

(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2005-515264

(P2005-515264A)

(43) 公表日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 61/00</b>	C08G 61/00	3K007
<b>C09K 11/06</b>	C09K 11/06 680	4J032
<b>H05B 33/14</b>	H05B 33/14 B	
<b>H05B 33/22</b>	H05B 33/22 B	
	H05B 33/22 D	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-513057 (P2003-513057)	(71) 出願人	502130582
(86) (22) 出願日	平成14年7月10日 (2002.7.10)		ダウ グローバル テクノロジーズ イン
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月7日 (2004.1.7)		コーポレーテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/022308		アメリカ合衆国ミシガン州 48674
(87) 国際公開番号	W02003/007395		ミドランド ワシントン ストリート ビ
(87) 国際公開日	平成15年1月23日 (2003.1.23)		ルディング 1790
(31) 優先権主張番号	60/304,336	(74) 代理人	100071755
(32) 優先日	平成13年7月10日 (2001.7.10)		弁理士 斉藤 武彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100070530
			弁理士 畑 泰之
		(72) 発明者	ウ, ウェイシ
			アメリカ合衆国ミシガン州 48642
			ミドランド タイラー ストリート 54
			13
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電場応答性ポリマー及びそれから製造されるデバイス

## (57) 【要約】

【課題】エレクトロルミネセンスデバイスの輝度、エネルギー効率及び寿命を改善するためのエレクトロルミネセンスポリマーを提供する。

【解決手段】主鎖に沿って途切れなく共役している発光性ポリマーブロック及び正電荷キャリアが負電荷キャリアと結合して光を生ずることができるように正電荷キャリアを発光性ポリマーブロックに移すための正電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している正電荷キャリアポリマーブロックからなるエレクトロルミネセンスポリマーデバイスに有用な有機ブロックポリマー。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 主鎖(バックボーン)に沿って途切れなく共役している発光性ポリマーブロック; 及び次の(b)~(d): (b) 正電荷キャリアが負電荷キャリアと結合して光を生ずることができるように正電荷キャリアを発光性ポリマーブロックに移すための正電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している正電荷キャリアポリマーブロック、(c) 負電荷キャリアが正電荷キャリアと結合して光を生ずることができるように負電荷キャリアを発光性ポリマーブロックに移すための負電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している負電荷キャリアポリマーブロック、(d) フォスターエネルギー移動と濃度低下効果の最小化をもたらすエミッター用のマトリックスを付与するためにホストポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役しているホストポリマーブロック、の少なくとも1とからなることを特徴とするエレクトロルミネセンスポリマーデバイスに有用な有機ブロックポリマー。

10

## 【請求項 2】

発光性ポリマーブロックが置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基を含む第一モノマーからなる請求項 1 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 3】

第一モノマーが置換又は未置換のフルオレン基を含む請求項 2 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 4】

第一モノマーが 2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン基を含む請求項 3 記載の有機ブロックポリマー。

20

## 【請求項 5】

2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン基が 9, 9 - ジオクチルフルオレン基及び 9, 9 - ジヘキシルフルオレン基からなる群から選択されるものである請求項 4 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 6】

発光性ポリマーブロックが置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基を含む第二モノマーからなる請求項 2 - 5 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 7】

第二モノマーが置換又は未置換の多環芳香族基を含む請求項 6 記載の有機ブロックポリマー。

30

## 【請求項 8】

置換又は未置換の多環芳香族基がナフタレン又はアントラセンである請求項 7 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 9】

第二モノマーがベンゼン又はチオフエン基と縮合した芳香族又はヘテロ芳香族ジアジン基を含む請求項 6 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 10】

ベンゼン又はチオフエン基と縮合した芳香族又はヘテロ芳香族ジアジン基が 2, 7 - 結合した 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾールである請求項 9 記載の有機ブロックポリマー。

40

## 【請求項 11】

置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基を含む第三モノマーからなる正電荷キャリアポリマーブロックが存在する請求項 1 - 10 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 12】

第三モノマーが置換又は未置換のフルオレン基を含む請求項 11 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 13】

第三モノマーが 2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン基を含む請求項 12 記載の有機

50

ブロックポリマー。

【請求項 14】

2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン基が 9, 9 - ジオクチルフルオレン基及び 9, 9 - ジヘキシルフルオレン基からなる群から選択されるものである請求項 13 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 15】

正電荷キャリアポリマーブロックが置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基を含む第四モノマーからなる請求項 11 - 14 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 16】

第四モノマーが電子引き抜き性置換基をもたないスチルベン又は 1, 4 - ジエン、三級アミン、N, N, N', N' - テトラアリール - 1, 4 - ジアミノベンゼン、N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン、N - 置換 - カルバゾール、ジアリールシラン、及び電子引き抜き性置換基をもたないチオフエン/フラン/ピロールを含む請求項 15 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 17】

第四モノマーが所望により C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルコキシ及び C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub> アリールオキシで置換されていてもよい C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> アリール及びアルキルアリールからなる群から選択される置換基で置換されている請求項 16 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 18】

第四モノマーが各 Ar が同じか又は異なる置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基からなる一般式 - Ar<sub>3</sub>N - をもつトリアリールアミン基を含む請求項 15 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 19】

トリアリールアミン基が N, N' - ジ(3 - カルボオキシメトキシフェニル)ベンジジンである請求項 18 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 20】

トリアリールアミン基が N, N' - ジ(3 - オキシメトキシフェニル)ベンジジンである請求項 18 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 21】

さらにホストポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役しているホストポリマーブロックを含む請求項 1 - 20 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 22】

ホストポリマーブロックが置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基を含む第五モノマーからなる請求項 21 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 23】

第五モノマーが 2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン基を含む請求項 22 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 24】

2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン基が 9, 9 - ジオクチルフルオレン基及び 9, 9 - ジヘキシルフルオレン基からなる群から選択されるものである請求項 23 記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 25】

ホストポリマーブロックが置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基を含む第六モノマーからなる請求項 21 - 24 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

【請求項 26】

第六モノマーが電子引き抜き性置換基をもたないスチルベン又は 1, 4 - ジエン、三級アミン、N, N, N', N' - テトラアリール - 1, 4 - ジアミノベンゼン、N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン、N - 置換 - カルバゾール、ジアリールシラン、及び電子引き抜き性置換基をもたないチオフエン/フラン/ピロールを含む請求項 25 記載の有機ブロックポリマー。

10

20

30

40

50

## 【請求項 27】

第六モノマーが所望により  $C_{1-6}$  アルコキシ及び  $C_{6-12}$  アリールオキシで置換されていてもよい  $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{6-20}$  アリール及びアルキルアリールからなる群から選択される置換基で置換されている請求項 26 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 28】

第六モノマーが各 Ar が同じか又は異なる置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基からなる一般式 -  $Ar_3N$  - をもつトリアリールアミン基を含む請求項 26 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 29】

トリアリールアミン基が N, N' - ジ (3 - カルボメトキシフェニル) ベンジジンである請求項 28 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 30】

