

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 1 月 26 日(26.01.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/011511 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066494
- (22) 国際出願日: 2011 年 7 月 20 日(20.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-163676 2010 年 7 月 21 日(21.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 美馬 祥司 (MIMA Shoji) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2-40-1-414 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANIC EL ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機 EL 素子の製造方法

(57) Abstract: As a method that successively forms each constituent element of an organic EL element starting from a negative electrode, disclosed is a method for producing an organic EL element that easily prepares an organic EL element by means of a roll-to-roll method. In a favorable embodiment, the method for producing an organic EL element prepares an organic EL element by layering a negative electrode, an electron injection layer, a light-emitting layer, and a positive electrode in the given order on a supporting substrate by means of a roll-to-roll method, and includes: a step for forming the electron injection layer by means of applying an ink containing an ionic polymer to form a film on the negative electrode of the supporting substrate to which the negative electrode has been formed; a step for forming the light-emitting layer on the electron injection layer; and a step for forming the positive electrode on the light-emitting layer.

(57) 要約: 本発明は、有機 EL 素子の各構成要素を陰極から順次形成する方法において、ロール・ツー・ロール法によって簡便に有機 EL 素子を作製する有機 EL 素子の製造方法を提供することを課題とする。好適な実施形態の有機 EL 素子の製造方法は、ロール・ツー・ロール法によって、支持基板上に、陰極、電子注入層、発光層及び陽極をこの順に積層して有機 EL 素子を作製する有機 EL 素子の製造方法であって、陰極が形成された支持基板における陰極上に、イオン性ポリマーを含むインキを塗布して成膜することによって電子注入層を形成する工程と、電子注入層上に発光層を形成する工程と、発光層上に陽極を形成する工程とを含む。

WO 2012/011511 A1

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬ素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は有機ＥＬ素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 発光素子には、その構成や発光原理などが異なる種々のものがある。そのひとつとして、現在、有機ＥＬ（Electro Luminescence）素子が実用化されつつある。

[0003] 有機ＥＬ素子は、陽極、有機物からなる発光層、および陰極が積層されて構成される。この有機ＥＬ素子に電圧を印加すると、陽極から正孔が注入されるとともに、陰極から電子が注入される。そして各電極から注入された正孔と電子が発光層において結合することによって発光が生じる。

[0004] 陽極、発光層、および陰極のみからなる構成の有機ＥＬ素子では、所期の発光特性を得ることが難しいため、通常は陽極と陰極との間に発光層以外の所定の層が設けられる。たとえば、陽極と発光層との間には正孔注入層が設けられ、発光層と陰極との間には電子注入層が設けられる。すなわち有機ＥＬ素子の構成のひとつとして、陽極、正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極からなるものが考えられる。正孔注入層は、陽極からの正孔注入を容易にするために、また電子注入層は、陰極からの電子注入を容易にするために、それぞれ設けられる。

[0005] 有機ＥＬ素子は、支持基板上に各構成要素を順次積層することによって形成される。そして、その積層の順序としては、（１）陽極から各構成要素を順次積層する積層順（順積層）と、（２）陰極から各構成要素を順次積層する積層順（逆積層）とが考えられる。従来の技術ではロール・ツー・ロール法によって、順積層で有機ＥＬ素子を作製している（たとえば特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-149589号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところが、上述の従来技術を、そのまま逆積層による有機EL素子の製造方法に適用しようとする、つぎのような問題が生じる。

[0008] 一般に、電子注入層は、大気中において不安定な電子注入材料によって構成されている。たとえば、電子注入層は、Ba、BaOおよびNaFなどによって構成されており、通常は真空雰囲気において形成される。順積層では電子注入層上に陰極が設けられるが、陰極の形成時における電子注入層の劣化を抑制するために、陰極の形成も通常は真空雰囲気において行われる。このように電子注入層は、その形成後において大気に曝されることなく陰極によって覆われる。

[0009] このような順積層の構成の有機EL素子に対して、その積層順を逆にして、各構成要素を陰極から順次積層する場合、陰極、電子注入層を順次形成した後に、電子注入層上に発光層を形成することになる。この発光層の形成を塗布法によって行う場合、電子注入層が大気に曝されることになり、その際に電子注入層が劣化することがある。

[0010] 電子注入層の劣化を避けるためには、真空雰囲気ではインキが沸騰するため、発光層の形成に塗布法を適用することはできない。そのため発光層の形成方法は、蒸着法などに限定され、ひいては発光材料までもが蒸着法などに適した材料に限定されることになる。また、ロール・ツー・ロール法において、発光層を真空雰囲気中で形成する場合、可撓性フィルムを巻き取る装置を含めて装置全体を真空雰囲気に保つ必要があるため、装置が大型化するという問題がある。

[0011] したがって、本発明の目的は、有機EL素子の各構成要素を陰極から順次形成する方法において、ロール・ツー・ロール法によって簡便に有機EL素子を作製することができる有機EL素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、ロール・ツー・ロール法によって、支持基板上に、陰極、電子注入層、発光層及び陽極をこの順に積層して有機ＥＬ素子を作製する有機ＥＬ素子の製造方法であって、陰極が形成された支持基板における陰極上に、イオン性ポリマーを含むインキを塗布して成膜することによって電子注入層を形成する工程と、電子注入層上に発光層を形成する工程と、発光層上に陽極を形成する工程とを含む方法に関する。
- [0013] また、本発明は、支持基板が、金属薄板からなる、有機ＥＬ素子の製造方法に関する。
- [0014] また、本発明は、電子注入層を形成する工程において、常圧の雰囲気下で前記インキを塗布する、有機ＥＬ素子の製造方法に関する。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、常圧程度の雰囲気中において比較的安定な新規な電子注入材料を用いることにより、有機ＥＬ素子の各構成要素を陰極から順次形成する方法において、ロール・ツー・ロール法によって簡便に有機ＥＬ素子を形成することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]有機ＥＬ素子を模式的に示す断面図である。
- [図2]有機ＥＬ素子の製造方法を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

- [0017] 以下、本発明の好適な実施形態について説明する。
- [0018] 本実施形態の有機ＥＬ素子の製造方法は、ロール・ツー・ロール法によって、支持基板上に有機ＥＬ素子を作製する有機ＥＬ素子の製造方法であって、陰極が形成された支持基板上に、イオン性ポリマーを含むインキを塗布して成膜することによって電子注入層を形成する工程と、電子注入層上に発光層を形成する工程と、発光層上に陽極を形成する工程とを含む。
- [0019] 有機ＥＬ素子はたとえば照明装置の光源や、表示装置のバックライトに使用

することができる。以下、図 1 を参照して本実施形態の有機 EL 素子について説明する。図 1 は本実施形態の有機 EL 素子を模式的に示す断面図である。

[0020] 本実施形態の有機 EL 素子は、支持基板上に、少なくとも陰極、電子注入層、発光層、および陽極がこの順で積層されて構成される。なお有機 EL 素子は陽極と陰極との間に、発光層および電子注入層に加えて、必要に応じて所定の層が設けられていてもよい。たとえば陽極と陰極との間には、正孔注入層、正孔輸送層および電子輸送層などが設けられていてもよい。図 1 は、一例として支持基板 2、陰極 3、電子注入層 4、発光層 5、正孔注入層 6、および陽極 7 がこの順で積層されて構成される有機 EL 素子 1 を示している。

[0021] 有機 EL 素子は、各構成要素を順次積層することによって形成される。本実施形態では、電子注入層は、イオン性ポリマーを含むインキを塗布して成膜することによって形成される。

[0022] 後述する実験例において示されるように、本実施形態の方法によれば、有機 EL 素子の各構成要素を陰極から順に順次積層することによって作製された有機 EL 素子は、発光することができる。この有機 EL 素子は、イオン性ポリマーを含むインキを塗布成膜することによって電子注入層を形成し、さらに発光層、正孔輸送層、正孔注入層を塗布法によって形成したものである。そのため、電子注入層は、その形成後に一旦大気に曝されている。すなわち、本実施形態の方法によれば、逆積層の構成を有する有機 EL 素子において、イオン性ポリマーを含むインキを塗布成膜することによって形成された電子注入層は、たとえ大気に曝されたとしても、電子注入層としての機能を維持することができる。

[0023] 以下、図 2 を参照して、ロール・ツー・ロール法（以下、R2R法ということがある。）によって有機 EL 素子を製造する方法について説明する。R2R法では、少なくとも一对の巻き芯 11, 12 が配置される。一对の巻き芯 11, 12 にはそれぞれ帯状の可撓性フィルムが巻き回されている。一方の巻き芯 11 から他方の巻き芯 12 への可撓性フィルムの巻き替えは、一方の

巻き芯 1 1 から送り出された可撓性フィルムが、他方の巻き芯 1 2 に巻き取られることによって行われる。この可撓性フィルムの巻き替えの際に、有機 EL 素子の各構成要素がそれぞれ積層される。

[0024] 本実施形態では、まず、表面に予め陰極が形成された支持基板を用意する。そして一方の巻き芯 1 1 として、この表面に予め陰極が形成された支持基板が巻き回されたものを使用する。

[0025] 一方の巻き芯 1 1 から送り出される支持基板は、他方の巻き芯 1 2 に向けて水平方向に移動する（図 2 では右方に支持基板が移動する。）。

[0026] 支持基板の移動中、電子注入層となる材料を含むインキが陰極上に塗布成膜され、電子注入層が形成される。電子注入層となる材料を含むインキは塗布装置 1 3 から供給される。

[0027] 電子注入層が形成されると、つぎに、発光層となる材料を含むインキが電子注入層上に塗布成膜され、発光層が形成される。発光層となる材料を含むインキは塗布装置 1 4 から供給される。

[0028] 発光層が形成されると、つぎに、正孔注入層となる材料を含むインキが発光層上に塗布成膜され、正孔注入層が形成される。正孔注入層となる材料を含むインキは塗布装置 1 5 から供給される。

[0029] 正孔注入層が形成されると、つぎに、陽極となる材料を含むインキが正孔注入層上に塗布成膜され、陽極が形成される。陽極となる材料を含むインキは塗布装置 1 6 から供給される。

[0030] 以上の工程によって有機 EL 素子が形成される。

[0031] 陽極が形成されると、つぎに、支持基板は他方の巻き芯 1 2 に巻き取られる。

[0032] 以上の工程は、大気中において行うことができる。たとえばクリーンルームにおいて、R 2 R 法によって有機 EL 素子を製造することができる。なお、必要に応じて、不活性ガス雰囲気において上記の工程を行ってもよい。このように真空雰囲気を導入することなく、R 2 R 法によって有機 EL 素子を形成することで、簡便に有機 EL 素子を形成することが可能となる。

[0033] 上述の塗布装置 13、14、15、16としては、たとえばバーコート装置、キャピラリーコート装置、スリットコート装置、インクジェット装置、スプレーコート装置、ノズルコート装置および印刷装置などが挙げられる。本実施形態では複数の塗布装置 13、14、15、16 が用いられるが、これらは全て同じ種類の装置であってもよく、またインキの種類に応じて適宜最適な塗布装置を個別に用いてもよい。

[0034] 図2では、支持基板の鉛直方向の上方から、支持基板上にインキを塗布成膜する形態を示しているが、他の実施形態として、支持基板の鉛直方向の下方から、支持基板上にインキを塗布成膜してもよい。

[0035] 図2では水平方向（図2では左右方向）に支持基板が送られる形態を示しているが、鉛直方向や、水平方向から鉛直方向に傾いた斜め方向に支持基板が送られてもよい。

[0036] 図2では塗布装置 13、14、15、16のみが示されているが、必要に応じて、清掃装置や、乾燥装置、除電装置などがさらに設けられる。

[0037] 清掃装置は、一方の巻き芯 11 から送り出される支持基板に最初にインキが塗布される前の工程において、支持基板の清掃を行い、たとえば支持基板の表面（すなわち陰極表面）を改質する。清掃装置はたとえば低圧水銀ランプ、エキシマランプおよびプラズマ洗浄装置などによって実現される。たとえば 5 mm ～ 15 mm 程度離間して配置される波長 184.2 nm の低圧水銀ランプを用いて、照射強度 5 ～ 20 mW / cm² の光を支持基板に照射することによって清掃を行うことができる。またプラズマ洗浄装置では、たとえば大気圧プラズマが好適に用いられ、酸素を 1 ～ 5 体積% 含有するアルゴンガスを用い、周波数 100 kHz ～ 150 MHz、電圧 10 V ～ 10 kV、照射距離 5 ～ 20 mm の条件で清掃を行うことができる。

[0038] 各塗布装置 13、14、15、16、17 によってインキをそれぞれ塗布する前に、支持基板に除電処理を施すことが好ましい。このように除電処理を施すことによって、ごみの付着や絶縁破壊などを防ぐことができる。そのため除電装置は、インキを塗布する前の工程またはインキを塗布した後の工程

において、支持基板の除電処理をする位置に配置される。除電装置は、たとえば空気中にイオンを生成する除電器によって実現される。除電装置によって生成した空気中のイオンは、帯電体に引き寄せられて反対極性の電荷を補う。これによって静電気を中和することができる。

[0039] 塗布して成膜されたインキは、必要に応じて乾燥装置によって乾燥される。この乾燥装置は、インキを塗布した後の工程において、乾燥処理を施す位置に配置される。乾燥装置としては、たとえば加熱装置や光照射装置が挙げられる。インキを塗布する工程に比べると乾燥工程は、一般に長い時間を要し、所定の層が劣化する要因となりやすい。乾燥工程における所定の層の劣化を抑制するために、乾燥は、窒素ガス雰囲気やアルゴンガス雰囲気などの不活性ガス雰囲気において行ってもよい。なおインキが、エネルギーを加えることによって重合する材料を含む場合、加熱装置や光照射装置を用いてエネルギーを加えることによって、薄膜を構成する材料の少なくとも一部が重合した薄膜を得ることができる。

[0040] 各塗布装置 13, 14, 15, 16 の間に、支持基板の移動速度を調整する速度調整手段を設けてもよい。この速度調整手段を設けることによって、各塗布装置 13, 14, 15, 16 の塗布速度の相違を吸収することができる。速度調整手段はいわゆるアキュムレータによって実現される。

[0041] 本実施形態では、陽極を塗布法によって形成する方法について説明したが、陽極は、当該陽極となる導電性薄膜を転写する方法によって形成してもよい。すなわち陽極となる材料を含むインキを塗布して成膜する塗布装置 16 (図2参照) にかえて、いわゆるラミネート装置を配置し、ラミネート法によって陽極となる導電性薄膜を転写し、陽極を形成してもよい。

[0042] また、陽極は真空雰囲気において形成してもよい。この場合、たとえば正孔注入層を形成した後に、この正孔注入層上に陽極を形成することなく、一旦、他方の巻き芯 12 に支持基板を巻き取り、その後、陽極を真空雰囲気において形成すればよい。たとえば、正孔注入層が形成された支持基板を所定の大きさに切断し、この切断された支持基板を真空装置に搬入して陽極を形成

してもよい。またたとえばR 2 R法を2回に分けて行い、1回目のR 2 R法では大気中において正孔注入層まで形成し、2回目のR 2 R法では、支持基板を巻き取る巻き芯を含めて、R 2 R装置全体を真空雰囲気にした状態で、陽極を真空雰囲気において形成してもよい。

