

(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2004-204234
(P2004-204234A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/12	C08G 61/12	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 680	4J032
H05B 33/14	H05B 33/14 B	
H05B 33/22	H05B 33/22 D	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2003-427007 (P2003-427007)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社
(22) 出願日	平成15年12月24日 (2003.12.24)		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5 75番地
(31) 優先権主張番号	2002-083186	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
(32) 優先日	平成14年12月24日 (2002.12.24)	(74) 代理人	100102912 弁理士 野上 敦
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110995 弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100111464 弁理士 齋藤 悦子
		(74) 代理人	100114649 弁理士 宇谷 勝幸

最終頁に続く

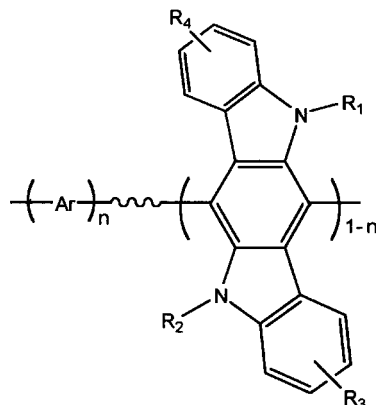
(54) 【発明の名称】 青色発光高分子及びこれを採用した有機EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリアリレン主鎖にインドロカルバゾール単位が導入された青色発光高分子及び前記高分子を採用した有機EL素子を提供する。

【解決手段】 下記化学式1で表される高分子。

[化学式1]



前記式中、Arはアリーール基及びヘテロアリーール基からなる群から選択され、R₁、R₂、R₃及びR₄は互いに関係なく水素、アルキル基、アルコキシ基、アリーール基、アリ

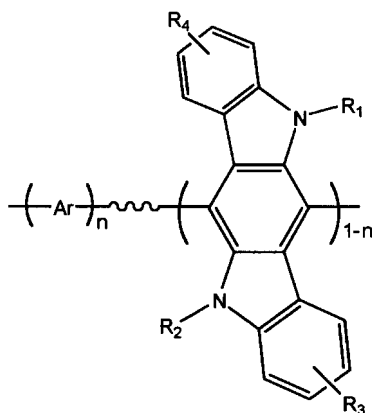
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される高分子：

【化 1】

[化学式 1]



10

前記式中、Ar は置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリール基及び置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリール基からなる群から選択され、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は互いに関係なく水素、置換または非置換の $C_1 - C_{30}$ のアルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{30}$ のアルコキシ基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリール基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリールアルキル基、置換または非置換の $C_6 - C_{30}$ のアリールオキシ基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリール基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の $C_2 - C_{30}$ のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の $C_5 - C_{20}$ のシクロアルキル基、置換または非置換の $C_5 - C_{30}$ のヘテロシクロアルキル基からなる群から選択され、 n は $0.01 \sim 0.99$ の実数である。

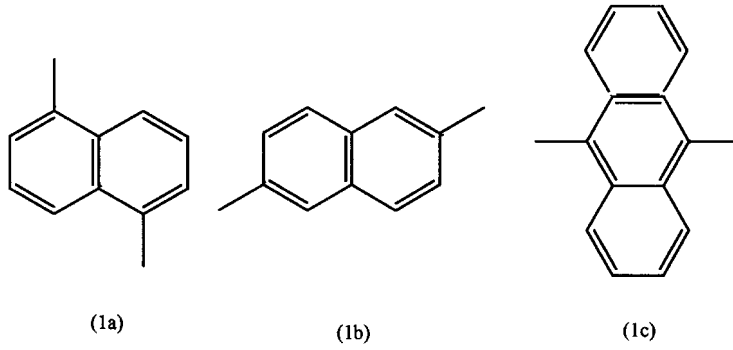
20

【請求項 2】

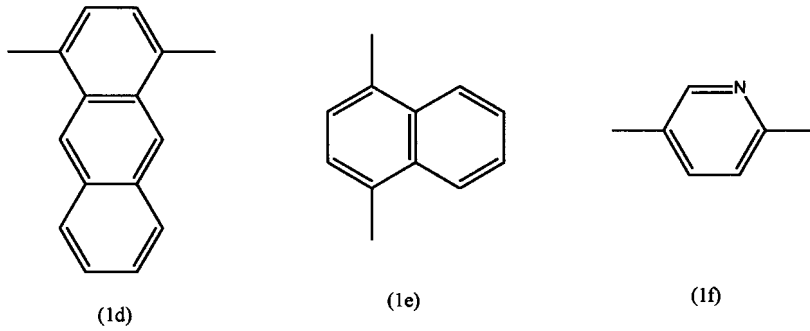
前記化学式 1 のアリレン (Ar) 単位が、下記構造式で表されるグループ (1a) ~ (1m) のうちの 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子：

30

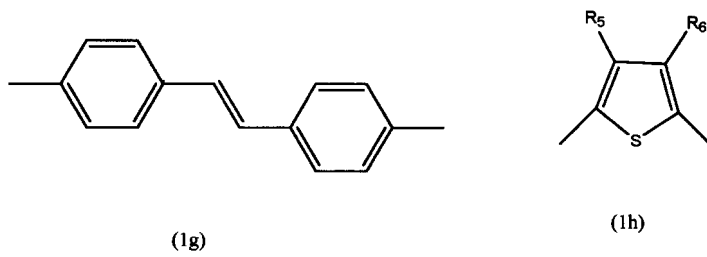
【化 2】



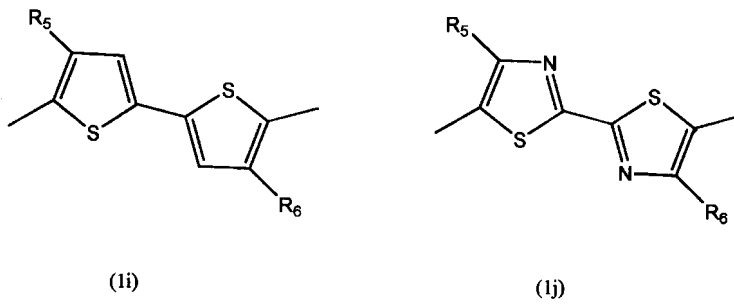
10



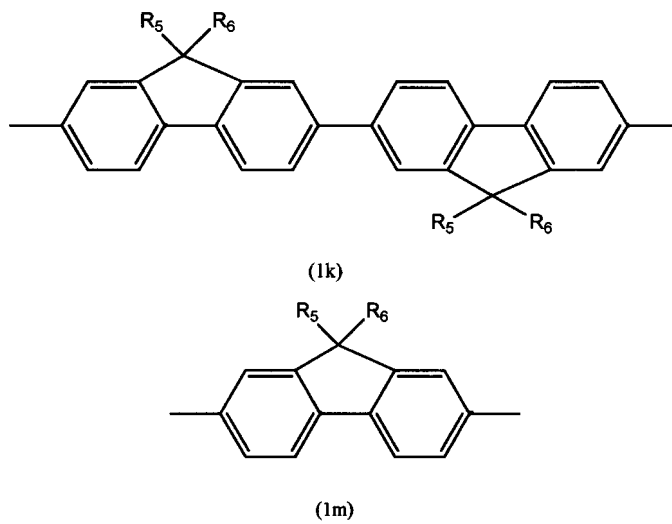
20



30



40

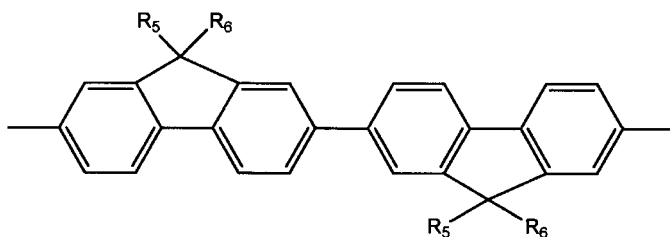


ルキル基、置換または非置換の $C_{1} - C_{12}$ のアルコキシ基及び置換または非置換のアミノ基からなる群から選択される。

【請求項 3】

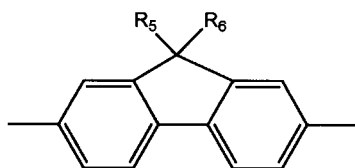
前記化学式 1 で、アリレン (Ar) 単位が下記構造式で表されるグループ (1k) または (1m) であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子。

【化 3】



10

(1k)



20

(1m)

【請求項 4】

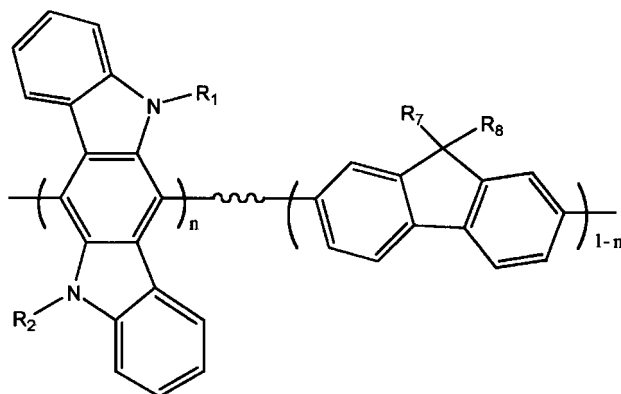
前記高分子の重量平均分子量が 10,000 ~ 200,000 であり、分子量分布が 1.5 ~ 5 であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子。