トリアリールアミン基が N, N' - ジ (4 - メトキシフェニル) フェニレンジアミンである請求項 28 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 31】

第六モノマーが電子引き抜き性基で置換されている請求項 25 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 32】

電子引き抜き性基が F、シアノ、スルフォニル、カルボキシ；イミン結合を含む基、アセナフテン、フェナントレン、アントラセン、フルオランセン、ピレーン、ペリレン、ルブレン、クリセン、及びコレンのような縮合多環芳香族、同様にオキサゾール/イソオキサゾール、N - 置換 - イミダゾール/ピラゾール、チアゾール/イソチアゾール、オキサジアゾール、及び N - 置換 - チアゾールを包含するイミン結合を含む 5 員環のヘテロ環及びピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、及びテトラゼンのようなイミン結合を包含する 6 員環のヘテロ環、同様にベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアジン、フェナジン、フェナントリジン、及びアクリジンを包含するイミン結合を含むベンゾ縮合ヘテロ環からなる群から選択されるものである請求項 31 記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 33】

発光性ポリマーブロックのモノマー基が電子引き抜き性置換基をもたないスチルベン又は 1, 4 - ジエン、三級アミン、N, N, N', N' - テトラアリール - 1, 4 - ジアミノベンゼン、N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン、N - 置換 - カルバゾール、ジアリールシラン、及び電子引き抜き性置換基をもたないチオフエン/フラン/ピロールを本質的に含まない請求項 1 - 10 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 34】

発光性ポリマーブロックのモノマー基が各 Ar が同じか又は異なる置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基からなる一般式 -  $Ar_3N$  - をもつトリアリールアミン基を本質的に含まない請求項 1 - 10 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 35】

発光性ポリマーブロックのモノマー基が電子引き抜き性置換基をもたないスチルベン又は 1, 4 - ジエン、三級アミン、N, N, N', N' - テトラアリール - 1, 4 - ジアミノベンゼン、N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン、N - 置換 - カルバゾール、ジアリールシラン、及び電子引き抜き性置換基をもたないチオフエン/フラン/ピロールを本質的に含まない請求項 21 - 32 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 36】

発光性ポリマーブロックのモノマー基が各 Ar が同じか又は異なる置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基からなる一般式 -  $Ar_3N$  - をもつトリアリールアミン基を本質的に含まない請求項 21 - 32 のいずれか 1 に記載の有機ブロックポリマー。

## 【請求項 37】

10

20

30

40

50

負極、正極及びその負極と正極との間に配置した請求項 1 - 36 のいずれか 1 に記載のエレクトロルミネセンスポリマーからなるエレクトロルミネセンスポリマーデバイス。

【請求項 38】

ドレインとソース間に配置され且つ電氣的にそれらと接触している半導体ポリマーを含み、半導体ポリマーがその主鎖に沿って途切れなく共役しているブロックポリマーからなるポリマー電界効果トランジスター。

【請求項 39】

個々のブロックを別々に作りそれから個々のブロックを結合反応させて単一成分ブロックポリマーを形成する条件下でモノマーを反応させることからなる請求項 1 記載のブロックポリマーの製造方法。

【請求項 40】

第一の組のモノマーを反応させて第一のブロックを形成し、次いでそれぞれ引き続くブロック用の追加の組のモノマーを引き続き加えて反応させ単一成分ブロックポリマーを形成させることからなる請求項 1 記載のブロックポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はブロックポリマーからなる電場応答性ポリマー、特にエレクトロルミネセンスポリマー及びそのようなブロックポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高度に共役化したポリマー物質は半導体として有用なことが教示されてきている。例えば、特許文献 1 を参照されたい。プロージェスらは或る共役ポリマー物質、特にポリフェニレンビニレン (PPV)、がエレクトロルミネセンス性がありそして発光ダイオードとして使用できることを発見した。非特許文献 1。

【0003】

この最初の発見以来広範囲の研究がなされてきた。この研究は PPV の変形と同様に他のタイプの共役ポリマー - 例えば、ポリチオフエン、ポリフルオレンの利用を含む。例えば、非特許文献 2、及び特許文献 2 を参照されたい。一種類以上のモノマー単位を含むポリマーもまた教示されている。例えば、特許文献 3 を参照されたい。最終的に、共役ポリマーのブレンド物が発光波長、効率、寿命、等々のような種々の望ましい性質を最適化するための究極的な組成の調節を可能にするために特に効果的であることが教示されてきた。非特許文献 3 ; 非特許文献 4 ; 非特許文献 5 ; 及び特許文献 4。

【0004】

いくつかの研究はブロックコポリマーを使用してなされているが、これらのブロックコポリマーはポリマー主鎖に沿って途切れなく共役してはいないブロックも含む (ポリマー主鎖の少なくとも一部は飽和していることによる)。例えば、非特許文献 6 及び非特許文献 7 及び特許文献 5 を参照されたい。

【0005】

エレクトロルミネセンスポリマーデバイスは層システムとして製造することができる。例えば、導電性インジウム - スズ酸化物の透明層はデバイスの負極として一枚のガラス上に沈積させることができる。それから、例えば、ポリエチレンジオキシチオフエン (バイエル社から商標名 Baytron P として市販されている) の “ホールインジェクション” 層を負極上に形成することができる。それからエレクトロルミネセンスポリマー層をホールインジェクション層の頂部に形成することができる。それから、カルシウムのような適当な低仕事関数の金属層をデバイスの正極としてエレクトロルミネセンスポリマー層の頂部に形成することができる。正極と負極間に電圧がかけられるとホール又は正電荷キャリアはホールインジェクション層からエレクトロルミネセンスポリマー層に押し出され、一方電子と負電荷キャリアは正極からエレクトロルミネセンスポリマー層に押し出される。負電荷キャリアはエレクトロルミネセンスポリマー層中で正電荷キャリアと結合して光

10

20

30

40

50

を発生することができる。

【0006】

特許文献6、ここでは参照として完全に取り込まれている、に開示されているように、半導体ポリマー電界効果トランジスタは導電性ゲート層上に電気絶縁物質の層を形成することによって調製することができる。半導体ポリマー層は電気絶縁物質の層上に形成され、半導体ポリマー層はトランジスタのソースとドレイン間に存在し電氣的にそれらと接触している。

【0007】

タウンズらの特許文献7、ここでは参照として完全に取り込まれている、はポリマー主鎖の長さに沿った少なくとも2以上の領域で構成されるエレクトロルミネセンスデバイスで使用するためのコポリマーを教示している。第一の領域は負電荷キャリア伝播のためである。第二の領域は正電荷キャリア伝播のためである。第三の領域は正及び負の電荷キャリアを受容しそして結合して光を発生させるためである。4ページ、第2欄では、ブロック又はランダムコポリマー形態中の主鎖、側鎖で成分同士が結合できることを述べているが、タウンズはただ単にランダムコポリマーの作り方を教示しそしてランダムコポリマーと2個の異なったモノマーのポリマーについてのみ例示しているだけであり、それは実施例4を参照されたい。タウンズはまたコポリマーの一部として又は個々のブレンド成分として第三成分が存在してもよいことを示しており、実施例5においては実施例4のランダムコポリマーと他のコポリマーとのブレンド物を示している。

