

明 細 書

ポリシランおよび正孔輸送材料

技 術 分 野

本発明は、新規なポリシラン化合物に関する。このポリシラン化合物は、成膜性、可撓性、光・電子機能などに優れており、電子写真感光体や有機電界発光素子、薄膜トランジスタ、整流素子などに用いる有機正孔輸送材料、フォトレジスト材料などとして有用である。

背 景 技 術

10 電子写真感光体などに用いられる正孔輸送材料としては、従来低分子の色素など正孔輸送能力を有するものをバインダー樹脂に分散して用いるのが一般的であるが、この場合には、色素の析出・結晶化による劣化などの問題がある。

15 また、有機電界発光素子は、高い正孔輸送能力を必要とするため、バインダー樹脂を用いることなく、色素などを真空蒸着により成膜しているが、この場合には、大がかりな真空装置が必要となり、生産性も低く、さらに色素の結晶化による劣化という問題点もある。

20 この様な欠点を解消するものとして、劣化が少なく、成膜の容易な高分子系正孔輸送材料が探索されており、正孔輸送能力の点から、その有力な候補としてポリシラ

ンが注目を集め、検討されてきた。

しかしながら、メチルフェニルポリシランなど従来のポリシランは、 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ レベルの優れた正孔輸送特性を有してはいるものの、イオン化ポテンシャルが大きいので、実用的な素子構造を作製した場合に、電荷発生層や電極（ITOなど）からポリシラン層への正孔の注入が良好に行えないという問題点がある。

また、常温での良好な正孔輸送特性を示すものは、側鎖にフェニル基などのアリール基を有するものに限定されていたが、フェニル基などを有するポリシランは、剛直であるため、薄膜形成時の成膜性が悪く、また可撓性が低いため、クラックなどが発生して、良好な正孔輸送特性を実現できないという問題がある。

このため、ポリシランを用いた電子写真感光体や有機発光素子の実用化は、未だ行われていないのが現状である。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で得られたジクロロシランの IR チャートを示す。

図 2 は、実施例 1 で得られたジクロロシランの ^1H -NMR チャートを示す。

図 3 は、実施例 1 で得られたポリシランの ^1H -NMR チャ

ートを示す。

図 4 は、実施例 1 で得られたポリシランの ^{29}Si -NMR チャートを示す。

図 5 は、実施例 5 で得られたジクロロシランの IR チャートを示す。

図 6 は、実施例 5 で得られたジクロロシランの ^1H -NMR チャートを示す。

図 7 は、実施例 5 で得られたポリシランの ^1H -NMR チャートを示す。

図 8 は、実施例 7 で得られたジクロロシランの IR チャートを示す。

図 9 は、実施例 7 で得られたジクロロシランの ^1H -NMR チャートを示す。

図 10 は、実施例 7 で得られたポリシランの ^1H -NMR チャートを示す。

発明の開示

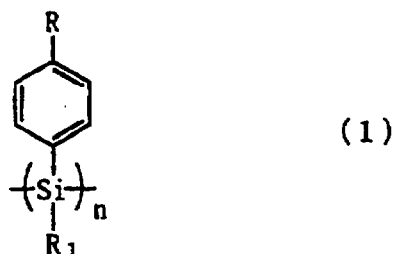
本発明は、電子写真感光体、有機電界発光素子などに用いた場合に良好な正孔輸送特性を発揮するポリシランを提供することを主な目的とする。

本発明者は、上記の如き従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、側鎖にフェニル基を有するポリシランのフェニル基の p-位に n-アルキル基を導入する場合に

は、側鎖同士の凝集力によりシリコン主鎖の骨格構造が制御され、イオン化ポテンシャルが小さくなり、電荷発生層や電極からの正孔の注入が良好となるなどの高い光・電子機能を発現することを見出した。また同時に、
5 n-アルキル基の柔軟性により、成膜性、可撓性なども改善されることを見出し、従来の正孔輸送材料の問題点を実質的に解消乃至大幅に軽減することに成功した。

