

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-307857
(P2004-307857A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 73/10
C09K 11/06
H05B 33/14

F I

C08G 73/10
C09K 11/06 680
H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007
4J043

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2004-91585 (P2004-91585)
(22) 出願日 平成16年3月26日 (2004.3.26)
(31) 優先権主張番号 特願2003-84629 (P2003-84629)
(32) 優先日 平成15年3月26日 (2003.3.26)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 899000013
財団法人理工学振興会
東京都目黒区大岡山2-12-1
(74) 代理人 100104684
弁理士 関根 武
(74) 代理人 100100413
弁理士 渡部 温
(72) 発明者 安藤 慎治
神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地
東京工業大学内
(72) 発明者 浦野 裕一
神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地
東京工業大学内
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB12 AB14 AB18
DB03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光性ポリイミド

(57) 【要約】

【課題】 優れた蛍光発光特性（蛍光強度の強さ、蛍光波長の制御性、蛍光強度の長期安定性）を有し、耐熱性、化学的安定性、製膜性に優れた蛍光性ポリイミドを提供すること。

【解決手段】 本発明の蛍光性ポリイミドは、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する。

【化1】

（式中、 R^1 は4個の芳香族基であって、 R^1 に含まれる炭素と一価元素の化学結合が、炭素-フッ素結合のみであるものを示す。 R^2 は脂環式構造を含む2個の有機基を示す）

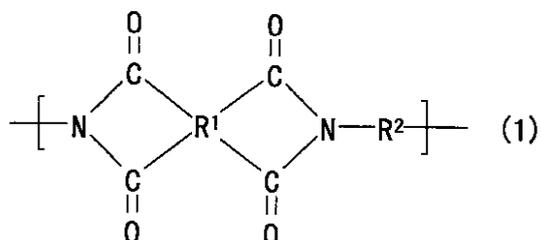
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)：で表される繰り返し単位を有することを特徴とする蛍光性ポリイミド。

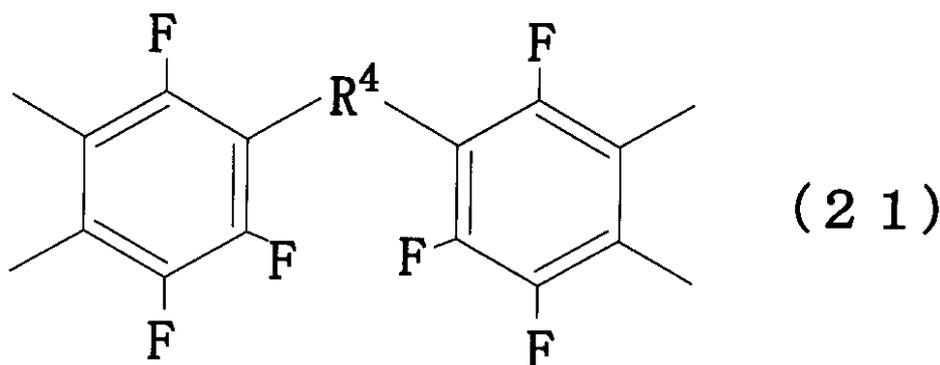
【化 1】



10

(式中、 R^1 は 4 価の芳香族基であって、 R^1 に含まれる炭素と一価元素の化学結合が、炭素 - フッ素結合のみであるか、下記一般式(21)又は(22)で表わされる 4 価の基であるものを示す。 R^2 は脂環式構造を含む 2 価の有機基を示す)

【化 2】

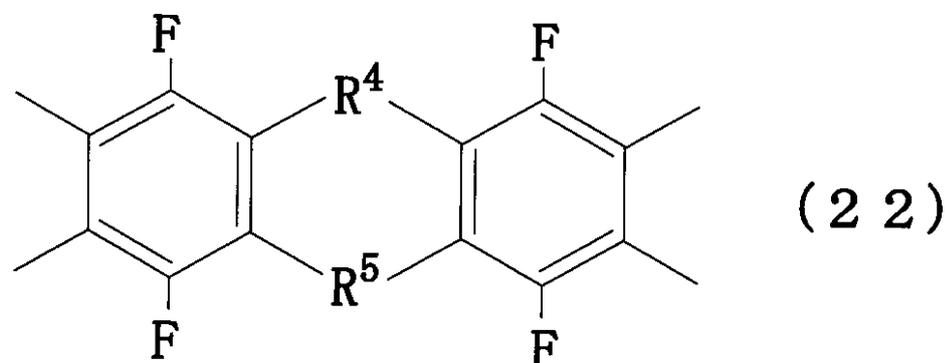


20

(式中、 R^4 はハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、1つ以上の 2 価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される 2 価の置換基である。)

30

【化 3】



40

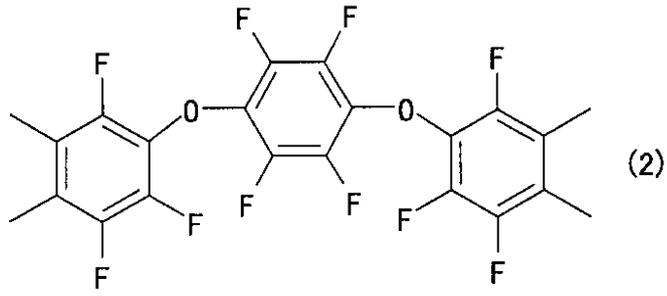
(式中、 R^4 は及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、1つ以上の 2 価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される 2 価の置換基である。)

【請求項 2】

上記一般式(1)において R^1 が、下記式(2)、(3)、(8)、(9)、(10)、(23)~(32)からなる群から選択されるペルフルオロ芳香族基から選択される、請求項 1 に記載の蛍光性ポリイミド。

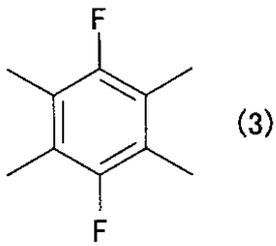
50

【化 4】



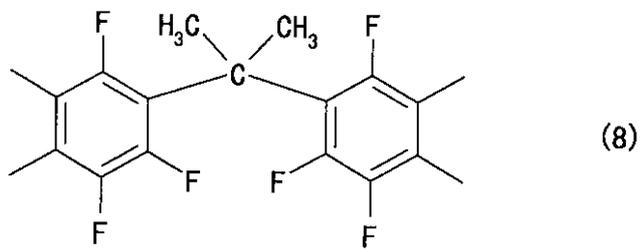
10

【化 5】



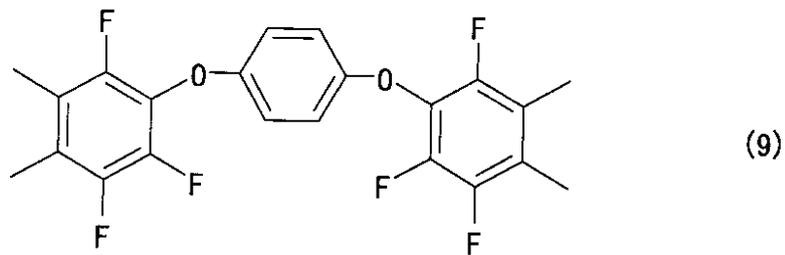
20

【化 6】



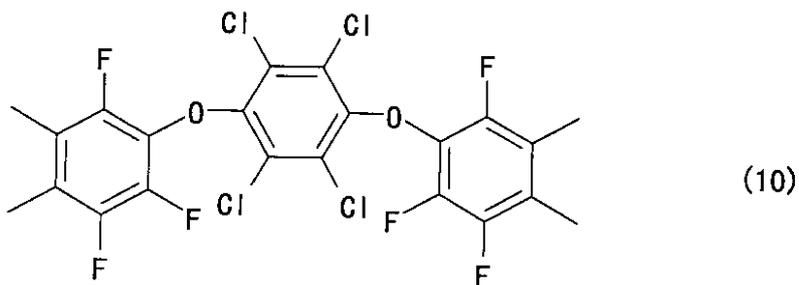
30

【化 7】

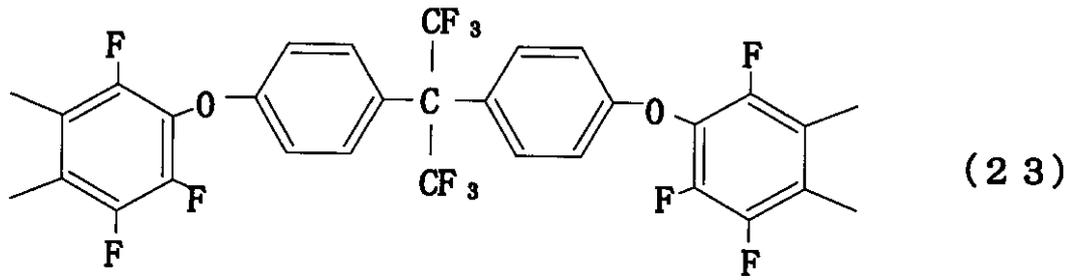


40

【化 8】

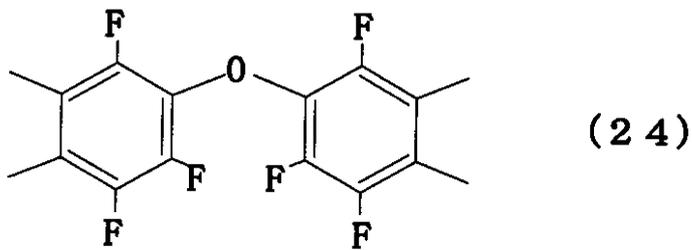


【化 9】



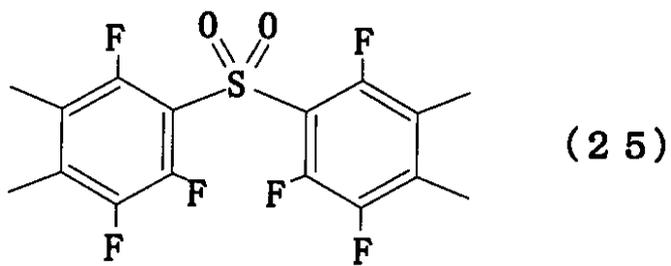
10

【化 10】



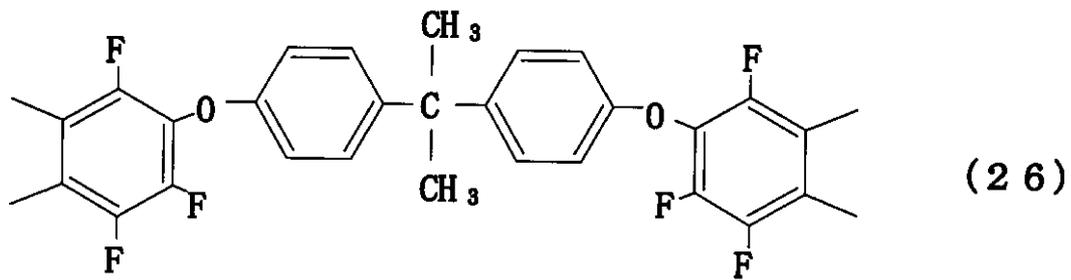
20

【化 11】



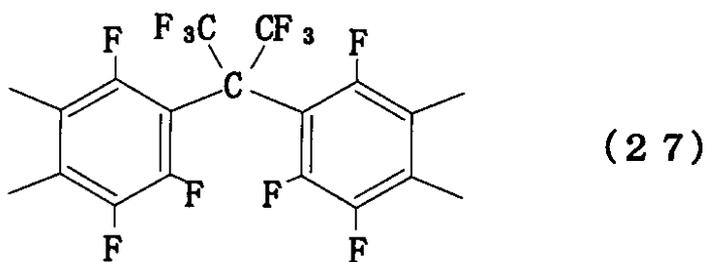
30

【化 12】

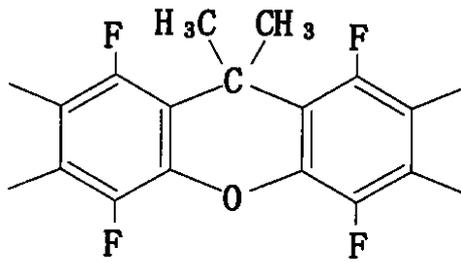


40

【化 13】

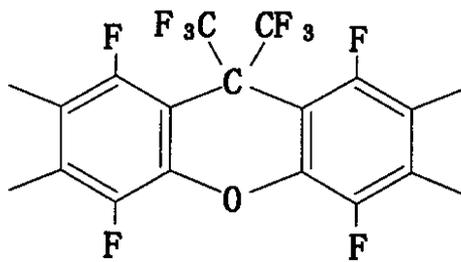


【化 1 4】



(28)

