

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3188885号
(P3188885)

(45)発行日 平成13年7月16日(2001.7.16)

(24)登録日 平成13年5月11日(2001.5.11)

(51)Int.Cl⁷ 識別記号

C 0 8 G 61/02
C 0 9 K 11/06

F I

C 0 8 G 61/02
C 0 9 K 11/06

680

680

請求項の数 14 (全 19数)

(21)出願番号 特願2000-251531(P2000-251531)

(73)特許権者 590002817

三星エスディアイ株式会社

(22)出願日 平成12年8月22日(2000.8.22)

大韓民国京畿道水原市八達區 しん 洞57

5番地

(65)公開番号 特開2001-114873(P2001-114873A)

(72)発明者 ジン スン - ホ

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

大韓民国,305-390,タエジエオン,ユセオン

審査請求日 平成12年8月22日(2000.8.22)

-グ,ジェオンミン - ドン,セジョン アバ

(31)優先権主張番号 99P35040

-ト 106-601

(32)優先日 平成11年8月23日(1999.8.23)

(72)発明者 リ ジ - ホオン

(33)優先権主張国 韓国(KR)

大韓民国,305-390,タエジエオン,ユセオン

-グ,ジェオンミン - ドン,セジョン アバ

-ト 101-306

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

審査官 森川 聰

最終頁に続く

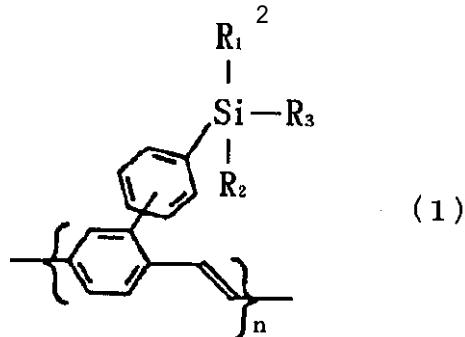
(54)【発明の名称】 カラーチューニングが優れる高効率の電気発光高分子

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ(p - フェニレンビニレン) (PPV) を主鎖とし、脂肪族アルキル基が導入されたフェニルシリコンが側鎖として導入される下記化学式(1)で表されることを特徴とするカラーチューニングが優れる電気発光高分子 :

【化1】



前記式において、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立に線形脂肪族アルキル(aliphatic alkyl)基、分枝されたアルキル基(branched alkyl)またはフルオロ化アルキル基(fluorinated alkyl)である。

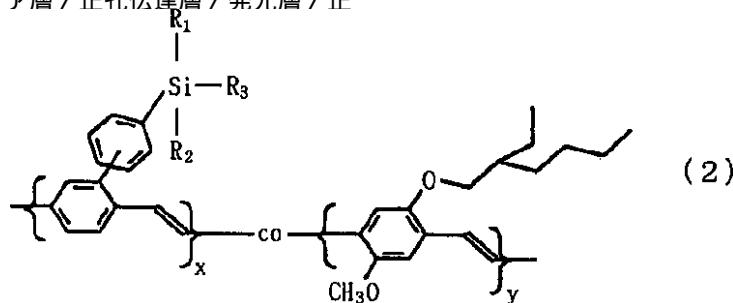
【請求項2】 前記脂肪族アルキル基は(C H₂)_nCH₃ (nは0ないし12の整数)で、前記分枝されたアル

キル基は $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}(\text{CH}_2)_b\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (a は 0 ないし 5 の整数、 b は 0 ないし 10 の整数) で、そして前記フルオロ化アルキル基は $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (n は 0 ないし 12 の整数) であることを特徴とする請求項 1 記載の電気発光高分子。

【請求項 3】 前記脂肪族アルキル基を含むシリコンは前記フェニル基のメタ (meta-) またはパラ (para-) 位置に結合されることを特徴とする請求項 1 記載の電気発光高分子。

【請求項 4】 前記発光高分子の数平均分子量 (M_w) が約 10,000 ないし 1,000,000、そして分子量分布は約 1.5 ないし 5 であることを特徴とする請求項 3 記載の電気発光高分子。

【請求項 5】 発光層が請求項 1 記載の電気発光高分子からなり、陽極 / 発光層 / 陰極、陽極 / バファ層 / 発光層 / 陰極、陽極 / バファ層 / 正孔伝達層 / 発光層 / 陰極、陽極 / バファ層 / 正孔伝達層 / 発光層 / 電子伝達層 / 陰極、及び陽極 / バファ層 / 正孔伝達層 / 発光層 / 正



前記式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に線形脂肪族アルキル基、分枝されたアルキル基またはフルオロ化アルキル基であり、そして x は 0.9 ~ 0.1、 y は 0.1 ~ 0.9 (ただし、 $x + y = 1$ である) であり、 $- \text{CO} -$ は CO の前後の構成単位からなる共重合体であることを示す。

【請求項 9】 前記線形脂肪族アルキル基は $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 0 ないし 12 の整数) で、前記分枝されたアルキル基は $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}(\text{CH}_2)_b\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (a は 0 ないし 5 の整数、 b は 0 ないし 10 の整数) であり、そして前記フルオロ化アルキル基は $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (n は 0 ないし 12 の整数) であることを特徴とする請求項 8 記載の共重合電気発光高分子。

【請求項 10】 前記脂肪族アルキル基を有するシリコンは、前記フェニル基のメタ - またはパラ - 位置に結合されることを特徴とする請求項 8 記載の共重合電気発光高分子。

【請求項 11】 前記発光高分子の数平均分子量 (M_w) が約 10,000 ないし 1,000,000、そして分子量分布は約 1.5 ないし 5 であることを特徴とする請求項 10 記載の共重合電気発光高分子。

【請求項 12】 発光層が前記請求項 8 記載の共重合電

*孔遮断層 / 陰極よりなる群から選択されることを特徴とする電気発光素子。

【請求項 6】 前記バファ層はポリチオフェン (polythiophene)、ポリアニリン (polyaniline)、ポリアセチレン (polyacetylene)、ポリピロール (polypyrrole) 及びポリ (p-フェニレンビニレン) 誘導体よりなる群から選択されることを特徴とする請求項 5 記載の電気発光素子。

【請求項 7】 前記正孔遮断層は LiF または MgF_2 であることを特徴とする請求項 5 記載の電気発光素子。

【請求項 8】 ポリ (p-フェニレンビニレン) を主鎖とし、脂肪族アルキル基が導入されたフェニルシリコンが側鎖として導入される高分子と、 MEH-PPV (メトキシエチルヘキシルオキシ PPV) との共重合からなり、下記化学式 (2) で表されることを特徴とする共重合電気発光高分子：

【化 2】

前記式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に陽極 / 発光層 / 陰極、陽極 / バファ層 / 発光層 / 陰極、陽極 / バファ層 / 正孔伝達層 / 発光層 / 電子伝達層 / 陰極、及び陽極 / バファ層 / 正孔伝達層 / 発光層 / 正孔遮断層 / 陰極よりなる群から選択されることを特徴とする電気発光素子。

【請求項 13】 前記バファ層はポリチオフェン (polythiophene)、ポリアニリン (polyaniline)、ポリアセチレン (polyacetylene)、ポリピロール (polypyrrole) 及びポリ (p-フェニレンビニレン) 誘導体よりなる群から選択されることを特徴とする請求項 12 記載の電気発光素子。

【請求項 14】 前記正孔遮断層は LiF または MgF_2 であることを特徴とする請求項 12 記載の電気発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気発光高分子およびかかる高分子を用いた電気発光素子に関する。より具体的に本発明は、発光効率が向上された電気発光高分子に関するもので、ポリ (p-フェニレンビニレン) 基を主鎖とし、脂肪族アルキル基が導入されたフェニルシリコンを側鎖に含むカラーチューニング (color tuning)

g) が優れる電気発光高分子およびかかる高分子を用いた電気発光素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】シリコンが半導体の材料として用いられた以来、目覚ましい発展を重ねた電子技術は人類の文化生活を多く向上させた。特に、最近光通信とマルチメディア分野の早い成長は、高度の情報化社会への発展を加速化させている。光子 (photon) の電子 (electron) への変換、または電子の光子への変換を用いる光電子素子 (optoelectronic device) は現代情報電子産業の核となっている。このような半導体光電子素子は、大きく電気発光素子、収光素子、及びこれらが結合された素子に分類することができる。今まで大部分のディスプレーは収光形に対して、自記発光形の電気発光ディスプレー (electroluminescent display:ELD) は応答速度が早く、背面光 (backlight) が必要なく、かつ輝度が優れるなどのいろんな長所を有していて、電気発光素子の開発は未来形天然色表示素子への応用性のため最近もっとも研究が活発に進行されている分野である。このような電気発光現象は、GaN、ZnS、及びSiCなどを用いた無機物半導体でよく開発され実際的な表示素子として用いられている。しかし、無機物からなる電気発光 (EL) 素子の場合、駆動電圧が交流 200V 以上必要であり、素子の制作方法が真空蒸着からなるため、大型化が難しく値段も高価という短所がある。無機素子以外に有機及び高分子素材を用いた電気発光素子も開発されてきた。1963年ポッペ (Poppe) らにより有機物質の電気発光現象が発表され、1987年イストマンコダク (Eastmann Kodak) でタング (Tang) らは - 共役構造のアルミナ - キノン (Alq₃) を制作した。この素子は 10V 以下で量子効率が 1% であり、輝度が 1000 cd / m² である。発光素子が発表された後、多くの研究が進行している。これらは合成経路が簡単なため多様な形態の物質合成が容易であり、カラーチューニング (color tuning) ができるという長所がある。しかし、これら素子の重合物質は加工性や熱安定性が低く、かつ素子に電圧をかけた時発光層内でジュール (Joule) 熱が発生し、これにより分子が再配列されて発光効率や素子の寿命に問題を起こす。このような短所を補完して特定の構造を有する “ - 共役高分子 ” を有機電気発光素子に利用してきた。高分子主鎖にある - 電子波動函数の重畠によりエネルギー準位が伝導帯と価電子帯に分離され、そのエネルギーの差に当該するバンドギャップ (band gap) エネルギーにより高分子の半導体的な性質が決定され、そのバンドギャップの調節により完全色相 (full color) の具現ができる。

【 0 0 0 3 】 1990 年イギリスのキャンブリッジ大学研究陣により共役二重結合を有する高分子であるポリ (p - フェニレンビニレン) (poly(p-phenylenevinylene):PPV) を用いた電気発光素子が最初発表された後、

有機高分子を用いた研究が活発に進められている。即ち、短い期間にもかかわらず、可視光領域での効率が既存の無機物半導体より作られた ELD を凌駕する特定の高分子 ELD が開発されたのみならず、完全色相化に必要な赤 (red)、緑 (green) 及び青 (blue) の発光高分子も開発された。しかし、完全色相化を実現するためには発光効率、駆動電圧などで解決すべき多くの問題点がある。

【 0 0 0 4 】 代表的な有機電気発光素子の材料として用いられる - 電子共役高分子誘導体であるポリ (p - フェニレンビニレン) (PPV) の場合、高分子合成及び素子 (device) の再現性が不足であり、高分子の精製 (purification)、有機溶媒に対する溶解度、高分子重合時間、製造工程などの問題点で大量生産の限界点が存在する。また、素子駆動時のジュール (Joule) 熱を克服するため、Tg 及び分子量が非常に高くなければならない。

【 0 0 0 5 】 一般的に PPV 系有機電気発光材料は次のような問題点がある。一つ、PPV の前駆体であるポリスルホニウムは重合時間が非常に長時間必要とし、収率が低く、更に製造費用がたくさんかかる。二つ、完全な PPV 誘導体を作るためスルホニウム塩を完全に除去しなければならないが、完全に除去し難しい。三つ、薄膜 (600、オングストローム) を形成する場合、未反応スルホニウム塩が徐々に除去されながらピンホール (pin hole) が生じて膜の均一性がよくない。四つ、合成及び重合条件の難しさにより、可溶性の PPV を合成することが難しい。五つ、PPV の製造工程が環境に非常に有害であるなどである。

