

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分  
 【発行日】平成 24 年 4 月 12 日 (2012.4.12)

【公表番号】特表 2005-506419 (P2005-506419A)  
 【公表日】平成 17 年 3 月 3 日 (2005.3.3)  
 【年通号数】公開・登録公報 2005-009  
 【出願番号】特願 2003-538226 (P2003-538226)  
 【国際特許分類】

C 0 8 G 61/12 (2006.01)  
 C 0 7 D 333/12 (2006.01)  
 C 0 7 D 409/14 (2006.01)  
 C 0 9 K 11/06 (2006.01)  
 H 0 1 L 51/50 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 61/12  
 C 0 7 D 333/12  
 C 0 7 D 409/14  
 C 0 9 K 11/06 6 8 0  
 H 0 5 B 33/14 B  
 H 0 5 B 33/22 D

【誤訳訂正書】  
 【提出日】平成 24 年 2 月 16 日 (2012.2.16)  
 【誤訳訂正 1】  
 【訂正対象書類名】明細書  
 【訂正対象項目名】全文  
 【訂正方法】変更  
 【訂正の内容】  
 【発明の詳細な説明】  
 【発明の名称】電子光学装置用トリアリールアミン含有モノマー  
 【技術分野】  
 【0 0 0 1】

本発明はトリアリールアミンをベースとする三量体モノマー並びにこれから製造された低バンドギャップポリマー及びコポリマー、特に、同ポリマー及びコポリマーを含む電子発光装置及び光起電装置などの電子光学装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

半導体有機ポリマーはここ数十年間で知られてきており、例えば、W O 9 0 / 1 3 1 4 8 に見られるように、この十年間で電子発光装置の分野での用途は増加している。典型的な電子発光装置は、アノード、カソード及びアノードとカソードの間に位置する発光材料層からなり、装置への電荷注入又は装置の電荷輸送を改善するために別の層を導入することもできる。半導体有機ポリマーは電子発光装置において、発光要素として、又は電荷輸送若しくは電荷注入要素として機能することができる。より最近では、半導体有機ポリマーは、W O 9 6 / 1 6 4 4 9 に開示されるように光起電装置において、また光伝導体及び光検出体としての用途が見出されている。

【0 0 0 3】

電子発光装置に使用されるポリマー材料の性質は、装置の性能にとって重要であり、使用される材料として W O 9 0 / 1 3 1 4 8 に開示されるポリ(フェニレンビニレン)、W O 9 7 / 0 5 1 8 4 に開示されるポリフルオレン、W O 9 8 / 0 6 7 7 3 に開示されるポ

リ（アリアルアミン）が挙げられる。

【0004】

特に、WO92/03490、WO99/54385、WO00/55927及びWO99/48160に開示されるように、コポリマー及びポリマーの混合物はこのような装置において有益であることが発見された。芳香族基がトリアジンのようなヘテロ芳香族部分を含んでもよいポリ（アリアルアミン）が開示されている（WO01/49769参照）。

【0005】

最近では、有用な半導体ポリマーの範囲を広げ、特により低いバンドギャップを有するポリマーを提供する努力がなされてきている（WO01/49768参照）。バンドギャップは最高被占分子軌道（HOMO）及び最低空分子軌道（LUMO）間のエネルギーレベルの差である。低バンドギャップ材料は、より長い波長で、すなわち、電磁スペクトルの可視領域の赤色端に向かってより低い波長の光を放射し、高分子光起電装置の候補となりえる。WO01/49768はベンゾチアジアゾールのような複素環部分からなる低バンドギャップを有する一連のポリマーを開示する。ベンゾチアジアゾールはその発光及び電子輸送特性を特徴とする官能基である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

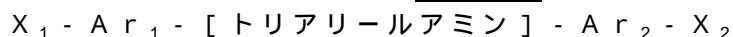
【0006】

本発明の目的は、効率のよい発光ができ、かつ電子光学装置において正孔輸送構成要素としての実用性を有する低いバンドギャップを有する一連のポリマー及びコポリマーを提供することにある。本発明は、低いバンドギャップを有するポリマー及びコポリマーを提供するために重合され得る一連のモノマーを提供し、本発明はさらに、前記ポリマー及びコポリマーを有する電子光学装置並びに前記モノマーの重合方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の実施態様において、本発明は次の式を有するモノマーを提供する。



ここで、トリアリアルアミン単位はモノマーの主鎖に少なくとも1つの窒素原子を有し、少なくとも3つの置換された又は置換されないアリアル又はヘテロアリアル基を有し、前記基は、同じか異なり、 $X_1$ 及び $X_2$ は同じか異なる重合可能な基であり、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は同じか異なる置換された又は置換されないアリアル又はヘテロアリアル基である。

【0008】

本発明の目的のためには、モノマーの主鎖という用語は、例えば、モノマーのその部分が最終的なポリマーの主鎖に位置づけられるような、他の鎖がすべてこれにぶらさがっていると見なされるような直鎖を意味する。主鎖は、ときどき主要な鎖を意味する。

【0009】

より好ましい実施態様においては、 $Ar_1$ 基及び $Ar_2$ 基は、チオフエン、ピロール、フラン又はピリジンのような複素環式芳香族基であり、特にチオフエンが好ましい。重合可能な $X_1$ 及び $X_2$ 基は、好ましくは、Cl、Br、I、ボロン酸、ボロン酸エステル又はボランからなる群から選ばれる。好ましい実施態様において、重合可能な $X_1$ 及び $X_2$ 基は、Br及びボロン酸エステルからなる群より選択される。