[0043] 本実施形態である逆積層にて構成される有機EL素子は、ボトムエミッション型の素子であっても、トップエミッション型の素子であっても、また両面発光型の素子であってもよい。ここでボトムエミッション型の素子とは、発光層から放射される光が陰極、支持基板を順次透過して外界に出射する型の有機EL素子を意味する。またトップエミッション型の有機EL素子とは、発光層から放射される光が陽極を透過して外界に出射する型の有機EL素子を意味する。また両面発光型の素子とは、発光層から放射される光が陰極、支持基板を順次透過して外界に出射するとともに、発光層から放射される光が陽極を透過して外界に出射する型の有機EL素子を意味する。

[0044] 従来の技術のように順積層の有機EL素子では、発光効率の高いトップエミッション型の有機EL素子を構成することは技術的に困難であった。順積層のトップエミッション型の有機EL素子では陰極を透明にする必要がある。導電性薄膜のなかでも光透過率が高く、透明電極として一般に使用されているITO薄膜は、陽極に適した電極であり、陽極として一般に使用されている。しかし、ITO薄膜を陰極として使用した場合、電力効率があまり高くないため、陰極としては多用されていない。金属薄膜と比較するとITO薄膜は仕事関数が比較的高く、当該ITO薄膜から電子を注入する際の障壁が高くなるので、このITO薄膜から電子を注入するには必然的に高い電圧を印加する必要があるからである。

[0045] そのため、透明な陰極にはAl、Au、Agなどを薄膜化して透明にした導電性薄膜が使用されていた。電極の電気抵抗を考慮すると、Al、Au、Agなどは過度に薄くすることはできないため、Al、Au、Agなどを薄膜化した電極は、ITO薄膜に比べると透明性が低い。このような透明性の低い電極の使用が、発光効率の向上を阻害する要因となっていた。

[0046] これに対して本実施形態によれば、逆積層によりトップエミッション型の素子を形成することができるので、陽極を透明にすることができる。そのため、このような陽極として、導電性薄膜のなかでも光透過率が高いITO薄膜などを使用することができる。これによって、発光効率の高いトップエミッション型の有機EL素子を構成することが可能となる。

[0047] またトップエミッション型の有機EL素子を支持基板上に形成する形態では、支持基板は、金属薄板からなることが好ましい。後述するように、トップエミッション型の有機EL素子では支持基板には不透明なものを使用することができる。その場合、放熱性の観点から、支持基板には熱伝導率の高いものを用いることが好ましく、このような支持基板として、金属薄板を使用することが好ましい。このような金属薄板としては、Al、Cu、Feやこれらの金属が1種類以上含まれた合金などからなる薄板を用いることができる。

[0048] 上述したように従来、順積層では発光効率の高いトップエミッション型の有機EL素子を構成することが困難であったところ、これを逆積層にすることで、発光効率の高いトップエミッション型の素子を実現することができ、さらにその支持基板として金属薄板を用いることで、放熱効果を高めることができる。

[0049] つぎに、有機EL素子の層構成および各層の構成材料をさらに詳しく説明する。

[0050] 前述したように有機EL素子は種々の層構成をとりうる。有機EL素子は、一对の電極と、それらの電極間に設けられる複数の有機層とを含んで構成される。本実施形態では、複数の有機層として、少なくとも電子注入層と1層の発光層を有する。なお有機EL素子は、有機層以外に、無機物と有機物とを含む層や、無機のみからなる層などを含んでいてもよい。有機層を構成する有機物は、低分子化合物でも高分子化合物でもよく、また低分子化合物と高分子化合物との混合物でもよい。有機層は、高分子化合物を含むことが好ましく、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化

物を含むことが好ましい。

[0051] 陰極と発光層との間に設けられる層としては、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層などを挙げることができる。陰極と発光層との間に電子注入層と電子輸送層との両方の層が設けられる場合、陰極に近い層が電子注入層となり、発光層に近い層が電子輸送層となる。陽極と発光層との間に設けられる層としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層などを挙げることができる。正孔注入層と正孔輸送層との両方の層が設けられる場合、陽極に近い層が正孔注入層となり、発光層に近い層が正孔輸送層となる。

[0052] 以下に本発明の有機EL素子に適用されうる有機EL素子の層構成の一例を示す。これらのうち、(b)が、図1に示す有機EL素子に該当する。

(a) 支持基板／陰極／電子注入層／発光層／陽極

(b) 支持基板／陰極／電子注入層／発光層／正孔注入層／陽極

(c) 支持基板／陰極／電子注入層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／陽極

(d) 支持基板／陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／陽極

(e) 支持基板／陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔注入層／陽極

(f) 支持基板／陰極／電子注入層／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／正孔注入層／陽極

(ここで、記号「／」は、記号「／」を挟む各層が隣接して積層されていることを示す。)

[0053] <支持基板>

支持基板には光透過性を示すもの、または不透光性を示すものが用いられる。なお、いわゆるボトムエミッション型の有機EL素子の場合、支持基板には光透過性を示すものが用いられる。またいわゆるトップエミッション型の有機EL素子の場合、支持基板には、光透過性を示すものに限らず、不透光性を示すものも使用することができる。

[0054] 支持基板としては、可撓性を示すものを適用することができる。支持基板と

しては、ガラス板、金属板、プラスチック、高分子フィルム、並びにこれらを積層したものなどが用いられる。なおガラス板、および金属板は、その厚さを薄くすることによって、可撓性を示す基板として使用することもできる。

[0055] <陽極>

トップエミッション型の有機EL素子の場合、陽極には光透過性を示す電極が用いられる。光透過性を示す電極としては、電気伝導度の高い金属酸化物、金属硫化物および金属などの薄膜、導電性樹脂からなる薄膜、または樹脂と導電性フィラーとからなる薄膜を用いることができ、光透過率の高いものが好適に用いられる。たとえば酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、金、白金、銀、および銅などから成る薄膜が用いられる。これらの中でも、ITO、IZO、または酸化スズから成る薄膜が好適に用いられる。陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法などを挙げることができる。また陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

[0056] 導電性樹脂としては、3，4-ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸が挙げられる。また、陽極が、樹脂と導電性フィラーとからなる薄膜によって構成される場合、樹脂には導電性樹脂を使用することができる。導電性フィラーとしては、金属微粒子や導電性ワイヤーなどを使用することができる。導電性フィラーとしては、AuやAg、Alなどを使用することができる。陽極は、導電性フィラーおよび樹脂を分散媒に分散させたインキを塗布成膜することによって形成することができる。陽極は必要に応じて加熱焼成してもよい。

[0057] なおボトムエミッション型の有機EL素子の場合、陽極には、光を反射する材料を用いてもよく、このような材料としては、仕事関数3.0 eV以上の金属、金属酸化物、金属硫化物が好ましい。

[0058] 陽極の膜厚は、光の透過性および電気抵抗などを考慮して、適宜選択することができる。例えば、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ であり、好ましくは $20\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、さらに好ましくは $50\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

[0059] <正孔注入層>

正孔注入層を構成する正孔注入材料としては、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、および酸化アルミニウムなどの酸化物や、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、アモルファスカーボン、ポリアニリン、およびポリチオフェン誘導体などを挙げることができる。

[0060] 正孔注入層の形成方法としては、たとえば正孔注入材料を含む溶液を用いて成膜を行う方法を挙げることができる。この溶液を用いた成膜に使用される溶液の溶媒としては、正孔注入材料を溶解させるものであれば特に制限はない。たとえば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタンなどの塩素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテートなどのエステル系溶媒、および水を挙げることができる。

[0061] 正孔注入層の膜厚は、電氣的な特性や成膜の容易性などを勘案して適宜設定され、例えば $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ である。

[0062] <正孔輸送層>

正孔輸送層を構成する正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、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、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）若しくはその誘導体、又はポリ（2，5-チエニレン

ビニレン) 若しくはその誘導体などを挙げることができる。

[0063] これらの中で、正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリアリールアミン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン) 若しくはその誘導体、又はポリ(2, 5-チエニレンビニレン) 若しくはその誘導体などの高分子正孔輸送材料が好ましく、より好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

[0064] 正孔輸送層の形成方法としては、特に制限はないが、溶液を用いた成膜による方法を挙げることができる。

[0065] 溶液を用いた成膜に用いられる溶液の溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はなく、正孔注入層を溶液から成膜する際に用いられる溶液の溶媒として例示したものをを用いることができる。

[0066] 正孔輸送材料に混合する高分子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の弱いものが好適に用いられ、例えばポリカーボネート、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、ポリシロキサンなどを挙げることができる。

[0067] 正孔輸送層の膜厚は、電気的な特性や成膜の容易性などを勘案して適宜設定される。例えば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~200 nmである。

[0068] <発光層>

発光層は、主として蛍光及び／又はりん光を発光する有機物、またはこの有機物とこれを補助するドーパントとから構成される。ドーパントは、例えば発光効率の向上や、発光波長を変化させるために加えられる。なお有機物

は、低分子化合物でも高分子化合物でもよく、発光層は、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物を含むことが好ましい。発光層を構成する発光材料としては、例えば以下の色素系材料、金属錯体系材料、高分子系材料、ドーパント材料を挙げることができる。

[0069] (色素系材料)

色素系材料としては、例えば、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体化合物、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアアリーレン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体などを挙げることができる。

[0070] (金属錯体系材料)

金属錯体系材料としては、例えばTb、Eu、Dyなどの希土類金属、またはAl、Zn、Be、Ir、Ptなどを中心金属に有し、オキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造などを配位子に有する金属錯体を挙げることができる。例えばイリジウム錯体、白金錯体などの三重項励起状態からの発光を有する金属錯体、アルミニウムキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾリル亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、フェナントロリンユーロピウム錯体などを挙げることができる。

[0071] (高分子系材料)

高分子系材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素系材料や金属錯体系発光材料を高分子化したものなどを挙げることができる。

[0072] 上記発光性材料のうち、青色に発光する材料としては、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、およびそれらの重合体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも、高分子材料のポリビニルカルバゾール誘導体、ポリパラフェニレン誘導体やポリフルオレン誘導体などが好ましい。

[0073] また、緑色に発光する材料としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、およびそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも、高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

[0074] また赤色に発光する材料としては、クマリン誘導体、チオフェン環化合物、およびそれらの重合体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などを挙げることができる。なかでも、高分子材料のポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフルオレン誘導体などが好ましい。

[0075] (ドーパント材料)

ドーパント材料としては、例えばペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾロン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンなどを挙げることができる。なお、このような発光層の厚さは、約2 nm～200 nmであると好ましい。

[0076] 発光材料の成膜方法としては、印刷法、インクジェットプリント法、ノズルコート法などを挙げることができる。たとえば、上述したようにノズルコート法によって複数種類のインキを塗り分けることができる。

[0077] <電子輸送層>

電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、公知のものを使用できる。たとえば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノノン若しくはその誘導体、ナフトキノノン若しくはその誘導体、アントラキノノン若しくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン

若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体などを挙げることができる。

[0078] これらのうち、電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノノン若しくはその誘導体、アントラキノノン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノノン、アントラキノノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

[0079] 電子輸送層の成膜法としては溶液を用いた成膜を挙げることができる。

電子輸送層の膜厚は、電気的な特性や成膜の容易性などを勘案して適宜設定される。例えば、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～200 nmである。

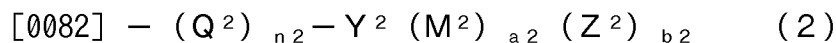
[0080] <電子注入層>

電子注入層は、イオン性ポリマーを含む。電子注入層を構成するイオン性ポリマーとしては、例えば、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基を含む構造単位を有する重合体が挙げられる。イオン性ポリマーの一形態としては、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基を含む構造単位を、全構造単位中、15～100モル%有する重合体が挙げられる。これらの基は、イオン性ポリマーを構成している主鎖に直接結合していてもよく、主鎖に結合している置換基に結合していてもよい。

[0081] $-(Q^1)_{n1}-Y^1(M^1)_{a1}(Z^1)_{b1}$ (1)

(式(1)中、 Q^1 は2価の有機基を表し、 Y^1 は、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、

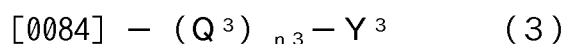
$-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 、又は $-\text{B}(\text{R}^a)_3$ を表し、 M^1 は、金属カチオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さないアンモニウムカチオンを表し、 Z^1 は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 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以上の整数を表し、 b_1 は、0以上の整数を表す。ただし、 a_1 及び b_1 は、式(1)で表される基の電荷が0となるように選択され、 R^a は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数6～50のアリール基を表し、 Q^1 、 M^1 及び Z^1 がそれぞれ複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。))



(式(2)中、 Q^2 は2価の有機基を表し、 Y^2 は、カルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニルカチオン又はスルホニルカチオン又はヨードニウムカチオンを表し、 M^2 は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^bSO_3^- 、 R^bCOO^- 、 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、 Z^2 は金属カチオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さないアンモニウムカチオンを表し、 n_2 は0以上の整数を表し、 a_2 は1以上の整数を表し、 b_2 は0以上の整数を表す。ただし、 a_2 及び b_2 は、式(2)で表される基の電荷が0となるように選択され、 R^b は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数6～50のアリール基を表し、 Q^2 、 M^2 及び Z^2 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

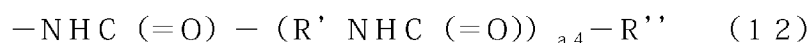
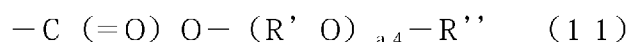
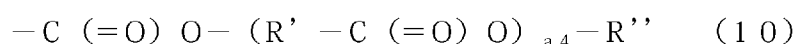
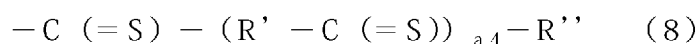
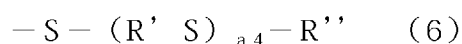
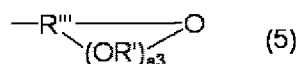
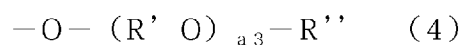
[0083] 本実施形態で用いられるイオン性ポリマーの一形態としては、さらに式(3)で表される基を有する重合体が挙げられる。イオン性ポリマーが式(3)で表される基を有する場合、式(3)で表される基は、イオン性ポリマーの

構造単位中に含まれていてもよく、式（１）で表される基及び式（２）で表される基からなる群から選ばれる一種以上の基を含む構造単位と同一の構造単位内に含まれていてもよいし、これらとは異なる他の構造単位内に含まれていてもよい。さらに、イオン性ポリマーの一形態としては、式（１）で表される基、式（２）で表される基、及び式（３）で表される基のうち少なくとも１種を含む構造単位を、全構造単位中、１５～１００モル％有する重合体が挙げられる。



（式（３）中、 Q^3 は２価の有機基を表し、 Y^3 は $-CN$ 又は式（４）～（１２）のいずれかで表される基を表し、 $n3$ は０以上の整数を表す。）

[化１]



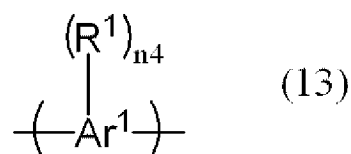
（式（４）～（１２）中、 R' は、置換基を有するか若しくは置換基を有さない２価の炭化水素基を表し、 R'' は、水素原子、置換基を有するか若しくは置換基を有さない１価の炭化水素基、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR^{\circ}_2$ 、 $-CN$ 又は $-C(=O)NR^{\circ}_2$ を表し、 R''' は、置換基を有するか若しくは置換基を有さない３価の炭化水素基を表し、 $a3$ は、１以上の整数を表し、 $a4$ は、０以上の整数を表し、 R° は、置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数１～３０のアルキル基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数６～５０のアリール基を表し、 R' 、 R'' 及び R''' のそれぞれが複数個ある場合、それらは同一

