

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5198767号
(P5198767)

(45) 発行日 平成25年5月15日 (2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日 (2013.2.15)

(51) Int. Cl.

F I

CO8G 61/10 (2006.01)
 HO1L 51/05 (2006.01)
 HO1L 51/30 (2006.01)
 HO1L 29/786 (2006.01)
 CO7C 25/22 (2006.01)

CO8G 61/10
 HO1L 29/28 100A
 HO1L 29/28 250G
 HO1L 29/78 618B
 CO7C 25/22

請求項の数 22 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-516017 (P2006-516017)
 (86) (22) 出願日 平成16年6月22日 (2004.6.22)
 (65) 公表番号 特表2008-530254 (P2008-530254A)
 (43) 公表日 平成20年8月7日 (2008.8.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/006721
 (87) 国際公開番号 W02004/113412
 (87) 国際公開日 平成16年12月29日 (2004.12.29)
 審査請求日 平成19年6月21日 (2007.6.21)
 (31) 優先権主張番号 03014042.0
 (32) 優先日 平成15年6月23日 (2003.6.23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 597035528
 メルク パテント ゲーエムベーハー
 ドイツ国, D-64293 ダルムシュタット
 フランクフルター ストラッセ 25
 O
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司
 (74) 代理人 100109830
 弁理士 福原 淑弘
 (74) 代理人 100095441
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

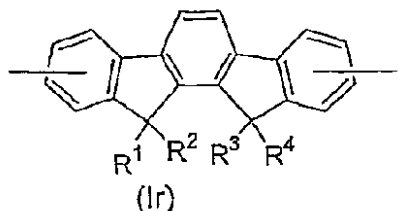
(54) 【発明の名称】 ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(Ir)の任意的に置換された第1の繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマー:

【化 1】



式中、同一または異なっているよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素または置換基から独立して選択され、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の2以上が環を形成するために連結されているよい。

【請求項 2】

各 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が、任意的に置換されたアルキル、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリールからなる群から独立して選択される請求項1に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項 3】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが、任意的に置換されたフェニルまたは任意的に

置換された C_{1-20} アルキルである請求項1または2に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項4】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが、他の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つとは異なる請求項3に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項5】

第1の繰り返し単位が2-および9-位を介して連結される請求項1ないし4のいずれか1項に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項6】

オリゴマーまたはポリマーが、第2の繰り返し単位を含む請求項1ないし5のいずれか1項に記載のオリゴマーまたはポリマー

10

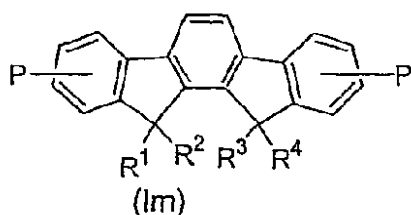
【請求項7】

第2の繰り返し単位が、任意的に置換されたアリール、ヘテロアリールおよびトリアリールアミン繰り返し単位から選択される請求項6に記載のオリゴマーまたはポリマー。

【請求項8】

式(Im)の任意的に置換されたモノマー：

【化2】



20

同一または異なっているいてもよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素または置換基から独立して選択され、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の2以上が環を形成するために連結されていてもよく；各Pは可変の酸化状態の金属によって仲介される重縮合に関与することができる脱離基を表わし、ハロゲン；式 $-O-SO_2-Z$ の基(Zは任意的に置換されたアルキルおよびアリールからなる基から選択される)；またはボロン酸、ボロンエステルまたはボランから選択された反応性ボロン基、から独立して選択される。

【請求項9】

30

請求項8記載のモノマーをオリゴマー化またはポリマー化する工程を含む、オリゴマーまたはポリマーを調製するための方法。

【請求項10】

各Pが独立してハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基であり、式(Im)のモノマーがニッケル錯体触媒の存在中においてオリゴマー化またはポリマー化される、請求項8に従属する請求項9に記載のオリゴマーまたはポリマーを調製するための方法。

【請求項11】

式(Im)のモノマーが、パラジウム錯体触媒および塩基の存在中において第2の芳香族モノマーとオリゴマー化またはポリマー化され、かつ

a. 各Pは、同一または異なりかつ反応性ボロン基を含み、第2のモノマーは、ハロゲンおよび式 $-O-SO_2-Z$ の基から独立して選択される2つの反応基を含む、または

40

b. 各Pは、ハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基を独立して含み、第2のモノマーは、同一または異なる2つの反応性ボロン基を含む、

請求項8に従属する請求項9に記載のポリマーを調製するための方法。

【請求項12】

一方のPが反応性ボロン基であり、かつ他方のPがハロゲンまたは式 $-O-SO_2-Z$ の基である、請求項8に従属する請求項9に記載のオリゴマーまたはポリマーを調製するための方法。

【請求項13】

請求項1ないし5のいずれか1項に記載のオリゴマーまたはポリマーを含む光学デバイ

50

ス。

【請求項 1 4】

オリゴマーまたはポリマーが、第 1 のタイプの電荷キャリアの注入のための第 1 の電極と、第 2 のタイプの電荷キャリアの注入のための第 2 の電極との間に配置された請求項 1 3 に記載の光学デバイス。

【請求項 1 5】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のオリゴマーまたはポリマーを含むスイッチングデバイス。

【請求項 1 6】

第 1 の側面と第 2 の側面とを有する絶縁体；絶縁体の第 1 の側面上に配置されたゲート電極；絶縁体の第 2 の側面上に配置された請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のオリゴマーまたはポリマー；およびオリゴマーまたはポリマー上に配置されたドレイン電極およびソース電極を含む電界効果トランジスタ。

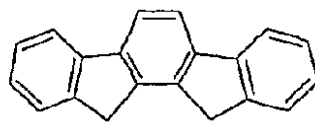
【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載の電界効果トランジスタを含む集積回路。

【請求項 1 8】

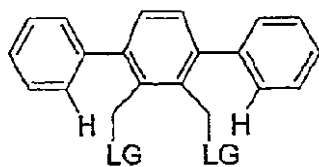
式(Ip)の任意的に置換された化合物からLG-Hを脱離する工程を含む、式(I)の任意的に置換された化合物を形成する方法：

【化 3】



(I)

【化 4】



(Ip)

式中、各LGは、同一または異なり、かつ脱離基を表わす。

【請求項 1 9】

各LGが、ヒドロキシである請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

脱離が、酸の存在中において行われる請求項 1 8 または 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

酸が、ポリリン酸である請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 2】

式(I)または(Ip)の化合物の外側のフェニル環の各々に重合可能な、可変の酸化状態の金属によって仲介される重縮合に関与することができる脱離基であり、ハロゲン；式-O-SO₂-Zの基(Zは任意的に置換されたアルキルおよびアリールからなる基から選択される)；またはボロン酸、ボロンエステルまたはボランから選択された反応性ボロン基、から独立して選択される基Pを提供するさらなる工程を含む請求項 1 8 ないし 2 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0 0 0 1】

本発明は、半導体オリゴマーおよびポリマー、その合成、ならびに薄いフィルムの電子および光学デバイスにおけるその使用に関する。

【発明の背景】

【0002】

半導体有機材料は、有機材料の構造によって選択することができるその加工性および広い範囲の光学的および電子的性質のために大きな関心を集めている。

【0003】

そのような材料の1つの応用は、特に、例えばAdv. Mater. 1998,10 (5), 365-377に記載されているように有機電界効果トランジスタとしてスイッチングデバイスにある。他の応用は、発光のための半導体有機材料を使用する光電氣的デバイス(有機発光デバイスまたは「OLED」)にあるかまたは光電池または光検出器(「光起電力」デバイス)の活性成分としてある。これらのデバイスの基本的構造では、半導体有機層が、負電荷キャリア(電子)を有機層に注入または受容させるためのカソードと正電荷キャリア(ホール)を有機層に注入または受容させるためのアノードとの間に挟まれている。有機エレクトロルミネッセンスデバイスでは、電子およびホールがエレクトロルミネッセンス半導体材料の層に注入され、これらが結合して放射崩壊を起こす励起子を生み出す。ホールは、エレクトロルミネッセンス材料の最高被占軌道(HOMO)にアノードから注入される。電子は、エレクトロルミネッセンス材料の最低空軌道(LUMO)にカソードから注入される。WO 90/13148において、有機発光材料はポリマー、すなわちポリ(p-フェニレンビニレン)(「PPV」)である。この分類のデバイスは、ポリマー発光デバイス(PLED)として一般に知られている。US4,539,507において、有機発光材料は、低分子材料として知られた分類、例えば(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(「Alq₃」)である。

【0004】

PPVの1つの代替は、インクジェット印刷の安定性といった溶液加工性の利点のために注目を集めたEP0842208に開示された2,7位で連結されたポリフルオレンである。さらに、適切な脱離基を有するフルオレンモノマーは、スズキまたはヤマモト重合を受け易い。スズキ重合は特に位置規則性の十分な制御を可能にする(すなわち、ポリマーの性質の十分な制御を可能にする)。従って、フルオレン繰り返し単位は、広い範囲の電荷輸送および/または放射性質を有するコポリマーを作り出す「基礎単位」として使用することができる。

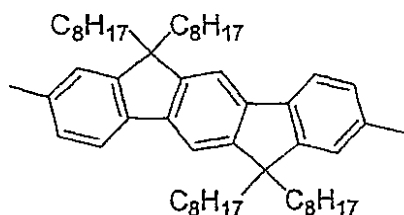
【0005】

しかしながら、ポリフルオレンに付随した多数の不利益が存在し、これによって代替の電子輸送および発光ユニットのための研究が導かれた。これらの不利益は、凝集するポリフルオレンの傾向を含み、かつ、青色発光がフルオレンに基づいたポリマーから生じるとき、発光がヒトの目が最も感じやすい電磁スペクトルの領域では起こらないという事実を含む。

