

(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2005-320393  
(P2005-320393A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 11/06</b>	C09K 11/06 680	3K007
<b>C08G 73/10</b>	C08G 73/10	4J043
<b>H05B 33/14</b>	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2004-138055 (P2004-138055)	(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
(22) 出願日	平成16年5月7日(2004.5.7)	(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

最終頁に続く

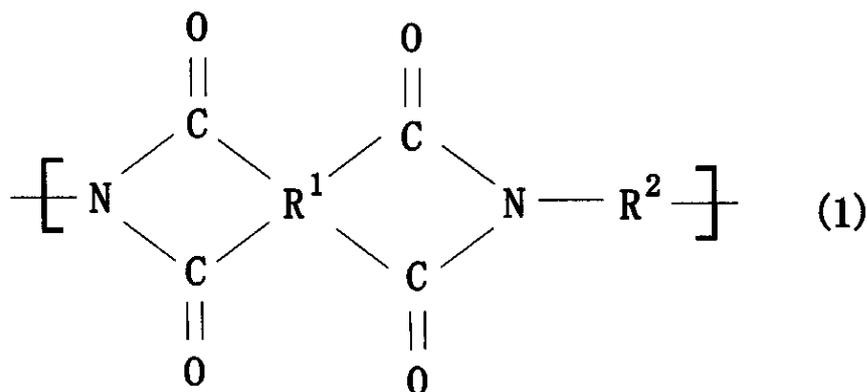
(54) 【発明の名称】 蛍光材料

(57) 【要約】

【課題】 優れた蛍光発光特性（蛍光強度の強さ、希望の波長又は希望波長に蛍光を発すること、蛍光強度及び蛍光スペクトル形状の長期安定性）を有し、耐熱性、化学的安定性、製膜性に優れた蛍光材料を提供すること。

【解決手段】 本発明の蛍光材料は、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を含有する。

【化1】

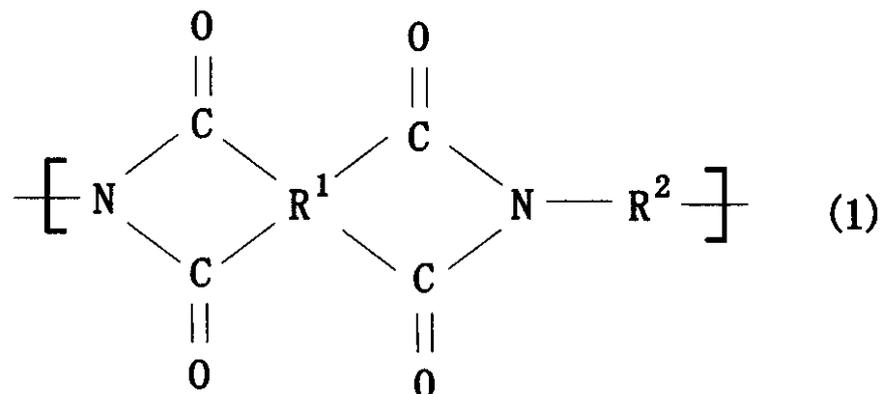


## 【特許請求の範囲】

## 【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ポリイミドを含有する蛍光材料。

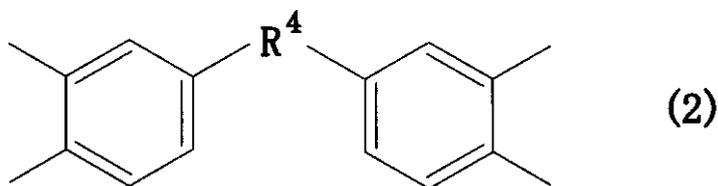
## 【化 1】



10

(式中、 $R^1$  は、下記一般式(2)又は(3)で表わされる4価の芳香族基を示し、 $R^2$  は脂環式構造を含む2価の有機基を示す)

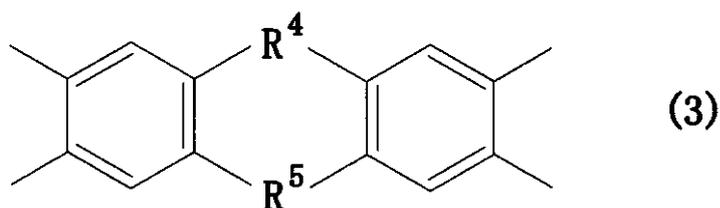
## 【化 2】



20

(式中、 $R^4$  は炭素 - 炭素の一重結合、酸素原子、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、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。)

## 【化 3】



30

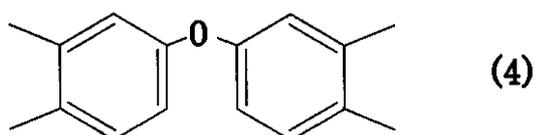
(式中、 $R^4$  は及び  $R^5$  は、同一であっても異なってもよく、炭素 - 炭素の一重結合、酸素原子、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。)

40

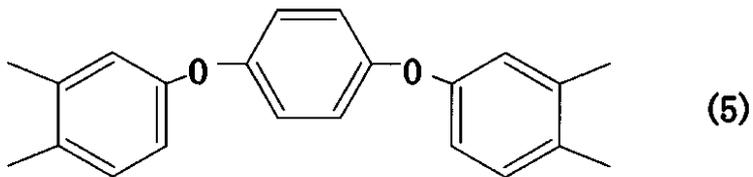
## 【請求項 2】

上記一般式(1)において  $R^1$  が、下記式(4) ~ (11)からなる群から選択される芳香族基である、請求項1に記載の蛍光材料。

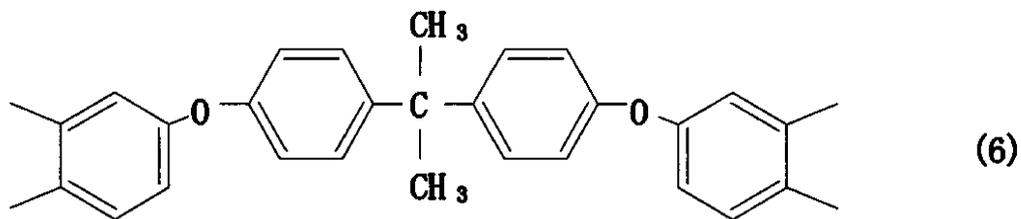
## 【化 4】



【化 5】

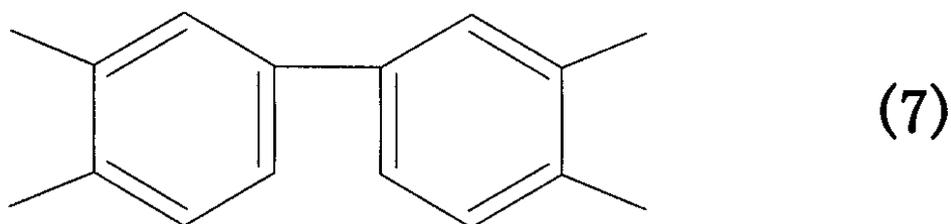


【化 6】



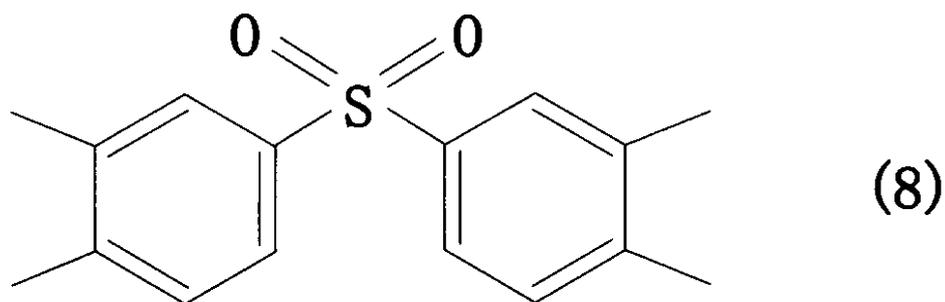
10

【化 7】



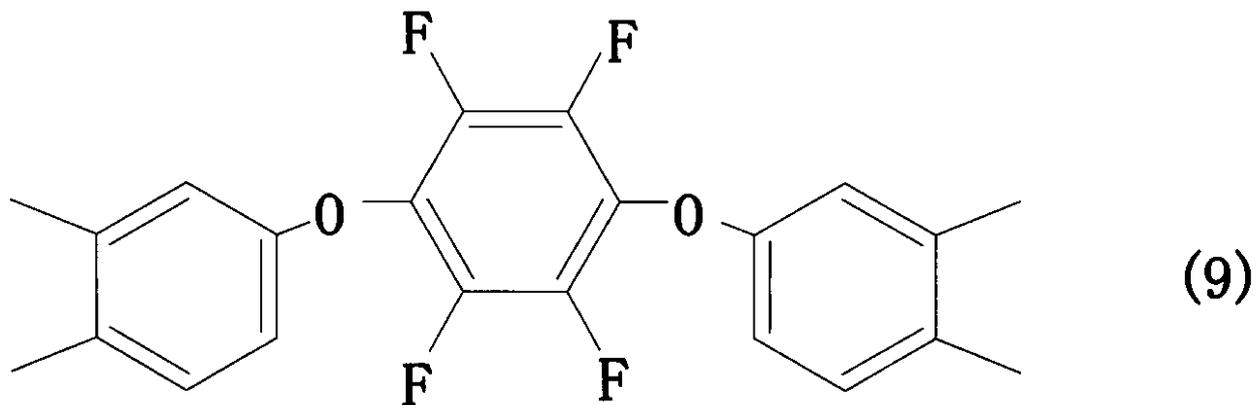
20

【化 8】



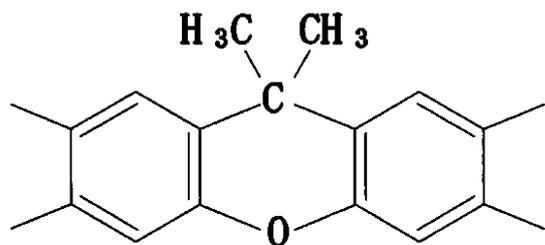
30

【化 9】



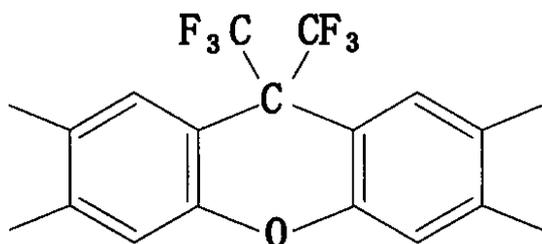
40

【化 1 0】



(10)

