評価し、その結果を図7および8に示した。前記電界発光素子はいずれも典型的な整流ダイオード特性を示した。駆動電圧は直流電圧として順方向バイアス電圧を使用した。各素子の駆動電圧は、約5.5~7.5Vから始まった。また、発光色は青色であり、最大輝度は300~1000cd/m²ほどであり、素子の最大効率は0.1~0.27cd/Aだった。また、前記電界発光素子はいずれも数回繰り返し駆動された後にも初期の電圧-電流密度特性を*

*そのまま保持する安定性を見せた。

【0044】

【発明の効果】本発明の青色電界発光高分子を発光層に適用することによって、高輝度の発現と低電圧における素子駆動が可能な有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 製造例1による青色電界発光高分子の合成方法を表す概略図である。

【図2】 製造例1で合成されたPDMA nの¹H-NMRスペクトルである。

【図3】 製造例1で合成されたPDMA nDMBP 10の¹H-NMRスペクトルである。

【図4】 実施例1で測定されたPDMA n、PDMA nAn 10およびPDMA nAn 20それぞれのPLスペクトルである。

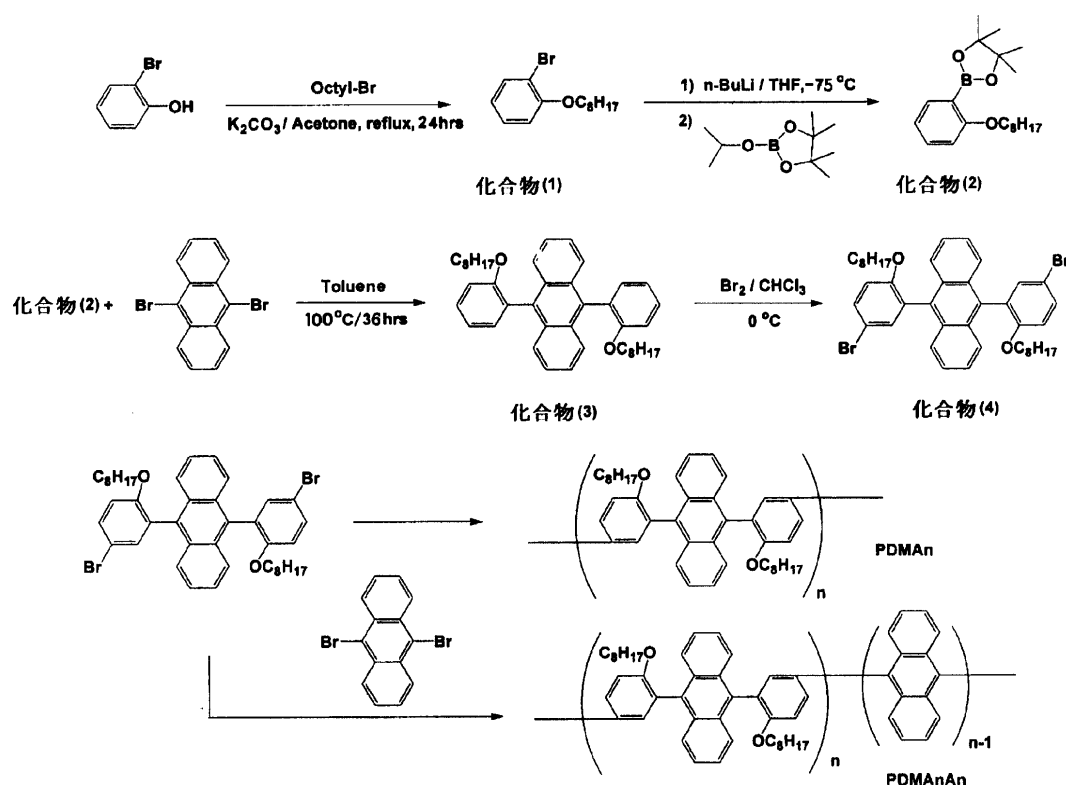
【図5】 実施例1で測定されたPDMA n、PDMA nAn 10およびPDMA nAn 20それぞれのUVスペクトルである。