【0006】

フルオレン繰り返し単位の1つの代替は、例えばMacromolecules 2000,33 (6), 2016- 2020 and Advanced Materials, 2001,13, 1096-1099に開示されているtrans-インデノフルオレン繰り返し単位(以下に示す)である。テトラオクチルtrans-インデノフルオレン単位を含むポリマーは、ヒトの目の感受性に適合した青色発光を導く深色移動した発光波長を有するものとして記載される。

【化 1】



【0007】

10

しかしながら、ポリ(trans-インデノフルオレン)は対応するポリフルオレンよりも低い導電率を有する。

【0008】

従って、本発明の目的は、導電率の欠損を受けることなくフルオレンを上回るtrans-インデノフルオレンの利点を有する繰り返し単位を提供することである。

【発明の概要】

【0009】

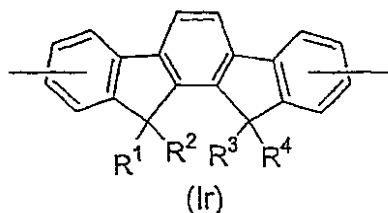
本発明者は、驚くべきことにcis-インデノフルオレン繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーが、フルオレン繰り返し単位を含む対応するオリゴマーまたはポリマーと比較して匹敵しうるかまたはより良好な導電率を有することを見出した。さらに、本発明者は、驚くべきことにcis-インデノフルオレン繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーが、trans-インデノフルオレン繰り返し単位を含む対応するオリゴマーまたはポリマーと比較して青色にシフトされることを見出した。

20

【0010】

これに応じて、第1の側面において、本発明は、式(Ir)の任意的に置換された第1の繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーを提供する。

【化 2】



30

【0011】

式中、同一または異なってもよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して水素または置換基から選択され、かつ2以上の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が環を形成するために連結されているもよい。

【0012】

40

あらゆる理論に束縛されることなく、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 基を繰り返し単位の背骨の同じ側に配置させると、繰り返し単位的一方の側に2つの置換基をもちかつ背骨の反対側に2つの置換基をもつtrans-インデノフルオレン繰り返し単位と比較したときに、向上した導電率を導く、背骨を含むオリゴマーまたはポリマーの近接パッキングが可能になることが考えられる。さらに、本発明者は、基 R^1 および R^2 ならびに基 R^3 および R^4 の間の立体的相互作用が原因と考えられる、式(Ir)の繰り返し単位内に小さなねじれが存在することを見出した。対応するtrans-インデノフルオレン繰り返し単位中には存在しないこのねじれは、対応するtrans-インデノフルオレン単位と比べて式(Ir)のcis-インデノフルオレン単位に凝集しにくい傾向を与える。最後に、このねじれはまた、trans-インデノフルオレンの繰り返し単位を含むオリゴマーまたはポリマーと比較したときに、式(I)の繰り返し単位を

50

含むオリゴマーまたはポリマーの発光色を青色にシフトさせる。

【0013】

特定の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、繰り返し単位の性質を修飾することができ、それゆえに溶解度、電子親和力またはガラス転移温度(T_g)といったポリマーの性質を修飾することができる。従って、各 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、任意的に置換されたアルキル、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリールからなる群から独立して選択される。より好ましくは R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つは、任意的に置換されたフェニルまたは任意的に置換された C_{1-20} アルキルである。

【0014】

特に好ましい置換基は、溶解性置換基としての、 C_{1-20} アルキルまたはアルコキシ、特に枝分れしたアルキルまたは n -アルキル、例えば n -オクチル； T_g 上昇基としての、任意的に置換されたフェニルまたはオリゴフェニル(例えば、ビフェニルまたはテルフェニル)、特に、置換されていないフェニル、溶解性を向上させるためのアルキルまたはアルコキシで置換されたフェニル、および電子親和性を高めるためのフルオリン、フルオロアルキル、パーフルオロアルキルで置換されたフェニル；および任意的に置換された電子欠乏性ヘテロアリール、特にピリジン、ピリミジンおよびトリアジン(これらの各々は上記フェニルについて置換基として挙げられた置換基で置換されなくてもまたは置換されてもよい)である。

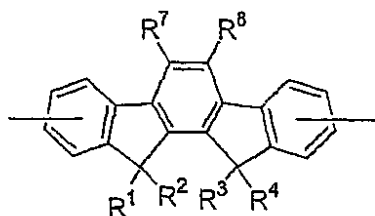
【0015】

ポリマー内の非対称性は、凝集の可能性を最小化するために望ましいであろう。従って、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つが他の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1つとは異なるのが好ましい。1つの特に好ましい実施形態において、 R^1 および R^2 はともに任意的に置換されたアルキルであり、 R^3 および R^4 はともに任意的に置換されたアリールである。他の特に好ましい実施形態において、 R^1 および R^3 はともに任意的に置換されたアルキルであり、 R^2 および R^4 はともに任意的に置換されたアリールである。

【0016】

4つの置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の適切な選択は、単に2つのこのような置換基の位置が存在する対応するフルオレンと比較したときに、オリゴマーまたはポリマーの性質のより大きな制御を可能にする。本発明の繰り返し単位の性質のさらなる修飾は、式(Ir)の繰り返し単位の1以上のフェニル基の置換基によって達成することができる。好ましくは、前記置換基は、式(II)の繰り返し単位の形態をとる：

【化3】



(II)

【0017】

式中、 R^7 および R^8 の少なくとも1つは置換基を表わし、 R^7 および R^8 は一緒になって環を形成してもよい。

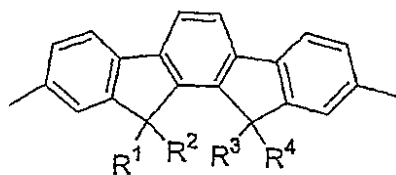
【0018】

1つの好ましい実施形態において、 R^7 および R^8 はともに置換基であり、かつ同一または異なる。好ましい置換基 R^7 および R^8 は、任意的に置換されたアルキル、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリールであり；特に好ましい置換基 R^7 および R^8 は、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 について上述に記載されたとおりである。

【0019】

好ましくは、第1の繰り返し単位は、以下に示したように2-および9-位を通して連結される（これは繰り返し単位を通した共役を最大にするためである）。

【化4】



10

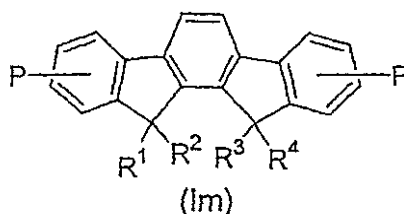
【0020】

本発明によるポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーとすることができる。ポリマーがコポリマーである場合、1つまたは複数のコポリマーの繰り返し単位の適切な選択によって広い範囲の性質にアクセスすることができる。従って、オリゴマーまたはポリマーは、好ましくは第2の繰り返し単位を含む。好ましくは、第2の繰り返し単位は、第1の繰り返し単位に直接的に共役したアリール基を含む。より好ましくは、第2の繰り返し単位は、任意的に置換されたアリール、ヘテロアリールおよびトリアリールアミン繰り返し単位から選択される。

【0021】

第2の側面において、本発明は、式(Im)の任意的に置換されたモノマーを提供する：

【化5】



20

【0022】

式中、同一または異なっているいてもよい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して水素または置換基から選択され、かつ2以上の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が環を形成するために連結されていてもよく；および各Pは重合可能な基を表わす。

【0023】

有利な重合技術は、金属錯体触媒の金属原子をモノマーのアリール基と脱離基との間に挿入する「金属挿入」を介して行う、スズキおよびヤマモト重合を含む。従って、各Pは、好ましくは可変の酸化状態の金属によって仲介される重縮合に関与することができる脱離基を表わす。

【0024】

好ましくは、重縮合は、金属挿入によって仲介される。

【0025】

好ましくは、各Pは、ハロゲン；式 $-O-SO_2-Z$ の基（Zは任意的に置換されたアルキルおよびアリールからなる基から選択される）；またはボロン酸、ボロンエステルまたはボランから選択された反応性ボロン基、から独立して選択される。好ましいハロゲンは、臭素、塩素およびヨウ素であり、より好ましくは臭素である。

【0026】

第3の側面において、本発明は、本発明の第2の側面によるモノマーをオリゴマー化またはポリマー化する工程を含む、オリゴマーまたはポリマーを調製するためのプロセスを提供する。

【0027】

30

40

50

第3の側面の第1の好ましい実施形態において、各Pは、独立してハロゲンまたは式- $O-SO_2-Z$ の基(Zは任意的に置換されたアルキルおよびアリールからなる基から選択される)であり、かつ式(Im)のモノマーは、ニッケル錯体触媒の存在中においてオリゴマー化またはポリマー化される。

【0028】

第3の側面の第2の好ましい実施形態において、式(Im)のモノマーは、パラジウム錯体触媒および塩基の存在中において第2の芳香族モノマーとオリゴマー化またはポリマー化され、かつ

(a) 各Pは、同一または異なりかつ反応性ボロン基を含み、第2のモノマーは、ハロゲンおよび式- $O-SO_2-Z$ の基から独立して選択される2つの反応基を含む、または

(b) 各Pは、ハロゲンまたは式- $O-SO_2-Z$ の基を独立して含み、第2のモノマーは、同一または異なる2つの反応性ボロン基を含む。

【0029】

第3の側面の第3の好ましい実施形態において、一方のPが反応性ボロン基であり、かつ他方のPがハロゲンまたは式- $O-SO_2-Z$ の基である。

【0030】

第4の側面において、本発明は、本発明の第1の側面によるオリゴマーまたはポリマーを含む光学デバイスを提供する。好ましくは、オリゴマーまたはポリマーは、第1のタイプの電荷キャリアの注入のための第1の電極と、第2のタイプの電荷キャリアの注入のための第2の電極との間に配置される。

