

(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2002 - 220439

(P2002 - 220439A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード ( 参考 )
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	4 J 0 3 2
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
	33/14		B
	33/22		A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L ( 全 13数 ) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 340575(P2001 - 340575)

(22)出願日 平成13年11月6日(2001.11.6)

(31)優先権主張番号 2000 - 065866

(32)優先日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(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 炳 き

大韓民國大田市儒城區文旨洞103 - 6番地

(72)発明者 李 光 淵

大韓民國大田市儒城區文旨洞103 - 6番地

(72)発明者 陳 政 一

大韓民國ソウル特別市城北區城北洞安岩洞  
5街1番地 高麗大學校高分子研究室

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 ( 外 4 名 )

最終頁に続く

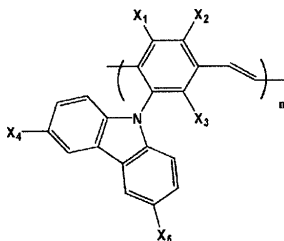
(54)【発明の名称】 電荷供給均衡性を高めた電界発光高分子及びそれを用いた電界発光素子

(57)【要約】

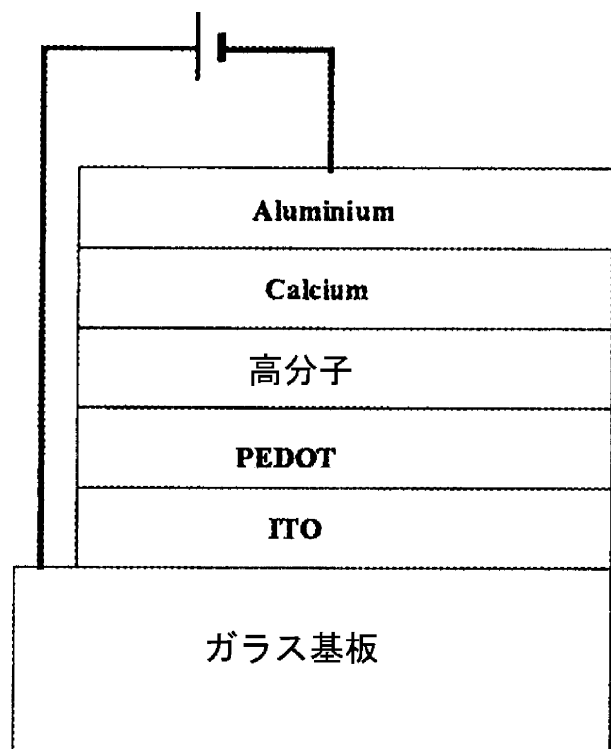
【課題】 有機溶媒に対する溶解度を増加させると共に発光効率及び薄膜特性に優れている電界発光高分子を提供する。

【解決手段】 下記式 1 :

【化 1 】



ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 及び $X_5$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～40個の脂肪族直鎖、分枝状または環状アルキル基、アルコキシ基若しくはシリル基、または炭素数1～40個のアルコキシ基若しくはアミンで1つ以上置換されたまたは置換されていない炭素数4～14個の芳香族基を表わす、で表わされる、電界発光高分子。

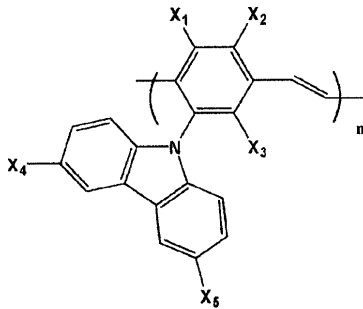


1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 1 :

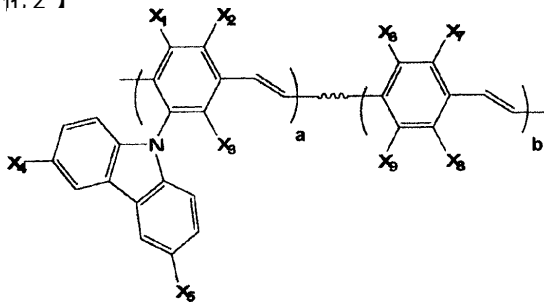
【化 1】



ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 及び $X_5$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数 1 ~ 40 個の脂肪族直鎖、分枝状または環状アルキル基、アルコキシ基若しくはシリル基、または炭素数 1 ~ 40 個のアルコキシ基若しくはアミンで 1 つ以上置換されたまたは置換されていない炭素数 4 ~ 14 個の芳香族基を表わす、で表わされる、電界発光高分子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の電界発光高分子の単量体及び P P V 系単量体との共重合体である、下記式 3 :

【化 2】



ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_8$ 及び $X_9$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数 1 ~ 40 個の脂肪族直鎖、分枝状または環状アルキル基、アルコキシ基若しくはシリル基、または炭素数 1 ~ 40 個のアルコキシ基若しくはアミンで 1 つ以上置換されたまたは置換されていない炭素数 4 ~ 14 個の芳香族基を表わし；ならびに、 $a$  及び  $b$  は、 $0.1 \leq a / (a + b) \leq 0.9$  の条件を満足する値である、で表わされる、電界発光高分子。

【請求項 3】 該 P P V 系単量体は、2, 5 - ビス(クロロメチル) - 4 - (2' - エチルヘキシルオキシ)アニソールまたは 2, 5 - ビス(クロロメチル) - 3', 7' - ジメチルオクチルオキシ - 4 - メトキシベンゼンである、請求項 2 に記載の電界発光高分子。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の電界発光高分子と P P V 系高分子が 1 : 99 ~ 99 : 1 の質量比で混合される、電界発光高分子組成物。

【請求項 5】 該 P P V 系高分子は、ポリ(1 - メトキシ - 4 - (2' - エチルヘキシルオキシ) - 2, 5 - フ

2

エニレンビニレン)またはポリ(1 - メトキシ - 4 - (3', 7' - ジメチルオクチルオキシ) - 2, 5 - フェニレンビニレン)である、請求項 4 に記載の電界発光高分子組成物。

【請求項 6】 該電界発光高分子の数平均分子量が 10,000 ~ 1,000,000 であり、分子量分布が 1.5 ~ 5.0 である、請求項 1 または 2 に記載の電界発光高分子。

