

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-156027

(P2004-156027A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/12

C07F 7/12

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C08G 61/12

C07F 7/12

C07F 7/12

C09K 11/06 680

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

4H049

4J032

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-350152 (P2003-350152)

(22) 出願日 平成15年10月8日 (2003.10.8)

(31) 優先権主張番号 特願2002-301145 (P2002-301145)

(32) 優先日 平成14年10月15日 (2002.10.15)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000108410

ソニーケミカル株式会社

東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲー

トシティ大崎イーストタワー8階

(74) 代理人 100095588

弁理士 田治米 登

(74) 代理人 100094422

弁理士 田治米 恵子

(72) 発明者 須永 友康

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケ

ミカル株式会社内

(72) 発明者 石井 淳一

栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケ

ミカル株式会社内

最終頁に続く

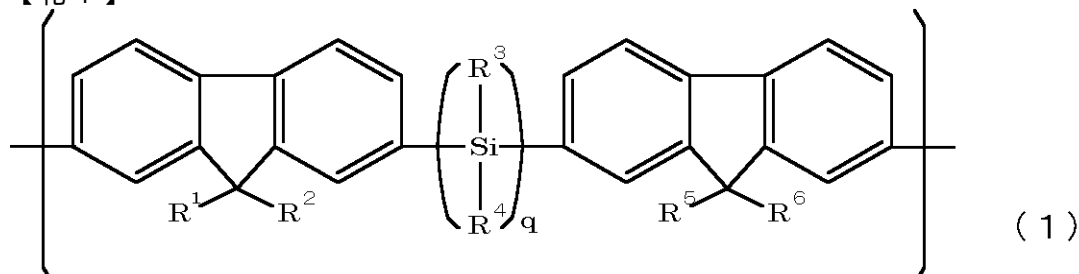
(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスポリマー、ビスフルオレニルシラン化合物及び有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 π - σ 共役系のフルオレン系ポリマーであるにも拘わらず、エキシマー形成によるELの色純度悪化が抑制され、特に、青色発光の色純度の非常に高い新規な π - σ 共役ポリマーを提供する。

【解決手段】 エレクトロルミネセンスポリマーは、式(1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、 q は1又は2である。)で表される繰り返し単位を有する。

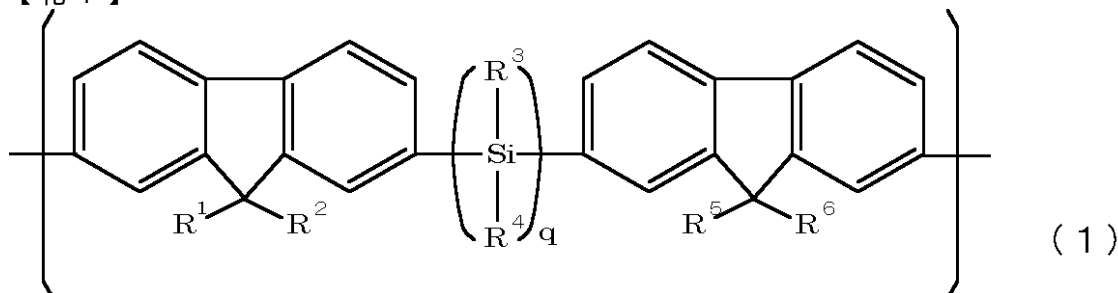
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、 q は 1 又は 2 である。) で表される繰り返し単位を有するエレクトロルミネセンスポリマー。

【請求項 2】

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

20

【請求項 3】

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

【請求項 4】

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

【請求項 5】

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

30

【請求項 6】

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

【請求項 7】

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

40

【請求項 8】

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

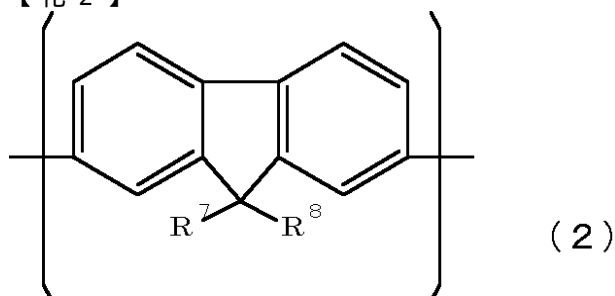
【請求項 9】

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

【請求項 10】

更に、式 (2)

【化 2】



10

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

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

【請求項 1 1】

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

【請求項 1 2】

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

20

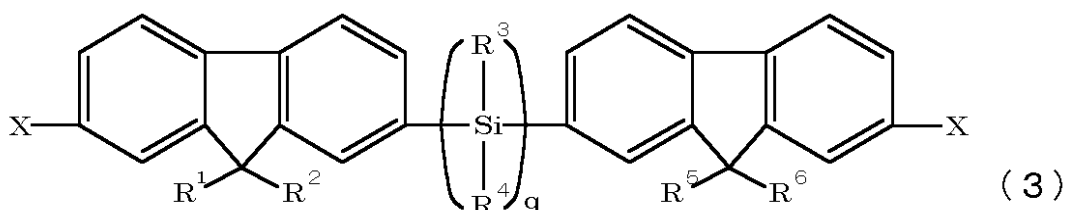
【請求項 1 3】

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

【請求項 1 4】

式 (3)

【化 3】



30

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

で表されるビスフルオレニルシラン化合物。

【請求項 1 5】

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

40

【請求項 1 6】

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

【請求項 1 7】

式 (3) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 がそれぞれ独立的にアルキル基又はアリール基であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が 1 である請求項 14 記載のビスフル

50

オレニルシラン化合物。

【請求項 18】

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

【請求項 19】

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

【請求項 20】

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

10

【請求項 21】

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

【請求項 22】

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

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

30

π 共役ポリマーとしては、ポリ(パラフェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(パラフェニレン)(PPP)等に代表されるものが広く利用されている。このような π 共役ポリマーの中で、青色発光を示すものとして、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PD AF)が実際に使用されている(非特許文献 1 参照)。

【0004】

また、 σ 共役ポリマーとして、ポリシラン類(特許文献 1 参照)、ポリシロール類(非特許文献 2 参照)等の使用が提案されている。

【0005】

また、 π 共役系と σ 共役系とを一つの分子中に備えた π - σ 共役ポリマーとして、フルオレン誘導体単位(π 共役系)とジアリーレンシラン誘導体単位(σ 共役系)とからなる

40

【0006】

【非特許文献 1】Y. Ohmori et al, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L1941

【特許文献 1】特開平 9 - 78060 号公報

【非特許文献 2】S. Yamaguchi et al, Chem. Eur. J., 2000, 6, 1683

【特許文献 2】特開 2001 - 55447 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、 π 共役ポリマーの場合、重合度が増大すると共役系が長くなるため、H

50

OMO-LUMOのエネルギーギャップ(Eg)が小さくなり、発光が赤色側にシフトするという問題があった。特に、青色発色ポリマーの場合には、色純度が悪化するという問題があった。また、 π 共役ポリマー中の芳香環の占める割合が非常に高くなるため、有機溶剤に対する溶解性が十分とは言えず、スピンコート法等の簡便な成膜法を適用することができない場合があるという問題もあった。

【0008】

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

【0009】

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

【0010】

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

【課題を解決するための手段】

【0011】

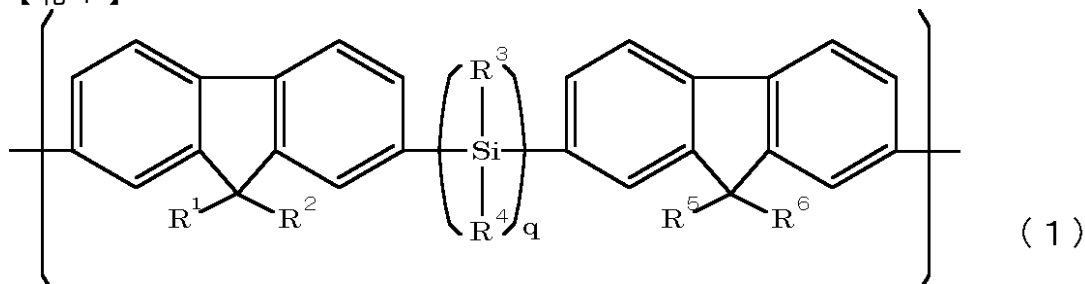
本発明者らは、特定の置換基を有するビスフルオレニルシラン化合物を重合させて得られるポリマーにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】

即ち、本発明は、式(1)

【0013】

【化1】



【0014】

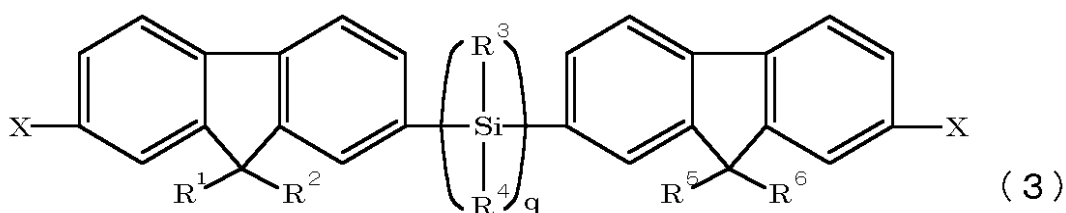
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的にアリール基又はアルキル基であり、 q は1又は2である。)で表される繰り返し単位を有するエレクトロルミネセンスポリマーを提供する。

【0015】

また、本発明は、式(3)

