

(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 - 183363

( P2003 - 183363A )

(43)公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(51) Int. Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コード ( 参考 )
C 0 8 G 61/10		C 0 8 G 61/10	3 K 0 0 7
61/12		61/12	4 J 0 3 2
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	680
H 0 5 B 33/14		H 0 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 - 283605(P2002 - 283605)

(22)出願日 平成14年9月27日(2002.9.27)

(31)優先権主張番号 2001 - 060558

(32)優先日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(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 )

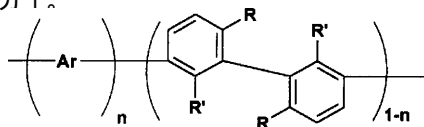
最終頁に続く

(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。



( 1 )

( 式中、 A r は炭素数 6 ~ 2 6 の芳香族基、または異種原子を含んでもよい炭素数 4 ~ 1 4 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 ~ 1 2 の線状、分岐状または環状アルキル基、アルコキシ基またはアミノ基を一つ以上含んでもよく ; R および R ' は、各々水素原子、または炭素数 1 ~ 1 2 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 1 2 の線状もしくは分岐状アルコキシ基、または炭素数 6 ~ 1 4 の芳香族基であって、前記芳香族基には炭素数 1 ~ 1 2 の線状、分岐状もしくは環状アルキル基、または炭素数 1 ~ 1 2 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 ~ 1 2 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 . 0 1 ~ 0 . 9 9 である。 )

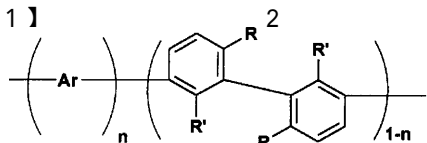
(2)

1

【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】

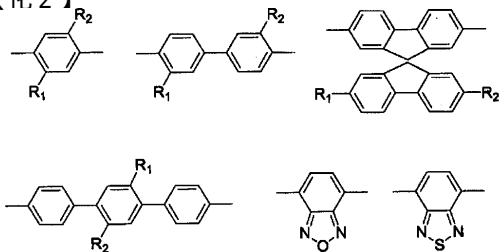


(1)

(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、アルコキシ基またはアミノ基を一つ以上含んでもよく；Rおよび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。)

【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。

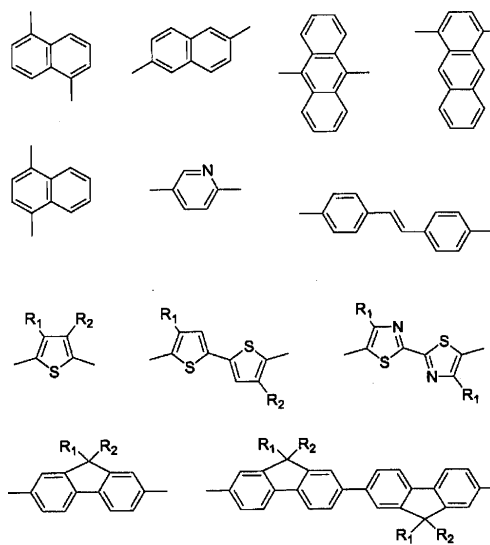
【化2】



(2)

(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>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、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>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。)

【請求項3】 前記一般式(1)のAr単位がアルキルフルオレンであることを特徴とする請求項2記載の青色電界発光高分子。

【請求項4】 前記発光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1~5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ビフェニル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、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、軽量化、薄膜化および色相の多様化が容易であり、スイッチング速度が速く、低い駆動電圧で高い輝度が得られる利点から、10を超える多くの研究が進んでいる。その結果、多層薄膜構造の導入の際の素子の均衡的な電荷注入、ドーピングによる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

50

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、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。最近では、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いる。共役高分子は、一重結合(或いは、結合)と二重結合(或いは、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電子を有する。このような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、且つ、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。

10

20

30

40

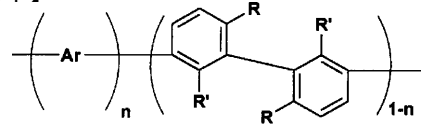
\*【0007】本発明の他の目的は、前記青色電界発光高分子を発光層として導入した有機電界発光素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の第一は、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ものである。

【0009】

【化4】



(1)

【0010】(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、アルコキシ基またはアミノ基を一つ以上含んでもよく; Rおよび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。

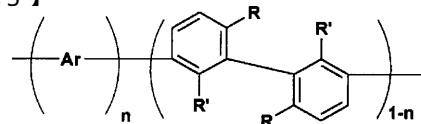
【0011】

【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、有用な特性をもつビフェニル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)

【0014】上記一般式(1)において、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、アルコキシ基またはアミノ基を一つ以上含んでもよく; RおよびR'は、各々水素原子、または炭素数1~12の線状、分岐状もし



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、これに限定されるのではない。

【0024】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、ポリチオベン、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、これに限定されるのではない。

【0025】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、これに限定されるのではない。

【0026】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、これに限定されるのではない。

【0027】前記正孔遮断層の素材には、通常的に使用される物質を使用することができ、好ましくは、LiFまたはMgF<sub>2</sub>などを使用することができ、これに限定されるのではない。

