

(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2005-213503  
(P2005-213503A)

(43) 公開日 平成17年8月11日(2005.8.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**C08G 61/00****C09K 11/06****H05B 33/14**

F 1

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 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2005-18833 (P2005-18833)  
 (22) 出願日 平成17年1月26日 (2005.1.26)  
 (31) 優先権主張番号 2004-004986  
 (32) 優先日 平成16年1月27日 (2004.1.27)  
 (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

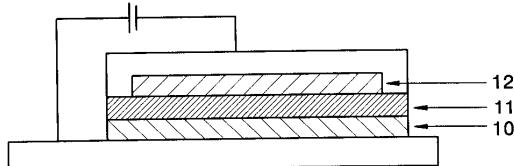
(54) 【発明の名称】スピロフルオレン系高分子及びそれを利用した有機電界発光素子

## (57) 【要約】

【課題】スピロフルオレン系高分子及びそれを利用した有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】スピロフルオレン構造を基本単位とする高分子の末端に電気的特性を有するフッ素が置換された機能性部分を導入したスピロフルオレン系高分子及び前記高分子が有機膜に導入された有機電界発光素子である。有機電界発光素子は、効率が向上し、作動電圧が低下し、かつ素子の熱的、光学的及び電気的安定性が優秀である。

【選択図】図1



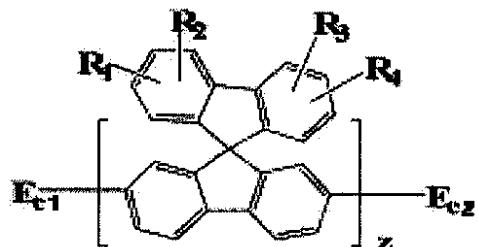
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記化学式 1

## [化 1]

## 【化 1】



10

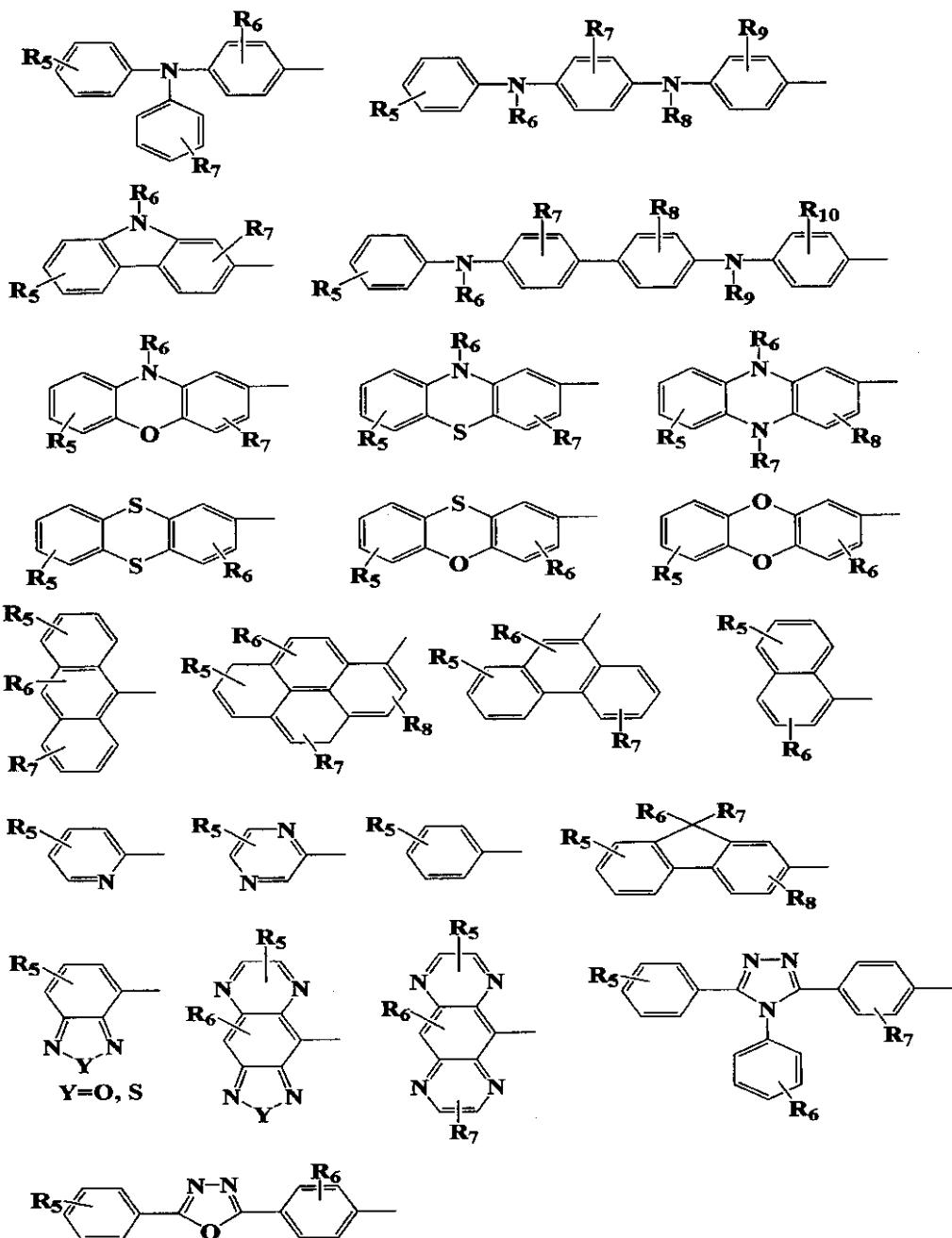
20

[前記式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>は一置換または多置換の置換基であつて、互いに独立して水素、ヒドロキシ基、アミノ基、置換または非置換のC<sub>1</sub>-3<sub>0</sub>のアルキルアミノ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-3<sub>0</sub>のアリールアミノ基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-3<sub>0</sub>のヘテロアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換のC<sub>1</sub>-3<sub>0</sub>のアルキル基、置換または非置換のC<sub>3</sub>-3<sub>0</sub>のシクロアルキル基、置換または非置換のC<sub>1</sub>-3<sub>0</sub>のアルコキシ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-3<sub>0</sub>のアリール基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-3<sub>0</sub>のアリールオキシ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-3<sub>0</sub>のアリールアルキル基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-3<sub>0</sub>のヘテロアリール基及び置換または非置換のC<sub>2</sub>-3<sub>0</sub>のヘテロ環基よりなる群から選択され、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のうち選択された一つ以上が相互連結されて飽和または不飽和環を形成でき、

E<sub>c</sub>1及びE<sub>c</sub>2は、互いに同一かまたは異なり、下記化学式2で表示される部分から選択される]

## [化 2]

【化2】



[前記式中、R<sub>5</sub> - R<sub>10</sub> は一置換または多置換の官能基であって、互いに独立して一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数)、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>0アリール基、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>0ヘテロアリール基、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>0ヘテロ環基、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>3</sub> - C<sub>3</sub>0シクロアルキル基、または一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>6</sub> - C<sub>3</sub>0融合されたアリール基であり、zは重合度であって、10ないし150の実数である]

