

(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2005-171258

(P2005-171258A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

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

C08G 61/00

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C08G 61/00

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 11 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2004-357449 (P2004-357449)  
 (22) 出願日 平成16年12月9日(2004.12.9)  
 (31) 優先権主張番号 2003-089077  
 (32) 優先日 平成15年12月9日(2003.12.9)  
 (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  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

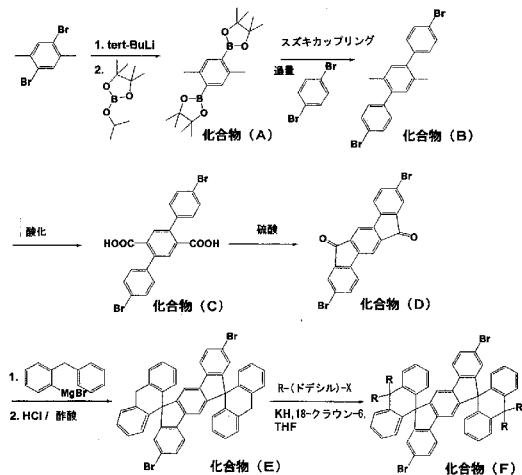
(54) 【発明の名称】 発光高分子及びそれを利用した有機電界発光ディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 発光高分子及びそれを利用した有機電界発光ディスプレイを提供する。

【解決手段】 スピロアントラセン構造を持つインデノフルオレン反復単位を含むスピロフルオレンタイプの青色発光高分子及び、それを利用した有機電界発光ディスプレイ。これにより、輝度及び効率特性が改善される。

【選択図】 図1



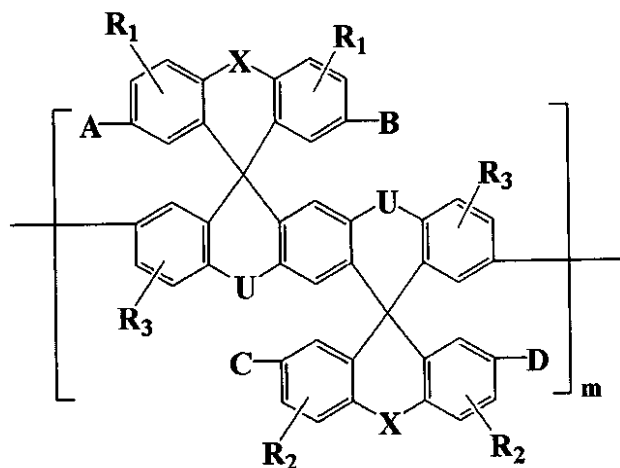
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記化学式 1 :

## 【化 1】

<化学式 1 >



10

[式中、X及びUは互いに独立して単一結合を意味するか、または - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - Si ( R ' ) ( R " ) - 、 - N ( R ' ) - 、 - C ( R ' ) ( R " ) - であり、但し、X及びUが同時に単一結合である場合は除外され、

20

A、B、C、Dは互いに独立して水素、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルキレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のアルケニレン基、置換または非置換の炭素数 3 - 20 の環状アルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のヘテロアリーレン基よりなる群から選択され、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は互いに独立して一置換または多置換の官能基であって、水素、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 3 - 20 の環状アルキル基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリールアルキル基、

30

置換または非置換の炭素数 2 - 30 のヘテロアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、- N ( R ' ) ( R " ) よりなる群から選択され、

R'及びR"は互いに独立して水素、炭素数 1 - 30 のアルキル基、炭素数 6 - 30 のアリール基、炭素数 2 - 30 のヘテロアリール基、または炭素数 3 - 20 の環状アルキル基を示し、

mは重合度であって、5ないし1,000の実数である]

で表示される発光高分子。

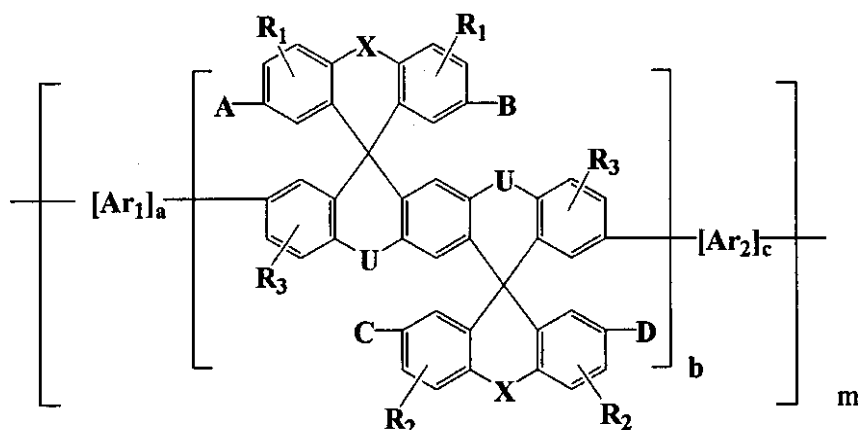
## 【請求項 2】

A r<sub>1</sub> 反復単位と A r<sub>2</sub> 反復単位のうち選択された一つ以上をさらに含んで下記化学式 2 :

40

## 【化 2】

&lt;化学式 2&gt;



10

[式中、X及びUは互いに独立して単一結合を意味するか、または - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - Si ( R ' ) ( R '' ) - 、 - N ( R ' ) - 、 - C ( R ' ) ( R '' ) - であり、但し、X及びUが同時に単一結合である場合は除外され、

A、B、C、Dは互いに独立して水素、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルキレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のアルケニレン基、置換または非置換の炭素数 3 - 20 の環状アルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のヘテロアリーレン基よりなる群から選択され、

20

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は互いに独立して一置換または多置換の官能基であって、水素、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 3 - 20 の環状アルキル基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のヘテロアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、- N ( R ' ) ( R '' ) よりなる群から選択され、

R'及びR''は互いに独立して水素、炭素数 1 - 30 のアルキル基、炭素数 6 - 30 のアリール基、炭素数 2 - 30 のヘテロアリール基、または炭素数 3 - 20 の環状アルキル基を表し、

30

Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は互いに独立して置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルキレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のアルケニレン基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリーレン基及び置換または非置換の炭素数 2 - 30 のヘテロアリーレン基よりなる群から選択され、

mは重合度であって、5ないし1,000の実数であり、

aは0ないし20モル%であり、bは60ないし99モル%であり、cは0ないし20モル%であり、a及びcが同時に0である場合は除外される]