【図6】 実施例2で作製された素子の構造を概略的に表す断面図である。

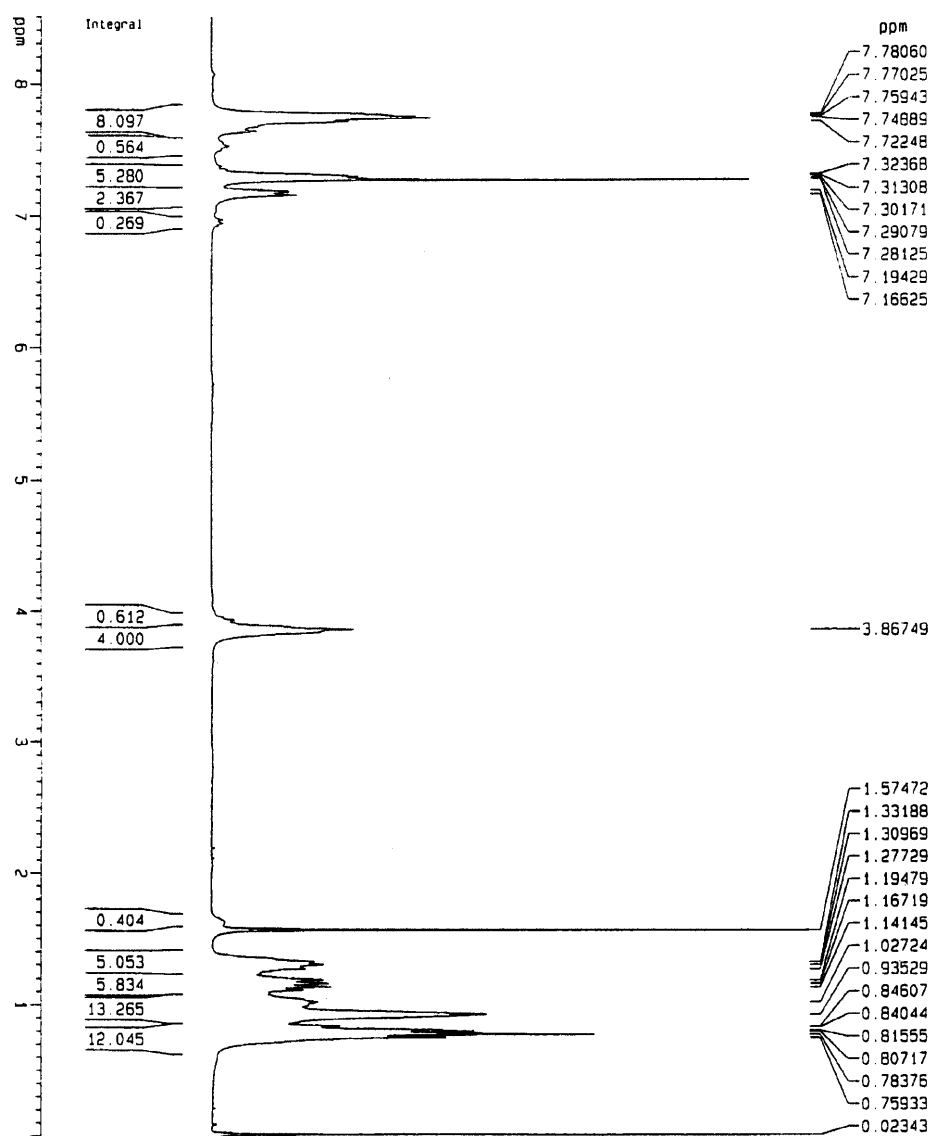
【図7】 実施例2で作製された素子を用いて測定された電圧に対する電流密度のグラフである。