【化 1 1】



(11)

10

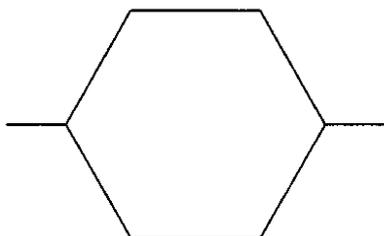
【請求項 3】

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 に記載の蛍光材料。 20

【請求項 4】

上記一般式(1)において  $R^2$  が、下記式(12)~(15)からなる群から選択される、請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の蛍光材料。

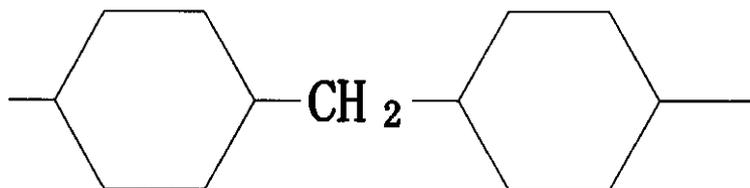
【化 1 2】



(12)

30

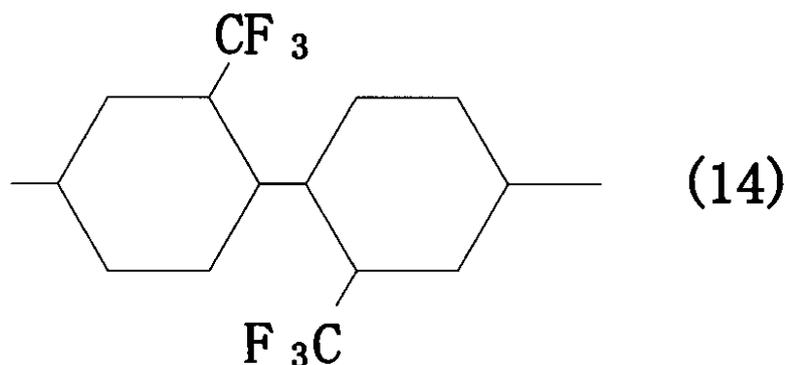
【化 1 3】



(13)

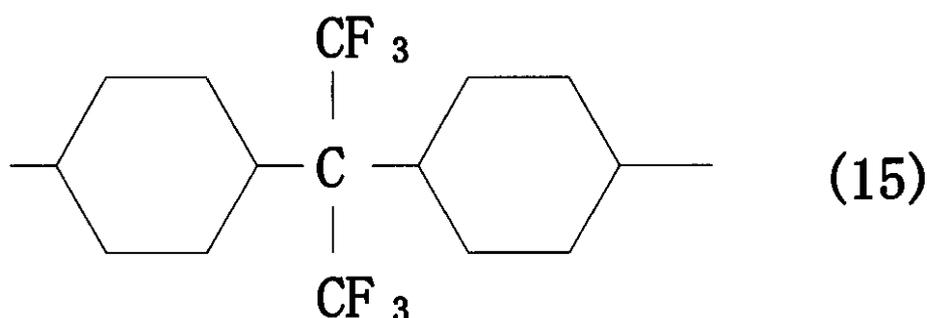
40

## 【化 1 4】



10

## 【化 1 5】



20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光材料を用いて製造された有機発光デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

30

本発明は、蛍光材料に関する。本発明の蛍光材料は、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ものである。

## 【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。

40

## 【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（蛍光強度及び蛍光スペクトル形状の長期安定性）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

50

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。

【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、ビ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化合物に比べると、その蛍光強度は非常に弱い（蛍光の量子収率が0.01以下と非常に低い）。

10

【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。

20

【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)

30

【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（大きな光強度、希望の波長又は希望波長に蛍光を発すること、蛍光強度及び蛍光スペクトル形状の長期安定性）を有するとともに、耐熱性、化学的安定性、製膜性、機械的強度に優れた蛍光材料を提供することにある。特に、蛍光強度を減ずることなく、発光波長を短波長化して純粋な青色～紫色領域の蛍光発光を得ることのできる蛍光材料を提供することにある。

40

【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、ジフェニルエーテル構造を含むテトラカルボン酸二無水物、又はその誘導体、あるいはビフェニル構造を含むテトラカルボン酸二無水物、又はその誘導体と、主鎖構造として脂環式構造を含むジアミン、又はその誘導体とを原料として得られたポリイミドを含有する蛍光材料が上記目的を達成し得るという知見を得、その知見を基に鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0009】

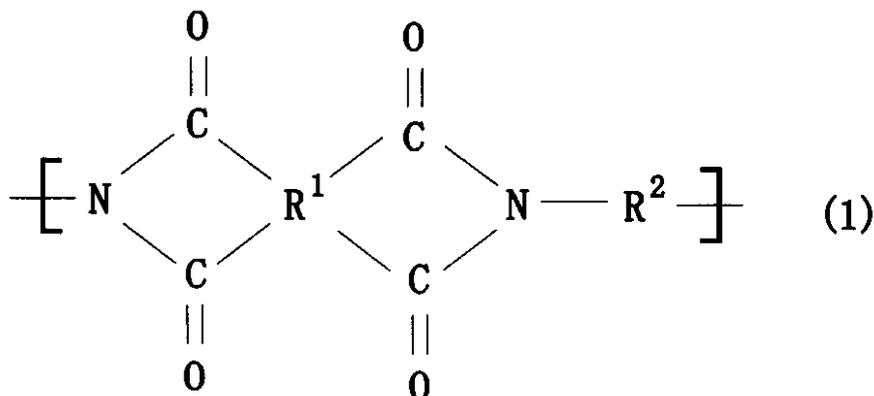
本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、下記一般式(1)：で表される繰

50

り返し単位を有するポリイミドを含有する蛍光材料を提供するものである。

【0010】

【化1】



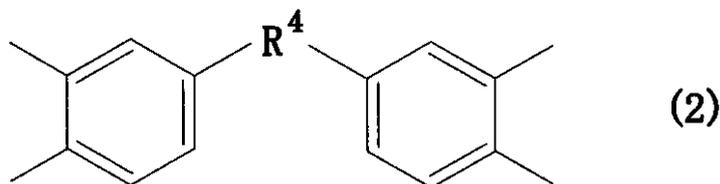
10

【0011】

(式中、 $R^1$  は、下記一般式(2)又は(3)で表わされる4価の芳香族基を示し、 $R^2$  は脂環式構造を含む2価の有機基を示す)

【0012】

【化2】



20

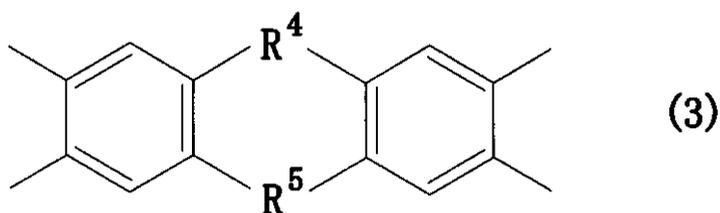
【0013】

(式中、 $R^4$  は炭素-炭素の一重結合、酸素原子、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、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

【0014】

【化3】



40

【0015】

(式中、 $R^4$  は及び  $R^5$  は、同一であっても異なってもよく、炭素-炭素の一重結合、酸素原子、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、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。)

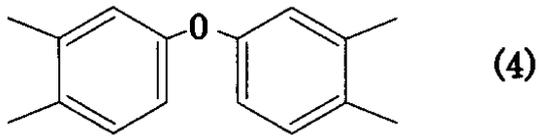
【0016】

本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドの好適な例としては、上記一般式(1)における  $R^1$  が、下記式(4)~(11)からなる群から選択される芳香族基であるものが挙げられる。

