

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4211203号
(P4211203)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	680
C08G 61/02	(2006.01)	C08G 61/02	
C08G 61/12	(2006.01)	C08G 61/12	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B
H05B 33/22	(2006.01)	H05B 33/22	Z

請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-187475 (P2000-187475)

(22) 出願日

平成12年6月22日(2000.6.22)

(65) 公開番号

特開2002-3834 (P2002-3834A)

(43) 公開日

平成14年1月9日(2002.1.9)

審査請求日

平成19年6月19日(2007.6.19)

(73) 特許権者 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(72) 発明者 山崎 道雄

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 土居 秀二

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

審査官 木村 伸也

最終頁に続く

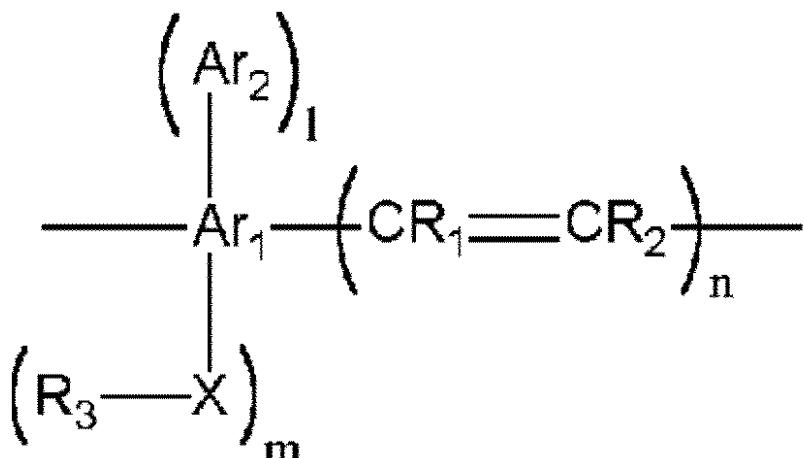
(54) 【発明の名称】高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ であり、下記式(1)および式(3)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)および式(3)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(1)で示される繰り返し単位の合計が0.1モル%以上15モル%以下であることを特徴とする高分子蛍光体。

【化1】



10

20

· · · · (1)

[ここで、 A_{r_1} は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4個以上60個以下からなる2価の複素環化合物基である。また、 A_{r_2} は、炭素数6個から60個のアリール基、または炭素数4個から60個の複素環化合物基である。該 A_{r_2} は、さらに置換基を有していてもよい。1は1~4の整数、mは1~4の整数である。ただし、1+mが、式(1)の A_{r_1} に置換できる最大数を越えることはない。Xは酸素原子、硫黄原子または下記式(2)で示される基を示す。また、 R_3 は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数7~60のアリールアルキル基および炭素数4~60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。nは0または1である。]

10

【化2】

- $C R_4 = C R_5 -$ · · · · (2)

[ここで、 R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。]

【化3】

- $A_{r_3} - (C R_6 = C R_7)_k -$ · · · · (3)

20

[ここで、 A_{r_3} は、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基である。該 A_{r_3} は置換基を有していてもよいが、式(1)の- A_{r_2} および-X- R_3 で示される置換基を同時に有することはない。また、 R_6 、 R_7 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。kは0または1である。]

20

【請求項2】

式(1)の A_{r_2} が、置換基として、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルチオ基、炭素数1~60のモノ、ジまたはトリアルキルシリル基、炭素数1~40のモノまたはジアルキルアミノ基、炭素数6~60のアリール基、炭素数6~60のアリールオキシ基、炭素数7~60のアリールアルキル基、炭素数7~60のアリールアルコキシ基、炭素数6~60のアリールアミノ基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有しており、該アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアミノ基または複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよく、さらに上記すべての基の炭素原子は酸素原子、硫黄原子と置き換えられていてもよいものであることを特徴とする請求項1記載の高分子蛍光体。

30

【請求項3】

請求項1記載の式(1)で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を λ_1 (nm)、請求項1記載の式(3)で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を λ_2 (nm)としたとき、以下の関係が成り立つように、式(1)および式(3)で示される繰り返し単位が選択されることを特徴とする請求項1または2記載の高分子蛍光体。

40

1 2 3 9 / λ_2 1 2 3 9 / $\lambda_1 + 0.050$

【請求項4】

少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、請求項1~3のいずれかに記載の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれることを特徴とする高分子発光素子。

【請求項5】

50

少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けたことを特徴とする請求項4記載の高分子発光素子。

【請求項6】

少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けたことを特徴とする請求項4記載の高分子発光素子。

【請求項7】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項8】

陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の高分子発光素子。 10

【請求項9】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項10】

請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項11】

請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。 20

【請求項12】

請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項13】

請求項4～9のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

発光層に低分子有機化合物を用いる有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ということがある）は、従来の無機エレクトロルミネッセンス素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があることから素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている〔ジャパンニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）第27巻、L269頁（1988年）〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）第65巻、3610頁（1989年）〕。 40

【0003】

また、有機EL素子とは別に、高分子量の発光材料（高分子蛍光体）を用いる高分子LEDについては、WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）第58巻、1982頁（1991年）などで開示されており、またWO9013148号公開明細書には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行うことにより共役系高分子に変換されたポリ（p-フェニレンビニレン）（以下、PPVということがある。）薄膜が得られることおよびそれを用いた素子が開示されている。

【0004】

さらに、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不 50

要であるという特徴を有する共役系高分子が開示されている。アプライド・フィジックス・レターズ (App1. Phys. Lett.) 第58巻、1982頁(1991年)にも、溶媒に可溶な高分子発光材料およびそれを用いて作成した高分子LEDが記載されている。