【0016】

【化2】



【0017】

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

10

20

30

40

50

で表されるビスフルオレニルシラン化合物を提供する。

【 0 0 1 8 】

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

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

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

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

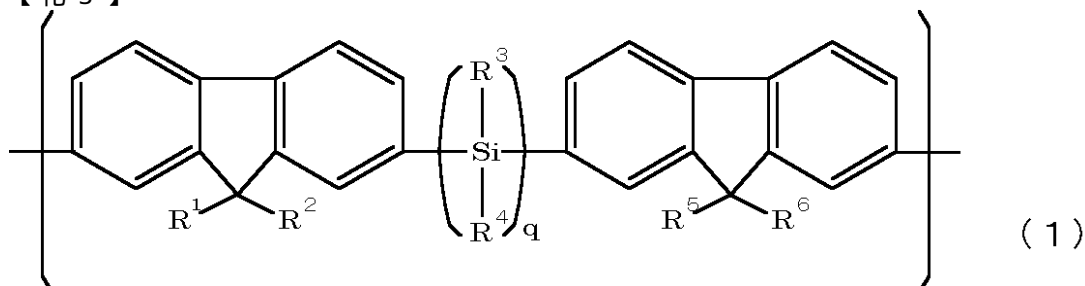
【 0 0 2 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のELポリマーは、以下の式(1)で表される繰り返し単位を有する。

【 0 0 2 1 】

【 化 3 】



20

【 0 0 2 2 】

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

30

40

【 0 0 2 3 】

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

【 0 0 2 4 】

50

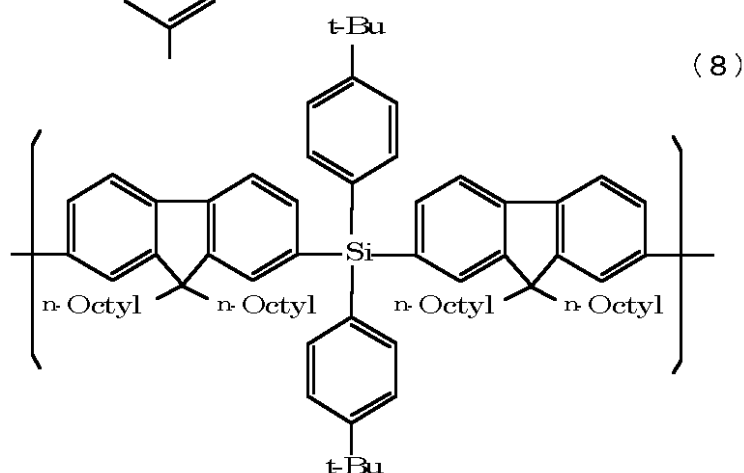
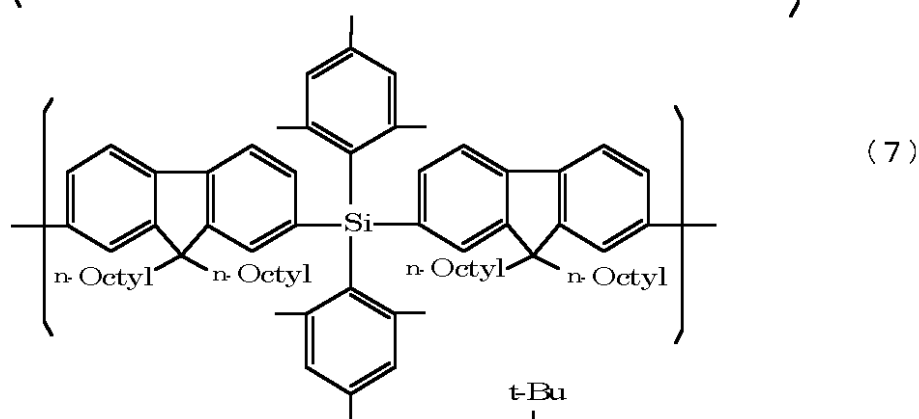
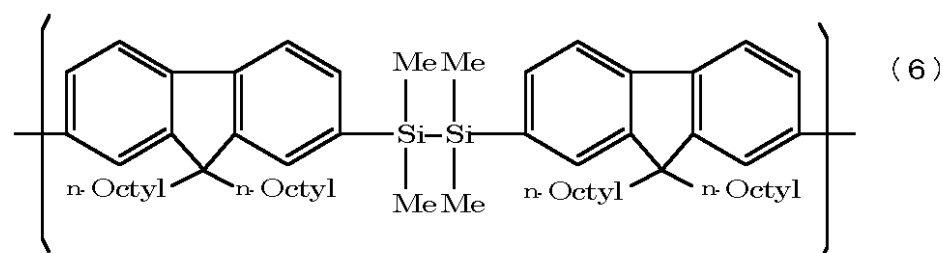
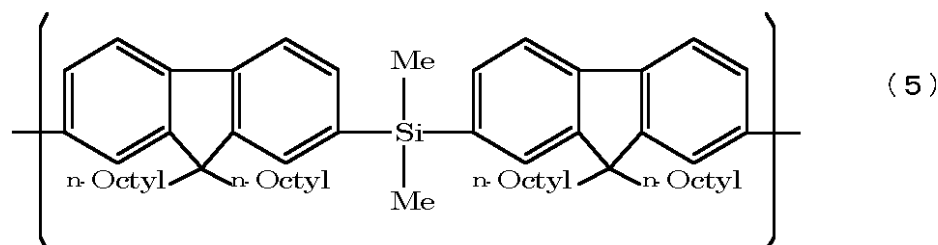
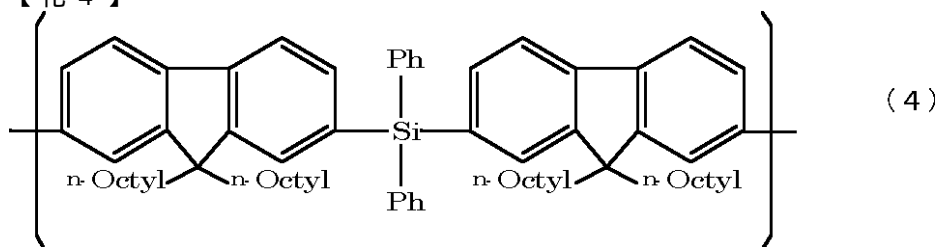
なお、 q は 1 又は 2 であり、 X はハロゲン原子、特に臭素原子である。

【 0 0 2 5 】

従って、本発明のエレクトロルミネセンスポリマーの特に好ましい式 (1) の繰り返し単位の具体例は、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n - オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が 1 であるもの (式 (4)) ; R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n - オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が 1 であるもの (式 (5)) ; R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n - オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が 2 であるもの (式 (6)) ; R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n - オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が 1 であるもの (式 (7)) ; R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n - オクチル基であり、 R^3 及び R^4 が p - t - ブチルフェニル基であり、 q が 1 であるもの (式 (8)) が挙げられる。 10

【 0 0 2 6 】

【化 4】



【0027】

本発明のELポリマーは、式(1)の繰り返し単位の含有量が少なすぎると、色純度の高い青色発光が得られないので、少なくとも0.1モル%以上含有することが好ましく、1モル%以上含有することがより好ましい。

【0028】

また、本発明のELポリマーの重量平均分子量としては、小さすぎると均一な製膜が困

10

20

30

40

50

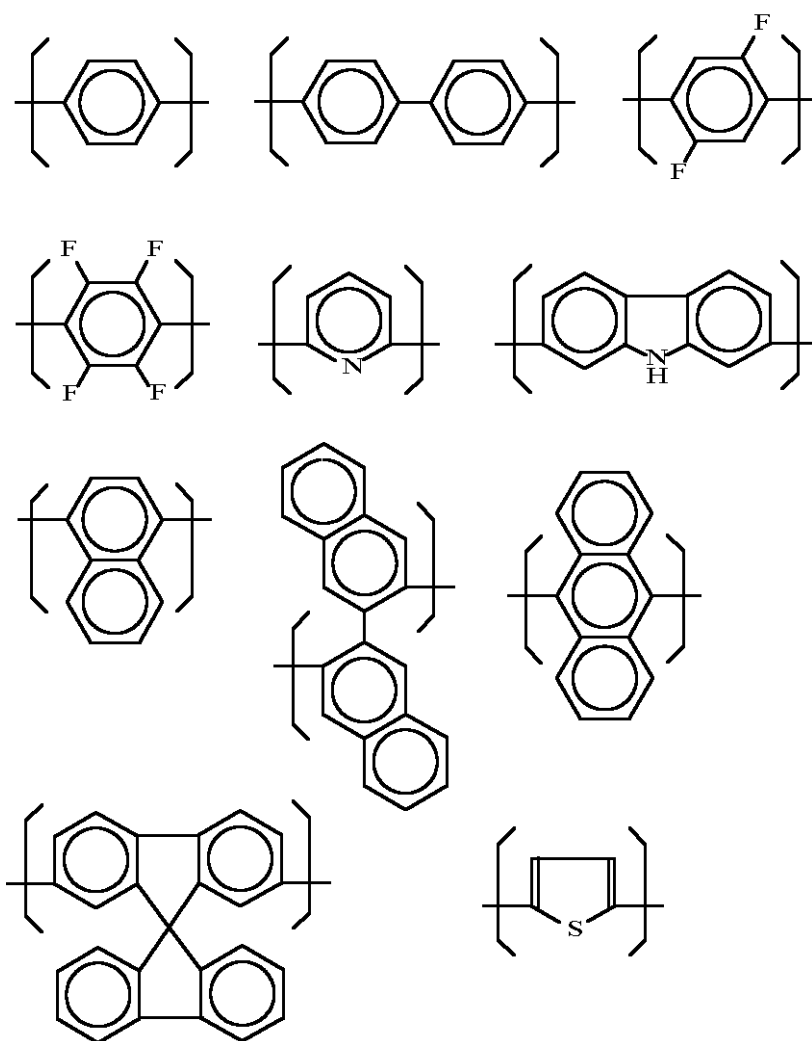
難となり、大きすぎると精製が困難であり、また、溶解性や溶液の安定性が不十分となるので、好ましくは1000～50000000、より好ましくは2000～500000である。