【0031】

OLEDまたは光起電力デバイスといった光学デバイスへの適用可能性に加えて、本発明によるオリゴマーまたはポリマーは、スイッチングデバイス中に使用することができる。これに応じて、第5の側面において、本発明は、本発明の第1の側面によるオリゴマーまたはポリマーを含むスイッチングデバイスを提供する。好ましい実施形態において、本発明のこの側面は、第1の側面および第2の側面を有する絶縁体；絶縁体の第1の側面上に配置されたゲート電極；絶縁体の第2の側面上に配置された本発明の第1の側面によるオリゴマーまたはポリマー；およびオリゴマーまたはポリマー上に配置されたドレイン電極およびソース電極を含む電界効果トランジスタを提供する。

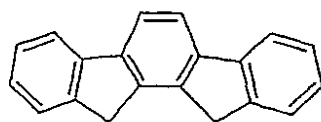
【0032】

第6の側面において、本発明は、本発明の第5の側面による電界効果トランジスタを含む集積回路を提供する。

【0033】

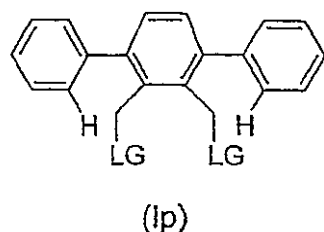
第7の側面において、本発明は、式(Ip)の任意的に置換された化合物からLG-Hを脱離する工程を含む、式(I)の任意的に置換された化合物を形成するためのA方法を提供する：

【化6】



(I)

【化 7】



【0034】

式中、各LGは同一または異なり、かつ脱離基を表わす。

【0035】

適切な脱離基は、ハライド、-OR、-SR、-OSO₂Rおよび-NR₂(各Rは、独立して水素または任意的に置換されたアルキルまたはアリールを表わす)を含む。好ましくは、各LGはヒドロキシである。

【0036】

好ましくは、前記脱離は酸の存在中において行われる。

【0037】

好ましくは、酸はポリリン酸である。

【0038】

好ましくは、本方法は、式(I)または(Ip)の化合物の外側のフェニル環の各々に重合可能な基Pを提供するさらなる工程を含む。

【発明の詳細な説明】

【0039】

本発明によるオリゴマーおよびポリマーは、有機発光デバイスにおける溶液加工性のある電子輸送、ホール輸送および／または発光材料として使用することができる。本発明は、ポリマーについて以下に説明するが、本明細書中に記載された特徴はオリゴマーに等しく適用可能であることが理解されるであろう。

【0040】

前記ポリマーは、例えばWO 00/53656およびW003/048225に記載されたようなスズキ重合、および例えばT. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Polyarylene Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993,17, 1153-1205またはW004/022626に記載されたようなヤマモト重合によって調製することができる。例えば、ヤマモト重合による直鎖ポリマーの合成において、2つの反応性ハライド基Pを有するモノマーが使用される。同様に、スズキ重合の方法によれば、少なくとも1つの反応基Pが反応性ボロン基である。

【0041】

スズキ重合は、Pd(0)錯体またはPd(II)塩を使用する。Pd(0)錯体が好ましい。特にPd(0)錯体は少なくとも1つのホスフィンリガンド、例えばPd(Ph₃P)₄を有する。スズキ重合は、塩基(例えばカルボン酸ナトリウム)または有機塩基(例えばカルボン酸テトラエチルアンモニウム)の存在中において行われる。

【0042】

ヤマモト重合は、Ni(0)錯体、例えばビス(1,5-シクロオクタジエニル)ニッケル(0)を使用する。

【0043】

スズキ重合は、位置規則性、ブロックおよびランダムコポリマーを調製するために使用することができる。特に、ホモポリマーまたはランダムコポリマーは、一方の反応基Pがハロゲンであり、かつ他方の反応基Pが反応性ボロン基であるときに調製することができる。代わりに、ブロックまたは位置規則性、特にABコポリマーは、第1のモノマーの両反

10

20

30

40

50

応基がホウ素であり、かつ第2のモノマーの両反応基がハライドであるときに調製することができる。

【0044】

本発明によるモノマーは、ホモポリマーを形成するために単独で重合されてもまたはコポリマーを形成するために1以上のコモノマーの存在中において重合されてもよい。このようなコモノマーから誘導された可能なコポリマー繰返し単位(co-repeat units)について以下に概説する；これらのコポリマー繰返し単位の各々が、ハロゲン(好ましくは塩素、臭素またはヨウ素、より好ましくは臭素)、ボロン酸基、ボロンエステル基およびボラン基から独立して選択された2つの重合可能な基を含むコモノマーから誘導され得ることが適切であろう。

10

【0045】

上述に記載されたハロゲンの代替物として、例えばトシレート、メシレートおよびトリフレートといった脱離基を使用することができる。

【0046】

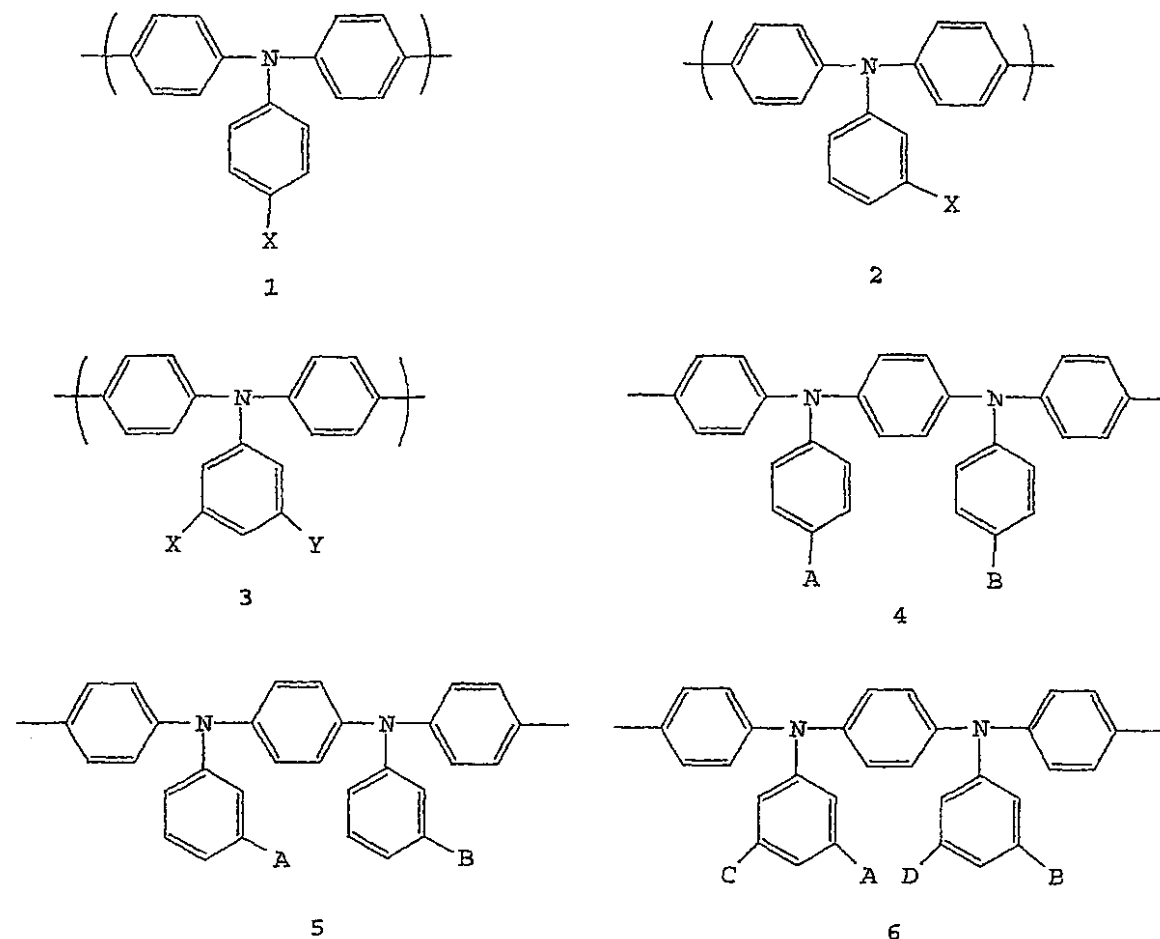
本発明によるポリマーがコポリマーである場合、コポリマー繰返し単位の1つの分類は、アリーレン繰返し単位、特に：J. Appl. Phys. 1996, 79, 934に開示されている1,4-フェニレン繰返し単位；EP 0842208に開示されているフルオレン繰返し単位、例えばMacromolecules 2000, 33 (6), 2016-2020に開示されているtrans-インデノフルオレン繰返し単位、および例えばEP 0707020に開示されているスピロビフルオレン繰返し単位である。これらの繰返し単位の各々が任意的に置換される。置換基の例は、C₁₋₂₀アルキルまたはアルコキシといった可溶性基；フッ素、ニトロまたはシアノといった電子求引性基；およびバルキー基といったポリマーのガラス転移温度(Tg)を上昇させるための置換基、例えばtert-ブチルを含む。

20

【0047】

好ましいコポリマー繰返し単位のさらなる分類は、繰返し単位の背骨の中に1つまたは2つのアミノ基を含む繰返し単位(例えば、トリアリールアミン基を含むコポリマー繰返し単位)、特に以下の式1～6の繰返し単位である：