【請求項 7】 陽極 / 発光層 / 陰極、陽極 / バッファ層 / 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、及び陽極 / バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 正孔遮断層 / 陰極よりなる群から選択される 1 つの構造を有し、該発光層は請求項 1 若しくは 2 に記載の電界発光高分子または請求項 4 に記載の電界発光高分子組成物を含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 8】 該バッファ層は、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体よりなる群から選択される一種からなる、請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】 該正孔遮断層は、LiF または  $MgF_2$  からなる、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、電界発光高分子及びこれを適用した電界発光素子に関するものである。より詳しくは、本発明は、フェニレンビニレン基を主鎖とし、カルバゾールと脂肪族アルキル基またはアルコキシ基などを少なくとも 1 つ以上側鎖に導入した発光高分子及びこれを適用した電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコンが半導体材料に用いられた以来、眩しい発展を重ねてきた電子技術は、人類の文化生活を大きく向上させた。特に、最近の光通信とマルチメディア分野の高速成長は高度情報化社会への発展を加速化させている。これにより、光エネルギーの電気エネルギーへの変換、或いは電気エネルギーの光エネルギーへの変換を用いる光電子素子(optoelectronic device)

は、現代情報電子産業の核となっている。このような半導体光電子素子は、電界発光素子、半導体レーザー素子及び受光素子に大別される。

【0003】フラットパネルディスプレイ(Flat Panel Display)は、既存の CRT(cathode ray tube)方式による画像具現の不便さを解消した軽薄短小の、技術的には CRT 水準またはそれ以上の表現可能性をもった素子を総称する。初期、ディスプレイは、壁掛け TV が主用途とされたが、21 世紀情報化、マルチメディア時代を迎えてコンピュータモニター、ノートブック PC、PDA 端末機など多くの用途として開発された。今までのディ

スプレイは殆ど受光型であったが、自己発光型の電界発光ディスプレイ(electroluminescence display)は応答速度が速く、自己発光型なので、背面光(backlight)が不要であり、輝度に優れているなどいろいろな長所をもっていることから、商業化のために多くの研究が行われている。このような電界発光素子はGaN、ZnS及びSiCなどを用いた無機物半導体で開発され、実際的な表示素子として用いられている。ところが、無機物からなる電界発光素子の場合、交流200V以上の駆動電圧を必要とし、素子の製作方法に真空蒸着が用いられるので、大型化が難しく且つ価格も高価であって不経済的であるという短所がある。

【0004】一方、1987年、Eastmann Kodakでアルミナ-キノン(alumina-quinone, Alq3)という電子共役構造を有する色素で製作された素子が発表されてから、有機物を用いた電界発光素子の研究が多く行われている。これら低分子有機物の場合、合成経路が簡単であって、多様な形態の物質を容易に合成することができると共にカラーチューニング(color-tuning)が可能であるという長所がある一方、機械的強度が低く且つ熱による結晶化が起こるなどの問題点がある。かかる短所を補完し得るものが高分子型の有機発光物質を利用することである。このような有機発光高分子の特徴は、主鎖にある

電子波動関数の重ね合わせによってエネルギー準位が伝導帯と価電子帯に分けられ、そのエネルギー差に相当するバンドギャップエネルギーによって高分子の様々な半導体的性質が決定され、このような性質で多様な色相の具現を可能とすることにある。このような高分子を「電子共役高分子(conjugated polymer)」という。高分子の電界発光に対する研究は、1990年、英国のケンブリッジ大学の研究陣によって共役二重結合を有する高分子のポリ(p-フェニレンビニレン)(poly(p-phenylenevinylene): 本明細書中では、「PPV」ともいう)を用いた電界発光素子が初めて発表されることにより、特に電子共役高分子を電界発光ディスプレイに応用するための研究が集中的に行われている。

【0005】一方、電界発光効果を高めるための方法としては、発光物質の高純度化と素子構造の最適化などが挙げられるが、電界発光素子において発光層として用いられる高分子内で正孔(hole)と電子(electron)との効率的結合によって発光効率を高める方法もある。即ち、効率的な発光のためには両電荷量の供給が均衡を取ることにより、両電荷の密度が均衡を取らなければならないという点が重要である。しかし、PPV誘導体はp型半導体的な性質をもっているため、正孔の移動速度が電子の移動速度より格段に速くて、かかる供給均衡の差が発光効率を低下させる重要な要因になっている。これを解決するために、素子構造において正孔の移動を低下させる新しい薄膜層を使用したり、或いは電子の注入能力を良くするための電子伝達能力のよい物質を使用したりする

る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来の技術の問題点を解決するためのものであり、PPVを主鎖とし、側鎖にカルバゾールと脂肪族アルキル基、アルコキシ基またはシリル基などを少なくとも1つ導入することにより、正孔の輸送能力を調節して正孔と電子密度の均衡を取って、有機溶媒に対する溶解度を増加させ、発光効率及び薄膜特性に優れた電界発光高分子を提供することを目的とする。

【0007】本発明の他の目的は、前記電界発光高分子の単量体とPPV系単量体との共重合体を提供することである。

【0008】本発明のさらに他の目的は、前記電界発光高分子とPPV系高分子との混合組成物を提供することである。

【0009】本発明のさらに他の目的は、前記電界発光高分子を適用した電界発光素子を提供することである。

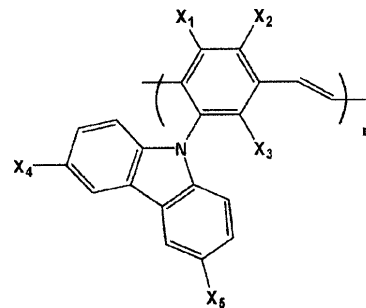
【0010】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記(1)～(9)によって達成される。

【0011】(1) 下記式1:

【0012】

【化3】

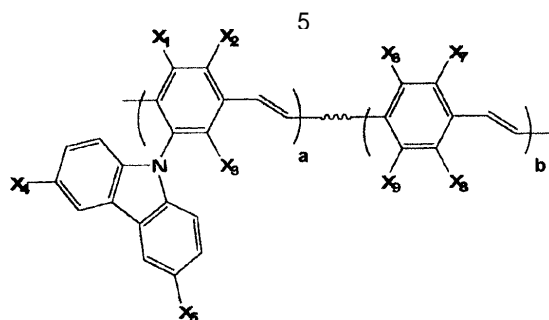


【0013】ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 及び $X_5$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～40個の脂肪族直鎖、分枝状または環状アルキル基、アルコキシ基若しくはシリル基、または炭素数1～40個のアルコキシ基若しくはアミンで1つ以上置換されたまたは置換されていない炭素数4～14個の芳香族基を表わす、で表わされる、電界発光高分子。