すなわち、本発明は、下記の新規なポリシランおよび正孔輸送材料を提供するものである。

10 1. 下記式(1)で表される構造を有するポリシラン：

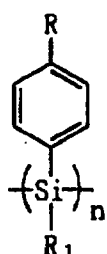


15

(式中、Rは、炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rは、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は、水素原子およびアルキル基を表す。R₁は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；nは10～20000の範囲にある。)

20

2. 下記式(1)で表される構造を有する、成膜性および正孔輸送特性に優れた正孔輸送材料：



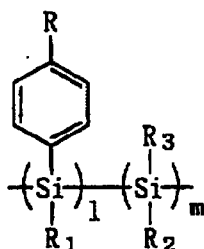
(1)

5

(式中、Rは、炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rは、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は、水素原子およびアルキル基を表す。R₁は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；nは10～20000の範囲にある。)

10

3. 下記式(2)で表されるポリシラン：



(2)

15

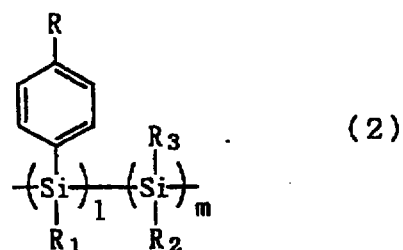
(式中、Rは、炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rは、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は、水素原子およびアルキル基を表す。R₁は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₂およびR₃は、水素原子、アルキル基、アリー

20

ル基、アルコキシ基、アミノ基およびシリル基を表す；

R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； l は正の数であり、 m は0または正の数である。 $l+m$ は、10～20000の範囲にある。）

4. 下記式(2)で表される構造を有する、成膜性および正孔輸送特性に優れた正孔輸送材料：



10

(式中、 R は、炭素数3～20の n -アルキル基を表す。 R は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； R_1 は、水素原子およびアルキル基を表す。 R_1 は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； R_2 および R_3 は、水素原子、アルキル基、アリー

15 ル基、アルコキシ基、アミノ基およびシリル基を表す； R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； l は正の数であり、 m は0または正の数である。 $l+m$ は、10～20000の範囲にある。）

20 以下において、上記項1乃至4の発明をそれぞれ本願第1発明乃至本願第4発明といい、これらを総括して単に本発明という。

- 本願第一発明のポリシランは、一般式(1)で表される。
- 一般式(1)において、Rは炭素数3～20のn-アルキル基を示し、R₁は水素および炭素数1～10のアルキル基を示し、シリコン原子に隣接する炭素原子が1級または2級炭素である。ポリシラン(1)の用途を考慮すると、Rは炭素数3～8のアルキル基がより好ましく、炭素数3～5のアルキル基が最も好ましい。R₁がアルキル基である場合には、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。nは、10～20000の範囲にある。
- 10 一般式(1)のポリシランは、対応するシランモノマーを原料として、公知の方法により製造することができる。
- より具体的な製造方法としては、(a)アルカリ金属の存在下にジクロロシラン類を脱塩素縮合重合させる方法(「キッピング法」、J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7352)、
- 15 (b)電極還元によりジクロロシラン類を脱塩素縮合重合させる方法(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897(1992)、化学と工業, 45, 1107 (1992)、特開平5-306340号公報)、
- (c)金属触媒の存在下にジヒドロシラン類を脱水素縮重合させる方法 (Chem. Lett., 913 (1991))、(d)特定のLi
- 20 塩と金属ハロゲン化物の共存下に、ジクロロシラン類を特定の金属を用いて還元的に重合させる方法などが例示される。上記(a)～(c)の方法は、公知であるのに対し、