で表示される請求項1に記載の発光高分子。

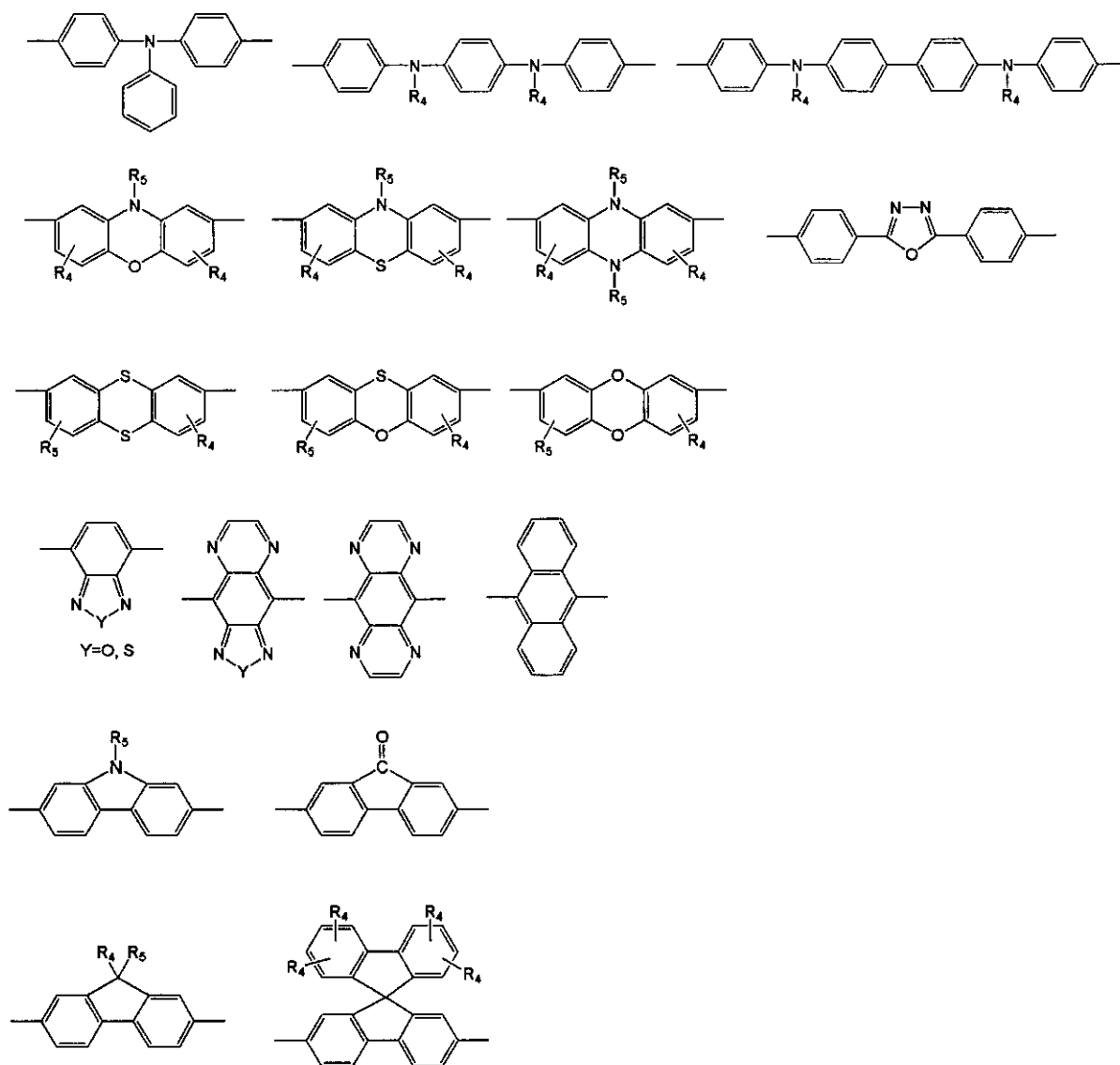
40

## 【請求項 3】

前記 Ar<sub>1</sub> 反復単位及び Ar<sub>2</sub> 反復単位が互いに独立して下記化学式 3 :

## 【化 3】

## &lt;化学式 3&gt;



10

20

30

[式中、 $R_4$  及び  $R_5$  は互いに独立して水素、炭素数 1 - 30 のアルキル基、炭素数 1 - 30 のアルコキシ基、炭素数 6 - 30 のアリール基、 $-N(R')(R'')$  よりなる群から選択され、前記  $R'$  及び  $R''$  は互いに独立して水素、炭素数 1 - 12 のアルキル基または炭素数 6 - 14 のアリール基である]

で表示される群から選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の発光高分子。

## 【請求項 4】

前記化学式 1 で表示される高分子の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 1 万ないし 20 万であり、分子量分布 ( $MWD$ ) が 1.5 ないし 5 であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光高分子。

## 【請求項 5】

前記化学式 2 で表示される高分子の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 1 万ないし 20 万であり、分子量分布 ( $MWD$ ) が 1.5 ないし 5 であることを特徴とする請求項 2 に記載の発光高分子。

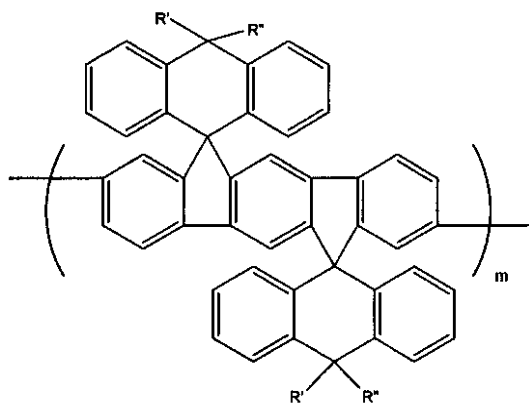
## 【請求項 6】

前記化合物が下記化学式 6 :

40

## 【化 4】

&lt;化学式 6 &gt;



10

[式中、R' 及び R'' は互いに独立して炭素数 1 ないし 20 のアルキル基であり、m は 5 ないし 1,000 の実数である]

で表示される高分子であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光高分子。

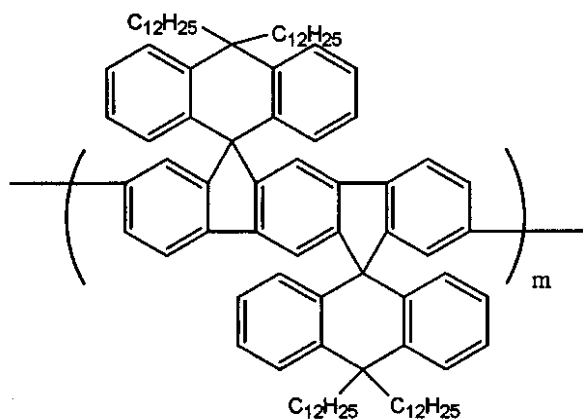
## 【請求項 7】

第 6 項において、前記化合物が下記化学式 4 :

20

## 【化 5】

&lt;化学式 4 &gt;



30

[式中、m は 5 ないし 1,000 の実数である]

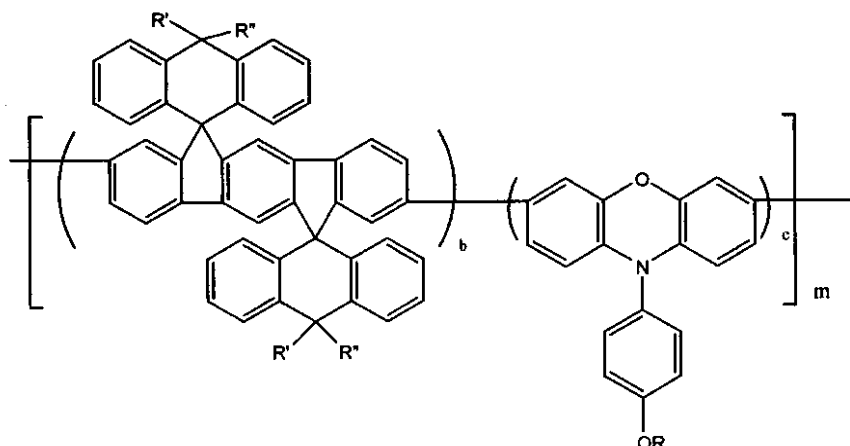
で表示される高分子であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光高分子。

## 【請求項 8】

前記化合物が下記化学式 7 :

## 【化 6】

&lt;化学式 7&gt;



10

[式中、R、R' 及び R'' は互いに独立して炭素数 1 ないし 20 のアルキル基であり、m は 5 ないし 1,000 の実数であり、b は 80 ないし 99 モル%であり、c は 1 ないし 20 モル%である]

で表示される化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の発光高分子。

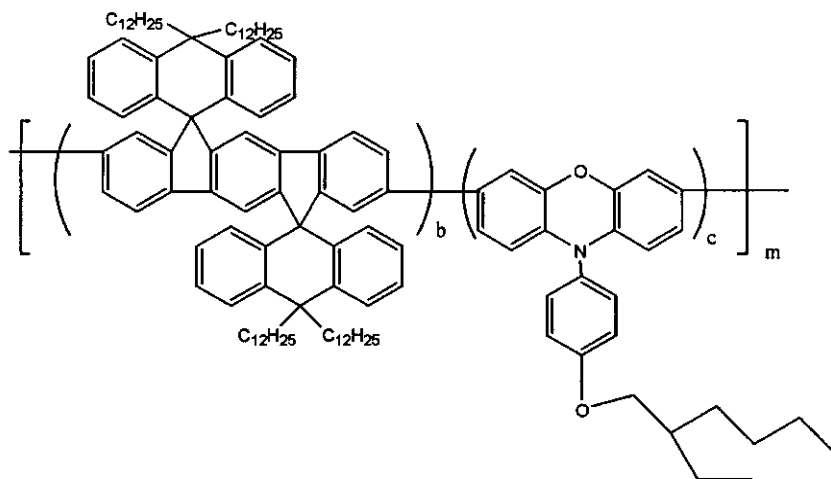
20

## 【請求項 9】

前記化合物が下記化学式 5 :

## 【化 7】

&lt;化学式 5&gt;



30

[式中、m は 5 ないし 1,000 の実数であり、b は 80 ないし 99 モル%であり、c は 1 ないし 20 のモル%である]