【 0 0 0 6 】 それで、本発明者達は既存に広く知られている PPV 系発光高分子の短所を克服するため、ポリフェニレンビニレン基を主鎖としながら脂肪族アルキル基を含むフェニルシリコンを側鎖に導入することにより、発光効率がより一層向上され、特にカラーチューニングが優れる電気発光高分子を開発することに至る。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリ (p - フェニレンビニレン基) (PPV) を主鎖とし、脂肪族アルキル基が導入されたフェニルシリコンを側鎖に含むことにより、発光効率が優れる電位発光高分子を提供することにある。

【 0 0 0 8 】 本発明の他の目的は、フェニルシリコン誘導体を側鎖に導入することにより、有機溶媒に対する溶解性が優れる電気発光高分子を提供することにある。本発明のまた他の目的は、ポリ (p - フェニレンビニレン) 高分子主鎖に置換基が導入されたフェニルシリコンを導入して電極との界面特性が優れた電気発光高分子を提供することにある。本発明のまた他の目的は、ポリ (p - フェニレンビニレン) 高分子主鎖に置換基が導入されたフェニルシリコンを導入して薄膜形成能力が優れ

た電気発光高分子を提供することにある。

【 0 0 0 9 】本発明のまた他の目的は、PPVを主鎖とし、脂肪族アルキル基を含むフェニルシリコンが側鎖に導入された電気発光高分子とMEH-PPV (methoxy ethoxyhexyloxy-PPV) とを共重合することにより、カラーチューニングが優れる電気発光高分子を提供することにある。

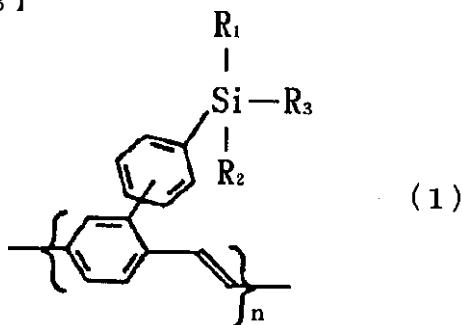
【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】本発明の前記及びその他の目的は下記で説明される本発明によって全て達成されることができる。

【0011】本発明の目的は、ポリ(ρ - フェニレンビニレン) (PPV) を主鎖とし、脂肪族アルキル基が導入されたフェニルシリコンが側鎖として導入される下記化学式(1)で表されることを特徴とするカラーチューニングが優れる電気発光高分子：

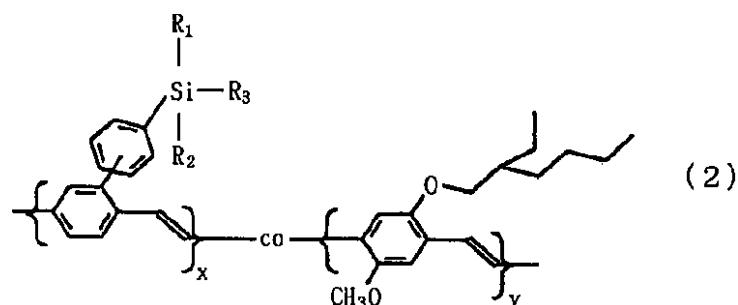
【0012】

【化3】



* P P V) との

れること



【0017】前記式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に線形脂肪族アルキル基、分枝されたアルキル基またはフルオロ化アルキル基であり、そして x は0.9～0.1、 y は0.1～0.9（ただし、 $x+y=1$ である）であり、-co-はcoの前後の構成単位からなる共重合体であることを示す、によって達成される。

【0018】本発明の別の目的は、発光層が前記化学式2で表される共重合電気発光高分子からなり、陽極/発光層/陰極、陽極/バファ層/発光層/陰極、陽極/バファ層/正孔伝達層/発光層/陰極、陽極/バファ層/正孔伝達層/発光層/電子伝達層/陰極、及び陽極/バファ層/正孔伝達層/発光層/正孔遮断層/陰極による群から選択されることを特徴とする電気発光素子、に

によって達成される。

〔 0 0 1 9 〕

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を下記に詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】 有機発光高分子において、EL 素子の駆動電圧を支配するのは正孔の移動であり、発光効率を支配するのは電子の移動である。発光高分子の中で正孔の流入は易い反面、電子の流入は難しい。

【0021】一般的に発光高分子を用いた電気発光素子において、正孔は陽極 (anode) から電気発光高分子層に注入され、電子は陰極 (cathode) から電気発光高分子層に注入される。このような高分子で正孔と電子は再結合により励起子 (singletexciton) を形成する。前記励起子が放射崩壊 (radiative decay) されながら物質

のバンドギャップ (band gap) に当たる波長の光が放出されるのである。またこの時、発光効率も決定される。即ち、流入した正孔と電子の量が互いに均衡を保つ時、最大の発光効率を表すことができる。

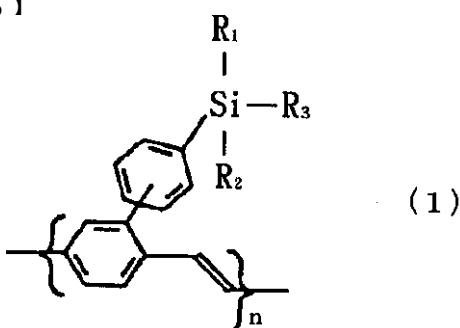
【0022】また、キャリアー (carrier) の輸送は正孔と電子の移動により決定されるため、優れるキャリアーの輸送のために正孔と電子の移動が均衡を保つべきである。しかし、一般的に正孔の輸送がずっと有利であってキャリアー間の不均衡が発生し、効率を低下させる要因となる。特に、- 電子共役高分子では正孔の移動がずっと大きい。それでこれを補完するため電子の移動度がよい電子伝達層 (electron transport layer) を導入した多層膜形態の素子を制作する。

【0023】有機電気発光物質の発光効率を高める方法の中でもっとも代表的なものとして、陰極として仕事函数 (work function) が小さいものを用いたり、または電子親和力が大きい高分子物質を用いて電子が通過すべきエネルギー障壁 (energy barrier) の高さを低くする方法がある。高分子物質の電子親和力を大きくする方法は、共役高分子鎖に電子親和度の性質がある置換基を置換させ、発光高分子の真空中での LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 及び HOMO (highest occupied molecular orbital) の高さを低くし、流入する電子が超えるべきエネルギー障壁の高さを低くするのである。今まで発表された電子親和度置換基としては - CF_3 、- CN などがある。

【0024】本発明の電気発光高分子はポリ (p - フェニレンビニレン) (PPV) を主鎖とし、脂肪族アルキル基の導入されたフェニルシリコンが前記フェニレンリングに側鎖として導入される構造を有する。即ち、前記脂肪族アルキル基を含むフェニルシリコンが反復単位であるポリ (p - フェニレンビニレン) と結合している。本発明の電気発光高分子の中の一つは下記化学式 (1) で表される：

【0025】

【化5】



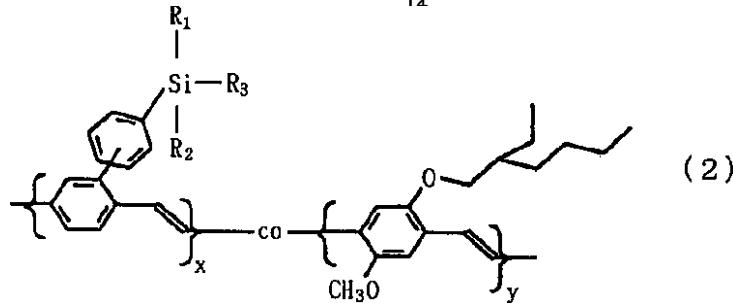
* 【0026】前記式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立的に線形脂肪族アルキル基、分枝されたアルキルまたはフルオロ化アルキル基であり、より具体的に前記線形脂肪族アルキル基は $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 0 ないし 12 の整数) で、前記分枝されたアルキル基は $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}(\text{CH}_2)_b\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (a は 0 ないし 5 の整数、 b は 0 ないし 10 の整数) で、そして前記フルオロ化アルキル基は $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (n は 0 ないし 12 の整数) である。

【0027】本発明による前記電気発光高分子のフェニルシリコン基は、シリコンアルキル基がメタ または パラ 位置に結合したフェニル基である。前記フェニルシリコン基の例としては、シリコンアルキル基が前記フェニル基のメタ - 位置に連結したポリ { 2 - (3 - ジメチルアルキルシリルフェニル) - 1 , 4 - フェニレンビニレン } ($m\text{-SiPhPPV}$) 及びシリコンアルキル基が前記フェニル基のパラ - 位置に連結したポリ { 2 - (4 - ジメチルアルキルシリルフェニル) - 1 , 4 - フェニレンビニレン } ($p\text{-SiPhPPV}$) がある。側鎖であるフェニルシリコン基は一般的な有機溶媒に対する電気発光高分子の溶解度を増加させ、電極に界面特性を付与して優れた高分子層を形成する。フェニルシリコンが導入された前記発光高分子は、駆動電圧が約 5 ~ 7 V で、緑 (green) 色を発する発光ディスプレーが制作でき、更に電気光学特性が優れる。

【0028】本発明による他の電気発光高分子は、主鎖のポリフェニレンビニレンと側鎖の脂肪族アルキル基を含むフェニルシリコン基からなる高分子と、MEH-PPV (メトキシエチルヘキシルオキシ PPV) との共重合高分子である。前記共重合高分子は、前記化学式 (1) で表される本発明の電気発光高分子と MEH-PPV を共重合して製造される。前記共重合高分子はポリ [{ 2 - (3 - ジメチルドデシルシリルフェニル) - co - (2 - メトキシ - 5 - エチルヘキシルオキシ) } - 1 , 4 - フェニレンビニレン] ($m\text{-SiPhPPV-co-MEH-PPV}$) またはポリ [{ 2 - (4 - ジメチルドデシルシリルフェニル) - co - (2 - メトキシ - 5 - エチルヘキシルオキシ) } - 1 , 4 - フェニレンビニレン] ($p\text{-SiPhPPV-co-MEH-PPV}$) (-co- は co の前後の構成単位からなる共重合体であることを示す、以下同様) の形態で製造される。前記共重合電気発光高分子は下記化学式 (2) で表される：

【0029】

【化6】



【0030】前記式において、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に線形脂肪族アルキル基、分枝されたアルキル基またはフルオロ化アルキル基であり、 x は0.1～0.9であり、そして y は0.9～0.1（ただし、 $x+y=1$ である）であり、-co-はcoの前後の構成単位からなる共重合体であることを示し、より具体的に前記線形脂肪族アルキル基は $(CH_2)_nCH_3$ （ n は0ないし12の整数）で、前記分枝されたアルキル基は $CH_2(CH_2)_aCH(CH_2)_bCH_3CH(CH_3)_2$ （ a は0ないし5の整数、 b は0ないし10の整数）で、前記フルオロ化アルキル基は $CH_2(CF_2)_nCF_3$ （ n は0ないし12の整数）である。

【0031】前記共重合電気発光高分子（2）は、前記化学式（1）の発光高分子とMEH-PPVとの共重合を通じて合成される。前記共重合高分子において、前記化学式（1）の高分子に共重合されるMEH-PPVの含量により緑（green）から赤味を帯びたオレンジ（redish orange）までのカラーチューニングができる。本発明の共重合高分子を用いて発光ディスプレーを制作する場合において、前記ディスプレーは駆動電圧が3.9V、最大発光効率は約2.2lm/wであり、最大発光輝度は約11000cd/m²を有する。