(d)の化学的重合方法は、新規な方法であり、特願平9-2325号明細書に記載されている。

- この新規な化学重合法について説明すると、この方法では、非プロトン性溶媒中、特定のLi塩と金属ハロゲン化物の存在下、MgまたはMg系合金を、ジハロシランの1種または2種以上に作用させてポリシランを合成する。ジハロシランは、MgまたはMg系合金により還元されて重合し、ポリシランを形成する。MgまたはMg系合金は、消費されてハロゲン化Mgとなる。
- 10 非プロトン系溶媒としては、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、プロピレンカーボネート、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、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,4-ジオキサン、塩化メチレンなどの極性溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、n-デカン、シクロヘキサンなどの非極性溶媒が例示される。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。溶媒としては、極性溶媒の単独、2種以上の極性溶媒の混合物、極性溶媒と非極性溶媒との混合物が好ましい。極性溶媒と非極性溶媒との混合物を使用する場合には、前者：後者＝1：0.01～20程度とすることが好ましい。単独で或いは他の溶媒との混合物として
- 15
20

使用する極性溶媒としては、テトラヒドロフランおよび1,2-ジメトキシエタンがより好ましい。溶媒中のジハロシランの濃度は、通常0.05~20mol/l程度であり、好ましくは0.2~15mol/l程度であり、特に好ましくは0.3~13mol/l程度である。

Li塩としては、LiCl、LiNO₃、Li₂CO₃、LiClO₄などが例示される。これらのLi塩は、単独で使用しても良く、或いは2種以上を併用しても良い。これらLi塩の中でも、LiClが最も好ましい。

10 溶媒中のLi塩の濃度は、通常0.05~5mol/l程度であり、好ましくは0.1~3mol/l程度であり、特に好ましくは0.15~2mol/l程度である。

また、金属ハロゲン化物としては、FeCl₂、FeCl₃、FeBr₂、FeBr₃、AlCl₃、AlBr₃、ZnCl₂、SnCl₂、
15 CoCl₂、VCl₃、TiCl₄、PdCl₂、SmCl₂、SmI₂などが好ましいものとして例示される。これらの金属ハロゲン化物の中でも、FeCl₂がより好ましい。溶媒中の金属ハロゲン化物の濃度は、通常0.01~6mol/l程度であり、好ましくは0.03~4mol/l程度であり、特に好ましくは0.05~3mol/l
20 程度である。

MgまたはMg系合金の形状は、反応が可能である限り特に限定されないが、例えば、粉状、粒状、リボン状、切

削片状、塊状、棒状、平板状などが例示され、これらの中でも、比表面積の大きな粉状、粒状、リボン状、切削片状が好ましい。使用するMgまたはMg系合金の量は、Mgの場合には、使用するジハロシランに対して2倍モル以上
5 であれば良く、Mg系合金の場合には、Mg含有量が使用するジハロシランに対して2倍モル以上であればよい。MgまたはMg系合金中のMgの量がジハロシランの2倍モルよりも多い場合には、反応時間が短縮されるので、3倍モル以上を使用することがより好ましく、5倍モル以上を使用する
10 ことが特に好ましい。

化学重合法は、例えば、密閉可能な反応容器にジハロシランおよびLi塩、金属ハロゲン化物ならびにMgまたはMg系合金を溶媒とともに収容し、好ましくは機械的もしくは磁氣的に攪拌して反応を行わせる方法などにより行
15 うことができる。反応容器の形状は、密閉できる構造であれば特に限定されない。

反応時間は、使用するMgまたはMg系合金、Li塩、金属ハロゲン化物の量などにより異なりうるが、通常30分程度以上とすればよい。反応時間を調整することにより、
20 分子量の制御が可能となる。化学重合法を用いる場合の重合度は、5～1000程度であることがより好ましい。

反応時の温度は、通常-20℃から使用する溶媒の沸点ま

での範囲内にあり、好ましくは $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度であり、特に好ましくは $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 程度である。

