

(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2005-255772

(P2005-255772A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/60	C08G 77/60	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 680	4J246
H05B 33/14	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2004-67108 (P2004-67108)	(71) 出願人	000003182
(22) 出願日	平成16年3月10日 (2004.3.10)		株式会社トクヤマ
			山口県周南市御影町1番1号
		(72) 発明者	大下 浄治
			広島県東広島市西条中央7-9-24
		(72) 発明者	九内 淳堯
			広島県東広島市西条町郷曾369-72
		Fターム(参考)	3K007 AB01 AB02 AB14 DB03 FA01
			4J246 AA08 AB01 BA400 BB171 BB190
			BB20X BB200 CA13U CA13X CA13O
			CA24X CA36M CA36X CA36O CA39M
			CA39X CA82M CA82X FE23 FE32
			GA01 GA02 GA20 GB11 HA15
			HA16 HA66 HA70

(54) 【発明の名称】 シリレンフェニレン共重合体および正孔輸送性材料

(57) 【要約】

【課題】 発光特性に優れ、耐熱性が高く、更に溶媒に可溶で正膜製の良好な正孔輸送性材料を提供する。

【解決手段】 下記式(1a)で示される繰返し単位A及び下記式(1b)で示される繰返し単位Bを有するシリレンフェニレン共重合体であって、重量平均分子量が500~100,000であり、且つ該共重合体中に含まれる繰返し単位Aの数と繰返し単位Bの数との比であるB/Aが0.01~500であることを特徴とする前記シリレンフェニレン共重合体を有機エレクトロルミネッセンス素子用の正孔輸送性材料として使用する。

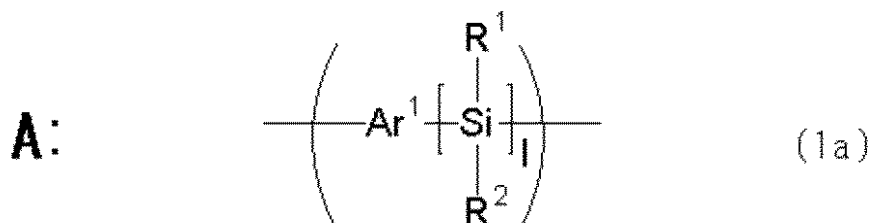
【化1】

【特許請求の範囲】

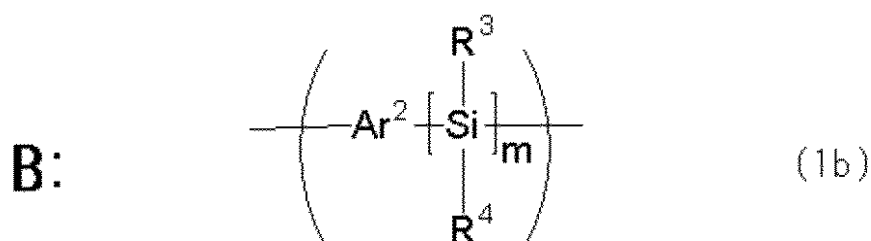
【請求項 1】

下記式 (1a) で示される繰り返し単位 A 及び下記式 (1b) で示される繰り返し単位 B を有するシリレンフェニレン共重合体であって、重量平均分子量が 500 ~ 100,000 であり、且つ該共重合体中に含まれる繰り返し単位 A の数と繰り返し単位 B の数との比である B / A が 0.01 ~ 500 であることを特徴とする前記シリレンフェニレン共重合体。

【化 1】



10



20

{ 式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、ビニル基、アリル基、ハロゲン原子、置換基を有しても良いアリール基及び置換基を有しても良いヘテロアリール基から成る群より選ばれる 1 種の基であり、

R^2 は、置換基を有しても良いアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

R^4 は、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いヘテロアリール基及び下記式 (2) で示される基から成る群より選ばれる 1 種の基であり、

30

【化 2】

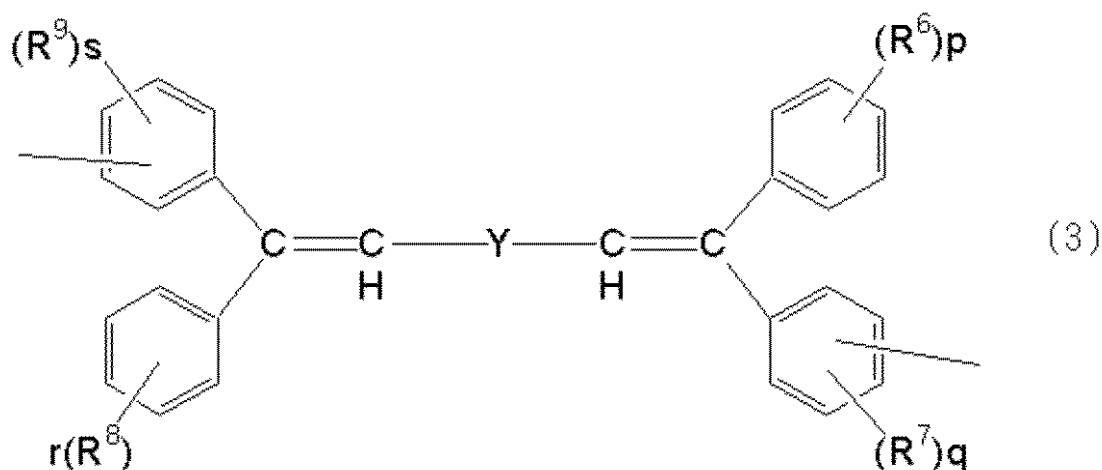


{ 式中、 R^5 は、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、ジアルキルアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基及び置換基を有しても良いヘテロアリール基から成る群より選ばれる 1 種の基である。 }

40

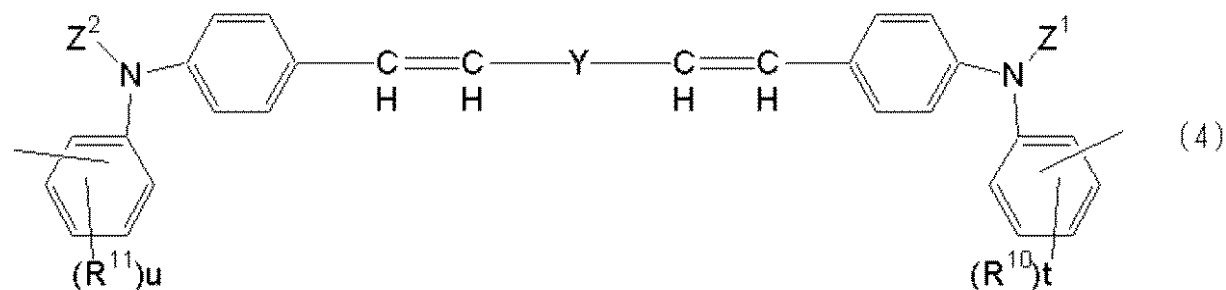
Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、炭素数 5 ~ 100 のアリーレン基、少なくとも 1 つの窒素原子をヘテロ環内に有し該ヘテロ環の炭素数が 3 ~ 100 であるヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基、ヘテロ環内に窒素原子を有しない炭素数 4 ~ 100 のヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基、下記式 (3) で示されるスチリレン基、下記式 (4) で示されるスチリレン基及び下記式 (5) で示されるフェニレンビニレン基よりなる群より選ばれる 1 種の基であり、

【化 3】



10

【化 4】

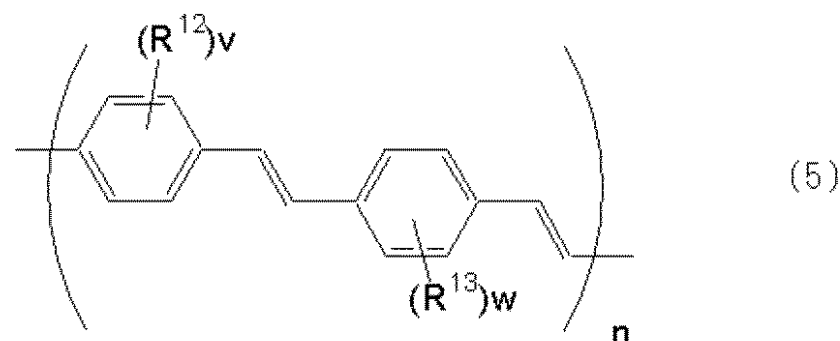


20

{ 前記式 (3) 及び式 (4) 式中、Y は置換基を有していてもよいアリーレン基であり、Z¹ および Z² はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基であり、R⁶ 乃至 R¹¹ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、p、q、r、s、t および u は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数である。 }

30

【化 5】



40

(式中、R¹² および R¹³ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、v および w はそれぞれ独立に 1 または 2 であり、n は 1 ~ 10 の整数である。)

l 及び m は、それぞれ独立して 1 ~ 10 の整数である。 }

50

【請求項 2】

請求項 1 記載のシリレンフェニレン共重合体よりなる正孔輸送性材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なシリレンフェニレン共重合体および該共重合体よりなる正孔輸送性材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機 EL 素子」と称する）は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、現在、盛んに開発が行われている。一般に有機 EL 素子は、発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。更に、この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

