

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公表特許公報 ( A ) (11)特許出願公表番号

特表2003 - 530476

(P2003 - 530476A)

(43)公表日 平成15年10月14日(2003.10.14)

(51) Int. Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* ( 参考 )
C 0 8 G 73/08		C 0 8 G 73/08	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	4 J 0 4 3
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 予備審査請求 ( 全 81数 )

(21)出願番号 特願2001 - 575671(P2001 - 575671)

(86)(22)出願日 平成13年3月29日(2001.3.29)

(85)翻訳文提出日 平成14年10月4日(2002.10.4)

(86)国際出願番号 PCT/US01/10026

(87)国際公開番号 W001/077203

(87)国際公開日 平成13年10月18日(2001.10.18)

(31)優先権主張番号 09/546,512

(32)優先日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 デュポン ディスプレイズ インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117,  
サンタ バーバラ, コルトナ ドライブ  
6780

(72)発明者 ハイリアン ワン  
アメリカ合衆国 93012 カリフォルニア州  
カマリロ ヴィア オリベラ 290

(72)発明者 ギャン ユー  
アメリカ合衆国 93111 カリフォルニア州  
サンタ バーバラ カミノ カンパナ  
667

(74)代理人 弁理士 谷 義一 ( 外 2 名 )

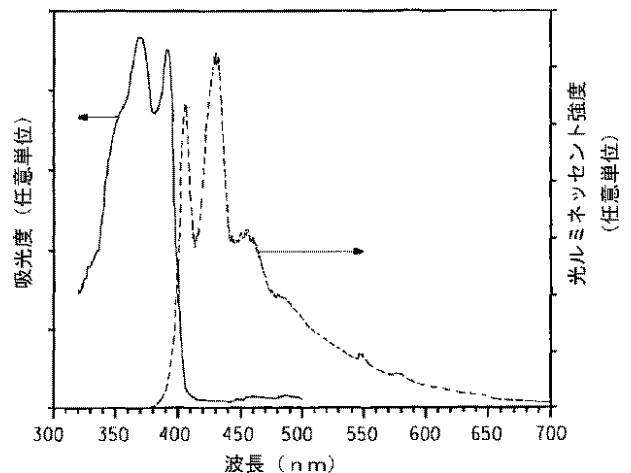
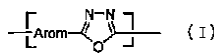
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可溶性ポリ(フルオレン - オキサジアゾール)共役ポリマー

(57)【要約】

本発明は、下記式 ( I ) で表され、同じであっても異なってもよい、3 から 3 0 0 個の繰り返し単位を含む可溶性ポリ(アリーレン - オキサジアゾール)ポリマーおよびコポリマーの部類を開示するものである。

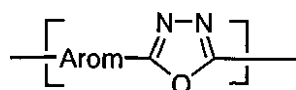
【化 1】



## 【特許請求の範囲】

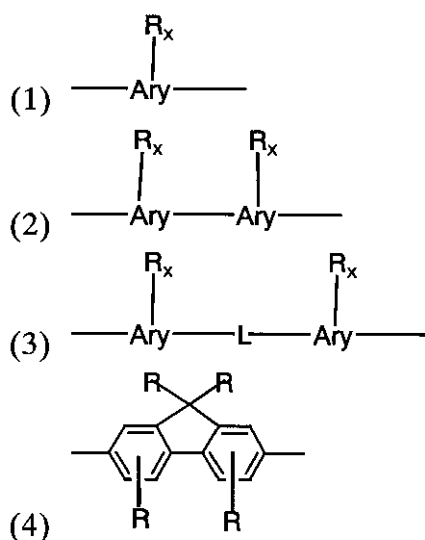
## 【請求項1】 下式

## 【化1】



(式中、Aromは、式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群より選択される部分であり、

## 【化2】



(式中、各Aryは、独立して同じであっても異なってもよく、芳香族炭化水素環およびC<sub>2+</sub>芳香族複素環からなる群より選択され、

Lは、エチニル基および置換または非置換エテニル基からなる群より選択され、各Rは、独立して同じであっても異なってもよく、非置換であっても、またはシアノ、ニトロおよびハロゲンからなる群より選択される置換基により置換されていてもよく、水素、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルキルからなる群より選択され、前記アルキルの -CH<sub>2</sub>- 単位は置換されていないか、またはその1個または複数個の -CH<sub>2</sub>- 単位が、-O-、-S-、C<sub>2-14</sub>アリールおよび-NR'- (式中、各R'は独立して同じであっても異なってもよく、C<sub>1-10</sub>飽和非環式ヒドロカルビル基を含む) からなる群より選択される部分により置換されており、

各  $x$  は  $R$  で置換可能な  $Ar_y$  の水素原子の数である) で表され、独立して同じであっても異なってもよい 3 から 300 個の繰り返し単位を含む共役ポリマー。

【請求項 2】 各  $R$  が 1 から 100 個の炭素原子を含む、好ましくは各  $R$  が 1 から 20 個の炭素原子を含む請求項 1 に記載のポリマー。

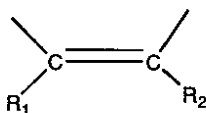
【請求項 3】 各  $R'$  が 1 から 20 個の炭素原子を含む請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 4】 前記芳香族炭化水素環が、フェニル、フルオレニル、ビフェニル、ターフェニル、テトラフェニル、ナフチル、アンスリル、ピレニルおよびフェナンスリルからなる群より選択される請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 5】 前記芳香族  $C_{2+}$  炭化水素環が、チオフェニル、ピロリル、フラニル、イミダゾリル、トリアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、フラザニル、ピリジル、ビピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、イソインダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズオキサゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリル、キナゾリル、ナフチリジニル、フタラジニル、フェントリアジニル、ベンゾテトラジニル、カルバゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、アクリジニルおよびフェナジニルからなる群より選択される請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 6】  $Ar_{om}$  が式 (3) で表され、前記エテニル基が下式

【化 3】



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、独立して同じであっても異なってもよく、水素、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_{1-20}$  アルキルおよび  $C_{2+}$  アリールからなる群より選択される) である請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 7】 20 から 300 個の繰り返し単位を含む請求項 1 に記載のポ

リマー。

【請求項8】 Ar omが式(4)で表される繰り返し単位を含む請求項1に記載のポリマー。

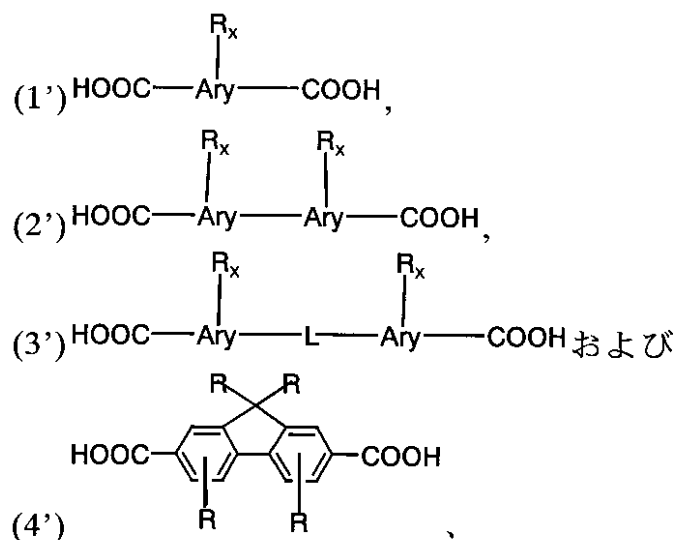
【請求項9】 前記ポリマーが、式(1)、(2)、(3)のうちの1つまたは複数のAr omを有する繰り返し単位と、式(4)のAr omを有する繰り返し単位とを含有し、式(1)、(2)、(3)のうちの1つまたは複数のAr omを有する繰り返し単位対式(4)のAr omを有する繰り返し単位の比が約0.1:1から約10:1である請求項1に記載のポリマー。

【請求項10】 ヒドラジド末端基が安息香酸でキャップされている請求項1に記載のポリマー。

【請求項11】 カルボキシ末端基がベンゾヒドラジドでキャップされている請求項1に記載のポリマー。

【請求項12】 (i)ヒドラジン塩と、酸性反応媒体とジカルボン酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、前記ジカルボン酸は独立して同じであっても異なってもよく、式(1')、(2')、(3')および(4')

【化4】



(式中、各Ar yは、独立して同じであっても異なってもよく、芳香族炭化水素環およびC<sub>2+</sub>芳香族複素環からなる群より選択され、

Lは、エチニル基および置換または非置換エテニル基からなる群より選択され、

各Rは、独立して同じであっても異なってもよく、非置換であっても、また

はシアノ、ニトロおよびハロゲンからなる群より選択される置換基により置換されていてもよく、水素、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルキルからなる群より選択され、前記アルキルの - CH<sub>2</sub> - 単位は置換されていないか、またはその1個または複数個の - CH<sub>2</sub> - 単位が、 - O -、 - S -、C<sub>2-14</sub>アリールおよび - NR' - (式中、各R'は独立して同じであっても異なってもよく、C<sub>1-10</sub>飽和非環式ヒドロカルビル基を含む) からなる群より選択される部分により置換されており、各xはRで置換可能なAr<sub>y</sub>の水素原子の数である)のうちの1つで表される、工程と、

( i i ) 前記ヒドラジン塩と前記ジカルボン酸を重合させる工程と、

( i i i ) 共役ポリマーを回収する工程と

を含むポリマーの調製方法。

【請求項13】 前記ヒドラジン塩が、ヒドラジン塩酸塩、ヒドラジン硫酸塩およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記酸性反応媒体が、有機酸、無機酸およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項12に記載の方法。

【請求項15】 前記酸性反応媒体が発煙硫酸を含む請求項12に記載の方法。

【請求項16】 前記酸性反応媒体が、メチル硫酸と少なくとも約4重量%の五酸化リンとの溶液を含む請求項12に記載の方法。

【請求項17】 前記ジカルボン酸対前記ヒドラジン塩のモル比が少なくとも約1:1である請求項12に記載の方法。

【請求項18】 前記重合工程が約12時間未満にわたって実施される請求項12に記載の方法。

【請求項19】 前記重合工程が約110 未満の温度で実施される請求項12に記載の方法。

【請求項20】 前記反応混合物中のジカルボン酸の濃度が約20ミリモル/1から約150ミリモル/1である請求項12に記載の方法。

【請求項21】 前記ジカルボン酸が、式(4')の少なくとも1種のジカ

ルボン酸と、式(1')、(2')および(3')の少なくとも1種のジカルボン酸との混合物を含む請求項12に記載の方法。

【請求項22】 式(4')のジカルボン酸対式(1')、(2')および(3')のジカルボン酸のモル比が約0.1:1から約10:1である請求項21に記載の方法。

【請求項23】 請求項1から11のいずれか1項または複数項に記載のポリマーを含むダイオード。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****(発明の分野)**

本発明は、エレクトロルミネッセント、可溶性の、共役ポリ(アリール-オキサジアゾール)ホモポリマーおよびランダムコポリマー、およびその調製方法を開示する。このポリマーは、1種または複数種のジカルボン酸をヒドラジン塩と重合させることにより調製される。このポリマーは、エレクトロルミネッセント装置、ダイオード、光電池などに用いられる可能性がある。

**【0002】****(発明の背景)**

半導体(共役)ポリマーは、1990年代初頭から発光ディスプレイに用いるエレクトロルミネッセント材料として研究されてきた。かかる発光ポリマーディスプレイは、低操作電圧での高輝度、軽量、薄型および低電力消費を含む数多くの利点を与える。可溶性半導体ポリマーの使用により可能となる比較的単純な加工は、低コスト、大量生産につながる。

**【0003】**

高効率の安定な発光装置に用いられる共役ポリマーの必要条件には、高い光ルミネッセンス(PL)効率、良好なフィルム形成能力、良好な熱安定性およびバランスの取れたキャリア注入および移動が含まれる。

**【0004】**

高い光ルミネッセンス(PL)効率：有効なルミネッセントポリマー媒体において、非放射性再結合よりも放射性再結合が好ましい。10%を超えるPL効率が好ましく、25%を超えるPL効率がより好ましく、50%を超えるPL効率がさらに好ましい。

**【0005】**

良好なフィルム形成能力：発光ポリマーは高分子量でなければならない。例えば、スピン塗造により溶液から加工することによって、高品質のピンホールのないフィルムに塗造できるポリマーが好ましい。溶液加工性は、アルキルまたはアルコキシ基のような可撓性のある側鎖を共役ポリマーの骨格に導入することによ

り達成することができる。重合化学は、高分子量を達成するという目的に合うものを選ぶべきである。

#### 【0006】

良好な熱安定性：良好な熱安定性を確保するために、ポリマーは高ガラス遷移温度（ $T_g$ ）を有するように設計すべきである。

#### 【0007】

バランスの取れたキャリア注入および移動：高効率発光ダイオード（LED）は、バランスの取れたキャリア注入と移動を必要とする。理想的には、アノードの正孔とカソードの電子の注入は等しく、ポリマー中の電子と正孔の移動性は等しくあるべきである。これらの条件を実現するには、特定の電子吸引（および/または電子供与）基をポリマーに組み込んで電子（および/または正孔）注入を改善すべきである。

#### 【0008】

これまでにいくつかの部類のルミネッセントポリマーが当業界において開示されてきた。これらには、例えば、ポリ[1,4-フェニレンビニレン]（すなわち「PPV」）（J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns および A. B. Holmes, Nature 347, 539 (1990年)）、(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-PPV（すなわち「MEH-PPV」）のようなPPVの可溶性誘導体（米国特許第5,189,136号）、アリアル置換PPV（WO第98/27136号）およびPPVコポリマー（EP第544795号、WO第98/04610号、H. Becker, H. Spreitzer, Y. Cao, Adv. Mater. 12(1), 42 (2000年)）が含まれる。ポリチオフェンの可溶性誘導体、例えば、ポリ(3-アルキルチオフェン)もまた当業界において知られている（D. Braun, G. Gustafsson, D. Mcbranch, J. Appl. Phys. 72, 564 (1992年)）。これらのポリマーの光ルミネッセントスペクトルは、典型的に、緑から赤の範囲の光の可視スペクトル領域にある。商業製品にとって十分な寿命を有する発光ディスプレイにこれ

らの材料を用いることに向けて著しい進歩がなされた(米国特許第5,798,170号、I. Park, Y. CaoおよびC. Y. Yang, J. Appl. Phys. 85(4), 2441(1999年))。

#### 【0009】

フルカラーディスプレイ用途については、青色発光材料が求められている。長いEL寿命を有する、効率的な青色発光エレクトロルミネッセント(EL)ポリマーを求めて調査が進行中である。既に設計され合成されている完全共役および部分共役ポリマーの中で、わずかに限られた数のみが安定な青色EL発光の見込みを示した。アルキル置換フルオレンのポリマーおよびオリゴマーがいくつかのグループにより開示されてきた。福田らは、モノマーを過剰の、塩化第二鉄のような酸化金属塩で処理することにより9-アルキル化ポリフルオレンを調製した(福田ら、Japanese J. Appl. Phys. 28, 1433-1435(1989年))。この方法では、重合中に架橋反応および誤結合反応が起こり、高い多分散性の低分子量ポリマーが得られた。Peiらは、ジプロモフルオレンをモノマーとして用いた極性アルキル置換基を含有するポリフルオレンを開示した(米国特許第5,900,327号)。残念なことに、この方法を用いて得られたポリマーの分子量は低い。E. P. Wooらは、アルキル置換フルオレンのポリマーおよびオリゴマーを得るのに鈴木カップリング反応を用いた(米国特許第5,777,070号および米国特許第5,708,130号)。見込みのある寿命を有する緑および赤ポリフルオレン系LED装置について比較的高いEL効率が得られたが、青色LEDについては同様の結果は報告されていない(W. Wuら、Meeting of the Society for Information Display、1999年、カリフォルニア州、サンディエゴ)。

#### 【0010】

1,3,4-オキサジアゾール環の電子吸引特性の結果として、特定の低分子量芳香族1,3,4-オキサジアゾール誘導体が電子の注入および移動を促進する。これらのオキサジアゾール誘導体は、蒸着法により製造された有機LED装置に用いられてきた(C. Adachi, T. TsutsuiおよびT. Sai

to, Appl. Phys. Lett. 56, 799 (1990年)、C. Adachi, T. Tsutsui および T. Saito, Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990年)、米国特許第5,656,401号)。しかしながら、これらの液晶オキサジアゾールは熱安定性に乏しかった。この装置を高温にさらすと、再結晶または凝集が起こり、装置の寿命が短くなった (K. Naito, A. Miura, J. Phys. Chem. 97, 6240 (1993年))。

#### 【0011】

オキサジアゾール基はまた、様々なポリマーの主鎖に組み込まれてきた (Q. Pei, Y. Yang, Chem. Mater. 7, 1586 (1995年)、B. Schulz, Y. Kaminorz, L. Brehmer, Synth. Met. 84 (1-3), 449 (1997年)、および Z. H. Peng, Z. N. Bao, M. E. Galvin, Adv. Mater. 10 (9), 680-684 (1998年))。このグループに報告されたポリマーは、部分的にのみ共役していたか、または完全に共役していたときは低分子量であった。これらのポリマーのうち1種を発光層として用いた場合、EL量子効率装置にとっては乏しいものであった。

#### 【0012】

ペンダントとしてオキサジアゾール基を有するポリマーにも同様の問題があった (M. Greczmiel, P. Posch, H.-W. Schmidt, P. Strohrriegl, Macromol. Symp. 102, 371 (1996年)、Z. Bao, Z. Peng, M. E. Galvin および E. A. Chandross, Chem. Mater. 10 (5), 1201 (1998年))。

#### 【0013】

このように、高PL効率、良好なフィルム形成能力、良好な熱安定性を示し、バランスの取れたキャリア注入および移動に整合した電子構造を有する青色発光共役ポリマー、さらには可視光発光ポリマーが必要とされている。

#### 【0014】

## (発明の概要)

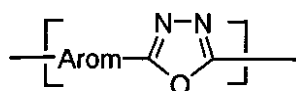
本発明は、高PL効率、良好なフィルム形成能力、良好な熱安定性を示し、バランスの取れたキャリア注入および移動に整合した電子構造を有する青色および可視光発光ポリマーを提供することにより、従来技術の青色発光共役ポリマーの欠点を克服するものである。