40

で表示される高分子であることを特徴とする請求項 8 に記載の発光高分子。

## 【請求項 10】

一対の電極間に有機膜を含む有機電界発光ディスプレイにおいて、

前記有機膜が請求項 1 ないし 9 のうちいずれか 1 項に記載の発光高分子を含むことを特徴とする有機電界発光ディスプレイ。

## 【請求項 11】

前記有機膜が発光層であることを特徴とする請求項 10 に記載の有機電界発光ディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は発光高分子及びそれを利用した有機電界発光 (Electroluminescence: 以下、EL) ディスプレイに関するものであり、さらに詳細には、青色発光高分子及びそれを利用して輝度及び効率特性が向上した有機ELディスプレイに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機ELディスプレイは、有機膜形成材料の特性と製作工程面で、低分子を利用したディスプレイと高分子を利用したディスプレイとに大別できる。低分子を利用したディスプレイの製造時には真空蒸着を通じて薄膜を形成し、発光材料の精製及び高純度化が容易でカラー画素を容易に具現できる長所があるが、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及び色純度の向上など解決せねばならない問題点が相変らず残っている。

10

## 【0003】

一方、高分子を利用したELディスプレイについての研究は、  
 - 共役高分子であるポリ(1,4-フェニレンビニレン)(PPV)に電気を加えた時に光が発光するという事実が報告された以後、活発な研究が進んでいる。  
 - 共役高分子は単一結合(あるいは結合)と二重結合(あるいは結合)とが交互に存在する化学構造を有し、偏在化されずに結合鎖に沿って比較的自由に動ける電子を持っている。高分子はこのような半導体的な性質のために、それらをELディスプレイの発光層に適用する時にHOMO-UMO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できてディスプレイ製造工程が簡単で低コストであり、高いガラス転移温度を持つために優秀な機械的性質の薄膜を提供できるという長所がある。

20

## 【0004】

しかし、高分子を利用した有機ELディスプレイの場合、色純度低下、高い駆動電圧、低効率などが問題となっており、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んでいる。その一例として、ポリ(9,9-アルキルフルオレン)(PAF)またはフルオレンを含有する共重合体(特許文献1参照)は、発光効率が高くても共重合を通じて高効率の特性を得られたが、光酸化及び高分子主鎖内の欠陥などによる材料自体の寿命延長程度が不十分で、発光高分子、特に青色発光高分子の短い寿命が高分子を利用した有機ELディスプレイの開発速度を阻害してきた。

30

一方、青色発光高分子としてスピロフルオレン化合物を利用できるという研究結果が、米国特許第5,621,131号公報、米国特許第5,763,636号公報、特開平02/326965号公報で発表された。

【特許文献1】米国特許第6,169,163号公報

【特許文献2】米国特許第5,621,131号公報

【特許文献3】米国特許第5,763,636号公報

【特許文献4】特開平02/326965号公報

## 【発明の開示】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明が解決しようとする技術的課題は、前述した問題点を鑑みて電荷移動性及び優秀な発光特性を持つだけでなく、熱的、化学的に安定した発光高分子及びそれを利用して効率及び輝度特性が改善された有機ELディスプレイを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

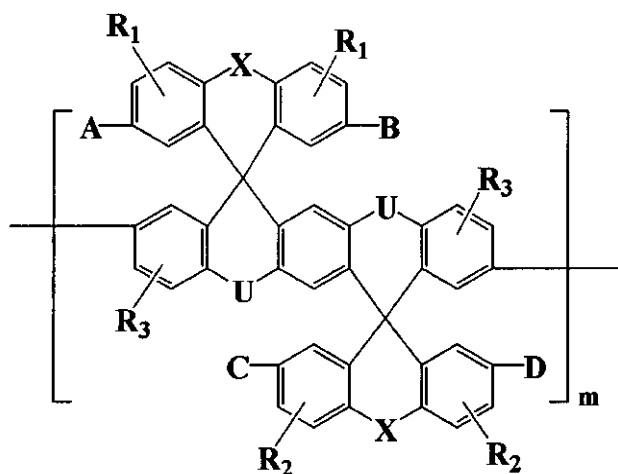
## 【0006】

前記本発明の技術的課題は、下記化学式1

## 【0007】

## 【化 1】

&lt;化学式 1&gt;



10

## 【0008】

〔式中、X及びUは互いに独立して単一結合を意味するか、または-O-、-S-、-CO-、-Si(R')(R'')-、-N(R')(R'')-、-C(R')(R'')-であり、但し、X及びUが同時に単一結合である場合は除外され、A、B、C、Dは互いに独立して水素、置換または非置換の炭素数1-30のアルキレン基、置換または非置換の炭素数2-30のアルケニレン基、置換または非置換の炭素数3-20の環状アルキレン基、置換または非置換の炭素数6-30のアリーレン基、置換または非置換の炭素数2-30のヘテロアリーレン基よりなる群から選択され、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は互いに独立して一置換または多置換の官能基であって、水素、置換または非置換の炭素数1-30のアルキル基、置換または非置換の炭素数1-30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数3-20の環状アルキル基、置換または非置換の炭素数6-30のアリアル基、置換または非置換の炭素数6-30のアリアルアルキル基、置換または非置換の炭素数2-30のヘテロアリアル基、ヒドロキシ基、シアノ基、-N(R')(R'')よりなる群から選択され、R'及びR''は互いに独立して水素、炭素数1-30のアルキル基、炭素数6-30のアリアル基、炭素数2-30のヘテロアリアル基、または炭素数3-20の環状アルキル基を示し、mは重合度であって、5ないし1,000の実数である〕

で表示される発光高分子によって達成される。

20

30

## 【0009】

本発明の他の技術的課題は、一对の電極間に有機膜を含む有機ELディスプレイにおいて、前記有機膜が前述した発光高分子を含むことを特徴とする有機ELディスプレイによって達成される。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明の青色発光高分子は電荷移動性及び発光特性に優れ、これを利用すれば効率及び輝度特性が改善された有機ELディスプレイを提供できる。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

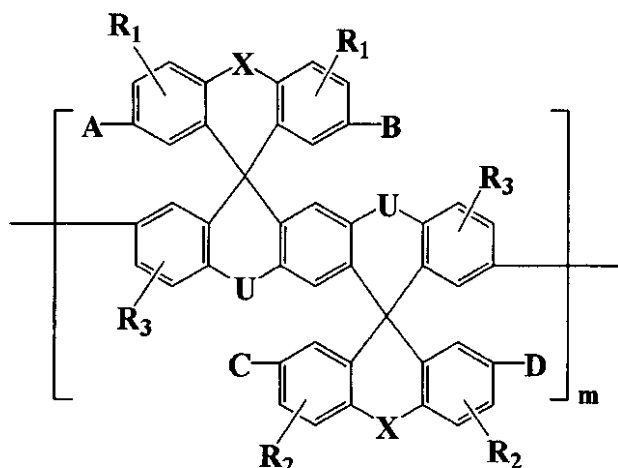
以下、添付した図面を参照して本発明の望ましい実施例について詳細に説明する。

本発明は下記化学式1

## 【0012】

## 【化 2】

&lt;化学式 1&gt;



10

## 【0013】

[式中、X及びUは互いに独立して単一結合を意味するか、または - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - Si ( R ' ) ( R '' ) - 、 - N ( R ' ) - 、 - C ( R ' ) ( R '' ) - であり、但し、X及びUが同時に単一結合である場合は除外され、A、B、C、Dは互いに独立して水素、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルキレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のアルケニレン基、置換または非置換の炭素数 3 - 20 の環状アルキレン基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリーレン基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のヘテロアリーレン基よりなる群から選択され、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は互いに独立して一置換または多置換の官能基であって、水素、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 - 30 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 3 - 20 の環状アルキル基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 - 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 2 - 30 のヘテロアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、- N ( R ' ) ( R '' ) よりなる群から選択され、R'及びR''は互いに独立して水素、炭素数 1 - 30 のアルキル基、炭素数 6 - 30 のアリール基、炭素数 2 - 30 のヘテロアリール基、または炭素数 3 - 20 の環状アルキル基を示し、mは重合度であって、5ないし1,000の実数である]