低電圧駆動、高効率、高輝度の有機 EL 素子を実現する手法として、タング（Tang）らにより、陽極に正孔輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物をこの順に積層した多層構造を有する素子が提案されている。この中で、正孔輸送性化合物は陽極から正孔を注入させ易くする機能と、大きな正孔ドリフト移動度により正孔を容易に輸送し、また小さい電子ドリフト移動度により電子をブロックして、発光層での再結合確率を増やす機能とを有している。このことから、低駆動電圧、高輝度、高発光効率の有機 EL 素子を得るためには、正孔ドリフト移動度の高い正孔輸送性化合物が望まれている。現在ドリフト移動度の高い正孔輸送性化合物としては、アリアルアミン誘導体やヒドラゾン誘導体が知られているが、その大部分は低分子量の化合物が多い。これら低分子量の化合物は、素子の作成時には一般的に真空蒸着によって薄膜を形成する方法を用いるが、大きな素子を作成する際などその作業性が良くなく、高コストになるという問題がある。そこで、これら低分子系化合物を樹脂中に分散し、スピンコートなどの塗布法により薄膜化する方法が考えられるが、樹脂中の正孔輸送性化合物の濃度が低い場合は、ドリフト移動度が低くなり、逆に濃度を高めた場合は、正孔輸送性化合物が結晶化し易くなり成膜性が著しく低下する、といった問題を生じる。

【0004】

一方、低分子量の正孔輸送性化合物に代わる材料として、ケイ素を主骨格とするポリシラン化合物が注目されてきた。ポリシラン化合物は、有機溶媒に可溶でフィルム成形性に優れているだけでなく、主鎖のケイ素-ケイ素結合を通して非局在化した電子が移動することによって正孔が伝導する半導体としての特性を持つことから非常に期待される材料である。特にポリ（メチルフェニルシラン）においては、正孔ドリフト移動度が高分子単独材料としては最も高いことが知られている。

【0005】

しかしながら該ポリシランの Si 骨格鎖は 80 付近から構造相転移を生じることによる耐熱性の問題があり、発光特性に駆動時間依存性が見られるなど、劣化抑制の観点からは実用レベルの改善には至っていない。

【0006】

また、高耐熱性という点で、ケイ素を主骨格とする高分子の 1 種であるポリ〔（シリレン）フェニレン〕類は優れた骨格であるが、この化合物は正孔輸送性がないかまたは非常に低いという問題があった。このことから、更なる発光特性の改良が求められていた。

【0007】

【非特許文献 1】サカマキ、外 5 名，アプライド オルガノメタリック ケミストリー（Appl. Organomet. Chem.），2001 年，第 15 巻，p. 604 - 612

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、優れた発光特性を与え且つ耐熱性の高い、ケイ素原子を含有する高分子量の正孔輸送性材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

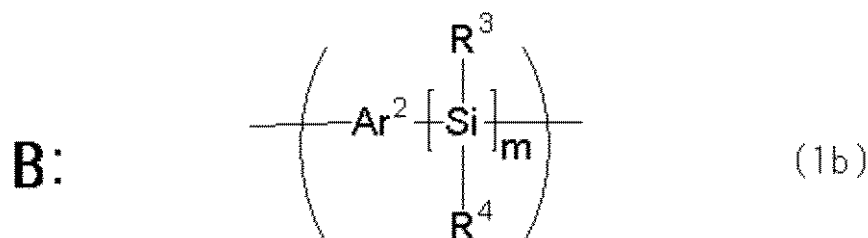
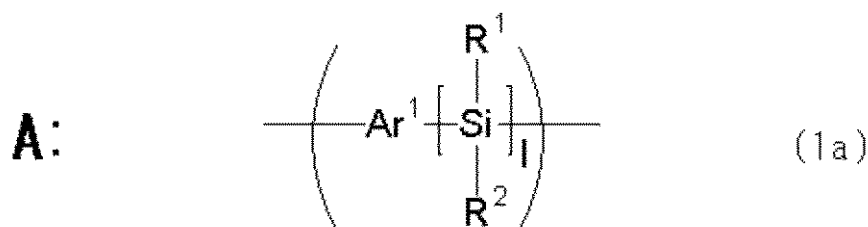
本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、特定の構造を有するπ共役系基を有するシリレンフェニレン共重合体が、高発光特性を与える正孔輸送能を有し且つ高耐熱性を有することを見出し、本発明を提供するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、下記式(1a)で示される繰り返し単位A及び下記式(1b)で示される繰り返し単位Bを有するシリレンフェニレン共重合体であって、重量平均分子量が500～100,000であり、且つ該共重合体中に含まれる繰り返し単位Aの数と繰り返し単位Bの数との比であるB/Aが0.01～500であることを特徴とする前記シリレンフェニレン共重合体である。

【0011】

【化1】



【0012】

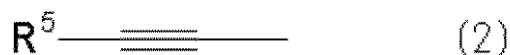
〔式中、R¹ および R³ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、ビニル基、アリル基、ハロゲン原子、置換基を有しても良いアリール基及び置換基を有しても良いヘテロアリール基から成る群より選ばれる1種の基であり、

R² は、置換基を有しても良いアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

R⁴ は、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いヘテロアリール基及び下記式(2)で示される基から成る群より選ばれる1種の基であり、

【0013】

【化2】



【0014】

〔式中、R⁵ は、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、ジアルキルアリー

10

20

30

40

50

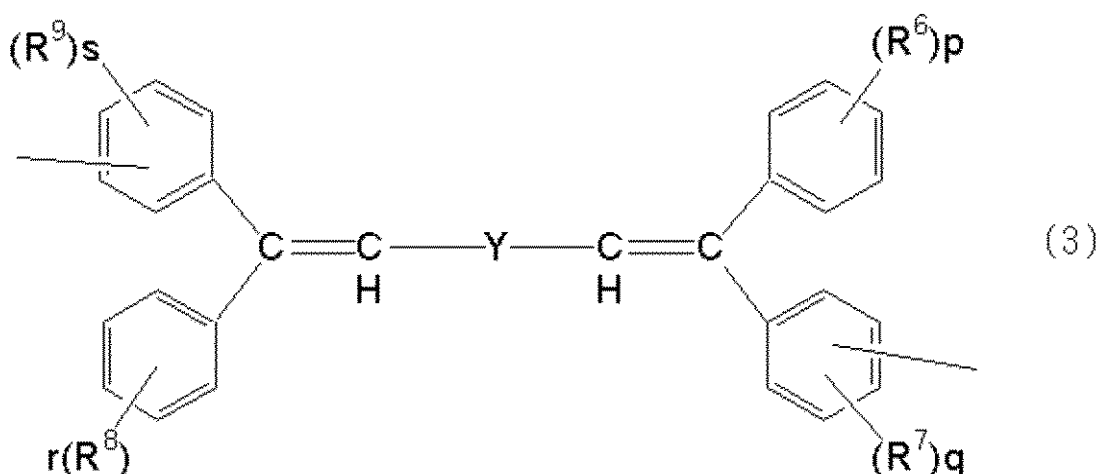
ルシリル基、アルキルジアリールシリル基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアリール基及び置換基を有しても良いヘテロアリール基から成る群より選ばれる1種の基である。}

Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、炭素数 5 ~ 100 のアリーレン基、少なくとも1つの窒素原子をヘテロ環内に有し該ヘテロ環の炭素数が 3 ~ 100 であるヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基、ヘテロ環内に窒素原子を有しない炭素数 4 ~ 100 のヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基、下記式 (3) で示されるスチリレン基、下記式 (4) で示されるスチリレン基及び下記式 (5) で示されるフェニレンビニレン基よりなる群より選ばれる1種の基であり、

