

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-518593

(P2014-518593A)

(43) 公表日 平成26年7月31日 (2014.7.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	3 K 1 O 7
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12	4 J O 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2014-508343 (P2014-508343)	(71) 出願人	390041542
(86) (22) 出願日	平成24年2月13日 (2012.2.13)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成25年10月22日 (2013.10.22)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1 番
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/024800	(74) 代理人	100137545
(87) 国際公開番号	W02012/148521		弁理士 荒川 聡志
(87) 国際公開日	平成24年11月1日 (2012.11.1)	(74) 代理人	100105588
(31) 優先権主張番号	13/093, 038		弁理士 小倉 博
(32) 優先日	平成23年4月25日 (2011.4.25)	(74) 代理人	100129779
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 黒川 俊久
		(74) 代理人	100113974
			弁理士 田中 拓人

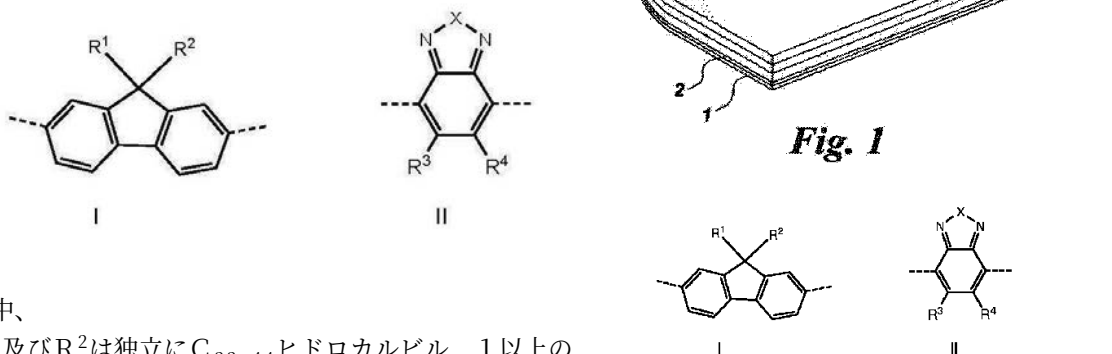
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オプトエレクトロニックデバイスの材料

(57) 【要約】

エネルギー効率的なオプトエレクトロニックデバイスは、次式 I 及び II の構造単位で構成されたポリマーを含有するエレクトロルミネッセント層を含む。

【化 1】



式中、

R¹及びR²は独立にC₂₂₋₄₄ヒドロカルビル、1以上のS、N、O、PもしくはSi原子を含有するC₂₂₋₄₄ヒドロカルビル、オキサアルキルアール又はこれらの組合せであり、

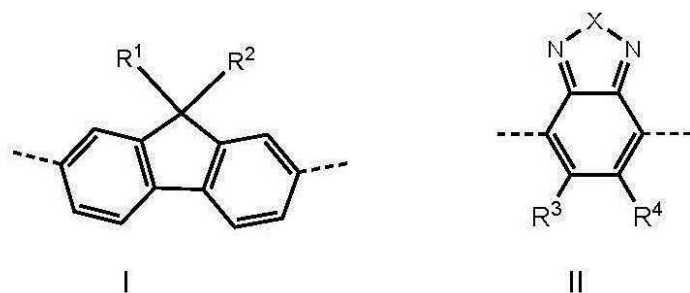
R³及びR⁴は独立にH、C₁₋₄₄ヒドロカルビル又は1以上のS、N、O、PもしくはSi原子を含有するC₁₋₄₄

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式 I 及び II の構造単位を含むポリマーを含むエレクトロルミネッセント層を有する
 オプトエレクトロニックデバイス。

【化 1】



10

式中、

R^1 及び R^2 は独立に C_{22-44} ヒドロカルビル、1 以上の S、N、O、P もしくは Si 原子
 を含有する C_{22-44} ヒドロカルビル、オキサアルキルアリール又はこれらの組合せであり

、
 R^3 及び R^4 は独立に H、 C_{1-44} ヒドロカルビル、又は 1 以上の S、N、O、P もしくは S
 i 原子を含有する C_{1-44} ヒドロカルビルであるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒に、3 個以下
 の S、N、O、P もしくは Si ヘテロ原子を含有する C_{2-10} 単環式もしくは二環式環を形
 成しており、

20

X は、S、Se 又はこれらの組合せである。

【請求項 2】

X が S である、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス。

【請求項 3】

X が Se である、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス。

【請求項 4】

R^1 及び R^2 が C_{22-44} ヒドロカルビルである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニック
 デバイス。

【請求項 5】

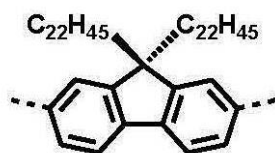
R^1 及び R^2 が $-Ar(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_nOR^5$ (式中、m は 0 又は 1 であり、
 n は約 20 ～ 約 500 の範囲であり、 R^5 は低級アルキルである。) である、請求項 1 記
 載のオプトエレクトロニックデバイス。

30

【請求項 6】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス
 。

【化 2】

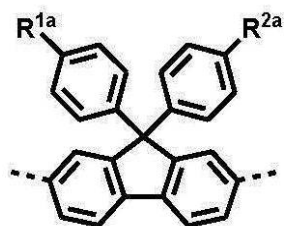


40

【請求項 7】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス
 。

【化 3】



式中、

10

R^{1a} 及び R^{2a} は独立に $-(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_nOR^5$ であり、

m は 0 又は 1 であり、

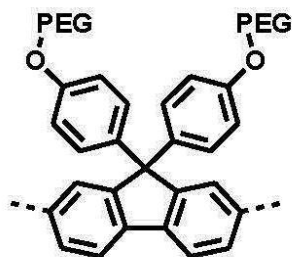
n は約 20 ～ 約 500 の範囲であり、

R^5 は低級アルキルである。

【請求項 8】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス。

【化 4】



20

式中、

PEG は $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOR^5$ であり、

n は約 20 ～ 約 100 の範囲であり、

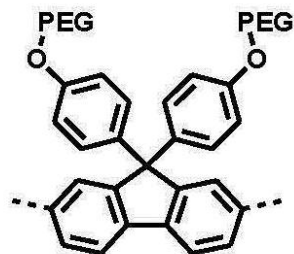
30

R^5 は低級アルキルである。

【請求項 9】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス。

【化 5】



40

式中、

PEG は $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOR^5$ であり、

n は約 20 ～ 約 100 の範囲であり、

R^5 は低級アルキルである。

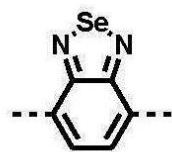
【請求項 10】

式 I I の構造単位が次式のものである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイ

50

ス。

【化 6】

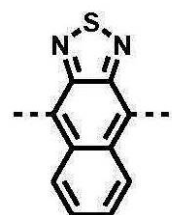


【請求項 1 1】

式 I I の構造単位が次式のものである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス 10

ス。

【化 7】

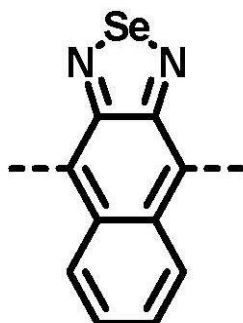


20

【請求項 1 2】

式 I I の構造単位が次式のものである、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス。

【化 8】

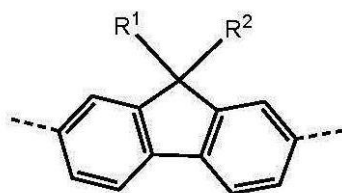


30

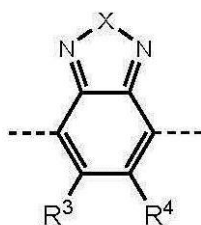
【請求項 1 3】

次式 I 及び I I の構造単位を含むポリマー。

【化 9】



I



II

40

式中、

R^1 及び R^2 は独立に C_{22-44} ヒドロカルビル、1 以上の S、N、O、P もしくは Si 原子を含有する C_{22-44} ヒドロカルビル、オキサアルキルアリアル又はこれらの組合せであり

、

R^3 及び R^4 は独立に H、 C_{1-44} ヒドロカルビル又は 1 以上の S、N、O、P もしくは Si 50

原子を含有する C_{1-44} ヒドロカルビルであるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒に、3 個以下の S、N、O、P もしくは Si ヘテロ原子を含有する C_{2-10} 単環式もしくは二環式環を形成しており、

X は、S、Se 又はこれらの組合せである。

【請求項 14】

X が S である、請求項 13 記載のポリマー。

【請求項 15】

X が Se である、請求項 13 記載のポリマー。

【請求項 16】

R^1 及び R^2 が C_{22-44} ヒドロカルビルである、請求項 13 記載のポリマー。

10

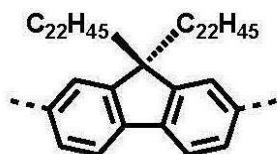
【請求項 17】

R^1 及び R^2 が $-Ar(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_n$ (式中、 m は 0 又は 1 であり、 n は約 20 ～ 約 500 の範囲である。) である、請求項 13 記載のポリマー。

【請求項 18】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 13 記載のポリマー。

【化 10】

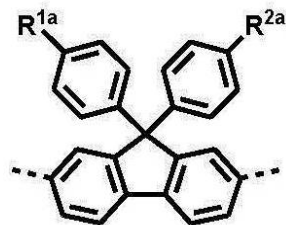


20

【請求項 19】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 13 記載のポリマー。

【化 11】



30

式中、

R^{1a} 及び R^{2a} は独立に $-(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_nOR^5$ であり、

m は 0 又は 1 であり、

n は約 20 ～ 約 500 の範囲であり、

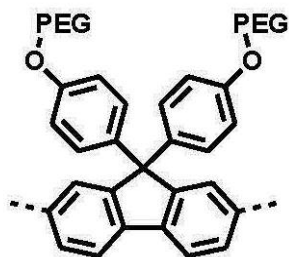
R^5 は低級アルキルである。

【請求項 20】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 13 記載のポリマー。

40

【化 1 2】



10

式中、

PEGは $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}^5$ であり、

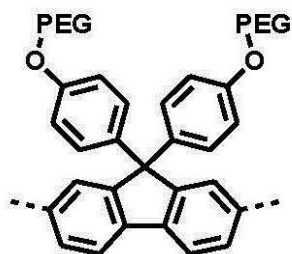
nは約20～約100の範囲であり、

 R^5 は低級アルキルである。

【請求項 2 1】

式 I の構造単位が次式のものである、請求項 1 3 記載のポリマー。

【化 1 3】



20

式中、

PEGは $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}^5$ であり、

nは約20～約100の範囲であり、

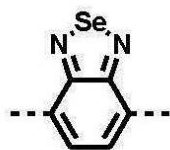
 R^5 は低級アルキルである。

30

【請求項 2 2】

式 I I の構造単位が次式のものである、請求項 1 3 記載のポリマー。

【化 1 4】

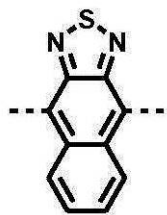


40

【請求項 2 3】

式 I I の構造単位が次式のものである、請求項 1 3 記載のポリマー。

【化 1 5】

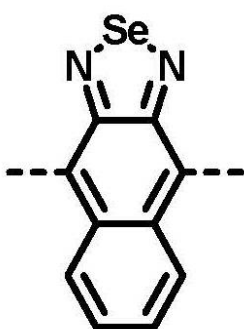


【請求項 2 4】

10

式 I I の構造単位が次式のものである、請求項 1 3 記載のポリマー。

【化 1 6】

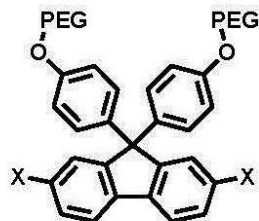


20

【請求項 2 5】

次式の化合物。

【化 1 7】



30

式中、 R^{1a} 及び R^{2a} は独立に $(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_nOR^5$ であり、
 m は 0 又は 1 であり、

n は約 20 ～ 約 500 の範囲であり、

X は各々独立にハロ、トリフレート、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OR)_2$ 、 $-BO_2R$ 又はこれらの組合せであり、

R はアルキル又はアルキレンである。

【請求項 2 6】

40

PEG が $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOR^5$ であり、 n が約 20 ～ 約 100 の範囲であり、 R^5 が低級アルキルである、請求項 2 5 記載の化合物。

【請求項 2 7】

PEG が $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOR^5$ であり、 n が約 20 ～ 約 100 の範囲であり、 R^5 が低級アルキルである、請求項 2 5 記載の化合物。

