

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5164037号
(P5164037)

(45) 発行日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)

(24) 登録日 平成24年12月28日 (2012. 12. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 209/86 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

C O 7 D 209/86 C S P

C O 9 K 11/06 6 9 O

H O 5 B 33/14 A

H O 5 B 33/22 D

H O 5 B 33/22 B

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-172497 (P2007-172497)
(22) 出願日 平成19年6月29日 (2007. 6. 29)
(65) 公開番号 特開2008-239594 (P2008-239594A)
(43) 公開日 平成20年10月9日 (2008. 10. 9)
審査請求日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)
(31) 優先権主張番号 特願2007-45663 (P2007-45663)
(32) 優先日 平成19年2月26日 (2007. 2. 26)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(74) 代理人 100082005
弁理士 熊倉 禎男
(74) 代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74) 代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74) 代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74) 代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
(74) 代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫

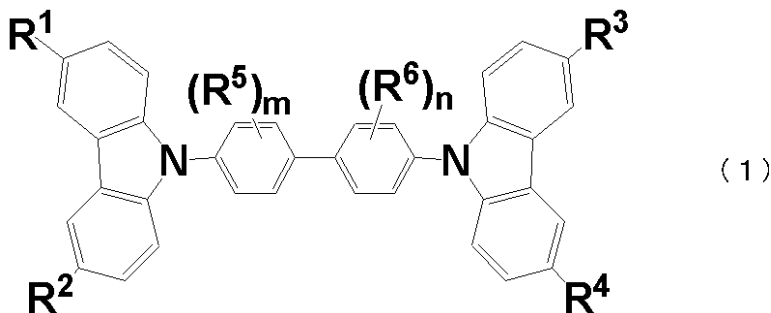
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C B P化合物

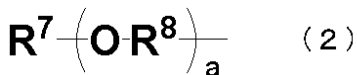
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) :



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～18のアルキル基及び下記式(2)：



(R^7 は炭素数1～18のアルキル基を表し、 R^8 は炭素数1～20のアルキレン基を表し、 a は1～5の整数を表し、 a が2以上の場合には、各 R^8 は互いに同一であってもよく、又は異なってもよい。)で表される基からなる群より選ばれる基を表すが、 $R^1 \sim$

R^4 のうち少なくとも1つは前記式(2)で表される基であり、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。)

で表される化合物。

【請求項2】

a が2～4の整数である請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

a が3である請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物を含む電荷輸送性材料。

10

【請求項5】

電荷輸送材料及び発光材料から選ばれる少なくとも1種の高分子材料と、請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物とを含有する組成物。

【請求項6】

前記高分子材料が共役系高分子である請求項5に記載の組成物。

【請求項7】

さらに溶媒を含み、溶液の状態である請求項5又は6に記載の組成物。

【請求項8】

前記組成物中の前記化合物の含有量が、前記高分子材料100重量部に対して、0.1～1000重量部である請求項5～7のいずれか1項に記載の組成物。

20

【請求項9】

請求項5～8のいずれか1項に記載の組成物を用いてなる電荷輸送層又は活性層を有する有機トランジスタ。

【請求項10】

請求項5～8のいずれか1項に記載の組成物を用いてなる電荷輸送層又は発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】

請求項5～8のいずれか1項に記載の組成物を用いてなる電荷輸送層又は活性層を有する有機太陽電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷輸送性に優れた化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロニクス分野において、シリコン等の無機材料の代わりに有機半導体化合物を用いた有機機能デバイスの研究開発が活発化している。有機機能デバイスとしては、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL)、有機トランジスタ、有機太陽電池等が挙げられる。とりわけ高分子量の有機半導体化合物は、通常、溶媒に可溶であるため、塗布法により有機半導体層を形成でき、素子作製の簡略化の要求に合致している。このため、近年では、例えば、高分子発光材料等の高分子材料が提案されている(非特許文献1)。

40

これらの有機機能デバイスにおいて、用いられる有機半導体材料の電荷輸送性が高いことが要求される。電荷輸送性が高いことによって、例えば、有機ELでは駆動電圧の低電圧化、有機トランジスタでは速い動作速度、有機太陽電池では高い変換効率が得られるといった長所が現れる。

【0003】

【非特許文献1】Advanced Materials Vol. 12 1737-1750 (2000)

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

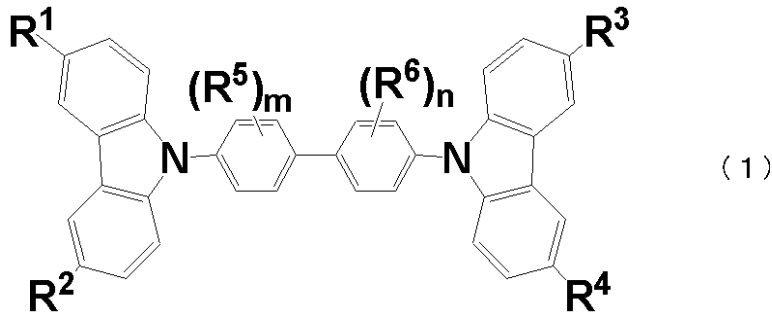
【0004】

しかし、従来の有機半導体材料では、電荷輸送性が十分ではないという問題がある。そこで、本発明は、有機半導体材料等に有用である電荷輸送性に優れた化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

