

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5564801号
(P5564801)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 73/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)C08G 73/02
H05B 33/22 D
H05B 33/14 B
C09K 11/06 680

請求項の数 10 (全 116 頁)

(21) 出願番号	特願2009-31985 (P2009-31985)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成21年2月13日(2009.2.13)	(72) 発明者	遠藤 恒子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(65) 公開番号	特開2009-287000 (P2009-287000A)	(72) 発明者	飯田 宏一朗 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(43) 公開日	平成21年12月10日(2009.12.10)	(72) 発明者	岡部 一毅 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
審査請求日	平成23年11月15日(2011.11.15)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-34170 (P2008-34170)		
(32) 優先日	平成20年2月15日(2008.2.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-119941 (P2008-119941)		
(32) 優先日	平成20年5月1日(2008.5.1)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

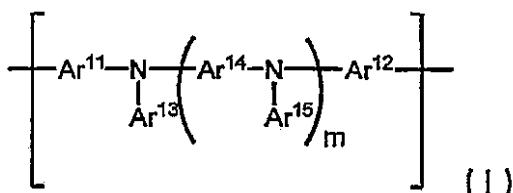
(54) 【発明の名称】共役ポリマー、有機電界発光素子材料、有機電界発光素子用組成物、ポリマーの製造方法、有機電界発光素子、有機ELディスプレイ、及び有機EL照明

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される繰り返し単位からなる共役ポリマーであって、該共役ポリマーは置換基として不溶化基を含み、該不溶化基は下記架橋性基群Tの中から選ばれる架橋性基、又は、下記2価の解離基群A及び1価の解離基群Bの中から選ばれる解離基であり、重量平均分子量(Mw)が20,000以上であり、分散度(Mw/Mn)。尚、Mnは数平均分子量を表す。)が2.40以下であることを特徴とする、共役ポリマー。

【化1】



10

(式中、mは0~3の整数を表し、

Ar¹¹、及びAr¹²は、各々独立して、直接結合、置換基を有していてもよい、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環、又は、前記群から選ばれる1種又は2種以上の環を直接結合又はC=CH基により2又は3個連結した基、又は、置換基を有していてもよい芳

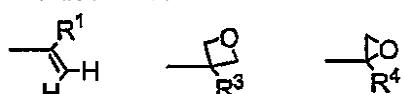
20

香族複素環基を表し、

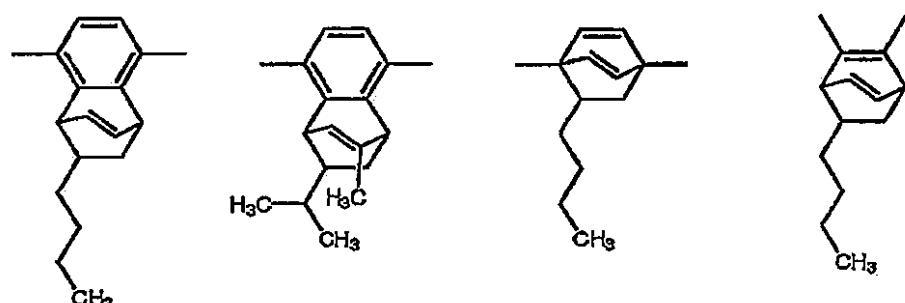
$A r^{1,3} \sim A r^{1,5}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環、又は、前記群から選ばれる1種又は2種以上の環を直接結合又は $C = C$ 基により2又は3個連結した基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

但し、 $A r^{1,1}$ 及び $A r^{1,2}$ のいずれもが、直接結合であることはない。尚、不溶化基が架橋性基である場合、架橋性基の数は、該共役ポリマーの分子量1000あたり、0.01個以上、3.0個以下であり、不溶化基が解離基である場合、解離基の数は、該共役ポリマーの分子量1000あたり、0.2個以上、5個以下である。)

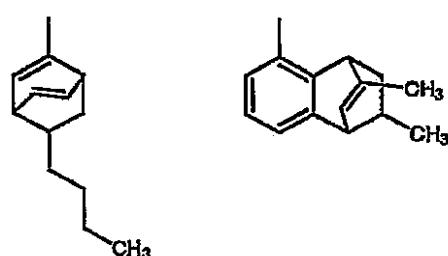
< 架橋性基群 T >



(式中、 $R^{1,3}$ 、 $R^{4,5}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。) < 2価の解離基群 A >



< 1価の解離基群 B >



【請求項 2】

請求項1に記載の共役ポリマーを不溶化させて得られることを特徴とする、不溶化ポリマー。

【請求項 3】

請求項1に記載の共役ポリマーからなることを特徴とする、有機電界発光素子材料。

【請求項 4】

請求項1に記載の共役ポリマーを含有することを特徴とする、有機電界発光素子用組成物。

【請求項 5】

さらに電子受容性化合物を含有することを特徴とする、請求項4に記載の有機電界発光素子用組成物。

【請求項 6】

基板上に、陽極、陰極、及び該陽極と該陰極の間に1層又は2層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層の少なくとも1層が、請求項2に記載の不溶化ポリマーを含有する有機電界発光素子。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

該不溶化ポリマーを含有する有機層が、正孔注入層又は正孔輸送層である請求項 6 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

有機層として、正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を有する有機電界発光素子において、正孔注入層、正孔輸送層及び発光層の全てが湿式成膜法により形成されることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を備えることを特徴とする、有機 E L ディスプレイ。

【請求項 10】

請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を備えることを特徴とする、有機 E L 照明。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層として有用な共役ポリマー、該共役ポリマーを含有する有機電界発光素子用組成物、該ポリマーを不溶化して得られる不溶化ポリマー、該不溶化ポリマーを含む層を有する有機電界発光素子、並びに該有機電界発光素子を備えた有機 E L ディスプレイ、及び有機 E L 照明に関する。

本発明は、またポリマーの製造方法及び該ポリマーに関する。

【背景技術】

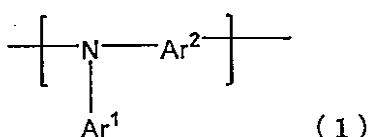
【0002】

近年、ZnS 等の無機材料に代わり、有機材料を用いた電界発光素子（有機電界発光素子）の開発が行われている。電界発光素子の高効率化及び長寿命化のために、陽極と発光層の間に正孔輸送層を設けることが一般的である。

特許文献 1 及び 2 には、下記式（1）で表される繰り返し単位を有するポリマーが開示され、特許文献 3 には、正孔注入層に、下記式（1）で表される繰り返し単位を有するポリマーを用いる有機電界発光素子が提案されている。しかしながら、該文献に記載の有機電界発光素子は、駆動電圧が高く、発光効率も十分に得られていなかった。

【0003】

【化 1】



【0004】

（式中、Ar¹ 及び Ar² は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す、）

また、特許文献 4 及び 5 では、各々下記式で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が開示されているが、これらの化合物を用いて素子を作製した場合は、平坦な膜が得られなかったり、また得られる素子の駆動寿命が短いといった課題があった。

【0005】

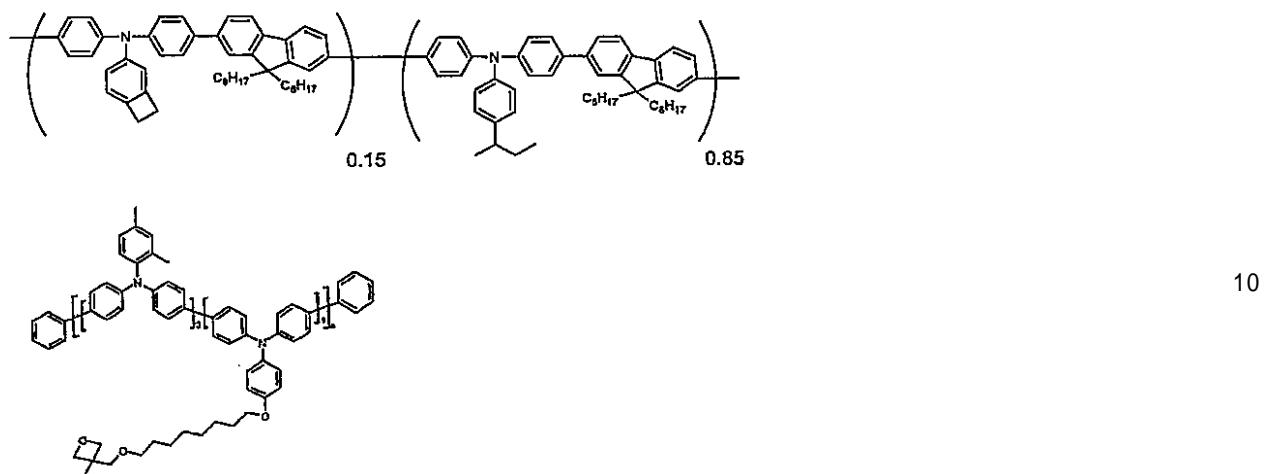
10

20

30

40

【化2】



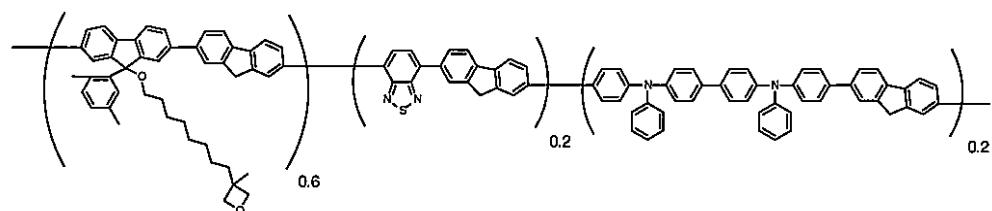
【0006】

また、特許文献6では、下記式で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が開示されているが、これらの化合物を用いて素子を作製した場合、電荷輸送能が小さく、得られる素子の駆動電圧が高くなるといった課題があった。

20

【0007】

【化3】



【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国特許6034206号明細書

【特許文献2】特開2005-285749号公報

【特許文献3】国際公開第2004/014985号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2008/038747号パンフレット

【特許文献5】国際公開第2005/053056号パンフレット

【特許文献6】国際公開第2002/010129号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

本発明は、正孔輸送能が高く、溶解性及び成膜性に優れる共役ポリマーを提供することを課題とする。また、低電圧駆動が可能で、発光効率が高く、駆動寿命が長い有機電界発光素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らが銳意検討した結果、重量平均分子量が小さいポリマーや分散度の大きい共役ポリマーを、湿式成膜法で成膜した場合、環状オリゴマーなどの低分子量成分が結晶化するなどによって、平坦な膜が得られない場合がある。平坦でない膜を有機電界発光素子の発光層及び/又は電荷輸送層に用いた場合、均一な発光面が得られないことを見出した

50

。

【0011】

さらに、重量平均分子量が小さい化合物や分散度の大きいポリマーには、環状オリゴマーなどの低分子量成分が含まれておあり、これが電荷のトラップとなって、電荷輸送能が低下する場合がある。電荷輸送能の低い発光層及び／又は電荷輸送層を有機電界発光素子に用いた場合、駆動電圧、発光効率、駆動安定性に悪影響を及ぼす。そこで、下記の特定の繰り返し単位を有する共役ポリマーにおいて、重量平均分子量と分散度を特定の値にすることにより、正孔輸送能が高く、溶媒に対する溶解性及び成膜性に優れることを見出した。また、この共役ポリマーを用いることにより、低電圧駆動が可能で、発光効率が高く、駆動寿命が長い有機電界発光素子を得ることを見出した。

10

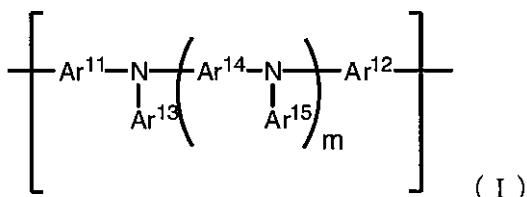
【0012】

即ち、本発明は以下を要旨とする。

本発明は、下記式(I)で表される繰り返し単位からなる共役ポリマーであって、該共役ポリマーは置換基として不溶化基を含み、重量平均分子量(M_w)が20,000以上であり、分散度(M_w/M_n)。尚、 M_n は数平均分子量を表す。)が2.40以下であることを特徴とする、共役ポリマー。

【0013】

【化4】



20

(式中、 m は0～3の整数を表し、

Ar^{11} 、及び Ar^{12} は、各々独立して、直接結合、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、

$\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{15}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

30

【0014】

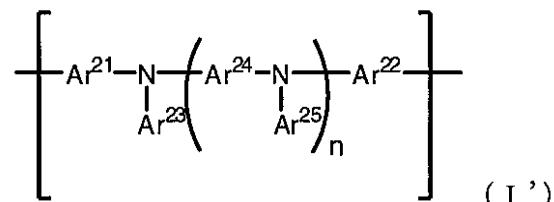
但し、 Ar^{11} 及び Ar^{12} のいずれもが、直接結合であることはない。

尚、該共役ポリマーは、置換基として1分子中に少なくとも一つの不溶化基を含む基を有する。)

本発明はまた、下記式(I')で表される繰り返し単位を含む共役ポリマーであって、共役ポリマーは置換基として、下記式(II)で表される基を含む基を有し、重量平均分子量(M_w)が20,000以上であり、分散度(M_w/M_n)。尚、 M_n は数平均分子量を表す。)が2.40以下である共役ポリマーに存する(以下、「本発明の共役ポリマー(I')」と称する)。

【0015】

【化5】



40

(式中、 n は0～3の整数を表し、直接結合、 Ar^{21} 及び Ar^{22} は、各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基又

50

は直接結合を表し、 $Ar^{2\ 3} \sim Ar^{2\ 5}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。但し、 $Ar^{2\ 1}$ 及び $Ar^{2\ 2}$ のいずれもが、直接結合であることはない。

【0016】

尚、該共役ポリマーは、置換基として1分子中に少なくとも一つの下記式(I-I)を含む基を有する。)

【0017】

【化6】



(I-I)

10

(式(I-I)中のベンゾシクロブテン環は、置換基を有していてもよい。また、置換基同士が、互いに結合して環を形成してもよい。)

以下、「本発明の共役ポリマー」とした場合は、「本発明の共役ポリマー(I)」及び「本発明の共役ポリマー(I')」の両方を指すものとする。

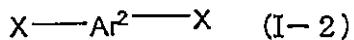
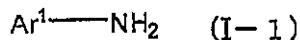
【0018】

また、本発明は、本発明の共役ポリマーを用いてなる有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、並びに有機ELディスプレイに存する。

さらに、本発明は、下記式(I-1)で表されるアリールアミン類と、下記式(I-2)で表されるアリール類を、パラジウム化合物、ホスフィン化合物、及び、塩基の存在下、該アリールアミン類の一部と該アリール類を縮合反応させた後、下記式(I-2)で表されるアリール類を追添加し、さらに重合反応させることを特徴とする、ポリマーの製造方法に存する。

【0019】

【化7】



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Xは脱離基を表す。)

また、本発明は、本発明のポリマーの製造方法を用いて製造されたことを特徴とするポリマーを用いてなる有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、並びに有機ELディスプレイ及び有機EL照明に存する。

【発明の効果】

【0020】

本発明の共役ポリマーは、正孔輸送能が高く、溶媒に対する十分な溶解性を有し、成膜時の表面平坦性が高められる。このため、本発明の共役ポリマーを不溶化して得られる不溶化ポリマーを含有する層を有する有機電界発光素子は、低い電圧で駆動可能であり、高い発光効率を有し、耐熱性が高く、駆動寿命が長い。

従って、本発明の共役ポリマーを不溶化して得られる不溶化ポリマーを含有する層(以下、「不溶化層」と称する場合がある)を有する有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用を考えら、その技術的価値は高いものである。

【0021】

また、本発明の共役ポリマーは、本質的に優れた溶媒に対する溶解性及び電気化学的耐久性を有することから、有機電界発光素子に限らず、その他、電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等にも有効に利用することができる。

20

30

40

50

また、本発明のポリマーの製造方法は、性能の安定した分子量分布の狭いポリマーを製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はこれら的内容に特定されない。

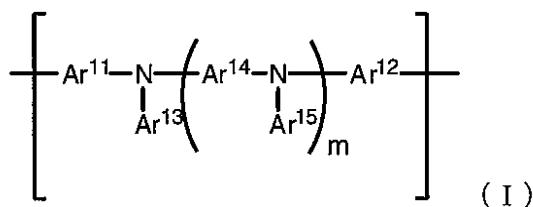
<1. 共役ポリマー（I）>

10

本発明の共役ポリマー（I）は、下記式（I）で表される繰り返し単位からなる共役ポリマーであって、該共役ポリマーは置換基として不溶化基を含み、重量平均分子量（M_w）が20,000以上であり、分散度（M_w / M_n。尚、M_nは数平均分子量を表す。）が2.40以下であることを特徴とする、共役ポリマーである。

【0024】

【化8】



(I)

（式中、mは0～3の整数を表し、

Ar^{1 1}、及びAr^{1 2}は、各々独立して、直接結合、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、

Ar^{1 3}～Ar^{1 5}は、各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【0025】

但し、Ar^{1 1}及びAr^{1 2}のいずれもが、直接結合であることはない。

尚、該共役ポリマーは、置換基として1分子中に少なくとも一つの不溶化基を含む基を有する。）

30

[1-1. 構造上の特徴]

本発明の共役ポリマー（I）は、式（I）で表される繰り返し単位に示されるとおり、共役系の構造を有する繰り返し単位からなるため、十分な電荷輸送能を有し、また溶媒に対する十分な溶解性を有する。また、不溶化基による不溶化ポリマーの形成が容易であるため、成膜時の表面平坦性が保たれるものと推測される。

【0026】

本発明の共役ポリマー（I）は、式（I）で表される繰り返し単位を2種以上含むものであってもよい。

[1-2. Ar^{1 1}～Ar^{1 5}]

40

式（I）中、Ar^{1 1}及びAr^{1 2}は、各々独立して、直接結合、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Ar^{1 3}～Ar^{1 5}は、各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【0027】

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの、6員環の単環又は2～5縮合環由来の基が挙げられる。

置換基を有していてもよい芳香族複素環基としては、例えばフラン環、ベンゾフラン環

50

、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの、5又は6員環の単環又は2~4縮合環由来の基が挙げられる。

【0028】

溶媒に対する溶解性、及び耐熱性の点から、Ar^{1~1}~Ar^{1~5}は、各々独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、ピレン環、チオフェン環、ピリジン環、フルオレン環からなる群より選ばれる環由来の基が好ましい。

また、Ar^{1~1}~Ar^{1~5}としては、前記群から選ばれる1種又は2種以上の環を直接結合、又はCH=CH基により連結した2価の基も好ましく、ビフェニレン基及びターフェニレン基、がさらに好ましい。

【0029】

Ar^{1~1}~Ar^{1~5}における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が後述の不溶化基以外に有していてもよい置換基としては、特に制限はないが、例えば、下記[置換基群Z]から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

[置換基群Z]

メチル基、エチル基等の好ましくは炭素数1~24、更に好ましくは炭素数1~12のアルキル基；

ビニル基等の好ましくは炭素数2~24、更に好ましくは炭素数2~12のアルケニル基；

エチニル基等の好ましくは炭素数2~24、更に好ましくは炭素数2~12のアルキニル基；

メトキシ基、エトキシ基等の好ましくは炭素数1~24、更に好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基；

フェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基等の好ましくは炭素数4~36、更に好ましくは炭素数5~24のアリールオキシ基；

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の好ましくは炭素数2~24、更に好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニル基；

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の好ましくは炭素数2~24、更に好ましくは炭素数2~12のジアルキルアミノ基；

ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-カルバゾリル基等の好ましくは炭素数10~36、更に好ましくは炭素数12~24のジアリールアミノ基；

フェニルメチルアミノ基等の好ましくは炭素数6~36、更に好ましくは炭素数7~24のアリールアルキルアミノ基；

アセチル基、ベンゾイル基等の好ましくは炭素数2~24、好ましくは炭素数2~12のアシル基；

フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；

トリフルオロメチル基等の好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは炭素数1~6のハロアルキル基；

メチルチオ基、エチルチオ基等の好ましくは炭素数1~24、更に好ましくは炭素数1~12のアルキルチオ基；

フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等の好ましくは炭素数4~36、更に好ましくは炭素数5~24のアリールチオ基；

トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の好ましくは炭素数2~36、更に好ましくは炭素数3~24のシリル基；

10

20

30

40

50

トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等の好ましくは炭素数2～36、更に好ましくは炭素数3～24のシロキシ基；

シアノ基；

フェニル基、ナフチル基等の好ましくは炭素数6～36、更に好ましくは炭素数6～24の芳香族炭化水素基；

チエニル基、ピリジル基等の好ましくは炭素数3～36、更に好ましくは炭素数4～24の芳香族複素環基

上記各置換基は、さらに置換基を有していてもよく、その例としては前記置換基群Zに例示した基が挙げられる。

【0030】

$Ar^{11} \sim Ar^{15}$ における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が後述の不溶化基以外に有してもよい置換基の分子量としては、さらに置換した基を含めて500以下が好ましく、250以下がさらに好ましい。

溶解性の点から、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が有していてもよい置換基としては、各々独立に、炭素数1～12のアルキル基及び炭素数1～12のアルコキシ基が好ましい。

【0031】

なお、mが2以上である場合、前記式(I)で表される繰り返し単位は、2個以上の Ar^{14} 及び Ar^{15} を有することになる。その場合、 Ar^{14} 同士及び Ar^{15} 同士は、各々、同じでもよく、異なっていてもよい。さらに、 Ar^{14} 同士、 Ar^{15} 同士は、各々互いに直接又は連結基を介して結合して環状構造を形成していてもよい。

[1-3.mの説明]

前記式(I)においてmは、0～3の整数を表す。

【0032】

mは、通常0以上であり、通常3以下、好ましくは2以下である。mが2以下である方が、原料となるモノマーの合成が容易である。

[1-4.繰り返し単位の割合等]

本発明の共役ポリマー(I)は、1種又は2種以上の式(I)で表される繰り返し単位からなるポリマーである。

【0033】

本発明の共役ポリマー(I)が2種以上の繰り返し単位を有する場合は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられる。溶媒に対する溶解性の点からランダム共重合体であることが好ましい。電荷輸送能がさらに高められる点で交互共重合体であることが好ましい。

[1-5.不溶化基]

本発明の共役ポリマー(I)は、置換基として不溶化基を含む基を有する。

【0034】

不溶化基とは、熱及び/又は活性エネルギー線の照射により反応する基であり、反応後は反応前に比べて有機溶媒や水への溶解性を低下させる効果を有する基である。

本発明においては、不溶化基は、解離基又は架橋性基であることが好ましい。

共役ポリマー(I)は、置換基として不溶化基を含む基を有するが、不溶化基を有する位置は、式(I)で表される繰り返し単位中にあってもよく、また式(I)で表される繰り返し単位以外の部分、例えば、末端基に有していてもよい。

(1-5-1.解離基: dissociable group)

本発明における共役ポリマーは、不溶化基として、解離基を有していることが不溶化後(解離反応後)の電荷輸送能に優れる点で好ましい。

【0035】

ここで、解離基とは、結合している芳香族炭化水素環から70以上で解離し、さらに溶媒に対して可溶性を示す基をいう。ここで、溶媒に対して可溶性を示すとは、化合物が熱及び/又は活性エネルギー線の照射によって反応する前の状態で、常温でトルエンに0

10

20

30

40

50

. 1重量%以上溶解することをいい、化合物のトルエンへの溶解性は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上である。

【0036】

このような解離基として好ましくは、芳香族炭化水素環側に極性基を形成せずに熱解離する基であり、逆ディールスアルダー反応により熱解離する基であることがより好ましい。

またさらに、100以上で熱解離する基であることが好ましく、300以下で熱解離する基であることが好ましい。

【0037】

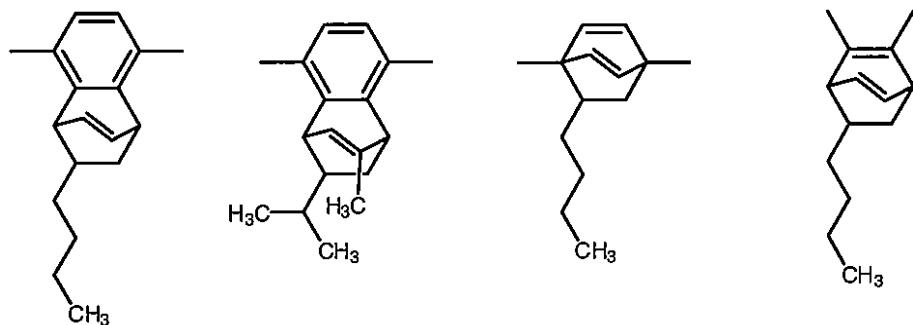
解離基の具体例は、以下の通りであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

解離基が2価の基である場合の具体例は、以下の<2価の解離基群A>の通りである。

<2価の解離基群A>

【0038】

【化9】

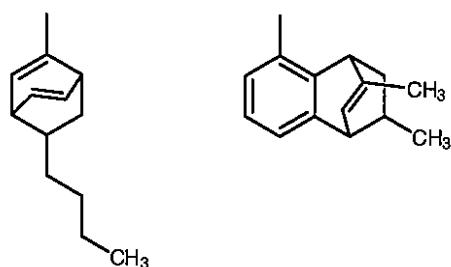


解離基が1価の基である場合の具体例は、以下の<1価の解離基群B>の通りである。

<1価の解離基群B>

【0039】

【化10】



(解離基の位置と割合)

本発明において、1つのポリマー鎖の中に含まれる解離基は、好ましくは平均5以上、より好ましくは平均10以上、より好ましくは平均50以上である。この下限値を下回ると加熱前の該高分子化合物の塗布溶媒に対する溶解性が低い場合があり、またさらに加熱後の化合物の溶媒への溶解性の低下の効果も低くなる可能性がある。

【0040】

また、本発明の共役ポリマー(I)が有する解離基の数は、ポリマーの分子量1000あたり、通常0.01個以上、好ましくは0.1個以上であり、さらに好ましくは0.2個以上であり、また、通常10個以下、好ましくは5個以下である。この範囲内であると、不溶化(解離反応)前後で、適度な溶解度差が得られるため好ましい。

上記、ポリマーの分子量1000あたりの、共役ポリマー(I)が有する解離基の数の算出方法は、後述する(1-5-2.架橋性基)の(架橋性基の割合)の項に記載の、ポリマーの分子量1000当りの架橋性基数の算出方法と同様である。

(1-5-2.架橋性基)

また、本発明の共役ポリマー(I)は、不溶化基として、架橋性基を有していることが

10

20

30

40

50

、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により起こる反応（不溶化反応）の前後で、溶媒に対する溶解性に大きな差を生じさせることができる点で好ましい。

【0041】

ここで、架橋性基とは、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により近傍に位置するほかの分子の同一又は異なる基と反応して、新規な化学結合を生成する基のことをいう。

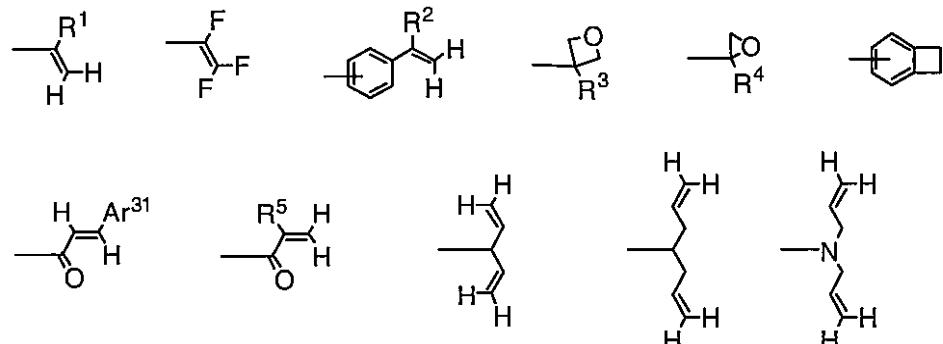
架橋性基としては、不溶化がしやすいという点で、例えば、架橋性基群Tに示す基が挙げられる。

[架橋性基群T]

【0042】

【化11】

10



20

（式中、R¹～R⁵は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。Ar³¹は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。）

エポキシ基、オキセタン基などの環状エーテル基、ビニルエーテル基などのカチオン重合によって不溶化反応する基が、反応性が高く不溶化が容易な点で好ましい。中でも、カチオン重合の速度を制御しやすい点でオキセタン基が特に好ましく、カチオン重合の際に素子の劣化をまねくおそれのあるヒドロキシル基が生成しにくい点でビニルエーテル基が好ましい。

【0043】

シンナモイル基などアリールビニルカルボニル基、ベンゾシクロブテン環由来の基などの環化付加反応する基が、電気化学的安定性をさらに向上させる点で好ましい。

30

また、架橋性基の中でも、不溶化後の構造が特に安定な点で、ベンゾシクロブテン環由来の基が特に好ましい。

具体的には、下記式（II）で表される基であることが好ましい。

【0044】

【化12】



(II)

（式（II）中のベンゾシクロブテン環は、置換基を有していてもよい。また、置換基同士が、互いに結合して環を形成してもよい。）

40

架橋性基は分子内の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基に直接結合してもよいが、2価の基を介して結合してもよい。この2価の基としては、-O-基、-C(=O)-基又は（置換基を有していてもよい）-CH₂-基から選ばれる基を任意の順番で1～30個連結してなる2価の基を介して、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基に結合することが好ましい。これら2価の基を介する架橋性基、すなわち、架橋性基を含む基の具体例は以下の<架橋性基を含む基群T'>に示す通りであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

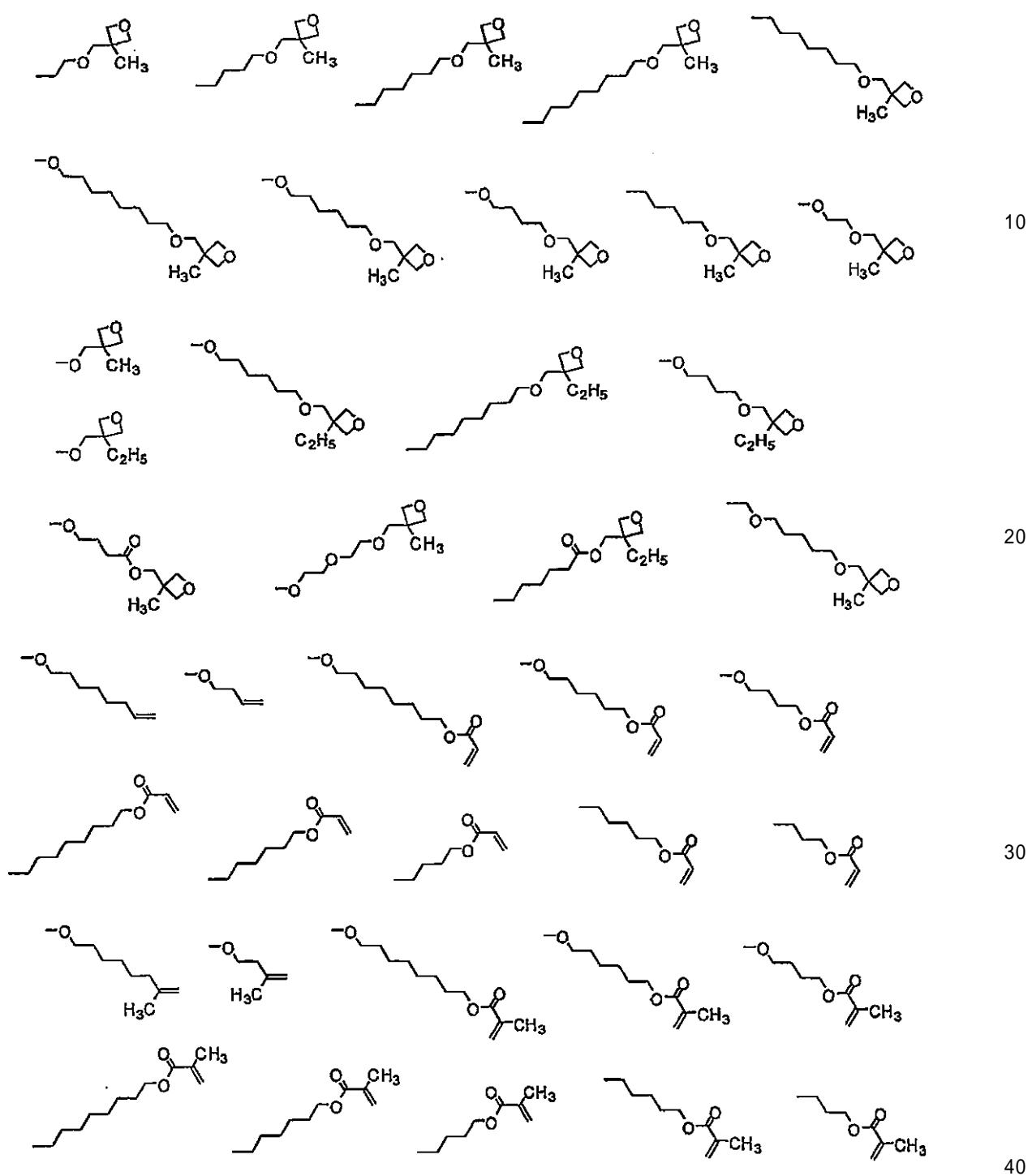
【0045】

<架橋性基を含む基群T'>

50

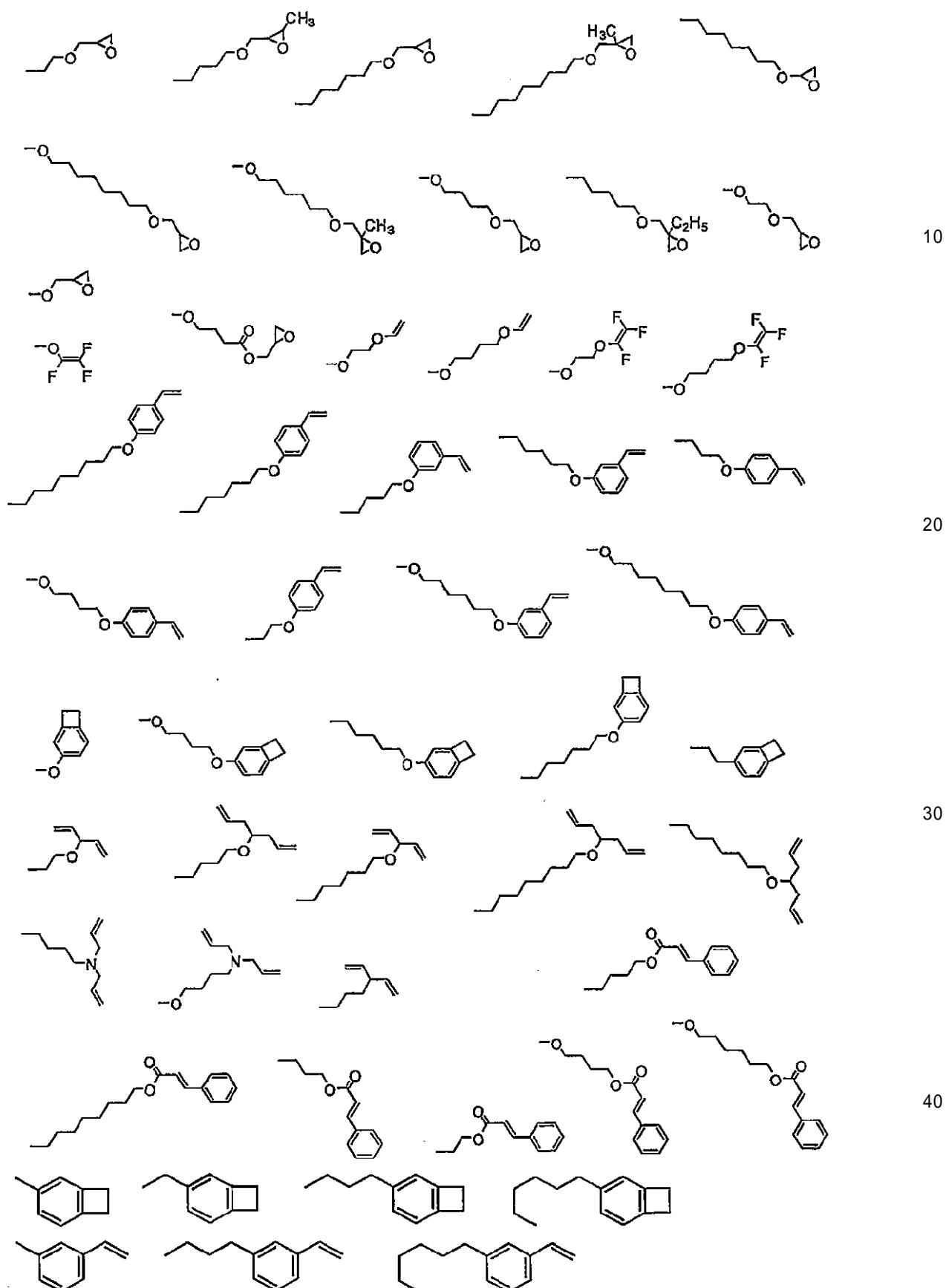
【 0 0 4 6 】

【 化 1 3 】



【 0 0 4 7 】

【化14】



(架橋性基の割合)

本発明の共役ポリマー(I)は、1つのポリマー鎖の中にある架橋性基は、好ましく

は平均 1 以上、より好ましくは平均 2 以上、また好ましくは 200 以下、より好ましくは 100 以下である。

【0048】

また、本発明の共役ポリマー (I) が有する架橋性基の数は、分子量 1000 あたりの数で表すことができる。

本発明の共役ポリマー (I) が有する架橋性基の数を、分子量 1000 あたりの数で表した場合、分子量 1000 あたり、通常 3.0 個以下、好ましくは 2.0 個以下、さらに好ましくは 1.0 以下、また通常 0.01 以上、好ましくは 0.05 以上である。

【0049】

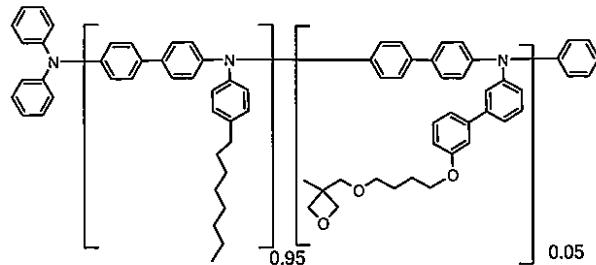
この上限値を上回ると、クラックによって平坦な膜が得られなかったり、また、架橋密度が大きくなりすぎたりして、架橋層中に未反応の式 (1) で表される基が増えて、得られる素子の寿命に影響を及ぼすおそれがある。一方、この下限値を下回ると、架橋層の不溶化が不十分となり、湿式成膜法で多層積層構造が形成できないおそれがある。

ここで、共役ポリマーの分子量 1000 あたりの架橋性基の数は、共役ポリマーからその末端基を除いて、合成時の仕込みモノマーのモル比と、構造式から算出する。

例えば、後述の合成例 18 で合成した目的物 18 の場合で説明する。

【0050】

【化 15】



10

20

【0051】

目的物 18 において、末端基を除いた繰り返し単位の分子量は平均 362.33 であり、また架橋性基は、1 繰り返し単位当たり平均 0.05 個である。これを単純比例により計算すると、分子量 1000 あたりの架橋性基の数は、0.138 個と算出される。

30

【0052】

[1-6. 共役ポリマー (I) の分子量など]

本発明の共役ポリマー (I) の重量平均分子量 (M_w) は、通常 20000 以上、好ましくは 40000 以上であり、また通常 2000000 以下、好ましくは 1000000 以下である。