【0005】

高分子LEDは、溶媒可溶な高分子蛍光体またはその前駆体を用いて塗布により容易に発光層を製膜することができるので、低分子蛍光体を蒸着する場合と比較して、大面積化や低コスト化に有利であり、高分子であることから膜の機械的強度も優れている。

【0006】

近年、高分子蛍光体として、ポリアリーレンビニレンの主鎖をなすアリーレン基上にアリール基と置換基を有するポリアリーレンビニレンを含む共重合体が開示されている (WO 98/27136号公開明細書、WO 99/24526号公開明細書) 10

これらの共重合体は発光特性が優れているが、より強い蛍光を有するものが望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、主鎖をなすアリーレン基上に、アリール基または複素環化合物基と置換基とを有するアリーレンまたはアリーレンビニレンを含む共重合体からなり、より強い蛍光を有する高分子蛍光体と、該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供することにある。 20

【0008】

【課題を解決するための手段】

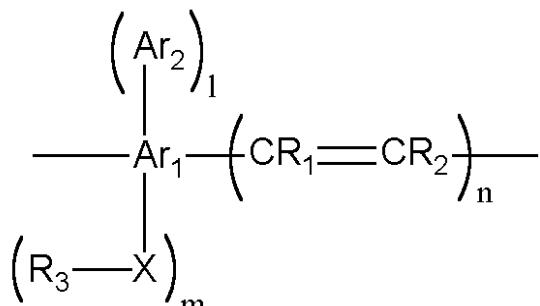
本発明者等は、このような事情をみて鋭意検討した結果、特定の2種の繰り返し単位を特定の量含む高分子蛍光体が、特に強い蛍光を有しており、該高分子蛍光体を用いることにより、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDが得られることを見出し、本発明に至った。

【0009】

すなわち本発明は、〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ であり、下記式(1)および式(3)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)および式(3)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(1)で示される繰り返し単位の合計が0.1モル%以上15モル%以下である高分子蛍光体に係るものである。 30

〔ここで、Ar₁は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4個以上60個以下からなる2価の複素環化合物基である。また、Ar₂は、炭素数6個から60個のアリール基、または炭素数4個から60個の複素環化合物基である。該Ar₂は、さらに置換基を有していてもよい。1は1~4の整数、mは1~4の整数である。ただし、1+mが、式(1)のAr₁に置換できる最大数を越えることはない。Xは酸素原子、硫黄原子または下記式(2)で示される基を示す。R₃は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数7~60のアリールアルキル基および炭素数4~60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基を示す。R₁、R₂は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。nは0または1である。〕 40

【化4】



· · · · (1)

10

【化 5】

- C R₄ = C R₅ - · · · · (2)

[ここで、R₄、R₅は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。]

【化 6】

- A r₃ - (C R₆ = C R₇)_k - · · · · (3)

[ここで、A r₃は、主鎖部分に含まれる炭素原子の数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子の数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基であるものを示す。R₆、R₇は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。kは0または1である。]

20

【0010】

また、本発明は、〔2〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、上記〔2〕の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれる高分子発光素子に係るものである。

さらに本発明は、〔3〕上記〔2〕の高分子発光素子を用いた面状光源に係るものである。

また本発明は、〔4〕上記〔2〕の高分子発光素子を用いたセグメント表示装置に係るものである。

30

また本発明は、〔5〕上記〔2〕の高分子発光素子を用いたドットマトリックス表示装置に係るものである。

さらに本発明は、〔6〕上記〔2〕の高分子発光素子をバックライトとする液晶表示装置に係るものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の高分子蛍光体およびそれを用いた高分子LEDについて詳細に説明する。本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が5×10⁴～1×10⁸であり、前記式(1)および式(3)で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、該繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、かつ式(1)および式(3)で示される繰り返し単位の合計に対して、式(1)で示される繰り返し単位が0.1モル%以上15モル%以下である高分子蛍光体である。繰り返し単位の構造にもよるが、式(1)で示される繰り返し単位が0.2モル%以上12モル%以下であることが好ましい。

40

また、式(1)で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を₁(nm)、式(3)で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を₂(nm)としたとき、以下の関係が成り立つように、式(1)および式(3)で示される繰り返し単位を選択することにより、よりいっそう強い蛍光を有する高分子蛍光体となるので、より好ましい。

なお、式(1)で示される繰り返し単位および/または式(3)で示される繰り返し単位が複数ある場合は、全ての式(1)で示される繰り返し単位および/または式(3)で示される繰り返し単位が、上記の関係を満たすことを意味する。ここで、ポリマーの吸収端波長は、該ポリマーの薄膜の吸収スペクトルを測定し、ベースラインから吸収が立ち上がる波長を求める。具体的には、例えば石英板上に高分子蛍光体の溶液をスピンドルコートして、厚さ50~300nm程度の薄膜を形成し、吸収スペクトルを求める。このスペクトルに対し、ベースライン、吸収の立ち上がり部分にそれぞれ接する直線の交点の波長を吸収端波長とする。また、吸収端波長(nm)の逆数を取り、1239倍することにより、該ポリマーを励起するのに必要な最も小さなエネルギーの大きさをエレクトロンボルト(eV)単位で表した数字に変換することができる。