【0029】

なお、本発明のELポリマーは、必要に応じて、式(1)の繰り返し単位に加えて、以下に示す他の繰り返し単位、好ましくは式(2)の繰り返し単位(フルオレン単位)を、好ましくは10～99.9モル%、より好ましくは50～99モル%含有してもよい。

【0030】

【化5】



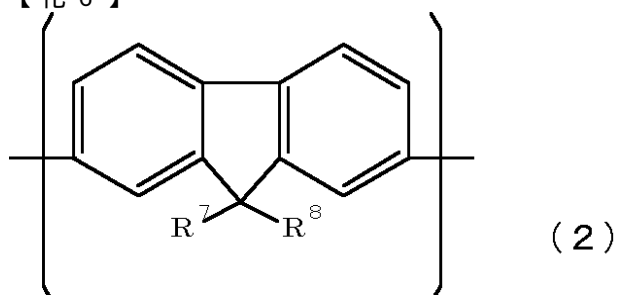
10

20

30

【0031】

【化6】



40

【0032】

式(2)中、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換基である。従って、 R^7 及び R^8 は同一又は異なってもよい。ここで、置換基としては、直鎖、分岐又は環

50

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

10

【0033】

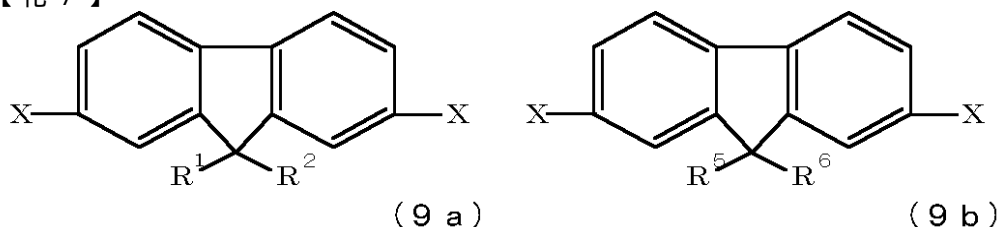
本発明のELポリマーは、次のように製造することができる。

【0034】

即ち、式(9a)及び(9b)

【0035】

【化7】



20

【0036】

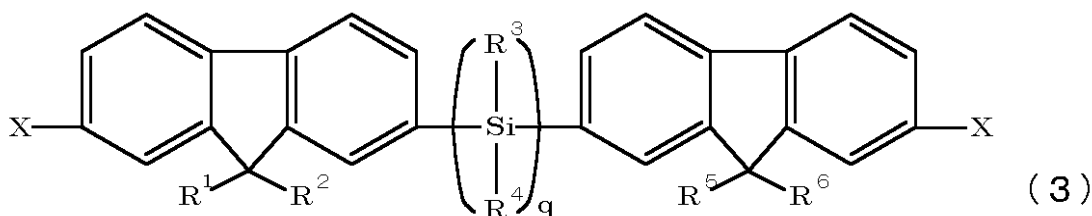
(式(9a)及び(9b)中、 R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 は、式(1)で定義した通りであり、Xはハロゲン原子、好ましくは臭素原子である。)

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

30

【0037】

【化8】



40

【0038】

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

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

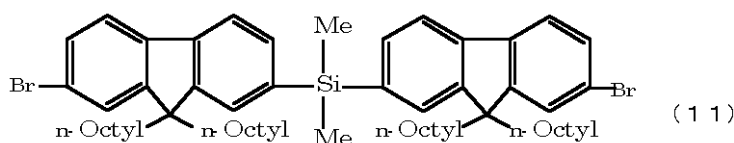
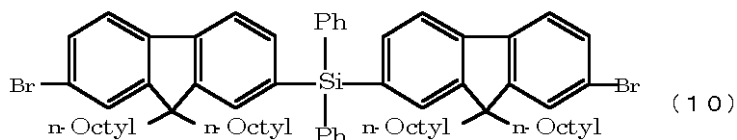
50

であり、 R^3 及び R^4 がフェニル基であり、 q が 1 であり、 X が臭素原子であるもの（式（10））； R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が 1 であり、 X が臭素原子であるもの（式（11））； R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が 2 であり、 X が臭素原子であるもの（式（12））； R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 q が 1 であり、 X が臭素原子であるもの（式（13））；そして R^1 、 R^2 、 R^5 及び R^6 が n -オクチル基であり、 R^3 及び R^4 が p - t -ブチルフェニル基であり、 q が 1 であり、 X が臭素原子であるもの（式（14））が挙げられる。

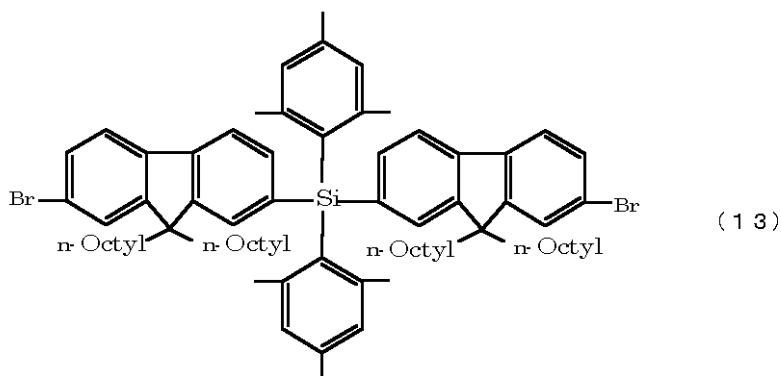
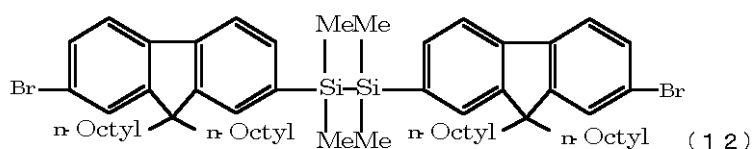
【0039】

10

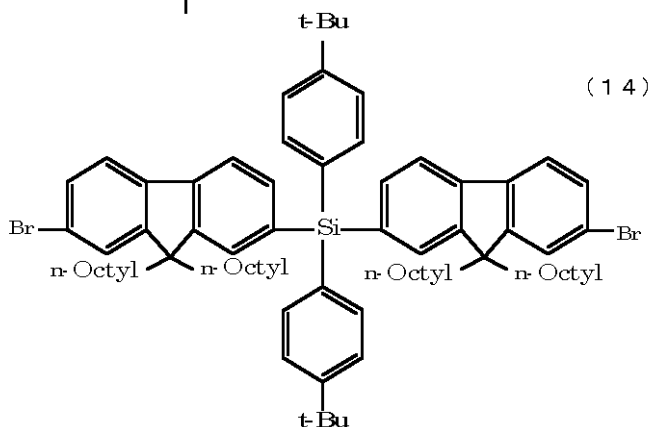
【化9】



20



30



40

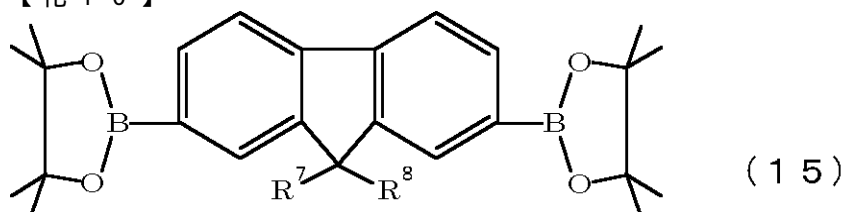
【0040】

次に、式（3）のビスフルオレニルシラン化合物に、式（15）

50

【 0 0 4 1 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 4 2 】

(式 (1 5) 中、 R^7 及び R^8 は、式 (2) で定義した通りである。)

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

20

【 0 0 4 3 】

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

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【 0 0 4 5 】

参考例 1

(2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレンの合成)

還流冷却管を付した 200 ml 三口フラスコに、2, 7-ジブromoフルオレン 10.0 g (31.0 mmol)、1-ブromoオクタン 19.7 g (89.0 mmol)、ジメチルスルホキシド 25 ml、水酸化ナトリウム 24.9 g (623 mmol)、水 50 ml を加え、80 に加熱した。2, 7-ジブromoフルオレンの溶解を確認した後、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム 608 mg (2.66 mmol) を加え、20 時間加熱撹拌した。

30

【 0 0 4 6 】

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

40

【 0 0 4 7 】

参考例 2

(2, 7 位にボロン構造を導入した式 (1 5) フルオレン化合物 ($R^1 = n$ -オクチル基) の合成)

窒素気流下、100 ml 滴下ロート、還流冷却管を備えた 200 ml 三口フラスコに、2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレン 8.20 g (15.0 mmol)、テ