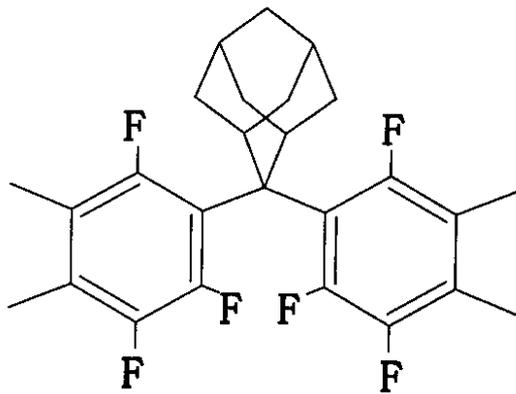
【化 1 5】



(29)

10

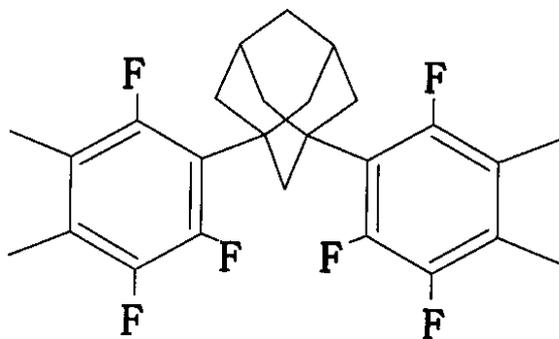
【化 1 6】



(30)

20

【化 1 7】

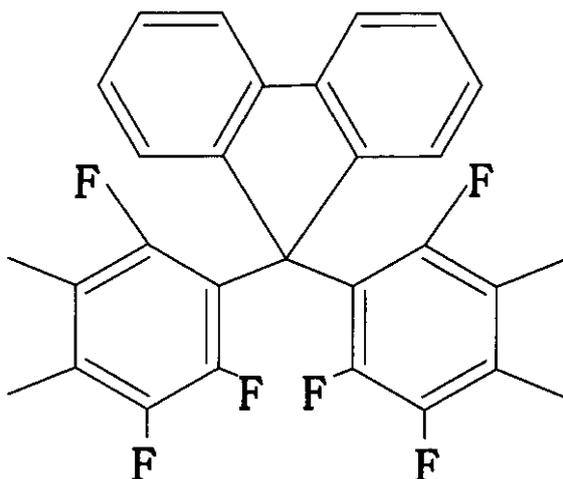


(31)

30

40

【化 1 8】



(32)

10

【請求項 3】

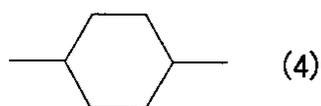
上記一般式(1)において R^2 が、脂環式アルキル基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の蛍光性ポリイミド。

【請求項 4】

上記一般式(1)において R^2 が、下記式(4)で表される2価の有機基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光性ポリイミド。

20

【化 1 9】



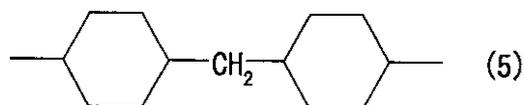
(4)

【請求項 5】

上記一般式(1)において R^2 が、下記式(5)で表される2価の有機基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光性ポリイミド。

30

【化 2 0】



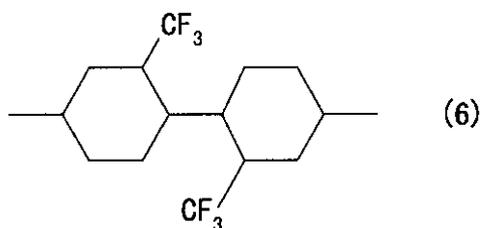
(5)

【請求項 6】

上記一般式(1)において R^2 が、下記式(6)で表される2価の有機基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光性ポリイミド。

40

【化 2 1】



(6)

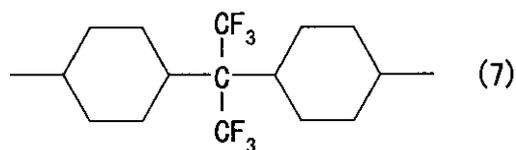
【請求項 7】

上記一般式(1)において R^2 が、下記式(7)で表される2価の有機基である、請求項

50

1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光性ポリイミド。

【化 2 2】



【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の蛍光性ポリイミドを用いて製造された有機発光デバイス。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光性ポリイミドに関する。本発明の蛍光性ポリイミドは、耐熱性に優れており、特に、発光デバイス用材料として使用可能なフッ素化ポリイミドである。

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子や、発光型の空間光変調素子等に使用される有機発光材料として、種々の低分子化合物や高分子化合物が開発されている。発光デバイス等の製造において、低分子化合物を用いる場合、製造プロセスが蒸着方式に制約されるのに対して、高分子化合物は、溶液にして製膜、又はインクジェットプリント方式等により製造できることから製造コストを安くできる利点がある。そのため、高分子の発光材料の開発が望まれている。 20

【0003】

高分子発光材料としては、ポリ-p-フェニレンやポリフェニレンビニレン等の共役型高分子が知られている。しかし、このような共役型高分子は、耐熱性や耐環境性 (化学的安定性) が十分でなく、また、製膜微細加工が容易ではないという問題があった。一方、代表的な耐熱性高分子であるポリイミドは、優れた耐熱性や電気特性を有しており、前駆体であるポリアミド酸が製膜等の加工性に優れていることから、表示用デバイス材料としての用途が期待されている。例えば、非特許文献 1 には、主鎖や側鎖に蛍光性のフリル基を導入して青色の蛍光発光を示すポリイミドが開示されており、また、特許文献 1 及び特許文献 2 には、発光機能あるいは電荷輸送機能を有するポリイミドを用いた有機 EL 素子が開示されている。しかし、上記文献等が開示されたポリイミドの蛍光発光は、ポリイミドの主鎖又は側鎖に導入された蛍光性官能基によるものであり、また、その蛍光強度は、ポリイミド分子間の強い相互作用と、それに伴う濃度消失によって、同一の蛍光性官能基を有する低分子化合物の蛍光強度に比べると、その蛍光強度は非常に低いものである。 30

【0004】

また、非特許文献 2 等が開示されているように、ポリイミド自体が紫外線の照射により、可視光の蛍光発光を示すことは、従来から知られていた。この蛍光は、ポリイミドの分子構造中のジアミン部分 (電子供与性) と酸無水物部分 (電子吸引性) との間で形成される電荷移動錯体 (CTC) に起因する蛍光 (CT 蛍光) である (例えば、非特許文献 3 参照)。しかし、芳香族ポリイミドの場合には、CT 相互作用が強くなり、無輻射失活過程が増加するため、その蛍光強度は弱くなる。代表的な全芳香族ポリイミドフィルムであるピロメリット酸無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから合成されるポリイミド (PMDA/ODA) においては、通常の蛍光分光計では観測が困難なほどの弱い蛍光しか観測されない。また、非特許文献 4 には、全芳香族ポリイミドでも、ピフェニルテトラカルボン酸無水物とパラフェニレンジアミンから合成されるポリイミド (BPDA/PDA) は相対的に強い蛍光を示すことが報告されている。しかし、既存の蛍光性高分子 40 50

化合物に比べると、その蛍光強度（量子収率）は非常に弱い。

【0005】

また、ポリイミドのCTCは分子間においても形成されるため、高温での再熱処理等を行うと、分子間の凝集状態が変化して蛍光強度が増減する。そのため、ポリイミドは、蛍光強度の制御が困難であるという問題もあり、ポリイミドを単独で蛍光性高分子として使用した例は報告されていない。

【0006】

【非特許文献1】S. M. Pyo et al., Polymer, 40, 125-130 (1999)

【特許文献1】特開平03-274693号公報

【特許文献2】特開平04-93389号公報

【非特許文献2】E. D. Wachsman and C. W. Frank Polymer, 29, 1191-1197 (1988)

【非特許文献3】M. Hasegawa and K. Horie, Progress in Polymer Science, 26, 259-335 (2001)

【非特許文献4】M. Hasegawa et al., Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 27, 263-269(1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、優れた蛍光発光特性（蛍光強度の強さ、蛍光波長の制御性、蛍光強度の長期安定性）を有するとともに、耐熱性、化学的安定性、製膜性に優れた蛍光性ポリイミドを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

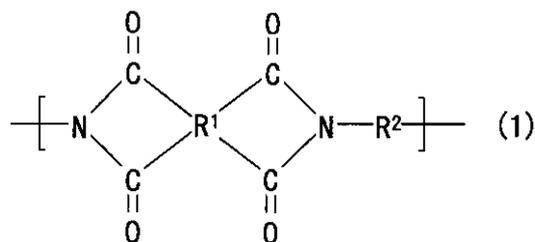
本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、芳香環に直接フッ素が結合した芳香族酸二無水物と脂環式構造を有するジアミンとからなる構造単位を有するポリイミドが、上記目的を達成し得るという知見を得、本発明を完成するに至った。加えて、その芳香族酸二無水物は二次元的な平面構造よりも三次元的な立体構造を有する方が、またジアミンはフッ素を含まないよりもフッ素を含有する方が目的の達成度がより高いことを見出した。

【0009】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)：で表される繰り返し単位を有することを特徴とする蛍光性ポリイミドを提供するものである。

【0010】

【化1】



（式中、 R^1 は4価の芳香族基であって、 R^1 に含まれる炭素と一価元素の化学結合が、炭素-フッ素結合のみであるか、下記一般式(21)又は(22)で表わされる4価の基であるものを示す。 R^2 は脂環式構造を含む2価の有機基を示す)