10

【0012】

Ar_2 は、炭素数6個から60個のアリール基、または炭素数4個から60個の複素環化合物基を示す。該 Ar_2 は、さらに置換基を有していてもよい。 Ar_2 が有していてもよい置換基の例としては、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルチオ基、炭素数1~60のモノ、ジまたはトリアルキルシリル基、炭素数1~40のモノまたはジアルキルアミノ基、炭素数6~60のアリール基、炭素数6~60のアリールオキシ基、炭素数7~60のアリールアルキル基、炭素数7~60のアリールアルコキシ基、炭素数6~60のアリールアミノ基、炭素数4~60の複素環化合物基、およびシアノ基などである。アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアミノ基および複素環化合物基はさらに置換基を有していてもよく、さらに上記すべての基の炭素原子は酸素原子、硫黄原子と置き換えられてもよい。 Ar_2 の具体的な例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基などが挙げられる。

20

Ar_1 および Ar_3 は、それぞれ独立に、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4個以上60個以下からなる複素環化合物基である。

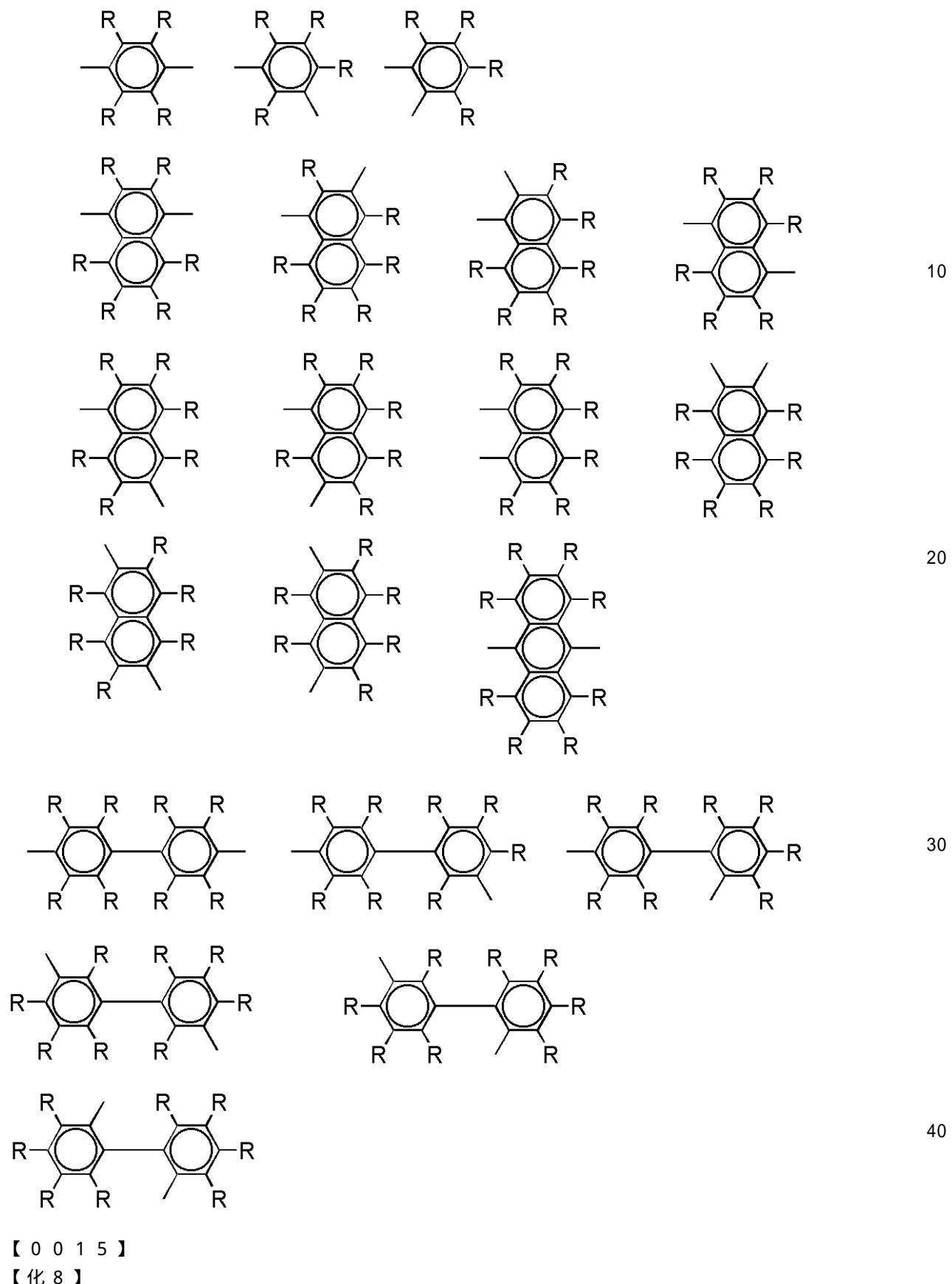
【0013】

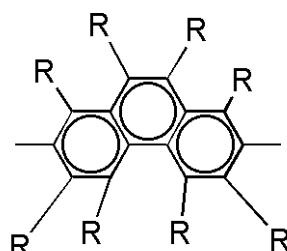
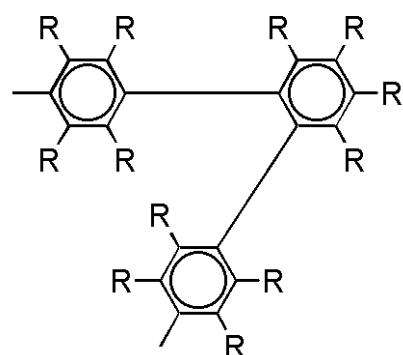
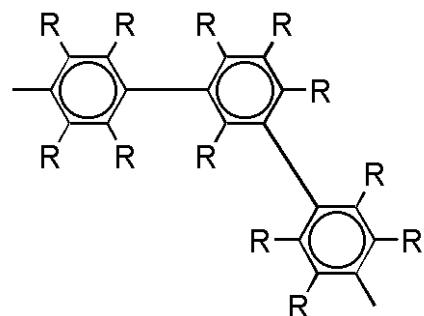
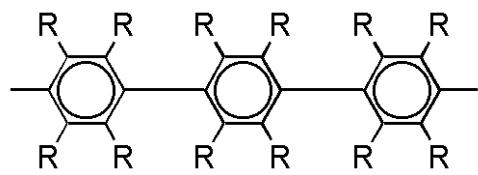
Ar_1 および Ar_3 としては、高分子蛍光体の蛍光特性を損なわないように選択すればよく、具体的な例としては下記化7~化10に例示された二価の基が挙げられる。

