

(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2005-82752

(P2005-82752A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/00

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C08G 61/00

H05B 33/14

H05B 33/22

テーマコード (参考)

3K007

4J032

B

D

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-318251 (P2003-318251)

(22) 出願日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74) 代理人 100090527

弁理士 館野 千恵子

(72) 発明者 勾坂 俊也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 佐々木 正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 鳥居 昌史

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

最終頁に続く

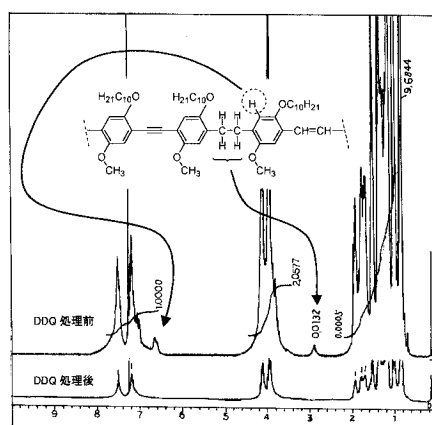
(54) 【発明の名称】 アリレンビニレン系高分子材料

(57) 【要約】

【課題】 構造欠陥が改質されたことにより電荷輸送特性、およびエレクトロルミネッセンス素子特性が向上したアリレンビニレン系高分子材料を提供すること、更にそのような材料の改質方法を提供する。

【解決手段】 アリレンビニレン系高分子材料を得る際に、重合用単量体を塩基の存在下で重合して得られた重合体を更に酸化剤による脱水素反応工程を導入して分子中で分断されたπ共役系の欠陥構造を改質する。

【選択図】 図2

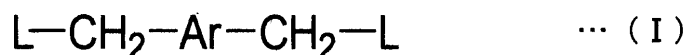


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) :

【化 1】

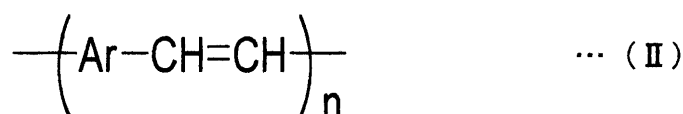


10

(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、L は脱離基を表す。)

で示される化合物を出発物質とし、該出発物質を塩基の存在下で重合して得られる下記一般式 (II) :

【化 2】



20

(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、Ar が複数存在する場合同一でも別異でもよい。n は自然数を表す。)

で示される重合体を、酸化剤で処理して改質したことを特徴とするアリレンビニレン系高分子材料。

【請求項 2】

前記酸化剤で処理した後、更に該酸化剤を除去して得られたことを特徴とする請求項 1 に記載のアリレンビニレン系高分子材料。

【請求項 3】

前記酸化剤は、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン、o - クロラニル、クロラニルの少なくとも一つから選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のアリレンビニレン系高分子材料。

30

【請求項 4】

前記一般式 (I) における芳香族基 (Ar) は、少なくとも一個の炭素数 1 ~ 25 となる置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、もしくはチオアルコキシ基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料。

【請求項 5】

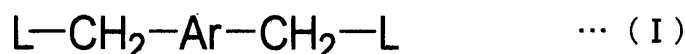
前記一般式 (II) における芳香族基 (Ar) は、少なくとも一個の炭素数 1 ~ 25 となる置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、もしくはチオアルコキシ基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料。

40

【請求項 6】

下記一般式 (I) :

【化 3】

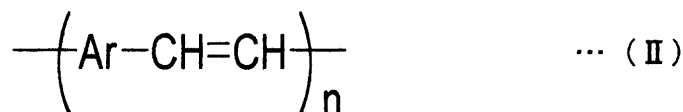


(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、L は脱離基を表す。)

50

で示される化合物を塩基の存在下で重合する工程と、該重合する工程により得られた下記一般式 (II) :

【化 4】



10

(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、Ar が複数存在する場合同一でも別異でもよい。n は自然数を表す。)

で示される重合体を酸化剤で脱水素反応処理する工程を含むことを特徴とするアリレンビニレン系高分子材料の改質方法。

【請求項 7】

前記重合体を酸化剤で脱水素反応処理する工程の後、更に該酸化剤を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のアリレンビニレン系高分子材料の改質方法。

【請求項 8】

前記酸化剤が、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン、o - クロラニル、クロラニルの少なくとも一つから選択されることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のアリレンビニレン系高分子材料の改質方法。

20

【請求項 9】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の薄層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層または発光層を含む複数層の薄層は請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料からなる層を含むように構成されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

機能性有機化合物として用いられる電荷輸送機能を有する電荷輸送材料であって、該材料は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料からなることを特徴とする電荷輸送材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子材料用の機能性有機化合物に関し、特にエレクトロルミネッセンス発光材料、導電性材料、あるいは半導体材料等として広い分野に用途が期待されるアリレンビニレン系高分子材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、アリレンビニレン系高分子材料は、上記のように、エレクトロルミネッセンス発光材料、導電性材料、あるいは半導体材料などとして産業上多岐にわたる用途展開が期待されている。