【0028】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。

【0029】

【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、本発明が下記実施例に限定されるのではない。

【0030】(製造例1)図1に、製造例1による青色電界発光高分子の製造方法を概略的に示した。

【0031】これを詳細に説明すると下記の通りである。

【0032】1) 化合物(1)の製造

レゾルシノール20g(181mmol)をアセトン200mlに溶かし、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>75g(551mmol)とアドゼン(メチルトリアルキルアンモニウム)2ccを添加した。1-プロモオクタン90g(466mmol)を添加し攪拌しながら、2日間還流させた。反応の後、水とCHCl<sub>3</sub>を使用して抽出し、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を除去した。有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥した後濃縮し、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、53g(収率:87%)の生成物を取得した。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRによって確認した。

【0033】2) 化合物(2)の製造

化合物(1)20g(60mmol)を無水THF100mlに溶かし、n-ブチルリチウム45mlを徐々に添加した。アセチルアセトネート鉄(III)acetylac

etionate:以下、Fe(acac)<sub>3</sub>)25gにTHF50mlを添加した。前記調製した溶液をサスペンション状態のTHFに添加した後、常温で12時間以上攪拌した。反応の後、HClと水、CHCl<sub>3</sub>を使用して抽出しFe(acac)<sub>3</sub>を完全に除去した。抽出の後、得られた有機層を濃縮して少量のヘキサンに溶かしてメタノールで再沈殿を実施し、15.6g(収率:87%)の生成物を取得した。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。

【0034】3) 化合物(3)の製造

化合物(2)8g(12mmol)をCHCl<sub>3</sub>400mlに溶かし、0以下で臭素1.3mlをCHCl<sub>3</sub>に希釈して徐々に添加しながら反応をTLCで追跡した。反応の終了を確認した後、臭素添加を中止し0以下で30分~1時間攪拌した。反応終了後、水とCHCl<sub>3</sub>を使用して抽出した。抽出の後、得られた有機層を濃縮して展開溶媒としてヘキサンとCHCl<sub>3</sub>を使用してオープンカラムを通過させ、化合物(3)の4,4'-ジブromo-1,1',3,3'-テトラオクチルオキシビフェニル(4,4'-dibromo-1,1',3,3'-tetraoctyloxy-biphenyl)5g(収率:50%)を得た。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下および図3に示す。

【0035】<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDC l<sub>3</sub>): 0.90(t, 12H, J=6.9Hz)、1.1(m, 40H)、1.43(m, 4H)、1.59(m, 4H)、3.55(m, 2H)、3.84(m, 6H)、6.60(d, 2H, J=8.7Hz)、7.47(d, 2H, J=9Hz)

4) 化合物(4)の製造

2,7-ジブromoフルオレン25g(77mmol)をトルエン100mlに溶かし、テトラブチルアンモニウムブロミド(Tetrabutylammonium bromide:以下、TBAB)1.25g(3.85mmol)を添加した。NaOH31g(770mmol)を水50mlに溶かした溶媒を添加した後、2日間還流させた。反応の後、水とCHCl<sub>3</sub>で抽出した後有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥し濃縮させてn-ヘキサンを展開液として使用してカラムを通過させ、蒸留過程を通じて反応せずに残っている1-プロモオクタンを除去して40g(収率:95%)の生成物を取得した。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。

【0036】<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDC l<sub>3</sub>): 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)

5) 最終生成物の製造

5-1) ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-co-1,1',3,3'-テトラオクチルオキシビフェニ

ル) (50:50) [PFTMBP50]の製造  
 フラスコ(Schlenk flask)内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、ピス  
 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)<sub>2</sub>]770mg(2.8  
 mmol)とビピリジル(bipyridal)437  
 mg(2.8mmol)をグローブボックス(glove  
 box)内で投入した後、再び数回にわたって真空  
 化、窒素還流した。窒素気流下で無水N,N-ジメチル  
 ホルムアミド(DMF)10mlと1,5-シクロオク 10  
 タジエン(COD)<sub>2</sub>303mg(2.8mmol)、  
 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)384mg(0.77mmo  
 l)と化合物(3)577mg(0.77mmo  
 l)をトルエン10mlに希釈して添加した。次いで、器壁に  
 付着す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。4日後、プロモペ  
 ンタフルオロベンゼン1mlを添加し80で1日程度  
 攪拌した。反応の後、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 20  
 の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。沈殿物をろ過し少量のクロロホルムに溶かした  
 後、メタノールで再沈殿して得た沈殿物をろ過により回  
 収した後、メタノールとクロロホルムを使用して順次ソ  
 ックスレー抽出を行った。クロロホルム溶液を適宜濃縮  
 した後、フロリシル(florisil)を使用してカラムを通  
 過させた。その後、得られたクロロホルム溶液を濃縮して  
 メタノールで再沈殿させ最終生成物のポリ(9,9-ジ  
 オクチルフルオレン-co-1,1',3,3'-テ  
 ラオクチルオキシビフェニル)(50:50)252m 30  
 g(収率:42%)を得た。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-  
 NMRにより確認した。前記高分子をGPC(Gel Perme  
 ation Chromatography)で分析した結果、数平均分子量  
 は43000で、分子量分布は1.67だった。