【0011】

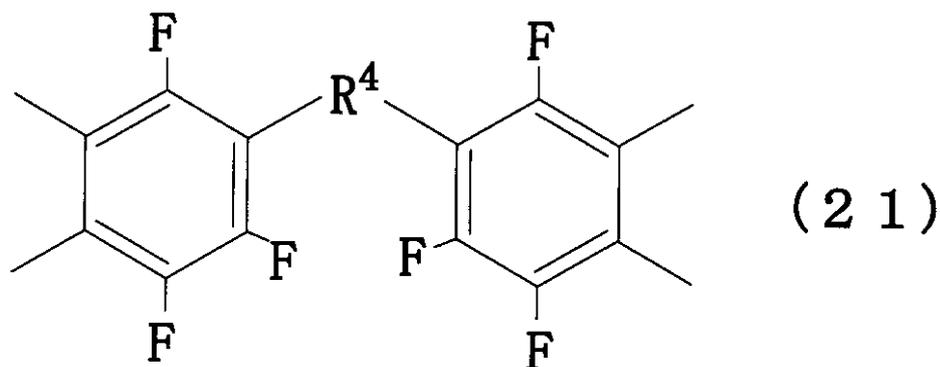
10

20

30

40

【化2】

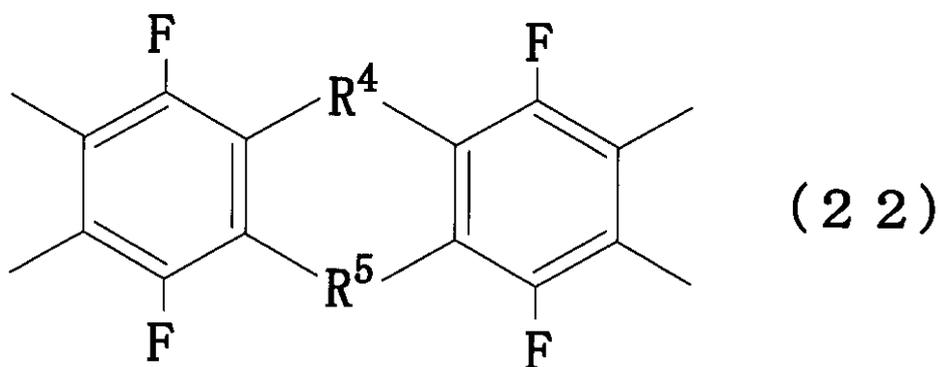


10

(式中、 R^4 はハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。)

【0012】

【化3】



20

【0013】

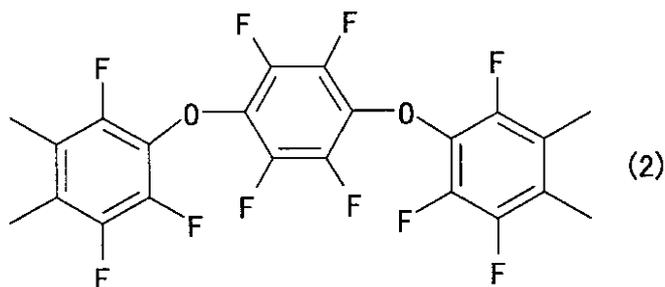
(式中、 R^4 は及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。)

30

本発明の蛍光性ポリイミドとしては、上記一般式(1)における R^1 が、下記式(2)、(3)、(8)、(9)、(10)、(23)~(32)からなる群から選択されるペルフルオロ芳香族基から選択されるものが挙げられる。

【0014】

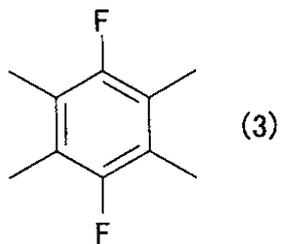
【化4】



40

【0015】

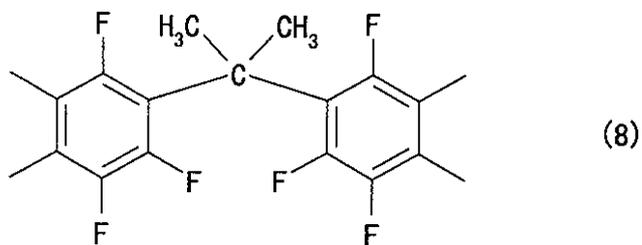
【化 5】



【0016】

10

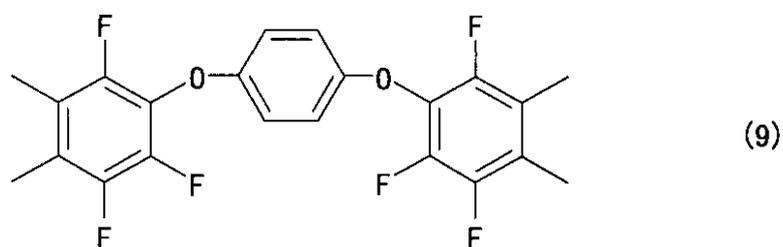
【化 6】



【0017】

20

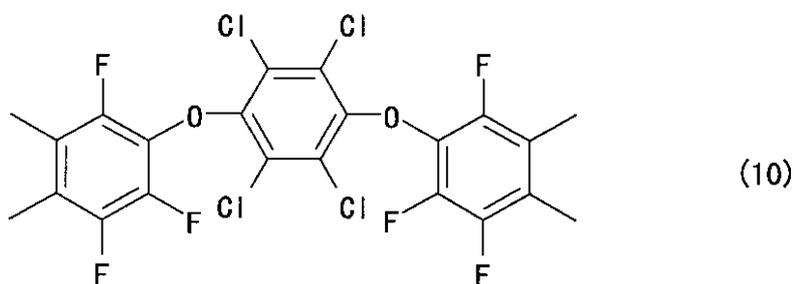
【化 7】



【0018】

30

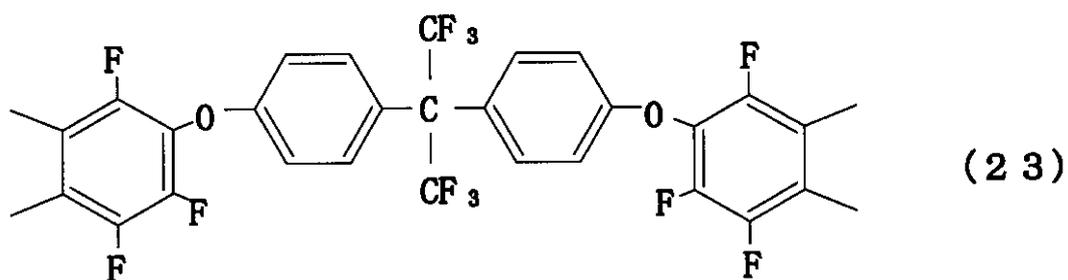
【化 8】



【0019】

40

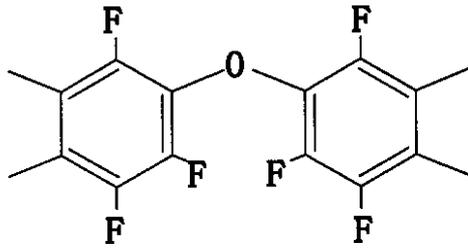
【化 9】



【0020】

50

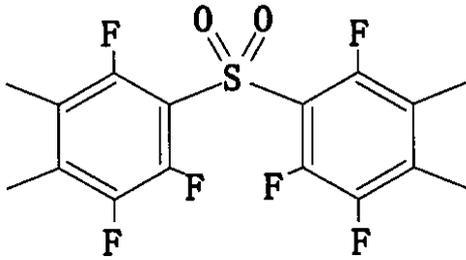
【化10】



(24)

【0021】

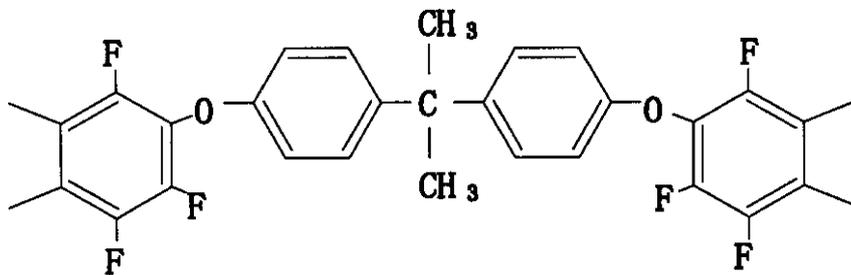
【化11】



(25)

【0022】

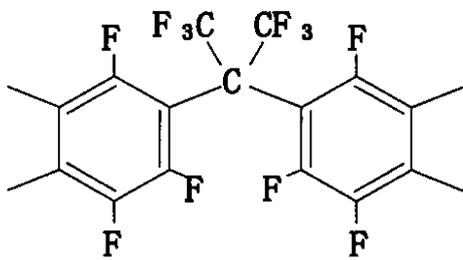
【化12】



(26)

【0023】

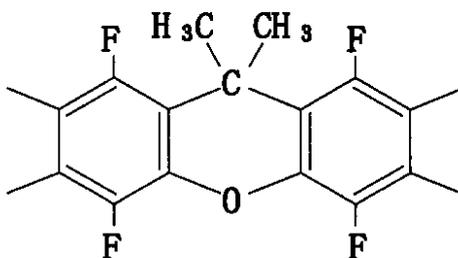
【化13】



(27)

【0024】

【化14】



(28)

【0025】

10

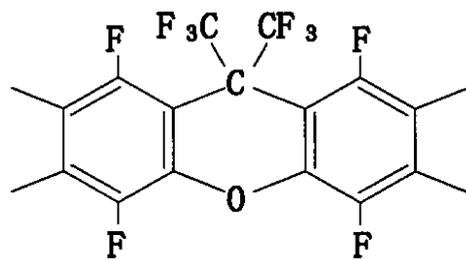
20

30

40

50

【化 1 5】

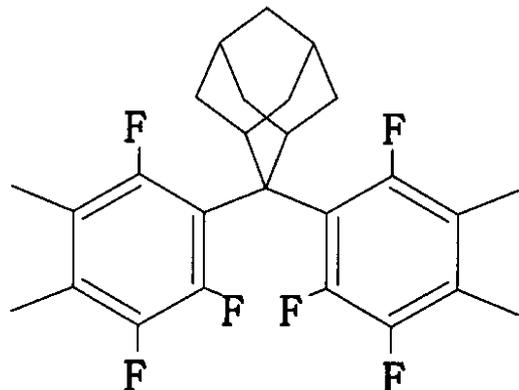


(29)

【 0 0 2 6 】

10

【化 1 6】

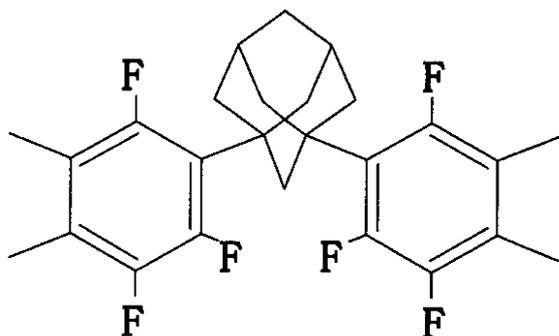


(30)

20

【 0 0 2 7 】

【化 1 7】

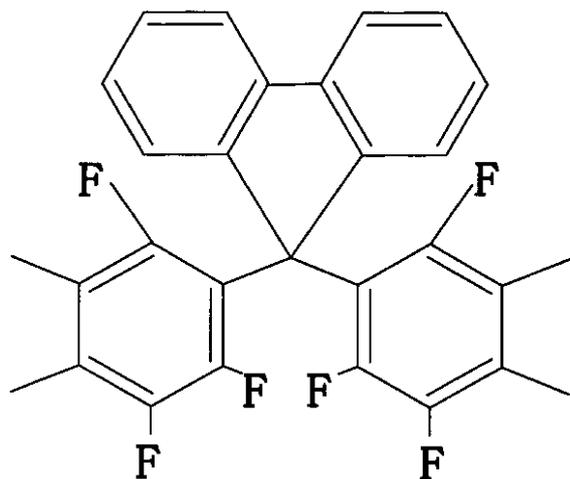


(31)

30

【 0 0 2 8 】

【化 1 8】



(32)

10

【0029】

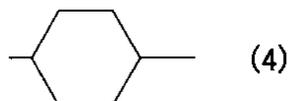
また、本発明の蛍光性ポリイミドとしては、上記一般式(1)における R^2 が、脂環式アルキル基であるものが挙げられる。