【0015】

10

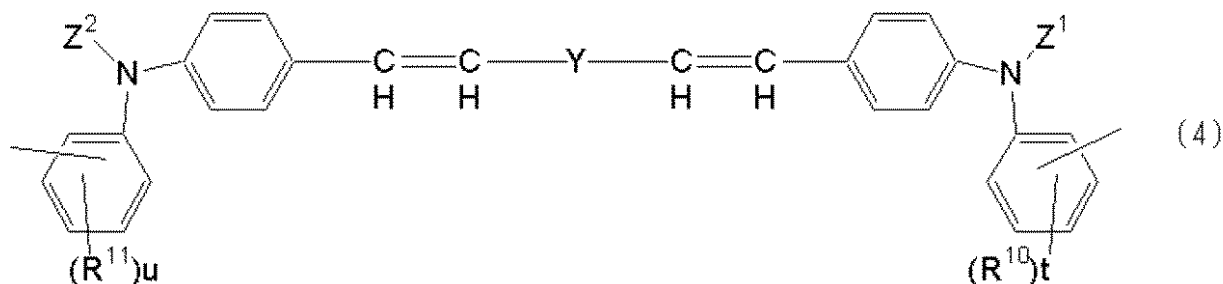
【化3】



20

【0016】

【化4】



30

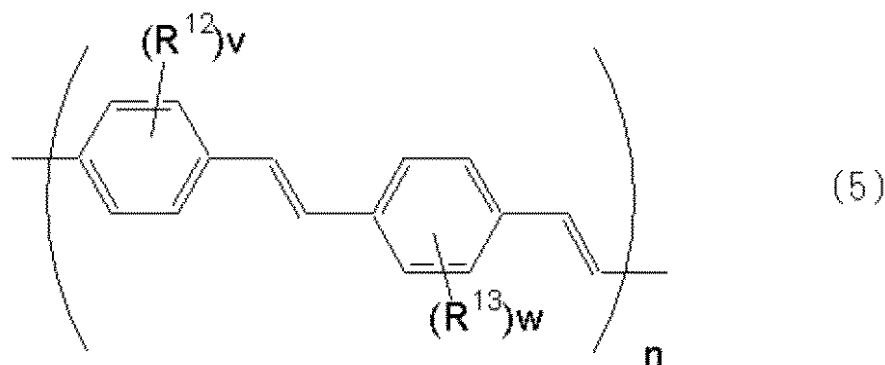
【0017】

{ 前記式 (3) 及び式 (4) 式中、Y は置換基を有していてもよいアリーレン基であり、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基であり、 R^6 乃至 R^{11} はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、p、q、r、s、t および u は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数である。}

40

【0018】

【化 5】



10

【0019】

(式中、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基であり、 v および w はそれぞれ独立に 1 または 2 であり、 n は 1 ~ 10 の整数である。)

l 及び m は、それぞれ独立して 1 ~ 10 の整数である。]

また他の本発明は、該シリレンフェニレン共重合体よりなる正孔輸送性材料である。

20

【発明の効果】

【0020】

本発明のシリレンフェニレン共重合体は、高温時の発光特性が安定して得られるため、有機 EL 素子を構成する正孔輸送材料として極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明のシリレンフェニレン共重合体は、前記式 (1a) で示されるユニット A 及び前記式 (1b) で示されるユニット B を有する。

【0022】

前記式 (1a) 及び (1b) において、 R^1 および R^3 は、それぞれ独立に、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、ビニル基、アリール基、ハロゲン原子、置換基を有しても良いアリール基及び置換基を有しても良いヘテロアリール基から成る群より選ばれる 1 種の基である。

30

【0023】

R^1 および R^3 としての置換基を有していてもよいアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基及び該アルキル基の水素原子の少なくとも一つ、好適には 1 ~ 2 個がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基等の置換基で置換されたものが好適である。ここで置換アミノ基としては、アミノ基の水素原子の 1 個または 2 個がアルキル基またはアリール基で置換されたものが好適である。置換基を有していてもよいアルキル基として好適な基を例示すればメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ステアリル基、3 - クロロプロピル基、2 - ヒドロキシブチル基、2 - エトキシエチル基、2 - (N, N - ジメチル) エチル基等を挙げることができる。

40

【0024】

R^1 および R^3 としての置換基を有していてもよいアルコキシ基としては特に制限はないが、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び該アルコキシ基の水素原子の少なくとも一つ、好適には 1 ~ 2 個がハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基等の置換基で置換されていても良く、好適なこれら基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、ステアリルオキシ基、3 - クロロプロピルオキシ基、4 - ヒドロキシブチルオキシ基、2 - エトキシエトキシ基、6 - プロピルオキシヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

50

R^1 および R^3 としてのハロゲン原子としては、特に制限はないが、化合物の安定性の点から、Cl が好ましい。

【0025】

R^1 および R^3 としての置換基を有していてもよいアリール基としては、炭素数 6 ~ 36 のアリール基及び該アリール基の水素原子の少なくとも一つ、好適には 1 ~ 2 個がハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ハロアルキル基等の置換基で置換されたものが好適であり、ここで置換アミノ基は、上記置換基を有していてもよいアルキル基の場合と同じである。置換基を有していてもよいアリール基として好適な基としてはフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、ピレニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、キシリル基、トリル基、p - クロロフェニル、2 - ヒドロキシナフチル基、3 - エトキシアンスリル基、3 - (N, N - ジエチル) - 4 - エトキシフェニル基、4 - (N, N - ジメチルアミノ) フェニル基、4 - (N, N - ジエチルアミノ) ナフチル基、3 - (N, N - ジフェニルアミノ) フェニル基、3 - (N, N - フェニル - ナフチルアミノ) アンスリル基、3 - シアノフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基等を挙げることができる。

10

【0026】

R^1 および R^3 としての置換基を有していてもよいヘテロアリール基としては、トリアリールアミン類、チオフエン環、オキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、カルバゾール環、ベンゾチオフエン環、ベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、ジベンゾフラン環等の単量体または 2 ~ 10 量体から誘導される 1 価のヘテロアリール基を挙げることができる。ヘテロアリール基に置換しても良い置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ハロアルキル基等が挙げられる。これら基の中で特に、トリアリールアミン類、チオフエン環、ベンゾチオフエン環から誘導される 1 価の置換基が好ましい。置換基を有していてもよいヘテロアリール基として好適な基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、5 - メチル - 2 - チエニル基、5 - { (5 - ブチル - 2 - チエニル) - 2 - チエニル } 基、5 - [5 - { (5 - エチル - 2 - チエニル) - 2 - チエニル } - 2 - チエニル] 基、カルバゾイル基、イミダゾイル基を挙げることが出来る。

20

【0027】

前記 R^1 および R^3 としては、発光特性に優れることから、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基及び置換基を有しても良いヘテロアリール基が好ましい。具体的に好ましい置換基として、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、チエニル基を挙げることが出来る。

30

【0028】

前記 R^2 は、置換基を有しても良いアルコキシ基およびハロゲン原子である。前記 R^2 としての、置換基を有しても良いアルコキシ基は R^1 におけるものと同義であり、好ましい置換基として、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基を挙げることが出来る。また、前記 R^2 としての、ハロゲン原子としては、化合物の安定性の点から、特にクロル原子が好ましい。

40

【0029】

前記式 (1b) において、 R^4 は、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いヘテロアリール基及び前記式 (2) から成る群より選ばれる 1 種の基である。前記 R^4 としての、置換基を有しても良いアリール基および置換基を有しても良いヘテロアリール基は R^1 におけるものと同義である。

【0030】

前記式 (1a) 及び前記式 (1b) において、シラニレン基の数を表す l および m は 1 ~ 10 の整数であるが、合成等のし易さから 1 ~ 6 の整数であるのが好ましい。

【0031】

前記式 (2) において、 R^5 は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、

50

置換若しくは非置換のアリール基、トリアルキシルシリル基、トリアリールシリル基、ジアルキリアリールシリル基、アルキルジアリールシリル基、及び置換若しくは非置換のヘテロアリール基から成る群より選ばれる 1 種の基である。

【0032】

R⁵ が置換若しくは非置換のアルキル基である場合における当該アルキル基は特に制限されないが、その炭素数は 1 ~ 20 であるのが好適である。置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基等を挙げることができる。置換若しくは非置換のアルキル基として好適な基を例示すればメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ステアシル基、3 - クロロプロピル基、2 - ヒドロキシブチル基、2 - エトキシエチル基、2 - (N, N - ジメチル)エチル基等を挙げることができる。

10

【0033】

R⁵ における置換若しくは非置換のアリール基の種類は特に制限されないがその炭素数は 6 ~ 20 であるのが好適である。置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基等が挙げられる。置換若しくは非置換のアリール基として好適な基としてはフェニル基、p - メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、キシリル基、トリル基、p - クロロフェニル、2 - ヒドロキシナフチル基、3 - エトキシアンスリル基、3 - (N, N - ジエチル) - 4 - エトキシフェニル基、4 - (N, N - ジメチルアミノ)フェニル基、4 - (N, N - ジエチルアミノ)ナフチル基、3 - (N, N - ジフェニルアミノ)フェニル基、3 - (N, N - フェニル - ナフチルアミノ)アンスリル基、3 - シアノフェニル基、3 - トリフルオロメチルフェニル基等を挙げることができる。

20

【0034】

トリアルキシルシリル基としてはケイ素原子に前記置換若しくは非置換のアルキル基が 3 個結合したものが好適である。このとき、3 個の置換若しくは非置換のアルキル基は互いに異なっているもよい。トリアルキシルシリル基として好適なものを例示すると、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、ジメチルステアシルシリル基等が挙げられる。

【0035】

トリアリールシリル基としてはケイ素原子に前記置換若しくは非置換のアリール基が 3 個結合したものが好適である。このとき、3 個の置換若しくは非置換のアリール基は互いに異なっているもよい。トリアリールシリル基として好適なものを例示すると、トリフェニルシリル基、トリトルイルシリル基、1 - フェニル - 1 - ナフチル - 1 - トルイルシリル基、1 - (3 - シアノフェニル) - 1 - フェニル - 1 - トルイルシリル基等が挙げられる。

