



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201026816 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：098139258

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*C09K11/06 (2006.01)*

*C07C211/56 (2006.01)*

*C08L65/00 (2006.01)*

*H05B33/14 (2006.01)*

*H01L51/54 (2006.01)*

(30)優先權：2008/11/20

日本

2008-296434

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

薩美甚股份有限公司 (日本) SUMATION CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大內一榮 OHUCHI, KAZUEI (JP)；中谷智也 NAKATANI, TOMOYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 104 頁

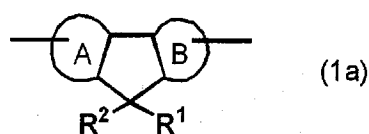
(54)名稱

胺系高分子化合物及使用該化合物的發光元件

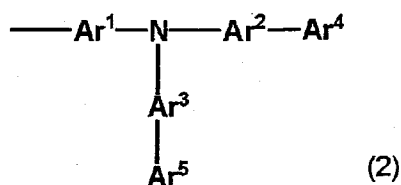
AMINE HIGH MOLECULAR COMPOUND AND LIGHT-EMITTING ELEMENT USING SAME

(57)摘要

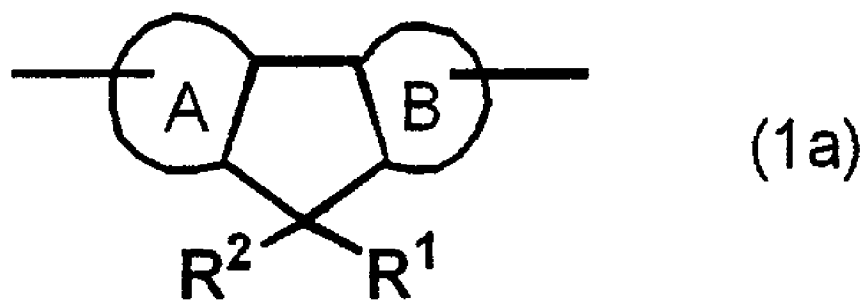
本發明是有關含有下述式(1a)所示結構單元之高分子化合物。



[式中，A 環及 B 環表示芳香族烴環。R<sup>1</sup> 表示下述式(2)所示之基。R<sup>2</sup> 表示芳基或 1 價之芳香族雜環基。]



[式中，Ar<sup>1</sup> 表示伸芳基，或 2 個以上之伸芳基直接鍵結之 2 價基。Ar<sup>4</sup> 及 Ar<sup>5</sup> 表示芳基或 1 價之芳香族雜環基。Ar<sup>2</sup> 及 Ar<sup>3</sup> 表示伸芳基、或 2 價之芳香族雜環基。R<sup>6</sup> 表示氫原子、烷基、芳基、或 1 價之芳香族雜環基。]





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201026816 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：098139258

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*C09K11/06 (2006.01)*

*C07C211/56 (2006.01)*

*C08L65/00 (2006.01)*

*H05B33/14 (2006.01)*

*H01L51/54 (2006.01)*

(30)優先權：2008/11/20

日本

2008-296434

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

薩美甚股份有限公司 (日本) SUMATION CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大內一榮 OHUCHI, KAZUEI (JP)；中谷智也 NAKATANI, TOMOYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 104 頁

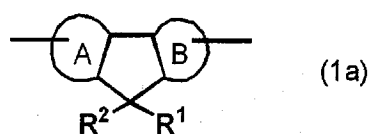
(54)名稱

胺系高分子化合物及使用該化合物的發光元件

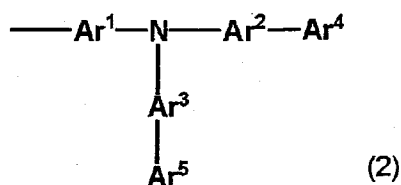
AMINE HIGH MOLECULAR COMPOUND AND LIGHT-EMITTING ELEMENT USING SAME

(57)摘要

本發明是有關含有下述式(1a)所示結構單元之高分子化合物。



[式中，A 環及 B 環表示芳香族烴環。R<sup>1</sup> 表示下述式(2)所示之基。R<sup>2</sup> 表示芳基或 1 價之芳香族雜環基。]



[式中，Ar<sup>1</sup> 表示伸芳基，或 2 個以上之伸芳基直接鍵結之 2 價基。Ar<sup>4</sup> 及 Ar<sup>5</sup> 表示芳基或 1 價之芳香族雜環基。Ar<sup>2</sup> 及 Ar<sup>3</sup> 表示伸芳基、或 2 價之芳香族雜環基。R<sup>6</sup> 表示氫原子、烷基、芳基、或 1 價之芳香族雜環基。]

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關胺系高分子化合物及使用該化合物的發光元件。

### 【先前技術】

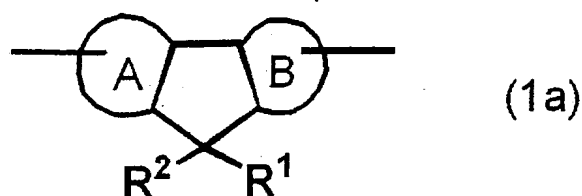
已知在芴(fluorene)結構之第 9 位置導入 2 個烷基之 9,9-二烷基芴等具有芴結構之高分子化合物係可用在發光元件(高分子 LED 等)等之製造中(Advanced Materials 2000, 12(33), 1737 至 1750)。作為發光效率優異之高分子化合物者，已知有在芴結構之第 9 位置導入 2 個三苯基胺骨架之高分子化合物(日本特表 2004-500463 號公報)、在芴結構之第 9 位置導入 2 個不同芳基之高分子化合物(日本特表 2004-527553 號公報)。

### 【發明內容】

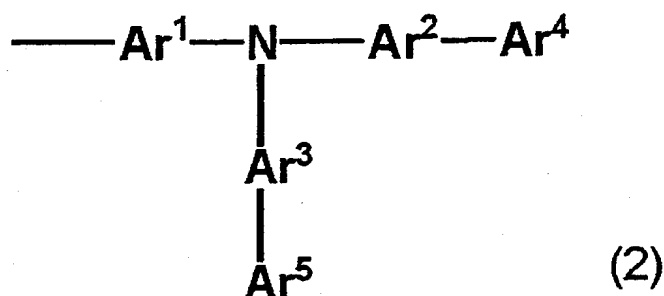
然而，含此等高分子化合物之發光元件，在顯示器等使用時的實用領域之  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度中，外部量子收率(考慮到色度方面就成為發光效率的指標)不一定充分。

本發明之目的係提供一種高分子化合物，其在製作  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度中之外部量子收率優異之發光元件中為有用之高分子化合物。

本發明之第一係提供含有下述式(1a)所示結構單元之高分子化合物。



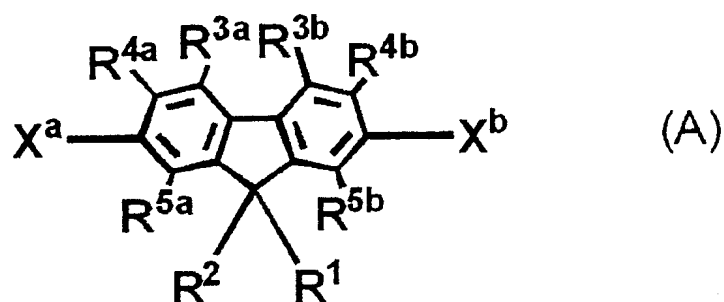
[式中，A 環及 B 環是各自獨立，表示可有取代基之芳香族烴環。 $R^1$  表示下述式(2)所示之基。 $R^2$  表示芳基或 1 價之芳香族雜環基，此等基中之氫原子，可經烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價之芳香族雜環基、氟原子或氰基所取代。]



[式中， $Ar^1$  表示伸芳基，或者相同或不同之 2 個以上之伸芳基直接鍵結的 2 價基。 $Ar^4$  及  $Ar^5$  是各自獨立，表示芳基或 1 價之芳香族雜環基。 $Ar^2$  及  $Ar^3$  是各自獨立，表示伸芳基、或 2 價之芳香族雜環基。 $Ar^2$  及  $Ar^3$  是伸苯基時，從鍵結在該等伸苯基之氮原子算起位在鄰位， $Ar^2$  所示伸苯基上之 1 個碳原子，與  $Ar^3$  所示伸苯基上之 1 個碳原子，互相直接鍵結，或與  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-N(R^6)-$ 、 $-C(=O)-N(R^6)-$ 、或  $-C(R^6)(R^6)-$  鍵結而形成 5 至 7 員環。 $R^6$  表示氫原子、烷基、芳基、或 1 價之芳香族雜環基。 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ 、 $Ar^5$  及  $Ar^6$  所示基中之氫原子各個可經烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價之芳香族雜環基、氟原子或氰基所

取代。 $R^6$  為複數個存在時，此等可為相同或相異。]

本發明之第二係提供含有下述式(A)所示之化合物。



[式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 、及  $R^{5b}$  是與前述相同意義。

$X^a$  及  $X^b$  是各自獨立，表示溴原子、碘原子、氯原子、  
 $-O-S(=O)_2R^{20}$ 、 $-B(OR^{21})_2$ 、 $-BF_4Q^1$ 、 $-Sn(R^{22})_3$ 、 $-MgY^1$  或  $-ZnY^1$ 。  
 $R^{20}$  表示烷基，或可經烷基、烷氧基、硝基、氟原子或氰基  
 取代之芳基。 $R^{21}$  及  $R^{22}$  是各自獨立，表示氫原子或是烷基。  
 2 個  $R^{21}$  可為相同或相異，亦可以共同形成環。3 個  $R^{22}$  可為  
 相同或相異，亦可以共同形成環。 $Q^1$  表示鋰、鈉、鉀、銣、  
 或銫之 1 價陽離子。 $Y^1$  表示溴原子、碘原子、或是氯原子。]

本發明之第三係提供含有前述高分子化合物之組成物的薄膜。

本發明之第四係提供含有前述高分子化合物與溶劑之溶液。

本發明之第五係提供一種發光元件，其具有由陽極及陰極所構成的電極，與在該電極間設置之含有前述高分子化合物的有機層。

本發明之第六係提供具備前述發光元件之面狀光源的顯示裝置。

## 【實施方式】

實施發明之最佳形態：

以下，詳細說明本發明。

本說明書中，「結構單元」是指在高分子化合物中存在有 1 個以上之單元的意思，但該結構單元係以「重覆單元」(即，在分子化合物中存在有 2 個以上之單元)含在分子化合物中為宜。「n 價之芳香族雜環基」(n 是 1 或 2)是指由有芳香族性雜環式化合物中除去 n 個氫原子的原子團之意，也包含縮合環之基。「雜環式化合物」是指在具有環式結構之有機化合物中，構成環之原子不僅有碳原子，尚且含有氧原子、硫原子、氮原子、磷原子、硼原子、矽原子等雜原子的化合物。「芳香族雜環式化合物」是指噁二唑(oxadiazole)、噻二唑、噻唑、噁唑、噻吩、吡咯、磷雜茂(Phosphole)、呋喃、吡啶(pyridine)、吡嗪(pyrazine)、嘧啶(pyrimidine)、三吡啶、噻吩(pyridazine)、喹啉、異喹啉、卡唑(carbazole)、二苯并矽雜環戊二烯(dibenzosilole)、二苯并磷雜茂等含雜原子之雜環式化合物，該雜環本身顯示有芳香族性者；含有吩噁嗪(phenoxazine)、吩噻嗪(phenothiazine)、二苯并硼茂、二苯并矽茂、苯并吡喃等雜原子之雜環本身即使沒有顯示芳香族性，也在該雜環中芳香環為縮環之化合物的意思。

< 高分子化合物 >

—式(1a)所示結構單元—

本發明之高分子化合物是含有式(1a)所示之結構單元。

式(1a)中，A環及B環所示芳香族烴環中，通常，構成芳香環之碳原子數是6至14。作為芳香族烴環者，可列舉如：苯環、萘環、蒽環、蔥環、菲環等。芳香族烴環也可以是有取代基。在A環及B環上是存在有各個之鍵結鍵。

式(1a)中， $R^2$ 所示芳基係自芳香族烴除去1個氫原子之原子團，包含有縮合環之基。芳基的碳數通常是6至60，而以6至48為佳、以6至20較佳、以6至14更佳。在該碳數中是不含取代基之碳數。作為芳基者，可列舉如：苯基、1-萘基、2-萘基、1-蔥基、2-蔥基、9-蔥基、1-并四苯基(1-tetracenyl)、2-并四苯基、5-并四苯基、1-芘基(1-pyrenyl)、2-芘基、4-芘基、2-芘基(2-perylenyl)、3-芘基、2-蒾基(2-fluorenyl)、3-蒾基、4-蒾基、1-聯苯基、2-聯苯基、2-菲基、9-菲基、6-苯并菲基(chrysenyl)、1-六苯并苯基(1-Coroneryl)等。芳基中之氫原子亦可被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價之芳香族雜環基、氟原子、氯基所取代。

式(1a)中， $R^2$ 所示1價之芳香族雜環基之碳數通常是3至60，以3至20為佳。該碳數是不含取代基之碳數。作為1價芳香族雜環基者，可以列舉如：2-噁二唑基、2-噻二唑基、2-噻唑基、2-噁唑基、2-噻吩基、2-吡咯基、2-呋喃基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-吡嗪基、2-

嘧啶基、2-三吡基、3-噻吡基、噻啉基、異噻啉基、2-呋啉基、3-呋啉基、2-吩噻吡基、3-吩噻吡基、2-吩噻吡基、3-吩噻吡基等。1 價之芳香族雜環基中之氫原子亦可被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價之芳香族雜環基、氟原子、氟基所取代。

#### • 取代基之說明

烷基可以是直鏈、分枝或環狀之任何者，碳數通常是 1 至 20。作為烷基者，可以列舉如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、異戊基、己基、環己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、3, 7-二甲基辛基、十二烷基、三氟甲基、五氟乙基、全氟丁基、全氟己基、全氟辛基等。

烷氧基可以是直鏈、分枝或環狀之任何者，碳數通常是 1 至 20。作為烷氧基者，可以列舉如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、環己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、3, 7-二甲基辛氧基、十二烷氧基、三氟甲氧基、五氟乙氧基、全氟丁氧基、全氟己氧基、全氟辛氧基、甲氧基甲基氧基、2-甲氧基乙基氧基、2-乙氧基乙基氧基等。

烷硫基可以是直鏈、分枝或環狀之任何者，碳數通常是 1 至 20。作為烷硫基者，可以列舉如：丁硫基、己硫基、辛硫基、2-乙基己硫基、3, 7-二甲基辛硫基、十二烷硫基

等。

取代羰基之碳數通常是 2 至 60。作為取代羰基者，可以列舉如：以烷基、芳基、芳烷基或 1 價之芳香族雜環基取代之羰基等，以乙醯基、丁醯基、苯醯基為佳。

取代羧基之碳數通常是 2 至 60。作為取代羧基者，可以列舉如：以烷基、芳基、芳烷基或 1 價之芳香族雜環基取代之羧基等，以甲氧羰基、乙氧羰基、丁氧羰基、苯氧羰基、苄氧羰基為佳。

芳基係與在  $R^2$  所示芳基之項的說明例示者相同。

芳氧基之碳數通常是 6 至 60。作為芳氧基者，可以列舉如：苯氧基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基苯氧基（「 $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基」是表示烷氧基部分之碳數是 1 至 12，以下同樣）、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基苯氧基（「 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基」是表示烷基部分之碳數是 1 至 12，以下同樣）、1-萘氧基、2-萘氧基、五氟苯氧基等。

芳硫基之碳數通常是 6 至 60。作為芳硫基者，可以列舉如：苯硫基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基苯硫基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基苯硫基、1-萘硫基、2-萘硫基、五氟苯硫基等。

芳烷基之碳數通常是 7 至 60。作為芳烷基者，可以列舉如：苯基- $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基苯基- $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基苯基- $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、1-萘基- $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、2-萘基- $C_1$  至  $C_{12}$  烷基等。

作為取代基之 1 價芳香族雜環基，係與在作為  $R^2$  所示基之 1 價芳香族雜環基項中說明例示者相同。

式(1a)中，作為  $R^2$  所示之基者，係以芳基為佳，從本

發明高分子化合物之對有機溶劑的溶解性與耐熱性的平衡等觀點而言，以烷基、烷氧基或芳基取代之芳基、非取代之芳基較佳，以烷基或芳基取代之芳基、非取代之芳基更佳，以烷基取代之芳基為特佳。

作為  $R^2$  所示之基的適合例者，可以列舉如：苯基、4-甲苯基、4-丁苯基、4-第三丁苯基、4-己苯基、4-辛苯基、4-(2-乙基己基)苯基、4-(3,7-二甲基辛基)苯基、3-甲苯基、3-丁苯基、3-第三丁苯基、3-己苯基、3-辛苯基、3-(2-乙基己基)苯基、3-(3,7-二甲基辛基)苯基、3,5-二甲基苯基、3,5-二-(第三丁基)苯基、3,4-二己基苯基、3,4-二辛基苯基、1-萘基、2-萘基、2-蒎基、9,9-二己基-2-蒎基、9,9-二辛基-2-蒎基、4-(4'-第三丁基聯苯基)。

其次，說明式(1a)中， $R^1$  所示之式(2)所示之基。

式(2)中， $Ar^1$ 、 $Ar^2$  及  $Ar^3$  所示之伸芳基，係指由芳香族烴除去 2 個氫原子之原子團的意思，包含有縮合環之基。伸芳基之碳數通常是 6 至 60。該碳數是不含取代基之碳數。作為伸芳基者，可以列舉如：1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、1,2-伸苯基等伸苯基；萘-1,4-二基、萘-1,5-二基、萘-2,6-二基等萘二基；蒽-1,4-二基、蒽-1,5-二基、蒽-2,6-二基、蒽-9,10-二基等蒽二基；菲-2,7-二基等菲二基；并四苯-1,7-二基、并四苯-2,8-二基等并四苯二基；蒎-2,7-二基、7H-苯并[c]蒎-5,9-二基、6,12-二氫-茚并[1,2-b]蒎-2,8-二基等蒎二基。伸芳基中之氫原子亦可以被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、

芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、氟原子、氬基等取代。

式(2)中， $Ar^2$  及  $Ar^3$  所示之 2 價芳香族雜環基之碳數通常是 2 至 60。該碳數是不含取代基之碳數。作為 2 價芳香族雜環基者，可以列舉如：1, 3, 4-噁二唑-2, 5-二基、1, 3, 4-噻二唑-2, 5-二基、1, 3-噻唑-2, 5-二基、1, 3-噁唑-2, 5-二基、噻吩-2, 5-二基、吡咯-2, 5-二基、呋喃-2, 5-二基、吡啶-2, 5-二基、吡啶-2, 4-二基、吡啶-2, 6-二基、吡啶-3, 5-二基、嘧啶-2, 4-二基、嘧啶-2, 6-二基、三吡啶-2, 4-二基、噻吡啶-3, 6-二基、呋唑-2, 7-二基、呋唑-3, 6-二基、吩噁吡啶-2, 7-二基、吩噁吡啶-3, 6-二基、吩噻吡啶-2, 7-二基、吩噻吡啶-3, 6-二基等。2 價芳香族雜環基中之氫原子，亦可以被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、氟原子、氬基等取代。

式(2)中，作為  $Ar^1$  所示之相同或相異之 2 個以上的伸芳基為直接鍵結的 2 價基者，可以列舉如：聯苯-4, 4'-二基、聯苯-3, 4'-二基、聯苯-3, 3'-二基等聯苯二基；[1, 1' ; 4', 1''] 聯三苯基-4, 4''-二基等聯三苯基二基。 $Ar^1$  所示之相同或相異之 2 個以上的伸芳基為直接鍵結的 2 價基中之氫原子，亦可以被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、氟原子、氬基等取代。

式(2)中，作為  $Ar^1$  者，以：1, 4-伸苯基、1, 3-伸苯基、

萘-1,4-二基、萘-1,5-二基、萘-2,6-二基、蒽-2,6-二基、蒽-9,10-二基、菲-2,7-二基、9,9-二烷基芡-2,7-二基、9,9-二芳基芡-2,7-二基、7,7-二烷基-苯并[c]芡-5,9-二基、7,7-二芳基-苯并[c]芡-5,9-二基、6,6,12,12-四烷基-茛并[1,2-b]芡-2,8-二基、6,6,12,12-四芳基-茛并[1,2-b]芡-2,8-二基、聯苯基-4,4'-二基、聯苯基-3,4'-二基、聯苯基-3,3'-二基、[1,1' ; 4', 1''] 聯三苯基-4,4''-二基為佳，從本發明高分子化合物之合成容易度觀點而言，以 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、聯苯基-4,4'-二基、聯苯基-3,4'-二基、聯苯基-3,3'-二基為特佳。

式(2)中，作為  $Ar^2$  及  $Ar^3$  者，從本發明高分子化合物之耐熱性及合成容易度觀點而言，以 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、蒽-9,10-二基、9,9-二烷基芡-2,7-二基、9,9-二芳基芡-2,7-二基為佳。

式(2)中，作為  $Ar^4$  及  $Ar^5$  所示之芳基、1 價芳香族雜環基者，係與作為  $R^2$  所示之芳基、1 價芳香族雜環基之說明例示者相同。

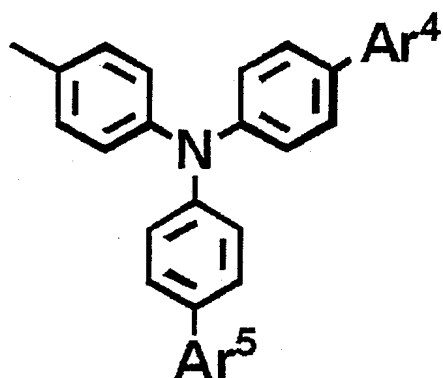
式(2)中，作為  $Ar^4$  及  $Ar^5$  者，從本發明高分子化合物之耐熱性觀點而言，以烷基、烷氧基或芳基取代之芳基、非取代之芳基較佳，以烷基或芳基取代之芳基、非取代之芳基較佳，以烷基或芳基取代之苯基、非取代之苯基、烷基或芳基取代之 1-萘基、非取代之 1-萘基、烷基或芳基取代之 2-萘基、非取代之 2-萘基、烷基或芳基取代之 2-芡基、非取代之 2-芡基為更佳。

作為  $Ar^4$  及  $Ar^5$  者，可以列舉如：4-甲基苯基、4-丁苯基、4-第三丁苯基、4-己苯基、4-辛苯基、4-(2-乙基己基)苯基、4-(3,7-二甲基辛基)苯基、3-甲基苯基、3-丁苯基、3-第三丁苯基、3-己苯基、3-辛苯基、3-(2-乙基己基)苯基、3-(3,7-二甲基辛基)苯基、3,5-二甲基苯基、3,5-二-(第三丁基)苯基、3,4-二己基苯基、3,4-二辛基苯基、1-萘基、2-萘基、2-蒾基、9,9-二己基-2-蒾基、9,9-二辛基-2-蒾基、9,9-雙(4-甲基苯基)-2-蒾基、9,9-雙(4-己苯基)-2-蒾基、7,9,9-三辛基-2-蒾基、7-(4'-正丁基苯基)-9,9-雙(4-己苯基)-2-蒾基、4-(4'-第三丁基聯苯基)基、4-(4'-己基聯苯基)等。

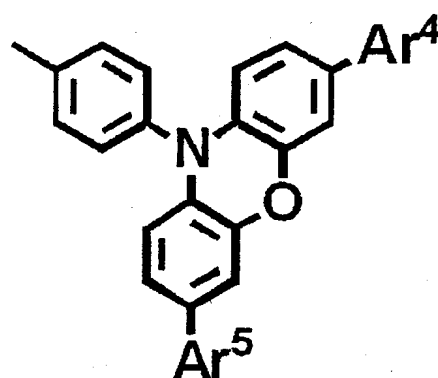
式(2)中， $Ar^2$  及  $Ar^3$  為伸苯基時，從與此等伸苯基鍵結之氮原子來看位於鄰位，在  $Ar^2$  所示伸苯基上之 1 個碳原子，與  $Ar^3$  所示伸苯基上之 1 個碳原子，為互相直接鍵結，或是與  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-N(R^6)-$ 、 $-C(=O)-N(R^6)-$ 、或  $-C(R^6)(R^6)-$  鍵結，而形成 5 至 7 員環時，以直接鍵結，或是與  $-O-$ 、 $-S-$  或  $-C(R^6)(R^6)-$  鍵結，而形成 5 至 6 員環者為佳，以直接鍵結，或是與  $-O-$  或  $-C(R^6)(R^6)-$  鍵結，而形成 5 至 6 員環較佳。作為 5 至 7 員環者，可以列舉  $Ar^2$  與  $Ar^3$  直接鍵結而成之咪唑環、 $Ar^2$  與  $Ar^3$  以  $-O-$  鍵結而成為吩噁吡環、 $Ar^2$  及  $Ar^5$  與  $-C(R^6)(R^6)-$  鍵結而成為二氫吡啶環等，從發光效率之觀點以吩噁吡環為佳。

$R^6$  表示之烷基，係與前述取代基之說明項中，作為烷基之說明例示者相同。 $R^6$  表示之芳基，係與作為  $Ar^2$  與  $Ar^3$

所示芳基之說明例示者相同。 $R^6$ 所示1價芳香族雜環基，係與 $R^2$ 所示基之說明中，作為1價芳香族雜環基之說明例示者相同。作為 $R^6$ 所示之基者，以烷基、芳基為佳。作為式(2)所示之基者，以下述式(2-000)、(2-100)所示之基為佳。



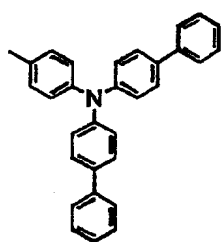
(2-000)



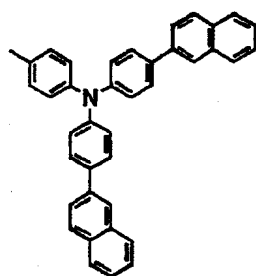
(2-100)

[式中， $Ar^4$ 與 $Ar^5$ 係表示與前述相同之意思]

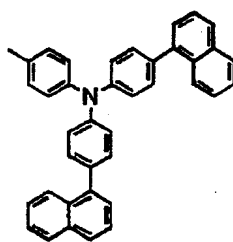
作為式(2-000)所示之基者，係以下之式(2-001)至(2-008)所示之基；此等基中的氫原子，為被選自由烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價芳香族雜環基、氟原子、及氰基所成群組之基所取代的基。式中，自芳香環伸出之鍵結鍵，係表示其原來之鍵結鍵，或是表示介由伸芳基之鍵結鍵。



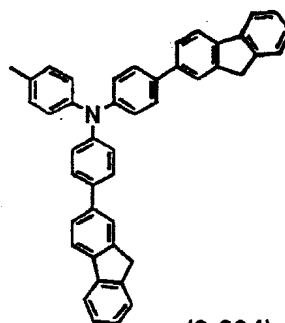
(2-001)