【0037】5-2) ポリ(9,9-ジオクチルフル  
 オレン-co-1,1',3,3'-テトラオクチルオ  
 キシビフェニル)(80:20)[PFTMBP20]  
 の製造

フラスコ(Schlenk flask)内部を数回真空化、窒素還流  
 させて水分を完全に除去した後、Ni(COD)<sub>2</sub>88 40  
 0mg(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、再び数回にわたって真空化、窒素還流させた。窒素  
 気流下で無水DMF10mlとCOD346mg(3.  
 2mmol)、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)700mg  
 (1.28mmol)と化合物(3)264mg(0.  
 32mmol)とをトルエン10mlに希釈して添加し  
 た。次いで、器壁に付着す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 50

た。4日後、プロモペンタフルオロベンゼン1mlを添  
 加し80で1日程度攪拌した。反応の後、温度を60  
 に下げた、前記反応混合物をHCl:アセトン:メタ  
 ノール=1:1:2の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。沈殿物をろ過後少量のクロ  
 ロホルムに溶かした後、メタノールで再沈殿して得た沈  
 殿物をろ過により回収した後、メタノールとクロロホル  
 ムを使用して順次ソックスレー抽出を行った。クロロホ  
 ルム溶液を適宜濃縮した後、フロリシルを使用してカラ  
 ムを通過させた。その後、得られたクロロホルム溶液を  
 濃縮してメタノールで再沈殿して最終生成物であるポリ  
 (9,9-ジオクチルフルオレン-co-1,1',  
 3,3'-テトラオクチルオキシビフェニル)(80:  
 20)を300mg(収率:51%)得た。生成化合物  
 の構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。チャートを図4  
 に示す。前記高分子をGPCで分析した結果、数平均分  
 子量は45000で、分子量分布は1.73だった。

【0038】(製造例2)図2に、製造例2による青色  
 電界発光高分子の製造方法を概略的に示す。これを詳細  
 に説明すると下記の通りである。

【0039】1) 化合物(5)の製造  
 2-プロモフェノール50g(290mmol)をアセ  
 トン(500mL)に溶かし、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>48.4g(3  
 50mmol)を添加した。1-プロモオクタン73.  
 3g(380mmol)を添加し24時間還流させた。  
 反応の後、水とCHCl<sub>3</sub>で抽出してK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を除去し  
 た。

【0040】有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥させた後濃縮し  
 てn-ヘキサンを展開溶液としてカラムを通過させた。  
 ここで得た流出物から反応せずに残っている1-プロモ  
 オクタンを減圧蒸留過程により除去し、80g(収率:  
 96%)の生成物を得た。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-N  
 MRにより確認した。

【0041】2) 化合物(6)の製造  
 化合物(5)38g(130mmol)を無水THF  
 (150mL)に溶かした。75に冷却してn-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-1,3,2-ジオキサボロ  
 ラン(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxab  
 orolane)32.9g(1.3eq)を添加して1時間反  
 応させた。反応完了後、水と酢酸エチルで3回抽出し、  
 無水MgSO<sub>4</sub>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-1,3,2-ジオキサボランを除去して生成物  
 を収得した。

【0042】3) 化合物(7)の製造  
 化合物(6)20g(70mmol)と化合物(5)2  
 5g(1.1eq)を無水トルエン(100mL)に溶  
 かした後、2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>150mLを添加し100

で36時間反応させた。反応完了後、水と酢酸エチルで抽出、乾燥した後、展開溶液としてn-ヘキサンを使用してオープンカラム(Open column)で副反応物を除去し、24g(収率:84%)の生成物を取得した。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。

【0043】4) 化合物(8)の製造  
化合物(7)10g(24.4mmol)をCHCl<sub>3</sub>150mLに溶かした後、0 に保持しながらプロミン8.3g(2.1eq)を徐々に添加した。ジメチルオキシピフェニルが消えるとプロミン添加を中止し、10分間攪拌の後反応停止させた。少量のアセトンを添加して反応を中止させた後、H<sub>2</sub>OとCHCl<sub>3</sub>を使用して抽出を実施した。有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥し後濃縮し、メタノールで再沈殿させることによって15g(収率:98%)の生成物を取得した。<sup>1</sup>H-NMRの結果を以下に示す。

【0044】<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDC l<sub>3</sub>): 0.90(t, 6H, J=6.9Hz)、1.1-1.43(m, 20H)、1.59(m, 4H)、3.85-3.89(m, 4H)、6.78(d, 2H, J=8.7Hz)、7.36(m, 4H, J=9Hz)