50

トラヒドロフラン 100 ml を加えた。メタノール - ドライアイス浴を用いて、反応容器を - 78 に冷却した後、n - ブチルリチウム (1.58 M ヘキサン溶液) 28.0 ml (44.2 mmol) を滴下ロートより滴下した。 - 78 を保持したまま約 1 時間の攪拌の後、2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン 9.0 ml (44 mmol) を加え、メタノール - ドライアイス浴を外し約 11 時間の攪拌を行った。

【0048】

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

10

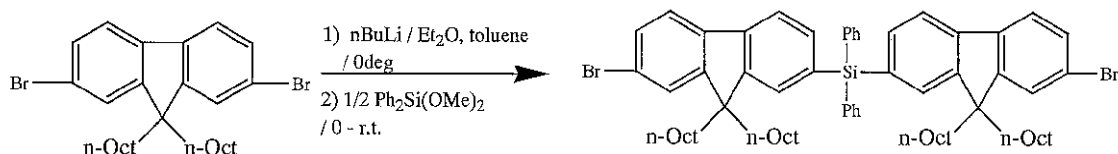
【0049】

実施例 1

(ビスフルオレニルジフェニルシランの合成)

【0050】

【化 11】



20

【0051】

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

【0052】

30

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

【0053】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , d);

7.67 - 7.14 (m, 22H), 1.90 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 8H), 1.22 - 1.03 (m, 40H), 0.82 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 12H), 0.61 (brs, 8H).

40

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , d);

153.2, 149.3, 141.4, 139.7, 136.2, 135.1, 134.7, 132.9, 130.7, 129.9, 129.5, 127.8, 126.1, 121.4, 121.3, 119.3, 55.4, 40.2, 31.9, 30.1, 29.40, 29.37, 24.0, 22.7, 14.2.

$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3 , d); -13.3.

FAB-MS; 1116 (M^+)

元素分析;

50

理論値 C 75.1%, H 8.1% (for C₇₀H₉₀Br₂Si)

実測値 C 75.5%, H 8.1%

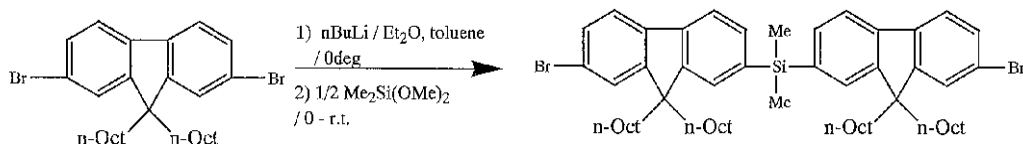
【0054】

実施例 2

(ビスフルオレニルジメチルシランの合成)

【0055】

【化12】



10

【0056】

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

【0057】

反応終了後、反応液を抽出処理し、得られた抽出液を乾燥し、濃縮し、濃縮物からクーゲルローア减压蒸留(200/0.1mmHg)にて低分子成分を除去した。続いて、蒸留残渣から、カラムクロマトグラフィー(担体;シリカゲル、溶出液;ヘキサン:トルエン=7:1)にてRf=0.75の成分を分取し、蛍光を有する無色油状物として式(11)のビスフルオレニルジメチルシランを単離した(収量3.20g、収率75.0%)。得られた化合物の同定データは以下の通りである。

20

【0058】

¹H NMR(CDCl₃, d);

7.67-7.14(m, 12H), 1.93(brs, 8H), 1.23-1.05(m, 40H), 0.823(t, J=6.9Hz, 12H), 0.62(brs, 14H).

30

¹³C NMR(CDCl₃, d);

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

²⁹Si NMR(CDCl₃, d); -7.08.

FAB-MS; 992(M⁺).

元素分析;

理論値 C 72.4%, H 8.7% (for C₆₀H₈₆Br₂Si)

40

実測値 C 73.3%, H 8.9%.

【0059】

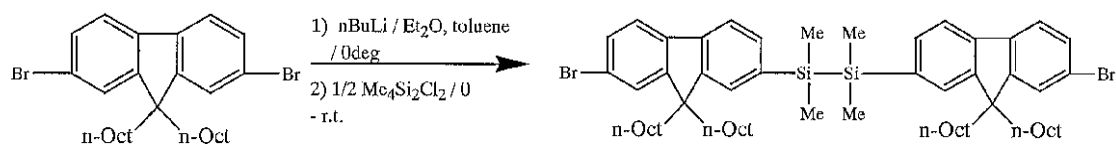
実施例 3

(1,2-ビスフルオレニルテトラメチルジシランの合成)

50

【 0 0 6 0 】

【 化 1 3 】



【 0 0 6 1 】

窒素気流下、還流冷却管および滴下ロートを付した 100 ml 三口フラスコに、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン 4.99 g (9.10 mmol)、ジエチルエーテル 20 ml、トルエン 10 ml を加えた。氷浴下、 n -ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.6 M) 6.2 ml (9.92 mmol) を滴下した。ブチルリチウムの滴下に伴い溶液は赤変した。そのまま約 1 時間攪拌し、1,2-ジクロロテトラメチルジシラン 810 mg (4.33 mmol) を加え、終夜攪拌して反応させた。

【 0 0 6 2 】

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

【 0 0 6 3 】

^1H NMR (CDCl_3 , d);
 7.68 - 7.31 (m, 12H), 1.93 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 8H), 1.270 - 0.93 (m, 0H), 0.826 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 12H), 0.64 (brs, 8H), 0.37 (s, 12H).
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , d);
 152.8, 149.3, 140.3, 140.0, 138.1, 132.2, 129.8, 127.9, 126.1, 121.1, 121.0, 119.0, 55.3, 40.3, 31.9, 30.1, 29.4, 29.3, 23.8, 22.7, 14.2, -3.8.
 ^{29}Si NMR (CDCl_3 , d); 21.3.
 FAB-MS; 1050 (M^+).

元素分析

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

実測値 C 71.3%, H 8.9%.

【 0 0 6 4 】

実施例 4

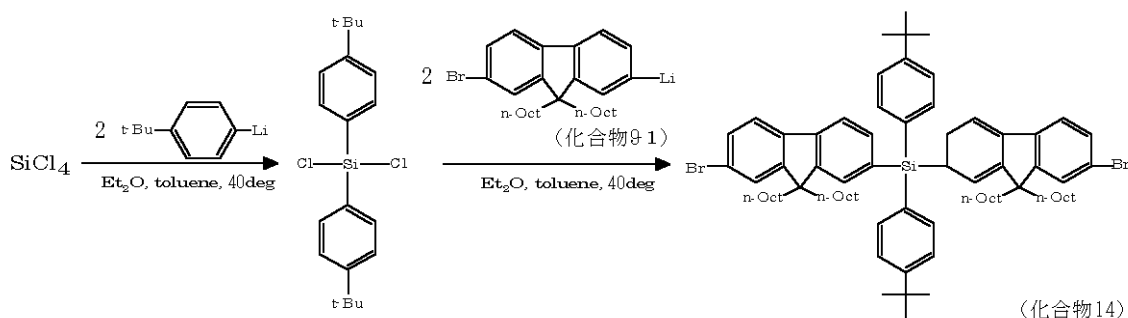
(ビスフルオレニルジ t -ブチルフェニルシランの合成)

40

【 0 0 6 5 】

50

【化 1 4】



10

【0066】

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

20

【0067】

^1H NMR(CDCl_3 , d);

7.65 - 7.34 (m, 20H), 1.90 (br s, 8H), 1.32 (s, 18H), 1.28 - 0.83 (m, 40H), 0.83 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 12H), 0.62 (br s, 8H).

^{13}C NMR(CDCl_3 , d);

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

30

^{29}Si NMR(CDCl_3 , d); -13.9

FAB-MS; 1228 (M^+).

元素分析;

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

実測値 C 76.4%, H 8.6%.

【0068】

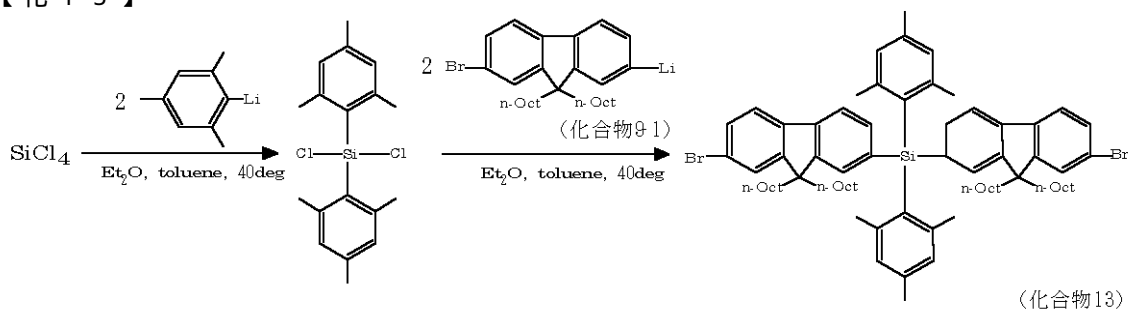
40

実施例 5

(ビスフルオレニルジメシチルシランの合成)

【0069】

【化 15】



10

【0070】

窒素気流下、還流冷却管および滴下ロートを付した100ml三口フラスコに、四塩化ケイ素1.19g(7.00mmol)、ジエチルエーテル10ml、トルエン10mlを加えた。そこに、別途調製したメシチルリチウム(14.6mmol)のジエチルエーテル溶液(15ml)を滴下し、40℃で約72時間反応させた。さらに、別途調製した2-ブromo-7-リチオ-9,9-ジオクチルフルオレン(化合物9-1)(14.5mmol)のジエチルエーテル(25ml)・トルエン(15ml)混合溶液を滴下し、40℃で約72時間反応させた。ジエチルエーテルより抽出し、乾燥、濃縮後、クーゲルローア-減圧蒸留(200/0.1mmHg)にて低分子成分を除去した。続いて、蒸留残渣から、カラムクロマトグラフィー(担体;シリカゲル、溶出液;ヘキサン:トルエン=3:1)にて $R_f = 0.82$ の成分を分取し、蛍光を有するやや黄色を帯びた油状物として化合物13を単離した。収量2.42g(2.01mmol)、収率28.7%。得られた化合物の同定データは以下の通りである。

20

【0071】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , d);

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

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , d);

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

$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl_3 , d); -16.7

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

元素分析;

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

実測値 C 75.3%, H 8.7%.