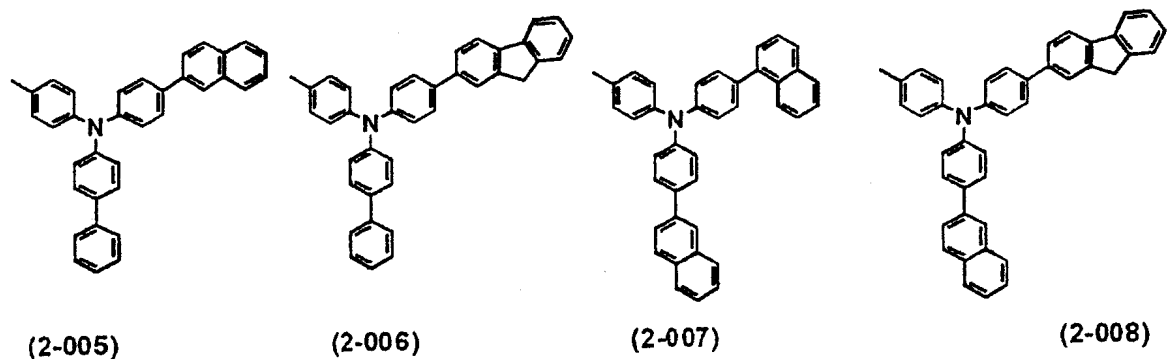
(2-002)



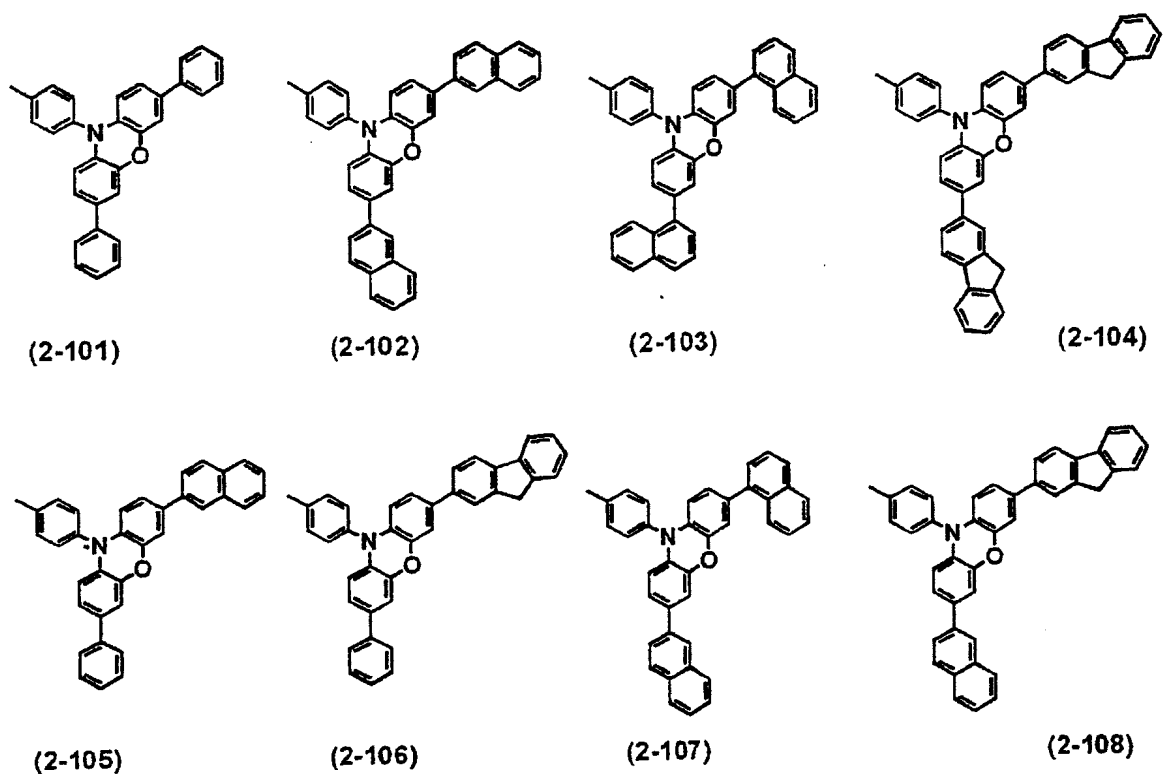
(2-003)



(2-004)

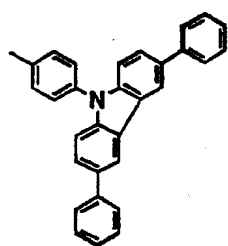


作為式(2-100)所示之基者，係以下之式(2-101)至(2-108)所示之基；此等基中的氫原子，為被選自由烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價芳香族雜環基、氟原子、及氰基所成群組之基所取代的基。式中，自芳香環伸出之鍵結鍵，係表示其原來之鍵結鍵，或是表示介由伸芳基之鍵結鍵。

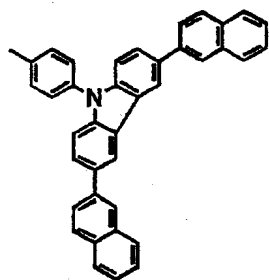


作為式(2)所示之基者，其他也可以是下述式(2-201)至(2-208)、(2-301)至(2-308)所示之基；此等之基中的氫

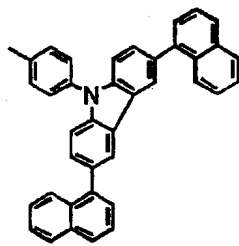
原子，為被選自由烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、氟原子、及氬基所成群組之基所取代的基。式中，自芳香環伸出之鍵結鍵，係表示其原來之鍵結鍵，或是表示介由伸芳基之鍵結鍵。



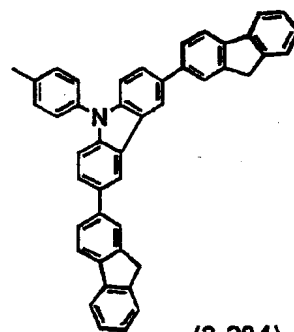
(2-201)



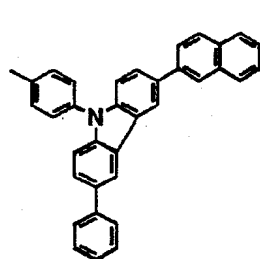
(2-202)



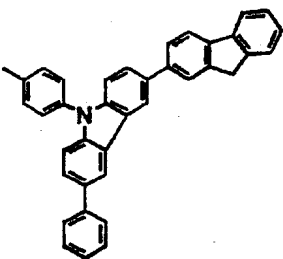
(2-203)



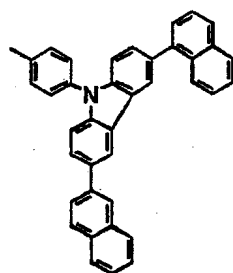
(2-204)



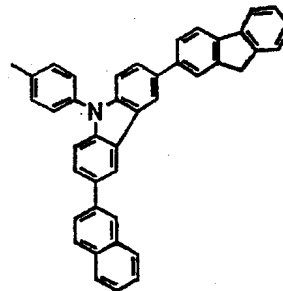
(2-205)



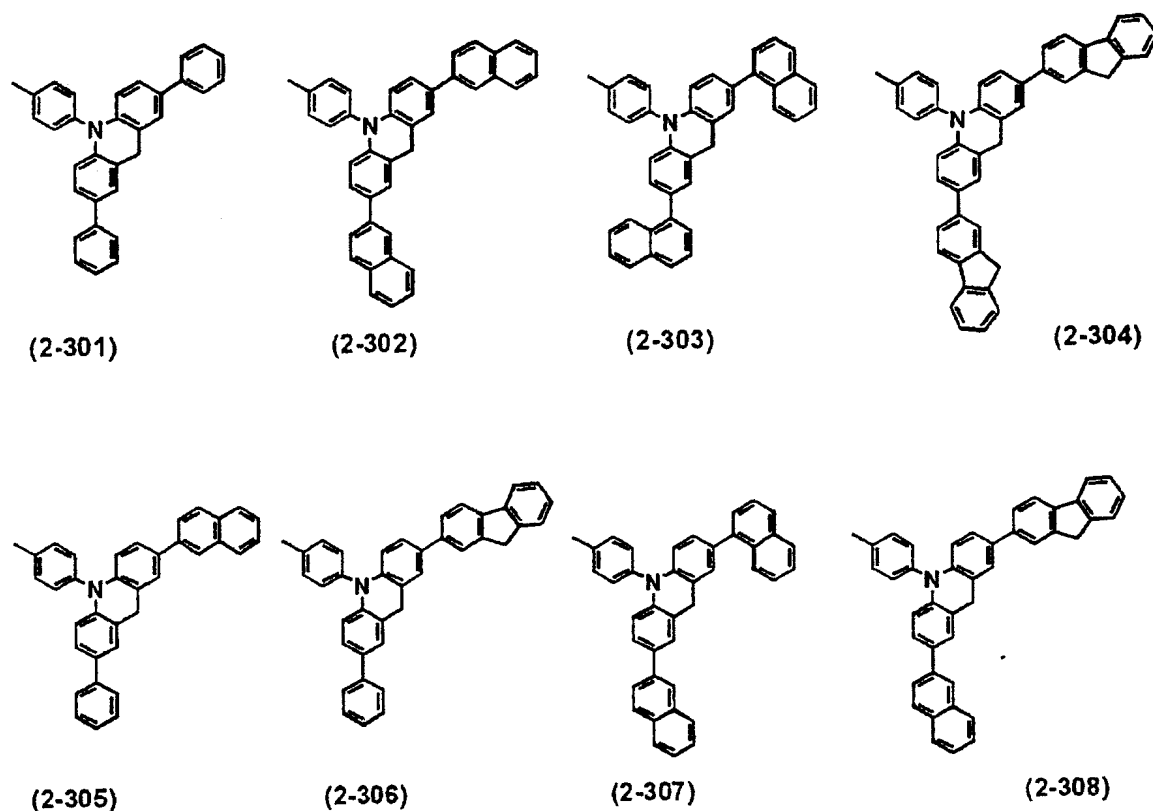
(2-206)



(2-207)

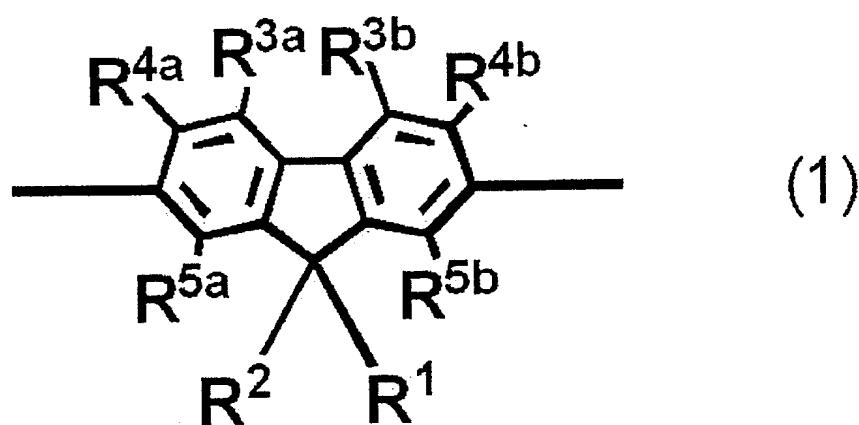


(2-208)



• 式(1)所示結構單元

作為式(1a)所示結構單元者，從合成之容易度觀點而言，以下述式(1)所示結構單元為佳。



[式中， $R^1$  及  $R^2$  是與前述相同意義。 $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 、及  $R^{5b}$  係各自獨立，表示氫原子、烷基、芳基、或 1 價之芳香族雜環基、 $-N(R^8)(R^9)$ 、氟原子、或氰基。 $R^8$  及  $R^9$  係各自獨立，表示氫原子、烷基、芳基、或 1 價之芳香族雜環

基。 $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^8$ 及 $R^9$ 所示之芳基及 1 價芳香族雜環基中的氫原子，各個，亦可以是被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、氟原子、或氰基所取代。 $R^{3a}$ 與 $R^{4a}$ 、 $R^{3b}$ 與 $R^{4b}$ 、 $R^{3a}$ 與 $R^{3b}$ 、及 $R^8$ 與 $R^9$ ，各個，亦可以共同形成環。]

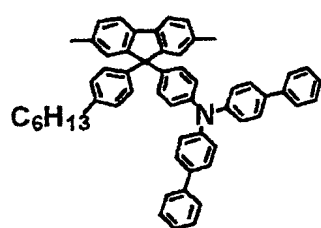
式中， $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^8$ 及 $R^9$ 所示之烷基、芳基，係與取代基之說明項中，作為烷基、芳基之說明例示者相同。 $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^8$ 及 $R^9$ 所示之 1 價芳香族雜環基，係與  $R^2$  所示基之說明中，作為 1 價芳香族雜環基之說明例示者相同。 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^8$ 及 $R^9$ 所示之基可有作為取代基之烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基，係與在取代基之說明項中，例示之說明者相同。

作為  $R^8$  及  $R^9$  者，從本發明高分子化合物之耐熱性觀點而言，以  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、非取代或以  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基取代之芳基為佳，以非取代或以  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基取代之芳基更佳。

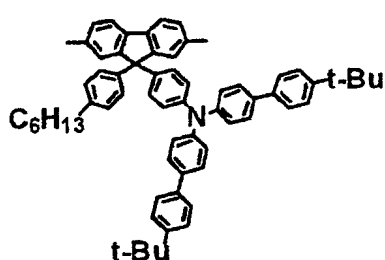
作為  $-N(R^8)(R^9)$  所示之基者，可列舉如：二苯基胺基、二-4-甲苯基胺基、二-3-甲苯基胺基、二-(4-第三丁苯基)胺基、二-(4-己苯基)胺基、雙((3,5-二-第三丁基)苯基)胺基、苯基-1-萘基胺基、苯基-2-萘基胺基等。

作為  $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 及 $R^{5b}$ 者，從本發明高分子化合物之合成容易度觀點而言，以氫原子、烷基、芳基為佳，以氫原子更佳。

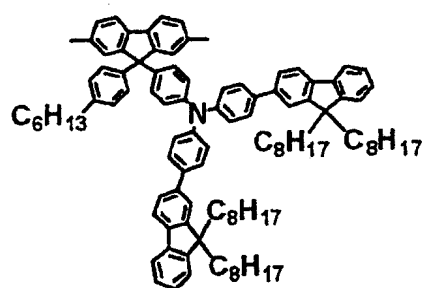
作為式(1)所示結構單元者，為以下之式(1-001)至(1-008)、(1-101)至(1-109)、(1-201)至(1-202)、(1-301)至(1-303)所示之基；此等基中的氫原子可列舉如：以選自由烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價芳香族雜環基、氟原子、及氰基所成群組之基所取代的基。以下之式中，Me表示甲基、n-Bu表示正丁基、t-Bu表示第三丁基，以下相同。



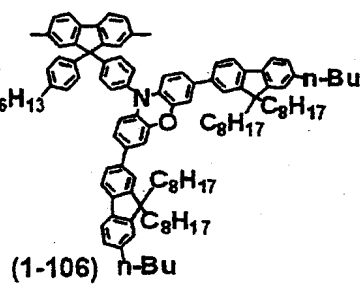
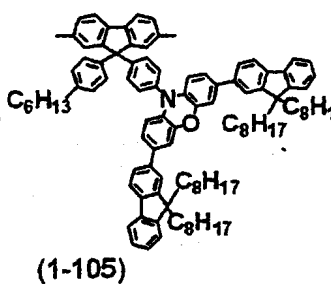
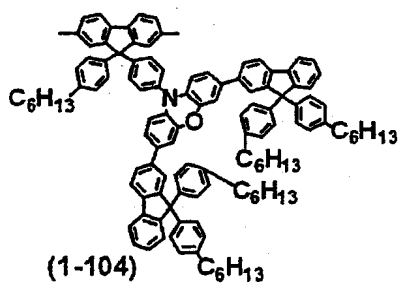
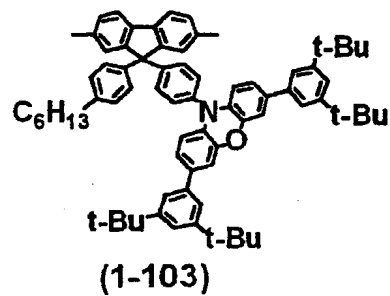
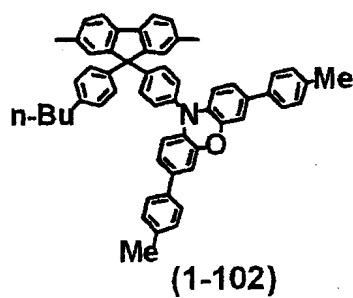
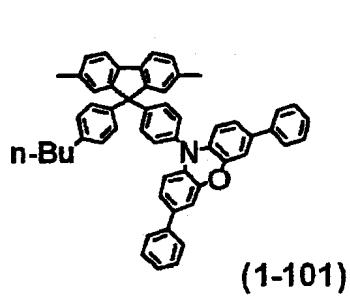
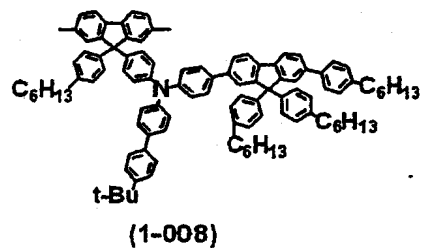
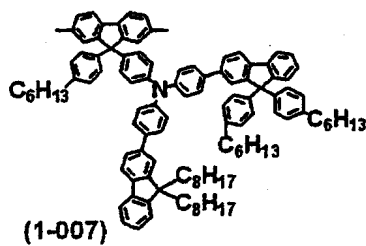
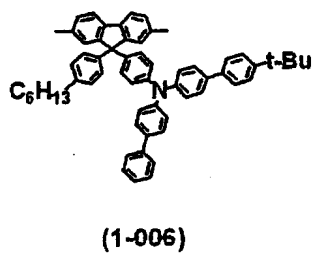
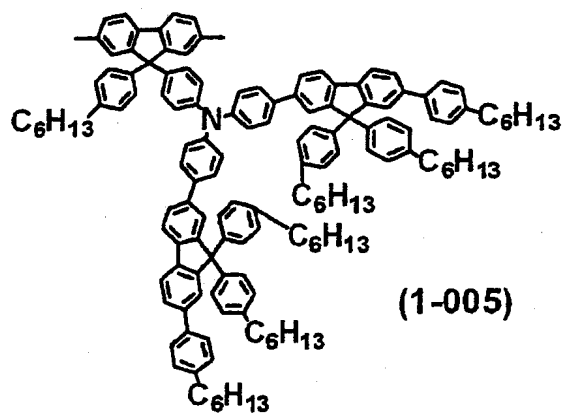
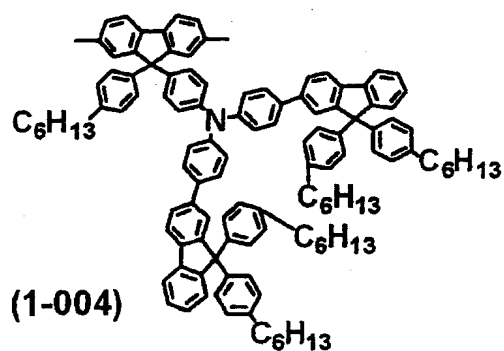
(1-001)

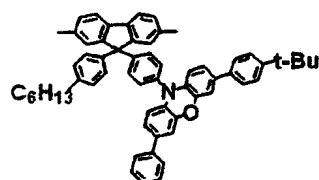


(1-002)

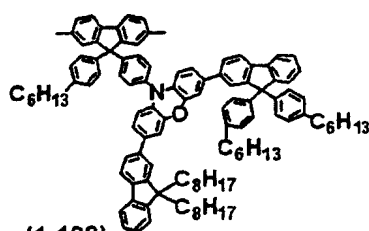


(1-003)

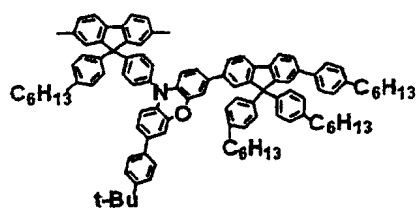




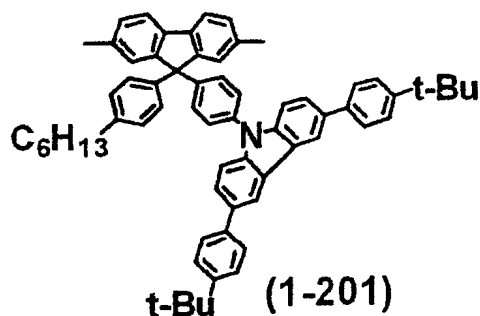
(1-107)



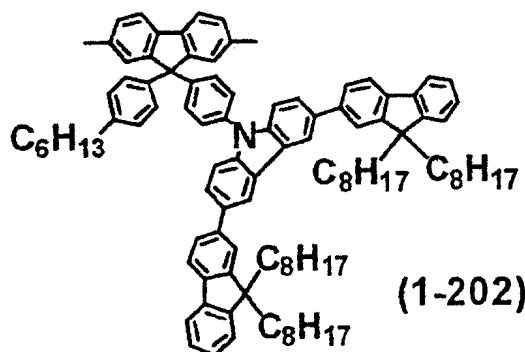
(1-108)



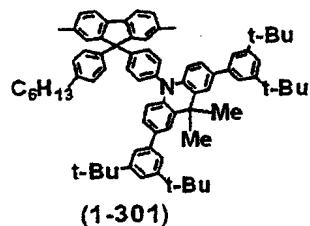
(1-109)



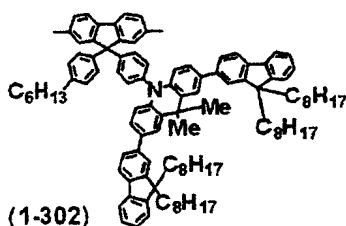
(1-201)



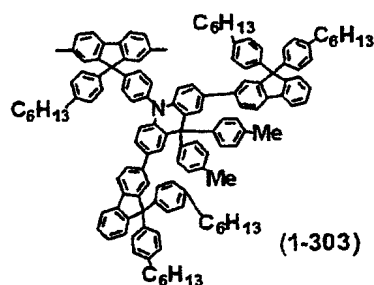
(1-202)



(1-301)



(1-302)

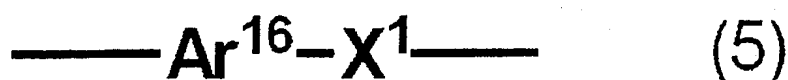
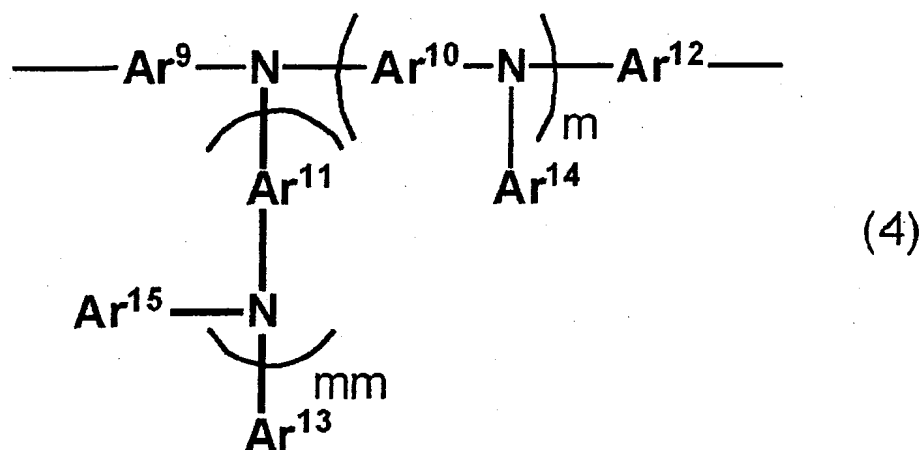


(1-303)

-式(3)至(5)所示之結構單元-

本發明之高分子化合物，除了式(1a)所示之結構單元之外，亦可以復含有選自由下述式(3)至(5)所示之結構單元所成群組中至少一種的結構單元。





[式中， $\text{Ar}^8$ 及 $\text{Ar}^{16}$ 是各自獨立，表示選自於由伸芳基、或2價之芳香族雜環基、或是伸芳基及2價之芳香族雜環基所成群組之相同的或相異之2個以上之基為經直接鍵結的2價基。 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、及 $\text{Ar}^{12}$ 是各自獨立，表示伸芳基、或相同的或相異之2個以上之伸芳基為經直接鍵結的2價之基。 $\text{Ar}^{13}$ 、 $\text{Ar}^{14}$ 、及 $\text{Ar}^{15}$ 是各自獨立，表示伸芳基或1價芳香族雜環基。 $\text{Ar}^8$ 及 $\text{Ar}^{16}$ 所示之伸芳基、2價芳香族雜環基及2價基中之氫原子，各個，亦可以是被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價芳香族雜環基、 $-\text{N}(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ 、氟原子、氟基所取代。 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ 、 $\text{Ar}^{13}$ 、 $\text{Ar}^{14}$ 及 $\text{Ar}^{15}$ 所示基中之氫原子，各個，亦可以是被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價芳香族雜環基、氟原子、或氟基所取代。選自由 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{14}$ 及 $\text{Ar}^{15}$ 所示之基所成群組之基，係該基與相同氮原子鍵結

之選自由  $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ 、 $\text{Ar}^{13}$ 、 $\text{Ar}^{14}$  及  $\text{Ar}^{15}$  所示之基所成群組之基，互相直接鍵結，或亦可以與  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^6)-$ 、或  $-\text{C}(\text{R}^6)(\text{R}^6)-$  鍵結，而形成 5 至 7 員環。 $m$  及  $mm$  各自獨立，是 0 或 1。 $\text{X}^1$  表示  $-\text{C}(\text{R}^7)=\text{C}(\text{R}^7)-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 。 $\text{R}^7$  表示氫原子、烷基、芳基、1 價芳香族雜環基、氟原子、或氰基。 $\text{R}^7$  所示之基，亦可以有取代基。 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{14}$  及  $\text{Ar}^{15}$  為複數時，可各為相同或相異。 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  是表示與前述相同之意思。

• 式(3)所示之結構單元

使用本發明之高分子化合物而得之發光元件的發光效率，從由該發光元件而得之色度調整的容易度、發光元件的驅動電壓或耐熱性的觀點而言，本發明之高分子化合物以含有式(3)所示之結構單元為佳。

$\text{Ar}^8$  所示之伸芳基係指從芳香族烴除去 2 個氫原子之原子團的意思，包含有縮合環之基。伸芳基之碳數通常是 6 至 60，以 6 至 48 為佳，較佳是 6 至 30，更佳是 6 至 14。該碳數中不含取代基之碳數。作為伸芳基者，可列舉如：1,4-伸苯基、1,3-伸苯基、1,2-伸苯基等伸苯基；萘-1,4-二基、萘-1,5-二基、萘-2,6-二基等萘二基；蒽-1,4-二基、蒽-1,5-二基、蒽-2,6-二基、蒽-9,10-二基等蒽二基；菲-2,7-二基等菲二基；4,5-二氫菲-2,7-二基等二氫菲二基；并四苯-1,7-二基、并四苯-2,8-二基、并四苯-5,12-二基等并四苯二基；第-2,7-二基、第-3,6-二基等第二基；

芘-1, 6-二基、芘-1, 8-二基、芘-2, 7-二基、芘-4, 9-二基等芘二基；芘-2, 5-二基、芘-2, 8-二基、芘-3, 9-二基、芘-3, 10-二基等芘二基；7H-苯并[c]葑-5, 9-二基等苯并葑二基、6, 12-二氫-茛并[1, 2-b]葑-2, 8-二基等二氫茛并葑二基等。此等之伸芳基中之氫原子，亦可以是被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、 $-N(R^8)(R^9)$ 、氟原子、或氫基取代。 $Ar^8$  所示之基係與式(1a)所示之基不同。