でも異なってもよい。)

[0085] イオン性ポリマーは、式(13)で表される構造単位、式(15)で表される構造単位、式(17)で表される構造単位及び式(20)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、全構造単位中、15～100モル%含むことが好ましい。

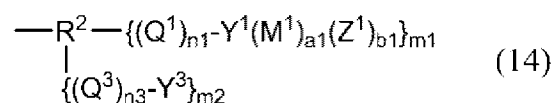
[0086] 式(13)で表される構造単位は、上記式(1)で表される基及び上記式(3)で表される基を含む構造単位である。

[化2]



(式(13)中、 R^1 は、式(14)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^1 は R^1 以外の、置換基を有するか又は置換基を有さない(2+n4)価の芳香族基を表し、 $n4$ は、1以上の整数を表す。 R^1 は、複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

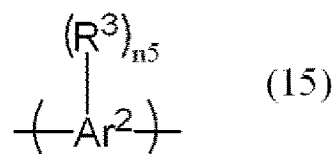
[0087] [化3]



[0088] 式(14)中、 R^2 は、(1+m1+m2)価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は、前述と同じ意味を表し、 $m1$ 及び $m2$ は、それぞれ独立に1以上の整数を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のそれぞれが複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

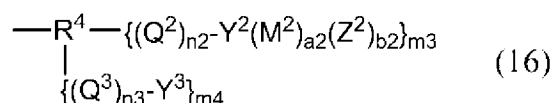
[0089] 式(15)で表される構造単位は、上記式(2)で表される基及び上記式(3)で表される基を含む構造単位である。

[化4]



(式(15)中、 R^3 は、式(16)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^2 は、 R^3 以外の、置換基を有するか又は置換基を有さない $(2+n5)$ 価の芳香族基を表し、 $n5$ は、1以上の整数を表す。 R^3 は、複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

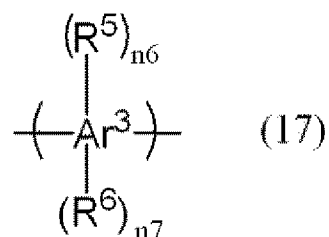
[0090] [化5]



(式(16)中、 R^4 は、 $(1+m3+m4)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は、前述と同じ意味を表し、 $m3$ 及び $m4$ は、それぞれ独立に1以上の整数を表す。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のそれぞれが複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

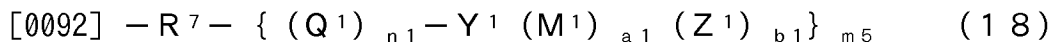
[0091] 式(17)で表される構造単位は、上記式(1)で表される基及び上記式(3)で表される基を含む構造単位である。

[化6]

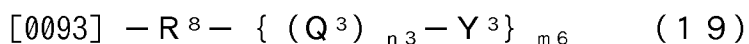


(式(17)中、 R^5 は、式(18)で表される基を含む1価の基であり、 R^6 は、式(19)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^3 は、 R^5 及び R^6 以外の、置換基を有するか又は置換基を有さない $(2+n6+n7)$ 価の芳香族基を表し、 $n6$ 及び $n7$ は、それぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^5 及

び R^6 のおのおのが複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。



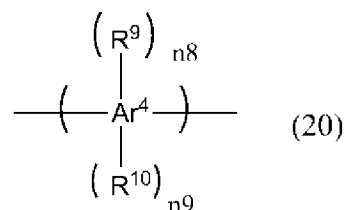
式(18)中、 R^7 は、直接結合又は $(1+m5)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 及び $b1$ は前述と同じ意味を表し、 $m5$ は1以上の整数を表す。 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 及び $b1$ のおのおのが複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。



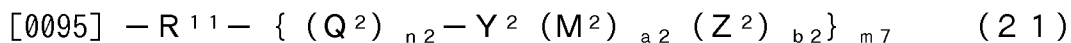
式(19)中、 R^8 は、単結合又は $(1+m6)$ 価の有機基を表し、 Y^3 及び $n3$ は、前述と同じ意味を表し、 $m6$ は、1以上の整数を表す。ただし、 R^8 が単結合のとき、 $m6$ は1を表し、 Q^3 、 Y^3 及び $n3$ のおのおのが複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0094] 式(20)で表される構造単位は、上記式(2)で表される基及び上記式(3)で表される基を含む構造単位である。

[化7]



(式(20)中、 R^9 は、式(21)で表される基を含む1価の基であり、 R^{10} は、式(22)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^4 は、 R^9 及び R^{10} 以外の、置換基を有するか又は置換基を有さない $(2+n8+n9)$ 価の芳香族基を表し、 $n8$ 及び $n9$ は、それぞれ独立に1以上の整数を表す。 R^9 及び R^{10} のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。



式(21)中、 R^{11} は、単結合又は $(1+m7)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 及び $b2$ は、前述と同じ意味を表し、 $m7$ は、1以上の整数を表す。ただし、 R^{11} が単結合のとき、 $m7$ は1を表し、 Q^2 、 Y

2 、 M^2 、 Z^2 、 n^2 、 a^2 及び b^2 のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

[0096] $-R^{12}-\{(Q^3)_{n3}-Y^3\}_{m8} \quad (22)$

式 (22) 中、 R^{12} は、単結合又は $(1+m8)$ 価の有機基を表し、 Y^3 及び $n3$ は、前述と同じ意味を表し、 $m8$ は、1 以上の整数を表す。ただし、 R^{12} が単結合のとき、 $m8$ は 1 を表し、 Q^3 、 Y^3 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0097] イオン性ポリマー中の構造単位は、式 (1) で表される基を 2 種類以上含んでいてもよく、式 (2) で表される基を 2 種類以上含んでいてもよく、式 (3) で表される基を 2 種類以上含んでいてもよい。以下、式 (1) ~ (3) で表される基についてより詳細に説明する。

[0098] 式 (1) で表される基

式 (1) 中、 Q^1 で表される 2 価の有機基としては、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ~ 50 の 2 価の飽和炭化水素基；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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 2 ~ 50 のアルケニレン基や、エチニレン基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 2 ~ 50 の 2 価の不飽和炭化水素基；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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基；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。イオン性ポリマーの原料となるモノマー（以下、「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。

[0099] これらの基が有している置換基としては、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、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、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基及びニトロ基等が挙げられる。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もよい。これらのうち、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びニトロ基以外の置換基は炭素原子を含む。

[0100] 以下、置換基について説明する。なお、本明細書において、「 $C_m \sim C_n$ 」（ 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 $m \sim n$ であることを表す。例えば、 $C_m \sim C_n$ アルキル基であれば、アルキル基の炭素原子数が $m \sim n$ であることを表し、 $C_m \sim C_n$ 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 $m \sim n$ であることを表し、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 $m \sim n$ であることを表す。

- [0101] 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 $1 \sim 20$ であると好ましく、 $1 \sim 10$ がより好ましい。アルキル基としては、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、*s*-ブチル基、*t*-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。
- [0102] 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、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、*s*-ブチル基、*t*-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。
- [0103] アルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルオキシ基であってもよく、置換基を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は $1 \sim 20$ であると好ましく、 $1 \sim 10$ がより好ましい。アルコキシ基としては、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、*s*-ブトキシ基、*t*-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。
- [0104] 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、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、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、*s*-ブトキシ基、*t*-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。

[0105] アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルチオ基であってもよく、置換基を有していてもよい。アルキルチオ基の炭素原子数は1~20であると好ましく、1~10がより好ましい。アルキルチオ基としては、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、*s*-ブチルチオ基、*t*-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。

[0106] 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。該当するフッ素原子置換アルキルチオ基としては、トリフルオロメチルチオ基等が挙げられる。

[0107] アリール基は、芳香族炭化水素から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る。アリール基には、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6~60であると好ましく、7~48であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ 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。

[0108] 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、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、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

[0109] アリール基のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基としては、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、s-ブトキシフェニル基、t-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。

[0110] アリール基のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基としては、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、メシチル基、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、t-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。

[0111] アリールオキシ基は、炭素原子数が6～60であると好ましく、7～48であるとより好ましい。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ 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、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

[0112] アリールオキシ基のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基としては、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、s-ブトキシフェノキシ基、t-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。

[0113] アリールオキシ基のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基としては、メチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、プロピルフェノキシ基、1,3,5-トリメチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、イソブチルフェノキシ基、s-ブチルフェノキシ基、t-ブチルフェノキシ基、ペンチルフェノキシ基、イソアミルフェノキシ基、ヘキシルフェノキシ基、ヘプチルフェノキシ基、オクチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、デシルフェノキシ基、ドデシルフェノキシ基等が挙げられる。

[0114] アリールチオ基は、例えば、前述のアリール基に硫黄元素が結合した基である。アリールチオ基は、アリール基の芳香環上に置換基を有していてもよい。アリールチオ基は、炭素原子数が6~60であると好ましく、6~30であることがより好ましい。アリールチオ基としては、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ 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。

[0115] アリールアルキル基は、例えば、前述のアリール基に前述のアルキル基が結合した基である。アリールアルキル基は、置換基を有していてもよい。アリールアルキル基は、炭素原子数が7~60であると好ましく、7~30であることがより好ましい。アリールアルキル基としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基等が挙げられる。

[0116] アリールアルコキシ基は、例えば、前述のアリール基に前述のアルコキシ基

が結合した基である。アリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよい。アリールアルコキシ基は、炭素原子数が7～60であると好ましく、7～30であることがより好ましい。アリールアルコキシ基としては、フェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基等が挙げられる。

[0117] アリールアルキルチオ基は、例えば、前述のアリール基に前述のアルキルチオ基が結合した基である。アリールアルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。アリールアルキルチオ基は、炭素原子数が7～60であると好ましく、7～30であることがより好ましい。アリールアルキルチオ基としては、フェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基等が挙げられる。

[0118] アリールアルケニル基は、例えば、前述のアリール基にアルケニル基が結合した基である。アリールアルケニル基は、炭素原子数が8～60であると好ましく、8～30であることがより好ましい。アリールアルケニル基としては、フェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、1-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基、2-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基等が挙げられ、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₂～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基が好ましい。なお、C₂～C₁₂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。

[0119] アリールアルキニル基は、例えば、前述のアリール基にアルキニル基が結合

した基である。アリールアルキニル基は、炭素原子数が8～60であると好ましく、8～30であることがより好ましい。アリールアルキニル基としては、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。なお、 $C_2 \sim C_{12}$ 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。

[0120] 置換アミノ基としては、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が好ましい。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。置換アミノ基の炭素原子数は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数を含めないで、1～60であると好ましく、2～48がより好ましい。

[0121] 置換アミノ基としては、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、s-ブチルアミノ基、t-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、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$

アルコキシフェニル) アミノ基、ジ ($C_1 \sim C_{12}$ 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- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基、ジ ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基、ジ ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基等が挙げられる。

[0122] 置換シリル基としては、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が挙げられる。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。置換シリル基の炭素原子数は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数を含めないで、1～60であると好ましく、3～48がより好ましい。

[0123] 置換シリル基としては、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、*t*-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- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シリル基、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シリル基、($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シリル基、(1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シリル基、(2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル) シリル基、(フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ 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、t-ブ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。

[0124] ハロゲン原子としては、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。

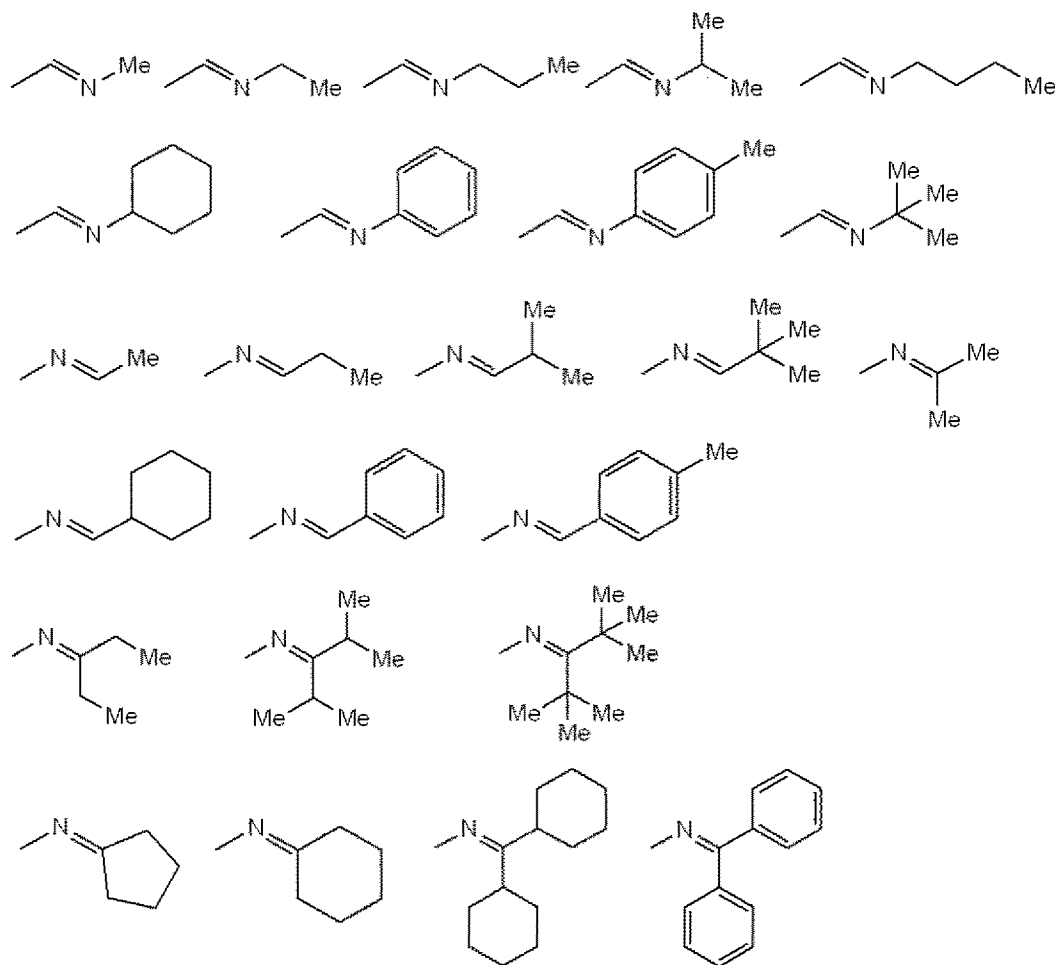
[0125] アシル基は、炭素原子数が2～20であると好ましく、2～18であることがより好ましい。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基等が挙げられる。

[0126] アシルオキシ基は、炭素原子数が2～20であると好ましく、2～18であることがより好ましい。アシルオキシ基としては、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。

[0127] イミン残基は、式： $\text{H}-\text{N}=\text{C}<$ 及び式： $-\text{N}=\text{CH}-$ 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個を除いた残基を意味する。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、2～20であると好ましく、2～18がより好ましい。イミン残基としては、例えば、一般式： $-\text{C}^{\beta}\text{R}^{\beta}=\text{N}-\text{R}^{\gamma}$ 又は一般式： $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^{\gamma})_2$ （式中、 R^{β} 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^{γ} 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す。ただし、 R^{γ} が2個存在する場合、2個の R^{γ} 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、以下の基が挙げられる。

[0128] [化8]