で表示される発光高分子を提供する。

20

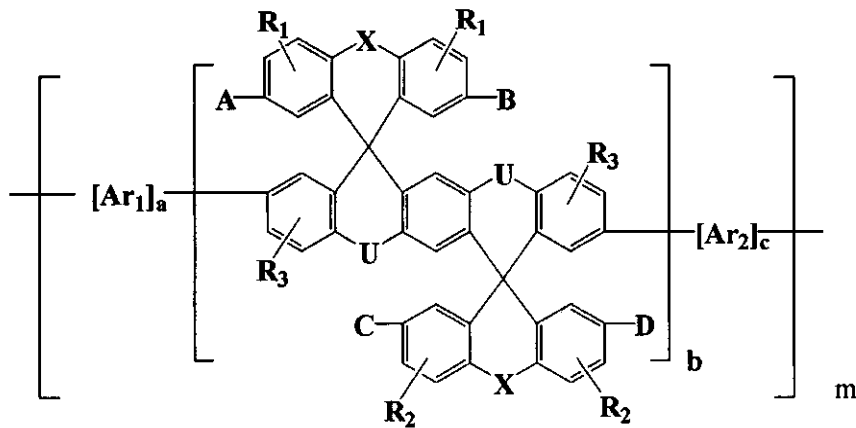
30

## 【0014】

前記 Ar<sub>1</sub> 反復単位と Ar<sub>2</sub> 反復単位のうち選択された一つ以上をさらに含んで下記化学式 2

## 【0015】

【化 3】  
 <化学式 2>



10

## 【0016】

[式中、X及びUは互いに独立して単一結合を意味するか、または-O-、-S-、-CO-、-Si(R')(R'')-、-N(R')(R'')-、-C(R')(R'')-であり、但し、X及びUが同時に単一結合である場合は除外され、A、B、C、Dは互いに独立して水素、置換または非置換の炭素数1-30のアルキレン基、置換または非置換の炭素数2-30のアルケニレン基、置換または非置換の炭素数3-20の環状アルキレン基、置換または非置換の炭素数6-30のアリーレン基、置換または非置換の炭素数2-30のヘテロアリーレン基よりなる群から選択され、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は互いに独立して一置換または多置換の官能基であって、水素、置換または非置換の炭素数1-30のアルキル基、置換または非置換の炭素数1-30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数3-20の環状アルキル基、置換または非置換の炭素数6-30のアリール基、置換または非置換の炭素数6-30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数2-30のヘテロアリール基、ヒドロキシ基、シアノ基、-N(R')(R'')よりなる群から選択され、R'及びR''は互いに独立して水素、炭素数1-30のアルキル基、炭素数6-30のアリール基、炭素数2-30のヘテロアリール基、または炭素数3-20の環状アルキル基を表し、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は互いに独立して置換または非置換の炭素数1-30のアルキレン基、置換または非置換の炭素数2-30のアルケニレン基、置換または非置換の炭素数6-30のアリーレン基及び置換または非置換の炭素数2-30のヘテロアリーレン基よりなる群から選択され、mは重合度であって、5ないし1,000の実数であり、aは0ないし20モル%であり、bは60ないし99モル%であり、cは0ないし20モル%であり、a及びcが同時に0である場合は除外される]で表示される発光高分子を提供する。

20

30

## 【0017】

前述した化学式1または2で表示される発光高分子は、そのスピロアントラセン構造を持つインデノフルオレン反復単位を含んでいる。このような化学構造的な特徴によって容易な電荷移動性及び発光特性、特に青色発光特性を持ち、熱的、化学的に安定している。

40

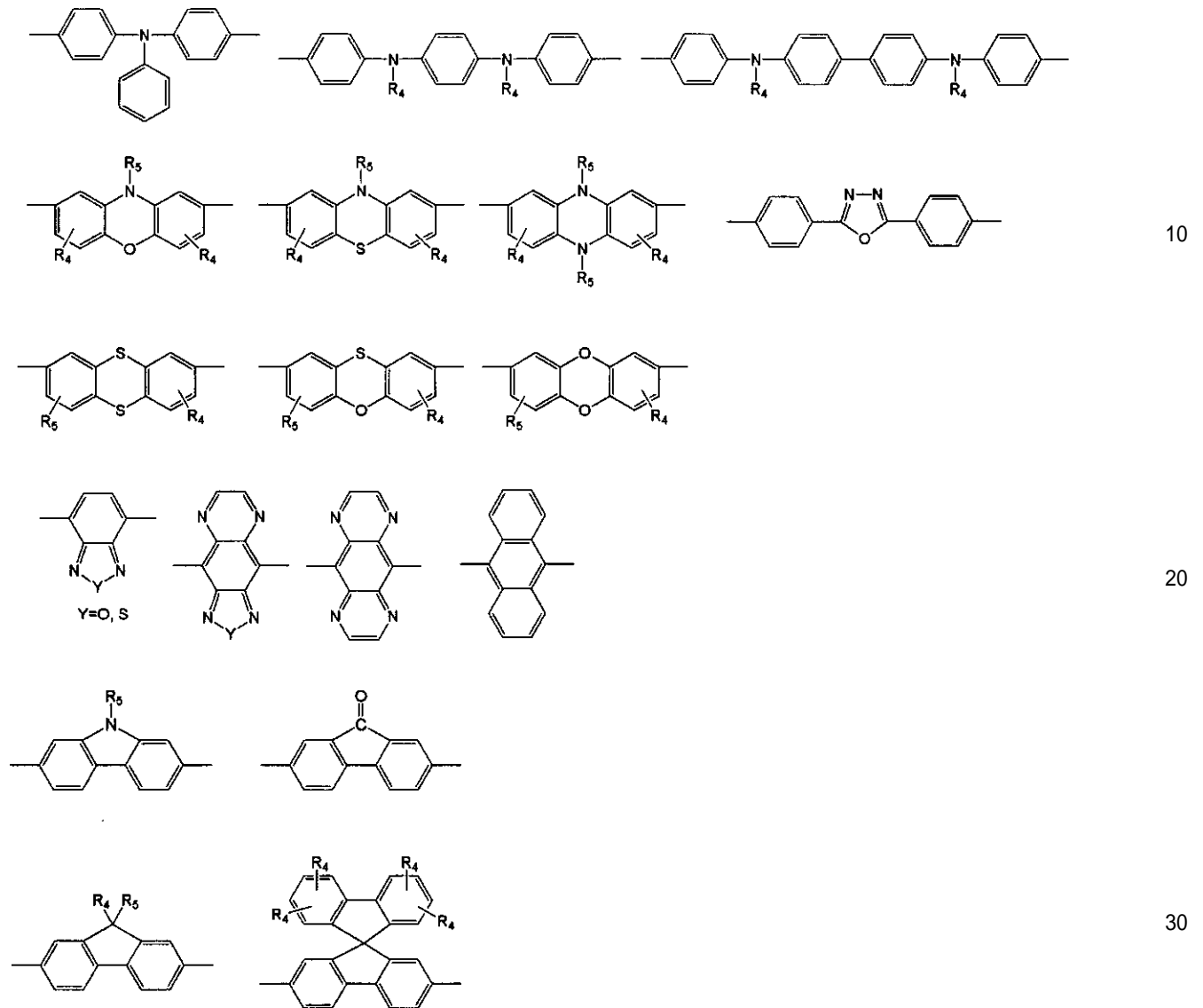
## 【0018】

本発明の青色EL高分子の主鎖を構成する前記Ar<sub>1</sub>反復単位及びAr<sub>2</sub>反復単位は相等しくまたは相異なって選択されることがあり、望ましくは下記化学式3

## 【0019】

## 【化 4】

&lt;化学式 3 &gt;



## 【0020】

[式中、 $R_4$  及び  $R_5$  は互いに独立して水素、炭素数 1 - 30 のアルキル基、炭素数 1 - 30 のアルコキシ基、炭素数 6 - 30 のアリール基、 $-N(R')(R'')$  よりなる群から選択され、前記  $R'$  及び  $R''$  は互いに独立して水素、炭素数 1 - 12 のアルキル基または炭素数 6 - 14 のアリール基である]

で表示される群から選択される。

## 【0021】

前記化学式 1 で表示される発光高分子の例として、下記化学式 6

## 【0022】

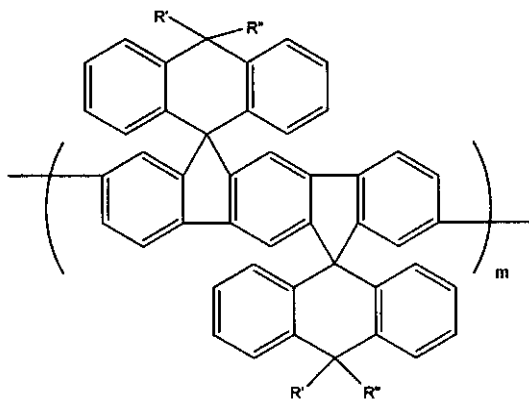
10

20

30

40

【化 5】  
 <化学式 6>



10

【0023】

[式中、R'及びR''は互いに独立して炭素数1ないし20のアルキル基であり、mは5ないし1,000の実数である]