## 【0015】

本発明の好ましい実施形態において、下式で表され、独立して同じであっても異なってもよい、3から300個の繰り返し単位を含む共役ポリマーが提供される。

## 【0016】

## 【化5】

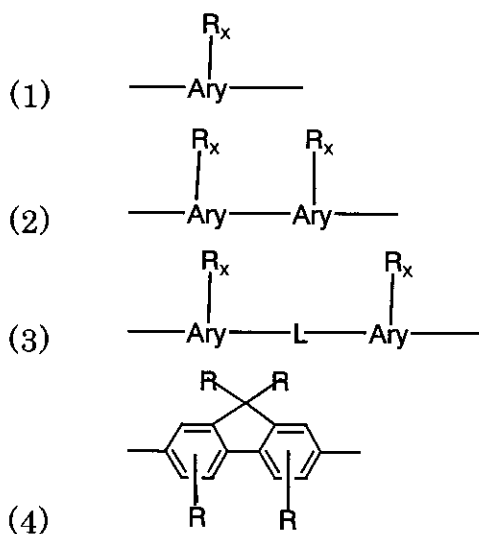


## 【0017】

式中、Aromは、式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群より選択される部分であり、

## 【0018】

## 【化6】



## 【0019】

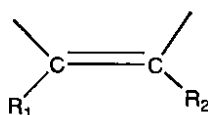
各  $Ar_y$  は、独立して同じであっても異なってもよく、芳香族炭化水素環および  $C_{2+}$  芳香族複素環からなる群より選択され、L は、エチニル基および置換または非置換エテニル基からなる群より選択され、各 R は、独立して同じであっても異なってもよく、非置換であっても、またはシアノ、ニトロおよびハロゲンからなる群より選択される置換基により置換されていてもよく、水素、アリアル、アルキルアリアル、アリアルアルキルおよびアルキルからなる群より選択され、アルキルの  $CH_2$  - 単位は置換されていないか、またはその 1 個もしくは複数個の  $-CH_2-$  単位が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $C_{2-14}$  アリアルおよび  $-NR'$  (式中、各  $R'$  は独立して同じであっても異なってもよく、 $C_{1-10}$  飽和非環式ヒドロカルビル基を含む) からなる群より選択される部分により置換されており、各  $x$  は R で置換可能な  $Ar_y$  の水素原子の数である。

## 【0020】

本発明の更なる実施形態において、各 R は 1 から 100 個の炭素原子を含む、好ましくは 1 から 20 個の炭素原子を含む。各  $R'$  は 1 から 20 個の炭素原子を含む。芳香族炭化水素環は、フェニル、フルオレニル、ビフェニル、ターフェニル、テトラフェニル、ナフチル、アンスリル、ピレニルおよびフェナンスリルから選択される。芳香族  $C_{2+}$  炭化水素環は、チオフェニル、ピローリル、フラニル、イミダゾリル、トリアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、フラザニル、ピリジル、ビピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、イソインドゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズオキサゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリル、キナゾリル、ナフチリジル、フタラジル、フェントリアジル、ベンゾテトラジル、カルバゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、アクリジルおよびフェナジルから選択される。Ar om が式 (3) で表される場合、エテニル基は下式である。

## 【0021】

【化 7】



## 【0022】

式中、 $R_1$ および $R_2$ は、独立して同じであっても異なっていてもよく、水素、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_{1-20}$ アルキルおよび $C_{2+}$ アリールから選択される。

## 【0023】

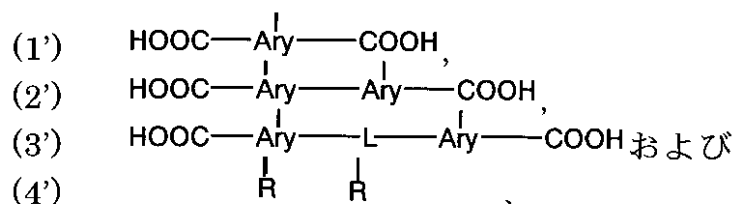
本発明の更なる実施形態において、ポリマーは20から300個の繰り返し単位を含む、またはAromが式(4)で表される繰り返し単位を含む。さらに他の実施形態において、式(1)、(2)、(3)のうちの1つまたは複数のAromを有する繰り返し単位対式(4)のAromを有する繰り返し単位の比は約0.1:1から約10:1である。ヒドラジド末端基は安息香酸でキャップされていてもよい。カルボキシ末端基はベンゾヒドラジドでキャップされていてもよい。

## 【0024】

本発明の他の実施形態において、上述のポリマーを調製する方法が提供される。この方法は、ヒドラジン塩と、酸性反応媒体とジカルボン酸とを含む反応混合物を提供する工程を含み、ジカルボン酸は独立して同じであっても異なっていてもよく、式(1')、(2')、(3')および(4')のうちの1つで表される。

## 【0025】

## 【化8】



## 【0026】

式中、各  $Ar_y$  は、独立して同じであっても異なってもよく、芳香族炭化水素環および  $C_{2+}$  芳香族複素環から選択され、 $L$  は、エチニル基および置換または非置換エテニル基から選択され、各  $R$  は、独立して同じであっても異なってもよく、非置換、またはシアノ、ニトロおよびハロゲンからなる群より選択される置換基により置換されていてもよく、水素、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルキルからなる群より選択され、アルキルの  $CH_2$  - 単位は置換されていないか、またはその1個または複数個の  $-CH_2-$  単位が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $C_{2-14}$  アリールおよび  $-NR'$  - (式中、各  $R'$  は独立して同じであっても異なってもよく、 $C_{1-10}$  飽和非環式ヒドロカルビル基を含む) からなる群より選択される部分により置換されており、各  $x$  は  $R$  で置換可能な  $Ar_y$  の水素原子の数である。この方法の残りの工程には、ジカルボン酸をヒドラジン塩と重合させる工程と、共役ポリマーを回収する工程とが含まれる。

## 【0027】

この方法の更なる実施形態において、ヒドラジン塩は、ヒドラジン塩酸塩、ヒドラジン硫酸塩およびそれらの混合物から選択される。酸性反応媒体は、有機酸、無機酸およびそれらの混合物から選択してもよい。酸性反応媒体は、発煙硫酸、メチル硫酸と少なくとも約4重量%の五酸化リンとの溶液を含んでもよい。ジカルボン酸対ヒドラジン塩のモル比は少なくとも約1:1であってもよい。重合工程は、約12時間未満、または約110 未満の温度で行ってもよい。反応混合物中のジカルボン酸の濃度は約20ミリモル/lから約150ミリモル/lであってもよい。ジカルボン酸は、式(4')の少なくとも1種のジカルボン酸と、式(1')、(2')および(3')の少なくとも1種のジカルボン酸の混合物を含んでもよい。式(4')のジカルボン酸対式(1')、(2')および(3')のジカルボン酸のモル比は約0.1:1から約10:1であってもよい。

## 【0028】

本発明のさらに他の実施形態において、アノード層とカソード層と上述したポリマー層とを含むエレクトロルミネッセント装置が提供される。アノード層は、

約4.5 eVを超える仕事関数を有する導電材料を含んでもよいし、または金、銀、ニッケル、銅、セレン、導電性ポリアニリン、導電性ポリピロールおよび導電性ポリ(エチレンジオキシチオフエン)から選択してもよい。アノード層は、酸化物化合物、例えば、インジウム-錫-酸化物を含んでもよい。カソード層は約4.5 eV未満の仕事関数を有する材料を含んでもよい、または、アルミニウム、カルシウム、リチウム、セシウム、ユーロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、バリウムまたは酸化バリウムから選択してもよい。

#### 【0029】

好ましい本発明のさらに他の実施形態において、ポリマー層の厚さは約1000 nm未満、より好ましくは約200 nm未満である。アノード層の厚さは約20 nmから約200 nmであってもよい。カソード層の厚さは約20 nmから約200 nmであってもよい。装置はさらに、正孔移動層を含んでもよく、この正孔移動層はアノード層とポリマー層との間に配置される。正孔移動層はアリアルアミンまたはポリビニルカルバゾールを含んでもよい。正孔移動層の厚さは約100 nm未満であってもよい。エレクトロルミネッセント装置はさらに、剛性または可撓性形態の、例えば、ガラス、またはポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリオレフィンおよびポリエチレンテレフタレートのような有機ポリマーの支持層を含んでもよい。

#### 【0030】

さらに好ましい実施形態において、アノード層は、第1のアノード層と第2のアノード層とを含み、第2のアノード層は、第1のアノード層とポリマー層との間に配置され、第2のアノード層は第1のアノード層とは異なる材料を含む。第2のアノード層の厚さは約50 nmから約300 nmであってもよい。第1のアノード層はインジウム-錫-酸化物を含んでもよく、第2のアノード層は導電性ポリアニリン、導電性ポリピロールおよび導電性ポリ(エチレンジオキシチオフエン)から選択してもよい。カソード層は、第1のカソード層と第2のカソード層とを含み、第2のカソード層は、第1のカソード層とポリマー層との間に配置され、第2のカソード層は第1のカソード層とは異なる材料を含む。第2の

カソード層は、金属、合金および化合物、例えば、フッ化リチウム、酸化ジリチウムおよび酸化バリウムから選択してもよい。第2のカソード層の厚さは約1 nmから約500 nmであってもよい。第1のカソード層は、アルミニウムおよび銀から選択してもよく、第2のカソード層はセシウムおよびバリウムから選択してもよい。

#### 【0031】

本発明の更なる実施形態において、上記のポリマーを含んだダイオード、電気スイッチング装置、薄膜金属/ポリマー/金属装置、電子装置、光学装置および光電子装置が提供される。

#### 【0032】

本発明のさらに他の実施形態において、上述のポリマーを含んだエレクトロルミネッセント装置が提供される。この装置はさらに、約4.5 eV未満の仕事関数を有する金属または金属合金を含むカソード層を含んでいてもよい。この装置は、ポリマーを含むポリマー層、およびポリマー層とカソード層との間に配置された薄い緩衝層も含んでいてもよく、この緩衝層はアルカリフッ化物、アルカリ土類フッ化物、アルカリ酸化物およびアルカリ土類酸化物から選択される。

#### 【0033】

本発明のさらに他の実施形態において、上述のポリマーを含んだ光電池が提供される。この装置はさらに、約4.5 eV未満の仕事関数を有する金属または金属合金を含むカソード層を含んでいてもよい。この電池は、ポリマーを含むポリマー層、およびポリマー層とカソード層の間に配置された薄い緩衝層も含み、この緩衝層はアルカリフッ化物、アルカリ土類フッ化物、アルカリ酸化物およびアルカリ土類酸化物から選択される。

#### 【0034】

本発明のさらに他の実施形態において、上述のポリマーを含んだ光センシング装置が提供される。この装置はさらに、約4.5 eV未満の仕事関数を有する金属または金属合金を含むカソード層を含んでいてもよい。この装置は、ポリマーを含むポリマー層、およびポリマー層とカソード層との間に配置された薄い緩衝層も含んでいてもよく、この緩衝層はアルカリフッ化物、アルカリ土類フッ化物

、アルカリ酸化物およびアルカリ土類酸化物から選択される。

【0035】

本発明の更なる実施形態において、エレクトロルミネッセント装置を作製する方法が提供される。本方法には、上述のポリマーを提供する工程と、有機溶媒中のポリマー溶液を調製する工程と、該溶液を基材へ鑄造して、該基材上にポリマー層を形成する工程とが含まれる。有機溶媒は、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、テトラクロロエタンおよびそれらの混合物から選ばれる。溶解工程には、該ポリマーを該溶媒に添加する工程と、透明な溶液が形成されるまで混合物を攪拌する工程と、該溶液をろ過する工程とが含まれていてもよい。溶解工程は略室温で実施してもよい。鑄造工程には、スピン鑄造、ディップ鑄造、ドロップ鑄造、フィルム鑄造およびインクジェット印刷から選択される鑄造方法が含まれてもよい。鑄造工程には、約400rpmから約5,000rpmの鑄造速度で基材上にポリマー溶液をスピン鑄造する工程が含まれてもよい。ポリマー層の厚さは約300 から約5,000 であってもよい。

【0036】

(好ましい実施形態の詳細な説明)

以下の説明および実施例は、本発明の好ましい実施形態を詳細に示すものである。当業者であれば、本発明の範囲に包含される数多くの変形および修正があることを認めるであろう。従って、好ましい実施形態の説明は、本発明の範囲を限定することを考えるものではない。

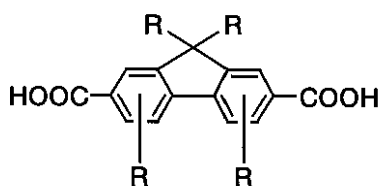
【0037】

(フルオレンジカルボン酸の調製)

好ましい実施形態のポリ(フルオレン-オキサジアゾール)、ポリ(アリーール-オキサジアゾール)を調製するのに用いてもよいフルオレンジカルボン酸の分子構造は次に示される。

【0038】

【化9】



## 【0039】

好ましい実施形態において、Rは、独立して同じであっても異なってもよく、水素、アルキル、アリール、アリールアルキルおよびアルキルアリールから選択される。アルキル、アリール、アリールアルキルおよびアルキルアリール基は1個または複数個のシアノ、ニトロまたはハロゲン基で置換されていてもよい。アルキル基は直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせであってもよい。アルキル基は好ましくは1から100個の炭素原子、より好ましくは1から20個の炭素原子を含有している。アルキル基の $-CH_2-$ 基の1個または複数個は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'$ および $C_{2-14}$ アリールを含む他の基で置換されていてもよい。R'は $C_{1-10}$ 飽和脂環式ヒドロカルビル基である。

## 【0040】

フルオレンジカルボン酸を合成するには、まずジプロモフルオレンを、好ましくは約200モルパーセント以上のマグネシウムを用いて、グリニャール試薬に変換する。マグネシウムをフラスコに入れ、好ましくは70-100の間で予熱する。この方法は好ましくは酸素および水分を存在させずに、より好ましくは乾燥窒素またはアルゴンのような不活性雰囲気下で行う。少量の、好ましくは約10mg未満のヨウ素が触媒として反応混合物中に存在する。ヨウ素はジプロモフルオレンの前に加える。

## 【0041】

乾燥非プロトン極性溶媒（好ましくはテトラヒドロフラン）中のジプロモフルオレン（好ましくは約30重量パーセントから60重量パーセント、より好ましくは50重量パーセント）は2回に分けて加える。溶液の最初の部分は、反応を開始するのに加える。これはヨウ素の色が溶液からなくなることで分かる。ジプロモフルオレン溶液の残りを混合物に滴下して加える。一般に、ジプロモフルオレンをグリニャール試薬に完全に変換するには少なくとも1時間、より好ましく

は2時間の還流が必要である。

【0042】

フルオレンジカルボン酸を調製するために、ジブロモフルオレンのグリニャール試薬を室温まで冷却し、過剰量のドライアイス（好ましくは約5000モルパーセント）を加える。ドライアイスが反応混合物とよく混合されるまで、混合物を振とうする。過剰量のドライアイスが蒸発した後、約5000モルパーセントの塩酸を残渣に加える。酸性残渣を有機溶媒、好ましくは酢酸エチルで少なくとも3回抽出する。有機層を一緒にし、水で洗浄してから、 $MgSO_4$ で乾燥する。溶媒蒸発後、ヘキサンを加え、白色固体として沈殿した生成物をろ過により分離する。

【0043】

高分子量および純粋なポリマーを得るのにフルオレンジカルボン酸の精製は重要である。この精製は、例えば、有機溶媒、好ましくはメタノールからの再結晶により実施できる。

【0044】

上記の方法に従って調製される好適なフルオレンジカルボン酸には、9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレンジカルボン酸および9,9-ビス(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレンジカルボン酸が含まれる。

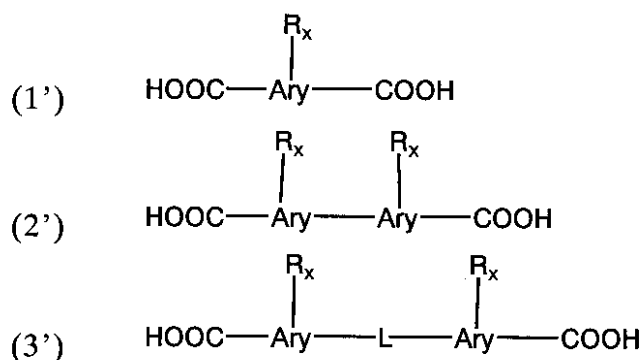
【0045】

(非フルオレンアリアルジカルボン酸の調製)

ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)ホモポリマーに加えて、非フルオレンアリアルジカルボン酸から誘導されるその他のポリ(アリアル-オキサジアゾール)ホモポリマーおよびコポリマーもまた考えられる。その他の好適なアリアルジカルボン酸の分子構造には、式(1')、(2')および(3')のものが含まれる。

【0046】

【化10】



## 【0047】

好ましい実施形態において、Rは、独立して同じであっても異なってもよく、水素、アルキル、アリール、アリールアルキルおよびアルキルアリールから選択される。アルキル、アリール、アリールアルキルおよびアルキルアリール基は1個または複数個のシアノ、ニトロまたはハロゲン基で置換されていてもよい。アルキル基は直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせであってもよい。アルキル基は好ましくは1から100個の炭素原子、より好ましくは1から20個の炭素原子を含有している。アルキル基の $-\text{CH}_2-$ 基の1個または複数個は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}'$  および $\text{C}_{2-14}$ アリールを含む他の基で置換されていてもよい。R'は $\text{C}_{1-10}$ 飽和脂環式ヒドロカルビル基である。添え字xはRで置換可能なAryの水素原子の数に相当する。

## 【0048】

好ましい実施形態において、Aryは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を含む。好適な芳香族炭化水素基には、フェニル、フルオレニル、ビフェニル、ターフェニル、テトラフェニル、ナフチル、アンスリル、ピレニルおよびフェナンスリル基が含まれる。好適な芳香族複素環基には、チオフェニル、ピローリル、フラニル、イミダゾリル、トリアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、フラザニル、ピリジル、ビピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、イソインドゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズオキサゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリル、キナゾリル、ナフチリジル、フタラジル、フェントリアジル、ベンゾテトラジル、カルバゾ

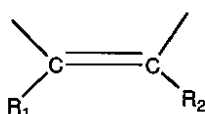
リル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、アクリジルおよびフェナジル基が含まれる。

【0049】

連結基Lはエテニル基またはエチニル基を含むことができる。エテニル基は次式を有することができる。

【0050】

【化11】



【0051】

式中、 $R_1$ および $R_2$ は、独立して同じであっても異なっていてもよく、水素、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_{1-20}$ アルキルおよび $C_{2+}$ アリールから選択される。

【0052】

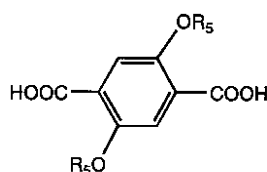
上述したアリールジカルボン酸は商業的に入手可能であるか、または当業界に周知の合成法に従って調製することができる。好適なアリールジカルボン酸のいくつかの例には、テレフタル酸、2,5-ジアルコキシテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および2,5-チオフェンジカルボン酸が含まれる。