また、数平均分子量 (M_n) は、通常 1000000 以下、好ましくは 800000 以下、より好ましくは 500000 以下であり、また通常 5000 以上、好ましくは 10000 以上、より好ましくは 20000 以上である。

【0053】

重量平均分子量がこの上限値を超えると、不純物の高分子量化によって精製が困難となる場合があり、また重量平均分子量がこの下限値を下回ると、ガラス転移温度及び、融点、気化温度などが低下するため、耐熱性が著しく損なわれるおそれがある。

40

また、本発明の共役ポリマーの分散度 (M_w / M_n : M_w は重量平均分子量を表し、 M_n は数平均分子量を表す) は、通常 2.40 以下、好ましくは 2.10 以下、より好ましくは 2.00 以下であり、また好ましくは 1.00 以上、さらに好ましくは 1.10 以上、特に好ましくは 1.20 以上である。この上限値を上回ると、精製が困難となったり、溶媒に対する溶解性が低下したり、電荷輸送能が低下したりする等、本発明の効果が得られないおそれがある。

【0054】

通常、重量平均分子量及び数平均分子量は SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) 測

50

定により決定される。S E C測定では高分子量成分ほど溶出時間が短く、低分子量成分ほど溶出時間が長くなるが、分子量既知のポリスチレン（標準試料）の溶出時間から算出した校正曲線を用いて、サンプルの溶出時間を分子量に換算することによって、重量平均分子量及び数平均分子量が算出される。

【0055】

ここで、S E C測定条件を示す。

カラムは、T S K g e 1 G M H X L（東ソー社製）又はこれと同等以上の分離能を示すもの、すなわち、

粒子径：9 mm

カラムサイズ：7.8 mm内径×30 cm長さ

10

保証理論段数：14000 T P / 30 cm程度のものを2本用い、カラム温度は40 とする。

【0056】

移動層はテトラヒドロフラン、クロロホルムのうち充填材への吸着のないものを選択し、流量は1.0 ml / 分とする。インジェクション濃度は0.1重量%とし、インジェクション量は0.10 mlとする。検出器としてはR Iを用いる。

分子量既知のポリスチレン（標準試料）の溶出時間から算出した校正曲線を用いて、サンプルの溶出時間を分子量に換算することによって、分子量分布が決定される。なお、S E C測定では高分子量成分ほど溶出時間が短く、低分子量成分ほど溶出時間が長くなる。

【0057】

尚、本発明の重量平均分子量（M w）、及び分散度（M w / M n）を測定するのに用いる測定機器は、上記と同等の測定が可能であれば、上記の測定機器に限定されるものではなく、その他の測定機器を用いてもよいが、上記の測定機器を用いることが好ましい。

【1-7. Ar¹⁻¹ ~ Ar¹⁻⁵ の具体例】

以下に、本発明のAr¹⁻¹ ~ Ar¹⁻⁵として好ましい具体的な例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。式中、Tは不溶化基のいずれかを表し、Zは置換基を表す。一つのAr¹⁻¹ ~ Ar¹⁻⁵に複数のT又はZが存在する場合、複数のT又はZは同一であっても異なっていてもよい。

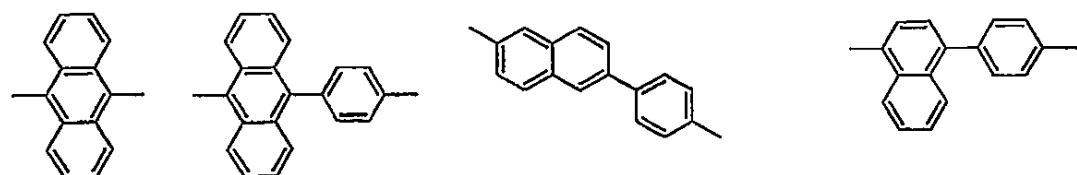
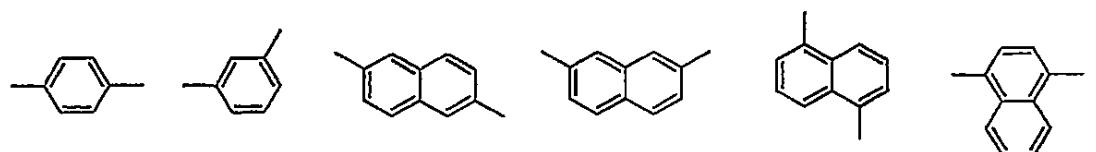
【0058】

<Ar¹⁻¹、Ar¹⁻²及びAr¹⁻⁴の具体例>

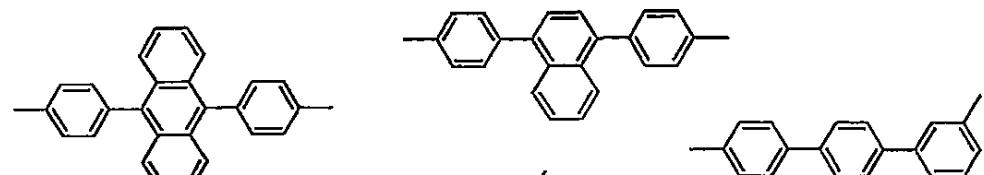
30

【0059】

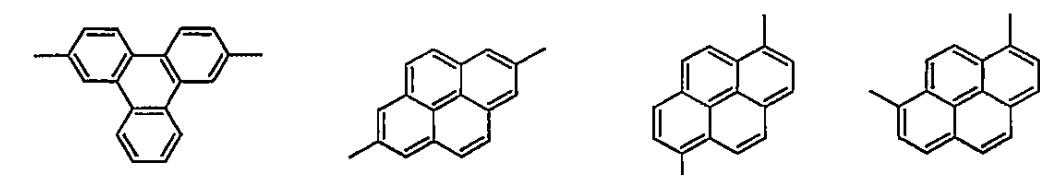
【化 16】



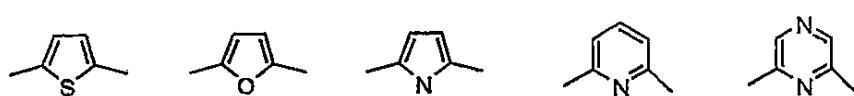
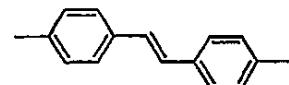
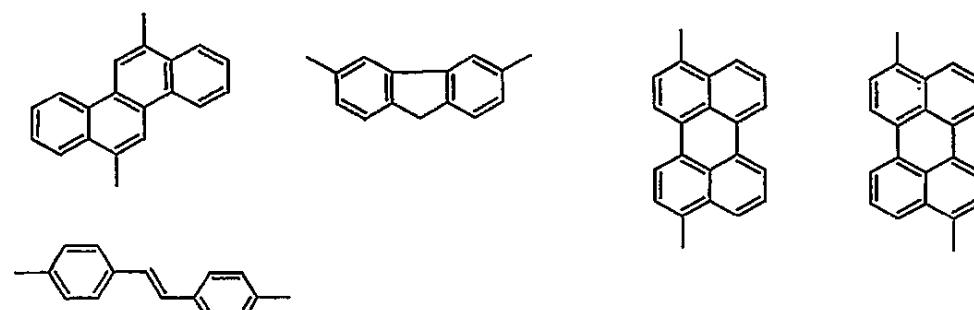
10



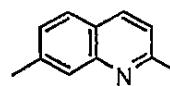
20



30

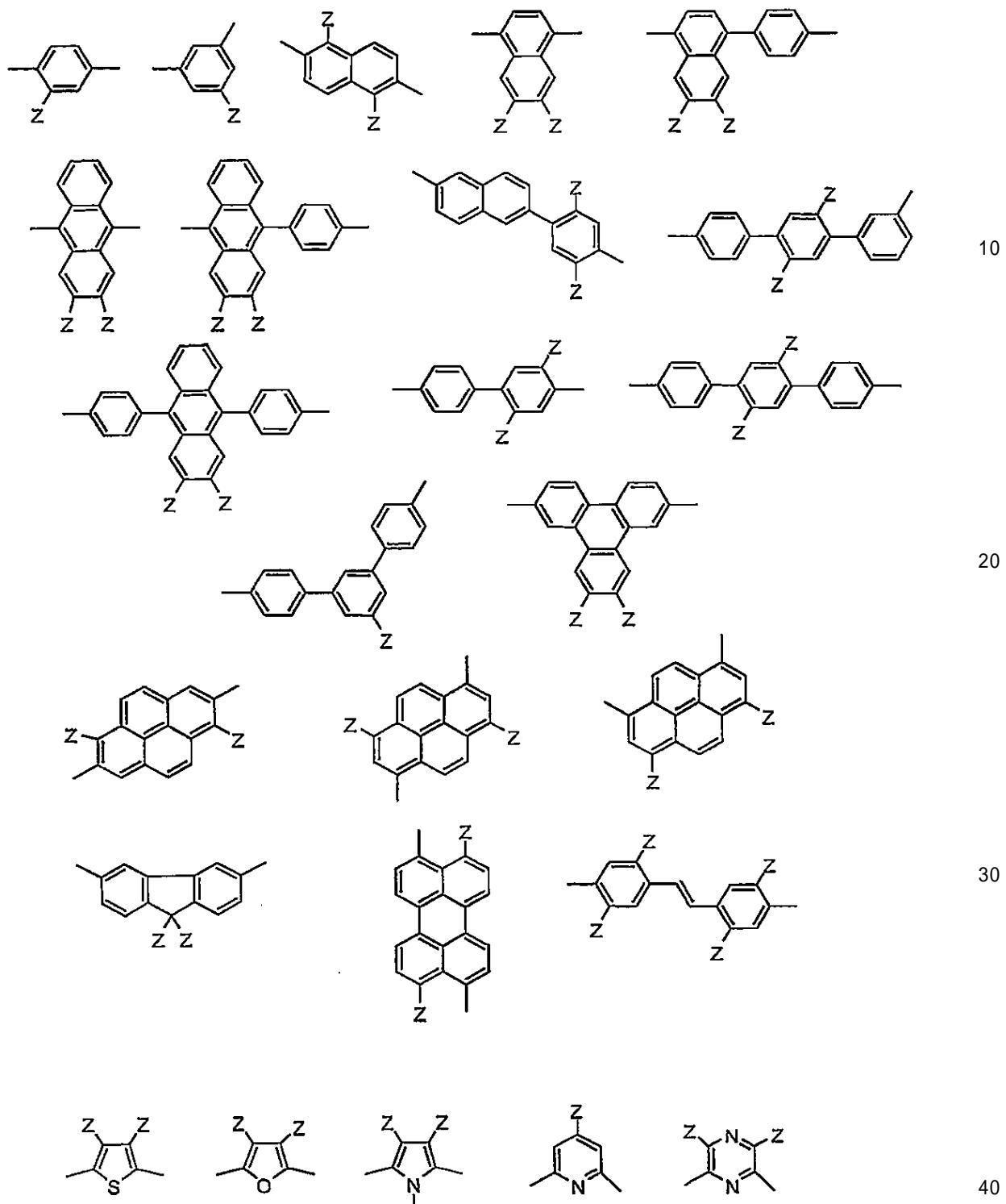


40



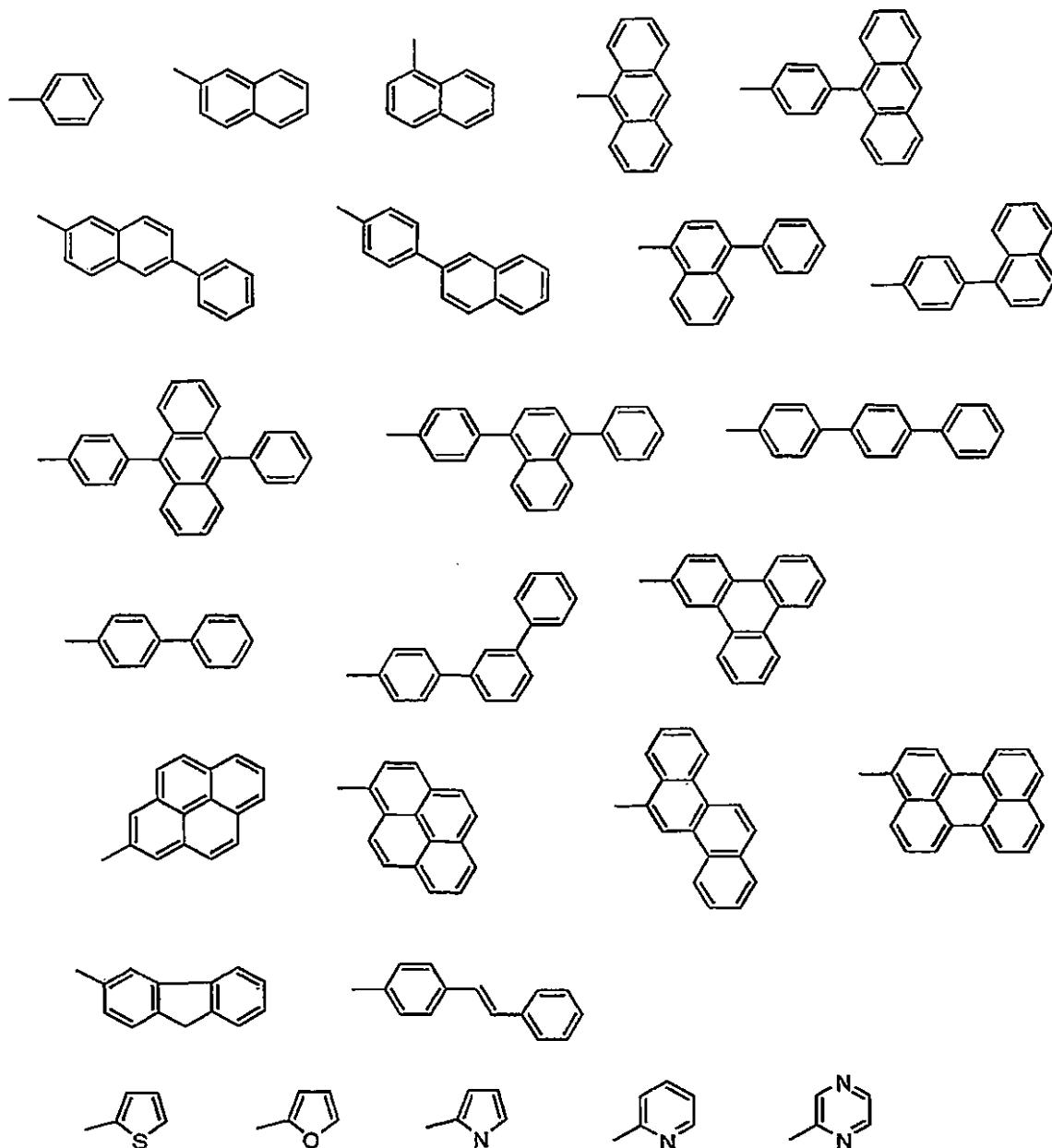
【0060】

【化17】

<Ar¹⁻³ 及び Ar¹⁻⁵ の具体例>

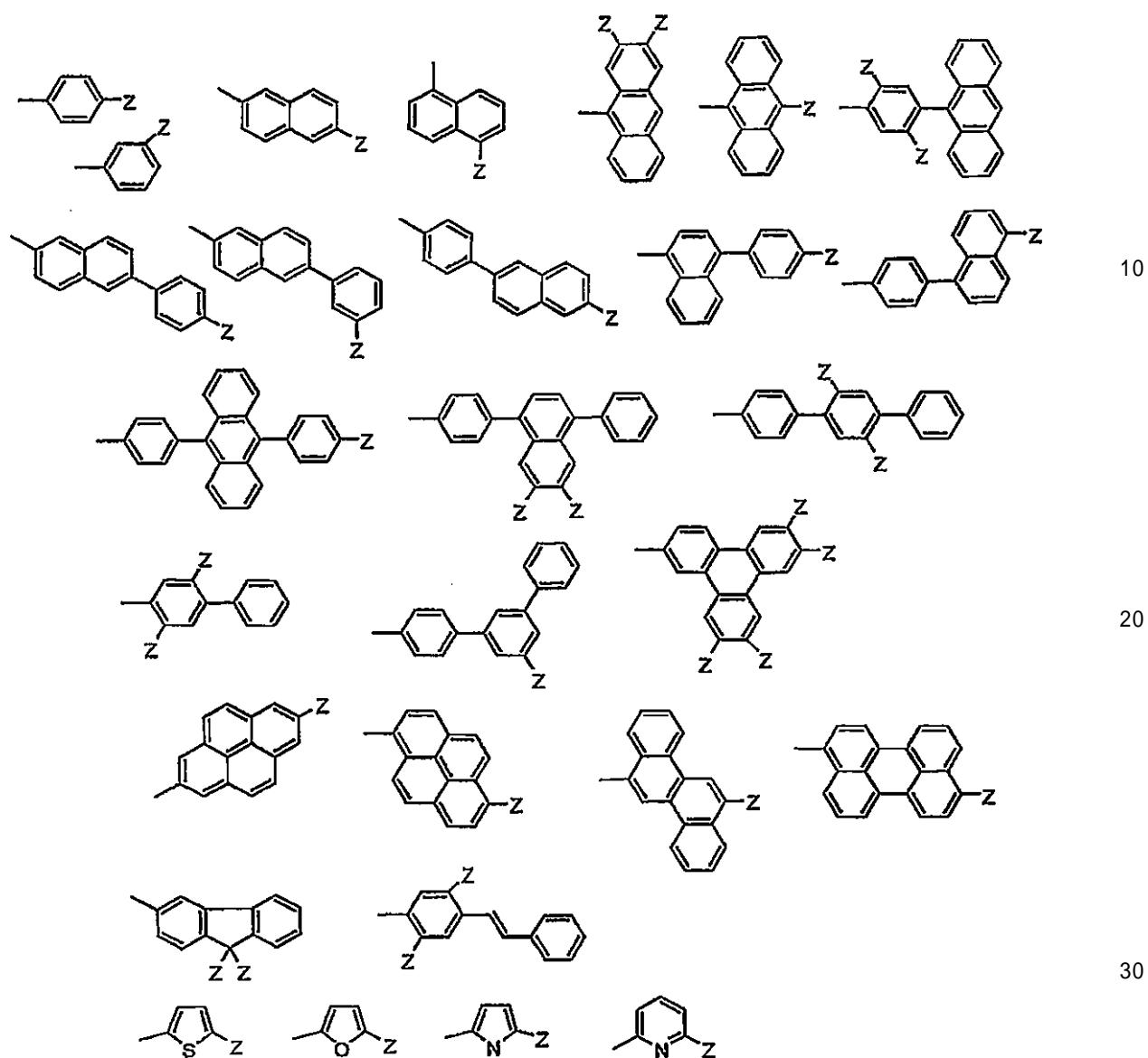
【0061】

【化 18】



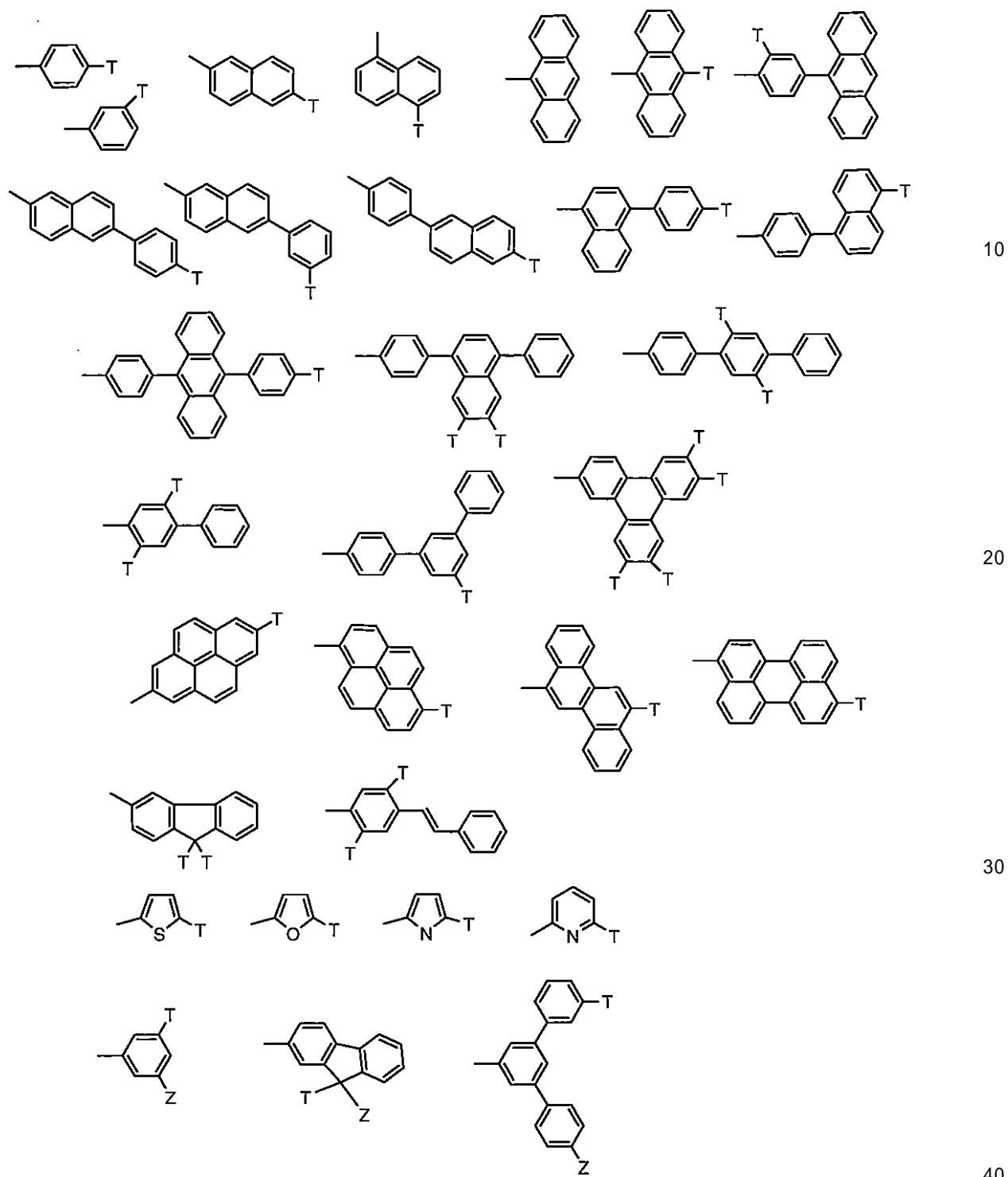
【0062】

【化 19】



【0063】

【化 2 0】



さらに、本発明の共役ポリマー（I）が有する繰り返し単位として特に好ましい具体的な例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

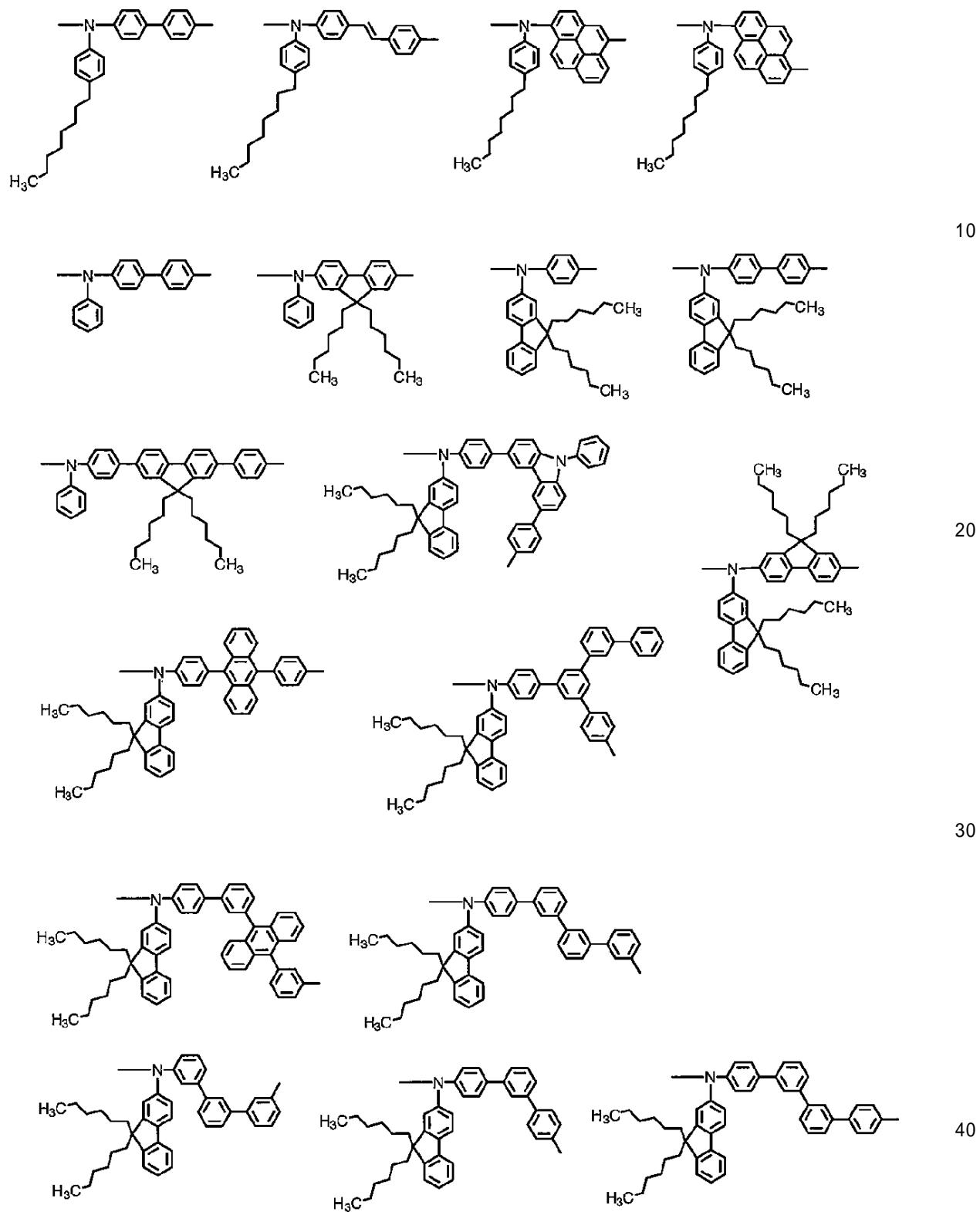
本発明の共役ポリマー（I）が有する繰り返し単位として、不溶化基を有さない場合の具体例は、下記＜繰り返し単位群C＞の通りであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

＜繰り返し単位群C＞

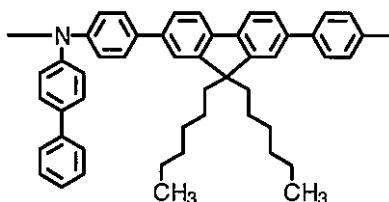
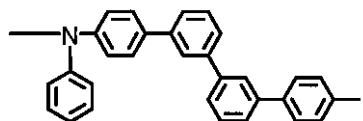
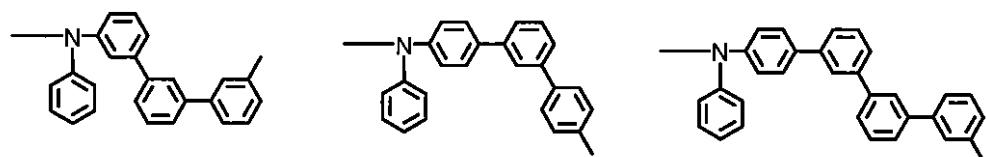
【0065】

【化 21】

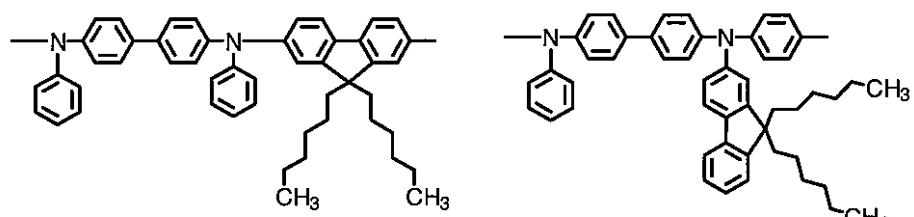


【 0 0 6 6 】

【化 2 2】



10



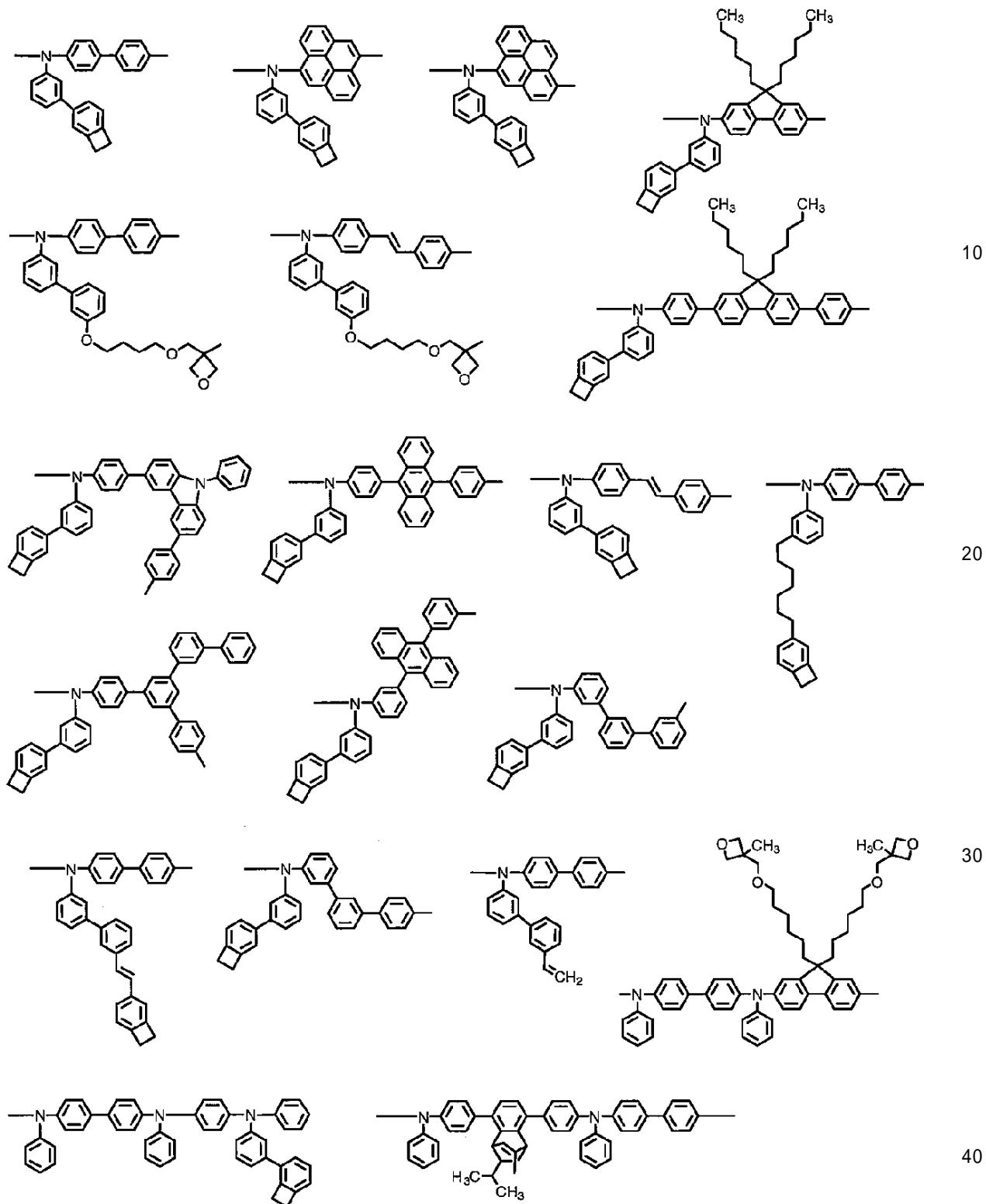
20

本発明の共役ポリマー(Ⅰ)が有する繰り返し単位として、不溶化基を有する場合の具体例は、下記<繰り返し単位群D>の通りであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<繰り返し単位群D>

【0067】

【化 23】



また、本発明の共役ポリマー(Ⅰ)の具体例としては、後述の(実施例)(合成例)の項に記載のポリマーが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[1 - 8 . ガラス転移温度、その他の物性]

本発明の共役ポリマー(Ⅰ)のガラス転移温度は、通常 50 以上、有機電界発光素子の耐熱性を含めた駆動安定性の点で好ましくは 80 以上、より好ましくは 100 以上、また、通常 300 以下である。

【 0068 】

本発明の共役ポリマー(Ⅰ)のイオン化ポテンシャルは、電荷輸送能が優れる点で、通

常4.5eV以上、好ましくは4.8eV以上、また、通常6.0eV以下、好ましくは5.7eV以下である。

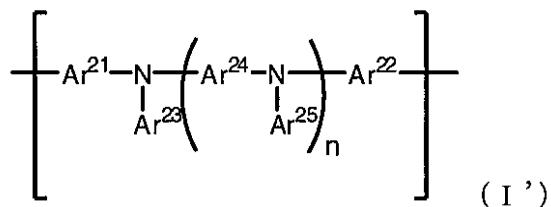
[2. 共役ポリマー(I')]

本発明の共役ポリマー(I')は、下記式(I')で表される繰り返し単位を含む共役ポリマーであって、共役ポリマーは置換基として、下記式(I'I)で表される基を含む基を有し、重量平均分子量(Mw)が20,000以上であり、分散度(Mw/Mn)。尚、Mnは数平均分子量を表す。)が2.40以下であることを特徴とする、共役ポリマーである。

【0069】

【化24】

10



(式中、nは0~3の整数を表し、

Ar²¹及びAr²²は、各々独立に、直接結合、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基又は直接結合を表し、

20

Ar²³~Ar²⁵は、各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【0070】

但し、Ar²¹及びAr²²のいずれもが、直接結合であることはない。

尚、該共役ポリマーは、置換基として1分子中に少なくとも一つの下記式(I'I)を含む基を有する。)

【0071】

【化25】



(I'I)

30

(式(I'I)中のベンゾシクロブテン環は、置換基を有していてもよい。また、置換基同士が、互いに結合して環を形成してもよい。)

[2-1. 構造上の特徴]

本発明の共役ポリマー(I')は、式(I')で表される繰り返し単位を含むため、電荷輸送能が高く、酸化還元安定性に優れる。

【0072】

さらに、本発明の共役ポリマー(I')は、式(I'I)で表される基を含む基を置換基として有するため、酸化還元安定性を低下させることなく、有機溶媒への溶解度を低下させることが可能である。

40

[2-2. Ar²¹~Ar²⁵]

式(I')中、Ar²¹及びAr²²は、各々独立して、直接結合、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Ar²³~Ar²⁵は、各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【0073】

Ar²¹~Ar²⁵における置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、及び置換基を有していてもよい芳香族複素環基の具体例は、前記[1-2. Ar¹¹~Ar¹⁵]の項で記載のものと同様である。また、好ましい例も同様である。

[2-3. 式(I'I)]

50

本発明の共役ポリマー(Ⅰ')は、置換基として下記式(Ⅱ)で表される基を含む基を置換基として有する。

【0074】

【化26】



(Ⅱ)

(式(Ⅱ)中のベンゾシクロブテン環は、置換基を有していてもよい。また、置換基同士が、互いに結合して環を形成してもよい。)

式(Ⅱ)のベンゾシクロブテン環は、置換基を有していてもよく、その具体例は、前記[置換基群Z]の項に記載のものが挙げられる。好ましい例も同様である。

【0075】

本発明の共役ポリマー(Ⅰ')は、前記[1-5-2.架橋性基]の項で記載した2価の基を介して前記式(Ⅱ)を有していてもよい。

[2-4. nの説明]

前記式(Ⅰ')において、nは0~3の整数を表す。

該mは、[1-3.mの説明]の項で記載のmと同義である。また、好ましい場合も同様である。

【0076】

[2-5. 共役ポリマー(Ⅰ')の分子量]

20

本発明の共役ポリマー(Ⅰ')の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)及び分散度(Mw/Mn)は、前記[1-6. 共役ポリマー(Ⅰ')の分子量]の項に記載と同義であり、またその範囲は同様である。さらに、好ましい範囲も同様である。

[2-6. 繰り返し単位の割合等]

本発明の共役ポリマー(Ⅰ')は、式(Ⅰ')で表される繰り返し単位を少なくとも1種有するポリマーであればよい。

【0077】

本発明の共役ポリマー(Ⅰ')は、2種以上の異なる繰り返し単位を含んでいてもよい。2種以上の繰り返し単位を含んでいてもよいとは、式(Ⅰ')で表される繰り返し単位を2種以上含んでいてもよく、また、式(Ⅰ')で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよいことを意味する。

30

本発明の共役ポリマー(Ⅰ')は、式(Ⅰ')で表される繰り返し単位を、仕込みモル比で、通常0.1以上、好ましくは0.3以上、さらに好ましくは0.5以上、また、通常1以下である。

上記範囲内であると、電荷輸送能が高く、酸化還元安定性に優れるため好ましい。

式(Ⅰ')で表される繰り返し単位の具体例として、式(Ⅱ)で表される基を含む基を、繰り返し単位中に有する具体例は、以下<繰り返し単位群E>が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

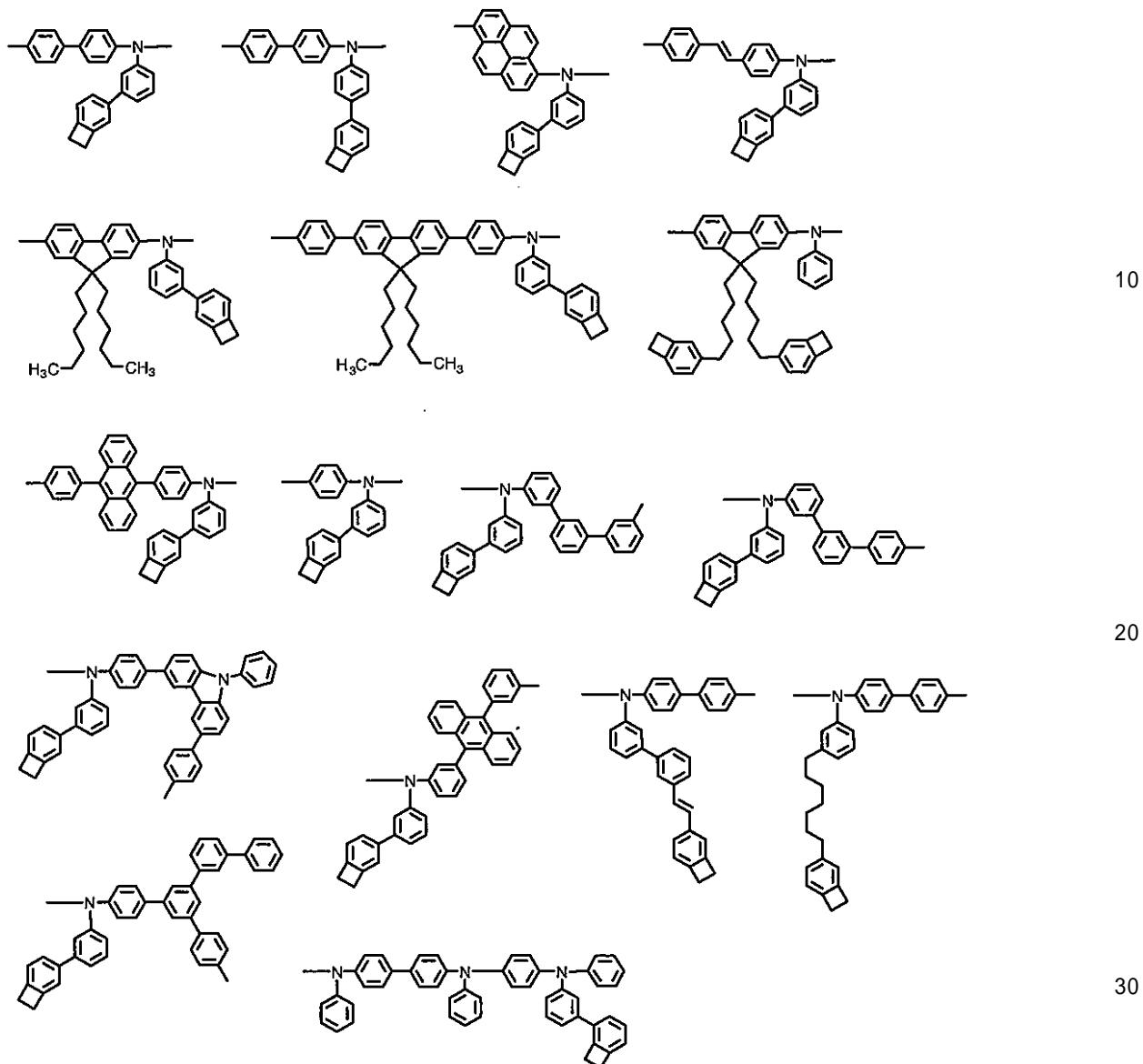
【0078】

<繰り返し単位群E>

40

【0079】

【化 27】



【0080】

また、式(I')で表される繰り返し単位の具体例として、式(II)で表される基を含む基を、繰り返し単位中に有さない具体例は、前記<繰り返し単位群C>の項に記載のものと同様である。