上記式(1)のポリシラン合成原料としてのシランモノマーは、例えばジクロロシランの場合は、アルキルトリクロロシランとp-(n-プロピル)ブロモベンゼンとのグリニャール反応によりアルキル-p-(n-プロピル)フェニルジクロロシランが容易に合成できる。また、ジヒドロシランの場合は、アルキルクロロジヒドロシランとp-(n-プロピル)ブロモベンゼンとのグリニャール反応によりアルキル-p-(n-プロピル)フェニルジヒドロシランが合成できる。

本願第二発明の正孔輸送材料は、本願第一発明のポリシラン(1)からなる。Rのn-アルキル基は、炭素数が少ないと凝集力が小さく、イオン化ポテンシャルの減少の程度が小さくなるが、炭素数が多いと膜質が柔らかくなり、用途によっては使用が困難となる。従って、ポリシラン(1)の炭素数は3~20であるが、正孔輸送材料としては、3~8であることがより好ましく、3~5であることが特に好ましい。ただし、2種類以上のRを含むポリシラン(1)を用いる場合には、主となるRの炭素数を好ましくは3~8とし、より好ましくは3~5とすることが望ましい。

ポリシラン(1)中の R_1 としては、炭素数1~6のアルキル

基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。

ポリシラン(1)において、 n は10～20000の範囲にあり、15～5000であることがより好ましく、20～1000であることが最も好ましい。

- 5 本願第三発明のポリシランは、一般式(2)で表される。本願第三発明のポリシランは、 p -(n -アルキル)フェニル基と R_1 とを側鎖に有するシリコンユニットと他のシリコンユニットとのコポリマーである以外は、本願第一発明と実質的に異なるところはない。
- 10 ポリシラン(2)において、 R_2 および R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基およびシリル基を示す。 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれが相異なってもよく、あるいは2個以上が同一であっても良い。アルキル基としては、炭素数1～10程度のものが挙げられ、
- 15 これらの中でも炭素数1～6のものがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、 p -アルコキシフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～10程度のものが挙げられる。 R_1 、 R_2 および R_3 が、
- 20 アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基およびシリル基である場合は、その水素原子が他のアルキル基、アリール基、アルコキシ基などの官能基(その炭素数などは、上記と同様であって良い)により置換されて

いても良い。

ポリシラン(2)において、 l は正の数であり、 m は0または正の数であり、 $l+m$ は10～20000の範囲にある。

本願第四発明の正孔輸送材料は、本願第三発明のポリ
5 シラン(2)からなる。Rの n -アルキル基は、炭素数が少ないと凝集力が小さく、イオン化ポテンシャルの減少の程度が小さくなるが、炭素数が多いと膜質が柔らかくなり、用途によっては使用が困難となる。適当な炭素数は、 p -
(n -アルキル)フェニル基を有するシリコンユニットの割
10 合($1/l+m$)により異なる。例えば、その割合が50%である場合には、より好ましくは3～10、最も好ましくは4～6である。

ポリシラン(2)における R_1 としては、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。

15 ポリシラン(2)において、 $l+m$ は通常10～20000程度であり、15～5000であることがより好ましく、20～1000であることが最も好ましい。 $1/m$ は、Rの炭素数によって好ましい範囲が異なるが、例えば、炭素数が4の時は、 $1/m$ は0.3～3.0であることが好ましく、0.5～2.0であることが
20 より好ましい。

