

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3886381号
(P3886381)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 8 O
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
	H O 5 B 33/22 B
	H O 5 B 33/22 D

請求項の数 17 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2001-550309 (P2001-550309)	(73) 特許権者	597063048
(86) (22) 出願日	平成13年1月4日(2001.1.4)		ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
(65) 公表番号	特表2004-500455 (P2004-500455A)		ー リミテッド
(43) 公表日	平成16年1月8日(2004.1.8)		イギリス・ケンブリッジシャー・CB3・
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/000029		6DW・キャンボーン・キャンボーン・ビ
(87) 国際公開番号	W02001/049769		ジネス・パーク・(番地なし)・ビルディ
(87) 国際公開日	平成13年7月12日(2001.7.12)		ング・2020
審査請求日	平成14年7月5日(2002.7.5)	(74) 代理人	100077665
(31) 優先権主張番号	0000095.0		弁理士 千葉 剛宏
(32) 優先日	平成12年1月5日(2000.1.5)	(74) 代理人	100116676
(33) 優先権主張国	英国(GB)		弁理士 宮寺 利幸
(31) 優先権主張番号	60/185,737		
(32) 優先日	平成12年2月29日(2000.2.29)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子及びその製造方法と使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリアリールアミン単位を有する共役高分子であって、 $Ar^h - NAr_2$ からなる構造単位を1つ以上有することを特徴とする共役高分子；

Ar^h は、置換された、または置換されていない含窒素ヘテロアリール基、各 Ar は、置換された、または置換されていないアリール基またはヘテロアリール基であり、互いに同一のものまたは相違するものである。この共役高分子は、高分子骨格にジビニレンアリーレン単位を1以上具備する共重合体以外のものである。

【請求項2】

請求項1記載の共役高分子において、前記 Ar^h は、置換された、または置換されていない含窒素ヘテロアリール基であることを特徴とする共役高分子。

10

【請求項3】

請求項1または2記載の共役高分子において、各々の前記 Ar は、置換された、または置換されていないフェニル基であることを特徴とする共役高分子。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の共役高分子において、各構造単位に $Ar^h(NAr_2)Ar^{C0}$ を有する線状高分子であることを特徴とする共役高分子；

Ar^{C0} は、置換された、または置換されていないアリール基またはヘテロアリール基である。

【請求項5】

20

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の共役高分子において、前記 Ar^h が高分子骨格の一部であることを特徴とする共役高分子。

【請求項 6】

請求項 5 記載の共役高分子において、化学式が下記の式 (1 1) に示される構造単位を複数個有することを特徴とする共役高分子。

【化 1】



10

なお、 (NAr_2) と $(Ar_2N)'$ とは、互いに同一または相違するものである。

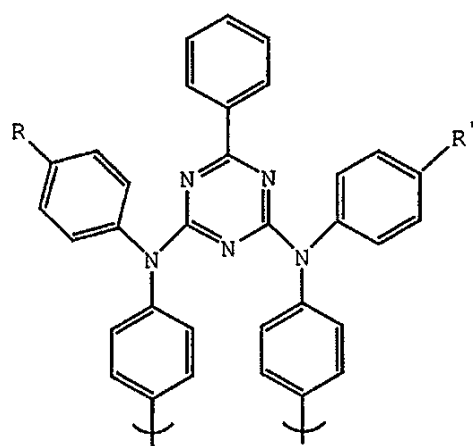
【請求項 7】

請求項 5 または 6 記載の共役高分子において、前記 Ar^h がトリアジン基であることを特徴とする共役高分子。

【請求項 8】

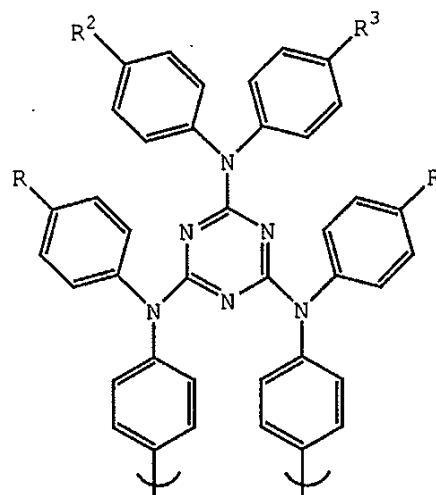
請求項 7 記載の共役高分子において、化学式が下記の式 (1 2 a)、式 (1 2 b)、式 (1 6 a) または式 (1 6 b) に示される構造単位を複数個有することを特徴とする共役高分子。

【化 2】

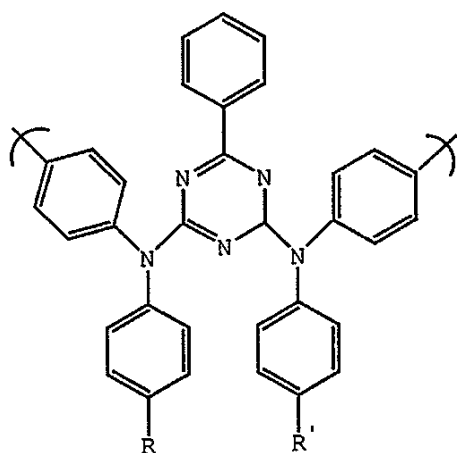


(12a)

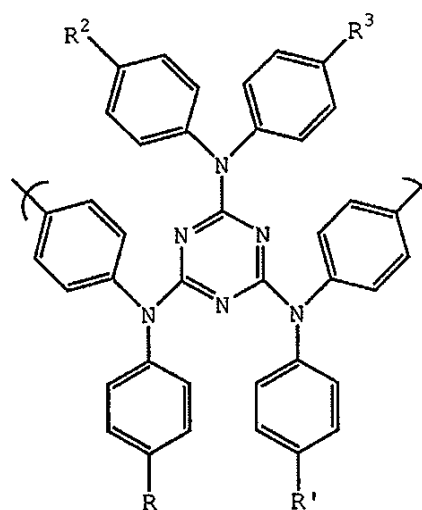
or



(16a)



(12b)



(16b)

なお、 R 、 R' 、 R^2 、 R^3 は、互いに同一または相違するものであり、 R 、 R' 、 R^2 、 R^3 は、水素、アリール基、アルキル基、ヘテロアリール基、ヘテロアルキル基、アリールアルキル基、芳香族環基、ヘテロ芳香族環である。

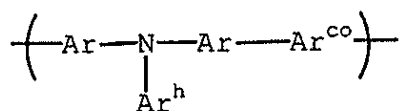
【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 記載の共役高分子において、前記 Ar^h は、高分子骨格に付加したペンダント基であることを特徴とする共役高分子。

【請求項 10】

請求項 9 記載の共役高分子において、化学式が下記の式 (13) に示される構造単位を複数個有することを特徴とする共役高分子。

【化 3】



(13)

【請求項 11】

10

20

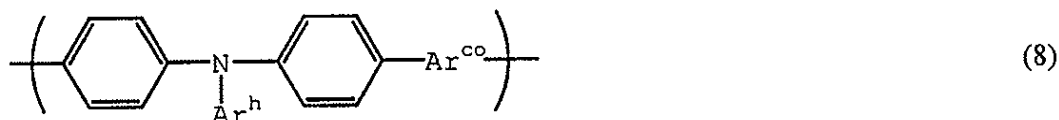
30

40

50

請求項 10 記載の共役高分子において、化学式が下記の式 (8) に示される構造単位を複数個有することを特徴とする共役高分子。

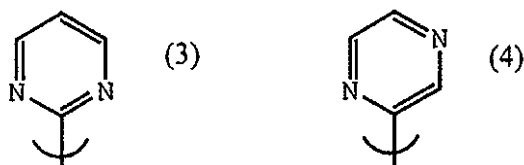
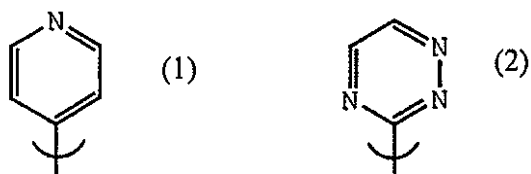
【化 4】



【請求項 12】

請求項 10 または 11 記載の共役高分子において、前記 Ar^{h} が下記の式 (1) ~ (4) に示される官能基のいずれかであることを特徴とする共役高分子。

【化 5】



【請求項 13】

請求項 9 記載の共役高分子において、化学式が下記の式 (14) に示される構造単位を複数個有することを特徴とする共役高分子。

【化 6】



【請求項 14】

請求項 13 記載の共役高分子において、化学式が下記の式 (15) に示される構造単位を複数個有することを特徴とする共役高分子。

【化 7】



【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の共役高分子において、当該共役高分子は、ホモ高分子またはホモオリゴマーであることを特徴とする共役高分子。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の共役高分子において、当該共役高分子は、共重合体または共オリゴマーであることを特徴とする共役高分子。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載された共役高分子の製造方法であって、

ボロン酸、C₁ ~ C₆ ボロン酸エステル、C₁ ~ C₆ ボラン、これらの組み合わせの群から選択される反応基を 2 つ有するモノマーを芳香族 2 ハロゲン官能性モノマーと接触させるか、又は、反応性ボロン酸、ボロン酸エステル、ボラン、の群から選択される反応基を 1 つと反応性ハロゲン官能基を 1 つ有するモノマーを互いに接触させる工程を有し、

前記モノマーの少なくとも 1 つは、請求項 1 で定義された $Ar^h - NA r_2$ であることを特徴とする共役高分子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、共役高分子、該共役高分子の光学素子などへの使用、および該共役高分子の製造方法に関する。