30

【0036】

ジアルキリアリールシリル基としてはケイ素原子に前記置換若しくは非置換のアルキル基が 2 個及び前記置換若しくは非置換のアリール基が 1 個結合したものが好適である。このとき 2 つの置換若しくは非置換のアルキル基は互いに異なっているもよい。ジアルキリアリールシリル基として好適なものを例示すると、ジメチルフェニルシリル基、ジブチルトルイルシリル基、1 - メチル - 1 - ブチル - 1 - (2 - ナフチル)シリル基、1 - エチル - 1 - イソプロピル - 1 - (3 - シアノフェニル)シリル基等が挙げられる。

40

【0037】

アルキルジアリールシリル基としてはケイ素原子に前記置換若しくは非置換のアルキル基が 1 個及び前記置換若しくは非置換のアリール基が 2 個結合したものが好適である。このとき 2 つの置換若しくは非置換のアリール基は互いに異なっているもよい。アルキルジアリールシリル基として好適なものを例示すると、メチルジフェニルシリル基、ブチルジトルイルシリル基、1 - ブチル - 1 - ジ(2 - ナフチル)シリル基、1 - エチル - 1 - トルイル - 1 - (3 - シアノフェニル)シリル基等が挙げられる。

【0038】

50

置換若しくは非置換のヘテロアリール基としては、オキサゾール環、イミダゾール環、チオフェン環、ピラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、カルバゾール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環等から誘導される 1 価のヘテロアリール基を挙げることができる。また、これらヘテロアリール基が有していてもよい置換基としてはハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ハロアルキル基等が挙げられる。

【0039】

前記式(1a)及び(1b)中の Ar^1 及び Ar^2 で示される基は、それぞれ独立に(i)置換基を有していてもよい炭素数5～100のアリーレン基、(ii)少なくとも1つの窒素原子をヘテロ環内に有し該ヘテロ環の炭素数が3～100であるヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基、(iii)ヘテロ環内に窒素原子を有しない炭素数4～100のヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基、(iv)前記式(2)で示されるスチリレン基、(v)前記式(3)で示されるスチリレン基及び(vi)前記式(4)で示されるフェニレンビニレン基よりなる群より選ばれる1種の基である。

【0040】

上記(i)のアリーレン基としては、該基を構成する炭素数が5～100のアリーレン基であれば公知の基を何ら制限なく適用できるが、得られる共重合体の発光特性が優れるという理由から、5員環～7員環の芳香族炭化水素環の2個以上が一重結合または縮合により連結した炭素数が5～100の2価のアリーレン基であるのが好適である。このような好適な基を具体的に挙げると、ビフェニル環、ナフタレン環、アンスラセン環、フェナンスレン環、ビフェニレン環、フルオレン環、ピレン環、ペリレン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、ピセン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、ルピセン環等から誘導される2価のアリーレン基、を挙げることができる。また、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アンスラセン環、フェナンスレン環、ビフェニル環、フルオレン環等の芳香族炭化水素環の2個以上が、同種または異種間で一重結合により連結して炭素数が10～100となった基も本発明において用いる。このような基としては、フェニレン基、1-フェニルナフタレン-ジイル基、9,10-ジフェニルアンスラセン-ジイル基、2,7-ジフェニルフルオレン-ジイル基、9,10-ジ(2-ナフチル)-アンスラセン-ジイル基等を挙げることができる。なお、原料の入手が比較的容易であるという理由から、上記(i)のアリーレン基の炭素数は5～35の範囲であることが好ましい。

【0041】

前記(ii)の π 過剰ヘテロアリーレン基としては、少なくとも1つの窒素原子をヘテロ環内に有し該ヘテロ環の炭素数が3～100であるヘテロ環を有する基であれば公知の π 過剰ヘテロアリーレン基を何ら制限なく適用できる。なお、ここで言う π 過剰ヘテロアリーレン基とは、そのヘテロ原子上の孤立電子対が sp^2 混成軌道に参加して、ヒュッケル則 $\{(4n+2)\pi$ 則}を満足する6 π 電子系を形成し、そしてその π 電子数より環を構成する原子数の方が少ない芳香族環を意味する(この点は(iii)においても同じである。)。このような π 過剰ヘテロアリーレン基のうち好適ものを例示すれば、オキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環、カルバゾール環等から誘導される2価のヘテロアリーレン基を挙げることができる。また、これらのヘテロアリーレン基が、同種又は異種間で一重結合により連結して炭素数3～100となったヘテロアリーレン基も本発明において用いることができる。さらに上述のアリーレン基とヘテロアリーレン基とが一重結合により連結した基も本発明において用い得る。このような基としては、具体的には2,5-ジフェニルピロール-ジイル基等を挙げることができる。(ii)の π 過剰ヘテロアリーレン基としては、得られる共重合体の発光特性が優れるという理由から、窒素原子を少なくとも1つ有する5、9、13員環の複素環よりなる2価の π 過剰ヘテロアリーレン基、該5、9、13員環の複素環の2個以上が、または該複素環と炭素数5～7の芳香族炭化水素環とが一重結合または縮合により連結した2価の π 過剰ヘテロアリーレン基が好適である。

【 0 0 4 2 】

前記(iii)の π 過剰ヘテロアリーレン基は、ヘテロ環内に窒素原子を有しない点およびヘテロ環を構成する炭素数が8～100である点を除けば、(ii)と同じである。好適に使用できる(iii)の π 過剰ヘテロアリーレン基としては、ベンゾチオフエン環、ベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、ジベンゾフラン環等から誘導される2価のヘテロアリーレン基を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

なお、上記(i)～(iii)の各基が置換基を有する場合の当該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ハロアルキル基等を挙げることができる。アルキル基としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ステアリル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては炭素数1～20のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、ステアリルオキシ基等を挙げることができる。アリール基としては、炭素数6～36のフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、キシリル基、トリル基等を用いるのが好適である。置換アミノ基としては、アミノ基の水素原子の1個または2個がアルキル基またはアリール基で置換されたものが好適である。このような置換アミノ基を具体的に例示すれば、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-フェニル-ナフチルアミノ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子を挙げることができる。またハロアルキル基としては公知の基が何ら制限なく使用できるが、好適な基を例示すると、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

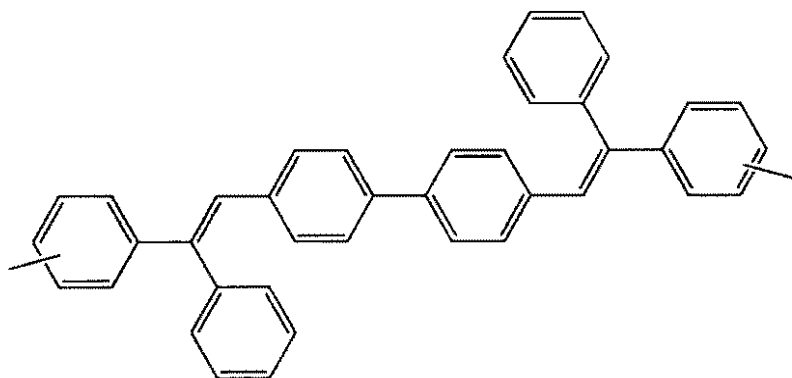
前記(iv)及び(v)の基は、それぞれ前記式(3)及び(4)で示されるスチリレン基である。式(3)及び(4)中のYは置換基を有してもよいアリーレン基であり、該アリーレン基において特に制限はない。Yとして好適なアリーレン基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アンスラセン環、フェナンスレン環、ピフェニル環、フルオレン環等から誘導される2価の基を挙げることができる。また、式(3)及び(4)中の Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアリール基であり、 Ar^1 基および Ar^2 基の置換基として説明したアリール基と同義の基を適用できる。また、式(3)及び(4)中の R^6 乃至 R^{11} はそれぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基である。なお、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基は R^1 と同じ基が好適に用いられる。更にそれぞれ R^6 乃至 R^{11} の結合数を表すp、q、r、s、tおよびuは、それぞれ独立に0～2の整数である。

【 0 0 4 5 】

前記式(3)及び(4)で示されるスチリレン基として具体的な基を挙げると、それぞれ下記式で示されるような基を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

