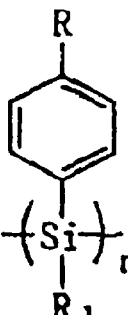
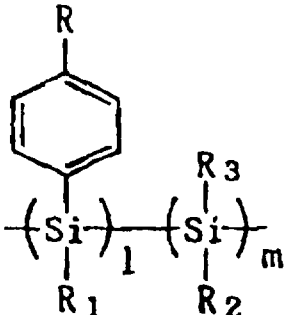


世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

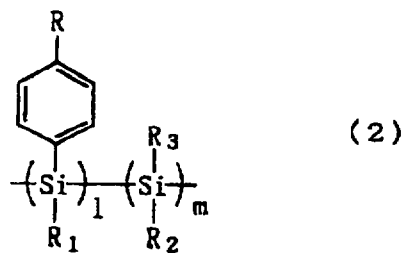
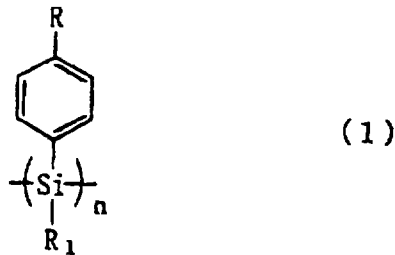
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08G 77/60	A1	(11) 国際公開番号 WO97/46605 (43) 国際公開日 1997年12月11日(11.12.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01928 (22) 国際出願日 1997年6月6日(06.06.97) (30) 優先権データ 特願平8/146062 1996年6月7日(07.06.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大阪瓦斯株式会社(OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 西田亮 (NISHIDA, Ryoichi)[JP/JP] 〒630-01 奈良県生駒市白庭台二丁目3-11 Nara, (JP) 川崎真 (KAWASAKI, Shinichi)[JP/JP] 〒610-03 京都府京田辺市大住小林18-3-103 Kyoto, (JP) 村瀬裕明(MURASE, Hiroaki)[JP/JP] 〒616 京都府京都市右京区太秦馬塚町27-110 Kyoto, (JP) 藤木 剛(FUJIKI, Tsuyoshi)[JP/JP] 〒601 京都府京都市南区吉祥院中河原里南町8 Kyoto, (JP)		(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: POLYSILANES AND POSITIVE HOLE TRANSPORTING MATERIALS (54)発明の名称 ポリシランおよび正孔輸送材料 (57) Abstract Polysilanes of general formulae (1) and (2) exhibiting excellent positive hole transporting characteristics when used in electrophotographic photoreceptors, organic electroluminescent devices, or the like.  (1)  (2)		

(57) 要約

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下記のポリシラン(1)および(2)を提供する；



参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
HJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	スイス	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

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

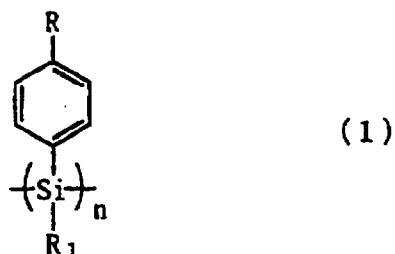
本発明は、電子写真感光体、有機電界発光素子などに用いた場合に良好な正孔輸送特性を発揮するポリシランを提供することを主な目的とする。

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：

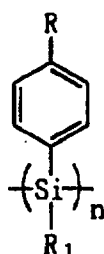


15

(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：



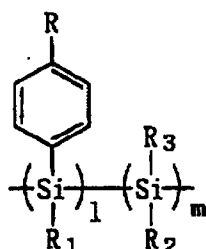
(1)

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

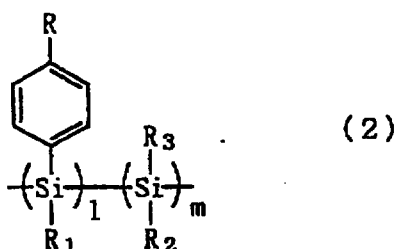
(式中、Rは、炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rは、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は、水素原子およびアルキル基を表す。R₁は、それぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₂およびR₃は、水素原子、アルキル基、アリー

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、
15 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。
20 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

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。
15

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R₁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、
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
20 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も良い)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三ツロ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-ブロモ
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三ツロフラスコに、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。

5 その結果、重量平均分子量18600の（p-n-プロピルフェニル）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 ガラス基板上にITOを陽極として成膜した基板上に、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 (500Å) 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 (1500Å) 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 ツロ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。反応終了後、

15 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0.96
20 g(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))
10 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-ブロモ-n-プロピルベンゼンに代えてp-ブロモ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-ブロモ-n-プロピルベンゼンに代えてp-ブロモ-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-ブロモ-n-プロピルベン

ゼンに代えてp-ブロー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、
 5 (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-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
			($10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$)	(Lux·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

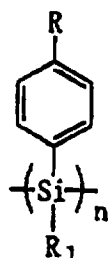
15

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

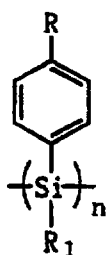


(1)

(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。)

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)

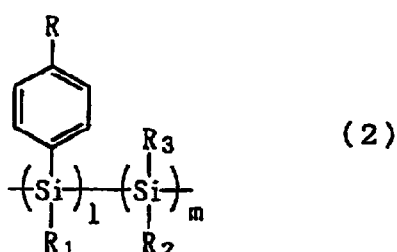
20 (式中、Rは炭素数3～20のn-アルキル基を表す。Rはそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい；R₁は、水素原子およびアルキル基を表す。R₁は、そ



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

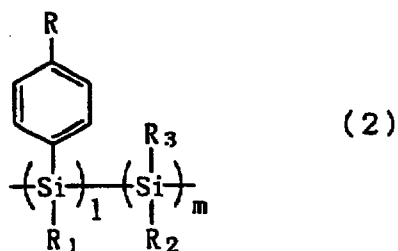


(式中、 R は炭素数3～20の n -アルキル基を表す。 R はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； R_1 は水素原子およびアルキル基を表す。 R_1 はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なってもよい； R_2 および R_3 は水素原子、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アミノ基およびシリル基を表す； R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ同一であってもあるいは2つ以上が相異なるてもよい； 1 は正の数であり、 m は0または正の数である。 $1+m$ は10～20000の範囲にある。)