密度であると、下るまい下る。の次で表示されるスピロフルオレン系高分子

### 【請求項2】

アリーレン (Arl) 反復単位をさらに含んで下記化学式 3

「化 3 」

10

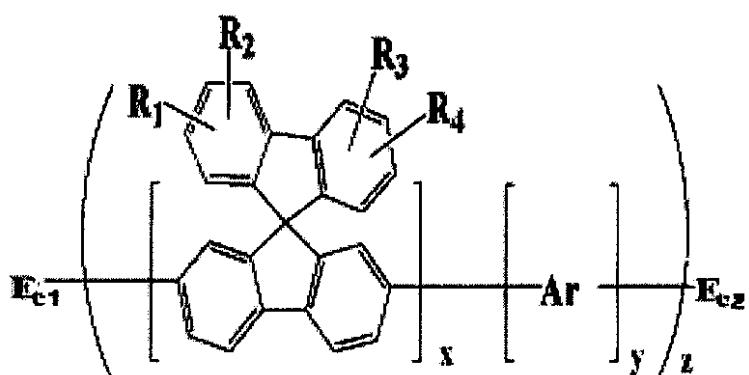
20

30

40

50

## 【化3】



10

[前記式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>、E<sub>c1</sub> 及び E<sub>c2</sub> は、化学式 1 で定義された通りであり、Ar は、置換または非置換の C<sub>6</sub>-30 のアリーレン基、置換または非置換の C<sub>2</sub>-30 のヘテロアリーレン基、置換または非置換の C<sub>2</sub>-30 のヘテロ環基よりなる群から選択され、x は 0.01 ~ 0.99 の実数であり、y は 0.01 ~ 0.99 の実数であり、z は重合度であって、10 ないし 150 の実数である]

で表示される請求項 1 に記載のスピロフルオレン系高分子。

## 【請求項 3】

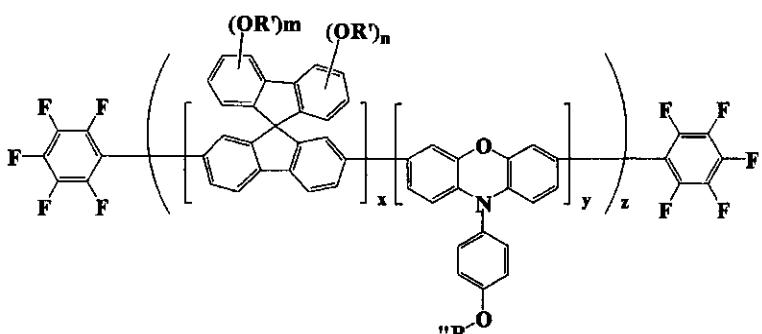
前記化合物の数平均分子量が 10,000 ないし 200,000 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のスピロフルオレン系高分子。 20

## 【請求項 4】

前記化合物が下記化学式 4

## [化4]

## 【化4】



30

[前記式中、R' 及び R'' は、互いに同一かまたは異なり、C<sub>1</sub>-12 のアルキル基であり、m と n とは互いに関係なく 0 ~ 2 の実数であり、x は 0.01 ~ 0.99 であり、y は 0.01 ~ 0.99 であり、z は 10 ないし 150 の実数である]

で表示されることを特徴とする請求項 2 に記載のスピロフルオレン系高分子。

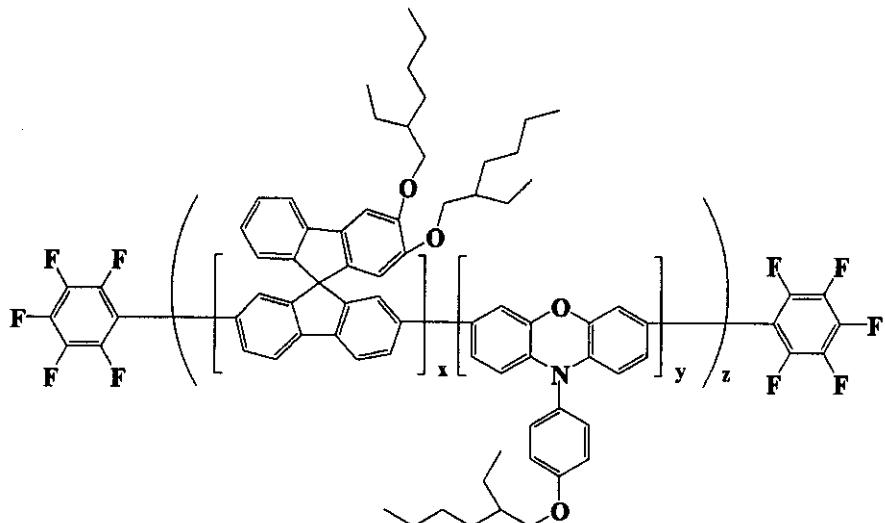
## 【請求項 5】

前記化合物が下記化学式 5

## [化5]

40

## 【化5】



10

20

30

40

50

で表示されることを特徴とする請求項4に記載のスピロフルオレン系高分子。

## 【請求項6】

一対の電極間に有機膜を含む有機電界発光素子において、  
前記有機膜が請求項1ないし5のうち何れか1項のスピロフルオレン系高分子を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

## 【請求項7】

前記有機膜が発光層であることを特徴とする請求項6に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はスピロフルオレン系高分子及びそれを利用した有機電界発光素子に係り、さらに詳細には、スピロフルオレン系構造を基本単位とする高分子末端に電気的特性を有するフッ素が置換された機能性部分を導入することによって、容易な電荷移動性と青色発光特性とを同時に有し、熱的、光学的及び電気的に安定したスピロフルオレン系高分子とそれを利用した有機膜とを採用して効率、駆動電圧及び色純度特性が改善された有機電界発光素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機電界発光表示素子は、材料の特性及び製作工程面で、大きく低分子物質を利用した素子と高分子物質を利用した素子とに分類されうる。低分子物質を利用した素子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あり、カラー画素を容易に具現できる長所を有しているが、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、色純度の向上など解決しなければならない問題点が依然として残っている。

## 【0003】

高分子を利用した電界発光素子は、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、活発な研究が進められつつある。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)とが交互にある化学構造を有しており、偏在化せずに結合鎖によって比較的自由に動ける電子を有している。共役高分子は、このような半導体的な性質によってそれらを電界発光素子の発光層に適用する時に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られ、スピノコーティ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、素子製造工程が簡単で低成本であり、高

いガラス転移温度を有しているため、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。

#### 【0004】

しかし、高分子を利用した青色電界発光素子の場合、色純度の低下、高い駆動電圧、低効率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められつつある。その一例として、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PAF)またはフルオレン含有共重合体(特許文献1参照)は、発光効率が高く、色相面でも共重合を通じて高効率の特性が得られたが、光による酸化と高分子主鎖内の欠陥及び重合後に活性として残っている高分子末端による分子間の相互作用に起因されたエレクトロマーによる材料自体の寿命向上の程度が小さくて、青色発光高分子の短い寿命が全体高分子電界発光表示素子の開発速度を妨害してきた。10

#### 【0005】

最近、フルオレン含有重合体に正孔輸送特性のあるトリアリールアミン誘導体をエンドキャッピングする方法が報告された(非特許文献1)。

#### 【0006】

しかし、この方法によれば、高分子末端で正孔トラッピングが効果的に発生することによって素子の効率が改善されるが、素子の寿命に関連された安定性が不十分である。また、フルオレンとアントラセンとを含有する共重合体に2-ブロモフルオレンと2-ブロモ-9-フルオレンをエンドキャッピングして高分子末端の分子の相互作用によるエキシマーを抑制して色純度を改善しようとする方法が提案された。20