30

40

【0072】

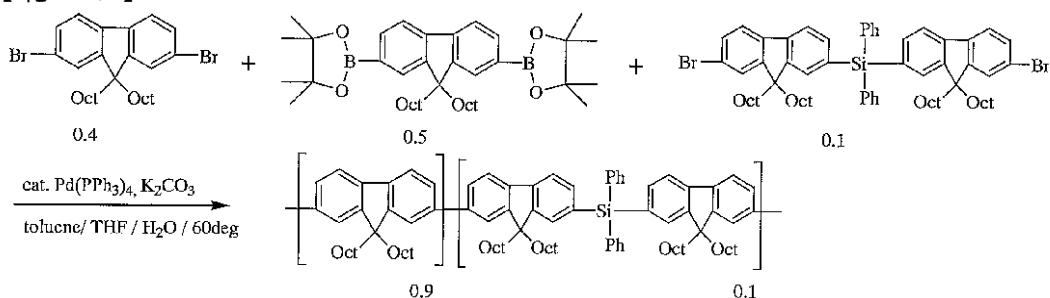
実施例 6

(フルオレンポリマーの合成 (SiPhモノマー含有率10%))

【0073】

50

【化 1 6】



【0 0 7 4】

10

窒素気流下、還流冷却管を付した 100 ml 三口フラスコにビス(7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル)ジフェニルシラン 518 mg (0.463 mmol)、2,7 位にボロン構造を導入した 9,9-ジオクチルフルオレン 1.55 g (2.41 mmol)、2,7-ジブromoフルオレン 1.06 g (1.93 mmol)、炭酸カリウム 2.26 g (16.4 mmol)、THF 15 ml、蒸留水 8 ml を加え 60 に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをスパチュラ 1 杯加え、約 48 時間加熱攪拌した。さらにトルエン 5 ml を加え約 24 時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

【0 0 7 5】

20

得られたこの物体を、1 N 塩酸、1 N 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温 THF に溶かしてメタノールからの再沈殿を 2 回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約 48 時間行い精製することにより、式(4)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジフェニルシラン)を 10 モル%と式(2)のフルオレン単位を 90 モル%とを含有する EL ポリマーを得た(収量 1.22 g)。このポリマーは、GPC(溶出液: THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)34686、Mn(数平均分子量)14181を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光 X 線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

【0 0 7 6】

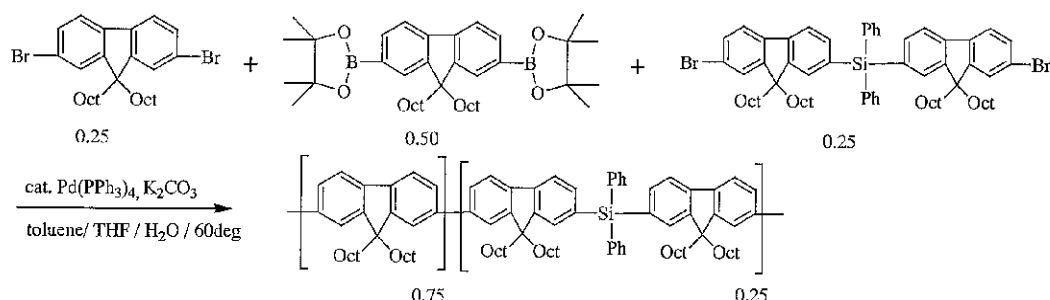
30

実施例 7

(フルオレンポリマーの合成(SiPhモノマー含有率 25%))

【0 0 7 7】

【化 1 7】



40

【0 0 7 8】

窒素気流下、還流冷却管を付した 100 ml 三口フラスコにビス(7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル)ジフェニルシラン 1.28 g (1.14 mmol)、2,7 位にボロン構造を導入した 9,9-ジオクチルフルオレン 1.51 g (2.35 mmol)、2,7-ジブromoフルオレン 648 mg (1.17 mmol)、炭酸カリウム 2.20 g (15.9 mmol)、THF 15 ml、蒸留水 8 ml を加え 60 に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをスパチュラ 1 杯加え、約 48 時間加熱攪拌した。さらにトルエン 5 ml を加え約 24 時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

50

【 0 0 7 9 】

得られたこの物体を、1 N 塩酸、1 N 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温 THF に溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出（アセトン）を約48時間行い精製することにより、式（4）の繰り返し単位（ビスフルオレニルジフェニルシラン）25モル%と式（2）のフルオレン単位75モル%とを含有するELポリマーを得た（収量958mg）。このポリマーは、GPC（溶出液：THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による）の結果、Mw（重量平均分子量）13667、Mn（数平均分子量）8979を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX（エネルギー分散型蛍光X線測定）の検出限界（0.1%）未満であった。

10

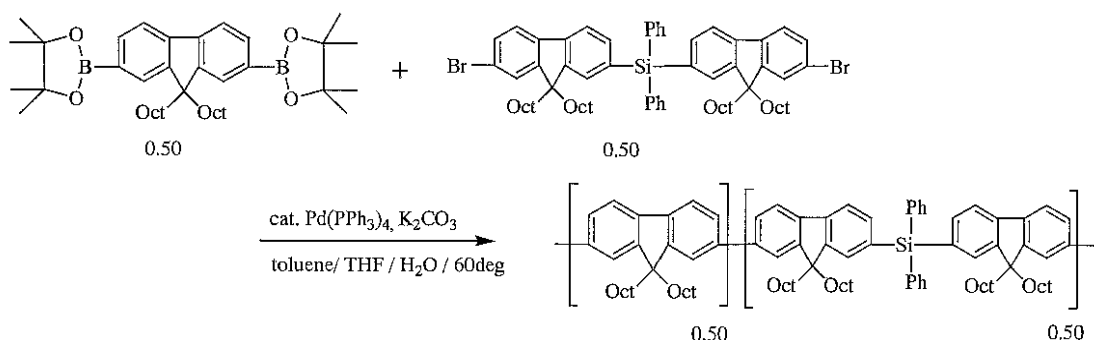
【 0 0 8 0 】

実施例 8

（フルオレンポリマーの合成（-Si(Ph)₂-モノマー含有率50%））

【 0 0 8 1 】

【 化 1 8 】



20

【 0 0 8 2 】

窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス（7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル）ジフェニルシラン998mg（0.892mmol）、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフルオレン586mg（0.911mmol）、炭酸カリウム2.24g（16.2mmol）、THF15ml、蒸留水8mlを加え60℃に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時間加熱撹拌した。さらにトルエン5mlを加え約24時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

30

【 0 0 8 3 】

得られたこの物体を、1 N 塩酸、1 N 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温 THF に溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出（アセトン）を約48時間行い精製することにより、式（4）の繰り返し単位（ビスフルオレニルジフェニルシラン）50モル%と式（2）のフルオレン単位50モル%とを含有するELポリマーを得た（収量1.04g）。このポリマーは、GPC（溶出液：THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による）の結果、Mw（重量平均分子量）13214、Mn（数平均分子量）5108を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX（エネルギー分散型蛍光X線測定）の検出限界（0.1%）未満であった。

40

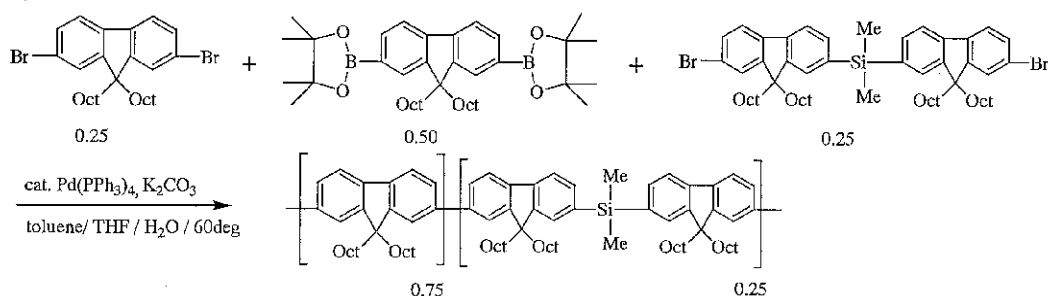
【 0 0 8 4 】

実施例 9

（フルオレンポリマーの合成（-Si(Me)₂-モノマー含有率25%））

【 0 0 8 5 】

【化 19】



【0086】

10

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

【0087】

20

得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、式(5)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジメチルシラン)25モル%と、式(2)のフルオレン単位75モル%とを含有するELポリマーを得た(収量403mg)。このポリマーは、GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)23273、Mn(数平均分子量)9767を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

