

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6520881号  
(P6520881)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 51/50 (2006.01) HO 5 B 33/22 D  
 CO 8 G 73/02 (2006.01) HO 5 B 33/14 B  
 CO 8 G 73/02

請求項の数 11 (全 73 頁)

(21) 出願番号	特願2016-191533 (P2016-191533)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成28年9月29日 (2016.9.29)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2017-155208 (P2017-155208A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成29年9月7日 (2017.9.7)	(72) 発明者	藤田 華奈
審査請求日	平成30年9月13日 (2018.9.13)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
(31) 優先権主張番号	特願2015-203270 (P2015-203270)		ソー株式会社 東京研究センター内
(32) 優先日	平成27年10月14日 (2015.10.14)	(72) 発明者	井上 貴弘
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
(31) 優先権主張番号	特願2016-38116 (P2016-38116)	(72) 発明者	田中 剛
(32) 優先日	平成28年2月29日 (2016.2.29)		神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	森中 裕太
早期審査対象出願			神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
			ソー株式会社 東京研究センター内
			最終頁に続く

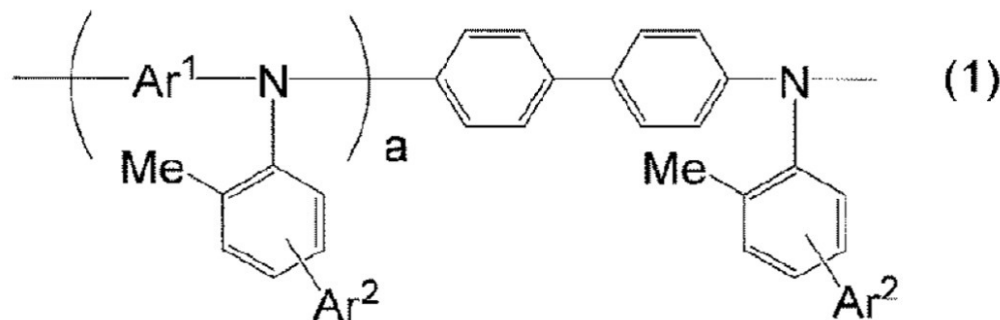
(54) 【発明の名称】 アリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される繰返し構造を有するトリアリールアミンポリマーまたはコポリマーを含み、正孔輸送材料、正孔注入材料、又は発光ホスト材料である有機電界発光素子用材料。

【化1】



(式中、

Ar<sup>1</sup>は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6~20の二価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4~36の二価のヘテロ芳香族基(これらの基は、各々独立して、炭素数1~18のアルキル基、及び炭素数1~18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい)を表す。た

ただし、 $Ar^1$  は、無置換のピフェニレン基以外の基である。

$Ar^2$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、又は水素原子を表す。ただし、式 (1) で表される 1 つの繰返し構造中、2 つの  $Ar^2$  は同一の基であり、かつ、同一の置換位置である。

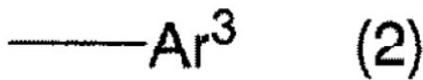
a は 1 を表す。

Me はメチル基を表す。)

【請求項 2】

末端が、各々独立して、下記一般式 (2) で表される芳香族基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【化 2】

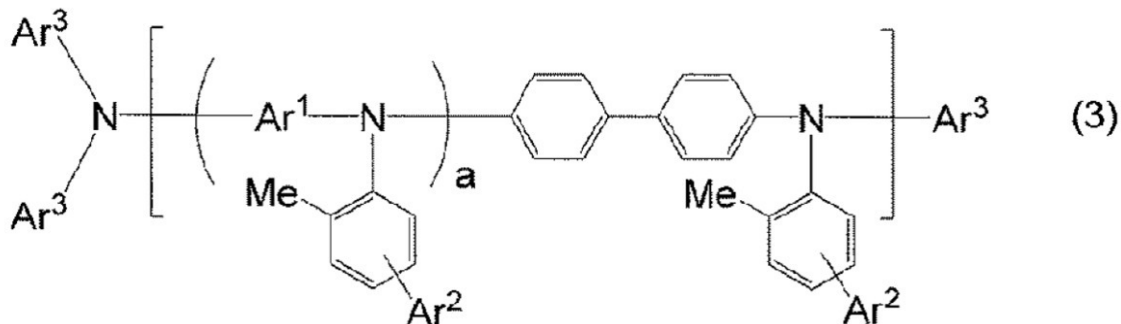


(式中、 $Ar^3$  は、連結若しくは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）を表す。)

【請求項 3】

前記トリアリーールアミンポリマーまたはコポリマーが、下記一般式 (3) で表されることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 記載の有機電界発光素子用材料。

【化 3】



(式中、

$Ar^1$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の二価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の二価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）を表す。ただし、 $Ar^1$  は、無置換のピフェニレン基以外の基である。

$Ar^2$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、又は水素原子を表す。ただし、1 つの繰返し構造中、2 つの  $Ar^2$  は同一の基であり、かつ、同一の置換位置である。

$Ar^3$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）を表す。

a は 1 を表す。

Me はメチル基を表す。)

【請求項 4】

Ar<sup>3</sup> が、各々独立して、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニル基、フルオレニル基、フェナントレニル基、カルバゾリル基、ビスカルバゾリル基、ジベンゾチエニル基、又はジベンゾフラニル基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の有機電界発光素子用材料。

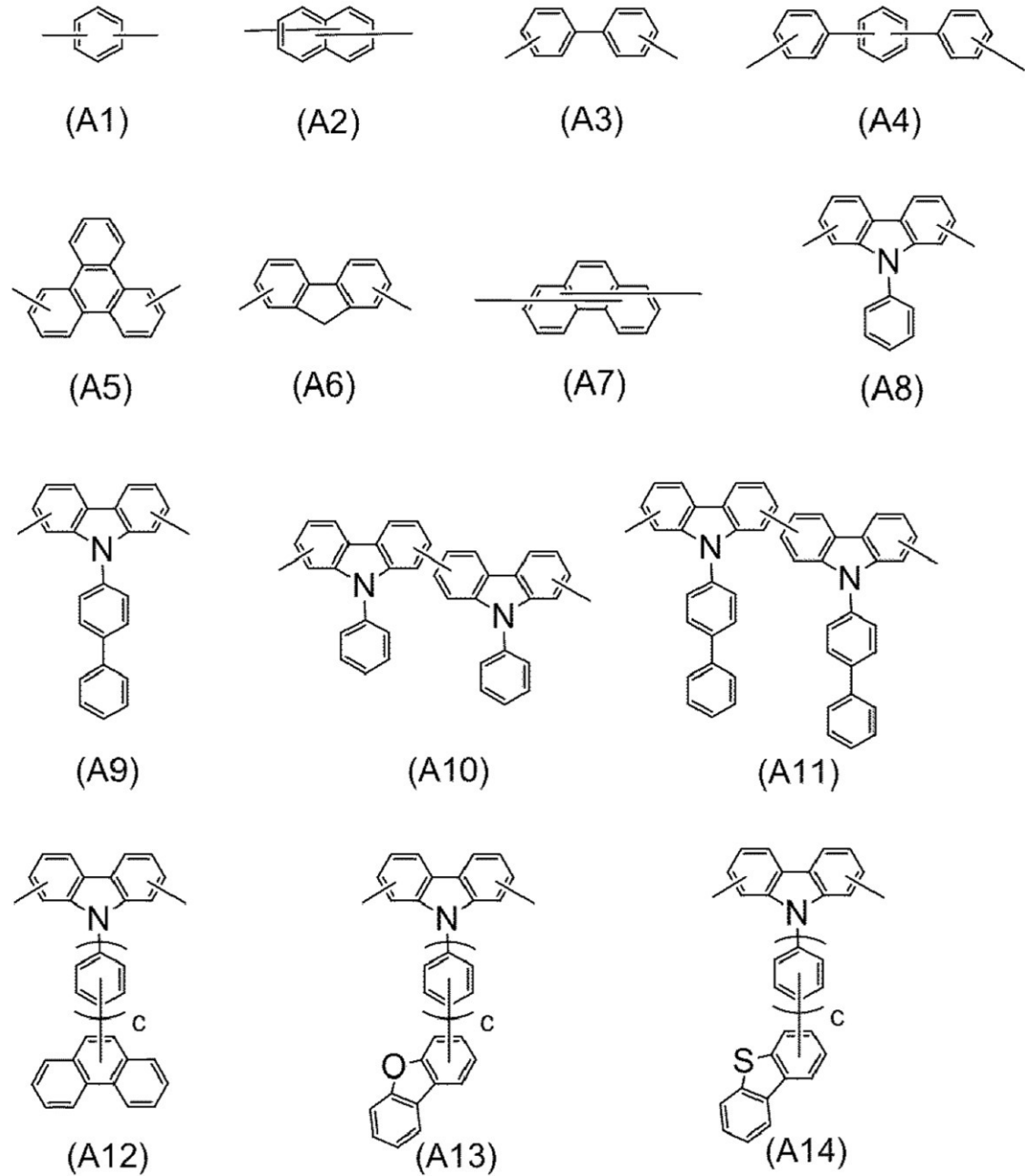
【請求項 5】

Ar<sup>1</sup> が、

下記 (A1) ~ (A2), (A4) ~ (A14) (c は 0 又は 1 を表す。これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい) のいずれかである、または

炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有する下記 (A3) であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

## 【化 4】



10

20

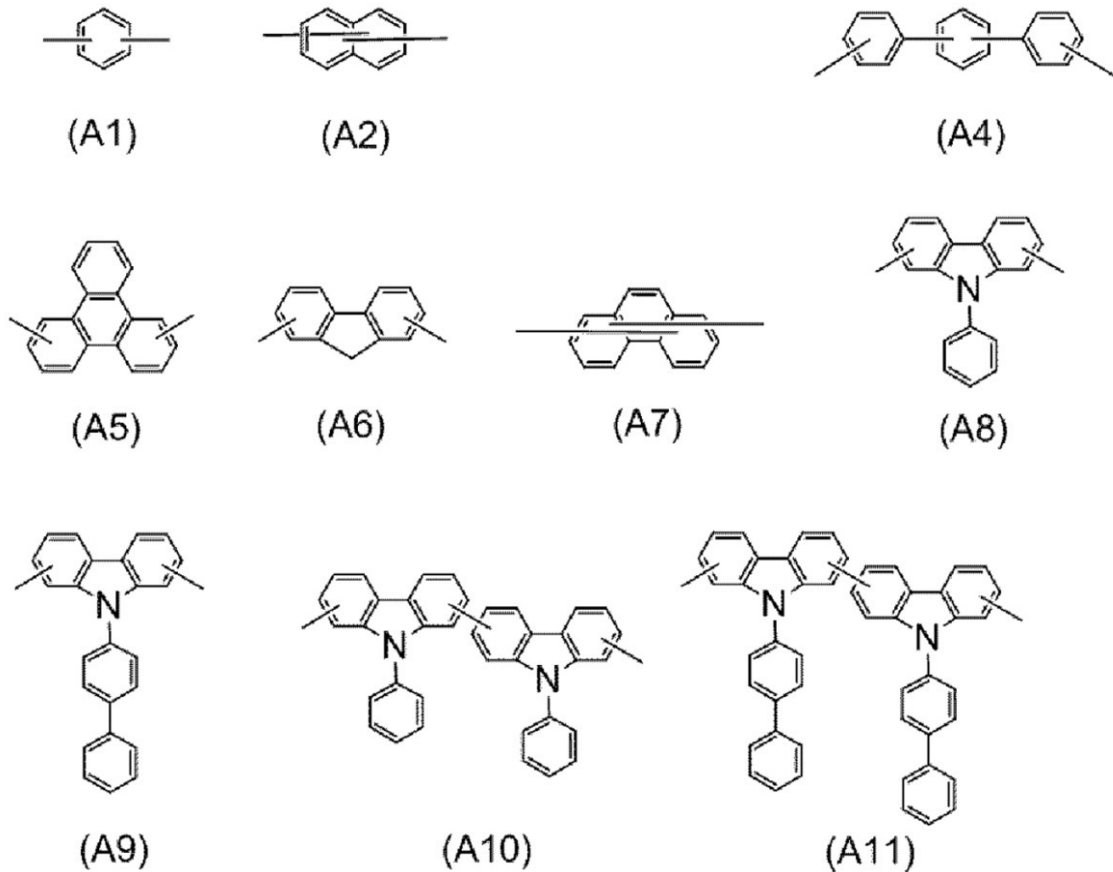
30

## 【請求項 6】

Ar<sup>1</sup>が、下記(A1)~(A2)、(A4)~(A11) (これらの基は、各々独立して、炭素数1~18のアルキル基、及び炭素数1~18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい)のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

40

## 【化5】



10

20

## 【請求項7】

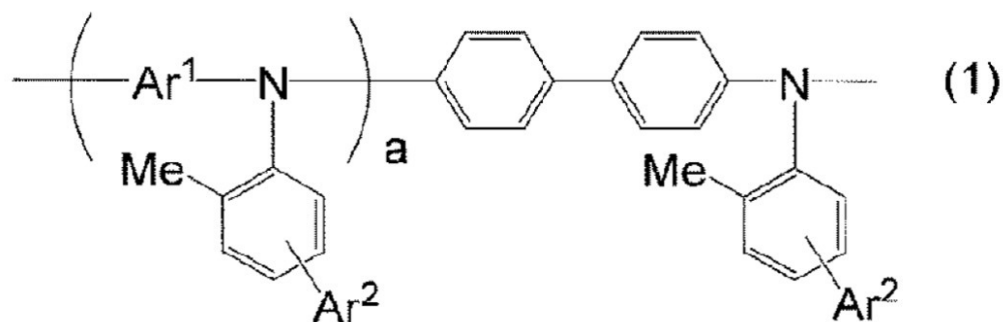
$Ar^2$  が、各々独立して、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フルオレニル基、フェナントレニル基、カルバゾリル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基（これらの基は、各々独立して、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい）、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又は水素原子であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

30

## 【請求項8】

下記一般式(1)で表される繰返し構造を有するトリアリールアミンポリマーまたはコポリマーを含み、正孔輸送材料、正孔注入材料、又は発光ホスト材料である有機電界発光素子用材料。

## 【化6】



40

## 〔式中、

$Ar^1$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数13～20の二価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4～36の二価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい）を表す。

50

$Ar^2$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、又は水素原子を表す。

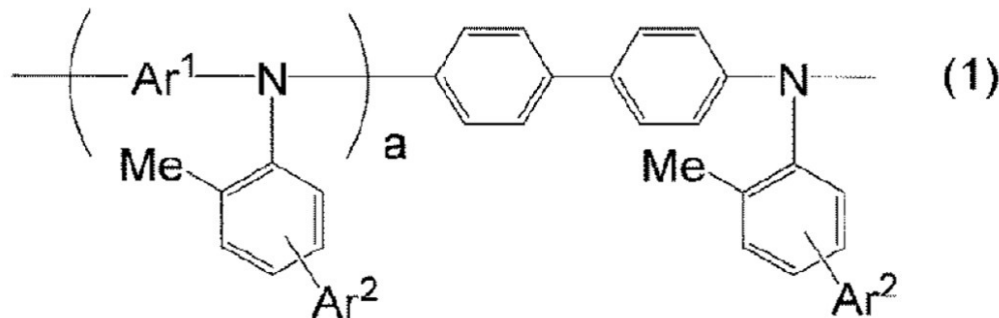
$a$  は 1 を表す。

$Me$  はメチル基を表す。）

【請求項 9】

下記一般式 (1) で表される繰返し構造を有するトリアリールアミンポリマーまたはコポリマーを含み、正孔輸送材料、正孔注入材料、又は発光ホスト材料である有機電界発光素子用材料。

【化 7】



(式中、

$Ar^1$  は、各々独立して、フェナントレンジル基、トリフェニレンジル基、又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の二価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）を表す。

$Ar^2$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、又は水素原子を表す。

$a$  は 1 を表す。

$Me$  はメチル基を表す。）

【請求項 10】

前記一般式 (1) で表される繰返し構造を有するトリアリールアミンコポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子は通常複数からなる有機薄膜を 1 対の電極で挟んだ構造をしており、近年、携帯のディスプレイ及び照明器具等様々な用途での利用が始まっている。当該有機薄膜層に用いる材料としては低分子系の化合物が現在の主流であるが、当該低分子系化合物の有機薄膜層形成には真空蒸着が一般的に行われているため

10

20

30

40

50

、製造コストが高いという課題があった。そのため、製造コストの安価な塗布製膜可能な高分子系の材料の開発が求められている。

【0003】

高分子塗布系材料としては、例えば、ポリ(p-フェニレンビニレン)やポリアルキルチオフェン(例えば、特許文献1参照)、ポリフルオレン系の導電性共役ポリマーが知られている。

【0004】

また、正孔注入(輸送)材料として、PEDOT-PSS、アリアルアミンポリマー等が提案されている。アリアルアミンポリマーとして、側鎖にアリアルアミノ基を有する非共役ポリマー(例えば、特許文献2~6参照)、主鎖にアリアルアミン構造を有する共役ポリマーが報告されている(例えば、特許文献7~8参照)。

10

【0005】

有機EL素子の効率・寿命の面で重要なファクターである正孔移動に関して、非共役アリアルアミンポリマーの正孔移動は、分子間のホッピング輸送経由で進むのに対し、共役アリアルアミンポリマーでは、分子間のホッピング輸送経由に加えて、正孔が主鎖構造に沿って移動できることから有利である。そのため、共役アリアルアミンポリマーは、特に効率の面で好ましい。

【0006】

さらに、特許文献7~8によれば、ポリマー末端(例えば、ハロゲン原子、二級アミノ基等)を保護することにより、素子寿命が向上するとの報告がなされている。

20

【0007】

一方、近年では、積層性・成膜性を改善するため、熱架橋性基を有し、積層性に優れるアリアルアミンポリマーが、報告されている(例えば、特許文献9~10)。これらのポリマーは基板上に成膜後、熱重合することにより、薄膜を不溶化させることができるものの、膜中に未反応架橋基が存在する場合があります。発光デバイスの効率低下や短寿命化等の性能低下を引き起こすことが問題となっている(例えば、特許文献11)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平3-273087号公報

30

【特許文献2】特開平8-54833号公報

【特許文献3】特開平8-259935号公報

【特許文献4】特開平11-35687号公報

【特許文献5】特開平11-292829号公報

【特許文献6】特開平13-98023号公報

【特許文献7】特開2004-292782号公報

【特許文献8】特表2001-527102号公報

【特許文献9】特開2011-52229号公報

【特許文献10】特許2011-149013号公報

【特許文献11】特許2011-204739号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記背景技術に鑑みてなされたものである。その目的は、ポリマー末端を保護した共役アリアルアミンポリマーであっても、現状では、低分子系材料からなる有機EL素子の性能を超えるまでには至っていないため、さらなる高特性を有する高分子材料を提供することである。

【0010】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、従来材料以上に耐久性および発光効率に優れた新規アリアルアミンポリマーに関するものである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

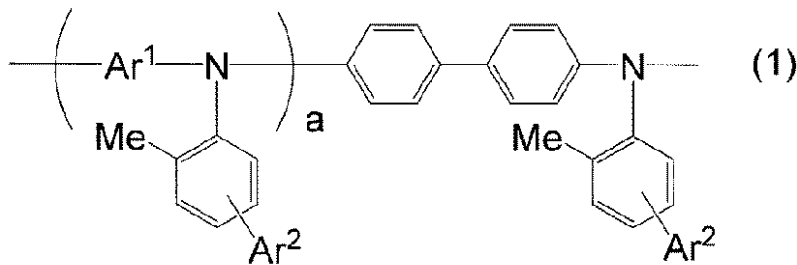
本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、アリールアミンポリマーであってその主鎖上の窒素原子にメタトリル系置換基を有するもの、すなわち、下記一般式(1)で表される構造が少なくとも2つ以上繰返し連結したアリールアミンポリマーが、耐久性および発光効率に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0012】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される構造が少なくとも2つ以上繰返し連結したアリールアミンポリマー(以下、適宜「アリールアミンポリマー(1)」と称する)、その製造方法及び用途、並びにアリールアミンポリマー(1)を用いた有機EL素子に関する。

## 【0013】

## 【化1】



## 【0014】

(式中、

$Ar^1$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6~20の二価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4~36の二価のヘテロ芳香族基(これらの基は、各々独立して、炭素数1~18のアルキル基、及び炭素数1~18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい)を表す。

$Ar^2$  は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6~20の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4~36の一価のヘテロ芳香族基(これらの基は、各々独立して、炭素数1~18のアルキル基、及び炭素数1~18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい)、炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基、又は水素原子を表す。

$a$  は0又は1を表す。

$Me$  はメチル基を表す。)

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明のアリールアミンポリマー(1)は、従来公知の高分子系化合物に比べて、励起三重項準位が同等以上である上、励起状態での安定性も高い。このため、本発明のアリールアミンポリマー(1)を用いた有機EL素子は発光効率、寿命に優れることが期待される。したがって、本発明のアリールアミンポリマーは、輝度が高く、長寿命の燐光発光性又は蛍光発光性の有機EL素子を提供できる。

## 【0016】

更に、本発明のアリールアミンポリマーの高分子量であるという特徴も、耐久性が高いことに寄与する。従って、長寿命の有機EL素子を提供できる。

## 【0017】

また、本発明のアリールアミンポリマーは特定の溶媒への選択的溶解性に優れる為、良溶媒を用いた塗布プロセスに適する。また、貧溶媒を用いて発光層を塗布プロセスで上塗りしてもアリールアミンポリマー層を侵食しない。したがって、本発明のアリールアミンポリマーは、有機EL素子の連続塗布成膜プロセスに必要な材料を提供できる。

## 【0018】

10

20

30

40

50

さらに、本発明のアリールアミンポリマーはハロゲン系溶媒のみならず、トルエンやキシレンなどの非ハロゲン系溶媒への溶解性も高い。ハロゲン系溶媒は毒性や環境負荷の観点から、大量に使用することは望ましくなく、製造プロセスにおいても本発明のアリールアミンポリマーは優れている。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0020】

本発明のアリールアミンポリマー(1)は、それぞれ上記一般式(1)で表される構造が少なくとも2つ以上繰返し連結したものである。

【0021】

本発明のアリールアミンポリマー(1)において、 $Ar^1$ は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6~20の二価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4~36の二価のヘテロ芳香族基(これらの基は、各々独立して、炭素数1~18のアルキル基、及び炭素数1~18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい)を表す。

【0022】

なお、 $Ar^1$ は、上記規定通り、出現ごとにお互いに異なってもよいが、生産性や品質管理の点でお互いに同じであることが好ましい。

【0023】

連結又は縮環していてもよい炭素数6~20の二価の芳香族炭化水素基としては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼンジイル基、ピフェニルジイル基、ターフェニルジイル基、トリフェニレンジイル基、フルオレンジイル基、フェナントレンジイル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、又はピレンジイル基等が挙げられる。

【0024】

連結又は縮環していてもよい炭素数4~36の二価のヘテロ芳香族基としては、少なくとも一つのヘテロ芳香環を含有するものであり、特に限定するものではないが、例えば、フランジイル基、ベンゾフランジイル基、ジベンゾフランジイル基、チオフェンジイル基、ベンゾチオフェンジイル基、ジベンゾチオフェンジイル基、ピリジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピラジンジイル基、キノリンジイル基、イソキノリンジイル基、カルバゾールジイル基、ビスカルバゾールジイル基、又はベンゼンジイル-カルバゾールジイル-ベンゼンジイル基等が挙げられる。

【0025】

炭素数1~18のアルキル基は、炭素数1~18の直鎖、分岐、又は環状のアルキル基と書き換えることができ、それらとしては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキサジエニル基、オクチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、又はフェネチル基等が挙げられる。これらのうち、メチル基、エチル基、又は*n*-ブチル基が好ましい。

【0026】

炭素数1~18のアルコキシ基は、炭素数1~18の直鎖、分岐、又は環状のアルコキシ基と書き換えることができ、それらとしては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘキサジエニルオキシ基、オクチルオキシ基、テトラヒドロフランオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ベンジルオキシ基、又はフェネチルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、メトキシ基、エトキシ基、又は*n*-ブトキシ基が好ましい。

【0027】

本発明のアリールアミンポリマー(1)において、 $Ar^2$ は、各々独立して、連結若し

10

20

30

40

50

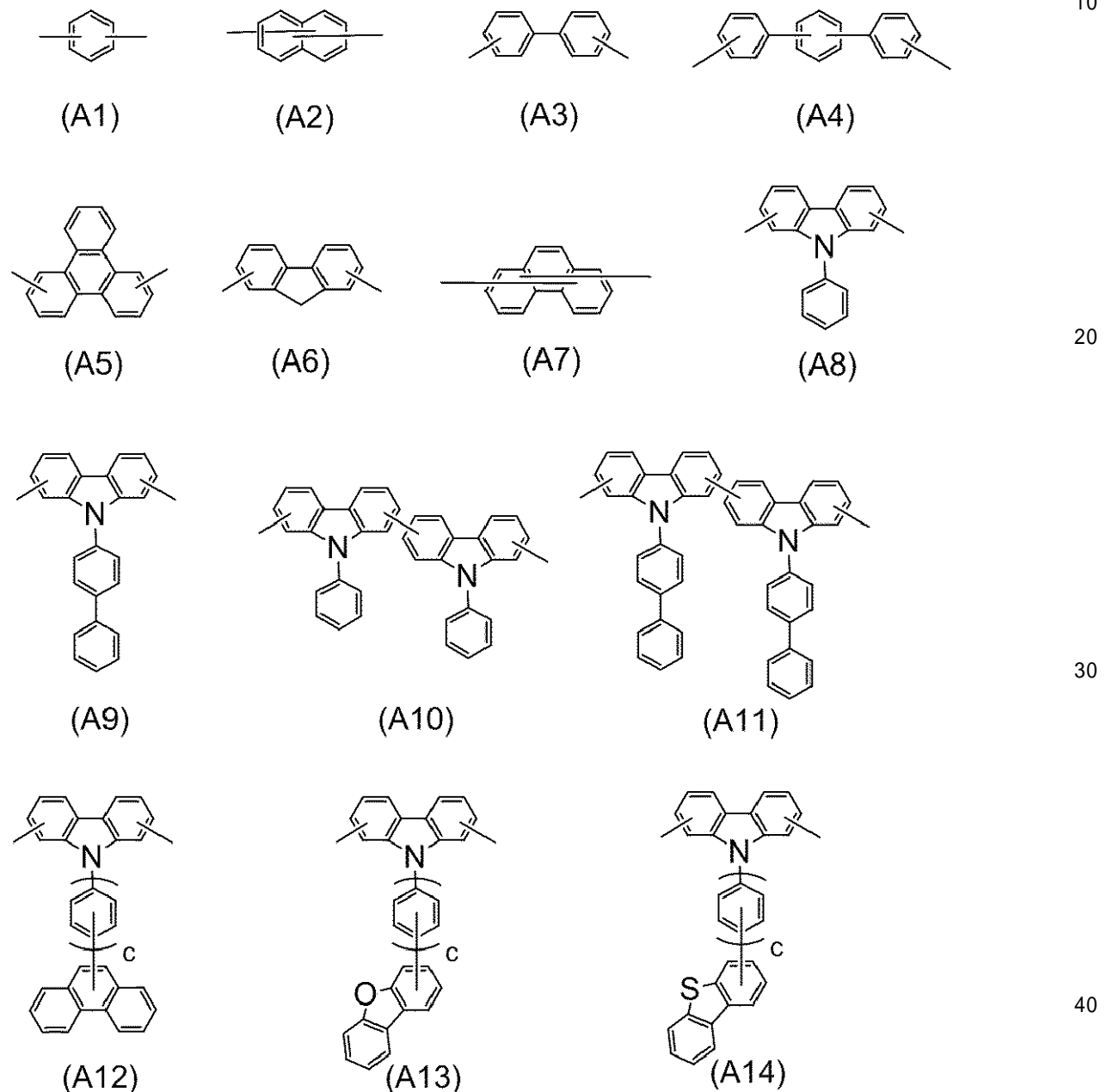
くは縮環していてもよい炭素数 6 ~ 20 の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数 4 ~ 36 の一価のヘテロ芳香族基（これらの置換基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基、水素原子を表す。

## 【0028】

Ar<sup>1</sup>としては、ポリマーの耐久性に優れるという点で、下記(A1)~(A14)

## 【0029】

## 【化2】



## 【0030】

で表されるいずれかの基（cは0又は1を表す。これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）であることが好ましく、上記(A3)~(A6)、又は(A8)~(A14)で表されるいずれかの基（これらの基は、各々独立して、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、及び炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基からなる群より選ばれる 1 種以上の置換基を有していてもよい）であることがより好ましく、上記(A3)、(A4)、

10

20

30

40

50

(A6)、(A8)、(A10)、又は(A14)で表される基(これらの基は、各々独立して、メチル基を有していてもよい)であることがより好ましい。

【0031】

$Ar^2$ は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6~20の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4~36の一価のヘテロ芳香族基(これらの基は、各々独立して、炭素数1~18のアルキル基、及び炭素数1~18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい)、炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基、又は水素原子を表す。

【0032】

炭素数6~20の一価の芳香族炭化水素基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフタレニル基、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基、アントラセニル基、ピレニル基、フェナントレニル基、ペリレニル基、又はトリフェニレニル基等が挙げられる。

10

【0033】

炭素数4~36の一価のヘテロ芳香族基としては、少なくとも一つのヘテロ芳香環を含有するものであり、特に限定するものではないが、例えば、フラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ピリジレニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、カルバゾリル基、ピリジル-フェニル基、フェニル-ピリジル基、ピリジル-ピフェニル基、ピリミジル-フェニル基、フェニル-ピリミジル基、フェニル-カルバゾリル基、カルバゾリル-フェニル基、又はフェニル-カルバゾリル-フェニル等が挙げられる。

20

【0034】

炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、 $Ar^1$ で示した置換基と同じ置換基を例示することができる。

【0035】

$Ar^2$ としては、正孔輸送特性と溶解性に優れる点で、独立して、水素原子、メチル基、ブチル基、フェニル基、ピフェニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、9,9-ジエチルフルオレニル基、9,9-ジブチルフルオレニル基、9,9-ジフェニルフルオレニル基、9-フェニルカルバゾリル基、9-(メチルフェニル)カルバゾリル基、9-(エチルフェニル)カルバゾリル基、9-(ブチルフェニル)カルバゾリル基、又は9-(9,9-ジメチルフルオレニル)カルバゾリル基が好ましい。

30

【0036】

なお、 $Ar^1$ および $Ar^2$ において「炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基」については、本願発明の効果を損なわない範囲で、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4~36のヘテロ芳香族基に複数結合していてもよい。このうち、「炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基」の数としては、0~3個の範囲が好ましく、置換基の種類は同一であっても異なってもよい。

【0037】

本発明のアリールアミンポリマー(1)において、aは、0又は1を表す。合成の容易さを勘案するとaは0であることが好ましいが、正孔輸送・注入性を勘案するとaは1であることが好ましい。