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

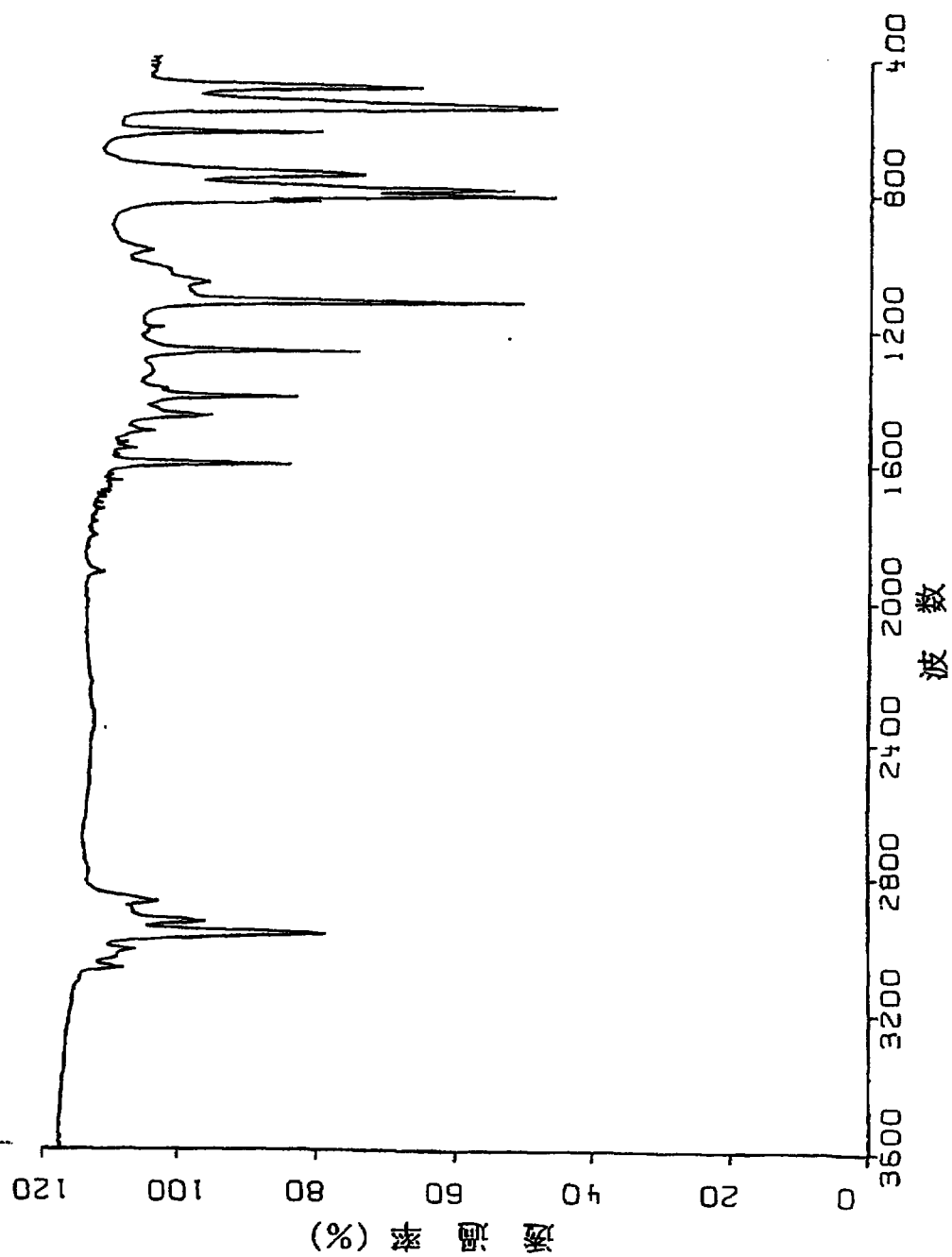
20



1/10

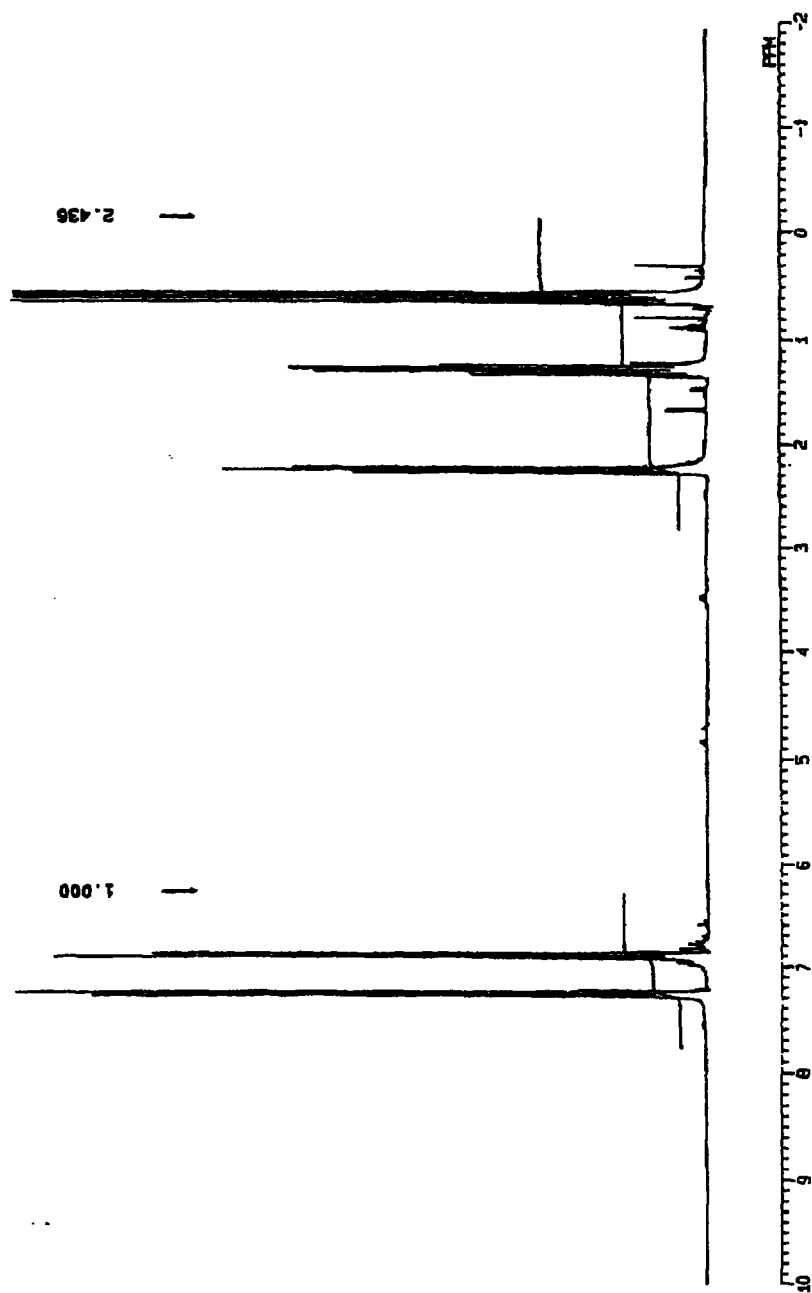
【書類名】 図面

【図1】



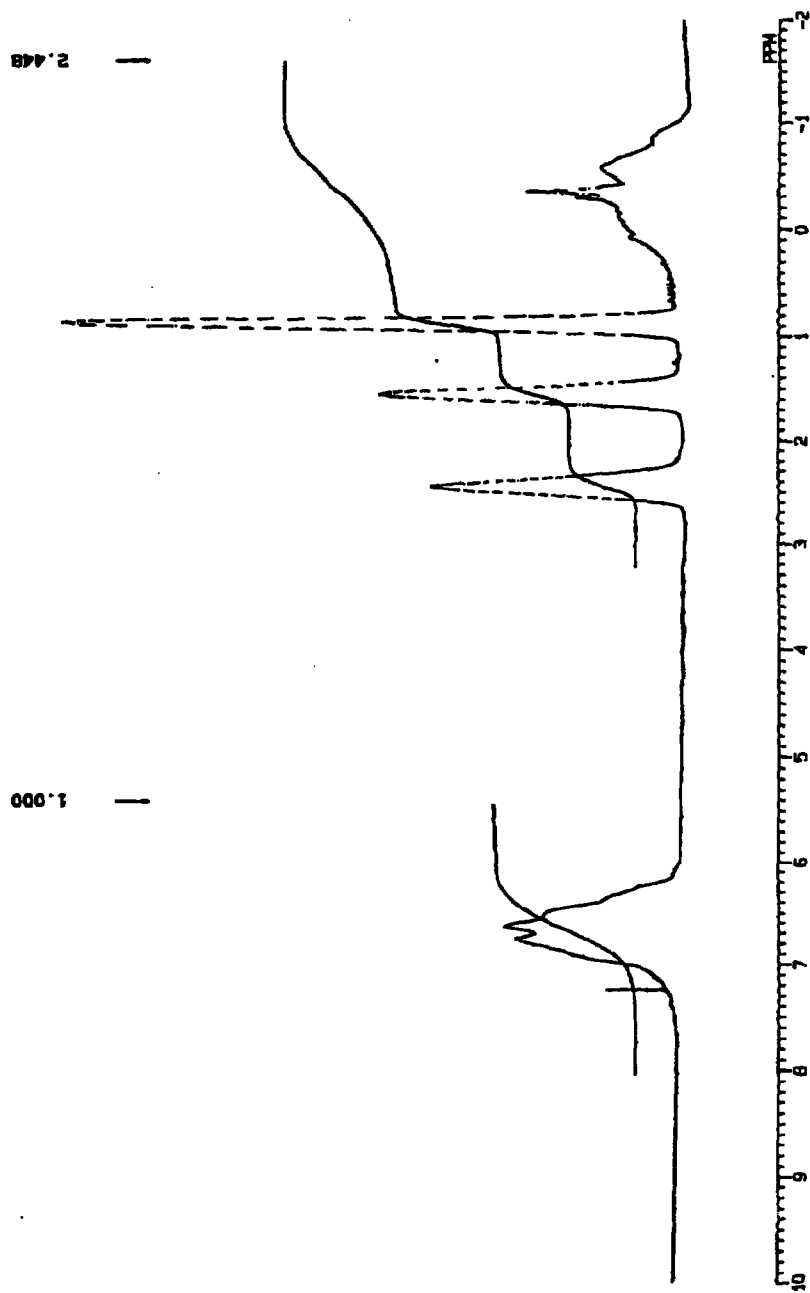
2/10

[図 2]



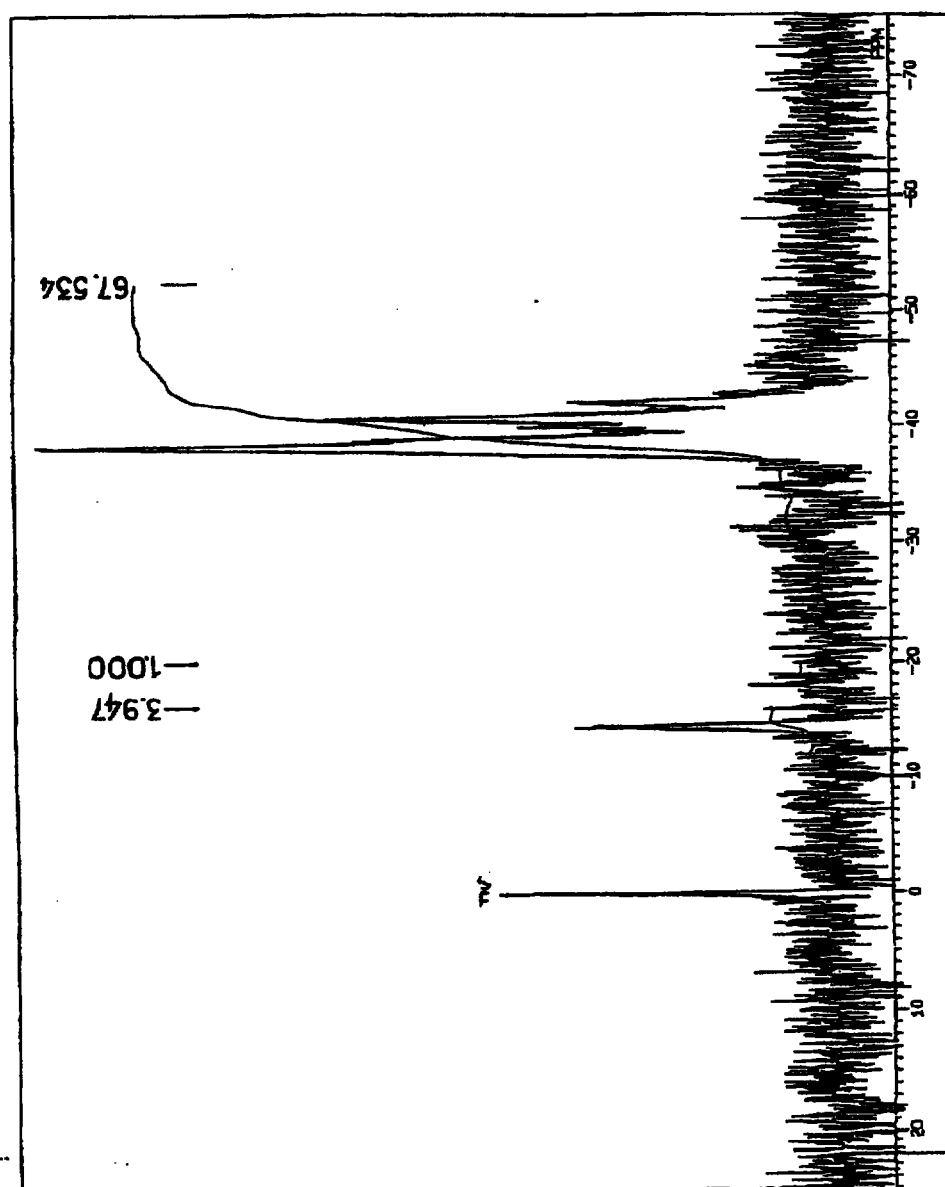
3/10

【図 3】



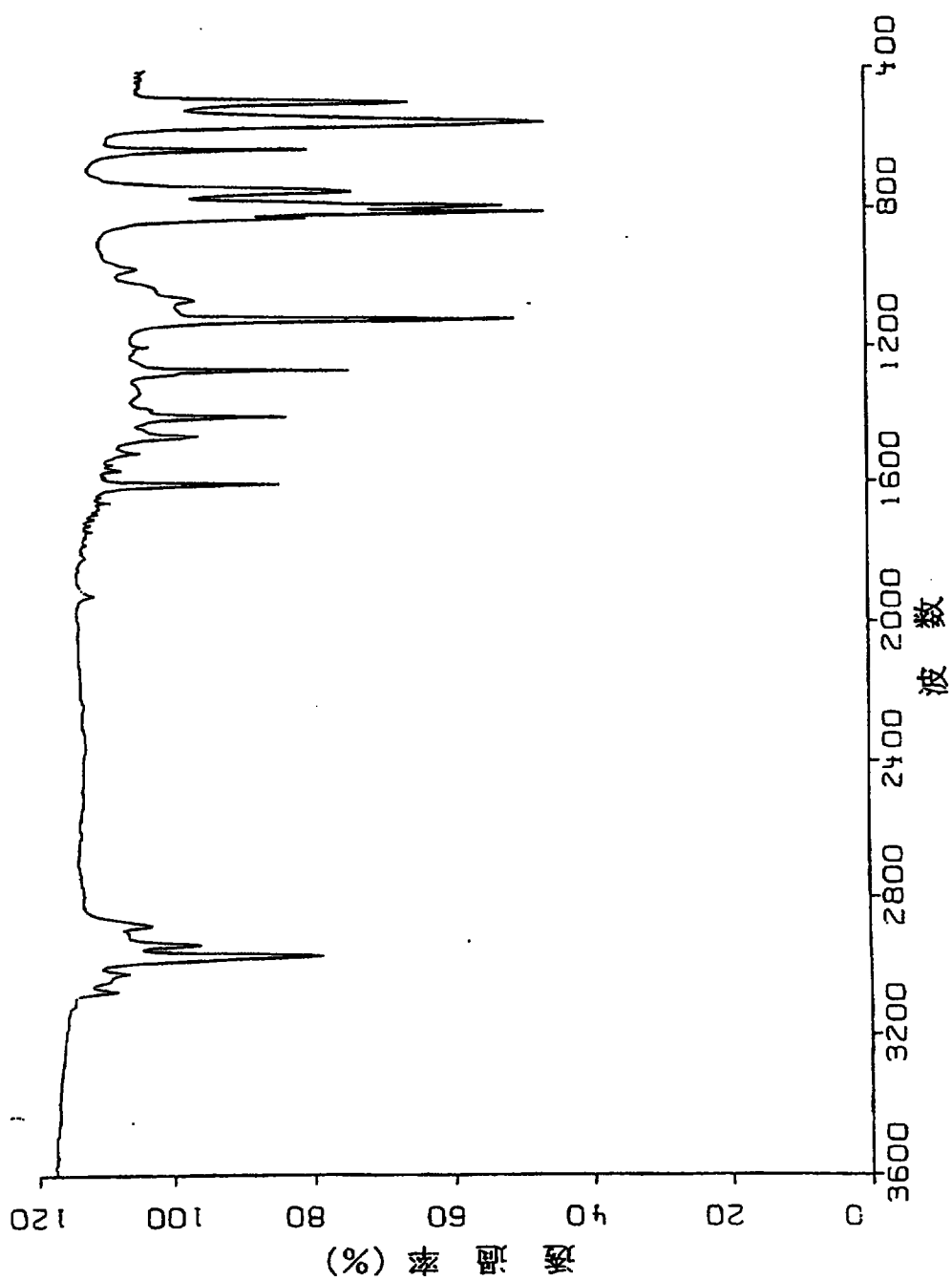
4 / 10

【図 4】



5/10

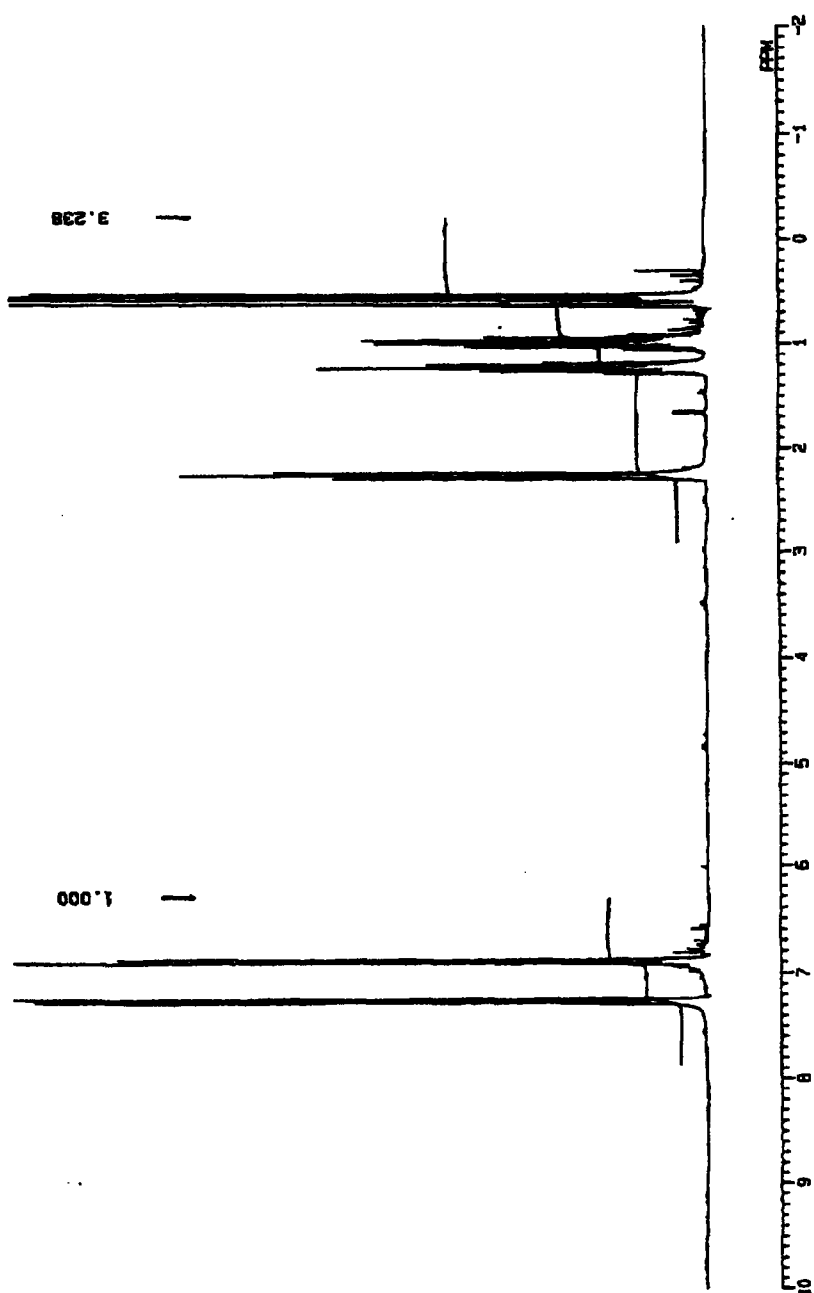
【図5】



差 替 え 用 紙 (規 則 26)