#### 【0007】

しかし、この方法によれば、印加電圧下でC-9位置の熱的な不安定性によって色純度が変化する短所を避けられなかった。また、フルオレン含有共重合体に素子性能の向上よりは電気的な特徴がなく、単純に鎖の延長または架橋可能な機能性基を高分子末端に置換する方法も知られている(特許文献2)。

#### 【0008】

エンドキャッパーを導入した場合は、ほとんどがフルオレンを含有する高分子に制限されており、従来公知のエンドキャッパーによる効果を通じて改善された寿命特性がまだ十分ではなくて改善の余地が多い。

【特許文献1】米国特許第6,169,163号公報30

【特許文献2】米国特許第5,708,130号公報

【非特許文献1】T.Miteva, A.Meisel, W.Knoll, H.G.Nothof, Adv. Mater. 13(8), 565(2001)

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明が解決しようとする技術的課題は、前記従来の技術の問題点を解決するためのものであって、高分子末端に電気的特性を有するフッ素が置換された機能性部分を導入して容易な電荷移動性と青色発光特性とを有しつつ熱的、光学的及び電気的に安定したスピロフルオレン系高分子を提供することである。40

#### 【0010】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記スピロフルオレン系高分子が導入された有機膜を採用して効率、作動電圧及び色純度特性が改善された有機電界発光素子を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

前記課題を解決するために、本発明では、下記化学式1で表示されるスピロフルオレン系高分子を提供する。

[化1]

#### 【0012】

10

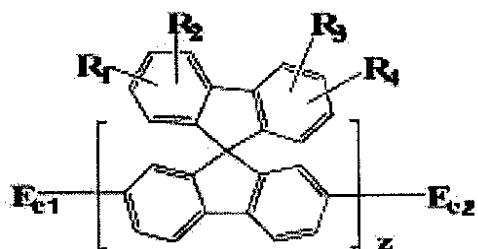
20

30

40

50

## 【化1】



## 【0013】

前記式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>は一置換または多置換の置換基であつて、互いに独立して水素、ヒドロキシ基、アミノ基、置換または非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>のアルキルアミノ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>のアリールアミノ基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>のヘテロアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>のアルキル基、置換または非置換のC<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>のシクロアルキル基、置換または非置換のC<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>のアルコキシ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>のアリール基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>のアリールオキシ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>のアリールアルキル基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>のヘテロアリール基及び置換または非置換のC<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>のヘテロ環基よりなる群から選択され、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のうち選択された一つ以上が相互連結されて飽和または不飽和環を形成でき、E<sub>c1</sub>及びE<sub>c2</sub>は、互いに同一かまたは異なり、下記化学式2で表示される部分のうち選択され、

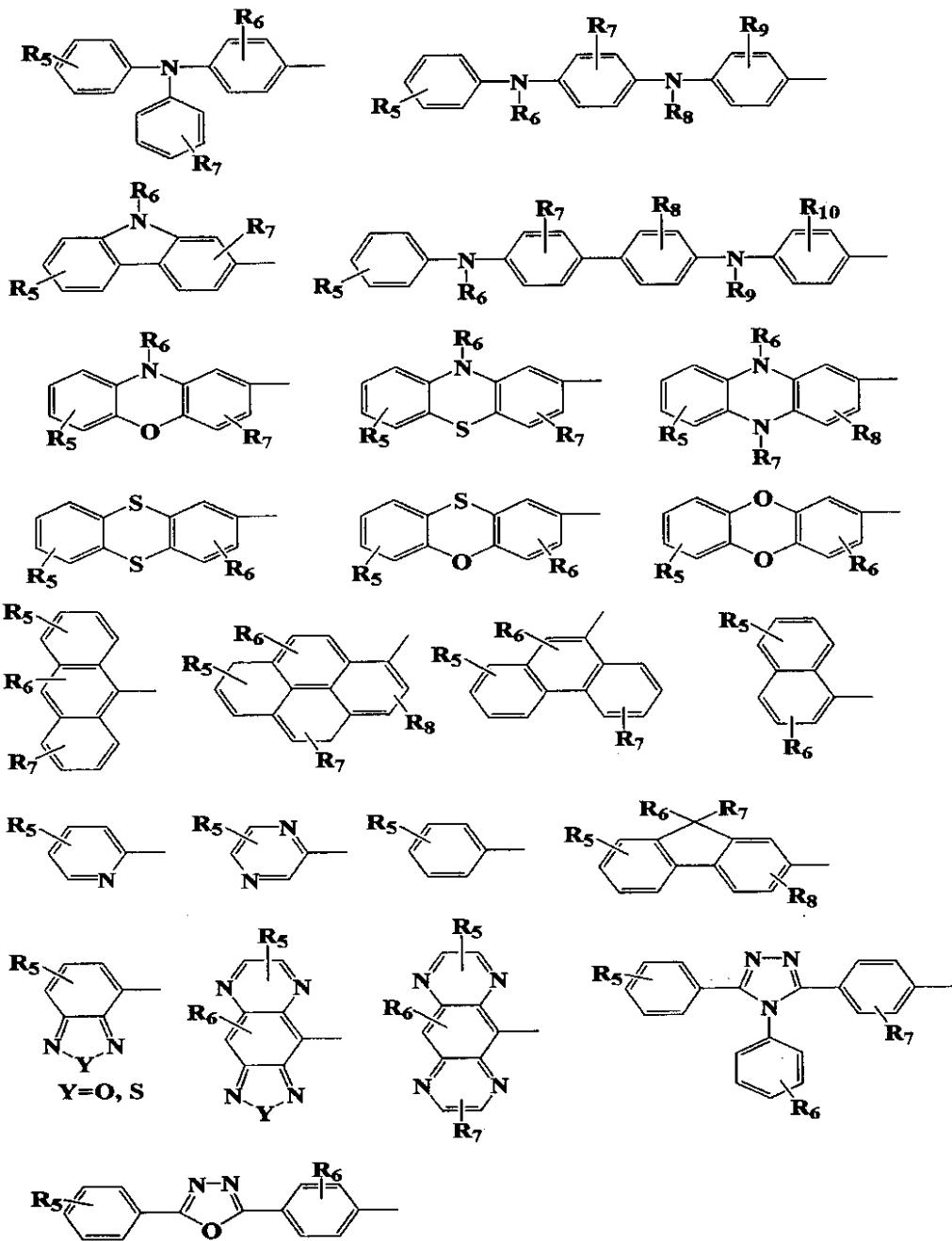
10

20

## 【化2】

## 【0014】

【化 2】



【 0 0 1 5 】

前記式中、R<sub>5</sub> - R<sub>10</sub> は一置換または多置換の官能基であって、互いに独立して一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数)、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>6</sub>-30アリール基、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>2</sub>-30ヘテロアリール基、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>2</sub>-30ヘテロ環基、一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>3</sub>-30シクロアルキル基、または一つ以上のFまたは- (C F<sub>2</sub>)<sub>n</sub> C F<sub>3</sub> (n = 1 ~ 12 の整数) を有する置換または非置換のC<sub>6</sub>-30融合されたアリール基であり、z は重合度であって、10ないし150の実数である。