#### 5) 最終生成物の製造

5-1) ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-co-1,1'-ジオクチルオキシピフェニル)(80:20)[PFDMBP20]の製造  
フラスコ(Schlenk flask)内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、Ni(COD)<sub>2</sub>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、再び数回にわたって真空化、窒素還流させた。窒素気流下で無水DMF10mLとCOD346mg(3.2mmol)、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)700mg(1.28mmol)と化合物(8)182mg(0.32mmol)をトルエン10mLに希釈して添加した。次いで、器壁に付着す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。4日後、プロモペンタフルオロベンゼン1mLを添加し80 で1日程度攪拌した。反応の後、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の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。沈殿物をろ過後少量のクロロホルムに溶かし、メタノールで再沈殿を行ない得た沈殿物をろ過して回収した後、メタノールとクロロホルムを使用して順次ソックスレー抽出を行った。クロロホルム溶液を適宜濃縮した後、フロリシルを使用してカラムを通過させた。その後、得られたクロロホルム溶液を濃縮してメタノールで再沈殿させ最終生成物のポリ

(9,9-ジオクチルフルオレン-co-1,1'-ジ

オクチルオキシピフェニル)(80:20)を490mg(収率:77%)得た。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。前記高分子をGPCで分析した結果、数平均分子量は56000で、分子量分布は2.33だった。

【0045】5-2) ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-co-1,1'-ジオクチルオキシピフェニル)(90:10)[PFDMBP10]の製造  
フラスコ(Schlenk flask)内部を数回真空化、窒素還流させて水分を完全に除去した後、Ni(COD)<sub>2</sub>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、再び数回にわたって真空化、窒素還流させた。窒素気流下で無水DMF10mLとCOD346mg(3.2mmol)、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)790mg(1.44mmol)と化合物(8)90mg(0.16mmol)をトルエン10mLに希釈して添加した。次いで、器壁に付着す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。4日後、プロモペンタフルオロベンゼン1mLを添加し、80 で1日程度攪拌した。反応の後、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。沈殿物をろ過後少量のクロロホルムに溶かし、メタノールで再沈殿して得た沈殿物をろ過により回収した後、メタノールとクロロホルムを使用して順次ソックスレー抽出を行った。クロロホルム溶液を適宜濃縮した後、フロリシルを使用してカラムを通過させた。その後、得られたクロロホルム溶液を濃縮してメタノールで再沈殿し、最終生成物のポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-co-1,1'-ジオクチルオキシピフェニル)(90:10)を340mg(収率:52%)得た。生成化合物の構造は<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。前記高分子をGPCで分析した結果、数平均分子量は57000で、分子量分布は2.54だった。

#### 【0046】実施例1: 光学的特性の評価

製造例1のPFTMBP50とPFTMBP20をトルエンに溶かし、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吸収スペクトル、PL(photoluminescence)スペクトル、およびEL(electroluminescence)スペクトルを測定した。これらの結果を図5に示す。製造例1の高分子の最大UV吸収ピークは各々382nm程であり、最大吸収波長帯を励起波長として測定した各々の最大PLピークは440nm程であり、光学特性の差はなかった。

#### 【0047】実施例2: 電界発光素子の作製

製造例1のPFTMBP50と製造例2のPFDMBP20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Bay er社のBatron P 4083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気発光高分子溶液を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フィルタでろ過してスピンコーティングし、高分子薄膜厚さは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 $4 \times 10^{-6}$  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-ethylenedioxy thiophene)/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6に示す。なお、発光面積は $4 \text{ mm}^2$ であった。

【0048】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(forward bias voltage)を使用した。製造例1のPFTMBP50高分子を使用した素子の場合、駆動電圧が約4.5Vから開始し(図7)、最大輝度は $11000 \text{ cd/m}^2$ 程であり(図8)、素子の最大効率は $1.7 \text{ cd/A}$ だった。製造例2のPFDMBP20高分子を使用した素子の場合、駆動電圧は4.5Vから開始し(図7)、最大輝度は $310 \text{ cd/m}^2$ 程であり(図8)、最大発光効率は $0.10 \text{ cd/A}$ だった。\*

\*【0049】各素子の1931 CIE色座標は製造例1のPFTMBP50の場合、 $1000 \text{ cd/m}^2$ で(0.14, 0.14)であり、製造例2のPFDMBP20の場合は $300 \text{ cd/m}^2$ で(0.23, 0.30)であった。図5のELスペクトルから可視光域のうち青色地域で発光されることがわかる。作製された電界発光素子は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。

【0050】

【発明の効果】本発明によって発光特性の改善された新規青色電界発光高分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2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3】 製造例1で合成した4,4'-ジブromo-1,1',3,3'-テトラオクチルオキシビフェニル(4,4'-dibromo-1,1',3,3'-tetraoctyloxy-biphenyl)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図4】 製造例1で製造されたPFTMBP20の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

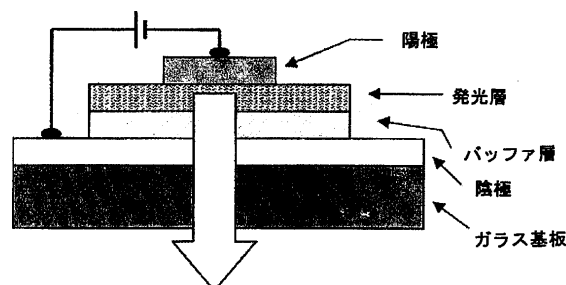
【図5】 実施例1で測定された高分子PFTMBP50とPFTMBP20のUV吸収スペクトル、PLスペクトルおよび、電界発光(Electroluminescence)スペクトルである。

