

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5259180号
(P5259180)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 61/12 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)C08G 61/12
C09K 11/06 680
C09K 11/06 620
C09K 11/06 660

請求項の数 20 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2007-509954 (P2007-509954)
 (86) (22) 出願日 平成17年4月26日 (2005.4.26)
 (65) 公表番号 特表2007-534814 (P2007-534814A)
 (43) 公表日 平成19年11月29日 (2007.11.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2005/004447
 (87) 國際公開番号 WO2005/104263
 (87) 國際公開日 平成17年11月3日 (2005.11.3)
 審査請求日 平成20年4月28日 (2008.4.28)
 (31) 優先権主張番号 102004020299.0
 (32) 優先日 平成16年4月26日 (2004.4.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(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 ダルムスタット
 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

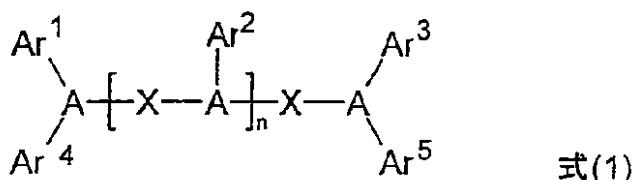
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】平面アリールアミン単位を含むエレクトロルミネセンスポリマー、その調製および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共役または部分的に共役するポリマーであって、少なくとも 1 ~ 50 モル% の式(1)
 【化 1】



10

(式中、用いられる記号および添え字は、以下の意味を有する。すなわち、

A は、出現毎に同一であるか異なり、N、P または As であり、

X は、出現毎に同一であるか異なり、40 個までの C 原子を有する二価の平面共役系(これは、少なくとも 2 つのアリーレン基を含み、および置換基 R¹ により置換されていてもよい)であり、

A r¹、A r²、A r³、A r⁴、A r⁵ は、出現毎に同一であるか異なり、2 ~ 40 個の C 原子を有する芳香族環系または複素環式芳香族環系(これらは、1 以上の R¹ 基により置換されていてもよい)であり、但し、A r¹ ~ A r⁵ 基のいずれも、この基が、ポリマー鎖への直接の結合を有さない場合には、縮合環系を示さず、

20

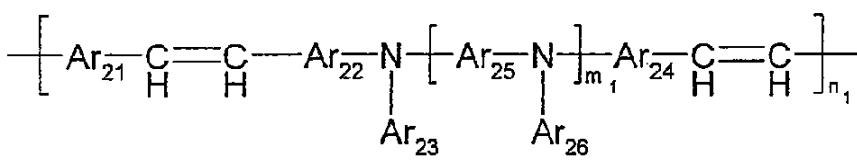
R¹は、出現毎に同一であるか異なり、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH、N(R²)₂、Si(R²)₃、B(R²)₂、1~40個のC原子を有する直鎖の、分岐の若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基若しくはチオアルコキシ基(ここで、1以上の非隣接のC原子は、-CR²=CR²-、-CC-、-NR²-、-O-、-S-、-CO-O-、または-O-CO-O-により置き換えられてもよく、さらに、1以上のH原子は、フッ素により置き換えられてもよい)、2~40個のC原子を有するアリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、若しくはヘテロアリールオキシ基(ここで、1以上のC原子は、O、SまたはNにより置き換えられてもよい)(これらは、1以上の非芳香族R¹基により置換されていてもよい)であり、2つ以上のR¹基は、互いに、脂肪族または芳香族の単環または多環の環系を形成していてもよく、

10

R²は、出現毎に同一であるか異なり、H、または1~20個のC原子を有する脂肪族または芳香族炭化水素基であり、

nは、出現毎に同一であるか異なり、0、1または2である)の単位および置換されていてもよいし、または置換されないスピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、シス-インデノフルオレンおよび/若しくはトランス-インデノフルオレンから選択される少なくとも50モル%の単位を含み、該ポリマーへの前記式(1)単位の結合は、基Ar¹~Ar⁵の1つまたは2つを介して行われる共役または部分的に共役したポリマー(但し、式(2))

【化2】



式(2)

20

(式中、Ar₂₁、Ar₂₂、Ar₂₄は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリーレン基であり、Ar₂₅は、置換基を有していてもよい、アリーレン基または二価の重縮合環基であり、Ar₂₃およびAr₂₆は、それぞれ、置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、m₁は、0、1、2または3であり、n₁は、自然数である)のポリマーを除く)。

【請求項2】

30

共役ポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

単位Xの少なくとも2つのアリーレン基の間の二面角が、30°未満であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリマー。

【請求項4】

単位Xが、単結合回りの回転により平面性を逸脱することのない堅固な平面共役系であることを特徴とする請求項1~3いずれか一項に記載のポリマー。

【請求項5】

前記式(1)の単位が、前記ポリマーの主鎖中に結合されることを特徴とする請求項1~4いずれか一項に記載のポリマー。

40

【請求項6】

前記式(1)の単位が、基Ar¹およびAr³を介して前記ポリマーに結合されることを特徴とする請求項5に記載のポリマー。

【請求項7】

さらなる構造単位が、ポリマー骨格を形成する単位、形態若しくは発光色を改変する単位、正孔注入性および/若しくは正孔輸送性を高める単位、電子注入性および/若しくは電子輸送性を高める単位、直前の2つの単位の組み合わせを有する単位、三重項状態から発光する単位、並びに/または一重項状態から三重項状態への遷移を改善する単位から選択されることを特徴とする請求項1~6いずれか一項に記載のポリマー。

【請求項8】

50

前記式(1)の単位の割合が、5～30モル%であることを特徴とする請求項7に記載のポリマー。

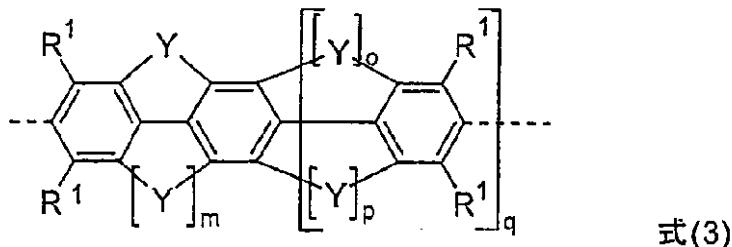
【請求項9】

出現毎に同一か異なる記号Aが、NまたはPを表すことを特徴とする請求項1～8いずれか一項に記載のポリマー。

【請求項10】

出現毎に同一か異なる記号Xが、式(3)の単位を表すことを特徴とする請求項1～9いずれか一項に記載のポリマー。

【化3】



(式中、以下が、用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、-C(R¹)₂-、-C(R¹)₂-C(R¹)₂-、-N(R¹)-、-O-、-S-、-P(R¹)-、-P(=O)(R¹)-、-O-C(R¹)₂-、または-O-C(=O)-であり、

mは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり、ここで、添え字m=0の場合には、Y基は除かれ、および化学結合に該当せず、

o、pは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり、但し、oとpは、同時に0であることはなく、ここで、添え字oまたはp=0の場合には、Y基は除かれ、および化学結合に該当せず、

qは、出現毎に同一であるか異なり、0、1または2であり、

式(3)における破線は、この構造単位から前記式(1)の構造単位中のA原子への結合を示す)。

【請求項11】

出現毎に同一か異なる記号A_{r¹}～A_{r⁵}が、R¹により置換されていてもよい、4～30個のC原子を有する芳香族環系または複素環式芳香族環系を表すことを特徴とする請求項1～10いずれか一項に記載のポリマー。

