

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5308676号
(P5308676)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月5日 (2013. 7. 5)

(51) Int. Cl.

F I

CO 8 L 101/12 (2006. 01)
 HO 1 L 51/50 (2006. 01)
 CO 8 L 65/00 (2006. 01)
 CO 9 K 11/06 (2006. 01)

CO 8 L 101/12
 HO 5 B 33/14 B
 CO 8 L 65/00
 CO 9 K 11/06 6 9 0
 CO 9 K 11/06 6 8 0

請求項の数 34 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2007-556432 (P2007-556432)
 (86) (22) 出願日 平成18年2月22日 (2006. 2. 22)
 (65) 公表番号 特表2008-538218 (P2008-538218A)
 (43) 公表日 平成20年10月16日 (2008. 10. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/006565
 (87) 国際公開番号 W02006/091799
 (87) 国際公開日 平成18年8月31日 (2006. 8. 31)
 審査請求日 平成21年1月13日 (2009. 1. 13)
 (31) 優先権主張番号 60/655, 678
 (32) 優先日 平成17年2月22日 (2005. 2. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
 (74) 代理人 230104019
 弁護士 大野 聖二
 (74) 代理人 100106840
 弁理士 森田 耕司
 (74) 代理人 100105991
 弁理士 田中 玲子
 (74) 代理人 100119183
 弁理士 松任谷 優子
 (74) 代理人 100114465
 弁理士 北野 健
 (74) 代理人 100156915
 弁理士 伊藤 奈月

最終頁に続く

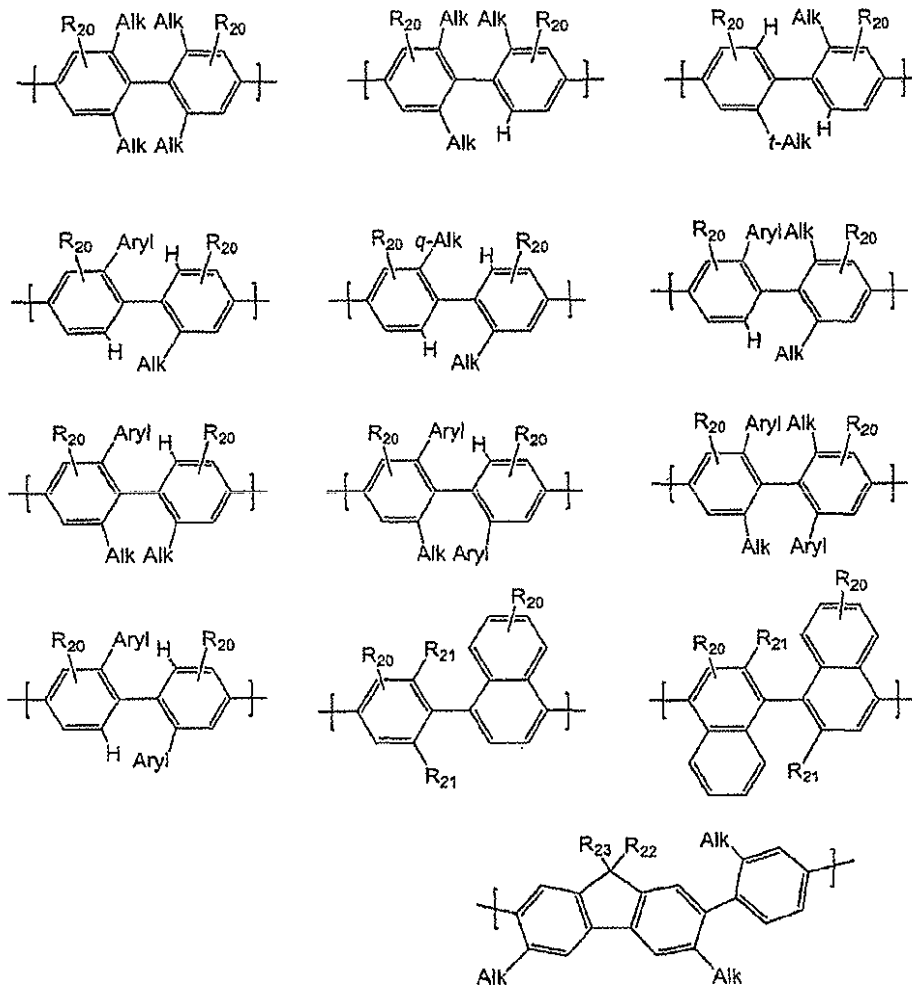
(54) 【発明の名称】 高バンドギャップアリーレンポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次からなる群より選択される繰返し単位の 1 つのタイプを含むポリマー化合物であって、

【化 1】



A 1 k は、任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、t - A 1 k は、アリール繰返し単位に第 3 級炭素を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、q - A 1 k は、アリール繰返し単位に第 4 級炭素を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、A r y l は任意にフルオロ置換されたアリールまたはヘテロアリール基であり、R₂₀ は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、アルコキシおよびアリールオキシからなる群より独立して選択される 1 または 2 以上の任意の基であり、少なくとも 1 つの R₂₁ は水素ではなく、R₂₁ は水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、アルコキシおよびアリールオキシから選択され、R₂₂ および R₂₃ は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリールおよび置換ヘテロアリールからなる群よりそれぞれ独立して選択されるポリマー化合物。

【請求項 2】

次からなる群より選択される繰返し単位の 2 以上のタイプを含むポリマー化合物であって、

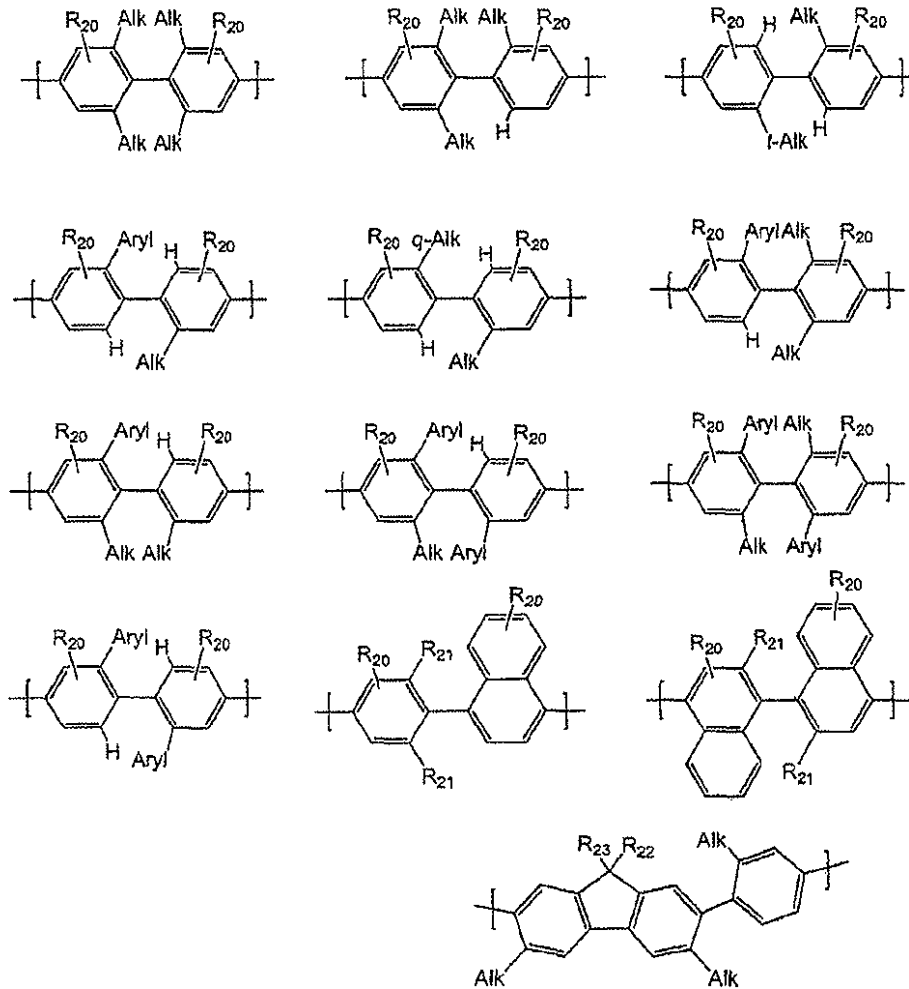
10

20

30

40

【化 2】



10

20

A 1 k は、任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、t - A 1 k は、アリール繰返し単位に第 3 級炭素 を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、q - A 1 k は、アリール繰返し単位に第 4 級炭素 を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、A r y l は任意にフルオロ置換されたアリールまたはヘテロアリール基であり、R₂₀ は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、アルコキシおよびアリールオキシからなる群より独立して選択される 1 または 2 以上の任意の基であり、少なくとも 1 つの R₂₁ は水素ではなく、R₂₁ は水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、アルコキシおよびアリールオキシから選択され、R₂₂ および R₂₃ は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリールおよび置換ヘテロアリールからなる群よりそれぞれ独立して選択されるポリマー化合物。

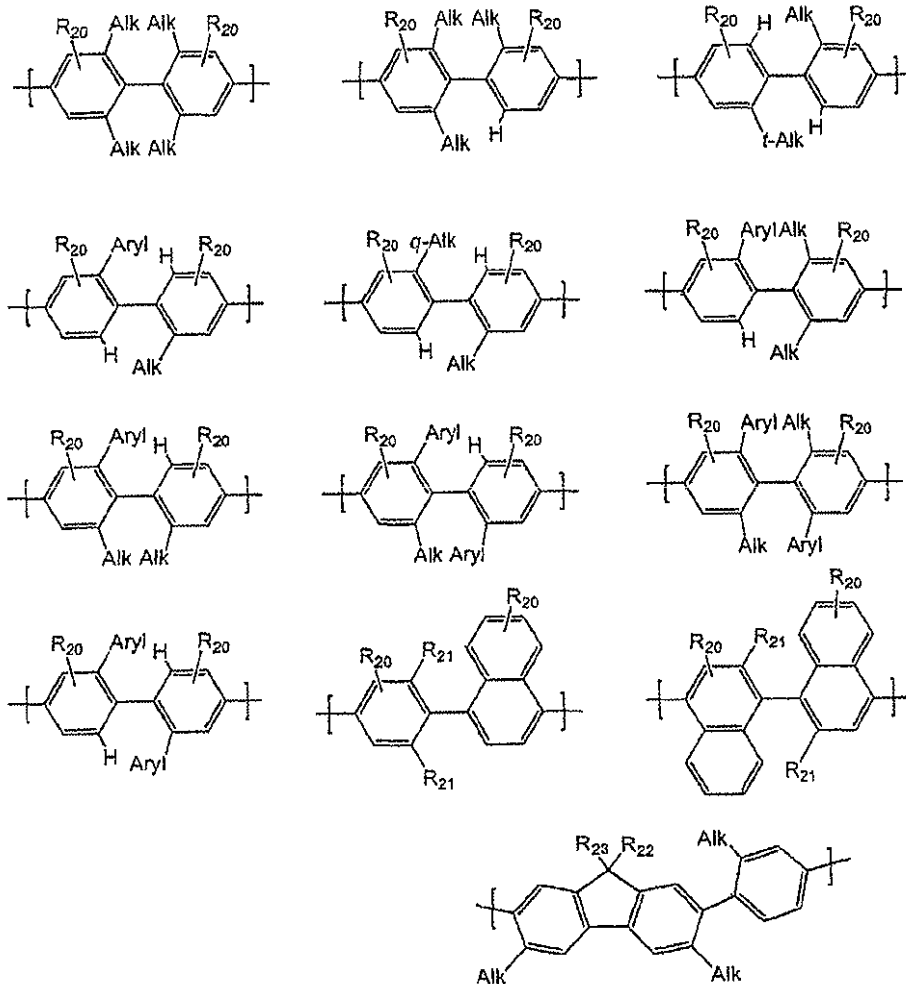
30

【請求項 3】

次の群から選択される繰返し単位の 1 つのタイプを 1 ないし 99 重量% 含むコポリマー化合物であって、

40

【化 3】



10

20

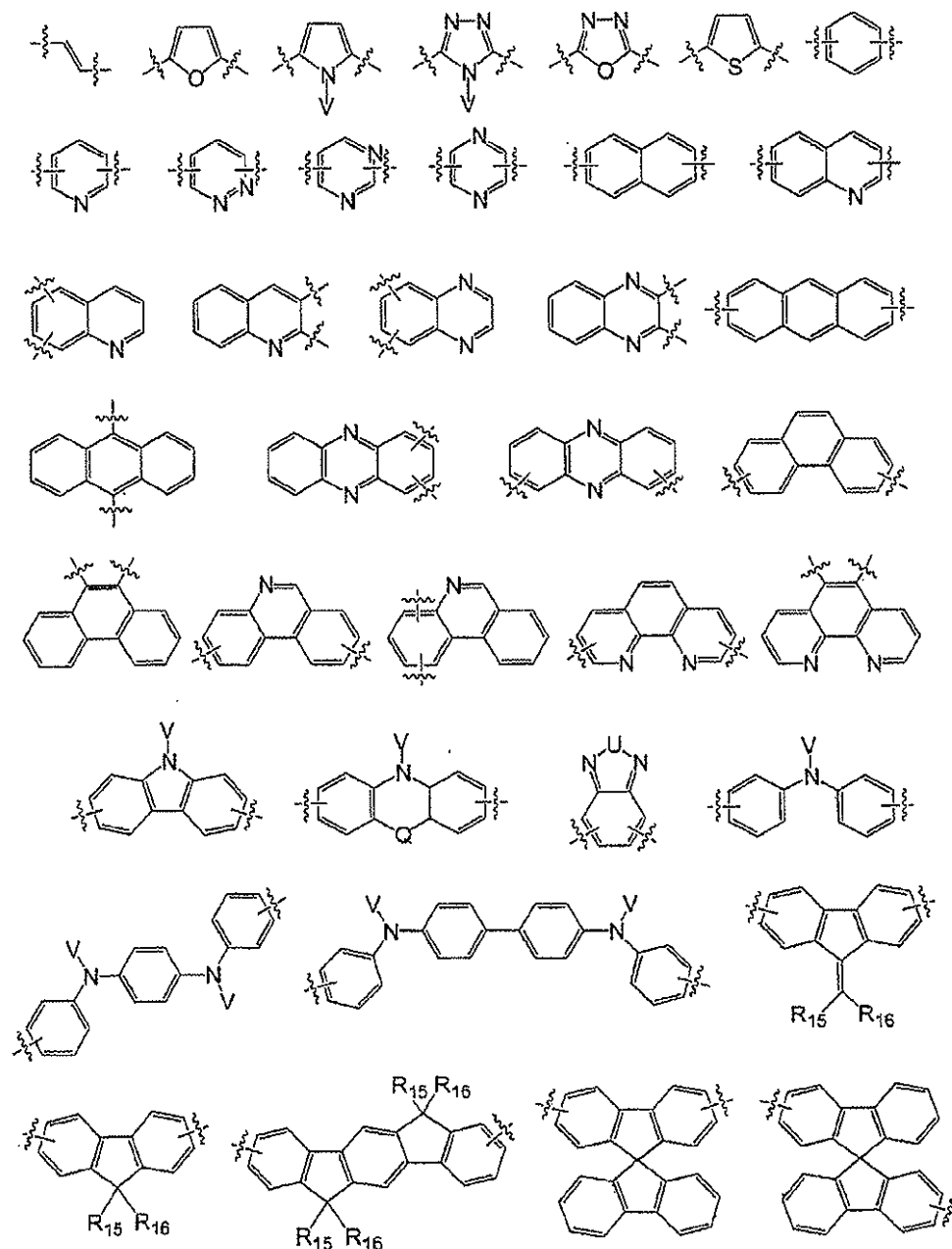
A 1 k は、任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、t - A 1 k は、アリール繰返し単位に第 3 級炭素 を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、q - A 1 k は、アリール繰返し単位に第 4 級炭素 を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、A r y l は任意にフルオロ置換されたアリールまたはヘテロアリール基であり、R₂₀ は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、アルコキシおよびアリールオキシからなる群より独立して選択される 1 または 2 以上の任意の基であり、少なくとも 1 つの R₂₁ は水素ではなく、R₂₁ は水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、アルコキシおよびアリールオキシから選択され、R₂₂ および R₂₃ は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリールおよび置換ヘテロアリールからなる群よりそれぞれ独立して選択され、