40

【0038】

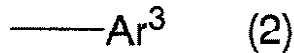
本発明のアリールアミンポリマー(1)において、Meはメチル基を表す。

【0039】

また、アリールアミンポリマー(1)については、有機EL素子としての発光特性、及び耐久性の点から、末端が下記一般式(2)で表される置換基であることが好ましい。

【0040】

【化3】



【0041】

(式中、

Ar<sup>3</sup>は、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6～20の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4～36の一価のヘテロ芳香族基（これらの置換基は、各々独立して、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい）を表す。）

Ar<sup>3</sup>で示した連結又は縮環していてもよい炭素数6～20の一価の芳香族炭化水素基、連結又は縮環していてもよい炭素数4～36の一価のヘテロ芳香族基、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基の各置換基については、それぞれAr<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>で示した置換基と同義であり、それぞれ同じ置換基を例示することができる。

10

【0042】

Ar<sup>3</sup>については、アリアルアミンポリマーの製造効率に優れる点で、各々独立して、フェニル基、又はピフェニル基（これらの基は、各々独立して、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基を有していてもよい）であることが好ましく、各々独立して、p-トリル基、フェニル基、又はピフェニル基であることがより好ましい。

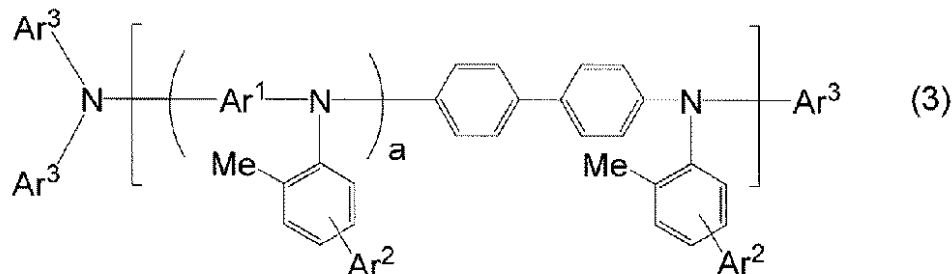
20

【0043】

すなわち、アリアルアミンポリマー(1)は、下記一般式(3)で表されるアリアルアミンポリマーであることが好ましい。

【0044】

【化4】



30

【0045】

(式中、

Ar<sup>1</sup>は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6～20の二価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4～36の二価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい）を表す。

Ar<sup>2</sup>は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6～20の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4～36の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい）、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、又は水素原子を表す。

40

Ar<sup>3</sup>は、各々独立して、連結若しくは縮環していてもよい炭素数6～20の一価の芳香族炭化水素基又は連結若しくは縮環していてもよい炭素数4～36の一価のヘテロ芳香族基（これらの基は、各々独立して、炭素数1～18のアルキル基、及び炭素数1～18のアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上の置換基を有していてもよい）を表す。

aは0又は1を表す。

Meはメチル基を表す。）

50

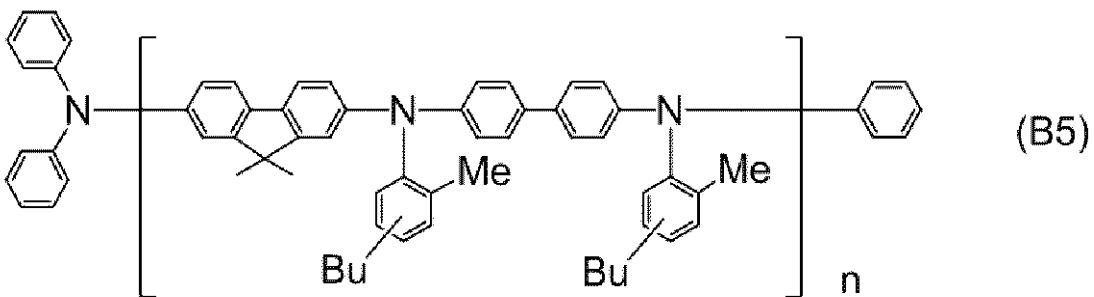
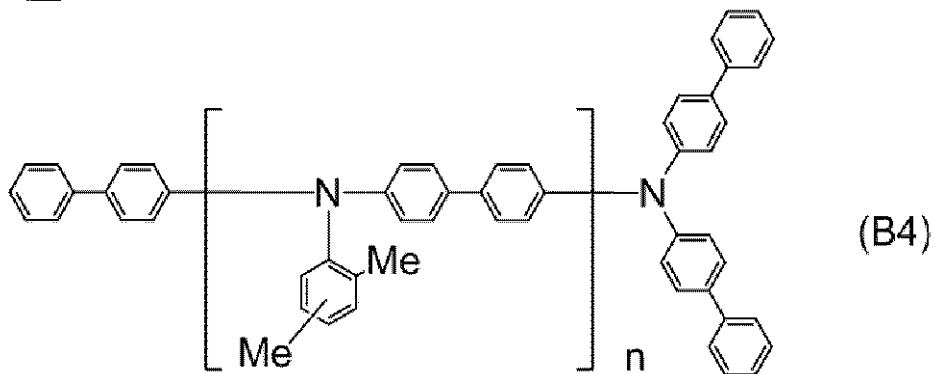
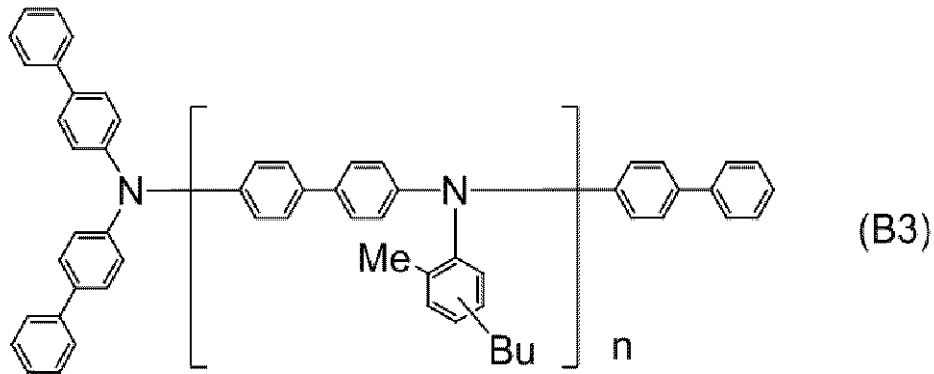
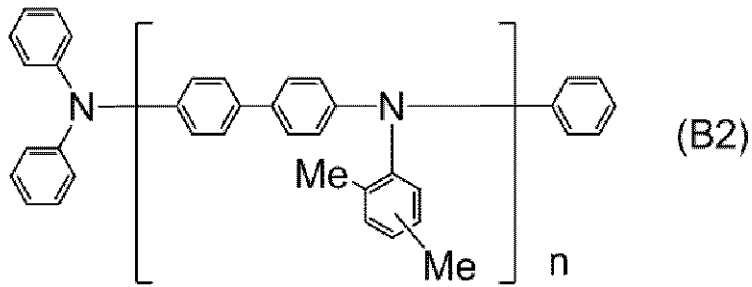
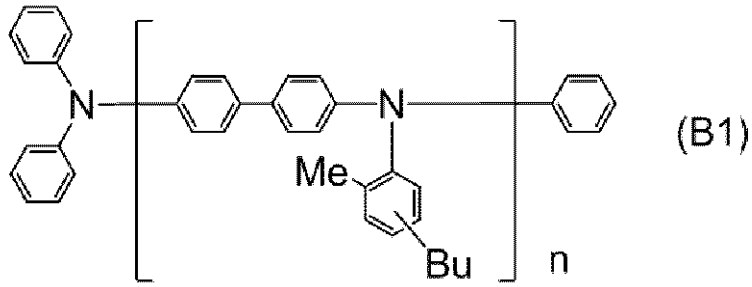
なお、一般式(3)中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及びaは、各々独立して、前記一般式(1)と同じ定義を示し、 $Ar^3$ は、各々独立して、前記一般式(2)と同じ定義を表す。また、一般式(3)における $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及びaの好ましい範囲については、それぞれ前述と同じである。

【0046】

本発明のアリールアミンポリマー(1)としては、前述の定義に該当すれば特に限定するものではないが、有機EL素子の発光効率及び寿命等の物性の点で、下記一般式(B1)~(B63)のいずれかで表されるものであることが好ましい。

【0047】

【化5】



【0048】

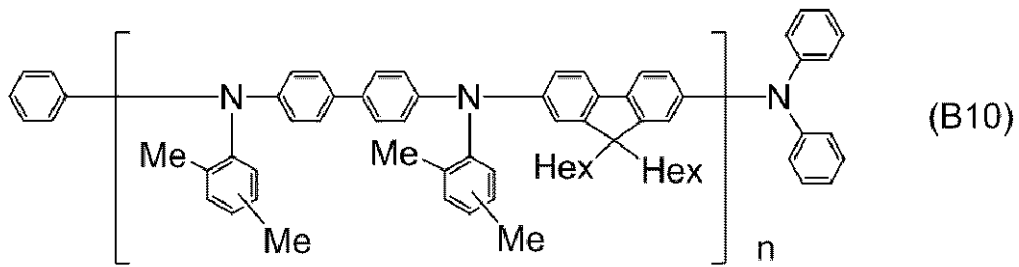
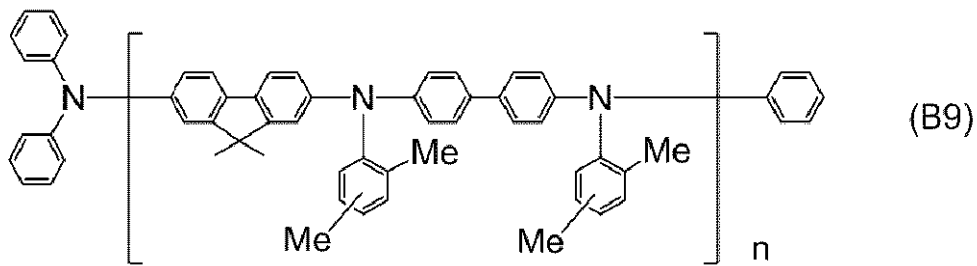
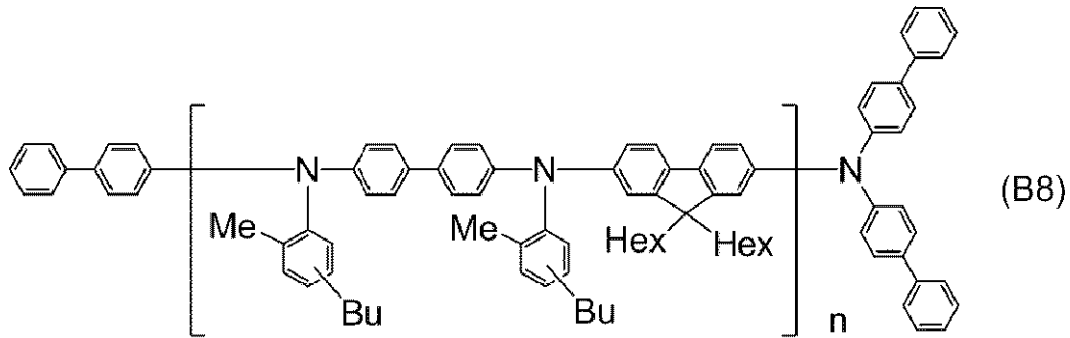
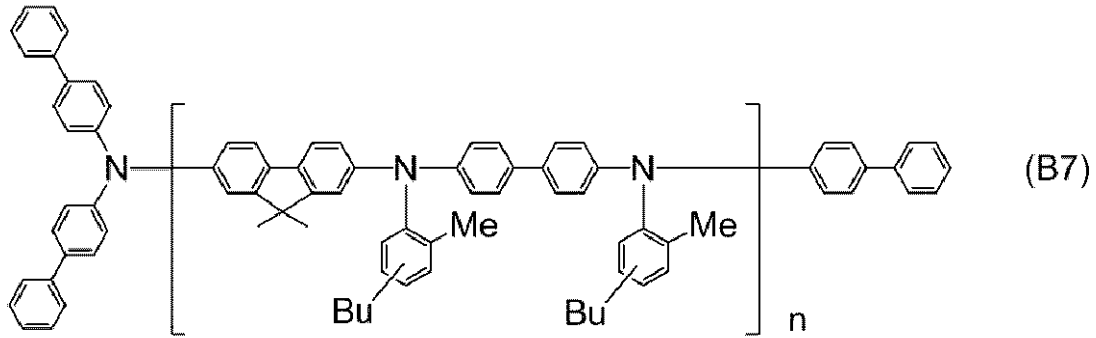
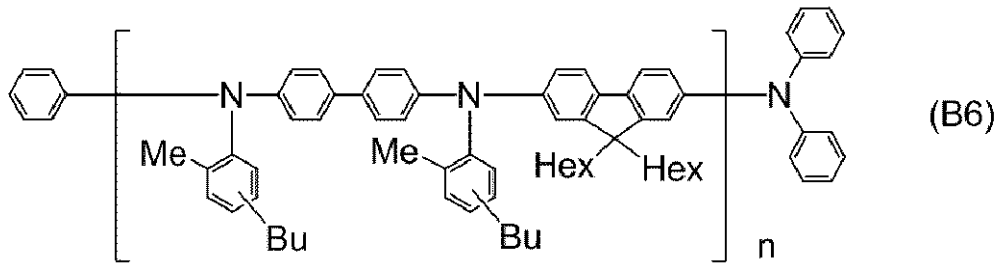
10

20

30

40

【化6】



【0049】

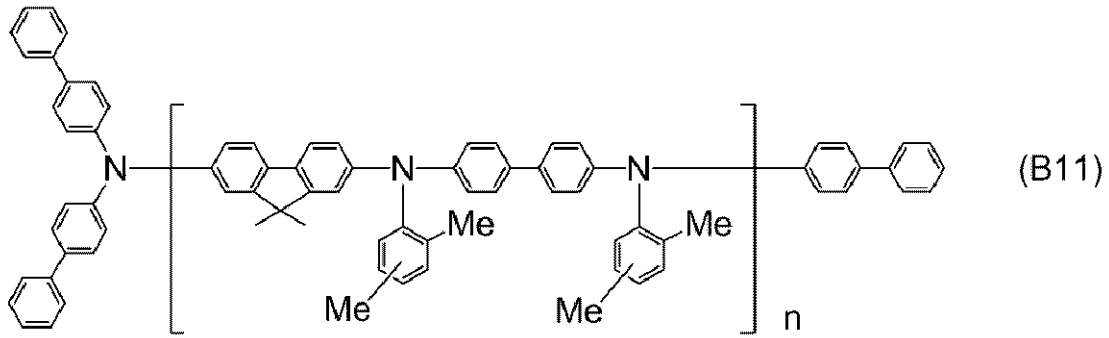
10

20

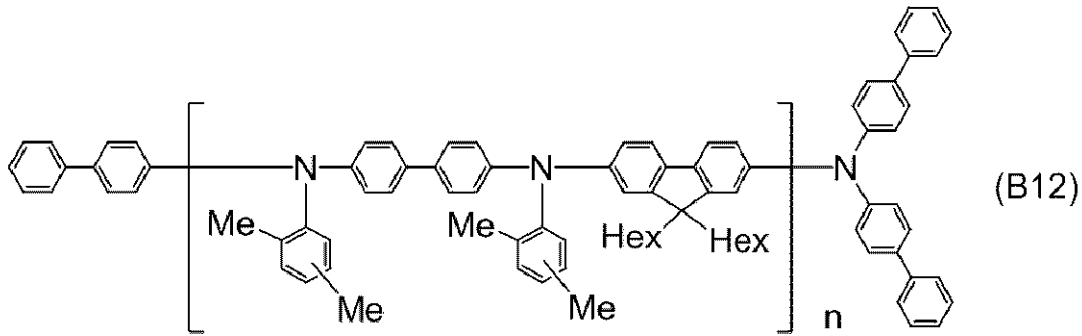
30

40

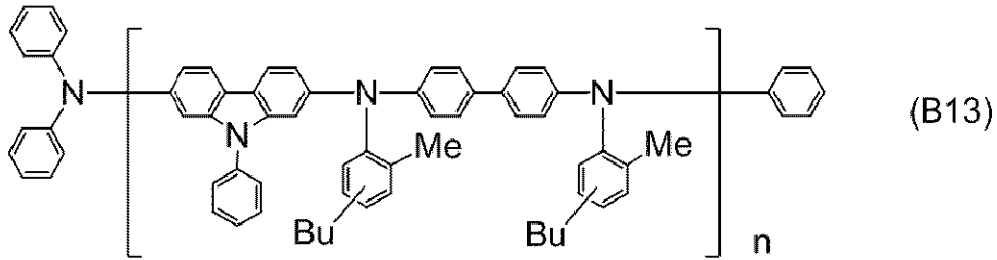
【化7】



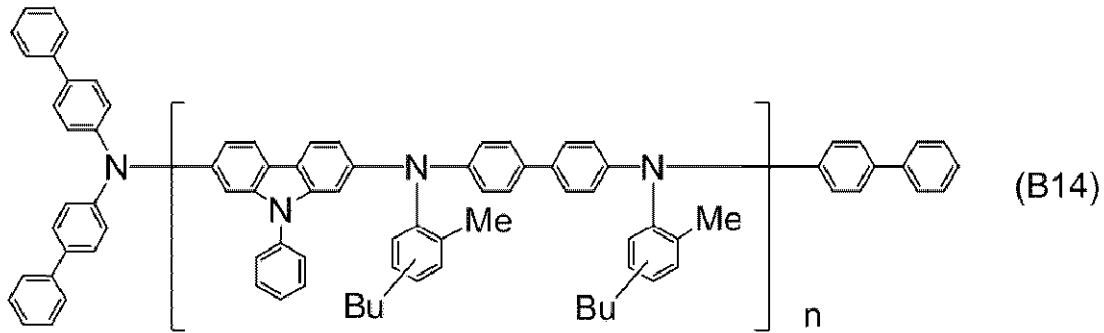
10



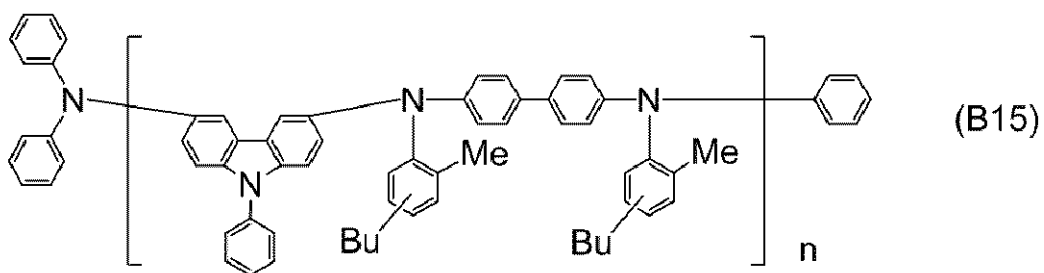
20



30

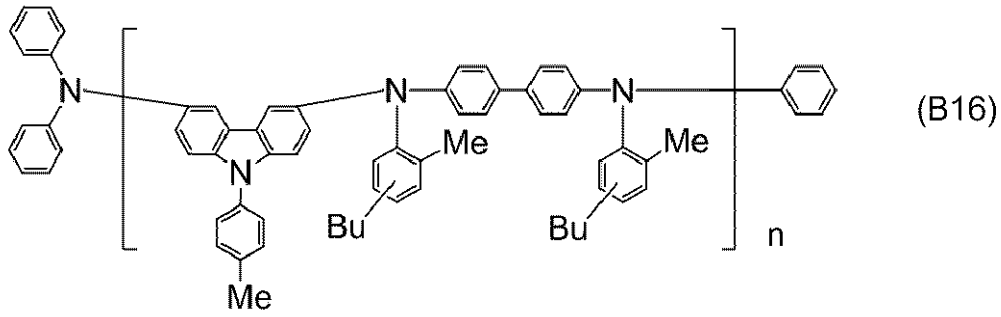


40

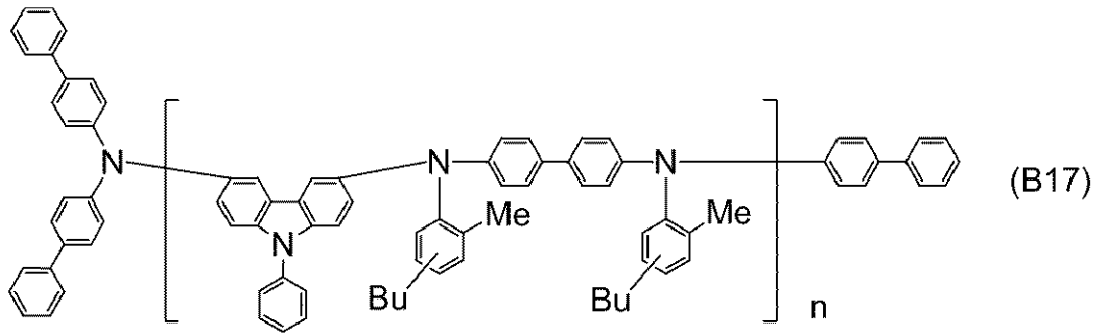


【0050】

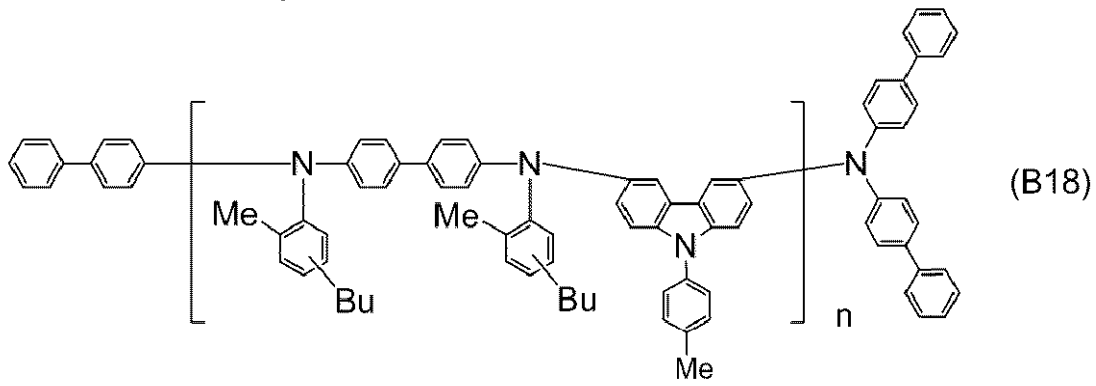
【化 8】



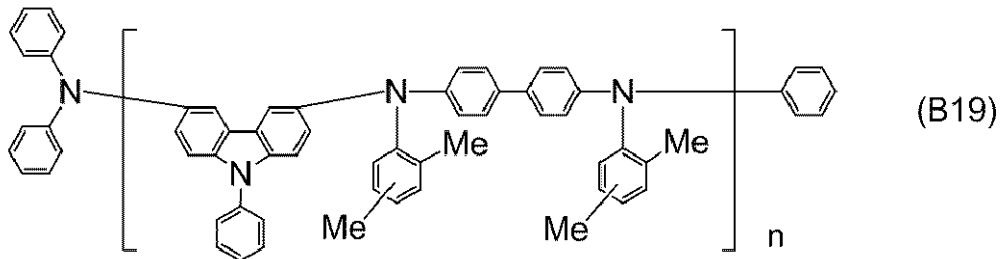
10



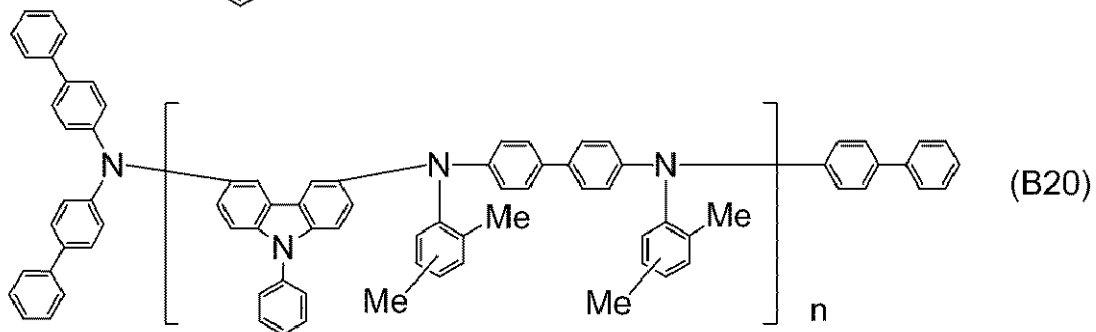
20



30

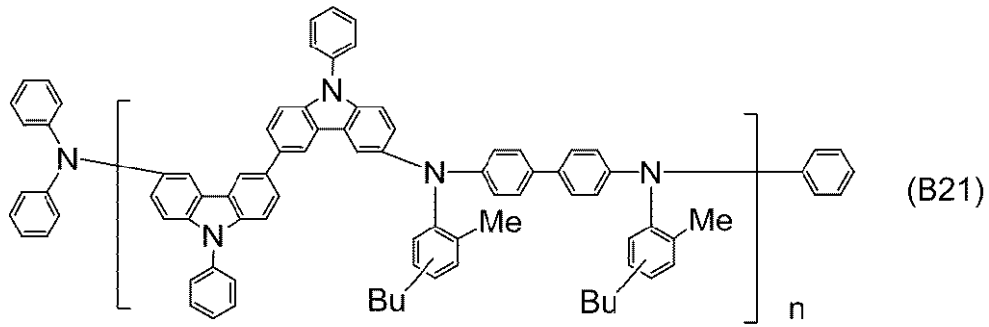


40

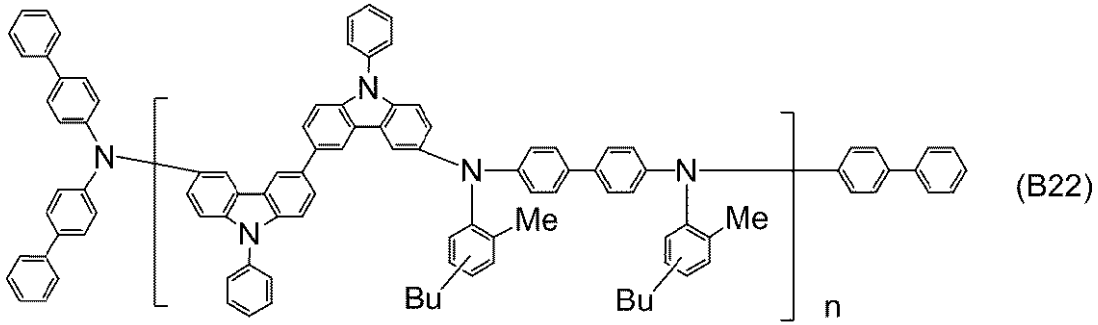


【 0 0 5 1 】

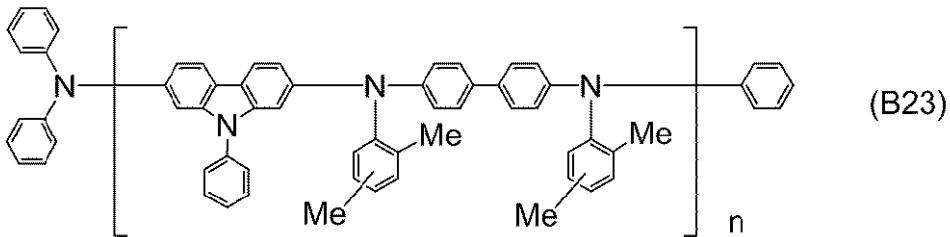
【化9】



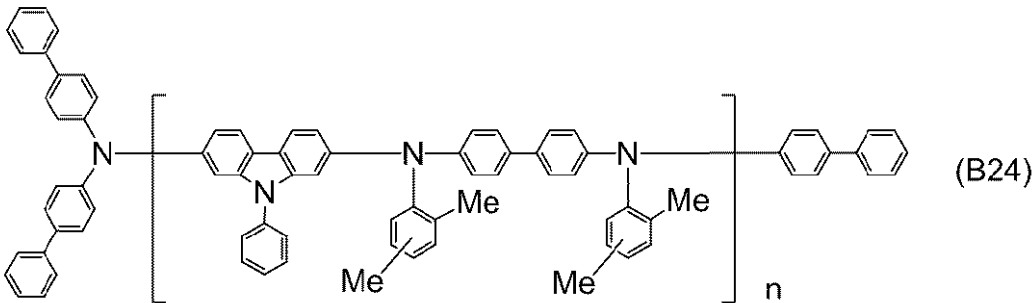
10



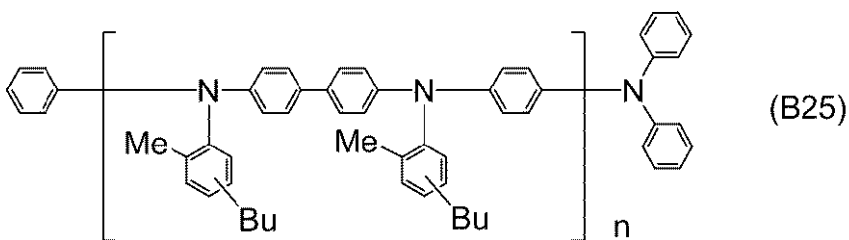
20



30

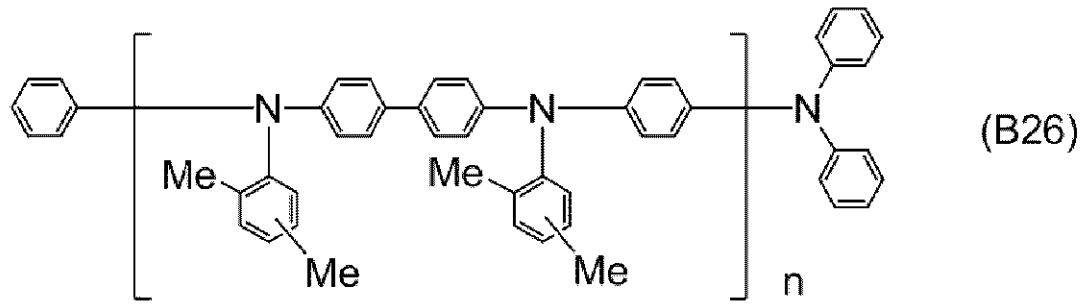


40

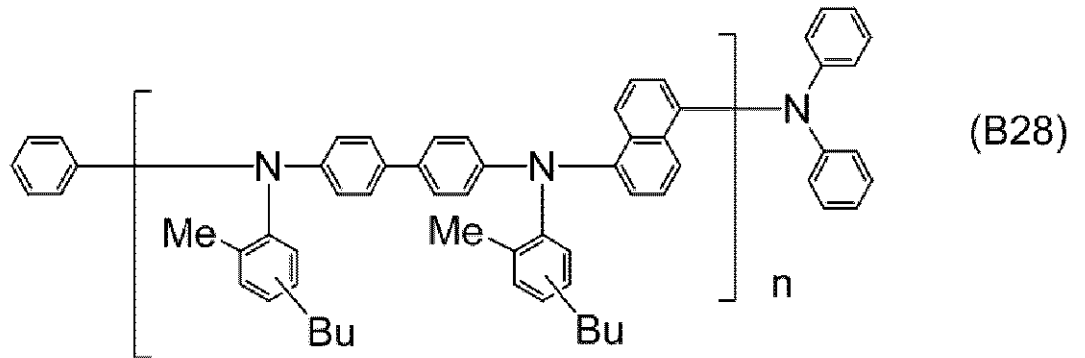
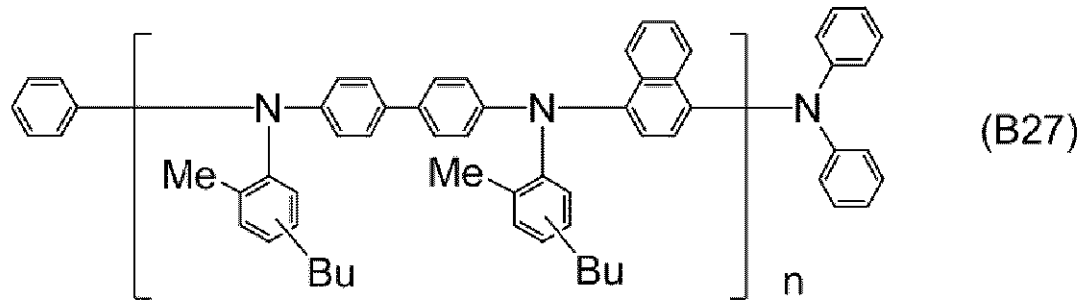


