

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6046361号  
(P6046361)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B	33/22	B
<b>C08G 61/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G	61/10	
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	11/06	690
<b>C07F 5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F	5/02	C S P C

HO5B 33/14

A

請求項の数 6 (全 109 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2012-72604 (P2012-72604)

(22) 出願日

平成24年3月27日(2012.3.27)

(65) 公開番号

特開2012-216821 (P2012-216821A)

(43) 公開日

平成24年11月8日(2012.11.8)

審査請求日

平成27年1月6日(2015.1.6)

(31) 優先権主張番号

特願2011-70410 (P2011-70410)

(32) 優先日

平成23年3月28日(2011.3.28)

(33) 優先権主張国

日本国(JP)

(73) 特許権者 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100089118

弁理士 酒井 宏明

(72) 発明者 田中 正信

茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社  
内

(72) 発明者 石川 墓

茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社  
内

(72) 発明者 榊原 顯

茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社  
内

最終頁に続く

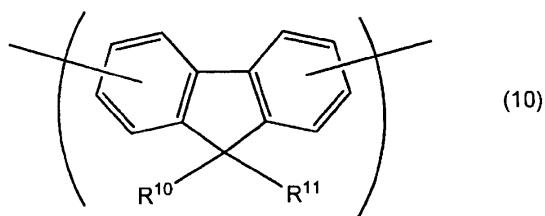
(54) 【発明の名称】電子デバイス、高分子化合物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

式(10)で表される構造単位及び式(11)で表される構造単位からなる群から選ばれる1種以上の構造単位を有する高分子化合物を含む層を電荷注入層及び/又は電荷輸送層として備える電子デバイス。

## 【化1】



10

(式(10)中、

R<sup>10</sup>は式(2)で表される基を表し、R<sup>11</sup>は式(4)で表される基を表す。式(10)中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>以外の置換基は水素原子である。)- R<sup>3</sup> - { (Q<sup>1</sup>)<sub>n-1</sub> - Y<sup>1</sup> (M<sup>1</sup>)<sub>a-1</sub> (Z<sup>1</sup>)<sub>b-1</sub> }<sub>m-2</sub> (2)

(式(2)中、

20

$R^3$  は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m2)価の有機基を表し、

$Q^1$  は2価の有機基を表し、

$Y^1$  は、 $-CO_2^-$  を表し、

$M^1$  は1価の金属カチオンを表し、

$Z^1$  は $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $OH^-$ 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 $R^aC$  10  
 $OO^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SCN^-$ 、 $CN^-$ 、 $NO_3^-$   
 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $BF_4^-$  又は $P$   
 $F_6^-$  を表し、

$n_1$  は0以上の整数を表し、 $a_1$  は1であり、 $b_1$  は0である。

$R^a$  は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアルキル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、

$m_2$  は1以上の整数を表す。但し、 $R^3$  が単結合である場合、 $m_2$  は1を表す。

$Q^1$ 、 $Y^1$ 、 $M^1$ 、 $Z^1$ 、 $n_1$  の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。 )

-  $R^5 - \{ (Q^3)_{n_3} - Y^3 \}_{m_4}$  (4)

(式(4)中、

$R^5$  は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m4)価の有機基を表し、

$Q^3$  は2価の有機基を表し、

$Y^3$  は式(5)で表される基を表し、

$n_3$  は0以上の整数を表し、 $m_4$  は1以上の整数を表す。但し、 $R^5$  が単結合である場合、 $m_4$  は1を表す。

$Q^3$ 、 $Y^3$  及び $n_3$  の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。 )

-  $O - (R' O)_{a_3} - R''$  (5)

(式(5)中、

$R'$  は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒ

ドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、

$R^c$ は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい1価の炭化水素基、水素原子、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、 $-NR^c_2$ 、シアノ基又は $-C(=O)NR^c_2$ を表し、

a 3は1以上の整数を表し、

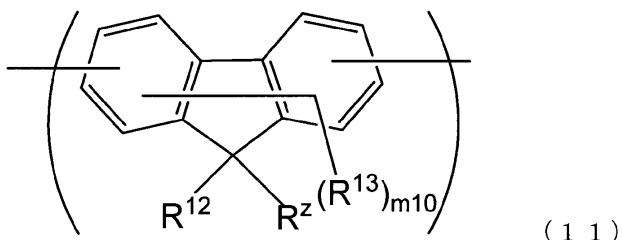
10

$R^c$ は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表す。

20

$R'$ 及び $R''$ の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

### 【化2】



30

(式(11)中、

$R^{1,2}$ は式(8)で表される基を表し、

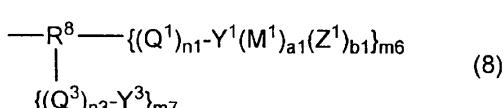
$R^{1,3}$ は前記式(4)で表される基を表し、

$R^z$ は水素原子又はアルキル基を表し、

$m_{10}$ は0を表す。

式(11)中、 $R^{1,2}$ 、 $R^{1,3}$ 、 $R^z$ 以外の置換基は水素原子である。)

### 【化3】



40

(式(8)中、

$R^8$ は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m6+m7)価の有機基を表し、

50

$Q^1$ 、 $Q^3$ 、 $Y^1$ 、 $Y^3$ 、 $M^1$ 、 $Z^1$ 、 $n_1$ 、 $n_3$ 、 $a_1$ 及び $b_1$ は前述と同じ意味を表し、

$m_6$  及び  $m_7$  はそれぞれ独立に 1 以上の整数を表す。

$Q^1$ 、 $Q^3$ 、 $Y^1$ 、 $Y^3$ 、 $M^1$ 、 $Z^1$ 、 $n_1$ 及び $n_3$ の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

### 【請求項 2】

前記高分子化合物を含む層が電子注入層及び / 又は電子輸送層である、請求項 1 に記載の電子デバイス。

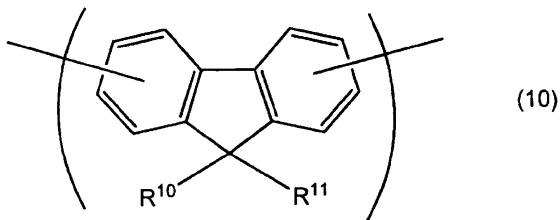
### 【請求項 3】

電界発光素子である、請求項 1 又は 2 に記載の電子デバイス。

#### 【請求項 4】

式(10)で表される構造単位及び式(11)で表される構造単位からなる群から選ばれる1種以上の構造単位を含む高分子化合物。

【化 4】



(式(10)中、

$R^{1-0}$  は式(2)で表される基を表し、

$R^{1-1}$  は式(4)で表される基を表す。

式(10)中、 $R^{1\ 0}$ 、 $R^{1\ 1}$ 以外の置換基は、水素原子である。)

$$- R^3 - \{ (Q^1)_{n1} - Y^1 (M^1)_{a1} (Z^1)_{b1} \}_{m2} \quad (2)$$

(式(2)中、

$R^3$  は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m2)価の有機基を表し、

$Q^1$  は 2 値の有機基を表し、

$\text{Y}^+$  は、 $-\text{CO}_2-$  を表し、

$M^+$  は 1 値の金属カチオンを表し、

$Z^+$  は  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $OH^-$ 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 $R^aCOO^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SCN^-$ 、 $CN^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $BF_4^-$  又は  $F_6^-$  を表し、

$n_1$  は 0 以上の整数を表し、 $a_1$  は 1であり、 $b_1$  は 0である。

R<sup>a</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1～30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基。

ル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6～50のアリール基を表し、

m<sub>2</sub>は1以上の整数を表す。但し、R<sup>3</sup>が単結合である場合、m<sub>2</sub>は1を表す。

Q<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n<sub>1</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

$$- R^5 - \{ ( Q^3 )_{n_3} - Y^3 \}_{m_4} \quad (4)$$

(式(4)中、

10

R<sup>5</sup>は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m<sub>4</sub>)価の有機基を表し、

Q<sup>3</sup>は2価の有機基を表し、

Y<sup>3</sup>は式(5)で表される基を表し、

n<sub>3</sub>は0以上の整数を表し、m<sub>4</sub>は1以上の整数を表す。但し、R<sup>5</sup>が単結合である場合、m<sub>4</sub>は1を表す。

20

Q<sup>3</sup>、Y<sup>3</sup>及びn<sub>3</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

$$- O - ( R' O )_{a_3} - R' \quad (5)$$

(式(5)中、

R'は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、

30

R'は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい1価の炭化水素基、水素原子、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、-NR<sup>c</sup><sub>2</sub>、シアノ基又は-C(=O)NR<sup>c</sup><sub>2</sub>を表し、

a<sub>3</sub>は1以上の整数を表し、

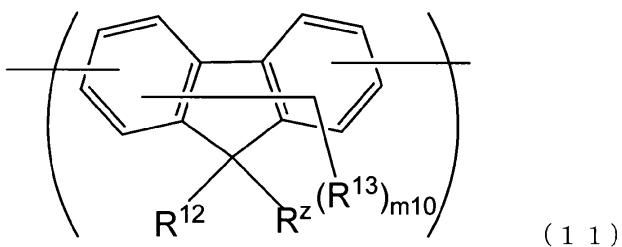
R<sup>c</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1～30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6～50のアリール基を表す。

40

50

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

【化5】



10

(式(11)中、

R<sup>1</sup><sup>2</sup>は式(8)で表される基を表し、

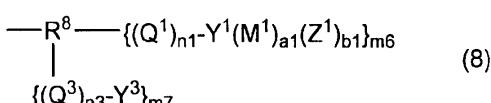
R<sup>1</sup><sup>3</sup>は前記式(4)で表される基を表し、

R<sup>z</sup>は水素原子又はアルキル基を表し、

m10は0を表す。

式(11)中、R<sup>1</sup><sup>2</sup>、R<sup>1</sup><sup>3</sup>、R<sup>z</sup>以外の置換基は水素原子である。)

【化6】



20

(式(8)中、

R<sup>8</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてよい(1+m6+m7)価の有機基を表し、

Q<sup>1</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n1、n3、a1及びb1は前述と同じ意味を表し、

m6及びm7はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

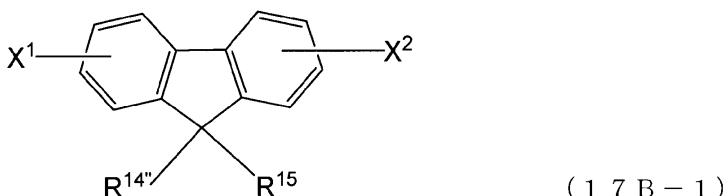
Q<sup>1</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n1及びn3の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

【請求項5】

(i) 式(17B-1)で表される有機化合物を重合させて、式(17B'-1)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ること、ならびに

(ii) 式(17B'-1)で表される構造単位を有する高分子化合物をイオン化して、式(10)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ることを含む、式(10)で表される構造単位を有する高分子化合物の製造方法。

【化7】



40

(式(17B-1)中、

R<sup>1</sup><sup>4</sup>、R<sup>1</sup><sup>5</sup>は式(18)で表される基を表す。

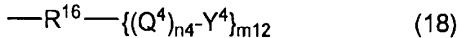
R<sup>1</sup><sup>5</sup>は式(4)で表される基を表し、

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を表す。

50

式(17B-1)中、R<sup>1~4</sup>、R<sup>1~5</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>以外の置換基は、水素原子である。)

## 【化8】



(式(18)中、

R<sup>1~6</sup>は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m12)価の有機基を表し、

Q<sup>4</sup>は2価の有機基を表し、

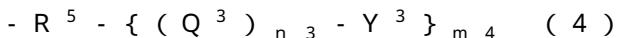
Y<sup>4</sup>は、-CO<sub>2</sub>Rを表し、

n4は0以上の整数を表し、

Rは水素原子、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、

m12は1以上の整数を表す。但し、R<sup>1~6</sup>が単結合である場合、m12は1を表す。

Q<sup>4</sup>、Y<sup>4</sup>、n4、Rの各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)



(式(4)中、

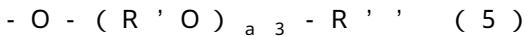
R<sup>5</sup>は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m4)価の有機基を表し、

Q<sup>3</sup>は2価の有機基を表し、

Y<sup>3</sup>は式(5)で表される基を表し、

n3は0以上の整数を表し、m4は1以上の整数を表す。但し、R<sup>5</sup>が単結合である場合、m4は1を表す。

Q<sup>3</sup>、Y<sup>3</sup>及びn3の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)



(式(5)中、

R'は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子

10

20

30

40

50

、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、

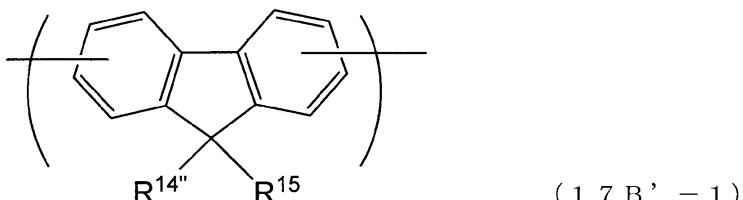
R'は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい1価の炭化水素基、水素原子、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、 $-NR^c_2$ 、シアノ基又は $-C(=O)NR^c_2$ を表し、

a3は1以上の整数を表し、

R<sup>c</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表す。

R'及びR''の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

### 【化9】



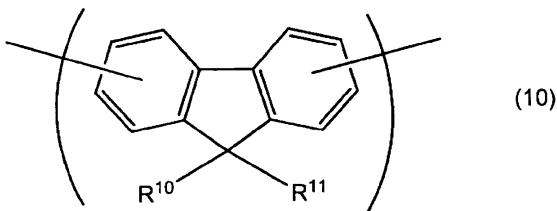
(式(17B'-1)中、

$R^{14''}$ 、 $R^{15}$ は前記式(18)で表される基を表す。

$R^{15}$ は、前述と同じ意味を表す。

式(17B'-1)中、 $R^{14''}$ 、 $R^{15}$ 以外の置換基は水素原子である。)

### 【化10】



(式(10)中、

$R^{10}$ は式(2)で表される基を表し、

$R^{11}$ は前記式(4)で表される基を表す。

式(10)中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 以外の置換基は水素原子である。)

$$-R^3-\{(Q^1)_{n-1}-Y^1(M^1)_{a-1}(Z^1)_{b-1}\}_{m-2} \quad (2)$$

10

20

30

40

50

(式(2)中、

$R^3$ は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m2)価の有機基を表し、

$Q^1$ は2価の有機基を表し、

$Y^1$ は、 $-CO_2^-$ を表し、

$M^1$ は1価の金属カチオンを表し、

$Z^1$ は $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $OH^-$ 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 $R^aCOO^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_2^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SCN^-$ 、 $CN^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 又は $PF_6^-$ を表し、

$n^1$ は0以上の整数を表し、 $a^1$ は1であり、 $b^1$ は0である。

$R^a$ は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、

$m^2$ は1以上の整数を表す。但し、 $R^3$ が単結合である場合、 $m^2$ は1を表す。

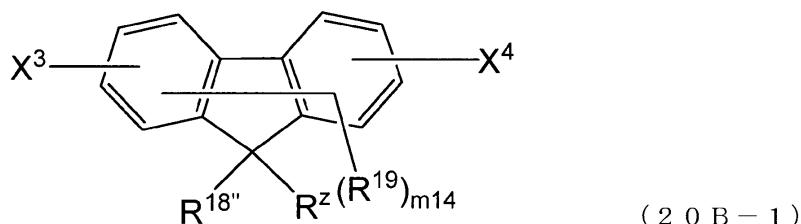
$Q^1$ 、 $Y^1$ 、 $M^1$ 、 $Z^1$ 、 $n^1$ の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

#### 【請求項6】

(i')式(20B-1)で表される有機化合物を重合させて、式(20B'-1)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ること、ならびに

(ii')式(20B'-1)で表される構造単位を有する高分子化合物をイオン化して、式(11)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ることを含む、式(11)で表される構造単位を有する高分子化合物の製造方法。

#### 【化11】



(式(20B-1)中、

$R^{18''}$ は式(21)で表される基を表す。

$R^{19}$ は式(4)で表される基を表し、

$R^z$ は水素原子又はアルキル基を表し、

$m^{14}$ は0を表し、

$X^3$ 及び $X^4$ は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を示す。

10

20

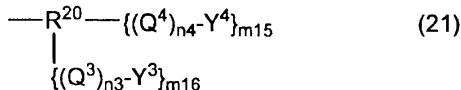
30

40

50

式(20B-1)中、R<sup>1-8</sup>、R<sup>1-9</sup>、R<sup>z</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>以外の置換基は水素原子である。)

## 【化12】



(式(21)中、

R<sup>2-0</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m15+m16)価の有機基を表し、

Q<sup>4</sup>は2価の有機基を表し、

Y<sup>4</sup>は、-CO<sub>2</sub>Rを表し、

n4は0以上の整数を表し、

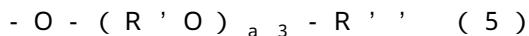
Q<sup>3</sup>は2価の有機基を表し、

Y<sup>3</sup>は式(5)で表される基を表し、

n3は0以上の整数を表し、

R<sup>1</sup>は水素原子、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、

m15及びm16はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、Q<sup>4</sup>、n4、Y<sup>4</sup>、Q<sup>3</sup>、n3、Y<sup>3</sup>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)



(式(5)中、

R'は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、

R''は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい1価の炭化水素基、水素原子、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、-NR<sup>c</sup><sub>2</sub>、シアノ基又は-C(=O)NR<sup>c</sup><sub>2</sub>を表し、

10

20

30

40

50

a<sub>3</sub>は1以上の整数を表し、

R<sup>c</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1～30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6～50のアリール基を表す。

R<sup>c</sup>及びR<sup>c'</sup>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

- R<sup>5</sup> - { (Q<sup>3</sup>)<sub>n3</sub> - Y<sup>3</sup> }<sub>m4</sub> (4)

(式(4)中、

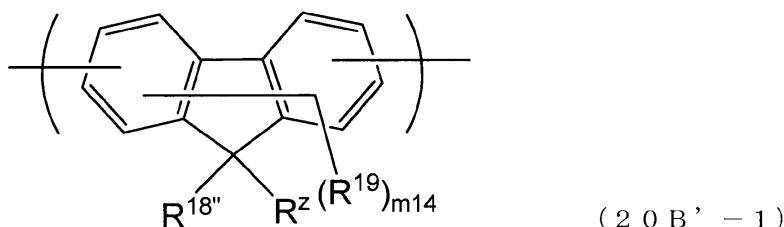
R<sup>5</sup>は単結合、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m4)価の有機基を表し、

Q<sup>3</sup>、Y<sup>3</sup>及びn<sub>3</sub>は前述と同じ意味を表し、

m<sub>4</sub>は1以上の整数を表す。但し、R<sup>5</sup>が単結合である場合、m<sub>4</sub>は1を表す。

Q<sup>3</sup>、Y<sup>3</sup>及びn<sub>3</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

### 【化13】



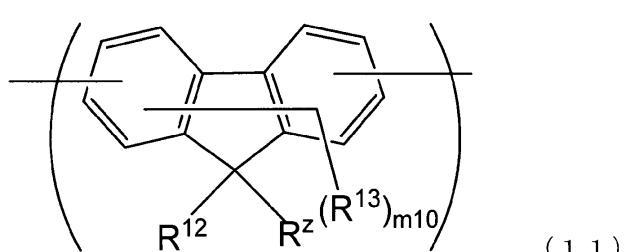
(式(20B' - 1)中、

R<sup>18''</sup>は前記式(21)で表される基を表す。

R<sup>19</sup><sub>m14</sub>及びR<sup>z</sup>は、前述と同じ意味を表す。

式(20B' - 1)中、R<sup>18''</sup>、R<sup>19</sup><sub>m14</sub>、R<sup>z</sup>以外の置換基は水素原子である。)

### 【化14】



(式(11)中、

R<sup>12</sup>は式(8)で表される基を表し、

R<sup>13</sup>は前記式(4)で表される基を表し、

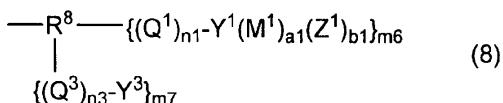
50

R<sup>z</sup>は水素原子又はアルキル基を表し、

m10は0を表す。

式(11)中、R<sup>1~2</sup>、R<sup>1~3</sup>、R<sup>z</sup>以外の置換基は水素原子である。)

【化15】



(式(8)中、

R<sup>8</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい(1+m6+m7)価の有機基を表し、

Q<sup>3</sup>、Y<sup>3</sup>及びn3は前述と同じ意味を表し、

Q<sup>1</sup>は2価の有機基を表し、

Y<sup>1</sup>は、-CO<sub>2</sub>-を表し、

M<sup>1</sup>は金属カチオンを表し、

Z<sup>1</sup>はF<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、B(R<sup>a</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、R<sup>a</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、R<sup>a</sup>C<sup>20</sup>O<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>又はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表し、

n1は0以上の整数を表し、a1は1であり、b1は0である。

R<sup>a</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、又は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、及び架橋基からなる群より選ばれる1種以上を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、

m6及びm7はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

Q<sup>1</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n1及びn3の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は電子デバイス、及び、該電子デバイスに用いられる高分子化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子の特性を向上させるため、発光層と電極との間に様々な層を挿入する検討がなされている。例えば、発光層と電極との間に、カチオンとヘテロ原子2個とを有する置換基を含む非共役高分子化合物からなる層を有する電界発光素子が知られている(特許文献1)。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特表2003-530676号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記電界発光素子の輝度は未だ十分なものではなかった。

本発明の目的は、高輝度で発光する電界発光素子となる電子デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0005】

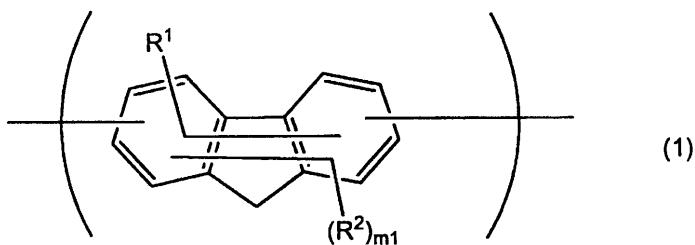
本発明者らは、以下の電子デバイス等によって上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

即ち、本発明は、式(1)で表される構造単位及び式(7)で表される構造単位からなる群から選ばれる1種以上の構造単位を有する高分子化合物を含む層を電荷注入層及び/又は電荷輸送層として備える電子デバイス等を提供する。式(1)で表される構造単位及び式(7)で表される構造単位は、それぞれ、二価の構造単位である。

【化1】

20



(式(1)中、R<sup>1</sup>は式(2)又は式(3)で表される基を表し、R<sup>2</sup>は式(4)で表される基を表し、m<sub>1</sub>は0以上の整数を表す。R<sup>2</sup>が複数個ある場合は同一でも異なっていてもよい。式(1)中の水素原子はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以外の置換基と置き換えられてもよい。)

30

- R<sup>3</sup> - { (Q<sup>1</sup>)<sub>n</sub><sub>1</sub> - Y<sup>1</sup> (M<sup>1</sup>)<sub>a</sub><sub>1</sub> (Z<sup>1</sup>)<sub>b</sub><sub>1</sub> }<sub>m</sub><sub>2</sub> (2)

(式(2)中、R<sup>3</sup>は単結合、又は、置換基を有していてもよい(1+m<sub>2</sub>)価の有機基を表し、Q<sup>1</sup>は2価の有機基を表し、Y<sup>1</sup>は、-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>2</sub><sup>-</sup>、-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>又は-B(R)<sub>3</sub><sup>-</sup>を表し、M<sup>1</sup>は金属カチオンを表すか、置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンを表し、Z<sup>1</sup>はF<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、B(R<sup>a</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、R<sup>a</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、R<sup>a</sup>COO<sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>又はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表し、n<sub>1</sub>は0以上の整数を表し、a<sub>1</sub>は1以上の整数を表し、b<sub>1</sub>は0以上の整数を表す。但し、a<sub>1</sub>及びb<sub>1</sub>は、式(2)で表される基の電荷が0となるように選択される。R<sup>a</sup>は置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、R<sup>a</sup>は置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、m<sub>2</sub>は1以上の整数を表す。但し、R<sup>3</sup>が単結合である場合、m<sub>2</sub>は1を表す。Q<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n<sub>1</sub>、a<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

40

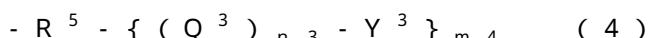
- R<sup>4</sup> - { (Q<sup>2</sup>)<sub>n</sub><sub>2</sub> - Y<sup>2</sup> (M<sup>2</sup>)<sub>a</sub><sub>2</sub> (Z<sup>2</sup>)<sub>b</sub><sub>2</sub> }<sub>m</sub><sub>3</sub> (3)

(式(3)中、R<sup>4</sup>は単結合又は置換基を有していてもよい(1+m<sub>3</sub>)価の有機基を表し、Q<sup>2</sup>は2価の有機基を表し、Y<sup>2</sup>はカルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表し、M<sup>2</sup>はF<sup>-</sup>、

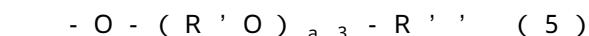
50

C<sub>1</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、B(R<sup>b</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、R<sup>b</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、R<sup>b</sup>COO<sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>又はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表し、Z<sup>2</sup>は金属力チオンを表すか、置換基を有していてもよいアンモニウム力チオンを表し、n<sub>2</sub>は0以上の整数を表し、a<sub>2</sub>は1以上の整数を表し、b<sub>2</sub>は0以上の整数を表す。但し、a<sub>2</sub>及びb<sub>2</sub>は、式(3)で表される基の電荷が0となるように選択される。R<sup>b</sup>は置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、m<sub>3</sub>は1以上の整数を表す。但し、R<sup>4</sup>が単結合である場合、m<sub>3</sub>は1を表す。Q<sup>2</sup>、Y<sup>2</sup>、M<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup>、n<sub>2</sub>、a<sub>2</sub>、b<sub>2</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

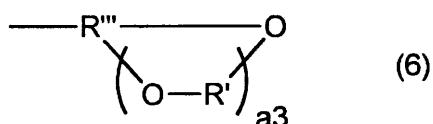
10



(式(4)中、R<sup>5</sup>は単結合又は置換基を有していてもよい(1+m<sub>4</sub>)価の有機基を表し、Q<sup>3</sup>は2価の有機基を表し、Y<sup>3</sup>は式(5)又は式(6)で表される基を表し、n<sub>3</sub>は0以上の整数を表し、m<sub>4</sub>は1以上の整数を表す。但し、R<sup>5</sup>が単結合である場合、m<sub>4</sub>は1を表す。Q<sup>3</sup>、Y<sup>3</sup>及びn<sub>3</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)



【化2】

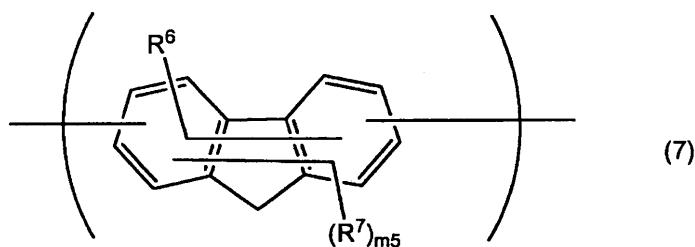


20

(式(5)及び(6)中、R'は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、R''は水素原子、置換基を有していてもよい1価の炭化水素基、カルボキシリル基、スルホ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、-NR<sup>c</sup><sub>2</sub>、シアノ基又は-C(=O)NR<sup>c</sup><sub>2</sub>を表し、R'''は置換基を有していてもよい3価の炭化水素基を表し、a<sub>3</sub>は1以上の整数を表し、R<sup>c</sup>は置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表す。R'、R''及びR'''の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

30

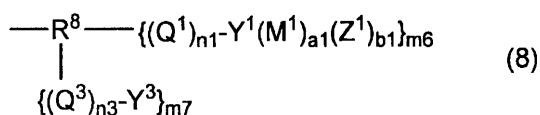
【化3】



40

(式(7)中、R<sup>6</sup>は式(8)又は式(9)で表される基を表し、R<sup>7</sup>は前記式(4)で表される基を表し、m<sub>5</sub>は0以上の整数を表す。R<sup>7</sup>が複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。式(7)中の水素原子はR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>以外の置換基と置き換えられてもよい。)

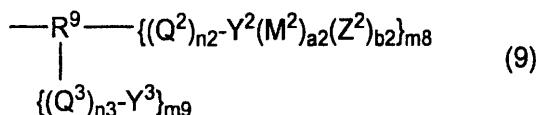
【化4】



50

(式(8)中、R<sup>8</sup>は置換基を有していてもよい(1+m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)価の有機基を表し、Q<sup>1</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>3</sub>、a<sub>1</sub>及びb<sub>1</sub>は前述と同じ意味を表し、m<sub>6</sub>及びm<sub>7</sub>はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。Q<sup>1</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>3</sub>、a<sub>1</sub>及びb<sub>1</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

### 【化5】



10

(式(9)中、R<sup>9</sup>は置換基を有していてもよい(1+m<sub>8</sub>+m<sub>9</sub>)価の有機基を表し、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、a<sub>2</sub>及びb<sub>2</sub>は前述と同じ意味を表し、m<sub>8</sub>及びm<sub>9</sub>はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、a<sub>2</sub>及びb<sub>2</sub>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

### 【発明の効果】

#### 【0007】

本発明の電子デバイスは、高輝度で発光する電界発光素子となる。

#### 【発明を実施するための形態】

20

#### 【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0009】

##### <高分子化合物>

本発明の高分子化合物は、前記式(1)で表される構造単位及び前記式(7)で表される構造単位からなる群から選ばれる1種以上の構造単位を有する高分子化合物である。前記高分子化合物は、前記式(1)で表される構造単位及び/又は前記前記式(7)で表される構造単位を、全構造単位中、15~100モル%有することが好ましい。

#### 【0010】

##### ・式(1)で表される構造単位

30

式(1)中、R<sup>1</sup>は式(2)又は式(3)で表される基を表し、R<sup>2</sup>は式(4)で表される基を表し、m<sub>1</sub>は0以上の整数を表す。m<sub>1</sub>は、好ましくは0~3であり、より好ましくは0~2である。

#### 【0011】

前記式(1)で表される構造単位は前記式(2)で表される基を2種類以上含んでいてもよく、前記式(3)で表される基を2種類以上含んでいてもよく、前記式(4)で表される基を2種類以上含んでいてもよい。

#### 【0012】

前記式(1)中の水素原子はR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>以外の置換基と置き換えられていてもよい。当該置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、置換カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基及び架橋基等が挙げられ、前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

40

#### 【0013】

以下、置換基について説明する。なお、「C<sub>m</sub>~C<sub>n</sub>」(m、nはm<nを満たす正の整数である)という用語は、この用語とともに記載された有機基の炭素原子数がm~nであることを表す。例えば、C<sub>m</sub>~C<sub>n</sub>アルキル基であれば、アルキル基の炭素原子数がm

50

$\sim n$  あることを表し、 $C_m \sim C_n$  アルキルアリール基であれば、アルキル基の炭素原子数が $m \sim n$  あることを表し、アリール -  $C_m \sim C_n$  アルキル基であれば、アルキル基の炭素原子数が $m \sim n$  あることを表す。なお、下記の用語は、前記置換基以外の基についても用いられることがある。また、置換基を有していてもよい所定の基とは、置換基を有する所定の基、または置換基を有しない所定の基を意味する。

#### 【0014】

アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基でもよい。アルキル基の炭素原子数は通常 1 ~ 20 (シクロアルキル基の場合、通常 3 ~ 20) であり、1 ~ 10 (シクロアルキル基の場合、3 ~ 10) が好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。10

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等が挙げられる。前記アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。なお、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基が挙げられる。20

#### 【0015】

アルコキシ基 (アルキルオキシ基ともいう) は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルオキシ基でもよい。アルコキシ基の炭素原子数は通常 1 ~ 20 (シクロアルコキシ基の場合、通常 3 ~ 20) であり、1 ~ 10 (シクロアルコキシ基の場合、3 ~ 10) が好ましい。アルコキシ基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基等が挙げられる。前記アルコキシ基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アルコキシ基としては、例えば、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基等が挙げられる。また、該アルコキシ基には、メトキシメチルオキシ基、2 - メトキシエチルオキシ基も含まれる。なお、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7 - ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基が挙げられる。30

#### 【0016】

アルキルチオ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルチオ基でもよい。アルキルチオ基の炭素原子数は通常 1 ~ 20 (シクロアルキルチオ基の場合、通常 3 ~ 20) であり、1 ~ 10 (シクロアルキルチオ基の場合、3 ~ 10) が好ましい。アルキルチオ基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec - ブチルチオ基、tert - ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基等が挙げられる。前記アルキルチオ基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素40

50

原子置換アルキルチオ基としては、例えば、トリフルオロメチルチオ基等が挙げられる。

【0017】

アリール基は、芳香族炭化水素から環（好ましくは、芳香環）を構成する炭素原子に結合した水素原子1個を除いた残りの原子団であり、ベンゼン環を持つ基、縮合環を持つ基、独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が単結合又は2価の有機基、例えば、ビニレン基等のアルケニレン基を介して結合した基も含まれる。アリール基は、炭素原子数が通常6～60であり、6～48であることが好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アリール基としては、例えば、フェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等が挙げられる。前記アリール基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アリール基としては、例えば、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アリール基の中では、フェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基が好ましい。

【0018】

前記アリール基のうち、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基としては、例えば、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、イソプロピルオキシフェニル基、ブトキシフェニル基、イソブトキシフェニル基、sec-ブトキシフェニル基、tert-ブトキシフェニル基、ペンチルオキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、ヘプチルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、2-エチルヘキシルオキシフェニル基、ノニルオキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェニル基、ラウリルオキシフェニル基等が挙げられる。

【0019】

前記アリール基のうち、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基としては、例えば、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メチル基、メチルエチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基等が挙げられる。

【0020】

アリールオキシ基は、炭素原子数が通常6～60であり、6～48であることが好ましい。アリールオキシ基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェノキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基の中では、フェノキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェノキシ基及びC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0021】

前記アリールオキシ基のうち、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェノキシ基としては、例えば、メトキシフェノキシ基、エトキシフェノキシ基、プロピルオキシフェノキシ基、イソプロピルオキシフェノキシ基、ブトキシフェノキシ基、イソブトキシフェノキシ基、sec-ブトキシフェノキシ基、tert-ブトキシフェノキシ基、ペンチルオキシフェノキシ基、ヘキシルオキシフェノキシ基、シクロヘキシルオキシフェノキシ基、ヘプチルオキシフェノキシ基、オクチルオキシフェノキシ基、2-エチルヘキシルオキシフェノキシ基、ノニルオキシフェノキシ基、デシルオキシフェノキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェノキシ基、ラウリルオキシフェノキシ基等が挙げられる。

【0022】

アリールチオ基は、前述のアリール基が硫黄元素に結合した基である。アリールチオ基

10

20

30

40

50

は、炭素原子数が通常6～60であり、6～30であることが好ましい。アリールチオ基は、前記アリール基の芳香環上に置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニルチオ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基等が挙げられる。

#### 【0023】

アリールアルキル基は、前述のアリール基が前述のアルキル基に結合した基である。アリールアルキル基は、炭素原子数が通常7～60であり、7～30であることが好ましい。アリールアルキル基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。  
10

アリールアルキル基としては、例えば、フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基等が挙げられる。

#### 【0024】

アリールアルコキシ基（アリールアルキルオキシ基ともいう。）は、前述のアリール基が前述のアルコキシ基に結合した基である。アリールアルコキシ基は、炭素原子数が通常7～60であり、7～30であることが好ましい。アリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。  
20

アリールアルコキシ基としては、例えば、フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基等が挙げられる。

#### 【0025】

アリールアルキルチオ基は、前述のアリール基が前述のアルキルチオ基に結合した基である。アリールアルキルチオ基は、炭素原子数が通常7～60であり、7～30であることが好ましい。アリールアルキルチオ基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アリールアルキルチオ基としては、例えば、フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチオ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチオ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチオ基等が挙げられる。  
30

#### 【0026】

アリールアルケニル基は、前述のアリール基がアルケニル基に結合した基である。アリールアルケニル基は、炭素原子数が通常8～60であり、8～30であることが好ましい。アリールアルケニル基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アリールアルケニル基としては、例えば、フェニル-C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基、1-ナフチル-C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基、2-ナフチル-C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基等が挙げられ、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基が好ましい。なお、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基が挙げられる。  
40

#### 【0027】

アリールアルキニル基は、前述のアリール基がアルキニル基に結合した基である。アリールアルキニル基は、炭素原子数が通常8～60であり、8～30であることが好ましい。アリールアルキニル基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭  
50

素数には含まれない。

アリールアルキニル基としては、例えば、フェニル - C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルコキシフェニル - C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキルフェニル - C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基、1 - ナフチル - C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基、2 - ナフチル - C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基等が挙げられ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルコキシフェニル - C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキルフェニル - C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基が好ましい。なお、C<sub>2</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1 - プロピニル基、2 - プロピニル基、1 - ブチニル基、2 - ブチニル基、1 - ペンチニル基、2 - ペンチニル基、1 - ヘキシニル基、2 - ヘキシニル基、1 - オクチニル基が挙げられる。