【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。

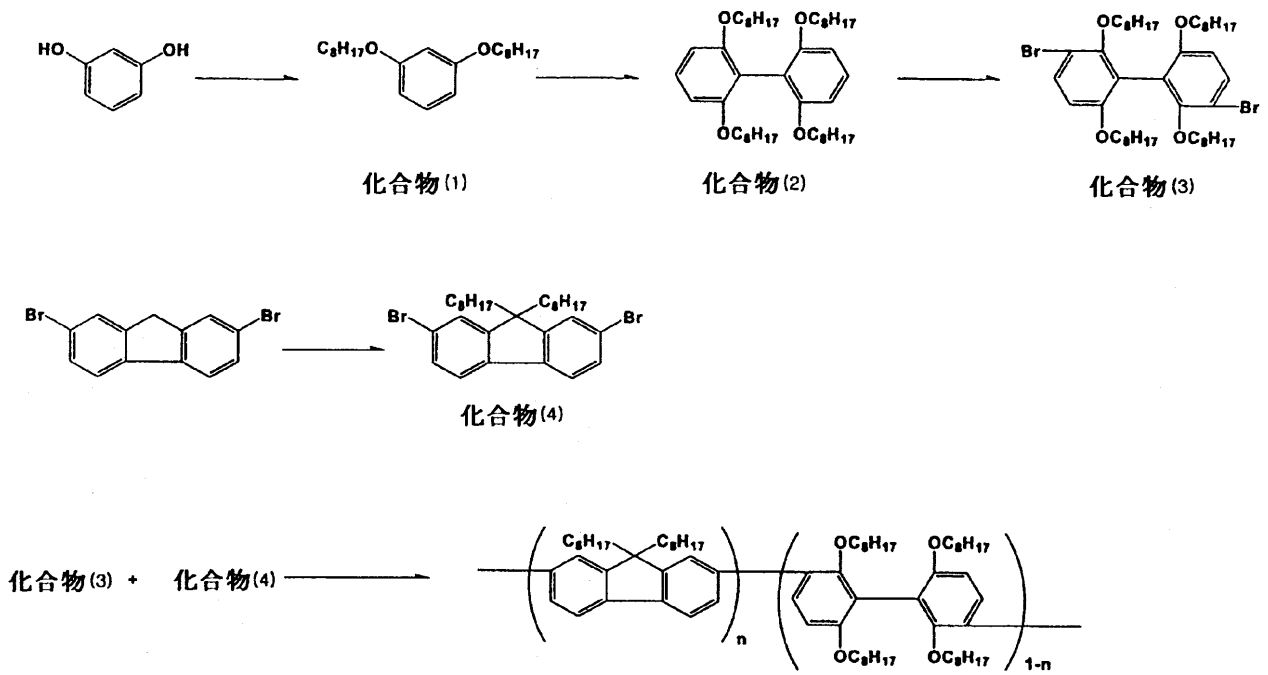
【図7】 実施例2で作製された素子を用いて測定された電圧に対する電流密度のグラフである。

