

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成24年3月1日(2012.3.1)

【公表番号】特表2004-532325(P2004-532325A)

【公表日】平成16年10月21日(2004.10.21)

【年通号数】公開・登録公報2004-041

【出願番号】特願2002-589593(P2002-589593)

【国際特許分類】

C 0 8 G 61/00 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 61/00

C 0 9 K 11/06 6 8 0

C 0 9 K 11/06 6 9 0

H 0 5 B 33/14 B

H 0 5 B 33/22 B

【誤訳訂正書】

【提出日】平成24年1月12日(2012.1.12)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】置換フルオレンポリマー及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー及びその光学装置における使用、並びにポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発光に有機物質を使用する有機エレクトロルミネッセントデバイスは公知である。例えば、WO90/13148は、電極間に位置する少なくとも一つの共役ポリマーを含むポリマーフィルムからなる半導体層を含んでなる、そのようなデバイスを開示している。この場合、上記ポリマー膜は、電子及び正孔が注入されたとき発光することができるポリ(パラ-フェニレンビニレン)(PPV)を含む。発光層に正孔又は電子を輸送することができる他のポリマー層も上記装置に組み込むことができる。

【0003】

有機半導体においては、重要な特性は、電子エネルギーレベル、特に、「最高被占軌道」(HOMO)レベルと「最低空軌道」(LUMO)レベルの真空レベルに対して測定される結合エネルギーである。これらは、光電子放出の測定、特に、酸化及び還元のための電化学ポテンシャルの測定により推定される。このようなエネルギーは、界面近傍の局所環境及びその値が決められる曲線上の点(ピーク)のような多数の要因によって影響されることがこの分野ではよく理解されている。よって、このような値の使用は定量的であるよりむしろ指標的である。

【0004】

図1は、典型的な発光装置の断面図である。図2は、装置全体にわたるエネルギーレベ

ルを示している。アノード1は、仕事関数4.8エレクトロンボルトを有する透明なインジウム錫酸化物(ITO)層である。カソード2は、仕事関数2.4エレクトロンボルトを有するLiAl層である。電極の間には、LUMOエネルギーレベル5が約2.7エレクトロンボルト、HOMOエネルギーレベル6が約5.2エレクトロンボルトであるPPVの発光層3がある。装置に注入された正孔と電子はPPV層において放射再結合を起こす。このような装置の重要な特徴部は、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)の正孔輸送層4である。このポリマーは、欧州特許第0686662号に開示されている。これは、ITOから放出されてPPVにおけるHOMOレベルに到達する正孔を助ける中間のエネルギーレベル約4.8エレクトロンボルトを提供する。

【0005】

エネルギーレベル、仕事関数、その他の値は、通常、絶対値でなく例示的であることは注意すべきである。例えば、仕事関数は大きく変動し得る。出願人は、4.8エレクトロンボルトが適当な値であることを示唆するKelvinプローブ測定を実施した。しかしながら、実際の値は、ITO堆積プロセス及び履歴に依存し得ることがよく知られている。

【0006】

公知の装置構造は、カソード2と発光層3との間に配置される電子輸送層も有することができる。これは、カソードから放出された電子が発光層を構成する材料のLUMOレベルに到達するのを助ける中間のエネルギーレベルを提供する。適切には、電子輸送層はカソードと発光層の両LUMOエネルギーレベルの間のLUMOエネルギーレベルを有する。

【0007】

装置効率に関しては、電子輸送材料又は層の効率が極めて重要である。効率的な電子輸送体であるだけでなく、電子輸送材料は適切な装置特性も有していなければならない。すなわち、電子輸送材料は、装置において良好な加工性と寿命を示さなければならない。

【0008】

特開平07-301928号公報は、電子写真用受光体を開示している。特開平7-145372号公報は、正孔輸送材料を開示している。特開平6-107605号公報は、電子写真用光伝送体を開示している。これらの材料は全て低分子であり、したがって、装置における低分子層の使用に伴う欠点を有している。これらの文献には、改良された電子輸送材料を提供することに特に関係しているものはない。