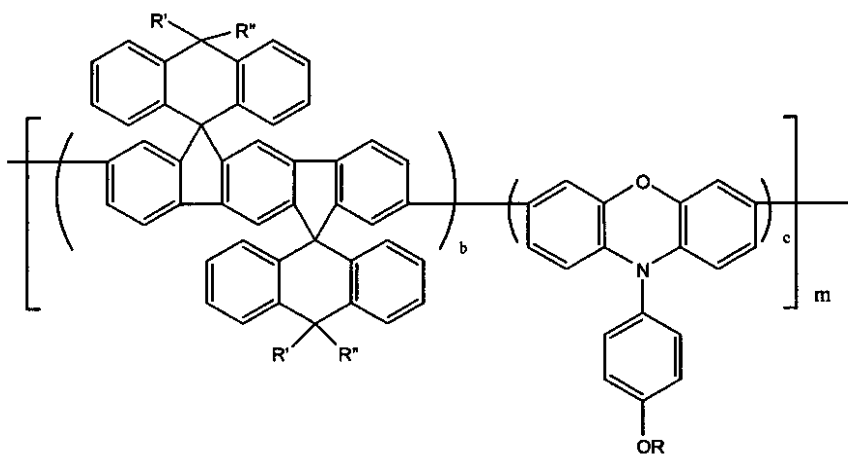
及び7

【0024】

20

【化 6】

<化学式 7>



30

【0025】

[式中、R、R'及びR''は互いに独立して炭素数1ないし20のアルキル基であり、mは5ないし1,000の実数であり、bは80ないし99モル%であり、cは1ないし20モル%である]

40

で表示される化合物を挙げられる。

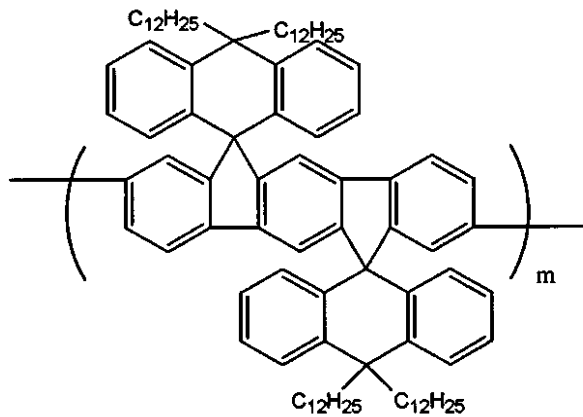
【0026】

下記化学式 6 で表示される高分子の例として、下記化学式 4

【0027】

## 【化 7】

&lt;化学式 4&gt;



10

## 【0028】

[式中、mは5ないし1,000の実数である]

で表示される高分子を挙げられる。

## 【0029】

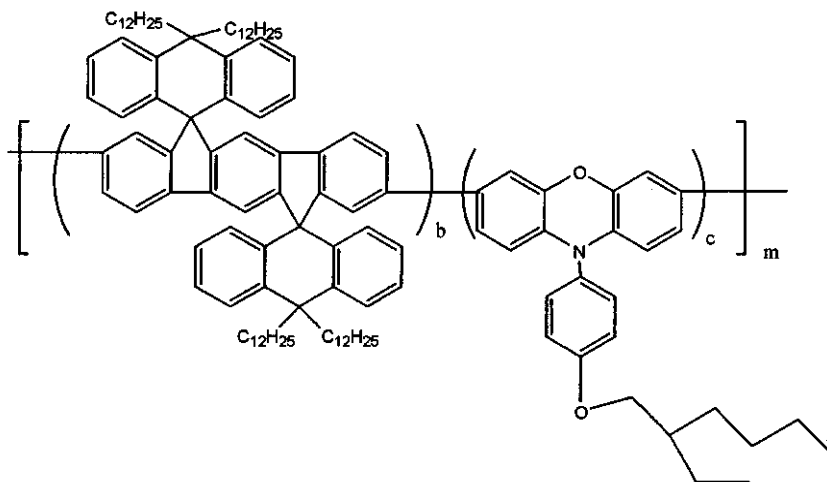
下記化学式 7 で表示される高分子の例として、下記化学式 5

20

## 【0030】

## 【化 8】

&lt;化学式 5&gt;



30

## 【0031】

[式中、mは5ないし1,000の実数であり、bは80ないし99モル%であり、cは1ないし20のモル%である]

40

で表示される高分子を挙げられる。

## 【0032】

本発明による化学式 1 または 2 で表示される発光高分子の合成スキームについての一例は図 1 及び図 2 に図示されている。それに現れた方法を利用して合成できる。

本発明の青色発光高分子で重合度である m は 5 ないし 1,000 の実数であり、特に 10 ないし 150 であることが望ましい。

## 【0033】

本発明の青色発光高分子の重量平均分子量 (Mw) は約 1 万ないし 20 万であることが望ましい。本発明の高分子の重量平均分子量の下限を前記のように限定する理由は、ELディスプレイの製作時に高分子の分子量が薄膜形成特性及びディスプレイの寿命に重要な

50

要因として作用するが、特に分子量が小さ過ぎる場合にはディスプレイ製作及び駆動時に結晶化などの原因となるためである。一方、最高分子量を200,000に限定する理由は、通常Pd(O)またはNi(O)-媒介アリールカップリング反応により生産される高分子の分子量が200,000を超え難いためである。

#### 【0034】

一方、発光高分子の分子量分布(MWD)は狭いほどいろいろなEL特性(特に、ディスプレイの寿命)に有利であると知られており、本発明では1.5~5の範囲に制限する。

本発明で使われた重合度mは5ないし1,000の実数であって、特に10ないし150であることが望ましい。

10

#### 【0035】

本発明で使われた置換または非置換の炭素数1-30のアルキル基の具体的な例には、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、iso-アミル、ヘキシルなどを挙げられ、前記アルキル基のうち一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、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシ基やその塩、スルホン酸基やその塩、燐酸やその塩、C1-C12のアルキル基、C1-C12のアルコキシ基、C1-C12のアルケニル基、C1-C12のアルキニル基、C6-C14のアリール基、C7-C14のアリールアルキル基、C2-C14のヘテロアリール基、置換または非置換のアミノ基などに置換されうる。

#### 【0036】

本発明で使われた置換または非置換の炭素数1-30のアルコキシ基は具体的な例として、メトキシ、エトキシ、フェニルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ナフチルオキシ、イソプロピルオキシ、ジフェニルオキシなどがあり、それらアルコキシ基のうち少なくとも一つ以上の水素原子は前述したアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

20

#### 【0037】

本発明で使われた置換または非置換の炭素数3-20の環状アルキル基の例には、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などがあり、シクロアルキル基のうち一つ以上の水素原子は前述したアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

置換または非置換の炭素数6-30のアリール基は単独または組合わせて使われ、一つ以上の環を含む炭素原子数6ないし30個の芳香族炭素環を意味し、前記環はペンダント方法で共に付着または融合されうる。アリールの例にはフェニル、ナフチル、テトラヒドロナフチルなどを含む。前記アリール基のうち一つ以上の水素原子は、前述したアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

30

#### 【0038】

本発明で使われた置換または非置換の炭素数6-30のアリールアルキル基は、前記定義されたようなアリール基で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、プロピルなどのようなグループで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一つ以上の水素原子は前述したアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

#### 【0039】

本発明で使われた置換または非置換の炭素数2-30のヘテロアリール基はN、O、PまたはSのうち選択された1、2または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数6ないし70の1価単環式または2価二環式芳香族有機化合物を意味する。ヘテロアリール基の例として、チエニル、ピリジル、フリルなどがある。前記ヘテロアリール基のうち一つ以上の水素原子は前述したアルキル基の場合と同じ置換基に置換可能である。

40

#### 【0040】

一方、本発明の有機ELディスプレイは、前記化学式1または2で表示される高分子を利用して有機膜、すなわち、発光層を形成して製作される。このような有機ELディスプレイは通常的に知られたアノード/発光層/カソード、アノード/バッファ層/発光層/