【0053】

好ましい実施形態において、2,5-ジアルコキシテレフタル酸を用いて特定のポリ(アリール-オキサジアゾール)を調製することができる。2,5-ジアルコキシテレフタル酸は下式で示される。

【0054】

【化12】



## 【0055】

式中、 $R_5$ および $R_6$ は直鎖 $C_{1-100}$ アルキル、分枝鎖 $C_{1-100}$ アルキル、環状 $C_{1-100}$ アルキルおよび $C_{2-14}$ アリール基である。 $C_{1-100}$ アルキル基の $-CH_2-$ 基の1個または複数個は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'$ および $C_{2-14}$ アリールから選ばれる他の基で置換されていてもよい。 $R'$ は直鎖 $C_{1-100}$ アルキル、分枝鎖 $C_{1-100}$ アルキルまたは環状 $C_{1-100}$ アルキルである。 $C_{1-100}$ アルキル基の水素原子の1個または複数個は、 $C_{2-14}$ アルキルまたは $C_{2-14}$ アリールで置換されていてもよい。好ましくは、 $C_{1-100}$ アルキル基は $C_{1-20}$ アルキル基を含む。

## 【0056】

2,5-ジアルコキシテレフタル酸を合成するために、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸ジエチルをまず、ハロゲン化アルキル、例えば、臭化アルキルまたは塩化アルキルにより、DMSOのような非プロトン極性溶媒中で酸素-アルキル化する。2,5-ジアルコキシテレフタル酸、ハロゲン化アルキルおよび炭酸カリウムのDMSO中の混合物を乾燥窒素またはアルゴンのような不活性雰囲気下で加熱する。ハロゲン化アルキルおよび炭酸カリウムは好ましくは200モルパーセント以上で存在させる。反応を好ましくは80-110の温度で行う。アルキル化反応を完了させるために、好ましくは、反応混合物を20時間以上加熱する。

## 【0057】

次に、反応混合物を水に注ぎ、有機溶媒、好ましくは酢酸エチルで少なくとも3回抽出する。有機層を一緒にし、水酸化カリウムの水溶液(5重量パーセント以下)で洗浄し、次いで $MgSO_4$ で乾燥する。溶媒蒸発後、2,5-ジアルコキシテレフタル酸ジエチルの粗生成物が得られる。

## 【0058】

粗2,5-ジアルコキシテレフタル酸ジエチルを精製することなく2,5-ジアルコキシテレフタル酸に変換してもよい。これを行うには、まず、エタノール（好ましくは1000重量パーセントで存在）にそれを溶解してから、100重量パーセントの水酸化カリウムを溶液に加える。反応混合物をその好ましくは200重量パーセント存在する水と混合する前に、混合物を少なくとも2時間還流させる。

## 【0059】

水溶液をろ過した後、8MのHClで酸性化して、2,5-ジアルコキシテレフタル酸の粗生成物である生じた沈殿物をろ過により単離することができる。

## 【0060】

2,5-ジアルコキシテレフタル酸の精製は、酢酸エチルまたは酢酸エチルとヘキサンとの混合物のような有機溶媒からの再結晶化によって行うことができる。

## 【0061】

この手順を用いて様々な2,5-ジアルコキシテレフタル酸を調製することができる。

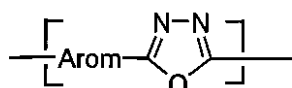
## 【0062】

（ポリマーの調製）

本発明のポリマーおよびコポリマーは、下式で表され、独立して同じであっても異なってもよい3から300個の繰り返し単位を有する。

## 【0063】

【化13】



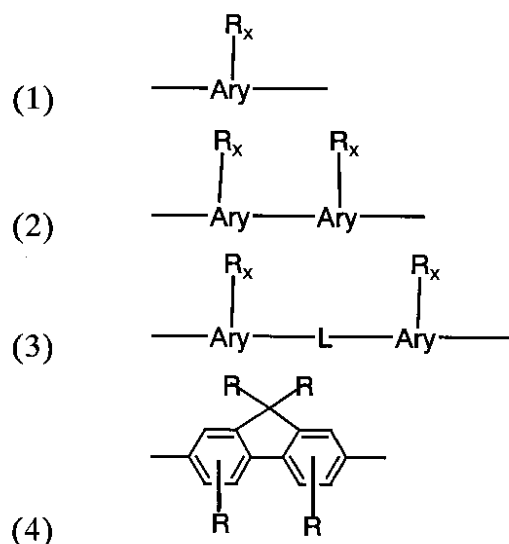
## 【0064】

式中、Aromは、独立して同じであっても異なってもよく、式(1)、(

2)、(3)および(4)のうちの1つで表される部分である。

【0065】

【化14】



【0066】

式中、各Ary、各Rおよび各xは上述した通りである。

【0067】

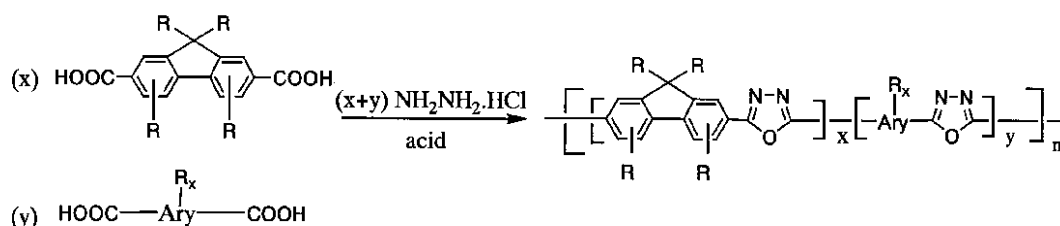
好ましい実施形態において、ポリマーは約20から300個の繰り返し単位を含む。上式に基づく繰り返し単位の異なる組み合わせにより様々なホモポリマーおよびポリマーが生じるであろう。繰り返し単位が式(4)のみを含む場合、フルオレン-オキサジアゾールホモポリマーが生じるであろう。フルオレン-オキサジアゾールおよび非フルオレンアリール-オキサジアゾールのランダムコポリマーもまた調製できる。好ましくは、かかるランダムコポリマー中のフルオレン-オキサジアゾール対非フルオレンアリール-オキサジアゾールのモノマー比は約0.1:1から約10:1であろう。一般に、フルオレン-オキサジアゾール対非フルオレンアリール-オキサジアゾールの比率が高いと、アリールモノマーに置換基がない場合、ポリマーの溶解性が向上するという結果になる。フルオレン-オキサジアゾール対非フルオレンアリール-オキサジアゾールの比が高いと、アリール基がチオフエンまたはその他の低バンドギャップモノマーである場合、より青い色の光が発光されるであろう。

## 【0068】

本発明のポリ(アリール-オキサジアゾール)ポリマーおよびコポリマーを合成する方法は次式で表され、この式は、上の式(1')に対応するフルオレン-オキサジアゾールと非フルオレンアリール-オキサジアゾールとのランダムコポリマーの形成を示している。

## 【0069】

## 【化15】



## 【0070】

ポリ(アリール-オキサジアゾール)ホモポリマーを調製するには、アリールジカルボン酸とヒドラジン塩とを等モルパーセントで反応混合物中に存在させるのが好ましい。ヒドラジン塩は好ましくはヒドラジン塩酸塩である。

## 【0071】

ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)ホモポリマーを調製するには、フルオレンジカルボン酸とヒドラジン塩とを等モルパーセントで反応混合物中に存在させるのが好ましい。ヒドラジン塩は好ましくはヒドラジン塩酸塩である。

## 【0072】

フルオレン-オキサジアゾールおよびアリール-オキサジアゾールのコポリマーを調製するには、フルオレンジカルボン酸とアリールジカルボン酸との混合物をヒドラジン塩と反応させる。好ましい実施形態において、全ジカルボン酸の総モルパーセントは、ヒドラジン塩、好ましくはヒドラジン塩酸塩のモルパーセントと等しいのが好ましい。

## 【0073】

この方法に用いるのに好適な反応溶媒には、乾燥剤および生成するポリ(アリール-オキサジアゾール)ポリマーを溶解することができる有機酸または無機酸

が含まれる。好適な溶媒の例には、発煙硫酸、好ましくは少なくとも4%の $P_2O_5$ を含むメチル硫酸が含まれる。溶媒中の出発原料の室温での溶解性は反応には重要ではない。反応混合物の懸濁液を加熱するとき、反応を完了に導く均一な溶液が形成される。

#### 【0074】

メチル硫酸と $P_2O_5$ の混合物は多数の方法で得ることができる。例えば、加熱により特定量の $P_2O_5$ をメチル硫酸に溶解させることができる。あるいは、そして好ましくは、メチル硫酸と $P_2O_5$ との混合物は、Aldrichより市販されているイートン試薬の減圧蒸留により得ることができる。

#### 【0075】

ジカルボン酸モノマーが反応溶媒中で劣化しないようにすることが重要である。ジカルボン酸モノマーの劣化について試験するために、5mgのジカルボン酸モノマーを1mlの蒸留したイートン試薬に入れ、懸濁液をヒートガンで加熱する。懸濁液は無色または明るい黄色のままであるべきである。混合物の色が加熱方法中に暗くなったら、モノマーは重合反応には不適である。

#### 【0076】

好ましくは、この反応の温度の上限は約130、より好ましくは約110である。

#### 【0077】

ジカルボン酸またはヒドラジン塩酸塩の反応混合物中のモノマー濃度は好ましくは約20ミリモル/lから約150ミリモル/l、より好ましくは約50ミリモル/lから100ミリモル/l、最も好ましくは約80ミリモル/lである。

#### 【0078】

重合反応は急激に進行する。好ましくは、反応時間は約1時間から24時間である。より好ましくは約2時間から16時間、最も好ましくは約5時間である。

#### 【0079】

このようにして作製されたポリマーの末端基はカルボキシ基かヒドラジド基のいずれかであろう。好ましい実施形態において、末端基はキャップされる。安息香酸を用いてヒドラジド末端基をキャップすることができ、ベンゾヒドラジドを

用いてカルボキシ末端基をキャップすることができる。

#### 【0080】

ポリマーは、重合反応混合物を室温まで冷却し、攪拌しながら、約20倍過剰量の脱イオン（「D・I」）水中にそれを注ぐことにより精製することができる。ポリマーファイバーが水から沈殿したら、単離し、中和されるまで水とメタノールで交互に洗浄する。次に、得られたポリマー生成物を約60で約12時間減圧乾燥する。

#### 【0081】

次に、粗ポリマーを有機溶媒、好ましくはテトラヒドロフランに溶解して濃溶液を形成する。濃溶液は、好ましくは約1から10重量パーセント、より好ましくは約5重量パーセントのポリマーを含有する。溶液を5 $\mu$ mフィルタに通し、攪拌しながら約20倍過剰量のメタノールに注ぐ。ポリマーが沈殿したら単離し、水とメタノールで交互に洗浄する。好ましくは、ポリマーが減圧下で最終的に乾燥する前に、このプロセスを少なくとも2回繰り返すべきである。

#### 【0082】

（ポリ（フルオレン - オキサジアゾール）を組み込んだ光電子装置）

上述したポリ（フルオレン - オキサジアゾール）（「PFO」）およびその他のポリ（アリール - オキサジアゾール）ホモポリマーおよびコポリマーは、これらに限られるものではないが、エレクトロルミネッセント装置、ダイオード、光電池、光センシング装置、電気スイッチング装置、様々な薄膜金属 / ポリマー / 金属装置などの様々な光学、電子および光電子装置に用いることができる。

#### 【0083】

これらのポリマーは一般的な有機溶媒、例えば、テトラヒドロフラン（「THF」）、トルエン、キシレンまたはテトラクロロエタンに可溶であるので、スピン塗造、ディップ塗造、ドロップ塗造、インクジェット印刷または固体薄膜を溶液から塗造するその他の方法により、ガラス、プラスチックおよびシリコンのような剛性または可撓性基材上に、光学品質のピンホールのない薄膜を製造することができる。好適なプラスチック基材には、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートなどが含まれるが

、これらに限られるものではない。

#### 【0084】

好ましい実施形態において、ポリマーをトルエンまたはテトラクロロエタン、より好ましくはトルエンに溶解する。フィルム製造については、溶液の濃度は好ましくは約1から15 mg/ml、より好ましくは約10 mg/mlである。通常、ポリマーは溶媒に室温で溶解させてもよい。しかしながら、特定の条件下では、ポリマーの溶解速度を高めるために溶媒を加熱することが望ましい場合がある。

#### 【0085】

ポリマー溶液を調製するには、ポリマーを選択した溶媒中で室温にて数時間攪拌する。透明な溶液が形成された後、1 μmのフィルタを通してろ過する。室温で溶液をスピン製造することにより、ピンホールのない均一なフィルムを得ることができる。好ましくは、製造速度は約400 rpmから5,000 rpmである。スピン速度および溶液の濃度を変えることにより、厚さが約300 から約5,000 の高品質のフィルムが得られる。ディップ製造またはドロップ製造により、広い面積を有する厚さ約0.03 μmから約20 μmのフィルムを作製することができる。PFOフィルムは約400 nmの吸収端で可視光に対して透明である。かかるフィルムは約30%から約60%の量子効率で青い光ルミネッセンスを示す。

#### 【0086】

異なるアリール基(式(1)、(2)および(3)の「Ar<sub>y</sub>」)を適正に選択すると、可視スペクトル領域において様々な発光色をもった異なる光学特性を有するフィルムが溶液から形成される。共役ポリマーの発光色は、最高占有分子軌道 - 最低非占有分子軌道(「HOMO - LUMO」)ギャップ、またはポリマー E<sub>g</sub> のバンドギャップに依存し、E<sub>g</sub> は次のようないくつかの因子により決まると考えられている。結合長さの変化に関連するエネルギー E<sub>r</sub>、平面度からの平均偏差 E<sub>π</sub>、サイクルの芳香族共鳴エネルギー E<sub>r<sup>es</sup></sub>、置換の誘導電子効果 E<sub>sub</sub> および固体状態における分子間または鎖間カップリング E<sub>int</sub> (J. ean Roncali, Chem. Rev. 97, 173 - 205 (1997

年) )。

【0087】

$$E_g = E_r + E_e + E^{res} + E^{sub} + E^{int}$$

PFOにおいて、 $E_r + E_e + E^{res}$  は、青色領域のバンドギャップになる。フルオレンの9位の置換基は、バンドギャップを決めるのにあまり影響しない。というのはそれらが主鎖に共役していないためである。固体状態において、PFOは鎖間カップリングのため白色光と青色光の両方を発光する。

【0088】

より低いバンドギャップのコポリマーを構築するために、1つまたはいくつかのエネルギーの寄与を減じることができるよう、適正なアリージカルボン酸モノマーを選択する。

【0089】

好ましくは、より低いバンドギャップ共役ポリマーを設計するときは、チオフエン、置換チオフエン、イソチアナフテン、置換イソチアナフテン、縮合チオフエンおよびビチエニルのうちの1種または複数種を用いる。例えば、アリー基  $Ar_y$  がチオフエンのときは(下記の実施例14のように)、PFOホモポリマー(下記の実施例20のように)と比べると、発光色は70nm赤にシフトする。

【0090】

ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)に比べて、ポリ(アルコキシフェニレン-オキサジアゾール)は青みがかった緑の光を発光する(実施例17および18、図1bに示すように)。というのは、そのバンドギャップがポリ(フルオレン-オキサジアゾール)のバンドギャップより狭いためである。エネルギーの寄与の減少は主としてフェニル環のアルコキシ側鎖に由来するものであろう。1つの要因は、アルコキシ基の電子供与特性である。他の要因は、C-O結合の結合長さが、C-H結合長さより長く、C-O結合があまり立体的に束縛を受けず、ポリ(アルコキシフェニレン-オキサジアゾール)の平面性がポリ(フルオレン-オキサジアゾール)のそれよりも良いということである。

【0091】

本発明に開示されたポリマー材料を用いて、当業界で周知のアノード - 半導体 - カソードサンドイッチ構造で薄膜装置を製造することができる（例えば、J. H. Burroughs、D. D. C. Bradley、A. R. Brown、R. N. Marks、K. Mackay、R. H. Friend、P. L. BurnsおよびA. B. Holmes、Nature 347、539（1990年）、D. BraunおよびA. J. Heeger、Appl. Phys. Lett. 58、1982（1991年）、米国特許第5,869,350号を参照のこと）。アノードとカソードの仕事関数が異なるときは、これらの薄膜装置は整流特性を示すダイオードとして機能する。かかるダイオードは、電気スイッチング用途として用いることができ、発光ダイオード、例えば、光検出ダイオードおよび光電池として機能できる（I. D. Parker、J. Appl. Phys. 75、1656（1994年）、G. Yu Synthetic Metals 80、143（1996年））。Au、Ag、Ni、Cu、Seおよびポリアニリン（「PANI」）のような4.5 eVより高い仕事関数を有する金属材料を、これらの装置においてアノード電極として用いることができる。かかる金属から半透明アノードを形成するために、層の厚さは約100 nm未満であるべきである。アノードが透明である必要がない場合は、より厚い電極を用いて電流を流し、電極の抵抗を最小にすることができる。好ましくは、ガラス基材上のインジウム - 錫 - 酸化物（「ITO」）またはアルミニウム - 錫 - 酸化物コーティングを透明アノードとして用いる。ITOまたはその他金属酸化物をアノード層として用いるときは、層の好ましい厚さは約20から約200 nmである。

#### 【0092】

ポリ（エチレンジオキシチオフエン）（「PEDOT」）およびPANIは薄膜として半透明な導電性ポリマーである（米国特許第5,470,505号を参照のこと）。導電性ポリピロールもアノードとして用いてもよい。ある用途については、ITO/PEDOTまたはITO/PANIを含む二層電極を透明アノードとして用いる（G. Gustafsson、Y. Cao、G. M. Treacy、F. Klavetter、N. ColaneriおよびA. J. Heeger Nature 357、477（1992年）、Y. YangおよびA. J.

. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1245 (1994年)、米国特許第5,723,873号、Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. SmithおよびA. J. Heeger, J. Appl. Phys. 77, 694 (1995年)、J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. LeeおよびC. Y. Kim, Synth. Met. 82, 221 (1996年)、Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. MenonおよびA. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 70, 3191 (1997年)。導電性ポリマー(例えば、ドーブされたPEDOT、ポリピロールまたはPANI)がITOに近い導電性を有する場合には、アノードとしてITOをそれと交換することができる。ポリマーの導電性が第一に重要でない場合には、ポリマーは装置の表面を平坦化させる役目を果たし、装置の寿命を改善することができる。アノードとカソードの両方を有する二層電極において、エレクトロルミネッセントポリマーから離れた層が導電性に配慮して電流を流し、エレクトロルミネッセントポリマーに近い層が電荷注入および表面特性を最適化する。ITO/PANI二層電極の好ましい実施形態の場合には、ITO層の典型的な厚さは約140nm、PANI層の典型的な厚さは約200nmである。かかる実施形態においてPANI層を用いて、ITO表面の粗さを平滑にし、仕事関数を修正してキャリア注入を改善することができる。

#### 【0093】

好ましい実施形態において、Ba、Li、Ce、Cs、Eu、Rb、Y、MgおよびSmのような比較的低い仕事関数(約4.5eV未満)の金属材料が装置のカソード材料として用いるのに好ましい(I. D. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1656 (1994年))。カソードを半透明とする場合には、層の厚さは約100nm未満であるべきである。カソードが透明である必要がない場合は、より厚い電極を用いて電流を流し、電極の抵抗を最小にすることができる。発光については、カルシウム、より好ましくはバリウムをカソード電極として用いる。米国特許出願第09/173,157号に記載されているように、BaOのような超薄金属酸化物層を効率的な電子注入のためのカソードとして用いてもよい。その他の好適な金属酸化物には、LiFおよびLi<sub>2</sub>Oが含

まれる。

【0094】

エレクトロルミネッセントポリマー層の厚さは好ましくは約1000nm未満、より好ましくは約100nm未満である(米国特許出願第08/872,657号)。

【0095】

好ましい実施形態において、2枚のカソード層が用いられる。第1のカソード層は、約4.5eVから4.6eVの仕事関数を有する金属、例えば、アルミニウムまたは銀を含む。金属、合金または化合物を含むことができる第2のカソード層は、第1のカソード層とポリマー層との間に配置される。第2のカソード層に用いるのに好適な化合物には、例えば、BaO、LiFおよびLi<sub>2</sub>Oが含まれる。

【0096】

ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)を用いて製造された発光デバイス(「LED」)の効率は、構造に正孔移動層を挿入することにより改善できる。かかる層は、好ましくはアリアルアミン、最も好ましくはポリビニルカルバゾール(「PVK」)を含み、アノード層とポリ(フルオレン-オキサジアゾール)層との間に配置される。かかる装置の構造は次の通りである。ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/PFO(100nm)/Ba(5nm)/Al(100nm)。括弧内の数字は対応する層の公称厚さを反映している。

【0097】

実施例で示すように、1%ph/e1を超える外部量子効率の青色発光は、PFOベースのLEDで達成できる。青色発光のCIE(「国際照明委員会」)色座標はx=0.18、y=0.15であり、カラーディスプレイ用途に推奨される値に近い。これらのエレクトロルミネッセント装置は低いバイアス電圧で操作することができる。発光は、典型的に、4ボルトより上で観察され、約8Vで約100cd/m<sup>2</sup>に達し、10Vでは10<sup>3</sup>cd/m<sup>2</sup>を超える。これらの数は、現在までに実証されている最良の青色ポリマーLEDに匹敵する。

【0098】

比較的高効率のEL発光のポリマーLEDを、安定な金属をカソードとして用いて製造してもよい。かかる装置構造の1つはガラス/ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/PFO(100nm)/カソードである。Ba、Sm、CaおよびAlを含む様々な金属をカソード材料として用いてもよい。異なるカソード金属の仕事関数が装置性能に与える影響を評価するために、CaおよびAlを比較のためのカソード材料として選んだ。これら2つの金属の仕事関数はそれぞれ2.9eVと4.2eVである。約0.15%から約0.2%ph/e1というオーダーの比較的高いエレクトロルミネッセンス量子効率(「EQE」)がAlカソードで作製した装置で得られる。Ca装置のEQE対Al装置のEQEの比は約5である。これは、他のアプローチを用いて合成されたその他の青色ルミネッセントポリマーから製造された装置で典型的に観察された約 $10^2$ から $10^3$ という比とは非常に対照的である(例えば、米国特許第5,900,327号を参照のこと)。この違いは、Alが空気に安定な材料であることから、実用において潜在的に重要である。AgMg合金もまた、代替の安定なカソード材料として当業界では周知である。

#### 【0099】

高EL効率は、ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)層への正孔注入を改善することによっても達成できる。PVK(仕事関数5.5eV)およびPEDOT(仕事関数5.2eV)を用いて構築された装置間のEL効率の顕著な差は、PFOの最高占有分子軌道が約5.5eV以上に近いことを示唆している。

#### 【0100】

上述したポリマーを含む材料は、高感光性光電池および光検出器において光活性層として用いてもよい(米国特許第5,331,183号および米国特許第5,454,880号)。約400nm以下に吸収端を有する材料を選択することにより、可視光に感受性のないUV検出器を得ることができる。

#### 【0101】

エレクトロルミネッセント装置、光起電性装置または光センシング装置を含む用途において、活性ポリマーとカソード層との間に薄い緩衝層を含めるのが望ましい。緩衝層として用いるのに好適な材料には、例えば、アルカリフッ化物、ア

ルカリ土類フッ化物、アルカリ酸化物およびアルカリ土類酸化物が含まれる。エレクトロルミネッセント装置を含む用途においては、約4.5 eVより低い仕事関数を有する金属または金属合金をカソードとして用いるのが望ましい。

#### 【0102】

ホストとしてPFOを、ゲストとして緑または赤発光種を含むブレンドをエレクトロルミネッセント材料として用いて、より長い波長を発光する光を発生させることができる。かかる材料において、電子と正孔は、それぞれ、ホストPFOの\*およびバンドに注入される。より長い波長の発光の後、ゲスト種へ励起移動が起こる(M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. O'Regan, G. Bazan, V. SrđanovおよびA. J. Heeger, Adv. Mater. 11, 1349 (1999年))。

#### 【0103】

(実施例)

(実施例1)

9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレンの合成

200mlのTHF中40gのフルオレン溶液をドライアイス/アセトン浴中窒素下で冷却した。n-BuLi(ヘキサン中2.5M、フルオレンの2.1当量)をシリンジにより滴下して溶液に添加した。黄色のフルオレンのリチウム塩が形成され、溶液から沈殿した。1時間の攪拌後、反応混合物の温度を室温に戻した。反応混合物を氷/水浴中に入れた。100mlのTHF中104gの臭化2-エチルヘキシル溶液を反応混合物に1.5時間にわたって滴下して添加した。添加完了後、反応混合物を窒素下、室温で一晩攪拌した。

#### 【0104】

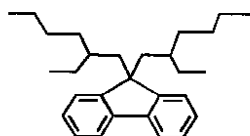
反応混合物を600mlの水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した(3×300ml)。有機層を一緒にし、MgSO<sub>4</sub>で乾燥した。有機溶媒の蒸発により粗生成物が得られ、これを減圧蒸留により精製した。生成物の収量は67g(74%)であった。

#### 【0105】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

【0106】

【化16】



【0107】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 7.68 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, フルオレン環), 7.36 (m, 2H, フルオレン環), 7.30 (t,  $J = 8$  Hz, 2H, フルオレン環), 7.24 (t,  $J = 7$  Hz, 2H, フルオレン環), 1.97 (m, 4H, H-アルキル), 0.64 - 0.95 (m, 22H, H-アルキル), 0.45 - 0.54 (m, 8H, H-アルキル)。

【0108】

(実施例2)

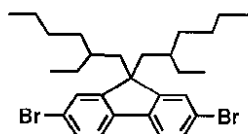
2,7-ジブromo-9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレンの合成  
500 mlのクロロホルム中90 gの9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン溶液を氷/水浴中で冷却した。90 gの臭素を暗所で溶液に滴下して添加した。臭素添加後、反応混合物を1時間攪拌し、500 mlの炭酸ナトリウム飽和水溶液に注いだ。有機層が無色になるまで、さらに炭酸ナトリウムを混合物に添加した。有機層を分離し、水層をクロロホルムにより2回抽出した(2 × 200 ml)。有機層を一緒にし、5%水酸化ナトリウム水溶液、次に水で洗浄して、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。溶媒の蒸発により粗生成物が得られ、ヘキサンを溶出液として用いる短いシリカゲルカラムに通すことによりこれをさらに精製した。生成物の収量は114 g (90%)であった。

【0109】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

【0110】

## 【化17】



## 【0111】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 7.51 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, フルオレン環), 7.48 (d, 2H,  $J = 5$  Hz、フルオレン環), 7.44 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, フルオレン環), 1.94 (m, 4H, H-アルキル), 0.64 - 0.98 (m, 22H, H-アルキル), 0.45 - 0.56 (m, 8H, H-アルキル)。

## 【0112】

(実施例3)

9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジカルボン酸の合成

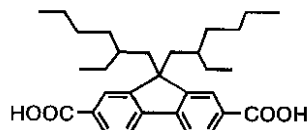
7gのマグネシウムを500mlのフラスコに入れ、乾燥窒素下で100℃まで予熱した。5mgのヨウ素を添加した後、100mlの乾燥THF中50gの2,7-ジブromo-9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン溶液の最初の部分(20ml)を添加した。反応が開始した後(溶液の色がなくなったことにより示される)、溶液の残りをシリンジで滴下して添加した。添加後、反応混合物を1時間還流し、さらに100mlの乾燥THFを添加した。この反応混合物を室温まで冷却した。500gのドライアイス反応混合物に添加し、ドライアイスがよく混合されるまでフラスコを振とうした。過剰量のドライアイスが蒸発した後、800mlの18%塩酸を残渣に添加した。酸性残渣を酢酸エチルにより3回抽出した(3×200ml)。有機層を一緒にし、400mlの水で洗浄してから、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。溶媒の蒸発後、200mlのヘキサンを添加した。白色固体として沈殿した生成物をろ過により単離した。メタノールからの再結晶によりさらに精製して25gの生成物を白色固体として得た。生成物の収量は57%であった。

## 【0113】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

## 【0114】

## 【化18】



## 【0115】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ ) ppm: 8.17 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, フルオレン環), 8.06 (d, 2H,  $J = 8$  Hz、フルオレン環), 7.89 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, フルオレン環), 2.13 (d,  $J = 5$  Hz、4H, H-アルキル), 0.65 - 0.95 (m, 22H, H-アルキル), 0.45 - 0.54 (m, 8H, H-アルキル)。

## 【0116】

(実施例4)

9,9-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレンの合成  
200 mlのTHF中40 gのフルオレン溶液をドライアイス/アセトン浴中窒素下で冷却した。n-BuLi (200 ml、ヘキサン中2.5 M)をシリンジにより滴下して溶液に添加した。黄色のフルオレンのリチウム塩が形成され、溶液から沈殿した。1時間の攪拌後、反応混合物の温度を室温まで戻した。反応混合物を氷/水浴中に入れた。100 mlのTHF中82 gの塩化3,5,5-トリメチルヘキシル溶液を反応混合物に1.5時間にわたって滴下して添加した。添加完了後、反応混合物を窒素下、室温で一晩攪拌した。

## 【0117】

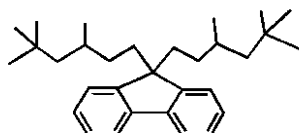
反応混合物を600 mlの水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した(3×300 ml)。有機層を一緒にし、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。有機溶媒の蒸発により粗生成物を得られ、これを減圧蒸留により精製した。生成物の収量は90 g (90%)であった。

## 【0118】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

## 【0119】

## 【化19】



## 【0120】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 7.68 (dd, 2H,  $J = 6\text{ Hz}$ ,  $J = 1\text{ Hz}$  フルオレン環), 7.25 - 7.35 (m, 6H, フルオレン環), 1.90 - 2.04 (m, 4H, H-アルキル), 1.14 - 1.22 (m, 2H, H-アルキル), 0.92 - 0.98 (dd, 2H, H-アルキル), 0.7 - 0.85 (m, 26H, H-アルキル), 0.5 - 0.6 (m, 2H, H-アルキル), 0.4 - 0.5 (m, 2H, H-アルキル)。

## 【0121】

(実施例5)

2,7-ジブromo-9,9-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレンの合成

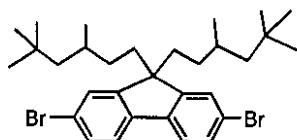
400 ml のクロロホルム中70 g の9,9-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレン溶液を氷/水浴中で冷却した。67 g の臭素を暗所で溶液に滴下して添加した。臭素添加後、反応混合物を1時間攪拌し、500 ml の炭酸ナトリウムの飽和水溶液に注いだ。有機層が無色になるまで、炭酸ナトリウムをさらに混合物に添加した。有機層を分離し、水層をクロロホルムにより2回抽出した(2 × 200 ml)。有機層を一緒にし、5%水酸化ナトリウム水溶液、次に水で洗浄して、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。溶媒の蒸発により粗生成物が得られ、ヘキサンを溶出液として用いる短いシリカゲルカラムに通すことによりこれをさらに精製した。生成物の収量は83 g (90%)であった。

## 【0122】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

【0123】

【化20】



【0124】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 7.51 (d, 2H,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , フルオレン環), 7.42 - 7.47 (m, 4H, フルオレン環), 1.8 - 2.0 (m, 4H, H-アルキル), 1.14 - 1.24 (m, 2H, H-アルキル), 0.90 - 0.98 (m, 2H, H-アルキル), 0.7 - 0.86 (m, 26H, H-アルキル), 0.5 - 0.6 (m, 2H, H-アルキル), 0.38 - 0.48 (m, 2H, H-アルキル)。

【0125】

(実施例6)

9,9-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジカルボン酸の合成

3.0gのマグネシウムを500mlのフラスコに入れ、乾燥窒素下で100まで予熱した。5mgのヨウ素を添加した後、60mlの乾燥THF中30gの2,7-ジブromo-9,9-ジ-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレン溶液の最初の部分(10ml)を添加した。反応が開始した後(溶液の色がなくなったことにより示される)、溶液の残りをシリンジで滴下して添加した。添加後、反応混合物を1時間還流し、さらに100mlの乾燥THFを添加した。

【0126】

反応混合物を室温まで冷却し、過剰量のドライアイスを追加した。ドライアイスが反応混合物とよく混合されるまで、フラスコを振とうした。過剰量のドライアイスが蒸発した後、500mlの18%塩酸を残渣に添加した。酸性残渣を酢

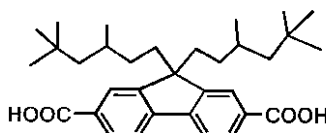
酸エチルにより3回抽出した(3×200ml)。有機層を一緒にし、400mlの水で洗浄してから、MgSO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒の蒸発後、200mlのヘキサンを添加した。白色固体として沈殿した生成物をろ過により単離した。溶出液として4:1の比の酢酸エチル/ヘキサンを用いたシリカゲルカラムでさらに精製して生成物を白色固体として得た。生成物の収量は11g(41%)であった。

## 【0127】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

## 【0128】

## 【化21】



## 【0129】

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, THF-d<sub>8</sub>) ppm: 8.10(d, 2H, J=0.5Hz, フルオレン環), 8.05(dd, 2H, J=8.5Hz, J=1.5Hz, フルオレン環), 7.88(d, 2H, J=8Hz, フルオレン環), 2.05-2.2(m, 4H, H-アルキル), 1.16-1.26(m, 2H, H-アルキル), 0.94-1.01(dd, J=14Hz, J=5Hz, 2H, H-アルキル), 0.66-0.84(m, 26H, H-アルキル), 0.50-0.62(m, 2H, H-アルキル), 0.40-0.50(m, 2H, H-アルキル)。

## 【0130】

## (実施例7)

ポリ(9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール)の合成

3.0gの五酸化リンを、窒素保護下で110の油加熱浴中で攪拌しながら50mlのメチル硫酸に溶解した。2.0gの9,9-ジ-(2-エチルヘキシ

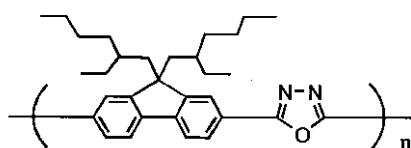
ル) - フルオレン - 2 , 7 - ジカルボン酸と 286 mg のヒドラジン塩酸塩との混合物を溶液に添加した。懸濁液を 5 時間にわたって攪拌し、均一な粘性溶液を形成した。溶液を室温まで冷却した後、溶液を 500 ml の水に注いだ。ポリマーが白色ファイバーとして沈殿し、これをろ過により単離した。粗ポリマーを炭酸ナトリウムの水溶液、水、メタノールで洗浄して、減圧で室温にて乾燥した。粗ポリマーを 25 ml の THF に溶解した。溶液を 5 μm のフィルタでろ過し、ポリマーを水から沈殿した。ポリマーを単離し、水、メタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥した。この精製方法を 3 回繰り返してポリマーを白色ファイバーとして得た。生成物の収量は 1.5 g (78%) であった。

## 【0131】

プロトン NMR により以下の構造であることが確認された。

## 【0132】

## 【化22】



## 【0133】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF -  $d_8$ ) ppm: 8.42 (s, 2H, フルオレン環), 8.26 (d, 2H, フルオレン環), 8.13 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, フルオレン環), 2.2 - 2.5 (br, 4H, H - アルキル), 0.8 - 1.1 (br, 16H, H - アルキル), 0.59 - 0.65 (br, 14H, H - アルキル)。

## 【0134】

(実施例 8)

ポリ(9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール)の合成

異なる反応時間を用いて実施例 7 の実験を繰り返した。本実施例においては、反応混合物の懸濁液を 16 時間攪拌した。生成物の残りの処理および精製手順は

実施例7と同じであった。2つの異なる手順(実施例7および実施例8)により得られたポリマーは、発光ダイオード装置の材料として用いたときに同様の性能を示した。プロトンNMRデータを集め、結果は実施例7と同じであった。

#### 【0135】

(実施例9)

ポリ(9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール)の合成

異なる溶媒を用いて実施例7の実験を繰り返した。本実施例においては、イートン試薬(アルドリッチ製)を反応溶媒として用い、反応に用いる前に減圧蒸留により精製した。残りの手順は実施例7と同じであった。プロトンNMRデータを集め、結果は実施例7と同じであった。

#### 【0136】

(実施例10)

ポリ(9,9-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール)の合成

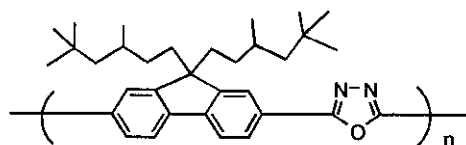
3.0gの五酸化リンを、窒素保護下で110の油加熱浴中で攪拌しながら40mlのメチル硫酸に溶解した。2.0gの9,9-ビス(3,5,5-トリメチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジカルボン酸と270mgのヒドラジン塩酸塩との混合物を添加した。懸濁液を5時間にわたって攪拌し、均一な粘性溶液を形成した。溶液を室温まで冷却した後、溶液を500mlの水に注いだ。ポリマーが白色ファイバーとして沈殿し、これをろ過により単離した。粗ポリマーを炭酸ナトリウムの水溶液、水、メタノールで洗浄して、減圧で室温にて乾燥した。粗ポリマーを50mlのTHFに溶解した。溶液を5μmのフィルタでろ過し、ポリマーを水から沈殿した。ポリマーを単離し、水、メタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥した。この精製方法を2回繰り返してポリマーを白色ファイバーとして得た。生成物の収量は1.4g(73%)であった。