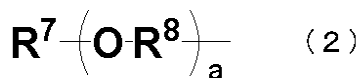
【0005】

本発明は第一に、下記式（1）：



10

（式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～18のアルキル基及び下記式（2）：



20

（ R^7 は炭素数1～18のアルキル基を表し、 R^8 は炭素数1～20のアルキレン基を表し、 a は1～5の整数を表し、 a が2以上の場合には、各 R^8 は互いに同一であってもよく、又は異なってもよい。）で表される基からなる群より選ばれる基を表すが、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つは前記式（2）で表される基であり、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。）

で表される化合物を提供する。

本発明は第二に、前記化合物を含む電荷輸送性材料を提供する。

30

本発明は第三に、電荷輸送材料及び発光材料から選ばれる少なくとも1種の高分子材料と、前記化合物とを含有する組成物を提供する。

本発明は第四に、前記組成物を用いてなる電荷輸送層又は活性層を有する有機トランジスタを提供する。

本発明は第五に、前記組成物を用いてなる電荷輸送層又は発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

本発明は第六に、前記組成物を用いてなる電荷輸送層又は活性層を有する有機太陽電池を提供する。

【発明の効果】

【0006】

40

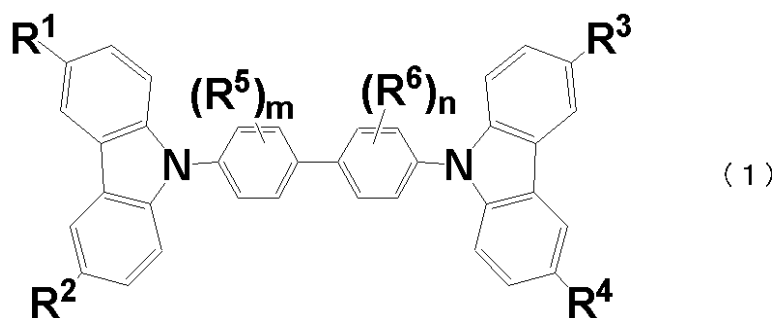
本発明の化合物は、エレクトロルミネッセンス発光素子、有機トランジスタ、太陽電池等の材料として用いた場合、電荷輸送性に優れる。また、本発明の化合物は、通常、塗布性（即ち、溶媒に溶解・分散させてもほとんど凝集しない）、駆動電圧にも優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

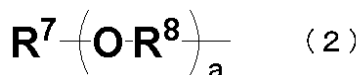
【0007】

<化合物>

本発明の化合物は、下記式（1）で表される化合物である。



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～18のアルキル基及び下記式(2)：



(R^7 は炭素数1～18のアルキル基を表し、 R^8 は炭素数1～20のアルキレン基を表し、 a は1～5の整数を表し、 a が2以上の場合には、各 R^8 は互いに同一であってもよく、又は異なってもよい。)で表される基からなる群より選ばれる基を表すが、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つは前記式(2)で表される基であり、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表し、 m 及び n はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。)

【0008】

前記式(1)の化合物において、 $R^1 \sim R^4$ のすべてが前記式(2)で表される基であってもよい。好ましくは、 $R^1 \sim R^4$ のうち1つ、又は2つ、例えば R^1 と R^4 又は R^2 と R^3 が前記式(2)で表される基である前記式(1)の化合物である。さらに好ましくは、 $R^1 \sim R^4$ のうちの1つが前記式(2)で表される基である前記式(1)の化合物である。

【0009】

$R^1 \sim R^4$ 及び R^7 の炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -オクタデシル基等の直鎖状又は分枝鎖状のものが挙げられる。好ましくは、炭素数1～10のアルキル基であり、より好ましくは炭素数2～8のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数3～6のアルキル基である。

R^8 の炭素数1～20のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 i -プロピレン基、ブチレン基、 i -ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、3,7-ジメチルオクチレン基、ラウリレン基等の直鎖状又は分枝鎖状のものが挙げられる。好ましくは、炭素数1～10のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数2～8のアルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数3～6のアルキレン基である。