【0032】本発明の電気発光高分子及び共重合高分子を製造する場合において、Wittig重合法よりGilch重合法がもっと好ましい。Wittig重合法により合成された発光高分子の分子量が約1万程度であることに比べ、Gilch重合法による高分子及び共重合高分子は数平均分子量（ M_n ）が約1万ないし100万程度で、分子量分布は1.5ないし5.0である。

【0033】図1は、本発明による電気発光高分子及び共重合電気発光高分子の製造工程を表す工程図である。

【0034】図1の第1工程と同様に、前記式（1）で表される一つの電気発光高分子は次のように製造される：無水THF及び1,4ジプロモベンゼンを窒素で充填されたフラスコ（schlenk flask）にいれる。 n -BuLi（1.6M n -ヘキサン溶液）をシリンジ（syringe）を通じて前記溶液に徐々に加える。ジメチルドデシルシリルクロライドを前記反応混合物に徐々に加えて1プロモ4（ジメチルドデシルシリル）ベンゼン（1）を製造する。前記化合物（1）と化合物

（11）とを反応させて1,4ジメチル2（4ジメチルドデシルシリルフェニル）ベンゼン（111）を製造する。前記化合物（111）から1,4ビス（プロモメチル）2（4ジメチルドデシルシリルフェニル）ベンゼン（IV）を製造する。前記化合物（IV）からポリ{2（4ジメチルドデシルシリルフェニル）1,4フェニレンビニレン}（p-SiPhPPV）（V）を製造する。

【0035】図1の第2工程と同様に、前記式（2）で表される一つの共重合電気発光高分子は次のように製造される：1,4ビス（プロモメチル）2（4ジメチルドデシルシリルフェニル）ベンゼン（IV）と1,4ビス（クロロメチル）2（（2エチルヘキシリ）オキシ）5メトキシベンゼン（VI）とを共重合してポリ[{2（3ジメチルドデシルシリルフェニル）co（2メトキシ5エチルヘキシリオキシ）}1,4フェニレンビニレン]（m-SiPhPPV-co-MEH-PPV）（VII）を製造する。

【0036】本発明の電気発光高分子または共重合電気発光高分子を発光層として用いて発光ダイオード（EL diode）を制作する。

【0037】前記発光素子は、陽極/発光層/陰極、陽極/バファ層/発光層/陰極、陽極/バファ層/正孔伝達層/発光層/陰極、陽極/バファ層/正孔伝達層/発光層/電子伝達層/陰極または陽極/バファ層/正孔伝達層/発光層/正孔遮断層/陰極からなる構造を有する。前記バファ層は、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールまたはポリ（p-フェニレンビニレン）誘導体であるのが好ましく、前記正孔遮断層はLiFまたはMgF₂である。図5は本発明による発光高分子を用いた発光素子の断面図である。前記発光素子は陽極/バファ層/正孔伝達層/発光層/正孔遮断層/陰極の構造からなる。前記陰極はアルミニウムまたはカルシウムまたはアルミニウムとリチウムとの合金（alloy）である。

【0038】前述したように、本発明は駆動電圧が低く、最大輝度及び最大発光効率は増加し、緑（green）から赤味がかったオレンジ（reddish orange）までのカラーチューニングができる電気発光高分子または共重合高分子を提供する。

【0039】本発明は下記の実施例により詳細に説明さ

れるが、下記の実施例は本発明の具体的な実施様態の例示目的だけで、本発明の保護範囲を制限したり限定しようとするのではない。

【0040】

【実施例】以下、本発明の望ましい実施例を具体的に説明する。ただし、それによって本発明はそれらの実施例のみに限定されるものでないことはいうまでもない。

【0041】実施例1. 電気発光高分子(高分子1)の製造

(1) 1 - ブロモ - 4 - (ジメチルドデシルシリル)ベンゼン(1-bromo-4-(dimethyl)dodecylsilyl)benzene) 10

(1)の製造

窒素雰囲気でフラスコ(Schlenk フラスコ)に約100mLの無水THFと8.5g(0.036mol)の1,4-ジブロモベンゼン(1,4-dibromobenzene)をともに入れて攪拌した。この時、温度はアセトン/ドライアイスを用いて約-78に維持した。前記反応混合物にn-BuLi(n-Butyl lithium)(1.6M n-ヘキサン溶液)22.6mL(0.036mol)を徐々に約10分間滴下させた。5~10分後、白い塩が生成され始めた。n-BuLiの滴下が全て終わると約1時間更に攪拌し、約20mL THFに溶解しているジメチルドデシル-シリルクロライド(dimethyl)dodecyl-silylchloride)10gを徐々に前記の溶液に落とすと溶液がだんだん清くなる。約3時間後、溶液を水300mLに投入してエチルアセタートで抽出した。無水MgSO₄で乾燥、ろ過した後溶媒を蒸発した。得られたオイルを真空下で蒸留(bp 160~170/1.5mmHg)したり、シリカゲルコラムクロマトグラフィー(eluent: n-ヘキサン)を用いて精製した。1 - ブロモ - 4 - (ジメチルドデシルシリル)ベンゼン(I)を90%以上の収率で得て、その構造は¹H-NMR(CDC1₃): 0.24(s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.72(t, 2H, SiCH₂)、0.89(t, 3H, -CH₃)、1.27(m, 2OH, (CH₂)₁₀)、7.37と7.49(d, 4H, 芳香族プロトン(Aromatic protons))。

【0042】(2)p キシレン 2 マグネシウムブロマイド(p-xylene-2-magnesiumbromide) (II)の製造

p キシレン 2 マグネシウムブロマイド(II)は一般的なグリニャール試薬製造方法により製造した。溶媒は無水THFを用い、前記p キシレン 2 マグネシウムブロマイド(II)を約2~3時間程度還流(reflux)してから用いた。

【0043】(3) 1,4 -ジメチル - 2 - (4 - デシルシリルフェニル)ベンゼン(1,4-dimethyl-2-(4 -dimethyl)dodecylsilylphenyl)benzene) (II)の製造

250mLのフラスコ(Schlenk フラスコ)に実施例1で製造した1 - ブロモ - 4 - (ジメチルドデシルシリル)ベンゼン12.45g(0.0325mol)及びNiCl₂(dppp)0.11g(0.5mol%)を約60~70mLの無水THFに加えた後、前記(2)段階で製造されたグリニャール試薬を用いて前記フラスコに移す。前記混合物を夜通し還流した。前記溶液を水300mLに投入してエチルアセタートで抽出した。この有機溶液を無水MgSO₄で乾燥させ、ろ過後溶媒を蒸発させた。得られたオイルをシリカゲルコラムクロマトグラフィー(eluent: n-ヘキサン)を用いて精製した。1,4 -ジメチル - 2 - (4 - デシルシリルフェニル)ベンゼン(III)を80%以上の収率で得て、その構造は¹H-NMRを通じて確認した。¹H-NMR(CDC1₃): 0.27(s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.77(t, 2H, SiCH₂)、0.88(t, 3H, -CH₃)、1.26(m, 2OH, (CH₂)₁₀)、2.24と2.34(s, 6H, 2CH₃, ベンゼン環上で(on Benzene ring))、7.05~7.55(m, 7H, 芳香族プロトン(Aromatic protons))。

【0044】(4) 1,4 - ビス(ブロモメチル) - 2 - (4 - デシルシリルフェニル)ベンゼン(1,4-bis(bromomethyl)-2-(4 -dimethyl)dodecylsilylphenyl) (IV)の製造

250mLのフラスコ(Schlenk フラスコ)に前記(3)段階の1,4 -ジメチル - 2 - (4 - デシルシリルフェニル)ベンゼン10.0g(0.0245mol)、N - ブロモスクシンイミド8.87g(98%含量)(0.049mol)及び触媒としてベンゾイルパオキシド(BPO)を約200mLの無水CCl₄に加えた後、約12時間加熱した。生成した白い固体のスクシンイミドを除去するため熱い状態でこの溶液をろ過した。ろ過したCCl₄溶液を蒸発乾燥器を用いて濃縮した後、シリカゲルコラムクロマトグラフィー(eluent: n-ヘキサン)を用いて精製した。1,4 - ビス(ブロモメチル) - 2 - (4 - デシルシリルフェニル)ベンゼン(IV)を40~50%の収率で得て、その構造は¹H-NMRを通じて確認した。¹

H-NMR(CDC1₃): 0.29(s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.79(t, 2H, SiCH₂)、0.88(t, 3H, -CH₃)、1.26(m, 2OH, (CH₂)₁₀)、4.45と4.50(s, 4H, 2 - CH₂Br)、7.29~7.62(d, 7H, 芳香族プロトン(Aromatic protons))。

【0045】(5) ポリ{2 - (4 - デシルシリルフェニル) - 1,4 - フェニレンビニレン}(poly[2-(4 -dimethyl)dodecylsilylphenyl]-1,4-phenylenevinylene) (p - SiPhPPV) (V)の製造

前記(4)段階で製造された単量体である1,4 - ビス

(プロモメチル) - 2 - (4 - ジメチルドデシルシリルフェニル) ベンゼンを無水 THF に溶解させ (単量体濃度: 1 質量%)、0 で前記溶液を攪拌しながらシリンジ (Syringe) に入っているカリウム *tert* - ブトキシド (1.0 M THF 溶液、単量体に対して約 3 当量) をカニューラー (cannula) を通じて徐々に 30 分間滴下させた。カリウム *tert* - ブトキシドの量が 1.5 ~ 2.0 当量を越え始めながら溶液がだんだん粘着性を表しはじめた。約 3 時間攪拌後、この混合物を多量の MeOH またはイソプロピルアルコールに沈澱させた。得られた高分子をソックスレー (Soxhlet) 抽出器を用いて精製、再沈澱及び乾燥し最終高分子 (V) を得た (収率 (Yield) 約 80%)。得られた高分子の数平均分子量は約 300,000 ないし 600,000 程度であった。前記高分子 (V) の化学的構造は¹H - NMR を通じて確認した。¹H - NMR (CDCl₃) : 0.30 (s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.70 - 0.98 (m, 5H, SiCH₂ と -CH₃)、1.10 - 1.52 (m, 2OH, (CH₂)₁₀)、7.10 - 7.80 (br, 9H, 芳香族プロトン (Aromatic protons) とビニルプロトン (vinyl protons))。

【0046】実施例 2. 電気発光高分子 (高分子 2) の製造

(1) 1 - プロモ - 3 - (ジメチルドデシルシリル) ベンゼン (1-bromo-3-(dimethyl)dodecylsilyl)benzene) (I) の製造
窒素雰囲気で Schlenk フラスコに約 100 mL の無水 THF と 1,3 - ジプロモベンゼン 0.019 mol (4.62 g) とをともに入れて攪拌した。この時、温度はアセトン / ドライアイスを用いて約 -78 に維持した。1.6 M n - ヘキサン溶液に n - BuLi 0.019 mol (11.875 mL) を徐々に約 10 分間滴下した。5 ~ 10 分後、白い塩が生成され始めた。n - BuLi の滴下が全て終わると約 1 時間更に攪拌し、ジメチルドデシル - シリルクロライド 0.019 mol (5 g) を徐々に前記溶液に落とした。-78 に約 1 時間維持させた後、徐々に常温に温度を上げると溶液がだんだん清くなった。約 3 時間後、溶液を水 300 mL に投入してエチルアセタートで抽出した。その有機溶液を無水 MgSO₄ で乾燥しろ過した後、溶媒を蒸発させた。得られたオイルを真空下で蒸留 (bp 160 / 1 mmHg) したり、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent: n - ヘキサン) を用いて精製した。1 - プロモ - 3 - (ジメチルドデシルシリル) ベンゼン (I) を 70% 以上の収率で得て、構造は¹H - NMR を通じて確認した。¹H - NMR (CDCl₃) : 0.28 (s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.9 (t, 2H, SiCH₂)、1.2 (t, 3H, -CH₃)、1.5 (m, 2OH, (CH₂)₁₀)、7.2 - 7.62 (d, 4H, 芳香族プロトン (Aromatic protons))。