【0002】

有機物質が発光材料として使用される有機エレクトロルミネッセンス素子は、広汎に知られている。有機物質の中では、アントラセン、ペリレン、コロネン等の簡素な芳香族環化合物がエレクトロルミネッセンス特性を示すことが周知である。米国特許第 4,539,507 号公報では、例えば、8-ヒドロキシキノリン（アルミニウム）等の低分子有機化合物を発光材料として使用することが開示されている。PCT 出願された国際公開公報 WO 90/13148 号では、発光層として、少なくとも 1 つの共役高分子を含有する高分子膜からなる半導体層を具備するエレクトロルミネッセンス素子が開示されている。この場合、高分子膜は、ポリ（パラ-フェニレンビニレン）（PPV）膜である。

20

【0003】

エレクトロルミネッセンス素子において、半導性共役共重合体を発光層として採用することも公知である。半導性共役共重合体は、各々がホモ高分子として存在する際に異なる半導体バンドギャップを示すような、化学的に相違するモノマーを少なくとも 2 つ含有する。共重合体中の化学的に相違するモノマー単位の部分を選定することによって該共重合体の半導体バンドギャップが制御され、結局、該共重合体の光学的特性が制御される。共重合体中の共役の度合いは、共重合体の $\pi - \pi^*$ バンドギャップに影響を与える。このことによって、ルミネッセンスによって生じた光の波長を制御するために、半導体バンドギャップを変化させることが可能となる。加えて、共重合体のバンドギャップを変化させることにより、ルミネッセンスが生じている最中において、共重合体の量子効率を向上させることができる。さらに、半導体バンドギャップは、共重合体の屈折率に影響を与える因子である。

30

【0004】

アリール基を有する共役高分子を調製する方法としては、スズキ反応が挙げられる。米国特許第 5,777,070 号公報では、芳香族モノマーから共役高分子を得るスズキ反応を改良する試みがなされている。この方法は、(i) ボロン酸、C₁ ~ C₆ ボロン酸エステル、C₁ ~ C₆ ボラン、これらの化合物から選択された 2 つの反応性官能基を有するモノマーと、二ハロゲン化官能基を有する芳香族とを反応させるか、または、(ii) ボロン酸、ボロン酸エステル、ボラン基から選択された 1 つの反応性官能基を有するモノマーと、ハロゲン化官能基を有する芳香族とを反応させるものである。このような官能基を有するトリアリールアミンを含む様々な芳香族モノマーが提案されている。

40

【0005】

トリアリールアミンの一般的な構造式は、 $Ar^1 Ar^2 Ar^3 N$ で表される。ここで、Ar は、互いに同一または異なるアリール基またはヘテロアリール基である。

【0006】

米国特許第 5,633,377 号公報、米国特許第 5,536,866 号公報および米国

50

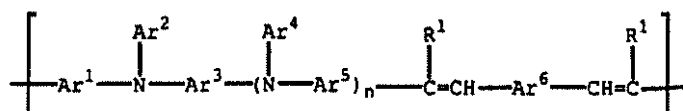
特許第5,534,613号公報では、それぞれ、トリアリールアミン単位を具備する高分子が開示されている。これらの高分子における繰り返し単位は、ヘテロアリール基を具備する物質である。しかしながら、ヘテロアリール基は、窒素基に直接的に結合しているのではなく、フェニレン基を介して窒素基に間接的に結合している。これらの3文献の各々において開示された高分子構造の本質的な特徴は、この点にある。この構造こそ、開示された高分子の特性を発揮させるための本質的な部分である。

【0007】

米国特許第5,814,244号公報は、下記の化学式で示される構造単位を有する1以上の高分子を含有するエレクトロルミネッセンス材料を幅広く開示するものである。

【0008】

【化11】



【0009】

ここで、記号と添字の意味は、以下の通りである。

【0010】

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 は、単環および/または複環アリール基および/またはヘテロアリール基であり、互いに同一のものであってもよいし、相違するものであってもよい。これらの官能基は、1以上の橋架体を介して結合していてもよく、および/または、縮合されていてもよい。さらに、置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。なお、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 および Ar^6 はそれぞれ1価であり、 Ar^2 および Ar^4 はそれぞれ2価である。

【0011】

R^1 は、H、または炭素原子数が1~22である炭化水素ラジカルである。ここで、炭化水素ラジカルである場合、該炭化水素ラジカルは、置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。置換する場合、Fが好適である。なお、Oや Ar^7 等のヘテロ原子を具備するものであってもよい。ここで、 Ar^7 は、上記した $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ とは無関係である。また、 n は、0、1または2である。

【0012】

この文献に開示された高分子は、分子量が小さく、このために調製することが容易ではない。高分子中にビニル基が存在することは、高分子を比較的不安定にする。この文献に開示された高分子は、末端基が付加されていないものである。

【0013】

以上の従来技術に鑑みると、今なお、光学素子、特にエレクトロルミネッセンス素子に適切な新種の高分子を提供する必要がある。

【0014】

本発明は、新種の高分子の提供を意図するものである。

【0015】

すなわち、第1の観点によれば、本発明にて、トリアリールアミン単位を有する高分子が提供される。この高分子は、 $\text{Ar}^h - \text{NAr}_2$ からなる構造単位を1つ以上有する。ここで、Nは Ar^h に直接結合している。また、各Arは、置換されているか、または置換されていないアリール基またはヘテロアリール基であり、同一であっても相違していてもよい。さらに、Nは Ar^h に直接結合している。

【0016】

トリアリールアミン単位を高分子に取り込む本発明によれば、優れた物理的特性を有し、

10

20

30

40

50

かつ調製が容易である高分子を提供することができる。また、合成時にアリール基やヘテロアリール基、それらの置換物を選定することが可能であるので、高分子のバンドギャップを変化させることも容易である。このことは、特に、高分子の最高占有分子軌道準位と最低非占有分子軌道準位とが、陰極、陽極および素子の母材に整合性があるか否かが効率に依存するエレクトロルミネッセンス素子においては、非常に重要である。

【0017】

本発明において、用語「高分子」には、線状または分岐鎖を有する高分子、オリゴマー、デンドリマー（樹枝状体）、ホモ高分子、共重合体、ターポリマーが含まれるものとする。

【0018】

Ar^h の好適な例としては、置換された、または置換されていない含窒素ヘテロアリール基が挙げられる。ヘテロアリール基は、一般的に、電子が不足したヘテロ原子を有する。

【0019】

各 Ar の好適な例としては、置換された、または置換されていないフェニル基が挙げられる。ここで、フェニル基が置換されていない場合、高分子はオリゴマーである。一方、フェニル基が置換されている場合、置換基は、単に高分子鎖を構築するのみという性質を有するもの、および/または、高分子のバンドギャップを制御するもの、特定の溶媒系に溶解するような溶解性を高分子に付与するものであってもよい。一般的な溶媒には、非極性溶媒が含まれる。この目的に沿う限りにおいては、高分子は、1つ以上の官能基を有するものであることが好ましい。

【0020】

第1の態様では、高分子は、各々の構造単位に $Ar^h(NAr_2)Ar^{co}$ を有する線状高分子である。ここで、 Ar^{co} は、置換された、または置換されていないアリール基またはヘテロアリール基であり、 Ar^h は、置換された、または置換されていないヘテロアリール基である。また、各 Ar は、置換された、または置換されていないアリール基またはヘテロアリール基であり、同一のものであっても相違するものであってもよい。 Ar^{co} は、 Ar と相違するものであることが好ましい。上記したように、 Ar^{co} における置換基は、高分子の半導体バンドギャップを変化させることができる。

【0021】

高分子の骨格に1つ以上のジビニレンアリーレン単位を有する共重合体は、本発明の範囲から除外されることもある。さらに、骨格に1つ以上のジビニレンアリーレン単位を有するホモ高分子も本発明の範囲から除外されることもある。ただし、一般的には、これらの共重合体およびホモ高分子は、本発明から除外されるものではない。

【0022】

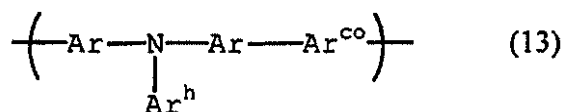
第1の態様に係る第1の観点においては、好ましい Ar^h は、高分子骨格に付加されたペンダント基である。

【0023】

第1の態様に係る第1の観点における第1サブグループでは、好ましい高分子は、下記の式(13)に示される、複数個の構造単位を有するものである。

【0024】

【化12】

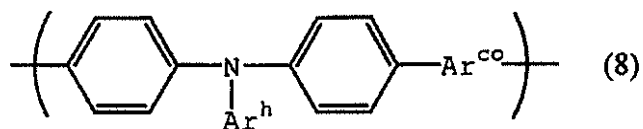


【0025】

この第1サブグループにおいて、最も好ましい高分子は、下記の式(8)に示される、複数個の構造単位を有するものである。

【 0 0 2 6 】

【 化 1 3 】



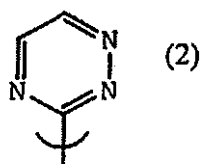
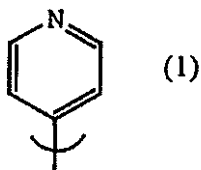
10

【 0 0 2 7 】

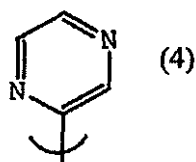
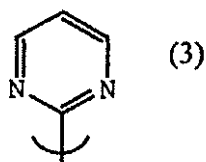
上記の式 (1 3) および式 (8) における Ar^h は、下記の式 (1) ~ (4) のいずれか 1 つであることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