本発明の他の課題は、一对の電極間に有機膜を含む有機電界発光素子において、前記有機膜が前述したスピロフルオレン系高分子を含むことを特徴とする有機電界発光素子によってなる。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明のスピロフルオレン系高分子は、高分子末端に電気的特性を有するフッ素が置換された機能性部分を導入することによって、分子間の相互作用によるエキシマー及びエキシプレクスの生成を抑制し、容易な電荷移動性と青色発光特性とを同時に有する。これを利用した有機膜を採用した有機電界発光素子は、効率の向上、作動電圧の低下、色純度の改善及び熱的、光学的及び電気的に安定した特性を表す。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

10

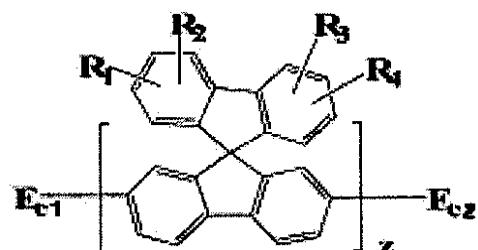
## 【0018】

本発明の下記化学式1で表示されるスピロフルオレン系高分子は、分子の挙動が高分子主鎖に比べて相対的に自由な高分子末端を電気的特性を有する機能性部分E<sub>c1</sub>及びE<sub>c2</sub>に置換することによって、分子間の相互作用による凝集、エキシマー及びエキシプレクスの生成を抑制しつつ容易な電荷移動性と青色発光特性とを表す。

## [化1]

## 【0019】

## 【化3】



20

## 【0020】

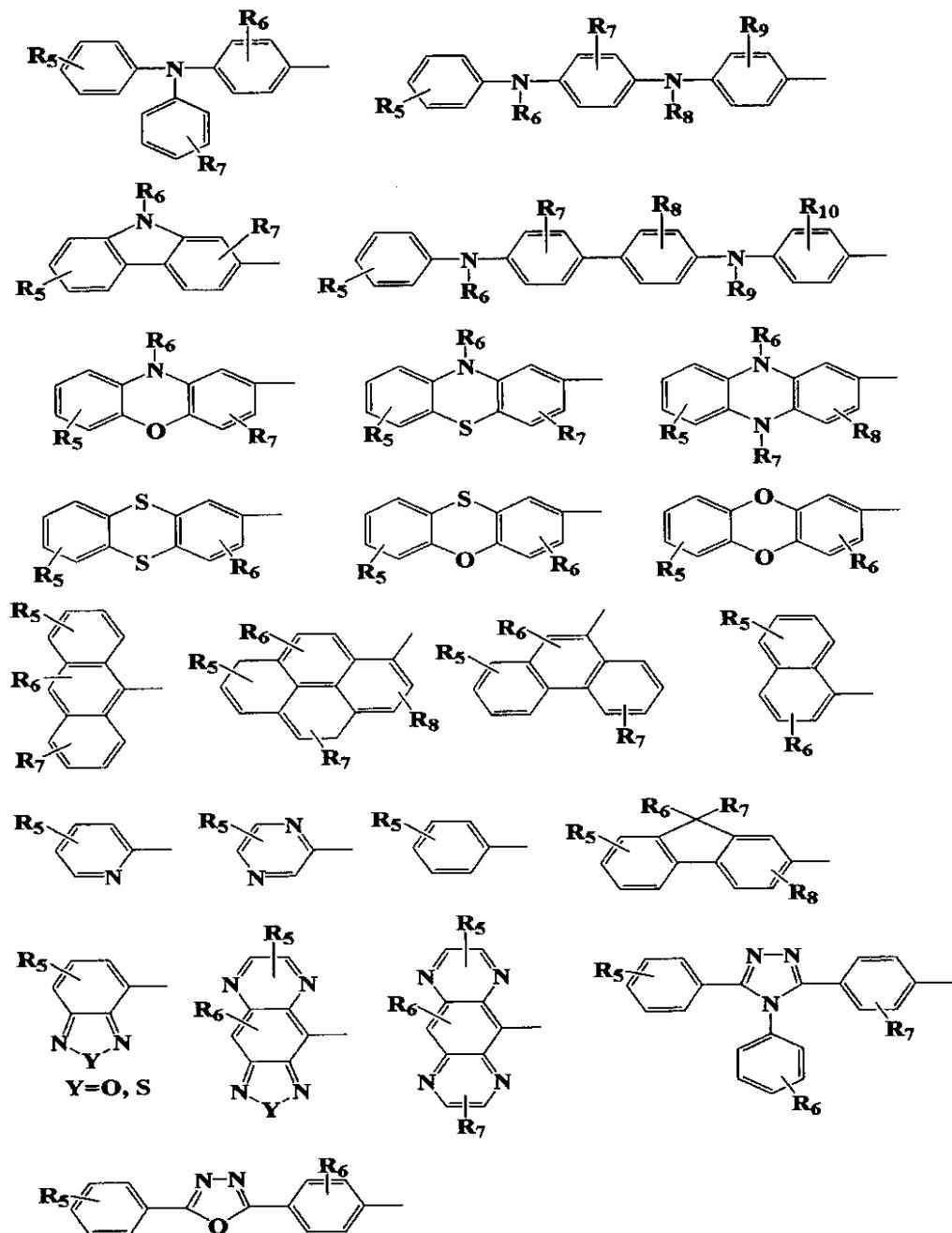
前記式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>は一置換または多置換の置換基であって、互いに独立して水素、ヒドロキシ基、アミノ基、置換または非置換のC<sub>1</sub>-30のアルキルアミノ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-30のアリールアミノ基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-30のヘテロアリールアミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換または非置換のC<sub>1</sub>-30のアルキル基、置換または非置換のC<sub>3</sub>-30のシクロアルキル基、置換または非置換のC<sub>1</sub>-30のアルコキシ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-30のアリール基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-30のアリールオキシ基、置換または非置換のC<sub>6</sub>-30のアリールアルキル基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-30のヘテロアリール基及び置換または非置換のC<sub>2</sub>-30のヘテロ環基よりなる群から選択され、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>のうち選択された一つ以上が相互連結されて飽和または不飽和環を形成でき、E<sub>c1</sub>及びE<sub>c2</sub>は、互いに同一かまたは異なり、下記化学式2で表示される部分のうち選択され、

30

## [化2]

## 【0021】

## 【化4】



## 【0022】

前記式中、R5 - R10は一置換または多置換の官能基であって、互いに独立して一つ以上のFまたは $-(CF_2)_nCF_3$ (n=1~12の整数)、一つ以上のFまたは $-(CF_2)_nCF_3$ (n=1~12の整数)を有する置換または非置換のC6-30アリール基、一つ以上のFまたは $-(CF_2)_nCF_3$ (n=1~12の整数)を有する置換または非置換のC2-C30ヘテロアリール基、一つ以上のFまたは $-(CF_2)_nCF_3$ (n=1~12の整数)を有する置換または非置換のC2-30ヘテロ環基、一つ以上のFまたは $-(CF_2)_nCF_3$ (n=1~12の整数)を有する置換または非置換のC3-30シクロアルキル基、または一つ以上のFまたは $-(CF_2)_nCF_3$ (n=1~12の整数)を有する置換または非置換のC6-30融合されたアリール基であり、zは重合度であって、10ないし150の実数である。