10

【0008】

種々の最適化されたポリマー及びタウンズらのポリマーブレンド物はそれらがエネルギーレベルとポリマー及びポリマーブレンド物のバンドギャップを最適化する傾向があるために当業界においては進歩がみられる。しかしながら、エレクトロルミネセンスポリマーから作られるエレクトロルミネセンスデバイスの輝度、エネルギー効率及び寿命がさらに改善されるならエレクトロルミネセンスポリマーの業界においては更なる進歩となるであろう。

20

【0009】

【特許文献1】USP6, 204, 515

【特許文献2】USP5, 708, 130

【特許文献3】WO00/46321

【特許文献4】USP6, 169, 163

【特許文献5】USP2001/0024738A1

【特許文献6】USP6, 204, 515

【特許文献7】WO00/55927

30

【非特許文献1】Burroughes et al., "Light-emitting diodes used on conjugated polymers" Nature, vol. 347, pp. 539-541, October 1990

【非特許文献2】Fukuda, "Synthesis of Fusible and Soluble Conducting polyfluorene Derivatives and their Characteristics" J. of Poly. Sci., vol. 31, pp. 2465-2471, 1993

40

【非特許文献3】Yu et al., "Enhanced electroluminescence from semiconducting polymer blends", Syn. Met. 72 (1995) pp 249-252

【非特許文献4】Kim et al., "LED Characterization of an Alternating Copolymer and its Blends" SPIE vol. 3148, pp. 151-158

【非特許文献5】Tasch et al., "Efficient red- and orange-light emitting diodes realized by extraction energy transfer from blue-li

50

ght-emitting conjugated polymers" Physical Review B, The American Physical Society, vol. 56, No. 8 (1997) pp. 4479-4483

【非特許文献6】Heischkel et al., "Synthesis of ABC-triblock copolymers for light emitting diodes" Macromol. Chem. Phys., 199, 869-880 (1998)

【非特許文献7】Chen et al., "Improved efficiencies of light emitting diodes through incorporation of charge transporting components in tri-block polymers", Syn. Met. 107 (1999) pp. 203-207

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題はエレクトロルミネセンスデバイスの輝度、エネルギー効率及び寿命を改善するためのエレクトロルミネセンスポリマーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは或る特別に設計されたブロックポリマーが驚くべきことに(a)同じモノマーからのランダムポリマー;又は(b)同じモノマーからのランダムポリマーのブレンド物に比較してエレクトロルミネセンスデバイスにおいて良好に機能する(良好な輝度、エネルギー効率及び寿命)ことを見出した。

【0012】

より特徴的には、本発明は(a)主鎖(バックボーン)に沿って途切れなく共役している発光性ポリマーブロック(例えば、2,7-結合した9,9-ジオクチルフルオレンと4,7-結合した2,1,3-ベンゾチアジアゾールのコポリマー);及び次の(b)~(d):(b)正電荷キャリアが負電荷キャリアと結合して光を生ずることができるように正電荷キャリアを発光性ポリマーブロックに移すための正電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している正電荷キャリアポリマーブロック(例えば、2,7-結合した9,9-ジオクチルフルオレンと4,4'-結合したN,N'-ジ(3-カルボメトキシフェニル)ベンジジンとのコポリマー)、(c)負電荷キャリアが正電荷キャリアと結合して光を生ずることができるように負電荷キャリアを発光性ポリマーブロックに移すための負電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している負電荷キャリアポリマーブロック、及び(d)フォスターエネルギー移動と濃度低下効果の最小化をもたらすエミッター用のマトリックスを付与するためにホストポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役しているホストポリマーブロック、の少なくとも1とからなることを特徴とするエレクトロルミネセンスポリマーデバイスに有用な有機ブロックポリマーである。

【0013】

別の態様においては、本発明は負極、正極及びその負極と正極との間に配置したエレクトロルミネセンスポリマーを含む改良されたエレクトロルミネセンスポリマーデバイスであり、その改良は発光性ポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している発光性ポリマーブロック及び正電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している正電荷キャリアポリマーブロックを含む有機ブロックポリマーであるエレクトロルミネセンスポリマーからなる。

【0014】

さらに別の態様においては、本発明はドレインとソース間に配置され且つ電氣的にそれらと接触している半導体ポリマーを含む改良された半導体ポリマー電界効果トランジスターであり、その改良点は発光性ポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している

10

20

30

40

50

発光性ポリマーブロック及び正電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している正電荷キャリアポリマーブロックからなる有機ブロックポリマーであるブロックポリマーを含む半導体ポリマーからなる。

【0015】

さらに別の態様においては、本発明はブロックを時間軸で連続的に合成するか又はブロックを別々に合成し次いでブロックを結合し反応させることによって上記のコポリマーを製造する方法である。

【発明の効果】

【0016】

本発明のエレクトロルミネセンスポリマーにより、エレクトロルミネセンスデバイスの輝度、エネルギー効率及び寿命が改善される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

最も広範な範囲では、本発明は(a)一重項励起状態(励起子)を形成しそして引き続き光を放出して励起子を基底状態に戻す電荷キャリアの再結合を促進するための主鎖(バックボーン)に沿って途切れなく共役している発光性ポリマーブロック;及び(b)正電荷キャリアが負電荷キャリアと結合して光を生ずることができるように正電荷キャリアを発光性ポリマーブロックに移すための正電荷キャリアポリマーブロックの主鎖に沿って途切れなく共役している正電荷キャリアポリマーブロックからなるエレクトロルミネセンスポリマーデバイスに有用な有機ブロックポリマーである。用語“ブロックポリマー”はその主鎖が異なった化学組成の少なくとも別の部分又はブロックに結合している一化学組成の少なくとも一部又はブロックから作られているポリマーを意味する。用語“途切れなく共役している”はブロックの主鎖中に共役二重結合を含まないモノマー基が本質的に存在しないことを意味する。

【0018】

“ブロックポリマー”はここではまたそれを作る方法によっても定義される。ブロックポリマーのブロックは異なった時間又は異なった位置で同じ時間または異なった時間で重合される。これに対して、1以上のモノマー基からなるランダムポリマーは一般的に一定の時間及び一定の位置で重合される。