本発明の共役ポリマー(I')が2種以上の繰り返し単位を有する場合は、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合が挙げられる。溶媒に対する溶解性の点からランダム共重合であることが好ましい。電荷輸送能がさらに高められる点で、本発明の共役ポリマー(I')は交互共重合であることが好ましい。

また、本発明の共役ポリマー(I')の具体例としては、後述の(実施例)(合成例)の項に記載のポリマーが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0081】

[2-7. 式(II)で表される基を有する割合]

本発明の共役ポリマー(I')の、1つのポリマー鎖中に有する、式(II)で表される基は、前記[1-5-2. 架橋性基](架橋性基の割合)の項において、架橋性基を、式(II)で表される基とした場合と同様である。好ましい範囲も同様である。

また、本発明の共役ポリマー(I')が有する、式(II)で表される基を含む基の数を、分子量1000あたりの数で表したものも、前記[1-5-2. 架橋性基](架橋性

基の割合)の項において、架橋性基を、式(II)で表される基とした場合と同様である。好ましい範囲も同様である。

【0082】

[2-8. ガラス転移温度、その他の物性]

本発明の共役ポリマー(I')のガラス転移温度、及びイオン化ポテンシャルは、前記[1-8. ガラス転移温度、その他の物性]の項での記載と同義である。また、好ましい範囲も同様である。

<3. 特に好ましい共役ポリマー>

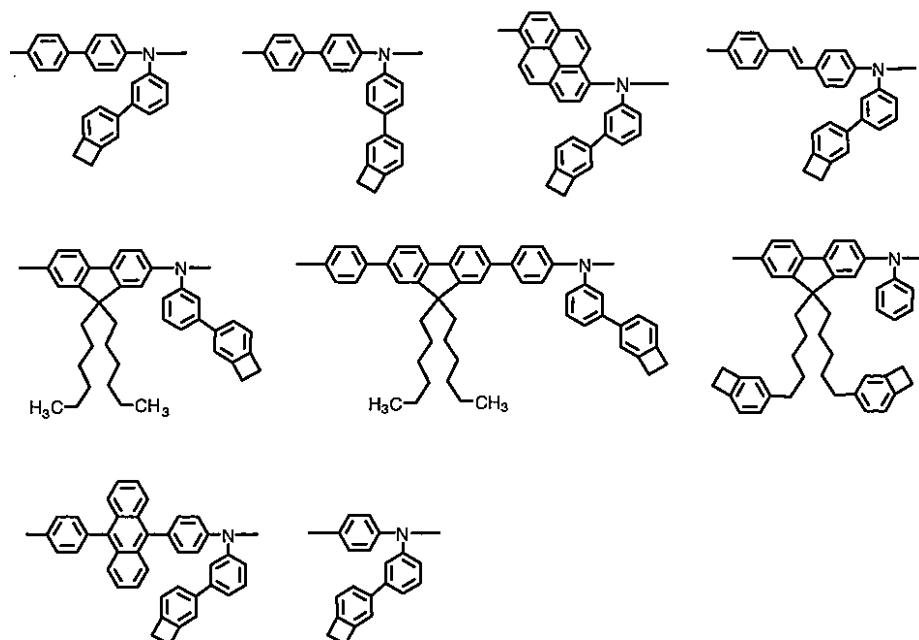
本発明の共役ポリマーは、下記の繰り返し単位群Aからなる群より選ばれる少なくとも一つの繰り返し単位、及び下記の繰り返し単位群Bからなる群より選ばれる少なくとも一つの繰り返し単位を有する共役ポリマーであって、重量平均分子量(M_w)が20,000以上であり、分散度が2.40以下である共役ポリマーであることが、電荷輸送能が高く、酸化還元安定性に優れる点で好ましい。

【0083】

<繰り返し単位群A>

【0084】

【化28】



【0085】

<繰り返し単位群B>

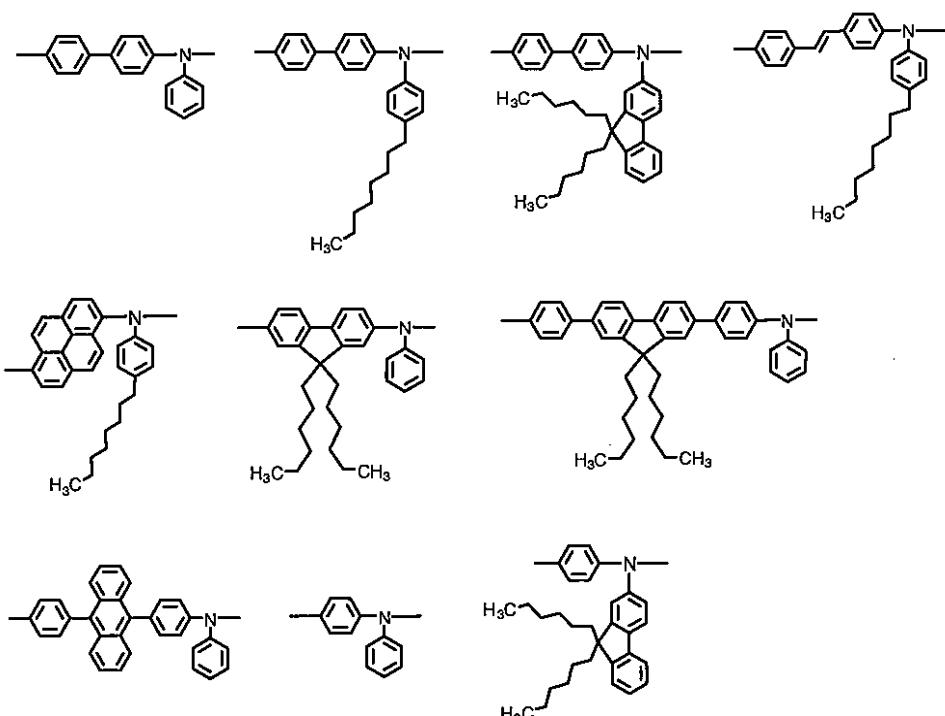
【0086】

10

20

30

【化29】



【0087】

<4. 本発明の共役ポリマーの合成方法>

本発明の共役ポリマーは、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができるが、分子量分布の制御が容易な点で、下記<5. ポリマーの製造方法>の項に記載の方法で合成することが好ましい。

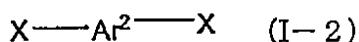
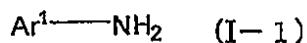
【0088】

<5. ポリマーの製造方法>

本発明のポリマー製造方法は、下記式(I-1)で表されるアリールアミン類と、下記式(I-2)で表されるアリール類を、パラジウム化合物、ホスフィン化合物、及び、塩基の存在下、該アリールアミン類の一部と該アリール類を縮合反応させた後、下記式(I-2)で表されるアリール類を追添加し、さらに重合反応させることを特徴とする。

【0089】

【化30】



【0090】

(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Xは脱離基を表す。)

本発明のポリマーの製造方法を用いると、性能の安定した分子量分布の狭いポリマーを製造することが可能である。

【0091】

式(I-1)で表されるアリールアミン類及び式(I-2)で表されるアリール類は、それぞれ1種で重合させてもよく、また2種以上で重合させてもよい。

[5-1. Ar^1 及び Ar^2]

Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【0092】

10

20

30

40

50

$A r^{-1}$ の好ましい具体例は、前記 $A r^{-1/3}$ 及び $A r^{-1/5}$ の具体例> の項に記載のものが挙げられる。

また、 $A r^{-2}$ の好ましい具体例は、前記 $A r^{-1/1}$ 、 $A r^{-1/2}$ 及び $A r^{-1/4}$ の具体例> の項に記載のものが挙げられる。

【5-2. 式(1-2)で表されるアリール類の初期添加量(初期存在量)】

式(1-2)で表されるアリール類の初期添加は、式(1-1)で表されるアリールアミン類と同時期でも、触媒等との混合後でもよい。式(1-2)で表されるアリール類の初期添加量が確実に寄与させる点で、同時期であることが好ましい。

【0093】

式(1-2)で表されるアリール類の反応開始時の添加量は、式(1-1)で表されるアリールアミン類に対して、通常 75 モル%以下、好ましくは 65 モル%以下、より好ましくは 55 モル%以下、また、通常 20 モル%以上、好ましくは 30 モル%以上、より好ましくは 40 モル%以上である。式(1-2)で表されるアリール類の添加量が、この上限値を上回ると、重量平均分子量の上記範囲から外れる恐れがあり、また、この下限値を下回るとモノマーの残存量が増加する恐れがある。

【0094】

【5-3. 式(1-2)で表されるアリール類の添加方法】

式(1-2)で表されるアリール類の追添加は、後述の規定量(全添加量)まで、重合反応の進行を確認しながら、少量ずつ分割添加することが好ましい。分割添加する式(1-2)で表されるアリール類の1回の添加量は、重合の進行度合いによるが、通常は 48 モル%以下、好ましくは 45 モル%以下、また、通常は 1 モル%以上である。

【0095】

式(1-2)で表されるアリール類の規定量(全添加量)は、式(1-1)で表されるアリールアミン類の添加量に対して、通常 80 モル%以上、また、通常 110 モル%以下である。

【5-4. 本発明の効果が得られる理由】

ここで本発明の製造方法によって、従来の製造方法とは異なり、何故本発明の効果が得られるかについて、前記式(1)で表される繰り返し単位を例にして説明する。

【0096】

式(1-2)で表されるアリール類を 20 ~ 75 モル%加えることにより、まず、式(1)で表される繰り返し単位におけるアリールアミン部位を確実に形成し、さらに式(1-2)で表されるアリール類を加えることにより重合反応を開始する。この添加方法を行うことにより、重合反応がスムーズに進行し、例えば、重量平均分子量(M_w)が 20,000 以上のポリマーを、分散度が 2.40 以下で形成することができる。

【0097】

さらに、本発明のポリマーの製造方法により、ポリマーが有する不溶化基の割合も調整することが可能となる。重量平均分子量(M_w)を上記範囲とすることで、不溶化基がポリマー鎖中に含まれる確率が向上し、その結果良好な成膜が可能となる。また、重量平均分子量(M_w)が先述の範囲外であると、ポリマー鎖中に不溶化基が含まれる確率が低下し、不溶化率が低下すると推測される。

【0098】

【5-5. 脱離基: elimination group】

式(1-2)において、X は脱離基を表す。本発明での脱離基とは、脱離反応あるいは縮合反応において、放出される原子又は原子団である。

脱離基としては、特に制限はないが、例えばハロゲン元素、リン酸エステル類、スルホン酸エステル類、カルボン酸エステル類等のエステル類があげられ、好ましくはハロゲン元素、スルホン酸エステル類であり、適度な反応性を有する点で、より好ましくはハロゲン元素である。

【0099】

【5-6. 触媒】

10

20

30

40

50

本発明における、ポリマーの製造方法で用いる触媒としては、パラジウム化合物とホスフィン化合物が挙げられる。パラジウム化合物としては、例えばヘキサクロロパラジウム(IV)ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等の4価のパラジウム化合物、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)、ジクロロビル(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビル(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビル(トリ-o-トリルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロビル(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の2価パラジウム、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)等の0価のパラジウム等が挙げられるが、反応活性が高い点で0価のパラジウムが好ましい。
10

【0100】

本発明における、ポリマーの製造方法で用いるパラジウム化合物の使用量としては、式(1-2)のアリールアミン類に対して、パラジウム換算にして通常0.01モル%以上、好ましくは0.02モル%以上、また通常20モル%以下、好ましくは5モル%以下であることがよい。

本発明における、ポリマーの製造方法で用いるホスフィン化合物としては、トリアルキルホスフィン化合物が挙げられるが、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシリホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-t-ブチルホスフィン等が挙げられるが、特にトリ-t-ブチルホスフィンが好ましい。
20

【0101】

ホスフィン化合物の使用量としては、上記パラジウム化合物に対して、好ましくは、0.1倍モル量以上また、好ましくは10倍モル量以下である。

[5-7. 塩基]

本発明の、ポリマーの製造方法で用いる塩基としては、特に限定されるものではないが、ナトリウム、カリウム、セシウム等の炭酸塩、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属のアルコキシドが挙げられるが、好ましくはアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。
30

【0102】

塩基の使用量は、式(1-2)で表されるアリール類に対して、通常0.5倍モル量以上、好ましくは1倍モル量以上また通常10倍モル量以下である。

[5-8. 溶媒]

本発明の、ポリマーの製造方法で用いる溶媒としては、通常は反応に不活性であればよく、本反応を阻害しないものであればよい。例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、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等が挙げられるが、な点でトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。
40

【0103】

本発明の、ポリマーの製造方法での反応温度は、ポリマーを製造することが可能である温度であれば特に限定されるものではないが、通常20以上、好ましくは50以上、また、通常300以下、好ましくは200以下である。

得られたポリマーの精製方法としては、「分離精製技術ハンドブック」(1993年、(財)日本化学会編)、「化学変換法による微量成分及び難精製物質の高度分離」(1988年、(株)アイピー発行)、あるいは「実験化学講座(第4版)1」(1990年、(財)日本化学会編)の「分離と精製」の項に記載の方法をはじめとし、公知の技術を利用可能である。具体的には、抽出(懸濁洗浄、煮沸洗浄、超音波洗浄、酸塩基洗浄を含む)、吸着、吸蔵、融解、晶析(溶媒からの再結晶、再沈殿を含む)、蒸留(常圧
50

蒸留、減圧蒸留)、蒸発、昇華(常圧昇華、減圧昇華)、イオン交換、透析、濾過、限外濾過、逆浸透、圧浸透、帯域溶解、電気泳動、遠心分離、浮上分離、沈降分離、磁気分離、各種クロマトグラフィー(形状分類:カラム、ペーパー、薄層、キャピラリー、移動相分類:ガス、液体、ミセル、超臨界流体。分離機構:吸着、分配、イオン交換、分子ふるい、キレート、ゲル濾過、排除、アフィニティー)などが挙げられる。

【0104】

生成物の確認や純度の分析方法としては、ガスクロマトグラフ(GC)、高速液体クロマトグラフ(HPLC)、高速アミノ酸分析計(有機化合物)、キャピラリー電気泳動測定(CE)、サイズ排除クロマトグラフ(SEC)、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)、交差分別クロマトグラフ(CFC)、質量分析(MS、LC/MS、GC/MS、MS/MS)、核磁気共鳴装置(NMR(1HNMR, 13CNMR))、フーリエ変換赤外分光高度計(FT-IR)、紫外可視近赤外分光高度計(UV.VIS, NIR)、電子スピン共鳴装置(ESR)、透過型電子顕微鏡(TEM-EDX)電子線マイクロアナライザー(EPMA)、金属元素分析(イオンクロマトグラフ、誘導結合プラズマ-発光分光(ICP-AES)原子吸光分析(AAS)、蛍光X線分析装置(XRF))、非金属元素分析、微量成分分析(ICP-MS, GF-AAS, GD-MS)等を必要に応じ、適用可能である。

10

【0105】

[5-9. 本発明のポリマーの製造方法で製造されたポリマーと用途など]

本発明のポリマーの製造方法で製造されたポリマー(以下、単に「本発明によるポリマー」と称する場合がある)は、重量平均分子量(M_w)が大きく、また分散度(M_w/M_n)が小さい。

20

この為、本発明によるポリマーは、溶媒に対する溶解性に優れ、また電荷輸送能が高いため、有機電界発光素子材料として好適に用いることができる。

【0106】

また、本発明のポリマーの製造方法で製造されたポリマーが有する繰り返し単位としては、前記<繰り返し単位群C>及び<繰り返し単位群D>の項で記載のものが挙げられる。

その他、更に、以下<他の繰り返し単位群K>が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

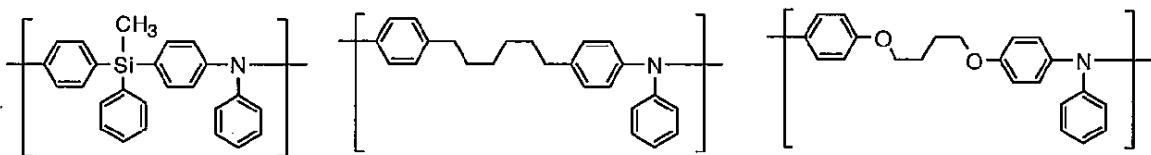
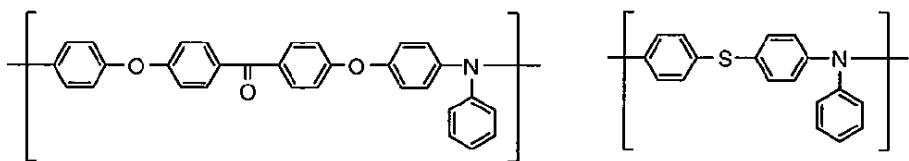
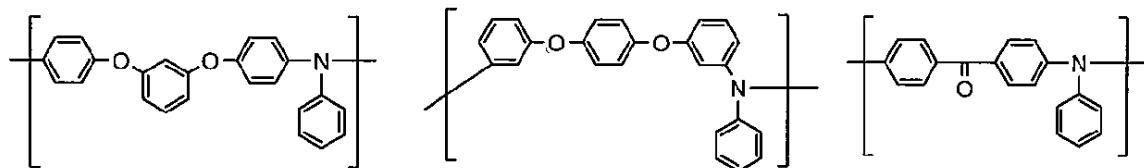
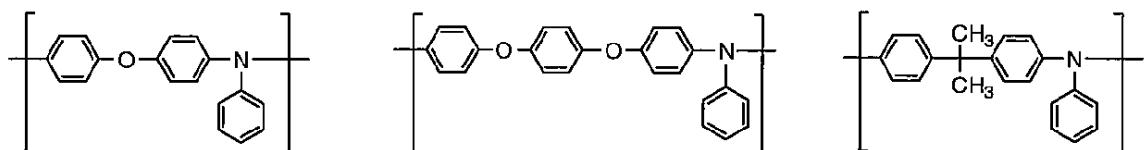
30

【0107】

<繰り返し単位群K>

【0108】

【化 3 1】



[0 1 0 9]

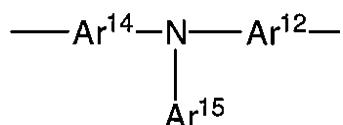
「5-10. 本発明の共役ポリマーの合成」

本発明のポリマーの製造方法で、本発明の共役ポリマー(Ⅰ)を製造する方法について、以下に説明する。

例えば、 m が 1 の時は、式 (I - 2) 中の $A r^2$ が下記の通りとなる。

[0 1 1 0]

【化 3 2】

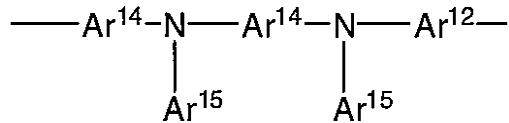


[0 1 1 1]

また、同様に例えば、 m が 2 の時は、式 (I - 2) 中の $A r^{-2}$ が下記の通りとなる

【 0 1 1 2 】

【化 3 3】



＜6. 共役ポリマーの用途＞

本発明の共役ポリマーは、電荷輸送材料として用いられることが好ましく、特に有機電界発光素子材料として用いられることが好ましい。有機電界発光素子材料として用いられる場合は、有機電界発素子における正孔注入層及び／又は正孔輸送層の電荷輸送材料とし

10

20

30

40

50

て用いることが好ましい。

【0113】

また、有機電界発光素子を簡便に製造できることから、本発明の共役ポリマーは、湿式成膜法で形成される有機層に用いることが好ましい。

<7. 不溶化ポリマー>

本発明の共役ポリマーであって分子内に不溶化基、又は前記式(I I)で表される基を有するものは、下記有機電界発光素子用組成物の項で記載のように、加熱及び/又は光などの活性エネルギー照射により、不溶化反応を起こし、不溶化ポリマーを形成することができる。不溶化ポリマーは下記詳述するように、正孔注入層及び/又は正孔輸送層として用いられることが好ましい。

10

【0114】

本発明の不溶化ポリマーの不溶化率は、下記の[不溶化率の測定方法]の項で記載の方法で測定した場合で、通常70%以上、好ましくは80%以上、また通常120%以下、好ましくは110%以下である。上記範囲内であると、不溶化ポリマーを含有する層と、該有機層上に湿式成膜法で形成された層とが混合せず、得られる素子の特性に影響しない点で好ましい。

【0115】

[7-1. 不溶化率の測定方法]

本発明における不溶化率は、以下の方法にて膜厚L1及びL2を各々測定し、L2/L1を算出した値である。

20

[7-1-1. 成膜方法、及び膜厚L1の測定方法]

25mm×37.5mmサイズのガラス基板を超純水で洗浄し、乾燥窒素で乾燥して、UV/Oゾン洗浄を行う。

【0116】

測定サンプル(通常、測定する化合物の固形分濃度が1重量%となるように調製された溶液)を前記ガラス基板にスピンドルコートして膜を形成する。

スピンドルコート条件は、下記の通りである。

[スピンドルコート条件]

気温：23

相対湿度：60%

30

スピナ回転数：1500 rpm

スピナ回転時間：30秒とした。

【0117】

塗布後、80、1分加熱乾燥を行い、次いで、230にて、60分間加熱乾燥する。得られた膜を約1mm幅で搔き取り、膜厚計(テンコールP-15、ケーエルエーテンコール社製)で膜厚L1(nm)を測定する。

[7-1-3. 膜厚L2の測定方法]

膜厚L1測定後の基板をスピナにセットし、測定サンプルに用いた溶媒と同様の溶媒を膜厚測定した箇所に垂らし、10秒後に、上記の<スピンドルコート条件>と同様にスピンドルコートを行う。続いて再び同じ箇所の膜厚L2(nm)を測定し、不溶化率L2/L1を算出する。

40

【0118】

<8. 有機電界発光素子用組成物>

本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の共役ポリマーを少なくとも1種含む組成物である。

本発明の有機電界発光素子用組成物は、陽極と陰極の間に配置された有機層を有する有機電界発光素子において、通常、該有機層を湿式成膜法により形成する際の塗布液として用いられる。本発明の有機電界発光素子用組成物は、該有機層のうち、正孔輸送層を形成するために用いられることが好ましい。

【0119】

50

なお、ここでは、有機電界発光素子における陽極 - 発光層間の層が 1 つの場合には、これを「正孔輸送層」と称し、2 つ以上の場合は、陽極に接している層を「正孔注入層」、それ以外の層を総称して「正孔輸送層」と称す。また、陽極 - 発光層間に設けられた層を総称して「正孔注入・輸送層」と称する場合がある。

本発明の有機電界発光素子用組成物は、前記本発明の共役ポリマーを含有することを特徴とするが、通常、さらに溶媒を含有する。

【 0 1 2 0 】

該溶媒は、本発明の共役ポリマーを溶解するものが好ましく、通常、共役ポリマーを常温で 0 . 0 5 重量 % 以上、好ましくは 0 . 5 重量 % 以上、さらに好ましくは 1 重量 % 以上溶解する溶媒である。

なお、本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の共役ポリマーの 1 種のみを含むものであってもよく、2 種以上を含むものであってもよい。

【 0 1 2 1 】

本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の共役ポリマーを通常 0 . 0 1 重量 % 以上、好ましくは 0 . 0 5 重量 % 以上、さらに好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、また、通常 5 0 重量 % 以下、好ましくは 2 0 重量 % 以下、さらに好ましくは 1 0 重量 % 以下含有する。

また、本発明の有機電界発光素子用組成物は、必要に応じ、電子受容性化合物を含んでいてもよい。上記組成物を用いて形成される層の溶解性を低下させ、正孔輸送層上へ他の層を塗布することを可能とする不溶化反応を促進するための各種添加物等の添加剤を含んでいてもよい。この場合は、溶媒としては、本発明の共役ポリマーと添加剤の双方を 0 . 0 5 重量 % 以上、好ましくは 0 . 5 重量 % 以上、さらに好ましくは 1 重量 % 以上溶解する溶媒を使用することが好ましい。

【 0 1 2 2 】

本発明の有機電界発光素子用組成物に含まれる、本発明の共役ポリマーの不溶化反応を促進する添加物としては、アルキルフェノン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシムエステル化合物、アゾ化合物、オニウム塩などの重合開始剤や重合促進剤、縮合多環炭化水素、ポルフィリン化合物、ジアリールケトン化合物などの光増感剤等が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 1 2 3 】

本発明の有機電界発光素子用組成物は、正孔注入層を形成するために用いる場合、低抵抗化する点で、さらに電子受容性化合物を含有することが好ましい。

電子受容性化合物としては、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子受容する能力を有する化合物が好ましい。具体的には、電子親和力が 4 e V 以上である化合物が好ましく、5 e V 以上の化合物である化合物がさらに好ましい。

【 0 1 2 4 】

電子受容性化合物の例としては、例えば、4 - イソプロピル - 4 ' - メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート等の有機基の置換したオニウム塩、塩化鉄 (I I I) (特開平 1 1 - 2 5 1 0 6 7 号公報) 、ペルオキソニ硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物、テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (特開 2 0 0 3 - 3 1 3 6 5 号公報) 等の芳香族ホウ素化合物、フラーレン誘導体、ヨウ素等が挙げられる。

【 0 1 2 5 】

上記の化合物のうち、強い酸化力を有する点で、有機基の置換したオニウム塩、高原子価の無機化合物等が好ましい。また、種々の溶媒に対する溶解性が高く湿式成膜法で膜を形成するのに適用可能である点で、有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物等が好ましい。

電子受容性化合物として好適な有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物の具体例としては、国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 9 0 2 4 号パンフレットに記載のものが挙げられ、その好ましい例も同様である。例えば、下記構造式で表わされる化合

10

20

30

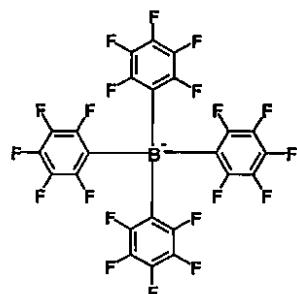
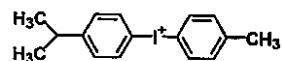
40

50

物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0126】

【化34】



10

【0127】

なお、電子受容性化合物は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒としては、特に制限されるものではないが、本発明の共役ポリマーを溶解させる必要があることから、好ましくは、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族化合物；1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の含ハロゲン溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート(PGMEA)等の脂肪族エーテル、1，2-ジメトキシベンゼン、1，3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2，3-ジメチルアニソール、2，4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の脂肪族エステル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸ブロピル、安息香酸n-ブチル等のエステル系溶媒等の有機溶媒が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0128】

本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒の組成物中の濃度は、通常10重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。

なお、水分は有機電界発光素子の性能劣化、中でも特に連続駆動時の輝度低下を促進する可能性があることが広く知られており、塗膜中に残留する水分をできる限り低減するために、これらの溶媒の中でも、25における水の溶解度が1重量%以下であるものが好ましく、0.1重量%以下である溶媒がより好ましい。

【0129】

本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒として、20における表面張力が40dyn/cm未満、好ましくは36dyn/cm以下、より好ましくは33dyn/cm以下である溶媒が挙げられる。

30

即ち、本発明における不溶化層を湿式成膜法により形成する場合、下地との親和性が重要である。膜質の均一性は有機電界発光素子の発光の均一性、安定性に大きく影響するため、湿式成膜法に用いる塗布液には、よりレベリング性が高く均一な塗膜を形成しうるよう表面張力が低いことが求められる。このような溶媒を使用することにより、本発明における不溶化層を均一に形成することができる。

【0130】

このような低表面張力の溶媒の具体例としては、前述したトルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒、安息香酸エチル等のエステル系溶媒、アニソール等のエーテル系溶媒、トリフルオロメトキシアニソール、ペンタフルオロメト

40

50

キシベンゼン、3-(トリフルオロメチル)アニソール、エチル(ペンタフルオロベンゾエート)等が挙げられる。

【0131】

これらの溶媒の組成物中の濃度は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。

本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒としてはまた、25における蒸気圧が10mmHg以下、好ましくは5mmHg以下で、通常0.1mmHg以上の溶媒が挙げられる。このような溶媒を使用することにより、有機電界発光素子を湿式成膜法により製造するプロセスに好適な、また、本発明の共役ポリマーの性質に適した組成物を調製することができる。このような溶媒の具体例としては、前述したトルエン、キシレン、メチシレン等の芳香族系溶媒、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒が挙げられる。これらの溶媒の組成物中の濃度は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。

【0132】

本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒として、25における蒸気圧が2mmHg以上、好ましくは3mmHg以上、より好ましくは4mmHg以上(但し、上限は好ましくは10mmHg以下である。)である溶媒と、25における蒸気圧が2mmHg未満、好ましくは1mmHg以下、より好ましくは0.5mmHg以下である溶媒との混合溶媒が挙げられる。このような混合溶媒を使用することにより、湿式成膜法により本発明の共役ポリマー、更には電子受容性化合物を含む均質な層を形成することができる。このような混合溶媒の組成物中の濃度は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。

【0133】

有機電界発光素子は、有機化合物からなる層を多数積層して形成するため、膜質が均一であることが非常に重要である。湿式成膜法で層形成する場合、その材料や、下地の性質によって、スピンドル法、スプレー法などの塗布法や、インクジェット法、スクリーン法などの印刷法等、公知の成膜方法が採用できる。例えばスプレー法は、凹凸のある面への均一な膜形成に有効であるため、パターニングされた電極や画素間の隔壁による凹凸が残る面に、有機化合物からなる層を設ける場合に、好ましい。スプレー法による塗布の場合、ノズルから塗布面へ噴射された塗布液の液滴はできる限り小さい方が、均一な膜質を得られるため好ましい。そのためには、塗布液に蒸気圧の高い溶媒を混合し、塗布雰囲気中において噴射後の塗布液滴から溶媒の一部が揮発することにより、基板に付着する直前に細かい液滴が生成する状態が好ましい。また、より均一な膜質を得るためにには、塗布直後に基板上に生成した液膜がレベリングする時間を確保することが必要で、この目的を達成するためにはより乾燥の遅い溶媒、すなわち蒸気圧の低い溶媒をある程度含有させる手法が用いられる。

【0134】

具体例としては、25における蒸気圧が2mmHg以上10mmHg以下である溶媒としては、例えば、キシレン、アニソール、シクロヘキサン、トルエン等の有機溶媒が挙げられる。25における蒸気圧が2mmHg未満である溶媒としては、安息香酸エチル、安息香酸メチル、テトラリン、フェネトール等が挙げられる。

混合溶媒の比率は、25における蒸気圧が2mmHg以上である溶媒が、混合溶媒総量中、5重量%以上、好ましくは25重量%以上、但し50重量%未満であり、25における蒸気圧が2mmHg未満である溶媒が、混合溶媒総量中、30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは75重量%以上、但し、95重量%未満である。

【0135】

なお、有機電界発光素子は、多数の有機化合物からなる層を積層して形成するため、各層がいずれも均一な層であることが要求される。湿式成膜法で層形成する場合、層形成用の溶液(組成物)に水分が混入することにより、塗膜に水分が混入して膜の均一性が損なわれるおそれがあるため、溶液中の水分含有量はできるだけ少ない方が好ましい。具体的

10

20

30

40

50

には、有機電界発光素子組成物中に含まれる水分量は、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下である。

【0136】

また、有機電界発光素子は、陰極等の水分により著しく劣化する材料が多く使用されているため、素子の劣化の観点からも、水分の存在は好ましくない。溶液中の水分量を低減する方法としては、例えば、窒素ガスシール、乾燥剤の使用、溶媒を予め脱水する、水の溶解度が低い溶媒を使用する等が挙げられる。なかでも、水の溶解度が低い溶媒を使用する場合は、塗布工程中に、溶液塗膜が大気中の水分を吸収して白化する現象を防ぐことができるため好ましい。

【0137】

この様な観点からは、本発明の有機電界発光素子用組成物は、例えば25における水の溶解度が1重量%以下(好ましくは0.1重量%以下)である溶媒を、該組成物中10重量%以上含有することが好ましい。なお、上記溶解度条件を満たす溶媒が30重量%以上であればより好ましく、50重量%以上であれば特に好ましい。

なお、本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒として、前述した溶媒以外にも、必要に応じて、各種の他の溶媒を含んでいてもよい。このような他の溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等がある。

【0138】

また、本発明の有機電界発光素子用組成物は、レベリング剤や消泡剤等の塗布性改良剤などの各種添加剤を含んでいてもよい。

【成膜方法】

前述の如く、有機電界発光素子は、多数の有機化合物からなる層を積層して形成するため、膜質が均一であることが非常に重要である。湿式成膜法で層形成する場合、その材料や、下地の性質によって、スピンドルコート法、スプレー法などの塗布法や、インクジェット法、スクリーン法などの印刷法等、公知の成膜方法が採用できる。

【0139】

湿式成膜法を用いる場合、本発明の共役ポリマー及び必要に応じて用いられるその他の成分(電子受容性化合物、不溶化反応を促進する添加物や塗布性改良剤等)を、適切な溶媒に溶解させ、上記有機電界発光素子用組成物を調製する。この組成物を、スピンドルコート法やディップコート法等の手法により、形成する層の下層に該当する層上に塗布し、乾燥した後、不溶化することにより、本発明における不溶化層を形成する。

【0140】

本発明の共役ポリマーを不溶化反応させ、不溶化ポリマーとする場合に、通常加熱を行う。

加熱の手法は特に限定されないが、例としては加熱乾燥等が挙げられる。加熱乾燥の場合の条件としては、通常120以上、好ましくは400以下に本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて形成された層を加熱する。

【0141】

加熱時間としては、通常1分以上、好ましくは24時間以下である。加熱手段としては特に限定されないが、形成された層を有する積層体をホットプレート上に載せたり、オープン内で加熱するなどの手段が用いられる。例えば、ホットプレート上で120以上、1分間以上加熱する等の条件を用いることができる。

加熱の手法は特に限定されないが、加熱乾燥の場合の条件としては、通常100以上、好ましくは120以上、より好ましくは150以上、また通常400以下、好ましくは350以下、より好ましくは300以下に、有機電界発光素子用組成物を用いて形成された層を加熱する。加熱時間としては、通常1分以上、好ましくは24時間以下である。加熱手段としては特に限定されないが、形成された層を有する積層体をホットプレート上に載せたり、オープン内で加熱するなどの手段が用いられる。例えば、ホットプレート上で120以上、1分間以上加熱する等の条件を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0142】

光などの活性エネルギー照射による場合には、超高压水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、赤外ランプ等の紫外・可視・赤外光源を直接用いて照射する方法、あるいは前述の光源を内蔵するマスクアライナ、コンベア型光照射装置を用いて照射する方法などが挙げられる。光以外の活性エネルギー照射では、例えばマグネットロンにより発生させたマイクロ波を照射する装置、いわゆる電子レンジを用いて照射する方法が挙げられる。

【0143】

照射時間としては、不溶化反応が充分に起こるために必要な条件を設定することが好ましいが、通常、0.1秒以上、好ましくは10時間以下照射される。

加熱及び光などの活性エネルギー照射は、それぞれ単独、あるいは組み合わせて行ってもよい。組み合わせる場合、実施する順序は特に限定されない。

加熱及び光などの活性エネルギー照射は、実施後に層に含有する水分及び/又は表面に吸着する水分の量を低減するために、窒素ガス雰囲気等の水分を含まない雰囲気で行うことが好ましい。同様の目的で、加熱及び/又は光などの活性エネルギー照射を組み合わせて行う場合には、少なくとも発光層の形成直前の工程を窒素ガス雰囲気等の水分を含まない雰囲気で行うことが特に好ましい。

【0144】

<9. 有機電界発光素子>

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極、陰極、及び該陽極と該陰極の間に配置された1層又は2層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層の少なくとも1層が、本発明の不溶化ポリマーを含有する有機電界発光素子である。

さらに、本発明の有機電界発光素子は、本発明における不溶化層が、正孔注入層及び/又は正孔輸送層であることが好ましい。

【0145】

本発明の不溶化層は、前記本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法にて形成されることが好ましい。

また、該正孔輸送層の陰極側には、湿式成膜法で形成される発光層を有することが好ましく、さらに、該正孔輸送層の陽極側には、湿式成膜法で形成される正孔注入層を有することが好ましい。すなわち、本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層、正孔輸送層及び発光層の全てが湿式成膜法で形成されることが好ましい。特にこの湿式成膜法で形成される発光層は低分子材料からなる層であることが好ましい。

【0146】

図1は、本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。図1に示す有機電界発光素子は、基板の上に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子注入層及び陰極を、この順に積層して構成される。この構成の場合、通常は正孔輸送層が上述の本発明の有機化合物含有層に該当することになる。

[1] 基板

基板は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエチル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化があるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0147】

[2] 陽極

陽極は、後述する発光層側の層（正孔注入層又は発光層など）への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール

10

20

30

40

50

、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより陽極を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる (Applied Physics Letters, 1992年, Vol.60, pp.2711参照)。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。

【0148】

陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下の範囲である。不透明でよい場合、陽極は基板と同一でもよい。また、更には上記の陽極の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0149】

なお、陽極に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的として、陽極表面を紫外線(UV) / オゾン処理したり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ処理することが好ましい。

[3] 正孔注入層

陽極の上には、正孔注入層が形成される。

【0150】

正孔注入層は、陽極の陰極側に隣接する層へ正孔を輸送する層である。

なお、本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層を省いた構成であってもよい。

正孔注入層は、正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことがより好ましい。更には、正孔注入層中にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことが特に好ましい。

【0151】

正孔注入層は、必要に応じて、バインダー樹脂や塗布性改良剤を含んでもよい。なお、バインダー樹脂は、電荷のトラップとして作用し難いものが好ましい。

また、正孔注入層は、電子受容性化合物のみを湿式成膜法によって陽極上に成膜し、その上から直接、電荷輸送材料組成物を塗布、積層することも可能である。この場合、電荷輸送材料組成物の一部が電子受容性化合物と相互作用することによって、正孔注入性に優れた層が形成される。

【0152】

(正孔輸送性化合物)

上記の正孔輸送性化合物としては、4.5eV ~ 6.0eVのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。ただし、湿式成膜法に用いる場合には、湿式成膜法に用いる溶媒への溶解性が高い方が好ましい。