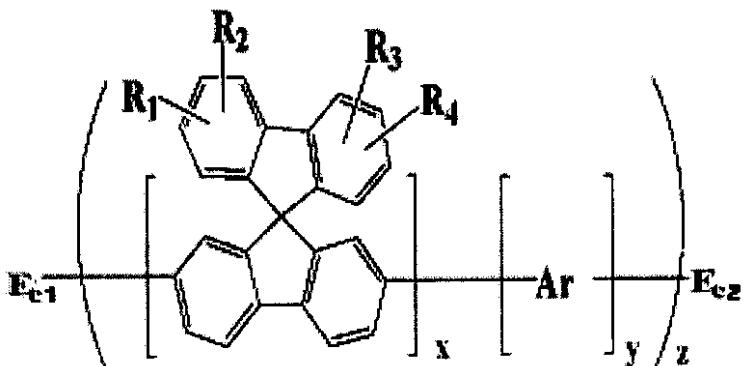
## 【0023】

前記スピロフルオレン系高分子は、アリーレン(Ar)反復単位をさらに含んで下記化学式3で表示される。

[化3]

【0024】

【化5】



【0025】

前記式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>、E<sub>c</sub>1 及び E<sub>c</sub>2 は、化学式1で定義された通りであり、Ar は、置換または非置換のC<sub>6</sub>-30のアリーレン基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-30のヘテロアリーレン基、置換または非置換のC<sub>2</sub>-30のヘテロ環基よりなる群から選択され、x は0.01～0.99の実数であり、y は0.01～0.99の実数であり、z は重合度であって、10ないし150の実数である。

【0026】

前記化学式1及び3で、z は、全体的なポリマーでスピロフルオレン反復単位の重合度を表し、x は、スピロフルオレン反復単位の混合比を表し、y は、アリーレン反復単位が全体的な高分子で占める混合比を表すと定義される。

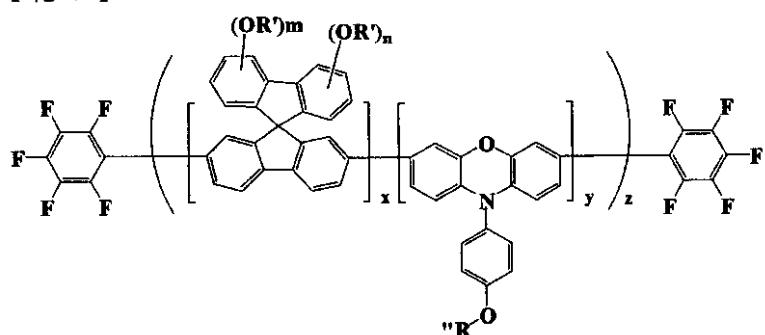
【0027】

前記化学式1で表示されるスピロフルオレン系高分子は、特に下記化学式4で表示される高分子であることが望ましい。

[化4]

【0028】

【化6】



【0029】

前記式中、R' 及び R'' は、互いに同一かまたは異なり、C<sub>1</sub>-12のアルキル基であり、m と n とは互いに関係なく0～2の実数であり、x は0.01～0.99であり、y は0.01～0.99であり、z は10ないし150の実数である。

【0030】

前記化学式4の高分子の例として、下記化学式5の高分子(mは0であり、nは2である場合)が挙げられる。

[化5]

【0031】

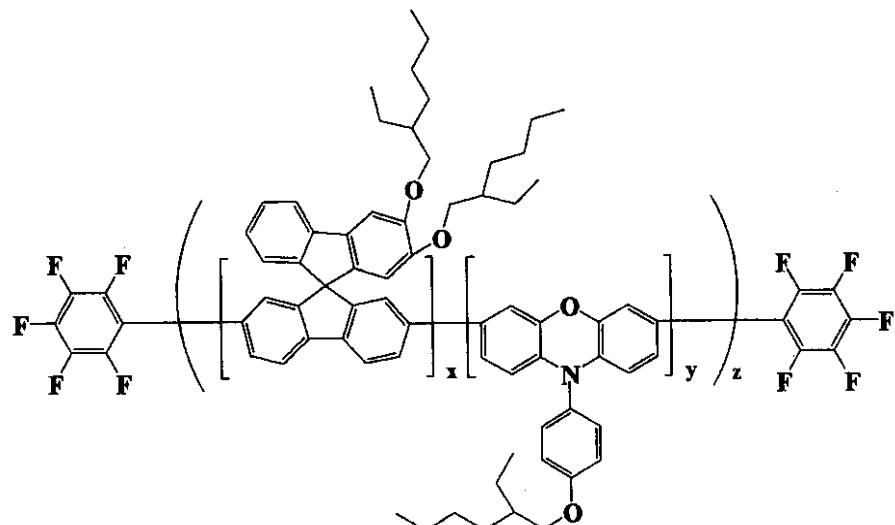
10

20

30

40

## 【化7】



## 【0032】

前記式中、 $x$ は0.01～0.99であり、 $y$ は0.01～0.99であり、 $z$ は10～15の実数である。

## 【0033】

本発明によるスピロフルオレン系高分子の数平均分子量( $M_n$ )は、10,000ないし200,000であることが望ましい。本発明の高分子の数平均分子量が10,000未満である場合には、電界発光素子の製作時に高分子の分子量が薄膜形成特性及び素子の寿命に重要な要因として作用するが、素子製作及び駆動時に結晶化などの原因になり、数平均分子量が200,000を超える場合には、通常分子量が過度に大きい場合、溶解性及び加工性が難しくなるためである。

## 【0034】

本発明のスピロフルオレン系高分子の分子量分布(MWD)は、可能な限り狭いほど色々な電界発光特性(特に、素子の寿命)に有利であると知られており、本発明では1.5ないし5の範囲に制限する。

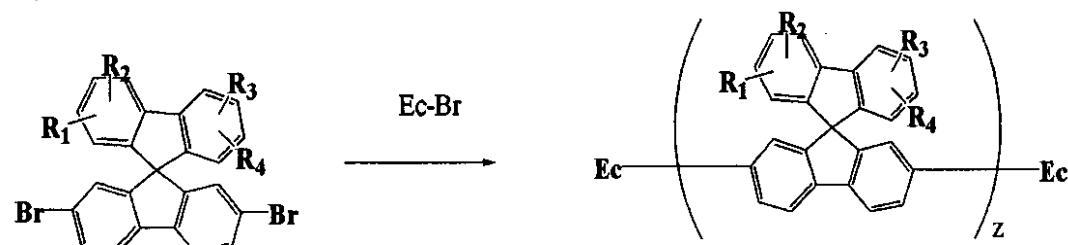
## 【0035】

下記反応式1及び2を参照して、本発明によるスピロフルオレン系高分子の合成方法を説明する。

## [反1]

## 【0036】

## 【化8】



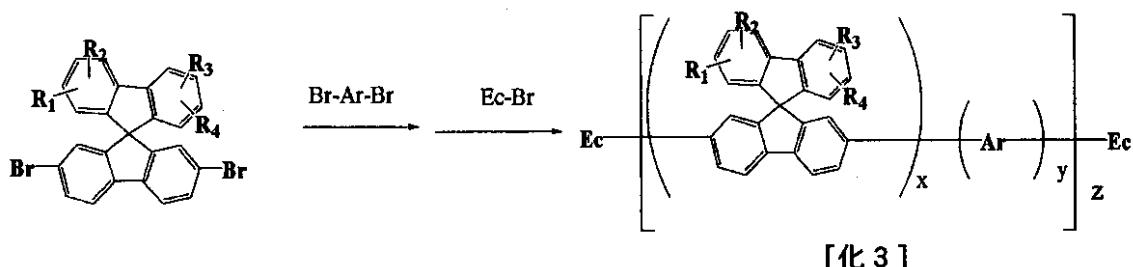
## 【化1】

## 【0037】

## [反2]

## 【0038】

## 【化9】



## 【0039】

前記式中、R<sub>1</sub> - R<sub>4</sub>、Ec、x、y及びzは、前述した通りである。

## 【0040】

前記反応式1を参照して、化学式1のスピロフルオレン系高分子は、末端に臭素を有するスピロフルオレン化合物とEc-Brとを反応させて得られる。この時、前記臭素の代わりに、塩素、ヨードが置換されたスピロフルオレン系化合物及びEc-CI、Ec-Iをそれぞれ使用することも可能である。