【 化 1 4 】



20



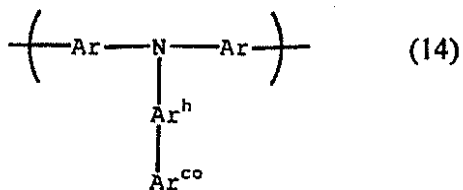
30

【 0 0 2 9 】

第 1 の態様に係る第 1 の観点における第 2 サブグループでは、好ましい高分子は、下記の式 (1 4) に示される、複数個の構造単位を有するものである。

【 0 0 3 0 】

【 化 1 5 】



40

【 0 0 3 1 】

ここで、 Ar^h は、さらに置換されたものであってもよい。 Ar^h における置換基の数が増加するほど、高分子の溶解度が上昇する。

【 0 0 3 2 】

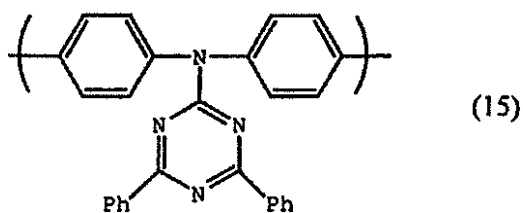
この第 2 サブグループにおいて、最も好ましい高分子は、下記の式 (1 5) に示される、

50

複数個の構造単位を有するものである。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 6 】



10

【 0 0 3 4 】

トリアジン環には、他の置換基を付加してもよい。これらの置換基は、高分子のバンドギャップを変化させるとともに、高分子の電荷輸送特性を変化させる。

【 0 0 3 5 】

都合の良いことに、トリアジン環は安定であり、また、容易に置換することができる。しかしながら、ジアジンやピリデン (pyridene) の異性体等のような官能基をトリアジン環に替えてもよい。

20

【 0 0 3 6 】

式 (8)、式 (1 3)、式 (1 4) または式 (1 5) に示される化学式を有する繰り返し単位を具備する高分子は、共重合体または共オリゴマーであってもよい。または、1 種のモノマーによって調製されたホモ高分子やホモオリゴマーであってもよい。この観点から、ホモ高分子のモノマーは、繰り返し単位と区別される。例えば、(A B)_n は、1 つ、または互いに異なる複数の繰り返し単位 (すなわち、A B という単一構造の繰り返し単位であるか、または繰り返し単位 A と繰り返し単位 B であるか) を有するものであると定義される。

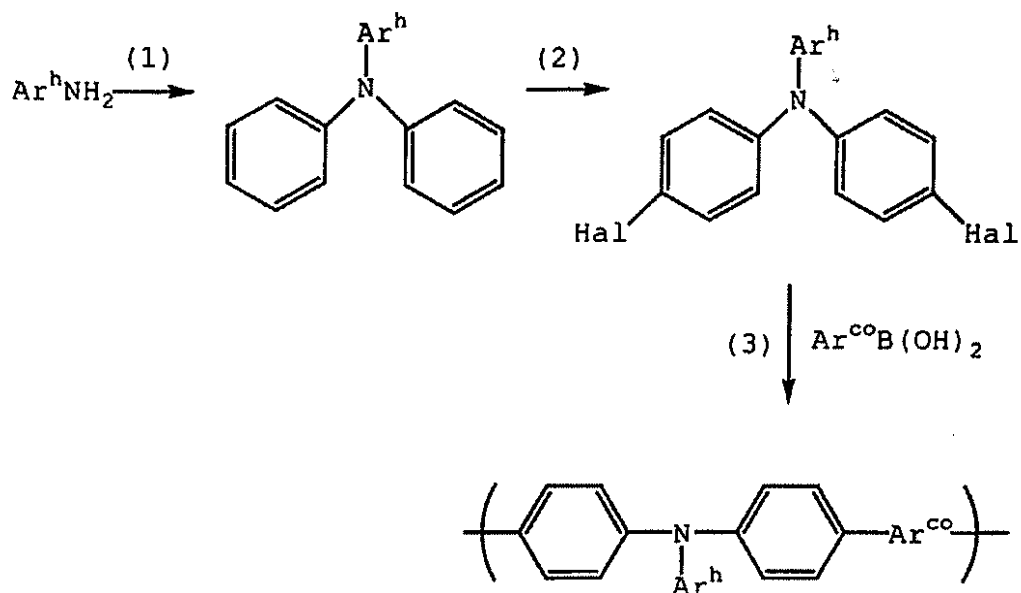
【 0 0 3 7 】

第 1 の態様に係る第 1 の観点における第 1 サブグループによる高分子を調製する一般的な手法は、次の通りである。

30

【 0 0 3 8 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 3 9 】

20

上記の概略反応図において、各Halは、Brであることが好ましい。第3段階の条件は、パラジウム触媒を使用することが一般的であるスズキ重合条件のように、反応物が重合することが可能な条件に設定される。第1段階は、典型的にはパラジウムまたは銅によるカップリング反応であり、出発原料である Ar^hNH_2 をヨウ化ベンゼンまたは臭化ベンゼンと反応させる。第2段階は、ハロゲン化反応である。

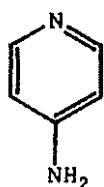
【 0 0 4 0 】

ここで、 Ar^h は、式(1)～式(4)に示される官能基のいずれかであり、上記の概略反応図における Ar^hNH_2 としては、下記の物質が例示される。

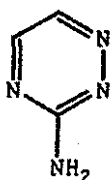
【 0 0 4 1 】

【 化 1 8 】

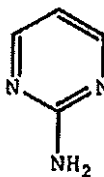
30



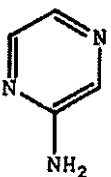
(1a)



(2a)



(3a)



(4a)

40

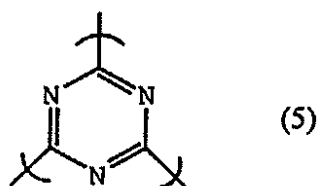
【 0 0 4 2 】

第1の態様に係る第2の観点においては、 Ar^h は、高分子骨格の一部として形成される。この第2の観点では、 Ar^h は、アミノ置換ヘテロアリール基であることが好ましく、下記の式(5)に示されるアミノ置換ヘテロアリール基であることがより好ましい。

50

【 0 0 4 3 】

【 化 1 9 】



10

【 0 0 4 4 】

第 1 の態様に係る第 2 の観点においては、 Ar^{CO} は、置換された、または置換されていないフェニル基であることが好ましい。 Ar^{CO} は、高分子の共役の度合いを制御するという観点から、立体障害および高分子鎖における潜在的なねじれを考慮して選定される。

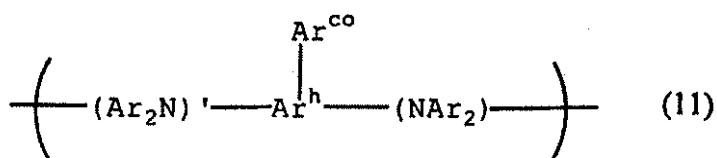
【 0 0 4 5 】

第 1 の態様に係る第 2 の観点においては、 Ar^{CO} は、高分子骨格に付加されたペンダント基であることがさらに好ましい。この観点から、各構造単位が下記の式 (1 1) に示される官能基を有するものであることがさらになお好ましい。

【 0 0 4 6 】

【 化 2 0 】

20



【 0 0 4 7 】

ここで、 Ar^h 、 Ar^{CO} はともに上記した通りであり、一方、 $(Ar_2N)'$ は、 (NAr_2) 30
と同一または相違するものである。

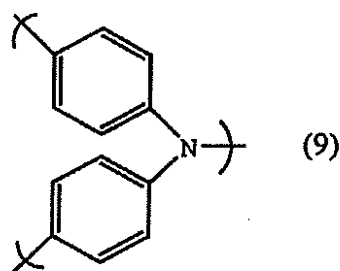
【 0 0 4 8 】

(NAr_2) と $(Ar_2N)'$ とは、同一であることが好ましい。さらに、各々が、一般式
が下記の式 (9) で示される置換された、または置換されていない官能基であることがよ
り好ましい。

【 0 0 4 9 】

【 化 2 1 】

40



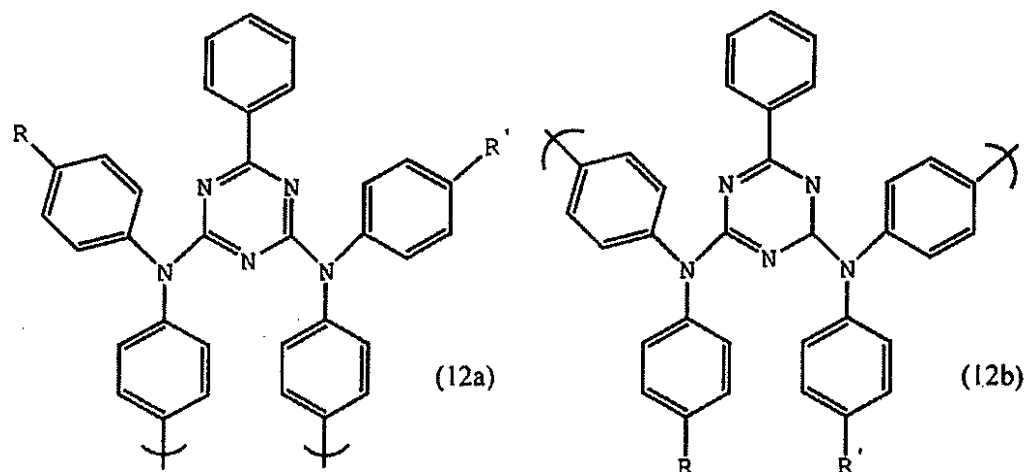
【 0 0 5 0 】

本発明に係る第 1 の態様では、高分子中、構造単位が繰り返し単位であることが有利であ 50

る。第 1 の態様に係る第 2 の観点によれば、各繰り返し単位である構造単位の良い例としては、下記の式 (12a)、式 (12b)、式 (16a) または式 (16b) に示されるものが挙げられる。