【請求項 2 8】

さらに、イリジウムを含有する有機金属化合物を含む、請求項 1 記載のオプトエレクトロニックデバイス。

【請求項 2 9】

イリジウムを含有する有機金属化合物がポリマーとブレンドされている、請求項 2 8 記

50

載のオプトエレクトロニックデバイス。

【請求項 30】

9, 9-置換フルオレン化合物を精製する方法であって、前記フルオレン化合物を強酸の存在下で強い酸化剤と接触させることを含む方法。

【請求項 31】

強い酸化剤が酸化クロムである、請求項 30 記載の方法

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

最も普遍的に使用される 2 つの屋内照明技術、すなわち白熱照明及び蛍光照明は、米国 10
で 5 クワッドを超えるエネルギーを消費する。これらの技術は今や円熟しており、性能改良は徐々にしか達成されないと考えられるが、その性質のため消費者の期待は屋内照明製品に向けられている（すなわち、光源は安価で、心地よい色を有し、しかも容易に薄暗くできるべきであるか（白熱灯）、又は極めてエネルギー効率がよく、長い寿命を有するべきである（蛍光灯））。そこで、新しい照明システムは寿命、コスト、使い易さ、明るさ、及び色の質に対する現存する消費者の期待を満たさなければならないだけでなく、現在の技術を超える大きな性能の増進も提供しなければならない。特に、水銀蛍光灯技術は極めてエネルギー効率がよく、電気エネルギーのほぼ 30 % が可視光に変換される。現代の水銀系技術が印象的になるにつれて、基本的に、高エネルギー UV 光子を創成する必要性により、またそれ程ではないが通常光を再分配するために損失のある照明器具構造を使用 20
することを要求するその形状により、効率が制限される。従って、同等の効率を有し、最小の追加の照明器具で使用することができる技術の機会がある。有機発光デバイス（OLED）は、水銀蛍光照明に取って代わる可能性を有する技術である。OLED は、少なくとも 1 つが透明又は半透明である 2 つの電極間に配置された一組の薄い有機層からなる。LED と同様に、電荷担体が電極から有機層に注入され、そこで再結合し、透明な電極を通してデバイスを脱出する光を放出する。デバイスの活性層は非常に薄い（ $\sim 100 \text{ nm}$ ）ので、OLED デバイスは通常自立しないが、通例少なくとも 0.15 mm の厚さを有するガラス又はポリマーの基板上に製作される。OLED デバイスは非常に薄いので、望ましい形状に直接形づくり、照明器具の損失を回避することができる。さらにより重要なことに、白色光を放出する OLED は UV 光子を生成せず、3 V もの低い電圧で動作させることができる。結果として、OLED 光システム（ランプ+照明器具）の可能なエネルギー効率は水銀蛍光灯の二倍も高い。現在のところ、報告されている最も高い効率を有する OLED は $\sim 17\%$ の電力変換効率を有するグリーンデバイスである。OLED エネルギー効率を制限する主要因は外部量子効率（EQE）、すなわち、放出された光子と注入された電荷担体との比である。デバイスのエネルギー効率は EQE とデバイスのその他全てのエネルギー損失項との積であるから、EQE 値はデバイスのエネルギー効率の上限を決定する。典型的な白色光 OLED の動作電圧及び色特性を考えると、 $\sim 50\%$ の EQE は水銀蛍光技術の 30 % の電力変換効率と 100 LPW の性能に匹敵する必要がある。OLED が高い EQE を達成するには 2 つの基本的な条件を満たさなければならないことが一般に認められている。第一に、全ての電荷がデバイス内で再結合して、光を発生する発 40
光状態を形成しなければならない。この過程の効率は内部量子効率（IQE）である。第二に、発光状態で生成した光は OLED 活性層から空气中に抽出されなければならない。かなりの開発努力が光の発生と光の抽出の両方に向けられて来ている。1 に近い IQE 値を有する OLED デバイスが存在し、幾つかの光抽出案が報告されている。しかしながら、目下のところ、最も効率的な OLED は EQE がたった $\sim 30\%$ であり、これらのデバイスはまだ安定な白色光源に改造されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0002】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2008/015269 号

【発明の概要】

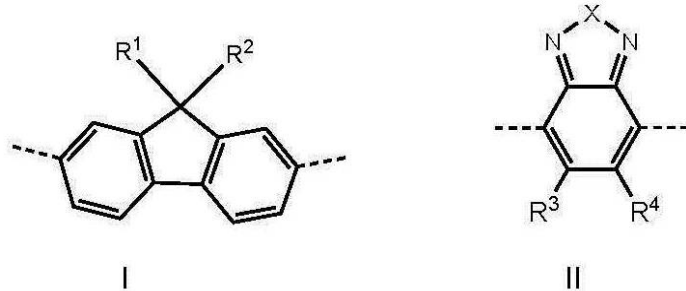
【課題を解決するための手段】

【0003】

今回、三重項再結合による損失を伴うことなく調整された一重項発光が可能な共役フッ素ポリマーを見出した。従って、1つの態様において、本発明は、次式 I 及び II の構造単位からなるポリマー及びかかるポリマーを含有するエレクトロルミネッセント層を有するオプトエレクトロニックデバイスに関する。

【0004】

【化1】



10

式中、

R^1 及び R^2 は独立に C_{22-44} ヒドロカルビル、1以上のS、N、O、PもしくはSi原子を含有する C_{22-44} ヒドロカルビル、オキサアルキルアリアル又はこれらの組合せであり

20

R^3 及び R^4 は独立にH、 C_{1-44} ヒドロカルビル又は1以上のS、N、O、PもしくはSi原子を含有する C_{1-44} ヒドロカルビルであるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒に、3以下のS、N、O、P、又はSiヘテロ原子を含有する C_{2-10} 単環式又は二環式環を形成しており

Xは、S、Se又はこれらの組合せである。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】図1は、本発明によるオプトエレクトロニックデバイスの概略断面図である。

30

【図2A】図2Aは、本発明によるポリマーの光吸収及び発光スペクトルを示すグラフである。

【図2B】図2Bは、本発明によるポリマーのフィルムと溶液を比較したフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

【図2C】図2Cは、本発明によるポリマーのフィルムと溶液を比較したフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

【図3】図3は、本発明によるポリマーの光励起後のルミネッセンス減衰を描いたグラフである。

【図4A】図4Aは、クロロベンゼン溶液中の本発明によるポリマーの溶液に対するフォトルミネッセンス減衰曲線である。

40

【図4B】図4Bは、クロロベンゼン溶液中の本発明によるポリマーの溶液に対するフォトルミネッセンス減衰曲線である。

【図4C】図4Cは、クロロベンゼン溶液中の本発明によるポリマーの溶液に対するフォトルミネッセンス減衰曲線である。

【図5A】図5Aは、本発明によるポリマーのフィルムに対するフォトルミネッセンス減衰曲線である。

【図5B】図5Bは、本発明によるポリマーのフィルムに対するフォトルミネッセンス減衰曲線である。

【図5C】図5Cは、本発明によるポリマーのフィルムに対するフォトルミネッセンス減衰曲線である。

50

【図 6】図 6 は、本発明によるポリマーと従来技術のポリマーの時間分解発光スペクトルを比較したグラフである。

【図 7】図 7 は、本発明によるオプトエレクトロニックデバイスに対して測定されたエレクトロルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0006】

リン光デバイスの抽出効率の損失の主要な原因は金属カソードのプラズモンモードへのエネルギーのカップリングである。共役ポリマー系 OLED は通例、電極の平面と整列した蛍光（一重項）を放出する化学種を有しており、従って高い抽出効率を有し、プラズモンモードへのカップリングに起因する計算された損失が低い傾向がある。しかし、これらのデバイスは、三重項と再結合する電荷担体が放出されないことでより低い IQE を有し、その整列の利点が相殺される。

10

【0007】

活性デバイス層から光を抽出する 1 つのアプローチは蛍光性（一重項を放出する）ポリマーフィルムに立証されている整列の利点を使用する。蛍光性デバイスを改良するには、全ての電荷担体を一重項状態で再結合させることによって IQE を改良する必要がある。OLED における一重項発光の IQE を増大する方法は「余分な蛍光」といわれる。余分な蛍光はイリジウムのような重金属を含む混合層を挿入することによって作動する。この追加の層は、励起子の前駆体である電荷移動（CT）状態のみに影響を及ぼすように配置される。これらの励起子前駆体が混合することによって、一定のエネルギーレベルの制約が満たされれば非発光性三重項の生成を抑制することができる。余分な蛍光により、整列された蛍光の材料に基づく OLED はリン光材料に基づくものと同じ高い IQE 値を有し得る。

20

【0008】

有機オプトエレクトロニックデバイスは通例、図 1 に示す最も簡単な例でアノード層 4 及び対応するカソード層 2 を前記アノードと前記カソードの間に配置された有機エレクトロルミネッセント層 3 と共に含む複数の層を含有する。デバイスは封入層 1 と透明な基板 5 の間に包囲されている。かかるデバイスは有機発光デバイス及び有機光電池（OPV）デバイスにより例示される。OLED の電極を横切って電圧バイアスがかけられると、カソードにより電子がエレクトロルミネッセント層に注入され、一方アノードを介して電子がエレクトロルミネッセント層から除去される（又は「正孔」が「注入される」）。エレクトロルミネッセント層内で正孔が電子と結合すると光の放出が起こる。同様に、OPV デバイスが光子エネルギーを吸収すると、光伝導性の層内で正孔と電子が結合し、アノードとカソードの間に電位が生じる。

30

【0009】

正孔が電子と結合すると、OLED デバイスのエレクトロルミネッセント層内に一重項又は三重項の励起子が形成され、一重項励起子は放射崩壊によりエネルギーを周囲環境に移す。三重項励起子は、一重項励起子と違って、通例放射崩壊を起こさず、従って非常に低い温度以外では光を放出しない。こうして、三重項励起子の生成は、通例周囲温度又はその付近で動作する有機発光デバイスの効率に対して根本的な制限となる。本発明によるポリマーはポリマー上での直接の電荷再結合を防止することによって非生産的な三重項励起子の回避し得る。この場合、ポリマーからの発光は、励起三重項状態からの非発光性エネルギー移動過程の結果のみであろう。例えば、青色発光三重項状態を有する分子は本発明によるポリマーにエネルギーを非放射的に移すことができ、その後より低いエネルギーの放射線を生ずるであろう。

40

【0010】

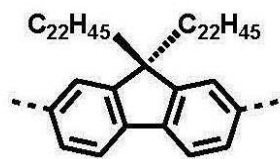
特定の実施形態において、ポリマーは、フルオレン基より大きい有機置換基、殊に長鎖のアルキル又はオキサアルキル基を 9, 9-位に有するフルオレンモノマーから誘導された構造単位を含む。この置換基はポリマーの放出領域を隔離し、その整列を容易にし得ると考えられる。特に、長鎖アルキル基を有する構造単位において、式 I I 中の R^1 及び R^2

50

は C_{22-44} ヒドロカルビルである。より具体的には、幾つかの実施形態において、式 I の構造単位は次のものである。

【0011】

【化2】

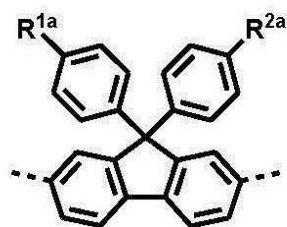


10

長鎖オキサアルキル基を有する構造単位において、式 I I 中の R^1 及び R^2 はいずれも $-Ar(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_nOR^5$ であり、ここで m は 0 又は 1 であり、 n は約 20 ～ 約 500 の範囲であり、 R^5 は低級アルキルである。より具体的には、式 I の構造単位は次式のものであり得る。

【0012】

【化3】

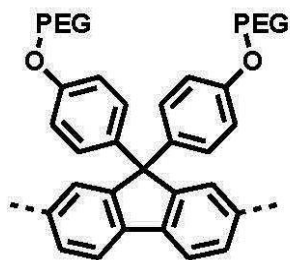


20

式中、 R^{1a} 及び R^{2a} は独立に $-(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_nOR^5$ であり、 m は 0 又は 1 であり、 n は約 20 ～ 約 500 の範囲であり、 R^5 は低級アルキルである。さらにより具体的には、式 I の構造単位は次式のものであり得る。