【請求項12】

出現毎に同一か異なる添え字nが、0または1を表すことを特徴とする請求項1～11いずれか一項に記載のポリマー。

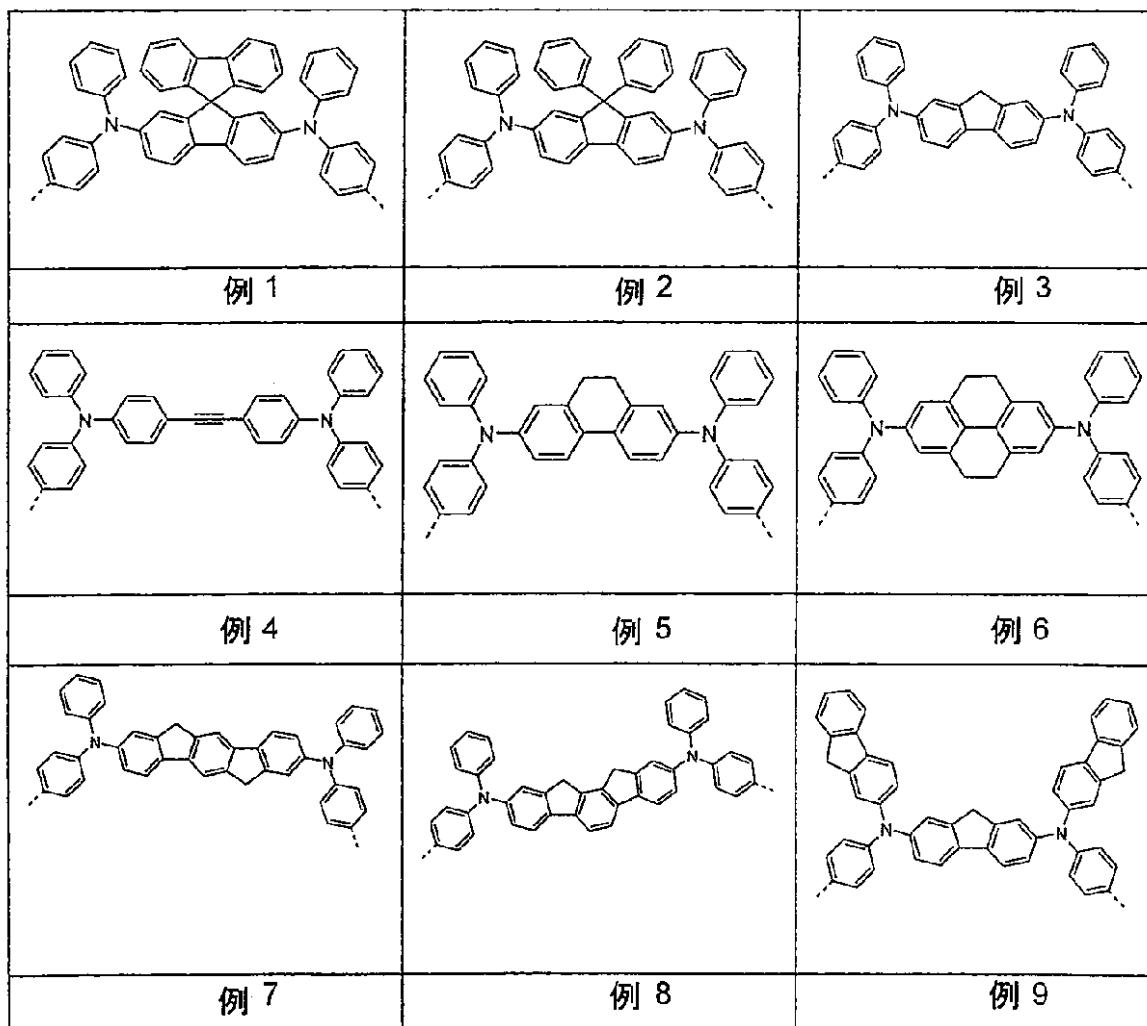
【請求項13】

前記式(1)の単位が、対称構造を有することを特徴とする請求項1～12いずれか一項に記載のポリマー。

【請求項14】

前記式(1)の単位が、例示構造(1)～(30)(これらは、R¹により置換されていてもよい)から選択されることを特徴とする請求項1～13いずれか一項に記載のポリマー。

【化 4 - 1】

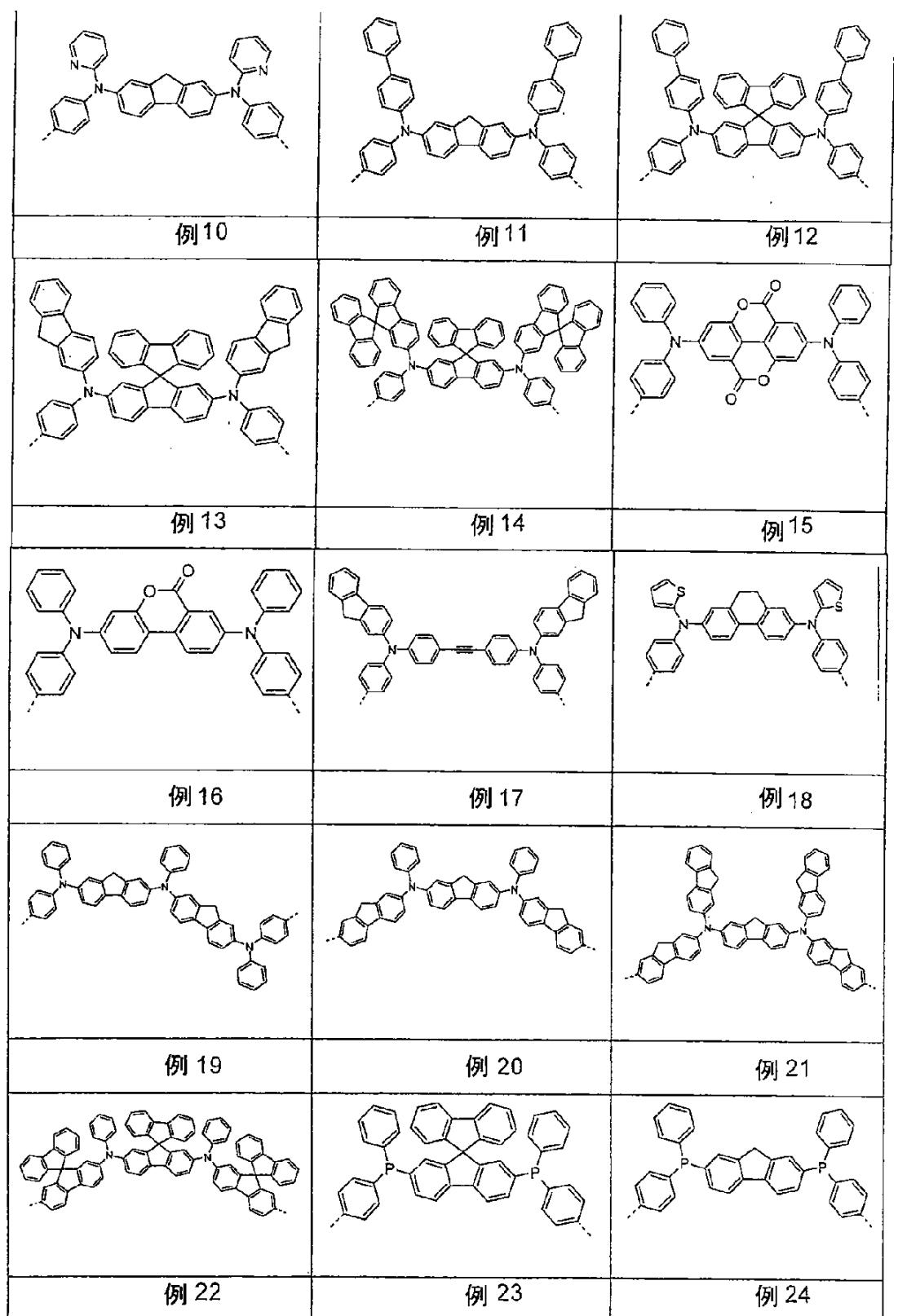


10

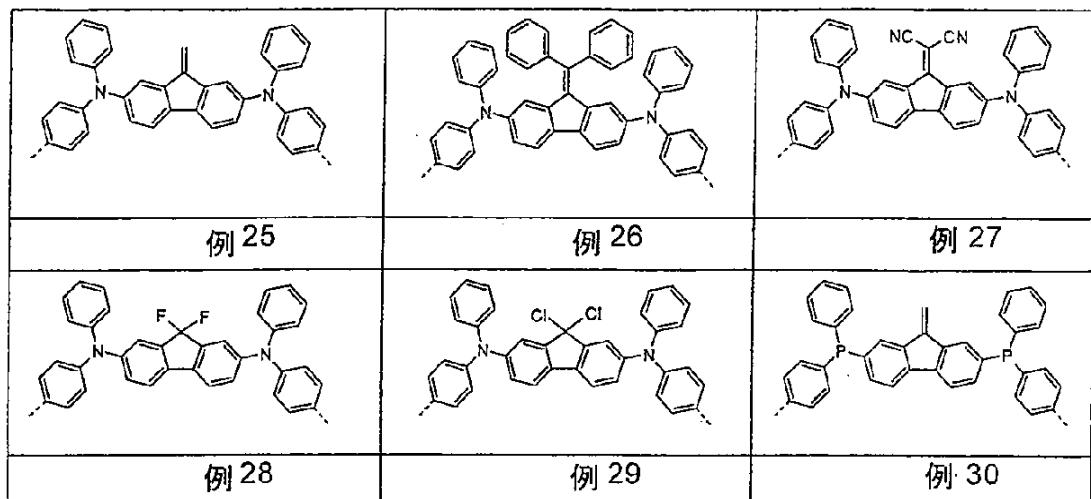
20

30

【化 4 - 2】



【化4-3】



【請求項15】

スズキ重合、ヤマモト重合、シュティレ(STILLE)重合、またはハルトビヒ-ブーフバルト(HARTWIG-BUCHWALD)重合により調製されることを特徴とする請求項1~14いずれか一項に記載のポリマー。 10

【請求項16】

請求項1~15いずれか一項に記載の1種以上のポリマーと、さらなるポリマー化合物、オリゴマー化合物、樹枝状化合物、または低分子量化合物との配合物。 20

【請求項17】

1種以上の溶媒中の、請求項1~16いずれか一項に記載の1種以上のポリマーまたは配合物の溶液および調合物。

【請求項18】

電子部品中の、請求項1~17いずれか一項に記載のポリマー、および/または配合物、および/または溶液の使用。 30

【請求項19】

1以上の層を含み、これらの層のうちの少なくとも1つが、請求項1~16いずれか一項に記載の少なくとも1種のポリマーまたは配合物を含むことを特徴とする電子部品。

【請求項20】

ポリマー有機発光ダイオード(PLED)、有機電界効果トランジスタ(O-FET)、有機集積回路(O-IC)、有機薄膜トランジスタ(O-TFT)、有機太陽電池(O-SC)、有機電界クエンチデバイス(organic field-quench devices)(O-FQD)、または有機レーザダイオード(O-laser)であることを特徴とする請求項19に記載の電子部品。

【発明の詳細な説明】

40

【発明の開示】

【0001】

ポリマー(有機)発光ダイオード(LED)に基づくディスプレイおよび照明要素の商品化についての幅広い基礎研究が、約13年間進行中である。この開発は、WO 90/13148に開示されている基礎開発により始まった。最初の単純ではあるが製品(フィリップス(PHILIPS)N.V.製のかみそりにおける小さなディスプレイ)は、近年、市場で入手できる。しかしながら、これらのディスプレイを現在市場を独占している液晶ディスプレイ(LCD)の真の競合物とするためには、用いられる材料におけるかなりの改善が必要である。

【0002】

50

全ての3つの色を生成するためには、ある種のコモノマーを対応するポリマー中に共重合することが必要である（例えば、WO 00/46321、WO 03/020790、および WO 02/077060を参照されたい）。青色発光ベースポリマー（骨格）から出発すると、一般的に、2つの他の原色である赤と緑を生成することができる。