【0051】

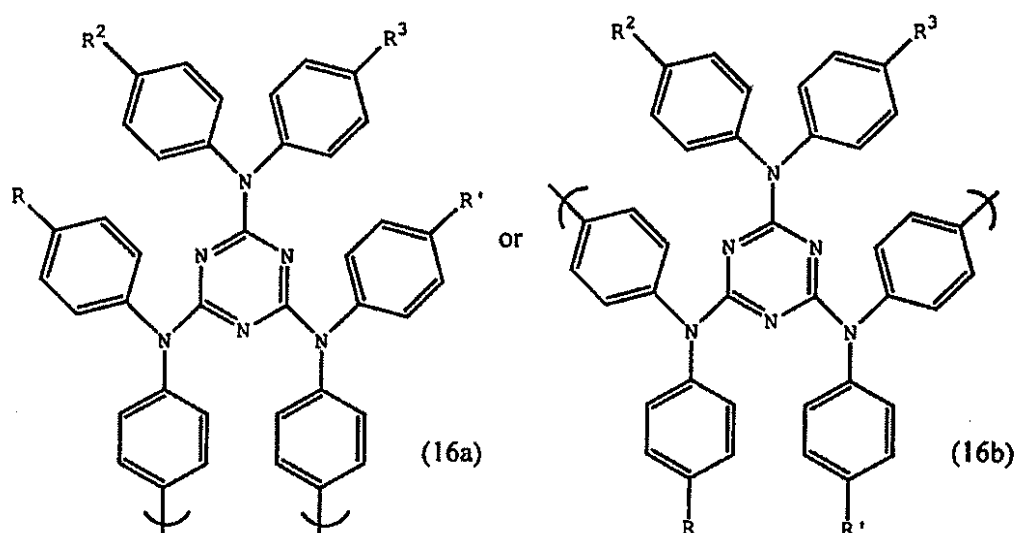
【化22】



10

【0052】

【化23】



20

30

【0053】

ここで、 R 、 R' 、 R^2 、 R^3 は、互いに同一または相違するものであり、各 R は置換官能基である。ヒドロカルビル基、1つ以上のヘテロ原子を含む付加的な官能基であることが好ましく、アリール基、アルキル基、ヘテロアリール基、ヘテロアルキル基、アリールアルキル基、芳香族環基、ヘテロ芳香族環基であることがより好ましい。

40

【0054】

R と R' とは、同一であることが好ましい。

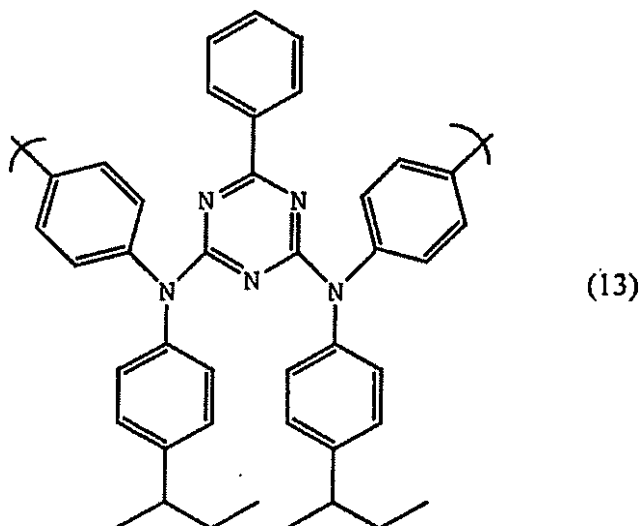
【0055】

式 (12a) または式 (12b) に示される有用な構造を繰り返し単位に有する構造単位としては、特に、式 (13) に示すものが挙げられる。

【0056】

【化24】

50



10

【0057】

本発明者は、式(12a)、式(12b)、式(13)、式(16a)、式(16b)に一般式が示される繰り返し単位を有するホモ高分子が、光学素子、特にエレクトロルミネッセンス素子において、電子輸送材料として有用であろうと推察した。

20

【0058】

なお、国際公開公報WO00/55927号の内容を参照し、本明細書の一部とする。式(12a)、式(12b)、式(13)、式(16a)、式(16b)、特に、式(12a)、式(12b)に一般式が示されるような本発明における繰り返し単位は、国際公開公報WO/0055927号によれば、電荷(正孔または電子)の輸送体として、および/または、発光高分子として有用であることが推察される。

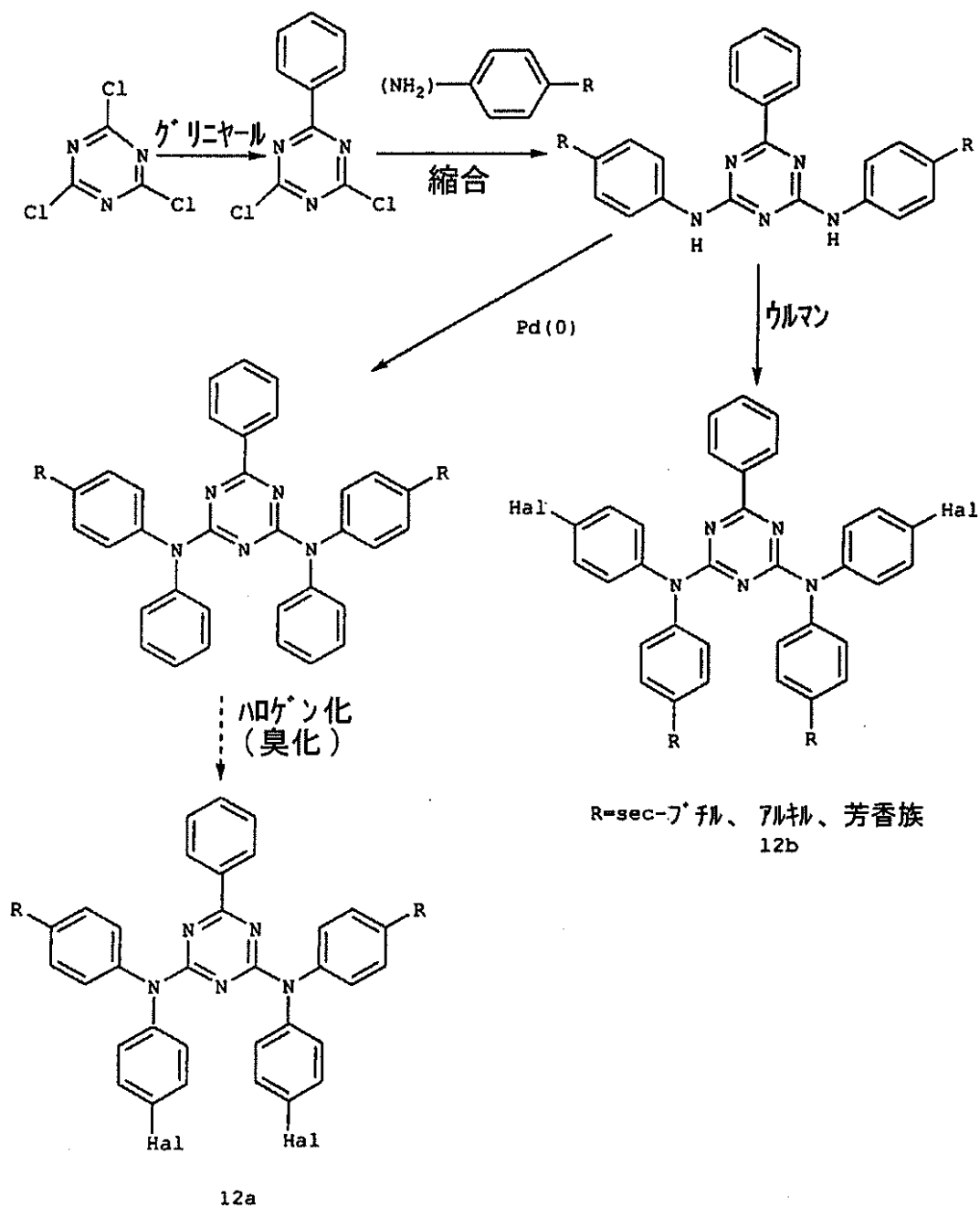
【0059】

式(12a)、式(12b)、式(13)の化学式を有する構造単位または繰り返し単位を具備する高分子の典型的な製造方法は、下記の通りである。

30

【0060】

【化25】



【0061】

この後、生成物12aまたは12bは、第1の態様に係る第2の観点における高分子を得るべく、適切な重合反応にて重合される。

【0062】

上記の概略反応図において、各HalはBrであることが好ましい。

【0063】

第1の態様に係る第2の観点によれば、高分子は、共重合体であることが好ましい。この種の高分子は、光学素子、特にエレクトロルミネッセンス素子にて使用された際、電子輸送材料として有用であろうと推察される。この種の高分子は、電子を輸送することが可能であると同時に、プロトンを輸送したり、および/または、プロトンと電子とを結合させて光を発することも可能である。

【0064】

第1の態様に係る第1または第2の観点における高分子は、モノマー同士が少なくとも100個、好適には少なくとも150個連なったものであることが好ましい。モノマー個数

10

20

30

40

50

の一般的な上限はおよそ 300 個であるが、1000 個以上とすることもできる。

【0065】

第2の好ましい態様では、高分子は、開始コアまたはコア単位と、分岐枝とを有するデンドリマーである。1つ以上の構造単位がコア単位であることが好ましく、高分子が単一の構造単位を有することがより好ましい。

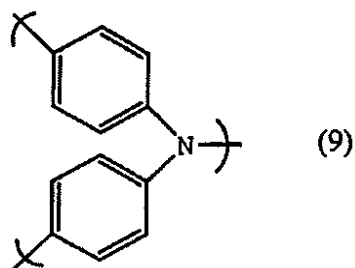
【0066】

第2の態様によれば、デンドリマーは、分岐枝単位、特に1種に分岐枝単位を有するものであることがより好ましく、下記の式(9)に示されるような、置換されていない、または置換された分岐枝単位を有するものであることが最も好ましい。

