

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 29 日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035652 A1(51) 国際特許分類: C08G 61/12,
C07F 7/12, C09K 11/06, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013136

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 14 日 (14.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-301145 2002 年 10 月 15 日 (15.10.2002) JP
特願 2003-350152 2003 年 10 月 8 日 (08.10.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル株式会社 (SONY CHEMICALS CORP.) [JP/JP]; 〒141-0032 東京都品川区大崎一丁目 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8 階 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須永 友康 (SUNAGA, Tomoyasu) [JP/JP]; 〒322-8502 栃木県鹿沼市 さつき町 1 2-3 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 石井 淳一 (ISHII, Junichi) [JP/JP]; 〒

322-8502 栃木県 鹿沼市 さつき町 1 2-3 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 柳堀 進 (YANAGIBORI, Susumu) [JP/JP]; 〒322-8502 栃木県 鹿沼市 さつき町 1 2-3 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 月岡 美幸 (TSUKIOKA, Miyuki) [JP/JP]; 〒322-8502 栃木県 鹿沼市 さつき町 1 2-3 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 田治米 登, 外 (TAJIME, Noboru et al.); 〒214-0034 神奈川県 川崎市 多摩区三田 1-2 6-2 8 ニューウェル生田ビル 201 号室 Kanagawa (JP).

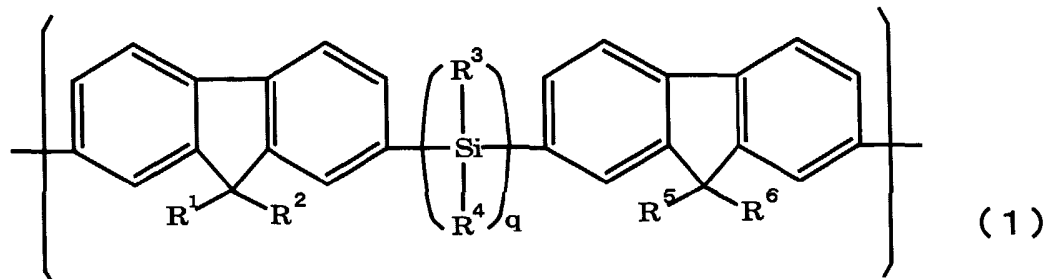
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/ 続葉有 /

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT POLYMERS, BISFLUORENYLSILANES, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) 発明の名称: エレクトロルミネセンスポリマー、ビスフルオレニルシラン化合物及び有機エレクトロルミネセンス素子

(57) Abstract: Electroluminescent polymers having repeating units of the general formula (1) are obtained by polymerizing bis-fluorenylsilanes having specific substituents. The polymers are suppressed in the deterioration of color purity of EL caused by excimer formation in spite of their being π - σ conjugated fluorene polymers, and particularly, the blue light emitted therefrom has extremely high color purity. The polymers are useful as light-emitting materials for organic electro-luminescent devices.

/ 続葉有 /

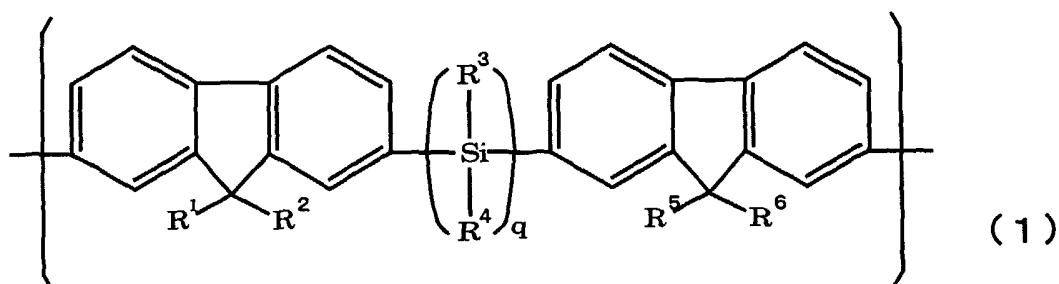


添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

特定の置換基を有するビスフルオレニルシラン化合物を重合することにより、式(1)の繰り返し単位を有するエレクトロルミネセンスポリマーを得る。



このエレクトロルミネセンスポリマーは、 $\pi-\sigma$ 共役系のフルオレン系ポリマーであるにも拘わらず、エキシマー形成によるELの色純度悪化が抑制され、特に、青色発光の色純度の非常に高い。このエレクトロルミネセンスポリマーは、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として有用である。

明 細 書

エレクトロルミネセンスポリマー、ビスフルオレニルシラン化合物及び有機エレクトロルミネセンス素子

5

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネセンス（EL）素子の発光層材料として有用な EL ポリマー、その製造原料であるビスフルオレニルシラン化合物及び EL ポリマーを用いた有機 EL 素子に関する。

10

背景技術

従来、有機 EL 素子の発光層を構成する有機 EL 材料として、 π 共役ポリマーと σ 共役ポリマーとが知られている。

π 共役ポリマーとしては、ポリ（パラフェニレンビニレン）（PPV）、ポリ（パラフェニレン）（PPP）等に代表されるものが広く利用されている。このような π 共役ポリマーの中で、青色発光を示すものとして、ポリ（9, 9-ジアルキルフルオレン）（PDAF）が実際に使用されている（Y. Ohmori et al, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L1941）。

また、 σ 共役ポリマーとして、ポリシラン類（特開平 9-78060 号公報）、ポリシロール類（S. Yamaguchi et al, Chem. Eur. J., 2000, 6, 1683）等の使用が提案されている。

また、 π 共役系と σ 共役系とを一つの分子中に備えた π - σ 共役ポリマーとして、フルオレン誘導体単位（ π 共役系）とジアリーレンシラン誘導体単位（ σ 共役系）とからなるポリマーも提案されている（特開 2001-55447 号公報）。

しかしながら、 π 共役ポリマーの場合、重合度が増大すると共役系が長くなるため、HOMO-LUMO のエネルギーギャップ（ E_g ）が小さくなり、発光が赤色側にシ

フトするという問題があった。特に、青色発色ポリマーの場合には、色純度が悪化するという問題があった。また、 π 共役ポリマー中の芳香環の占める割合が非常に高くなるため、有機溶剤に対する溶解性が十分とは言えず、スピンコート法等の簡便な成膜法を適用することができない場合があるという問題もあった。

- 5 また、 σ 共役ポリマーの場合、ホール移動度は大きいものの電子輸送能及び電子注入能が不十分であるという問題があった。

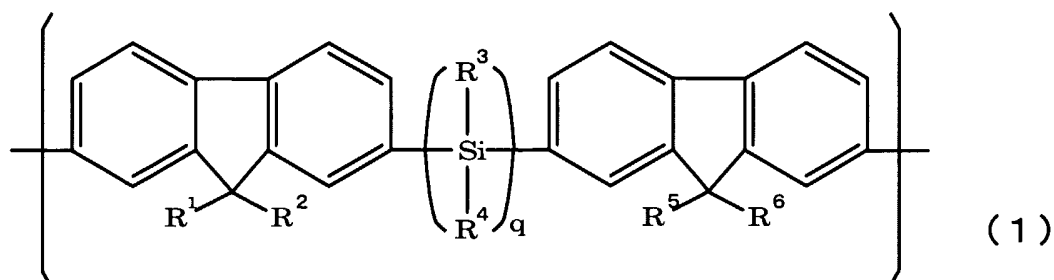
一方、 $\pi-\sigma$ 共役ポリマーの場合には、 σ 共役ポリマーの欠点を緩和することが一般に可能となったが、依然として色純度の高い青色発光が得られないという問題があった。

- 10 本発明は、特に青色発光の色純度の非常に高い、新規な $\pi-\sigma$ 共役ポリマーを提供すること、その $\pi-\sigma$ 共役ポリマーの新規な製造原料を提供すること、そしてその $\pi-\sigma$ 共役ポリマーを使用した有機EL素子を提供することである。

発明の開示

- 15 本発明者らは、特定の置換基を有するビスフルオレニルシラン化合物を重合させて得られるポリマーにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、式(1)

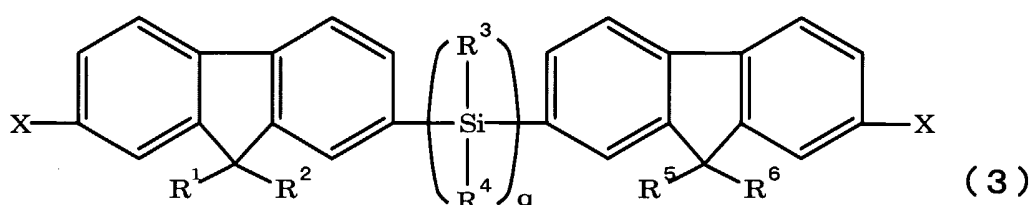


- 20 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、 q は1又は2で

ある。)

で表される繰り返し単位を有するエレクトロルミネセンスポリマーを提供する。

また、本発明は、式 (3)



5

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、 q は 1 又は 2 であり、 X はハロゲン原子である。)

で表されるビスフルオレニルシラン化合物を提供する。

- 10 更に、本発明は、前述のエレクトロルミネセンスポリマーからなる発光層が一对の電極に挟持されている有機エレクトロルミネセンス素子を提供する。

図面の簡単な説明

- 第 1 図は、比較例 1 のポリ (9,9-ジオクチルフルオレン) フィルムの加熱処理前の
15 紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 A) 及び加熱処理後の紫外可視吸収
スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 B) である。

- 第 2 図は、実施例 6 の EL ポリマーフィルム (式 (4) の繰り返し単位 (ビスフル
オレニルジフェニルシラン) 10 モル%) の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル
(蛍光スペクトル) (同図 A) 及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペク
20 トル) (同図 B) である。

第 3 図は、実施例 7 の EL ポリマーフィルム (式 (4) の繰り返し単位 (ビスフル

オレニルジフェニルシラン) 25モル%)の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図A)及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図B)である。

第4図は、実施例8のELポリマーフィルム(式(4)の繰り返し単位(ビスフル
5 オレニルジフェニルシラン)50モル%)の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図A)及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図B)である。

第5図は、実施例9のELポリマーフィルム(式(5)の繰り返し単位(ビスフル
10 オレニルジメチルシラン)25モル%)の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図A)及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図B)である。

第6図は、実施例10のELポリマーフィルム(式(8)の繰り返し単位(ビスフル
15 オレニルジ α -ブチルフェニルシラン)10モル%)の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図A)及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図B、C)である。

第7図は、実施例11のELポリマーフィルム(式(8)の繰り返し単位(ビスフル
16 オレニルジ α -ブチルフェニルシラン)25モル%)の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図A)及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図B、C)である。

第8図は、実施例12のELポリマーフィルム(式(7)の繰り返し単位(ビスフル
20 オレニルジメチルシラン)25モル%)の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図A)及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル(蛍光スペクトル)(同図B、C)である。

第9図は、比較例1のポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)を発光層とした有機EL
25 素子のエレクトロルミネセンススペクトルである。

第10図は、実施例4のELポリマーフィルム(式(4)の繰り返し単位(ビスフ

ルオレニルジフェニルシラン) 10 モル%) を発光層とした EL 素子のエレクトロルミネッセンススペクトルである。

第 11 図は、実施例 5 の EL ポリマーフィルム (式 (4) の繰り返し単位 (ビスフルオレニルジフェニルシラン) 25 モル%) を発光層とした EL 素子のエレクトロル

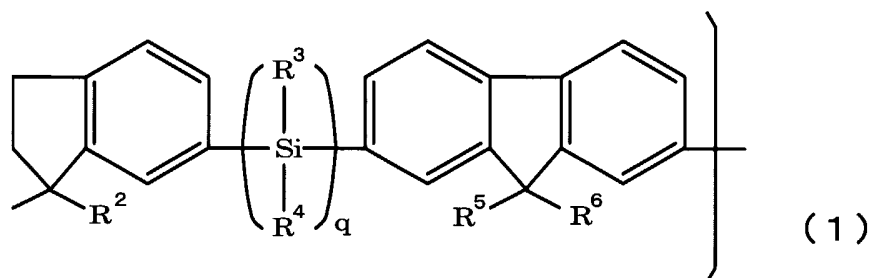
5 ミネッセンススペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の EL ポリマーは、以下の式 (1) で表される繰り返し単位を有する。

10



式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基である。従って、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 は同一又は異なってもよい。ここで、置換基としては、直鎖、分岐又は環を有するアルキル基、例えば、 t -ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基；直鎖、分岐又は環を有するアルケニル基、例えば、プロペニル基；直鎖、分岐又は環を有するアルキニル基、例えば、エチニル基；アラルキル基、例えば、ベンジル基；アリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピラニル基；炭素以外の元素（窒素原子、イオウ原子及び／又は酸素原子など）が芳香の一部を構成するヘテロアリール基、例えば、ピリジル基、チエニル基、カルバゾリル基；アルコキシ基、例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基；アリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、ナフトキシ