【0014】(2) 前記(1)に記載の電界発光高分子の単量体及びPPV系単量体との共重合体である、下記式3:

【0015】

【化4】



【0016】ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_8$ 及び $X_9$ は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～40個の脂肪族直鎖、分枝状または環状アルキル基、アルコキシ基若しくはシリル基、または炭素数1～40個のアルコキシ基若しくはアミンで1つ以上置換されたまたは置換されていない炭素数4～14個の芳香族基を表わし；ならびに、 $a$ 及び $b$ は、 $0.1 \leq a/(a+b) \leq 0.9$ の条件を満足する値である、で表わされる、電界発光高分子。

【0017】(3) 上記PPV系単量体は、2,5-ビス(クロロメチル)-4-(2'-エチルヘキシルオキシ)アニソールまたは2,5-ビス(クロロメチル)-3',7'-ジメチルオクチルオキシ-4-メトキシベンゼンである、前記(2)に記載の電界発光高分子。

【0018】(4) 前記(1)に記載の電界発光高分子とPPV系高分子が1:99～99:1の質量比で混合されてなる、電界発光高分子組成物。

【0019】(5) 上記PPV系高分子は、ポリ(1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシルオキシ)-2,5-フェニレンビニレン)またはポリ(1-メトキシ-4-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-フェニレンビニレン)である、前記(4)に記載の電界発光高分子組成物。

【0020】(6) 上記電界発光高分子の数平均分子量が10,000～1,000,000であり、分子量分布が1.5～5.0である、前記(1)または(2)に記載の電界発光高分子。

【0021】(7) 陽極/発光層/陰極、陽極/バッファ層/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、及び陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/正孔遮断層/陰極よりなる群から選択される1つの構造を有し、該発光層は前記(1)若しくは(2)に記載の電界発光高分子または前記(4)に記載の電界発光高分子組成物を含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

【0022】(8) 上記バッファ層は、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリフェニレンビニレン誘導体よりなる群から選択される一種からなる、前記(7)に記載の有機電界発光素子。

\*【0023】(9) 上記正孔遮断層は、LiFまたは $MgF_2$ からなる、前記(7)に記載の有機電界発光素子。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に記載する。

【0025】一般的な発光高分子の発光メカニズムは次の通りである。

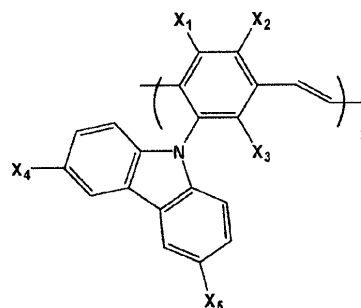
【0026】すなわち、陽極(anode)では正孔が形成され、陰極では電子が形成される。前記正孔と電子が発光高分子層で会って再結合(recombination)することによって励起子(exciton)を形成し、この励起子が放射性崩壊(radioactive decay)されることにより、物質のバンドギャップ(band gap)に該当する波長の光が放出されるのである。また、この際、発光効率も決定されるが、即ち流入された正孔の量と電子の量が互いに均衡を取る時に最大の発光効率を示すことができる。

【0027】したがって、キャリアの輸送が類似に行われるためには、注入された正孔と電子の移動度が均衡を取らなければならない。ところが、一般に正孔の輸送が一層有利であってキャリア間の不均衡が発生し、これが効率を低下させる要因として作用する。特に、電子共役高分子では正孔の移動が一層大きいから、これを補完するために電子移動度のよい電子輸送層(electron transport layer)を導入した多層膜形態の素子を製作することもある。

【0028】本発明では、むしろ材料の電子輸送能力を考慮して正孔輸送能力を変換させることにより、両電荷の移動度差を均衡にして、電荷密度の均衡を取り、これらの効率的な結合によって発光効率を高める目的で、ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)を主鎖とし、カルバゾール及び長鎖(long chain)の脂肪族アルキル基またはアルコキシ基などを少なくとも1つフェニレン環の主鎖に導入する構造を有する、下記式1：

【0029】

【化5】



【0030】で表わされる発光高分子を開発した。したがって、本発明の第一は、ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)を主鎖とし、カルバゾール及び長鎖(long chain)の脂肪族アルキル基またはアルコキシ基などを少なくとも1つフェニレン環の主鎖に導入する構造を有する、上記式1で表わされる発光高分子に関するもので

ある。

【0031】上記式1において、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 及び $X_5$ は、水素、炭素数1～40個の脂肪族直鎖、分枝状または環状アルキル基、アルコキシ基若しくはシリル基、または炭素数1～40個のアルコキシ基若しくはアミンで1つ以上置換されたまたは置換されていない炭素数4～14個の芳香族基を表す。この際、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 及び $X_5$ は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、上記式1において、 $n$ は、本発明の電界発光高分子を構成する繰り返し単位の数（本発明の電界発光高分子の重合度）を示す。

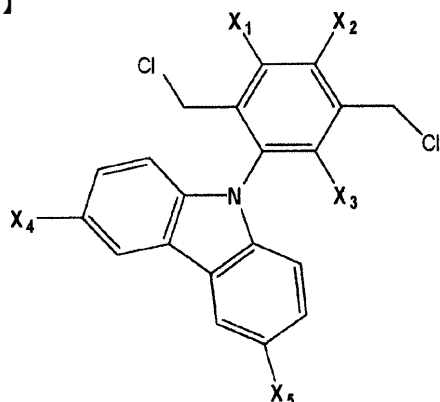
【0032】また、本発明において、上記式1の電界発光高分子の末端は、以下に詳述するその製造方法からも類推できるものであるが、例えば、クロロメチルである。

【0033】本発明の電界発光高分子は、PPV系高分子の側鎖にカルバゾールと長鎖の脂肪族アルコキシ基を導入することにより、一般的な有機溶媒に対する溶解度が増加してスピコーティングによって優れた薄膜を形成することができる。

【0034】本発明の電界発光高分子の製造は、公知の方法を単独または組み合わせで使用することによって、達成されるが、その一実施態様を以下に記載する。すなわち、本発明の電界発光高分子は、カルバゾールを含有した式2