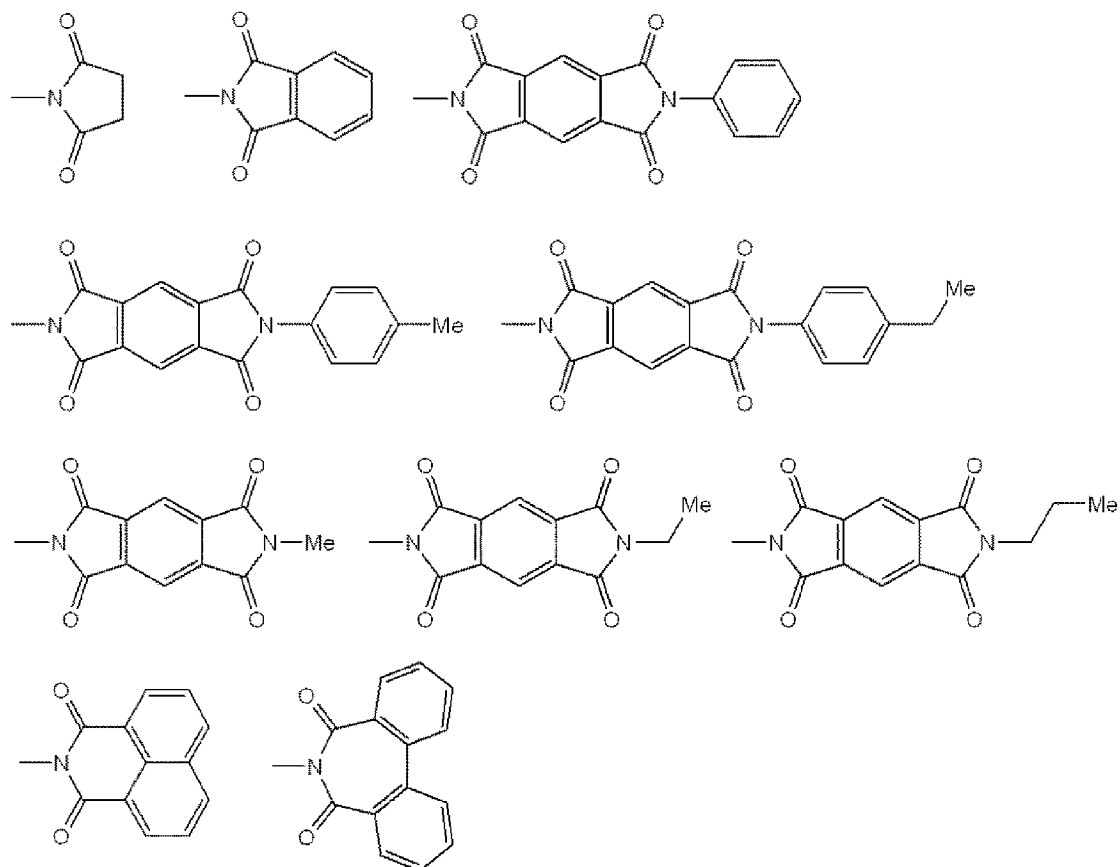
(式中、Meはメチル基を示し、以下、同様である。)

[0129] アミド基は、炭素原子数が1～20であると好ましく、2～18であることがより好ましい。アミド基としては、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。

[0130] 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

れる残基であり、炭素原子数が4～20であると好ましく、4～18であることがより好ましい。酸イミド基としては、以下の基が挙げられる。

[0131] [化9]



[0132] 1価の複素環基とは、複素環式化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいう。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価の複素環基は置換基を有していてもよい。1価の複素環基は、炭素原子数が3～60であると好ましく、3～20がより好ましい。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ないものとする。

[0133] このような1価の複素環基としては、例えば、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ 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、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。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。

[0134] 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基、すなわち、式： $-C(=O)OR^*$ （式中、 R^* 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）で表される基である。置換オキシカルボニル基は、炭素原子数が2～60であると好ましく、2～48であることがより好ましい。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。なお、上記の炭素原子数には、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数は含まないものとする。

[0135] 置換カルボキシル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、s-ブトキシカルボニル基、t-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-エチルヘキシロキシカルボニル基、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、パーフルオロブトキシカルボニル基、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。

[0136] 式(1)中、 Y^1 は、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^-$ 、又は $-B(R^a)_3^-$ 等の1価の基を表す。 Y^1 としては、イオン性ポリマーの酸性度の観点からは $-CO_2^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^-$ が好ましく、 $-CO_2^-$ がより好ま

しい。イオン性ポリマーの安定性の観点からは、 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 又は $-\text{PO}_3^-$ が好ましい。

[0137] 式(1)中、 M^1 は、金属カチオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さな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 、 Cs 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Ag 、 Al 、 Bi 、 Cu 、 Fe 、 Ga 、 Mn 、 Pb 、 Sn 、 Ti 、 V 、 W 、 Y 、 Yb 、 Zn 、 Zr 等のイオンが挙げられる。なかでも、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 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、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、 i -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基が挙げられる。

[0138] 式(1)中、 Z^1 は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 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^- を表す。

[0139] 式(1)中、 n_1 は、0以上の整数を表す。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。

[0140] 式(1)中、 a_1 は、1以上の整数を表し、 b_1 は0以上の整数を表す。

[0141] a_1 及び b_1 は、式(1)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、 Y^1 が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、又は $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$ であり、 M^1 が1価の金属カチオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さないアンモニウムカチオンであり、 Z^1 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合は、 a_1 及び b_1 の値は、 $a_1 = b_1 + 1$ を満たすように選択される。また、 Y^1 が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、又は $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$ であり、 M^1 が2価の金属カチオンであり、 Z^1 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-

、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合は、 a_1 及び b_1 の値は、 $b_1 = 2 \times a_1 - 1$ を満たすように選択される。

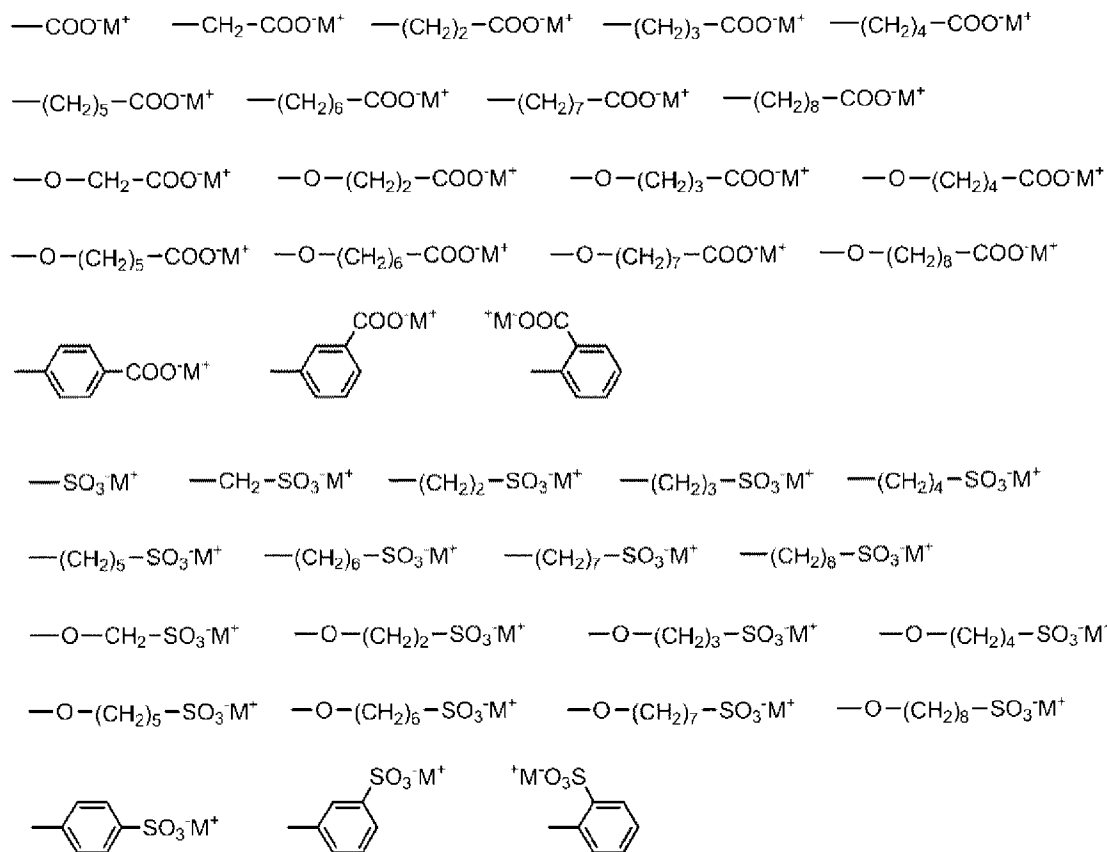
[0142] Y^1 が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、又は $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$ であり、 M^1 が3価の金属カチオンであり、 Z^1 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合は、 a_1 及び b_1 の値は、 $b_1 = 3 \times a_1 - 1$ を満たすように選択される。 Y^1 が $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、又は $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$ であり、 M^1 が1価の金属カチオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さないアンモニウムカチオンであり、 Z^1 が SO_4^{2-} 又は HPO_4^{2-} である場合には、 a_1 及び b_1 の値は、 $a_1 = 2 \times b_1 + 1$ 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。

[0143] R^a は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数6～50のアリール基を表すが、これらの基が有していてもよい置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0144] 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、s-ブチル基、t-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。

[0145] 式(1)で表される基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

[化10]

M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

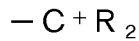
[0146] 一式(2)で表される基

式(2)中、Q²で表される2価の有機基としては、前述のQ¹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る。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、2価の飽和炭化水素基、アリーレン基、アルキレンオキシ基が好ましい。

[0147] Q²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、前述のQ¹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もよい。

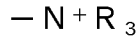
[0148] 式(2)中、Y²はカルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニルカチオン、スルホニルカチオン、又はヨードニウムカチオンを表す。

[0149] カルボカチオンとしては、例えば、



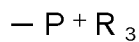
(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)で表される基が挙げられる。

アンモニウムカチオンとしては、例えば、



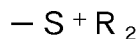
(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)で表される基が挙げられる。

ホスホニルカチオンとしては、例えば、



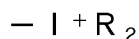
(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)で表される基が挙げられる。

スルホニルカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)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、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)で表される基が挙げられる。

[0150] 式(2)中、 Y^2 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イオン性ポリマーの空気、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、ホスホニルカチオン、スルホニル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。

[0151] 式(2)中、 Z^2 は、金属カチオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さな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、Cs、Be、Mg、Ca、Ba、Ag、Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Mn、Pb、Sn、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zr等のイオンが挙げられる。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、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、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基が挙げられる。

[0152] 式(2)中、 M^2 は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 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^- を表す。

[0153] 式(2)中、 n_2 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。

[0154] 式(2)中、 a_2 は、1以上の整数を表し、 b_2 は、0以上の整数を表す。

[0155] a_2 及び b_2 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、 M^2 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合、 Z^2 が1価の金属イオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さないアンモニウムイオンであれば、 a_2 及び b_2 の値は、 $a_2 = b_2 + 1$ を満たすように選択され、 Z^2 が2価の金属イオンであれば、 a_2 及び b_2 の値は、 $a_2 = 2 \times b_2 + 1$ を満たすように選択され、 Z^2 が3価の金属イオンであれば、 a_2 及び b_2 の値は、 $a_2 = 3 \times b_2 + 1$ を満たすように選択される。

[0156] M^2 が SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} である場合、 Z^2 が1価の金属イオン又は置換基を有するか若しくは置換基を有さないアンモニウムイオンであれば、 a_2 及び b_2 の値は、 $b_2 = 2 \times a_2 - 1$ を満たすように選択され、 Z^2 が3価の金属イオンであれば、 a_2 及び b_2 の値は、 $2 \times a_2 = 3 \times b_2 + 1$ の関係を満たすように選択される。 a_2 と b_2 との関係を表す上記のいずれの数式においても、 a_2 は好ましくは1から3の整数であり、より好ましくは1又は2である。

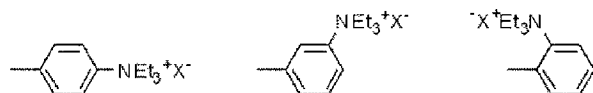
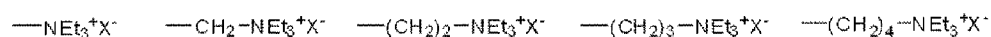
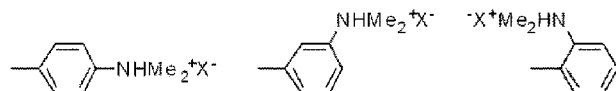
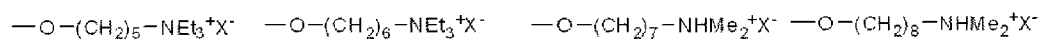
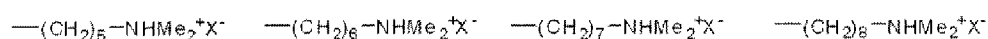
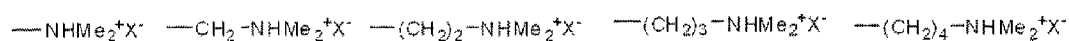
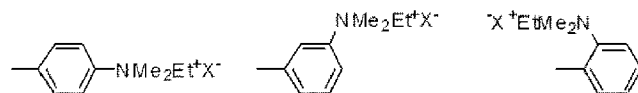
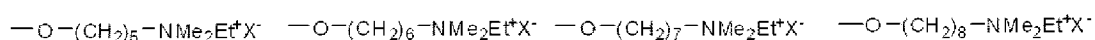
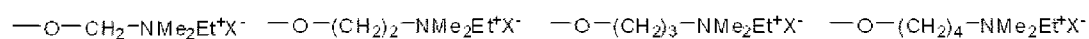
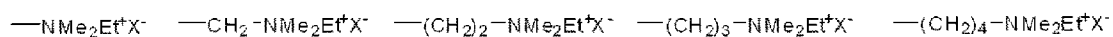
[0157] 式(2)中、 R^b は、置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない炭素

原子数 6 ～ 50 のアリール基を表す。これらの基が有していてもよい置換基としては、前述の Q¹ 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もよい。

[0158] R^b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、s-ブチル基、t-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。

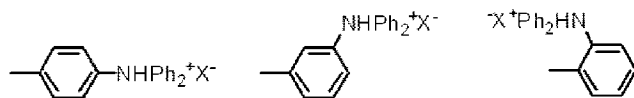
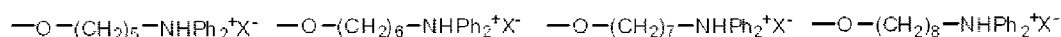
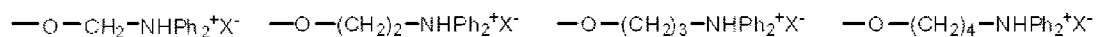
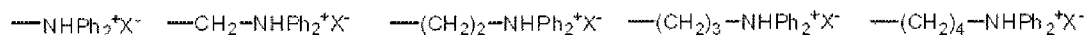
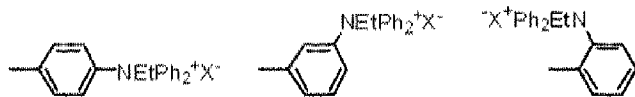
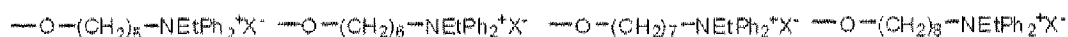
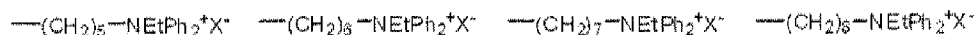
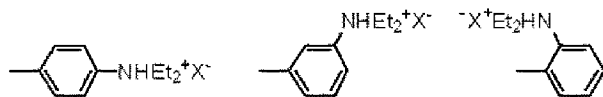
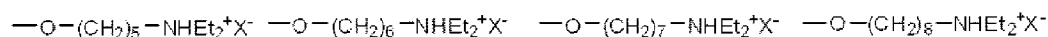
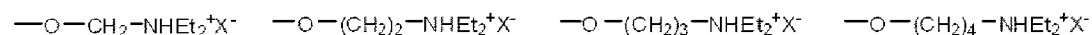
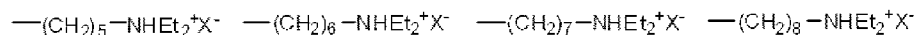
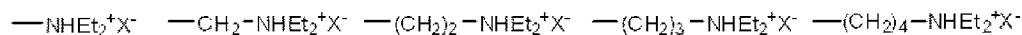
[0159] 式 (2) で表される基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

[化11]

Me = CH₃Et = CH₂CH₃X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CH₃COO, CF₃SO₃

[0160]

[化12]

Et = CH₂CH₃Ph = C₆H₅X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CH₃COO, CF₃SO₃.