【0030】

また、本発明の蛍光性ポリイミドとしては、上記一般式(1)において R^2 が、下記式(4)で表される2価の有機基であるものが挙げられる。

【0031】

【化 1 9】



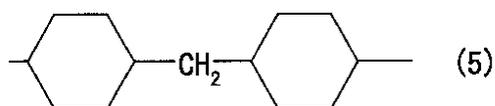
(4)

【0032】

上記一般式(1)における R^2 が、下記式(5)で表される2価の有機基であるものが挙げられる。

【0033】

【化 2 0】



(5)

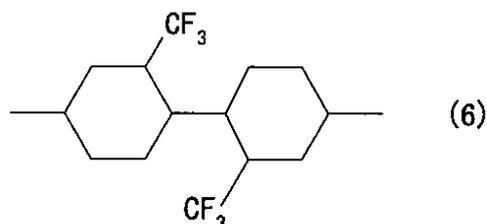
【0034】

また、本発明の蛍光性ポリイミドとしては、上記一般式(1)における R^2 が、下記式(6)で表される2価の有機基であるものが挙げられる。

【0035】

40

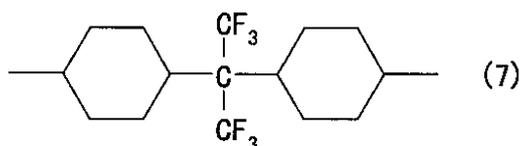
【化 2 1】



また、本発明の蛍光性ポリイミドとしては、上記一般式(1)における R^2 が、下記式(7)で表される2価の有機基であるものが挙げられる。 10

【0036】

【化 2 2】



【0037】

また、本発明は、上記蛍光性ポリイミドを用いて製造された有機発光デバイスを提供するものである。有機発光デバイスとしては、有機EL素子、有機レーザー及び空間光変調素子が挙げられる。 20

【発明の効果】

【0038】

本発明によれば、優れた蛍光発光特性(蛍光強度の強さ、蛍光波長の制御性)を有し、耐熱性、製膜性に優れ、低吸水性の高蛍光性ポリイミドを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

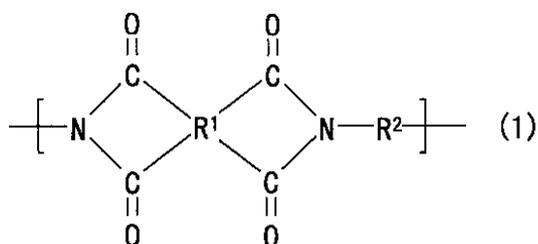
【0039】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の蛍光性ポリイミドは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミドである。 30

【0040】

【化 2 3】

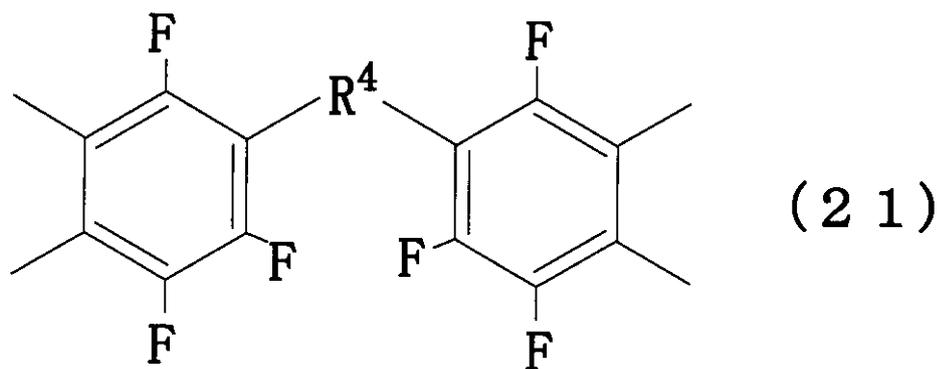


【0041】

式(1)中、 R^1 は4価の芳香族基であって、かつ有機基に含まれる炭素と一価元素の化学結合が炭素-フッ素結合のみであるか、下記一般式(21)又は(22)で表わされる4価の基であるものを示す。4価の基としては、例えば、ペルフルオロ芳香族基を含む4価の基が挙げられる。

【0042】

【化 2 4】



10

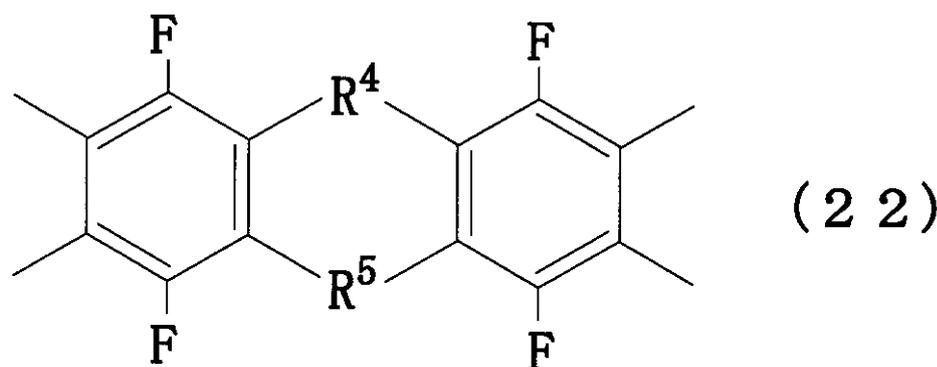
式(21)中、 R^4 はハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。

脂肪族基としては、例えばメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサメチレン基等の長鎖アルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族基は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。また、1つ以上の2価元素を介した芳香族基とは、例えば酸素原子を介して結合した芳香族基を意味するものとし、この芳香族基は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。

20

【0043】

【化 2 5】



30

式(22)中、 R^4 及び R^5 はハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。

脂肪族基としては、例えばメチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサメチレン基等の長鎖アルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族基は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。また、1つ以上の2価元素を介した芳香族基とは、例えば酸素原子を介して結合した芳香族基を意味するものとし、この芳香族基は塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。

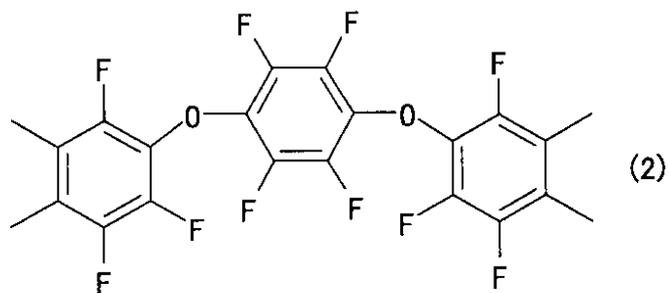
40

【0044】

4価の芳香族としては、酸二無水物を形成できる構造を有しているもの、例えば、下記式(2)、(3)、(8)、(9)、(10)、(23)、(24)、(25)、(26)、(27)、(28)、(29)、(30)、(31)及び(32)で表されるものが挙げられる。

【0045】

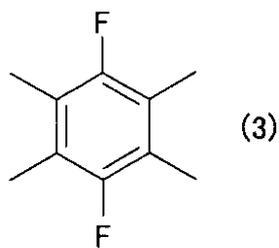
【化 2 6】



10

【 0 0 4 6】

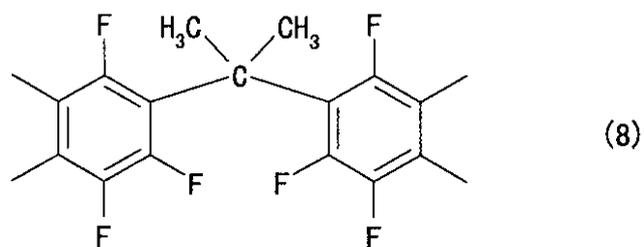
【化 2 7】



20

【 0 0 4 7】

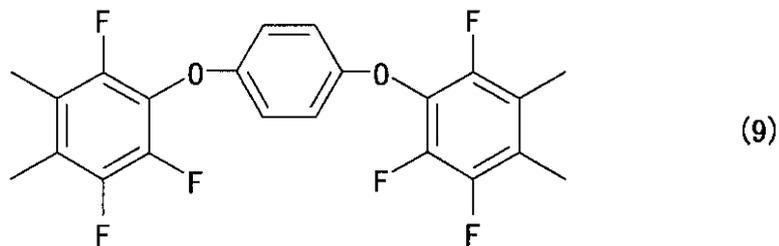
【化 2 8】



30

【 0 0 4 8】

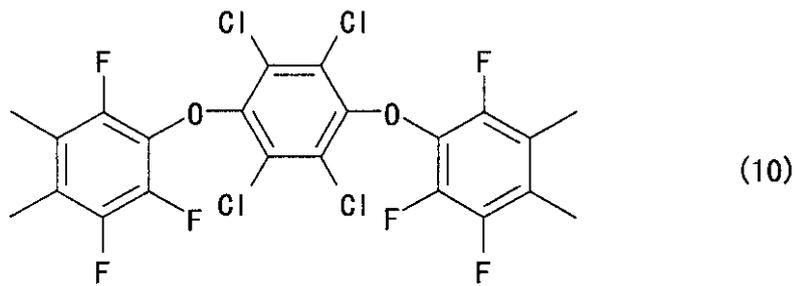
【化 2 9】



40

【 0 0 4 9】

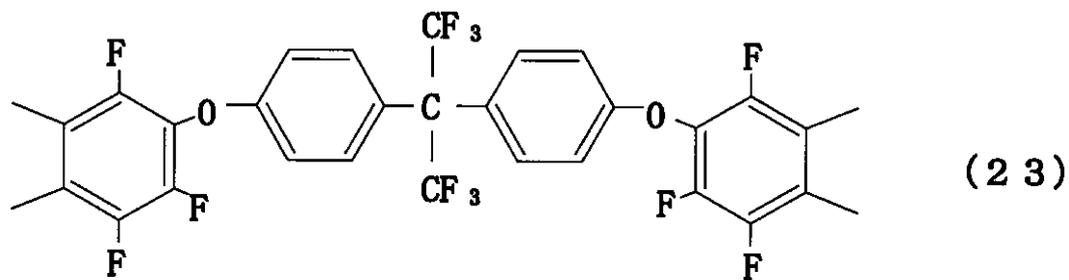
【化 3 0】



10

【 0 0 5 0】

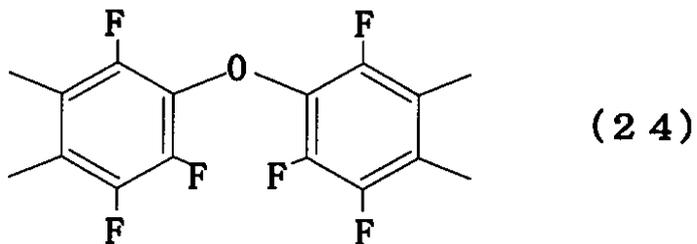
【化 3 1】



20

【 0 0 5 1】

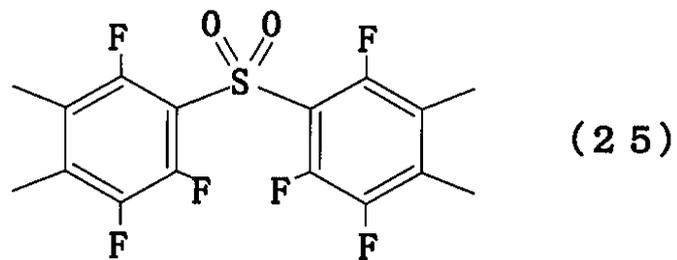
【化 3 2】



30

【 0 0 5 2】

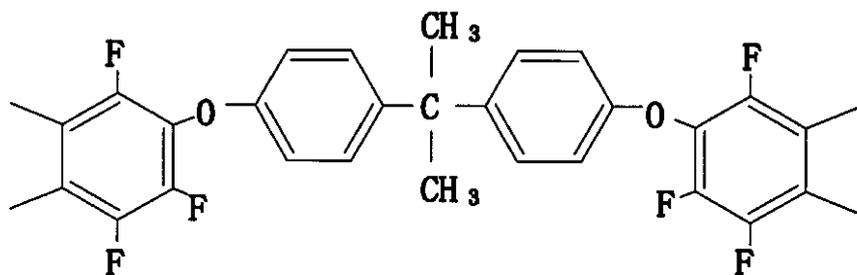
【化 3 3】



40

【 0 0 5 3】

【化34】

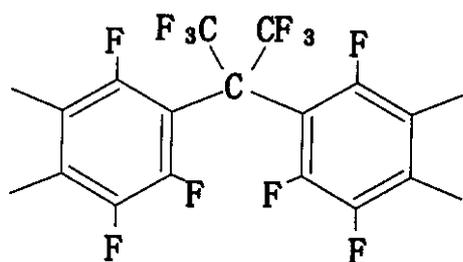


(26)