【請求項 5】

化学式 2 で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子：

【化 4】

[化学式 2]



30

前記式中、 R_1 、 R_2 、 R_7 及び R_8 はいずれも $C_{1} - C_{12}$ のアルキル基であり、 n は 0.01 ~ 0.99 の実数である。

【請求項 6】

1 対の電極間に有機膜を含む有機 EL 素子において、

前記有機膜が請求項 1 に記載の高分子を含むことを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 7】

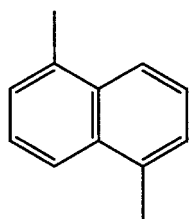
前記有機膜が発光層またはホール輸送層であることを特徴とする請求項 6 の有機 EL 素子。

【請求項 8】

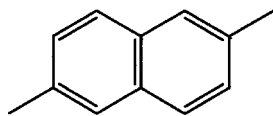
前記化学式 1 のアリレン (Ar) 単位が、下記構造式で表されるグループ (1a) ~ (1m) のうちの 1 つであることを特徴とする請求項 6 に記載の有機 EL 素子：

50

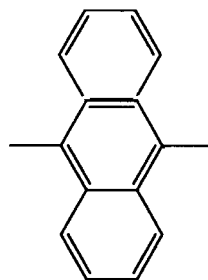
【化 5】



(1a)

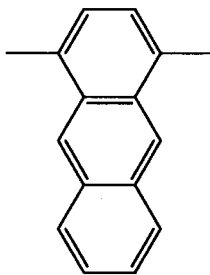


(1b)

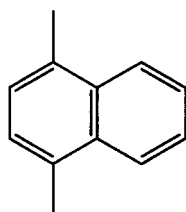


(1c)

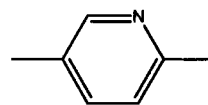
10



(1d)

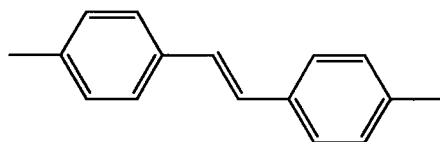


(1e)

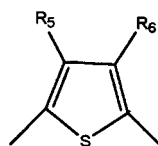


(1f)

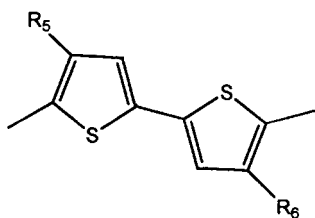
20



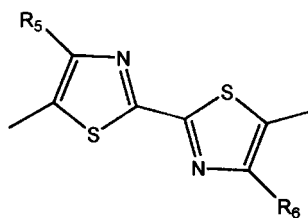
(1g)



(1h)

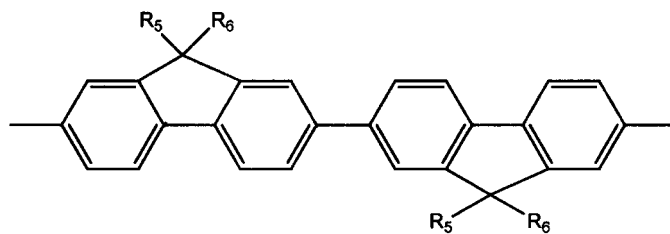


(1i)



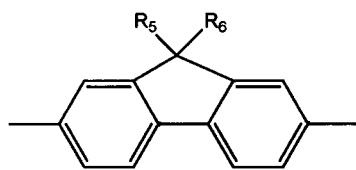
(1j)

30



(1k)

40



(1m)

50

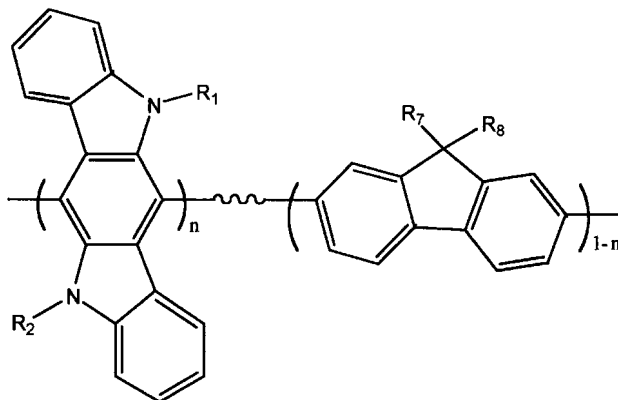
前記式で R_5 及び R_6 は互いに関係なく水素、置換または非置換の C_{1-12} のアルキル基、置換または非置換の C_{1-12} のアルコキシ基及び置換または非置換のアミノ基からなる群から選択される。

【請求項 9】

前記高分子が、化学式 2 で表される高分子であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機 EL 素子：

【化 6】

[化学式 2]



10

前記式中、 R_1 、 R_2 、 R_7 及び R_8 はいずれも C_{1-12} のアルキル基であり、 n は $0.01 \sim 0.99$ の実数である。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、青色発光高分子及びこれを採用した有機電界発光 (EL) 素子に係り、さらに詳細にはポリアリレン高分子の主鎖にインドロカルバゾール単位の含まれた青色発光高分子と、これを採用する、発光効率及び色純度特性が改善された有機 EL 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子は、蛍光性またはリン光性有機化合物の薄膜 (以下、有機膜) に電流を流し、電子とホールとが有機膜で結合して光が発生する現象を利用した能動発光型表示素子であり、軽量であり、部品が簡素であり、製作工程が簡単な構造を有しており、また、高画質に高視野角を確保できる。さらに、動映像を完璧に実現でき、高色純度の実現が可能であり、低消費電力かつ低電圧駆動であり、携帯用電子機器に適した電気的特性を有している。

30

【0003】

有機 EL 素子は有機膜の形成材料によって低分子有機 EL 素子と高分子 EL 素子とに区分される。

【0004】

低分子有機 EL 素子は真空蒸着を通じて有機膜を形成し、発光材料の精製と高純度化とが容易であり、カラー画素を容易に実現できる長所を有している。しかし、実用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しなければならない問題点が残っている。

40

【0005】

一方、高分子有機 EL 素子はスピンコーティングあるいはプリンティング方法で有機膜を簡単に形成でき、その製作過程が簡単で低コストであり、有機膜の機械的特性が優秀であるという長所を有している。

【0006】

しかし、高分子有機 EL 素子の場合にも、色純度低下、高い駆動電圧、低効率などが問題になっており、現在このような問題点を克服するための研究が活発に進行中である。そ

50

の一例として、フルオレン含有高分子を共重合したり（例えば、特許文献1及び非特許文献1参照）、それらをブレンドしたり（例えば、非特許文献2参照）してEL特性を向上させる方案が提案された。しかしながら、さらなる向上が所望されている。

【特許文献1】米国特許第6,169,163号明細書

【非特許文献1】Synthetic Metal, Vol. 106, pp. 115-119, 1999)

【非特許文献2】Applied Physics Letter, Vol. 76, No. 14, p. 1810, 2000

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明の第1及び第2の技術的目的は、前述の問題点を解決するために、電荷移動が容易であって発光特性が改善された化合物を提供すること、および、これを採用することによって色純度及び発光特性の改善された有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

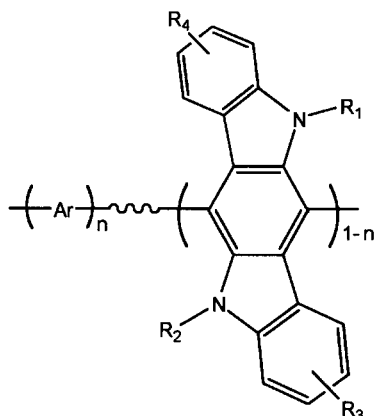
前記第1の目的をなすために本発明では、下記化学式1で表される高分子を提供する。

【0009】

【化1】

[化学式1]

20



30

【0010】

前記式中、Arは置換または非置換のC₆-C₃₀のアリール基及び置換または非置換のC₂-C₃₀のヘテロアリール基からなる群から選択され、R₁、R₂、R₃及びR₄は互いに関係なく水素、置換または非置換のC₁-C₃₀のアルキル基、置換または非置換のC₁-C₃₀のアルコキシ基、置換または非置換のC₆-C₃₀のアリール基、置換または非置換のC₆-C₃₀のアリールアルキル基、置換または非置換のC₆-C₃₀のアリールオキシ基、置換または非置換のC₂-C₃₀のヘテロアリール基、置換または非置換のC₂-C₃₀のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換のC₂-C₃₀のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換のC₅-C₂₀のシクロアルキル基、置換または非置換のC₅-C₃₀のヘテロシクロアルキル基からなる群から選択され、nは0.01~0.99の実数である。

40

【0011】

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EL素子において、前記有機膜が前述の高分子を含むことを特徴とする有機EL素子によって達成される。