## 【0041】

前記反応式2を参照すれば、化学式3の高分子は、アリーレン反復単位を導入できるBr-Ar-Brをさらに使用したことを除いては、反応式1と同じ合成条件によって実施できる。そして、Br-Ar-Brの代わりにCI-Ar-CI、I-Ar-Iを使用することも可能である。

## 【0042】

本発明の化学式で、置換基の定義時に使われた“置換された”の意味は、任意の置換基に置換されたことを意味し、前記置換基の例として、C<sub>1</sub>-12のアルキル基、C<sub>1</sub>-12のアルコキシ基、フッ素、塩素のようなハロゲン原子、C<sub>1</sub>-30アルキルアミノ基、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<sub>2</sub>、-NH(R)、-N(R')(R'')、R' & R''とは互いに独立してC<sub>1</sub>-12のアルキル基である)、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、C<sub>1</sub>-20のハロゲン化されたアルキル基、C<sub>2</sub>-20アルケニル基、C<sub>2</sub>-20アルキニル基、C<sub>1</sub>-20ヘテロアルキル基、C<sub>6</sub>-20のアリール基、C<sub>6</sub>-20のアリールアルキル基、C<sub>2</sub>-20のヘテロアリール基、またはC<sub>2</sub>-20ヘテロアリールアルキル基が挙げられる。

## 【0043】

本発明の有機電界発光素子は、前記化学式1のスピロフルオレン系高分子を利用して発光層のような有機膜を形成して製作される。このような有機電界発光素子は、通常的に知られた図1に製造されたようなカソード12/発光層11/アノード10の積層構造を有する。または、これ以外に、カソード/バッファ層/発光層/アノード、カソード/正孔輸送層/発光層/アノード、カソード/バッファ層/正孔輸送層/発光層/アノード、カソード/バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/アノード、カソード/バッファ層/正孔輸送層/発光層/正孔遮断層/アノードなどの構造よりなりうるが、これに限定されるものではない。

## 【0044】

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、またはこ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。

## 【0045】

前記正孔輸送層の素材としては、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。

## 【0046】

前記電子輸送層の素材としては、通常的に使われる物質を使用でき、望ましくはポリオキ

10

20

30

40

50

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。

【0047】

前記正孔遮断層の素材としては、通常的に使われる物質を使用でき、望ましくはLiF、BaF<sub>2</sub>、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。

【0048】

本発明の有機電界発光素子の製作は、特別の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電界発光素子の製作方法によって製作されうる。

【0049】

以下、実施例を通じて本発明をさらに詳細に説明しようとするが、下記の実施例は、単に説明の目的のためのものであり、本発明を制限するためのものではない。

10

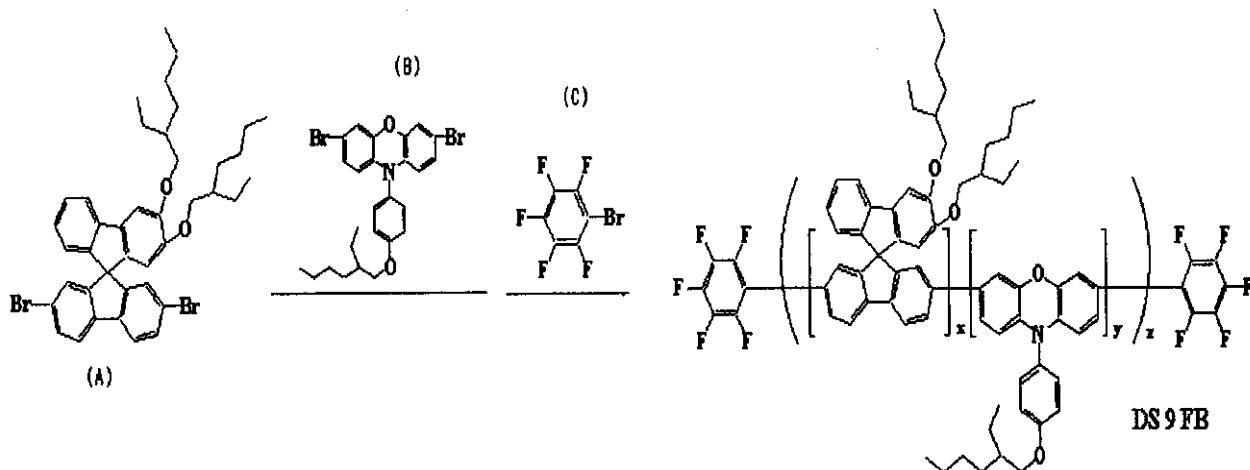
【0050】

合成例1. 化学式5で表示される高分子(DS9FB)の製造

[反3]

【0051】

【化10】



【0052】

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、ビス1,5-シクロオクタジエンニッケル(O)(以下、“Ni(COD)”という)880mg(3.2mmol)とビピリダル500mg(3,2mmol)とをグローブボックスの内部で投入した後、また数回フラスコの内部を真空化、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。これを80℃で30分間攪拌させた後、ここに2,7-ジブロモ2',3'-ジ(2-エチル)ヘキシリオキシスピロフルオレン(A)1.05g(1.44mmol)及び臭素化されたフェノキサジン化合物(B)87mg(0.16mmol)をトルエン10mlに希釈して添加した。次いで、基壁に付いている物質を何れも洗浄しつつトルエン10mlを添加した後、80℃で4日間攪拌させた。4日後、プロモベンタフルオロベンゼン(C)27.6mg(0.112mmol)を添加し、80℃で一日ほど攪拌させた。攪拌が完了した後、前記反応液の温度を60℃に下げた後、HCl:アセトン:メタノール=1:1:2体積比溶液に注いで沈殿を形成させた。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、メタノールで再び沈殿を形成した後にソックスレーを実施して化学式5の高分子450mg(DS9FB)を収得した。前記高分子をゲル透過クロマトグラフィ(Gel Permeation Chromatography: GPC)で分析した結果、数平均分子量(Mn)は167,000であり、分子量分布(MWD)は1.88であった。化学式5で、x、yはそれぞれ0.9及び0.1であった。