【0052】

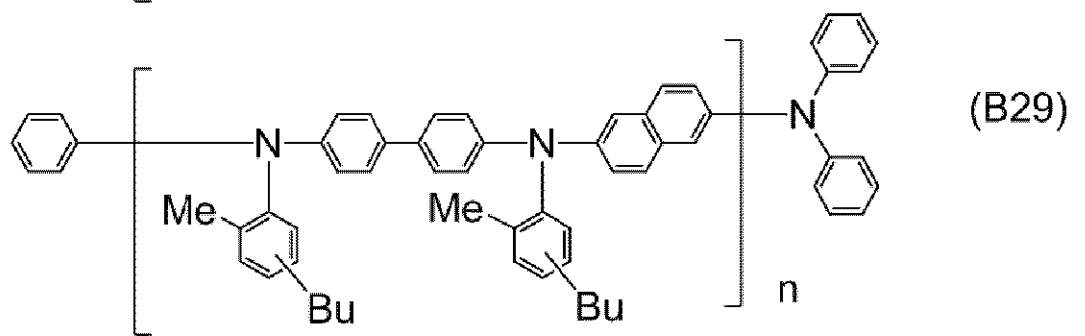
【化 1 0】



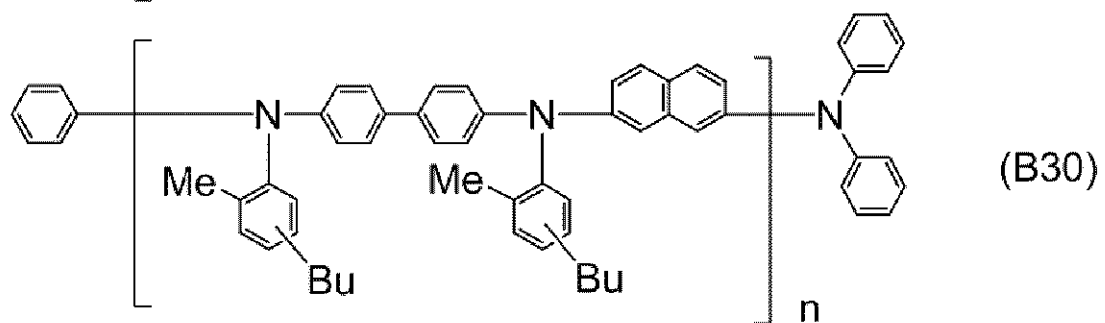
10



20



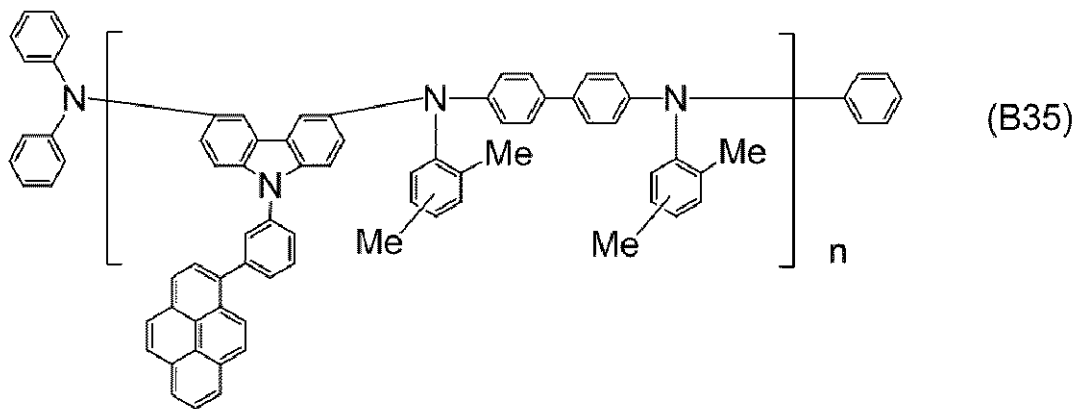
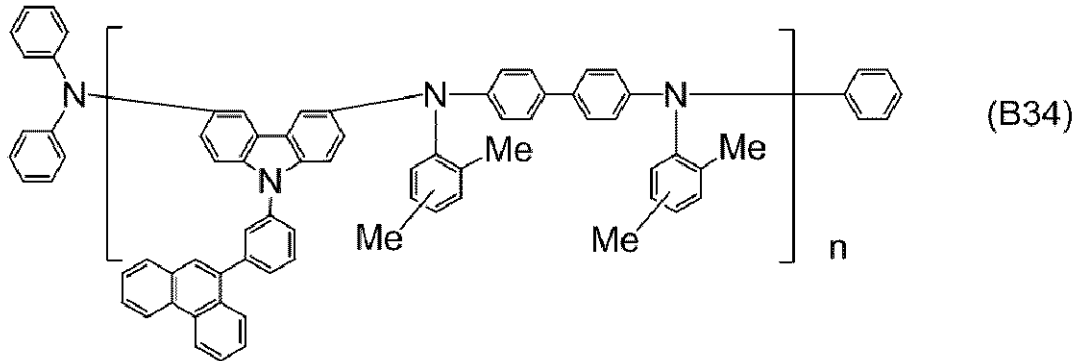
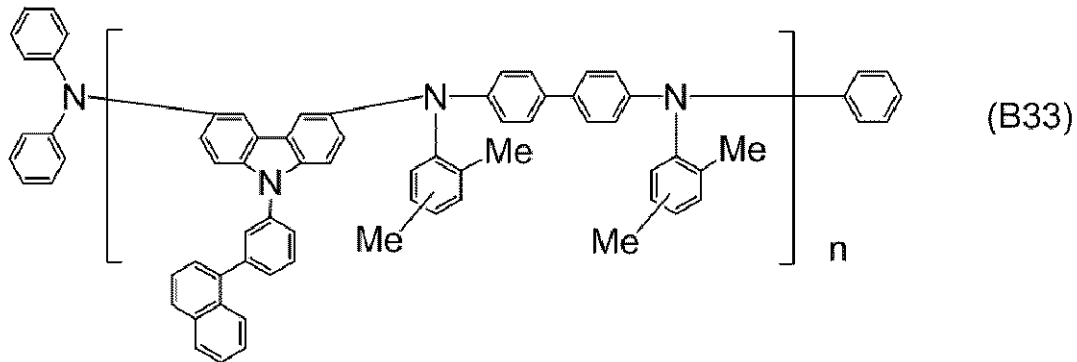
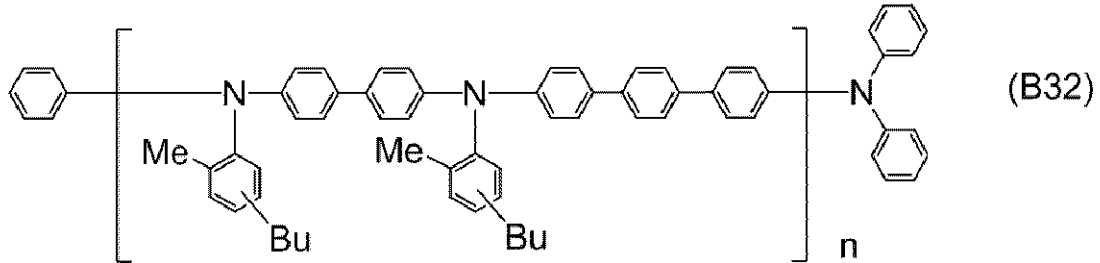
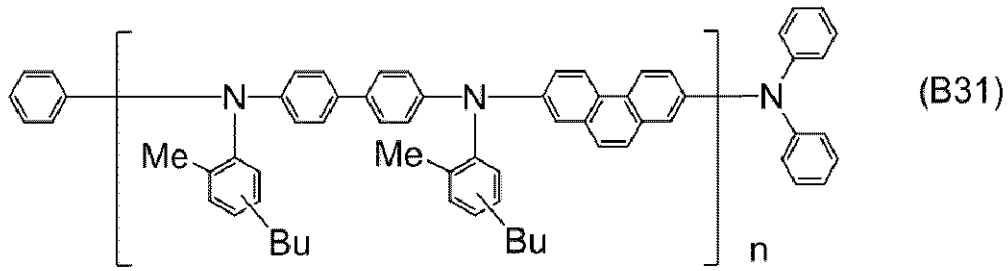
30



40

【 0 0 5 3】

【化 1 1】



10

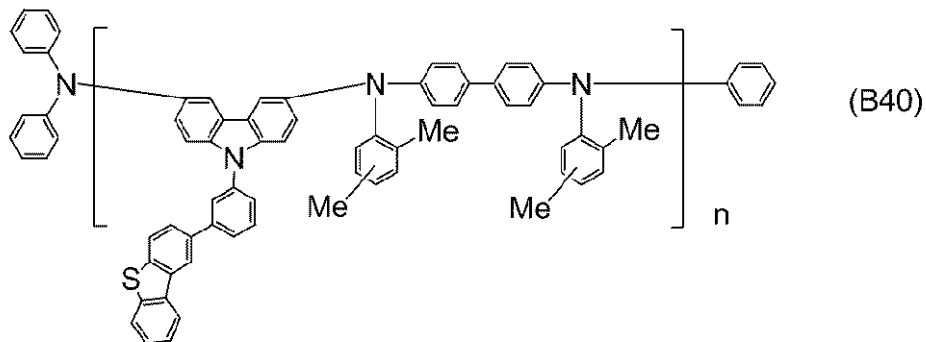
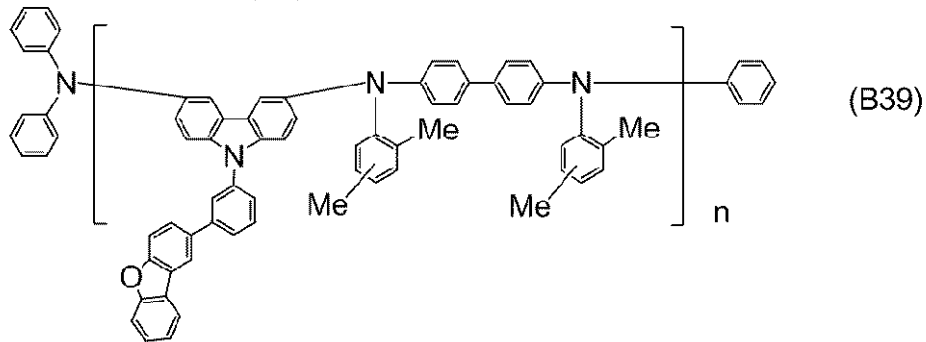
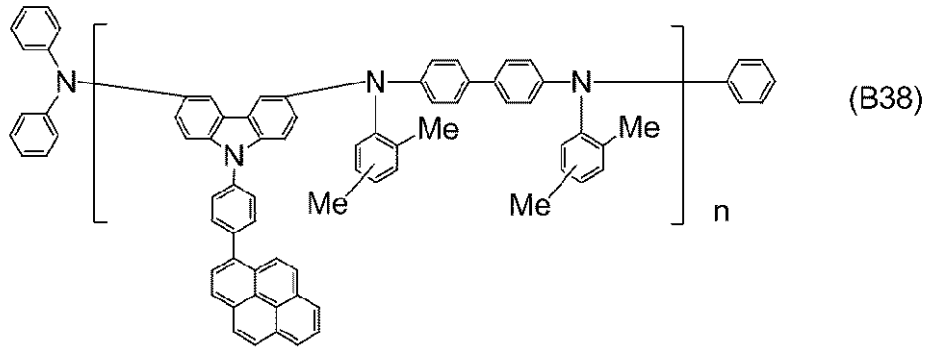
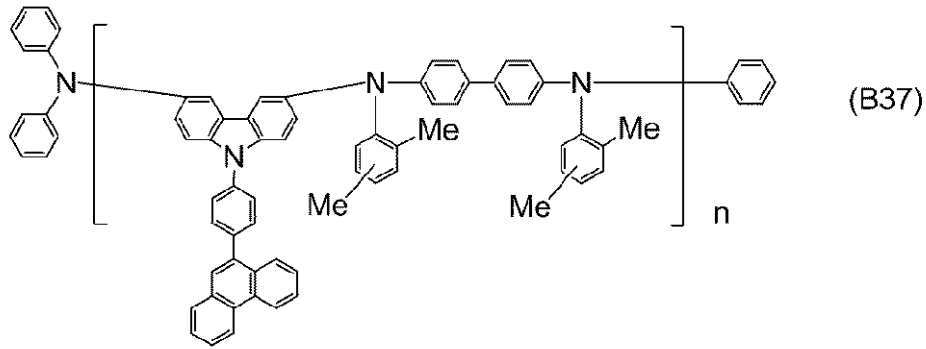
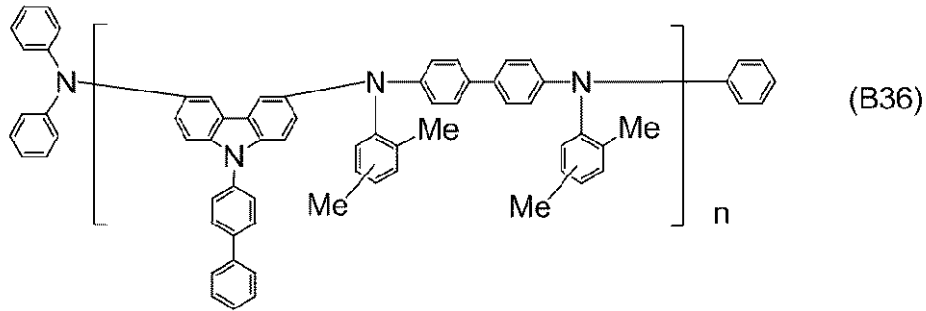
20

30

40

【 0 0 5 4 】

【化 1 2】



【 0 0 5 5 】

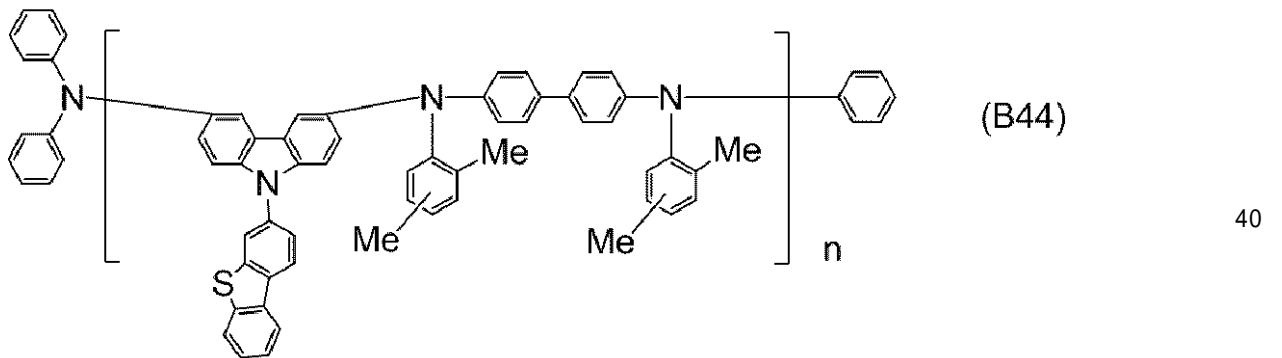
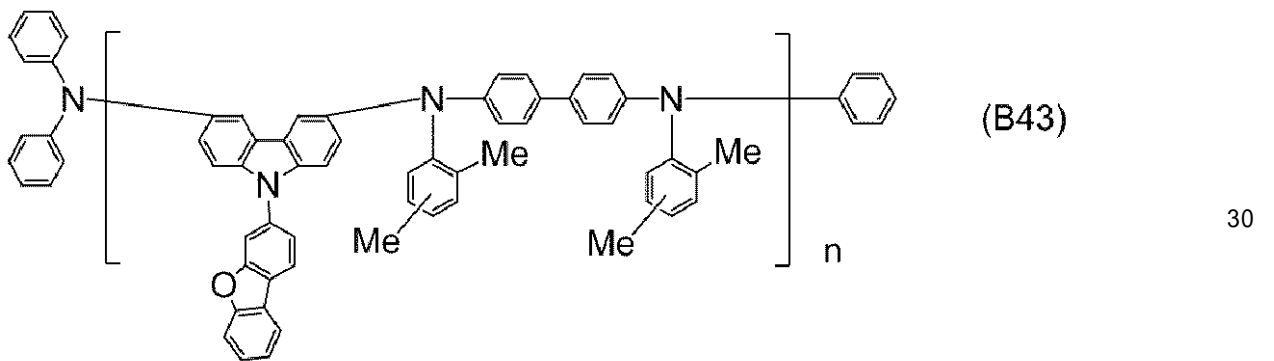
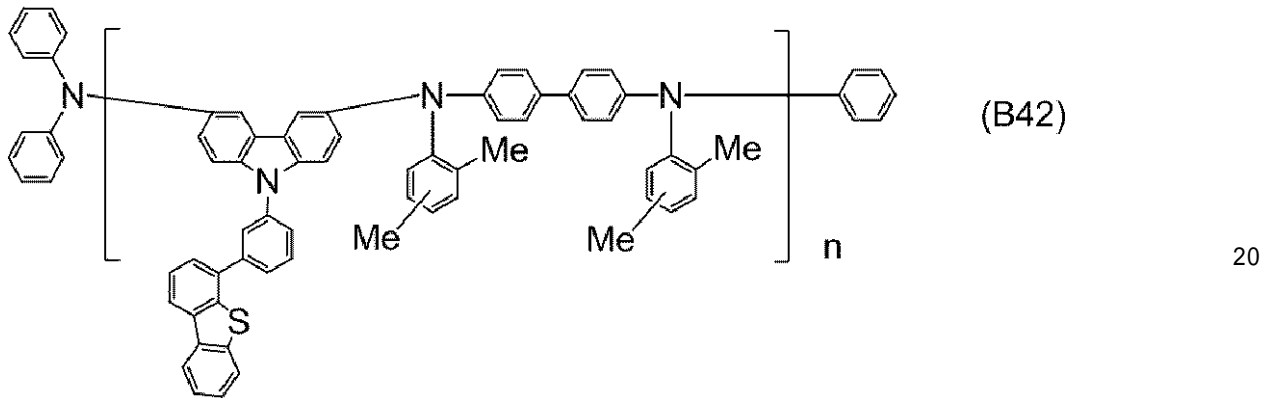
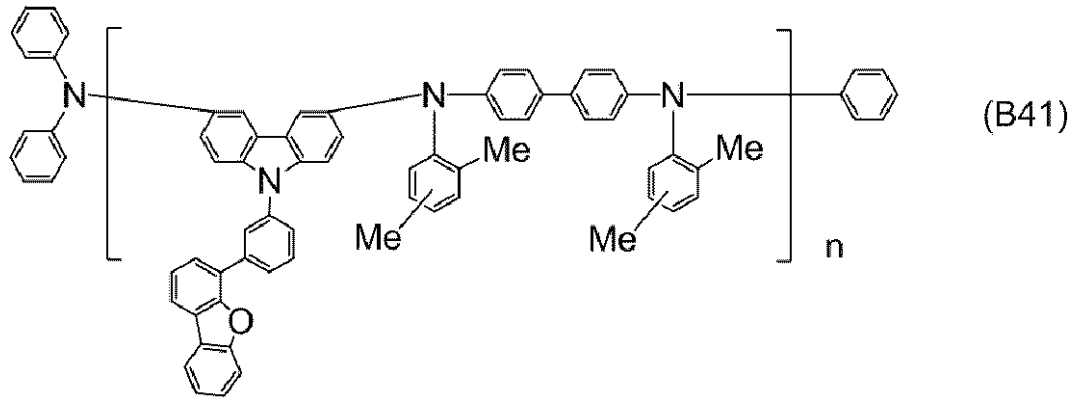
10