【図8】 実施例2で作製された素子を用いて測定された電圧に対する輝度グラフである。

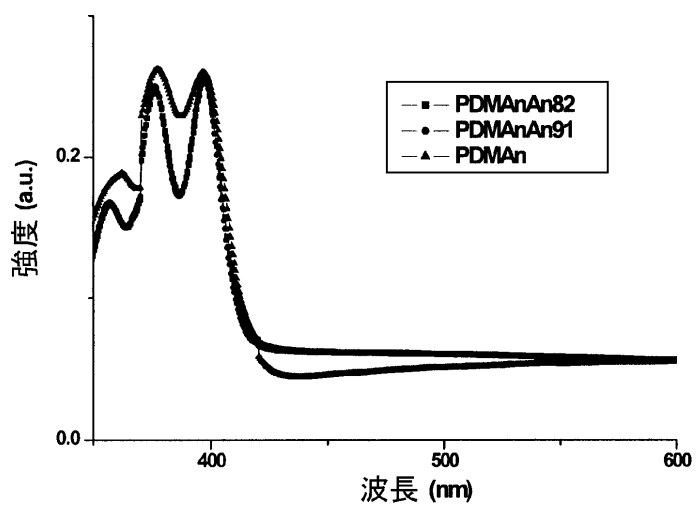
【図1】



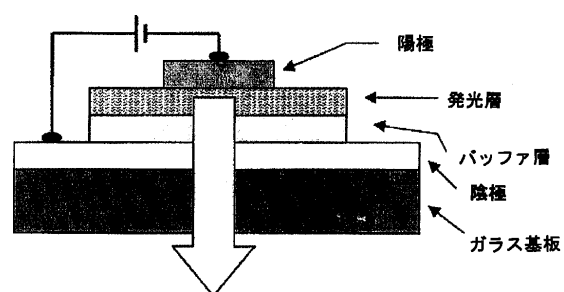
【図2】



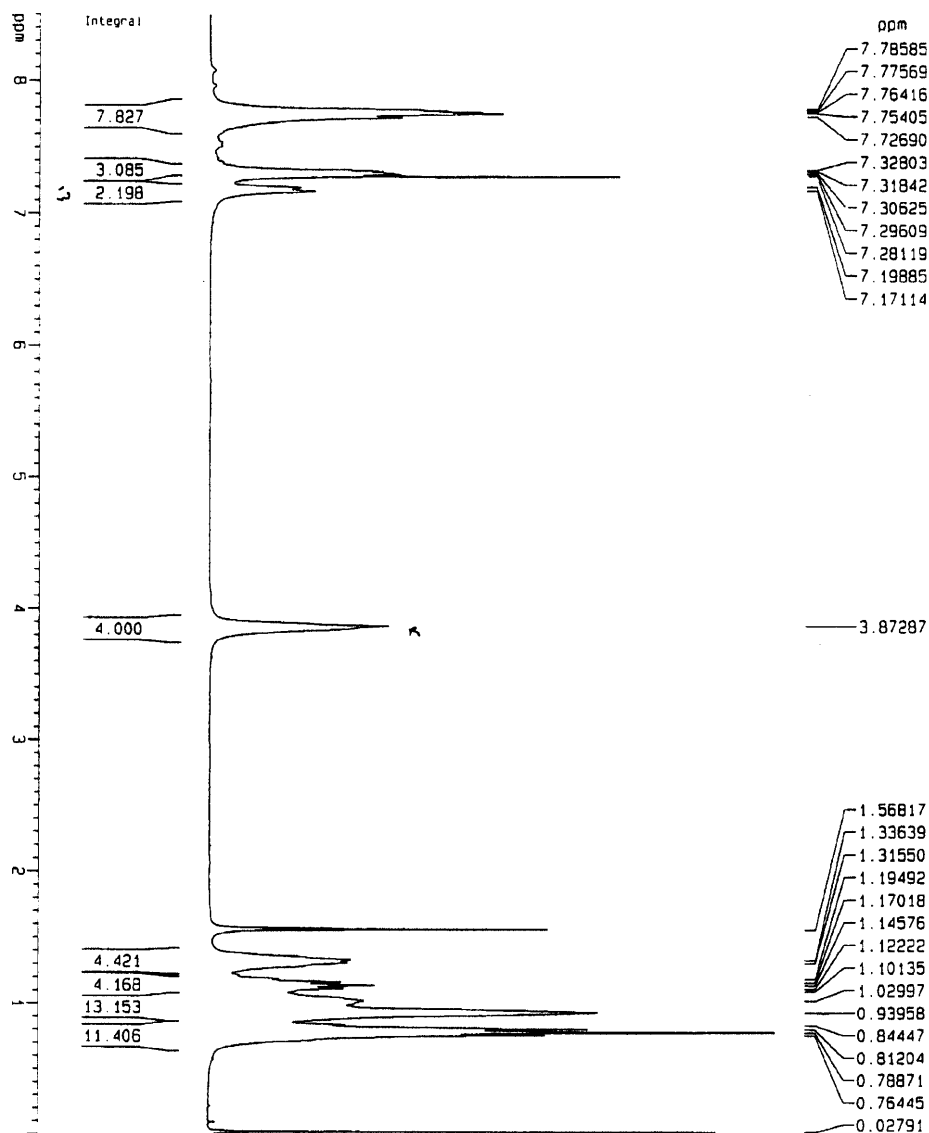
【図5】



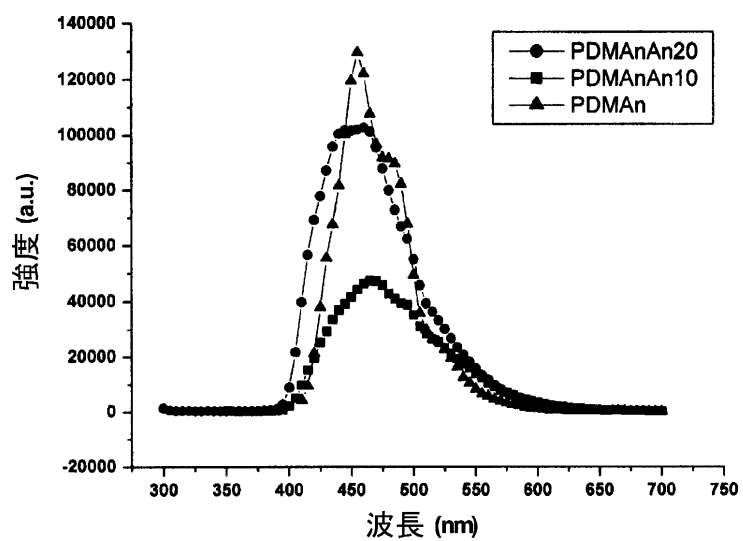
【図6】



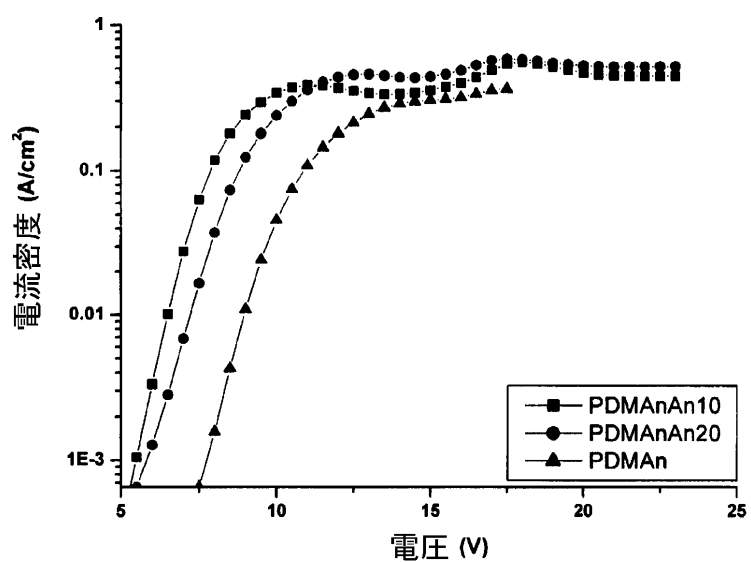
【図3】



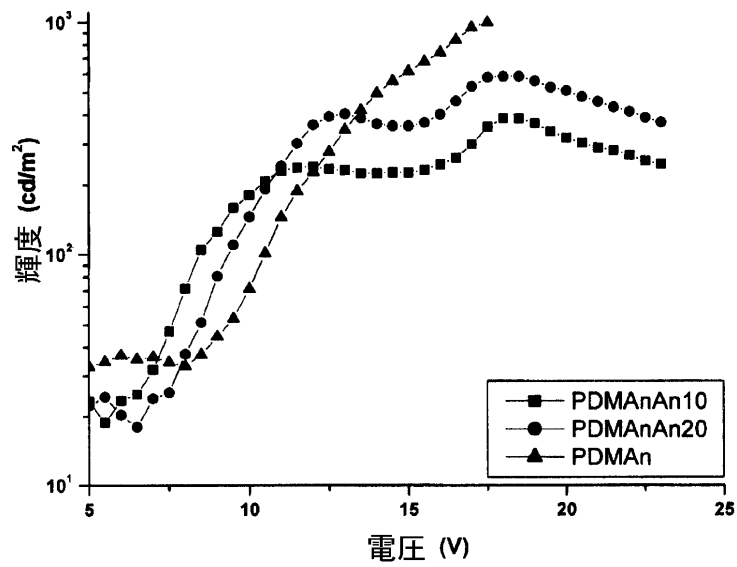
【図4】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 姜 仁 男

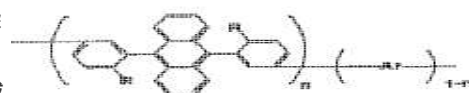
大韓民國大田市儒城區田民洞462 - 5 世
宗アパート101棟607号

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB06 DB03 FA01
4J032 BA02 BA03 BA12 BA13 BB03