【0047】(2) p - キシレン 2 マグネシウムプロマイド (p-xylene-2-magnesiumbromide) (II) の製造

p - キシレン 2 マグネシウムプロマイド (II) は前記実施例 1 の (2) 段階と同一な方法で製造した。

【0048】(3) 1,4 - ジメチル - 2 - (3 - ジメチルドデシルシリルフェニル) ベンゼン (1,4-dimethyl-2-(3 -dimethyl)dodecylsilylphenyl)benzene) (III) の製造

250 mL の Schlenk フラスコ (Schlenk フラスコ) に前記 (1) 段階の 1 - プロモ - 3 - (ジメチルドデシルシリル) ベンゼン 12.45 g (0.0325 mol) 及び NiCl₂ (dppp) 0.006 g (0.001 mol 1%) を約 60 - 70 mL の無水 THF に溶かした後、前記 (2) 段階で製造されたグリニヤール試薬とともに混合した。前記混合物を一夜間還流させた。この混合溶液を水 300 mL に投入してエチルアセタートで抽出した。その有機溶液を無水 MgSO₄ で乾燥、ろ過及び蒸発させる。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent: n - ヘキサン) を用いて精製した。1,4 - ジメチル - 2 - (3 - ジメチルドデシルシリルフェニル) ベンゼン (III) を 70% の収率で得て、その構造は¹H - NMR を通じて確認した。¹H - NMR (CDCl₃) : 0.3 (s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.77 (t, 2H, SiCH₂)、0.82 (t, 3H, -CH₃)、1.26 (m, 2OH, (CH₂)₁₀)、2.4 と 2.6 (s, 6H, 2CH₃ ベンゼン環上で (on Benzene ring))、6.9 - 7.7 (m, 7H, 芳香族プロトン (Aromatic proton s))。

【0049】(4) 1,4 - ビス (プロモメチル) - 2 - (3 - ジメチルドデシルシリルフェニル) ベンゼン (1,4-bis(bromomethyl)-2-(3 -dimethyl)dodecylsilylphenyl)benzene) (IV) の製造

250 mL の Schlenk フラスコ (Schlenk フラスコ) に前記 (3) の 1,4 - ジメチル - 2 - (3 - ジメチルドデシルシリルフェニル) ベンゼン (III) 7 g (0.0192 mol)、N - プロモスクシンイミド 7.9 g (98% 含量) (0.0442 mol) 及び触媒として 40 ベンゾイルパオキシド (BPO) を約 200 mL の無水 CCl₄ に加えた後、約 3 時間還流させた。生成した白い固体のスクシンイミドを除去するため熱い状態でこの溶液をろ過した。ろ過した CCl₄ 溶液を蒸発乾燥器を用いて濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent: n - ヘキサン) を用いて分離精製した。前記化合物 (IV) の収率は 25% で、構造は¹H - NMR を通じて確認した。¹H - NMR (CDCl₃) : 0.29 (s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.79 (t, 2H, SiCH₂)、0.88 (t, 3H, -CH₃)、1.5 (m, 2OH, (CH₂)₁₀)、4.2 と 4.5

0 (s, 4H, 2 - CH₂Br)、7.2 - 7.62 (d, 7H, 芳香族プロトン (Aromatic protons))。
【0050】(5) ポリ { 2 - (3 - ジメチルドデシルシリルフェニル) - 1 , 4 - フェニレンビニレン } (poly[2-(3 -dimethyl)dodecylsilylphenyl)-1,4-phenylenevinylene])(m-SiPhPPV) (V) の製造

前記で製造された単量体 1 , 4 - ビス (プロモメチル) - 2 - (3 - ジメチルドデシルシリルフェニル) ベンゼン (IV) を無水 THF に溶解させ (単量体濃度 : 1 質量 %) 、 0 でその溶液を攪拌しながらシリング (Syringe) に入っているカリウム *tert* - ブトキシド (1.0M THF 溶液、単量体に対して約 6 当量) をシリングポンプ (syringe pump) により 1 時間徐々に滴下させた。カリウム *tert* - ブトキシドの量が 1.5 ~ 2.0 当量を超えるはじめながら溶液がだんだん粘着性を現しはじめた。2 時間攪拌後、その混合物を多量の MeOH またはイソプロピルアルコールに沈澱させる。得られた高分子をソックスレー (Soxhlet) 装置を用いて低分子量のオリゴマーと触媒とを除去した後、 MeOH に再沈澱し乾燥させて最終高分子 (V) を得た (収率 (Yield) 約 80 %) 。約 8 万未満の高分子を除去するため、スペクトル社のダイアリシス膜 (Dialysis Membranes) を通じて低分子量を除去した。得られた高分子の数平均分子量は約 300,000 程度で、多分散性は 2 程度である。高分子 (V) の化学的構造は ¹H - NMR を通じて確認した。 ¹H - NMR (CDCl₃) : 0.30 (s , 6H , Si (CH₃)₂) 、 0.70 - 0.98 (m , 5H , SiCH₂ と -CH₃) 、 1.10 - 1.52 (m , 2OH , (CH₂)₁₀) 、 7.10 - 7.80 (br , 9H , 芳香族プロトン (Aromatic protons) とビニルプロトン (vinyl protons))。

【0051】実施例 3 . 電気発光高分子 (高分子 3) の製造

(1) 1 - ブロモ - 4 - (パフルオロオクチルジメチルシリル) ベンゼン (1-bromo-4-(1H,1H,2H,2H-perfluoro octyldimethylsilyl)benzene) (I) の製造
窒素雰囲気でフラスコ (Schlenk フラスコ) に約 100mL の無水 THF と 1 , 4 - ジブロモベンゼン 0.055mol (12.98g) をともに入れて攪拌した。この時、温度はアセトン / ドライアイスを用いて約 -78 に維持した。前記反応混合物に n - BuLi 0.055mol (27.5mL , 2.0M n - ベンタン溶液) を徐々に約 15 分間滴下させた。 5 ~ 10 分後、白い塩が生成し始めた。 n - BuLi の滴下が全て終わった後、 -10 で約 1 時間更に攪拌し、 1H , 1H , 2H , 2H - パフルオロオクチルジメチルクロロシリラン (1H,1H,2H,2H-perfluoroctyldimethylchlorosilane) 0.055mol (24.25g) を徐々に前記溶液に落とすと溶液がだんだん清くなる。約 3 時間後、溶液を水 300mL に投入してクロロホルムで抽出し

た。その有機溶液を無水 MgSO₄ で乾燥、ろ過した後溶液を蒸発させた。得られたオイルをシリカゲルコラムクロマトグラフィー (eluent : n - ヘキサン) を用いて精製した。 1 - ブロモ - 4 - (パフルオロオクチルジメチルシリル) ベンゼン (I) を 70 % 以上の収率で得て、前記化合物 (I) の化学的構造は ¹H - NMR を通じて確認した。 ¹H - NMR (CDCl₃) : 0.34 (s , 6H , Si (CH₃)₂) 、 1.01 (m , 2H , SiCH₂) 、 2.00 (m , 3H , -CH₂CF₂) 、 7.38 と 7.54 (d , 4H , 芳香族プロトン (Aromatic protons))。

【0052】(2) p - キシレン - 2 - マグネシウムプロマイド (p-xylene-2-magnesiumbromide) (II) の製造

p - キシレン - 2 - マグネシウムプロマイド (II) は実施例 1 の (2) 段階と同一な方法で製造した。

【0053】(3) 1 , 4 - ジメチル - 2 - (4 - 1H , 1H , 2H , 2H - パフルオロオクチルジメチルシリルフェニル) ベンゼン (1,4-dimethyl-2-(4 -1H,1H,2H,2H-perfluoroctyldimethylsilylphenyl)benzene) (III) の製造

250mL のフラスコ (Schlenk フラスコ) に前記 (1) 段階の 1 - ブロモ - 4 - (1H , 1H , 2H , 2H - パフルオロオクチルジメチルシリル) ベンゼン 16.16g (0.0288mol) 及び NiCl₂ (dppp) 0.11g (0.5mol%) を約 60 ~ 70mL の無水 THF に加え、一般的な方法で製造されたグリニヤール試薬、 p - キシレン - 2 - マグネシウムプロマイドを前記フラスコに移す。この混合物を夜通し還流させた。前記溶液を水 300mL に投入してエチアルアセタートで抽出した。この有機溶液を無水 MgSO₄ で乾燥、ろ過及び蒸発させた。得られたオイルをシリカゲルコラムクロマトグラフィー (eluent : n - ヘキサン) を用いて精製した。前記化合物 (III) の収率は 63 % 以上で、構造は ¹H - NMR を通じて確認した。 ¹H - NMR (CDCl₃) : 0.51 (s , 6H , Si (CH₃)₂) 、 1.17 (m , 2H , SiCH₂ -) 、 2.17 (m , 3H , -CHCF₂ -) 、 2.37 と 2.27 (s , 6H , キシレン成分中の 2CH₃ (of xylene moiety)) 、 7.20 - 7.31 (m , キシレン成分の芳香族プロトン (aromatic protons of xylene moiety)) 、 7.49 と 7.66 (d , 4H , 芳香族プロトン (aromatic protons))。

【0054】(4) 1 , 4 - ビス (ブロモメチル) - 2 - (4 - 1H , 1H , 2H , 2H - パフルオロオクチルジメチルシリルフェニル) ベンゼン (1,4-bis(bromomethyl)-2-(4 -1H,1H,2H,2H-perfluoroctyldimethylsilylphenyl)benzene) (IV) の製造

250mL のフラスコ (Schlenk フラスコ) に 1 , 4 - ジメチル - 2 - (4 - 1H , 1H , 2H , 2H -

H - パフルオロオクチルジメチルシリルフェニル) ベンゼン 10.5 g (0.0181 mol)、N - プロモスクシンイミド 6.43 g (9.8% 含量) (0.0362 mol) 及び触媒としてベンゾイルバオキシド (BPO) を約 200 mL の無水 CCl_4 に加えた後、約 12 時間加熱した。生成した白い固体のスクシンイミドを除去するため熱い状態でこの溶液をろ過した。ろ過した CCl_4 溶液を蒸発乾燥器を用いて濃縮させた後、シリカゲルコラムクロマトグラフィー (eluent: n - ヘキサン) を用いて精製した。この化合物 (IV) の収率は 35 ~ 40% で、構造は ^1H - NMR を通じて確認した。 ^1H - NMR (CDCl_3) : 0.38 (s, 6H, Si (CH_3)₂)、1.04 (m, 2H, SiCH₂-)、2.06 (m, 3H, -CH₂CF₂-)、4.44 と 4.50 (s, 4H, 2 - CH₂Br)、7.26 - 7.60 (m, 7H, 芳香族プロトン (aromatic protons))。

【0055】(5) ポリ { 2 - (4 - 1H, 1H, 2H, 2H - パフルオロオクチルジメチルシリルフェニル) - 1, 4 - フェニレンビニレン } (poly[2-(4 - 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyldimethylsilylphenyl)-1,4-phenylenevinylene]) (p - SiRfPhPPV) (V) の製造