【化 8】



10

20

【0048】

XおよびYは同一または異なってもよく、かつ置換基である。A、B、CおよびDは同一または異なってもよく、かつ置換基である。1以上のX、Y、A、B、CおよびDは、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールおよびアリールアルキル基からなる群から独立して選択されることが好ましい。1以上のX、Y、A、B、CおよびDはまた、水素とすることができる。1以上のX、Y、A、B、CおよびDは、独立して未置換の、イソブチル基、n-アルキル、n-アルコキシまたはトリフルオロメチル基であることが好ましい。なぜなら、これらはHOMOレベルを選択するのを助けるのに適しており、および／またはポリマーの可溶性を向上させるのに適しているからである。

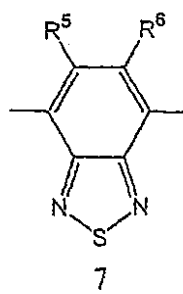
30

【0049】

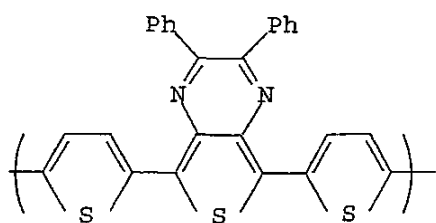
このタイプの繰り返し単位中のトリフルオロメチル基の使用は、W0 01/66618中に開示されている。コポリマー繰り返し単位のさらなる分類は、ヘテロアリール繰り返し単位、例えば任意的に置換された2,5-チエニル、ピリジル、ジアジン、トリアジン、アゾール、ジアゾール、トリアゾール、オキサゾールまたはオキサジアゾール；または任意的に置換された以下の式7～19の単位を含む：

40

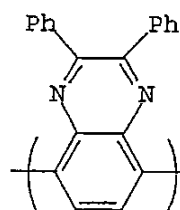
【化 9】



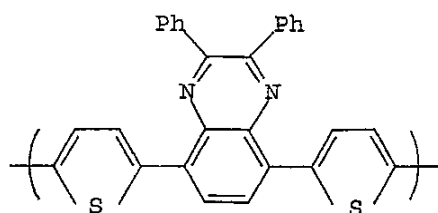
【0 0 5 0】



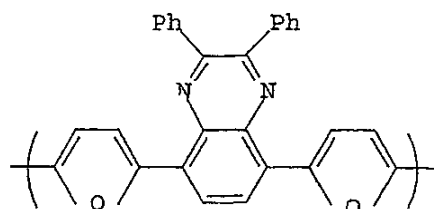
8



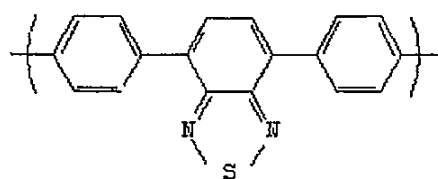
9



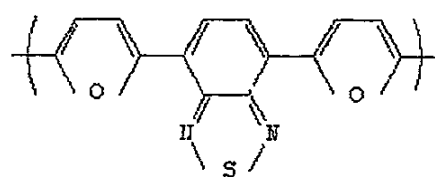
10



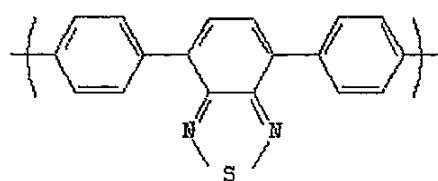
11



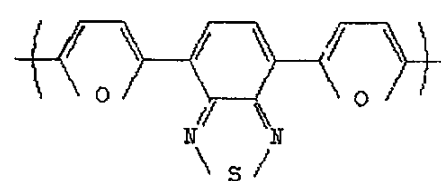
12



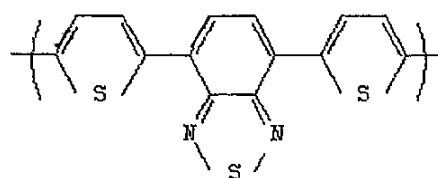
13



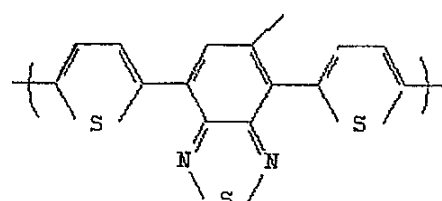
14



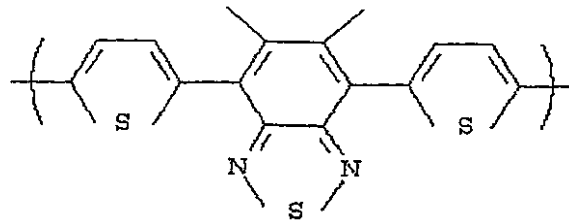
15



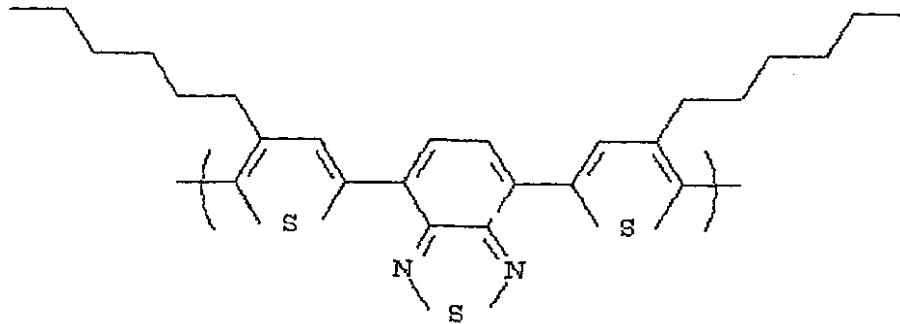
16



17



18



19

【0052】

式中、 R^5 および R^6 は同一または異なり、各々独立した置換基である。好ましくは、1以上の R^5 および R^6 は、水素、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルから選択することができる。これらの基は、上記X、Y、A、B、CおよびDについて議論されたのと同じ理由で好ましい。好ましくは、実用的な理由のために、 R^5 および R^6 は同一である。

【0053】

OLED中に使用された時、本発明によるポリマーは、ホール輸送、電子輸送および発光性質の少なくとも1つを有する。ポリマーが1以上のこれらの性質を有する場合、異なる性質をブロックコポリマーの異なる部分（特に、WO 00/55927に記載されたポリマーの背骨の部分またはWO 02/26859に記載されたペンダント基）ごとに提供することができる。代わりに、本発明のポリマーが、ホール輸送、電子輸送および発光の1つまたは2つの性質のみ有している場合、WO 99/48160に記載されているように残りの必要な1つまたは複数の性質を有する1以上のさらなるポリマーと混合することができる。

【0054】

本発明により調製されたポリマーは、任意の上述の光学デバイス、特にエレクトロルミネッセンスデバイスおよび光起電力デバイス(すなわち、光検出器または光電池)中の活性材料として使用することができる。このような光学デバイスは、正電荷を帯びる電極と負電荷を帯びる電極との間に配置されたポリマーを有する基板を含む。これらのデバイスを形成することにおいて、特に、EP 0880303中に開示されたスピンのコーティング、浸漬コーティング、インクジェットコーティングといった技術、EP 0851714に記載されたレーザートランスファー、フレキシグラフィックプリンティング、スクリーンプリンティングおよびドクターブレードコーティングを含む技術の範囲の任意の1つによって、ポリマーを溶液から堆積させることができる。

【0055】

光学デバイスは、湿気および酸素に敏感な傾向がある。これに応じて、基板は好ましくはデバイスへの湿気および酸素の移入の防止のための良好なバリア性質を有する。基板は、通常ガラスであるが、特にデバイスの柔軟性が望ましいところでは、代替の基板を使用

することができる。例えば、基板は、代替のプラスチックおよびバリア層の基板を開示するUS6268695中のプラスチックまたはEP 0949850中に開示された薄いガラスおよびプラスチックの積層板を含みことができる。

【0056】

必須ではないけれども、アノード上の有機ホール注入材料の層の存在は、アノードから半導体ポリマーの単層または多層までのホールの注入を補助するので望ましい。有機ホール注入材料の例は、EP 0901176およびEP 0947123に開示されたPEDT/PSS、またはUS 5723873およびUS 5798170に開示されたポリアニリンを含む。

【0057】

カソードは、電子がデバイスに効率的に注入されるように選択される。従って、アルミニウムの層のような単一の導電性材料を含むことができる。代わりに、複数の金属、例えばWO 98/10621に開示されたカルシウムおよびアルミニウムの二層、または例えばWO 00/48258に開示された電子注入を補助するフッ化リチウムといった誘電体材料の薄層を含むことができる。

【0058】

デバイスは、好ましくは湿気および酸素の移入を妨げるための封入体で封入される。適切な封入体は、ガラスのシート、例えばWO 01/81649に開示された代替のポリマーおよび誘電体の積重ねといった適切なバリア性質を有するフィルム、または例えばWO 01/19142に開示された気密な容器を含む。

【0059】

実用的なオプトエレクトロニクスデバイスにおいて、電極の少なくとも1つは、光を吸収できるように(光反応性デバイスの場合)、あるいは放射できるように(PLEDの場合)半透明である。アノードが透明である場合、それは典型的にはインジウムスズ酸化物を含む。透明なカソードの例は、例えばGB 2348316中に開示されている。本発明のポリマーが、スイッチングデバイス、例えば電界効果トランジスタ中で使用される場合、全ての電極を不透明にしてもよいことが理解されるであろう。