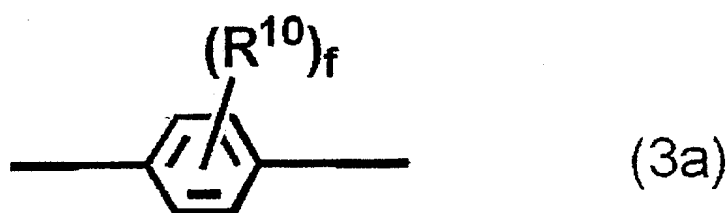
$Ar^8$  所示之 2 價芳香族雜環基，係自芳香族雜環式化合物除去 2 個氫原子之原子團，也包含有縮合環之基。2 價芳香族雜環基之碳數通常是 3 至 60，以 3 至 20 為佳。該碳數中不包含取代基之碳數。作為 2 價芳香族雜環基者，可列舉如：嘔二唑-2, 5-二基、噻二唑-2, 5-二基、噻唑-2, 5-二基等噻唑二基；嘔唑-2, 5-二基等嘔唑二基；噻吩-2, 5-二基等噻吩二基；吡咯-2, 5-二基等吡咯二基；呋喃-2, 5-二基等呋喃二基；吡啶-2, 5-二基、吡啶-2, 6-二基等吡啶二基；吡嗪-2, 5-二基等吡嗪二基；嘧啶-4, 6-二基等嘧啶二基；三嗪-2, 4-二基；嗒嗪-3, 6-二基等嗒嗪二基；喹啉-2, 6-二基等喹啉二基；異喹啉-1, 4-二基等異喹啉二基；喹喔啉-5, 8-二基等喹喔啉二基；咔唑-2, 7-二基、咔唑-3, 6-二基等咔唑二基；吩嘔嗪-3, 7-二基、吩嘔嗪-2, 8-二基等吩嘔嗪二基；吩噻嗪-3, 7-二基、吩噻嗪-2, 8-二基等吩噻嗪二基；苯并[1, 2, 5]噻二唑-4, 7-二基等苯并噻二唑二基；苯并噻唑-4, 7-二基等苯并噻唑二基；二苯并矽雜

環戊二烯-2, 7-二基、二苯并矽雜環戊二烯-3, 6-二基等二苯并矽雜環戊二烯二基等。此等 2 價芳香族雜環基中之氮原子，亦可以是被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、 $-N(R^8)(R^9)$ 、氟原子、氰基等所取代。

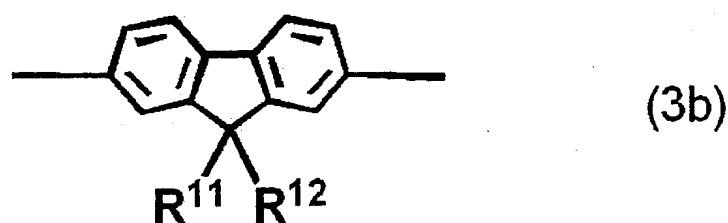
式(3)中， $Ar^8$  以 1, 4-伸苯基、1, 3-伸苯基、萘-1, 4-二基、萘-1, 5-二基、萘-2, 6-二基、蒽-2, 6-二基、蒽-9, 10-二基、第-2, 7-二基、第-3, 6-二基、芘-1, 6-二基、芘-1, 8-二基、芘-3, 9-二基、7H-苯并[c]第-5, 9-二基、6, 12-二氮-節并[1, 2-b]第-2, 8-二基、嘔二唑-2, 5-二基、噻二唑-2, 5-二基、噻吩-2, 5-二基、吡啶-2, 5-二基、喹啉-2, 6-二基、異喹啉-1, 4-二基、喹啉-5, 8-二基、呋唑-2, 7-二基、呋唑-3, 6-二基、吩噻吡-2, 7-二基、吩噻吡-3, 6-二基、吩噻吡-2, 7-二基、吩噻吡-3, 6-二基、苯并[1, 2, 5]噻二唑-4, 7-二基為佳，較佳是 1, 4-伸苯基、萘-1, 4-二基、萘-2, 6-二基、蒽-2, 6-二基、蒽-9, 10-二基、第-2, 7-二基、芘-1, 6-二基、芘-3, 9-二基、7H-苯并[c]第-5, 9-二基、6, 12-二氮-節并[1, 2-b]第-2, 8-二基、喹啉-2, 6-二基、喹啉-5, 8-二基、吩噻吡-3, 7-二基、吩噻吡-3, 7-二基、苯并[1, 2, 5]噻二唑-4, 7-二基。此等之基中的氮原子，亦可以是被烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、 $-N(R^8)(R^9)$ 、氟原子、氰基等所取代。

式(3)中， $Ar^8$  從本發明高分子化合物之耐熱性的觀點

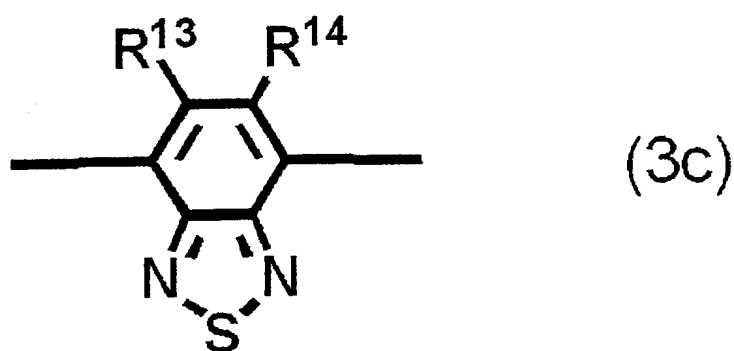
而言，以下述式(3a)、(3b)之任一者所示之2價基為佳，從使用本發明高分子化合物而得之發光元件的色度調整容易度、驅動電壓的觀點而言，以下述式(3b)、(3c)之任一者所示之2價基為佳，從使用本發明高分子化合物而得之發光元件的發光效率的觀點而言，以下述式(3b)、(3d)、(3e)之任一者所示之2價基為佳，以下述式(3b)所示之2價基為特佳。



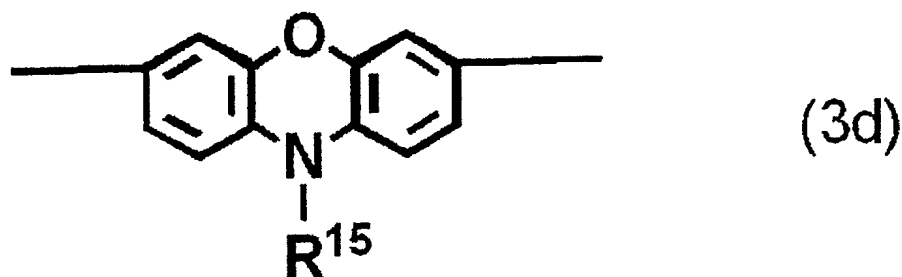
[式中， $R^{10}$  表示烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價芳香族雜環基、 $-N(R^8)(R^9)$ 、氟原子、或氫基。 $f$  表示0至4的整數。 $R^{10}$  為複數存在時，其等可為相同亦可為相異。]



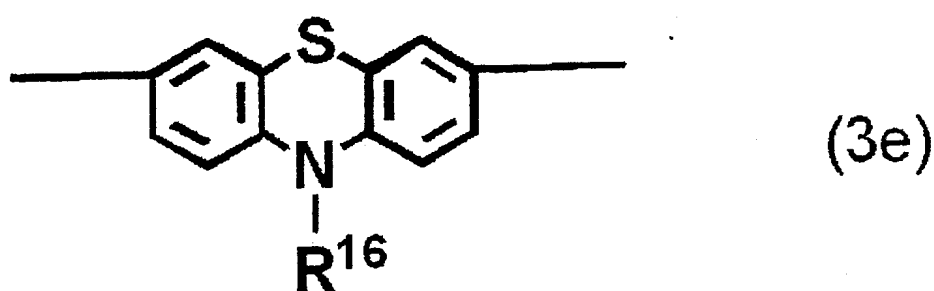
[式中， $R^{11}$  及  $R^{12}$  是各自獨立，表示氫原子、烷基、芳基、芳烷基、或1價芳香族雜環基。 $R^{11}$  及  $R^{12}$  也可以共同形成環。]



[ 式中， $R^{13}$  及  $R^{14}$  是各自獨立，表示氫原子、烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、 $-N(R^8)(R^9)$ 、氟原子、或氰基等。 ]



[ 式中， $R^{15}$  表示氫原子、烷基、芳基、1 價芳香族雜環基或芳烷基。 ]



[ 式中， $R^{16}$  表示氫原子、烷基、芳基、1 價芳香族雜環基或芳烷基。 ]

式(3a)中之  $R^{10}$  是以烷基、烷氧基、取代羰基、芳基、芳氧基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、 $-N(R^8)(R^9)$  為佳，更佳為烷基、烷氧基或芳基。烷基、烷氧基、烷硫基、取代

羰基、取代羰基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基係與作為  $R^2$  之取代基的說明例示者相同。 $R^{10}$  所示之 1 價芳香族雜環基係與作為  $R^2$  所示基的 1 價芳香族雜環基之項的說明例示者相同。

式(3a)中， $f$  以 1 至 4 之整數為佳，較佳是 1、2，更佳是 2。

式(3b)中之  $R^{11}$  及  $R^{12}$ 、式(3d)中之  $R^{15}$  及式(3e)中之  $R^{16}$  是以烷基、芳基、1 價芳香族雜環基為佳，較佳是烷基、芳基。烷基、芳基及芳烷基係與作為  $R^2$  之取代基的說明例示者相同。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  所示之 1 價芳香族雜環基係與作為  $R^2$  所示基的 1 價芳香族雜環基之項的說明例示者相同。

式(3c)中之  $R^{13}$  及  $R^{14}$  是以氫原子、烷基為佳。烷基係與作為  $R^2$  之取代基的說明例示者相同。 $R^{13}$  及  $R^{14}$  所示之 1 價芳香族雜環基係與作為  $R^2$  所示基的 1 價芳香族雜環基之項的說明例示者相同。

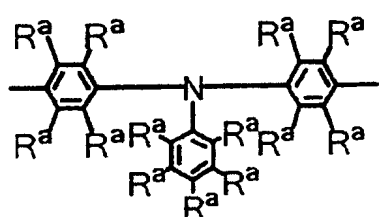
#### • 式(4)所示之結構單元

從本發明高分子化合物之耐熱性提高，或從使用該高分子化合物而得之發光元件的發光效率，或耐熱性的觀點而言，本發明之高分子化合物是以含有式(4)所示之結構單元為佳。

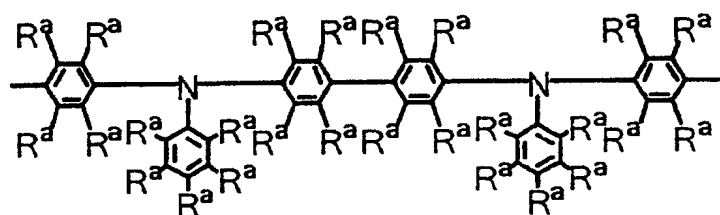
式(4)中， $Ar^9$  至  $Ar^{12}$  所示伸芳基、相同或相異之 2 個以上之伸芳基為直接鍵結之 2 價基，係與作為式(2)中之  $Ar^1$  的說明例示者相同。

式(4)中之  $\text{Ar}^{13}$  至  $\text{Ar}^{15}$  所示伸芳基、1 價芳香族雜環基，係與作為式(2)中之  $\text{Ar}^2$  及  $\text{Ar}^3$  的說明例示者相同。

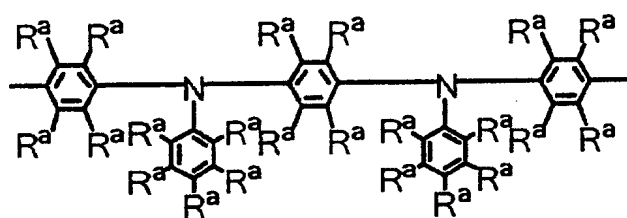
作為式(4)所示結構單元者，可列舉下述式(4a)至(4d)所示結構單元。此等式中， $\text{R}^a$  表示氫原子、烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、氟原子、或氰基，而以氫原子、烷基為佳。複數存在時， $\text{R}^a$  可以相同亦可相異。烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基，係與式(1a)中之  $\text{R}^2$  為有取代基時的取代基項之說明例示者相同。



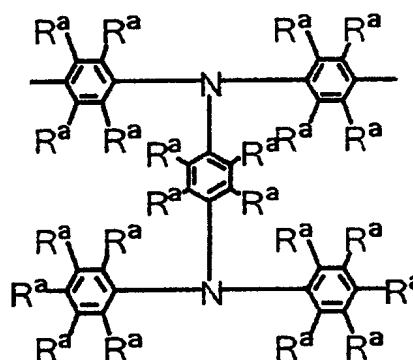
(4a)



(4b)



(4c)



(4d)

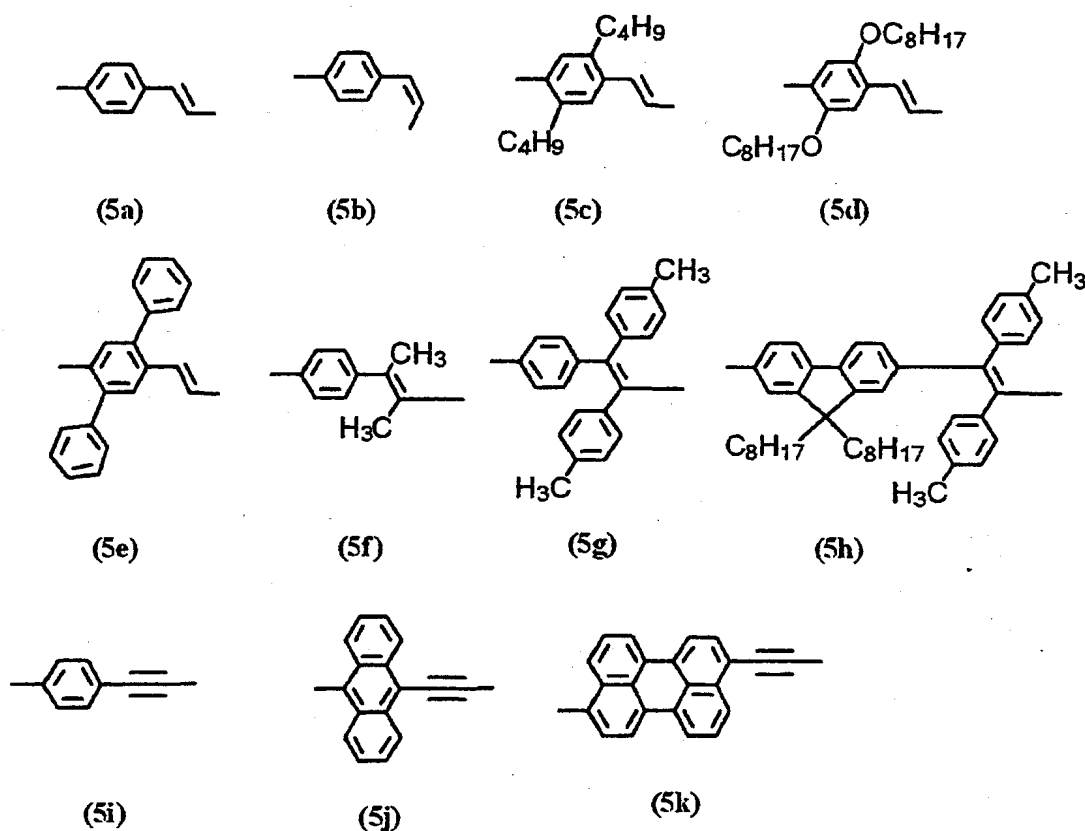
#### • 式(5)所示之結構單元

從調節使用本發明高分子化合物之發光元件的色度觀點而言，本發明之高分子化合物也可以是含有式(5)所示之結構單元。

式(5)中，選自  $Ar^{16}$  所示之伸芳基、2 價芳香族雜環基、該伸芳基及該 2 價之芳香族雜環基所成群組之相同的或相異之 2 個以上之基經直接鍵結的 2 價基，係與作為  $Ar^8$  之說明例示者相同。

式(5)中，可含在  $x^1$  中之  $R^7$ ，係以氫原子、烷基、芳基為佳，更佳為氫原子、芳基。烷基及芳基也可以有取代基。烷基及芳基係與式(1a)中作為  $R^2$  之取代基的說明例示者相同。 $R^7$  所示之 1 價芳香族雜環基，係與作為  $R^2$  所示之基的 1 價芳香族雜環基項之說明例示者相同。

式(5)所示之結構單元，係以下述式(5a)至(5k)所示之結構單元為佳。



—本發明之高分子化合物—

本發明之高分子化合物，從發光元件的發光效率之觀

點而言，相對於全構成單元之合計莫耳數，式(1a)所示之結構單元莫耳數，以 0.1 至 100% 為佳，以 0.5 至 50 % 較佳，以 1 至 20% 更佳。

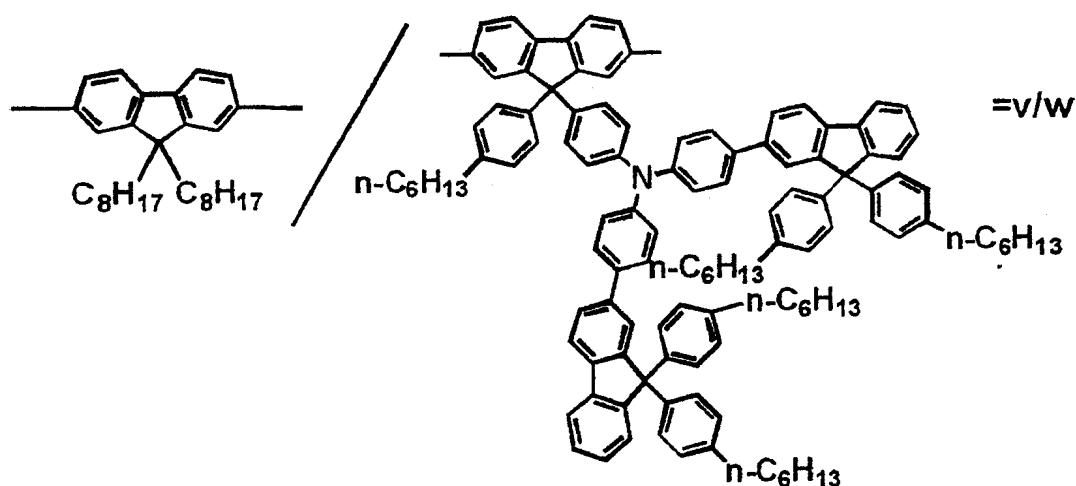
在本發明之高分子化合物中，除了式(1a)所示之結構單元之外，復含有式(3)至式(5)所示之結構單元時，從發光元件的發光效率之觀點而言，相對於全構成單元之合計莫耳數，式(1a)、式(3)至式(5)所示之結構單元之合計莫耳數，以 90 至 100% 為佳，以 95 至 100 % 較佳，以 98 至 100% 更佳，以 100% 為特佳。

又，在本發明之高分子化合物中，除了式(1a)所示之結構單元之外，復含有式(3)、(4)所示之結構單元時，從高分子化合物之耐熱性、發光元件的發光效率之觀點而言，相對於全構成單元之合計莫耳數，式(1a)、式(3)、式(4)所示之結構單元之合計莫耳數，以 90 至 100% 為佳，以 95 至 100 % 較佳。

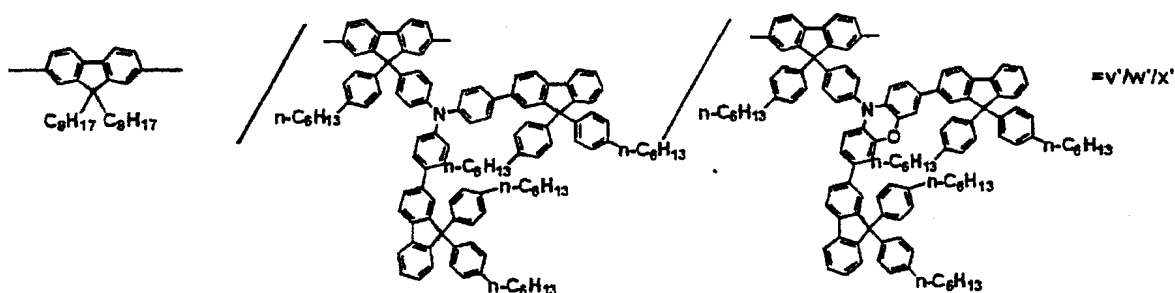
作為本發明之高分子化合物者，除了式(1a)所示之結構單元之外，以與選自式(3)、(4)所示結構單元所成群組中至少一種之結構單元所成的高分子化合物為佳。

作為本發明之高分子化合物者，其他的也可列舉如：式(1)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)及式(3a)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3a)及式(3b)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3a)及式(4a)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3a)、式(3b)及式(4a)所示之結構單元所成的高分子化合

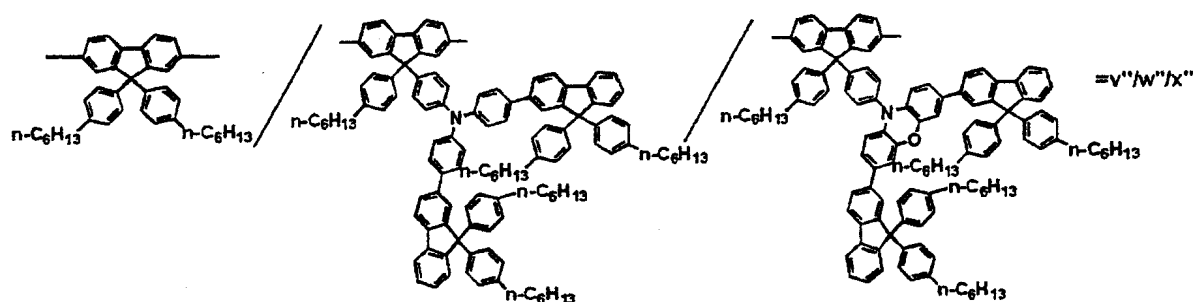
物；式(1)及式(3b)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)及式(3c)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)、式(3c)及式(3d)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)、式(3c)及式(4d)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)及式(3d)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)及式(3e)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)及式(4a)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)及式(4b)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)及式(4c)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)、式(3b)及式(4d)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)及式(4a)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)及式(4b)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)及式(4c)所示之結構單元所成的高分子化合物；式(1)及式(4d)所示之結構單元所成的高分子化合物。作為本發明之高分子化合物的具體例者，可以列舉以下之高分子化合物。式中， $V/W$ 、 $V^I/W^I/X^I$ 、 $V^{II}/W^{II}/X^{II}$ 、 $V^{III}/W^{III}/X^{III}$ 、 $V^{IV}/W^{IV}/X^{IV}$ 、 $V^V/W^V/X^V$ 是表示2種或3種之結構單元的莫耳比。



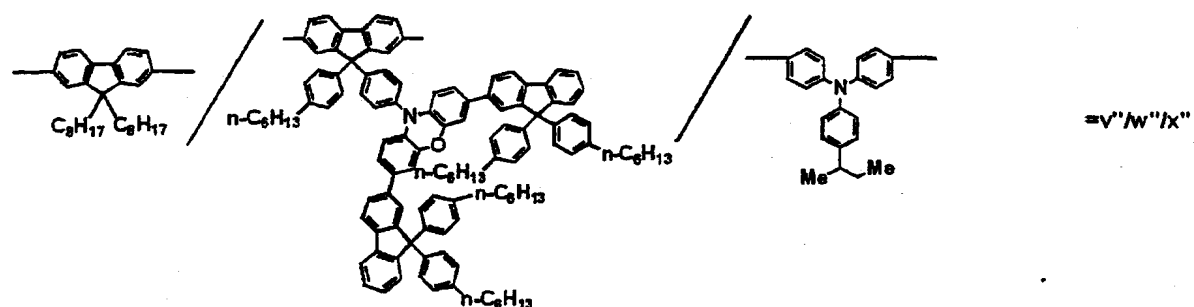
[式中， $v$  是 0 至 0.99 之數， $w$  是 0.01 至 1 之數， $v+w=1$ ]。



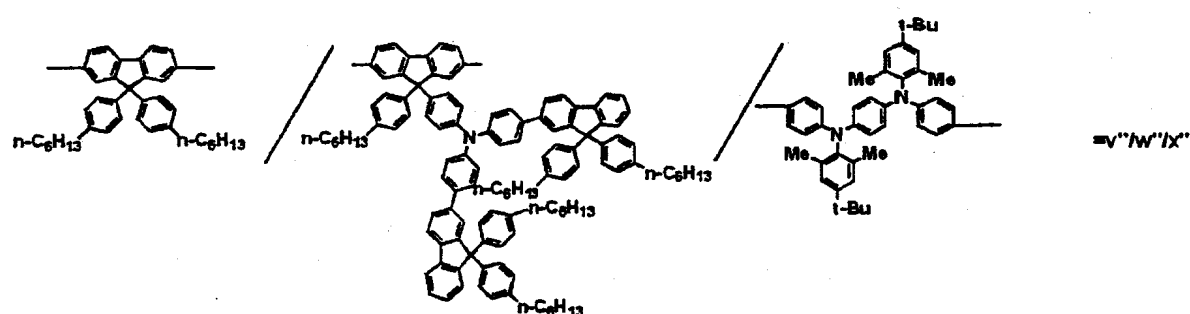
[式中， $v^I$  是 0 至 0.98 之數， $w^I$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^I$  是 0.01 至 0.99 之數， $v^I+w^I+x^I=1$ ]。



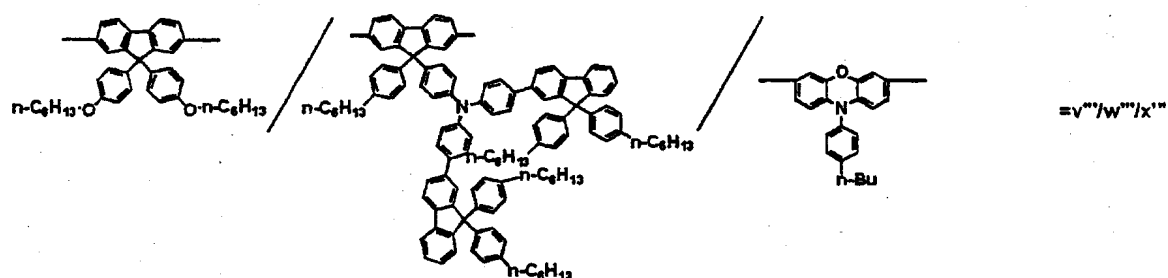
[式中， $v^{II}$  是 0 至 0.98 之數， $w^{II}$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^{II}$  是 0.01 至 0.50 之數， $v^{II}+w^{II}+x^{II}=1$ ]。