【発明の効果】

【0012】

この高分子は電荷移動性と青色発光特性とが優秀である。このような青色発光高分子を利用すれば、従来の青色発光高分子を使用した場合と比べて、発光効率及び色純度特性の

50

改善された有機EL素子を製作できる。なお、本発明の化学式1で表される高分子はパイオ物質の製造時に、中間体としても使用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

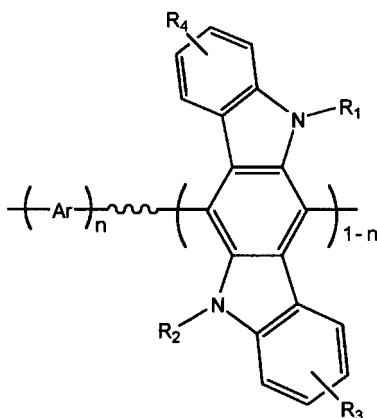
【0013】

本発明の化学式1で表される高分子は、優秀な電荷輸送能力、特にホール輸送能力と青色発光特性とを同時に付与できるインドロカルバゾール単位がポリアリレン主鎖に導入された構造を有している。

【0014】

【化2】

[化学式1]



10

20

【0015】

前記式中、Arは置換または非置換のC₆-C₃₀のアリール基及び置換または非置換のC₂-C₃₀のヘテロアリール基からなる群から選択され、R₁、R₂、R₃及びR₄は互いに関係なく水素、置換または非置換のC₁-C₃₀のアルキル基、置換または非置換のC₁-C₃₀のアルコキシ基、置換または非置換のC₆-C₃₀のアリール基、置換または非置換のC₆-C₃₀のアリールアルキル基、置換または非置換のC₆-C₃₀のアリールオキシ基、置換または非置換のC₅-C₃₀のヘテロアリール基、置換または非置換のC₅-C₃₀のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換のC₅-C₃₀のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換のC₅-C₂₀のシクロアルキル基、置換または非置換のC₅-C₃₀のヘテロシクロアルキル基からなる群から選択され、nは0.01~0.99の実数である。

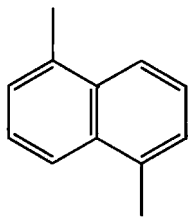
30

【0016】

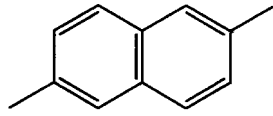
本発明の青色EL高分子の主鎖を構成するアリレン(Ar)単位は下記構造式で表されるグループ(1a)~(1m)のうちの1つであることが望ましい。

【0017】

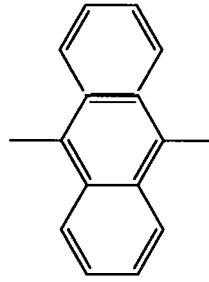
【化 3】



(1a)

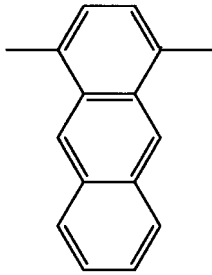


(1b)

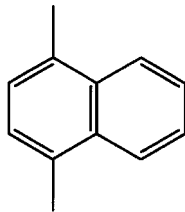


(1c)

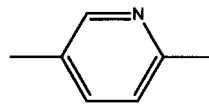
10



(1d)

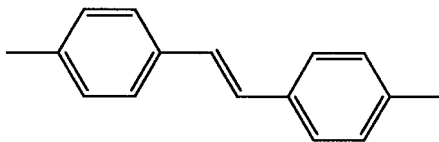


(1e)

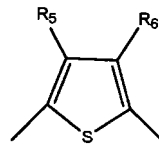


(1f)

20

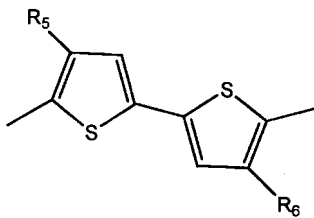


(1g)

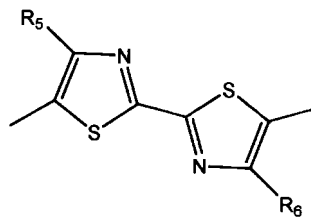


(1h)

30

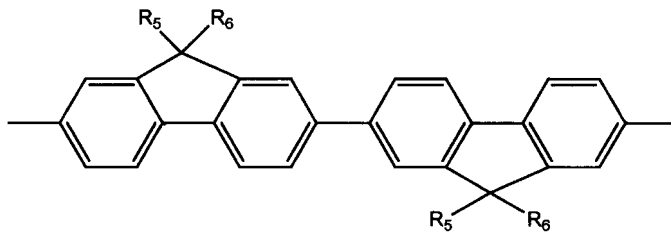


(1i)

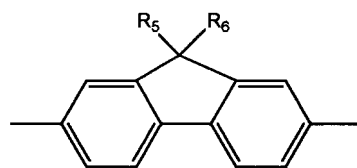


(1j)

40



(1k)



(1m)

前記式で R_5 及び R_6 は互いに関係なく水素、置換または非置換の $C_1 - C_{12}$ のアルキル基、置換または非置換の $C_1 - C_{12}$ のアルコキシ基及び置換または非置換のアミノ基からなる群から選択される。

【0019】

本発明の高分子主鎖を構成するアリレン単位は、特に好ましくは、前記構造式で表されるグループ(1k)または(1m)のようにアリールフルオレン構造を有することがさらに望ましい。その理由は、フルオレン構造は他の芳香族構造に比べて蛍光特性が優秀であるだけでなく、9, 9'位置に可溶化部位にアルキル基を始めとする多様な置換体を容易に導入でき、優秀な化学的柔軟性を実現できるという利点があるためである。

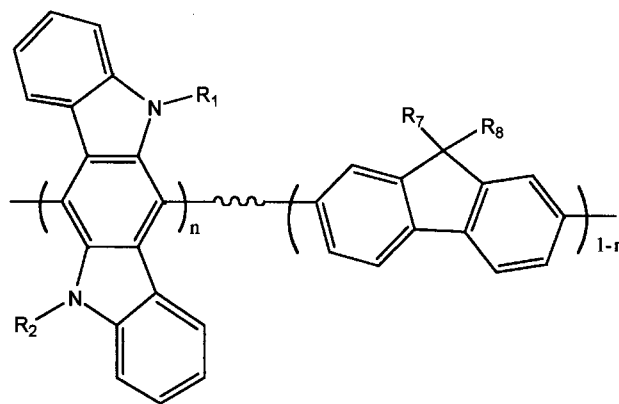
【0020】

前記化学式1で表される化合物の具体的な例として、化学式2で表される高分子が挙げられる。

【0021】

【化4】

[化学式2]



【0022】

前記式中、 R_1 、 R_2 、 R_7 及び R_8 はいずれも $C_1 - C_{12}$ のアルキル基であり、 n は0.01~0.99の実数である。

【0023】

前記化学式2で表される高分子はアリレン単位で9, 9'-ジオクチルフルオレンが導入されており、この合成経路は図1に図示された通りである。

【0024】

発光高分子の重量平均分子量は高分子を利用した薄膜形成特性及び素子の寿命に非常に重要な要因として作用する。このような観点からは、本発明の高分子の重量平均分子量(M_w)は約10,000~200,000であることが望ましい。高分子の重量平均分子量が10,000未満であると、素子製作及び駆動時に薄膜の結晶化が起こる虞がある。一方、重量平均分子量が200,000を超える場合には、一般的にPd(O)またはNi(O)-媒介アリールカップリング反応を利用する一般的な合成条件では実質的に製造し難いだけでなく、有機EL素子の発光特性が低下する虞がある。

【0025】

発光高分子の分子量分布(MWD)はできる限り狭いほどEL特性(特に、素子の寿命)面に有利であると知られている。本発明の高分子の分子量分布は1.5~5の範囲であることが望ましい。

【0026】

本発明で使われる置換基である非置換の $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の具体的な例としては、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、iso-アミル、ヘキシルなどが挙げられ、前記アルキル基のうちの1つ以上の水素原子はハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換または非置換のアミノ基($-NH_2$ 、 $-NH(R)$ 、 $-N(R')(R'')$)、 R' と R'' とは互いに独立して炭

10

20

30

40

50

素数 1 ないし 10 のアルキル基である)、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、 $C_1 - C_{20}$ のアリール基、 $C_1 - C_{20}$ のハロゲン化されたアリール基、 $C_1 - C_{20}$ のアルケニル基、 $C_1 - C_{20}$ のアルキニル基、 $C_1 - C_{20}$ のヘテロアリール基、 $C_6 - C_{20}$ のアルキル基、 $C_6 - C_{20}$ のアリールアルキル基、 $C_6 - C_{20}$ のヘテロアルキル基、または $C_6 - C_{20}$ のヘテロアリールアルキル基に置換されうる。

【0027】

前記本発明の化合物で使われる置換基であるアリール基は 1 つ以上の環を含む炭素数 6 ないし 30 のカルボサイクル芳香族システムを意味し、前記環はペンダント法で共に付着されるかまたは融合されうる。アリール基の具体的な例としては、フェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチルのような芳香族グループが挙げられ、前記アリール基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