【0019】

本発明の発光性ポリマーブロックはこの機能のために当業界で公知のモノマー基から選択される少なくとも1の第一モノマーからなり(例えば、いずれもここでは完全に取り込まれている特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12及び特許文献13を参照)そして置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基、より詳細にはポリアリーレンビニレン、チオフエン及びフルオレンを単独又は組み合わせて使用したものを含む。特に好ましいのはフルオレンモノマー基及び2,7-結合したジアルキルフルオレン(例えば、9,9-ジオクチルフルオレン又は9,9-ジヘキシルフルオレン)のようなフルオレンと多環芳香族基(例えば、ナフタレン又はアントラセン)又はベンゼン又はチオフエン基と縮合した芳香族又はヘテロ芳香族ジアジン基(例えば、2,7-結合した2,1,3-ベンゾチアジアゾール)のような第二の置換した又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族モノマー基との交互又はランダムコポリマーである。そのような特定の好ましい発光性ブロックを選択するときは第一モノマー:第二モノマーの重量比は少なくとも1:99、より好ましくは少なくとも3:97、なおさらに好ましくは少なくとも5:95、そして最も好ましくは少なくとも15:85である。しかしながら、そのような特定の好ましい発光性ブロックを選択するときは第一モノマー:第二モノマーの重量比は50:50を超えない、より好ましくは40:60を超えない、そして最も好ましくは30:70を超えないようにすべきである。第一モノマー:第二モノマーのモル比は好ましくは少なくとも10:90、より好ましくは少なくとも20:80である。第一モノマー:第二モノマーのモル比は好ましくは90:10以下、より好ましくは80:20以下である。多くの場合、交互コポリマーは発光性ブロックとして良好に機能する。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 2 0 】

本発明の正電荷キャリアポリマーブロックはこの機能のために当業界で公知のモノマー基から選択される第三モノマーからなり（例えば、特許文献 1 4、特許文献 1 5、特許文献 1 6、特許文献 1 7、特許文献 1 8 及び特許文献 1 9 を参照）そして置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基、より詳細にはポリアリーレンビニレン、チオフエン及びフルオレンを単独又は組み合わせて使用したものを含む。特に好ましいのはフルオレンモノマー基及び 2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン（例えば、9, 9 - ジオクチルフルオレン又は 9, 9 - ジヘキシルフルオレン）のようなフルオレンと電子引き抜き性置換基をもたない 1, 4 - ジエン、三級アミン、N, N, N', N' - テトラアリール - 1, 4 - ジアミノベンゼン、N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン、N - 置換 - カルバゾール、ジアリールシラン、及び電子引き抜き性置換基をもたないチオフエン/フラン/ピロールのような置換した又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族第四モノマーとの交互又はランダムコポリマーである。第三モノマー基を所望により C<sub>1</sub> - 6 アルコキシ及び C<sub>6</sub> - 12 アリールオキシで置換されていてもよい C<sub>1</sub> - 20 アルキル、C<sub>6</sub> - 20 アリール及びアルキルアリールからなる群から選択される置換基で置換することは望ましい。好ましい第四モノマーは各 Ar が同じか又は異なる置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基である一般式 - Ar<sub>3</sub>N - をもつトリアリールアミン基からなる。好ましい第四モノマー基は N, N' - ジ(3 - カルボオキシソメトキシフェニル)ベンジジンである。別の好ましい第四モノマー基は N, N' - ジ(4 - メトキシフェニル)1, 4 - フェニレンジアミンである。そのような特定の好ましい正電荷キャリアブロックを選択するときは、第三モノマー：第四モノマーの重量比は少なくとも 5 : 95、より好ましくは少なくとも 10 : 90、そして最も好ましくは少なくとも 15 : 85 であるべきである。しかしながら、そのような特定の好ましい正電荷キャリアブロックを選択するときは、第三モノマー：第四モノマーの重量比は 50 : 50 を超えない、より好ましくは 40 : 60 を超えない、そして最も好ましくは 20 : 80 を超えないようにすべきである。第三モノマー：第四モノマーのモル比は好ましくは少なくとも 10 : 90、より好ましくは少なくとも 20 : 80 である。第三モノマー：第四モノマーのモル比は好ましくは 90 : 10 以下、より好ましくは 80 : 20 以下である。多くの場合、交互コポリマーは正電荷キャリアブロックとして良好に機能する。

10

20

## 【 0 0 2 1 】

本発明の別の態様においては、上記の有機ブロックポリマーはさらに広いバンドギャップの主鎖に沿って途切れなく共役しているホストポリマーブロックを含む。ホストポリマーブロックは以下の機能の 1 以上を発揮する：狭いバンドギャップの発光性ポリマーブロックへのフォスターエネルギー移動の利用を可能にし、電荷キャリア（電子又はホール）の移動を促進し、濃度低下（またダイポール - ダイポール誘導光低下としても知られている）を抑止又は制限し、近傍の層（例えば、負極、正極、ホール移動層、等々）からの電荷放出を促進し、ホールと電子のバランスが得られるようにし、モルフオロジー制御（例えば、ガラス転移点、T<sub>g</sub>；相分離、等々）を促進し、色相調整を高める。

30

## 【 0 0 2 2 】

本発明のホストポリマーブロックはこの機能のために当業界で公知のモノマー基から選択される第五モノマーからなり（例えば、特許文献 2 0、特許文献 2 1、特許文献 2 2、特許文献 2 3、特許文献 2 4 及び特許文献 2 5 を参照）そして置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基、より詳細にはポリアリーレンビニレン、チオフエン及びフルオレンを単独又は組み合わせて使用したものを含む。特に好ましいのはフルオレンモノマー基及び 2, 7 - 結合したジアルキルフルオレン（例えば、9, 9 - ジオクチルフルオレン又は 9, 9 - ジヘキシルフルオレン）のようなフルオレンと電子引き抜き性置換基をもたない 1, 4 - ジエン、三級アミン、N, N, N', N' - テトラアリール - 1, 4 - ジアミノベンゼン、N, N, N', N' - テトラアリールベンジジン、N - 置換 - カルバゾール、ジアリールシラン、及び電子引き抜き性置換基をもたないチオフエン/フラン/ピロールのような置換した又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族第六モノマーとの交互又はランダム

40

50

コポリマーである。第六モノマー基を所望により  $C_{1-6}$  アルコキシ及び  $C_{6-12}$  アリールオキシで置換されていてもよい  $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{6-20}$  アリール及びアルキルアリールからなる群から選択される置換基で置換することは望ましい。好ましい第六モノマーは各  $Ar$  が同じか又は異なる置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基である一般式 -  $Ar_3N$  - をもつトリアリールアミン基からなる。好ましい第六モノマー基は  $N$ ,  $N'$  - ジ (3 - カルボオキシメトキシフェニル) ベンジジンである。別の好ましい第四モノマー基は  $N$ ,  $N'$  - ジ (4 - メトキシフェニル) 1, 4 - フェニレンジアミンである。そのような特定の好ましいホストブロックを選択するときは第五モノマー：第六モノマーの重量比は少なくとも 5 : 95、より好ましくは少なくとも 10 : 90、そして最も好ましくは少なくとも 15 : 85 であるべきである。しかしながら、そのような特定の好ましいホストブロックを選択するときは第五モノマー：第六モノマーの重量比は 50 : 50 を超えない、より好ましくは 40 : 60 を超えない、そして最も好ましくは 20 : 80 を超えないようにすべきである。第五モノマー：第六モノマーのモル比は好ましくは少なくとも 10 : 90、より好ましくは少なくとも 20 : 80 である。第五モノマー：第六モノマーのモル比は好ましくは 90 : 10 以下、より好ましくは 80 : 20 以下である。