【0009】

WO99/54385は、有機系発光ダイオードに用いられる低駆動電圧での発光量及び材料の効率を改良することに、特に関係している(1頁、3~7行)。これに関連して、この文献はフルオレン基を10~90重量%含むコポリマーを開示する。フルオレン基は2つのR¹基により9位において置換されている。各R¹がC₈H₁₇である実施形態のみが例示されている。WO99/54385、2頁、18~21行の記載によれば、WO99/54385のコポリマーは、電子ルミネセント装置において発光層及び/又は正孔輸送層の材料に使用できる。この文献は、改良された電子輸送材料を提供することに関連していない。

【0010】

Polym. Prepr. (1997) 38(1) 421-422は、9,9ジ-n-ヘキシルフルオレンの青色発光コポリマーを開示する。

【0011】

WO00/22026は、改良された形態特性を有する青-青/緑発光ポリマーを開示する。C9位に2つの異なる置換基を有するフルオレン構造要素を含有する共役ポリマーが開示されている。

【0012】

US5777070は、共役ポリマーを製造するための一般的に知られている「スズキ反応」の改良に係る一方で、例7は、9,9-ジ-n-オクチルフルオレン及び9,

9 - ジ - (4 - メトキシフェニル) フルオレンのコポリマーの製造にこの方法を応用している。WO 99 / 20675 は US 5, 777, 070 に対応する国際特許出願である。

DE 19846767 はセクション c) において 9, 9 - ジアリアルフルオレンモノマー の製造を開示している。

【0013】

これに関連して、公知の電子輸送材料の問題点はその低い熱安定性にある。装置の稼働期間中の低い熱安定性を有する材料 (ポリマー) の物理的及び構造的変化は、ポリマーの発光スペクトルの移動 をもたらす。別の言い方をすると、装置の稼働期間中、低い熱的安定性を有するポリマーからの発光色は一定又は安定でなく、変化し得る。材料のガラス転移温度 (T g) の値は装置における熱的安定性を表す指標である。高い T g 値を有する材料は、一般に、装置においてより熱的に安定である。したがって、効率向上の目的のためには、より高い T g 値を有する電荷輸送材料が、その高い熱安定性のために、好ましい。

【0014】

これに関連して、EP 1088875 は、良好な熱的安定性を有する発光ポリマーを提供することを主張している。良好な熱的安定性は、アダマンタンスペーサー基のポリマー中への組み込みに起因する。アダマンタンスペーサー基を有するコポリマーは、共通の繰返し単位がジフェニルフルオレン (ポリマー66) 又はジ (4 - メトキシフェニル) フルオレン (ポリマー67) のものが開示されている。これら2つのポリマーはEP 1088875 における 110 の個別化されたポリマー のうちの2つ である。

【0015】

J . Am . Chem . Soc . 2001 , 123 , 946 - 953 は、デンドロン側鎖を有するポリフルオレンに関係する。デンドロンの目的は、可溶化基として働き、凝集を防ぐことにある。デンドロン側鎖は C H_2 結合基によって フルオレン基の C 9 に結合されている。 C H_2 結合基のプロトンは酸性であり、これがポリマーの 不安定性に貢献している。

【0016】

上記に鑑み、装置効率及び装置寿命を改良すると見込まれる改良された装置特性を有する限りは、改良された電子輸送材料の必要性が今なお存続している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

さらに、ポリマー O L E D の分野 における焦点は、赤、緑及び青の発光材料が必要とされるフルカラーディスプレイの開発である。商業的応用においては、O L E D の寿命は数千時間あることが望ましい。この開発に関係する既存のポリマー O L E D ディスプレイの1つの難点は、今日まで知られている青色発光材料の相対的に短い寿命にある。これに鑑み、電子発光材料、特に、改良された寿命を持つ青色電子発光材料を提供する必要性が今なお存続している。