正孔輸送性化合物としては、成膜性に優れ、高い電荷輸送能を有する点から、本発明の共役ポリマーであることが好ましい。つまり、本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて層を形成することが好ましい。

【0153】

本発明の共役ポリマー以外の化合物を正孔輸送性化合物として用いる場合、正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン化合物、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。中でも非晶質性、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましい。

芳香族アミン化合物の種類は特に制限されず、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよいが、表面平滑化効果の点から、重量平均分子量が1000以上、及び100000以下の中分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型炭化水素化合物）が好ましい。

10

20

30

40

50

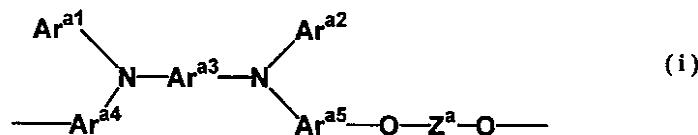
。

【0154】

芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例としては、下記式(i)で表わされる繰り返し単位を有する高分子化合物も挙げることができる。

【0155】

【化35】



10

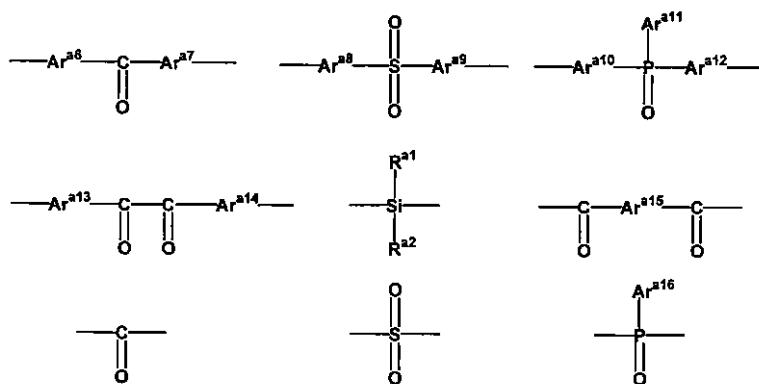
【0156】

(上記式(i)中、 Ar^a_1 及び Ar^a_2 は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わす。 Ar^a_3 ～ Ar^a_5 は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わす。 Z^a は、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表わす。また、 Ar^a_1 ～ Ar^a_5 のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0157】

【化36】

20



30

【0158】

(上記各式中、 Ar^a_6 ～ Ar^a_{16} は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の1価又は2価の基を表わす。 R^a_1 及び R^a_2 は、各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表わす。)

Ar^a_1 ～ Ar^a_{16} としては、任意の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環由来の1価又は2価の基が適用可能である。これらの基は各々同一であっても、互いに異なっていてもよい。また、これらの基は、更に任意の置換基を有していてもよい。

【0159】

一般式(i)で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、国際公開第2005/089024号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

40

正孔注入層の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、このような化合物のうち何れか1種を単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。

【0160】

2種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物1種又は2種以上と、他の正孔輸送性化合物1種又は2種以上とを併用するのが好ましい。

(電子受容性化合物)

電子受容性化合物としては、前記<有機電界発光素子用組成物>の項に記載のものと同

50

様である。また、好ましい具体例も同様である。

(カチオンラジカル化合物)

カチオンラジカル化合物としては、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンとからなるイオン化合物が好ましい。但し、カチオンラジカルが正孔輸送能の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

【0161】

カチオンラジカルとしては、正孔輸送性化合物として前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましい。正孔輸送性化合物として好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが、非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、及び溶解性などの点から好適である。

ここで、カチオンラジカル化合物は、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンとからなるカチオンイオン化合物が生成する。

【0162】

P E D O T / P S S (A d v . M a t e r . , 2 0 0 0 年 , 1 2 卷 , 4 8 1 頁) やエメラルジン塩酸塩 (J . P h y s . C h e m . , 1 9 9 0 年 , 9 4 卷 , 7 7 1 6 頁) 等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合 (脱水素重合) することによっても生成する。

ここでいう酸化重合は、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキソニ硫酸塩等を用いて化学的に、又は、電気化学的に酸化するものである。この酸化重合 (脱水素重合) の場合、モノマーが酸化されることにより高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

【0163】

正孔注入層は、前記 [成膜方法] に記載の方法で形成される。また、真空蒸着法などの乾式成膜法で形成することもできる。

正孔注入層の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上、また、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下の範囲である。

なお、正孔注入層における電子受容性化合物の正孔注入性化合物に対する含有量は、通常 0.1 モル % 以上、好ましくは 1 モル % 以上である。但し、通常 100 モル % 以下、好ましくは 40 モル % 以下である。

【0164】

(その他の構成材料)

正孔注入層の材料としては、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述の正孔輸送性化合物や電子受容性化合物に加えて、さらに、その他の成分を含有させてもよい。その他の成分の例としては、各種の発光材料、電子輸送性化合物、バインダー樹脂、塗布性改良剤などが挙げられる。なお、その他の成分は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0165】

(溶媒)

湿式成膜法に用いる正孔注入層形成用組成物の溶媒のうち少なくとも 1 種は、上述の正孔注入層の構成材料を溶解しうる化合物であることが好ましい。また、この溶媒の沸点は通常 110 以上、好ましくは 140 以上、中でも 200 以上、通常 400 以下、中でも 300 以下であることが好ましい。溶媒の沸点が低すぎると、乾燥速度が速すぎ、膜質が悪化する可能性がある。また、溶媒の沸点が高すぎると乾燥工程の温度を高くする必要があり、他の層や基板に悪影響を与える可能性がある。

【0166】

10

20

30

40

50

溶媒として例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒などが挙げられる。

エーテル系溶媒としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート(PGMEA)等の脂肪族エーテル；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル、等が挙げられる。

【 0167 】

エステル系溶媒としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル、等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、3-イロプロピルビフェニル、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。アミド系溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、等が挙げられる。

【 0168 】

その他、ジメチルスルホキシド、等も用いることができる。

これらの溶媒は1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

(成膜方法)

正孔注入層形成用組成物を調製後、この組成物を湿式成膜により、正孔注入層の下層に該当する層(通常は、陽極)上に塗布し、乾燥することにより正孔注入層を形成する。

【 0169 】

成膜工程における温度は、組成物中に結晶が生じることによる膜の欠損を防ぐため、10以上が好ましく、50以下が好ましい。

成膜工程における相対湿度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常0.01 ppm以上、通常80%以下である。

塗布後、通常加熱等により正孔注入層形成用組成物の膜を乾燥させる。乾燥させる方法としては、通常、加熱工程が行なわれる。加熱工程において使用する加熱手段の例を挙げると、クリーンオーブン、ホットプレート、赤外線、ハロゲンヒーター、マイクロ波照射などが挙げられる。中でも、膜全体に均等に熱を与えるためには、クリーンオーブン及びホットプレートが好ましい。

【 0170 】

加熱工程における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り、正孔注入層形成用組成物に用いた溶媒の沸点以上の温度で加熱することが好ましい。また、正孔注入層中に本発明の有機電界発光素子材料が含有される場合、解離基が解離する温度以上の温度で加熱することが好ましい。また、正孔注入層形成用組成物に用いた溶媒が2種類以上含まれている混合溶媒の場合、少なくとも1種類がその溶媒の沸点以上の温度で加熱されるのが好ましい。溶媒の沸点上昇を考慮すると、加熱工程においては、好ましくは120以上、好ましくは410以下で加熱することが好ましい。

【 0171 】

加熱工程において、加熱温度が正孔注入層形成用組成物の溶媒の沸点以上であり、かつ塗布膜の十分な不溶化が起こらなければ、加熱時間は限定されないが、好ましくは10秒以上、通常180分以下である。加熱時間が長すぎると他の層の成分が拡散する傾向があり、短すぎると正孔注入層が不均質になる傾向がある。加熱は2回にわけて行ってよい。

【 0172 】

< 真空蒸着法による正孔注入層の形成 >

10

20

30

40

50

真空蒸着により正孔注入層を形成する場合には、正孔注入層の構成材料（前述の正孔輸送性化合物、電子受容性化合物等）の1種又は2種以上を真空容器内に設置されたるつぼに入れ（2種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼに入れ）、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気した後、るつぼを加熱して（2種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱して）、蒸発量を制御して蒸発させ（2種以上の材料を用いる場合はそれぞれ独立に蒸発量を制御して蒸発させ）、るつぼと向き合って置かれた基板の陽極上に正孔注入層を形成させる。なお、2種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をるつぼに入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層を形成することもできる。

【0173】

蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa)以上、通常 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa)以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常0.1 /秒以上、通常5.0 /秒以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは10 以上で、好ましくは50 以下で行われる。

【0174】

正孔注入層の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下の範囲である。

なお、正孔注入層における電子受容性化合物の正孔注入性化合物に対する含有量は、通常0.1モル%以上、好ましくは1モル%以上である。但し、通常100モル%以下、好ましくは40モル%以下である。

【0175】

[4] 正孔輸送層

正孔輸送層は、正孔注入層がある場合には正孔注入層の上に、正孔注入層が無い場合には陽極の上に形成することができる。また、本発明の有機電界発光素子は、正孔輸送層を省いた構成であってもよい。

正孔輸送層を形成する材料としては、正孔輸送能が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが好ましい。そのために、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、正孔移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが好ましい。また、多くの場合、発光層に接するため、発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させたりしないことが好ましい。

【0176】

正孔輸送性化合物としては、上記の点から、特に、本発明の共役ポリマーであることが好ましい。本発明の共役ポリマー以外の化合物を正孔輸送性化合物として用いる場合、従来、正孔輸送層の構成材料として用いられている材料を用いることができ、従来用いられている材料としては、例えば、前述の正孔注入層に使用される正孔輸送性化合物として例示したものが挙げられる。また、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平5-234681号公報）、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体などが挙げられる。また、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、テトラフェニルベンジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0177】

湿式成膜で正孔輸送層を形成する場合は、上記正孔注入層の形成と同様にして、正孔輸送層形成用組成物を調製した後、塗布後、加熱乾燥させる。

正孔輸送層形成用組成物には、上述の正孔輸送性化合物の他、溶媒を含有する。用いる溶媒は上記正孔注入層形成用組成物に用いたものと同様である。また、塗布条件、加熱乾燥条件等も正孔注入層の形成の場合と同様である。

【0178】

真空蒸着により正孔輸送層を形成する場合もまた、その成膜条件等は上記正孔注入層の形成の場合と同様である。

正孔輸送層は、上記正孔輸送性化合物の他、各種の発光材料、電子輸送性化合物、バイ10ンダー樹脂、塗布性改良剤などを含有していてもよい。

正孔輸送層はまた、架橋性化合物を架橋して形成される層であってもよい。架橋性化合物は、架橋性基を有する化合物であって、架橋することによりポリマーを形成する。

【0179】

この架橋性基の例を挙げると、オキセタン、エポキシなどの環状エーテル；ビニル基、トリフルオロビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリロイル、シンナモイル等の不飽和二重結合；ベンゾシクロブタンなどが挙げられる。

架橋性化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれであってもよい。架橋性化合物は1種のみを有していてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。

【0180】

この架橋性基の例を挙げると、オキセタン、エポキシなどの環状エーテル；ビニル基、トリフルオロビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリロイル、シンナモイル等の不飽和二重結合；ベンゾシクロブタンなどが挙げられる。

架橋性化合物としては、架橋性基を有する正孔輸送性化合物を用いることが好ましい。正孔輸送性化合物の例を挙げると、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体等の含窒素芳香族化合物誘導体；トリフェニルアミン誘導体；シロール誘導体；オリゴチオフェン誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが挙げられる。その中でも、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体等の含窒素芳香族誘導体；トリフェニルアミン誘導体、シロール誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが好ましく、特に、トリフェニルアミン誘導体がより好ましい。

【0181】

架橋性化合物を架橋して正孔輸送層を形成するには、通常、架橋性化合物を溶媒に溶解又は分散した正孔輸送層形成用組成物を調製して、湿式成膜により塗布して架橋させる。

正孔輸送層形成用組成物には、架橋性化合物の他、架橋反応を促進する添加物を含んでもよい。架橋反応を促進する添加物の例を挙げると、アルキルフェノン化合物、アシリルホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシムエステル化合物、アゾ化合物、オニウム塩等の重合開始剤及び重合促進剤；縮合多環炭化水素、ポルフィリン化合物、ジアリールケトン化合物等の光増感剤；などが挙げられる。

【0182】

また、さらに、レベリング剤、消泡剤等の塗布性改良剤；電子受容性化合物；バインダー樹脂；などを含有していてもよい。

正孔輸送層形成用組成物は、架橋性化合物を通常0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、さらに好ましくは0.1重量%以上、通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下含有する。

【0183】

このような濃度で架橋性化合物を含む正孔輸送層形成用組成物を下層（通常は正孔注入層）上に成膜後、加熱及び/又は光などの活性エネルギー照射により、架橋性化合物を架

10

20

30

40

50

橋させて網目状高分子化合物にする。

成膜時の温度、湿度などの条件は、前記正孔注入層の湿式成膜時と同様である。

成膜後の加熱の手法は特に限定されないが、例としては加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられる。加熱乾燥の場合の加熱温度条件としては、通常 120 以上、好ましくは 400 以下である。

【0184】

加熱時間としては、通常 1 分以上、好ましくは 24 時間以下である。加熱手段としては特に限定されないが、成膜された層を有する積層体をホットプレート上に載せたり、オーブン内で加熱するなどの手段が用いられる。例えば、ホットプレート上で 120 以上、1 分間以上加熱する等の条件を用いることができる。

10

光などの活性エネルギー照射による場合には、超高压水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、赤外ランプ等の紫外・可視・赤外光源を直接用いて照射する方法、あるいは前述の光源を内蔵するマスクアライナ、コンベア型光照射装置を用いて照射する方法などが挙げられる。光以外の活性エネルギー照射では、例えばマグнетロンにより発生させたマイクロ波を照射する装置、いわゆる電子レンジを用いて照射する方法が挙げられる。照射時間としては、膜の溶解性を低下させるために必要な条件を設定することが好ましいが、通常、0.1 秒以上、好ましくは 10 時間以下照射される。

【0185】

加熱及び光などの活性エネルギー照射は、それぞれ単独、あるいは組み合わせて行ってもよい。組み合わせる場合、実施する順序は特に限定されない。

20

正孔輸送層の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上、また、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下の範囲である。

[5] 発光層

発光層は、正孔輸送層が有る場合には正孔輸送層の上に、正孔輸送層が無くて正孔注入層が有る場合には正孔注入層の上に、正孔輸送層と正孔注入層が無い場合には陽極の上に形成される。

【0186】

発光層は前述の正孔注入層や正孔輸送層、及び後述する正孔阻止層や電子輸送層等とは独立した層であってもよいが、独立した発光層を形成せず、正孔輸送層や電子輸送層など他の有機層が発光層の役割を担ってもよい。

30

発光層は、電界を与えられた電極間において、陽極から直接に、又は正孔注入層や正孔輸送層等を通じて注入された正孔と、陰極から直接に、又は陰極バッファ層や電子輸送層や正孔阻止層等を通じて注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる層である。

【0187】

発光層は、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の方法で形成することができるが、例えば、湿式成膜法又は真空蒸着法により陽極上に形成される。ただし、大面積の発光素子を製造する場合には、湿式成膜法の方が好ましい。湿式成膜法、及び真空蒸着法の方法は、正孔注入層と同様の方法を用いて行なうことができる。

発光層は、少なくとも、発光の性質を有する材料（発光材料）を含有するとともに、好ましくは、正孔輸送の性質を有する材料（正孔輸送性化合物）、或いは、電子輸送の性質を有する材料（電子輸送性化合物）とを含有する。更に、発光層は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、その他の成分を含有していてもよい。これらの材料としては、後述のように湿式成膜法で発光層を形成する観点から、何れも低分子系の材料を使用することが好ましい。

40

【0188】

発光材料としては、任意の公知の材料を適用可能である。例えば、蛍光発光材料であってもよく、燐光発光材料であってもよいが、内部量子効率の観点から、好ましくは燐光発光材料である。

なお、溶媒への溶解性を向上させる目的で、発光材料の分子の対称性や剛性を低下させ

50

たり、或いはアルキル基などの親油性置換基を導入したりすることも、重要である。以下、発光材料のうち蛍光色素の例を挙げるが、蛍光色素は以下の例示物に限定されるものではない。

【0189】

青色発光を与える蛍光色素（青色蛍光色素）としては、例えば、ナフタレン、クリセン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、p-ビス（2-フェニルエテニル）ベンゼン及びそれらの誘導体等が挙げられる。

緑色発光を与える蛍光色素（緑色蛍光色素）としては、例えば、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、Al₃（C₉H₆NO）₃などのアルミニウム錯体等が挙げられる。

【0190】

黄色発光を与える蛍光色素（黄色蛍光色素）としては、例えば、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。

赤色発光を与える蛍光色素（赤色蛍光色素）としては、例えば、DCM（4-（dicyanomethylene）-2-methyl-6-（p-dimethylaminostyryl）-4H-pyran）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等が挙げられる。

【0191】

燐光発光材料として、具体的には、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム、トリス（2-フェニルピリジン）ルテニウム、トリス（2-フェニルピリジン）パラジウム、ビス（2-フェニルピリジン）白金、トリス（2-フェニルピリジン）オスミウム、トリス（2-フェニルピリジン）レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等が挙げられる。

【0192】

高分子系の発光材料としては、ポリ（9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル）、ポリ[（9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル）-co-（4,4'-(N-(4-sec-ブチルフェニル)ジフェニルアミン）]、ポリ[（9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル）-co-（1,4-ベンゾ-2{2,1'-3}-トリアゾール）]などのポリフルオレン系材料、ポリ[2-メトキシ-5-(2-ヘチルヘキシリオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]などのポリフェニレンビニレン系材料が挙げられる。

【0193】

また、本発明の共役ポリマーを発光材料として用いることもできる。

発光材料として用いる化合物の分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常10000以下、好ましくは5000以下、より好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下、また、通常100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、更に好ましくは400以上の範囲である。発光材料の分子量が小さ過ぎると、耐熱性が著しく低下したり、ガス発生の原因となったり、膜を形成した際の膜質の低下を招いたり、あるいはマイグレーションなどによる有機電界発光素子のモルフォロジー変化を来したりする場合がある。一方、発光材料の分子量が大き過ぎると、有機化合物の精製が困難となってしまったり、溶媒に溶解させる際に時間を要したりする傾向がある。

【0194】

なお、上述した発光材料は、いずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

発光層における発光材料の割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、好ましくは0.05重量%以上、好ましくは35重量%以下である。発光材料が少なすぎると発光ムラを生じる可能性があり、多すぎると発光効率が低下する可能性がある。なお、2種以上の発光材料を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

【0195】

低分子系の正孔輸送性化合物の例としては、前述の正孔輸送層の正孔輸送性化合物として例示した各種の化合物の他、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルに代表される、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(Journal of Luminescence, 1997年, Vol.72-74, pp.985)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chemical Communications, 1996年, pp.2175)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synthetic Metals, 1997年, Vol.91, p.209)等が挙げられる。10

【0196】

低分子系の電子輸送性化合物の例としては、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)や、2,5-ビス(6'--(2',2"-ビピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール(PyPySPyPy)や、バソフェナントロリン(BPhen)や、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP、バソクプロイン)、2-(4-ビフェニリル)-5-(p-ターシャルブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(tBu-PBD)や、4,4'-ビス(9-カルバゾール)-ビフェニル(CBP)、9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセン(ADN)等がある。20

【0197】

これら正孔輸送性化合物や電子輸送性化合物は発光層においてホスト材料として使用されることが好ましい。ホスト材料の具体例としては、特開2007-067383号公報、特開2007-88433号公報、特開2007-110093号公報に記載のものが挙げられ、その好適例も同様である。

発光層の形成法としては、湿式成膜法、真空蒸着法が挙げられるが、上述したように、均質で欠陥がない薄膜を容易に得られる点や、形成のための時間が短くて済む点、更には、本発明の有機化合物による正孔輸送層の不溶化の効果を享受できる点から、湿式成膜法が好ましい。湿式成膜法により発光層を形成する場合、上述の材料を適切な溶媒に溶解させて塗布溶液を調製し、それを上述の形成後の正孔輸送層の上に塗布・成膜し、乾燥して溶媒を除去することにより形成する。その形成方法としては、前記正孔輸送層の形成方法と同様である。30

【0198】

発光層の膜厚は、通常3nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常300nm以下、好ましくは100nm以下の範囲である。

[6] 正孔阻止層

図1では、発光層と電子輸送層の間に、正孔阻止層が設けられているが、正孔阻止層はこれを省略してもよい。

【0199】

正孔阻止層は、発光層の上に、発光層の陰極側の界面に接するように積層されるが、陽極から移動してくる正孔が陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。40

正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ(HOMO、LUMOの差)が大きいこと、励起三重項準位(T1)が高いことが挙げられる。

【0200】

このような条件を満たす正孔阻止材料としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)、(フェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)、(トリフェニルシラノラト)アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス(2-メチル-8-キノラト)アルミニウム- μ -オキソ-ビス-(2-メチル-8-キノリラト)アルミニウム二核金50

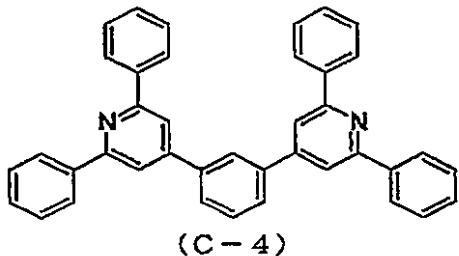
属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物（特開平11-242996号公報）、3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニル-5（4-tert-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体（特開平7-41759号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（特開平10-79297号公報）が挙げられる。更に、国際公開第2005-022962号パンフレットに記載の2,4,6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物も、正孔阻止材料として好ましい。

【0201】

具体的には以下に記載の化合物が挙げられる。

【0202】

【化37】



【0203】

正孔阻止層も、正孔注入層や発光層と同様、湿式成膜法を用いて形成することができるが、通常は真空蒸着法により形成される。真空蒸着法の手順の詳細は、後述の電子注入層の場合と同様である。

正孔阻止層の膜厚は、通常0.5nm以上、好ましくは1nm以上、また、通常100nm以下、好ましくは50nm以下である。

【0204】

【7】電子輸送層

電子輸送層は素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、発光層と電子注入層との間に設けられる。

電子輸送層は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極又は電子注入層からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0205】

このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[*h*]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号明細書）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-*t*-ブチル-9,10-*N,N'*-ジシアノアントラキノンジイミン、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛などが挙げられる。

【0206】

電子輸送層の膜厚は、通常下限は1nm、好ましくは5nm程度であり、上限は通常300nm、好ましくは100nm程度である。

電子輸送層は、前記と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法により正孔阻止層上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【8】電子注入層

10

20

30

40

50

電子注入層は、陰極から注入された電子を効率よく、電子輸送層又は発光層へ注入する役割を果たす。

【0207】

電子注入を効率よく行うには、電子注入層を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属等が用いられる。その膜厚は通常0.1nm以上、5nm以下が好ましい。

更に、後述するバソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドープする（特開平10-270171号公報、特開2002-100478号公報、特開2002-100482号公報などに記載）ことにより、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。この場合の膜厚は通常、5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常200nm以下、好ましくは100nm以下の範囲である。

【0208】

電子注入層は、湿式成膜法或いは真空蒸着法により、発光層又はその上の正孔阻止層上に積層することにより形成される。

湿式成膜法の場合の詳細は、正孔注入層及び発光層の場合と同様である。

一方、真空蒸着法の場合には、真空容器内に設置されたるつぼ又は金属ポートに蒸着源を入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、るつぼ又は金属ポートを加熱して蒸発させ、るつぼ又は金属ポートと向き合って置かれた基板上の発光層、正孔阻止層又は電子輸送層上に電子注入層を形成する。

【0209】

電子注入層としてのアルカリ金属の蒸着は、クロム酸アルカリ金属と還元剤をニクロムに充填したアルカリ金属ディスペンサーを用いて行う。このディスペンサーを真空容器内で加熱することにより、クロム酸アルカリ金属が還元されてアルカリ金属が蒸発される。有機電子輸送材料とアルカリ金属とを共蒸着する場合は、有機電子輸送材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、各々のるつぼ及びディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼ及びディスペンサーと向き合って置かれた基板上に電子注入層を形成する。

【0210】

このとき、電子注入層の膜厚方向において均一に共蒸着されるが、膜厚方向において濃度分布があつても構わない。

[9] 陰極

陰極は、発光層側の層（電子注入層又は発光層など）に電子を注入する役割を果たす。陰極の材料としては、前記の陽極に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0211】

陰極の膜厚は通常、陽極と同様である。

低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、素子の安定性が増すので好ましい。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

[10] その他

以上、図1に示す層構成の有機電界発光素子を例に説明してきたが、本発明の有機電界発光素子は、その趣旨を逸脱しない範囲において、別の構成を有していてもよい。例えば、その性能を損なわない限り、陽極と陰極との間に、上記説明にある層の他に任意の層を有していてもよく、また、任意の層が省略されていてもよい。

10

20

30

40

50

【0212】

なお、本発明においては、正孔輸送層に本発明の共役ポリマーを使用することにより、正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を全て湿式成膜法により積層形成することができる。これにより、大面積のディスプレイを製造することが可能となる。

なお、図1とは逆の構造、即ち、基板上に陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図1に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0213】

さらには、図1に示す層構成を複数段重ねた構造（発光ユニットを複数積層させた構造）とすることも可能である。その際には段間（発光ユニット間）の界面層（陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層）の代わりに、例えばV₂O₅等を電荷発生層（CGL）として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【0214】

＜有機ELディスプレイ及び有機EL照明＞

本発明の有機ELディスプレイ及び有機EL照明は、上述のような本発明の有機電界発光素子を用いたものである。本発明の有機ELディスプレイの型式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。

例えば、「有機ELディスプレイ」（オーム社、平成16年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で、本発明の有機ELディスプレイ及び有機EL照明を形成することができる。

【実施例】

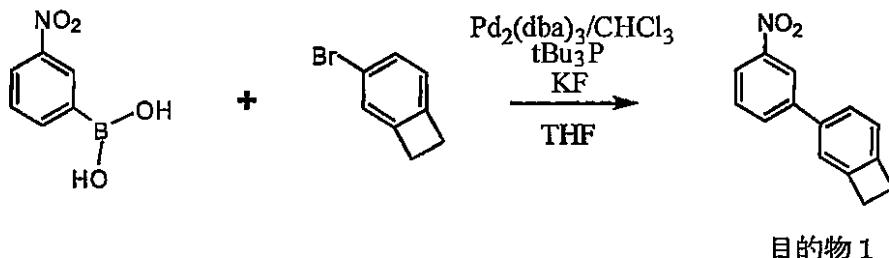
【0215】

次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0216】

【化38】

（合成例1）



【0217】

反応容器内にフッ化カリウム（23.01g）を仕込み、減圧下、加熱乾燥と窒素置換を繰り返し系内を窒素雰囲気とした。3-ニトロフェニルボロン酸（6.68g）、4-ブロモ-1-ベンゾシクロブテン（7.32g）、脱水テトラヒドロフラン（50ml）を仕込み、攪拌した。そこへ、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（0.21g）を加え、さらに系内を十分に窒素置換して、室温でトリ-t-ブチルホスフィン（0.47g）を加え、添加終了後、そのまま1時間攪拌させた。反応終了後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を2回水洗し、硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル）にて精製し、目的物1（8.21g）を得た。

【0218】

10

20

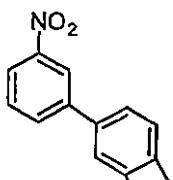
30

40

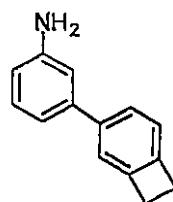
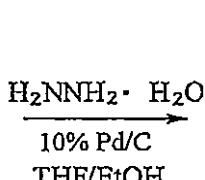
50

【化39】

(合成例2)



目的物1



目的物2

10

【0219】

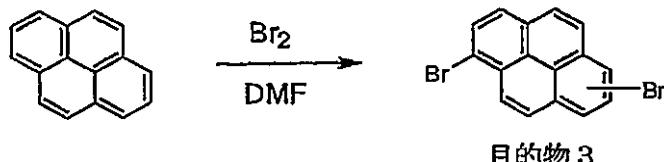
目的物1(8.11g)、テトラヒドロフラン36ml、エタノール36ml、10% Pd/C(1.15g)を仕込み、70℃で加熱攪拌した。そこへヒドラジン水和物(10.81g)をゆっくり滴下した。2時間反応後、放冷し、反応液をセライトでろ過して濾液を濃縮した。この濾液に酢酸エチルを加え、水で洗浄し、有機層を濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)にて精製することにより、目的物2(4.90g)を得た。

20

【0220】

【化40】

(合成例3)



目的物3

30

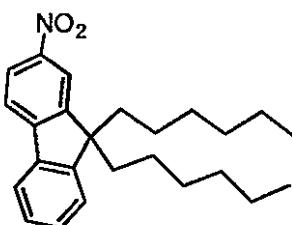
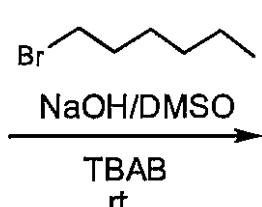
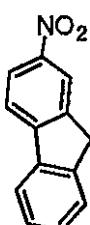
【0221】

窒素気流中、ピレン(10.11g)に、N,N'-ジメチルホルムアミド(400ml)を加え、氷浴で0℃に冷却しながら攪拌し、N,N'-ジメチルホルムアミド50mlに溶解させた臭素(15.18g)を滴下した。室温まで昇温して8時間攪拌させた後、一晩放置した。析出した結晶を濾取し、エタノール懸洗を行い、トルエンで再結晶することによって、目的物3(5.8g)を得た。

【0222】

【化41】

(合成例4)



目的物4

40

【0223】

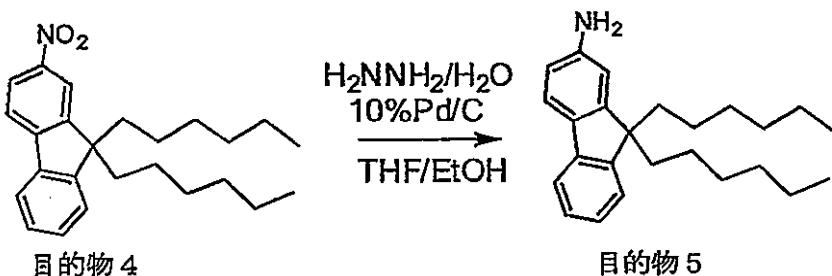
50

2-ニトロフルオレン(25.0g)、1-ブロモヘキサン(58.61g)、テトラブチルアンモニウムプロマイド(7.63g)、ジメチルスルホキシド(220ml)を仕込み、17M水酸化ナトリウム水溶液(35ml)をゆっくり滴下し、室温で3時間反応した。反応液に、酢酸エチル(200ml)及び水(100ml)を加え攪拌後、分液し、水層を酢酸エチルで抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)で精製することにより、目的物4(44.0g)を得た。

【0224】

【化42】

(合成例5)



10

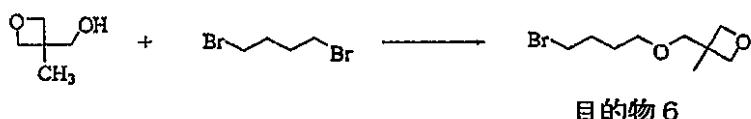
【0225】

目的物4(44.0g)、テトラヒドロフラン(120ml)、エタノール(120ml)に10%Pd/C(8.6g)を加え、50℃で加熱攪拌した。そこへ、ヒドラジン一水和物(58.0g)をゆっくり滴下し、この温度で3時間反応した。反応液を放冷し、セライトによる減圧濾過し、ろ液を濃縮して残渣をメタノールに添加し、晶出した結晶を濾取して乾燥することにより、目的物5(34.9g)を得た。

【0226】

【化43】

(合成例6)



30

【0227】

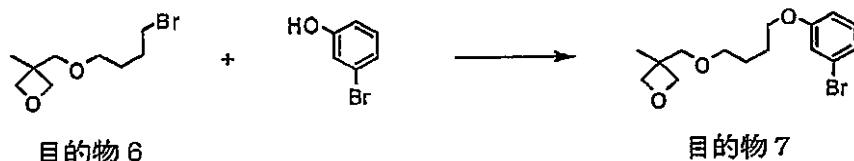
50%水酸化ナトリウム水溶液(300g)とヘキサン(250mL)の混合溶液を仕込み、テトラブチルアンモニウムプロマイド(4.98g)を添加した。混合物を5℃まで冷却後、オキセタン(31g)と1,4-ジブロモブタン(200g)の混合物を激しく攪拌しながら滴下した。滴下終了後、温度を15分で室温にし、15分間攪拌し、80℃のオイルバスに付け、還流し始めてから15分間攪拌し、オイルバスを取り去り15分間攪拌した。そのまま分液漏斗に移し、有機層を分離し、有機層を水洗してから硫酸マグネシウムにより乾燥させ、溶媒を減圧下に除去し、減圧蒸留(0.42mmHg, 72℃)にて目的物6(52.2g)を得た。

【0228】

40

【化44】

(合成例7)



10

【0229】

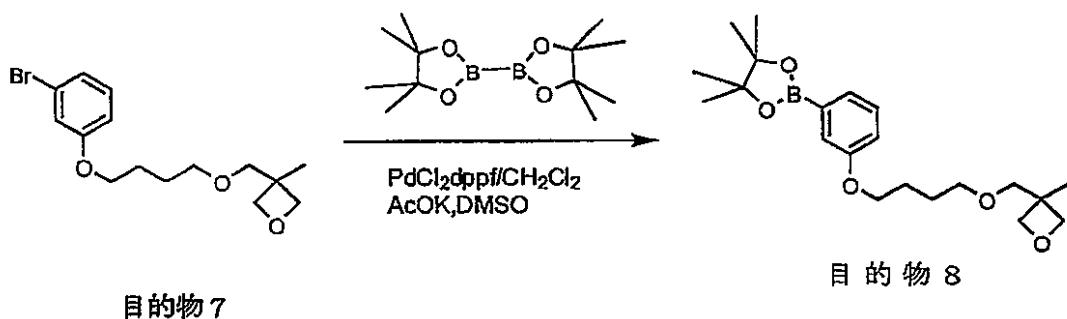
窒素気流中、ジメチルスルホキシド (50 ml) の溶液に粉碎した水酸化カリウム (8.98 g)、を加え、m-ブロモフェノール (6.92 g) を加えて30分間攪拌後、化合物6 (12.33 g) を加えて室温で6時間攪拌した。析出物を濾取した後、塩化メチレンで抽出して有機層を濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 塩化メチレン) で精製することにより、目的物7 (11.4 g) を得た。

【0230】

【化45】

(合成例8)

20



30

【0231】

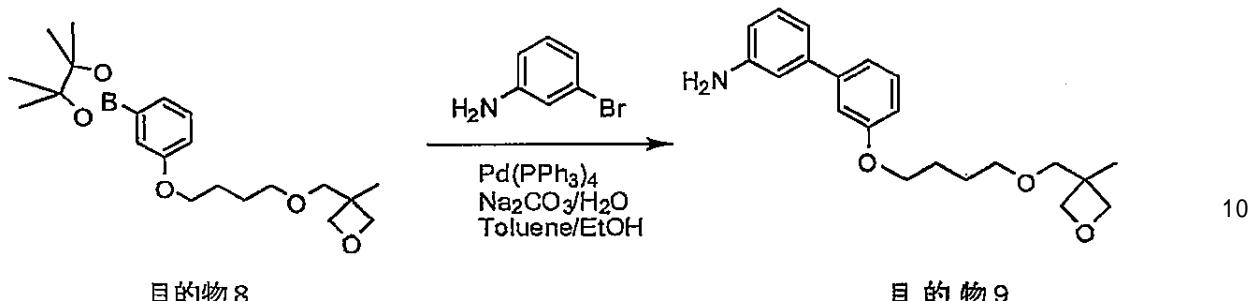
窒素気流中、化合物7 (10.0 g)、ビス(ピナコラート)ジボラン (10.8 g)、酢酸カリウム (10.13 g)、ジメチルスルホキシド (150 ml) を仕込み、60℃に加熱してから30分間攪拌し、(ビスジフェニルホスフィノフェロセン)ジクロロパラジウム錯体 (0.74 g) を加え、80℃で6時間反応した。反応後、室温まで放冷し、反応液にトルエン (100 ml) 及び水 (120 ml) を加え攪拌後、分液し、水層をトルエンで抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン / 酢酸エチル) で精製することにより、目的物8 (7.9 g) を得た。

【0232】

40

【化 4 6】

(合成例 9)



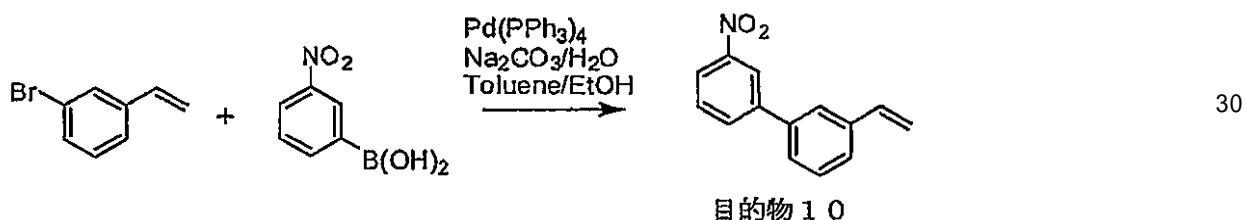
[0 2 3 3]

窒素気流中、目的物 8 (7 . 9 g) 、 3 - プロモアニリン (3 . 47 g) 、トルエン : エタノール (60 ml : 30 ml) 、 2M炭酸ナトリウム水溶液 (20 ml) を仕込み、 60 ℃ に加熱下、 30 分間攪拌して系内を脱気して、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0 . 7 g) を加え、 6 時間還流した。室温まで放冷した後、反応液にトルエン (100 ml) 及び水 (120 ml) を加え攪拌後、分液し、水層をトルエンで抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n - ヘキサン / 酢酸エチル) で精製することにより、目的物 9 (3 . 8 g) を得た。

(0 2 3 4)

【化 4 7】

(合成例 10)



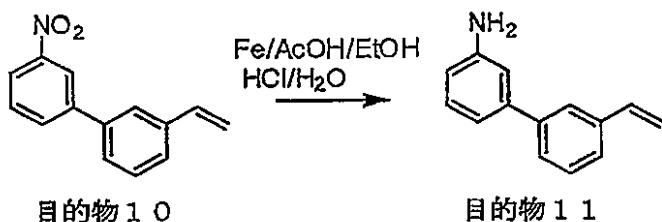
【 0 2 3 5 】

窒素気流中、3-プロモスチレン(5.0g)、3-ニトロフェニルボロン酸(5.5g)、トルエン:エタノール(80ml:40ml)、2M炭酸ナトリウム水溶液(20ml)を仕込み、60℃に加熱下、30分間攪拌して脱気した。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.95g)を加え、6時間還流した。室温まで放冷した後、反応液に塩化メチレン(100ml)及び水(100ml)を加え攪拌後、分液し、水層を塩化メチレンで抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(*n*-ヘキサン/塩化メチレン)で精製することにより、目的物10(5.5g)を得た。

【 0 2 3 6 】

【化48】

(合成例11)