20

30

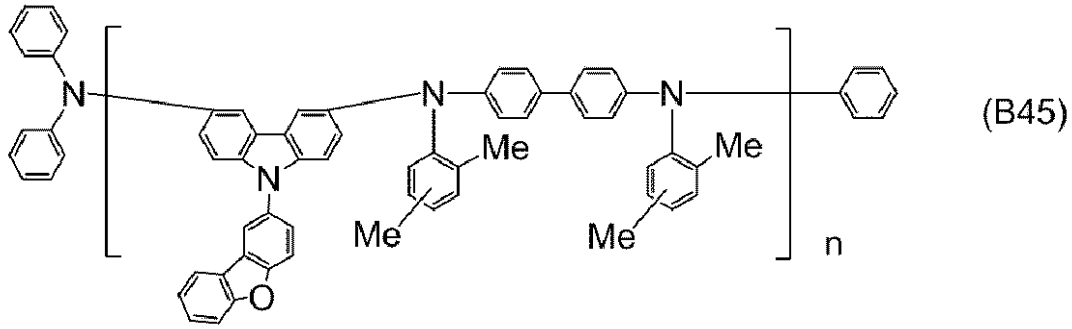
40

【化 1 3】

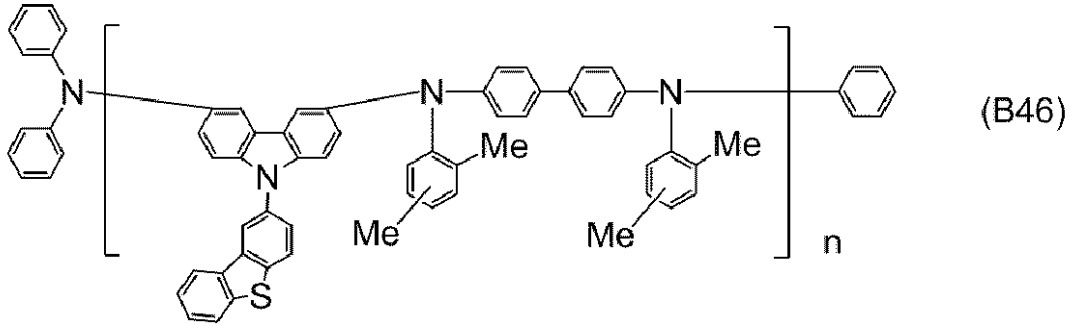


【 0 0 5 6 】

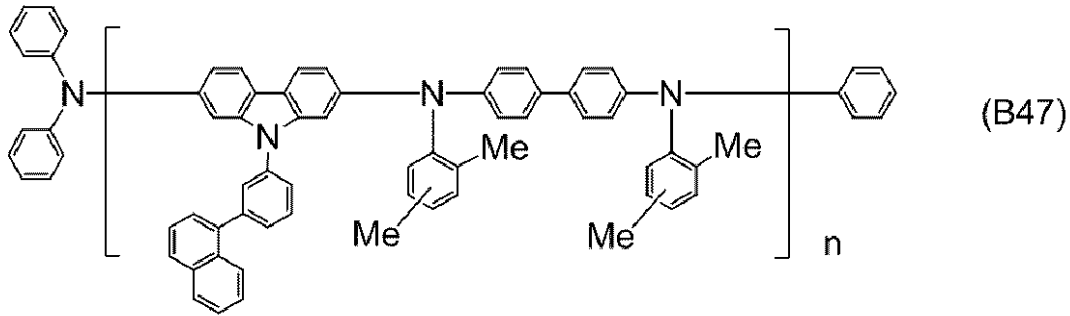
【化14】



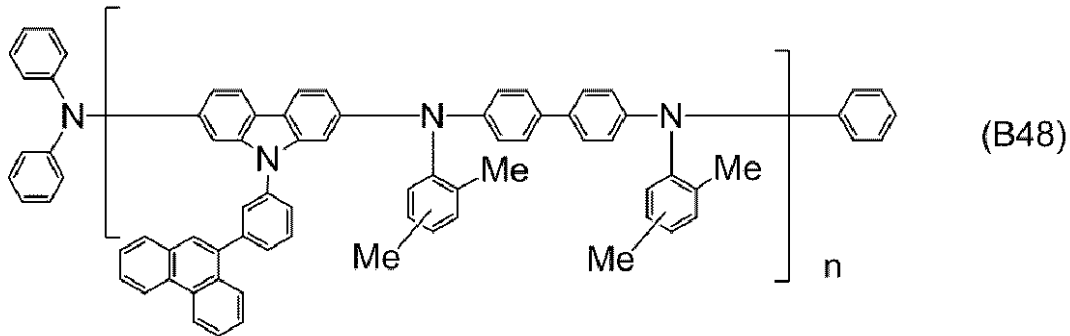
10



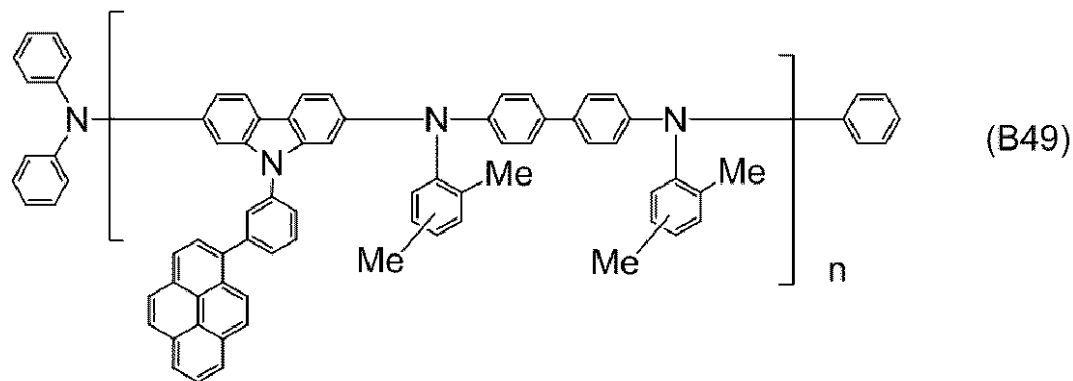
20



30

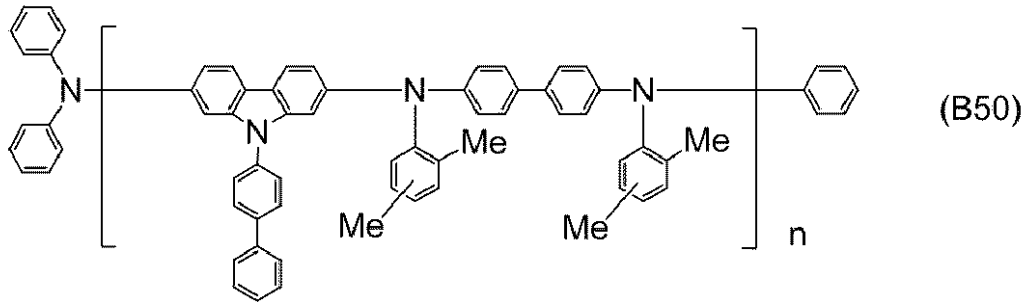


40

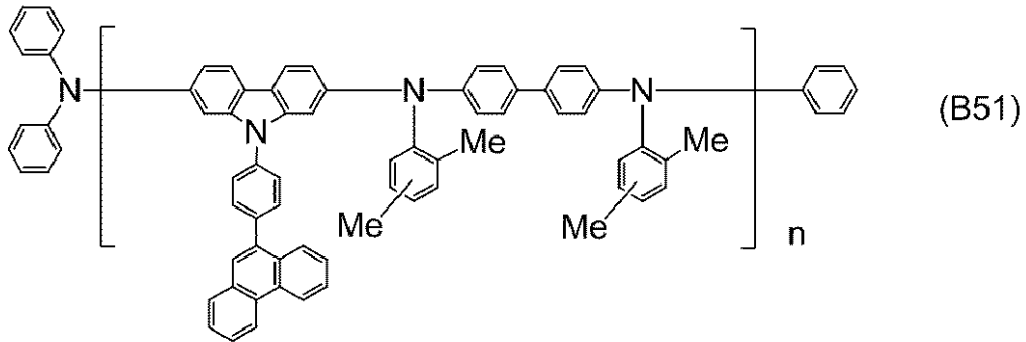


【0057】

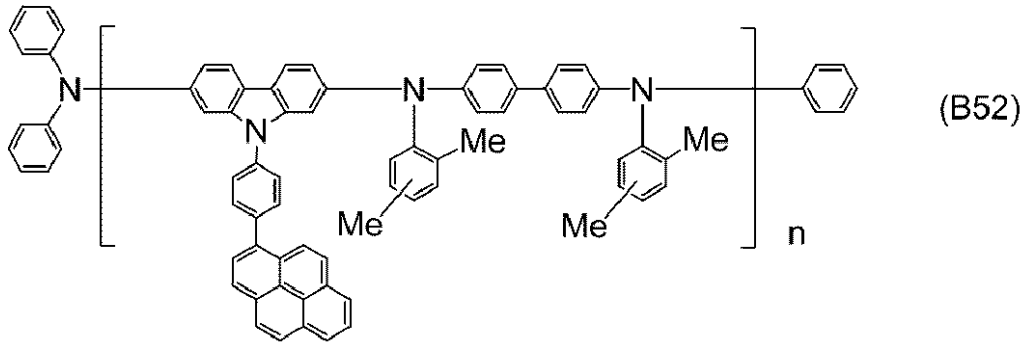
【化 1 5】



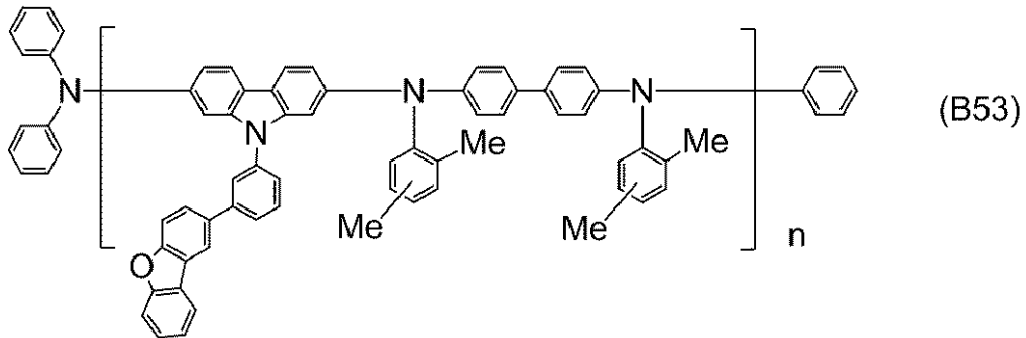
10



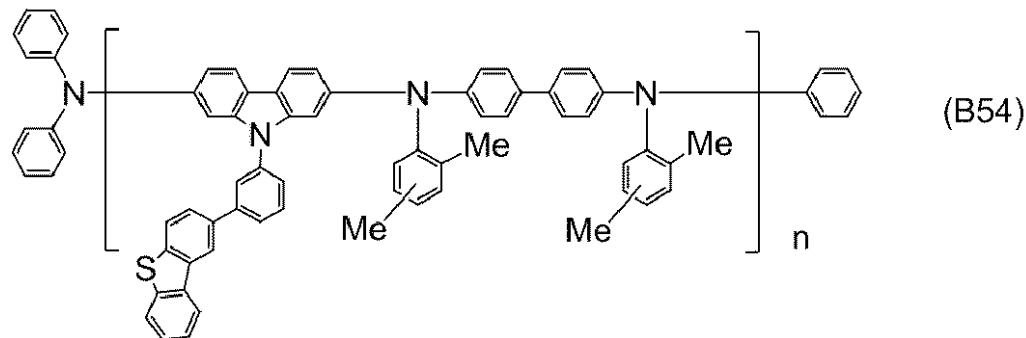
20



30

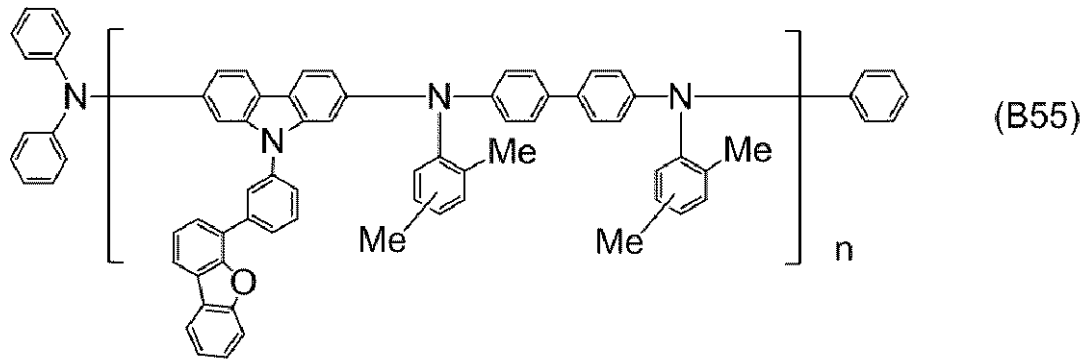


40

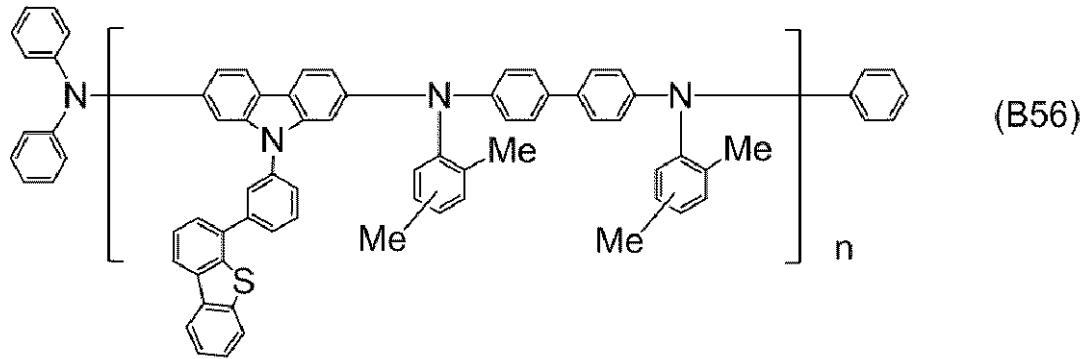


【 0 0 5 8 】

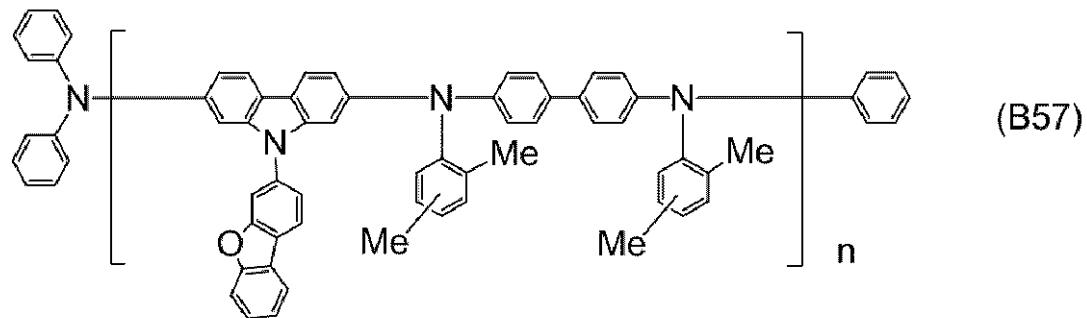
【化16】



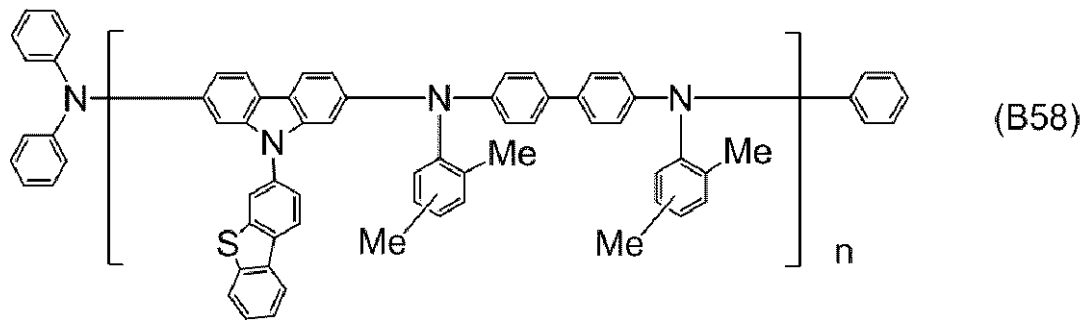
10



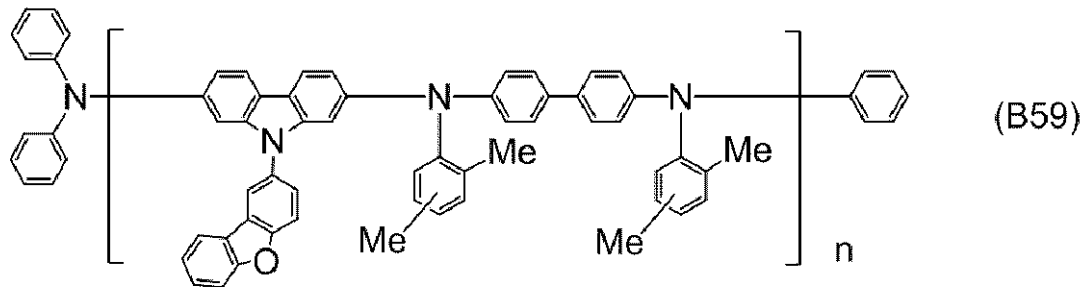
20



30

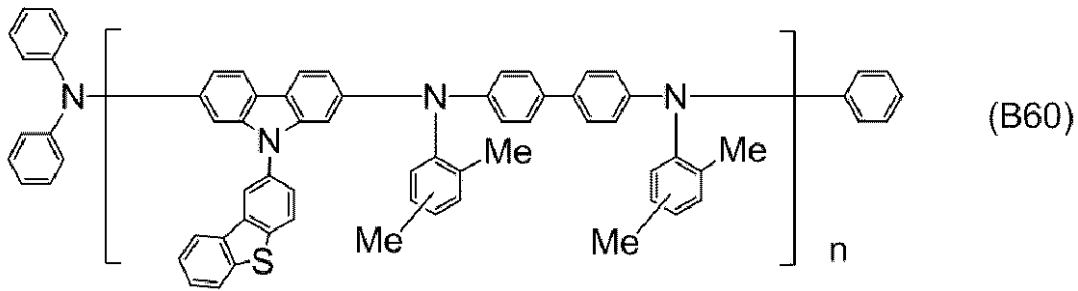


40

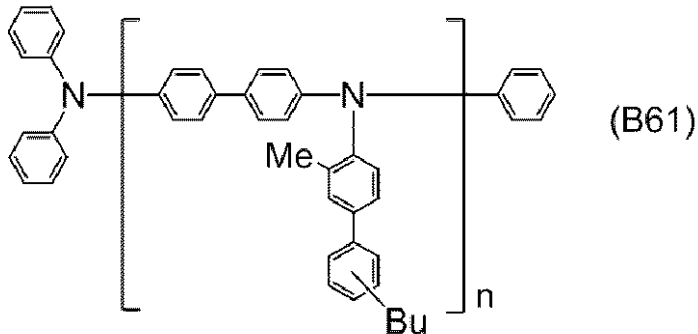


【0059】

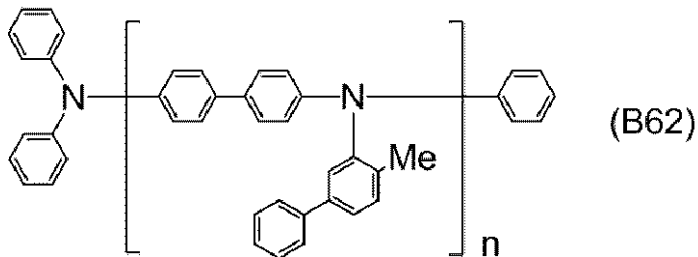
## 【化17】



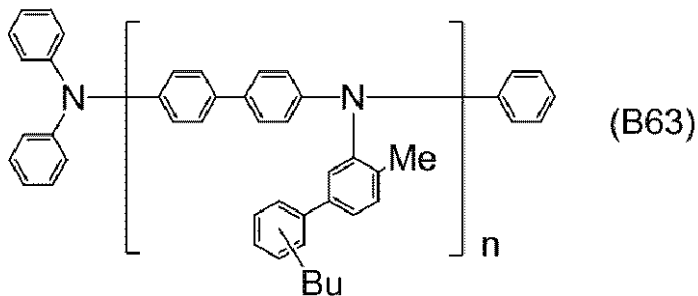
10



20



30



## 【0060】

(上記一般式(B1)~(B63)中、nは2以上の整数を表す。)

次に本発明のアリールアミンポリマー(1)の製造方法について説明する。

## 【0061】

本発明のアリールアミンポリマー(1)は特に限定するものではないが、下記反応式で示されるように種々の一般式(6)で表されるアレーレンジハライド化合物と一般式(7)で表されるピフェニレンジアミン化合物とをトリアルキルホスフィン及び/又はパラジウム化合物からなる触媒並びに塩基の存在下、重合させることで合成でき、更に下記一般式(4)で表されるアリールハライド、下記一般式(5)で表されるジアリールアミン、又は一般式(4)で表されるアリールハライドと一般式(5)で表されるジアリールアミンの両方を反応させることによって合成できる。

## 【0062】

40

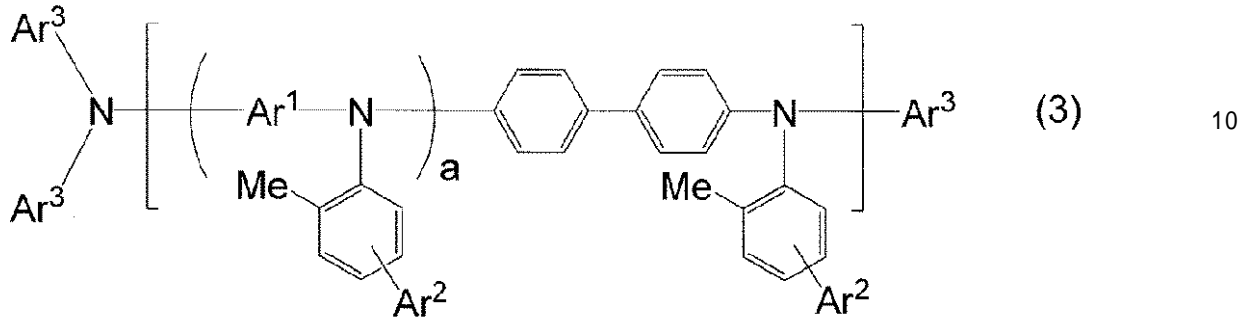


(式中、 $Ar^3$  は、各々独立して、上記一般式(2)における  $Ar^3$  と同じ定義である。)

保護化工程の生成物として反応末端を保護したアリールアミンポリマー(1)、すなわち下記一般式(3)で表されるアリールアミンポリマーを得ることが出来る。

【0069】

【化21】



【0070】

(式中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  及び  $a$  は、各々独立して、それぞれ前述の一般式(1)と同じ定義を示す。 $Ar^3$  は、各々独立して、前記一般式(2)と同じ定義を表す。 $n$  は2以上の整数を表す。)

なお、保護化工程は、重合工程に引き続きワンポットで行なってもよいし、一旦、重合工程の生成物である一般式(1)のアリールアミンポリマーを単離した後、別途、パラジウム触媒及び塩基の存在下行なってもよい。

20

【0071】

保護化工程において、一般式(4)で表される芳香族ハロゲン化合物と一般式(5)で表される芳香族アミン化合物を同時に用いて反応を行うことも可能であるが、保護化工程の反応効率の点においては、芳香族ハロゲン化合物による反応と、芳香族アミン化合物による反応は、それぞれ別々に行うことが好ましい。また、別々に反応を行う場合、芳香族ハロゲン化合物を用いる反応と芳香族アミン化合物を用いる反応はどちらを先に行ってもよい。

【0072】

なお、保護化工程において、芳香族ハロゲン化合物を用いる反応と芳香族アミン化合物を用いる反応は、ワンポットで連続的に行うこともできるし、一方の反応後、反応生成物を単離して別バッチで他方の反応を行うこともできる。

30

【0073】

一般式(4)で表される芳香族ハロゲン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、置換基を有してもよいブromoベンゼン類[具体的には、ブromoベンゼン、2-ブromoトルエン、3-ブromoトルエン、4-ブromoトルエン、2-ブromo-m-キシレン、2-ブromo-p-キシレン、3-ブromo-o-キシレン、4-ブromo-o-キシレン、4-ブromo-m-キシレン、5-ブromo-m-キシレン、1-ブromo-2-エチルベンゼン、1-ブromo-4-エチルベンゼン、1-ブromo-4-ブropylベンゼン、1-ブromo-4-n-ブチルベンゼン、1-ブromo-4-tert-ブチルベンゼン、1-ブromo-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-ブromoアニソール、3-ブromoアニソール、4-ブromoアニソール、1-ブromoナフタレン、2-ブromoナフタレン、2-ブromoピフェニル、3-ブromoピフェニル、4-ブromoピフェニル、9-ブromoアントラセン、9-ブromoフェナンスレン、N-メチル-3-ブromoカルバゾール、N-エチル-3-ブromoカルバゾール、N-ブropyl-3-ブromoカルバゾール、N-ブチル-3-ブromoカルバゾール、2-ブromoフルオレン、2-ブromo-9,9-ジメチルフルオレン、2-ブromo-9,9-ジエチルフルオレン、2-ブromo-9,9-ジイソブropylフルオレン、2-ブromo-9,9-ジ-n-ブチルフルオレン、2-ブromo-9,9-ジ-tert-ブチルフルオレン、2-ブromo-9,9-ジ-sec-ブチルフルオレン、2-ブromo-9

40

50

、9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン、2 - プロモ - 9 , 9 - ジ - n - オクチルフルオレン、2 - プロモジベンゾチオフェン、2 - プロモジベンゾフラン等]、置換基を有してもよいクロロベンゼン類 [ 具体的には、クロロベンゼン、2 - クロロトルエン、3 - クロロトルエン、4 - クロロトルエン、2 - クロロ - m - キシレン、2 - クロロ - p - キシレン、3 - クロロ - o - キシレン、4 - クロロ - o - キシレン、4 - クロロ - m - キシレン、5 - クロロ - m - キシレン、1 - クロロ - 2 - エチルベンゼン、1 - クロロ - 4 - エチルベンゼン、1 - クロロ - 4 - プロピルベンゼン、1 - クロロ - 4 - n - ブチルベンゼン、1 - クロロ - 4 - tert - ブチルベンゼン、1 - クロロ - 5 - (トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2 - クロロアニソール、3 - クロロアニソール、4 - クロロアニソール、1 - クロロナフタレン、2 - クロロナフタレン、2 - クロロビフェニル、3 - クロロビフェニル、4 - クロロビフェニル、9 - クロロアントラセン、9 - クロロフェナンスレン、N - メチル - 3 - クロロカルバゾール、N - エチル - 3 - クロロカルバゾール、N - プロピル - 3 - クロロカルバゾール、N - ブチル - 3 - クロロカルバゾール、2 - クロロフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジメチルフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジエチルフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジイソプロピルフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジ - n - ブチルフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジ - tert - ブチルフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジ - sec - ブチルフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン、2 - クロロ - 9 , 9 - ジ - n - オクチルフルオレン、2 - クロロジベンゾチオフェン、2 - クロロジベンゾフラン等]、及び、置換基を有してもよいヨードベンゼン類 [ 具体的には、ヨードベンゼン、2 - ヨードトルエン、3 - ヨードトルエン、4 - ヨードトルエン、2 - ヨード - m - キシレン、2 - ヨード - p - キシレン、3 - ヨード - o - キシレン、4 - ヨード - o - キシレン、4 - ヨード - m - キシレン、5 - ヨード - m - キシレン、1 - ヨード - 2 - エチルベンゼン、1 - ヨード - 4 - エチルベンゼン、1 - ヨード - 4 - プロピルベンゼン、1 - ヨード - 4 - n - ブチルベンゼン、1 - ヨード - 4 - tert - ブチルベンゼン、1 - ヨード - 5 - (トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2 - ヨードアニソール、3 - ヨードアニソール、4 - ヨードアニソール、1 - ヨードナフタレン、2 - ヨードナフタレン、2 - ヨードビフェニル、3 - ヨードビフェニル、4 - ヨードビフェニル、9 - ヨードアントラセン、9 - ヨードフェナンスレン、N - メチル - 3 - ヨードカルバゾール、N - エチル - 3 - ヨードカルバゾール、N - プロピル - 3 - ヨードカルバゾール、N - ブチル - 3 - ヨードカルバゾール、2 - ヨードフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジメチルフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジエチルフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジイソプロピルフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジ - n - ブチルフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジ - tert - ブチルフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジ - sec - ブチルフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレン、2 - ヨード - 9 , 9 - ジ - n - オクチルフルオレン、2 - ヨードジベンゾチオフェン、2 - ヨードジベンゾフラン等] が挙げられる。

#### 【0074】

上記一般式(5)で表される芳香族アミン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ジフェニルアミン、ビス(1,1'-ビフェニル-4-イル)アミン、ジ-p-トリルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、ジ(ビフェニル-4-イル)アミン等が挙げられる。

#### 【0075】

重合工程及び保護化工程は、いずれも、パラジウム触媒及び塩基存在下に行われることを特徴とし、それらの反応条件については、特に限定するものではないが、いずれも以下に示すものを用いることができる。なお、パラジウム触媒は、通常、パラジウム化合物及び配位子を含んでなる。

#### 【0076】

パラジウム触媒の構成成分であるパラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、4価のパラジウム化合物類 [ 具体的には、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等)、2価のパラ

10

20

30

40

50

ジウム化合物類（例えば、塩化パラジウム（ⅠⅠ）、臭化パラジウム（ⅠⅠ）、酢酸パラジウム（ⅠⅠ）、パラジウム（ⅠⅠ）アセチルアセトナート、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（ⅠⅠ）、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム（ⅠⅠ）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ⅠⅠ）、ジクロロテトラアンミンパラジウム（ⅠⅠ）、ジクロロ（シクロオクタ-1,5-ジエン）パラジウム（ⅠⅠ）、パラジウム（ⅠⅠ）トリフルオロアセテート等〕、及び0価のパラジウム化合物類〔具体的には、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）クロロホルム錯体、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）等〕が挙げられる。

【0077】

パラジウム触媒の構成成分である配位子としては、特に限定するものではないが、パラジウムに配位可能なものであればよく、例えば、トリアルキルホスフィン類、アリールホスフィン類、カルベン系配位子等が挙げられる。

【0078】

トリアルキルホスフィン類としては、特に限定するものではないが、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリスプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリスイソブチルホスフィン、トリ-sec-ブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン等が挙げられる。これらのうち触媒として特に高い反応活性を有することから、トリ-tert-ブチルホスフィンを使用することが好ましい。

【0079】

アリールホスフィン類としては、特に限定するものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(m-トリル)ホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(BINAP)、トリメシチルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン、ジフェニルホスフィノフェロセン等が挙げられる。

【0080】

カルベン系配位子としては、例えば、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン塩酸塩等が挙げられる。

【0081】

パラジウム触媒における配位子の使用量は、特に限定するものではないが、パラジウム化合物中のパラジウム原子1モルに対して通常0.01~10000倍モルの範囲で使用すればよく、高価なトリアルキルホスフィン類、アリールホスフィン類、カルベン系配位子を使用することから、パラジウム化合物中のパラジウム原子1モルに対して0.1~100倍モルの範囲が好ましい。

【0082】

重合工程におけるパラジウム触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、反応式1の重合工程において、原料のハロゲン原子1モルに対し、パラジウム原子換算で通常0.0000001~0.20倍モルの範囲であることが好ましい。このうち、触媒活性の点、及び高価なパラジウム化合物を使用する点から、通常0.000001~0.05倍モルの範囲であることがより好ましい。

【0083】

保護化工程におけるパラジウム触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、一般式(6)で表される芳香族ハロゲン化合物、又は一般式(1)で表される重合物のハロゲン原子1モルに対し、パラジウム原子換算で通常0.0000001~0.20倍モルの範囲であることが好ましい。このうち、触媒活性の点、及び高価なパラジウム化合物を使用する点から、通常0.000001~0.10倍モルの範囲であることがより好ましい。

【0084】

重合工程及び保護化工程におけるパラジウム触媒の添加方法としては、特に限定するものではないが、重合工程又は保護化工程の反応系にパラジウム化合物及び配位子、並びにその他成分をそれぞれ単独に加えても良いし、予めこれら触媒構成成分を混合してパラジ

10

20

30

40

50

ウム錯体の形態に調製したものを添加してもよい。

【0085】

重合工程及び保護化工程に用いる塩基としては、特に限定するものではないが、例えば、アルカリ金属（具体的には、ナトリウム、カリウム等）の水酸化物、炭酸塩、アルコキシド等の無機塩基、又は3級アミン等の有機塩基が挙げられる。これらのうち、好ましくはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドであり、それらは反応系にそのまま加えることもできるし、アルカリ金属、水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属とアルコールを反応系に供して、その場で調製することもできる。より好ましくは、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属3級アルコキシドを反応系にそのまま加える方法である。

10

【0086】

重合工程における塩基の使用量は、特に限定するものではないが、特に限定されるものではないが、例えば、反応式1で表されるアリーレンジハライドとアリールアミンとの反応において、原料のアリーレンジハライドのハロゲン原子1モルに対して1~1000倍モルの範囲から選ばれる。このうち、反応終了後の後処理操作を考慮すれば、1~20倍モルの範囲がより好ましい。

【0087】

保護化工程における塩基の使用量は、特に限定するものではないが、通常、一般式(6)表される芳香族ハロゲン化合物のハロゲン原子1モルに対して1~1000倍モルの範囲、好ましくは1~20倍モルの範囲、又は一般式(1)で表される構造を有する重合物のハロゲン原子1モルに対して1~100000倍モルの範囲、好ましくは1~1000倍モルの範囲から選ばれる。

20

【0088】

重合工程及び保護化工程は、いずれも通常は不活性溶媒存在下で実施することが好ましい。使用する溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることができる。これらのうち、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

30

【0089】

重合工程及び保護化工程は、いずれも好ましくは常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施するが、例え加圧条件であっても実施することは可能である。

【0090】

重合工程及び保護化工程における反応温度は、いずれも経済的に許容できる速度で反応が進行する温度であれば特に限定するものではないが、通常20~300、好ましくは50~200、より好ましくは100~150の範囲である。

【0091】

重合工程及び保護化工程における反応時間は、いずれも製造するアリールアミンポリマー、パラジウム触媒、反応温度等により一定ではないため特に限定するものではないが、多くの場合、数分~72時間の範囲から選択すればよい。好ましくは24時間未満である。

40

【0092】

重合工程及び保護化工程によって製造されたアリールアミンポリマー(3)は、再沈殿等により未反応の低分子量化合物等から分離し、精製することが好ましい。また、パラジウム触媒等の不純物の除去のためにシリカゲルや活性アルミナ、ゼオライト等による吸着処理を行うことが好ましい。

【0093】

50

本発明のアリールアミンポリマー(1)は、電界効果トランジスタ、光機能素子、色素増感太陽電池、有機EL素子等の電子素子における導電性高分子材料として使用される。特に、有機EL素子の正孔輸送材料、発光材料及びバッファ材料として極めて有用である。

【0094】

本発明の有機EL素子は、本発明のアリールアミンポリマー(1)を含有する有機層を備えていれば、素子構造は特に限定されない。

【0095】

本発明のアリールアミンポリマー(1)は、溶解性に優れることから、例えば、これら材料の溶液、混合液、又は熔融液を使用して、スピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の従来公知の塗布方法によって、前記素子を簡便に作製することが出来る。また、インクジェット法、ラングミュアープロジェクト法等によっても容易に作製することが出来る。

10

【0096】

本発明の効果が得られる有機EL素子の基本的な構造としては、基板、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び陰極を含む。

【0097】

有機EL素子の陽極及び陰極は、電気的な導体を介して電源に接続されている。陽極と陰極との間に電位を加えることにより、有機EL素子は作動する。

【0098】

正孔は陽極から有機EL素子内に注入され、電子は陰極で有機EL素子内に注入される。

20

【0099】

有機EL素子は典型的には基板に被せられ、陽極又は陰極は基板と接触することができる。基板と接触する電極は便宜上、下側電極と呼ばれる。一般的には、下側電極は陽極であるが、本発明の有機EL素子においては、そのような形態に限定されるものではない。

【0100】

基板は、意図される発光方向に応じて、光透過性又は不透明であってもよい。光透過特性は、基板を通してエレクトロルミネッセンス発光により確認できる。一般的には、透明ガラス又はプラスチックがこのような場合に基板として採用される。基板は、多重の材料層を含む複合構造であってもよい。

30

【0101】

エレクトロルミネッセンス発光を、陽極を通して確認する場合、陽極は当該発光を通すか又は実質的に通すもので形成される。

【0102】

本発明において使用される一般的な透明アノード(陽極)材料は、特に限定するものではないが、インジウム-錫酸化物(ITO)、インジウム-亜鉛酸化物(IZO)、又は酸化錫等が挙げられる。その他の金属酸化物、例えばアルミニウム又はインジウム・ドーパ型酸化錫、マグネシウム-インジウム酸化物、又はニッケル-タングステン酸化物も使用可能である。これらの酸化物に加えて、金属窒化物である、例えば窒化ガリウム、金属セレン化物である、例えばセレン化亜鉛、又は金属硫化物である、例えば硫化亜鉛を陽極として使用することができる。

40

【0103】

陽極は、プラズマ蒸着されたフルオロカーボンで改質することができる。陰極を通してだけエレクトロルミネッセンス発光が確認される場合、陽極の透過特性は重要ではなく、透明、不透明又は反射性の任意の導電性材料を使用することができる。この用途のための導体の一例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム、白金等が挙げられる。

【0104】

陽極と正孔輸送層との間には、正孔注入層を設けることができる。正孔注入材料は、後に続く、有機層の膜形成特性を改善し、正孔輸送層内に正孔を注入するのを容易にするの

50

に役立つ。

【0105】

正孔注入層内で使用するのに適した材料の一例としては、正孔注入層内で使用するのに適した材料の一例としては、ポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体が挙げられ、好ましくはポリチオフェン誘導体が挙げられる。

【0106】

有機EL素子の正孔輸送層は、本願のアリールアミンポリマーが好ましく用いられる。なお、正孔輸送層には、本願のアリールアミンポリマー以外に1種以上の正孔輸送化合物、例えば芳香族第三アミンを含有させることもできる。芳香族第三アミンとは、1つ以上の三価の窒素原子を含有する化合物であることを意味し、この三価の窒素原子は炭素原子だけに結合しており、これらの炭素原子の1つ以上は芳香族環を形成している。具体的には、芳香族第三アミンは、アリールアミン、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、又は高分子アリールアミンが挙げられ、より具体的には、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、NPD(N, N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、NPD(N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、TPBi(1, 3, 5-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン)、又はTPD(N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)等が挙げられる。

【0107】

正孔注入層と正孔輸送層の間に、電荷発生層としてジピラジノ[2, 3-f: 2', 3'-h]キノキサリン-2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサカルボニトリル(HAT-CN)を含む層を設けてもよい。

【0108】

有機EL素子の発光層は、燐光材料又は蛍光材料を含み、この領域で電子・正孔対が再結合された結果として発光を生ずる。

【0109】

発光層は、低分子及びポリマー双方を含む単一材料から成っていてもよいが、より一般的には、ゲスト化合物でドーピングされたホスト材料から成っており、発光は主としてドーパントから生じ、任意の色を有することができる。

【0110】

発光層のホスト材料としては、例えば、ビフェニル基、フルオレニル基、トリフェニルシリル基、カルバゾール基、ピレニル基、又はアントラニル基を有する化合物が挙げられる。例えば、DPVBi(4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)-1, 1'-ビフェニル)、BCzVBi(4, 4'-ビス(9-エチル-3-カルバゾピニレン)1, 1'-ビフェニル)、TBADN(2-ターシャルブチル-9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン)、ADN(9, 10-ジ(2-ナフチル)アントラセン)、CBP(4, 4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル)、CDBP(4, 4'-ビス(カルバゾール-9-イル)-2, 2'-ジメチルビフェニル)、又は9, 10-ビス(ビフェニル)アントラセン等が挙げられる。

【0111】

発光層内のホスト材料としては、下記に定義する電子輸送材料、上記に定義する正孔輸送材料、正孔・電子再結合を助ける(サポート)別の材料、又はこれら材料の組み合わせであってもよい。

【0112】

蛍光ドーパントの一例としては、アントラセン、テトラセン、キサントレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、ローダミン、キナクリドン、ジシアノメチレンピラン化合物、チオピラン化合物、ポリメチン化合物、ピリリウム又はチアピリリウム化合物、フルオレン誘導体、ペリフランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ビス(アジニル)アミンホウ素