50

カソード、アノード/正孔伝達層/発光層/カソード、アノード/バッファ層/正孔伝達層/発光層/カソード、アノード/バッファ層/正孔伝達層/発光層/電子伝達層/カソード、アノード/バッファ層/正孔伝達層/発光層/正孔遮断層/カソードなどの構造で形成できるが、これに限定されるものではない。

【0041】

この時、前記バッファ層の素材としては通常的に使われる物質を使用でき、望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できるが、これに限定されるものではない。

【0042】

前記正孔伝達層の素材には通常的に使われる物質を使用でき、望ましくはポリトリフェニルアミンを使用できるが、これに限定されるものではない。

【0043】

前記電子伝達層の素材には通常的に使われる物質を使用でき、望ましくはポリオキサジアゾールを使用できるが、これに限定されるものではない。

【0044】

前記正孔遮断層の素材には通常的に使われる物質を使用でき、望ましくはLiF、BaF<sub>2</sub>またはMgF<sub>2</sub>などを使用できるが、これに限定されるものではない。

【0045】

本発明の有機ELディスプレイの製作は特別な装置や方法を必要とせず、通常の発光高分子を利用した有機ELディスプレイの製作方法によって製作できる。

【0046】

図4は、本発明の一実施例による有機電界ディスプレイの概略的な構造を示した図面である。

これを参照すれば、基板10の上部にアノード11、発光層12及びカソード13が順次に積層されている。ここで、前記発光層12の形成時に化学式1または2の発光高分子が用いられる。この他にも化学式1の発光高分子は発光層ではない他の有機膜の形成時にも使用可能である。

【0047】

以下、下記の実施例を通じて本発明をさらに詳細に説明するが、下記実施例は単に説明の目的なためのものであって本発明を制限するためのものではない。

【実施例】

【0048】

(合成例1) 化合物Fの製造(図1参照)

1) 化合物Aの製造

ジプロモキシレン13.20g(50mmol)を300ml THFに溶かした後、反応器の温度を-80に調節した。次いで、前記反応混合物にtert-ブチルリチウム10.89g(0.17mol)を滴下した。滴下し終わった後には反応器の温度を-40に上げた後、12時間攪拌した。その後、反応器の温度を再び-80に低くめた後、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン31.63g(0.17mol)を注入した後、徐々に常温に高めた。反応混合物をHCl水溶液で中和させた後、エーテルを利用して抽出を実施した。抽出された有機層をヘキサンで再結晶して白色粉末として化合物A 8.95g(収率:50%)を得た。

【0049】

2) 化合物Bの製造

化合物A 7.16g(20mmol)及びジプロモベンゼン141.54g(0.6mol)を600ml THFに溶かした後、それに2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液400mlを入れて12時間加熱還流させた。その後、反応物を濃縮乾燥させて真空下で昇華精製して過量のジプロモベンゼンを除去した後、再び装置をセットアップし昇華精製して白色粉末状態として化合物B 8.32g(収率:70%)を得た。

10

20

30

40

50

## 【0050】

## 3) 化合物Cの製造

フラスコに $\text{KMnO}_4$  8.0g及び水10mlを付加した後、化合物B及びピリジン250mlを入れて還流させた。前記反応混合物に $\text{KMnO}_4$  水溶液4.5g/10ml  $\text{H}_2\text{O}$ を30分間隔で4回付加した。次いで、反応混合物を4時間さらに反応させた後、水を250mlさらに添加してから還流させた。前記反応混合物のうち $\text{MnO}_2$ をろ過して熱湯で洗浄した後、ろ液を蒸発させて残った固体を水に溶解した。前記結果物に2M  $\text{HCl}$ を入れて沈殿させた後、沈殿された生成物をろ過して水及びエーテルで順次に洗浄して100 で真空乾燥させた。

## 【0051】

## 4) 化合物Dの製造

化合物Cを250ml 硫酸に入れて80 で還流させた後、反応混合物を氷に注いだ。このような過程を通じて生成された沈殿物をろ過した後、メタノール及びTHFで順次に洗浄して真空で乾燥した(収率:化合物C、Dの2段階を経て75%)。

## 【0052】

## 5) 化合物Eの製造

プロモベンジルベンゼンが溶けている150mlのTHF溶液をフレイムドライ(flamedry)されたMgに注いで1時間還流させた。Mgがほとんど消えれば反応器を再び常温に低めた。前記反応混合物に窒素を強くパージしつつ化合物Dを付加した後、一晩中還流させた。

## 【0053】

反応完了後、反応混合物をHCl水溶液で中和させてエーテルで抽出した。前記エーテル層から溶媒を除去してから少量の塩化メチレンに溶かした後、メタノールで沈殿物を形成させた。このように得られた沈殿物をアセト酸に付加した後、それに数滴のHClを添加して2時間還流させた。

## 【0054】

反応完了後、温度が低下すれば生成物が沈殿物の形態に得られた。これをろ過してからホットクロロホルムに溶解した後、メタノールを付加して再結晶を実施した(収率約25%)。

## 【0055】

## 6) 化合物Fの製造

化合物EをTHFに溶かした後、6当量の臭化ドデシル及び18-クラウン-6を入れて過量のKHを付加し、40 で3時間攪拌した。

## 【0056】

反応完了後、反応混合物にメタノールを添加して活性をなくし、HCl水溶液を付加してエーテルを利用して抽出を実施した。前記結果物をカラム分離(溶離液:ヘキサン)を実施して化合物Fを得た(収率:約40%)。化合物Fの構造は図3の<sup>1</sup>H-NMRを通じて確認した。

## 【0057】

(合成例2) 青色発光高分子の製造(図2参照)

## 1) 化学式4で表示される化合物(DSP)の製造

シュレンクフラスコの内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、ピス1,5-シクロオクタジエンニッケル(以下、Ni(COD))880mg(3.2mmol)とピピリダル500mg(3.2mmol)とをグローブボックス内に投入した後、またフラスコ内部を数回真空化、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(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。80 で30分間攪拌した後、前記実施例1から得た化合物F 2.25g(0.16mmol)をトルエン10mlに希釈して添加した。次に、フラスコ壁についている物質をすべて洗いつつトルエン10mlを添加した後、80 で4日間攪拌した。攪拌が完了した後、前記反応液の温度を60

10

20

30

40

50

に下げた後、HCl、アセトン及びメタノールの混合溶液（HCl：アセトン：メタノール = 1：1：2 体積比）に注いで沈殿を形成させた。沈殿物をクロロホルムに溶解させた後、メタノールで再び沈殿を形成した後、ソックスレー（soxhlet）を抽出して白色粉末の状態に化学式 4 の高分子 490 mg を得た。前記高分子をGPCで分析した結果、重量平均分子量（Mw）は 76,000 であり、分子量分布（MWD）は 2.13 であった。

#### 【0058】

2) 化学式 5 で表示される化合物（DSP-9）の製造

シュレンクフラスコの内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、Ni(COD) 880 mg (3.2 mmol) 及びピピリダル 500 mg (3.2 mmol) をグローブボックス内に投入した後、再びフラスコ内部を数回真空化、窒素還流させた。次いで、窒素気流下で 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。80 で 30 分間攪拌した後、前記実施例 1 から得た化合物 F 2.03 g (1.44 mmol) 及びフェノキサジン誘導体の化合物 G 87 mg (0.16 mmol) をトルエン 10 ml に希釈して添加した。次に、フラスコ壁についている物質をすべて洗いつつトルエン 10 ml を添加した後、80 で 4 日間攪拌した。攪拌が完了した後、前記反応液の温度を 60 に低めた後、HCl、アセトン及びメタノールの混合溶液（HCl：アセトン：メタノール = 1：1：2 体積比）に注いで沈殿を形成させた。こ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、メタノールで再び沈殿を形成してからソックスレーを抽出して黄色粉末状態で化学式 5 で表示される高分子 400 mg を得た。前記高分子をGPCで分析した結果、重量平均分子量（Mw）は 81,000 であり、分子量分布（MWD）は 2.37 であった。