#### 【0028】

10

置換アミノ基は、アミノ基の中の少なくとも1個の水素原子が、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基を意味する。該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は置換アミノ基の炭素数には含まれない。置換アミノ基の炭素原子数は、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数を含めないで通常1 ~ 60であり、2 ~ 48が好ましい。

置換アミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、sec - ブチルアミノ基、tert - ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7 - ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキルフェニル)アミノ基、1 - ナフチルアミノ基、2 - ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジニルアミノ基、トリアジニルアミノ基、(フェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキル)アミノ基、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルコキシフェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキル)アミノ基、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキルフェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルコキシフェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキルフェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキル)アミノ基、1 - ナフチル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキルアミノ基、2 - ナフチル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキルアミノ基等が挙げられる。

#### 【0029】

20  
30

置換シリル基は、シリル基の中の少なくとも1個の水素原子が、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1 ~ 3個の基によって置換されたシリル基を意味する。該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基は置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は置換シリル基の炭素数には含まれない。置換シリル基の炭素原子数は、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数を含めないで通常1 ~ 60であり、3 ~ 48が好ましい。

置換シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、イソプロピルジエチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2 - エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7 - ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、(フェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルキル)シリル基、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub> アルコキシフェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub>

40  
50

アルキル)シリル基、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub>アルキルフェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub>アルキル)シリル基、(1 - ナフチル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub>アルキル)シリル基、(2 - ナフチル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub>アルキル)シリル基、(フェニル - C<sub>1</sub> ~ C<sub>1~2</sub>アルキル)ジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ(p - キシリル)シリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、tert - プチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等が挙げられる。

### 【0030】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

### 【0031】

アシル基(アルキルカルボニル基ともいう)は、炭素原子数が通常2 ~ 20であり、2 ~ 18であることが好ましい。アシル基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基等が挙げられる。

### 【0032】

アシルオキシ基(アルキルカルボニルオキシ基ともいう)は、炭素原子数が通常2 ~ 20であり、2 ~ 18であることが好ましい。アシルオキシ基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

### 【0033】

イミン残基は、式:H - N = C < 及び式:- N = C H - の少なくとも一方で表される構造を有するイミン化合物から、この構造中の水素原子1個を除いた基を意味する。このようなイミン化合物としては、例えば、アルジミン、ケチミン及びアルジミン中の窒素原子に結合した水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基等で置換された化合物が挙げられる。イミン残基の炭素原子数は、通常2 ~ 20であり、2 ~ 18が好ましい。イミン残基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

イミン残基としては、一般式:- C R = N - R 又は一般式:- N = C (R)<sub>2</sub>(式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、又はアリールアルキニル基を表し、Rは独立に、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、又はアリールアルキニル基を表し、但し、Rが2個存在する場合、2個のRは相互に結合し一体となって2価の基、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素原子数2 ~ 18のアルキレン基として環を形成してもよい。)で表される基が挙げられる。イミン残基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

### 【0034】

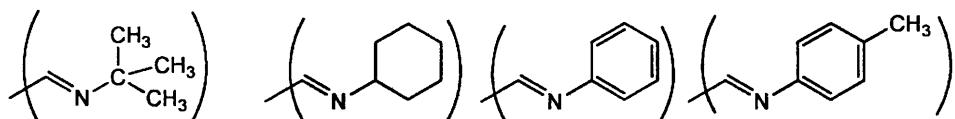
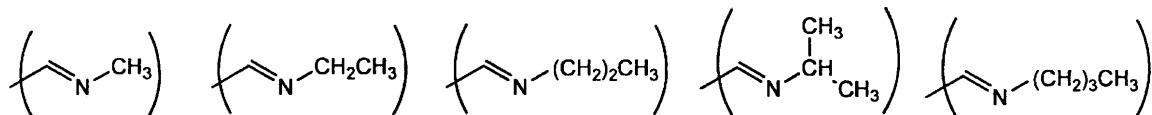
10

20

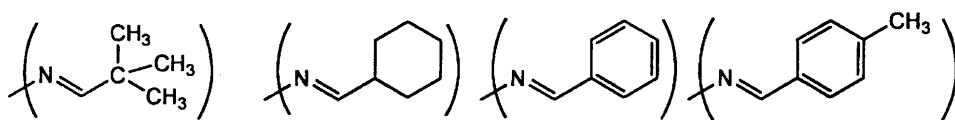
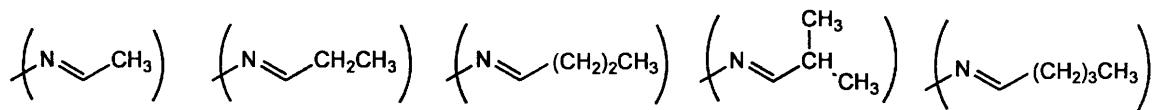
30

40

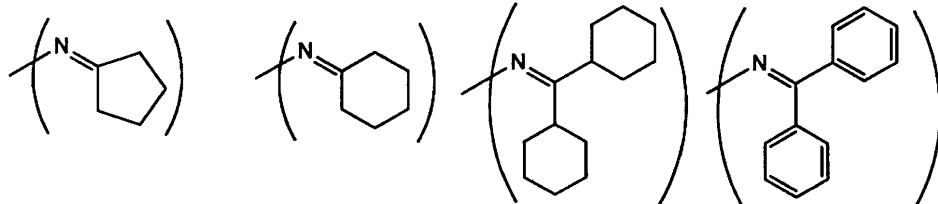
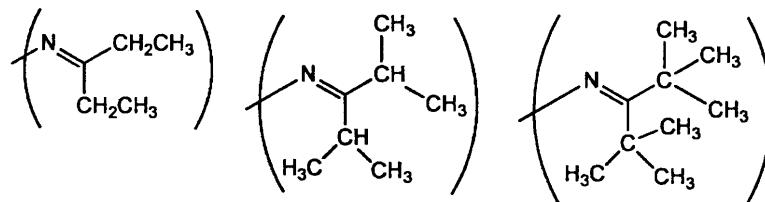
## 【化6】



10



20



30

## 【0035】

アミド基は、炭素原子数が通常1～20であり、2～18であることが好ましい。アミド基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

アミド基としては、例えば、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基等が挙げられる。

40

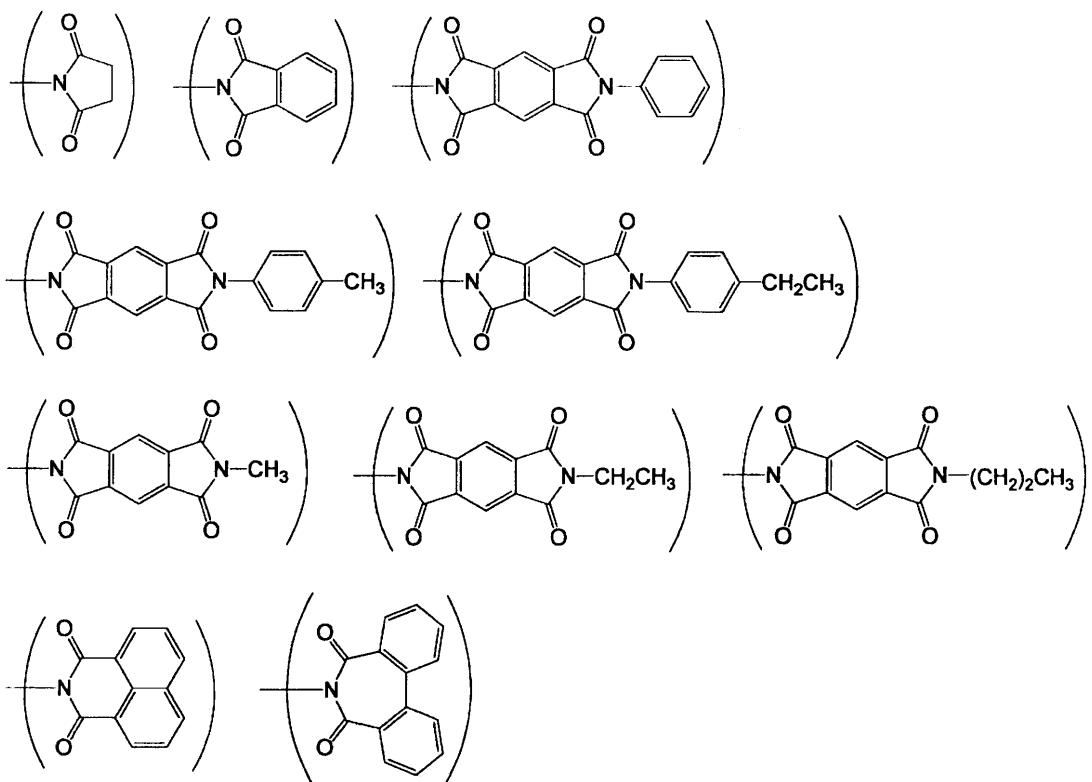
## 【0036】

酸イミド基は、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる基を意味する。酸イミド基は、炭素原子数が通常4～20であり、4～18であることが好ましい。酸イミド基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

酸イミド基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

## 【0037】

## 【化7】



## 【0038】

1価の複素環基とは、複素環式化合物から環を構成する炭素原子に結合する水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。ここで、複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素として、炭素原子だけでなく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子、ヒ素原子等のヘテロ原子を含む有機化合物をいう。1価の複素環基は、炭素原子数が通常3～60であり、3～20が好ましい。なお、1価の複素環基の炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まれないものとする。1価の複素環基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

このような1価の複素環基としては、例えば、チエニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基が挙げられ、中でも、チエニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチエニル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルピリジル基及びトリアジニル基が好ましい。なお、1価の複素環基としては、1価の芳香族複素環基が好ましい。

## 【0039】

置換カルボキシル基とは、カルボキシル基中の水素原子が、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基、すなわち、式：-C(=O)OR<sup>\*</sup>（式中、R<sup>\*</sup>はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基）で表される基を意味する。置換カルボキシル基は、炭素原子数が通常2～60であり、2～48であることが好ましい。前記アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基は、置換基を有していてもよいが、該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

置換カルボキシル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エ

30

40

50

チルヘキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブロキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

#### 【0040】

架橋基とは、熱、光、熱重合開始剤または光重合開始剤の作用で重合反応を起こすことにより、2分子以上の分子間で結合を形成することができる基を意味する。

該架橋基としては、例えば、エテニル基、エチニル基、ブテニル基、アクリロイル基、アクリラート基、アクリルアミジル基、メタクリル基、メタクリラート基、メタクリルアミジル基、エテニルオキシ基、エテニルアミノ基、ヒドロキシシリル基、及び小員環（例えばシクロプロパン、シクロブタン、ベンゾシクロブテン、エポキシド、オキタセン、ジケテン、チイラン、ラクトン、ラクタム等）の構造を含有する官能基、シロキサン誘導体の構造を含有する官能基等が挙げられる。また、上記の基の他に、エステル結合またはアミド結合を形成可能な基の組み合わせなども利用できる。エステル結合またはアミド結合を形成可能な基の組み合わせとしては、例えば、エステル基とアミノ基、エステル基とヒドロキシル基などの組み合わせが挙げられる。

#### 【0041】

##### -式(2)で表される基-

式(2)中、R<sup>3</sup>は単結合、又は、置換基を有していてもよい(1+m<sub>2</sub>)価の有機基を表す。式(2)で表される基は、一価の基である。

#### 【0042】

式(2)中、R<sup>3</sup>で表される置換基を有していてもよい(1+m<sub>2</sub>)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアルキル基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6~30のアリール基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~50のアルコキシ基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基、アリール基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm<sub>2</sub>個の水素原子を除いた基が好ましい。

#### 【0043】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なるつてもよい。

#### 【0044】

式(2)中、m<sub>2</sub>は1以上の整数（例えば、1、2、3）を表し、但し、R<sup>3</sup>が単結合である場合、m<sub>2</sub>は1を表す。

10

20

30

40

50

## 【0045】

式(2)中、 $Q^1$ で表される2価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、1,9-ノニレン基、1,12-ドデシレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~50の2価の鎖状飽和炭化水素基；エテニレン基、プロペニレン基、3-ブテニレン基、2-ブテニレン基、2-ペンテニレン基、2-ヘキセニレン基、2-ノネニレン基、2-ドデセニレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数2~50のアルケニレン基、及び、エチニレン基を含む、置換基を有していてもよい炭素原子数2~50の2価の鎖状不飽和炭化水素基；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数3~50の2価の環状飽和炭化水素基；1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、ビフェニル-4,4'-ジイル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリーレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基（即ち、式： $-R^d-O-$ （式中、 $R^d$ はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~50のアルキレン基）で表される2価の有機基）；炭素原子を含む置換基を有するイミノ基；炭素原子を含む置換基を有するシリレン基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。高分子化合物の原料となるモノマー（本明細書において、「原料モノマー」と言う。）の合成の容易さの観点からは、2価の鎖状飽和炭化水素基、アリーレン基、アルキレンオキシ基が好ましい。

## 【0046】

前記 $Q^1$ で表される2価の有機基の例として挙げた基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてよい。

## 【0047】

式(2)中、 $Y^1$ は、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 又は $-B(R)_3^-$ を表す。 $Y^1$ としては、高分子化合物の酸性度の観点からは $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ が好ましく、 $-CO_2^-$ がより好ましく、高分子化合物の安定性の観点からは、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 又は $-PO_3^{2-}$ が好ましい。 $R$ は、置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表す。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてよい。 $R$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数1~20のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられる。

## 【0048】

式(2)中、 $M^1$ は金属カチオンを表すか、置換基を有していてもよいアンモニウムカ

チオンを表す。金属カチオンとしては、1価、2価又は3価のイオンが好ましく、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Ba、Ag、Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Mn、Pb、Sn、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zr等の金属のイオンが挙げられ、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ が好ましい。また、アンモニウムカチオンが有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等の炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の炭素原子数6~60のアリール基が挙げられる。

## 【0049】

式(2)中、 $Z^1$ は $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{B}(\text{R}^a)_4^-$ 、 $\text{R}^a\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}^a\text{COO}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 又は $\text{PF}_6^-$ を表す。 $\text{R}^a$ は、置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表す。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。 $\text{R}^a$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数1~20のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6~30のアリール基が好ましい。

## 【0050】

式(2)中、 $n_1$ は0以上の整数を表し、原料モノマーの合成の観点から、好ましくは0から8の整数であり、より好ましくは0から2の整数である。

## 【0051】

式(2)中、 $a_1$ は1以上の整数(例えば、1~10の整数)を表し、 $b_1$ は0以上の整数(例えば、0~10の整数)を表す。

## 【0052】

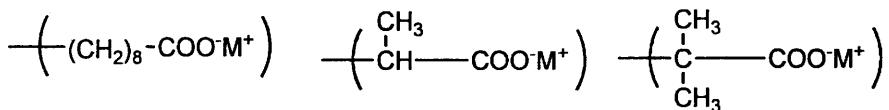
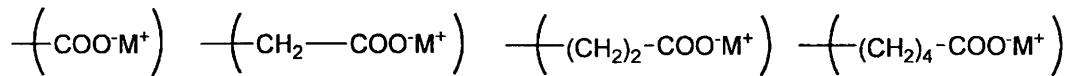
$a_1$ 及び $b_1$ は、式(2)で表される基の電荷が0となるように選択される。例えば、 $\text{Y}^1$ が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 又は $-\text{B}(\text{R})_3^-$ であり、 $M^1$ が1価の金属カチオンを表すか、置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンであり、 $Z^1$ が $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{B}(\text{R}^a)_4^-$ 、 $\text{R}^a\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}^a\text{COO}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 又は $\text{PF}_6^-$ である場合は、 $a_1 = b_1 + 1$ を満たすように選択される。 $\text{Y}^1$ が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 又は $-\text{B}(\text{R})_3^-$ であり、 $M^1$ が2価の金属カチオンであり、 $Z^1$ が $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{B}(\text{R}^a)_4^-$ 、 $\text{R}^a\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}^a\text{COO}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 又は $\text{PF}_6^-$ である場合は、 $b_1 = 2 \times a_1 - 1$ を満たすように選択される。 $\text{Y}^1$ が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、又は $-\text{PO}_3^{2-}$ であり、 $M^1$ が3価の金属カチオンであり、 $Z^1$ が $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{B}(\text{R}^a)_4^-$ 、 $\text{R}^a\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}^a\text{COO}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 又は $\text{PF}_6^-$ である場合は、 $b_1 = 3 \times a_1 - 1$ を満たすように選択される。 $\text{Y}^1$ が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 又は $-\text{B}(\text{R})_3^-$ であり、 $M^1$ が1価の金属カチオンであるか、置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンであり、 $Z^1$ が $\text{SO}_4^{2-}$ 又は $\text{HP}_4^{2-}$ である場合には、 $a_1 = 2 \times b_1 + 1$ を満たすように選択される。 $a_1$ と $b_1$ との関係を表す上記のいずれの数式においても、 $a_1$ は好ましくは1から5の整数であり、より好ましくは1又は2である。

## 【0053】

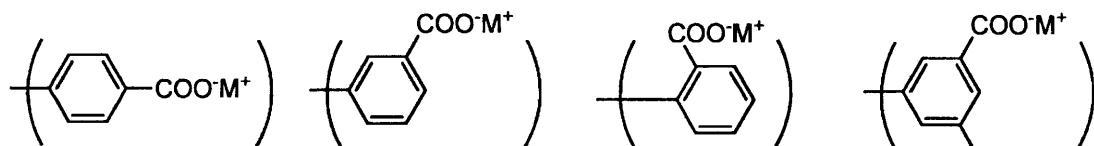
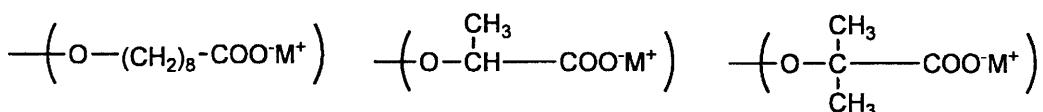
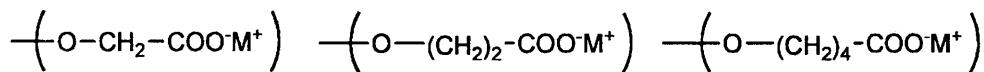
前記式(2)で表される基としては、例えば、以下の式で表される基が挙げられる(式中、Mは、Li、Na、K、Rb、Cs、又は、N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を表す。)。

## 【0054】

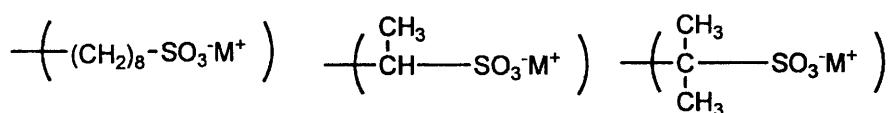
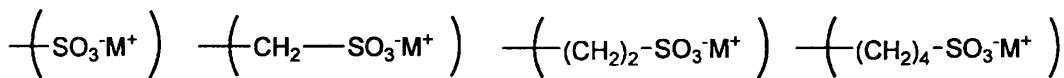
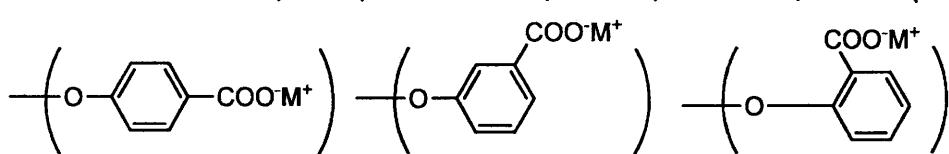
## 【化8】



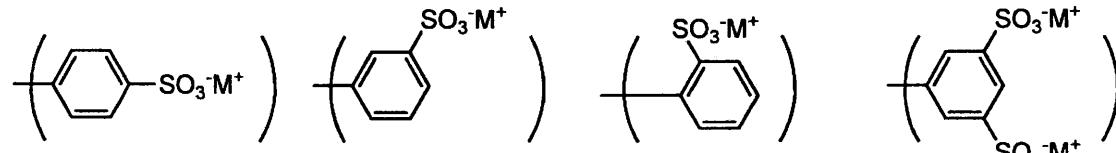
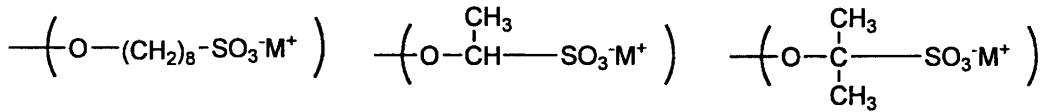
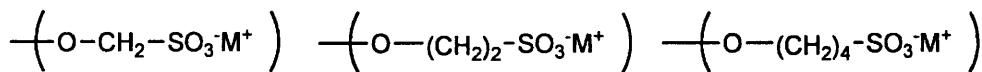
10



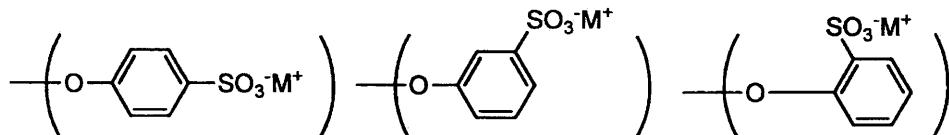
20



30



40



## 【0055】

-式(3)で表される基-

式(3)中、R<sup>4</sup>は単結合、又は、置換基を有していてもよい(1+m3)価の有機基

50

を表す。式(3)で表される基は、一価の基である。

【0056】

式(3)中、 $R^4$ で表される置換基を有していてもよい( $1 + m_3$ )価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアルキル基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6~30のアリール基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $m_3$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。10 20

【0057】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

【0058】

式(3)中、 $m_3$ は1以上の整数(例えば、1、2、3)を表し、但し、 $R^4$ が単結合である場合、 $m_3$ は1を表す。

【0059】

式(3)中、 $Q^2$ で表される2価の有機基としては、例えば、前述の $Q^1$ で表される2価の有機基について例示したものと同様の基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、2価の鎖状飽和炭化水素基、アリーレン基、アルキレンオキシ基が好ましい。30

【0060】

前記 $Q^2$ で表される2価の有機基の例として挙げた基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

【0061】

式(3)中、 $Y^2$ はカルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表す。

カルボカチオンとしては、例えば、



(式中、 $R$ は、前述のアルキル基又はアリール基を表す。複数ある $R$ は、同一でも異なっていてもよい。)

で表される基が挙げられる。

アンモニウムカチオンとしては、例えば、



(式中、 $R$ は、前述と同じ意味を表す。複数ある $R$ は、同一でも異なっていてもよい。)

50

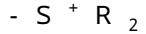
で表される基が挙げられる。

ホスホニウムカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、前述と同じ意味を表す。複数あるRは、同一でも異なっていてもよい。)で表される基が挙げられる。

スルホニウムカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、前述と同じ意味を表す。複数あるRは、同一でも異なっていてもよい。)で表される基が挙げられる。

ヨードニウムカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、前述と同じ意味を表す。複数あるRは、同一でも異なっていてもよい。)で表される基が挙げられる。

式(2)中、Y<sup>2-</sup>は、原料モノマーの合成の容易さ並びに原料モノマー及び高分子化合物の空気、湿気又は熱に対する安定性の観点からは、カルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオンが好ましく、アンモニウムカチオンがより好ましい。

#### 【0062】

式(3)中、M<sup>2+</sup>はF<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、B(R<sup>b</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、R<sup>b</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、R<sup>b</sup>COO<sup>-</sup>、ClO<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>又はPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を表す。R<sup>b</sup>は、置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表す。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。より具体的には、R<sup>b</sup>としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数1~20のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられる。

#### 【0063】

式(3)中、Z<sup>2+</sup>は金属カチオンを表すか、置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンを表す。Z<sup>2+</sup>で表される金属カチオン、置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンとしては、例えば、前述のM<sup>1+</sup>で表される金属カチオン、置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンについて例示したものと同様のものが挙げられる。

#### 【0064】

式(3)中、n<sub>2</sub>は0以上の整数を表し、好ましくは0から6の整数であり、より好ましくは0から2の整数である。

#### 【0065】

式(3)中、a<sub>2</sub>は1以上の整数(例えば、1~10の整数)を表し、b<sub>2</sub>は0以上の整数(例えば、0~10の整数)を表す。a<sub>2</sub>は好ましくは1から5の整数であり、より好ましくは1又は2である。

#### 【0066】

a<sub>2</sub>及びb<sub>2</sub>は、式(2)についてのa<sub>1</sub>及びb<sub>1</sub>と同様に、式(3)で表される基の電荷が0となるように選択される。

#### 【0067】

前記式(3)で表される基としては、例えば、以下の式で表される基が挙げられる。以下の式中、Xは、F、Cl、Br、I、B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>COO、又は、CF<sub>3</sub>

10

20

30

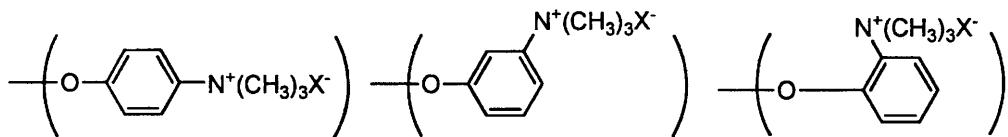
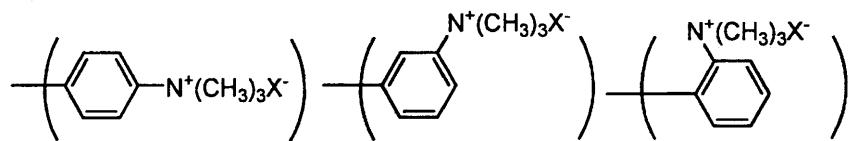
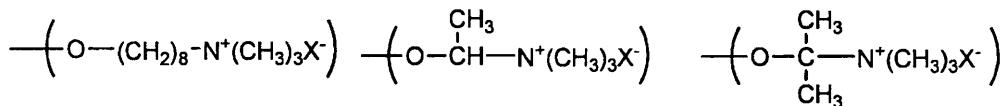
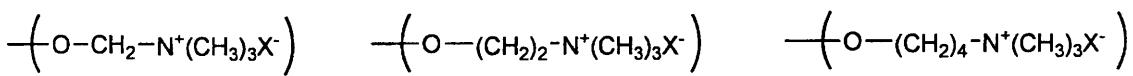
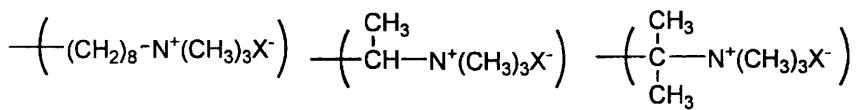
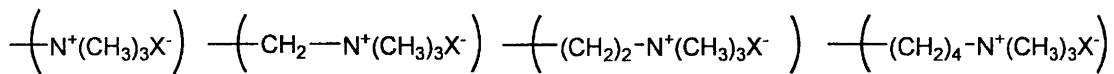
40

50

$\text{SO}_3^-$  を表す。

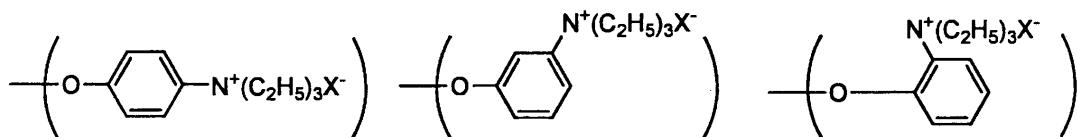
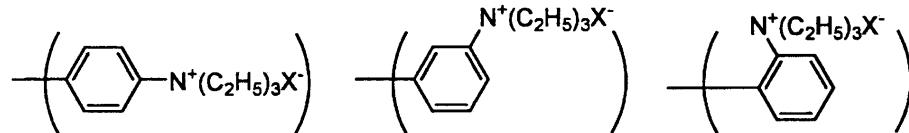
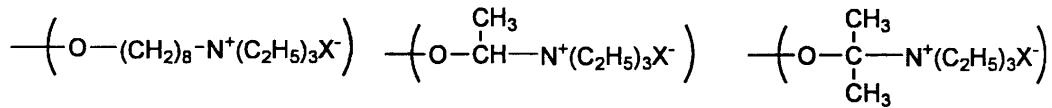
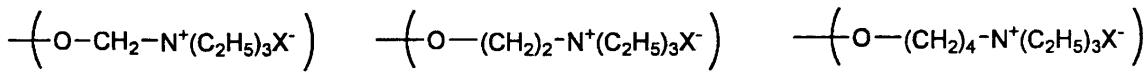
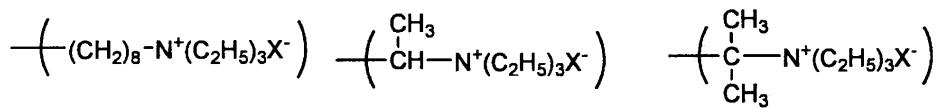
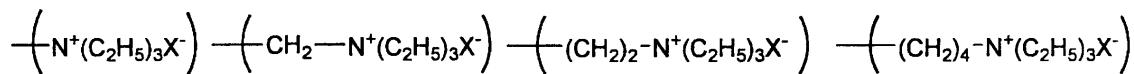
【0068】

【化9】



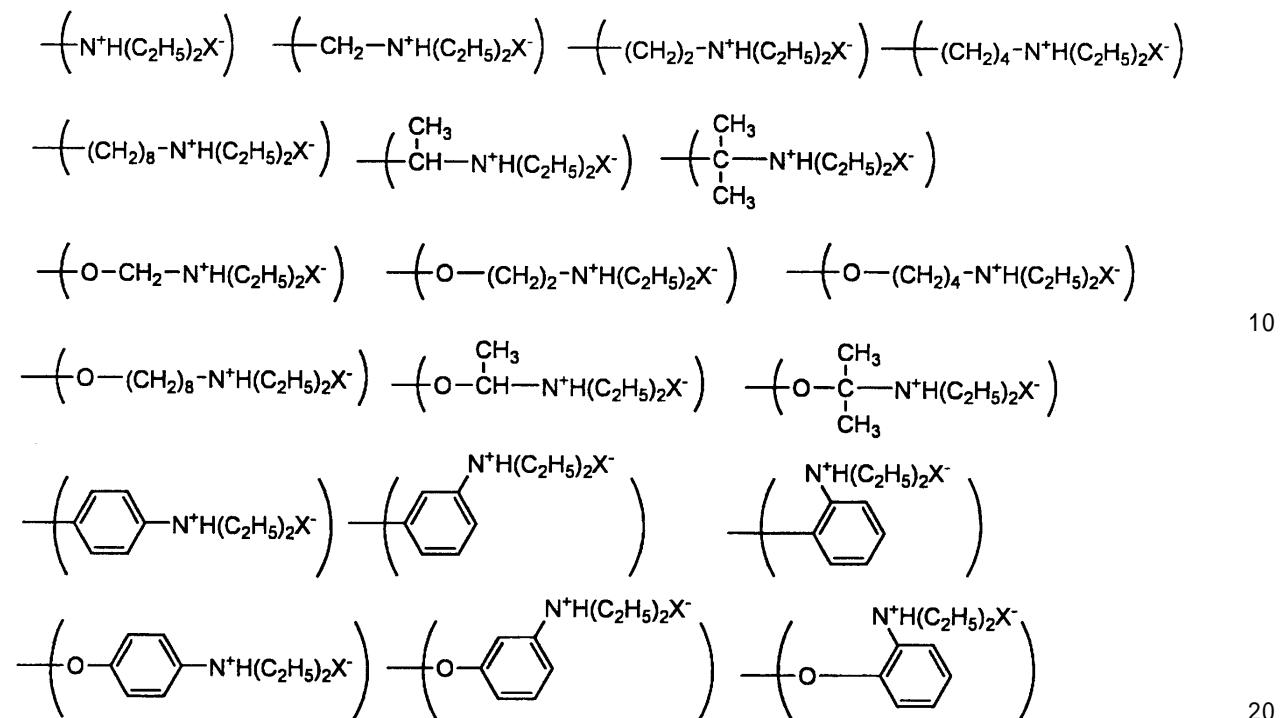
【0069】

【化10】



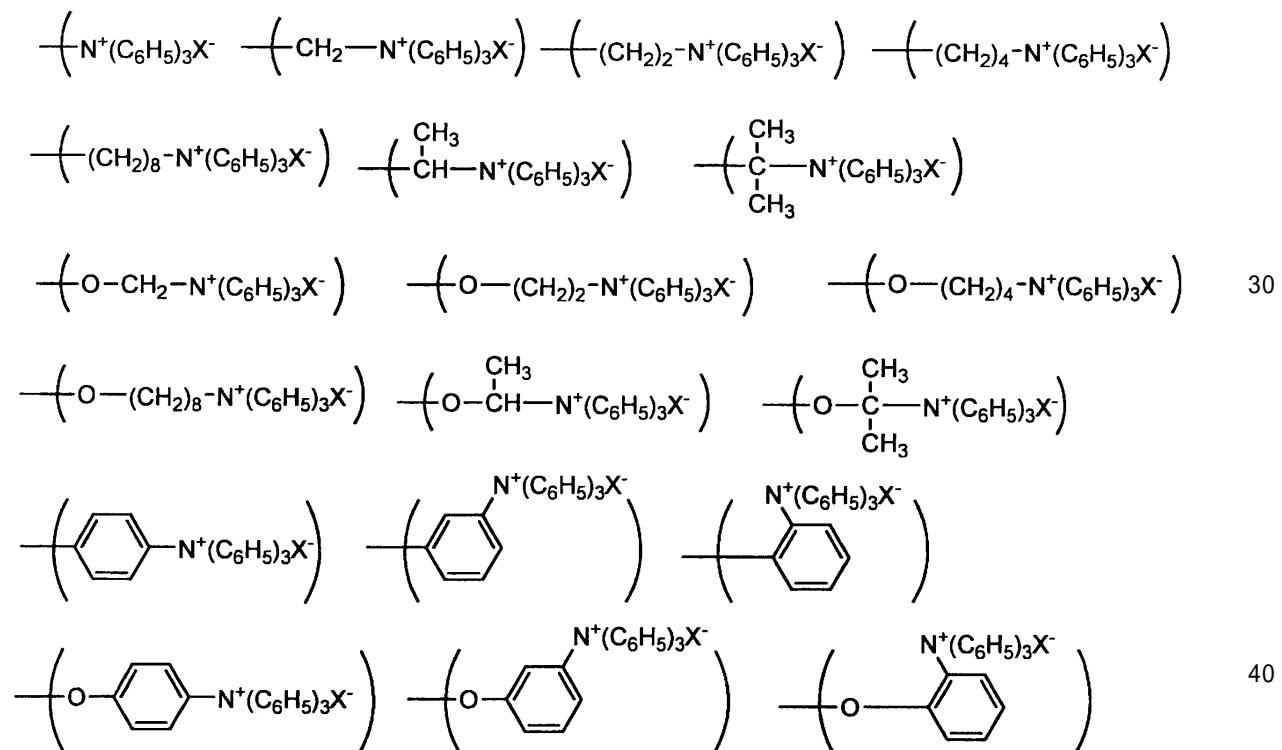
【0070】

## 【化11】



## 【0071】

## 【化12】



## 【0072】

- 式(4)で表される基 -

式(4)中、R<sup>5</sup>は単結合、又は、置換基を有していてもよい(1+m4)価の有機基を表す。式(4)で表される基は、一価の基である。

## 【0073】

式(4)中、R<sup>5</sup>で表される置換基を有していてもよい(1+m4)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル

基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルキル基からm4個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリール基からm4個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50のアルコキシ基からm4個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm4個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm4個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm4個の水素原子を除いた基、アリール基からm4個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm4個の水素原子を除いた基が好ましい。

## 【0074】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【0075】

式(4)中、m4は1以上の整数(例えば、1、2、3)を表す。但し、R<sup>5</sup>が単結合である場合、m4は1を表す。

## 【0076】

式(4)中、Q<sup>3</sup>で表される2価の有機基としては、例えば、前述のQ<sup>1</sup>で表される2価の有機基について例示したものと同様の基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、2価の鎖状飽和炭化水素基、アリーレン基、アルキレンオキシ基が好ましい。

## 【0077】

前記Q<sup>3</sup>で表される2価の有機基の例として挙げた基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【0078】

式(4)中、n3は0以上の整数を表し、好ましくは0から20の整数であり、より好ましくは0から8の整数である。

## 【0079】

式(4)中、Y<sup>3</sup>はシアノ基、又は、式(5)若しくは式(6)で表される基を表す。式(5)で表される基、および式(6)で表される基は、一価の基である。

## 【0080】

式(5)、(6)中、R'で表される置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、1,9-ノニレン基、1,12-ドデシレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50の2価の鎖状飽和炭化水素基；エテニレン基、プロペニレン基、3-ブテニレン基、2-ブテニレン基、2-ペンテニレン基、2-ヘキセニレン基、2-ノネニレン基、2-ドデセニレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数2～50のアルケニレン基、及び