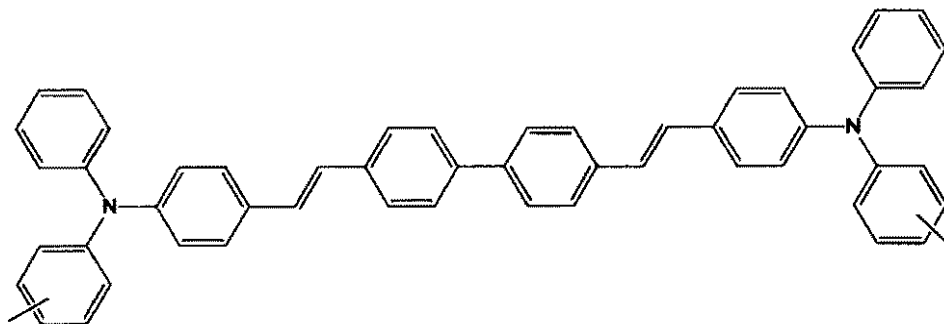
【化 6】



10

【 0 0 4 7 】

【化 7】



20

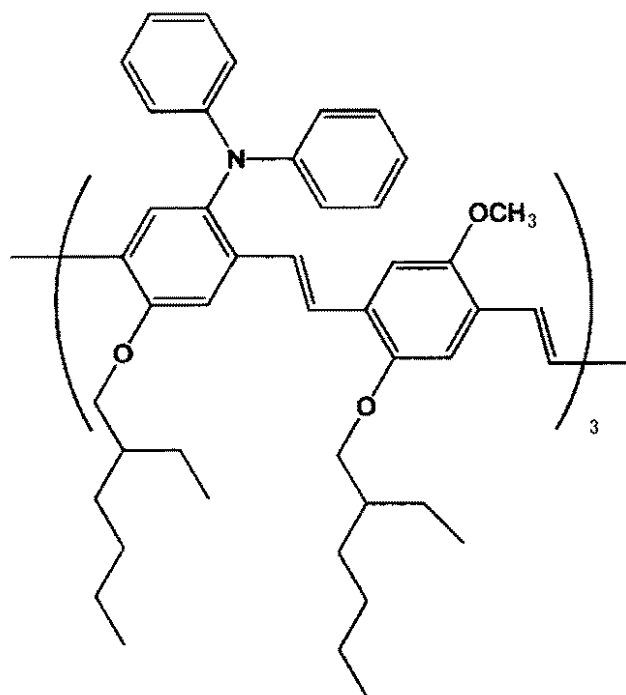
【 0 0 4 8 】

前記(vi)の基は、前記式(5)で示されるフェニレンビニレン基である。前記式(5)中の R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいヘテロアリール基、アミノ基またはシアノ基である。これら基は R^6 乃至 R^{11} におけるのと同義である。また、式中の v および w はそれぞれ独立に1または2であり、 n は1~10の整数である。式(5)で示されるフェニレンビニレン基として好適な基を具体的に示すと、次のような基を挙げることができる。

30

【 0 0 4 9 】

【化 8】



10

20

【0050】

本発明のシリレンフェニレン共重合体の重量平均分子量は、500～100,000である。重量平均分子量が500未満の時はコーティングした膜の均一性が劣る場合があり、100,000を超える場合はコーティング溶媒への溶解性、分散性が劣る傾向がある。正孔輸送材料としてして使用する場合、分子量による発光特性の差異はほとんどないが、成膜性に優れ且つ得られる皮膜が機械的強度に優れているという観点から、重量平均分子量は1,000～50,000、特に2,000～40,000であるのが好適である。

【0051】

また、本発明のシリレンフェニレン共重合体においては、該共重合体中に含まれるユニットAの数とユニットBの数との比である B/A が0.01～500である必要がある。 B/A 比が上記範囲から外れる場合には、十分な発光特性を示さない傾向がある。効果の観点から $B/A = 0.1 \sim 200$ であるのが好適であり、特に $B/A = 0.3 \sim 10$ が好適である。なお、本発明のシリレンフェニレン共重合体において、ユニットAおよびBの結合配列は任意であり、ブロック共重合体、ランダム共重合体であってもよい。

30

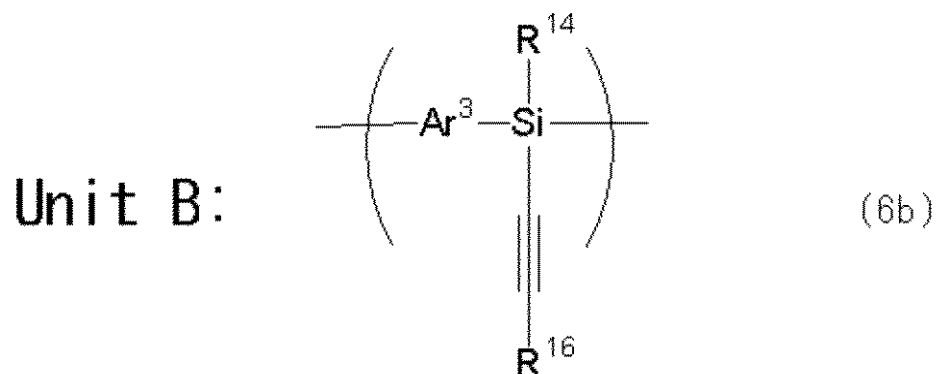
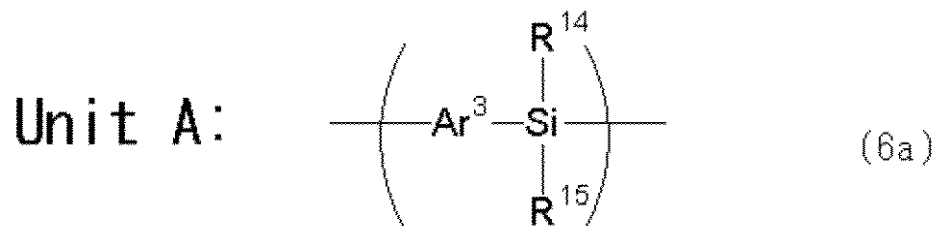
【0052】

本発明の共重合体の好適な例として、下記式(6a)で示される繰り返し単位(ユニットAに相当)及び下記式(6b)で示される繰り返し単位(ユニットBに相当)、及び下記式(7a)で示される繰り返し単位(ユニットAに相当)及び下記式(7b)で示される繰り返し単位(ユニットBに相当)を有するシリレンフェニレン共重合体を挙げることが出来る。

40

【0053】

【化 9】



10

20

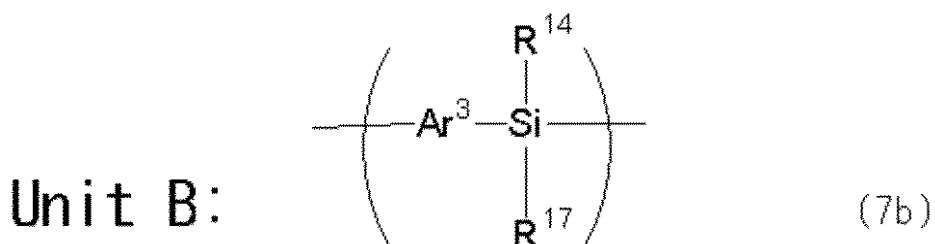
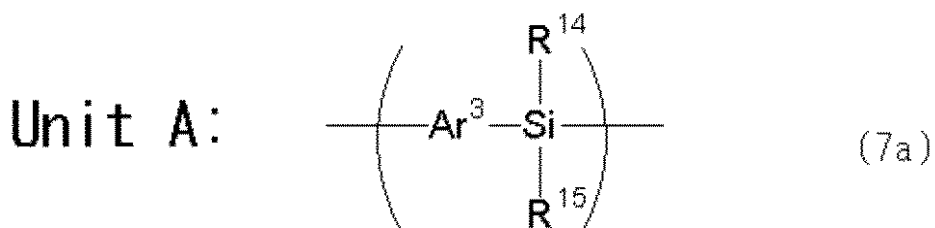
【0054】

〔式中、 R^{14} は、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基及び置換基を有しても良いヘテロアリール基から成る群より選ばれる1種の基であり、 R^{15} は、置換基を有しても良いアルコキシ基であり、 R^{16} は、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基であり、 Ar^3 は、炭素数5～100のアリーレン基、少なくとも1つの窒素原子をヘテロ環内に有し該ヘテロ環の炭素数が3～100であるヘテロ環を有する置換若しくは非置換のπ過剰ヘテロアリーレン基、ヘテロ環内に窒素原子を有しない炭素数4～100のヘテロ環を有する置換若しくは非置換のπ過剰ヘテロアリーレン基よりなる群より選ばれる1種の基である。〕

30

【0055】

【化10】



40

【0056】

50

〔式中、 R^{14} および R^{15} は、前記式 (7a) における R^{14} および R^{15} と同義であり、 R^{17} は置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基であり、 Ar^3 は、前記式 (7a) における Ar^3 と同義である。〕