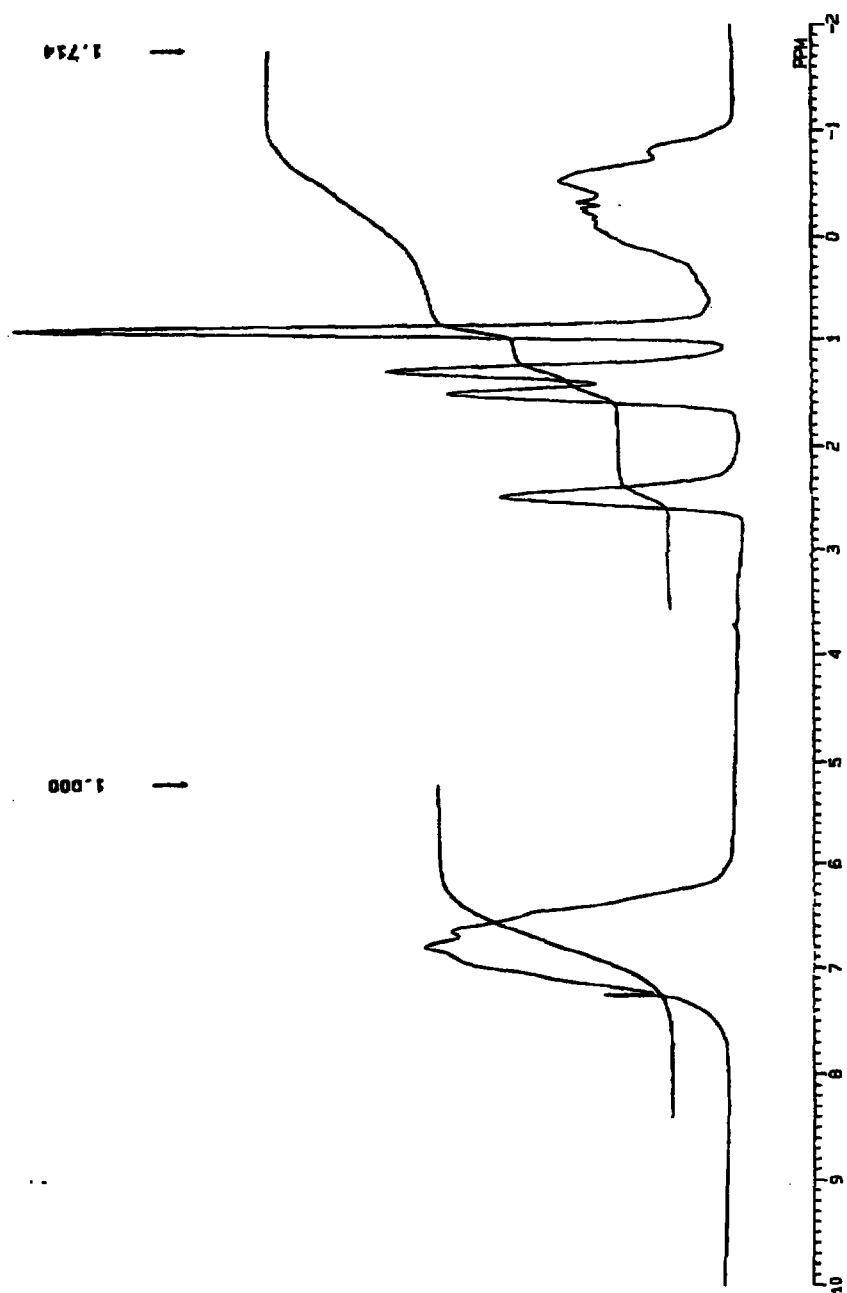
6 / 1 0

【図 6】



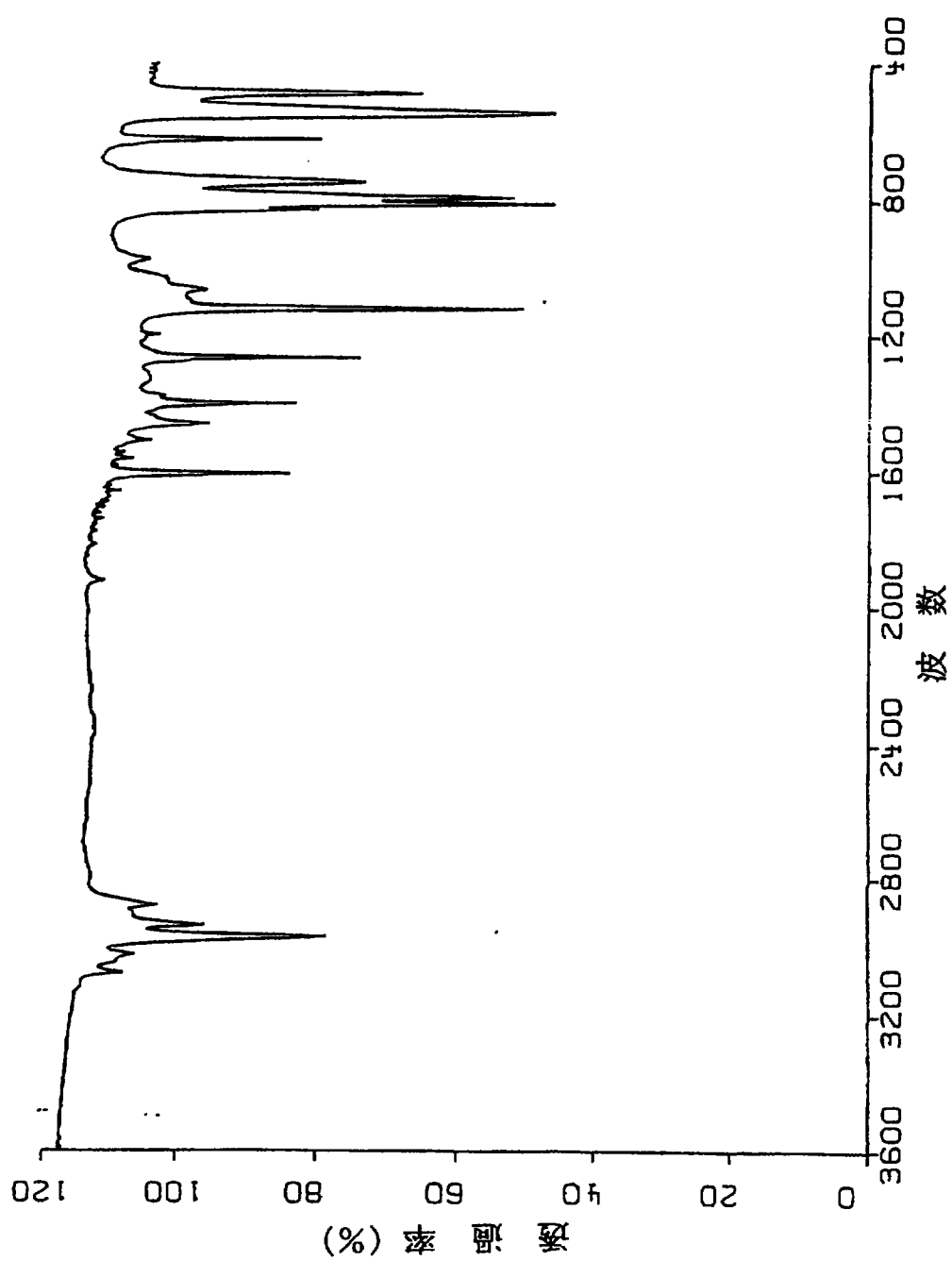
7/10

【図 7】



8/10

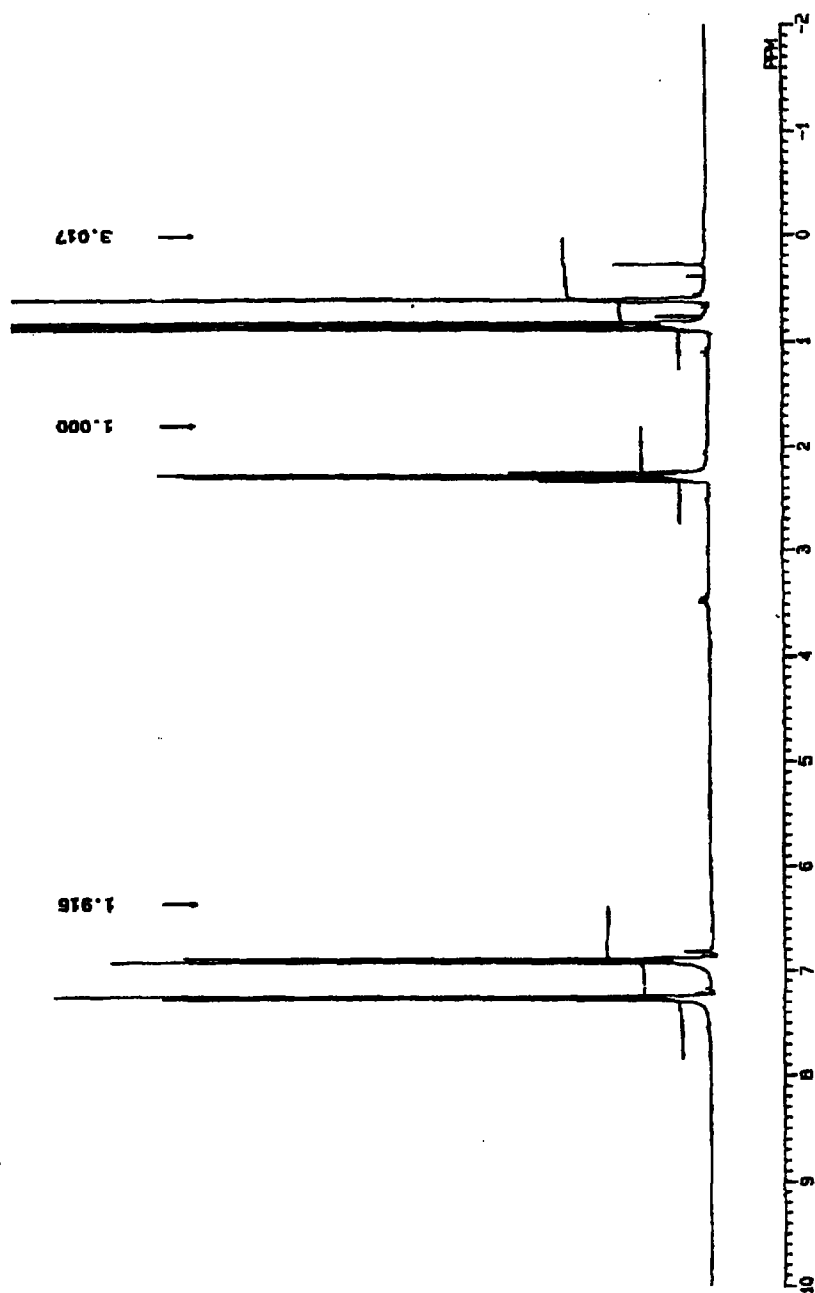
[図8]



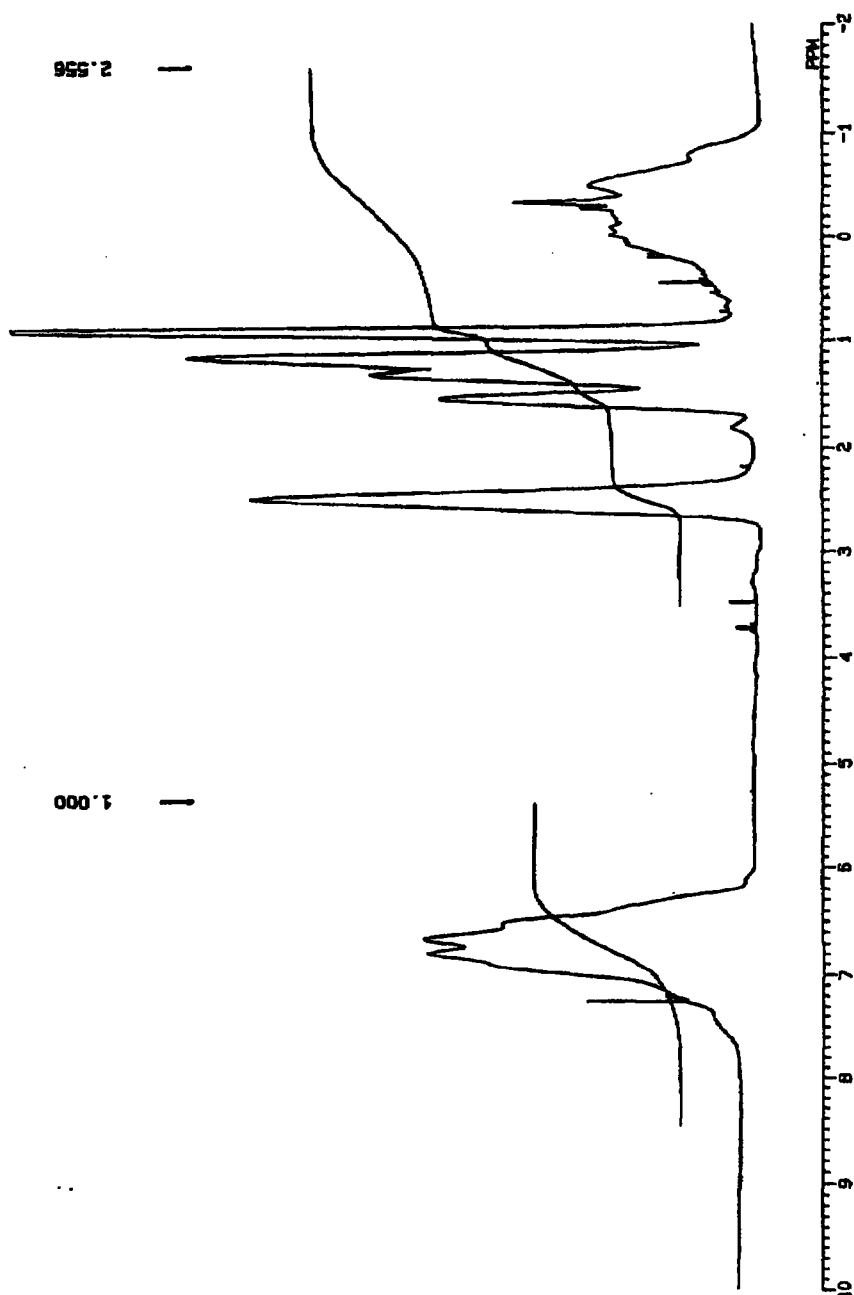
差替え用紙(規則26)

9 / 1 0

【図 9】



10/10



DESCRIPTION

POLYSILANES AND HOLE TRANSPORTING MATERIALS

Field of the Invention

The present invention relates to novel polysilane
5 compounds. The polysilane compounds of this invention are
excellent in film-forming property, flexibility,
optoelectronic function and the like, and are useful as an
organic hole transporting material, a photoresist material
and so on which are used for electrophotographic
10 photoreceptors, organic electroluminescent devices, thin
film transistors, rectifying devices, etc.