10

20

30

40

50

、エチニレン基を含む、置換基を有していてもよい炭素原子数2～50の2価の鎖状不飽和炭化水素基；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数3～50の2価の環状飽和炭化水素基；1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、ビフェニル-4,4'-ジイル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6～50のアリーレン基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。

## 【0081】

10

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【0082】

式(5)中、R'で表される置換基を有していてもよい1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリール基等が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。高分子化合物の溶解性の観点からは、メチル基、エチル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好ましい。前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

20

## 【0083】

式(6)中、R''で表される置換基を有していてもよい3価の炭化水素基としては、メタントリイル基、エタントリイル基、1,2,3-プロパントリイル基、1,2,4-ブタントリイル基、1,2,5-ペンタントリイル基、1,3,5-ペンタントリイル基、1,2,6-ヘキサントリイル基、1,3,6-ヘキサントリイル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルカントリイル基；1,2,3-ベンゼントリイル基、1,2,4-ベンゼントリイル基、1,3,5-ベンゼントリイル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアレントリイル基等が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。高分子化合物の溶解性の観点からは、メタントリイル基、エタントリイル基、1,2,4-ベンゼントリイル基、1,3,5-ベンゼントリイル基が好ましい。前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

30

## 【0084】

40

R''の例である-NR<sup>c</sup><sub>2</sub>及び-C(=O)NR<sup>c</sup><sub>2</sub>について、R<sup>c</sup>は、置換基を有していてもよい炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6～50のアリール基を表す。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。式(5)中、R<sup>c</sup>としては、高分子化合物の溶解性の観点からは、メチル基、エチル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好ましい。

## 【0085】

式(5)及び式(6)中、a<sub>3</sub>は1以上の整数を表し、3～10の整数が好ましい。

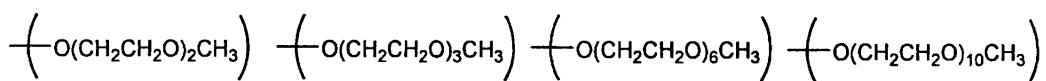
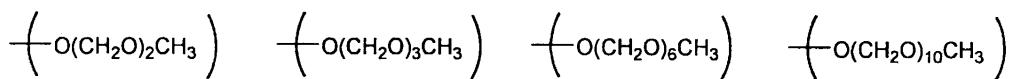
50

## 【 0 0 8 6 】

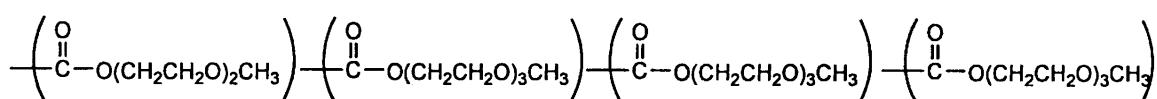
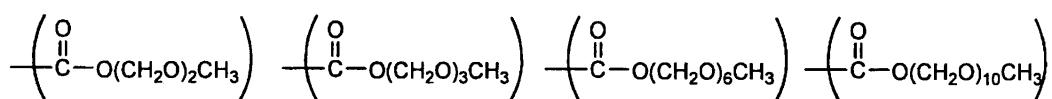
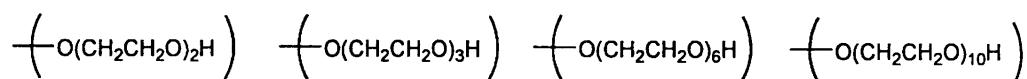
Y<sup>3</sup>としては、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、以下の基が特に好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

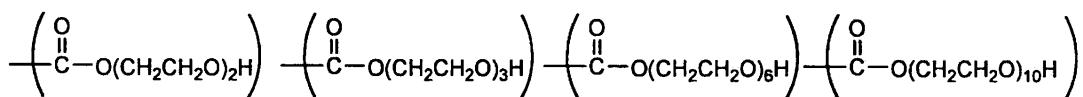
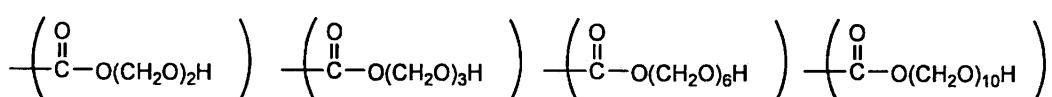
## 【 化 1 3 】



10



20



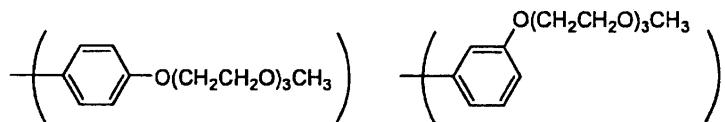
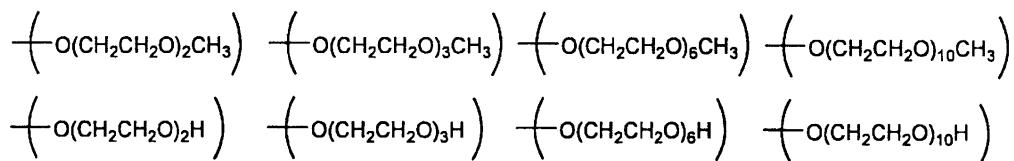
## 【 0 0 8 8 】

## [ 式 ( 4 ) で表される基の具体例 ]

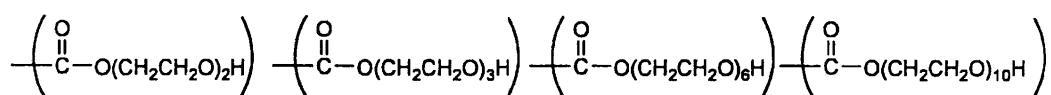
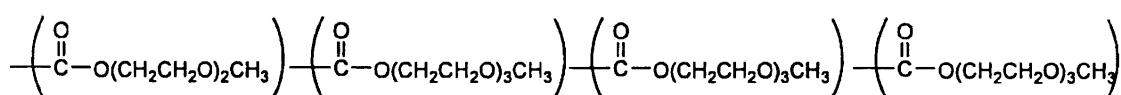
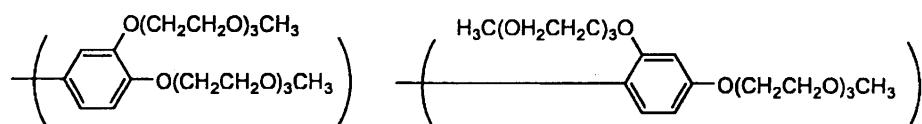
30

前記式 ( 4 ) で表される基としては、例えば、以下の式で表される基が挙げられる。

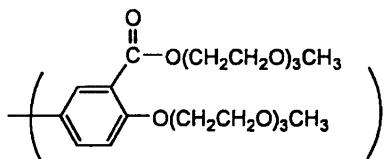
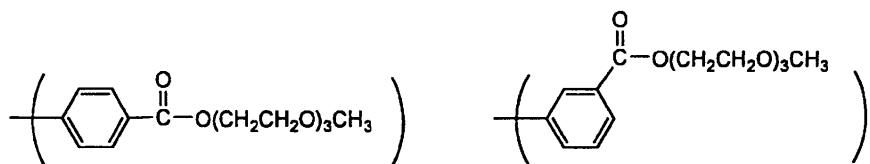
## 【化14】



10



20



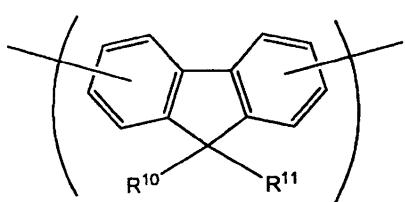
30

## 【0089】

式(1)で表される構造単位としては、高分子化合物の安定性の観点から、式(10)で表される構造単位であることが好ましい。式(10)で表される構造単位は、二価の構造単位である。

## 【0090】

## 【化15】



(10)

40

## 【0091】

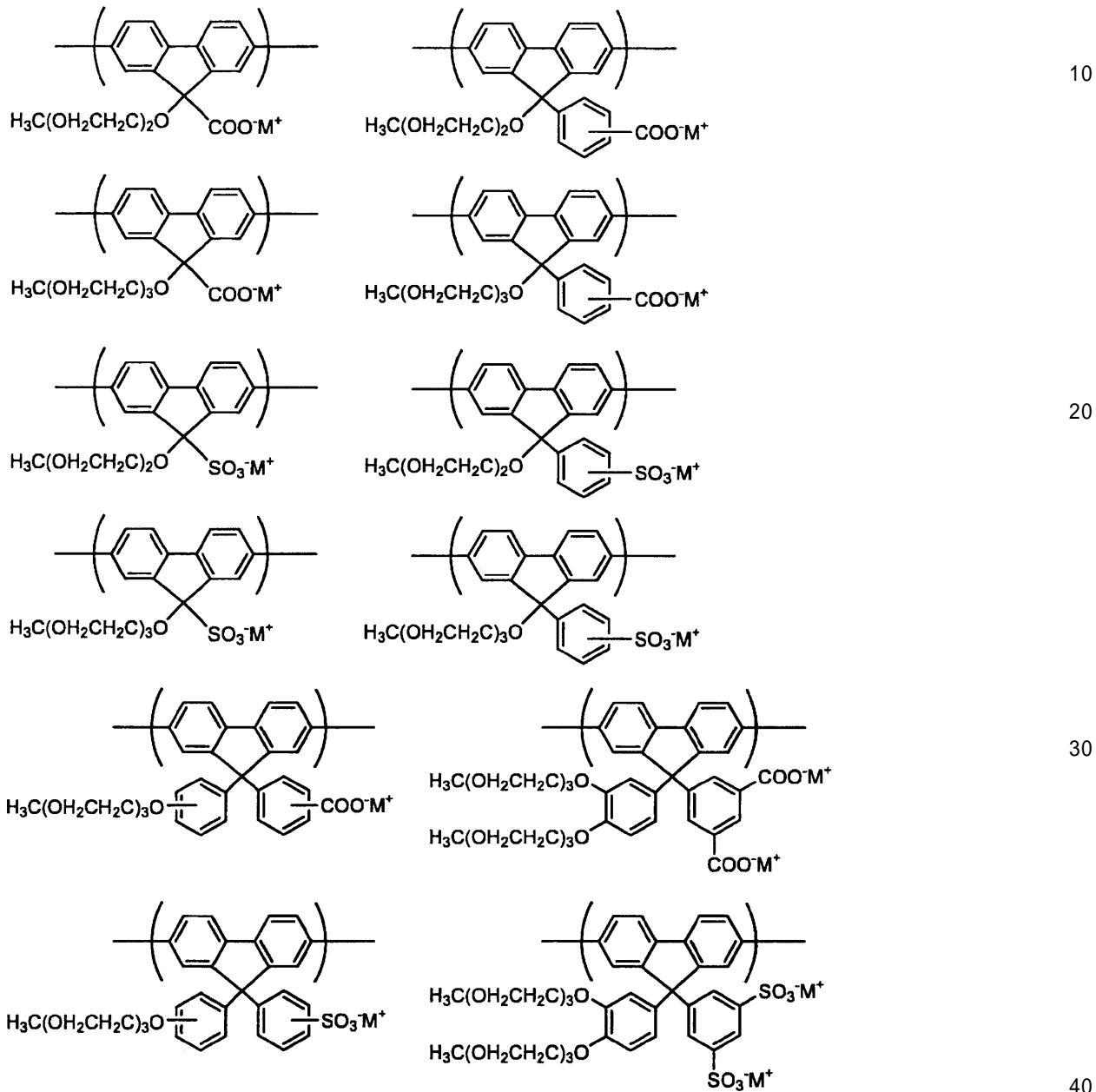
式(10)中、R<sup>10</sup>は前記式(2)又は前記式(3)で表される基であり、本発明の高分子化合物の電子電流に対する安定性の観点から、式(2)で表される基であることが好ましい。R<sup>11</sup>は前記式(4)で表される基であり、式(10)中の水素原子はR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>以外の前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基に置き換えられてもよく、前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

50

## 【0092】

式(10)で表される構造単位としては、例えば、以下の式で表される置換基を有していてもよい構造単位が挙げられる。以下の式中、Mは前述と同じ意味を表し、前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【化16】



## 【0093】

・式(7)で表される構造単位

式(7)中、R<sup>6</sup>は前記式(8)又は前記式(9)で表される基であり、R<sup>7</sup>は前記式(4)で表される基であり、m<sub>5</sub>は0以上の整数を表す。m<sub>5</sub>は、好ましくは0~3であり、より好ましくは0~2である。

## 【0094】

前記式(7)で表される構造単位は前記式(8)で表される基を2種類以上含んでいてもよく、前記式(9)で表される基を2種類以上含んでいてもよく、前記式(4)で表される基を2種類以上含んでいてもよい。

## 【0095】

前記式(7)中の水素原子はR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>以外の置換基と置き換えられていてもよい。当該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられ、前記置換基としては、溶解性の観点からアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基が好ましい。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【0096】

- 式(8)で表される基 -

## 【0097】

式(8)中、R<sup>8</sup>は置換基を有していてもよい(1+m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)価の有機基を表す。  
式(8)で表される基は、一価の基である。

10

## 【0098】

式(8)中、R<sup>8</sup>で表される置換基を有していてもよい(1+m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアルキル基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6~30のアリール基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~50のアルコキシ基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m<sub>6</sub>+m<sub>7</sub>)個の水素原子を除いた基が好ましい。

20

## 【0099】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

30

## 【0100】

式(8)中、m<sub>6</sub>、m<sub>7</sub>はそれぞれ独立に1以上の整数(例えば、それぞれ、1、2、3)を表す。

40

## 【0101】

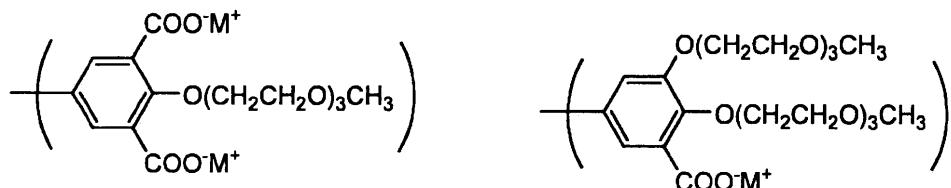
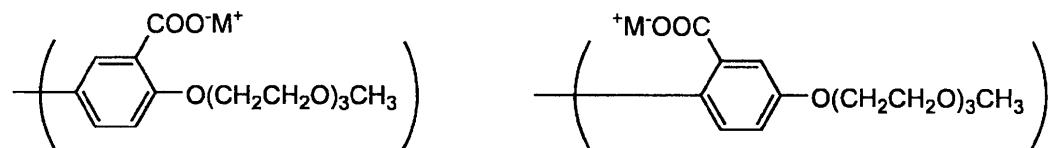
式(8)中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>3</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>3</sup>、M<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>3</sub>、a<sub>1</sub>及びb<sub>1</sub>は前述と同じ意味を表す。

## 【0102】

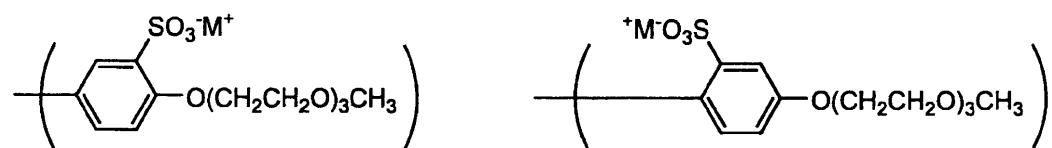
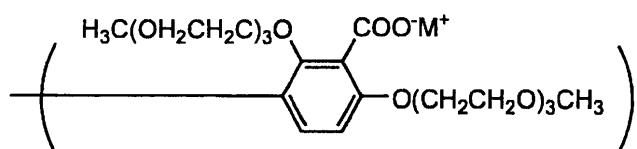
## [式(8)で表される基の具体例]

前記式(8)で表される基としては、例えば、以下の式で表される基が挙げられる。以下の式中、Mは、前述と同じ意味を表す。

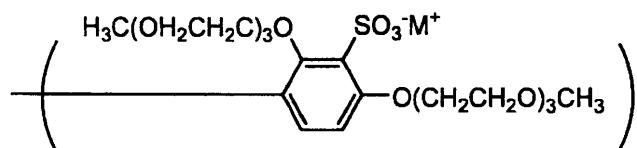
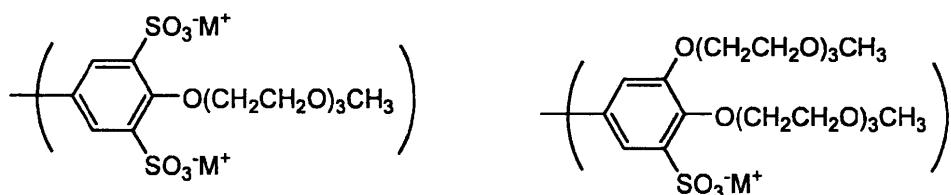
## 【化17】



10



20



30

## 【0103】

-式(9)で表される基-

式(9)中、R<sup>9</sup>は置換基を有していてもよい(1+m8+m9)価の有機基を表す。  
式(9)で表される基は、一価の基である。

## 【0104】

式(9)中、R<sup>9</sup>で表される置換基を有していてもよい(1+m8+m9)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアルキル基から(m8+m9)個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6~30のアリール基から(m8+m9)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シ

40

50

クロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50のアルコキシ基から( $m_8 + m_9$ )個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から( $m_8 + m_9$ )個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から( $m_8 + m_9$ )個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から( $m_8 + m_9$ )個の水素原子を除いた基、アリール基から( $m_8 + m_9$ )個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から( $m_8 + m_9$ )個の水素原子を除いた基が好ましい。

【0105】

10

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

【0106】

式(9)中、 $m_8$ 、 $m_9$ はそれぞれ独立に1以上の整数(例えば、それぞれ、1、2、3)を表す。

【0107】

式(9)中、 $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $M^2$ 、 $Z^2$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $a_2$ 及び $b_2$ は前述と同じ意味を表す。

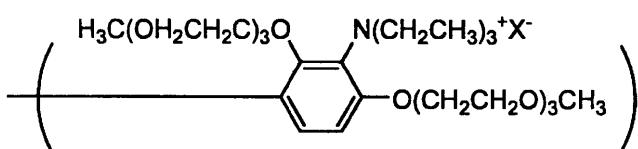
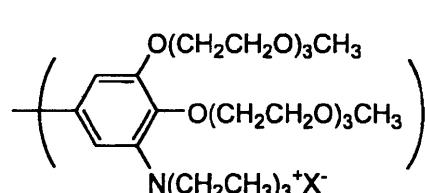
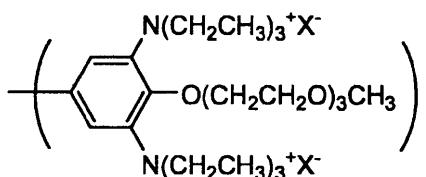
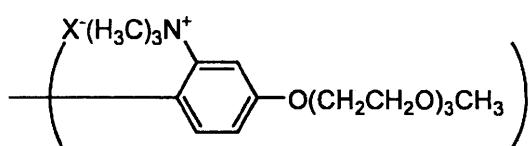
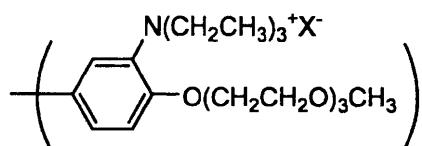
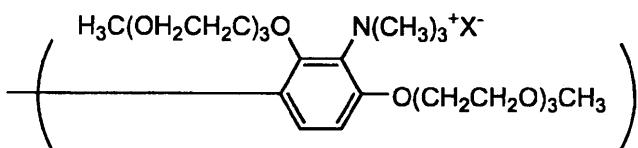
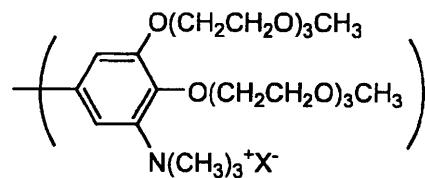
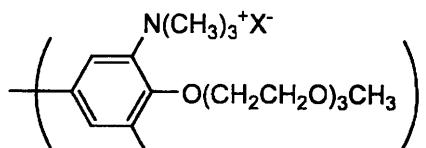
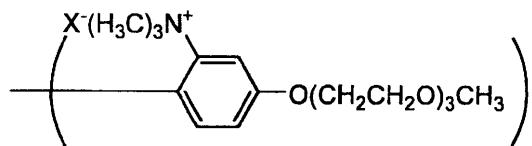
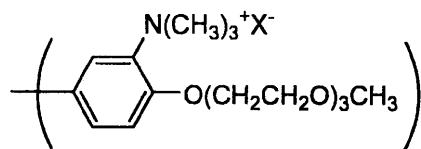
【0108】

20

[式(9)で表される基の具体例]

前記式(9)で表される基としては、例えば、以下の式で表される基が挙げられる。以下の式中、Xは、前述と同じ意味を表す。

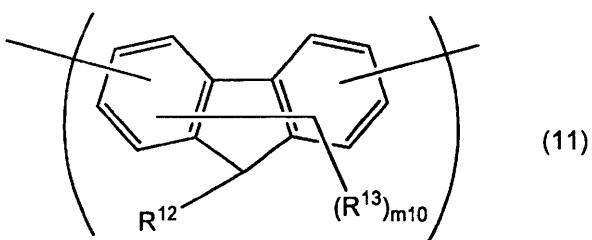
## 【化18】



## 【0109】

式(7)で表される構造単位としては、高分子化合物の安定性の観点から、式(11)で表される構造単位が好ましい。式(11)で表される構造単位は、二価の構造単位である。

## 【化19】



(11)

## 【0110】

式(11)中、 $\text{R}^{12}$ は前記式(8)又は前記式(9)で表される基を表し、本発明の高分子化合物の電子電流に対する安定性の観点から式(8)で表される基であることが好ましく、 $\text{R}^{13}$ は前記式(4)で表される基を表し、 $m10$ は0以上の整数を表し、式(11)中の水素原子は $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 以外の前述の式(1)に関する説明中で例示した置

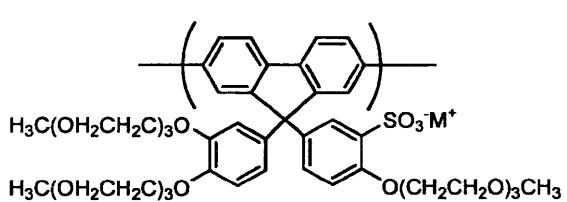
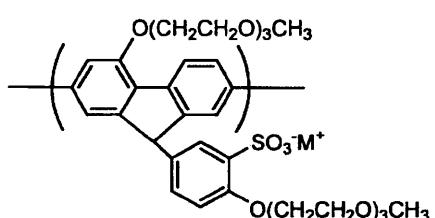
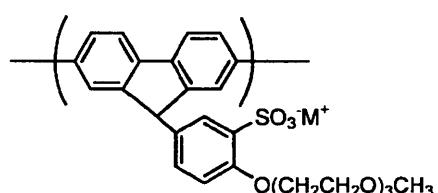
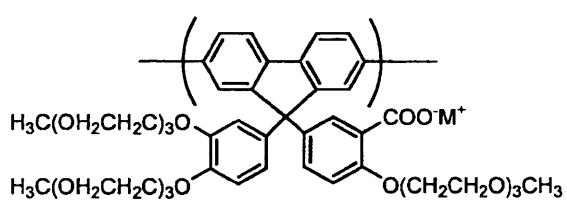
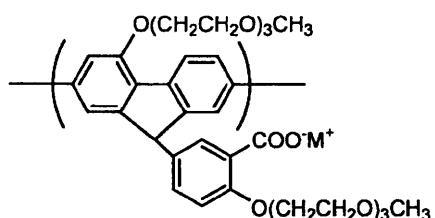
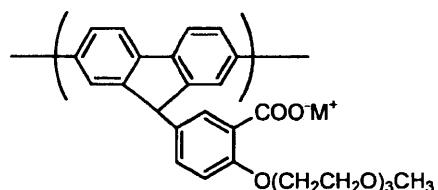
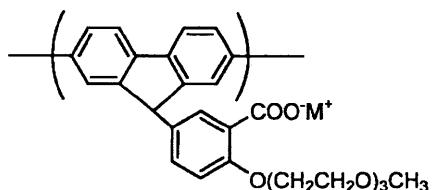
50

換基と同様の置換基に置き換えられてもよく、前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。m<sub>10</sub>は、好ましくは0～3であり、より好ましくは0～2である。

## 【0111】

式(11)で表される構造単位としては、例えば、以下の式で表される置換基を有していてもよい構造単位が挙げられる。以下の式中、Mは、前述と同じ意味を表し、前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【化20】



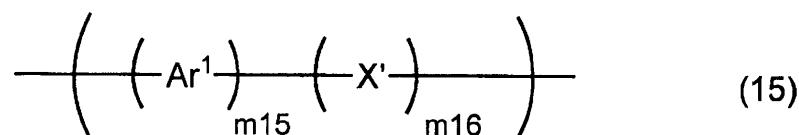
## 【0112】

## ・他の構造単位

本発明の高分子化合物は、さらに式(15)で表される1種以上の構造単位を有していてもよい。

## 【0113】

## 【化21】



(式(15)中、Ar<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい2価の芳香族基又は置換基を有していてもよい2価の芳香族アミン残基を表し、X'は置換基を有していてもよいイミノ基、置換基を有していてもよいシリレン基、置換基を有していてもよいエテニレン基又はエチ

10

20

30

40

50

ニレン基を表し、m 1 5 及び m 1 6 はそれぞれ独立に 0 又は 1 を表し、m 1 5 及び m 1 6 の少なくとも 1 つは 1 である。)

**【0114】**

式(15)中のAr<sup>1</sup>で表される2価の芳香族基としては、例えば、2価の芳香族炭化水素基、2価の芳香族複素環基が挙げられる。該2価の芳香族基としては、ベンゼン環、ピリジン環、1,2-ジアジン環、1,3-ジアジン環、1,4-ジアジン環、1,3,5-トリアジン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、アザジアゾール環等の単環式芳香環から環を構成する炭素原子に結合する水素原子を2個除いた2価の基；該単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上が縮合した縮合多環式芳香環から環を構成する炭素原子に結合する水素原子を2個除いた2価の基；該単環式芳香環及び該縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる2つ以上の芳香環を、単結合、エテニレン基又はエチニレン基で連結してなる芳香環集合から環を構成する炭素原子に結合する水素原子を2個除いた2価の基；該縮合多環式芳香環又は該芳香環集合の隣り合う2つの芳香環をメチレン基、エチレン基、カルボニル基、イミノ基等の2価の基で橋かけした架橋を有する有橋多環式芳香環から環を構成する炭素原子に結合する水素原子を2個除いた2価の基等が挙げられる。

10

**【0115】**

前記縮合多環式芳香環において、縮合する単環式芳香環の数は、高分子化合物の溶解性の観点からは、2～4が好ましく、2又は3がより好ましく、2がさらに好ましい。前記芳香環集合において、連結される芳香環の数は、溶解性の観点からは、2～4が好ましく、2又は3がより好ましく、2がさらに好ましい。前記有橋多環式芳香環において、橋かけされる芳香環の数は、高分子化合物の溶解性の観点からは、2～4が好ましく、2又は3がより好ましく、2がさらに好ましい。

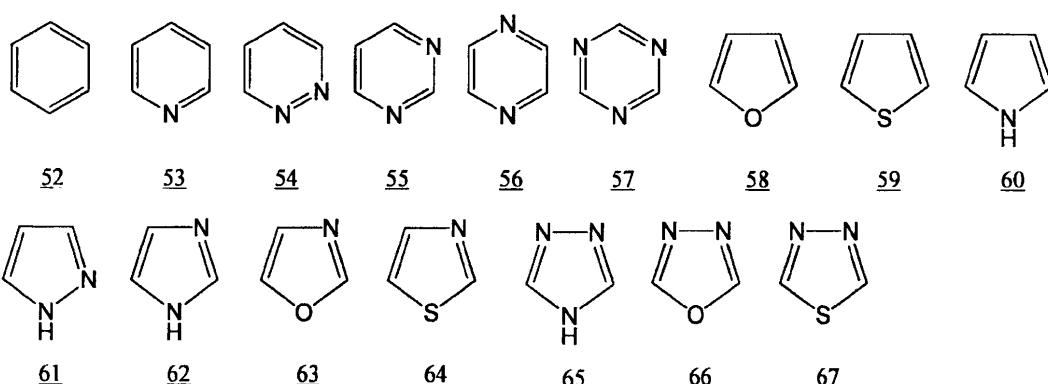
20

**【0116】**

前記単環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

**【0117】**

**【化22】**



30

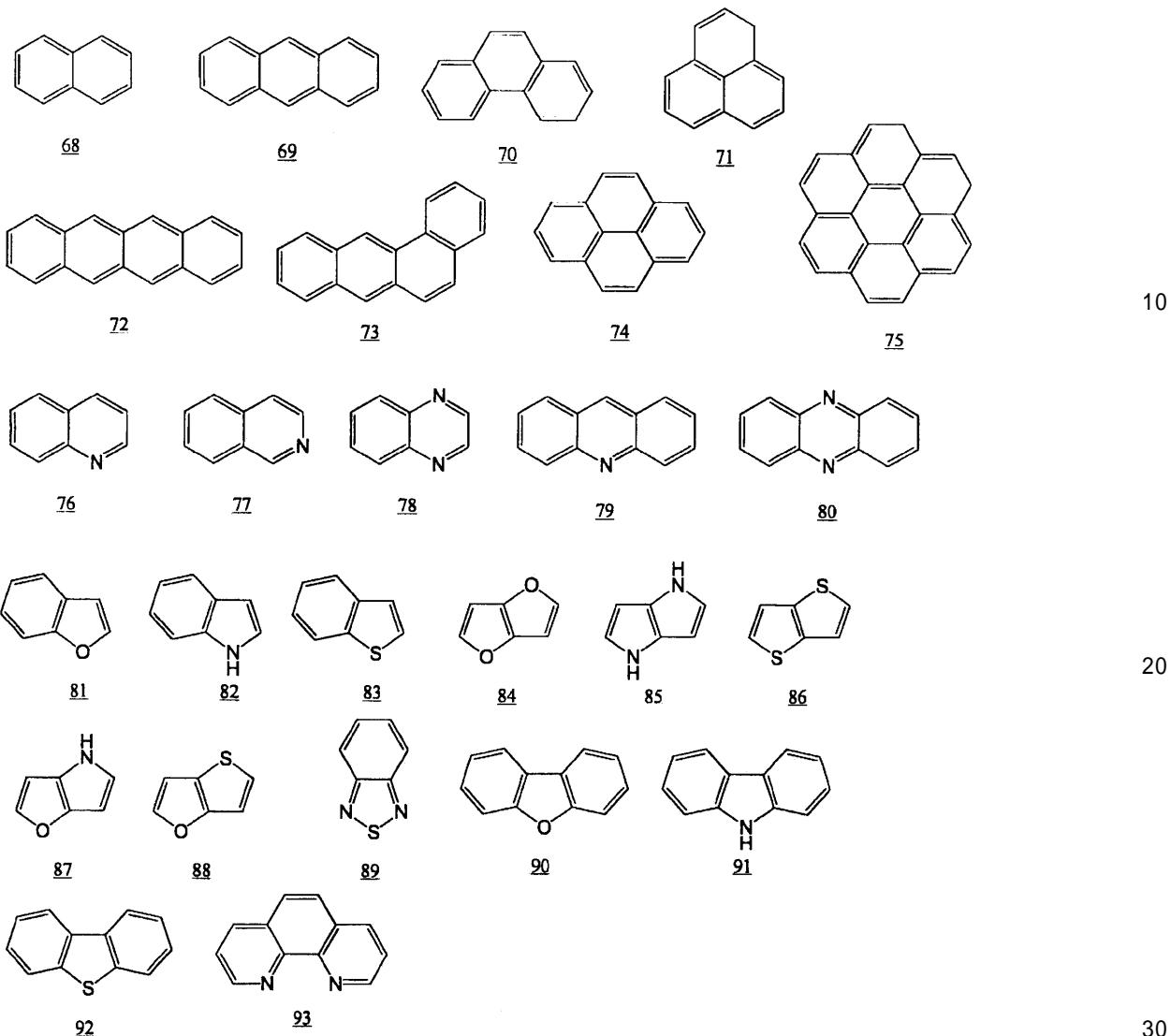
**【0118】**

前記縮合多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

40

**【0119】**

【化 2 3】

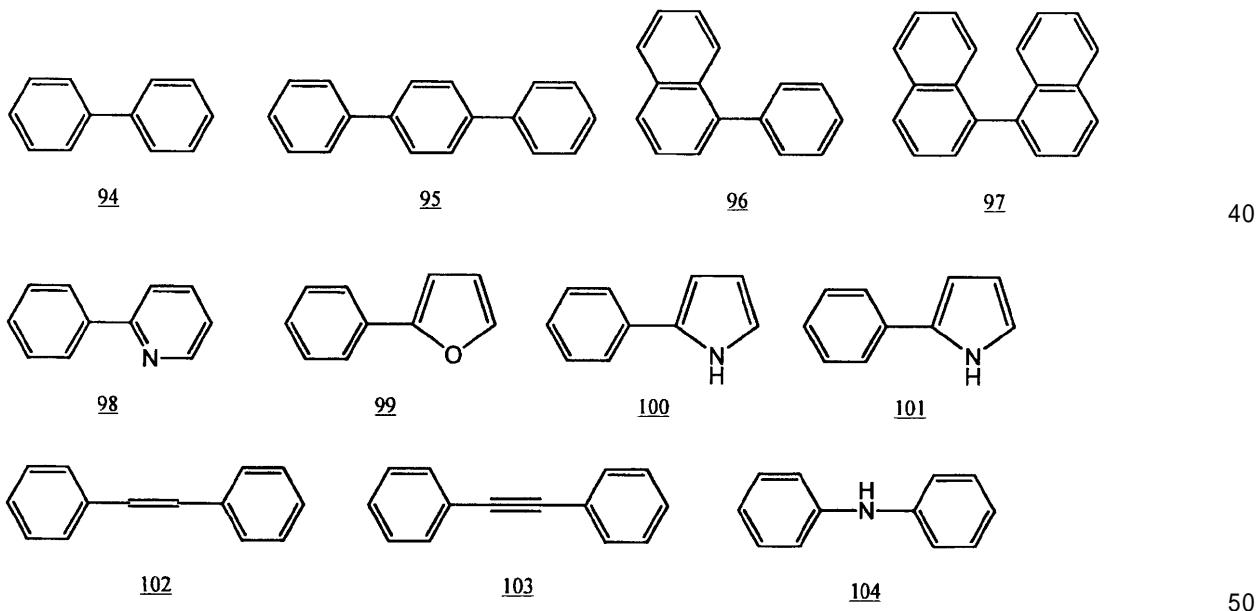


【 0 1 2 0 】

前記芳香環集合としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

【化 2 4】

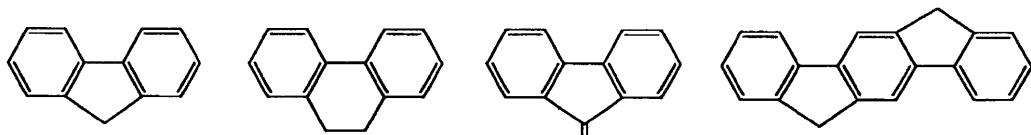


## 【0122】

前記有橋多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

## 【0123】

## 【化25】

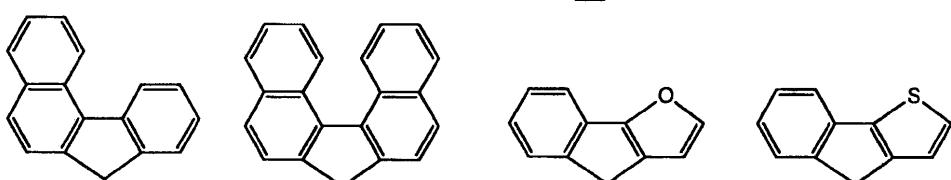


105

106

107

108

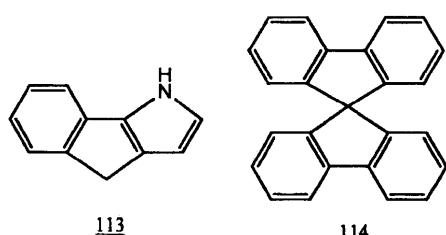


109

110

111

112



113

114

## 【0124】

前記高分子化合物の電子受容性及び正孔受容性のいずれか一方又は両方の観点からは、 $\text{Ar}^1$ で表される2価の芳香族基は、式52～67、68～83、89～93、104～106、108又は109で表される環から水素原子を2個除いた2価の基が好ましく、式52～57、66、67、89、91、93、104、105、108又は109で表される環から水素原子を2個除いた2価の基がより好ましい。