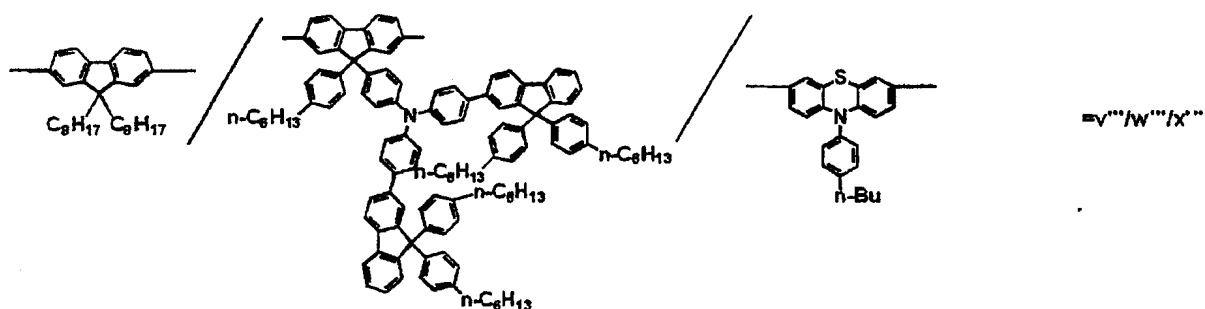
[式中， $v^{II}$  是 0 至 0.98 之數， $w^{II}$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^{II}$  是 0.01 至 0.50 之數， $v^{II}+w^{II}+x^{II}=1$ ]。



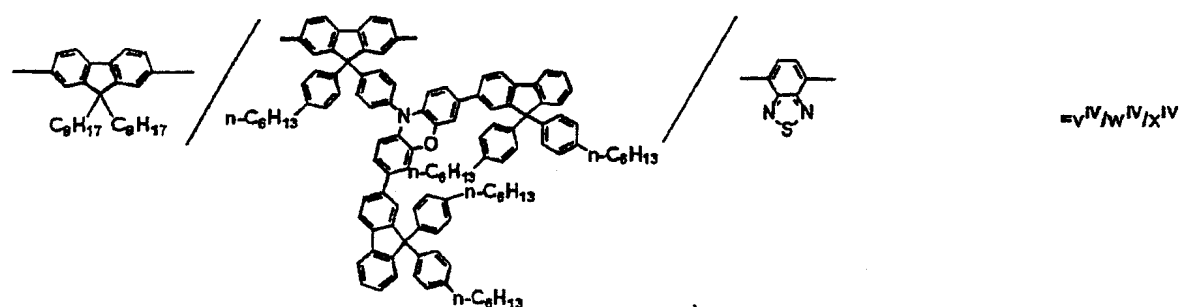
[式中， $v^{II}$  是 0 至 0.98 之數， $w^{II}$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^{II}$  是 0.01 至 0.50 之數， $v^{II}+w^{II}+x^{II}=1$ ]。



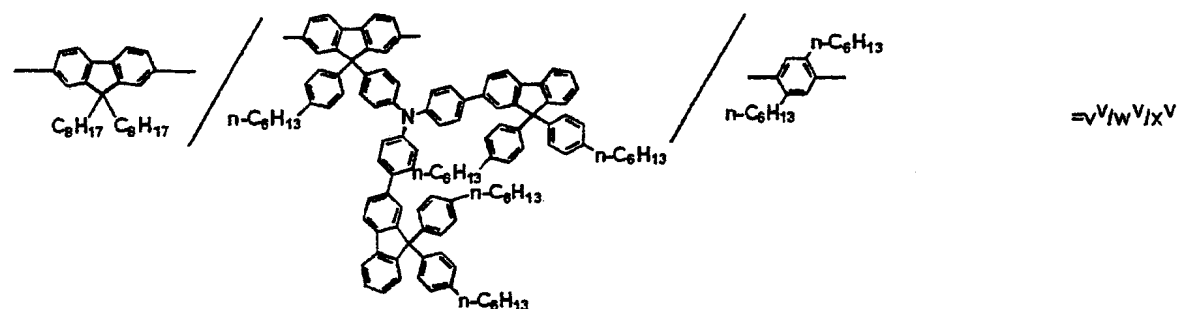
[式中， $v^{III}$  是 0 至 0.98 之數， $w^{III}$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^{III}$  是 0.01 至 0.50 之數， $v^{III}+w^{III}+x^{III}=1$ ]。



[式中， $v^{III}$  是 0 至 0.98 之數， $w^{III}$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^{III}$  是 0.01 至 0.50 之數， $v^{III}+w^{III}+x^{III}=1$ ]。



[式中， $v^{IV}$  是 0 至 0.98 之數， $w^{IV}$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^{IV}$  是 0.01 至 0.50 之數， $v^{IV}+w^{IV}+x^{IV}=1$ ]。



[式中， $v^V$  是 0 至 0.98 之數， $w^V$  是 0.01 至 0.99 之數， $x^V$  是 0.01 至 0.50 之數， $v^V+w^V+x^V=1$ ]。

在使用本發明高分子化合物製作發光元件時，當該高分子化合物之末端基之聚合活性基直接殘留時，因為發光特性或壽命可能會降低，故該高分子化合物之末端基以安定基為

佳。末端基係以與主鍵共軛鍵結者為佳，以介由碳-碳鍵結而與芳基或1價芳香族雜環基鍵結者為佳。

本發明高分子化合物中，式(1a)所示之結構單元、式(3)至式(5)所示之結構單元，係各自可以只含一種或亦可含有二種以上組合。

本發明高分子化合物，可有線狀聚合物、分枝聚合物、高度分枝聚合物(hyperbranch polymer)、環狀聚合物、梳形聚合物、星型聚合物、網眼聚合物等任意之形狀，亦可以有各別之形狀，可為均聚合物、交替共聚物、周期共聚物、無規共聚物、塊體共聚物、接枝共聚物等任意之組成、或有規則性之聚合物。

本發明高分子化合物，可以用來作發光材料、電荷輸送材料等，在使用之時，可以與其他之化合物併用，亦可以作為後述之組成物使用。

本發明高分子化合物，藉由溶膠滲透層析分析(以下，稱為「GPC」)之聚苯乙烯換算數量平均分子量( $M_n$ )，通常是 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ ，而以 $1 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^6$ 為佳。本發明高分子化合物之聚苯乙烯換算重量平均分子量( $M_w$ )，通常是 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ ，從成膜性的觀點，從發光元件之發光效率的觀點，以 $1 \times 10^4$ 至 $5 \times 10^6$ 為佳，較佳是 $3 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^6$ ，更佳是 $5 \times 10^4$ 至 $5 \times 10^5$ 。

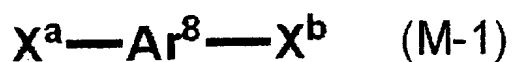
從對用以製作發光元件等之各種製程的耐久性、對發光元件之驅動中的發熱之安定性、耐熱性的觀點而言，本發明高分子化合物之玻璃轉移溫度是以 $100^\circ\text{C}$ 以上為佳。

本發明高分子化合物，通常係以固體狀態發出螢光或磷光，為有用之發光元件材料。使用此高分子化合物之發光元件，係可以高發光效率驅動之高性能發光元件。因此，該發光元件在液晶顯示器之背光、作為照明用的曲面狀或平面狀的光源、節段型之顯示元件、點狀矩陣之平面板顯示器等的顯示裝置中有用。又，本發明高分子化合物，也可以用來作為雷射用色素、有機太陽電池用材料、有機電晶體用之有機半導體、導電性薄膜、有機半導體薄膜等之導電性薄膜用材料、發出螢光或磷光之發光性薄膜材料。

#### • 高分子化合物之製造方法

本發明高分子化合物，例如，將具有在使用之聚合反應中適合的官能基之式(A)所示的單體，因應需要，將選自由下述式(M-1)至(M-3)所示化合物所成群組之化合物，同時因應需要，溶解到有機溶劑中，藉由使用鹼或適當之觸媒，配位基所成化合物的習知芳基偶合等的聚合方法經由聚合或共聚合而可以合成。

p. 37



[式中， $Ar^8$ 、 $X^a$ 及 $X^b$ 是與前述相同意思。]


$$X^a - Ar^{16} - X^1 - X^b \quad (M-3)$$

式(A)中， $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 所示烷基係各自獨立，可為直鏈、分枝或環狀之任何一種，碳數通常為1至20，較佳是1至15，更佳是1至10。

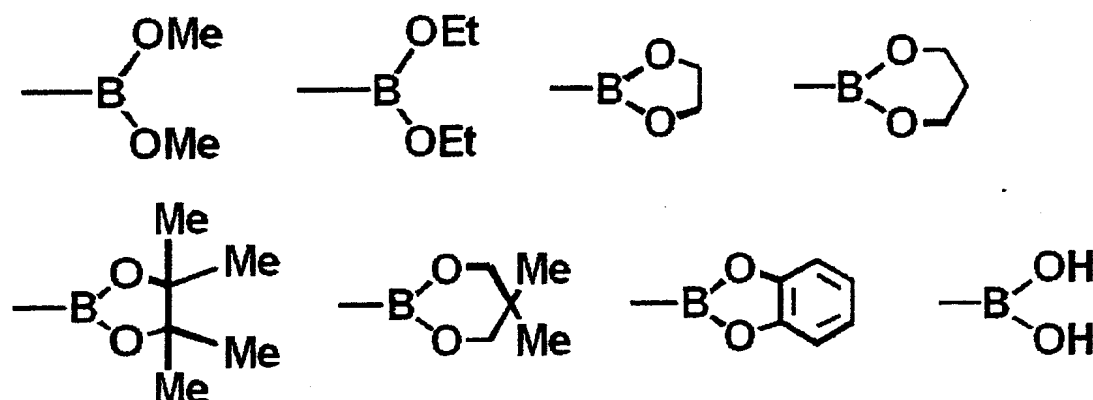
式(A)中， $R^{20}$ 所示烷基是與  $R^2$  之取代基的說明中的說明例示者相同。

式(A)中， $R^{20}$ 所示芳基是與作為  $R^2$  所示芳基的說明例示者相同，但從本發明高分子化合物之合成容易度，及聚合反應性的觀點而言，以苯基、4-甲苯基、4-甲氧基苯基、4-硝基苯基、3-硝基苯基、2-硝基苯基、4-三氟甲基苯基為特佳。

式(A)中，作為 $-O-S(=O)_2R^{20}$ 所示基者，可以例示如：甲烷磺醯氧基、三氟甲烷磺醯氧基、苯基磺醯氧基、4-甲基苯基磺醯氧基、4-三氟甲基苯基磺醯氧基等。

式(A)中，作為 $-B(OR^{21})_2$ 所示基者，可以列舉以下之式

所示之基等。



式(A)中，作為 $-\text{BF}_4\text{Q}^1$ 所示基者，可以列舉以下之式所示之基等。



式(A)中，作為 $-\text{Sn}(\text{R}^{22})_3$ 所示基者，可以列舉：三甲基錫基、三乙基錫基、三丁基錫基等。

式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物，亦可預先合成並單離而後使用，亦可在反應系中合成就直接使用，但在發光元件中使用本發明高分子化合物時，為了使其純度對發光特性之元件性能的影響，宜將聚合前之單體以蒸餾、昇華精製、再結晶等精製後再進行縮聚合。

縮聚合之方法可列舉：藉由 Suzuki 偶合反應之聚合方法(Chem. Rev.), 第 95 卷, 2457 至 2483 頁 (1995 年))、藉由 Grignard 反應之聚合方法(Bull. Chem. Soc. Jpn., 第 51 卷, 2091 頁 (1978 年))、藉由  $\text{Ni}(0)$  觸媒之聚合方法(Progress in Polymer Science, 第 17 卷, 1153 至 1205 頁, 1992 年)、使用 Stille 偶合反應之方法(European Polymer Journal, 第 41 卷, 2923 至 2933 頁, 2005 年)等，

但從原料之合成容易度與聚合反應操作之簡便性的觀點而言，以藉由 Suzuki 偶合反應之聚合方法、藉由 Ni(0)觸媒之聚合方法為宜，從高分子化合物之結構控制之容易度觀點而言，以藉由 Suzuki 偶合反應之聚合方法為宜。

式(M-1)至式(M-3)中，從本發明之高分子化合物之合成容易度的觀點而言， $X^a$ 及 $X^b$ 是以溴原子、碘原子、氯原子、 $-B(OR^{21})_2$ 、 $-BF_4Q^1$ 、 $-Sn(R^{22})_3$ 為佳，尤其在選擇由 Suzuki 偶合反應之聚合方法作為縮聚合之方法時，從式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物之合成的簡便度或處理容易度的觀點而言，以溴原子、碘原子、氯原子、 $-B(OR^{21})_2$ 較佳，以溴原子、 $-B(OR^{21})_2$ 更佳。

作為縮聚合之方法，可列舉將式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物，因應必要，與適當之觸媒或適當之鹼同時反應之方法。尤其，作為縮聚合之方法而選擇經由 Suzuki 偶合反應之聚合方法時，為了使本發明高分子化合物之分子量有足夠多者，具有式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物之 $X^a$ 及 $X^b$ 所示之溴原子、碘原子、氯原子的合計莫耳數，與 $-B(OR^{21})_2$ 所示基的合計莫耳數之比率以成為 0.95 至 1.05 為佳，以成為 0.98 至 1.02 更佳。

作為觸媒者，在經由 Suzuki 偶合反應之聚合方法中，可列舉如由鈀[肆(三苯基膦)]、[參(二苯亞甲基丙酮)]二鈀、乙酸鈀、二氯雙三苯基膦鈀等鈀錯體等之過渡金屬錯體，因應必要，再與三苯基膦、三(第三丁基膦)、三環己基膦等配位基所成之觸媒。藉由 Ni(0)觸媒之聚合，可列

舉如由鎳[肆(三苯基膦)]、[1,3-雙(二苯基膦)丙烷]二氯化鎳、[雙(1,4-環辛二烯)]鎳等鎳錯體等之過渡金屬錯體，因應必要，再與三苯基膦、三(第三丁基膦)、三環己基膦、二苯基膦丙烷、聯吡啶等配位基所成之觸媒。觸媒可以預先合成後使用，亦可以在反應系中調製後就直接使用。觸媒可以單獨使用一種，也可以併用二種以上。

使用觸媒時，觸媒之量只要作為觸媒之有效量就可以。相對於式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物之莫耳數的合計，過渡金屬化合物之量，通常是 0.00001 至 3 莫耳當量，較佳是 0.00005 至 0.5 莫耳當量，以 0.0001 至 0.2 莫耳當量更佳。

在經由 Suzuki 偶合反應之聚合中，通常在鹼的存在下進行反應。作為鹼者，可以列舉如：碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、氟化鉀、氟化銨、磷酸三鉀等無機鹼、氟化四丁銨、氯化四丁銨、溴化四丁銨、氫氧化四丁銨等有機鹼。

使用鹼時，此量是相對於式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物之莫耳數的合計，通常是 0.5 至 20 莫耳當量，較佳是 1 至 10 莫耳當量。

縮聚合是可在溶劑之不存在下進行，也可以在溶劑之存在下進行，通常是在有機溶劑之存在下進行。

作為有機溶劑者，列舉如：甲苯、二甲苯、三甲基苯、四氫呋喃、1,4-二噁烷、二甲氧基乙烷、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等。一般，為了抑制副反應，期望進行有機溶劑之脫氧處理。有機溶劑可以單獨使用一種，

也可以併用二種以上。

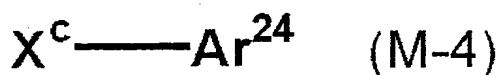
有機溶劑之使用量，係以有機溶劑與式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物之合計重量為基準，式(A)、式(M-1)至式(M-3)所示化合物之合計濃度，通常是 0.1 至 90 重量%，較佳是 1 至 50 重量%，更佳是 2 至 30 重量%。

縮聚合之反應溫度是以在  $-100$  至  $200^{\circ}\text{C}$  為佳，較佳是在  $-80$  至  $150^{\circ}\text{C}$ ，更佳在  $0$  至  $120^{\circ}\text{C}$ 。

反應時間是隨反應溫度等之條件，通常是 1 小時以上，較佳是在 2 至 500 小時。

縮聚合反應是在式(A)、式(M-1)至式(M-3)中之  $X^a$  及  $X^b$  為  $-\text{MgY}^1$  所示基之情形下，於脫水條件下進行。

縮聚合中，為了避開在本發明高分子化合物之末端殘存聚合活性基，而可使用下述式(M-4)所示化合物作為鏈抑制劑(chain inhibitor)。藉由此可以得到高分子化合物之末端以芳基或 1 價芳香族雜環基取代之高分子化合物。



[式中， $\text{Ar}^{24}$  表示芳基或 1 價芳香族雜環基。 $X^c$  表示溴原子、碘原子、氯原子、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^{20}$ 、 $-\text{B}(\text{OR}^{21})_2$ 、 $-\text{BF}_4\text{Q}^1$ 、 $-\text{Sn}(\text{R}^{22})_3$ 、 $-\text{MgY}^1$  或  $-\text{ZnY}^1$ 。 $\text{R}^{20}$  表示烷基、或可被烷基、烷氧基、硝基、氟原子、或氰基取代之芳基。 $\text{R}^{21}$  及  $\text{R}^{22}$  係各自獨立，表示氫原子或烷基。有 2 個  $\text{R}^{21}$  可為相同或相異，亦可以一起形成環。有 3 個  $\text{R}^{22}$  可為相同或相異，亦可以一起形成環。 $\text{Q}^1$  表示鋰、鈉、鉀、銣或鉍之 1 價陽離子。 $\text{Y}^1$  表示溴原子、碘原子或氯原子。]

式(M-4)中， $X^c$ 所示之原子或基，係與作為 $X^a$ 及 $X^b$ 各個所示之原子或基之說明例示者相同。

式(M-4)中， $Ar^{24}$ 所示芳基、1價芳香族雜環基是與作為 $R^2$ 所示芳基、1價芳香族雜環基之說明例示者相同。

縮聚合之後處理可以用習知之方法進行。後處理例如，將縮聚合而得之反應溶液加入到甲醇等低級醇中，使所析出之沉澱經過濾、乾燥之方法來進行。

本發明高分子化合物之純度較低時，係將高分子化合物藉由再結晶、索氏回流萃取器(S Soxhlet Extractor)連續萃取、管柱層析等之一般方法即可精製。在發光元件使用本發明高分子化合物時，為了使其純度對發光特性等之元件性能賦予影響，在縮聚合後，以進行再沉澱精製、經層析之分離等的純化處理者為佳。

### <單體>

-式(A)所示化合物-

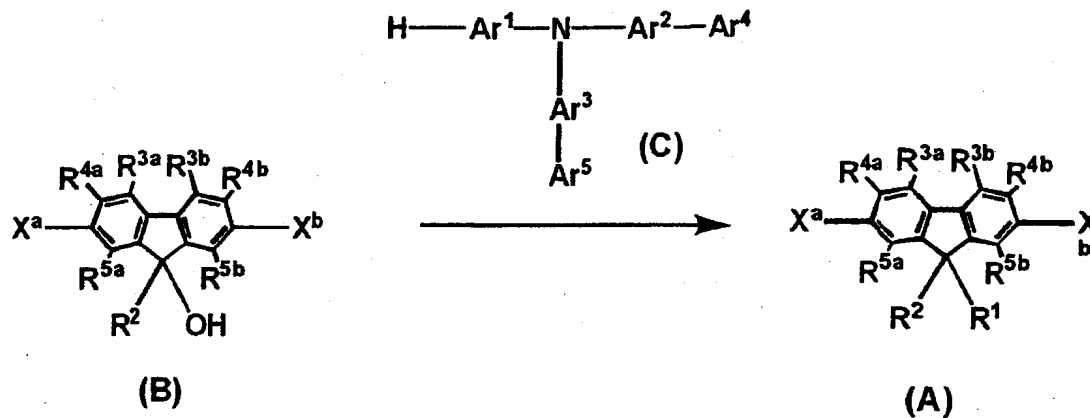
式(A)所示化合物，係列舉如以式(1)所示結構單元(例如，式(1-001)至(1-005)、(1-101)至(1-106)、(1-201)至(1-202)、(1-301)至(1-303)所示結構單元)，此等之取代體中之2支鏈結鏈中，一方係以 $X^a$ 所示之基，另一方係以 $X^b$ 所示之基所取代之化合物。

### ・式(A)所示化合物之製造方法

式(A)所示化合物例如，如下述流程圖1所示，將下述式(B)所示化合物與下述式(C)所示化合物，因應需要，溶解到溶劑或成懸浮狀態，於酸存在下使偶合反應即可合

成。式(B)所示化合物，例如，在萸衍生物使 Grignard 試藥、有機鋰試藥反應即可合成。

(流程圖 1)



式(C)所示化合物之使用量，係相對於式(B)所示化合物 1 莫耳，通常為 0.8 至 2 莫耳，但從精製所得式(A)所示化合物之容易度的觀點而言，以 0.9 至 1.5 莫耳為佳。

酸可列舉如：三氟化硼二乙基醚錯體、三氟甲烷磺酸、甲烷磺酸、三氟乙酸、硫酸、多磷酸等，而以三氟化硼二乙基醚錯體為佳。酸的使用量雖是依其種類而異，例如，使用三氟化硼二乙基醚錯體時，從反應性、經濟性之觀點而言，三氟化硼二乙基醚錯體的使用量，相對於式(B)所示化合物 1 莫耳，通常為 1 至 10 莫耳，而以 1 至 2 莫耳為佳。

使用溶劑時，作為溶劑者，可以列舉如：甲苯、二甲苯、三甲基苯、氯苯、鄰-二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等有機溶劑。使用三氟化硼二乙基醚錯體作為酸時，作為溶劑者是以氯苯、鄰-二氯苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳為佳，以二氯甲烷、氯仿、四氯化碳更佳。從反應溫度之控制容易等的處理容易度之觀點而言，以使用三氟化

硼二乙基醚錯體及有機溶劑之組合為佳。

從式(B)所示化合物、式(A)所示化合物之安定性之觀點而言，以在遮光下進行反應為佳。

反應之反應溫度通常是 $-50$ 至 $300^{\circ}\text{C}$ ，但在使用三氟化硼二乙基醚錯體及有機溶劑之組合時，以在 $-20$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ 為佳，使用有機溶劑時，亦可在回流狀態下反應。

反應終止後，加入水、醇等使反應停止後，經由洗淨、分液等除去水、醇等不要成分之後，藉由進行管柱層析、再結晶等之一般操作，即可得到式(A)所示化合物。

#### <組成物>

本發明高分子化合物與其他之成分混合可以作為組成物使用，例如，與選自由電洞輸送材料、電子輸送材料及發光材料所成群組中至少1種的組合，以組成物之態樣可以作為發光材料、電洞輸送材料或電子輸送材料使用。

組成物中，選自由電洞輸送材料、電子輸送材料及發光材料所成群組中之至少1種與本發明之高分子化合物的比率，在發光材料中使用本發明之組成物時，相對於本發明之高分子化合物100重量份，電洞輸送材料、電子輸送材料及發光材料之重量，各個，通常是1至400重量份，而以5至150重量份為佳。

本發明組成物的聚苯乙烯換算數量平均分子量，通常是 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ ，而以 $1 \times 10^4$ 至 $1 \times 10^6$ 為佳。本發明組成物的聚苯乙烯換算重量平均分子量，通常是 $1 \times 10^3$ 至 $1 \times 10^8$ ，從成膜性及所得發光元件之發光效率之觀點而言，

以  $1 \times 10^4$  至  $1 \times 10^6$  為佳。在此，本發明組成物的平均分子量是指該組成物以 GPC 分析而求得之值。

#### < 溶液 >

本發明之溶液係含有本發明高分子化合物與溶劑之溶液，本發明的組成物為含有溶劑而成之溶液。該溶液在印刷法等中使用，一般也稱為印墨、印墨組成物等。本發明之溶劑也可以含有：電洞輸送材料(後述之電洞輸送層中使用之材料)、電子輸送材料(後述之電子輸送層中使用之材料)、發光材料、安定劑、增黏劑(為了提高黏度之高分子量化合物)、為了降低黏度之低分子量化合物、界面活性劑、抗氧化劑、高分子化合物以外之高分子量化合物等。在本發明之溶液中所含之各成分，分別是可以單獨一種也可以組合二種以上。

本發明之溶液中的本發明高分子化合物比率，將該溶液整體當作 100 重量份時，通常是 0.1 至 99 重量份，而以 0.5 至 40 重量份為佳，以 0.5 至 20 重量份更佳。

本發明溶液之黏度，雖可以依印刷法之種類而調整，但在噴墨印刷法等之該溶液經由噴出裝置者的情形，為了防止噴出時之網眼堵住或印墨噴歪，在  $25^\circ\text{C}$  中，以在 1 至  $20\text{mPa} \cdot \text{s}$  之範圍為佳。

增黏劑與本發明高分子化合物相同，可溶解於溶劑中，只要不阻礙發光或電荷輸送者就可以，例如可以使用高分子量之聚苯乙烯、高分子量之聚甲基丙烯酸甲酯等。作為增黏劑之化合物者，聚苯乙烯換算重量平均分子量以

在  $5 \times 10^5$  以上為佳，而以  $1 \times 10^6$  以上更佳。

抗氧化劑是為了提高本發明溶液之保存安定性者。作為抗氧化劑者，係與本發明高分子化合物相同，可溶解到溶劑中，只要不阻礙發光或電荷輸送者就可以，可以列舉如酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。

本發明溶液之溶劑係以使固形分之溶質可溶解或均勻地分散者為佳。作為溶劑者，可列舉如：氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、鄰-二氯苯等氯系溶劑；四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚等醚系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑；環己烷、甲基環己烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等脂肪族烴系溶劑；丙酮、甲乙酮、環己酮、二苯甲酮、苯乙酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基纖維素乙酸酯、安息香酸甲酯、乙酸苯酯等酯系溶劑；乙二醇、乙二醇單丁基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單甲基醚、二甲氧基乙烷、丙二醇、二乙氧基甲烷、三乙二醇單乙基醚、甘油、1,2-己二醇等多元醇及其衍生物、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、環己醇等醇系溶劑；二甲基亞碲等亞碲系溶劑；N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑。此等溶劑可以單獨使用一種，也可以併用二種以上。

溶劑從成膜性、元件特性等之觀點而言，以併用 2 種以上為佳，以併用 2 至 3 種較佳，以併用 2 種為特佳。

本發明溶液之中含有 2 種溶劑時，其中之 1 種溶劑可在  $25^\circ\text{C}$  中為固體狀態者。從成膜性之觀點而言，以 1 種溶劑之

沸點在 180°C 以上之溶劑較佳，以在 200°C 以上之溶劑更佳。作為本發明之溶液者，從黏度之觀點而言，以使用之混合溶劑未達沸點的溫度中能存在均勻之溶液者為佳，使用之 2 種溶劑中的任何一種都在 60°C 中以 1 重量%以上的濃度溶解本發明之高分子化合物為較佳，2 種溶劑中之 1 種溶劑在 25°C 中以 1 重量%以上的濃度溶解本發明之高分子化合物為特佳。

本發明溶液中含有 2 種以上之溶劑時，從黏度及成膜性之觀點而言，沸點最高之溶劑以在該溶液中之全溶劑重量的 40 至 90 重量%者為佳，以在 50 至 90 重量%者較佳，以在 65 至 85 重量%者更佳。

在本發明之溶液中，亦可以復含有水、金屬及其鹽、矽、磷、氟、氯、溴等之重量基準在 1 至 1000ppm 的範圍。金屬可列舉如：鋰、鈉、鈣、鉀、鐵、銅、鎳、鋁、鋅、鉻、錳、鈷、鉑、銥等。

#### < 薄膜 >

本發明之薄膜是含有本發明之高分子化合物者，例如，發光性薄膜、導電性薄膜、有機半導體薄膜等。

本發明之薄膜，例如，可以用旋轉塗膜法、鑄模法、微凹版塗膜法、凹版塗膜法、棒塗膜法、輥筒塗膜法、繞線棒塗膜法、浸漬塗膜法、噴霧塗膜法、網版印刷法、軟版印刷法、平版印刷法、噴墨印刷法、毛細管塗膜法、噴嘴塗膜法等製作。

