

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-67970

(P2004-67970A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 73/02	C08G 73/02	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 680	4J043
H05B 33/14	C09K 11/06 690	
H05B 33/22	H05B 33/14 B	
	H05B 33/22 D	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2002-233007 (P2002-233007)

(22) 出願日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県周南市開成町4560番地

(72) 発明者 鈴木 孝生

山口県新南陽市宮ノ前2丁目6番10号

(72) 発明者 西山 正一

山口県新南陽市土井2-15-4-303

(72) 発明者 江口 久雄

山口県新南陽市中畷町1番27号

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01

最終頁に続く

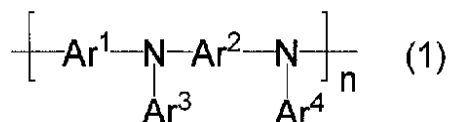
(54) 【発明の名称】 新規トリアリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 新規トリアリールアミンポリマーとその簡便な製造方法、及びそれを用いた有機EL素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】

(式中、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴は各々独立して炭素数6~30の芳香族基を表わす。但し、Ar¹とAr²が同一でないか又はAr³とAr⁴は同一でない。)

で表わされる繰り返し単位からなり、かつ重合度nが2以上のトリアリールアミンポリマー、及びそれを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

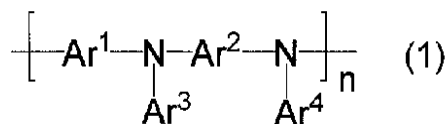
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位からなり、かつ重合度 n が 2 以上のトリアリールアミンポリマー。

【化 1】



10

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して炭素数 6 ~ 30 の芳香族基を表わす。但し、 Ar^1 と Ar^2 が同一でないか又は Ar^3 と Ar^4 が同一ではない。)

【請求項 2】

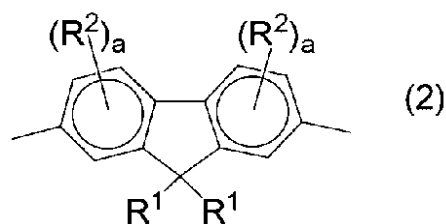
一般式(1)において、 Ar^1 と Ar^2 が同一でなく、かつ Ar^3 と Ar^4 が同一であることを特徴とする請求項 1 に記載のトリアリールアミンポリマー。

【請求項 3】

一般式(1)において、 Ar^1 及び Ar^2 が各々独立して下記式(2)~式(8)のいずれかで表わされることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のトリアリールアミンポリマー。

【化 2】

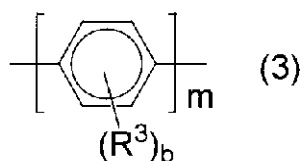
20



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 a は 0 ~ 3 の整数である。)

【化 3】

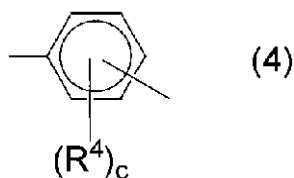
30



(式中、 R^3 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 b は 0 ~ 4 の整数、 m は 1 ~ 4 の整数である。)

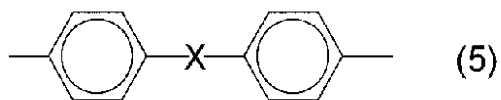
【化 4】

40

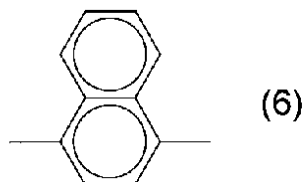


(式中、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 c は 0 ~ 4 の整数である。)

【化 5】

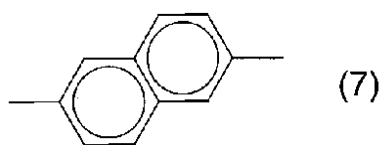
[式中、X は、S、O、SO₂、CO、CH₂、C(CH₃)₂ を表す。]

【化 6】

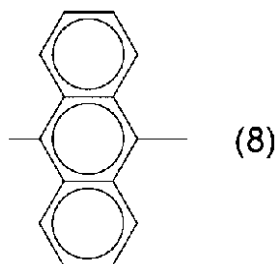


10

【化 7】



【化 8】

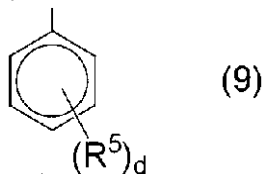


20

【請求項 4】

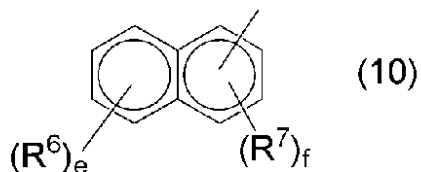
一般式 (1) において、Ar³ 及び Ar⁴ が、各々独立して下記式 (9) ~ 式 (11) のいずれかで表わされることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマー。 30