10

#### 【0023】

負電荷キャリアの性質が望まれるときは、ホストポリマーブロックは代わりに電子引き抜き基を有する第六モノマー又は電子引き抜き基が使用されることからなる負電荷キャリアブロックをもつ。そのような電子引き抜き基は  $F$ 、シアノ、スルフォニル、カルボキシ；イミン結合を含む基、アセナフテン、フェナントレン、アントラセン、フルオランセン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クリセン、及びコレンのような縮合多環芳香族、同様にオキサゾール/イソオキサゾール、 $N$  - 置換 - イミダゾール/ピラゾール、チアゾール/イソチアゾール、オキサジアゾール、及び  $N$  - 置換 - チアゾールを包含するイミン結合を含む 5 員環のヘテロ環及びピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、及びテトラゼンのようなイミン結合を包含する 6 員環のヘテロ環、同様にベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、フタラジン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアジン、フェナジン、フェナントリジン、及びアクリジンを包含するイミン結合を含むベンゾ縮合ヘテロ環からなる群から選択することができる。

20

#### 【0024】

好ましくは、発光性ポリマーブロックのモノマー基はスチルベン又は電子引き抜き性置換基をもたない 1, 4 - ジエン、三級アミン、 $N$ ,  $N$ ,  $N'$ ,  $N'$  - テトラアリール - 1, 4 - ジアミノベンゼン、 $N$ ,  $N$ ,  $N'$ ,  $N'$  - テトラアリールベンジジン、 $N$  - 置換 - カルバゾール、ジアリールシラン、及び電子引き抜き性置換基をもたないチオフエン/フラン/ピロールを本質的に含まない。好ましくは、発光性ポリマーブロックのモノマー基は各  $Ar$  が同じか又は異なる置換又は未置換の芳香族又はヘテロ芳香族基からなる一般式 -  $Ar_3N$  - をもつ  $N$ ,  $N'$  - ジ (3 - カルボオキシメトキシフェニル) ベンジジン又は  $N$ ,  $N'$  - ジ (4 - メトキシフェニル) 1, 4 - フェニレンジアミンのようなトリアリールアミン基を本質的に含まない。そのような特定の好ましい負電荷キャリアブロックを選択するときは第五モノマー：第六モノマーの重量比は少なくとも 5 : 95、より好ましくは少なくとも 10 : 90、そして最も好ましくは少なくとも 15 : 85 であるべきである。しかしながら、そのような特定の好ましい負電荷キャリアブロックを選択するときは第五モノマー：第六モノマーの重量比は 50 : 50 を超えない、より好ましくは 40 : 60 を超えない、そして最も好ましくは 20 : 80 を超えないようにすべきである。第五モノマー：第六モノマーのモル比は好ましくは 90 : 10 以下、より好ましくは 80 : 20 以下である。第一モノマー：第二モノマーのモル比は好ましくは少なくとも 10 : 90、より好ましくは少なくとも 20 : 80 である。第一モノマー：第二モノマーのモル比は好ましくは 90 : 10 以下、より好ましくは 80 : 20 以下である。

30

40

#### 【0025】

発光性ブロック：正電荷キャリアブロックの重量比は少なくとも 5 : 95、より好まし

50

くは少なくとも 10 : 90、そして最も好ましくは少なくとも 15 : 85 である。一方、発光性ブロック：正電荷キャリアブロックの重量比は好ましくは 90 : 10 を超えない、より好ましくは 80 : 20 を超えない、そして最も好ましくは 70 : 30 を超えない。本発明で使用されるホストブロック：ブロックポリマーの合計重量の重量比は少なくとも 5 : 95、より好ましくは少なくとも 10 : 90、そして最も好ましくは少なくとも 15 : 85 である。一方、そのようなホストブロック：ブロックポリマーの合計重量の重量比は好ましくは 90 : 10 を超えない、より好ましくは 80 : 20 を超えない、そして最も好ましくは 70 : 30 を超えない。

#### 【0026】

ホストブロックが使用されるときは、好ましくは少なくとも 10、より好ましくは少なくとも 30、そして最も好ましくは 40 モル% のモノマー単位をコポリマー中に含む。ホストポリマーは好ましくは 99 以下、より好ましくは 90 以下、よりさらに好ましくは 80、そして最も好ましくは 70 モル% 以下のモノマー単位をブロックコポリマー中に含む。追加のブロックは、コポリマー中のモノマー単位の合計モル数で、好ましくは積算で 89 を超えない、より好ましくは 50 を超えない、最も好ましくは 30 モル% を超えない。

10

#### 【0027】

本発明の有機ブロックポリマーは芳香族カップリング重合に適した調製方法を修正して作ることができる。例えば特許文献 26 に開示された鈴木重合は本発明のブロックセグメントとブロックポリマーを生成させる好ましい方法である。この方法においては、ジプロモ官能性モノマーを二ホウ酸官能性モノマーと塩基性の相間移動触媒、及び触媒量のパラジウム錯体の存在下で反応させる。ブロックは最初に第一のブロックを形成し、次いで反応混合物に第二のブロック用のモノマーを追加し、必要なら追加のブロック用のモノマーを引き続き加えることによって得られる。代替法としては、各ブロックは最初に別々に集められ次いで同じ方法で調製された他のブロックと反応させて 2 以上の異なるブロック領域を有する所望のブロックを形成させてもよい。これらの方法のいずれにおいても、平均ブロック長はモノマーの化学量論量、塩基添加、又は酸添加の調節によって調整される。

20

#### 【実施例 1】

#### 【0028】

ジブロックブルーエミッター

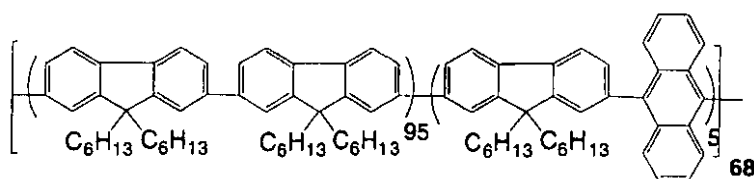
トルエン 60 mL 中の 2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジヘキシルフルオレン (3.18 g、6.46 mmol)、9, 10 - ジプロモアントラセン (114 mg、0.34 mmol)、及び 9, 9 - ジヘキシルフルオレン - 2, 7 - ビスボロネート (3.32 g、7 mmol) の溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながらアリコート 336 (相間移動触媒、ヘンケル社の登録商標) (1.5 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (8.6 mg) 及び 2 M の炭酸ナトリウム (20 mL) を加えた。24 時間還流攪拌後、さらにトルエン 50 mL を加えそしてさらに 3 時間加熱するとトルエン中の透明溶液として AN5 発光ブロックを得た。次式は AN5 発光ブロックの構造式を示す。