【0088】

30

実施例10

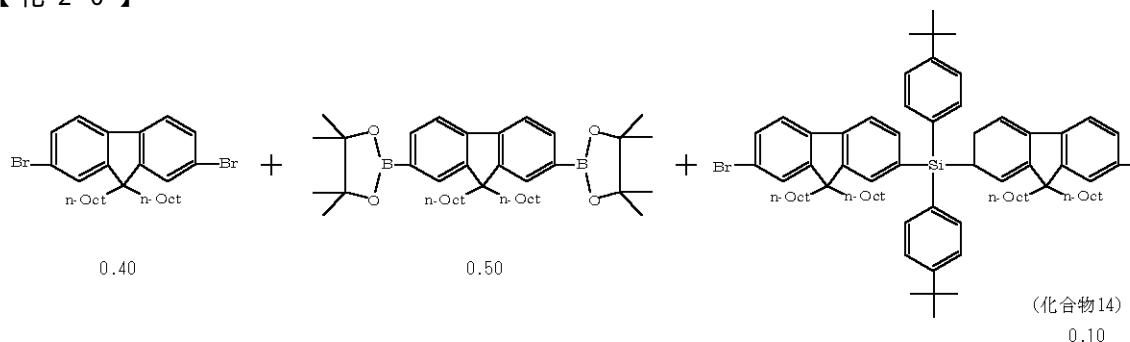
(フルオレンポリマーの合成(-Si(tBuPh)₂モノマー含有率10%)

40

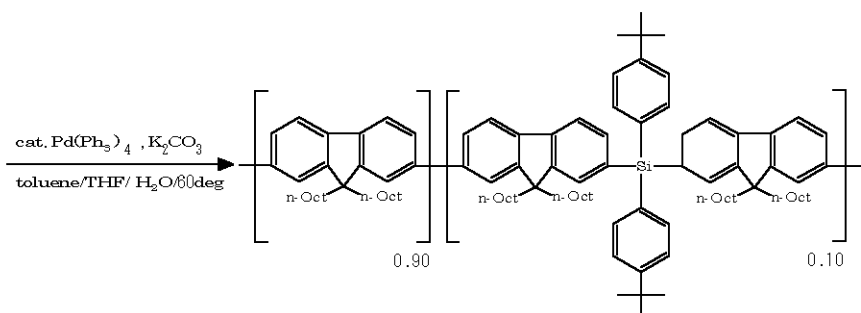
50

【 0 0 8 9 】

【 化 2 0 】



10



【 0 0 9 0 】

20

窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス(7-ブromo-9,9-ジオクチルフルオレニル)ジ-t-ブチルフェニルシラン(化合物14)289mg(0.235mmol)、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジオクチルフルオレン750mg(1.17mmol)、2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン515mg(0.935mmol)、炭酸カリウム2.22g(16.1mmol)、THF15ml、蒸留水8mlを加え60℃に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

【 0 0 9 1 】

30

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

【 0 0 9 2 】

40

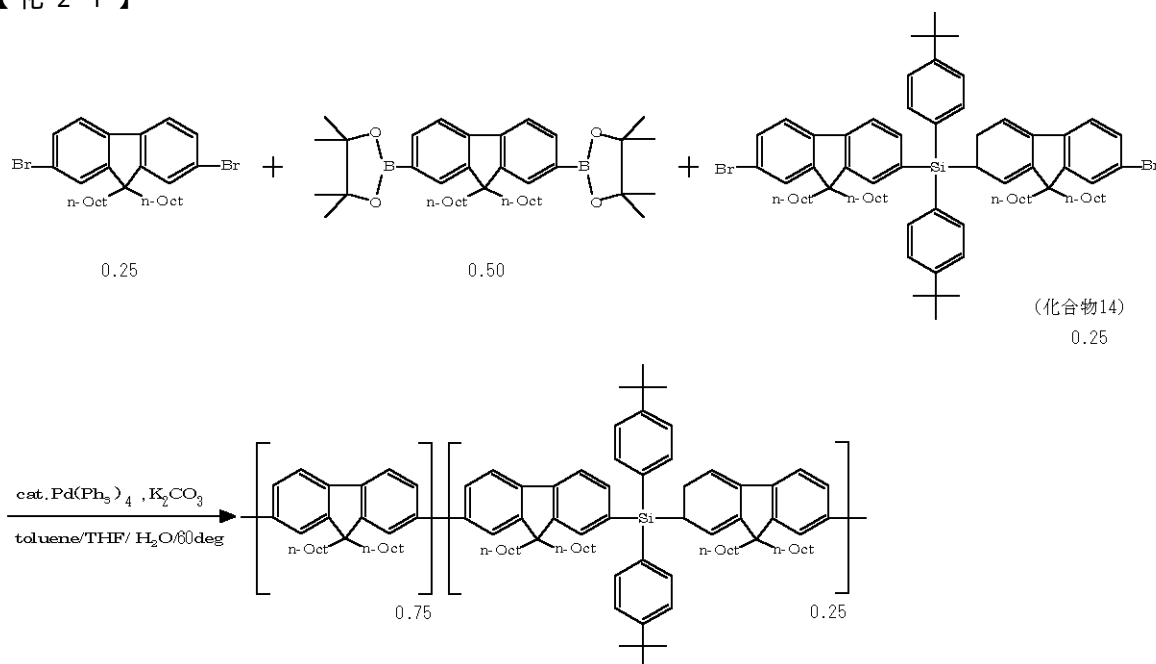
実施例 1 1

(フルオレンポリマーの合成(-Si(tBuPh)₂モノマー含有率25%))

【 0 0 9 3 】

50

【化 2 1】



10

【0094】

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

20

【0095】

得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返す、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、式(8)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジ t - プチルフェニルシラン)25モル%と式(2)のフルオレン単位75モル%とを含有するELポリマーを得た(収量454mg)。このポリマーは、GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリsチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)27340、Mn(数平均分子量)9530を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

30

【0096】

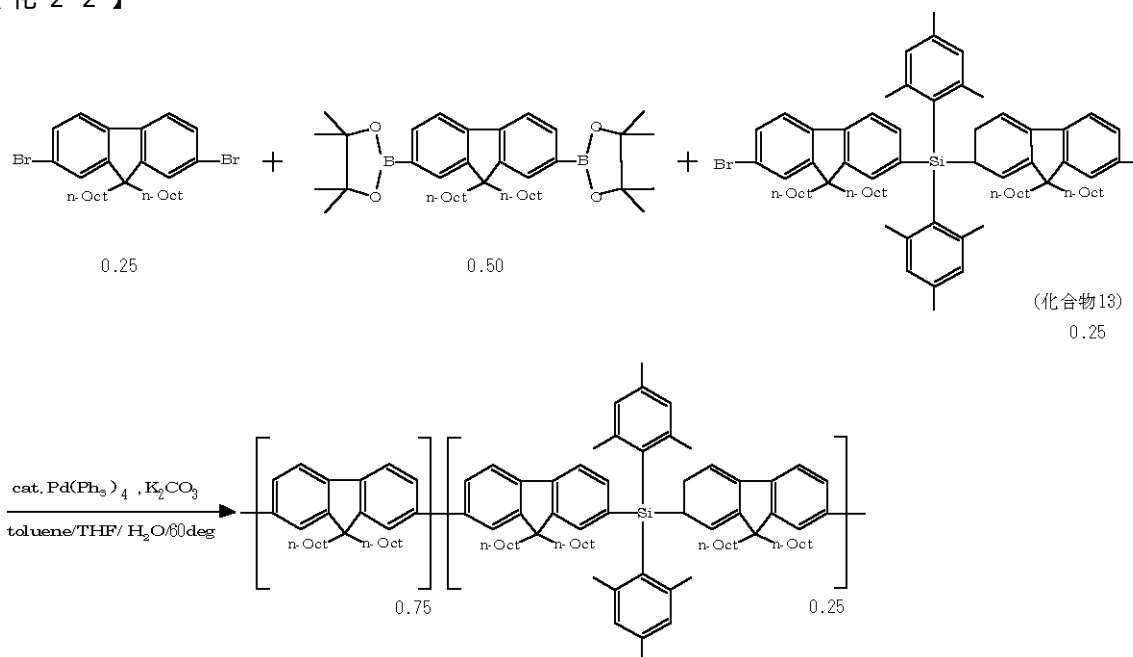
実施例12

(フルオレンポリマーの合成(-Si(Mes)₂モノマー含有率25%)

40

【0097】

【化 2 2】



10

【0098】

窒素気流下、還流冷却管を付した100ml三口フラスコにビス(7-ブromo-9,9-ジokチルフloreニル)ジメシチルシラン(化合物13)704mg(0.585mmol)、2,7位にボロン構造を導入した9,9-ジokチルフlore750mg(1.17mmol)、2,7-ジブromo-9,9-ジokチルフlore323mg(0.589mmol)、炭酸カリウム2.20g(15.9mmol)、THF15ml、蒸留水8mlを加え60℃に加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムをスパチュラ1杯加え、約48時間加熱還流した。冷却の後トルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

20

【0099】

得られたこの物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。さらに、少量の温THFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、式(7)の繰り返し単位(ビスフルオレニルジメシチルシラン)25モル%と式(2)のフルオレン単位75モル%とを含有するELポリマーを得た(収量1.096g)。このポリマーは、GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)20290、Mn(数平均分子量)11663を示した。また、このポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