1, 4 - ビス (プロモメチル) - 2 - (4 - 1H, 1H, 2H, 2H - パフルオロオクチルジメチルシリルフェニル) ベンゼン (IV) 単量体を無水 THF に溶解させ (単量体濃度 0.016 - 0.032 M)、0 でその溶液を攪拌させながら他のフラスコに入っているカリウム tert - ブトキシド (1.0 M THF 溶液、単量体に対して約 3 当量) をカニューラーにより徐々に 30 分間滴下させた。カリウム tert - ブトキシドの量が 1.5 ~ 2.0 当量を超えたはじめながら溶液がだんだん粘着性を現しはじめた。約 3 時間攪拌後、その混合物を多量の MeOH に沈澱させる。得られた高分子をソックスレー装置を用いて精製した後、再沈澱、乾燥を通じて最終高分子 (V) を得た (収率 (Yield) 約 70%)。得られた高分子の数平均分子量は約 110000 程度であった。前記高分子 (V) の化学的構造は ^1H - NMR を通じて確認した。 ^1H - NMR (CDCl_3) : 0.38 (br, 6H, Si (CH_3)₂)、0.92 (br, 2H, SiCH₂-)、2.04 (br, 3H, -CH₂CF₂-)、7.08 - 7.70 (m, 9H, 芳香族プロトン (aromatic protons) 及びビニルプロトン (vinyl protons))。

【0056】実施例 4 . 共重合電気発光高分子 (高分子 4) の製造

(1) ワン - ポット (One - Pot) 製造

実施例 2 の (4) 段階で製造された単量体である 1, 4 - ビス (プロモメチル) - 2 - (3 - ジメチルドデシリルフェニル) ベンゼン及び 1, 4 - ビス (クロロメチル)

メチル) - 2 - ((2 - エチルヘキシル) オキシ) 5 - メトキシベンゼン (VI) (1,4-bis(chloromethyl)-2-((2-ethylhexyl)oxy)5-methoxybenzene(VI)) を多様なモル構成比で調節しながら無水 THF に溶解させ (単量体濃度: 1 質量%)、0 でその溶液を攪拌した。カリウム tert - ブトキシド (1.0 M THF 溶液、単量体に対して約 6 当量) をシリンジポンプ (syringe pump) を用いて 1 時間徐々に滴下させた。カリウム tert - ブトキシドの量が 1.5 ~ 2.0 当量を超えたはじめながら液がだんだん粘着性を現しはじめた。0 で 2 時間攪拌後、その混合物を多量の MeOH またはイソプロピルアルコールに再沈澱させた。ソックスレー装置を用いてオリゴマーと触媒とを除去した後、MeOH に再沈澱させ、乾燥を通じて最終発光共重合高分子であるポリ [{ 2 - (3 - ジメチルドデシリルフェニル) - co - (2 - メトキシ - 5 - エチルヘキシルオキシ) } - 1, 4 - フェニレンビニレン] (poly[[2-(3 - dimethylsilyldodecylsilylphenyl)-co-(2-methoxy-5-ethylhexyloxy)]-1,4-phenylenevinylene]) (m-SiPhPPV-co-MEH-PPV) を得た (収率 (Yield) 約 70%)。スペクトル社のダイアリシス膜 (Dialysis Membranes) を通じて分子量が 80,000 より少ない共重合発光高分子を除去した。得られた高分子の数平均分子量は約 3.0×10^6 ~ 6.6×10^6 程度で、多分散性は 2.3 程度である。前記共重合高分子のモル比は ^1H - NMR 分析を通じて確認した。MEH - PPV 単位での - OCH₃ 及び - OCH₂ (5H, ~ 4.0 ppm) 陽子の構成及び m - または p - SiPhPPV 単位での一つの Si - (CH₃)₂ (6H, ~ 0.3 ppm) の構成を比較した。図 4 はポリ [{ 2 - (3 - ジメチルドデシリルフェニル) - co - (2 - メトキシ - 5 - エチルヘキシルオキシ) } - 1, 4 - フェニレンビニレン] (m - SiPhPPV - co - MEH - PPV) [単量体供給比 = 3 : 1 ; 実際モル比 = 9 (m - SiPhPPV 単位) : 1 (MEH - PPV 単位)] の ^1H - NMR スペクトルである。

【0057】(2) 段階的製造

実施例 2 の (4) 段階で製造された単量体である 1, 4 - ビス (プロモメチル) - 2 - (3 - ジメチルドデシリルフェニル) ベンゼンと共単量体である 2, 5 - ビス (クロロメチル) - 4 - (2 - エチルヘキシルオキシ) アニソールとの反応性が非常に異なるため、1, 4 - ビス (クロロメチル) - 2 - ((2 - エチルヘキシル) オキシ) 5 - メトキシベンゼンを先に重合させた後、単量体である 1, 4 - ビス (プロモメチル) - 2 - (3 - ジメチルドデシリルフェニル) ベンゼンを加えて共重合体を合成した。まず、多様なモル構成比で調節しながら前記単量体を無水 THF に溶解させた (単量体濃度: 1 質量%)。前記溶液を 0 で攪拌させながらシリンジポンプを用いて約 2 当量のカリウム tert

- プトキシド (1.0 M THF 溶液、単量体に対して約6当量) を20分間徐々に滴下した。ある程度重合反応が進行すると二番目の付加単量体を付加した後、残りのカリウム tert - プトキシドを添加すると重合反応物がだんだん粘着性を現しはじめた。0で2時間攪拌後、その混合物を多量のMeOHまたはイソプロピルアルコールに再沈澱させる。ソックスレー装置を用いて低分子量のオリゴマーと触媒とを除去した後、MeOHに再沈澱させ、乾燥を通じて最終発光共重合高分子であるm - SiPhPPV - co - MEH - PPVを得た (收率 (Yield) 約70%)。スペクトル社のダイアリシス膜 (Dialysis Membranes) を通じて分子量が80,000より少ない共重合発光高分子を除去した。得られた共重合高分子の数平均分子量は約 2.0×10^6 ないし 8.0×10^6 程度で、多分散性は2.3程度である。前記共重合高分子の構造は¹H - NMR (CDCl₃) : 0.30 (s, 6H, Si(CH₃)₂)、0.70 - 0.98 (m, 5H, SiCH₂と - CH₃)、1.10 - 1.52 (m, 20H, (CH₂)₁₀)、7.10 - 7.80 (br, 9H, 芳香族プロトン (Aromatic protons) とビニルプロトン (vinyl protons))。

【0058】EL deviceの制作 実施例1と実施例2でそれぞれ製造された発光高分子p - SiPhPPVとm - SiPhPPV及び実施例4で製造された共重合発光高分子であるm - SiPhPPV - co - MEH - PPVを用いてそれぞれ電気発光素子 (device) を制作した。制作されたEL素子の構造は図5のようである。EL素子の制作過程は次のようにある。ITO (indium-tin oxide) をガラス基板の上にコーティングした後、この透明電極基板をきれいに洗浄した。感光性樹脂 (photoresist resin) とエッチャント (etchant) を用いて前記ITOをパターニング (patterning) し、再びきれいに洗浄した。その上に電導性があるバファ層としてバットロン (Bayer社のBathon P 4083) を約500の厚さでコーティングした後、180で約1時間ベーキング (baking) した。クロロベンゼンに溶解させて製造された有機電気発光高分子溶液をスピニコーティング (spin coating) してベーキング処理後、真空オブンの内で溶媒を完全に除去して高分子薄膜を形成させた。高分子溶液は0.2 μmフィルターでフィルタリングしてスピニコーティングし、高分子薄膜の厚さは高分子溶液の濃度とスピニ速度を調節することにより自由に調節できる。発光高分子の厚さは約50 ~ 200 nm程度である。そして絶縁層及びメタル電極は真空蒸着機 (熱蒸発乾燥機) により真空度を 4×10^{-6} torr以下に維持しながら蒸着させて形成した。蒸着時の膜の厚さ及び膜の成長速度はクリスタルセンサー (crystal sensor) を用いて調節し、発光面積は4 m²、駆動電圧は直流電圧で順方向バイアス電圧 (forward bias voltage) を用いた。

10

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

【0059】光学的特性評価 実施例1、2及び4で製造された発光高分子溶液をガラス基板の上にスピニコーティングして高分子薄膜を形成した後、UV吸収ピークとPL (photoluminescence) を測定した。形成された薄膜はピンホール (pin hole) なしに均一であり、基板に対する接着性が非常に優れていた。図6はp - SiPhPPVのUV - VISスペクトルであり；図7はm - SiPhPPVのUV - VISスペクトルであり；図8はp - SiPhPPVのPLスペクトルであり；図9はm - SiPhPPVのPLスペクトルであり；そして図10はm - SiPhPPV - co - MEH - PPVのPLスペクトルである。

【0060】m - SiPhPPVの場合、UV最大吸収ピークは435 nm、励起波長を435 nmにして測定したPLスペクトルでのPL最大ピークは527 nmであり、肩 (shoulder) ピークは558 nmで表された。p - SiPhPPVの場合、最大吸収ピークは427 nm、PL最大ピークは524 nmであった。

【0061】実施例4で製造された共重合体m - SiPhPPV - co - MEH - PPVの場合、UV最大吸収ピークが465 nm、励起波長を465 nmにして測定したPLスペクトルでのPL最大ピークは592 nmと測定された。前記共重合体は、電子供与 (electron-donating) 効果が優れるオレンジ色を浮かぶ赤色を発光するMEH - PPVが導入されることにより、m - SiPhPPVまたはp - SiPhPPVより赤色の領域に移動 (red-shift) したスペクトルが観測された。

【0062】電気的特性評価 実施例1、2及び4で製造された発光高分子を用いて制作されたEL素子 (EL device) から電気発光特性を評価して図11、12及び13に表した。図11はp - SiPhPPVを用いて製造したEL素子 (EL device) から測定されたELスペクトルであり；図12はm - SiPhPPVを用いて製造したEL素子 (EL device) から測定されたELスペクトルであり；そして図13はm - SiPhPPV - co - MEH - PPVを用いて製造された [ITO / PEDOT / 発光高分子 / A1 : Li] ダイオードのELスペクトルである。ITO / PEDOT / 高分子 / (LiF) / A1構造の単層形EL素子らは、全て典型的な整流ダイオード (rectifying diode) 特性を見せた。m - SiPhPPVの場合、駆動電圧 (turn-on voltage) は図15から分かるように約11 Vで始まり、最大輝度は図18から分かるように 250 cd/m^2 で、素子の最大効率は0.0490 1 m/Wであった (ITO / PEDOT / 高分子 / Ca / A1構造の場合：駆動電圧は約6.6 V、最大輝度は 2153 cd/m^2 、素子の最大効率は0.657 1 m/Wで測定された)。図15はm - SiPhPPVを用いて製造された [ITO / PEDOT / 発光高分子 / LiF / A1] ダイオード構

造のI-V特性であり、そして図18はm-SiPhPPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/LiF/A1]ダイオード構造のI-V特性である。p-SiPhPPVの場合、ITO/PEDOT/高分子/LiF/A1素子構造で駆動電圧は7.2V(図14)で始まり、最大輝度は910cd/m²(図17)で、最大発光効率は0.1718lm/Wであった(ITO/PEDOT/高分子/Ca/A1構造の場合:駆動電圧は約6.7V、最大輝度は5890cd/m²、素子の最大効率は0.251lm/Wで測定された)。図14はp-SiPhPPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/LiF/A1]ダイオード構造のI-V特性であり、図17はp-SiPhPPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/LiF/A1]ダイオード構造のI-V特性である。共重合体であるm-SiPhPPV-co-MEH-PPVの駆動電圧は約3.9Vで、最大輝度は約11000cd/m²で、最大発光効率は2.1983lm/Wであった。共重合体の場合、MEH-PPVが導入されてm-SiPhPPVまたはp-SiPhPPVよりHOMOレベル(level)は高め、LUMOレベル(level)は低くすることにより、駆動電圧は相対的に低く、最大発光輝度だけでなく発光効率も急激に増加することが分かり、その結果素子の安定性も非常に優れることを確認した。共重合体m-SiPhPPV-co-MEH-PPVの場合、m-SiPhPPVまたはp-SiPhPPVより優れた電流-電圧(図16)及び光度-電圧特性を表した(図19)。制作されたEL素子は数回の反復駆動後にも最初の電圧-電流密度特性をそのまま維持する安定性を見せた。図16は本発明によるm-SiPhPPV-co-MEH-PPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/A1:Li]のI-V特性であり、そして図19はm-SiPhPPV-co-MEH-PPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/A1:Li]のI-V特性である。