15

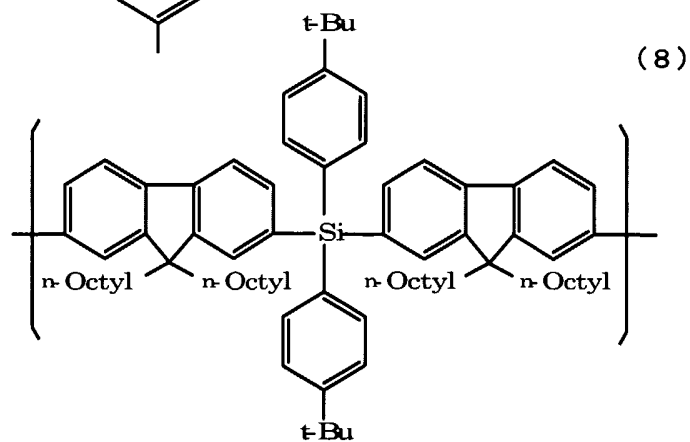
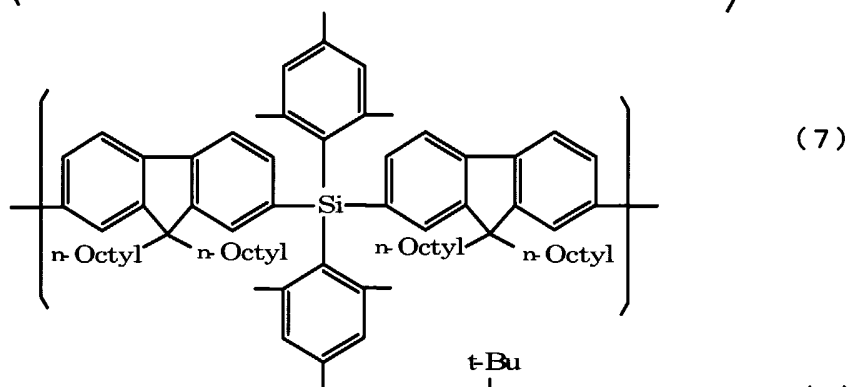
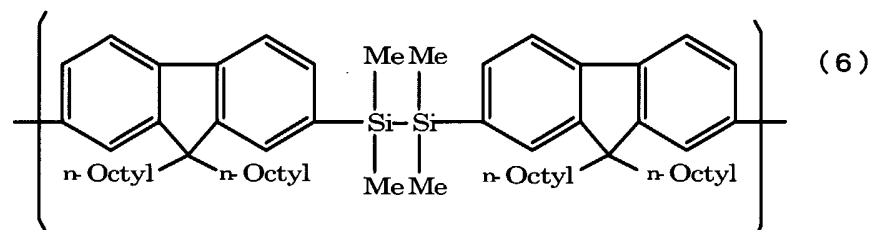
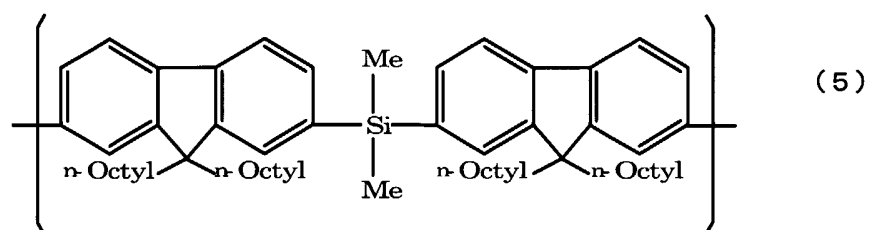
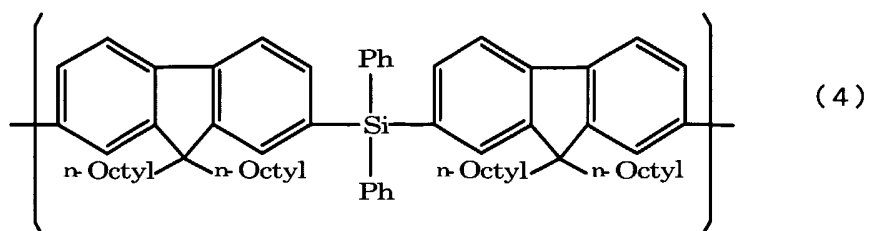
20

基；脂肪族ヘテロ環基、例えば、ピペリジル基等が挙げられる。中でも、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 としては、フェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基、 n -ヘキシル基が好ましく、 n -オクチル基が特に好ましい。

- 5 また、式(1)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、従って、 R^3 及び R^4 は同一又は異なってもよい。ここでアリール基としては、フェニル基、 p -トリル基、メシチル基、4- t -ブチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられ、アルキル基としては、直鎖、分岐又は環を有してもよく、例えば、メチル基、エチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。中でも、
- 10 R^3 及び R^4 としては、メチル基、エチル基、 t -ブチル基、 p -トリル基、メシチル基、4- t -ブチルフェニル基、ナフチル基、又はアントリル基が好ましく、メチル基、フェニル基が特に好ましい。

なお、 q は1又は2であり、 X はハロゲン原子、特に臭素原子である。

- 従って、本発明のエレクトロルミネセンスポリマーの特に好ましい式(1)の繰
- 15 り返し単位の具体例は、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が1であるもの(式(4))； R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が1であるもの(式(5))； R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が2であるもの(式(6))； R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル
- 20 基であり、 R^3 及び R^4 がメシチル基であり、 q が1であるもの(式(7))； R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 が p - t -ブチルフェニル基であり、 q が1であるもの(式(8))が挙げられる。

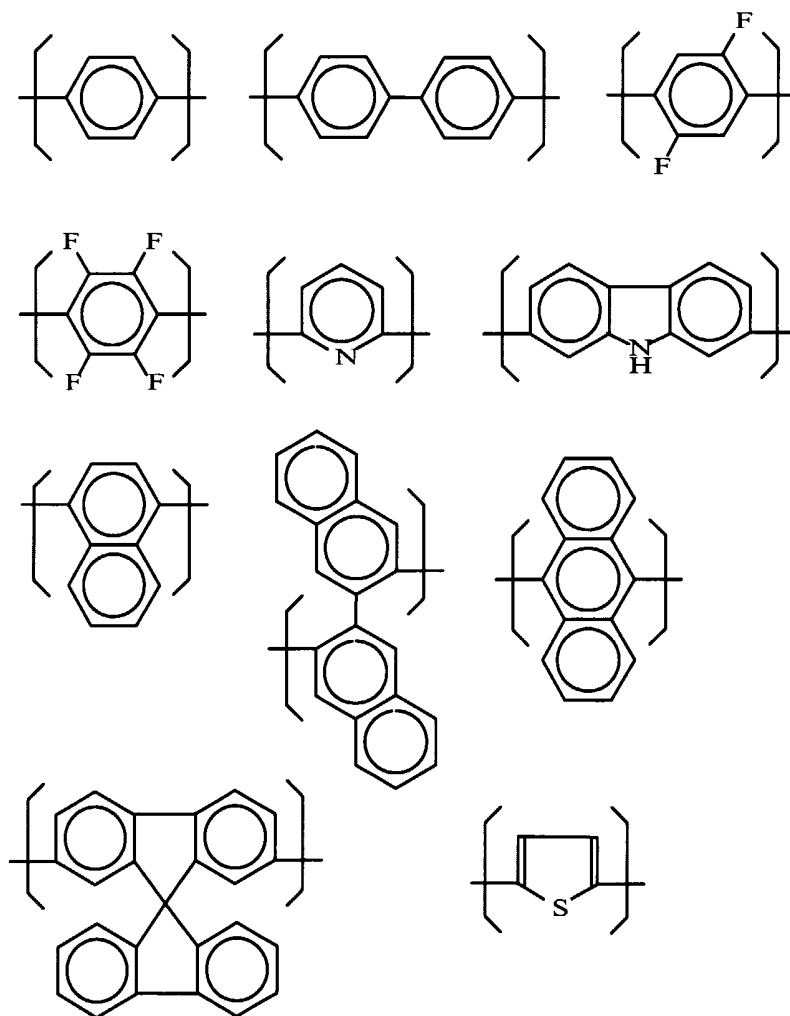


本発明のELポリマーは、式(1)の繰り返し単位の含有量が少なすぎると、色純

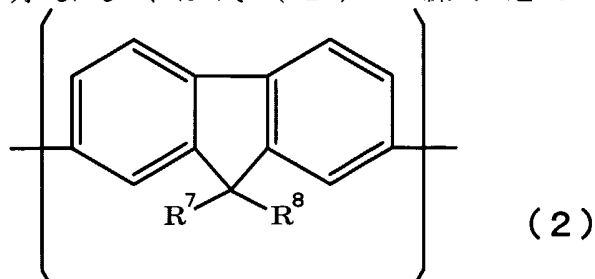
度の高い青色発光が得られないので、少なくとも 0.1 モル%以上含有することが好ましく、1 モル%以上含有することがより好ましい。

また、本発明の EL ポリマーの重量平均分子量としては、小さすぎると均一な製膜が困難となり、大きすぎると精製が困難であり、また、溶解性や溶液の安定性が不十分となるので、好ましくは 1000～50000000、より好ましくは 2000～500000 である。

なお、本発明の EL ポリマーは、必要に応じて、式 (1) の繰り返し単位に加えて、以下に示す他の繰り返し単位、



好ましくは式(2)の繰り返し単位(フルオレン単位)を、



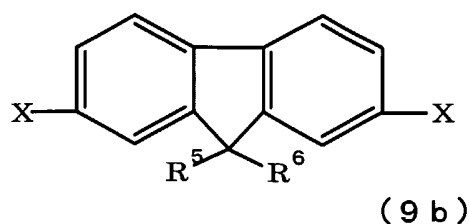
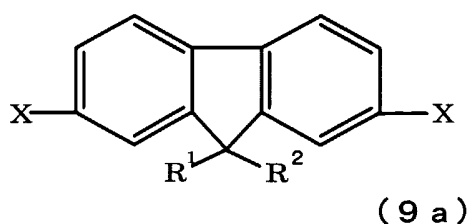
好ましくは10～99.9モル%、より好ましくは50～99モル%含有してもよい。

式(2)中、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基である。従って、

- 5 R^7 及び R^8 は同一又は異なってもよい。ここで、置換基としては、直鎖、分岐又は環を有するアルキル基、例えば、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基；直鎖、分岐又は環を有するアルケニル基、例えば、プロペニル基；直鎖、分岐又は環を有するアルキニル基、例えば、エチニル基；アラルキル基、例えば、ベンジル基；アリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピラニル基；炭素以外の元素（窒素原子、イオウ原子及び／又は酸素原子など）が芳香の一部を構成するヘテロアリール基、例えば、ピリジル基、チエニル基、カルバゾリル基；アルコキシ基、例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基；アリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基；脂肪族ヘテロ環基、例えば、ピペリジル基等が挙げられる。中でも、 R^7 及び R^8 としては、フェニル基、ナフチル基、
- 15 シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ヘキシル基が好ましく、*n*-オクチル基が特に好ましい。

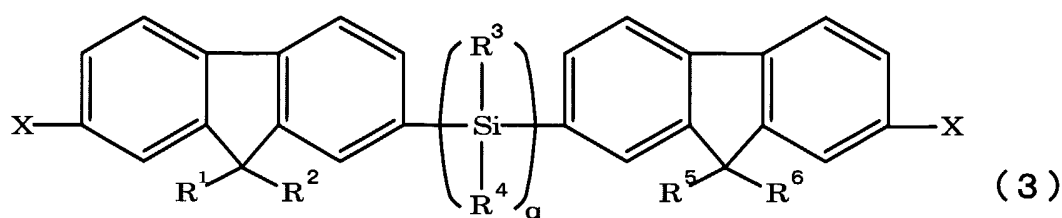
本発明のELポリマーは、次のように製造することができる。

即ち、式(9a)及び(9b)



(式(9a)及び(9b)中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 は、式(1)で定義した通りであり、Xはハロゲン原子、好ましくは臭素原子である。)

の2, 7-ハロゲノフルオレン誘導体(特表平11-51535号公報の実施例1の製造操作参照)に、溶媒中(エーテル、トルエン等)でアルキルリチウム(好ましくはn-ブチルリチウム)を、好ましくは $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ で作用させ、更に、式(4)及び(5)のようなモノシランタイプの化合物を製造する場合には $(R^3 R^4)_2 Si Y_2$ (ここで、 R^3 及び R^4 は、式(1)で定義した通りであり、Yは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メトキシ基、エトキシ基等であり、好ましくは塩素原子またはメトキシ基である。)を、式(6)のようなジシランタイプの化合物を製造する場合には $(R^3 R^4)_4 Si_2 Y_2$ (ここで、 R^3 、 R^4 及びYは、前述のとおりである。)を、式(9a)及び(9b)の化合物の合計量に対しその約半分のモル量で反応させることにより式(3)

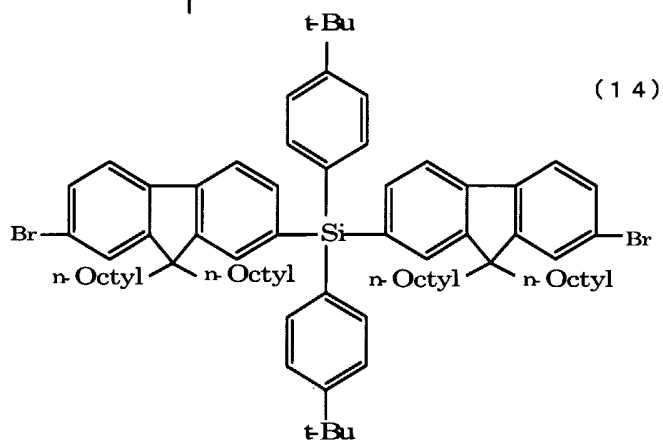
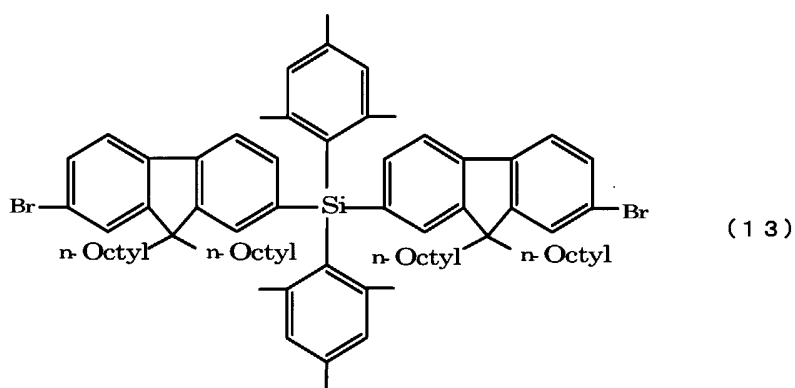
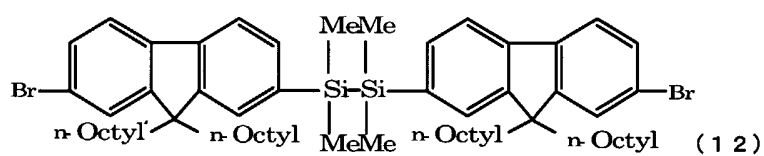
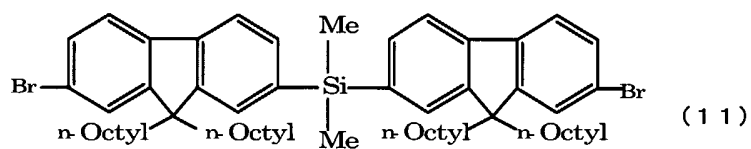
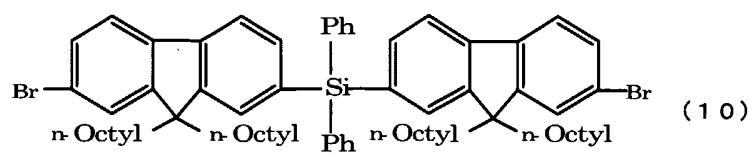