30

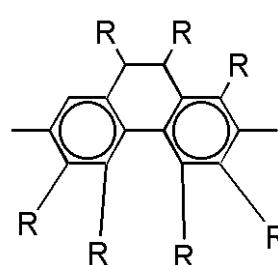
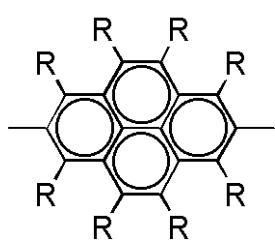
【0014】

【化7】

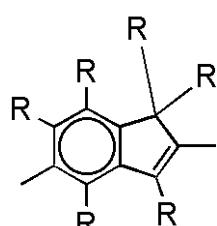
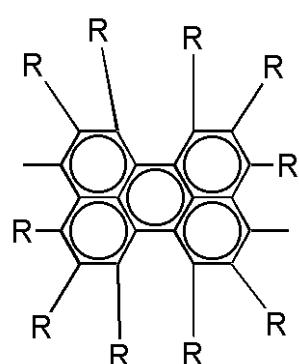
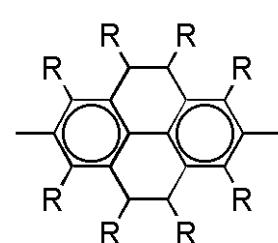