30

次の式の共役単位からなる群から独立に選択される 1 または 2 以上のタイプの繰返し単位を 1 ないし 99 重量% 含み、

40

【化 4】



10

20

30

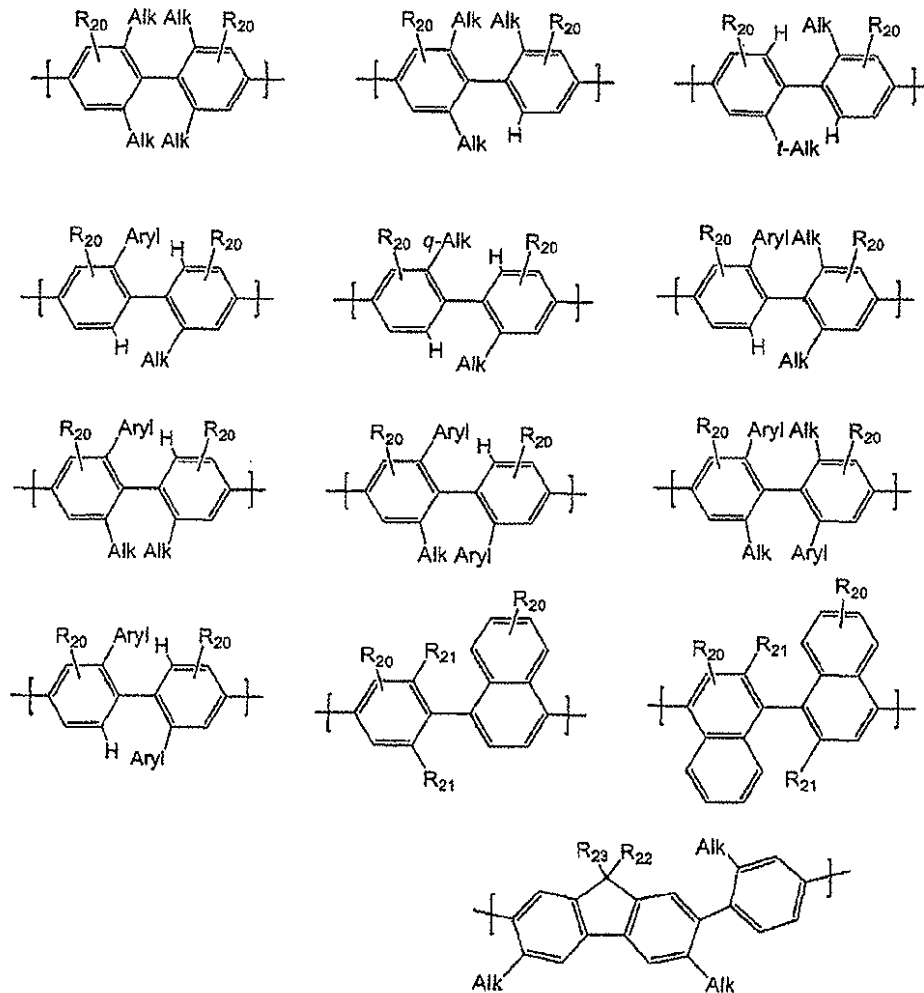
前記共役単位は、アルキル、置換アルキル、ペルフルオロアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アリーロキシ、置換アリーロキシ、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルキルカルボニルオキシ、シアノおよびフルオロから独立して選択される置換基を有し、Uは、-O-または-S-であり、V、 R_{15} および R_{16} は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アリールアルキル、置換アリールアルキル、ヘテロアリールアルキルおよび置換ヘテロアリールアルキルからなる群よりそれぞれ独立して選択されるコポリマー化合物。

40

【請求項 4】

次の群から選択される繰返し単位の2以上のタイプを1ないし99重量%含むコポリマー化合物であって、

【化 5】



10

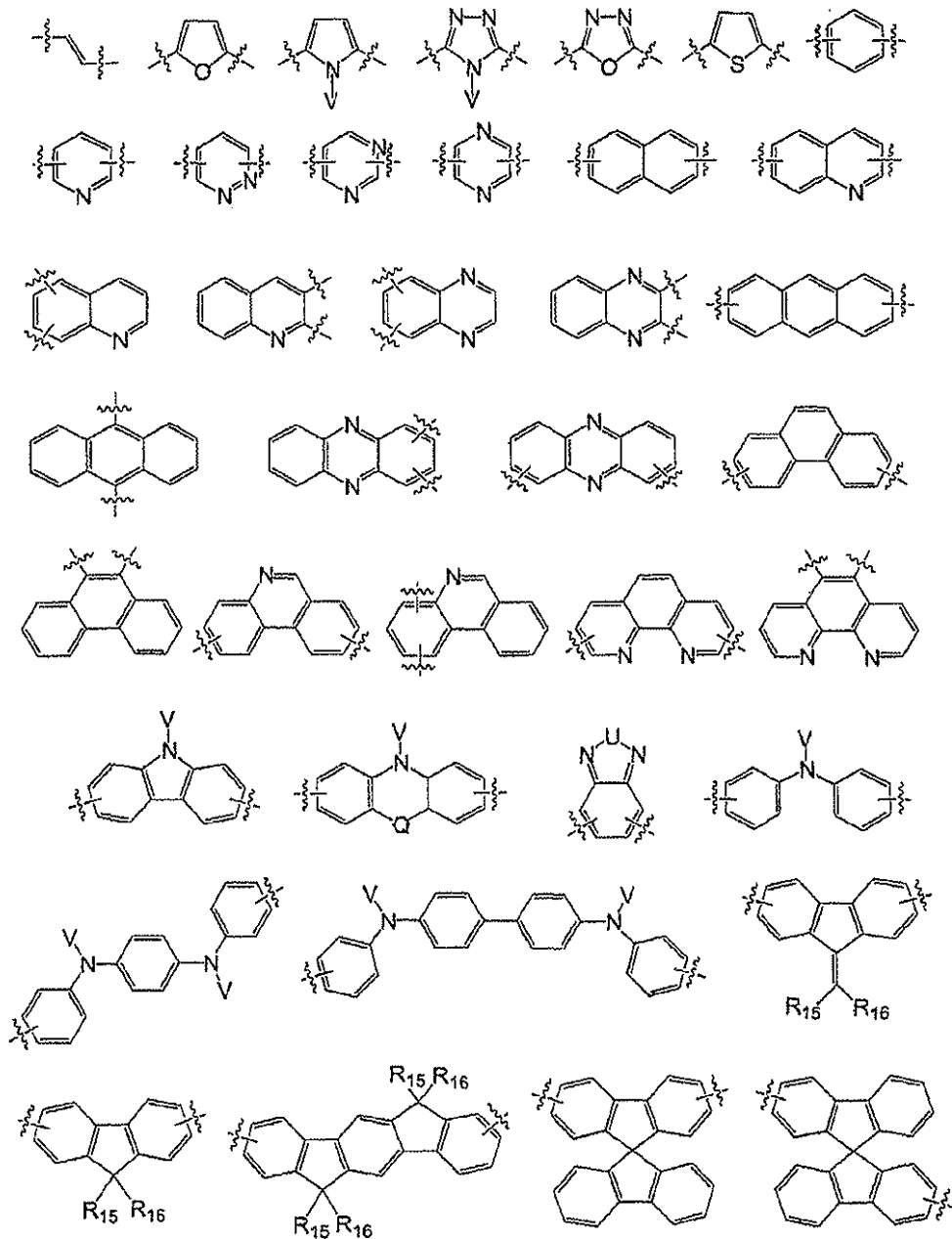
20

A l k は、任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、 t - A l k は、アリール繰返し
 単位に第 3 級炭素 を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であり、 q - A l k は
 、アリール繰返し単位に第 4 級炭素 を有する任意にフルオロ置換されたアルキル基であ
 り、 A r y l は任意にフルオロ置換されたアリールまたはヘテロアリール基であり、 R₂₀
 は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フル
 オロアリール、アルコキシおよびアリールオキシからなる群より独立して選択される 1 ま
 たは 2 以上の任意の基であり、少なくとも 1 つの R₂₁ は水素ではなく、 R₂₁ は水素、
 アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロア
 リール、アルコキシおよびアリールオキシから選択され、 R₂₂ および R₂₃ は、アルキ
 ル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリールおよび置換ヘテロアリール
 からなる群よりそれぞれ独立して選択され、
 次の式の共役単位からなる群から独立に選択される 1 または 2 以上のタイプの繰返し単位
 を 1 ないし 99 重量 % 含み、

30

40

【化 6】



前記共役単位は、アルキル、置換アルキル、ペルフルオロアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アリールオキシ、置換アリールオキシ、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルキルカルボニルオキシ、シアノおよびフルオロから独立して選択される置換基を有し、Uは、-O-または-S-であり、V、 R_{15} および R_{16} は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アリールアルキル、置換アリールアルキル、ヘテロアリールアルキルおよび置換ヘテロアリールアルキルからなる群よりそれぞれ独立して選択されるコポリマー化合物。

【請求項 5】

アルキル基Alk、t-Alkおよびq-Alkまたはアリール基Arylの1または2以上は、1または2以上の位置において単一フルオロ置換、複数フルオロ置換またはペルフルオロ置換である請求項1ないし4のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6】

V、 R_{15} 、 R_{16} の1または2以上は、1または2以上の位置において単一フルオロ置換、複数フルオロ置換またはペルフルオロ置換である請求項3または4に記載の化合物

。

【請求項 7】

さらに芳香族基を含む末端キャップ基を含む請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 8】

架橋性官能基を含む請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 9】

材料の分子量を増加させるために使用される化学反応末端基を含む請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の化合物。

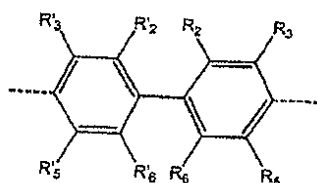
【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の化合物の 1 または 2 以上と 1 または 2 以上の他のポリマーの混合物を含む組成物。

【請求項 11】

アリール - アリールダイアド (dyad) が次の構造を有するアリーレン繰返し単位を含むポリマーであって、

【化 7】



1) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも 2 つが H ではなく、かつ、 R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも 1 つが、 $-CR_7R_8R_9$ 、 $OCR_7R_8R_9$ 、 $-N(CR_7R_8R_9)R_{10}$ 、 $-SCR_7R_8R_9$ および $SiR_{10}R_{11}R_{12}$ からなる群より選択され、 R_7 は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリールからなる群より選択され、 R_8 および R_9 はアルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリールからなる群より選択され、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{12} は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキルおよびフルオロアリールからなる群よりそれぞれ選択され、

2) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも 1 つが、それぞれのオルト置換基 R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' とそれぞれ架橋し、および R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも 1 つが架橋せず、または

3) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも 3 つが水素ではなく、および、 R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' のいずれかが R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' とそれぞれ架橋または多重架橋し、 R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' のいずれかが前記アリール - アリールダイアド (dyad) に隣接する繰返し単位に結合する置換基と架橋または多重架橋し、前記アリール - アリールダイアド (dyad) の環中のいずれかの炭素原子およびそれに関連する R 基は窒素によって置換されてヘテロ環を形成することができ、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} のいずれかは他のいずれかの R 基と架橋または多重架橋を形成することができ、さらに、 R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリール、エステル、アミド、イミド、チオアルキル、チオアリール、アルキルケトンおよびアリールケトンからなる群より選択されるポリマー。

【請求項 12】

前記化合物はコポリマーであり、前記繰返し単位の少なくとも 1 つはアリールアミンである請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 13】

前記化合物はコポリマーであり、前記繰返し単位の少なくとも1つは正孔輸送単位 (hole transporting unit) である請求項1または2に記載の化合物。

【請求項 14】

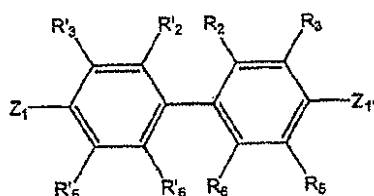
前記化合物はコポリマーであり、前記繰返し単位の少なくとも1つは、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、シノリン、ピラジン、ピラゾール、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ジオキソチオフェン、テトラフルオロフェニレン、フェナントロリン、アザフェナントロリンおよびジアザフェナントロリンの異性体からなる群より選択される請求項1または2に記載の化合物。

10

【請求項 15】

次の構造を有する化合物であって、

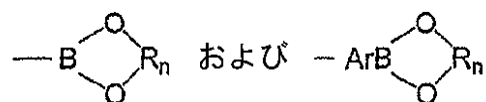
【化 8】



20

Z_1 および Z_1' は、ハロゲン原子、 $-ArCl$ 、 $-ArBr$ 、 $-ArI$ 、 $-COR_m$ 、 $ArCOR_m$ 、 $B(OR_m)_2$ 、 $-ArB(OR_m)_2$ 、