【0013】

【化4】



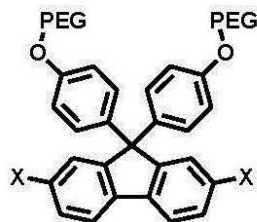
30

式中、PEG は $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_n$ であり、 n は約 20 ～ 約 500 の範囲である。PEG 基の分子量は重要ではなく、特定の実施形態において約 2000 ダルトン又は約 10500 ダルトンであり得る。本発明はまた、9, 9-位にオキサアルキル基を含むフルオレン化合物から誘導された単位を有するポリマーを製造するのに使用するモノマーにも関する。これらのモノマーは次式のものである。

【0014】

40

【化 5】



10

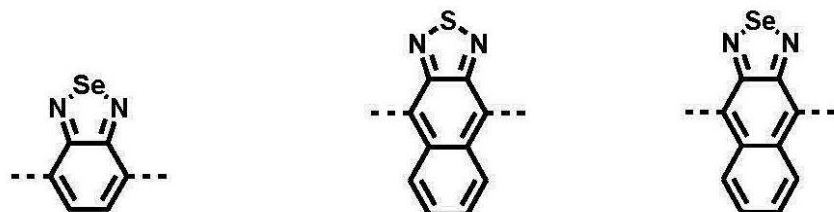
式中、 R^{1a} 及び R^{2a} は独立に $(OCH_2CH_2(CH_2)_m)_nOR^5$ であり、 m は0又は1であり、 n は約20～約500の範囲であり、 X 各々独立にハロ、トリフレート、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OR)_2$ 、 $-BO_2R$ 又はこれらの組合せであり、 R はアルキル又はアルキレンである。

【0015】

式 I I の構造単位の例としては次式のものがある。

【0016】

【化 6】



20

本発明によるポリマーの分子量は約1000ダルトン～約200000ダルトン(M_n)、及び約10000ダルトン～約1000000ダルトン(M_w)の範囲である。より特定のには、 M_w は約2000～約1000000ダルトンの範囲である。

【0017】

30

ポリマーはまた、式 I 又は I I の構造単位に加えて式の構造単位を含んでもよい。特定のには、適切なコモノマーには、Dowに譲渡されている米国特許第6309763号及び同第6605373に記載されているトリアリールアミンがある。

【0018】

また、エレクトロルミネッセント層は、トリアリールアミンのホモポリマー、ポリビニルカルバゾール又は発光性のイリジウム含有有機金属錯体も含み得る。これらの追加の材料は本発明のポリマーと共にブレンドしてもよいし、又はポリマーと物理的に接触した隣接する層に存在してもよい。適切なイリジウム錯体としては、例えばGeneral Electric Companyの国際公開第2008/014037号に記載されているもののような有機環状金属化配位子及びケトピロール配位子からなるイリジウム化合物がある。使用し得るその他の代表的な錯体は米国特許第6048630号、同第6097147号、同第6303238号、同第6830828号及び同第6894307号に記載されている。

40

【0019】

アノード、カソード及び発光材料に加えて有機発光デバイス中に存在し得るその他の構成要素には、正孔注入層、電子注入層、及び電子輸送層がある。電子輸送層を含む有機発光デバイスの動作中、電子輸送層に存在する電荷担体(すなわち正孔及び電子)の大部分は電子であり、発光は電子輸送層に存在する電子と正孔の再結合によって起こり得る。有機発光デバイス中に存在し得る追加の構成要素として、正孔輸送層、正孔輸送発光(放出)層、正孔遮断層及び電子輸送発光(放出)層がある。

50

【0020】

有機エレクトロルミネッセント層は、動作中電子と正孔を高濃度を含有し、励起子生成及び発光の場を提供する、有機発光デバイス内の層である。正孔注入層は、通常アノードと接触しており、アノードからOLEDの内側の層への正孔の注入を促進する層であり、電子注入層は、通常カソードと接触していて、カソードからOLEDへの電子の注入を促進する層である。正孔注入層も電子輸送層もカソードと接触している必要はない。多くの場合、電子輸送層は効率的な正孔輸送体ではなく、従って正孔がカソードの方に移行するのを遮断するのに役立つ。電子輸送層は、電子のカソードから電荷再結合の場への伝導を促進する層である。正孔輸送層は、OLEDの動作中に正孔のアノードから電荷再結合の場への伝導を促進し、アノードと接触していない層である。正孔輸送発光層は、OLEDが動作中であるとき電荷再結合の場への正孔の伝導を促進し、大部分の電荷担体が正孔であり、発光が残余の電子との再結合のみでなくデバイス内の他の電荷再結合ゾーンからのエネルギーの移動によっても起こる層である。電子輸送発光層は、OLEDが動作中であるとき電荷再結合の場への電子の伝導を促進し、大部分の電荷担体が電子であり、発光が残余の正孔との再結合のみでなくデバイス内の他の電荷再結合ゾーンからのエネルギーの移動によっても起こる層である。

10

【0021】

アノードとして使用するのに適した材料としては、4点プローブ法で測定して少なくとも約100オーム／平方インチのバルク導電率を有する材料がある。インジウムスズ酸化物(ITO)は、光の透過に対して実質的に透明であり、従って電気活性有機層から放出された光の脱出を容易にするので、アノードとして使用されることが多い。アノード層として利用し得る他の材料としては、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、インジウム亜鉛酸化物、亜鉛インジウムスズ酸化物、酸化アンチモン、及びこれらの混合物がある。

20

【0022】

カソードとして使用するのに適した材料としては、負の電荷担体(電子)をOLEDの内部の層に注入することができる原子価ゼロの金属がある。カソードとして使用するのに適した様々な原子価ゼロの金属として、K、Li、Na、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、Au、In、Sn、Zn、Zr、Sc、Y、ランタニド系列の元素、これらの合金、及びこれらの混合物がある。カソード層として使用するのに適切な合金材料として、Ag-Mg、Al-Li、In-Mg、Al-Ca、及びAl-Au合金がある。アルミニウム又は銀のような原子価ゼロの金属の厚めの層で覆われたカルシウムのような金属又はLiFのような金属フッ化物の薄い層のような層状の非合金構造もカソードに使用し得る。特に、カソードは単一の原子価ゼロの金属、殊にアルミニウム金属からなり得る。

30

【0023】

正孔注入層に使用するのに適した材料としては、3,4-エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)及びH. C. Stark, Inc. からBAYTRON(登録商標)という商標で市販されているPEDOTとポリスチレンスルホネート(PSS)のブレンド、及びAir Products Corporationから市販されているチエノ[3,4b]チオフェン(TT)モノマーに基づくポリマーがある。

40

【0024】

正孔輸送層に使用するのに適した材料としては、1,1-ビス((ジ-4-トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサン、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-(1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル)-4,4'-ジアミン、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン、フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、トリフェニルアミン、1-フェニル-3-(p-(ジエチルアミノ)スチリル)-5-(p-(ジエチルアミノ)フェニル)ピラゾリン、1,2-trans-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-

50

4, 4'-ジアミン、銅フタロシアニン、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)(PEDOT)、ポリアニリン、ポリビニルカルバゾール、トリアリールジアミン、テトラフェニルジアミン、芳香族第三アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、及びポリチオフエンがあり、これらは米国特許第6023371号に開示されている。

【0025】

電子輸送層として使用するのに適切な材料としては、ポリ(9, 9-ジオクチルフルオレン)、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq3)、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 1-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール含有ポリマー、1, 3, 4-トリアゾール含有ポリマー、キノキサリン含有ポリマー、及びシアノ-PPVがある。

【0026】

OPVデバイスは、例えば、General Electric Companyに譲渡されている大面積光電池デバイス及びその製造方法と題する米国特許出願公開第2004/118444号(援用によりその全内容が本明細書の一部をなす)に記載されている。OPVデバイスは、1つが正電荷集電器として、他方が負電荷集電器として機能する2つの半透明な電荷伝導性電極、及び2つの電極間の有機フィルムを含み得る。電極はSnO₂、ZnO₂、インジウムスズ酸化物のようなドーブした薄い金属酸化物フィルムからなってもよいし、又は銀、金、又はアルミニウムのような元素を用いた薄い金属フィルムからなってもよい。導電性電極は物理的蒸着を用いて、又はスパッターコーティング法によって製造することができる。電極間には、光の吸収後荷電担体を生成する1種以上の有機材料があり得る。通例、電荷の分離は、電子(負電荷担体、電子受容体)の最も安定な状態が一方の材料にあり、正孔(正電荷担体、電子供与体)が他方にあるように2種の材料を併置することによって達成される。かかる材料対の一例は3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンズイミダゾール(PTCBI、電子受容体)、及び銅フタロシアニン(CuPc、電子供与体)である。別の可能な材料対には、ポリ(2-メトキシ-5-(3', 7'-ジメチルオクチルオキシ)-1, 4-フェニレン-ビニレン(MDMO-PPV)及び(6, 6)フェニル-C61-酪酸メチルエステル(PCBM)がある。加えて、有機構成要素(例えばポリ-フェニレン-ビニレン誘導体)及びCdSe又はZnTeのような材料の無機ナノ結晶の両方で構成される混成構造も使用し得る。かかるナノ結晶性材料は大きさ及び形状が~2nmの球からミクロンオーダーの大きさの高いアスペクト比のロッドまで変化し得、又は単一のコアに結合した複数の高アスペクトのロッドさえ保有し得る。電子供与体及び受容体材料は別々の層状の構造体に付着させてもよいし、又は互いにブレンドしてもよい。

【0027】

OPVデバイスは、各々が数nm~ミクロンの厚さで変化することができる多くの層からなり得る。有機層の典型的な厚さは10nm~100nmのオーダーである。かかる多層のデバイスは溶液プロセス処理によって、又は物理的蒸着法を介して製造され得る。多層溶液プロセス処理されたデバイスは、下にある層を溶解しない溶媒を用いた材料の連続した適用によって形成され得る。溶液プロセス処理されたデバイスに適した第1の層は、多くの有機溶媒に溶解しないポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン):ポリ(スチレンスルホネート)、次にクロロベンゼンのような有機溶媒から堆積させた(MDMO-PPV及びPCBM)のブレンドである。多層有機構造体はまた、1以上の構成分子からなり得る連続した薄い有機フィルムの物理的蒸着によっても形成され得る。アモルファスケイ素系のフォトダイオードの場合と同様に、有機層の全体の厚さを調節して、光子計数シグナルに対する電荷積分シグナルの望ましい割合を得ることができる。

【0028】

本発明の主題をより明確かつ簡潔に説明し示すために、特定の用語に関して以下の定義を掲げる。

【0029】

「アリール」及び「ヘテロアリール」は、窒素、酸素又はイオウから選択される0～3のヘテロ原子を含有する5又は6員芳香族又はヘテロ芳香族環、窒素、酸素又はイオウから選択される0～3のヘテロ原子を含有する二環式9又は10員芳香族又はヘテロ芳香族環系、又は窒素、酸素又はイオウから選択される0～3のヘテロ原子を含有する三環式13又は14員芳香族又はヘテロ芳香族環系を意味する。芳香族6～14員の炭素環式環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、インダン、テトラリン、及びフルオレンがあり、5～10員の芳香族ヘテロ環式環としては、例えば、イミダゾール、ピリジン、インドール、チオフェン、ベンゾピラノン、チアゾール、フラン、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ピリミジン、ピラジン、テトラゾール及びピラゾールがある。アリーレンは、芳香核上の2つの炭素部位から水素の除去により形成される二価の基をいう。アリーリデンは、アリール基で置換されたアルキリデン単位をいう。

10

【0030】

「アリールアルキル」は、アリール環に結合したアルキル残基を意味する。例はベンジル及びフェネチルである。ヘテロアリールアルキルは、ヘテロアリール環に結合したアルキル残基を意味する。例としては、ピリジニルメチル及びピリミジニルエチルがある。アルキルアリールは、1以上のアルキル基が結合しているアリール残基を意味する。例はトリル及びメシチルである。

20

【0031】

「アルコキシ」又は「アルコキシル」は、酸素を介して親構造に結合した1～8の炭素原子の直鎖、枝分かれ、環式構造及びこれらの組合せの基をいう。例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、シクロプロピルオキシ、及びシクロヘキシルオキシがある。低級アルコキシは、1～4の炭素を含有する基をいう。

【0032】

「アシル」は、カルボニル官能性を介して親構造に結合した、1～8の炭素原子の直鎖、枝分かれ、環式構造、飽和、不飽和及び芳香族及びこれらの組合せの基をいう。アシル残基の1以上の炭素は、親への結合点がカルボニルである限り、窒素、酸素又はイオウにより置き換えられてもよい。例には、アセチル、ベンゾイル、プロピオニル、イソブチリル、*t*-ブトキシカルボニル、及びベンジルオキシカルボニルがある。低級アシルは1～4の炭素を含有する基をいう。