したがって、本発明の1つの目的は、上記ポリマーを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記ポリマーの製造方法を提供することにある。

【0018】

本発明のさらに他の目的は、上記ポリマーの電子輸送材料又は発光材料としての 光学装置における使用を提供することにある。

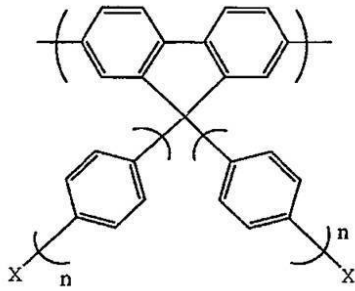
【課題を解決するための手段】

【0019】

したがって、本発明の第1の態様の 第1の実施形態 においては、置換された又は置換されていない一般式 I V を有する基からなる第1の繰返し単位を有するポリマーが提供される。

【0020】

【化 4】



ここで、 n は、1、2、又は3であり、 X は水素、又は、アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールアルキル、アルキルアリール、シアノ、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロアルコキシである。好ましくは、 X は、水素又はアルキル基である。

【0021】

第1の態様におけるポリマーにおいて、好ましくは、 n は1であり、 X は水素又はアルキル基である。

【0022】

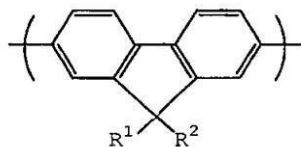
本発明の第1態様の第1の実施例において、いずれの X も、置換された又は置換されていない $-(-N(\text{アリール})_2)$ ではなく、特に、いずれの X も、 $-(-N(\text{フェニル})_2)$ ではない。

【0023】

本発明の第1態様の第2の実施例において、置換された又は置換されていない一般式Iを有する基からなる第1繰返し単位を有するポリマーが提供される。

【0024】

【化 5】



ここで、少なくとも、 R^1 又は R^2 の1つは、少なくとも2つの、置換され又は置換されていないアリール又はヘテロアリール基を含む、 R^1 及び R^2 の1又は両者がトリアリールアミン基を含む一般式Iを有する基を除く。

好ましくは、製造の容易さから、 R^1 及び R^2 は同じである。しかし、 R^1 及び R^2 は異なり得る。

1つの実施例において、 R^1 及び R^2 は置換され又は置換されていないトリアリールアミンを含まない。

【0025】

本発明の第1の態様のポリマーは、以前に電子輸送材料として用いたポリマーより熱的安定性に優れる。これは、そのより高いTg値から明らかである。Tgは示差走査熱量計によって測定される。特定の実施例として、80モル%のジオクチルフルオレン繰返し単位を含むポリマーは、約80のTgを有することが測定された。

【0026】

ジオクチルフルオレン繰返し単位の30%の代わりに9,9-ジ(ピフェニル)フルオレン繰返し単位を有する類似のポリマーは、約175のTgを有することが測定された。ジオクチルフルオレンを9,9-ジ(ピフェニル)フルオレンに置き換えることによって、ポリマーの発光スペクトルに実質的な移動はなかった。本発明の材料によって与えられた熱的安定性に加えて、本発明者は、本発明のTg増大繰返し単位の青色電子発光材料への組み込みによって、発光材料、特に青色電子発光材料の寿命を延ばすことができることも示した。「青色発光材料」は、電子発光によって、400~500nm、より好ま

しくは430～500nmの範囲の波長の光線を放射する材料を意味する。

【0027】

さらに、本発明の繰返し単位を含むポリマーは、当該又は各9位の置換基がたった1つのアリール置換基を含むフルオレン繰返し単位を含む対応するポリマーより高いTgを有することが確認された。特に、30%の9,9-ジフェニルフルオレン繰返し単位を有するポリマーは、約140のTgを有し、一方で、30%の9,9-ジ(ピフェニル)フルオレン繰返し単位を有する上記類似のポリマーは、約175のTgを有する。

