

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/120954

発行日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(43) 国際公開日 平成18年11月16日(2006.11.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 680	3K107
C08G 73/10 (2006.01)	C08G 73/10	4J043
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 E	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁)

出願番号	特願2007-528246 (P2007-528246)	(71) 出願人	304021417
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/309076		国立大学法人東京工業大学
(22) 国際出願日	平成18年5月1日(2006.5.1)		東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(31) 優先権主張番号	特願2005-135919 (P2005-135919)	(74) 代理人	100104684
(32) 優先日	平成17年5月9日(2005.5.9)		弁理士 関根 武
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100100413
			弁理士 渡部 温
		(72) 発明者	安藤 慎治
			東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
			学法人 東京工業大学内
		(72) 発明者	関野 裕幸
			東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
			学法人 東京工業大学内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB02 BB03 CC09 CC21
			CC22 CC24 DD60 EE25 FF13
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光材料

(57) 【要約】

【課題】 白色性の高い優れた蛍光発光特性（蛍光強度の強さ、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、製膜性に優れた白色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）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが３８０～５００nmに蛍光ピークを有する繰り返し単位と、下記一般式（２）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが６００～７２０nmに蛍光ピークを有する繰り返し単位とを有するポリイミドを含有する。

【化１】

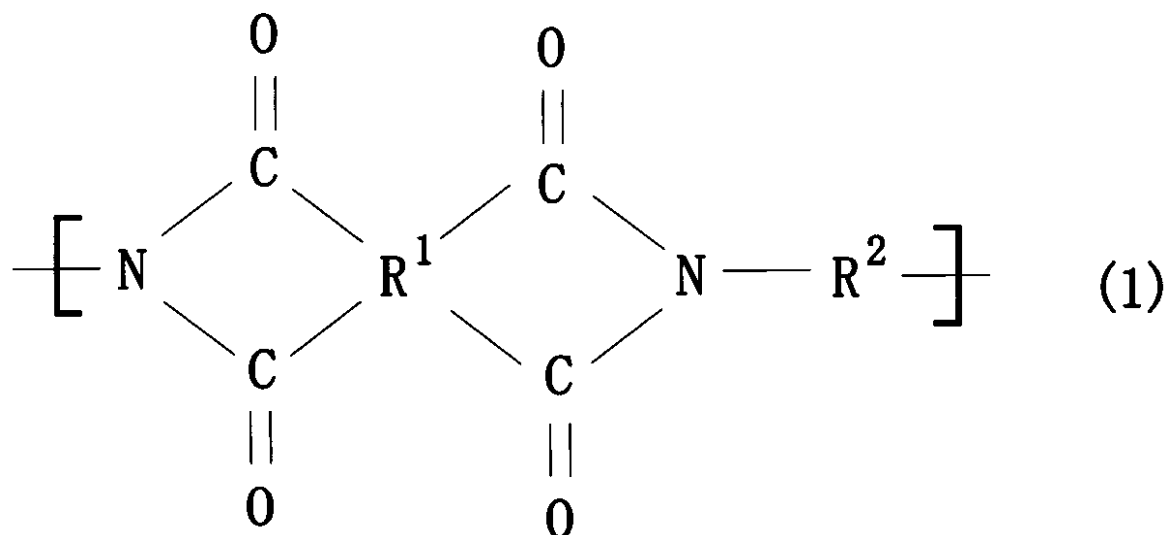
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが 380～520 nm に蛍光ピークを有する繰り返し単位と、

下記一般式（２）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが 560～760 nm に蛍光ピークを有する繰り返し単位とを有するポリイミドを含む蛍光材料。

【化 1】

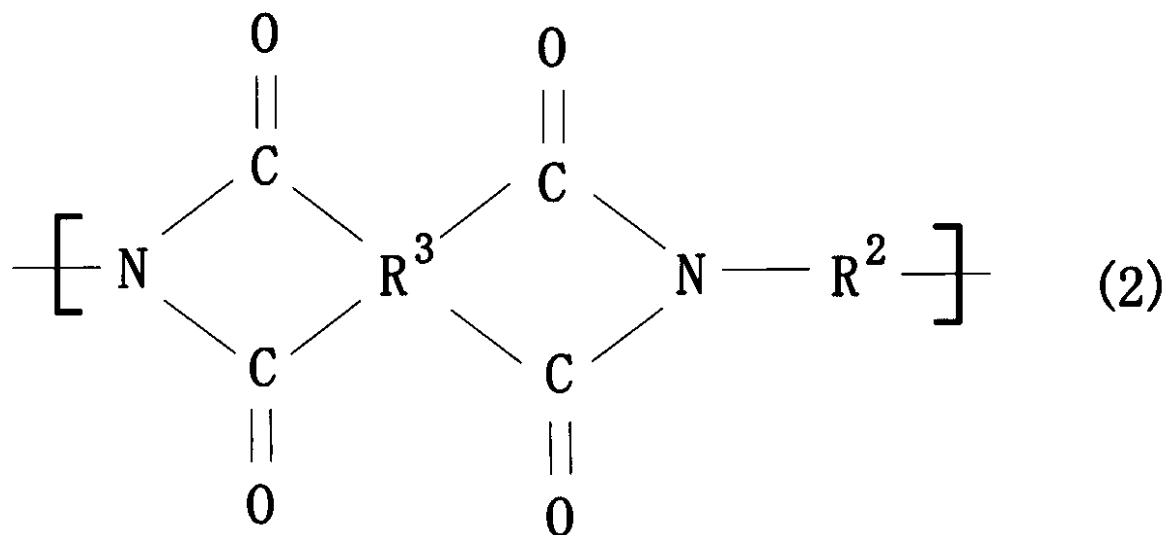


10

20

（式中、 R^1 は、下記一般式（３）又は下記一般式（４）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】

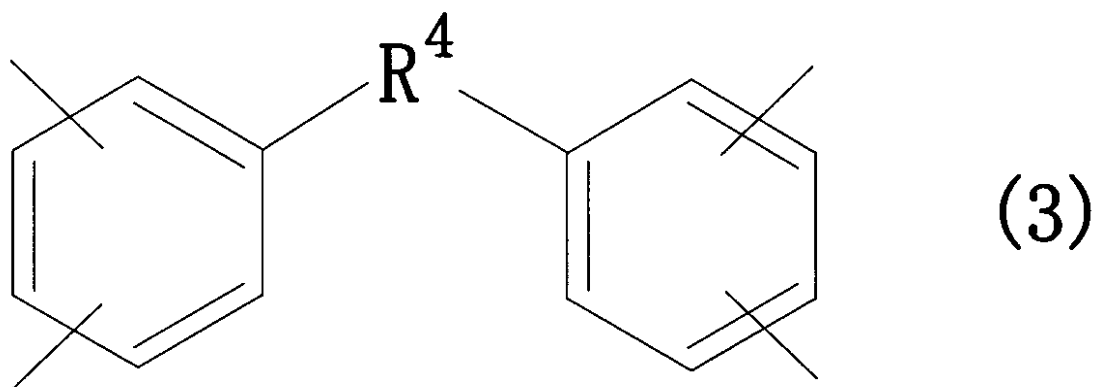


30

40

（式中、 R^2 は脂環式構造を含む 2 価の有機基を示し、 R^3 は、下記一般式（５）で表される 4 価の芳香族基を示す。）

【化 3】

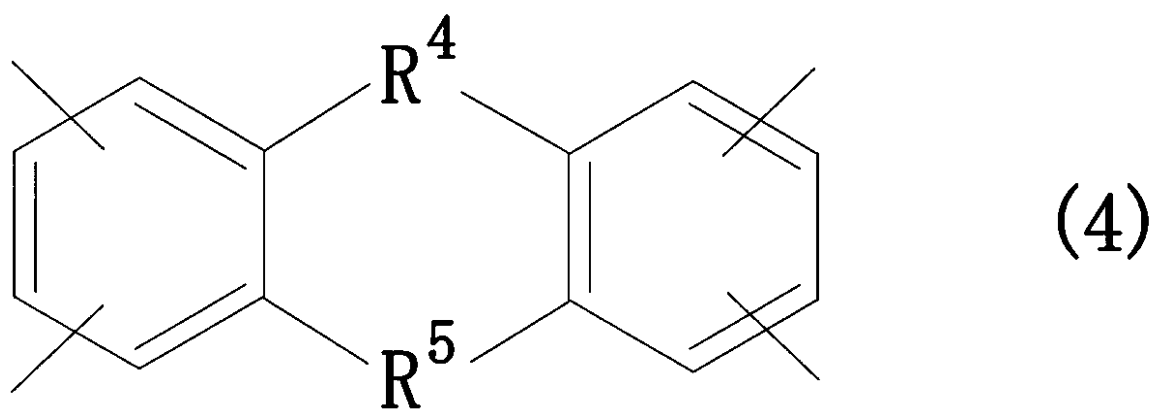


10

(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、又は単結合を示す。)

20

【化 4】

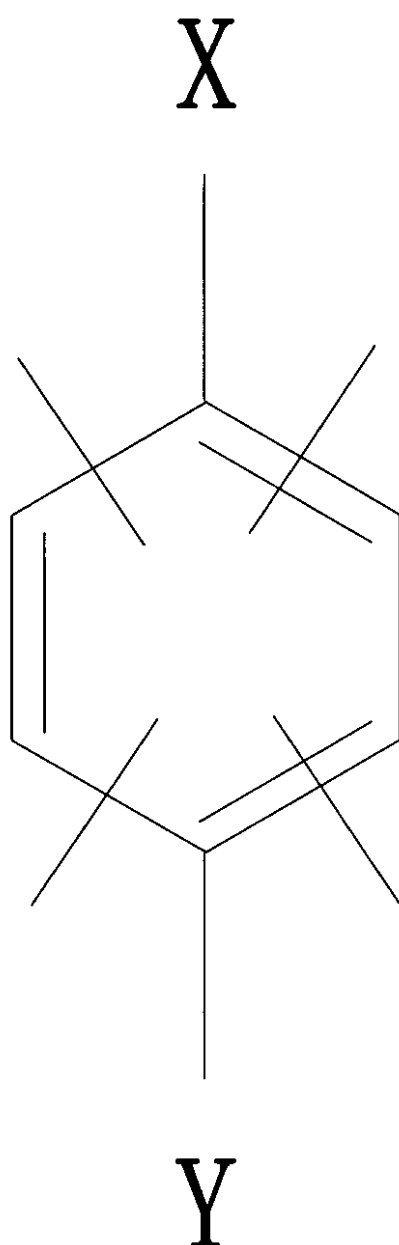


30

(式中、 R^4 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、又は単結合を示す。)

40

【化 5】



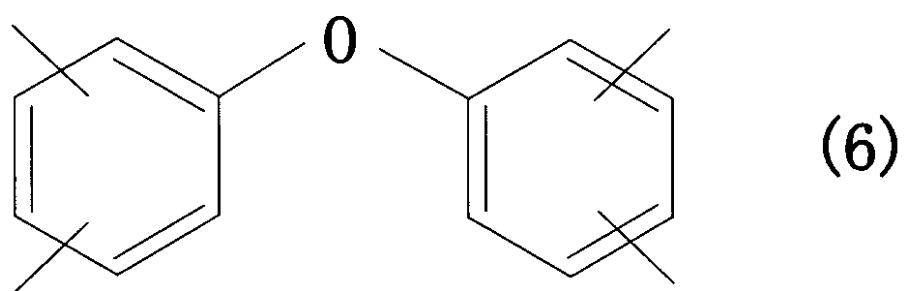
(5)

（式中、X 及び Y 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、1 つ以上の 2 価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、
またはそれらの組み合わせによって構成される 2 価の置換基を示す。）

【請求項 2】

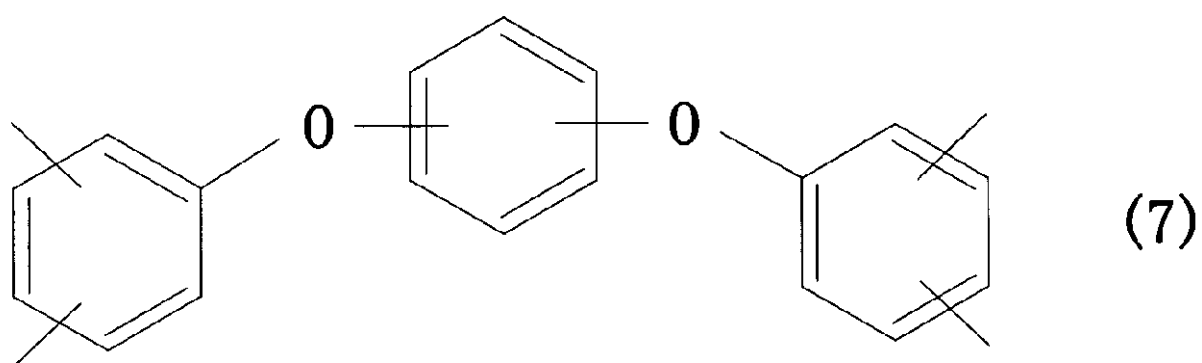
上記一般式（1）において、 R^1 が、下記式（6）～（14）からなる群から選択される
芳香族基である、請求項 1 に記載の蛍光材料。