10

【0237】

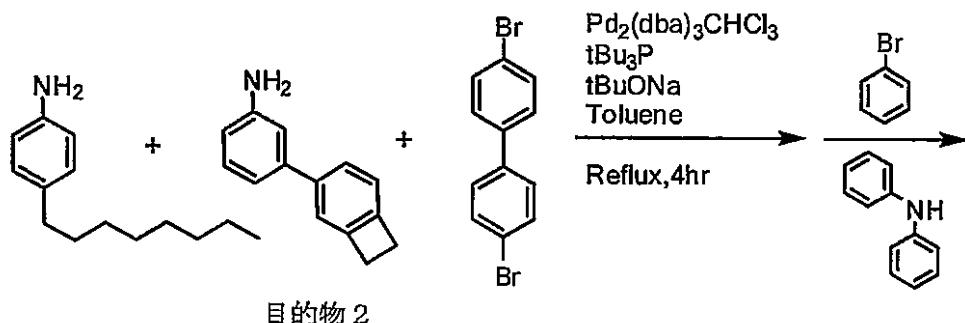
窒素気流中、目的物10(2.5g)、酢酸(60ml)、エタノール(60ml)、1N塩酸(2ml)、水(8ml)及び還元鉄(12.4g)を仕込み、1時間加熱還流した。室温で反応液を濾過し、酢酸エチル(100ml)及び水(100ml)を加え攪拌後、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で中和し、分液し、水層を酢酸エチルで抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン/酢酸エチル)で精製することにより、目的物11(2.1g)を得た。

20

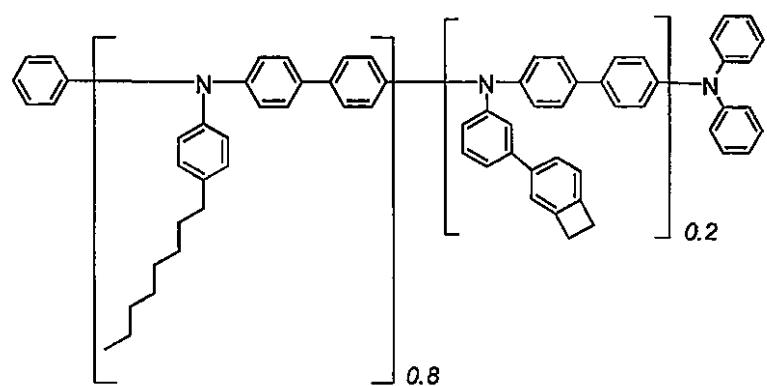
【0238】

【化49】

(合成例12)



30



40

目的物12

【0239】

50

4 - n - オクチルアニリン (3 . 7 1 g、 18.1mmol) 、合成例 2 で得られた目的物 2 (0 . 9 0 g、 4 . 5 mmol) 、 4 , 4 ' - ジブロモビフェニル (3 . 5 3 g、 11.3mmol) 、及び tert - プトキシナトリウム (6 . 9 5 g、 7 2 . 3 mmol) 、トルエン (5 1 m l) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 A) 。トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0 . 2 3 g、 0 . 2 mmol) のトルエン 1 5 m l 溶液に、トリ - t - ブチルホスフィン (0 . 3 7 g、 1 . 8 mmol) を加え、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 B) 。窒素気流中、溶液 A に溶液 B を添加し、 1 時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、 4 , 4 ' - ジブロモビフェニル (3 . 3 1 g、 1 0 . 6 mmol) を追添加した。 1 時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、 4 , 4 ' - ジブロモビフェニル (0 . 0 7 g、 0 . 2 mmol) を 4 0 分おきに計 3 回 (計 0 . 2 1 g) 追添加した。 4 , 4 ' - ジブロモビフェニルを全量添加後、さらに 1 時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール 3 0 0 m l 中に滴下し、粗ポリマー 1 を晶出させた。 10

【 0 2 4 0 】

得られた粗ポリマー 1 をトルエン 1 8 0 m l に溶解させ、プロモベンゼン (0 . 7 1 g 、 4 . 5 mmol) 、 tert - プトキシナトリウム (3 . 5 g、 3 6 . 4 mmol) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 C) 。トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0 . 1 2 g、 0 . 1 mmol) のトルエン 1 0 m l 溶液に、トリ - t - ブチルホスフィン (0 . 1 8 g、 0 . 9 mmol) を加え、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 D) 。窒素気流中、溶液 C に溶液 D を添加し、 2 時間、加熱還流反応した。この反応液に、 N , N - ジフェニルアミン (3 . 8 2 g、 2 2 . 6 mmol) のトルエン (2 m l) 溶液を添加し、さらに、 8 時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール / 水 (2 5 0 m l / 5 0 m l) 溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー 1 を得た。 20

【 0 2 4 1 】

この末端残基をキャップした粗ポリマー 1 をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 1 2 を得た (0 . 7 g) 。 30

重量平均分子量 (M_w) = 6 3 9 0 0

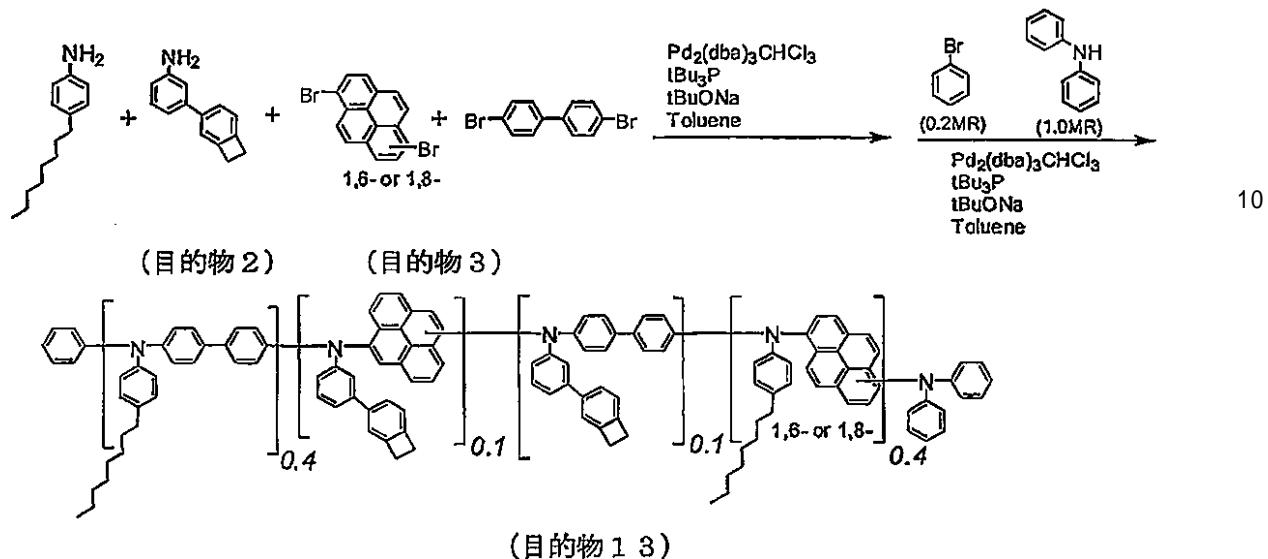
数平均分子量 (M_n) = 4 0 3 0 0

分散度 (M_w / M_n) = 1 . 5 9

【 0 2 4 2 】

【化 5 0】

(合成例 1 3)



[0 2 4 3]

4-n-オクチルアニリン(1.31g、6.4mmol)、合成例2で得られた目的物2(0.31g、1.6mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル(1.25g、4.0mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(2.88g、30.0mmol)、トルエン(20ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.09g、0.0088mmol)のトルエン5ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.129g、0.064mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、合成例3で得られた目的物3(1.305g、4.0mmol)を追添加し、1時間加熱還流反応した。重合が始まったことが確認できたので、合成例3で得られた目的物3(0.013g、0.04mmol)を1時間おきに計4回(計0.52g)追添加した。目的物3を全量添加後、さらに1時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をメタノール200ml中に滴下し、粗ポリマー2を晶出させた。

【 0 2 4 4 】

得られた粗ポリマー-2をトルエン150mlに溶解させ、プロモベンゼン(0.25g、1.6mmol)、tert-ブトキシナトリウム(0.77g、8mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.066g、0.0064mmol)のトルエン10ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.016g、0.008mmol)を加え、50まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(1.35g、8mmol)を添加し、さらに、4時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、メタノールに滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー-2を得た。

【 0 2 4 5 】

この末端残基をキップした粗ポリマー2をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物13(0.53g)を得た。

重量平均分子量 (M_w) = 39700

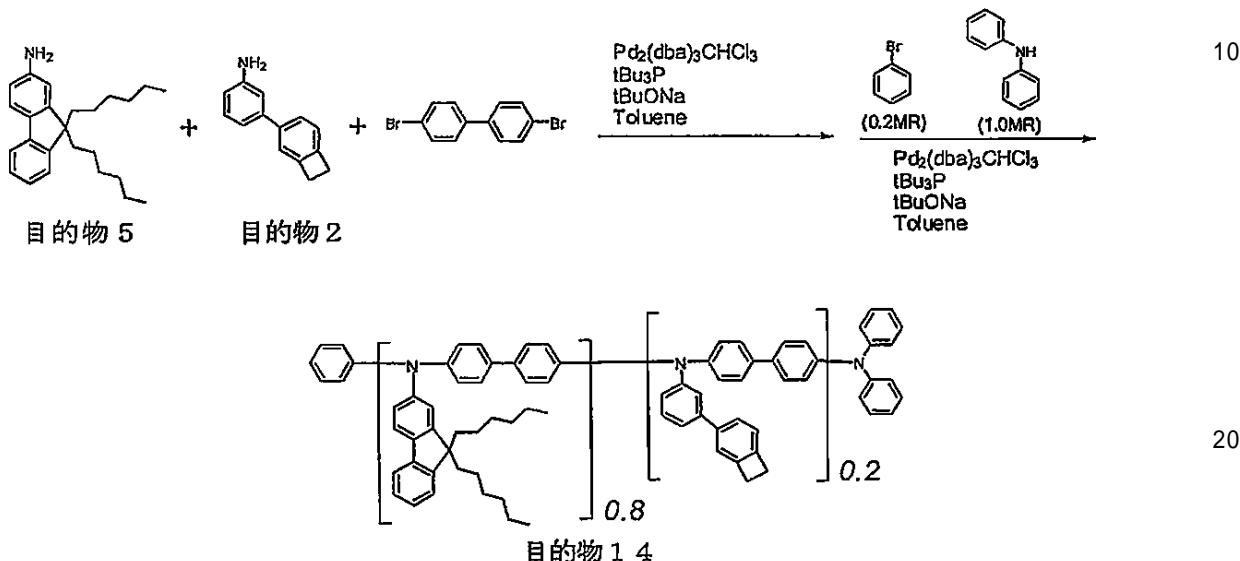
数平均分子量 (M_n) = 17600

分散度 (M_w / M_n) = 2.26

【0246】

【化51】

(合成例14)



【0247】

合成例5で得られた目的物5 (3.64 g、10.4 mmol)、合成例2で得られた目的物2 (0.51 g、2.6 mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル (2.03 g、13 mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム (2.88 g、30.0 mmol)、トルエン (20 mL)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.148 g、0.0143 mmol)のトルエン15 mL溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン (0.210 g、0.104 mmol)を加え、50 ℃まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル (1.91 g、6.1 mmol)を追添加した。1時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル (0.041 g、0.13 mmol)を追添加し、さらに1時間加熱還流反応させた。反応液を放冷して、反応液をメタノール200 mL中に滴下し、粗ポリマー3を晶出させた。

【0248】

得られた粗ポリマー3をトルエン200 mLに溶解させ、ブロモベンゼン (2.04 g、13 mmol)、tert-ブトキシナトリウム (1.50 g、16 mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.108 g、10.4 mmol)のトルエン10 mL溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン (0.026 g、13 mmol)を加え、50 ℃まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン (3.82 g、22.6 mmol)のトルエン (2 mL)溶液を添加し、さらに、8時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、メタノールに滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー3を得た。

【0249】

この末端残基をキャップした粗ポリマー3をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄

し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 14 を得た (1.01 g)。

重量平均分子量 (M_w) = 43300

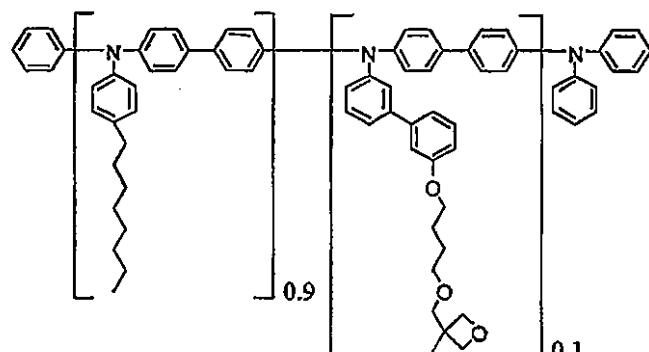
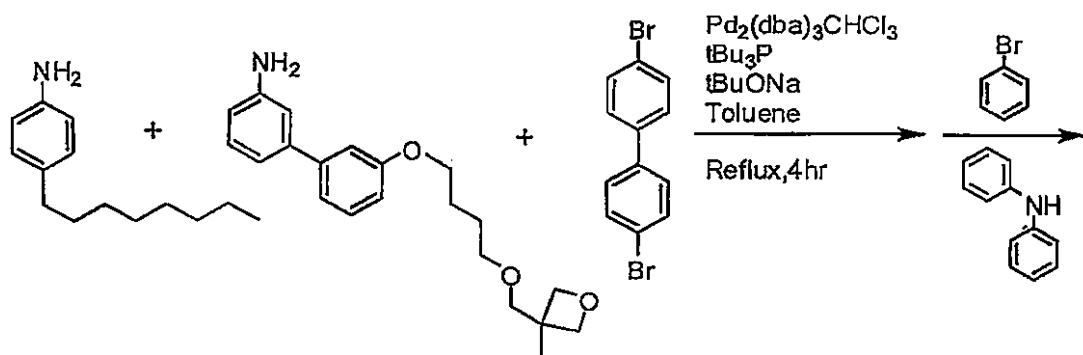
数平均分子量 (M_n) = 36400

分散度 (M_w / M_n) = 1.19

【0250】

【化52】

(合成例 15)



【0251】

4-n-オクチルアニリン (2.96 g, 14.42 mmol)、合成例 9 で得られた目的物 9 (0.547 g, 1.603 mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル (2.5 g, 8.013 mmol)、及び *tert*-ブトキシナトリウム (4.93 g, 51.28 mmol)、トルエン (50 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した (溶液 A)。トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.166 g, 0.16 mmol) のトルエン 10 ml 溶液に、トリ- *t*-ブチルホスファイン (0.26 g, 1.3 mmol) を加え、50 ℃まで加温した (溶液 B)。窒素気流中、溶液 A に溶液 B を添加し、1 時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル (2.35 g, 7.532 mmol) を追添加した。1 時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル (0.05 g, 0.16 mmol) を 40 分おきに計 3 回 (計 0.15 g) 追添加した。4,4'-ジブロモビフェニルを全量添加後、さらに 1 時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール 300 ml 中に滴下し、粗ポリマー 4 を晶出させた。

【0252】

得られた粗ポリマー 4 をトルエン 110 ml に溶解させ、ブロモベンゼン (0.24 g, 1.539 mmol)、*tert*-ブトキシナトリウム (4.7 g, 49.25 mmol)

10

20

30

40

50

1) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50℃まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.32g、0.31mmol)のトルエン10mL溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.25g、1.23mmol)を加え、50℃まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(0.52g、3.08mmol)のトルエン(2mL)溶液を添加し、さらに、6時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール/水(250mL/50mL)溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー4を得た。

〔 0 2 5 3 〕

この末端残基をキヤップした粗ポリマー4をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物15を得た(0.5g)。

重量平均分子量 (M_w) = 4 0 4 0 0

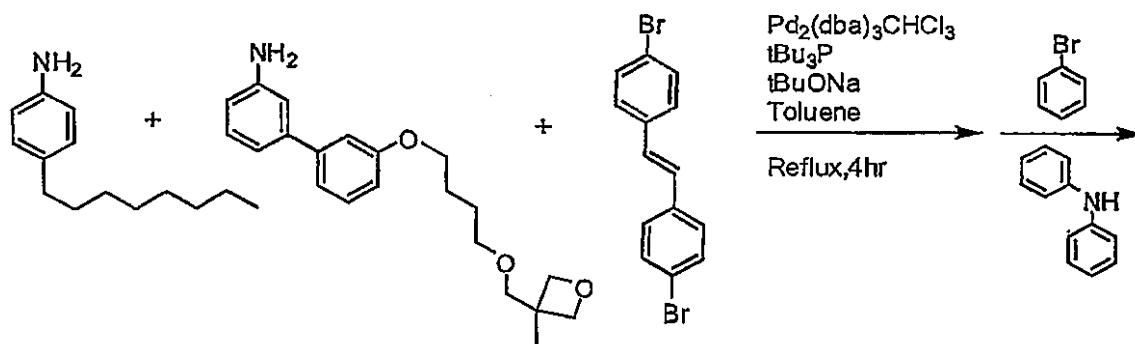
数平均分子量 (Mn) = 26700

分散度 (M_w / M_n) = 1.51

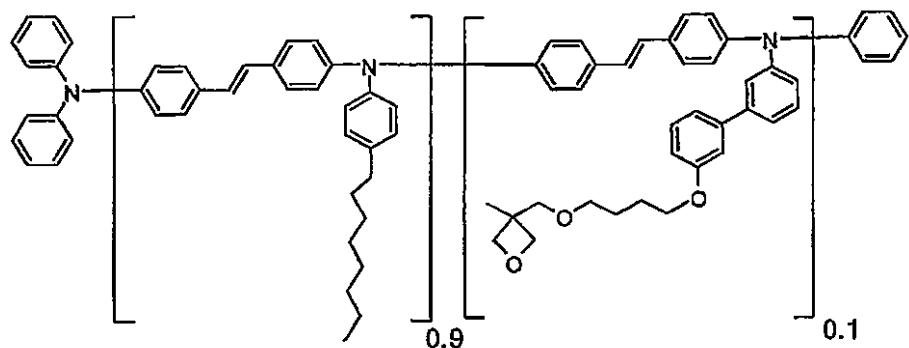
〔 0 2 5 4 〕

【化 5 3】

(合成例 1.6)



目的物 9



目的物 1 6

〔 0 2 5 5 〕

4-n-オクチルアニリン (4.18 g, 20.3 mmol)、合成例9で得られた目的物9 (0.77 g, 2.3 mmol)、4,4'-ジプロモスチルベン (3.71 g, 11.3 mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム (6.95 g, 72.3 mmol)、トルエン (120 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した (溶液A)。トリス (ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.06 g、

0.06 mmol) のトルエン 5 ml 溶液に、トリ - t - ブチルホスフィン (0.33 g、0.45 mmol) を加え、50 ℃まで加温した (溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、3時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモスチルベン (3.49 g、10.6 mmol) を追添加した。1.5時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモスチルベン (0.07 g、0.2 mmol) を1.5時間おきに計3回追添加した。4,4'-ジブロモスチルベンを全量添加後、さらに1時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール 300 ml 中に滴下し、粗ポリマー5を晶出させた。

【0256】

得られた粗ポリマー5をトルエン 180 ml に溶解させ、ブロモベンゼン (0.71 g、4.5 mmol)、tert - ブトキシナトリウム (3.5 g、36.4 mmol) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した (溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.12 g、0.1 mmol) のトルエン 10 ml 溶液に、トリ - t - ブチルホスフィン (0.18 g、0.9 mmol) を加え、50 ℃まで加温した (溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン (3.82 g、22.6 mmol) のトルエン (2 ml) 溶液を添加し、さらに、8時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール / 水 (250 ml / 50 ml) 溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー5を得た。

【0257】

この末端残基をキャップした粗ポリマー5をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマー5をトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物16を得た (1.8 g)。

重量平均分子量 (M_w) = 42000

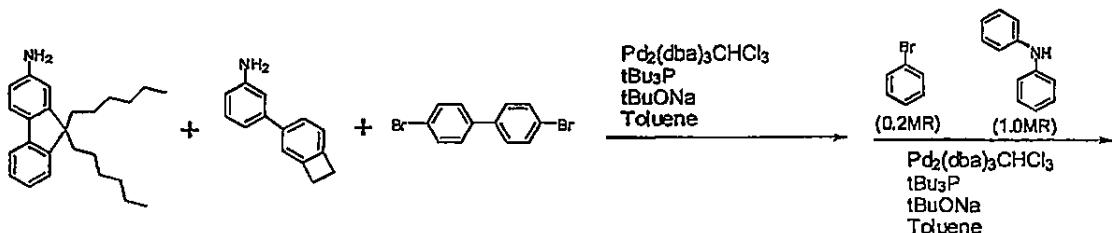
数平均分子量 (M_n) = 23300

分散度 (M_w / M_n) = 1.80

【0258】

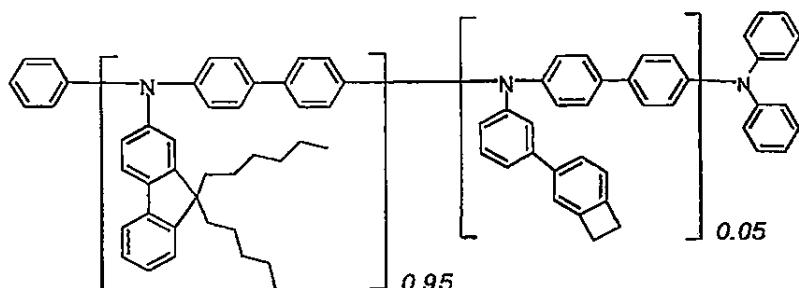
【化54】

(合成例17)



目的物5

目的物2



目的物17

10

20

30

40

50

【0259】

合成例5で得られた目的物5(7.5g、21.5mmol)、合成例2で得られた目的物2(0.22g、1.1mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル(3.53g、11.3mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(6.95g、72.3mmol)、トルエン(120m1)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.06g、0.06mmol)のトルエン5m1溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.33g、0.45mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、3時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル(3.31g、10.6mmol)を追添加した。1.5時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル(0.07g、0.2mmol)を1.5時間おきに計3回追添加した。4,4'-ジブロモビフェニルを全量添加後、さらに1時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール300m1中に滴下し、粗ポリマー6を晶出させた。

【0260】

得られた粗ポリマー6をトルエン180m1に溶解させ、ブロモベンゼン(0.71g、4.5mmol)、tert-ブトキシナトリウム(3.5g、36.4mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.12g、0.1mmol)のトルエン10m1溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.18g、0.9mmol)を加え、50まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(3.82g、22.6mmol)のトルエン(2m1)溶液を添加し、さらに、8時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール/水(250m1/50m1)溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー6を得た。

【0261】

この末端残基をキャップした粗ポリマー6をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマー6をトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物17を得た(1.2g)。

重量平均分子量(Mw) = 35000

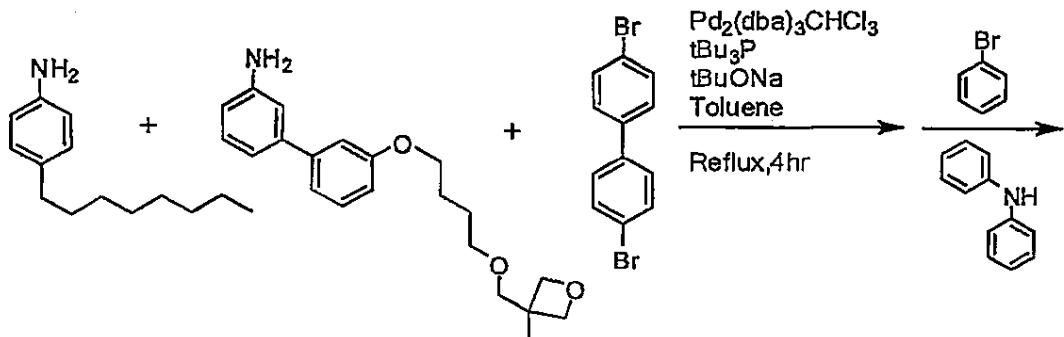
数平均分子量(Mn) = 19000

分散度(Mw/Mn) = 1.84

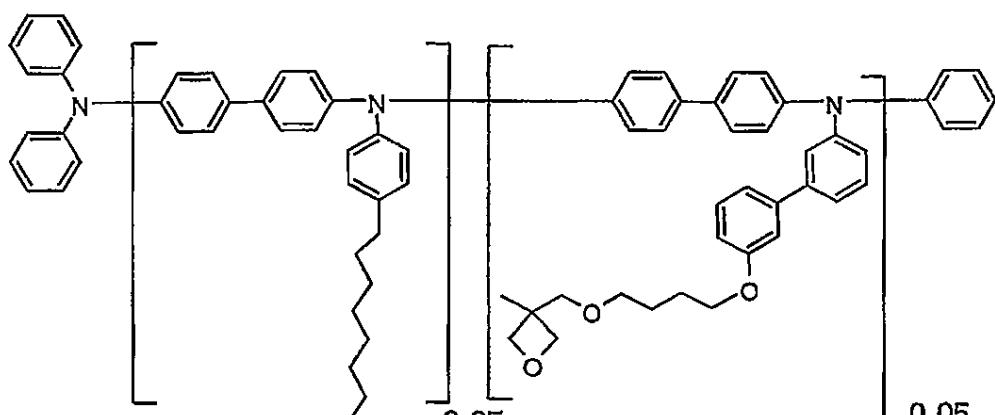
【0262】

【化 5 5】

(合成例 1 8)



目的物 9



目的物 1 8

【0 2 6 3】

30

4 - n - オクチルアニリン (2 . 2 8 5 g 、 1 1 . 1 3 mmol) 、 合成例 9 で得られた目的物 9 (0 . 2 g 、 0 . 5 9 mmol) 、 4 , 4 ' - ジプロモビフェニル (1 . 8 3 g 、 5 . 8 6 mmol) 、 及び t e r t - ブトキシナトリウム (3 . 6 g 、 3 7 . 4 9 mmol) 、 トルエン (2 0 m l) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 A) 。 トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0 . 1 2 g 、 0 . 1 2 mmol) のトルエン 1 0 m l 溶液に、 トリ - t - ブチルホスフィン (0 . 1 8 9 g 、 0 . 9 4 mmol) を加え、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 B) 。 窒素気流中、溶液 A に溶液 B を添加し、 1 時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、 4 , 4 ' - ジプロモビフェニル (1 . 7 2 g 、 5 . 5 1 mmol) を追添加した。 1 時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、 4 , 4 ' - ジプロモビフェニル (0 . 0 3 6 g 、 0 . 1 2 mmol) を 4 0 分おきに計 3 回 (計 0 . 1 1 g) 追添加した。 4 , 4 ' - ジプロモビフェニルを全量添加後、さらに 1 時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール 3 0 0 m l 中に滴下し、粗ポリマー 7 を晶出させた。

40

【0 2 6 4】

得られた粗ポリマー 7 をトルエン 1 1 0 m l に溶解させ、プロモベンゼン (0 . 3 9 g 、 2 . 4 8 mmol) 、 t e r t - ブトキシナトリウム (3 . 8 g 、 3 9 . 7 4 mmol) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 C) 。 トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0 . 1 3 g 、 0 . 1 2 mmol) のトルエン 1 0 m l 溶液に、 トリ - t - ブチルホスフィン (0 . 2 g 、 0 . 9 9 mmol) を加え、 5 0 ℃ まで加温した (溶液 D) 。 窒素気流中、溶液 C に溶液 D を添加し、 2 時

50

間、加熱還流反応した。この反応液に、N, N - ジフェニルアミン (2.1 g、12.4 mmol) のトルエン (2 ml) 溶液を添加し、さらに、6時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール／水 (250 ml / 50 ml) 溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー7を得た。

【0265】

この末端残基をキャップした粗ポリマー7をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物18を得た (0.84 g)。

重量平均分子量 (M_w) = 51600

10

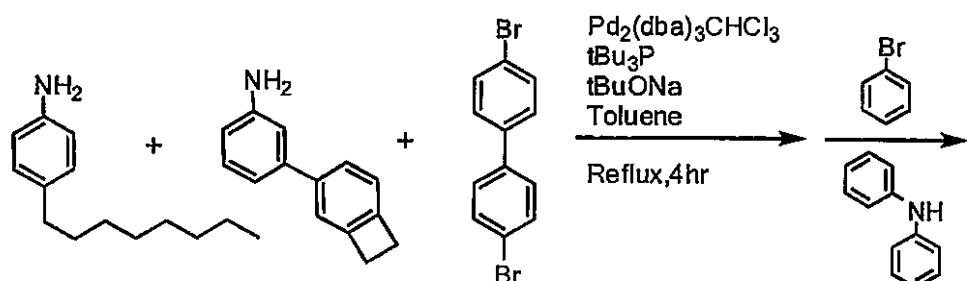
数平均分子量 (M_n) = 26500

分散度 (M_w / M_n) = 1.95

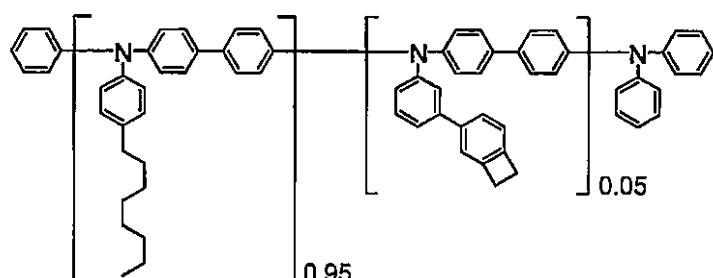
【0266】

【化56】

(合成例19)



目的物2



目的物19

【0267】

4 - n - オクチルアニリン (1.798 g、8.755 mmol)、合成例2で得られた目的物2 (0.090 g、0.461 mmol)、4,4' - ジブロモビフェニル (1.438 g、4.609 mmol)、及びtert - ブトキシナトリウム (2.83 g、29.4 mmol)、トルエン (25 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した (溶液A)。トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.095 g、0.092 mmol) のトルエン 5 ml 溶液に、トリ - t - ブチルホスフィン (0.149 g、0.736 mmol) を加え、60まで加温した (溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4' - ジブロモビフェニル (1.351 g、4.330 mmol) を追添加した。1時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認し、さらに、4,4' - ジブロモビフェニル (0.030 g、0.096 mmol) を追添加した。4,4' - ジ

40

30

50

プロモビフェニルを添加後、さらに1時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール200ml中に滴下し、粗ポリマー8を晶出させた。

【0268】

得られた粗ポリマー8をトルエン120mlに溶解させ、プロモベンゼン(0.289g、1.84mmol)、tert-ブトキシナトリウム(1.41g、14.7mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.048g、0.046mmol)のトルエン5ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.075g、0.353mmol)を加え、60まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(1.528g、9.030mmol)のトルエン(2ml)溶液を添加し、さらに、5時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール(300ml)溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー8を得た。

【0269】

この末端残基をキャップした粗ポリマー8をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物19を得た(0.37g)。

【0270】

重量平均分子量(Mw) = 46500

20

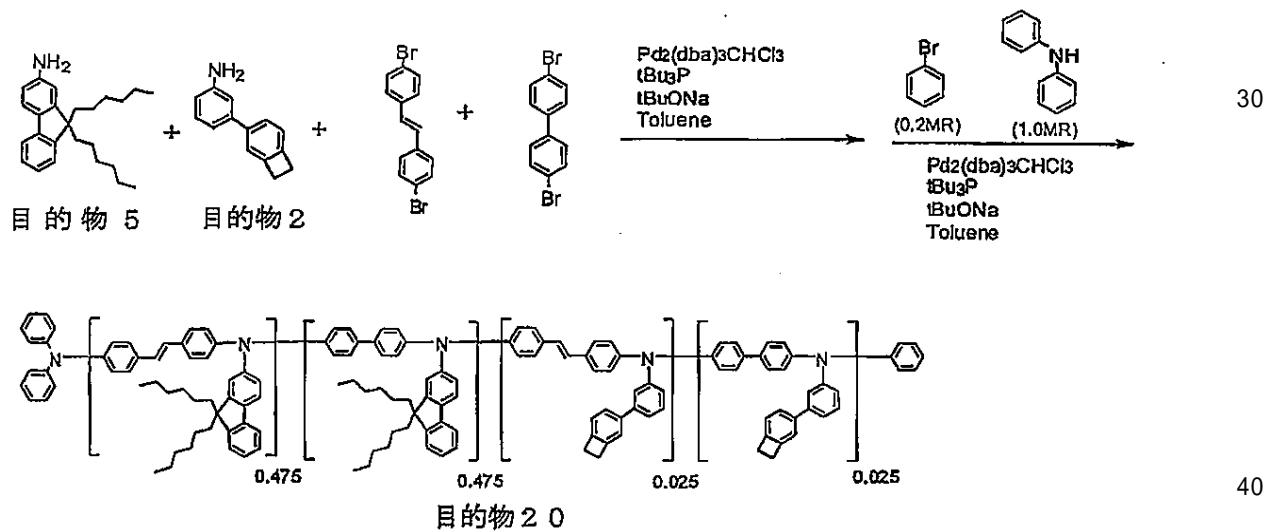
数平均分子量(Mn) = 28300

分散度(Mw/Mn) = 1.64

【0271】

【化57】

(合成例20)



【0272】

合成例5で得られた目的物5(7.5g、21.5mmol)、合成例2で得られた目的物2(0.22g、1.1mmol)、4,4'-ジブロモスチルベン(3.82g、11.3mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(6.95g、72.3mmol)、トルエン(120ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.06g、0.06mmol)のトルエン5ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.33g、0.45mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液A

50

に溶液Bを添加し、3時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル(3.31g、10.6mmol)を追添加した。1.5時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル(0.07g、0.2mmol)を1.5時間おきに計3回追添加した。4,4'-ジブロモビフェニルを全量添加後、さらに1時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール300ml中に滴下し、粗ポリマー9を晶出させた。

【0273】

得られた粗ポリマー9をトルエン180mlに溶解させ、ブロモベンゼン(0.71g、4.5mmol)、tert-ブトキシナトリウム(3.5g、36.4mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.12g、0.1mmol)のトルエン10ml溶液に、トリ-*t*-ブチルホスフィン(0.18g、0.9mmol)を加え、50まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(3.82g、22.6mmol)のトルエン(2ml)溶液を添加し、さらに、8時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール/水(250ml/50ml)溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー9を得た。

【0274】

この末端残基をキャップした粗ポリマー9をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマー9をトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物20を得た(0.9g)。

【0275】

重量平均分子量(M_w) = 60000

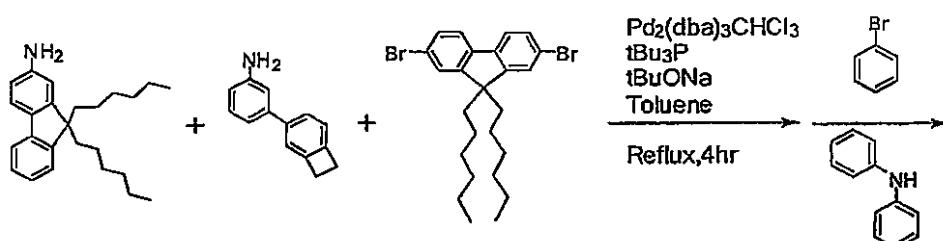
数平均分子量(M_n) = 27000

分散度(M_w/M_n) = 2.22

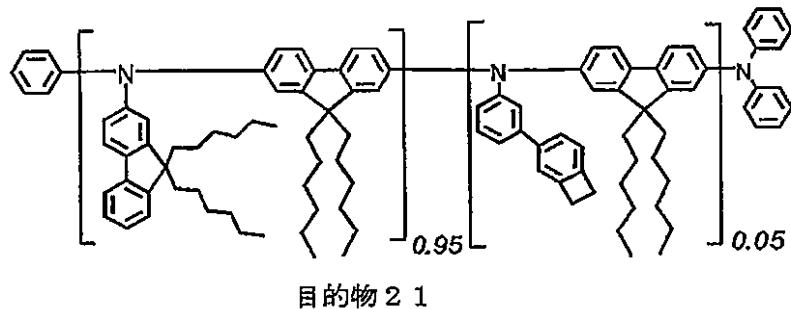
【0276】

【化58】

(合成例21)



目的物5 目的物2



【0277】

合成例5で得られた目的物5(2.99g、8.6mmol)、合成例2で得られた目

50

的物2(0.09g、0.5mmol)、2,7-ジブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン(2.22g、4.5mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(3.24g、34.0mmol)、トルエン(20ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、60まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.10g、0.01mmol)のトルエン5ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.146g、7.2mmol)を加え、60まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、2,7-ジブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン(2.08g、4.2mmol)を追添加した。1時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、2,7-ジブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン(0.044g、0.1mmol)を1時間おきに計3回(計0.13g)追添加した。2,7-ジブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレンを全量添加後、2時間加熱還流反応し反応液を放冷して、反応液をメタノール300ml中に滴下し、粗ポリマー10を晶出させた。
10

【0278】

得られた粗ポリマー10をトルエン150mlに溶解させ、ブロモベンゼン(1.41g、9mmol)、tert-ブトキシナトリウム(1.04g、11mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.075g、0.0072mmol)のトルエン10ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.016g、0.9mmol)を加え、50まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(1.52g、9mmol)のトルエン(2ml)溶液を添加し、さらに、4時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、メタノールに滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー10を得た。
20

【0279】

この末端残基をキャップした粗ポリマー10をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物21を得た(0.87g)。

重量平均分子量(Mw) = 39000

数平均分子量(Mn) = 24400

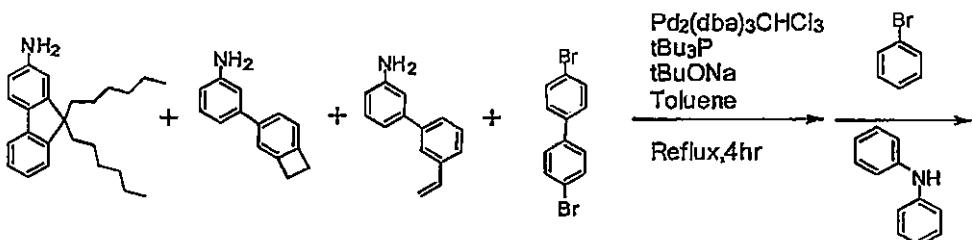
分散度(Mw/Mn) = 1.60

【0280】

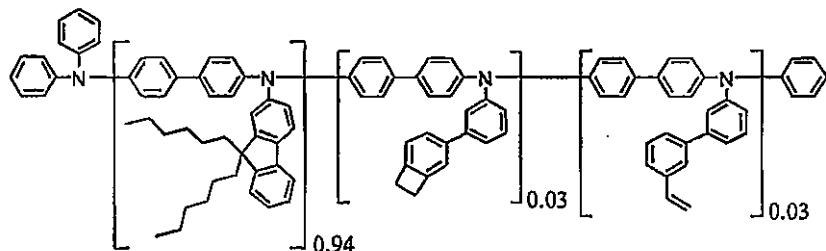
30

【化59】

(合成例22)



目的物5 目的物2 目的物11



目的物22

【0281】

合成例5で得られた目的物5 (2.63 g、7.532 mmol)、合成例2で得られた目的物2 (0.047 g、0.2404 mmol)、合成例11で得られた目的物11 (0.047 g、0.2404 mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル (1.25 g、4.0 mmol) 及びtert-ブトキシナトリウム (2.9 g、30.45 mmol)、トルエン (20 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.083 g、0.0801 mmol) のトルエン10 ml溶液に、トリ- t - ブチルホスフィン (0.13 g、0.64 mmol) を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、2時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル (1.175 g、3.77 mmol) を追添加した。2時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル (0.025 g、0.08 mmol) を追添加した。その後、1時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール300 ml中に滴下し、粗ポリマー11を晶出させた。