10

【0028】

本発明の化合物で使われる置換基であるヘテロアリール基は N、O、P または S のうちから選択された 1、2 または 3 個のヘテロ原子を含む環原子数 5 ~ 30 の芳香族環システムを意味し、前記環はペンダント方法で共に付着されていてもよいし、融合されていてもよい。そして、前記ヘテロアリール基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0029】

本発明の化合物で使われる置換基である非置換の $C_1 - C_{30}$ のアルコキシ基の具体的な例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、iso-アミルオキシ、ヘキシルオキシなどが挙げられ、前記アルコキシ基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

20

【0030】

本発明の化合物で使われる置換基であるアリールアルキル基は、アリール基の水素原子のうち一部が低級アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルのようなラジカルに置換されたことを意味する。例えば、ベンジル、フェニルエチルなどがある。前記アリールアルキル基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアリール基の場合と同じ置換基に置換可能である。

30

【0031】

本発明の化合物で使われるアリールオキシ基の具体的な例として、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、テトラヒドロナフチルオキシ基などがあり、アリールオキシ基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0032】

本発明の化合物で使われるヘテロアリール基は、N、O、P または S のうちから選択された 1、2 または 3 個のヘテロ原子を含む環原子数 5 ~ 30 の環システムを意味する。前記シクロアルキル基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0033】

本発明の化合物で使われるヘテロアリールアルキル基は、ヘテロアリール基の水素原子の一部が低級アルキル基に置換されたものを意味し、ヘテロアリールアルキル基のうちのヘテロアリールについての定義は前述の通りである。前記ヘテロアリールアルキル基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

40

【0034】

本発明の化合物で使われるヘテロアリールオキシ基の具体的な例として、ベンジルオキシ、フェニルエチルオキシ基などがあり、ヘテロアリールオキシ基のうちの 1 つ以上の水素原子は前記 $C_1 - C_{30}$ のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0035】

50

本発明の化合物で使われるシクロアルキル基は炭素原子数5～30の1価モノサイクリックシステムを意味する。前記シクロアルキル基のうち少なくとも1つ以上の水素原子は前記C₁-C₃₀のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0036】

本発明の化合物で使われるヘテロシクロアルキル基はN、O、PまたはSのうちから選択された1、2または3個のヘテロ原子を含む環原子数5～30の環システムの水素原子一部が低級アルキル基に置換されたものを意味する。前記シクロアルキル基のうちの1つ以上の水素原子は前記C₁-C₃₀のアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

【0037】

以下、前述の化学式1の青色発光高分子を採用した有機EL素子と、この製造方法とを述べれば次の通りである。 10

【0038】

図2A～Fは本発明の有機EL素子の望ましい実施形態について、積層構造を概略的に示した図面である。

【0039】

図2Aは、第1電極10の上部に前記化学式1の青色発光高分子を含んだ発光層12が積層され、前記発光層12の上部には第2電極14が形成された積層構造である。

【0040】

図2Bは、第1電極10の上部に前記化学式1の青色発光高分子を含んだ発光層12が積層され、前記発光層12の上部にホールブロッキング層13が積層されており、その上部には第2電極14が形成された積層構造である。 20

【0041】

図2Cの有機EL素子は、第1電極10と発光層12との間に、ホール注入層（または「バッファ層」とも呼ばれる）11が形成されている。

【0042】

図2Dの有機EL素子は、発光層12の上部に、ホールブロッキング層13の代わりに電子輸送層15が形成されたことを除いては、図2Cの場合と同じ積層構造を有する。

【0043】

図2Eの有機EL素子は、化学式1の青色発光高分子を含有する発光層12の上部に、ホールブロッキング層13に加えて電子輸送層15が順次に積層された2層膜を使用することを除いては、図2Cの場合と同じ積層構造を有する。 30

【0044】

図2Fの有機EL素子は、ホール注入層11と発光層12との間にホール輸送層16をさらに形成したことを除いては、図2Eの有機EL素子と同じ構造を有している。この時、ホール輸送層16はホール注入層11から発光層12への不純物浸透を抑制する役割を果たす。

【0045】

前述の図2A-2Eの積層構造を有する有機EL素子は一般的な製作方法によって形成可能であり、その製作方法が特別に限定されることはない。

【0046】

以下、本発明の望ましい一実施例による有機EL素子の製作方法を述べれば次の通りである。 40

【0047】

まず、基板（図示せず）上部にパターンニングされた第1電極10を形成する。ここで、前記基板は一般的な有機EL素子で使われる基板が使用されうるが、透明性、表面平滑性、取扱い容易性及び防水性にすぐれるガラス基板または透明プラスチック基板が望ましい。そして、前記基板の厚さは0.3～1.1mmであることが望ましい。

【0048】

前記第1電極10の形成材料は特別に制限されない。もし第1電極がカソードの場合には、カソードはホール注入が容易な伝導性金属またはその酸化物からなり、具体的な例と 50

してITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide)、Ni、Pt、Au、Irなどが使用されうる。

【0049】

前記第1電極10が形成された基板を洗浄した後で、UV/オゾン処理を実施する。この時、洗浄方法としてはイソプロパノール (IPA)、アセトンなどの有機溶媒を利用する。

【0050】

洗浄された基板の第1電極10の上部にホール注入層11を選択的に形成する。このようにホール注入層11を形成すれば、第1電極10と発光層12との接触抵抗を減少させると同時に、発光層12に対する第1電極10のホール輸送能力が向上し、素子の駆動電圧と寿命特性とが全般的に改善される効果が得られる。このようなホール注入層11の形成材料は、一般的に使われる物質ならばいずれも使用可能であり、具体的な例としてはPEDOT (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)) / PSS (ポリスチレンパラスルホネート)、スターバースト系物質、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などが挙げられる。このような物質を利用し、第1電極10の上部にスピンコーティングした後、これを乾燥してホール注入層11を形成する。ここで、ホール注入層11の厚さは300~2,000であり、さらに望ましくは500~1,100である。もしホール注入層11の厚さが前記範囲を外れる場合には、ホール注入特性が不良となる虞がある。前記乾燥温度は100~250であることが望ましい。

10

20

【0051】

前記ホール注入層11の上部に発光層形成用の組成物を、スピンコーティング法などを利用し、コーティング及び乾燥して発光層12を形成する。ここで、前記発光層形成用の組成物は、化学式1の高分子0.5~2.0質量部と溶媒98.0~99.5質量部とからなる。前記溶媒は発光高分子を溶解させられるものならばいずれも使用可能であり、具体的な例としてトルエン、クロロベンゼンなどが使用されうる。

【0052】

場合によっては、前記発光層形成用の組成物にドーパントをさらに付加してもよい。この時、ドーパントの含量は発光層の形成材料によって可変的であるが、一般的に化学式1の高分子のような発光層の形成材料100質量部を基準として30~80質量部であることが望ましい。もしドーパントの含量が前記範囲を外れれば、EL素子の発光特性が低下する虞がある。前記ドーパントの具体的な例としては、ポリスチレン、ポリスチレン-ブタジエンコポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリ- -メチルスチレン、スチレン-メチルメタクリレートコポリマー、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルスルホネート、ポリスルホネート、ポリアリレート、フッ化ポリイミド、透明フッ素系樹脂、透明アクリル系樹脂、アリールアミン、ペリル系化合物、ピロール系化合物、ヒドラゾン系化合物、カルバゾール系化合物、スチルベン系化合物、スターバースト系化合物、オキサジアゾール系化合物などが挙げられる。前記発光層12の膜厚は発光層形成用の組成物の濃度とスピンコーティング時のスピン速度とを調節することによって100~1,000範囲になるように調節することが望ましく、さら

30

40

【0053】

前記ホール注入層11と発光層12間にはホール輸送層16を形成してもよい。ここで、ホール輸送層形成材料はホール輸送性を満足する材料ならばいずれも使用可能であり、具体的な例としては、ポリトリフェニルアミンなどを使用できる。そして、ホール輸送層16の厚さは100~1,000であることが望ましい。

【0054】

前記発光層12の上部には蒸着またはスピンコーティング方法を利用してホールプロッ

50

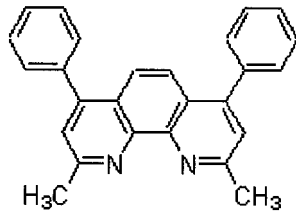
キング層 1 3 及び / または電子輸送層 1 5 を形成する。ここで、ホールプロッキング層 1 3 は発光物質より形成されるエキシトンが電子輸送層 1 5 に移動することを防ぐ役割や、ホールが電子輸送層 1 5 に移動することを防ぐ役割を果たす。

【 0 0 5 5 】

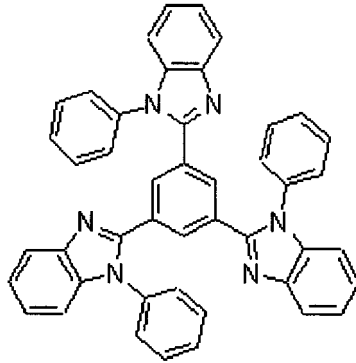
前記ホールプロッキング層 1 3 の形成材料としては、LiF または MgF_2 、フェナンスロリン系化合物（例：UDC 社製の BCP）、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物（例：PBD）、アルミニウム錯物（UDC 社）、下記構造式の BA1q などが使用されうる。