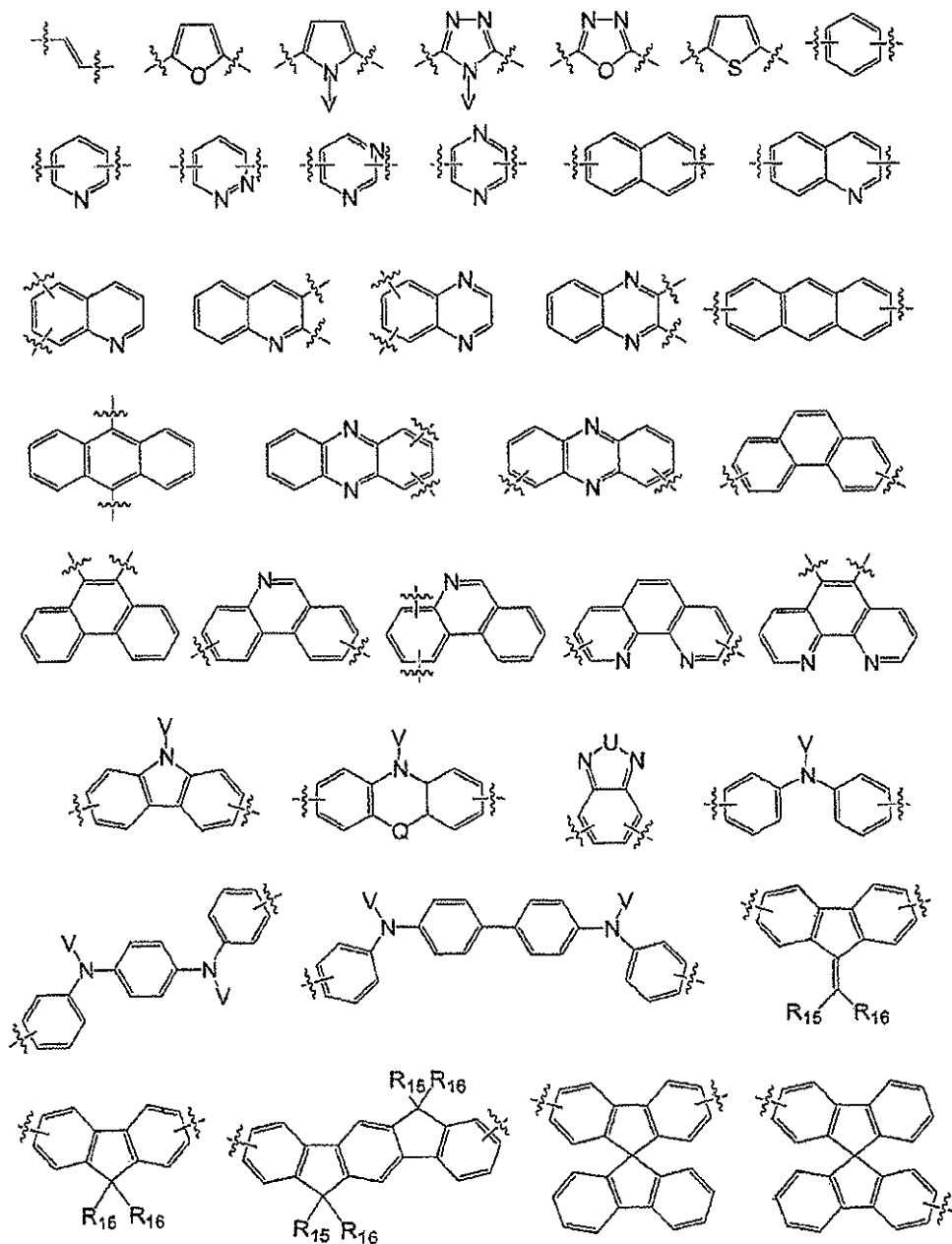
【化 9】



からなる群より独立して選択され、

Ar は次の式の共役単位からなる群より独立して選択され、

【化 10】



10

20

30

前記共役単位は、アルキル、置換アルキル、ペルフルオロアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アリールオキシ、置換アリールオキシ、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルキルカルボニルオキシ、シアノおよびフルオロから独立して選択される置換基を有し、Uは、-O-または-S-であり、V、 R_{15} および R_{16} は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アリールアルキル、置換アリールアルキル、ヘテロアリールアルキルおよび置換ヘテロアリールアルキルからなる群よりそれぞれ独立して選択され、 R_m は、水素、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリールおよび置換ヘテロアリールからなる群より独立して選択され、および R_n は、アルキレン、置換アルキレンおよび1,2-フェニレンからなる群より独立して選択され、および

40

1) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも2つがHではなく、かつ、 R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも1つが、- $CR_7R_8R_9$ 、- $OCR_7R_8R_9$ 、- $N(CR_7R_8R_9)R_{10}$ 、- $SCR_7R_8R_9$ および- $SiR_{10}R_{11}R_{12}$ からなる群より選択され、 R_7 は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテ

50

ロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリールからなる群より選択され、 R_8 および R_9 はアルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリールからなる群より選択され、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{12} は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキルおよびフルオロアリールからなる群よりそれぞれ選択され、

2) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも1つが、それぞれのオルト置換基 R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' とそれぞれ架橋し、および R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも1つが架橋せず、または

3) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも3つが水素ではなく、
 および、 R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' のいずれかが R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' とそれぞれ架橋または多重架橋することができ、 R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' のいずれかが前記アリール - アリールダイアド (dyad) に隣接する繰返し単位に結合する置換基と架橋または多重架橋することができ、前記アリール - アリールダイアド (dyad) の環中のいずれかの炭素原子およびそれに関連する R 基は窒素によって置換されてヘテロ環を形成することができ、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} のいずれかは他のいずれかの R 基と架橋または多重架橋を形成することができ、さらに、 R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリール、エステル、アミド、イミド、チオアルキル、チオアリール、アルキルケトンおよびアリールケトンからなる群より選択される化合物。

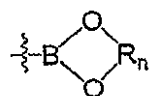
【請求項 16】

請求項 15 に記載の化合物の 1 または 2 以上は次の式の化合物の 1 または 2 以上と反応することが許容されるポリマーまたはコポリマーの製造方法であって、



A は完全または部分的に共役された基であり、 Q_1 および Q_1' は同じか異なり、ハロゲン原子、 $-B(OR_m)_2$ または、

【化 11】



からなる群より独立して選択され、 R_m は、水素、アルキルおよび置換アルキルからなる群より独立して選択され、および R_n は、アルキレンおよび置換アルキレンからなる群より独立して選択される製造方法。

【請求項 17】

請求項 1 ないし 9 および 12 ないし 15 のいずれかに記載の化合物、請求項 10 に記載の組成物、または請求項 11 に記載のポリマーから製造される薄膜。

【請求項 18】

請求項 1 ないし 9 および 12 ないし 15 のいずれかに記載の化合物、請求項 10 に記載の組成物、または請求項 11 に記載のポリマーを含む電子装置。

【請求項 19】

少なくとも1つの有機層を含む多層電界発光装置であって、前記有機層の少なくとも1つはアノード材料とカソード材料の間に配置される電圧の印加によって可視光を発光する電子発光有機層であり、前記アノードまたはカソードの少なくとも1つは透明または半透明であり、前記有機層の少なくとも1つは請求項 1 ないし 9 および 12 ないし 15 のいずれかに記載の化合物、請求項 10 に記載の組成物、または請求項 11 に記載のポリマーから構成される多層電界発光装置。

【請求項 20】

次の構造の鎖ごとに少なくとも1つのダイアド (dyad) を平均して含むポリマーであって、

10

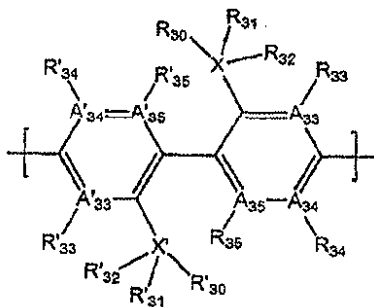
20

30

40

50

【化 1 2】



10

R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R'_{30} 、 R'_{31} 、 R'_{32} 、 R'_{33} 、 R'_{34} および R'_{35} は、水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキル、フルオロアリール、アルキルケトン、アリールケトン、アルコキシおよびアリールオキシからなる群より独立して選択され、

X および X' は、C、N、O、Si、P および S からなる群より独立して選択され、

X が C であり、 R_{35} および R'_{35} は H であるならば、 R_{30} および R_{31} は H ではなく、

X が N または P であるならば、 R_{30} は無であり、 R_{31} は X に結合される第 2 級または第 3 級炭素を有し、

X' が N または P ならば、 R'_{30} は無であり、 R'_{31} は X' に結合される第 2 級または第 3 級炭素を有し、

20

X が O または S ならば、 R_{30} および R_{31} は無であり、 R_{32} は X に結合される第 2 級または第 3 級炭素を有し、

X' が O または S ならば、 R'_{30} および R'_{31} は無であり、 R'_{32} は X' に結合される第 2 級または第 3 級炭素を有し、

A_{33} 、 A_{34} 、 A_{35} 、 A'_{33} 、 A'_{34} および A'_{35} は、C または N から独立して選択され、 A が N ならば、対応する R は無であり、

$R_{30} \sim R_{33}$ のいずれかは、それぞれ互いに架橋され得、

R_{34} は R_{35} と架橋することができ、

$R'_{30} \sim R'_{33}$ のいずれかは、それぞれ互いに架橋され得、

30

R'_{34} は R'_{35} と架橋することができ、

R_{33} 、 R_{34} 、 R'_{33} および R'_{34} のいずれかは前記ダイアド (dyad) に隣接する繰返し単位と架橋され得るポリマー。

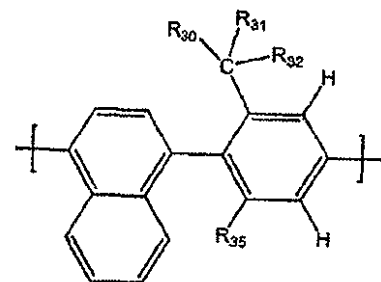
【請求項 2 1】

R'_{34} および R'_{35} は架橋して縮合芳香環を形成する請求項 2 0 に記載のポリマー。

【請求項 2 2】

前記ダイアド (dyad) は次の構造を有する請求項 2 1 に記載のポリマー。

【化 1 3】



40

【請求項 2 3】

X は C であり、 $R_{30} \sim R_{35}$ は架橋環構造の一部ではない請求項 2 1 に記載のポリマー。

50

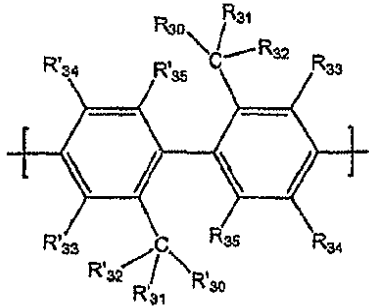
【請求項 2 4】

X および X' は C であり、 R_{32} は H であり、 R'_{32} は H であり、 R_{30} 、 R_{31} 、 R'_{30} および R'_{31} はアルキルである請求項 2 0 に記載のポリマー。

【請求項 2 5】

前記ダイアド (dyad) は次の構造を有する請求項 2 0 に記載のポリマー。

【化 1 4】

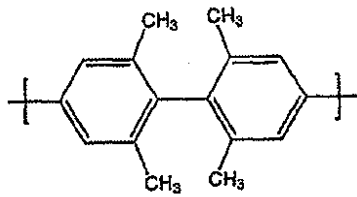


10

【請求項 2 6】

前記ダイアド (dyad) は次の構造を有する請求項 2 0 に記載のポリマー。

【化 1 5】

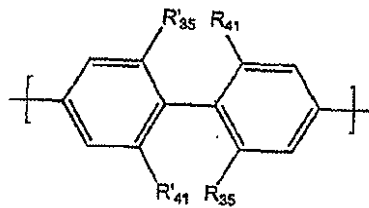


20

【請求項 2 7】

前記ダイアド (dyad) は次の構造を有する請求項 2 0 に記載のポリマーであって、

【化 1 6】



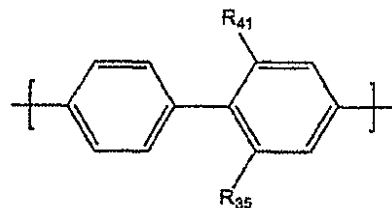
30

R_{35} 、 R_{41} 、 R'_{35} 、および R'_{41} は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキルおよびフルオロアリールからなる群より独立して選択されるポリマー。

【請求項 2 8】

前記ダイアド (dyad) は次の構造を有する請求項 2 0 に記載のポリマーであって、

【化 1 7】



40

R_{35} および R_{41} は、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキルおよびフルオロアリールからなる群より独立して選択されるポリマー。

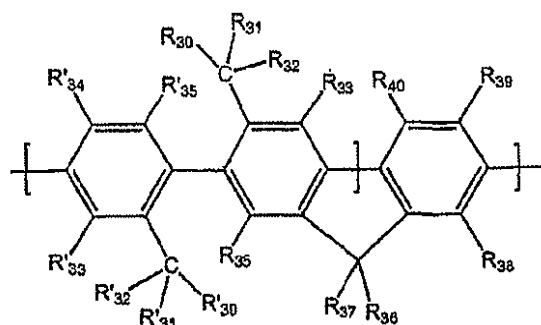
【請求項 2 9】

前記ダイアド (dyad) および隣接する繰返し単位は次の構造を有する請求項 2 0 に記載

50

のポリマーであって、

【化 1 8】



10

R_{36} ないし R_{40} は、アルキルおよびアリールからなる群より独立して選択され、 R_{36} および R_{37} は、独立して、互いに、 R_{35} および R_{38} と、架橋することができるポリマー。

【請求項 3 0】

前記ポリマーはコポリマーであり、前記繰返し単位の少なくとも 1 つは電子輸送単位である請求項 2 0 に記載のポリマー。

【請求項 3 1】

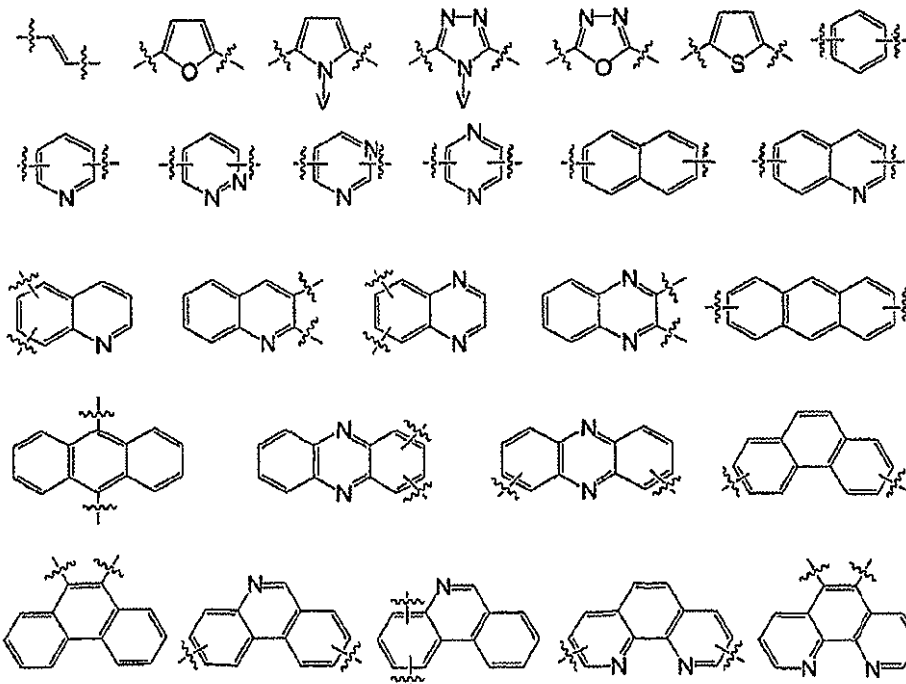
前記ポリマーはコポリマーであり、前記繰返し単位の少なくとも 1 つは、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、キノリン、キノクサリン、キナゾリン、シノリン、ピラジン、ピラゾール、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、ジオキソチオフェン、テトラフルオロフェニレン、フェナントロリン、アザフェナントロリンおよびジアザフェナントロリンの異性体からなる群より選択される請求項 2 0 に記載のポリマー。

20

【請求項 3 2】

次の式の共役単位の群から独立して選択される繰返し単位の 1 または 2 以上のタイプを 1 ないし 99 重量 % 含む請求項 2 0 に記載のポリマーであって、