【化 6】



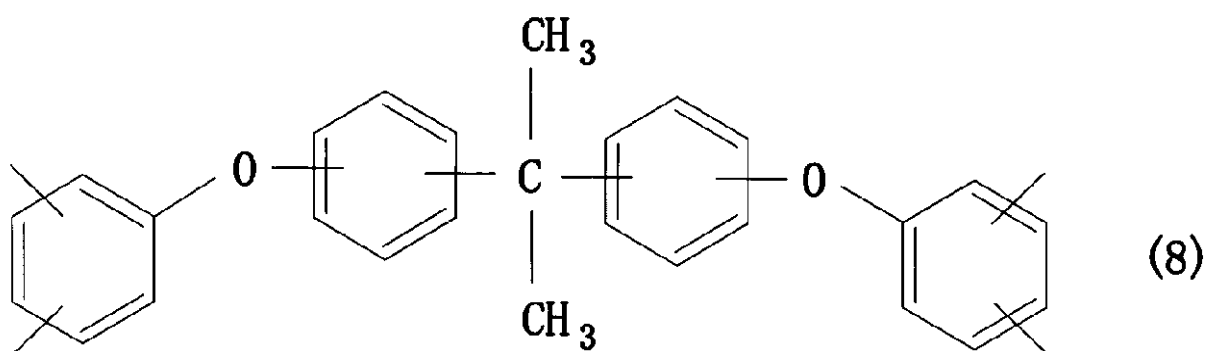
10

【化 7】



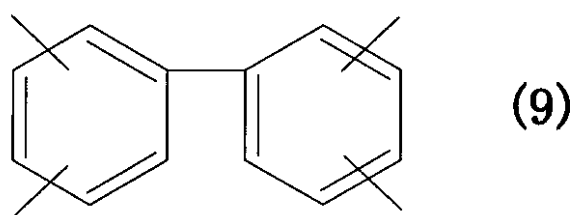
20

【化 8】



30

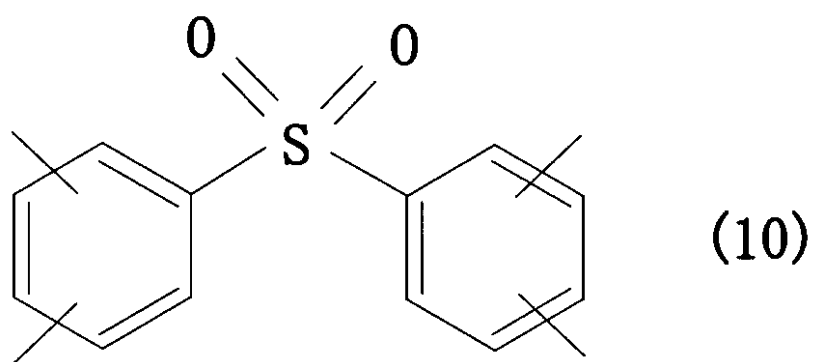
【化 9】



40

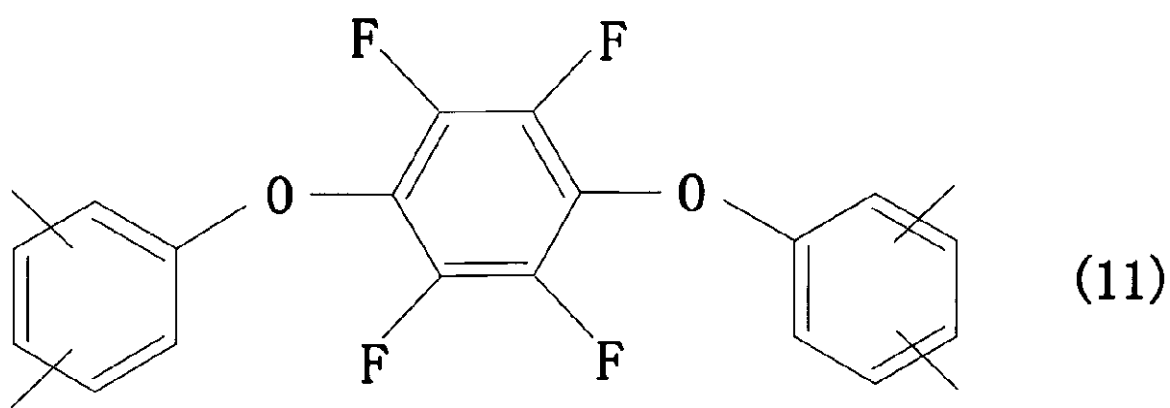
50

【化 1 0】



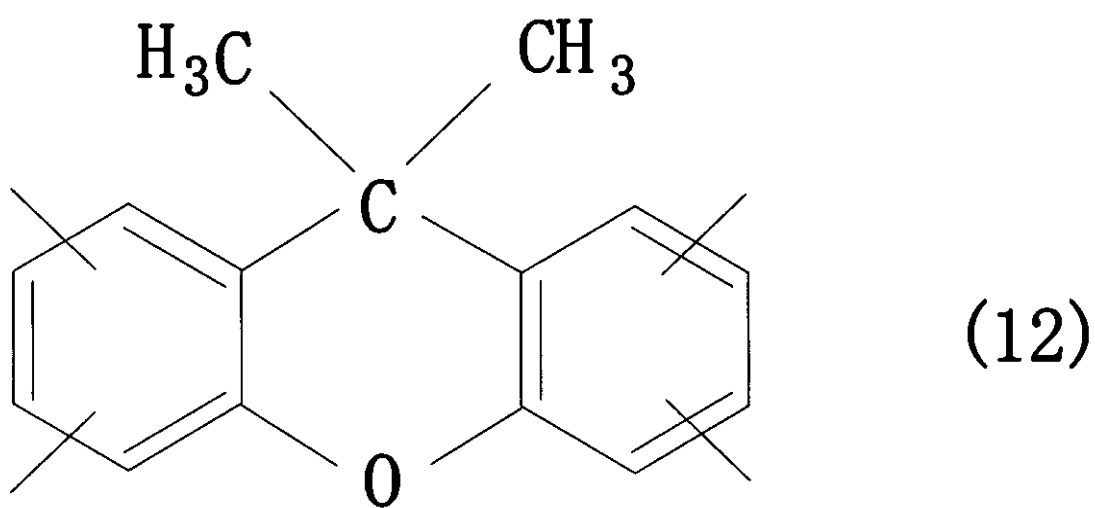
10

【化 1 1】



20

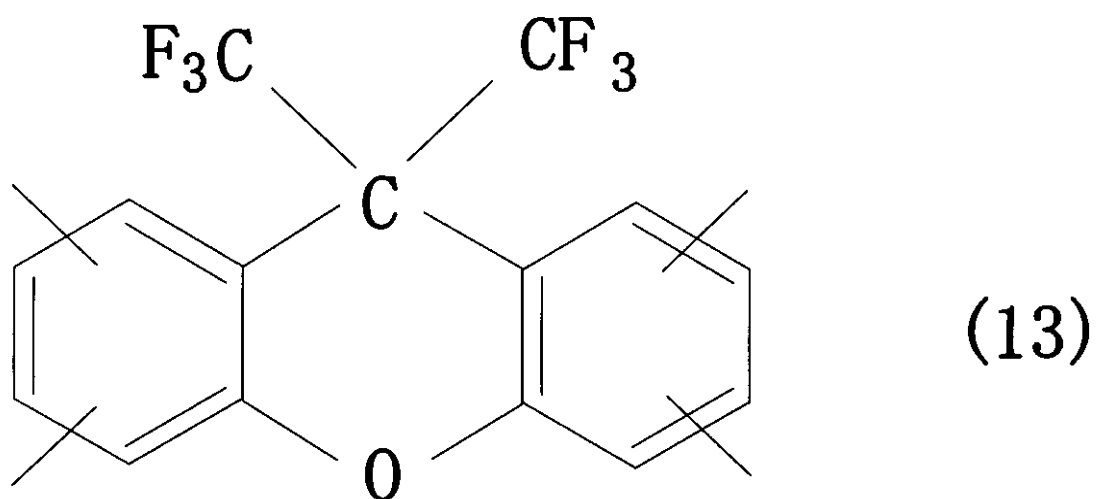
【化 1 2】



30

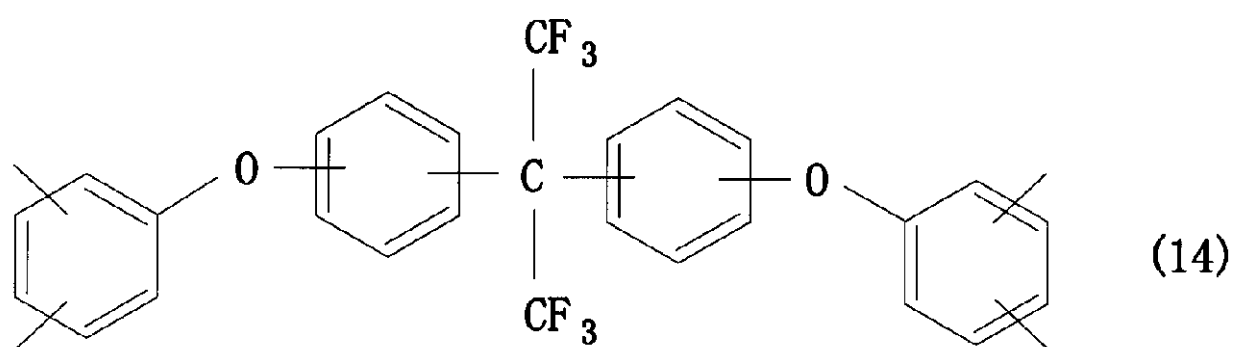
40

【化 1 3】



10

【化 1 4】



20

30

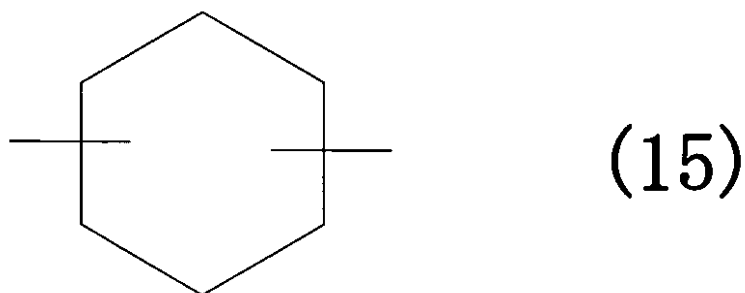
【請求項 3】

上記一般式 (1) 及び (2) 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。

【請求項 4】

上記一般式 (1) 及び (2) において、 R^2 が、下記式 (15) ~ (18) 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。

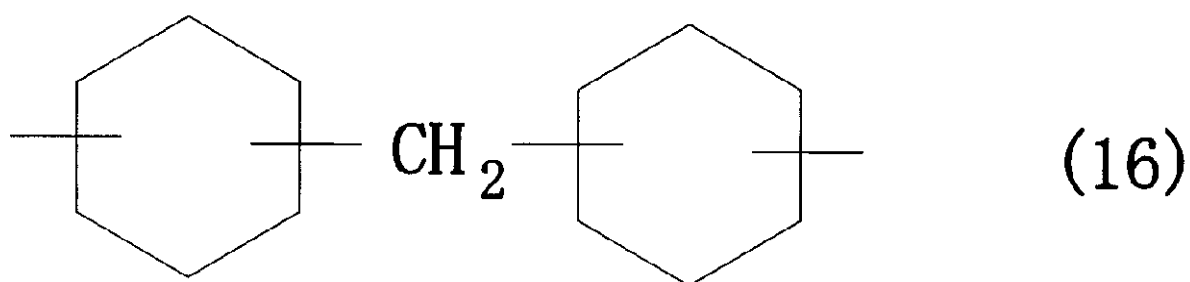
【化 1 5】



40

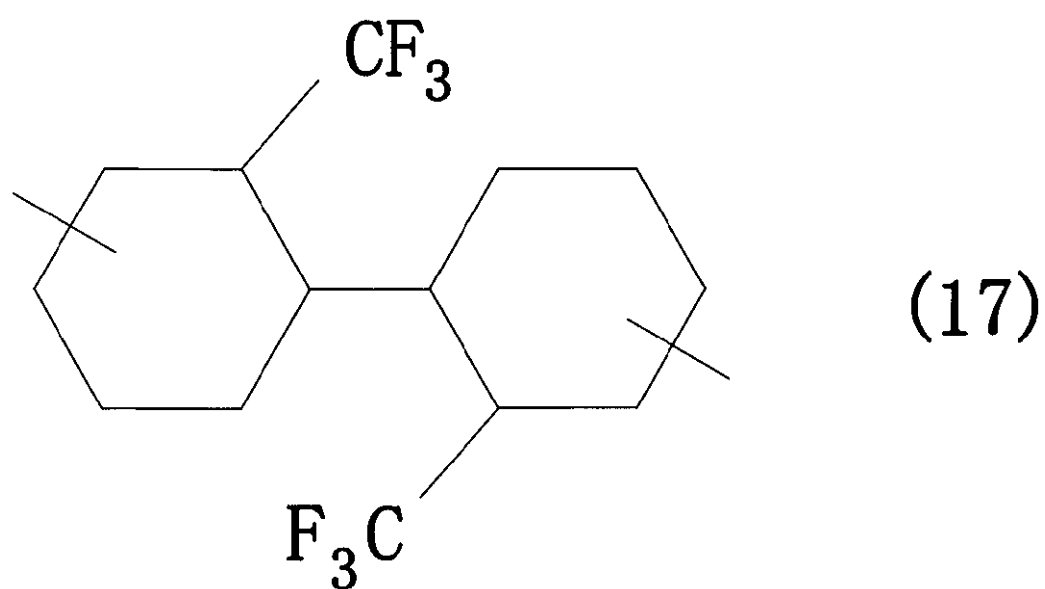
50

【化 1 6】



10

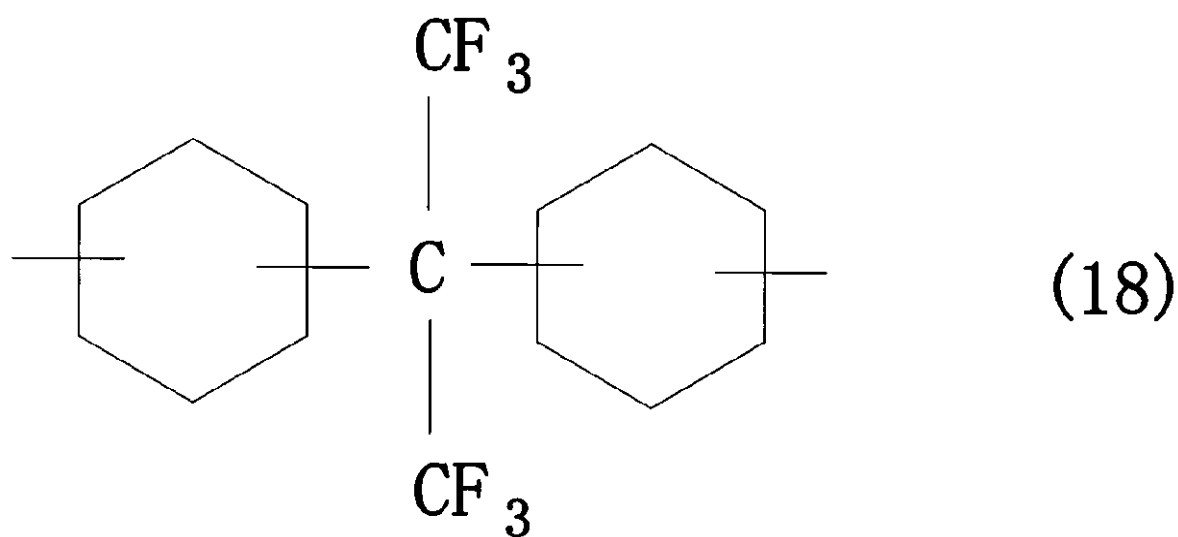
【化 1 7】



20

30

【化 1 8】



40

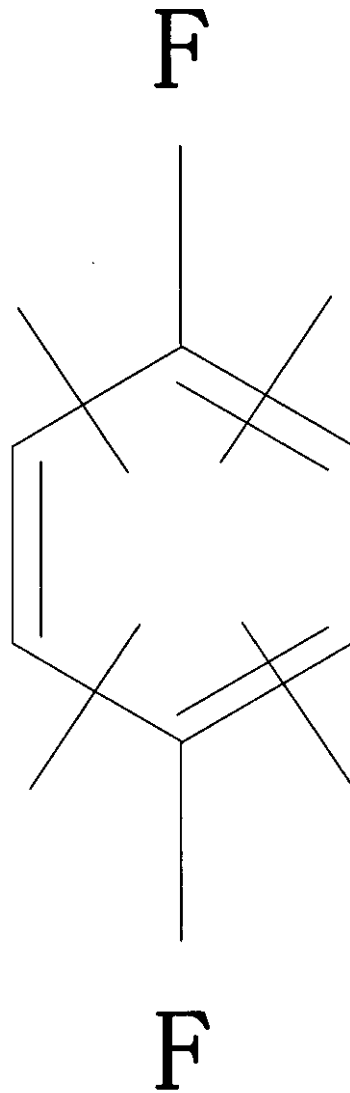
【請求項 5】

上記一般式 (2) において、 R^3 が、下記式 (19) で表わされる、請求項 1 ~ 4 のいず

50

れか 1 項に記載の蛍光材料。

【化 1 9】



10

20

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光材料に関する。本発明の蛍光材料は、優れた耐熱性を有し可視域の広い波長域にわたる蛍光発光スペクトルを示すものであり、白色又は白色性の高い発光色を示す発光デバイス用材料として使用可能である。

40

【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、波長変換素子等を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、製造プロセスが真空蒸着方式にほぼ制約されるのに対して、高分子化合物は、溶液状態と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、製造コストを安くすることができるという利点を有している。また、高分子化合物は、微細加工なしに微小な塗り分けができる点、そして厚膜を容易に製膜できる等の優れた特徴を有している。そのため、高効率な蛍光発光を示し、かつ発光波長の制御が容易な高分子系の発光材料の開発が望まれ

50

ている。

【0003】

高分子系発光材料としては、ポリ-p-フェニレンやポリフェニレンビニレン等の π 共役型高分子が知られている。しかし、このような π 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、製膜や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た、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、上記特許文献及び非特許文献に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。

10

【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、既存の蛍光性化合物に比べると、その蛍光強度は非常に弱く、量子収率は1%以下であると考えられる。

20

【0005】

また、特許文献3には、三次元的な構造を有し、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を用いることで、優れた蛍光発光特性（蛍光強度の強さ、緑色から赤色領域における蛍光波長の制御性、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が得られることが開示されている。また、非特許文献5には、三次元的な構造を有し、電子受容性の低い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を用いることで、優れた青色蛍光発光特性を有し、耐熱性、化学的安定性、製膜性に優れた蛍光性ポリイミドが得られることが開示されている。上記特許文献3及び非特許文献5に開示された蛍光性ポリイミドは、蛍光強度が強いものであるが、基本的には単色発光性のものである。

30

【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)

【特許文献3】特開2004-307857号公報

【非特許文献5】H. Sekino et al., 高分子学会予稿集, 53, 1543 (2004).

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

照明用途やディスプレイのバックライト等には白色性が必要とされ、このような白色性は、光の3原色（青、緑、赤）に相当するそれぞれの蛍光発光を組み合わせることにより得ることができる。しかし、異なる種類の蛍光性ポリイミドは必ずしも相溶ではないため、容易に組み合わせることができず、また3層を重ねて製膜することは工程が煩雑となる。結果として、白色性の発光を得るためには、単一層のポリイミドで白色性の高い蛍光を高い量子収率で発することが期待される。

従って、本発明の目的は、白色性の高い優れた蛍光発光特性（蛍光強度の強さ、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、製膜性に優れた白色蛍光材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

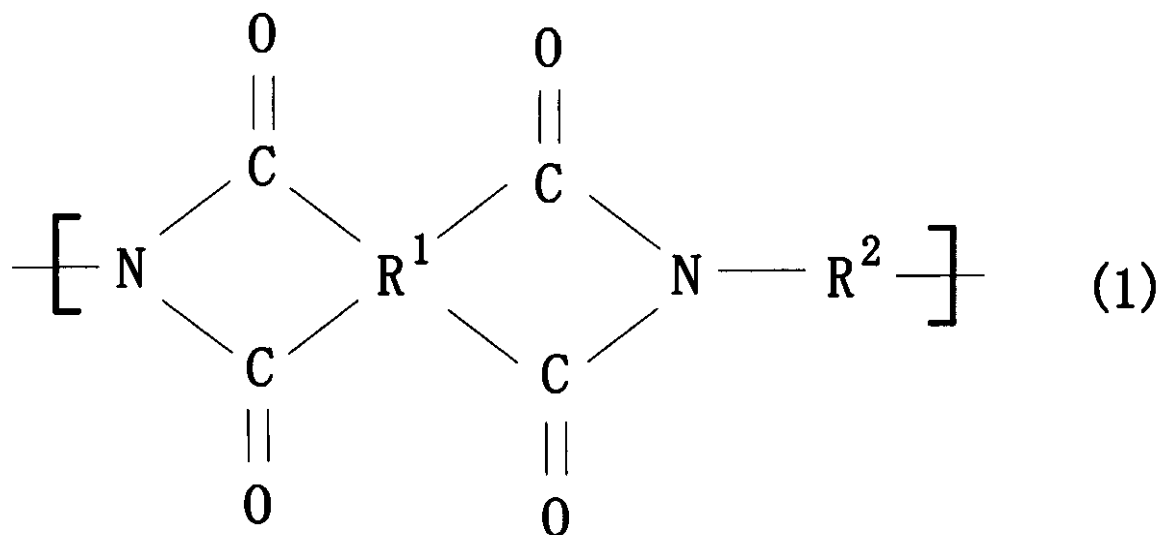
本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、特定の繰り返し単位からなるポリイミドが上記目的を達成し得るという知見を得、その知見を基に鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【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）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが380～520nmに蛍光ピークを有する繰り返し単位と、下記一般式（2）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが560～760nmに蛍光ピークを有する繰り返し単位と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】

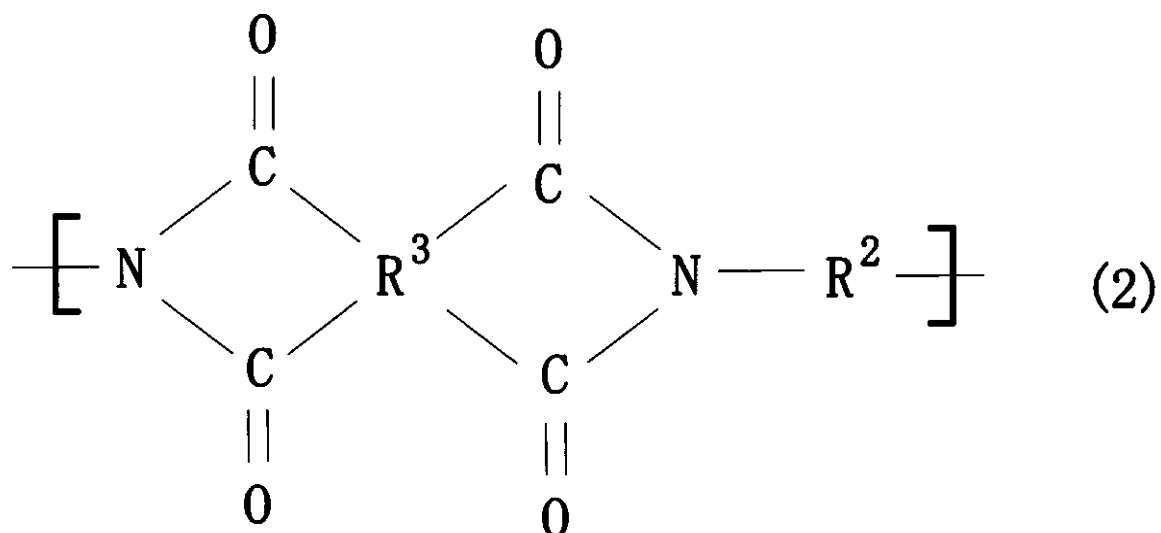


【0011】

（式中、 R^1 は、下記一般式（3）又は下記一般式（4）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】



10

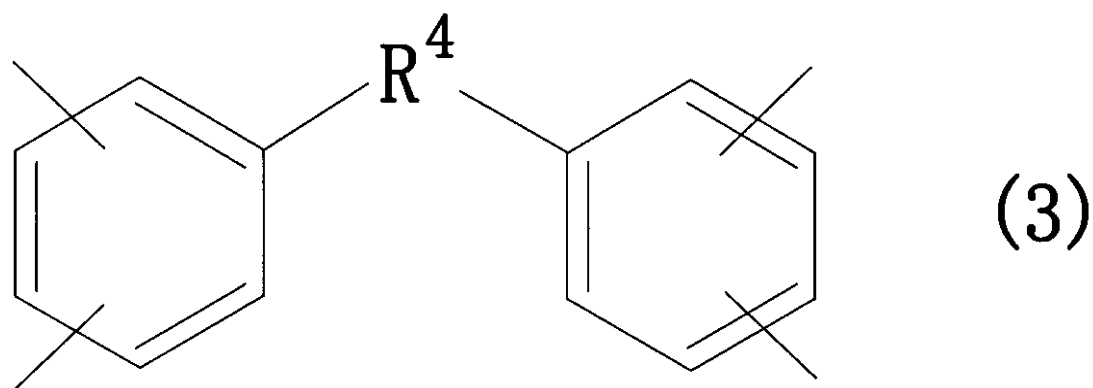
【0013】

(式中、 R^2 は脂環式構造を含む 2 価の有機基を示し、 R^3 は、下記一般式 (5) で表される 4 価の芳香族基を示す。)