使用本發明溶液製作薄膜時，由於在該溶液中所含之

本發明高分子化合物的玻璃轉移溫度高，故可以在  $100^{\circ}\text{C}$  以上之溫度中烘焙，即使在  $130^{\circ}\text{C}$  之溫度烘焙，元件特性也幾乎不會下降。根據高分子化合物的種類也可以在  $160^{\circ}\text{C}$  以上之溫度烘焙。

從元件之亮度或發光電壓等之觀點而言，發光性薄膜是以發光之量子收率在 30% 以上為佳，以在 50% 以上較佳，以在 60% 以上更佳，在 70% 以上為特佳。

導電性薄膜是表面電阻為  $1\text{K}\Omega/\square$  以下為佳，以在  $100\Omega/\square$  以下較佳， $10\Omega/\square$  以下更佳。在該導電性薄膜藉由摻配路易斯酸、離子性化合物等，可以提高導電度。

有機半導體薄膜是以電子移動度或電洞移動度之任何一種大者，在  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{v}/\text{秒}$  以上為佳，以在  $10^{-3}\text{cm}^2/\text{v}/\text{秒}$  以上較佳，以在  $10^{-1}\text{cm}^2/\text{v}/\text{秒}$  以上更佳。在形成  $\text{SiO}_2$  等之絕緣膜與閘電極之 Si 基板上形成該有機半導體薄膜，藉由以 Au 等形成源電極與汲電極，即可作為有機電晶體。

### <發光元件>

本發明之發光元件是有電極與有機層之發光元件，其中電極是由陽極及陰極所成，有機層是在該電極間設置含有高分子化合物。陽極及陰極通常至少有一方為透明或半透明。有機層是由一層所成，亦可以是由二層以上所成者，在由二層以上所成時，其中至少有一層含有高分子化合物。含有高分子化合物之有機層，通常，雖可以作為發光層、電洞輸送層、電子阻擋層之機能，但以作為發光層之機能為佳。本發

明之發光元件除了陰極、陽極、發光層以外，在陽極與發光層之間、陰極與發光層之間，亦可以設置其他之層。本發明之發光元件中，各層可為由一層所成者亦可以由二層以上所成者，又，構成各層之材料、化合物，可以使用單獨一種，也可以併用二種以上。

在陽極與發光層之間設置之層，可以列舉如：電洞注入層、電洞輸送層、電子阻擋層等。在陽極與發光層之間只設置一層時是電洞注入層，在陽極與發光層之間設置二層以上時，連接在陽極之層為電洞注入層，另外之層為電洞輸送層。電洞注入層具有改善由陰極之電洞注入效率的機能之層。電洞輸送層具有改善由比電洞注入層或陽極更近之層的電洞注入之機能之層。電洞注入層、電洞輸送層有阻止電子輸送之機能時，此層為電子阻擋層。具有阻止電子輸送之機能，例如，製作只流動電子電流之元件，即可藉由該電流值之減少而確認。

在陰極與發光層之間設置的層，可以列舉如：電子注入層、電子輸送層、電洞阻擋層等。在陰極與發光層間只設置一層時是為電子注入層，在陰極與發光層之間設置二層以上時，連接在陰極之層為電子注入層，另外之層為電子輸送層。電子注入層是具有改善由陰極之電子注入效率的機能之層。電子輸送層是具有改善由比電子注入層或陰極更近之層的電子注入之機能之層。電子注入層、電子輸送層具有阻止電洞輸送之機能時，此層稱為電洞阻擋層。具有阻止電洞輸送之機能，例如，可以製作只流動電洞電

流之元件，藉由該電流值之減少而確認。

本發明之發光元件，例如列舉以下之 a) 至 d) 之結構。

a) 陽極／發光層／陰極

b) 陽極／電洞輸送層／發光層／陰極

c) 陽極／發光層／電子輸送層／陰極

d) 陽極／電洞輸送層／發光層／電子輸送層／陰極

(在此，／是表示各層為鄰接而積層之意，以下相同。)

鄰接電極而設置之電洞輸送層、電子輸送層之中，具有改善自電極之電荷(電洞、電子)注入效率之機能，具有使元件之驅動電壓降低之效果者，有稱為電荷注入層(電洞注入層、電子注入層)。

進一步，為了提高與電極之密著性或改善由電極之電荷注入，可鄰接電極而設置電荷注入層、絕緣層。為了提高界面之密著性或混合之防止等，在電荷輸送層或發光層之界面，可插入薄的緩衝層。積層之層的順序或數、及各層之厚度，可斟酌發光效率或元件之壽命而調整。

設置電荷注入層之本發明發光元件，例如可列舉以下之 e) 至 p) 之結構。

e) 陽極／電荷注入層／發光層／陰極

f) 陽極／發光層／電荷注入層／陰極

g) 陽極／電荷注入層／發光層／電荷注入層／陰極

h) 陽極／電荷注入層／電洞輸送層／發光層／陰極

i) 陽極／電洞輸送層／發光層／電荷注入層／陰極

j) 陽極／電荷注入層／電洞輸送層／發光層／電荷注入層

／陰極

k)陽極／電荷注入層／發光層／電子輸送層／陰極

l)陽極／發光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

m)陽極／電荷注入層／發光層／電子輸送層／電荷注入層  
／陰極

n)陽極／電荷注入層／電洞輸送層／發光層／電子輸送層  
／陰極

o)陽極／電洞輸送層／發光層／電子輸送層／電荷注入層  
／陰極

p)陽極／電荷注入層／電洞輸送層／發光層／電子輸送層  
／電荷注入層／陰極

• 陽極

陽極通常是透明或半透明，由導電度高之金屬氧化物、金屬硫化物或金屬薄膜所構成，其中以穿透率高之材料所構成者為佳。作為陽極之材料者，係使用氧化銦、氧化鋅、氧化錫、及此等之複合體的銦・錫・氧化物(ITO)、銦・鋅・氧化物等所成之導電性無機化合物所製作的膜(NESA等)、或使用金、鉑、銀、銅等，而以ITO、銦・鋅・氧化物、氧化錫為佳。陽極之製作可以使用如：真空蒸鍍法、濺鍍法、離子噴鍍法、電鍍等方法。作為該陽極者，也可以使用聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物等有機透明導電膜。

陽極之厚度，可考量光之穿透性與導電度而選擇，通常是10 nm至10  $\mu$ m，以20 nm至1  $\mu$ m為佳，以50 nm

至 500 nm 更佳。

• 電洞注入層

作為在電洞注入層使用之材料者，可以列舉如：苯基胺系、星爆型胺系、酞菁系、氧化釩、氧化鉬、氧化鈦、氧化鋁等氧化物、非晶質碳、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物等導電性高分子、本發明之高分子化合物等。

在電洞注入層使用之材料為導電性高分子，本發明之高分子化合物時，為了提高該導電性高分子、高分子化合物之導電度，因應必要，亦可以摻配聚乙烯磺酸離子、烷基苯磺酸離子、樟腦磺酸離子等陰離子。

• 電洞輸送層

在電洞輸送層中使用之材料，可列舉如：聚乙烯吡啶及其衍生物、聚矽烷及其衍生物、在側鍵或主鍵有芳香族胺之聚矽氧烷衍生物、吡啶啉衍生物、芳基胺衍生物、二苯乙烯衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚芳基胺及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚(p-苯乙烯)及其衍生物、聚(2,5-噻吩乙烯)及其衍生物、本發明之高分子化合物等，以聚乙烯吡啶及其衍生物、聚矽烷及其衍生物、在側鍵或主鍵有芳香族胺化合物基之聚矽氧烷衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚芳基胺及其衍生物、聚(p-苯乙烯)及其衍生物、聚(2,5-噻吩乙烯)及其衍生物、本發明之高分子化合物等高分子電洞輸送材料為佳，以聚乙烯吡啶及其衍生物、聚矽烷及其衍生物、在側鍵或主鍵有芳香族胺之聚矽氧烷衍

生物、聚芳基胺及其衍生物、本發明之高分子化合物較佳。在電洞輸送層中使用之材料為低分子化合物時，以在分子黏著劑中分散後再使用為佳。

電洞輸送層之成膜方法，列舉如：在電洞輸送層使用之材料為低分子化合物時，係由與高分子黏著劑之混合溶液之成膜，為高分子化合物時，係由溶液之成膜。

在由溶液之成膜中使用的溶劑，只要使在電洞輸送層用之材料溶解之溶劑就可以，該溶劑可以例示如：氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等氯系溶劑；四氫呋喃等醚系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑；丙酮、甲乙酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸纖維素乙酯等酯系溶劑。

由溶液之成膜，可以使用由溶液之旋轉塗膜法、鑄模法、微凹版塗膜法、凹版塗膜法、棒塗膜法、輥筒塗膜法、繞線棒塗膜法、浸漬塗膜法、噴霧塗膜法、網版印刷法、軟版印刷法、平版印刷法、噴墨印刷法等之塗佈法。

作為高分子黏著劑者，只要不極端阻礙電荷輸送者即可，又適合使用對可視光之吸收不強者。作為該高分子黏著劑者，例示如：聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚矽氧烷。

電洞輸送層之厚度，可考量驅動電壓與發光效率而選擇，必需要有不產生針孔之厚度，太厚時元件之驅動電壓會變高而不佳，因此該電洞輸送層之膜厚，通常為 1 nm 至 1  $\mu$ m，以 2nm 至 500 nm 為佳，更佳是 5 nm 至 200 nm。

• 發光層

發光層通常是由發出生螢光或磷光之有機化合物(低分子化合物、高分子化合物)與因應必要之補助摻配物所形成。本發明之發光元件之發光層中可以使用：本發明之高分子化合物；環戊丙甲胺(Cyclopentamine)衍生物、四苯基丁二烯衍生物化合物、三苯基胺衍生物、噁二唑衍生物、吡唑嗹啉衍生物、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基芳香烴類衍生物、吡咯衍生物、噻吩環化合物、吡啶環化合物、蔥衍生物、茈衍生物、并四苯衍生物、喹吖酮衍生物、寡聚合噻吩衍生物、三富馬醯胺衍生物、噁二唑二聚物、吡唑啉二聚物等色素系材料；具有自銲錯體、白金錯體等三重態激發狀態之發光之金屬錯體、鋁喹啉酚錯體、苯并喹啉酚鋁錯體、苯并噁唑鋅錯體、苯并噻唑鋅錯體、偶氮甲基鋅錯體、卟啉鋅錯體、鎔錯體等、在中心金屬中有 Al、Zn、Be 等或 Tb、Eu、Dy 等稀土族金屬、在配位基有噁二唑、噻二唑、苯基吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉結構等之金屬錯體等金屬錯體系材料；聚對-苯乙烯衍生物、聚噻吩衍生物、聚(對-伸苯基)衍生物、聚矽烷衍生物、聚乙炔衍生物、聚萸衍生物、及聚乙烯基吡唑衍生物、將上述色素體或金屬錯體系發光材料經高分子化者等之高分子系材料等的發光材料。

上述發光材料之中，發出藍色光之材料，可以分成藍色螢光材料及藍色磷光材料。作為藍色螢光材料者，列舉如：二苯乙烯基芳香烴類(Distyrylarylene；雙芪類)衍生物及其聚合物、噁二唑衍生物及其聚合物、聚乙烯基吡唑

衍生物、聚(對-伸苯基)衍生物、聚萸衍生物等。其中以聚乙烯基吡啶衍生物、聚(對-伸苯基)衍生物、聚萸衍生物等為佳。作為藍色磷光材料者，列舉如銱錯體。

上述發光材料之中，發出綠色光之材料，可以分成綠色螢光材料及綠色磷光材料。作為綠色螢光材料者，列舉如：喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、蔥衍生物、及此等之聚合物、聚(對-苯乙烯基)衍生物、聚萸衍生物等，而以聚(對-苯乙烯基)衍生物、聚萸衍生物等為佳。作為綠色磷光材料者，列舉如銱錯體。

上述發光材料之中，發出紅色光之材料，可以分成紅色螢光材料及紅色磷光材料。作為紅色螢光材料者，列舉如：香豆素衍生物及其聚合物、噻吩系化合物及其聚合物、聚(對-苯乙烯基)衍生物、聚噻吩衍生物、聚萸衍生物等。其中以聚(對-苯乙烯基)衍生物、聚噻吩衍生物、聚萸衍生物等為佳。作為紅色磷光材料者，列舉如：銱錯體。

發光層中，為了提高發光效率或變化發光波長，可添加摻配物。摻配物可以分成螢光性摻配物及磷光性摻配物。作為螢光性摻配物者，列舉如：蔥衍生物、茈衍生物、香豆素衍生物、紅螢烯衍生物、喹吖啶酮衍生物、方型鎗衍生物、吡啶衍生物、苯乙烯系色素、并四苯(tetracene)衍生物、吡啶酮衍生物、十環烯、吩噻嗪酮(Phenoxazone)等。作為磷光性摻配物者，列舉如：銱錯體。

發光層的厚度，可考慮驅動電壓與發光效率而選擇，通常約 2 nm 至 200 nm。

發光層的成膜，可以使用將含有發光材料之溶液在基體上或上方塗布的方法、真空蒸鍍法、轉印法等。在由溶液的成膜中使用之溶劑，係與由電洞輸送層之溶液成膜的項目說明例示者相同。使含有發光材料之溶液在基體上或上方塗布，可以使用如：旋轉塗膜法、浸漬塗膜法、噴墨印刷法、軟版印刷法、凹版印刷法、狹縫塗膜法等印刷法。在昇華性之低分子化合物時，可以使用真空蒸鍍法。亦可藉由雷射而轉印或熱轉印，在所期望之位置形成發光層之方法。

#### • 電子輸送層

在電子輸送層使用之材料者，可以列舉如：噁二唑(oxadiazole)衍生物、蔥醌二甲烷及其衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蔥醌及其衍生物、四氫基蔥醌二甲烷及其衍生物、蒽衍生物、二苯基二氫基乙烯及其衍生物、聯對苯醌衍生物、8-羥基喹啉及其衍生物之金屬錯體、聚喹啉及其衍生物、聚喹喔啉及其衍生物、聚蒽及其衍生物等。而以噁二唑衍生物、苯醌及其衍生物、蔥醌及其衍生物、8-羥基喹啉及其衍生物之金屬錯體、聚喹啉及其衍生物、聚喹喔啉及其衍生物、聚蒽及其衍生物為佳，以 2-(4-聯苯基)-5-(4-第三-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、苯醌、蔥醌、參(8-喹啉酚)鋁、聚喹啉為更佳。

電子輸送層之成膜，在電子輸送層使用之材料為低分子化合物時，可以使用由粉末之真空蒸鍍法、由溶液或熔融狀態之成膜方法，在電子輸送層使用之材料為高分子

化合物時，可以使用由溶液或熔融狀態之成膜的方法。在由溶液或熔融狀態之成膜方法中，也可以併用高分子黏著劑。由溶液之成膜是與由溶液使電洞輸送層成膜之方法相同。

電子輸送層之厚度，可以考量驅動電壓與發光效率而調整，但至少必需要有不產生針孔之厚度，膜厚太厚時，元件之驅動電壓變高而不佳，因此，該電子輸送層之膜厚，例如，通常是 1 nm 至 1  $\mu$ m，而以 2 nm 至 500 nm 為佳，更佳是 5 nm 至 200 nm。

#### • 電子注入層

作為電子注入層者，因應發光層之種類，可列舉如由 Ca 層之單層結構所成之電子注入層、或選自由除去 Ca 之元素周期表 IA 族及 IIA 族之金屬，且功函數為 1.5 至 3.0 eV 之金屬及該金屬之氧化物、鹵化物及碳酸化物所成群組中之 1 種或 2 種以上所形成的層與 Ca 層之積層結構所成的電子注入層。作為功函數為 1.5 至 3.0 eV 之元素周期表 IA 族的金屬或其氧化物、鹵化物、碳酸化物者，可列舉如：鋰、氟化鋰、氧化鈉、氧化鋰、碳酸鋰等。作為功函數為 1.5 至 3.0 eV 之，除去 Ca 之元素周期表 IIA 族的金屬或其氧化物、鹵化物、碳酸化物者，可列舉如：鋁、氧化鎂、氟化鎂、氟化鋁、氟化鋇、氧化鋁、碳酸鎂等。

電子注入層係藉由蒸鍍法、濺鍍法、印刷法等形成。電子注入層之厚度是以 1 nm 至 1  $\mu$ m 為佳。

#### • 陰極材料

作為陰極之材料者，係以使用功函數小且對發光層之電子注入容易之材料為佳，係使用鋰、鈉、鉀、釷、銻、鉍、鎂、鈣、鐿、銦、鋁、銓、釐、鋅、釔、銩、銑、釕、釹、鎢等金屬、或是上述金屬之中 2 種以上之合金、或此之中 1 種以上與金、銀、鉑、銅、錳、鈦、鈷、鎳、鎢、錫之中 1 種以上之合金、或石墨或石墨層間化合物等。作為合金者可列舉如：鎂-銀合金、鎂-銩合金、鎂-鋁合金、銩-銀合金、鋰-鋁合金、鋰-鎂合金、鋰-銩合金、鈣-鋁合金等。使陰極作成 2 層以上之積層結構時，以金屬、金屬氧化物、金屬氟化物、此等之合金與鋁、銀、鉻等金屬的積層結構為佳。

陰極之厚度，可考量導電度或耐久性而選擇，通常是 10 nm 至 10  $\mu\text{m}$ ，以 20 nm 至 1  $\mu\text{m}$  為佳，以 50 nm 至 500 nm 更佳。

陰極之製作，係使用真空蒸鍍法、濺鍍法、使金屬薄膜熱壓著之層疊法等。製作陰極後，也可以設有保護該發光元件之保護層。為了長期安定地使用該發光元件，為了隔絕外部而保護該發光元件，以設有保護層及／或保護蓋為佳。

作為保護層者，可以使用高分子量之化合物、金屬氧化物、金屬氟化物、金屬硼化物等。作為保護蓋者，可以使用金屬板、玻璃板、在表面實施低透水率處理之塑膠板等。保護之方法係以熱硬化樹脂或光硬化樹脂使保護蓋與元件基板貼合而密封之方法。如使用隔片(spacer)而維持空間，就容易防止元件之損傷。在該空間封入氮氣或氬氣

等惰性氣體時，即可防止陰極之氧化，再者，藉由將氧化鋇等乾燥劑設置在該空間內，就可以容易抑制在製造過程中所吸附的水分或透過硬化樹脂浸入之微量水份對元件之損害。可以採取其中之任何 1 種以上的策略。

本發明之發光元件可以作為面狀光源、節段顯示裝置、點矩陣顯示裝置等顯示裝置、液晶顯示裝置之背光等使用。為了使用本發明之發光元件而得到面狀之發光，可以使面狀之陽極與陰極以重疊方式配置。

為了得到圖案狀發光，在面狀發光元件之表面設置圖案狀之窗的遮罩的方法、使非發光部之有機物層形成極端地厚而實質上就成為非發光之方法、使陽極與陰極之任一方，或兩方之電極形成圖案狀之方法。以此等之任何方法形成圖案，藉由使幾個電極以可以獨立 ON/OFF 方式配置，可得到表示數字、文字或簡單之記號等之節段型之顯示元件。進一步，為了作成點矩陣元件，使陽極與陰極同時形成直線狀以正交方式配置。使複數種類之發光色不同的高分子化合物分開塗佈之方法、或藉由使用彩色濾光片或螢光變換濾光片之方法，即可變成部分彩色顯示、多彩顯示。點矩陣元件，可為被動驅動、亦可與 TFT 等組合成為自動驅動。此等顯示元件，可以作為電腦、電視、攜帶端末機、行動電話、車導航器、錄影機之取景器(viewfinder)等的顯示裝置使用。再者，面狀之發光元件，係自發光薄型，可以適合作為液晶顯示裝置之背光用的面狀光源、面狀之照明用光源等。使用軟性基板的話，可以作為曲面狀

之光源或顯示裝置使用。

(實施例)

以下，藉由實施例以更詳細說明本發明，但本發明並不侷限於此等實施例。

(數量平均分子量及重量平均分子量)

實施例中聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)及聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)，係藉由 GPC(島津製作所製，商品名：LC-10 Avp)求取。

將測定之高分子化合物，溶解到四氫呋喃中調成約 0.5 重量%之濃度，在 GPC 中注入  $30\ \mu\text{l}$ 。GPC 之移動相是使用四氫呋喃，以  $0.6\ \text{ml}/\text{分鐘}$  之流速流動。管柱是 2 枝 TSK gel super HM-H(Tosoh 公司製)與 1 枝 TSK gel super H2000(Tosoh 公司製)串聯連接，檢測器是使用示差折射率檢測器(島津製作所製，商品名：RID-10A)。

(高速液體層析儀(HPLC))

實施例中，成為化合物純度之指標的 HPLC 面積百分率值，係藉由高速液體層析儀(島津製作所製，商品名：LC-20 A)，如無特別記載，求取在 254nm 中之值。測定之化合物係以四氫呋喃或氯仿溶解成 0.01 至 0.2 重量%之濃度，因應濃度在 HPLC 中注入 1 至  $10\ \mu\text{l}$ 。HPLC 之移動相是使用乙腈及四氫呋喃，以  $1\ \text{ml}/\text{分鐘}$  之流速，以乙腈/四氫呋喃=100/0 至 0/100(容積比)之梯度分析流動。管柱是使用 Kaseisorb LC ODS 2000(東京化成工業製)。檢測器是使用光二極體陣列檢測器(島津製作所製，商品名：

SPD-M20A)。

(玻璃移轉溫度)

實施例中，玻璃移轉溫度( $T_g$ )是利用示差掃描熱量測定裝置(DSC、TA Instruments 公司製，商品名：DSC 2920)求取，測定條件為使試樣在  $200^{\circ}\text{C}$  保持 5 分鐘後，急速冷卻到  $-50^{\circ}\text{C}$  為止並保持 30 分鐘。

昇溫到  $30^{\circ}\text{C}$  為止之後，以每分鐘  $5^{\circ}\text{C}$  之昇溫速度進行測定到  $300^{\circ}\text{C}$  為止。

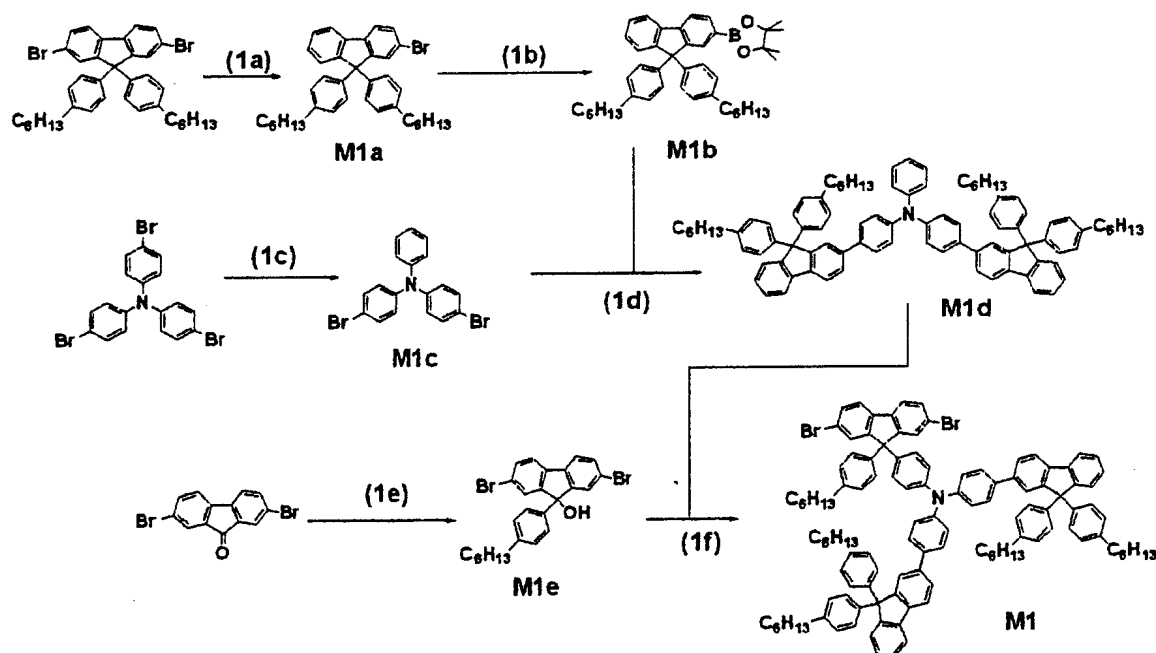
#### ● (螢光特性評估)

實施例中，螢光特性(高分子化合物之薄膜的螢光波峰波長)的評估，係依以下之方法進行。將高分子化合物溶解到二甲苯(關東化學公司製，電子工業用品級)中，此時，固形分之濃度調製成 0.8 重量%，並將該溶液在石英板上以 1500rpm 之旋轉速度進行旋轉塗佈製作高分子化合物之薄膜。將此薄膜在 350 nm 之波長激發，使用螢光分光光度計(JOBINYVON-SPEX 公司製，商品名：Fluorolog)測定螢光光譜。

(光激發螢光量子收率(PLQY)測定)

實施例中，光激發螢光(Photoluminescence, PL)量子收率測定，係使用絕對 PL 光量子收率測定裝置(浜松 photonics 公司製，商品名：C9920-02)，激發中心波長 325 nm，激發波長範圍 315 至 335 nm，在測定波長範圍 390 至 800 nm 內測定。

<實施例 1>(化合物 M1 之合成)



### • 步驟(1a)

於氬氣環境中，在 300 ml 之四口燒瓶中，混合 2,7-二溴-9,9-雙(4-己基苯基)蒽(50.27 g, 78 mmol)與 THF(500 ml)，冷卻到 $-78^{\circ}\text{C}$ 。接著將 1.6M 正丁基鋰己烷溶液(51 ml, 82 mmol)在 2 小時內滴下，一面保持在 $-78^{\circ}\text{C}$ 一面攪拌 2 小時。在反應溶液中一口氣加入 100 ml 水使反應停止 (quench)。使反應溶液昇溫到室溫後，使用硫酸鈉將有機層乾燥，減壓濃縮。將所得之油甲苯(500 ml)加入，以水(100ml x3)洗淨後，使用硫酸鈉將有機層乾燥，進行減壓濃縮。將所得之油用中壓分取管柱(矽膠、己烷：甲苯=10：1)精製而得化合物 M1a(35.1g, 79%)。

$^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 0.87 (t, 6H), 1.25–1.40 (m, 24H), 1.55 (m, 4H), 2.54 (t, 4H), 7.02 (d, 4H), 7.06 (d, 4H), 7.24–7.39 (m, 3H), 7.45 (dd, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.69 (d, 1H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 14.4, 22.9, 29.4, 31.6, 32.0, 35.8, 65.3, 120.4, 121.6, 121.7, 126.5, 127.7, 128.2, 128.3, 128.6, 129.7, 130.8, 139.2, 139.4, 141.8, 142.7, 151.7, 154.0 ppm.