前記式 (6a) ~ 前記式 (6b) において、 R^{14} における、置換基を有しても良いアルキル基 (置換若しくは非置換のアルキル基)、置換基を有しても良いアルコキシ基 (置換若しくは非置換のアルコキシ基)、置換基を有しても良いアリール基 (置換若しくは非置換のアリール基) 及び置換基を有しても良いヘテロアリール基 (置換若しくは非置換のヘテロアリール基) は、前記式 (1a) における R^1 と同義であり、 R^{15} における、置換基を有しても良いアルコキシ基は、前記式 (1a) における R^2 と同義であり、 R^{16} における、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基は、前記式 (2) における R^5 と同義であり、 Ar^3 における、炭素数 5 ~ 100 のアリーレン基、少なくとも 1 つの窒素原子をヘテロ環内に有し該ヘテロ環の炭素数が 3 ~ 100 であるヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基、ヘテロ環内に窒素原子を有しない炭素数 4 ~ 100 のヘテロ環を有する置換若しくは非置換の π 過剰ヘテロアリーレン基は、前記式 (1a) における Ar^1 と同義である。

10

【0057】

前記式 (7b) において、 R^{17} における、置換基を有しても良いアリール基または置換基を有しても良いヘテロアリール基は、前記式 (1b) における R^4 と同義である。

【0058】

本発明のシリレンフェニレン共重合体は、一般に常温常圧下で無色又は淡黄色の固体または粘稠な液体として存在し、その構造はプロトン、炭素、Si 等の核磁気共鳴スペクトル (1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR など)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析、赤外吸収スペクトル (IR)、元素分析等を測定することにより、構造を同定することが出来る。特に、ユニット A とユニット B との比率すなわち B/A 値は、 1H -NMR、元素分析にて求めることが出来る。

20

【0059】

本発明のシリレンフェニレン共重合体を得るための製造方法は特に限定されるものではなく、如何なる合成方法によって得てもよく、例えば次のような方法により好適に製造することができる。

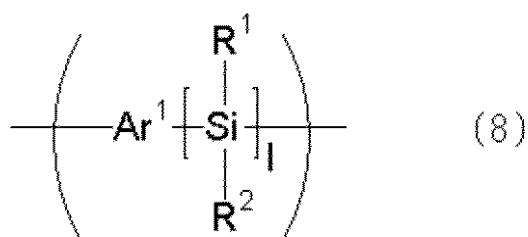
【0060】

即ち、下記式 (8)

30

【0061】

【化 11】



40

【0062】

〔式中、 Ar^1 は前記式 (1a) における Ar^1 と同義であり、 R^1 は前記式 (1a) における R^1 と同義であり、 I は前記式 (1a) における I と同義であり、 R^2 は前記式 (1a) における R^2 と同義である。〕

で示される化合物と、下式 (9)

【0063】

【化 1 2】



【0064】

{ 式中、 R^4 は前記式 (1b) における R^4 と同義であり、M は Li、Na、K から選ばれるアルカリ金属原子である。 }

10

で示される化合物とを、無水有機溶媒中反応させることにより、好適に製造することができる。

【0065】

このときの用いる前記式 (8) と前記式 (9) の割合は、得ようとするシリレンフェニレン共重合体の B / A 比に応じて適宜決定すればよい。また、反応温度としては - 100 ~ 120 が好ましく、溶媒として極性非プロトン溶媒、例えば、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等を必要に応じて使用することが出来る。このようにして得られた本発明の共重合体は、シリカゲルカラム精製、再結晶、再沈殿等の処理を行うことによって、精製することができる。

20

【0066】

本発明の共重合体は、優れた発光特性及び高耐熱性を示すという特徴を有し、正孔輸送性材料として好適に使用でき、本発明の共重合体からなる正孔輸送性材料を用いて有機 EL 素子を作成することができる。本発明の共重合体からなる正孔輸送性材料を用いた有機 EL 素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に、本発明の正孔輸送性材料が発光層もしくは電荷輸送層と組み合わされて形成されておれば特に制限されず、公知の構造を採用することができる。例えば、陽極上に本発明の正孔輸送性材料を設けその上に発光層を、そしてその上に電子輸送体を含む電子輸送層を積層したものを挙げることができる。

【0067】

30

また、発光層や電荷輸送層は 1 層であってもよく、また、複数の層を組み合わせることもできる。さらに、本発明の正孔輸送性材料の中に発光体を混合して使用することもできる。また、本発明の正孔輸送性材料を発光性正孔輸送性材料として使用してもよい。

【0068】

本発明の正孔輸送性材料と共に使用できる公知の発光体としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば、特開昭 57 - 51781 号公報、特開昭 59 - 194393 号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

40

【0069】

また、上記した本発明の正孔輸送性材料と共に使用できる公知の電荷輸送体を例示すれば、正孔輸送体としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体などを挙げることができ、電子輸送体としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、または 8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体などを挙げることができる。

【0070】

これらの化合物の具体例は、特開昭 63 - 70257 号公報、同 63 - 175860 号

50

公報、特開平 2 - 1 3 5 3 5 9 号公報、同 2 - 1 3 5 3 6 1 号公報、同 2 - 2 0 9 9 8 8 号公報、同 3 - 3 7 9 9 2 号公報、同 3 - 1 5 2 1 8 4 号公報等に記載されている。

【 0 0 7 1 】

上記した電荷輸送体の中でも正孔輸送体としては、トリフェニルジアミン誘導体、電子輸送体としてはオキサジアゾール誘導体、または 8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、特に、正孔輸送体としては、4, 4' - ビス (N (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ) ビフェニルが、電子輸送体としては 2 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス (8 - キノリノール) アルミニウムが好ましい。

【 0 0 7 2 】

これらのうち、正孔輸送体と電子輸送体のいずれか一方、または両方を同時に使用することができる。これらの各材料は一種を用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 7 3 】

また、本発明の正孔輸送性材料を発光性正孔輸送性化合物として使用する場合、電荷輸送体を発光性正孔輸送層に混合して使用しても良い。その場合、電荷輸送体の使用量は使用する化合物の種類などによっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光性正孔輸送性材料に対して 1 ~ 4 0 重量 % が好ましく、さらに好ましくは 2 ~ 3 0 重量 % である。

【 0 0 7 4 】

次に、本発明の正孔輸送性材料を用いた有機 E L 素子の代表的な作製方法について述べる。まずは、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明な金属酸化物あるいは金属薄膜を用いて陽極を形成する。その材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド (I T O)、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (N E S A など)、A u、P t、A g、C u 等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

【 0 0 7 5 】

次にこの陽極上に、本発明の正孔輸送性材料を含む正孔輸送層を形成する。形成方法としては、これら材料の溶解液、溶液または混合液を使用するスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコード法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法、インクジェット印刷法などの塗布法により成膜することが特に好ましい。

【 0 0 7 6 】

正孔輸送層の膜厚としては、好ましくは 1 n m ~ 1 μ m、さらに好ましくは 2 ~ 5 0 0 n m である。電流密度を上げて発光効率を上げるためには 5 ~ 2 0 0 n m の範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、好ましくは溶媒を除去するため、減圧下または不活性雰囲気下、好ましくは 3 0 ~ 3 0 0 ° C、さらに好ましくは 6 0 ~ 2 0 0 ° C の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【 0 0 7 7 】

また、電荷注入効率を向上させるためにさらに正孔注入層を陽極と正孔輸送層の間に設ける場合には、陽極上に上述と同様の製膜方法で形成するかあるいは公知のその他の方法で形成し、その後本発明の正孔輸送性材料を上述した製膜方法で形成し、その上に発光層および電荷輸送層を上述と同様の製膜方法で形成するかあるいはその他公知の方法で形成する。

【 0 0 7 8 】

公知の発光体または電荷輸送体の成膜方法としては特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、または溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコード法、ロールコート法などの塗布法を使用できる。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

発光層または電荷輸送層の厚さについては、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、それぞれの層の厚さは独立に、好ましくは $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、特に好ましくは $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ である。

【0080】

次いで、陰極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Ca、Li、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、Mg-Al合金、Mg-Li合金、Al-Li合金、Al-Ca合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

10

【0081】

また本発明のシリレンフェニレン共重合体は、感光性、特に紫外光～青色光に対する感光性を有するため、ソルダーレジスト、各種リソグラフィ用レジスト、フォトマスク用レジスト等の各種感光材料として用いることが可能である。

【0082】

以下に実施例を記載して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0083】

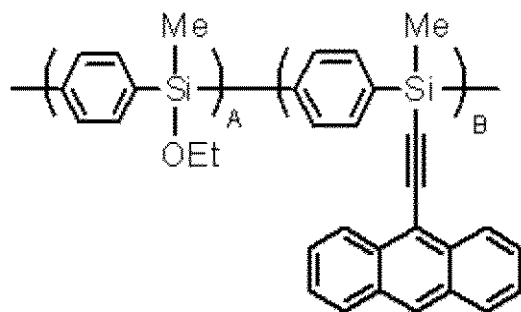
実施例 1

下式シリレンフェニレン共重合体を、以下の要領で合成した。

20

【0084】

【化13】



30

【0085】

100 mLの2口フラスコに9-エチルアントラセンを0.50 g (2.50 mmol)、THF 20.0 mLを入れた。-78℃に保ち、メチルリチウム 2.72 mL (2.50 mmol)をゆっくりと加え、室温まで戻し、3時間攪拌を続けた。再び、-78℃に冷却し、そこへポリ[エトキシ(メチル)シリレン-p-フェニレン] (Mw = 13,500, Mn = 8,500) 0.21 g (1.28 mmol)のTHF溶液(6.0 mL)をゆっくりと滴下した。滴下後、室温まで戻し、一晩攪拌を続けた。加水分解し、有機層をクロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を除去後、残渣をエタノールから再沈殿し、茶色の固体を0.21g (収率61%)得た。得られた固体の分析を行った。その結果を次に示す。これらスペクトルデータおよび元素分析値より、ユニットB/ユニットA比 = 0.73 / 0.27 (= 2.70) である共重合体であることを確認した。