20

【0014】

【化 3】



30

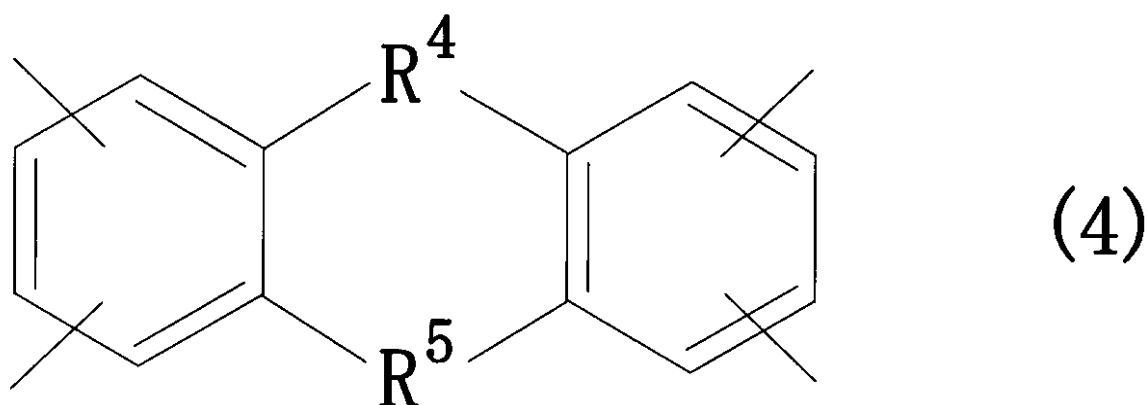
【0015】

(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、又は単結合を示す。)

40

【0016】

【化 4】



10

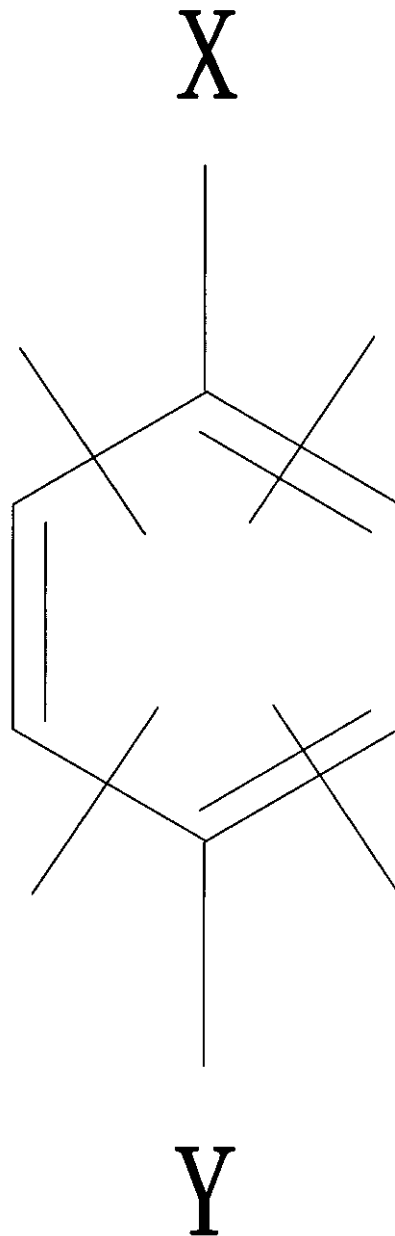
【0017】

（式中、 R^4 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、又は単結合を示す。）

【0018】

20

【化 5】



10

20

30

(5)

【0019】

(式中、X及びY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、1つ以上の2価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、
またはそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。)

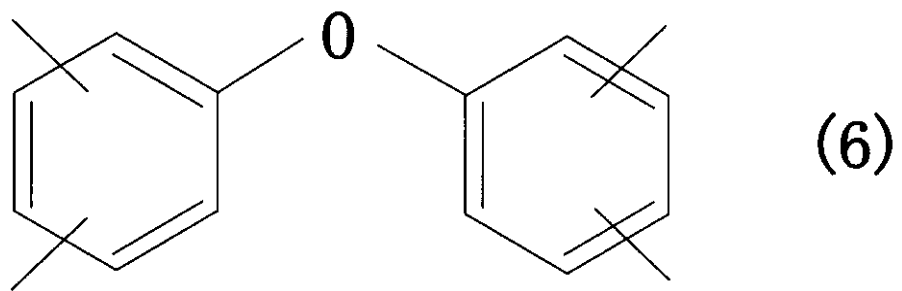
40

【0020】

本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドを構成する繰返し単位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(6)～(14)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。

【0021】

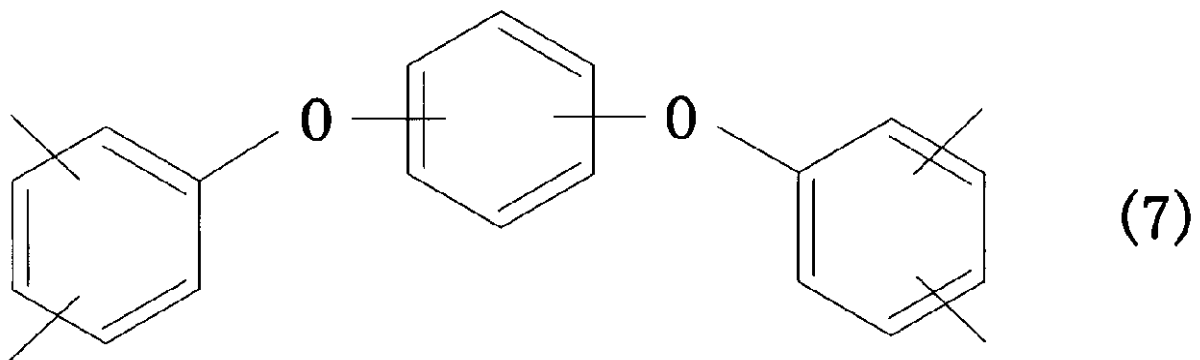
【化 6】



10

【 0 0 2 2 】

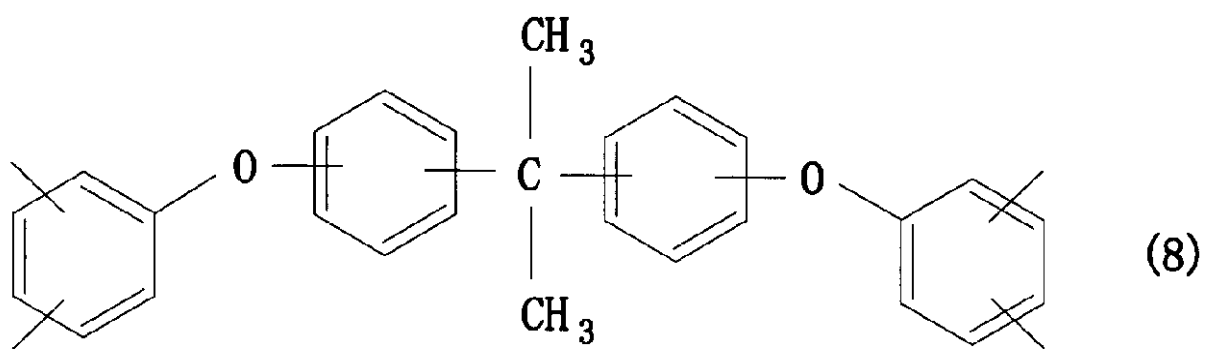
【化 7】



20

【 0 0 2 3 】

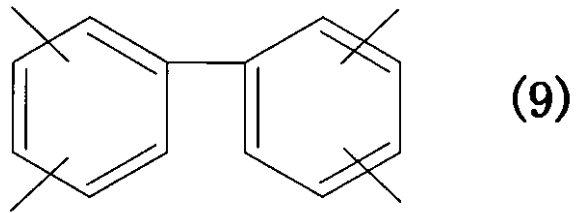
【化 8】



30

【 0 0 2 4 】

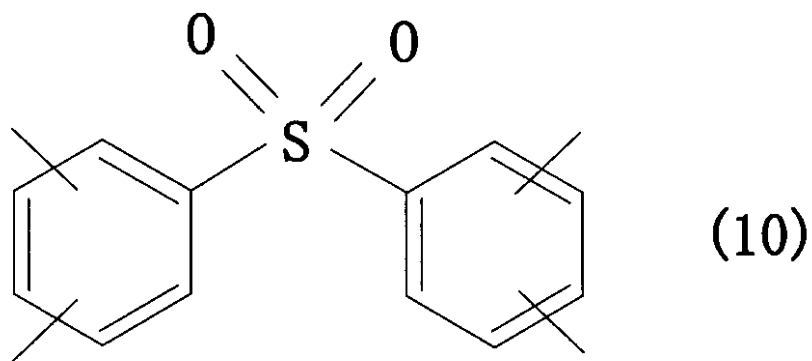
【化 9】



10

【 0 0 2 5】

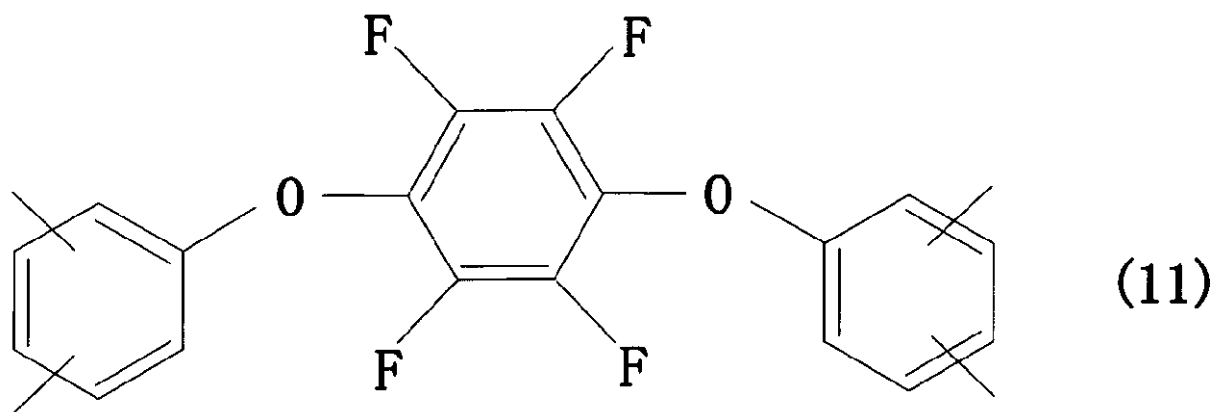
【化 1 0】



20

【 0 0 2 6】

【化 1 1】

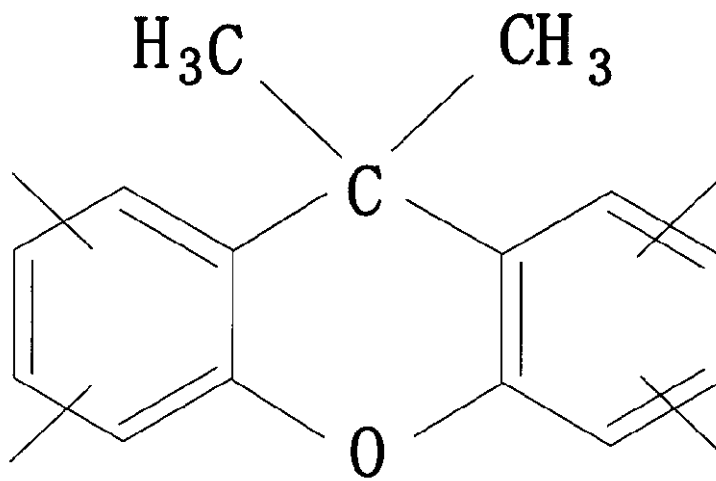


30

40

【 0 0 2 7】

【化 1 2】



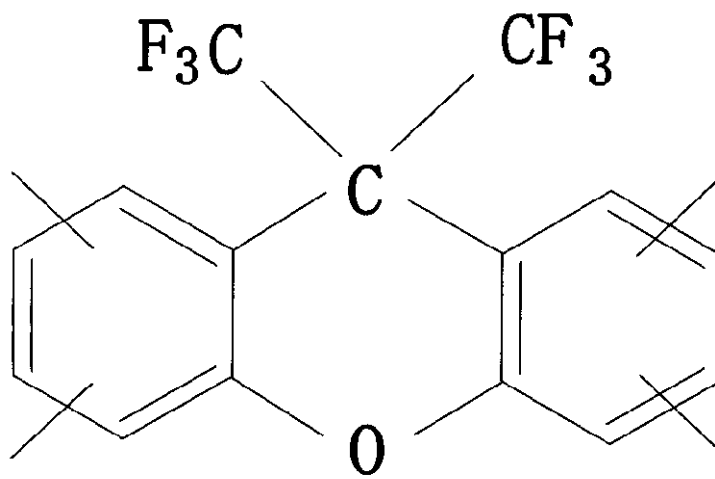
(12)

10

【 0 0 2 8】

【化 1 3】

20

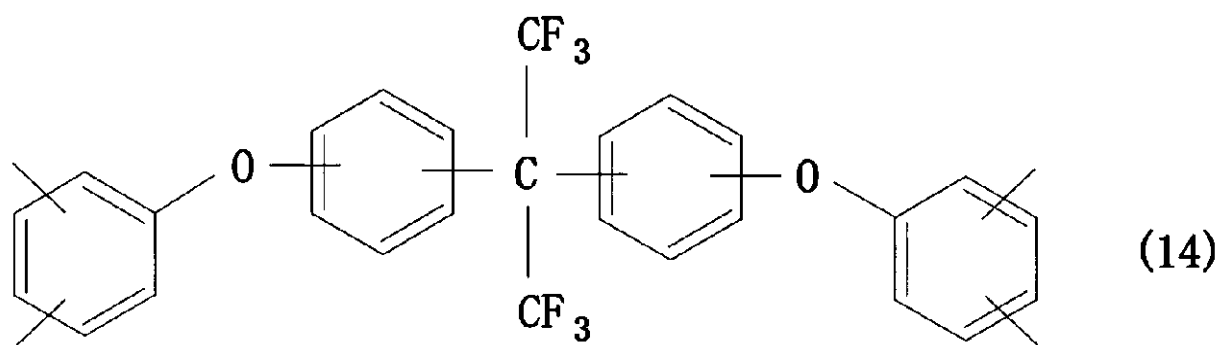


(13)

30

【 0 0 2 9】

【化 1 4】



10

【0 0 3 0】

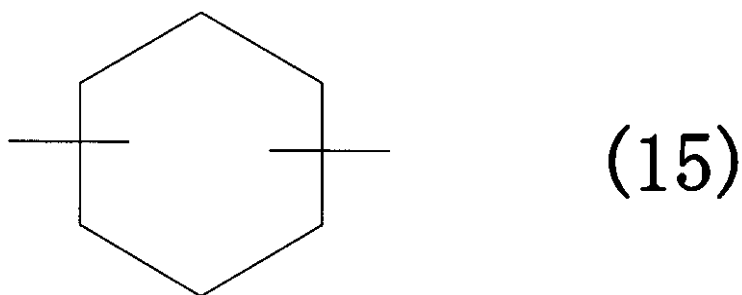
また、本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドを構成する繰り返し単位としては、上記一般式（１）及び（２）における R^2 が、脂環式アルキル基であるものが挙げられる。

20

また、本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドを構成する繰り返し単位としては、上記一般式（１）及び（２）における R^2 が、下記式（１５）～（１８）からなる群から選択されるものが挙げられる。

【0 0 3 1】

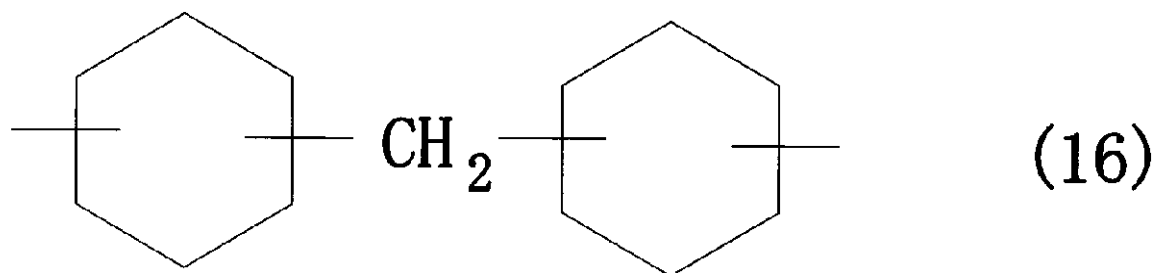
【化 1 5】



30

【0 0 3 2】

【化 1 6】

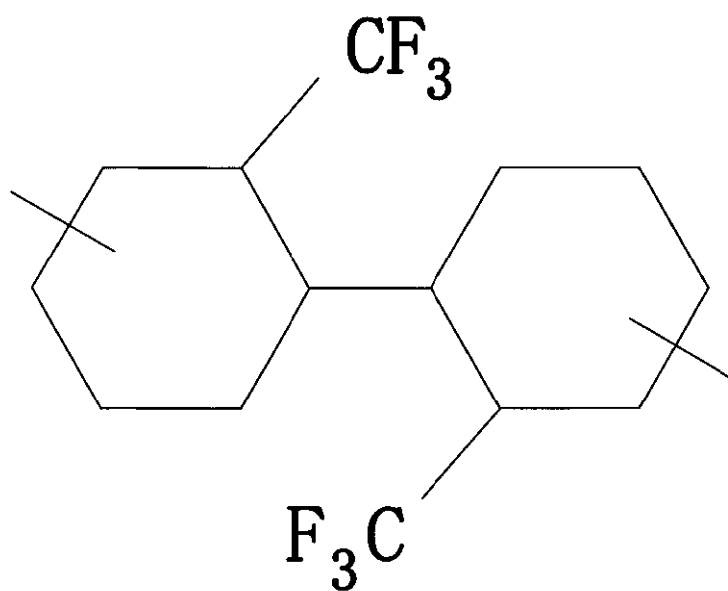


40

50

【 0 0 3 3 】

【 化 1 7 】



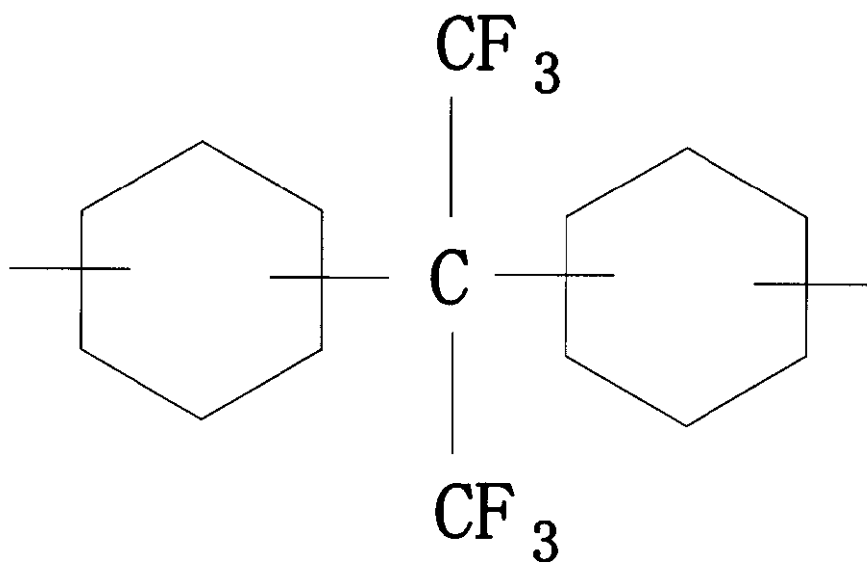
(17)

10

20

【 0 0 3 4 】

【 化 1 8 】



(18)