10

20

30

40

50

化合物、ビス(アジニル)メタン化合物、カルボスチリル化合物等が挙げられる。

【0113】

燐光ドーパントの一例としては、イリジウム、白金、パラジウム、オスミウム等の遷移金属の有機金属錯体が挙げられる。

【0114】

ドーパントの一例として、Alq<sub>3</sub>(トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム)、DPAVB(4,4'-ビス[4-(ジ-パラ-トリルアミノ)スチリル]ビフェニル)、ペリレン、Ir(ppy)<sub>3</sub>(トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III))、又はFlrpic(ビス(3,5-ジフルオロ-2-(2-ピリジル)フェニル-(2-カルボキシピリジル)イリジウム(III))等が挙げられる。

10

【0115】

電子輸送性材料としては、アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、土類金属錯体等が挙げられる。アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、又は土類金属錯体としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム(Liq)、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)-1-ナフトラートアルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)-2-ナフトラートガリウム等が挙げられる。

20

【0116】

発光層と電子輸送層との間に、キャリアバランスを改善させる目的で、正孔阻止層を設けてもよい。正孔素子層として望ましい化合物は、BCP(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)、Bphen(4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)、BALq(ビス(2-メチル-8-キノリノラート)-4-(フェニルフェノラート)アルミニウム)、又はビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム)等が挙げられる。

【0117】

本発明の有機EL素子においては、電子注入性を向上させ、素子特性(例えば、発光効率、定電圧駆動、又は高耐久性)を向上させる目的で、電子注入層を設けてもよい。

30

【0118】

電子注入層として望ましい化合物としては、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等が挙げられる。また、上記に記した金属錯体やアルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、SiO<sub>2</sub>、AlO、SiN、SiON、AlON、GeO、LiO、LiON、TiO、TiON、TaO、TaON、TaN、Cなどの各種酸化物、窒化物、及び酸化窒化物のような無機化合物等も使用できる。

40

【0119】

発光が陽極を通してのみ確認される場合、本発明において使用される陰極は、任意の導電性材料から形成することができる。望ましい陰極材料としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。

【実施例】

【0120】

50

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されて解釈されるものではない。なお、以下に示す実施例のうち、実施例 1 ~ 3, 17, 18, 27 ~ 29, 43, 44 は、参考例としての試験例である。

【0121】

【表27】

	化合物 (正孔輸送層)	駆動電圧	電流効率	輝度半減寿命
実施例27	HTP-001	101	108	110
実施例28	HTP-002	100	110	108
実施例29	HTP-003	100	109	105
実施例30	HTP-004	95	105	110
実施例31	HTP-005	95	106	112
実施例32	HTP-006	94	105	108
実施例33	HTP-007	97	103	105
実施例34	HTP-008	93	107	104
実施例35	HTP-009	93	108	103
実施例36	HTP-010	98	107	110
実施例37	HTP-011	93	105	108
実施例38	HTP-012	100	109	105
実施例39	HTP-013	102	104	102
実施例40	HTP-014	102	105	103
実施例41	HTP-015	102	102	103
実施例42	HTP-016	101	103	104
実施例43	HTP-017	99	112	110
実施例44	HTP-018	100	108	108
実施例45	HTP-019	101	108	115
実施例46	HTP-020	100	109	119
実施例47	HTP-021	101	107	117
実施例48	HTP-022	95	104	108
実施例49	HTP-023	94	103	105
実施例50	HTP-024	96	105	110
実施例51	HTP-025	96	105	111
実施例52	HTP-026	100	107	115
比較例2	REF-001	100	100	100

【0122】

ガラス転位温度：DSC200F3（ネッチ社製）を用いて測定した。

【0123】

HOMO準位：大気中光電子分光装置測定装置AC-3（理研計器株式会社製）を用いて測定した。

【0124】

LUMO準位：UV-vis吸収スペクトルの吸収端からエネルギーギャップ（E<sub>g</sub>）を算出し、HOMOから差し引くことで求めた。

【0125】

元素分析：全自動元素分析装置2400II（パーキンエルマー製）を用いて分析した。

【0126】

蛍光スペクトル測定：蛍光光度計F-2500（日立社製）を用いて測定した。

【0127】

実施例1 アリールアミンポリマー（HTP-001）の合成

冷却管、温度計を装着した50mL三口丸底フラスコに、室温、窒素雰囲気下において、4,4'-ジヨードビフェニル 1.50g（3.69mmol）、2,4-ジメチ

10

20

30

40

50

ルアニリン 0.45 g (3.69 mmol)、ナトリウム - tert - ブトキシド 1.42 g (14.76 mmol) 及び o - キシレン 13.3 g を仕込んだ。この混合液に、予め窒素雰囲気下で調製したトリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0) 16.9 mg (0.0185 mmol) 及びトリ - tert - ブチルホスフィン 15.0 mg (0.074 mmol) の o - キシレン (59.9 mg) 溶液を添加した。次いで、窒素雰囲気下、温度を 120 °C まで昇温し、120 °C で加熱攪拌しながら 16 時間熟成した。

## 【0128】

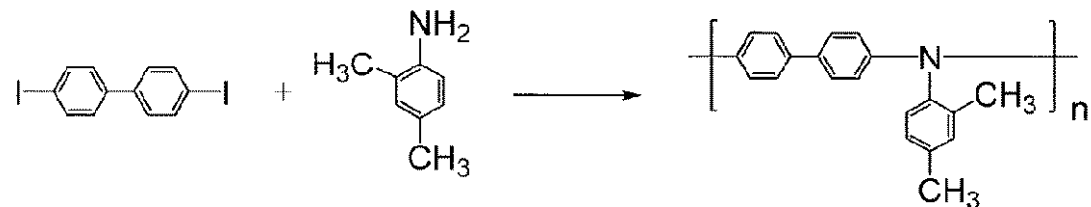
次いで、ブロモベンゼン 0.23 g (1.48 mmol) を添加し、さらに 120 °C で 3 時間反応を行った。次いで、ジフェニルアミン 0.50 g (2.96 mmol) を添加し、さらに 120 °C で 3 時間反応を行なった。

## 【0129】

反応終了後、約 80 °C まで放冷した反応混合物を、90% アセトン水溶液 (200 mL) の攪拌溶液中へゆっくり加え、固体を析出させた。ろ過により固体をろ別回収し、アセトン、水、アセトンの順番で洗浄した後、減圧乾燥して淡黄色固体を 0.91 g (収率 91%) 得た。

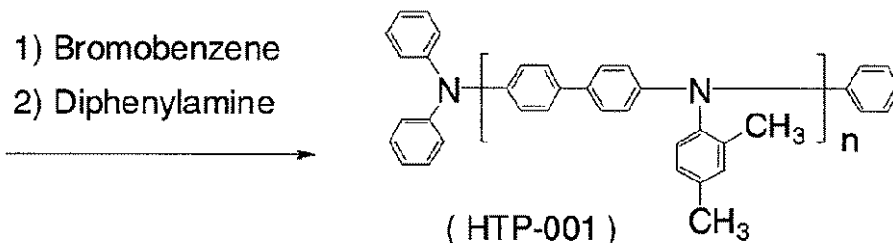
## 【0130】

## 【化22】



1) Bromobenzene

2) Diphenylamine



## 【0131】

得られたアリールアミンポリマー (HTP - 001) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 35,000 及び数平均分子 20,000 (分散度 1.5) であった。

## 【0132】

ガラス転移温度は 283 °C であった。

## 【0133】

HOMO 準位は 5.30 eV、LUMO 準位は 2.36 eV であった。

## 【0134】

UV - Vis スペクトル測定用サンプルチューブ内でアリールアミンポリマー (HTP - 001) 1 mg と 2 - メチルテトラヒドロフラン 1 mL とをよく混合し、均一な溶液を調製した。この溶液を窒素ガスで 10 分間バブリングすることによって脱気した後、このサンプルチューブを密栓し、蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルから算出されたアリールアミンポリマー (HTP - 001) の励起三重項準位は、2.37 eV であった。

## 【0135】

元素分析の測定結果を表 1 に示した。

## 【0136】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した

10

20

30

40

50

。【0137】

【表1】

	C	H	N
測定値 (wt%)	87.9	6.1	5.4
理論値 (wt%)	88.5	6.3	5.2

【0138】

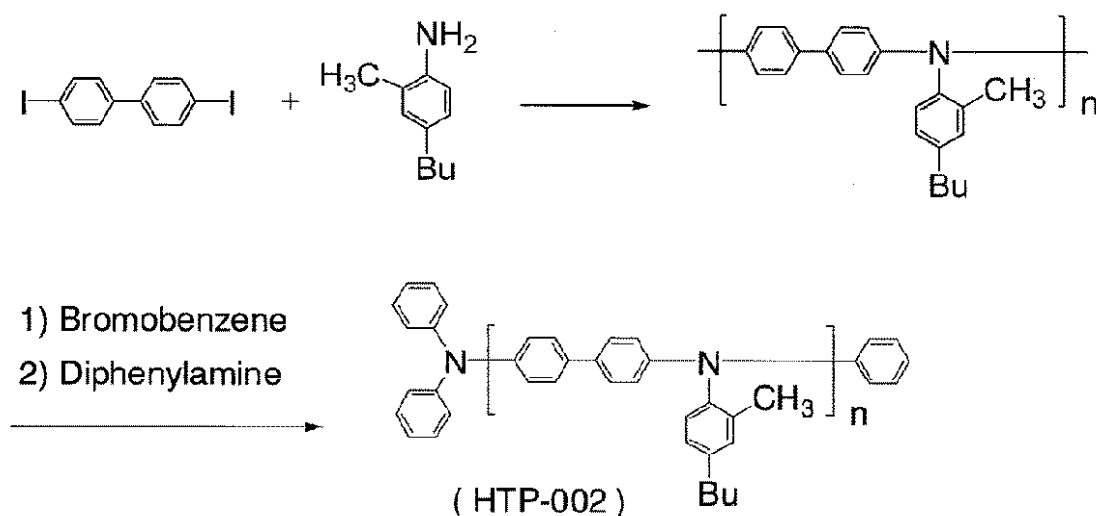
実施例2 アリールアミンポリマー (HTP-002) の合成

10

実施例1において、2,4-ジメチルアニリンの代わりに2-メチル-4-ブチルアニリンを使用した以外は、実施例1と同様に行い、淡黄色固体を収率85%で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例1と同様、1対1である。

【0139】

【化23】



20

【0140】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-002) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量34,000及び数平均分子量21,000 (分散度1.6) であった。

30

【0141】

ガラス転移温度は202であった。

【0142】

HOMO準位は5.33 eV、LUMO準位は2.38 eVであった。

【0143】

励起三重項準位は、2.37 eVであった。

【0144】

元素分析の測定結果を表2に示した。

40

【0145】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した

。【0146】

【表2】

	C	H	N
測定値 (wt%)	88.5	7.1	4.3
理論値 (wt%)	88.1	7.4	4.5

50

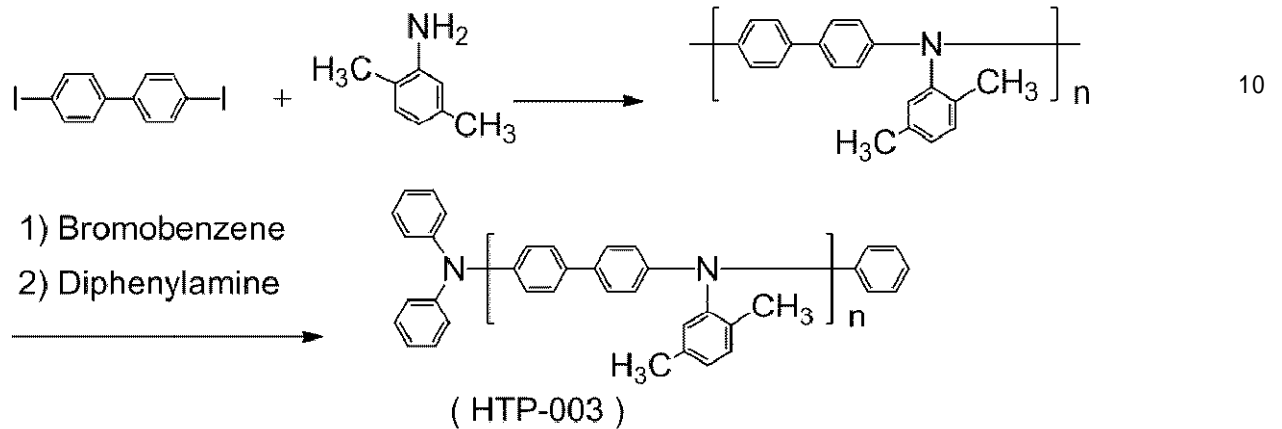
## 【0147】

実施例3 アリールアミンポリマー（HTP-003）の合成

実施例1において、2,4-ジメチルアニリンの代わりに2,5-ジメチルアニリンを使用した以外は、実施例1と同様に行い、淡黄色固体を収率93%で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例1と同様、1対1である。

## 【0148】

## 【化24】



## 【0149】

得られたアリールアミンポリマー（HTP-003）は、ポリスチレン換算で重量平均分子量27,000及び数平均分子量16,000（分散度1.6）であった。

## 【0150】

ガラス転移温度は278であった。

## 【0151】

HOMO準位は5.37 eV、LUMO準位は2.40 eVであった。

## 【0152】

励起三重項準位は、2.38 eVであった

元素分析の測定結果を表3に示した。

## 【0153】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【0154】

## 【表3】

	C	H	N
測定値 (wt%)	88.1	6.5	5.4
理論値 (wt%)	88.5	6.3	5.2

## 【0155】

実施例4 アリールアミンポリマー（HT-004）の合成

実施例1において、2,4-ジメチルアニリンの代わりに、N,N'-ビス(2-メチル-4-ブチルフェニル)ベンジジンを使用し、4,4'-ジヨードビフェニルの代わりに、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンを使用した以外は、実施例1と同様に行い、淡黄色固体を収率88%で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例1と同様、1対1である。

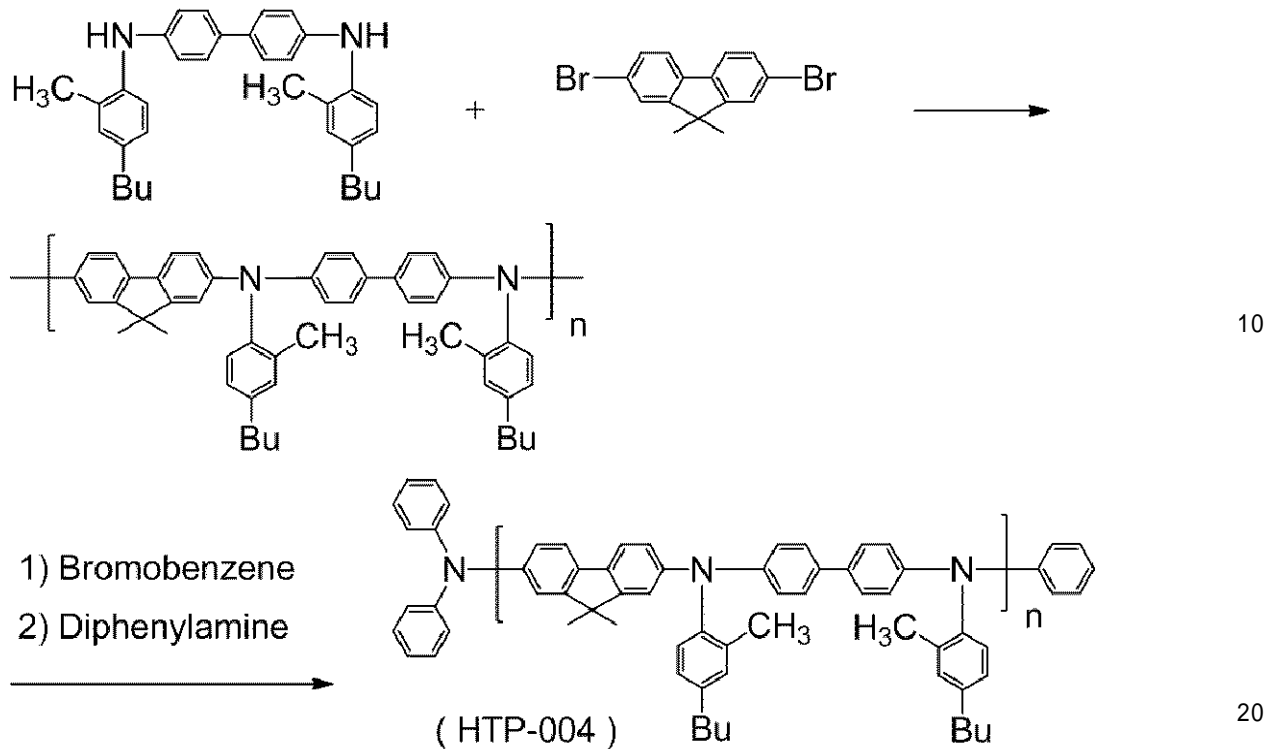
## 【0156】

20

30

40

## 【化 2 5】



## 【 0 1 5 7】

得られたアリアルアミンポリマー ( H T P - 0 0 4 ) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 46,000 及び数平均分子量 26,000 (分散度 1.8) であった。

## 【 0 1 5 8】

ガラス転移温度は 203 であった。

## 【 0 1 5 9】

HOMO準位は 5.23 eV、LUMO準位は 2.33 eV であった。

## 【 0 1 6 0】

励起三重項準位は、2.34 eV であった。

## 【 0 1 6 1】

元素分析の測定結果を表 4 に示した。

## 【 0 1 6 2】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 1 6 3】

## 【表 4】

	C	H	N
測定値 (wt%)	88.0	7.8	4.1
理論値 (wt%)	88.2	7.6	4.2

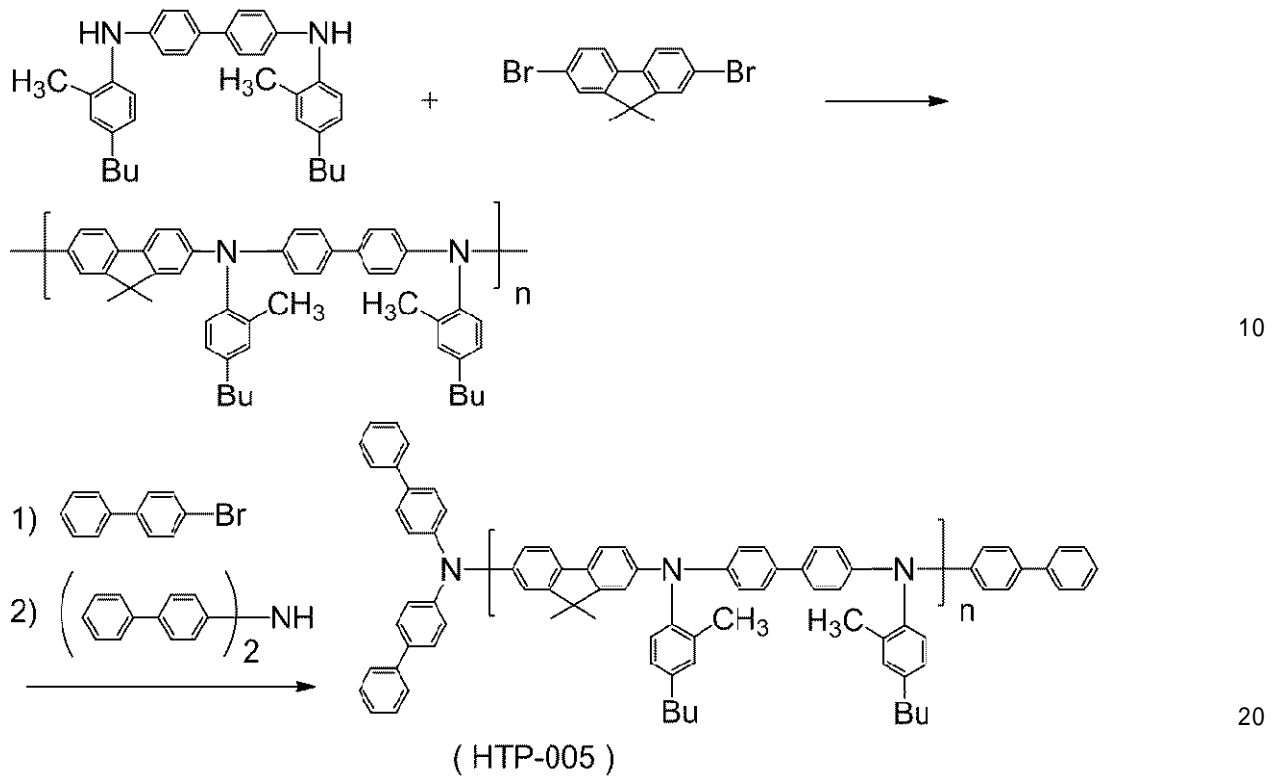
## 【 0 1 6 4】

実施例 5 アリアルアミンポリマー ( H T - 0 0 5 ) の合成

実施例 4 において、プロモベンゼンの代わりにプロモビフェニルを使用し、ジフェニルアミンの代わりにビス(1,1'-ビフェニル-4-イル)アミンを使用した以外は、実施例 4 と同様にいき、淡黄色固体を収率 90% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 4 と同様、1 対 1 である。

## 【 0 1 6 5】

## 【化 2 6】



## 【 0 1 6 6 】

得られたアリールアミンポリマー（HTP-005）は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 46,000 及び数平均分子量 26,000（分散度 1.8）であった。

## 【 0 1 6 7 】

ガラス転移温度は 210 であった。

## 【 0 1 6 8 】

HOMO 準位は 5.23 eV、LUMO 準位は 2.33 eV であった。

## 【 0 1 6 9 】

励起三重項準位は、2.34 eV であった。

## 【 0 1 7 0 】

元素分析の測定結果を表 5 に示した。

## 【 0 1 7 1 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 1 7 2 】

## 【表 5】

	C	H	N
測定値 (wt%)	88.8	7.1	4.1
理論値 (wt%)	88.2	7.6	4.2

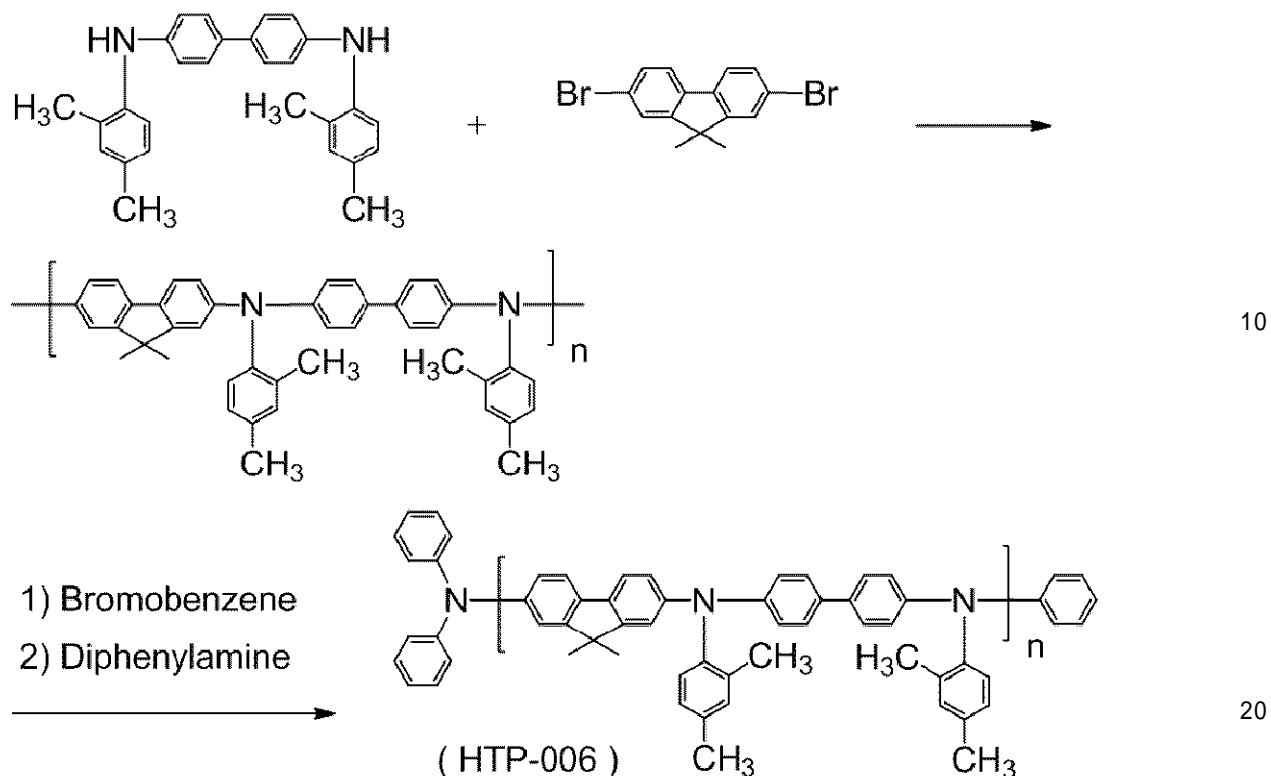
## 【 0 1 7 3 】

実施例 6 アリールアミンポリマー（HT-006）の合成

実施例 4 において、N,N'-ビス(2-メチル-4-ブチル)フェニルベンジジンの代わりに、N,N'-ビス(2,4-ジメチルフェニル)ベンジジンを使用した以外は、実施例 4 と同様に行い、淡黄色固体を収率 90% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 4 と同様、1 対 1 である。

## 【 0 1 7 4 】

## 【化 27】



## 【 0 1 7 5 】

得られたアリールアミンポリマー（HTP-006）は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 73,000 及び数平均分子量 34,000（分散度 2.2）であった。

## 【 0 1 7 6 】

ガラス転移温度は 281 であった。

## 【 0 1 7 7 】

HOMO 準位は 5.23 eV、LUMO 準位は 2.33 eV であった。

## 【 0 1 7 8 】

励起三重項準位は、2.33 eV であった。

## 【 0 1 7 9 】

元素分析の測定結果を表 6 に示した。

## 【 0 1 8 0 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 1 8 1 】

## 【表 6】

	C	H	N
測定値 (wt%)	87.8	7.1	5.1
理論値 (wt%)	88.6	6.6	4.8

## 【 0 1 8 2 】

実施例 7 アリールアミンポリマー（HT-007）の合成

実施例 4 において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、2,7-ジブromo-9-フェニルカルバゾールを使用した以外は、実施例 4 と同様に行い、淡黄色固体を収率 81% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 4 と同様、1対1である。

## 【 0 1 8 3 】

10

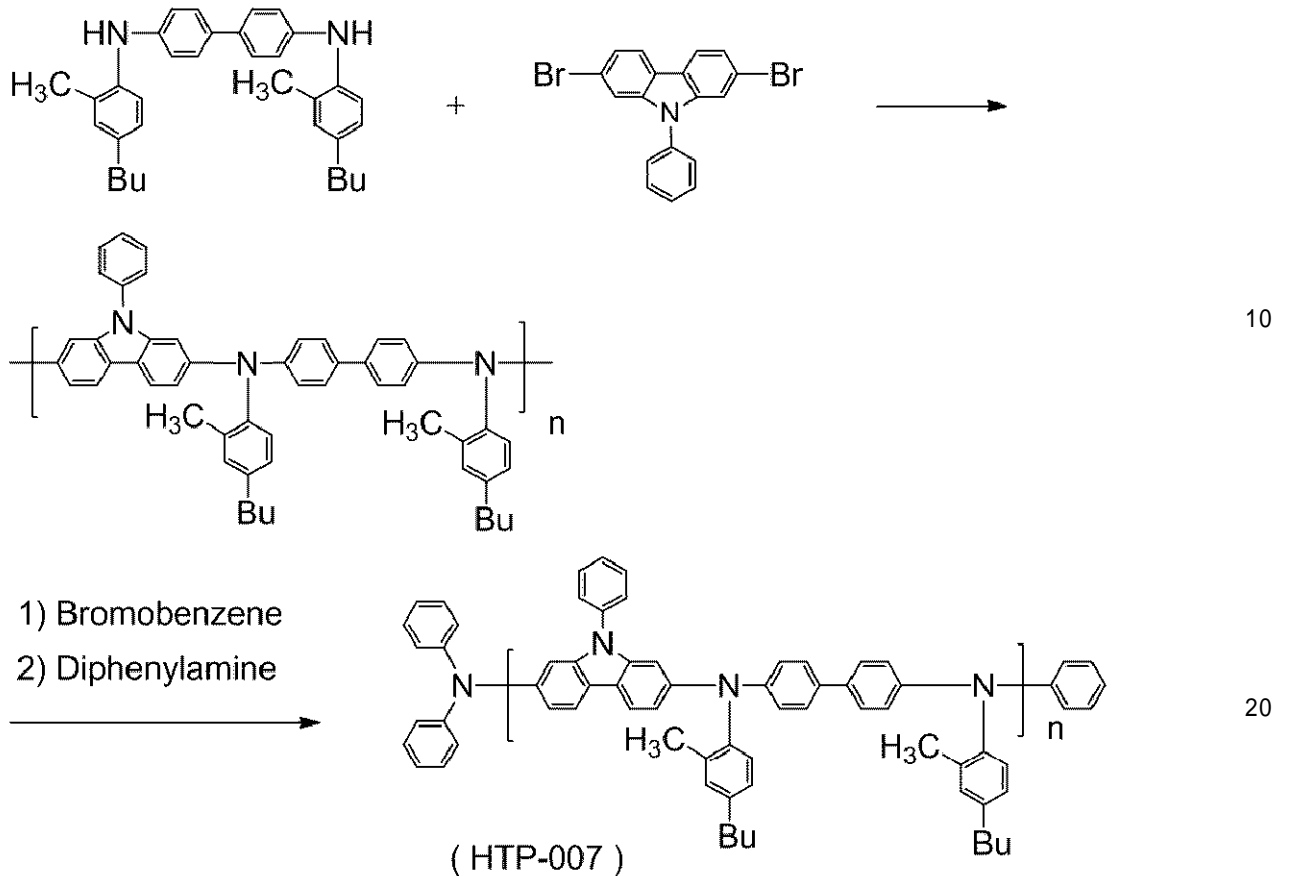
20

30

40

50

## 【化 2 8】



## 【 0 1 8 4】

得られたアリールアミンポリマー（HTP-007）は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 66,000 及び数平均分子量 33,000（分散度 2.0）であった。

## 【 0 1 8 5】

ガラス転移温度は 212 であった。

## 【 0 1 8 6】

HOMO 準位は 5.20 eV、LUMO 準位は 2.33 eV であった。

## 【 0 1 8 7】

励起三重項準位は、2.35 eV であった。

## 【 0 1 8 8】

元素分析の測定結果を表 7 に示す。

## 【 0 1 8 9】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 1 9 0】

## 【表 7】

	C	H	N
測定値 (wt%)	87.0	7.1	5.9
理論値 (wt%)	87.2	6.9	5.9

## 【 0 1 9 1】

実施例 8 アリールアミンポリマー（HTP-008）の合成

実施例 4 において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、3,6-ジブromo-9-フェニルカルバゾールを使用した以外は、実施例 4 と同様に行い、淡黄色固体を収率 94% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 4 と同様、1 対 1 であ