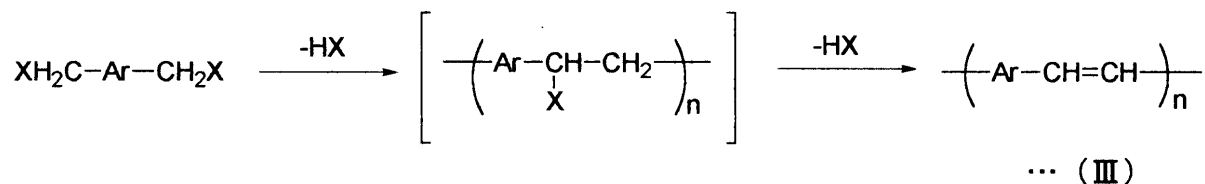
40

【0003】

従来、これらアリレンビニレン系高分子材料の製造方法は種々提案されているが、このような例として、下記式 (III) に示すような、芳香族ビスハロメチル体 (モノマー：単量体) を出発物質として、これを塩基の存在下で重合する方法が知られている。

【0004】

【化 5】



【0005】

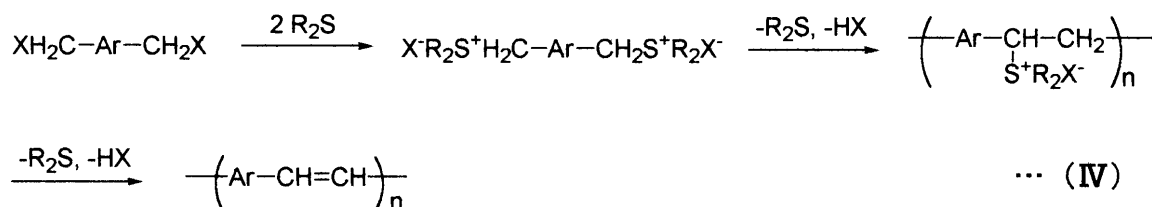
(式中、例えば、Xは弗素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子を表し、Arはフェニレン基などのアリレン誘導体等を表す。)

【0006】

また別の製造方法例として、下記式(IV)に示すような、芳香族ビスハロメチル体をスルホニウム塩とした後、前駆体高分子を経由して製造する方法も知られている。

【0007】

【化 6】



20

【0008】

(式中、例えば、Xは弗素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子を表し、Arはフェニレン基などのアリレン誘導体等を、またRは直鎖、分岐鎖、あるいは互いに結合して環状となったアルキル基等を表す。)

【0009】

前記製造方法により高品質のフィルム形成能を有する高分子量体を得ることができる。

30

このような、アリレンビニレン系高分子量体を利用するものとして、例えば、ビスクロロメチル化合物を出発物質とし、アルカリ(t-BuOK)により重合させた後、加熱して共役ポリマーとし、発光ダイオードの活性層として利用することが提案されている(例えば、特許文献1参照。)。あるいは、まずビススルホニウム塩中間体を塩基の存在下で重合し、得られたポリマ先駆体を還元雰囲気(窒素中に水素を15%含有)で加熱処理することにより、従来高温処理の際に発生していたカルボニル基の生成を抑制したポリ(p-フェニレンビニレン)を得て、これを発光ダイオードに応用することが提案されている(例えば、特許文献2参照。)

【0010】

しかし、有機化合物を電子材料として応用展開する際、微量不純物が混入すると材料物性に多大な悪影響を及ぼすことが指摘されており、材料の高純度化の重要性が次第に認識されてきている。

40

【0011】

すなわち、高分子材料を機能性材料、例えば電子材料として応用する場合には、不純物の除去に加えて、高分子鎖中に存在する構造欠陥の低減にも配慮する必要がある。重合反応の過程で、高分子鎖中に一旦形成されてしまった構造欠陥は、不純物とは異なり物理的に除去することは不可能である。このような高分子鎖中の構造欠陥は、通常、高分子化合物の化学構造を示す一般式には表現されないために注意が必要である。

【0012】

前述の式(III)及び式(IV)で示した方法により製造したアリレンビニレン系重合体

50

においても、その重合方法に特徴的な構造欠陥が存在することが指摘されている。例えば、(ベッカー) Becker 等により文献(「ニュー インサイト イントゥー ザ マイクロストラクチャー オブ ギルヒ - ポリメライズド ピピブイズ (New Insights into the Microstructure of GILCH-Polymerized PPVs)」、(ドイツ)、マクロモレキュルズ (Macromolecules) , 1999, 32, 4925 - 4932 参照)で報告されている。