30

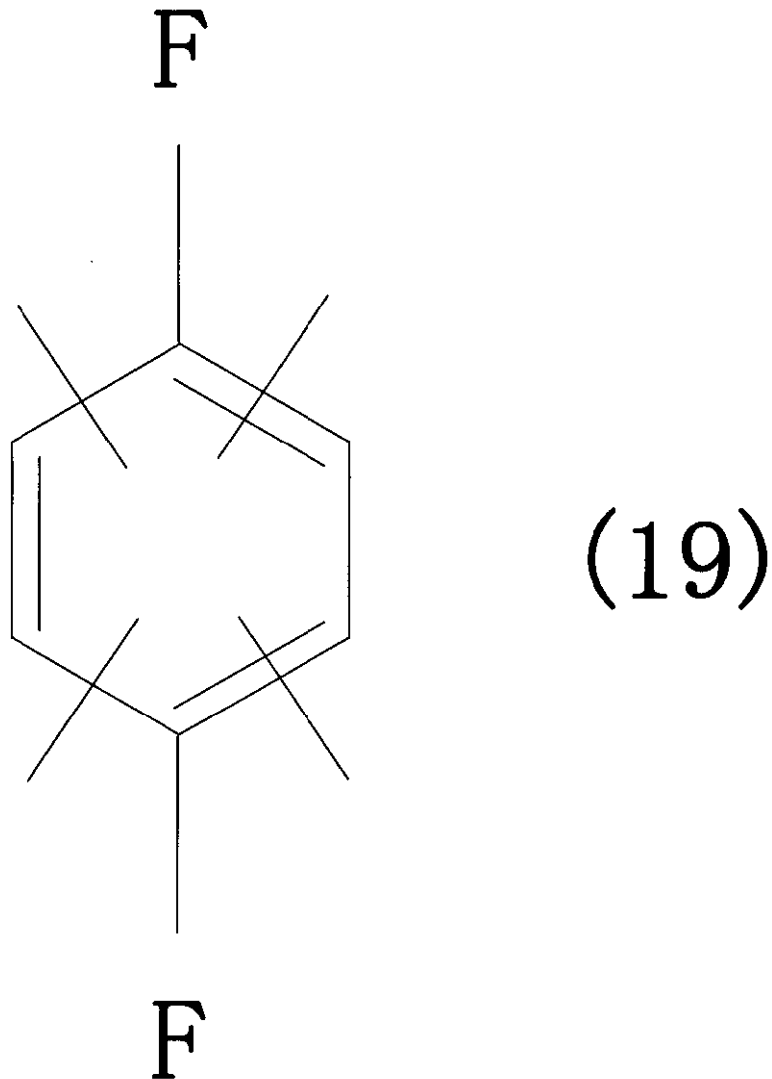
40

【 0 0 3 5 】

また、本発明の蛍光材料に含有されるポリイミドを構成する繰り返し単位としては、上記一般式（ 2 ）における R^3 が、下記式（ 1 9 ）であるものが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

【化 1 9】



【0037】

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】

【0038】

本発明によれば、白色性の高い優れた蛍光発光特性を有し、耐熱性、製膜性に優れ、低

吸水性の白色蛍光材料が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下に、本発明の蛍光材料を詳細に説明する。

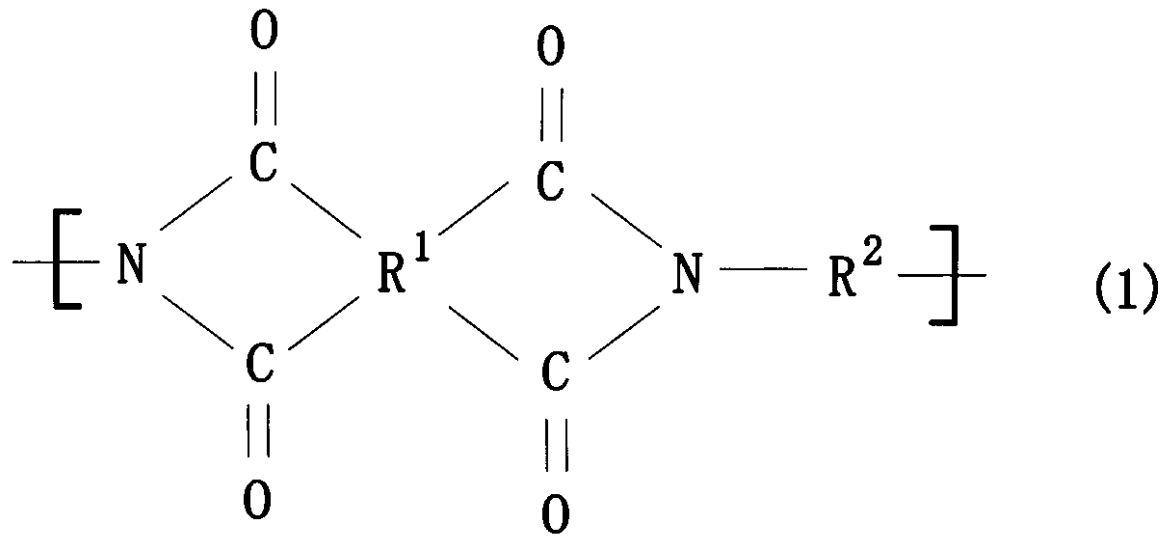
本発明の蛍光材料は、下記一般式（1）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが380～520nmに蛍光ピークを有する繰り返し単位と、下記一般式（2）で表わされる繰り返し単位であって、該繰り返し単位からなるポリイミドが500～720nmに蛍光ピークを有する繰り返し単位とを有するポリイミドを含有する。

なお、本明細書において、一般式（1）で表わされる繰り返し単位であって、繰り返し

単位からなるポリイミドが 380～520 nm に蛍光ピークを有するとは、一般式 (1) で表わされる繰り返し単位のみでポリイミドを製造した際に、上記範囲に蛍光ピークを有することを意味する。

【0040】

【化20】



10

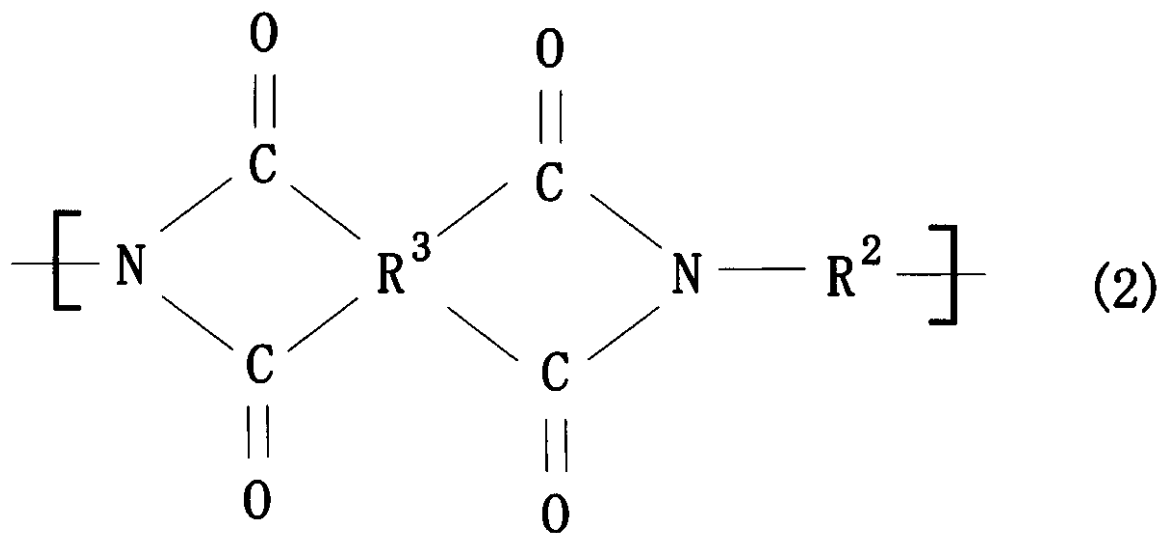
20

【0041】

式 (1) 中、 R^1 は、下記一般式 (3) 又は下記一般式 (4) で表わされる 4 価の芳香族基であり、 R^2 は脂環式構造を含む 2 価の有機基である。

【0042】

【化21】

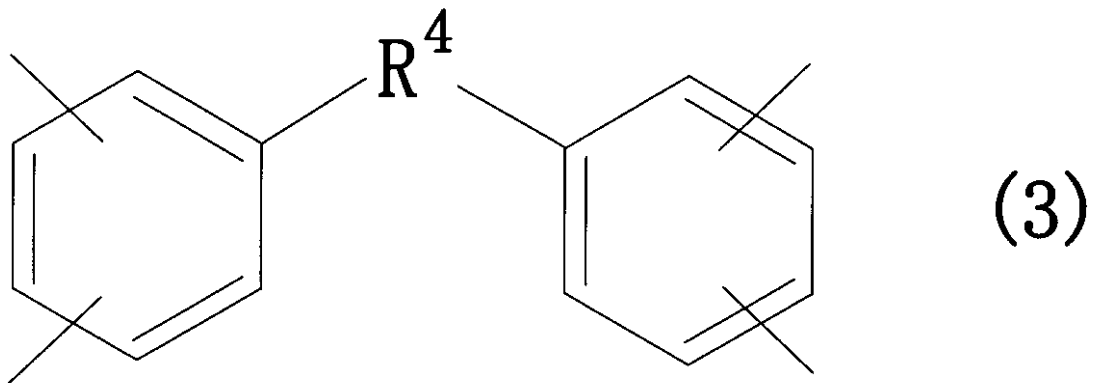


30

40

【0043】

【化 2 2】



10

【0044】

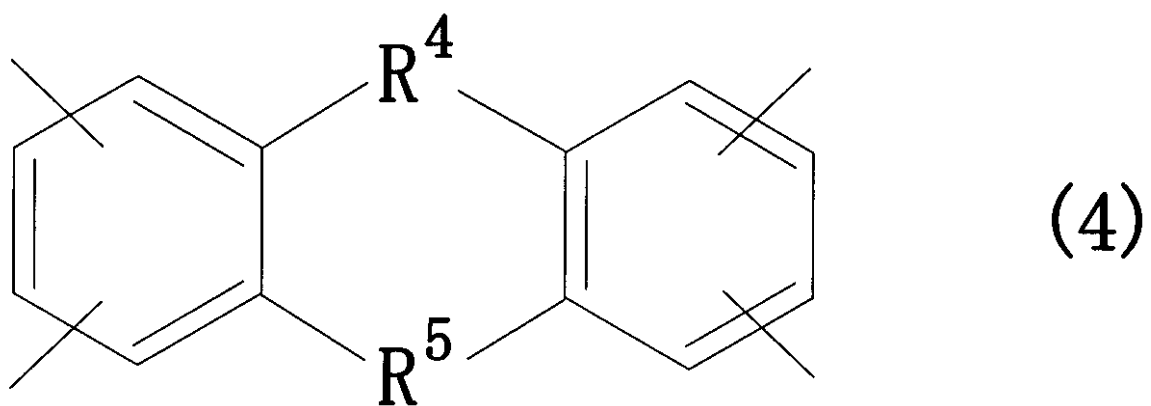
式(3)中、 R^4 は炭素－炭素の一重結合、酸素原子、スルホニル基、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1つ以上の2価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基、又は単結合である。 20

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($-SO_2-$)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。

【0045】

【化 2 3】

30



40

【0046】

式(4)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 50

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、又は単結合である。

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。

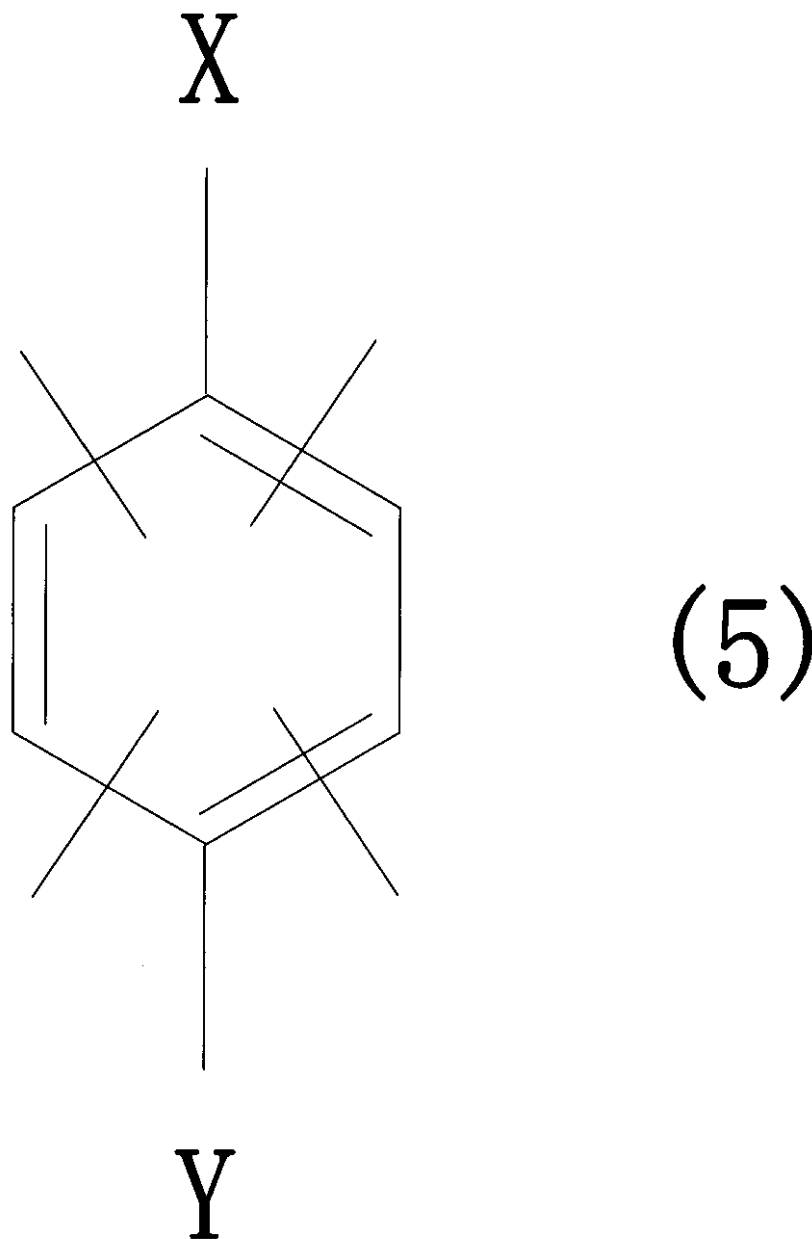
【0047】

一般式 (2) 中、 R^3 は、下記一般式 (5) で表される 4 価の芳香族基を示す。

10

【0048】

【化24】



20

30

40

【0049】

式 (5) 中、X 及び Y 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

50

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、ハロゲンのいずれかであるか、また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。

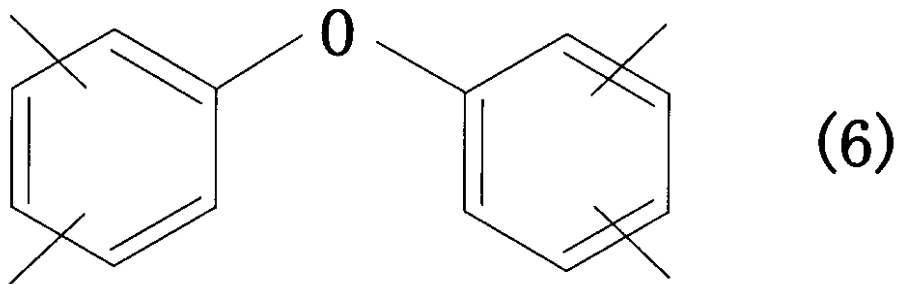
【0050】

上記一般式(1)における R^1 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(6)～(14)で表わされるものが挙げられる。