## 【0125】

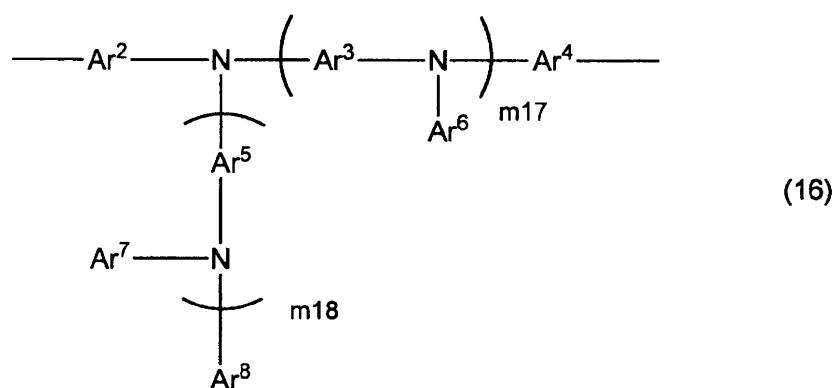
上記の2価の芳香族基は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。

## 【0126】

式(15)中の $\text{Ar}^1$ で表される2価の芳香族アミン残基としては、例えば、式(16)で表される基が挙げられる。

## 【0127】

## 【化26】



(16)

(式(16)中、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 及び $\text{Ar}^5$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい2価の複素環基を表し、 $\text{Ar}^6$

、 $\text{Ar}^7$  及び $\text{Ar}^8$  は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい1価の複素環基を表し、 $m17$  及び $m18$  は、それぞれ独立に、0又は1を表す。)

#### 【0128】

前記アリーレン基、アリール基、2価の複素環基、1価の複素環基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基及びカルボキシル基等が挙げられる。該置換基は、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、小員環（シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基等）を有する基、ラクトン基、ラクタム基、又はシロキサン誘導体の構造を含有する基等の架橋基であつてもよい。

#### 【0129】

$m17$  が0の場合、 $\text{Ar}^2$  中の炭素原子と $\text{Ar}^4$  中の炭素原子とが直接結合してもよく、-O-、-S- 等の2価の基を介して結合していてもよい。

#### 【0130】

$\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$  及び $\text{Ar}^8$  で表されるアリール基、1価の複素環基としては、前記で置換基として説明し例示したアリール基、1価の複素環基と同様である。

#### 【0131】

$\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$  で表されるアリーレン基は、芳香族炭化水素から環（好みしくは、芳香環）を構成する炭素原子に結合した水素原子2個を除いた残りの原子団であり、例えば、ベンゼン環を持つ基、縮合環を持つ基、独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が単結合又は2価の有機基、例えば、ビニレン基等のアルケニレン基を介して結合した基などが挙げられる。アリーレン基は、炭素原子数が通常6～60であり、7～48であることが好みしい。アリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ビフェニレン基、 $C_1 \sim C_{17}$  アルコキシフェニレン基、 $C_1 \sim C_{17}$  アルキルフェニレン基、1-ナフチレン基、2-ナフチレン基、1-アントラセニレン基、2-アントラセニレン基、9-アントラセニレン基が挙げられる。前記アリール基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アリール基としては、例えば、テトラフルオロフェニレン基等が挙げられる。アリール基の中では、フェニレン基、ビフェニレン基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニレン基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニレン基が好みしい。

#### 【0132】

$\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$  で表される2価の複素環基としては、例えば、複素環式化合物から環を構成する炭素原子に結合する水素原子2個を除いた残りの原子団が挙げられる。ここで、複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素として、炭素原子だけでなく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子、ヒ素原子等のヘテロ原子を含む有機化合物をいう。2価の複素環基は置換基を有していてもよい。2価の複素環基は、炭素原子数が通常4～60であり、4～20が好みしい。なお、2価の複素環基の炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まれないものとする。このような2価の複素環基としては、例えば、チオフェンジイル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルチオフェンジイル基、ピロールジイル基、フランジイル基、ピリジンジイル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルピリジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピラジンジイル基、トリアジンジイル基、ピロリジンジイ

10

20

30

40

50

ル基、ピペリジンジイル基、キノリンジイル基、イソキノリンジイル基が挙げられ、中でも、チオフェンジイル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチオフェンジイル基、ピリジンジイル基及びC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルピリジンジイル基がより好ましい。

**【0133】**

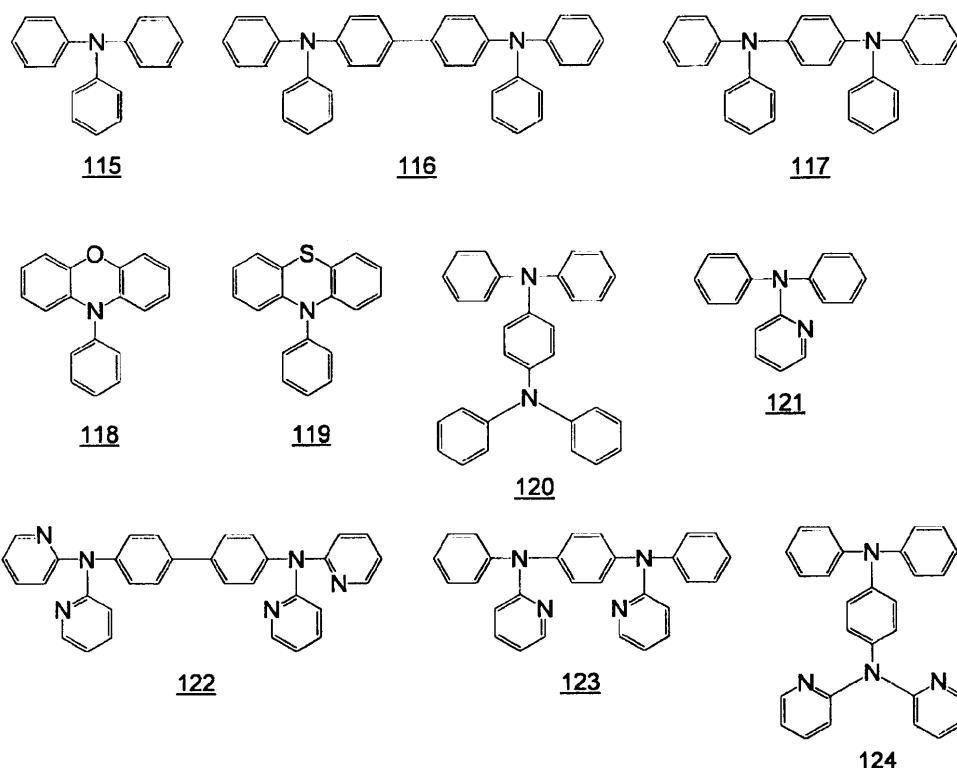
構造単位として2価の芳香族アミン残基を含む高分子化合物は、さらに他の構造単位を有していてもよい。他の構造単位としては、例えば、フェニレン基、フルオレンジイル基等のアリーレン基等が挙げられる。

**【0134】**

式(16)で表される2価の芳香族アミン残基としては、下記式115～124で表される芳香族アミンから水素原子を2個除いた基が例示され、前記高分子化合物の正孔電流に対する安定性の観点から、式115、116、117、120で表される芳香族アミンから水素原子を2個除いた基が好ましい。

**【0135】**

**【化27】**



**【0136】**

式115～124で表される芳香族アミンは2価の芳香族アミン残基を生成しうる範囲で置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられ、置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

**【0137】**

式(15)中、X'は置換基を有していてもよいイミノ基、置換基を有していてもよいシリレン基、置換基を有していてもよいエテニレン基又はエチニレン基を表す。イミノ基、シリル基若しくはエテニレン基が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基等の炭素原子数1～20のアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6～30のアリール基等が挙げられ、置換基が複数個存在する場合には、それらは

10

20

30

40

50

同一でも異なっていてもよい。

**【0138】**

前記高分子化合物の空気、湿気又は熱に対する安定性の観点からは、X'はイミノ基、エテニレン基、エチニレン基が好ましい。

**【0139】**

前記高分子化合物の電子輸送性の観点からは、m15が1であり、m16が0であることが好ましい。

**【0140】**

・構造単位の割合

本発明の高分子化合物に含まれる式(1)で表される構造単位、式(7)で表される構造単位、式(10)で表される構造単位、式(11)で表される構造単位の合計の割合は、電界発光素子の発光効率の観点からは、末端の構造単位を除く該高分子化合物に含まれる全構造単位中、30~100モル%であることがより好ましい。10

**【0141】**

・末端の構造単位

なお、本発明の高分子化合物の末端の構造単位(末端基)としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、イソプロピルオキシフェニル基、ブトキシフェニル基、イソブトキシフェニル基、sec-ブトキシフェニル基、tert-ブトキシフェニル基、ペンチルオキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、ヘプチルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、2-エチルヘキシルオキシフェニル基、ノニルオキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェニル基、ラウリルオキシフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>1,2</sub>アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>1,2</sub>アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>1,2</sub>アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジニルアミノ基、トリアジニルアミノ基、(フェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>1,2</sub>アルキル)アミノ基、(C<sub>1</sub>~C<sub>1,2</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>1,2</sub>アルキル)アミノ基50

、(C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキルアミノ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキルアミノ基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、イソプロピルジエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、(フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)シリル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)シリル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)シリル基、(1-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)シリル基、(2-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)シリル基、(フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキル)ジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ(p-キシリル)シリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、チエニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>～C<sub>1,2</sub>アルキルピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。前記末端の構造単位が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてよい。  
10  
20

#### 【0142】

- 高分子化合物の特性 -

高分子化合物とは、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1×10<sup>3</sup>以上である化合物をいう。

#### 【0143】

本発明の高分子化合物の塗布による成膜性の観点から、該高分子化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量が1×10<sup>3</sup>以上であることが好ましく、2×10<sup>3</sup>以上であることがより好ましく、3×10<sup>3</sup>以上であることが更に好ましく、5×10<sup>3</sup>以上であることが特に好ましく、該重量平均分子量の上限が1×10<sup>8</sup>以下であることが好ましく、1×10<sup>7</sup>以下であることがより好ましく、該重量平均分子量の範囲が1×10<sup>3</sup>～1×10<sup>8</sup>であることが好ましく、2×10<sup>3</sup>～1×10<sup>7</sup>であることがより好ましく、3×10<sup>3</sup>～1×10<sup>7</sup>であることが更に好ましく、5×10<sup>3</sup>～1×10<sup>7</sup>であることが特に好ましい。また、高分子化合物の純度の観点から、ポリスチレン換算の数平均分子量が1×10<sup>3</sup>以上であることが好ましく、該数平均分子量の上限が5×10<sup>7</sup>以下であることが好ましく、1×10<sup>7</sup>以下であることがより好ましく、5×10<sup>6</sup>以下であることがさらに好ましく、該数平均分子量の範囲が1×10<sup>3</sup>～5×10<sup>7</sup>であることが好ましく、1×10<sup>3</sup>～1×10<sup>7</sup>であることがより好ましく、1×10<sup>3</sup>～5×10<sup>6</sup>であることがさらに好ましい。また、高分子化合物の溶解性の観点から、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1×10<sup>3</sup>以上であることが好ましく、該重量平均分子量の上限が5×10<sup>5</sup>以下であることが好ましく、5×10<sup>4</sup>以下であることがより好ましく、3×10<sup>3</sup>以下であることがさらに好ましく、該重量平均分子量の範囲が1×10<sup>3</sup>～5×10<sup>5</sup>であることが好ましく、1×10<sup>3</sup>～5×10<sup>4</sup>であることがより好ましく、1×10<sup>3</sup>～3×10<sup>3</sup>であることがさらに好ましい。本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、求めることができる。  
30  
40  
50

#### 【0144】

本発明で用いられる高分子化合物は、好ましくは共役高分子化合物である。本発明で用いられる高分子化合物が共役高分子化合物であるとは、該高分子化合物が主鎖中に、多重結合又は窒素原子、酸素原子等が有する非共有電子対が1つの単結合を挟んで連なってい  
50

る領域を含むことを意味する。該高分子化合物は、共役高分子化合物である場合、共役高分子化合物の電子輸送性の観点から、{ (多重結合又は窒素原子、酸素原子等が有する非共有電子対が1つの単結合を挟んで連なっている領域に含まれる主鎖上の原子の数) } / (主鎖上の全原子の数) } × 100 % で計算される比が 50 % 以上であることが好ましく、60 % 以上であることがより好ましく、70 % 以上であることが更に好ましく、80 % 以上であることが特に好ましく、90 % 以上であることがとりわけ好ましい。

#### 【0145】

本発明の高分子化合物の電子受容性、正孔受容性の観点からは、該高分子化合物の最低非占有分子軌道 (LUMO) の軌道エネルギーが -5.0 eV 以上であることが好ましく、-4.5 eV 以上であることがより好ましく、LUMO の軌道エネルギーの上限が -2.0 eV 以下であることが好ましく、LUMO の軌道エネルギーの範囲が -5.0 eV 以上 -2.0 eV 以下であることが好ましく、-4.5 eV 以上 -2.0 eV 以下がより好ましい。また、同様の観点から、該高分子化合物の最高占有分子軌道 (HOMO) の軌道エネルギーが -6.0 eV 以上であることが好ましく、-5.5 eV 以上であることがより好ましく、HOMO の軌道エネルギーの上限が -3.0 eV 以下であることが好ましく、HOMO の軌道エネルギーの範囲が -6.0 eV 以上 -3.0 eV 以下であることが好ましく、-5.5 eV 以上 -3.0 eV 以下がより好ましい。但し、HOMO の軌道エネルギーは LUMO の軌道エネルギーよりも低い。なお、高分子化合物の HOMO の軌道エネルギーは、高分子化合物のイオン化ポテンシャルを測定し、得られたイオン化ポテンシャルを該軌道エネルギーとすることにより求める。一方、高分子化合物の LUMO の軌道エネルギーは、HOMO と LUMO とのエネルギー差を求め、その値と前記で測定したイオン化ポテンシャルとの和を該軌道エネルギーとすることにより求める。イオン化ポテンシャルの測定には光電子分光装置を用いる。また、HOMO と LUMO のエネルギー差は紫外・可視・近赤外分光光度計を用いて高分子化合物の吸収スペクトルを測定し、その吸収末端より求める。

#### 【0146】

前記高分子化合物としては、本発明の高分子化合物の安定性の観点から、式(10)で表される構造単位からなる高分子化合物、式(10)で表される構造単位及び、式 52 ~ 57、66、67、89、91、93、104、105、108、109、115、116、117 又は 120 で表される化合物から水素原子を 2 個除いてなる構造単位からなる群から選ばれる 1 種以上の構造単位からなる高分子化合物、式(11)で表される構造単位からなる高分子化合物、式(11)で表される構造単位及び、式 52 ~ 57、66、67、89、91、93、104、105、108、109、115、116、117 又は 120 で表される化合物から水素原子を 2 個除いてなる構造単位からなる群から選ばれる 1 種以上の構造単位からなる高分子化合物が好ましい。

#### 【0147】

前記高分子化合物としては、例えば、下記の式で表される構造単位を有する高分子化合物が挙げられる。これらのうち、複数の構造がスラッシュ「/」で区切られている式で表される構造単位を有する高分子化合物では、左側の構造単位の割合が p モル%、右側の構造単位の割合が (100 - p) モル% であり、これらの構造単位はランダムに配列している。なお、以下の式で表される構造単位以外の構造単位がさらに含まれていてもよく、この場合においても、以下と同様に書き表すことができる。なお、以下の式中、M は、前述と同じ意味を表し、n は重合度を表し、式中の任意の水素原子は、合成可能な範囲内で置換基に置き換えられてもよい。前記置換基としては、例えば、前記式(1)に置換してもよい基と同様の基が挙げられる。

#### 【0148】

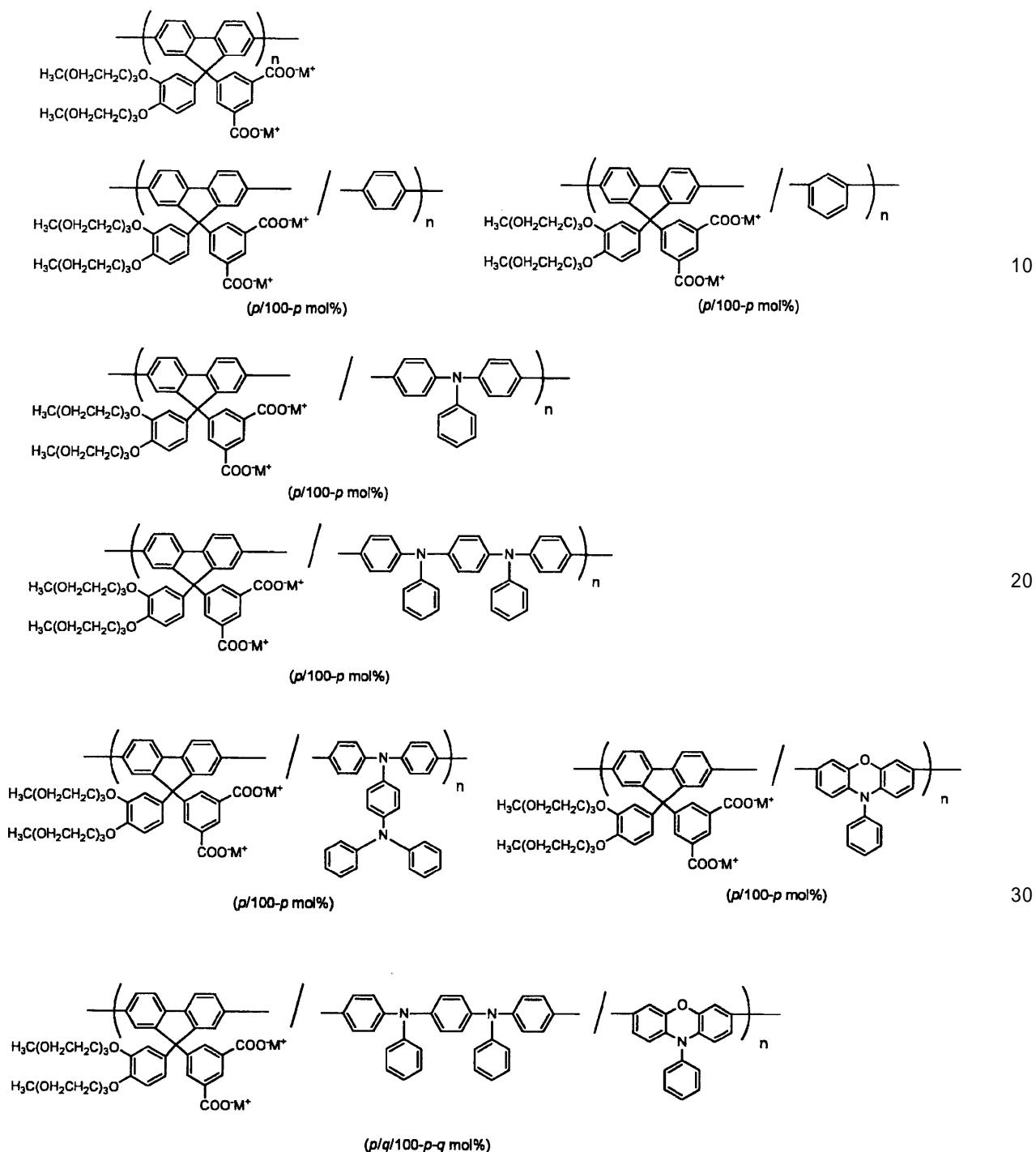
10

20

30

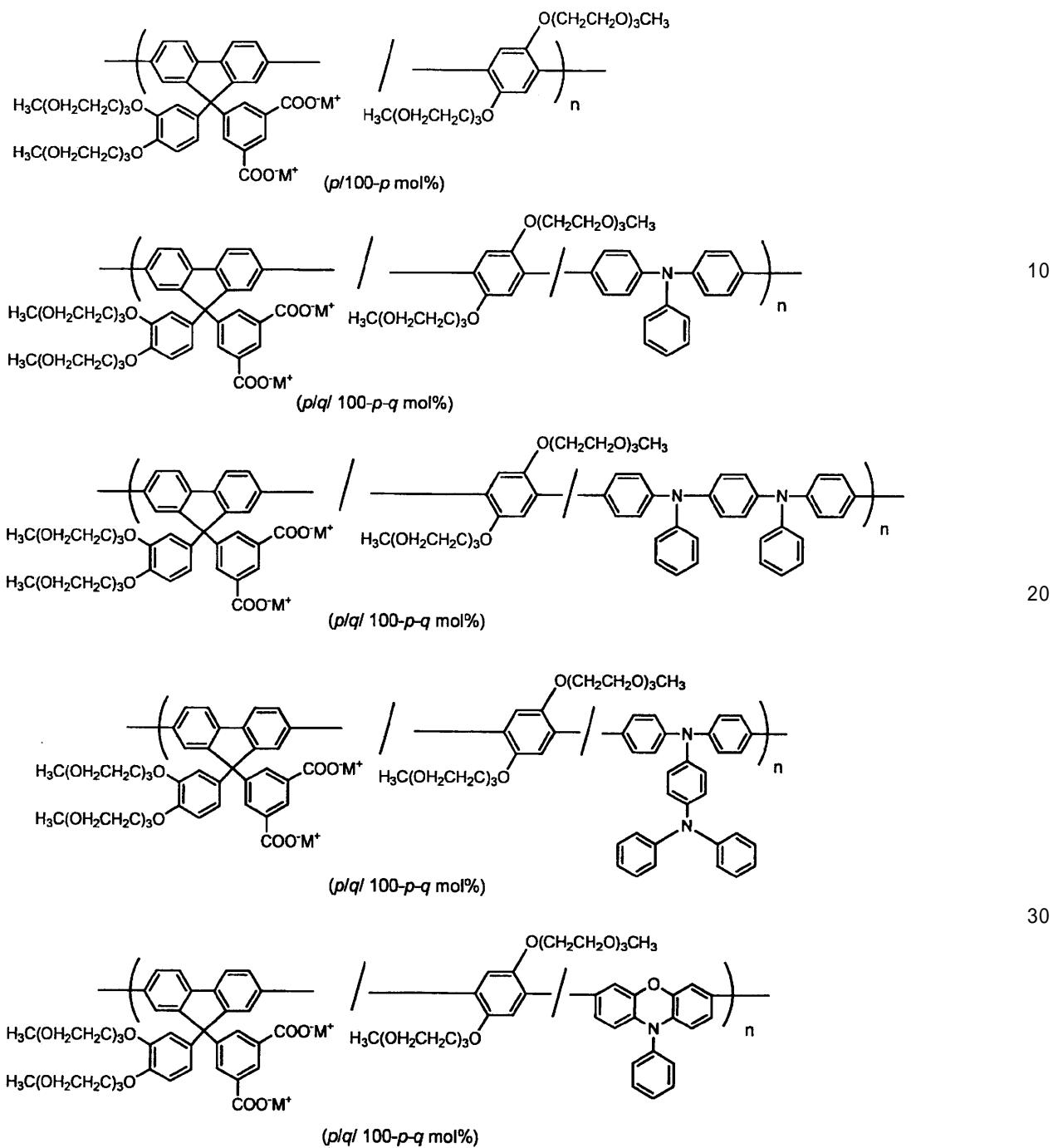
40

【化28】

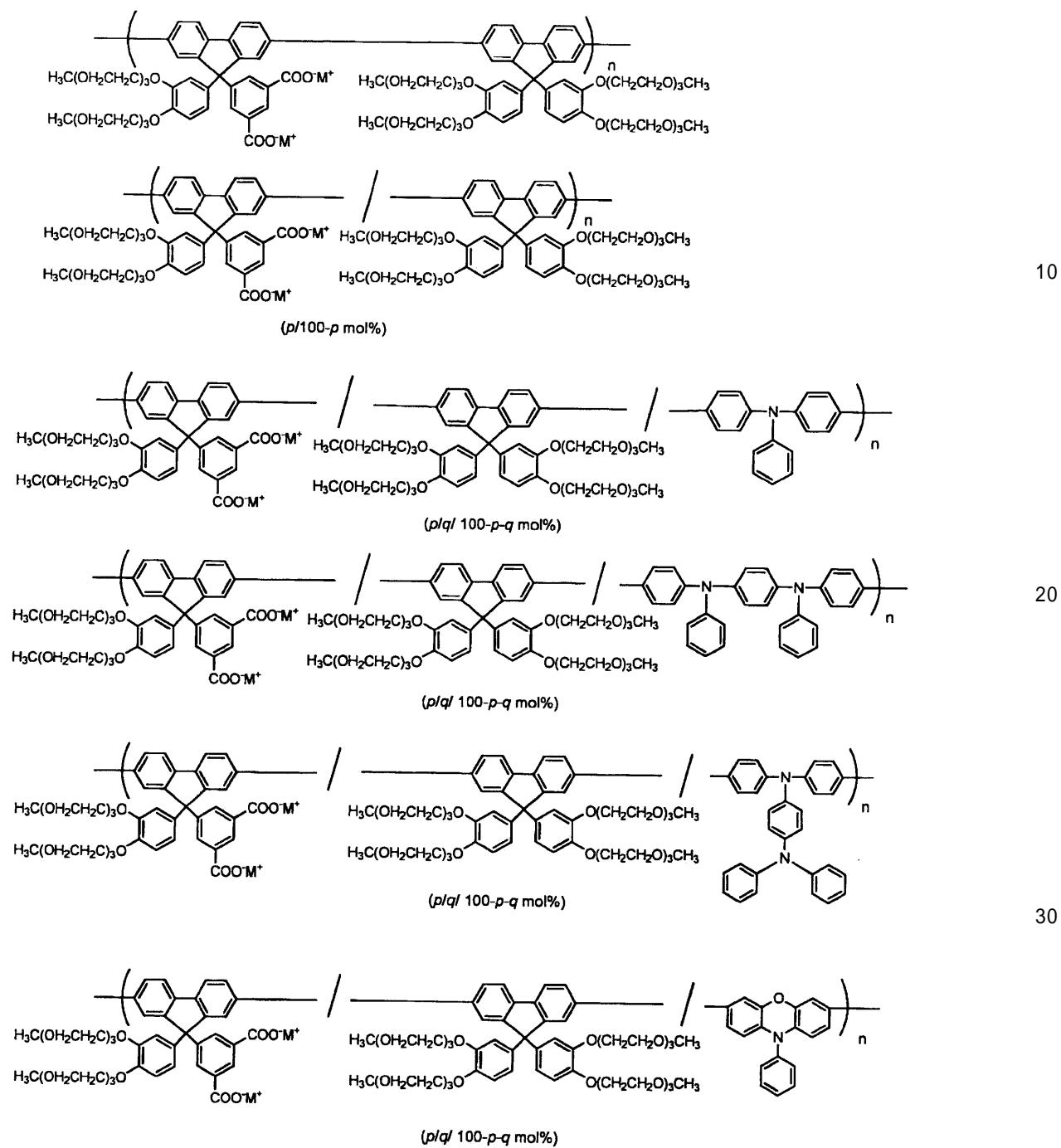


【0149】

【化 2 9】

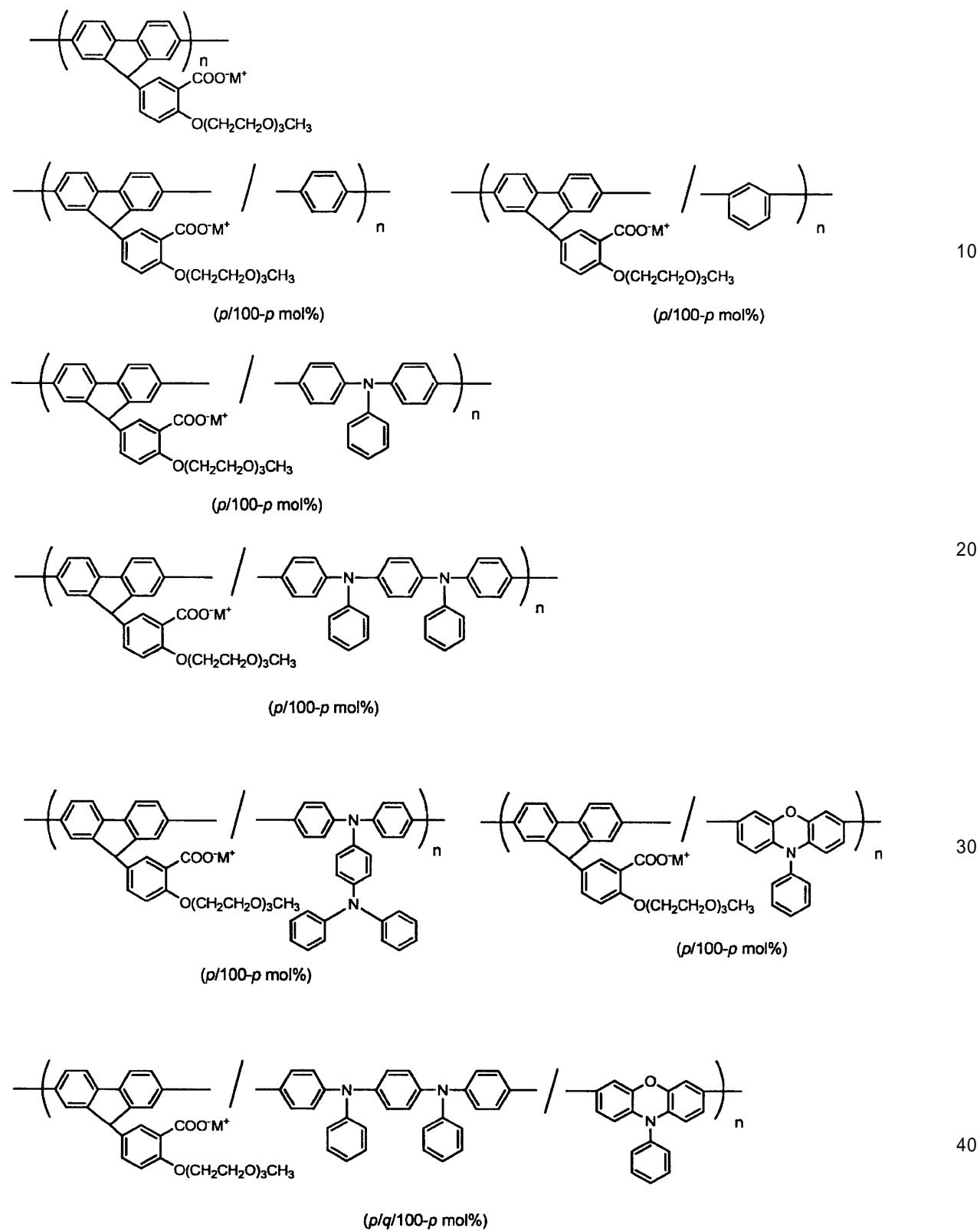


【化30】



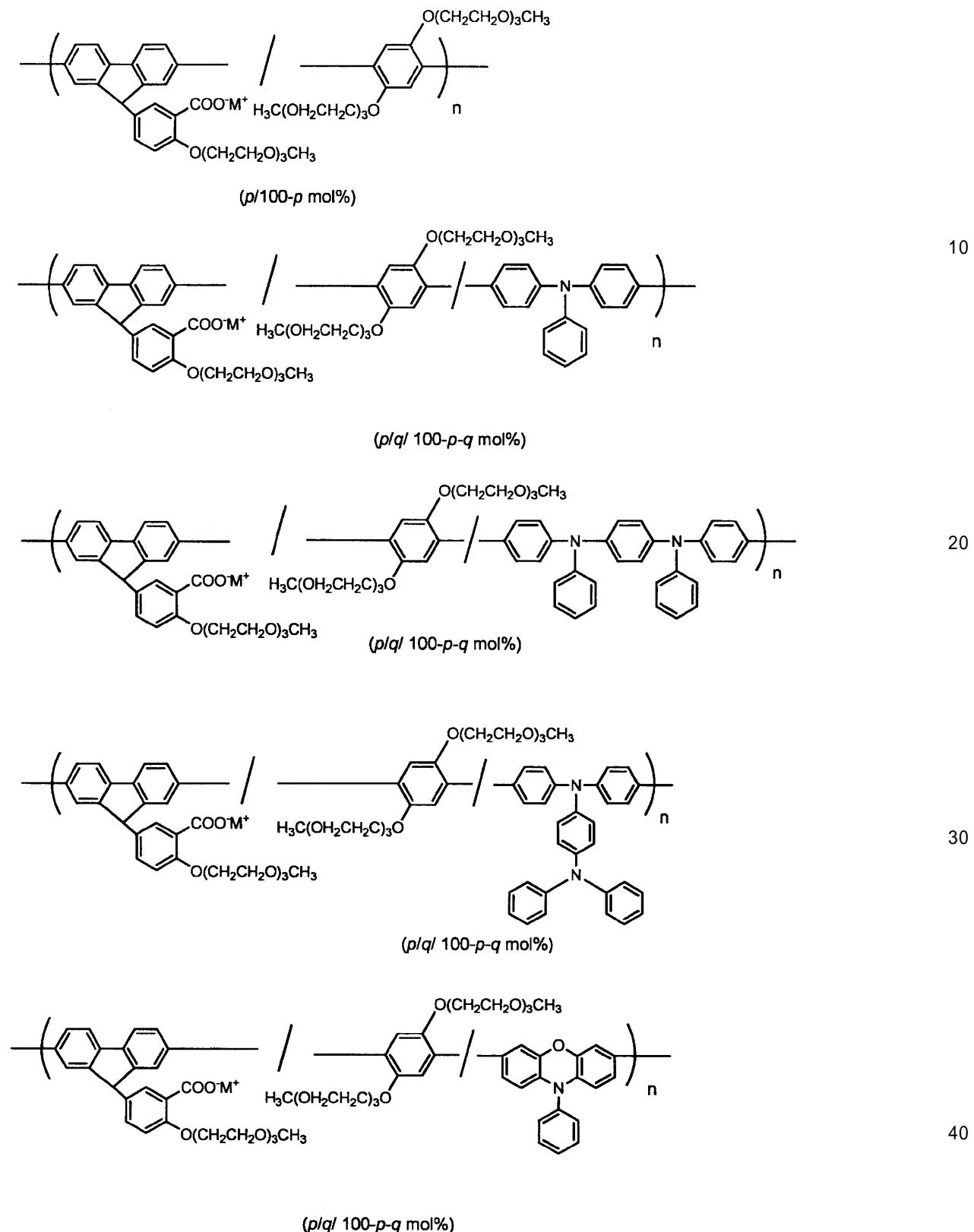
【0151】

【化31】



【0152】

【化32】



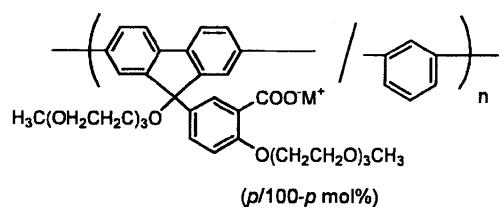
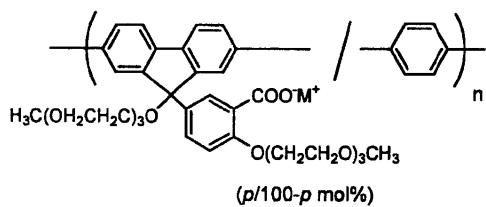
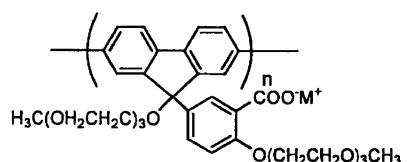
【0153】

【化33】

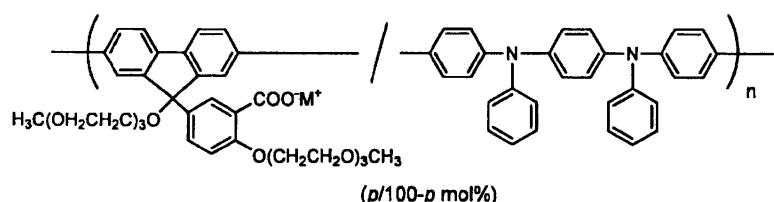
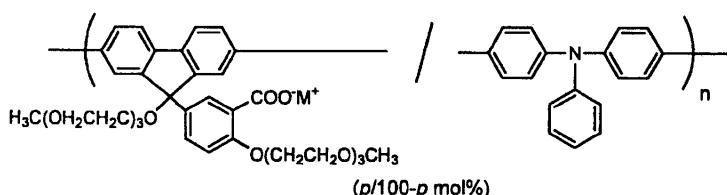


【0154】

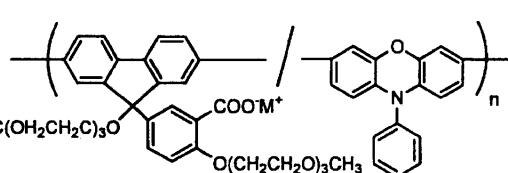
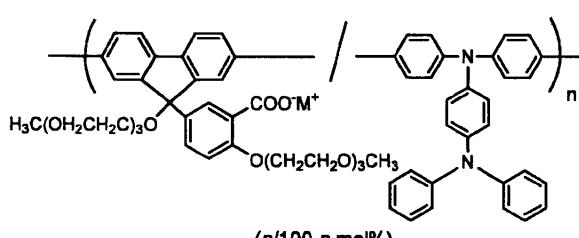
【化 3 4】