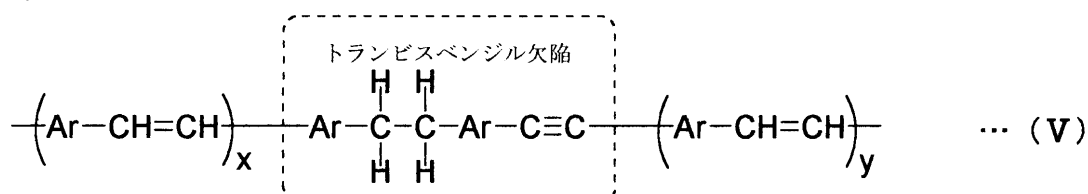
【0013】

この構造欠陥は、トランビスベンジル欠陥と呼ばれ、その構造は、下記式(V)に示すように、本来芳香族基を挟んで二重結合として存在すべき二つの結合が、単結合と三重結合となって芳香族基を挟んで隣り合って存在してしまう構造欠陥である。すなわち、この構造欠陥には単結合が存在するため、分子の π 共役系が分断されてしまう。

10

【0014】

【化7】



【0015】

(式中、Arは芳香族基を表し、x及びyは繰り返しユニットの繰り返し数(自然数)を表す。)

20

【0016】

上記構造欠陥の生成原因は、モノマーが1倍モルの塩基と反応して生成したキノイド構造が重合する際、その反応の位置選択性が不完全であるためと考えられている。この欠陥は重合体中の繰り返しユニットに数%程度存在するため、高分子主鎖全体にわたって発達していると期待されていた π 共役系が途中で分断され、実際はオリゴマーレベルの共役長でしかなくなる。

【0017】

従って、上記高分子材料系を電子材料として用いた場合には、この構造欠陥が電荷の輸送特性に絶大な悪影響を及ぼすという問題があり、また、本材料系をエレクトロルミネッセンス用材料として用いた場合には、この構造欠陥がエレクトロルミネッセンス素子の寿命を大幅に低下させてしまうという問題が指摘されていた。

30

【特許文献1】特表平9-501022号公報

【特許文献2】特開平7-188331号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、前記構造欠陥を改質して重合体における π 共役系の分断を抑制することにより電荷輸送特性、およびエレクトロルミネッセンス素子特性が向上したアリレンビニレン系高分子材料を提供すること、更にそのような材料の改質方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは鋭意検討した結果、アリレンビニレン系高分子材料を得る際に、出発物質である単量体を塩基の存在下で重合して得られた重合体を、更に酸化剤による脱水素反応工程を導入して改質することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明に到った。以下、本発明について具体的に説明する。

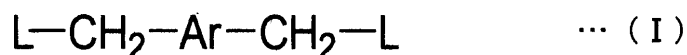
【0020】

請求項1の発明は、下記一般式(1)：

【0021】

50

【化 8】



【0022】

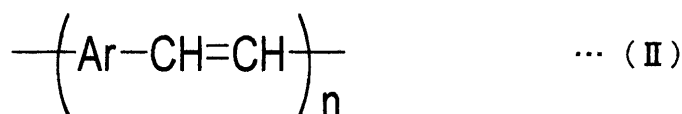
(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、L は脱離基を表す。)

【0023】

で示される化合物を出発物質とし、該出発物質を塩基の存在下で重合して得られる下記一般式(II)： 10

【0024】

【化 9】



【0025】

20

(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、Ar が複数存在する場合同一でも別異でもよい。n は自然数を表す。)

【0026】

で示される重合体を、酸化剤で処理して改質したことを特徴とするアリレンビニレン系高分子材料である。

【0027】

請求項2の発明は、前記酸化剤で処理した後、更に該酸化剤を除去して得られたことを特徴とする請求項1に記載のアリレンビニレン系高分子材料である。

【0028】

請求項3の発明は、前記酸化剤は、DDQ、o-クロラニル、クロラニルの少なくとも一つから選択されることを特徴とする請求項1または2に記載のアリレンビニレン系高分子材料である。 30

【0029】

請求項4の発明は、前記一般式(I)における芳香族基(Ar)は、少なくとも一個の炭素数1~25からなる置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、もしくはチオアルコキシ基を有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料である。

【0030】

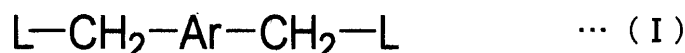
請求項5の発明は、前記一般式(II)における芳香族基(Ar)は、少なくとも一個の炭素数1~25からなる置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、もしくはチオアルコキシ基を有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料である。 40

【0031】

請求項6の発明は、下記一般式(I)：

【0032】

【化 1 0】



【0 0 3 3】

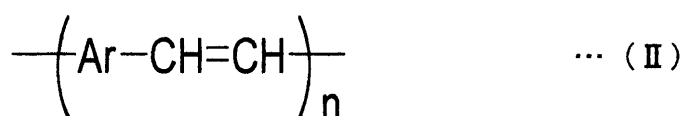
(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、L は脱離基を表す。)

【0 0 3 4】

で示される化合物を塩基の存在下で重合する工程と、該重合する工程により得られた下記一般式 (II) : 10

【0 0 3 5】

【化 1 1】



【0 0 3 6】

20

(式中、Ar は置換または無置換の芳香族基を表し、Ar が複数存在する場合同一でも別異でもよい。n は自然数を表す。)