【化 9】



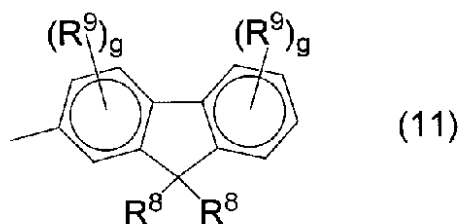
(式中、R⁵ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。d は 0 ~ 5 の整数である。) 40

【化 10】



(式中、R⁶ 及び R⁷ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。e は 0 ~ 4 の整数であり、f は 0 ~ 3 の整数である。) 50

【化 1 1】



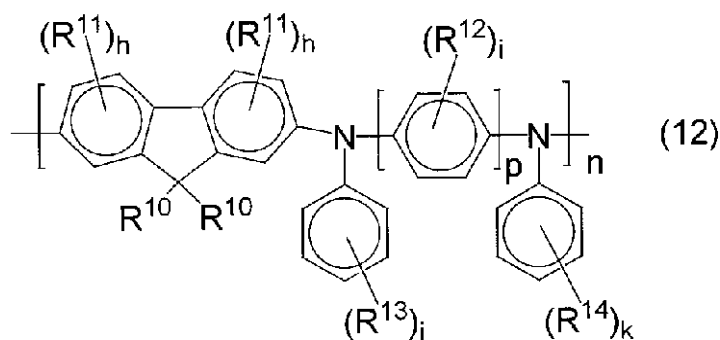
(式中、 R^8 及び R^9 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 g は 0 ~ 3 の整数である。)

10

【請求項 5】

下記一般式 (12) で表わされる繰り返し単位からなり、かつ重合度 n が 2 以上のトリアリールアミンポリマー。

【化 1 2】



20

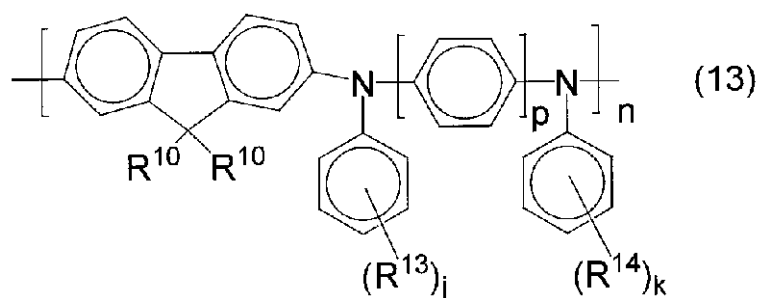
(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 h は 0 ~ 3 の整数、 i は 0 ~ 4 の整数、 j 及び k は各々独立して 0 ~ 5 の整数、 p は 1 ~ 4 の整数である。)

【請求項 6】

下記一般式 (13) で表される繰り返し単位からなり、かつ重合度 n が 2 以上のトリアリールアミンポリマー。

30

【化 1 3】



40

(式中、 R^{10} 及び R^{13} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 j 及び k は各々独立して 0 ~ 5 の整数、 p は 1 又は 2 である。)

【請求項 7】

重量平均分子量が、ポリスチレン換算で 2,000 ~ 500,000 の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマー。

【請求項 8】

重量平均分子量が、ポリスチレン換算で 5,000 ~ 100,000 の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマー。

【請求項 9】

50

下記一般式(14)

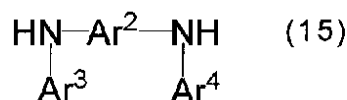
【化14】



(式中、 Ar^1 は炭素数6～30の芳香族基を表わし、X及びYは各々独立してハロゲン元素を表す。)

で表されるアリールジハライドと下記一般式(15)

【化15】



10

(式中、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して炭素数6～30の芳香族基を表わす。但し、 Ar^1 と Ar^2 が同一でないか又は Ar^3 と Ar^4 が同一ではない。)で表されるアリーレンジアミンを、トリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒並びに塩基の存在下で重合させることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

【請求項10】

トリアルキルホスフィンが、トリターシャリーブチルホスフィンであることを特徴とする請求項9に記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

20

【請求項11】

請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマーからなる正孔輸送材料。

【請求項12】

請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマーを含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

30

本発明は新規なトリアリールアミンポリマーとその製造方法、及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子の材料は、発光層を主体に、正孔又は電子を輸送するキャリア輸送層、陰極及び陽極の2つの電極、その他の材料に分けられる。