【0010】

$Ar_1$ 及び $Ar_2$ 基は、アリアル、アルキル、シクロアルキル及びアルコキシからなる群より選ばれる部分によって置換されることができる。

【0011】

トリアリアルアミン基は、ヘテロアリアル基を含むことができ、これはモノマーの鎖又はモノマーにぶらさがり得、ヘテロアリアル基の例としてはピリジン及びトリアジンがある。好ましい実施態様においては、トリアリアルアミンはトリアジン基を含む。トリアリアルアミン基は、少なくとも1つの窒素を含み、好ましい実施態様においては

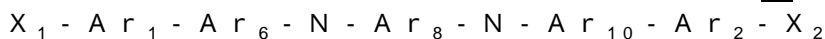
、トリアリールアミン基は、1又は2の窒素を含む。

【0012】

特に、好ましいモノマーは次の構造式を有するものである。



ここで、 $X_1$ 及び $X_2$ は同じか異なる重合可能な基であり、ここで、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 及び $Ar_5$ は同じか異なり、置換された又は置換されないアリール又はヘテロアリール基である。又は、これらのモノマーは次の構造式を有している。



ここで、 $X_1$ 及び $X_2$ は同じか異なる重合可能な基であり、ここで、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 、 $Ar_9$ 、 $Ar_{10}$ は、同じか異なる置換された又は置換されないアリール又はヘテロアリール基である。 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 、 $Ar_9$ 及び $Ar_{10}$ 基の例は、フェニレン、チオフエン、ピロール、フラン、ピリジン及びピフェニレンなどの基を含む。

【0013】

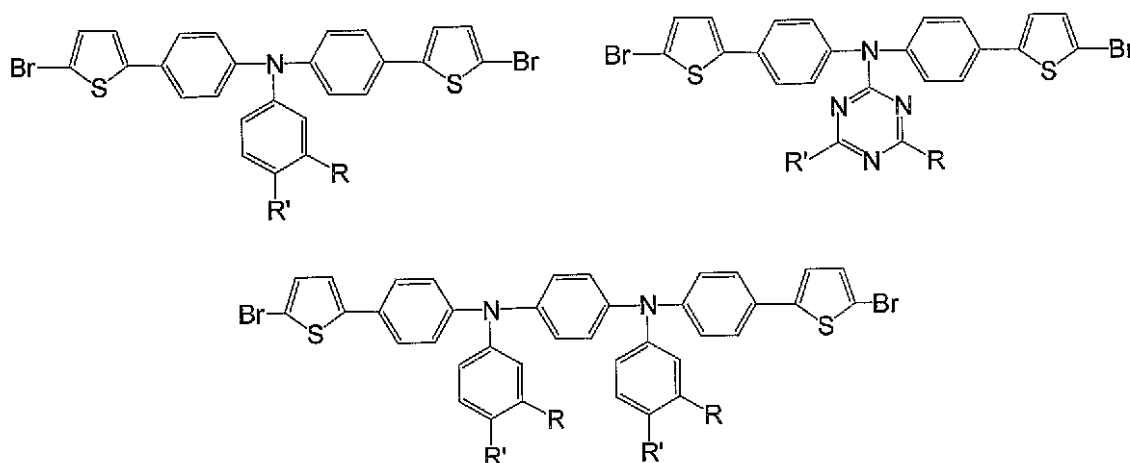
アリール又はヘテロアリール基  $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 、 $Ar_8$ 、 $Ar_9$ 及び $Ar_{10}$ は、アルキル、パーフルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリールオキシ及びチオアルキルからなる群より選ばれる部分で置換されていてよい。好ましい置換基はブチル及び第2ブチルである。

【0014】

本発明の特に好ましいモノマーは次のものを含む。

【0015】

【化2】



【0016】

ここで、 $R$ 及び $R'$ は、アルキル、パーフルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリールオキシ及びチオアルキルからなる群から選ばれ、好ましくは、 $R$ 及び $R'$ は、ブチル及び第2ブチルを含む群から選ばれる。

【0017】

本発明は、本発明のモノマーの重合によって得ることができるポリマーを提供する。本発明は、本発明のモノマーと適切なコモノマーとの重合によって得られるコポリマーも提供する。好ましいコモノマーは、フルオレン、ベンゾチアジアゾール、フェニレン、トリアリールアミン、キノキサリン及びスチルベンからなる群から選ばれるものであり、前記コモノマーは、好ましくは、フルオレン、ベンゾチアジアゾール、フェニレン又はトリア

リールアミンである。

【 0 0 1 8 】

さらなる実施態様において、本発明は、本発明のポリマー又はコポリマーからなる電子光学装置を提供する。好ましい態様において、前記電子光学装置は電子発光装置又は光起電装置である。

【 0 0 1 9 】

本発明は、( a ) ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのホウ素誘導体官能基を有する請求項1に記載のモノマー、及び少なくとも2つの反応性ハロゲン官能基を有する請求項1に記載のモノマー、又は( b ) 1つの反応性ハロゲン官能基及びボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される1つのホウ素誘導体官能基を有する請求項1に記載のモノマーを反応混合物中で重合する工程を含む本発明のポリマーの製造方法であって、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びホウ素誘導体官能基を - B X<sub>3</sub> - アニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含有し、ここで、XはF及びOHからなる群から独立して選択される、ポリマーの製造方法を提供する。