【0028】

上記に検討した理由によって、本発明のポリマーのTg値は少なくとも約100を超え、より好ましくは、100-230であることが望ましい。

【0029】

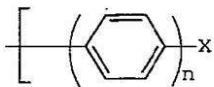
R¹又はR²の少なくとも1つは、置換され又は置換されていないフェニル、ピリジン又はチオフェン基を含むことが好ましい。

【0030】

電子輸送特性の改善のため、R¹及びR²の少なくとも1つは、置換又は置換されていない一般式Iを有する基を含むことが好ましい。

【0031】

【化6】

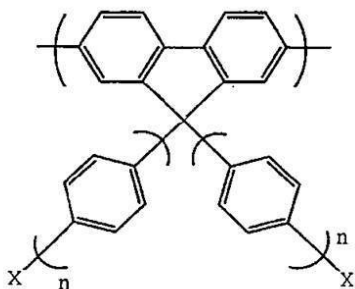


ここで、nは2又は3であり、Xは、水素、アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールアルキル、アルキルアリール、シアノ、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロアルコキシから選択される。

この点において、一般式Iを有する基は、一般式IIIで示される式を有することが好ましい。

【0032】

【化7】



ここで、X及びそれぞれのnは、独立して上記に定義されたとおりである。

【0033】

特に、製造の容易性のため、Xは、水素、アルキル、ハロアルキル又はアルコキシから選ばれることが好ましい。同様の理由により、Xは、メチル、エチル、n-ブチル、s-ブチル又はターシャリーブチルから選択されることがさらに好ましい。

【0034】

有利には、nは2である。この点において、少なくとも1つのnは2であり、又は両者とも2であり得る。これは、高いTg値及びそれによって高い熱的安定性を有するポリマーを得ることができるからである。

【0035】

本発明のポリマーは、置換又は置換されていないアリール又はヘテロアリール基からなる第2繰返し単位Arをさらに有することができる。Arを選択する能力は、特に電子発

光装置の設計において重要な特徴である。Arの構造は、カソードから発光材料への電子注入を助けるために、共役主鎖のLUMOレベルを調節することによって装置の効率を改良するように選ばれ得る。この点において、置換又は置換されていないArは、フルオレン、フェニレン、フェニレンピニレン、ベンゾチアジアゾール、キノキサリン、チオフェン、トリアリールアミン、ビストリアリールアミン、又は、ビス(ジアリールアミン)アリレン、特に、ビス(ジフェニルアミン)ベンゼン基を有することが好ましい。上記で定義された第1繰返し単位と組み合わせ、これらの好ましい基から選択される基を有する繰返し単位Arを有するポリマーは、良好な電子輸送及び良好な正孔輸送特性のような望ましい特性を有することが発見された。

【0036】

選択的に、本発明のポリマーは溶解性を有する。この点において、その溶解性を改善するために可溶化置換基をポリマーに含め得る。アルキル及びアルコキシ基は、特に溶解性を改善するのに好ましい。

【0037】

大まかに言えば、本発明のポリマーは、分岐及び直鎖ポリマー、ホモポリマー、コポリマー及びターポリマーを含む。本発明にしたがったHOMOポリマー及びコポリマーは、発光装置における用途に関して特に注目を集めると考えられる。

本発明のポリマーの重合化の度合いは、好ましくは、少なくとも4であるべきである。

【0038】

本発明のポリマーの好ましい用途には、光学装置、特に、電子発光装置における構成要素としての用途が含まれる。ポリマーは電子輸送材料として最も使用されると考えられる。

【0039】

本発明は、さらに、本発明のポリマーにおける負電荷担体を輸送するために、上記に定義された第1の繰返し単位を有するモノマーを提供する。この点について、コポリマーは2又はそれ以上の異なるモノマーから作製されたと定義し得る。コポリマーが規則性交互コポリマーであるときは、ポリマーはたった1つの繰返し単位を有するものと定義し得る。別の言葉で言うと、モノマーA及びBから作製されたAB規則性交互ポリマーはAB繰返し単位を有するものと定義することができる。

