

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5629873号  
(P5629873)

(45) 発行日 平成26年11月26日 (2014. 11. 26)

(24) 登録日 平成26年10月17日 (2014. 10. 17)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 61/12 (2006.01)** CO8G 61/12  
**CO9K 11/06 (2006.01)** CO9K 11/06 680  
**HO1L 51/50 (2006.01)** HO5B 33/14 B

請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2012-58172 (P2012-58172)  
 (22) 出願日 平成24年3月15日 (2012. 3. 15)  
 (65) 公開番号 特開2013-189589 (P2013-189589A)  
 (43) 公開日 平成25年9月26日 (2013. 9. 26)  
 審査請求日 平成25年5月23日 (2013. 5. 23)

(73) 特許権者 592218300  
 学校法人神奈川大学  
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号  
 (74) 代理人 100151183  
 弁理士 前田 伸哉  
 (72) 発明者 南部 洋子  
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 学校法人神奈川大学内

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

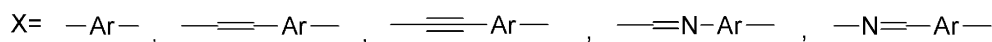
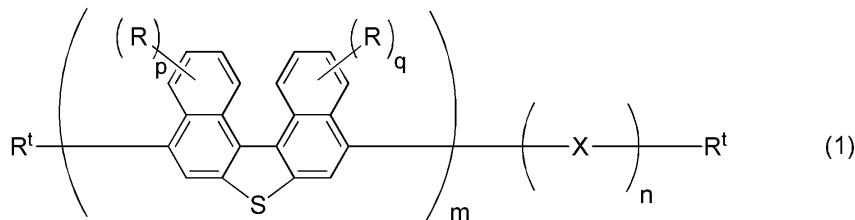
(54) 【発明の名称】 発光材料及び発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)又は(2)で表される高分子化合物からなる発光材料。

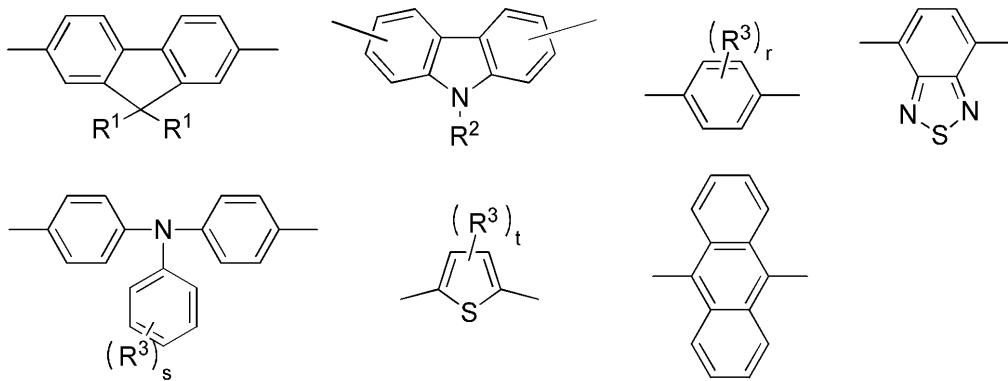
【化1】



(上記一般式(1)中、(R)<sub>p</sub>又は(R)<sub>q</sub>は、それぞれp個又はq個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子又は置換されてもよいシリル基を表し、二個のR<sup>t</sup>は、それぞれ独立に一価の基を表し、pは、0~5の整数であり、qは、0~5の整数であり、mは、1以上の整数であり、nは、1以上の整数であり、m+nは、4以上である。また、上記一般式(1)中、Arは、次のいずれかの一般式で表される二

価の基である。)

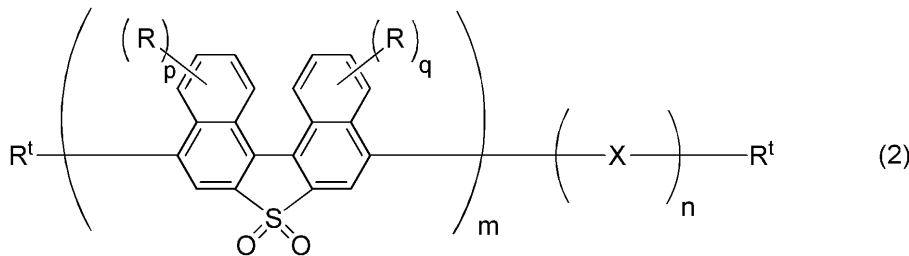
【化 2】



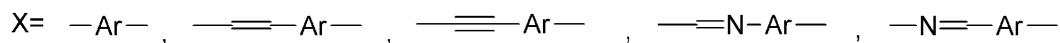
10

(上記一般式中、 $R^1$  は、それぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 $R^2$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 $R^3$  は、それぞれ同一又は異なって、一価の置換基であり、 $r$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $s$  は 0 ~ 5 の整数であり、 $t$  は 0 ~ 2 の整数である。)

【化 3】



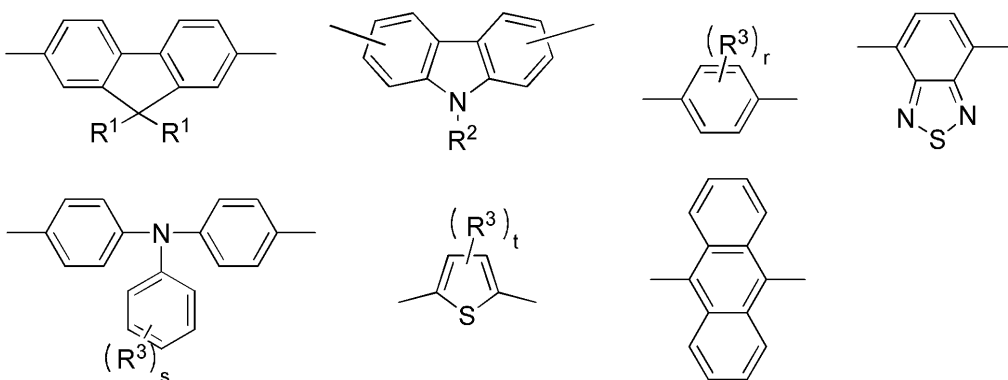
20



(上記一般式(2)中、 $(R)_p$  又は  $(R)_q$  は、それぞれ  $p$  個又は  $q$  個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれかに結合してもよく、各  $R$  は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子又は置換されてもよいシリル基を表し、二個の  $R^t$  は、それぞれ独立に一価の基を表し、 $p$  は、0 ~ 5 の整数であり、 $q$  は、0 ~ 5 の整数であり、 $m$  は、1 以上の整数であり、 $n$  は、1 以上の整数であり、 $m + n$  は 4 以上である。また、上記一般式(1)中、 $Ar$  は、次のいずれかの一般式で表される二価の基である。)

30

【化 4】



40

(上記一般式中、 $R^1$  は、それぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 $R^2$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 $R^3$  は、それぞれ同一又は異なって、一価の置換基であり、 $r$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $s$  は 0 ~ 5 の

50

整数であり、 $t$  は 0 ~ 2 の整数である。)

【請求項 2】

請求項 1 記載の発光材料を発光部位として備えた発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子材料からなる発光材料及びそれを用いた発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、テレビジョン受像機等といった画像表示装置の大型化及び薄型化が進んでいる。こうした画像表示装置では、従来使用されてきたブラウン管ではなく、液晶表示装置やエレクトロルミネッセンス (EL) 表示装置等が採用される。これらの中でも、EL 表示装置は、一つ一つの画素が自ら発光するため、液晶表示装置に比べて視野角が広く、得られる画像も鮮明であるという特長を備える。また、液晶材料を光学シャッターとし、当該液晶材料の背面に設けた発光部 (すなわち、バックライト) からの光を制御することで画像を表示させる液晶表示装置においても、発光部において EL 材料を使用するための研究が行われている。

10

【0003】

EL 材料を使用した表示装置において画素や発光部を構成する発光材料としては無機系のものや有機系のものが挙げられるが、近年、有機系の発光材料を使用した有機 EL の研究開発が盛んに行われている。有機系の発光材料は、塗布等の手段により基板の表面に素子のパターンを形成させることが可能であるため、無機系のものよりも扱いやすいという利点を備える。こうした有機系の発光材料では、光の三原色である赤色、緑色及び青色それぞれの発光を得るために異なる化合物が使用される。

20

【0004】

これらの中で、青色の発光材料としてはフルオレン系の化合物を使用したものが各種提案されている (一例として、特許文献 1 を参照)。フルオレン系の化合物は、高い量子収率を備えることから、有機系の発光材料として注目されている化合物の一つである。フルオレン系の化合物は、単分子のものを発光材料として用いることができるし、特許文献 1 に記載されるようにそれ自身でポリマーを形成させたものを発光材料として用いることも