【 0 0 2 0 】

本発明は、( a ) ボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのホウ素誘導体官能基を有する請求項1に記載のモノマー、及び少なくとも2つの反応性ハロゲン官能基を有する1又は2つ以上のコモノマー、又は( b ) 少なくとも2つの反応性ハロゲン官能基を有する請求項1に記載のモノマー、及びボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのホウ素誘導体官能基を有する1又は2以上のコモノマー、又は、少なくとも( c ) 1つの反応性ハロゲン官能基及びボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される1つのホウ素誘導体官能基を有する請求項1に記載のモノマー、並びに1つの反応性ハロゲン官能基及びボロン酸基、ボロン酸エステル基及びボラン基から選択される1つのボロン誘導基を有する1又は2以上のコモノマーを反応混合物中で重合する工程を含む本発明のコポリマーの製造方法であって、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びホウ素誘導体官能基を - B X<sub>3</sub> - アニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含有し、ここで、XはF及びOHからなる群から独立して選択される、コポリマーの製造方法を提供する。

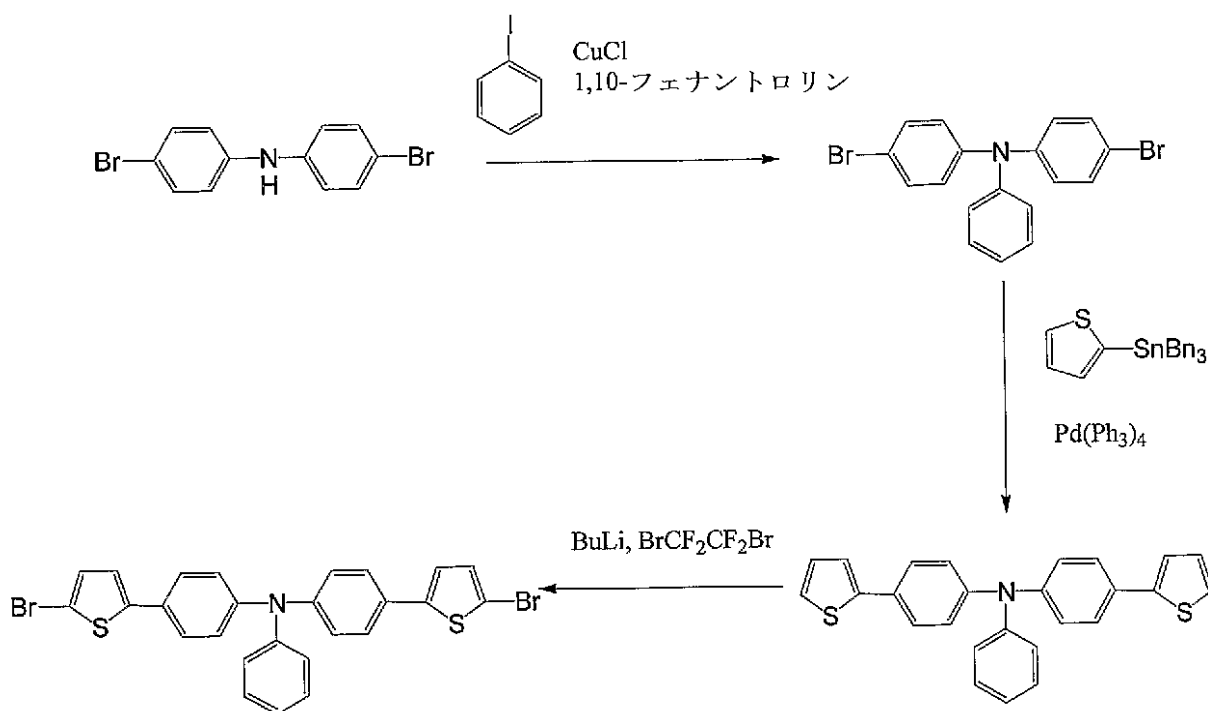
【 0 0 2 1 】

発明の詳細な説明

本発明のモノマーは当業者に知られた適当なルートで製造することができる。好ましいルートは、アミン単位を与える U l l m a n n 縮合及びアミン単位をさらにアリアル又はヘテロアリアル基に結合するための S t i l l e カップリングを含む。典型的な合成ルートの例を示す。