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 並びにqは式(1)で定義した通りであり、Xは式(9a)及び(9b)で定義した通りである。)

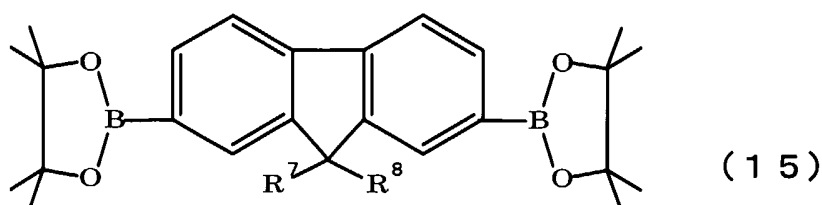
で表されるビスフルオレニルシラン化合物を、中間原料として得る。この中間原料は、新規な化合物であり、本発明のELポリマーの製造原料として非常に有用である。ここで、式(3)の化合物の好ましいものとしては、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がn-オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、qが1であり、Xが臭素原子であるもの(式(10)); R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がn-オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、qが1であり、Xが臭素原子であるもの(式(11));

R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、
 q が 2 であり、 X が臭素原子であるもの (式 (12)); R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が
 n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメシチル基であり、 q が 1 であり、 X が臭素
原子であるもの (式 (13)); そして R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基で
5 あり、 R^3 及び R^4 が p - t -ブチルフェニル基であり、 q が 1 であり、 X が臭素原
子であるもの (式 (14)) が挙げられる。

12



次に、式（３）のビスフルオレニルシラン化合物に、式（１５）



（式（１５）中、 R^7 及び R^8 は、式（２）で定義した通りである。）

- 5 で表される、２，７位にボロン構造を導入したフルオレン化合物と、必要に応じて式（２）のフルオレン化合物とを、パラジウム触媒（例えば、 $Pd(PPh_3)_4$ ）と炭酸アルカリ（例えば、炭酸カリウム）とを溶媒（例えば、トルエン、THF、水等）中で、 $0 \sim 100^\circ C$ で反応させることにより、式（１）の繰り返し単位を有する
- 10 ELポリマーを製造できる。なお、式（１５）の化合物は、式（２）の化合物に、アルキルリチウム（例えば、 n -ブチルリチウム）の存在下で２-イソプロポキシ-４，４，５，５-テトラメチル-１，３，２-ジオキサボロランを溶媒（例えばヘキサン、THF）中、低温（例えば、 $-78^\circ C$ ）で反応させることにより製造できる（N. Miyaura and A. Suzuki, Chem. Rev, 1995, 95, 2457 参照）。

- 本発明のELポリマーの膜を、一対の電極に発光層として挟持させることにより有機EL素子として利用できる。有機EL素子の基本的層構成は、公知の有機EL素子と同様の構成とすることができる。
- 15

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

参考例１

- 20 （２，７-ジブromo-９，９-ジオクチルフルオレンの合成）

還流冷却管を付した200ml三口フラスコに、２，７-ジブromoフルオレン10.0g（31.0mmol）、１-bromoオクタン19.7g（89.0mmol）、ジ

メチルスルホキシド 25 ml、水酸化ナトリウム 24.9 g (623 mmol)、水 50 ml を加え、80℃に加熱した。2, 7-ジブロモフルオレンの溶解を確認した後、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム 608 mg (2.66 mmol) を加え、20 時間加熱撹拌した。

- 5 得られた反応液をヘキサンで抽出した後、抽出液を乾燥し、ヘキサンを留去した後、加熱減圧下で過剰の 1-ブロモオクタンを留去した。続いて、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（担体：シリカゲル、溶出液：ヘキサン）にて精製することにより、無色結晶として 2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレンを単離した（収量 14.31 g (26.1 mmol)、収率 84.1%）。なお、得られた化合物
- 10 の同定は、MS、¹H NMR、¹³C NMR により行った。

参考例 2

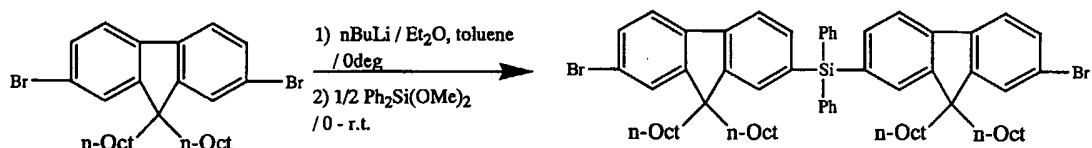
（2, 7 位にボロン構造を導入した式（15）フルオレン化合物（R¹ = n-オクチル基）の合成）

- 窒素気流下、100 ml 滴下ロート、還流冷却管を備えた 200 ml 三口フラスコ
- 15 に、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン 8.20 g (15.0 mmol)、テトラヒドロフラン 100 ml を加えた。メタノールドライアイス浴を用いて、反応容器を -78℃に冷却した後、n-ブチルリチウム（1.58 M ヘキサン溶液）28.0 ml (44.2 mmol) を滴下ロートより滴下した。-78℃を保持したまま約 1 時間の撹拌の後、2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1,
- 20 3, 2-ジオキサボロラン 9.0 ml (44 mmol) を加え、メタノールドライアイス浴を外し約 11 時間の撹拌を行った。

- 得られた反応液をジエチルエーテルで抽出した後、抽出液を乾燥し、ジエチルエーテルを留去した後に得られた無色結晶をメタノールで洗浄して精製することにより、無色結晶として式（15）フルオレン化合物（R¹ = n-オクチル基）を得た（収量
- 25 7.94 g (12.4 mmol)、収率 83.2%）。なお、得られた化合物の同定は、¹H NMR、¹³C NMR により行った。

実施例 1

(ビスフルオレニルジフェニルシランの合成)



- 5 窒素気流下、還流冷却管および滴下ロートを付した100ml三口フラスコに、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン4.90g (8.94mmol)、ジエチルエーテル20ml、トルエン10mlを加えた。氷浴下、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.6M)6.1ml (9.76mmol)を滴下した。ブチルリチウムヘキサンの滴下に伴い溶液は赤変した。そのまま約1時間攪拌し、ジメトキシジフェニルシラン1.03g (4.21mmol)を加え、終夜攪拌して反応させた。

反応終了後、反応液を抽出処理し、得られた抽出液を乾燥し、濃縮し、濃縮物からクーゲルローア-減圧蒸留(200℃/0.1mmHg)にて低分子成分を除去した。続いて蒸留残渣から、カラムクロマトグラフィー(担体;シリカゲル、溶出液;ヘキサン:トルエン=6:1)にてRf=0.71の成分を分取し、蛍光を有する無色油状物として式(10)のビスフルオレニルジフェニルシランを単離した(収量2.77g、収率60.9%)。得られた化合物の同定データは以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ);
7.67–7.14 (m, 22H), 1.90 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 8H),
1.22–1.03 (m, 40H), 0.82 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 12H),
0.61 (br s, 8H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ);
153.2, 149.3, 141.4, 139.7, 136.2, 135.1,
134.7, 132.9, 130.7, 129.9, 129.5,

127.8, 126.1, 121.4, 121.3, 119.3, 55.4, 40.2, 31.9, 30.1, 29.40, 29.37, 24.0, 22.7, 14.2.

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -13.3.

5 FAB-MS; 1116 (M^+)

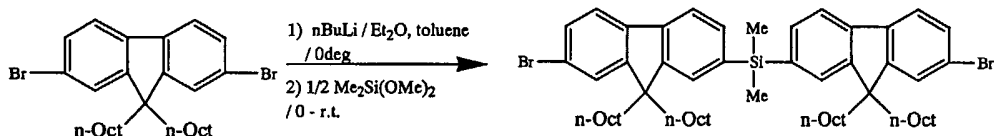
元素分析;

理論値 C 75.1%, H 8.1% (for $\text{C}_{70}\text{H}_{90}\text{Br}_2\text{Si}$)

実測値 C 75.5%, H 8.1%

10 実施例 2

(ビスフルオレニルジメチルシランの合成)



窒素気流下、還流冷却管および滴下ロートを付した100ml三口フラスコに、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン5.00g (9.11mmol)、ジエチルエーテル20ml、トルエン10mlを加えた。氷浴下、 n -ブチルリチウムヘキサン溶液(1.6M)6.2ml (9.92mmol)を滴下した。ブチルリチウムの滴下に伴い溶液は赤変した。そのまま約1時間攪拌し、ジメトキシジメチルシラン520mg (4.33mmol)を加え、終夜攪拌して反応させた。

20 反応終了後、反応液を抽出処理し、得られた抽出液を乾燥し、濃縮し、濃縮物からクーゲルローア减压蒸留($200^\circ\text{C} / 0.1\text{mmHg}$)にて低分子成分を除去した。続いて、蒸留残渣から、カラムクロマトグラフィー(担体; シリカゲル、溶出液; ヘキサン: トルエン=7:1)にて $R_f=0.75$ の成分を分取し、蛍光を有する無色

油状物として式(11)のビスフルオレニルジメチルシランを単離した(収量3.20g、収率75.0%)。得られた化合物の同定データは以下の通りである。

^1H NMR (CDCl_3 , δ);

7.67–7.14 (m, 12H), 1.93 (br s, 8H), 1.23–1.05 (m, 40H), 0.823 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 12H), 0.62 (br s, 14H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);

153.0, 149.3, 140.8, 139.9, 137.3, 132.9, 129.8, 128.3, 126.1, 121.12, 121.07, 119.0, 55.4, 40.1, 31.9, 30.0, 29.28, 29.25, 23.8, 22.7, 14.2, -1.68.

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -7.08.

FAB-MS; 992 (M^+).

元素分析;

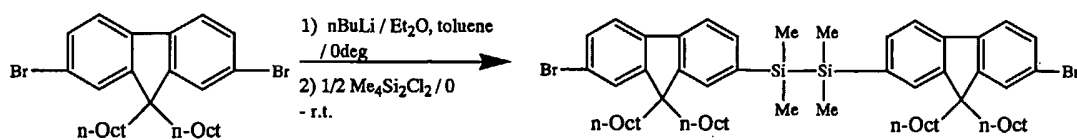
理論値 C 72.4%, H 8.7% (for $\text{C}_{60}\text{H}_{86}\text{Br}_2\text{Si}$)

実測値 C 73.3%, H 8.9%.

実施例3

(1, 2-ビスフルオレニルテトラメチルジシランの合成)

20



窒素気流下、還流冷却管および滴下ロートを付した100ml三口フラスコに、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン4.99g (9.10mmol)、ジエ

チルエーテル 20 ml、トルエン 10 ml を加えた。氷浴下、*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.6 M) 6.2 ml (9.92 mmol) を滴下した。ブチルリチウムの滴下に伴い溶液は赤変した。そのまま約 1 時間攪拌し、1, 2-ジクロロテトラメチルジシラン 810 mg (4.33 mmol) を加え、終夜攪拌して反応させた。

- 5 反応終了後、反応液を抽出処理し、得られた抽出液を乾燥し、濃縮し、濃縮物からクーゲルローア减压蒸留 (200°C/0.1 mmHg) にて低分子成分を除去した。続いて蒸留残渣から、カラムクロマトグラフィー (担体; シリカゲル、溶出液; ヘキサン: トルエン = 7:1) にて $R_f = 0.73$ の成分を分取し、蛍光を有する無色油状物として式 (12) の 1, 2-ビスフルオレニルテトラメチルジシランを単離した
- 10 (収量 2.04 g、収率 46.8%)。得られた化合物の同定データは以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ);

- 7.68–7.31 (m, 12H), 1.93 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 8H),
1.27–0.93 (m, 0H), 0.826 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 12H), 0.
15 64 (brs, 8H), 0.37 (s, 12H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δ);

- 152.8, 149.3, 140.3, 140.0, 138.1, 13
2.2, 129.8, 127.9, 126.1, 121.1, 121.0,
119.0, 55.3, 40.3, 31.9, 30.1, 29.4, 2
20 9.3, 23.8, 22.7, 14.2, -3.8.

$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3 , δ); -21.3.

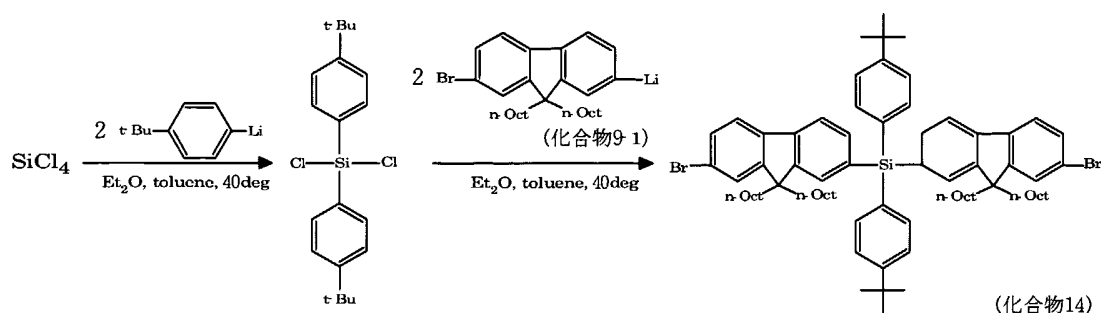
FAB-MS; 1050 (M^+).