#### 【0059】

（比較合成例 1）ポリ（2', 3', 6', 7'-テトラオクチルオキシスピロフルオレン）[TS] の製造

シュレンクフラスコの内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、Ni(COD) 880 mg (3.2 mmol) 及びピピリダル 500 mg (3.2 mmol) をグローブボックス内に投入した後、再びフラスコ内部を数回真空化、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)、及び無水トルエン 10 ml を添加した。80 で 30 分間攪拌した後、2, 7-ジプロモ 2', 3', 6', 7'-ジオクチルオキシスピロフルオレン 1.58 g (1.6 mmol) をトルエン 10 ml に希釈して添加した。次に、フラスコ壁についている物質をすべて洗いつつトルエン 10 ml を添加した後、80 で 4 日間攪拌した。4 日後、プロモペンタフルオロベンゼン 1 ml を添加して 80 で 1 日間攪拌した。

#### 【0060】

攪拌が完了した後、前記反応液の温度を 60 に低めた後、HCl、アセトン及びメタノールの混合溶液（HCl：アセトン：メタノール = 1：1：2 体積比）に注いで沈殿を形成させた。こ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、メタノールで再び沈殿を形成してからソックスレーを抽出して白色粉末 600 mg（収率：80%）を得た。前記高分子をGPCで分析した結果、重量平均分子量（Mw）は 190,000 であり、分子量分布（MWD）は 2.37 であった。

#### 【0061】

前記合成例 2 及び比較合成例 1 で製造された高分子（DSP 及び TS）の UV 吸収スペクトル、PL（Photoluminescence）スペクトル及び EL スペクトルを図 5 A ないし図 5 C にそれぞれ表した。

#### 【0062】

図 5 A ないし図 5 C を参照すれば、本発明のスピロアントラセン構造を持つインデノフルオレン構造を反復単位として使った化合物は、フルオレンまたはスピロフルオレン化合物と類似した電子状態及び光学的な特性を持っていることが分かった。

#### 【0063】

10

20

30

40

50

## (実施例1) 有機ELディスプレイの製作

まずITO (Indium-Tin Oxide) をガラス基板の上にコーティングした透明電極基板をきれいに洗浄した後、ITOを感光性樹脂及びエッチング液を利用して所望の形態にパターンングして再びきれいに洗浄した。その上に伝導性バッファ層としてBatron P4083 (Bayer社製) (PEDOT) を約500~1100の厚さにコーティングした後、180で約1時間ベークした。

## 【0064】

その後、前記合成例2によって製造された化学式4で表示される高分子(DSP)0.1重量部をトルエン99.9重量部で溶解させて製造された発光層形成用の組成物を前記バッファ層上にスピンコーティングし、ベーク処理後に真空オープン内で溶媒を完全に除去して発光層を形成させた。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に適用する前に0.2mmフィルターでろ過され、発光層の厚さは、前記組成物の濃度及びスピン速度を調節することによって約50~100nmの範囲に調節された。次いで、前記発光層上部に真空蒸着器を利用して、真空度を $4 \times 10^{-6}$  torr以下に維持しつつCa及びAlを順次に蒸着してカソードを形成した。蒸着時、膜厚さ及び膜の成長速度はクリスタルセンサーを利用して調節した。このように製作されたELディスプレイは、ITO/PEDOT/発光層/BaF<sub>2</sub>/Ca/Alの構造を持つ単層型ディスプレイであって、概略的な構造は図4に図示された通りであり、発光面積は4mm<sup>2</sup>であった。

## 【0065】

## (実施例2)

発光層形成用の組成物の製造時、前記合成例2によって得た化学式4の高分子の代わりに前記比較合成例1によって得た化学式5で表示される高分子、すなわち、DSP-9を利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ディスプレイを製造した。

## 【0066】

## (比較例1)

発光層形成用の組成物の製造時、前記合成例2によって得た化学式4の高分子の代わりに前記比較合成例1によって得たTSを利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ディスプレイを製造した。

## 【0067】

前記実施例1~2及び比較例1で製作された各ディスプレイのEL特性を評価してその結果を下記表1に要約して表した。ここで、評価時の駆動電圧としては、直流電圧である順方向バイアス電圧を使用した。

## 【0068】

## 【表1】

特性 例	EL特性				
	EL(λ max)	効率(cd/A) @100nit	CIE(x, y) @100nit	CIE(x, y) @1000nit	駆動電圧 (V)
実施例1	459, 495	1.78 (@5.9V)	0.16, 0.25	0.16, 0.24	4.5
実施例2	465	4.8 (@4.5V)	0.17, 0.27	0.17, 0.26	2.4
比較例1	439, 457	0.53 (@6.6V)	0.18, 0.19	0.17, 0.17	5.5

## 【0069】

前記表1から分かるように、実施例1の有機ELディスプレイは比較例1の場合と比較して効率は3倍以上、駆動電圧は1Vの低電圧駆動特性を示し、実施例2の正孔輸送材料を導入したコポリマーの場合、向上した電荷注入特性を示すことが分かった。

## 【 0 0 7 0 】

前記実施例 1 及び比較例 1 の有機 E L ディスプレイにおいて、電圧 - 輝度関係及び電流密度 - 効率関係を図 6 及び図 7 にグラフで図示した。これを参照すれば、実施例 1 の有機 E L ディスプレイは、比較例 1 の場合と比較して数回の反復駆動後にも初期の電圧及び電流密度特性をそのまま維持する優れた安定性を示した。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 7 1 】

本発明の青色発光高分子は、有機 E L ディスプレイの発光層のような有機膜形成材料として有効である。

## 【 図面の簡単な説明 】

10

## 【 0 0 7 2 】

【 図 1 】 合成例 1 によって製造されたスピロアントラセン構造を持つインデノフルオレン構造を反復単位として使用した化合物の合成スキームを示した概略図である。

【 図 2 】 合成例 1 で製造された化合物を利用したポリマーの合成経路を示した概略図である。

【 図 3 】 本発明の合成例 1 で製造された化合物 F の  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルを示した図面である。

【 図 4 】 本発明の有機 E L ディスプレイの構造を概略的に示した断面図である。

【 図 5 A 】 A は、本発明の合成例 2 及び比較合成例 1 で製造された高分子 ( D S P 及び T S ) の UV 吸収スペクトルを示すグラフである。

20

【 図 5 B 】 B は、本発明の合成例 2 及び比較合成例 1 で製造された高分子 ( D S P 及び T S ) の PL スペクトルを示すグラフである。

【 図 5 C 】 C は、本発明の合成例 2 及び比較合成例 1 で製造された高分子 ( D S P 及び T S ) の EL スペクトルを示すグラフである。