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2005/121203 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、フルオレン系の化合物は、共役系の発達した平面状のフルオレン単位を有するため、フルオレン単位同士が  $\pi$ -スタッキングを形成して発光の色純度が低下しやすいという欠点を有する。また、フルオレン系の化合物は、長時間高温環境に曝されると 9-位の炭素原子に結合した置換基が外れて酸化されやすいという問題も有する。この問題は、 $\pi$ -スタッキングを形成したフルオレン化合物同士の間で電子移動が生じるためと考えられ、上記の色純度の問題と同様に、フルオレン単位同士が  $\pi$ -スタッキングを形成することに由来すると考えられる。そして、こうした  $\pi$ -スタッキングに基づく各種の問題は、フルオレン系の化合物に限定されるものではなく、広い共役系を備えた有機系の発光材料に共通する問題でもある。

40

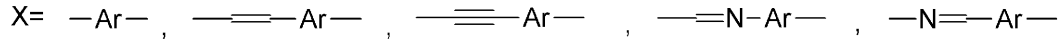
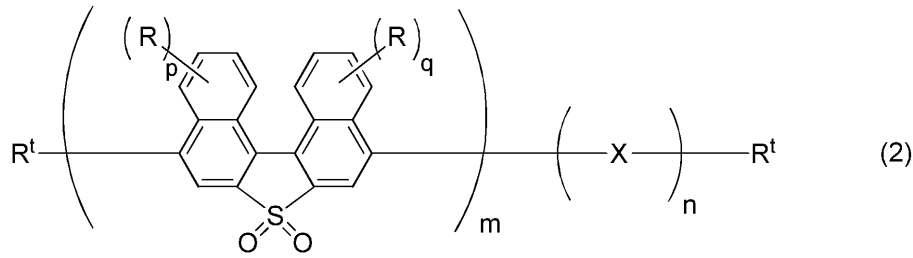
【0007】

本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであり、色純度が高く、高温条件下でも安定な発光材料、及び当該発光材料を用いた発光素子を提供することを目的とする。

50



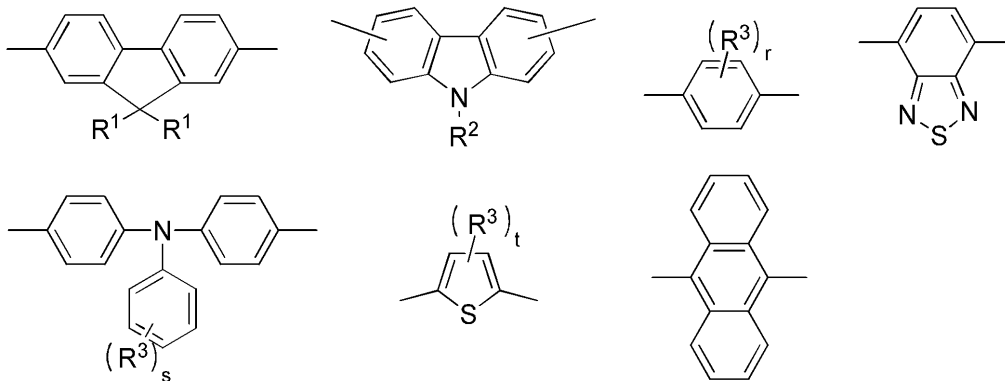
## 【化 7】



10

(上記一般式(2)中、 $(R)_p$ 又は $(R)_q$ は、それぞれ $p$ 個又は $q$ 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 $R$ は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子又は置換されてもよいシリル基を表し、二個の $R^t$ は、それぞれ独立に一価の基を表し、 $p$ は、0~5の整数であり、 $q$ は、0~5の整数であり、 $m$ は、1以上の整数であり、 $n$ は、1以上の整数であり、 $m+n$ は4以上である。また、上記一般式(1)中、 $Ar$ は、次のいずれかの一般式で表される二価の基である。)

## 【化 8】



20

(上記一般式中、 $R^1$ は、それぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であり、 $R^2$ は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であり、 $R^3$ は、それぞれ同一又は異なって、一価の置換基であり、 $r$ は0~4の整数であり、 $s$ は0~5の整数であり、 $t$ は0~2の整数である。)

30

## 【0010】

(2)本発明は、上記発光材料を発光部位として備えた発光素子でもある。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、色純度が高く、高温条件下でも安定な発光材料、及び当該発光材料を用いた発光素子が提供される。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】図1は、実施例1の発光材料における紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルである。

【図2】図2は、実施例4の発光材料における紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルである。

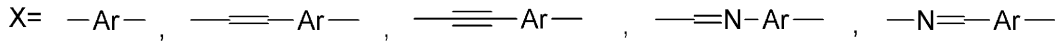
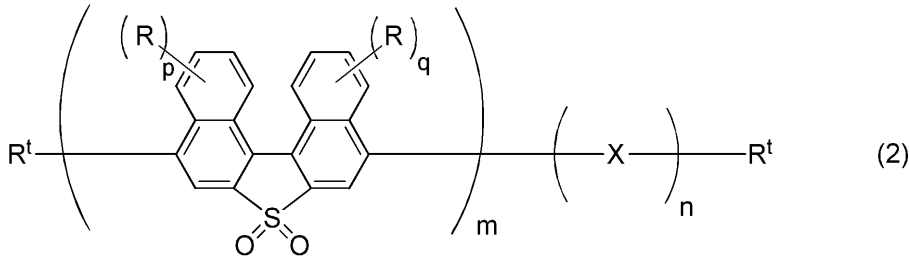
【図3】図3は、比較例1の発光材料における紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルである。

【図4】図4は、実施例1の発光材料を200 で加熱した際の時間経過に伴う蛍光スペクトルの変化である。

50



## 【化6】



10

(上記一般式(2)中、 $(R)_p$ 又は $(R)_q$ は、それぞれ $p$ 個又は $q$ 個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各 $R$ は、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子又は置換されてもよいシリル基を表し、二個の $R^t$ は、それぞれ独立に一価の基を表し、 $p$ は、0~5の整数であり、 $q$ は、0~5の整数であり、 $m$ は、1以上の整数であり、 $n$ は、1以上の整数であり、 $m+n$ は4以上である。また、上記一般式(1)中、 $Ar$ は、フォトルミネッセンス又はエレクトロルミネッセンスを示す芳香族化合物から二個の置換基(水素原子も含む。)を除いた二価の基である。)

## 【0020】

20

本発明の発光材料は、上記一般式(1)又は(2)で表されるように、ポリマーの繰り返し単位として、ジナフトチオフェン骨格又はジナフトチオフェン $S$ 、 $S$ -ジオキサイド骨格(以下、ジナフトチオフェン $S$ 、 $S$ -ジオキサイド骨格のことをオキシジナフトチオフェン骨格とも呼ぶ。)からなる立体調整発光部と、 $X$ で表される発光部とを備えることを特徴とする。なお、上記一般式(1)及び(2)は、立体調整発光部と発光部とがブロック構造であるとの解釈に限定されるものでなく、単に、繰り返し単位として上記立体調整発光部と上記発光部とを備えた共重合体であることを示すにすぎないことを付言しておく。

## 【0021】

30

立体調整発光部となるジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格は、二つのナフタレン環が連結した構造を備える。そして、これらのナフタレン環は、互いに相手のナフタレン環との間で立体障害を有するため、一般の共役化合物で見られるような平面構造をとることができない。そのため、一方のナフタレン環を水平に配置したときに、他方のナフタレン環は斜め方向にせり出した状態で配置されることとなる。このとき、二つのナフタレン環は互いに $17^\circ$ 傾いた状態になる。このように、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格における二つのナフタレン環が互いに水平とならずに、ジナフトチオフェン骨格の硫黄原子を中心部分としたV字状の立体配置をとることが本発明のポイントである。

## 【0022】

40

上記一般式(1)又は(2)において $X$ として表される発光部は、フォトルミネッセンス又はエレクトロルミネッセンスを示す芳香族化合物から二個の置換基を除いた二価の基である $Ar$ を含む。 $Ar$ は、広い共役系を有する芳香族化合物を由来とする二価の基であり、平面構造を有する。本発明の発光材料であるポリマーにおいて、 $X$ に含まれる $Ar$ は、励起光又は電界によって励起され可視光を発することになる。本発明の発光材料における発光は、この $Ar$ によってもたらされるものである。

## 【0023】

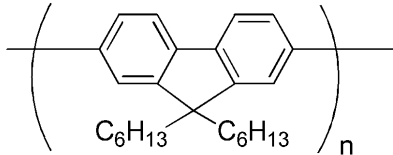
ところで、この $Ar$ は、 $Ar$ のみを繰り返し単位とする重合体を発光材料とした際に、 $Ar$ の備える共役した平面構造により互いに $\pi$ -スタッキングして、もともとの $Ar$ の構造に基づく発光波長とは異なる波長にも発光を示すようになる。このことは、色純度の低下をもたらす要因となる。また、 $Ar$ 同士で $\pi$ -スタッキングすることが可能な場