【 0 0 5 6 】

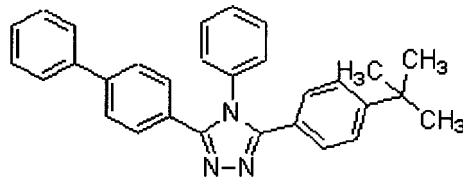
【化5】



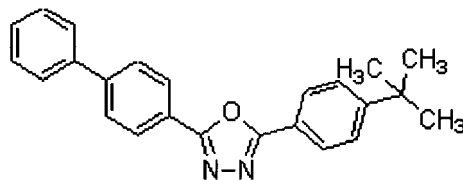
フェナンスロリン含有有機化合物



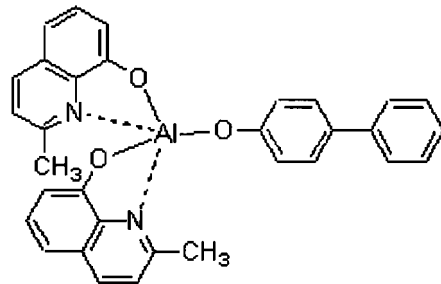
イミダゾール含有有機化合物



トリアゾール含有有機化合物



オキサジアゾール含有有機化合物



BA1q

【0057】

前記電子輸送層15の形成材料としては、オキサゾール系化合物、イソチアゾール系化合物、トリアゾール系化合物、イソチアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、ペリレン系化合物、アルミニウム錯物(例: Alq_3 (トリス(8-キノリノラート)-アルミニウム)、BA1q、SA1q、 $Almq_3$ 、ガリウム錯物(例: $Gaq'2OPiv$ 、 $Gaq'2OAc$ 、 $2(Gaq'2)$)が使用されうる。

【0058】

10

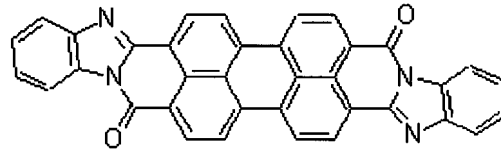
20

30

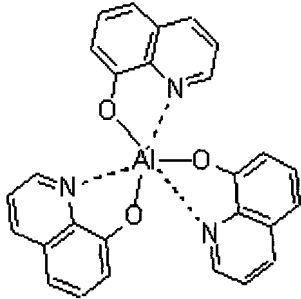
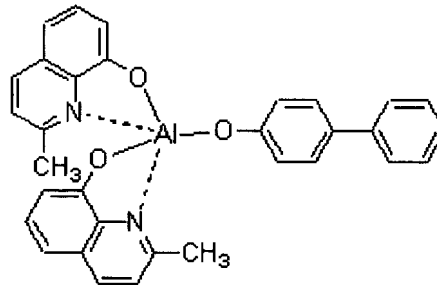
40

50

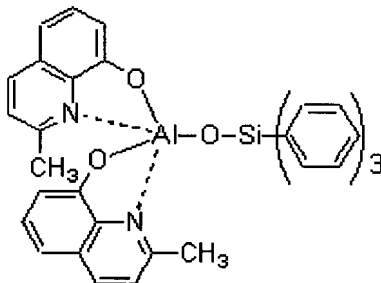
【化6】



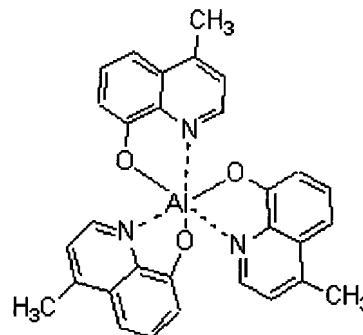
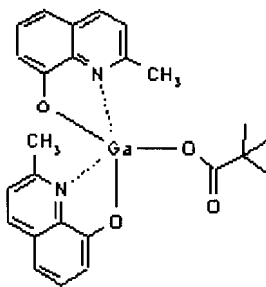
ペリレン系化合物

Alq₃

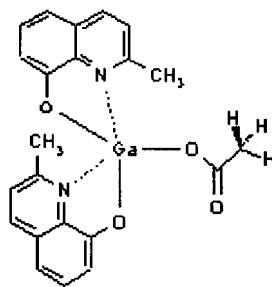
BA1q



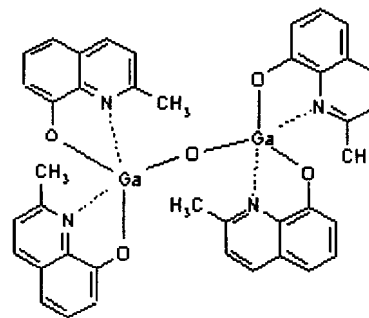
SA1q

Almq₃

Gaq' 2OPiv



Gaq' 2OAc



2(Gaq' 2)

【0059】

前記ホールブロッキング層13の厚さは100～1,000であり、前記電子輸送層15の厚さは100～1,000であることが望ましい。もし前記ホールブロッキング層13の厚さと電子輸送層15の厚さが前記範囲を外れる場合には、電子輸送能力やホールブロッキング能力面で問題が生じる虞がある。

【0060】

次に、前記結果物に第2電極14を形成し、前記結果物を封止して有機EL素子を完成する。

【0061】

前記第2電極14の形成材料は特別に制限されず、仕事関数が小さい金属、すなわちLi、Ca、Ca/Al、LiF/Ca、LiF/Al、Al、Mg、Mg合金を利用してこれを蒸着して形成する。前記第2電極14の厚さは50～3,000であることが望

10

20

30

50

ましい。

【0062】

本発明による化学式1の高分子は前記有機EL素子製作時に発光層の形成材料に使われているが、その化学的特性上、ホール輸送層の形成材料にも利用可能である。また、前記高分子はバイオ物質の製造時に中間体としても使用可能である。

【実施例】

【0063】

以下、本発明を、下記実施例を用いて説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。なお、合成経路は、図1に示した。

【0064】

<合成例1：インドロカルバゾール単量体の合成>

1) 化合物(C)の製造

シクロ-1,4-ジオン(A)30g(267.5mmol)を2Lフラスコに入れ、アセト酸900mlを加えた。前記混合物にフェニルヒドラジン(B)2.2当量57.9ml(588.6mmol)を徐々に滴加して反応混合物をTLCで観察し、シクロ-1,4-ジオンが全て消えたことを確認した後、5℃まで冷却した。冷却後、濃硫酸10当量142ml(2.6754mol)を徐々に滴加し、全て滴加した後、反応混合物の温度を80℃まで上昇させて1時間反応させた。

【0065】

反応が完了した後、反応混合物を常温に冷却させてエタノール300mlと蒸留水150mlとを入れて1時間の間さらに攪拌した。前記過程によって得られた固体収得物をエタノールで再結晶し、化合物(C)25.96gを黄色結晶状に得た(収率:38%)。この時、化合物(C)の構造は¹H-NMRを通じて確認した。

【0066】

2) 化合物(D)の製造

2Lフラスコに化合物(C)22.8g(89mmol)、N-メチルピロリジノン約1.2Lを付加した後で、反応混合物の温度を30℃まで上げた。次に、前記反応混合物にN-プロモスクシンイミド(NBS)33.3g(186.8mmol)を徐々に滴加し、これを2時間程度攪拌した。

【0067】

反応が完了した後、反応混合物に蒸留水4Lを付加して沈殿物を形成させ、これを濾過して黄色固体を得た。

【0068】

前記黄色固体をエチルアセテート1.5Lに溶かした後、硫酸マグネシウムとチャーコールで処理した後、セライトを利用して濾過した。濾液を減圧蒸留して溶媒を除去し、メチレンクロライド200mlを利用して濾過した後、化合物(D)15.5gを黄色固体状態で得た(収率:42%)。

【0069】

3) 化合物(E)の製造

化合物(D)10g(24.1mmol)、炭酸カルシウム3.25g(57.84mmol)及びプロモオクタン11.17g(57.84mmol、1.2Eqiv.)をジメチルホルムアミド150mlに溶解させた後、150℃に上げ、この温度で約16時間還流させた。

【0070】

前記反応が完了した後、前記反応混合物を常温に冷却した。このように冷却された反応混合物を、蒸留水300mlに滴加させてクロロホルムを抽出した後、蒸留水300mlで洗浄した。抽出でクロロホルム層を集めた後、これを硫酸マグネシウムを利用して乾燥した。次に、前記結果物を濾過及び濃縮した後、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィ(溶離液:n-ヘキサン)で分離して化合物(E)12.77g(20mmol)を黄色固体状態で収得した(収率:82.9%)。ここで、化合物(E)の構造は¹H-NM