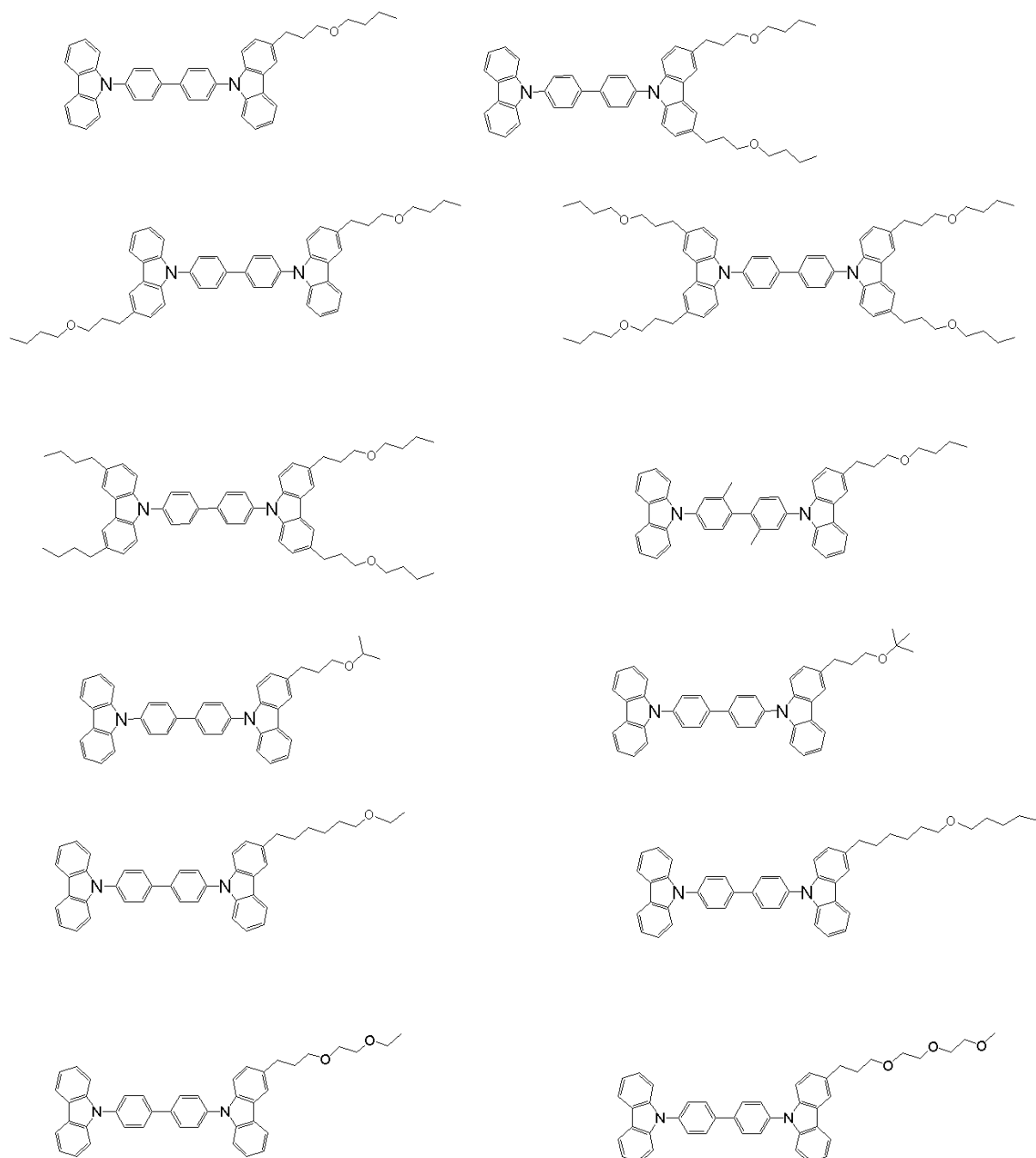
a は、好ましくは2～4の整数を表し、より好ましくは3を表す。

R^5 及び R^6 の炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -オクタデシル基等の直鎖状又は分枝鎖状のものが挙げられる。好ましくは、炭素数1～8のアルキル基である。

m 及び n は、好ましくは0又は1の整数を表す。

【0010】

前記式(1)で表される化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。



本発明の化合物は、そのまま又はその他の成分と組み合わせて電荷輸送性材料とすることができる。

【0011】

－製造方法－

次に、前記式（１）で表される化合物の製造方法を説明する。なお、本発明の化合物は、これら以外の方法で製造されたものでもよい。

【0012】

前記式（１）で表される化合物は、例えば、４，４′－ビス（９－カルバゾイル）－ビフェニル（以下、「ＣＢＰ」と言う）の水酸化アルキル体とハロゲン化アルキルとを縮合させることによって得られる。具体的には、金属水素化物等のアルカリにより該水酸化アルキル体の水酸基を高活性アルコキシドに変換し、ハロゲン化アルキルに求核置換攻撃させることにより目的のエーテル結合を形成せしめるといったいわゆるWilliamson法にて合成することができる。本反応で使用するアルカリとしては、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の金属水素化物に限定されるものではなく、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の金属炭酸塩も挙げることができる。反応終了後は反応混合物を水中に注加して

10

20

30

40

50

有機溶媒抽出し、得られた有機層を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、該化合物を得ることができる。該化合物は再結晶、クロマトグラフィー等によりさらに精製することもできる。なお、CBPの水酸化アルキル体、例えば3-(3-ヒドロキシプロピル)CBPや3-(6-ヒドロキシヘキシル)CBPの合成は、CBPに、末端のヒドロキシル基をトリアルキルシリル基やエステル基などで保護したアルキル臭素化物やアルキルヨウ素化物などを、 $AlCl_3$ や $FeBr_3$ などのルイス酸共存下で、ニトロベンゼンやトリエチルリン酸などの有機溶媒中で付加反応させ、いわゆるフリーデルクラフト反応によりアルキル化させ、必要に応じてカラムクロマトグラフィーなどにより精製単離し、さらにヒドロキシル基の保護基を脱保護させることにより達成することができる。

【0013】

10

これらの縮合の反応において、前記水酸化アルキル体は、通常、溶媒に溶解させて用いられる。この溶媒としては、通常、 $-40 \sim 40^\circ C$ 、 $1.0 \times 10^5 Pa$ の圧力下で溶液の状態であるものが好ましい。

【0014】

前記溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等が例示される。これらの溶媒を用いた場合、化合物の種類、構成等にもよるが、通常、該溶媒に対して0.1重量%以上溶解させることができる。なお、これらの溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0015】

20

前記水酸化アルキル体を前記溶媒に溶解する場合には、該溶媒の量は、前記化合物100重量部に対して、通常、1000~10000重量部程度である。

【0016】

<組成物>

本発明の組成物は、電荷輸送材料及び発光材料から選ばれる少なくとも1種の高分子材料と、前記化合物とを含有するものである。この組成物は、高分子発光体としても用いることができる。即ち、前記高分子発光体は、本発明の組成物からなるものである。