で示される重合体を酸化剤で脱水素反応処理する工程を含むことを特徴とするアリレンビニレン系高分子材料の改質方法である。

【0 0 3 7】

請求項 7 の発明は、前記重合体を酸化剤で脱水素反応処理する工程の後、更に該酸化剤を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のアリレンビニレン系高分子材料の改質方法である。

【0 0 3 8】

請求項 8 の発明は、前記酸化剤が DDQ、o - クロラニル、クロラニルの少なくとも一つから選択されることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のアリレンビニレン系高分子材料の改質方法である。 30

【0 0 3 9】

請求項 9 の発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の薄層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層または発光層を含む複数層の薄層は請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料からなる層を含むように構成されたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0 0 4 0】

請求項 10 の発明は、機能性有機化合物として用いられる電荷輸送機能を有する電荷輸送材料であって、該材料は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のアリレンビニレン系高分子材料からなることを特徴とする電荷輸送材料。 40

【発明の効果】

【0 0 4 1】

請求項 1 のアリレンビニレン系高分子材料においては、塩基の存在下に重合して得られた重合体が更に酸化剤による脱水素反応工程により構造欠陥が改善され、分子の π 共役系の分断を抑制することができる。これによって、電荷輸送特性、及びエレクトロルミネッセンス素子特性が向上したアリレンビニレン系高分子材料を提供することが可能である。

【0 0 4 2】

請求項 2 のアリレンビニレン系高分子材料においては、酸化剤が除去されるため、該共役系高分子への酸化剤のドーピングが誘起されずに導電性を減少させることができる。こ 50

のため、導電性を求めない用途（例えば、発光材料や光学材料としての用途）にも適用することが可能である。

【0043】

請求項3のアリレンビニレン系高分子材料においては、用いる酸化剤が改質される高分子材料のポリマー骨格に悪影響を及ぼすことなく脱水素反応を促進するため、分子の π 共役系の改善を良好に行うことができる。これによって、電荷輸送特性、及びエレクトロルミセッセンス素子特性が一層向上したアリレンビニレン系高分子材料を提供することが可能である。

【0044】

請求項4または5によれば、それぞれ前記一般式(Ⅰ)または一般式(Ⅱ)の芳香族基が炭素数1～25の置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、またはチオアルコキシ基を少なくとも一つ持つことにより、前述の効果に加えて溶媒への良好な溶解性が付与される。しかも高分子材料の溶解性を維持しつつ、所望の電荷輸送特性を発現させることができる。これによって、作業性と電荷輸送特性のバランスのとれたアリレンビニレン系高分子材料を提供することが可能である。

10

【0045】

請求項6の改質方法によれば、電荷輸送特性、及びエレクトロルミセッセンス素子特性が向上したアリレンビニレン系高分子材料を得るための改質方法を提供することが可能である。

【0046】

請求項7の改質方法によれば、導電性を減少させることができるため、導電性を求めない用途に適用するアリレンビニレン系高分子材料を得るための改質方法を提供することが可能である。

20

【0047】

請求項8によれば、高分子材料のポリマー骨格に悪影響を及ぼすことなく分子の π 共役系の分断を良好に抑制し、電荷輸送特性、及びエレクトロルミセッセンス素子特性が優れたアリレンビニレン系高分子材料を得るための改質方法を提供することが可能である。

【0048】

請求項9によれば、前記本発明の改質されたアリレンビニレン系高分子材料を発光層または発光層を含む複数層の薄層用材料として用いることにより、素子寿命が向上したエレクトロルミセッセンス素子を提供することが可能である。

30

【0049】

請求項10によれば、電子材料などに応用できる電荷輸送能に優れた機能性高分子材料を提供することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

前述のように、本発明は前記一般式(Ⅰ)で示される化合物を出発物質（単量体）とし、該単量体を塩基の存在下に（塩基性化合物を用いて）重合して得られる前記一般式(Ⅱ)で示される重合体を、更に酸化剤で処理して改質したことを特徴とするアリレンビニレン系高分子材料である。

40

【0051】

なお、重合反応に用いる塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、酢酸塩、アルコキシド等や、各種アミン（第一級、第二級、第三級等）が例示される。