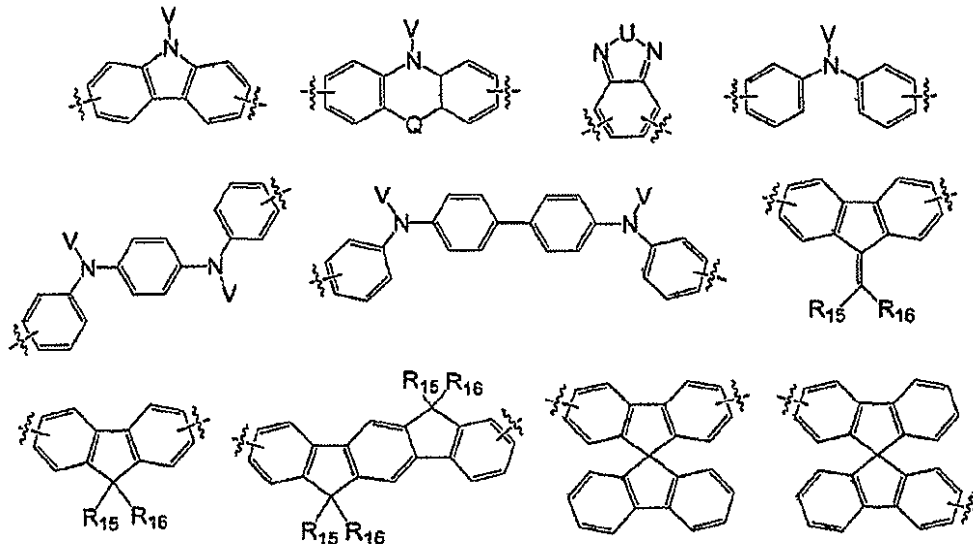
【化 1 9 - 1】



30

40

【化 19 - 2】



10

前記共役単位は、アルキル、置換アルキル、ペルフルオロアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アリールオキシ、置換アリールオキシ、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルキルカルボニルオキシ、シアノおよびフルオロから独立して選択される置換基を有してもよく、Uは、-O-または-S-であり、V、R₁₅およびR₁₆は、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アリールアルキル、置換アリールアルキル、ヘテロアリールアルキルおよび置換ヘテロアリールアルキルからなる群よりそれぞれ独立して選択されるポリマー。

20

【請求項 33】

請求項 20 に記載のポリマーを含む電子装置。

【請求項 34】

請求項 20 に記載のポリマーを含む電界発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、有機発光ダイオード（OLED）、特に、高いバンドギャップを有するアリールポリマーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機発光ダイオード（OLED）は、効率的な軽量の薄い形状の発光源が必要とされる電子表示器、建造物の照明、信号及び他の応用に有益である。OLEDは、少なくとも1つが透明な2つの電極間に挟まれた蛍光性または燐光性有機薄膜から形成される。アノードからの正孔、カソードからの電子が有機薄膜中で再結合して光を生成する。有機薄膜がポリマー薄膜である場合、装置はポリマーOLEDまたはp-OLEDである。OLEDおよびp-OLEDの効率をいかに改良するかについては、正孔注入層、正孔輸送層、バッファ層、電子注入層、電子輸送層、正孔遮断層、電子遮断層、励起子遮断層、光抽出効率を増加させる光学層などを含む各種の他の層を追加することが公知の技術である。また、有機薄膜または発光層の特性は、1) 正孔の輸送を許容する、2) 電子の輸送を許容する、3) 励起状態の非放射性崩壊の防止、および4) 装置の駆動の間不可逆的な化学反応が生じないように保証する、点について慎重に設計すべきことも公知の技術である。1) ~ 3) の要求は装置効率に関するものであり、4) の要求は装置の寿命に関するものである。発光層は、1 または 2 以上の電荷輸送体、蛍光性若しくは燐光性材料および不活性材料を含む多くの物質または成分、から構成される。

40

【0003】

50

理論的には、O L E Dおよびp - O L E Dは高い効率を有し得ることが示されるが、市販の装置は従来の蛍光性バルブより低い効率しか有さない。実際には、装置の効率は色に依存し、人間の眼の感覚に関係し、したがって、緑色の装置は赤色または青色の発光装置より本来的により効率的であるが、全ての色の効率の改良が望まれている。低い効率の1つの原因は、励起発光化合物（それが、蛍光性または燐光性であろうと、低分子または高分子であろうと）から低いエネルギー状態を有する材料へのエネルギーの転移である。低いエネルギー状態の材料は、例えば、不純物、欠陥またはエキシマーである。材料は低いエネルギー状態または発光材料の励起状態よりわずかに上の3重項励起状態および発光材料の励起状態より高い1重項エネルギー状態を有することはしばしば生じる。望ましい励起状態から他の低いエネルギー状態へのエネルギー転移を減らすことまたは除去すること、および望まれるエネルギー状態からマトリックス材料の3重項エネルギー状態へのエネルギー転移を除去することが望ましい。

10

【0004】

時間に対するO L E Dおよびp - O L E Dの輝度の減少は、商業的な応用への主要な障害となっている。多くの要因が寿命に影響する。重要な要因は、発光層のレドックス安定性（すなわち、発光層の材料の酸化還元の安定性）であるように見える。理論に拘束されないならば、正孔が発光層を伝播するとき、カチオンまたはラジカルカチオンの形を取るものと考えられる。ラジカルは、偶数の電子を有する分子であり、帯電されるか（アニオンまたはカチオン）または中性（フリーラジカル）である。ラジカルは、通常、奇数の電子を有する分子より反応性が高い。電子が発光層を通過するとき、アニオンまたはラジカルアニオンの形を取る。ラジカルカチオンは、カチオンとフリーラジカルに分解し、ラジカルアニオンは、アニオンおよびフリーラジカルに分解し、カチオン、ラジカルカチオン、アニオン、ラジカルアニオンおよびフリーラジカルは、全て反応種であり、互いにまたは近くに中性分子と望ましくない化学反応を行う。このような化学反応は、発光層の電位特性を変え、輝度、効率の低下および（究極的な）装置の破壊をもたらす。このような理由から、O L E Dおよびp - O L E Dにおけるこれら活性種の化学反応を減少または除去することが望ましい。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

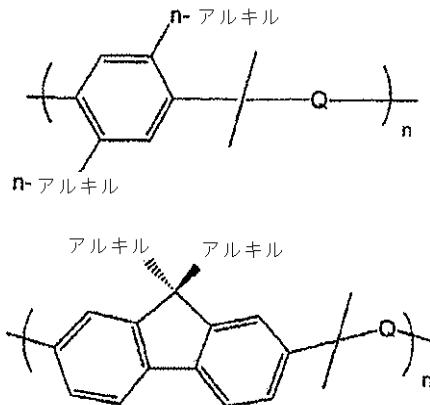
30

最も有望なp - O L E Dでさえ短い寿命によって限界を有している。例えば、メチレン-架橋ポリフェニレン（ポリフルオレンともいう）および他のアリーレン単位、Q（4, 4'-トリフェニルアミン, 3, 6-ベンゾチアゾール, 2, 5（1, 4-ジアルコキシフェニレン）または第2架橋ビフェニル単位）はしばしばp - O L E Dの応用に使用される。このようなポリフルオレンコポリマーに基づく緑色発光p - O L E Dは10,000位時間以上の寿命を有し、これに基づく赤および青色発光p - O L E Dはより短い寿命を有することが報告されている。寿命は、通常、100cd/m²から開始して、同じ電流密度での半分の輝度になるのに要する時間として測定される。実際、最良のポリフルオレン青色燐光体の寿命は商業用p - O L E Dの応用には適さない。このような理由から、発光材料、特に、青色範囲で発光する材料の改良が望まれている。

40

【0006】

【化 1】



10

ポリフェニレン（上の式、一般構造 1）およびメチレン架橋ポリフェニレン（下の式、一般構造 2）の一般構造 1 および 2 であり、Q はアリーレンである。

【0007】

ポリアリーレンタイプの緑色および赤色発光ポリマー（ポリアリーレンの副分類としてのポリフルオレンを含む）において、発光中心は、通常、緑色または赤色に発光するのに適したエネルギーの 1 重項励起状態を有するよう選択された、特別の繰返し単位である。ポリアリーレンタイプの青色発光ポリマー（ポリフルオレンを含む）において、発光中心は、通常、1 または 2 以上の隣接フェニレン（架橋ビフェニレン）繰返し単位である。この場合、フェニレン（または架橋ビフェニレン）主鎖は、現存する全ての繰返し単位または他の材料のなかで最低の 1 重項励起状態を有する。すなわち、主要の繰返し単位は発光体である。これは、励起状態はほとんどの時間主要な繰返し単位上で生じることを意味する。励起状態は基底状態より反応性が高いので、主要な繰返し単位は望ましくない反応を行う傾向にある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の 1 つの側面は、立体的にねじれた構造を欠いている類似のポリマーに比べて 1 重項および 3 重項状態を増加する、ねじれビアアリーレン単位を有するポリマー材料である。

30

【0009】

本発明の他の側面は、p - O L E D 製品に使用される蛍光性および燐光性発光体のホスト材料として適する立体的にねじれたビアアリーレン単位から構成されるポリマー材料である。

【0010】

本発明の他の側面は、p - O L E D 製品に使用される蛍光性および燐光性発光体のホスト材料として適する立体的にねじれたビアアリーレン単位から構成されるオリゴマー材料である。

【0011】

本発明の他の側面は、立体的にねじれたビアアリーレン繰返し単位および蛍光性または燐光性繰返し単位から構成されるコポリマー材料である。

40

【0012】

本発明の他の側面は、1) 立体的にねじれたビアアリーレン繰返し単位、2) 蛍光性または燐光性繰返し単位、および 3) 正孔および / または電子輸送繰返し単位から構成されるコポリマーである。

【0013】

本発明の他の目的は、改良された輝度および / または寿命を有する O L E D および p - O L E D 装置を提供することにある。

【0014】

50

本発明の1つの目的は、長い寿命を有する青色発光ポリマーを提供することにある。1000 cd/m² から開始して半分の輝度になる寿命は、1,000時間より長く、好ましくは2,000時間より長く、より好ましくは5,000時間より長く、さらに好ましくは10,000時間より長く、最も好ましくは20,000時間より長い。p-OLED装置は、より加速した寿命試験により、最初の輝度を寄り高くして試験される。1,000 cd/m² から開始して半分の輝度になる寿命は、100時間より長く、好ましくは200時間より長く、より好ましくは500時間より長く、さらに好ましくは1,000時間より長く、最も好ましくは2,000時間より長い。

【0015】

理論に拘束されないならば、従来の青色発光ポリフェニレンおよび架橋ポリフェニレンの短い寿命は発光中心としてのポリマーの機能に原因がある。ポリマー自体が最も低い1重項レベルを有すると、低いレベルの発光体にエネルギーを移転する場合より長い時間を要して励起子(励起状態)を運ばなければならない。ポリマー上に、長い時間、この励起子が存在すると、いくつかの悪影響を及ぼす。第1に、励起状態は非常に化学的に反応性種なので、ポリマー主鎖の繰返し単位の主要部が不可逆的に反応する機会が与えられる。第2に、主要ポリマー繰返し単位上で励起状態がすごす時間が増加し、さらに副反応が生じる機会が増加する。第3に、部分的な(通常、10モル%~1モル%以下)の繰返し単位のみが励起状態にある場合よりポリマー全体にわたって広がっている励起状態を保護することはより困難となる。最後に、少数部位の繰返し単位が発光するより主要部位の繰返し単位が発光する場合のほうが、発光色をかえること(すなわち、異なる色を発光するように改良されたポリマーを製造すること)はより困難である。

【0016】

主鎖構造の固まりがp-OLED製品の発光単位として機能しない有用なポリマーの設計は限られた成功しかない。個々のポリマーの1重項エネルギーレベルにある最低エネルギーは発光繰返し単位のそれより高いので、低いエネルギーの緑色および赤色燐光体はメチレン架橋ポリフェニレンコポリマーから達成されてきた。これは、これら緑色または赤色系内のポリマー単位上に形成される励起子は、そのエネルギーをより低いエネルギーの発光繰返し単位に迅速に移転してより長い寿命を与えるので、短い寿命となることを示している。これは、より高いエネルギーを有する青色燐光体についての事実ではない。なぜなら、個々のポリマー単位の最低の1重項エネルギーレベルは、発光繰返し単位のそれと同等であるからである。これは、励起子が、青色燐光体の主鎖単位上に長時間存在することを意味しており、有害な副反応につながり、これらのシステムの短い寿命の原因となる。

【0017】

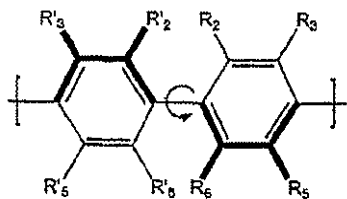
電子共役部は低いエネルギーを有するより共役された系を有するポリマー繰返し単位のエネルギーレベルに対する重要な成分である。この文脈で、共役に貢献する2つの要因がある。すなわち、1)繰返し単位それ自体の共役、および2)隣接する芳香族単位と繰返し単位の共役である。これらの要因は共に、ポリフルオレンコポリマーに見られる(構造3および4と比較されたい)。これらの系において、フルオレン単位のメチレン架橋は平坦な共役(ねじれ無し)の2つの隣接するフェニレン単位を保持し、これら2つの単位と最低の可能エネルギーの間に最大に可能な共役部を生じさせる。さらに、これらの系におけるフルオレン単位は、ポリマー主鎖に対してオルト位置において小さな水素置換基を有し、これは共役の増大と低いエネルギーを生じさせる。通常のポリフェニレン系においては、4つのオルト位置のうち1または2が直鎖アルキルまたはアルコキシ基により置換され、ねじれを生じる。本発明の実施においては、n-アルキルより大きな基が使用され、またはオルト位置の3または4が置換され、90°に近い大きなねじれが生成され、バンドギャップの大きな増加が生じる。

【0018】

本発明の重要な側面は、高いエネルギー繰返し単位を提供する立体的にねじれたポリアリーレンポリマー系である。これは、隣接するアリール基を平坦からはずすことによって

ポリアリーレン繰返し単位の共役を減らすことによって達成される。一般構造 5 において、示された環の間のねじれ角は置換基 R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の大きさに依存する。

【化 3】



2つのアリーレン繰返し単位を示す構造5

10

【0019】

環は、次の場合に、本発明の実施に有利な大きく十分なねじれ（「立体的ねじれピアリーレン（STB）基、単位または繰返し単位という」）を有する。

1) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも2つがHではなく、かつ、 R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも1つが、 $-CR_7R_8R_9$ 、 $-OR_{10}$ 、 $-NR_{10}R_{11}$ 、 $-SR_{10}$ 、 $-SiR_{11}R_{12}R_{13}$ および R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' それぞれどれかとの架橋からなる群より選択され、 R_7 は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリールからなる群より選択され、 R_8 および R_9 はアルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリールからなる群より選択され、 R_{10} は、 $CR_7R_8R_9$ からなる群より選択され、 R_{12} および R_{13} は、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロアルキルおよびフルオロアリールからなる群より選択される。

20

または

2) R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' の少なくとも3つがHではなく、かつ、選択的に、 R_2 、 R_2' 、 R_6 および R_6' のいずれかが、 R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' とそれぞれ架橋または多重架橋し、および R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' のいずれかがそれぞれどれかが、一般構造式 1 で示されるものに隣接する繰返し単位上のR基と架橋または多重架橋し、一般構造式 1 の環内の炭素および関連のR基は窒素により置換され複素環を形成し、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} のいずれかが、他のR基とそれぞれ架橋または多重架橋し、ここおよび全体中のフルオアルキルおよびフルオアリールは、モノ、ジ、ポリまたはそれぞれフッ化されており、

30

R_3 、 R_3' 、 R_5 および R_5' は、限定するものではないが、H、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、フルオロ、クロロ、アルコキシ、アリールオキシ、シアノ、フルオロアルキル、フルオロアリール、エステル、アミド、イミド、チオアルキル、チオアリール、アルキルケトンおよびアリールケトンからなる群より選択される。