【0035】

【化6】



【0036】ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 及び $X_5$ は、上記式1における定義と同様である、で表わされる1，4-ビスクロロメチル-カルバゾリル-ベンゼン誘導体を製造し、これをポタシウムt-ブトキシドのような塩基条件下で、脱水素ハロゲン化(dehydrohalogenation)及び1，6付加脱離反応(1,6-addition elimination)によるギルチ(Gilch)重合法で重合させることによって、得ることができる。

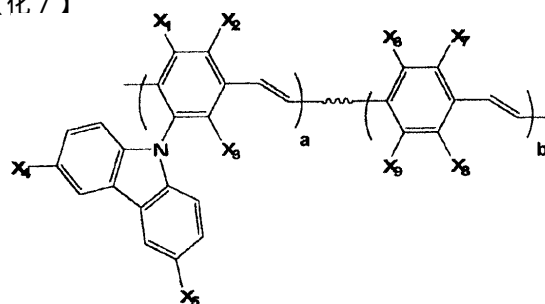
【0037】本発明の電界発光高分子は、従来のウィティグ縮合(Wittig condensation)重合法によって合成された発光高分子の分子量が約10,000程度なのに比べて、高分子量が得られるギルチ重合法を用いること

により、数平均分子量( $M_n$ )が約10,000～1,000,000程度であり、分子量分布が1.5～5.0である。

【0038】また、前記式1で表わされる本発明の電界発光高分子の単量体と既存のPPV系単量体とを共重合して、下記式3：

【0039】

【化7】



【0040】のような発光高分子を製造することでも、これは、本発明の第二の態様を構成する。

【0041】上記式3において、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_8$ 及び $X_9$ は、水素、炭素数1～40個の脂肪族直鎖、分枝状または環状アルキル基、アルコキシ基若しくはシリル基、または炭素数1～40個のアルコキシ基若しくはアミンで1つ以上置換されたまたは置換されていない炭素数4～14個の芳香族基を表す。この際、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $X_5$ 、 $X_6$ 、 $X_7$ 、 $X_8$ 及び $X_9$ は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、 $a$ 及び $b$ は、 $0.1 \leq a/(a+b) \leq 0.9$ の条件を満足させる値である。なお、上記式3で示される高分子において、各繰り返し単位間に示される波線は、本発明の高分子がランダム共重合体であることを意味する。

【0042】また、本発明において、上記式3の電界発光高分子の末端は、上記式1の電界発光高分子の記載と同様であり、その製造方法から容易に類推できる。

【0043】本発明の第二の電界発光高分子は、数平均分子量( $M_n$ )が約10,000～1,000,000程度であり、分子量分布が1.5～5.0である。

【0044】前記PPV系単量体の代表的な例としては、2，5-ビス(クロロメチル)-4-(2'-エチルヘキシルオキシ)アニソール(MEH-PPVの単量体)または2，5-ビス(クロロメチル)-3',7'-ジメチルオクチルオキシ-4-メトキシベンゼン(OC1OC1O-PPVの単量体)などを挙げることができる。

【0045】また、本発明の発光高分子は、発光特性を調節するために、PPV系高分子と1：99～99：1の質量比で混合して使用することもできる。したがって、本発明の第三は、本発明の電界発光高分子とPPV系高分子が1：99～99：1の質量比で混合されてな

る、電界発光高分子組成物に関するものである。

【0046】本発明において、前記PPV系高分子の代表的な例としては、MEH-PPV[ポリ(1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシルオキシ)-2,5-フェニレンビニレン)]、OC1C1O-PPV[ポリ(1-メトキシ-4-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-フェニレンビニレン)]などを挙げることができる。

【0047】さらに、本発明の電界発光高分子または電界発光高分子組成物は、電界発光素子の発光層に使用でき、すなわち、本発明の第四は、陽極/発光層/陰極、陽極/バッファ層/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、及び陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/正孔遮断層/陰極よりなる群から選択される1つの構造を有し、該発光層は本発明の電界発光高分子または電界発光高分子組成物を含むことを特徴とする、有機電界発光素子に関するものである。

【0048】本発明において、電界発光素子は、陽極/発光層/陰極、陽極/バッファ層/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、または陽極/バッファ層/正孔輸送層/発光層/正孔遮断層/陰極からなる構造を有する。本発明の電界発光素子において、陽極としては、特に制限されず、公知の材料が使用できるが、通常、透明なITOガラスが使用される。また、陰極もまた、特に制限されず、公知の材料が使用できるが、仕事関数(work function)の少ないAl、Al:LiまたはCaが使用される。さらに、電子輸送層及び正孔輸送層は、キャリアを発光高分子層に効率よく伝達させることにより発光高分子内での結合確率を大きくするために使用される。バッファ層は、ポリチオフェン(polythiophene)、ポリアニリン(polyaniline)、ポリアセチレン(polyacetylene)、ポリピロール(polypyrrole)またはポリフェニレンビニレン誘導体からなるのが好ましく、正孔遮断層はLiFまたはMgF<sub>2</sub>からなるのが好ましい。

【0049】

【実施例】以下、実施例を参考しながら本発明をさらに詳しく説明するが、下記実施例は本発明の例示目的に過ぎず、発明の領域を制限するものではない。

【0050】製造例1：単量体[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン]の合成

本製造例において、2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼンは、図1に示す反応式に従って、下記の順序で製造された。なお、図1中、Rは、2-エチルヘキシルオキシ基を表わす。

【0051】(1)4-ブロモ-2,5-ジメチルアニソールの合成

3つ口フラスコに2,5-ジメチルアニソール60g(4.4×10<sup>-1</sup>mol)をCHCl<sub>3</sub>600mlに溶かした後、氷浴を用いて温度を0に維持した。この溶液に、CCl<sub>4</sub>200mlに溶かしたBr<sub>2</sub>70.32g(4.4×10<sup>-1</sup>mol)溶液を1時間にわたって滴加した。同温度を維持しながら7時間反応させた溶液をNaOH飽和溶液で3回にわたって洗浄した後、減圧蒸留して溶媒を除去し、残りの液体を減圧蒸留して化合物を得た。このようにして得た生成物は液体であり、収率は89%(83.14g)であった。

【0052】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 2.1(s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.3(s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 3.8(s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 6.9(s, 1H, Ar-H), 7.2(s, 1H, Ar-H)。