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

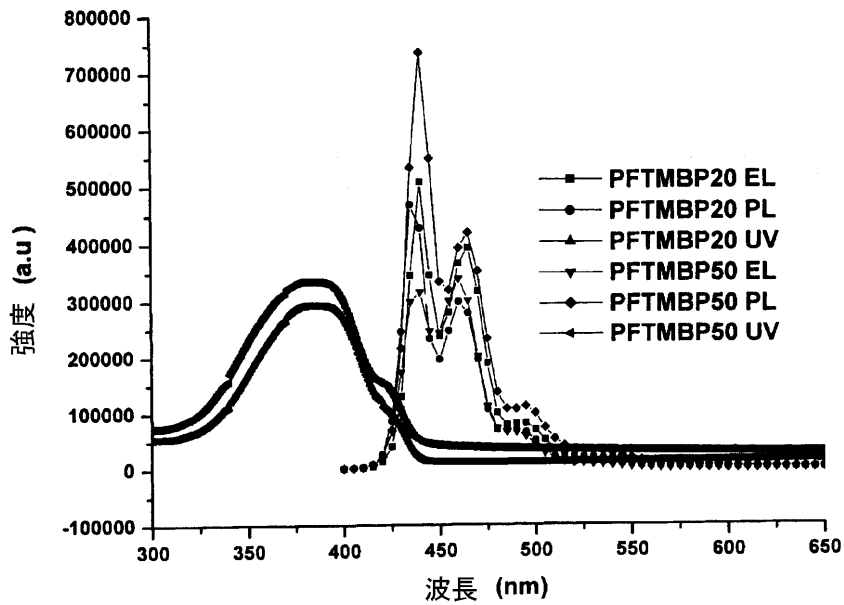
【図6】



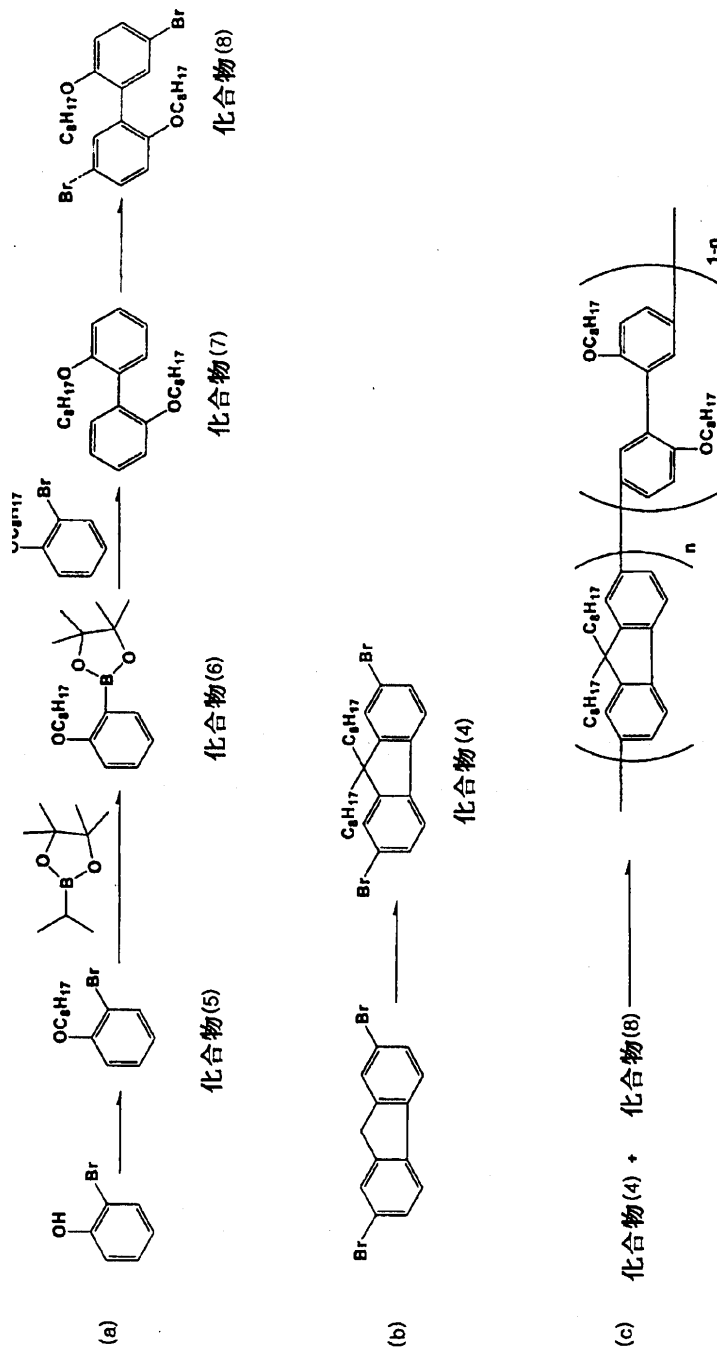
【図1】



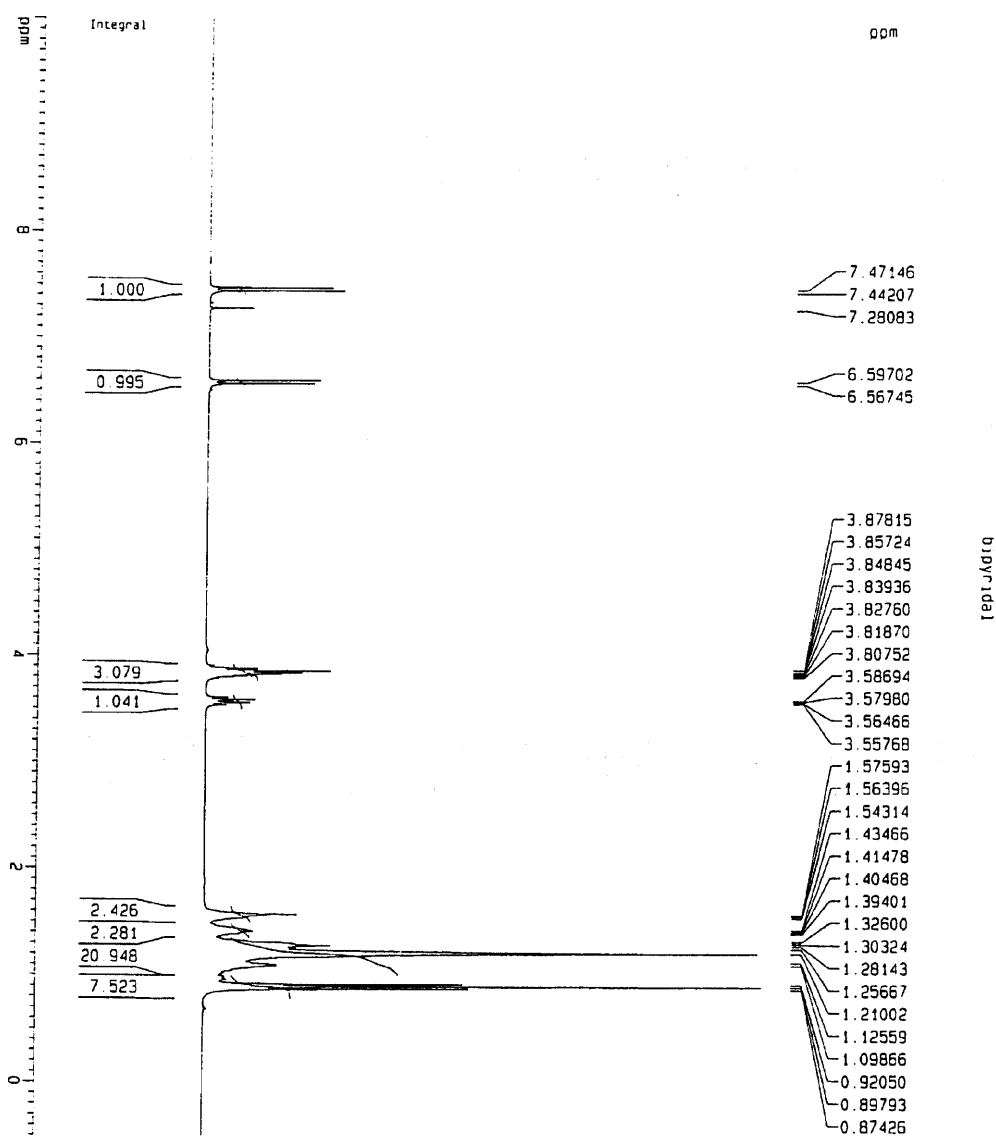
【図5】



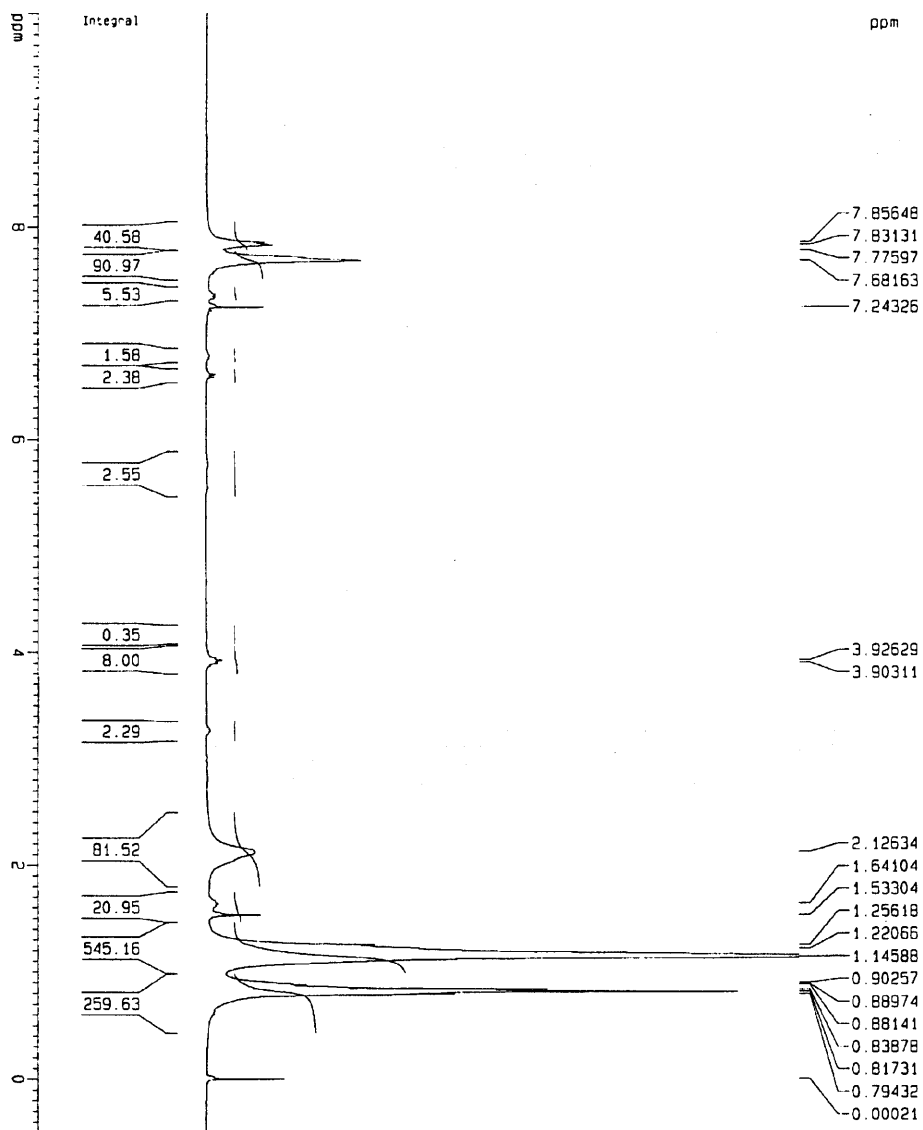
【図2】



【図3】

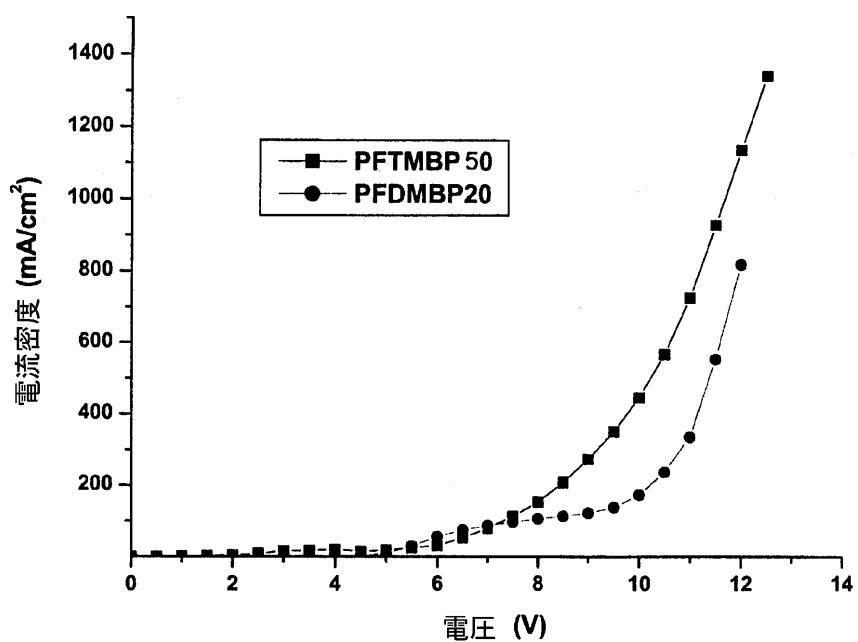


【図4】

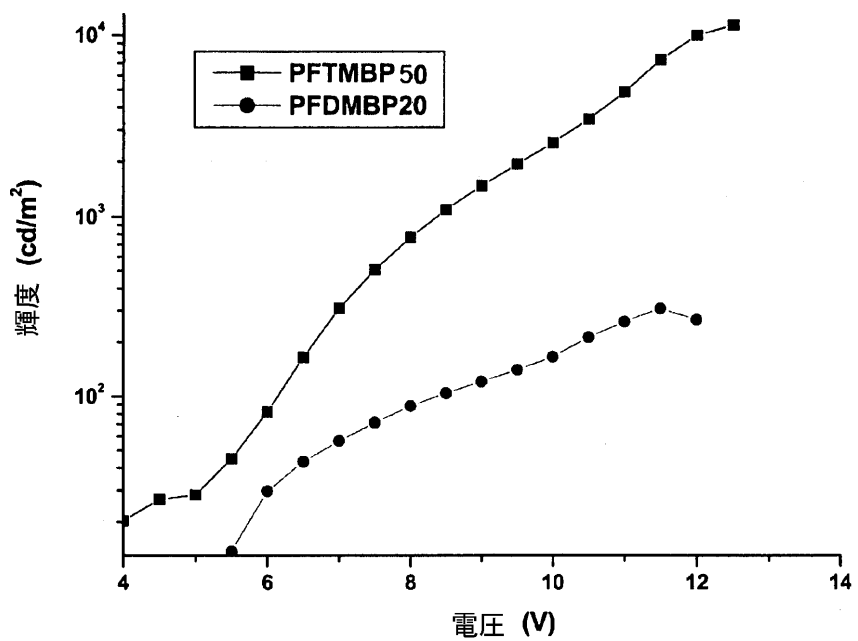


CO-polymer (B: 2)

【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 AB04 AB14 AB18 DB03  
 4J032 BA01 BA03 BA04 BA12 CA03  
 CA04 CA12 CA14 CB04 CB12  