10

20

30

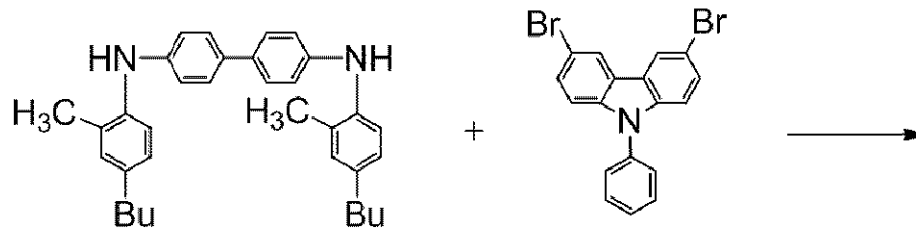
40

50

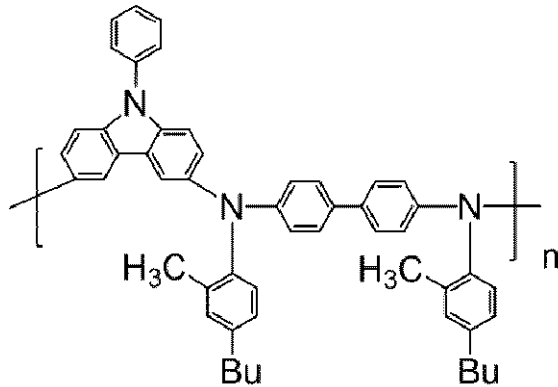
る。

【 0 1 9 2 】

【 化 2 9 】

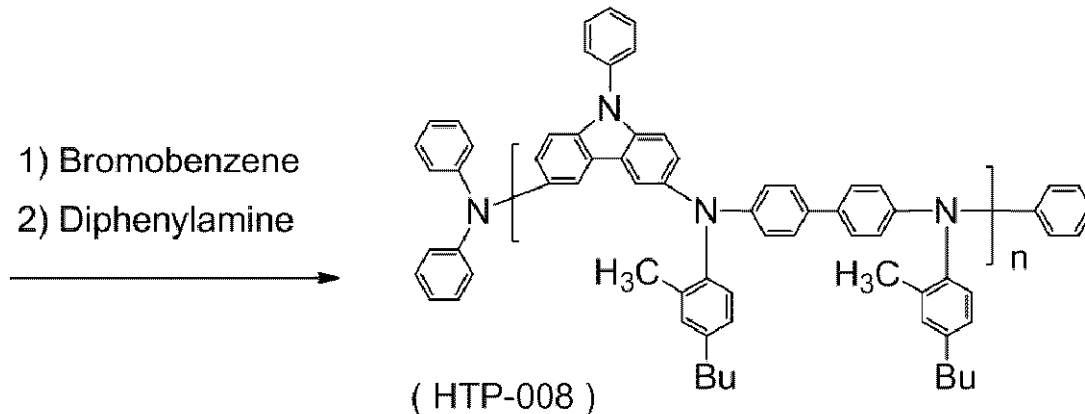


10



20

1) Bromobenzene  
2) Diphenylamine



30

【 0 1 9 3 】

得られたアリアルアミンポリマー ( H T P - 0 0 8 ) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 5 6 , 0 0 0 及び数平均分子量 2 6 , 0 0 0 ( 分散度 2 . 1 ) であった。

【 0 1 9 4 】

ガラス転移温度は 2 4 2 であった。

【 0 1 9 5 】

H O M O 準位は 5 . 1 7 e V 、 L U M O 準位は 2 . 1 8 e V であった。

【 0 1 9 6 】

励起三重項準位は、 2 . 3 7 e V であった。

40

【 0 1 9 7 】

元素分析の測定結果を表 8 に示した。

【 0 1 9 8 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

【 0 1 9 9 】

【表 8】

	C	H	N
測定値 (w t %)	87.0	7.0	6.0
理論値 (w t %)	87.2	6.9	5.9

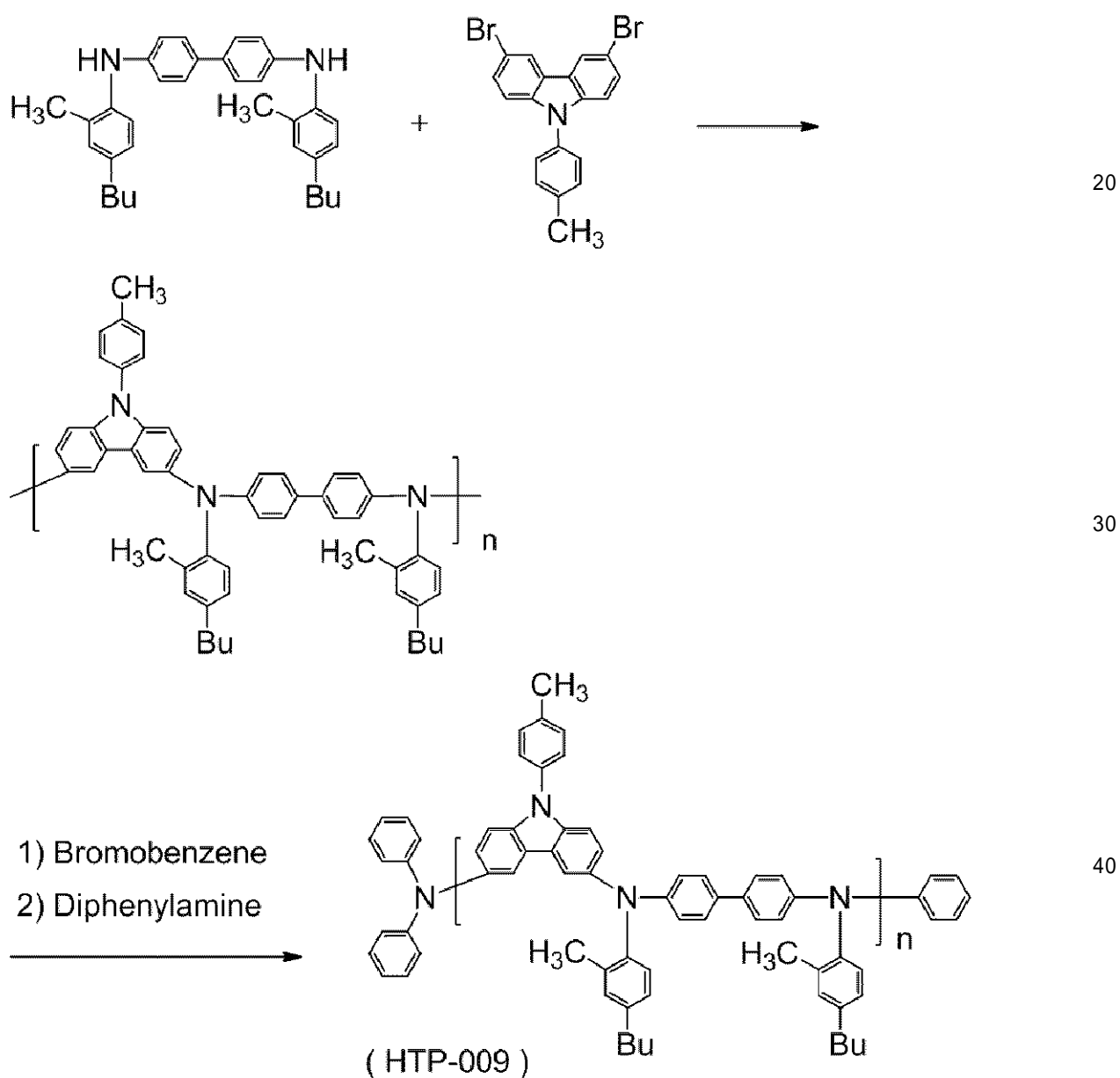
## 【0200】

実施例 9 アリールアミンポリマー (HTP-009) の合成

実施例 4 において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、3,6-ジブromo-9-(4-メチルフェニル)カルバゾールを使用した以外は、実施例 4 と同様に行い、淡黄色固体を収率 81% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 4 と同様、1対1である。

## 【0201】

## 【化 30】



## 【0202】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-009) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 56,000 及び数平均分子量 26,000 (分散度 2.2) であった。

## 【0203】

10

20

30

40

50

ガラス転移温度は 242 であった。

【0204】

HOMO準位は 5.17 eV、LUMO準位は 2.18 eVであった。

【0205】

励起三重項準位は、2.39 eVであった。

【0206】

元素分析の測定結果を表9に示した。

【0207】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した

。

【0208】

【表9】

	C	H	N
測定値 (wt%)	87.0	7.1	5.9
理論値 (wt%)	87.2	7.0	5.8

【0209】

実施例10 アリールアミンポリマー (HTP-010) の合成

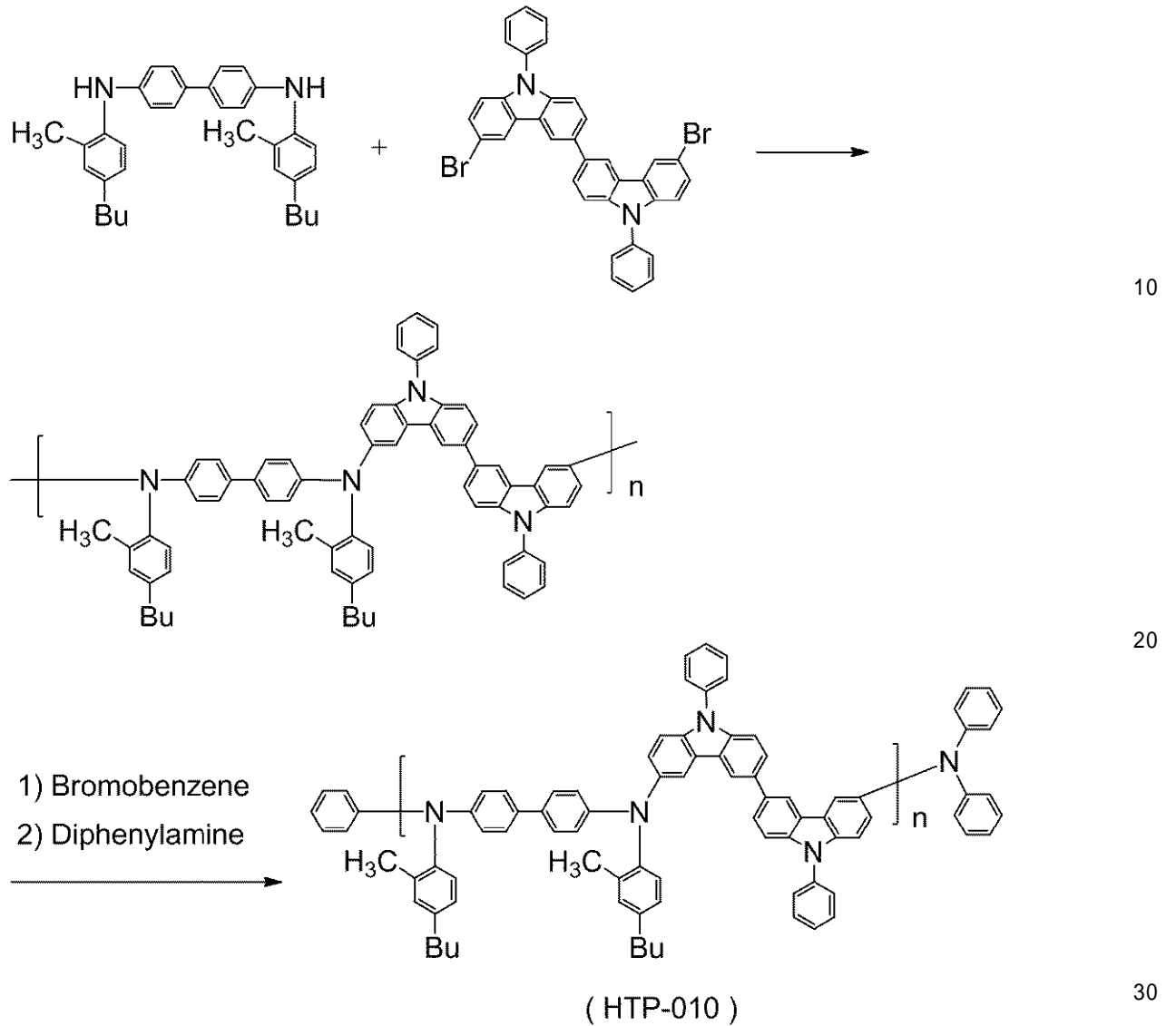
実施例4において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、6,6'-ジブromo-9,9'-ジフェニル-3,3'-ピカルバゾールを使用した以外は、実施例4と同様に行い、淡黄色固体を収率75%で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例4と同様、1対1である。

【0210】

10

20

## 【化 3 1】



## 【 0 2 1 1 】

得られたアリアルアミンポリマー ( H T P - 0 1 0 ) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 36,000 及び数平均分子量 15,000 (分散度 2.4) であった。

## 【 0 2 1 2 】

ガラス転移温度は 205 であった。

## 【 0 2 1 3 】

HOMO準位は 5.29 eV、LUMO準位は 2.33 eV であった。

## 【 0 2 1 4 】

励起三重項準位は、2.39 eV であった。

## 【 0 2 1 5 】

元素分析の測定結果を表 10 に示した。

## 【 0 2 1 6 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 2 1 7 】

【表 10】

	C	H	N
測定値 (wt %)	86.9	7.0	6.1
理論値 (wt %)	87.8	6.3	5.9

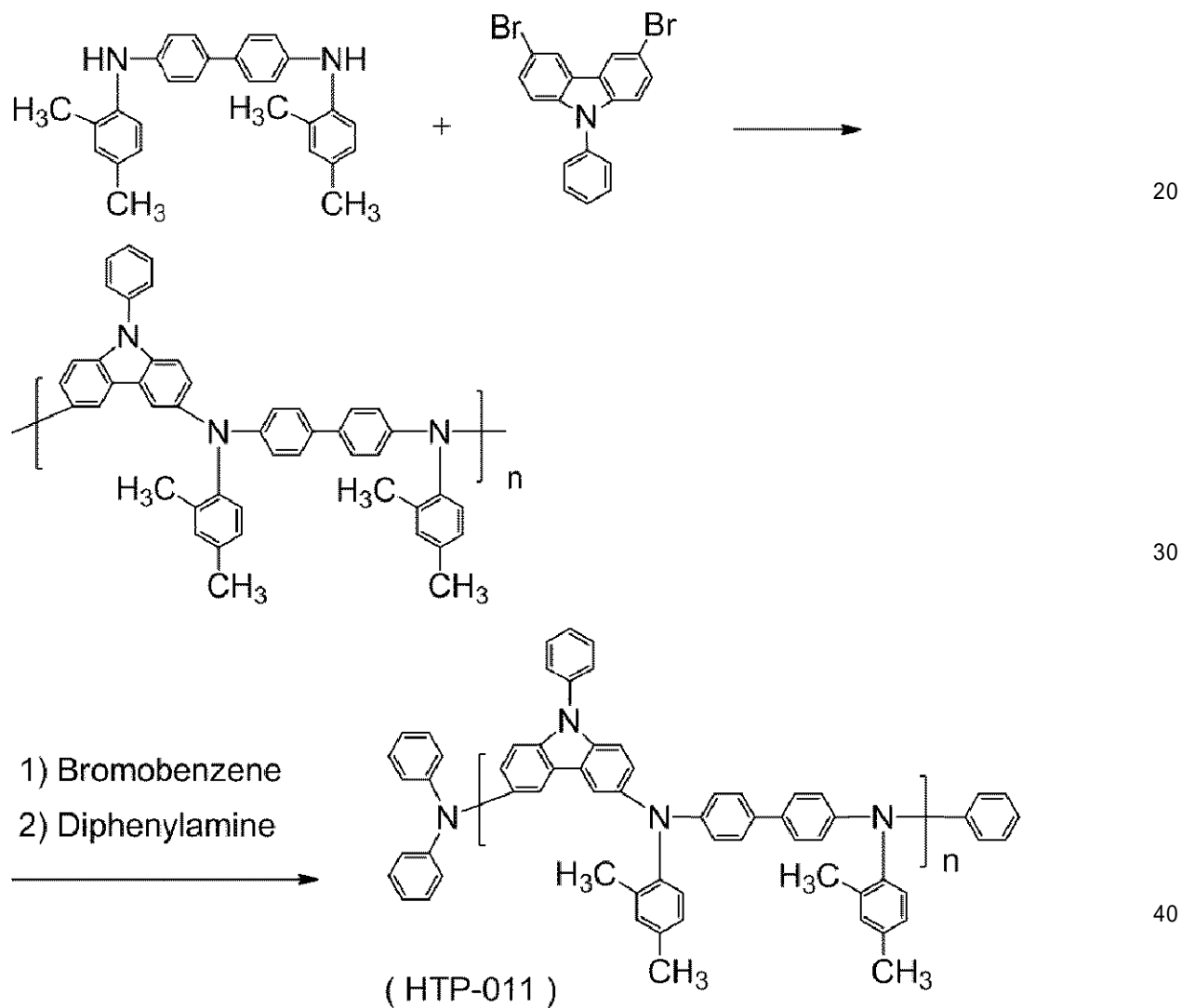
## 【0218】

実施例 11 アリールアミンポリマー (HTP-011) の合成

実施例 6 において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、3,6-ジブromo-9-フェニルカルバゾールを使用した以外は、実施例 6 と同様に行い、淡黄色固体を収率 88% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 6 と同様、1 対 1 である。

## 【0219】

## 【化 32】



## 【0220】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-011) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 39,000 及び数平均分子量 10,000 (分散度 3.8) であった。

## 【0221】

ガラス転移温度は 318 であった。

## 【0222】

HOMO 準位は 4.99 eV、LUMO 準位は 2.00 eV であった。

## 【 0 2 2 3 】

励起三重項準位は、2 . 3 6 e Vであった。

## 【 0 2 2 4 】

元素分析の測定結果を表 1 1 に示した。

## 【 0 2 2 5 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 2 2 6 】

## 【表 1 1】

	C	H	N
測定値 (w t %)	8 7 . 2	6 . 1	6 . 7
理論値 (w t %)	8 7 . 5	5 . 9	6 . 7

10

## 【 0 2 2 7 】

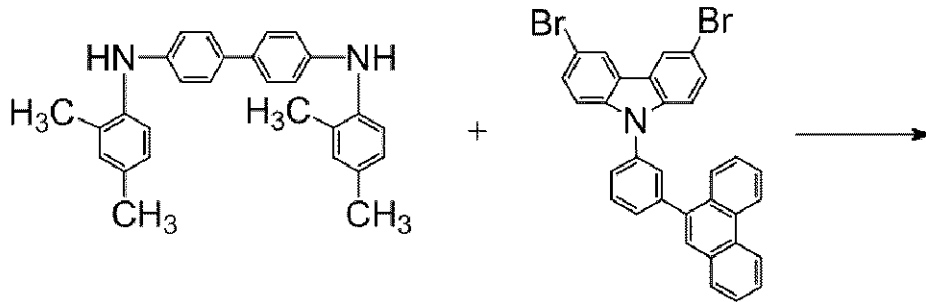
実施例 1 2 アリールアミンポリマー ( H T P - 0 1 2 ) の合成

実施例 6 において、2 , 7 - ジブロモ - 9 , 9 - ジメチルフルオレンの代わりに、3 , 6 - ジブロモ - 9 - [ 3 - ( 9 - フェナントリル ) フェニル ] カルバゾールを使用した以外は、実施例 6 と同様に行い、淡黄色固体を収率 8 5 % で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 6 と同様、1 対 1 である。

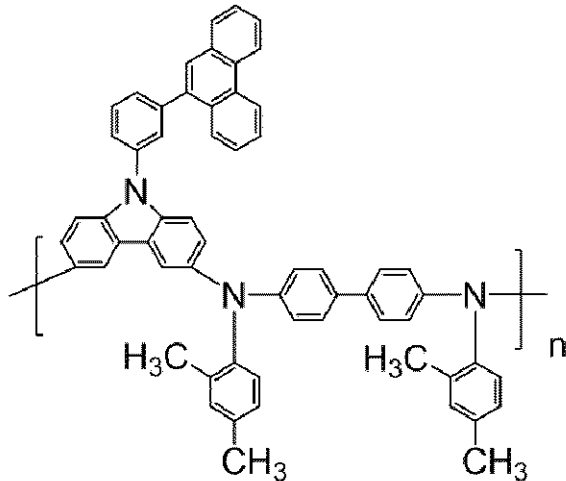
20

## 【 0 2 2 8 】

## 【化 3 3】



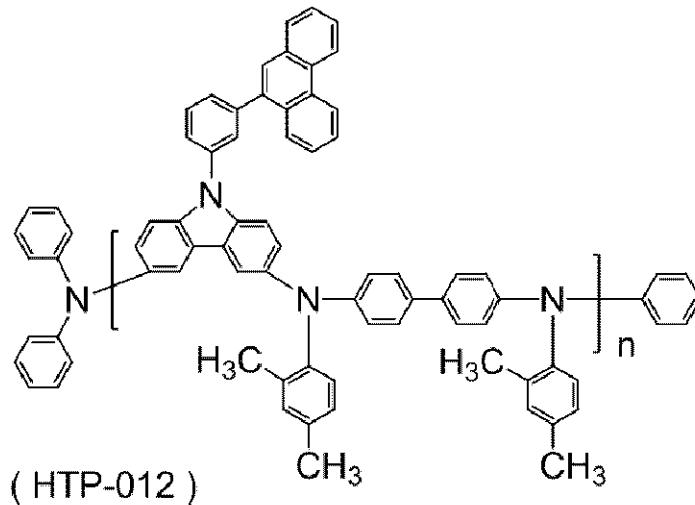
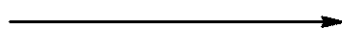
10



20

1) Bromobenzene

2) Diphenylamine



30

## 【 0 2 2 9 】

得られたアリールアミンポリマー ( H T P - 0 1 2 ) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 5 9 , 0 0 0 及び数平均分子量 6 , 0 0 0 ( 分散度 9 . 8 ) であった。

40

## 【 0 2 3 0 】

ガラス転移温度は 2 7 0 であった。

## 【 0 2 3 1 】

H O M O 準位は 5 . 0 6 e V 、 L U M O 準位は 2 . 0 8 e V であった。

## 【 0 2 3 2 】

励起三重項準位は、 2 . 4 1 e V であった。

## 【 0 2 3 3 】

元素分析の測定結果を表 1 2 に示した。

## 【 0 2 3 4 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した

50

。【0235】

【表12】

	C	H	N
測定値 (wt%)	89.3	5.4	5.3
理論値 (wt%)	89.2	5.6	5.2

【0236】

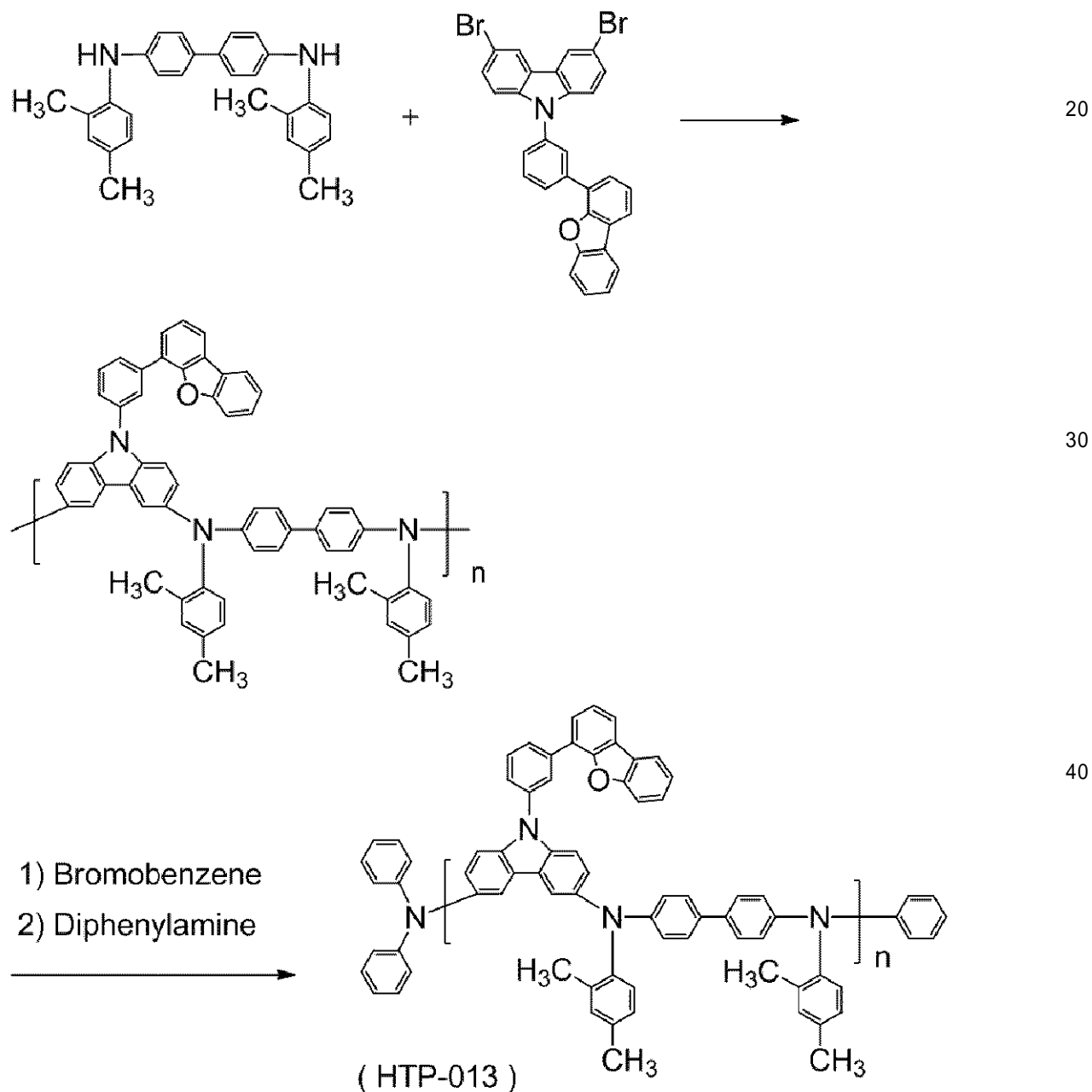
実施例13 アリールアミンポリマー (HTP-013) の合成

10

実施例6において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、9-[3-(4-ジベンゾフラニル)フェニル]-3,6-ジブromoカルバゾールを使用した以外は、実施例6と同様に行い、淡黄色固体を収率86%で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例6と同様、1対1である。

【0237】

【化34】



50

## 【 0 2 3 8 】

得られたアリールアミンポリマー（HTP - 0 1 3）は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 1 4 , 0 0 0 及び数平均分子量 6 , 0 0 0（分散度 2 . 3）であった。

## 【 0 2 3 9 】

ガラス転移温度は 2 6 3 であった。

## 【 0 2 4 0 】

HOMO準位は 5 . 1 6 e V、LUMO準位は 2 . 1 9 e Vであった。

## 【 0 2 4 1 】

励起三重項準位は、2 . 3 9 e Vであった。

## 【 0 2 4 2 】

元素分析の測定結果を表 1 3 に示した。

10

## 【 0 2 4 3 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 2 4 4 】

## 【表 1 3】

	C	H	N
測定値 (w t %)	8 7 . 0	5 . 6	5 . 4
理論値 (w t %)	8 7 . 3	5 . 4	5 . 3

20

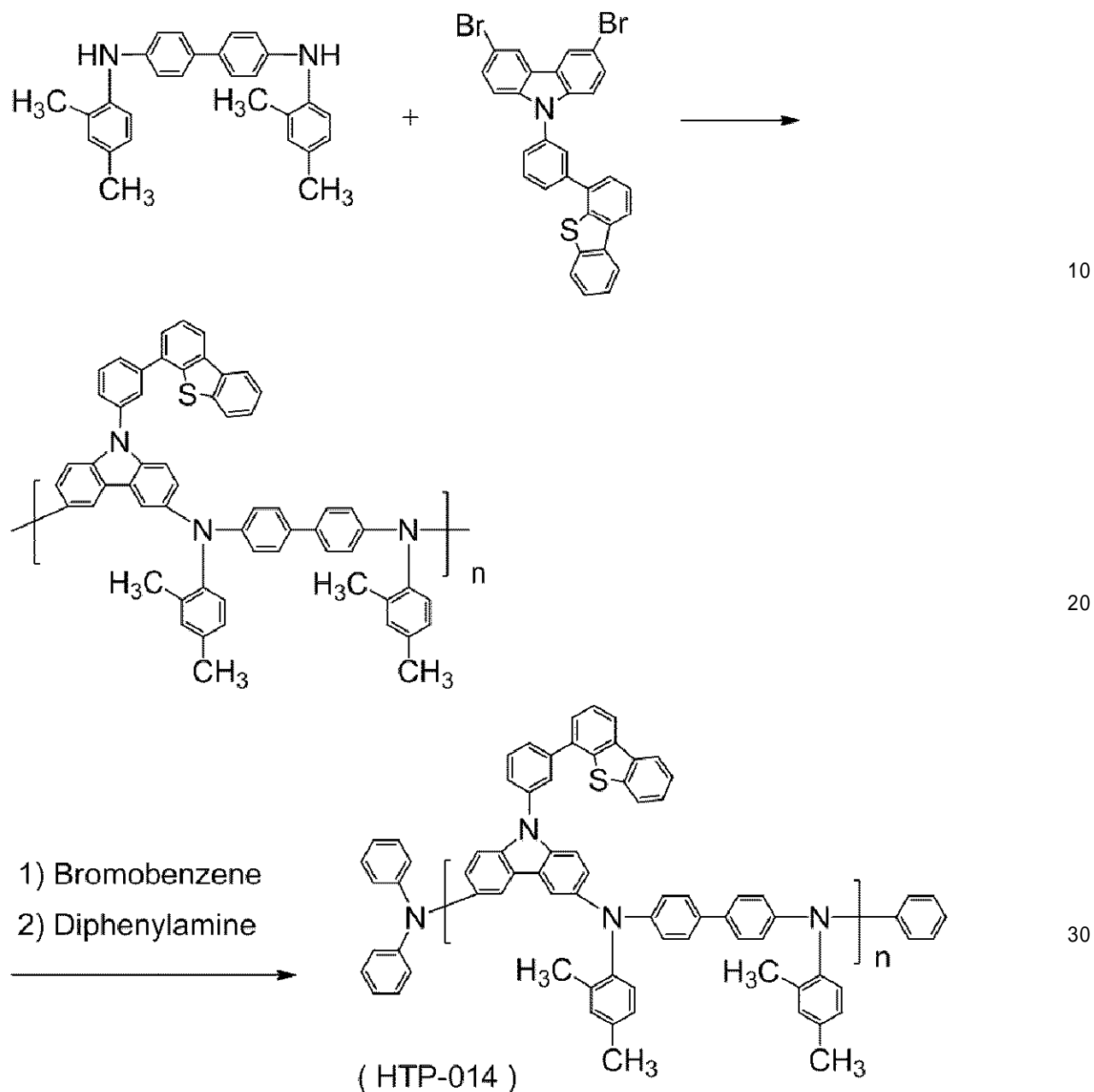
## 【 0 2 4 5 】

実施例 1 4 アリールアミンポリマー（HTP - 0 1 4）の合成

実施例 6 において、2 , 7 - ジブロモ - 9 , 9 - ジメチルフルオレンの代わりに、9 - [ 3 - ( 4 - ジベンゾチエニル ) フェニル ] - 3 , 6 - ジブロモカルバゾールを使用した以外は、実施例 6 と同様に行い、淡黄色固体を収率 8 5 % で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 6 と同様、1 対 1 である。