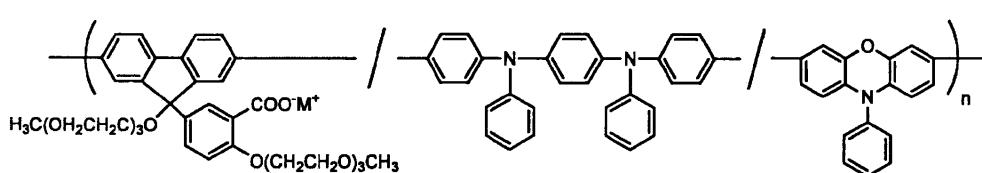
10



20



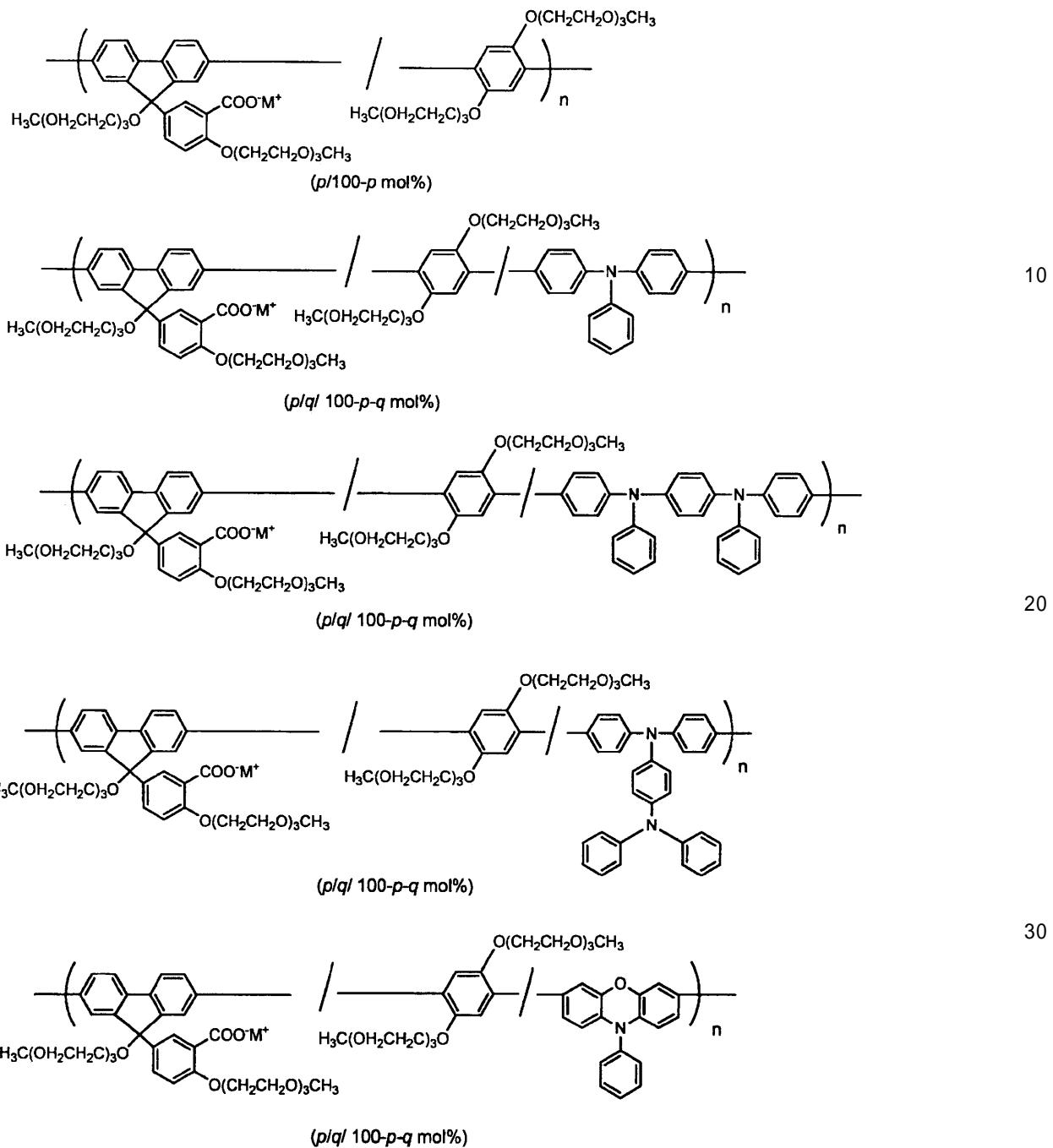
30



( $p/q/100-p-q$  mol%)

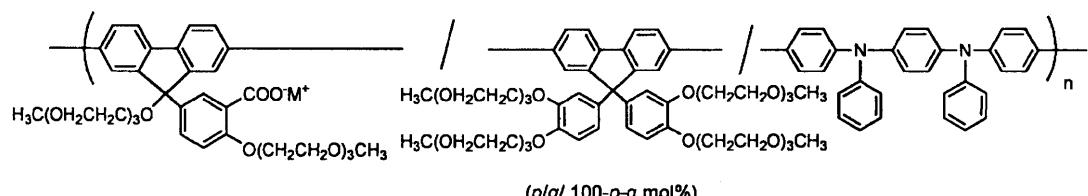
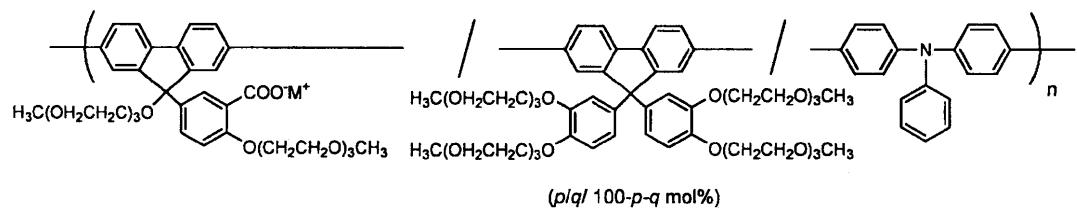
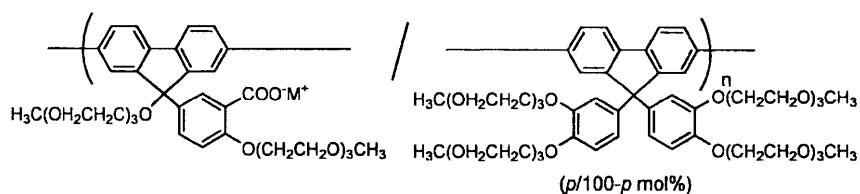
【 0 1 5 5 】

【化 3 5】

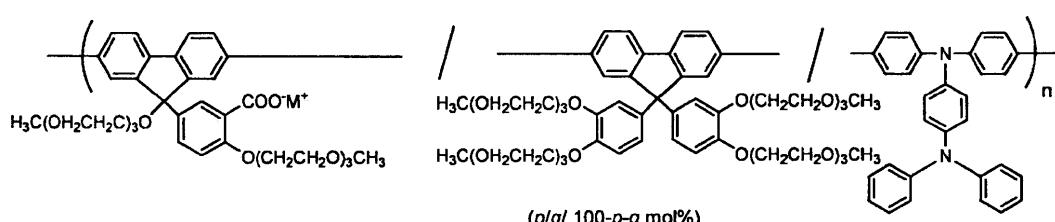


【 0 1 5 6 】

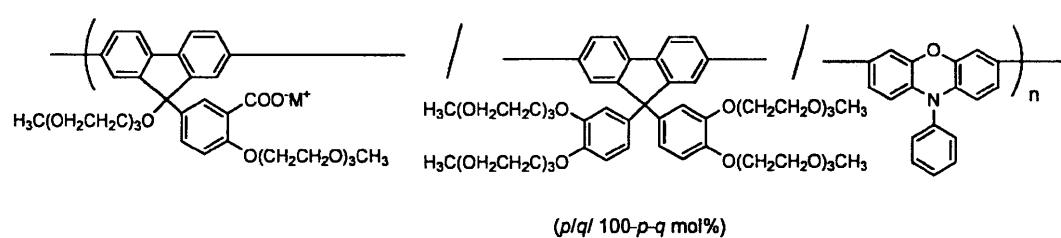
## 【化36】



10



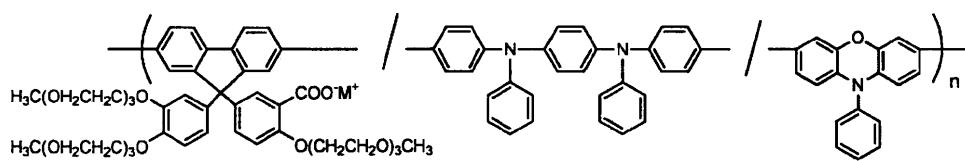
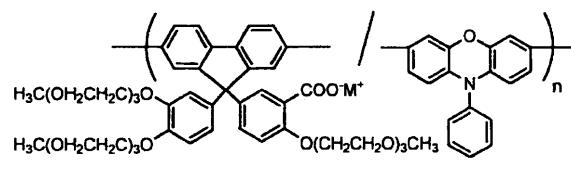
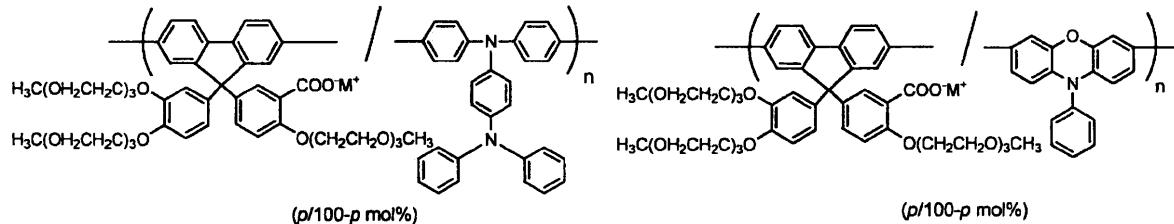
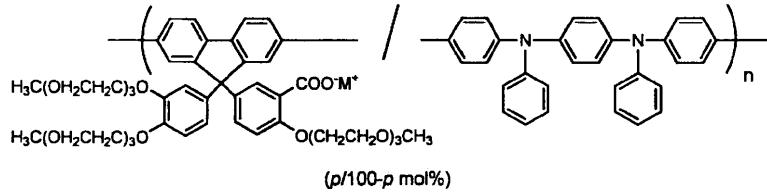
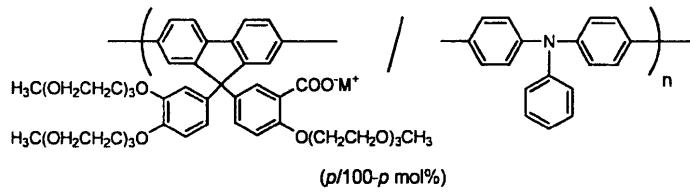
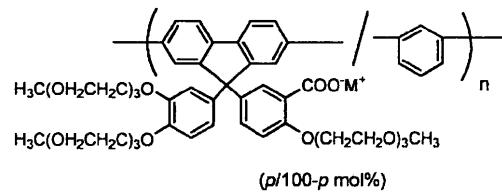
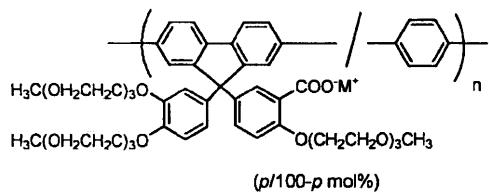
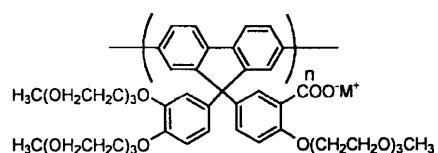
20



30

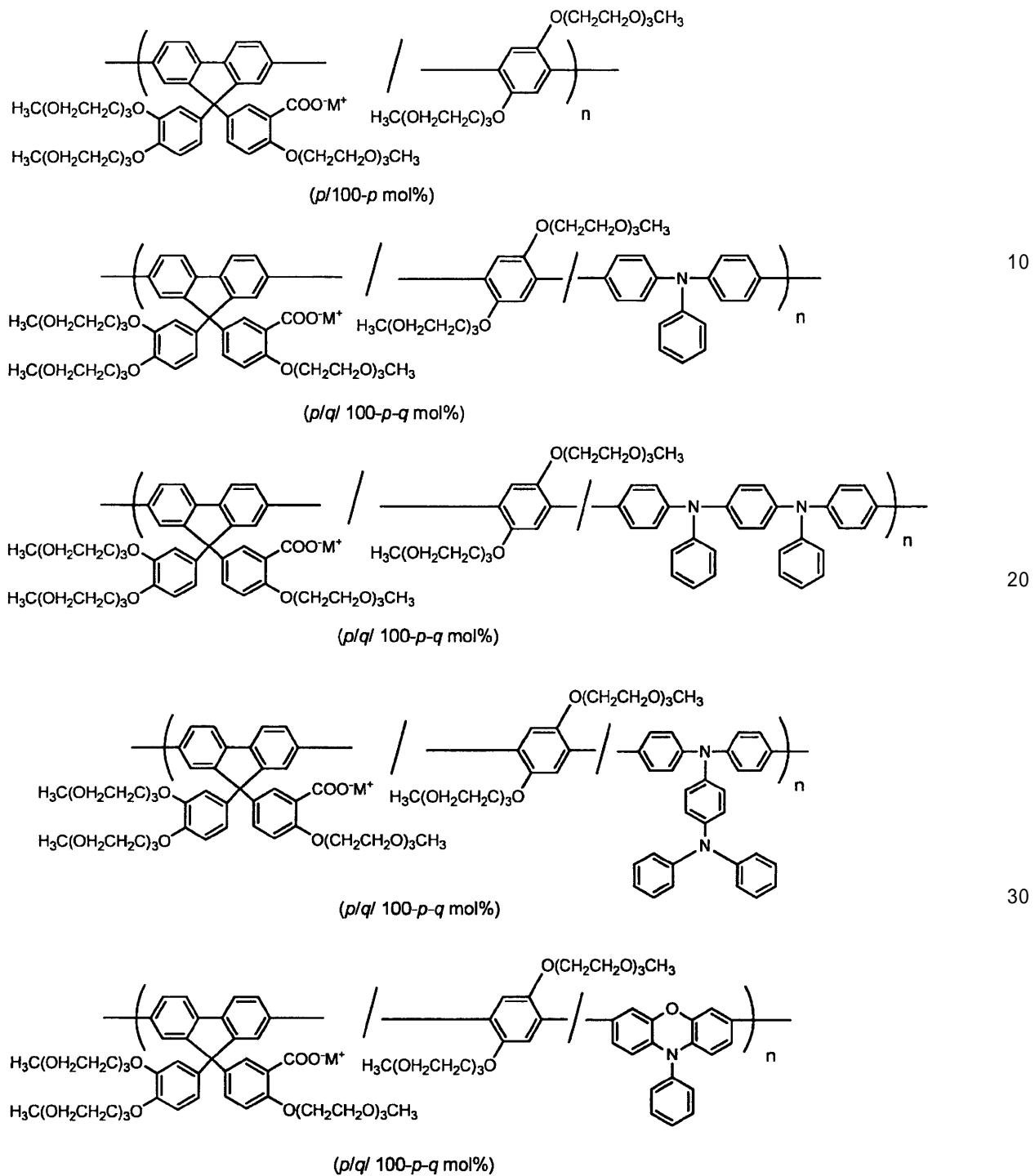
【0 1 5 7】

【化37】



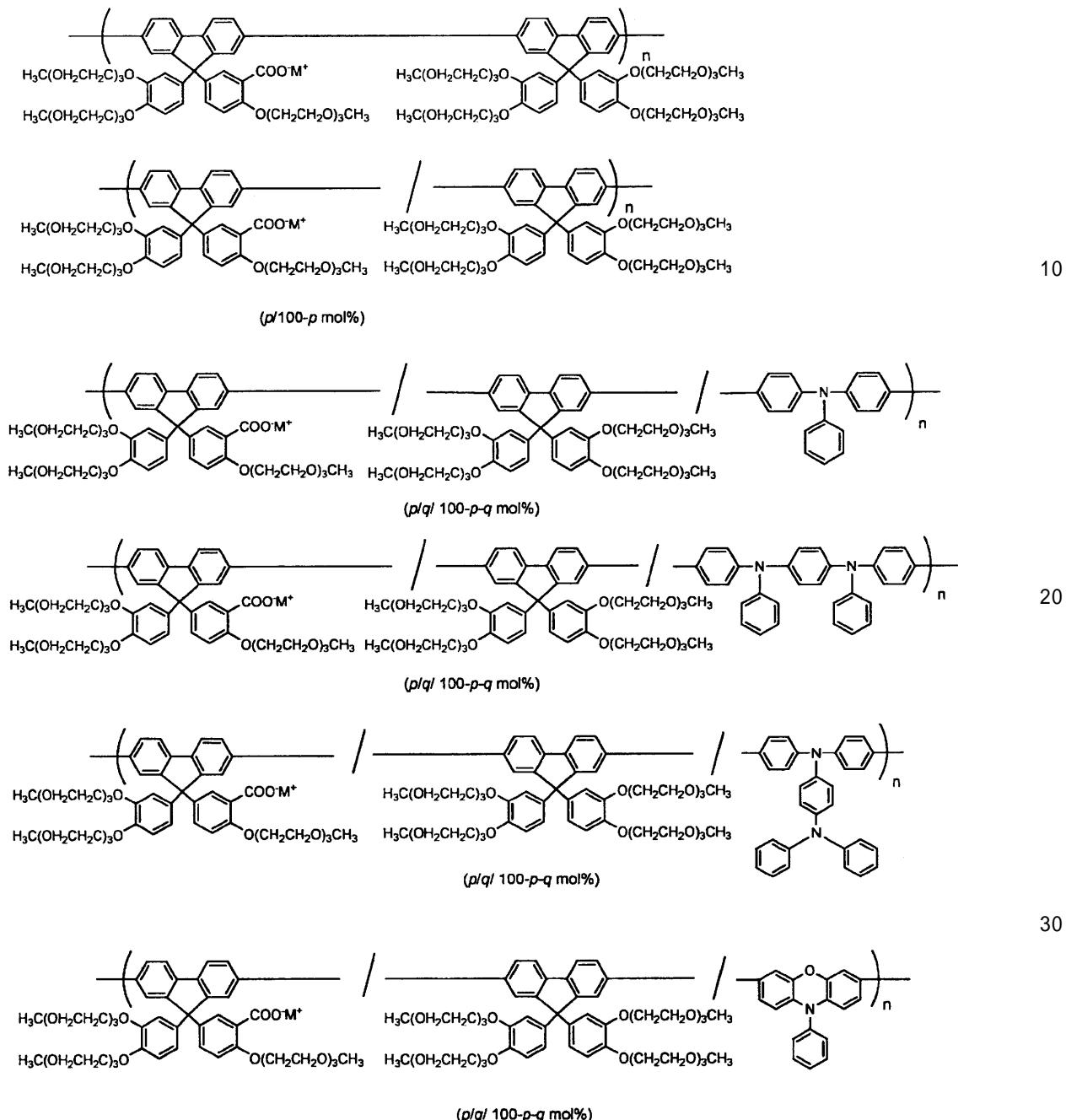
【0158】

【化 3 8】



【 0 1 5 9 】

## 【化39】

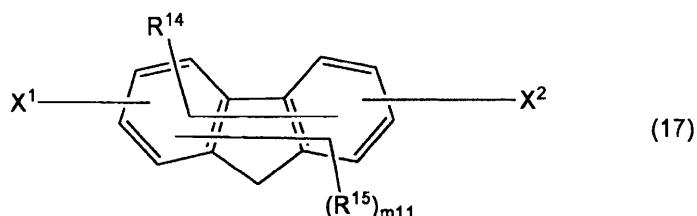


## 【0160】

## - 高分子化合物の製造方法 -

次に、本発明の高分子化合物を製造する方法について説明する。本発明の高分子化合物を製造するための好適な方法としては、例えば、下記一般式(17)で表される化合物及び/又は式(20)で表される化合物を原料として用い、これを重合させる方法(高分子化合物の製造方法1)、第一工程でイオン性基を含有しない高分子化合物を合成し、第二工程で該高分子化合物からイオン性基を含有する高分子化合物を合成する方法(高分子化合物の製造方法2)を挙げることができる。なお、本発明の高分子化合物の原料となる式(17)で表される化合物及び/又は式(20)で表される化合物は、必要に応じて、これを製造して用いることができる。

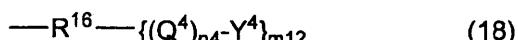
## 【化40】



(式(17)中、 $R^{1\sim 4}$ は前記式(2)で表される基、前記式(3)で表される基、前記式(18)で表される基、又は、前記式(20)で表される基を表し、 $R^{1\sim 5}$ は前記式(4)で表される基を表し、 $m_{11}$ は0以上の整数を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を表す。 $R^{1\sim 5}$ が複数個ある場合は同一でも異なっていてもよい。式(17)中の水素原子は $R^{1\sim 4}$ 、 $R^{1\sim 5}$ 以外の置換基と置き換えられていてもよい。)

10

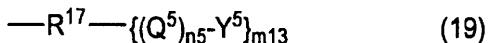
## 【化41】



(式(18)中、 $R^{1\sim 6}$ は単結合、又は、置換基を有していてもよい( $1+m_{12}$ )価の有機基を表し、 $Q^4$ は2価の有機基を表し、 $Y^4$ は、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{S}\text{O}_2\text{R}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{R})_2$ 又は $-\text{B}(\text{R})_2$ を表し、 $n_4$ は0以上の整数を表し、 $\text{R}$ は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、 $m_{12}$ は1以上の整数を表す。但し、 $R^{1\sim 6}$ が単結合である場合、 $m_{12}$ は1を表す。 $Q^4$ 、 $Y^4$ 、 $n_4$ 、 $R$ の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

20

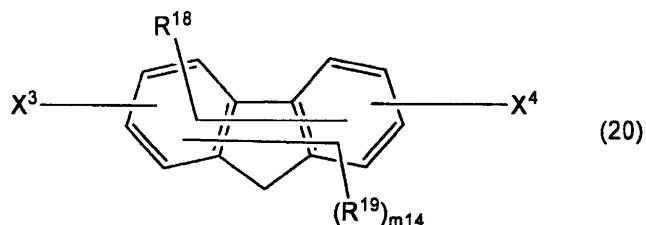
## 【化42】



(式(19)中、 $R^{1\sim 7}$ は単結合、又は、置換基を有していてもよい( $1+m_{13}$ )価の有機基を表し、 $Q^5$ は2価の有機基を表し、 $Y^5$ は、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、 $-\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{P}(\text{R})_2$ 、 $-\text{SR}$ を表し、 $n_5$ は0以上の整数を表し、 $\text{R}$ は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6~50のアリール基を表し、 $m_{13}$ は1以上の整数を表す。但し、 $R^{1\sim 7}$ が単結合である場合、 $m_{13}$ は1を表す。 $Q^5$ 、 $Y^5$ 、 $n_5$ 、 $R$ の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

30

## 【化43】

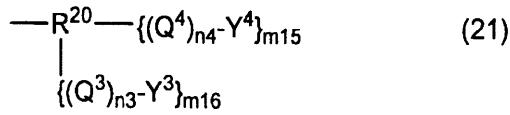


40

(式(20)中、 $R^{1\sim 8}$ は前記式(8)で表される基、前記式(9)で表される基、式(21)で表される基又は式(22)で表される基を表し、 $R^{1\sim 9}$ は前記式(4)で表される基を表し、 $m_{14}$ は0以上の整数を表し、 $X^3$ 及び $X^4$ は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を示す。 $R^{1\sim 9}$ が複数個ある場合は同一でも異なっていてもよい。式(20)中の水素原子は $R^{1\sim 8}$ 、 $R^{1\sim 9}$ 以外の置換基と置き換えられていてもよい。)

50

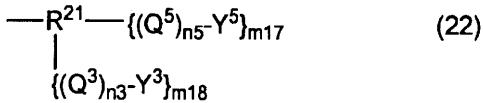
## 【化44】



(式(21)中、R<sup>20</sup>は置換基を有してもよい(1+m15+m16)価の有機基を表し、Q<sup>4</sup>、n4、Y<sup>4</sup>、Q<sup>3</sup>、n3、Y<sup>3</sup>は前述と同じ意味を表し、m15及びm16はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、Q<sup>4</sup>、n4、Y<sup>4</sup>、Q<sup>3</sup>、n3、Y<sup>3</sup>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

10

## 【化45】



(式(22)中、R<sup>21</sup>は置換基を有してもよい(1+m17+m18)価の有機基を表し、Q<sup>5</sup>、n5、Y<sup>5</sup>、Q<sup>3</sup>、n3、Y<sup>3</sup>は前述と同じ意味を表し、m15及びm16はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、Q<sup>5</sup>、n5、Y<sup>5</sup>、Q<sup>3</sup>、n3、Y<sup>3</sup>の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

20

## 【0161】

-式(17)で表される化合物-

式(17)中、R<sup>14</sup>は前記式(2)で表される基、前記式(3)で表される基、前記式(18)で表される基、又は、前記式(20)で表される基を表し、R<sup>15</sup>は前記式(4)で表される基を表す。m11は0以上の整数を表し、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を表す。m11は、好ましくは0~3であり、より好ましくは0~2である。R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>以外の置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【0162】

30

-式(18)で表される基-

式(18)中、R<sup>16</sup>は単結合、又は、置換基を有してもよい(1+m12)価の有機基を表す。式(18)で表される基は、一価の基である。

## 【0163】

式(18)中、R<sup>3</sup>で表される置換基を有してもよい(1+m12)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有してもよい炭素原子数1~20のアルキル基からm12個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有してもよい炭素原子数6~30のアリール基からm12個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有してもよい炭素原子数1~50のアルコキシ基からm12個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm12個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有す

40

50

るシリル基から  $m - 2$  個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から  $m - 1$  2 個の水素原子を除いた基、アリール基から  $m - 2$  個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から  $m - 2$  個の水素原子を除いた基が好ましい。

#### 【 0 1 6 4 】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

#### 【 0 1 6 5 】

式(18)中、 $m - 2$  は 1 以上の整数を表す。但し、 $R^{1-6}$  が単結合である場合、 $m - 2$  は 1 を表す。 $m - 2$  は、合成の容易さの観点から、好ましくは 1 ~ 4 であり、より好ましくは 1 ~ 3 である。 10

#### 【 0 1 6 6 】

式(18)中、 $Q^4$  で表される 2 倍の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、1,9-ノニレン基、1,12-ドデシレン基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 50 の 2 倍の鎖状飽和炭化水素基；エテニレン基、プロペニレン基、3-ブテニレン基、2-ブテニレン基、2-ペンテニレン基、2-ヘキセニレン基、2-ノネニレン基、2-ドデセニレン基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 50 のアルケニレン基、及び、エチニレン基を含む、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 50 の 2 倍の鎖状不飽和炭化水素基；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数 3 ~ 50 の 2 倍の環状飽和炭化水素基；1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、ビフェニル-4,4'-ジイル基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 50 のアリーレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレンオキシ基（即ち、式：-R<sup>d</sup>-O-（式中、 $R^d$  はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 50 のアルキレン基）で表される 2 倍の有機基）；炭素原子を含む置換基を有するイミノ基；炭素原子を含む置換基を有するシリレン基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。合成の容易さの観点からは、2 倍の鎖状飽和炭化水素基、アリーレン基、アルキレンオキシ基が好ましい。 20

#### 【 0 1 6 7 】

前記  $Q^4$  で表される 2 倍の有機基の例として挙げた基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

#### 【 0 1 6 8 】

式(18)中、 $Y^4$  は、-CO<sub>2</sub>R、-SO<sub>3</sub>R、-SO<sub>2</sub>R、-PO<sub>3</sub>(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 又は-B(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を表す。R<sub>2</sub> は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 50 のアリール基を表す。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複 30

10

20

30

40

50

数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。Rとしては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数1～20のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6～30のアリール基等が挙げられる。

#### 【0169】

式(18)中、n4は0以上の整数を表し、原料モノマーの合成の観点から、好ましくは0から8の整数であり、より好ましくは0から2の整数である。

#### 【0170】

-式(19)で表される基-

#### 【0171】

式(19)中、R<sup>17</sup>は単結合、又は、置換基を有していてもよい(1+m13)価の有機基を表す。式(19)で表される基は、一価の基である。

#### 【0172】

式(19)中、R<sup>17</sup>で表される置換基を有していてもよい(1+m13)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルキル基からm13個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリール基からm13個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50のアルコキシ基からm13個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm13個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm13個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm13個の水素原子を除いた基、アリール基からm13個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm13個の水素原子を除いた基が好ましい。

#### 【0173】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

#### 【0174】

式(19)中、m13は1以上の整数を表す。但し、R<sup>17</sup>が単結合である場合、m13は1を表す。m13は、合成の容易さの観点から、好ましくは1～4であり、より好ましくは1～3である。

#### 【0175】

式(19)中、Q<sup>5</sup>で表される2価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、1,9-ノニレン基、1,12-ドデシレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50の2価の鎖状飽和炭化水素基；エテニレン基、プロペニレン基、3-ブテニレン基、2-ブテニレン基、2

10

20

30

40

50

- ペンテニレン基、2 - ヘキセニレン基、2 - ノネニレン基、2 - ドデセニレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数2～50のアルケニレン基、及び、エチニレン基を含む、置換基を有していてもよい炭素原子数2～50の2価の鎖状不飽和炭化水素基；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数3～50の2価の環状飽和炭化水素基；1，3 - フェニレン基、1，4 - フェニレン基、1，4 - ナフチレン基、1，5 - ナフチレン基、2，6 - ナフチレン基、ビフェニル-4，4' - ディル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6～50のアリーレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基（即ち、式：-R<sup>d</sup>-O-（式中、R<sup>d</sup>はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50のアルキレン基）で表される2価の有機基）；炭素原子を含む置換基を有するイミノ基；炭素原子を含む置換基を有するシリレン基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。合成の容易さの観点からは、2価の鎖状飽和炭化水素基、アリーレン基、アルキレンオキシ基が好ましい。

## 【0176】

前記Q<sup>5</sup>で表される2価の有機基の例として挙げた基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

## 【0177】

式(19)中、Y<sup>5</sup>は、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、-N(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>、-P(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-SR<sub>3</sub>を表す。R<sub>1</sub>は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有していてもよい炭素原子数6～50のアリール基を表す。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。該置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。R<sub>2</sub>としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数1～20のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6～30のアリール基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基におけるアルキル基は、前述したアルキル基と同様である。ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン化についてのハロゲン原子は、前述したハロゲン原子と同様である。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化プロピル基、ハロゲン化ブチル基等が挙げられる。

## 【0178】

式(19)中、n<sub>5</sub>は0以上の整数を表し、原料モノマーの合成の観点から、好ましくは0から8の整数であり、より好ましくは0から2の整数である。

## 【0179】

- 式(20)で表される化合物 -

式(20)中、R<sup>1～8</sup>は前記式(8)で表される基、前記式(9)で表される基、前記式(21)で表される基、又は、前記式(22)で表される基を表し、R<sup>1～9</sup>は前記式(4)で表される基を表す。m<sub>14</sub>は0以上の整数を表し、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を示す。m<sub>14</sub>は、好ましくは1～4であり、より好ましくは

10

20

30

40

50

1～3である。 $R^{1\sim 8}$ 、 $R^{1\sim 9}$ 以外の置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

#### 【0180】

- 式(21)で表される基 -

式(21)中、 $R^{2\sim 0}$ は置換基を有していてもよい( $1+m15+m16$ )価の有機基を表す。式(21)で表される基は、一価の基である。

#### 【0181】

式(21)中、 $R^{2\sim 0}$ で表される置換基を有していてもよい( $1+m15+m16$ )価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルキル基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6～30のアリール基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～50のアルコキシ基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基、アリール基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から( $m15+m16$ )個の水素原子を除いた基が好ましい。

#### 【0182】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

#### 【0183】

式(21)中、 $m15$ 、 $m16$ はそれぞれ独立して1以上の整数(例えば、それぞれ、1、2、3)を表す。

#### 【0184】

式(21)中、 $Q^4$ 、 $n4$ 、 $Y^4$ 、 $Q^3$ 、 $n3$ 、 $Y^3$ は前述と同じ意味を表し、 $Q^4$ 、 $n4$ 、 $Y^4$ 、 $Q^3$ 、 $n3$ 、 $Y^3$ の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。

#### 【0185】

- 式(22)で表される基 -

式(22)中、 $R^{2\sim 1}$ は置換基を有していてもよい( $1+m17+m18$ )価の有機基を表す。式(22)で表される基は、一価の基である。

#### 【0186】

式(22)中、 $R^{2\sim 1}$ で表される置換基を有していてもよい( $1+m17+m18$ )価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルキル基から( $m17+m18$ )個の水素原子を除いた基；

10

20

30

40

50

フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数6~30のアリール基から( $m_{17} + m_{18}$ )個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有していてもよい炭素原子数1~50のアルコキシ基から( $m_{17} + m_{18}$ )個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から( $m_{17} + m_{18}$ )個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から( $m_{17} + m_{18}$ )個の水素原子を除いた基が挙げられる。該置換基の炭素数は上記の炭素数には含まれない。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から( $m_{17} + m_{18}$ )個の水素原子を除いた基、アリール基から( $m_{17} + m_{18}$ )個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から( $m_{17} + m_{18}$ )個の水素原子を除いた基が好ましい。  
10

## 【0187】

前記置換基としては、例えば、前述の式(1)に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

【0188】  
20

式(22)中、 $m_{17}$ 、 $m_{18}$ は1以上の整数(例えば、それぞれ、1、2、3)を表す。

## 【0189】

式(22)中、 $Q^5$ 、 $n_5$ 、 $Y^5$ 、 $Q^3$ 、 $n_3$ 、 $Y^3$ は前述と同じ意味を表し、 $Q^5$ 、 $n_5$ 、 $Y^5$ 、 $Q^3$ 、 $n_3$ 、 $Y^3$ の各々は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。

## 【0190】

また、本発明の高分子化合物中に前記式(1)で表される構造単位、前記式(7)で表される構造単位、前記式(10)で表される構造単位及び前記式(11)で表される構造単位からなる群より選ばれる1種以上の構造単位とともに、前記式(1)で表される構造単位、前記式(7)で表される構造単位、前記式(10)で表される構造単位及び前記式(11)で表される構造単位以外の構造単位を含有させる場合には、前記式(17)、(20)で表される化合物に加えて、式(23)で表される化合物を縮合重合させることで、-A<sub>a</sub>-で表される構造単位を更に有する高分子化合物を製造することができる。  
30



(式(23)中、 $A_a$ は前記A<sub>r</sub><sup>-1</sup>で表される置換基を有していてもよい2価の芳香族基又は置換基を有していてもよい2価の芳香族アミン残基を表し、 $X^5$ 及び $X^6$ は、それ独立に、縮合重合に関与する基を表す。)

## 【0191】

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 及び $X^6$ で表される縮合重合に関与する基としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル残基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、-B(OH)<sub>2</sub>、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等が挙げられる。  
40

## 【0192】

縮合重合に関与する基として選択され得るハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

## 【0193】

前記縮合重合に関与する基として選択され得るアルキルスルホネート基としては、メタノスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基が例示さ  
50

れる。

前記縮合重合に関与する基として選択され得るアリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基が例示される。

**【0194】**

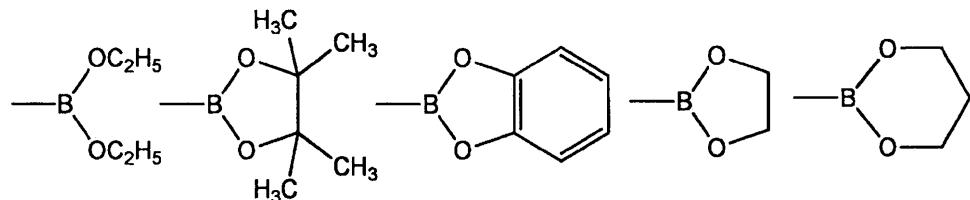
前記縮合重合に関与する基として選択され得るアリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基が例示される。

**【0195】**

前記縮合重合に関与する基として選択され得るホウ酸エステル残基としては、下記式で表される基が例示される。

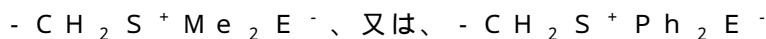
**【0196】**

**【化46】**



**【0197】**

前記縮合重合に関与する基として選択され得るスルホニウムメチル基としては、下記式：



(式中、Eはハロゲン原子を示す。Phはフェニル基を示し、以下、同じである。) で表される基が例示される。

**【0198】**

前記縮合重合に関与する基として選択され得るホスホニウムメチル基としては、下記式：



(式中、Eは前述と同じ意味を表す。) で表される基が例示される。

**【0199】**

前記縮合重合に関与する基として選択され得るホスホネートメチル基としては、下記式：



(式中、R<sup>j</sup>はアルキル基、アリール基、又はアリールアルキル基を示す。) で表される基が例示される。

**【0200】**

前記縮合重合に関与する基として選択され得るモノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

**【0201】**

縮合重合に関与する基として好適な基は、重合反応の種類によって異なるが、例えば、Yamamotoカップリング反応等の0価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基が挙げられる。また、Suzukiカップリング反応等のニッケル触媒又はパラジウム触媒を用いる場合には、アルキルスルホネート基、ハロゲン原子、ホウ酸エステル残基、-B(OH)<sub>2</sub>等が挙げられ、酸化剤又は電気化学的に酸化重合する場合には、水素原子が挙げられる。