【0003】

さらに、ある種のアリールアミノ基の挿入が、性質における改善を引き起こすことが報告されている。

【0004】

・WO 99/54385 は、ポリフルオレンを記載しており、その効率および使用電圧は、トリフェニルアミン、テトラフェニル-p-ジアミノベンゼン、またはテトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニルの誘導体を、対応するポリマーの主鎖中に共重合することにより改善され得る。 10

【0005】

・WO 01/49769 は、トリアリールアミノ基を含むポリマーを記載しており、ここで、少なくとも1つのアリール基は、ヘテロアリール基である。これらのポリマーの詳細な利点は記載されていない。

【0006】

・WO 04/037887 は、トリアリールアミン単位を記載しており、これは、例えば、ナフチル単位のような縮合アリール置換基を含む。これらは、パッシブマトリックスアプリケーションについて特に適している。 20

【0007】

・WO 04/106409 は、共役ポリマー中の正孔伝導体およびエミッタとしてのトリス-およびテトラキストリアリールアミンを記載している。

【0008】

・WO 05/017065 は、共役ポリマー中の正孔伝導体として、トリアリールアミンの代わりにトリアリールホスフィン誘導体を提供している。

【0009】

従来技術に従ういくつかのポリマーは、P LEDにおける使用時に良好な性質を既に示す。既に達成されている進展にも関わらず、しかしながら、これらは、これらを高品質のアプリケーションとする必要条件に未だ合致していない。特に、緑色発光ポリマー、およびとりわけ青色発光ポリマーの寿命は、多くのアプリケーションについて未だに不十分である。 30

【0010】

驚くべきことに、ある種の平面ビス（トリアリールアミン）単位を含む共役ポリマーまたは部分的に共役したポリマーは、従来技術よりも優れる、非常に良好な性質を有するということが、ここに見出された。これらは、特に、寿命並びに電流／電圧曲線およびポリマーの効率に関する。従って、本発明は、これらのポリマー、および P LEDにおけるこれらの使用に関する。

【0011】

その中央単位（フェニレン）が、平面構造を有するテトラフェニル-p-ジアミノベンゼンは、本目的には適しておらず、これは、いくつかのモノマーとの組み合わせにおいて、強いカラーシフトをもたらすためである。 40

【0012】

US 6066712 は、例えばフルオレンまたはジヒドロフェナントレンのような、重縮合された環状基を介して架橋されているジビニルアリーレン単位と芳香族ジアミンから成る交互の正孔注入ポリマーを記載している。しかしながら、これらのポリマーは、高品質の O LED アプリケーションに適しているとは考えられず、何故なら、ほんの 1 mA / cm² の非常に低い電流密度（および従って、非常に低い輝度）において、ほぼ 200 h 程度の非常に乏しい寿命が、OLEDにおけるこれらにより得られるためである。

【0013】

10

20

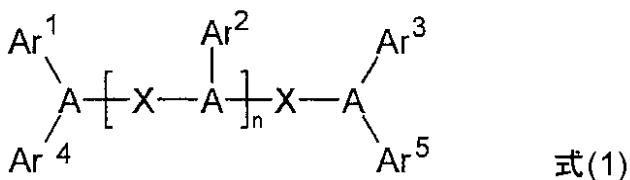
30

40

50

本発明は、共役または部分的に共役したポリマーであって、少なくとも0.1モル%、好ましくは少なくとも1モル%、特に好ましくは少なくとも5モル%、非常に特に好ましくは少なくとも7モル%の式(1)

【化5】



10

【0014】

(式中、用いられる記号および添え字は、以下の意味を有する。すなわち、

Aは、出現毎に同一であるか異なり、N、PまたはAsであり、

Xは、出現毎に同一であるか異なり、6~40個のC原子を有する二価の平面共役系(これは、少なくとも2つのアリーレン基を含み、および置換基R¹により置換されていてもよい)であり、

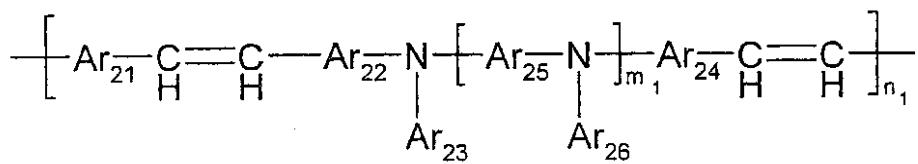
Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵は、出現毎に同一であるか異なり、2~40個のC原子を有する芳香族環系または複素環式芳香族環系(これらは、1以上のR¹基により置換されていてもよい)であり、但し、Ar¹~Ar⁵基のいずれも、この基が、ポリマー鎖への直接の結合を有さない場合には、縮合環系を示さず、

R¹は、出現毎に同一であるか異なり、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH、N(R¹)₂、Si(R²)₃、B(R²)₂、1~40個のC原子を有する直鎖の、分岐の若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基若しくはチオアルコキシ基(ここで、1以上の非隣接のC原子は、-CR²=CR²-、-CC-、-NR²-、-O-、-S-、-CO-O-、または-O-CO-O-により置き換えられてもよく、さらに、1以上のH原子は、フッ素により置き換えられてもよい)、2~40個のC原子を有するアリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、若しくはヘテロアリールオキシ基(ここで、1以上のC原子は、O、SまたはNにより置き換えられてもよい)(これらは、1以上の非芳香族基R¹基により置換されていてもよい)であり、2つ以上のR¹基は、互いに、脂肪族または芳香族の単環または多環の環系を形成していてもよく、

R²は、出現毎に同一であるか異なり、H、または1~20個のC原子を有する脂肪族または芳香族炭化水素基であり、

nは、出現毎に同一であるか異なり、0、1または2である)の単位を含み、該ポリマーへの式(1)単位の結合は、単位Ar¹~Ar⁵の1つまたは2つを介して行われる共役または部分的に共役したポリマーに関する(但し、式(2))

【化6】



40

【0015】

(式中、Ar₂₁、Ar₂₂、Ar₂₄は、それぞれ、置換基を有していてもよいアリーレン基であり、Ar₂₅は、置換基を有していてもよい、アリーレン基または二価の重縮合環基であり、Ar₂₃およびAr₂₆は、それぞれ、置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基またはアリール基であり、m₁は、0、1、2または3であり、n₁は、自然数である)のポリマーを除く)。

【0016】

50

本発明によるポリマーは、好ましくは共役している。

【0017】

式(1)の単位は、ポリマーの主鎖または側鎖中に結合されていてよく、好ましくは主鎖中に結合されている。式(1)の単位が、ポリマーの主鎖中に結合される場合には、Ar¹～Ar⁵基のうちの2つが、ポリマー鎖に結合される二価の基であり、他のものは、一価の基である。式(1)の単位が、ポリマーの側鎖中に結合される場合には、Ar¹～Ar⁵基のうちの1つが、ポリマー鎖に結合される二価の基であり、他のものは一価の基である。

【0018】

記載から明らかではあるが、式(1)の構造単位は、非対称的に置換されていてもよく、すなわち、単一の単位中に、異なる原子A、異なる基Xおよび/または異なる基Ar¹～Ar⁵、または異なる置換基R¹およびR²が存在していてもよく、またはこれらは、異なる位置で結合されていてもよいということを明示的に指摘しておく。

【0019】

本発明の目的のために、記号Xにより記載される「二価の平面共役系」とは、互いにおよび原子Aと共に役し、およびその二面角が35°未満、好ましくは30°未満、特に好ましくは25°未満である少なくとも2つのアリーレン基を含む二価の共役系を意味するものと解釈されることが意図されている。測定したまたは計算した二面角は、常に、測定方法に依存し、二面角は、本発明の目的のために、量子化学計算により決定される必要がある。この目的のために、形状を、内部座標において、半経験的方法AM1(例えば、M.J.S.デューア(Dewar)等、J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3902)を用いて、「ベルニー(Berny)」最適化により決定する(H.B.シュレーゲル(Schlegel)等、J. Comp. Chem. 1996, 17, 49)。続いて、エネルギーと軌道を、ハイブリッド関数B3PW91(J.P.ペーデュー(Perdew), Phys. Rev. B 1996, 54, 16533)、および「スプリットバレンス(split valence)」基底セット6-31G(d)(J.A.ポープル(Pople)等、J. Phys. Chem. 1971, 54, 724)を用いる密度関数理論により計算し、全ての計算は、ガウシアン(Gaussian)98プログラムパッケージ(J.A.ポープル、ガウシアン社、ピツバーグPA、2001)を用いて行う。平面共役系は、必ずしも共役した基のみを含む必要はなく、例えば、アリーレン基を架橋し、従って系の平面性をもたらす脂肪族架橋を含んでいてもよい。系は、同様に、置換されていてもよく、ここで、置換基自体は、1以上の環系を形成していてもよい。単結合回りの回転により、平面性から逸脱することのない、堅固な平面共役系が好ましい。

【0020】

平面共役系の例は、フルオレン(ジアミンにおける二面角0.1°)、トランス-インデノフルオレン(ジアミンにおける二面角0.5°)、ジヒドロフェナントレン(ジアミンにおける二面角20.2°)、およびトラン(ジアミンにおける二面角0.7°)であり、ここで、トランは、堅固な系ではない。これに対して、従来技術に従って用いられるビフェニルにおける二面角は、42°であり、従って、ビフェニルは、平面系でない。

【0021】

本明細書の目的のために、アリーレン基とは、例えば、フェニレン、ナフチレン等のような、単純なまたは縮合した二価の芳香族基または複素環式芳香族基を意味するものとし、これに対して、例えば、ビフェニル系またはフルオレン系は、単純なアリーレン基を意味するものとは解釈されず、何故なら、2つのフェニレン単位は、単結合により(フルオレンにおいては、さらなる非共役架橋により)結合されているためである。ここで、芳香族基は、少なくとも6個のC原子を含み、および複素環式芳香族基は、少なくとも2個のC原子を含む。