【0063】図20は本発明による実施例1、2及び4で製造した発光高分子を用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/(LiF)/A1]ダイオードのI-V特性であり、そして図21は本発明の実施例1、2及び4の発光高分子を用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/(LiF)/A1]のI-V特性である。

【0064】比較例

比較例では発光層としてMEH-PPVを用い、電気的光学特性を本発明の実施例と比較した。電圧は10Vに固定させ、ELスペクトルを測定して図22に表した。前記素子は赤みがかったオレンジ(reddish orange)の領域で発光を見せた。I-V特性を図23に表し、駆動電圧は7Vであった。即ち、駆動電圧が7Vで電流が徐

々に流れ始めた。

【0065】

【発明の効果】本発明は、既存の発光高分子であるポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)基を主鎖とし、脂肪族アルキル基が導入されたシリコン原子を含むフェニル基を側鎖として含むことにより、有機溶媒に対する溶解性が優れ、発光効率、電極との界面特性及び薄膜形成能力が優れる電気発光高分子を提供し、または前記電気発光高分子とMEH-PPVとを共重合することにより、特にカラーチューニングが優れ、優れるディスプレー特性を有する共重合電気発光高分子を提供する効果を有する。

【0066】本発明の単純な变形ないし変更は、全てこの分野の通常の知識を有する者により容易に実施でき、かかる変形や変更は全て本発明の領域に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電気発光高分子及び共重合電気発光高分子の製造工程を表す工程図である。

【図2】本発明のある具体例であるポリ{2-(4-ジメチルドデシルシリルフェニル)-1,4-フェニレンビニレン}(p-SiPhPPV)の¹H-NMRスペクトルである。

【図3】本発明の他の具体例であるポリ{2-(3-ジメチルドデシルシリルフェニル)-1,4-フェニレンビニレン}(m-SiPhPPV)の¹H-NMRスペクトルである。

【図4】本発明のまた他の具体例であるポリ[{2-(3-ジメチルドデシルシリルフェニル)-co-(2-メトキシ-5-エチルヘキシルオキシ)}-1,4-フェニレンビニレン](m-SiPhPPV-co-MEH-PPV)[単量体供給比=3:1;実際モル比=9(m-SiPhPPV単位):1(MEH-PPV単位)]の¹H-NMRスペクトルである。

【図5】本発明による発光高分子を用いたEL素子(device)の断面図である。

【図6】本発明による発光高分子であるp-SiPhPPVのUV-VISスペクトルである。

【図7】本発明による発光高分子であるm-SiPhPPVのUV-VISスペクトルである。

【図8】本発明による発光高分子であるp-SiPhPPVのPLスペクトルである。

【図9】本発明による発光高分子であるm-SiPhPPVのPLスペクトルである。

【図10】本発明による共重合発光高分子であるm-SiPhPPV-co-MEH-PPVのPLスペクトルである。

【図11】本発明の発光高分子であるp-SiPhPPVを用いて製造したEL素子(device)から測定されたELスペクトルである。

【図12】本発明の発光高分子であるm-SiPhPP

Vを用いて製造したEL素子(device)から測定されたELスペクトルである。

【図13】本発明の共重合発光高分子であるm-SiPhPPV-co-MEH-PPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/Al:Li]ダイオード構造のELスペクトルである。

【図14】本発明のp-SiPhPPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/LiF/Al]ダイオード構造のI-V特性である。

【図15】本発明のm-SiPhPPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/LiF/Al]ダイオード構造のI-V特性である。

【図16】本発明のm-SiPhPPV-co-MEH-PPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/Al:Li]ダイオード構造のI-V特性である。

【図17】本発明のp-SiPhPPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/LiF/Al]ダイオード構造のL-V特性である。

*【図18】本発明のm-SiPhPPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/LiF/Al]ダイオード構造のL-V特性である。

【図19】本発明のm-SiPhPPV-co-MEH-PPVを用いて製造された[ITO/PEDOT/発光高分子/Al:Li]ダイオード構造のL-V特性である。

【図20】実施例1、2及び4でそれぞれ製造された発光高分子を用いた[ITO/PEDOT/発光高分子/(LiF)/Al]ダイオード構造のI-V特性である。

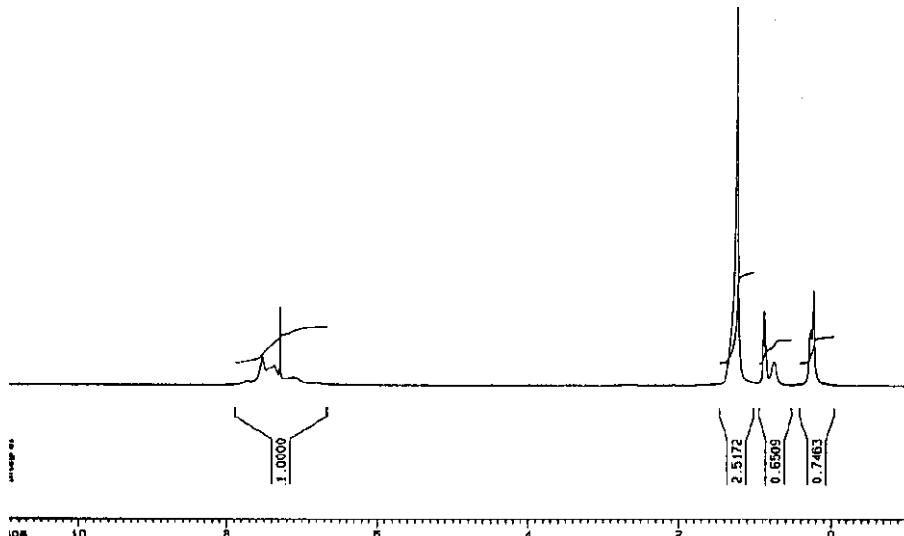
【図21】実施例1、2及び4でそれぞれ製造された発光高分子を用いた[ITO/PEDOT/発光高分子/(LiF)/Al]ダイオード構造のL-I特性である。

【図22】比較例で製造したMEH-PPV発光高分子を用いたダイオード構造のELスペクトルである。

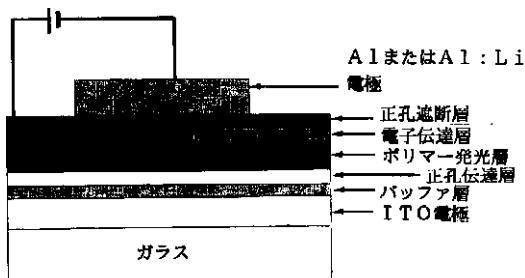
【図23】比較例で製造したMEH-PPV発光高分子を用いたダイオード構造のI-V特性である。