[0161] 一式(3)で表される基—

式(3)中、Q³で表される2価の有機基としては、前述のQ¹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る。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、2価の飽和炭化水素基、アリーレン基、アル

キレンオキシ基が好ましい。

[0162] Q^3 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、前述の Q^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もよい。

[0163] Q^3 で表される2価の有機基としては、 $-(CH_2)-$ で表される基が好ましい。

[0164] 式(3)中、 n_3 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。

[0165] 式(3)中、 Y^3 は、 $-CN$ 又は式(4)～(12)のいずれかで表される基を表す。

[0166] 式(4)～(12)中、 R' で表される2価の炭化水素基としては、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50の2価の飽和炭化水素基；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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数2～50のアルケニレン基、及び、エチニレン基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数2～50の2価の不飽和炭化水素基；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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数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-

ーナフチレン基、1, 5-ーナフチレン基、2, 6-ーナフチレン基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基等が挙げられる。

[0167] これらの基における置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0168] 式(4)~(12)中、R' 'で表される1価の炭化水素基としては、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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられる。イオン性ポリマー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。

[0169] これらの基における置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0170] 式(5)中、R' ' 'で表される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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキルトリイル基；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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられる。イオン性ポリマー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。

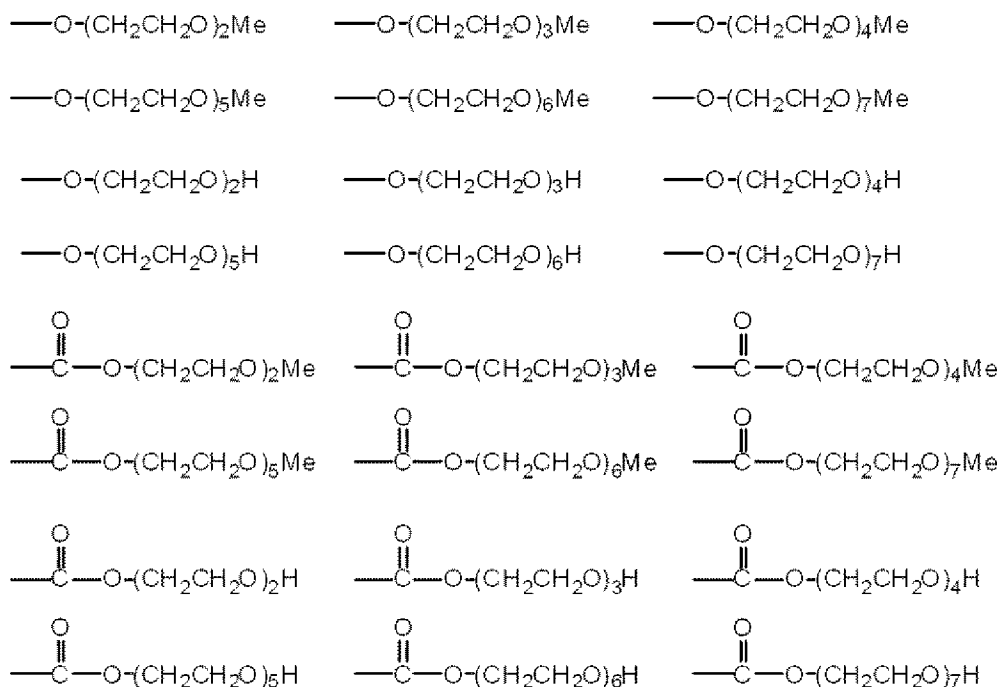
[0171] これらの基における置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

[0172] 式(4)~(12)中、R^oとしては、イオン性ポリマー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。

[0173] 式(4)及び式(5)中、a₃は1以上の整数を表し、3~10の整数が好ましい。式(6)~(12)中、a₄は0以上の整数を表す。式(6)においては、a₄は、0~30の整数が好ましく、3~20の整数がより好ましい。式(7)~(10)においては、a₄は、0~10の整数が好ましく、0~5の整数がより好ましい。式(11)においては、a₄は、0~20の整数が好ましく、3~20の整数がより好ましい。式(12)においては、a₄は、0~20の整数が好ましく、0~10の整数がより好ましい。

[0174] Y³としては、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、-CN、式(4)で表される基、式(6)で表される基、式(10)で表される基、又は式(11)で表される基が好ましく、式(4)で表される基、式(6)で表される基、又は式(11)で表される基がより好ましく、以下の基が特に好ましい。

[0175] [化13]



[0176] —イオン性ポリマー中の構造単位—

本実施形態のイオン性ポリマーは、式（１３）で表される構造単位、式（１５）で表される構造単位、式（１７）で表される構造単位、及び式（２０）で表される構造単位からなる群より選ばれる１種以上の構造単位を有することが好ましく、この構造単位を全構造単位中、１５～１００モル％有するイオン性ポリマーであることがより好ましい。

[0177] （式（１３）で表される構造単位）

式（１３）中、 R^1 は式（１４）で表される基を含む１価の基であり、 Ar^1 は R^1 以外の、置換基を有するか又は置換基を有さない（ $2+n_4$ ）価の芳香族基を表し、 n_4 は１以上の整数を表す。

[0178] 式（１４）で表される基は、 Ar^1 に直接結合していてもよく、所定の基を介して Ar^1 に結合していてもよい。この所定の基としては、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、ノニレン基、ドデシレン基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ～ 50 のアルキレン基；オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシペンチレン基、オキシヘキシレン基、オキシノニレン基、オキシドデシレン基、シクロプロピレンオキシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ～ 50 のオキシアルキレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないイミノ基；置換基を有するか又は置換基を有さないシリレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないエテニレン基；エチニレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないメタントリイル基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子等が挙げられる。

[0179] A_{r^1} は、 R^1 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0180] A_{r^1} が有する R^1 以外の置換基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシル基又は置換カルボキシル基が好ましい。

[0181] 式 (13) 中、 n_4 は、1 以上の整数を表し、好ましくは 1 から 4 の整数であり、より好ましくは 1 から 3 の整数である。

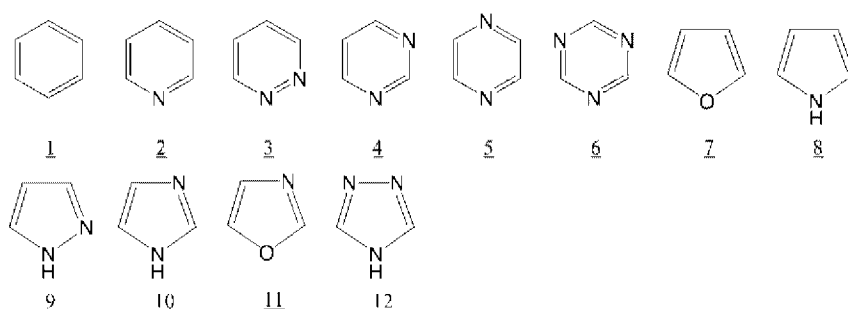
[0182] 式 (13) 中の A_{r^1} で表される $(2 + n_4)$ 価の芳香族基としては、 $(2 + n_4)$ 価の芳香族炭化水素基、 $(2 + n_4)$ 価の芳香族複素環基が挙げられる。なかでも、炭素原子のみからなるか、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる 1 つ以上の原子とからなる $(2 + n_4)$ 価の芳香族基が好ましい。

[0183] $(2 + n_4)$ 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、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、アザジアゾール環等の単環式芳香環から水素原子を $(2 + n \cdot 4)$ 個除いた $(2 + n \cdot 4)$ 価の基；単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を $(2 + n \cdot 4)$ 個除いた $(2 + n \cdot 4)$ 価の基；単環式芳香環及び縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる二つ以上の芳香環を、単結合、エチレン基又はエチニレン基で連結してなる芳香環の集合体から水素原子を $(2 + n \cdot 4)$ 個除いた $(2 + n \cdot 4)$ 価の基；縮合多環式芳香環又は芳香環の集合体の隣り合う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水素原子を $(2 + n \cdot 4)$ 個除いた $(2 + n \cdot 4)$ 価の基等が挙げられる。

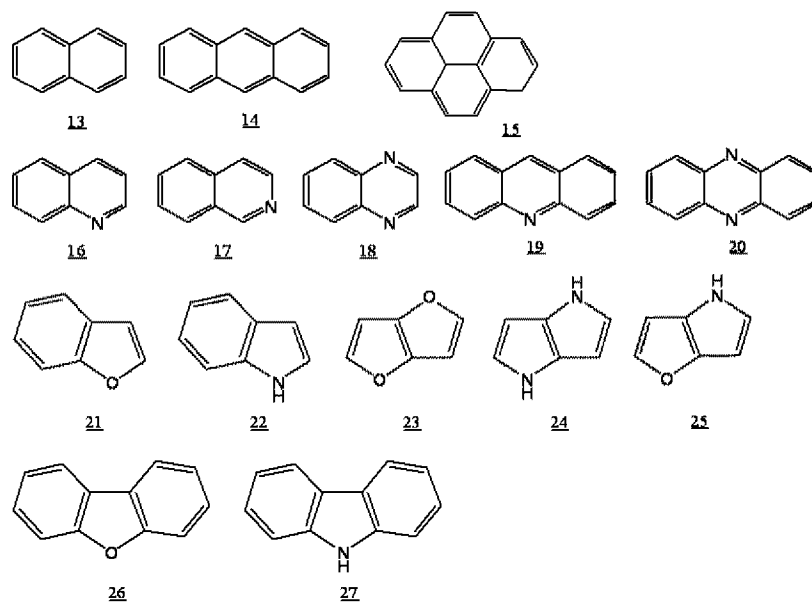
[0184] 単環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

[化14]



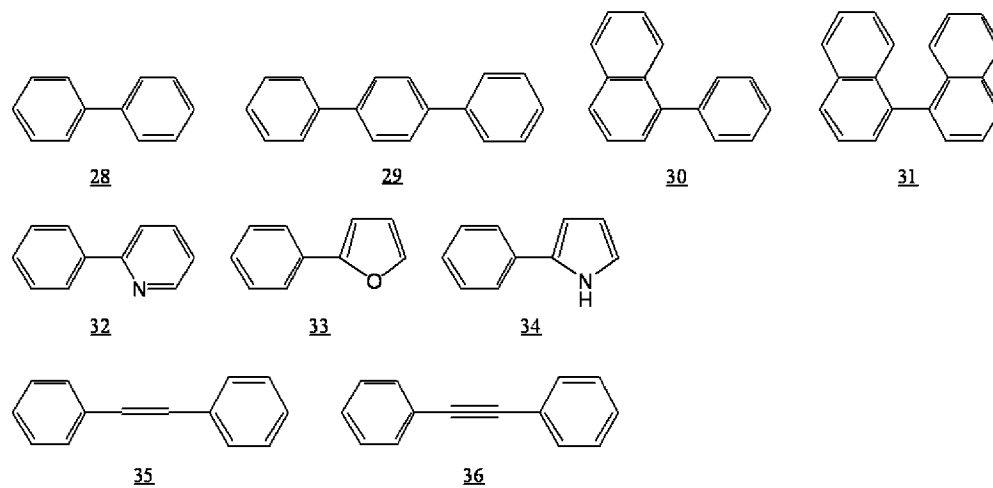
[0185] 縮合多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

[化15]



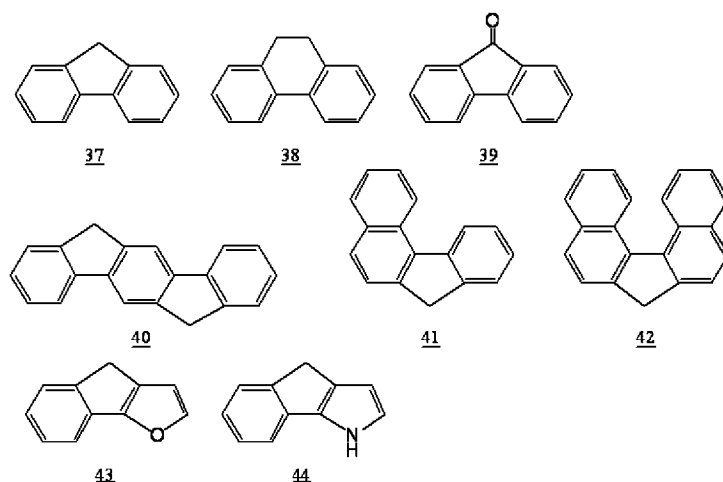
[0186] 芳香環の集合体としては、例えば、以下の環が挙げられる。

[化16]



[0187] 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。

[化17]



[0188] $(2 + n 4)$ 価の芳香族基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、式 1～14、26～29、37～39 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n 4)$ 個除いた基が好ましく、式 1～6、8、13、26、27、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n 4)$ 個除いた基がより好ましく、式 1、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n 4)$ 個除いた基がさらに好ましい。

[0189] 式 (14) 中、 R^2 で表される $(1 + m 1 + m 2)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1～20 のアルキル基から $(m 1 + m 2)$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 6～30 のアリール基から $(m 1 + m 2)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $(m_1 + m_2)$ 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 $(m_1 + m_2)$ 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 $(m_1 + m_2)$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 $(m_1 + m_2)$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_1 + m_2)$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_1 + m_2)$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0190] これらの基における置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0191] (式(15)で表される構造単位)

式(15)中、R³は、式(16)で表される基を含む1価の基であり、Ar²はR³以外の、置換基を有するか又は置換基を有さない $(2 + n_5)$ 価の芳香族基を表し、n₅は1以上の整数を表す。

[0192] 式(16)で表される基は、Ar²に直接結合していてもよく、所定の基を介してAr²に結合していてもよい。この所定の基としては、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、ノニレン基、ドデシレン基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルキレン基；オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシペンチレン基、オキシヘキシレン基、オキシノニレン基、オキシドデシレン基、シクロプロピレンオ

キシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のオキシアルキレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないイミノ基；置換基を有するか又は置換基を有さないシリレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないエテニレン基；エチニレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないメタントリイル基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子等が挙げられる。

[0193] $A r^2$ は、 R^3 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0194] $A r^2$ が有する R^3 以外の置換基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシル基又は置換カルボキシル基が好ましい。