【0022】

本発明の目的のために、芳香族環系または複素環式芳香族環系とは、必ずしも芳香族基または複素環式芳香族基のみを含む系ではなく、複数の芳香族基または複素環式芳香族基に、例えば、sp³混成C、O、N等のような短い非芳香族単位(H以外の<10%の原

10

20

30

40

50

子、好ましくはH以外の<5%の原子)が介在していてもよい系を意味するものと解釈されることが意図されている。つまり、例えば9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン等のような系も、本発明の目的のために、芳香族環系を意味するものと解釈されることが意図されている。ここで、芳香族環系は、少なくとも6個のC原子を含み、および複素環式芳香族環系は、少なくとも2個のC原子を含む。

【0023】

本発明の目的のために、C₁～C₄₀-アルキル基(ここで、個々のH原子またはCH₂基は、上記した基により置換されていてもよい)とは、特に好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、2-メチルブチル基、n-ペンチル基、s-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘプチル基、n-オクチル基、シクロオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、ペタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、シクロペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、シクロヘプテニル基、オクテニル基、シクロオクテニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、またはオクチニル基を意味するものと解釈される。C₁～C₄₀-アルコキシ基とは、特に好ましくは、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、または2-メチルブトキシを意味するものと解釈される。2～40個のC原子を有する芳香族環系または複素環式芳香族環系(これらは、いずれの場合も、上記したR基により置換されていてもよく、およびこれらは、芳香族環系または複素環式芳香族環系上の所望の位置により結合されていてよい)は、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、テルフェニル、テルフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-若しくはトランス-インデノフルオレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール(anthroxazole)、フェナントロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルビン(fluorubin)、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プレリジン、インドリジン、およびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味すると解釈される。

【0024】

本発明の目的のために、共役ポリマーは、主鎖中に主にs p²混成(または任意に、s

p 混成) 炭素原子(これは、対応するヘテロ原子により置き換えられてもよい)を含むポリマーである。最も単純な場合、これは、主鎖中の二重結合と単結合の交互の存在を意味する。共役の中斷をもたらす自然的に(不規則でなく)生じる欠陥が、「共役ポリマー」という語の価値を減じることはないことを主に意味する。さらに、共役という語は、例えば、例えば式(1)の単位のようなアリールアミン、アリールホスフィンもしくはアリールアルシン単位、並びに/またはある種のヘテロ環基(すなわち、N、O、PまたはS原子を介して共役)、並びに/または有機金属錯体(すなわち、金属原子を介して共役)が、主鎖中に位置する場合にも、本明細書中において同様に用いられる。これに対して、例えば、単純アルキル架橋、(チオ)エーテル、エステル、アミドまたはイミド結合のような単位は、非共役部位として明確に定義される。部分的に共役したポリマーは、主鎖中の比較的長い共役部分が、非共役部分により中断されているポリマー、または主鎖において非共役であるポリマーの側鎖に比較的長い共役部分を含むポリマーを意味するものと解釈されることが意図されている。

【0025】

共役ポリマー中への式(1)の単位の取り込みを、芳香族単位 Ar¹ ~ Ar⁵ のいずれもの所望の位置により行うことができる。側鎖中への取り込みを、好ましくは、Ar¹により行い、主鎖中への取り込みを、Ar¹ および Ar³ により行う。ポリマーへの、並びに窒素原子若しくはリン原子若しくはヒ素原子 A への結合の間に、偶数の C 原子(または対応するヘテロ原子、すなわち、N、O および / または S)が介在するように、結合が行われることが好ましい。C 原子(または対応するヘテロ原子)の数は、特に好ましくは、4 の倍数である。

【0026】

式(1)の単位に加えて、本発明によるポリマーは、好ましくは、さらなる構造要素を含み、および従って、コポリマーとして言及されてもよい。特に、WO 02/077060、WO 05/014689 およびこれらに挙げられる文献における比較的広範囲なリストを参照することができる。これらの他の構造単位は、例えば、以下に記載されるクラスに由来し得る。

【0027】

群1：ポリマー骨格を示す単位

この群の単位は、6 ~ 40 個の C 原子を有する芳香族、炭素環式の構造(これらは、置換されていてもよいし、または置換されない)を含むものである。フルオレン誘導体(例えば、EP 0842208、WO 99/54385、WO 00/22027、WO 00/22026、WO 00/46321)が、ここでは適している。さらに、スピロビフルオレン誘導体(例えば、EP 0707020、EP 0894107、WO 03/020790)も実現性がある。2つの先に述べたモノマー単位の組み合わせを含むポリマー(WO 02/077060)も、既に提案されている。WO 05/014689 は、ジヒドロフェナントレン誘導体を記載している。さらに、シス - 若しくはトランス - インデノフルオレン誘導体(例えば、GB 0226010.7、WO 04/113412)も適しており、また、例えば、ジヒドロピレン、またはテトラヒドロピレン誘導体、および明示的に挙げられていないさらなる芳香族構造も適している。

【0028】

群2：形態または発光色を改変する単位

形態および生じるポリマーの発光色に影響を与えることができる構造単位も見込まれる。6 ~ 40 個の C 原子を有する置換若しくは無置換の芳香族構造、または例えば、1, 4 - フェニレン、1, 4 - ナフチレン、1, 4 - または 9, 10 - アントリレン、1, 6 - 若しくは 2, 7 - 若しくは 4, 9 - ピレニレン、3, 9 - 若しくは 3, 10 - ペリレニレン、2, 7 - 若しくは 3, 6 - フェナントレニレン、4, 4' - ビフェニリレン、4, 4'' - テルフェニリレン、4, 4' - ビ - 1, 1' - ナフチリレン、4, 4' - スチルベニレン、または 4, 4''' - ビススチリルアリーレン誘導体のようなトラン、スチルベン、ビススチリルアリーレン誘導体が好ましい。

【0029】

群3：ポリマーの正孔注入性および/または正孔輸送性を高める単位

10

20

30

40

50

これらは、一般的に、例えば置換または無置換のトリアリールアミン、ベンジジン、N,N',N' - テトラアリール - パラ - フェニレンジアミン、トリアリールホスフィン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾ - p - ジオキシン、フェノキサチイン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロール、フラン、および高いHOMO (HOMO = 最高被占軌道) を有するさらなるO-、S-、またはN-含有ヘテロ環のような、芳香族アミンまたは電子リッチなヘテロ環である。しかしながら、式(1)の単位は、既に、正孔伝導性を有するために、本発明によるポリマーは、さらなる正孔輸送単位の追加の使用を伴わなくても、適切な正孔伝導性を有することができる。

【0030】

10

群4：ポリマーの電子注入性および/または電子輸送性を高める単位

これらは、一般的に、例えば置換または無置換のピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、ベンゾチアジアゾール、またはフェナジン、さらにトリアリールボランおよび低いLUMO (LUMO = 最低空軌道) を有するさらなるO-、S-若しくはN-含有ヘテロ環のような化合物のような電子不足の芳香族またはヘテロ環である。

【0031】

群5：群3および群4からの個々の単位の組み合わせを有する単位

正孔移動度を高め、および電子移動度を高める構造が互いに直接的に結合されている単位が、本発明によるポリマー中に存在することも好ましい。これらの単位のいくつかは、発光色を緑色、黄色または赤色へとシフトする。従って、これらの使用は、例えば、本来は青色を発光するポリマーからの他の発光色の生成に適している。

20

【0032】

群6：三重項状態から発光するか、あるいは一重項状態から三重項状態への遷移を高める単位

群6からの構造単位は、室温においてさえも、高い効率で三重項状態から発光することができる、すなわち、電場蛍光 (electrofluorescence) の代わりに電場リン光 (electrophosphorescence) を示すものである。第一に、36を超える原子番号を有する重原子を含む化合物が、この目的に適している。特に適した化合物は、この条件を満たすd遷移金属またはf遷移金属を含むものである。8~10族からの元素 (Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt) を含む、とりわけイリジウムおよび/または白金を含む構造単位が、非常に特に好ましい。これらの金属錯体は、ポリマーの主鎖および/または側鎖中に結合され得る。

30

【0033】

このような構造要素の使用について、一重項状態から三重項状態への遷移を高め、従つて、電場リン光性を高めるさらなる構造要素を、支持するような様式で用いることが好ましい。例えば、WO 04/070772 および WO 04/113468 に記載されるカルバゾール単位、好ましくは架橋されたカルバゾール二量体単位、および例えば、未公開特許出願 DE 10349033.7 に記載されるケト単位が、この目的に適している。

【0034】

40

式(1)の単位に加えて、さらに、群1~6から選択される1以上の単位を含む、本発明によるポリマーが好ましい。群1~6のうちの1つからの、1つを超える構造単位が、同時に存在することも有利である。

【0035】

式(1)の単位に加えて、群1からの単位を含む、非常に特に好ましくは少なくとも50モル%のこれらの単位を含むポリマーが、特に好ましい。群1からの単位は、好ましくは、スピロビフルオレン、フルオレン、ジヒドロフェナントレン、シス - インデノフルオレンおよび/若しくはトランス - インデノフルオレン（これらは、置換されていてもよいし、または置換されない）から選択される。

【0036】

50

1～50モル%の式(1)の単位の割合が好ましい。5～30モル%の式(1)の単位の割合が好ましく、非常に特に好ましくは7～15モル%の割合である。この割合は、とりわけ、エレクトロルミネセンスポリマーに特に適していると判明した。例えば、種々のアプリケーション中の電荷輸送ポリマーのような、他のアプリケーションについては、かなりより高い割合の式(1)の単位、例えば、最大で100モル%の式(1)の単位が適するであろう。