50

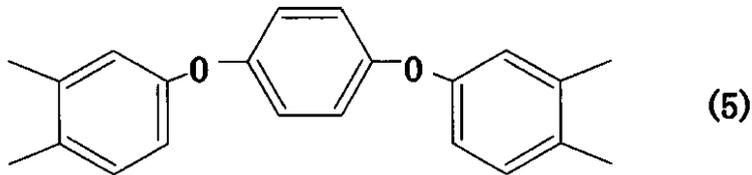
【 0 0 1 7 】

【 化 4 】



【 0 0 1 8 】

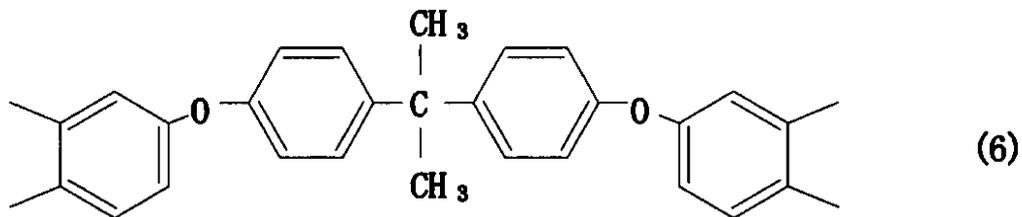
【 化 5 】



10

【 0 0 1 9 】

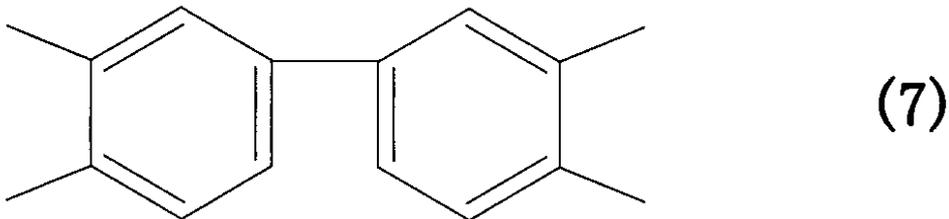
【 化 6 】



20

【 0 0 2 0 】

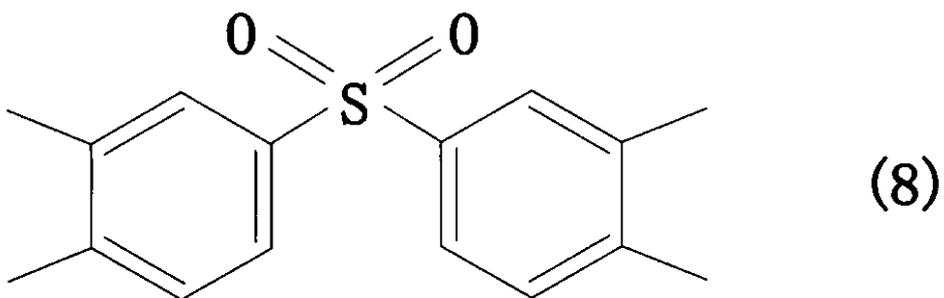
【 化 7 】



30

【 0 0 2 1 】

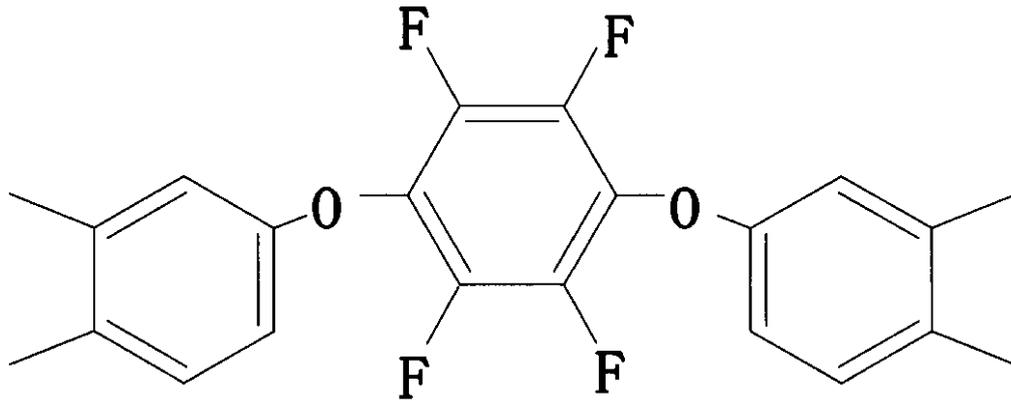
【 化 8 】



40

【 0 0 2 2 】

【化 9】

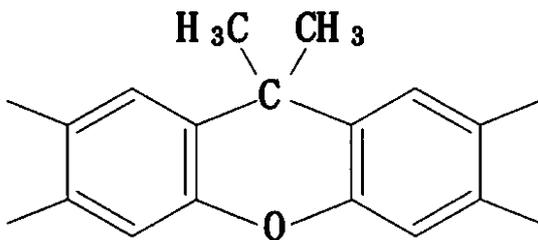


(9)

10

【 0 0 2 3 】

【化 1 0】

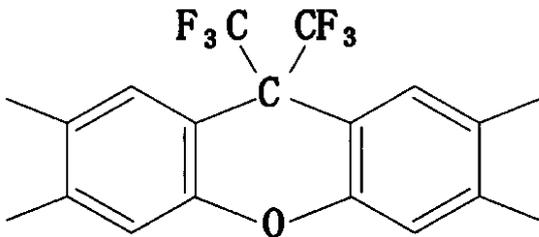


(10)

20

【 0 0 2 4 】

【化 1 1】



(11)

30

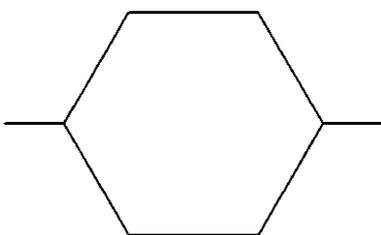
【 0 0 2 5 】

また、本発明の蛍光材料に含有される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。

また、本発明の蛍光材料に含有される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(12)~(15)からなる群から選択されるものが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

【化 1 2】

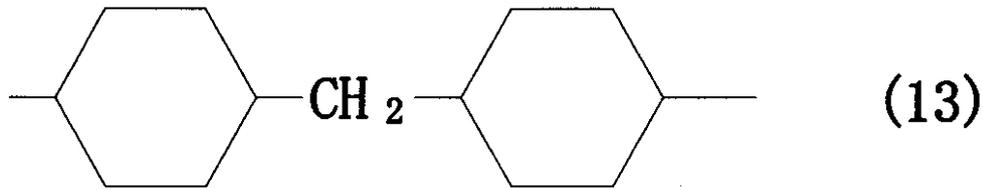


(12)

40

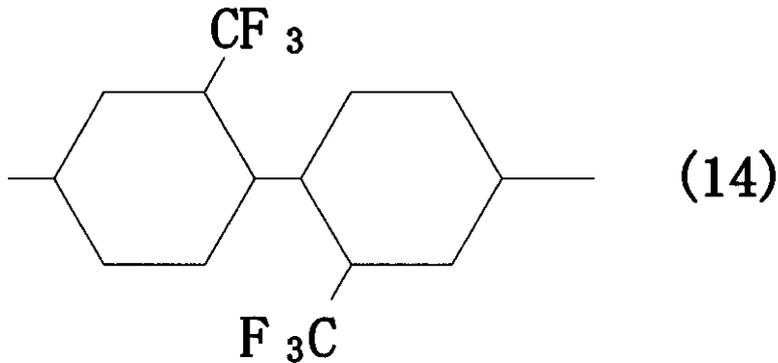
【 0 0 2 7 】

【化 1 3】



【 0 0 2 8】

【化 1 4】

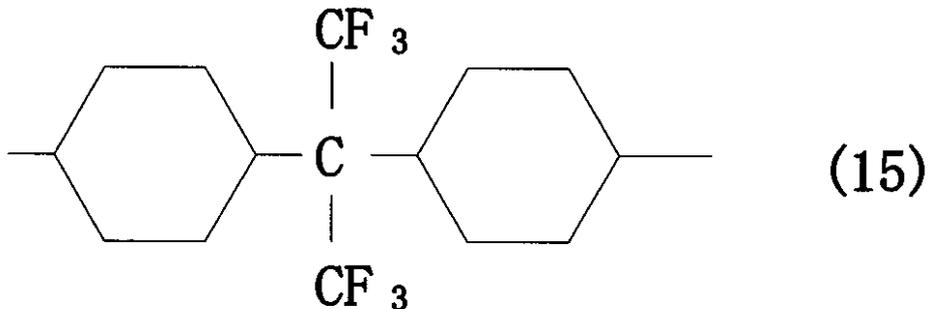


10

20

【 0 0 2 9】

【化 1 5】



30

【 0 0 3 0】

また、本発明は、上記蛍光材料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。

【発明の効果】

【 0 0 3 1】

本発明によれば、優れた蛍光発光特性（大きな蛍光強度を有し、希望の波長又は希望波長に蛍光を発すること、蛍光強度及び蛍光スペクトル形状の長期安定性）と可視域における優れた光透過性を有し、かつ耐熱性、製膜性、機械的強度に優れた蛍光材料が提供される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

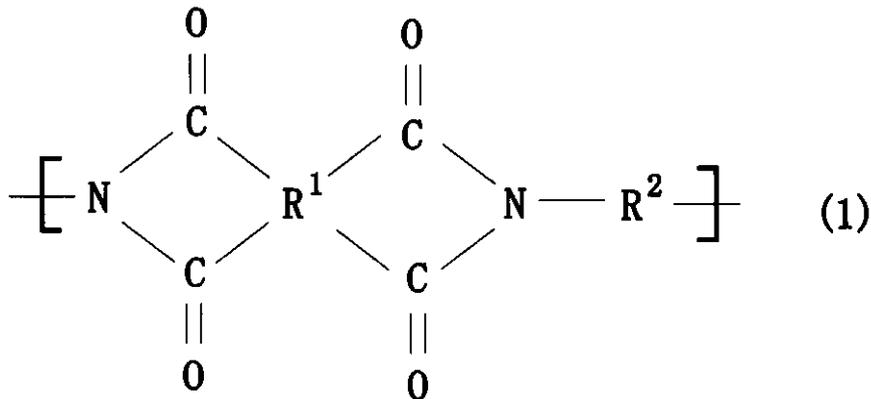
【 0 0 3 2】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の蛍光材料は、下記一般式（1）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミドを含有する。