【0017】

前記電荷輸送材料は、電荷輸送機能を有する材料を意味する。前記発光材料は、発光機能を有する材料を意味する。また、前記高分子材料は電荷輸送機能及び発光機能の両機能を有する材料であってもよい。これらの高分子材料としては、例えば、共役系高分子が挙げられる。前記共役系高分子は、高分子化合物の主鎖骨格に沿って非局在 π 電子対が存在している高分子化合物を意味する。この非局在 π 電子対における非局在電子としては、2重結合のかわりに不對電子または孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。前記共役系高分子の具体例としては、ポリフルオレン〔例えば、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.)第30巻、L1941頁(1991年)〕、ポリパラフェニレン〔例えば、アドバンスト・マテリアルズ(Adv. Mater.)第4巻、36頁(1992年)〕、ポリピロール、ポリピリジン、ポリアニリン、ポリチオフェン等のポリアリーレン系；ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン等のポリアリーレンビニレン系(例えば、WO98/27136号)；ポリフェニレンサルファイド、ポリカルバゾール等が挙げられる。総説としては、例えば、前に挙げた「Advanced Materials Vol. 12 1737-1750 (2000)」、「有機ELディスプレイ技術 月刊ディスプレイ 2001年12月号増刊 P68~73」等が挙げられる。これらの共役系高分子は、置換基を有していてもよい。

30

40

【0018】

前記共役系高分子は、膜形成能、溶剤への溶解性の観点から、数平均分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^8$ 程度であることが好ましく、 $10^3 \sim 10^6$ 程度であることがより好ましい。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $10^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることがより好ましい。

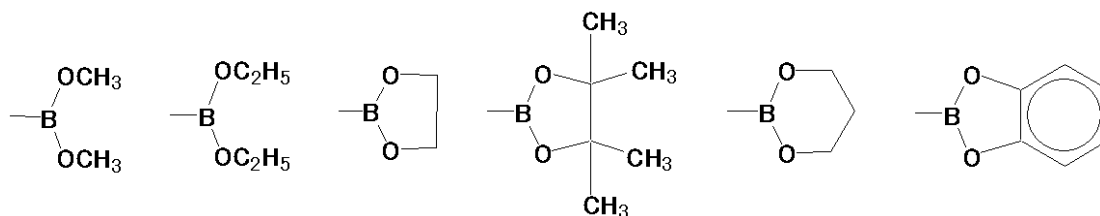
50

【0019】

前記共役系高分子は、用いる重合反応に適した官能基を有する単量体を合成した後に、必要に応じて、有機溶媒に溶解し、例えば、アルカリや適当な触媒、配位子を用いた公知のアリールカップリング等の重合方法により重合することにより合成することができる。

【0020】

アリールカップリングによる重合方法は、特に限定されない。前記重合反応に適した官能基としては、例えば、ホウ酸残基（すなわち、 $-B(OH)_2$ ）又はホウ酸エステル残基（例えば、



10

等が挙げられる。)を有するモノマーと、官能基として臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、又はトリフルオロメタンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基等のスルホネート基を有するモノマーとを炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、リン酸三カリウム、フッ化カリウム等の無機塩基、フッ化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の有機塩基の存在下、パラジウム〔テトラキス(トリフェニルホスフィン)〕、〔トリス(ジベンジリデンアセトン)〕ジパラジウム、パラジウムアセテート、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロライド、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル等のパラジウム錯体若しくはニッケル錯体と、必要に応じ、さらにトリフェニルホスフィン、トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン、ジフェニルホスフィノプロパン、トリ(シクロヘキシル)ホスフィン、トリ(tert-ブチル)ホスフィン等の配位子とからなる触媒を用いたSuzukiカップリング反応により重合する方法；ハロゲン原子又はトリフルオロメタンスルホネート基等のスルホネート基を有するモノマー同士をビス(シクロオクタジエン)ニッケル等のニッケルゼロ価錯体とビピリジル等の配位子とからなる触媒を用い、若しくは〔ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン〕ニッケルジクロライド、〔ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〕ニッケルジクロライド等のNi錯体と、必要に応じ、さらにトリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィノプロパン、トリ(シクロヘキシル)ホスフィン、トリ(tert-ブチル)ホスフィン等の配位子とからなる触媒と亜鉛、マグネシウム等の還元剤を用い、必要に応じて脱水条件で反応させる、Yamamotoカップリング反応により重合する方法；ハロゲン化マグネシウム基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とを〔ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン〕ニッケルジクロライド、〔ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〕ニッケルジクロライド等のNi触媒を用い、脱水条件で反応させる、アリールカップリング反応により重合するKumada-Tamaoカップリング反応により重合する方法、水素原子を官能基として、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法等が挙げられる。

20

30

40

【0021】

反応溶媒は、用いる重合反応、モノマー及びポリマーの溶解性等を考慮して選択されるべきである。具体的には、テトラヒドロフラン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、それらの2種以上の混合溶媒等の有機溶媒、又はそれらと水との2相系が例示される。

【0022】

Suzukiカップリング反応においては、テトラヒドロフラン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、それらの2種以上の混合溶媒等の有機溶媒、又はそれらと水との二相系が好ま

50

しい。反応溶媒は一般に副反応を抑制するために、脱酸素処理を行うことが好ましい。

【0023】

Yamamotoカップリング反応においては、テトラヒドロフラン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、それらの2種以上の混合溶媒等の有機溶媒が好ましい。反応溶媒は一般に副反応を抑制するために、脱酸素処理を行うことが好ましい。

【0024】

前記アリールカップリング反応の中でも、反応性の観点から、Suzukiカップリング反応、Yamamotoカップリング反応が好ましく、Suzukiカップリング反応とニッケルゼロ価錯体を用いたYamamotoカップリング反応がより好ましい。より詳細には、Suzukiカップリングによる重合に関しては、例えば、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 1533-1556 (2001)に記載されている公知の方法を参考にできる。Yamamotoカップリングによる重合に関しては、例えば、Macromolecules 1992, 25, 1214-1223に記載されている公知の方法を参考にできる。