30

#### 【0029】

#### 【化 1】

40

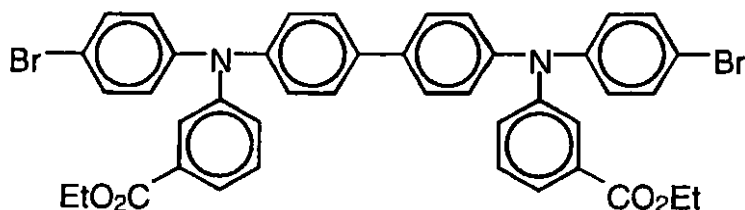


#### 【0030】

上記の溶液に次式の化合物

#### 【0031】

## 【化 2】



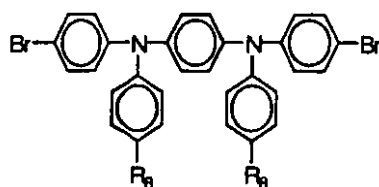
## 【0032】

(1.162 g、1.47 mmol)、及び次式の化合物

10

## 【0033】

## 【化 3】



$R_6$  = methoxy

20

## 【0034】

(1.091 g、1.73 mmol) 及び 9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ビスポロネート(1.518 g)をアリコート 336(相間移動触媒)(0.6 g)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(8 mg)と一緒に加え13時間反応を続けた。ジ-ブロモ B F E は次式の構造をもつ：

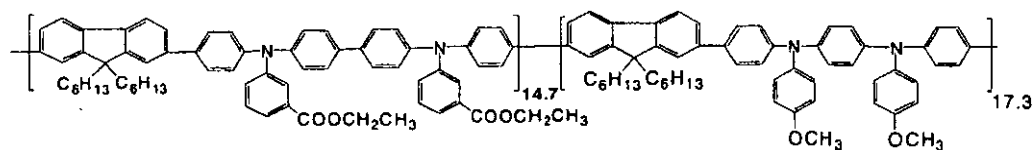
## 【0035】

ジブロックポリマーを0.5 gのフェニルボロン酸で8時間還流させて末端をキャップしそして2 Lのメタノールで沈殿させて薄黄色の繊維(6 g)として単離した。さらに精製と更なる沈殿によって純粋なポリマーを得たが、その量は5.74 gで固有粘度は2.04 dL/g (THF、25℃、0.5 g/dL)であった。次式は正電荷キャリアブロックの構造式を示す。

30

## 【0036】

## 【化 4】



## 【0037】

40

上述のブロックポリマーはベイトロン P ポリエチレンジオキシチオフェンの層をインジウムスズ酸化物をコートした1枚のガラス上に沈積させ、次いでこの実施例で調製されるようなブロックポリマーの層で覆い、カルシウムの層で覆うことによって製造される標準ポリマー発光ダイオードデバイスにおいて使用される。輝度100 Cd/m<sup>2</sup>におけるデバイスの効率は1.3 Cd/アンペアである。デバイスの半減寿命は100 Cd/m<sup>2</sup>において50時間である。18ボルト及び電流密度400 mA/cm<sup>2</sup>で2,170 Cd/m<sup>2</sup>の最大輝度が得られる。

## 【0038】

比較実施例 1  
ランダムブルー

50

全てのモノマーを36時間反応させたことを除き実施例1を繰り返した。生じたランダムコポリマーは0.85 dL/gの固有粘度をもっている。ランダムコポリマーはポリエチレンジオキシチオフェンの層をインジウムスズ酸化物をコートした1枚のガラス上に沈積させ、次いでブロックポリマーの層で覆い、カルシウムの層で覆うことによって製造される標準ポリマー発光ダイオードデバイスにおいて使用される。輝度100 Cd/m<sup>2</sup>におけるデバイスの効率は0.4 Cd/アンペアである。デバイスの半減寿命は100 Cd/m<sup>2</sup>において1分以下である。15ボルト及び電流密度400 mA/cm<sup>2</sup>で1,190 Cd/m<sup>2</sup>の最大輝度が得られる。

#### 【実施例2】

#### 【0039】

10

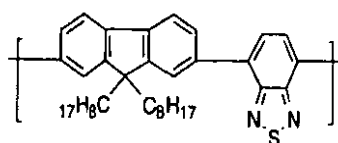
#### トリブロックグリーン

トルエン(38 mL)中の2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボローン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(99.4%、2.45 g、4.59 mmol)、4,7-ジプロモ-2,1,3-ベンゾチアゾール(1.35 g、4.59 mmol)の溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながらアリコート336(0.64 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(6.0 mg、5.2 μmol、0.11 mol%)及び炭酸ナトリウム水溶液(2 M、4.8 mL)を加えた。反応液を攪拌しオイルバス中で95で16時間加熱した。発光性ポリマーブロックのオレンジ色の粘潤な溶液が得られた。次式は発光性ブロックの構造式を示す。

#### 【0040】

20

#### 【化5】



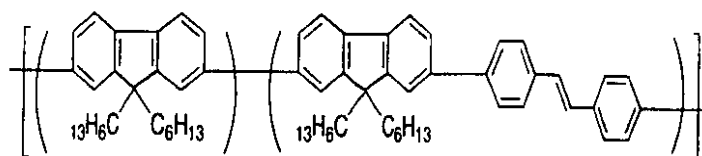
#### 【0041】

上記の溶液に2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボローン-2-イル)-9,9-ジヘキシルフルオレン(7.43 g、15.57 mmol)、2,7-ジプロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン(7.30 g、14.83 mmol)、4,4'-ジプロモスチルベン(0.25 g、0.74 mmol)、炭酸ナトリウム水溶液(2 M、32 mL)、相間移動剤アリコート336(2.2 g)、及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(9.0 mg、7.8 μmol)及びトルエン(100 mL)を加えた。反応は8時間続けられた。ホストブロックの構造式は以下のとおりである：

30

#### 【0042】

#### 【化6】



40

#### 【0043】

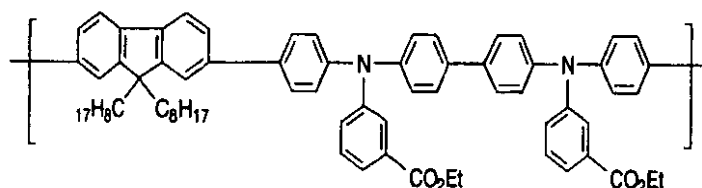
上記に2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボローン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(99.4%、2.01 g、3.77 mmol)、N,N'-ジ(4-ブromoフェニル)-N,N'-ジ(3-エトキシカルボニルフェニル)ベンジジン(99.4%、2.62 g、3.30 mmol)、炭酸ナトリウム水溶液(2 M、8 mL)、相間移動剤アリコート336(0.6 g)、及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(3 mg、0.0026 mmol)及びトルエン(25 mL)を加えた。反応はホス

50

トブロックに正電荷キャリアブロックを付加するために 14 時間続けられた。その構造式を以下に示す。

【 0 0 4 4 】

【 化 7 】



10

【 0 0 4 5 】

トリブロックポリマーを 0.25 g のフェニルボロン酸で 8 時間還流させて末端をキャップしそして 4 L のメタノールで沈殿させて黄色の繊維として単離した。さらに精製と更なる沈殿によって純粋なポリマーを得たが、その量は 11.4 g で固有粘度は 2.06 dL / g (THF、25、0.5 g / dL) であった。