[0195] 式(15)中、 n_5 は、1以上の整数を表し、好ましくは1から4の整数であり、より好ましくは1から3の整数である。

[0196] 式(15)中の $A r^2$ で表される $(2 + n_5)$ 価の芳香族基としては、 $(2 + n_5)$ 価の芳香族炭化水素基、 $(2 + n_5)$ 価の芳香族複素環基が挙げられる。なかでも、炭素原子のみからなるか、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる1つ以上の原子とからなる $(2 + n_5)$ 価の芳香族基が好ましい。

[0197] $(2 + n_5)$ 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、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、アザジアゾール環等の単環式芳香環から水素原子を $(2 + n_5)$ 個除いた $(2 + n_5)$ 価の基；単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を $(2 + n_5)$ 個除いた $(2$

+ n 5) 価の基；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二つ以上の芳香環を、単結合、エチレン基又はエチニレン基で連結してなる芳香環の集合体から水素原子を (2 + n 5) 個除いた (2 + n 5) 価の基；縮合多環式芳香環又は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水素原子を (2 + n 5) 個除いた (2 + n 5) 価の基等が挙げられる。

[0198] 単環式芳香環としては、例えば、式 (1 3) で表される構造単位に関する説明中で例示した式 1 ~ 1 2 で表される環が挙げられる。

[0199] 縮合多環式芳香環としては、例えば、式 (1 3) で表される構造単位に関する説明中で例示した式 1 3 ~ 2 7 で表される環が挙げられる。

[0200] 芳香環の集合体としては、例えば、式 (1 3) で表される構造単位に関する説明中で例示した式 2 8 ~ 3 6 で表される環が挙げられる。

[0201] 有橋多環式芳香環としては、例えば、式 (1 3) で表される構造単位に関する説明中で例示した式 3 7 ~ 4 4 で表される環が挙げられる。

[0202] (2 + n 5) 価の芳香族基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、式 1 ~ 1 4、2 6 ~ 2 9、3 7 ~ 3 9 又は 4 1 で表される環から水素原子を (2 + n 5) 個除いた基が好ましく、式 1 ~ 6、8、1 3、2 6、2 7、3 7 又は 4 1 で表される環から水素原子を (2 + n 5) 個除いた基がより好ましく、式 1、3 7 又は 4 1 で表される環から水素原子を (2 + n 5) 個除いた基がさらに好ましい。

[0203] 式 (1 6) 中、m 3 及び m 4 はそれぞれ独立に 1 以上の整数を表す。

[0204] 式 (1 6) 中、R⁴で表される (1 + m 3 + m 4) 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルキル基から (

$m_3 + m_4$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6～30のアリール基から $(m_3 + m_4)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $(m_3 + m_4)$ 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 $(m_3 + m_4)$ 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 $(m_3 + m_4)$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $(m_3 + m_4)$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_3 + m_4)$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_3 + m_4)$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0205] これらの基における置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0206] (式(17)で表される構造単位)

式(17)中、 R^5 は、式(18)で表される基を含む1価の基であり、 R^6 は、式(19)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^3 は、 R^5 及び R^6 以外の、置換基を有するか又は置換基を有さない $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族基を表し、 n_6 及び n_7 はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

[0207] 式(18)で表される基及び式(19)で表される基は、 Ar^3 に直接結合していてもよく、所定の基を介して Ar^3 に結合していてもよい。この所定の基

としては、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、ノニレン基、ドデシレン基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルキレン基；オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシペンチレン基、オキシヘキシレン基、オキシノニレン基、オキシドデシレン基、シクロプロピレンオキシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を炭素原子数1～50のオキシアルキレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないイミノ基；置換基を有するか又は置換基を有さないシリレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないエテニレン基；エチニレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないメタントリイル基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子等が挙げられる。

[0208] A_{r^3} は R^5 及び R^6 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0209] A_{r^3} が有する R^5 及び R^6 以外の置換基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシル基又は置換カルボキシル基が好ましい。

[0210] 式(17)中、 n_6 は、1以上の整数を表し、好ましくは1から4の整数であり、より好ましくは1から3の整数である。

[0211] 式(17)中、 n_7 は、1以上の整数を表し、好ましくは1から4の整数であり、より好ましくは1から3の整数である。

[0212] 式(17)中の A_{r^3} で表される $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族基としては、

($2 + n_6 + n_7$) 価の芳香族炭化水素基、($2 + n_6 + n_7$) 価の芳香族複素環基が挙げられる。なかでも、炭素原子のみからなるか、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる1つ以上の原子とからなる($2 + n_6 + n_7$) 価の芳香族基が好ましい。($2 + n_6 + n_7$) 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、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環等の単環式芳香環から水素原子を($2 + n_6 + n_7$) 個除いた($2 + n_6 + n_7$) 価の基；単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を($2 + n_6 + n_7$) 個除いた($2 + n_6 + n_7$) 価の基；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二つ以上の芳香環を、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の集合体から水素原子を($2 + n_6 + n_7$) 個除いた($2 + n_6 + n_7$) 価の基；縮合多環式芳香環又は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水素原子を($2 + n_6 + n_7$) 個除いた($2 + n_6 + n_7$) 価の基等が挙げられる。

[0213] 単環式芳香環としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式1~5、式7~10で表される環が挙げられる。

[0214] 縮合多環式芳香環としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式13~27で表される環が挙げられる。

[0215] 芳香環の集合体としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式28~36で表される環が挙げられる。

[0216] 有橋多環式芳香環としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式37~44で表される環が挙げられる。

[0217] ($2 + n_6 + n_7$) 価の芳香族基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、式1~5、7~10、13、14、26~29、37~39又は41で表される環から水素原子を($2 + n_6 + n_7$) 個除いた基が好ましく

、式 1、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた基がより好ましく、式 1、38 又は 42 で表される環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた基がさらに好ましい。

[0218] 式 (18) 中、 R^7 は、単結合又は $(1 + m_5)$ 価の有機基を表し、 $(1 + m_5)$ 価の有機基であることが好ましい。

[0219] 式 (18) 中、 R^7 で表される $(1 + m_5)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1～20 のアルキル基から m_5 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 6～30 のアリール基から m_5 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1～50 のアルコキシ基から m_5 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_5 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_5 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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_5 個の水素原子を除いた基、アリール基から m_5 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から m_5 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0220] これらの基における置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0221] 式(18)中、 m_5 は1以上の整数を表す。ただし、 R^7 が単結合のときは、 m_5 は1を表す。

[0222] 式(19)中、 R^8 は単結合又は $(1+m_6)$ 価の有機基を表し、 $(1+m_6)$ 価の有機基であることが好ましい。

[0223] 式(19)中、 R^8 で表される $(1+m_6)$ 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、*s*-ブチル基、*t*-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から m_6 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から m_6 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から m_6 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_6 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_6 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から m_6 個の水素原子を除いた基、アリール基から m_6 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から m_6 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0224] これらの基における置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0225] 式(19)中、 m_6 は1以上の整数を表す。ただし、 R^8 が単結合のときは、 m_6 は1を表す。

[0226] (式(20)で表される構造単位)

式(20)中、 R^9 は、式(21)で表される基を含む1価の基であり、 R^{10} は、式(22)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^4 は、 R^9 及び R^{10} 以外の置換基を有するか又は置換基を有さない($2 + n_8 + n_9$)価の芳香族基を表し、 n_8 及び n_9 はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

[0227] 式(21)で表される基及び式(22)で表される基は、 Ar^4 に直接結合していてもよく、所定の基を介して Ar^4 に結合していてもよい。この所定の基としては、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、ノニレン基、ドデシレン基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルキレン基；オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシペンチレン基、オキシヘキシレン基、オキシノニレン基、オキシドデシレン基、シクロプロピレンオキシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のオキシアルキレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないイミノ基；置換基を有するか又は置換基を有さないシリレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないエテニレン基；エチニレン基；置換基を有するか又は置換基を有さないメ

タントリイル基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を介して A_{r^4} に結合していてもよい。

[0228] A_{r^4} は、 R^9 及び R^{10} 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^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もよい。

[0229] A_{r^4} が有する R^9 及び R^{10} 以外の置換基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシル基又は置換カルボキシル基が好ましい。

[0230] 式 (20) 中、 n_8 は、1 以上の整数を表し、好ましくは 1 から 4 の整数であり、より好ましくは 1 から 3 の整数である。

[0231] 式 (20) 中、 n_9 は、1 以上の整数を表し、好ましくは 1 から 4 の整数であり、より好ましくは 1 から 3 の整数である。

[0232] 式 (20) 中の A_{r^4} で表される $(2 + n_8 + n_9)$ 価の芳香族基としては、 $(2 + n_8 + n_9)$ 価の芳香族炭化水素基、 $(2 + n_8 + n_9)$ 価の芳香族複素環基が挙げられる。なかでも、炭素原子のみからなるか、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる 1 つ以上の原子とからなる $(2 + n_8 + n_9)$ 価の芳香族基が好ましい。

[0233] $(2 + n_8 + n_9)$ 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、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環等の単環式芳香環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基；単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基；単環式芳香環及び縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる二つ以上の芳香環を、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の集合体から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基；縮合多環式芳香環又は芳香環の集合体の隣り合う 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水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基等が挙げられる。

[0234] 単環式芳香環としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式1～5、式7～10で表される環が挙げられる。

[0235] 縮合多環式芳香環としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式13～27で表される環が挙げられる。

[0236] 芳香環の集合体としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式28～36で表される環が挙げられる。

[0237] 有橋多環式芳香環としては、例えば、式(13)で表される構造単位に関する説明中で例示した式37～44で表される環が挙げられる。

[0238] $(2 + n_8 + n_9)$ 価の芳香族基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、式1～5、7～10、13、14、26～29、37～39又は41で表される環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた基が好ましく、式1～6、8、14、27、28、38又は42で表される環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた基がより好ましく、式1、37又は41で表される環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた基がさらに好ましい。

[0239] 式(21)中、 R^{11} は、単結合又は $(1 + m_7)$ 価の有機基を表し、 $(1 + m_7)$ 価の有機基であることが好ましい。

[0240] 式(21)中、 R^{11} で表される $(1 + m_7)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～20のアルキル基から m_7 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6～30のアリール基からm7個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基からm7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m7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m7個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm7個の水素原子を除いた基、アリール基からm7個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm7個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0241] これらの基における置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0242] 式(21)中、m7は1以上の整数を表す。ただし、R¹¹が単結合のとき、m7は1を表す。

[0243] 式(22)中、R¹²は単結合又は(1+m8)価の有機基を表し、(1+m8)価の有機基であることが好ましい。

[0244] 式(22)中、R¹²で表される(1+m8)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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～20のアルキル基からm8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

ーアントラセニル基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基からm8個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基からm8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m8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m8個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm8個の水素原子を除いた基、アリール基からm8個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm8個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0245] これらの基における置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0246] 式(22)中、m8は1以上の整数を表す。ただし、R¹²が単結合のとき、m8は1を表す。

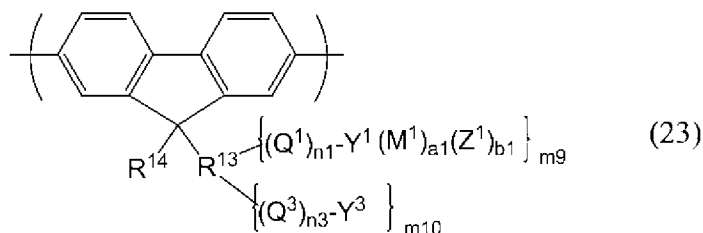
[0247] 以下、上述した各構造単位の例について説明する。

(式(13)で表される構造単位の例)

式(13)で表される構造単位としては、得られるイオン性ポリマーの電子輸送性の観点からは、式(23)で表される構造単位、式(24)で表される構造単位が好ましく、式(24)で表される構造単位がより好ましい。

[0248] まず、式(23)で表される構造単位について説明する。

[化18]



(式(23)中、 R^{13} は $(1+m_9+m_{10})$ 価の有機基を表し、 R^{14} は1価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_9 及び m_{10} はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 のおおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

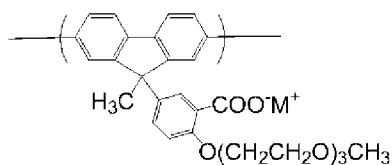
[0249] 式(23)中、 R^{13} で表される $(1+m_9+m_{10})$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から (m_9+m_{10}) 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から (m_9+m_{10}) 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から (m_9+m_{10}) 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 $(m_9 + m_{10})$ 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 $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。

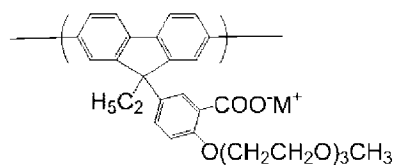
[0250] 式 (23) 中、 R^{14} で表される 1 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から 1 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも 1 個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から 1 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から 1 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 1 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 1 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 1 個の水素原子を除いた基、アリール基から 1 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から 1 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0251] 式(23)で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

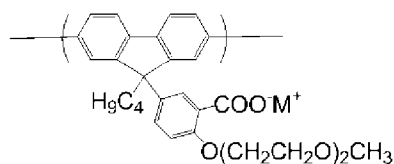
[化19]



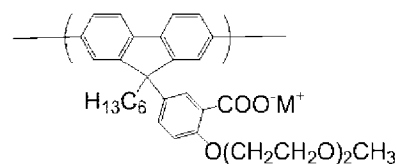
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



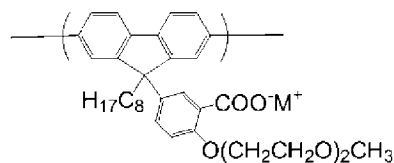
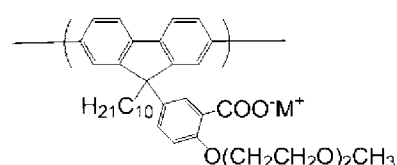
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



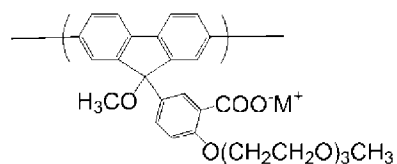
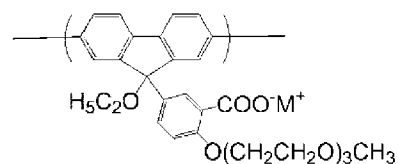
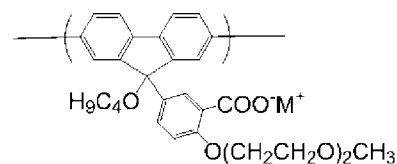
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



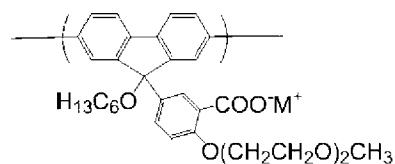
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄


$$M = \text{Li, Na, K, Cs, N(CH}_3)_4$$


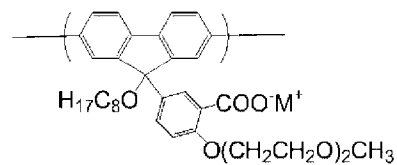
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄


$$M = \text{Li, Na, K, Cs, N(CH}_3)_4$$

$$M = \text{Li, Na, K, Cs, N(CH}_3)_4$$


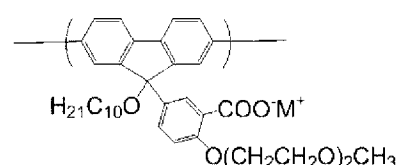
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