【0060】

PLEDは、パッシブマトリックスまたはアクティブマトリックスデバイスとすることができる。

【0061】

例

モノマーの例

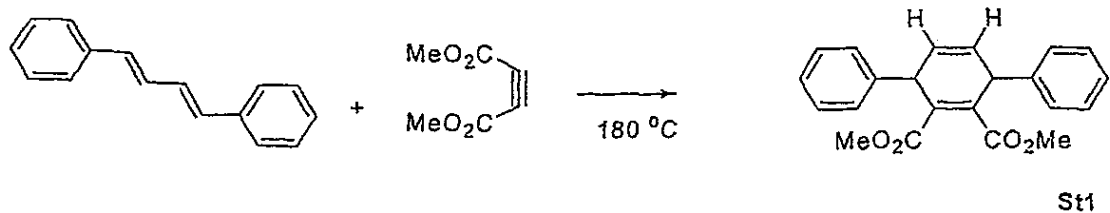
本発明によるモノマーを、以下に挙げたスキームに基づいて調製した：

10

20

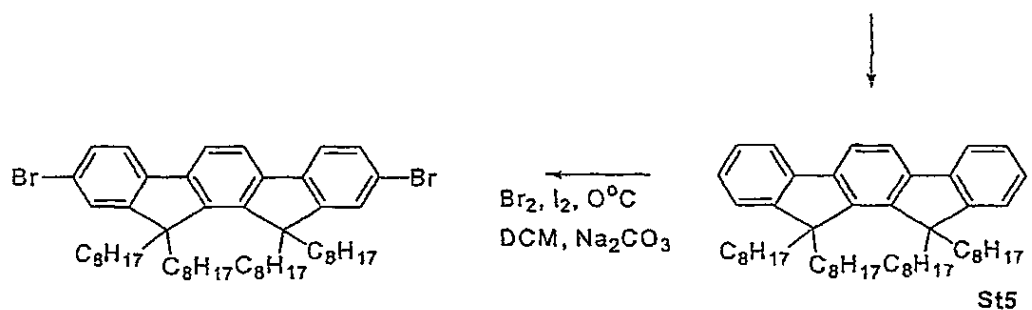
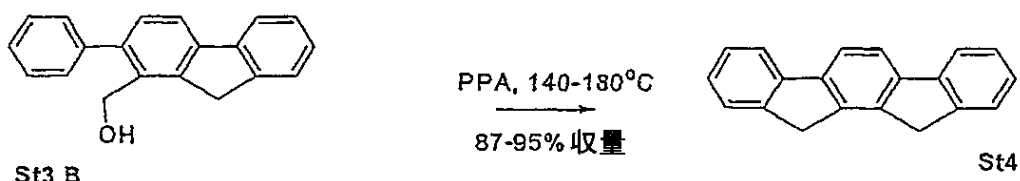
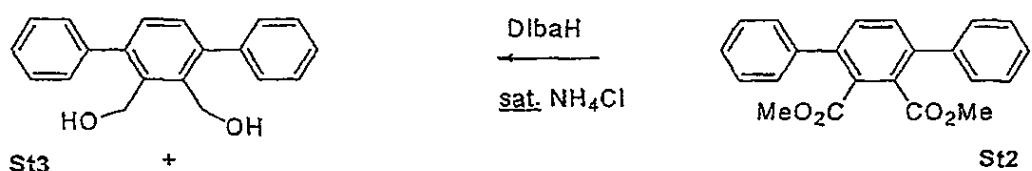
30

【化 1 0】



St1

↓ 5% w/v
Pd/C,
トルエン
還流 4.5h

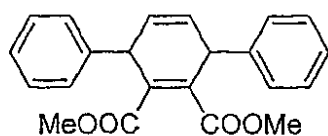


モノマー-1

【 0 0 6 2 】

ジエン、St1の合成

【化 1 1】



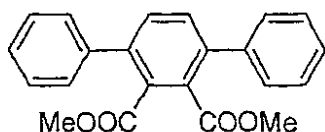
1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン(500g, 2.42 moles)およびジメチルアセチレンジカルボキシレート(378g, 2.66 moles)を2L容器に充填した。トルエン(750ml)を加え、かつ還流操作を行うために混合液を加熱した(オイルバス温度145℃、 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ で溶解されたジエン)。室温まで冷却する前に、反応液を20時間(終夜)にわたって還流した。トルエンを蒸発させて黄色／褐色固体を得、これを2-プロパノールから再結晶化し、780g, 92.5% 収量の所望の生成物を白色固体として得た。GC-MSは、単一のピークm/z 348, HPLC 99.3%を与

えた； ^1H NMR 3.54 (6H, s, $2\times\text{CH}_3$), 4.47(2H, s), 5.77(2H, S), 7.24-7.34(10H, m).

【0063】

テルフェニルCis-ジメチルエステル、St2の合成

【化12】

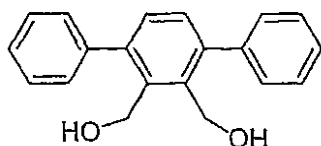


活性炭(1.5g、10% wt)上でジエン(ステージ1の生成物、10g、28.7mmol)のトルエン(100 ml)溶液にパラジウム10wt.%を加えた。反応液を20h(終夜)にわたって還流した(オイルバス130℃)。セライトフィルターの充填剤を通した加熱ろ過の前に、反応液を徐々に冷却し(80℃)、トルエン(100ml)で希釈した。フィルターケーキを追加の500mlの加熱トルエンで洗浄し、全ての生成物を取り除いた。ろ過物を冷却すると、所望の生成物が白色固体7.75 g, 78%として結晶化した。GC-MS $\geq$ 95%, m/z 346; ^1H NMR 3.62 (6H, s, $2\times\text{CH}_3$), 7.36-7.45(10H, m), 7.52(2H, s).

【0064】

テルフェニルCis-ジオール、St3、St3Bの合成

【化13】

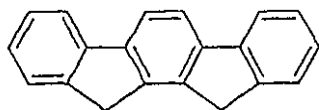


ジクロロメタン(130mL)中のジエステル(10g, 17.56mmol)の溶液を、ジイソブチル アルミニウム水素化物(ヘキサン中1M)の溶液に1時間にわたって滴状に添加した。室温での攪拌の2時間後に反応を停止し、反応混合液を塩化アルミニウムの飽和溶液に注いだ。所望の生成物をジクロロメタンで抽出した(20mL MeOHを添加)。有機層を乾燥し(MgSO_4)、6.45 g (77% 収量)の所望の生成物を与える真空下で蒸発させた。GC-MSは、ジオールへの90%の転換と残存する10%の開始物質を確認した。 ^1H NMR 2.925 (2H, OH), 4.78 (4H, s, CH_2OH), 7.34-7.46(12H).

【0065】

Cisインデノフルオレン、St4の合成

【化14】



白色ジベンジルアルコール(2.65g, 9.1mmol)を、ポリリン酸(12g)に加え、180℃まで加熱した。この温度になると、PPAは液体になり、かつ白色粉末は黄色になった。反応混合液を室温まで冷却し、その後NaOHの10%溶液で処理した。2.213g (95% 収量)のcis-インデノフルオレンが灰色/白色固体として沈殿した。GC-MSは、98%の所望の材料および2%の単環化された(St3B)を示した。; ^1H NMR 3.95 (4H, S, $\text{CH}_2\times 2$), 7.31 (2H, t, J7.2), 7.39 (2H, t, J 7.2), 7.59 (2H, d, J 8.0), 7.82 (2H, s), 7.83 (2H, d, J 7.2); ^{13}C NMR 35.738, 118.954, 120.167, 125.374, 126.746, 127.089, 139.593, 141.057, 142.307, 143.306.

【0066】

St5の合成

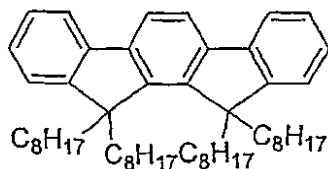
10

20

30

40

【化 1 5】

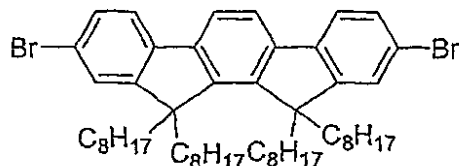


THF(120mL)中のcis-インデノフルオレン(2g, 7.9mmol)の冷却(-78℃)溶液に、BuLi (2.5M, 17.38mmol)を添加した。添加を完了した後、反応混合液を-78℃でさらに2時間にわたって攪拌し、その後室温まで暖めた。反応混合液を再度-78℃まで冷却し、オクチルブ
 10
 ロミド(3.26 mL, 18.96mmol)を加えた。反応混合液を室温でオーバーナイトし、全リチウム化およびアルキル化プロセスを繰り返した。反応液を石油エーテル-Et₂Oの混合液上に注ぎ、H₂Oで洗浄した。有機層を単離、乾燥(MgSO₄)し、過剰のオクチルブロミド／オクタンをKugel蒸留(40℃, 10⁻² mbar)を使用して除去した。GC-MSは、81%ジアルキルおよび15%トリアルキル化された生成物を示した。単離された混合生成物(1.34g)を、リチウム化-アルキル化手順に再度通した。所望のテトラ-アルキル化された生成物を得るために、全ての実験手順を、さらなる5.2当量のBuLiおよび6当量のオクチルブロミドを使用して繰り返した。1.069gの所望の物質を単離し、粗生成物を次の段階において使用した。¹H NMR 0.4-1.4 (30H), 2.2 (2H, td, J 4.4, 12.8), 2.4 (2H, td, J 4.4, 12.8), 7.26-7.33 (6H, m), 7.70 (2H, d, J 7.6), 7.74 (2H, s); ¹³C NMR 14.29, 22.84, 24.30, 29.68, 29.82, 30.32, 32.05, 40.88, 58.24, 119.05, 119.130, 121.78, 126.79, 127.24, 141.16, 142.30, 146.49, 150.98.