10

【0025】

これらの反応における反応温度は、反応溶液が液状を保つ温度範囲であれば、特に限定されるものではないが、その下限は、反応性の観点から、好ましくは-100℃、より好ましくは-20℃、特に好ましくは0℃であり、その上限は、前記共役系高分子及び前記式(1)で表される化合物の安定性の観点から、好ましくは200℃、より好ましくは150℃、特に好ましくは120℃である。

20

【0026】

前記共役系高分子の取り出しは公知の方法に準じて行うことができる。例えば、メタノール等の低級アルコールに反応溶液を加えて析出させた沈殿をろ過、乾燥することにより、前記共役系高分子を得ることができる。得られた共役系高分子の純度が低い場合は、再結晶、ソックスレー抽出器による連続抽出、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法にて精製することができる。

【0027】

本発明の組成物は、前記化合物及び高分子材料に加えて溶媒を含んでいてもよく、その場合には、塗布法により有機半導体層を形成できる。なお、溶媒を含む場合、組成物は溶液の状態であることが好ましい。本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分を含有していてもよい。

30

【0028】

前記溶媒としては、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、有機塩素類（クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、脂肪族炭化水素類（ノルマルヘキサン、シクロヘキサン等）、アミド類（ジメチルホルムアミド等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

40

【0029】

前記組成物中の前記化合物の含有量は、特に限定されないが、前記高分子材料100重量部に対して、0.1~10000重量部であることが好ましい。

【0030】

なお、本発明の組成物において、前記化合物、高分子材料等は、各々、単独で含有していても2種以上を同時に含有していてもよい。

【0031】

本発明の化合物、組成物は、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子（例えば、電荷輸送層、発光層の材料等）、有機トランジスタ及び太陽電池（例えば、活性層の材料等）等に有用である。

50

【0032】

＜有機エレクトロルミネッセンス素子＞

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記組成物を用いてなる電荷輸送層又は発光層を有する。具体的には、例えば、陽極及び陰極からなる電極と、該電極間に設けられ前記組成物を用いてなる層を電荷輸送層又は発光層として有するものである。例えば、以下の層構造のものが挙げられる。

- a) 陽極／正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／陰極
- b) 陽極／発光層／電子注入層（電子輸送層）／陰極
- c) 陽極／正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／電子注入層（電子輸送層）／陰極

【0033】

本発明の組成物を用いてなる発光層は、塗布法によって形成されることが好ましい。塗布法は、製造プロセスを簡略化できる点、生産性が優れている点で好ましく、キャストリング法、スピコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、ノズルコート法、キャピラリーコート法、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット法等が挙げられる。前記塗布法では、前記組成物（溶液状態）を塗布液として調製し、該塗布液を所望の層又は電極上に塗布し乾燥させることで所望の層、膜を形成することができる。

＜有機太陽電池＞

本発明の有機太陽電池は、前記組成物を用いてなる層を有するものであり、具体的には、例えば、いずれかが透明または半透明な陽極及び陰極からなる電極と、該電極間に設けられ前記組成物を用いてなる層を電荷輸送層又は活性層として有するものである。

＜有機トランジスタ＞

本発明の有機トランジスタはソース電極およびドレイン電極と、活性層に接した絶縁層を挟んでゲート電極が設けられており、該ソース電極およびドレイン電極に接して、前記組成物を用いてなる層を電荷輸送層又は活性層として有するものである。

【実施例】

【0034】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

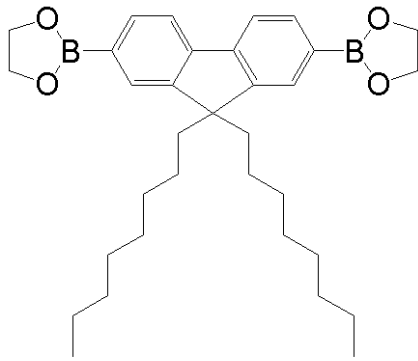
－分子量の測定方法－

実施例において、数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算のものを求めた。具体的には、GPC（東ソー製、商品名：HLC-8220GPC）により、TSK gel SuperHM-H（東ソー製）3本を直列に繋げたカラムを用いて、テトラヒドロフランを展開溶媒として0.5 mL／分の流速で流し、40℃で測定した。検出器には、示差屈折率検出器を用いた。

【0036】

＜合成例1＞（高分子化合物1の合成）

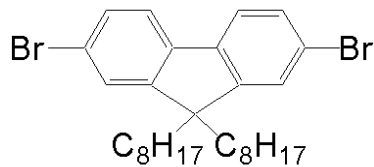
500 mLの4口フラスコにトリスカプリリルメチルアンモニウムクロリド（アルドリッチ製、商品名：Aliquat 336）1.72 g、下記式：