Background Art

Generally a material with a hole drift mobility
such as a low molecular pigment has been dispersed in a
15 binder resin to produce a hole transporting material useful
for an electrophotographic photoreceptor or the like.
However, this procedure poses problems such as degradation
of properties arising due to precipitation and/or
crystallization of a pigment.

20 Since organic electroluminescent devices require
a high hole drift mobility, a pigment or the like is formed
into a film by vacuum deposition without use of a binder
resin. This procedure, however, necessitates a large-scale

vacuum device and entails a low productivity. Further the procedure suffers a problem of property degradation owing to crystallization of a pigment.

Researches are under way to discover a hole transporting polymer material which is free of the foregoing drawbacks, namely which is capable of mitigating the property degradation and is easy to form into a film. Polysilanes, because of their hole drift mobility, have attracted attention as a promising candidate and have been investigated.

However, while conventional polysilanes such as methylphenylpolysilane exhibit an excellent hole drift mobility (as high as $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), these polysilanes have a high ionization potential which poses a problem. In constructing a useful device structure, a hole can not be properly injected from a charge generation layer or an electrode (such as ITO electrode) to a polysilane layer.

The polysilanes which have a high hole drift mobility at room temperature have been limited to those with aryl group such as phenyl group at the side chain. The polysilanes having phenyl group or the like entail problems of showing a poor film-forming property due to their rigidity in forming a thin film and creating cracks for their low flexibility, failing to show a satisfactory hole drift mobility.

In view of the foregoing problems, the manufacture of electrophotographic photoreceptors, organic electroluminescent devices and the like from polysilanes has not become commercially practical.

5 Brief Description of the Drawings

FIG. 1 is an IR chart of the dichlorosilane prepared in Example 1.

FIG. 2 is a ^1H -NMR chart of the dichlorosilane prepared in Example 1.

10 FIG. 3 is a ^1H -NMR chart of the polysilane prepared in Example 1.

FIG. 4 is a ^{29}Si -NMR chart of the polysilane prepared in Example 1.

15 FIG. 5 is an IR chart of the dichlorosilane prepared in Example 5.

FIG. 6 is a ^1H -NMR chart of the dichlorosilane prepared in Example 5.

FIG. 7 is a ^1H -NMR chart of the polysilane prepared in Example 5.

20 FIG. 8 is an IR chart of the dichlorosilane prepared in Example 7.

FIG. 9 is a ^1H -NMR chart of the dichlorosilane prepared in Example 7.

25 FIG. 10 is a ^1H -NMR chart of the polysilane prepared in Example 7.

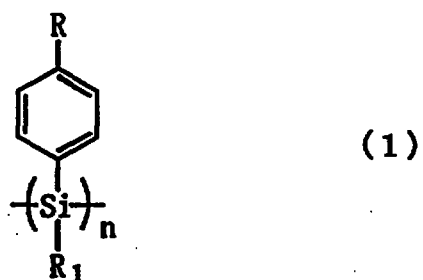
Disclosure of the Invention

A primary object of the present invention is to provide polysilanes which show a good hole transporting characteristic when used for electrophotographic photoreceptors, organic electroluminescent devices or the like.

The present inventors conducted extensive research in view of the foregoing prior art problems and found the following. When n-alkyl group is introduced into the p-position of phenyl group in a polysilane having phenyl group at the side chain, the main chain of silicon is given a controlled skeleton structure due to the cohesion of side chains between each other, whereby a low ionization potential is involved, resulting in enhanced optoelectronic function such as proper injection of holes from a charge generation layer or an electrode. At the same time, the flexibility of n-alkyl group serves to improve the film-forming property, flexibility and other properties of the polysilane. Based on these findings, the inventors succeeded in substantially resolving or markedly alleviating the problems of conventional hole transporting materials.

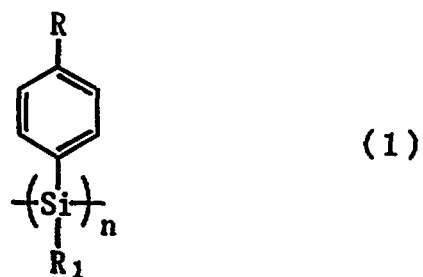
According to the present invention, there are provided the following novel polysilanes and hole transporting materials:

1. a polysilane which has a structure represented by the formula (1)



wherein R is n-alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R groups may be the same or at least two of them may be different from each other, R₁ is hydrogen atom and alkyl group, R₁ may be the same or at least two of them may be different from each other, and n is in the range of 10 to 20000;

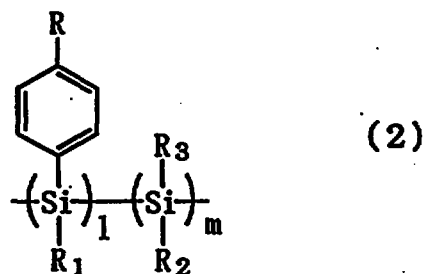
2. a hole transporting material which has a structure represented by the following formula (1) and which is excellent in film-forming property and hole transporting characteristic



wherein R is n-alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R

groups may be the same or at least two of them may be different from each other, R_1 is hydrogen atom and alkyl group, R_1 may be the same or at least two of them may be different from each other, and n is in the range of 10 to 5 20000;

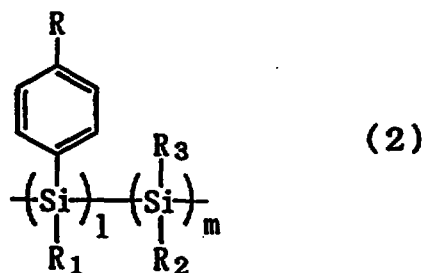
3. a polysilane represented by the formula (2)



wherein R is n -alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R groups may be the same or at least two of them may be different from each other, R_1 is hydrogen atom and alkyl group, R_1 may be the same or at least two of them may be different from each other, R_2 and R_3 are hydrogen atom, 10 alkyl group, aryl group, alkoxy group, amino group and silyl group, R_1 , R_2 and R_3 may be the same or at least two of them may be different from each other, l is a positive 15 number, m is zero or a positive number, and $l+m$ is in the range of 10 to 20000;

4. a hole transporting material which has a structure represented by the following formula (2) and which is excellent in film-forming property and hole transporting

characteristic



wherein R is n-alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R groups may be the same or at least two of them may be different from each other, R_1 is hydrogen atom and alkyl group, R_1 may be the same or at least two of them may be different from each other, R_2 and R_3 are hydrogen atom, alkyl group, aryl group, alkoxy group, amino group and silyl group, R_1 , R_2 and R_3 may be the same or at least two of them may be different from each other, l is a positive number, m is zero or a positive number, and $l+m$ is in the range of 10 to 20000.

Hereinafter, the inventions as defined above in items (1) to (4) are referred to as the first, second, third and fourth inventions, respectively, and they are collectively called merely "the present invention".

The polysilane of the first invention is represented by the formula (1). In the formula (1), R is n-alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R_1 is hydrogen

atom and alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, and the carbon atom adjacent to a silicon atom is the primary or secondary carbon atom. In view of the utility of the polysilane (1), R is more preferably alkyl group having 3 to 8 carbon atoms, and most preferably alkyl group having 3 to 5 carbon atoms. When R_1 is alkyl group, alkyl group having 1 to 6 carbon atoms is more preferred, and methyl group is the most preferred. The symbol n is in the range of 10 to 20000.

The polysilane of the formula (1) can be prepared from the corresponding silane monomer as the raw material by conventional methods. Specific examples of the methods include (a) a method wherein a dichlorosilane is subjected to dechlorination condensation polymerization in the presence of an alkali metal ("Kipping Method", J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7352), (b) a method wherein a dichlorosilane is subjected to dechlorination condensation polymerization due to electrochemical reduction (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897 (1992), "Chemistry and Industry", 45, 1107 (1992), Japanese Unexamined Patent Publication Hei 5- 306340), (c) a method wherein a dihydrosilane is subjected to dehydrogenation condensation polymerization in the presence of a metal catalyst (Chem. Lett., 913 (1991)), and (d) a method wherein a dichlorosilane is subjected to reductive polymerization using a specific metal in the

presence of a specific Li salt and a metal halide. The methods (a) to (c) are known while the chemical polymerization method (d) is novel and is disclosed in the specification of Japanese Patent Application No. Hei 9-
5 2325.

This novel chemical polymerization method is described below. According to the method, Mg or Mg alloy is acted on at least one of dihalosilanes in an aprotic solvent in the presence of a specific Li salt and a metal
10 halide, giving a polysilane. The dihalosilane is reduced by Mg or Mg alloy and polymerized into a polysilane. The Mg or Mg alloy is consumed into halogenated Mg.

Examples of the aprotic solvent are polar solvents such as tetrahydrofuran, 1,2-dimethoxyethane,
15 propylene carbonate, acetonitrile, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, bis(2-methoxyethyl)ether, 1,4-dioxane and methylene chloride; and non-polar solvents such as toluene, xylene, benzene, n-pentane, n-hexane, n-octane, n-decane and cyclohexane. These solvents can be used either
20 alone or in combination. Preferred solvents are a polar solvent used singly, a mixture of at least two different polar solvents and a mixture of polar and non-polar solvents. The mixture of polar and non-polar solvents is used preferably at a former : latter ratio of approximately
25 1 : 0.01-20. Tetrahydrofuran and 1,2-dimethoxyethane are

more preferred as a polar solvent usable either alone or in mixture with other solvents. The concentration of the dihalosilane in the solvent is usually about 0.05 to about 20 mol/l, preferably about 0.2 to about 15 mol/l, more
5 preferably about 0.3 to about 13 mol/l.

Examples of the Li salt are LiCl, LiNO₃, Li₂CO₃, LiClO₄, etc. These Li salts can be used either alone or in combination. Of these Li salts, LiCl is the most preferred.

10 The concentration of the Li salt in the solvent is usually about 0.05 to about 5 mol/l, preferably about 0.1 to about 3 mol/l, more preferably about 0.15 to about 2 mol/l.

Preferred examples of the metal halide are FeCl₂,
15 FeCl₃, FeBr₂, FeBr₃, AlCl₃, AlBr₃, ZnCl₂, SnCl₂, CoCl₂, VCl₃, TiCl₄, PdCl₂, SmCl₂, SmI₂, etc. Of these metal halides, FeCl₂ is more preferred. The concentration of the metal halide in the solvent is usually about 0.01 to about 6 mol/l, preferably about 0.03 to about 4 mol/l, more
20 preferably about 0.05 to about 3 mol/l.

The shape of Mg or Mg alloy is not limited insofar as the reaction is feasible. Examples include powders, granules, ribbons, cut pieces, agglomerates, rods, flat plates and the like. Of these shapes, preferred are
25 those which are large in specific surface area such as

powders, granules, ribbons, cut pieces, etc. As to the amount of Mg or Mg alloy to be used, the amount of Mg is 2 mols or more per mol of the dihalosilane used, and the amount of Mg alloy is such that the amount of Mg component is 2 mols or more per mol of the dihalosilane used. When the amount of Mg or the amount of Mg component in the Mg alloy is more than 2 mols per mol of the dihalosilane used, the reaction time is shortened. Thus the use of at least 3 mols is more preferred and the use of at least 5 mols is the most preferred.

The chemical polymerization method is conducted as follows. For example, a dihalosilane, a Li salt, a metal halide and Mg or Mg alloy are placed, along with a solvent, into a hermetically closable reactor wherein preferably the mixture is mechanically or magnetically stirred to carry out the reaction. The shape of the reactor is not limited insofar as it has a structure which assures sealing.

The reaction time is variable depending on the amount of Mg or Mg alloy, Li salt and metal halide to be used and is usually about at least 30 minutes. The molecular weight of the reaction product can be controlled by adjustment of the reaction time. The degree of polymerization to be attained in the chemical polymerization method is preferably about 5 to about 1000.

The reaction temperature ranges from -20°C to the boiling point of the solvent used, preferably about -10 to about 50°C, more preferably about -5 to about 30°C.

When, for example, a dichlorosilane is used as
5 the silane monomer in the preparation of the polysilane of the formula (1), an alkyltrichlorosilane and p-(n-propyl)bromobenzene are subjected to the Grignard reaction, whereby alkyl-p-(n-propyl)phenyldichlorosilane can be easily prepared. On the other hand, when a dihydrosilane
10 is used as the silane monomer, an alkylchlorodihydrosilane and p-(n-propyl)bromobenzene are subjected to the Grignard reaction, whereby alkyl-p-(n-propyl)phenyldihydrosilane can be produced.

The hole transporting material of the second
15 invention comprises the polysilane (1) of the first invention. The n-alkyl group of R having a small number of carbon atoms has a low cohesion, and lessens the decline of ionization potential. On the other hand, the n-alkyl group having a large number of carbon atoms softens the film and
20 the film may become useless although depending on the purpose of use. Consequently, the n-alkyl group of 3 to 20 carbon atoms is proper in the polysilane (1), while the n-alkyl group of 3 to 8 carbon atoms is more preferred and the n-alkyl group of 3 to 5 carbon atoms is the most
25 preferred in the hole transporting material. When the

polysilane (1) contains two or more different R groups, it is desirable that the group R predominantly present have preferably 3 to 8 carbon atoms, more preferably 3 to 5 carbon atoms.