【0020】

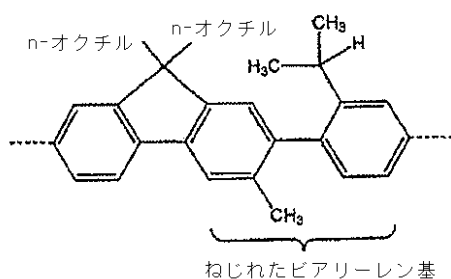
40

R_2 および R_3 、 R_2' および R_3' 、 R_5 および R_6 、および R_5' および R_6' の間の架橋基の例は、 $-CR_7=CR_7-CR_7=CR_7-$ 、 $-CR_7=CR_7-CR_7=N-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $=N-S-N=$ （すなわち、アリーレン基はベンゾチアジアゾール）、および $-S-CH=CH-$ である。

【0021】

隣接する繰返し単位と架橋する R_3 の限定されない例は、下記のものである。

【化 4】



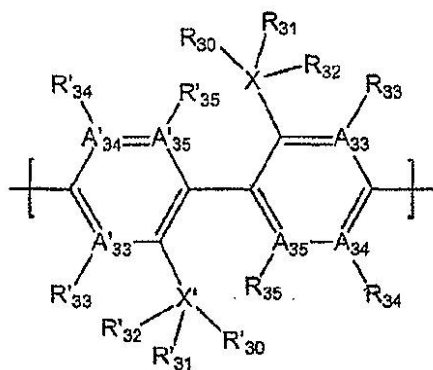
構造6

上記構造において、 R_6 はメチルであり、 R'_2 はイソプロピルである。

【0022】

本発明の1実施例において、平均して前記構造の鎖当たり少なくとも1つの2体（ダイアド）（2回軸）を含むポリマーが提供される。

【化 5】



構造7

R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R'_{30} 、 R'_{31} 、 R'_{32} 、 R'_{33} 、 R'_{34} および R'_{35} は、水素、アルキル、アリール、ヘテロアルキル、ヘテロアリーール、フルオロアルキル、フルオロアリーール、アルキルケトン、アリーールケトン、アルコキシおよびアリーールオキシからなる群より独立して選択される。

【0023】

X および X' は、C、N、O、Si、P および S からなる群より独立して選択され、 X が C であり、 R_{35} および R'_{35} は H であるならば、 R_{30} および R_{31} は H ではない。

【0024】

X が N または P であるならば、 R_{30} は無であり、 R_{31} は X に結合される第2級または第3級炭素を有する。

【0025】

X' が N または P ならば、 R'_{30} は無であり、 R'_{31} は X' に結合される第2級または第3級炭素を有する。

【0026】

X が O または S ならば、 R_{30} および R_{31} は無であり、 R_{32} は X に結合される第2級または第3級炭素を有する。

【0027】

10

20

30

40

50

X' が O または S ならば、 R'_{30} および R'_{31} は無であり、 R'_{32} は X' に結合される第 2 級または第 3 級炭素を有する。

【0028】

A_{33} 、 A_{34} 、 A_{35} 、 A'_{33} 、 A'_{34} および A'_{35} は、C または N から独立して選択され、A が N ならば、対応する R は無である。

【0029】

$R_{30} \sim R_{33}$ のいずれかは、互いに架橋され得、 R_{34} は R_{35} と架橋することができる。

【0030】

$R'_{30} \sim R'_{33}$ のいずれかは、互いに架橋され得、 R'_{34} は R'_{35} と架橋することができ、 R_{33} 、 R_{34} 、 R'_{33} および R'_{34} のいずれかは前記 2 体 (ダイアド) に隣接する繰返し単位と架橋され得る。

10

【0031】

この実施例において、R は飽和または未飽和縮合環を形成することができる。例えば、ナフチルまたはフェナントリル繰返し単位を形成する。十分なねじれを維持するために、中心の 2 体 (ダイアド) に対する R 基オルトの数は 3 または 4 であり、またはもし 2 ならば、R 基の少なくとも 1 つは単一の直鎖アルキルより大きく、 $X = C$ の場合、X として第 3 級または第 4 級炭素を有すべきであり、O、N、S または P の場合 X に (すなわち、前記 O、N、S または P にそれぞれ) 結合される第 2 級または第 3 級炭素を有すべきである。

20

【0032】

良好な電荷輸送特性を維持するために、繰返し単位のかかなりの部分はアリーレンまたは他の共役単位 (例えば、エチレン、アセチレン、アリールアミン、チオフェン) であり、好ましくは、その単位の 25 % を超える部分がアリーレンまたは他の共役単位であり、より好ましくは 45 % を超え、さらに好ましくは 65 % を超える。

【0033】

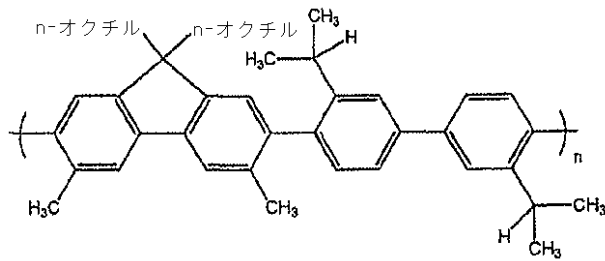
高いバンドギャップを維持するため、前記 2 体 (ダイアド) のかなりの部分は構造式 7 で表される立体的にねじれた 2 体 (ダイアド) であり、好ましくは前記 2 体 (ダイアド) の 10 % を超える部分、より好ましくは 20 % を超える部分、さらに好ましくは 30 % を超える部分、最も好ましくは 40 % を超える部分である。立体的にねじれた 2 体 (ダイアド) の多くの量が本ポリマーに組み込まれ、例えば、50 % の 2 体 (ダイアド)、75 % の 2 体 (ダイアド)、あるいは 100 % の 2 体 (ダイアド) が組み込まれる。ホモポリマーは、ねじれた 2 体 (ダイアド) を 50 % あるいはそれ以上含むことができる。ホモポリマーは、全ての 2 体 (ダイアド) が頭から頭または頭から尾ではなく、多くの数のねじれた 2 体 (ダイアド) は統計的な分散を有するという無秩序な領域化学を有する。

30

【0034】

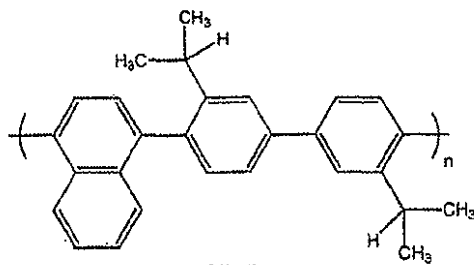
立体的にねじれたビアリーレンポリマーの例は次のものである。

【化 6 - 1】



構造8

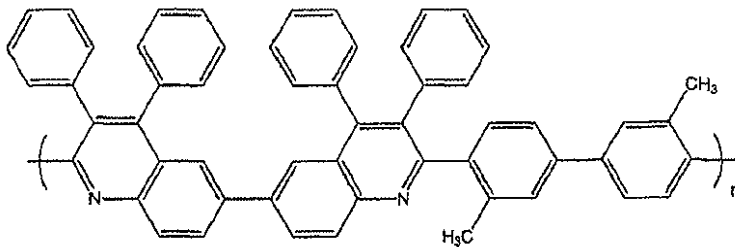
10



構造9

20

【化 6 - 2】



構造10

30

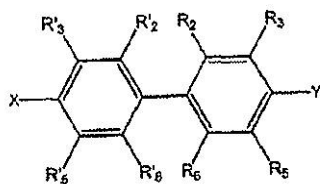
【 0 0 3 5】

上記の例に示されるように、アリーレン基は二環式または多環式縮合環基であり、ヘテロ原子を含むことができる。

【 0 0 3 6】

ポリマーは多くのアリール - アリールカップリング法、好ましくはスズキカップリング法によって製造され得る。一般的なモノマーの構造は次のものである。

【化 7】



構造11

40

XおよびYは、Cl、Br、I、 $B(OH)_2$ 、 $B(OR_{12})_2$ および $OS(O)_2$ 、 R_{13} から独立して選択される。

【 0 0 3 7】

50

R_{12} はアルキル、アリールであり、前記 2 つの R_{12} は架橋して環を形成し、 R_{13} はアルキル、アリール、フルオロアルキルおよびフルオロアリールであり、好ましくはフルオロアルキルである。

【0038】

X および Y は、 MgX 、 ZnX 、 Li 、 $Sn(R_{14})_3$ などから選択され得、X はハロゲン、例えば、ヤマトカップリング重合、ネギシカップリング重合、スチルカップリング重合で使用され、 R_{14} は H、ハロゲンおよびアルキルから独立して選択される。

【0039】

立体的にねじれたアリーレン繰返し単位を含むポリマーの 1 重項および 3 重項状態は、従来のポリアリーレン、ポリフェニレンおよびポリフルオレンより高い。1 重項エネルギーは、約 3 eV (413 nm) より大きく、さらに好ましくは約 3.1 eV (400 nm) より大きく、より好ましくは約 3.2 eV (388 nm) より大きい。

【0040】

立体的にねじれたピアリーレン区域を含むポリマーは、可視、IR または UV 範囲で 1 重項エネルギーを有する発光繰返し単位を含むことができる。例えば、発光繰返し単位は青色発光する約 410 nm ないし 450 nm のピーク発光を有することができる。

これら青色発光繰返し単位は、相対的に小さなモル分率で存在することができ、好ましくは 10 モル% 未満、より好ましくは 8 モル% 未満、さらに好ましくは 6 モル% 未満、最も好ましくは 5 モル% 未満である。青色発光繰返し単位の低いレベルも実用的であり、4 モル% 未満、2 モル% 未満、1 モル% 未満、さらに、0.5 % 未満であり得る。

【0041】

提案された発明の発光単位の安定性を改良する多くの方法が存在する。このような発光繰返し単位は、互いにまたは発光層の他の成分と反応するのを防ぐために、公知技術の方法を用いて保護され得る。例えば、発光繰返し単位は、これに限定されずに、アルキル、アリール、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールを含む大きな不活性置換基を有する。このような不活性置換基の特別な例としては、これに限定されずに、*t*-ブチル、フェニル、ピリジル、シクロヘキシロキシおよびトリメチルシリルを含む。この単位の反応位置における不活性置換基の結合も発光単位を安定化することができる。例えば、トリフェニルアミンカチオンは主としてフェニレン単位の 4, 4' および 4" の位置において反応することが知られている（窒素に対するそれらのパラ）。これらの位置を、例えば、アルキル基で置換することによりこれらの反応を防止し、ラジカルカチオンの寿命を大きく延ばすことも知られている。当業者は、化学的モデル化合物を作成して、またはコンピュータモデルにより反応位置を見つける方法、およびこれらの反応位置をアルキル（例えば、メチル、*t*-ブチル）またはフルオロのような不活性置換基で置換するかまたは反応性 -CH= 基を -N= で置き換える（例えば、フェニルをピリジルで置き換える）方法について知るだろう。多数の原子にわたる電荷の集中を除くことができれば、発光単位は安定化されることができる。例えば、トリフェニルアミンカチオンはアルキルジフェニルアミンカチオンより安定であるのは、前者の電荷は 3 つのフェニル環にわたって分散されているのに対して、後者においては 2 つのフェニル環しかないからである。最後に、隣接する繰返し単位上のバルク基の組み込みによって発光繰返し単位を保護することができる。

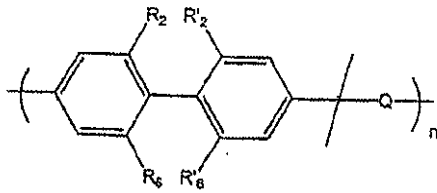
【0042】

隣接するアリーレン単位のねじれ、少数部の発光繰返し単位へのエネルギーの転移、および発光単位の保護の組合せによって OLED および p-OLED の長い寿命が導かれる。さらに、立体的ねじれによるポリマーまたはオリゴマーの 1 重項および 3 重項エネルギーレベルの上昇は、非放射性通路の減少または除去、および輝度および効率の増加をもたらす。

【0043】

本発明の 1 つの実施例は、次の構造を有するねじれたピフェニル単位を含む約 1,000 を超える重量分子量を有するホモポリマーまたはコポリマーを含むものである。

【化 8】



構造12

10

R_2 、 R'_2 、 R_6 および R'_6 は上記のように定義され、例えば、 R_2 、 R'_2 、 R_6 および R'_6 は全て *i*-プロピルである。

【0044】

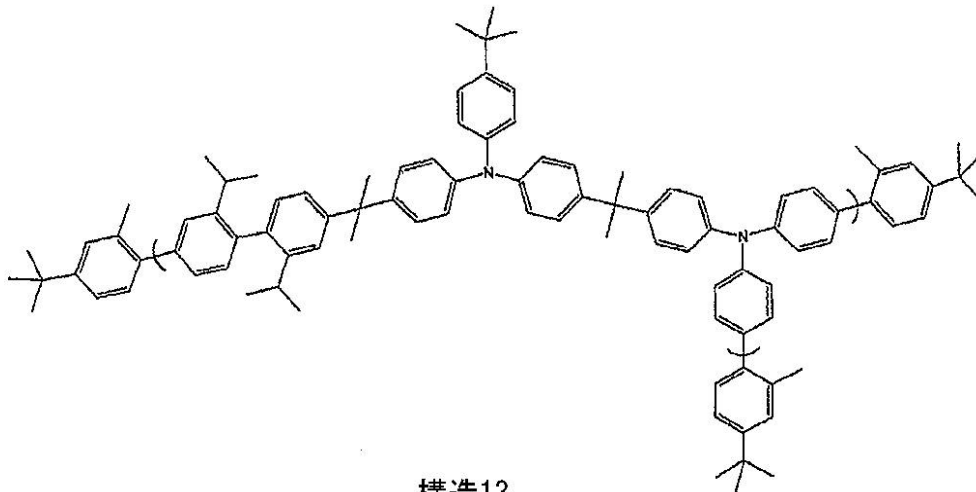
本発明の1つの側面において、特別にねじれたピアリーレン（STB）ポリマーは非直鎖であり分岐点を含む。非直鎖ポリマーの1つの利点は、ポリマー混合物またはブレンドが製造しやすいことである。例えば、2つの樹枝状または超分岐ポリマーが類似でない核を有し類似の骨格を有するとき、これらは混和できる。他の利点は、中央核が外側の骨格によって保護されることである。さらなる利点は、核および1または2以上の骨格の電子特性は独立して変えられることができ、例えば、超分岐ポリマーは、発光核、正孔輸送内側骨格および電子輸送外側骨格を有することができる。光分岐または架橋もまたMWおよび粘度に制御に有利である。

20

【0045】

分岐構造を有するSTBポリマーの限定されない例としては次のものがある。

【化 9】



構造13

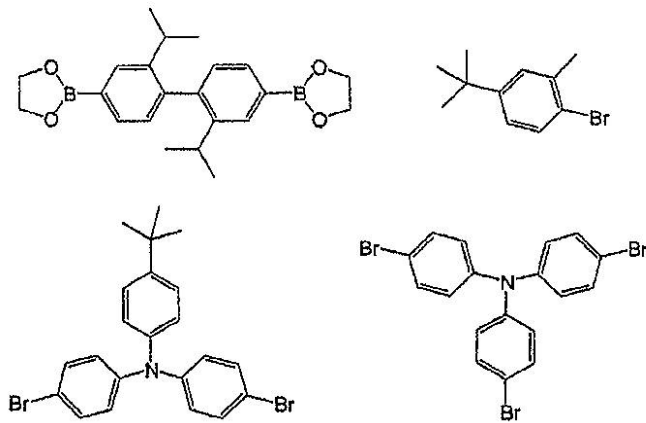
30

【0046】

40

本発明の分岐ポリマーは、二官能性モノマーと共に三官能性または多官能性モノマーの組み込みによって製造することができる。例えば、構造13は次のモノマーおよび末端キャップ試薬のスズキカップリングによって製造することができる。