化合物A

10

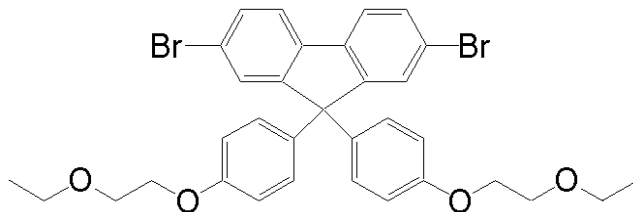
で表される化合物 A 6. 2 1 7 1 g、下記式：



化合物B

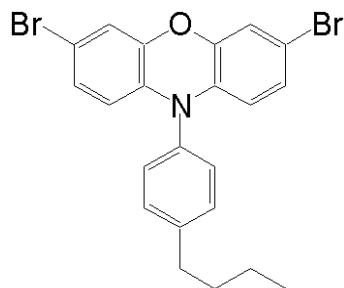
20

で表される化合物 B 0. 5 0 8 5 g、下記式：



化合物C

で表される化合物 C 6. 2 2 2 5 g、及び下記式：



化合物D

40

で表される化合物 D 0. 5 4 8 7 g を取り、窒素置換した。トルエン 1 0 0 m l を加え、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（I I） 7. 6 m g、炭酸ナトリウム水溶液 2 4 m l を加え、環流下で 3 時間攪拌した後、フェニルホウ酸 0. 4 0 g を加え、終夜攪拌した。ナトリウム N，N-ジエチルジチオカルバメート水溶液を加え、さらに環流下で 3 時間攪拌した。得られた反応液を分液し、有機相を酢酸水溶液及び水で洗浄した後、メタノール中に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥した後、トルエンに溶解させ、シリカゲル-アルミナカラムを通し、トルエンで洗浄した。得られたトルエン溶液をメタノール中に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥した後、トルエンに溶解させ、メタノールに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥して、7. 7 2 g の高分子化合物 1

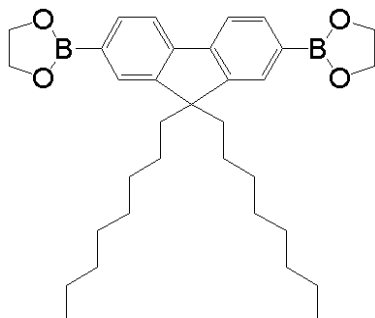
50

(共役系高分子)を得た。高分子化合物1のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 1.2×10^5 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 2.9×10^5 であった。

【0037】

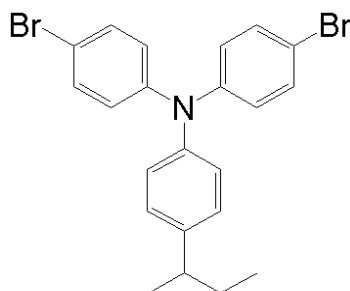
<合成例2> (高分子化合物2の合成)

5 Lセパラブルフラスコにトリスカプリルメチルアンモニウムクロリド (アルドリッチ製、商品名: Aliquat 336) 40.18 g、下記式:



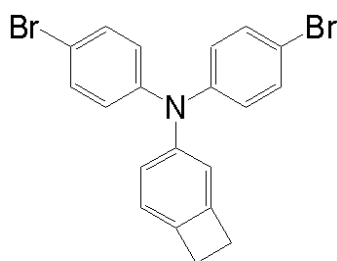
化合物A

で表される化合物A 234.06 g、下記式:



化合物E

で表される化合物E 172.06 g、及び下記式:



化合物F

で表される化合物F 28.5528 gを取り、窒素置換した。アルゴンバブリングしたトルエン2620 gを加え、攪拌しながら更に30分間バブリングした。酢酸パラジウム 99.1 mg、トリス(オートリル)ホスフィン 937.0 mgを加え、158 gのトルエンで洗い流し、95℃に加熱した。17.5重量%炭酸ナトリウム水溶液855 gを滴下後、バス温110℃に昇温し、9.5時間攪拌した後、フェニルホウ酸5.39 gをトルエン96 mlに溶解して加え、14時間攪拌した。200 mlのトルエンを加え、反応液を分液し、有機層を3重量%酢酸水溶液850 mlで2回、更に850 mlの水とナトリウムN, N-ジエチルジチオカルバメート19.89 gを加え、4時間攪拌した。分液後、シリカゲル-アルミナカラムを通し、トルエンで洗浄した。得られたトルエン溶液をメタノール50 Lに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、メタノールで洗浄した。減圧乾燥後、11 Lのトルエンに溶解させ、得られたトルエン溶液をメタノール50 Lに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥して、2

10

20

30

40

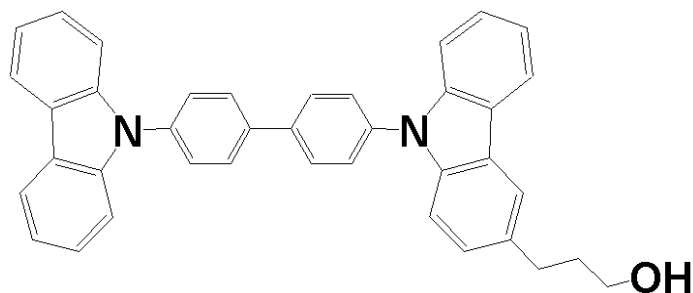
50

78.39 g の高分子化合物 2 を得た。高分子化合物 2 のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 7.7×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 3.8×10^5 であった。

【0038】

<実施例 1> (電荷輸送性化合物 H の合成)