10

【0054】

【化35】

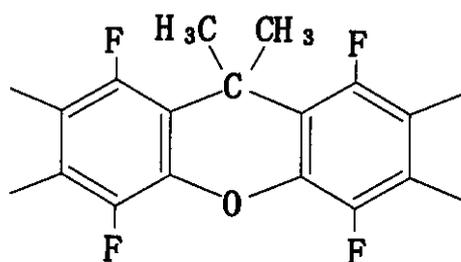


(27)

20

【0055】

【化36】

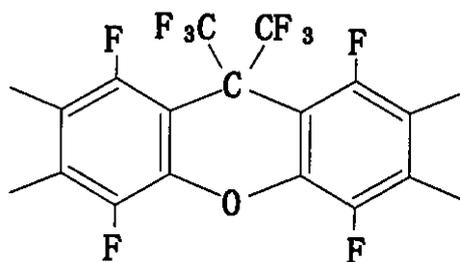


(28)

30

【0056】

【化37】

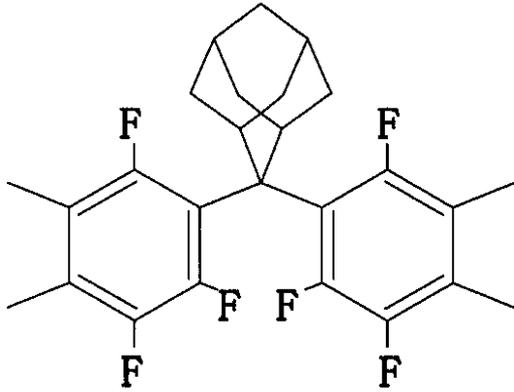


(29)

40

【0057】

【化38】

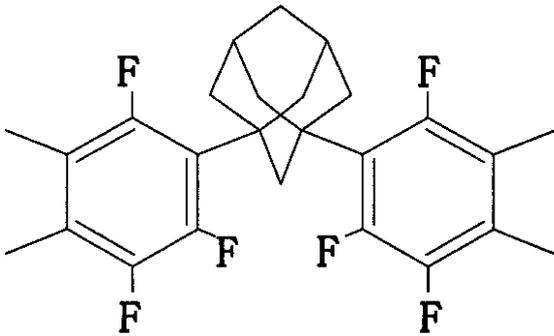


(30)

10

【0058】

【化39】

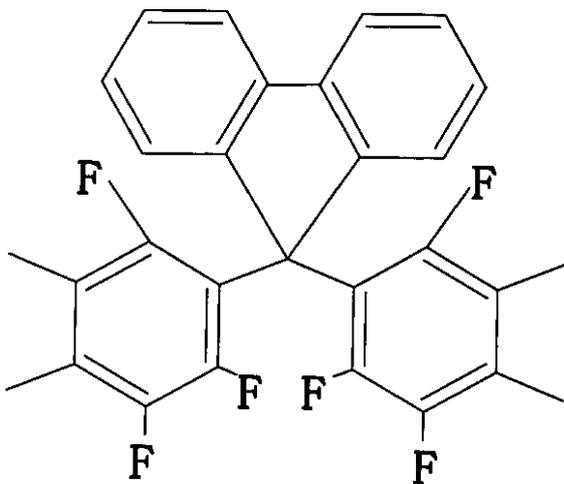


(31)

20

【0059】

【化40】



(32)

30

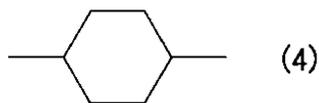
40

【0060】

式(1)中、 R^2 は脂環式構造を含む2価の有機基であり、例えば、下記式(4)、(5)、で表されるものが挙げられる。

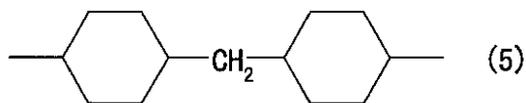
【0061】

【化 4 1】



【 0 0 6 2】

【化 4 2】



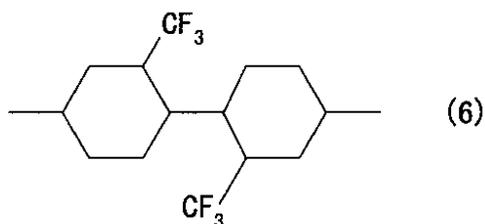
10

【 0 0 6 3】

本発明において、 R^2 はトリフルオロメチル基やヘキサフルオロイソプロピリデン基のようなペルフルオロアルキル基を有するものであってもよく、例えば、下記式(6)、(7)で表されるものが挙げられる。

【 0 0 6 4】

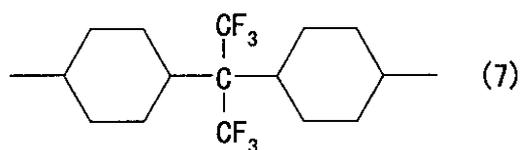
【化 4 3】



20

【 0 0 6 5】

【化 4 4】



30

【 0 0 6 6】

上記式(1)で表わされる本発明の蛍光性ポリイミドは、式(1)中の R^1 が4価の全フッ素化芳香族基であるため、光透過性が高くなるとともに、吸水性が低く、光電デバイスとして好適に用いることができる。また、式(1)中の R^2 に脂環式構造を有するため、ポリイミド分子内および分子間の電荷移動相互作用が抑制されるため、高い蛍光強度を発現できる。

40

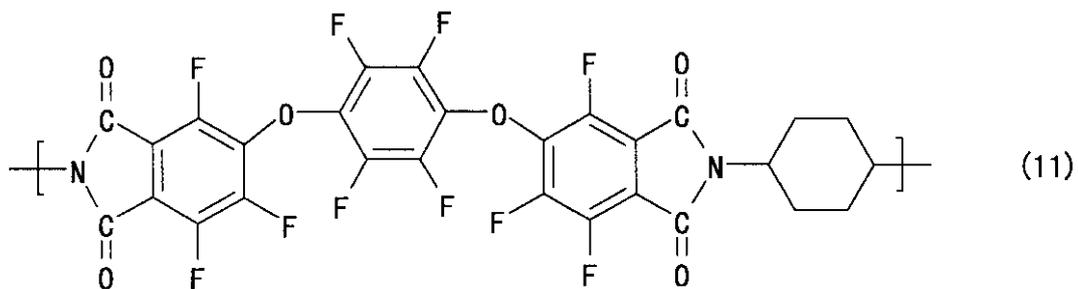
また、 R^2 がペルフルオロアルキル基を有する場合には、本発明の蛍光性ポリイミドの光透過性および耐化学安定性がさらに向上するとともに、吸水性の低減を達成することができる。

【 0 0 6 7】

本発明の蛍光性ポリイミドとしては、例えば下記式(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(34)、(35)、(36)及び(37)で表される繰り返し単位を有するポリイミドが挙げられる。