30

【0100】

比較例1

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

40

【0101】

(評価)

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

【0102】

50

E L ポリマーフィルムของ فوتルミネสเซนส (蛍光) スペクトル測定

実施例 6 ~ 12 及び比較例 1 の E L ポリマーについて、そのトルエン溶液 (0 . 5 w t %) を、回転速度が制御されたスピンコーターにて石英ガラス上に乾燥厚で 100 nm となるように塗布した。塗布後、紫外可視吸収スペクトルを測定し、最大吸収波長で励起した時の فوتルミネスเซนス (蛍光) スペクトルを測定した。その後、E L ポリマーフィルムを減圧 (0 . 1 mm H g (13 . 3 P a)) 下で、50 で 1 時間、続いて 100 で 1 時間加熱し、室温に戻したものを同様に測定した。測定結果を図 1 ~ 8 に示す。

【 0 1 0 3 】

比較例 1 のポリ (9 , 9 - ジオクチルフルオレン) は、図 1 (a) の紫外線吸収スペクトル (蛍光スペクトル) から分かるように、E L 素子の色純度を悪化させる原因となる、540 nm 付近にエキシマー由来の蛍光の発光を確認することができた。 10

【 0 1 0 4 】

一方、E L ポリマーとして、式 (2) のフルオレン化合物に式 (4) のビスフルオレン化合物を、その含有量 (0 % (図 1 (a)) → 10 % (図 2 (a)) → 25 % (図 3 (a)) → 50 % (図 4 (a))) を増大させながら共重合させると、540 nm 付近のエキシマー由来の蛍光の発光が抑制され、同様に、式 (8) のビスフルオレン化合物を、その含有量 (10 % (図 6 (a)) → 25 % (図 7 (a))) を増大させて共重合させた場合にも、540 nm 付近のエキシマー由来の蛍光の発光が抑制された。特に、エキシマー形成を促進させるために熱処理を施しても、その抑制効果が保持されていた (図 2 (a) に対し図 2 (b) 、図 3 (a) に対し図 3 (b) 、図 4 (a) に対し図 4 (b) 、図 6 (a) に対し図 6 (b) (c) 、図 7 (a) に対し図 7 (b) (c) 、図 8 (a) に対し図 8 (b) (c) を参照) 。即ち、ポリ (9 , 9 - ジオクチルフルオレン) は、熱処理の前後で完全にスペクトル形状が変化しているが (図 1 (a) と図 1 (b)) 、ビスフルオレニルジフェニルシランが 25 モル % 以上入っているポリマーではさほど変化は見られず (図 3 (a) と図 3 (b) 、図 4 (a) と図 4 (b)) 、ビスフルオレニルジ t - ブチルフェニルシランが 25 モル % 入っているポリマー (図 7) やビスフルオレニルジメチルシランが 25 モル % 入っているポリマー (図 8) でもエキシマー形成が顕著に抑制されていた。なお、スペクトルの形状が変化しない点では、ビスフルオレニルジメチルシランも有効であり、熱安定性に優れていた (図 5 (a) と図 5 (b)) 。 20

【 0 1 0 5 】

有機 E L 素子の作製

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

【 0 1 0 6 】

この基板上 (I T O 面上) に 0 . 45 μ m の P P フィルターで濾過したホール輸送性ポリマー (B a y t r o n P (T P A I 4083) 、 B a y e r 製) を回転速度が制御されたスピンコーターにて乾燥厚が 70 nm となるように塗布し、減圧乾燥機 (100 $\times$ 1 時間) にて乾燥させ、ホール輸送性ポリマー層を形成した。 40

【 0 1 0 7 】

次に、比較例 1、実施例 4 及び実施例 5 のそれぞれの E L ポリマーのトルエン溶液 (0 . 5 w t %) を 0 . 45 μ m の P T F E フィルターで濾過した。次いで、そのポリマー溶液を先に形成したホール輸送性ポリマー層上に、回転速度が制御されたスピンコーターにて乾燥厚で 100 nm となるように塗布し、乾燥して発光層を形成した。

【 0 1 0 8 】

この発光層上に、カルシウムを厚さ 20 nm、次いでアルミニウムを厚さ 150 nm となるように真空 (10⁻⁶ T o r r 以下) 蒸着させてカソード層を形成して、有機 E L 素子を得た。

【 0 1 0 9 】

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

【 0 1 1 0 】

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

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 1 】

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

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 2 】

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

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

【図 3】実施例 7 の E L ポリマーフィルム (式 (4) の繰り返し単位 (ビスフルオレニルジフェニルシラン) 25 モル%) の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 (a)) 及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 (b)) である。

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

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

【図 6】実施例 10 の E L ポリマーフィルム (式 (8) の繰り返し単位 (ビスフルオレニルジ t - ブチルフェニルシラン) 10 モル%) の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 (a)) 及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 (b)、(c)) である。

【図 7】実施例 11 の E L ポリマーフィルム (式 (8) の繰り返し単位 (ビスフルオレニルジ t - ブチルフェニルシラン) 25 モル%) の加熱処理前の紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 (a)) 及び加熱処理後の紫外可視吸収スペクトル (蛍光スペクトル) (同図 (b)、(c)) である。

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

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

【図 10】実施例 4 の E L ポリマーフィルム (式 (4) の繰り返し単位 (ビスフルオレニルジフェニルシラン) 10 モル%) を発光層とした E L 素子のエレクトロルミネセンス

10

20

30

40

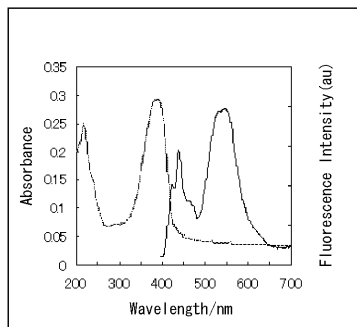
50

スペクトルである。

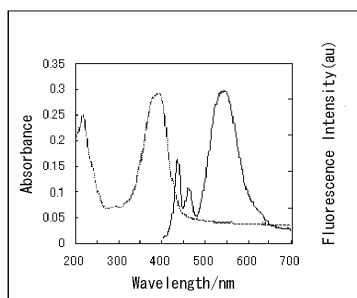
【図 1 1】実施例 5 の E L ポリマーフィルム（式（ 4 ）の繰り返し単位（ビスフルオレニルジフェニルシラン） 2 5 モル % ）を発光層とした E L 素子のエレクトロルミネセンススペクトルである。