【0067】

モノマー1の合成

【化 1 6】



St5(1.069g)の0℃溶液、CH₂Cl₂(25 mL)中のヨウ素(触媒)に対して、H₂O(6 mL)中のNa₂CO₃(0.387 g)の溶液を加えた。5分間にわたる攪拌の後、臭素(183 μL)を滴状に加えた。反応混合液を終夜にわたって攪拌し続けた。反応液を10%チオ硫酸ナトリウム溶液(20mL)で処理した。有機層を取り除き、水(2×20mL)で洗浄した。有機層を水溶液から分離して乾燥(MgSO₄)させ、真空下で蒸発させた。カラムクロマトグラフィー溶出液ヘキサンは、450 mgの一および二臭素化された生成物を与えた；GC-MSによって確認した。この混合液は、再度臭素化を受けた。

【0068】

繰り返し単位の中心のフェニル基上に置換基を有するインデノフルオレン繰り返し単位を、以下のスキームに基づいて調製した：

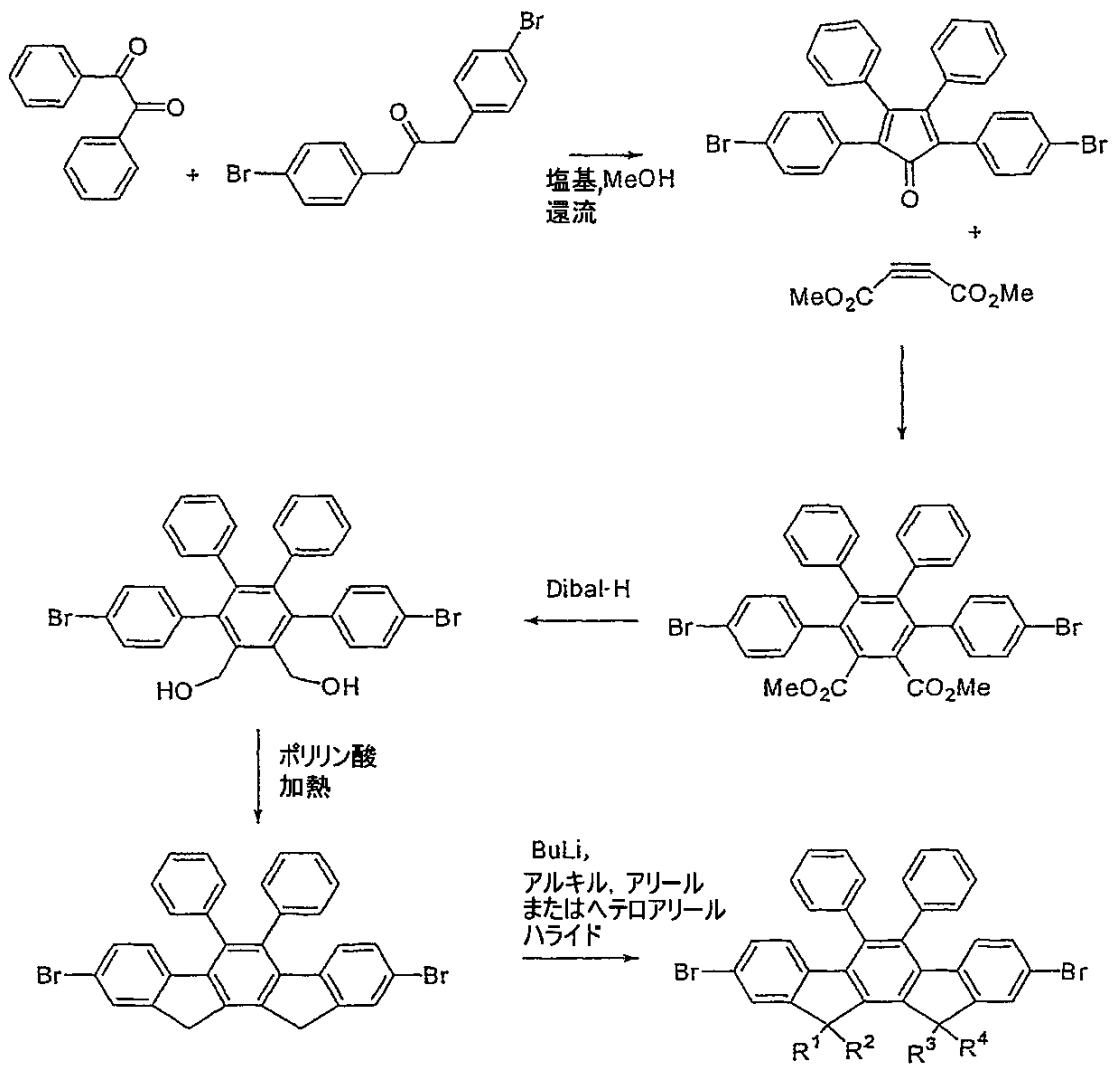
10

20

30

40

【化 1 7】



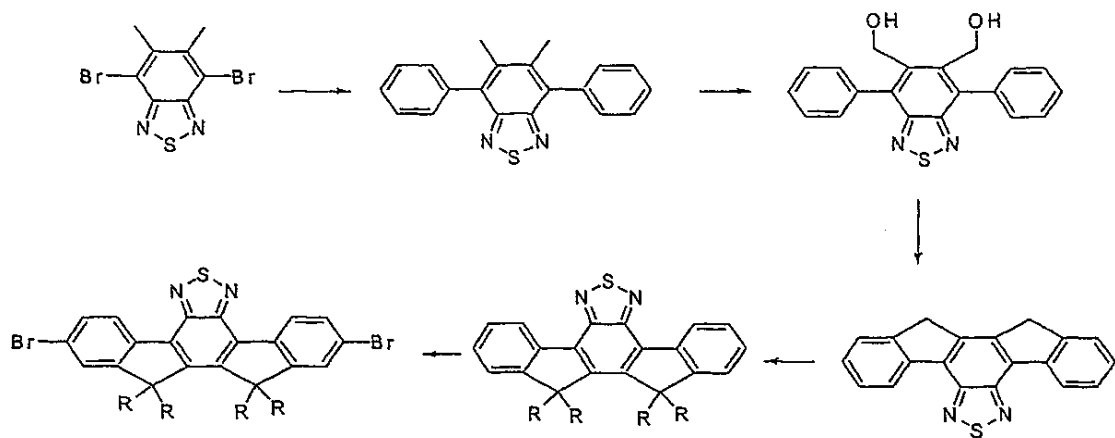
10

20

30

中心の環に置換基を与えることに加えて、モノマーの中心の環は、以下に記載されたような、中心の環がベンゾチアジアゾールである縮合環を含んでいてもよい。第1の工程を、開始ジブロモ化合物と2当量のフェニルボロンエステルとのスズキカップリングによって行ってもよい。

【化 1 8】



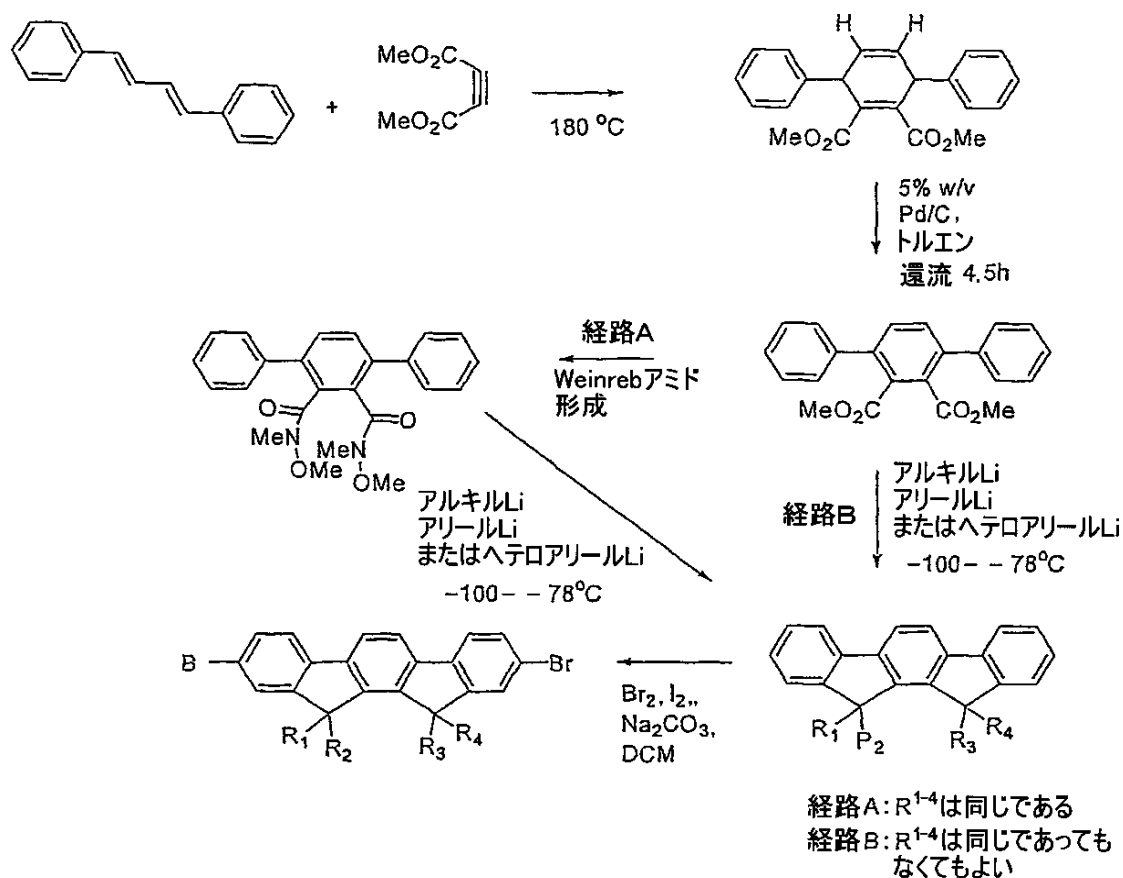
40

最後に、異なる置換基 $R^1 \sim R^4$ を有するcis-インデノフルオレンモノマーを、以下のスキ

50

ームに基づいて調製した。スキームに示したように、11および12位での非対称の置換基は、Weinreb, Tetrahedron Letters 22 (39), 3815-3818, 1981に記載されたようなアミドを形成し；アミドを、1当量の第1のアルキル、アリールまたはヘテロアリールリチウムと反応させてケトン形成し；ケトン形成を、1当量の第2のアルキル、アリールまたはヘテロアリールリチウム(第1のアルキル、アリールまたはヘテロアリールリチウムとは異なる)と反応させることによって成し遂げられた。