10



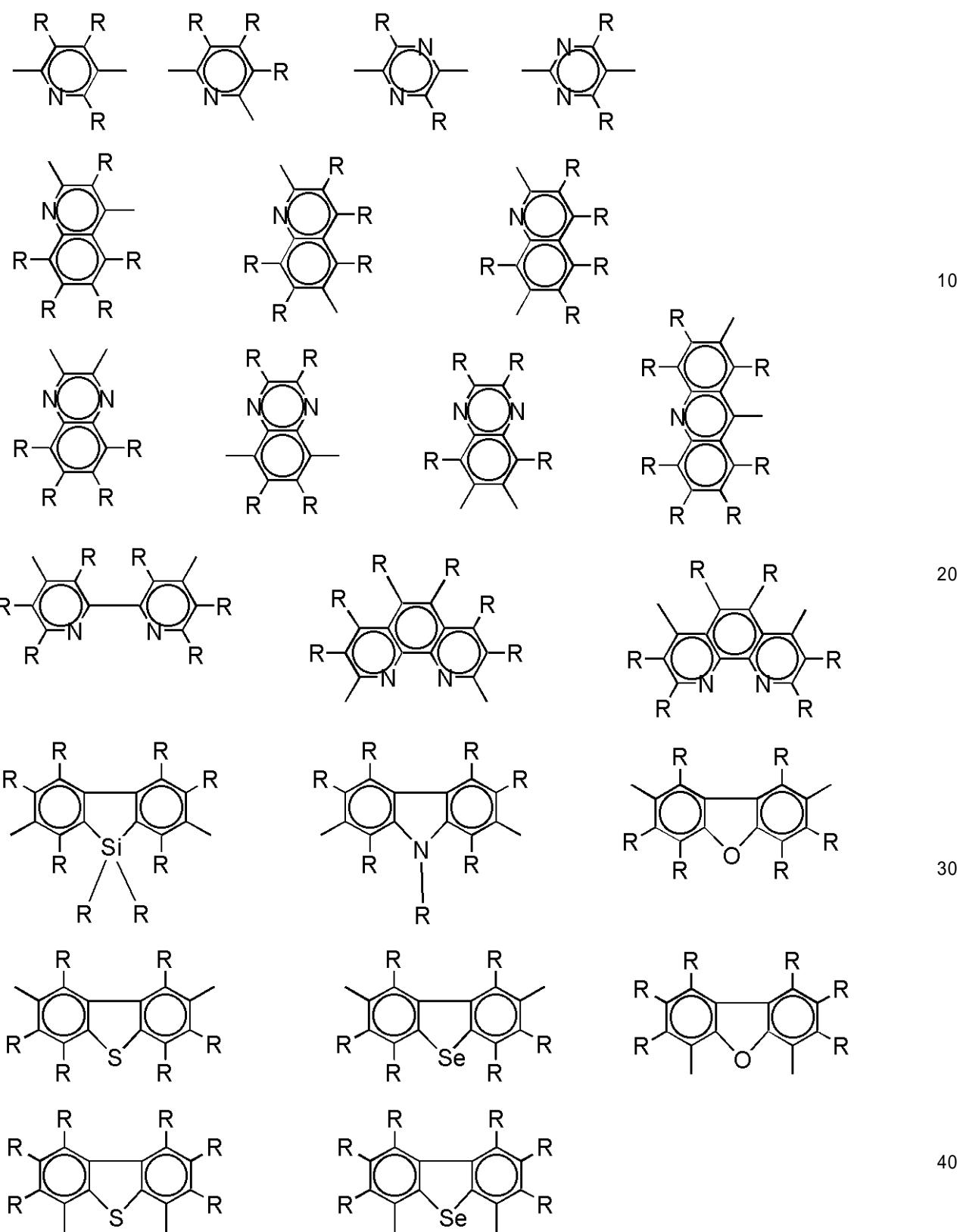
20



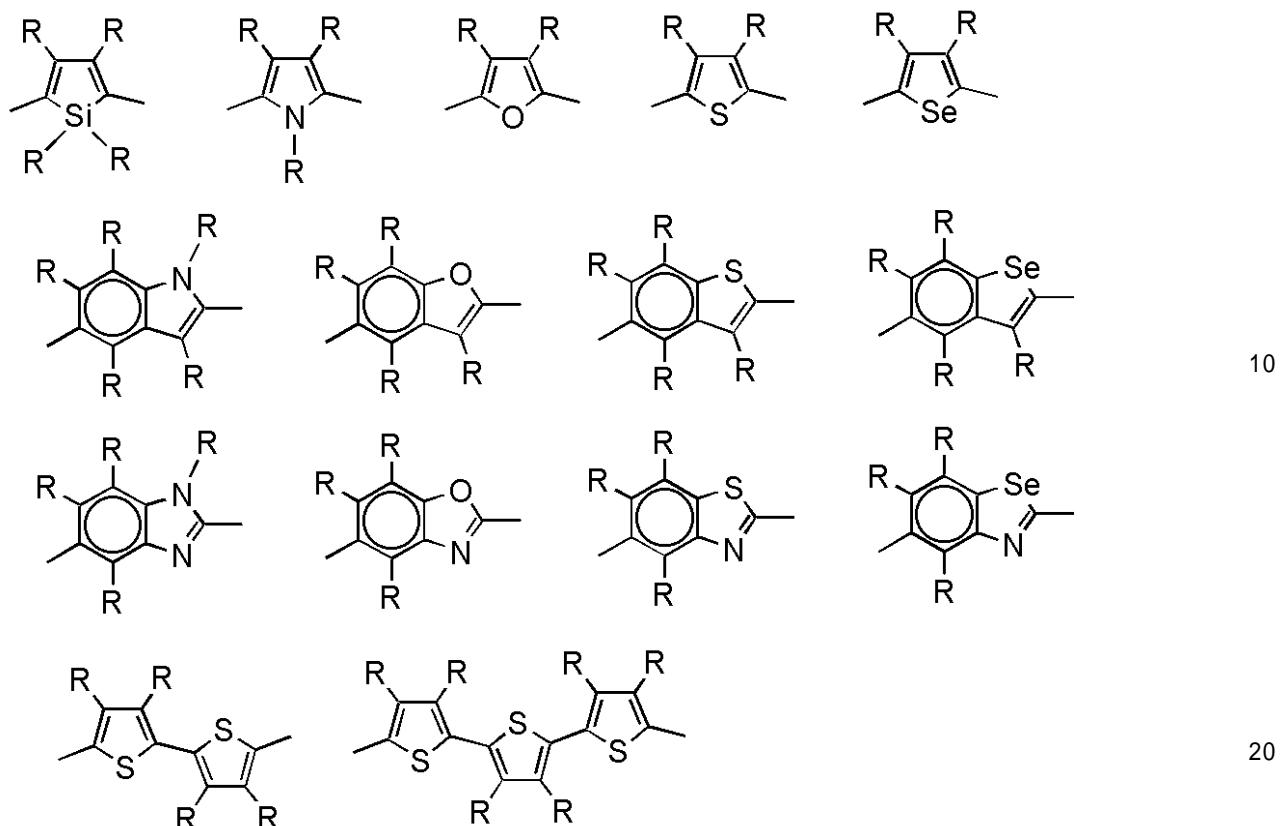
30

【0016】

【化9】



【0017】
【化10】



【0018】

ここで、 A_{r_1} の場合には、Rは、水素原子、または置換基であるが、 A_{r_1} が $-A_{r_2}$ で示される置換基を1~4個、および $-X-R_3$ で示される置換基を1~4個有するように選択される。ただし、これらの置換基の合計数($1+m$)が、 A_{r_1} に置換できる最大数を越えることはない。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。溶媒への溶解性を高めるためには、置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

30

【0019】

Xは、酸素原子、硫黄原子または下記式(2)で示される基を示すが、酸素原子が特に好みしい。

R_3 は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数7~60のアリールアルキル基、および炭素数4~60の複素環化合物基からなる群から選ばれる基である。

40

【0020】

具体的な例としては、炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好みしい。溶解度の観点からは、アルキル基の場合には、炭素数5以上であることが好みしい。

【0021】

炭素数6~60のアリール基としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好みしい。

【0022】

炭素数7~60のアリールアルキル基としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルメチル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェ

50

ニルエチル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルプロピル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルメチル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルエチル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニルメチル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルエチル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルプロピル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルメチル基、C₁～C₁₂アルキルフェニルエチル基が好ましい。

【0023】

炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

10

【0024】

Rの例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合の例としては、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁～C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、Ar₁またはAr₂の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

【0025】

上記式(1)において、nは0または1であり、上記式(3)において、kは0または1である。上記式(1)におけるR₁、R₂、上記式(2)におけるR₄、R₅、および上記式(3)におけるR₆、R₇は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

20

【0026】

R₁、R₂、R₄、R₅、R₆、R₇が、水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

30

【0027】

炭素数6～60のアリール基としては、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、フェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。