30

【0033】

「ヘテロ環式」は、1～2の炭素が酸素、窒素又はイオウのようなヘテロ原子により置き換えられているシクロアルキル又はアリール残基を意味する。本発明の範囲内に入るヘテロ環の例には、ピロリジン、ピラゾール、ピロール、インドール、キノリン、イソキノリン、テトラヒドロイソキノリン、ベンゾフラン、ベンゾジオキサソール、ベンゾジオキサソール（置換基として存在するとき一般にメチレンジオキシフェニルといわれる）、テトラゾール、モルホリン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサゾリン、イソキサゾール、ジオキサソール、及びテトラヒドロフランがある。

40

【0034】

「置換」とは、限定されることはないがアルキル、アルキルアリール、アリール、アリールアルキル、及びヘテロアリールを始めとする残基であって、その残基の3個までのH原子が低級アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、ハロアルキル、アルコキシ、カルボニル、カルボキシ、カルボキシアルコキシ、カルボキサミド、アシルオキシ、アミジノ、ニトロ、ハロ、ヒドロキシ、OCH(COOH)₂、シアノ、第一アミノ、第二アミノ、アシルアミノ、アルキルチオ、スルホキシド、スルホン、フェニル、ベンジル、フェノキシ、ベンジルオキシ、ヘテロアリール、又はヘテロアリールオキシで置き換え

50

られているものをいう。

【0035】

「ハロアルキル」とは、1以上の水素原子がハロゲン原子に置き換えられているアルキル残基をいい、この用語ハロアルキルにはパーハロアルキルが含まれる。本発明の範囲内に入るハロアルキル基の例としては CH_2F 、 CHF_2 、及び CF_3 がある。

【0036】

「オキサアルキル」とは、1以上の炭素が酸素によって置き換えられているアルキル残基をいい、アルキル残基を介して親構造に結合する。例として、メトキシプロポキシ、3, 6, 9-トリオキサデシルなどがある。用語オキサアルキルは、酸素が単結合を介してその隣接する原子に結合（エーテル結合を形成）している化合物を指し、カルボニル基に見られるような二重結合した酸素は含まない。同様に、チアアルキル及びアザアルキルは、それぞれ、1以上の炭素がイオウ又は窒素によって置き換えられているアルキル残基をいう。例としては、エチルアミノエチル及びメチルチオプロピルがある。

10

【実施例】

【0037】

材料及び特性解析

空気感受性の材料の取扱いは全て乾燥窒素雰囲気下で行った。全ての溶媒はFisher Scientificから購入し、特に断らない限りさらに精製することなく使用した。特に断らない限り、全ての試薬はSigma-Aldrichから購入し、さらに精製することなく使用した。 ^1H NMRスペクトルは、Bruker Avance 400 MHz NMRで得た。GPCは、Polymer Laboratories Mixed Bed-Cカラムで移動相としてクロロホルムを用いてAgilent 1100 GPCで得、ポリスチレン標準を参照した。HPLCは、Zorbax Eclipse XDB-C8カラム及び水／アセトニトリル移動相を用いるAgilent 1100 HPLCで得た。吸収スペクトルは、Varian Cary 300 Scan UV-Visible分光光度計を用いて記録した。

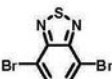
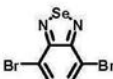
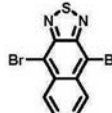
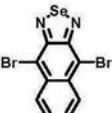
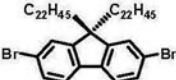
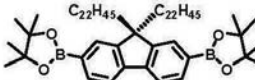
20

【0038】

【表1】

表1

30

		
BTB	BseD	NTD
		
NseD	F22-ジプロミド	F22-ジボレート

40

材料

4, 7-ジプロモ-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール (BTB) (1)

(1) の調製にはYangらの方法を使用した (Yang, R.; Tian, R.; Yan, J.; Zhang, Y.; Yang, J.; Hou, Q.; Yang, W.; Zha

50

ng, C 及び Cao, Y. *Macromolecules* 2005, 38, 244)。

【0039】

4, 9-ジブロモナフト [2, 3-c] [1, 2, 5] チアジアゾール (NTD) (2)

(2) の調製には Wei らの方法を使用した (Wei, P.; Duan, L.; Zhang, D.; Qiao, J.; Wang, L.; Wang, R.; Dong, G. 及び Qiu, Y. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 806)。

【0040】

4, 7-ジプロモ-2, 1, 3-ベンゾセレナジアゾール (BSeD) (3)

(3) の調製には Yang, らの方法を使用した (Yang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Yang, R.; Yang, W.; Hou, Q. 及び Cao, Y. *Macromolecules* 2004, 37, 1211)。

【0041】

4, 9-ジブロモナフト [2, 3-c] [1, 2, 5] セレナジアゾール (NSeD) (4)

(4) の調製には Reinhardt らの方法を使用した (Reinhardt, B.; Brott, L.; Clarson, S.; Dillard, A.; Bhatt, J.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. 及び Prasad, P. *Chem. Mater.* 1998, 10, 1863)。

【0042】

2, 3-ジアミノナフタレンは 3B Scientific Corporation から購入し、さらに精製することなく使用した。

【0043】

実施例 1: 2, 7-ジプロモ-9, 9-ジドコシル-9H-フルオレン (F22-ジプロミド) (5)

Jo らの方法を (5) の調製に適合させた (Jo, J.; Chi, C.; Hoger, S.; Wegner, G. 及び Yoon, D. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 2681)。2, 7-ジプロモ-9H-フルオレン (16.2 g、50 mmol)、ヨウ化カリウム (80 mg、5 mmol)、水酸化カリウム (86.2% KOH、J. T. Baker、16.3 g、250 mmol) 及びジメチルスルホキシド (100 mL) の混合物を 250 mL の三つ首丸底フラスコで磁気的に攪拌した。フラスコを 15 分間窒素でパージし、1-ブロモドコサン (50.6 g、130 mmol) を加えた。フラスコを 60 °C に加熱し、一晚攪拌した。この熱い溶液を氷上に注ぎ、生成物を 1 リットルのヘキサンで抽出した。ヘキサン抽出物を塩水で洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥させ、溶媒を蒸発させて 40 g のオフホワイトの粉末を得た。これは生成物及び残余の 1-ブロモドコサンから構成されていた。最終の脱色を達成するために、50 mL のヘキサン/硫酸 (25/25) 中の 5 g の生成物を 250 mg の酸化クロムと共に 30 分暖めた。ヘキサン層を集め、水で三回洗浄した後、酸性アルミナで濾過した。このアルミナを 40 mL の熱いヘキサンで洗浄した。溶媒の回転蒸発により、4 g の純粋な白色生成物を得た。微量の 1-ブロモドコサンが残っている場合、酢酸エチル又は酢酸ブチルからの追加の再結晶により分光学的に純粋な生成物が得られた。

【0044】

実施例 2: 2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボラン-2-イル)-9, 9-ジジコシルフルオレン (F22-ジボレート) (6)

ジボレート (6) は、Jo らの方法の修正法を用いて合成した。ジプロミド (5) (6 g、6.4 mmol) を、250 mL の丸底フラスコ内で 100 mL の無水 THF 内のビス (ピナコラト) ジボラン (9.8 g、38.6 mmol)、酢酸カリウム (3.79 g、98.15 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (SPhos) (262 mg、0.638 mmol) と合わせた。この溶液を窒素で 30 分パージし、Pd (II) Cl₂ (45 mg、0.26 mmol) を加え、反応

物を4時間還流させた。冷えたら、THFを回転蒸発により除去し、残渣をヘキサンで抽出した。抽出物をCeliteで濾過した後濃縮した。ヘプタンを用いたシリカゲルクロマトグラフィーにより、5.54g(84%収率)の純粋な生成物を得た。

【0045】

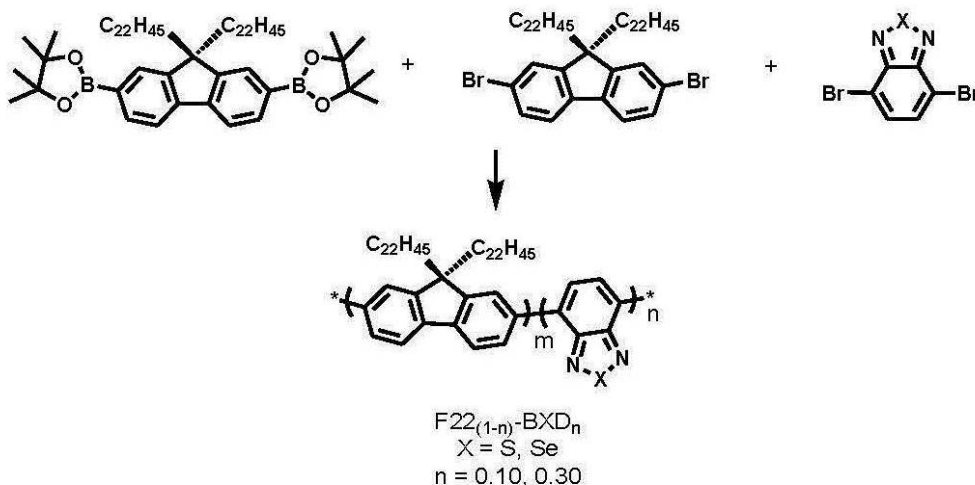
一般重合手順

スキーム1. BTD又はBSeDを含有するポリマーの一般合成

【0046】

【化7】

スキーム1. BTD及びBSeD含有ポリマーの一般合成

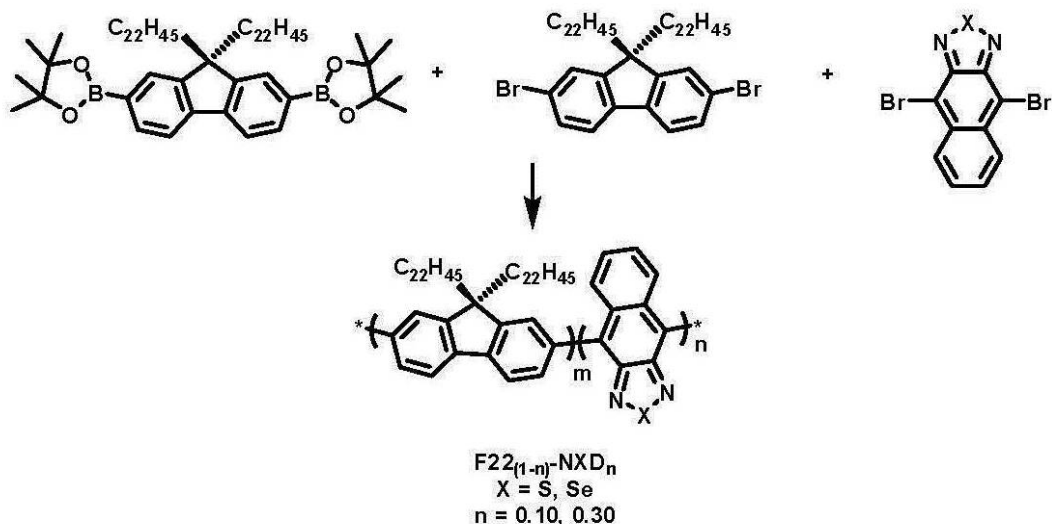


スキーム2. NTD又はNSeDを含有するポリマーの一般合成

【0047】

【化8】

スキーム2. NTD及びNSeD含有ポリマーの一般合成



ポリマーは、適宜スキーム1又は2に概要を記載した方法、及び以下の手順を用いて合成した。

【0048】

全てのモノマーは、秤量する前に真空オーブン中50℃で少なくとも2時間乾燥する。バブラーへの窒素導入口及び磁気攪拌機を備えた25mlの2首フラスコに全てのモノマ

一、S P h o s 及び 5 m l のトルエンを仕込む。この溶液を窒素で 5 ～ 1 0 分脱気した後、残りのトルエンを用いて P d (O A c) ₂ を加えて秤量漏斗を洗浄する。同時に別のバイアルで、水性成分を窒素で脱気する。少なくとも 1 5 分脱気した後、水性成分を有機溶液に加え、フラスコを 7 0 ° C の油浴に浸す。正の窒素圧力下で攪拌及び加熱を 1 6 ～ 2 0 時間続け、この時点で 4 - エチルフェニルホウ酸 2 0 m g を加える。1 時間後 1 0 0 L の n - ブチル - 4 - ヨードベンゼンを加える。さらに 1 時間後、混合物を放冷し、次いで各約 1 0 m l のトルエン及び水で希釈する。混合物を分液漏斗に移し、水性相を捨て、有機相を 3 × 5 0 m l の水及び 1 × 5 0 m l の飽和 N a C l で洗浄する。次に、有機溶液を C e l i t e 及び D r i e r i t e を含有する漏斗に通し、濾液を少なくとも 3 0 分メルカプト官能性シリカゲルと共に攪拌し、濾過後数ミリグラムの水素化ホウ素ナトリウムと共に一晩攪拌する。この溶液を再び濾過し、回転蒸発器で約 5 m l の容量まで濃縮した後、トルエン飽和シリカゲルカートリッジにロードする。ポリマーをトルエン (~ 1 0 0 m l) でカラムから溶出し、トルエン溶液を ~ 5 m l に濃縮する。激しく攪拌しながら溶液を 1 0 容量のメタノール中に沈殿させることによってポリマーを単離する。濾過によりポリマーを集め、メタノールで洗浄し、4 0 ～ 5 0 ° C の真空オーブンで乾燥する。