【化19】

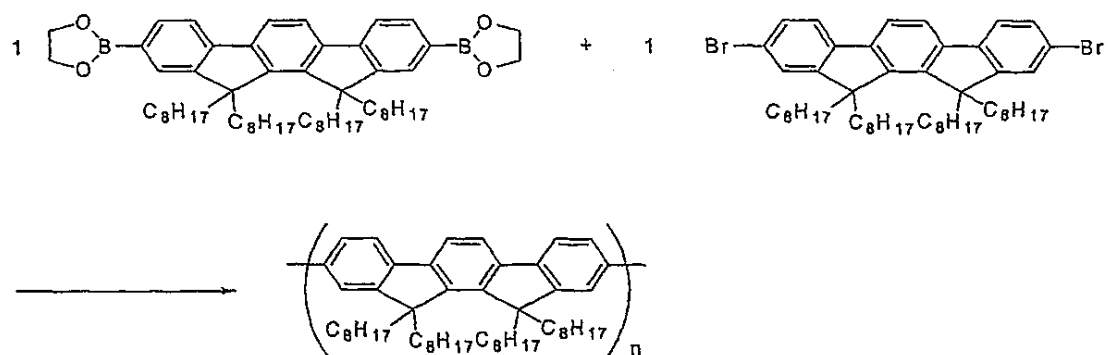


【0069】

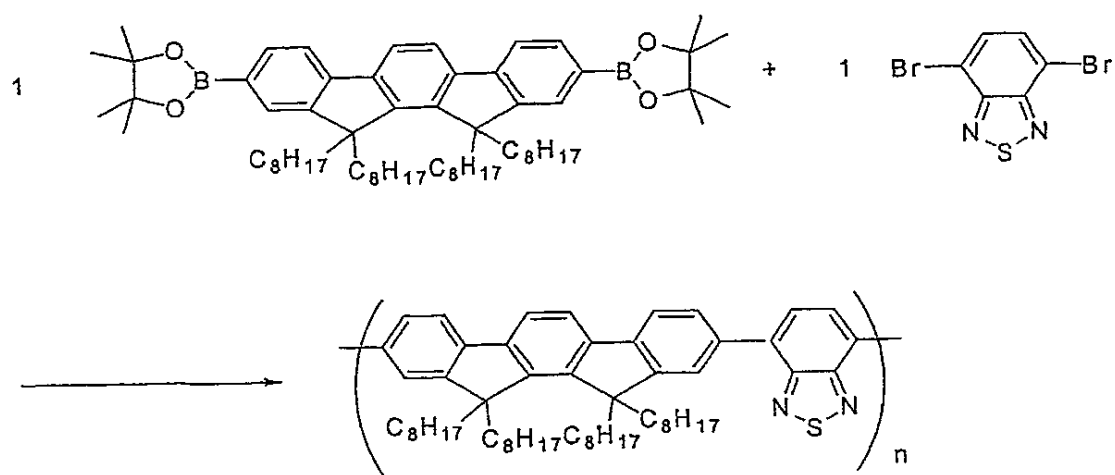
ポリマーの例

本発明によるポリマーを、以下に示したモノマーの重合による、WO 00/53656に示した方法に基づいて調製した。ボロンエステルをWO 00/53656に示した方法に基づいてモノマー1から誘導した。