10

【0051】

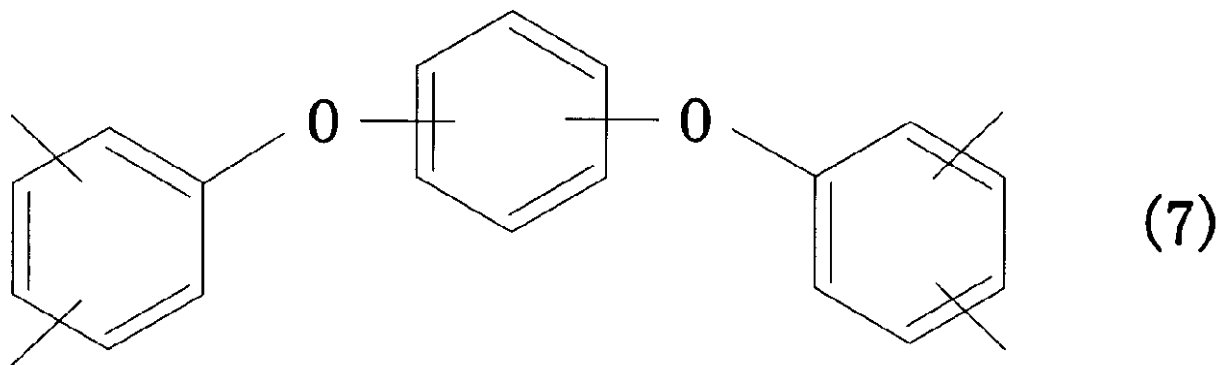
【化25】



20

【0052】

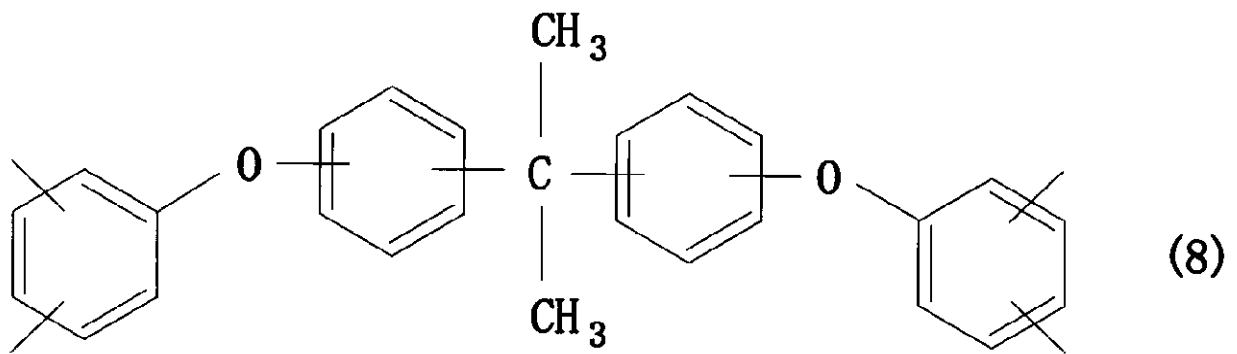
【化26】



30

【0053】

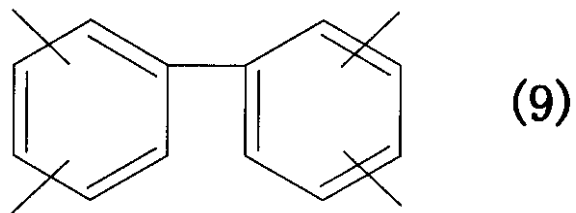
【化 2 7】



10

【 0 0 5 4】

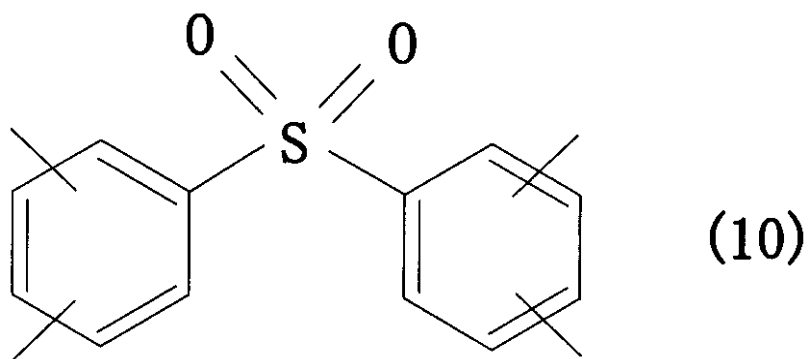
【化 2 8】



20

【 0 0 5 5】

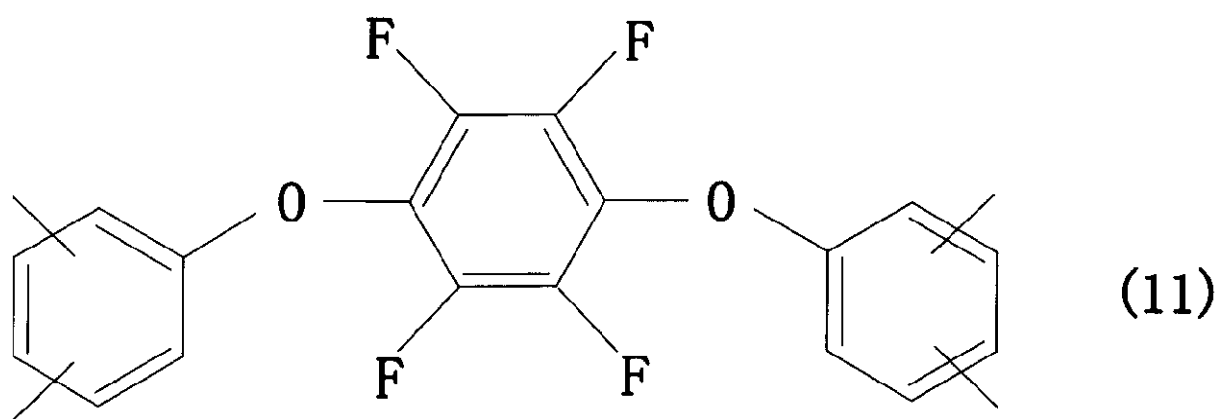
【化 2 9】



40

【 0 0 5 6】

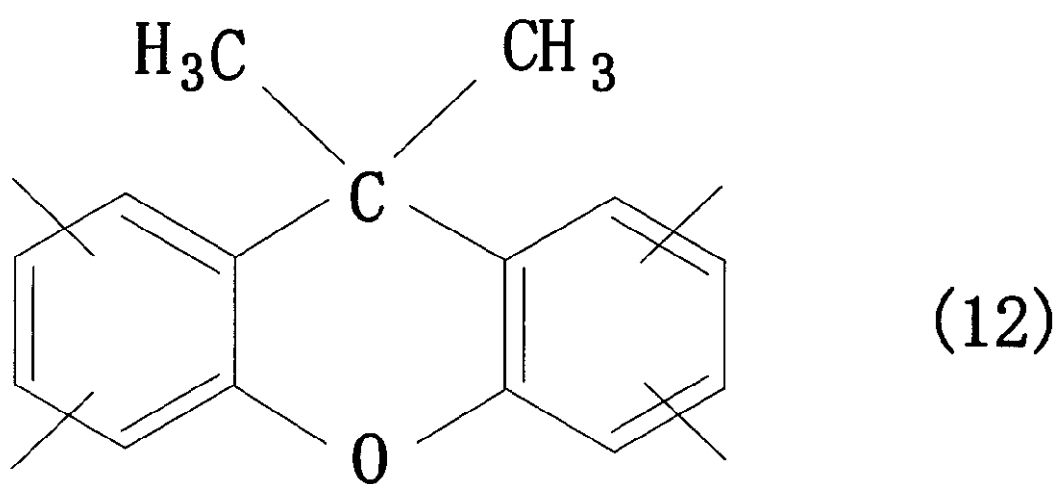
【化 3 0】



10

【 0 0 5 7】

【化 3 1】

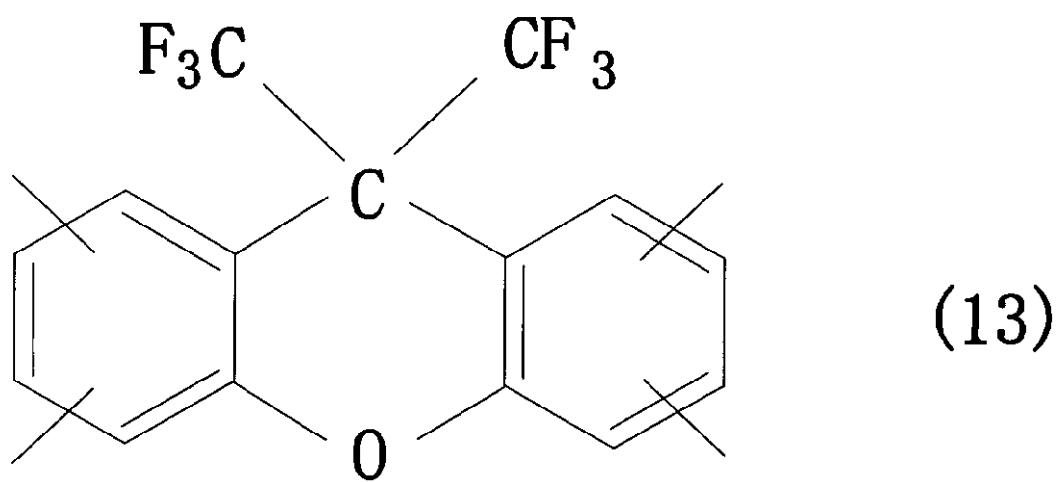


20

30

【 0 0 5 8】

【化 3 2】

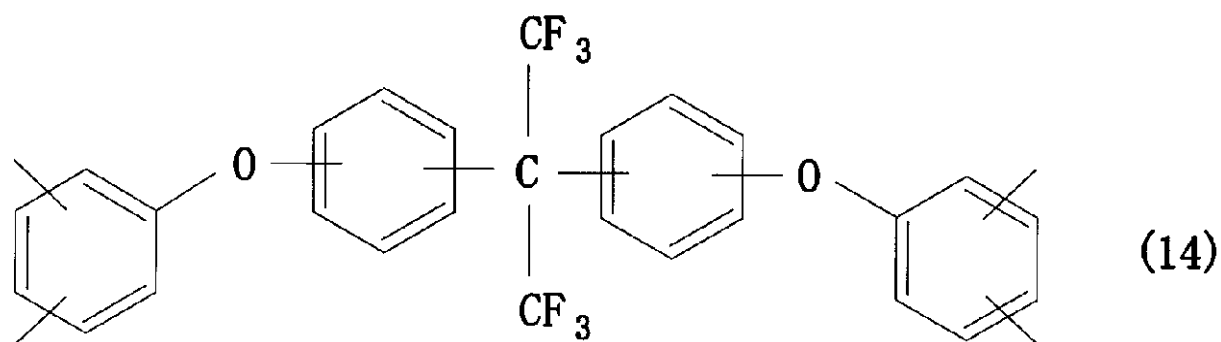


40

50

【 0 0 5 9 】

【 化 3 3 】



10

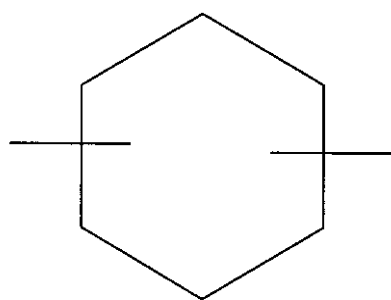
【 0 0 6 0 】

上記一般式（１）及び（２）中、 R^2 は脂環式構造を含む２価の有機基であり、該有機基はハロゲン原子を含んでもよく、例えば、下記式（１５）及び（１６）で表わされるものが挙げられる。

20

【 0 0 6 1 】

【 化 3 4 】

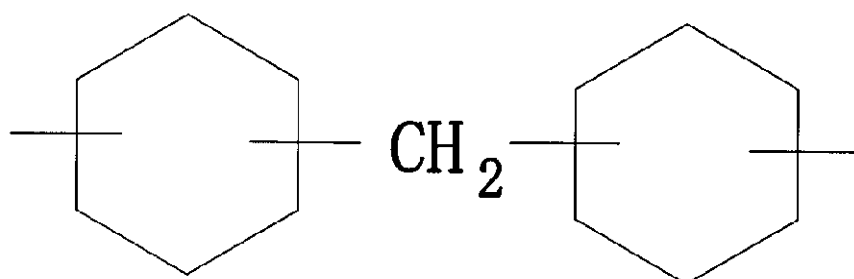


(15)

30

【 0 0 6 2 】

【 化 3 5 】



(16)

40

【 0 0 6 3 】

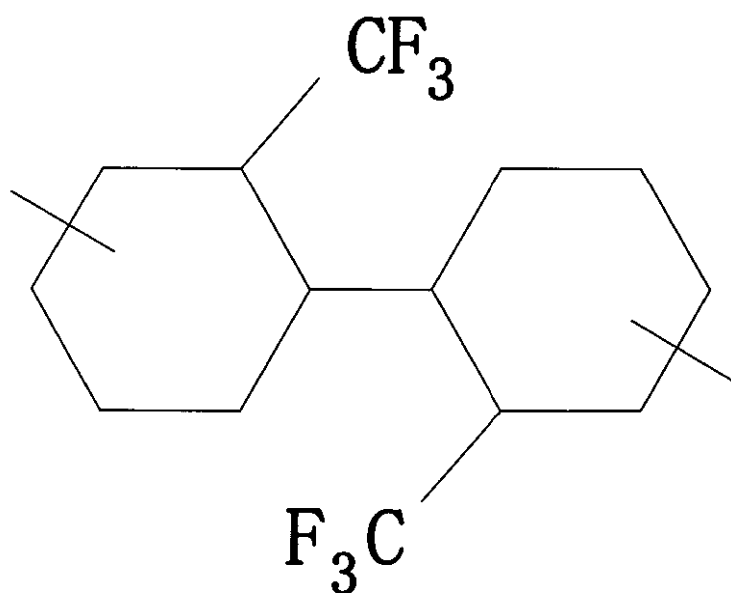
また、一般式（２）における R^2 としては、トリフルオロメチル基やヘキサフルオロイ

50

ソプロピリデン基等のペルフルオロアルキル基を有する有機基であってもよく、そのようなものとしては、例えば、下記式（１７）及び（１８）で表わされるものが挙げられる。

【００６４】

【化３６】



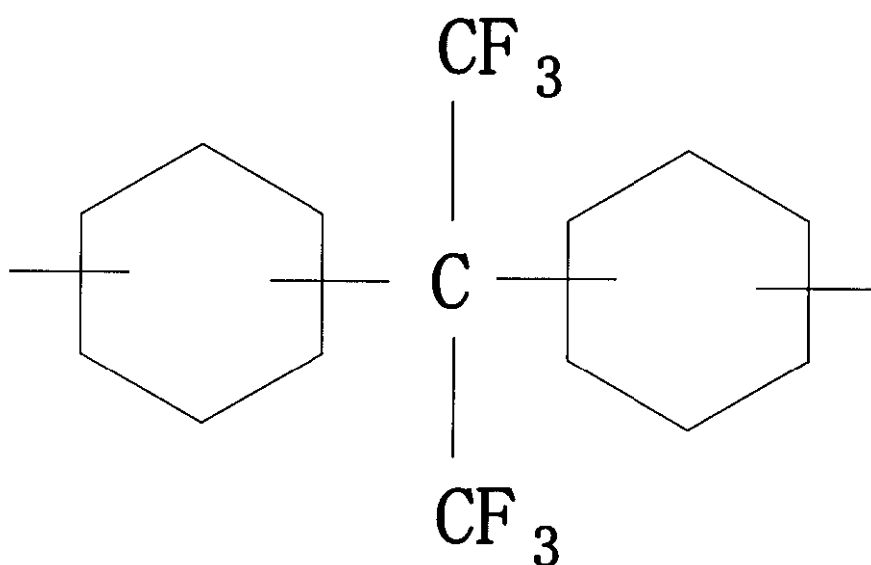
(17)

10

20

【００６５】

【化３７】



(18)

30

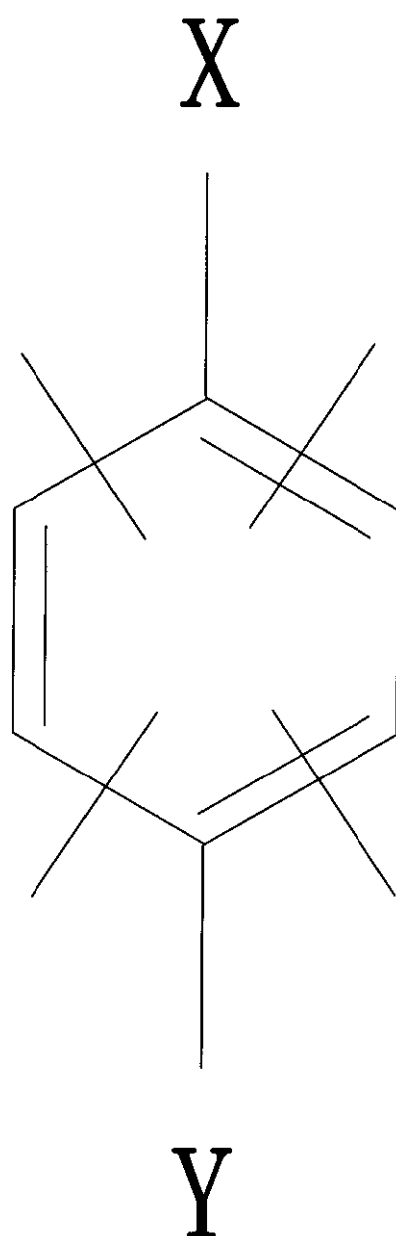
40

【００６６】

上記一般式（２）中、 R^2 は脂環式構造を含む２価の有機基であり、 R^3 は、下記一般式（５）で表される４価の芳香族基である。

【００６７】

【化 3 8】



(5)

【0068】

上記一般式(5)において、X及びY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、1つ以上の2価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、またはそれらの組み合わせによって構成される2価の置換基を示す。

上記一般式(5)で表わされる4価の芳香族基としては、例えば、下記式(19)で表わされるものが挙げられる。

【0069】

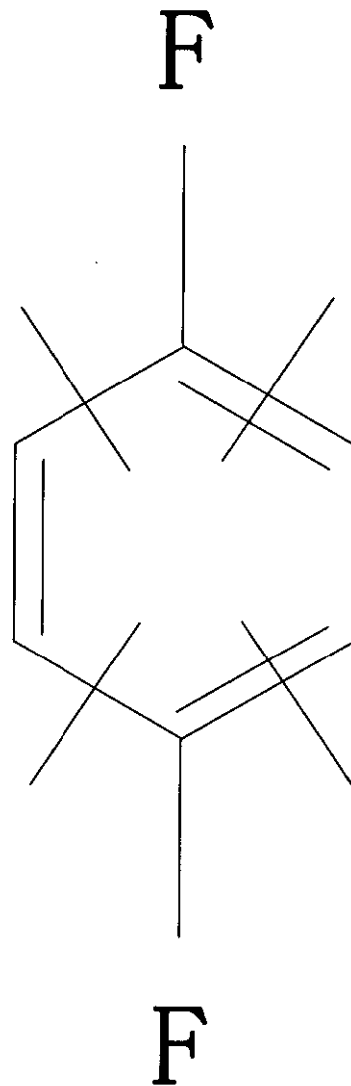
10

20

30

40

【化 3 9】



(19)

【0070】

本発明の蛍光材料は、上記一般式（１）で表わされる繰り返し単位、及び上記一般式（２）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド共重合体を含み、一般式（１）中の R^1 が４価の芳香族基であり、吸水性が低く、蛍光性の光学用デバイスとして用いるのに好適である。また、一般式（１）及び一般式（２）中の R^2 に脂環式構造を有するので、ポリイミド分子内及び分子間の電荷移動相互作用が抑制される。従って、本発明の蛍光材料は高い蛍光強度を発現できる。上記一般式（１）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミドは紫外長波長域から可視短波長～中波長域にかけての蛍光発光、すなわち紫～青～緑色の蛍光発光（蛍光ピーク波長 380～520 nm、好ましくは 380～500 nm、更に好ましくは 400～450 nm）を示す。一方、上記一般式（２）で表わされる繰り返し単位を有するポリイミドは、赤色の鮮やかな蛍光発光（蛍光ピーク波長 560～760 nm、好ましくは 600～720 nm、更に好ましくは 650～700 nm）を示す。

【0071】

これらの共重合体の発光機構を図1a及びbに示す。これらの共重合体が白色性の高い蛍光発光を示すのは、構成成分である一般式(1)で表わされる繰り返し単位、及び一般式(2)で表わされる繰り返し単位の蛍光発光機構が独立のものとして残っているだけではなく、前者の蛍光スペクトルが後者の励起スペクトル(蛍光発光を引き起こすための光吸収能のスペクトル)と重畳しているために、前者の光照射によって獲得されたエネルギーが後者へ移動し、結果として長波長域(赤色域)での蛍光発光も惹起することに由来する。この発光機構を図1aに示す。また、本発明者らは、一般式(2)で表わされる繰り返し単位の R^3 が1,4-ジフルオロベンゼンである場合、すなわち一般式(19)で表わされる場合(ポリイミドの原料は1,4-ジフルオロピロメリット酸である)、図1bに示すような特異な発光機構が存在することを明らかにしている。

すなわち、構成成分である一般式(1)で表わされる繰り返し単位を、波長280~370nmの紫外光で照射すると、1,4-ジフルオロピロメリット酸部分に存在する電子が、まず励起状態1に励起され、その励起状態からの直接的な発光緩和として波長380~480nmの蛍光を示す。しかし、そのエネルギーのほとんどは、励起状態での分子間あるいは分子内でのエネルギー移動機構を通じて一般式(2)で表わされる繰り返し単位に移動し、この励起状態2からの発光緩和として波長480~600nmの蛍光を示す。この励起状態2は、一般式(2)で表わされる繰り返し単位を紫外光あるいは可視短波長光で照射した場合の垂直励起状態に相当し、この励起によっても電荷分布がそれほど変化しないため局所励起状態(Locally Excited State)と呼ばれる。一方、一般式(2)で表わされる繰り返し単位は、同一分子内あるいは隣接する他の繰り返し単位との間で電荷が大きく移動した励起状態3(Charge Transferred Excited State)を形成することが可能であり、その励起状態3のエネルギー順位は第一励起状態や第二励起状態よりも顕著に低い。分子間あるいは分子内でのエネルギー移動機構を通じて、励起状態2から励起状態3へのエネルギー移動が引き続いて惹起され、この励起状態3からの蛍光発光は波長600~720nmに観測される。結果として、非占軌道にある電子を励起状態1のみに励起することで、励起状態1から励起状態2、次いで励起状態3への連続的なエネルギー移動が起こり、それぞれの励起状態からの蛍光発光が合算されて観測されるため、蛍光スペクトルが可視域全体に広がって白色性の高い蛍光発光を示す。従って、一般式(1)で表わされる繰り返し単位の蛍光と一般式(2)で表わされる繰り返し単位の蛍光の成分比が、共重合体の蛍光スペクトル形状を決定する最も重要な要素であり、したがって白色度の高い蛍光発光を得るためには、2成分の構造式の組み合わせに応じてその共重合比が精密に制御される必要がある。また、白色の蛍光を高効率で発光させるための最適の励起波長は、一般式(1)で表わされる繰り返し単位単独での励起波長にほぼ等しくなるので、白色蛍光ポリイミドの励起波長を制御するためには、一般式(1)で表わされる繰り返し単位の構造を、所望の励起波長を有するものとする必要がある。