【 0 0 6 8】

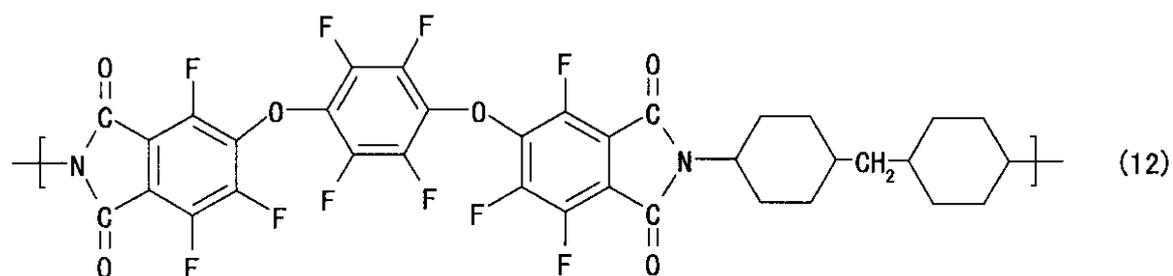
【化45】



10

【0069】

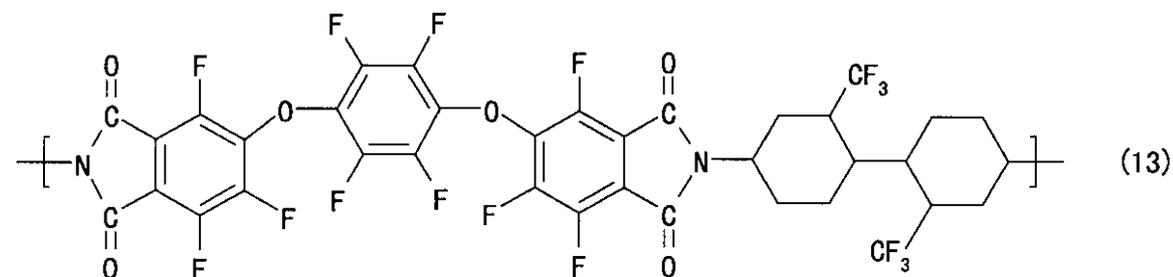
【化46】



20

【0070】

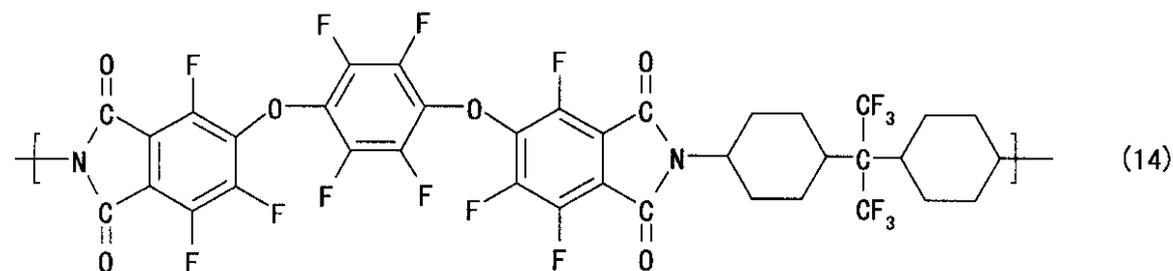
【化47】



30

【0071】

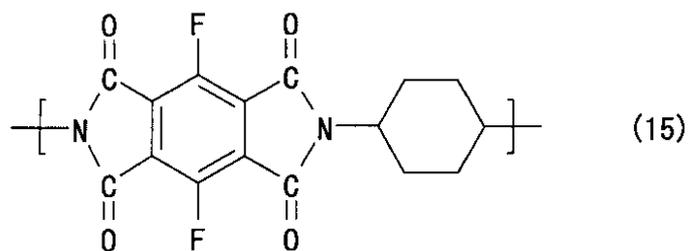
【化48】



40

【0072】

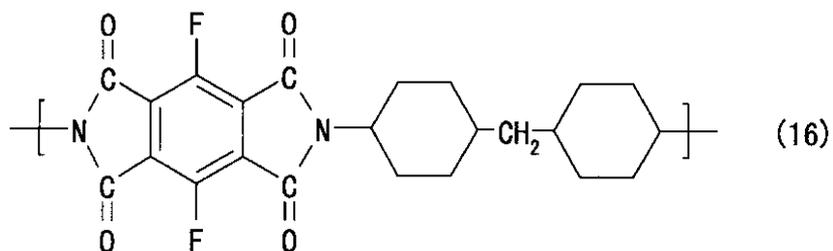
【化49】



【0073】

10

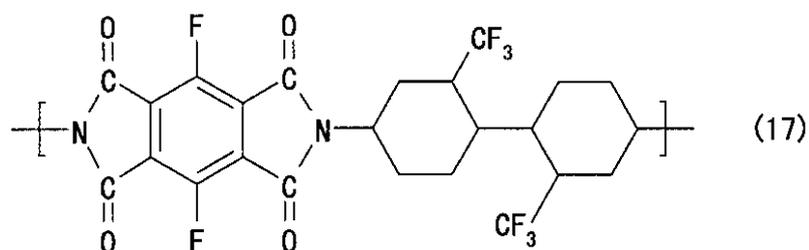
【化50】



【0074】

20

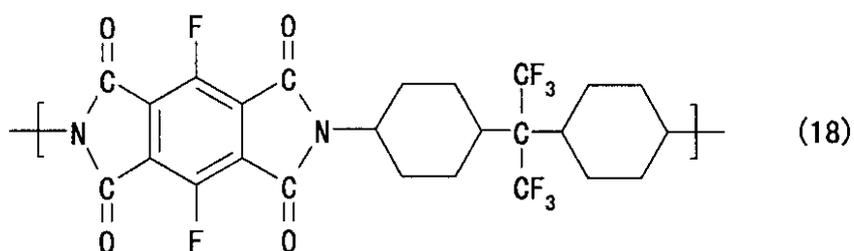
【化51】



【0075】

30

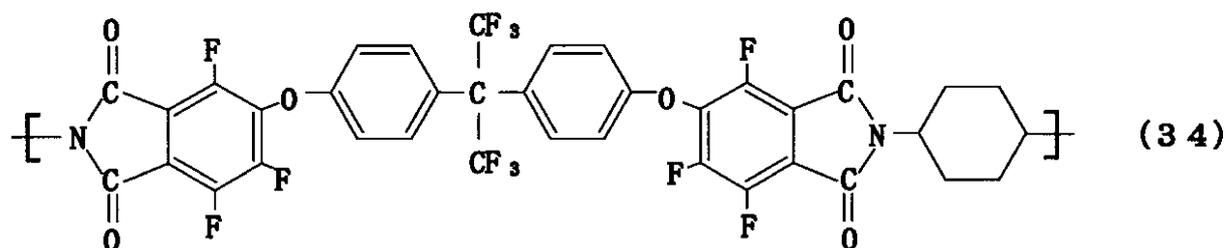
【化52】



【0076】

40

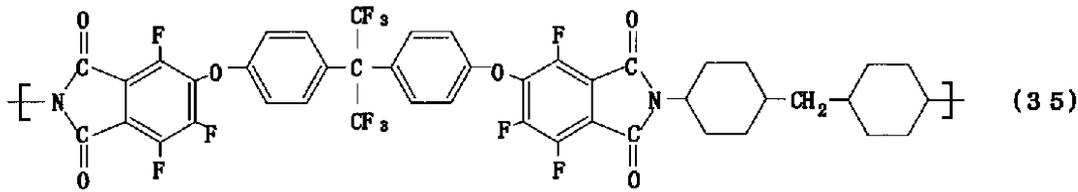
【化53】



50

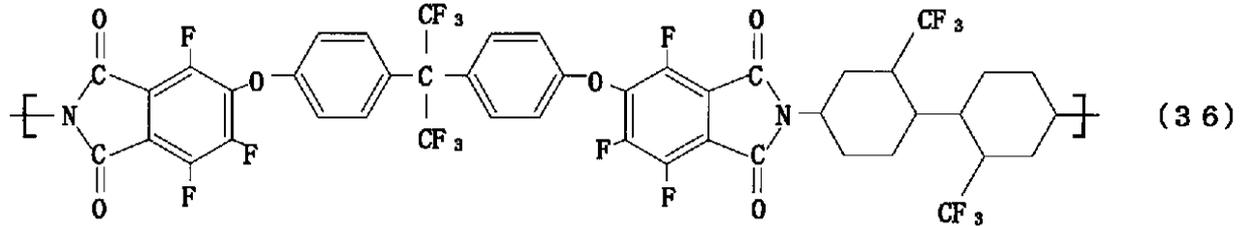
【 0 0 7 7 】

【 化 5 4 】



【 0 0 7 8 】

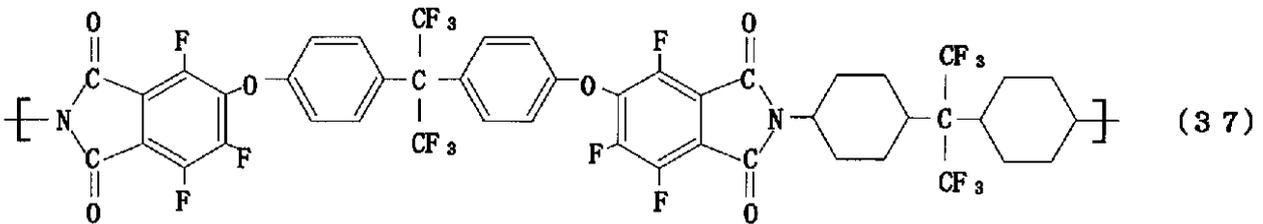
【 化 5 5 】



10

【 0 0 7 9 】

【 化 5 6 】



20

【 0 0 8 0 】

本発明の蛍光性ポリイミドの分子量は、その蛍光特性が発揮される範囲であれば特に限定されないが、その前駆体（ポリアミド酸あるいはポリアミド酸エステル）の分子量として対数粘度換算で0.05～5.0 (dl/g)（温度30℃の有機溶媒中、濃度0.5 g/dl）の範囲であることが好ましい。

30

【 0 0 8 1 】

本発明の蛍光性ポリイミドの製造方法に特に制限はないが、例えば、前記R¹の酸二無水物と前記R²のジアミン化合物とを重縮合して得られるポリアミド酸を、加熱閉環することによって製造することができる。

【 0 0 8 2 】

酸二無水物としては、例えば、1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、ヘキサフルオロ-3,3',4,4'-オキシビスフタル酸二無水物、ヘキサフルオロ-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ヘキサフルオロ-3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ジフルオロメタン二無水物等が挙げられる。なお、これらと同じ基本骨格を有するテトラカルボン酸やその酸塩化物、エステル化物等も原料として用いることができる。

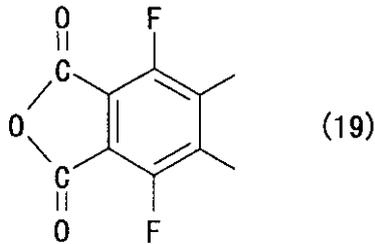
40

なお、本発明における高蛍光性ポリイミドの原料である酸無水物としては、下記式(19)で表わされるフッ素化無水フタル酸をその部分構造として有していることが最も重要であり、これ以外の部分構造は必ずしもすべてがフッ素化されている必要はない。

【 0 0 8 3 】

50

【化 5 7】

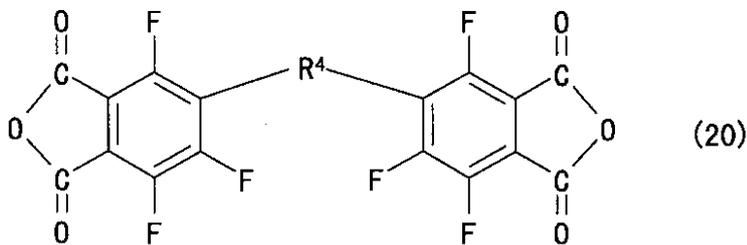


【0084】

すなわち、例えば下記式(20)、(33)において R^4 、 R^5 が炭素-炭素の一重結合又はフッ素以外のハロゲン元素(塩素、臭素、ヨウ素)を含んでいてもよく、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)プロパン二無水物や1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラクロロベンゼン二無水物、2,2',5,5',6,6'-ヘキサフルオロ-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物なども用いることができる。

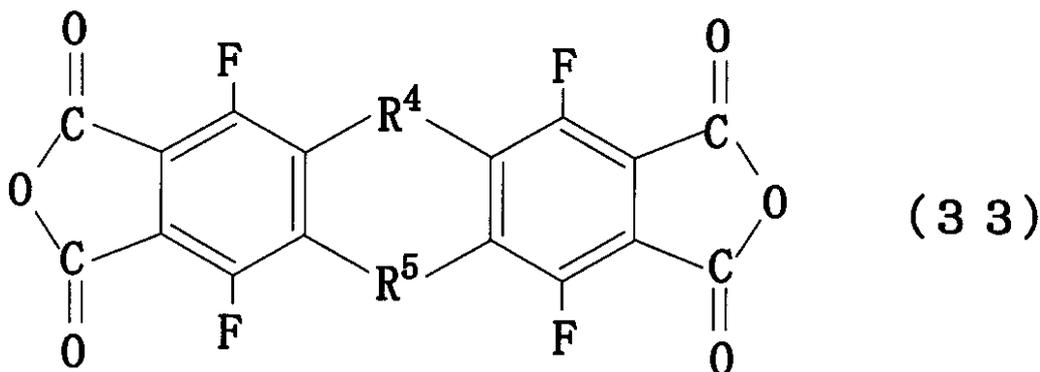
【0085】

【化 5 8】



【0086】

【化 5 9】



【0087】

ジアミン化合物としては、例えば、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノピシクロヘキサン、2,2'-ビス(4-アミノシクロヘキシル)-ヘキサフルオロプロパン、等やこれらの構造異性体が挙げられる。

【0088】

以下に、本発明の蛍光性ポリイミドのフィルムの製造方法の一例を示す。

まず、極性有機溶媒中で、等モル量の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物と4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとを重縮合し、ポリアミド酸溶液を得る。この時、N,O-ビス(トリメチルシリ