### • 步驟(1b)

於氫氣環境中，在 300 ml 之四口燒瓶中，混合化合物 M1a (12.16g, 22mmol)、聯硼酸頻那醇酯 (5.35 g, 24 mmol; bis(pinacolato)diborane)、乙酸鉀 (6.33 g, 33 mmol)、二噁烷 (92 ml)、二苯基膦二茂鐵鈀二氯化物 (Diphenyl phosphino ferrocene palladium chloride; 0.53g, 0.66 mmol) 與二苯基膦二茂鐵 (0.36g, 0.66 mmol)，在 110°C 加熱 15 小時。反應終止後，加入離子交換水 (100ml) 使反應停止。使用分液漏斗除去水層後，以水 (100ml x 3) 洗淨後，使用硫酸鈉將有機層乾燥，進行減壓濃縮。將所得之油用中壓分取管柱 (矽膠、己烷：甲苯 = 1:1) 精製而得化合物 M1b (10.5 g, 80%)。

$^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 0.87 (t, 6H), 1.25–1.40 (m, 24H), 1.56 (m, 4H), 2.53 (t, 4H), 7.00 (d, 4H), 7.10 (d, 4H) 7.22–7.39 (m, 4H), 7.72–7.85 (m, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 14.4, 22.9, 25.2, 29.4, 31.6, 32.0, 35.8, 65.2, 83.9, 119.6, 120.8, 126.6, 127.5, 128.3, 128.4, 132.6, 134.5, 140.1, 141.3, 143.3, 143.4, 151.2, 152.6 ppm.

#### • 步驟(1c)

於氬氣環境中，在 2L 之四口燒瓶中，混合參-(4-溴苯基)胺(73.75 g, 153 mmol)與脫水 THF(980ml)，冷卻到  $-78^\circ\text{C}$ 。在反應液中，將 1.6 M 丁基鋰(100 ml)在 1 小時內滴下，滴下後。一口氣加入 100 ml 離子交換水使反應停止。在反應溶液中加入甲苯(400 ml)，使用分液漏斗除去水層後，將有機層減壓濃縮到 400 ml。再以離子交換水(300ml x 3)洗淨，使用硫酸鈉乾燥後，進行減壓濃縮。將所得之油使用中壓分取管柱(矽膠、己烷：甲苯=1：1)經 3 次精製而得化合物 M1c(34 g, 55 %)。

$^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 6.93 (d, 4H), 7.05 (m, 3H), 7.25 (m, 2H), 7.33 (d, 4H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 115.7, 124.0, 124.9, 125.9, 129.8, 132.6, 146.8, 147.2 ppm.

#### • 步驟(1d)

於氬氣環境中，在 300 ml 之四口燒瓶中，混合化合物 M1b(13.82 g, 23 mmol)、化合物 M1c(4.43 g, 11mmol)、氫氧化鉀(9.26 g, 170mmol)、四丁基銨溴化物(1.77 g, 6 mmol)、甲苯(150ml)、離子交換水(70ml)與肆(三苯基膦)鈰(380 mg, 0.33mmol)，在 80℃ 中加溫 2 小時。反應終止後，使用分液漏斗除去水層後，以離子交換水(100 mlx 3)洗淨。使用硫酸鈉將有機層乾燥，進行減壓濃縮。將所得之油使用中壓分取管柱(矽膠、己烷：甲苯=8：1)經過 3 次精製而得化合物 M1d(10.7 g, 80%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ =0.85 (t, 12H), 1.28 (m, 24H), 1.54 (m, 8H), 2.53 (t, 8H), 7.01 (d, 8H), 7.07–7.19 (m, 14H), 7.20–7.50 (m, 13H), 7.51–7.63 (m, 4H), 7.69–7.62 (m, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ =14.4, 22.9, 29.5, 31.8, 32.0, 35.9, 65.3, 120.4, 120.5, 123.5, 124.4, 124.7, 124.9, 126.3, 126.6, 127.7, 127.8, 128.2, 128.3, 128.5, 129.6, 135.8, 139.3, 140.1, 140.3, 141.5, 143.5, 147.2, 147.8, 152.2, 152.6 ppm.

#### • 步驟(1e)

於氬氣環境中，在 500 ml 之四口燒瓶中，混合鎂(2.89 g, 120mmol)與少量之 THF，將混合物以熱風槍一面加熱一面加入 1,2-二溴乙烷(0.51g, 2.8 mmol)，一面保持回流一面在 1 小時內滴下 4-己基溴苯(25.3g, 105 mmol)，再藉由回流 1 小時合成格林納試劑(Grignard reagent)。於氬氣取

代之另外 500 ml 四口燒瓶中，混合 2,7-二溴萘酮(23.7 g, 70mmol)與二乙醚(300 ml)，在室溫下將先前合成之格林納試劑於 30 分鐘內滴下。滴下終止後，回流 4 小時。反應終止後，藉由加水 100 ml 使反應停止，使用分液漏斗以水(200 ml x 3)洗淨。使用硫酸鈉將所得之有機層乾燥後，進行減壓濃縮。將所得之油用中壓分取管柱(矽膠、氯仿：己烷=1：5)經過 2 次精製而得化合物 M1e(29 g, 83%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ =0.88 (t, 3H), 1.36 (m, 6H), 1.58 (m, 2H), 2.44 (s, 1H), 2.56 (t, 2H), 7.13 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.48 (m, 4H)  $^{13}\text{C-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ =14.3, 22.9, 29.4, 31.6, 32.0, 35.9, 83.6, 121.8, 122.8, 125.4, 128.6, 128.8, 132.6, 137.8, 139.0, 142.9, 152.4 ppm.

#### • 步驟(1f)

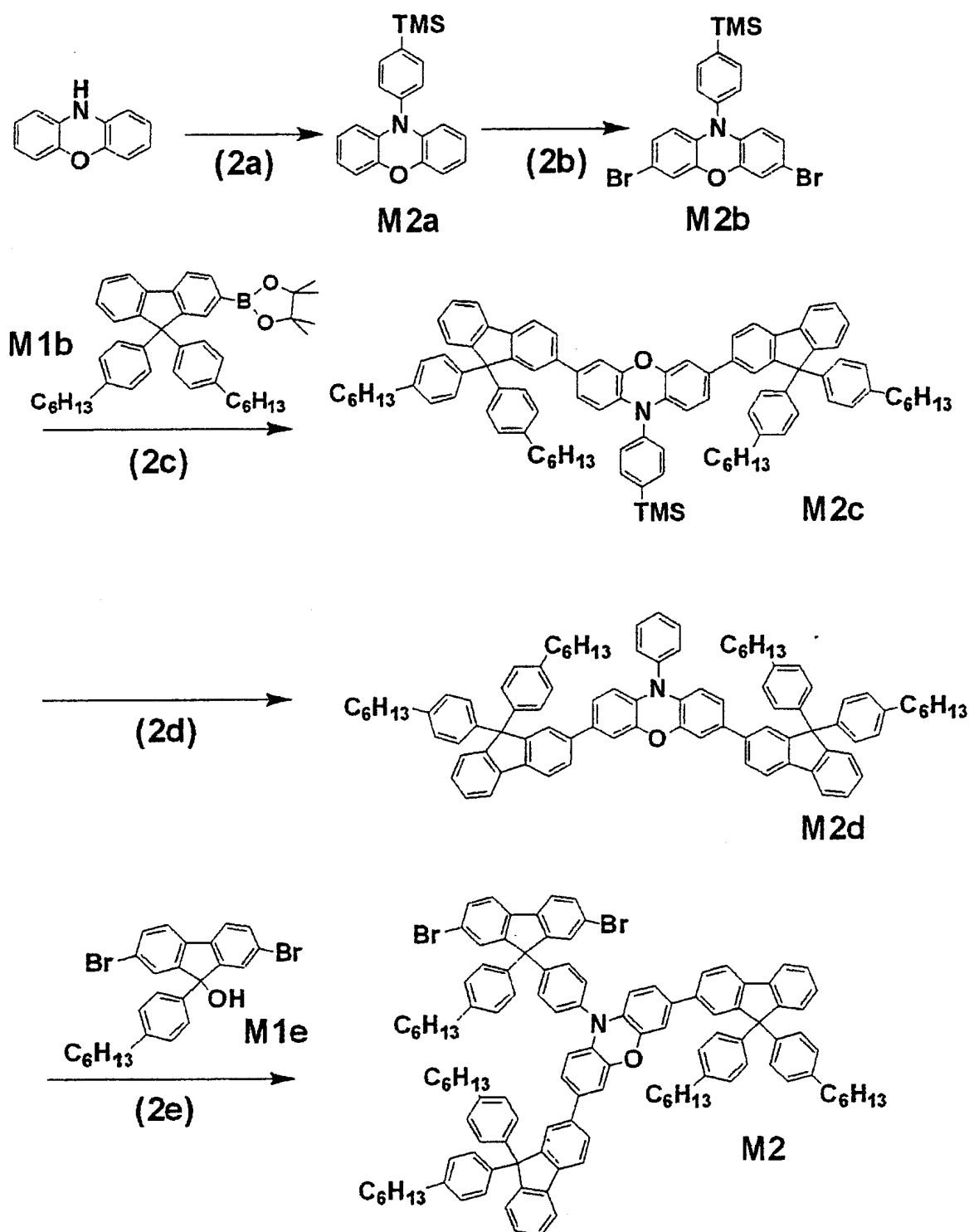
於氬氣環境中，在 500 ml 之四口燒瓶中，混合化合物 M1d(9.7 g, 8.0 mmol)、化合物 M1e (4.8 g, 10 mmol)與二氯甲烷(150ml)，在室溫下，該混合溶液中於 1 小時內滴入三氟硼烷醚錯體(1.2ml, 10 mmol)與二氯甲烷(50ml)之混合溶液後，攪拌 2 小時。反應終止後，加入離子交換水 100 ml 之後，使用分液漏斗以離子交換水(100 ml x 3)洗淨。使用硫酸鈉將所得之有機層乾燥，進行減壓濃縮。將所得之油狀物使用中壓分取管柱(矽膠、己烷：甲苯=4：1)經過 3 次精製而得化合物 M1(9.11 g, 67 %)。

MS (APCI-MS: Positive)  $m/z$ : 1697.3 ([M+H]<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =0.86 (t, 15H), 1.12-1.43 (m, 30H), 1.44-1.67 (m, 10H), 2.52 (t, 10H), 6.84-7.20 (m, 30H), 7.22-7.65 (m, 26H), 7.76 (dd, 4H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (270MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =14.4, 22.9, 29.4, 31.6, 32.0, 35.8, 65.3, 120.4, 120.6, 121.8, 122.0, 123.8, 124.7, 126.5, 127.6, 127.8, 128.1, 128.2, 128.4, 128.5, 128.8, 129.1, 129.7, 131.1, 136.1, 138.3, 139.3, 140.1, 140.3, 141.5, 141.8, 142.2, 143.5, 146.9, 152.2, 152.6, 153.7 ppm

<實施例 2> (化合物 M2 之合成)



• 步驟(2a)

於氫氣環境中，在 500 ml 之四口燒瓶中，混合吩喹啉 (19.79 g, 108 mmol)、4-三甲基矽烷基溴苯 (24.75 g, 108 mmol)、第三丁氧基鈉 (15.57 g, 162 mmol)、乙酸鈹 (121mg, 0.54 mmol)、參(o-甲基苯基)膦 (329 mg, 1.1mmol)、與甲

苯(170 ml)，回流 6 小時。反應終止後，冷卻，通過氟鎂石(sellaite)與氧化鋁。使甲苯溶液濃縮到 100 ml，加入甲醇(200 ml)，以靜置進行再結晶。過濾所得固體，使乾燥而得化合物 M2a (26.3 g, 73%)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, THF- $d_8$ ) :  $\delta = -0.46$  (s, 9H), 6.01 (d, 2H), 6.63–6.77 (m, 6H), 7.46 (d, 2H), 7.72 (d, 2H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (270 MHz, THF- $d_8$ ) :  $\delta = -1.2$ , 114.0, 115.9, 121.9, 123.8, 130.6, 135.2, 136.7, 140.5, 141.7, 144.8 ppm.

#### • 步驟(2b)

於氫氣環境中，在 500 ml 之四口燒瓶中，混合化合物 M2a(23.2 g, 70 mmol)與氯仿(300 ml)，冷卻到 0°C。在反應溶液中於 1 小時內滴入 N-溴丁二醯亞胺(NBS, 24.9 g, 140 mmol)與 N,N-二甲基甲醯胺(DMF, 100 ml)之混合溶液，滴下終止後，昇溫到室溫。再每次加入 1 g 之 NBS 直到反應充分進行為止。反應終了後，將反應溶液注入甲醇(1.5 L)中。過濾所得固體並使之乾燥。在所得固體中加入甲苯(500 ml)使之回流，進行熱過濾。於是，回收所得固體(固體 A)，另外，將所得甲苯溶液濃縮，使用甲苯-異丙醇進行再結晶，過濾由再結晶而得之固體(固體 B)，混合固體 A 與固體 B，3 次使用甲苯-異丙醇進行再結晶，得到目的物 M2b(25.1 g, 64 %)。

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, THF- $d_8$ ) :  $\delta = -0.50$  (s, 9H), 5

. 96 (d, 2H), 6.89 (dd, 2H), 7.02 (s, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.99 (d, 2H) ppm.

• 步驟(2c)

於氫氣環境中，於 500 ml 之四口燒瓶中混合與前述同樣之化合物 M1b (12.1 g, 20 mmol)、化合物 M2b(4.6 g, 9.4 mmol)、氯化甲基三辛基銨(Aliquat 336; 1.2 g, 3 mmol)與甲苯(150 ml)，進行 1 小時的氫氣冒泡。在此反應溶液中混入乙酸鈹(2.1 mg, 0.1 mmol)與參(o-甲氧基苯基)膦(33 mg, 0.1 mmol)，加溫到 105°C。在此反應溶液中於 1 小時內滴入 2M 之碳酸鈉水溶液(15 ml)，使反應 3 小時。反應終止後進行分液，以離子交換水(100 mlx3)洗淨有機層，用硫酸鈉乾燥。進一步使溶液通過氧化鋁而精製，藉由濃縮乾燥而得化合物 M2c(11.9g, 99%)。不進行精製而直接以粗製物用來進行下述反應。

• 步驟(2d)

於氫氣環境中，在 300 ml 之四口燒瓶中，混合化合物 M2c(11.9 g, 9 mmol)、三氟乙酸(22 g, 180 mmol)與甲苯(100ml)，在 80°C 中加溫 3 小時。反應終了後，進行分液，以離子交換水(100 mlx3)與碳酸氫鈉飽和水溶液((100 mlx4)洗淨，使用硫酸鈉乾燥。使溶液通過氧化鋁並使甲苯溶液濃縮乾固。將所得固體以矽膠管柱進行層析分析(甲苯/己烷=1:1)精製，將所得溶液濃縮後，以甲苯-己烷進行再沉澱而得化合物 M2d(9.41 g, 83 %)。

MS (APCI-MS: Positive)  $m/z$ : 1228.6 ([M+H]<sup>+</sup>).

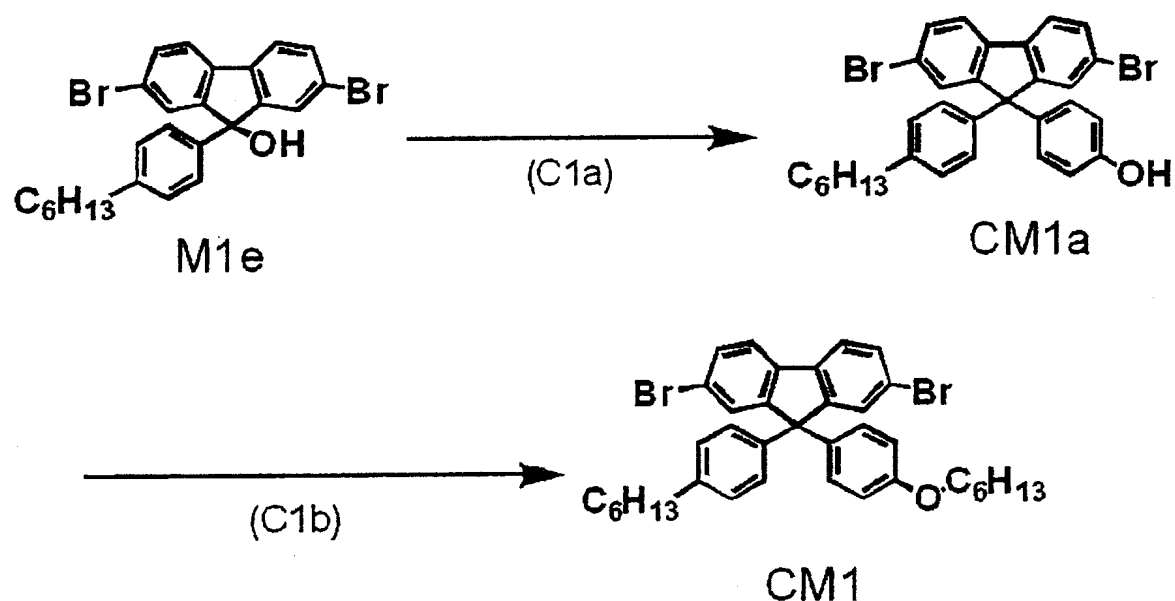
<sup>1</sup>H-NMR (270MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$ =0.99 (t, 12H), 1.32-1.56 (m, 24H), 1.63-1.73 (m, 8H), 2.65 (t, 8H), 6.06 (d, 2H), 6.94 (dd, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.13 (d, 8H), 7.23 (d, 8H), 7.33 (dd, 2H), 7.43 (dd, 2H), 7.49-7.52 (m, 4H), 7.60-7.67 (m, 3H), 7.68 (s, 2H), 7.76 (dd, 2H), 7.89-7.95 (m, 4H) ppm.

### • 步驟(2e)

於氫氣環境中，在 500 ml 之四口燒瓶中，混合化合物 M2d(8.6 g, 7.0 mmol)、與前述同樣合成之化合物 M1a(3.6 g, 7.1 mmol)與二氯甲烷(130ml)。室溫下，在混合溶液中於 1 小時內滴入三氟硼烷醚錯體(1ml, 8 mmol)與二氯甲烷(10 ml)之混合溶液。之後，將反應溶液在 30℃ 攪拌 100 小時。反應終止後，加入離子交換水(100 ml)，使用分液漏斗以離子交換水(100mlx3)洗淨。使用硫酸鈉將所得之有機層乾燥，進行減壓濃縮。將所得之油以中壓分取管柱(矽膠、己烷：甲苯=4：1)精製而得化合物 M2 (2.2 g, 18%)。

MS (APCI-MS: Positive)  $m/z$ : 1711.6 ([M+H]<sup>+</sup>).

<比較例 1>(化合物 CM1 之合成)



• 步驟(C1a)

於氫氣環境、遮光下，室溫中，使化合物 M1e(10.0 g, 20.0 mmol)、及酚(2.82 g, 30.0 mmol)溶解於脫水之二氯甲烷(300ml)內，攪拌中以脫水二氯甲烷(100 ml)稀釋，並將三氟化硼二乙基醚錯體(3.0 ml, 24 mmol)溶液以 1 小時滴入，進一步於室溫下攪拌 2 小時。將乙醇(200 ml)、水(200 ml)加入到反應混合物中，攪拌 1 小時。水層藉由分液除去後，將有機層依序用 5 重量%碳酸氫鈉水溶液(2 次)、水、15 重量%食鹽水(2 次)洗淨，藉由無水硫酸鎂乾燥、減壓濃縮，得到紅色油狀物，當作化合物 CM1a(11.0 g, 收率 96%, HPLC 面積百分率 97%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  8.25(s, 1H), 7.74(d, 2H), 7.54(s, 1H), 7.51(s, 2H), 7.08(s, 4H), 6.96(d, 2H), 6.63(d, 2H), 2.57(t, 2H), 1.60(m, 2H), 1.33(s, 6H), 0.90(t, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  = 159.0, 156.2, 144.2, 143.5, 140.2, 136.9, 132.6, 131.2, 13

1. 0, 130. 9, 130. 3, 129. 8, 123. 8, 123. 5, 11  
7. 0, 37. 4, 33. 8, 33. 6, 31. 2, 24. 6, 15. 5

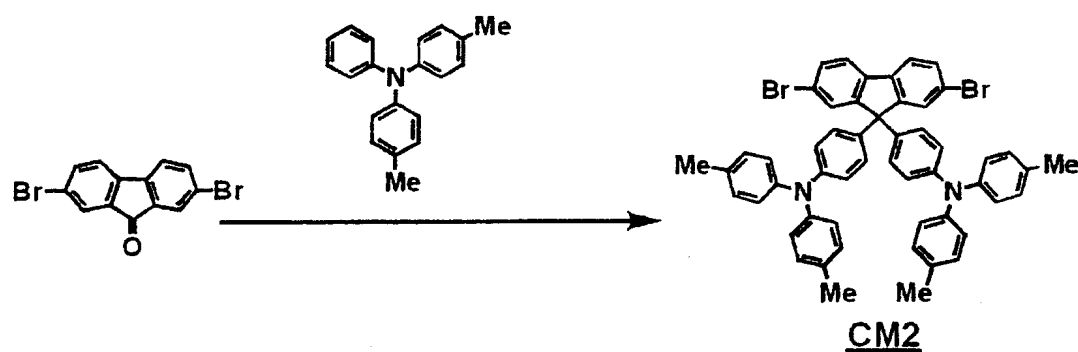
• 步驟(C1b)

於氬氣環境、遮光下，室溫中，混合化合物 CM1a(10.9 g, 18.9 mmol)、及 1-溴己烷(6.24 g, 37.8 mmol)、碳酸鉀(7.84 g, 56.7 mmol)、乙醇(47 ml)，加熱回流下攪拌 4 小時。加水(100 ml)攪拌，靜置後，藉由傾倒除去上層澄清溶液，重複操作 2 次後加入乙醇(38 ml)，加熱回流 30 分鐘，冷卻後，將上層澄清溶液藉由傾倒除去。將固著在反應容器底部之油狀物溶解到甲苯中，藉由減壓濃縮脫水後，以中壓分取矽膠管柱進行層析分析(矽膠、己烷：氯仿=100：0 至 70：30)精製而得黃色油狀物之化合物 CM1 (10.49 g, 收率 55%，HPLC 面積百分率值 99%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$  7. 75(d, 2H), 7. 55(s, 2H), 7. 52(s, 2H), 7. 06(m, 6H), 6. 78(d, 2H), 3. 91(t, 2H), 2. 57(t, 2H), 1. 75(m, 2H), 1. 60(m, 2H), 1. 37(m, 12H), 0. 91(t, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, THF-d<sub>8</sub>)  $\delta$ =159. 0, 156. 2, 144. 2, 143. 5, 140. 2, 136. 9, 132. 6, 131. 2, 131. 0, 130. 9, 130. 3, 129. 8, 123. 8, 123. 5, 117. 0, 37. 4, 33. 8, 33. 6, 31. 2, 24. 6, 15. 5

<比較例 2>(化合物 CM2 之合成)

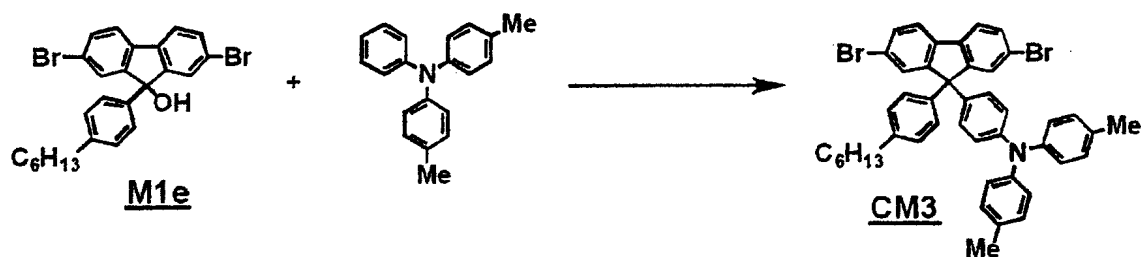


於氬氣環境、遮光下，使 2,7-二溴萘酮(4.97g, 14.7 mmol)、4,4'-二甲基三苯基胺(10.5 g, 36.8 mmol)、及甲烷磺酸(1.41 g, 14.7 mmol)在 140°C 攪拌 5 小時。冷卻到 50°C 後，加入氯仿(50 ml)，用 10 重量%碳酸氫鈉水溶液(50 ml)洗淨 2 次，藉由無水硫酸鎂乾燥、減壓濃縮後再結晶(氯仿-丙酮)，使所得固體加熱溶解到二氯甲烷(330g)中並對溶液加入活性碳(3g)，室溫中攪拌 1 小時。在藉由將矽膠經預塗之過濾器除去活性碳而得之溶液中，將丙酮緩慢加入而晶析，減壓乾燥，得到白色固體化合物 CM2(9.8 g, 收率 77%，HPLC 面積百分率 99%以上)。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz、THF- $d_8$ )  $\delta$  2.26 (s, 12H), 6.80–7.20 (m, 24H), 7.5–7.8 (m, 6H)

LC-MS  $M=864$

<比較例 3> (化合物 CM3 之合成)



於氬氣環境、遮光下，室溫中，使與前述同樣合成之化

合物 M1e (5.00 g, 10.0 mmol)、4,4'-二甲基三苯基胺(2.73 g, 10.0 mmol)、溶解到脫水之二氯甲烷(340ml)內，攪拌中以脫水二氯甲烷(68 ml)稀釋，將三氟化硼二乙基醚錯體(1.44 ml, 11.7 mmol)溶液於 30 分鐘內滴入，進一步於室溫下攪拌 30 分鐘。將乙醇(100 ml)、水(100 ml)加入到反應混合物中，攪拌 1 小時。

水層藉由分液除去後，使有機層依序用 5 重量%碳酸氫鈉水溶液(2 次)、15%食鹽水(2 次)洗淨，藉由無水硫酸鎂乾燥，減壓濃縮後，液體通過矽膠短管柱(己烷/甲苯=1/1)、減壓濃縮，2 次再結晶(丙酮-甲醇)、減壓乾燥，而得到白色固體之化合物 CM3(5.84 g, 收率 77 %, HPLC 面積百分率 99%以上)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, THF- $d_8$ )  $\delta$  0.90(t, 3H), 1.28-1.41(m, 6H), 1.56-1.62(m, 2H), 2.27(s, 6H), 2.56(t, 2H), 6.84(d, 2H), 6.92-7.11(m, 14H), 7.51(dd, 2H), 7.59(d, 2H), 7.74(d, 2H)

LC-MS  $M=753$

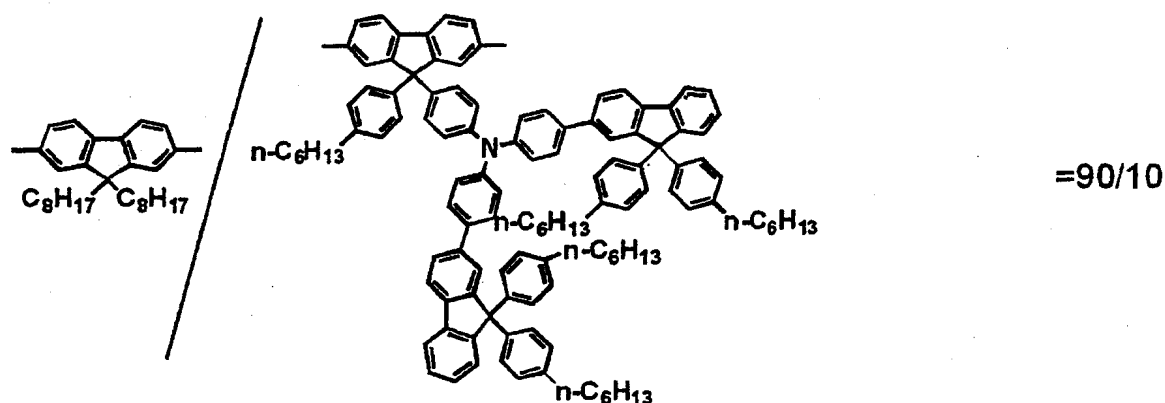
### <實施例 3>(高分子化合物 P1 之合成)