20

30

40

【0053】

比較合成例1. 青色発光高分子の製造

50

下記化学式 6 で表示される高分子 (DS 9 no) 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、ビス 1,5 - シクロオクタジエンニッケル (O) (以下、“Ni (COD)”という) 880 mg (3.2 mmol) とビピリダル 500 mg (3.2 mmol) とをグローブボックスの内部で投入した後、再び数回フラスコの内部を真空化、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) 10 ml と 1,5 - シクロオクタジエン (COD) 346 mg (3.2 mmol) 、及び無水トルエン 10 ml を添加した。80 で 30 分間攪拌させた後、2,7 - ジブロモ 2',3' - ジ(2 - エチル)ヘキシルオキシスピロフルオレン (A) 1.05 g (1.44 mmol) 及び臭素化されたフェノキサジン化合物 (B) 87 mg (0.16 mmol) をトルエン 10 ml に希釈して添加した。

10

## 【0054】

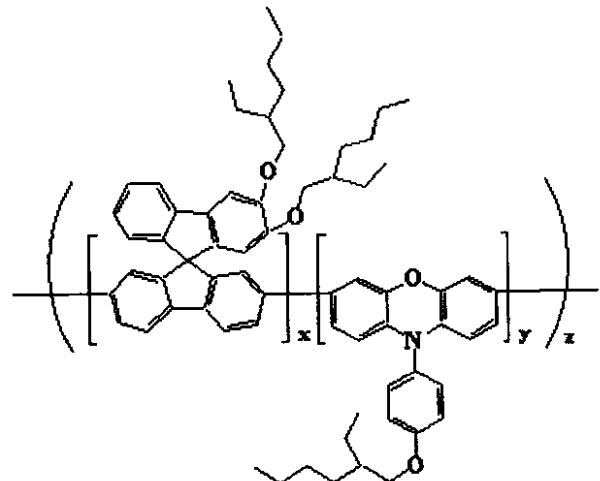
次いで、基壁に付いている物質を何れも洗浄しつつトルエン 10 ml を添加した後、80 で 4 日間攪拌させた。攪拌が完了した後、前記反応液の温度を 60 に下げた後に HCl : アセトン : メタノール = 1 : 1 : 2 溶液に注いで沈殿を形成させた。沈殿物をクロロホルムに溶解させた後、メタノールで再び沈殿を形成した後にソックスレーを実施して化学式 6 で表示される高分子 450 mg (no end capping DS 9) を取得した。

## [化6]

## 【0055】

## 【化11】

20



30

## 【0056】

前記式中、x、y はそれぞれ 0.9 及び 0.1 であった。

前記高分子を GPC で分析した結果、数平均分子量 (Mn) は 126,000 であり、分子量分布 (MWD) は 1.93 であった。

## 【0057】

2) フッ素を有していないエンドキャッパーを使用した高分子の製造

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、ビス 1,5 - シクロオクタジエンニッケル (O) (以下、“Ni (COD)”という) 880 mg (3.2 mmol) とビピリジル 500 mg (3.2 mmol) とをグローブボックスの内部で投入した後、再び数回フラスコの内部を真空化、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) 10 ml と 1,5 - シクロオクタジエン (COD) 346 mg (3.2 mmol) 、及び無水トルエン 10 ml を添加した。80 で 30 分間攪拌させた後、2,7 - ジブロモ 2',3' - ジ(2 - エチル)ヘキシルオキシスピロフルオレン (A) 1.05 g (1.44 mmol) 及び臭素化されたフェノキサジン化合物 (B) 87 mg (0.16 mmol) をトルエン 10 ml に希釈して添加した。次いで、フラスコの壁に付いている物質を全て洗浄しつつトルエン 10 ml を添加した後、80 で 4 日間攪拌させた。4 日経過後、エンドキャッパーとしてプロモアントラセン (Ant) 50

40

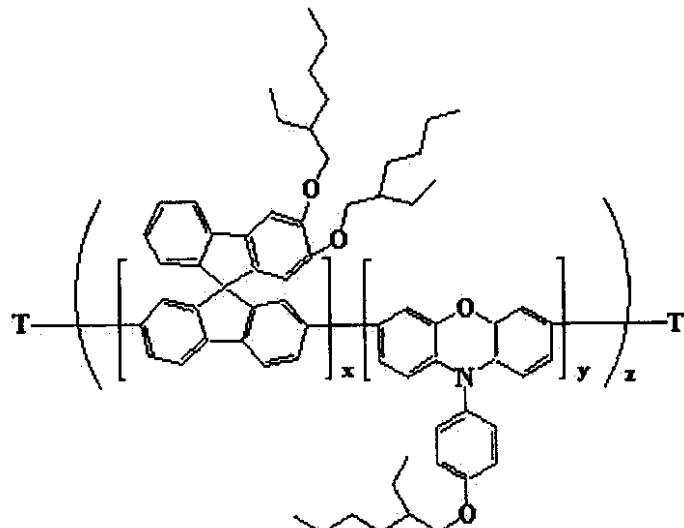
) 27.6 mg (0.112 mmol)、プロモトリトリルアミン (TTA) 27.6 mg (0.112 mmol)、プロモピレン (Pyrene) 27.6 mg (0.112 mmol)、プロモTAZ (TAZ) 27.6 mg (0.112 mmol) 及びプロモフェノチアジン (Pthz) 27.6 mg (0.112 mmol) をそれぞれ添加して80℃で一日ほど攪拌させた。

攪拌が完了した後、前記反応液の温度を60℃に下げた後、HCl：アセトン：メタノール = 1 : 1 : 2 体積比の溶液に注いで沈殿を形成させた。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、メタノールで再び沈殿を形成した後にソックスレーを実施して下記化学式7で表示されるDS<sub>9</sub>Ant、DS<sub>9</sub>TTA、DS<sub>9</sub>Pyrene、DS<sub>9</sub>TAZ、及びDS<sub>9</sub>Pthzをそれぞれ収得した。

[化7]

【0058】

【化12】

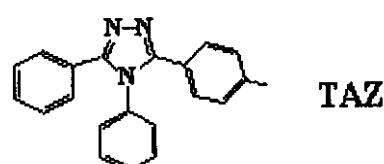
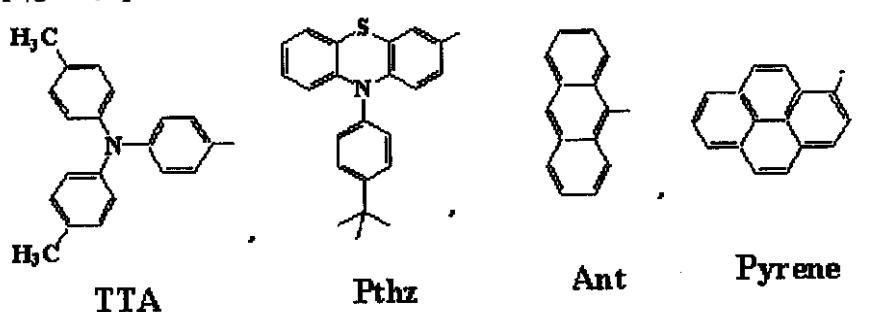


【0059】

前記式中、Tはそれぞれ下記構造式で表示され、

【0060】

【化13】



【0061】

x、yはそれぞれ0.9及び0.1であった。

【0062】

10

20

30

40

50

前記高分子をそれぞれ G P C で分析した結果、数平均分子量 (Mn) は、110,000 ないし 190,000 の範囲の高分子を得た。

#### 【0063】

#### 実施例 1 . 有機電界発光素子の製作

前記合成例 1 によって製造された化学式 5 の高分子を利用して、次のように電界発光 (EL : E l e c t r o L u m i n e s c e n c e ) 素子を製作した。