発明の効果

本発明によれば、下記のような顕著な効果が達成され

る。

(a)電荷発生層や電極からの正孔の注入が良好な正孔輸送材料が得られる。その結果、電子写真感光体の場合には、感度が大幅に向上し、また有機電界発光素子の場合には、

5 発光効率が向上する。

(b)ポリシランの成膜が容易なので、成膜性および可撓性が良好な正孔輸送層が得られる。

発明を実施するための最良の態様

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをよ

10 り一層明確にする。

実施例 1

ジクロロシランの合成

500ml三ツ口フラスコをアルゴン雰囲気に変換し、グリニャール反応用のMg13.3g(THF50ml)を収容し、p-ブromo-
15 -n-プロピルベンゼン100g(0.502mol、THF100ml)を滴下することにより、グリニャール試薬を合成した。ついで、1000ml三ツ口フラスコに、メチルトリクロロシラン82g(0.550mol、THF170ml)を収容し、それに先に合成したグリニャール試薬を30分間かけて滴下後、3時間攪拌
20 した。この際、加熱は行わなくとも、反応熱によってTHF還流温度が維持される。反応液が室温に戻った後、ヘキサン600mlを加えて塩析し、白色沈殿を濾別し、溶媒を留

去し、さらにヘキサン600mlを加えて塩析し、白色沈殿を濾別し、溶媒を留去し、減圧蒸留(沸点99~101℃、2mmHg)により精製して、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン59.5g(収率50.8%)を得た。得られたジクロロシランのIRチャートおよび¹H-NMRチャートを図1および図2にそれぞれ示す。

ポリシランの合成

三方コックおよびMg製陽極(直径1cm×5cm)およびステンレス鋼(SUS304)製陰極(1cm×1mm×5cm)を装着した内容積30mlの3ツ口フラスコ(以下反応器という)に無水塩化リチウム0.4gおよび無水塩化第一鉄0.24gを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して、塩化リチウムおよび塩化第一鉄を乾燥した後、脱酸素した乾燥窒素を反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチルで乾燥したTHF15mlを加えた。これに予め蒸留により精製した(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.33g(10mmol)をシリンジで加え、マグネティックスターラーにより反応溶液を攪拌しながら、ウォーターバスにより反応器を室温に保持しつつ、定電流電源により通電した。通電は、ジクロロシランを基準として4.0F/molの通電量となるよう約21.3時間通電した。

反応終了後、反応溶液に1N塩酸20mlを加えて、さらに

蒸留水80mlを加え、エーテル100mlで抽出し、貧溶媒エタノール80ml、良溶媒テトラヒドロフラン4mlを用いて再沈殿した。

その結果、重量平均分子量18600の（p-n-プロピルフェ
5 ニル）メチルポリシランが収率52%で得られた。得られたポリシランの¹H-NMRチャートおよび²⁹Si-NMRチャートを図3および図4にそれぞれ示す。

得られたポリシランの正孔輸送材料としての評価は、次の通り実施し、その結果は、以下の実施例の評価結果
10 と併せて、表1に記載する。なお、実施例1～7で得られたポリシランを試料1～7とし、比較例1～4で得られたポリシランを試料8～11として示す。

成膜性および可撓性の評価

ポリシランのトルエン10重量%（以下単に“%”とする）
15 溶液を厚さ100μmのアルミニウム基板上にキャストし、ロータリーポンプにより減圧しつつ温度55℃で2時間乾燥させることにより、厚さ約25μmのポリシラン薄膜を得た。この薄膜を基板ごと湾曲させ、クラック発生の有無を目視にて観察することにより成膜性および可撓性を判定し
20 た。

正孔輸送特性の評価

ポリシランのトルエン25%溶液をアルミニウムを蒸着

したガラス基板上にスピンコートし、ロータリーポンプにより減圧しつつ温度55℃で2時間乾燥させることにより、厚さ約5.0 μm の薄膜を得た。さらにこの薄膜上に直流スパッタ装置により上部電極として金半透明膜を成膜した。

- 5 得られた試料について窒素パルスレーザ（波長337nm）直接励起によるTime of Flight測定を行い、波形より伝導が非分散型であるか或いは分散型であるかを判定し、また正孔移動度を求めた。

電子写真感光体特性の評価

- 10 厚さ100 μm のアルミニウム基板の上に、チタニルフタロシアニン／ポリビニルブチラール／酢酸セロソルブを重量比で1/1/18の割合で混合しボールミルにて分散させた塗工液をバーコート塗工し、乾燥させることにより膜厚約0.5 μm の電荷発生層を形成した。この上に、ポリシラ
- 15 ンのトルエン30%溶液をバーコート塗布し、100℃の温風循環下で約1時間乾燥させることにより試料を作製した。これらの試料について川口電気（株）製「EPA-8200」を用い、スタティック方式で半減露光量を測定した。