【0067】

10

【化26】



20

【0068】

本発明の第2の態様によれば、好適なデンドリマーは、1次～10次から生成したデンドリマーである。

【0069】

第2の態様に係る第1の観点においては、1つ以上の構造単位は、 $Ar^h(NAr_2)_3$ を具備する。ここで、各Nは Ar^h に直接結合しており、また、各 (NAr_2) は互いに同一または異なるものである。各 (NAr_2) は同一であることが好ましく、置換された、または置換されていないフェニル基であることが好適である。上記したように、各 (NAr_2) は、高分子のバンドギャップを制御するべく選定される。

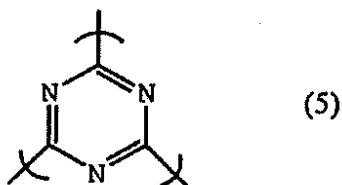
30

【0070】

第2の態様に係る第1の観点では、 Ar^h は、下記の式(5)に示される官能基を有するものであることが好ましい。

【0071】

【化27】



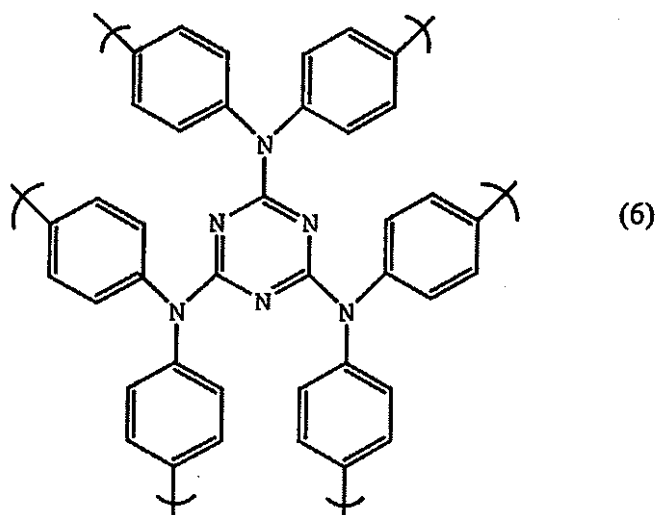
40

【0072】

第2の態様に係る第1の観点において、最も好適な高分子は、下記の式(6)に示される官能基を有するもので、かつ単一の構造単位からなるものである。

【0073】

【化28】



10

【 0 0 7 4 】

ここで、構造単位は、コア単位である。

【 0 0 7 5 】

第2の態様に係る第2の観点においては、構造単位は、 $Ar^h(NAr_2)_2Ar''$ を具備する。ここで、 Ar'' は、置換された、または置換されていないアリール基またはヘテロアリール基であり、また、各 (NAr_2) は互いに同一または異なるものである。第2の態様に係る第1の観点と同様、各 (NAr_2) は、置換された、または置換されていないフェニル基であることが好適である。

20

【 0 0 7 6 】

Ar'' は、置換された、または置換されていないフェニル基であることが好適である。 Ar'' は、高分子の共役の度合いを制御するという観点から、立体障害および高分子鎖における潜在的なねじれを考慮して選定される。

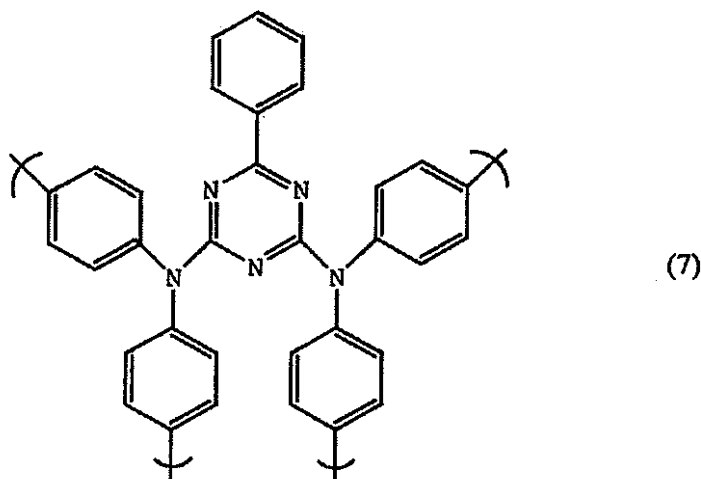
【 0 0 7 7 】

第2の態様に係る第2の観点において、最も好適な形態は、高分子が、下記の式(7)に示される官能基を有し、かつ単一の構造単位からなる場合である。

30

【 0 0 7 8 】

【 化 2 9 】



40

【 0 0 7 9 】

ここで、単一の構造単位は、コア単位である。

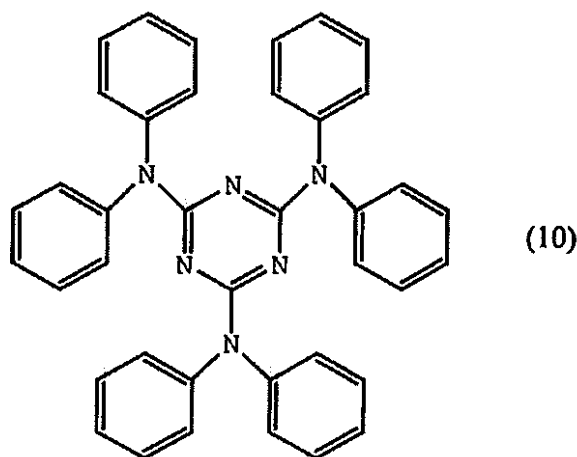
50

【 0 0 8 0 】

第2の態様に係る第1の観点に関する高分子の典型的な製造方法では、出発原料としてメラミンが使用される。この方法においては、下記の式(10)に示される構造を得るために、ヨウ化ベンゼンまたは臭化ベンゼンを使用して、パラジウムカップリング反応が行われる。

【 0 0 8 1 】

【 化 3 0 】



10

20

【 0 0 8 2 】

さらに dendrimer を生成する場合、式(10)の構造を有する化合物を1回以上ハロゲン化する。ハロゲン化としては、臭化が好適である。次に、適切な条件下で $(Ph)_2NB(OH)_2$ と反応させる。この反応は、スズキ反応を使用することによって容易に生じる。メラミンに替え、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン(メラミン誘導体)を出発原料として、同様の製法を行うことによっても、第2の発明に係る第2の観点における高分子を調製することができる。

【 0 0 8 3 】

第2の態様においては、コア単位は、式(6)、式(7)に示される構造を有するものであってもよい。高分子中では、式(12a)、式(12b)、式(15)に示される構造のような線状の繰り返し単位がコア単位に付加されていてもよい。この種の高分子は「線状」であり、樹枝状ではない。これらの高分子は、電荷(電子または正孔)輸送材料、および/または、発光材料として有用であると推察される。

30

【 0 0 8 4 】

この種の高分子は、モノマー同士が少なくとも100個、好適には少なくとも150個連なったものであることが好ましい。モノマー個数の一般的な上限はおよそ300個であるが、1000個以上とすることもできる。

【 0 0 8 5 】

さらなる態様によれば、本発明に係る第1または第2の態様に関する高分子をルミネッセンス素子、好適にはエレクトロルミネッセンス素子のような光学素子に使用する使用方法が提供される。他の素子の例としては、フォトルミネッセンス素子、光起電素子、光導波路が挙げられる。高分子は、特にエレクトロルミネッセンス素子における発光材料、正孔輸送材料または電子輸送材料として使用される。高分子は、色素として使用するようにしてもよいし、繊維やセンサとして使用するようにしてもよい。

40

【 0 0 8 6 】

さらに、本発明によれば、基板と、該基板によって担持されるとともに本発明に係る高分子を含有する部品とを具備する光学素子が提供される。基板は、それ自身が電極であってもよいし、部品を担持する適切な他の種の基板であってもよい。部品は、発光層や、該発光層に接する1つ以上の付加的な正孔および/または電子輸送層等のような様々な層を含

50

む。ここで、光学素子はエレクトロルミネッセンス素子であり、前記部品は、エレクトロルミネッセンス発光層を有する。なお、エレクトロルミネッセンス発光層は、高分子または他の発光高分子からなるものであってもよい。

【0087】

典型的なエレクトロルミネッセンス素子は、陽極層と、陰極層と、これら陽極層および陰極層の間に介装された発光層とを有する。付加的に、陽極層および/または陰極層と発光層との間に電荷輸送層が介装されていてもよい。

【0088】

本発明に係る高分子を混合して、該高分子を含有する物質を、エレクトロルミネッセンス素子における発光層としてもよい。この場合、本発明に係る高分子を、1つ以上の正孔および/または電子輸送材料と混合することが好ましく、正孔および/または電子輸送高分子と混合することがより好ましい。

【0089】

または、本発明に係る高分子を発光材料、特に発光高分子と混合するようにしてもよい。

【0090】

本発明に係る高分子を製造するに際しては、公知である様々な重合方法を採用することができる。

【0091】

特に好適な方法の1つは、国際公開公報W000/53656号に開示されている。この内容を参照し、本明細書の一部とする。このW000/53656号の明細書には、共役高分子の合成方法が記載されている。該合成方法は、具体的には、(a) ボロン酸基、ボロン酸エステル基、ボラン基から選択されたホウ素誘導体官能基を少なくとも2つ有する芳香族モノマーと、反応性ハロゲン化物官能基を少なくとも2つ有する芳香族モノマー同士、または、(b) 反応性ハロゲン化物官能基を1つ有し、かつ、ボロン酸基、ボロン酸エステル基、ボラン基から選択されたホウ素誘導体官能基を1つ有する芳香族モノマー自身、のいずれかを反応混合物中で重合させるものである。なお、前記反応混合物には、芳香族モノマーを重合させる際に触媒として機能し得る量の触媒と、ホウ素誘導体官能基を $-BX_3^-$ 負イオン基(XはFまたはOHから独立して選択される)に変換させるに十分な量の有機物塩基とが含有されている。