【0003】

有機EL素子の材料としては、前記発光層やキャリア輸送層に種々の低分子系材料や高分子系材料が用いられており、特に低分子系材料においては数多くの材料が提案されている。

40

【0004】

一方、高分子系材料においても、例えば、ポリ(p-フェニレンビニレン)や、ポリアルキルチオフェン等の導電性共役ポリマーが知られており(特開平3-273087号公報等参照)、また近年、トリアリールアミンを含むポリマーが報告されている(特開平08-054833号公報、特開平08-259935号公報、特開平11-035687号公報、特開平11-292829号公報、特開2001-098023号公報等参照)。

【0005】

そして本発明者らも、主鎖にトリアリールアミンを含む新規トリアリールアミンポリマーの効率的合成法を開発し、既に特許出願している(特開平11-021349号公報、特

50

開平 11 - 080343 号公報参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ポリマーを有機 EL 材料として用いるためには、塗布溶液を調製することにより薄膜を形成させる必要があるが、上記ポリマーの溶剤に対する溶解性については、必ずしも満足のものではなかった。

【0007】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は溶剤に対する溶解性に優れ、成膜性を向上させた新規トリアリールアミンポリマーとその簡便な製造方法、及びそれを用いた有機 EL 素子を提供することにある。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

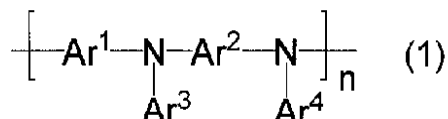
本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明のトリアリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)

【0010】

【化16】



20

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して炭素数 6 ~ 30 の芳香族基を表わす。但し、 Ar^1 と Ar^2 が同一でないか又は Ar^3 と Ar^4 は同一でない。)

で表わされる繰り返し単位からなり、かつ重合度 n が 2 以上のトリアリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途である。

【0011】

上記一般式(1)で示される化合物において、置換基 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は炭素数 6 ~ 30 の芳香族基を表わす。炭素数 6 ~ 30 の芳香族基としては、無置換の若しくは置換基を有するフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基又はフルオレニル基等が好ましい。

30

【0012】

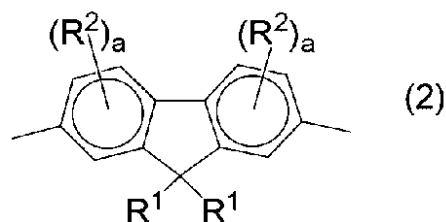
上記一般式(1)においては、置換基 Ar^1 と Ar^2 が同一でなく、かつ Ar^3 と Ar^4 が同一であることが好ましい。

【0013】

上記一般式(1)で示される化合物において、置換基 Ar^1 及び Ar^2 としては、例えば、下記式(2)~式(8)のいずれかに示すような構造を挙げることが出来る。

【0014】

【化17】



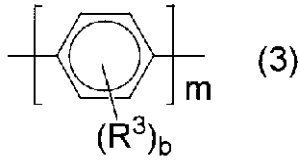
40

(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。a は 0 ~ 3 の整数である。)

【0015】

50

【化 1 8】

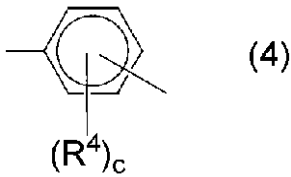


(式中、 R^3 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はア
リール基である。b は 0 ~ 4 の整数、m は 1 ~ 4 の整数である。)

【0 0 1 6】

10

【化 1 9】

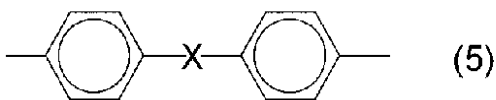


(式中、 R^4 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はア
リール基である。c は 0 ~ 4 の整数である。)

【0 0 1 7】

20

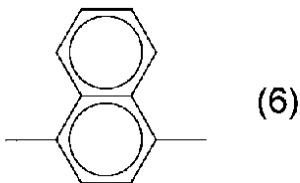
【化 2 0】



(式中、X は、S、O、 SO_2 、CO、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ を表す。)