【化 10】



10

【0047】

分岐の程度は、トリプロモフェニルアミンの相対的な量を調整することによって制御することができる。また、分子量は末端キャップ試薬の相対的な量およびジボロン酸エステルモノマーとジプロモモノマーの比率によって制御される。スズキ重合の1つのまれな特徴は、最も高いMWを与えるモノマー比率はジボロン酸エステルに味方して相殺される。これは、ボロン酸エステルのホモカップリングの影響である。当業者は、高いまたは低いMWを得るためにモノマー比率、末端キャップ試薬の量および架橋の量を調整する方法を知ることができる。

20

【0048】

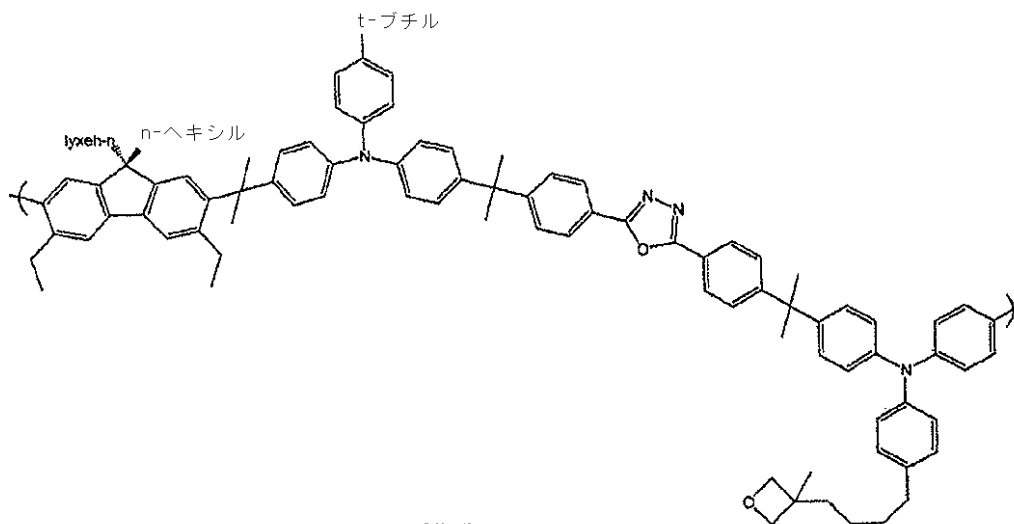
本発明は、また、反応末端基または側鎖基の反応によって非直鎖構造を形成するために導入される立体的ねじれアリーレン単位および反応末端基または側基を含む直鎖ポリマーに関するものである。反応側基を有するポリマーは、本明細書に引用文献として組み込まれる米国特許第5,539,048号明細書、5,830,945号明細書に開示されている。反応末端基を有するポリマーは、本明細書に引用文献として組み込まれる米国特許第5,670,564、第5,824,744、5,827,927および5,973,075号明細書に開示されている。

30

【0049】

反応性側基を有するSTBの限定されない例を挙げると次のとおりである。

【化 11】

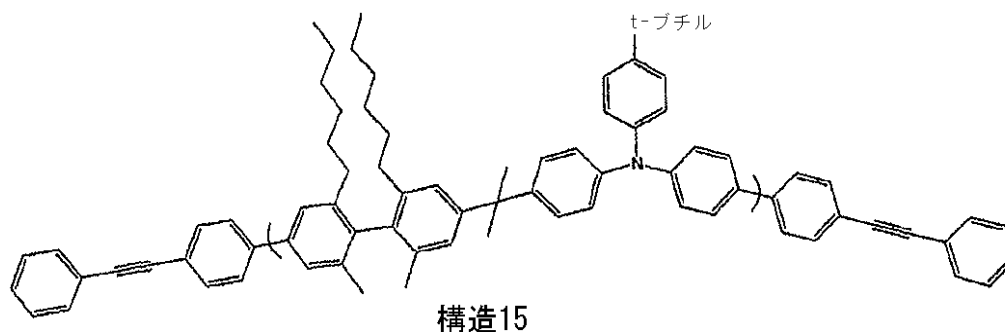


40

構造14

50

【化 12】



10

分岐状、超分岐状および樹枝状ポリマーも反応性基を有することができる。

【0050】

分岐状構造の形成に加えて、反応性側基または反応性末端基を有するポリマーは、しばしば熱硬化性とよばれる不溶性組織に組み込むことができる。架橋性ポリマーは、しばしば、特にOLEDおよびp-OLEDの分野の製品において、未架橋ポリマーに対していくつかの利点を提供する。例えば、p-OLEDは、それぞれ、典型的には50nmないし1,000nmのような非常に薄い複数のポリマー層から通常構成される。製造の過程で、ポリマー層は既に形成されたポリマー層の上に蒸着しなければならない。下層は、上層を形成するために適用される溶媒に溶解したり、損傷されてはならない。下層の損傷を防ぐ1つの方法は、上層の適用前に下層を架橋する方法である。非直鎖の架橋層は溶媒および次にプロセス工程によって影響を受けない。

20

【0051】

本発明のポリマーおよびコポリマーは、直鎖、分岐状、超分岐状、樹枝状、枝状、櫛形、スター、およびこれらまたは他のポリマー構造との組合せであり得る。本発明のポリマーは、部分規則、部分ランダムまたはこの組合せであり得る。本発明のポリマーは、頭から頭、頭から尾または頭から頭/頭から尾の混合であり得る。本発明のコポリマーは、交互、ランダム、ブロックまたはこれらの組合せであり得る。本発明のポリマーはキラルであるかまたはキラル繰返し単位を含む。単一手の全てのキラル単位、単位のラセミ混合物、または混合物（例えば、部分的に溶解したキラルモノマー）を含むキラル繰返し単位の各種の組合せが考えられる。キラル単位は発光された光の偏光を誘引することが望ましい。偏光されたOLEDおよびp-OLEDは、LCDディスプレイ偏光板の1つの必要性を除くLCDバックライトにおける応用を有することができる。偏光板は入射光の一部を吸収するので、偏光板の除去により効率が高まる。

30

【0052】

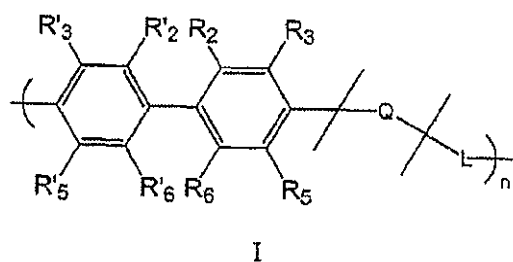
本発明の1つの実施例においては、ポリマーは少なくとも1つの立体的なねじれたピアリーレン(STB)繰返し単位、少なくとも1つの発光化合物、L、および選択的に他の繰返し単位Qを含む。

【0053】

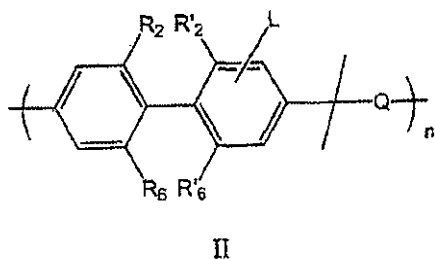
発光染料はポリマー中にいずれかの形で組み込まれることができる。構造のタイプ限定されない例としては、次のものである。

40

【化 1 3 - 1】

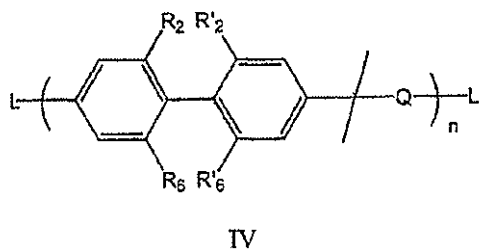
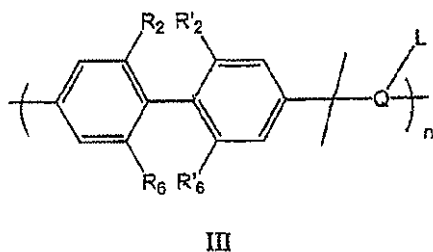


10

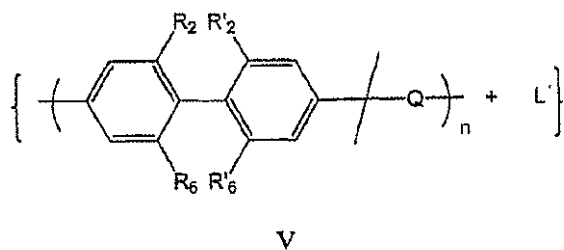


【化 1 3 - 2】

20



30



40

Xは上記のように定義され、

Qは無であるか、または共役繰返し単位であり、

構造Ⅰ～Ⅴがコポリマーである場合、これらは交互、ブロックまたはランダムであり得、Lはいずれかの発光成分または基であり、Lが構造Ⅰのポリマー主鎖の一部である場合Lは2価であり、Lが構造Ⅱ～Ⅴのポリマーに付着する場合Lは単価であり、構造Ⅴ中の混合物の一部である場合0価であり（すなわち、STBポリマー鎖といかなる結合もしない）、および構造Ⅱ中の場合Lは芳香環または R_2 、 R'_2 、 R_6 および R'_6 のいずれかに直接化学的に結合され得る。この構造はホモポリマーを表すことができ、例えば

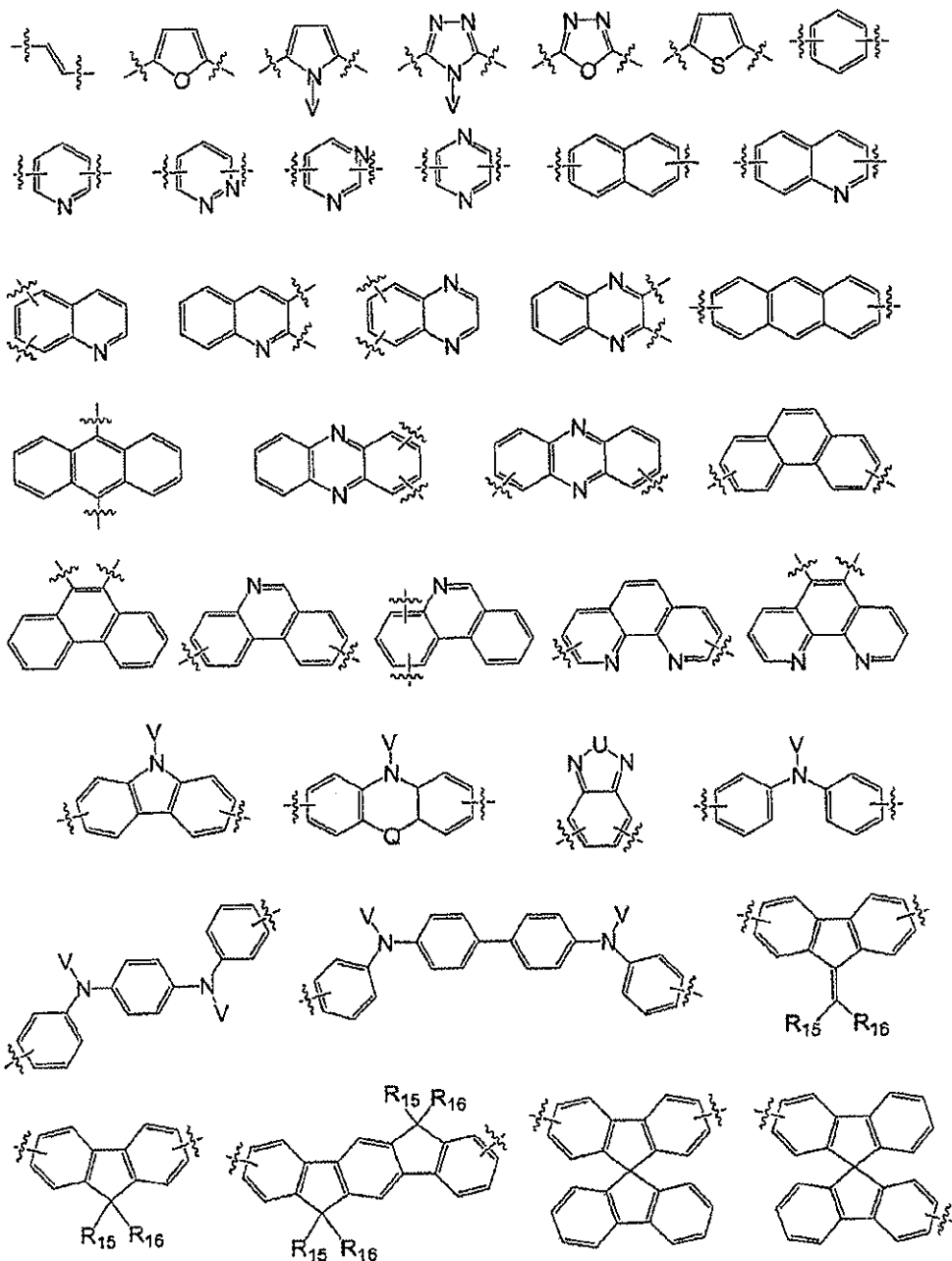
50

、STB単位およびQは、好ましくは、繰り替えし単位、ランダム、ブロック、部分規則、部分ランダム、枝状、櫛状、分岐状、超分岐状、樹枝状、架橋またはこれらの組合せのタイプのいずれの数を含む交互コポリマーである。

【 0 0 5 4 】

共役繰返し単位、 Q に限定されない例としては次のものが挙げられる。

【化 1 4】



【 0 0 5 5 】

構造Ⅰにおいて、発光単位Ⅰは２価の単位であり、主鎖の一部である。構造ⅠⅠにおいて、Ⅰは、ピアリーレン部位のいずれかの位置およびいずれかの架橋部位のいずれかの位置を含むＳＴＢ単位のいずれかの位置に付加した１価の単位である。構造ⅠⅠⅠにおいて、発光単位、Ⅰは、繰返し単位Ｑの少なくとも１つに付加した１価の単位である。構造ⅠⅤにおいて、発光単位、Ⅰは、末端基である。構造Ⅴにおいて、発光化合物はポリマーに化学的に結合するのではなく、ポリマーブレンドまたは混合物の成分として存在する。構造Ⅴにおいて、発光化合物はポリマーマトリックスに溶解される低分子であり得る。構造Ⅴの他の実施例において、発光化合物はＳＴＢ含有ポリマーに混合されるオリゴマーまた

はポリマーである。Lがブレンドまたは混合物の一部である場合、他の化合物はSTB含有ポリマーとの溶解性および適合性を増大するために存在する。もし、製造方法が、Lがポリマー中にトラップされ、結晶化または層分離から速度論的に防止されている非平衡状態をもたらすならば、LはSTB含有ポリマーに十分に溶解性または適合的である必要はない。