50

合、Arが励起した際に励起二量体（エキシプレックス）を形成し、励起二量体の一方が還元的な環境に置かれ、他方が酸化的な環境に置かれる。このことが一部のArの分解をもたらし、これもまた色純度が低下する要因となる。例えば、下記式で表されるポリフルオレンは、430nm付近にフルオレン骨格に由来する発光を示すとともに、470nm付近にフルオレン骨格が - スタッキングしたことに由来する発光を示す。また、このポリフルオレンは、長時間高温条件に置かれると、フルオレン骨格の9 - 位に存在する置換基（下記式ではC<sub>6</sub>H<sub>13</sub> - で表される二つのアルキル基）が外れて酸化体となり、この酸化体由来する長波長の発光を示すようになる。

【0024】

【化7】



（上記式中、nは上記一般式（1）及び（2）とは無関係に正の整数である。）

【0025】

この点、本発明の発光材料であるポリマーでは、上記のように、Arを含む発光部Xと、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格である立体調整発光部とを備えるため、発光部Xに含まれるAr同士が - スタッキングを形成しようとしても、V字状の立体配置をとる立体調整発光部（すなわち、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格）の存在によってAr同士の接近が阻まれ、Ar同士は互いに - スタッキングを形成することができない。したがって、本発明の発光材料では、 - スタッキングの形成による色純度の低下や、励起二量体の形成に伴う分解が抑制されることになり、発光材料として好ましく利用されることとなる。なお、「立体調整発光部」という用語は、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格が、上述のようにV字状の立体配置に基づく立体的な調整を行う役割を担うのと同時に、共役系の伸長によりそれ自身も発光する性質を備えることに基づくものである。

【0026】

上記のように、一般式（1）及び（2）において、Xは、フォトルミネッセンス又はエレクトロルミネッセンスを示す芳香族化合物から二個の置換基を除いた二価の基であるArを含む発光部である。Xは、Arそのものでもよいし、共役することが可能な二個の置換基がArに結合したものであってもよい。共役することが可能な二個の置換基としては、アルケニレン基、アルキニレン基、及びアルケニレン基に窒素原子が結合したものが挙げられる。

【0027】

Arは、フォトルミネッセンス又はエレクトロルミネッセンスを示す芳香族化合物から二個の置換基（水素原子も含む）を除いた二価の基である。フォトルミネッセンス又はエレクトロルミネッセンスを示す芳香族化合物とは、紫外線や可視光等の励起光の照射を受けて可視光を発する化合物や、電界によって励起されて可視光を発する化合物であり、公知のものが多数知られている。本発明のポリマーからなる発光材料は、ポリマー中に上記立体調整発光部を備えることでArの - スタッキングを抑制することが特徴であるので、発光部に含まれるArとしてはフォトルミネッセンス又はエレクトロルミネッセンスを示す芳香族化合物を由来とする二個の置換基であればよい。より具体的には、このようなArとして下記的一般式で表されるものを例示できる。

【0028】

10

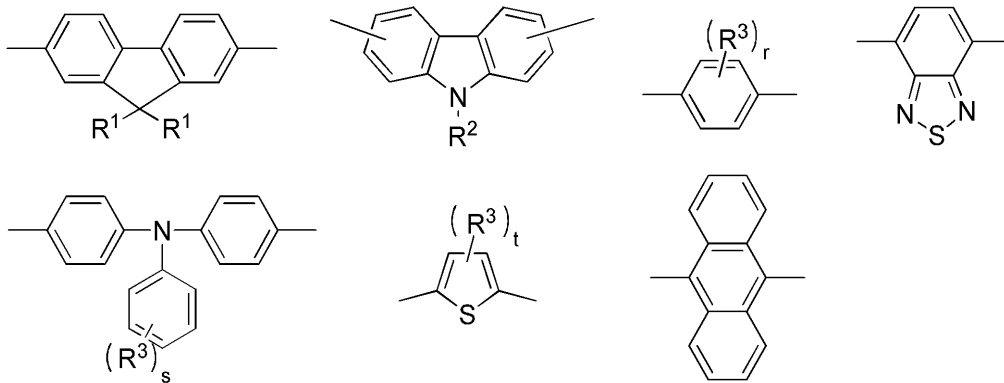
20

30

40



## 【化 8】



10

(上記一般式中、各  $R^1$  は、それぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 $R^2$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、各  $R^3$  は、それぞれ同一又は異なって、一価の置換基であり、 $r$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $s$  は 0 ~ 5 の整数であり、 $t$  は 0 ~ 2 の整数である。)

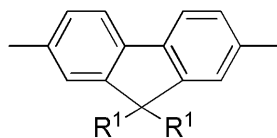
## 【0029】

上記各一般式で表される各骨格は、全て公知のものであり、定法にしたがって合成される。これらの中でも、Arとして下記的一般式で表されるフルオレン骨格を有するものを好ましく例示できる。

20

## 【0030】

## 【化 9】



(上記一般式中、各  $R^1$  は、それぞれ同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である。)

## 【0031】

30

次に、立体調整発光部について説明する。既に述べたように、立体調整発光部は、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格を有する二価の基であり、これらの基に含まれる二つのナフタレン環が、互いに水平とならずにジナフトチオフェン骨格の硫黄原子を中心部分としたV字状の立体配置をとることが重要なポイントである。

## 【0032】

上記一般式(1)及び(2)中、 $(R)_p$ 又は $(R)_q$ は、それぞれp個又はq個の同一又は異なる置換基を意味し、当該置換基は、それらが結合するナフタレン環における置換可能な炭素原子のいずれに結合してもよく、各Rは、それぞれ独立に、有機基、水酸基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、ハロゲン原子又は置換されてもよいシリル基を表す。また、上記一般式(1)及び(2)中、pは、0 ~ 5 の整数であり、qは、0 ~ 5 の整数である。

40

## 【0033】

上記一般式(1)及び(2)において、有機基は、炭素原子を含む置換基であり、この炭素原子に加えて、さらに酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

## 【0034】

このような有機基としては、炭素数 1 ~ 20 でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基、ビニル基、スチリル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシメチル基、メチル(メタ)アクリロイルオキシメチル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ホルミル基、メチルカルボ

50

ニル基、メトキシカルボニル基、N - エチルアミノカルボニル基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基、シアノ基、シアノエチル基、イソシアナト基、チオイソシアナト基、ベンジリデンアミノ基等が例示される。

【0035】

炭素数1～20でヘテロ原子を含んでもよいアルキル基は、直鎖状でも分枝状でもよい。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、2 - エチルヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基等が例示される。

【0036】

また、炭素数1～20でヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基は、単環構造でも複環構造でもよい。このようなシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が例示される。

【0037】

また、炭素数1～20でヘテロ原子を含んでもよいアリール基は、単環構造でも縮環構造でもよい。このようなアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基等が例示される。

【0038】

また、炭素数1～20でヘテロ原子を含んでもよいアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が例示される。

【0039】

上記一般式(1)及び(2)において、Rで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が例示される。Rで表される各置換基は、発光材料における溶解性や発光波長等を考慮して適宜決定すればよい。

【0040】

ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格に置換基Rを導入する方法としては、公知の方法を特に制限なく挙げることができる。例えば、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格にアルキル基を導入する場合、ジナフトチオフェン化合物又はオキシジナフトチオフェン化合物の臭素化物に、アルキルボロン酸化合物をパラジウム触媒の存在下で反応させればよい。

【0041】

また、ジナフトチオフェン骨格は、ジナフトチオフェンを出発原料として形成させることが可能であるし、オキシジナフトチオフェン骨格は、ジナフトチオフェンを適切な酸化剤により酸化させることで形成させることが可能である。ジナフトチオフェンは、石油残渣中に含まれるものを分離精製して入手することもできるし、有機合成によって入手することもできる。ジナフトチオフェンを有機合成によって入手する方法の一例としては、1,1'-ピナフトールを塩基存在下でジメチルチオカルバモイルクロライドと反応させてジメチルチオカルバメート体とし、次いで、このジメチルチオカルバメート体をスルホラン(沸点285℃)中で加熱乾留させることが挙げられる。

【0042】

上記一般式(1)及び(2)において、mは、立体調整発光部となる繰り返し単位の数を表し、nは、発光部となる繰り返し単位の数を表す。mは、1以上の整数であり、nは、1以上の整数であり、m+nは、4以上である。これにより、ポリマーである本発明の発光材料には、1以上の立体調整発光部と1以上の発光部とが必ず含まれることとなり、また、重合度が3以下であるオリゴマーが除外されることになる。

【0043】

立体調整発光部に含まれるジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格では、上述のように二つのナフタレン環が互いに水平とならずにV字状の立体配置をとるため、共役が不完全な状態となる。したがって、上記一般式(1)及び(2)においてm+nが3以下では、こうした不完全な共役が存在することの影響が大きくなり、発光