5 R_1 in the polysilane (1) is more preferably alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, and most preferably methyl group.

 The symbol n in the polysilane (1) is in the range of 10 to 20000, more preferably 15 to 5000, most
10 preferably 20 to 1000.

 The polysilane of the third invention is represented by the formula (2). The polysilane of the third invention is substantially the same as the polysilane of the first invention except that the former polysilane is
15 a copolymer formed from a silicon unit having p-(n-alkyl)phenyl group and R_1 at the side chain and other silicon unit.

R_2 and R_3 in the polysilane (2) are hydrogen atom, alkyl group, aryl group, alkoxy group, amino group
20 and silyl group. R_1 , R_2 and R_3 in the polysilane (2) may be different from each other or at least two of them may be the same. Examples of the alkyl group include those having about 1 to about 10 carbon atoms among which those having 1 to 6 carbon atoms are more preferred. Examples of the
25 aryl group are phenyl, naphthyl and p-alkoxyphenyl.

Examples of the alkoxy group are those having about 1 to about 10 carbon atoms. When R_1 , R_2 and R_3 are alkyl, aryl, alkoxy, amino and silyl, the hydrogen atom thereof may be substituted with other functional group such as alkyl, aryl or alkoxy (having the same number of carbon atoms as above).

In the polysilane of the formula (2), l is a positive number, m is zero or a positive number, and $l+m$ is in the range of 10 to 20000.

10 The hole transporting material of the fourth invention comprises the polysilane (2) of the third invention. The n -alkyl group of R with a small number of carbon atoms has a low cohesion, and lessens the decline of ionization potential. But the n -alkyl group with a
15 large number of carbon atoms softens a film and the film may become useless although depending on the purpose of use. A suitable carbon number of n -alkyl group is variable with the ratio $(l/l+m)$ of silicon unit having p -(n -alkyl)phenyl group. For example, if the ratio is 50%, the
20 number of carbon atoms is more preferably 3 to 10, most preferably 4 to 6.

R_1 in the polysilane (2) is more preferably alkyl group having 1 to 6 carbon atoms and methyl group is the most preferred.

25 $l+m$ in the polysilane (2) is in the range of

about 10 to about 20000, more preferably 15 to 5000, most preferably 20 to 1000. A preferred range of l/m varies with the number of carbon atoms in the R group. For example, when the number of carbon atoms is 4, l/m is
5 preferably 0.3 to 3.0, more preferably 0.5 to 2.0.

Effects of the Invention

According to the present invention, the following remarkable effects can be achieved.

(a) The present invention provides hole
10 transporting materials which permit proper injection of holes from a charge generation layer or an electrode. Consequently the produced electrophotographic photo-receptors have a significantly improved photosensitivity and the produced organic electroluminescent devices have an
15 enhanced light emitting efficiency.

(b) The polysilanes of the invention can be easily formed into a film, and thus can produce a hole transporting layer which has a good film-forming property and high flexibility.

20 Best Mode for Carrying Out the Invention

Given below are Examples to further clarify the features of the present invention.

Example 1

Synthesis of dichlorosilane

25 The air in a 500 ml 3-necked flask was replaced

by argon gas. Then, 13.3 g of Mg (THF 50 ml) useful for Grignard reaction was placed into the flask to which 100 g (0.502 mol, THF 100 ml) of p-bromo-n-propylbenzene was added dropwise, giving a Grignard reagent. Thereafter 82 g (0.550 mol, THF 170 ml) of methyltrichlorosilane was placed into a 1000 ml 3-necked flask to which the obtained Grignard reagent was added dropwise over 30 minutes, followed by 3-hour stirring. The reflux temperature of THF was maintained by heat of reaction without application of heat. When the heat of reaction was cooled to room temperature, 600 ml of hexane was added for salting-out, the white precipitate is filtered off, the solvent was distilled off, 600 ml of hexane was added for salting-out again, the white precipitate was filtered off, the solvent was distilled off and the residue was purified by distillation under reduced pressure (boiling point of 99-101°C, 2 mmHg), whereby 59.5 g of (p-n-propylphenyl)-methyldichlorosilane (yield 50.8%) was produced. An IR chart and ¹H-NMR chart of the obtained dichlorosilane are shown in FIG. 1 and FIG. 2, respectively.

Synthesis of polysilane

Anhydrous lithium chloride (0.4 g) and 0.24 g of anhydrous ferrous chloride were placed into a 30 ml 3-necked flask (hereinafter referred to as "reactor") provided with a three way stop-cock, an anode of Mg (1 cm

(diameter) X 5 cm) and a cathode of stainless steel (SUS 304) (1 cm X 1 mm X 5 cm). The mixture was heated to 50°C and the pressure was reduced to 1 mmHg to dry the lithium chloride and ferrous chloride. Thereafter deoxidized dry
5 nitrogen was introduced into the reactor, followed by addition of 15 ml of tetrahydrofuran dried over sodium-benzophenoneketyl. Then, 2.33 g (10 mmols) of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane purified by distillation was added with a syringe. The reaction mixture was stirred
10 by a magnetic stirrer and a current was applied from a constant current power source while maintaining the reactor at room temperature with a water bath. A current was passed for about 21.3 hours for the passed electricity to reach 4.0 F/mol based on dichlorosilane.

15 After completion of reaction, 20 ml of 1N hydrochloric acid was added to the reaction mixture, followed by addition of 80 ml of distilled water. The mixture was extracted with 100 ml of ether and reprecipitated by addition of 80 ml of poor solvent ethanol
20 and 4 ml of good solvent tetrahydrofuran.

The above procedure gave (p-n-propylphenyl) methylpolysilane having a weight average molecular weight of 18600 in a yield of 52%. A ^1H -NMR chart and a ^{29}Si -NMR chart of the obtained polysilane are shown in FIG. 3 and
25 FIG. 4, respectively.

The obtained polysilane was evaluated as a hole transporting material in the following manner. The results are shown below in Table 1 together with the results of evaluation made in subsequent Examples and Comparative Examples. In Table 1, the polysilanes obtained in Examples 1-7 are indicated as Samples 1-7, respectively and the polysilanes obtained in Comparative Examples 1-4 are indicated as Samples 8-11, respectively.

Evaluation of film-forming property and flexibility

10 A 10 wt% (wt% will be hereinafter referred to simply as "%") toluene solution of polysilane was cast on a 100 μm -thick aluminum substrate. The coated substrate was dried at 55°C for 2 hours under pressure being reduced by a rotary pump. The thickness of the polysilane film was
15 about 25 μm . The polysilane-coated aluminum substrate was bent and visually inspected for the occurrence or non-occurrence of cracks to evaluate the film-forming property and the flexibility.

Evaluation of hole transporting characteristic

20 A 25% toluene solution of polysilane was spin-coated on an aluminum-deposited glass substrate. The coated substrate was dried at 55°C for 2 hours under pressure being reduced by a rotary pump, whereby a thin film of polysilane having a thickness of about 5.0 μm was
25 formed. A semitransparent gold film was formed as a top

electrode by DC sputtering. The time of flight of the obtained sample was measured by direct excitation of nitrogen pulse laser (wavelength 337 nm) to determine from the transit pulse shape whether transport was dispersive or non-dispersive. The hole drift mobility was also evaluated from the measurement.

Evaluation of electrophotographic property

A solution was prepared by dispersing a mixture of titanyl phthalocyanine, polyvinyl butyral and cellosolve acetate at a weight ratio of 1 : 1 : 18 by a ball mill. The solution was bar-coated on a 100 μm -thick aluminum substrate and dried to form a charge generation layer having a thickness of about 0.5 μm . A 30% toluene solution of polysilane was bar-coated on the charge generation layer. The film was dried in an air-circulation oven at 100°C for about 1 hour. The half-decay exposure of the obtained sample was measured by a static-mode electrophotographic measurement using "EPA-8200" manufactured by Kawaguchi Denki Co., Ltd..

Evaluation of electroluminescent property

A 1500 Å-thick hole injection layer was spin-coated from a 5% toluene solution of polysilane on an ITO deposited glass substrate. Alq3 {tris(8-quinolinolato)-aluminum (III)} light emitting layer (500 Å) was formed by vacuum deposition. A cathode (1500 Å) was formed by vacuum

deposition using an alloy of Mg and Ag at a weight ratio of 10 : 1, whereby an electroluminescent device was produced.

15 V was applied to the device. The output of emitted light was measured by a PIN photodiode.

5 Example 2

The same procedure as in Example 1 was repeated to produce (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. Then, a polysilane was prepared from the obtained compound as the starting material by the Kipping method.

10 Synthesis of polysilane

A mechanical stirrer and a reflux condenser were fitted to a three-necked flask. Then the air inside the reactor was replaced with argon gas. Into the reactor were placed 9.3 g of 40% sodium dispersion (manufactured by Aldrich Chemical Co., Ltd.), 83 ml of dry toluene and 24 ml of diglyme. The mixture was heated in an oil bath (bath temperature 130°C), followed by adding 18.6 g (80 mmols) of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. Thereafter the mixture was continuously heated at 110°C for 5 hours. After stopping heating, stirring was continued overnight. Then, 25 ml of 2-propanol was added to the reaction mixture, followed by addition of 160 ml of 1N hydrochloric acid and 640 ml of distilled water. The mixture was extracted with 800 ml of ether and reprecipitated by addition of 320 ml of poor solvent ethanol and 16 ml of

good solvent tetrahydrofuran.

The above procedure gave (p-n-propylphenyl)-methylpolysilane having a weight average molecular weight of 49700 in a yield of 21%.

5 Example 3

6.0 g of granular magnesium, 1.6 g of anhydrous lithium chloride (LiCl) and 0.96 g of anhydrous ferrous chloride (FeCl_2) were placed into a 100 ml eggplant type flask equipped with a three way stop-cock. The mixture was
10 heated to 50°C and the pressure was reduced to 1 mmHg to dry the contents of the reactor. Thereafter dry argon gas was introduced into the reactor after which 60 ml of tetrahydrofuran dried over sodium-benzophenoneketyl was added, followed by stirring at room temperature for about
15 30 minutes. Then, 9.39 g (40 mmols) of (p-n-propylphenyl)-methyldichlorosilane purified by distillation was added with a syringe, followed by stirring at room temperature for about 12 hours. After completion of reaction, the reaction mixture was poured into 50 ml of 1N hydrochloric
20 acid and was extracted with 100 ml of ether. The ether layer was washed twice with 50 ml of pure water and dried over anhydrous magnesium sulfate. Then the ether was distilled off, giving a crude polysilane containing a low molecular component. The crude polysilane was
25 reprecipitated with 20 ml of good solvent tetrahydrofuran

and 400 ml of poor solvent ethanol.

The above procedure gave (p-n-propylphenyl)-methylpolysilane having a weight average molecular weight of 16200 in a yield of 43%.

5 Example 4

A reaction for synthesis of polysilane was carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using a mixture of 1.55 g (6.7 mmols) of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane and 0.54 g (3.3 mmols) of
10 methylphenyldichlorosilane in place of 2.33 g of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. This procedure gave (p-n-propylphenyl)methyl-co-methylphenylpolysilane with a weight average molecular weight of 17700 in a yield of 56%.

Example 5

15 For synthesis of (p-n-butylphenyl)methyldichlorosilane as dichlorosilane, the same procedure as in Example 1 was followed with the exception of using p-bromo-n-butylbenzene in place of p-bromo-n-propylbenzene used in the preparation of dichlorosilane in Example 1.

20 The above procedure gave the desired (p-n-butylphenyl)methyldichlorosilane (b.p. 108-112°C (2 mmHg)) in a yield of 50.4%. An IR chart and a ¹H-NMR chart of the obtained dichlorosilane are shown in FIG. 5 and FIG. 6, respectively.

25 A reaction for synthesis of polysilane was

carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using a mixture of 1.24 g (5 mmols) of (p-n-butylphenyl)methyldichlorosilane and 0.96 g (5 mmols) of methylphenyldichlorosilane in place of 2.33 g of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. This procedure gave (p-n-butylphenyl)methyl-co-methylphenylpolysilane with a weight average molecular weight of 20900 in a yield of 43%.

A ^1H -NMR chart of the obtained polysilane is shown in FIG. 7.

10 Example 6

For synthesis of (p-n-hexylphenyl)methyldichlorosilane as dichlorosilane, the same procedure as in Example 1 was followed with the exception of using p-bromo-n-hexylbenzene in place of p-bromo-n-propylbenzene used in the preparation of dichlorosilane in Example 1. The above procedure gave the desired (p-n-hexylphenyl)methyldichlorosilane (b.p. 127-130°C (2 mmHg)) in a yield of 47.0%.

Then, a reaction for synthesis of polysilane was carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using a mixture of 0.55 g (2 mmols) of (p-n-hexylphenyl)methyldichlorosilane and 1.53 g (8 mmols) of methylphenyldichlorosilane in place of 2.33 g of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. This procedure gave (p-n-hexylphenyl)methyl-co-methylphenylpolysilane with a

weight average molecular weight of 21100 in a yield of 39%.

Example 7

For synthesis of (p-ethylphenyl)methyldichlorosilane as dichlorosilane, the same procedure as in Example 1 was followed with the exception of using p-bromo-n-ethylbenzene in place of p-bromo-n-propylbenzene used in the preparation of dichlorosilane in Example 1. The above procedure gave the desired (p-ethylphenyl)methyldichlorosilane (b.p. 80°C (2 mmHg)). An IR chart and a ^1H -NMR chart of the obtained dichlorosilane are shown in FIG. 8 and FIG. 9, respectively.

Then, a polysilane was prepared using the (p-ethylphenyl)methyldichlorosilane and the (p-n-butylphenyl)methyldichlorosilane prepared in Example 4.