電界発光素子特性の評価

- 20 ガラス基板の上にITOを陽極として成膜した基板の上に、各ポリシランのトルエン5%溶液をスピンコート法で塗布成膜し、正孔注入層（1500Å）を形成した。その上に、Al

- q3 { トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (III) }
を真空蒸着することにより、発光層 (500 Å) を形成し、
さらに、Mg:Agを重量比10:1で配合した合金を真空蒸着す
ることにより陰極 (1500 Å) を形成し、電界発光素子を
5 作製した。

これらの発光素子に15Vの電圧を印可し、得られた発光
をpinフォトダイオードにて検出した時の出力を測定した。

実施例 2

- 実施例 1 と同様にして (p - n - プロピルフェニル) メチ
10 ルジクロロシランを合成し、これを原料としてキッピング
法を用いてポリシランの合成を行った。

ポリシランの合成

- 3 ツ口フラスコにメカニカルスターラーおよび環流冷
却器を取り付け、反応器内をアルゴンガスで置換した。
15 その後、攪拌しながら、反応器内に9.3gの40%ナトリウ
ム分散液 (アルドリッチ製) と乾燥トルエン83ml、ジグ
ライム24mlを収容し、オイルバス (バス温130℃) で加熱
し、これに (p - n - プロピルフェニル) メチルジクロロシ
ラン18.6g (80mmol) を加えた後、110℃で5時間加熱を継
20 続し、次いで加熱を停止し、終夜攪拌を継続した。反応
液に2-プロパノール25mlを加え、反応溶液に1N塩酸160m
lを加え、さらに蒸留水640mlを加え、エーテル800mlで抽

出し、貧溶媒エタノール320ml、良溶媒テトラヒドロフラン16mlを用いて再沈殿した。

その結果、重量平均分子量49700の(p-n-プロピルフェニル)メチルポリシランが収率21%で得られた。

5 実施例 3

三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコに、粒状のマグネシウム6.0g、無水塩化リチウム(LiCl)1.6g、無水塩化第一鉄(FeCl_2)0.96gを収容し、50℃で1mmHgに加熱減圧して、収容物を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを
10 反応器内に導入し、さらに予めナトリウム-ベンゾフェノンケチルで乾燥したテトラヒドロフラン60mlを加え、室温で約30分攪拌した。これに予め蒸留により精製した(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン9.39g(40mmol)をシリンジで加え、室温で約12時間攪拌した。反応終
15 了後、反応液を1N塩酸50ml中に投入し、さらにエーテル100mlで抽出した。エーテル層を純水50mlで2回洗浄し、エーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エーテルを留去して低分子量体を含む粗ポリシランを得た。粗ポリシランを良溶媒テトラヒドロフラン20ml、貧溶媒
20 エタノール400mlを用いて再沈殿した。

その結果、重量平均分子量16200の(p-n-プロピルフェニル)メチルポリシランが収率43%で得られた。

実施例 4

ポリシランの合成時に、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.33gに代えて、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン1.55g(6.7mmol)とメチルフェニルジクロロシラン0.54g(3.3mmol)との混合物を用いる以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、重量平均分子量17700の(p-n-プロピルフェニル)メチル-
5 コ-メチルフェニルポリシランが収率56%で得られた。

実施例 5

10 ジクロロシランとして、(p-n-ブチルフェニル)メチルジクロロシランを合成すべく、実施例1のジクロロシランの合成においてp-ブromo-n-プロピルベンゼンに代えてp-ブromo-n-ブチルベンゼンを用いる以外は同様にして合成を行った。