10

20

30

40

50

部における量子収率が著しく小さくなる傾向がある。それに対して、上記一般式(1)及び(2)において $m+n$ が4以上であれば、ポリマー中で、Arを含む発光部X同士が隣接する確率が高くなることにより十分に広い共役系が確保され、発光部における量子収率の向上が期待できるので好ましい。さらに、ポリマーでは、成膜性、透明性が向上し、分子量の向上により耐揮散性、耐溶剤性の飛躍的な向上がもたらされる。

【0044】

上記一般式(1)及び(2)において、 $R^t$ は、ポリマーの末端基となる一価の基である。 $R^t$ は、どのような方法でポリマーを合成したかによって変化するものである一方で、ポリマーの両端にのみ存在するのでポリマー物性に与える影響も極めて小さいので、どのような置換基であってもよい。

10

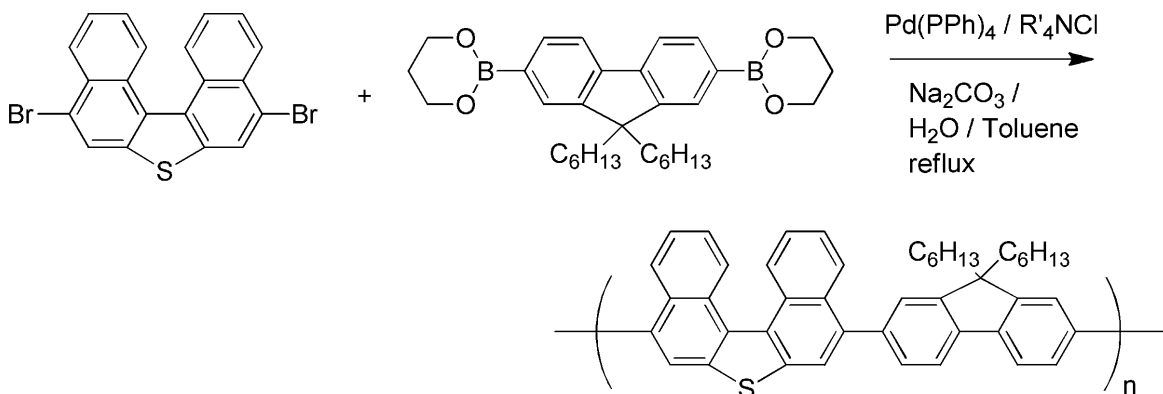
【0045】

次に、ポリマーからなる本発明の発光材料を調製する方法について説明する。ポリマーからなる本発明の発光材料を調製するにあたり、公知の方法を適宜使用することが可能であるが、上記立体調整発光部となる構成単位に相当する化合物に2個の臭素原子を導入するとともに、上記発光部となる構成単位に相当する化合物に2個のボロン酸基を導入し、パラジウム触媒の存在下でこれらをクロスカップリングすることが例示できる。また、上記立体調整発光部となる構成単位に相当する化合物に2個のボロン酸基を導入するとともに、上記発光部に相当する化合物に2個の臭素原子を導入し、パラジウム触媒の存在下でこれらをクロスカップリングしてもよい。この場合、立体調整発光部と発光部とが交互に共重合したポリマーとなる。このような反応の一例として、立体調整発光部としてジナフト

20

【0046】

【化10】



30

(上記式中、 $n$ は上記一般式(1)及び(2)における $n$ とは無関係な正の整数である。)

【0047】

また、上記立体調整発光部となる構成単位に相当する化合物に2個の臭素原子を導入した化合物と2個のボロン酸基を導入した化合物を用意するとともに、上記発光部となる構成単位に相当する化合物に2個の臭素原子を導入した化合物と2個のボロン酸基を導入した化合物を用意し、これら4種の化合物をパラジウム触媒の存在下でクロスカップリングさせてもよい。この場合、立体調整発光部と発光部とがランダムに配列されたポリマーとなり、二つ以上の発光部同士が隣り合うことによる量子収率の向上を期待することができる。同様に、上記立体調整発光部となる構成単位に相当する化合物に2個の臭素原子を導入した化合物を用意するとともに、上記発光部となる構成単位に相当する化合物に2個の臭素原子を導入した化合物と2個のボロン酸基を導入した化合物を用意し、これら3種の化合物をパラジウム触媒の存在下でクロスカップリングさせても、立体調整発光部と発光部とがランダムに配列されたポリマーとなる。また、上記立体調整発光部となる構成単位に相当する化合物に2個の臭素原子を導入した化合物と、上記発光部となる構成単位に相

40

50

当する化合物に2個の臭素原子を導入した化合物を用意し、これら2種の化合物を亜鉛触媒の存在下でカップリングさせても立体調整発光部と発光部とがランダムに配列されたポリマーが得られる。

【0048】

ポリマーの重量平均分子量は、発光材料としての用途に応じて適宜設定すればよいが、1000～10万程度を好ましく例示でき、5000～5万程度をより好ましく例示できる。また、上記立体調整発光部と上記発光部の存在比である上記一般式(1)及び(2)における $m:n$ は、0.05:0.95から0.9:0.1程度を好ましく例示することができる。この $m:n$ の比は、原料である、立体調整発光部となる構成単位に相当する化合物と発光部となる構成単位に相当する化合物との配合比を調節することにより、任意の値とすることができる。

10

【0049】

なお、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格のもとになる化合物の入手方法は上述の通りである。また、発光部に含まれるAr骨格のもとになる化合物としては、市販のものを入手することも可能であるし、公知の手段により合成したものをを用いることも可能である。

【0050】

上記本発明の発光材料を発光部位として備えた発光素子も本発明の一つである。この発光素子としては、電子注入層と正孔輸送層との間に本発明の発光材料を挟んだ構造を例示することができる。このような電子注入層及び正孔輸送層としては公知のものを適宜選択して用いることができる。

20

【0051】

本発明の発光材料は、ポリマーであるので、成膜性、耐揮散性、耐溶剤性に優れる。そのため、適切な溶媒に当該発光材料を溶解させて溶液としておき、この溶液を所望の場所に塗布して溶媒を乾燥させることにより、発光素子における発光部位を形成させることが可能である。この発光部位は、電界を印加されることにより色純度の高い光を生じる。また、本発明の発光材料は、上述の通り、高温環境に長時間曝されたとしても分解されず安定である。そのため、本発明の発光素子は、EL方式の表示装置や発光装置等に好ましく使用される。

【実施例】

30

【0052】

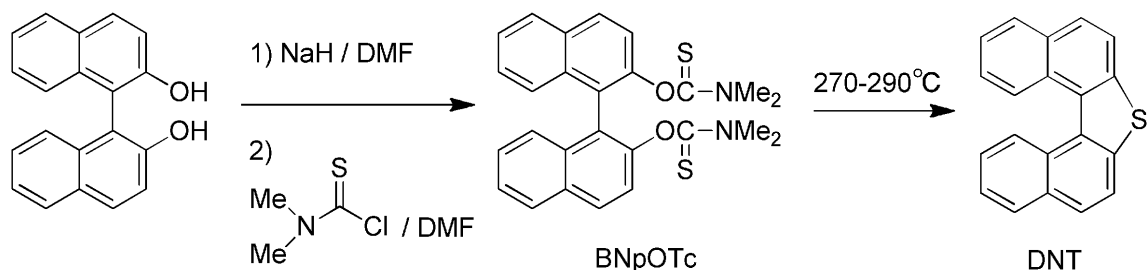
以下、本発明の発光材料について、実施例を示すことにより、さらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0053】

[合成例1]

ジナフトチオ[2,1-b:1',2'-d]チオフェン(DNT)の合成

【化11】



40

【0054】

三口フラスコに1,1'-ビナフトール20.0g(69.9mmol)を秤取り、これにN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)150mLを加えて溶解させ、溶液とした。この溶液に、窒素雰囲気下、氷冷しながら水素化ナトリウム(純度55%、油分散)6.70g(153.7mmol)を徐々に添加し、1時間攪拌した。得られた反応液にジ

50

メチルチオカルバモイルクロライド（純度 95%）20.0 g（153.7 mmol）を加え、これらを 85 で 1 時間加熱攪拌してから室温まで冷却した後、1 質量%の KOH 水溶液 500 mL に注ぎ、析出する沈殿物を濾別し水でよく洗浄した。濾別された沈殿物を塩化メチレン 50 mL に溶解させて溶液とし、この溶液に含まれる水分を硫酸マグネシウムで除いた後、溶液から塩化メチレンを留去した。留去後に残った固体を塩化メチレン / 石油エーテルより再結晶させて、BNpOTc 27.4 g（59.4 mmol）を得た。得られた BNpOTc の融点は、206.3 だった。