【 0 0 3 3】

【化16】



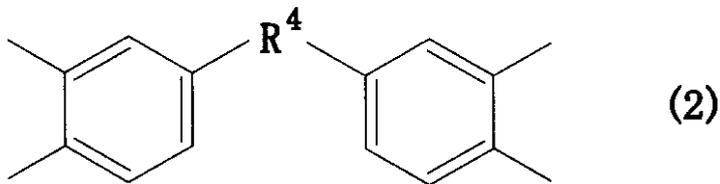
10

【0034】

式(1)中、 $R^1$ は、下記一般式(2)又は(3)で表わされる4価の芳香族基である。

【0035】

【化17】



20

【0036】

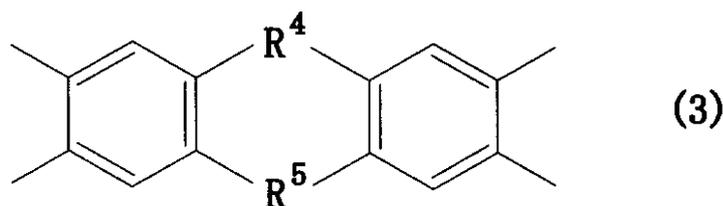
式(2)中、 $R^4$ は炭素-炭素の一重結合、酸素原子、スルホニル基、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基である。

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、フッ素、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(-O-)を介して結合した芳香族基やスルホニル基(-SO<sub>2</sub>-)を介して結合した芳香族基を意味するものとし、この芳香族基はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。

30

【0037】

【化18】



40

【0038】

式(3)中、 $R^4$ は及び $R^5$ は、同一であっても異なってもよく、炭素-炭素の一重結合、酸素原子、スルホニル基、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、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、フッ素、塩素、臭素、ヨ

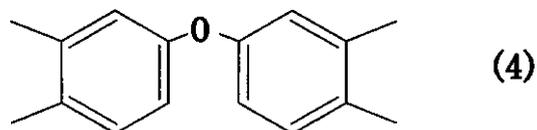
50

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や、スルホニル基を介して結合した芳香族基を意味するものとし、この芳香族基はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されていてもよい。

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(4)~(11)で表されるものが挙げられる。

【0039】

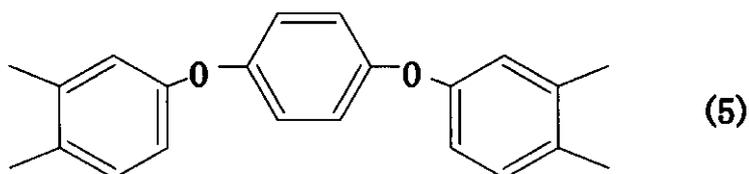
【化19】



10

【0040】

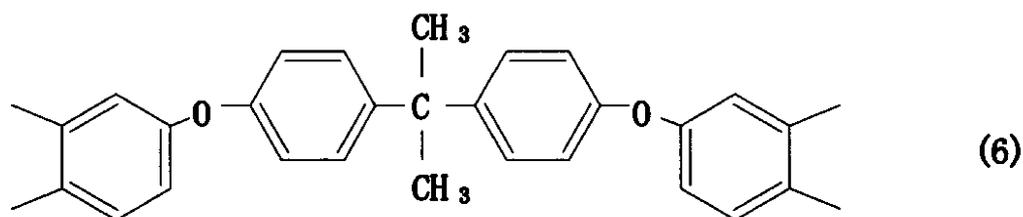
【化20】



20

【0041】

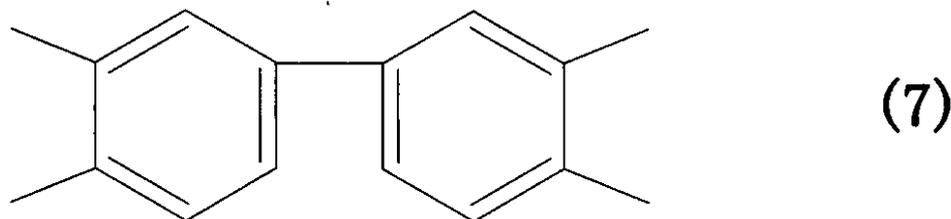
【化21】



30

【0042】

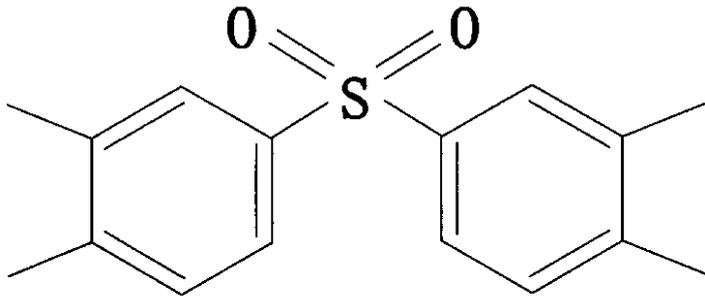
【化22】



40

【0043】

【化23】

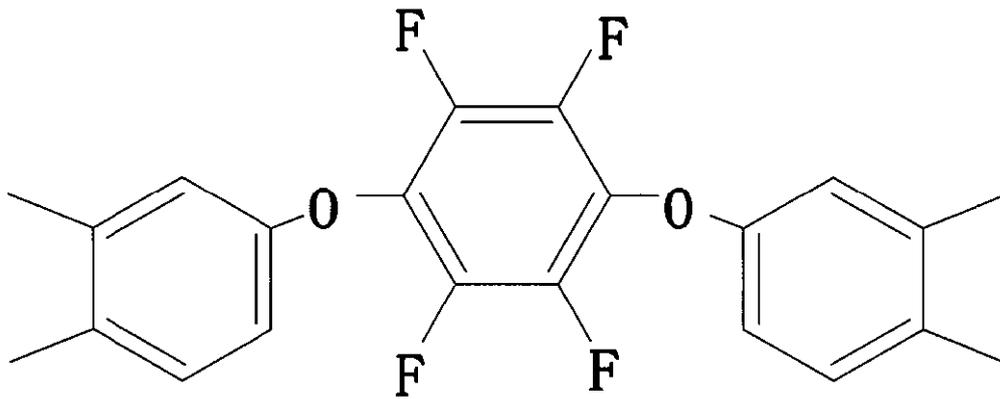


(8)

10

【0044】

【化24】

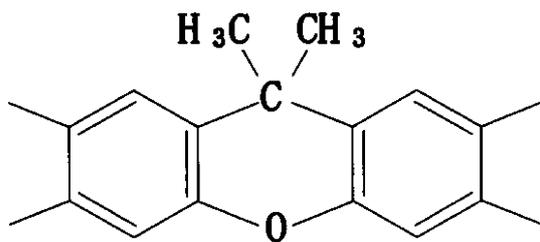


(9)

20

【0045】

【化25】

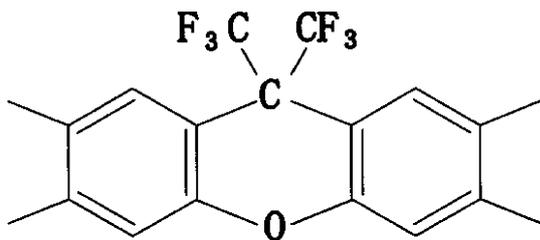


(10)

30

【0046】

【化26】



(11)