【 0 0 2 2 】

## 【化 3】



## 【0023】

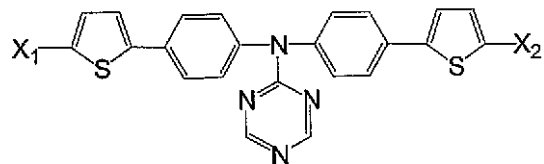
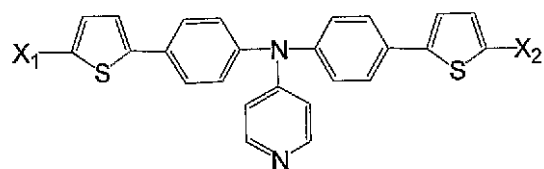
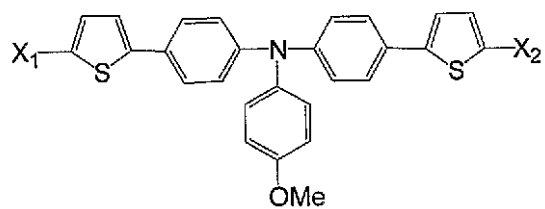
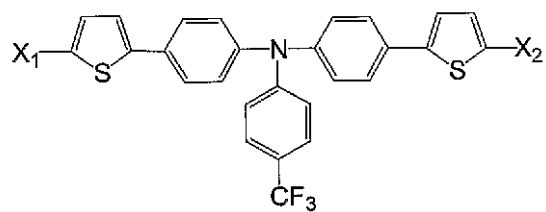
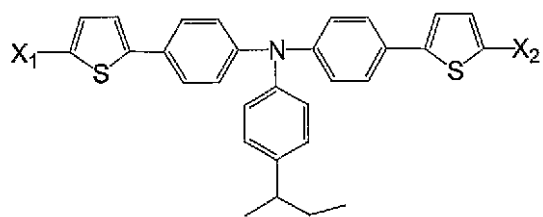
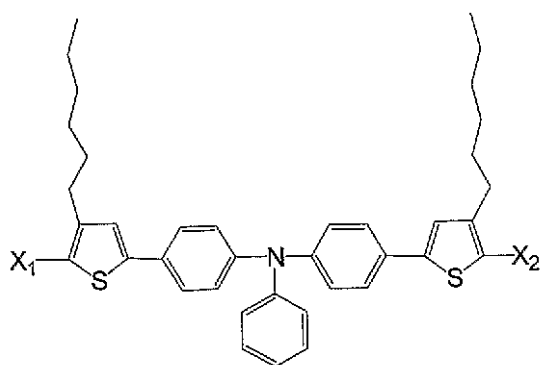
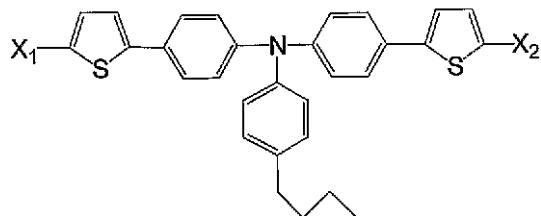
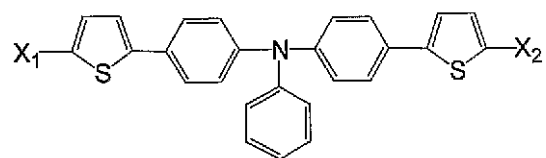
上記のスキームにおいて、トリアリールアミンはジアミン及び芳香族ヨウ化物の Ullmann 縮合によって形成される。この縮合は、通常、銅粉末、酸化第 1 銅、塩化第 1 銅、臭化第 1 銅、ヨウ化第 1 銅又は硫化第 1 銅のような触媒の存在下において不活性溶媒中で行われ、反応を促進するために 1, 10 - フェナントロリンが加えられる。Stille カップリングは芳香族単位を複素芳香族単位とカップリングさせる通常の方法であり、上記のスキームにおいて、求電子物質置換トリアリールアミンはパラジウム触媒の存在のもとで有機錫試薬と反応される。Ullmann 縮合及び Stille カップリングの変形は共に当業者にとって周知である。