## 【0055】

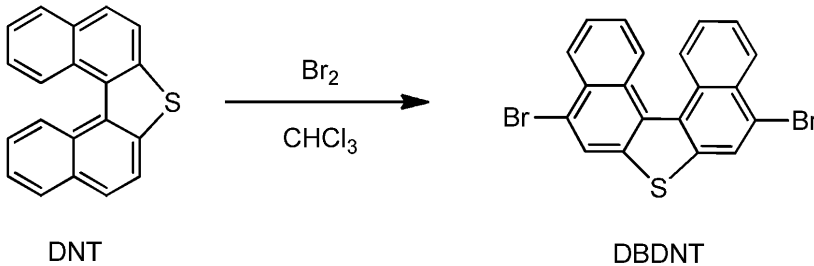
次に、BNpOTc 6.0 g（13.1 mmol）をスルホラン 12 mL に溶解させ、得られた溶液を、窒素雰囲気下で 2 時間加熱還流させた後、室温まで冷却し、蒸留水に注いだ。蒸留水中に析出した固体を、濾別し、減圧乾燥してからクロロホルムに溶解させた。これにより得られた溶液を活性炭で脱色処理し、さらにクロロホルム / ヘキサンより再結晶させて DNT 2.63 g（9.3 mmol）を得た。得られた DNT の融点は、208.9 だった。

## 【0056】

## [合成例 2]

5, 9 - ジブロモジナフトチオフェン（DBDNT）の合成

## 【化 12】



## 【0057】

50 mL 三口ナスフラスコに、ジナフトチオフェン（DNT）1.0 g（27.1 mmol）及びクロロホルム 10 mL を加えて、氷浴で冷却した。そこに臭素 3.2 mL（62.4 mmol）を 10 分間かけて徐々に滴下し、その後室温で 2 時間攪拌した。析出した固体を濾取してメタノールで洗浄後、クロロホルムより再結晶し黄色粉状固体の 5, 9 - ジブロモジナフトチオフェン（DBDNT）を 0.38 g（収率 77.8%）得た。

DBDNT の各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 8.789 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.472 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.267 (s, 2H), 7.692 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.614 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H)

IR (film): 772  $\text{cm}^{-1}$

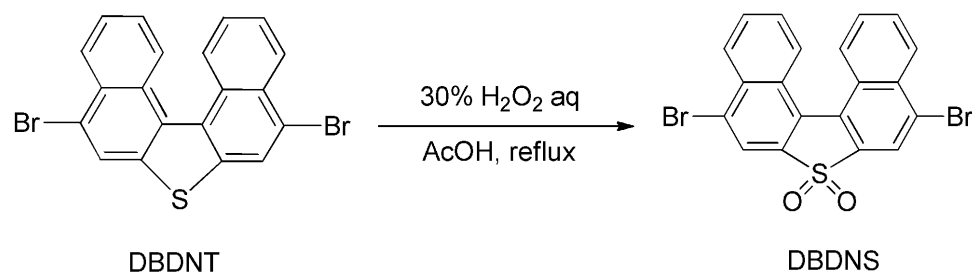
融点: 307

## 【0058】

## [合成例 3]

5, 9 - ジブロモジナフトチオフェン S, S - ジオキサイド（DBDNS）の合成

## 【化 13】



10

20

30

40

50



P(DNT-FL) 交互コポリマーの各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 9.10 - 9.00 (br, 2H), 8.25 - 7.90 (br, 6H), 7.75 - 7.55 (br, 8H), 2.35 - 2.05 (br, 4H), 1.40 - 1.05 (br, 12H), 1.00 - 0.70 (br, 10H)

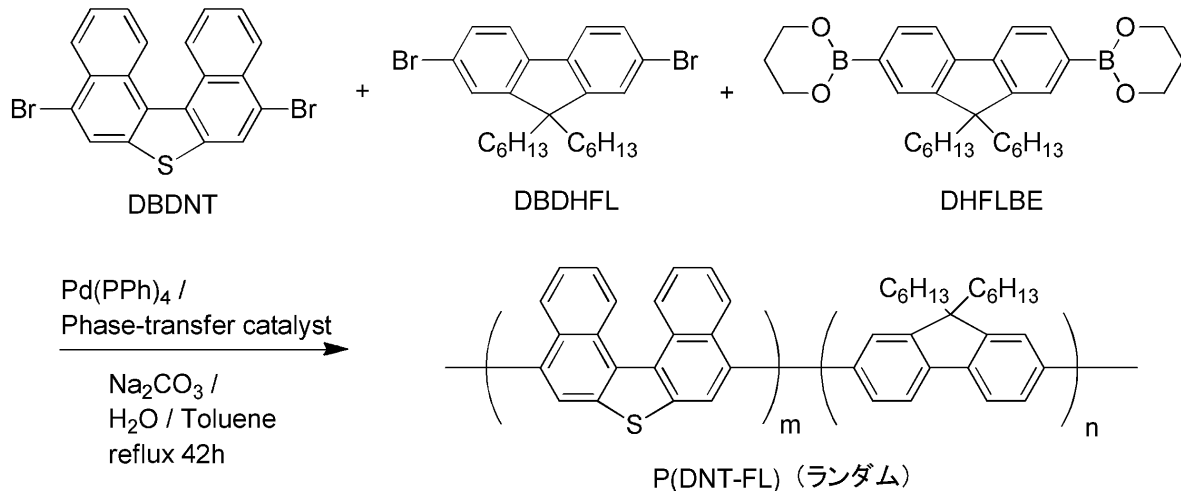
GPC (THF):  $M_n = 17070$ ,  $M_w = 32110$ ,  $M_w / M_n = 1.88$

【0062】

[実施例2]

DNT-FLランダムコポリマー (P(DNT-FL)ランダムコポリマー) の合成 (DNT:FL = 1:3)

【化15】



【0063】

50 mL三口フラスコに、DBDNT 83.6 mg (0.189 mmol)、2,7-ジプロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン (東京化成株式会社製; DBDHFL) 93.0 mg (0.189 mmol)、DHFLBE 200 mg (0.399 mmol) 及び炭酸ナトリウム十水和物 2.16 g (7.55 mmol) を加えた。ここに、相間移動触媒である4級アンモニウム塩 (シグマアルドリッチ社製、商品名 Aliquat 336) 20.7 mg をトルエン 6.3 mL に溶かした溶液及び水 2.8 mL を加え、室温で30分間アルゴンバブリングした。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 8.8 mg (7.62  $\mu\text{mol}$ ) を加え、後は、実施例1と同様の手順にて黄緑色固体のP(DNT-FL)ランダムコポリマーを192 mg (収率79.2%) 得た。これを実施例2の発光材料とした。

P(DNT-FL)ランダムコポリマーの各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 9.10 - 9.00 (br), 8.25 - 8.16 (br), 8.13 - 8.06 (br), 8.03 - 7.82 (br), 7.78 - 7.53 (br), 2.30 - 2.00 (br), 1.28 - 1.05 (br), 1.00 - 0.68 (br)

共重合比  $m : n = 1 : 2.75$  ( $^1\text{H NMR}$ において、9.10 - 9.00 ppmのDNT由来の2H分の積分値を2.00とし、2.30 - 2.00 ppmのFL由来の4H分の積分値10.98より算出した。)

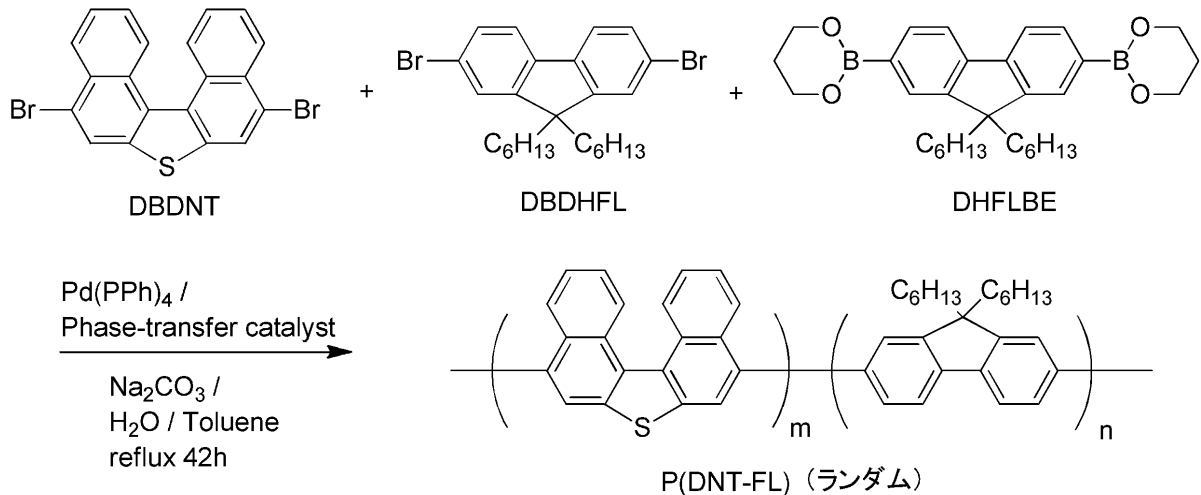
GPC (THF):  $M_n = 11230$ ,  $M_w = 19670$ ,  $M_w / M_n = 1.75$

【0064】

[実施例3]

DNT-FLランダムコポリマー (P(DNT-FL)ランダムコポリマー) の合成 (DNT:FL = 1:5)