#### 【0137】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

#### 【0138】

## 【化23】



## 【0139】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ ) ppm: 8.36 (s, 2H, フルオレン環), 8.25 (幅広いピーク, 2H, フルオレン環), 8.11 (d, 2H,  $J = 8\text{ Hz}$ , フルオレン環), 2.2 - 2.5 (br, 4H, H-アルキル), 1.26 - 1.38 (br, 2H, H-アルキル), 1.02 - 1.10 (br, 2H, H-アルキル), 0.68 - 0.90 (br, 28H, H-アルキル), 0.48 - 0.66 (br, 2H, H-アルキル)。

## 【0140】

(実施例11)

ランダムコポリマーとしてのポリ(9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール-フェニレン)の合成

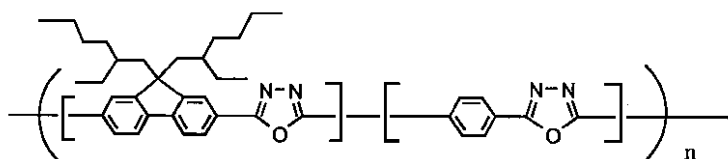
1gの9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジカルボン酸と347mgのテレフタル酸と286mgのヒドラジン塩酸塩との混合物に、50mlのイートン試薬(アルドリッチ製)を添加した。イートン試薬は反応に用いる前に減圧蒸留により精製した。混合物を窒素下で110℃にて5時間攪拌した後、室温まで冷却し、1000mlの水に注いだ。粗ポリマーが水から白色ファイバーとして沈殿し、これをろ過により単離し、水、メタノールで洗浄して、減圧乾燥した。粗ポリマーを40mlの塩化チオニルに溶解した。溶液を5 $\mu\text{m}$ のフィルタでろ過し、溶液を1000mlの水に注いだ。白色ポリマーファイバーが沈殿し、ろ過により単離した。ポリマーを大量の水、炭酸ナトリウムの水溶液、水、メタノールで洗浄して、減圧で乾燥した。生成物の収量は82%であった。

## 【0141】

プロトンNMRにより以下のコポリマー構造であることが確認された。

【0142】

【化24】



【0143】

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ ) ppm: 8.4 (s, 2H, フルオレン環), 8.17 - 8.31 (d, 2H, フルオレン環, 4H, フェニレン環), 8.01 (d,  $J = 6\text{ Hz}$ , 2H, フルオレン環), 2.10 - 2.37 (br, 4H, H-アルキル), 0.71 - 1.1 (br, 16H, H-アルキル), 0.45 - 0.70 (br, 14H, H-アルキル)。

【0144】

(実施例12)

ランダムコポリマーとしてのポリ(9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール-フェニレン)の合成

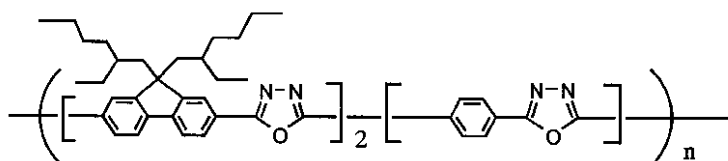
1gの9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジカルボン酸と173mgのテレフタル酸と214mgのヒドラジン塩酸塩との混合物に、40mlのイートン試薬(アルドリッチ製)を添加した。生成物の残りの処理および精製手順は実施例11と同じであった。生成物の収量は80%であった。

【0145】

プロトンNMRにより以下のコポリマー構造であることが確認された。

【0146】

【化25】



【0147】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ ) ppm: 8.44 (s, 4H, ベンゼン環), 8.24 (s, 4H, フルオレン環), 8.26 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 4H, フルオレン環), 8.13 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 4H, フルオレン環)、2.25 - 2.45 (幅広いピーク, 8H, H-アルキル), 0.75 - 1.1 (br, 32H, H-アルキル), 0.50 - 0.70 (br, 28H, H-アルキル)。

## 【0148】

## (実施例13)

ランダムコポリマーとしてのポリ(9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール-ナフタレン)の合成

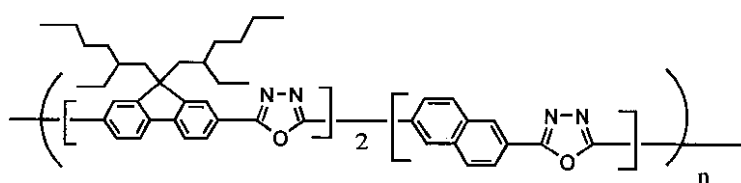
1gの9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジカルボン酸と226mgの2,6-ナフタレンジカルボン酸と214mgのヒドラジン塩酸塩との混合物に、50mlのイートン試薬(アルドリッチ製)を添加した。混合物を窒素下で100℃にて5時間加熱した。生成物の残りの処理および精製手順は実施例11と同じであった。生成物の収量は85%であった。

## 【0149】

プロトンNMRにより以下のコポリマー構造であることが確認された。

## 【0150】

## 【化26】



## 【0151】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ ) ppm: 8.90 (d, 2H, ナフタレン環), 8.45 (br, 2H, ナフタレン環), 8.42 (br, 4H, フルオレン環), 8.32 (t,  $J = 8\text{ Hz}$ , 2H, ナフタレン環)、8.26 (br, 4H, フルオレン環)、8.13 (br, 4H, フルオレン環)、2.2 - 2.5 (br, 8H, H-アルキル), 0.75 - 1.1 (br, 32

H, H - アルキル), 0.50 - 0.70 (br, 28H, H - アルキル)。

【0152】

(実施例14)

ランダムコポリマーとしてのポリ(9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-オキサジアゾール-チオフェン)の合成

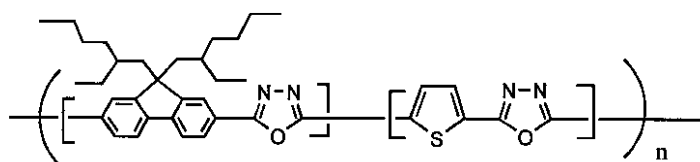
1gの9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-フルオレン-2,7-ジカルボン酸と359mgのチオフェン-2,5-ジカルボン酸と286mgのヒドラジン塩酸塩との混合物に、50mlのイートン試薬を添加した。混合物を窒素下で100にて5時間加熱した。生成物の残りの処理および精製手順は実施例11と同じであった。生成物の収量は80%であった。

【0153】

プロトンNMRにより以下のコポリマー構造であることが確認された。

【0154】

【化27】



【0155】

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, THF-d<sub>8</sub>) ppm: 8.40 (d, J = 9 Hz, 2H, フルオレン環), 8.25 (d, J = 8 Hz, 2H, フルオレン環), 8.13 (d, J = 5 Hz, 2H, フルオレン環), 8.06 (s, 2H, チオフェン環)、2.32 (br, 4H, -CH<sub>2</sub>), 0.75 - 1.1 (幅広いピーク、16H, H - アルキル), 0.5 - 0.7 (br, 14H, H - アルキル)。

【0156】

(実施例15)

2,5-ジヘキソキシ-テレフタル酸の合成

250ml DMSO中20gの2,5-ジヒドロキシテレフタル酸ジエチルと

32 gの臭化n-ヘキシルと27 gの炭酸カリウムとの混合物を100 で窒素下20時間加熱した。混合物を冷却した後、500 mlの5%水酸化カリウム水溶液に注ぎ、酢酸エチルで3回抽出した(3×200 ml)。有機層を一緒にし、水で洗浄してから、MgSO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒の蒸発により2,5-ジヘキソキシ-テレフタル酸ジエチルが暗色粗生成物として得られた。

【0157】

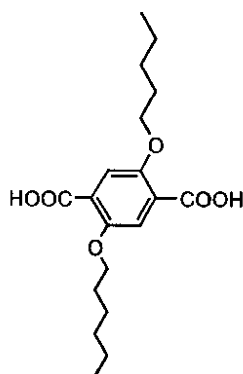
精製していない粗生成物を200 mlのエタノールおよび20 gの水酸化カリウムと混合した。得られた混合物を2時間還流した。混合物を冷却した後、300 mlの8M塩酸を添加した。沈殿した2,5-ジヘキソキシ-テレフタル酸をろ過により単離し、水で洗浄した。酢酸エチルからの2回の再結晶により純粋な2,5-ジヘキソキシ-テレフタル酸が得られた。生成物の収量は15 g(52%)であった。

【0158】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

【0159】

【化28】



【0160】

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, THF-d<sub>8</sub>) ppm: 11.2(b, 2H, -COOH), 7.34(s, 2H, ベンゼン環), 3.92(t, J=8Hz, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 1.65(m, 4H, H-アルキル), 1.38(m, 4H, H-アルキル), 1.22(m, 8H, H-アルキル), 0.77(t,

$J = 8 \text{ Hz} , 6 \text{ Hz}$  )。

【0161】

(実施例16)

2,5-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキソキシ)-テレフタル酸の合成  
250 ml DMSO中20 gの2,5-ジヒドロキシテレフタル酸ジエチルと30 gの塩化3,5,5-トリメチルヘキシルと27 gの炭酸カリウムとの混合物を100 で窒素下20時間加熱した。混合物を冷却した後、500 mlの5%水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、酢酸エチルで3回抽出した(3×200 ml)。有機層を一緒にし、水で洗浄してから、 $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。溶媒の蒸発により2,5-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキソキシ)-テレフタル酸ジエチルが暗色粗生成物として得られた。

【0162】

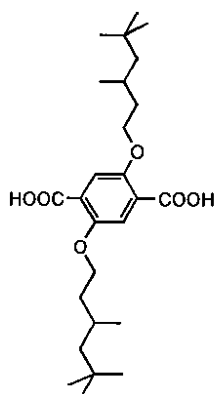
精製していない粗生成物を200 mlのエタノールおよび40 gの水酸化カリウムと混合した。得られた混合物を1時間還流した。混合物を冷却した後、300 mlの8M塩酸を添加した。2,5-ビス-(3,5,5-トリメチルヘキソキシ)-テレフタル酸が沈殿し、そしてそれをろ過により単離し、水で洗浄した。酢酸エチル/ヘキサンからの2回の再結晶、次いで溶出液として酢酸エチル/ヘキサン=1/2を用いてシリカゲルカラムを通する過により精製を行った。生成物の収量は17 g(52%)であった。

【0163】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

【0164】

【化29】



## 【0165】

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 7.88 (s, 2H, ベンゼン環), 4.31 (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 1.93 (q,  $J = 7\text{ Hz}$ , 2H, H-アルキル), 1.74 (m, 4H, H-アルキル), 1.27 (dd, 2H,  $J = 14\text{ Hz}$ ,  $J = 3\text{ Hz}$ , H-アルキル), 1.18 (dd,  $J = 11\text{ Hz}$ ,  $J = 6\text{ Hz}$ , 2H, H-アルキル), 1.03 (s, 6H, H-アルキル), 1.02 (s, 6H, H-アルキル), 0.91 (s, 18H, H-アルキル)。

## 【0166】

(実施例17)

ポリ(2,5-ジヘキソキシフェニレン-オキサジアゾール)の合成

1.0 gの2,5-ジヘキソキシ-テレフタル酸と187 mgのヒドラジン塩酸塩との混合物に10 mlのイートン試薬を添加した。混合物を窒素下65 で攪拌した。30分後、10 mlの追加のイートン試薬を添加した。室温まで冷却する前に混合物を3時間攪拌し、500 mlの水に注いだ。ポリマーが沈殿し、ろ過により単離した。粗ポリマーを中性になるまで水およびメタノールで交互に洗浄し、減圧で乾燥した。

## 【0167】

乾燥した粗ポリマーを40 mlの $\text{SOCl}_2$ で0.5時間加熱した。均一な溶液を5  $\mu\text{m}$ のフィルタでろ過し、500 mlの水から沈殿させた。固体をろ過により単離し、中性になるまで水およびメタノールで交互に洗浄した。ポリマーを

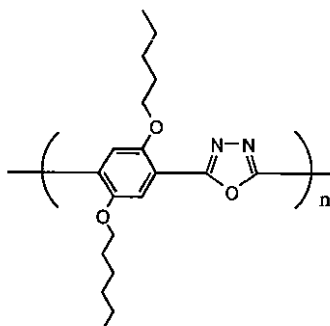
減圧で乾燥した。

【0168】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

【0169】

【化30】



【0170】

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 7.65 - 7.90 (br, 2H, ベンゼン環), 4.18 (br, 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 1.89 (br, 4H, H-アルキル), 1.48 (br, 4H, H-アルキル), 1.29 (br, 8H, H-アルキル), 0.84 (t,  $J = 8\text{ Hz}$ , 6H)。

【0171】

(実施例18)

ポリ(2,5-ビス(3,5,5-トリメチルヘキソキシ)-フェニレン-オキサジアゾール)の合成

60 まで予熱された1.8gの $\text{P}_2\text{O}_5$ と30mlの $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 混合物に、1.5gの2,5-ビス(3,5,5-トリメチルヘキソキシ)-テレフタル酸と288mgのヒドラジン塩酸塩との混合物を添加した。混合物を窒素下60で20時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、500mlの水に注いだ。ポリマーが沈殿し、ろ過により単離した。粗ポリマーを中性になるまで水およびメタノールで交互に洗浄し、減圧で乾燥した。

【0172】

乾燥した粗ポリマーを40mlの $\text{SOCl}_2$ で0.5時間加熱した。均一な溶

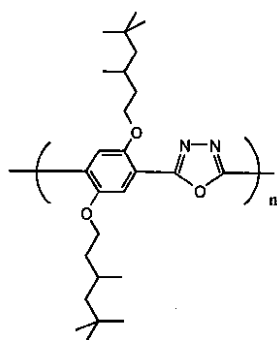
液を5  $\mu\text{m}$ のフィルタに通し、500 mlの水から沈殿させた。固体をろ過により単離し、中性になるまで水およびメタノールで交互に洗浄した。ポリマーを減圧で乾燥した。

【0173】

プロトンNMRにより以下の構造であることが確認された。

【0174】

【化31】



【0175】

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ppm: 7.76 (br, 2H, ベンゼン環), 4.20 (br, 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 1.90 (br, 2H, H-アルキル), 1.74 (br, 4H, H-アルキル), 1.26 (br, 2H, H-アルキル), 1.1 (br, 2H, H-アルキル)、0.90 - 1.02 (br, 12H, H-アルキル), 0.81 (br, 18H, H-アルキル)

。

【0176】

(実施例19)

実施例7に開示したポリマーをトルエンに溶解させて、ポリマー濃度8 mg/mlの溶液をつくった。1 mg/mlから15 mg/mlの濃度の溶液も調製した。溶液をマグネティックバーにより室温で数時間攪拌した。透明な無色の溶液が形成された。室温で溶液をスピン Casting することにより、ピンホールのない均一なフィルムが得られた。スピン速度は400 rpmから5000 rpmであった。スピン速度および溶液濃度を変えることにより、厚さが300 から5,00

0 の高品質のフィルムが得られた。広い領域についてのディップ鑄造またはドロップ鑄造により、 $0.03 - 20 \mu\text{m}$ の厚さのフィルムも作製した。

#### 【0177】

スペクトル測定をこれらのフィルムに関して行った。図1aに、実施例7で合成したポリマーのフィルムの吸収および光ルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。吸収バンドの発現は約 $400 \text{ nm}$ である。PL発光プロフィールには、長い波長まで伸びる尾を有する青色領域( $400$ から $500 \text{ nm}$ )でのいくつかの振動する側波バンドという特徴がある。発光色は、カラーディスプレイ用にCIEが推奨している青色座標に近いCIE座標 $x = 0.19$ 、 $y = 0.16$ の飽和した青色である。

#### 【0178】

これらのフィルムのPL効率を、 $365 \text{ nm}$ のUVランプおよび、校正積分球検出器により測定した。PL効率はフィルムで $13 - 20\%$ 、THF溶液で $40 - 65\%$ であった。

#### 【0179】

図1bに、実施例18で合成したポリマーのフィルムの吸収および光ルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。

#### 【0180】

(実施例20)

実施例19に開示した通りであるが、実施例8-14、17-18に記載された材料で、ポリマー溶液を調製し、フィルムをスピン鑄造した。ポリマーフィルムを実施例19に記載したものと同様の以下の手順で鑄造した。異なる色および広いバンドの白色発光のルミネッセンスを異なるポリマーについて観察した。PL効率を測定したとき、結果は、固体薄膜については $10 - 30\%$ 、THF中の溶液については $30 - 60\%$ であった。データを以下の表にまとめてある。

#### 【0181】

【表1】

表1  
ポリマーのPL効率

実施例の ポリマー	PLピーク $\lambda$ (nm)	PL効率	
		$\eta$ 溶液	$\eta$ フィルム
8	432	49%	13%
9	432	49%	13%
10	430	36%	8%
11	430	47%	15%
12	430	39%	11%
13	430	47%	16%
14	500	61%	30%
17	454	10%	---
18	455	10%	---

【0182】

(実施例21)

アノード/ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)/カソードという順で層をもつサンドイッチ構造に薄膜装置を製造した。ガラス基材上のITOを透明アノードとして用いた。いくつかの装置については、ITO/PEDOT二層電極を透明アノードとして用いた。PEDOTは、1 cmというオーダーのバルク固有抵抗をもった透明な導電性ポリマーフィルムである。本実施例で用いたポリ(フルオレン-オキサジアゾール)材料は実施例7に記載したものであった。カルシウムをカソード電極として用いた。ポリマー層の厚さは約100 nmであった。活性領域は約0.15 cm<sup>2</sup>であり、これは2個の電極の重なり領域と定義された。

【0183】

装置の電流-電圧(「I-V」)特性は整流の指標であり、順方向にバイアスをかけるとより大きな電流が観察された(より大きな電位がアノードにかかった)。整流比(すなわち、与えられた電圧での順電流対逆電流の比)は、典型的に10<sup>2</sup>より大きかった。実施例8-14に開示されたポリマーで作製した装置でも同様の結果が観察された。

## 【0184】

Au、Ag、Ni、Cu、SeおよびPANIもまたアノード電極として用い、同様の結果が得られた。Ba、Li、Ce、Cs、Eu、Rb、Sm、AlおよびInもまたカソード電極として用い、同様のI-V特性が観察された。