*

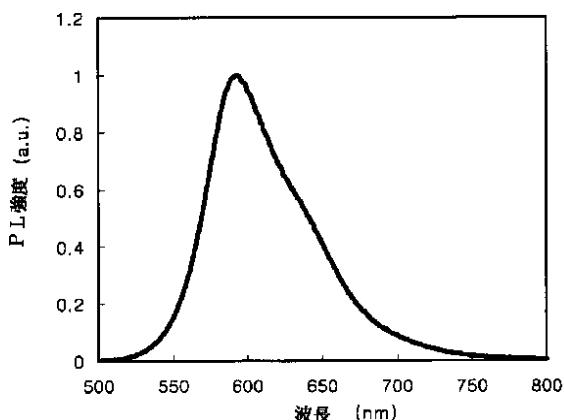
【図3】



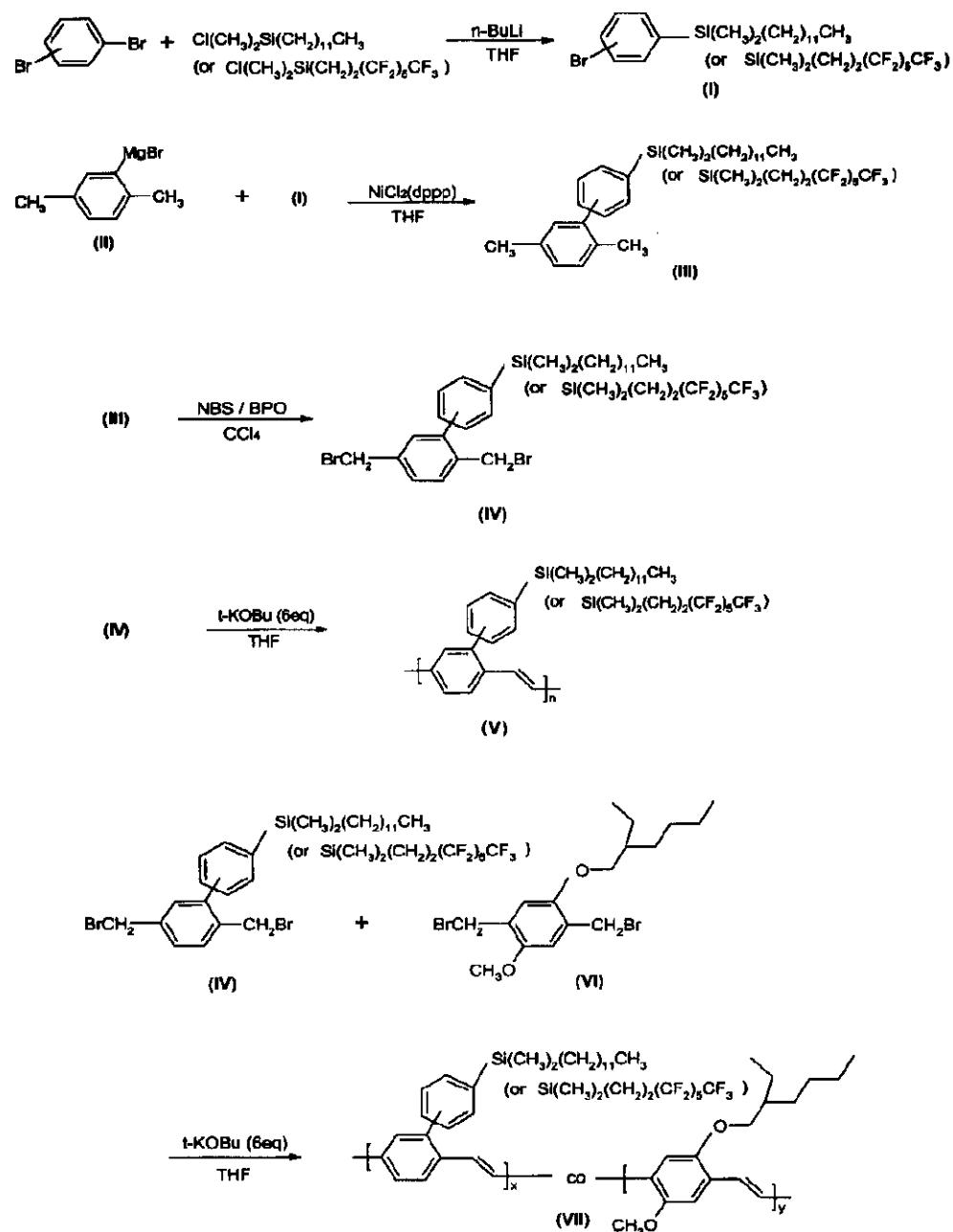
【図5】



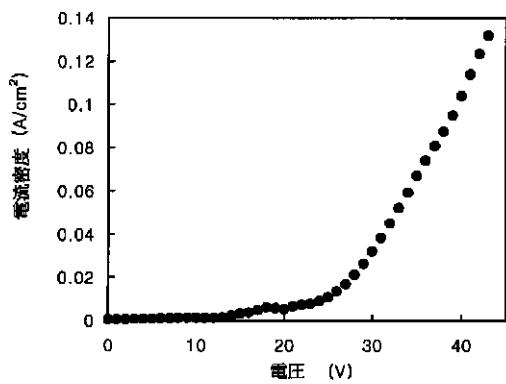
【図10】



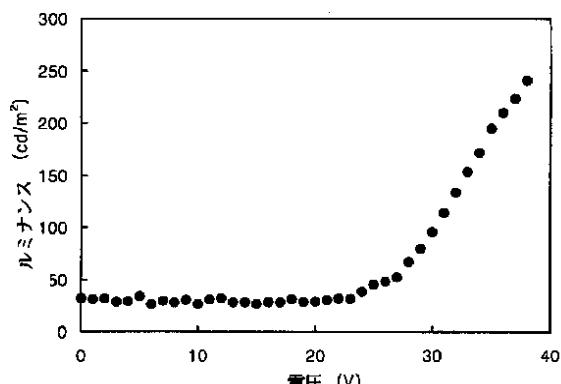
【 1 】



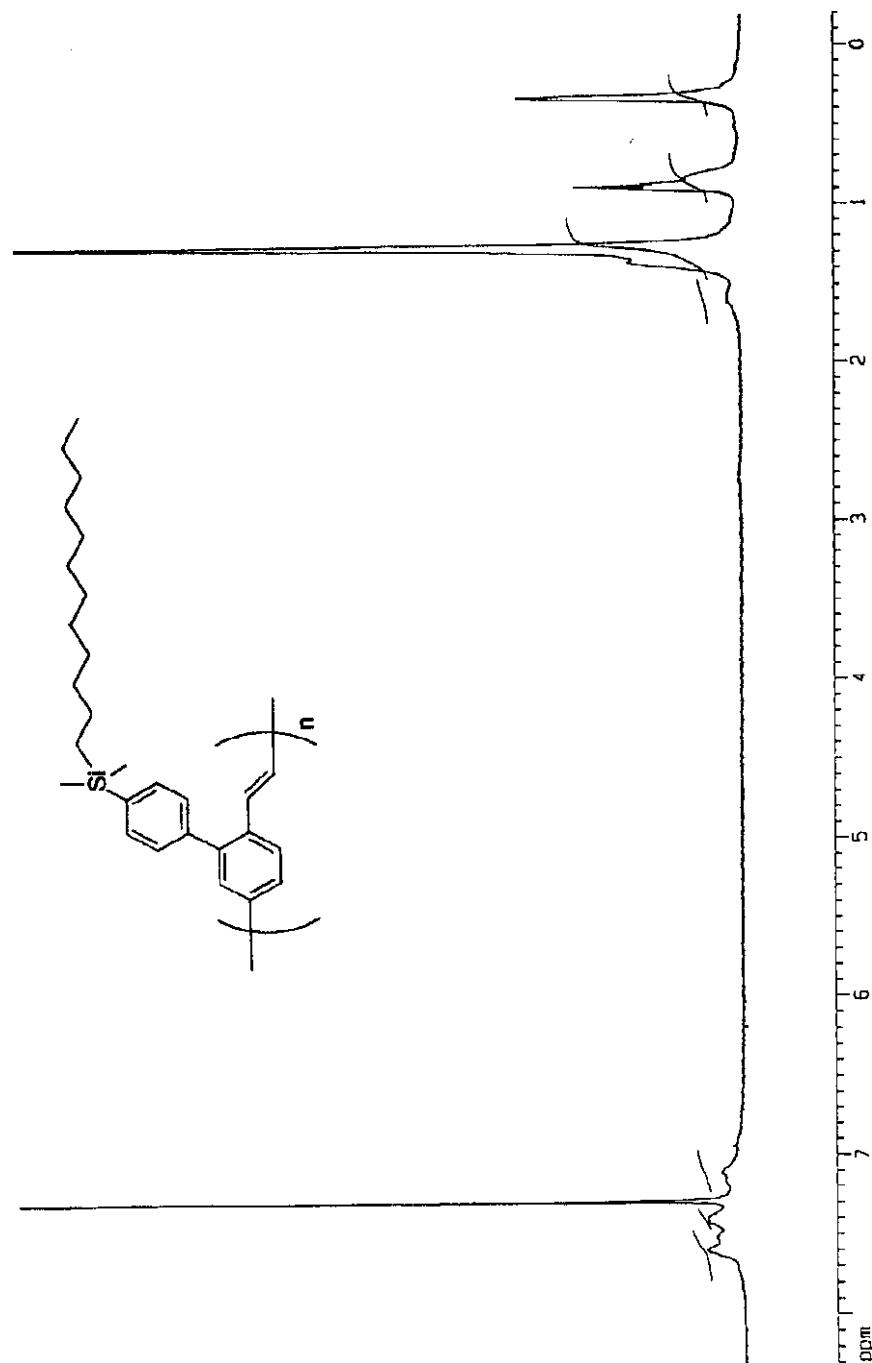
〔义15〕



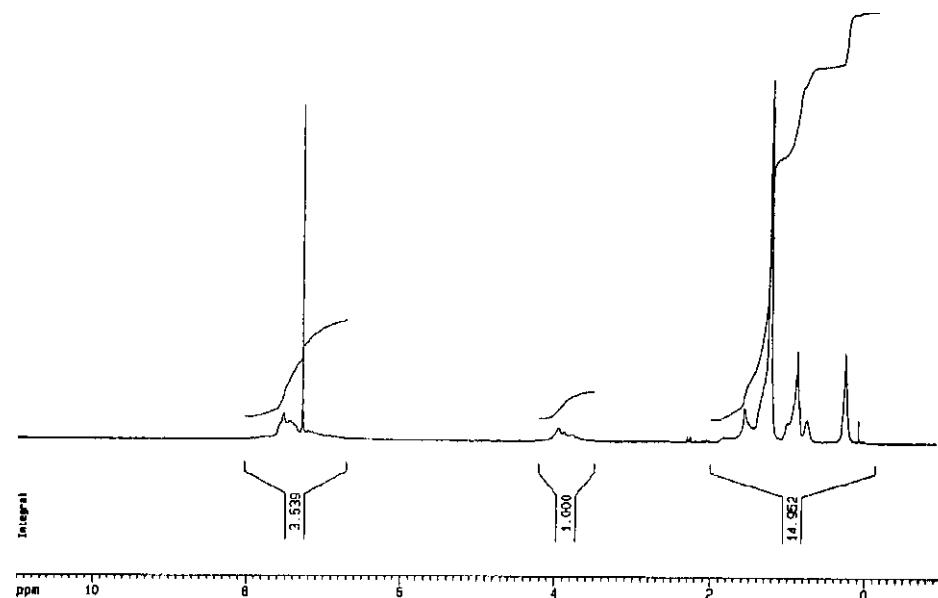
〔四一八〕



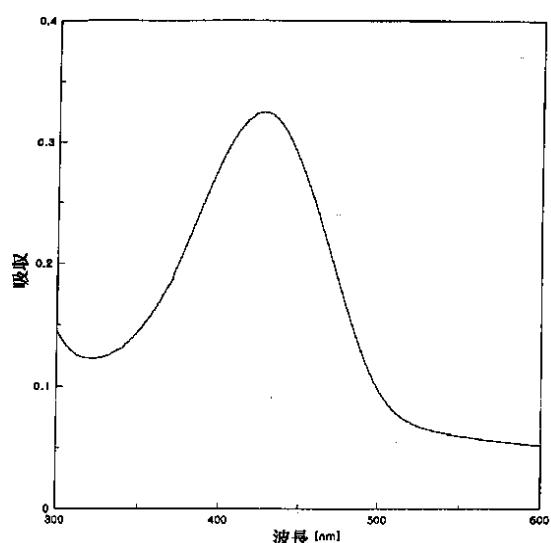
【図 2】



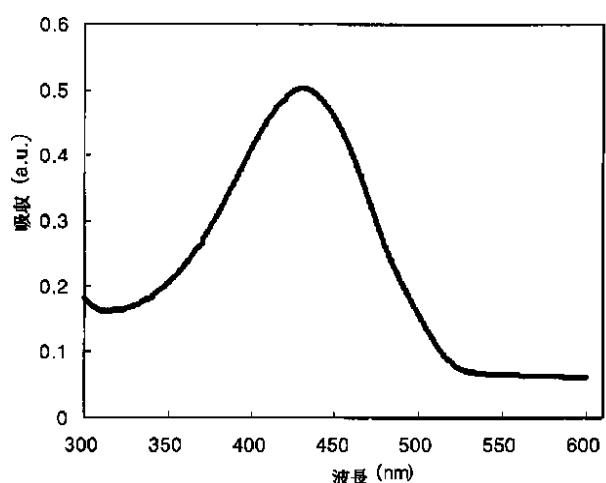
【図 4】



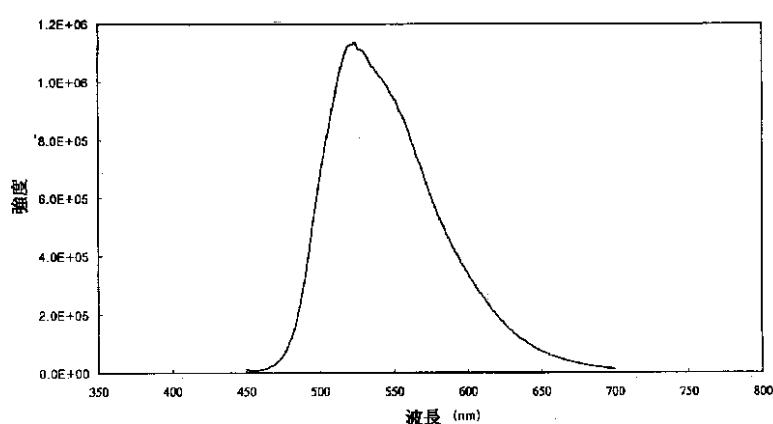
【図 6】



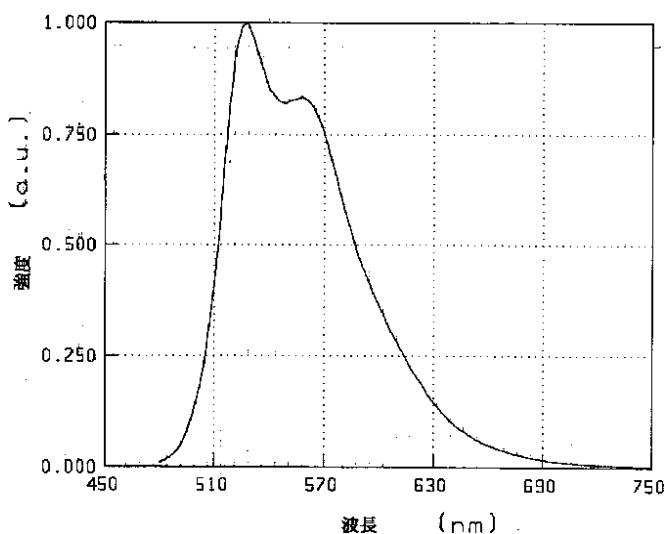
【図 7】



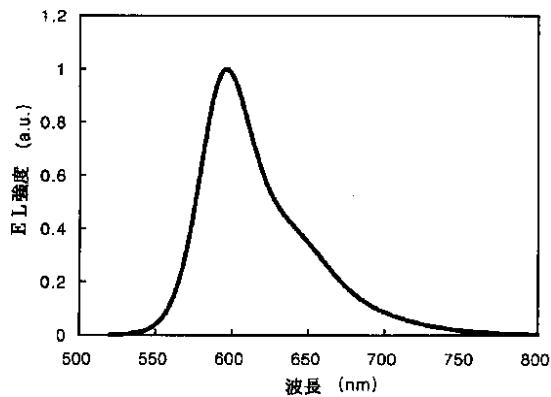
【図 8】



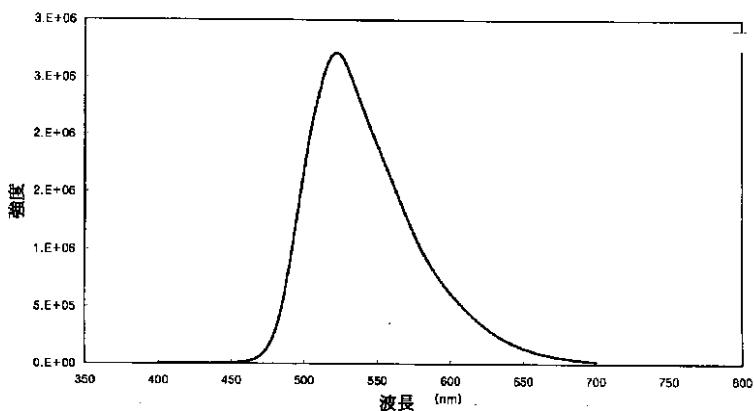
【図 9】



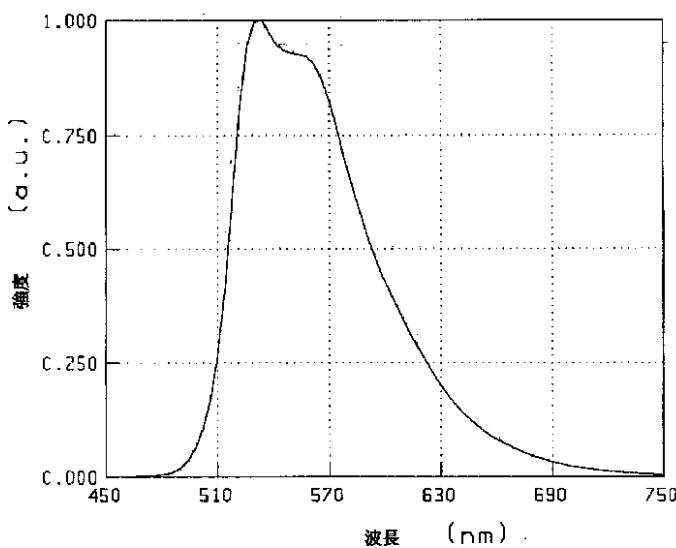
【図 13】



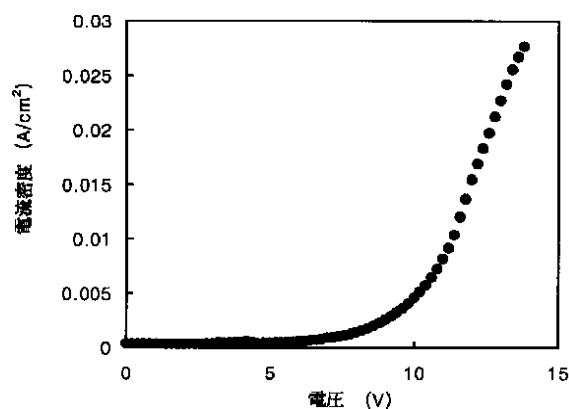
【図 11】



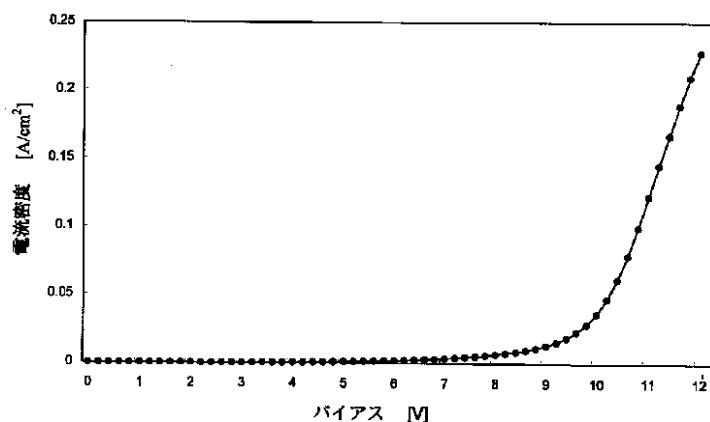
【図 12】



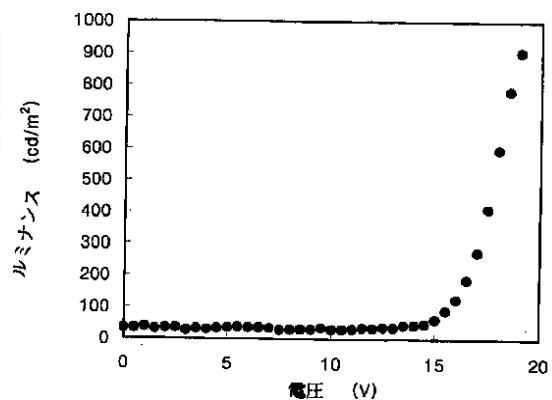
【図 16】



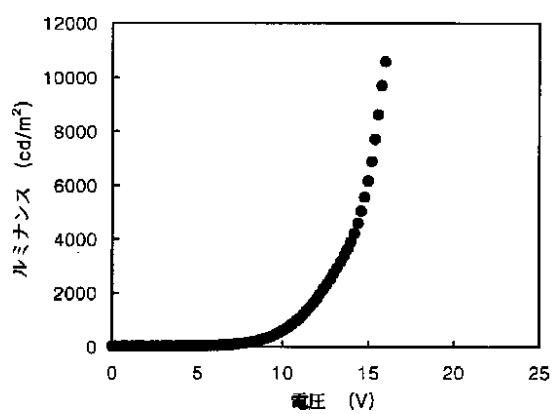
【図14】



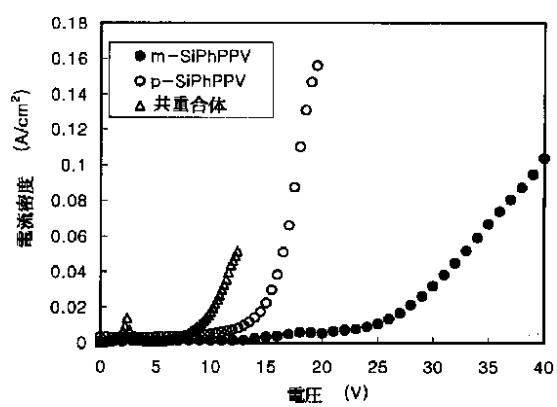
【図17】



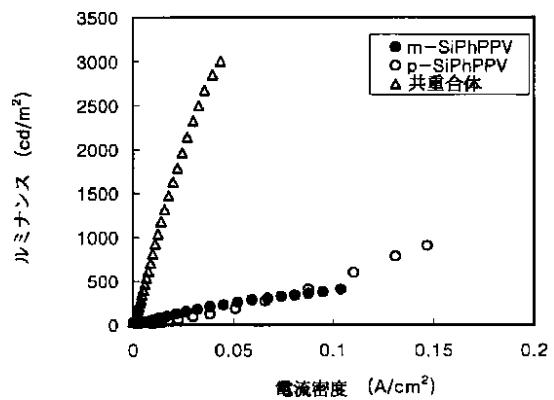
【図19】



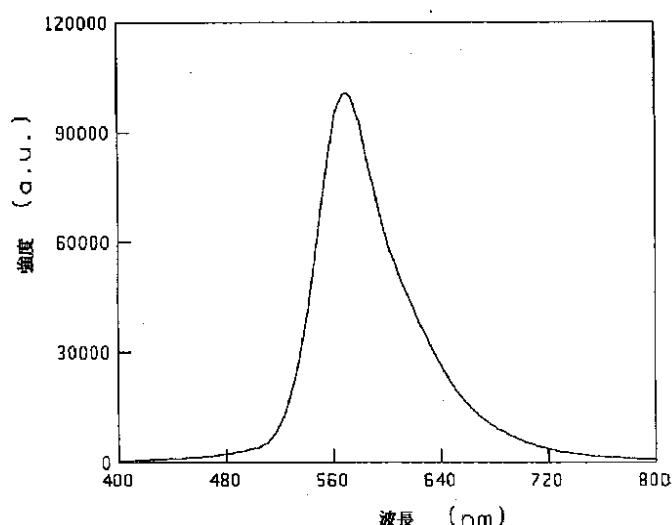
【図20】



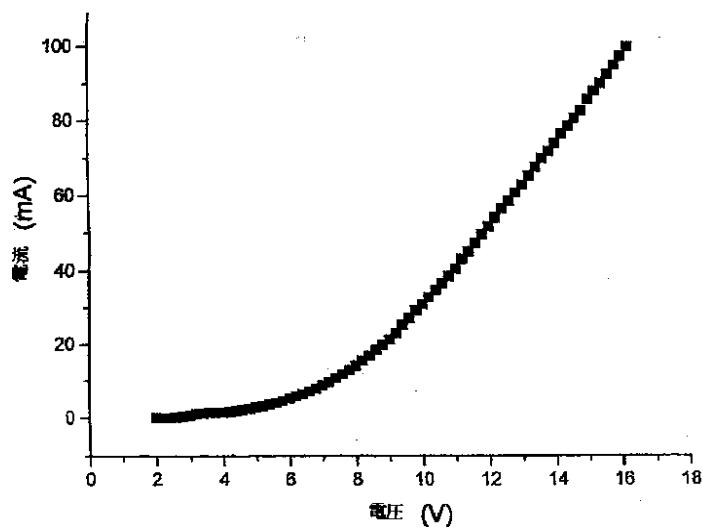
【図21】



【図22】



【図 2 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許5558904 (U S , A)
 欧州特許出願公開745658 (E P , A
1)
 欧州特許出願公開652243 (E P , A
2)

(58)調査した分野(Int.CI. ⁷ , D B 名)
C08G 61/00 - 61/02