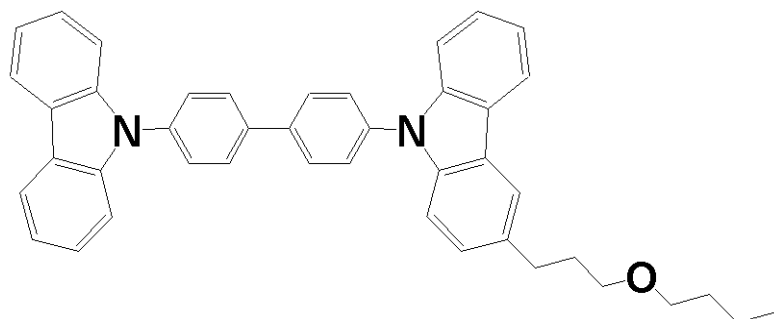
下記式：



10

で表される化合物 G (東京化成より購入) 1.63 g (3.0 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド 16.3 g をフラスコ中で攪拌した後、水素化ナトリウム (60% オイルディスパーション) 0.24 g (6.0 mmol) を加え 30 分攪拌した。臭化 n-ブチル 0.82 g (6.0 mmol) を加え 18 時間攪拌した後得られた反応液を水 100 ml 中へ注加し、クロロホルム 100 ml ずつ使用し 2 回抽出し、油層を水 100 ml ずつ使用し 2 回洗浄した。エバポレータにて濃縮後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー

20



30

で表される電荷輸送性化合物 H を 1.70 g (収率 94.4%) 得た。

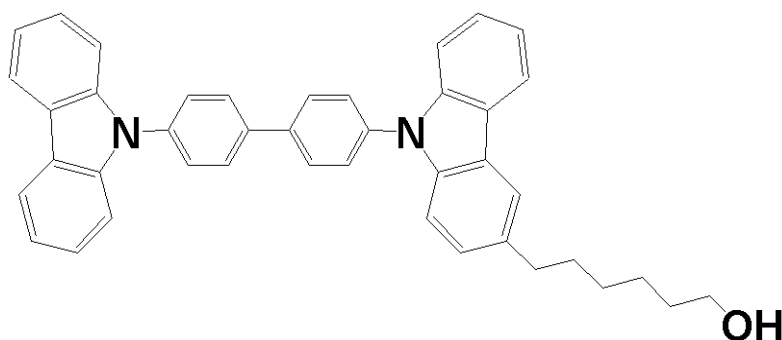
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz / CDCl_3):

δ 0.93 (t, 3H)、1.43 (m, 2H)、1.59 (m, 2H)、2.02 (m, 2H)、2.88 (m, 2H)、3.45 (m, 4H)、7.25~7.34 (m, 5H)、7.38~7.51 (m, 6H)、7.70 (d, 4H)、7.90 (d, 4H)、7.97 (s, 1H)、8.11~8.20 (m, 3H)

【0039】

<実施例 2> (電荷輸送性化合物 J の合成)

下記式：

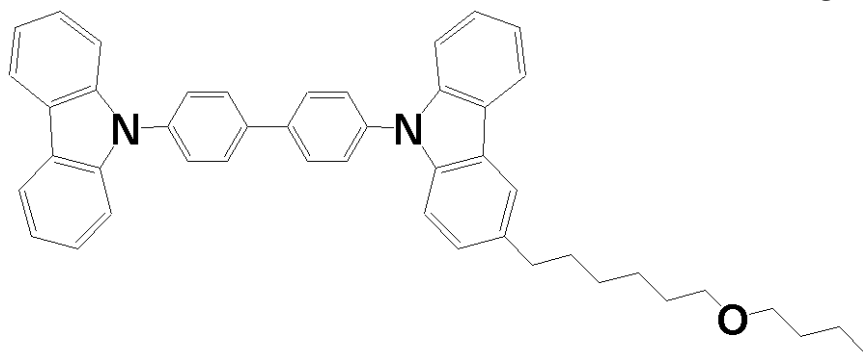


40

で示される化合物 I (東京化成より購入) (1.17 g, 2.0 mmol)、N,

50

N-ジメチルホルムアミド 11.7 g、水素化ナトリウム（60%オイルディスパージョン）0.16 g（4.0 mmol）をフラスコ中で30分攪拌した。50℃まで昇温し、臭化n-ブチル 0.82 g（6.0 mmol）を滴下し7時間攪拌した。室温まで冷却後水素化ナトリウム（60%オイルディスパージョン）0.16 gを加えて、臭化n-ブチル 0.82 g（6.0 mmol）を滴下し3時間半攪拌し、さらに水素化ナトリウム（60%オイルディスパージョン）0.16 gを加えて、室温にて終夜攪拌した。反応液を水100 ml中にあけ、クロロホルム100 mlずつ使用して2回抽出し得られた有機層を水100 mlずつ使用し2回洗浄した。エバポレータにて有機層を濃縮後、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン／クロロホルム＝2：1（容積割合））にて精製することにより下記式で示される化合物Jを1.1 g（収率86.7%）得た。