10

【 0 0 4 9 】

実施例 3 - 9 : ポリマーの合成

F 2 2 ₉₀ - B T D ₁₀ (P 1) の合成のための試薬を表 2 に示す。表 3 のポリマー P 2 - P 6 の調製のためのモノマーの量は所望のポリマー組成に従って調節した。

20

【 0 0 5 0 】

【表 2】

表 2

化合物	量	MW	μmol
F8-ジボレート	264.0 mg	1035	255
F8-ジブロミド	188.2 mg	941.2	200
BTD	14.7 mg	294.0	50
Pd(Oac) ₂	2.2 mg	224.5	10
Sphos	14.4 mg	410.5	35
Et ₄ NOH	920 μL	147.3	1250
水	920 μL		
トルエン	10 mL		

30

全てのポリマーを G P C により特性決定し、低分子量のテールが見られたら、ポリマーを酢酸ブチル中に分別沈殿させた。報告されている分子量及び収率は分別されたポリマーを表す。ポリマー P 6 及び P 7 はこの研究には不適切なオリゴマー生成物であった。我々の標準的な方法の下では、モノマーのバンドギャップが低下すると、系の重合性が低下した (低下する収率及び分子量で示される) ことに留意されたい。期待されたように、芳香族ジアゾール部分に起因するより長い分子量吸収が見られる。加えて、平均のフルオレンブロック長が低下するため、増大した芳香族ジアゾールを有するフルオレン骨格からの吸収で浅色性シフトが観察された。

40

【 0 0 5 1 】

【表 3】

表 3. 合成ポリマーの GPC、収率及び UV/Vis 特性

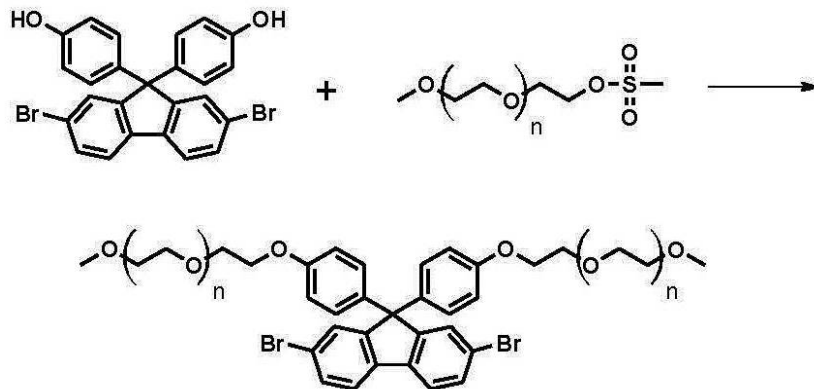
実施例	ポリマー	名称	Mw, Mn, pd	収率 %	UVピーク (nm)
3	P1	F22 ₉₀ -BTD ₁₀	117k, 60k, 2.0	50%	385, 447 sh
4	P2	F22 ₇₀ -BTD ₃₀	111k, 50k, 2.2	74%	366, 450
5	P3	F22 ₉₀ -BSeD ₁₀	83.8k, 39.1k, 2.1	68%	382, 460
6	P4	F22 ₇₀ -BSeD ₃₀	54.8k, 28.8k, 2.2	62%	367, 471
7	P5	F22 ₉₀ -NTD ₁₀	48.6k, 24.5k, 2.0	25%	385, 509
8	P6	F22 ₇₀ -NTD ₃₀	Mn <5k	<10%	NA
9	P7	F22 ₉₀ -NSeD ₁₀	OP	<10%	NA

OP = オリゴマー生成物, sh = ショルダー, NA = 該当なし

実施例 10 ペグ化 4, 4' - (2, 7-ジブロモ-9H-フルオレン-9, 9-ジイル) ジフェノールの調製

【0052】

【化 9】



ペグ化した 4, 4' - (2, 7-ジブロモ-9H-フルオレン-9, 9-ジイル) ジフェノール (ジブromoBPF) は以下のようにして調製した。ジブromoBPF (0.407 g、0.8 mmol) 及びメシル化したPEG-5000モノメチルエーテル (10 g、2.0 mmol) を、炭酸カリウム (0.276 g、2.0 mmol) を含む 50 mL のアセトン中で還流させた。この反応物を 4 日間加熱還流した時点で、HPLC で決定される定量的変換に達した。溶媒を回転蒸発により除去し、残基をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンを水で二回、飽和水性塩化ナトリウムで一回洗浄した。ジクロロメタン溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を回転蒸発により除去して、およそ 30 wt % の残余のメシル化PEG-5000を含有するペグ化生成物を得た。このモノマーをさらに精製することなく使用した。1H NMRにおける 3.61 及び 3.36 ppm のピークは、PEG 5000 の分子量が正確ではなく、残余のメシル化PEGが生成物中に残っているので、的確に積分されない。1H NMR (400 MHz、CD₂Cl₂) 7.66 (d、2H)、7.53-7.49 (m、4H)、7.47 (d、4H)、6.82 (d

、4 H)、3.61 (s、~1270 H)、3.36 (s、8 H)。

【0053】

長いアルキル側鎖を有するポリマーの光物理

一般手順

ポリマーの光励起後のスペクトル及び時間分解動態は、469 nm (Picoquant、~70 ps パルス幅) 又は 355 nm (~500 ps パルス幅 JDS Uniphase) のパルスレーザー励起を用いる Edinburgh instruments F920 蛍光光度計を用いて得た。検出器はスペクトル補正した MCP-PMT R3809 (Hamamatsu) であった。クロロベンゼン (Aldrich) を試験した材料の溶液の溶媒媒体として使用した。溶液の濃度は、いろいろな溶液の光学密度が 450 nm~470 nm の範囲で 1.0 未満となるように調節した。

10

【0054】

純フィルムの調製のための一般手順では、材料をトルエン、キシレン、又はクロロベンゼンのような芳香族溶媒中のポリマーの 1% 溶液として溶解し、スピニングによりきれいな石英スライド上に付着させた。典型的なスピンスピードは 0.8~3 krpm であった。これらのフィルムは使用前に乾燥させたが、一般に熱アニールはしなかった。フォトルミネッセンス実験の間、実験中の光酸化による可能な分解を遅らせるためにフィルムをパージした窒素雰囲気内に入れた。

【0055】

実施例 11：溶液ルミネッセンススペクトル

実施例 4 (P2)、実施例 6 (P4)、及び実施例 7 (P5) のポリマーの溶液吸収及び発光スペクトルを図 2A に示す。機器の配置及び強度は実験を通じて維持されたので、フォトルミネッセンスの積分強度は直接比較でき、相対的なフォトルミネッセンス量子収率を提供するために使用することができる。BTD-30 試料は最も高いルミネッセンス効率を有していたので、ルミネッセンス量子効率を BTD-30 試料を基準とした。スペクトルは、イオウがセレンに置換され、ジチアゾールモノマーにおいてフェニルの代わりにナフチル基が使用されることで共役が増大すると、発光がより長い波長にシフトされることを示している。

20

【0056】

ポリマーフィルムのルミネッセンススペクトルを図 2B 及び 2C に示す。500 nm~700 nm の範囲でこれらのスペクトルで観察された発光波長は、溶液相スペクトルにおいて同じ波長範囲で観察された特徴と一致している。また、モノマー (すなわち、BTD、NTD、BSD、NSD) の相対割合が増大したときにルミネッセンス発光極大に小さいシフトが観察された (データは示さない)。

30

【0057】

実施例 12：純物質の時間分解スペクトル

また、ポリマーのルミネッセンス挙動はモノマー及びそのフルオレンモノマーに対する相対充填量に依存する。図 3 は、実施例 3 及び 4 の BTD コポリマーの光励起後のルミネッセンス減衰曲線を示す。この図はまた、溶液中の F22-BTD-30 ポリマー (実施例 4) 及び Sumatlon から入手した 9,9-ジオクチルフルオレン及び BTD から誘導された等量の単位からなるポリマー (F8-BTD) の 468 nm での励起後の対応するルミネッセンス減衰曲線も示す。

40

【0058】

クロロベンゼン溶液中の実施例 6 (P4、F22-BSD-30)、実施例 4 の F22-BTD-30 及び実施例 7 (P5、F22-NTD-10) のポリマーの 468 nm レーザー励起後の時間分解ルミネッセンス減衰スペクトルを図 4A~4C に示す。各々の場合に、検出波長は発光スペクトルピーク付近に設定し、データは次式の形の単一の指数関数的減衰に当て嵌めた。

【0059】

【数 1】

$$A(t) = C \exp(-(t/\tau))$$

この関数形式を用いたデータとの良好なフィットの観察は通常、単一の励起状態からの優勢な一次緩和過程の存在を示す。単一の指数関数的フィットは、優勢な時定数をルミネッセンス減衰過程に割り当てるという点で極めて有用である。

【0060】

ポリマー材料のフィルムからの時間分解減衰を図5A～5Cに示す。場合によって、単一の指数関数への当て嵌めはルミネッセンス減衰曲線の十分に良好なフィットに至らなかった。これは、通例、フィルム内での複数の競合するエネルギー又は電荷移動過程又は複数の発光場所を暗示している。これらの影響のデコンボリューション（解放）は幾らか複雑であり得る。将来の比較を可能にするために、現象論的なレベルで次の2つの指数関数形態を用いてデータをモデル化する。

10

【0061】

【数 2】

$$A(t) = C_1 \exp(-(t/\tau_1)) + C_2 \exp(-(t/\tau_2))$$

20

一つの場合（実施例7、F22-NTD-10）、伸びた指数関数的フィットは次式の形態である。

【0062】

【数 3】

$$A(t) = C \exp(-(t/\tau)^a)$$

この特定の形態は多数の速度定数を示す試料を説明するのにしばしば使用されており、フィルムデータがこの関数を用いて改良されたフィットを示すという事実は鎖間のエネルギー移行に至る鎖間相互作用があることを意味している。当て嵌められた時定数を表4に示す。

30

【0063】

【表 4】

表 4: ルミネッセンス寿命データに対するフィット		
	試料	単一 exp T
溶液	F22-BTD-30	2.75
	F22-NTD-10	9.24
	F22-BSeD-30	2.4
	F8-BTD50	2.28
	F22-BTD10	3.11

40

A l d r i c hから入手したP V Kを、塩化メチレン中ポリマー濃縮溶液（107 mg / ml）の沸騰脱イオン水中への複数の沈殿によって精製した。次に、得られた沈殿を、重量損失が観察されなくなるまで真空オープン（50℃）で数日乾燥させた。F I r p i c（イリジウム（I I I）ビス（2-（4，6-ジフルオロフェニル）ピリジナト-N，C2'）ピコリネート、A D S 065 B E）は入手時の状態のまま使用した。クロロベンゼンはA l d r i c hから入手し、そのまま使用した。F8-BTはS u m a t i o nから入手し、そのまま使用した。P V K、F8-BT及びF I r p i cの溶液（1% w / v）は各々、実験室環境においてクロロベンゼン中で調製した。F I r p i c：P V Kの溶液は、それぞれの1%ストック溶液を0.2：1の比で混合することにより調製した。次に、1%のF8-BT溶液をF I r p i c：P V K溶液に加えて、F8-BT：F I r p i c：P V Kの最終濃度割合が0.1：0.2：1の溶液を形成した。F I r p i c及びP V Kと混合された他の発光性ポリマー材料のスピンコーティング用の溶液を同様にして調製した。