於氫氣環境中，將 2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二辛基萘(0.7942g, 1.497 mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基萘(0.6581 g, 1.2 mmol)、化合物 M1(0.5091 g, 0.300 mmol)、及三辛基甲基氯化銨(Aldrich 公司製，商品名：Aliquat 336)(0.19 g, 0.48 mmol)溶解到甲苯(48 ml)。使氫氣在溶液中冒泡後，昇溫到 80°C，放入二氯雙三苯基膦鈹(3.2 mg, 4.5  $\mu\text{mol}$ )之甲苯懸浮液(5ml)，進一步加入 17.5

重量%碳酸鈉水溶液(8.2 ml, 6.8 mmol), 回流下反應 20 小時。一經冷卻後就加入苯硼酸(0.02 g, 0.15 mmol)之甲苯 1 ml 懸浮溶液, 進一步在回流下反應 2 小時。加入甲苯(20 ml)稀釋後, 除去水層, 加入 9 重量% N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液(9 ml), 在 90°C 攪拌 2 小時後, 將有機層依離子交換水(20 ml)2 次、3 重量%乙酸水溶液(20 ml)2 次、離子交換水(20 ml)2 次之順序洗淨, 接著滴入甲醇(250 ml), 攪拌 30 分鐘, 析出聚合物。以抽吸過濾取得聚合物, 用甲醇(50 ml)洗淨, 減壓乾燥而得粗聚合物。

此粗聚合物溶解到甲苯(70 ml)中, 溶液通過已充填氧化鋁(5 g)、矽膠(15 g)之管柱, 復使甲苯(70 ml)通過。將所得溶液緩慢加到攪拌之甲醇(250 ml)中, 再攪拌 30 分鐘, 析出聚合物。以抽吸過濾取出, 用甲醇(50 ml)洗淨, 減壓乾燥而得聚合物之高分子化合物 P1(1.20 g, 收率為 80%)。高分子化合物 P1 之聚苯乙烯換算數量平均分子量  $M_n$  是  $1.2 \times 10^5$ , 聚苯乙烯換算重量平均分子量  $M_w$  是  $3.8 \times 10^5$ , 玻璃轉移溫度是 108°C, 薄膜之螢光波峰波長是 422 nm 及 446 nm。

高分子化合物 P1, 自放入之原料推測, 係含有以下述比率(莫耳比)的下述重複單元者。

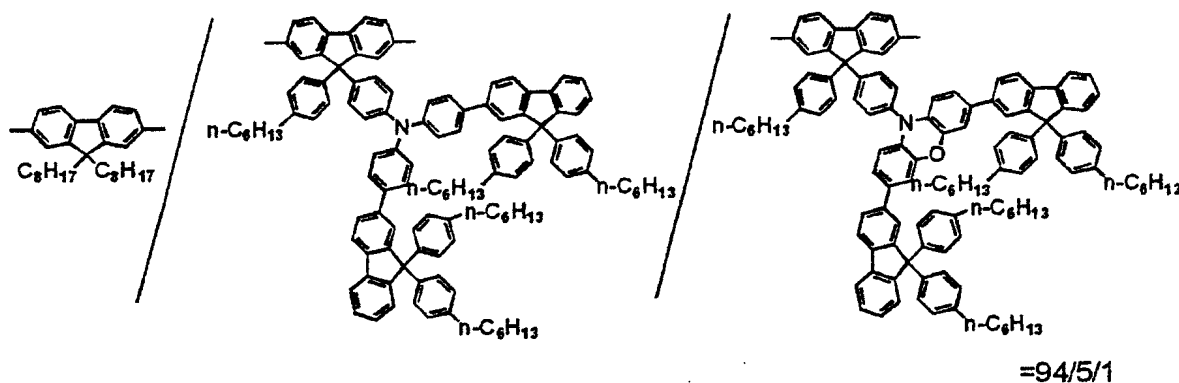


#### <實施例 4> (高分子化合物 P2 之合成)

於氫氣環境中，將 2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(0.4223g, 0.796 mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.3861 g, 0.704 mmol)、化合物 M1(0.1358 g, 0.080 mmol)、化合物 M2(0.0274 g, 0.016 mmol)及三辛基甲基氯化銨(Aldrich 公司製，商品名：Aliquat 336)(0.10 g, 0.26 mmol)溶解到甲苯(16 ml)。使氫氣通入溶液中冒泡後，昇溫到 80℃，放入二氯雙三苯基膦鈹(0.6 mg, 0.8 μmol)之甲苯懸浮液(1 ml)，進一步加入 17.5 重量%碳酸鈉水溶液(2.2 ml, 3.6 mmol)，回流下反應 20 小時。一經冷卻後就加入硼酸苯(0.10 g, 0.8 mmol)懸浮於甲苯 3 ml 之溶液，進一步回流下反應 2 小時。加入甲苯(20 ml)稀釋後，除去水層，加入 9 重量% N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液(5 ml)，在 90℃ 攪拌 2 小時後，將有機層依離子交換水(10 ml)2 次、3 重量%乙酸水溶液(10 ml)2 次、離子交換水(10 ml)2 次之順序洗淨，接著滴入甲醇(125 ml)，攪拌 30 分鐘，析出聚合物。以抽吸過濾取得聚合物，用甲醇(25 ml)洗淨，減壓乾燥而得粗聚合物。

此粗聚合物溶解到甲苯(25 ml)中，溶液通過已充填氧化鋁(5 g)、矽膠(12g)之管柱，復使甲苯(20 ml)通過。將所得溶液緩慢加到攪拌之甲醇(125 ml)中，再攪拌 30 分鐘，析出聚合物。以抽吸過濾取得，用甲醇(25 ml)洗淨，減壓乾燥而得聚合物之高分子化合物 P1(0.50 g，收率 78%)。高分子化合物 P2 之聚苯乙烯換算數量平均分子量  $M_n$  是  $1.1 \times 10^5$ ，聚苯乙烯換算重量平均分子量  $M_w$  是  $2.4 \times 10^5$ ，玻璃轉移溫度是  $86^\circ\text{C}$ ，薄膜之螢光波峰波長是 422 nm 及 440 nm。

高分子化合物 P2，自放入之原料推測，係含有以下述比率(莫耳比)的下述重複單元者。



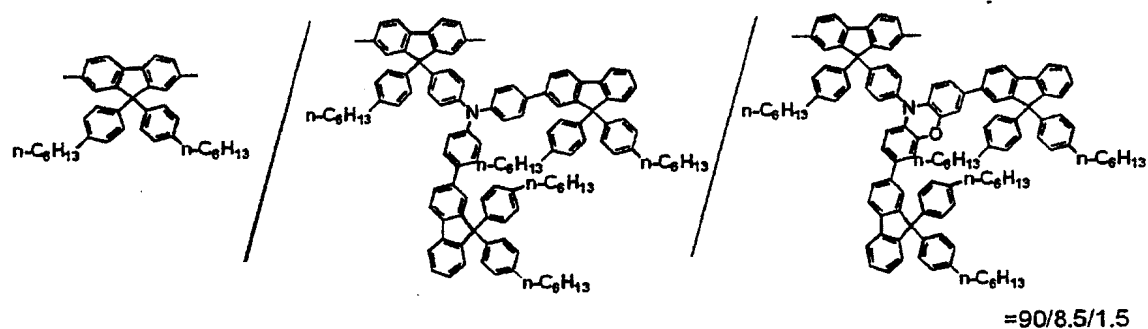
#### <實施例 5>(高分子化合物 P3 之合成)

於氫氣環境中，將 2,7-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-雙(4'-己基苯基)蒽(0.5909 g，0.800 mmol)、2,7-二溴-9,9-雙(4'-己基苯基)蒽(0.4125 g，0.640 mmol)、化合物 M1(0.2308 g，0.136 mmol)、及化合物 M2(0.0411 g，0.024 mmol)溶解到甲苯(18 ml)中。使氫氣通入溶液中冒泡後，昇溫到  $80^\circ\text{C}$ ，放入二氯雙三苯基膦鈹(1.1 mg， $1.6 \mu\text{mol}$ )之甲苯懸浮液(3 ml)，進一步加

入 20 重量%四乙基氫氧化銨水溶液(2.7 ml, 3.6 mmol), 回流下反應 20 小時。一經冷卻後加入苯硼酸(0.13 g, 0.85 mmol)懸浮於甲苯 3 ml 之溶液, 進一步回流下反應 2 小時。加入甲苯(20 ml)稀釋後, 除去水層, 加入 9 重量% N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液(5 ml), 在 90°C 攪拌 2 小時後, 將有機層依離子交換水(10 ml)2 次、3 重量%乙酸水溶液(10 ml)2 次、離子交換水(10 ml)2 次之順序洗淨, 接著滴入甲醇(125 ml), 攪拌 30 分鐘, 析出聚合物。以抽吸過濾濾取聚合物, 用甲醇(25 ml)洗淨, 減壓乾燥而得粗聚合物。

此粗聚合物溶解到甲苯(25 ml)中, 溶液通過已充填氧化鋁(5 g)、矽膠(12g)之管柱, 復使甲苯(20 ml)通過。將所得溶液緩慢加到攪拌之甲醇(125 ml)中, 再攪拌 30 分鐘, 析出聚合物。以抽吸過濾取得, 用甲醇(25 ml)洗淨, 減壓乾燥而得聚合物之高分子化合物 P1(0.72 g, 收率 76%)。高分子化合物 P3 之聚苯乙烯換算數量平均分子量  $M_n$  是  $1.4 \times 10^5$ , 聚苯乙烯換算重量平均分子量  $M_w$  是  $3.9 \times 10^5$ , 玻璃轉移溫度是 179°C, 薄膜之螢光波峰波長是 448 nm。

高分子化合物 P3, 自放入之原料推測, 係含有以下述比率(莫耳比)的下述重複單元者。



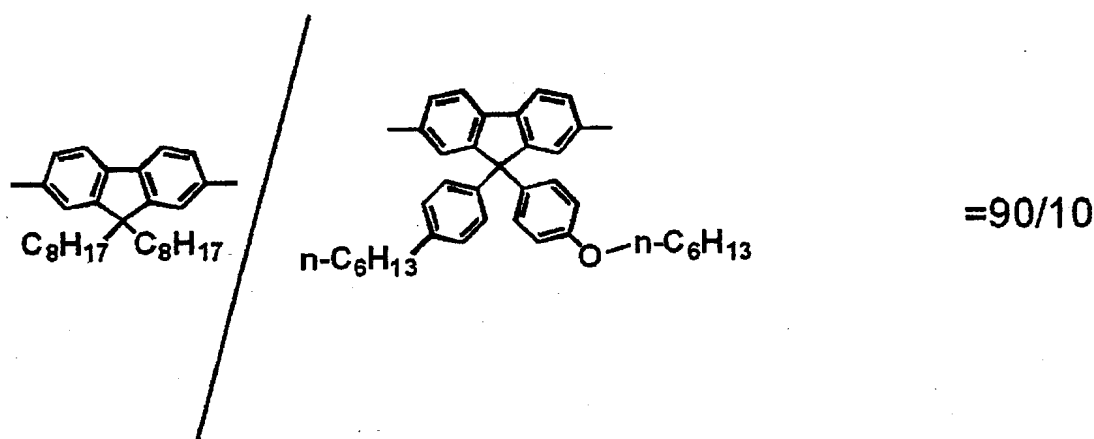
#### <比較例 4> (高分子化合物 CP1 之合成)

於氫氣環境中，將 2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(1.0675 g, 2.012 mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.8873 g, 1.618 mmol)、化合物 CM1(0.2672 g, 0.404 mmol)、及三辛基甲基氯化銨(Aldrich 公司製，商品名：Aliquat 336)(0.26 g, 0.65 mmol)溶解到甲苯(20 ml)中。使氫氣通入溶液內冒泡後，昇溫到 80°C，放入二氯雙三苯基膦鈹(2.8 mg, 4.0  $\mu$ mol)之甲苯懸浮液(5 ml)中，進一步加入 17.5 重量%碳酸鈉水溶液(5.5 ml, 9.1 mmol)，回流下反應 7 小時。一經冷卻後加入苯硼酸(0.25 g, 2.02 mmol)之甲苯 3 ml 懸浮溶液，進一步回流下反應 2 小時。加入甲苯(20 ml)稀釋後，除去水層，加入 9 重量% N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液(12 ml)，在 90°C 攪拌 2 小時後，將有機層依離子交換水(26 ml)2 次、3 重量%乙酸水溶液(26 ml)2 次、離子交換水(26 ml)2 次之順序洗淨，接著滴下甲醇(320 ml)，攪拌 30 分鐘，析出聚合物。以抽吸過濾濾取得聚合物，用甲醇(60 ml)洗淨，減壓乾燥而得粗聚合物(1.54 g)。

此粗聚合物溶解到甲苯(70 ml)中，溶液通過已充填氧

化鋁(15 g)、矽膠(30g)之管柱，復使甲苯(50 ml)通過。將所得溶液緩慢加到攪拌之甲醇(320 ml)中，再攪拌 30 分鐘，析出聚合物。以抽吸過濾取得，用甲醇(60 ml)洗淨，減壓乾燥而得聚合物之高分子化合物 CP1(1.22 g，收率 76 %)。高分子化合物 CP1 之聚苯乙烯換算數量平均分子量  $M_n$  是  $1.7 \times 10^5$ ，聚苯乙烯換算重量平均分子量  $M_w$  是  $5.8 \times 10^5$ ，玻璃轉移溫度是  $83^\circ\text{C}$ ，薄膜之螢光波峰波長是 422 nm 及 438 nm。

高分子化合物 CP1，自放入之原料推測，係含有以下述比率(莫耳比)的下述重複單元者。



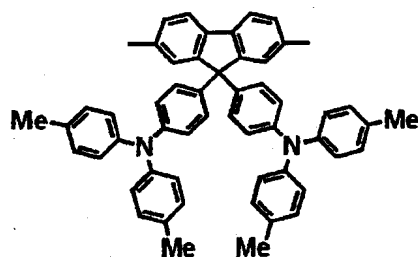
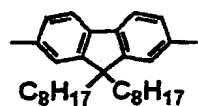
#### <比較例 5>(高分子化合物 CP2 之合成)

於氫氣環境中，將 2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(1.1814 g, 2.228 mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.9872 g, 1.800 mmol)、化合物 CM2(0.3900 g, 0.450 mmol)、及三辛基甲基氯化銨(Aldrich 公司製，商品名：Aliquat 336)(0.29 g, 0.72 mmol)溶解到甲苯(17.5 ml)中。使氫氣通入溶液內冒泡後，昇溫到  $80^\circ\text{C}$ ，放入二氯雙三苯基膦鈹(1.6 mg,  $2.3 \mu\text{mol}$ )之甲苯懸浮液(5 ml)，進一

步加入 20 重量%四乙基氫氧化銨水溶液(7.3 ml, 10.4 mmol), 回流下反應 7 小時。一經冷卻後加入苯硼酸(0.27 g, 2.25 mmol)懸浮於甲苯 3 ml 之溶液, 進一步回流下反應 2 小時。加入甲苯(22 ml)稀釋後, 除去水層, 加入 9 重量% N, N-二乙基二硫代氨基甲酸鈉水溶液(14 ml), 在 90°C 攪拌 2 小時後, 將有機層依離子交換水(30 ml)2 次、3 重量%乙酸水溶液(30 ml)2 次、離子交換水(30 ml)2 次之順序洗淨, 接著滴入甲醇(350 ml), 攪拌 30 分鐘, 析出聚合物。以抽吸過濾濾取得聚合物, 用甲醇(70 ml)洗淨, 減壓乾燥而得粗聚合物(1.89 g)。

此粗聚合物溶解到甲苯(70 ml)中, 溶液通過已充填氧化鋁(15 g)、矽膠(35g)之管柱, 復使甲苯(110 ml)通過。將所得溶液緩慢加到攪拌之甲醇(350 ml)中, 再攪拌 30 分鐘, 析出聚合物。以抽吸過濾濾取, 用甲醇(70 ml)洗淨, 減壓乾燥而得聚合物之高分子化合物 CP2(1.65 g, 收率 88%)。高分子化合物 CP2 之聚苯乙烯換算數量平均分子量  $M_n$  是  $2.8 \times 10^4$ , 聚苯乙烯換算重量平均分子量  $M_w$  是  $6.1 \times 10^4$ , 玻璃轉移溫度是 89°C, 薄膜之螢光波峰波長是 423 nm 及 438 nm。

高分子化合物 CP2, 自放入之原料推測, 係含有以下述比率(莫耳比)的下述重複單元者。



=90/10

### <比較例 6> (高分子化合物 CP3 之合成)

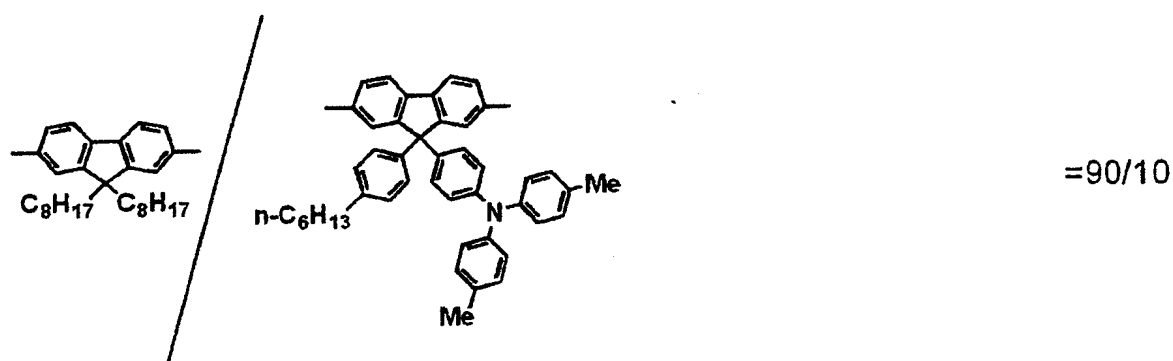
於氫氣環境中，將 2,7-雙(1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9,9-二辛基芴(0.7838 g, 1.478 mmol)、2,7-二溴-9,9-二辛基芴(0.6581 g, 1.200 mmol)、及化合物 CM3(0.2267 g, 0.300 mmol)溶解到甲苯(17 ml)中。

使氫氣通入溶液內冒泡後，昇溫到 80℃，放入二氯雙三苯基膦鈹(1.1 mg, 1.5  $\mu$ mol)之甲苯懸浮液(5 ml)中，進一步加入 20 重量%四乙基氫氧化銨水溶液(4.9 ml, 6.9 mmol)，回流下反應 7 小時。一經冷卻後加入苯硼酸(0.18 g, 1.5 mmol)懸浮於甲苯 17 ml 之溶液，進一步回流下反應 2 小時。除去水層，加入 9 重量% N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液(10 ml)，在 90℃ 攪拌 2 小時後，將有機層依離子交換水(20 ml)2 次、3 重量%乙酸水溶液(20 ml)2 次、離子交換水(20 ml)2 次之順序洗淨，接著滴入甲醇(250 ml)，攪拌 30 分鐘，析出聚合物。以抽吸過濾取得聚合物，用甲醇(50 ml)洗淨，減壓乾燥而得粗聚合物(0.94 g)。

此粗聚合物溶解到甲苯(50 ml)中，溶液通過已充填氧化鋁(5.5 g)、矽膠(16.5 g)之管柱，復使甲苯(72 ml)通過。將所得溶液緩慢加到攪拌之甲醇(250 ml)中，再攪拌 30 分

鐘，析出聚合物。以抽吸過濾濾取，用甲醇(50 ml)洗淨，減壓乾燥而得聚合物之高分子化合物 CP3(0.83 g，收率 69%)。高分子化合物 CP3 之聚苯乙烯換算數量平均分子量  $M_n$  是  $1.7 \times 10^4$ ，聚苯乙烯換算重量平均分子量  $M_w$  是  $3.2 \times 10^4$ ，玻璃轉移溫度是  $73^\circ\text{C}$ ，薄膜之螢光波峰波長是 423 nm 及 446 nm。

高分子化合物 CP3，自放入之原料推測，係含有以下述比率(莫耳比)的下述重複單元者。



#### < 實施例 6 > (發光元件 P1 之製作)

將高分子化合物 P1 溶解到二甲苯(關東化學公司製，電子工業用等級)。此時，調整固形分之濃度成為 1.2 重量%。藉由濺鍍法在玻璃基板上塗布附著 150 nm 厚度之 ITO 膜，使用聚(3,4-伸乙二氧伸噻吩)/聚苯乙烯磺酸之溶液(拜耳公司製，商品名：Baytron P CH8000)藉由旋轉塗膜成膜 65 nm 之厚度，在熱盤上，於  $200^\circ\text{C}$  乾燥 10 分鐘。接著使用上述調製的二甲苯溶液藉由旋轉塗膜以 850 rpm 之旋轉速度成膜。膜厚約為 100 nm。在氮氣環境下使其在  $130^\circ\text{C}$  乾燥 20 分鐘後，作為陰極，蒸鍍氟化鋰約 4 nm，接著鈣約 5 nm，最後鋁約 100 nm，製作發光元件 P1。元

件結構變成 IT0/Baytron P(65 nm)/高分子化合物 P1/LiF/Ca/Al。真空度達到  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下後，開始金屬蒸鍍。

發光元件 P1 外加電壓時，顯示源自高分子化合物 P1 之波峰波長(EL)450 nm 之深藍色發光。最大發光效率是 1.9 cd/A，此時之電壓是 3.6V，外部量子收率是 1.5%。亮度 1000 cd/m<sup>2</sup> 之電壓是 7.4 V，色度座標 C.I.E.1931 是 (x,y)=(0.18, 0.13)，發光效率是 1.2 cd/A，外部量子收率是 1.2 %。此結果在表 1 中表示。

#### <實施例 7> (發光元件 P2 之製作)

在實施例 6，除了將使用高分子化合物 P1 之 1.2 重量%二甲苯溶液改為使用高分子化合物 P2 之 1.3 重量%二甲苯溶液，旋轉塗膜之旋轉速度變更為 1000 rpm 之外，其餘與實施例 6 同樣，製作發光元件 P2。膜厚約 100 nm。

發光元件 P2 外加電壓時，顯示源自高分子化合物 P2 之波峰波長(EL)450 nm 之深藍色發光。最大發光效率是 0.82 cd/A，此時之電壓是 6.4 V，外部量子收率是 0.92%。亮度 1000 cd/m<sup>2</sup> 之電壓是 12.0 V，色度座標 C.I.E.1931 是 (x,y)=(0.16, 0.10)，發光效率是 0.77 cd/A，外部量子收率是 0.90%。此結果在表 1 中表示。

#### <實施例 8> (發光元件 P3 之製作)

在實施例 6，除了將使用高分子化合物 P1 之 1.2 重量%二甲苯溶液改為使用高分子化合物 P3 之 1.2 重量%二甲苯溶液，旋轉塗膜之旋轉速度變更為 1000 rpm 之外，其餘與

實施例 6 同樣，製作發光元件 P3。膜厚約 100 nm。

發光元件 P3 外加電壓時，顯示源自高分子化合物 P3 之波峰波長(EL)455 nm 之藍色發光。最大發光效率是 2.8 cd/A，此時之電壓是 4.6 V，外部量子收率是 2.0 %。亮度 1000 cd/m<sup>2</sup> 之電壓是 9.2 V，色度座標 C.I.E.1931 是 (x, y)=(0.15, 0.17)，發光效率是 2.1 cd/A，外部量子收率是 1.6 %。此結果在表 1 中表示。

#### <比較例 7>(發光元件 CP1 之製作)

在實施例 6，除了將使用高分子化合物 P1 之 1.2 重量 %二甲苯溶液改為使用高分子化合物 CP1 之 1.2 重量 %二甲苯溶液，旋轉塗膜之旋轉速度變更為 2000 rpm 之外，其餘與實施例 6 同樣，製作發光元件 CP1。膜厚約 100 nm。

發光元件 CP1 外加電壓時，顯示源自高分子化合物 CP1 之波峰波長(EL)425 nm 之深藍色發光。最大發光效率是 1.5 cd/A，此時之電壓是 3.2 V，外部量子收率是 1.2 %。亮度 1000 cd/m<sup>2</sup> 之電壓是 5.6 V，色度座標 C.I.E.1931 是 (x, y)=(0.15, 0.17)，發光效率是 0.54 cd/A，外部量子收率是 0.59 %。此結果在表 1 中表示。

#### <比較例 8>(發光元件 CP2 之製作)

在實施例 6，除了將使用高分子化合物 P1 之 1.3 重量 %二甲苯溶液改為使用高分子化合物 CP2 之 1.7 重量 %二甲苯溶液，旋轉塗膜之旋轉速度變更為 2200 rpm 之外，其餘與實施例 6 同樣，製作發光元件 CP2。膜厚約 100 nm。

發光元件 CP2 外加電壓時，顯示源自高分子化合物 CP2

之波峰波長(EL)450 nm之深藍色發光。最大發光效率是0.18 cd/A，此時之電壓是5.6 V，外部量子收率是0.29 %。亮度1000 cd/m<sup>2</sup>之電壓是7.8 V，色度座標C. I. E. 1931是(x, y)=(0.19, 0.11)，發光效率是0.34 cd/A，外部量子收率是0.37 %。此結果在表1中表示。

#### <比較例9>(發光元件CP3之製作)

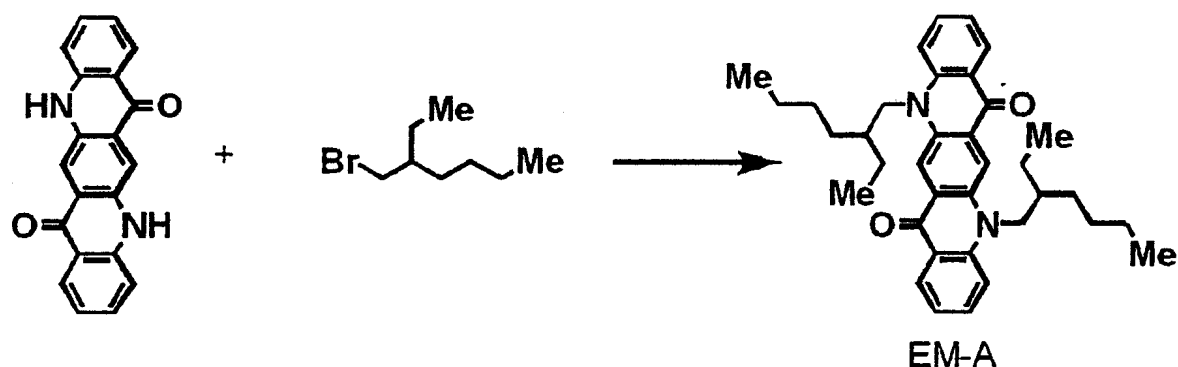
在實施例6，除了將使用高分子化合物P1之1.2重量%二甲苯溶液改為使用高分子化合物CP2之1.8重量%二甲苯溶液，旋轉塗膜之旋轉速度變更為2200 rpm之外，其餘與實施例6同樣，製作發光元件CP3。膜厚約100 nm。

發光元件CP3外加電壓時，顯示源自高分子化合物CP3之波峰波長(EL)450 nm之藍色發光。最大發光效率是0.83 cd/A，此時之電壓是3.4 V，外部量子收率是0.89 %。亮度1000 cd/m<sup>2</sup>之電壓是7.8 V，色度座標C. I. E. 1931是(x, y)=(0.17, 0.10)，發光效率是0.43 cd/A，外部量子收率是0.51 %。此結果在表1中表示。