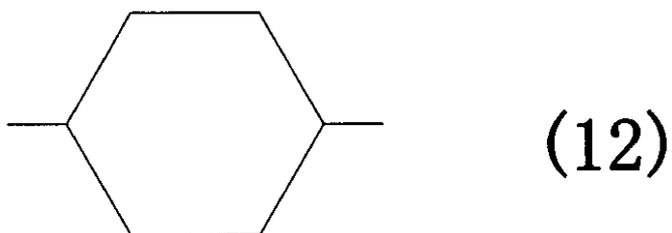
40

【0047】

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(12)、(13)、で表されるものが挙げられる。

【0048】

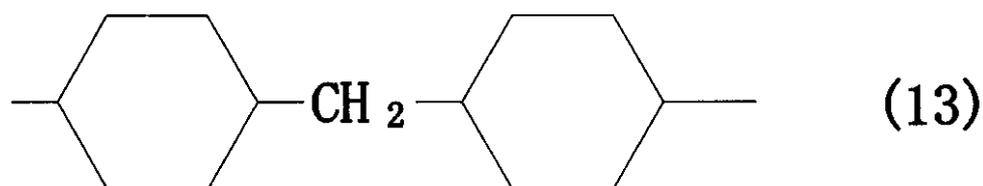
【化 2 7】



10

【 0 0 4 9】

【化 2 8】



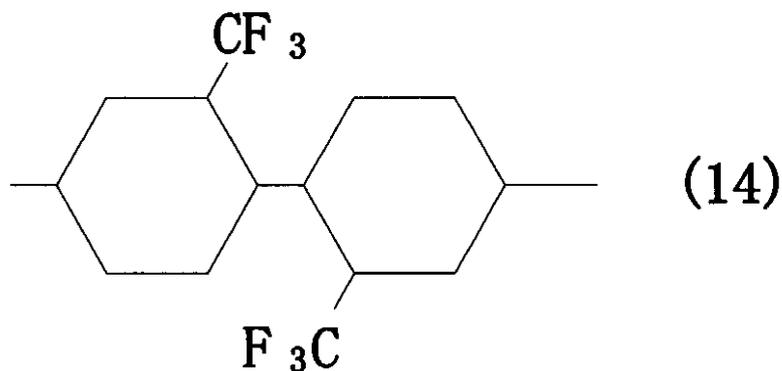
20

【 0 0 5 0】

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(14)、(15)で表されるものが挙げられる。

【 0 0 5 1】

【化 2 9】

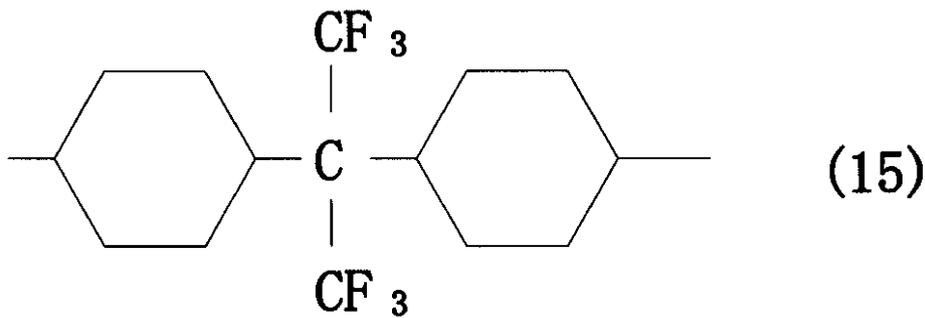


30

【 0 0 5 2】

40

【化30】



10

【0053】

上記式(1)で表わされる本発明の蛍光材料に含まれるポリイミドは、式(1)中の $R^1$ が4個の芳香族基であり、可視光の全波長域(400~800nm)における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、本発明の蛍光材料は高い蛍光強度を発現できる。

また、 $R^2$ がペルフルオロアルキル基を有する場合には、本発明の蛍光材料の光透過性および蛍光強度及び蛍光スペクトル形状の長期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。

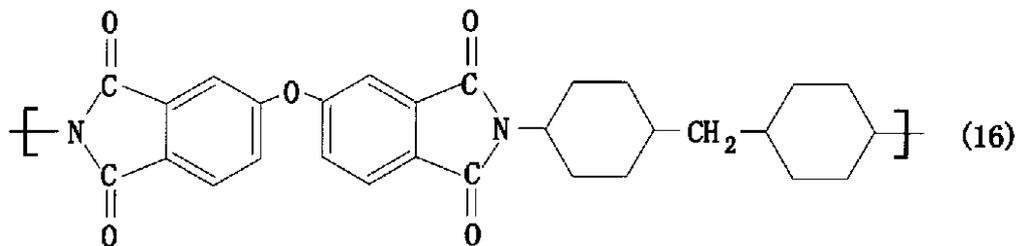
20

【0054】

本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドとしては、例えば、下記式(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(26)及び(27)で表わされる繰り返し単位を有するポリイミドが挙げられる。