【 0 0 4 6 】

上述のブロックポリマーはポリエチレンジオキシチオフエンの層をインジウムスズ酸化物をコートした 1 枚のガラス上に沈積させ、次いでブロックポリマーの層で覆い、カルシウムの層で覆うことによって製造される標準ポリマー発光ダイオードデバイスにおいて使用される。輝度 200 Cd / m<sup>2</sup> におけるデバイスの効率は 5.0 Cd / アンペアである。

20

【 実施例 3 】

【 0 0 4 7 】

トリブロックグリーン

250 mL フラスコに 2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボロロン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(99.4%、2.45 g、4.59 mmol)、4,7-ジプロモ-2,1,3-ベンゾチアゾール(1.35 g、4.59 mmol)、アリコート 336(0.6 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(6.0 mg、5.2 μmol)、炭酸ナトリウム水溶液(2 M、4.6 mL)及びトルエン(40 mL)を充填した。反応液を攪拌しながらオイルバス中で窒素雰囲気下 95 で 14 時間加熱した。赤-オレンジ色の粘潤な溶液が観察された。それから攪拌を止め、発光性ブロックポリマーの溶液を窒素雰囲気下で 50 に保った。

30

【 0 0 4 8 】

250 mL 分離フラスコにトルエン(30 mL)中の 2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボロロン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(BF9914、99.4%、1.76 g、3.30 mmol)、N,N'-ジ(4-プロモフェニル)-N,N'-ジ(3-エトキシカルボニルフェニル)ベンジジン(99.4%、2.62 g、3.30 mmol)、アリコート 336(0.5 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(4.3 mg、3.7 μmol)、炭酸ナトリウム水溶液(2 M、3.3 mL)、及びトルエン(30 mL)を充填した。反応液を攪拌しながらオイルバス中で窒素雰囲気下 95 で 14 時間加熱した。正電荷キャリアポリマーブロックの明るい褐色の粘潤な溶液が観察された。それから攪拌を止め、その溶液を窒素雰囲気下で 50 に保った。

40

【 0 0 4 9 】

500 mL フラスコに 2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボロロン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(99.4%、7.11 g、13.33 mmol)、2,7-ジプロモ-9,9-ジオクチルフルオレン(7.31 g、13.33 mmol)、炭酸ナトリウム水溶液(2 M、33 mL)、アリコート 336(2.2 g)、及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(9.5 mg、8.2 μmol)及びトルエン(

50

90 mL)を充填した。反応を14時間続けさせた。明るい褐色の粘潤なホストポリマーブロック溶液が観察された。

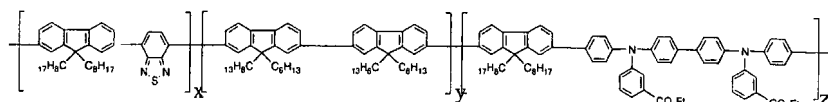
#### 【0050】

ホストポリマーブロックのフラスコに上記の発光性ブロックポリマー溶液と正電荷キャリアブロックポリマー溶液を移し、それぞれトルエン15 mLとさらに2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボロン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(99.4%、0.23 g、0.42 mmol)及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(1.0 mg)を加えた。反応を16時間続けさせた。その後フェニルボロン酸(0.2 g)とトルエン(50 mL)を加えそしてさらに8時間撹拌を続けた。反応終了後に非常に粘潤なオレンジ色のトリブロックポリマー溶液が観察された。生成物は4 Lのメタノールから沈殿させて黄色の繊維を単離した。さらに精製と更なる沈殿によって純粋なポリマーを得たが、その量は12.0 gであった。トリブロックポリマーの構造式を以下に示す。

10

#### 【0051】

#### 【化8】



20

#### 【0052】

上述のブロックポリマーはポリエチレンジオキシチオフエンの層をインジウムスズ酸化物をコートした1枚のガラス上に沈積させ、次いでブロックポリマーの層で覆い、カルシウムの層で覆うことによって製造される標準ポリマー発光ダイオードデバイスにおいて使用される。輝度200 Cd/m<sup>2</sup>におけるデバイスの効率は6.0 Cd/アンペアである。

#### 【実施例4】

#### 【0053】

#### ジブロックグリーン

ホスト及び正電荷キャリアモノマーと一緒に同時に充填すること以外は実施例2の実験を繰り返した。得られるジブロックポリマーはポリエチレンジオキシチオフエンの層をインジウムスズ酸化物をコートした1枚のガラス上に沈積させ、次いでブロックポリマーの層で覆い、カルシウムの層で覆うことによって製造される標準ポリマー発光ダイオードデバイスにおいて使用される。輝度200 Cd/m<sup>2</sup>におけるデバイスの効率は6.5 Cd/アンペアである。

30

#### 【0054】

#### 比較実施例2

#### ランダムグリーン

全てのモノマーと一緒に同時に充填すること以外は実施例2の実験を繰り返した。得られるランダムポリマーはポリエチレンジオキシチオフエンの層をインジウムスズ酸化物をコートした1枚のガラス上に沈積させ、次いでブロックポリマーの層で覆い、カルシウムの層で覆うことによって製造される標準ポリマー発光ダイオードデバイスにおいて使用される。

40

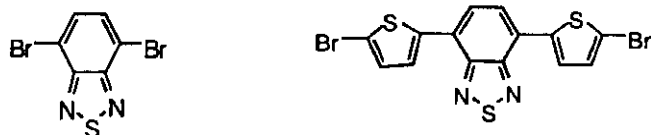
#### 【実施例5】

#### 【0055】

ランダム及びブロックコポリマーの赤色エミッターは次式のモノマーから調製した。

#### 【0056】

## 【化 9】

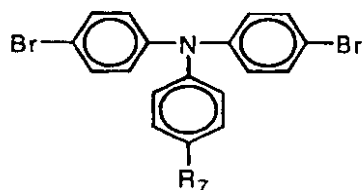


## 【 0 0 5 7 】

9, 9 - アルキル置換フルオレン、

## 【 0 0 5 8 】

## 【化 1 0】



R7 = methyl

## 【 0 0 5 9 】

これらのポリマーから製造されたデバイスは同じ初期ルミネセンス値を示したが、ブロックコポリマーはランダムコポリマーより加工し易くそして寿命の点で有意性のある利点を示した。