## 【0024】

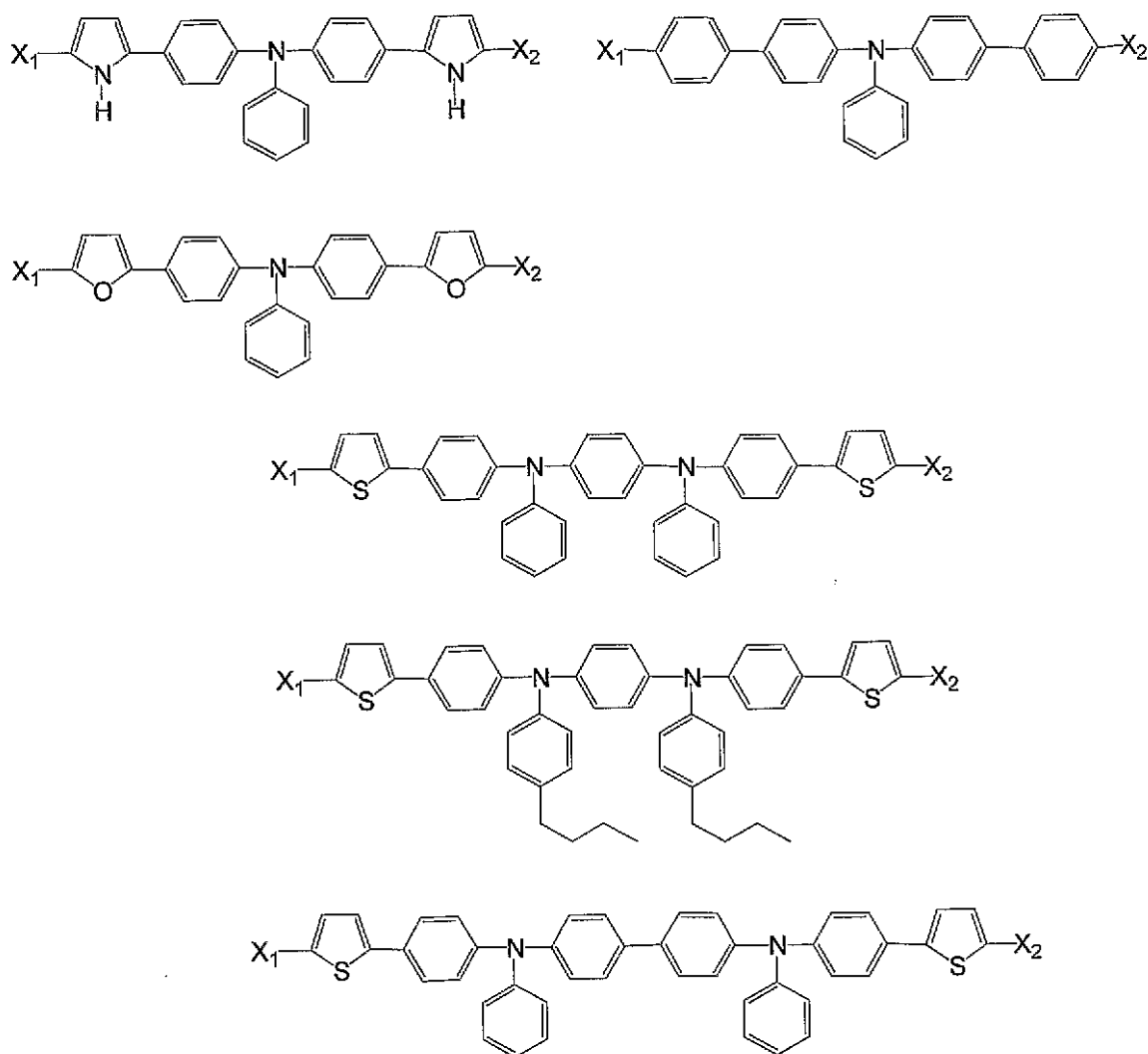
本発明のモノマーの例は、次の構造式を有するものを含む。

## 【0025】

## 【化 4 - 1】



## 【化 4 - 2】

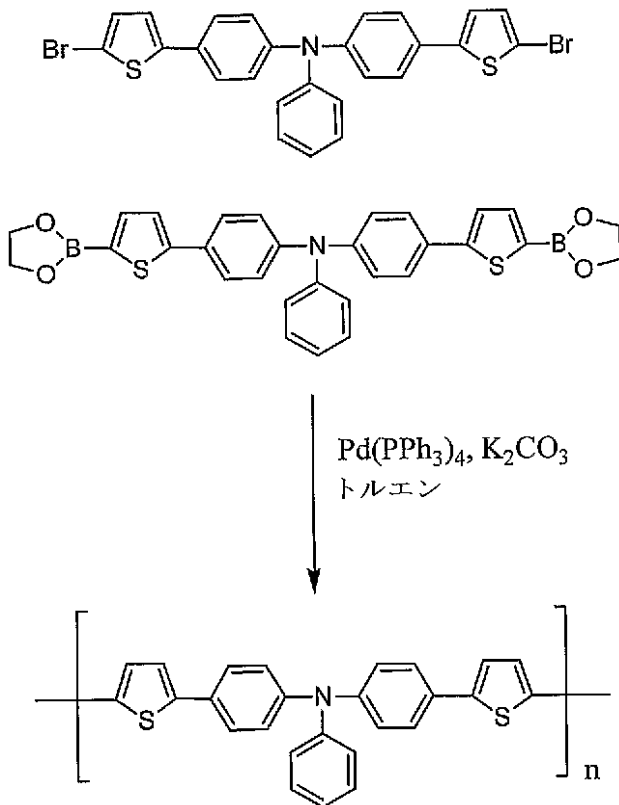


## 【 0 0 2 6 】

本発明のポリマー及びコポリマーはヤマト又はスズキカップリングのような当業者に周知の任意の適当な方法、好ましくはスズキカップリングで製造され得る。チオフエン又はピロール置換基を有するモノマーの場合、ポリマー及びコポリマーは電気化学重合によって製造され得る。一般に、スズキカップリングによってポリマーを製造するために、適当に置換されたモノマーが触媒及び塩基の存在下で溶媒中で重合される。適当なモノマーは、例えば、1つの重合可能なBr部分及び1つの重合可能なボロン酸エステル部分を含むものであり、代替的に、反応混合物は、1つは例えばBr置換基を有し、他方は、例えばボロン酸エステル置換基を有する2つのモノマーを含むことができる。触媒は、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムのようなパラジウム触媒であり、適当な塩基は、アルカリ又はアルカリ土類カーボネート及びアルカリ又はアルカリ土類重炭酸塩又はWO 00 / 53656に開示されるもののような有機塩基を含む。溶媒は、好ましくは、ポリマーが溶解するものであり、例えば、適合する溶媒はアニソール、ベンゼン、エチルベンゼン、メシチレン、キシレン及びトルエンを含む。典型的なスズキ重合の反応スキームを下記に示す。

## 【 0 0 2 7 】

## 【化 5】



## 【0028】

同様に、本発明のコポリマーはヤマト又はスズキカップリング、好ましくはスズキカップリングで製造され得る。一般に、スズキカップリングによってコポリマーを製造するために、適当に置換されたモノマーが触媒の存在下で溶媒中で重合される。2つの構成要素であるコポリマーを製造するために適当な反応物は、少なくとも2つのボロン酸エステル基を有するモノマーと少なくとも2つのBr基を有する第2のモノマーであり、代替的には、1つのBr基及び1つのボロン酸エステル基を有するモノマーと1つのBr基及び1つのボロン酸エステル基を有する第2のモノマーである。明らかに、ターポリマー及びより高次のコポリマーが、適当なモノマーを反応させることによって製造し得る。触媒は、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムのようなパラジウム触媒であり、適当な塩基は、アルカリ土類カーボネート及びアルカリ土類重炭酸塩又はWO00/53656に開示されるもののような有機塩基を含む。溶媒は、好ましくは、ポリマーが溶解するものであり、例えば、ポリフルオレンに適合する溶媒はアニソール、ベンゼン、エチルベンゼン、メシチレン、キシレン及びトルエンを含む。