【0055】

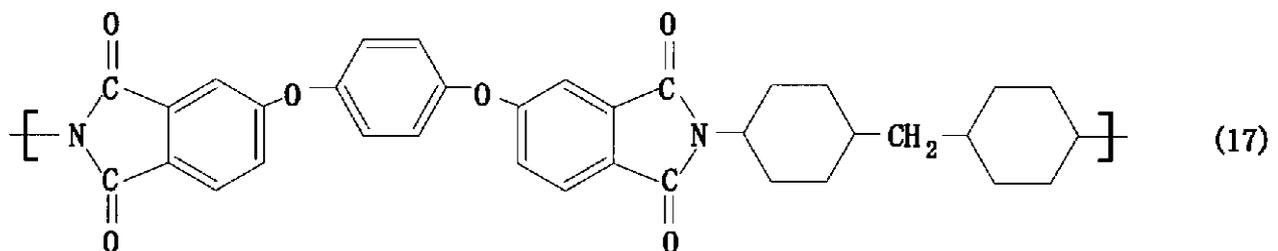
【化31】



30

【0056】

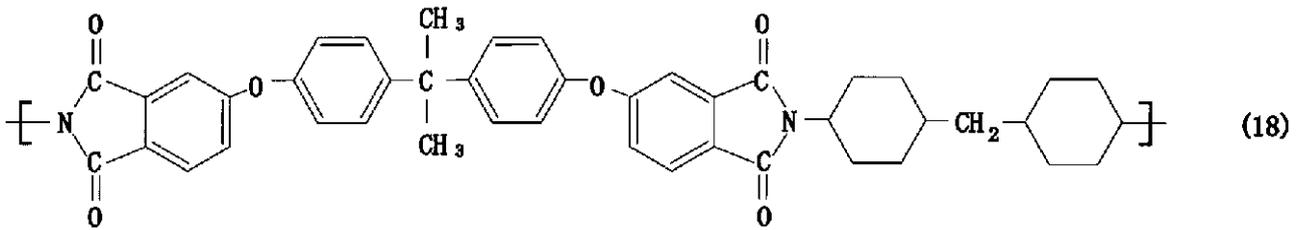
【化32】



40

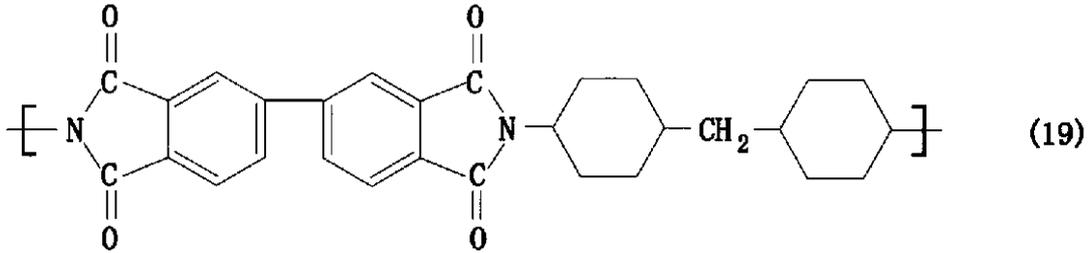
【0057】

【化 3 3】



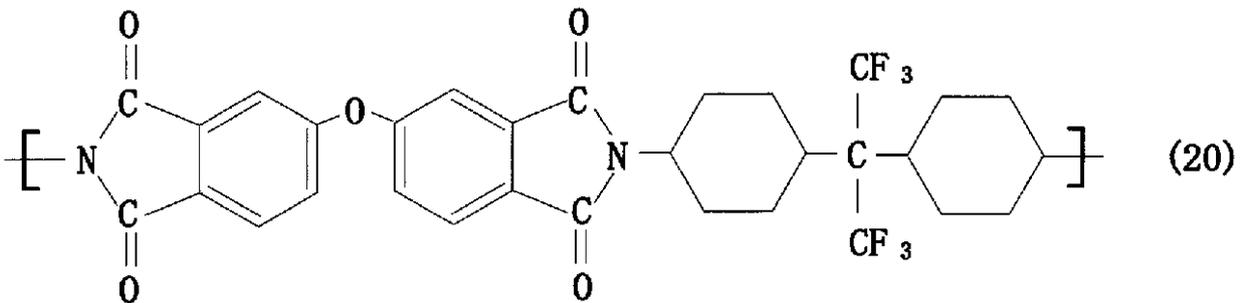
【 0 0 5 8 】

【化 3 4】



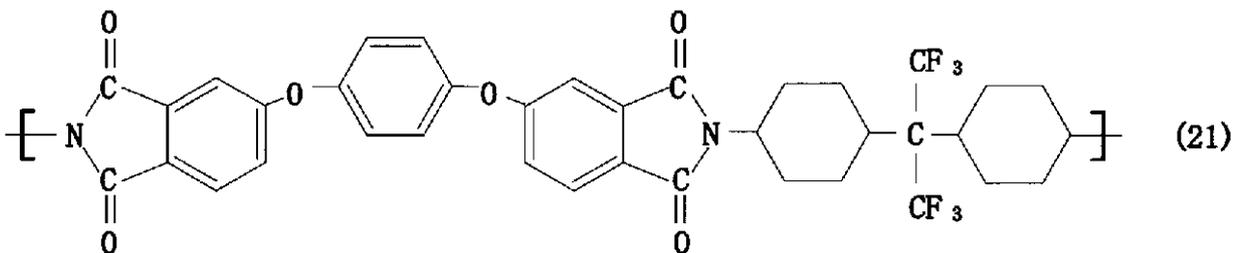
【 0 0 5 9 】

【化 3 5】



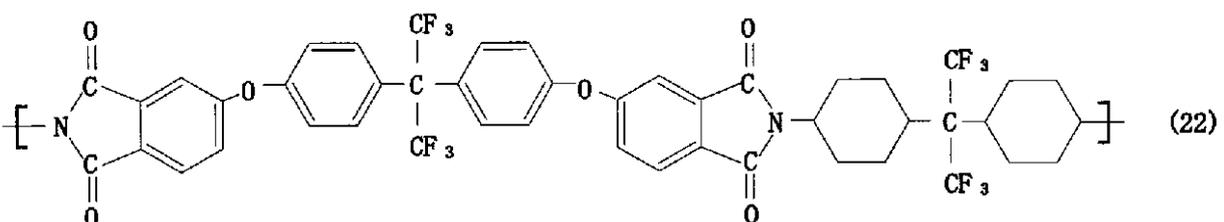
【 0 0 6 0 】

【化 3 6】



【 0 0 6 1 】

【化 3 7】



10

20

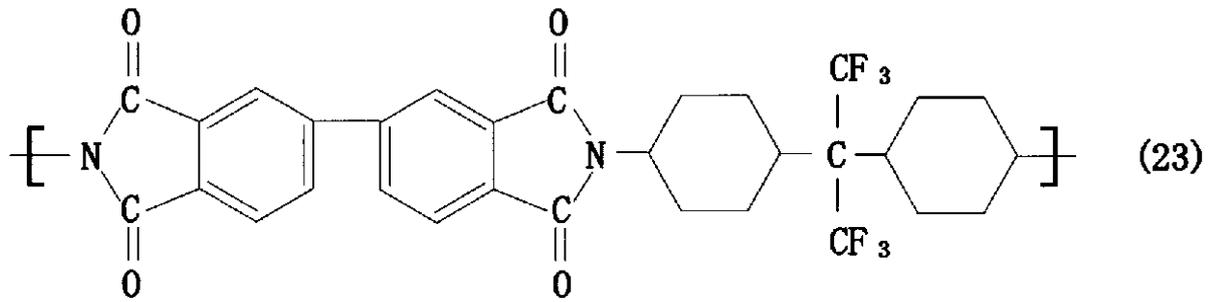
30

40

50

【 0 0 6 2 】

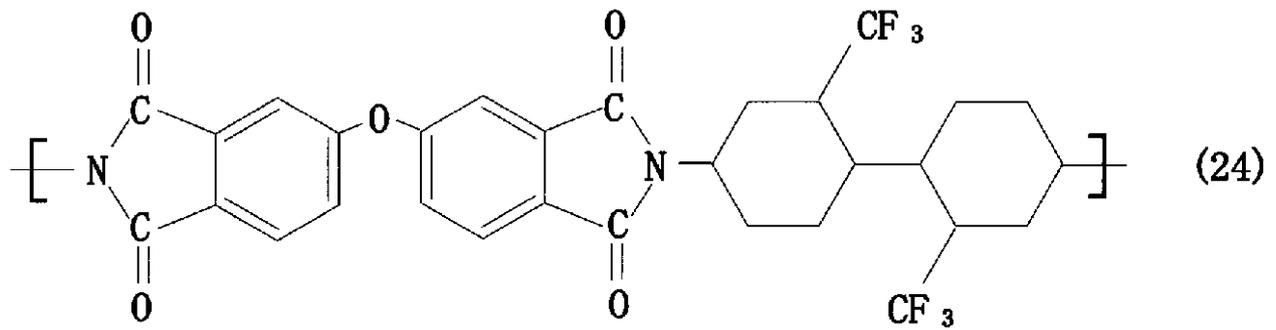
【 化 3 8 】



10

【 0 0 6 3 】

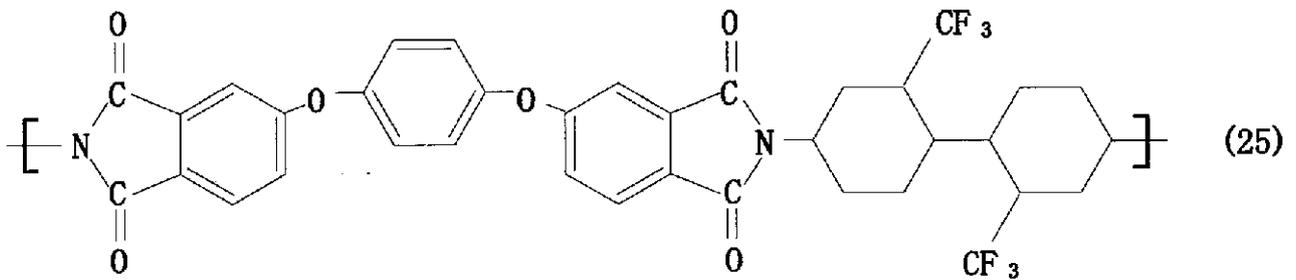
【 化 3 9 】



20

【 0 0 6 4 】

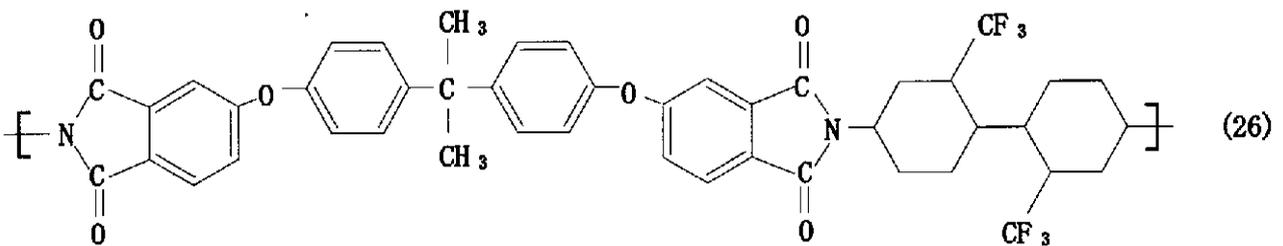
【 化 4 0 】



30

【 0 0 6 5 】

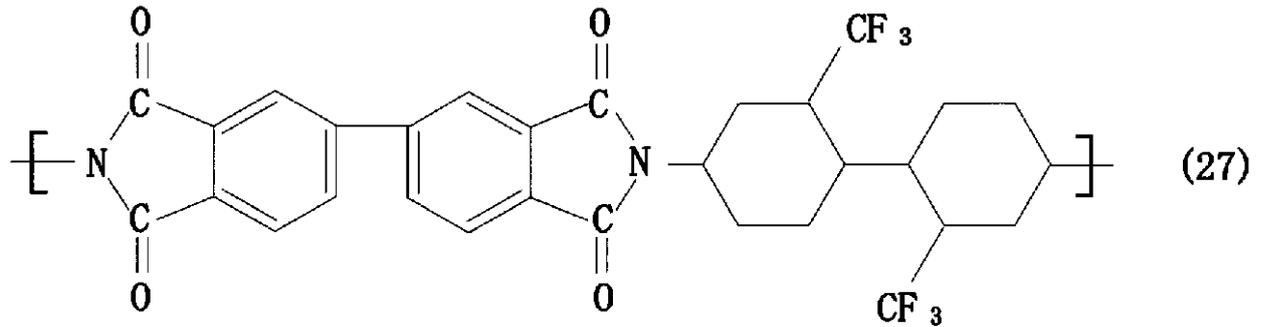
【 化 4 1 】



40

【 0 0 6 6 】

【化 4 2】



10

【0067】

本発明の蛍光材料に含有される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。

【0068】

本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドの製造方法に特に制限はないが、例えば、前記R<sup>1</sup>の酸二無水物と前記R<sup>2</sup>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。加熱閉環する方法に特に制限はなく、従来公知の方法が用いられる。

20

【0069】

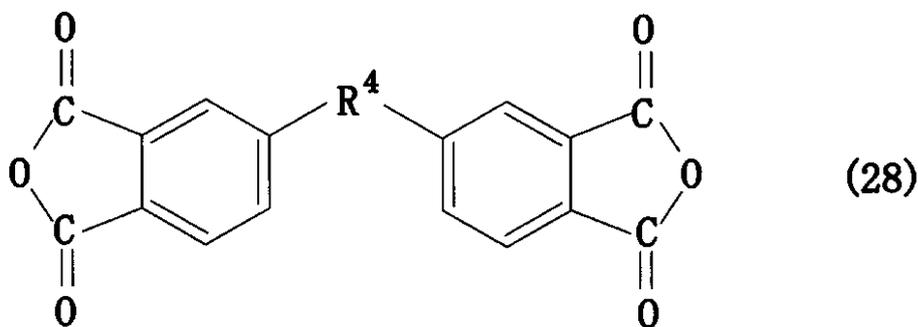
酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、3,3',4,4'-オキシビスフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシ)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシ)メタン二無水物等が挙げられる。なお、これらと同じ基本骨格を有するテトラカルボン酸やその酸塩化物、エステル化物等も、本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドを製造するための原料として用いることができる。

用いられる酸二無水物は、下記一般式(28)及び(29)で表わされるものが挙げられる。

30

【0070】

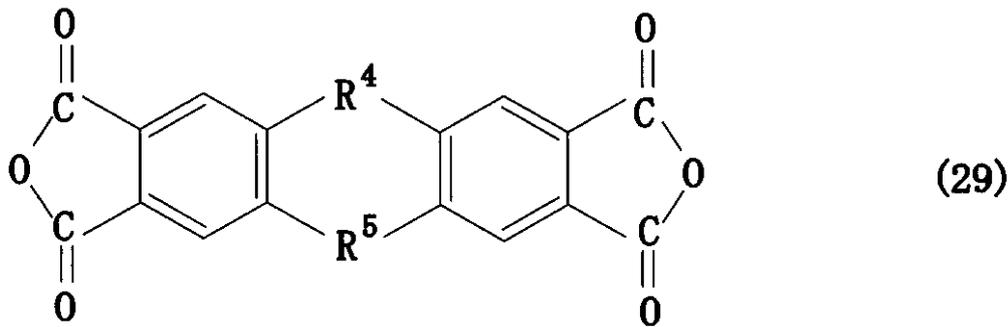
【化 4 3】



40

【0071】

## 【化 4 4】



10

## 【0072】

上記一般式(28)及び(29)においては、 $R^4$ 、 $R^5$ は炭素-炭素の一重結合、炭素-酸素-炭素のエーテル結合又はハロゲン元素(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)を含んでもよく、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物、9,9-ジメチルキサンテン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、9,9-ビス(トリフルオロメチル)キサンテン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物やこれらの構造異性体などを用いることができる。