That is to say, a reaction for synthesis of polysilane was carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using a mixture of 1.24 (5 mmols) of (p-n-butylphenyl)methyldichlorosilane and 1.10 g (5 mmols) of (p-ethylphenyl)methyldichlorosilane in place of 2.33 g of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. This procedure gave (p-n-butylphenyl)methyl-co-(p-ethylphenyl)methylpoly-silane with a weight average molecular weight of 22700 in a yield of 56%.

A ^1H -NMR chart of the obtained polysilane is shown in FIG. 10.

Comparative Example 1

A reaction for synthesis of polysilane was carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using 1.91 g (10 mmols) of methylphenyldi-
5 chlorosilane in place of 2.33 g of (p-n-propylphenyl)-methyldichlorosilane. This procedure gave methylphenylpolysilane with a weight average molecular weight of 17800 in a yield of 51%.

Comparative Example 2

10 The same procedure as in Example 1 was repeated with the exception of using p-bromo-t-butylbenzene in place of p-bromo-n-propylbenzene in the preparation of dichlorosilane, giving (p-t-butylphenyl)methyldichlorosilane.

A reaction for synthesis of polysilane was
15 carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using 2.47 g (10 mmols) of (p-t-butylphenyl)-methyldichlorosilane in place of 2.33 g of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. This procedure gave (p-t-butylphenyl)methylpolysilane with a weight average
20 molecular weight of 13700 in a yield of 18%.

Comparative Example 3

A reaction for synthesis of polysilane was carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using 2.05 g (10 mmols) of commercially
25 available (p-methylphenyl)methyldichlorosilane in place of

2.33 g of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. This procedure gave (p-methylphenyl)methylpolysilane with a weight average molecular weight of 19900 in a yield of 40%.

Comparative Example 4

5 The same procedure as in Example 1 was conducted with the exception of using p-bromo-biphenylbenzene in place of p-bromo-n-propylbenzene in the preparation of dichlorosilane. This procedure gave (p-biphenyl)methyl-
10 dichlorosilane. A reaction for synthesis of polysilane was carried out in the same manner as in Example 1 with the exception of using 2.70 g (10 mmols) of (p-biphenyl)methyl-
 dichlorosilane in place of 2.33 g of (p-n-propylphenyl)methyldichlorosilane. This procedure gave (p-biphenyl)-
 methylpolysilane with a weight average molecular weight of
15 10700 in a yield of 17%.

Table 1

Sample	Film-forming property	Hole transporting characteristic		Electrophotographic property	Electroluminescent property
	Flexibility	Pulse shape	Hole mobility ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Half-decay exposure (Lux.s)	Output of emitted light
1	A	A	3.2	0.64	100
2	A	A	2.2	0.70	89
3	A	A	2.5	0.68	92
4	A	A	3.0	0.91	76
5	A	A	2.8	1.02	63
6	A	A	2.7	1.25	59
7	A	A	2.9	0.60	108
8	B	A	2.6	1.57	18
9	B	A	0.9	6.14	11
10	B	B	0.4	Failed	5
11	C	B	0.5	Failed	0

(Note)

(1) The film-forming property and the flexibility were evaluated according to the following criteria:

A...No crack occurred after bending.

5 B...No crack occurred before bending, but crack was developed by bending.

C...Crack existed before bending.

(2) Pulse shape:

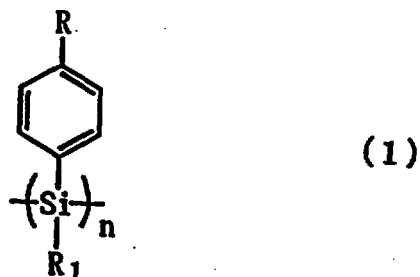
A...non-dispersive type

10 B...dispersive type

(3) Output of emitted light: a relative value when the output of Sample 1 was taken as 100.

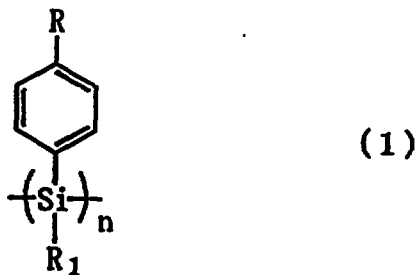
CLAIMS:

1. A polysilane which has a structure represented by the following formula (1)



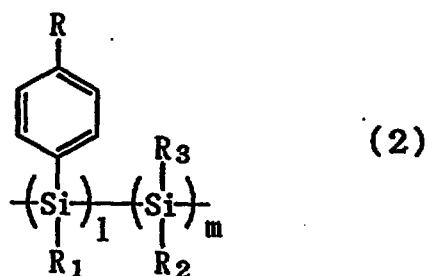
wherein R is n -alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R groups may be the same or at least two of them may be different from each other, R_1 is hydrogen atom and alkyl group, R_1 may be the same or at least two of them may be different from each other, and n is in the range of 10 to 20000.

2. A hole transporting material which has a structure represented by the following formula (1) and which is excellent in film-forming property and hole transporting characteristic



wherein R is n-alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R groups may be the same or at least two of them may be different from each other, R_1 is hydrogen atom and alkyl group, R_1 may be the same or at least two of them may be
 5 different from each other, and n is in the range of 10 to 20000.

3. A polysilane represented by the following formula (2)

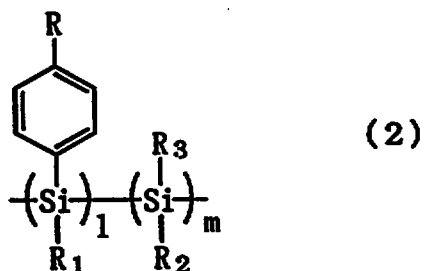


wherein R is n-alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R
 10 groups may be the same or at least two of them may be different from each other, R_1 is hydrogen atom and alkyl group, R_1 may be the same or at least two of them may be different from each other, R_2 and R_3 are hydrogen atom, alkyl group, aryl group, alkoxy group, amino group and
 15 silyl group, R_1 , R_2 and R_3 may be the same or at least two of them may be different from each other, l is a positive number, m is zero or a positive number, and $l+m$ is in the range of 10 to 20000.

4. A hole transporting material which has a



structure represented by the following formula (2) and which is excellent in film-forming property and hole transporting characteristic



wherein R is n-alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, R
5 groups may be the same or at least two of them may be
different from each other, R_1 is hydrogen atom and alkyl
group, R_1 may be the same or at least two of them may be
different from each other, R_2 and R_3 are hydrogen atom,
alkyl group, aryl group, alkoxy group, amino group and
10 silyl group, R_1 , R_2 and R_3 may be the same or at least two
of them may be different from each other, l is a positive
number, m is zero or a positive number, and $l+m$ is in the
range of 10 to 20000.



ABSTRACT

This invention provides a polysilane (1) and a polysilane (2) shown below which exhibit a good hole transporting characteristic when used for electrophotographic photoreceptors, organic electroluminescent devices or the like:

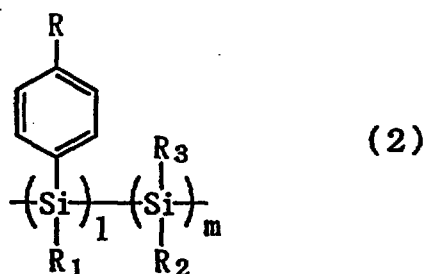
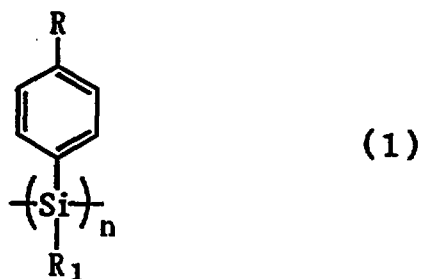