【0056】

各ポリマー鎖には平均して少なくとも1つのSTB単位が存在する。しかしながら、好ましくは少なくとも10モル%のSTB単位、より好ましくは20モル%のSTB単位、最も好ましくは少なくとも25モル%のSTB単位が存在する。最大99.99モル%のSTB単位が存在することができる。いずれかの場所において、0ないし99モル%、好ましくは0ないし50モル%のQ単位が存在することができる。0.01ないし50モル%、より好ましくは0.1ないし25モル%、さらに好ましくは約0.2ないし15モル%、最も好ましくは約0.5モル%ないし5モル%の発光単位Lが存在することができる。

【0057】

本発明の成分においては、発光成分Lは、STBポリマー成分より長い波長（低いエネルギー）の発光を有する。公知技術（例えば、M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdnov, and A. J. Heeger, Adv. Materials, 1999, 11(6), 1349-1354)のように、低いエネルギーの発光材料が高いエネルギー（Lが存在）で発光するマトリックス中に埋め込まれると、マトリックスから発光材料へエネルギーが移転され、発光材料からの発光が支配的となる。これは、マトリックスおよびLの両者からの発光が発光スペクトルに存在しても、マトリックスからの発光が完全に欠落して、Lに高い効率で移転されるEL装置において、特に顕著である。

【0058】

本発明の実施のためには、マトリックスの発光の全てまたは一部は、Lによってクエンチされ、好ましくは20%、より好ましくは40%、さらに好ましくは60%、またさらに好ましくは80%、もっと好ましくは90%、さらにもっと好ましくは95%、最も好ましくは99%のマトリックス材料がLの存在によってクエンチされる（そうでなければ減少する）。実験誤差内においては、100%の発光マトリックスがLによってクエンチされ得る。

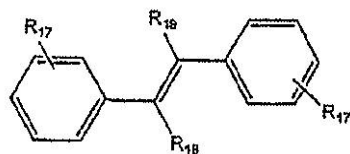
【0059】

1) 発光成分が励起状態の化学反応を減少または除去するように保護されるべきである、2) 繰返し単位の主要部の望まれない化学反応が生じないように主鎖の繰返し単位上にエネルギーが存在しない、3) 単一のマトリックス繰返し単位は多くの色を発生させるために多くの発光繰返し単位と共に使用されるので、発光成分へのエネルギーの移転が望ましい。

【0060】

発光材料、基、染料、または顔料は、公知のいかなる発光材料、基、染料または顔料から選択され得る。発光染料の限定されない例としては、スチルベンがある。

【化15】



構造16

各環は、1価または2価の0-5のR₁₇基を有することができ、またはポリマーに対

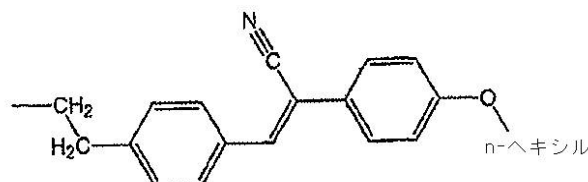
する結合を提供することができる。互いに取れるいずれの2つの $R_{17} - R_{19}$ は架橋することができる。1価のRは、R基が結合手を1つだけ有することを意味する。1価のRの限定されない例は、メチル、ヘキシルオキシ、および4-t-ブチルフェニルである。2価のRは、R基が2つの結合手を有することを意味する。2価のRの限定されない例としては、 $-CH_2-$ (メチレン)、 $-CH_2CH_2CH_2-$ (1,3-プロピレン)、1,2-フェニレン、および $-OCH_2CH_2O-$ (エチレンジオキシ)がある。

【0061】

例えば、特定の1価のスチルベンは、次のものである (R_{17} はアルキルオキシ、 R_{18} はシアノおよび第2の R_{17} はポリマー主鎖に結合を提供する2価のアルキルである)。

10

【化16】

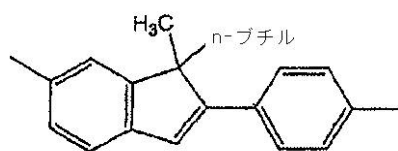


構造17

特定の2価スチルベンは、2つの2価のRが架橋している (R_{17} および R_{18} は架橋しており、追加の2つの R_{17} がポリマー主鎖に対して結合を提供する) 次のものである。

20

【化17】



構造18

30

【0062】

同様に、発光染料の限定されない他の例は次のものである。

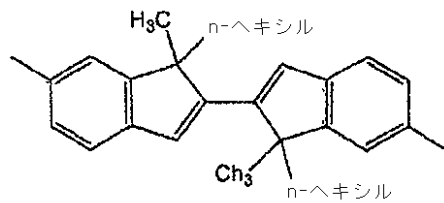
アントラセン、テトラセン、フェナントレン、ナフタレン、フルオレン、ビスナフタレン、ピフェニル、ターフェニル、クオーターフェニル、ビスチオフェン、ビスキノリン、ビスインデンなどであり、いずれの水素も1価または2価のRにより独立して置換され、ポリマーに対する結合を提供することができ、いずれの2つのRも互いに架橋することができる。

40

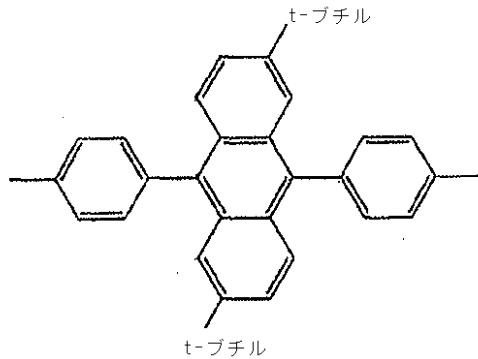
【0063】

発光染料の限定されない例としては、次のものを含む。

【化 1 8】

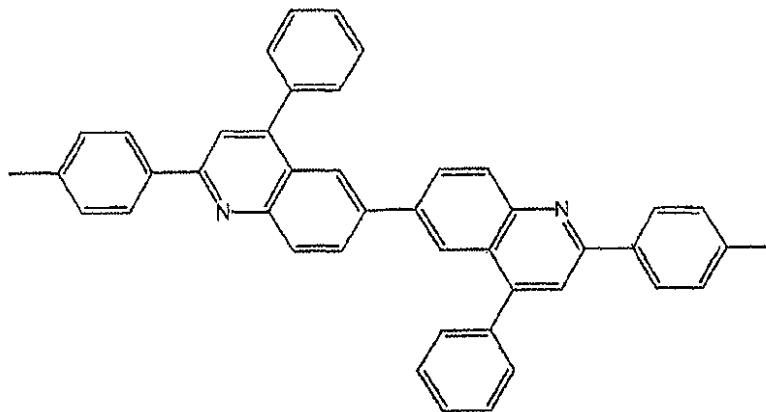


構造19,



構造20, および

【化 1 9】



構造21

他の発光染料は、引用文献として本明細書に組み込まれる米国第 6 , 7 2 3 , 8 1 1 号明細書に開示されている。

【0064】

燐光性である発光材料においては、すなわち、3重項レベルから発光する材料においては、S T B ポリマーの関連のエネルギーレベルもまた3重項レベルであることが当業者には理解されよう。すなわち、S T B ポリマーの最低の3重項レベルは、発光材料の3重項より高いエネルギーを有さなければならない。3重項はほぼ常に1重項レベルより低いので、3重項レベルのこの制限はさらに制限的である。それでも、3重項レベルは1重項レベルと共に増加することが期待され、「より青い」または高いエネルギーの3重項発光体は、対応のねじれの少ないまたはねじれていないポリマーより本発明のS T B ポリマーによって支持されることができる。例えば、3重項が低すぎるので、対応のねじれの少ないまたはねじれていないポリマーではできないが、S T B ポリマーを用いた緑色3重項発光体を実現することは可能であろう。したがって、本発明の1つの実施態様においては、燐光性発光体はS T B ポリマーに結合されるかまたは混合される。例えば、緑色発光イリジウムピフェニルピリジン発光体はS T B ポリマーに結合されるアセチルアセトン基に配位

10

20

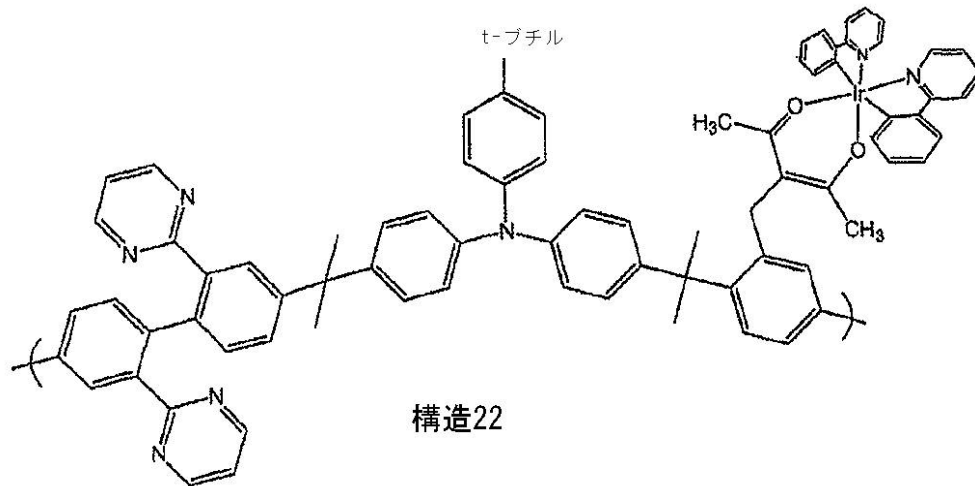
30

40

50

されて、緑色発光 E L 燐光体を提供する。

【化 20】



10

S T B / トリフェニルアミン / I r 繰返し単位のもル比率は、7 4 / 2 2 / 4 であり、S T B および I r 含有繰返し単位は部分ランダムである。

20

【0065】

発光化合物が本発明の実施に有用であるかどうかを決める 1 つの方法は、L の存在下でのポリマーの可視発光スペクトルと L が不存在のポリマーのそれを比較することである。有益な L は効率的にポリマーマトリックスのフォトルミネセンスまたはエレクトロルミネセンスをクエンチする。したがって、L の存在下のポリマーの発光スペクトルは、可視範囲 (400 nm ないし 650 nm) の平均エネルギーを有し、L 無しの前記ポリマーから少なくとも 4 nm 赤色シフトされ、より好ましくは少なくとも 8 nm、さらに好ましくは少なくとも 12 nm、最も好ましくは少なくとも 20 nm シフトされる。エネルギーにおいて波長目盛は線形ではないので、L の存在下のポリマーの発光スペクトルが、L 無しの前記ポリマーから少なくとも 0.025 eV 赤色シフトされた可視範囲 (400 nm ないし 650 nm)、より好ましくは少なくとも 0.050 eV、さらに好ましくは少なくとも 0.075 eV、最も好ましくは少なくとも 0.125 eV シフトされるエネルギー単位を使用することが好ましい。

30

【0066】

このような比較の例としては、ユーロピウム錯体がポリフェニレンポリマーの発光をクエンチすることが開示されている Mc Gehee et al に記載されている。光発光の乏しいクエンチと本質的に完璧なクエンチの例が示されている (Mc Gehee et al の図 3 を参照)。

【0067】

40

言い換えると、発光化合物は S T B 繰返し単位より低いエネルギーを放射するので、励起 S T B 繰返し単位はそのエネルギーを発光化合物に移転するのである。逆の過程は熱力学的に好ましくないので、励起状態エネルギーは発光化合物に漏れるのである。もし、S T B 繰返し単位が鎖の中の繰返し単位の最も低いエネルギー状態を有するならばそれは放射する。

【0068】

もし、L が化合物または繰返し単位ならば、それは単純にブレンドまたはポリマー組成物から省略され得る。L が前記ポリマー一部である場合 (例えば、繰返し単位、側鎖、または末端基として)、組成物は L 基または単位を欠く異なるポリマーに必然的になり、L が側基または末端基であるならばそれは H またはフェニルに置換され得る。L がポリマー

50

の一部である場合、例えば、分子量、またはS T B単位間の距離など発光波帯に影響する他の好ましくない変化が生じ得るが、通常そのようなLのモル%は低くこのような影響は無視できる。

【0069】

本発明の実施に有用な発光化合物、基または繰返し単位Lの能力を決める他の方法は、発光化合物がポリマー鎖に結合されているフェニル基を有する発光モデル化合物L'の可視発光スペクトルとフェニル基で終了されている単一S T B単位を有するS T Bモデル化合物Ph - S T B - Phの可視発光スペクトルを比較することである。LがS T Bポリマー主鎖に結合しない化合物であるときL'はLと同じになる。有益にするためには、LはPh - S T B - Phより低い発光エネルギーを有しなければならない。

10

さらに他の方法は、L'とH - S T B - Hのスペクトルを比較することである。ここで、L'はHで終了されているLのモデルであり、H - S T B - HはHで終了されているS T B単位のモデルである。L'のスペクトルは、H - S T B - Hのスペクトルよりも低いエネルギーでなければならない。

【0070】

L化合物が本発明の実施に有用であるかどうかを決めるための上記方法はEL装置の駆動の特定の理論またはメカニズムにかかわらない。1つの理論的な検討によれば、高いエネルギー発光体および低いエネルギー発光体からなるEL装置においては、低いエネルギー発光体からのみの発光は高いエネルギー発光体から低いエネルギー発光体への励起状態の移転から生じ得る。他の理論的検討によれば、低いエネルギー発光体からのみの発光は、低いエネルギー発光体直上の正孔と電子の再結合から生じ得、高いエネルギー発光体から低いエネルギー発光体への励起状態の移転は重要でないとする。どちらの理論が正しいにせよ、有用なLは上記の方法によって選択することができる。

20

【0071】

他の実施態様において、化合物、単位または基Lは、立体的にかさのある基の組み込みによって保護される。かさのある基はLが他のLまたはポリマー鎖へ接近するのを防止することによってLを保護する。かさのある基の安定化の影響は公知。L分子が立体的なかさを持つための設計方法は、当業者に十分理解されている。

【0072】

他の実施態様において、発光化合物、単位または基Lは、活性位置における不活性基の置換によって保護される。例えば、トリフェニルアミンのラジカルカチオンは中性のトリフェニルアミンと反応してテトラフェニルベンジデネを形成することが知られている。しかしながら、窒素に対してパラの3つの水素をメチルで置換することによって、非常に安定なトリ-p-トリアミンラジカルカチオンをもたらす。

30

【0073】

材料における活性位置を、例えば、アルキル化およびアルキル基の位置によって決め、これら材料の保護された形を製造する方法は当業者に十分理解されている。保護基としては、これに限定されずに、アルキル、アリール、ハロ（好ましくは、FおよびCl）、シアノ、アルコキシ、アリーロキシ、ヘテロアルキルおよびヘテロアリールが挙げられる。

【0074】

装置の使用の間ポリマーがTgより低ければ劣化は少ない。したがって、Lは、相対的に堅い繰返し単位および側鎖の使用および長いアルキル鎖のような柔軟な基を避けることによって保護される。

40

【0075】

本発明のS T Bポリマーは、電荷輸送を助ける繰返し単位、側基または末端基を使用することができる。これらの繰返し単位または基は電子輸送または正孔輸送を助けることができる。正孔輸送単位の限定されない例としては、トリアリールアミン、ベンジデネおよびジアルコキシアレンが挙げられる。上記に示される繰返し単位Qの限定されない例のいくつかは良好な正孔輸送単位である。電子輸送単位の限定されない例としては、オキサジアゾール、ベンゾキサゾール、ペルフルオロアレンおよびキノリンが挙げられる。上記で