C A (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	高效的电致发光聚合物，具有出色的色彩调节性能		
公开(公告)号	JP3188885B2	公开(公告)日	2001-07-16
申请号	JP2000251531	申请日	2000-08-22
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星工スディアイ株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星工スディアイ株式会社		
[标]发明人	ジンスンホ リジホオン		
发明人	ジンスンホ リジホオン		
IPC分类号	H05B33/10 C08G61/02 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0038 C08G61/02 C09K11/06 H01L51/0043 H01L51/0094 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/02 C09K11/06.680 H05B33/10 H05B33/14.B H05B33/22.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DB03 3K007/EA02 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC45 3K107/DD61 3K107/DD72 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD84 3K107/FF14 3K107/FF18 4J032/CA07 4J032/CB01 4J032/CB04 4J032/CC01 4J032/CD01 4J032/CE03 4J032/CG03		
审查员(译)	森川智		
优先权	99P35040 1999-08-23 KR		
其他公开文献	JP2001114873A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供发光效率优异的电致发光聚合物。本发明涉及聚(对亚苯基亚乙烯基)作为主链具有其中引入苯基硅脂肪族烷基被引入作为侧链的结构，所以发光效率提高，颜色调谐它涉及一种优异的电致发光聚合物。根据本发明的新型电致发光聚合物由作为主链的聚(对亚苯基亚乙烯基)和含有烷基作为侧链的苯基硅组成。脂族烷基选自直链脂族烷基，支链烷基和氟化烷基。根据本发明，聚的主链(对亚苯基亚乙烯基)和聚合物的另一电致发光聚合物由……组成引入苯基硅脂族的烷基基团作为侧链，MEH-PPV(甲氧基-乙基己基Oxy-PPV)，是共聚的电致发光聚合物。