【0040】

本発明のモノマーは、下記に一般用語で記載される重合反応の1又は2以上における使用に好適となり得る。この点において、好ましくは、モノマーは、1又は2以上の反応性基及び上記のいずれかの態様で定義される繰返し単位を含む。好ましい反応性基は、ハロゲン化物又は反応性ボロン誘導体基を含む。特に、臭素、ボロン酸、ボロン酸エステル及びボラン基が好ましい。

一般的に、本発明のポリマーを製造するために使用されるいくつかの異なった重合方法が知られている。

【0041】

1つの適切な方法は、W000/53656に記載されている。これは、共役ポリマーを製造するプロセスについて記載されている。そのプロセスは、反応混合物における(a)ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのホウ素誘導体官能基を有する芳香族モノマー、並びに少なくとも2つの反応性ハロゲン化物官能基を含む芳香族モノマー、又は(b)1つの反応性ハロゲン化物官能基及びボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される1つのボロン誘導体官能基を有する芳香族モノマーの重合を含み、ここでその反応混合物は、芳香族モノマーの重合を触媒作用するために適切な触媒量の触媒及びボロン誘導体官能基を BX_3 アニオン基に転換するのに十分な量の有機塩基を含み、ここで、XはF及びOHから構成される群から独立して選ばれる。

【0042】

他の重合方法は、米国特許明細書第5,777,070に開示されている方法である。

一般的に、この方法は、「スズキ重合」として知られている。この方法は、ボロン酸、C1 - C6ボロン酸エステル、C1 - C6ボラン及びこれらの組合せから選択される2つの反応性基を有するモノマーを、芳香族ジハロゲン化物官能性モノマーと接触させる、又は1つの反応性のボロン酸、ボロン酸、ボラン酸エステル又は、ボロン基及び1つの反応性ハロゲン化物官能基を有するモノマーを相互に接触させることを含む。

【0043】

さらなる重合方法は、"Macromolecules", 31, 1099 - 1103 (1988)により知られている方法である。この重合反応は、ジプロミドモノマーのニッケル媒介カップリングを含む。この方法は、一般に、「ヤマモト重合」として知られている。

【0044】

したがって、本発明の第2の側面は、次の反応混合物における重合を含む本発明の第1の側面で定義されるポリマーを製造するプロセスを提供する。

(a) 次のどちらかを含む第1芳香族モノマー

(i) 本発明の第1の側面に関係して定義される第1の繰返し単位

(ii) 第1の繰返し単位と同じか異なってもよい第2の繰返し単位のいずれか、並びにボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つの反応性ボロン誘導体基

並びに、

(b) 第1又は第2繰返し単位の他方、及び少なくとも2つの反応性ハロゲン化物官能基を含む第2芳香族モノマー

【0045】

本発明の第2の側面は、また、次の反応混合物において重合することを含む本発明の第1の側面で定義されるポリマーを製造するプロセスも提供する。

(a) 次を含む第1芳香族モノマー

(i) 本発明の第1の側面で定義される第1繰返し単位

(ii) ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される反応性ボロン誘導体基

(iii) 反応性ハロゲン化物官能基、並びに

(b) 次のものを含む第2芳香族モノマー

(i) 第1繰返し単位と同じか異なる第2繰返し単位

(ii) ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される反応性ボロン誘導体基、並びに

(iii) 反応性ハロゲン化物官能基

【0046】

そして、さらに、本発明の第2の側面は、モノマーを重合するための条件において、第1モノマーを第1モノマーと同じか又は異なってもよい第2のモノマーと反応させるステップを含むポリマーを製造するプロセスを提供する。ここで、第1のモノマーは重合反応に使用されるモノマーであり、1又は2以上の反応性基及び本発明の第1の側面で定義された第1の繰返し単位の構造を有するモノマー単位を含む。