【図 1】

(a) 比較例 1 加熱前

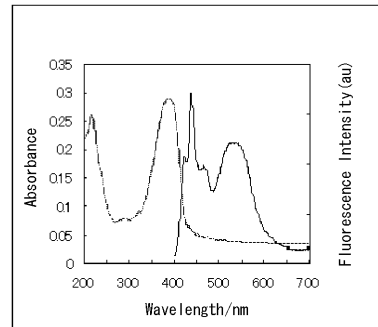


(b) 比較例 1 加熱後

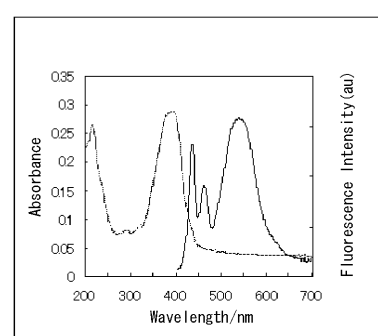


【図 2】

(a) 実施例 6 加熱前

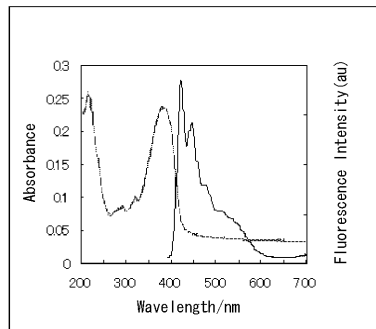


(b) 実施例 6 加熱後

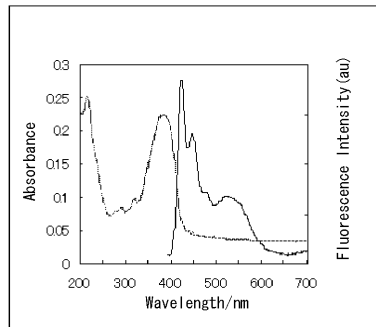


【図 3】

(a) 実施例 7 加熱前

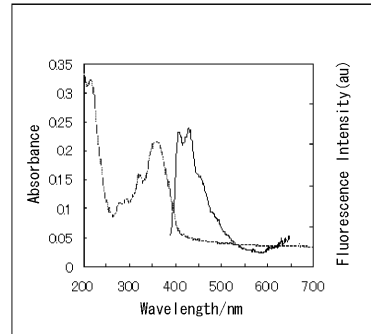


(b) 実施例 7 加熱後

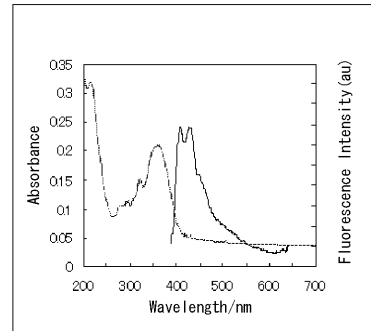


【図 4】

(a) 実施例 8 加熱前

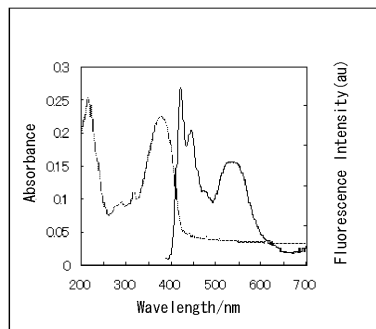


(b) 実施例 8 加熱後

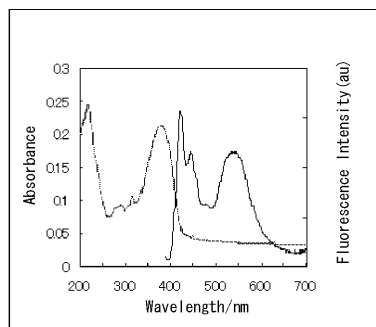


【図 5】

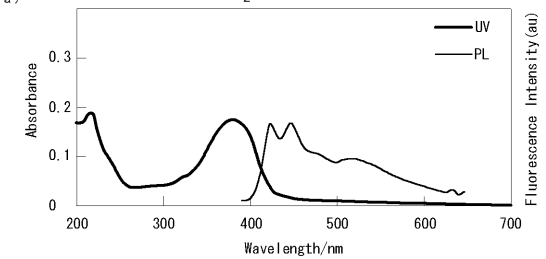
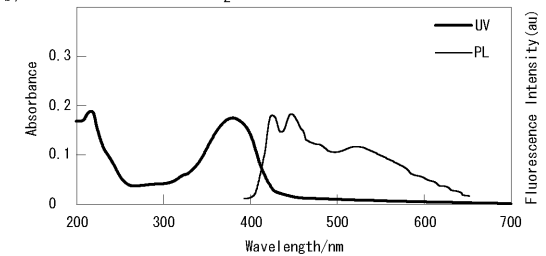
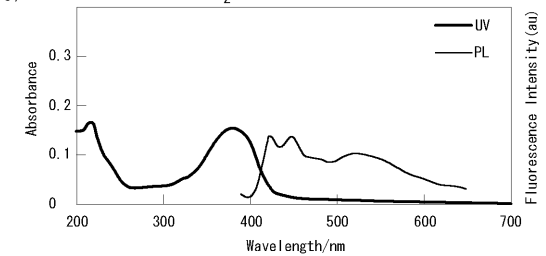
(a) 実施例 9 加熱前



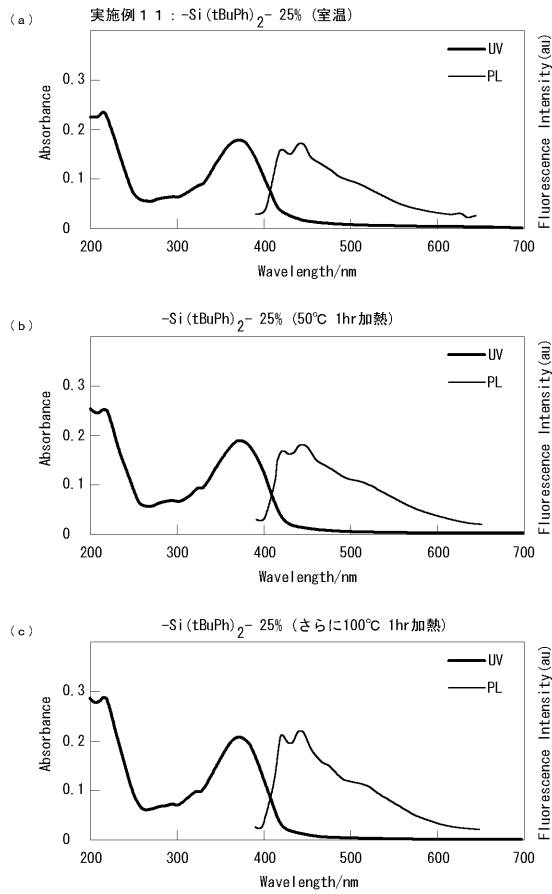
(b) 実施例 9 加熱後



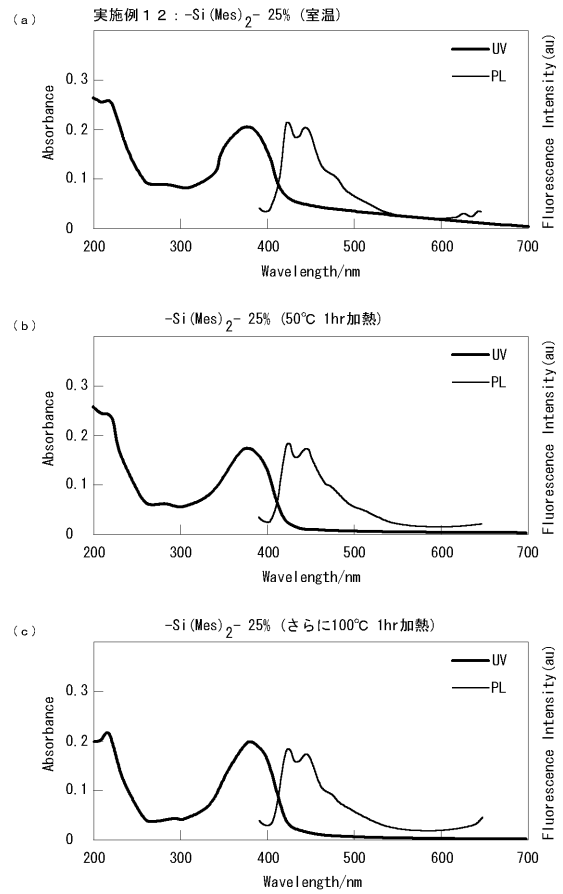
【図 6】

(a) 実施例 10: $-\text{Si}(\text{tBuPh})_2-$ 10% (室温)(b) $-\text{Si}(\text{tBuPh})_2-$ 10% (50°C 1hr加熱)(c) $-\text{Si}(\text{tBuPh})_2-$ 10% (さらに100°C 1hr加熱)

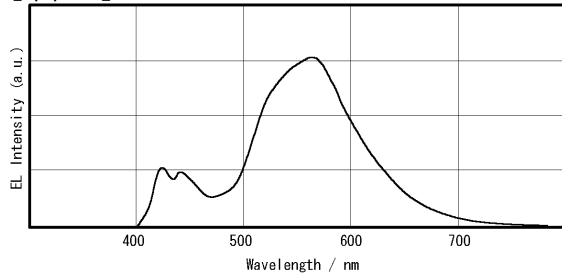
【図 7】



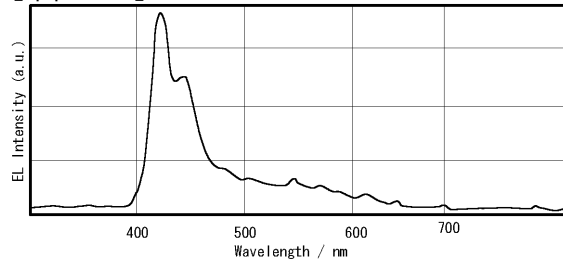
【図 8】



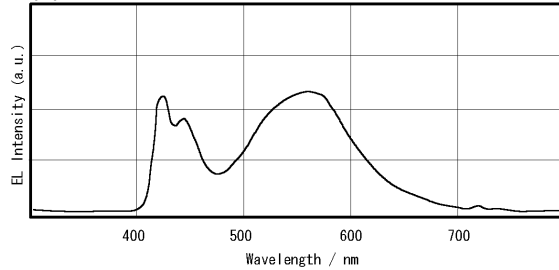
【図 9】



【図 11】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 柳堀 進

栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル株式会社内

(72)発明者 月岡 美幸

栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB05 AB18 DB03 FA01

4H049 VN01 VP01 VP02 VQ13 VU20

4J032 CA12 CA61 CB04 CC01 CD01 CG03

【要約の続き】

专利名称(译)	电致发光聚合物，双苧基硅烷化合物和有机EL元件		
公开(公告)号	JP2004156027A	公开(公告)日	2004-06-03
申请号	JP2003350152	申请日	2003-10-08
[标]申请(专利权)人(译)	迪睿合股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	索尼化工有限公司		
[标]发明人	須永友康 石井淳一 柳堀進 月岡美幸		
发明人	須永 友康 石井 淳一 柳堀 進 月岡 美幸		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/08 C07F7/12 C08G61/02 C08G61/12 C08G77/52 C08G77/62 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C08G77/62 C07F7/0812 C08G61/02 C08G61/12 C08G77/52 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1433 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0094 H01L51/5012 Y10S428/914		
FI分类号	C08G61/12 C07F7/12.R C07F7/12.S C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VP02 4H049/VQ13 4H049/VU20 4J032/CA12 4J032/CA61 4J032/CB04 4J032/CC01 4J032/CD01 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC05 3K107/CC06 3K107/CC45 3K107/DD61 3K107/GG06		
优先权	2002301145 2002-10-15 JP		
其他公开文献	JP3876872B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：尽管抑制了基于 π - σ 共轭的聚合物，但仍抑制由于受激准分子形成而引起的EL色纯度的下降，并且特别是提供了具有极高的蓝色发射色纯度的新型 π - σ 共轭聚合物。提供。电致发光聚合物具有式(1) [化学1] (式中，R1，R2，R5和R6各自独立地为氢原子或取代基，R3和R4各自独立地为氢原子或取代基。(它是芳基或烷基，q是1或2。) 它有一个重复单元，表示为 [选择图]无