【 図 6 】 本発明の実施例 1 及び比較例 1 の有機 E L ディスプレイにおいて、電圧 - 輝度関係を示すグラフである。

【 図 7 】 本発明の実施例 1 及び比較例 1 の有機 E L ディスプレイにおいて、電流密度 - 効率関係を示すグラフである。

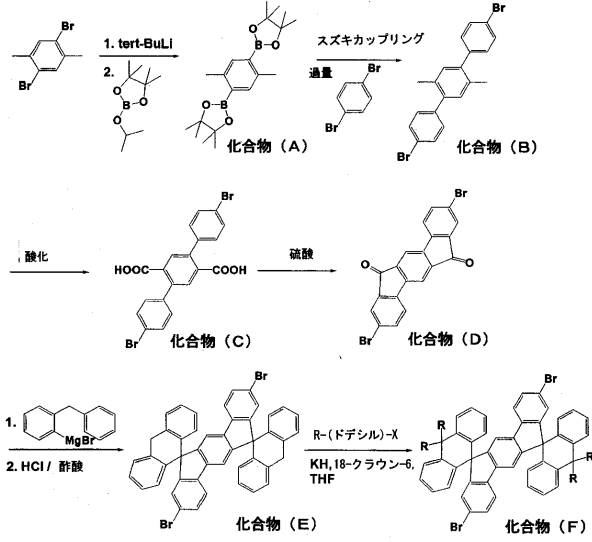
## 【 符号の説明 】

30

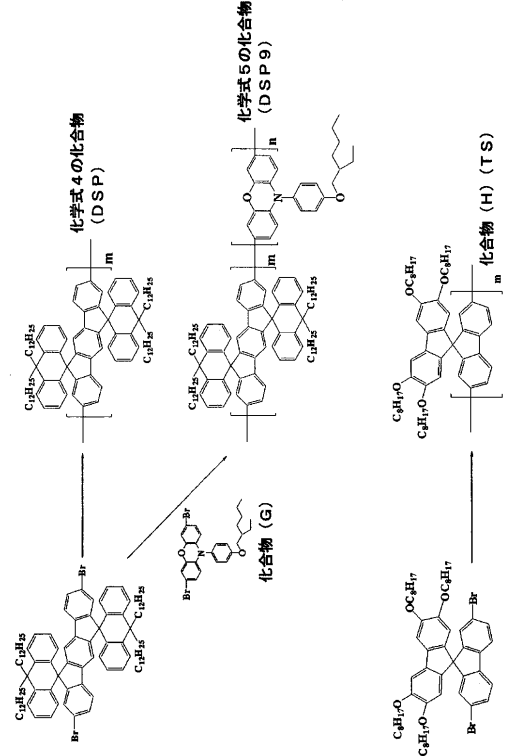
## 【 0 0 7 3 】

- 1 0 基板
- 1 1 アノード
- 1 2 発光層
- 1 3 カソード

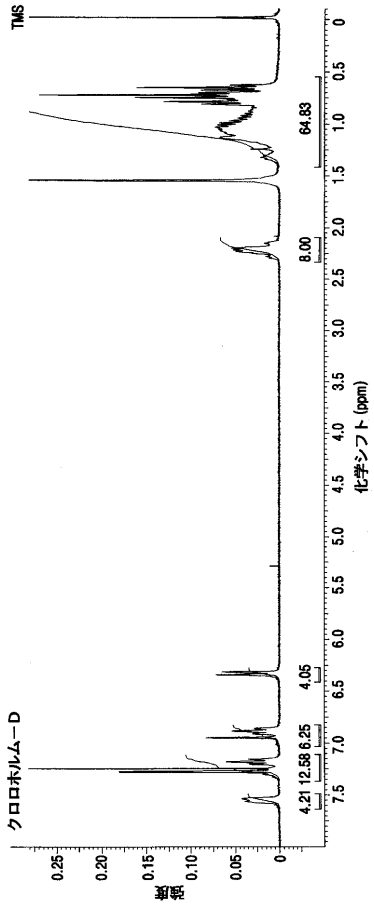
【 図 1 】



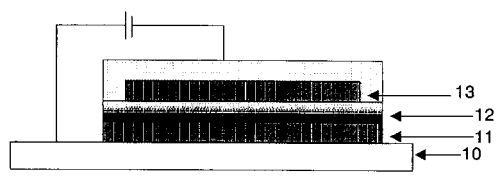
【 図 2 】



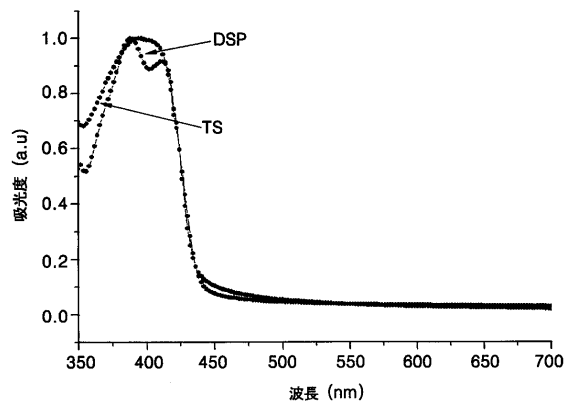
【 図 3 】



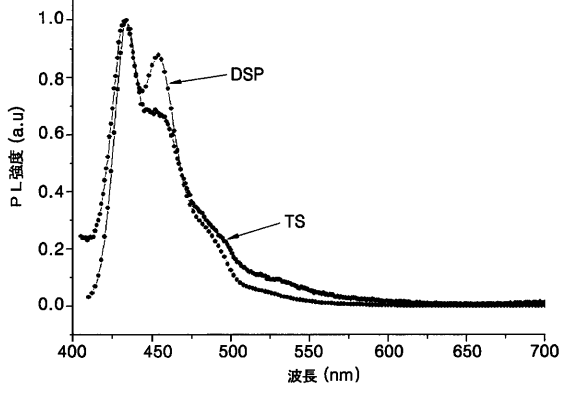
【 図 4 】



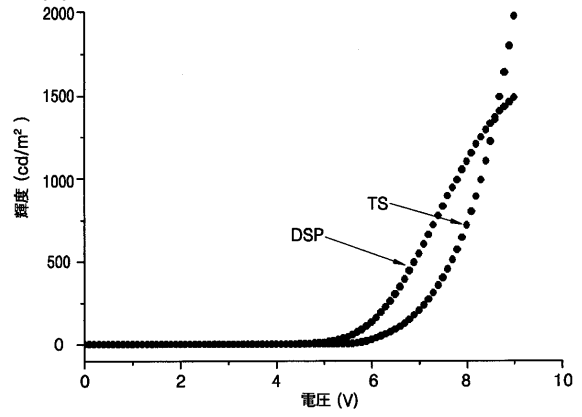
【 図 5 A 】



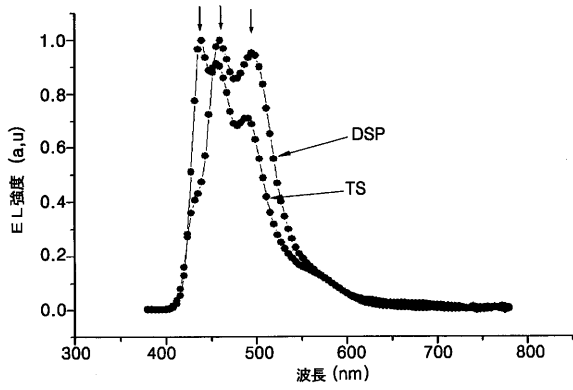
【 図 5 B 】



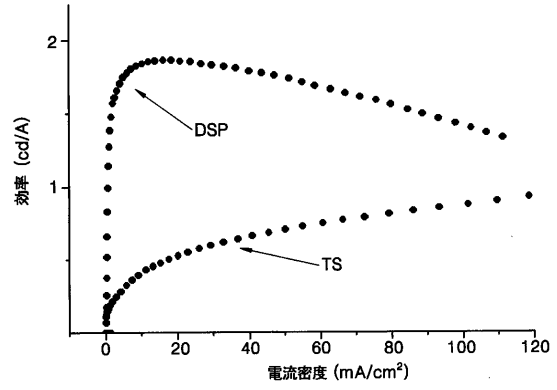
【 図 6 】



【 図 5 C 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

(72)発明者 朴 商勳

大韓民国京畿道城南市盆唐區二梅洞 1 3 3 番地 アルムマウル斗山アパート 4 2 3 棟 7 0 2 號

(72)発明者 李 垂炯

大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞 9 5 5 - 1 番地 凰谷マウル住公アパート 1 4 9 棟 1 1 0 2 號

(72)発明者 金 相烈

大韓民国京畿道果川市別陽洞 1 7 番地 住公アパート 3 0 5 棟 4 0 8 號

(72)発明者 孫 準模

大韓民国京畿道龍仁市駒城邑寶亭里山 9 3 - 9 番地 シャインヒルズアパート 1 1 2 棟 8 0 1 號

(72)発明者 金 東裕

大韓民国光州廣域市北區五龍洞 1 番地 光州科學技術院新素材工學科

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB05 AB11 AB14 DB03 FA01

4J032 BA02 BA07 BA12 BA17 BA21 BB01 BB03 BB06 BB09 CA32

CA45 CB03 CB04 CC03 CG00 CG01

专利名称(译)	发光聚合物和使用其的有机电致发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">JP2005171258A</a>	公开(公告)日	2005-06-30
申请号	JP2004357449	申请日	2004-12-09
[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	朴商勳 李垂炯 金相烈 孫準模 金東裕		
发明人	朴 商勳 李 垂炯 金 相烈 孫 準模 金 東裕		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/10 C08G61/02 C08G61/122 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1475 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB05 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA02 4J032/BA07 4J032/BA12 4J032/BA17 4J032/BA21 4J032/BB01 4J032/BB03 4J032/BB06 4J032/BB09 4J032/CA32 4J032/CA45 4J032/CB03 4J032/CB04 4J032/CC03 4J032/CG00 4J032/CG01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/DD62 3K107/FF14 3K107/FF18		
代理人(译)	渡边 隆 村山彦		
优先权	1020030089077 2003-12-09 KR		
其他公开文献	JP4884668B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供了一种发光聚合物和使用其的有机电致发光显示器。 解决方案：螺苈型蓝色发光聚合物，包括具有螺葱结构的茚并茚重复单元，以及使用该聚合物的有机电致发光显示器。 这改善了亮度和效率特性。 [选型图]图1