【0047】

本発明は、基板及び基板に支持された本発明のポリマーを含む構成要素を有する光学装置をさらに提供する。好ましくは、光学装置は電子発光装置を含む。このような電子発光装置は、正電荷担体を注入する第1電荷担体注入層、負電荷担体を注入する第2電荷担体注入層、正電荷担体と負電荷担体を受け入れ結合させて発光させる、電荷担体注入層の間に位置する発光層、並びに、第2電荷担体注入層と発光層の間又は発光層中に位置する負電荷担体を輸送するための本発明のポリマーを含むことができる。発光層に位置するときは、それは発光材料及び選択的に正電荷輸送材料と混合される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0048】

本発明を実施するための、モノマーの製造、ポリマーの製造、光学装置についての各実施例を次に示す。

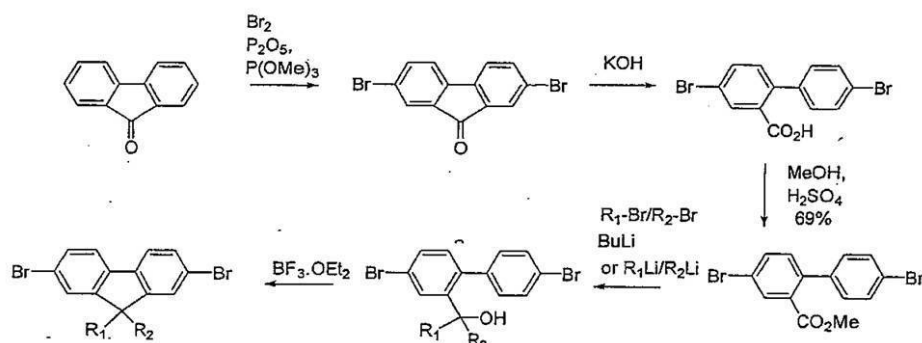
【0049】

(実施例)

A) モノマーの製造

本発明のモノマーは、次の一般スキームに従って製造された。

【化8】



【0050】

モノマーの実施例 M 1 :

2,7-ジブromo-9,9-ビス(ピフェニル)フルオレン ($R_1 = R_2 =$ ピフェニル)

(1) 2,7-ジブromoフルオレン

3 Lのフランジフラスコ内に、フルオレン (100.006 g、0.555 mol)、五酸化リン (110.148 g、0.776 mol) 及びトリメチルリン酸 (1200 mL) が混合された。機械的攪拌により、トリメチルリン酸 (200 mL) 中の臭素 (63 mL、1.23 mol) の溶液が速やかに加えられた。この透明溶液は120 で22時間加熱された。混合物は室温まで冷却され、3 Lの水に注がれた。チオ硫酸ナトリウム (50.045 g) が加えられ、混合物は黄色になった。攪拌は1時間継続され、黄色の固体がろ過された。この固体は、モノ臭素化合物を除くためにメタノール中で加熱され、176.183 g (HPLCにより純度98%、収率94%) が得られた。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.73 (2H, d, J 2.0), 7.61 (2H, dd, J 7.6, 2.0), 7.36 (2H, d, J 8.0); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 142.3, 137.5, 135.3, 127.9, 123.3, 121.8, 109.8。

【0051】

(2) 4,4'-ジブromo-2-カルボン酸-1,1'-ピフェニル

2 Lのフランジフラスコ中に、2,7-ジブromoフルオレン (120.526 g、0.356 mol)、水酸化カリウム (微細粉末 168.327 g、3.000 mol) 及びトルエン (600 mL) が加えられた。この混合物は、120 で4時間加熱され、室温まで冷却された。固体を溶解するため、激しく攪拌しながら水 (約2 L) が加えられた。緑がかった水性層が除去され、黄色のトルエン層が水で2回洗浄された。合わせた水性層が濃塩酸により酸性化され、次いで沈殿物がろ過され、乾燥され、トルエンから再結晶され、100.547 gのオフホワイトの結晶が得られた。(収率79%)