【0028】

炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

【0029】

40

また、高分子蛍光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0030】

該高分子蛍光体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物との重合やジアルデヒド化合物とジ磷酸エステル化合物とのHornemann-Wadsworth-Emmons法による重合などのWittig反応による重

50

合、ジビニル化合物とジハロゲン化合物とのもしくはビニルハロゲン化合物単独での H e c k 反応による重合、ハロゲン化メチル基を 2 つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を 2 つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物との K no e v e n a g e 1 反応による重合などの方法が例示される。これらのうち、特開平 3 - 244630 に開示されている、W i t t i g 反応による重合、脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩分解法による重縮合が、実施が容易である。

【 0 0 3 1 】

また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーから S u z u k i カップリング反応により重合する方法、F e C l₃ 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

10

【 0 0 3 2 】

なお、該高分子蛍光体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)および式(3)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式(1)および式(3)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、エーテル基、エステル基、アミド基、イミド基などを有する非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。

また、該高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が 3 つ以上ある場合も含まれる。

20

【 0 0 3 3 】

また、薄膜からの発光を利用してるので該高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。

該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、n - ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に 0 . 1 重量 % 以上溶解させることができる。

30

【 0 0 3 4 】

該高分子蛍光体は、分子量がポリスチレン換算で $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ であり、それらの重合度は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは 20 ~ 10000、さらに好ましくは 30 ~ 10000、特に好ましくは 50 ~ 5000 である。

【 0 0 3 5 】

これらの高分子蛍光体を高分子 L E D の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

次に、本発明の高分子 L E D について説明する。本発明の高分子 L E D の構造としては、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子 L E D において、本発明の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれることが必要である。

また、本発明の高分子 L E D としては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子 L E D 、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子 L E D 、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子 L E D 等が挙げられる。

例えば、具体的には、以下の a) ~ d) の構造が例示される。

50

- a) 陽極 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- c) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- d) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(ここで、 / は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0037】

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。

発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてよい。

10

【0038】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0039】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファー層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

20

【0040】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)~p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 陰極
- f) 陽極 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- g) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- h) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- i) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- j) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極
- k) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- l) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- m) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- n) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- o) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- p) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

30

【0041】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

40

【0042】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S / cm以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S / cm以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5} S / cm以上 10^1 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S / cm以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。

50

【0043】

ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脑スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば1nm～100nmであり、2nm～50nmが好ましい。

【0044】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

10

【0045】

膜厚2nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0046】

20

具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

q) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 発光層 / 陰極

r) 陽極 / 発光層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

s) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 発光層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

t) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

u) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

v) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

w) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

x) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

30

y) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

z) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

aa) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

ab) 陽極 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚2nm以下の絶縁層 / 陰極

【0047】

高分子LED作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンドル法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

40

【0048】

発光層の膜厚としては、用いる高分子蛍光体によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0049】

発光層に例えば該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。

50

該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0050】

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0051】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体が例示される。

【0052】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0053】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0054】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0055】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0056】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0057】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0058】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒

10

20

30

40

50

、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0059】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0060】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

10

【0061】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0062】

本発明において、高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。

20

【0063】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0064】

30

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムがさらに好ましい。

【0065】

電子輸送層の成膜法としては、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

40

【0066】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0067】

溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法

50

、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0068】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N - ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p - フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2 , 5 - チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0069】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば 1 nm から 1 μm であり、好ましくは 2 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ~ 200 nm である。

【0070】

本発明の高分子 LED を形成する基板は、電極を形成し、発光層を塗布することができるものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0071】

本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO₂)等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESA など)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、 ITO 、 ZnO 、 SnO₂ が好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0072】

本発明の高分子 LED で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、マグネシウム・インジウム合金、マグネシウム・アルミニウム合金、インジウム・銀合金、リチウム・アルミニウム合金、リチウム・マグネシウム合金、リチウム・インジウム合金、カルシウム・アルミニウム合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。

【0073】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。

陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着してもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0074】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子が傷つくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制す

10

20

30

40

50

ることが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0075】

本発明の高分子LEDを用いて面状の素子を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るために、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成すればよい。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分けることにより、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。

10

【0076】

【実施例】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【0077】

実施例1

<1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-ジメチルベンゼンの合成>
500m1の4つ口フラスコに2,5-ジメチルフェノール 36.7g (0.3mol)を投入し、次に、3,7-ジメチルオクチルプロミド 73.0g (0.33mol)を加え、さらに、150gの水とテトラブチルアンモニウムプロミド2.0g (6.2mmol)を仕込んで、攪拌しながらバブリングして十分窒素置換した。この混合液を攪拌しながら、水酸化ナトリウムの水溶液(水酸化ナトリウム14.4g (0.36mol)を22gの水に溶解させた溶液)を10分間で滴下した。95まで昇温し30分間反応させた。その後、100に保温し4時間攪拌し反応を完結させた。室温まで冷却しトルエン200m1を投入し分液させた。目的物を有機層に抽出し、有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液200m1で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレーターで留去した。濃縮液から蒸留単離(101~108 / 0.01mmHg)して、目的の1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-ジメチルベンゼンが得られた。収量は、54.8g (0.21mol)であり、収率70%であった。