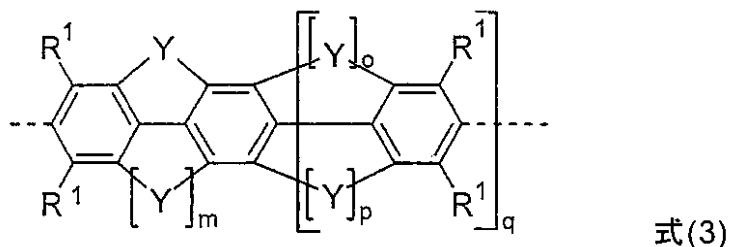
【0037】

出現毎に同一か異なるAが、NまたはPを表す、特に好ましくはNを表すところの本発明によるポリマーが好ましい。

【0038】

さらに、出現毎に同一か異なるXが、式(3)の単位を表すところの本発明によるポリマーが好ましい

【化7】



10

20

【0039】

(式中、以下が、用いられる記号および添え字に適用される。すなわち、

Yは、出現毎に同一であるか異なり、-C(R¹)₂-、-C(R¹)₂-C(R¹)₂-、-N(R¹)-、-O-、-S-、-P(R¹)-、-P(=O)(R¹)-、-O-C(R¹)₂-、または-O-C(=O)-であり、好ましくは-C(R¹)₂-または-C(R¹)₂-C(R¹)₂-であり、

mは、出現毎に同一であるか異なり、0または1、好ましくは0であり、ここで、添え字m=0の場合には、Y基は除かれ、および化学結合に該当せず、

o、pは、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり、但し、oとpは、同時に0であることはなく、ここで、添え字oまたはp=0の場合には、Y基は除かれ、および化学結合に該当せず、

qは、出現毎に同一であるか異なり、0、1または2、好ましくは0または1であり、式(3)における破線は、この式から式(1)の構造単位中のA原子への結合を示す)

【0040】

さらに、出現毎に同一か異なる記号Ar¹～Ar⁵が、R¹により置換されていてもよい、4～30個のC原子を有する芳香族環系または複素環式芳香族環系を、好ましくは、R¹により置換されていてもよい、6～25個のC原子を有する芳香族環系または複素環式芳香族環系を表すところの本発明によるポリマーが好ましい。

【0041】

添え字nは、さらに好ましくは、0または1、特に好ましくは0を表す。

【0042】

さらに、式(1)の対称的な単位が好ましい。この好ましさは、モノマーのより容易な合成の到達性のためである。つまり、式(1)の単位における全てのAが同一であり、および単位が、Ar¹～Ar⁵に関して対称的な構造を有することが好ましい。複数の単位Xが存在する場合には、これらは、好ましくは、同一であることを選択されるべきである。

30

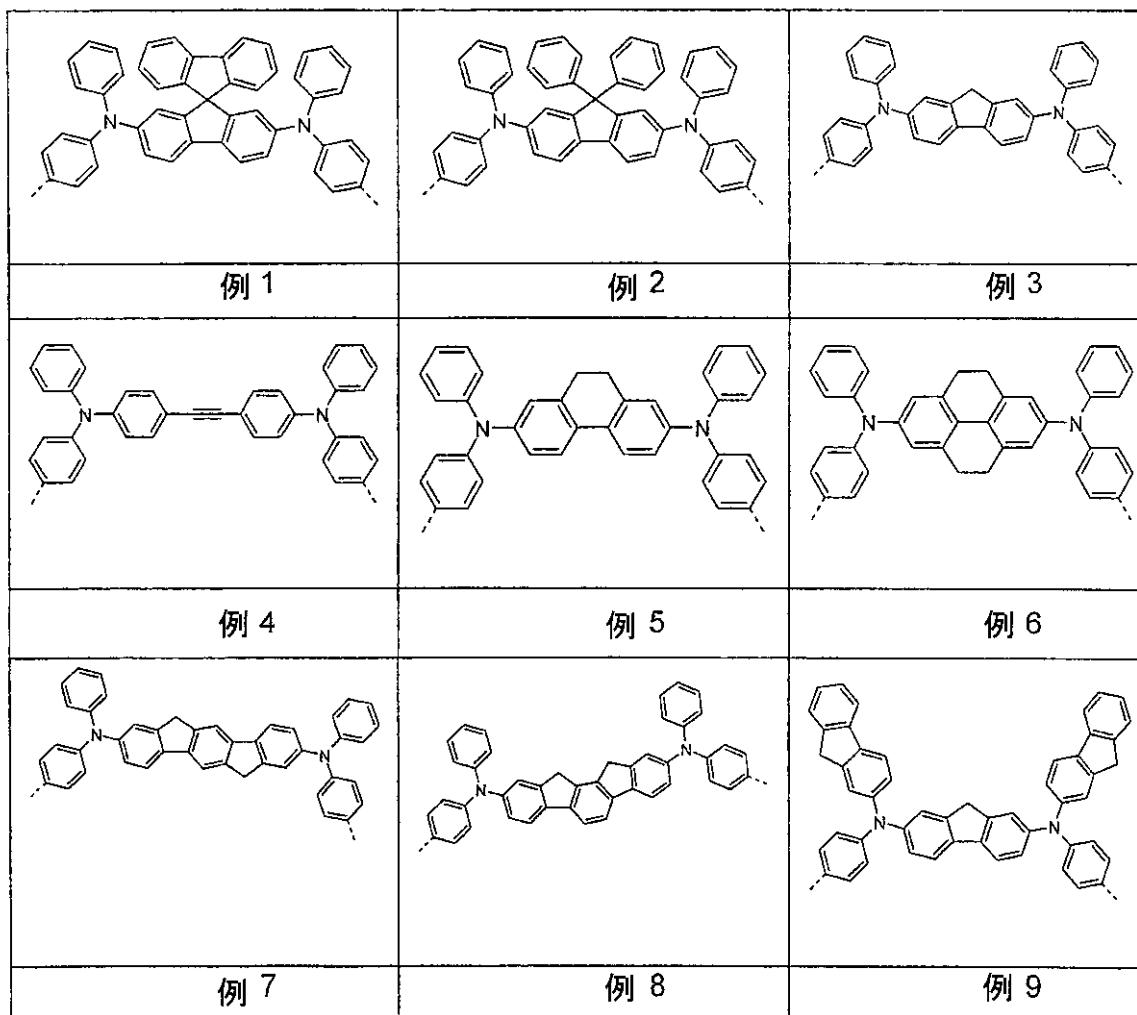
40

50

【0043】

式(1)の単位の例は、以下の例(1)～(30)に従う構造であり、ここで、破線結合は、ポリマー中の結合を意味する。より明瞭にするために、可能性のある置換基は、一般的には示さないが、合成的な理由、溶解度、効率、または系の安定性のために好ましいことは理解できる。