【0053】(2)2-ブロモ-5-メトキシテレフタル酸の合成

3つ口フラスコに、前記(1)段階で製造された4-ブロモ-2,5-ジメチルアニソール40.6g(1.9×10<sup>-1</sup>mol)とKMnO<sub>4</sub>300.28g(1.9mol)を溶かした水溶液2.5リットルを入れて、100℃まで加熱した。24時間反応後、茶色沈澱のMnO<sub>2</sub>を濾過して除去し、残りの溶液を5N HCl溶液を徐々に加えて白色の沈澱物を得た。そして、この沈澱物を数回水で洗浄した。このようにして得た生成物は白色の固体であり、融点は275℃であり、収率は65%(33.72g)であった。

【0054】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 3.0(s, 2H, -COOH), 4.0(s, 3H, CH<sub>3</sub>O-), 7.5(s, 1H, Ar-H), 8.0(s, 1H, Ar-H)。

【0055】(3)2-(N-カルバゾリル)-5-メトキシテレフタル酸の合成

3つ口フラスコに、前記(2)段階で製造された2-ブロモ-5-メトキシテレフタル酸10g(3.6×10<sup>-2</sup>mol)、カルバゾール12.04(7×10<sup>-2</sup>mol、2当量)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>12.94g(9.4×10<sup>-2</sup>mol、1.3当量)及びCuO0.3g(3(w/w)%)を入れて、300ml DMF溶媒下で48時間反応させた後、室温に冷却した。用いられた溶媒を減圧蒸留で除去した後、水とジエチルエーテルで数回にわたって水溶液を洗浄した。このようにして得られた水溶液に5N HCl溶液を徐々に加えて黄色の沈澱物をCHCl<sub>3</sub>で再結晶した。生成物の収率は50%(6.5g)であり、融点は298℃であった。

【0056】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 4.1(s, 3H, CH<sub>3</sub>O-), 7.1(d, 2H, Ar-H), 7.2(t, 2H, Ar-H), 7.3(t, 2H, Ar-H), 7.8(s, 1H, Ar-H), 7.9(s, 1H, Ar-H), 8.1(d, 2H, Ar-H), 11.4(s, 2H, COOH)。

【0057】(4)2-(N-カルバゾリル)-5-メトキシ-ジメチルテレフタラートの合成

前記(3)段階で製造された2-(N-カルバゾリル)-5-メトキシテレフタル酸4.4g(1.2×10<sup>-2</sup>mol)をメタノール(MeOH)300mlに溶かして1つ口フラスコに入れた後、SOCl<sub>2</sub> 17.46ml(2.4×10<sup>-1</sup>mol)を1時間にわたって徐々に滴加した。室温で12時間反応させた後、過量の水に注いで黄色の沈澱物を得た。その後、10%NaHCO<sub>3</sub>溶液を加えて溶液を中和させた後、濾過した。濾過された沈澱物はMeOHで再結晶した。この際、収率は91%(4.39g)であり、融点は145であった。

【0058】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 3.2(s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.8(s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.0(s, 3H, CH<sub>3</sub>O-), 7.1(d, 2H, Ar-H), 7.2(t, 2H, Ar-H), 7.3(t, 2H, Ar-H), 7.7(s, 1H, Ar-H), 7.9(s, 1H, Ar-H), 8.2(d, 2H, Ar-H)。

【0059】(5)2-(N-カルバゾリル)-5-ヒドロキシ-ジメチルテレフタラートの合成

1つ口フラスコに、前記(4)段階で製造された2-(N-カルバゾリル)-5-メトキシ-ジメチルテレフタレート3.5g(8.9×10<sup>-3</sup>mol)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 300mlに溶かした後、温度を0に維持させた。そして、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶けている1M BBr<sub>3</sub>溶液17.8ml(1.8×10<sup>-2</sup>mol)を滴加した。4時間反応後、水で数回にわたって洗浄し、残りの有機層を、シリカゲルを10cm充填したガラス濾過器で濾過して減圧蒸留した。生成物は薄い黄色の固体であり、融点は80であり、収率は87%(2.91g)であった。

【0060】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 3.2(s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.9(s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.1(d, 2H, Ar-H), 7.2(t, 2H, Ar-H), 7.3(t, 2H, Ar-H), 7.6(s, 1H, Ar-H), 7.9(s, 1H, Ar-H), 8.2(d, 2H, Ar-H), 10.7

(s, 1H, Ar-OH)。

【0061】(6)2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-ジメチルテレフタラートの合成

1つ口フラスコに、前記(5)段階で合成された2-(N-カルバゾリル)-5-ヒドロキシ-ジメチルテレフタレート2.91g(7.8×10<sup>-3</sup>mol)をアセトン300mlに溶かした後、2-エチルヘキシルブロミド(図1中では、RBr)3.0g(1.6×10<sup>-2</sup>mol)とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.2g(1.6×10<sup>-2</sup>mol)を入れ、その後、相転移触媒としてのテトラブチルアンモニウムブロミド0.1gと共に24時間還流させた。反応が終わった後、副産物である塩を除去し、減圧蒸留して溶媒を除去した後、メタノールで再結晶した。この際、収率は94%(3.6g)であり、融点は138であった。

【0062】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 0.9-1.0(m, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.4(m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.5-1.6(m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.8(m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH-), 3.2(s, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.8(s, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.2(d, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH-), 7.9(s, 1H, Ar-H), 7.1(d, 2H, Ar-H), 7.2(t, 2H, Ar-H), 7.3(t, 2H, Ar-H), 7.7(s, 1H, Ar-H), 8.1(d, 2H, Ar-H)。

【0063】(7)2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼンの合成

3つ口フラスコに300mlの乾燥されたテトラヒドロフラン(THF)を入れた後、LiAlH<sub>4</sub> 0.94g(2.5×10<sup>-2</sup>mol)を加えて攪拌しながら、前記(6)段階で製造された2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-ジメチルテレフタレート4g(8.2×10<sup>-3</sup>mol)をTHF 150mlに溶かして徐々に滴加した。その後、4時間還流させた後、室温に冷やして0.9mlの水、0.9mlの15%NaOH溶液、2.7mlの水を順次加えた。その後、沈澱物を濾過して除去した後、溶媒を減圧蒸留で除去した。生成された沈澱物を濾過し、溶媒を除去して化合物を得た。この際、生成物は、白色の固体であり、融点は128であり、収率は97%(3.4g)であった。