10

20

30

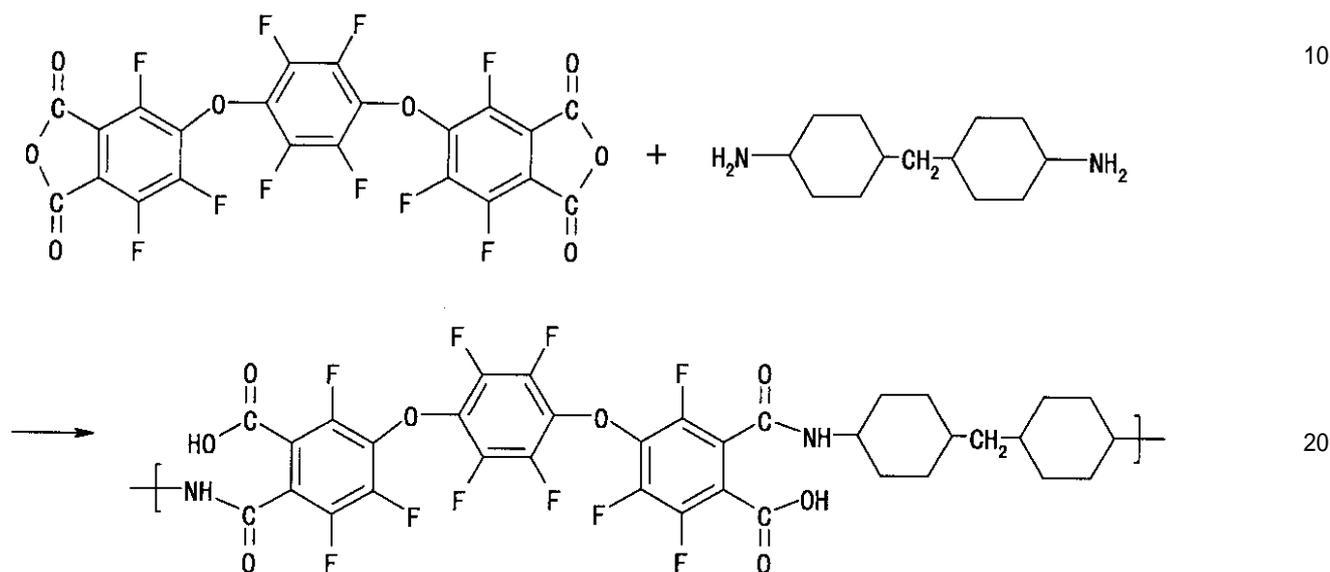
40

50

ル) アセトアミドや N, O - ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドのようなシリルエステル化物を混合すると、原料の会合体や生成物の不溶化(ゲル化)が起こりにくくなる。用いられる極性有機溶媒としては、例えば、N - メチル - 4 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド等が挙げられる。重合溶液中の原料化合物の濃度は、好ましくは 5 ~ 40 重量% であり、更に好ましくは 10 ~ 25 重量% である。この反応を下記式に示す。

【0089】

【化60】



10

20

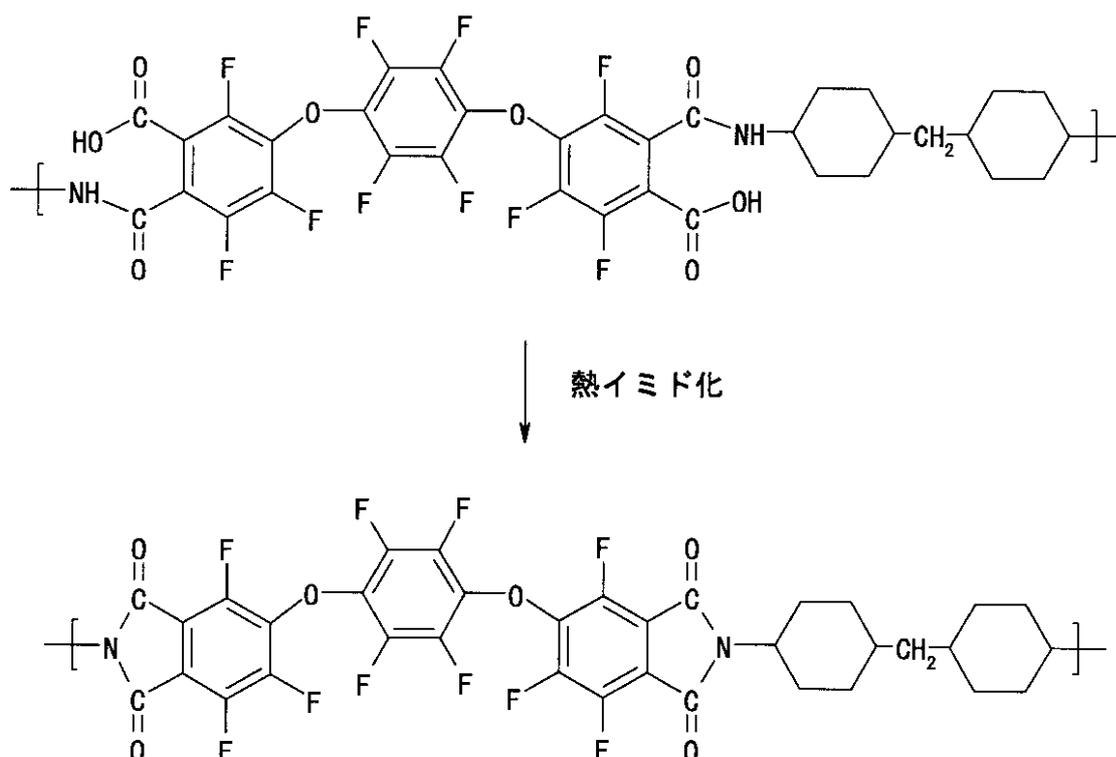
30

【0090】

上述のようにして得られたポリアミド酸溶液を、熔融石英板上に回転塗布し、窒素雰囲気下で、例えば 70 程度の温度から 300 程度の温度まで段階的に加熱し、イミド化する。この反応を下記式に示す。段階的加熱の例としては、例えば、70 で 2 時間、160 で 1 時間、250 で 30 分、300 で 2 時間のように行ってもよい。イミド化後、空气中あるいは水中で石英板から剥離することによりポリイミドフィルムを得る。石英板からの剥離が困難な場合は、ポリアミド酸溶液をアルミ板上に回転塗布し、熱イミド化後、基板ごと 10% 塩酸に浸しアルミ板を溶解することにより、ポリイミドフィルムを得る。

【0091】

【化 6 1】



10

20

【0092】

ポリアミド酸の合成方法としては、上記のように極性有機溶媒を用いて合成する方法の他、原料である酸二無水物とジアミン化合物の昇華性を利用して、真空蒸着重合により基板上で合成する方法が挙げられる。この場合のポリイミドフィルムの合成方法としては、具体的には、酸二無水物モノマーとジアミンモノマーを、真空槽内でそれぞれの蒸着源を加熱して蒸発させ、基板上でポリアミド酸を合成し、さらにこれを不活性気体中で加熱して、脱水閉環することによりポリイミド薄膜を得ることができる。また、必要に応じてピリジン/無水酢酸などの閉環触媒と脱水剤の組み合わせによる化学処理を行ってイミド化してもよい。

30

【0093】

本発明の蛍光性ポリイミドは、有機EL素子、有機レーザー、空間光変調素子等の有機発光デバイスの材料として用いることができる。例えば、本発明の蛍光性ポリイミドのフィルムを発光層/受光層として用いて、透明基板/透明電極/電荷輸送層/発光層/受光層/電極の積層体を形成することにより有機EL素子にすることができる。

その他、通信用の光導波路や光源、光ファイバー増幅器、蛍光増白剤、塗料、インク、蛍光コレクタ、シンチレータ、植物育成用フィルム等に利用することができる。

40

【実施例】

【0094】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

実施例 1

三角フラスコに、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物(10FEDA) 2.91g(5.0mmol)と4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(DCHM) 1.05g(5.0mmol)を加え、溶液の原材料の濃度が20重量%になるようにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 15.8gを加えた。三角フラスコ中の溶液を窒素雰囲気中、室温で24時間攪拌し、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。得られたポリアミド酸のDMAc溶液を直径75m

50

mの石英板上に回転塗布し、窒素雰囲気下、70 で2時間、160 で1時間、250 で30分、300 で2時間、段階的に昇温して加熱イミド化を行った。加熱イミド化によって形成された層を石英板から剥離してポリイミド薄膜を得た。

【0095】

得られたポリイミド薄膜の赤外吸収スペクトルを減衰全反射(ATR)法により測定したところ、 1777 cm^{-1} 及び 1719 cm^{-1} にイミド基のカルボニルに特有の吸収が観察され、またポリアミド酸において観測される 1677 cm^{-1} 、 1637 cm^{-1} のアミド結合特有の吸収が消失しており、イミド化が完全に進行したことが確認できた。得られた薄膜の膜厚を蝕針式膜厚計で測定したところ、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、熱重量分析装置(TGA)により熱分解開始温度(5%重量減少温度)を測定したところ、420 であった。得られたポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長389nm、蛍光観測波長400~800nmで測定したところ、波長478nmを中心に、非常に強い蛍光が観測された。結果を図1に示した。図1には、後述する実施例2~4, 比較例1のポリイミドにおけるそれぞれの蛍光スペクトルの波長依存性を併せて示す。図1において縦軸は蛍光強度(対数表示)、横軸は波長(nm)を示している。図1に示すように、実施例1で得られた蛍光性ポリイミドは、後述する比較例1のポリイミドとは蛍光の発光中心波長(ピーク波長)が異なるが、発光中心波長における蛍光強度は比較例1のポリイミドに比して約5.4倍であった。

10

また、ポリイミド薄膜を水中に3日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、0.5%であった。

20

【0096】

比較例1

実施例1における10FEDAに代えて、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸無水物(BPDA)1.47g(5.0mmol)を、またDCHMに代えて1,4-ジアミノベンゼン(PDA)0.54g(5.0mmol)を用いて、実施例1と同様の方法でポリアミド酸のDMAc溶液(10重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚を蝕針式膜厚計で測定したところ、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、5%重量減少温度を測定したところ、480 であった。この非フッ素化全芳香族ポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長363nm、蛍光観測波長400~800nmで測定したところ、中心波長514nmに蛍光が観測された。結果を図1に示した。このポリイミドはこれまで報告されている全芳香族ポリイミドの中では強い蛍光を出すことが知られているので、この試料の蛍光強度を比較のための基準とした。

30

また、ポリイミド薄膜を水中に3日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、吸水率は2.8%であった。

【0097】

実施例2

実施例1におけるDCHMに代えて、1,4-ジアミノシクロヘキサン(CHA)0.57g(5.0mmol)を用いて、実施例1と同様の方法でポリアミド酸のDMAc溶液(10重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は $5.8\text{ }\mu\text{m}$ 、5%重量減少温度は405 であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長409nmで測定したところ、中心波長483nmに蛍光が観測された。結果を図1に示した。図1に示すように、実施例2で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例1のポリイミドに比して約7.4倍であった。

40

また、ポリイミド薄膜を水中に3日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、0.7%であった。

【0098】

実施例3

実施例1におけるDCHMに代えて、2,2'-ビス(4-アミノシクロヘキシル)-ヘキサフルオロプロパン(6FDC)1.73g(5.0mmol)を用いて、実施例1と同様の方法でポリアミド酸のDMAc溶液(10重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を

50

作製した。得られた薄膜の膜厚は $10.5 \mu\text{m}$ 、5%重量減少温度は 425 であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長 412 nm で測定したところ、中心波長 478 nm に蛍光が観測された。結果を図 1 に示した。図 1 に示すように、実施例 3 で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例 1 のポリイミドに比して約 105 倍であった。

また、ポリイミド薄膜を水中に 3 日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、 0.2% であった。

【0099】

実施例 4

実施例 1 における DCHM に代えて、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノピシクロヘキサン(TFDC) 1.66 g (5.0 mmol) を用いて、実施例 1 と同様の方法でポリアミド酸の DMAc 溶液(10 重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は $11.5 \mu\text{m}$ 、5%重量減少温度は 425 であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長 411 nm で測定したところ、中心波長 474 nm に蛍光が観測された。結果を図 1 に示した。図 1 に示すように、実施例 4 で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例 1 のポリイミドに比して約 126 倍であった。