【化8】

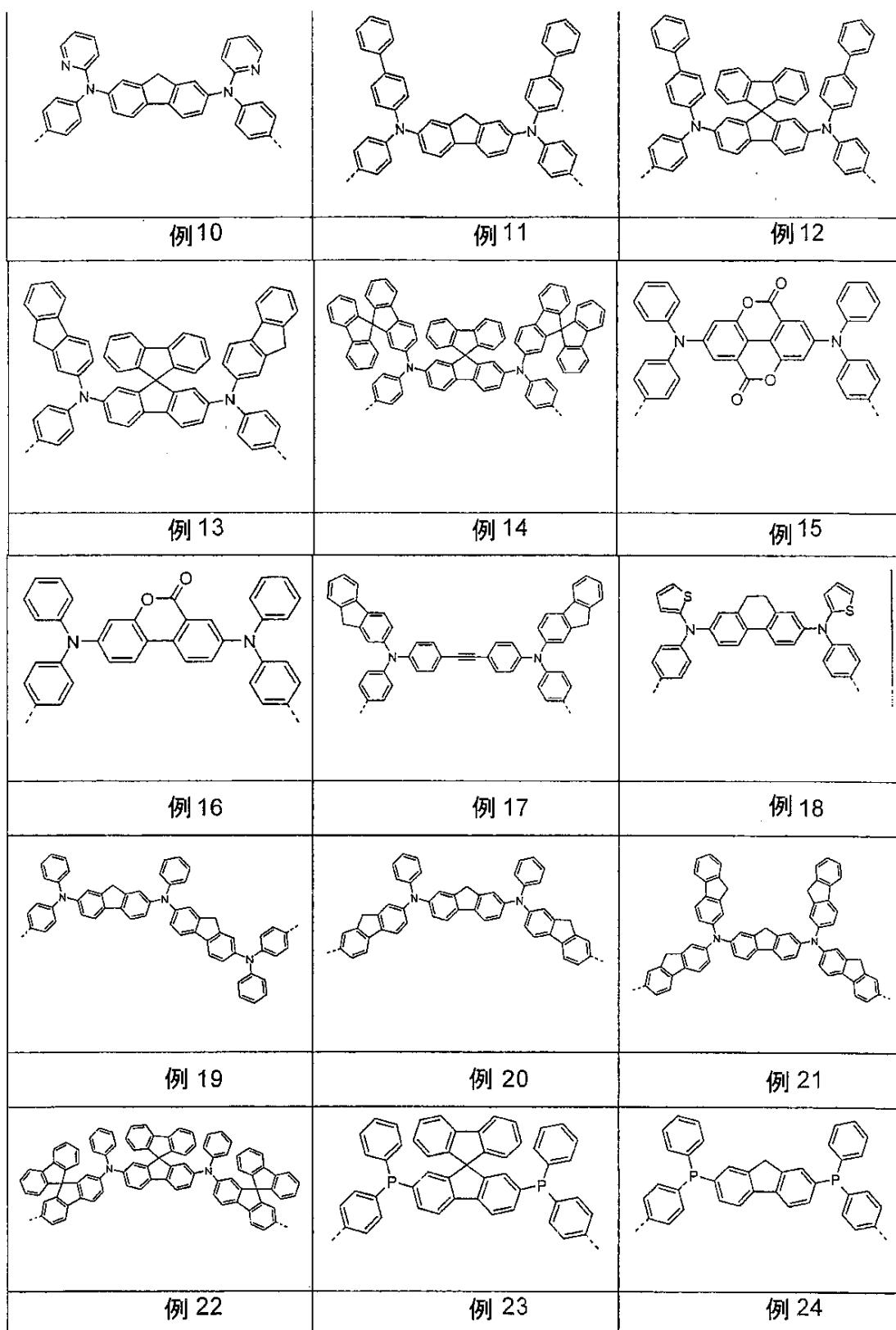


10

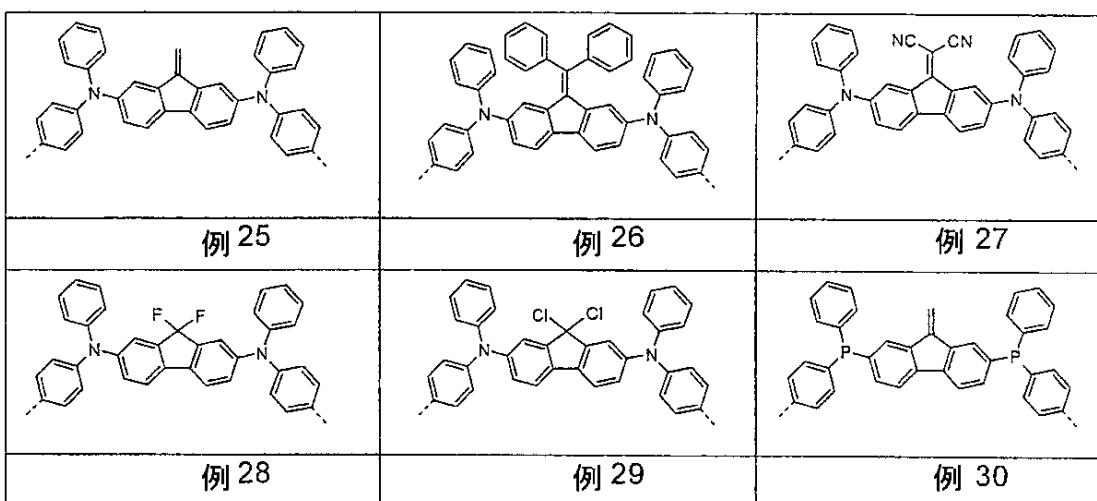
20

30

【化9】



【化10】



【0044】

本発明によるポリマーは、式(1)の単位を含むホモポリマーか、コポリマーのいずれかである。式(1)の1以上の構造に加えて、本発明によるコポリマーは、上記した群1～6からの1以上のさらなる構造を場合により有することができる。本発明によるコポリマーは、ランダム、交互、あるいはブロック様構造を有していてよく、または、複数のこれらの構造を、交互の配置で有していてもよい。ブロック様構造を有するコポリマーを得ることができる方法は、例えば、WO 05/014688 中に詳細に記載されている。これを、本発明の一部として本願に援用する。ここで、ポリマーは、直線構造を有していてはならず、代わりに、分岐した構造であるか、または樹枝状の構造であり得るということを強調する必要がある。

【0045】

本発明によるポリマーは、好ましくは10～10,000、特に好ましくは20～5000、非常に特に好ましくは50～2000の繰り返し単位を有する。

【0046】

本発明によるポリマーは、一般的に、1以上のタイプのモノマーの重合により調製され、そのうちの少なくとも1種のモノマーは、ポリマー中に式(1)の単位をもたらす。原則として、多くの対応する重合反応が存在する。しかしながら、C-C結合またはC-N結合をもたらすいくつかのタイプが、ここでは特に首尾よくいくことが照明されている。すなわち、

- (A)スズキ重合、
- (B)ヤマモト重合、
- (C)シュティレ(STILLE)重合、
- (D)ハルトビヒ-ブーフバルト(HARTWIG-BUCHWALD)重合

である。

【0047】

重合をこれらの方針により行うことができる方法、およびポリマーを反応媒体から分離し、精製する方法は、例えば、WO 03/048225 または WO 04/022626 中に詳細に記載されている。

【0048】

ポリマーの合成のために、対応するモノマーを必要とする。群1～6からの単位の合成については、WO 05/014689 およびこれらの中には挙げられる文献を参照する。

【0049】

本発明によるポリマー中に式(1)の構造単位をもたらすモノマーは、対応するトリアリールアミン誘導体(または対応するリン誘導体およびヒ素誘導体)であり、これは、適

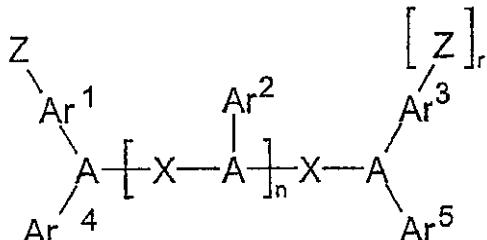
切な位置で適切に置換され、およびこのモノマーがポリマー中に取り込まれることを可能にする適切な官能基を有する。

【0050】

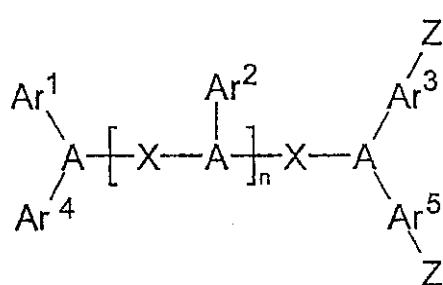
これらのモノマーは新規であり、従って、同様に、本発明の主題である。

【0051】

本発明は、さらに、式(4)および式(5)の二官能性モノマー化合物に関する
【化11】



式(4)



式(5)

【0052】

(式中、A、X、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、R¹、R²およびnは、式(1)において記載したものと同じ意味を有し、さらに、

Zは、出現毎に同一であるか異なり、C-C結合反応またはC-N結合反応の条件下で共重合する官能基であり、好ましくは、Cl、Br、I、O-トシレート、O-トリフレート、O-SO₂R¹、B(OR¹)₂、またはSn(R¹)₃であり、特に好ましくはBr、I、B(OR¹)₂、またはSn(R¹)₃であり、

rは、0または1である)。

【0053】

C-C結合反応は、好ましくは、スズキカップリング、ヤマモトカップリング、およびシュティレ(STILLE)カップリングの群から選択され、C-N結合反応は、好ましくは、ハルトビヒ-ブーフバルト(HARTWIG-BUCHWALD)カップリングである。

【0054】

式(4)および式(5)の官能性モノマー化合物について、式(1)の構造単位について上記したものと同じ好しさが、ここでも当てはまる。

【0055】

さらに、本発明によるポリマーを純物質として用いるのではなく、代わりに、いずれもの所望のタイプのさらなるポリマー、オリゴマー、樹枝状または低分子量物質と共に混合物(配合物)として用いることも好ましい。これらは、例えば、電子性質を改善し得るか、あるいはそのもの自身が発光し得る。しかしながら、電子的に不活性な配合成分も、例えば、溶液の粘度や、または形成されるフィルムの形態を制御するために、適切であり得る。従って、このタイプの配合物も、本発明の一部である。

【0056】

本発明は、さらに、1以上の溶媒中の、本発明による1種以上のポリマーまたは配合物の溶液または調合物に関する。ポリマー溶液を調製することができる方法は、例えば、WO 02/072714、WO 03/019694およびこれらの中に挙げられる文献中に記載されている。これらの溶液を、例えば、エリアコーティング法(例えば、スピンドローリング)により、または印刷法(例えば、インクジェット印刷)により薄いポリマー層を製造するために用いることができる。

【0057】

本発明によるポリマーおよび配合物を、PLEDにおいて用いることができる。PLEDを製造することができる方法は、WO 04/037887中に一般方法として詳細に記載されており、これは、個々のケースに対応するように合わせて変化させる必要がある。上記した

10

20

30

40

50

通り、本発明によるポリマーは、このように製造されるP L E Dまたはディスプレイにおけるエレクトロルミネセンス材料として非常に特に適している。

【0058】

本発明の目的のために、エレクトロルミネセンス材料とは、P L E Dにおいて活性層として用いることができる材料を意味するものと解釈される。活性層とは、電場の印加時に、光を放射することができる層（発光層）、並びに／または正電荷および／若しくは負電荷の注入および／若しくは輸送を改善する層（電荷注入層または電荷輸送層）を意味する。発光層と正孔注入層との間の「緩衝層」としての使用も可能である。

【0059】

従って、本発明は、P L E Dにおける、とりわけ発光材料としての、本発明によるポリマーまたは配合物の使用に関する。 10

【0060】

本発明は、さらに、1以上の活性層を有するP L E Dであって、ここで、これらの活性層の少なくとも1つは、本発明による1種以上のポリマーまたは配合物を含むP L E Dに関する。活性層は、例えば、発光層、および／または輸送層、および／または電荷注入層であってよい。

【0061】

本発明によるポリマーは、WO 03/020790に記載されるポリスピロビフルオレン、WO 02/077060に記載されるポリフルオレン、およびWO 05/014689に記載されるポリジヒドロフェナントレン（これらは、式（1）の単位を含まず、ここでは、直近の従来技術として挙げている）に対して、以下の驚くべき利点を有する。 20

【0062】

(1) 寿命は、比較ポリマー（これは、式（1）の単位を含まず、代わりにその中心の芳香族単位が、平面構造を有さないビス（トリアリールアミン）誘導体を含み、その他は同一の組成を有する）よりも長い。寿命における改善は、使用について非常に重要であり、何故なら、とりわけ、青色発光ポリマーおよび緑色発光ポリマーの場合には、不十分な寿命が、これまで、使用の最も大きい障害であったからである。