【0072】

上記一般式(1)で表わされる繰り返し単位と、上記一般式(2)で表わされる繰り返し単位との共重合比は、上記一般式(1)で表わされる繰り返し単位：上記一般式(2)で表わされる繰り返し単位が、好ましくは75：25~99：1(モル比)であり、更に好ましくは90：10~99：1(モル比)である。共重合比を上記範囲とするには、ポリイミドを合成する際に、上記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を得るための酸二無水物、上記一般式(2)で表わされる繰り返し単位を得るための酸二無水物の使用量を調整することによって達成することができる。

上記一般式(1)で表わされる繰り返し単位と、上記一般式(2)で表わされる繰り返し単位との共重合比は、ポリイミドを製造するために用いられる、一般式(1)で表わされる繰り返し単位を得るための酸二無水物と、一般式(2)で表わされる繰り返し単位を得るための酸二無水物との使用量から算定することができる。

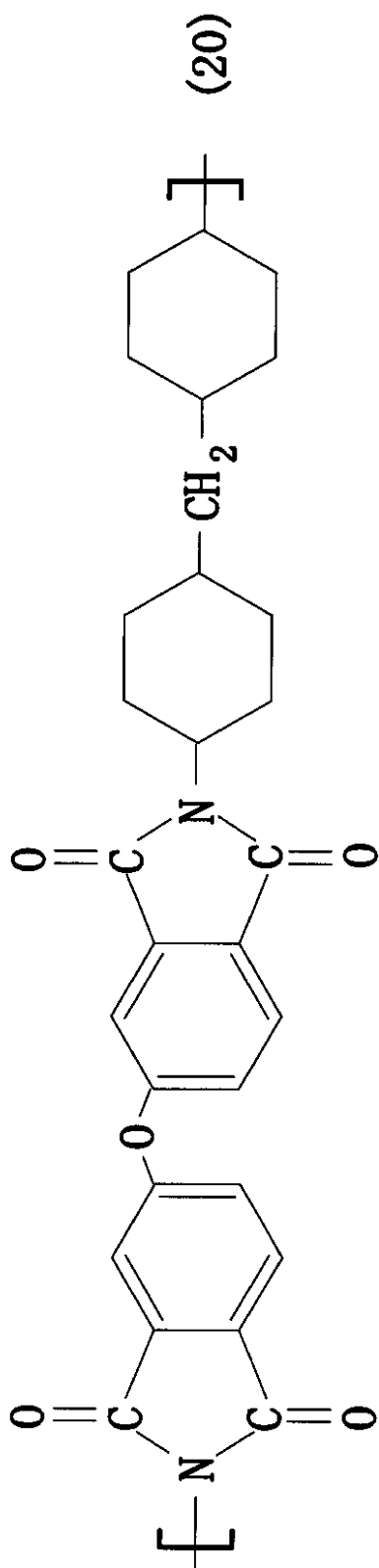
【0073】

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(20)~(31

）で表わされる繰り返し単位のいずれかと、下記式（３２）～（３４）のいずれかで表わされる繰り返し単位とを含有するポリイミドが挙げられる。

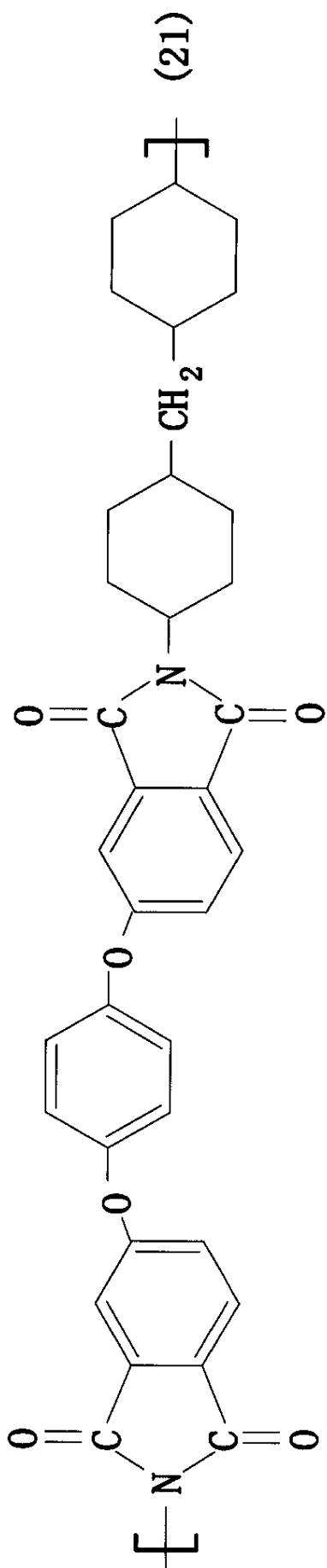
【００７４】

【化４０】



【００７５】

【化 4 1】



10

20

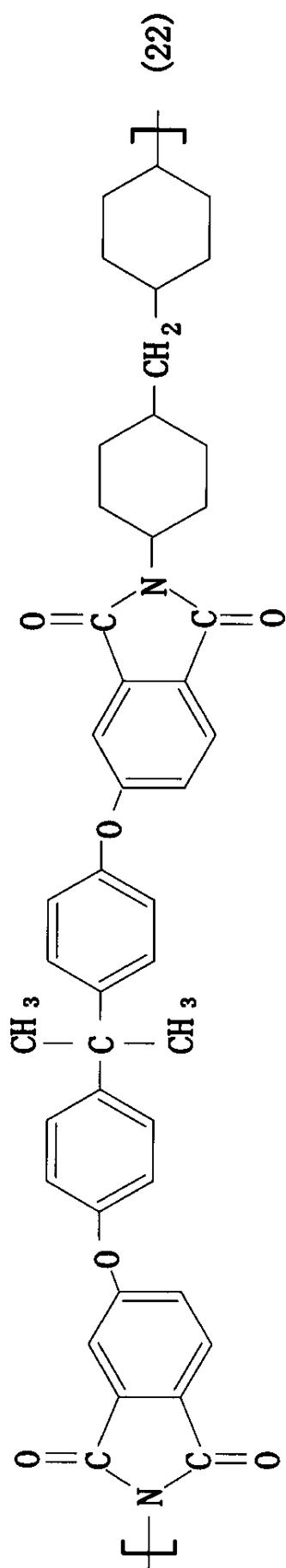
30

40

【 0 0 7 6】

50

【化 4 2】



10

20

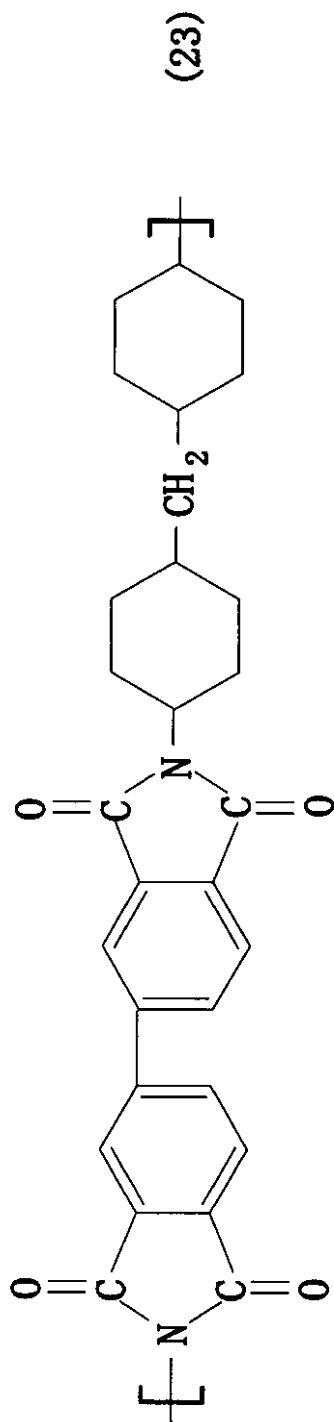
30

40

50

【 0 0 7 7 】

【化 4 3】



10

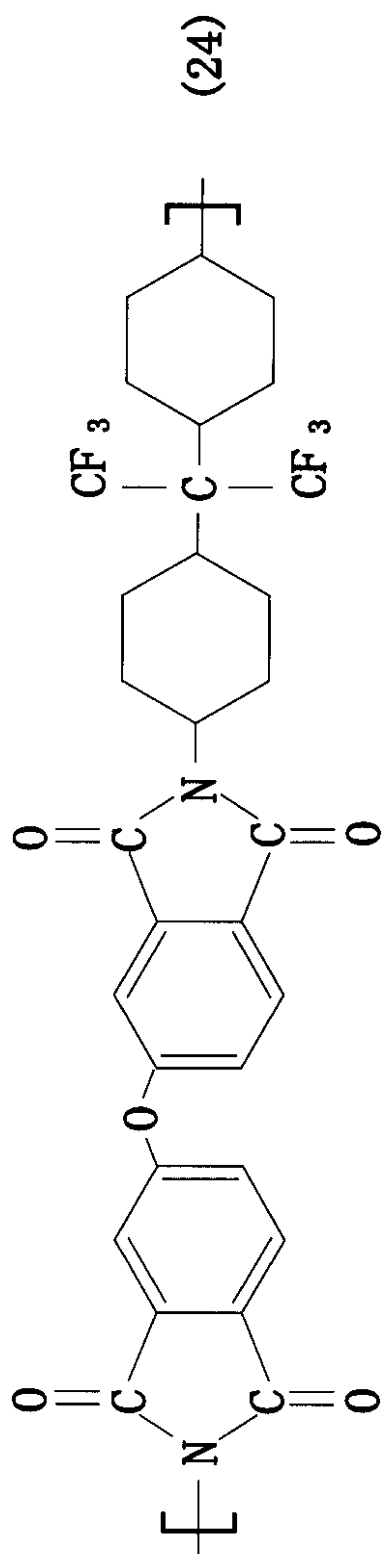
20

30

40

【 0 0 7 8】

【化 4 4】



10

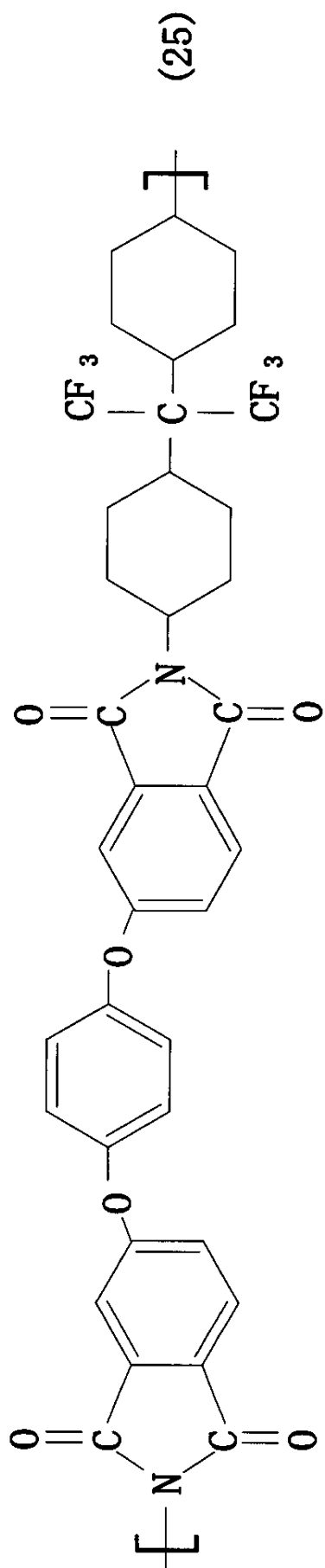
20

30

40

【 0 0 7 9】

【化 4 5】



10

20

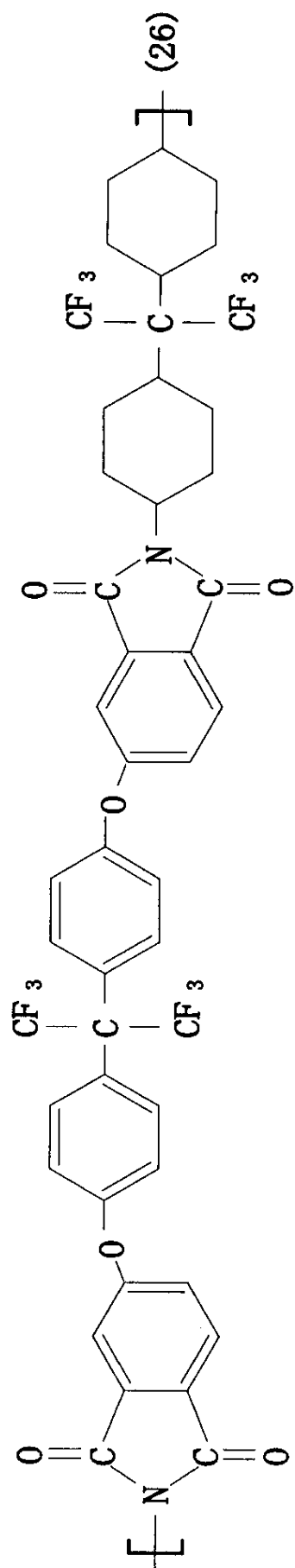
30

40

【 0 0 8 0】

50

【化 4 6】



10

20

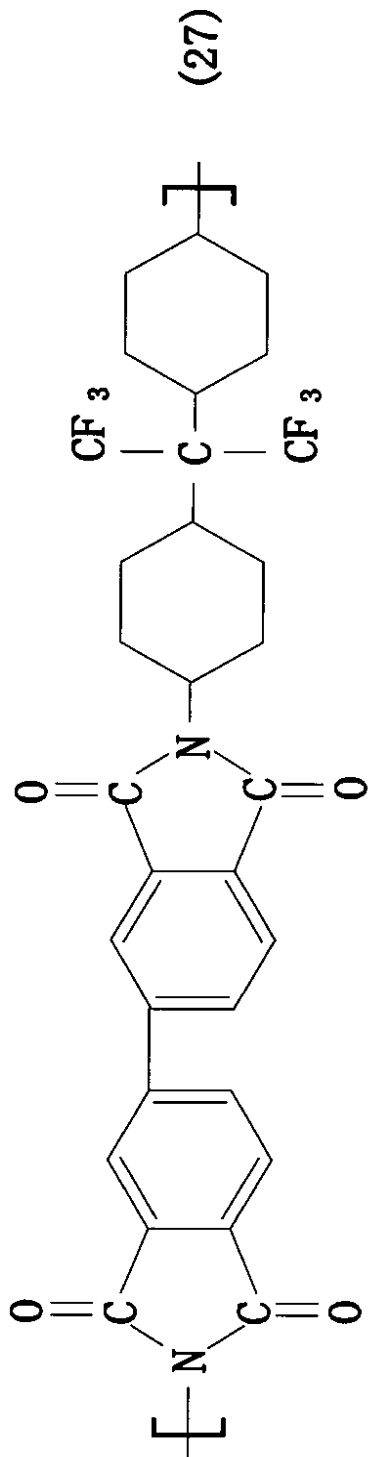
30

40

50

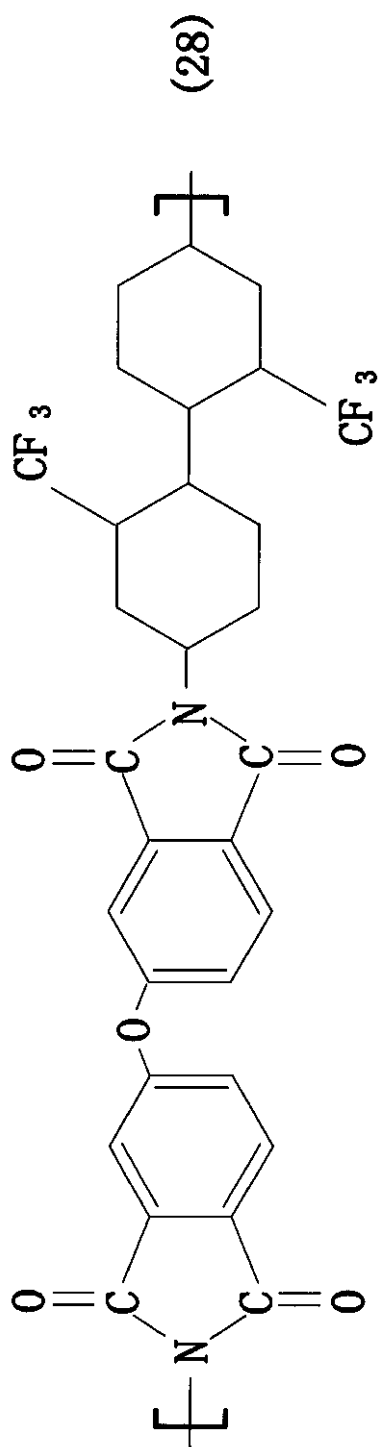
【 0 0 8 1】

【化 4 7】



【 0 0 8 2】

【化 4 8】



10

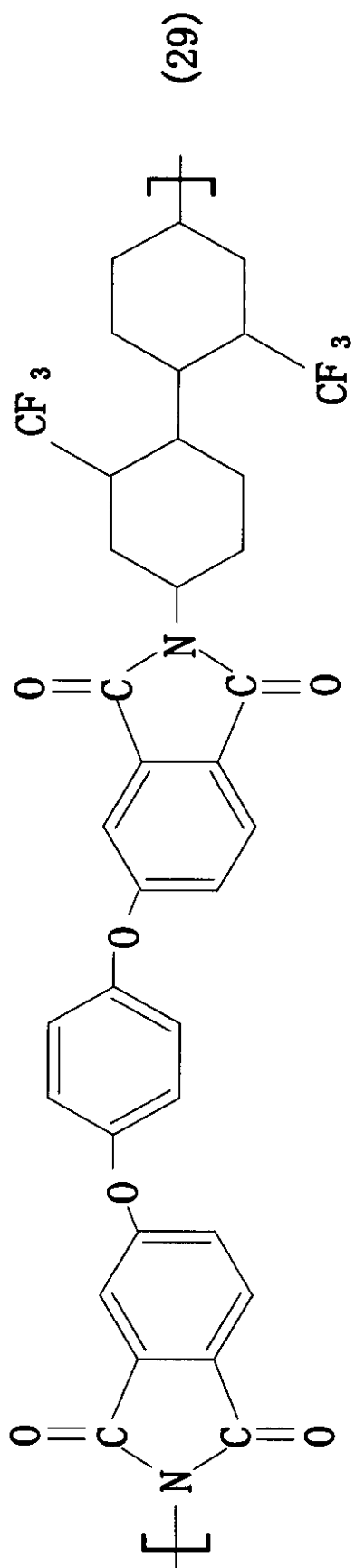
20

30

40

【0083】

【化 4 9】



10

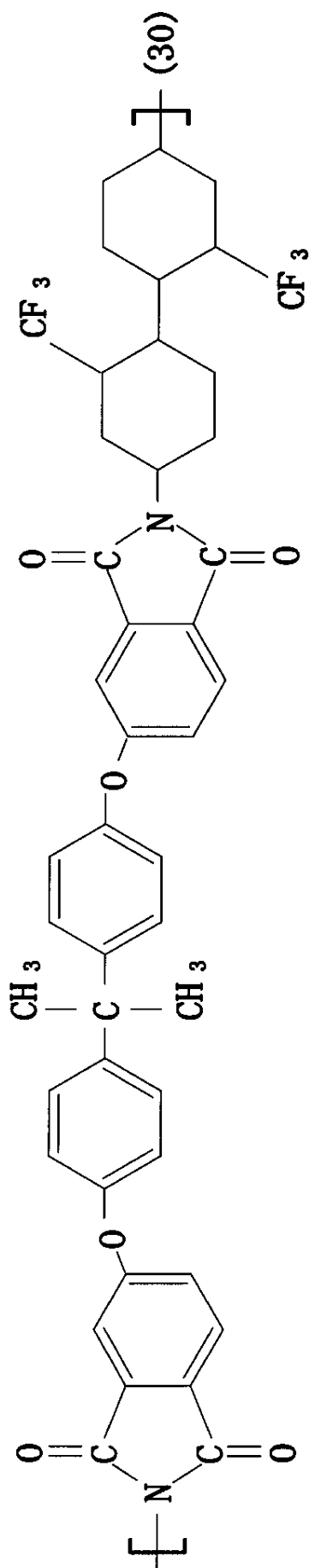
20

30

40

【 0 0 8 4 】

【化 5 0】



10

20

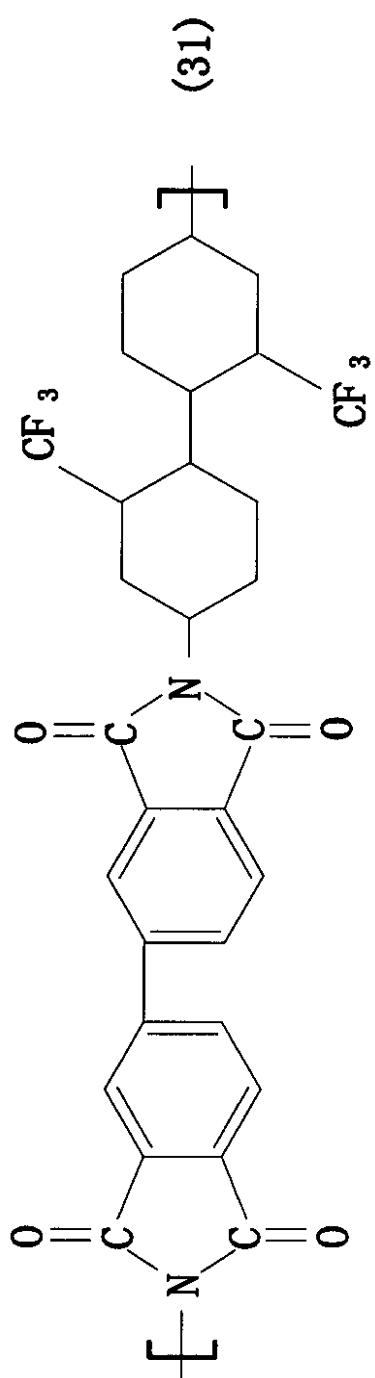
30

40

【 0 0 8 5】

50

10

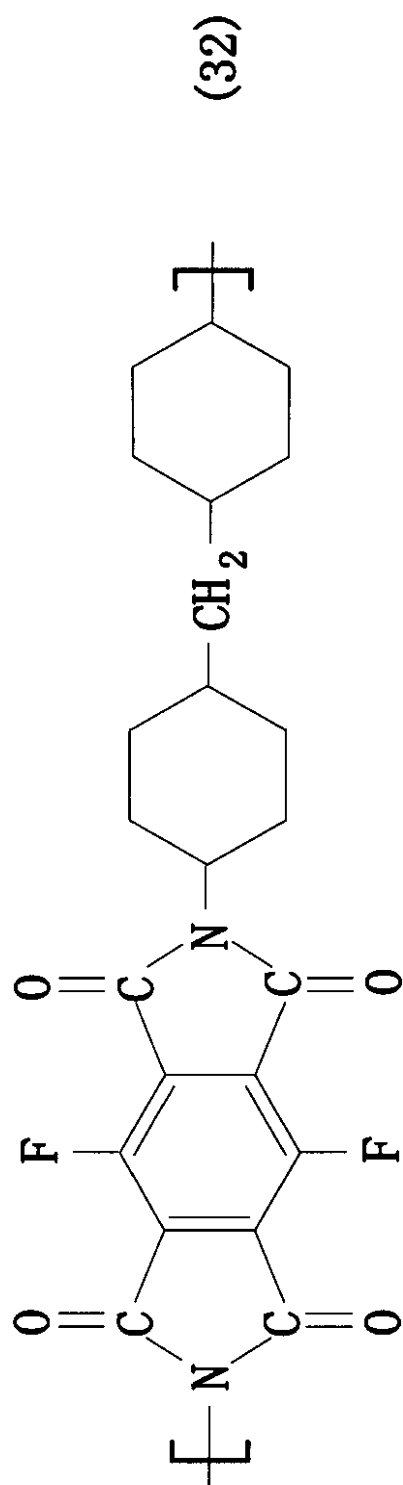


20

30

40

【化 5 2】



10

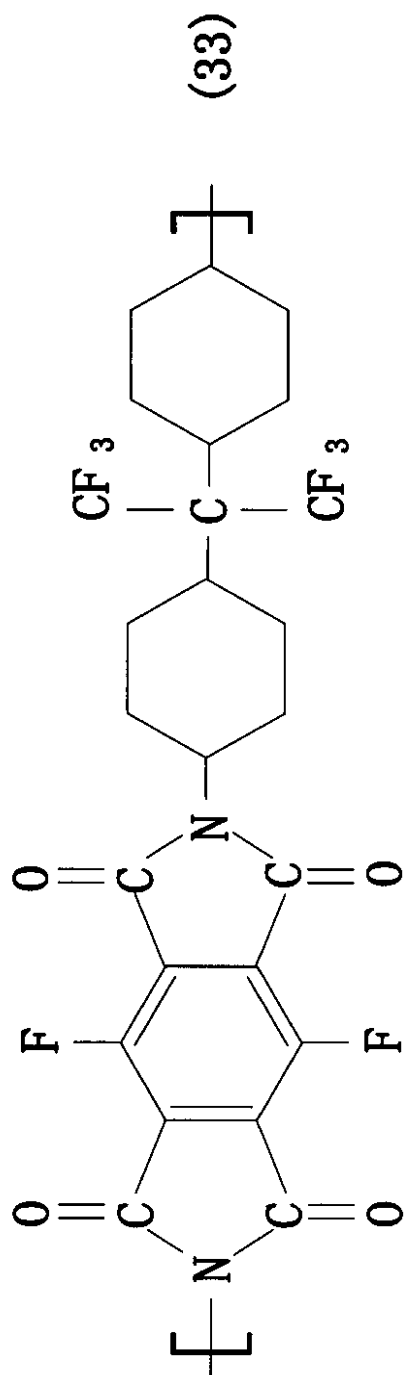
20

30

40

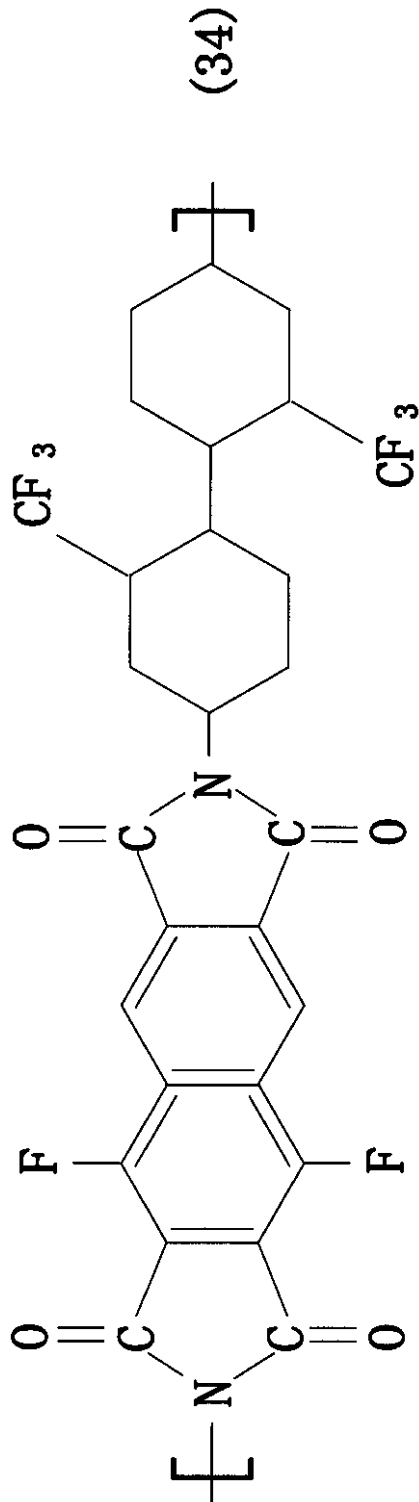
【 0 0 8 7】

【化 5 3】



【 0 0 8 8 】

【化 5 4】



10

20

30

40

【0089】