## 【0029】

末端キャッピング試薬が、反応を終了させるために加えられてもよく、又は反応終了後に加えられてもよい。適合する末端キャッピング試薬の例は、フェニルボロネート及びプロモベンゼンを含む。

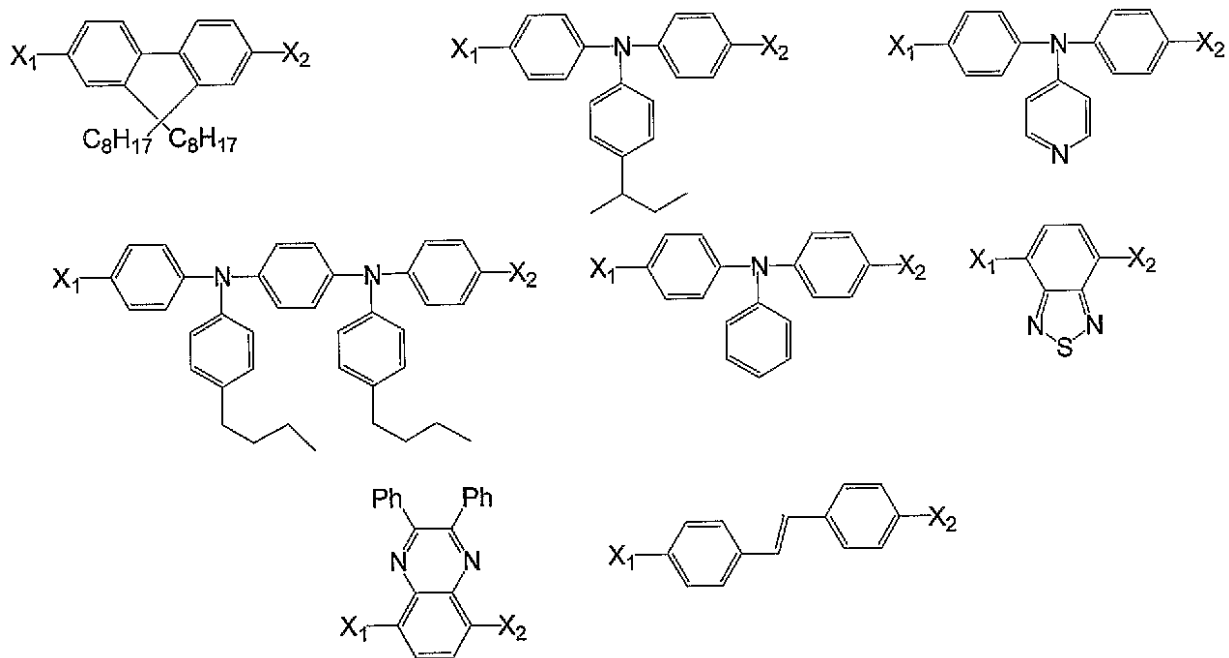
## 【0030】

コポリマーを形成するために本発明のモノマーと共重合され得るコモノマーの例は、次のものを含み、ここで、 $X_1$ 及び $X_2$ は重合可能基である。

## 【0031】



## 【化 6】

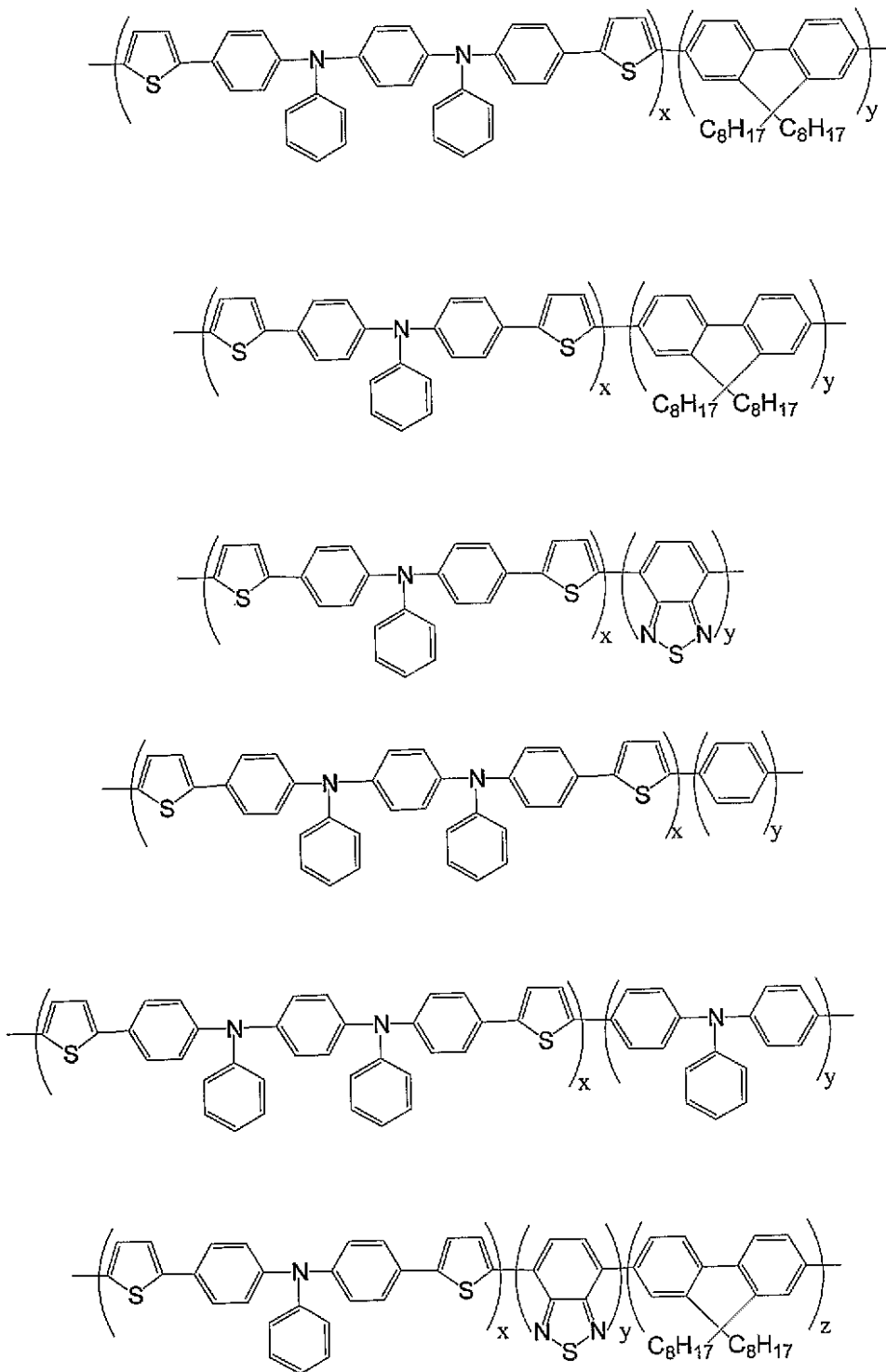


## 【 0 0 3 2 】

ポリマー及びコポリマーの例は、次の構造式を有するものを含み、ここで、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  はコポリマーにおけるモノマーの割合を表す。

## 【 0 0 3 3 】

## 【化 7】



## 【 0 0 3 4 】

本発明のポリマー及びコポリマーは電子発光装置及び光起電装置のような電子光学装置に使用され得る。本発明の電子発光装置は、典型的には、適当な基板の上に、アノード、カソード及びアノードとカソードの間に位置する発光材料層を含む。電子発光装置は、さらに、発光材料とアノード又はカソードの適当な方の間に位置する電荷輸送層及び/又は電荷注入層を含むことができる。本発明の電子発光装置においては、本発明のポリマー又はコポリマーは発光層又は電荷輸送若しくは電荷注入層として、又は代替的には、発光材料との混合物における電荷輸送要素として、又は電荷輸送材料との混合物における発光要素として存在することができる。発光層の厚さは、10 nm ~ 300 nmであることができ、好ましくは50 nm ~ 200 nmである。特に、本発明のポリマー及びコポリマーは正

孔輸送層として又は混合物における正孔輸送要素として機能することができる。

【0035】

装置のアノードは、好ましくは基板に堆積される高仕事関数の材料からなる。好ましくは、材料は4.3 eVより大きな仕事関数を有し、このような材料の例としてインジウム錫酸化物 (ITO)、錫酸化物 (TO)、アルミニウム又はインジウムをドーブした亜鉛酸化物、マグネシウム-インジウム酸化物、カドミウム錫酸化物及びAu、Ag、Ni、Pd及びPtのような金属がある。適当な基板は、ガラス及びプラスチックを含み、基板は堅固又は柔軟、透明又は不透明であってよい。高仕事関数の材料は50 nm ~ 200 nmの薄膜を形成するために基板上に適切に堆積させ、好ましくは、前記薄膜は10 - 100 オーム / 、より好ましくは30 オーム / 未満のシート抵抗を有する。