表 1

|      | 高分子化合物 | 亮度1000 cd/m <sup>2</sup> 中之值 |               | 波峰波長          |             |
|------|--------|------------------------------|---------------|---------------|-------------|
|      |        | 外部量子收率(%)                    | 色度(CIE)(x, y) | $\lambda$ max |             |
|      |        |                              |               | EL            | PL          |
| 實施例6 | P1     | 1.19                         | (0.18, 0.13)  | 450 nm        | 422, 446 nm |
| 實施例7 | P2     | 0.90                         | (0.16, 0.10)  | 450 nm        | 422, 440 nm |
| 實施例8 | P3     | 1.55                         | (0.15, 0.17)  | 455 nm        | 448 nm      |
| 比較例7 | CP1    | 0.59                         | (0.16, 0.11)  | 425 nm        | 422, 438 nm |
| 比較例8 | CP2    | 0.37                         | (0.19, 0.11)  | 450 nm        | 423, 438 nm |
| 比較例9 | CP3    | 0.51                         | (0.17, 0.10)  | 450 nm        | 423, 446 nm |

## &lt; 合成例 1 &gt; (發光材料 EM-A 之合成)

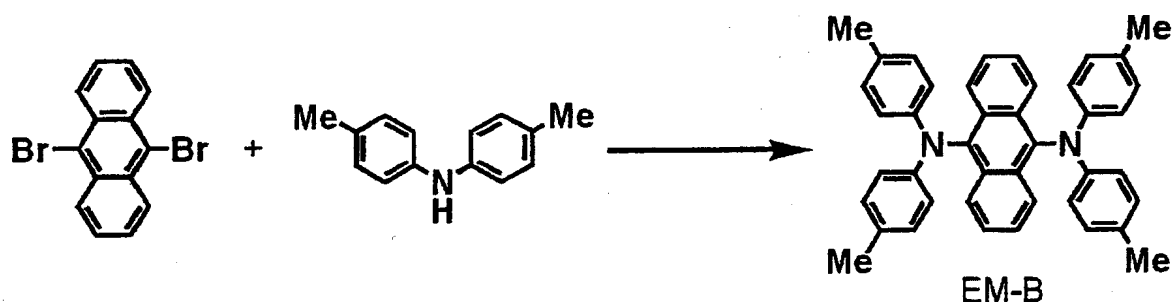


氫氣環境下，在 1000ml 燒瓶中混合 N-二甲基乙醯胺 (300 ml)，及喹吡啶酮 (15.0 g, 48.0 mmol)，將經約 60 重量%礦物油稀釋之氫氧化鈉 (5.76 g, 144 mmol) 一點一點添加，在 80℃ 攪拌 1 小時後，將 2-乙基己基溴化物 (38.6 g, 200 mmol) 以 15 分鐘滴入，在 80℃ 攪拌 6 小時。反應終止後，注入在冰水浴中冷卻之蒸餾水 (900 ml)，以 1N 鹽酸水中和。加入乙酸乙酯 800 ml 萃取後，以 5 重量%食鹽水 (300 ml) 洗淨有機層，所得有機層使用硫酸鎂乾燥，減壓濃縮。所得固體以氯仿 (200 ml) 溶解，溶液通過矽膠短管柱，減壓濃縮，藉由加入己烷 (150 ml) 濾取已析出之固體，以己烷 (100 ml) 洗淨，藉由減壓乾燥而得粗生成物 (11.2 g)。所得固體以中壓矽膠管柱層析法 (氯仿 / 乙酸乙酯 = 5 / 1) 精製，而得發光材料 EM-A (9.4g, 收率 46%)。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 0.84 (t, 6H), 0.97 (t, 6H), 1.20–1.54 (m, 16H), 2.20 (bs, 2H), 4.50 (bs, 4H), 7.26 (t, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.72 (t, 2H), 8.58 (d, 2H), 8.84 (s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 11.6, 14.3, 23.4, 24.7, 29.1, 31.3, 38.7, 50.0, 114.7, 115.8, 121.2, 121.6, 126.5, 128.4, 134.7, 136.7, 143.4, 178.5.

### ● <合成例 2> (發光材料 EM-B 之合成)



氫氣環境下，在 500ml 燒瓶中，將 9,10-二溴蒽(16.8 g, 50.0 mmol)、第三丁氧基鈉(10.5 g, 110 mmol)、參(二亞苄基丙酮)二鈹(0)(0.46 g, 0.5 mmol)、及甲苯(100ml)的混合物經氫氣冒泡後，用注射器注入三第三丁基膦(0.4 g, 2 mmol)。加熱到 90℃ 後，將 N,N'-二-p-甲苯胺(21.7 g, 110 mmol)溶解於甲苯(100 ml)之溶液以 40 分鐘滴入添加。在 90℃ 攪拌 40 分鐘，接著，在回流下攪拌 3 小時後，冷卻到室溫，過濾取出析出物。所得固體在氯仿(500 ml)回流下溶解，不溶物藉由熱過濾去除。濾液濃縮到約 350 g 為止後一面攪拌，一面經滴入添加甲醇(250 ml)，濾取已析出之固體，以甲醇洗淨，減壓乾燥。在所得固體中，加

入甲苯(200 ml)，在 80℃ 激烈攪拌後，冷卻到室溫，過濾取出固體，依甲苯(100 ml)、己烷(100 ml)之順序洗淨，減壓乾燥，而得橘色粉末之發光材料 EM-B(19.9g，收率 70%)。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 2.26 (s, 12H), 6.98 (s, 16H), 7.30–7.34 (m, 4H), 8.15–8.18 (m, 4H) .

### < 實施例 9 >

調製高分子化合物 P1 之 0.8 重量%二甲苯溶液。將此溶液在石英基板上以旋轉速度 1000 rpm 之旋轉塗膜塗布，測定光激發螢光量子收率。其結果顯示，量子收率是 65%，由發光光譜所求得之色度座標 C.I.E.1931 是  $(x, y) = (0.16, 0.07)$ ，與顯示深藍色發光。此結果在表 2 表示。

### < 實施例 10 >

在實施例 9 中，除了高分子化合物 P1 之 0.8 重量%二甲苯溶液改成在高分子化合物 P1 中，使用經添加 5 重量%發光材料 EM-A 的混合物的 0.8 重量%二甲苯溶液之外，其餘與實施例 32 同樣測定光激發螢光量子收率。其結果顯示，量子收率是 24 %，由發光光譜所求得之色度座標 C.I.E.1931 是  $(x, y) = (0.37, 0.52)$ ，與顯示綠色發光。此結果在表 2 表示。

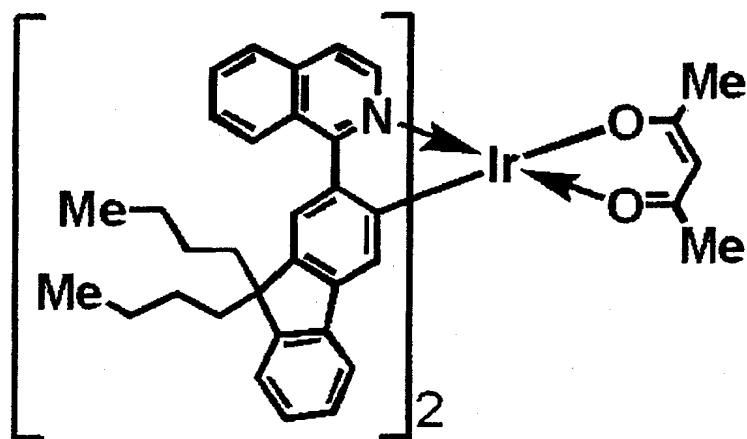
### < 實施例 11 >

在實施例 9 中，除了高分子化合物 P1 之 0.8 重量%二甲苯溶液改成在高分子化合物 P1 中，使用經添加 5 重量%

發光材料 EM-B 的混合物的 0.8 重量%二甲苯溶液之外，其餘與實施例 32 同樣測定光激發螢光量子收率。結果，量子收率是 73 %，由發光光譜所求得之色度座標 C. I. E. 1931 是  $(x, y) = (0.30, 0.62)$ ，與顯示綠色發光。此結果在表 2 表示。

### < 實施例 12 >

在實施例 9 中，除了高分子化合物 P1 之 0.8 重量%二甲苯溶液，改成在高分子化合物 P1 中，使用經添加下述式：

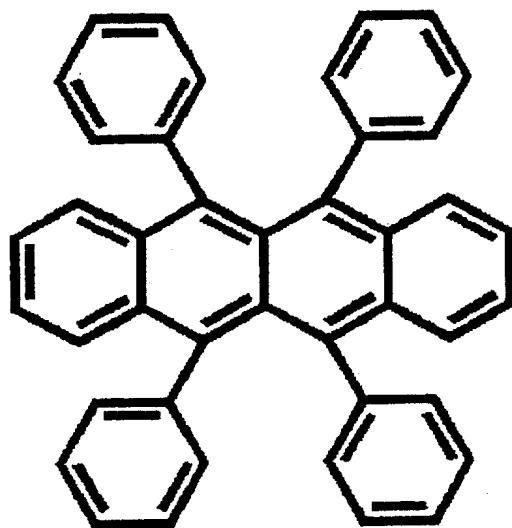


EM-C

所示發光材料 EM-C(美國大索斯(音譯)公司製，商品名：ADS077RE)5 重量%的混合物之 0.8 重量%二甲苯溶液之外，其餘與實施例 32 同樣測定光激發螢光量子收率。結果，量子收率是 24 %，由發光光譜所求得之色度座標 C. I. E. 1931 是  $(x, y) = (0.51, 0.22)$ ，與顯示紅色發光。此結果在表 2 表示。

### < 實施例 13 >

在實施例 9 中，除了高分子化合物 P1 之 0.8 重量%二甲苯溶液，改成在高分子化合物 P1 中，使用經添加下述式：



EM-D

所示發光材料 EM-D(東京化成工業公司製，5,6,11,12-四苯基并四苯)10 重量%的混合物之 0.8 重量%二甲苯溶液之外，其餘與實施例 32 同樣測定光激發螢光量子收率。結果，量子收率是 58 %，由發光光譜所求得之色度座標 C. I. E. 1931 是  $(x, y) = (0.48, 0.49)$ ，與顯示黃色發光。此結果在表 2 表示。

表 2

|        | 高分子化合物 | 發光材料 | 組成比<br>(重量比) | PLQY | 色度(CIE)<br>(x, y) |
|--------|--------|------|--------------|------|-------------------|
| 實施例 9  | P1     | 無    | -            | 65%  | (0.16, 0.07)      |
| 實施例 10 | P1     | EM-A | 95/5         | 24%  | (0.37, 0.55)      |
| 實施例 11 | P1     | EM-B | 95/5         | 73%  | (0.30, 0.62)      |
| 實施例 12 | P1     | EM-C | 95/5         | 24%  | (0.51, 0.22)      |
| 實施例 13 | P1     | EM-D | 90/10        | 58%  | (0.48, 0.49)      |

### < 評估 >

由表 1 可知，本發明之高分子化合物在  $1000 \text{ cd/m}^2$  的亮度中，可用在外部量子收率優異之發光元件的製作上

之高分子化合物。

由表 2 可知，本發明之高分子化合物，藉由與發光材料作成之組成物，可以容易調整發光色度。

產業上之可利用性：

本發明之高分子化合物，在  $1000 \text{ cd/m}^2$  的亮度中，可用在外部量子收率優異之發光元件的製作上之高分子化合物。進一步，本發明之高分子化合物，通常藉由與發光材料作成之組成物，可以容易調整發光色度。

【圖式簡單說明】無

【主要元件符號說明】無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98139258

copK 11/6 (2006.01)

※申請日：98-11-19

※IPC 分類：

C07C 21/56 (2006.01)

C08L 65/60 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

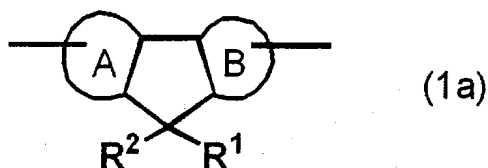
一、發明名稱：(中文/英文)

胺系高分子化合物及使用該化合物的發光元件

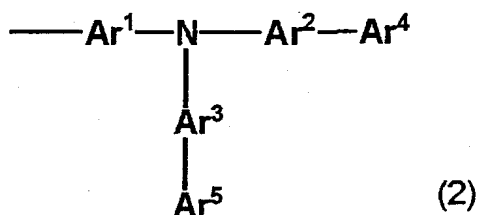
AMINE HIGH MOLECULAR COMPOUND AND LIGHT-EMITTING  
ELEMENT USING SAME

二、中文發明摘要：

本發明是有關含有下述式(1a)所示結構單元之高分子化合物。



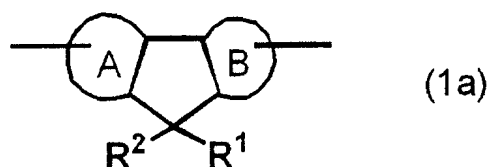
[式中，A環及B環表示芳香族烴環。R<sup>1</sup>表示下述式(2)所示之基。R<sup>2</sup>表示芳基或1價之芳香族雜環基。]



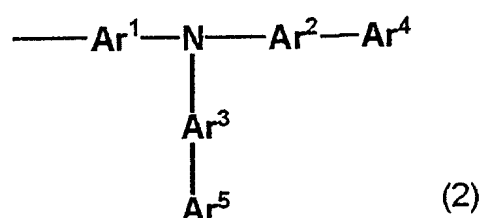
[式中，Ar<sup>1</sup>表示伸芳基，或2個以上之伸芳基直接鍵結之2價基。Ar<sup>4</sup>及Ar<sup>5</sup>表示芳基或1價之芳香族雜環基。Ar<sup>2</sup>及Ar<sup>3</sup>表示伸芳基、或2價之芳香族雜環基。R<sup>6</sup>表示氫原子、烷基、芳基、或1價之芳香族雜環基。]

## 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a high molecular compound containing a structure unit represented by the following formula (1a):



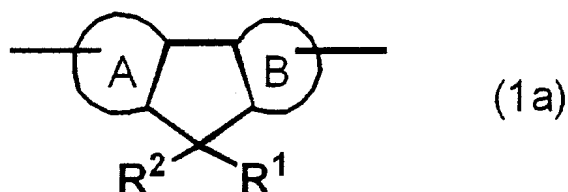
[wherein, ring A and ring B represent an aromatic hydrocarbon ring.  $R^1$  is a group represented by the following formula (2).  $R^2$  represents an aryl group or an aromatic heterocyclic ring group. ]



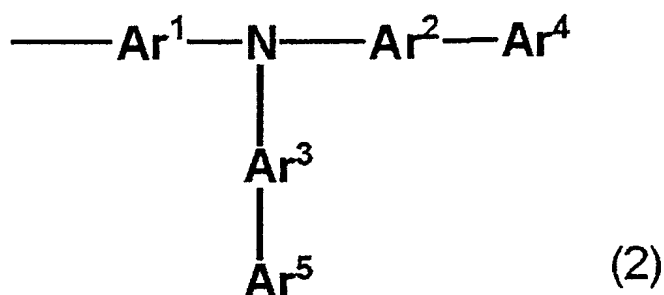
[wherein,  $Ar^1$  represents an arylene group, or a two-valent group formed by bonding at least 2 arylene group.  $Ar^4$  and  $Ar^5$  represent an aryl group or a mono-valent aromatic heterocyclic ring group.  $Ar^2$  and  $Ar^3$  represent an arylene group or a two-valent aromatic heterocyclic ring group.  $R^6$  represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group or a mono-valent aromatic heterocyclic ring group.]

## 七、申請專利範圍：

1. 一種含有下述式(1a)所示結構單元之高分子化合物，



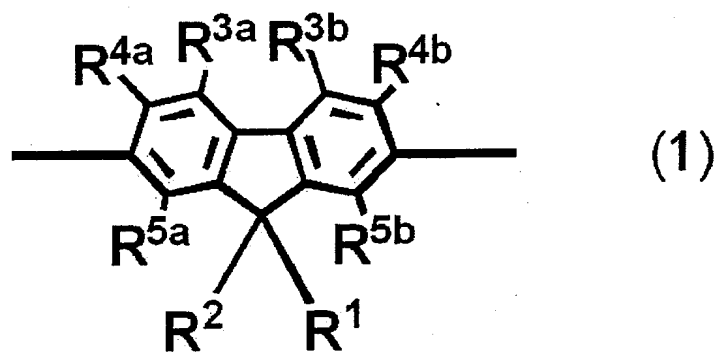
[式中，A環及B環係各自獨立，表示可有取代基之芳香族烴環； $R^1$ 表示下述式(2)所示之基； $R^2$ 表示芳基或1價之芳香族雜環基，此等基中之氫原子，可經烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1價芳香族雜環基、氟原子、或氰基所取代；]



[式中， $Ar^1$ 表示伸芳基，或者相同或相異之2個以上的伸芳基直接鍵結之2價基； $Ar^4$ 及 $Ar^5$ 各自獨立，表示芳基或1價之芳香族雜環基； $Ar^2$ 及 $Ar^3$ 各自獨立，表示伸芳基、或2價之芳香族雜環基； $Ar^2$ 及 $Ar^3$ 是伸苯基時，自與該伸苯基鍵結的氮原子來看於隣位位置， $Ar^2$ 所示伸苯基上之1個碳原子，與 $Ar^3$ 所示伸苯基上之1個碳原子可互相直接鍵結，或與 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-N(R^6)-$ 、 $-C(=O)-N(R^6)-$ 、或 $-C(R^6)(R^6)-$ 鍵結而形成5至7員環； $R^6$ 表示氫原子、烷基、芳基、

或 1 價之芳香族雜環基；在  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ 、及  $\text{R}^6$  所示基中之氫原子，各個可經烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價芳香族雜環基、氟原子、或氰基所取代； $\text{R}^6$  為複數存在時，該等可為相同或相異]。

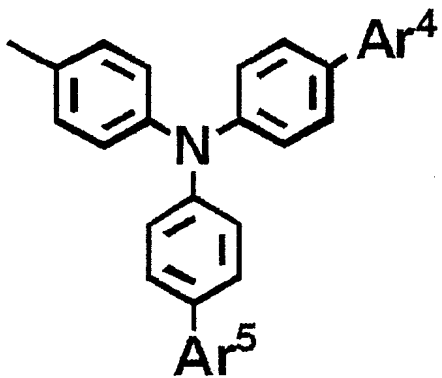
2. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其中，式 (1a) 所示結構單元為下述式 (1) 所示結構單元，



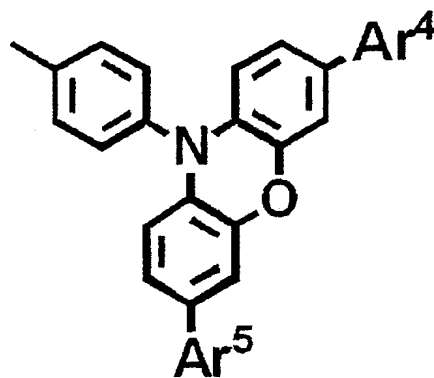
[式中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  與前述相同意義。 $\text{R}^{3a}$ 、 $\text{R}^{4a}$ 、 $\text{R}^{5a}$ 、 $\text{R}^{3b}$ 、 $\text{R}^{4b}$ 、及  $\text{R}^{5b}$  係各自獨立，表示氫原子、烷基、芳基、1 價之芳香族雜環基、 $-\text{N}(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ 、氟原子、或氰基； $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  係各自獨立，表示氫原子、烷基、芳基、或 1 價之芳香族雜環基； $\text{R}^{3a}$ 、 $\text{R}^{4a}$ 、 $\text{R}^{5a}$ 、 $\text{R}^{3b}$ 、 $\text{R}^{4b}$ 、 $\text{R}^{5b}$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  所示之芳基及 1 價芳香族雜環基中的氫原子，各個可經烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價之芳香族雜環基、氟原子、或氰基所取代； $\text{R}^{3a}$  與  $\text{R}^{4a}$ 、 $\text{R}^{3b}$  與  $\text{R}^{4b}$ 、 $\text{R}^{3a}$  與  $\text{R}^{3b}$ 、及  $\text{R}^8$  與  $\text{R}^9$ ，各個，亦可以共同形成環]。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高分子化合物，其中， $\text{R}^2$  是以烷基或芳基所取代之芳基，或非取代之芳基。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之高分子化合物，其中，式(2)所示之基為下述式(2-000)或(2-100)所示之基，



(2-000)



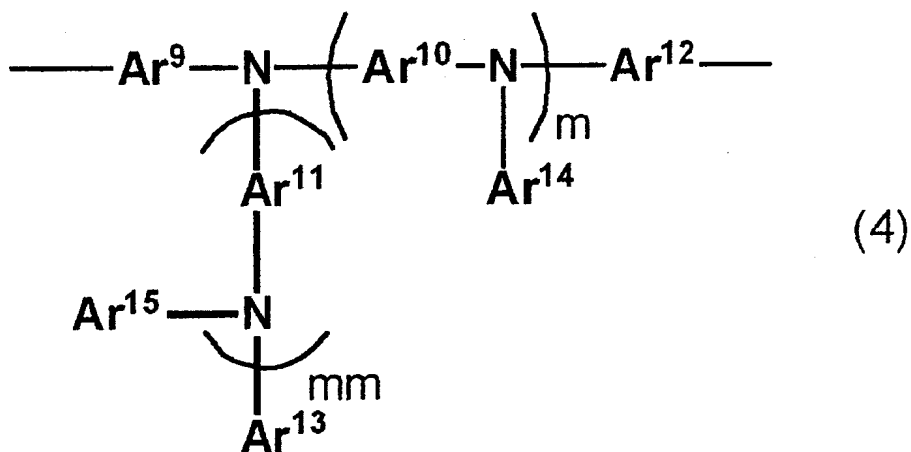
(2-100)

[式中， $\text{Ar}^4$ 及 $\text{Ar}^5$ 是與前述相同意義]。

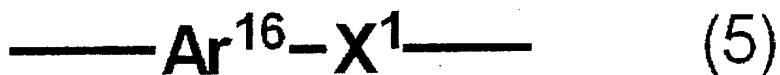
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之高分子化合物，其係含有選自由下述式(3)至(5)所示之結構單元所成群組中至少一種的結構單元，



(3)



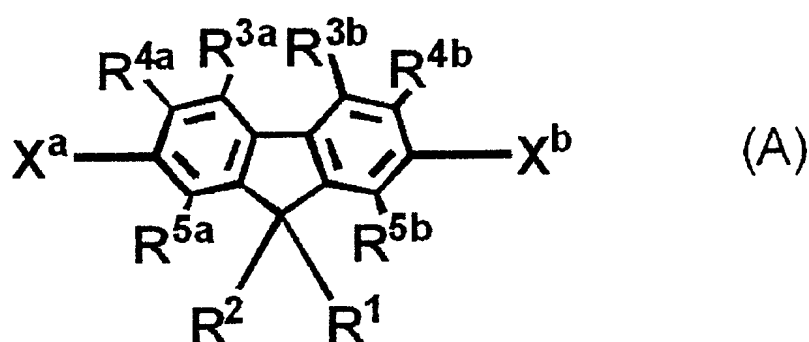
(4)



(5)

[式中， $\text{Ar}^8$  及  $\text{Ar}^{16}$  係各自獨立，表示選自伸芳基、或 2 價之芳香族雜環基、或是該伸芳基及該 2 價之芳香族雜環基所成群組之相同的或相異之 2 個以上之基直接鍵結的 2 價基； $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、及  $\text{Ar}^{12}$  係各自獨立，表示伸芳基、或者相同或相異之 2 個以上之伸芳基直接鍵結的 2 價基； $\text{Ar}^{13}$ 、 $\text{Ar}^{14}$ 、及  $\text{Ar}^{15}$  係各自獨立，表示伸芳基或 1 價之芳香族雜環基；在  $\text{Ar}^8$  及  $\text{Ar}^{16}$  表示之伸芳基、2 價之芳香族雜環基及 2 價之基，可各經烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價之芳香族雜環基、 $-\text{N}(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ 、氟原子或氟基所取代；在  $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ 、 $\text{Ar}^{13}$ 、 $\text{Ar}^{14}$  及  $\text{Ar}^{15}$  所示基中之氫原子，可各經烷基、烷氧基、烷硫基、取代羰基、取代羧基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、1 價之芳香族雜環基、氟原子、或氟基所取代；選自於由  $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{14}$  及  $\text{Ar}^{15}$  所示之基所成群組之基，與選自由與該基鍵結在相同之氮原子之  $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{12}$ 、 $\text{Ar}^{13}$ 、 $\text{Ar}^{14}$  及  $\text{Ar}^{15}$  所示之基所成群組之基互相直接鍵結，或是與  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^6)-$ 、或  $-\text{C}(\text{R}^6)(\text{R}^6)-$  鍵結而形成 5 至 7 員環； $m$  及  $mm$  係各自獨立，是 0 或 1； $\text{X}^1$  表示  $-\text{C}(\text{R}^7)=\text{C}(\text{R}^7)-$  或  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ； $\text{R}^7$  表示氫原子、烷基、芳基、1 價之芳香族雜環基、氟原子、或氟基； $\text{R}^7$  所示之基，可有取代基； $\text{Ar}^{10}$ 、 $\text{Ar}^{11}$ 、 $\text{Ar}^{14}$  及  $\text{Ar}^{15}$  是複數時，該等可各為相同或相異； $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  表示與前述相同之意思]。

6. 如申請專利範圍第 5 項之高分子化合物，其中，相對於全結構單元之合計莫耳數，式(1a)所示結構單元、式(3)所示結構單元、式(4)所示結構單元及式(5)所示結構單元之合計莫耳數為 90 至 100 %。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之高分子化合物，其中，聚苯乙烯換算數量平均分子量  $M_n$  是  $1 \times 10^3$  至  $1 \times 10^8$ 。
8. 一種下述式(A)所示之化合物，



[式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{3a}$ 、 $R^{4a}$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$ 、及  $R^{5b}$  是與前述相同意義；

$X^a$  及  $X^b$  係各自獨立，表示溴原子、碘原子、氯原子、 $-O-S(=O)_2R^{20}$ 、 $-B(OR^{21})_2$ 、 $-BF_4Q^1$ 、 $-Sn(R^{22})_3$ 、 $-MgY^1$  或  $-ZnY^1$ ； $R^{20}$  表示烷基，或可經烷基、烷氧基、硝基、氟原子或氰基取代之芳基； $R^{21}$  及  $R^{22}$  係各自獨立，表示氫原子、或烷基；2 個  $R^{21}$  可為相同或相異，亦可一起形成環；3 個  $R^{22}$  可為相同或相異，亦可一起形成環； $Q^1$  表示鋰、鈉、鉀、銣、或銇之 1 價陽離子； $Y^1$  表示溴原子、碘原子、或氯原子]。

9. 一種組成物，含有申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之

高分子化合物。

10. 一種含有申請專利範圍第1至7項中任一項之高分子化合物與溶劑之溶液。
11. 一種含有申請專利範圍第1至7項中任一項高分子化合物之薄膜。
12. 一種發光元件，具有由陽極及陰極所成之電極，與在該電極間設置有含有申請專利範圍第1至7項中任一項之高分子化合物的有機層。
13. 一種面狀光源，具備申請專利範圍第12項之發光元件。
14. 一種顯示裝置，具備申請專利範圍第12項之發光元件。

四、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