## 【化16】



10

## 【0065】

50 mL三口フラスコに、DBDNT 55.7 mg (0.126 mmol)、DBDHFL 125 mg (0.253 mmol)、DHFLBE 200 mg (0.399 mmol) 及び炭酸ナトリウム十水和物 2.16 g (7.55 mmol) を加えた。ここに、相間移動触媒である4級アンモニウム塩(シグマアルドリッチ社製、商品名 Aliquat 336) 22.0 mg をトルエン 6.3 mL に溶かした溶液及び水 2.8 mL を加え、室温で30分間アルゴンバブリングした。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 8.5 mg (7.36  $\mu\text{mol}$ ) を加え、後は、実施例1と同様の手順にて黄緑色固体のP(DNT-FL)ランダムコポリマーを236 mg (収率96.2%) 得た。これを実施例3の発光材料とした。

20

P(DNT-FL)ランダムコポリマーの各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) : 9.10 - 9.00 (br), 8.24 - 8.16 (br), 8.13 - 8.05 (br), 8.04 - 7.80 (br), 7.78 - 7.53 (br), 2.30 - 2.00 (br), 1.28 - 1.05 (br), 0.93 - 0.75 (br)

30

共重合比  $m:n = 1:4.90$  ( $^1\text{H NMR}$ において、9.10 - 9.00 ppmのDNT由来の2H分の積分値を2.00とし、2.30 - 2.00 ppmのFL由来の4H分の積分値19.61より算出した。)

GPC (THF) :  $M_n = 20490$ ,  $M_w = 41340$ ,  $M_w / M_n = 2.02$

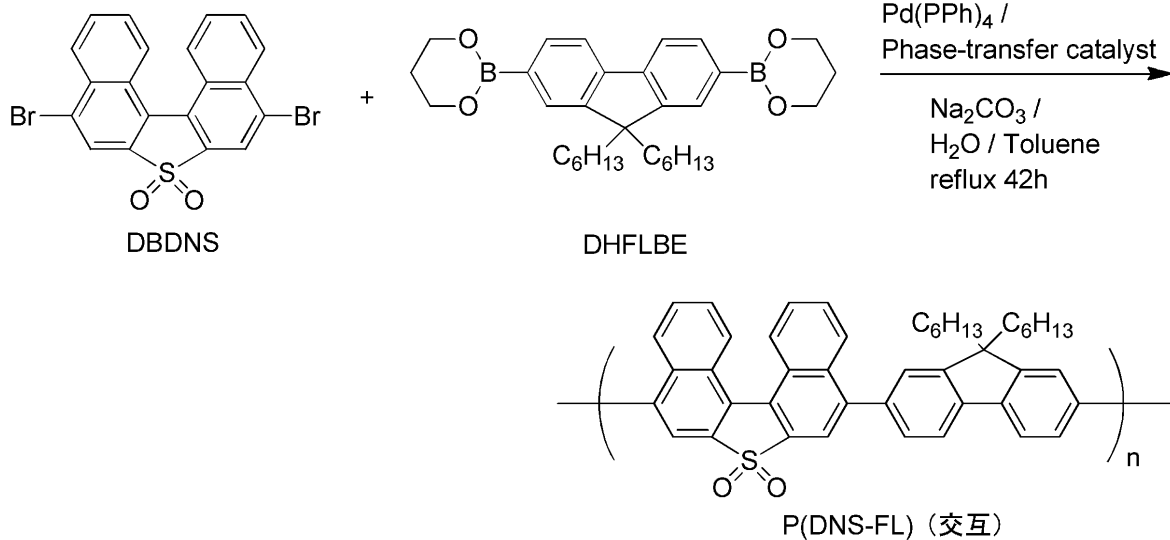
## 【0066】

## [実施例4]

DNS-FL交互コポリマー(P(DNS-FL)交互コポリマー)の合成



## 【化17】



10

## 【0067】

50 mL三口フラスコに、5,9-ジブromoジナフトチオフェン-S,S-ジオキサイド(DBDNS) 200 mg (0.423 mmol)、DHFLBE 231 mg (0.460 mmol) 及び炭酸ナトリウム十水和物 2.41 g (8.44 mmol) を加えた。ここに、相間移動触媒である4級アンモニウム塩(シグマアルドリッチ社製、商品名 Aliquat 336) 24.3 mg をトルエン 7 mL に溶かした溶液及び水 3.1 mL を加え、室温で30分間アルゴンバブリングした。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 10 mg (8.65 μmol) を加え、後は、実施例1と同様の手順にて濃緑色固体のP(DNS-FL)交互コポリマーを279 mg (収率96.4%) 得た。これを実施例4の発光材料とした。

20

P(DNS-FL) 交互コポリマーの各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 8.55 - 8.45 (br, 2H), 8.25 - 8.17 (br, 2H), 8.12 - 8.09 (br, 2H), 8.05 - 8.00 (br, 2H), 7.77 - 7.60 (br, 8H), 2.25 - 2.00 (br, 4H), 1.30 - 1.10 (br, 12H), 0.95 - 0.70 (br, 10H)

30

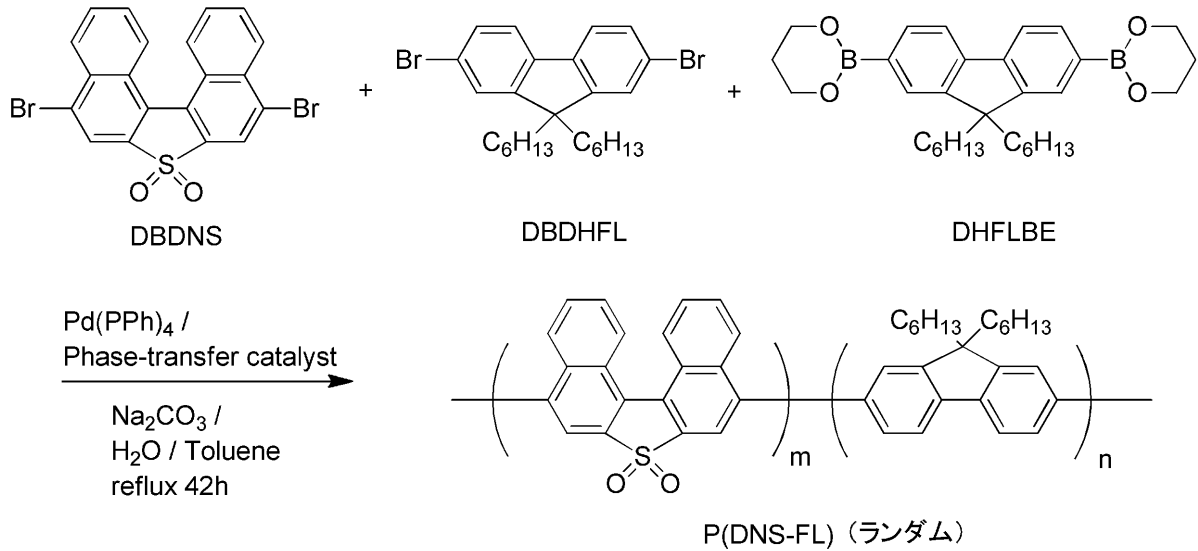
GPC (THF):  $M_n = 10530$ ,  $M_w = 32770$ ,  $M_w / M_n = 3.11$

## 【0068】

## [実施例5]

DNS-FLランダムコポリマー(P(DNS-FL)ランダムコポリマー)の合成(DNS:FL = 1:5)

## 【化18】



10

## 【0069】

50 mL三口フラスコに、DBDNS 59.7 mg (0.126 mmol)、DBDHFL 125 mg (0.253 mmol)、DHFLBE 200 mg (0.399 mmol) 及び炭酸ナトリウム十水和物 2.18 g (7.62 mmol) を加えた。ここに、相間移動触媒である4級アンモニウム塩(シグマアルドリッチ社製、商品名 Aliquat 336) 20.6 mg をトルエン 6.3 mL に溶かした溶液及び水 2.8 mL を加え、室温で30分間アルゴンバブリングした。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 8.5 mg (7.36  $\mu\text{mol}$ ) を加え、後は、実施例1と同様の手順にて黄緑色固体のP(DNS-FL)ランダムコポリマーを219 mg (収率87.7%) 得た。これを実施例5の発光材料とした。

20

P(DNS-FL)ランダムコポリマーの各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) (ppm) : 8.53 - 8.45 (br), 8.24 - 8.17 (br), 8.13 - 8.06 (br), 8.06 - 8.00 (br), 7.98 - 7.80 (br), 7.78 - 7.58 (br), 2.35 - 1.90 (br), 1.27 - 1.05 (br), 0.92 - 0.75 (br)

30

共重合比  $m : n = 1 : 5.38$  ( $^1\text{H NMR}$ において、8.53 - 8.45 ppmのDNS由来の2H分の積分値を2.00とし、2.35 - 1.90 ppmのFL由来の4H分の積分値21.52より算出した。)