## 【 0 2 4 6 】

## 【化35】



## 【0247】

得られたアリールアミンポリマー（HTP-014）は、ポリスチレン換算で重量平均分子量20,000及び数平均分子量8,800（分散度2.3）であった。

## 【0248】

ガラス転移温度は267であった。

## 【0249】

HOMO準位は5.14 eV、LUMO準位は2.17 eVであった。

## 【0250】

励起三重項準位は、2.40 eVであった。

## 【0251】

元素分析の測定結果を表14に示した。

## 【0252】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【0253】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

	C	H	N
測定値 (w t %)	85.4	5.5	5.3
理論値 (w t %)	85.6	5.3	5.2

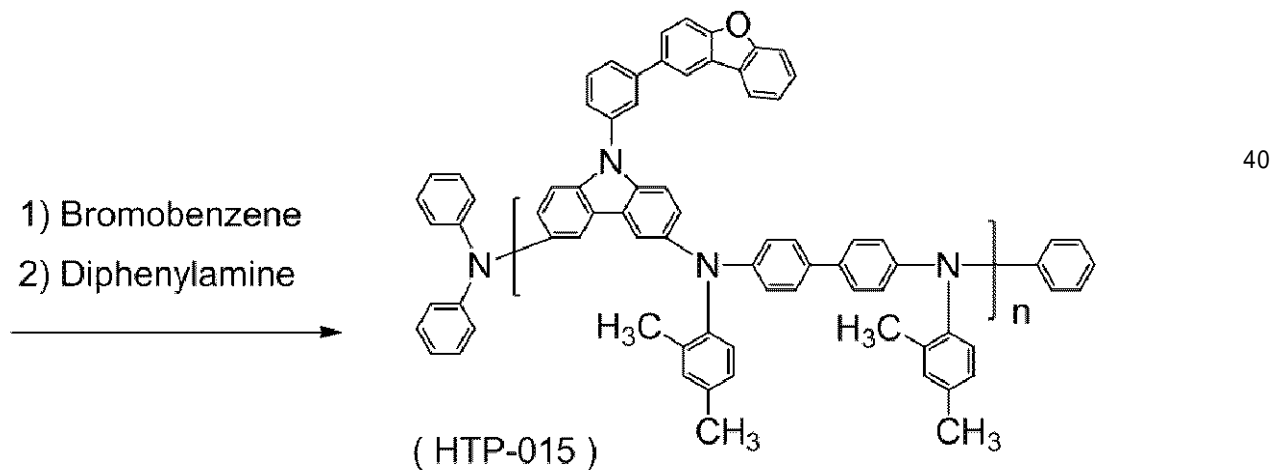
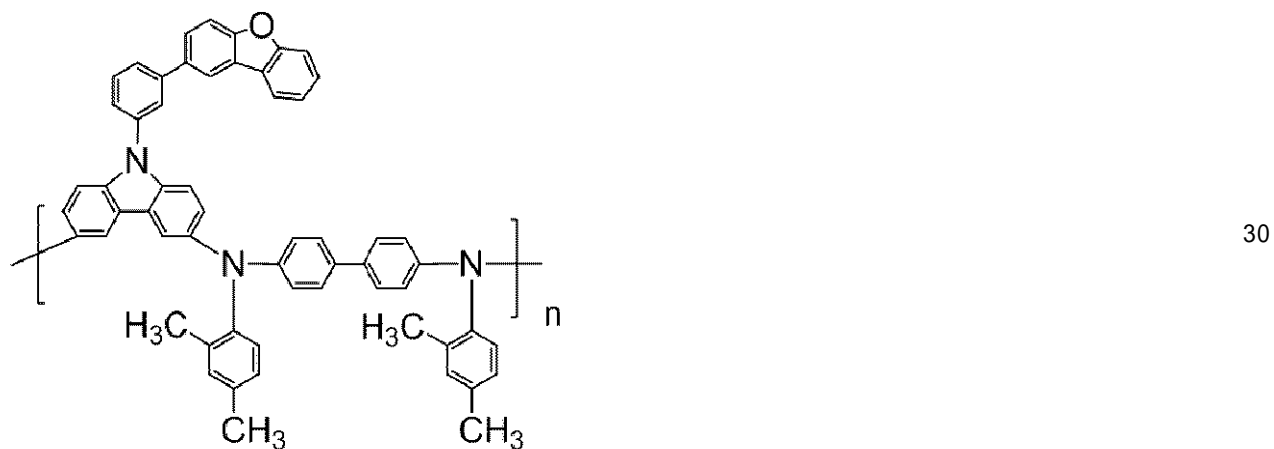
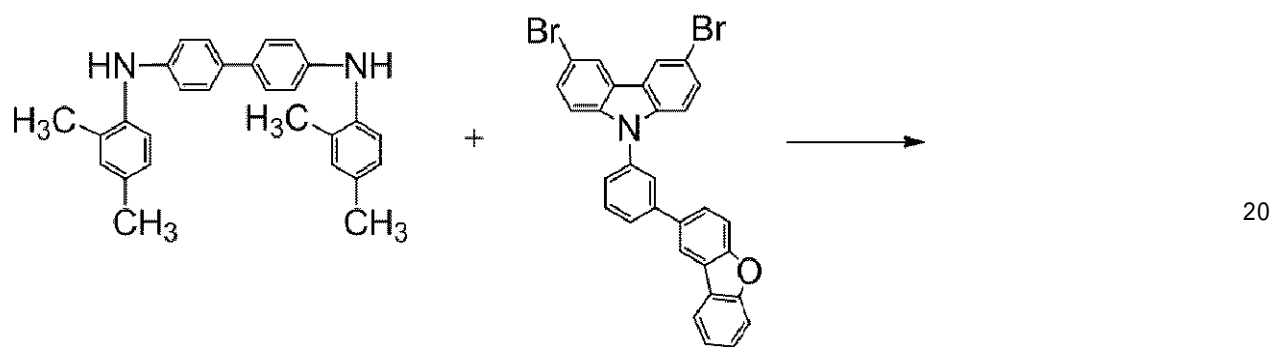
【0254】

実施例 15 アリールアミンポリマー (HTP-015) の合成

実施例 6 において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、9-[3-(2-ジベンゾフラニル)フェニル]-3,6-ジブromoカルバゾールを使用した  
 10 以外は、実施例 6 と同様に行い、淡黄色固体を収率 93% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 6 と同様、1 対 1 である。

【0255】

【化 3 6】



【0256】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-015) は、ポリスチレン換算で重量平均  
 50

分子量 20,000 及び数平均分子量 9,800 (分散度 2.0) であった。

【0257】

ガラス転移温度は 262 であった。

【0258】

HOMO 準位は 5.19 eV、LUMO 準位は 2.21 eV であった。

【0259】

励起三重項準位は、2.39 eV であった。

【0260】

元素分析の測定結果を表 15 に示した。

【0261】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

【0262】

【表 15】

	C	H	N
測定値 (wt%)	87.6	5.3	5.2
理論値 (wt%)	87.3	5.4	5.3

【0263】

実施例 16 アリールアミンポリマー (HTP-016) の合成

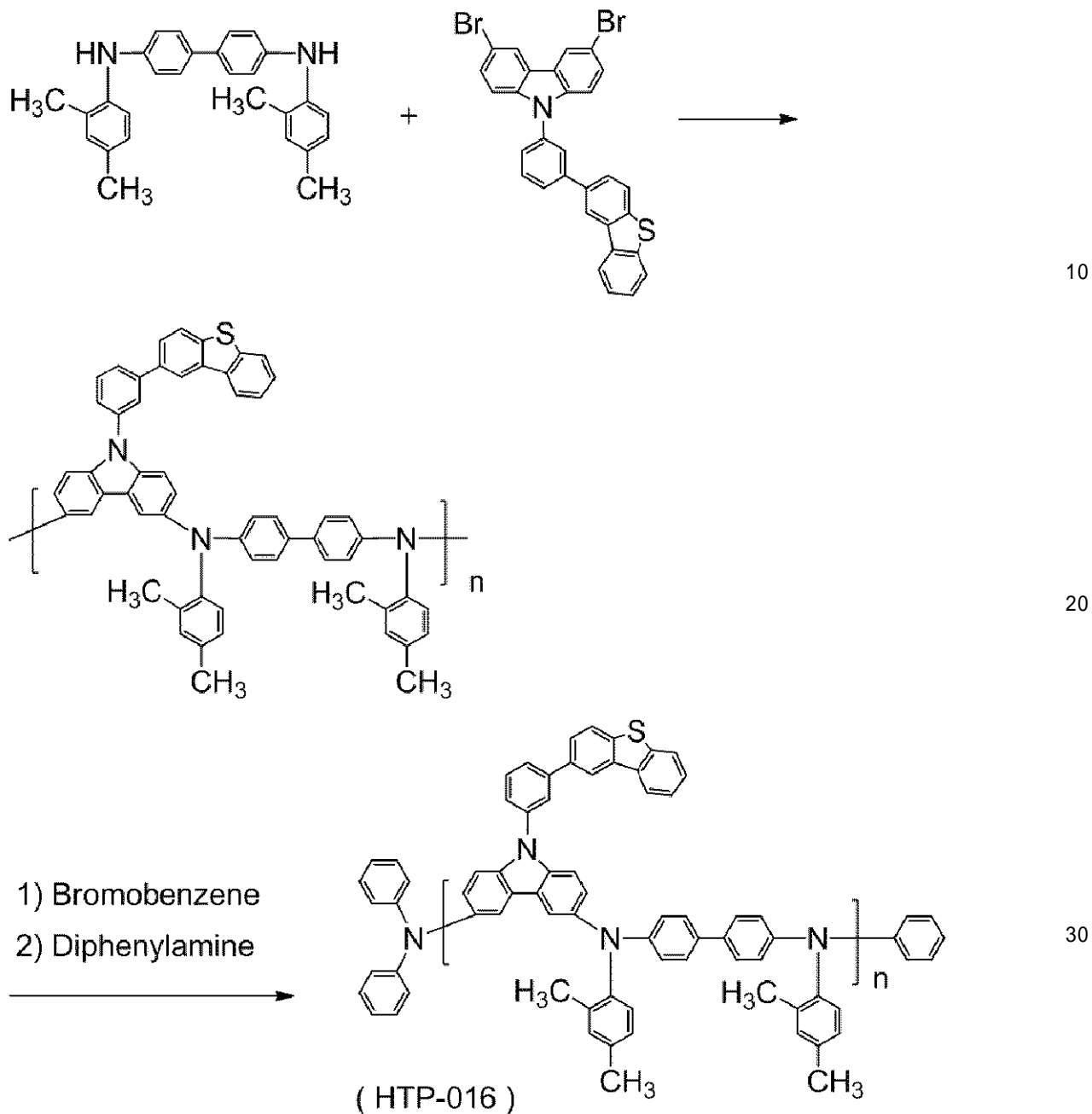
実施例 6 において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、9-[3-(2-ジベンゾチエニル)フェニル]-3,6-ジブromoカルバゾールを使用した以外は、実施例 6 と同様に行い、淡黄色固体を収率 96% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 6 と同様、1対1である。

【0264】

10

20

## 【化 3 7】



## 【 0 2 6 5 】

得られたアリールアミンポリマー（ H T P - 0 1 6 ）は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 1 4 , 0 0 0 及び数平均分子量 7 , 1 0 0 （分散度 1 . 5 ）であった。

## 【 0 2 6 6 】

ガラス転移温度は 2 6 4 であった。

## 【 0 2 6 7 】

H O M O 準位は 5 . 2 0 e V 、 L U M O 準位は 2 . 2 4 e V であった。

## 【 0 2 6 8 】

励起三重項準位は、 2 . 3 9 e V であった。

## 【 0 2 6 9 】

元素分析の測定結果を表 1 6 に示した。

## 【 0 2 7 0 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した

【0271】

【表16】

	C	H	N
測定値 (wt%)	85.8	5.4	5.1
理論値 (wt%)	85.6	5.3	5.2

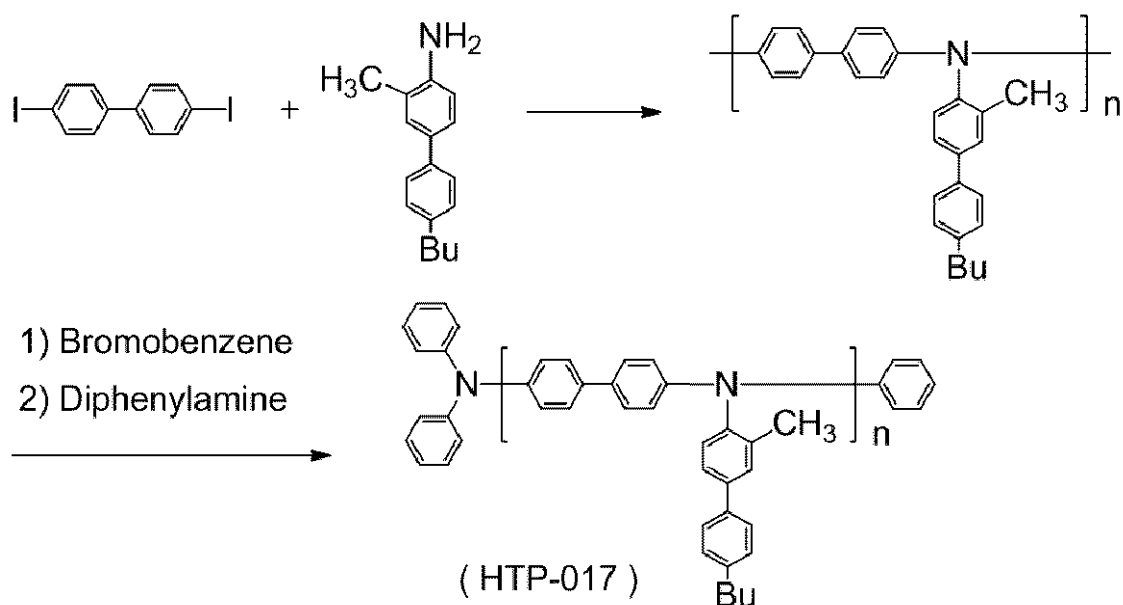
【0272】

実施例17 アリールアミンポリマー (HTP-017) の合成

実施例1において、2,4-ジメチルアニリンの代わりに4-アミノ-4'-ブチル-3-メチルピフェニルを使用した以外は、実施例1と同様に行い、淡黄色固体を収率99%で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例1と同様、1対1である。

【0273】

【化38】



【0274】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-017) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量127,000及び数平均分子量61,000 (分散度3.6)であった。

【0275】

ガラス転移温度は223であった。

【0276】

HOMO準位は5.33 eV、LUMO準位は2.39 eVであった。

【0277】

励起三重項準位は、2.37 eVであった。

【0278】

元素分析の測定結果を表17に示した。

【0279】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

【0280】

10

20

30

40

## 【表 17】

	C	H	N
測定値 (w t %)	89.0	7.3	3.7
理論値 (w t %)	89.4	7.0	3.6

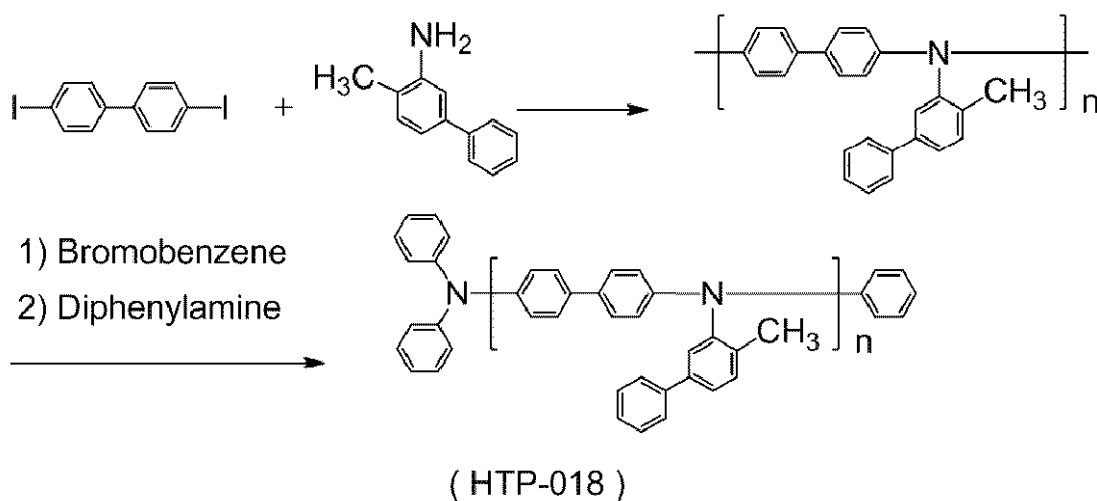
## 【0281】

実施例 18 アリールアミンポリマー (HTP-018) の合成

実施例 1 において、2,4-ジメチルアニリンの代わりに 3-アミノ-4-メチルピフェニルを使用した以外は、実施例 1 と同様に行い、淡黄色固体を収率 92% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 1 と同様、1 対 1 である。

## 【0282】

## 【化 39】



## 【0283】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-018) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 27,000 及び数平均分子量 15,000 (分散度 1.8) であった。

## 【0284】

ガラス転移温度は 242 であった。

## 【0285】

HOMO 準位は 5.36 eV、LUMO 準位は 2.42 eV であった。

## 【0286】

励起三重項準位は、2.38 eV であった。

## 【0287】

元素分析の測定結果を表 18 に示した。

## 【0288】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【0289】

## 【表 18】

	C	H	N
測定値 (w t %)	89.8	5.9	4.3
理論値 (w t %)	90.1	5.7	4.2

## 【0290】

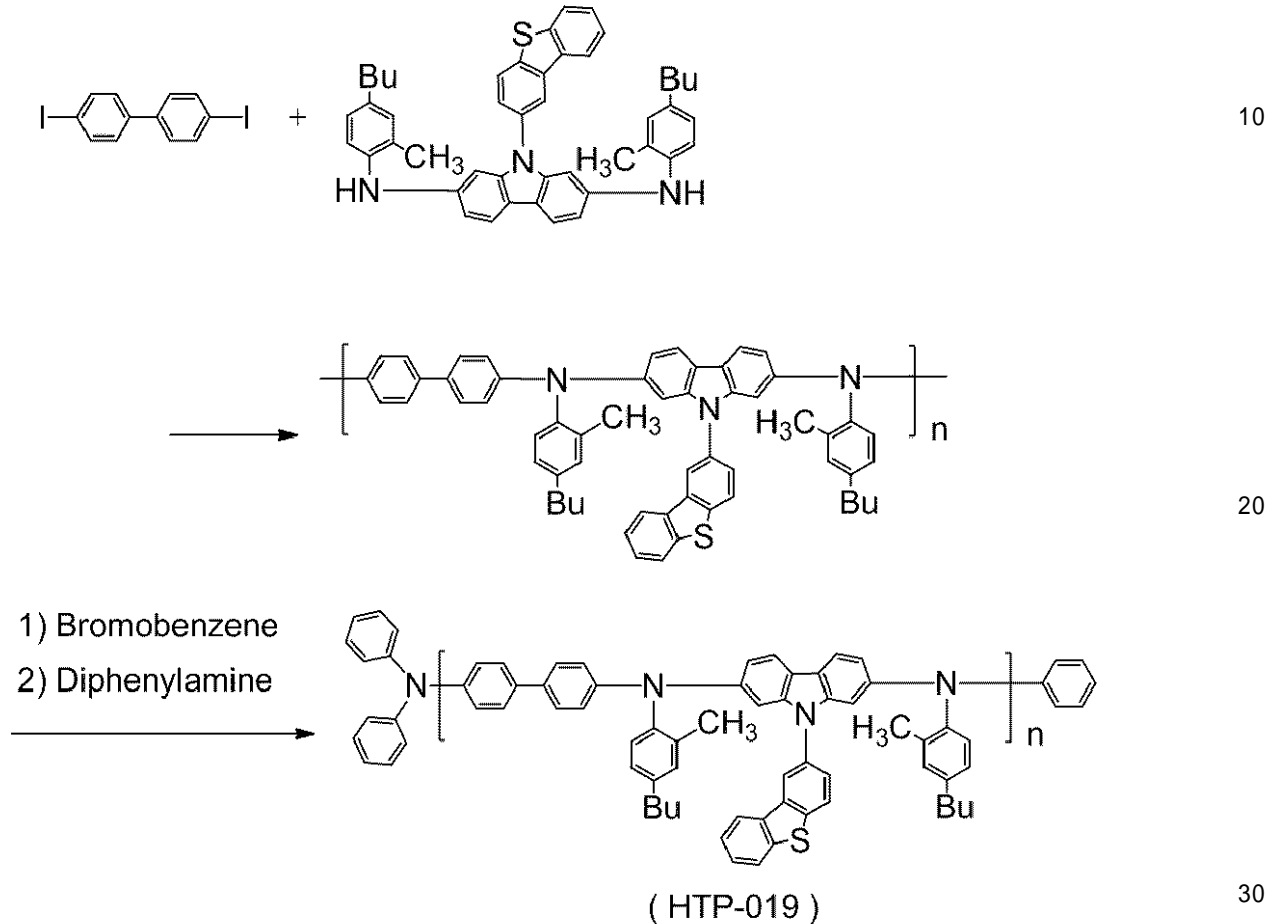
実施例 19 アリールアミンポリマー (HTP-019) の合成

50

実施例 1 において、2,4-ジメチルアニリンの代わりに NN'-ビス(4-ブチル-2-メチルフェニル)-9-(2-ジベンゾチオニル)カルバゾール-2,7-ジアミンを使用した以外は、実施例 1 と同様に行い、淡黄色固体を収率 95% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 1 と同様、1 対 1 である。

【0291】

【化40】



【0292】

得られたアリアルアミンポリマー (HTP-019) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 123,000 及び数平均分子量 18,000 (分散度 6.6) であった。

【0293】

HOMO 準位は 5.27 eV、LUMO 準位は 2.41 eV であった。

【0294】

励起三重項準位は、2.33 eV であった。

【0295】

元素分析の測定結果を表 19 に示した。

【0296】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

【0297】

【表19】

	C	H	N
測定値 (wt%)	85.1	6.1	5.5
理論値 (wt%)	84.7	6.3	5.1

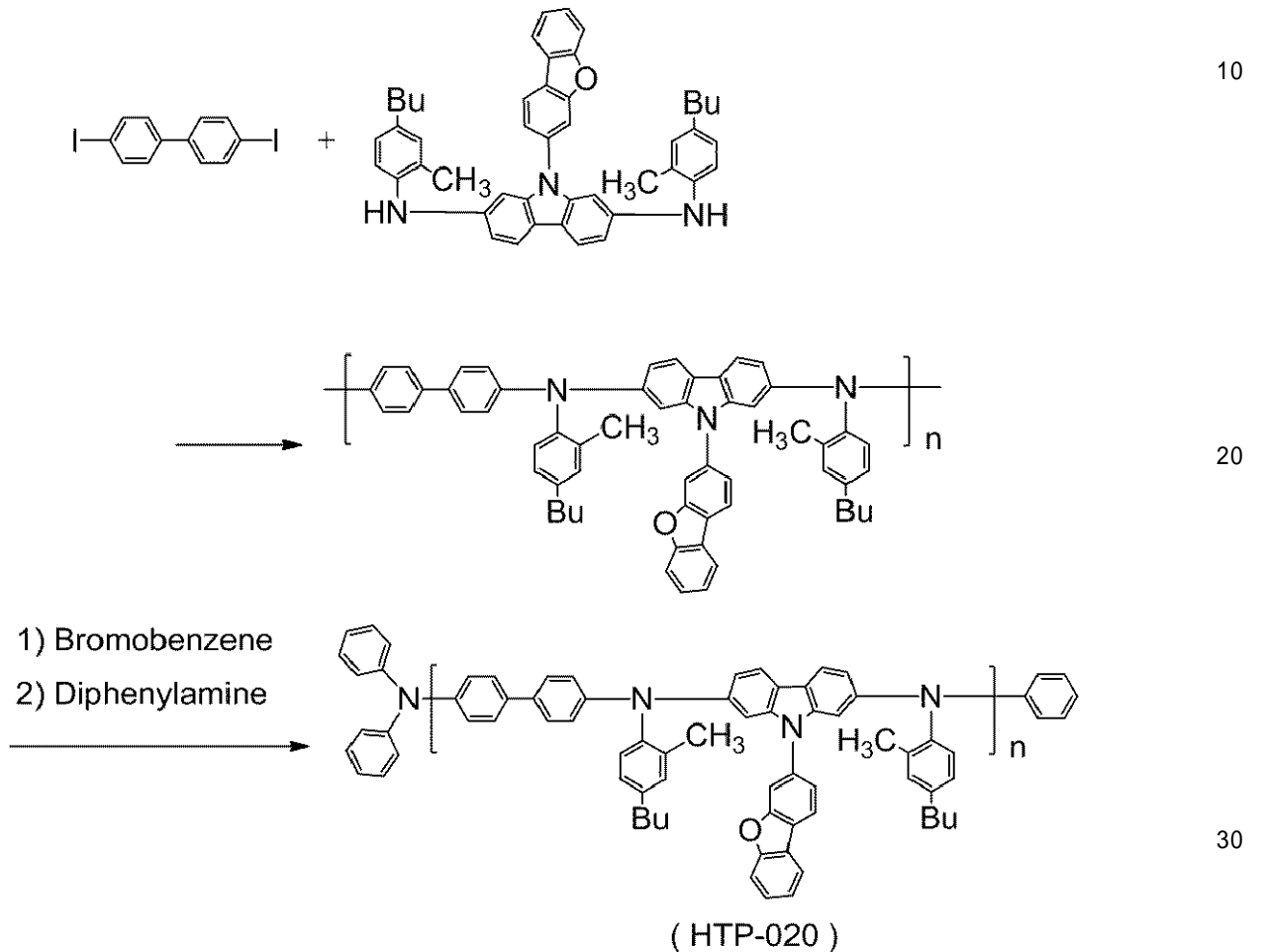
【0298】

実施例 20 アリールアミンポリマー (HTP-020) の合成

実施例 1 において、2,4-ジメチルアニリンの代わりに NN'-ビス(4-ブチル-2-メチルフェニル)-9-(3-ジベンゾフランニル)カルバゾール-2,7-ジアミンを使用した以外は、実施例 1 と同様に行い、淡黄色固体を収率 95% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 1 と同様、1 対 1 である。

【0299】

【化41】



【0300】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-020) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 108,000 及び数平均分子量 54,000 (分散度 2.0) であった。

【0301】

ガラス転移温度は 227 であった。

【0302】

HOMO 準位は 5.30 eV、LUMO 準位は 2.45 eV であった。

40

【0303】

励起三重項準位は、2.33 eV であった。

【0304】

元素分析の測定結果を表 20 に示した。

【0305】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

【0306】

## 【表 2 0】

	C	H	N
測定値 (w t %)	86.3	6.2	5.3
理論値 (w t %)	86.5	6.1	5.4

## 【0307】

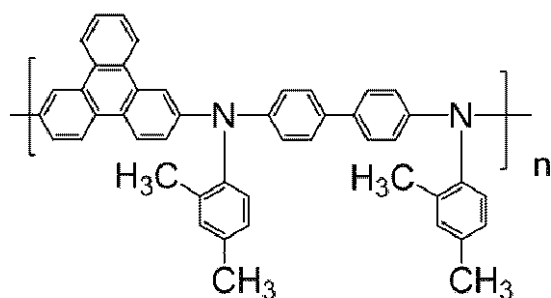
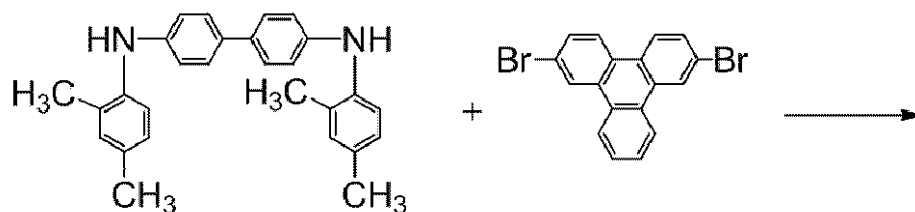
実施例 2 1 アリールアミンポリマー (HTP-021) の合成

実施例 6 において、2,7-ジブromo-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに、2,7-ジブromoトリフェニレンを使用した以外は、実施例 6 と同様に行い、淡黄色固体を収率 96% で得た。なお、モノマーのモル比は、実施例 6 と同様、1 対 1 である。

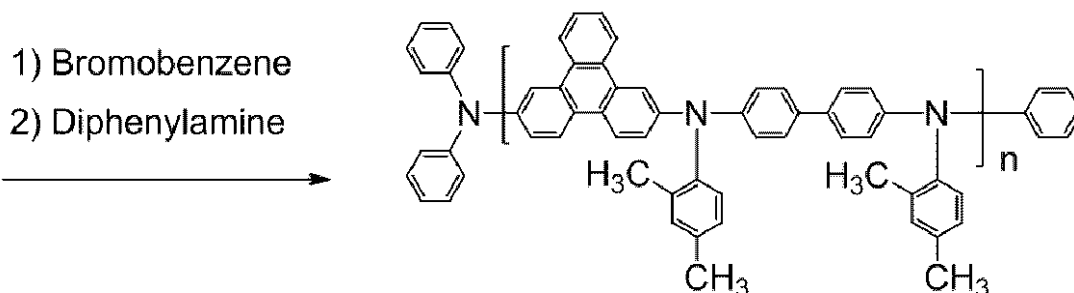
10

## 【0308】

## 【化 4 2】



20



30

(HTP-021)

## 【0309】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-021) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 19,000 及び数平均分子量 11,000 (分散度 1.7) であった。