20

## 【0073】

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。

## 【0074】

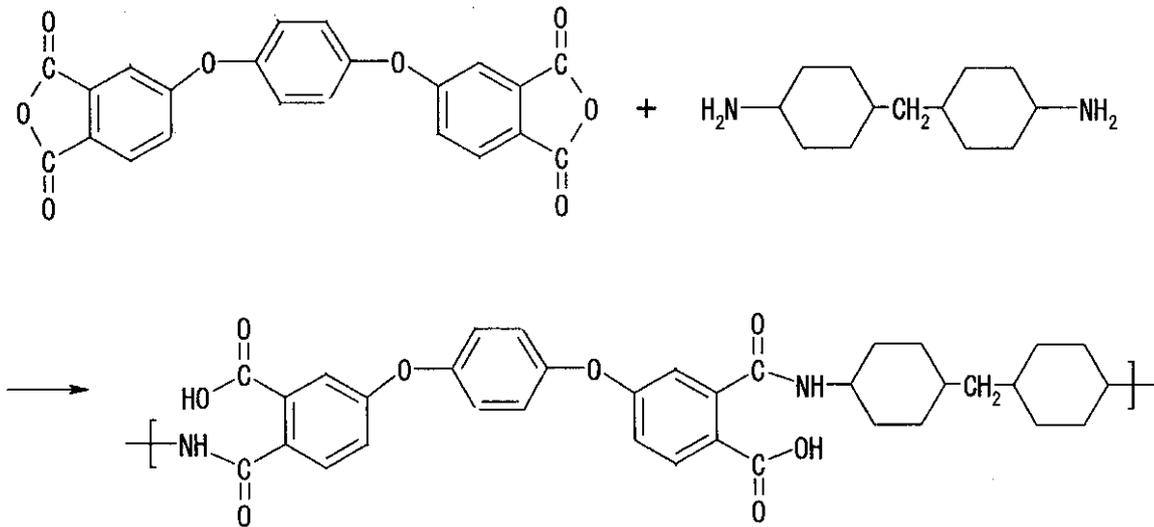
以下に、本発明の蛍光材料を用いた、フィルムの製造方法の一例を示す。

まず、極性有機溶媒中で、等モル量の1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)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。

30

## 【0075】

## 【化45】



## 【0076】

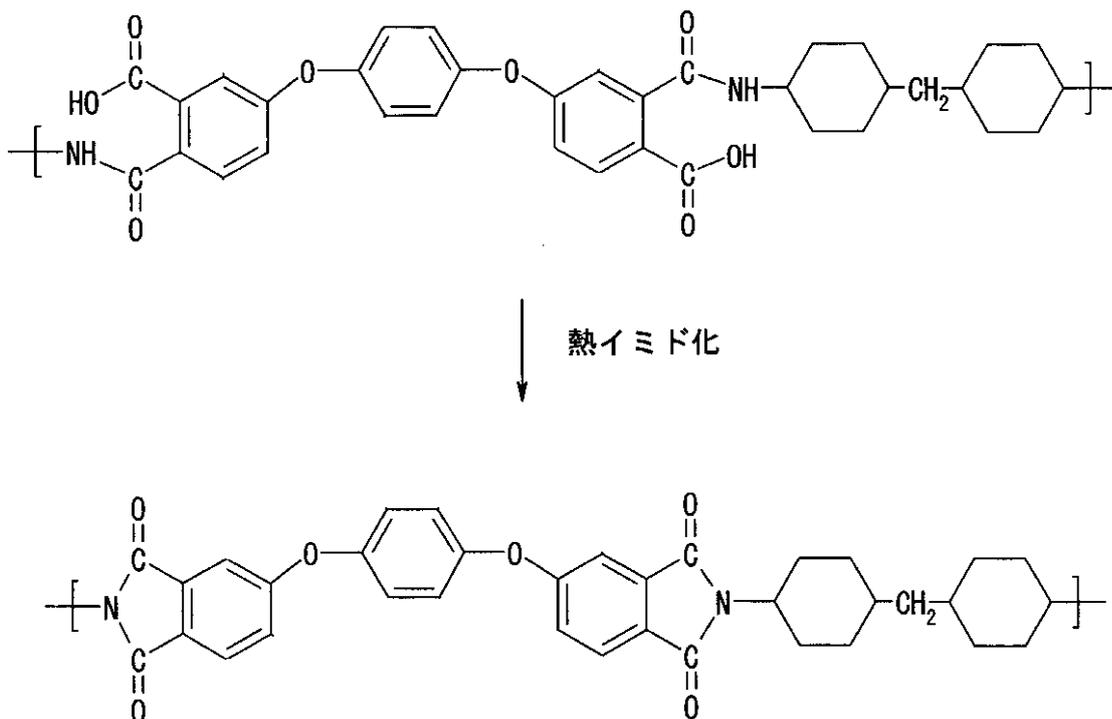
上述のようにして得られたポリアミド酸溶液を、熔融石英板上に回転塗布し、窒素雰囲気下で、例えば70 程度の温度から300 程度の温度まで段階的に加熱し、イミド化する。この反応を下記式に示す。段階的加熱の例としては、例えば、70 で2時間、160 で1時間、250 で30分、300 で2時間のように行ってもよい。

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。

20

## 【0077】

## 【化46】



## 【0078】

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、真空蒸着重合法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。

#### 【0079】

本発明の蛍光材料は、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、本発明の蛍光材料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。

#### 【実施例】

#### 【0080】

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、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(ODPA) 1.55g(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15重量%になるようにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 14.7g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75mm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蛍光材料であるポリイミドを含有する蛍光材料を含むポリイミド薄膜を得た。

#### 【0081】

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、 $1777\text{ cm}^{-1}$ 及び $1719\text{ cm}^{-1}$ 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 $1677\text{ cm}^{-1}$ 、 $1637\text{ cm}^{-1}$ 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、 $10.5\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $347\text{ nm}$ 、蛍光観測波長 $350\sim 700\text{ nm}$ で測定したところ、波長 $398\text{ nm}$ 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2,3及び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で得られた蛍光材料は、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49倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を、自記分光光度計により測定したところ、波長 $364\text{ nm}$ の紫外域であった。紫外域にのみ吸収があることは、このポリイミドが可視域の全域で無色透明であることを示す。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、 $1.4\%$ であった。

#### 【0082】

#### 比較例 1

実施例 1 における ODP A に代えて、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 1.47 g (5.0 mmol) を、また DCHM に代えて 1, 4 - ジアミノベンゼン (PDA) 0.54 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 (15 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 μm 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 363 nm で測定したところ、中心波長 514 nm 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。このポリイミド薄膜の吸収端を、自記分光光度計により測定したところ、波長 432 nm の可視域であった。可視域に吸収があることは、このポリイミドが着色していることを示し、この波長域の吸収は黄色く着色していることを示す。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。

10

【0083】

#### 実施例 2

実施例 1 における ODP A に代えて、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物 (HQDEA) 2.01 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 (15 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 7.7 μm、5% 重量減少温度は 441 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 345 nm で測定したところ、中心波長 415 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 2 で得られた蛍光材料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 6.7 倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長 354 nm の紫外域であった。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、1.2% であった。

20

【0084】

#### 実施例 3

実施例 1 における OPDA に代えて、ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸二無水物 (BISPDA) 2.60 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 (15 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 8.8 μm、5% 重量減少温度は 454 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 339 nm で測定したところ、中心波長 406 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 で得られた蛍光材料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 4.9 倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長 348 nm の紫外域であった。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、1.2% であった。

30

【0085】

#### 実施例 4

実施例 1 における OPDA に代えて、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 1.47 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 (15 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 6.0 μm、5% 重量減少温度は 470 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 365 nm で測定したところ、中心波長 398 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 で得られた蛍光材料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 9.5 倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長 381 nm の紫外域であった。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、1.6% であった。

40

50

## 【0086】

## 実施例 5

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) 1.73 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(15 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 7.5  $\mu$ m、5% 重量減少温度は 423 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 344 nm で測定したところ、中心波長 397 nm に蛍光が観測された。図には示さないが、実施例 5 で得られた蛍光材料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 39 倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長 362 nm の紫外域であった。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、1.0% であった。

10

## 【0087】

## 実施例 6

実施例 1 における ODPA に代えて、1, 4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物(HQDEA) 2.01 g (5.0 mmol) を用い、また、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(15 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 8.5  $\mu$ m、5% 重量減少温度は 424 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 348 nm で測定したところ、中心波長 418 nm に蛍光が観測された。結果を図 2 に示した。図 2 には、前述の実施例 2、後述する実施例 10、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 6 で得られた蛍光材料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 53 倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長 355 nm の紫外域であった。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、0.8% であった。