$^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) 8.00 (1H, d, J 2.0), 7.77 (1H, dd, J 8.0, 2.4), 7.57 (2H, d, J 8.0), 7.34 (1H, d, J 8.4), 7.29 (2H, d, J 8.8); $^{13}\text{C NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) 167.1, 140.4, 139.8, 134.2, 133.5, 132.8, 132.7, 131.2, 130.6, 121.4, 121.1。

【0052】

(3) 4,4'-ジブromo-2-メチルエステル-1,1'-ピフェニル

4,4-ジブromo-2-カルボン酸ピフェニル (171.14 g、0.481 mol) がメタノール (700 mL) 及び硫酸 (15 mL) 中に懸濁され、80 で21時間加熱された。溶媒は除去され、油が酢酸エチル中に溶解された。この溶液は、2 Nの水酸化ナトリウム、水、飽和塩化ナトリウムで洗浄され、硫酸マグネシウム上で乾燥され、ろ過され、蒸発されてオレンジ色の油を得た。この油は、熱いメタノールで処理され、冷却すると

エステルが析出し、ろ過された。母液が蒸発され、固体を再結晶化するとさらに生成物が得られた。エステルはGCMSにより純度100%であり、123.27g(69%)の収量が得られた。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.99 (1H, d, J 2.0), 7.64 (1H, dd, J 8.0, 1.6), 7.51 (2H, d, J 8.4), 7.19 (1H, d, J 8.8), 7.13 (2H, d, J 8.8), 3.67 (3H, s); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 167.1, 140.3, 139.1, 134.4, 132.9, 132.1, 132.0, 131.3, 129.8, 121.9, 121.5, 52.3.

GCMS: $\text{M}^+ = 370$.

参考文献: J. Am. Chem. Soc., 114, 15 (1992)

【0053】

(4) 4, 4'-ジブromo-2-ビス(ピフェニル)メチルアルコールピフェニル

4-ブromoピフェニル(63.766g、0.27mol)が乾燥THF(400ml)中に溶解された。溶液はマイナス65℃まで冷却され、そこで、n-BuLi(109ml、ヘキサン中2.5M、0.27mol)が攪拌されながら滴下された。添加が完了すると、混合物はマイナス65℃で1時間攪拌された。乾燥THF(200ml)中の4, 4'-ジブromo-2-メチルエステルピフェニル(39.14g、0.106mol)溶液が、混合物の温度がマイナス60℃未満に保たれるようにしながら滴下された。添加が完了すると、混合物は室温まで暖められた。反応物は水(10ml)でクエンチされ、溶媒は蒸発された。残留物はトルエンに溶解され、飽和塩化アンモニウム溶液及び塩水で洗浄された。溶液は MgSO_4 上で乾燥され、蒸発された。生成物は石油エーテル(100~120℃)及び少しの酢酸エチルで処理された。得られた結晶は、ろ過され、乾燥され、54.535g(78%)が得られた。

【0054】

(5) 2, 7-ジブromo-9, 9-ビス(ピフェニル)フルオレン

アルコール(14.03g、21.7mmol)がジクロロメタン(70ml)中に溶解された。得られた溶液は氷浴で冷却された。三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(14ml)が滴下され、濃青色の混合物を得た。混合物は2lの氷水中に注がれ、混合物がアルカリ(pH8)になるまで炭酸カリウムが添加された。ジクロロメタンが添加され、分離され、さらに追加のジクロロメタンによって水性相が抽出された。有機相が合わされ、セライトを通してろ過され、メタノール中で沈殿された。得られた固体はろ過され、酢酸エチル/ジクロロメタン(50/50)から数回にわたり再結晶化され、3.28g(収率24%、HPLCにより99.44%)が得られた。