10

【0064】

F8-BT（50）及びF22-BT（30）の時間分解発光スペクトルを図6に示し、結果を表5にまとめて示す。早期減衰（0.5 ns～5 ns）を単一の指数関数に当て嵌めた結果、F8-BTD（50）に対して1.54 ns、F22-BTD（30）に対して1.87 nsの時定数を得た。これらの時定数は純フィルムで得られたものと非常に良く似ており、従ってポリマーからホスト材料への電荷移動による消光は有意な程度には観察されない。

20

【0065】

【表5】

表5							
	実施例		単一 exp T	exp 1	exp2	τ_1	a
フィルム	4	F22-BTD-30	1.87	1.582841	4.204022		
	3	F22-BTD-10	3.01	1.168537	3.192518		
	7	F22-NTD-10	6.42	1.811961	6.618591	3.924903	0.769581
	--	F8-BTD-50	1.54	1.385902	3.934664		
PVK	4	F22-BTD-30	1.89				
	--	F8-BTD-50	1.64				

時定数はすべてns単位

30

実施例14：長い炭素側鎖を有するポリマーを用いて構築されたO L E Dデバイス

デバイスの基板は、薄い（～0.7 mm）1"×1"のガラス片上のパターン化されたI T O（厚さ80 nm～120 nm）からなっていた。フォトリソグラフィプロセス後の洗浄工程の結果通例きれいな表面が得られ、従って基板はO L E D製作の前に適度な洗浄を必要としたのみであった。場合により、フォトレジストのようなあらゆる残余の有機物質を確実に取り除くために、アセトン中5分の音波浴での全ての基板に対するアセトンによる追加の濯ぎを行った。フォトレジストが除去されたら、I T O基板を、基板を保持するためにT e f l o nプロセスポートを用いてイソプロパノール（研究用グレード）中に完全に沈め、超音波浴に10 min入れた。イソプロパノール中での10 minの音波浴処理後、各々の基板をイソプロパノール浴から取り出し、個別に窒素でブロー乾燥した。溶媒残渣によるI T O基板の汚れ又は表面上の目に見える粒子がないことを確かめるために基板を検査した。最終の表面洗浄／処理工程として10 minのU V / オゾン処理を使用した。

40

50

【0066】

基板調製後、正孔注入層（HIL）を洗浄した基板上に堆積させた。UV-オゾン処理したITOは時間と共に放出される傾向があるので、この工程は洗浄が完了した後すぐに行われる。この層は2つの基本的な機能を有し、すなわち、ITO層を滑らかにし、かつITOから活性層中への正孔注入を促進する。現在、使用することができる選択すべき様々なHILが幾つかの供給元から入手できる。ここで構築されるデバイスにおいては、PEDOT:PSSの調製された溶液（HC Stark CH8000）を使用した。正孔注入層の堆積後、被覆された基板を空气中において130℃でベーキングした。

【0067】

HILの堆積に続いて、Sumatlonから入手した50%のF8フルオレン及び50%のTFB単位を含有するポリフルオレントリアリールアミノコポリマーF8-TFBを堆積させた。このポリマーはトルエン及びキシレンに可溶性であり、トルエン中0.5%（5mg/mL）のTFBをコーティング溶液として使用した。この濃度でTFBをトルエンに溶解するには非常に少ないか又は全く溶液の加熱を必要としなかった。窒素雰囲気でのスピncコーティングによるこの溶液の付着後、試料を窒素雰囲気中170℃で30分ベーキングした。

【0068】

次に、発光ポリマーの溶液を、スピncコーティングによりF8-TFB被覆基板上に堆積させた。これらの溶液は通例トルエン中1.1%w/v（11mg/mL）の濃度であった。物質は、窒素雰囲気中で約1000rpmのスピンスピードを用いてスピncコーティングにより堆積させた。層の堆積に続いて試料を窒素下0.5時間130℃でベーキングした。ベーキング処理の後、試料をベルジャー蒸発器に入れた。蒸発器をポンプで $>3 \times 10^{-6}$ torrの圧力にした後フッ化カリウムの薄い層（名目上厚さ<5nm）、続いて厚い（>100nm）アルミニウム層を堆積させた。その後デバイスをUV硬化性接着剤でシールし、試験のために窒素雰囲気から取り出した。

【0069】

発光層として3種類の異なるポリマー材料、F22-BTD10、F22-BSeD10、F22-NTD10を用いてデバイスを構築した。各々の発光材料で構築したデバイスは電圧をかけるとエレクトロルミネッセンスを示し、測定された外部量子効率 eqe （放出された光子と注入電子数との比として定義される）は~0.2%から~1.5%まで変化した。較正Spectra Scan PR705分光計（Photo Research）を用いて400nm~750nmの範囲でスペクトルを測定した。表6に、OLEDデバイスの測定された最大 eqe を、400nm~750nmの範囲のスペクトルデータを用いて計算された平均の放出波長と共に示す。

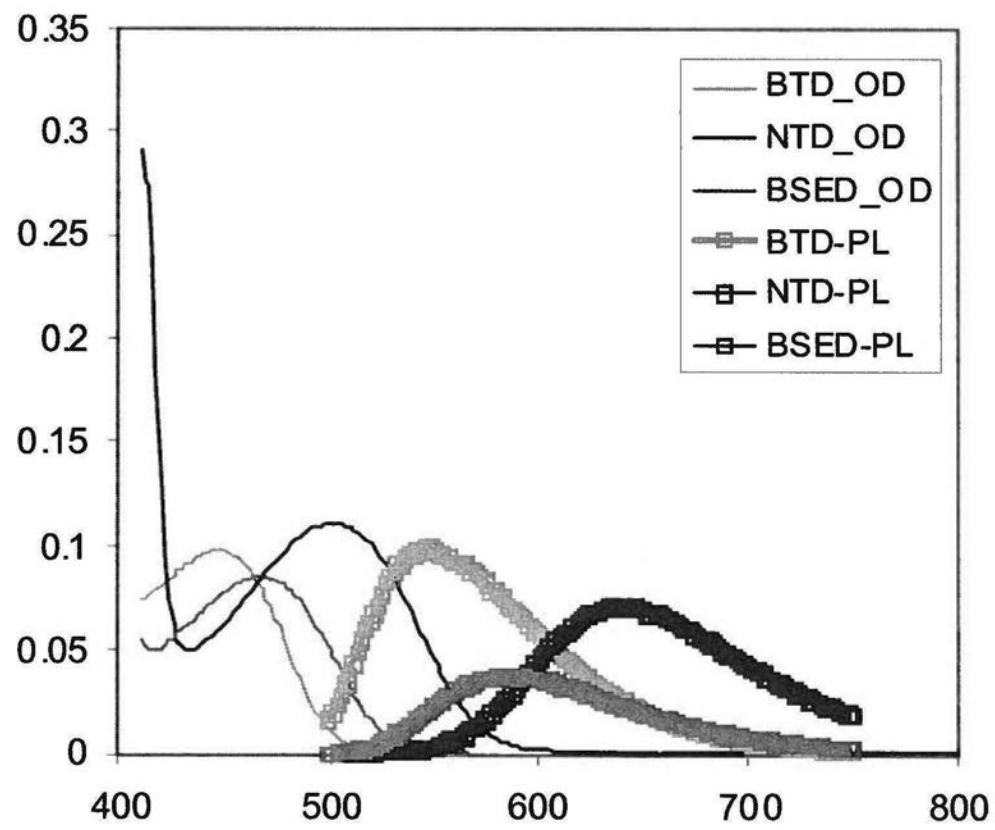
【0070】

【表6】

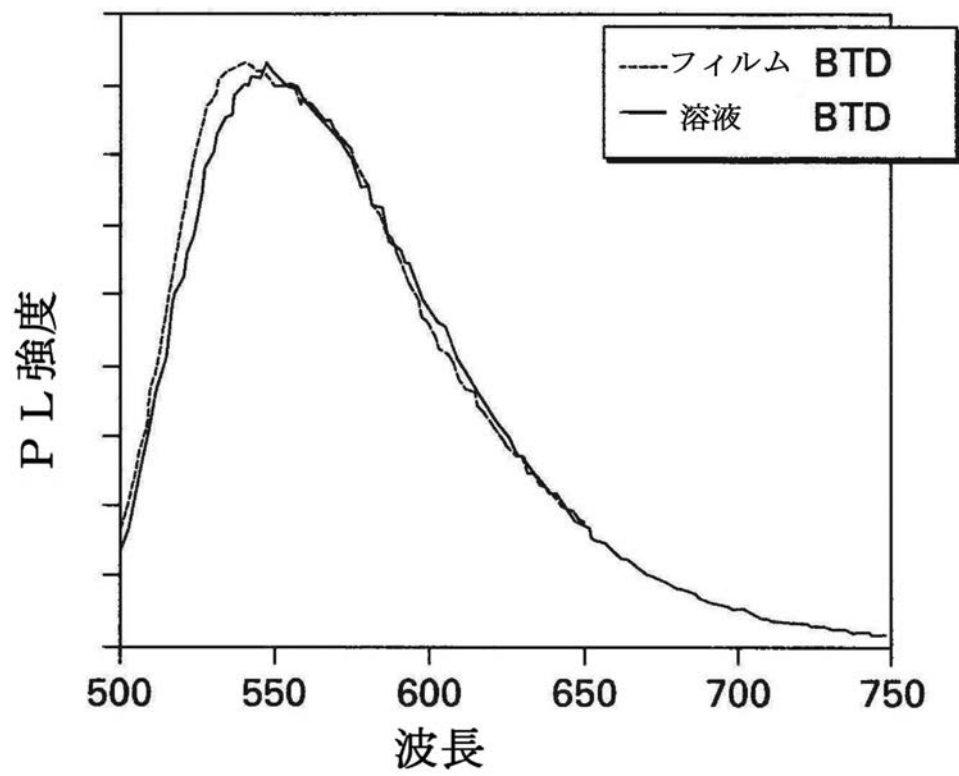
表6		
ポリマー	eqe 最大	平均波長 (nm)
F22-BSeD	0.29%	592
F22-NTD	0.19%	629
F22-BTD	1.50%	558