40

## 【0310】

ガラス転移温度は 310 であった。

## 【0311】

HOMO 準位は 5.28 eV、LUMO 準位は 2.41 eV であった。

## 【0312】

励起三重項準位は、2.39 eV であった。

## 【0313】

元素分析の測定結果を表 2 1 に示した。

## 【0314】

50

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

【0315】

【表21】

	C	H	N
測定値 (wt %)	89.3	6.2	4.5
理論値 (wt %)	89.6	5.9	4.5

【0316】

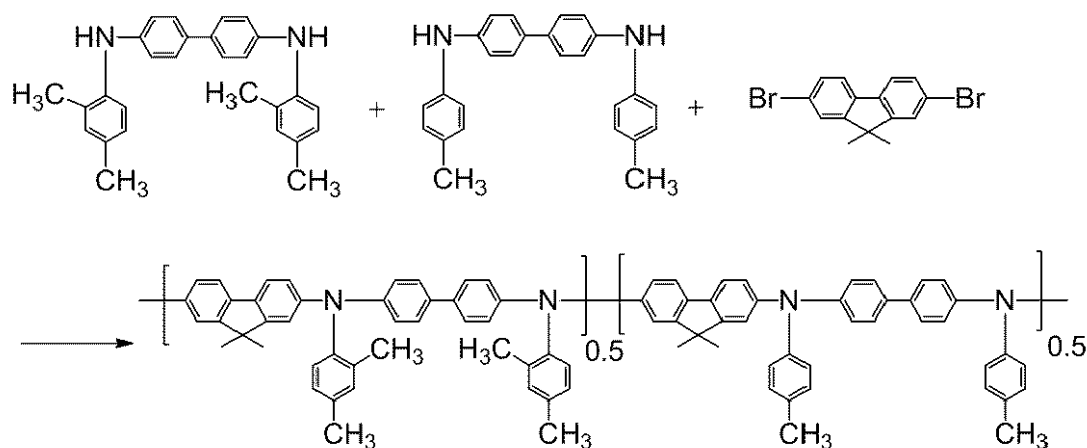
実施例22 アリールアミンポリマー (HT-022) の合成

10

実施例4において、N, N'-ビス(2-メチル-4-ブチル)フェニルベンジジンの代わりに、N, N'-ビス(2,4-ジメチルフェニル)ベンジジン(ベンジジンA)、およびN, N'-ビス(4-メチルフェニル)ベンジジン(ベンジジンB)を使用した以外は、実施例4と同様に行い、淡黄色固体を収率90%で得た。なお、モノマーのモル比は、ベンジジンA:ベンジジンB:ジハロゲン体 = 1対1対2である。

【0317】

【化43】

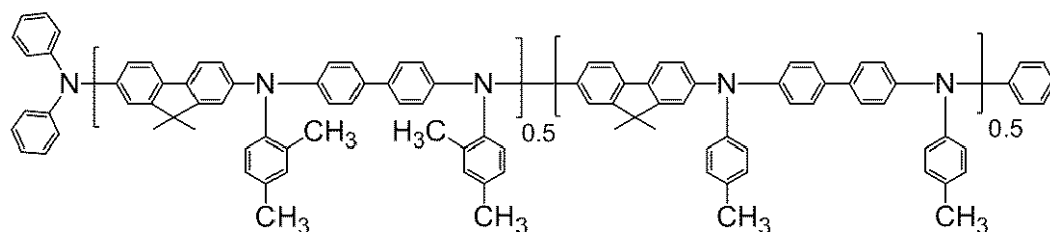


20

30

1) Bromobenzene

2) Diphenylamine



40

(HTP-022)

【0318】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-022) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量52,000及び数平均分子量27,000(分散度1.9)であった。

【0319】

ガラス転移温度は272であった。

【0320】

HOMO準位は5.20 eV、LUMO準位は2.32 eVであった。

50

## 【 0 3 2 1 】

励起三重項準位は、2.33 eVであった。

## 【 0 3 2 2 】

元素分析の測定結果を表 2 2 に示した。

## 【 0 3 2 3 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 3 2 4 】

## 【表 2 2】

	C	H	N
測定値 (wt%)	88.5	6.5	5.0
理論値 (wt%)	88.7	6.4	4.9

10

## 【 0 3 2 5 】

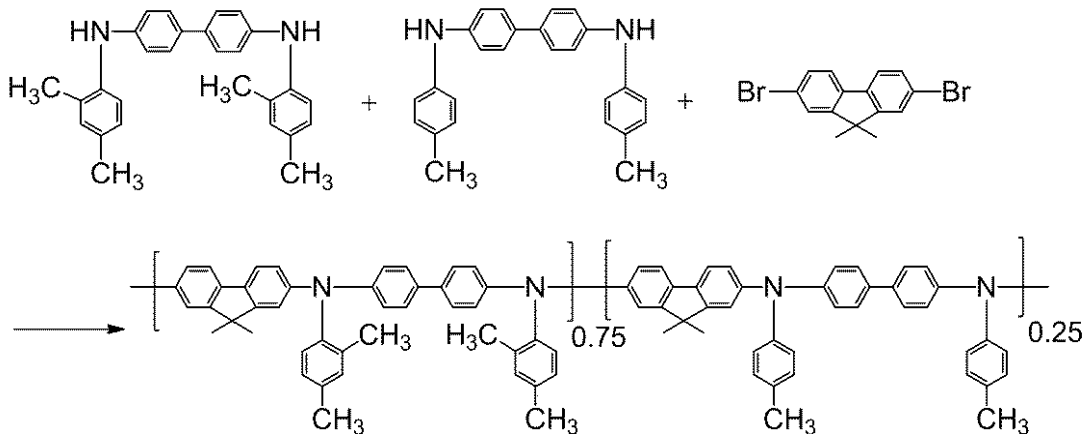
実施例 2 3 アリールアミンポリマー (HT-023) の合成

実施例 4 において、N, N'-ビス(2-メチル-4-ブチル)フェニルベンジジンの代わりに、N, N'-ビス(2,4-ジメチルフェニル)ベンジジン(ベンジジン A)、および N, N'-ビス(4-メチルフェニル)ベンジジン(ベンジジン B)を使用した以外は、実施例 4 と同様に行い、淡黄色固体を収率 89% で得た。なお、モノマーのモル比は、ベンジジン A : ベンジジン B : ジハロゲン体 = 3 対 1 対 4 である。

20

## 【 0 3 2 6 】

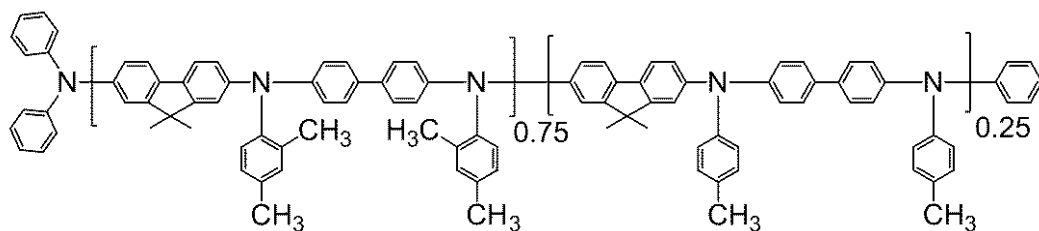
## 【化 4 4】



30

1) Bromobenzene

2) Diphenylamine



40

(HTP-023)

## 【 0 3 2 7 】

得られたアリールアミンポリマー (HTP-023) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 27,000 及び数平均分子量 14,000 (分散度 3.2) であった。

50

## 【 0 3 2 8 】

ガラス転移温度は 2 7 0 であった。

## 【 0 3 2 9 】

H O M O 準位は 5 . 2 1 e V、L U M O 準位は 2 . 3 3 e V であった。

## 【 0 3 3 0 】

励起三重項準位は、2 . 3 4 e V であった。

## 【 0 3 3 1 】

元素分析の測定結果を表 2 3 に示した。

## 【 0 3 3 2 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した 10  
。

## 【 0 3 3 3 】

## 【表 2 3 】

	C	H	N
測定値 (w t %)	8 8 . 9	6 . 3	4 . 8
理論値 (w t %)	8 8 . 7	6 . 5	4 . 8

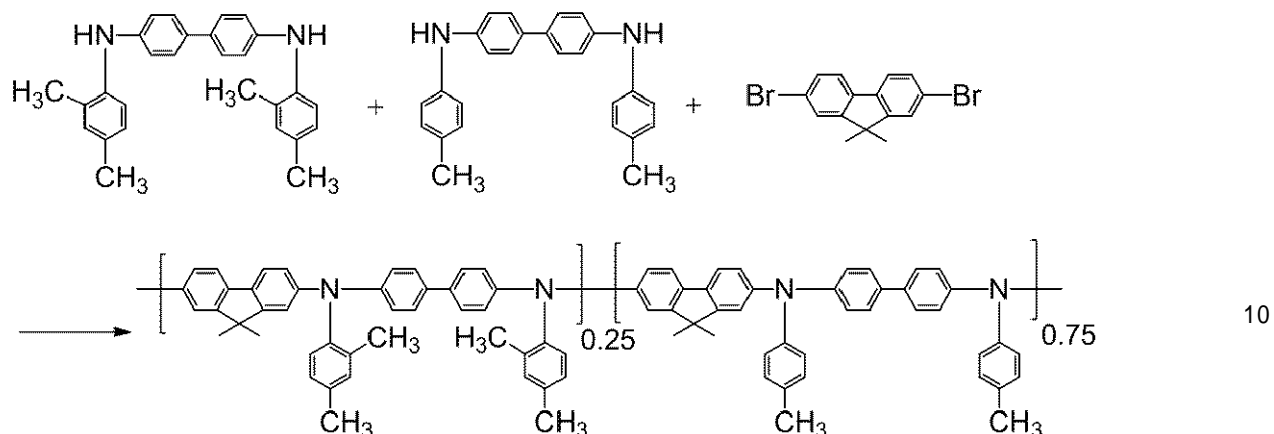
## 【 0 3 3 4 】

実施例 2 4 アリールアミンポリマー ( H T - 0 2 4 ) の合成

実施例 4 において、N , N ' - ビス ( 2 - メチル - 4 - ブチル ) フェニルベンジジンの 20  
代わりに、N , N ' - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) ベンジジン ( ベンジジン A )、  
および N , N ' - ビス ( 4 - メチルフェニル ) ベンジジン ( ベンジジン B ) を使用した以  
外は、実施例 4 と同様に行い、淡黄色固体を収率 9 5 % で得た。なお、モノマーのモル比  
は、ベンジジン A : ベンジジン B : ジハロゲン体 = 1 対 3 対 4 である。

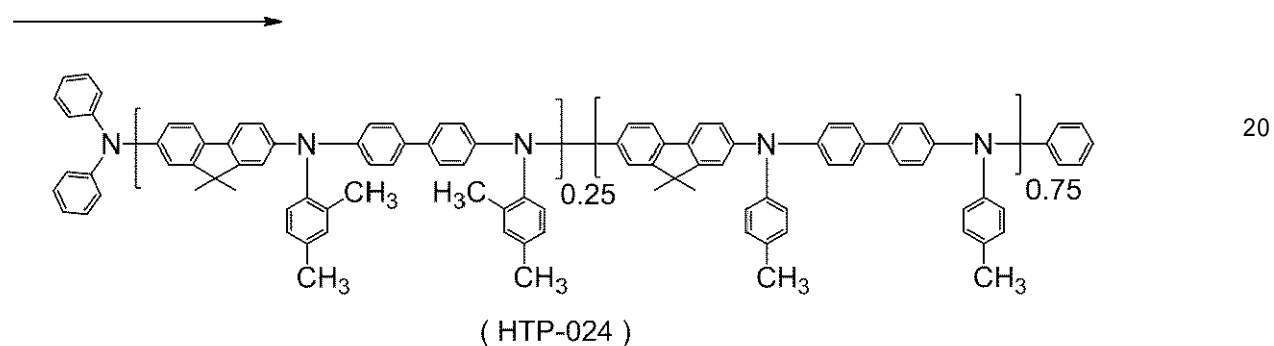
## 【 0 3 3 5 】

## 【化 4 5】



1) Bromobenzene

2) Diphenylamine



## 【 0 3 3 6 】

得られたアリアルアミンポリマー ( H T P - 0 2 4 ) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 5 2 , 0 0 0 及び数平均分子量 2 5 , 0 0 0 (分散度 2 . 1 ) であった。

## 【 0 3 3 7 】

ガラス転移温度は 2 6 9 であった。

## 【 0 3 3 8 】

H O M O 準位は 5 . 2 1 e V、L U M O 準位は 2 . 3 3 e V であった。

## 【 0 3 3 9 】

励起三重項準位は、2 . 3 4 e V であった。

## 【 0 3 4 0 】

元素分析の測定結果を表 2 4 に示した。

## 【 0 3 4 1 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 3 4 2 】

## 【表 2 4】

	C	H	N
測定値 (w t %)	89.0	6.3	4.7
理論値 (w t %)	88.8	6.3	4.9

## 【 0 3 4 3 】

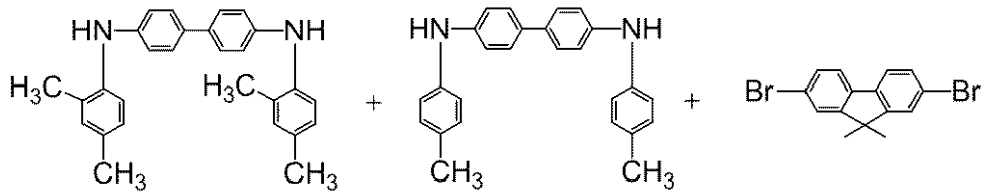
実施例 2 5 アリアルアミンポリマー ( H T - 0 2 5 ) の合成

実施例 4 において、N, N' - ビス ( 2 - メチル - 4 - ブチル ) フェニルベンジジンの代わりに、N, N' - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) ベンジジン ( ベンジジン A )、

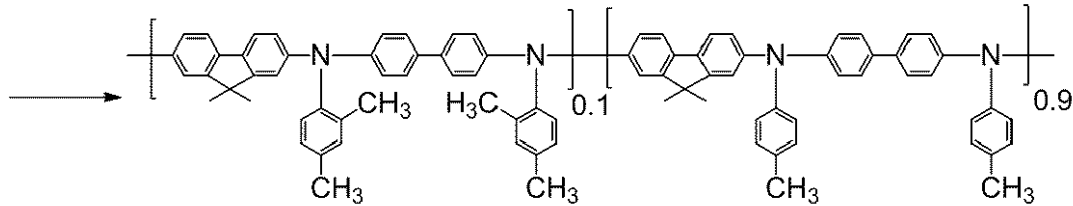
およびN, N'-ビス(4-メチルフェニル)ベンジジン(ベンジジンB)を使用した以外は、実施例4と同様に行い、淡黄色固体を収率90%で得た。なお、モノマーのモル比は、ベンジジンA:ベンジジンB:ジハロゲン体=1対9対10である。

【0344】

【化46】



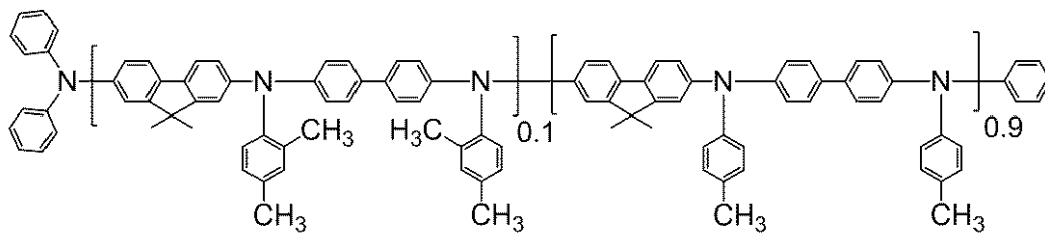
10



1) Bromobenzene

2) Diphenylamine

20



( HTP-025 )

30

【0345】

得られたアリールアミンポリマー(HTP-022)は、ポリスチレン換算で重量平均分子量47,000及び数平均分子量14,000(分散度3.4)であった。

【0346】

ガラス転移温度は274であった。

【0347】

HOMO準位は5.27 eV、LUMO準位は2.40 eVであった。

【0348】

励起三重項準位は、2.34 eVであった。

【0349】

元素分析の測定結果を表25に示した。

40

【0350】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

【0351】

【表25】

	C	H	N
測定値 (wt%)	89.0	6.1	4.9
理論値 (wt%)	88.8	6.2	5.0

50

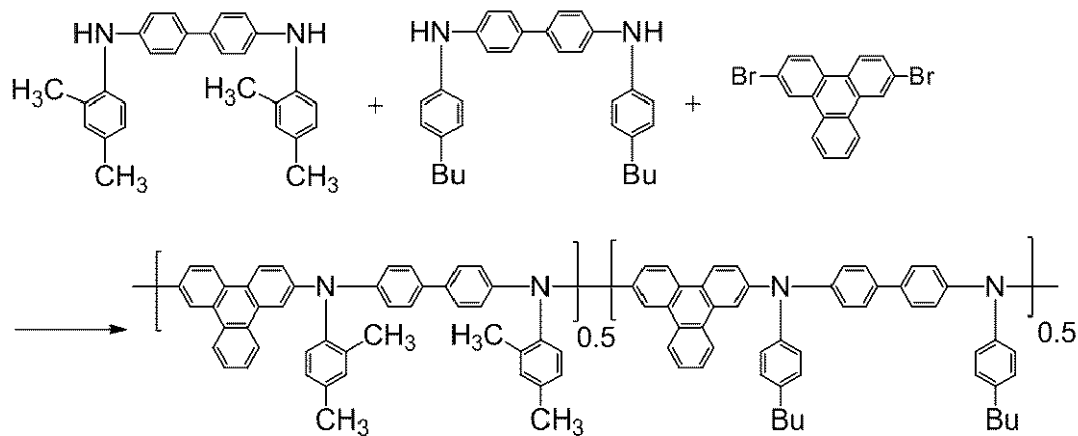
## 【 0 3 5 2 】

実施例 2 6 アリールアミンポリマー (HT-026) の合成

実施例 2 1 において、N, N' - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) ベンジジン ( ベンジジン A ) に追加して、N, N' - ビス ( 4 - ブチルフェニル ) ベンジジン ( ベンジジン B ) も使用した以外は、実施例 2 1 と同様に行い、淡黄色固体を収率 9 0 % で得た。なお、モノマーのモル比は、ベンジジン A : ベンジジン B : ジハロゲン体 = 1 対 1 対 2 である。

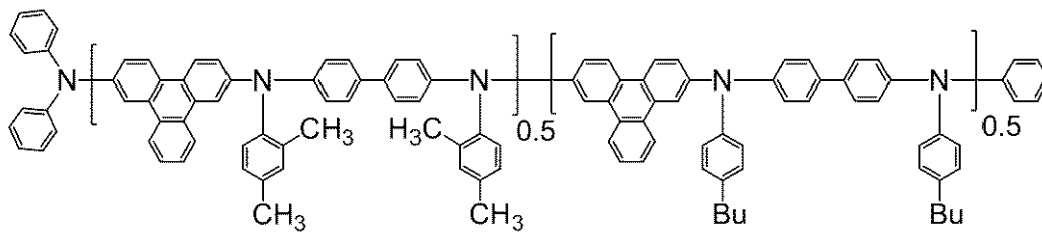
## 【 0 3 5 3 】

## 【 化 4 7 】



1) Bromobenzene

2) Diphenylamine



( HTP-026 )

## 【 0 3 5 4 】

得られたアリールアミンポリマー ( HTP - 0 2 6 ) は、ポリスチレン換算で重量平均分子量 1 4 , 0 0 0 及び数平均分子量 9 , 0 0 0 ( 分散度 1 . 6 ) であった。

## 【 0 3 5 5 】

ガラス転移温度は 2 5 8 であった。

## 【 0 3 5 6 】

HOMO準位は 5 . 3 0 e V、LUMO準位は 2 . 4 5 e V であった。

## 【 0 3 5 7 】

励起三重項準位は、2 . 3 9 e V であった。

## 【 0 3 5 8 】

元素分析の測定結果を表 2 6 に示した。

## 【 0 3 5 9 】

理論値は、理論的にすべての原料が反応して得られるポリマー構造に基づいて算出した。

## 【 0 3 6 0 】

10

20

30

40

【表 2 6】

	C	H	N
測定値 (w t %)	89. 2	6. 3	4. 5
理論値 (w t %)	89. 4	6. 2	4. 4

## 【0361】

比較例 1 アリールアミンポリマー ( R E F - 0 0 1 ) の三重項準位とガラス転移温度の測定

実施例 1 においてアリールアミンポリマー ( 1 ) の代わりにポリ - ( N , N ' - ビス ( 4 - プチルフェニル ) - N , N ' - ビス ( フェニル ) ベンジジン ) ( A D S 2 5 4 B E : 10  
アメリカン・ダイ・ソース社製 ) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行なって燐光スペクトルを測定したところ、得られた燐光スペクトルから算出された三重項準位は、2 . 3 5 e V であった。

## 【0362】

ガラス転移温度は、170 であった。

## 【0363】

実施例 27 ( 素子の作製と評価 )

厚さ 200 nm の I T O 透明電極 ( 陽極 ) を積層したガラス基板をアセトンおよび純水による超音波洗浄、イソプロピルアルコールによる沸騰洗浄を行った。さらに紫外線オゾン洗浄を行った。 20

## 【0364】

この基板の上に、ポリ ( 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン ) - ポリスチレンスルホン酸 ( B a y e r 製、B a y t r o n P C H 8 0 0 0 ) の懸濁液を、スピンコート法により塗布し、200 にて1時間乾燥した。その結果、80 nm の厚みの正孔注入層が製膜された。

## 【0365】

次に、実施例 1 で取得したアリールアミンポリマー ( H T P - 0 0 1 ) の 0 . 5 w t % クロロベンゼン溶液をスピンコート法によって塗布し、160 で3時間乾燥した。その結果、アリールアミンポリマー ( H T P - 0 0 1 ) の 20 nm の正孔輸送層が製膜された。 30

## 【0366】

次に、真空蒸着装置へ設置後、 $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで真空ポンプにて排気した。続いて、燐光ドーパント材料であるトリス ( 2 - フェニルピリジン ) イリジウム ( I r ( p p y ) <sub>3</sub> ) とホスト材料である 4 , 4 ' - ビス ( N - カルバゾリル ) ビフェニル ( C B P ) を重量比が 1 : 1 1 . 5 になるように蒸着速度 0 . 2 5 nm / 秒で共蒸着し、30 nm の発光層とした。

## 【0367】

次に、B A 1 q ( ビス ( 2 - メチル - 8 - キノリノラト ) ( p - フェニルフェノラト ) アルミニウム ) を蒸着速度 0 . 3 nm / 秒で蒸着し、5 nm のエキシトンプロック層とした後、さらに A 1 q <sub>3</sub> ( トリス ( 8 - キノリノラト ) アルミニウム ) を 0 . 3 nm / 秒で蒸着し、45 nm の電子輸送層とした。引続き、電子注入層として沸化リチウムを蒸着速度 0 . 0 1 nm / 秒で 0 . 5 nm 蒸着し、さらにアルミニウムを蒸着速度 0 . 2 5 nm / 秒で 100 nm 蒸着して陰極を形成した。窒素雰囲気下、封止用のガラス板を UV 硬化樹脂で接着し、評価用の有機 E L 素子とした。 40

## 【0368】

このように作製した素子に 20 mA / cm<sup>2</sup> の電流を印加し、駆動電圧および電流効率を測定した。また、初期輝度を 2000 cd / m<sup>2</sup> とした際の輝度半減寿命を調べた。評価結果を表 27 に示した。

## 【0369】

実施例 28 ( 素子の作製と評価 )

50



## 【0379】

## 実施例38(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例12で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-012)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

## 【0380】

## 実施例39(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例13で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-013)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

10

## 【0381】

## 実施例40(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例14で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-014)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

## 【0382】

## 実施例41(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例15で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-015)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

20

## 【0383】

## 実施例42(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例16で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-016)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

30

## 【0384】

## 実施例43(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例17で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-017)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

## 【0385】

## 実施例44(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例18で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-018)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

40

## 【0386】

## 実施例45(素子の作製と評価)

実施例27において、アリアルアミンポリマー(HTP-001)の代わりに実施例19で合成したアリアルアミンポリマー(HTP-019)を用いた他は、実施例27と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表27に示した。

## 【0387】

## 実施例46(素子の作製と評価)

50

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに実施例 20 で合成したアリアルアミンポリマー (HTP - 020) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。

【0388】

実施例 47 (素子の作製と評価)

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに実施例 21 で合成したアリアルアミンポリマー (HTP - 021) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。

10

【0389】

実施例 48 (素子の作製と評価)

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに実施例 22 で合成したアリアルアミンポリマー (HTP - 022) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。

【0390】

実施例 49 (素子の作製と評価)

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに実施例 23 で合成したアリアルアミンポリマー (HTP - 023) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。

20

【0391】

実施例 50 (素子の作製と評価)

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに実施例 24 で合成したアリアルアミンポリマー (HTP - 024) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。

【0392】

実施例 51 (素子の作製と評価)

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに実施例 25 で合成したアリアルアミンポリマー (HTP - 025) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。

30

【0393】

実施例 52 (素子の作製と評価)

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに実施例 26 で合成したアリアルアミンポリマー (HTP - 026) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。

40

【0394】

比較例 2 (素子の作製と評価)

実施例 27 において、アリアルアミンポリマー (HTP - 001) の代わりに比較例 1 で三重項準位を測定したアリアルアミンポリマー (REF - 001) を用いた他は、実施例 27 と同様に素子を作製して発光特性および輝度半減寿命を測定した。評価結果を表 27 に示した。なお、実施例 27 ~ 実施例 52 の測定値を比較例 2 の測定値を 100 として規格化して表示した。

【0395】

【表 27】

	化合物 (正孔輸送層)	駆動電圧	電流効率	輝度半減寿命
実施例27	HTP-001	101	108	110
実施例28	HTP-002	100	110	108
実施例29	HTP-003	100	109	105
実施例30	HTP-004	95	105	110
実施例31	HTP-005	95	106	112
実施例32	HTP-006	94	105	108
実施例33	HTP-007	97	103	105
実施例34	HTP-008	93	107	104
実施例35	HTP-009	93	108	103
実施例36	HTP-010	98	107	110
実施例37	HTP-011	93	105	108
実施例38	HTP-012	100	109	105
実施例39	HTP-013	102	104	102
実施例40	HTP-014	102	105	103
実施例41	HTP-015	102	102	103
実施例42	HTP-016	101	103	104
実施例43	HTP-017	99	112	110
実施例44	HTP-018	100	108	108
実施例45	HTP-019	101	108	115
実施例46	HTP-020	100	109	119
実施例47	HTP-021	101	107	117
実施例48	HTP-022	95	104	108
実施例49	HTP-023	94	103	105
実施例50	HTP-024	96	105	110
実施例51	HTP-025	96	105	111
実施例52	HTP-026	100	107	115
実施例2	REF-001	100	100	100

10

20

## 【0396】

したがって、本発明のアリールアミンポリマーは、輝度が高く、消費電力の少なく、耐久性の高い燐光発光性又は蛍光発光性の有機EL素子を提供できる。

実施例53（溶解性の評価）

クロロベンゼン、キシレン、及びトルエンを溶媒として、HTP-001～026、及びREF-001の1wt%の溶液をそれぞれ室温もしくは50～100で溶解させて調整し、25～15時間静置後に析出物の有無を目視で確認した。結果を表28に示した（析出物がない場合を○、ある場合を×で記載した）。

## 【0397】

30

【表 28】

化合物	クロロベンゼン	キシレン	トルエン
HTP-001	○	○	○
HTP-002	○	○	○
HTP-003	○	○	○
HTP-004	○	○	○
HTP-005	○	○	○
HTP-006	○	○	○
HTP-007	○	○	○
HTP-008	○	○	○
HTP-009	○	○	○
HTP-010	○	○	○
HTP-011	○	○	○
HTP-012	○	○	○
HTP-013	○	○	○
HTP-014	○	○	○
HTP-015	○	○	○
HTP-016	○	○	○
HTP-017	○	○	○
HTP-018	○	○	○
HTP-019	○	○	○
HTP-020	○	○	○
HTP-021	○	○	○
HTP-022	○	○	○
HTP-023	○	○	○
HTP-024	○	○	○
HTP-025	○	○	○
HTP-026	○	△ (熱キシレンに溶解)	×
REF-001	○	×	×

10

20

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0398】

本発明のアリールアミンポリマー(1)は、従来公知の高分子系化合物と励起三重項準位が同等以上であり、且つ耐久性も高い。

## 【0399】

そのため、本発明のアリールアミンポリマー(1)を用いれば、寿命に優れる有機EL素子を提供することが可能となる。したがって、本発明のアリールアミンポリマーは、輝度が高く、消費電力の少ない燐光発光性又は蛍光発光性の有機EL素子を提供できる。

---

フロントページの続き

審査官 三原 健治

- (56)参考文献 特開2003-316043(JP,A)  
特表2001-527102(JP,A)  
特開2004-292782(JP,A)  
Adv.Funct.Mater.,2006,Vol.16,p.1832-1838  
Appl.Phys.Lett.,2009,Vol.94,No.013506,p.1-3  
React.Funct.Polym.,2012,Vol.72,p.337-340

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01L

C08G

CAplus/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	芳胺聚合物，其制备方法和用途		
公开(公告)号	<a href="#">JP6520881B2</a>	公开(公告)日	2019-05-29
申请号	JP2016191533	申请日	2016-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	东曹株式会社		
申请(专利权)人(译)	Tosoh公司		
当前申请(专利权)人(译)	Tosoh公司		
[标]发明人	藤田華奈 井上貴弘 田中剛 森中裕太		
发明人	藤田 華奈 井上 貴弘 田中 剛 森中 裕太		
IPC分类号	H01L51/50 C08G73/02		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C08G73/02		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD79 4J043/PA04 4J043/PA10 4J043/PB23 4J043/PC015 4J043/PC016 4J043/QB52 4J043/RA08 4J043/SA05 4J043/SB01 4J043/TA41 4J043/TA46 4J043/TB01 4J043/UA121 4J043/UA132 4J043/UA142 4J043/UA151 4J043/UA422 4J043/UB401 4J043/UB402 4J043/VA021 4J043/VA022 4J043/VA041 4J043/VA042 4J043/XA03 4J043/XA14 4J043/YB38 4J043/ZA12 4J043/ZA41 4J043/ZB21		
审查员(译)	三原贤治		
优先权	2015203270 2015-10-14 JP 2016038116 2016-02-29 JP		
其他公开文献	JP2017155208A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**  
要解决的问题：提供有机EL器件的寿命和发光效率优异的芳胺聚合物，其制备方法以及包含该聚合物的有机EL器件。一种三芳基胺聚合物，其具有骨架，其中至少两个由下列通式(1)表示的重复结构连接。【选择图表】无

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6520881号 (P6520881)
(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)	(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)	
(51) Int. Cl. H01L 51/50 (2006.01) C08G 73/02 (2006.01)	FI H05B 33/22 H05B 33/14 C08G 73/02	D B

(21) 出願番号 特願2016-191533 (P2016-191533)	(73) 特許権者 000003300 東ソー株式会社
(22) 出願日 平成28年9月29日(2016.9.29)	(72) 発明者 藤田 華奈 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内
(65) 公開番号 特願2017-155208 (P2017-155208A)	(72) 発明者 井上 貴弘 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内
(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)	(72) 発明者 田中 剛 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内
審査請求日 平成30年9月13日(2018.9.13)	(72) 発明者 森中 裕太 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内
(31) 優先権主張番号 特願2015-203270 (P2015-203270)	
(32) 優先日 平成27年10月14日(2015.10.14)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-38116 (P2016-38116)	
(32) 優先日 平成28年2月29日(2016.2.29)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
早期審査対象出願	

(54) 【発明の名称】 アリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途

請求項の数 11 (全 73 頁)

最終頁に続く