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（d l / g）（温度30℃の有機溶媒中、濃度0.5 g / d l）の範囲であることが好ましい。

【0090】

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、前記の2種類の酸二無水物からなる混合物と前記のジアミン化合物とを重縮合して得られる

50

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。

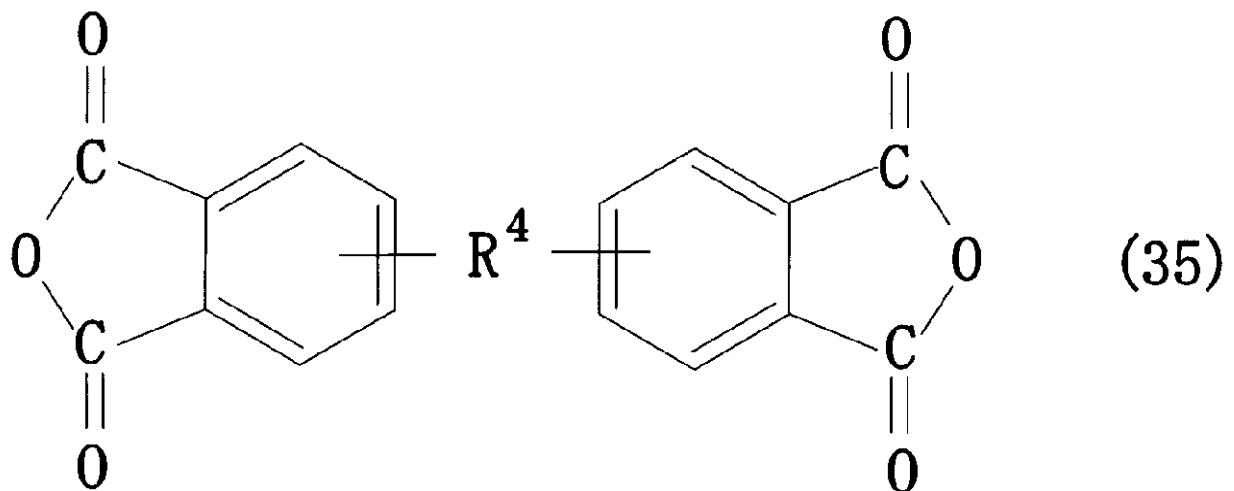
【0091】

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共重合体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(1)で表わされる繰り返し単位を得るためには下記一般式式(35)、(36)で表わされるものが、下記一般式(2)で表わされる繰り返し単位を得るためには下記一般式式(37)で表されるものが挙げられる。

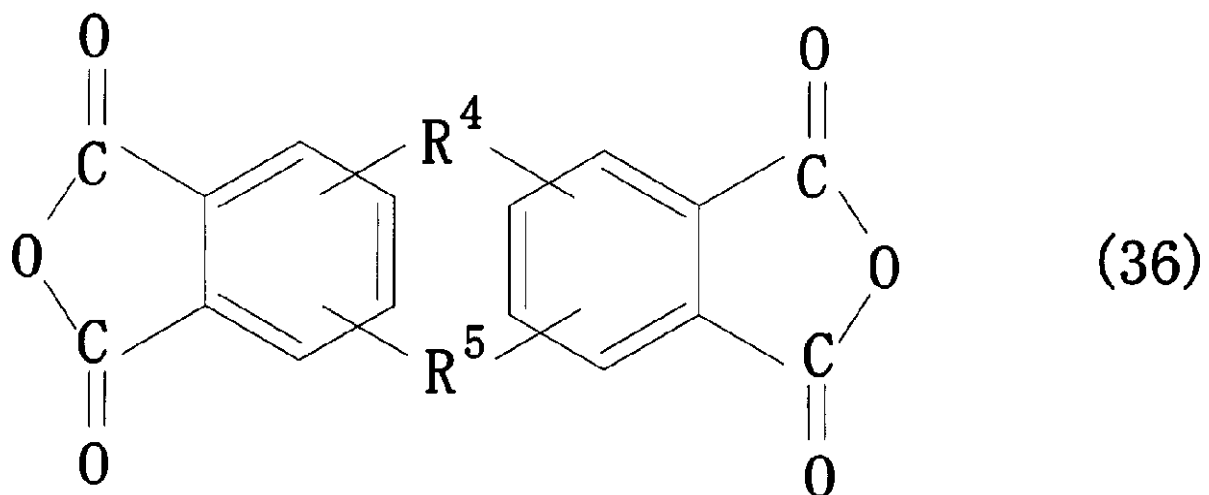
【0092】

【化55】



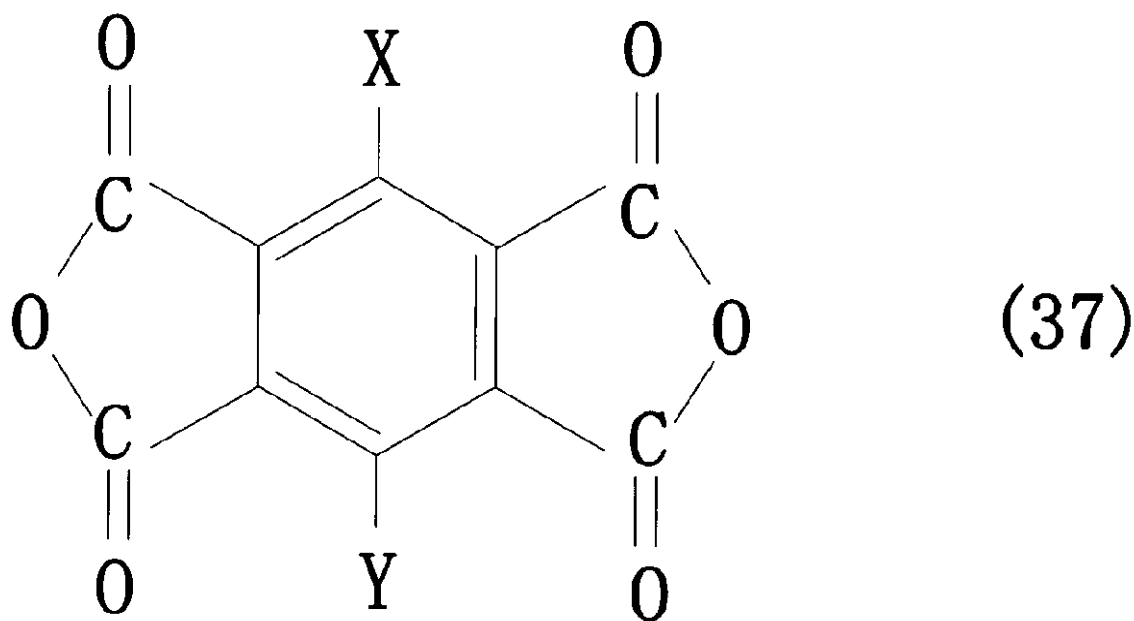
【0093】

【化56】



【0094】

【化 57】



10

20

【0095】

上記一般式(35)及び(36)においては、 R^4 、 R^5 は炭素-炭素の一重結合又はフッ素以外のハロゲン原子(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等が挙げられる。また、上記一般式(37)において、X、Y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く、ジフルオロピロメリット酸二無水物、ジクロロピロメリット酸二無水物等も用いることができる。

30

【0096】

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'-ジアミノジシクロヘキサン、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。

【0097】

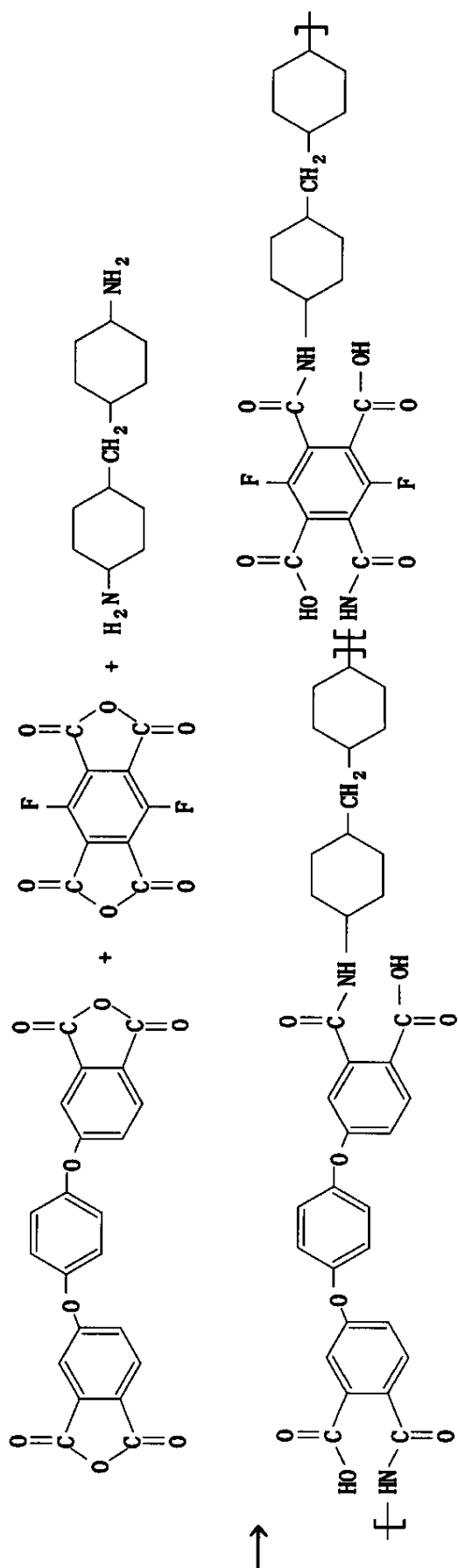
以下に、本発明の蛍光材料を用いた、フィルムの製造方法の一例を示す。

まず、極性有機溶媒中で、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ジフルオロピロメリット酸二無水物の任意のモル比の混合物を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合物を混合すると、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。

40

【0098】

【化 5 8】



10

20

30

40

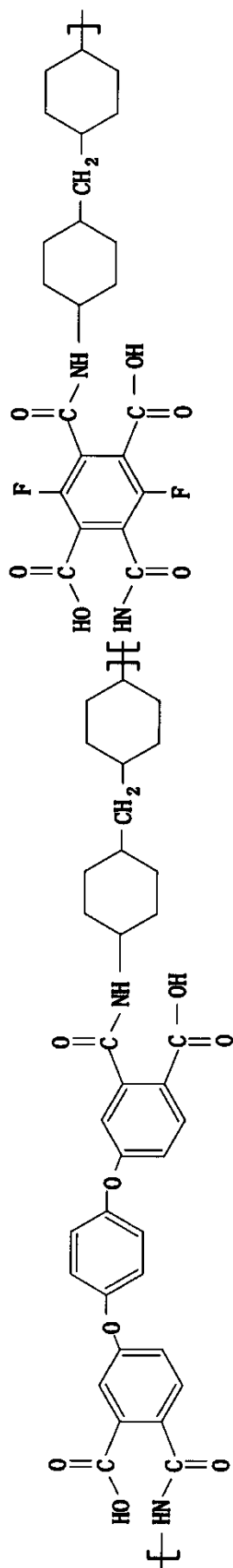
【0099】

50

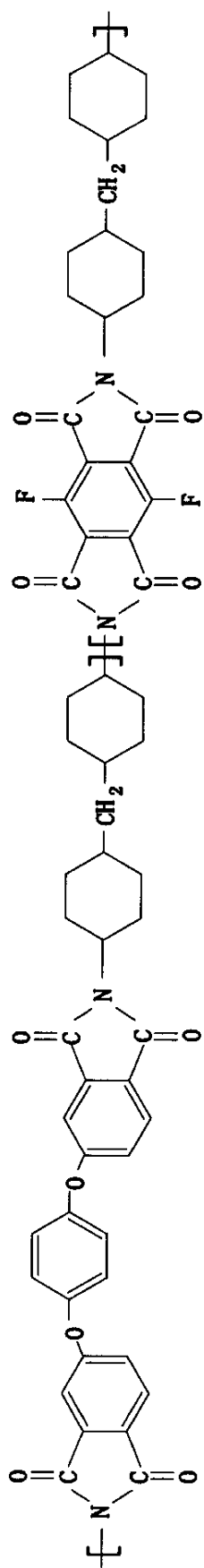
上述のようにして得られたポリアミド酸溶液を、溶融石英板上に回転塗布し、窒素雰囲気下で、例えば70℃程度の温度と300℃程度の温度の2段階で加熱し、イミド化する。この反応を下記式に示す。加熱の例としては、例えば、70℃で1時間、300℃で1時間30分のように行ってもよい。イミド化後、空气中あるいは水中で石英板から剥離することによりポリイミドフィルムを得る。石英板からの剥離が困難な場合は、ポリアミド酸溶液をアルミ板上に回転塗布し、熱イミド化後、基板ごと10%塩酸に浸しアルミ板を溶解することにより、ポリイミドフィルムを得る。