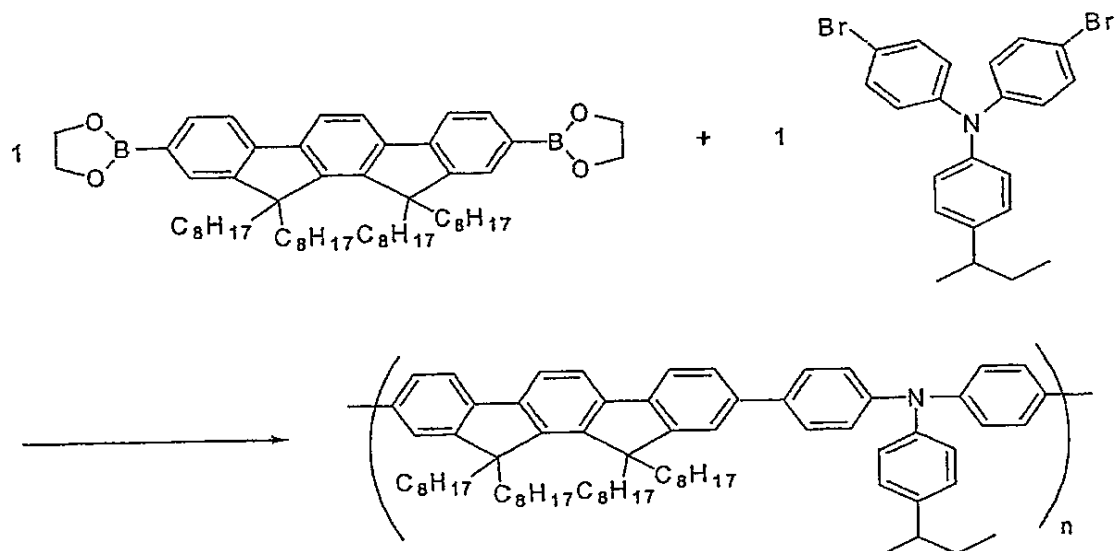
【化 20】
ポリマー1



ポリマー2

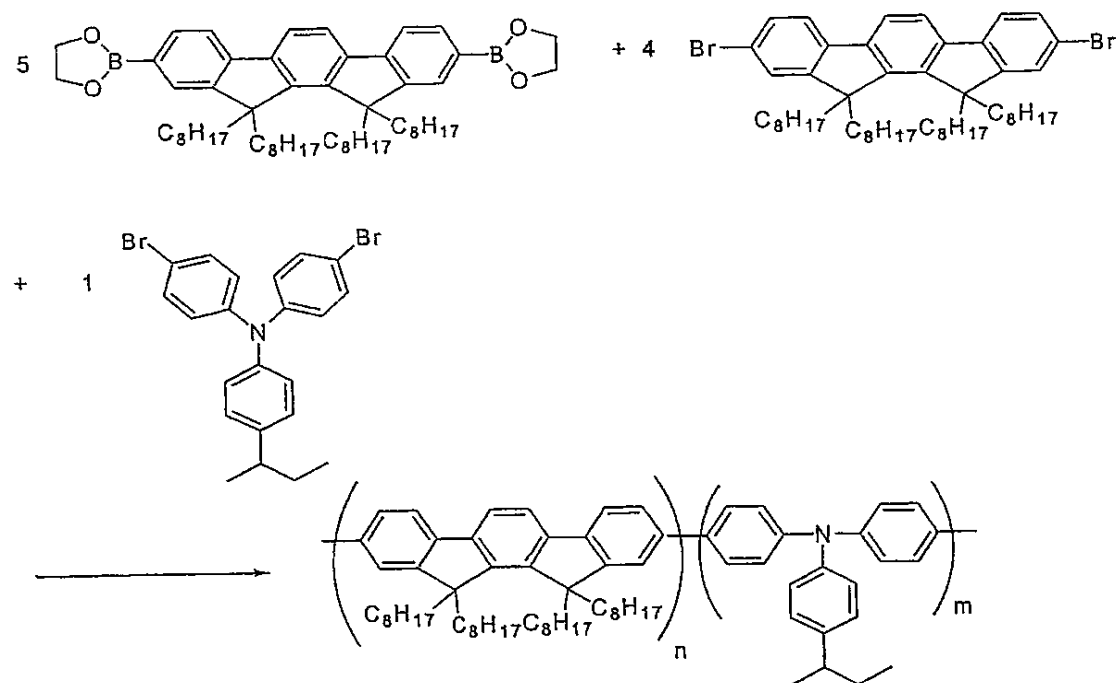


ポリマー-3



10

ポリマー-4

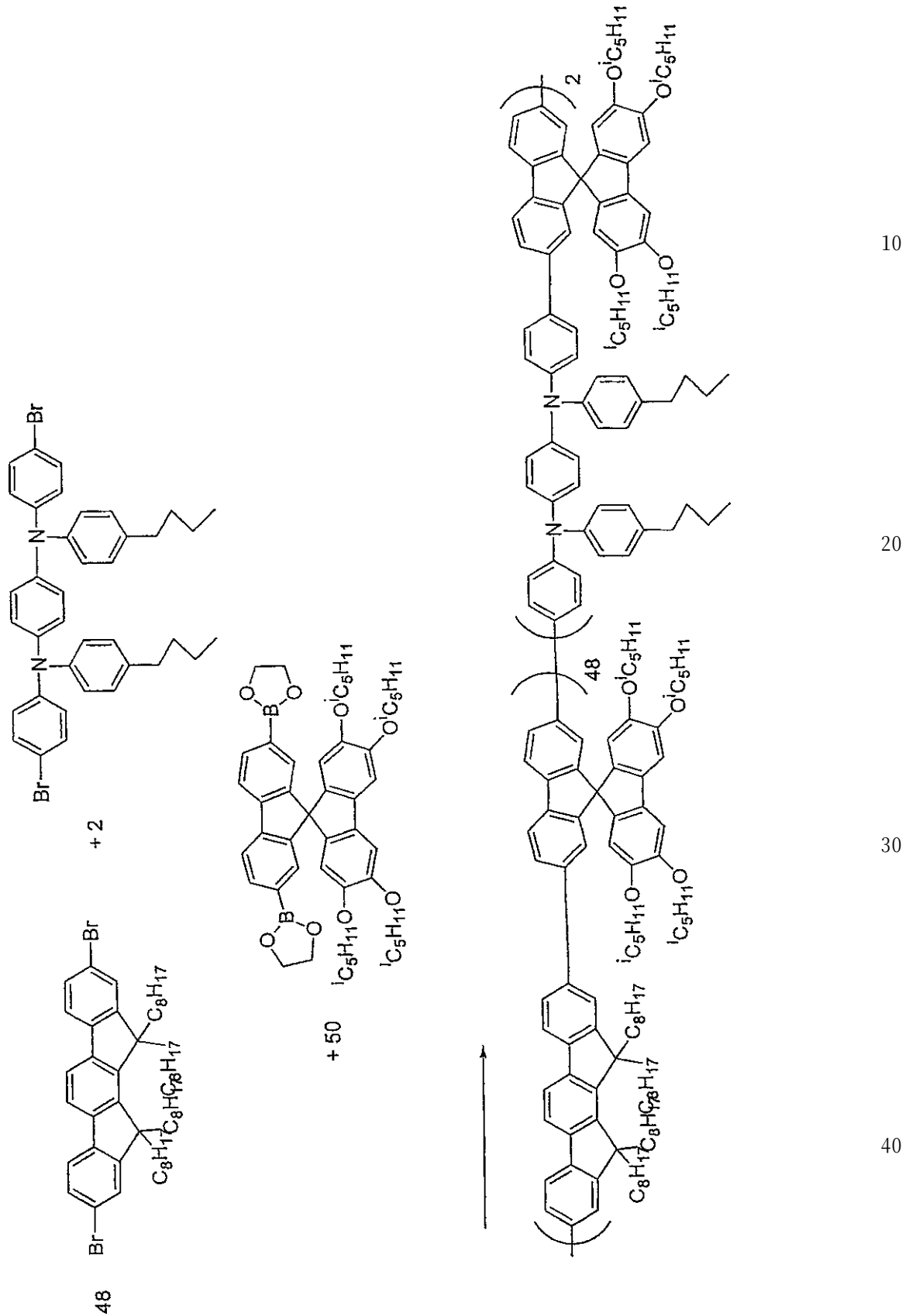


20

30

40

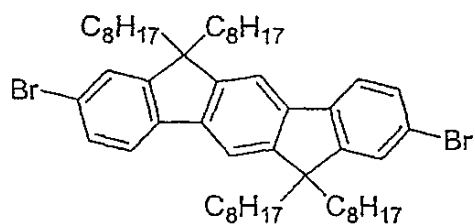
ポリマー5



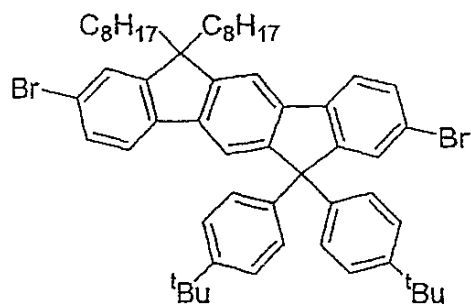
比較の目的のために、以下のtrans-インデノフルオレンモノマーが本発明によるcis-インデノフルオレン繰り返し単位の場合において使用されたことを除いて、上記ポリマー5のようにポリマーを調製した：

【化 2 1】

ポリマー6:

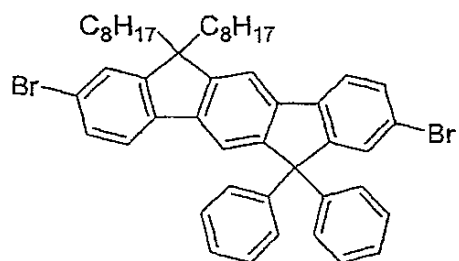


ポリマー7:

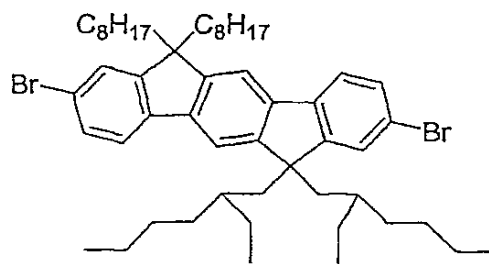


10

ポリマー8:



ポリマー9:



20

【0070】

デバイスの例

ガラス基板上に支持されたインジウムスズ酸化物(Applied Films, Colorado, USAから入手可能)上に、ポリ(エチレン ジオキシチオフェン)(PEDT/PSS)のフィルム{Bayer(登録商標)とBaytron P(登録商標)から入手可能}をスピンコーティングによって堆積させた。エレクトロルミネッセンス層を、本発明によるポリマー5を含むキシレン溶液から、スピ

ンコーティングによってPEDT/PSSの層上に形成した。カルシウム／アルミニウムの二層カソードを、エレクトロルミネッセンス層上に堆積し、Saes Getters SpAから入手可能な乾燥剤を含む気密な金属の封包物を使用してデバイスをカプセル化した。

30

【0071】

比較の目的のために、比較対象のポリマー6、7、8および9をポリマー5の場所に使用したことを除いて同じデバイスを製造した。これらの材料から調製されたデバイスのためのデバイスの性能を以下の表1に要約した。

【表 1】

表 1

ポリマー	CIE _x	CIE _y	100 cd/m ² でのV	800 cd/m ² からの 半減期 ¹	カラー シフト ²	ΔV ³	% Burn- in ⁴
5	0.16	0.17	4.3	120h	0.03	1.0	3%
6	0.17	0.22	5.7	140h	0.06	2.8	12%
7	0.16	0.19	5.1	46h	0.04	0.2	24%
8	0.17	0.23	5.4	35h	0.02	0.0	20%
9	0.17	0.22	5.4	70h	0.06	0.6	1%

1 半減期＝一定の電流で輝度が半分まで低下するのにかった時間。

2 カラーシフトは半減期で測定され、開始カラーからの横方向の CIE_x 及び CIE_y シフトを考慮に入れながら、(CIE_x カラーシフト)²+(CIE_y カラーシフト)² の平方根として測定された。

3 デバイスの半減期中の駆動電圧の変化。

4 Burn-in は、デバイスが駆動されたときに輝度のより緩やかな減衰によって追従される輝度の初期降下をいう。

【0072】

表 1 から見てとれるように、本発明によるポリマー 5 は、測定された範囲のパラメーターの端から端まで最良の性能を与える。大部分のパラメーターについて、ポリマー 5 は比較のポリマーよりも優れている；残りのパラメーターについても、ポリマー 5 の性能が任意の比較対象のポリマーよりも著しく劣っている例は存在しない。

【0073】

本発明は特定の模範的な実施形態について説明してきたが、本明細書に開示された特徴の様々な修飾、代替および／またはその組み合わせが、以下の請求の範囲に示された本発明の精神および範囲から逸脱しないことは当業者にとって明らかであることが理解されるであろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 F 5/02 (2006.01) C 0 7 F 5/02 C

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (72)発明者 ウォーレス、ポール
イギリス国、エスジー 8・7 エックスユー、ハートフォードシャー、ロイストン、レッドウィング
・ライズ 1 1
- (72)発明者 パウンズ、トーマス
イギリス国、シービー 4・2 ジェイディー、ケンブリッジ、アーベリー・ロード 9 7
- (72)発明者 オデル、リチャード
ドイツ連邦共和国、8 4 4 1 6 タウフキルヒェン、イエッテンシュテッテン 2 3
- (72)発明者 タウンズ、カール
イギリス国、シーエム 2 4・8 エイチビー、エセックス、スタンステッド、マウントフィチュett
、シルバー・ストリート 1 9 2、クラウン・コテージ内
- (72)発明者 マッキアーナン、メアリー
イギリス国、コッテンハム、リー・クローズ 1 2

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特表 2 0 0 6-5 1 7 5 9 5 (J P, A)
特表 2 0 0 7-5 2 7 6 0 5 (J P, A)
特表 2 0 0 7-5 2 7 5 4 2 (J P, A)
特表 2 0 0 6-5 2 0 8 2 7 (J P, A)
特表 2 0 0 6-5 1 6 6 6 6 (J P, A)
特表 2 0 0 4-5 2 7 0 9 3 (J P, A)
CHARDONNENS, L. et al, Fluorene acenes and fluorenaphenes. Synthesis of indenofluorene
s. XVI. 5-Methyl-, 5,6-dimethyl-, and 5,6-diphenyl-11,12-dihydroindeno[2,1- a]fluorene
es, Helvetica Chimica Acta, 1 9 7 2 年, Vol.55, No.5, p.1345-52
WISE, S.A. et al, Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon minerals curtisite
e, idrialite and pendletonite using high-performance liquid chromatography, gas chroma
tography, mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy, Chemical Geol
ogy, 1 9 8 6 年, Vol.54, No.3-4, p.339-57
PLUMMER, B.F. et al, Study of Geometry Effects on Heavy Atom Perturbation of the Electr
onic Properties of Derivatives of the Nonalternant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Fl
uoranthene and Acenaphtho [1,2-k] fluoranthene. , J Am Chem Soc, 1 9 9 3 年, Vol.115,
No.24, p.11542-11551

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C08G 61/00-61/12

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)