【0064】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 0.9-1.0(m, 6

H, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 1.4 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 1.5 - 1.6 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 1.8 (m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH-),  
 4.0 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>OH),  
 4.2 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>OH),  
 4.1 (t, 1H, -CH<sub>2</sub>OH),  
 4.2 (t, 1H, -CH<sub>2</sub>O - H),  
 4.7 (d, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH-),  
 7.0 (d, 2H, Ar - H),  
 7.2 (t, 2H, Ar - H),  
 7.3 (t, 2H, Ar - H),  
 7.4 (s, 1H, Ar - H),  
 8.2 (d, 2H, Ar - H)。

【0065】(8)2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼンの合成

1つ口フラスコに、前記(7)段階による2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン1.2g(2.8×10<sup>-3</sup>mol)を乾燥されたクロロホルム250mlに溶かした後、クロロホルム150mlで攪拌されたPOCl<sub>3</sub> 0.26ml(2.8×10<sup>-3</sup>mol)とDMF 0.21ml(2.8×10<sup>-3</sup>mol)を徐々に滴加した。12時間室温で反応させ、水を注いで数回洗浄した後、有機層をMgSO<sub>4</sub>で水分除去し減圧蒸留した。生成されたオイルを、ヘキサン展開液を用いてカラムクロマトグラフィ法で分離した。収率は53%(0.7g)であった。

【0066】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(Acetone-d<sub>6</sub>): 0.8-1.0(m, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 1.4(m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 1.5-1.7(m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 1.8(m, 1H, -OCH<sub>2</sub>CH-),  
 4.2(d, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH-),  
 4.4(s, 2H, -CH<sub>2</sub>Cl),  
 4.8(s, 2H, -CH<sub>2</sub>Cl),  
 7.0(d, 2H, Ar-H),  
 7.2(t, 2H, Ar-H),  
 7.3(t, 2H, Ar-H),  
 7.4(s, 1H, Ar-H),  
 7.5(s, 1H, Ar-H),  
 8.2(d, 2H, Ar-H)。

【0067】製造例2:ポリ[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]の合成

前記製造例1の(8)段階で製造された2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン0.5g(1.0×10<sup>-3</sup>mol)を100mlフラスコ中に入れて窒素雰囲気にした後、水分除去されたTHF 50mlを入れて溶かし、温度を0℃にした後、1Nの(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH(40

COK(t-BuOK)溶液3ml(3.0×10<sup>-3</sup>mol)を20分にわたって徐々に滴加した。0℃で2時間半反応させた後、t-ブチルベンジルクロライドを1当量入れて再び同温度で1時間反応させた。この反応物を室温に冷やした後、300mlのメタノールに注いで沈澱物を濾過し、メタノールで数回洗浄した。この際、収率は45%(0.17g)であった。

【0068】また、このようにして得られた物質の<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>): 0.83-1.92(m, 15H, -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
 3.98(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH-),  
 6.58(d, 2H, -CH=CH-),  
 6.77~7.26(m, 8H, Ar-H),  
 7.89(d, 2H, Ar-H)。

【0069】実施例1:発光高分子の物性測定

(1)光学的特性

製造例2で製造された発光高分子をクロロベンゼンに溶かして石英基板上にスピンコーティングすることにより高分子薄膜を形成し、UV吸収スペクトル、PLスペクトル(photoluminescence spectrum)及びELスペクトル(Electroluminescence Spectrum)を測定した。それぞれの測定結果を図4に示した。図4に示されるように、UV吸収ピークは326、340、461nmであり、PLの最大ピークは励起波長を320、340、400、420nmにして測定した時、全て540nmであった。

【0070】なお、図4において、UV、PL及びELは、それぞれ、高分子薄膜のUV吸収スペクトル、PLスペクトル(photoluminescence spectrum)及び電界発光(EL)スペクトル(Electroluminescence Spectrum)を意味する。

【0071】(2)熱的特性

重合体の熱的性質は、TGA(Thermogravimetric analysis)とDSC(Differential Scanning Calorimetry)を用いて窒素雰囲気下で10℃/min速度で測定した。それぞれの測定結果を図5aと図5bに示す。図5aに示されるTGAサーモグラム(thermogram)の結果から、400℃まではほぼ質量損失が認められず、430℃付近で重合体の分解が起こって急激な質量損失(減少)が始まる。また、図5bに示されるように、DSCサーモグラムでは、T<sub>g</sub>は197℃付近で観察され、T<sub>m</sub>は観察されていない。

【0072】実施例2:電界発光素子(EL device)の製作

製造例2で製造された高分子を用いて電界発光素子を次のように製作した。ITO(indium-tin oxide)がガラス基板上にコーティングされた透明電極基板をそれぞれ20分間アセトン及びIPA(イソプロピルアルコール)で超音波処理し、沸騰するIPAで洗浄した。洗浄後、PEDOT[ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェ



ン) [poly(3,4-ethylenedioxythiophene)] を 25 nm の厚さでスピンコーティングして乾燥させた後、製造例 2 の重合体試料をクロロベンゼンに 0.5 質量%で溶かした溶液を作り、PEDOT 上に 80 nm の厚さでスピンコーティングさせた。この際、基板の回転速度は 2200 rpm であり、回転時間は 50 秒であった。スピンコーティングされた基板は、熱板(Hot-plate)上で 80

の温度で 1 時間乾燥させた。基板上には陰極電極として、カルシウムを 50 nm の厚さで蒸着させ、さらにその上にアルミニウムを 200 nm の厚さで蒸着させて最終素子を製作した。このようにして製作された素子の構造は図 6 に示す通りである。

【0073】このように製作された素子 [ITO/PEDOT/材料/Ca/Al] の電気的特性及び電界発光特性は、発光面積を 2 mm<sup>2</sup>にして直流電圧を順方向バイアスの電圧(forward bias voltage)で駆動させて測定した。発光される光は最大発光波長 534 nm である緑色を呈し、視覚的に 2.2 V で発光し始めた。図 7 に示されるように、測定された輝度は 10 V で 33,700 cd/m<sup>2</sup>であった。

【0074】

【発明の効果】本発明は、ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)を主鎖とし、カルバゾール及び脂肪族アルキルやアルコキシ基などを 1 つ以上側鎖に導入することによって、有機溶媒に対する溶解性と熱安定性が優れ、高いガラス転移温度を有し、特に正孔の移動度を調節して電子との移動度差を減少させて正孔と電子の密度均衡が優れている有機電界発光素子用電界発光高分子を提供することができる。上記利点に加えて、本発明の電界発光高分子は、発光効率及び薄膜特性に優れている。\*30