【0063】

(2) 他の点では同一の組成を有する本発明によるポリマーは、アプリケーションにおいて、匹敵する、あるいはより高い発光効率を有する。このことは、同じ輝度が、より低いエネルギー消費で達成されるため、非常に重要であり、このことは、とりわけ、再充電可能なまたは他のバッテリに頼る携帯アプリケーション（携帯電話、ポケベル、P D A等のディスプレイ）において非常に重要である。反対に、より高い輝度が、同じエネルギー消費について得られ、このことは、例えば、照明アプリケーションについて興味深い。 30

【0064】

(3) 平面（および好ましくは堅固な）架橋単位を有するトリアリールアミン単位を用いた場合に、電流／電圧曲線は、より急峻である。従って、本発明によるトリアリールアミン単位は、従来技術に従うトリアリールアミン単位と比べて、より良好な正孔伝導体である。

【0065】

本明細書および以下の例は、P L E Dおよび対応するディスプレイに関しての、本発明によるポリマーの使用に関する。記載のこの制限に関わらず、当業者は、さらなる発明を必要とすることなく、他の電子デバイス、例えば、いくつかの例を挙げると、有機電界効果トランジスタ（O - F E T）、有機集積回路（O - I C）、有機薄膜トランジスタ（O - T F T）、有機太陽電池（O - S C）、有機電界クエンチデバイス（organic field-quench devices）（O - F Q D）、または有機レーザダイオード（O - l a s e r）におけるさらなる使用についても、半導体（または適切なドーピングの場合には、伝導体）として、本発明によるポリマーを使用することができる。本発明は、同様に、対応するデバイスにおける、本発明によるポリマーの使用に関する。従って、本発明は同様に、本発明による少なくとも1種のポリマーを含む、有機電界効果トランジスタ（O - F E T）、有機 40

集積回路（O - I C）、有機薄膜トランジスタ（O - T F T）、有機太陽電池（O - S C）、有機電界クエンチデバイス（organic field-quench devices）（O - F Q D）、および有機レーザダイオード（O - l a s e r）に関する。

[0 0 6 6]

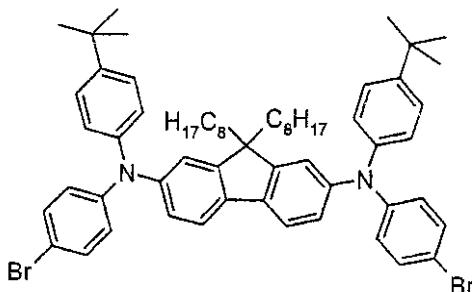
さらに、共役または部分的に共役したポリマーについて上記した記載を、共役または部分的に共役したデンドリマーまたはオリゴマーに、さらなる発明を必要とせずに適用することは、当業者には容易である。従って、本発明は、このタイプのデンドリマーおよびオリゴマーにも関する。

〔 0 0 6 7 〕

例

例 1 : N , N' - ビス (4 - プロモフェニル) - N , N' - ビス (4 - tert - プチルフェニル) - 9 , 9 - ジオクチルフルオレン - 2 , 7 - ジアミン (本発明によるモノマー - E M 1) の合成

【化 1 2】



[0 0 6 8]

a) N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジアミン

150 ml のトルエン中の 26 g (47.4 mmol) の 2,7-ジプロモ-9,9-ジオクチルフルオレン (M. レンジャー (Ranger)、M. ルクレール (Leclerc), Chem. Commun. 1997, 1597 に記載される通りに合成)、および 20.2 g (91 mmol) の 4-tert-ブチルフェニルフェニルアミン (J. Org. Chem. 2003, 68, 452 に記載される通りに合成) の脱気溶液を、N₂ で 1 時間飽和させた。その後、まず、174 mg (0.86 mmol) の P(t-Bu)₃、続いて 96 mg (0.42 mmol) の Pd(OAc)₂ を、この溶液に加え、固体状態の 5.4 g (56 mmol) の NaO^tBu を続いて加えた。この反応混合物を、5 時間還流した。室温にまで冷却した後、0.8 g の NaCN と 40 ml の水を注意深く加えた。有機相を、4 × 50 ml の H₂O を用いて洗浄し、MgSO₄ にて乾燥させ、および溶媒を、減圧下で除去した。シリカゲル上のクロマトグラフィー精製は、黄色オイルを与えた。収量は、HPLC によると 99.3% の純度で、33 g (理論の 85%) であった。

[0 0 6 9]

¹ H - N M R (C D C 1 ₃ , 5 0 0 M H z) : 0 . 6 5 (m , 4 H) , 0 . 8 3 (t , J = 7 . 0 3 H z , 6 H) , 0 . 9 9 - 1 . 2 8 (m , 2 0 H) , 1 . 3 1 (s , 1 8 H) , 1 , 7 1 - 1 . 7 9 (m , 4 H) , 6 . 9 0 - 7 . 1 1 (m , 1 2 H) , 7 . 2 1 - 7 . 3 1 (m , 1 0 H) , 7 . 4 0 - 7 . 5 1 (m , 2 H) .

[0 0 7 0]

b) N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジアミン(EM1)

36.6 g (43.7 mmol) の N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジアミンを、500 ml の THF 中に導入した。続いて、300 ml の THF 中に溶解させた 15.15 g (

84.4 mmol) の NBS の溶液を、光を排除しながら 0°にて滴下して加え、この混合物を室温にまで昇温させ、さらに4時間攪拌した。500mlの水を、続いて、この混合物に加え、これを、CH₂Cl₂を用いて抽出した。有機相をMgSO₄にて乾燥させ、溶媒を、減圧下で除去した。生成物を熱ヘキサンを用いて攪拌することにより洗浄し、吸引しながらろ過すると、35g(理論の68%)の白色固体を与え、これは、酢酸エチルからの再結晶を繰り返した後に、99.9%のHPLC純度を有した。

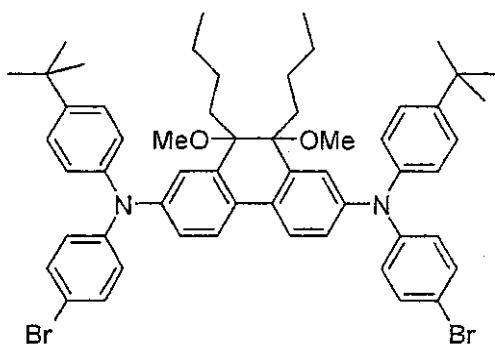
【0071】

¹H-NMR(CDCl₃, 500MHz): 0.66(m, 4H), 0.85(t, J=7.03Hz, 6H), 0.99-1.28(m, 20H), 1.33(s, 18H), 1.73-1.79(m, 4H), 6.85-7.10(m, 12H), 7.21-7.35(m, 8H), 7.40-7.51(m, 2H). 10

【0072】

例2: N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,10-ジブチル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジアミン(本発明によるモノマーEM2)の合成

【化13】



20

【0073】

a) N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,10-ジブチル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジアミン
24.2g(47.4mmol)の2,7-ジブロモ-9,10-ジブチル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン(WO 05/014689に記載される通りに合成)を出発材料として用いて、例1a)と同様に合成を行った。シリカゲル上のクロマトグラフィー精製は、黄色オイルを与えた。収量は、HPLCによれば99.0%の純度で、30g(理論の81%)であった。

【0074】

¹H-NMR(CDCl₃, 500MHz): 0.53(m, 2H), 0.81(t, J=7.03Hz, 6H), 0.94-1.19(m, 6H), 1.25(s, 18H), 1.62(m, 2H), 2.05(t, J=7.03Hz, 2H), 3.31(s, 6H), 6.61-7.5(m, 24H). 40

【0075】

b) N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,10-ジブチル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジアミン(EM2)

34.9g(43.7mmol)のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9,10-ジブチル-9,10-ジメトキシ-9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジアミンを出発材料として用いて、例1b)と同様に合成を行った。酢酸エチルからの再結晶を繰り返した後に99.9%のHPLC純度を有する24g(理論の70%)の白色固体を得た。

50

【0076】

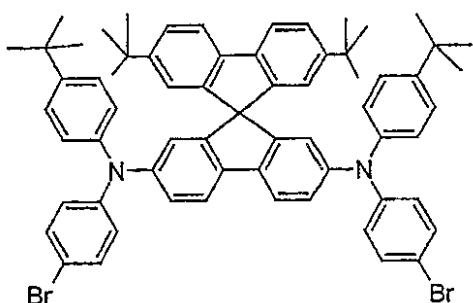
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) : 0.53 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.94 - 1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t, J = 7.03 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.85 - 7.05 (m, 10H), 7.11 - 7.20 (m, 2H), 7.25 - 7.33 (m, 8H), 7.42 - 7.48 (m, 2H)。

【0077】

例3：N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-2',7'-ビス(tert-ブチル)-9,9'-スピロビフルオレン-2,7-ジアミン(本発明によるモノマーEM3)の合成

10

【化14】



20

【0078】

a) N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-2',7'-ビス(tert-ブチル)-9,9'-スピロビフルオレン-2,7-ジアミン31.0g(54mmol)の2,7-ジブロモ-2',7'-ビス(tert-ブチル)-9,9'-スピロビフルオレンを出発材料として用いて、例1a)と同様に合成を行った。シリカゲル上のクロマトグラフィー精製は、黄色オイルを与えた。収量は、HPLCによれば99.2%の純度で、50g(理論の99%)であった。

【0079】

30

¹H-NMR(アセトン-d₆, 500 MHz) : 1.28 (s, 36H), 6.39 (s, 2H), 6.81 - 6.89 (m, 12H), 6.98 (dd, J = 2 Hz, J = 8.3 Hz, 2H), 7.05 - 7.20 (m, 12H), 7.34 (dd, J = 1.7 Hz, J = 8.0 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 8.3 Hz, 2H)。

【0080】

b) N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-2',7'-ビス(tert-ブチル)-9,9'-スピロビフルオレン-2,7-ジアミン(EM3)