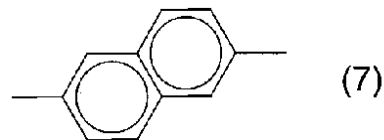
【0 0 1 8】

【化 2 1】



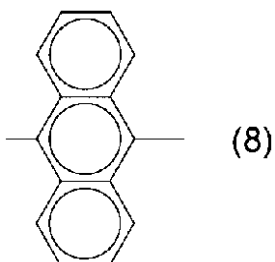
30

【化 2 2】



40

【化 2 3】



上記式(2)~式(4)において、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、上記の定 50

義に該当すれば特に限定するものではないが、具体的には、水素原子の他、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、トリフルオロメチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,6-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、3,4-(メチレンジオキシ)フェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基等の無置換又は置換基を有するフェニル基；1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基等の無置換又は置換基を有するナフチル基；9-アントラセニル基、9,9二置換-2-フルオレニル基等のアリール基を挙げることができる。

10

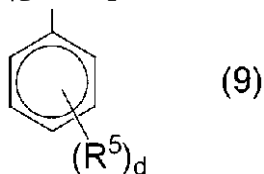
20

【0019】

また上記一般式(1)において、置換基 Ar^3 及び Ar^4 としては、例えば、下式(9)~式(11)に示すような構造を挙げることができる。

【0020】

【化24】

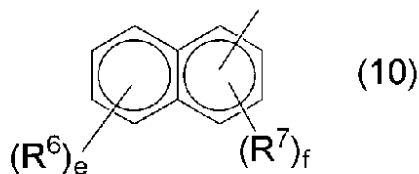


30

(式中、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 d は0~5の整数である。)

【0021】

【化25】



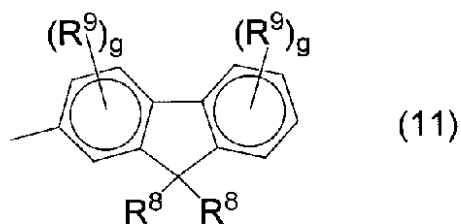
40

(式中、 R^6 及び R^7 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 e は0~4の整数であり、 f は0~3の整数である。)

【0022】

【化26】

50



(式中、 R^8 及び R^9 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 g は $0 \sim 3$ の整数である。)

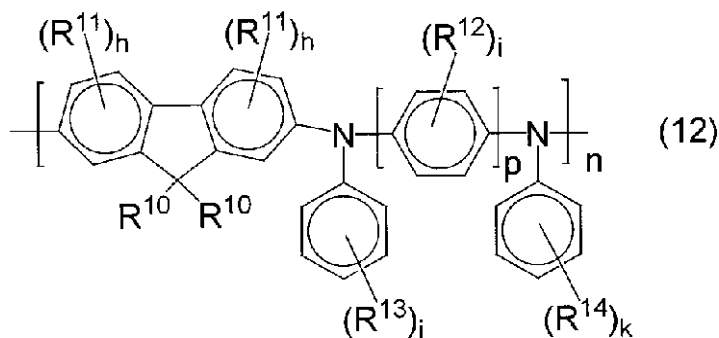
上記式(9)～式(11)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 としては、上記の定義に該当すれば特に限定するものではないが、具体的には、具体的には、水素原子の他、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、 n -オクチル基、 $tert$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、トリフルオロメチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,6-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、3,4-(メチレンジオキシ)フェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基等の無置換又は置換基を有するフェニル基；1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基等の無置換又は置換基を有するナフチル基；9-アントラセニル基、9,9二置換-2-フルオレニル基等のアリール基を挙げることができる。

【0023】

本発明のトリアリールアミンポリマーのうち、溶解性、成膜性に優れることから、下記一般式(12)

【0024】

【化27】



10

20

30

40

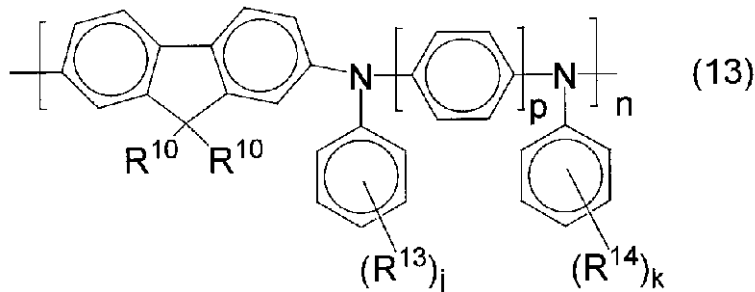
50

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。h は 0 ~ 3 の整数、i は 0 ~ 4 の整数、j、k は 0 ~ 5 の整数、p は 1 ~ 4 の整数である。)

で表され、かつ重合度 n が 2 以上のトリアリールアミンポリマーが好ましく、下記一般式 (13)

【0025】

【化28】



10

(式中、 R^{10} 及び R^{13} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。j 及び k は各々独立して 0 ~ 5 の整数、p は 1 又は 2 である。)