#### 【0064】

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きれいに洗浄した後、ITO を感光性樹脂とエッチング液とを利用して所望の形にパターニングし、再びきれいに洗浄した。その上に導電性バッファ層で Baye 10 社の Batron P 4083 を約 800 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。次に、トルエン 99.9 重量部に化学式 5 の高分子 0.1 重量部を溶解させて製造された発光層形成用の溶液を前記バッファ層上にスピンドルコート 20 で、ベーキング処理後に真空オーブン内で溶媒を完全に除去して高分子薄膜を形成させた。この時、前記高分子溶液は、スピンドルコートに適用する前に 0.2 mm フィルターで濾過され、高分子薄膜の厚さは、前記高分子溶液の濃度とスピンドル速度とを調節することによって約 80 nm の範囲内になるように調節された。次いで、前記電界発光高分子薄膜上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 と Al を順次に蒸着した。蒸着時、膜の厚さ及び成長速度は、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 素子は、ITO / PEDOT / 発光高分子 / BaF<sub>2</sub> / Ca / Al の構造を有する単層型素子であって、概略的な構造は、図 1 に示されたようであり、発光面積は 4 mm<sup>2</sup> であった。

#### 【0065】

#### 比較実施例 1 . 有機電界発光素子の製作

前記発光層の形成時、化学式 5 の高分子の代わりに化学式 7 の DS 9 Ant、DS 9 TTA、DS 9 Pyrene、DS 9 TAZ、及び DS 9 Pthz をそれぞれ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電界発光素子を製造した。

#### 【0066】

前記実施例 1 及び比較実施例 1 によって製作された有機電界発光素子の EL 特性を評価して、その結果を下記の表 1 に要約して表した。

#### 【0067】

【表 1】

	高分子	EL 特性				
		EL ( $\lambda_{max}$ )	効率(cd/A) @100nit	最大効率 (cd/A)	駆動電圧 (V)	半減寿命 (時間) (@800nit)
実施例 1	DS 9 FB	470	6.87	6.99	2.7	160
比較実施例 1	DS 9 no	470	5.7	6.30	3.0	135
	DS 9 TTA	470	4.49	5.04	3.2	92
	DS 9 Pthz	470	6.21	6.58	2.9	142
	DS 9 Ant	470	6.7	6.85	2.8	138
	DS 9 Pyrene	470	5.62	6.01	3.0	132
	DS 9 TAZ	470	6.62	6.92	2.7	121

#### 【0068】

前記表 1 に示されたように、実施例 1 の有機電界発光素子は、比較実施例 1 の場合と比較して寿命特性が改善されつつ発光効率、最大効率及び駆動電圧特性が優秀に現れた。

10

20

30

40

50

## 【0069】

また、実施例1及び比較実施例1の高分子が導入された素子の時間-輝度関係を図2にグラフで示した。評価時、駆動電圧としては、直流電圧として順方向バイアス電圧を使用し、各素子は、何れも典型的な整流ダイオード特性を示現した。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に維持する優秀な安定性を示し、800nitでの寿命安定性も比較実施例1で製造された素子より長時間の熱的安定性を示した。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0070】

本発明のスピロフルオレン系高分子は、有機電界発光素子の発光層のような有機膜形成材料として有用である。10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0071】

【図1】一般的な有機電界発光素子の構造を概略的に示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1及び比較例1によって製作された有機電界発光素子において、経時的な輝度変化を表すグラフである。

## 【符号の説明】

## 【0072】

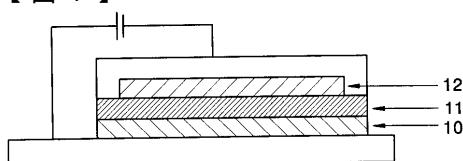
10 ノード

11 発光層

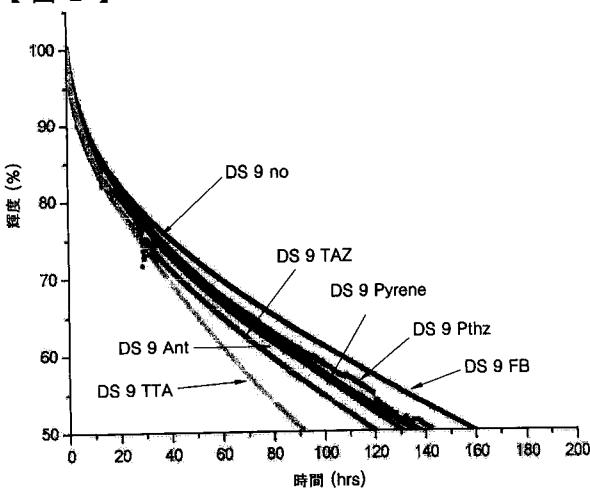
12 カソード

20

## 【図1】



## 【図2】



---

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洞133番地 アルムマウル斗山アパート423棟702號

(72)発明者 盧 泰用

大韓民国京畿道軍浦市山本洞1146番地 率居アパート723棟1601號

(72)発明者 金 相烈

大韓民国京畿道果川市別陽洞(番地なし) 住公アパート305棟408號

(72)発明者 夫 龍淳

大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞1053-2番地 凤谷マウル碧山アパート337棟1601號

(72)発明者 李 垂炯

大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞955-1番地 凤谷マウル住公アパート149棟1102號

(72)発明者 姜 仁男

大韓民国京畿道水原市靈通區網浦洞249番地 東水原エルジービリジ1次アパート109棟1006號

(72)発明者 孫 準模

大韓民国京畿道龍仁市駒城邑賣亭里山93-9番地 シャインヒルズアパート112棟801號

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB11 AB14 DB03 FA01

4J032 CA45 CB01 CB03 CC03 CF01

专利名称(译)	基于螺芴的聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2005213503A</a>	公开(公告)日	2005-08-11
申请号	JP2005018833	申请日	2005-01-26
[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)	三星工スディアイ株式会社		
[标]发明人	朴商勳 盧泰用 金相烈 夫龍淳 李垂炯 姜仁男 孫準模		
发明人	朴商勳 盧泰用 金相烈 夫龍淳 李垂炯 姜仁男 孫準模		
IPC分类号	H01L51/50 B32B19/00 C07C13/72 C08G61/00 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1433 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917 A47F5/10 A47F7/146 A47F7/147		
FI分类号	C08G61/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B C08G61/12		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032 /CA45 4J032/CB01 4J032/CB03 4J032/CC03 4J032/CF01 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD44 3K107/DD46 3K107/DD62 3K107/FF14 3K107 /FF18		
代理人(译)	渡边 隆 村山彥		
优先权	1020040004986 2004-01-27 KR		
其他公开文献	<a href="#">JP4948767B2</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**

要解决的问题：提供螺芴聚合物和使用其的有机电致发光器件。溶解：通过引入功能部分来制备螺芴聚合物，所述功能部分由于取代而具有在具有螺芴结构作为基础单元的聚合物的末端具有电性质的氟。通过将上述聚合物引入有机膜中来制备有机电致发光器件。有机电致发光器件具有改进的效率，较低的操作潜力和良好的热，光学和电学稳定性。Ž