元素分析

理論値 C 70.7%, H 8.8% (for $\text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{Br}_2\text{Si}_2$)

- 25 実測値 C 71.3%, H 8.9%.

実施例 4

(ビスフルオレニルジ-*t*-ブチルフェニルシランの合成)

窒素気流下、還流冷却管および滴下ロートを付した100ml三口フラスコに、四塩化ケイ素1.16g(6.82mmol)、ジエチルエーテル10ml、トルエン15mlを加えた。そこに、別途調製した4-*t*-ブチルフェニルリチウム(14.7mmol)のジエチルエーテル溶液(15ml)を滴下し、40℃で約72時間反応させた。さらに、別途調製した2-ブロモ-7-リチオ-9,9-ジオクチルフルオレン(化合物9-1)(14.5mmol)のジエチルエーテル(25ml)・トルエン(15ml)混合溶液を滴下し、40℃で約72時間反応させた。ジエチルエーテルより抽出し、乾燥、濃縮後、クーゲルローア-減圧蒸留(200℃/0.1mmHg)にて低分子成分を除去した。続いて、蒸留残渣から、カラムクロマトグラフィー(担体;シリカゲル、溶出液;ヘキサン:トルエン=3:1)にてRf=0.80の成分を分取し、蛍光を有するやや黄色を帯びた油状物として化合物14を単離した。収量4.89g(3.97mmol)、収率58.2%。得られた化合物の同定データは以下の通りである。

¹H NMR (CDCl₃, δ);

7.65–7.34 (m, 20H), 1.90 (br s, 8H), 1.32 (s, 18H), 1.28–0.83 (m, 40H), 0.83 (t, J=6.9Hz, 12H), 0.62 (br s, 8H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);

153.7, 152.3, 149.1, 141.2, 139.9, 136.0, 135.2, 133.5, 131.3, 130.7, 128.1, 126.1, 124.7, 121.3, 121.2, 119.2, 55.4, 40.3, 34.7, 31.9, 31.3, 30.2, 29.50, 29.46, 24.0, 22.8, 14.2

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -13.9

FAB-MS; 1228 (M^+).

元素分析;

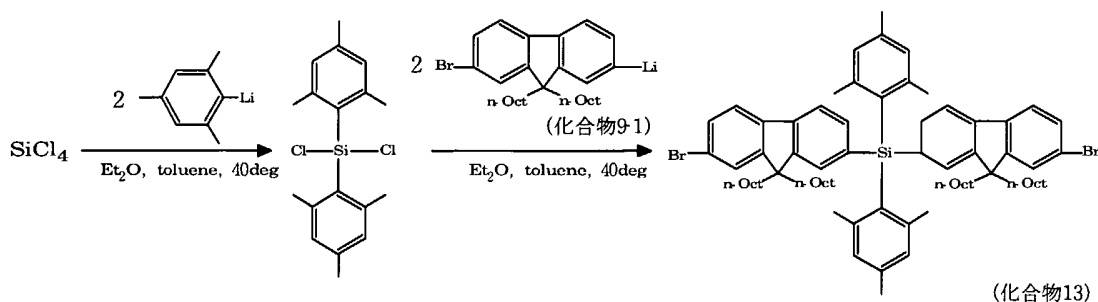
10 理論値 C 76.1%, H 8.6% (for $\text{C}_{78}\text{H}_{106}\text{Br}_2\text{Si}$)

実測値 C 76.4%, H 8.6%.

実施例 5

(ビスフルオレニルジメシチルシランの合成)

15



窒素気流下、還流冷却管および滴下ロートを付した100ml三口フラスコに、四塩化ケイ素1.19g (7.00mmol)、ジエチルエーテル10ml、トルエン10mlを加えた。そこに、別途調製したメシチルリチウム(14.6mmol)のジエチルエーテル溶液(15ml)を滴下し、40℃で約72時間反応させた。さらに、

20

別途調製した2-ブロモ-7-リチオ-9, 9-ジオクチルフルオレン (化合物 9-1) (14.5 mmol) のジエチルエーテル (25 ml)・トルエン (15 ml) 混合溶液を滴下し、40℃で約72時間反応させた。ジエチルエーテルより抽出し、乾燥、濃縮後、クーゲルローア-減圧蒸留 (200℃/0.1 mmHg) にて低分子成分を除去した。続いて、蒸留残渣から、カラムクロマトグラフィー (担体; シリカゲル、溶出液; ヘキサン: トルエン=3:1) にて $R_f = 0.82$ の成分を分取し、蛍光を有するやや黄色を帯びた油状物として化合物 13 を単離した。収量 2.42 g (2.01 mmol)、収率 28.7%。得られた化合物の同定データは以下の通りである。

^1H NMR (CDCl_3 , δ);

7.70–7.40 (m, 12H), 6.83 (s, 4H), 2.34 (s, 12H), 2.26 (s, 6H), 1.91 (brs, 8H), 1.25–0.90 (m, 40H), 0.82 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 12H), 0.60 (brs, 8H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ);

153.0, 149.3, 146.0, 144.3, 140.9, 139.8, 136.5, 134.5, 130.3, 129.8, 129.4, 129.1, 126.1, 121.3, 121.1, 119.2, 55.5, 40.3, 31.9, 30.1, 29.4, 29.3, 26.1, 24.0, 22.8, 21.2, 14.2

^{29}Si NMR (CDCl_3 , δ); -16.7

FAB-MS; 1081 ($\text{M}^+ - \text{Me s}$).

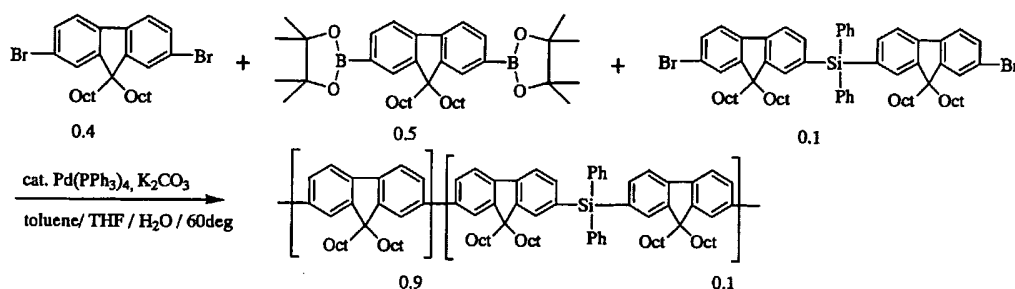
元素分析;

理論値 C 75.9%, H 8.5% (for $\text{C}_{76}\text{H}_{102}\text{Br}_2\text{Si}$)

実測値 C 75.3%, H 8.7%.

実施例 6

(フルオレンポリマーの合成 (SiPh モノマー含有率 10%))



- 5 窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス(7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル)ジフェニルシラン518mg(0.463mmol)、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフルオレン1.55g(2.41mmol)、2,7-ジブromoフルオレン1.06g(1.93mmol)、炭酸カリウム2.26g(16.4mmol)、THF15ml、蒸留水8mlを加え60℃
- 10 に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時間加熱攪拌した。さらにトルエン5mlを加え約24時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

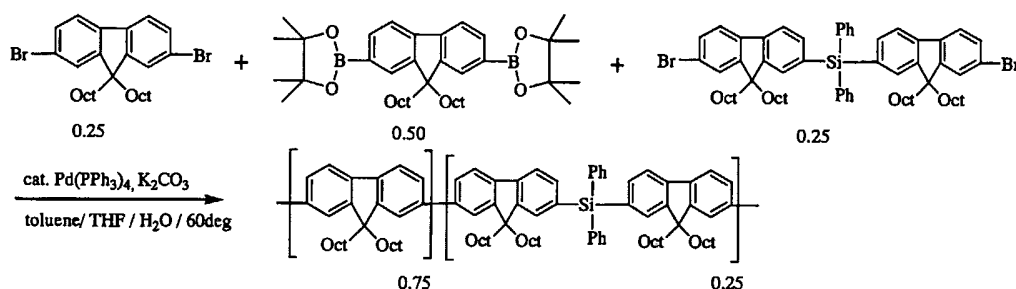
- 得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄
- 15 し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、式(4)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジフェニルシラン)を10モル%と式(2)のフルオレン単位を90モル%とを含有するELポリマーを得た(収量1.22g)。このポリマーは、GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)34686、Mn(数平均分子量)14181を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX
- 20

(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

実施例7

(フルオレンポリマーの合成 (SiPh モノマー含有率25%))

5



窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス(7-ブロモ-9,9-ジオクチルフルオレニル)ジフェニルシラン1.28g(1.14mmol)、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフルオレン1.51g(2.35mmol)、2,7-ジブロモフルオレン648mg(1.17mmol)、炭酸カリウム2.20g(15.9mmol)、THF15ml、蒸留水8mlを加え60℃に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時間加熱攪拌した。さらにトルエン5mlを加え約24時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

15

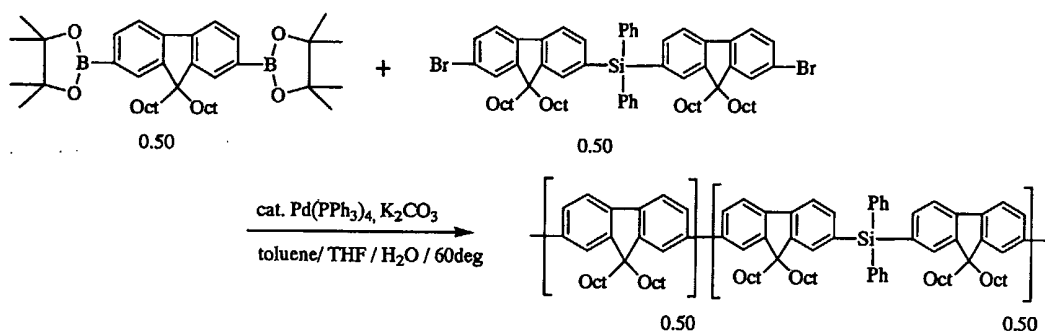
得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、式(4)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジフェニルシラン)25モル%と式(2)のフルオレン単位75モル%とを含有するELポリマーを得た(収量958mg)。このポリマーは、GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリスチレ

20

ンとの比較による)の結果、Mw (重量平均分子量) 13667、Mn (数平均分子量) 8979を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX (エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界 (0.1%) 未満であった。

5 実施例 8

(フルオレンポリマーの合成 (-Si(Ph)₂-モノマー含有率50%))



窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス (7-ブromo-9, 9-ジオクチルフルオレニル) ジフェニルシラン998mg (0.892mmol)、
 2, 7 位にボロン構造を導入した9, 9-ジオクチルフルオレン586mg (0.9
 11mmol)、炭酸カリウム2.24g (16.2mmol)、THF15ml、蒸
 留水8mlを加え60℃に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス (トリフェ
 ニルホスフィン) パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時間加熱攪拌した。さら
 にトルエン5mlを加え約24時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な
 限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

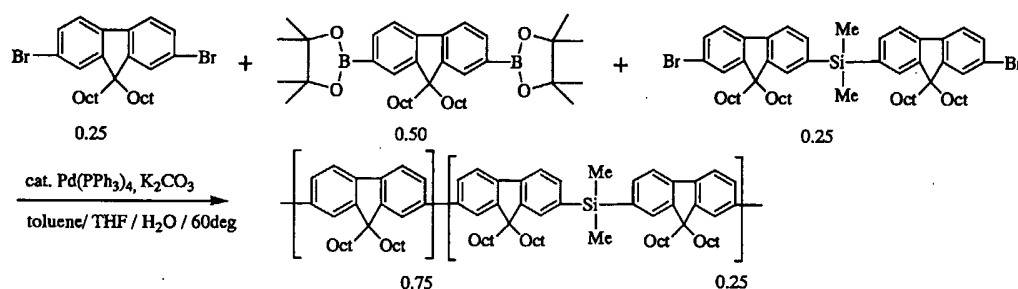
得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄
 し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの
 再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出 (アセトン) を約48時間行い精製するこ
 とにより、式 (4) の繰り返し単位 (ビスフルオレニルジフェニルシラン) 50モ
 ル%と式 (2) のフルオレン単位50モル%とを含有するELポリマーを得た (収量

1. 04 g)。このポリマーは、GPC（溶出液：THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による）の結果、 M_w （重量平均分子量）13214、 M_n （数平均分子量）5108を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX（エネルギー分散型蛍光X線測定）の検出限界（0.1%）未満であった。

5

実施例 9

（フルオレンポリマーの合成（ $-\text{Si}(\text{Me})_2$ -モノマー含有率25%））



- 10 窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス（7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル）ジメチルシラン990mg（0.99mmol）、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフルオレン1.35g（2.10mmol）、2,7-ジブromoフルオレン636mg（1.16mmol）、炭酸カリウム2.20g（15.9mmol）、THF15ml、蒸留水8mlを加え60℃に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時間加熱攪拌した。さらにトルエン5mlを加え約24時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返す、ソックスレー抽出（アセトン）を約48時間行い精製するこ