【0092】

本発明に係る高分子のうち、この方法によって合成されたものは特に有用である。この理由は、反応時間が短く、かつパラジウムなどの残留触媒の量が極めて微量であるからである。

【0093】

この重合方法によれば、高分子の分子量を容易に制御することが可能である。この理由の1つは、該重合方法においては副反応がほとんど起こらないので、分子量が大きい高分子が容易に得られるからである。例えば、繰り返し単位は100ないし150以上であり、300ないし1000までの高分子が得られる。

【0094】

本発明に係る高分子においては、ハロゲン末端基が除去されて末端基が付加されていることに留意すべきである。この末端基の付加は、例えば、ハロゲン化ベンゼンまたはフェニルボロン酸を付加することによって行われる。この点については、後述の実施例3(i i)にて説明する。

【0095】

上記の米国特許第5,777,070号公報に開示されている重合方法を採用するようにしてもよい。この方法は、ボロン酸、 $C_1 \sim C_6$ ボロン酸エステル、 $C_1 \sim C_6$ ボラン、これらの化合物から選択された2つの反応性官能基を有するモノマーと、二ハロゲン化官能基を有する芳香族とを反応させるか、または、ボロン酸、ボロン酸エステル、ボラン基から選択された1つの反応性官能基を有するモノマーと、ハロゲン化官能基を有する芳香族と

10

20

30

40

50

を反応させるものである。

【 0 0 9 6 】

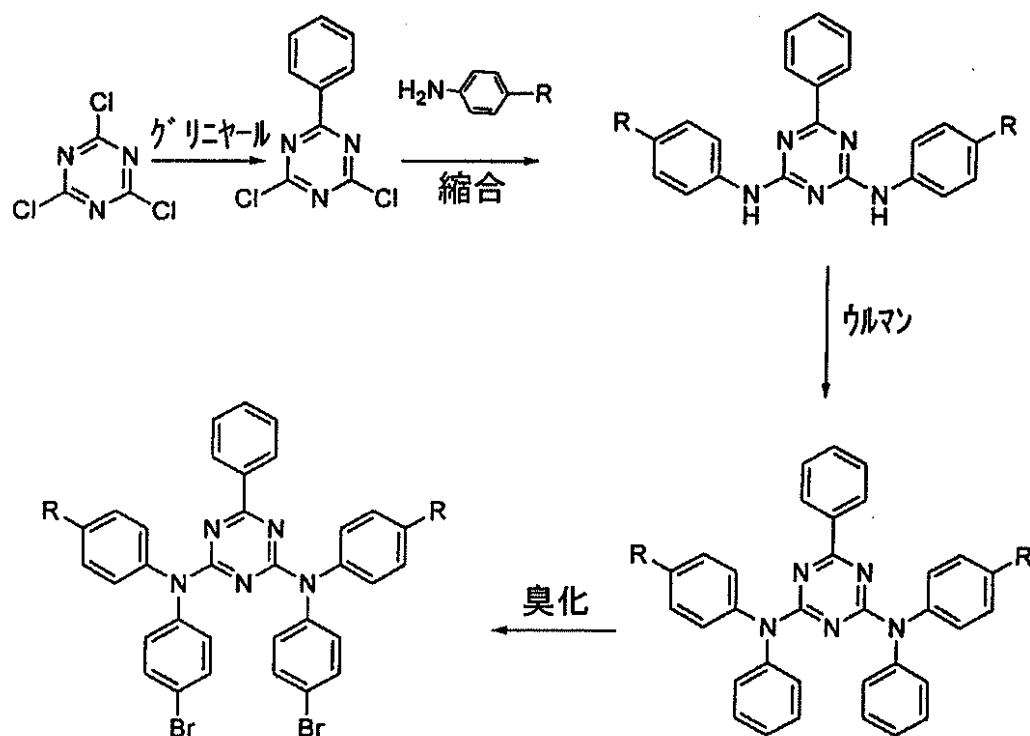
また別の重合方法としては、技術文献「Macromolecules」の 1 9 9 8 年版第 3 1 巻第 1 0 9 9 頁～第 1 1 0 3 頁に記載されている公知の方法が挙げられる。この重合反応は、ニッケル媒介物を介して二臭化モノマーをカップリングさせるものである。この方法は、「ヤマモト重合反応」として知られている。

【 0 0 9 7 】

実施例 1

トリアジン 1 の合成：一般的な反応の概略

【 化 3 1 】



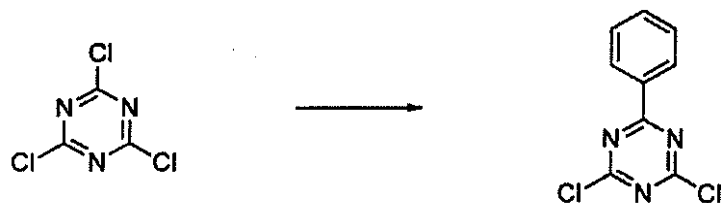
【 0 0 9 8 】

(i) 2 - フェニル - 4 , 6 - ジクロロトリアジンの調製

参考文献：Helv. Chim. Acta, 1950, 179, 1365.

【 0 0 9 9 】

【 化 3 2 】



【 0 1 0 0 】

塩化シアヌル (1 0 g、5 4 . 8 m m o l) のテトラヒドロフラン (T H F、1 5 0 m l) 溶液を - 7 8 に冷却し、フェニル M g - B r (3 2 5 m l、T H F 中に 1 M) を滴下した。反応混合物を攪拌しながら室温まで加温した。反応混合物を乾燥するまで濃縮した後、E t ₂ O - H ₂ O で洗浄処理した。エーテルで抽出すると、1 . 0 2 g (9 3 %) の純

10

20

30

40

50

粹物が得られた。抽出後の残留物を、 CH_2Cl_2 に溶解した。これを、ヘキサン（乾性負荷）によるカラムクロマトグラフィを介して精製し、白色結晶（99.2%）である所望の生成物10gを得た。全収率は90%であり、HPLCによる純度は99.2%であった。核磁気共鳴（NMR）の測定結果は、 ^1H NMR（ CDCl_3 ）8.52（2H, d, J 1.4, 8.5）、7.66（1H, tt, J 1.4, 2.7, 8.8）、7.57 - 7.50（2H, m）であった。

【0101】

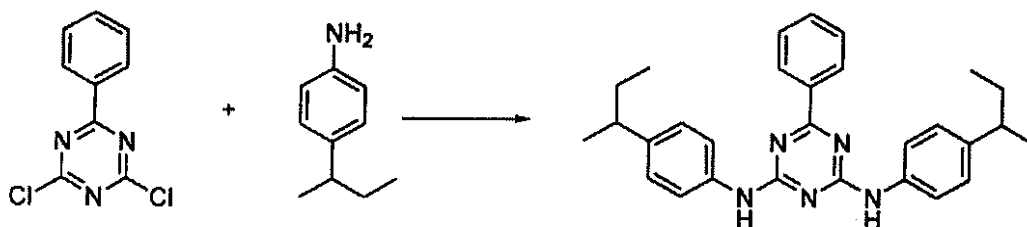
（ii）モノ-サブフェニルトリアジンの調製

参考文献：J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed., 1984, 22, 503.

【0102】

10

【化33】



20

【0103】

4-sec-ブチルアニリン（23.6ml）と Na_2CO_3 （4.69g、44.2mmol）との混合物をジオキサン（100ml）に添加し、115℃まで加熱した。この温度に到達して即座に、この溶液に対して、2-フェニル-4,6-ジクロロトリアジン（10g、44.2mmol）のジオキサン溶液（100ml）を3時間に亘って滴下した。薄層クロマトグラフィ（tlc）により、反応が終了したことを確認した。反応物を氷上に注ぐことによって冷却し、生成物を固体として析出させた。EtOAc/ヘキサンからの再結晶により、白色粉末である所望の生成物15.7gを得た（収率79%、HPLCによる純度100%）。NMRの測定結果は、以下の通りであった： ^1H NMR（ CDCl_3 ）8.43（2H, d, J 6.3）、7.56 - 7.44（7H, m）、7.32（2H, brs, NH）、7.32（4H, d, J 8.3）、2.66 - 2.53（2H, m）、1.60（4H, m）、1.26（6H, d, J 6.8）、8.087（6H, t, J 7.4）。ガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）は、452, 451, 422, 197, 145, 128, 104であった。

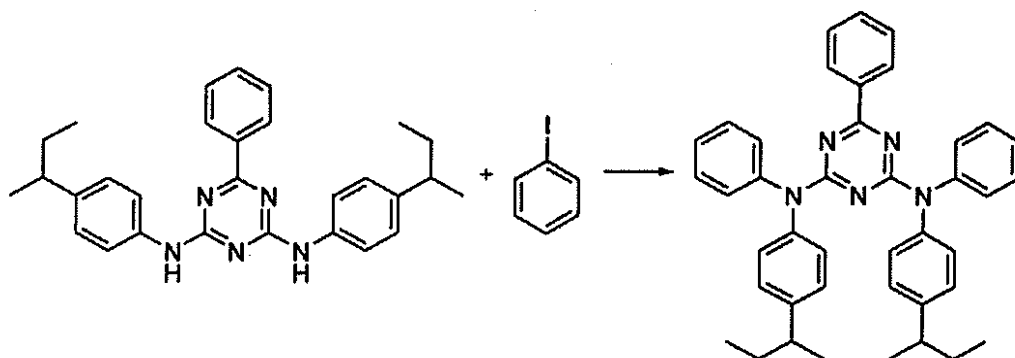
30

【0104】

（iii）トリアジン系Iの前駆体の調製

【0105】

【化34】



10

【0106】

上記のようにして得たモノ-サブフェニルトリアジン(10.56g、23.4mmol)のジメチルホルムアミド(DMF、250ml)溶液に対し、銅(5.94g、93.48mmol)、カリウムカーボネート(25.84g、187.0mmol)、18-クラウン-6(1.24g、4.69mmol)およびヨウ化ベンゼン(6.55ml、14.6mmol)を添加した。加熱して72時間後、反応混合物の懸濁液を室温まで冷却し、セリットを介して該懸濁液を濾過した。カラムクロマトグラフィによって生成物を精製し、再結晶させることによって、白色固体である所望の生成物12.93g(収率92%)を得た。NMRの測定結果は、以下の通りであった：¹H NMR(CDCl₃) 8.02(2H, d, J 5.6)、7.38(1H, t, J 5.2)、7.28-7.06(20H, m)；¹³C NMR(CDCl₃) 12.477、21.961、31.484、41.456、125.557、127.310、127.600、127.928、128.263、128.690、128.789、131.572、137.176、141.377、143.954、145.059、166.513、170.783。