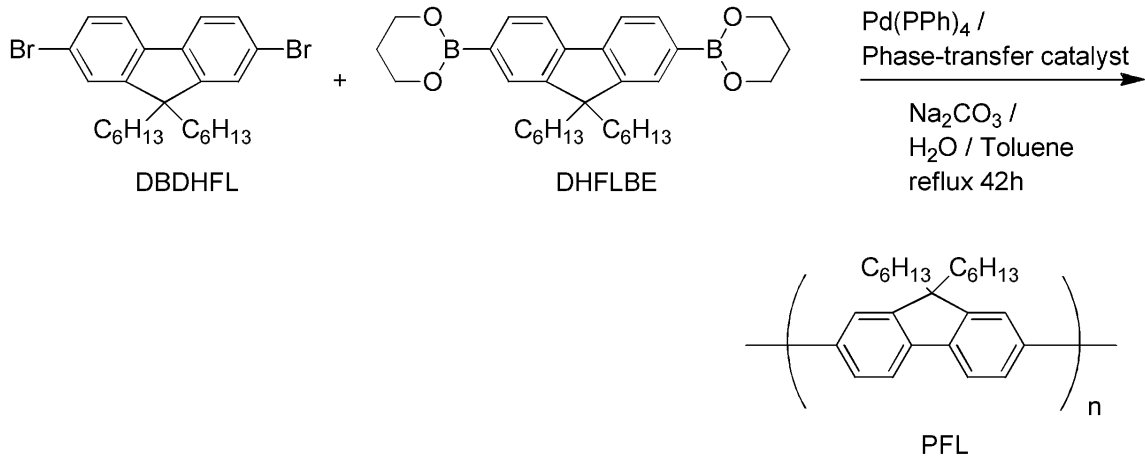
GPC (THF) :  $M_n = 23010$ ,  $M_w = 42380$ ,  $M_w / M_n = 1.84$

## 【0070】

## [比較例1]

FLポリマー(PFL)の合成

## 【化19】



10

## 【0071】

50 mL三口フラスコに、DBDHFL 186 mg (0.378 mmol)、DHFLBE 200 mg (0.399 mmol) 及び炭酸ナトリウム十水和物 2.18 g (7.62 mmol) を加えた。ここに、相間移動触媒である4級アンモニウム塩(シグマアルドリッチ社製、商品名 Aliquat 336) 21.5 mg をトルエン 6.3 mL に溶かした溶液及び水 2.8 mL を加え、室温で30分間アルゴンバブリングした。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 8.8 mg (7.62 μmol) を加え、

20

後は、実施例1と同様の手順にて黄緑色固体のPFLポリマーを222 mg (収率87.9%) 得た。これを比較例1の発光材料とした。

PFLポリマーの各物性値は、以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 7.90 - 7.78 (br, 2H), 7.77 - 7.63 (br, 4H), 2.30 - 1.94 (br, 4H), 1.22 - 1.02 (br, 12H), 0.92 - 0.74 (br, 10H)

GPC (THF):  $M_n = 12100$ ,  $M_w = 25160$ ,  $M_w / M_n = 2.08$

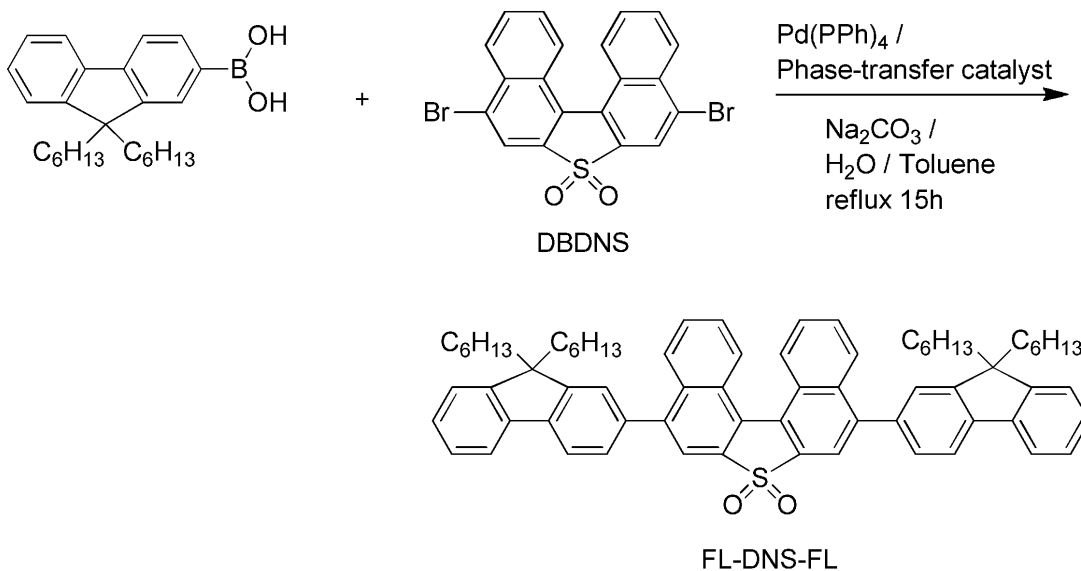
## 【0072】

## 【比較例2】

FL-DNS-FL三量体(FL-DNS-FL)の合成

30

## 【化20】



40

## 【0073】

50 mL三口ナスフラスコに、9,9-ジヘキシルフルオレン-2-ボロン酸 472 mg

50

g ( 1 . 2 5 m m o l )、DBDNS 266 mg ( 0 . 5 6 0 m m o l )、トルエン 5 . 8 m L 及び相間移動触媒である 4 級アンモニウム塩 ( シグマアルドリッチ社製、商品名 A l i q u a t 3 3 6 ) 1 4 6 m g を加えて、室温で 2 0 分アルゴンバブリングした。その後、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム 8 . 2 m g ( 7 . 0 9 μ m o l )、及び炭酸カリウム 8 0 5 m g ( 5 . 8 2 m m o l ) を水 2 . 9 m L に溶かした溶液を加えて、16 時間還流した。薄層クロマトグラフィー ( T L C ) で原料の消費を確認した後、分液ロートに移して、酢酸エチルで抽出して、水で洗浄して、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過して、減圧下溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー ( S i O <sub>2</sub>、ヘキサン : クロロホルム = 2 : 1 ) により精製し、再結晶 ( 酢酸エチル : メタノール ) を行うことで、黄色固体の FL - DNS - FL 三量体を 4 2 7 m g ( 収率 7 7 . 7 % ) 得た。これを比較例 2 の発光材料とした。

10

FL - DNS - FL 三量体の各物性値は、以下の通りである。

<sup>1</sup>H NMR ( 6 0 0 M H z、C D C l <sub>3</sub> ) ( p p m ) : 8 . 4 5 5 ( d , J = 7 . 8 H z , 2 H ) , 8 . 1 4 0 ( d , J = 8 . 4 H z , 2 H ) , 8 . 0 3 5 ( s , 2 H ) , 7 . 8 9 5 ( d , J = 8 . 4 H z , 2 H ) , 7 . 8 1 ( d , J = 7 . 2 H z , 2 H ) , 7 . 6 7 5 ( t , J = 7 . 2 H z , 2 H ) , 7 . 6 2 0 ( t , J = 7 . 2 H z , 2 H ) , 7 . 5 7 ( d , J = 7 . 8 H z , 2 H ) , 7 . 5 6 ( s , 2 H ) , 7 . 4 2 - 7 . 3 5 ( m , 6 H ) , 2 . 0 7 - 2 . 0 1 ( m , 8 H ) , 1 . 2 0 - 1 . 0 6 ( m , 2 4 H ) , 0 . 7 9 ( t , J = 7 . 2 H z , 1 2 H ) , 0 . 7 8 - 0 . 6 8 ( m , 8 H )

融点 : 1 6 6

20

【 0 0 7 4 】

[ 紫外可視吸収スペクトルの測定 ]

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 2 の発光材料のそれぞれについて、当該発光材料からなるフィルムを作製して紫外可視吸収スペクトルを調べた。まず、発光材料 2 0 m g を 1 m L のクロロホルムに溶解させて溶液とし、この溶液をメンブランフィルター ( 0 . 5 0 μ m ) で濾過し、得られた濾液の 1 滴をスピンコーターにより石英板 ( 1 0 m m × 5 0 m m ) の表面に塗布し、塗布された濾液に含まれているクロロホルムを蒸発させて各発光材料の薄膜 ( 1 0 0 n m ) を形成させた。各発光材料の膜はいずれも透明であり、当該膜のそれぞれについて、紫外可視吸収スペクトルを紫外可視分光光度計 ( J A S C O V - 6 7 0 ) により測定した。測定された紫外可視吸収の極大波長を表 1 にて「UV - Vis」として示す。また、実施例 1 の発光材料の紫外可視吸収スペクトルを図 1 に、実施例 4 の発光材料の紫外可視吸収スペクトルを図 2 に、比較例 1 の紫外可視吸収スペクトルを図 3 に、それぞれ「Abs」として示す。なお、各紫外可視吸収スペクトルでは、350 nm から 450 nm にかけてのピークの吸光度が 1 となるように規格化を行った。