## 【0185】

## (実施例22)

実施例7に開示されたポリ(フルオレン-オキサジアゾール)を用いて発光デバイスを製造した。これらの装置は、ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)(100nm)/Ba(5nm)/Al(100nm)の層状構造を有する。括弧内の数字は対応する層の公称厚さを示している。薄いPVK層をPEDOT層とポリ(フルオレン-オキサジアゾール)層との間に挿入して、ポリマーへの正孔注入を改善し、ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)層から出てくる電子を効率的にブロックした。1%ph/e1を超える外部量子効率の青色発光が得られた。図2にかかる装置からのエレクトロルミネッセント発光を示す。CIE色座標は $x = 0.18$ 、 $y = 0.15$ であり、カラーディスプレイ用途についてCIEが推奨している数字に近い。図3に、600 から1000 の異なる厚さの装置からのデータをまとめる。データには、I-V特性、発光-電圧(L-V)依存性および駆動電流の関数としてのEQEが含まれる。データは、実施例7に開示されたポリマーを用いて高効率の青色LEDが製造できることを示している。外部量子効率は広い電流範囲にわたって約1%ph/e1のままであった。これは青色のポリマーLEDでは滅多に見られない。これらの装置は低いバイアス電圧で操作された。発光は、典型的に、4ボルトより上で観察され、約8Vで約100cd/m<sup>2</sup>に達し、10Vでは10<sup>3</sup>cd/m<sup>2</sup>を超える。これらの数は、青色ポリマーLEDについて実証された最良のものに入る。

## 【0186】

## (実施例23)

ポリマーLEDをまた、実施例7に開示されたポリマーで製造した。これらの装置の構造は、ガラス/ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)

ノポリ(フルオレン-オキサジアゾール)(100nm)/カソードであった。Ba、Sm、Ca、Y、InおよびAlをはじめとするいくつかの金属をカソード材料として用いた。図4は、CaおよびAl装置における駆動電流の関数としてEQEを比較している。これら2つの金属の仕事関数はそれぞれ2.9eVと4.2eVである。カソードとしてAlで作製された装置において、比較的高いEQE(0.15-0.2%ph/el)が観察された。図4に示すデータについてCa装置とAl装置とのEQEの比は約5であり、異なる方法を用いて合成された他の青色ポリマーから作製された装置で典型的に見られる $10^2 - 10^3$ という比とは対照的である。

#### 【0187】

##### (実施例24)

実施例23に開示されたものと同様の構造で装置を製造した。BaOの薄い化合物緩衝層(米国特許出願第09/173,157号に開示)をポリ(フルオレン-オキサジアゾール)とカソード金属コンタクトとの間に導入した。有機化合物、例えば、アニオン性界面活性剤もまた薄い緩衝層として用いた。エーテルサルフェートアニオン性界面活性剤は一般構造 $R(OCH_2CH_2)_nOSO_3^-M^+$ を有していた。式中、Rはアルキルまたはアルキルアリアルを表し、 $M^+$ はプロトン、金属またはアンモニウム対イオンを表し、nは酸化エチレンのモルを表し、典型的には $n = 2 - 40$ である。ポリマー発光ダイオードの性能を改善するためにかかるアニオン性界面活性剤を添加剤として用いることは米国特許出願第08/888,316号に開示されている。

#### 【0188】

薄い緩衝層(典型的には厚さ0.3-10nm)をポリ(フルオレン-オキサジアゾール)と、仕事関数が4eVを超える(AIのような)空気安定金属カソードとの間に導入することによって、操作電圧が低下し、対応するアルカリ土類金属と同等のレベルまで発光効率が改善された。

#### 【0189】

##### (実施例25)

実施例24で用いたアニオン性界面活性剤と、実施例7のポリ(フルオレン-

オキサジアゾール)とを、界面活性剤対ポリマーの重量比1:5でブレンドした。発光装置を、ITO/PEDOT(80nm)/PVK(30nm)/ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)ブレンド(100nm)/Alの形態で製造した。外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は約0.8%であり、Caカソードで作製した装置で観察されたものと同様であった。

#### 【0190】

##### (実施例26)

次の形態の2つの発光装置を製造した。(a)ITO/PEDOT(80nm)/ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)(100nm)/Ba(3nm)/Al(100nm)、(b)ITO/PVK(30nm)/ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)(100nm)/Ba(3nm)/Al(100nm)

2つの装置の間の違いは緩衝層であり、PEDOTかPVKかのいずれかが、ITOコンタクトとルミネッセントポリ(フルオレン-オキサジアゾール)層との間にあることである。PEDOT層の有効仕事関数は約5.2eV、PVKのそれは約5.5eVである。駆動電流の関数としての装置EL効率を図5で比較する。装置(b)のEL効率は1%に近く、装置(a)のそれより約 $10^3$ 倍高い。

#### 【0191】

##### (実施例27)

薄膜装置を、ITO/PEDOT(80nm)/ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)(100nm)/Ba(3nm)/Al(100nm)の構成で製造した。白色照明の下で電流電圧特性を測定した。結果を図6に示す。図6では光電流の大きさをバイアス電圧の関数としてプロットしてある。ゼロバイアスでの短絡電流は約 $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。UVスペクトル領域(ポリマーの吸収バンド内)の放射線強度は約 $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ である。装置の感光性は約7.5mA/ワットである。感光性は-2Vバイアスの逆バイアスで24mA/ワットまで改善される。

#### 【0192】

断線電圧(図6において最低点により示される)は約1.0Vである。それは

ポリパラフェニレンビニレン(「PPV」)誘導体でつくられた装置(G. Yura, Appl. Phys. Lett. 68, 1540 (1994年))において観察されたものよりはるかに小さく、これは、実施例7のポリ(フルオレン-オキサジアゾール)の最低非占有分子軌道(「LUMO」)がBaの仕事関数(2.5 eV)よりはるかに低いということを示している。本実施例において、断線電圧は、ポリマーのLUMOとITOの仕事関数(約4.5 - 4.7 eV)との間のエネルギー差によって決まるため、ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)のLUMOは、約3.5 eVと推定でき、他の経路を経て合成されたポリ(フルオレン)よりはるかに低い(米国特許第5,777,070号および米国特許第5,708,130号)。本実施例から推定されるLUMOエネルギーと、実施例26から得られる最高占有分子軌道(「HOMO」)エネルギーとを組み合わせると、ポリマーの電子構造は次のようになると推定される。HOMOは約 $6 \pm 0.5$  eVの近辺、LUMOは $3.5 \pm 0.5$  eVの近辺にある。これらの値は図1に示す光学バンドギャップと一致している。

#### 【0193】

(実施例28)

約400 nm以下で吸収端を有するポリ(フルオレン-オキサジアゾール)を選択することにより、可視光に感受性のないUV検出器を得ることができる。図7は、かかる材料でできた光検出器のスペクトル反応を示す。データをゼロバイアス、すなわち、光起電性モードで取った。実施例27のものと同様の構造を有する装置を構築した。

#### 【0194】

光導電応答の発現は約400 nmであり、同じ材料の吸収スペクトルのそれと同様である。かかる装置を可視光に感受性のないUV検出に用いることができる。380 nmと450 nmでの光応答の比は1 :  $10^4$ よりも大きい。

#### 【0195】

(実施例29)

発光装置を次のようにして作製した。部分的にパターン化したITOに、1,000 rpmで120秒間、水中のポリエチレンジオキシチオフエン(「PED

OT」)の懸濁液をスパンした。層を85 で15時間減圧乾燥させ、得られたフィルム厚さは600 であった。不活性雰囲気下、5,000rpmで60秒間1,1,2,2-テトラクロロエタン中PVK1%wt./vol.溶液をスピニングすることにより、300 の層のPVKをパッシベーション層の上部の上に配置した。(PVKはAldrichより市販されており、到着したそのままで用いた)。60 で1時間乾燥した後、実施例7のポリマーの600 の層を8mg/ml溶液から配置した。トリス(ベンゾイルアセトネート)(モノフェナントロリン)ユーロピウム(II)(80:20の重量比)を5,300rpmで60秒間PVK層の上部の上にスピン鑄造した。層を減圧下で周囲温度にて1時間乾燥させた。二重層カソードを米国特許出願第08/872,657号に記載された通りにして付着させた。

#### 【0196】

図8に、得られた装置(Eu(II)錯体の10および20重量%)のエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。青色発光がユーロピウムイオンからは観察されず、613nmでの赤色発光のみであることを留意されたい。

#### 【0197】

上記の説明および実施例は、本発明のいくつかの方法および材料を開示するものである。本発明は、製造方法および機器の変更だけでなく、方法および材料の修正を受け入れることができる。かかる修正は、本明細書に開示された本開示または実施を考慮すれば当業者には明白であろう。従って、本発明は、本明細書に開示された具体的な実施形態に限定されることを意図するものではなく、添付の請求項において実施される本発明の真の範囲と精神内でなされる全ての修正および変更を包含するものとする。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(a)実施例7のポリ(フルオレン-オキサジアゾール)のフィルムの吸収(実線)および光ルミネッセンス(点線)スペクトル。(b)実施例18のポリ(フェニレン-オキサジアゾール)のフィルムの吸収(実線)および光ルミネッセンス(点線)スペクトル。

## 【図2】

実施例7のポリ(フルオレン-オキサジアゾール)でできたポリマー発光装置のエレクトロルミネッセンス発光。

## 【図3】

(a)異なる厚さの1組の発光デバイスについての電流-電圧依存性。(b)異なる厚さの1組の発光デバイスについての輝度-電圧依存性。(c)異なる厚さの1組の発光デバイスについての駆動電流の関数としての外部量子効率。

## 【図4】

Caをカソードとして、Alをカソードとして製造したポリ(フルオレン-オキサジアゾール)発光装置についての駆動電流の関数としての外部量子効率。

## 【図5】

Ba/Alカソードと、エレクトロルミネッセントポリマーとインジウム-錫-酸化物アノードとの間にポリビニルカルバゾールおよびポリ(エチレンジオキシチオフェン)緩衝層とを備えたポリ(フルオレン-オキサジアゾール)発光装置についての駆動電流の関数としての外部量子効率。

## 【図6】

実施例7のポリ(フルオレン-オキサジアゾール)を含む装置でのバイアス電圧の関数としての光電流。

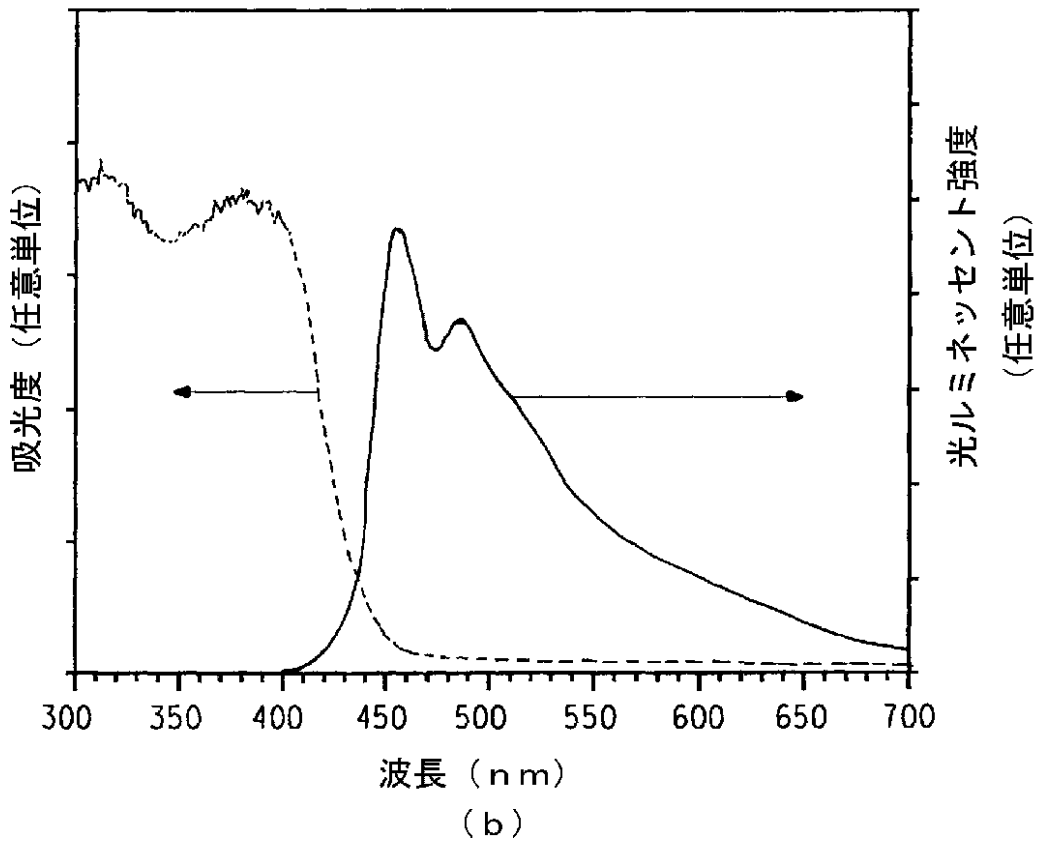
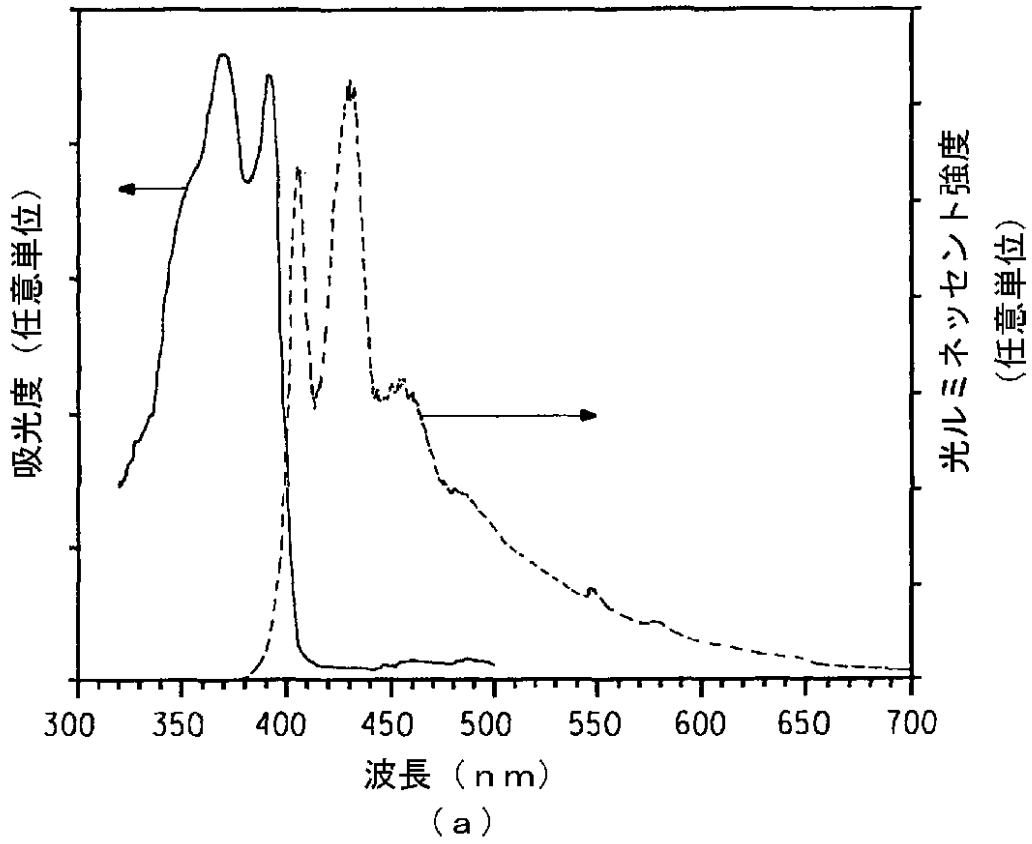
## 【図7】

ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)フィルムで作製した光ダイオードでの波長の関数としての感光性。