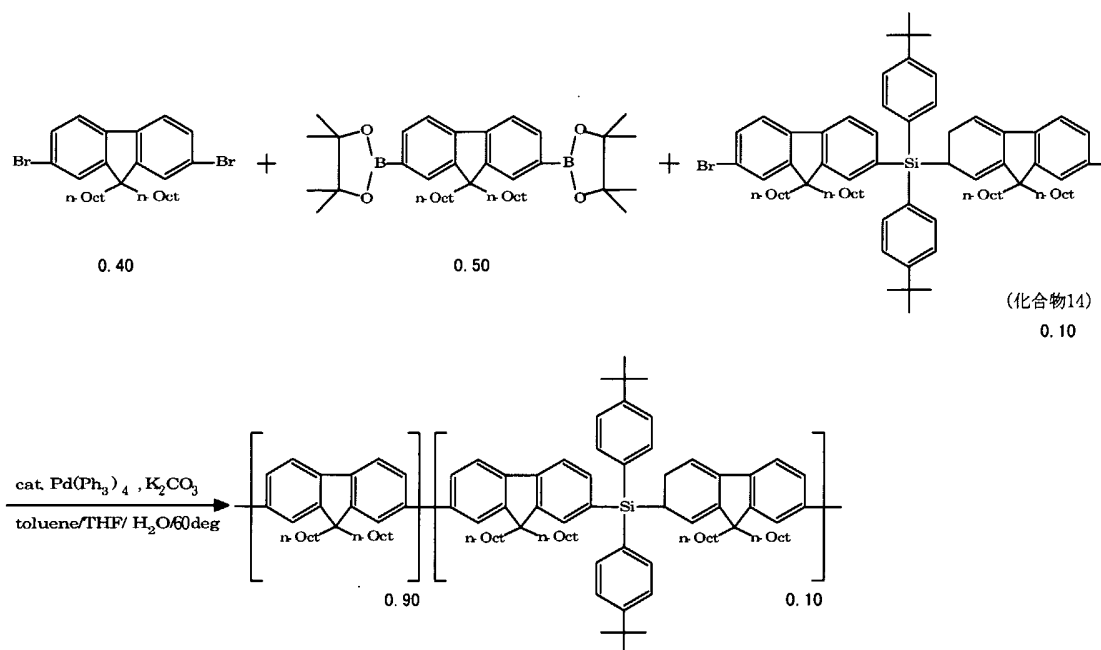
20

とにより、式(5)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジメチルシラン)25モル%と、式(2)のフルオレン単位75モル%とを含有するELポリマーを得た(収量403mg)。このポリマーは、GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、 M_w (重量平均分子量)23273、 M_n (数平均分子量)9767を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

実施例10

(フルオレンポリマーの合成 ($-\text{Si}(\text{tBuPh})_2$ モノマー含有率10%))

10



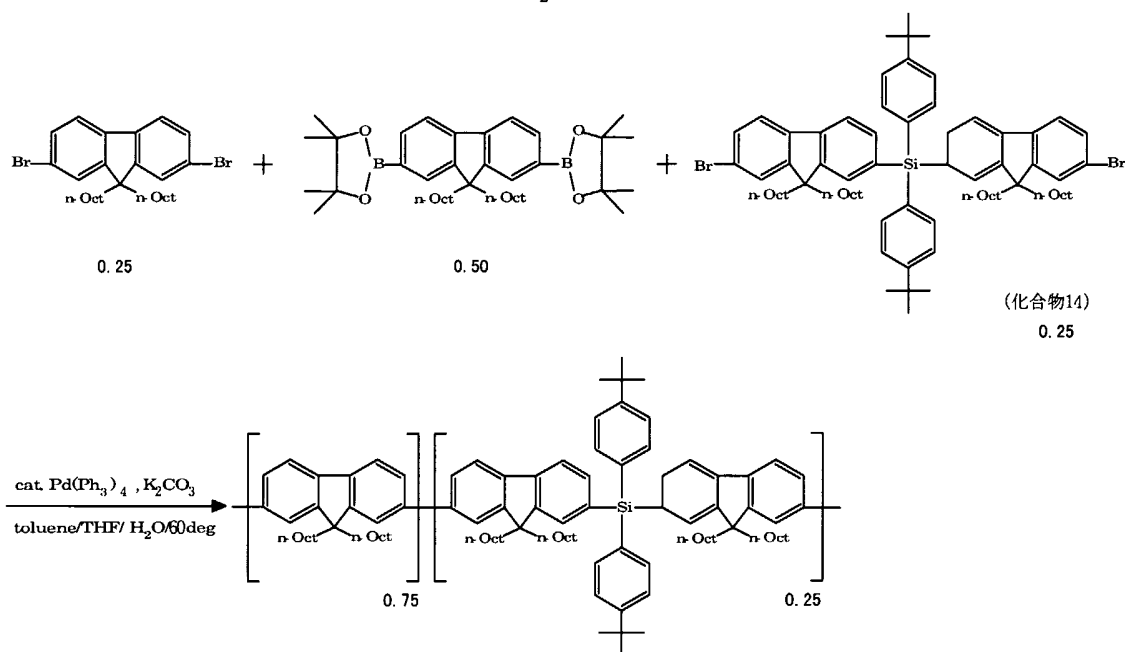
窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにブチルフェニルシラン(化合物14)289mg(0.235mmol)、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフルオレン750mg(1.17mmol)、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン515mg(0.935mmol)、炭酸カリウム2.

15

22 g (16.1 mmol)、THF 15 ml、蒸留水 8 ml を加え 60°C に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムをスパチュラ 1 杯加え、約 48 時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

- 5 得られたこの物体を、1 N 塩酸、1 N 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温 THF に溶かしてメタノールからの再沈殿を 2 回繰り返し、ソックスレー抽出（アセトン）を約 48 時間行い精製することにより、式（8）の繰り返し単位（ビスフルオレニルジ *t*-ブチルフェニルシラン）10 モル%と式（2）のフルオレン単位 90 モル%とを含有する EL ポリマーを得た（収量 464 mg）。このポリマーは、GPC（溶出液：THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による）の結果、 M_w （重量平均分子量）27671、 M_n （数平均分子量）11185 を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX（エネルギー分散型蛍光 X 線測定）の検出限界（0.1%）未満であった。
- 10

実施例 1 1

(フルオレンポリマーの合成 (-Si(tBuPh)₂ モノマー含有率 25 %)

窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス（7-ブromo-9,
 5 9-ジオクチルフルオレニル）ジ-tert-ブチルフェニルシラン（化合物14）720mg
 （0.585mmol）、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフル
 オレン750mg（1.17mmol）、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフル
 オレン321mg（0.585mmol）、炭酸カリウム2.20g（15.9mmol）、THF15ml、蒸留水8mlを加え60℃に加熱した。基質の溶解を確認の後、
 10 テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時
 間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い
 物体が得られた。

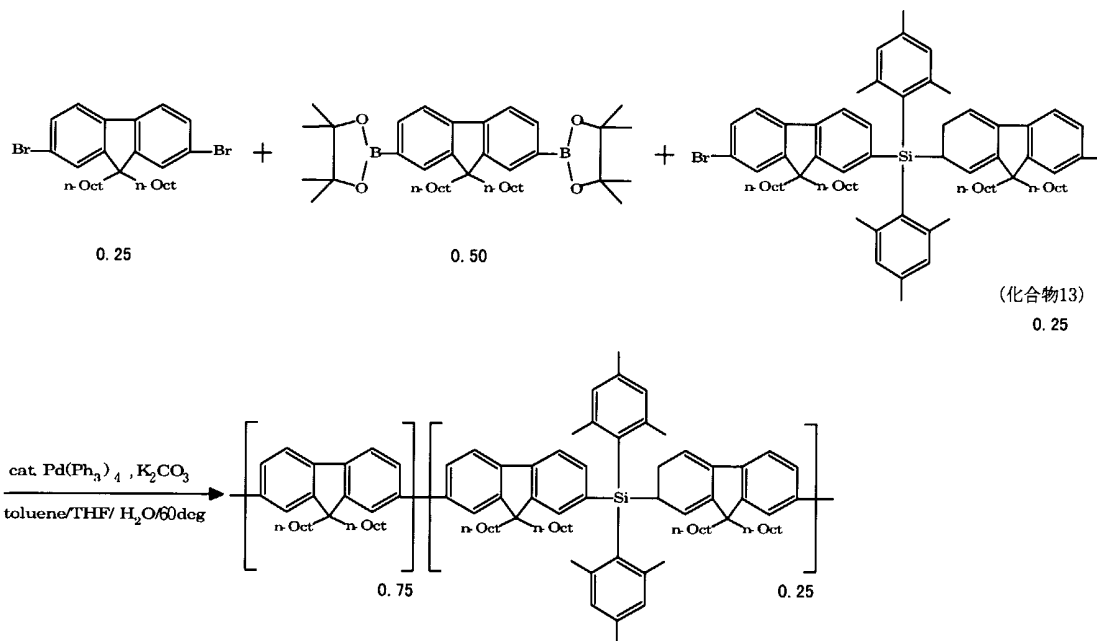
得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄
 し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの
 15 再沈殿を2回繰り返す、ソックスレー抽出（アセトン）を約48時間行い精製するこ

とにより、式(8)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジ α -ブチルフェニルシラン)25モル%と式(2)のフルオレン単位75モル%とを含有するELポリマーを得た(収量454mg)。このポリマーは、GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、 M_w (重量平均分子量)27340、 M_n (数平均分子量)9530を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

実施例12

(フルオレンポリマーの合成 (-Si(Mes)₂ モノマー含有率25%)

10



窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス(7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル)ジメシチルシラン(化合物13)704mg(0.585mmol)、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフルオレン750mg(1.17mmol)、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン323mg(0.589mmol)、炭酸カリウム2.20g(15.9mmol)、TH

F 1 5 m l、蒸留水 8 m l を加え 6 0 °C に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムをスパチュラ 1 杯加え、約 4 8 時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

- 5 得られたこの物体を、1 N 塩酸、1 N 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温 THF に溶かしてメタノールからの再沈殿を 2 回繰り返し、ソックスレー抽出（アセトン）を約 4 8 時間行い精製することにより、式（7）の繰り返し単位（ビスフルオレニルジメシチルシラン）25 モル%と式（2）のフルオレン単位 75 モル%とを含有する EL ポリマーを得た（収量
- 10 1.096 g）。このポリマーは、GPC（溶出液：THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による）の結果、Mw（重量平均分子量）20290、Mn（数平均分子量）11663 を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX（エネルギー分散型蛍光 X 線測定）の検出限界（0.1%）未満であった。

15 比較例 1

ビス（7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル）ジフェニルシランを使用しない以外は、実施例 6 と同様の操作を繰り返すことにより、式（2）のフルオレン単位のみからなるポリ（9,9-ジオクチルフルオレン）を得た。このポリマーは、重量平均分子量 37097 を示した。

20

評価

EL ポリマーの EL スペクトルは、その蛍光スペクトルとほぼ同じ形状を示すことが知られている。従って、EL スペクトルを直接評価するのではなく、それと正の相関を示す蛍光スペクトルを調べることにより、EL ポリマーの特性を以下に説明する

25 ように評価した。

ELポリマーフィルムのフォトルミネッセンス（蛍光）スペクトル測定

実施例6～12及び比較例1のELポリマーについて、そのトルエン溶液（0.5 wt %）を、回転速度が制御されたスピンコーターにて石英ガラス上に乾燥厚で100 nmとなるように塗布した。塗布後、紫外可視吸収スペクトルを測定し、最大吸収波長で励起した時のフォトルミネッセンス（蛍光）スペクトルを測定した。その後、ELポリマーフィルムを減圧（0.1 mmHg（13.3 Pa））下で、50℃で1時間、続いて100℃で1時間加熱し、室温に戻したものを同様に測定した。測定結果を図1～8に示す。

比較例1のポリ（9,9-ジオクチルフルオレン）は、図1Aの紫外線吸収スペクトル（蛍光スペクトル）から分かるように、EL素子の色純度を悪化させる原因となる、540 nm付近にエキシマー由来の蛍光の発光を確認することができた。

一方、ELポリマーとして、式（2）のフルオレン化合物に式（4）のビスフルオレン化合物を、その含有量（0%（図1A）→10%（図2A）→25%（図3A）→50%（図4A））を増大させながら共重合させると、540 nm付近のエキシマー由来の蛍光の発光が抑制され、同様に、式（8）のビスフルオレン化合物を、その含有量（10%（図6A）→25%（図7A））を増大させて共重合させた場合にも、540 nm付近のエキシマー由来の蛍光の発光が抑制された。特に、エキシマー形成を促進させるために熱処理を施しても、その抑制効果が保持されていた（図2Aに対し図2B、図3Aに対し図3B、図4Aに対し図4B、図6Aに対し図6B-図6C、図7Aに対し図7B-図7C、図8Aに対し図8B-図8Cを参照）。即ち、ポリ（9,9-ジオクチルフルオレン）は、熱処理の前後で完全にスペクトル形状が変化しているが（図1Aと図1B）、ビスフルオレニルジフェニルシランが25モル%以上入っているポリマーではさほど変化は見られず（図3Aと図3B、図4Aと図4B）、ビスフルオレニルジ t -ブチルフェニルシランが25モル%入っているポリマー（図7）やビスフルオレニルジメシチルシランが25モル%入っているポリマー（図8）でもエキシマー形成が顕著に抑制されていた。なお、スペクトルの形状が変化しない点では、

ビスフルオレニルジメチルシランも有効であり、熱安定性に優れていた（図5Aと図5B）。

有機EL素子の作製

5 ITO（インジウム酸化錫）[200nm厚、シート抵抗 $10\Omega/\text{sq}$ 以下、透過率80%以上]で被覆されたガラス基材を市販の洗浄剤で超音波処理し、次いで脱イオン水にてリンスし、続いてアセトン、そしてIPA（イソプロピルアルコール）で超音波処理、最後にIPAにて煮沸し脱脂処理を施した。その後、エキシマー照射装置にて数分間晒した。

10 この基板上（ITO面上）に $0.45\mu\text{m}$ のPPフィルターで濾過したホール輸送性ポリマー（Baytron P（TPAI 4083）、Bayer製）を回転速度が制御されたスピンコーターにて乾燥厚が70nmとなるように塗布し、減圧乾燥機（ $100^\circ\text{C}\times 1$ 時間）にて乾燥させ、ホール輸送性ポリマー層を形成した。

次に、比較例1、実施例6及び実施例7のそれぞれのELポリマーのトルエン溶液
15 （0.5wt%）を $0.45\mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過した。次いで、そのポリマー溶液を先に形成したホール輸送性ポリマー層上に、回転速度が制御されたスピンコーターにて乾燥厚で100nmとなるように塗布し、乾燥して発光層を形成した。

この発光層上に、カルシウムを厚さ20nm、次いでアルミニウムを厚さ150nmとなるように真空（ 10^{-6}Torr 以下）蒸着させてカソード層を形成して、有
20 機EL素子を得た。

得られた有機EL素子の、ITO側に正の極性を与え、アルミニウム側に負の極性を与えたところ、エレクトロルミネセンス（EL）に対応する発光が確認できた（図9、図10、図11）。