10

20

30

40

50

Rを通じて確認した。前記化合物(E)の¹H-NMRスペクトルは図3に示された通りである。

【0071】

¹H-NMR(300MHz、CDCl₃): 0.98(s, 6H)、1.36(m, 20H)、1.91(s, 4H)、4.80(s, 4H)、6.92-9.15(m, 8H)

【0072】

<合成例2: 9, 9'-ジオクチル-2, 7-ジブromoフルオレン(化合物(F))の合成>

2, 7-ジブromoフルオレン25g(77mmol)とオクチルブロマイド36g(185mmol)をトルエン100mlに溶解させ、ここにTBAB(テトラブチルアンモニウムブロマイド)1.25g(3.85mmol)を添加した。前記混合物にNaOH31g(770mmol)を水50mlに溶解させた水酸化ナトリウム水溶液を添加した後、これを2日間還流させた。

【0073】

前記反応が完結した後、反応混合物を混合溶媒(水:CHCl₃=2:1体積比)で抽出した後、これから収得された有機層を、硫酸マグネシウム(MgSO₄)を利用して乾燥及び濃縮させた。前記結果物をシリカゲルコラムクロマトグラフィ(溶離液:n-ヘキサン)を利用して分離した。シリカゲルコラムクロマトグラフィを通じて得た溶出液を減圧蒸留させ、未反応オクチルブロマイドを除去して化合物(F)40gを収得した(収率:95%)。この時、化合物(F)の構造は¹H-NMRを通じて確認した。

【0074】

¹H-NMR(300MHz、CDCl₃): 0.65(broad s, 4H)、0.87(m, 6H)、1.21(m, 20H)、1.93(m, 4H)、7.48(m, 4H)、7.54(m, 2H)

【0075】

<合成例3: ポリ(ジオクチルフルオレン-コ-インドロカルバゾール)(90:10MOL比)[以下、「PFIC9」で表示]の合成>

フラスコ内部を数回真空化及び窒素還流させて水分を完全に除去し、ビス1, 5-シクロオクタジエンニッケル(Ni(COD))880mg(3.2mmol)とバイピリダール(bipyridal)500mg(3.2mmol)をグローブボックス内に投入し、再び数回フラスコ内部を真空化及び窒素還流させた。次に、窒素ガス雰囲気下で無水ジメチルホルムアミド(DMF)10mlと1, 5-シクロオクタジエン(COD)346mg(3.2mmol)及び無水トルエン10mlを添加した。前記反応混合物を80で30分間攪拌させた後、前記合成例1から得た化合物(E)102mg(0.16mmol)と前記合成例2から収得した化合物(F)790mg(1.44mmol)とをトルエン10mlに希釈した溶液を添加した。その後、前記反応混合物にトルエン10mlを添加しつつフラスコ器壁についている物質を全て洗った後、これを80で4日間攪拌させた。4日経過後、ブromoペンタフルオロベンゼン1mlを添加して80で一日ほどさらに攪拌させた。

【0076】

前述の攪拌が完了した後、前記反応液の温度を60に下げた後、混合溶媒(HCl:アセトン:メタノール=1:1:2体積比)に注いで沈殿物を形成させた。このように形成された沈殿物をクロロホルムに溶解させた後、メタノールを付加して沈殿物を再び形成させて下記化学式3で表されるポリ(ジオクチルフルオレン-コ-インドロカルバゾール)490mg(収率:75%)を収得した(図1参照)。

【0077】

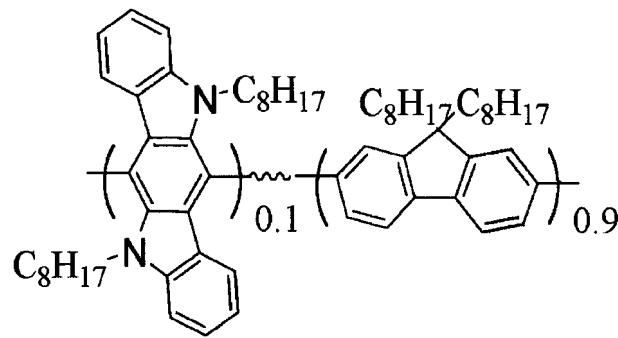
10

20

30

40

【化 7】
[化学式 3]



10

【0078】

前記ポリ(ジオクチルフルオレン-コ-インドロカルバゾール)をゲル透過クロマトグラフィ(GPC)で分析した結果、重量平均分子量(Mw)は約140,000であり、分子量分布(MWD)は約2.71であった。

【0079】

前記ポリ(ジオクチルフルオレン-コ-インドロカルバゾール)の¹H-NMRスペクトルは図4に示された通りである。

【0080】

<比較合成例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)880mg(3.2mmol)とパイピリダル500mg(3.2mmol)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。次に、窒素気流下で無水DMF 10mlとCOD 346mg(3.2mmol)及び無水トルエン10mlを添加した。前記反応混合物を80℃で30分間攪拌した後、前記合成例2から収得した化合物(F)、すなわち9,9'-ジオクチル-2,7-ジブROMOフルオレン1.03g(1.28mmol)をトルエン10mlに希釈して添加した。その後、器壁についている物質をいずれも洗いつつトルエン10mlを添加した後、80℃で4日間攪拌した。4日経過後、プロモペンタフルオロベンゼン1mlを添加して80℃で一日ほど攪拌させた。

20

30

【0081】

攪拌が完了した後で反応混合物温度を60℃に調節し、これを混合溶媒(HCl:アセトン:メタノール=1:1:2体積比)に注いで12時間以上攪拌して沈殿物を形成させた。前記沈殿物を重力フィルタを実施して回収した後で、少量のクロロホルムに溶解させた。次に、ここにメタノールを付加して沈殿物を再び形成させ、ポリ(9,9'-ジオクチル-2,7-フルオレン)を450mg(収率:60%)収得した。

【0082】

前記高分子をゲル透過クロマトグラフィ(GPC)で分析した結果、重量平均分子量(Mw)は100,000であり、分子量分布(MWD)は2.64であった。

40

【0083】

<実施例1:有機EL素子の製作>

ITOがコーティングされた透明電極基板をきれいに洗浄した後、ITOを感光性樹脂とエッチング剤を利用してパターンニングしてITO電極パターンを形成し、これを再びきれいに洗浄した。このように洗浄された結果物上にPEDOT(Batronic P4083(Bayer社))を約500nmの厚さにコーティングした後、180℃で約1時間ベーキングしてホール注入層を形成した。

【0084】

前記ホール注入層の上部に、前記合成例3において製造されたポリ(ジオクチルフルオレン-コ-インドロカルバゾール)0.015gをトルエン1gに溶解して得た発光層形

50

成用の組成物を、前記ホール注入層上部にスピンコーティングし、90 で2時間ベーキング処理した後、真空オープン内で溶媒を完全に除去して厚さ800 の高分子発光層を形成した。この時、前記発光層形成用の組成物は、スピンコーティングする以前に0.2 mmフィルタで濾過された。次に、前記高分子発光層の上部に真空蒸着器を利用して真空度を 4×10^{-6} torr以下に保持しつつCaとAlとを順次に蒸着し、図2Aに図示された通り有機EL素子を完成した。前記CaとAlとを順次に蒸着する過程で、膜厚及び膜の成長速度はクリスタルセンサを利用して調節し、前記有機EL素子の発光面積は 4 mm^2 であった。

【0085】

<比較例1：有機EL素子の製作>

前記発光層形成用の組成物製造時、前記合成例3によって製造されたポリ(ジオクチルフルオレン-コ-インドロカルバゾール)の代わりに前記比較合成例1によって製造されたポリ(9,9'-ジオクチル-2,7-フルオレン)を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して有機EL素子を製作した。

【0086】

前記実施例1及び比較例1によって製作になった有機EL素子のEL特性を評価した。その評価結果を、下記表1に示す。EL特性評価時には、駆動電圧として、直流電圧の順方向バイアス電圧を使用した。

【0087】

【表1】

	実施例1 (PFIC 9)	比較例1
CIE (x, y) @100 cd/m ²	(0.156, 0.159)	(0.17, 0.23)
最大輝度	2300 cd/m ²	2300 cd/m ²
最大効率	0.37 cd/A	0.25 cd/A
駆動電圧	3.4 V	3.4 V

【0088】

前記表1から分かるように、実施例1の有機EL素子は比較例1の場合と比較して最大輝度及び駆動電圧は同一であるが、最大効率と色純度特性とが改善されている。

【0089】

前記実施例1及び比較例1によって製作された有機EL素子の電圧-電流密度関係及び電流密度-輝度関係を調べた。その結果を、図5A及び図5B及び図6に図示する。

【0090】

図5A, B及び図6に示されるように、実施例1及び比較例1の有機EL素子はいずれも典型的な整流ダイオード特性を示した。特に、実施例1の高分子が導入された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持するすぐれた安定性を示した。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明による色発光高分子及びこれを採用した有機EL素子は、動映像を完璧に実現でき、高色純度の実現が可能であり、低消費電力、低電圧駆動である。このため、携帯用電子機器に効果的に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】本発明の合成例1~3における、インドロカルバゾール単量体及びこれを利用し