【0036】

装置のカソードは、好ましくは、低仕事関数の材料、好ましくは3.5 eV未満の仕事関数を有するものである。このような材料の例としては、Li、Na、K、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Yb、Sm及びAlである。カソードは前記金属の合金又は他の金属と前記金属の合金、例えば、MgAg及びLiAl合金を含むことができる。カソードは、好ましくは、例えば、Ca/Al又はLiAl/Alのような複層を含む。装置は、WO 97 / 42666に開示されるように、カソードと発光層の間にさらに誘電材料層を含んでもよい。特に、カソードと発光材料の間の誘電層として、アルカリ又はアルカリ土類金属のフッ化物を用いるのが好ましい。特に好ましいカソードは、厚さ1 ~ 10 nmのLiF層、厚さ1 ~ 25 nmのCa層及び厚さ10 ~ 500 nmのAl層を有するLiF / Ca / Alを含む。

【0037】

電子発光装置が、さらに電荷注入又は電荷輸送材料を含むとき、これらの追加材料は別個の層として、又は発光材料との混合物において存在することができる。適当な電荷輸送材料の例としては、ポリスチレンスルホン酸がドーブされたポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT- PSS)、高分子アニオンドーバントのようなアニオンドーバントを有するポリアニリン、及びポリ(2, 7 - (9, 9 - ジ - n - オクチルフルオレン) - (1, 4 - フェニレン - (4 - イミノ(安息香酸)) - 1, 4 - フェニレン - (4 - イミノ(安息香酸)) - 1, 4 - フェニレン)) BFAのような高分子トリアリールアミンを含むトリアリールアミンがある。電荷輸送層又は電荷注入層は適切には、10 nm ~ 200 nm、好ましくは1 nm ~ 50 nmの範囲の厚さを有する。

【0038】

電子発光装置の好ましい構造は、ガラス基板、ITOアノード、PEDOT- PSS電荷輸送層、発光材料層、LiFの薄膜層並びにカルシウム層及びアルミニウム層からなるカソードを含む。