なお、得られたエレクトロルミネセンス（EL）スペクトルは、対応するフォトルミネセンス（蛍光）スペクトルと良く対応していた（図9と図1A、図10と図2A及び図11と図3A）。

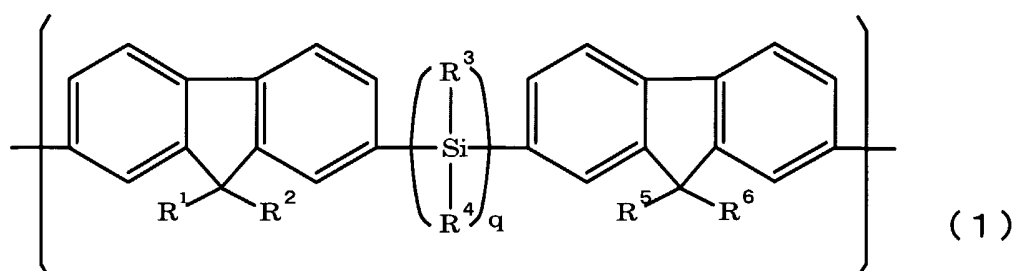
産業上の利用可能性

本発明によれば、 $\pi-\sigma$ 共役系のフルオレン系ポリマーであるにも拘わらず、エキシマー形成によるエレクトロルミネセンスの色純度の悪化が大きく抑制された新規な $\pi-\sigma$ 共役ポリマーが提供される。この新規な $\pi-\sigma$ 共役ポリマーは、特に、青色発光の色純度が非常に高いものである。

本発明のエレクトロルミネセンスポリマーは、有機エレクトロルミネセンス素子の発光材料として有用であり、本発明のビスフルオレニルシラン化合物は、エレクトロルミネセンスポリマーの製造原料として有用である。

請求の範囲

1. 式(1)



- 5 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、 q は 1 又は 2 である。)

で表される繰り返し単位を有するエレクトロルミネセンスポリマー。

- 10 2. 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的に取りうる置換基が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基である請求の範囲第1項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

- 15 3. 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がアリール基であり、 q が 1 である請求の範囲第1項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

- 20 4. 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が 1 である請求の範囲第1項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

5. 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が 1 である請求の範囲第 1 項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

5

6. 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がアルキル基である請求項 1 記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

10

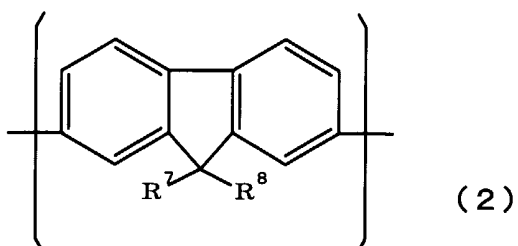
7. 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基である請求の範囲第 1 項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

8. 式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基である請求の範囲第 1 項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

20

9. 式(1)の繰り返し単位を少なくとも 0.1 モル%以上含有する請求の範囲第 1～8 項のいずれかに記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

10. 更に、式(2)



(式中、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基である。)

で表される繰り返し単位を 10～99.9 モル%含有する請求の範囲第 1 項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

5

11. 式 (2) において、 R^7 及び R^8 がそれぞれ独立的にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基である請求の範囲第 10 項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

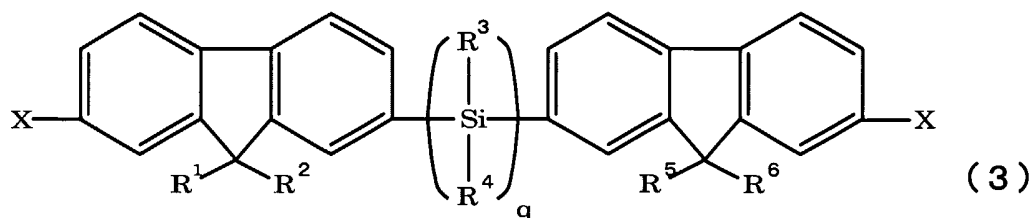
10

12. 式 (2) において、 R^7 及び R^8 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基である請求の範囲第 10 項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

15

13. 式 (2) において、 R^7 及び R^8 が n -オクチル基である請求の範囲第 10 項記載のエレクトロルミネセンスポリマー。

14. 式 (3)



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基であり、

R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、 q は 1 又は 2 であり、 X はハロゲン原子である。）

で表されるビスフルオレニルシラン化合物。

5 15. 式 (3) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基である請求の範囲第 14 項記載のビスフルオレニルシラン化合物。

10 16. 式 (3) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がアリール基であり、 q が 1 である請求の範囲第 14 項記載のビスフルオレニルシラン化合物。

15 17. 式 (3) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が 1 である請求の範囲第 14 項記載のビスフルオレニルシラン化合物。

 18. 式 (3) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基
20 であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が 1 であり、 X が臭素原子である請求の範囲第 14 項記載のビスフルオレニルシラン化合物。

 19. 式 (3) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的に
 アルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がアルキル基である請求の範囲第 1
25 4 項記載のビスフルオレニルシラン化合物。

20. 式(3)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基である請求の範囲第14項記載のビスフルオレニルシラン化合物。

5 21. 式(3)において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、Xが臭素原子である請求の範囲第14項記載のビスフルオレニルシラン化合物。