で表され、かつ重合度 n が 2 以上のトリアリールアミンポリマーが特に好ましい。

20

【0026】

上記一般式 (12) 又は一般式 (13) において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} としては、上記の定義に該当すれば特に限定するものではないが、具体的には、水素原子の他、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、トリフルオロメチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,6-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、3,4-(メチレンジオキシ)フェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基等の無置換又は置換基を有するフェニル基；1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基等の無置換又は置換基を有するナフチル基；9-アントラセニル基、9,9-二置換-2-フルオレニル基等のアリール基を挙げることができる。

30

40

【0027】

本発明のトリアリールアミンポリマーの重量平均分子量は、ポリマーと称されるものであれば特に限定するものではないが、ポリスチレン換算で 2,000 ~ 500,000 の範

50

囲であり、より好ましくはポリスチレン換算で5,000~100,000の範囲である。

【0028】

次に本発明のトリアリールアミンポリマーの製造方法について説明する。

【0029】

本発明の上記一般式(1)で示されるトリアリールアミンポリマーは、下記一般式(14)

【0030】

【化29】



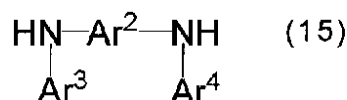
10

(式中、 Ar^1 は炭素数6~30の芳香族基を表わし、X及びYは各々独立してハロゲン元素を表す。)

で表されるアリールジハライドと下記一般式(15)

【0031】

【化30】



20

(式中、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して炭素数6~30の芳香族基を表わす。但し、 Ar^1 と Ar^2 が同一でないか又は Ar^3 と Ar^4 は同一でない。)で表されるアリレンジアミンを、トリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒並びに塩基の存在下で重合させることにより、簡便かつ効率的に製造することが出来る。

【0032】

本発明の方法で使用される上記一般式(14)で表されるアリールジハライドとしては、特に限定するものではないが、具体的には、1,4-ジブロモベンゼン、1,2-ジブロモベンゼン、1,3-ジブロモベンゼン、2,5-ジブロモトルエン、3,5-ジブロモトルエン、1,4-ジブロモ-2,5-ジメチルベンゼン、1,3-ジブロモ-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1,4-ジブロモビフェニル、9,10-ジブロモアントラセン、N-メチル-3,6-ジブロモカルバゾール、N-エチル-3,6-ジブロモカルバゾール、N-プロピル-3,6-ジブロモカルバゾール、N-ブチル-3,6-ジブロモカルバゾール、2,7-ジブロモフルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジメチル-フルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジエチル-フルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジイソプロピル-フルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジ-n-ブチル-フルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジ-t-ブチル-フルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジ-sec-ブチル-フルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジ-n-ヘキシル-フルオレン、2,7-ジブロモ-9,9-ジ-n-オクチル-フルオレン等のジブロモベンゼン類；1,4-ジクロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、1,4-ジクロロ-2,5-ジメチルベンゼン、1,3-ジクロロ-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1,4-ジクロロビフェニル、9,10-ジクロロアントラセン、N-メチル-3,6-ジクロロカルバゾール、N-エチル-3,6-ジクロロカルバゾール、N-プロピル-3,6-ジクロロカルバゾール、N-ブチル-3,6-ジクロロカルバゾール、2,7-ジクロロフルオレン、2,7-ジクロロ-9,9-ジメチル-フルオレン、2,7-ジクロロ-9,9-ジエチル-フルオレン、2,7-ジクロロ-9,9-ジイソプロピル-フルオレン、2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ブチル-フルオレン、2,7-ジクロロ-9,9-ジ-t-ブチル-フルオレン、2,7-ジクロロ-9,9-ジ-sec 30