15 その結果、所望の(p-n-ブチルフェニル)メチルジクロロシラン(b. p. 108~112°C(2mmHg))を収率50.4%で得た。得られたジクロロシランのIRチャートおよび¹H-NMRチャートを図5および図6にそれぞれ示す。

次いで、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.33gに代えて(p-n-ブチルフェニル)メチルジクロロシラン1.24g(5mmol)とメチルフェニルジクロロシラン0.96g(5mmol)の混合物を用いる以外は、実施例1と同様にし
20

てポリシランの合成反応を行った。その結果、重量平均分子量20900の(p-n-ブチルフェニル)メチルーコーメチルフェニルポリシランが収率43%で得られた。

得られたポリシランの¹H-NMRチャートを図7に示す。

5 実施例 6

ジクロロシランとして、(p-n-ヘキシルフェニル)メチルジクロロシランを合成すべく、実施例1のジクロロシランの合成においてp-ブromo-n-プロピルベンゼンに代えてp-ブromo-n-ヘキシルベンゼンを用いる以外は同様にして合成を行った。その結果、所望の(p-n-ヘキシルフェニル)メチルジクロロシラン(b. p. 127~130°C (2mmHg))を収率47.0%で得た。

次いで、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.33gに代えて(p-n-ヘキシルフェニル)メチルジクロロシラン0.55g (2mmol) とメチルフェニルジクロロシラン1.53g (8mmol) の混合物を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリシランの合成反応を行った。その結果、重量平均分子量21100の(p-n-ヘキシルフェニル)メチルーコーメチルフェニルポリシランが収率39%で得られた。

20 実施例 7

ジクロロシランとして、(p-エチルフェニル)メチルジクロロシランを合成すべく、実施例1のジクロロシラ

ンの合成においてp-ブromo-n-プロピルベンゼンに代えてp-ブromoエチルベンゼンを用いる以外は同様にして合成を行った。その結果、所望の(p-エチルフェニル)メチルジクロロシラン(b. p. 80°C(2mmHg))を得た。得られたジクロロシランのIRチャートおよび¹H-NMRチャートを図8および図9にそれぞれ示す。

次いで、この(p-エチルフェニル)メチルジクロロシランと実施例4で作製した(p-n-ブチルフェニル)メチルジクロロシランとを用いてポリシランの合成を行った。

すなわち、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.33gに代えて(p-n-ブチルフェニル)メチルジクロロシラン1.24g(5mmol)と(p-エチルフェニル)メチルジクロロシラン1.10g(5mmol)の混合物を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリシランの合成反応を行った。その結果、重量平均分子量22700の(p-n-ブチルフェニル)メチル-コ-(p-エチルフェニル)メチルポリシランが収率56%で得られた。

得られたポリシランの¹H-NMRチャートを図10に示す。

比較例 1

ポリシランの合成時に、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.33gに代えて、メチルフェニルジクロロシラン1.91g(10mmol)を用いる以外は、実施例1と

同様にして反応を行った。その結果、重量平均分子量17800のメチルフェニルポリシランが収率51%で得られた。

比較例 2

ジクロロシランの合成時に、p-ブromo-n-プロピルベンゼンに代えてp-ブromo-t-ブチルベンゼンを用いる以外は実施例1と同様にして合成を行い、(p-t-ブチルフェニル)メチルジクロロシランを合成した。

次いで、ポリシランの合成時に、(p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.33gに代えて、(p-t-ブチルフェニル)メチルジクロロシラン2.47g (10mmol)を用いる以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、重量平均分子量13700の(p-t-ブチルフェニル)メチルポリシランが収率18%で得られた。

比較例 3

ポリシランの合成時に、p-n-プロピルフェニルメチルジクロロシラン2.33gに代えて、市販の(p-メチルフェニル)メチルジクロロシラン2.05g (10mmol)を用いる以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、重量平均分子量19900の(p-メチルフェニル)メチルポリシランが収率40%で得られた。