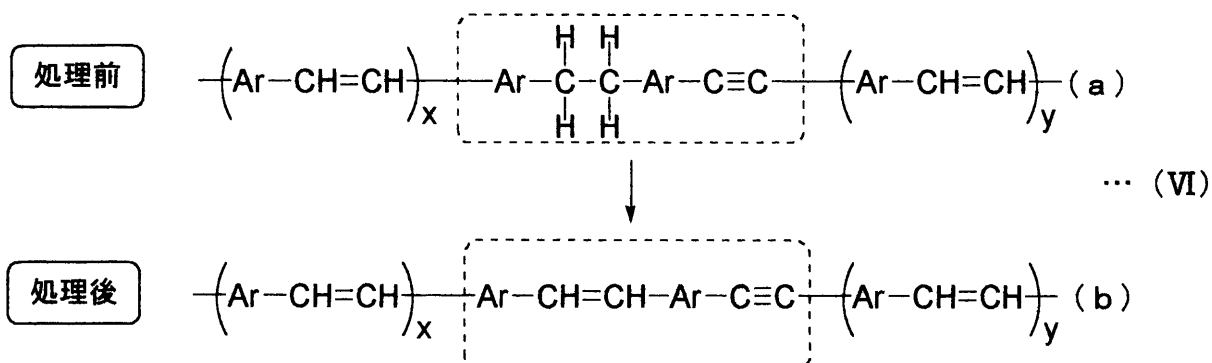
【0052】

上記塩基の存在下で得た一般式(Ⅱ)で示される重合体中には、酸化剤で処理する前は下記式(VI)の(a)に示すようなトランビスベンジル欠陥が存在する。この欠陥は、本発明における酸化剤による処理工程を導入することにより、下記式(VI)の(b)に示すように脱水素反応が起き、欠陥により切断されていた π 共役系が連続した構造に変化して有効共役長が増大する。

50

【 0 0 5 3 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 5 4 】

(式中、Arは置換または無置換の芳香族基を表し、各Arは同一でも別異でもよい。また、xおよびyは自然数を表す。)

【 0 0 5 5 】

上記式(VI)の(b)に示すように構造欠陥が消失することは、高分子材料の精製度をより高めたことと同義の意味合いを持つ。

従って、本発明における酸化剤による処理工程を経た重合体(アリレンビニレン系高分子材料)は電荷輸送特性が劇的に向上し、有機薄膜トランジスタの半導体層や、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)の発光層あるいは電荷輸送層として好適に用いることが可能である。

20

【 0 0 5 6 】

図1の模式図に、発光層または発光層を含む複数層の薄層(所要部に本発明のアリレンビニレン系高分子材料を使用)を備えた有機EL素子の簡単な概略構成例を示す。なお、各電極と発光層との間には、必要に応じて誘電層が設けられても構わない。このような誘電層は、例えば、電荷輸送のために設けられたりする。

【 0 0 5 7 】

本発明において脱水素反応に用いる酸化剤としては、公知一般のものを使用すればよいが、ジベンジル部位の脱水素反応を進行させる一方、その他のポリマー骨格に悪影響を及ぼさないような酸化剤の場合に応じて任意に選択すればよい。そのような酸化剤として例えば、DDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン)、o-クロラニル、あるいはクロラニル等が好適に用いられる。

30

【 0 0 5 8 】

酸化剤処理工程は、通常、溶媒の存在下で行なわれる。溶媒としては、脱水素反応活性が維持される限り任意のものが使用可能である。一例として、ベンゼン、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン等が例示される。溶媒の使用量は被処理高分子材料に対して、通常10~2000倍の重量比で用いられる。

なお、酸化剤処理工程の際の温度条件に特別な制限はなく、通常、0 から溶媒の沸点 温度において処理される。

40

【 0 0 5 9 】

酸化剤処理工程により、共役系高分子への酸化剤のドーピングが誘起され、このドーピングに基づく吸収スペクトル変化と金属的光沢と蛍光の消光が観測される。従って、酸化剤による処理後のアリレンビニレン系材料を導電性媒体として用いる場合には、酸化剤を除去することなく、そのまま使用すればよく、一方逆に導電性が好ましくない用途や、発光材料や光学材料等の用途に用いる場合には、酸化剤の除去処理を行えばよい。

【 0 0 6 0 】

酸化剤の除去処理方法としては、公知の技術が適用できる。このような技術として、例えば、透析、ソックスレー抽出、溶液洗浄、再沈、電気化学的手法等をはじめとした各種

50

方法が例示される。

【0061】

酸化剤の除去により、処理後のアリレンビニレン系材料の吸収波長は、酸化処理前とほぼ等しいか多少のレッドシフトを示し、発光特性も示す。従って、従来通りに電荷輸送層あるいは発光層として本発明におけるアリレンビニレン系高分子材料を用いれば、より特性が向上されたエレクトロルミネッセンス素子を作製することができる。

【0062】

本発明に用いる出発物質である単量体（モノマー）の前記一般式（I）中、及び重合体の前記一般式（II）中における芳香族基（Ar）は、置換または無置換の芳香族基であり、複数存在する場合同一でも別異でもよい。

10

【0063】

このような芳香族基（Ar）の具体例としては、単環基、多環基（縮合多環基、非縮合多環基）の芳香族炭化水素基が挙げられ、一例として以下のものを挙げるができる。例えば、フェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フルオレニル基、アズレニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。また、複素芳香環基も挙げられ、一例として、チオフェン、ピロール、フラン、オキサゾールをはじめとする五員環複素環式基、またはそれらが更に置換された縮合多環基、非縮合多環基が挙げられる。