【0282】

得られた粗ポリマー11 (4.1 g、8.36 mmol) をトルエン110 mlに溶解させ、プロモベンゼン (0.26 g、1.76 mmol)、tert-ブトキシナトリウム (3.1 g、31.77 mmol) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.173 g、0.167 mmol) のトルエン10 ml溶液に、トリ- t - ブチルホスフィン (0.135 g、0.669 mmol) を加え、50まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン (1.4 g、8.36 mmol) のトルエン (2 ml) 溶液を添加し、さらに、6時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール/水 (250 ml / 50 ml) 溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー11を得た。

【0283】

この末端残基をキャップした粗ポリマー11をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗

10

20

30

40

50

浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物22を得た(0.91g)。

重量平均分子量(M_w) = 31300

数平均分子量(M_n) = 15100

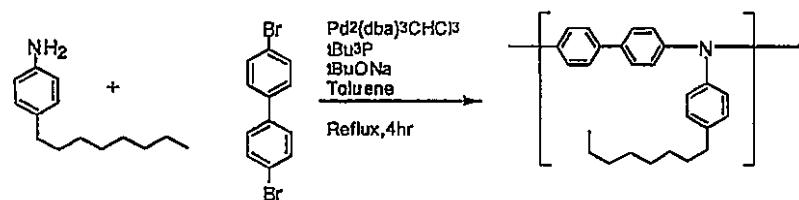
分散度(M_w / M_n) = 2.07

【0284】

【化60】

(合成例23)

10



目的物23

【0285】

20

4-n-オクチルアニリン(3.0g、14.6mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル(2.28g、7.3mmol)及びtert-ブトキシナトリウム(4.49g、46.8mmol)、トルエン(33ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.151g、0.146mmol)のトルエン10ml溶液に、トリ-ter-ブチルホスフィン(0.24g、1.17mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル(2.14g、6.9mmol)を追添加した。2時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル(0.05g、0.2mmol)を1時間おきに計3回追添加した。その後、1時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール200ml中に滴下し、目的物23を晶出させた。

30

【0286】

重量平均分子量(M_w) = 59000

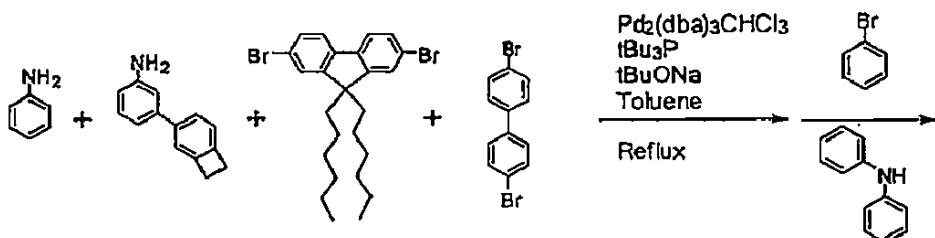
数平均分子量(M_n) = 30800

分散度(M_w / M_n) = 1.92

【0287】

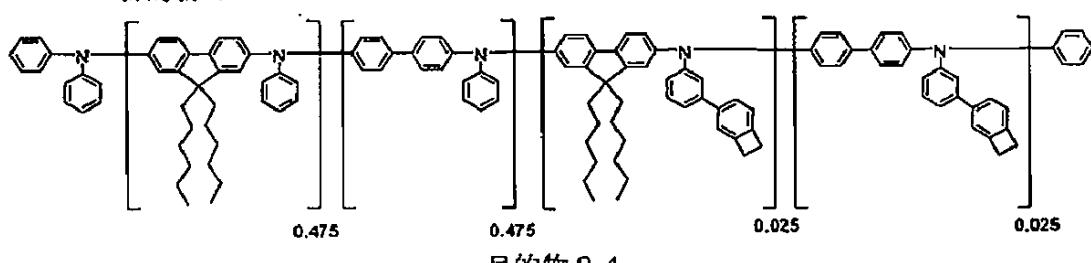
【化61】

(合成例24)



10

目的物2



目的物24

20

【0288】

アニリン(1.98 g、21.3 mmol)、合成例2で得られた目的物2(0.22 g、1.1 mmol)、2,7-ジブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン(5.52 g、11.2 mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(6.90 g、71.8 mmol)、トルエン(51 ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.23 g、0.2 mmol)のトルエン15 ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.37 g、1.8 mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル(3.29 g、10.5 mmol)を追添加した。1時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル(0.07 g、0.2 mmol)を1時間おきに計3回(計0.21 g)追添加した。4,4'-ジブロモビフェニルを全量添加後、さらに30分間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール水溶液(エタノール300 ml+水50 ml)中に滴下し、粗ポリマー12を晶出させた。

30

【0289】

得られた粗ポリマー12をトルエン140 mlに溶解させ、プロモベンゼン(0.70 g、4.5 mmol)、tert-ブトキシナトリウム(3.45 g、35.9 mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.11 g、0.1 mmol)のトルエン8 ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.19 g、0.9 mmol)を加え、50まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(3.80 g、22.5 mmol)のトルエン(2 ml)溶液を添加し、さらに、6時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール水溶液(エタノール300 ml+50 ml)中に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー12を得た。

40

【0290】

この末端残基をキャップした粗ポリマー12をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗

50

浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより2回精製し、目的物24を得た(1.38g)。

重量平均分子量(Mw) = 67850

数平均分子量(Mn) = 35400

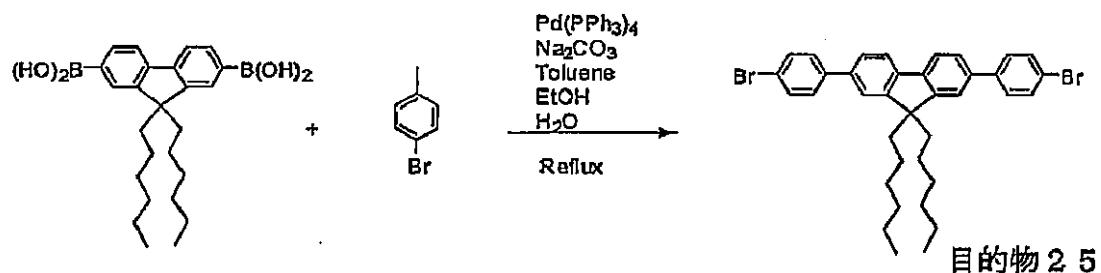
分散度(Mw/Mn) = 1.92

【0291】

【化62】

(合成例25)

10



【0292】

20

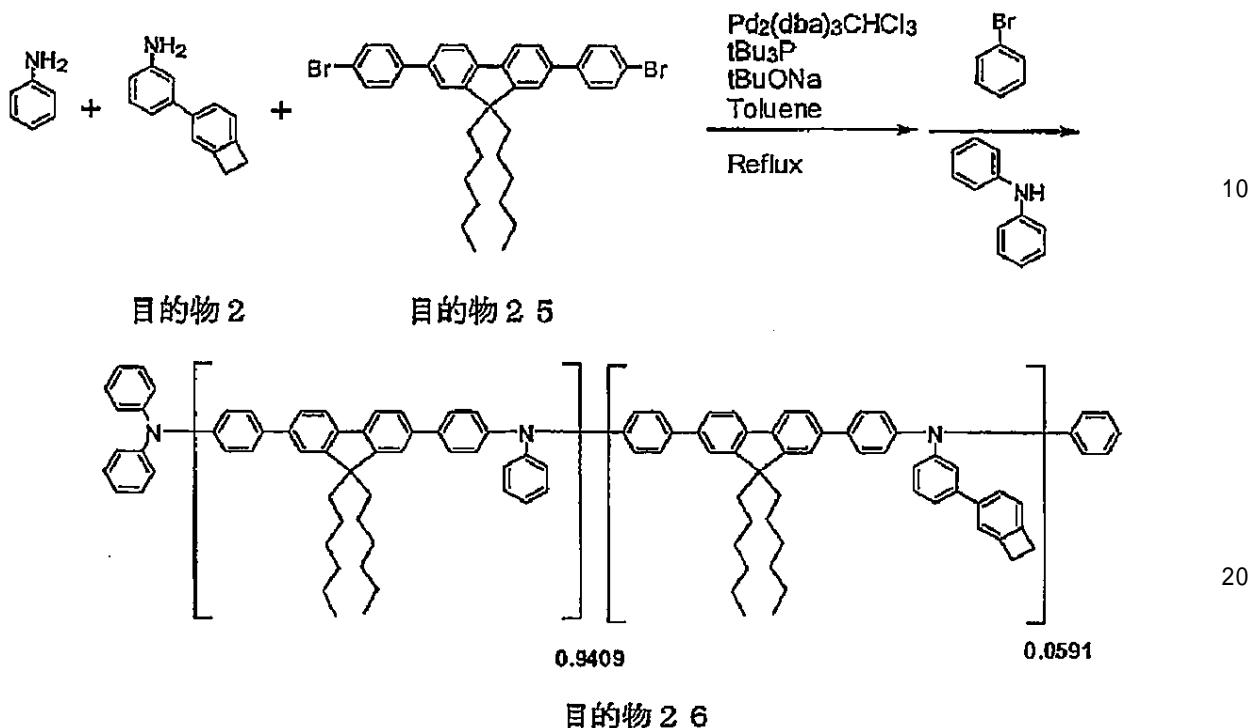
反応容器内に9,9-ジヘキシリルフルオレン-2,7-ジボロン酸(3.0g、7.1mmol)、4-ブロモヨードベンゼン(4.42g、15.6mmol)、トルエン(45ml)、エタノール(45ml)を仕込み、減圧下、窒素置換を繰り返し系内を窒素雰囲気とした。さらに系内を十分に窒素置換して、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.54g、0.5mmol)を添加し、脱気処理をした炭酸ナトリウム(4.52g、43mmol)の水溶液(22ml)を添加し、6時間反応させた。反応終了後、反応液に水を加え、トルエンで抽出した。得られた有機層を2回水洗し、硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をn-ヘキサンで洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、さらに塩化メチレン/メタノール懸洗を行い、目的物25(3.15g)を得た。

30

【0293】

【化 6 3】

(合成例 2 6)



【 0 2 9 4 】

アニリン(0.951g、10.2mmol)、合成例2で得られた目的物2(0.125g、0.642mmol)、合成例25で得られた目的物25(3.50g、5.43mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(3.34g、34.8mmol)、トルエン(25ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.11g、0.11mmol)のトルエン5ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.18g、0.87mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1.5時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、目的物25(3.22g、5.00mmol)を追添加した。2時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認した後、さらに、目的物25(0.07g、0.11mmol)を追添加した。さらに2時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール(250ml)中に滴下し、粗ポリマー13を晶出させた。

【 0 2 9 5 】

得られた粗ポリマー-13をトルエン200mlに溶解させ、プロモベンゼン(0.34g、2.1mmol)、tert-ブトキシナトリウム(3.34g、34.8mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.06g、0.06mmol)のトルエン5ml溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(0.09g、0.48mmol)を加え、50まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2.5時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(1.84g、10.9mmol)のトルエン(2ml)溶液、及び、再度調製した溶液Dを添加し、さらに、6時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、トルエンを留去した後、エタノール(300ml)中に滴下し、粗ポリマー-13を得た。

〔 0 2 9 6 〕

この粗ポリマーをトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾

別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより3回精製し、目的物26を得た(3.59g)。

重量平均分子量(Mw) = 67850

数平均分子量(Mn) = 35400

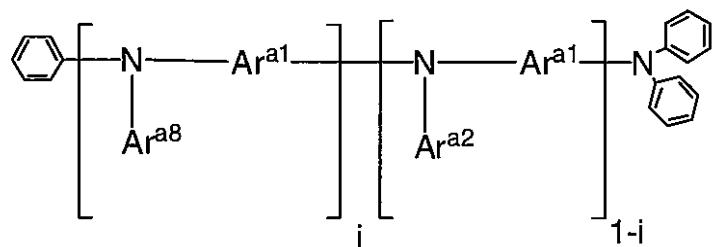
分散度(Mw/Mn) = 1.92

前記目的物12～26までの、下記の構造に該当する目的物について、表1に重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)をまとめた。

【0297】

【化64】

10



【0298】

20

【表1】

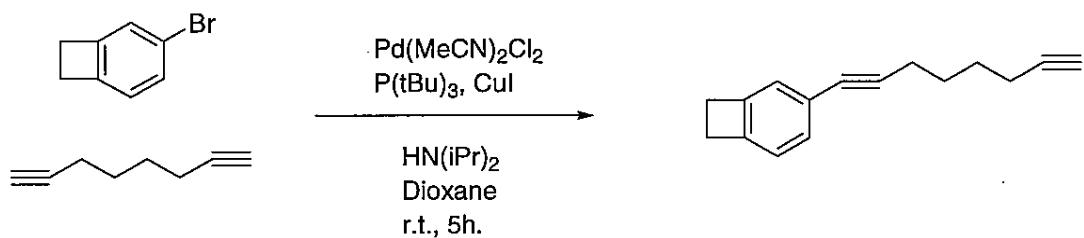
表1

合成例	目的物	Ar ^{a8}	Ar ^{a1}	Ar ^{a2}	i	M _w	M _n	M _w /M _n
12	12				0.8	63900	40300	1.59
19	19	同上	同上	同上	0.95	46500	28300	1.64
14	14				0.8	43300	36400	1.19
17	17	同上	同上	同上	0.95	35000	19000	1.84
15	15				0.9	40400	26700	1.51
18	18	同上	同上	同上	0.95	51600	26500	1.95
16	16				0.9	42000	23300	1.80
21	21				0.95	39000	24400	1.60
26	26				0.9409	67850	35400	1.92

【0299】

【化65】

(合成例27)



目的物27

【0300】

窒素を通じた200mL4つ口フラスコにジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)(212mg、0.03等量)、及びヨウ化銅(104mg、0.02等量)を入れ、これにあらかじめ窒素をバーリングして脱気したジオキサン75mLを入れて攪拌した。この液にトリ-t-ブチルホスフィン(331mg、0.06等量)を添加して15

10

20

30

40

50

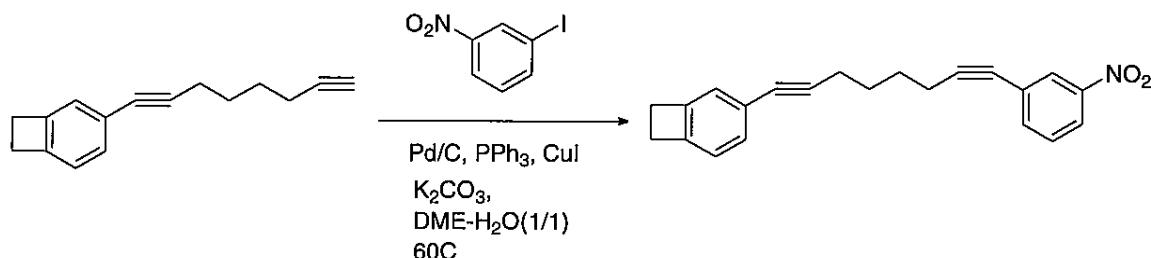
分、室温で攪拌した。この溶液にジ-i-プロピルアミン(3.31g、1.2等量)、4-ブロモベンゾシクロブテン5.00g(1.0等量)、及び1,7-オクタジイン20.3g(7.0等量)を加えて室温下9時間反応させた。得られた反応混合物を400Paの減圧下、バス温60で軽沸分を留去した後、飽和食塩水50mL、1N塩酸5mLを添加し、酢酸エチル(30mL)で3回抽出し、得られた酢酸エチル層を飽和食塩水(30mL)で2回洗浄した。酢酸エチル層を濃縮すると粗生成物(7.7g)が得られた。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒)にて精製することにより2.78g(48.9%収率、ガスクロマトグラフィーで分析した純度95.4%)の目的物27を無色の油状物として得た。

【0301】

【化66】

10

(合成例28)



20

目的物27

目的物28

【0302】

窒素を通じた100mL4つ口フラスコにm-ヨウ化ニトロベンゼン(3.64g、1.1等量)、炭酸カリウム(5.06g、2.75等量)、ヨウ化銅(111mg、0.044等量)、トリフェニルホスフィン307mg(0.088等量)、5%Pd/C623mg(Pdとして0.022等量)を入れ、これにあらかじめ窒素をバーリングして脱気したジメトキシエタン/水=1/1(体積比)の混合溶媒を95mL入れて室温下、1時間攪拌した。この液に目的物27(2.77g、1.0等量)をジメトキシエタン2mLに溶解させた溶液を添加し、70のバス(内温63)で7時間加熱反応した。得られた反応混合物は、セライトを通してろ過した後、エバポレーターで濃縮、1N塩酸25mLを添加して酢酸エチル(30mL)で3回抽出、得られた酢酸エチル層を飽和食塩水(20mL)で3回洗浄した。酢酸エチル層を濃縮して得られた粗生成物を酢酸エチル-n-ヘキサンの混合溶媒から再結晶して2.50g(57.1%収率、液体クロマトグラフィーで分析した純度99.5%)の目的物28をごく薄い黄色の針状結晶として得た。

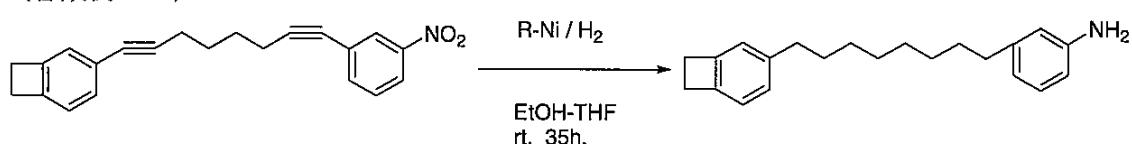
30

【0303】

【化67】

40

(合成例29)



目的物28

目的物29

50

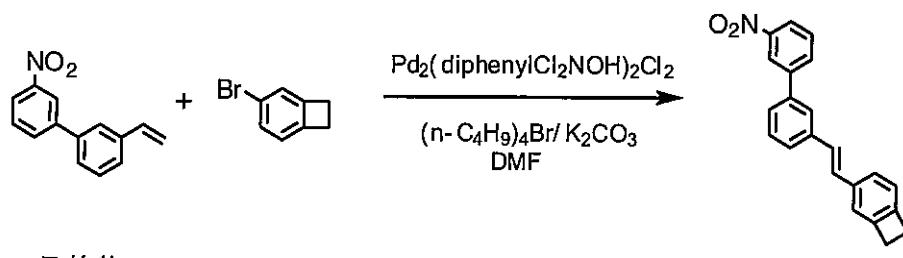
【0304】

100 mL ナスフラスコに目的物 28 (2.31 g)、テトラヒドロフラン 15 mL、及びエタノール 15 mL を添加して溶解させた。この溶液に水素化触媒としてラネーニッケル 1.07 g (日興リカ社製、R-200) を添加、水素で 3 回置換後、水素下、室温で 35 時間反応させた。反応液を、セライトを通してろ過、濃縮して 2.8 g の粗生成物を得た。この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒: n-ヘキサン / 酢酸エチル混合溶媒) にて精製することにより 1.72 g (80.1% 収率、液体クロマトグラフィーで分析した純度 99.1%) の目的物 29 を白色の針状結晶として得た。

【0305】

【化68】

(合成例 30)



目的物 10

目的物 30

10

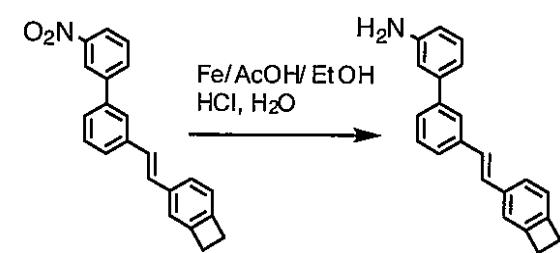
【0306】

窒素気流中、目的物 10 (2.8 g)、4-ブロモベンゾシクロブテン (3.65 g)、炭酸カリウム (2.73 g)、(n-C₄H₉)₄Br (2.67 g)、脱水 DMF (76 mL)、及びパラジウム触媒 Pd₂(diphenylCl₂NOH)₂Cl₂ 15.1 mg を 130 ℃ 8 時間反応後、室温で反応液に酢酸エチル (100 mL) 及び水 (100 mL) を加え攪拌後、分液し、水層を酢酸エチル (100 mL) で 2 回抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。さらに、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン / 酢酸エチル = 10 / 1) で精製することにより、目的物 30 (trans、1.7 g、LC: 98%) を得た。

【0307】

【化69】

(合成例 31)



目的物 30

目的物 31

30

【0308】

窒素気流中、目的物 30 (1.6 g)、酢酸 (30 mL)、エタノール (30 mL)、塩酸 (1 N、1 mL)、水 (4 mL) 及び還元鉄 (5.5 g) を 2 時間還流した。室温で反応液を濾過し、酢酸エチル (100 mL) 及び水 (100 mL) を加え攪拌後、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で中和し、分液し、水層を酢酸エチル (50 mL) で 2 回抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。さらに、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン / 酢酸エチル = 3 / 1) で精製することにより、目的物

40

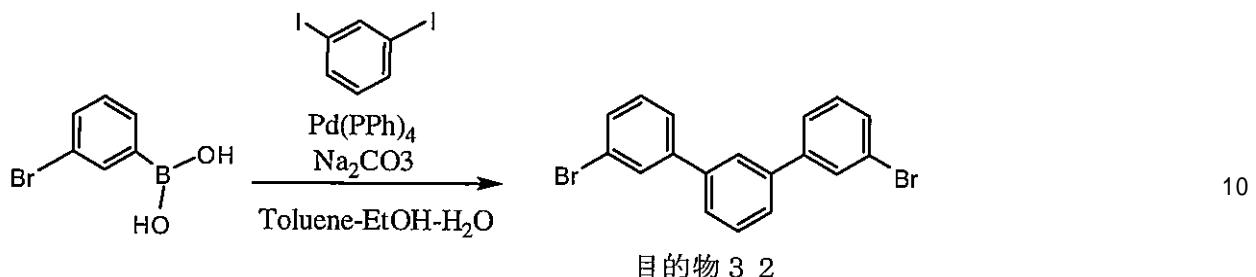
50

3.1 (1.3 g) を得た。

【0309】

【化70】

(合成例32)



【0310】

反応容器内に3-ブロモフェニルボロン酸(10.0 g)、m-ジヨードベンゼン(8.21 g)、炭酸ナトリウム(15.83 g)、トルエン(150 mL)、エタノール(150 mL)、水(75 mL)を仕込み、減圧脱気を行った後、窒素雰囲気下、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(1.726 g)を加えた。80で約4.5時間攪拌した後、室温まで放冷した。反応液に水を加え、酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒で抽出後、得られた有機層を濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)にて精製し、目的物15(7.39 g)を得た。

20

【0311】

【化71】

(合成例33)



【0312】

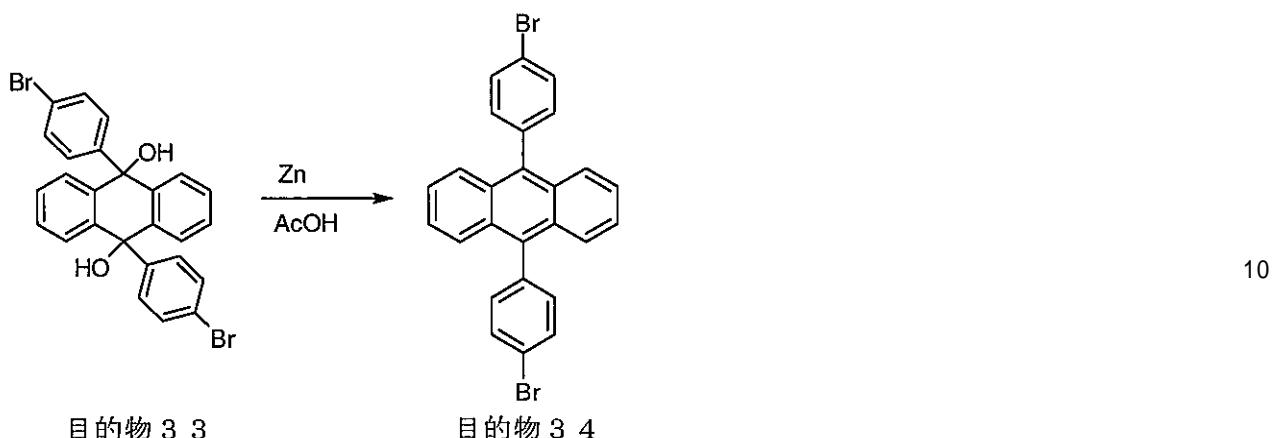
窒素雰囲気下、p-ジブロモベンゼン(50 g)、THF(740 mL)を仕込み、-78に冷却した。1.55 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(125.7 mL)を約40分かけて滴下した。さらに約1時間攪拌した後、アントラキノン(15.44 g)を加えた。さらに約3時間攪拌後、約1時間かけて室温まで昇温した。さらに約3.5時間攪拌した後、水(100 mL)を加え、THFを減圧留去した。酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥、ろ過、濃縮した。得られた粗生成物を、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒で懸濁洗浄した後、次いでメタノールで懸濁洗浄することにより、目的物33(25.8 g)を得た。

40

【0313】

【化 7 2】

(合成例 3 4)



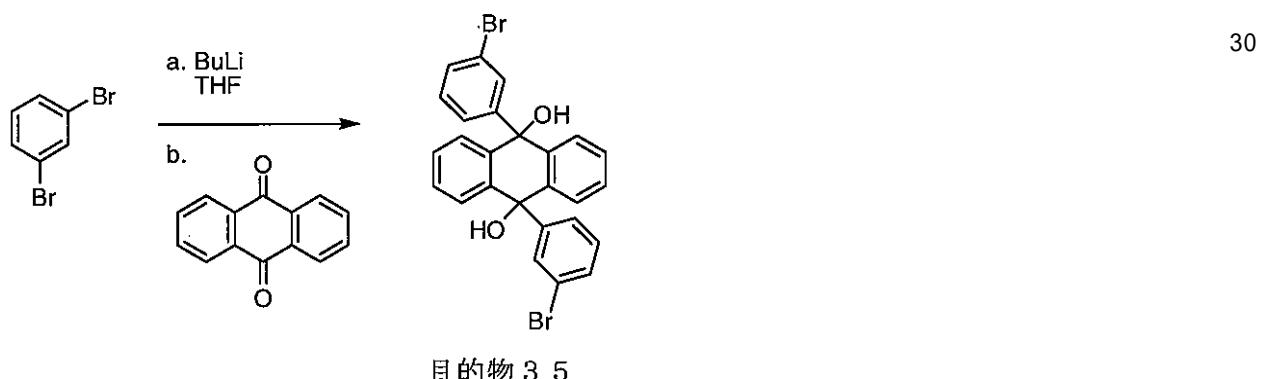
〔 0 3 1 4 〕

窒素雰囲気下、目的物33(25.7g)、酢酸(400mL)、及び亜鉛粉末(27.4g)を仕込み、加熱還流した。8時間後、酢酸(190mL)を追加し、さらに約8時間加熱還流した。室温まで放冷し、水(400mL)を加え、ろ取、水洗した。得られた固体を塩化メチレン(2.5L)に懸濁し、不溶物をろ別し、ろ液を濃縮した。得られた粗生成物を塩化メチレン(3L)に溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン)で精製した後、塩化メチレンで懸濁洗浄、次いでクロロホルム懸濁洗浄を行うことにより、目的物34(10.7g)を得た。

[0 3 1 5]

【化 7 3】

(合成例 3 5)



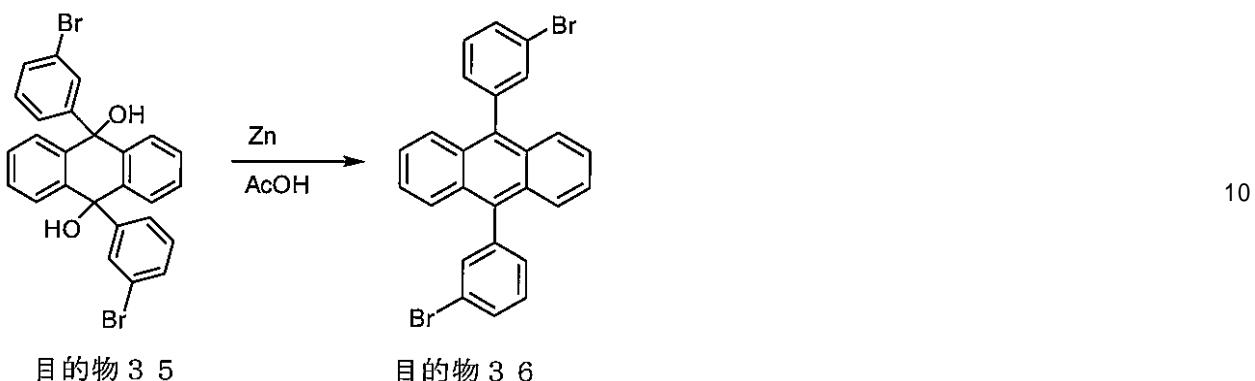
〔 0 3 1 6 〕

窒素雰囲気下、m-ジブロモベンゼン(25g)、THF(370mL)を仕込み、-78℃に冷却した。1.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液(61mL)を約10分かけて滴下した。さらに約1時間攪拌した後、アントラキノン(7.72g)を加えた。さらに約1時間攪拌後、約1時間かけて室温まで昇温した。さらに約3.5時間攪拌した後、水(150mL)を加え、THFを減圧留去した。酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥、ろ過、濃縮した。得られた粗生成物を、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒で懸濁洗浄することにより、目的物35(17.4g)を得た。

〔 0 3 1 7 〕

【化 7 4】

(合成例 3 6)



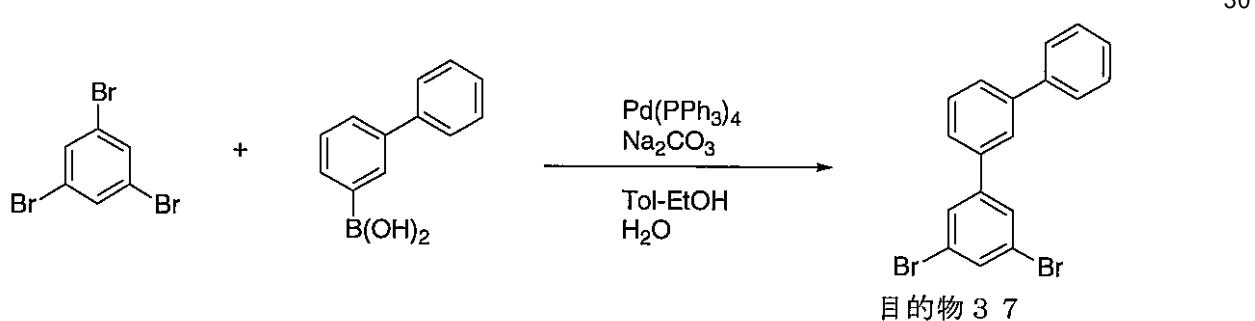
〔 0 3 1 8 〕

窒素雰囲気下、目的物35(17.4g)、酢酸(242mL)、及び亜鉛粉末(18.6g)を仕込み、加熱還流した。10.5時間後、室温まで放冷し、水(250mL)を加え、ろ取、水洗した。得られた固体を塩化メチレン(500mL)に懸濁し、不溶物をろ別し、ろ液を濃縮し、ヘキサンで懸濁洗浄した。得られた粗生成物を塩化メチレン(200mL)に溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン)に供した。得られた固体を1,2-ジメトキシエタン(102mL)に加熱還流下で完全に溶解させ、ゆっくりと室温まで冷却し、析出した固体をろ取することにより、目的物36(3.7g)を得た。

[0 3 1 9]

【化 7.5】

(合成例 3.7)



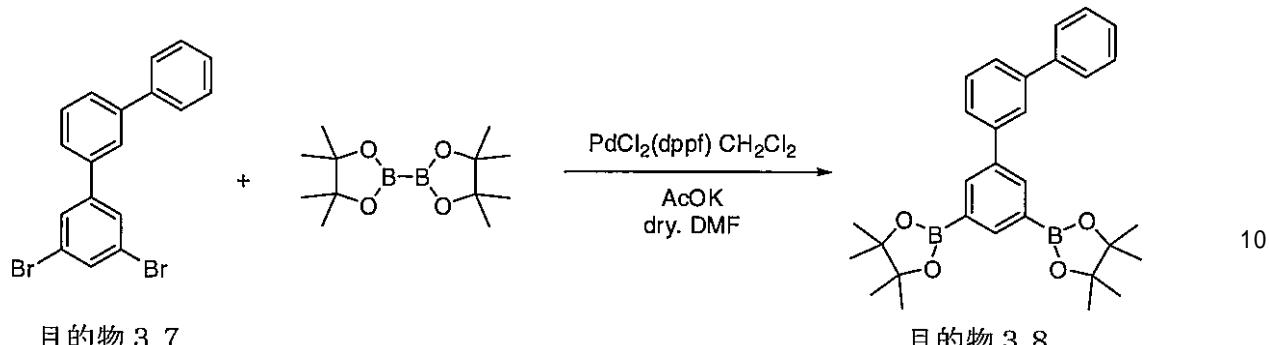
〔 0 3 2 0 〕

反応容器内に 1 , 3 , 5 - トリブロモベンゼン (22 g) 、 3 - ビフェニルボロン酸 (4 . 95 g) 、トルエン (110 ml) 、及びエタノール (100 ml) を仕込み窒素バーリングを 10 分行い脱気を行った。別の容器に炭酸ナトリウム (7 . 9 g) と水 (38 ml) を加え攪拌しながら、窒素バーリングにより脱気を行った。この水溶液を反応容器に加え、すぐにテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (866 mg) を加えて昇温し加熱還流を行った。反応終了後、反応液に水を加え、トルエンで抽出した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / ジクロロメタン) にて精製し、目的物 37 (7 . 51 g) を得た。

(0 3 2 1)

【化 7 6】

(合成例 3 8)



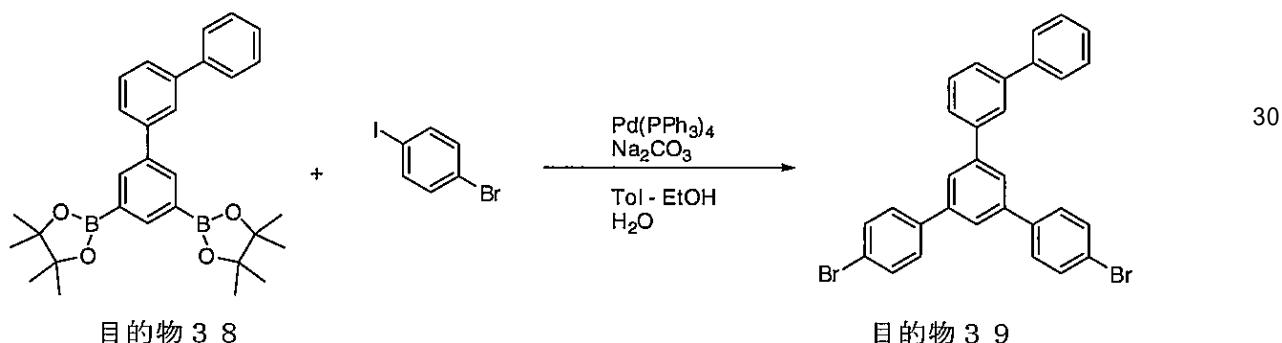
(0 3 2 2)

目的物 37 (7.0 g)、ビス(ピナコラト)ジボロン(11.68 g)酢酸カリウム(9.71 g)、ジメチルフォルムアミド(100 ml)を加え窒素バブリングをしながら攪拌を開始した。15分後、窒素バブリングをフローに変え、PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂(660 mg)を加え80℃まで昇温した。反応終了後放冷し、ジクロロメタンと水により抽出洗浄を行い、硫酸ナトリウムにより乾燥後濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)にて精製することにより、目的物 38 (1.0 g)を得た。

〔 0 3 2 3 〕

【化 7 7】

(合成例 3 9)

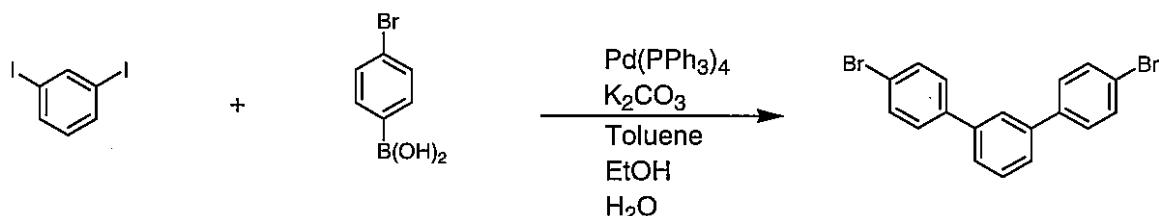


【 0 3 2 4 】

反応容器内に目的物38(5.8g)、4-ブロモヨードベンゼン(7.5g)、トルエン(72ml)、及びエタノール(72ml)を仕込み窒素バブリングを10分行い脱気を行った。別の容器に炭酸ナトリウム(7.6g)と水(36ml)を加え攪拌しながら、窒素バブリングにより脱気を行った。この水溶液を反応容器に加え、すぐにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(1.0g)を加えて昇温し加熱還流を行った。反応終了後、反応液に水を加え、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル)にて精製し、目的物39(3.9g)を得た。

【 0 3 2 5 】

【化78】
(合成例40)



目的物40

【0326】

反応容器内にトルエン(100ml)、エタノール(50ml)、4-ブロモフェニルボロン酸(9.99g)、1,3-ジヨードベンゼン(8.41g)、炭酸ナトリウム(8.41g)、及び水35mlを仕込み、窒素を吹き込み系内を十分に窒素雰囲気として、攪拌した。そこへ、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.884g)を加えて昇温し、7時間加熱還流させた。

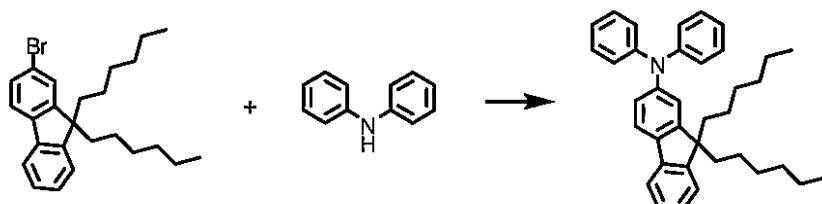
【0327】

反応終了後、反応液に水を加えトルエンで抽出した。得られた有機層を2回水洗し、硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/トルエン)にて精製し、目的物40(3.54g)を得た。

【0328】

【化79】

(合成例41)



目的物41

【0329】

2-ブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン(5.91g)、ジフェニルアミン(2.37g)、tert-ブトキシカリウム(2.8g)、及び1,4-ジオキサン(100ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。

一方、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.34g)の1,4-ジオキサン25ml溶液に、トリ-tert-ブチルホスフィン(0.303g)を加え、50まで加温した(溶液B)。