20

【0078】

<1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-ジメチル-4-ブロモベンゼンの合成>

300m1の4つ口フラスコに1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-ジメチルベンゼン31.68g (0.12mol)とクロロホルム100m1および、臭素0.21g (0.8mmol)を投入し、攪拌しながら窒素置換し0まで冷却した。臭素19.18g (0.12mol)を5以下を保ちながら1時間で滴下した。滴下終了後、30まで昇温し5時間保温し反応を完結した。室温まで放冷し、反応混合液を5%水酸化ナトリウム水溶液200m1中へ投入した。10分間攪拌後、分液抽出した。クロロホルム層を水200m1で洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。エバポレーターで濃縮し得られる残滓をカラムクロマトグラフィーにより精製し1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-ジメチル-4-ブロモベンゼンを得た。収量は、30g (87.9mmol)であり、収率(73%)であった。

30

【0079】

<2,5-ジメチル-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニルの合成>

300m1の4つ口フラスコにトルエン57g、水57g、炭酸カリウム16.9g (0.122mol)および1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2,5-ジメチル-4-ブロモベンゼン20.48g (60mmol)、を投入し攪拌しながらアルゴンガスをバブリングした。フェニルほう酸8.05g (66mmol)を投入し10分間攪拌し

40

50

、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン錯体0.28g(0.24mmol)を投入した。90まで昇温し、5時間90~95に保温し反応を完結させた。室温まで放冷し、分液し、有機層を水100gで洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。エバポレーターでトルエンを留去し、濃縮残滓からカラムクロマトグラフィーで2,5-ジメチル-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニルを単離した。収量は、9.0g(26.6mmol)であり、収率44%であった。

【0080】

<2,5-ビス(プロモメチル)-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニルの合成>

200m1の4つ口フラスコに2,5-ジメチル-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル4.4g(13mmol)と四塩化炭素88gを投入した。攪拌しながらアルゴンガスをバーリングし、60まで昇温した。60まで昇温し5分間攪拌したら、アゾビスイソブチロニトリル0.22g(1.34mmol)を投入した。N-プロモコハク酸イミド5.55g(28.6mmol)を30分間かけて少量づつ投入した。投入が終了後65で2時間保温し攪拌しながら反応させた。50まで冷却し析出している固体をろ過した。固体を四塩化炭素100gで洗浄した。このろ液を濃縮し四塩化炭素をエバポレーターで留去した。残滓からカラムクロマトグラフィーを用いて目的物の2,5-ビス(プロモメチル)-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニルを精製単離した。収量は、1.8g(3.63mmol)であり、収率28%であった。

10

【0081】

<高分子蛍光体1の合成>

200mLの4つ口フラスコにジオキサン47.6gを投入し、アルゴンバーリングしながら90まで昇温した。2,5-ビス(プロモメチル)-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル13mg(0.026mmol)と2,5-ビス(クロロメチル)-4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル256mg(0.626mmol)をジオキサン3gに溶かした溶液を投入した。5分間攪拌した後、ジオキサン7gにカリウム-t-ブトキシド330mg(2.94mmol)を溶かした溶液を、10分間で滴下した。90~95で保温しながら2時間攪拌した。50まで冷却した後、酢酸267mg(4.45mmol)とジオキサン280mgの混合溶液を滴下して中和した。10分間攪拌後、30まで冷却した。別のビーカーに200m1の水を入れてこれを攪拌しながら、反応混合液を投入した。30分間攪拌し析出した固体をろ過しメタノール200m1で洗浄した。ろ紙上の固体を取り真空乾燥した。300m1の4つ口フラスコに200m1のテトラヒドロフラン50gを投入した。攪拌しながらアルゴンガスをバーリングした。真空乾燥した固体を投入し65まで昇温し、1時間攪拌した。30まで冷却し、別に用意したメタノール(100m1)溶媒を攪拌しながら、この中にテトラヒドロフラン溶液を滴下した。ポリマーが析出した混合溶液を30分間攪拌した後、ろ過し、得られた固体をメタノール(100g)洗浄して、取り出し真空乾燥した。ポリマー120mgを得た。得られたポリマーは、2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-フェニル-1,4-フェニレンビニレンと4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-フェニル-1,4-フェニレンビニレンとの共重合体であり、2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-フェニル-1,4-フェニレンビニレンは約4モル%含まれる。

20

30

40

【0082】

比較例1

<高分子蛍光体2の合成>

200mLの4つ口フラスコにジオキサン47.6gを投入し、アルゴンバーリングしながら90まで昇温した。2,5-ビス(プロモメチル)-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル160mg(0.320mmol)と2,5-ビス(クロロメチル)-4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル131mg(0.32

50

0 mmol) をジオキサン 3 g に溶かした溶液を投入した。5 分間攪拌した後、ジオキサン 7 g にカリウム-t-ブトキシド 330 mg (2.94 mmol) を溶かした溶液を、10 分間で滴下した。90~95 で保温しながら 2 時間攪拌した。50 まで冷却した後、酢酸 267 mg (4.45 mmol) とジオキサン 280 mg の混合溶液を滴下して中和した。10 分間攪拌後、30 まで冷却した。別のビーカーに 200 ml の水を入れてこれを攪拌しながら、反応混合液を投入した。30 分間攪拌し析出した固体をろ過しメタノール 200 ml で洗浄した。ろ紙上の固体を取り真空乾燥した。

300 ml の 4 つ口フラスコに 200 ml のテトラヒドロフラン 50 g を投入した。攪拌しながらアルゴンガスをバーリングした。真空乾燥した固体を投入し 65 まで昇温し、1 時間攪拌した。30 まで冷却し、別に用意したメタノール (100 ml) 溶媒を攪拌しながら、この中にテトラヒドロフラン溶液を滴下した。ポリマーが析出した混合溶液を 30 分間攪拌した後、ろ過し、得られた固体をメタノール (100 g) 洗浄して、取り出し真空乾燥した。ポリマー 115 mg を得た。得られたポリマーは、2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-フェニル-1,4-フェニレンビニレンと 4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-フェニル-1,4-フェニレンビニレンとの共重合体であり、2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-フェニル-1,4-フェニレンビニレンは約 50 モル%含まれる。