【0064】

また、これら芳香族基は以下に示す置換基を有していてもよい。

20

（1）ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

（2）炭素数1～25の無置換もしくは置換のアルキル基、アルコキシ基。

（3）アリールオキシ基。（アリール基として、フェニル基、ナフチル基を有するアリールオキシ基が挙げられる。これは、炭素数1～25の無置換もしくは置換のアルキル基、炭素数1～25の無置換もしくは置換のアルコキシ基、またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。（具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。）

（4）アルキルチオ基またはアリールチオ基。（具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。）

30

（5）アルキル置換アミノ基。（具体的には、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。）

（6）アシル基。（具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。）

【0065】

酸化処理過程、あるいはその後のプロセスに重要である有機溶媒への溶解性の観点からは、上記芳香環上に置換基を有することがより好ましく、一例としてアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基などが挙げられる。

【0066】

40

これら置換基の炭素数が増加すれば溶解性はより向上するが、その反面、電荷輸送性等の特性は低下してしまうため、溶解性が損なわれない範囲で所望の特性が得られるような置換基を選択することが好ましい。その場合の好適な置換基の例としては炭素数が1～25のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。

【0067】

更に好適には、炭素数が2～18のアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基が挙げられる。これら置換基は同一のものを複数導入してもよいし、異なるものを複数導入してもよい。また、これらのアルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基は更にハロゲン原子、シアノ基、フェニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基または炭素数1～12の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基やアルコキシ基、アルキルチオ基で置換されたフ

50

エニル基を含有していてもよい。

【0068】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-シアノエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を一例として挙げることができ、アルコキシ基、アルキルチオ基としては上記アルキル基の結合位に酸素原子または硫黄原子を挿入してアルコキシ基、アルキルチオ基としたものが一例として挙げられる。

10

【0069】

前記一般式(1)で示される単量体中の脱離基(L)としては、ハロゲン原子またはそれとチオエーテルから誘導されるスルホニウム塩が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、スルホニウム塩としては前記ハロメチル体とジアルキルスルフィド、テトラヒドロチオフェンから誘導されるスルホニウム塩が好ましく用いられる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例によって制限されるものではない。

20

まず、実施例に用いたポリ[2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-メトキシ-p-フェニレンビニレン(略、ポリパラフェニレンビニレン(A))及びポリ(2-オクチルオキシ-5-メトキシ-p-フェニレンビニレン(略、ポリパラフェニレンビニレン(B))の合成例を参考例1、参考例2として以下に示す。

【0071】

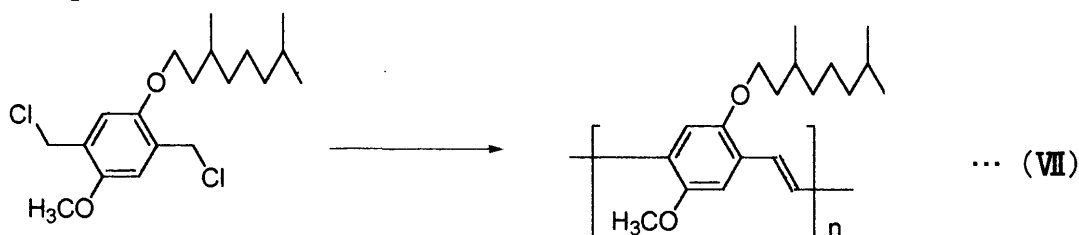
参考例1：ポリパラフェニレンビニレン(A)の合成

下記式(VII)に沿ってポリ[2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-5-メトキシ-p-フェニレンビニレンを以下の条件で合成した。

【0072】

【化13】

30



【0073】

1 Lの四つ口フラスコに1,4-ジオキサン820 mlを入れ、15分間窒素ガスをバブリングした。ここに2,5-(ビスクロロメチル)-1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-4-メトキシベンゼン5.00 g(13.84 mmol)を加え100℃に加熱した。この溶液にカリウム*t*-ブトキシドの1.0 Mテトラヒドロフラン溶液36 ml(36 mmol)を滴下後5分間攪拌し、更にカリウム*t*-ブトキシドの1.0 Mテトラヒドロフラン溶液28 ml(28 mmol)を滴下し、滴下終了後90℃で4時間攪拌した。その後、酢酸5.5 mlを加えて反応を停止し、反応溶液を水1 Lに滴下した。析出したポリマーを濾別し、水、メタノールで洗浄して乾燥した。更にテトラヒドロフラン及びメタノールを用いた再沈により精製し2.15 gの赤色ポリマーを得た。このポリマーは赤～オレンジ色の蛍光を発した。

40

元素分析値(計算値)；C：79.15%(79.12%)，H：10.04%(9.79%)。

50

G P C により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は988000、数平均分子量は113000であった。