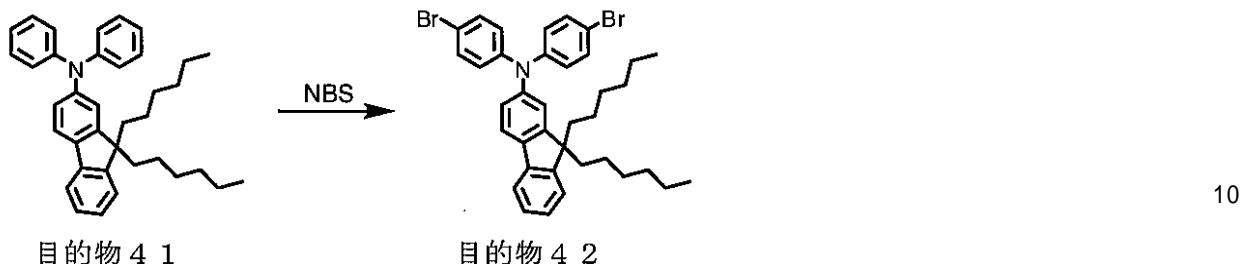
【0330】

窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、3時間、加熱還流反応した。さらに、2-ブロモ-9,9-ジヘキシルフルオレン(1.2g)を添加後、3時間、加熱還流反応した。反応液を放冷後、ろ過により不溶物を除き、カラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物41(12g)を得た。

【0331】

【化 8 0】

(合成例 4 2)



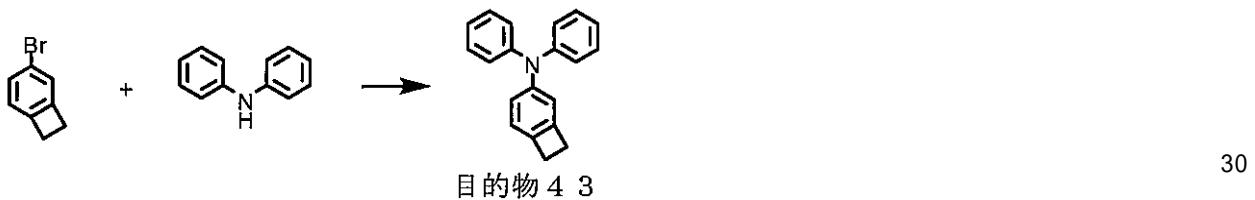
【0332】

目的物 2 4 (5.7 g)、N, N - ジメチルホルムアミド (100 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、-5 まで冷却した。窒素気流中、N - プロモスクシンイミド (4.02 g) の N, N - ジメチルホルムアミド (40 ml) 溶液を、反応液の温度を 0 以下に保ちながら滴下した。-5 で 2.5 時間攪拌した。反応後、酢酸エチル及び水を加え、有機層を濃縮、カラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 4 2 (6.4 g)を得た。

【0333】

【化 8 1】

(合成例 4 3)



【0334】

4 - ブロモ - ベンゾシクロブテン (1.4 g)、ジフェニルアミン (1.3 g)、tert - プトキシナトリウム (1.6 g)、及びトルエン (50 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 まで加温した (溶液 A)。

一方、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.16 g) のトルエン (7 ml) 溶液に、トリ - tert - ブチルホスフィン (0.19 g) を加え、50 まで加温した (溶液 B)。

【0335】

窒素気流中、溶液 A に溶液 B を添加し、8.5 時間、加熱還流反応した。反応液を放冷後、ろ過により不溶物を除き、カラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 4 3 (1.77 g)を得た。

【0336】

10

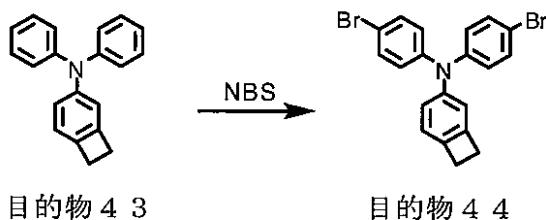
20

30

40

【化 8 2】

(合成例 4 4)



10

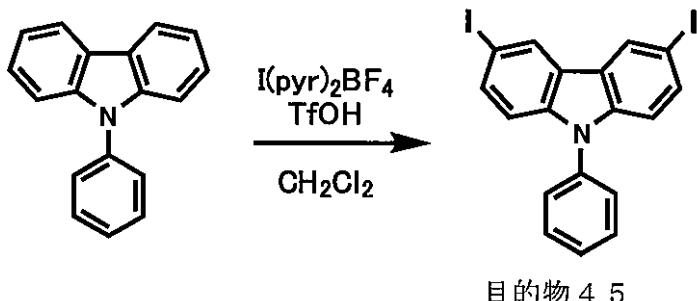
【 0 3 3 7 】

目的物43(1.65g)、及びN,N-ジメチルホルムアミド(10ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、-5まで冷却した。窒素気流中、N-プロモスクシニミド(2.16g)のN,N-ジメチルホルムアミド(5ml)溶液を、反応液の温度を0以下に保ちながら滴下した。-5で1時間攪拌した。反応後、塩化メチレン及び水を加え、有機層を濃縮、カラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物44(2.13g)を得た。

[0 3 3 8]

【化 8 3】

(合成例 4 5)



20

30

[0 3 3 9]

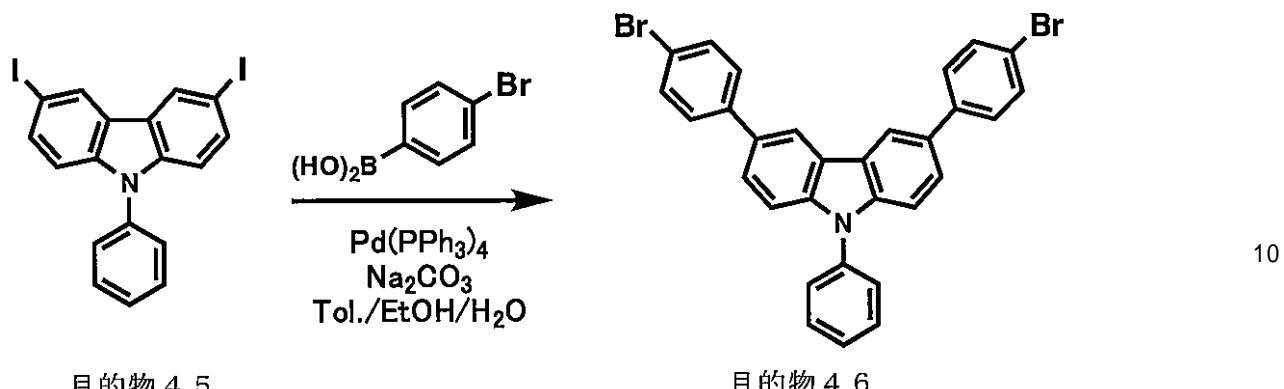
窒素雰囲気下の反応容器中にジクロロメタン(200ml)を加え、N-フェニルカルバゾール(2.29g)とビス(ピリジン)ヨードニウムテトラフロロボラート(7.76g)を溶解させた。次に、氷冷下でトリフロロメタンスルホン酸(1.75ml)を滴下投入し、徐々に室温まで上げながら一昼夜攪拌した。反応終了後、反応液に0.5Mチオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を水洗し、硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物のジクロロメタン溶液にメタノールを加えて再沈殿させ、メタノール還流条件で沈殿物を洗浄し、目的物45(4.00g)を得た。

40

[0 3 4 0]

【化 8 4】

(合成例 4 6)



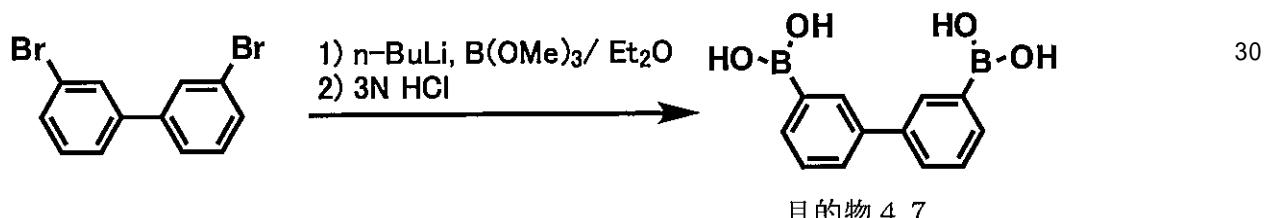
[0 3 4 1]

目的物45(4.00g)、p-ブロモフェニルボロン酸(3.05g)、トルエン(30ml)、エタノール(15ml)、及び2.6M炭酸ナトリウム水溶液(20ml)を加え、超音波洗浄器で振動を与えながら真空脱気し、窒素で系内を置換した。そこへ、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.27g)を加え75℃で3時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液に水を加え、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/ジクロロメタン)にて単離し、熱ジメトキシエタンからの再結晶精製により目的物46(2.25g)を得た。

[0 3 4 2]

【化 8 5 】

(合成例 4 7)



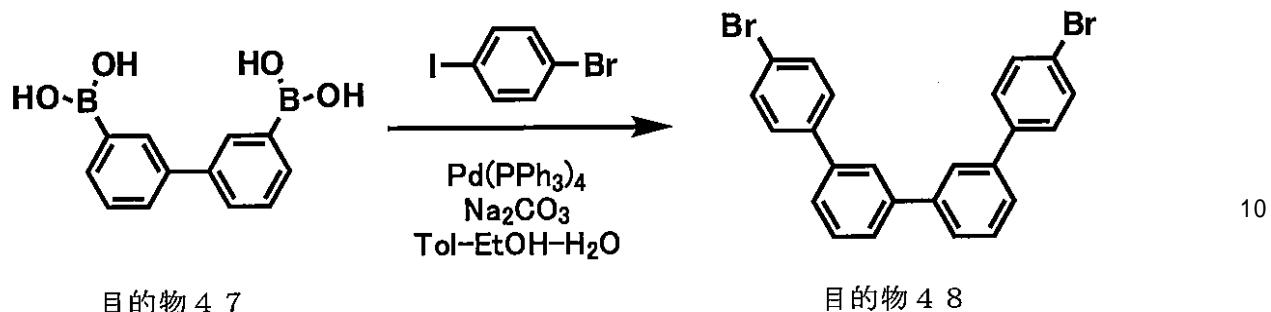
[0 3 4 3]

窒素雰囲気下の反応容器中にジエチルエーテル(100ml)を加え、3,3'-ジブロモ-1,1'-ビフェニル(9.00g)を溶解させ、-78℃に冷却した。そこへ1.6M n-ブチルリチウムヘキサン溶液(40ml)を15分かけて滴下投入し、-78℃で1時間攪拌した後、0℃まで昇温して更に2時間攪拌した。一方、窒素雰囲気下でホウ酸トリメチル(33ml)をジエチルエーテル(160ml)に溶かし-78℃に冷却した溶液を別の容器で調製し、そこへ上述の混合液を45分かけて滴下投入し、液温度を徐々に室温に戻しながら4時間攪拌した。反応終了後、0℃で反応液に3N塩酸(144ml)を徐々に加え、室温で4時間攪拌後、白色沈殿を3Gガラスロートで回収した。水とジエチルエーテルで洗浄後乾燥し、目的物47(3.16g)を得た。

[0 3 4 4]

【化 8 6】

(合成例 4 8)



〔 0 3 4 5 〕

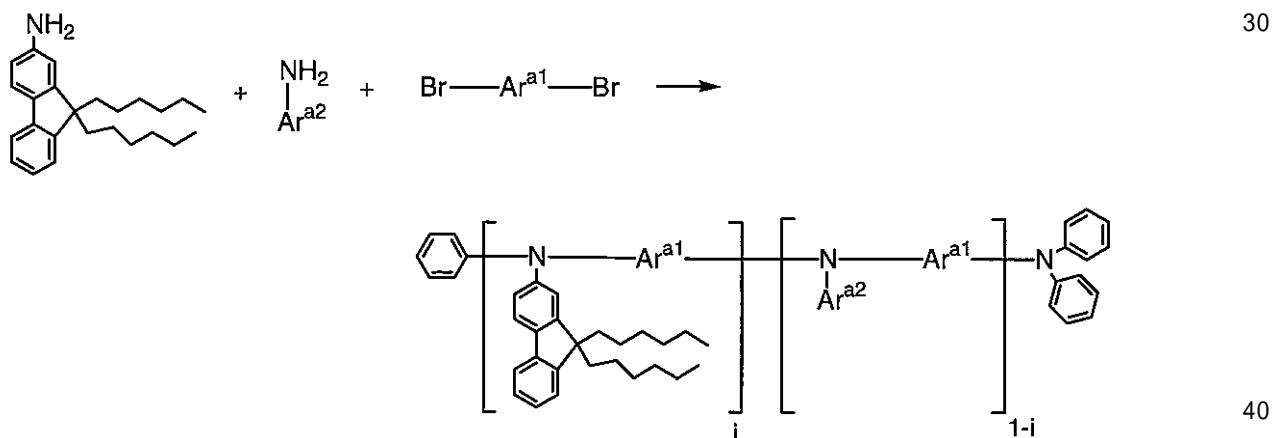
目的物47(2.85g)、p-ヨードプロモベンゼン(6.68g)、トルエン(40ml)、エタノール(20ml)、及び2.6M炭酸ナトリウム水溶液(30ml)を加え、超音波洗浄器で振動を与えながら真空脱気し、窒素で系内を置換した。そこへ、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.41g)を加え75℃で6時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液に水とトルエンを加え、トルエン層を0.1N塩酸と水で洗浄し、硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)にて単離し、目的物48(3.01g)を得た。

(合成例 4 9 ~ 5 2)

合成例 1 4 の合成法に従い、モノマーティ（即ち、目的物 4、目的物 2 及び 4, 4'-ジプロモビフェニル）を下記表 2 の化合物に変え、目的物 4 9 ~ 5 2 を得た。得られた目的物について表 2 にまとめた。

〔 0 3 4 6 〕

【化 8 7】



【 0 3 4 7 】

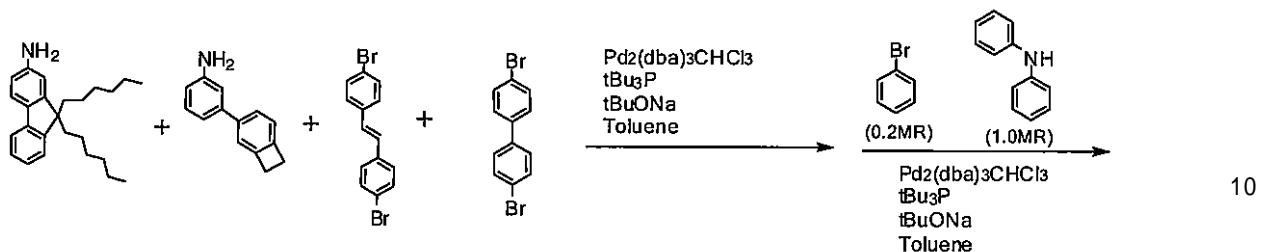
【表2】

合成例	目的物	フルオレンアミン仕込み量	Ara ^{a2}	Br·Ara ^{a1} ·Br仕込み量	Ar ^{a2} 仕込み量	Ar ^{a2} ·NH ₂ 仕込み量	i	目的ボリマー收量	M _w	Mn	M _w /Mn	
49	49	1.485g		2.425g		0.17g	0.83	0.27g	68000	27400	2.5	
50	50	0.863g		1.680g		0.111g	0.81	0.88g	25000	11900	2.1	
51	51	1.06g		1.776g		0.046g	0.9272	0.921g	24000	11800	2.0	
52	52	0.875g		H ₃ C-CH ₂ -CH ₃	3.0g		0.7g	0.41	1.9g	47900	29500	1.6

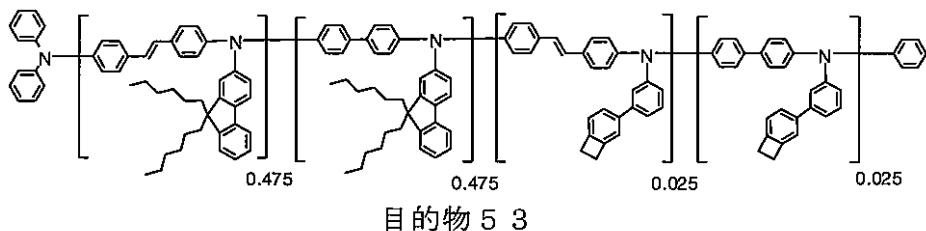
(表2: モノマー及びボリマーの仕込み量及び分子量)

【化 8 8】

(合成例 5 3)



目的物 5 目的物 2



【0349】

合成例 5 で得られた目的物 5 (7.5 g、21.5 mmol)、合成例 2 で得られた目的物 2 (0.22 g、1.1 mmol)、4,4'-ジブロモスチルベン (3.82 g、11.3 mmol)、tert-ブトキシナトリウム (6.95 g、72.3 mmol)、及びトルエン (120 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した (溶液 A)。

【0350】

一方、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.06 g、0.06 mmol) のトルエン 5 ml 溶液に、トリ- t - ブチルホスフィン (0.33 g、0.45 mmol) を加え、50 ℃まで加温した (溶液 B)。

窒素気流中、溶液 A に溶液 B を添加し、3 時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル (3.31 g、10.6 mmol) を追添加した。1.5 時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認できたので、さらに、4,4'-ジブロモビフェニル (0.07 g、0.2 mmol) を 1.5 時間おきに計 3 回追添加した。4,4'-ジブロモビフェニルを全量添加後、さらに 1 時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール 300 ml 中に滴下し、粗ポリマー 18 を晶出させた。

【0351】

得られた粗ポリマー 18 をトルエン 180 ml に溶解させ、ブロモベンゼン (0.71 g、4.5 mmol)、tert-ブトキシナトリウム (3.5 g、36.4 mmol) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した (溶液 C)。

一方、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.12 g、0.1 mmol) のトルエン 10 ml 溶液に、トリ- t - ブチルホスフィン (0.18 g、0.9 mmol) を加え、50 ℃まで加温した (溶液 D)。

【0352】

窒素気流中、溶液 C に溶液 D を添加し、2 時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン (3.82 g、22.6 mmol) のトルエン (2 ml) 溶液を添加し、さらに、8 時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール / 水 (250

30

40

50

m 1 / 50 m 1) 溶液に滴下し、エンドキャップした粗ポリマー 18 を得た。

このエンドキャップした粗ポリマー 18 をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフイーにより精製し、目的物 53 を得た (0.9 g)。なお、目的物 53 の重量平均分子量及び数平均分子量を測定したところ、以下の通りであった。

【0353】

重量平均分子量 (M_w) = 60000

数平均分子量 (M_n) = 27000

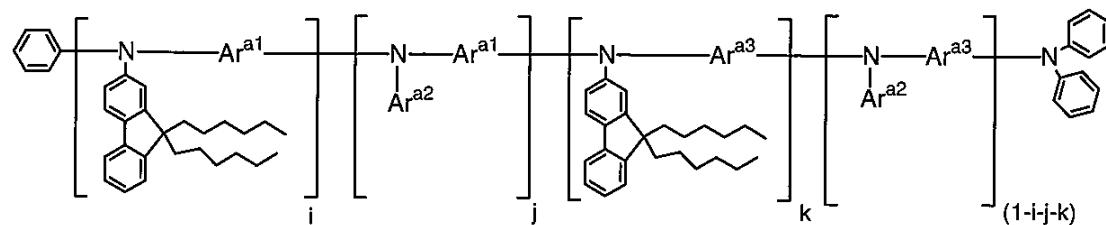
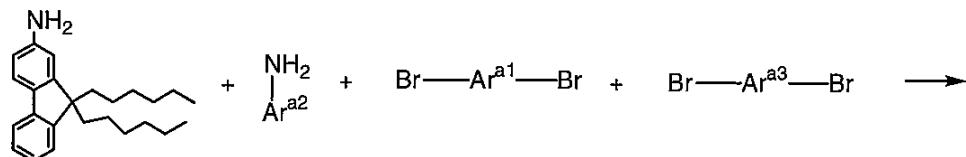
分散度 (M_w / M_n) = 2.2

(合成例 54 ~ 57)

合成例 53 の合成法に従い、モノマーボリマーを下記表 3 の化合物に変え、共役ポリマーとして目的物 54 ~ 57 を得た。得られた目的ポリマーについても表 3 にまとめた。

【0354】

【化 89】



【0355】

30

【表3】

合成例	目的物 アリゾン 仕込み量	Ar ^{a1}	Br-Ar ^{a1} -B 仕込み量	Ar ^{a2}	Ar ^{a2} -NH ₂ 仕込み量	Ar ^{a3}	Br-Ar ^{a3} - B仕込み量	Br-Ar ^{a3} - Br仕込み量	↓	↓	↓	目的物 ^{a1} γ-収量	Mw	Mn	Mw/Mn
54	1.16g		0.55g		0.0404g		0.86g	0.86g	0.47	0.03	0.47	0.73g	52000	24700	2.1
55	1.645g		0.748g		0.057g		1.22g	0.471	0.029	0.471	1.24g	56500	34900	1.6	
56	2.02g		0.92g		0.073g		1.50g	0.471	0.029	0.471	1.36g	76100	34600	2.2	
57	1.852g		0.874g		0.0539g		1.089g	0.47	0.03	0.47	0.83g	84400	55900	1.5	

(表3: モノマー及びポリマーの仕込み量及び分子量)

10

20

30

40

【0356】

(合成例58～65)

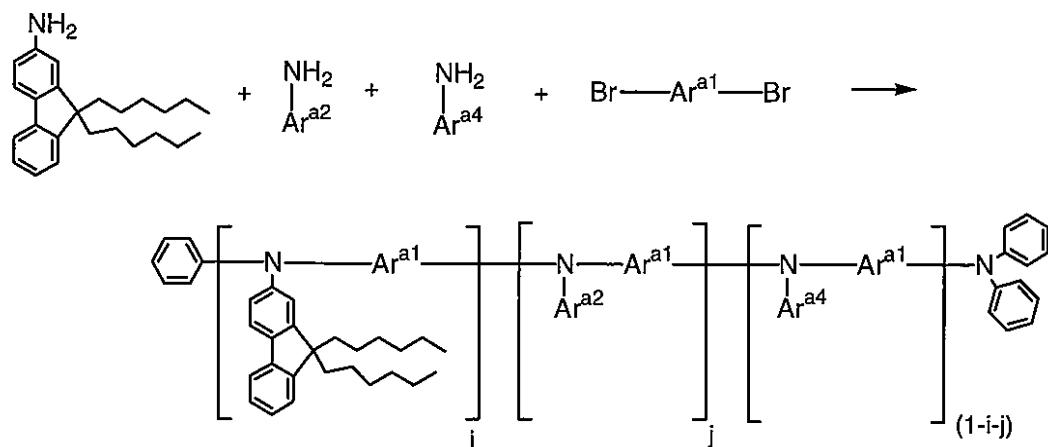
合成例14、及び53の合成法と同様に、下記反応式のような各種モノマーボリマーを、下記反応式及び表4に従い、目的物58～65を得た。得られたポリマーについて表4にまと

50

めた。

【0357】

【化90】



【0358】

【表4】

(表4: モノマー及びポリマーの仕込み量及び分子量)

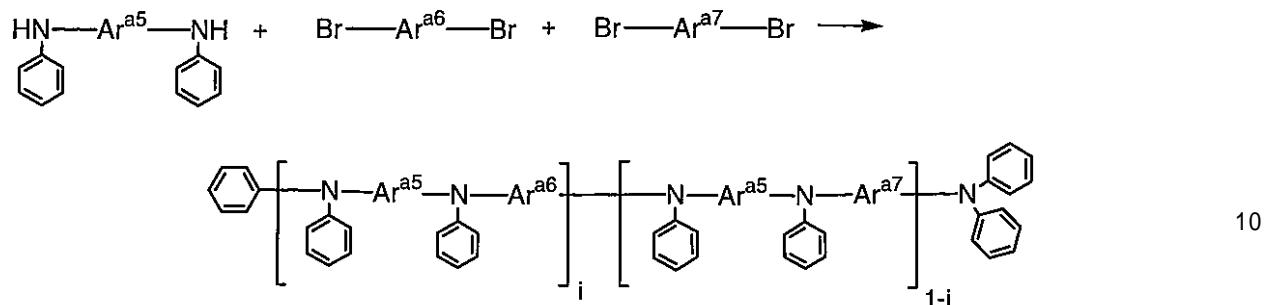
合成例	目的物 ノン仕込み量	Ara ¹	Br ¹ -Ara ¹ -Br 仕込み量	Ar ²	Ar ² -NH ₂ 仕込み量	Ar ³	Ar ⁴ -NH ₂ 仕込み量	↓	↓	目的物 ↓-吸 量	Mw	Mn	Mw/Mn
58	58 1.754g		3.000g		0.299g		0.335g	0.51	0.10	0.7g	26200	15000	1.7
59	59 1.68g		3.0g		0.19g		0.36g	0.5	0.1	1.71g	46800	20100	2.3
60	60 2.065g		3.493g		0.178g		0.231g	0.66	0.131	0.7g	31700	21100	1.5
61	61 2.241g		4.0g		0.250g		0.478g	0.5	0.1	2.7g	57000	30000	1.9
62	62 1.163g		2.0g		0.050g		0.149g	0.64	0.05	0.5g	29000	12600	2.3
63	63 1.086g		1.774g		0.184g		0.197g	0.54	0.105	2.2g	27300	14400	1.9
64	64 0.918g		1.5g		0.1026g		0.0074g	0.81	0.16	0.54g	42000	20400	2.1
65	65 2.097g		3.538g		0.880g		0.418g	0.4	0.301	0.476g	23100	13500	1.7

【0359】

(合成例66)

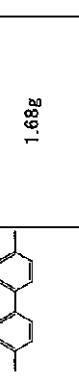
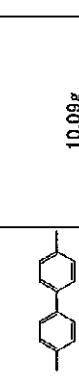
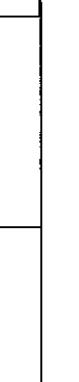
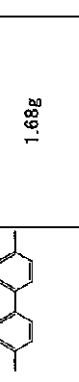
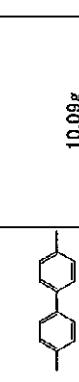
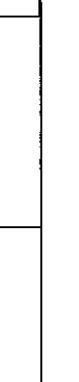
合成例14、及び53の合成法と同様に、下記反応式のような各種モノマーハイドを、下記反応式及び表5に従い、目的物66を得た。得られたポリマーについて表5にまとめた。

【0 3 6 0】
【化91】



【0 3 6 1】

【表5】

合成例	目的物	Ar ⁴⁵	NHPH-Ar ⁴⁵ -NHPH 仕込み量	Ar ⁴⁶	Br-Ar ⁴⁶ -Br 仕込み量	Ar ⁴⁷	Br-Ar ⁴⁷ -Br 仕込み量	目的ポリマー 収量	M _w	M _n	M _w /M _n	
66	66		1.68g		2.64g		0.43g	0.8	0.82g	23400	15200	1.5
67	67		10.09g		13.30g		2.08g	0.9	11.27g	47500	23700	2.0

(表5: モノマー及びポリマーの仕込み量及び分子量)

【0362】

(合成例68)

合成例14、及び53の合成法と同様に、下記反応式のような各種モノマーティを、下記

10

20

30

40

50

反応式及び表 6 に従い、アリールアミンポリマー目的物 6-8 を得た。得られたポリマーについて表 6 にまとめた。

【 0 3 6 3 】

【表6】

〔 0 3 6 4 〕

10

30

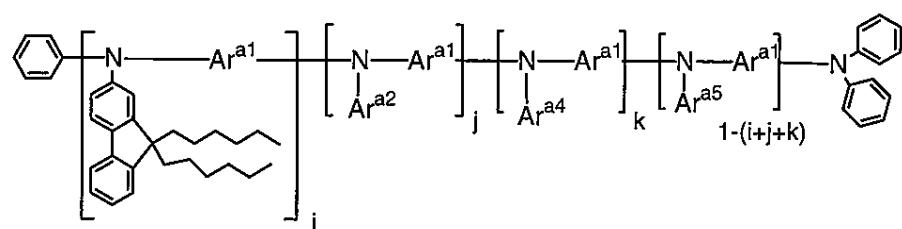
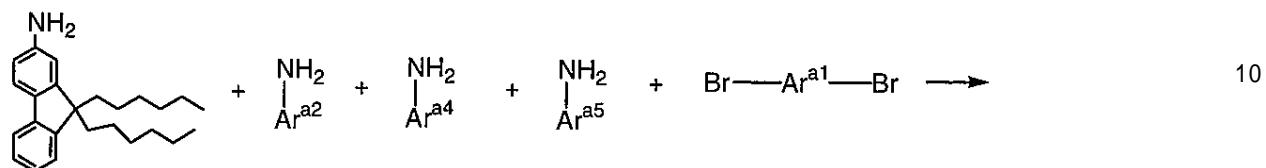
50

(合成例 6 9)

合成例 1 4 及び 5 3 の合成法と同様に、下記反応式のような各種モノマー体を、下記反応式及び表 7 に従い、アリールアミンポリマー目的物 6 9 を得た。得られたポリマーについて表 7 にまとめた。

【0365】

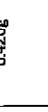
【化92】



20

【0366】

【表7】

合成例	目的物 仕込み量	A^{a1}	$Br-A^{a1}-Br$ 仕込み量	A^{a2}	$A^{a2}-NH_2$ 仕込み量	A^{a3}	$A^{a3}-NH_2$ 仕込み量	A^{a4}	$A^{a4}-NH_2$ 仕込み量	i	k	目的物収量	M_w	Mn	M_w/Mn
69	20g		3.5g		0.112g		0.112g		0.426g	—	—	1.4g	23800	12100	1.96

【0367】

10

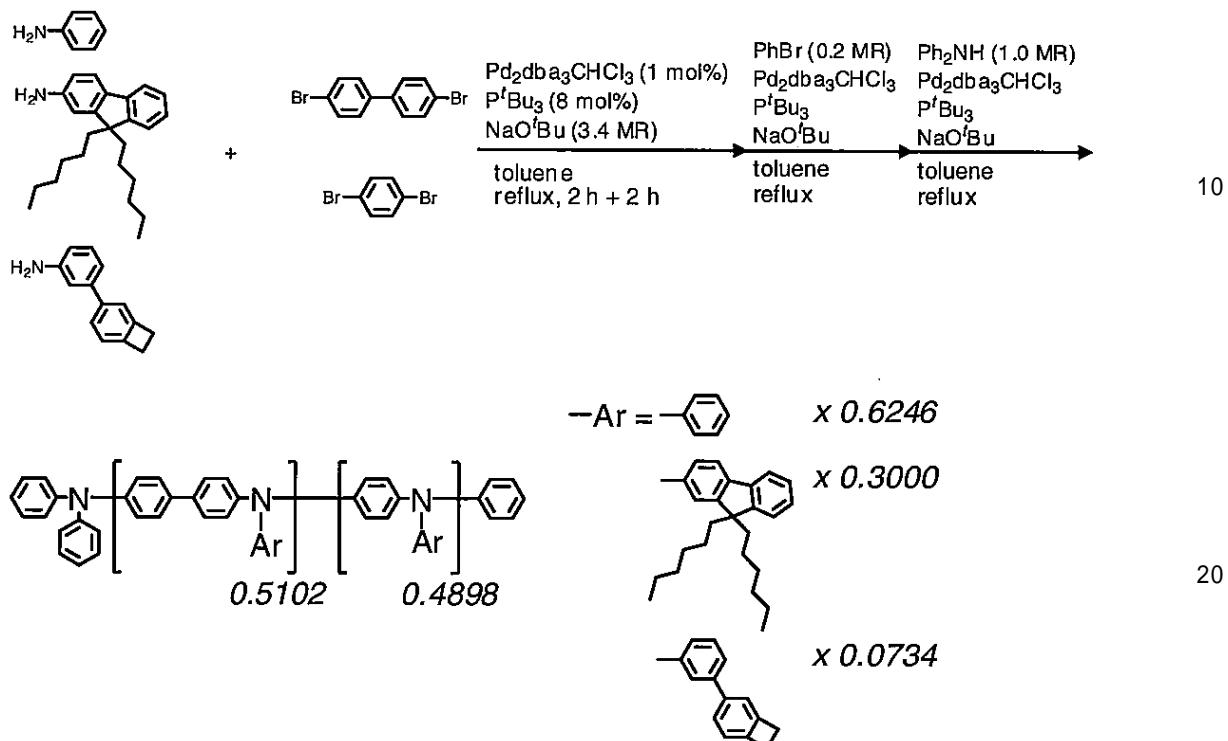
20

30

40

【化93】

(合成例70)



【0368】

(操作X)

アニリン(0.9307 g、9.99 mmol)、目的物5(1.677 g、4.80 mmol)、目的物2(0.2293 g、1.17 mmol)、臭化物として4,4'-ジブロモビフェニル(2.496 g、8.00 mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(5.23 g、54.4 mmol)、トルエン(25 ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、60まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.17 g、0.16 mmol)のトルエン2 ml溶液に、トリ-tert-ブチルホスフィン(0.26 g、1.28 mmol)を加え、60まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、2時間、加熱還流反応した。

30

【0369】

(操作Y)

臭化物として1,4-ジブロベンゼン(1.774 g、7.52 mmol)を追添加し、1.5時間加熱還流した。

40

(操作Z)

さらに、1,4-ジブロベンゼン(0.038 g、0.16 mmol)を追添加した。さらに0.5時間加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール/水(200 ml/20 ml)中に滴下し、粗ポリマーX1を晶出させた。得られた粗ポリマーX1をトルエン100 mlに溶解させ、ブロモベンゼン(0.502 g)、tert-ブトキシナトリウム(2.62 g)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、60まで加温した(溶液C)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.083 g)のトルエン4 ml溶液に、トリ-tert-ブチルホスフィン(0.130 g)を加え、60まで加温した(溶液D)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(2.72 g)を添加し、さらに、

50

5時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール／水(300ml/30ml)溶液に滴下し、末端残基をキャップした粗ポリマー-34を得た。この末端残基をキャップした粗ポリマー-34をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾取した。得られたポリマー-39をトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマー-39をカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物70を得た(2.58g)。

重量平均分子量 (M_w) = 6 8 3 0 0

数平均分子量 (Mn) = 3 3 3 0 0

分散度 (M_w / M_n) = 2.05

【 0 3 7 0 】

10

(合成例 7-1)

合成例70において、(操作X)での、臭化物として4,4'-ジブロモビフェニル(2.496g、8.00mmol)及び1,4-ジブロベンゼン(0.377g、1.60mmol)を仕込み、(操作Y)での、臭化物として1,4-ジブロベンゼン(1.397g、5.92mmol)を追添加した以外は、合成例70と同様に合成し、目的物70と同様の構造式で表されるポリマーである目的物71を得た。

〔 0 3 7 1 〕

重量平均分子量 (M_w) = 6 7 9 0 0

数平均分子量 (M_n) = 2 8 9 0 0

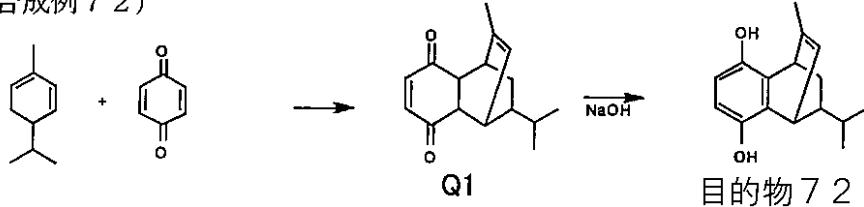
分散度 (M_w / M_n) = 2 . 3 5

20

〔 0 3 7 2 〕

【化 9 4】

(合成例 7 2)



30

[0 3 7 3]

空気流中、水(4500ml)にアルファ-フェランドレン(42.12g)とアルファ-フェランドレン(33.8g)を添加し、2日間、室温、超音波にて攪拌し、析出してきた結晶を濾取、水洗、乾燥させ、化合物Q1を得た。

続いて、攪拌しながらエタノール(200ml)に化合物Q1(39g)を溶解、ついで35%NaOH溶液0.1gを添加し、30分間攪拌を保持した後、水(400ml)を加え、析出してくる結晶を濾取、水洗、乾燥させ、目的物72(39g)を得た。

【 0 3 7 4 】

(N M R 測定の結果)

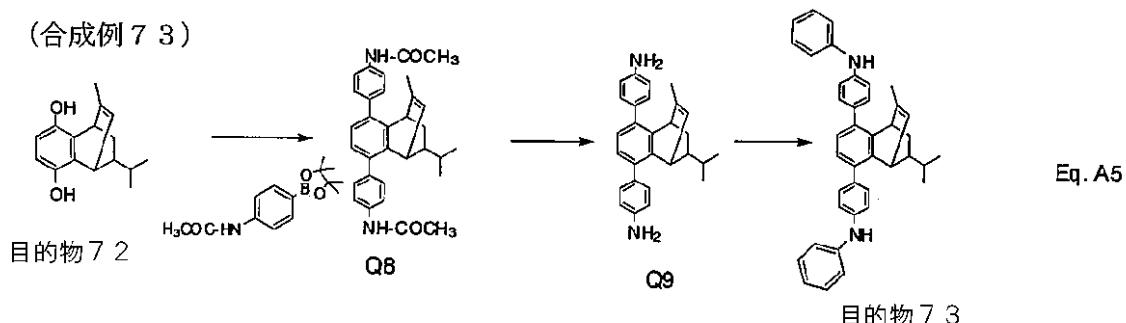
目的物 7 2 : ¹ H N M R (C D C 1 ₃ , 4 0 0 M H z) 、 0 . 8 4 (d , 3 H) 、 0 . 9 3 (d , 3 H) 、 1 . 0 4 - 1 . 1 1 8 (m , 1 H) 、 1 . 1 9 - 1 . 2 3 (m , 3 H) 、 1 . 8 0 (s , 3 H) , 3 . 9 4 - 3 . 9 7 (m , 1 H) , 4 . 2 2 (d , 1 H) , 5 . 8 4 (d , 1 H) , 6 . 4 5 (s , 2 H)

[0 3 7 5]

40

【化95】

(合成例73)



【0376】

窒素気流中、攪拌しながら目的物72(5.08g)と4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)アセトアニリド(5.2g)と炭酸ソーダ(4.3g)とをトルエン(260ml)、エタノール(130ml)、及び水(240ml)の混合溶媒に溶解し、40分間窒素バーピングを施した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを0.25g加え100にて6時間反応させた。次いで室温に戻し1晩放置し結晶を析出させた。結晶を濾取、エタノールにて洗浄して化合物Q8(4.3g)を得た。

【0377】

化合物Q8(4.3g)と水酸化カリウム(15g)とを75%エタノール水溶液(250ml)に溶解させ、100にて10時間加熱したのち室温に戻し、水を100ml添加析出してくれる結晶を濾取し、化合物Q9(2g)を得た。

10分間窒素バーピングしたトルエン(10g)にジパラジウムトリス(ジベンジリデンアセトン)クロロフォルム(0.015g)と1,1'-フェロセンビス(ジフェニルfosfin) (0.056g)とを溶解したのち、70にて10分間加熱した。その後、このパラジウム触媒溶液を、化合物Q9(2g)、ブロモベンゼン(1.6g)とターシャリーブトキシナトリウム(3.4g)とをトルエン(200ml)に溶解、40分間窒素バーピングを施した溶液に添加、窒素気流中、100にて4時間攪拌した。この溶液を室温に戻し、水を100ml添加して析出してくれる結晶を濾取、エタノールで洗浄し目的物73(1.3g)を得た。

【0378】

(Mass測定の結果)

目的物73のMASS分析手法は下記の方法により行なった。

DEI法、DCI法(日本電子社製 質量分析計 JMS-700/Mstation)