20

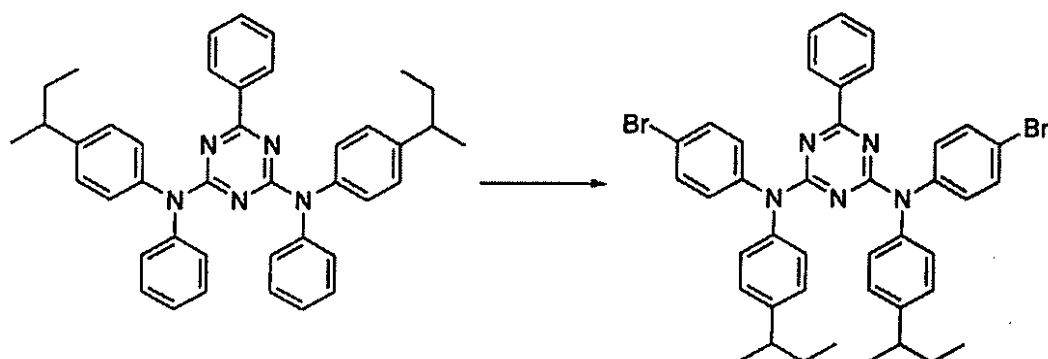
【0107】

トリアジンIの調製

30

【0108】

【化35】



40

【0109】

トリアジン1の前駆体(12.94g、21.4mmol)のDMF溶液50mlに対し、N-臭化スクシンイミド(7.63g、42.8mmol)の溶液を添加し、反応混合物を室温で攪拌した。72時間後、白色固体の生成物が析出した。これを濾過して水で洗浄した。その後、100-120の石油エーテル(Pet-Ether)にて生成物を精製するこ

50

とにより、所望の生成物を収量 3.66 g (収率 22%) で得た。生成物の 50% が精製操作中に消失したことに留意されたい。他の溶媒を使用する方が、より良好な結果が得られる可能性がある。NMR の測定結果は、以下の通り： ^1H NMR (CDCl_3) 8.02 (2H, d, J 7.2)、7.42 - 7.10 (19H, m)、2.64 - 2.58 (2H, m)、1.64 - 1.57 (4H, m)、1.27 (6H, d, J 6.8)、0.88 (6H, t, J 7.2)； ^{13}C NMR (CDCl_3) 12.44、21.91、31.48、41.45、118.84、127.524、127.68、128.37、128.77、129.33、131.73、131.85、136.81、140.79、142.90、145.75、166.26、171.03。

【0110】

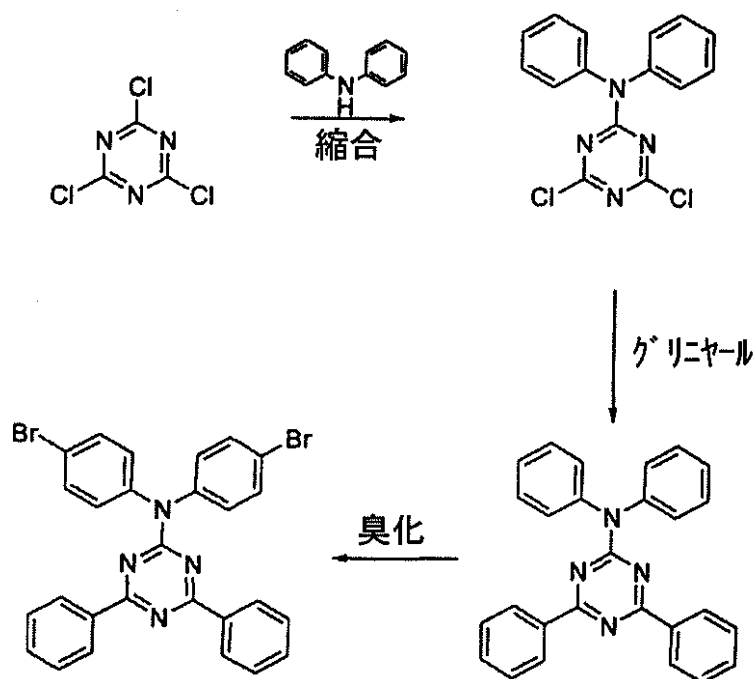
10

実施例 2

トリアジン 2 の合成：一般的な反応の概略

【0111】

【化 36】



20

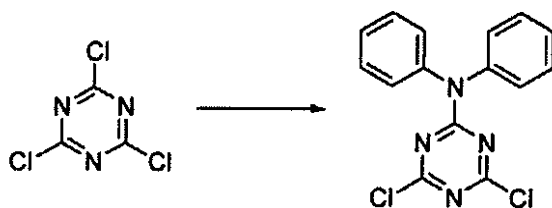
30

【0112】

(i) 2-ジフェニルアミン-4,6-ジクロロトリアジンの調製

【0113】

【化 37】



40

【0114】

ジフェニルアミン (9.18 g、54.2 mmol) およびナトリウム炭酸塩 (5.75

50

g、54.2 mmol) の 1,4-ジオキサン (100 ml) の加熱溶液に、塩化シアヌル (10 g、54.2 mmol) の 1,4-ジオキサン (25 ml) 溶液を添加した。2 時間加熱した後、反応混合物を氷上に注いだところ、生成物がクリーム状粉末として析出した。イソプロピルアルコール (IPA) から再結晶させることにより、13.76 g (収率 80%) の 2-ジフェニルアミン-4,6-ジクロロトリアジンを得た。¹H NMR (CDCl₃): 7.20-7.42 (10H, m) であり、¹³C NMR: 122.23、122.67、124.50、136.64、160.89、165.64 であった。

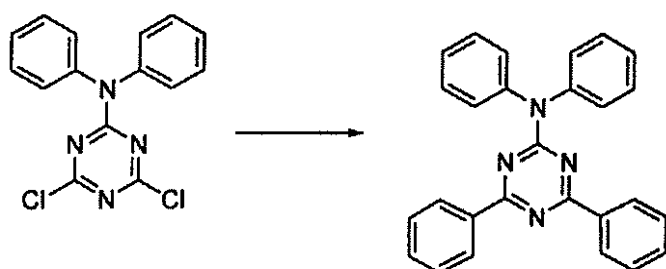
【0115】

(ii) 2-ジフェニルアミン-4,6-ジフェニル-トリアジンの調製

10

【0116】

【化38】



20

【0117】

2-ジフェニルアミン-4,6-ジフェニル-トリアジン (13.76 g、43.4 mmol) の THF (150 ml) 溶液を -78℃ に冷却し、臭化フェニルマグネシウム (28.92 ml、86.8 mmol、ジエチルエーテルの 3 M 溶液) を滴下した。温度を -6℃ 以下に維持しながら、グリニヤール試薬を添加した。添加が終了して即座に、反応混合物を室温まで加温した。THF を真空下で除去した後、残留物をトルエンに再溶解して、10% クエン酸で洗浄した。有機相を水で洗浄し、次いで、真空下で濃縮した。生成物が析出し、10.36 g (収率 60%) の白色粉末が得られた。

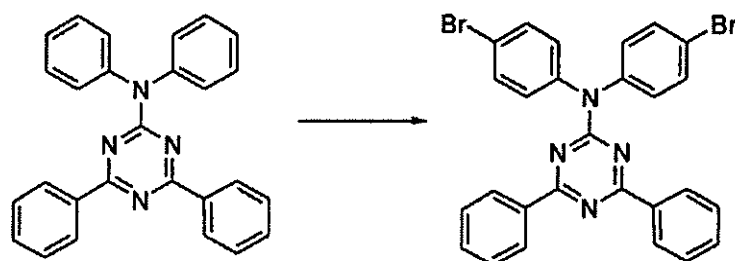
30

【0118】

(iii) ジブromo-2-ジフェニルアミン-4,6-ジフェニル-トリアジンの調製

【0119】

【化39】



40

【0120】

2-ジフェニルアミン-4,6-ジフェニル-トリアジン (500 mg、1.25 mmol)

50

1) の CH_2Cl_2 (10 ml) 溶液に対し、N - 臭化スクシンイミド (444 mg、2.5 mmol) を添加した。この溶液を、室温で4日間撹拌した。GC - MSにより、反応が終了していることが確認された。反応混合物を濾過し、濾過物を乾燥するまで濃縮した。所望の生成物を、ジオキサン / ヘキサンから再結晶化させた。

【0121】

他の溶媒を使用してのスケールアップ

2 - ジフェニルアミン - 4, 6 - ジフェニル - トリアジン (10.3 g、25.87 mmol) の DMF (50 ml) および THF (10 ml) 溶液を、透明な溶液となるまで70℃で加熱した。反応混合物を45℃に冷却して、N - 臭化スクシンイミド (9.21 g、51.74 mmol) を添加した。懸濁液を、室温で2日間撹拌した。GC - MSにより、40%が単臭化物となっており、60%が所望の生成物であることが確認された。