\*【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、製造例 1 と製造例 2 においてポリ[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]を製造する方法を示す反応式である。

【図 2】図 2 は、製造例 2 によるポリ[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す図である。

【図 3】図 3 は、製造例 2 によるポリ[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]の FT-IR スペクトルを示す図である。

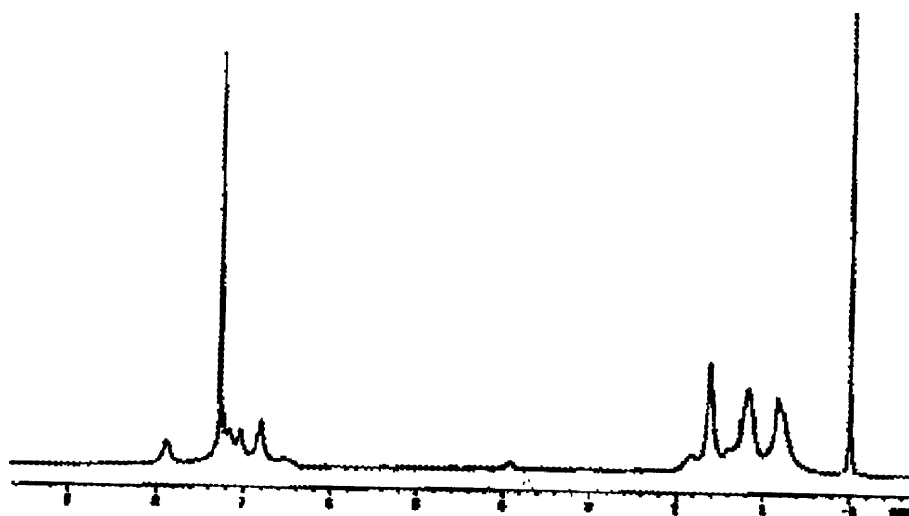
【図 4】図 4 は、実施例 1 によるポリ[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]の紫外線可視領域スペクトル(UV-Vis spectrum)、蛍光スペクトル(photoluminescence spectrum)及び電界発光スペクトル(electroluminescence spectrum)を示す図である。

20 【図 5】図 5 a は、実施例 1 によるポリ[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]の熱的性質を示す TGA サーモグラムを示す図であり、図 5 b は、実施例 1 によるポリ[2-(N-カルバゾリル)-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]の熱的性質を示す DSC サーモグラムを示す図である。

【図 6】図 6 は、実施例 2 による電界発光素子の断面図である。

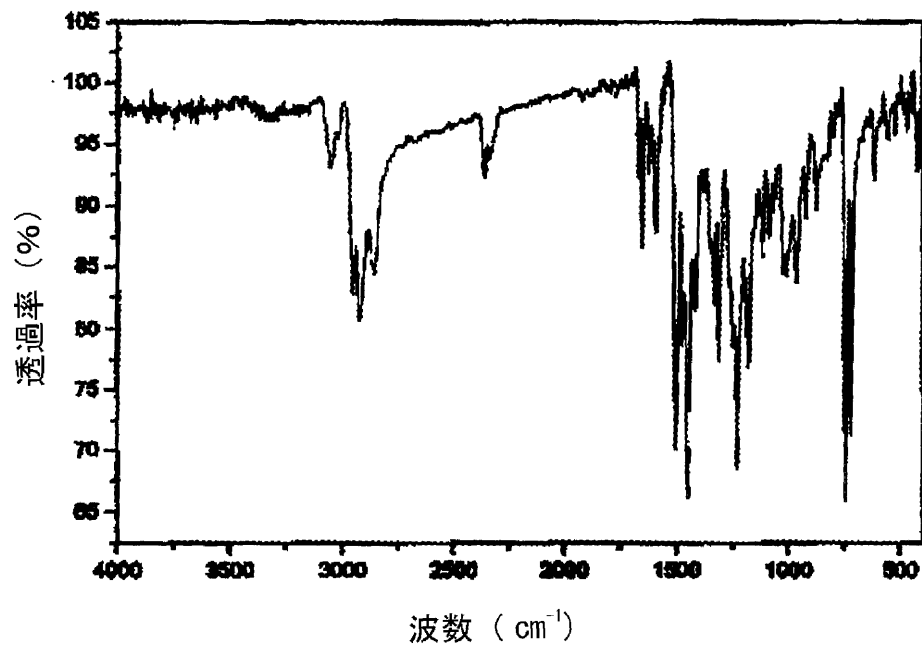
【図 7】図 7 は、実施例 2 による電界発光素子の順方向バイアスにおける電流-電圧-輝度曲線図である。