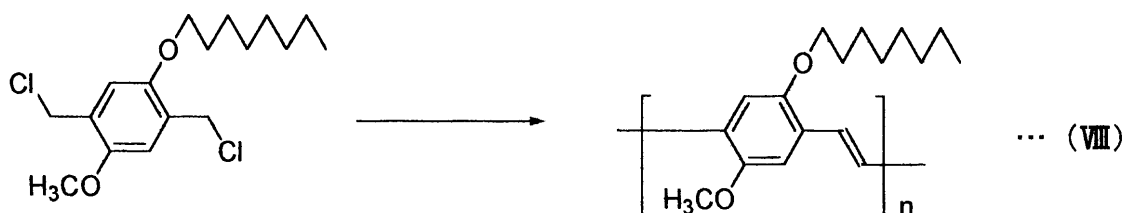
【 0 0 7 4 】

参考例 2：ポリパラフェニレンビニレン（B）の合成

下記式（VIII）に沿ってポリ（2 - オクチルオキシ - 5 - メトキシ - p - フェニレンビニレン）を参考例1と同様の方法により合成した。

【 0 0 7 5 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 7 6 】

得られたポリ（2 - オクチルオキシ - 5 - メトキシ - p - フェニレンビニレン）は赤色のポリマーであった。このポリマーは赤～オレンジ色の蛍光を発した。

20

元素分析値（計算値）；C：78.09%（78.42%），H：9.62%（9.29%）。

G P C により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は310000、数平均分子量は60000であった。

【 0 0 7 7 】

（実施例 1）

500 ml のフラスコに、参考例 1 で得られたポリパラフェニレンビニレン（A）492.3 mg、1,4 - ジオキサン 420 ml、D D Q 100 mg を入れ、24 時間還流した。溶媒を減圧留去し、暗緑色の光沢を帯びたポリマーを得た。このポリマーは、導電性を有していた。

30

【 0 0 7 8 】

更に上記で得たポリマーをメタノールで良く洗浄した後、テトラヒドロフラン及びメタノールを用いて再沈精製を繰り返し行なった。得られたポリマーを更にクロロホルムに溶解し、この溶液をイオン交換水で繰り返し洗浄した。溶媒を減圧留去した後、減圧下乾燥し赤色のポリマー 460 mg を得た。

【 0 0 7 9 】

このポリマーの赤外吸収スペクトルには C N 伸縮は観測されなかった。酸化処理前後におけるポリマーの重クロロホルム溶液のプロトン N M R スペクトル図 2 に示す。酸化処理によりビスベンジル構造がビニレン構造に変化していることが確認された。また酸化処理前のポリマーと、酸化処理後、酸化剤を除去したポリマーのテトラヒドロフラン溶液の吸収スペクトルを図 3 に示す。吸収極大波長の変化はほとんど観測されなかったが、吸光係数の増大が観測された。吸収スペクトルから類推されるように、蛍光色も同じ色であった。

40

【 0 0 8 0 】

（実施例 2）

参考例 2 で得られたポリパラフェニレンビニレン（B）を用いて、実施例 1 と同様の方法により酸化処理を行ない、暗緑色の光沢を帯びたポリマーを得た。このポリマーは、導電性を有していた。

更に実施例 1 と同様の方法により酸化剤の除去を行ない、赤色のポリマーを得た。プロトン N M R の測定から、ビスベンジル構造がビニレン構造に変化していることが確認され

50

た。

【0081】

(実施例3)

上記実施例1で得られたポリマー(酸化処理済みのポリパラフェニレンビニレン(A))の3wt%テトラヒドロフラン溶液を調整した。この溶液を、アルミニウム(電極用)が蒸着されたポリエチレンテレフタレート製基板(PET基板)上にドクタブレードにより塗布し、およそ10 μ mのフィルムを作製した。このフィルム上に更に金電極を蒸着し、サンドイッチセルを作製した(図4参照)。このように構成した素子を用いてタイムオブフライト法により、キャリア移動度を測定したところ、電界強度2000Vcm⁻¹において1.19 $\times$ 10⁻⁴cm²V⁻¹s⁻¹の高速なホール輸送性を示した。

10

【0082】

(実施例4)

上記実施例2で得られたポリマーを用いて実施例3と同様に素子を作製し、同様の方法によりキャリア移動度を測定したところ、実施例3の結果とほぼ同程度の高速なホール輸送性が観測された。

【0083】

(比較例1)

比較用の素子を参考例1で得られたポリマーを酸化処理を施さずにそのまま用いて実施例3と同様にセルを作製し、実施例3と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。その結果、電界強度150kVcm⁻¹において1.76 $\times$ 10⁻⁶cm²V⁻¹s⁻¹のホール移動度を示し、実施例3の結果より2桁低い性能であった。

20

【0084】

(比較例2)

比較用の素子を参考例2で得られたポリマーを酸化処理を施さずにそのまま用いて実施例3と同様にセルを作製し、実施例3と同様の方法によりキャリア移動度を測定した。その結果、電界強度130kVcm⁻¹において1.57 $\times$ 10⁻⁷cm²V⁻¹s⁻¹のホール移動度を示し、実施例4の結果より3桁低い性能であった。