3種類の異なる材料を用いて構築されたデバイスで測定されたエレクトロルミネッセン

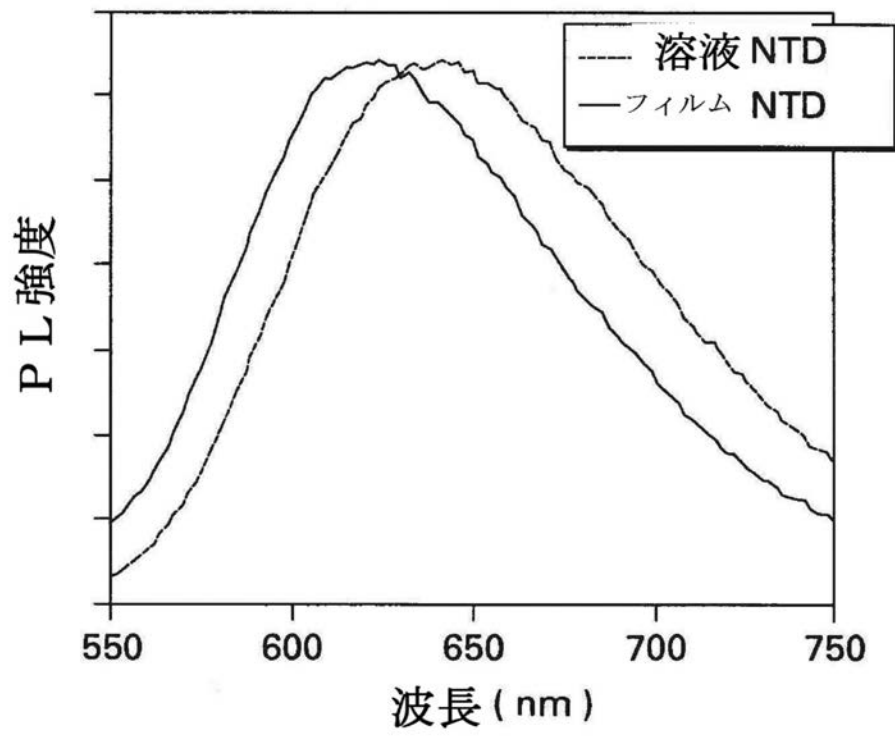
【図 2 A】

***Fig. 2A***

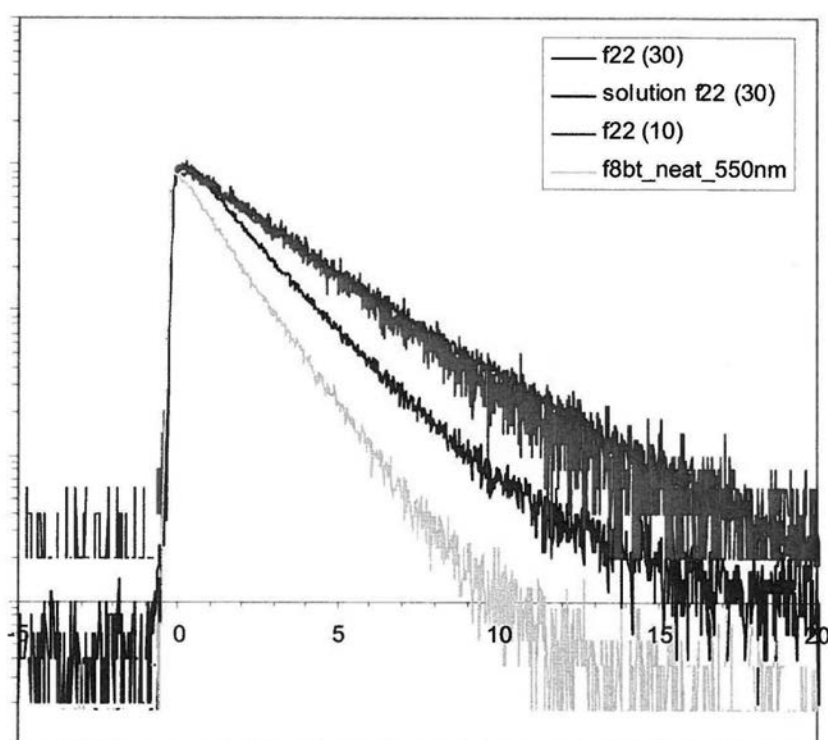
【図 2 B】

***Fig. 2B***

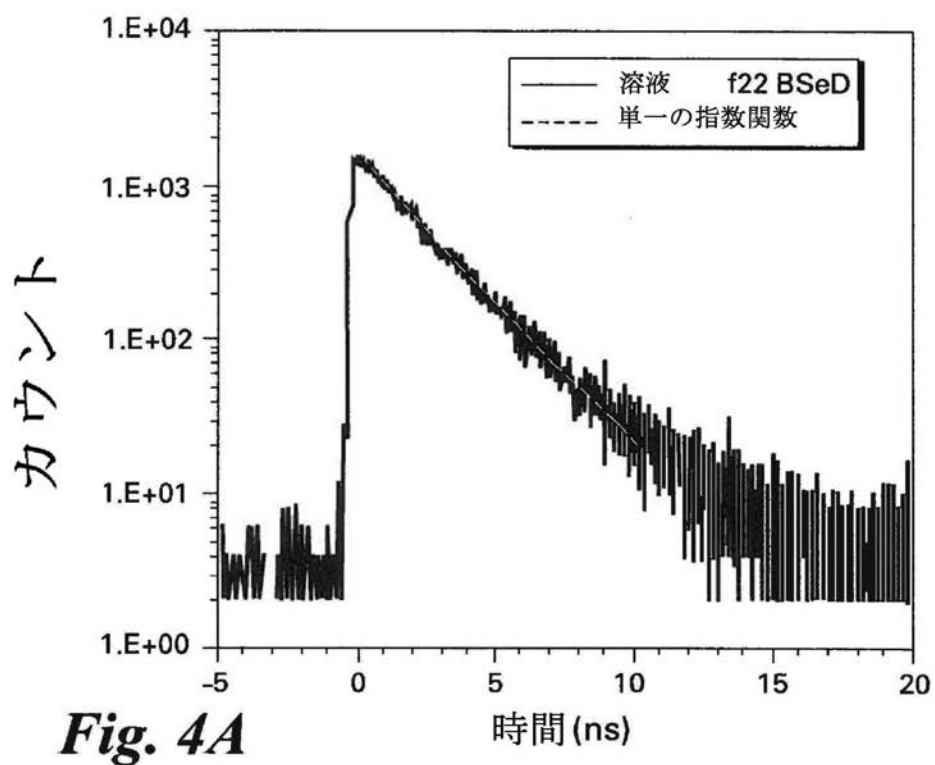
【図 2 C】

***Fig. 2C***

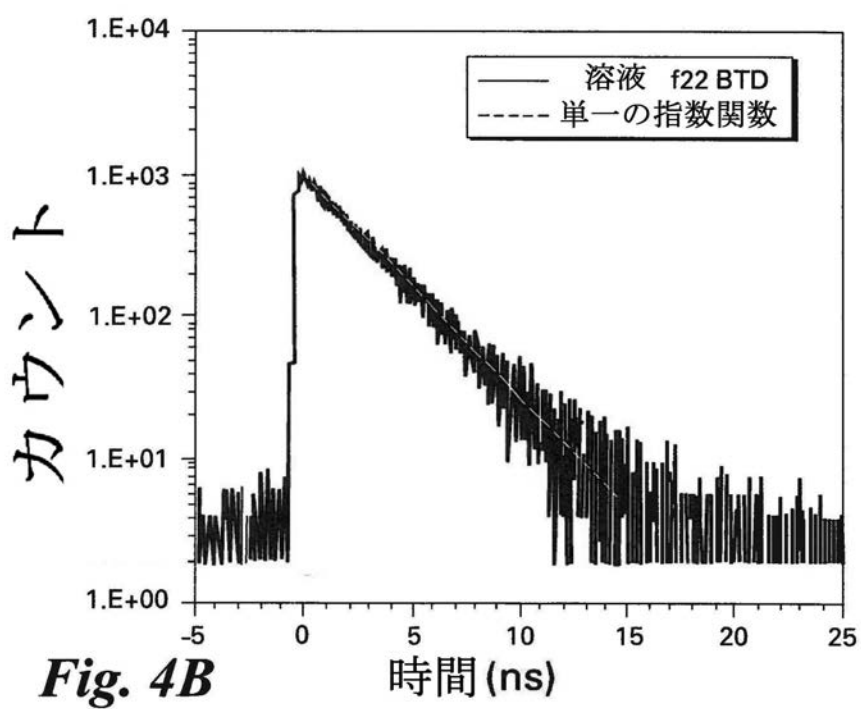
【図 3】

*Fig. 3*

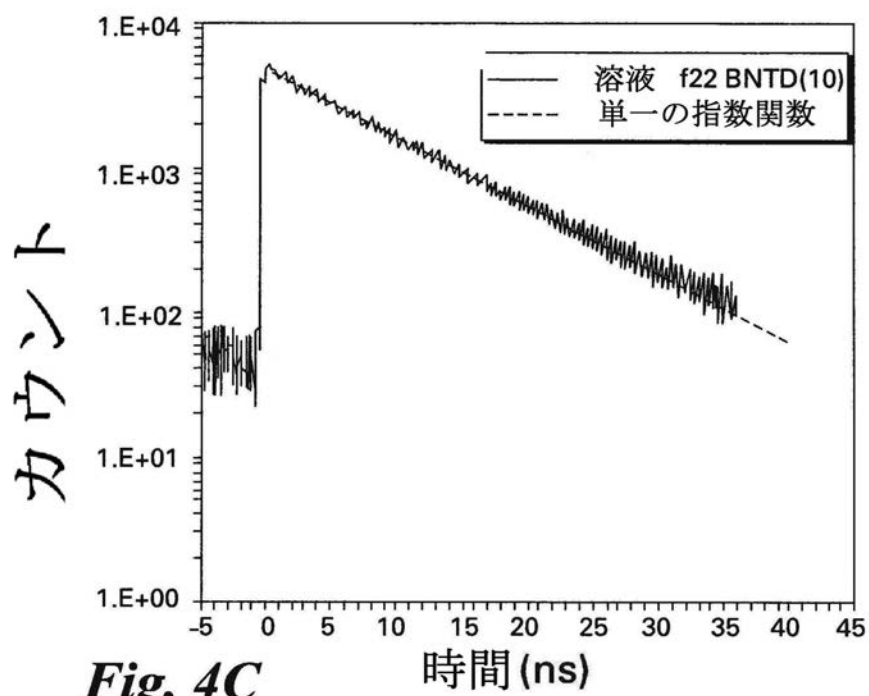
【図 4 A】

**Fig. 4A**

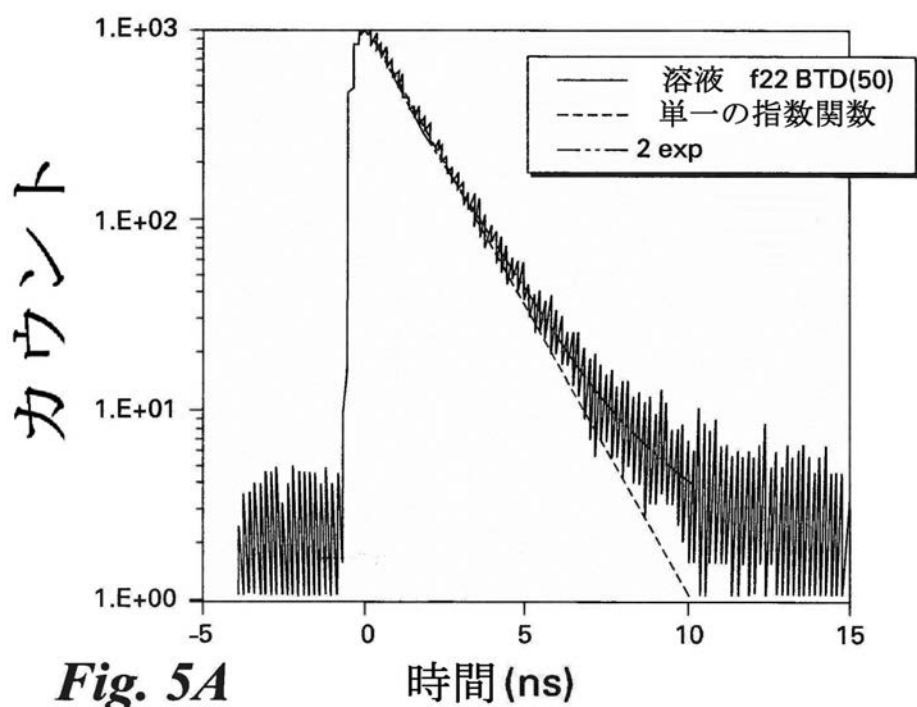
【図 4 B】

**Fig. 4B**

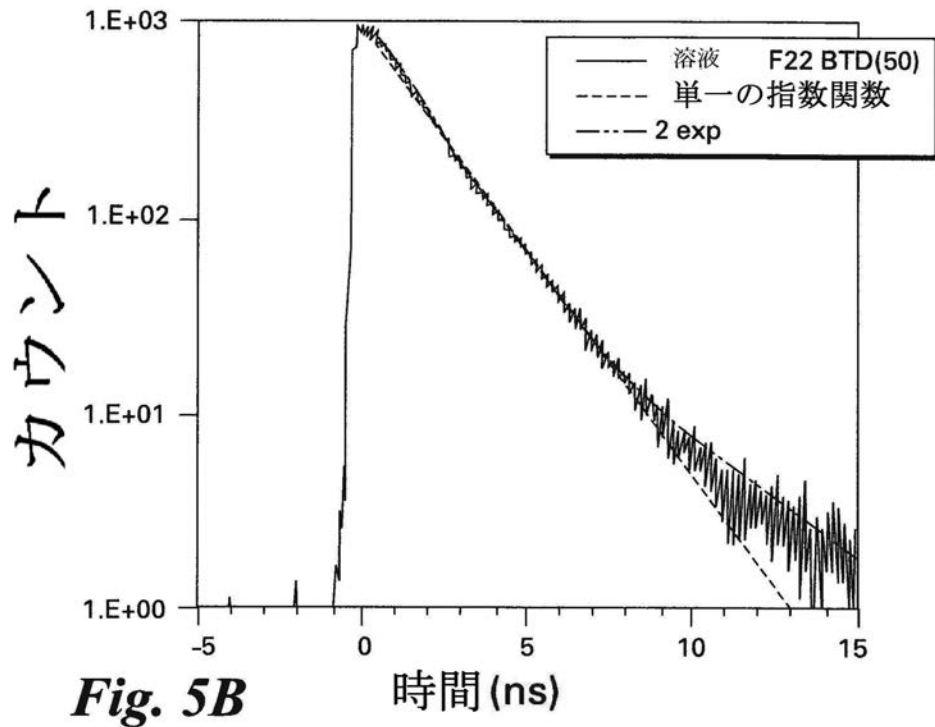
【図 4 C】

**Fig. 4C**

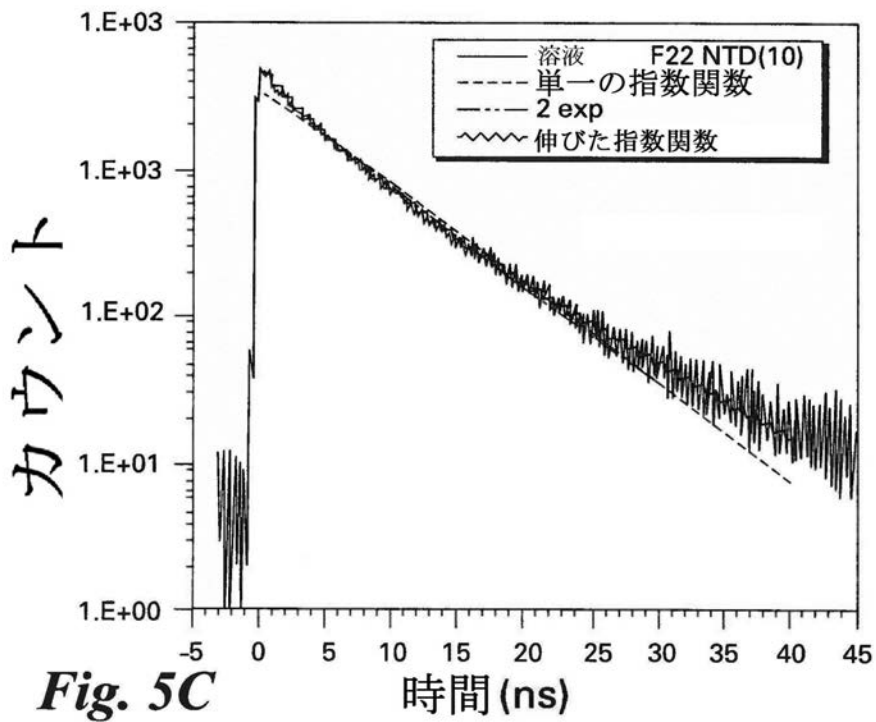
【図 5 A】

**Fig. 5A**

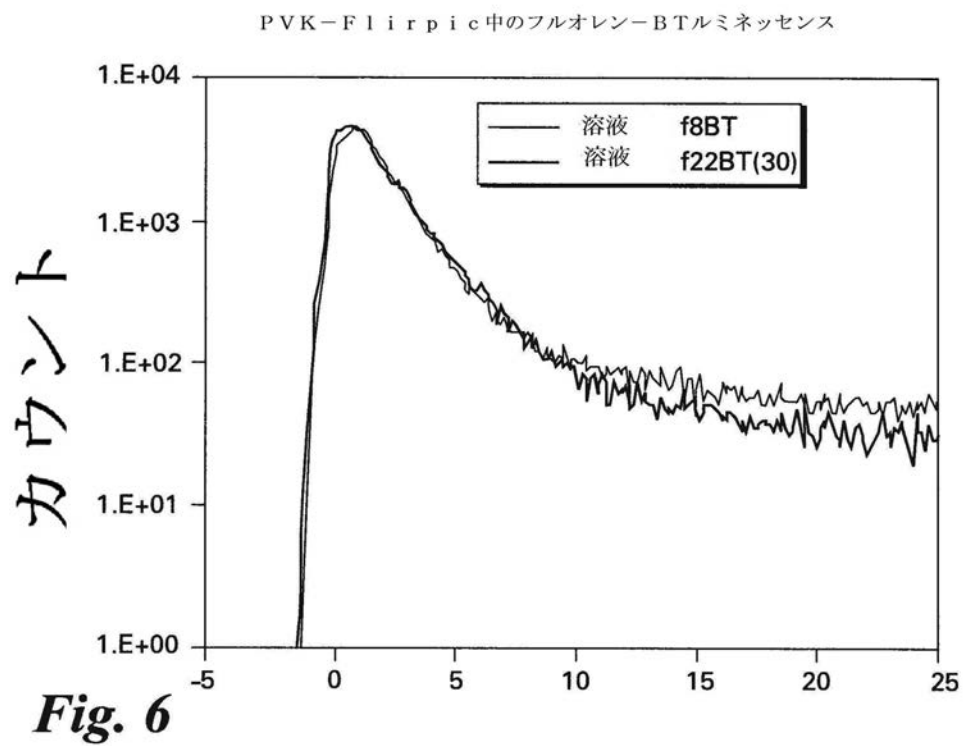
【図 5 B】



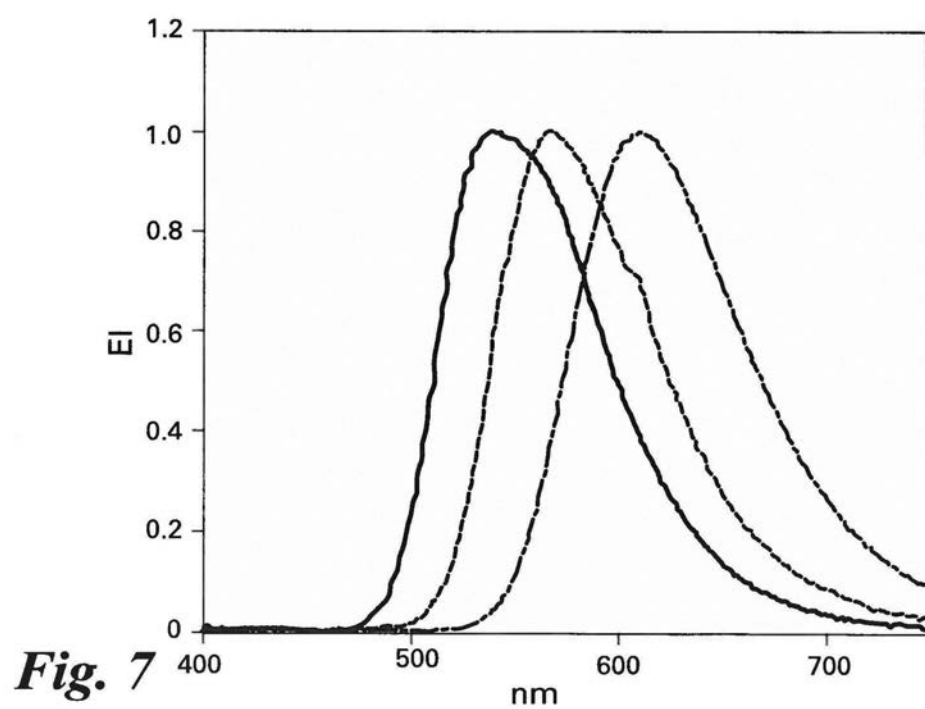
【図 5 C】



【図 6】



【図 7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/024800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G61/12 H01L51/00 C07C13/567 C08K5/00 ADD.		
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) C07C C08G C08K H01L		
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 practicable, search terms used) EP0-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A A	EP 2 048 177 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 15 April 2009 (2009-04-15) paragraphs [0145], [0166], [0229], [0230]; examples 6,7 ----- US 2002/034656 A1 (THOMPSON MARK E [US] ET AL) 21 March 2002 (2002-03-21) cited in the application paragraph [0006] - paragraph [0008]; claims 1-4 ----- EP 1 298 117 A2 (ADCHEMCO CORP [JP] JFE CHEMICAL CORP [JP]) 2 April 2003 (2003-04-02) paragraph [0008] - paragraph [0013] ----- -/--	1,2,13, 14,28,29 3-12, 15-27 1-29 1-29
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 October 2012		25/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Meiners, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/024800

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/126929 A2 (UNIV CALIFORNIA; BAZAN GUILLERMO C [US]; YANG RENQIANG [US]; GARCIA AN) 8 November 2007 (2007-11-08) paragraphs [0056] - [0058] -----	1-29
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2 July 2004 (2004-07-02), IKETANI, TATSUHIRO ET AL: "Fluorene epoxy compounds for heat- and chemical-resistant cured products with good optical properties and low moisture absorption and their manufacture", XP002685069, retrieved from STN Database accession no. 2004:529811 abstract	30
A	-& JP 2004 182783 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD., JAPAN) 2 July 2004 (2004-07-02)	31
X	paragraph [0027]; examples 1-6 -----	30
A	Surasak Seesukphronrarak ET AL: "Synthesis and Property of Poly(arylene sulfone)s Containing 9,9-Diarylfluorene Moiety in the Main Chain", Polymer Journal, 29 May 2007 (2007-05-29), pages 731-736, XP55040752, DOI: 10.1295/polymj.PJ2006211] Retrieved from the Internet: URL: http://www.nature.com/pj/journal/v39/n7/pdf/pj200799a.pdf [retrieved on 2012-10-11]	31
A	the whole document -----	31
A	US 2006/270827 A1 (CHEN RUEI-TANG [TW]) 30 November 2006 (2006-11-30) paragraph [0029] -----	30,31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