【図 2】

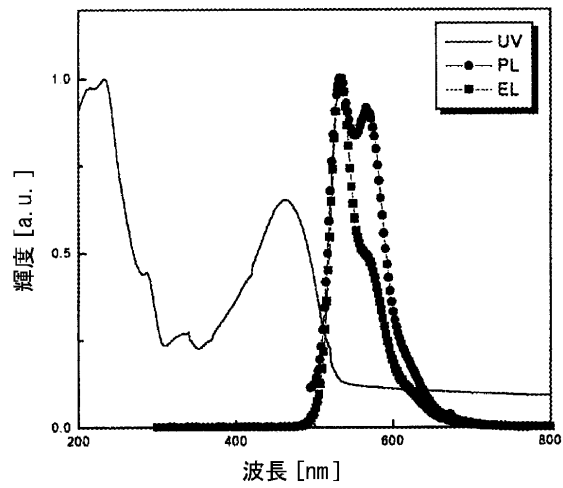




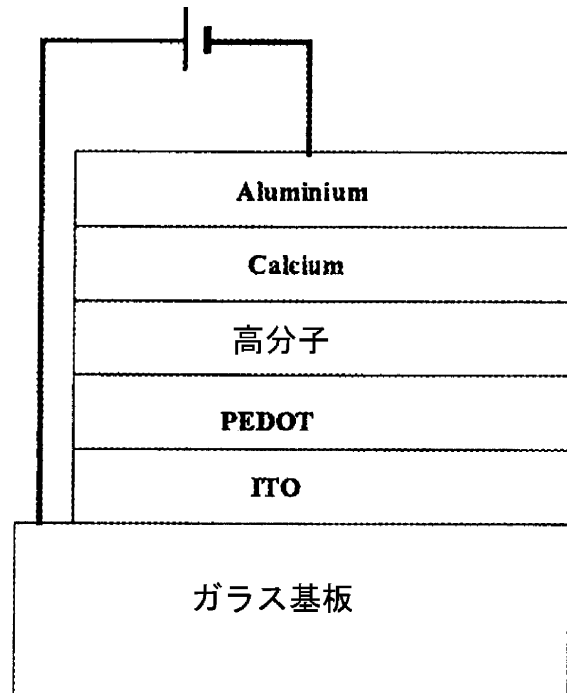
【図3】



【図4】

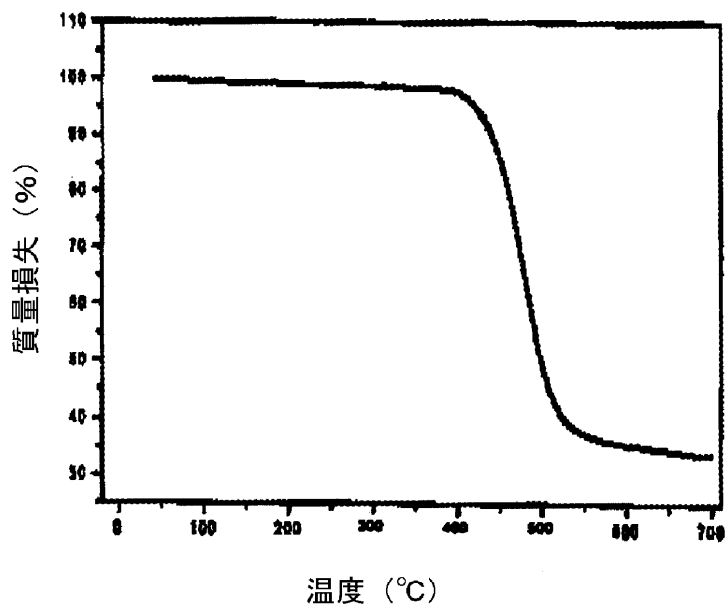


【図6】

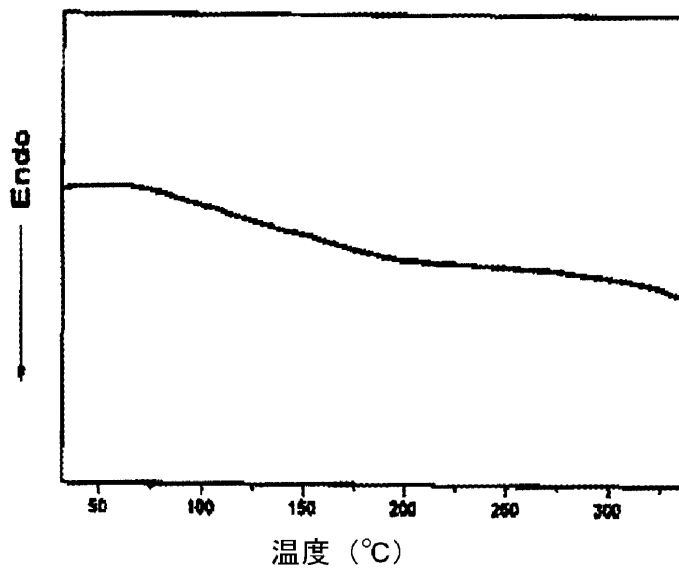


【図5】

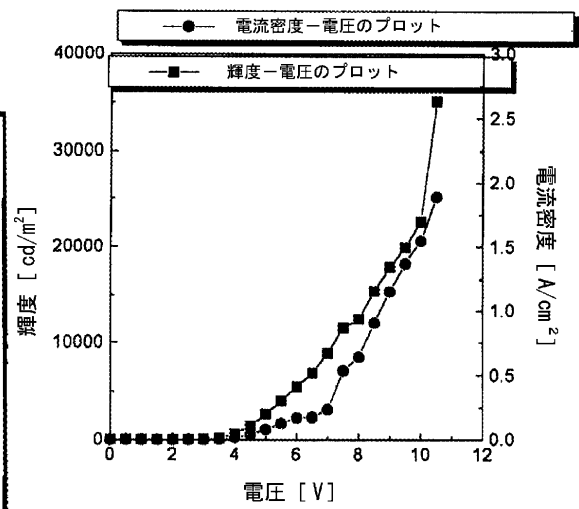
a



b



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 5 B 33/22

識別記号

F I  
H 0 5 B 33/22

テ-マコード (参考)  
D

- (72)発明者 金 慶 坤 F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11  
大韓民國ソウル特別市城北區城北洞安岩洞 AB18 CA01 CB01 DA01 DB03  
5 街 1 番地 高麗大學校高分子研究室 EB00
- (72)発明者 洪 令 來 4J032 CA04 CA14 CB01 CB04 CC01  
大韓民國ソウル特別市城北區城北洞安岩洞 CG03  
5 街 1 番地 高麗大學校高分子研究室

专利名称(译)	具有增强的电荷供应平衡的电致发光聚合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2002220439A</a>	公开(公告)日	2002-08-09
申请号	JP2001340575	申请日	2001-11-06
[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	孫炳き 李光淵 陳政一 金慶坤 洪令來		
发明人	孫 炳 ▲き ▼ 李 光 淵 陳 政 一 金 慶 坤 洪 令 來		
IPC分类号	H05B33/10 C08G61/02 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0037 H01L51/0038 H01L51/0043 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/02 C09K11/06.680 H05B33/10 H05B33/14.B H05B33/22.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 4J032/CA04 4J032/CA14 4J032/CB01 4J032/CB04 4J032/CC01 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD61 3K107/DD63 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD84 3K107/FF14 3K107/FF18		
优先权	1020000065866 2000-11-07 KR		
其他公开文献	JP4155733B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种在有机溶剂中具有增加的溶解度并且发光效率和薄膜特性优异的电致发光聚合物。 解决方案：以下公式1：[化学式1] 然而，X1，X2，X3，X4和X5各自独立地为氢，具有1至40个碳原子的脂族直链和支链。 或未被取代或被一种或多种胺取代的环状烷基，烷氧基或甲硅烷基，或具有1至40个碳原子的烷氧基或具有4至14个碳原子的芳族基团。 电致发光聚合物。