40

【0086】

^1H NMR (δ in CDCl_3) 0.60 (s, 3H [Aユニット由来], SiCH_3), 0.90 (s, 3H [Bユニット由来], SiCH_3), 1.18 (br s, 3H [Aユニット由来], OCH_2CH_3), 3.74 (br s, 2H [Aユニット由来], OCH_2CH_3), 7.45-7.63 (m, 4H [Bユニット由来], anthracene), 7.56 (s, 4H [Aユニット由来], phenylene), 7.83 (br s, 2H [Bユニット由来], anthracene), 7.90 (s, 4H [Bユニット由来], phenylene), 8.36 (br s, 1H [Bユニット由来], anthracene), 8.53 (br s, 2H [Bユニット由来], anthracene); ^{13}C NMR (δ in CDCl_3) -3

50

.07 (Aユニット由来、 SiCH_3), -1.83 (Bユニット由来、 SiCH_3), 18.40 (OCH_2CH_3), 59.28 (OCH_2CH_3), 101.74, 105.37 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 116.41, 125.61, 126.60, 126.94, 128.60, 130.89, 133.14, 133.94 (anthracene), 134.18, 137.05 (Bユニット由来、phenylene), 133.59, 137.77 (Aユニット由来、phenylene); ^{29}Si NMR (δ in CDCl_3) -25.16 ($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$), -3.27 (SiOEt), IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2138 cm^{-1} .

【0087】

元素分析: Calcd for $((\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Si})_{0.73}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OSi})_{0.27})_n$: C, 82.95; H, 5.40. Found: C, 82.89; H, 5.22.

【0088】

また化合物1の融点は、300以上であり、GPC分析により得られた固体の重量平均分子量(Mw)は38,000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比(Mw/Mn)は、4.55であった。

【0089】

実施例2~7

ポリ[エトキシ(メチル)シリレン-p-フェニレン]に対する9-エチルアントラセン及びメチルリチウムの使用割合を変えた以外は、実施例1と同様な方法で、アントラセン環を有する共重合体を得た。得られた共重合体の分析結果を表1に示した。

【0090】

【表1】

実施例No (化合物No.)	生成物の B/A比	反応収率 (%)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	Mw	Mw/Mn
2	0.08	63	129	20,000	2.60
3	0.18	77	135	15,500	1.57
4	0.39	91	153	17,000	2.63
5	0.54	86	179	30,000	3.58
6	0.96	93	>300	18,000	1.91
7	1.17	79	>300	21,000	1.76

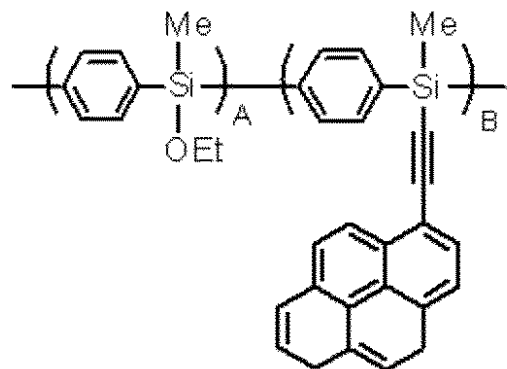
【0091】

実施例8

下式シリレンフェニレン共重合体を、以下の要領で合成した。

【0092】

【化14】



【 0 0 9 3 】

50 mLの2口フラスコに1-エチニルピレンを0.55 g (2.44 mmol)、THF 20.0 mLを入れた。
- 78 に保ち、メチルリチウム 2.65 mL (2.44 mmol)をゆっくりと加え、室温まで戻し、3時間攪拌を続けた。再び、- 78 に冷却した後、ポリ[エトキシ(メチル)シリレン-p-フェニレン] (Mw = 13,500, Mn = 8,500) 0.20 g (1.22 mmol)のTHF溶液(6.0 mL)をゆっくりと滴下した。滴下後、室温まで戻し一晩攪拌を続けた。加水分解し、有機層をクロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を除去後、残渣をエタノールから再沈殿し、黄土色の固体を0.28g (収率76%)得た。得られた固体の分析を行った。その結果を次に示す。これらスペクトルデータおよび元素分析値より、ユニット B / ユニット A 比 = 0.78 / 0.22 (= 3.55) である共重合体であることを確認した。

10

【 0 0 9 4 】

^1H NMR (δ in CDCl_3) 0.60 (s, 3H [Aユニット由来], SiCH_3), 0.88 (s, 3H [Bユニット由来], SiCH_3), 1.19 (br s, 3H [Aユニット由来], OCH_2CH_3), 3.74 (br s, 2H [Aユニット由来], OCH_2CH_3), 7.57 (s, 4H [Aユニット由来], phenylene), 7.66-8.14 (m, 8H [Bユニット由来], pyrene), 7.82 (s, 4H [Bユニット由来], phenylene), 8.55 (br s, 1H [Bユニット由来], pyrene); ^{13}C NMR (δ in CDCl_3) -3.11 (Aユニット由来、 SiCH_3), -1.95 (Bユニット由来、 SiCH_3), 18.41 (OCH_2CH_3), 59.26 (OCH_2CH_3), 95.82, 107.57 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 116.94, 124.00, 124.20, 124.30, 125.38, 125.73(2C), 126.21, 127.12, 128.42, 128.59, 130.11, 130.85, 131.03, 131.59, 132.45 (pyrene), 133.78(1/4), 133.92(1), 136.95 (Bユニット由来、phenylene), 133.57, 137.66 (Aユニット由来、phenylene); ^{29}Si NMR (δ in CDCl_3) -25.38 (Si-C $\equiv$ C), -3.20 (SiOEt), IR $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2150 cm^{-1} 。

20

【 0 0 9 5 】

元素分析: Calcd for $((\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Si})_{0.78}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OSi})_{0.22})_n$: C, 84.55; H, 5.00. Found: C, 84.26; H, 4.86。

【 0 0 9 6 】

また化合物 8 の融点は 2 2 7 であり、GPC 分析により得られた固体の重量平均分子量 (Mw) は 1 3 , 0 0 0 であり、重量平均分子量と数平均分子量との比 (Mw / Mn) は、1 . 6 2 であった。

【 0 0 9 7 】

30

実施例 9 ~ 1 1

ポリ[エトキシ(メチル)シリレン-p-フェニレン] に対する1-エチニルピレン及びメチルリチウムの使用割合を変えた以外は、実施例 8 と同様な方法で、ピレン環を有する共重合体を得た。得られた共重合体の分析結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 8 】

【 表 2 】

実施例 No (化合物 No.)	生成物の B / A 比	反応収率 (%)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	Mw	Mw / Mn
9	0 . 1 8	4 5	1 4 7	1 8 , 0 0 0	1 . 8 0
1 0	0 . 2 8	3 7	1 5 2	2 5 , 5 0 0	2 . 7 0
1 1	0 . 4 3	5 3	1 5 8	3 6 , 5 0 0	2 . 8 4

40

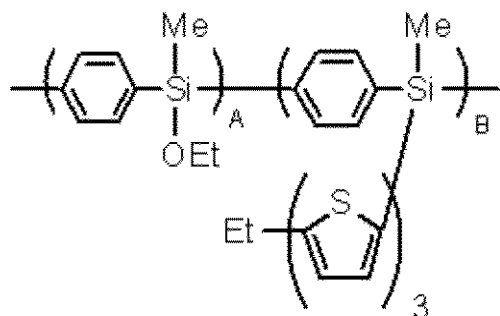
【 0 0 9 9 】

実施例 1 2

下式シリレンフェニレン共重合体を、以下の要領で合成した。

【 0 1 0 0 】

【化 1 5】



10

【 0 1 0 1】

50 mLの2口フラスコに5-ブromo-5'''-エチル[2,2';5',2'']ターチオフエンを0.22 g (0.61 mmol)、THF 6.0 mLを入れた。で - 78 に保ち、n-BuLi 0.39 mL (0.61 mmol)をゆっくりと加え、室温まで戻し、3時間攪拌を続けた。再び、- 78 に冷却した後、ポリ[エトキシ(メチル)シリレン-p-フェニレン] ($M_w = 13,500$, $M_n = 8,500$) 0.10 g (0.61 mmol)のTHF溶液(3.0 mL)をゆっくりと滴下した。滴下後、室温まで戻し一晩攪拌を続けた。加水分解し、有機層をクロロホルムで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を除去後、残渣をエタノールから再沈殿し、緑色の固体を0.16g (収率78%)得た。得られた固体の分析を行った。その結果を次に示す。これらスペクトルデータおよび元素分析値より、ユニットB / ユニットA比 = 0.73 / 0.27 (= 2.70)である共重合体であることを確認した。