## 【 0 0 6 0 】

【特許文献 8】W O 0 0 / 5 5 9 2 7

【特許文献 9】P C T / G B 9 9 / 0 0 7 4 1

【特許文献 1 0】U S P 5 , 7 7 7 , 0 7 0

【特許文献 1 1】U S P 6 , 1 6 9 , 1 6 3

【特許文献 1 2】U S P 5 , 9 6 2 , 6 3 1

【特許文献 1 3】U S P 5 , 7 0 8 , 1 3 0

【特許文献 1 4】P C T / G B 0 0 / 0 0 9 1 1

【特許文献 1 5】P C T / G B 9 9 / 0 0 7 4 1

【特許文献 1 6】U S P 5 , 7 7 7 , 0 7 0

【特許文献 1 7】U S P 6 , 1 6 9 , 1 6 3

【特許文献 1 8】U S P 5 , 9 6 2 , 6 3 1

【特許文献 1 9】U S P 5 , 7 0 8 , 1 3 0

【特許文献 2 0】P C T / G B 0 0 / 0 0 9 1 1

【特許文献 2 1】P C T / G B 9 9 / 0 0 7 4 1

【特許文献 2 2】U S P 5 , 7 7 7 , 0 7 0

【特許文献 2 3】U S P 6 , 1 6 9 , 1 6 3

【特許文献 2 4】U S P 5 , 9 6 2 , 6 3 1

【特許文献 2 5】U S P 5 , 7 0 8 , 1 3 0

【特許文献 2 6】U S P 5 , 7 7 7 , 0 7 0

【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 6 1 】

本発明の有機ブロックポリマーはポリマー発光ダイオードデバイスにおいて、フォトダイオードのフォトコンバーターとして又はポリマー電界効果トランジスターの半導体として有用である。



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 <sup>1</sup> H01L51/20 H01L51/30 H05B33/14 C09K11/06		tional Application No PCT/US 02/22308
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 <sup>1</sup> H01L H05B C09K		
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, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 2000 (2000-08-10) cited in the application	1-9, 21-25, 32-40
Y	page 2, line 6-29; claims 1-22 page 3, line 1 -page 8, line 7; table 1 ---	1-40
X	WO 00 55927 A (TOWNS CARL ROBERT ;DELL RICHARD O (GB); CAMBRIDGE DISPLAY TECH (GB) 21 September 2000 (2000-09-21) cited in the application	1-15, 18-20, 39,40
Y	page 9 -page 26; claims 1-60 ---	1-40
X	US 5 621 131 A (KREUDER WILLI ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) column 2 -column 7; claims 1-7 ---	1-4,7,8
-/--		
<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. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  15 October 2002		Date of mailing of the international search report  22/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Wengeler, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 02/22308

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 149 827 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ; SONY INTERNAT EUROP GMBH (DE)) 31 October 2001 (2001-10-31) page 3, line 16 -page 8, line 55; claims 1-7; example 2 ---	1-4, 6-8
X	WO 99 54385 A (DOW CHEMICAL CO) 28 October 1999 (1999-10-28)	1-5
Y	page 7, line 21 -page 10, line 15; claims 1-11 -----	1-40

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 02/22308

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0046321	A	10-08-2000	CN 1337987 T EP 1155096 A1 WO 0046321 A1 US 6353083 B1	27-02-2002 21-11-2001 10-08-2000 05-03-2002
WO 0055927	A	21-09-2000	AU 2740299 A AU 3177700 A CN 1347572 T EP 1169741 A1 EP 1062703 A1 WO 0055927 A1 JP 2002507825 T	11-10-1999 04-10-2000 01-05-2002 09-01-2002 27-12-2000 21-09-2000 12-03-2002
US 5621131	A	15-04-1997	DE 4436773 A1 AT 195750 T CN 1129714 A ,B DE 59508657 D1 EP 0707020 A2 JP 8188641 A	18-04-1996 15-09-2000 28-08-1996 28-09-2000 17-04-1996 23-07-1996
EP 1149827	A	31-10-2001	EP 1149827 A1 AU 6221801 A CN 1366516 T WO 0181294 A1	31-10-2001 07-11-2001 28-08-2002 01-11-2001
WO 9954385	A	28-10-1999	US 6309763 B1 CN 1263542 T EP 0988337 A1 JP 2002506481 T WO 9954385 A1 US 2001026878 A1	30-10-2001 16-08-2000 29-03-2000 26-02-2002 28-10-1999 04-10-2001

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI, GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,O M,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 インバセカラン, マイケル

アメリカ合衆国ミシガン州 4 8 6 4 0 ミドランド ワルデン ウッズ コート 2 6 1 4

(72)発明者 パーニアス, マーク ティ

アメリカ合衆国ミシガン州 4 8 6 4 0 ミドランド メイフィールド レーン 4 0 1

(72)発明者 オブライエン, ジェームズ ジェイ

アメリカ合衆国ミシガン州 4 8 6 4 0 ミドランド ハイブリッジ コート 5 0 0 2

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03 FA01

4J032 BA21 BB03 BC03 CA04 CA24 CA54 CB08 CB13 CC02 CD02

CD07 CE03 CG03

专利名称(译)	E场响应聚合物和由其制成的装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2005515264A</a>	公开(公告)日	2005-05-26
申请号	JP2003513057	申请日	2002-07-10
[标]申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	陶氏环球技术公司		
[标]发明人	ウウェイシ インバセカランマイケル バーニアスマークティ オブライエンジエームズジェイ		
发明人	ウ,ウエイシ インバセカラン,マイケル バーニアス,マーク ティ オブライエ,ジェームズ ジェイ		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 C09K11/06 H01B1/12 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01B1/124 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 C09K2211/1458 C09K2211/1483 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/5012		
FI分类号	C08G61/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA21 4J032/BB03 4J032/BC03 4J032/CA04 4J032/CA24 4J032/CA54 4J032/CB08 4J032/CB13 4J032/CC02 4J032/CD02 4J032/CD07 4J032/CE03 4J032/CG03		
代理人(译)	齐藤雄彦		
优先权	60/304336 2001-07-10 US		
其他公开文献	JP4467972B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供电致发光聚合物以改善电致发光器件的亮度，能量效率和寿命。沿主链无缝耦合的发光聚合物嵌段和带正电的载流子被转移到发光聚合物嵌段中，使得带正电的载流子可以与带负电的载流子结合产生光。一种可用于电致发光聚合物器件的有机嵌段聚合物，包括沿正电荷载体聚合物嵌段的主链无缝连接的正电荷载体聚合物嵌段。

特許2005-1 (P2005-5 (43) 公表日 平成17年5月26日(2005.5.26)		
(51) Int. Cl. <sup>7</sup> C08G 61/00 C09K 11/06 H05B 33/14 H05B 33/22	F I C08G 61/00 C09K 11/06 680 H05B 33/14 B H05B 33/22 B H05B 33/22 D	テーマコード (参照) 3K007 4J032
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全)		
(21) 出願番号 特願2003-513057 (P2003-513057) (86) (22) 出願日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10) (85) 翻訳文提出日 平成16年1月7日 (2004. 1. 7) (86) 国際出願番号 PCT/US2002/022308 (87) 国際公開番号 W02003/007395 (87) 国際公開日 平成15年1月23日 (2003. 1. 23) (31) 優先権主張番号 60/304, 336 (32) 優先日 平成13年7月10日 (2001. 7. 10) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 502130582 ダウ グローバル テクノロジーズ コーポレーション アメリカ合衆国 ミシガン州 486 ミッドランド ワシントン ストリート 1790 (74) 代理人 100071755 弁理士 齊藤 武彦 (74) 代理人 100070530 弁理士 堀 泰之 (72) 発明者 ウ, ウエイシ アメリカ合衆国 ミシガン州 486 ミッドランド タイラー ストリート 13	