【0100】

【化 5 9】



↓ 熱イミド化



【 0 1 0 1】

10

20

30

40

50

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。

【0102】

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】

【0103】

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-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物(HQDEA) 0.422 g (1.05 mmol)、ジフルオロピロメリット酸二無水物(P2FDA) 0.0141 g (0.0553 mmol)、及び4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(DCHM) 0.232 g (1.11 mmol)を加え、溶液の原料の濃度が12.5重量%になるようにN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 4.69 g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75 mmの石英板上に回転塗布し、窒素雰囲気下、70℃で1時間、300℃で1時間30分、2段階で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、ポリイミドを含むポリイミド薄膜を得た。得られたポリイミド薄膜に含まれるポリイミドにおける、上記一般式(21)で表わされる繰り返し単位と、上記一般式(32)で表わされる繰り返し単位との共重合比は、上記一般式(21)で表わされる繰り返し単位：上記一般式(32)で表わされる繰り返し単位が、95：5(モル比)である。

【0104】

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、 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られたポリイミド薄膜に、波長320 nmの紫外光を照射して励起し、その蛍光観測波長(蛍光波長)を300～800 nmで測定したところ、350～700 nmにおいて強い蛍光が観測された。結果を図2に示した。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1で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっており、明るい白色の蛍光を示していた。そこで、得られたポリイミド(白色発光ポリイミド)の蛍光量子収率を、Y. Gen, A Trajkovska, et al. J. Am. Chem. Soc., 124, 8337 (2002)に記載の方法に従って測定した。すなわち、高透明性かつ無蛍光であるポリメチルメタクリレート樹脂中にアントラセンを $1 \times 10^{-2}\text{ mol/l}$ の濃度で溶解させたフィルム状試料を調製し、この蛍光強度を測定するとともに、アントラセンの蛍光量子収率を0.28として校正して、上記で得られた白色蛍光材料の蛍光量子収率

を見積もった。得られたポリイミドの蛍光量子収率は0.044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。

【0105】

実施例 2

三角フラスコに、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)0.429g(1.07mmol)、ジフルオロピロメリット酸二無水物(P2FDA)0.00839g(0.0330mmol)、及び4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(DCHM)0.231g(1.10mmol)を加え、溶液の原材料の濃度が12.5重量%になるようにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)4.69g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1時間、300℃で1時間30分、2段階で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、ポリイミドを含むポリイミド薄膜を得た。得られたポリイミド薄膜に含まれるポリイミドにおける、上記一般式(21)で表わされる繰り返し単位と、上記一般式(32)で表わされる繰り返し単位との共重合比は、上記一般式(21)で表わされる繰り返し単位：上記一般式(32)で表わされる繰り返し単位が、97：3(モル比)である。

【0106】

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触針式膜厚計で測定したところ、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られたポリイミド薄膜に、波長320nmの紫外光を照射して励起し、その蛍光観測波長(蛍光波長)を300~800nmで測定したところ、波長350~700nmにおいて強い蛍光が観測された。結果を図2に示した。図2において縦軸は蛍光強度(対数表示)、横軸は波長(nm)を示す。図2に示すように、実施例2で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっており、明るい白色の蛍光を示していた。実施例1と同様の方法で、この蛍光材料の蛍光量子収率を見積もったところ0.091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。

【0107】

実施例 3

三角フラスコに、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)0.277g(0.942mmol)、ジフルオロピロメリット酸二無水物(P2FDA)0.00998g(0.0393mmol)、及び4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(DCHM)0.206g(0.981mmol)を加え、溶液の原材料の濃度が7.0重量%になるようにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)6.56g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1時間、300℃で1時間30分、2段階で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を含むポリイミド薄膜を得た。得られたポリイミド薄膜に含まれるポリイミドにおける、上記一般式(23)で表わされる繰り返し単位と、上記一般式(32)で表わされる繰り返し単位との共重合比は、上記一般式(23)で表わされる繰り返し単位：上記一般式(32)で表わされる繰り返し単位が、96：4(モル比)である。

【0108】

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触針式膜厚計で測定したところ、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られたポリイミド薄膜に、波長 364 nm の紫外光を照射して励起し、その蛍光観測波長（蛍光波長）を $300\sim800\text{ nm}$ で測定したところ、波長 $350\sim700\text{ nm}$ において強い蛍光が観測された。結果を図2に示した。図2に示すように、実施例3で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっており、明るい白色の蛍光を示していた。実施例1と同様の方法で、この蛍光材料の蛍光量子収率を見積もったところ 0.042 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、 0.9% であった。

【0109】

実施例4

三角フラスコに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物（ODPA） 0.776 g （ 2.50 mmol ）、ジフルオロピロメリット酸二無水物（P2FDA） 0.0197 g （ 0.0776 mmol ）、及び4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン（DCHM） 0.543 g （ 2.59 mmol ）を加え、溶液の原材料の濃度が 12.5% になるようにN, N-ジメチルアセトアミド（DMAc） 9.37 g 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 75 mm の石英板上に回転塗布し、窒素雰囲気下、 70°C で1時間、 300°C で1時間30分、2段階で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を含むポリイミド薄膜を得た。得られたポリイミド薄膜に含まれるポリイミドにおける、上記一般式（20）で表わされる繰り返し単位と、上記一般式（32）で表わされる繰り返し単位との共重合比は、上記一般式（20）で表わされる繰り返し単位：上記一般式（32）で表わされる繰り返し単位が、 $97:3$ （モル比）である。

【0110】

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触針式膜厚計で測定したところ、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られたポリイミド薄膜に、波長 347 nm の紫外光を照射して励起し、その蛍光観測波長（蛍光波長）を $300\sim800\text{ nm}$ で測定したところ、波長 $350\sim700\text{ nm}$ において強い蛍光が観測された。結果を図2に示した。図2に示すように、実施例4で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっており、明るい白色の蛍光を示していた。実施例1と同様の方法で、この蛍光材料の蛍光量子収率を見積もったところ 0.019 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、 0.9% であった。

【0111】

上述したように、実施例1～4で得られた蛍光材料を波長 $300\sim365\text{ nm}$ の紫外光を照射して励起したところ、その発光波長は、図2に示すように $350\sim700\text{ nm}$ と可視域に広く存在し、しかもその発光強度は目視で容易に確認できるほど高効率であった。このことより、実施例1～4で得られた、ポリイミドを含有する蛍光材料が白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。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 415°C 以上であり、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、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。

【0112】

比較例 1

三角フラスコに、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) 1.55 g (5.0 mmol) と 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(DCHM) 1.05 g (5.0 mmol) 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) 14.7 g 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 75 mm の石英板上に回転塗布し、窒素雰囲気下、70 °C で 2 時間、160 °C で 1 時間、250 °C で 30 分、300 °C 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。

10

【0113】

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。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、青紫色であった。結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、比較例 1 で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっていなかった。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。

【0114】

20

比較例 2

比較例 1 における HQDEA に代えて、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 μm 、5% 重量減少温度は 394 °C 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、赤橙色であった。結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、比較例 1 で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっていなかった。

【0115】

比較例 3

30

比較例 1 における HQDEA に代えて、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-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(10 重量%)を調製し、ポリイミド薄膜を作製した。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、青紫色であった。結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、比較例 3 で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっていなかった。

【0116】

比較例 4

40

比較例 1 における HQDEA に代えて、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(ODPA) 1.55 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。このポリイミド薄膜の蛍光発光スペクトルを励起波長 347 nm で測定したところ、中心波長 399 nm に蛍光が観測され、青紫色であった。結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、比較例 4 で得られた蛍光材料は、蛍光波長が可視域全体に広がっていなかった。

【図面の簡単な説明】

【0117】

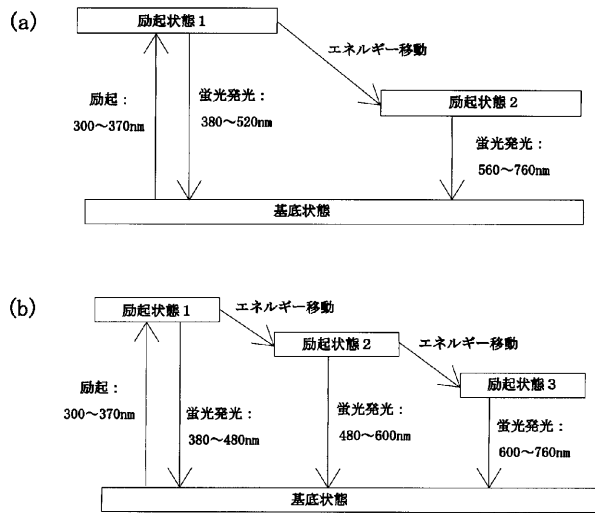
【図 1】 蛍光発光機構を示した図である。

【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。

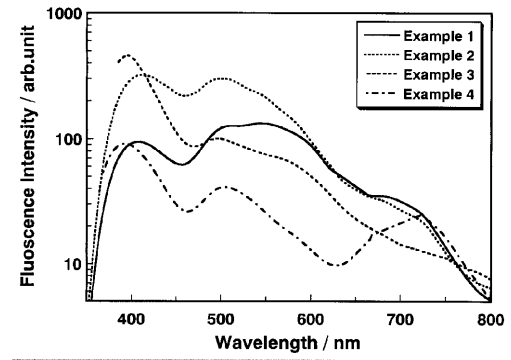
【図 3】 蛍光材料の蛍光強度を測定した結果を示すグラフである。

50

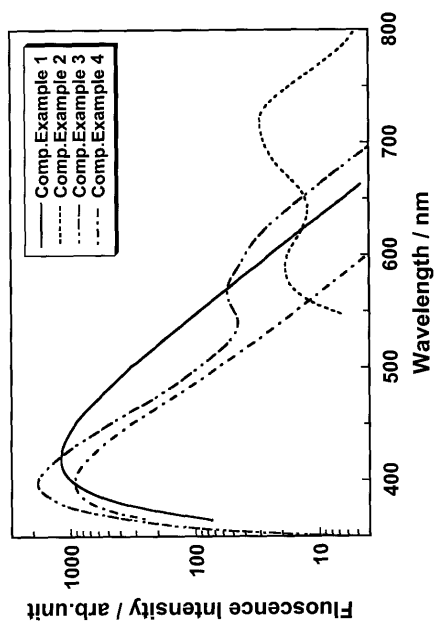
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01), C08G73/10(2006.01), H01L51/50(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/06, C08G73/10, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2005-320393 A (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 17 November, 2005 (17.11.05), (Family: none)	1-5
A	JP 2004-307857 A (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 04 November, 2004 (04.11.04), (Family: none)	1-5
A	JP 4-212206 A (Hitachi, Ltd.), 03 August, 1992 (03.08.92), & US 5254659 A	1-5
A	JP 58-101115 A (Ube Industries, Ltd.), 16 June, 1983 (16.06.83), (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2006 (31.05.06)Date of mailing of the international search report
13 June, 2006 (13.06.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/309076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2006-013419 A (MANAC Inc.), 12 January, 2006 (12.01.06), & WO 2005-113647 A1	1-5
A	JP 2004-341406 A (Nitto Denko Corp.), 02 December, 2004 (02.12.04), & US 2004/234228 A1 & US 6842576 B2 & CN 1550801 A	1-5
A	JP 59-36156 A (Toray Industries, Inc.), 28 February, 1984 (28.02.84), (Family: none)	1-5
A	JP 2000-273055 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), (Family: none)	1-5
A	MATSUDA Sho-ichi et al., "Preparation and characterization of organic electroluminescent devices using fluorescent polyimides as a light-emitting layer", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2004, Vol.17 No.2, pages 241 to 246	1-5
A	JIN Qui et al., "Hydrogen Abstraction of Benzophenone Type Polyimides Without Charge Transfer", Journal of Photopolymer Science and Technology, 1992, Vol.5, No.2, pages 335 to 338	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 0 9 0 7 6													
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/06(2006.01), C08G73/10(2006.01), H01L51/50(2006.01)															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/06, C08G73/10, H01L51/50															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2006年														
日本国実用新案登録公報	1996-2006年														
日本国登録実用新案公報	1994-2006年														
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）															
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PA</td> <td>JP 2005-320393 A（財団法人理工学振興会）2005.11.17 （ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-307857 A（財団法人理工学振興会）2004.11.04 （ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-212206 A（株式会社日立製作所）1992.08.03 & US 5254659 A</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	PA	JP 2005-320393 A（財団法人理工学振興会）2005.11.17 （ファミリーなし）	1-5	A	JP 2004-307857 A（財団法人理工学振興会）2004.11.04 （ファミリーなし）	1-5	A	JP 4-212206 A（株式会社日立製作所）1992.08.03 & US 5254659 A	1-5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号													
PA	JP 2005-320393 A（財団法人理工学振興会）2005.11.17 （ファミリーなし）	1-5													
A	JP 2004-307857 A（財団法人理工学振興会）2004.11.04 （ファミリーなし）	1-5													
A	JP 4-212206 A（株式会社日立製作所）1992.08.03 & US 5254659 A	1-5													
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。															
* 引用文献のカテゴリー <table border="0"> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 31.05.2006		国際調査報告の発送日 13.06.2006													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 守安 智 電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 0 9 0 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 58-101115 A (宇部興産株式会社) 1983.06.16 (ファミリーなし)	1-5
PA	JP 2006-013419 A (マナック株式会社) 2006.01.12 & WO 2005-113647 A1	1-5
A	JP 2004-341406 A (日東電工株式会社) 2004.12.02 & US 2004/234228 A1 & US 6842576 B2 & CN 1550801 A	1-5
A	JP 59-36156 A (東レ株式会社) 1984.02.28 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-273055 A (出光興産株式会社) 2000.10.03 (ファミリーなし)	1-5
A	MATSUDA Sho-ichi 他, "Preparation and characterization of organic electroluminescent devices using fluorescent polyimides as a light-emitting layer", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2004, vol.17 no.2, pp241-246	1-5
A	JIN Qui 他, "Hydrogen Abstraction of Benzophenone Type Polyimides Without Charge Transfer", Journal of Photopolymer Science and Technology, 1992, vol.5 no.2, pp335-338	1-5

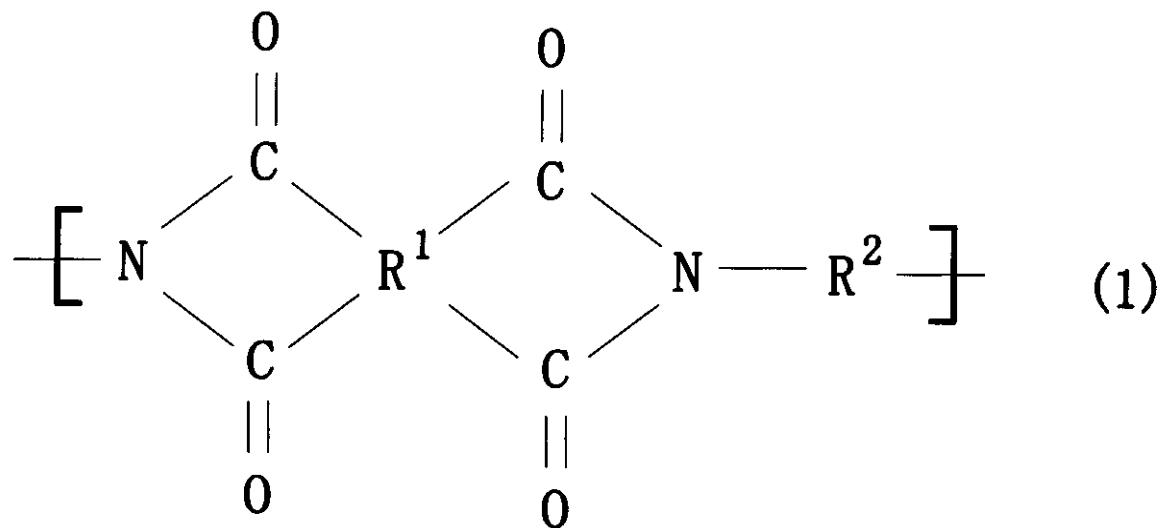
様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)

フロントページの続き

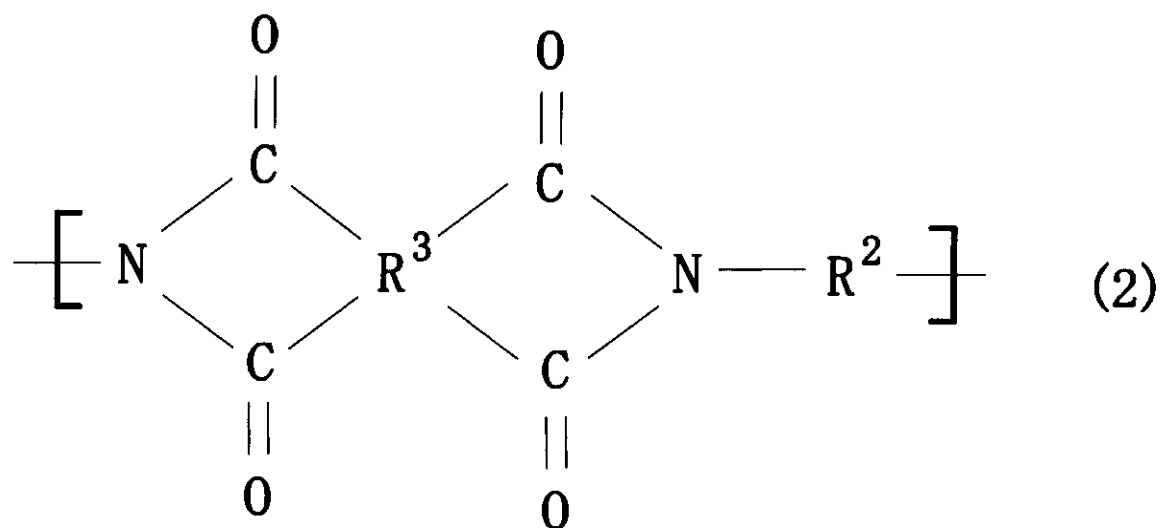
(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG),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

Fターム(参考) 4J043 PA08 PC145 PC146 QB15 QB26 RA34 SB01 TA47 TB02 UA041
UA122 UA132 UA142 UA152 UA262 UB011 UB022 UB061 UB062 UB122
UB401 VA021 VA022 VA062 YA06 ZA51 ZB03 ZB21 ZB26 ZB41

【要約の続き】



【化2】



【選択図】 なし

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。