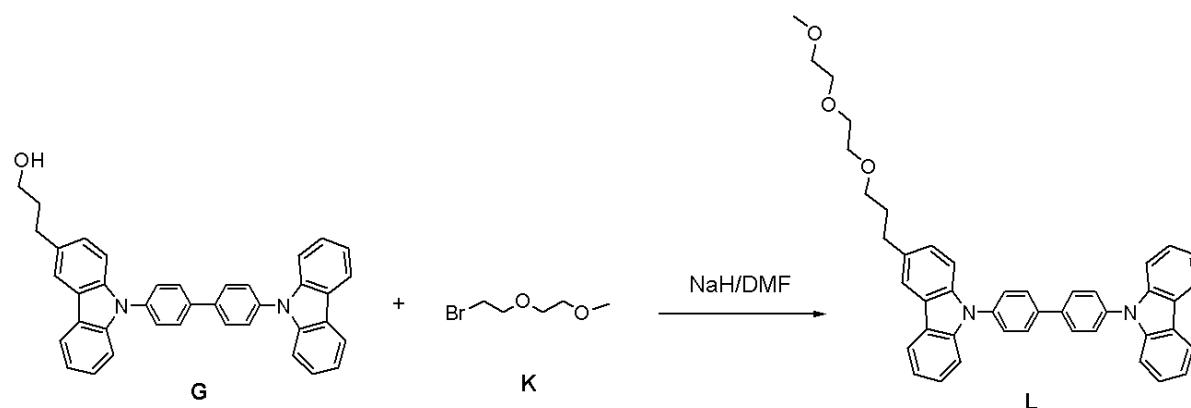


$^1\text{H-NMR}$ （270 MHz / CDCl_3 ）：

δ 1.91（t、3H）、1.20–1.80（m、12H）、2.82（t、2H）、3.40（t、4H）、7.20–7.35（m、4H）、7.35–7.53（m、7H）、7.70（m、4H）、7.85–8.00（m、5H）、8.10–8.20（m、3H）

【0040】

<実施例3>（電荷輸送性化合物Lの合成）



窒素雰囲気下にて50 mLの三口フラスコに化合物G（0.17 g，0.31 mmol）、N，N-ジメチルホルムアミド9.5 gを仕込み、そこへ水素化ナトリウム（60%オイルディスパージョン）0.03 g（0.63 mmol）を加え、30分攪拌した。50℃まで昇温し、上記ハロゲン化合物K 0.07 g（0.41 mmol）を滴下し7時間攪拌した。反応液を水20 ml中にあけ、酢酸エチル20 mlずつ使用して2回抽出し得られた有機層を水20 mlずつ使用し2回洗浄した。エバポレータにて有機層を濃縮後、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（シリカゲル10 g使用；ヘキサン／酢酸エチル＝2：1（容積割合）200 mlを使用し展開した後、さらに酢酸エチル200 mlを使用し展開）にて精製することにより化合物Lを0.14 g（収率69.3%）得た。

$^1\text{H-NMR}$ （270 MHz / CDCl_3 ）：

δ 2.01（m、2H）、2.89（t、2H）、3.37（s、3H）、3.48

－ 3. 58 (m、4H)、3. 58－3. 70 (m、6H)、7. 20－7. 35 (m、4H)、7. 35－7. 53 (m、7H)、7. 63 (d、4H)、7. 81 (d、4H)、7. 98 (s、1H)、8. 14 (m、3H)

【0041】

＜実施例4～6、比較例1、2＞（有機エレクトロルミネッセンス素子の作製、評価）

スパッタ法により150nmの厚みでインジウムスズ酸化物（ITO）膜を付けたガラス基板に、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸の溶液（スタルク社製、商品名：Baytron AI4083）を用いてスピコートにより成膜し、大気中ホットプレート上で、200℃で10分間乾燥して正孔注入層（膜厚：60nm）を作製した。次に、高分子化合物2のトルエン溶液（0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過）をスピコートにより塗布し、グローブボックス中の窒素雰囲気下で、200℃で15分間バークして、正孔輸送層（膜厚：20nm）を作製した。さらに、表1に記載の条件（化合物の有無、化合物の種類、組成）に従ってトルエン溶液を調製（0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過）し、得られた溶液をスピコートにより発光層を塗布した。発光層の膜厚が70nmとなるように調整した。

これを減圧下、90℃で1時間乾燥した後、LiFを4nm蒸着後、Alを100nm蒸着した。蒸着のときの真空度は、 1×10^{-4} Pa～ 9×10^{-3} Paの範囲であった。素子の形状は、2mm×2mmの正四角形であった。得られた素子に段階的に電圧を印加することにより、電流密度と発光輝度を測定した。表1に、6Vのバイアス電圧時の電流密度、輝度1000cd/m²時の駆動電圧を示す。なお、EL発光はすべて470nmに発光強度のピークを持つ青色発光であった。

【0042】

【表1】

	発光層	電流密度 (mA/cm ²)	1000cd/m ² 時の 駆動電圧 (V)
実施例4	高分子化合物1／化合物H ＝100／40（重量割合）	84	3.9
実施例5	高分子化合物1／化合物J ＝100／40（重量割合）	58	4.2
実施例6	高分子化合物1／化合物L ＝100／40（重量割合）	210	3.5
比較例1	高分子化合物1	41	4.9
比較例2	高分子化合物1／CBP ＝100／40（重量割合）	46	4.6

【0043】

－評価－

表1から分かるように、共役系高分子（高分子化合物1）と前記式（1）で表される化合物（化合物H、化合物J、化合物L）とを含有する組成物を用いて形成させた発光層は、前記式（1）で表される化合物を含有しない組成物を用いて形成させた発光層、またはCBPを含有する発光層に比べて、得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の6Vのバイアス電圧時の電流密度が向上した。また、輝度1000cd/m²時の駆動電圧が低電圧化した。従って、本発明の組成物は、電荷輸送性、電荷注入性に優れ、低電圧駆動ができることが認められた。また、本発明の化合物は、該組成物の構成成分として有用である。さらに、本発明の化合物の溶液からは、該化合物の凝集も見られず、平滑な塗布膜が得られた（即ち、良好な塗布性が認められた。）。

フロントページの続き

(72)発明者 上谷 保則

茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

(72)発明者 藤原 淳

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住化テクノサービス株式会社内

(72)発明者 中西 弘俊

大阪府三島郡島本町山崎1-8-14

審査官 鳥居 福代

(56)参考文献 特開2005-71909 (JP, A)

特表2005-533873 (JP, A)

国際公開第2006/025290 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 209/86

C09K 11/06

H01L 51/50

CAPLUS/REGISTRY (STN)