**【0202】**

前述した高分子化合物の製造方法1としては、例えば、高分子化合物の製造方法1-1及び1-2が挙げられる。

**【0203】**

10

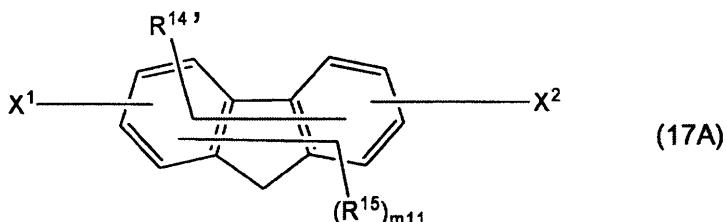
20

30

40

50

高分子化合物の製造方法 1 - 1 は、下記式(17A)：  
【化47】



(式(17A)中、 $R^{1\sim 4}$ は前記式(2)で表される基又は前記式(3)で表される基を表す。 $R^{1\sim 5}$ 、 $m11$ 、 $X^1$ 及び $X^2$ は、前述と同じ意味を表す。式(17A)中の水素原子は $R^{1\sim 4}$ 、 $R^{1\sim 5}$ 以外の置換基と置き換えられていてもよい。)

で表される有機化合物を重合させて、前記式(1)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ることを含む、前記式(1)で表される構造単位を有する高分子化合物の製造方法である。

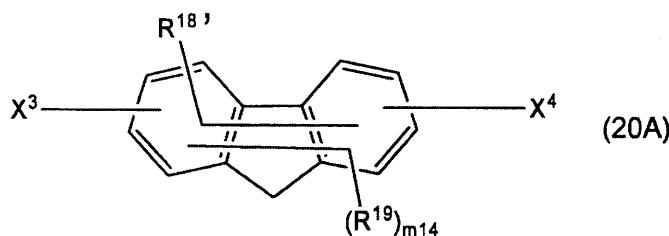
【0204】

式(17A)で表される有機化合物における基の詳細は、式(17)で表される有機化合物のものと同様である。製造方法1-1では、式(17A)で表される有機化合物のみならず、式(17)で表される有機化合物、式(20)で表わされる有機化合物、及び式(23)で表される有機化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の他の有機化合物をさらに重合させてもよい。製造方法1-1では、式(17A)で表される有機化合物における $R^{1\sim 4}$ 、 $R^{1\sim 5}$ 、 $m11$ は、それぞれ、式(1)で表される構造単位を有する高分子化合物における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m1$ に対応する。

【0205】

高分子化合物の製造方法1-2は、下記式(20A)：

【化48】



(式(20A)中、 $R^{1\sim 8}$ は前記式(8)で表される基又は前記式(9)で表される基を表す。 $R^{1\sim 9}$ 、 $m14$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は、前述と同じ意味を表す。式(20A)中の水素原子は $R^{1\sim 8}$ 、 $R^{1\sim 9}$ 以外の置換基と置き換えられていてもよい。)

で表される有機化合物を重合させて、前記式(7)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ることを含む、前記式(7)で表される構造単位を有する高分子化合物の製造方法である。

【0206】

式(20A)で表される有機化合物における基の詳細は、式(20)で表される有機化合物のものと同様である。製造方法1-2では、式(20A)で表される有機化合物のみならず、式(17)で表される有機化合物、式(20)で表わされる有機化合物、及び式(23)で表される有機化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の他の有機化合物をさらに重合させてもよい。製造方法1-2では、式(20A)で表される有機化合物における $R^{1\sim 8}$ 、 $R^{1\sim 9}$ 、 $m14$ は、それぞれ、式(7)で表される構造単位を有する高分子化合物における $R^6$ 、 $R^7$ 、 $m5$ に対応する。

【0207】

また、前述した高分子化合物の製造方法2としては、例えば、高分子化合物の製造方法2-1及び2-2が挙げられる。

10

20

30

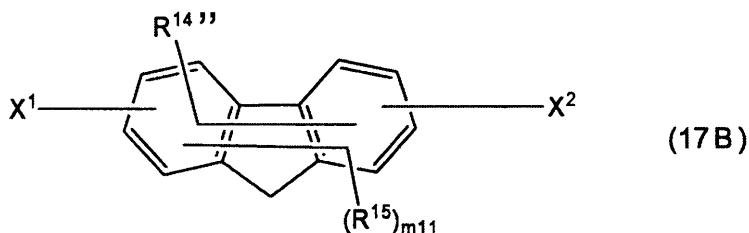
40

50

## 【0208】

高分子化合物の製造方法2-1は、(i)下記式(17B)：

## 【化49】



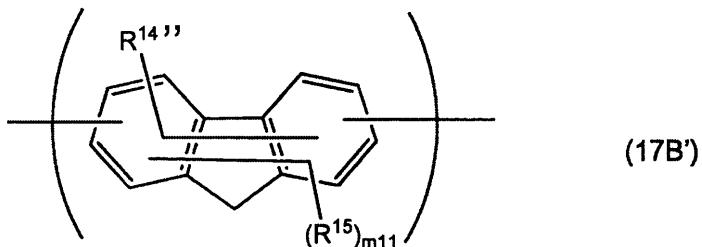
10

(式(17B)中、 $R^{14''''}$ は前記式(18)で表される基又は前記式(19)で表される基を表す。 $R^{15}$ 、 $m_{11}$ 、 $X^1$ 及び $X^2$ は、前述と同じ意味を表す。式(17B)中の水素原子は $R^{14''''}$ 、 $R^{15}$ 以外の置換基と置き換えられてもよい。)

で表される有機化合物を重合させて、

下記式(17B')：

## 【化50】



20

(式(17B')中、 $R^{14''''}$ は前記式(18)で表される基又は前記式(19)で表される基を表す。 $R^{15}$ 及び $m_{11}$ は、前述と同じ意味を表す。式(17B')中の水素原子は $R^{14''''}$ 、 $R^{15}$ 以外の置換基と置き換えられてもよい。)

で表される構造単位を有する高分子化合物を得ること、ならびに

(i i)式(17B')で表される構造単位を有する高分子化合物をイオン化して、前記式(1)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ることを含む、前記式(1)で表される構造単位を有する高分子化合物の製造方法である。本発明はまた、式(17B')で表される構造単位を有する高分子化合物を提供する。式(17B')で表される構造単位は、二価の構造単位である。

30

## 【0209】

式(17B)、(17B')で表される有機化合物における基の詳細は、式(17)で表される有機化合物のものと同様である。製造方法2-1の工程(i)では、式(17B)で表される有機化合物のみならず、式(17)で表される有機化合物、式(20)で表わされる有機化合物、及び式(23)で表される有機化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の他の有機化合物をさらに重合させてもよい。製造方法2-1では、式(17B)、(17B')で表される有機化合物における $R^{14''''}$ 、 $R^{15}$ 、 $m_{11}$ は、それぞれ、式(1)で表される構造単位を有する高分子化合物における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m_1$ に対応する。

40

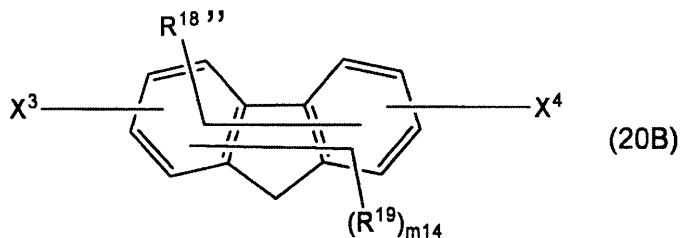
## 【0210】

製造方法2-1の工程(i i)では、式(17B')で表される構造単位を有する高分子化合物をイオン化することにより、 $R^{14''''}$ において、式(18)で表される基又は式(19)で表される基(非イオン性基)が、式(2)で表される基又は式(3)で表される基(イオン性基)に変換される。

## 【0211】

高分子化合物の製造方法2-2は、(i')下記式(20B)：

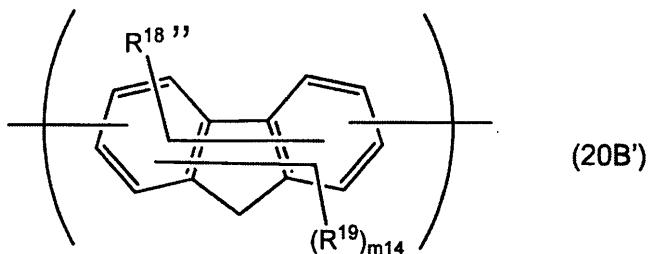
## 【化51】



(式(20B)中、R<sup>18'''</sup>は前記式(21)で表される基又は前記式(22)で表される基を表す。R<sup>19</sup>、m14、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>は、前述と同じ意味を表す。式(20B)中の水素原子はR<sup>18'''</sup>、R<sup>19</sup>以外の置換基と置き換えられていてもよい。) 10  
で表される有機化合物を重合させて、

下記式(20B')：

## 【化52】



(式(20B')中、R<sup>18'''</sup>は前記式(21)で表される基又は前記式(22)で表される基を表す。R<sup>19</sup>及びm14は、前述と同じ意味を表す。式(20B')中の水素原子はR<sup>18'''</sup>、R<sup>19</sup>以外の置換基と置き換えられていてもよい。) 20  
で表される構造単位を有する高分子化合物を得ること、ならびに

(i i')式(20B')で表される構造単位を有する高分子化合物をイオン化して、前記式(7)で表される構造単位を有する高分子化合物を得ることを含む、前記式(7)で表される構造単位を有する高分子化合物の製造方法である。本発明はまた、式(20B')で表される構造単位を有する高分子化合物を提供する。式(20B')で表される構造単位は、二価の構造単位である。 30

## 【0212】

式(20B)、(20B')で表される有機化合物における基の詳細は、式(20)で表される有機化合物のものと同様であり得る。製造方法2-2の工程(i)では、式(20B)で表される有機化合物のみならず、式(17)で表される有機化合物、式(20)で表わされる有機化合物、及び式(23)で表される有機化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の他の有機化合物をさらに重合させてもよい。製造方法2-2では、式(20B)、(20B')で表される有機化合物におけるR<sup>18'''</sup>、R<sup>19</sup>、m14は、それぞれ、式(7)で表される構造単位を有する高分子化合物におけるR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、m5に対応する。 40

## 【0213】

製造方法2-2の工程(i i')では、式(20B')で表される構造単位を有する高分子化合物をイオン化することにより、R<sup>18'''</sup>において、式(21)で表される基又は式(22)で表される基(非イオン性基)が、式(8)で表される基又は式(9)で表される基(イオン性基)に変換される。

## 【0214】

製造方法2-1の工程(i i)、製造方法2-2の工程(i i')におけるイオン化としては、例えば、カチオン化、アニオン化が挙げられる。イオン化としては、工程(i)で得られた高分子化合物を、金属水酸化物、金属炭酸塩、アルキルアンモニウムヒドロキシド等の試薬、あるいはハロゲン化アルキル、SbF<sub>5</sub>等の試薬と、必要に応じて水や有 50

機溶媒に溶解し、有機溶媒の融点以上沸点以下の温度で反応させる方法が挙げられる。

【0215】

本発明の高分子化合物を製造する際には、例えば、縮合重合に関する基を複数有する前記一般式(17)又は(20)で表される化合物(モノマー)を、必要に応じて有機溶媒に溶解し、アルカリや適当な触媒を用いて、有機溶媒の融点以上沸点以下の温度で反応させる重合方法を採用してもよい。このような重合方法としては、例えば、“オルガニックリアクションズ(Organic Reactions)”, 第14巻, 270-490頁, ジョンワイリー アンド サンズ(John Wiley & Sons, Inc.), 1965年、“オルガニックシンセシーズ(Organic Syntheses)”, コレクティブ第6巻(Collective Volume VI), 407-411頁, ジョンワイリー アンド サンズ(John Wiley & Sons, Inc.), 1988年、ケミカル レビュー(Chem. Rev.), 第95巻, 2457頁(1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー(J. Organomet. Chem.), 第576巻, 147頁(1999年)、マクロモレキュラーケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム(Macromol. Chem., Macromol. Symp.), 第12巻, 229頁(1987年)に記載の公知の方法を採用することができる。10

【0216】

本発明の高分子化合物を製造する際には、縮合重合に関する基に応じて、既知の縮合重合反応を採用してもよい。このような重合方法としては、例えば、該当するモノマーを、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)錯体により重合する方法、FeCl<sub>3</sub>等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法等が挙げられる。このような重合反応の中でも、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、及びニッケルゼロ価錯体により重合する方法が、得られる高分子化合物の構造制御がし易いので好ましい。20

【0217】

本発明の高分子化合物の好ましい製造方法の1つの態様は、縮合重合に関する基として、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基及びアリールアルキルスルホネート基からなる群から選択される基を有する原料モノマーを用いて、ニッケルゼロ価錯体の存在下で縮合重合して、高分子化合物を製造する方法である。このように使用する原料モノマーとしては、例えば、ジハロゲン化化合物、ビス(アルキルスルホネート)化合物、ビス(アリールスルホネート)化合物、ビス(アリールアルキルスルホネート)化合物、ハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物及びアリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。30

【0218】

前記高分子化合物の好ましい製造方法の他の態様は、縮合重合に関する基として、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、-B(OH)<sub>2</sub>、及びホウ酸エステル残基からなる群から選ばれる基を有し、全原料モノマーが有する、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基及びアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計(J)と、-B(OH)<sub>2</sub>及びホウ酸エステル残基のモル数の合計(K)の比が実質的に1(通常K/Jは0.7~1.2の範囲)である原料モノマーを用いて、ニッケル触媒又はパラジウム触媒の存在下で縮合重合して、高分子化合物を製造する方法である。40

【0219】

前記有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために十分に脱酸素処理を施した有機溶媒を用いることが好ましい。高分子化合物を50

製造する際には、このような有機溶媒を用いて不活性雰囲気下で反応を進行させることが好ましい。また、前記有機溶媒においては、前記脱酸素処理と同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応等の水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

#### 【0220】

前記有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の不飽和炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等のエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジン等のアミン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルモルホリンオキシド等のアミド類が例示される。これらの有機溶媒は1種を単独で、又は2種以上を混合して用いてもよい。また、このような有機溶媒の中でも、反応性の観点からはエーテル類がより好ましく、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルが更に好ましく、反応速度の観点からはトルエン、キシレンが好ましい。

10

#### 【0221】

前記高分子化合物を製造する際においては、原料モノマーを反応させるために、アルカリや適当な触媒を添加することが好ましい。このようなアルカリ又は触媒は、採用する重合方法等に応じて選択すればよい。このようなアルカリ又は触媒としては、反応に用いる溶媒に十分に溶解するのが好ましい。また、前記アルカリ又は触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素等の不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリ又は触媒の溶液を添加するか、アルカリ又は触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

20

#### 【0222】

本発明の高分子化合物においては、末端基に重合活性基がそのまま残っていると得られる発光素子の発光特性や寿命特性が低下する可能性があるため、末端基が安定な基で保護されてもよい。このように安定な基で末端基が保護されている場合、本発明の高分子化合物が共役高分子化合物であるときには、該高分子化合物の主鎖の共役構造と連続した共役結合を有していることが好ましく、その構造としては、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基又は複素環基と結合している構造が挙げられる。このような末端基を保護する安定な基としては、例えば、1価の芳香族基が挙げられる。

30

#### 【0223】

前記イオン性基を含有する高分子化合物を製造する好ましい方法としては、例えば、第1工程でカチオン性基を有さない高分子化合物を重合し、第2工程で該高分子化合物からカチオン性基を含有する高分子化合物を製造する方法が挙げられる。第1工程のカチオン性基を有さない高分子化合物を重合する方法としては、例えば、前述の縮合重合反応が挙げられる。第2工程の反応としては、例えば、第1工程で得られた高分子化合物と、金属水酸化物、金属炭酸塩、アルキルアンモニウムヒドロキシド等の試薬を、必要に応じて水や有機溶媒に溶解し、有機溶媒の融点以上沸点以下の温度で反応させる方法が挙げられる。

40

#### 【0224】

前記イオン性基を含有する高分子化合物を製造する他の好ましい別な方法としては、例えば、第1工程でアニオン性基を有さない高分子化合物を重合し、第2工程で該高分子化合物からアニオン性基を有する高分子化合物を製造する方法が挙げられる。第1工程のアニオン性基を有さない高分子化合物を重合する方法としては、例えば、前述の縮合重合反応が挙げられる。第2工程の反応としては、例えば、ハロゲン化アルキル、SbF<sub>5</sub>等の試薬を、必要に応じて水や有機溶媒に溶解し、有機溶媒の融点以上沸点以下の温度で反応させる方法が挙げられる。

50

## 【0225】

前記イオン性基を含有する高分子化合物は必要に応じて、水や有機溶媒による洗浄、再沈殿などの処理によって、不純物を除去してもよい。

## 【0226】

本発明の高分子化合物を含む層は、電界発光素子で用いられた場合、実質的に非発光性であることが好ましい。ここで、所定の高分子化合物を含む層が実質的に非発光性であるとは、以下のとおりの意味である。まず、下記の実施例35において、共役高分子化合物1の代わりに、対象となる高分子化合物を用いる以外は実施例35と同様にして、電界発光素子Aを作製する。一方、下記の比較例1に記載のとおりにして電界発光素子C1を作製する。電界発光素子Aは所定の高分子化合物を含む層を有するが、電界発光素子C1は所定の高分子化合物を含む層を有さない点でのみ、電界発光素子Aと電界発光素子C1とは異なる。次に、電界発光素子A及び電界発光素子C1に10Vの順方向電圧を印加して発光スペクトルを測定する。電界発光素子C1について得られた発光スペクトルにおいて最大ピークを与える波長<sub>λ</sub>を求める。波長<sub>λ</sub>における発光強度を1として、電界発光素子C1について得られた発光スペクトルを規格化し、波長について積分して規格化発光量S<sub>0</sub>を計算する。一方、波長<sub>λ</sub>における発光強度を1として、電界発光素子Aについて得られた発光スペクトルも規格化し、波長について積分して規格化発光量Sを計算する。(S - S<sub>0</sub>) / S<sub>0</sub> × 100%で計算される値が30%以下である場合、即ち、所定の高分子化合物を含む層を有さない電界発光素子C1の規格化発光量に比べ、所定の高分子化合物を含む層を有する電界発光素子Aの規格化発光量の增加分が30%以下である場合に、用いた高分子化合物を含む層は実質的に非発光性であるものとし、(S - S<sub>0</sub>) / S<sub>0</sub> × 100で計算される値が15%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。10

## 【0227】

## &lt;電子デバイス&gt;

次に、本発明の電子デバイスについて説明する。

本発明の電子デバイスは、式(1)で表される構造単位及び式(7)で表される構造単位からなる群から選ばれる1種以上の構造単位を有する高分子化合物を含む層を電荷注入層及び/又は電荷輸送層として備える。

## 【0228】

本発明の電子デバイスとしては、例えば、電界発光素子、光電変換素子が挙げられる。電子デバイスを電界発光素子に用いる場合(以下、「本発明の電界発光素子」ということがある。)、該電子デバイスは発光層を有している。電子デバイスを光電変換素子に用いる場合(以下、「本発明の光電変換素子」ということがある。)、該電子デバイスは電荷分離層を有している。30

## 【0229】

## &lt;電界発光素子&gt;

本発明の電界発光素子は、例えば、陰極、陽極、前記陰極と前記陽極との間に位置する発光層、及び前記発光層と前記陰極又は前記陽極との間に位置し、本発明で用いられる高分子化合物を含む層を有する。本発明の電界発光素子は、任意の構成要素として基板を有することができ、かかる基板の面上に前記陰極、陽極、発光層及び本発明で用いられる高分子化合物を含む層、並びに任意の構成要素を設けた構成とすることができる。40

## 【0230】

本発明の電界発光素子の一態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に発光層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、発光層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、発光層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層50

に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、その上層に発光層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に発光層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。さらに他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、その上層に発光層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。また、これらの態様において、さらに、保護層、バッファー層、反射層等の他の機能を有する層を設けてもよい。なお、電界発光素子の構成については、下記にて別途詳述する。電界発光素子はさらに封止膜、或いは、封止基板が覆い被せられ、電界発光素子が外気と遮断された発光装置が形成される。

10

## 【0231】

本発明の高分子化合物を含む層は、公知の高分子又は低分子の電荷輸送材料、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ等の導電性炭素、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物等の電気伝導性化合物、及びこれらの混合物等と混合されていてもよい。電荷輸送材料としては、以下の正孔輸送層や電子輸送層に用いられるものを用いてもよく、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物としては、以下の陽極又は陰極に用いられるものを用いてもよい。さらに、発光素子としての発光機能を損なわない範囲で、発光や電荷輸送機能を有していない有機材料が混合されていてもよい。

## 【0232】

本発明の電界発光素子は基板側から採光する所謂ボトムエミッションタイプ、基板と反対側から採光する所謂トップエミッションタイプ、両面採光型のいずれのタイプの電界発光素子であってもよい。

20

## 【0233】

高分子化合物を含む層を形成する方法としては、例えば、高分子化合物を含有する溶液を用いて成膜する方法が挙げられる。

## 【0234】

このような溶液からの成膜に用いる溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、エステル類、ニトリル化合物類、ニトロ化合物類、ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アリール類、チオール類、スルフィド類、スルホキシド類、チオケトン類、アミド類、カルボン酸類等の溶解パラメーターが9.3以上の溶媒が好ましい。該溶媒の例（各括弧内の値は、各溶媒の溶解パラメーターの値を表す）としては、水(21.0)、メタノール(12.9)、エタノール(11.2)、2-プロパノール(11.5)、1-ブタノール(9.9)、t-ブチルアルコール(10.5)、アセトニトリル(11.8)、1,2-エタンジオール(14.7)、N,N-ジメチルホルムアミド(11.5)、ジメチルスルホキシド(12.8)、酢酸(12.4)、ニトロベンゼン(11.1)、ニトロメタン(11.0)、1,2-ジクロロエタン(9.7)、ジクロロメタン(9.6)、クロロベンゼン(9.6)、ブロモベンゼン(9.9)、ジオキサン(9.8)、炭酸プロピレン(13.3)、ピリジン(10.4)、二硫化炭素(10.0)、及びこれらの溶媒の混合溶媒が挙げられる。（溶解パラメータの値は溶剤ハンドブック 第14刷（株）講談社 参照）。ここで、2種の溶媒（溶媒1、溶媒2とする）を混合してなる混合溶媒について説明すると、該混合溶媒の溶解パラメーター( $m$ )は、 $m = \frac{1}{1} \times \frac{1}{1} + \frac{2}{2} \times \frac{2}{2}$ により求めることとする（ $_1$ は溶媒1の溶解パラメーター、 $_1$ は溶媒1の体積分率、 $_2$ は溶媒2の溶解パラメーター、 $_2$ は溶媒2の体積分率である。）。

30

## 【0235】

溶液からの成膜方法としては、例えば、スピントコート法、キャスティング法、マイクログラビア印刷法、グラビア印刷法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ノズルコート法等の塗布法が挙げられる。

## 【0236】

40

50

高分子化合物を含む層の厚さは、用いる高分子化合物によって最適値が異なるため、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、1 nm ~ 1 μm であることが好ましく、2 nm ~ 500 nm であることがより好ましく、2 nm ~ 200 nm であることがさらに好ましい。発光層を保護する観点からは、該厚さは、5 nm ~ 1 μm であることが好ましい。

#### 【0237】

電界発光素子は、陰極及び陽極を有し、陰極と陽極間に発光層を有するが、さらに構成要素を備えることができる。

例えば、陽極と発光層との間には正孔注入層、正孔輸送層のうちの1層以上を有することができる。正孔注入層が存在する場合は、発光層と正孔注入層との間に正孔輸送層を1層以上有することができる。10

一方、陰極と発光層との間には電子注入層、電子輸送層のうちの1層以上を有することができる。電子注入層が存在する場合は、発光層と電子注入層との間に電子輸送層を1層以上有することができる。

本発明に用いられる組成物を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等に用いることができる。組成物を含む層を正孔注入層、正孔輸送層として用いる場合、第1の電極は陽極となり、第2の電極は陰極となる。組成物を含む層を電子注入層、電子輸送層として用いる場合、第1の電極は陰極となり、第2の電極は陽極となる。

#### 【0238】

ここで、陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給する電極であり、陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給する電極である。20

発光層とは、電界を印加した際に、陽極又は陽極側に隣接する層より正孔を受け取り、陰極又は陰極側に隣接する層より電子を受け取る機能、受け取った電荷を電界の力で移動させる機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する層をいう。

電子注入層とは、陰極に隣接する層であり、陰極から電子を受け取る機能を有する層であり、さらに必要に応じて電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能、発光層へ電子を供給する機能のいずれかを有する層をいう。電子輸送層とは、主に電子を輸送する機能を有する層であり、さらに必要に応じて、陰極から電子を受け取る機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能、発光層へ電子を供給する機能のいずれかを有する層をいう。30

正孔注入層とは、陽極に隣接する層であり、陽極から正孔を受け取る機能を有する層であり、さらに必要に応じて正孔を輸送する機能、発光層へ正孔を供給する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有する層をいう。正孔輸送層とは、主に正孔を輸送する機能を有する層であり、さらに必要に応じて、陽極から正孔を受け取る機能、発光層へ正孔を供給する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有する層をいう。

なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶことがある。また、電子注入層と正孔注入層を総称して電荷注入層と呼ぶことがある。

#### 【0239】

即ち、本発明の電界発光素子は下記の層構成(a)を有することができ、又は、層構成(a)から、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層の1層以上を省略した層構成を有することもできる。層構成(a)において、本発明の高分子化合物を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層及びからなる群から選ばれる1つ以上の層として用いることができる。

#### 【0240】

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

#### 【0241】

ここで、符号「-」は各層が隣接して積層されていることを示す。「(正孔輸送層)」

50

は、正孔輸送層を1層以上含む層構成を示す。「(電子輸送層)」は、電子輸送層を1層以上含む層構成を示す。以下の層構成の説明においても同様である。

#### 【0242】

さらに、本発明の電界発光素子は、1つの積層構造中に2層の発光層を有することができる。この場合、電界発光素子は下記の層構成(b)を有することができ、又は、層構成(b)から、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、電極の1層以上を省略した層構成を有することもできる。層構成(b)において、本発明の高分子化合物を含む層は、陽極と陽極に最も近い発光層との間に存在する層として用いられるか、陰極と陰極に最も近い発光層との間に存在する層として用いられる。

#### 【0243】

(b) 陽極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層) - 発光層 - (電子輸送層) - 電子注入層 - 電極  
- 正孔注入層 - (正孔輸送層) - 発光層 - (又は電子輸送層) - 電子注入層 - 陰極

#### 【0244】

さらに、本発明の電界発光素子は、1つの積層構造中に3層以上の発光層を有することができる。この場合、電界発光素子は下記の層構成(c)を有することができ、又は、層構成(c)から、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、電極の1層以上を省略した層構成を有することもできる。層構成(c)において、本発明の高分子化合物を含む層は、陽極と陽極に最も近い発光層との間に存在する層として用いられるか、陰極と陰極に最も近い発光層との間に存在する層として用いられる。

#### 【0245】

(c) 陽極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層) - 発光層 - (電子輸送層) - 電子注入層 - 繰返し単位A - 繰返し単位A - ··· - 陰極

ここで、「繰返し単位A」は、電極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層) - 発光層 - (電子輸送層) - 電子注入層の層構成の単位を示す。

#### 【0246】

本発明の電界発光素子の好ましい層構成としては、例えば、下記の構成が挙げられる。下記層構成において、本発明の高分子化合物を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層からなる群から選ばれる1つ以上の層として用いることができる。

(a) 陽極 - 正孔注入層 - 発光層 - 陰極

(b) 陽極 - 発光層 - 電子注入層 - 陰極

(c) 陽極 - 正孔注入層 - 発光層 - 電子注入層 - 陰極

(d) 陽極 - 正孔注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 陰極

(e) 陽極 - 正孔注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子注入層 - 陰極

(f) 陽極 - 発光層 - 電子輸送層 - 電子注入層 - 陰極

(g) 陽極 - 正孔注入層 - 発光層 - 電子輸送層 - 電子注入層 - 陰極

(h) 陽極 - 正孔注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子輸送層 - 電子注入層 - 陰極

#### 【0247】

本発明の高分子化合物を含む層は、電子注入層又は電子輸送層であることが好ましい。高分子化合物を含む層が、電子注入層又は電子輸送層である場合、第1の電極は陰極である。

#### 【0248】

本発明の電界発光素子は、さらに電極との密着性向上や電極からの電荷の注入の改善のために、電極に隣接して絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層又は発光層の界面に薄いバッファー層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して用いることができる。

#### 【0249】

次に、本発明の電界発光素子を構成する各層の材料及び形成方法について、より詳説する。

#### 【0250】

10

20

30

40

50

- 基板 -

本発明の電界発光素子を構成する基板は、電極を形成し、有機層を形成する際に化学的に変化しないものであればよく、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、シリコン等の基板、これらを積層した基板が用いられる。前記基板としては、市販のものが入手可能であり、又は公知の方法により製造することができる。

本発明の電界発光素子がディスプレイ装置の画素を構成する際には、当該基板上に画素駆動用の回路が設けられていてもよいし、当該駆動回路上に平坦化膜が設けられていてもよい。平坦化膜が設けられる場合には、該平坦化膜の中心線平均粗さ ( $R_a$ ) が  $R_a < 10 \text{ nm}$  を満たすことが好ましい。

$R_a$  は、日本工業規格 JIS の JIS-B 0601-2001 に基づいて、JIS-B 0651 から JIS-B 0656 及び JIS-B 0671-1 等を参考に計測できる。 10

【 0251 】

- 陽極 -

本発明の電界発光素子を構成する陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、発光層等で用いられる有機半導体材料への正孔供給性の観点から、かかる陽極の発光層側表面の仕事関数が  $4.0 \text{ eV}$  以上であることが好ましい。

陽極の材料には、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物等の電気伝導性化合物、及びこれらの混合物等を用いることができる。具体的には、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、及び、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、これらの導電性金属酸化物と金属との混合物等が挙げられる。 20

前記陽極は、これら材料の 1 種又は 2 種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。多層構造である場合は、仕事関数が  $4.0 \text{ eV}$  以上である材料を発光層側の最表面層に用いることがより好ましい。

【 0252 】

陽極の作製方法としては、公知の方法が利用でき、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、溶液からの成膜による方法 (高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい) 等が挙げられる。

【 0253 】

陽極の厚さは、通常  $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$  であり、好ましくは  $40 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  である。 30

また、短絡等の電気的接続の不良を防止する観点から、陽極の発光層側表面の中心線平均粗さ ( $R_a$ ) は  $R_a < 10 \text{ nm}$  を満たすこと好ましく、 $R_a < 5 \text{ nm}$  を満たすことがより好ましい。

【 0254 】

さらに、該陽極は上記方法にて作製した後に、UV オゾン、シランカップリング剤、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン等の電子受容性化合物を含む溶液等で表面処理を行うことができる。表面処理によって該陽極に接する層との電気的接続が改善される。 40

【 0255 】

本発明の電界発光素子において陽極を光反射電極として用いる場合には、かかる陽極が、高光反射性金属からなる光反射層と  $4.0 \text{ eV}$  以上の仕事関数を有する材料を含む高仕事関数材料層を組み合わせた多層構造が好ましい。

このような陽極の構成としては、

( i ) Ag-MoO<sub>3</sub>

( ii ) (Ag-Pd-Cu 合金) - (ITO 及び / 又は IZO)

( iii ) (Al-Nd 合金) - (ITO 及び / 又は IZO)

( iv ) (Mo-Cr 合金) - (ITO 及び / 又は IZO)

( v ) (Ag-Pd-Cu 合金) - (ITO 及び / 又は IZO) - MoO<sub>3</sub>

が例示される。十分な光反射率を得る為に、Al、Ag、Al 合金、Ag 合金、Cr 合金

50

等の高光反射性金属層の厚さは、50 nm以上であることが好ましく、80 nm以上であることがより好ましい。ITO、IZO、MoO<sub>3</sub>等の高仕事関数材料層の厚さは、通常、5 nm～500 nmの範囲である。

#### 【0256】

##### - 正孔注入層 -

本発明の電界発光素子において、本発明の高分子化合物以外の正孔注入層を形成する材料としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、スターバースト型アミン、フタロシアニン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ( N - ビニルカルバゾール) 誘導体、有機シラン誘導体、及びこれらを含む重合体；酸化バナジウム、酸化タンタル、酸化タンゲステン、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の導電性金属酸化物；ポリアニリン、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子及びオリゴマー；ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸、ポリピロール等の有機導電性材料及びこれらを含む重合体；アモルファスカーボン；テトラシアノキノジメタン誘導体(例えば、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)、1,4-ナフトキノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、ポリニトロ化合物等のアクセプター性有機化合物；オクタデシルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が好適に使用できる。10

前記材料は単一の成分で用いても複数の成分からなる組成物として用いてもよい。また、前記正孔注入層は、前記材料のみからなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、正孔輸送層又はインターレイヤーで用いることができる材料として例示する材料も正孔注入層で用いることができる。20

#### 【0257】

正孔注入層の作製方法としては、公知の方法が利用できる。正孔注入層に用いられる正孔注入材料が無機材料の場合は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が利用でき、低分子有機材料の場合は、真空蒸着法、レーザー転写や熱転写等の転写法、溶液からの成膜による方法(高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい)等が利用できる。また、正孔注入材料が高分子有機材料の場合は、溶液からの成膜による方法が利用できる。30

#### 【0258】

正孔注入材料が、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等の低分子有機材料の場合には、真空蒸着法を用いて正孔注入層を形成することが好ましい。

#### 【0259】

また、高分子化合物バインダーと前記低分子有機材料を分散させた混合溶液を用いて正孔注入層を成膜することもできる。40

混合する高分子化合物バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くない化合物が好適に用いられる。この高分子化合物バインダーとしては、ポリ( N - ビニルカルバゾール)、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ( p - フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンが例示される。

#### 【0260】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔注入材料を溶解させることができる溶媒であればよい。該溶媒として、水、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の含塩50

素溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエスチル溶媒が例示される。

#### 【0261】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンドル法、キャスティング法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法等のコート法、マイクログラビア印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェット印刷法等の塗布法を用いることができる。

パターン形成が容易であるという点で、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェット印刷法等の印刷法やノズルコート法が好ましい。

#### 【0262】

正孔注入層に続いて、正孔輸送層、発光層等の有機化合物層を形成する場合、特に、両方の層を塗布法によって形成する場合には、先に塗布した層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解して積層構造を作製できなくなることがある。この場合には、下層を溶媒不溶化する方法を用いることができる。溶媒不溶化する方法としては、高分子化合物に架橋基を付け、架橋させて不溶化する方法、芳香族ビスアジドに代表される芳香環を有する架橋基を持った低分子化合物を架橋剤として混合し、架橋させて不溶化する方法、アクリレート基に代表される芳香環を有しない架橋基を持った低分子化合物を架橋剤として混合し、架橋させて不溶化する方法、下層を紫外光に感光させて架橋させ、上層の製造に用いる有機溶媒に対して不溶化する方法、下層を加熱して架橋させ、上層の製造に用いる有機溶媒に対して不溶化する方法等が挙げられる。下層を加熱する場合の加熱の温度は通常100～300であり、時間は通常1分～1時間である。

また、架橋以外で下層を溶解させずに積層するその他の方法として、隣り合った層の製造に異なる極性の溶液を用いる方法があり、たとえば、下層に水溶性の高分子化合物を用い、上層に油溶性の高分子化合物を用いて、塗布しても下層が溶解しないようにする方法等がある。

#### 【0263】

正孔注入層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、通常、1nm～1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは10nm～100nmである。

#### 【0264】

##### - 正孔輸送層 -

本発明の電界発光素子において、本発明の高分子化合物以外の正孔輸送層を構成する材料としては、例えば、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ( N - ビニルカルバゾール ) 誘導体、有機シラン誘導体、及びこれらの構造を含む重合体；アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子及びオリゴマー；ポリピロール等の有機導電性材料が挙げられる。

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる高分子化合物であってもよい。また、前記正孔輸送層は、前記材料のみからなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、正孔注入層で用いることができる材料として例示する材料も正孔輸送層で用いることができる。

#### 【0265】

正孔輸送層及びインターレイヤーの成膜方法としては、例えば、正孔注入層の成膜と同

10

20

30

40

50

様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、例えば、スピンドルコート法、キャスティング法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法等の塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法が挙げられる。溶液からの成膜に用いる溶媒としては、例えば、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

#### 【0266】

正孔輸送層に統いて、発光層等の有機層を塗布法にて形成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

10

#### 【0267】

正孔輸送層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、通常、1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 100 nmである。

#### 【0268】

##### - 発光層 -

本発明の電界発光素子において、発光層が高分子化合物を含む場合、該高分子化合物としては、ポリフルオレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリジアルキルフルオレン、ポリフルオレンベンゾチアジアゾール、ポリアルキルチオフェン等の共役高分子化合物を好適に用いることができる。