【0055】

モノマーの実施例 M2:

2, 7-ジブromo-9, 9-ビス(4-t-ブチルピフェニル)フルオレン

4-ブromoピフェニルの代わりに4-ブromo-4'-t-ブチル-1, 1'-ピフェニルが使用された以外はモノマーの実施例M1と同様の合成が行われた。

【0056】

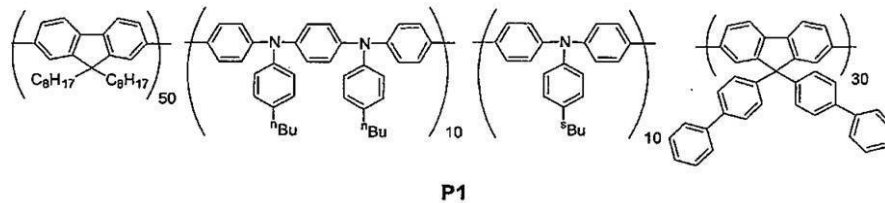
B) ポリマーの製造

ポリマーの実施例 P1

本発明の青色発光ポリマーは、WO00/53656のプロセスにしたがって、9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン-2, 7-ジ(エチレニルポロネート)(0.5当量)、2, 7-ジブromo-9, 9-ジフェニルフルオレン(0.3当量)、N, N-ジ(4-ブromoフェニル)-sec-ブチルフェニルアミン(0.1当量)及びN, N'-ジ(4-ブromoフェニル)-N, N'-ジ(4-n-ブチルフェニル)-1, 4-ジアミノベンゼン(0.1当量)の反応により製造され、次のポリマーP1が得られた。

【0057】

【化 9】



【 0 0 5 8 】

ポリマー P 1 は 1 7 5 の T g を有している。

ポリマーの比較例

W O 0 0 / 5 5 9 2 7 に開示されているように、青色の発光ポリマーが、ポリマーの実施例 1 における全ての 9, 9 - ジフェニルフルオレン繰返し単位が 9, 9 - ジ - n - オクチルフルオレン繰返し単位に交換された場合にしかたって製造された。これは、2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジフェニルフルオレンの代わりに 0.3 当量の 2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジ - n - オクチルフルオレンを使用した点以外はポリマーの実施例 1 の調製にしたがって、行われた。

本比較例のポリマーは約 8 0 の T g を有している。

【 0 0 5 9 】

C) 光学装置の実施例

2 7 0 ミクロンの厚さの I T O 基板を保持したガラス基板上に、ポリ(エチレンジオキシシチオフェン) / ポリスチレンスルホネート (Baytron P™として、Bayer™から利用可能) をスピコーティングにより、2 7 0 ミクロンの厚さまで堆積させた。この基板上に、本発明のポリマーを、スピコーティングにより 5 0 nm の厚さまで堆積させた。フッ化リチウム (厚さ 4 nm) の層がポリマー上に蒸着され、次にカルシウムのカソード (5 0 nm の厚さ) が蒸着された。この装置は、金属缶を用いて封止された。

【 0 0 6 0 】

この装置の寿命は、約 3 0 0 0 時間以上である (「寿命」は、室温での D C 駆動下で、装置の輝度が 1 0 0 c d / m² から 5 0 c d / m² まで下がるのにかかる時間を意味する)。

【 0 0 6 1 】

装置の比較例

前述した比較例のポリマーを使用した以外は上記の光学装置例に類似する装置が製造された。この装置の寿命は、約 1 0 0 0 時間である。ポリマー P 1 及び比較例のポリマーは、共に青色発光ポリマーである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 2 】

【 図 1 】 典型的な発光装置の断面図である。

【 図 2 】 装置全体にわたるエネルギーレベルを示す。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 3 】

- 1 アノード
- 2 L i A l 層
- 3 P P V 発光層
- 4 正孔輸送層