イオン化法 DEI (positive ion mode)、

DCI (positive ion mode) - イソブタンガス

加速電圧: 70 eV

エミッター電流変化率: 0 A から 0.9 A

走査質量数範囲: m/z 100 - 800 2.0 sec / scan

結果は、m/z = M + 546 であった。

【0379】

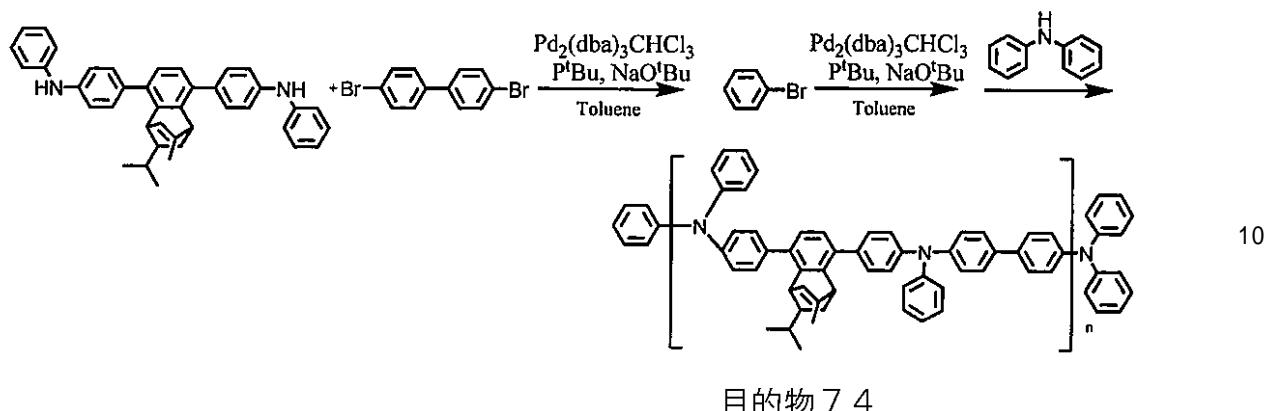
20

30

40

【化96】

(合成例74)



【0380】

上記で合成された目的物73(0.71g、1.30mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル(0.39g、1.26mmol)、tert-ブトキシナトリウム(0.47g、4.86mmol)、及びトルエン(7ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。

20

【0381】

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.013g、0.0013mmol)のトルエン2ml溶液に、トリ-*t*-ブチルホスフィン(0.0210g、0.0104mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。

窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、2時間加熱還流反応した。反応液を放冷して、反応液をメタノール200ml中に滴下し、粗ポリマー36を晶出させた。

【0382】

この粗ポリマー36をトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られた粗ポリマー36をトルエン45mlに溶解させ、プロモベンゼン(0.041g、0.3mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(1.80g、2mmol)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液C)。

30

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.013g、1.2mmol)のトルエン5ml溶液に、トリ-*t*-ブチルホスフィン(0.003g、1.6mmol)を加え、50まで加温した(溶液D)。

【0383】

窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、2時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン(0.22g、1.3mmol)のトルエン(34ml)溶液を添加し、さらに、8時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、メタノールに滴下し、粗ポリマー2を得た。

得られた粗ポリマー2をトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物74を得た(0.29g)。

40

【0384】

重量平均分子量(Mw) = 106696

数平均分子量(Mn) = 47937

分散度(Mw/Mn) = 2.23

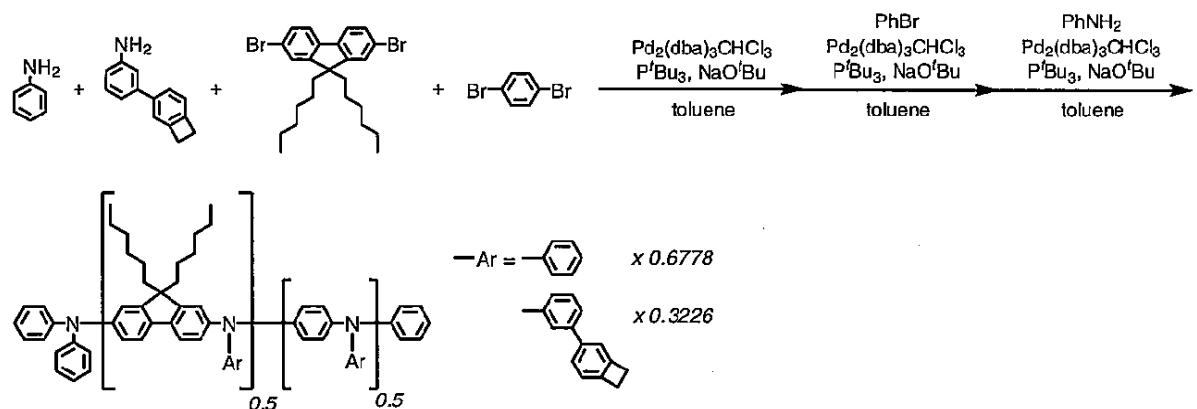
目的物74の熱解離を示差走査熱量計(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製: DSC 6220)により観測した。熱解離は、温度が230で効率よく起こることが確認された。

【0385】

50

【化97】

(合成例75)



目的物75

【0386】

アニリン (1.77 g)、合成例2で得られた目的物2 (1.76 g)、9,9-ジヘキシリル-2,7-ビブロモフルオレン (6.89 g)、及びtert-ブトキシナトリウム (8.61 g)、トルエン (60 ml) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 20
まで加温した (溶液A)。トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム
錯体 (0.29 g) のトルエン 10 ml 溶液に、トリ- t -ブチルホスフィン (0.45
g) を加え、50 まで加温した (溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、
1.5 時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、1,4-ジブロモベンゼン (2.90 g) を追添加した。2時間加熱還流した後、重合が始まったことが確認した
後、さらに、1,4-ジブロモベンゼン (0.06 g × 2) を追添加した。さらに2時間
加熱還流し、反応液を放冷して、反応液をエタノール (500 ml) 中に滴下し、粗ポリ
マーを晶出させた。つづいて、合成例70と同様にして、末端処理反応を行った後、さら
に精製して、目的物75を得た。

【0387】

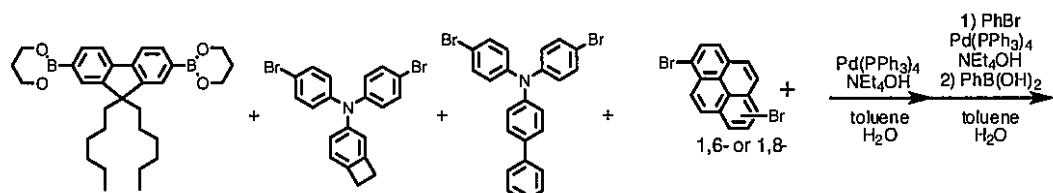
30

重量平均分子量 (M_w) = 63600数平均分子量 (M_n) = 35100分散度 (M_w / M_n) = 1.81

【0388】

【化98】

(合成例76)



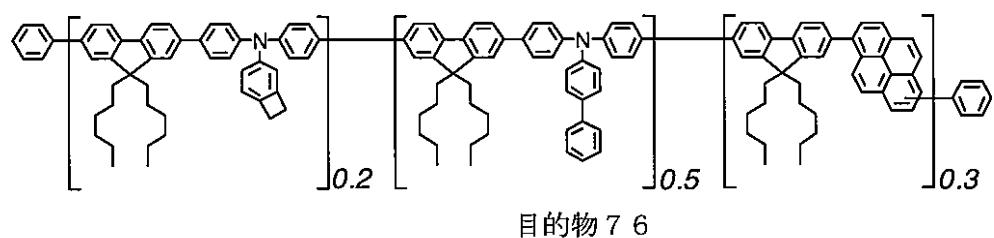
化合物1

目的物4-4

化合物2

目的物3

10



目的物76

【0389】

20

窒素気流中、化合物1(5.024g)、目的物4-4(0.885g)、化合物2(2.396g)、目的物3(1.058g、1,6-:1,8-=37:63)、トルエン(60ml)の溶液に、20%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(30ml)を加え、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.23g)を加えて、加熱還流下、5時間攪拌した。放冷後、エタノールに反応液を添加し、析出した粗ポリマーを濾取、乾燥した。窒素気流中、得られた粗ポリマー、プロモベンゼン(0.33g)、トルエン(60ml)の溶液に、20%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(30ml)を加え、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.12g)を加えて、加熱還流下、2時間攪拌した。続いて、フェニルボロン酸(1.0g)を加え、加熱還流下、4時間攪拌した。放冷後、エタノールに反応液を添加し、析出した粗ポリマーを濾取、乾燥した後、トルエン及びテトラヒドロフランを展開溶媒としたシリカゲルカラムによって精製し、テトラヒドロフラン溶液からエタノールに再沈殿、ろ取、乾燥することによって、目的物76(3.4g)を得た。

30

【0390】

Mw: 41000

Mn: 21500

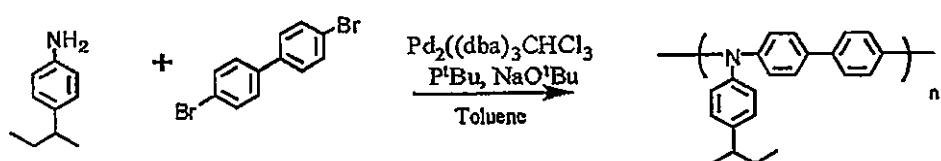
Mw/Mn 1.90

【0391】

【化99】

40

(合成比較例1)



【0392】

4-sec-butylaniline(1.27g, 8.5mmol)、4,4'-ジプロモビ

50

フェニル(2.57g、8.2mmol)、及びtert-ブトキシナトリウム(3.27g、34.0mmol)、トルエン(20ml)を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.088g、0.0085mmol)のトルエン5ml溶液に、tert-ブチルホスフィン(0.138g、0.068mmol)を加え、50まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、1時間加熱還流反応したが、重合が始まったことは確認できなかった。

【0393】

尚、前述の合成例23では、上記合成比較例1とほぼ同じ化合物を用いてポリマーを合成したが、本発明のポリマーの製造方法で合成することにより、重量平均分子量(M_w)が大きく、分散度(M_w/M_n)が小さいポリマーが合成できたことがわかる。

(合成比較例2)

合成例70において、(操作X)での、臭化物として4,4'-ジブロモビフェニル(2.496g、8.00mmol)及び1,4-ジブロベンゼン(1.132g、4.80mmol)を仕込み、(操作Y)において、臭化物として1,4-ジブロベンゼン(0.642g、2.72mmol)を追添加した以外は、合成例70と同様に合成し、目的物70と同じ構造式で表されるポリマーを、下記の重量平均分子量(M_w)及び分散度(M_w/M_n)である比較ポリマー1を得た。

【0394】

重量平均分子量(M_w) = 68000

数平均分子量(M_n) = 27600

分散度(M_w/M_n) = 2.46

[有機電界発光素子の作製]

(実施例1)

図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0395】

ガラス基板上に、インジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nmの厚さに堆積したもの(三容真空社製、スパッタ成膜品)を、通常のフォトリソグラフィー技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気で乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0396】

まず、下の構造式(P1)に示す繰り返し構造を有する正孔輸送性高分子材料(重量平均分子量:26500, 数平均分子量:12000)、構造式(A1)に示す4-イソブロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート及び安息香酸エチルを含有する正孔注入層形成用塗布液を調製した。この塗布液を下記条件で陽極上にスピンドルにより成膜して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。

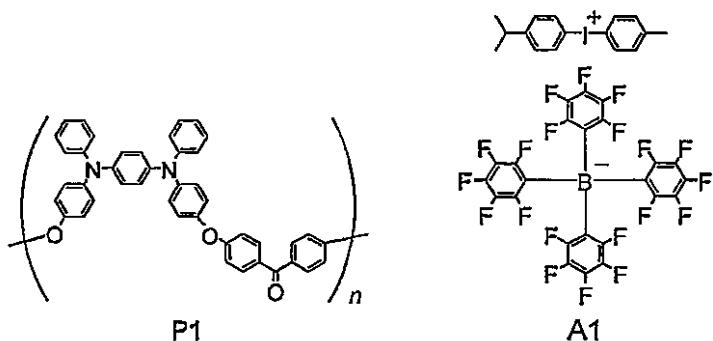
【0397】

10

20

30

【化100】



10

【0398】

<正孔注入層形成用塗布液>

溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	P 1 : 2 . 0 重量%
	A 1 : 0 . 8 重量%

<正孔注入層の成膜条件>

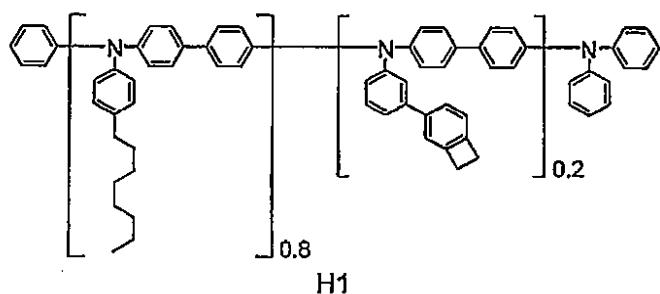
スピナ回転数	1 5 0 0 r p m
スピナ回転時間	3 0 秒
スピントロト雾囲気	大気中
加熱条件	大気中 2 3 0 3 時間

20

引き続き、以下の構造式に示す、本発明による共役ポリマー(H1)（合成例12で得られた目的物12）を含有する有機電界発光素子用組成物を調製し、下記の条件でスピントロトにより塗布して、加熱により架橋することにより膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。

【0399】

【化101】



30

【0400】

<有機電界発光素子用組成物>

溶媒	トルエン
固形分濃度	0 . 4 重量%

40

<正孔輸送層の成膜条件>

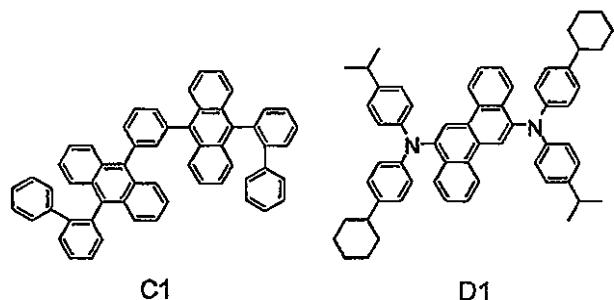
スピナ回転数	1 5 0 0 r p m
スピナ回転時間	3 0 秒
スピントロト雾囲気	窒素中
加熱条件	窒素中、2 3 0 、1 時間

次に、発光層を形成するにあたり、以下に示す有機化合物(C1)、及び(D1)を用いて下記に示す発光層形成用塗布液を調製し、以下に示す条件で正孔輸送層上にスピントロトして膜厚47nmで発光層を得た。

【0401】

50

【化 1 0 2】



10

【 0 4 0 2 】

＜発光層形成用塗布液＞

溶媒

塗布液濃度

シクロヘキシルベンゼン

C 1 : 2 . 3 0 重量 %

＜発光層の成膜条件＞

スピナ回転数 1000 r.p.m.

スピナ回転時間 30秒

スピノコート電圧氣密素由

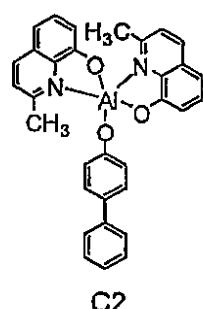
加熱条件 減圧下 (0~1 MPa) 130 1 時間

30

ここで、発光層までを成膜した基板を真空蒸着装置内に移し、油回転ポンプにより装置の粗排気を行った後、装置内の真空度が 2.4×10^{-4} Pa 以下になるまでクライオポンプを用いて排気した後、BALq(C2)を真空蒸着法によって積層し正孔阻止層を得た。蒸着速度を 0.7 ~ 0.8 /秒の範囲で制御し、発光層の上に積層して膜厚 10 nm の膜の正孔阻止層を形成した。蒸着時の真空度は $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ Pa であった。

【 0 4 0 3 】

【化 1 0 3 】



30

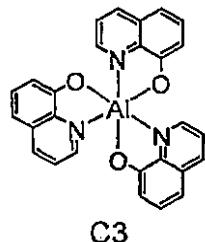
【 0 4 0 4 】

続いて、Alq3(C3)を加熱して蒸着を行い、電子輸送層を成膜した。蒸着時の真空度は0.4~1.6×10⁻⁴Pa、蒸着速度は1.0~1.5/nm/秒の範囲で制御し、膜厚30nmの膜を正孔阻止層の上に積層して電子輸送層を形成した。

40

【 0 4 0 5 】

【化104】



【0406】

ここで、電子輸送層までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 6.4×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。

【0407】

電子注入層として、先ずフッ化リチウム(LiF)を、モリブデンポートを用いて、蒸着速度 $0.1 \sim 0.4$ /秒、真空度 $3.2 \sim 6.7 \times 10^{-4}$ Paで制御し、0.5nmの膜厚で電子輸送層の上に成膜した。次に、陰極としてアルミニウムを同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度 $0.7 \sim 5.3$ /秒、真空度 $2.8 \sim 11.1 \times 10^{-4}$ Paで制御して膜厚80nmのアルミニウム層を形成した。以上の2層の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0408】

引き続き、素子が保管中に大気中の水分等で劣化することを防ぐため、以下に記載の方法で封止処理を行った。

窒素グローブボックス中で、 $23\text{mm} \times 23\text{mm}$ サイズのガラス板の外周部に、約1mmの幅で光硬化性樹脂(スリーボンド社製30Y-437)を塗布し、中央部に水分ゲッターシート(ダイニック社製)を設置した。この上に、陰極形成を終了した基板を、蒸着された面が乾燥剤シートと対向するように貼り合わせた。その後、光硬化性樹脂が塗布された領域のみに紫外光を照射し、樹脂を硬化させた。

【0409】

以上の様にして、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性は以下の通りである。

輝度 / 電流 : $1.6 [\text{cd}/\text{A}] @ 100\text{cd}/\text{m}^2$

電圧 : $8.0 [\text{V}] @ 100\text{cd}/\text{m}^2$

発光効率 : $0.6 [1\text{m}/\text{W}] @ 100\text{cd}/\text{m}^2$

素子の発光スペクトルの極大波長は464nmであり、化合物(D1)からのものと同定された。色度はCIE(x, y) = (0.137, 0.150)であった。

【0410】

(実施例2)

実施例1において、正孔輸送層を以下のように形成したほかは、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

本発明による共役ポリマー(H2)(合成例19で得られた目的物19)を含有する有機電界発光素子用組成物を調製し、下記の条件でスピンドルにより塗布して、加熱により架橋させることにより膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。

【0411】

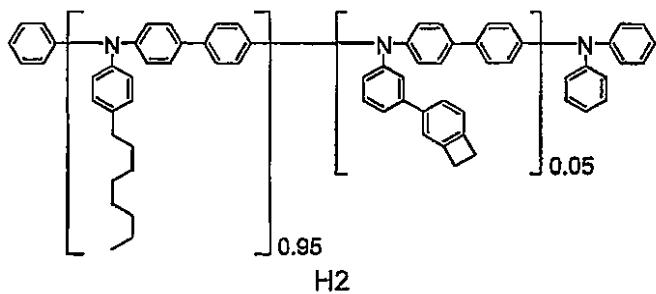
10

20

30

40

【化105】



10

【0412】

<有機電界発光素子用組成物>

溶媒 トルエン
固体分濃度 0.4 重量%

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数 1500 r.p.m.
スピナ回転時間 30 秒
スピンドル雰囲気 窒素中
加熱条件 窒素中、230、1 時間

得られた 2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子の発光特性
は以下の通りである。

20

【0413】

輝度 / 電流 : 2.5 [cd / A] @ 100 cd / m²

電圧 : 6.5 [V] @ 100 cd / m²

発光効率 : 1.2 [1 m / W] @ 100 cd / m²

素子の発光スペクトルの極大波長は 462 nm であり、化合物 (D1) からのものと同定された。色度は CIE (x, y) = (0.142, 0.161) であった。

30

【0414】

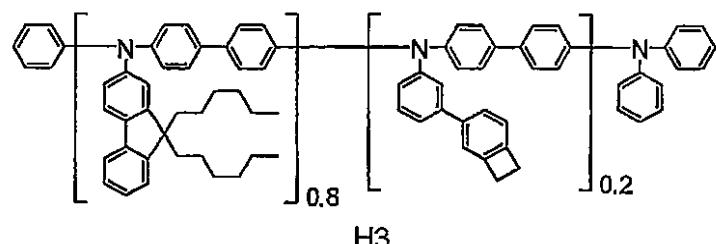
(実施例3)

実施例 1 において、正孔輸送層を以下のように形成したほかは、実施例 1 と同様にして
図 1 に示す有機電界発光素子を作製した。

本発明による共役ポリマー (H3) (合成例 14 で得られた目的物 14) を含有する有
機電界発光素子用組成物を調製し、下記の条件でスピンドルにより成膜して、加熱によ
り架橋させることにより膜厚 20 nm の正孔輸送層を形成した。

【0415】

【化106】



40

【0416】

<有機電界発光素子用組成物>

溶媒 トルエン
固体分濃度 0.4 重量%

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数 1500 r.p.m.

50

スピナ回転時間 30秒
 スピンコート雰囲気 室素中
 加熱条件 室素中、230、1時間

得られた2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子の発光特性は以下の通りである。

【0417】

輝度/電流: 1.9 [cd/A] @ 100cd/m²
 電圧: 7.8 [V] @ 100cd/m²
 発光効率: 0.8 [lm/W] @ 100cd/m²

素子の発光スペクトルの極大波長は465nmであり、化合物(D1)からのものと同定された。色度はCIE(x, y) = (0.137, 0.166)であった。 10

(実施例4)

実施例1において、正孔輸送層を以下のように形成したほかは、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

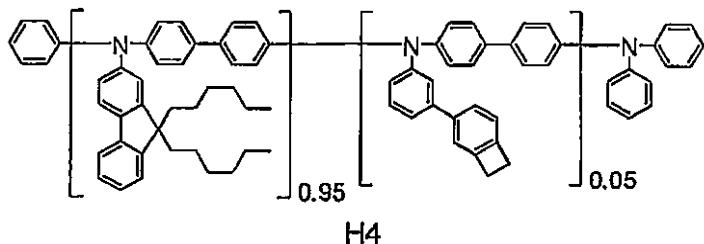
【0418】

本発明による共役ポリマー(H4)(合成例17で得られた目的物17)を含有する有機電界発光素子用組成物を調製し、下記の条件でスピンコートにより塗布して、加熱により架橋させることにより膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。

【0419】

【化107】

20



【0420】

<有機電界発光素子用組成物>

30

溶媒 トルエン
 固形分濃度 0.4重量%

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数 1500rpm
 スピナ回転時間 30秒
 スピンコート雰囲気 室素中
 加熱条件 室素中、230、1時間

得られた2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子の発光特性は以下の通りである。

【0421】

40

輝度/電流: 3.6 [cd/A] @ 100cd/m²
 電圧: 5.4 [V] @ 100cd/m²
 発光効率: 2.1 [lm/W] @ 100cd/m²

素子の発光スペクトルの極大波長は464nmであり、化合物(D1)からのものと同定された。色度はCIE(x, y) = (0.141, 0.168)であった。

(実施例5)

実施例1において、正孔輸送層を以下のように形成したほかは、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0422】

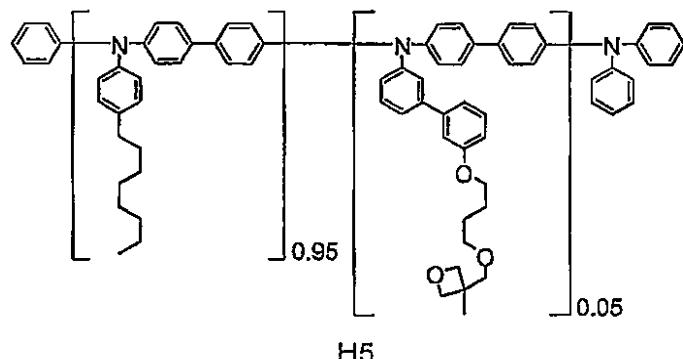
本発明による共役ポリマー(H5)(合成例18で得られた目的物18)を

50

含有する有機電界発光素子用組成物を調製し、下記の条件でスピンコートにより塗布して、加熱により架橋させることにより膜厚 20 nm の正孔輸送層を形成した。

【0423】

【化108】



10

【0424】

<有機電界発光素子用組成物>

溶媒 トルエン

固体分濃度 0.4 重量%

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 30 秒

スピンコート雰囲気 窒素中

加熱条件 窒素中、230、1 時間

20

得られた 2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子の発光特性は以下の通りである。

【0425】

輝度 / 電流 : 2.1 [cd / A] @ 100 cd / m²電圧 : 6.3 [V] @ 100 cd / m²発光効率 : 1.1 [1 m / W] @ 100 cd / m²

30

素子の発光スペクトルの極大波長は 464 nm であり、化合物 (D1) からのものと同定された。色度は CIE (x, y) = (0.143, 0.173) であった。

【0426】

(実施例 6)

図 1 に示す有機電界発光素子を作製した。

ガラス基板上に、インジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 120 nm の厚さに堆積したもの（三容真空社製、スパッタ成膜品）を、通常のフォトリソグラフィー技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成した ITO 基板を、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気で乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

40

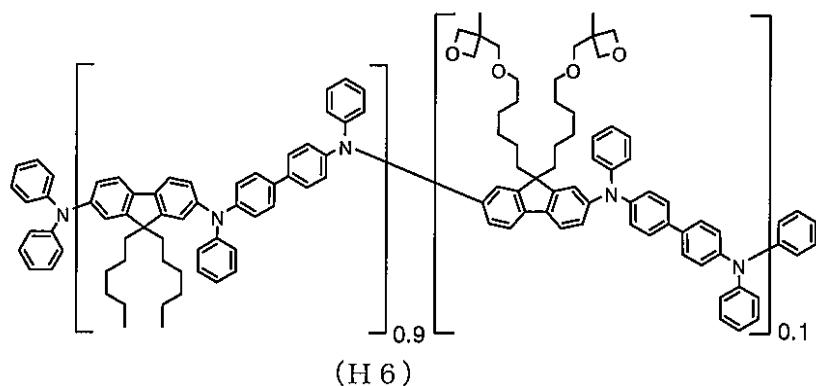
【0427】

まず、実施例 1 と同様にして膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。

引き続き、以下の構造式に示す、本発明による共役ポリマー (H6)（合成例 6.7 で合成された目的物 6.7）（Mw : 47500、Mn : 23700、Mw / Mn : 2.00）を含有する有機電界発光素子用組成物を調製し、下記の条件でスピンコートにより塗布して、加熱により架橋させることにより膜厚 20 nm の正孔輸送層を形成した。

【0428】

【化 1 0 9 】



10

【 0 4 2 9 】

＜有機電界発光素子用組成物＞

溶媒 トルエン

固形分濃度 0.4 重量 %

＜正孔輸送層の成膜条件＞

スピナ回転数 1500 r.p.m.

スピナ回転時間 30秒

スピンコート雰囲気 窒素中

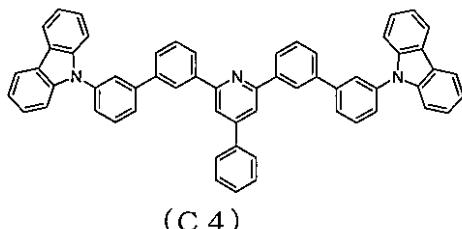
加熱条件 窒素中、230、1時間

20

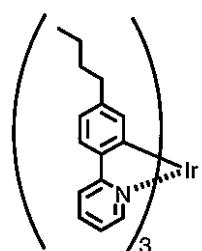
次に、発光層を形成するにあたり、以下に示す有機化合物（C4）、及び（D2）を用いて下記に示す発光層形成用塗布液を調製し、以下に示す条件で正孔輸送層上にスピンドローとして膜厚51 nmの発光層を得た。

[0 4 3 0]

【化 1 1 0】



30



(D2)

40

【 0 4 3 1 】

＜発光層形成用塗布液＞

溶媒

キシレン

50

塗布液濃度 C 4 : 2 . 0 0 重量 %
D 2 : 0 . 2 0 重量 %

＜発光層の成膜条件＞

スピナ回転数 1500 r.p.m.

スピナ回転時間 30秒

中素窒 気用霧コートヨンコスピ

加熱条件 減圧下(0.1 MPa)、130℃、1時間

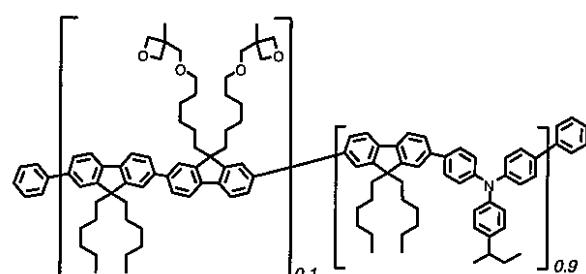
続いて、実施例1と同様にして、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、陰極を作成し、封止処理を行った。この素子の発光特性を表8に示す。本発明のポリマーは、高い電荷輸送能を有するため、駆動電圧が低く、長寿命の素子が得られたのは明らかである。

(比較例 1)

実施例 6 において、正孔輸送層を形成する際に用いた本発明の共役ポリマー (H6) から、以下構造式で表される比較ポリマー2 (Mw: 55000、Mn: 28900、Mw/Mn: 1.9) に変更した他は実施例 6 と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

表 3-16

【化 1 1 1 】



比較ポリマー 2

[0 4 3 3]

この素子の発光特性を表 8 に示す。

[0 4 3 4]

【表 8】

表 8

	100cd/m ² のときの電圧 (V)	駆動寿命 (規格化)
実施例6	8.3	1.67
比較例1	8.8	1.00

〔 0 4 3 5 〕

表 8 に示すが如く、本発明の共役ポリマーを用いて得られる有機電界発光素子は、駆動電圧が低く、また駆動寿命が長い。

(實施例 7)

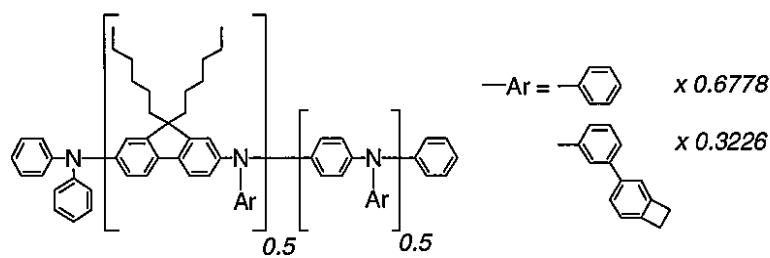
実施例 1において、正孔注入層、正孔輸送層、及び発光層の形成を下記の通り変更した他は、実施例 1と同様にして、図 1に示す素子を作製した。

[0 4 3 6]

以下の構造式に示す、本発明の共役ポリマー（H7）（合成例75で得られた目的物74）（重量平均分子量Mw：63600、数平均分子量Mn：35100、Mw/Mn：1.81）、前記式（A1）に示す4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート及び安息香酸エチルを含有する正孔注入層形成用塗布液を調製した。この塗布液を下記条件で陽極上にスピンドルコートにより成膜して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。

〔 0 4 3 7 〕

【化112】



10

(H7)

【0438】

<正孔注入層形成用塗布液>

溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	目的物 74 : 2.0 重量%
	A1 : 0.8 重量%

<正孔注入層の成膜条件>

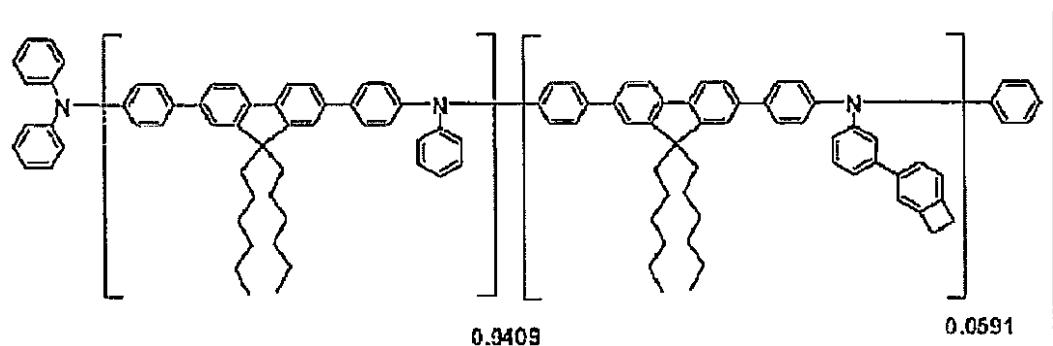
スピナ回転数	1500 r p m
スピナ回転時間	30 秒
スピントロト雾囲気	大気中
加熱条件	大気中 230 3 時間

20

引き続き、以下の構造式に示す、本発明による共役ポリマー (H8) (合成例26で合成した目的物26)を含有する有機電界発光素子用組成物を調製し、下記の条件でスピントロトにより塗布して、加熱により架橋させることにより膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。

【0439】

【化113】



30

(H8)

40

【0440】

<有機電界発光素子用組成物>

溶媒	トルエン
固体分濃度	0.4 重量%

<正孔輸送層の成膜条件>

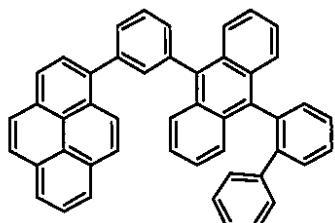
スピナ回転数	1500 r p m
スピナ回転時間	30 秒
スピントロト雾囲気	窒素中
加熱条件	窒素中、230、1 時間

50

次に、発光層を形成するにあたり、以下に示す有機化合物（C5）、及び前記式（D1）を用いて下記に示す発光層形成用塗布液を調製し、以下に示す条件で正孔輸送層上にスピニコートして膜厚40nmで発光層を得た。

【0441】

【化114】



(C5)

【0442】

<発光層形成用塗布液>

溶媒 トルエン

塗布液濃度 C5 : 0.80重量%

D1 : 0.08重量%

<発光層の成膜条件>

スピナ回転数 1500rpm

スピナ回転時間 30秒

スピニコート雰囲気 氮素中

加熱条件 減圧下(0.1MPa)、130℃、1時間

以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表9に示す。本発明のポリマーと電子受容性化合物を正孔注入層に用いることで、長寿命、高効率の素子が得られたのは明らかである。

【0443】

(実施例8)

実施例7において、正孔注入層を形成するに際し用いた目的物74を、前記正孔輸送性高分子材料(P1)に変更した他は、実施例7と同様にして、図1に示す有機電界発光素子を作製した。

この素子の特性を表9に示す。

【0444】

【表9】

表9

	1000cd/m ² のときの効率 (cd/A)	駆動寿命 (規格化)
実施例7	4.4	1.86
実施例8	3.9	1.00

【0445】

(実施例9)

合成例70で得られた目的物70を用いて、下記の通り不溶化率の測定を行った。

表10に示すが如く、本発明の共役ポリマーを用いて形成された膜は、高い不溶化率を有することが分かる。

【0446】

[不溶化率の測定]

10

20

30

40

50

以下の方法にて膜厚 L_1 及び L_2 を各々測定し、 L_2 / L_1 を不溶化率とした。

<成膜方法、及び膜厚 L_1 の測定方法>

25 mm × 37.5 mm サイズのガラス基板を超純水で洗浄し、乾燥室素で乾燥して、UV / オゾン洗浄を行った。

【0447】

合成例 70 で合成した目的物 70 ($M_w = 68300$ 、 $M_n = 33300$ 、 $M_w / M_n = 2.05$) の 1 重量% トルエン溶液 (組成物) を調製し、該組成物を前記ガラス基板にスピンコートして膜を形成した。

スピンコートは気温 23°、相対湿度 60% の大気中で行い、スピナ回転数は 1500 rpm、スピナ回転時間は 30 秒とした。成膜後、大気中、ホットプレート上で 80° にて、1 分間加熱乾燥の後、オープン内で 230° にて、60 分間加熱乾燥した。得られた膜を約 1 mm 幅で搔き取り、膜厚計 (テンコール P-15) で膜厚 L_1 (nm) を測定した。

【0448】

<膜厚 L_2 の測定方法>

膜厚 L_1 測定後の基板をスピナにセットし、トルエンを膜厚測定した箇所に垂らし、10 秒後にスピナ回転数 1500 rpm、スピナ時間 30 秒でスピン処理した。続いて再び同じ箇所の膜厚 L_2 (nm) を測定し、トルエンのスピン処理後の膜厚保持率 (不溶化率) L_2 / L_1 を算出した。

不溶化率の測定結果を表 10 に示す。

【0449】

(実施例 10)

目的物 70 の代わりに、目的物 71 ($M_w = 67900$ 、 $M_n = 28900$ 、 $M_w / M_n = 2.35$) を用いた以外は実施例 9 と同様にして、目的物 71 の不溶化率の測定を行った。

【0450】

不溶化率の測定結果を表 10 に示す。

(比較例 2)

目的物 70 の代わりに、合成比較例 2 で合成した比較ポリマー 1 ($M_w = 68000$ 、 $M_n = 27600$ 、 $M_w / M_n = 2.46$) を用いた以外は実施例 9 と同様にして、比較ポリマー 1 の不溶化率の測定を行った。

【0451】

不溶化率の測定結果を表 10 に示す。

【0452】

【表 10】

表 10

	重量平均分子量 (M_w)	分散度 (M_w / M_n)	不溶化率 (%)
実施例 9	68300	2.05	100
実施例 10	67900	2.35	98.2
比較例 1	68000	2.46	80.3

【0453】

表 10 に示す通り、本発明の共役ポリマーを用いて得られる膜は、共役ポリマーを溶解する溶媒に対して、高い不溶性を有することが分かる。この様に、溶媒に対して高い不溶性を有することで、該膜上に別の層を塗布法によって形成する場合において、層の混合が起きにくくなる。層の混合が起きると電荷輸送性が低下する、得られる素子の性能のばらつきが大きくなるが、本発明の共役ポリマーを用いて層を形成した場合、上記の様な問題が生じにくい。

10

20

30

40

50

【0454】

特に、該膜の上に塗布法で形成される別の層が発光層である場合、例えば、比較ポリマー-1を用いて成膜した膜では、不溶化率が比較的低く、比較ポリマー-1の成分が発光層と混合する割合が多くなる。これにより、混合物のHOMOやLUMOが関与する影響で励起子が消失され、発光効率の低下や、駆動寿命が短くなる。

また、比較ポリマーは分散度(M_w / M_n)が大きいため、ポリマー中に含まれる低分子量成分が、発光層に混入することで、発光層内でトラップサイトになり、得られる素子の駆動電圧が上昇する。また、この様な混合の度合いは、得られる素子ごとに異なるため、得られる素子の性能が均一ではないおそれもある。

【0455】

10

一方で、本発明の共役ポリマーを用いて形成された膜は、高い不溶化率を有するため、上記のおそれがなく、発光層との機能分離が十分に行うことができる。その為、得られる素子は、低い電圧で駆動可能であり、高い発光効率を有し、さらに駆動寿命が長いものである。

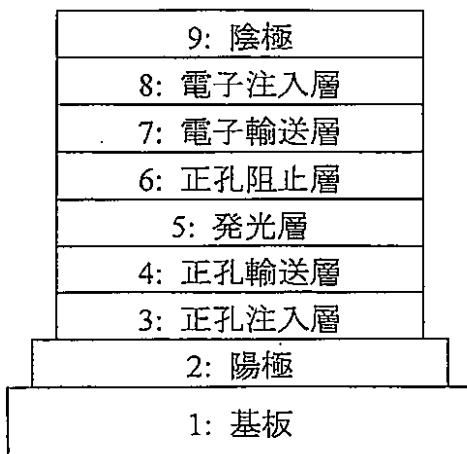
【符号の説明】

【0456】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 五郎丸 英貴

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特表2007-528916 (JP, A)

特開2005-285749 (JP, A)

特開2007-324280 (JP, A)

国際公開第2004/014985 (WO, A1)

特開2005-306998 (JP, A)

特許第4985441 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/00

C08L 79/00