BC01 CA12 CA14 CA54 CB03
CG03

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	JP2003201338A	公开(公告)日	2003-07-18
申请号	JP2002304516	申请日	2002-10-18
[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 李志勳 姜仁男		
发明人	孫 準 模 李 志 勳 姜 仁 男		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0036 C08G61/02 C08G61/10 C09K11/06 C09K2211/1408 C09K2211/1416 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/10 C08G61/12 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA02 4J032/BA03 4J032/BA12 4J032/BA13 4J032/BB03 4J032/BC01 4J032/CA12 4J032/CA14 4J032/CA54 4J032/CB03 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC22 3K107/CC45 3K107/DD61 3K107/FF18		
优先权	1020010071245 2001-11-16 KR		
其他公开文献	JP4018963B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(带更正) 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。通过以下通式(1)表示的蓝色电致发光聚合物和通过将聚合物引入发光层中而能够表现出高亮度并在低压下驱动该器件的有机电致发光器件。(式中, Ar是碳原子数6~26的芳香族基团, 或可以含有杂原子的碳原子数4~14的杂芳香族基团, 该芳香族基团或杂芳香族基团为由具有1至12个碳原子的直链, 支链或环状烷基, 具有1至12个碳原子的直链或支链烷氧基或氨基, 或具有1至12个碳原子的直链或支链烷基取代 R是氢原子, 或具有1至12个碳原子的直链, 支链或环状烷基, 或具有1至12个碳原子的直链或支链烷氧基。具有6至14个碳原子的基团或芳香族基团, n为0.01至0.99。)



(1)