30

【 0 0 7 5 】

[ 蛍光スペクトルの測定 ]

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 2 の発光材料のそれぞれについて、当該発光材料からなるフィルムを作製して、蛍光スペクトルを調べた。まず、発光材料 2 . 0 m g を 0 . 4 m L のクロロホルムに溶解させて溶液とし、この溶液をメンブランフィルター ( 0 . 5 0 μ m ) で濾過し、得られた濾液の 1 滴をスピンコーターにより石英板 ( 1 0 m m × 5 0 m m ) の表面に塗布し、塗布された濾液に含まれているクロロホルムを蒸発させて各発光材料の薄膜 ( 2 5 n m ) を形成させた。各発光材料の膜はいずれも透明であり、当該膜のそれぞれについて、蛍光スペクトルを蛍光光度計 ( S H I M A D Z U R F - 5 3 0 0 P C ) により測定した。測定された蛍光の極大波長を表 1 にて「PL」として示す。また、実施例 1 の発光材料の蛍光スペクトルを図 1 に、実施例 4 の発光材料の蛍光スペクトルを図 2 に、比較例 1 の蛍光スペクトルを図 3 に、それぞれ「PL」として示す。なお、各蛍光スペクトルでは、蛍光の極大波長における強度が 1 となるように規格化を行った。

40

【 0 0 7 6 】

また、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 2 の発光材料のそれぞれについて、クロロホルム溶液における量子収率を算出した。まず、紫外可視吸収スペクトルにおける溶液の極大波長

50

を励起波長として蛍光光度計 (SHIMADZU RF-5300PC) により蛍光強度を測定し、量子収率の標準化合物として 9,9-ジフェニルアントラセン (励起波長 350 nm、量子収率 0.90) 及びフルオレッセイン (励起波長 436 nm、量子収率 0.79) を使用して、これらとの比較を行うことで量子収率を算出した。算出された量子収率を表 1 に示す。

【0077】

[熱安定性の評価]

蛍光スペクトルの測定の際に作製したフィルムのそれぞれについて、恒温槽を用いて大気中 200 の条件に曝し、加熱前、並びに加熱を開始して 10 分後、1 時間後、2 時間後及び 4 時間後の蛍光スペクトルを調べることにより、加熱に伴う蛍光スペクトルの変化を調べた。実施例 1 の発光材料の蛍光スペクトルの変化を図 4 に、実施例 4 の発光材料の蛍光スペクトルの変化を図 5 に、比較例 1 の蛍光スペクトルの変化を図 6 に、それぞれ示す。なお、各蛍光スペクトルでは、蛍光の極大波長の強度が 1 となるように規格化を行った。

【0078】

【表 1】

	UV-VIS $\lambda_{\max}$ (nm)	PL $\lambda_{\max}$ (nm)	量子収率
実施例 1	394	458	0.60
実施例 2	386	454	0.58
実施例 3	386	454	0.62
実施例 4	437	517	0.34
実施例 5	378, 436	513	0.35
比較例 1	382	423, 449, 470 (肩)	1.00
比較例 2	423	510	0.27

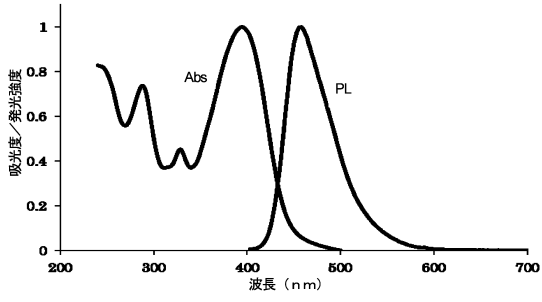
【0079】

図 3 に示すように、比較例 1 の発光材料 (PFL) では、蛍光スペクトルにおいて 2 つのピークが観察され、色純度が良好でないことがわかる。すなわち、フルオレン骨格に由来する 423 及び 449 nm の発光に加えて、フルオレン骨格が - スタッキングしたことに由来する 470 nm の発光が観察された。これに対して、図 1 及び 2 に示すように、実施例に係る発光材料では、蛍光スペクトルにおいてフルオレン骨格に由来する単一の発光のみが観察され、色純度が良好であることがわかる。そして、表 1 に示すように、FL-DNS-FL (3 量体) である比較例 2 に比べて、各実施例では高い量子収率となっている。このことから、ジナフトチオフェン骨格又はオキシジナフトチオフェン骨格と発光骨格とをコポリマーとした本発明の発光材料の有用性が理解できる。

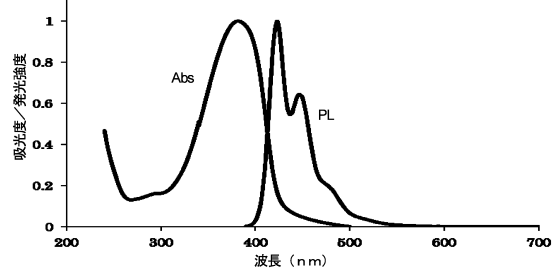
【0080】

また、図 6 に示すように、比較例 1 の発光材料 (PFL) では、加熱時間が増加するとともに 520 nm 付近に新たな発光を生じ、発光色が変化することがわかる。よって、比較例 1 の発光材料は熱安定性が十分でないことが理解できる。これに対して、実施例に係る発光材料では、図 4 及び 5 に示すように、加熱時間が増加したとしても発光のピークは一つだけであり、高い色純度を維持していることがわかる。このことから、本発明の発光材料は、高い熱安定も備えていることがわかる。

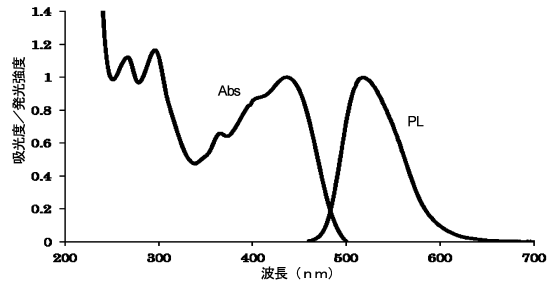
【 図 1 】



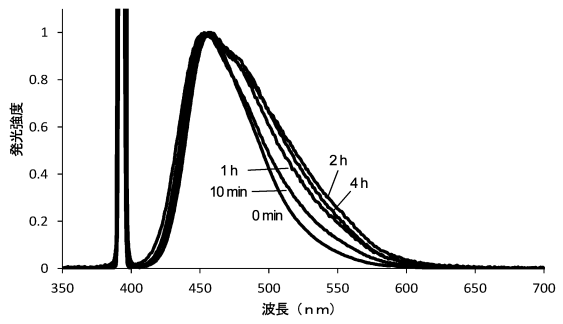
【 図 3 】



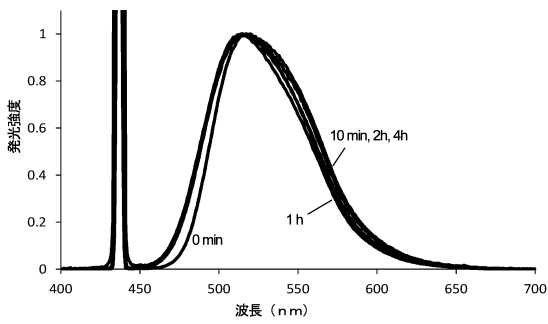
【 図 2 】



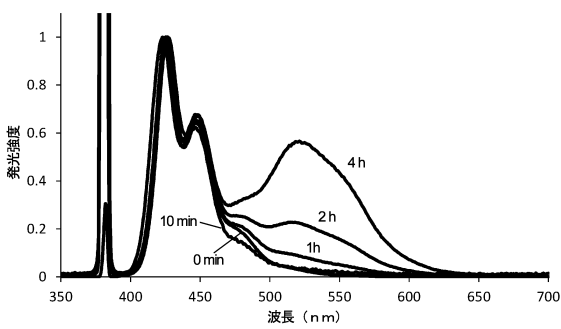
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-136576(JP,A)  
特開2011-178985(JP,A)  
特開2011-162584(JP,A)  
特開2008-095074(JP,A)  
特開2004-002703(JP,A)  
特開2011-243966(JP,A)  
特開2004-162011(JP,A)  
南部 洋子,ジナフトチオフエン骨格を有する新規 共役オリゴマーの合成とその蛍光発光挙動  
 ,高分子討論会予稿集,日本,2011年 9月13日,60巻2号,4181-4182頁  
南部 洋子,ジナフトチオフエン骨格を有する新規 共役ポリマーの合成とその蛍光発光挙動,  
高分子学会年次大会予稿集,日本,2012年 5月15日,61巻1号,177頁

## (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08G 61/00-61/12  
C09K 11/06  
H01L 51/50  
CAplus/REGISTRY(STN)  
JDREAMIII