22. 請求の範囲第1～13項のいずれかに記載のエレクトロルミネセンスポリマーからなる発光層が一对の電極に挟持されている有機エレクトロルミネセンス素子。
10

FIG. 1A

比較例 1 加熱前

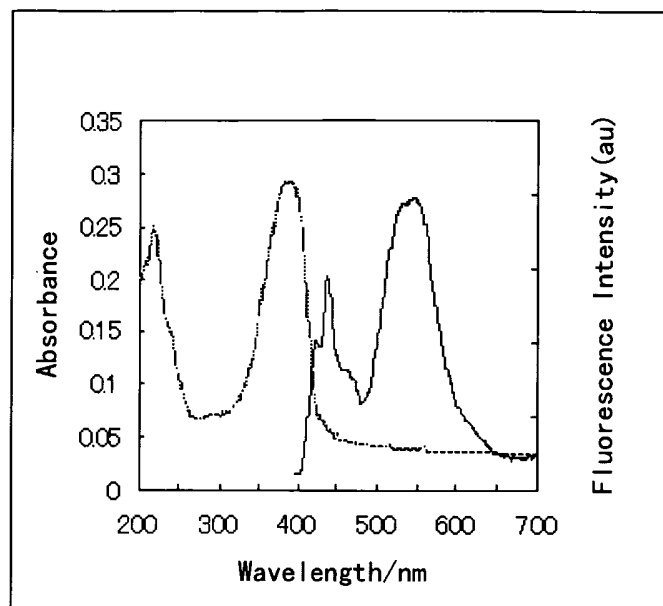


FIG. 1B

比較例 1 加熱後

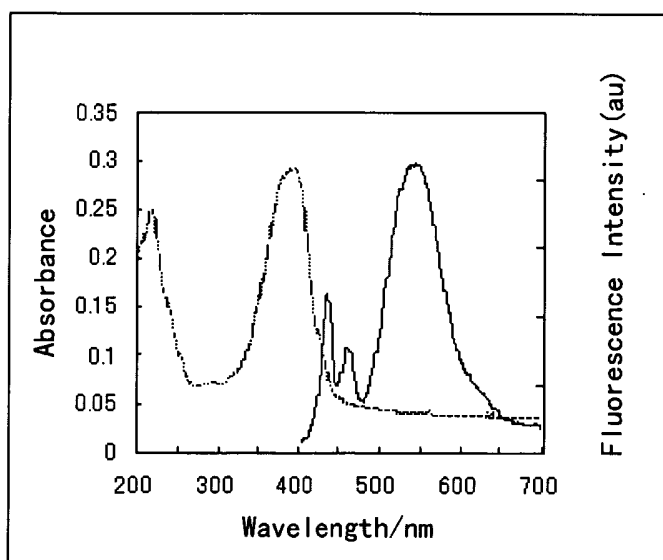


FIG. 2A

実施例6 加熱前

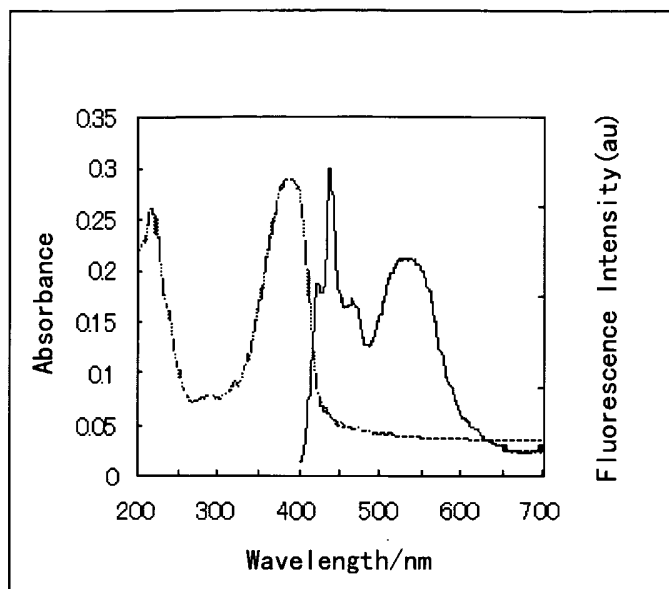


FIG. 2B

実施例6 加熱後

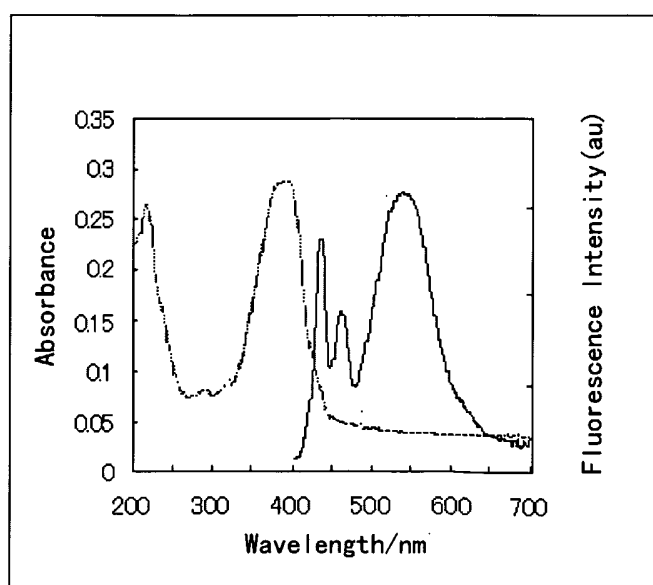


FIG. 3A

実施例7 加熱前

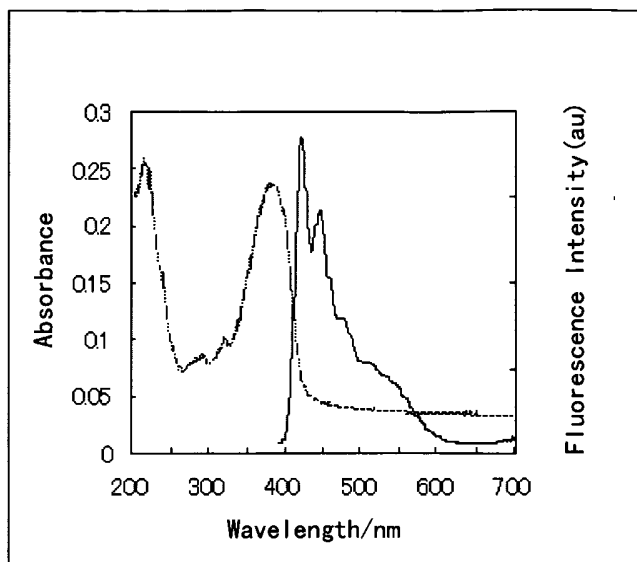


FIG. 3B

実施例7 加熱後

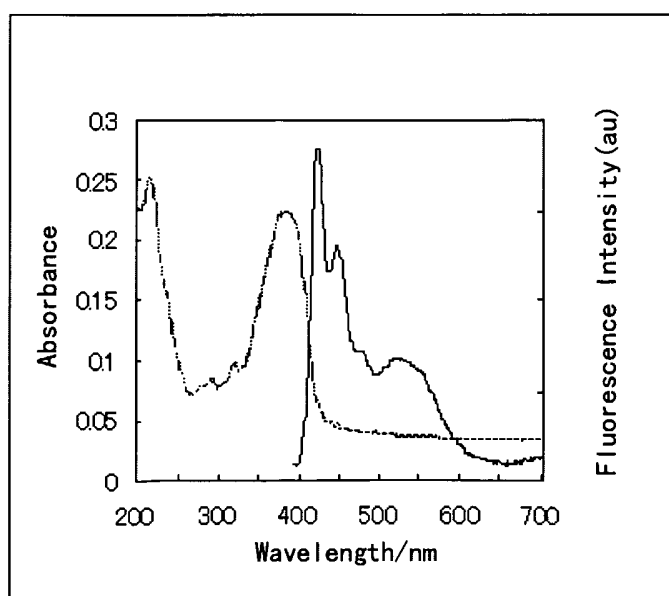


FIG. 4A

実施例 8 加熱前

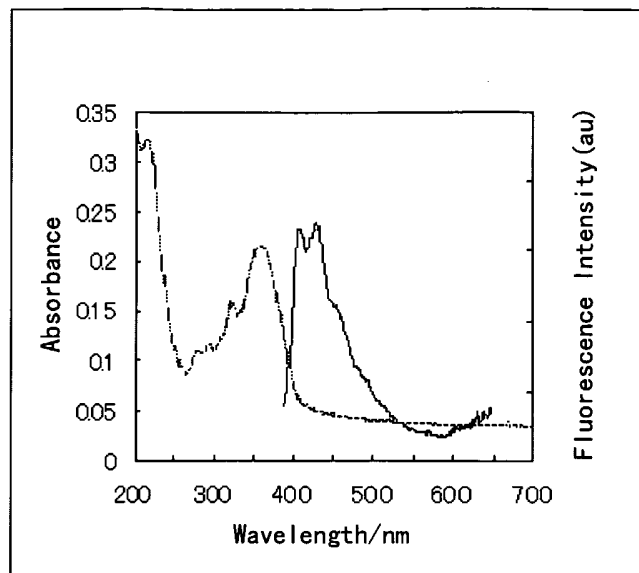


FIG. 4B

実施例 8 加熱後

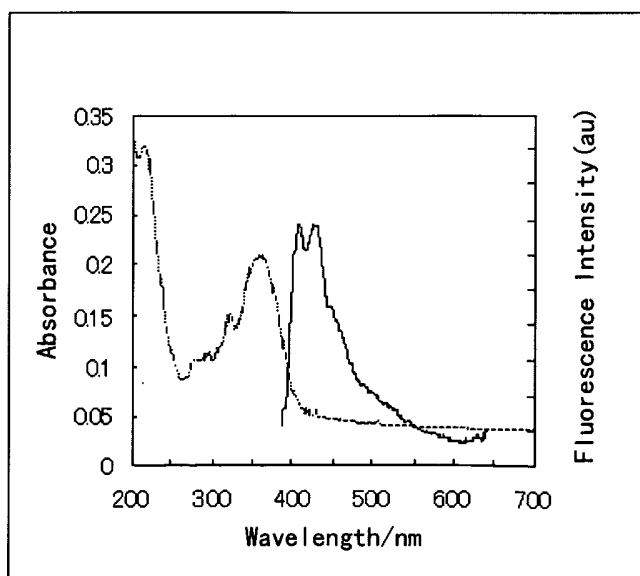


FIG. 5A

実施例 9 加熱前

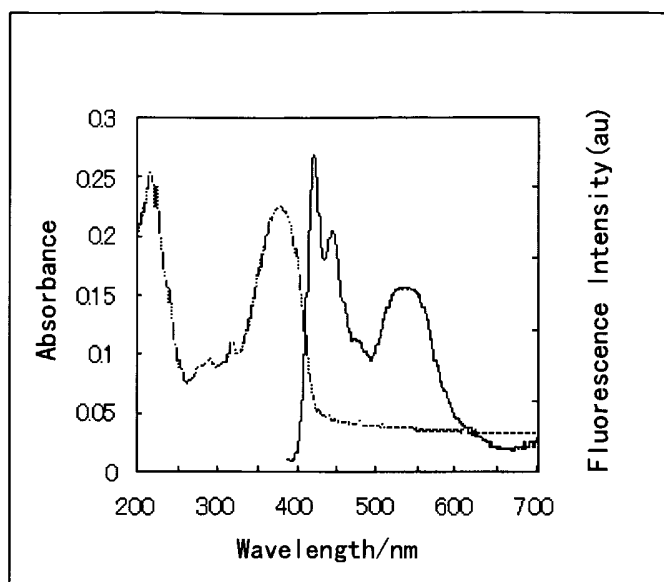


FIG. 5B

実施例 9 加熱後

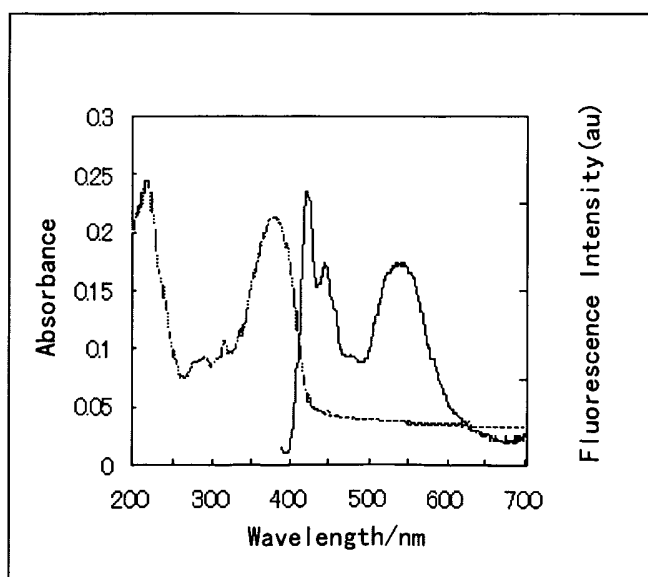


FIG. 6A

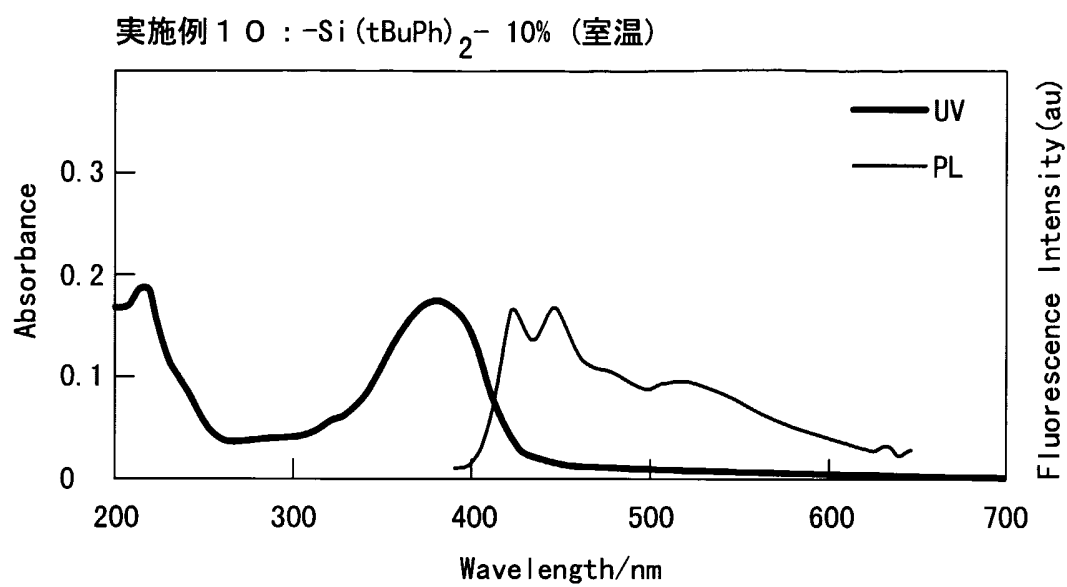


FIG. 6B

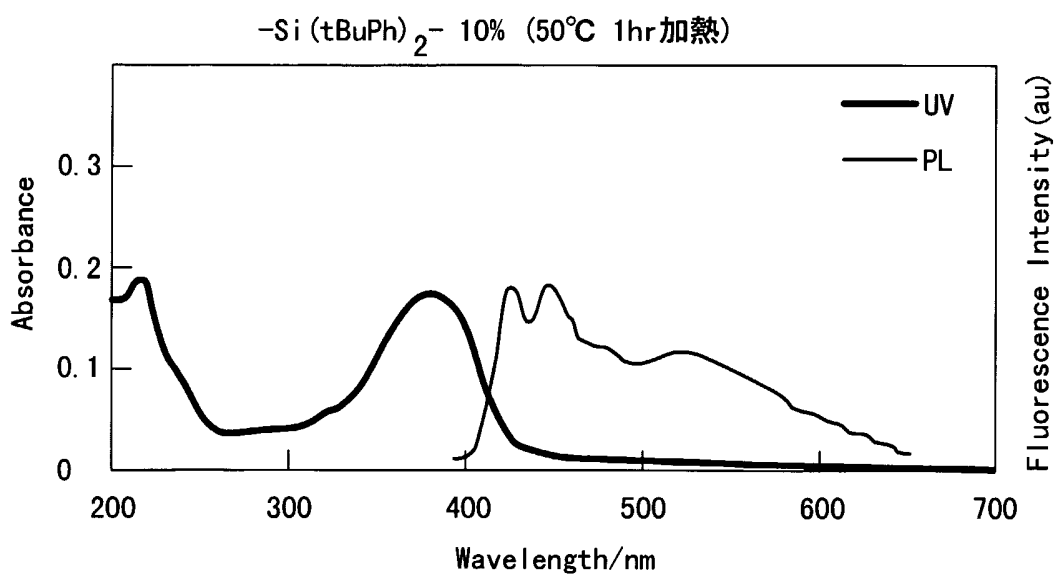


FIG. 6C

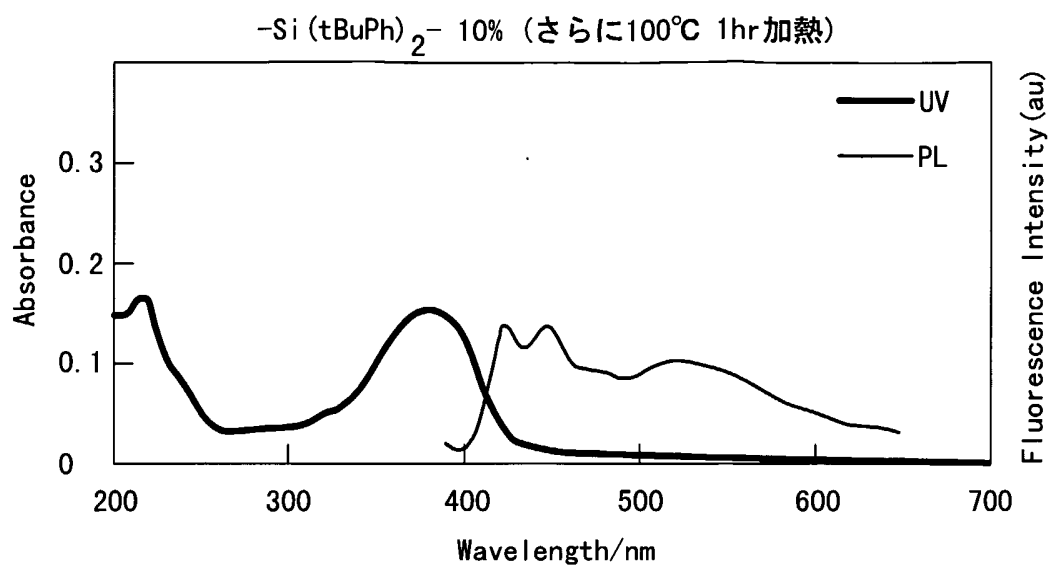


FIG. 7A

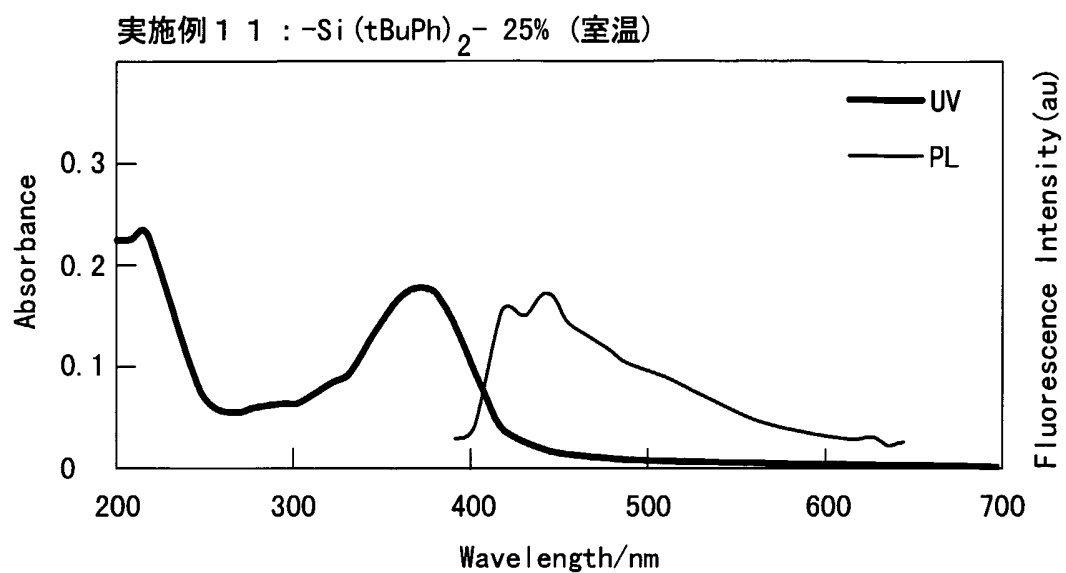


FIG. 7B

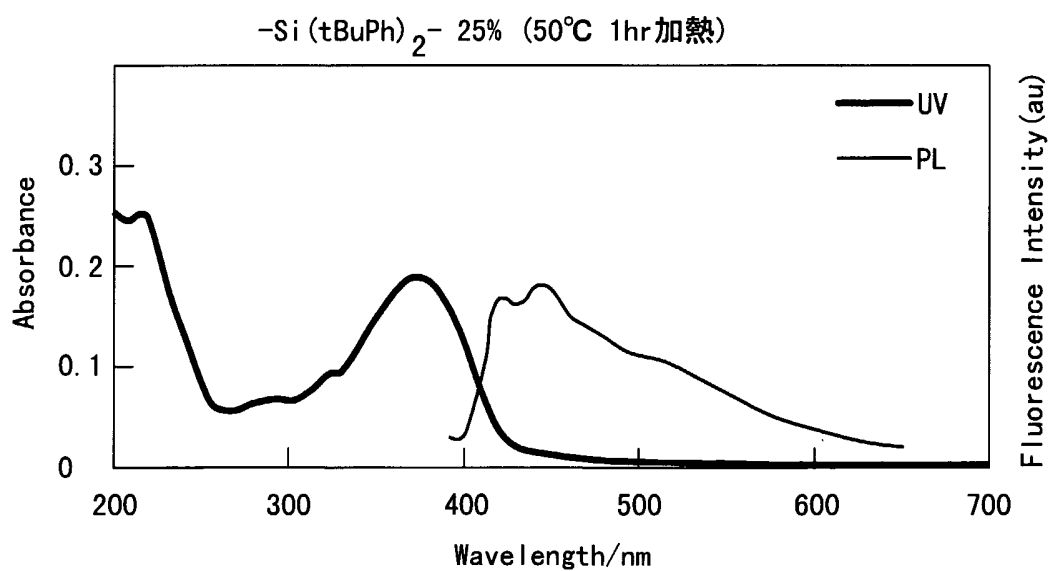


FIG. 7C

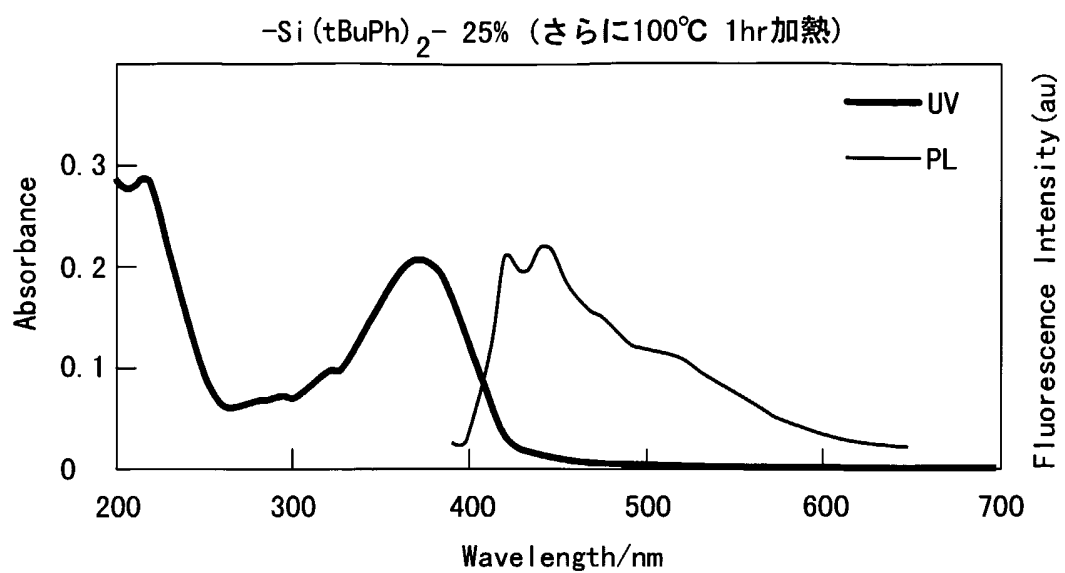


FIG. 8A

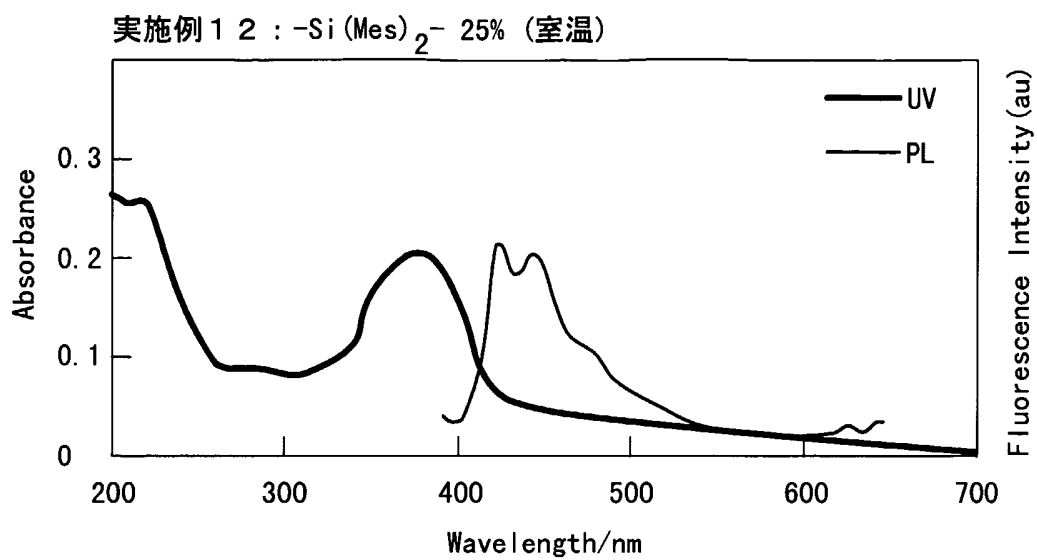


FIG. 8B

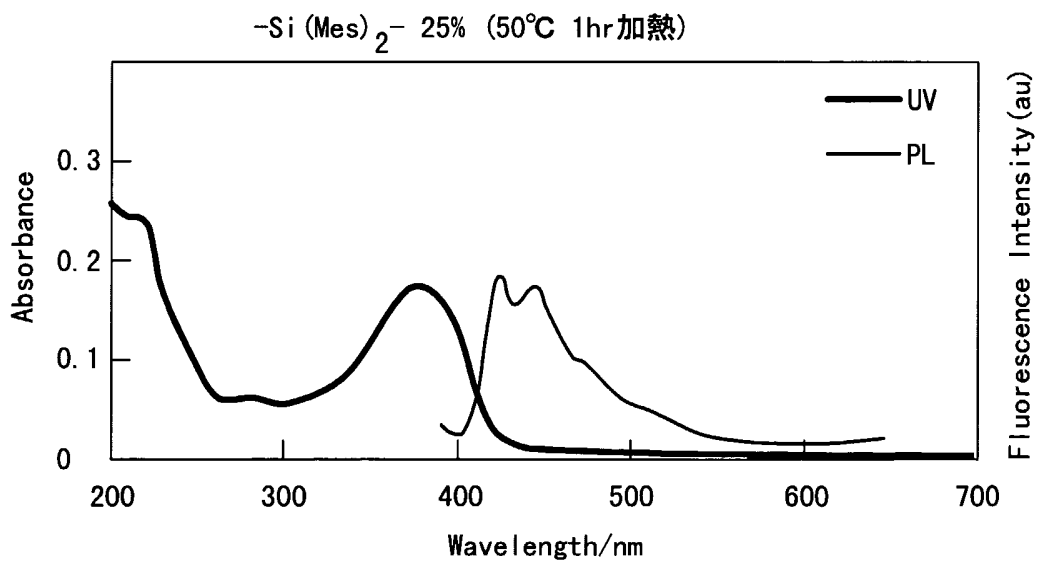


FIG. 8C

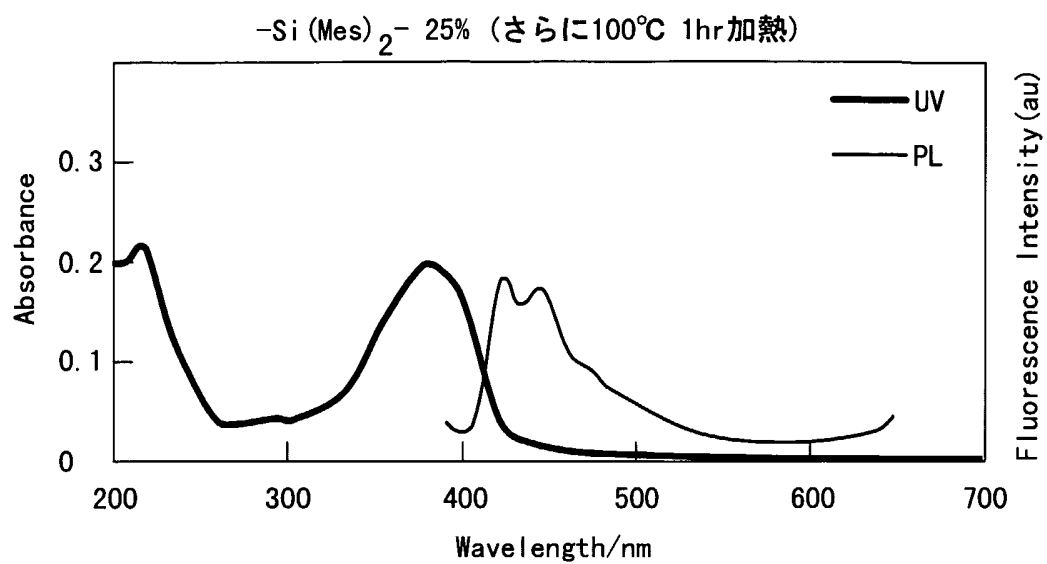


FIG. 9

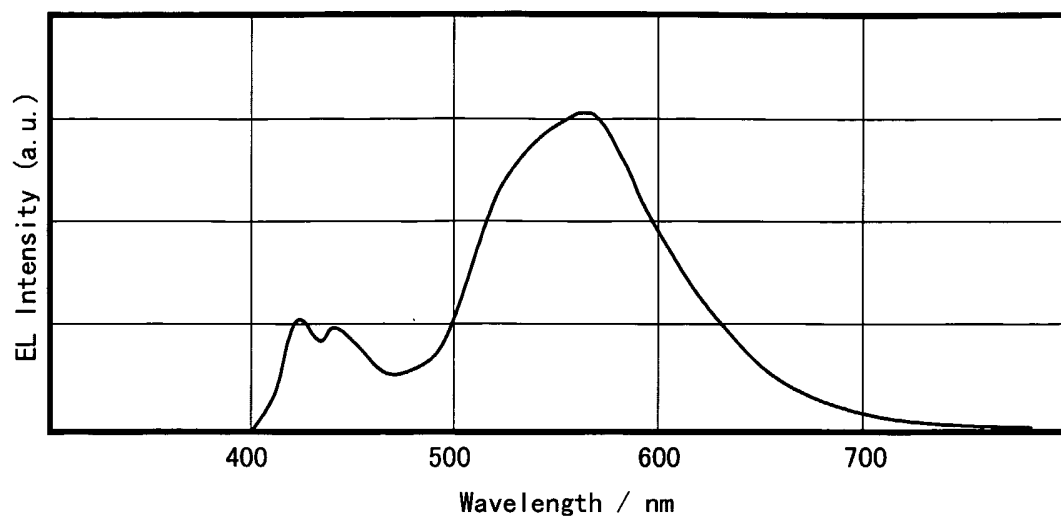