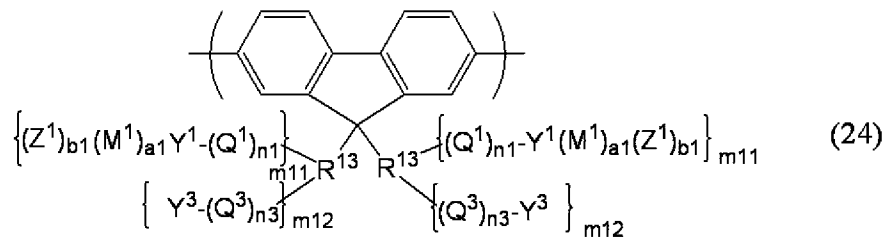


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄


$$M = \text{Li, Na, K, Cs, N(CH}_3)_4$$

[0252] 次に、式(24)で表される構造単位について説明する。

[化20]



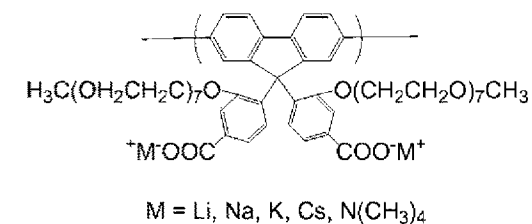
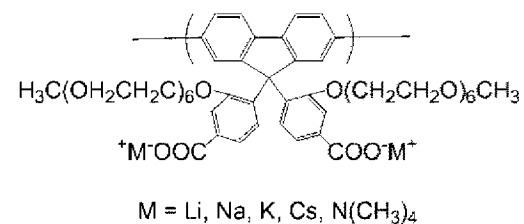
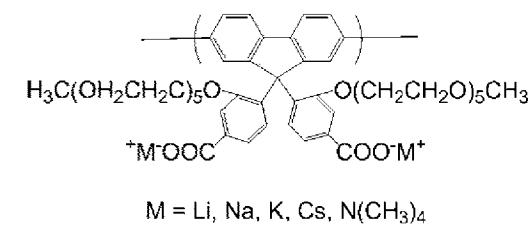
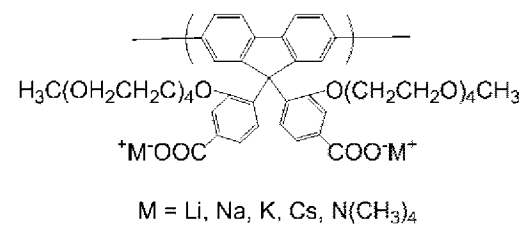
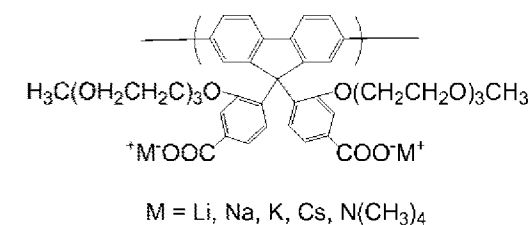
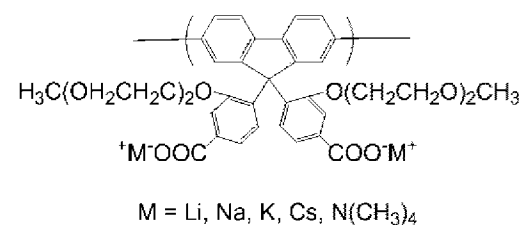
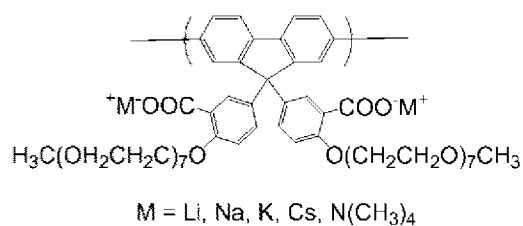
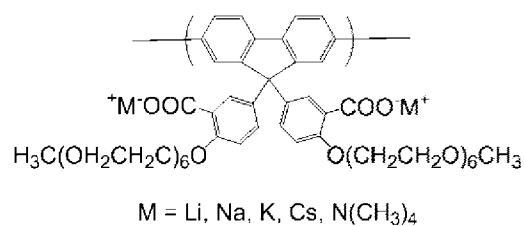
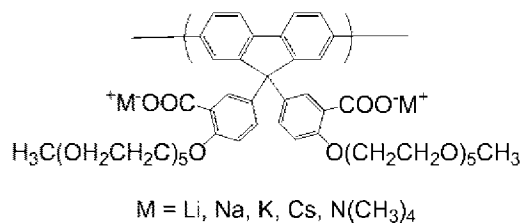
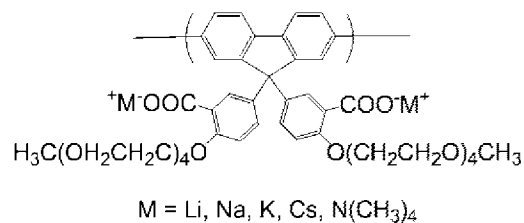
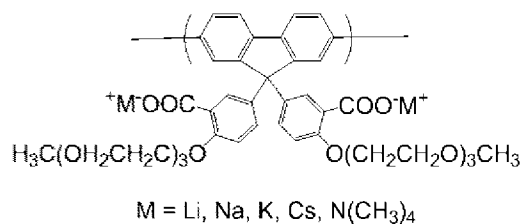
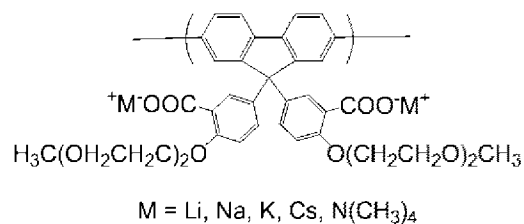
(式(24)中、 R^{13} は、 $(1+m11+m12)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m11$ 及び $m12$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 R^{13} 、 $m11$ 、 $m12$ 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0253] 式(24)中、 R^{13} で表される $(1+m11+m12)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m11+m12)$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m11+m12)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m11+m12)$ 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 $(m_{11} + m_{12})$ 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 $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。

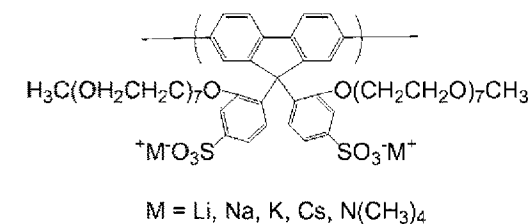
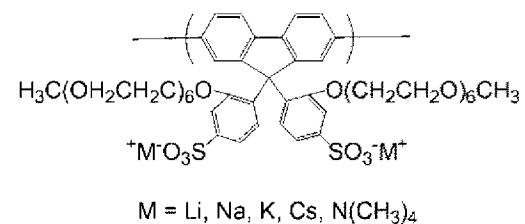
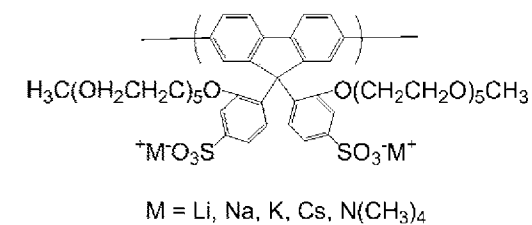
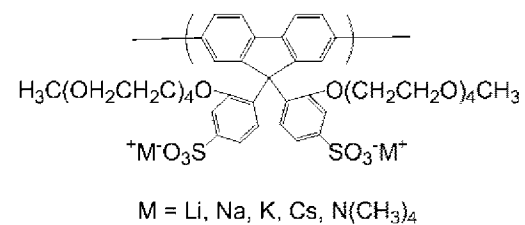
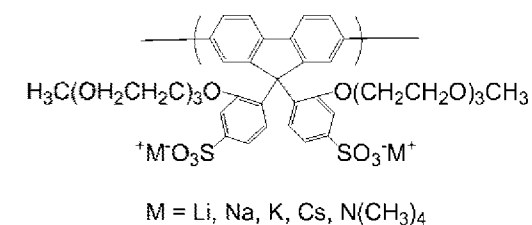
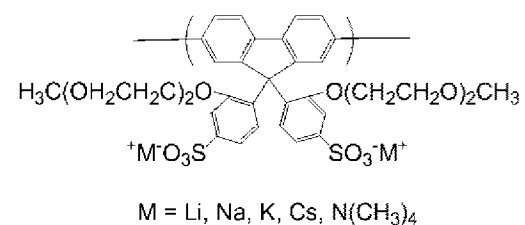
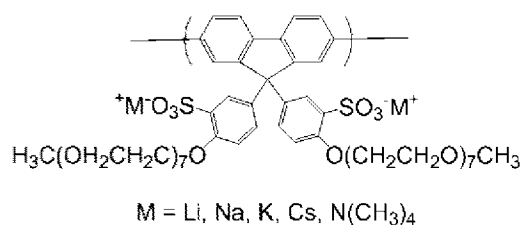
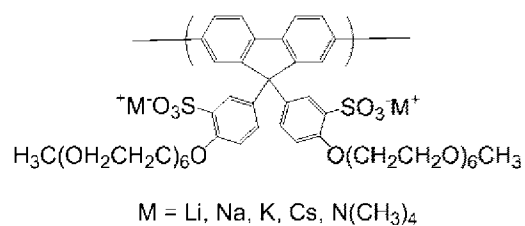
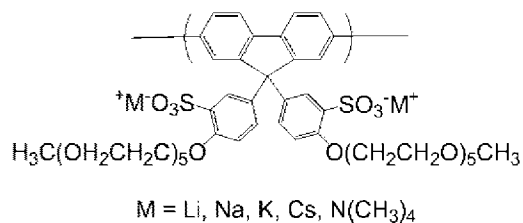
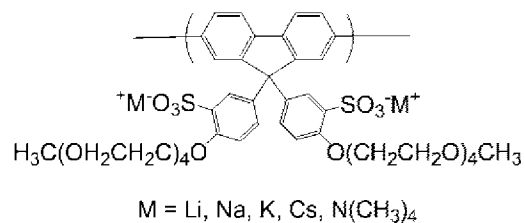
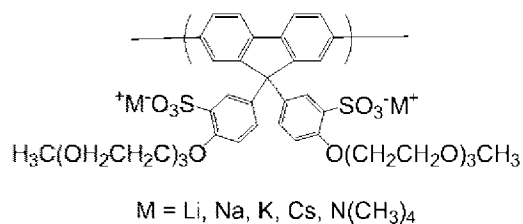
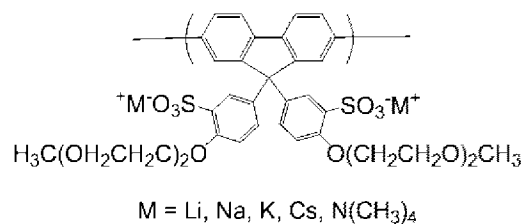
[0254] 式 (24) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

[化21]



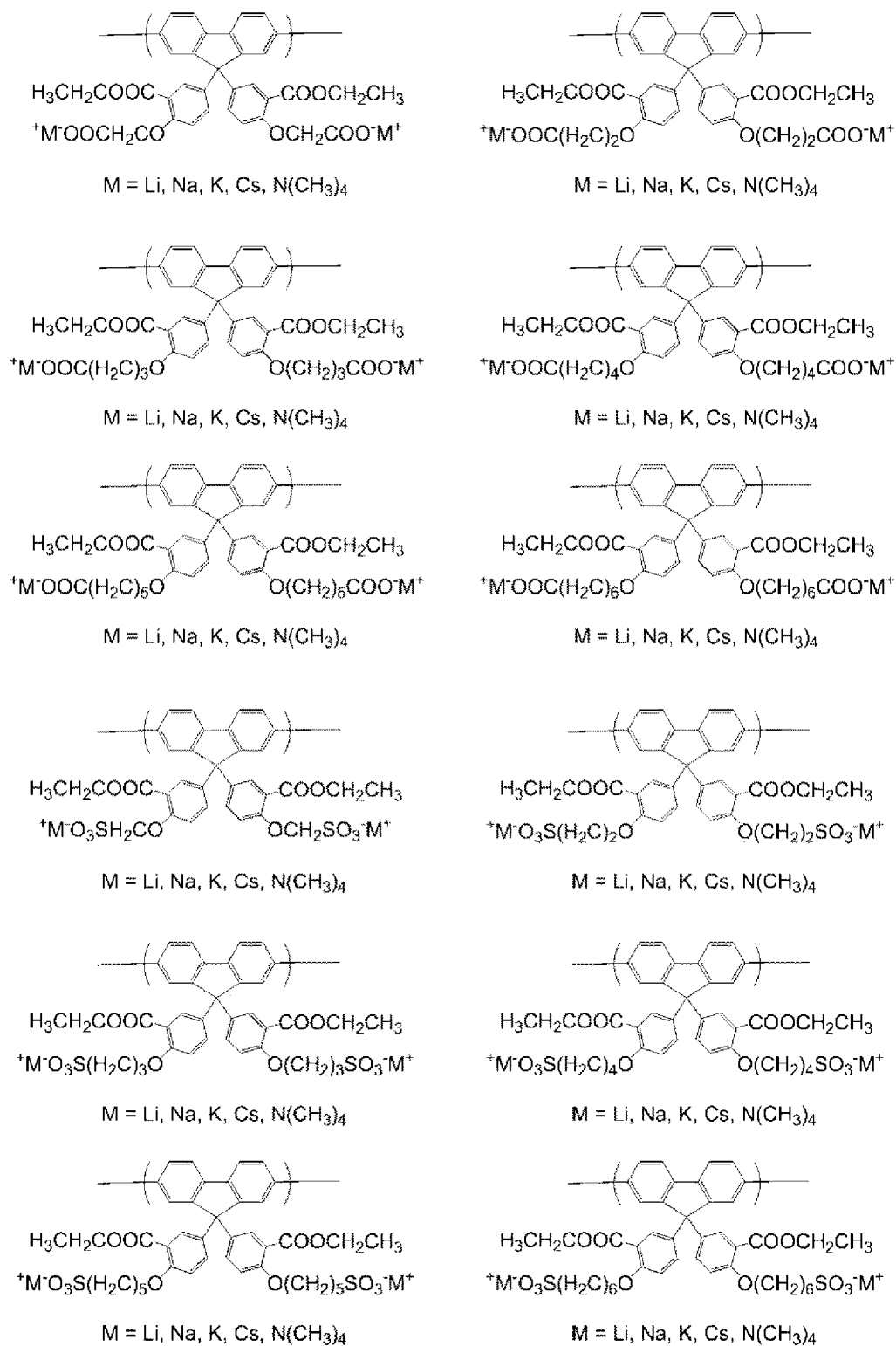
[0255]

[化22]



[0256]

[化23]



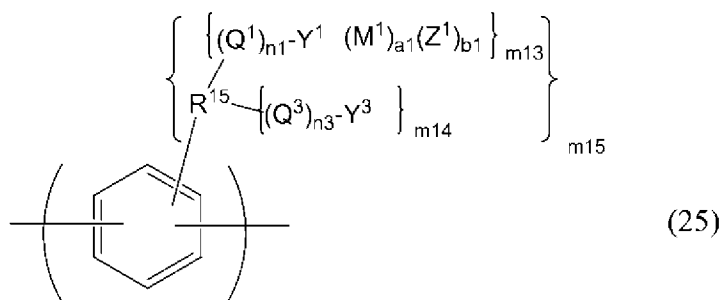
[0257]

[化24]



[0258] また、式（13）で表される構造単位としては、得られるイオン性ポリマーの耐久性の観点からは、式（25）で表される構造単位が好ましい。

[化25]