比較例 4

ジクロロシランの合成時に、p-ブromo-n-プロピルベン

ゼンに代えてp-ブロモ-ビフェニルベンゼンを用いる以外は実施例1と同様にして合成を行い、p-ビフェニルメチルジクロロシランを合成した。ポリシランの合成時に、
 (p-n-プロピルフェニル)メチルジクロロシラン2.93gに
 5 代えて、(p-ビフェニル)メチルジクロロシラン2.70g
 (10mmol)を用いる以外は、実施例1と同様にして反応を行った。その結果、重量平均分子量10700の(p-ビフェニル)メチルポリシランが収率17%で得られた。

表1

10

15

20

試料	成膜性	正孔輸送特性		電子写真特性	電界発光素子
	可撓性	波形	正孔移動度	半減露光量	発光出力
			($10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$)	($\text{Lux} \cdot \text{s}$)	
1	○	○	3.2	0.64	100
2	○	○	2.2	0.70	89
3	○	○	2.5	0.68	92
4	○	○	3.0	0.91	76
5	○	○	2.8	1.02	63
6	○	○	2.7	1.25	59
7	○	○	2.9	0.60	108
8	△	○	2.6	1.57	18
9	△	○	0.9	6.14	11
10	△	×	0.4	半減せず	5
11	×	×	0.5	半減せず	0

注：(1)成膜性・可撓性の判断基準は、以下の通りである

;

○…湾曲後もクラック発生せず。

△…湾曲前はクラックなし・湾曲によりクラック発生。

5 ×…湾曲前からクラックあり。

(2)波形；○…非分散型

×…分散型

(3)電界発光素子発光出力；試料1による出力
を100としたときの相対値

10

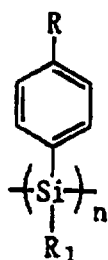
15

20

請求の範囲

1. 下記式(1)で表される構造を有するポリシラン：

5



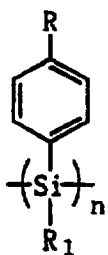
(1)

(式中、Rは、炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rはそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は水素原子およびアルキル基を表す。R₁はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；nは10～20000の範囲にある。)

10

2. 下記式(1)で表される構造を有する、成膜性および正孔輸送特性に優れた正孔輸送材料：

15



(1)

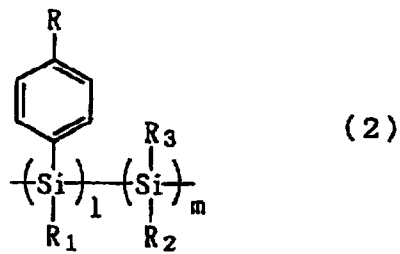
20 (式中、Rは炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rはそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は、水素原子およびアルキル基を表す。R₁は、そ



れぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； n は10～20000の範囲にある。）

3. 下記式(2)で表されるポリシラン；

5

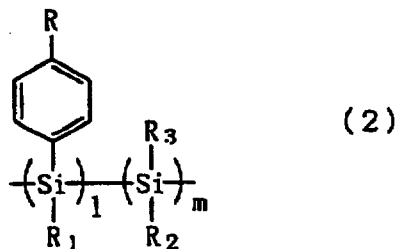


(式中、 R は炭素数3～20の n -アルキル基を表す。 R はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； R_1 は水素原子およびアルキル基を表す。 R_1 はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基およびシリル基を表す； R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なるてもよい； 1 は正の数であり、 m は0または正の数である。 $1+m$ は10～20000の範囲にある。)

15

4. 下記式(2)で表される構造を有する、成膜性および正孔輸送特性に優れた正孔輸送材料；

20



(式中、Rは炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rはそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は水素原子およびアルキル基を表す。R₁はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₂およびR₃は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基およびシリル基を表す；R₁、R₂およびR₃はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；lは正の数であり、mは0または正の数である。l+mは10～20000の範囲にある。)

10

15

20