20

## 【0088】

## 実施例 7

実施例 1 における ODPA に代えて、ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸二無水物(BISPPDA) 2.60 g (5.0 mmol) を用い、また、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(15 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 11.0  $\mu$ m、5% 重量減少温度は 435 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 340 nm で測定したところ、中心波長 405 nm に蛍光が観測された。図 2 には示さないが実施例 7 で得られた蛍光材料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 63 倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長 354 nm の紫外域であった。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。

30

40

## 【0089】

## 実施例 8

実施例 1 における ODPA に代えて、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.47 g (5.0 mmol) を用い、また、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(15 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 21.9  $\mu$ m、5% 重量減少温度は 457 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 362 nm で測定したところ、中心波長 396 nm に蛍光が観測された。図

50

2には示さないが実施例8で得られた蛍光材料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4.2倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長376nmの紫外域であった。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、1.4%であった。

【0090】

#### 実施例9

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)1.66g(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(15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8.0 $\mu$ 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335nmで測定したところ、中心波長395nmに蛍光が観測された。図2には示さないが、実施例9で得られた蛍光材料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3.8倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長369nmの紫外域であった。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、1.0%であった。

10

【0091】

#### 実施例10

実施例1におけるODPAに代えて、1,4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物(HQDEA)2.01g(5.0mmol)を用い、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)1.66g(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(15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8.8 $\mu$ m、5%重量減少温度は454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350nmで測定したところ、中心波長422nmに蛍光が観測された。結果を図2に示した。図2に示すように、実施例10で得られた蛍光材料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4.7倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長354nmの紫外域であった。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、0.8%であった。

20

【0092】

#### 実施例11

実施例1におけるODPAに代えて、ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸二無水物(BISPPDA)2.60g(5.0mmol)を用い、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)1.66g(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(15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12.7 $\mu$ m、5%重量減少温度は455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324nmで測定したところ、中心波長406nmに蛍光が観測された。図には示さないが、実施例11で得られた蛍光材料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6.5倍であった。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長350nmの紫外域であった。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。

30

40

【0093】

#### 実施例12

実施例1におけるODPAに代えて、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)1.47g(5.0mmol)を用い、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)1.66g(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(15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6.

50

5  $\mu\text{m}$ 、5%重量減少温度は475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324 nmで測定したところ、中心波長395 nmに蛍光が観測された。図には示さないが、実施例12で得られた蛍光材料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。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長399 nmの紫外域であった。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、1.4%であった。

【0094】

比較例2

実施例1におけるODPAに代えて、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.47 g (5.0 mmol)を用い、また、DCHMに代えて、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル(DMDB) 1.06 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10.5  $\mu\text{m}$ 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460 nmで測定したところ、中心波長530 nmに蛍光が観測された。図には示さないが、比較例2で得られた蛍光材料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。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長445 nmの可視域であった。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。

【0095】

比較例3

実施例1におけるODPAに代えて、ピロメリト酸二無水物(PMDA) 1.09 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11.1  $\mu\text{m}$ 、5%重量減少温度は410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330 nmで測定したところ、中心波長450 nmに蛍光が観測された。図には示さないが、比較例3で得られた蛍光材料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。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長377 nmの紫外域であった。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。

【0096】

比較例4

実施例1におけるODPAに代えて、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) 2.91 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5.8  $\mu\text{m}$ 、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409 nmで測定したところ、中心波長483 nmに蛍光が観測された。図には示さないが、比較例5で得られた蛍光材料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。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長453 nmの可視域であった。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。

【0097】

比較例5

実施例1におけるODPAに代えて、1,4-ジフルオロピロメリト酸二無水物(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。図には示さないが、比較例4で得られた蛍光材料の発光中心波長

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。このポリイミド薄膜の吸収端を測定したところ、波長 655 nm の可視域であった。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。

【0098】

#### 実施例 13

実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4、比較例 1、比較例 4 及び比較例 5 で得られた蛍光材料を石英基板から剥離せずに薄膜状態のまま吸光度を測定した。結果を図 3 に示す。ここで、測定の全波長域において石英基板の吸光度は無視できるほど小さかった。図 3 に示すように、実施例 1 ~ 4 で得られた蛍光材料に含まれるポリイミドは、可視光の全波長域 (400 ~ 800 nm) において吸収ピークを示さず、極めて透明性に優れていることがわかった。そのため、ポリイミド自らが発光した青 ~ 紫色の蛍光を自己吸収により減ずることが非常に少なく、これが高い蛍光強度を保持する要因となっていることがわかる。また、図には示していないが、実施例 5 ~ 12 においても実施例 1 ~ 4 と同様に、可視光の全波長域において高い透明性を示すポリイミドが得られた。一方、比較例 1、4、5 で得られた蛍光材料に含まれるポリイミドは、それぞれ薄い黄色、やや濃い黄色、濃い赤色を呈しており、いずれも紫外域に現れる電子遷移吸収の吸収端あるいは吸収ピークが可視域に現れているため、可視光の全波長域にわたる透明性を有さないことがわかった。また、図には示していないが比較例 2 のポリイミドもやや濃い黄色を呈していた。

10

【0099】

図 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 で得られた蛍光材料は、発光中心波長における蛍光強度が比較例 1 と比べて約 4.9 倍 ~ 9.5 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 380 ~ 480 nm を中心とする青 ~ 紫色であり、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。このように、発光中心波長が 380 ~ 480 nm に存在しており、青色 ~ 紫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 ~ 12 で得られた蛍光材料は、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、発光中心波長を広い範囲で変更できることが示された。また、これらのポリイミドは吸収端がすべて紫外域にあるため可視域での透明性が非常に高く、更に、これらのポリイミドを含有する蛍光材料は、熱分解開始温度が 423 以上であり、従来的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、水分吸収率も低いことから、光電デバイス材料として好適であることが確認された。

20

30

【図面の簡単な説明】

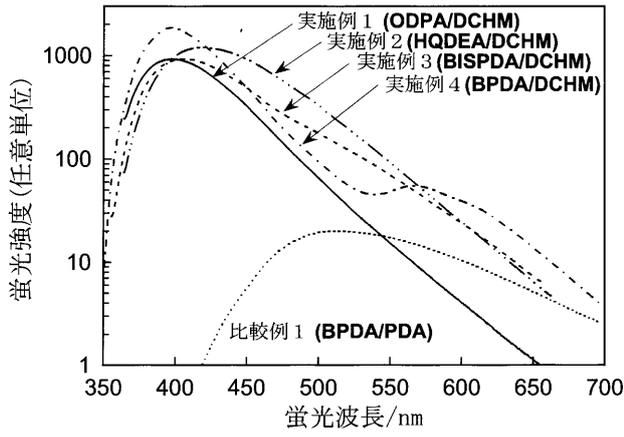
【0100】

【図 1】 蛍光材料の蛍光強度を測定した結果を示すグラフである。

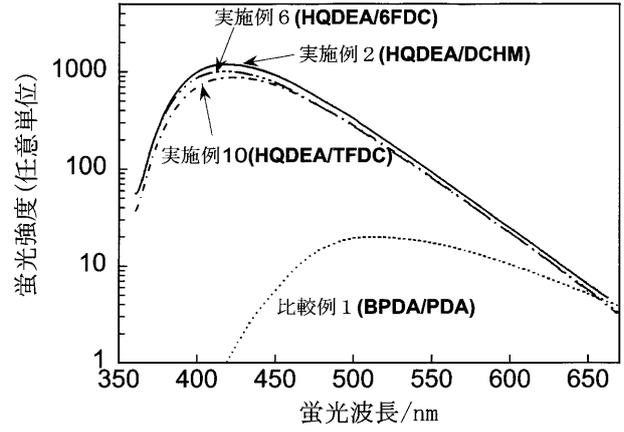
【図 2】 蛍光材料の蛍光強度を測定した結果を示すグラフである。

【図 3】 蛍光材料の吸光度を測定した結果を示すグラフである。

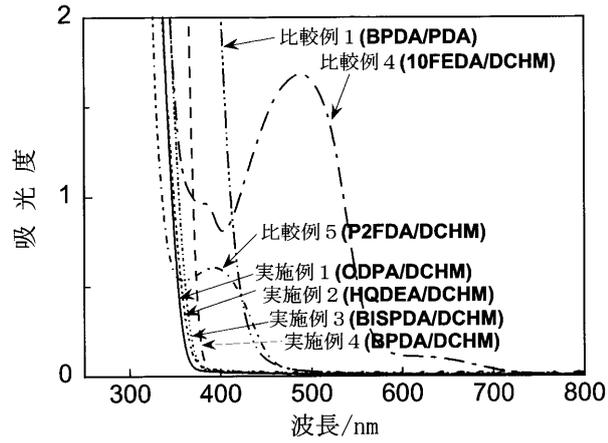
【 图 1 】



【 图 2 】



【 图 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 関野 裕幸

神奈川県横浜市緑区長津田町4-2-5-9番地 東京工業大学内

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB11 AB14 DB03

4J043 PA02 PC015 PC016 PC145 PC156 QB26 QB31 RA35 SA06 SA54

SB01 TA22 TA47 TA67 TA71 TB01 UA041 UA132 UA142 UA152

UA662 UB012 UB122 UB132 UB302 UB402 XA16 YA06 ZA51 ZA60

【要約の続き】

(式中、 $R^1$  は、一般式(2)又は(3)で表わされる4価の芳香族基を示し、 $R^2$  は脂環式構造を含む2価の有機基を示す)

【選択図】 なし