【0083】

実施例 2

<高分子蛍光体 3 の合成>

200 mL の 4 つ口フラスコにジオキサン 47.6 g を投入し、アルゴンバーリングしながら 90 まで昇温した。2,5-ビス(プロモメチル)-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル 25.6 mg (0.051 mmol) と 2,5-ビス(クロロメチル)-4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル 121 mg (0.294 mmol) と 2-メチル-5-(3,7-ジメチルオクチル)-p-キシリレンジブロミド 123 mg (0.294 mmol) をジオキサン 3 g に溶かした溶液を投入した。5 分間攪拌した後、ジオキサン 7 g にカリウム-t-ブトキシド 330 mg (2.94 mmol) を溶かした溶液を、10 分間で滴下した。90~95 で保温しながら 2 時間攪拌した。50 まで冷却した後、酢酸 267 mg (4.45 mmol) とジオキサン 280 mg の混合溶液を滴下して中和した。10 分間攪拌後、30 まで冷却した。別のビーカーに 200 ml の水を入れてこれを攪拌しながら、反応混合液を投入した。30 分間攪拌し析出した固体をろ過しメタノール 200 ml で洗浄した。ろ紙上の固体を取り真空乾燥した。

300 ml の 4 つ口フラスコに 200 ml のテトラヒドロフラン 50 g を投入した。攪拌しながらアルゴンガスをバーリングした。真空乾燥した固体を投入し 65 まで昇温し、1 時間攪拌した。30 まで冷却し、別に用意したメタノール (100 ml) 溶媒を攪拌しながら、この中にテトラヒドロフラン溶液を滴下した。ポリマーが析出した混合溶液を 30 分間攪拌した後、ろ過し、得られた固体をメタノール (100 g) 洗浄して、取り出し真空乾燥する。ポリマー 124 mg を得た。得られたポリマーは、2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-フェニル-1,4-フェニレンビニレンと 4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-フェニル-1,4-フェニレンビニレンとの共重合体であり、2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-フェニル-1,4-フェニレンビニレンは約 8 モル%含まれる。

【0084】

<吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定>

高分子蛍光体 1~3 は、クロロホルムに溶解させることができた。その 0.1% クロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを、それぞれ自記分光光度計 UV 365 (島津製作所製)、蛍光分光光度計 850 (日立製作所製) を用いて測定した。また、各高分子蛍光体において、410 nm で励起した時の蛍光スペクトルを横軸に波数をとってプロットして面積

10

20

30

40

50

を求める、410 nmでの吸光度で割ることにより、蛍光強度（相対値）を求めた。表1に示したとおり、本発明の高分子蛍光体1、3は、本発明に属さない高分子蛍光体2よりも強い蛍光を有していた。

【表1】

		蛍光ピーク (nm)	蛍光強度	発光効率 (cd/A)
実施例1	高分子蛍光体1	526（緑色）	1.6	4.4
比較例1	高分子蛍光体2	546（黄色）	0.8	2.2
実施例2	高分子蛍光体3	532（緑色）	1.6	—

10

【0085】

参考例1

実施例3と同様の重合方法で、2,5-ビス(プロモメチル)-4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル、2,5-ビス(クロロメチル)-4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-ビフェニル、および2-メチル-5-(3,7-ジメチルオクチル)-p-キシリレンジプロミドをそれぞれ単独で重合させて、3種類のホモポリマーを得た。

ポリ(2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-フェニル-1,4-フェニレンビニレン)を高分子蛍光体4、ポリ(5-(4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル)-1,4-フェニレンビニレン)を高分子蛍光体5、ポリ(2-メチル-5-(3,7-ジメチルオクチル)-1,4-フェニレンビニレン)を高分子蛍光体6とすると、それらの吸収端波長は、それぞれ540 nm、510 nm、525 nmである。従って、 $\lambda_1 = 540 \text{ nm}$ 、 $\lambda_2 = 510 \text{ nm}$ または 525 nm であるので、いずれの場合も下記式の関係を満たしている。

$$1239 / \lambda_2 = 1239 / \lambda_1 + 0.050$$

【0086】

実施例4

<素子の作成および評価>

30

スパッタ法により150 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、高分子蛍光体1の0.4 wt %クロロホルム溶液を用いてスピンコートにより100 nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下80°で1時間乾燥した後、陰極として、カルシウムを25 nm、次いでアルミニウムを40 nm蒸着して、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であった。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子蛍光体1からのEL発光が得られた。発光効率は4.4 cd/Aであった。

【0087】

【発明の効果】

本発明の高分子蛍光体は、主鎖をなすアリーレン基上に、アリール基または複素環化合物基と置換基とを有するアリーレンまたはアリーレンビニレンを含む共重合体からなり、より強い蛍光を有しており、高分子LEDやレーザー用色素として好適に用いることができる。また、該高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、低電圧、高効率である。したがって、該高分子LEDは、バックライトとしての曲面状や面状光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 02 F 1/13 (2006.01) G 02 F 1/13

(56)参考文献 特表2003-514096 (JP, A)
特開2001-123156 (JP, A)
特開平5-202355 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06 - 11/07
C08G 61/02 - 61/12
H05B 33/22 - 33/24
G02F 1/13 - 1/141