【0085】

以上の結果から、本発明における酸化剤で処理して改質することにより、分子の欠陥構造が修復され π 共役系が連続した構造に変化して、電荷移動特性が劇的に向上することが確認された。従って、本発明の処理工程を経た材料(アリレンビニレン系高分子材料)は、有機薄膜トランジスタの半導体層や、有機EL素子の発光層あるいは電荷輸送層として好適に用いることが可能であり、多岐にわたる用途展開が期待される。

30

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】本発明のアリレンビニレン系高分子材料を用いた有機EL素子の概略構成例を示す模式図である。

【図2】本発明に係るアリレンビニレン系高分子材料(ポリマー)の酸化処理前後における重クロロホルム溶液のプロトンNMRスペクトルである。(実施例1)

【図3】本発明に係る酸化処理前のポリマーと、酸化処理後に酸化剤を除去したポリマーのテトラヒドロフラン溶液の吸収スペクトルである。(実施例1)

40

【図4】電荷移動特性を測定するためのサンドイッチセルの概略構成図である。

【符号の説明】

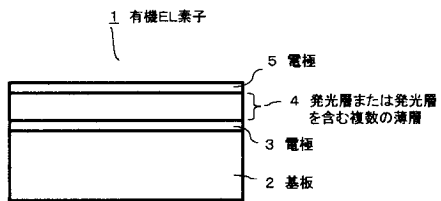
【0087】

- 1 有機EL素子
- 2 基板
- 3 電極
- 4 発光層または発光層を含む複数の薄層
- 5 電極
- 6 ポリエチレンテレフタレート製基板(PET基板)

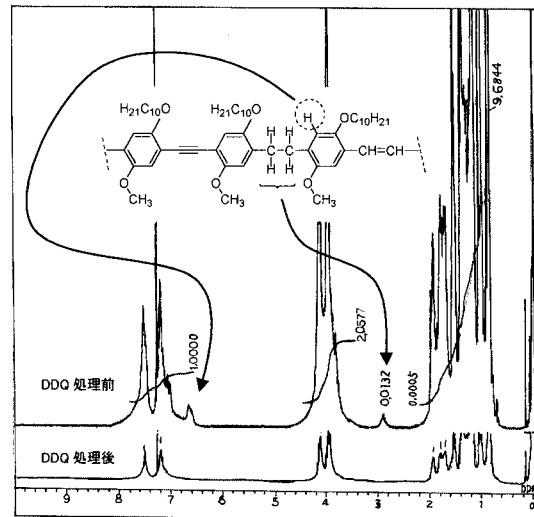
50

- 7 アルミニウム電極
- 8 ポリマー（酸化処理済みポリパラフェニレンビニレン）
- 9 金電極

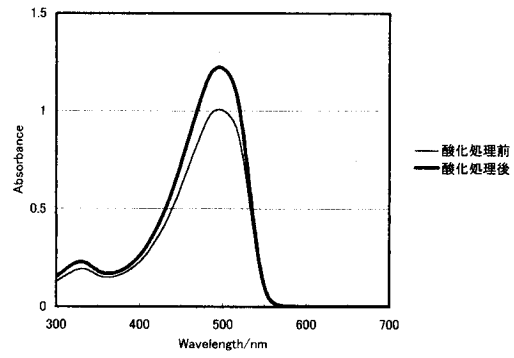
【図 1】



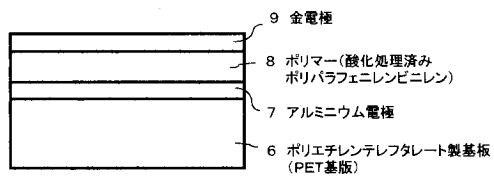
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 河村 慎一

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 岡田 崇

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 3K007 AB11 DB03 FA01

4J032 CA06 CB01 CC01 CD01 CE03 CF03 CG03

专利名称(译)	亚芳基亚乙烯基聚合物材料		
公开(公告)号	JP2005082752A	公开(公告)日	2005-03-31
申请号	JP2003318251	申请日	2003-09-10
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社理光		
申请(专利权)人(译)	理光株式会社		
[标]发明人	匂坂俊也 佐々木正臣 鳥居昌史 河村慎一 岡田崇		
发明人	匂坂 俊也 佐々木 正臣 鳥居 昌史 河村 慎一 岡田 崇		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G61/00 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/CA06 4J032/CB01 4J032/CC01 4J032/CD01 4J032/CE03 4J032/CF03 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/DD60 3K107/DD79		
其他公开文献	JP4199079B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供通过改变其结构缺陷而改善其电荷传输特性和电致发光元件特性的亚芳基亚乙烯基聚合物材料，以及进一步改进这种材料的方法。溶解：这种亚芳基亚乙烯基聚合物材料是通过在基质存在下聚合用于聚合的单体而得到的聚合物上进一步引入氧化剂的脱氢反应过程而获得的，用于改变其中裂解的 π -共轭体系的缺陷结构。分子。 Z