20

前記高分子化合物を含む発光層は、ペリレン系色素、クマリン系色素、ローダミン系色素等の高分子系色素化合物や、ルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、キナクリドン等の低分子色素化合物を含有してもよい。また、該発光層は、ナフタレン誘導体、アントラセン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系等の色素類、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン及びその誘導体、並びにテトラフェニルブタジエン及びその誘導体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等の燐光を発光する金属錯体を含有してもよい。

30

#### 【0269】

本発明の電界発光素子が有する発光層は、非共役高分子化合物と前記有機色素や前記金属錯体等の発光性有機化合物との組成物から構成されてもよい。非共役高分子化合物としては、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂が挙げられる。前記の非共役高分子化合物は側鎖にカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン化合物、ポルフィリン化合物、及び有機シラン誘導体からなる群から選ばれる1つ以上の誘導体若しくは化合物の構造を有していてもよい。

40

#### 【0270】

発光層が低分子化合物を含む場合、該低分子化合物としては、例えば、ルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、カルバゾール、キナクリドン等の低分子色素化合物、ナフタレン誘導体、ア

50

ントラセン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系、インジゴ系等の色素類、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、フタロシアニン及びその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン及びその誘導体、並びにテトラフェニルブタジエン及びその誘導体等が挙げられる。

発光層が熒光を発光する金属錯体を含む場合、該金属錯体としては、例えば、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、チエニルピリジン配位子含有イリジウム錯体、フェニルキノリン配位子含有イリジウム錯体、トリアザシクロノナン骨格含有テルビウム錯体等が挙げられる。

#### 【0271】

10

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記発光層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0272】

発光層の成膜方法としては、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、例えば、スピンドルコート法、キャスティング法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法等の前記塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法等が挙げられる。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、例えば、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

20

#### 【0273】

発光層に統いて、電子輸送層等の有機化合物層を塗布法にて形成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

#### 【0274】

発光層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、通常、5 nm ~ 1 μm であり、好ましくは10 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは30 nm ~ 200 nm である。

#### 【0275】

30

##### - 電子輸送層 -

本発明の電界発光素子において、本発明の高分子化合物以外の電子輸送層を構成する材料としては、公知のものが使用でき、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。これらのうち、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、並びに8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体が好ましい。

40

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記電子輸送層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、電子注入層で用い

50

ることができる材料として例示する材料も電子輸送層で用いることができる。

**【0276】**

電子輸送層の成膜方法としては、例えば、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法等の前記塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法等が挙げられる。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、例えば、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

**【0277】**

電子輸送層に統いて、電子注入層等の有機化合物層を塗布法にて形成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

**【0278】**

電子輸送層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、通常、 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ である。

**【0279】**

- 電子注入層 -

本発明の電界発光素子において、本発明の高分子化合物以外の電子注入層を構成する材料としては、公知の化合物が使用でき、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体等が挙げられる。

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記電子注入層は、前記材料のみからなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、電子輸送層及び正孔ブロック層で用いることができる材料として例示する材料も電子注入層で用いることができる。

**【0280】**

電子注入層の成膜方法としては、例えば、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法等の前記塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法等が挙げられる。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、例えば、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

**【0281】**

電子注入層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、通常、 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ である。

**【0282】**

- 陰極 -

本発明の電界発光素子において、陰極は、単一の材料又は複数の材料からなる単層構造であってもよいし、複数層からなる多層構造であってもよい。陰極が単層構造である場合

10

20

30

40

50

、陰極の材料としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛、ニッケル、チタン等の低抵抗金属及びこれらを含む合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、これらの導電性金属酸化物と金属との混合物が挙げられ、アルミニウム及びアルミニウムを含む合金が好ましい。多層構造である場合、第1陰極層とカバー陰極層の2層構造、又は第1陰極層、第2陰極層及びカバー陰極層の3層構造が好ましい。ここで、第1陰極層は、陰極の中で最も発光層側にある層をいい、カバー陰極層は2層構造の場合は第1陰極層を、3層構造の場合は第1陰極層と第2陰極層を覆う層をいう。電子供給能の観点からは、第1陰極層の材料の仕事関数が3.5eV以下であることが好ましい。また、仕事関数が3.5eV以下の金属の酸化物、フッ化物、炭酸塩、複合酸化物等も第1陰極層材料として好適に用いられる。カバー陰極層の材料には、抵抗率が低く、水分への耐腐食性が高い金属、金属酸化物等が好適に用いられる。10

#### 【0283】

第1陰極層材料としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属、前記金属を1種類以上含む合金、前記金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物、及びこれらの混合物からなる群より選択される1つ以上の材料等が挙げられる。アルカリ金属又はその酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、モリブデン酸カリウム、チタン酸カリウム、タンゲステン酸カリウム、モリブデン酸セシウムが挙げられる。アルカリ土類金属又はその酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物の例としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸化バリウム、モリブデン酸バリウム、タンゲステン酸バリウムが挙げられる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属を1種類以上含む合金の例としては、Li-Al合金、Mg-Ag合金、Al-Ba合金、Mg-Ba合金、Ba-Ag合金、Ca-Bi-Pb-Sn合金が挙げられる。また、第1陰極層材料として例示した材料と電子注入層を構成する材料として例示した材料との組成物も第1陰極層に使用できる。第2陰極層の材料としては、第1陰極層の材料と同様の材料が例示される。30

#### 【0284】

カバー陰極層の材料の例としては、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛、ニッケル、チタン等の低抵抗金属及びこれらを含む合金、金属ナノ粒子、金属ナノワイヤー、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、これらの導電性金属酸化物と金属との混合物、導電性金属酸化物のナノ粒子、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ等の導電性炭素が挙げられる。

#### 【0285】

陰極が多層構造である場合の例としては、Mg/Al、Ca/Al、Ba/Al、NaF/Al、KF/Al、RbF/Al、CsF/Al、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al等の第1陰極層とカバー陰極層の2層構造、LiF/Ca/Al、NaF/Ca/Al、KF/Ca/Al、RbF/Ca/Al、CsF/Ca/Al、Ba/Al/Ag、KF/Al/Ag、KF/Ca/Ag、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ca/Ag等の第1陰極層、第2陰極層及びカバー陰極層の3層構造が挙げられる。ここで、符号「/」は各層が隣接していることを示す。なお、第2陰極層の材料が第1陰極層の材料に対して還元作用を有することが好ましい。ここで、材料間の還元作用の有無・程度は、例えば、化合物間の結合解離エネルギー( $rH^\circ$ )から見積もることができる。即ち、第2陰極層を構成する材料による、第1陰極層を構成する材料に対する還元反応において、結4050

合解離エネルギーが正である組み合わせの場合、第2陰極層の材料が第1陰極層の材料に対して還元作用を有すると言える。結合解離エネルギーは、例えば「電気化学便覧第5版」(丸善、2000年発行)、「熱力学データベースMALT」(科学技術社、1992年発行)で参照できる。

#### 【0286】

陰極の作製方法としては公知の方法が利用でき、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、溶液からの成膜による方法(高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい)が例示される。金属、金属酸化物、フッ化物、炭酸塩を用いる場合は真空蒸着法が多用され、高沸点の金属酸化物、金属複合酸化物や酸化インジウムスズ(ITO)等の導電性金属酸化物を用いる場合は、スパッタリング法、イオンプレーティング法が多用される。金属、金属酸化物、フッ化物、炭酸塩、高沸点の金属酸化物、金属複合酸化物、導電性金属酸化物を2種以上併用して成膜する場合には、共蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が用いられる。金属ナノ粒子、金属ナノワイヤー、導電性金属酸化物ナノ粒子の場合には、溶液からの成膜による方法が多用される。特に、低分子有機化合物と金属又は金属酸化物、フッ化物、炭酸塩との組成物を成膜する場合には共蒸着法が適する。

#### 【0287】

陰極の厚さは用いる材料、層構造によって最適値が異なり、駆動電圧、発光効率、素子寿命が適度な値となるように選択すればよいが、通常、第1陰極層の厚さは0.5nm~20nmであり、カバー陰極層の厚さは10nm~1μmである。例えば、第1陰極層にBa又はCa、カバー陰極層にAlを用いる場合、Ba又はCaの厚さは2nm~10nm、Alの厚さは10nm~500nmであることが好ましく、第1陰極層にNaF又はKF、カバー陰極層にAlを用いる場合、NaF又はKFの厚さは1nm~8nm、Alの厚さは10nm~500nmであることが好ましい。

#### 【0288】

本発明の電界発光素子において陰極を光透過性電極として用いる場合には、カバー陰極層の可視光透過率が40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。この可視光透過率は、カバー陰極層材料として酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化モリブデン等の透明導電性金属酸化物を用いるか、或いは、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛等の低抵抗金属及びこれらを含む合金を用いたカバー陰極層の厚さを30nm以下にすることで達成される。

#### 【0289】

また、陰極側からの光透過率を向上させることを目的として、陰極のカバー陰極層上に反射防止層を設けることもできる。反射防止層に用いられる材料としては、屈折率が1.8~3.0であることが好ましく、この屈折率を満たす材料としては、例えば、ZnS、ZnSe、WO<sub>3</sub>が挙げられる。反射防止層の厚さは材料の組み合わせによって異なるが、通常10nm~150nmである。

#### 【0290】

##### - 絶縁層 -

本発明の電界発光素子が任意に有しうる厚さ5nm以下の絶縁層は、電極との密着性向上、電極からの電荷注入改善、隣接層との混合防止等の機能を有する層である。上記絶縁層の材料としては、例えば、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料(ポリメチルメタクリレート等)等が挙げられる。厚さ5nm以下の絶縁層を設けた電界発光素子としては、例えば、陰極に隣接して厚さ5nm以下の絶縁層を設けた素子、陽極に隣接して厚さ5nm以下の絶縁層を設けた素子が挙げられる。

#### 【0291】

##### - その他の構成要素 -

前記装置は、さらに、発光層等を挟んで基板と反対側に、封止部材を有することができる。また、さらに、カラーフィルター、蛍光変換フィルター等のフィルター、画素の駆動に必要な回路及び配線等の、ディスプレイ装置を構成するための任意の構成要素を有する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0292】

- 電界発光素子の製造方法 -

本発明の電界発光素子は、例えば、基板上に各層を順次積層することにより製造することができる。具体的には、基板上に陽極を設け、その上に正孔注入層、正孔輸送層等の層を設け、その上に発光層を設け、その上に電子輸送層、電子注入層等の層を設け、さらにその上に、陰極を積層することにより、電界発光素子を製造することができる。他の製造方法としては、基板上に陰極を設け、その上に電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層等の層を設け、さらにその上に、陽極を積層することにより、電界発光素子を製造することができる。更に他の製造方法としては、陽極又は陽極上に各層を積層した陽極側基材と陰極又は陰極上に各層を積層させた陰極側基材とを、対向させて接合することにより製造することができる。10

【0293】

- 電界発光素子の応用 -

本発明の電界発光素子を用いてディスプレイ装置を製造することができる。該ディスプレイ装置は、電界発光素子を1画素単位として備える。画素単位の配列の態様は、テレビ等のディスプレイ装置で通常採られる配列とすることができる、多数の画素が共通の基板上に配列された態様とすることができる。本発明の装置において、基板上に配列される画素は、バンクで規定される画素領域内に形成することができる。また本発明の電界発光素子は平面状や曲面状の照明装置に用いることができる。20

【0294】

<光電変換素子>

本発明の光電変換素子は、例えば、陰極、陽極、前記陰極と前記陽極との間に位置する電荷分離層、及び前記電荷分離層と前記陰極又は前記陽極との間に位置し、本発明の高分子化合物を含む層を有する。本発明の光電変換素子は、任意の構成要素として基板を有することができ、かかる基板の面上に前記陰極、陽極、電荷分離層及び本発明で用いられる高分子化合物を含む層、並びに任意の構成要素を設けた構成とすることができます。

【0295】

本発明の光電変換素子の一態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に電荷分離層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、電荷分離層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、電荷分離層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、その上層に電荷分離層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に電荷分離層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。さらに他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、その上層に電荷分離層が積層され、その上層に本発明の高分子化合物を含む層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。また、これらの態様において、さらに、本発明の高分子化合物を含む層及び電荷分離層以外の層を設けてもよい。なお、光電変換素子の構成については、下記にて別途詳述する。30

【0296】

本発明の高分子化合物を含む層は、公知の電子供与性化合物及び/又は電子受容性化合物、金属ナノ粒子、金属酸化物ナノ粒子が混合されていてもよい。

【0297】

高分子化合物を含む層を形成する方法としては、例えば、高分子化合物を含有する溶液を用いて成膜する方法が挙げられる。40

## 【0298】

このような溶液からの成膜に用いる溶媒としては、水、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、アルキルハロゲン化物、複素環芳香族化合物、チオール、スルフィド、チオケトン、スルホキシド、ニトロ化合物、ニトリル化合物、及びこれらの混合溶媒等の溶媒のうち、溶解パラメーターが9.3以上の溶媒が好ましい。該溶媒の例及び溶解パラメーターは、前述のとおりである。

## 【0299】

溶液からの成膜方法としては、例えば、スピンドル法、キャスティング法、マイクログラビア印刷法、グラビア印刷法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ノズルコート法等の塗布法が挙げられる。10

## 【0300】

高分子化合物を含む層の厚さは、用いる高分子化合物によって最適値が異なるため、光電変換効率が適度な値となるように選択すればよく、1nm～1μmであることが好ましく、2nm～500nmであることがより好ましく、2nm～200nmであることがさらに好ましい。

## 【0301】

本発明の高分子化合物を含む層を有する光電変換素子は、陰極、陽極、及び陰極と陽極との間に位置する電荷分離層を有し、電荷分離層と陰極との間、及び電荷分離層と陰極との間のいずれか一方又は両方に該高分子化合物を含む層を有することが好ましく、陰極と電荷分離層との間に該高分子化合物を含む層を有することがさらに好ましい。20

## 【0302】

本発明の高分子化合物を含む層を有する光電変換素子の電荷分離層には、電子供与性化合物と電子受容性化合物とが含まれていることが好ましい。

## 【0303】

前記電荷分離層は、電子供与性化合物と電子受容性化合物のおのをおのを一種単独で含んでも二種以上を組み合わせて含んでいてもよい。なお、前記電子供与性化合物、前記電子受容性化合物は、これらの化合物のエネルギー準位のエネルギーレベルから相対的に決定される。30

## 【0304】

前記電子供与性化合物としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、共役高分子化合物が挙げられ、前記共役高分子化合物としては、例えば、オリゴチオフェン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体等が挙げられる。

## 【0305】

前記電子受容性化合物としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、C<sub>60</sub>等のフラーレン類及びその誘導体、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体、酸化チタンなどの金属酸化物、カーボンナノチューブ等が挙げられる。電子受容性化合物としては、好ましくは酸化チタン、カーボンナノチューブ、フラーレン、フラーレン誘導体であり、特に好ましくはフラーレン、フラーレン誘導体である。40

## 【0306】

電荷分離層の厚さは、通常、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $2\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であり、より好ましくは $20\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ である。

### 【0307】

#### <電荷分離層の製造方法>

前記電荷分離層の製造方法は、如何なる方法でもよく、例えば、溶液からの成膜や、真空蒸着法による成膜方法が挙げられる。

### 【0308】

溶液からの成膜には、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を用いることができ、スピンドルコート法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。10

### 【0309】

本発明の高分子化合物を含む層を有する光電変換素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよい。基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン等が挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明又は半透明であることが好ましい。20

前記の透明又は半透明の電極材料としては、例えば、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性材料を用いて作製された膜、NEESAや、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。

また、電極材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。さらに電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができ、一対の電極のうち一方の電極は仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又はそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンゲステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物が用いられる。合金としては、例えば、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金等が挙げられる。30

### 【0310】

光電変換効率を向上させるための手段として、本発明の高分子化合物を含む層以外に、電荷分離層以外の付加的な中間層を使用してもよい。中間層として用いられる材料としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化物等を用いることができる。また、酸化チタン等無機半導体の微粒子、PEDOT（ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン）などが挙げられる。40

### 【0311】

#### <素子の用途>

本発明の高分子化合物を含む層を有する光電変換素子は、透明又は半透明の電極から太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生し、有機薄膜太陽電池として動作させることができる。有機薄膜太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池50

モジュールとして用いることもできる。

【0312】

また、電極間に電圧を印加した状態、あるいは無印加の状態で、透明又は半透明の電極から光を照射することにより、光電流が流れ、有機光センサーとして動作させることができる。有機光センサーを複数集積することにより有機イメージセンサーとして用いることもできる。

【0313】

<太陽電池モジュール>

有機薄膜太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られている。本発明の有機薄膜太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。

10

【0314】

代表的なスーパーストレートタイプあるいはサブストレートタイプのモジュールは、片側又は両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル同士が金属リード又はフレキシブル配線等によって接続され、外縁部に集電電極が配置されており、発生した電力を外部に取り出される構造となっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率向上のため、目的に応じエチレンビニルアセテート(EVA)等様々な種類のプラスチック材料をフィルム又は充填樹脂の形で用いてよい。また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所において使用する場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成し、又は上記充填樹脂を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすことが可能である。支持基板の周囲は、内部の密封及びモジュールの剛性を確保するため金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材料で密封シールする。また、セルそのものや支持基板、充填材料及び封止材料に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。

20

【0315】

ポリマーフィルム等のフレキシブル支持体を用いた太陽電池の場合、ロール状の支持体を送り出しながら順次セルを形成し、所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p 383 - 391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

30

【実施例】

40

【0316】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0317】

高分子化合物の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー株式会社製:HLC-8220GPC)を用いて、ポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量として求めた。また、測定する試料は、約0.5重量%の濃度になるようにテトラヒドロフランに溶解させ、GPCに50μL注入した。更に、GPCの移動相としてはテトラヒドロフランを用い、0.5mL/分の流速で流した。高分子化合物の構造分析はVarian社製300MHz NMR

50

Rスペクトロメータ - を用いた、<sup>1</sup>H-NMR解析によって行った。また、測定は、20 mg / mLの濃度になるように試料を可溶な重溶媒（溶媒分子中の水素原子が重水素原子で置換された溶媒）に溶解させて行った。高分子化合物のHOMOの軌道エネルギーは、高分子化合物のイオン化ポテンシャルを測定し、得られたイオン化ポテンシャルを該軌道エネルギーとすることにより求めた。一方、高分子化合物のLUMOの軌道エネルギーは、HOMOとLUMOとのエネルギー差を求め、その値と前記で測定したイオン化ポテンシャルとの和を該軌道エネルギーとすることにより求めた。イオン化ポテンシャルの測定には光電子分光装置（理研計器株式会社製：AC-2）を用いた。また、HOMOとLUMOのエネルギー差は紫外・可視・近赤外分光光度計（Varian社製：Cary 5E）を用いて高分子化合物の吸収スペクトルを測定し、その吸収末端より求めた。

10

## 【0318】

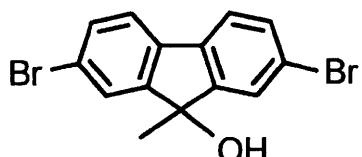
## [実施例1]

## 化合物Aの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、2,7-ジブロモ-9-フルオレノン（92.0 g、272 mmol）、及びジエチルエーテル（3.7 L）を混合して0℃に冷却し、1 mol/Lヨウ化メチルマグネシウム・ジエチルエーテル溶液（0.5 L、545 mmol）を滴下して3時間攪拌した。得られた反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて水層を除去し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥して減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物A（92.81 g、262 mmol、収率96%）を得た。

20

## 【化53】



化合物A

## 【0319】

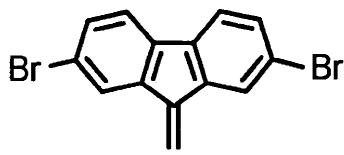
## [実施例2]

## 化合物Bの合成

30

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物A（83.0 g、234 mmol）、p-トルエンスルホン酸一水和物（4.49 g、23.6 mmol）、及びクロロホルム（2.5 L）を1時間還流し、得られた反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて水層を除去した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥して減圧濃縮し、化合物B（73.6 g、219 mmol、収率93%）を得た。

## 【化54】



化合物B

40

## 【0320】

## [実施例3]

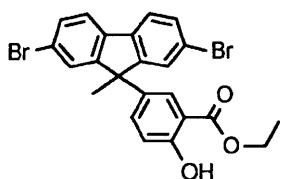
## 化合物Cの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物B（70.0 g、208 mmol）、サリチル酸エチル（104 g、625 mmol）、メルカプト酢酸（4.20 g、45.6 mmol）、及びメタンスルホン酸（1214 g）を70℃で8時間攪拌し、得られた反応混合物を氷水に滴下して析出した固体をろ過で回収し、メタノールで洗浄した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物C（52.14 g、104 mmol、収率74%）を得た。

50

mmol、収率50%を得た。

【化55】



化合物C

【0321】

10

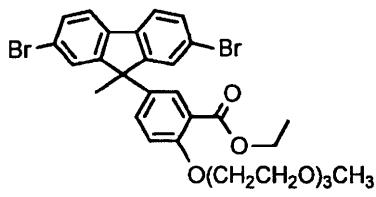
[実施例4]

化合物Dの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物C(41.2g、82.0mmol)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-エチル-p-トルエンスルホネート(75.8g、238mmol)、ジメチルホルムアミド(214g)、炭酸カリウム(54.4g、394mmol)、及び1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン(「18-クラウン-6」と呼ばれることがある。)(4.68g、18mmol)を105で2時間攪拌し、得られた反応混合物を水に加え酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物D(40.2g、62.0mmol、収率76%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt)  
(ppm) 1.37 (3H), 1.84 (3H), 3.36 (3H), 3.53 (2H), 3.58 - 3.79 (6H), 3.73 (2H), 4.12 (2H), 4.34 (2H), 6.80 (1H), 6.90 (1H), 7.28 (2H), 7.48 (2H), 7.58 (2H), 7.70 (1H).

【化56】



化合物D

30

【0322】

[実施例5]

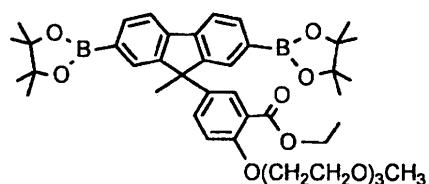
化合物Eの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物D(28.4g、43.8mmol)、ビス(ピナコラート)ジボロン(24.30g、95.7mol)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドジクロロメタン付加物(0.35g、0.4mmol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(0.24g、0.4mmol)、酢酸カリウム(25.60g、260mmol)、及び1,4-ジオキサン(480mL)を120で17時間攪拌し、得られた反応混合物をろ過して酢酸エチルで洗浄した。ろ液を減圧濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、次いで再結晶で精製して化合物E(18.22g、24.5mmol、収率56%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt)  
(ppm) 1.30 - 1.47 (27H), 1.88 (3H), 3.35 (3H), 3.53 (2H), 3.60 - 3.69 (4H), 3.73 (2H), 3.84 (2H), 4.10 (2H), 4.34 (2H), 6.74 (1H), 6.87 (1H), 7.50

8 ( 2 H ) , 7 . 7 2 - 7 . 8 9 ( 5 H ) .

【化 5 7】



化合物 E

【0323】

10

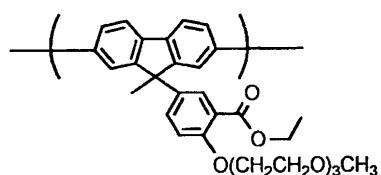
[実施例 6]

高分子化合物 A の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、化合物 D ( 0 . 4 7 g )、化合物 E ( 0 . 4 8 g )、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム ( 0 . 6 m g )、テトラブチルアンモニウムプロミド ( 6 m g )、トルエン ( 6 m L )、2 mol / L 炭酸ナトリウム水溶液 ( 2 m L ) を 1 0 5 で 6 時間攪拌し、次いでフェニルボロン酸 ( 3 5 m g ) を加え 1 0 5 で 1 4 時間攪拌した。得られた反応混合物にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物 ( 0 . 6 5 g ) と水 ( 1 3 m L ) を加えて 8 0 で 2 時間攪拌し、混合物をメタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥した。固体をクロロホルムに溶解させ、アルミナ、及びシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、溶出液をメタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥し、高分子化合物 A ( 0 . 5 7 g ) を得た。高分子化合物 A のポリスチレン換算の数平均分子量は  $2 . 0 \times 10^4$  であった。高分子化合物 A は、式 ( A ) で表される構造単位からなる。

【化 5 8】

20



(A)

30

【0324】

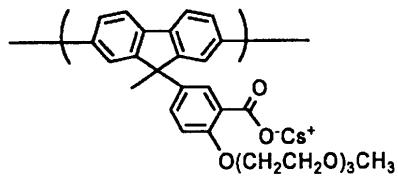
[実施例 7]

高分子化合物 A のセシウム塩 ( 共役高分子化合物 1 ) の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、高分子化合物 A ( 0 . 2 0 g )、テトラヒドロフラン ( 1 8 m L )、メタノール ( 9 m L )、水酸化セシウム一水和物 ( 9 7 m g )、及び水 ( 1 m L ) を 6 5 で 2 時間攪拌し、次いでメタノール ( 5 2 m L ) を加え 6 5 で 6 時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮して乾燥し、固体にメタノールを加えてろ過し、ろ液をイソプロパノールに滴下し固体をろ過で回収して乾燥し、共役高分子化合物 1 ( 0 . 2 0 g ) を得た。共役高分子化合物 1 は、式 ( B ) で表される構造単位からなる。

40

【化 5 9】



(B)

【0325】

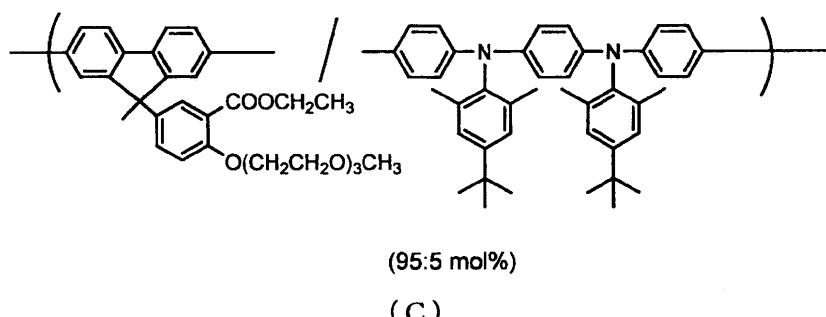
[実施例 8]

高分子化合物 B の合成

50

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、化合物D(0.528g)、化合物E(0.493g)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.56mg)、N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)1,4-フェニレンジアミン(35.8mg)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(アルドリッチ製、商品名Aliquat 336(登録商標))(8.10mg、0.0200mmol)、トルエン(20mL)、2mol/L炭酸ナトリウム水溶液(10mL)を105で6時間攪拌し、次いでフェニルボロン酸(35mg)を加え105で14時間攪拌した。得られた反応混合物にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物(0.72g)と水(14mL)を加えて80で2時間攪拌し、混合物をメタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥した。得られた固体をクロロホルムに溶解させ、アルミナ、及びシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、溶出液を濃縮・乾燥させた。濃縮物をトルエンに溶解させて、メタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥し、高分子化合物B(0.31g)を得た。高分子化合物Bのポリスチレン換算の数平均分子量は $1.8 \times 10^4$ であった。高分子化合物Bは、式(C)で表される構造単位からなる。

## 【化60】



10

20

## 【0326】

## [実施例9]

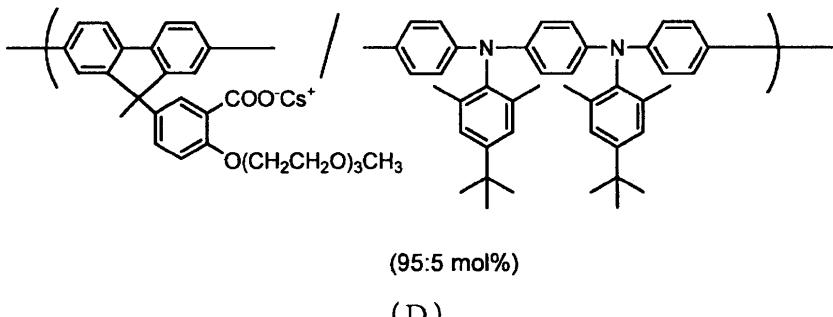
## 高分子化合物Bのセシウム塩(共役高分子化合物2)の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、高分子化合物B(0.15g)、テトラヒドロフラン(20mL)、メタノール(10mL)、水酸化セシウム一水和物(103mg)、及び水(1mL)を65で2時間攪拌し、次いでメタノール(20mL)を加え65で2時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮して乾燥し、固体にメタノールを加えてろ過し、ろ液をイソプロパノールに滴下し固体をろ過で回収して乾燥し、共役高分子化合物2(0.15g)を得た。

30

共役高分子化合物2は、式(D)で表される構造単位からなる。

## 【化61】



40

## 【0327】

## [実施例10]

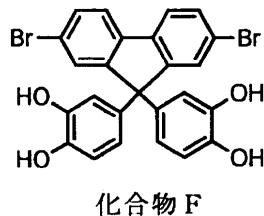
## 化合物Fの合成

反応容器内を窒素ガス気流下とした後、2,7-ジブロモ-9-フルオレノン(121.9g)、カテコール(883.1g)、及び3-メルカプトプロピオン酸(4.87g)を105で6時間攪拌した。

50

)、濃硫酸(18.4g)を混合し、125で2時間攪拌した。得られた混合物を放冷し、氷水に添加して生じた固体をろ別した。得られた固体をエタノールに溶解させ、エタノール溶液をヘキサンに添加し生じた固体をろ別することで、化合物F(168.1g)を得た。

## 【化62】



10

## 【0328】

## [実施例11]

## 化合物Gの合成

反応容器内を窒素ガス気流下とした後、化合物F(138.4g)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルp-トルエンスルホネート(408.6g)、炭酸カリウム(358.5g)、アセトニトリル(2.5L)を混合し、3時間加熱還流した。放冷後、得られた反応混合物をろ別し、ろ液を減圧濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し化合物G(109.4)を得た。

## 【化63】

20



## 【0329】

## [実施例12]

## 化合物Hの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物G(101.2g)、ビス(ピナコラート)ジボロン(53.1g)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(I I)ジクロロメタン錯体(3.7g)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(5.4g)、酢酸カリウム(90.6g)、ジオキサン(900mL)を混合し、110に加熱し、8時間加熱還流させた。放冷後、得られた反応液をろ過し、ろ液を減圧濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し化合物H(51.4g)を得た。

30

## 【化64】

40



## 【0330】

## [実施例13]

## 高分子化合物Cの合成

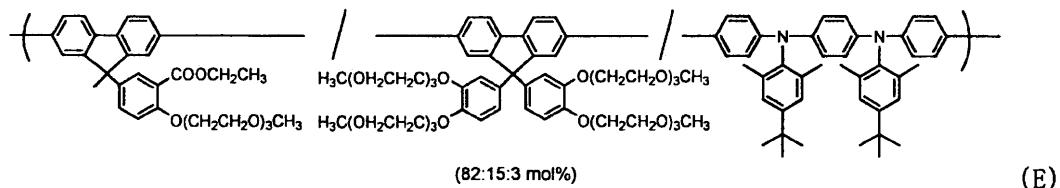
反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物E(0.360g)、化合物H(0.273g)、化合物G(0.493g)、N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)1,4-フェニレンジ

50

アミン（35.8mg）、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（アルドリッヂ製、商品名A1iquat336（登録商標））（8.10mg）、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム（1.12mg）、2mol/L炭酸ナトリウム水溶液（15mL）、トルエン（20mL）を105で6時間攪拌し、次いでフェニルボロン酸（39mg）を加え105で6時間攪拌した。得られた反応混合物にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物（0.72g）と水（14mL）を加えて80で2時間攪拌し、得られた混合物をメタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥した。得られた固体をクロロホルムに溶解させ、アルミナ、及びシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、溶出液を濃縮・乾燥させた。濃縮物をトルエンに溶解させて、メタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥し、高分子化合物C（0.41g）を得た。高分子化合物Cのポリスチレン換算の数平均分子量は $2.0 \times 10^4$ であった。

高分子化合物Cは、式（E）で表される構造単位からなる。

【化65】



【0331】

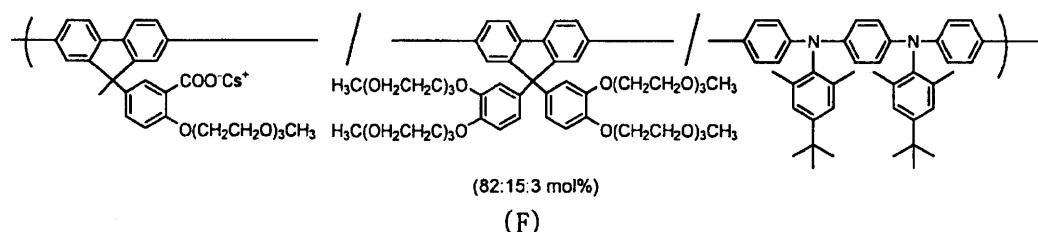
[実施例14]

高分子化合物Cのセシウム塩（共役高分子化合物3）の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、高分子化合物C（0.15g）、テトラヒドロフラン（20mL）、メタノール（10mL）、水酸化セシウム一水和物（103mg）、及び水（1mL）を65で2時間攪拌し、次いでメタノール（20mL）を加え65で2時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮して乾燥し、固体にメタノールを加えてろ過し、ろ液をイソプロパノールに滴下し固体をろ過で回収して乾燥し、共役高分子化合物3（0.17g）を得た。

共役高分子化合物3は、式（F）で表される構造単位からなる。

【化66】



【0332】

[実施例15]

高分子化合物Dの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物H（0.715g）、化合物D（0.426g）、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（アルドリッヂ製、商品名A1iquat336（登録商標））（6.60mg）、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム（0.460mg）、2mol/L炭酸ナトリウム水溶液（10mL）、トルエン（20mL）を加えて、105で攪拌した。トルエン（20mL）を105で5時間攪拌し、次いでフェニルボロン酸（32mg）を加え105で6時間攪拌した。得られた反応混合物にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物（0.72g）と水（14mL）を加えて80で2時間攪拌し、混合物をメタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥した。得られた固体をクロロホルムに溶解させ、アルミナ、及びシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、溶出液を濃縮・乾燥させた。濃縮物をトルエ

10

20

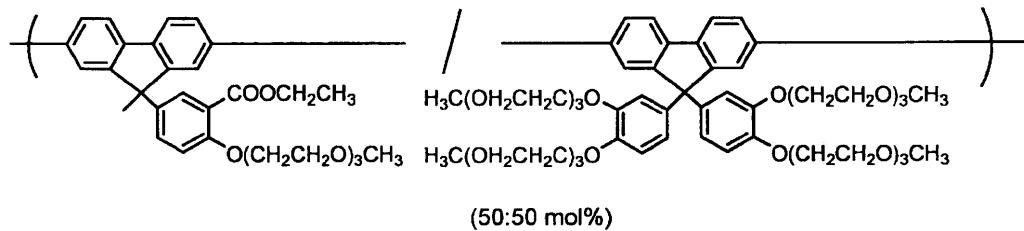
30

40

50

ンに溶解させて、メタノールに滴下し析出物をろ過で回収して乾燥し、高分子化合物D(0.55g)を得た。高分子化合物Dのポリスチレン換算の数平均分子量は $2.3 \times 10^4$ であった。高分子化合物Dは、式(G)で表される構造単位からなる。

## 【化67】



(G)

10

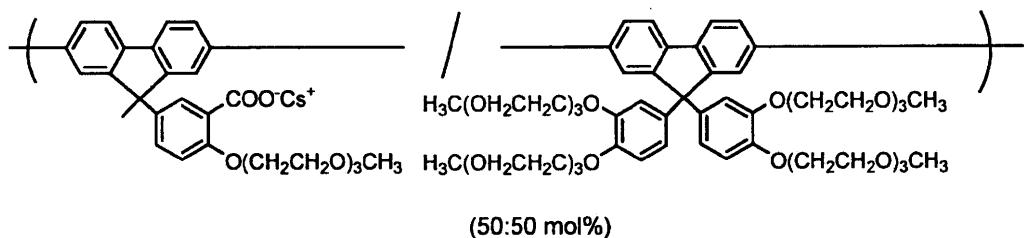
## 【0333】

## [実施例16]

## 高分子化合物Dのセシウム塩(共役高分子化合物4)の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、高分子化合物D(0.15g)、テトラヒドロフラン(20mL)、メタノール(10mL)、水酸化セシウム一水和物(103mg)、及び水(1mL)を65℃で2時間攪拌し、次いでメタノール(20mL)を加え65℃で2時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮して乾燥し、固体にメタノールを加えてろ過した。得られたろ液を濃縮して乾燥し、得られた固体を水で洗浄した後、乾燥させることで、共役高分子化合物12(0.14g)を得た。共役高分子化合物4は、式(H)で表される構造単位からなる。

## 【化68】



(H)