50

示される繰返し単位 Q の限定されない例のいくつかは良好な電子輸送単位である。Q で示される 2 価構造は、2 つの結合の 1 つを - H または - P h (すなわち、フェニル) で置換することにより、1 価の基、例えば、末端基または側基として使用することができる。電荷輸送単位または基の量は 0 から 99 %、好ましくは 75 % 未満、より好ましくは 50 % 以下で変えてもよい。電荷輸送基の有益な量としては、約 5 モル %、10 モル %、15 モル %、20 モル %、25 モル %、30 モル % および 35 モル % が挙げられる。当業者は、様々な量の電荷輸送単位を有する一連のポリマーを製造し、電荷移動の測定、例えば、飛行時間の測定またはこれを用いて製造した p - O L E D の効率の測定によって、その特性を試験する方法について知り得るだろう。良好な発光層は電子および正孔を等しくよく運ぶことができ、また、電荷輸送単位または基を加えることまたは引くことによって正孔と電子の移動性を等しくなるように調整することが望ましい。

10

【0076】

本発明の S T B ポリマーは、発光層以外に O L E D 層および p - O L E D 層、例えば、電荷輸送層中に使用され得る。公知のように、共役ポリマーの電荷輸送能力は還元容易な繰返し単位 (電子輸送の増大)、酸化容易な繰返し単位 (正孔輸送の増大) または両者の組み込みによって増大され得る。酸化容易なトリアリールアミンを含むポリマー組成物は、本明細書に引用文献として組み込まれる米国特許第 6,309,763 号に開示されている。電子輸送単位を含むポリマー組成物は本明細書に引用文献として組み込まれる米国特許 6,353,083 号明細書に開示されている。本発明の実施に有益な追加の電荷担体輸送繰返し単位は本明細書に引用文献として組み込まれる米国特許第 2002/0064247 号および米国特許第 2003/0068527 号に開示されている。

20

【0077】

O L E D および p - O L E D の電荷輸送層は追加の機能、例えば、これに限定されずに、反対のタイプの電荷輸送体の遮断、励起子の遮断、構造の平坦化、装置から出る光への手段の供給、およびバッファ層を有することができる。

【0078】

O L E D または p - O L E D 中の層として使用されるとき、本発明のポリマーおよびオリゴマーは、これに限定されずに、ポリマーのまたは低分子の電荷輸送体、光散乱剤、架橋剤、界面活性剤、湿潤剤、均熱剤、T g 改良剤などを含む他の材料とブレンドまたは混合することができる。例えば、本発明の発光ポリマーと正孔輸送ポリマーと混合することが望ましいであろう。または、相対的に高いエネルギーを放射する本発明のポリマーと電子輸送材料として機能する低分子発光体またはポリマー発光体を混合することが望ましいであろう。

30

【0079】

本発明のモノマーは公知技術の方法によって製造することができる。米国特許公開 2004/0135131 号は多くのアリール化合物およびその合生体について開示しており、引用文献として本明細書に組み込まれる。

【0080】

本発明のポリマーは、次の限定されないアリールカップリング重合の方法により製造され得る。アリールジハロゲン化物と亜鉛または他の還元金属の、ニッケルまたは他の遷移金属の触媒によるコロン還元カップリング、アリールハロゲン化物と等価のニッケル (0) のヤマモト還元カップリング、ニッケル触媒によるアリールハロゲン化物とアリールグリニャールのヤマモトカップリング、通常 P d に触媒されるアリールハロゲン化物とアリール錫試薬のスチルカップリング、P d 金属、P d 錯体または塩に触媒されるアリールハロゲン化物とアリールボロン酸またはエステルのスズキカップリング、典型的には P d 触媒によるアリールハロゲン化物とアリール亜鉛試薬とのネグシカップリング、アリールハロゲン化物とアリールグリニャールまたはアリールリチウム試薬とのクマダ触媒カップリング、例えば、K o v a c i c and Jones, Chemical Reviews, 1987, vol. 87, pp 357 - 379などのレビューに開示されている電子リッチアリールの酸化カップリングなどである。ヤマモトおよびコロンカップリングの例

40

50

は、本明細書に引用文献として組み込まれる米国特許第 2 0 0 4 / 0 1 7 0 8 3 9 および 2 0 0 2 / 0 1 7 7 6 8 7 号に開示されている。

【 0 0 8 1 】

本発明のポリマーは、例えば、本明細書に引用文献として組み込まれる Schilling et al, *Macromolecules*, Vol. 2, pp 85 - 88, 1969 に開示されるビス - ジエンとビス - ジエネフィルの Diels - Alder タイプの濃縮などの他の方法によっても製造することができる。

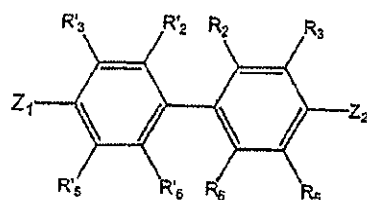
【 0 0 8 2 】

本発明のポリマーは、例えば、中間体ポリマーまたはオリゴマーが最初に形成され、他のタイプのポリマーの腕または鎖の伸長が中間体ポリマーから枝分かれして成長する、グラフトおよびブロック法によって製造され得る。グラフトコポリマーおよびブロックコポリマーは、例えば、ポリマー組織を制御し、ポリマー鎖の近接または結晶化を防ぐために使用することができる。グラフトおよびブロックは、例えば、正孔および/または電子輸送鎖のグラフトまたはブロックの組み込みによって、電荷輸送の制御にも使用することができ、発光基はグラフトまたはブロック共重合の使用によって組み込むことができる。

【 0 0 8 3 】

本発明の実施に使用されるモノマーは、これに限定されず次に代表される組成物を含む。

【 化 2 1 】



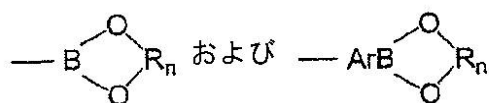
構造23

R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_2' 、 R_3' 、 R_5' および R_6' は上記のように定義され、 R_m は、独立して、H、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、および置換ヘテロアリールであることができ、 R_n は、独立して、アルキレン、置換アルキレン、および 1, 2 - アリーレンであり得る。

【 0 0 8 4 】

Z_1 および Z_2 は、ハロゲン原子、 $-ArCl$ 、 $-ArBr$ 、 $-ArI$ 、 $-COR_m$ 、 $ArCOR_m$ 、ボロンジハロゲン化物、ボロントリハロゲン化物塩、ボロン酸、ボロンエステルからなる群より独立して選択され、ボロン酸またはエステルは、限定されずにつきものである。

【 化 2 2 】



【 0 0 8 5 】

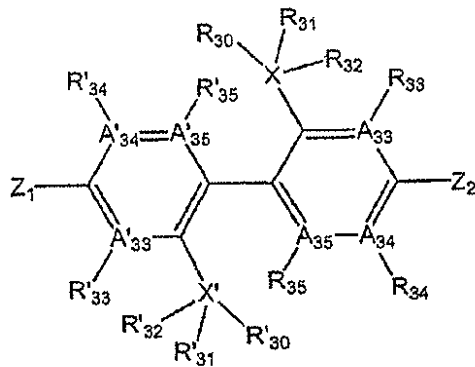
限定されない R_m の例としては、エチル、フェニルおよび 2 - ピリジルがある。 R_n の限定されない例としては、エチレン ($-CH_2CH_2-$)、プロピレン ($-CH_2CH_2CH_2-$)、テトラメチルエチレンおよび 1, 2 - フェニレンがある。ボロントリハロゲン化物塩の限定されない例としては、 $-BF_3(-)$ のテトラブチルアンモニウム塩があ

る。

【 0 0 8 6 】

本発明のポリマーを製造するために有益なモノマーは次のものを含む。

【 化 2 3 】



10

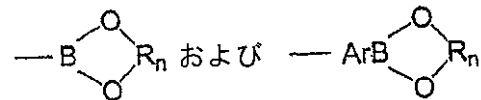
構造24

Z_1 および Z_2 は、ハロゲン原子、

【 化 2 4 】

20

$-\text{ArCl}$, $-\text{ArBr}$, $-\text{ArI}$, $-\text{COR}_m$, ArCOR_m , $\text{B}(\text{OR}_m)_2$, $-\text{ArB}(\text{OR}_m)_2$,



からなる群より独立して選択される。

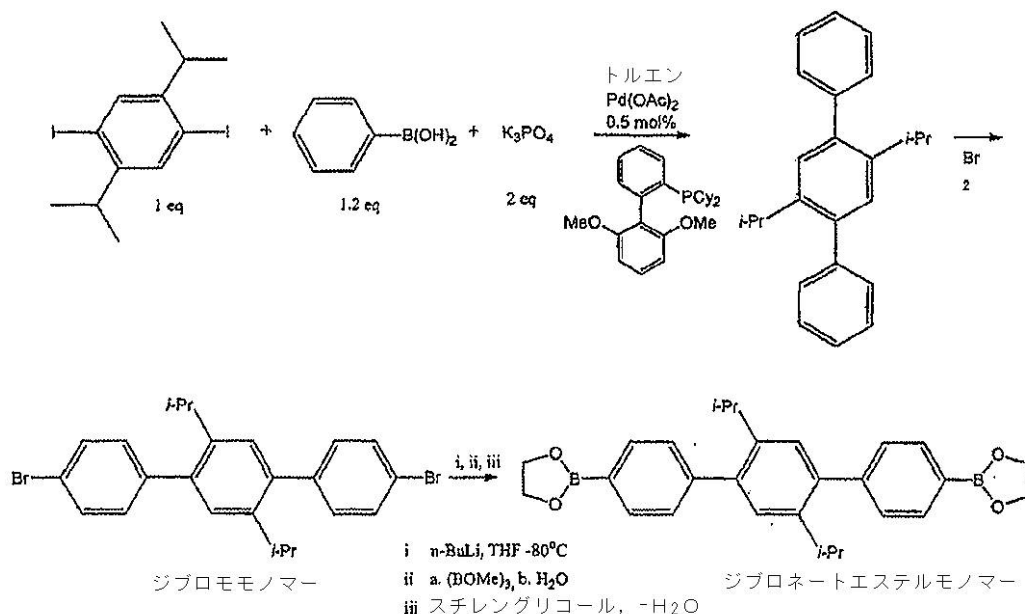
m 、 n 、 Ar 、 X 、 X' 、 $\text{A}_{33} - \text{A}_{35}$ 、 $\text{A}'_{33} - \text{A}'_{35}$ 、 $\text{R}_{30} - \text{R}_{35}$ および $\text{R}'_{30} - \text{R}'_{35}$ は上記のように定義される。

【 0 0 8 7 】

30

モノマーはいずれの方法によっても製造され得る。例えば、テルフェニルモノマーはスズキカップリングによって製造され、次いで、ジプロモモノマーに臭化され、ジプロミドからジボロンエステルに転化される。公知の 1, 4 - ジヨード - 2, 5 - ジイソプロピルベンゼンもモノマーとして使用することができ、またはジボロン酸またはエステルに転化されることができる。他のモノマーおよびその製造方法は当業者に明らかであろう。

【化 25】



10

ジブロモモノマーはいずれも、例えば、トルエン/水中またはジメチルアセトアミド中の $Pd(PPh_3)_4$ (0.5 モル%) および Na_2CO_3 (2 eq) を使用して、2, 5 - ビス(1, 3, 2 - ジオキサボロレン - 2 - イル) および 4 - *t* - ブチル - 4', 4'' - ジブロモトリフェニルアミン (通常 5 ないし 20 モル%) と重合することができる。末端基としてベンゼン**ボロン酸**を加えることが好ましい。

20

【0088】

本発明のポリマーは、良好な電子および正孔輸送特性を有することが好ましい。したがって、STB 単位および良好な正孔輸送および/または電子輸送単位を含むコポリマーを使用することが望ましい。良好な正孔輸送単位は、比較的酸化されやすく、可逆的電気化学特性を示し、酸化状態で相対的に安定であるだろう。正孔輸送単位は発光体より高いバンドギャップを有すべきである。好ましくは、正孔輸送単位は、例えば、溶液中または薄膜を膨張させる電解質 (例えば、アセトニトリル) 中の薄膜として、約 10 mV/秒の

30

【0089】

電子輸送単位は相対的に還元しやすく、可逆的な電気化学を示し、発光体より高いバンドギャップを有し、還元された状態で相対的に安定である。好ましくは、例えば、正孔輸送単位は、溶液中または薄膜を膨張させる電解質中の薄膜として、約 10 mV/秒のスキャン速度で、サイクリックボルタンメトリー (CV) により測定すると、Ag/AgNO₃ 参照電極に対して -1.3 から -2.8 V の間の範囲 (NHE に対して約 -0.5 から -2 V) で可逆的酸化をポリマーに与える。より好ましくは、Ag/AgNO₃ に対して -1.5 から -2.5 V の範囲である。好ましくは、CV ピークトゥーピーク分離は 80 mV 未満、より好ましくは 70 mV 未満、最も好ましくは 60 mV 未満である。

40

【0090】

本発明において、発光とは、刺激によって光を放出する特性を意味する。刺激は、可視光 (光発光 (photoluminescent))、X 線、ガンマ線、赤外線および紫外線を含む任意の周波数の電磁波、電子ビーム、熱、または他のエネルギー源によるものとしてもよい。発光および光発光は、蛍光および燐光を含む。蛍光は、短い崩壊時間を有する発光であり、通常、1 重項励起状態から基底状態へ、または他の可能な高い転移からの発光を意味する

50

。燐光は、長い崩壊時間を有する発光であり、3重項励起状態から1重項基底状態へ、または禁止転移への発光を意味する。

【0091】

本明細書においては、遷移金属は、I I I B、I V B、V B、V I B、V I I B、V I I I、I BおよびI I B族元素を含む。

【0092】

公知のように、多くのポリマーは、2以上の方法で繰返し単位に分割される。本発明のポリアリーレンにおいては、ポリマーを、単一のアリーレン単位、ときどきビアリール単位に分割すると便利である。ビアリール単位への試行錯誤的分割は、オルト置換基によって2つの隣接するアリール単位のねじれをビジュアル化するのに役立つ。本発明の範囲は、本明細書に開示される繰返し単位の特定の選択によっていかようにも制限されない。同様に、所与のポリマーは、モノマーの2以上のセットから得ることもできる。本発明の範囲は実施例として使用されるモノマーの特定の選択によっていかようにも制限されない。

10

【0093】

本明細書で使用されるダイアド (dyad)は2つのアリール繰返し単位であって、オルト置換基は2つのアリール単位に加わる結合に対してオルト位置であるものを意味する。

【0094】

第2級炭素は他の2つの炭素原子に正確に直接結合されるものである。第3級炭素は3つの他の炭素原子に正確に直接結合されるものである。第4級炭素は、他の4つの炭素原子に正確に直接結合されるものである。

20

【0095】

本発明は、好ましい一方の実施態様によって説明されてきたが、本明細書の開示を考慮することにより当業者に生じる改良および変形は全て含むものと意図される。

フロントページの続き

- (72)発明者 マロッコ, マシュー, エル.
アメリカ合衆国 91016 カリフォルニア州 フォンタナ, ステージコート ドライブ 55
12
- (72)発明者 リー, バージル, ジェイ.
アメリカ合衆国 91786 カリフォルニア州 アップランド, メイウッド アベニュー 15
93
- (72)発明者 モタメディ, ファルシャド, ジェイ.
アメリカ合衆国 91711 カリフォルニア州 クレアモント, オハイオ ドライブ 2341

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開2004-083481(JP, A)
特開2006-151845(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
DB名 CAplus(STN)
REGISTRY(STN)