FIG. 1

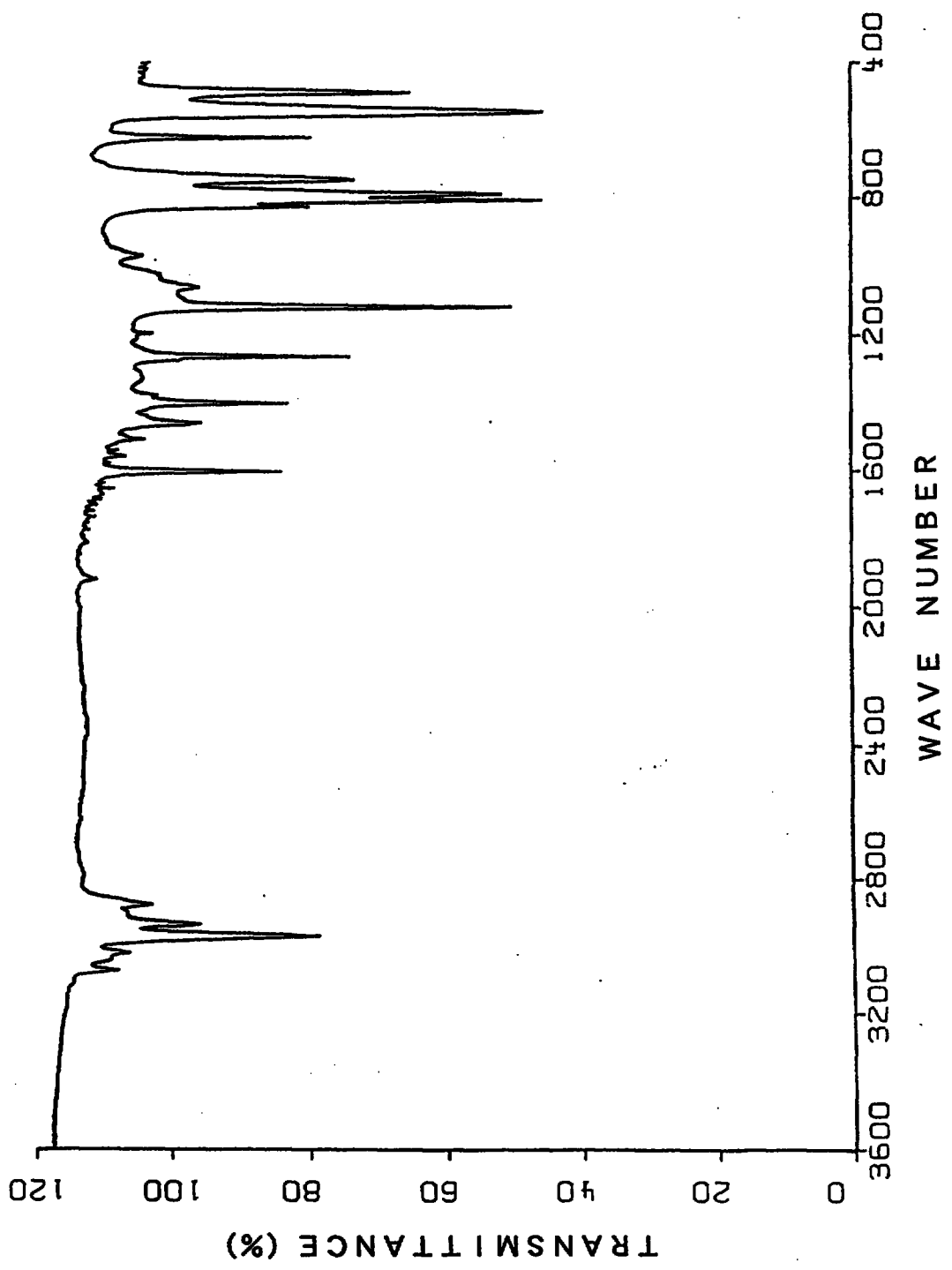


FIG. 2

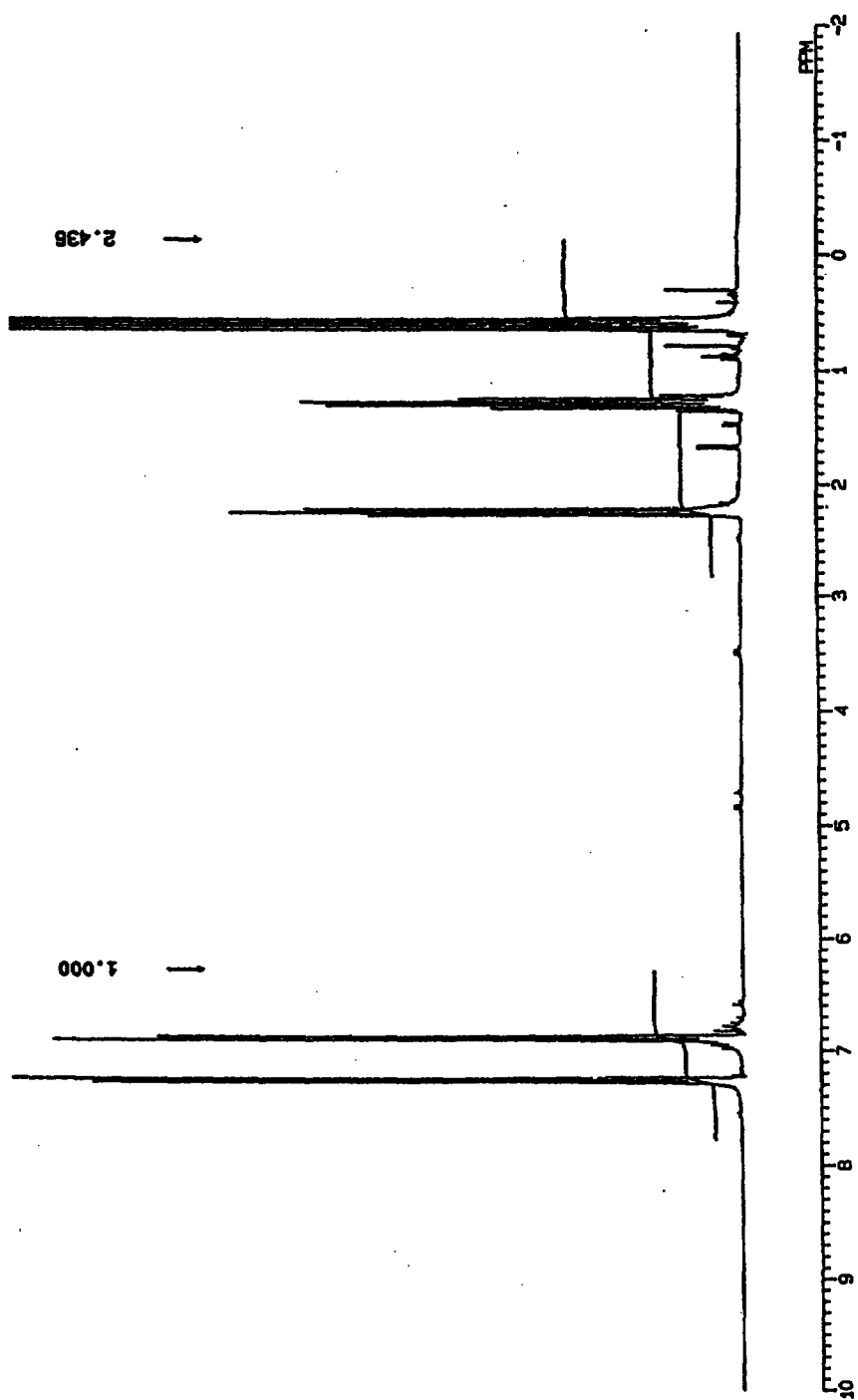


FIG. 3

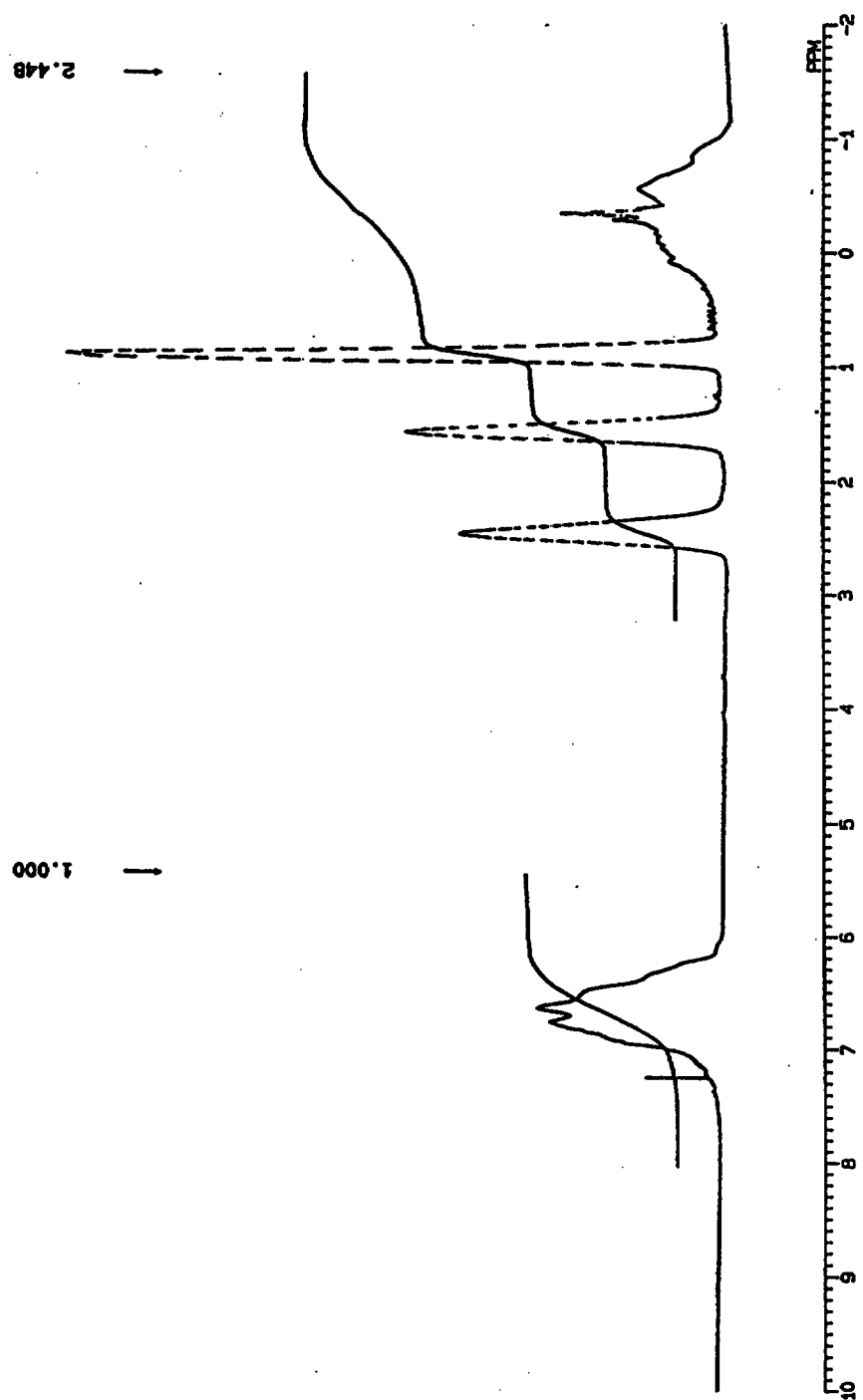
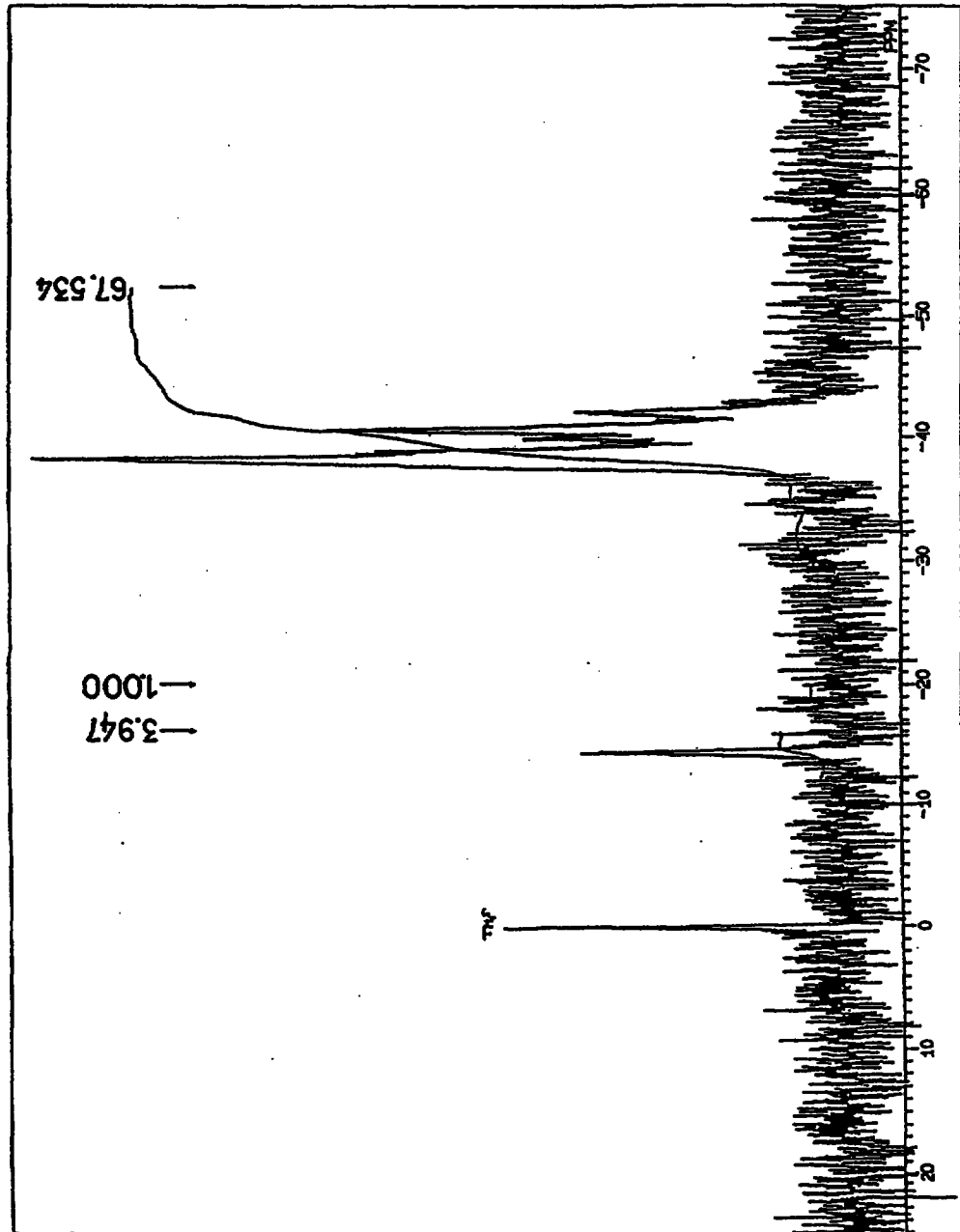