30

40

50

- ブチル - フルオレン、2, 7 - ジクロロ - 9, 9 - ジ - n - ヘキシル - フルオレン、2, 7 - ジクロロ - 9, 9 - ジ - n - オクチル - フルオレン等のジクロロベンゼン類; 1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、2, 5 - ジヨードトルエン、3, 5 - ジヨードトルエン、1, 4 - ジヨード - 2, 5 - ジメチルベンゼン、1, 3 - ジヨード - 5 - (トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1, 4 - ジヨードビフェニル、9, 10 - ジヨードアントラセン、N - メチル - 3, 6 - ジヨードカルバゾール、N - エチル - 3, 6 - ジヨードカルバゾール、N - プロピル - 3, 6 - ジヨードカルバゾール、N - ブチル - 3, 6 - ジヨードカルバゾール、2, 7 - ジヨードフルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジメチル - フルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジエチル - フルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジイソプロピル - フルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジ - n - ブチル - フルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジ - t - ブチル - フルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジ - s e c - ブチル - フルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジ - n - ヘキシル - フルオレン、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジ - n - オクチル - フルオレン等のジヨードベンゼン類; 1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、2, 5 - ジフルオロトルエン、3, 5 - ジフルオロトルエン、1, 4 - ジフルオロ - 2, 5 - ジメチルベンゼン、1, 3 - ジフルオロ - 5 - (トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1, 4 - ジフルオロビフェニル、9, 10 - ジフルオロアントラセン、N - メチル - 3, 6 - ジフルオロカルバゾール、N - エチル - 3, 6 - ジフルオロカルバゾール、N - プロピル - 3, 6 - ジフルオロカルバゾール、N - ブチル - 3, 6 - ジフルオロカルバゾール、2, 7 - ジフルオロフルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジメチル - フルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジエチル - フルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジイソプロピル - フルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジ - n - ブチル - フルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジ - t - ブチル - フルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジ - s e c - ブチル - フルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジ - n - ヘキシル - フルオレン、2, 7 - ジフルオロ - 9, 9 - ジ - n - オクチル - フルオレン等のジフルオロベンゼン類等を例示することができる。

【0033】

本発明の方法で使用される上記一般式(15)で表されるアリーレンジアミンとしては、特に限定するものではないが、具体的には、N, N' - ジフェニルフェニレンジアミン、N, N' - ジ(2 - メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3 - メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(4 - メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2 - メチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3 - メチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(4 - メチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2 - ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3 - ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(4 - ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2 - トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3 - トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(4 - トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2, 6 - ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3, 6 - ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2, 3 - ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3, 4 - ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2, 4 - ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3, 5 - ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3 - トリフルオロメトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(4 - トリフルオロメトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3 - ビフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(4 - ビフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(1 - ナフチル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2 - ナフチル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(3, 4 - メチレンジオキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2 - メチルナフチル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(4 - メチルナフチル)フェニレンジアミン、N, N' - ジ(2 - フルオレニル

- ジメチルフェニル - N' - フェニルベンジジン、N - 2 , 4 - ジメチルフェニル - N' - フェニルベンジジン、N - 3 , 5 - ジメチルフェニル - N' - フェニルベンジジン、N - 3 - トリフルオロメトキシ - N' - フェニルベンジジン、N - 4 - トリフルオロメトキシ - N' - フェニルベンジジン、N - 3 - ビフェニル - フェニルベンジジン、N - 4 - ビフェニル - ベンジジン、N - 1 - ナフチル - N' - フェニルベンジジン、N - 2 - ナフチル - N' - フェニルベンジジン、N - 2 - メチルナフチル - N' - フェニルベンジジン、N - 4 - メチルナフチル - N' - フェニルベンジジン、N - 2 - フルオレニル - N' - フェニルベンジジン等を例示することができる。

【0034】

本発明の方法において、上記一般式(14)で示されるアリーレンジアミンの添加量は、特に限定するものではないが、高分子量のトリアリールアミンポリマーが得られることから、アリールジハライドに対して0.9~1.1の割合で添加することが好ましい。

10

【0035】

本発明の方法においては、トリアルキルホスフィン及び/又はアリーールホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒並びに塩基の存在下で重合反応を進行させる。

【0036】

本発明の方法で使用するパラジウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等の4価のパラジウム化合物類；塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクタ-1,5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等の2価パラジウム化合物類；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)ニパラジウムクロロホルム錯体(0)、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価パラジウム化合物類を挙げることができる。

20

【0037】

本発明の方法において、パラジウム化合物の使用量は特に限定するものではないが、例えば、原料のアリールジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で通常0.00001~20モル%の範囲であり、高価なパラジウム化合物を使用することから、好ましくは原料のアリールジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で0.001~5モル%の範囲である。

30

【0038】

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

40

【0039】

また本発明の方法において、触媒成分として使用するアリーールホスフィン類としては、特に限定するものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(m-トリル)ホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(BINAP)、トリメチルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン、ジフェニルホスフィノフェロセン等が挙げられる。

【0040】

本発明の方法において、トリアルキルホスフィン及び/又はアリーールホスフィンの使用量は、特に限定するものではないが、パラジウム化合物に対して通常0.01~10000

50

倍モルの範囲で使用すればよく、高価なトリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンを使用することから、好ましくはパラジウム化合物に対して0.1~10倍モルの範囲である。