PCT/US2012/024800

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2012/ 024800

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-29

Copolymers according to claim 13 and optoelectronic devices according to claim 1 comprising such polymers in an electroluminescent layer; compounds according to claim 25

2. claims: 30, 31

A method for purifying a 9,9-substituted fluorene compound, said method comprising contacting the fluorene compound with a strong oxidising agent in the presence of a strong acid

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/024800

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2048177	A1	15-04-2009	CN 101516962 A EP 2048177 A1 KR 20090034392 A US 2010001263 A1 WO 2008016091 A1	26-08-2009 15-04-2009 07-04-2009 07-01-2010 07-02-2008
US 2002034656	A1	21-03-2002	US 2002034656 A1 US 2003017361 A1	21-03-2002 23-01-2003
EP 1298117	A2	02-04-2003	DE 60209171 T2 EP 1298117 A2 TW 593217 B US 2003065226 A1	20-07-2006 02-04-2003 21-06-2004 03-04-2003
WO 2007126929	A2	08-11-2007	US 2008015269 A1 WO 2007126929 A2	17-01-2008 08-11-2007
JP 2004182783	A	02-07-2004	JP 3669360 B2 JP 2004182783 A	06-07-2005 02-07-2004
US 2006270827	A1	30-11-2006	TW 1300436 B US 2006270827 A1	01-09-2008 30-11-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T E F L O N

(72)発明者 シェン, ジョセフ・ジョン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59、ワン・リサーチ・サークル、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー・グローバル・リサーチ

(72)発明者 スミゲルスキー, ポール・マイケル, ジュニア

アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケイ1-3エイ59、ワン・リサーチ・サークル、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー・グローバル・リサーチ

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB02 CC04 DD53 DD61 DD64 DD66

4J032 BA17 BA18 BA20 CA43 CG03

【要約の続き】

ヒドロカルビルであるか、或いは R^3 と R^4 とが一緒に、3個以下のS、N、O、PもしくはSiヘテロ原子を含有する C_{2-10} 単環式又は二環式環を形成しており、

Xは、S、Se又はこれらの組合せである。

【選択図】 図1

专利名称(译)	光电器件材料		
公开(公告)号	JP2014518593A	公开(公告)日	2014-07-31
申请号	JP2014508343	申请日	2012-02-13
[标]申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
[标]发明人	シアンジョセフジョン スミゲルスキーポールマイケルジュニア		
发明人	シアン,ジョセフ・ジョン スミゲルスキー,ポール・マイケル,ジュニア		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12		
CPC分类号	C08G61/123 C08G2261/12 C08G2261/3142 C08G2261/3246 C08G2261/3247 C08G2261/411 C08G2261/95 C08K5/0091 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L51/5016 Y10S428/917 C08L65/00		
FI分类号	H05B33/14.B C08G61/12		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD61 3K107/DD64 3K107/DD66 4J032 /BA17 4J032/BA18 4J032/BA20 4J032/CA43 4J032/CG03		
代理人(译)	小仓 博 田中 拓人		
优先权	13/093038 2011-04-25 US		
其他公开文献	JP6037471B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

高效节能的光电器件包括电致发光层，其中包含由式I和II的结构单元组成的聚合物：[化学1] 在公式中 R1和R2独立地为C22-44烷基，含有一个或多个S，N，O，P或Si原子的C22-44烷基，氧杂烷基芳基或其组合，R3和R4独立地是含有一个或多个S，N，O，P或Si原子的H，C1-44烷基或C1-44烷基或R3 R4共同形成一个C2-10单环或双环，其中包含3个或更少的S，N，O，P或Si杂原子，X是S，Se或其组合。[选型图]图1