30

## 【0334】

## [実施例17]

## 高分子化合物Eの合成

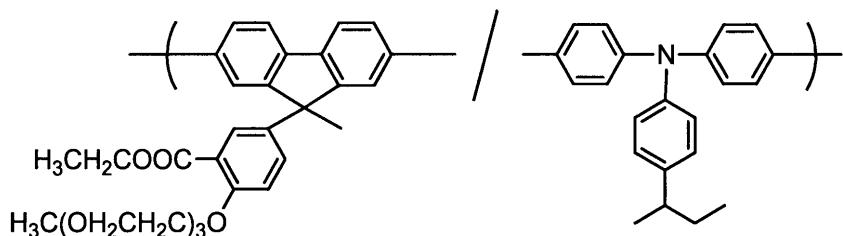
反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物E(0.534g、0.712mmol)、化合物D(0.472g、0.720mmol)、ビス(4-プロモフェニル)[4-(1-メチルプロピル)フェニル]アミン(38.2mg、0.082mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(アルドリッヂ製、商品名A1iquat 336(登録商標))(8.10mg、0.0200mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム(0.560mg、0.800μmol)、17.5wt%炭酸ナトリウム水溶液(10mL)、トルエン(20mL)を二口フラスコに入れて、105℃で攪拌した。4時間後、(ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム(0.560mg、0.800μmol)、17.5wt%炭酸ナトリウム水溶液(5mL)、フェニルボロン酸(39.0mg、0.320mmol)を加えて6時間攪拌した。得られた反応混合物にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物(0.72g)(720mg)、水(14mL)を添加して、80℃で2時間攪拌した。得られた反応溶液をメタノール(300mL)に添加し、析出した固体をろ別して回収し、水(50mL)で洗浄した後に、乾燥させた。得られた固体をクロロホルム(20mL)に溶解させて、シリカゲルカラム及びアルミナカラムで精製した。カラム溶出液を濃縮・乾燥させた後、トルエン(20mL)に溶解させて、ろ過した。ろ液を濃縮後、メタノールに滴下し析出

40

50

物をろ過で回収して乾燥し、高分子化合物 E ( 611 mg )を得た。高分子化合物 E のポリスチレン換算の数平均分子量は  $3.8 \times 10^4$  であった。高分子化合物 E は、式 ( I ) で表される構造単位からなる。

## 【化 6 9】



10

(95:5 mol%)

( I )

## 【0335】

なお、ビス(4-ブロモフェニル)[4-(1-メチルプロピル)フェニル]アミンは WO2002-45184 に記載の公知の方法により合成した。

## 【0336】

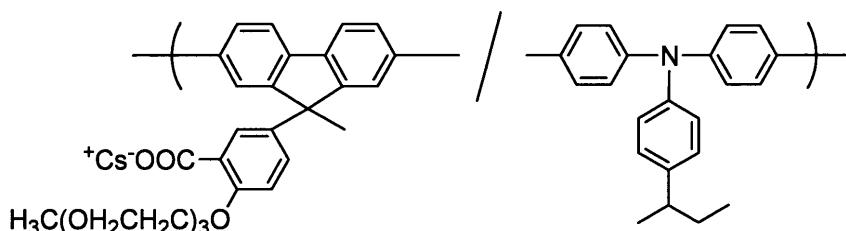
## [実施例 18]

高分子化合物 E のセシウム塩 (共役高分子化合物 5) の合成

20

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、高分子化合物 E ( 200 mg )、水酸化セシウム一水和物 ( 137 mg, 0.816 mmol )、テトラヒドロフラン ( 20 mL )、メタノール ( 10 mL )、水 ( 1.6 mL )を混合し、65°で2時間攪拌し、次いでメタノール ( 20 mL ) 加えて2時間攪拌した。反応混合物を濃縮・乾燥した後、固体にメタノールを加えてろ過し、ろ液を濃縮した。濃縮したろ液を、イソプロピルアルコールに滴下し、析出した固体をろ過により回収して乾燥し、共役高分子化合物 5 ( 142 mg )を得た。共役高分子化合物 5 は式 ( J ) で表される構造単位からなる。

## 【化 7 0】



30

(95:5 mol%)

( J )

## 【0337】

## [実施例 19]

高分子化合物 F の合成

40

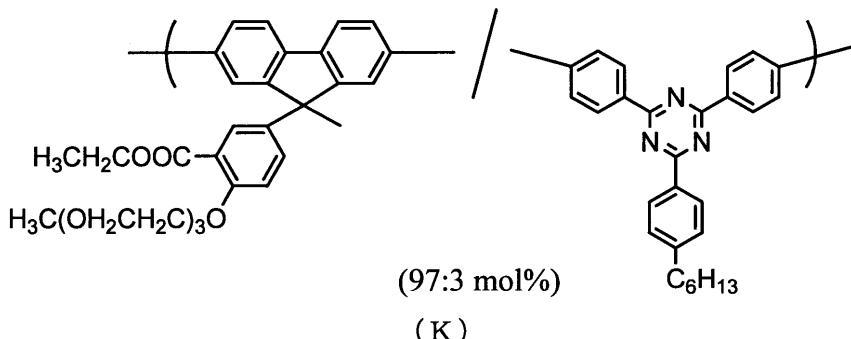
反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物 E ( 534 mg, 0.712 mmol )、化合物 D ( 493 mg, 0.752 mmol )、2,4-ビス(4-ブロモフェニル)-6-(4-ヘキシルフェニル)-1,3,5-トリアジン ( 26.7 mg, 0.480 mmol )、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド ( アルドリッヂ製、商品名 A1 iquat 336 (登録商標) ) ( 8.10 mg, 0.0200 mmol )、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム ( 0.560 mg, 0.800 μmol )、17.5 wt % 炭酸ナトリウム水溶液 ( 10 mL )、トルエン ( 20 mL )を混合し、105°で4時間攪拌し、次いで、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム ( 0.560 mg, 0.800 μmol )、フェニルボロン酸 ( 39.0 mg, 0.320 mmol )、

50

mmol)、トルエン(3.0mL)を加えて3時間攪拌した。得られた反応混合物にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物(720mg)、水(14mL)を添加して、80で2時間攪拌した。得られた反応溶液をメタノール滴下し、析出した固体物をろ過により回収し、固体をクロロホルム(40mL)に溶解させて、シリカゲルカラム及びアルミナカラムに通液させた後、溶出液を濃縮・乾燥させた後、得られた固体をトルエン(30mL)に溶解させてろ過し、ろ液を濃縮した。濃縮したろ液を、メタノールに滴下することで、析出した固体物をろ過により回収し、乾燥することで、高分子化合物F(412mg)を得た。高分子化合物Fのポリスチレン換算の数平均分子量は4.2×10<sup>4</sup>であった。高分子化合物Fは、式(K)で表される構造単位からなる。

【化71】

10



20

【0338】

なお、2,4-ビス(4-ブロモフェニル)-6-(4-ヘキシルフェニル)-1,3,5-トリアジンは例えばWO2009-131255に記載の公知の方法により合成した。

【0339】

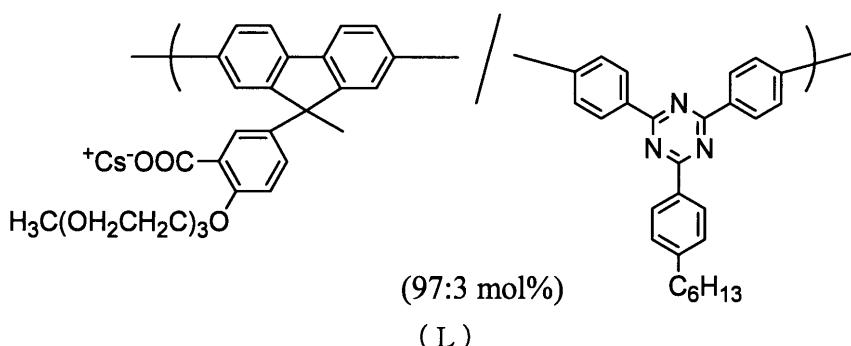
[実施例20]

#### 高分子化合物Fのセシウム塩(共役高分子化合物6)の合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、高分子化合物F(200mg)、水酸化セシウム一水和物(137mg、0.816mmol)、テトラヒドロフラン(20mL)、メタノール(10mL)、水(1.6mL)を混合し、65で1時間攪拌し、さらにメタノール(100mL)加えて2時間攪拌した。得られた溶液を、濃縮・乾燥した後、固体をメタノール(80mL)に溶解させて、ろ過した。ろ液を濃縮した後、イソプロピルアルコールに滴下し、析出した固体物をろ過により回収し乾燥することで、共役高分子化合物6(207mg)を得た。共役高分子化合物6は式(L)で表される構造単位からなる。

【化72】

30



40

【0340】

[実施例21]

#### 化合物Iの合成

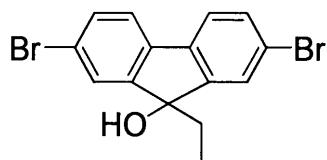
反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、2,7-ジブロモ-9-フルオレノン(82

50

.3 g、244 mmol) およびテトラヒドロフラン(3.8 L)を混合して0℃に冷却し、1 mol/Lの臭化イソブチルマグネシウム・テトラヒドロフラン溶液(0.475 L、475 mmol)を滴下して1時間攪拌した。得られた反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて水層を除去し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥して減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的とする化合物I(51.9 g、131 mmol、収率54%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt)  
(ppm) 0.60 (6H), 1.17 (1H), 2.04 (1H), 2.09 (2H), 7.43 - 7.51 (4H), 7.62 (2H).

## 【化73】



化合物I

## 【0341】

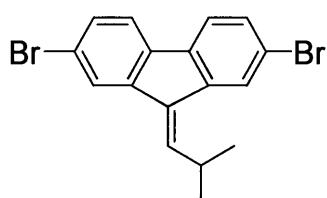
## [実施例22]

## 化合物Jの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物I(49.6 g、125 mmol)、メタントルエンスルホン酸(99.1 g、1032 mmol)およびクロロホルム(0.51 L)を1時間還流し、得られた反応混合物に塩化アンモニウム水溶液を加えて水層を除去した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥して減圧濃縮し、目的とする化合物J(36.4 g、96.3 mmol、収率77%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt)  
(ppm) 1.27 (6H), 3.41 (1H), 6.60 (1H), 7.45 - 7.60 (4H), 7.80 (1H), 7.97 (1H).

## 【化74】



化合物J

## 【0342】

## [実施例23]

## 化合物Kの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物J(36.4 g、96.3 mmol)、サリチル酸エチル(32.0 g、193 mmol)、メルカプト酢酸(1.86 g、20.2 mmol)およびメタンスルホン酸(465 g)を70℃で6時間攪拌し、得られた反応混合物を氷水に滴下して析出した固体をろ過で回収し、メタノールで洗浄した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的とする化合物K(39.6 g、72.8 mmol、収率75.6%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt)  
(ppm) 0.53 (6H), 0.98 (1H), 1.44 (3H), 2.41 (2H), 4.44 (2H), 6.74 (1H), 6.80 (1H), 7.30 (2H), 7.47 (2H), 7.60 (2H), 7.84 (1H), 10.8 (1H).

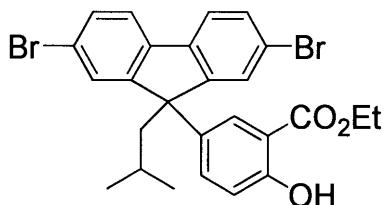
10

20

30

40

## 【化75】



化合物K

## 【0343】

10

## [実施例24]

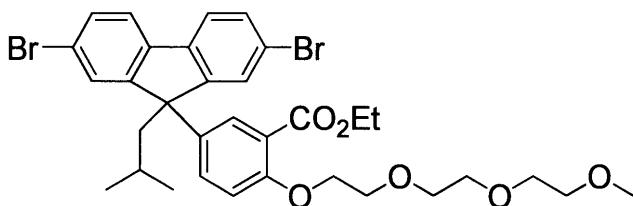
## 化合物Lの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物K(39.6g、72.8mmol)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-エチル-p-トルエンスルホネート(67.1g、210mmol)、ジメチルホルムアミド(198g)、炭酸カリウム(48.2g、349mmol)および1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン(「18-クラウン-6」と呼ばれることがある。)(3.82g、14.5mmol)を105で1時間攪拌し、得られた反応混合物を水に加え酢酸エチルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的とする化合物L(47.4g、68.6mmol、収率94%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt)

(ppm) 0.51(2H), 1.00(1H), 1.38(3H), 2.44(2H), 3.36(3H), 3.53(2H), 3.58-3.73(6H), 3.72(2H), 4.13(2H), 4.34(2H), 6.75(1H), 6.85(1H), 7.32(2H), 7.48(2H), 7.58(2H), 7.70(1H).

## 【化76】



化合物L

30

## 【0344】

## [実施例25]

## 化合物Mの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物L(18.0g、26.1mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン(14.7g、57.4mol)、1分子のジクロロメタンを伴う[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド(0.21g、0.26mmol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(0.14g、0.26mmol)、酢酸カリウム(15.4g、156mmol)および1,4-ジオキサン(290mL)を120で24時間攪拌し、得られた反応混合物をろ過して酢酸エチルで洗浄した。ろ液を減圧濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、次いで再結晶で精製して目的とする化合物M(11.6g、14.8mmol、収率57%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, rt)

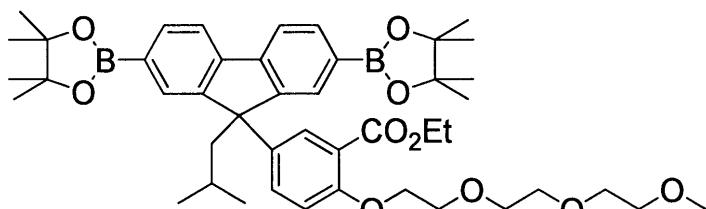
(ppm) 0.44(6H), 0.99(1H), 1.30-1.43(27H), 2.55(2H), 3.35(3H), 3.53(2H), 3.60-3.69(4H)

40

50

, 3.74 (2H), 3.85 (2H), 4.08 (2H), 4.34 (2H), 6.70 (1H), 6.79 (1H), 7.56 (2H), 7.75 - 7.83 (5H).

## 【化77】



化合物M

10

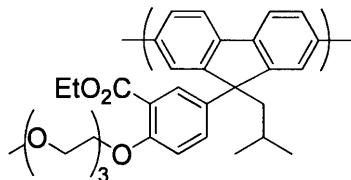
## 【0345】

## [実施例26]

## 高分子化合物Gの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物M (573.6 mg、0.728 mmol)、化合物L (567 mg、0.800 mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（アルドリッヂ製、商品名A1iquat336（登録商標））(0.20 g, アルドリッヂ製) (8.10 mg、0.0200 mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム (0.560 mg、0.798 μmol)、17.5 wt % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. (10 mL)、トルエン (20 mL) を二口フラスコに入れて、105で攪拌した。4時間後、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム (0.560 mg、0.798 μmol)、17.5 wt % 炭酸ナトリウム水溶液 (3.0 mL)、フェニルボロン酸 (39.0 mg、0.320 mmol)、トルエン (3.0 mL) を加えて6時間攪拌した。その後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物 (720 mg) 水溶液を添加して、80で2時間攪拌した。得られた反応溶液をメタノールに添加し、固体物を析出させた。得られた固体物を濾別した後、クロロホルム (40 mL) に溶解させて、シリカゲルカラム及びアルミナカラムに通液させた。得られた溶液は、濃縮・乾燥させた後、トルエン (30 mL) に溶解させて、ろ過し、ろ液を濃縮した。この溶液を、メタノールに滴下して得られた析出物を回収した。得られた固体物を乾燥することで、高分子化合物G (0.44 g)を得た。高分子化合物Gのポリスチレン換算の数平均分子量は  $3.5 \times 10^4$  であった。高分子化合物Gは、式(M)で表される構造単位からなる。

## 【化78】



(M)

30

## 【0346】

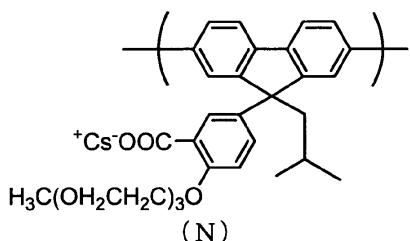
## [実施例27]

## 高分子化合物Gのセシウム塩（共役高分子化合物7）の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、高分子化合物G (0.20 g)、テトラヒドロフラン (20 mL)、メタノール (10 mL)、水酸化セシウム一水和物 (126 mg)、及び水 (1 mL) を65で4時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮して乾燥し、得られた固体を水で洗浄した後、乾燥させることで、共役高分子化合物7 (0.21 g)を得た。共役高分子化合物7は、式(N)で表される構造単位からなる。

40

【化 7 9】



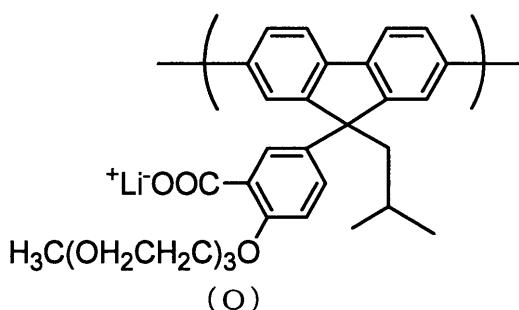
( 0 3 4 7 )

### 「実施例 2 8 」

## 高分子化合物 G のリチウム塩（共役高分子化合物 8）の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、高分子化合物 G ( 0 . 1 5 g ) 、テトラヒドロフラン ( 1 0 m L ) 、メタノール ( 7 m L ) 、水酸化リチウムー水和物 ( 2 3 . 6 m g ) 、及び水 ( 0 . 3 m L ) を 6 5 ℃ で 4 時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮して乾燥し、得られた固体を水で洗浄した後、乾燥させることで、共役高分子化合物 8 ( 0 . 1 3 g ) を得た。共役高分子化合物 8 は、式 ( O ) で表される構造単位からなる。

【化 8 0】



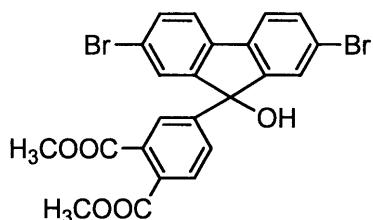
[ 0 3 4 8 ]

### [ 实施例 2 9 ]

## 化合物 L の合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、ジメチル-5-ヨードイソフタレート(101.1g)、脱水テトラヒドロフラン(284mL)を混合し、-20℃に冷却したのち、イソプロピルマグネシウムクロリド(1Mテトラヒドロフラン溶液)(336mL)を滴下し、30分攪拌した。反応溶液に2,7-ジブロモ-9-フルオレノン(70.9g)を添加し、3時間攪拌した。得られた反応混合物に塩化アンモニウム水溶液(560mL)を添加し、メチル-tert-ブチルエーテル(560mL)を加えた後に反応混合物を室温に戻し、分液により有機層を抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後ろ過し、ろ液を濃縮した。得られた固体にトルエン(650g)を加えて混合し、混合物をろ過して得た固体をヘキサンで洗浄し、乾燥させることで、化合物L(100.8g)を得た。

【化 8 1】



### 化合物 L

[ 0 3 4 9 ]

### 「塞施例 30」

10

20

30

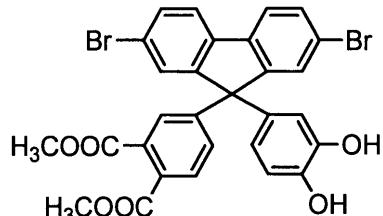
40

50

### 化合物Mの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物L(95.9g)、カテコール(59.0g)、メルカブト酢酸(3.45mL)、及びメタンスルホン酸(725mL)を混合し、75℃で3時間攪拌した。放冷後、得られた混合物を放冷し、氷水に添加して生じた固体をろ別した。得られた固体をメタノールで洗浄し、乾燥することで、化合物M(107.8g)を得た。

【化82】



化合物M

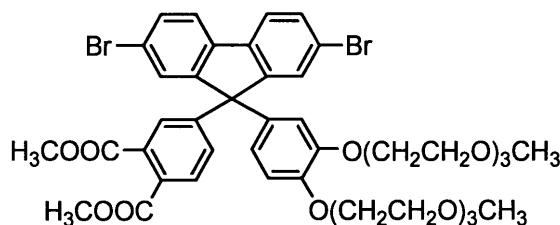
【0350】

[実施例31]

### 化合物Nの合成

反応容器内を窒素ガス気流下とした後、化合物M(66.2g)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルp-トルエンスルホネート(97.6g)、炭酸カリウム(70.1g)、N,N'-ジメチルホルムアミド(264mL)を混合し、105℃で2時間加熱還流した。放冷後、得られた反応混合物を氷水に添加し、酢酸エチルで抽出して有機層を回収した。回収した有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後ろ別し、ろ液を減圧濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し化合物N(114g)を得た。

【化83】



化合物N

【0351】

[実施例32]

### 化合物Oの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物N(25.3g)、ビス(ピナコラト)ジボロン(15.4g)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド(0.23g)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(0.15g)、酢酸カリウム(16.3g)および1,4-ジオキサン(420mL)を120℃で24時間攪拌し、得られた反応混合物をろ過して酢酸エチルで洗浄した。ろ液を減圧濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、次いで再結晶で精製して目的とする化合物O(11.4g)を得た。

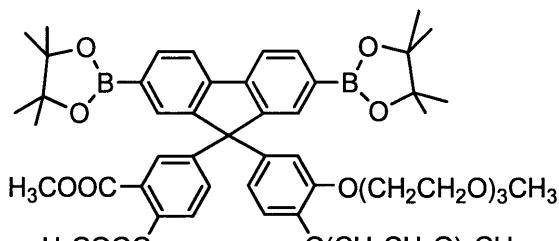
10

20

30

40

## 【化 8 4】



10

## 【0352】

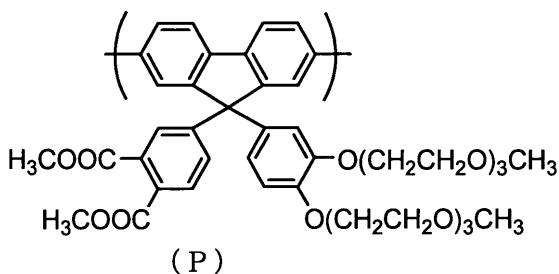
## [実施例33]

## 高分子化合物Hの合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、化合物N（0.63g）、化合物O（0.62g）、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（アルドリッヂ製、商品名A1iquat336（登録商標））（0.20g、アルドリッヂ製）（7mg）、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム（0.56mg）、12.0wt%炭酸ナトリウム水溶液（2.7mL）、トルエン（20mL）を二口フラスコに入れて、105で攪拌した。9時間後、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム（0.6mg）、12.0wt%炭酸ナトリウム水溶液（1mL）、フェニルボロン酸（33.4mg）、トルエン（1.5mL）を加えて16時間攪拌した。その後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物（720mg）水溶液を添加して、80で2時間攪拌した。得られた反応溶液をメタノールに添加し、固体物を析出させた。得られた固体物を濾別した後、クロロホルム（45mL）に溶解させて、分液抽出した。有機層を濃縮乾燥後、クロロホルム（22mL）に溶解させて、シリカゲルカラム及びアルミナカラムに通液させた。得られた溶液は、濃縮・乾燥させた後、クロロホルム（20mL）に溶解させて、ろ過し、ろ液を濃縮した。この溶液を、メタノールに滴下して得られた析出物を回収した。得られた固体物を乾燥させることで、高分子化合物H（0.59g）を得た。高分子化合物Hのポリスチレン換算の数平均分子量は $3.5 \times 10^4$ であった。高分子化合物Hは、式(P)で表される構造単位からなる。

20

## 【化85】



30

## 【0353】

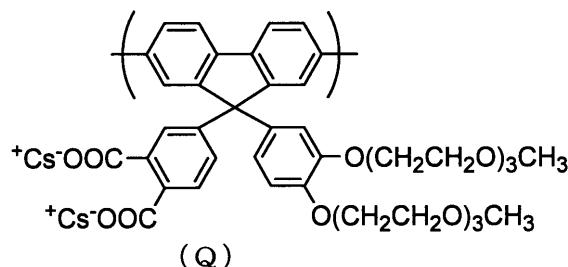
40

## [実施例34]

## 高分子化合物Hのセシウム塩（共役高分子化合物9）の合成

反応容器内をアルゴンガス雰囲気下とした後、高分子化合物H（0.20g）、テトラヒドロフラン（4.2mL）、メタノール（4.8mL）、水酸化セシウム一水和物（178mg）、及び水（0.8mL）を65で4時間攪拌した。さらにメタノール（5.0mL）を加えて2時間攪拌し、得られた反応混合物を濃縮し、イソプロピルアルコールに滴下し、析出した固体物をろ過により回収し乾燥させることで、共役高分子化合物9（0.20g）を得た。共役高分子化合物9は、式(Q)で表される構造単位からなる。

## 【化 8 6】



## 【0354】

10

## [参考例1]

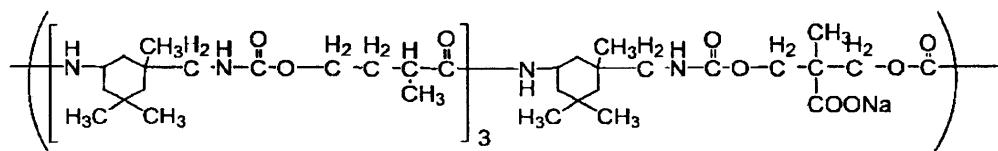
ポリウレタンナトリウム塩（非共役高分子化合物1）の合成

反応容器内を窒素ガス雰囲気下とした後、1,3-ブタンジオール（1.0 g）、ジブチルスズジラウレート（7.5 mg）、及びジメチルオールプロピオン酸（0.5 g）を100 mL フラスコに入れ、DMF（50 mL）を添加し、90°で30分間攪拌した。その後、イソホロンジイソシアネート（3.3 g）を加え、90°で3時間加熱した。この段階で得られた高分子化合物を含む溶液について、前記方法に従ってGPC測定を行い、高分子化合物の分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の数平均分子量は $1.9 \times 10^3$ であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は $3.0 \times 10^3$ であった。その後、得られた反応液を60°まで温度を下げ、1M水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和した。60°でさらに1時間攪拌した後、反応液から溶媒を留去することで白色の固体（2.0 g）を得た。得られた白色の固体を非共役高分子化合物1と呼ぶ。なお、非共役高分子化合物1は、式(I)で表される構造単位からなる。

20

## 【0355】

## 【化87】



30

## 【0356】

## [実施例35]

電界発光素子1の作製

ガラス基板表面に成膜パターンングされたITO陽極（厚さ：45 nm）上に、正孔注入材料溶液を塗布し、スピンコート法によって厚さが60 nmになるように正孔注入層を成膜した。正孔注入層が成膜されたガラス基板を不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）、200°で10分加熱して正孔注入層を不溶化させ、基板を室温まで自然冷却させ、正孔注入層が形成された基板を得た。

## 【0357】

40

ここで正孔注入材料溶液には、Pixeltronics社から入手した、ポリチオフェン・スルホン酸系の正孔注入材料であるAQ-1200を用いた。

## 【0358】

次に、正孔輸送性高分子材料とキシレンとを混合し、0.7重量%の正孔輸送性高分子材料を含む正孔輸送層形成用組成物を得た。

## 【0359】

ここで、正孔輸送性高分子材料は、以下の方法で合成した。

反応容器内の気体を不活性ガス雰囲気下とした後、2,7-ジブロモ-9,9-ジ（オクチル）フルオレン（1.4 g）、2,7-ビス（4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル）-9,9-ジ（オクチル）フルオレン（6.4 g）

50

)、N,N-ビス(4-ブロモフェニル)-N',N'-ビス(4-ブチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(4.1g)、ビス(4-ブロモフェニル)ベンゾシクロブテンアミン(0.6g)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(1.7g)、酢酸パラジウム(4.5mg)、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン(0.03g)、トルエン(100mL)を混合し、得られた混合物を、100で2時間加熱攪拌した。次いで、フェニルボロン酸(0.06g)を添加し、得られた混合物を10時間攪拌した。放冷後、水層を除去し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液を添加し攪拌した後、水層を除去し、有機層を水、3容量%酢酸水で洗浄した。有機層をメタノールに注いで固体を沈殿させた後、濾取した固体を再度トルエンに溶解させ、シリカゲル及びアルミナのカラムに通液した。固体を含む溶出トルエン溶液を回収し、回収した前記トルエン溶液をメタノールに注いで固体を沈殿させた。沈殿した固体を濾取後50で真空乾燥し、正孔輸送性高分子材料を得た。正孔輸送性高分子材料のポリスチレン換算の重量平均分子量は $3.0 \times 10^5$ であった。  
10

### 【0360】

上記で得た正孔注入層が形成された基板の正孔注入層の上に、正孔輸送層形成用組成物をスピンドル法により塗布し、厚さ20nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下(窒素雰囲気下)、180で60分間加熱し、塗膜を不溶化させた後、室温まで自然冷却させ、正孔輸送層が形成された基板を得た。

### 【0361】

次に、発光高分子材料とキシレンとを混合し、1.4重量%の発光高分子材料を含む発光層形成用組成物を得た。  
20

### 【0362】

ここで、発光高分子材料は、以下の方法で合成した。

反応容器内の気体を不活性ガス雰囲気下とした後、2,7-ジブロモ-9,9-ジ(オクチル)フルオレン(9.0g)、N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)1,4-フェニレンジアミン(1.3g)、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ(4-ヘキシルフェニル)フルオレン(13.4g)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(43.0g)、酢酸パラジウム(8mg)、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン(0.05g)、トルエン(200mL)を混合し、得られた混合物を、90で8時間加熱攪拌した。次いで、フェニルボロン酸(0.22g)を添加し、得られた混合物を14時間攪拌した。放冷後、水層を除去し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液を添加し攪拌した後、水層を除去し、有機層を水、3容量%酢酸水で洗浄した。有機層をメタノールに注いで固体を沈殿させた後、濾取した固体を再度トルエンに溶解させ、シリカゲル及びアルミナのカラムに通液した。固体を含む溶出トルエン溶液を回収し、回収した前記トルエン溶液をメタノールに注いで固体を沈殿させた。沈殿した固体を50で真空乾燥し、発光高分子材料(12.5)gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによれば、得られた発光高分子材料のポリスチレン換算の重量平均分子量は $3.1 \times 10^5$ であった。  
30

### 【0363】

上記で得た正孔輸送層が形成された基板の正孔輸送層の上に、発光層形成用組成物をスピンドル法により塗布し、厚さ80nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を窒素雰囲気下、130で10分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、発光層が形成された基板を得た。  
40

### 【0364】

メタノールと共に高分子化合物1とを混合し、0.2重量%の共役高分子化合物1を含む溶液を得た。上記で得た発光層が形成された基板の発光層の上に、前記溶液をスピンドル法により塗布し、厚さ10nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を窒素雰囲気下、130で10分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、共役高分子化合物1を含む層が形成された基板を得た。  
50

**【 0 3 6 5 】**

上記で得た共役高分子化合物 1 を含む層が形成された基板を真空蒸着装置内に挿入し、真空蒸着法によって該層の上に A 1 を 80 nm 成膜し、陰極を形成させて、積層構造体 1 を製造した。

**【 0 3 6 6 】**

上記で得た積層構造体 1 を真空装置より取り出し、窒素雰囲気下で、封止ガラスと 2 液混合型エポキシ樹脂にて封止し、電界発光素子 1 を得た。

**【 0 3 6 7 】****[ 実施例 3 6 ]**

電界発光素子 2 の作製

10

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 2 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 2 を得た。

**【 0 3 6 8 】****[ 実施例 3 7 ]**

電界発光素子 3 の作製

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 3 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 3 を得た。

**【 0 3 6 9 】****[ 実施例 3 8 ]**

電界発光素子 4 の作製

20

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 4 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 4 を得た。

**【 0 3 7 0 】****[ 実施例 3 9 ]**

電界発光素子 5 の作製

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 5 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 5 を得た。

**【 0 3 7 1 】****[ 実施例 4 0 ]**

電界発光素子 6 の作製

30

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 6 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 6 を得た。

**【 0 3 7 2 】****[ 実施例 4 1 ]**

電界発光素子 7 の作製

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 7 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 7 を得た。

**【 0 3 7 3 】****[ 実施例 4 2 ]**

電界発光素子 8 の作製

40

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 8 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 8 を得た。

**【 0 3 7 4 】****[ 実施例 4 3 ]**

電界発光素子 9 の作製

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 9 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 9 を得た。

**【 0 3 7 5 】****[ 実施例 4 4 ]**

電界発光素子 5 の作製

50

実施例 3 5において、A 1 の代わりに A g を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 1 0を得た。

## 【0376】

## [比較例 1]

## 電界発光素子 C 1 の作製

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 を含む層を形成させずに、直接陰極を形成させた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 C 1を得た。

## 【0377】

## [比較例 2]

## 電界発光素子 C 2 の作製

10

実施例 4 4において、共役高分子化合物 1 を含む層を形成させずに、直接陰極を形成させた以外は、実施例 4 4 と同様にして、電界発光素子 C 2を得た。

## 【0378】

## [比較例 3]

## 電界発光素子 C 3 の作製

実施例 3 5において、共役高分子化合物 1 の代わりに非共役高分子化合物 1 を用いた以外は、実施例 3 5 と同様にして、電界発光素子 C 3を得た。

## 【0379】

## [測定]

上記で得られた電界発光素子 1 ~ 1 0 、C 1 ~ C 3 に 1 0 V の順方向電圧を印加し、発光輝度と発光効率を測定した。結果を表 1 に示す。

20

## 【表 1】

	共役高分子化合物	陰極	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)
実施例 3 5 (電界発光素子 1)	共役高分子化合物 1	A 1	4 7 1 6 . 4	4 . 2 0
実施例 3 6 (電界発光素子 2)	共役高分子化合物 2	A 1	2 9 8 7 . 9	3 . 5 6
実施例 3 7 (電界発光素子 3)	共役高分子化合物 3	A 1	4 8 0 0 . 0	4 . 0 8
実施例 3 8 (電界発光素子 4)	共役高分子化合物 4	A 1	4 7 4 5 . 2	4 . 0 9
実施例 3 9 (電界発光素子 5)	共役高分子化合物 5	A 1	2 0 7 . 8	1 . 3 5
実施例 4 0 (電界発光素子 6)	共役高分子化合物 6	A 1	9 5 . 9	0 . 6 5
実施例 4 1 (電界発光素子 7)	共役高分子化合物 7	A 1	4 4 9 3 . 8	5 . 4 4
実施例 4 2 (電界発光素子 8)	共役高分子化合物 8	A 1	8 6 7 1 . 3	6 . 1 8
実施例 4 3 (電界発光素子 9)	共役高分子化合物 9	A 1	3 6 0 8 . 6	4 . 8 7
実施例 4 4 (電界発光素子 1 0)	共役高分子化合物 1	A g	2 9 . 7	0 . 7 1
比較例 1 (電界発光素子 C 1)	なし	A 1	1 . 5	0 . 0 1
比較例 2 (電界発光素子 C 2)	なし	A g	1 2 . 8	0 . 5
比較例 3 (電界発光素子 C 3)	非共役高分子化合物 1	A 1	0 . 7	0 . 0 1

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 05 B 33/22

D

(72)発明者 東村 秀之

茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開2010-261102 (JP, A)

特表2009-501259 (JP, A)

特表2008-516040 (JP, A)

特表2010-540885 (JP, A)

特開2009-239279 (JP, A)

米国特許第04598137 (US, A)

特開2010-222383 (JP, A)

特表2012-506941 (JP, A)

国際公開第2010/053297 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 51/50

C 07 F 5/02

C 08 G 61/10

C 09 K 11/06

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )

专利名称(译)	电子器件，高分子化合物		
公开(公告)号	<a href="#">JP6046361B2</a>	公开(公告)日	2016-12-14
申请号	JP2012072604	申请日	2012-03-27
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	田中正信 石川墨 榎原顕 東村秀之		
发明人	田中 正信 石川 墨 榎原 顕 東村 秀之		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/10 C09K11/06 C07F5/02		
CPC分类号	H01L51/0039 C07C69/76 C07C69/94 C07C2603/18 C08G61/02 C08G61/12 C08G61/122 C08G2261/124 C08G2261/142 C08G2261/1424 C08G2261/1426 C08G2261/3142 C08G2261/3221 C08G2261/411 C08G2261/512 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/5056 H01L51/5088		
FI分类号	H05B33/22.B C08G61/10 C09K11/06.690 C07F5/02.CSP.C H05B33/14.A H05B33/22.D C07F5/02.CCS.P		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/DD72 3K107/DD75 3K107/DD79 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB46 4H048/AB92 4H048/VA20 4H048/VA75 4H048/VB10 4J032/CA12 4J032/CB01 4J032/CB04 4J032/CB12 4J032/CC01 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CF03 4J032/CG01 4J032/CG03		
代理人(译)	酒井宏明		
审查员(译)	岩井良子		
优先权	2011070410 2011-03-28 JP		
其他公开文献	JP2012216821A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

**摘要(译)**

(经修改) 提供一种电子器件，其是发射高亮度光的电致发光元件。溶液：含有具有一个或多个结构单元的聚合物化合物的层，所述结构单元选自由式(1)表示的结构单元和由式(7)表示的结构单元/或电荷传输层。