また、ポリイミド薄膜を水中に 3 日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、 0.2% であった。

【0100】

実施例 5

実施例 1 における 10FEDA に代えて、1, 4 - ジフルオロピロメリット酸二無水物(P2FDA) 1.27 g (5.0 mmol) を用いて、実施例 1 と同様の方法でポリアミド酸の DMAc 溶液(10 重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は $14.0 \mu\text{m}$ 、5%重量減少温度は 394 であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長 543 nm 、蛍光観測波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ で測定したところ、中心波長 590 nm 及び 706 nm に蛍光が観測された。結果を図 2 に示した。図 2 には、後述する実施例 6 及び 7, 比較例 1 のポリイミドにおけるそれぞれの蛍光スペクトルの波長依存性を併せて示す。図 2 において縦軸は蛍光強度(対数表示)、横軸は波長(nm)を示している。図 2 に示すように、実施例 5 で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例 1 のポリイミドに比して約 5 倍であった。

また、ポリイミド薄膜を水中に 3 日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、 0.7% であった。

【0101】

実施例 6

実施例 5 における DCHM に代えて、2, 2' - ビス(4 - アミノシクロヘキシル) - ヘキサフルオロプロパン

(6FDC) 1.73 g (5.0 mmol) を用いて、実施例 1 と同様の方法でポリアミド酸の DMAc 溶液(10 重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は $11.6 \mu\text{m}$ 、5%重量減少温度は 396 であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長 535 nm で測定したところ、中心波長 581 nm 及び 691 nm に蛍光が観測された。図 2 に示すように、実施例 6 で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例 1 のポリイミドに比して約 7 倍であった。

また、ポリイミド薄膜を水中に 3 日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、 0.2% であった。

【0102】

実施例 7

実施例 5 における DCHM に代えて、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノピシクロヘキサン

(TFDC) 1.66 g (5.0 mmol) を用いて、実施例 1 と同様の方法でポリ

アミド酸のDMAc溶液(10重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は10.2 μ m、5%重量減少温度は401であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長519nmで測定したところ、中心波長578nm及び676nmに蛍光が観測された。図2に示すように、実施例7で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例1のポリイミドに比して約9倍であった。

また、ポリイミド薄膜を水中に3日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、0.3%であった。

【0103】

比較例2

実施例1におけるDCHMに代えて、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル(DMDB)1.06g(5.0mmol)を用いて、実施例1と同様の方法でポリイミド酸のDMAc溶液(10重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。この非フッ素化全芳香族ポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長460nmで測定したところ、中心波長530nmに蛍光が観測された。比較例2で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例1のポリイミドに比して約0.7倍であった。

また、ポリイミド薄膜を水中に3日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、3.2%であった。

【0104】

比較例3

実施例1における10FEDAに代えて、ピロメリト酸二無水物(PMDA)1.09g(5.0mmol)を用いて、実施例1と同様の方法でポリイミド酸のDMAc溶液(15重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。この非フッ素化半芳香族ポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長330nmで測定したところ、中心波長450nmに蛍光が観測された。比較例3で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例1のポリイミドに比して約2倍であった。

また、ポリイミド薄膜を水中に3日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、2.0%であった。

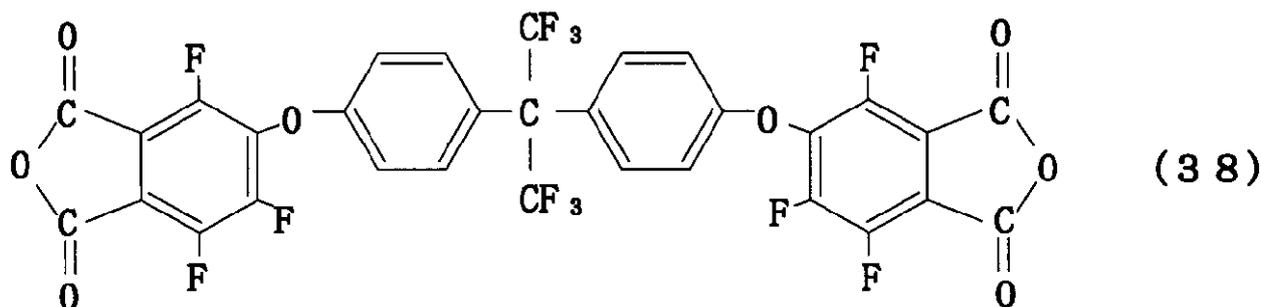
【0105】

実施例8

実施例2における10FEDAに代えて、下記式(38)で表される酸二無水物(以下、12FEDAという)3.68g(5.0mmol)を用いて、実施例2と同様の方法でポリイミド酸のDMAc溶液(10重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は11.9 μ m、5%重量減少温度は418であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長416nm、蛍光観測波長400~800nmで測定したところ、中心波長489nmに蛍光が観測された。結果を図3に示す。図3には、後述する実施例9及び10、比較例1のポリイミドにおけるそれぞれの発光スペクトルの波長依存性を併せて示す。図3において縦軸は蛍光強度(対数表示)、横軸は波長(nm)を示す。図3に示すように、実施例8で得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例1のポリイミドに比して約41倍であった。また、ポリイミド薄膜を水中に3日間浸漬し、重量の増加により吸水率を求めたところ、0.5%であった。

【0106】

【化 6 2】



10

【0107】

実施例 9

実施例 3 における 10FEDA に代えて、12FEDA 3.68 g (5.0 mmol) を用いて、実施例 3 と同様の方法でポリアミド酸の DMAc 溶液 (10 重量%) を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は 14.6 μm、5% 重量減少温度は 406 であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長 411 nm、蛍光観測波長 400 ~ 800 nm で測定したところ、中心波長 486 nm に蛍光が観測された。結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例 1 のポリイミドに比して約 37 倍であった。また、ポリイミド

20

【0108】

実施例 10

実施例 3 における 10FEDA に代えて、12FEDA 3.68 g (5.0 mmol) を用いて、実施例 4 と同様の方法でポリアミド酸の DMAc 溶液 (10 重量%) を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚は 11.7 μm、5% 重量減少温度は 409 であった。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長 409 nm、蛍光観測波長 400 ~ 800 nm で測定したところ、中心波長 483 nm に蛍光が観測された。結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、得られた蛍光性ポリイミドの発光中心波長における蛍光強度は、比較例 1 のポリイミドに比して約 30 倍であった。また、ポリイミド

30

【0109】

図 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 で得られた蛍光性ポリイミドは、発光中心波長における蛍光強度が比較例 1 と比べて約 54 倍 ~ 126 倍であり、非常に優れた蛍光発光材料であることがわかった。また、蛍光の波長は 460 ~ 480 nm を中心とする青緑色で、単色の発光デバイス用材料として好適であることが確認された。一方、図 2 に示すように、実施例 5 ~ 7 で得られた蛍光性ポリイミドは、発光中心波長における蛍光強度が比較例 1 と比べて 5 倍 ~ 9 倍であった。実施例 1 ~ 4 のポリイミドに比べると蛍光強度が低いもの、発行中心波長が約 570 nm と 650 nm ~ 700 nm に存在しており、有機 EL では発光が難しいとされている赤色の発光デバイス用材料として好適であることが確認された。加えて、実施例 1 ~ 7 のポリイミドは、原料として用いられる酸無水物及びジアミンの化学構造を変えることにより、発行中心波長を広い範囲で変えることができることが示された。さらに、これらのポリイミドは、熱分解開始温度が 390 以上と従来の高分子系蛍光材料に比して格段に高いことから耐熱性に優れ、また フッ素の撥水性効果により水分吸収率も 1% 以下と低いため、光電デバイス材料として好適であることが確認された。

40

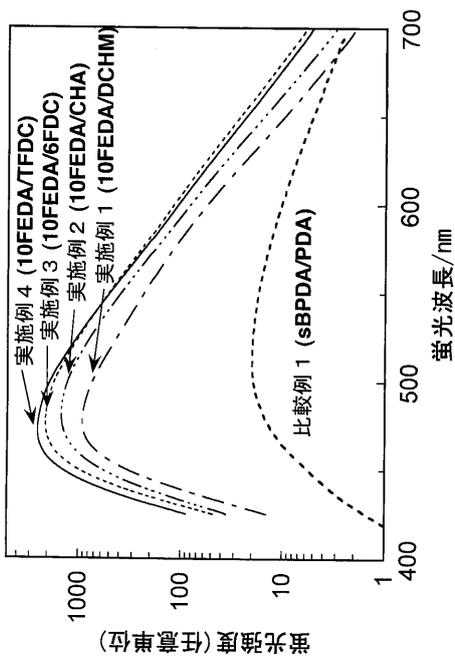
【図面の簡単な説明】

【0110】

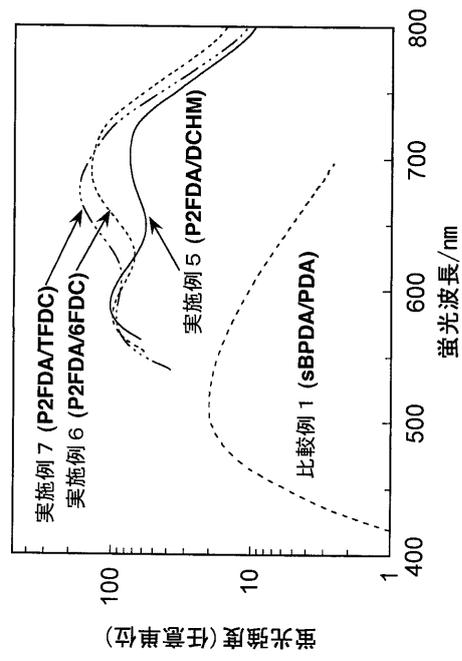
50

- 【 図 1 】 ポリイミドの蛍光強度を測定した結果を示すグラフである。
- 【 図 2 】 ポリイミドの蛍光強度を測定した結果を示すグラフである。
- 【 図 3 】 ポリイミドの蛍光強度を測定した結果を示すグラフである。

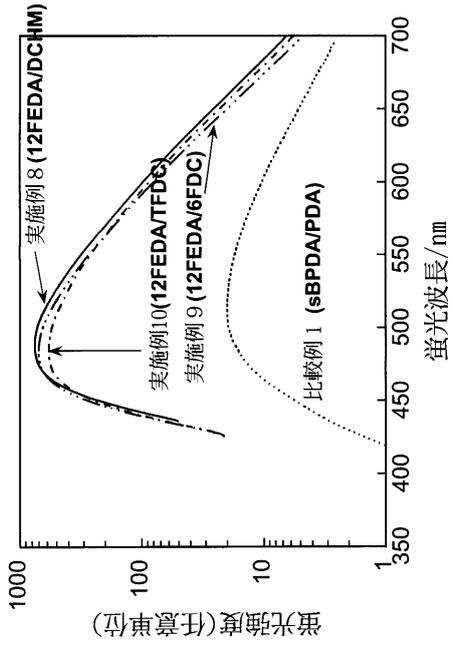
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PC145 PC146 PC155 PC156 QB26 QB31 RA35 SA06 SB01
TA22 TA47 TA48 TA67 TA70 TB01 UA041 UA122 UA132 UA142
UA152 UA222 UA662 UB012 UB051 UB062 UB122 UB132 VA022 VA062
XA16 YA06 ZA12 ZA51 ZB21