【0039】

本発明の光起電装置は、典型的には2つの電極を含み、前記2つの電極の間に異なる電子親和性を有する少なくとも2つの半導体ポリマーが配置され、前記半導体ポリマーの1つは本発明によるポリマーである。半導体ポリマーは混合物の形で存在してもよく、又は別個の層を形成してもよく、好ましくは前記半導体ポリマーは、混合物の形で存在する。一般的に、電極の1つは、ITOのような高い仕事関数の材料を含み、適当な高い仕事関数の材料の他の例は上記のとおりである。一般に、他の電極はAlのような低い仕事関数の材料を含み、適当な低い仕事関数の材料の他の例は上記のとおりである。光起電装置は、適切であれば、さらなる電荷注入及び / 又は電荷輸送層を含んでもよく、例えば、正孔の輸送及び注入を促進するためにアノードと高分子層の間にPEDOT / PSS層が組み込まれる。このような光起電装置の例はWO 99 / 49525及びUS 5670791に開示されている。

【0040】

本発明のポリマーは、光検出器又は光伝導体に於ける重要な構成要素として使用されてもよい。光検出器においては、ポリマーが2つの電極の間に配置される有機材料の1つの

層に含まれ、電圧が有機材料層を横切って印加され、有機材料の入る入射光によって発生する電流を測定するための電流検出回路が使用される。本発明のポリマーを有する光伝導体は同様に操作されるが、装置が光にさらされたときに生じるポリマー層の抵抗の変化を測定する回路を含む。光ダイオード及び光検出器はWO 99 / 09603、GB 2315594及びUS 5523555に開示されている。

【発明を実施するための最良の形態】

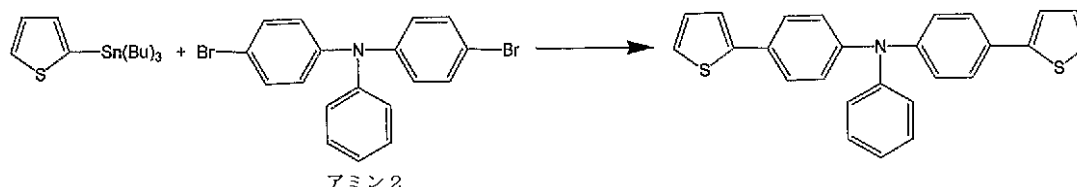
【0041】

【実施例】

【0042】

### 三量体前駆体の合成

【化8】



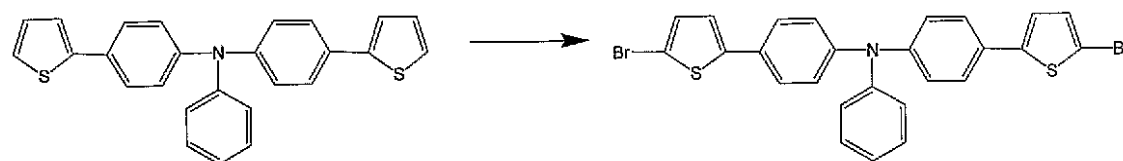
【0043】

トルエン (80 mL) 中の 2 - トリブチルスタニルチオフエン (10.16 mL、17.56 mmol)、アミン 2 (7.18 g、13.3 mmol) 溶液にテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (731 mg) が加えられた。反応混合物は 4 時間還流され、次いで熱が除去された。懸濁液がセライトを通してろ過され、乾燥状態まで蒸発された。ヘキサンからの再結晶化により目的とする生成物 3.98 g (56% 収率) が得られた。さらに、1.16 g が母液から得られた。全収率 (73%)。構造は GC - MS 及び  $^1\text{H}$  NMR で確認した。

【0044】

### ジプロモ三量体の合成

【化9】



【0045】

DMF (40 mL) 中の三量体前駆体 (3.97 g、17.47 mmol) 溶液に DMF (10 mL) 中の N - プロモスクシンイミド (NBS) (2.66 g、14.94 mmol) 溶液が加えられた。反応混合物は室温で 30 分間攪拌された。GC - MS で観察した。さらに、NBS の 2.66 g が加えられ、これによって GC - MS による 100% の目的生成物が得られた。反応は、反応混合物をアイス / エタノール中に注入することによりクエンチされた。生成物はろ過され、ジエチルエーテル / ヘキサンから再結晶化され、5.19 g (98% 収率) の目的生成物が得られた。

【0046】

### AB コポリマー F8 三量体の重合

トルエン (5 mL) 中の 9,9 - ジ - n - オクチルフルオレン - 2,7 - ジ (エチレンボレート) (F8)、(0.9267 g、1.75 mmol) 及びジプロモ三量体 (1.2290 g、1.75 mmol) 溶液に、トルエン (2.55 mL) 中のジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) 4 mg が加えられた。溶液は 10 分間脱ガスされ、次いでテトラエチルアンモニウム水酸化物 (5.82 mL) が加えられた。反応混合物は 115 で 19 時間加熱された。次いで末端キャッピング試薬が次のように加えられた。0.3 mL プロモベンゼンが加えられ、115 で 1 時間反応させ、次いで 0.3 g フェニルボロン酸が添加され、115 で 1 時間反応させた。反応混合物は室温まで

冷却され、メタノール 0 . 5 l 中へ注がれた。沈殿物としてポリマーが得られた。質量 1  
5 K のポリマー 1 . 1 4 g が得られた。

本発明をいくつかの具体的な実施態様を参照して述べているが、本発明の範囲内で種々  
の変更をなし得ることは当業者には明らかであろう。