40

52g(60.8mmol)のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-2',7'-ビス(tert-ブチル)-9,9'-スピロビフルオレン-2,7-ジアミンを出発材料として用いて、例1b)と同様に合成を行った。酢酸エチルからの再結晶を繰り返した後に99.8%のHPLC純度を有する68g(理論の97.5%)の白色固体を得た。

【0081】

¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) : 1.25 (s, 36H), 6.49 (s, 2H), 6.65 - 7.15 (m, 20H), 7.32 (dd, J = 1.6 Hz, J = 8.0 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.66 (s, J = 8.0 Hz, 2H)。

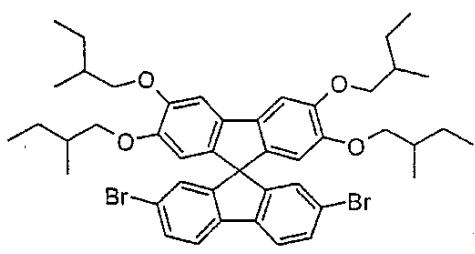
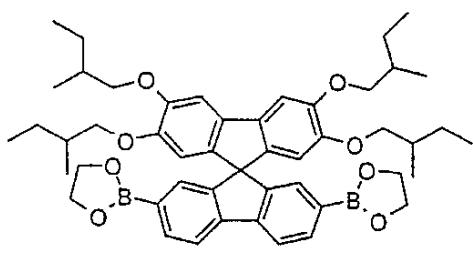
【0082】

50

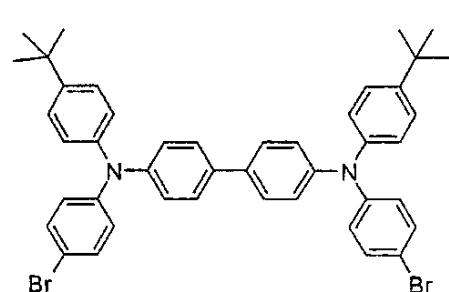
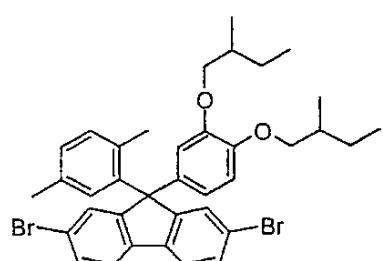
例 4：他のコモノマーの合成

本発明によるポリマー、および比較ポリマーのための他のモノマー（M）の構造を以下に示す。モノマーM1～M6の合成は、WO 03/020790、WO 05/014689、およびこれらの中に挙げられる文献中に記載されている。

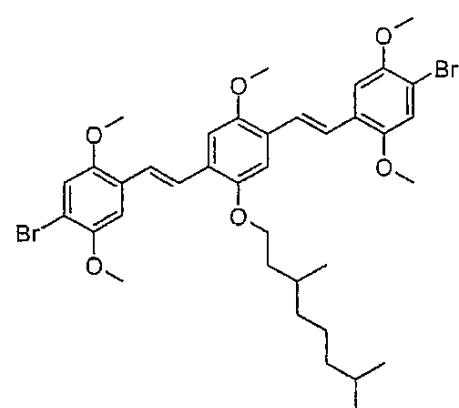
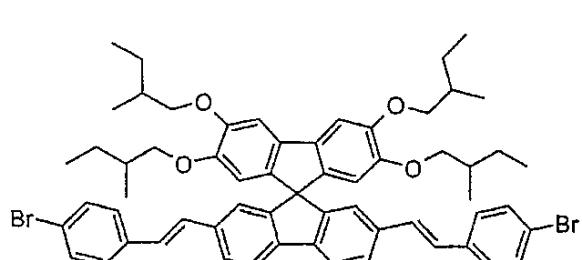
【化15】



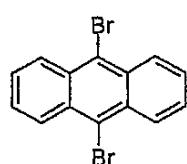
10



20



30



40

【0083】

例5：ポリマーの合成

ポリマーを、WO 03/048225 に記載されるスズキカップリングにより合成した。合成し

50

たポリマーP1～P5の組成を、表1に示す。加えて、本発明によるモノマーEM1およびEM2の代わりに、モノマーM4を含む比較ポリマーC1～C5を合成した。比較ポリマーの組成を、同様に、表1に示す。

【0084】

例6：PLEDの製造

ポリマーを、PLEDにおける使用について詳細に調べた。PLEDは、いずれの場合も2層系であり、すなわち、基板//ITO//PEDOT//ポリマー//陰極であった。PEDOTは、ポリチオフェン誘導体(H.C.シュタルク(Stark),ゴスラル(Goslar)からのBaytron P)である。全てのケースに用いられた陰極は、Ba/Ag(アルドリッヂ)であった。PLEDを製造することができる方法は、WO 04/037887 10およびその中に挙げられる文献中に詳細に記載されている。

【0085】

例7～11：デバイス例

PLEDにおいてポリマーP1～P5を用いて得られる結果を、表1に示す。比較ポリマーC1～C5を用いて得られるエレクトロルミネセンス結果も示す。本発明によるポリマーおよび比較ポリマーの発光色は、常に同一でないために、400cd/m²の初期輝度および0.2のy-色座標に関する修正値を、より良い比較を得るために、青色発光ポリマーの寿命について示した。

【0086】

全く明らかであるが、本発明による式(1)の平面トリアリールアミン単位を含む本発明によるポリマーは、従来技術に従うトリアリールアミン単位を含むポリマーと比較して、とりわけ寿命において、有意により優れたエレクトロルミネセンスを有した。従って、6倍を超えるまでの改善(ポリマーP2またはC2)が、寿命において観察された。この効果は、全てのポリマーについてそれほど顕著ではないが、寿命における有意な延長は、本発明による全てのポリマーについて観察される。

【表1】

例	ポリマー	アミン	他のモノマー	最大効率 /cd/A	U @ 100 cd/m ² N	CIE x/y ^a	修正寿命 ^b /h
7 (比較)	P1	10% EM1	50% M1, 40% M2	3.95	4.9	0.16 / 0.23	53
	C1	10% M4	50% M1, 40% M2	2.86	4.4	0.16 / 0.18	24
8 (比較)	P2	10% EM1	50% M1, 40% M3	3.78	4.1	0.17 / 0.24	105
	C2	10% M4	50% M1, 40% M3	2.97	5.7	0.15 / 0.15	17
9 (比較)	P3	10% EM1	50% M1, 30% M2, 10% M7	3.70	4.8	0.17 / 0.24	55
	C3	10% M4	50% M1, 30% M2, 10% M7	2.97	4.5	0.16 / 0.21	12
10 (比較)	P4	10% EM1	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.36	4.3	0.21 / 0.36	102
	C4	10% M4	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.38	3.8	0.19 / 0.31	80
11 (比較)	P5	10% EM1	50% M1, 20% M3, 20% M6	9.24	3.4	0.32 / 0.57	883
	C5	10% M4	50% M1, 20% M3, 20% M6	8.29	3.1	0.33 / 0.58	384

【0087】

表1：本発明によるポリマーおよび比較ポリマーを用いるデバイス結果

^a CIE 座標 : Commission Internationale de l'Eclairage 1931 の色座標

^b 寿命 : 輝度が、初期輝度の 50 % にまで低下するまでの時間。修正寿命は、 6.6 W/m^2 のエネルギー密度、すなわち、 400 cd/m^2 の輝度および 0.2 の y CIE 色座標に関する。修正寿命を、実際に測定された寿命から、初期輝度から、および色座標から計算することができる。

【0088】

例 12：電流 / 電圧曲線の比較

ポリマー P2 および比較ポリマー C2 についての電流密度 / 電圧曲線を、図 1 に示す。明らかのように、本発明によるトリアリールアミン単位を含むポリマー P2 についての曲線は、従来技術に従うトリアリールアミン単位を含む比較ポリマー C2 についてよりも、かなりより急峻である。従って、本発明によるトリアリールアミン単位は、より優れた正孔伝導体であることが明らかである。10

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図 1】本発明によるポリマー P2 と比較ポリマー C2 についての電流密度 / 電圧曲線。

【図 1】

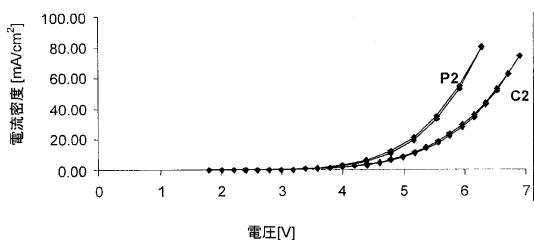


図1: 本発明によるポリマーP2、および比較ポリマーC2についての電流密度／電圧曲線

フロントページの続き

(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 パルハム、アミル
　　ドイツ連邦共和国、65929 フランクフルト、フランツ・ヘンレ・シュトラーセ 4
(72)発明者 ホイン、スザンヌ
　　ドイツ連邦共和国、65812 バド・ソден、アム・カールスバウム 23
(72)発明者 ファルコウ、オウレリー
　　ドイツ連邦共和国、60489 フランクフルト、レーデルハイマー・パルクベーク 18
(72)発明者 ピュシン、アルネ
　　ドイツ連邦共和国、65929 フランクフルト、リーデルバッヒャーシュトラーセ 5
(72)発明者 パン、ジュンヨウ
　　ドイツ連邦共和国、60598 フランクフルト、ミットルラー・ハーゼンブファド 59
(72)発明者 ベッカー、ハインリッヒ
　　ドイツ連邦共和国、65817 エップシュタイン - ニーデルヨスバハ、エップシュタイナー・シ
ュトラーセ 5

審査官 井津 健太郎

(56)参考文献 国際公開第03/000773(WO, A1)
特開昭62-208054(JP, A)
特表2007-512249(JP, A)
特開2004-067970(JP, A)
特開2000-016973(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00 - 61/12
Caplus(STN)
REGISTRY(STN)