【0041】

本発明の方法においては、触媒成分としてパラジウム化合物とトリアルキルホスフィン及び/又はアリールホスフィンを必須成分とする触媒が用いられる。触媒の添加方法としては、特に限定するものではなく、反応系にそれぞれ触媒成分として単独に加えても良いし、予めこれら触媒成分よりなる錯体の形に調製して添加してもよい。

【0042】

本発明の方法において用いられる塩基としては、特に限定するものではないが、例えば、10
ナトリウム、カリウムの炭酸塩、アルカリ金属アルコキシド等の無機塩基又は3級アミン等の有機塩基が挙げられる。これらのうち、好ましくはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドであり、それらは反応系にそのまま加えても、また、アルカリ金属、水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属とアルコールとからその場で調製して反応系に供してもよい。より好ましくはリチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の3級アルコキシドを反応系にそのまま加える。

【0043】

本発明の方法において、塩基の使用量は、特に限定するものではないが、好ましくは反応系に添加するアリールジハライドのハロゲン原子に対して0.5倍モル以上であり、反応終了後の後処理操作を考慮すれば、より好ましくはアリールジハライドのハロゲン原子に対して1~5倍モルの範囲である。

【0044】

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

【0045】

本発明の方法は、好ましくは常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施するが、たとえ加圧条件であっても実施することが可能である。

【0046】

本発明の方法において反応温度は、トリアリールアミンを製造することが可能な反応温度であれば特に限定するものではないが、通常20~300、好ましくは50~200、より好ましくは100~150の範囲で実施する。

【0047】

本発明の方法において反応時間は、生成するトリアリールアミンポリマーにより一定ではないため特に限定するものではないが、多くの場合、反応開始1~2時間後に分子量の増加が認められるため、数分~72時間の範囲から選択すれば良いが、好ましくは24時間未満である。

【0048】

本発明の反応において、重合反応終了後、プロモベンゼン等のアリールモノハライド及びジフェニルアミン等の二級アリールアミンを用いてポリマーの末端を保護しても良い。

【0049】

本発明のトリアリールアミンポリマーは、電界効果トランジスタ、光機能素子、色素増感太陽電池等の導電性高分子として極めて有用であり、また有機EL素子の正孔輸送材料、発光材料、バッファ材料としても使用できる。

10

20

30

40

50

【0050】

本発明の有機EL素子は、本発明のトリアリールアミンポリマーを含有する有機層を備えていれば、素子構造は特に限定されない。本発明のトリアリールアミンポリマーは、溶解性に優れることから、例えば、これら材料の溶液、混合液又は熔融液を使用して、スピニング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の従来公知の塗布法によって、前記素子を簡便に作成できる。また、インクジェット法、ラングミュア - プロジェクト法等によっても容易に作成することができる。

【0051】

【発明の効果】

本発明は、3級アリールアミノ基が連続した繰り返し構造単位を有する新規トリアリールアミンポリマー、その効率的な製造方法及びその用途を提供するものである。 10

【0052】

本発明のトリアリールアミンポリマーは、溶解性に優れることから極めて良好な成膜性を有し、用途としては有機EL素子の正孔輸送材料、発光材料、バッファ材料ばかりでなく、電界効果トランジスタ、光機能素子、色素増感太陽電池等の導電性高分子として極めて有用であり、本発明は工業的に極めて有意義である。

【0053】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0054】

実施例1

冷却管、温度計を装着した200ml四つ口丸底フラスコに、室温下2,7-ジブromo-9,9-ジ-n-オクチル-フルオレン11.0g(20mmol)、N,N'-ジフェニルフェニレンジアミン5.3g(20mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド4.63g(48mmol;臭素原子に対して1.2当量)及びo-キシレン75mlを仕込んだ。この混合液に予め窒素雰囲気下で調製したトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体92.7mg(0.1mmol;臭素原子に対して0.5mol%)及びトリターシャリーブチルホスフィン0.4ml(パラジウムに対して2当量)のo-キシレン(5ml)溶液を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を120まで昇温し、120で加熱攪拌しながら3Hr反応を行った。反応終了後この反応混合物を約80まで冷却した後、メタノール(1L)と蒸留水(100ml)の攪拌溶液へゆっくり加えた。ろ過により固体をろ別回収し、メタノールを用いて洗浄した後、減圧乾燥し黄色粉体を得た。得られた粉体をTHF系GPC(東ソー製:HLG-8220)にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量19,000及び数平均分子量9,200(分散度2.1)を示した。元素分析の測定結果を表1に示す。 30