20

【 0 1 0 2】

^1H NMR (δ in CDCl_3) 0.60 (s, 3H [Aユニット由来], SiCH_3), 0.83 (s, 3H [Bユニット由来], SiCH_3), 1.20 (t, 3H [Aユニット由来], $J = 6.93$ Hz, OCH_2CH_3), 1.30 (t, 3H [Bユニット由来], $J = 7.58$ Hz, ThCH_2CH_3), 2.82 (q, 2H [Bユニット由来], $J = 7.58$ Hz, ThCH_2CH_3), 3.75 (q, 2H [Aユニット由来], $J = 6.93$ Hz, OCH_2CH_3), 6.65 (br s, 1H [Bユニット由来], thiophene), 6.93 (br s, 2H [Bユニット由来], thiophene), 7.01 (br s, 1H [Bユニット由来], thiophene), 7.13 (br s, 1H [Bユニット由来], thiophene), 7.18 (br s, 1H [Bユニット由来], thiophene), 7.57 (s, (4H [Bユニット由来] + 4H [Aユニット由来]), phenylene); ^{13}C NMR (δ in CDCl_3) -3.11 (Aユニット由来、 SiCH_3), -2.57 (Bユニット由来、 SiCH_3), 15.82 (ThCH_2CH_3), 18.42 (OCH_2CH_3), 23.49 (ThCH_2CH_3), 59.26 (OCH_2CH_3), 123.41, 123.54, 124.12, 124.78, 133.94, 135.17, 143.85, 147.06 (thiophene), 133.59, 137.84 (Aユニット由来、phenylene), 134.27, 137.05 (Bユニット由来、phenylene); ^{29}Si NMR (δ in CDCl_3) -15.69 (SiTh), -3.26 (SiOEt).

30

【 0 1 0 3】

元素分析: Calcd for $((\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{S}_3\text{Si})_{0.73}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OSi})_{0.27})_n$: C, 64.16; H, 4.97. Found: C, 64.37; H, 5.05.

40

【 0 1 0 4】

また化合物12の融点は137 であり、GPC分析により得られた固体の重量平均分子量 (M_w) は19,000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比 (M_w / M_n) は、1.67であった。

【 0 1 0 5】

実施例13 ~ 17

ポリ[エトキシ(メチル)シリレン-p-フェニレン] に対する5-ブromo-5'''-エチル[2,2';5',2'']ターチオフエン及びメチルリチウムの使用割合を変えた以外は、実施例12と同様な方法で、ターチオフエン環を有する共重合体を得た。得られた共重合体の分析結果を表3に示した。

50

【 0 1 0 6 】

【表 3】

実施例 No (化合物 No.)	生成物の B/A比	反応収率 (%)	融点 (℃)	Mw	Mw/Mn
13	0.14	86	93	14,000	1.55
14	0.30	90	112	19,500	1.57
15	0.39	91	115	21,000	1.65
16	0.64	86	122	20,000	1.64
17	1.00	87	123	19,500	1.63

10

【 0 1 0 7 】

実施例 18

< EL 発光特性 >

35mm×25mm×0.8mmのガラス基板上にITO膜を600nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、前述した化合物1の2重量%クロロホルム溶液約2gをスピンコートした(膜厚60nm)。その上に電子輸送層としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム50nmを蒸着した。最後に、その上に陰極として、マグネシウム：銀=10：1を170nmの厚さで10mm×1mmに蒸着し、有機EL素子を作成した。蒸着のときの真空度は、すべて 1×10^{-5} Torr以下であった。この素子に11.5Vの電圧を印加し、分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000：大塚電子製)を用いて蛍光発光を測定したところ、520nmに最大発光波長を有する緑色の蛍光が観察された。このときの発光強度は 1200 cd/m^2 であった。また化合物1を窒素気流下で熱重量分析を行ったところ、300℃まで重量減少は見られず、高い耐熱性を有していることが確認された。

20

【 0 1 0 8 】

実施例 19

化合物1の代わりに化合物8を用いた以外は、実施例16と同様な方法で有機EL素子を作成した。この素子に12.5Vの電圧を印加し、分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000：大塚電子製)を用いて蛍光発光を測定したところ、520nmに最大発光波長を有する緑色の蛍光が観察された。このときの発光強度は 1200 cd/m^2 であった。また実施例18と同様に熱重量分析を行ったところ、300℃まで重量減少は見られず、高い耐熱性を確認できた。

30

【 0 1 0 9 】

実施例 20

化合物1の代わりに化合物12を用いた以外は、実施例18と同様な方法で有機EL素子を作成した。この素子に10.5Vの電圧を印加し、分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000：大塚電子製)を用いて蛍光発光を測定したところ、520nmに最大発光波長を有する緑色の蛍光が観察された。このときの発光強度は 2900 cd/m^2 であった。また実施例18と同様に熱重量分析を行ったところ、300℃まで重量減少は見られず、高い耐熱性を確認できた。

40

【 0 1 1 0 】

比較例 1

化合物1の代わりに実施例1で用いたポリ[エトキシ(メチル)シリレン-p-フェニレン]を用いた以外は、実施例18と同様な方法で有機EL素子を作成した。この素子に15Vの電圧を印加し、分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000：大塚電子製)を用いて測定したが、蛍光発光は見られなかった。

【産業上の利用可能性】

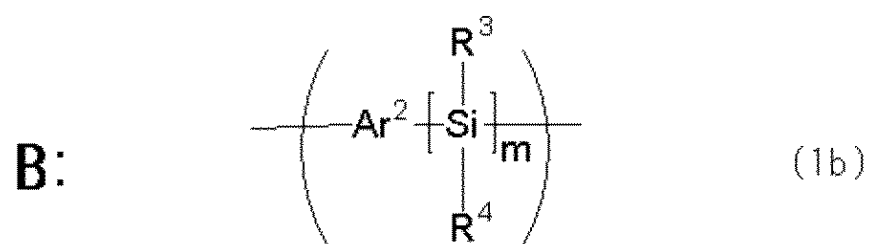
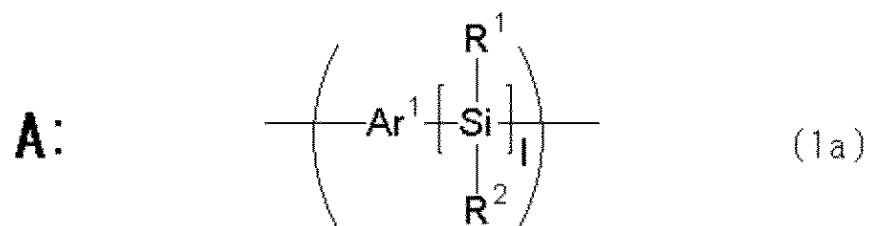
50

【 0 1 1 1 】

本発明の共重合体は、大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視されている有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）の正孔輸送性材料として利用できる。また、感光性を有するため、各種レジスト材料として利用できる。

フロントページの続き

【要約の続き】



【選択図】 なし

专利名称(译)	亚甲硅基亚苯基共聚物和空穴传输材料		
公开(公告)号	JP2005255772A	公开(公告)日	2005-09-22
申请号	JP2004067108	申请日	2004-03-10
申请(专利权)人(译)	德山公司		
[标]发明人	大下 净治 九内 淳堯		
发明人	大下 净治 九内 淳堯		
IPC分类号	H01L51/50 C08G77/60 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C08G77/60 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/AB02 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4J246/AA08 4J246/AB01 4J246/BA400 4J246/BB171 4J246/BB190 4J246/BB20X 4J246/BB200 4J246/CA13U 4J246/CA13X 4J246/CA130 4J246/CA24X 4J246/CA36M 4J246/CA36X 4J246/CA360 4J246/CA39M 4J246/CA39X 4J246/CA82M 4J246/CA82X 4J246/FE23 4J246/FE32 4J246/GA01 4J246/GA02 4J246/GA20 4J246/GB11 4J246/HA15 4J246/HA16 4J246/HA66 4J246/HA70 3K107/AA01 3K107/CC01 3K107/CC24 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF14 3K107/FF18 4J246		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有优异发光性，高耐热性，可溶于溶剂并具有良好成膜性的空穴传输材料。溶解：亚甲硅基亚苯基共聚物具有由式 (1a) 表示的重复单元A和由式 (1b) 表示的重复单元B。该共聚物的重均分子量为500-100,000，B / A比为0.01-500，其中A是重复单元A的数，B是共聚物中重复单元B的数。亚甲硅基亚苯基共聚物用作有机电致发光元件的空穴传输材料。 Z