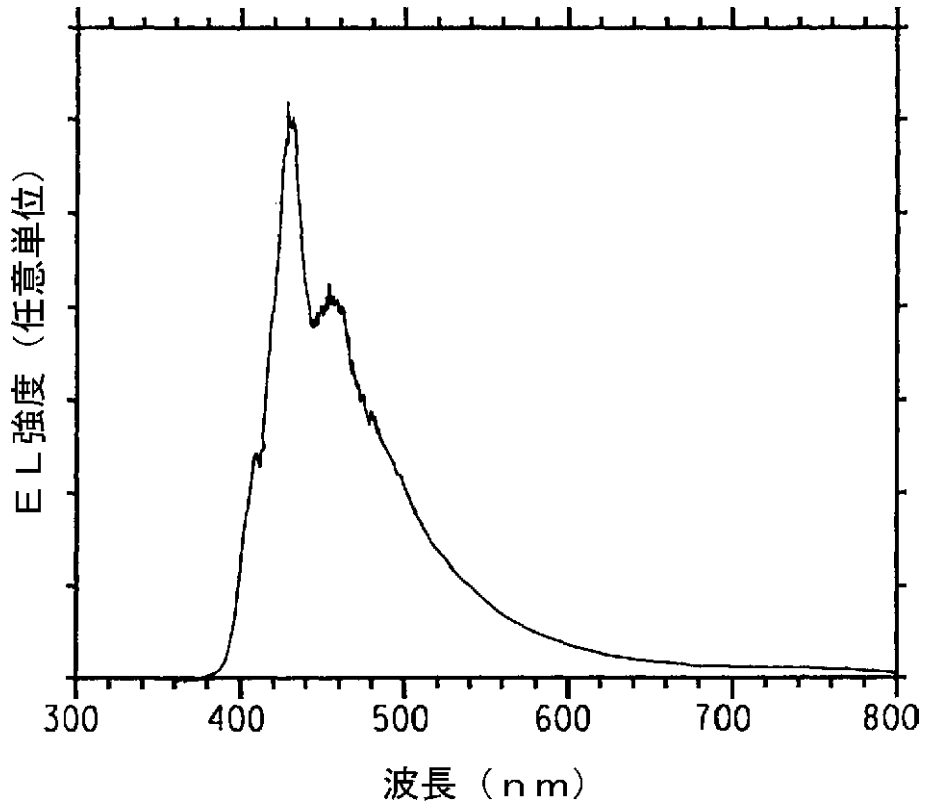
## 【図8】

実施例29に記載した手順に従って作製した装置のエレクトロルミネッセンススペクトル。

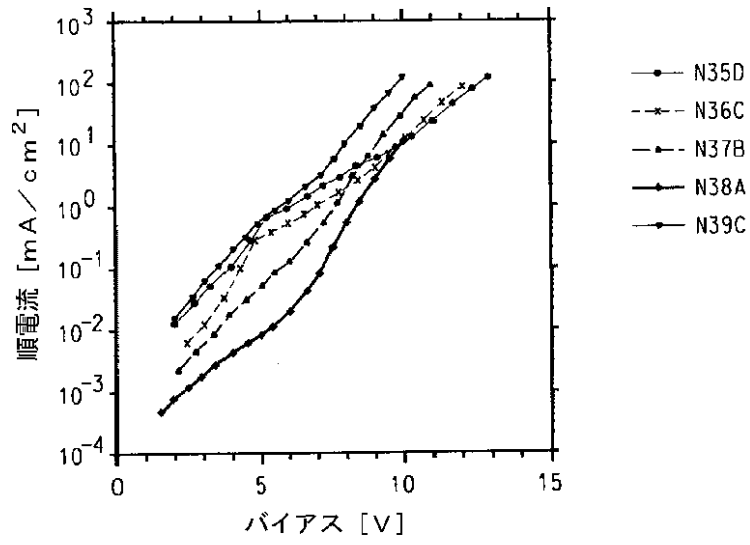
【図1】



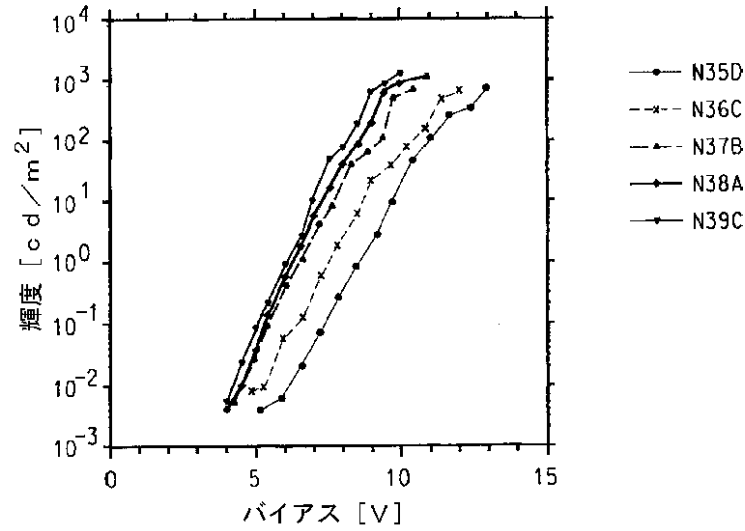
【图2】



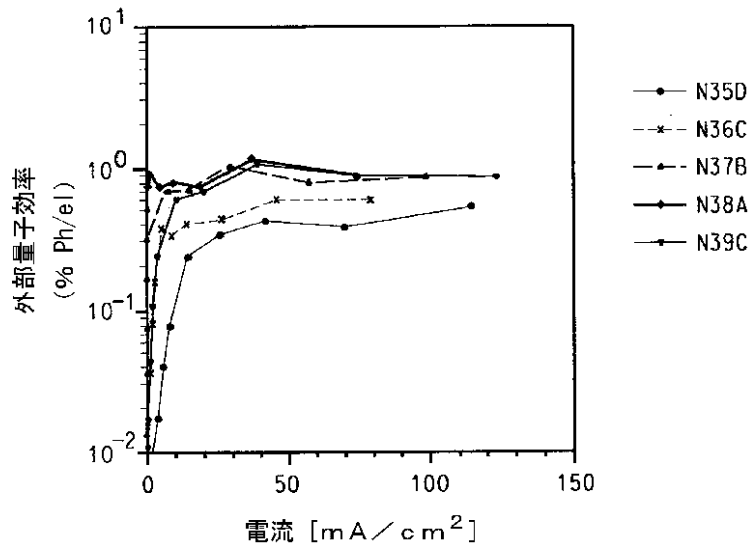
【図3】



(a)

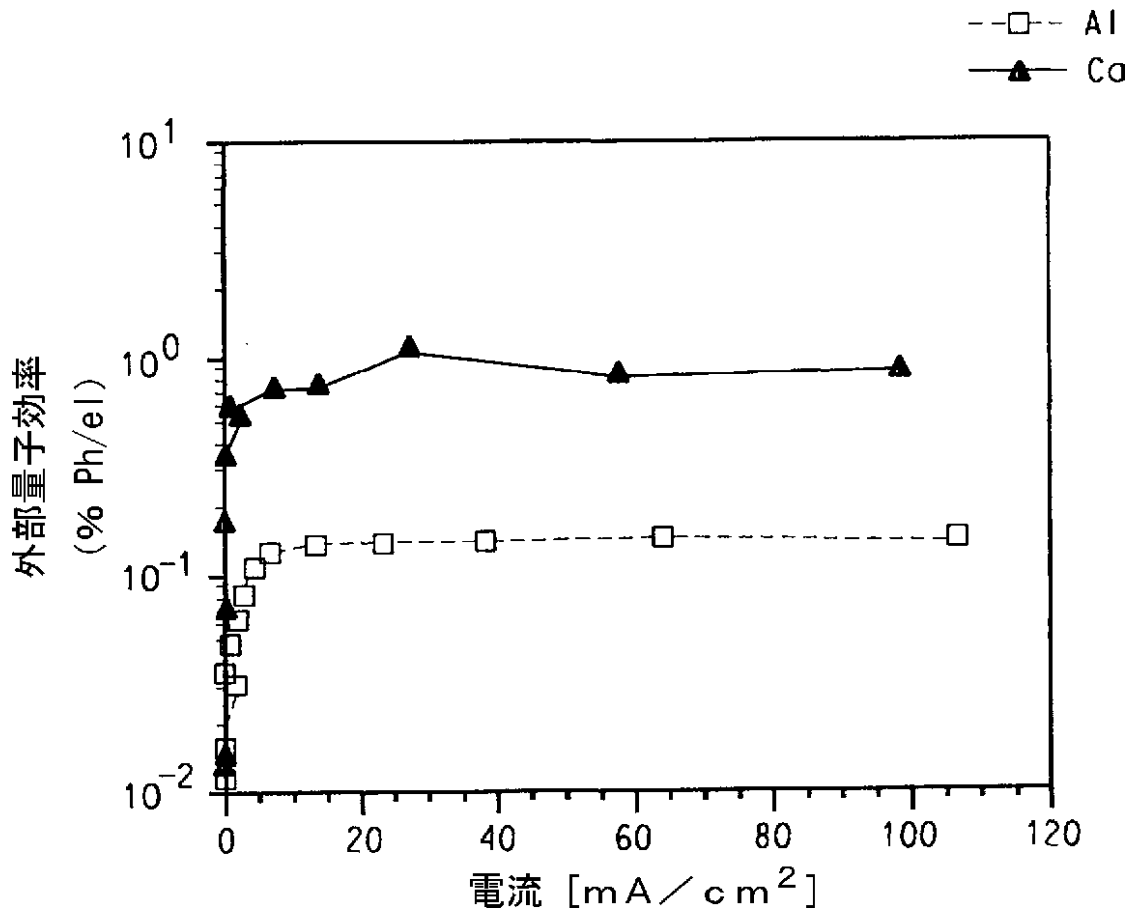


(b)

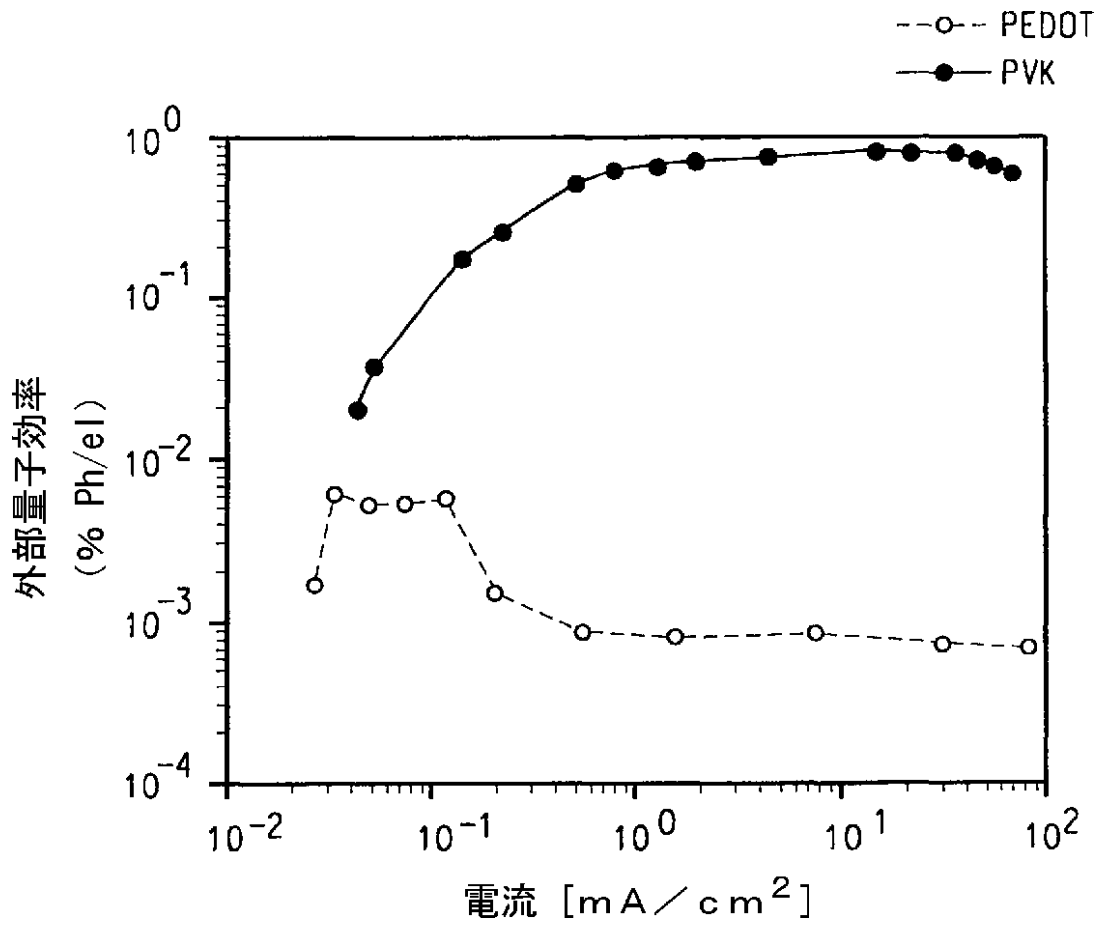


(c)

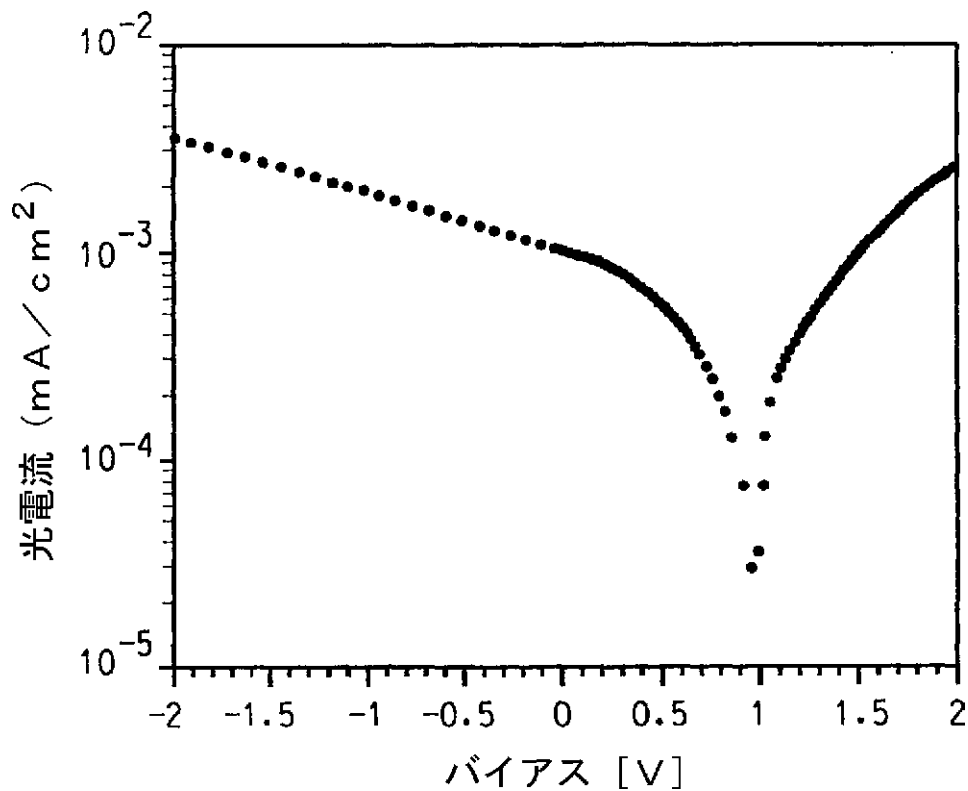
【图4】



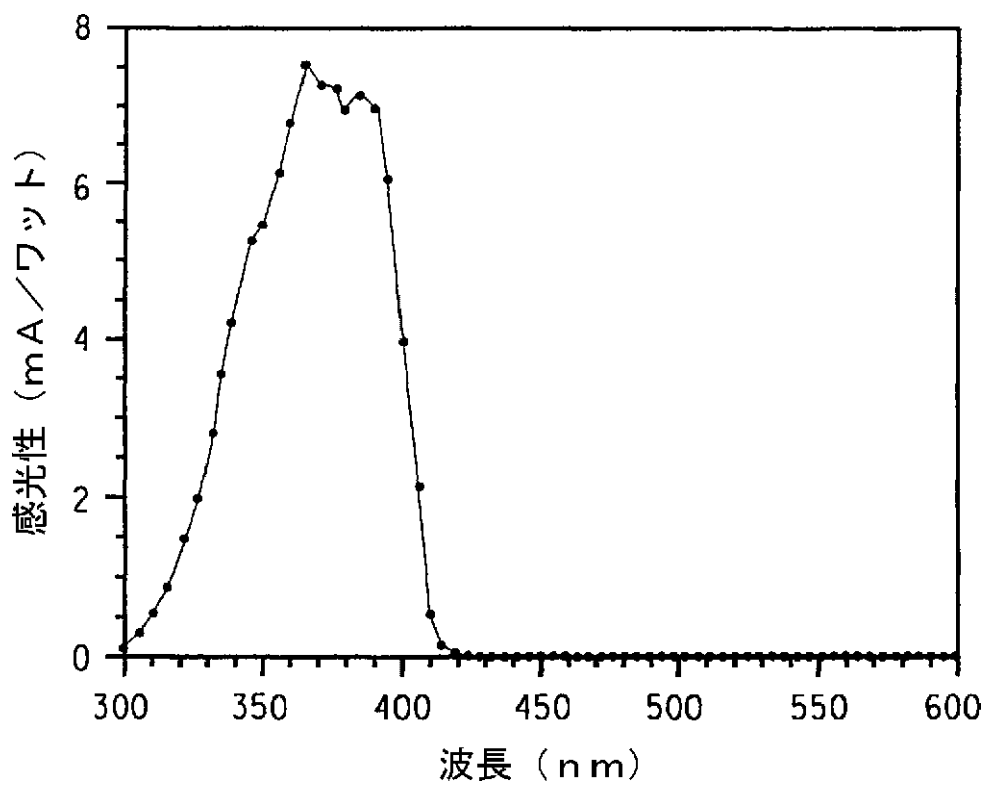
【图5】



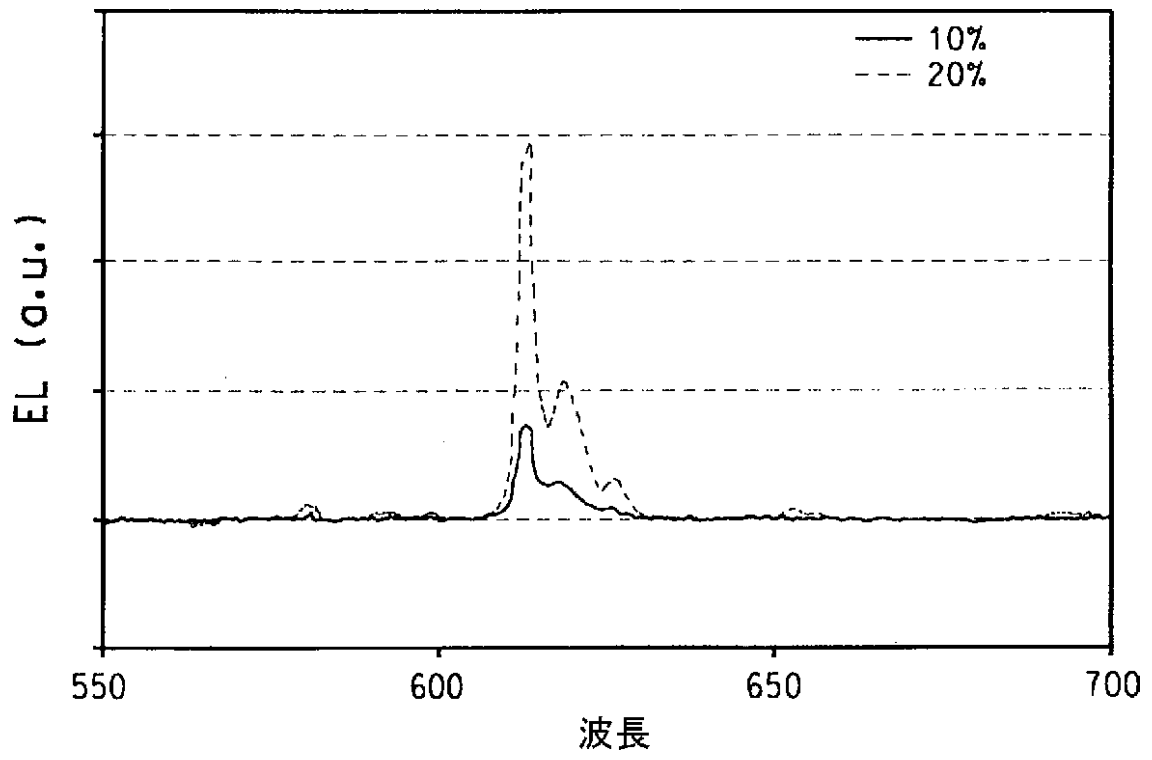
【図6】



【図7】



【図8】



【**手続補正書**】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【**提出日**】平成14年7月9日(2002.7.9)

【**手続補正1**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】発明の名称

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【**発明の名称**】 可溶性ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)共役ポリマー

【**手続補正2**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】特許請求の範囲

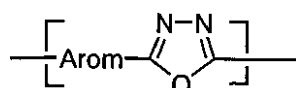
【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【**特許請求の範囲**】