10

20

30

40

50

たポリ（ジオクチルフルオレン - コ - インドロカルバゾール）の合成過程を図示した概略図である。

【図 2】本発明の有機 EL 素子の望ましい実施形態について、積層構造を概略的に示した図面である。

【図 3】本発明の合成例 1 で得られた化合物（E）の ^1H -NMR スペクトルである。

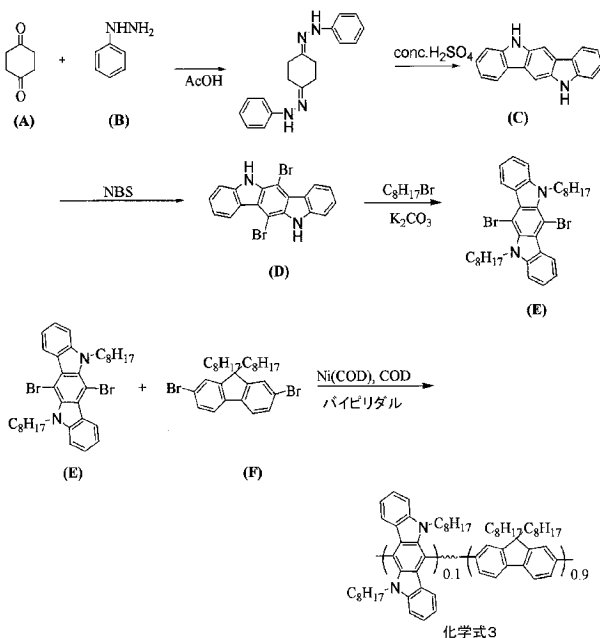
【図 4】本発明の合成例 3 で得られたポリ（ジオクチルフルオレン - コ - インドロカルバゾール）の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 5】A は本発明の実施例 1 によって製作された有機 EL 素子における電圧 - 電流密度関係を示したグラフであり、B は本発明の実施例 1 によって製作された有機 EL 素子における電流密度 - 輝度関係を示したグラフである。

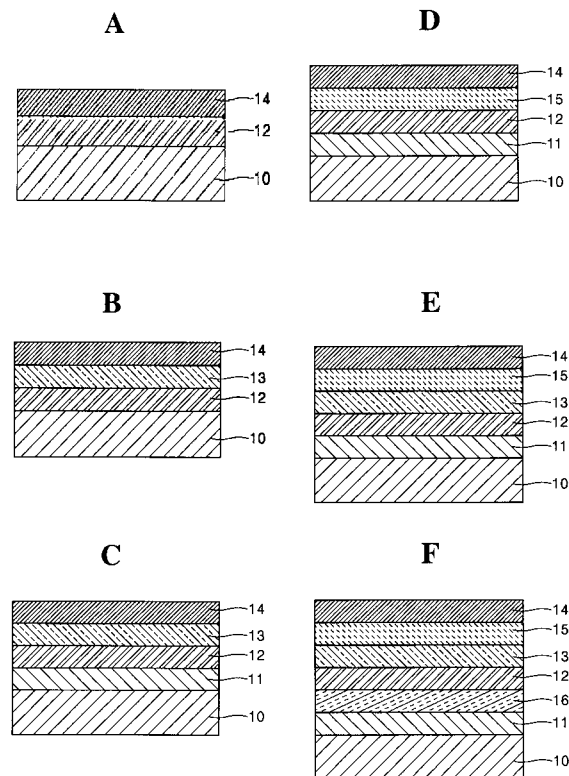
【図 6】本発明の実施例 1 で製作された有機 EL 素子における輝度 - 効率関係を示したグラフである。