FIG. 10

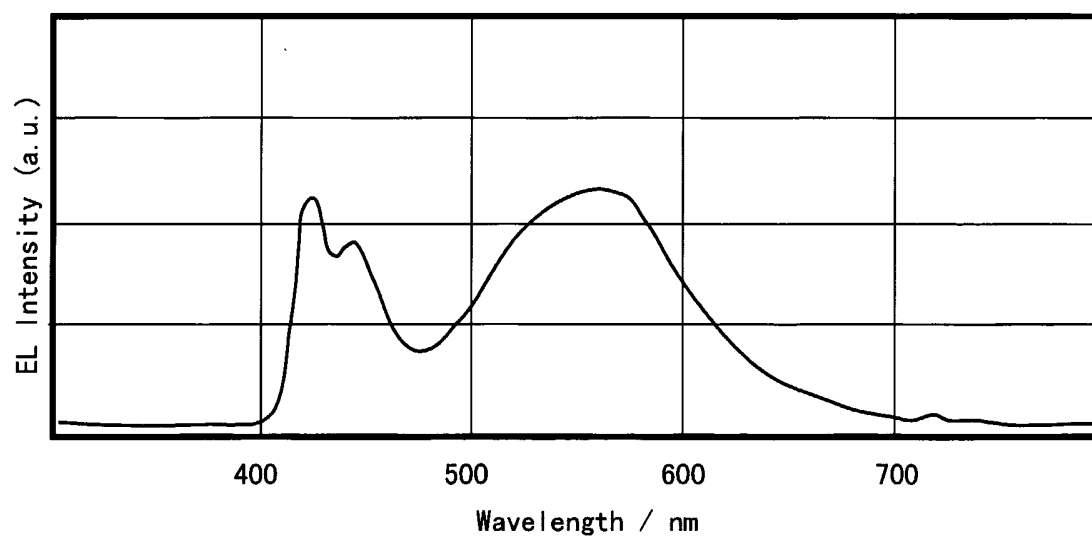
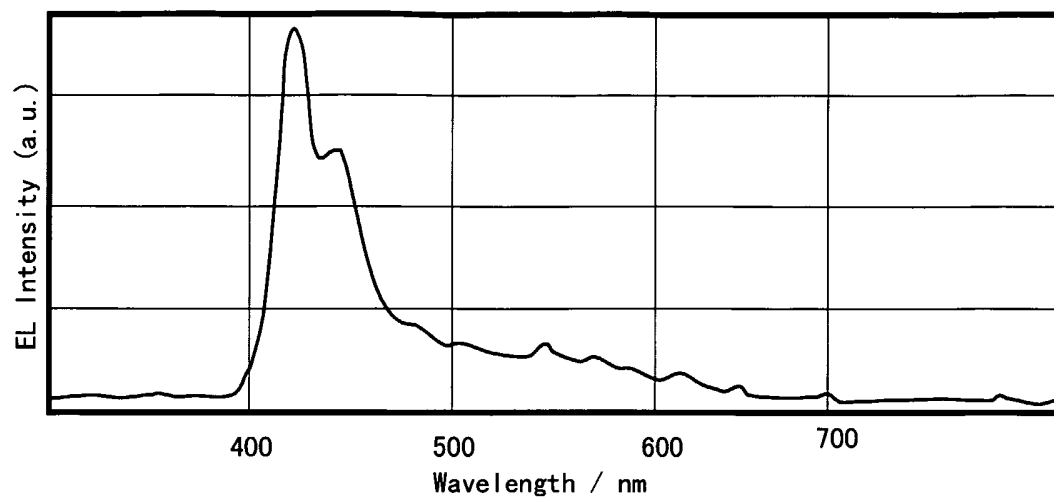


FIG. 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/12, C07F7/12, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/12, C07F7/12, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L), CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/22026 A1 (AXIVA GMBH.), 20 April, 2000 (20.04.00), Claims & JP 2002-527553 A Claims & EP 1123336 A1	1-22
A	JP 2001-335639 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; Par. Nos. [0047] to [0052] (Family: none)	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 January, 2004 (13.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/12、C07F7/12、C09K11/06、H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/12、C07F7/12、C09K11/06、H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)、CAS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 00/22026 A1 (AXIVA GMBH) 2000.04.20、特許請求の範囲 & JP 2002-527553 A、特許請求の範囲 & EP 1123336 A1	1-22
A	JP 2001-335639 A (住友電気工業株式会社) 2001.12.04、特許請求の範囲、【0047】-【0052】 (ファミリーなし)	1-22

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.01.2004

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825