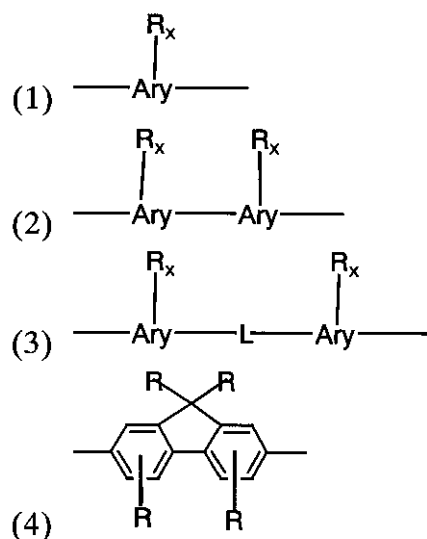
【**請求項1**】 下式

【**化1**】



(式中、Aromは、式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群より選  
択される部分であり、

【**化2**】



(式中、各Aryは、独立して同じであっても異なってもよく、芳香族炭化水素環および $\text{C}_{2+}$ 芳香族複素環からなる群より選択され、

Lは、エチニル基および置換または非置換エテニル基からなる群より選択され、各Rは、独立して同じであっても異なってもよく、非置換であっても、またはシアノ、ニトロおよびハロゲンからなる群より選択される置換基により置換されていてもよく、水素、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルキルからなる群より選択され、前記アルキルの $\text{-CH}_2\text{-}$ 単位は置換されていないか、またはその1個または複数個の $\text{-CH}_2\text{-}$ 単位が、 $\text{-O-}$ 、 $\text{-S-}$ 、 $\text{C}_{2-14}$ アリールおよび $\text{-NR}'\text{-}$  (式中、各R'は独立して同じであっても異なってもよく、 $\text{C}_{1-10}$ 飽和非環式ヒドロカルビル基を含む) からなる群より選択される部分により置換されており、

各xはRで置換可能なAryの水素原子の数である)で表され、独立して同じであっても異なってもよい20~300個の繰り返し単位を含み、かつ、式(4)のAromを有する少なくとも1個の繰り返し単位を含む共役ポリマー。

【請求項2】 各Rが1から100個の炭素原子を含む、好ましくは各Rが1から20個の炭素原子を含む請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 各R'が1から20個の炭素原子を含む請求項1に記載のポリマー。

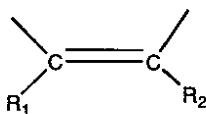
【請求項4】 前記芳香族炭化水素環が、フェニル、フルオレニル、ピフェニル、ターフェニル、テトラフェニル、ナフチル、アンスリル、ピレニルおよび

フェナンスリルからなる群より選択される請求項1に記載のポリマー。

【請求項5】 前記芳香族 $C_{2+}$ 複素環が、チオフェニル、ピロリル、フラニル、イミダゾリル、トリアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、フラザニル、ピリジル、ビピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、イソインダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズオキサゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリル、キナゾリル、ナフチリジル、フタラジル、フェントリアジル、ベンゾテトラジル、カルバゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、アクリジルおよびフェナジルからなる群より選択される請求項1に記載のポリマー。

【請求項6】  $Ar\ om$ が式(3)で表され、前記エテニル基が下式

【化3】



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は、独立して同じであっても異なっていてもよく、水素、シアノ、ニトロ、ハロゲン、 $C_{1-20}$ アルキルおよび $C_{2+}$ アリールからなる群より選択される)である請求項1に記載のポリマー。

【請求項7】 前記ポリマーが、式(1)、(2)、(3)のうちの1つまたは複数の $Ar\ om$ を有する繰り返し単位と、式(4)の $Ar\ om$ を有する繰り返し単位とを含む請求項1記載のポリマー。

【請求項8】 全ての繰り返し単位が式(4)で表される $Ar\ om$ を有する請求項1記載のポリマー。

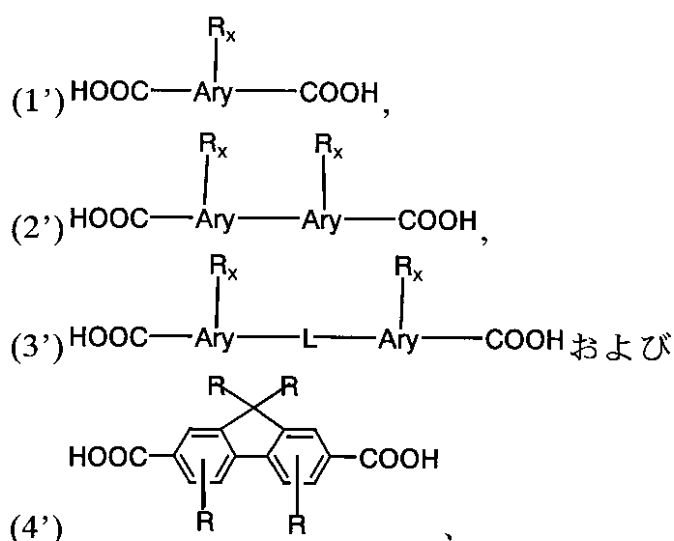
【請求項9】 前記ポリマーが、式(1)、(2)、(3)のうちの1つまたは複数の $Ar\ om$ を有する繰り返し単位と、式(4)の $Ar\ om$ を有する繰り返し単位とを含有し、式(1)、(2)、(3)のうちの1つまたは複数の $Ar\ om$ を有する繰り返し単位対式(4)の $Ar\ om$ を有する繰り返し単位の比が約0.1:1から約10:1である請求項1に記載のポリマー。

【請求項10】 安息香酸でキャップされているヒドラジド末端基を含む請求項1に記載のポリマー。

【請求項11】 ベンゾヒドラジドでキャップされているカルボキシ末端基を含む請求項1に記載のポリマー。

【請求項12】 (i) ヒドラジン塩と、酸性反応媒体とジカルボン酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、前記ジカルボン酸は独立して同じであっても異なってもよく、式(1')、(2')、(3')および(4')

【化4】



(式中、各Aryは、独立して同じであっても異なってもよく、芳香族炭化水素環およびC<sub>2+</sub>芳香族複素環からなる群より選択され、

Lは、エチニル基および置換または非置換エテニル基からなる群より選択され、各Rは、独立して同じであっても異なってもよく、非置換であっても、またはシアノ、ニトロおよびハロゲンからなる群より選択される置換基により置換されていてもよく、水素、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルキルからなる群より選択され、前記アルキルの-CH<sub>2</sub>-単位は置換されていないか、またはその1個または複数個の-CH<sub>2</sub>-単位が、-O-、-S-、C<sub>2-14</sub>アリールおよび-NR'- (式中、各R'は独立して同じであっても異なってもよく、C<sub>1-10</sub>飽和非環式ヒドロカルビル基を含む) からなる群より選択される部分により置換されており、

各xはRで置換可能なAryの水素原子の数である)のうちの1つで表され、か

つ、少なくとも1種のジカルボン酸が式(4')で表される工程と、  
(ii)前記ヒドラジン塩と前記ジカルボン酸を重合させる工程と、  
(iii)共役ポリマーを回収する工程と  
を含むポリマーの調製方法。

【請求項13】 前記ヒドラジン塩が、ヒドラジン塩酸塩、ヒドラジン硫酸塩およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記酸性反応媒体が、有機酸、無機酸およびそれらの混合物からなる群より選択される請求項12に記載の方法。

【請求項15】 前記酸性反応媒体が発煙硫酸を含む請求項12に記載の方法。

【請求項16】 前記酸性反応媒体が、メチル硫酸と少なくとも約4重量%の五酸化リンとの溶液を含む請求項12に記載の方法。

【請求項17】 前記ジカルボン酸対前記ヒドラジン塩のモル比が少なくとも約1:1である請求項12に記載の方法。

【請求項18】 前記重合工程が約12時間未満にわたって実施される請求項12に記載の方法。

【請求項19】 前記重合工程が約110 未満の温度で実施される請求項12に記載の方法。

【請求項20】 反応混合物中のジカルボン酸の濃度が約20ミリモル/lから約150ミリモル/lである請求項12に記載の方法。

【請求項21】 前記ジカルボン酸が、式(4')の少なくとも1種のジカルボン酸と、式(1')、(2')および(3')の少なくとも1種のジカルボン酸との混合物を含む請求項12に記載の方法。

【請求項22】 式(4')のジカルボン酸対式(1')、(2')および(3')のジカルボン酸のモル比が約0.1:1から約10:1である請求項21に記載の方法。

【請求項23】 請求項1から11のいずれか1項または複数項に記載のポリマーを含むダイオード。

【請求項24】 請求項1-11のいずれか1項または複数項に記載のポリ

マーを含む光電池。

【請求項25】 請求項1-11のいずれか1項または複数項に記載のポリマーを含む光センサ。

【請求項26】 請求項1-11のいずれか1項または複数項に記載のポリマーを含むエレクトロルミネッセント。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、エレクトロルミネッセント、可溶性の、共役ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)ホモポリマーおよびランダムコポリマー、およびその調製方法を開示する。このポリマーは、1種または複数種のジカルボン酸をヒドラジン塩と重合させることにより調製される。このポリマーは、エレクトロルミネッセント装置、ダイオード、光電池などに用いられる可能性がある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明の好ましい実施形態において、下式で表され、独立して同じであっても異なってもよい、20から300個の繰り返し単位を含む共役ポリマーが提供される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0017】

式中、Aromは、式(1)、(2)、(3)および(4)からなる群より選択される部分であり、少なくとも1つのAromが式(4)より選択される。

## 【手続補正6】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0020

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0020】

本発明の更なる実施形態において、各Rは1から100個の炭素原子を含む、好ましくは1から20個の炭素原子を含む。各R'は1から20個の炭素原子を含む。芳香族炭化水素環は、フェニル、フルオレニル、ビフェニル、ターフェニル、テトラフェニル、ナフチル、アンスリル、ピレニルおよびフェナンスリルから選択される。芳香族C<sub>2+</sub>複素環は、チオフェニル、ピローリル、フラニル、イミダゾリル、トリアゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、オキサジアゾリル、フラザニル、ピリジル、ビピリジル、ピリダジニル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、テトラジニル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、イソインドゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズオキサゾリル、キノリル、イソキノリル、シノリル、キナゾリル、ナフチリジル、フタラジル、フェントリアジル、ベンゾテトラジル、カルバゾリル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、アクリジルおよびフェナジルから選択される。Aromが式(3)で表される場合、エテニル基は下式である。

## 【手続補正7】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0024

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0024】

本発明の他の実施形態において、上述のポリマーを調製する方法が提供される。この方法は、ヒドラジン塩と、酸性反応媒体とジカルボン酸とを含む反応混合物を提供する工程を含み、ジカルボン酸は独立して同じであっても異なってもよく、式(1')、(2')、(3')および(4')のうちの1つで表され、少なくとも1種のジカルボン酸が式(4')で表される。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0045】

(非フルオレンアリアルジカルボン酸の調製)

ポリ(フルオレン-オキサジアゾール)ホモポリマーに加えて、フルオレンジカルボン酸と非フルオレンアリアルジカルボン酸との混合物から誘導されるその他のポリ(アリアル-オキサジアゾール)とのコポリマーもまた考えられる。その他の好適なアリアルジカルボン酸の分子構造には、式(1')、(2')および(3')のものが含まれる。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0062】

(ポリマーの調製)

本発明のポリマーおよびコポリマーは、下式で表され、独立して同じであっても異なってもよい20から300個の繰り返し単位を有する。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

式中、Aromは、独立して同じであっても異なってもよく、式(1)、(2)、(3)および(4)のうちの1つで表される部分で、少なくとも1つのAromが式(4)である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

上式に基づく繰り返し単位の異なる組み合わせにより様々なホモポリマーおよびポリマーが生じるであろう。繰り返し単位が式(4)のみを含む場合、フルオレン-オキサジアゾールホモポリマーが生じるであろう。フルオレン-オキサジアゾールおよび非フルオレンアリアル-オキサジアゾールのランダムコポリマーもまた調製できる。好ましくは、かかるランダムコポリマー中のフルオレン-オキサジアゾール対非フルオレンアリアル-オキサジアゾールのモノマー比は約0.1:1から約10:1であろう。一般に、フルオレン-オキサジアゾール対非フルオレンアリアル-オキサジアゾールの比率が高いと、アリアルモノマーに置換基がない場合、ポリマーの溶解性が向上するという結果になる。フルオレン-オキサジアゾール対非フルオレンアリアル-オキサジアゾールの比が高いと、アリアル基がチオフエンまたはその他の低バンドギャップモノマーである場合、より青い色の光が発光されるであろう。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0082】

ポリ(フルオレン - オキサジアゾール)を組み込んだ光電子装置

上述したポリ(フルオレン - オキサジアゾール) (「PFO」) ホモポリマーおよびコポリマーは、これらに限られるものではないが、エレクトロルミネッセント装置、ダイオード、光電池、光センシング装置、電気スイッチング装置、様々な薄膜金属 / ポリマー / 金属装置などの様々な光学、電子および光電子装置に用いることができる。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0166

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0166】

(実施例17 - 比較例)

ポリ(2,5 - ジヘキソキシフェニレン - オキサジアゾール)の合成

1.0gの2,5 - ジヘキソキシ - テレフタル酸と187mgのヒドラジン塩酸塩との混合物に10mlのイートン試薬を添加した。混合物を窒素下65で攪拌した。30分後、10mlの追加のイートン試薬を添加した。室温まで冷却する前に混合物を3時間攪拌し、500mlの水に注いだ。ポリマーが沈殿し、ろ過により単離した。粗ポリマーを中性になるまで水およびメタノールで交互に洗浄し、減圧で乾燥した。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0171

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0171】

(実施例18 - 比較例)

ポリ(2,5-ビス(3,5,5-トリメチルヘキソキシ)-フェニレン-オキサジアゾール)の合成

60 まで予熱された1.8gの $P_2O_5$ と30mlの $CH_3SO_3H$ 混合物に、1.5gの2,5-ビス(3,5,5-トリメチルヘキソキシ)-テレフタル酸と288mgのヒドラジン塩酸塩との混合物を添加した。混合物を窒素下60で20時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、500mlの水に注いだ。ポリマーが沈殿し、ろ過により単離した。粗ポリマーを中性になるまで水およびメタノールで交互に洗浄し、減圧で乾燥した。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		national Application No PCT/US 01/10026
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G61/12 C08G73/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 14144 A (WEDEL ARMIN ;JANIETZ SILVIA (DE); FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)) 16 March 2000 (2000-03-16) claims; examples	1-23
X	EP D 622 975 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 2 November 1994 (1994-11-02) claims; examples	1-23
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  18 October 2001		Date of mailing of the international search report  08/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Deraedt, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/US 01/10026

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WEI HUANG ET AL: "A NOVEL SERIES OF P-N DIBLOCK LIGHT-EMITTING COPOLYMERS BASED ON OLIGOTHIOPHENES AND 1,4-BIS(OXADIAZOLYL)-2,5-DIALKYOXYBENZENE " MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 32, no. 1, 12 January 1999 (1999-01-12), pages 118-126, XPO00790846 ISSN: 0024-9297 * the whole article * ---	1-23
X	DE 36 20 022 A (BASF AG) 17 December 1987 (1987-12-17) claims; examples ---	1-23
X	US 3 238 183 A (HENRY FRAZER AUGUST) 1 March 1966 (1966-03-01) claims; examples ---	1-23
A	APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 73, no. 21, pages 3055-3057, XPO02180507 * the whole article * ---	1
A	US 3 376 267 A (GERFRIED PRUCKMAYR) 2 April 1968 (1968-04-02) claims ---	1
A	US 5 597 925 A (TAKAHASHI TOSHIHIKO ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28) claims -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/US 01/10026

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0014144	A	16-03-2000	DE 19840195 C1	15-06-2000
			WO 0014144 A1	16-03-2000
			EP 1109851 A1	27-06-2001
EP 0622975	A	02-11-1994	JP 7011244 A	13-01-1995
			CA 2122328 A1	29-10-1994
			DE 69406578 D1	11-12-1997
			DE 69406578 T2	12-03-1998
			EP 0622975 A1	02-11-1994
			JP 7011249 A	13-01-1995
			KR 154995 B1	15-12-1998
			US 5955209 A	21-09-1999
DE 3620022	A	17-12-1987	DE 3620022 A1	17-12-1987
US 3238183	A	01-03-1966	NONE	
US 3376267	A	02-04-1968	NONE	
US 5597925	A	28-01-1997	JP 6107648 A	19-04-1994
			JP 6145658 A	27-05-1994
			US 5656401 A	12-08-1997
			US 5420288 A	30-05-1995
			US 5610309 A	11-03-1997
			JP 6065569 A	08-03-1994
			JP 6092947 A	05-04-1994
			US 5709492 A	20-01-1998

フロントページの続き

(72)発明者 ゴルダナ スルダノフ  
アメリカ合衆国 93111 カリフォルニア  
州 サンタ バーバラ カミノ カスカー  
ダ 795

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB14 AB18 DB03  
FA01  
4J043 PA04 QB59 RA53 SA24 SB01  
TA12 TB03 UA122 UA132  
UA242 UA252 UA262 UA322  
UA332 UA362 UA382 UA392  
UA412 UA422 UA452 UA512  
UA562 UA622 UA712 UB402  
ZA51 ZB21 ZB47

专利名称(译)	可溶性聚(苧-恶二唑)共轭聚合物		
公开(公告)号	<a href="#">JP2003530476A</a>	公开(公告)日	2003-10-14
申请号	JP2001575671	申请日	2001-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	杜邦显示器股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	杜邦显示器公司		
[标]发明人	ハイリアンワン ギャンユー ゴルダナスルダノフ		
发明人	ハイリアンワン ギャンユー ゴルダナスルダノフ		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C08G73/08 C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/125 C08G61/12 C08G73/08 Y10S428/917		
FI分类号	C08G73/08 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J043/PA04 4J043/QB59 4J043/RA53 4J043/SA24 4J043/SB01 4J043/TA12 4J043/TB03 4J043/UA122 4J043/UA132 4J043/UA242 4J043/UA252 4J043/UA262 4J043/UA322 4J043/UA332 4J043/UA362 4J043/UA382 4J043/UA392 4J043/UA412 4J043/UA422 4J043/UA452 4J043/UA512 4J043/UA562 4J043/UA622 4J043/UA712 4J043/UB402 4J043/ZA51 4J043/ZB21 4J043/ZB47		
优先权	09/546512 2000-04-11 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明公开了一类式(1)的可溶性聚(亚芳基-恶二唑)聚合物和共聚物，它们可以相同或不同并且包含3至300个重复单元。这是一回事。  
 [化学1]式中，Arom可以是苧基，芳香族烃环，芳香族C2+杂环或通过单键，乙烯基键或乙炔基键连接的两个芳香环。提供了通过使二羧酸和肼盐反应制备聚合物和共聚物的方法。该聚合物可用于电致发光器件，光伏电池和二极管。

オキサジアゾール)共役ポリマー

とても異なる単位を含むポリマー。