10

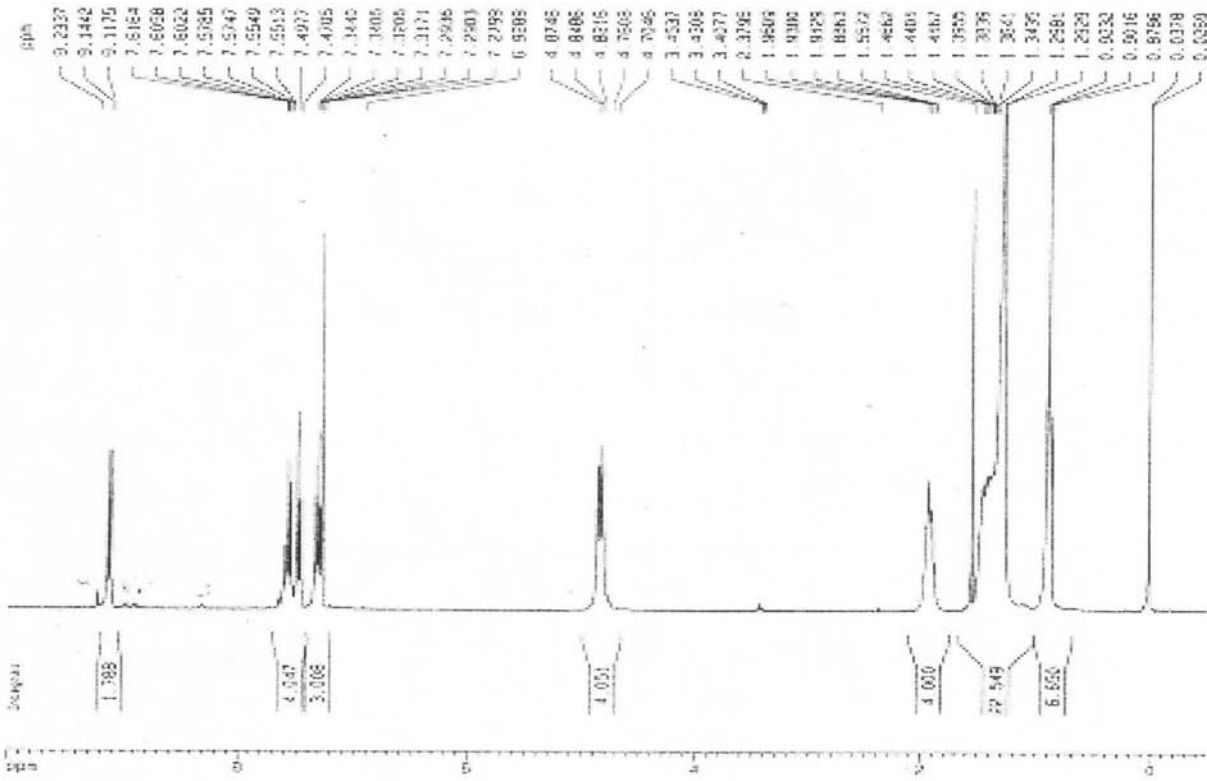
【図 1】



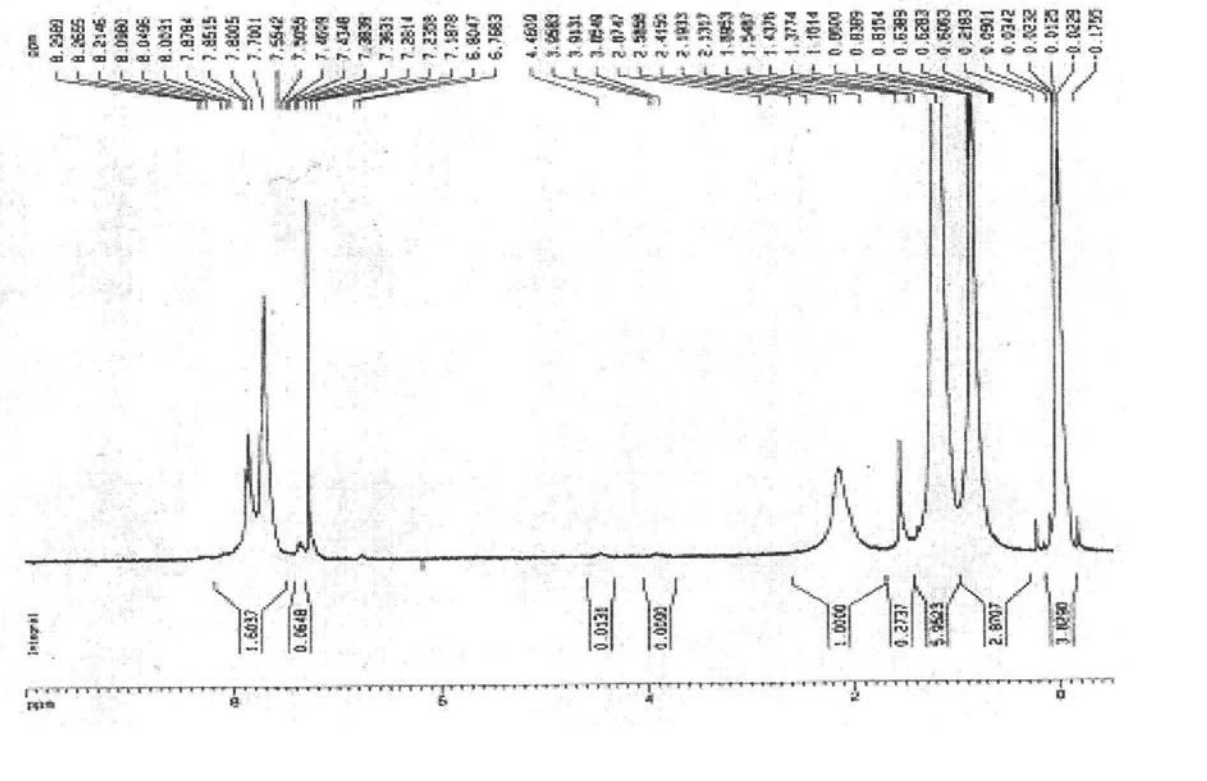
【図 2】



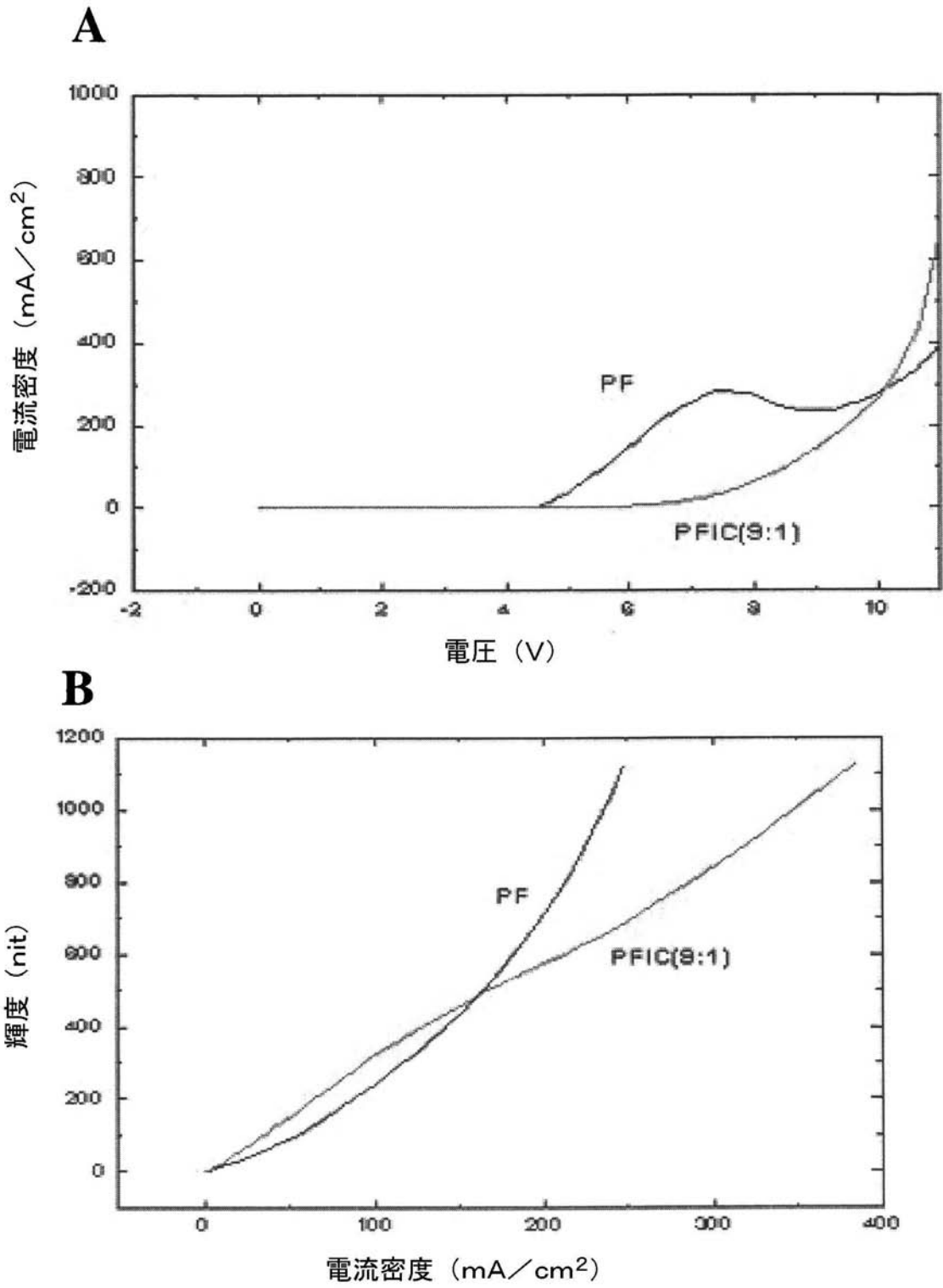
【 図 3 】



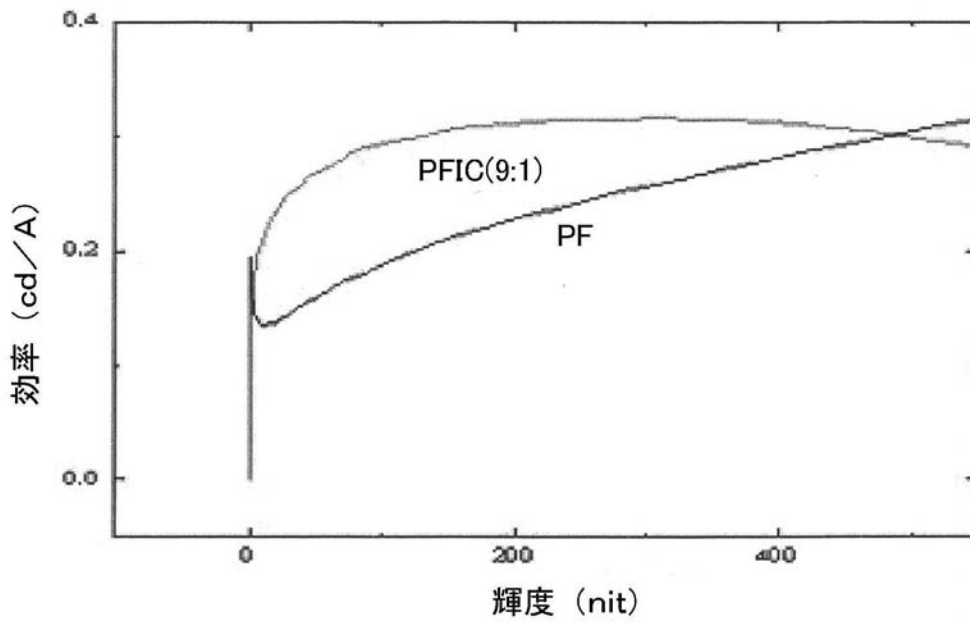
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(74)代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

(72)発明者 孫 炳 熙

大韓民国京畿道竜仁市器興邑書川里700番地 エスケーパー106棟1501号

(72)発明者 朴 商 勳

大韓民国京畿道城南市盆唐区二梅洞133番地 アルムマウル斗山アパート423棟702号

(72)発明者 李 垂 炯

大韓民国京畿道水原市霊通区霊通洞955-1番地 鳳谷マウル住公1団地アパート149棟1102号

(72)発明者 宋 寅 成

大韓民国京畿道竜仁市竹田1洞1117番地 4次現代ホームタウン104棟704号

(72)発明者 孫 準 模

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

(72)発明者 白 雲 仲

大韓民国大田広域市儒城区田民洞173-10番地

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB03 FA01

4J032 BA02 BA12 BA15 BA20 BB04 BB05 BB09 CA12 CA28 CB04

CB12 CB13 CG03

【要約の続き】

ールアルキル基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールアルキル基、ヘテロアリールオキシ基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基からなる群から選択され、nは0.01~0.99の実数である。各官能基は、置換されていてもよい。

【選択図】なし

专利名称(译)	蓝色发光聚合物和使用它的有机EL器件		
公开(公告)号	JP2004204234A	公开(公告)日	2004-07-22
申请号	JP2003427007	申请日	2003-12-24
[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	孫炳熙 朴商勳 李垂炯 宋寅成 孫準模 白雲仲		
发明人	孫炳熙 朴商勳 李垂炯 宋寅成 孫準模 白雲仲		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C08G73/06 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0039 C08G61/124 C08G73/0672 C09K11/06 C09K2211/1466 C09K2211/1483 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L51/5048 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/12 C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA02 4J032/BA12 4J032/BA15 4J032/BA20 4J032/BB04 4J032/BB05 4J032/BB09 4J032/CA12 4J032/CA28 4J032/CB04 4J032/CB12 4J032/CB13 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/DD60 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF18		
代理人(译)	野上淳 宇谷 胜幸 藤井敏文		
优先权	1020020083186 2002-12-24 KR		
其他公开文献	JP4019042B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种蓝色发光聚合物，该聚合物具有在聚亚芳基主链中引入的吡啶并咪唑单元，以及使用该聚合物的有机EL器件。由以下化学式1表示的聚合物。在上式中，Ar选自芳基和杂芳基，R1，R2，R3和R4为氢，烷基，烷氧基，彼此独立，它选自芳基，芳基烷基，芳氧基，杂芳基，杂芳基烷基，杂芳氧基，环烷基和杂环烷基，并且n为0.01至0.99的实数。每个官能团可以被取代。[选择图]无