10

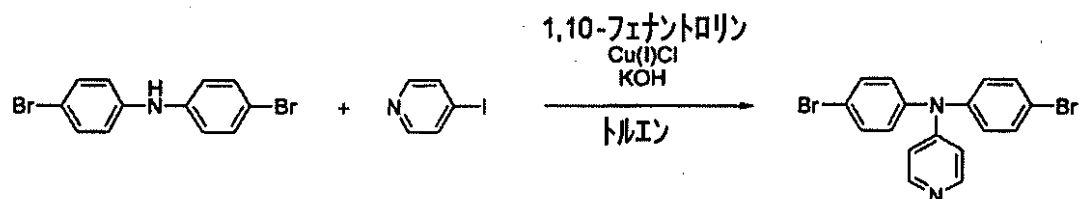
【0122】

実施例 3

(i) TFPy - ジブロミドの調製

【0123】

【化40】



20

【0124】

窒素雰囲気下で、トルエン (55 ml)、ジブロモジフェニルアミン (7.26 g、22.2 mmol)、4 - ヨードピリジン (5.00 g、24.4 mmol)、1, 10 - フェナントリン (0.145 g、0.805 mmol)、塩化銅 (I) (0.08 g、0.0808 mmol)、水酸化カリウム (フレーク、9.76 g、174 mmol) をフラスコに入れ、117℃に加熱した状態で一晩放置した。

30

【0125】

18時間後の薄層クロマトグラフィにおいて、ジブロモジフェニルアミンが幾分か残留していることが認められた。4 - ヨードピリジン 0.91 g (4.44 mmol)、付加的な一定量の触媒、および配位子をさらに添加し、117℃に加熱した状態で一晩放置した。

【0126】

反応混合物を室温まで冷却した後、トルエン (100 ml) および水 (100 ml) で処理した。濾過により、固形物を分離した。

【0127】

水相を取り除き、トルエンで洗浄した (30 ml で2回)。トルエンとの混合層を、中性となるまで水で洗浄した (100 ml で3回)。その後、2 N の塩酸で処理し (50 ml で2回)、水で洗浄した。酸の塩である生成物が析出し始めた。この懸濁液をエーテルで洗浄した後 (50 ml で3回)、2 N の水酸化ナトリウムで塩基性化した。黄色の固形析出物をジクロロメタンで抽出した (20 ml で3回)。ジクロロメタンとの混合層を、水 (100 ml)、飽和塩化ナトリウム (100 ml) で洗浄した後、 MgSO_4 で乾燥し、濾過して濃縮すると、9 g の暗色油分が得られた。この油分を20 ml のメタノールにて散点させることにより、白色固体 (5.28 g) を得た。この物質を加熱メタノールで処理した後、白色固体を濾過した。母液を濃縮して、3.89 g の生成物を得た。イソプロパノールから再結晶化させることにより、2.8 g の白色固体を得た (収率は31%)

40

50

。

【 0 1 2 8 】

^1H NMR (CDCl₃) 8.28 (2H, d, J 6.8)、7.47 (4H, d AB, J 8.8)、7.03 (4H, d AB, J 8.8)、6.75 (2H, d, J 6); ^{13}C NMR (CDCl₃) 153.2、150.7、144.3、133.2、128.0、118.9、113.7。

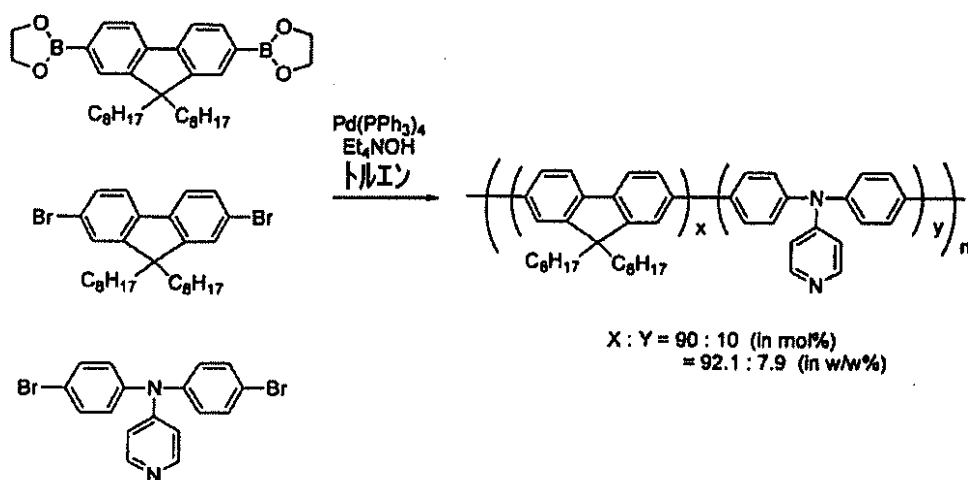
【 0 1 2 9 】

(ii) TFPy - F8 共重合体の調製

【 0 1 3 0 】

【 化 4 1 】

10



20

【 0 1 3 1 】

攪拌機構に連結されたガラス攪拌棒と、窒素ラインが接続された凝縮器とが装着された容積 250 ml の 3 つ口フラスコ RBF に、F8 - ジボロン酸エステル (4.7734 g、9 mmol)、F8 - ジブロミド (3.9490 g、7.2 mmol)、TFPy - ジブロミド (0.7276 g、1.8 mmol)、およびトルエン (45 ml) を入れた。溶液を、窒素雰囲気下、室温にて 10 分間攪拌した。触媒であるテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (31.4 mg) を添加した。10 分後、テトラエチルアンモニウム水酸化物 (20 重量%の水溶液 30 ml) を添加した。反応混合物を 115 に加熱し、一晚還流した。臭化ベンゼン (1.5 ml) を加え、混合物を還流しながら 45 分間攪拌した。フェニルボロン酸 (1.5 g) を添加し、溶液をさらに 1 時間 30 分還流して、室温に冷却した。

30

【 0 1 3 2 】

高分子を 3 リットルのメタノール中に析出させた後、115 で 2 ~ 3 時間加熱することにより、トルエン (300 ml) に再溶解した。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩三水和物の溶液 (110 ml の水に対して 10 g) を添加した後、混合物を、窒素雰囲気下、65 で一晚攪拌した。

40

【 0 1 3 3 】

混合物を室温まで冷却し、水相を有機相から分離した。洗浄した塩に、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩三水和物の溶液 (110 ml の水に対して 10 g) を再度添加した後、混合物を、窒素雰囲気下にて 65 で 4 時間、再度攪拌した。

【 0 1 3 4 】

室温に冷却した後、水相を有機相から分離した。有機相を水 (250 ml) で洗浄した。

【 0 1 3 5 】

水相を有機相から分離した。有機相の 1 / 5 を、60 g のセリットを介して濾過し、トル

50

エンで洗浄した。溶媒を70mlまで濃縮し、該濃縮物を600mlのメタノールに滴下した。濾過して乾燥すると、Mp = 260, 000の析出高分子が0.92g得られた。残余の有機相(4/5)も同様に、60gのセリットを介して濾過し、トルエンで洗浄した。溶媒を250mlまで濃縮し、該濃縮物を2.5リットルのメタノールに滴下した。Mp = 256, 000である乾性高分子が5.39g得られた。

【0136】

以上の実施例と、周知の重合方法に関する情報とに基づき、当業者は、本発明に係る高分子をさらに調製することが可能である。

【0137】

例えば、

1) F8 - ジボロン酸エステル(50%)と、F8 - ジプロミド(30%)と、トリアジン1(20%)との重合。ここで、トリアジン1は、実施例1にて調製されたものである。

【0138】

2) F8 - ジボロン酸エステル(50%)と、F8 - ジプロミド(40%)と、トリアジン1(10%)との重合。この方法は、TFPyに替えてトリアジン1を使用することを除き、実施例3(ii)と同様である。

【0139】

3) F8 - ジボロン酸エステル(50%)と、トリアジン1(50%)との重合。

【0140】

実施例4

光学素子

好適な素子構造を図1に示す。陽極2は、ガラス製またはプラスチック製の基板1上に担持された、インジウム - スズ酸化物(ITO)からなる透明な層である。アノード2の層の厚みは、1000 ~ 2000 であり、一般的にはおよそ1500 である。陰極5は、Ca層からなり、その厚みはおよそ1500 である。両電極の間には、厚みがおよそ1000 までの発光層4が介装されている。発光層4は、本発明に係る高分子を0.5 ~ 30重量%含有する。発光層4の残部は、正孔あるいは電子のいずれかを輸送する材料、および/または、発光材料である。なお、素子は、厚みがおよそ1000 のPEDOTからなる正孔輸送層3を具備することが好ましい。層6は、適切な厚みの被覆層である。

10

20

30

【図 1】

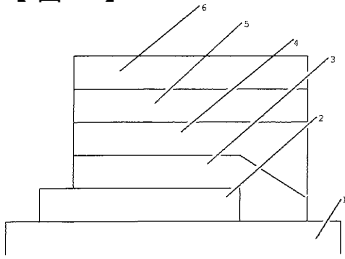


Figure 1

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 0005842.0
(32)優先日 平成12年3月10日(2000.3.10)
(33)優先権主張国 英国(GB)

前置審査

- (72)発明者 タウンズ、カール、ロバート
イギリス国、エセックス シーエム24 8エイチビー、スタンステッド、マウントフィッチェ、
クラウン コテージ、シルバー ストリート 193
(72)発明者 オーデル、リチャード
イギリス国、ハーツ エスジー5 1ユーエル、ヒッチン、ベアトン グリーン 53

審査官 辰己 雅夫

- (56)参考文献 特開昭54-017996(JP,A)
特開昭54-016490(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 61/00-61/12
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)