FIG. 4



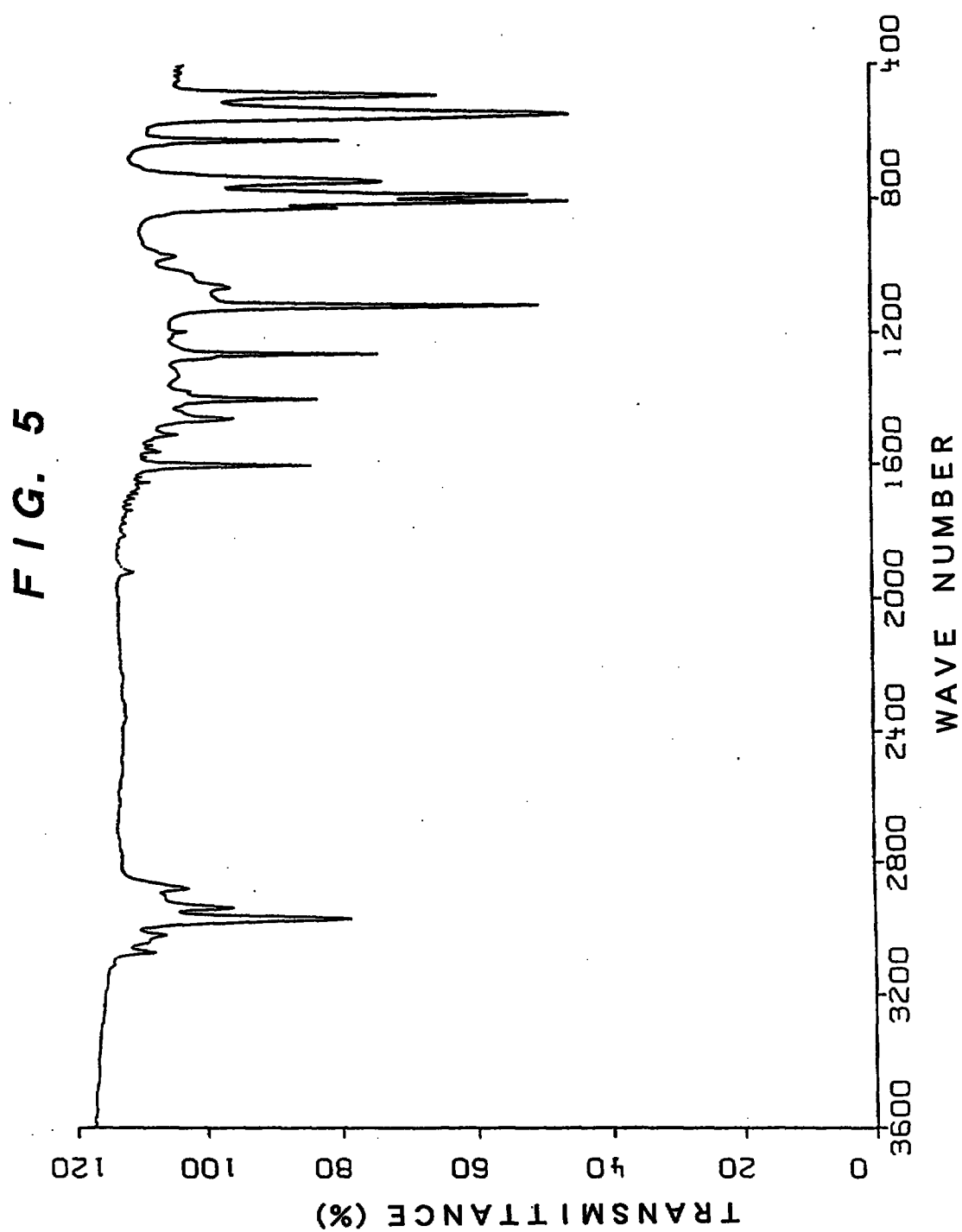


FIG. 6

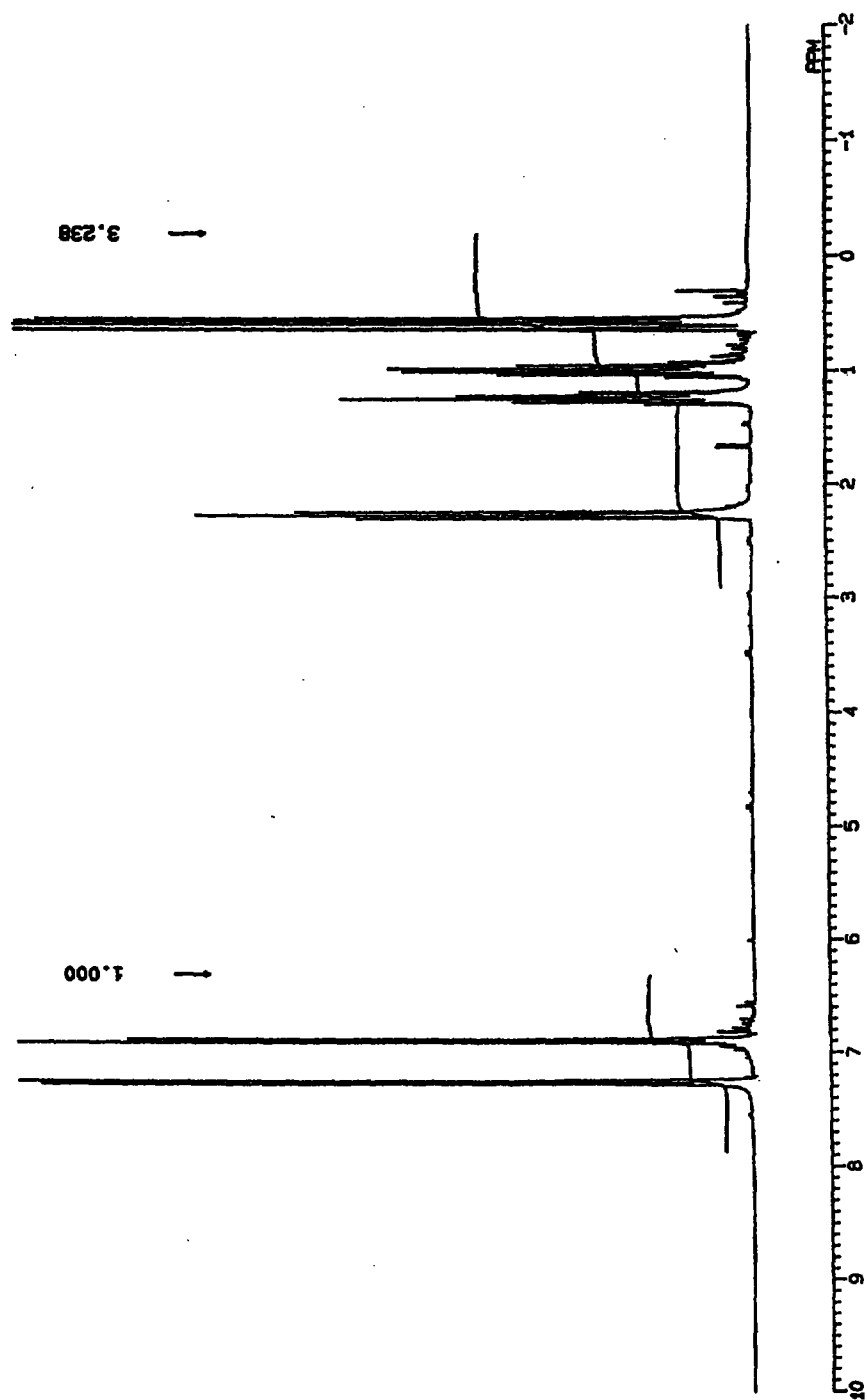


FIG. 7

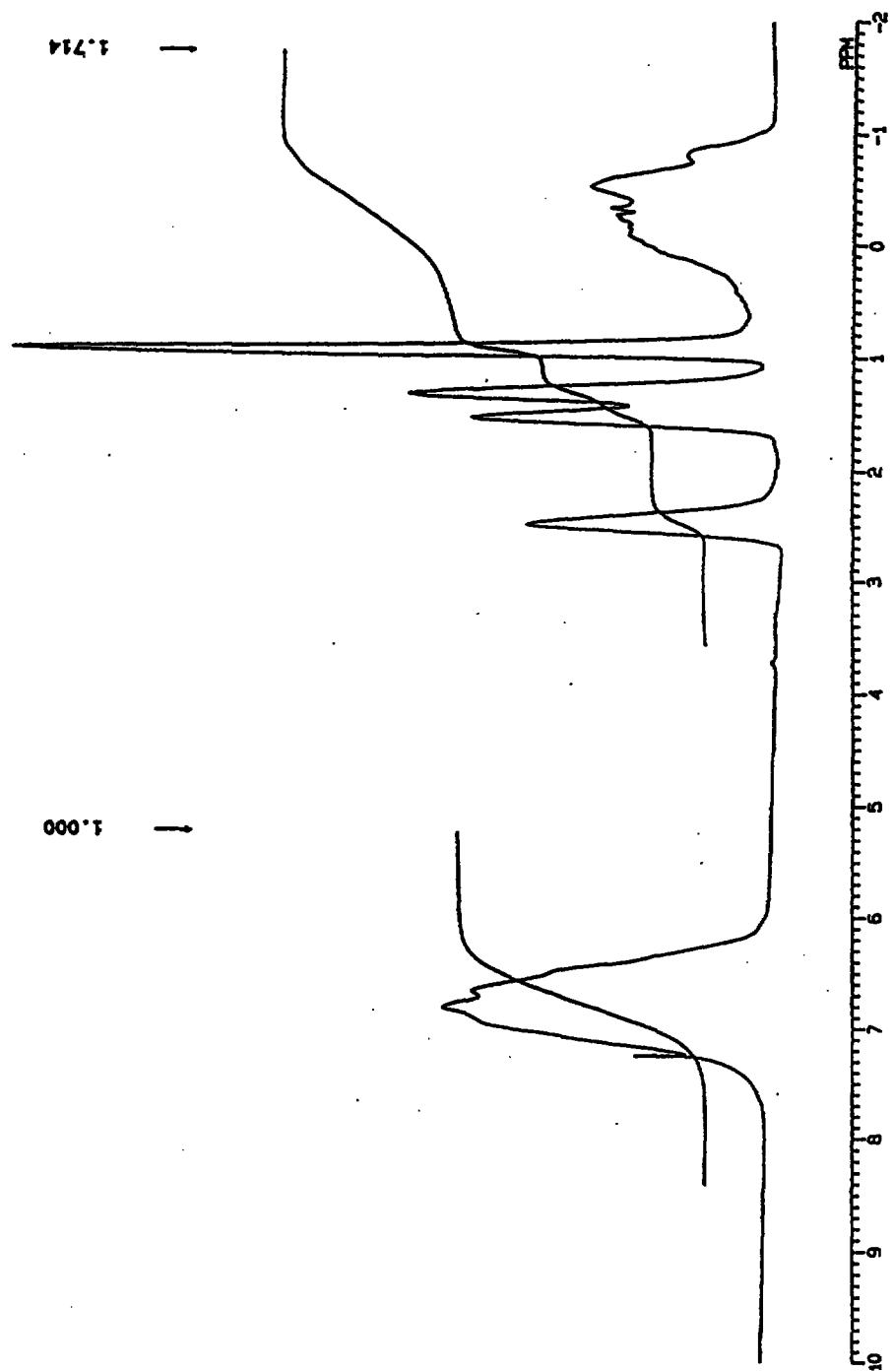


FIG. 8

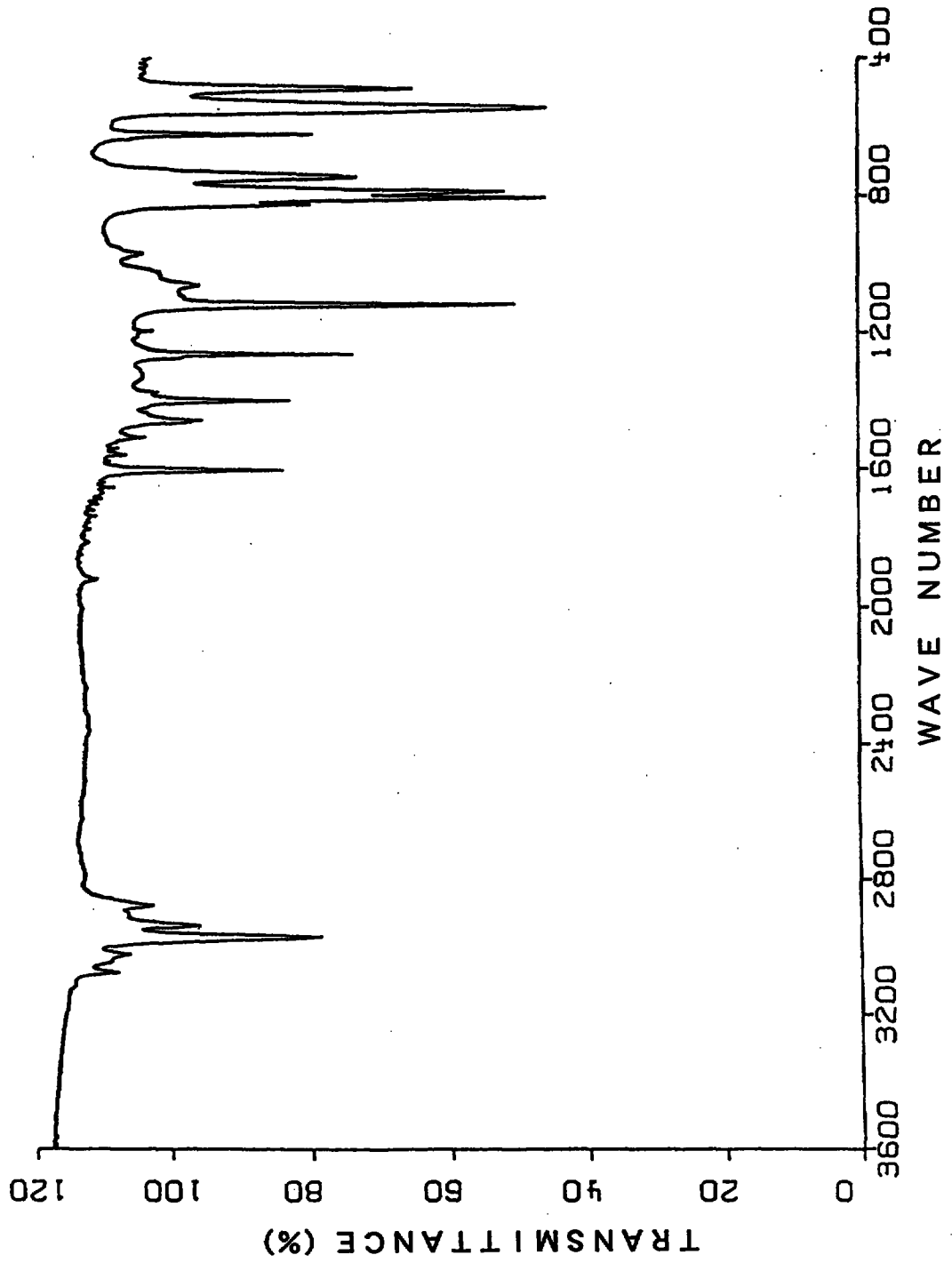


FIG. 9

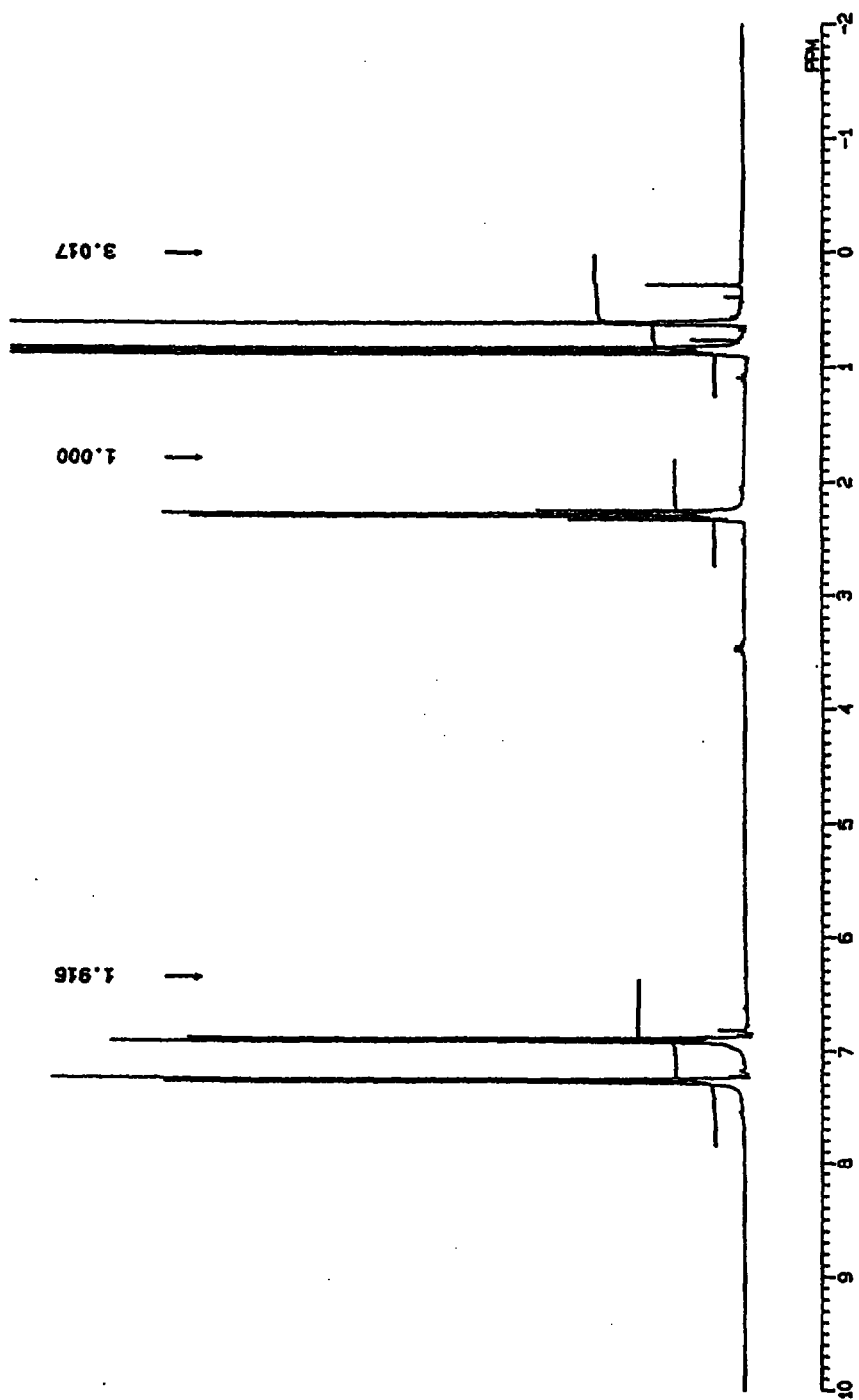


FIG. 10