 CE03 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	<a href="#">JP2003183363A</a>	公开(公告)日	2003-07-03
申请号	JP2002283605	申请日	2002-09-27
[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 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C08G61/02 C08G61/10 C09K2211/1408 C09K2211/1425 H01L51/0034 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/10 C08G61/12 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/DB03 4J032/BA01 4J032/BA03 4J032/BA04 4J032/BA12 4J032/CA03 4J032/CA04 4J032/CA12 4J032/CA14 4J032/CB04 4J032/CB12 4J032/CE03 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC22 3K107/CC45 3K107/DD61 3K107/FF18		
优先权	1020010060558 2001-09-28 KR		
其他公开文献	JP3939624B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

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。由以下通式(1)表示的蓝色电致发光聚合物。  
 (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它可以包含至少一个具有1至12个碳原子的直链, 支链或环状烷基, 烷氧基或氨基; R和R'各自为氢原子或具有1至12个碳原子的直链基团。具有1至12个碳原子的支链或环状烷基, 或具有1至12个碳原子的直链或支链的烷氧基, 或具有6至14个碳原子的芳香族基团, 其中所述芳香族基团是具有1至12个碳原子的线, 具有1至12个碳原子的支链或环状烷基, 直链或支链的烷氧基, 氨基或被具有1至12个碳原子的直链或支链的烷基取代的氨基 n为0.01至0.99。)