【0055】

【表1】

	C	H	N
測定値(wt%)	86.9	8.4	4.4
理論値(wt%)	87.3	8.4	4.3

40

実施例2

冷却管、温度計を装着した100ml四つ口丸底フラスコに、室温下2,7-ジブromo-9,9-ジ-n-オクチル-フルオレン5.48g(10mmol)、N,N'-ジフェニルベンジジン3.7g(11mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド2.3g(24mmol;臭素原子に対して1.2当量)及びo-キシレン35mlを仕込んだ。この混合液に予め窒素雰囲気下で調製したトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体46.1mg(0.05mmol;臭素原子に対して0.5mol%)及びトリターシャリーブチルホスフィン0.22ml(パラジウムに対して2当量)の 50

o - キシレン (5 m l) 溶液を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を 1 2 0 °C まで昇温し、1 2 0 °C で加熱攪拌しながら 3 H r 反応を行った。反応終了後この反応混合物を約 8 0 °C まで冷却した後、メタノール (5 0 0 m l) と蒸留水 (5 0 m l) の攪拌溶液へゆっくり加えた。ろ過により固体をろ別回収し、メタノールを用いて洗浄した後、減圧乾燥し黄色粉体を得た。得られた粉体を T H F 系 G P C (東ソー製 : H L C - 8 2 2 0) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量 1 6 , 0 0 0 及び数平均分子量 7 , 6 0 0 (分散度 2 . 1) を示した。元素分析の測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

	C	H	N
測定値 (w t %)	8 7 . 6	7 . 9	4 . 0
理論値 (w t %)	8 8 . 0	8 . 1	3 . 9

10

実施例 3

実施例 2 において、N , N ' - ジフェニルベンジジンの仕込量を 3 . 7 g (1 1 m m o l) の代わりに 3 . 4 g (1 0 m m o l) にする以外は、実施例 2 に記載した方法に従い実施し、淡黄色固体を得た。得られた固体を T H F 系 G P C (東ソー製 : H L C - 8 2 2 0) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量 8 9 , 0 0 0 及び数平均分子量 1 8 , 0 0 0 (分散度 4 . 9) を示した。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA01 PA04 PC016 PC116 PC136 QB16 QB52 RA02 SA06 SA47
SB01 SB02 TA41 TA71 TB01 TB02 UA121 UA122 UA131 UA132
UA141 UA142 UA151 UA152 UA231 UA232 UA251 UA252 UA261 UA262
UB011 UB012 UB021 UB022 UB121 UB122 UB151 UB152 UB281 UB282
UB301 UB302 XA13 XB11 XB21 ZA41 ZA51 ZB11 ZB22 ZB47

专利名称(译)	新型三芳胺聚合物，其制备方法及其用途		
公开(公告)号	JP2004067970A	公开(公告)日	2004-03-04
申请号	JP2002233007	申请日	2002-08-09
[标]申请(专利权)人(译)	东曹株式会社		
申请(专利权)人(译)	Tosoh公司		
[标]发明人	鈴木孝生 西山正一 江口久雄		
发明人	鈴木 孝生 西山 正一 江口 久雄		
IPC分类号	H01L51/50 C08G73/02 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G73/02 C09K11/06.680 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J043/PA01 4J043/PA04 4J043/PC016 4J043/PC116 4J043/PC136 4J043/QB16 4J043/QB52 4J043/RA02 4J043/SA06 4J043/SA47 4J043/SB01 4J043/SB02 4J043/TA41 4J043/TA71 4J043/TB01 4J043/TB02 4J043/UA121 4J043/UA122 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UA141 4J043/UA142 4J043/UA151 4J043/UA152 4J043/UA231 4J043/UA232 4J043/UA251 4J043/UA252 4J043/UA261 4J043/UA262 4J043/UB011 4J043/UB012 4J043/UB021 4J043/UB022 4J043/UB121 4J043/UB122 4J043/UB151 4J043/UB152 4J043/UB281 4J043/UB282 4J043/UB301 4J043/UB302 4J043/XA13 4J043/XB11 4J043/XB21 4J043/ZA41 4J043/ZA51 4J043/ZB11 4J043/ZB22 4J043/ZB47 3K107/AA01 3K107/CC45 3K107/DD62 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF18		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种新颖的三芳基胺聚合物，一种简单的制备方法以及使用该聚合物的有机EL器件。 解决方案：下列通式(1) [化学1] (式中，Ar¹，Ar²，Ar²，Ar³和Ar⁴分别独立地表示碳原子数为6~30的芳香族基团。)不同，或者Ar³和Ar⁴不同。) 一种有机电致发光器件，包括以n为2或更高的聚合度表示的重复单元，和包含该重复单元的三芳基胺聚合物。 [选择图]无