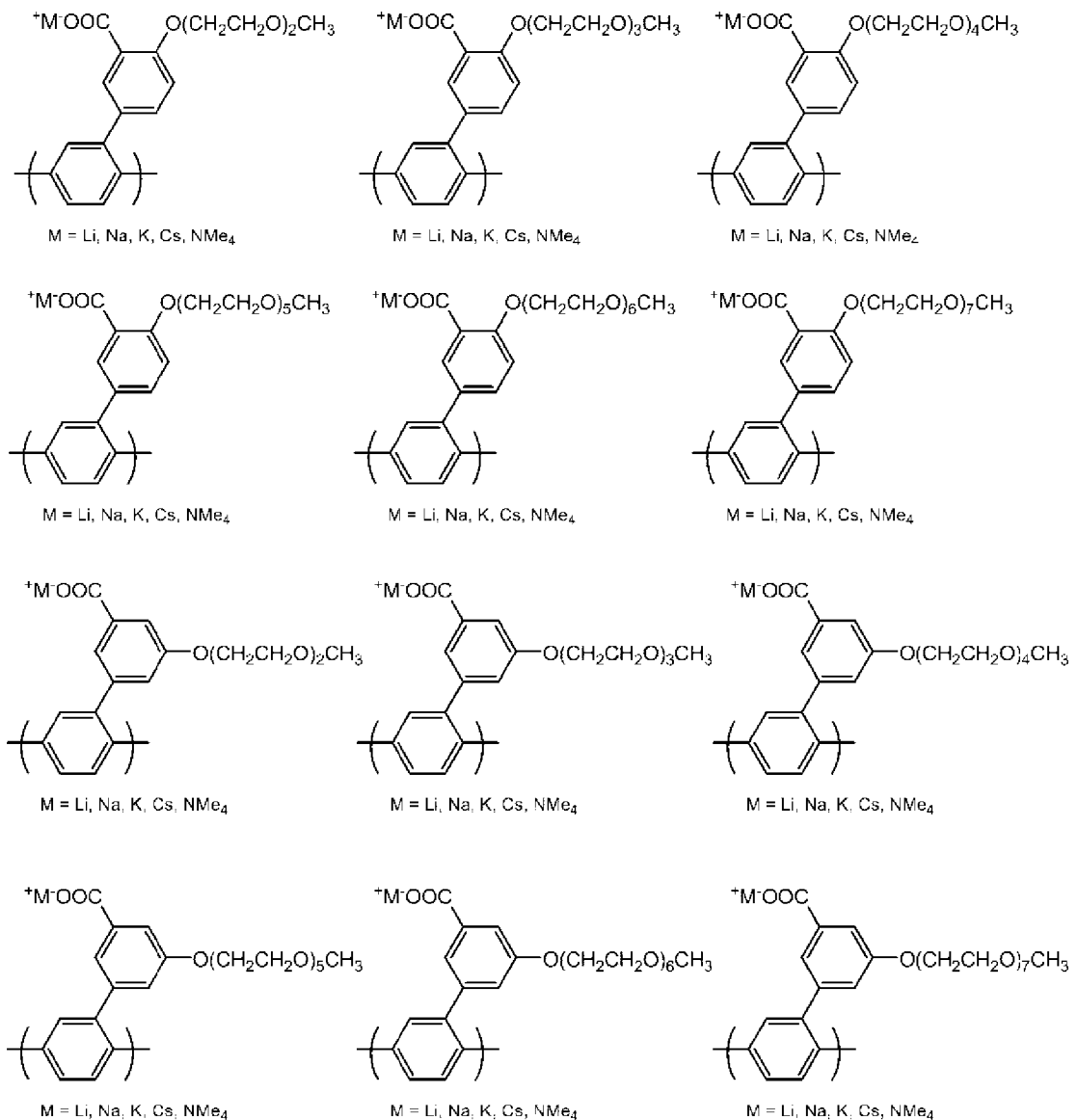
(式(25)中、 R^{15} は、 $(1+m13+m14)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m13$ 、 $m14$ 及び $m15$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 R^{15} 、 $m13$ 、 $m14$ 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0259] 式(25)中、 R^{15} で表される $(1+m13+m14)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m13+m14)$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m13+m14)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1～50 のアルコキシ基から (m 1 3 + m 1 4) 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 1 3 + m 1 4) 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 1 3 + m 1 4) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 3 + m 1 4) 個の水素原子を除いた基、アリール基から (m 1 3 + m 1 4) 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から (m 1 3 + m 1 4) 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0260] 式 (25) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

[化26]

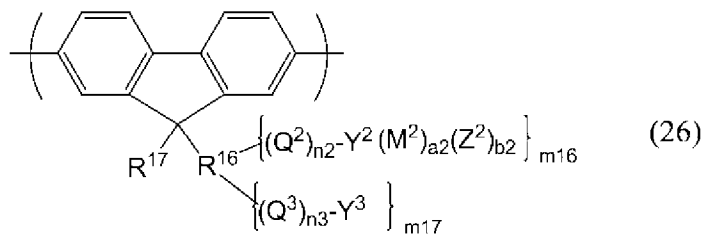


[0261] (式(15)で表される構造単位の例)

式(15)で表される構造単位としては、得られるイオン性ポリマーの電子輸送性の観点からは、式(26)で表される構造単位、式(27)で表される構造単位が好ましく、式(27)で表される構造単位がより好ましい。

[0262] まず、式(26)で表される構造単位について説明する。

[化27]



(式(26)中、 R^{16} は、 $(1+m16+m17)$ 価の有機基を表し、 R^{17} は1価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m16$ 及び、 $m17$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0263] 式(26)中、 R^{16} で表される $(1+m16+m17)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m16+m17)$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシ

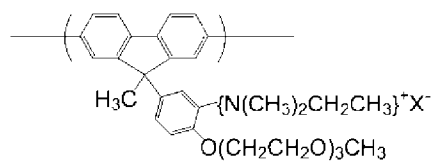
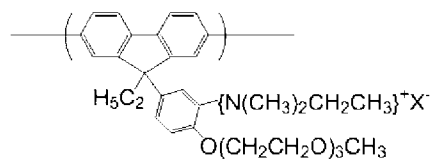
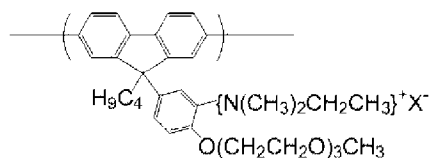
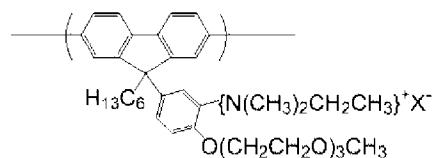
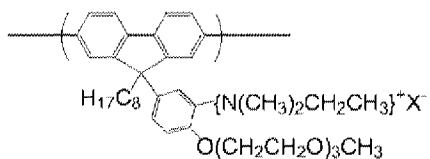
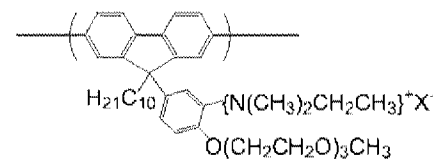
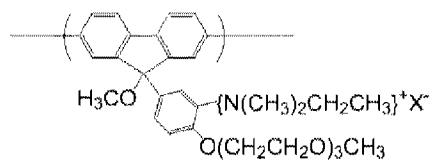
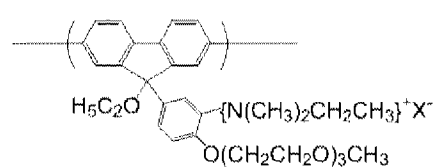
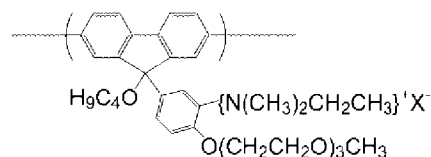
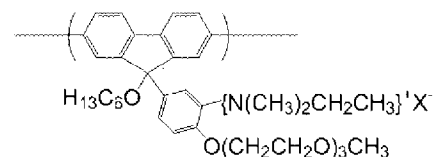
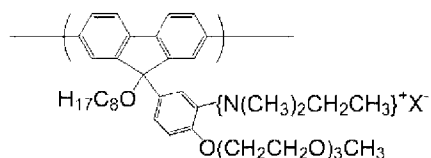
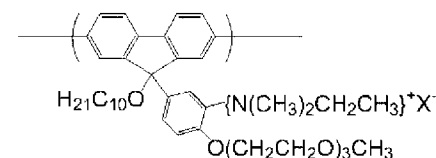
ルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m16+m17)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m16+m17)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m16+m17)個の水素原子を除いた基が挙げられる。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m16+m17)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m16+m17)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m16+m17)個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0264] 式(26)中、R¹⁷で表される1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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～20のアルキル基から1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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6～30のアリール基から1個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有

さない炭素原子数 1 ～ 50 のアルコキシ基から 1 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 1 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 1 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 1 個の水素原子を除いた基、アリール基から 1 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から 1 個の水素原子を除いた基が好ましい。

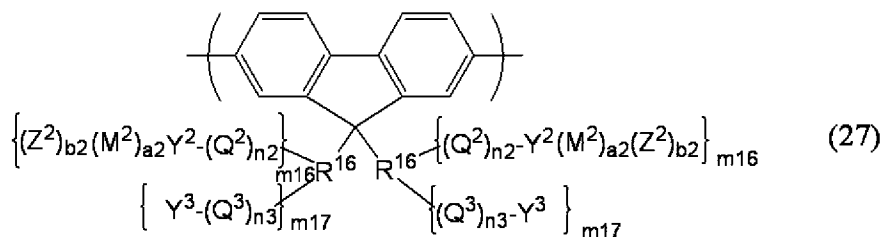
[0265] 式 (26) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

[化28]

X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

[0266] 次に、式(27)で表される構造単位について説明する。

[化29]



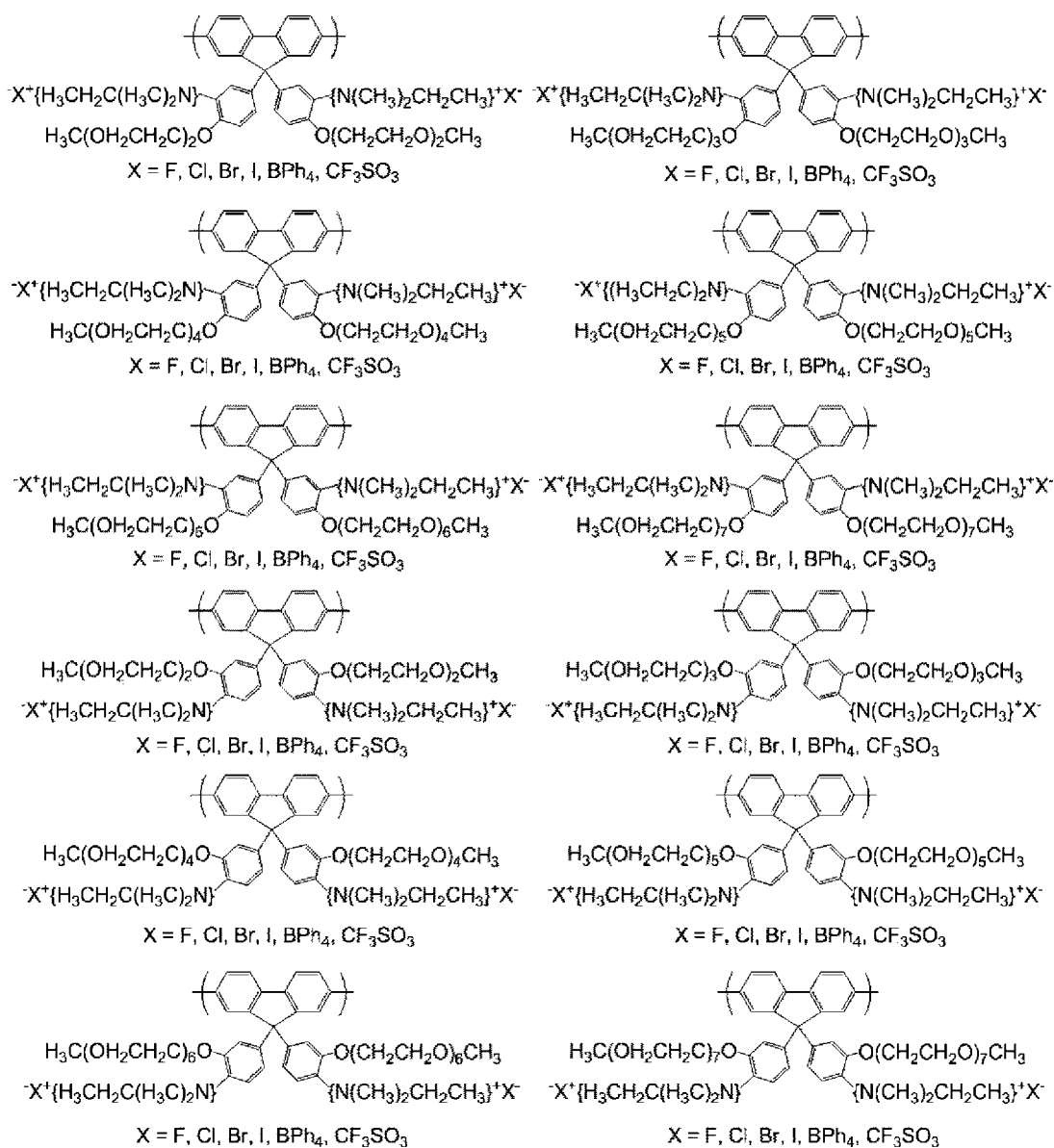
(式(27)中、 R^{16} は、 $(1 + m16 + m17)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m16$ 及び、 $m17$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 R^{16} 、 $m16$ 、 $m17$ 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0267] 式(27)中、 R^{16} で表される $(1 + m16 + m17)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $(m16 + m17)$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6～30のアリール基から $(m16 + m17)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $(m16 + m17)$ 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 1 6 + m 1 7) 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 1 6 + m 1 7) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 6 + m 1 7) 個の水素原子を除いた基、アリール基から (m 1 6 + m 1 7) 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から (m 1 6 + m 1 7) 個の水素原子を除いた基が好ましい。

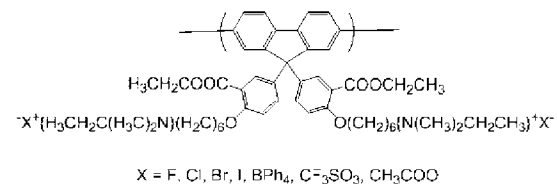
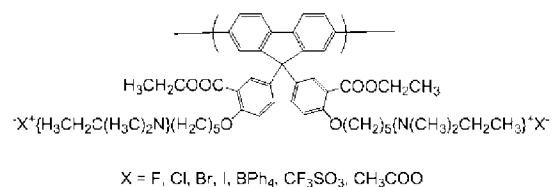
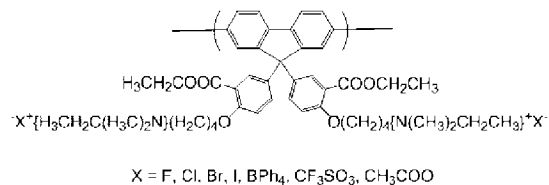
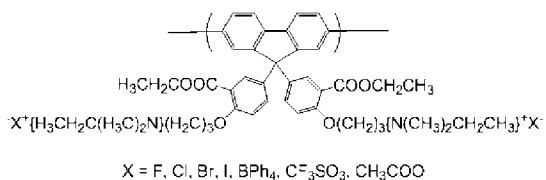
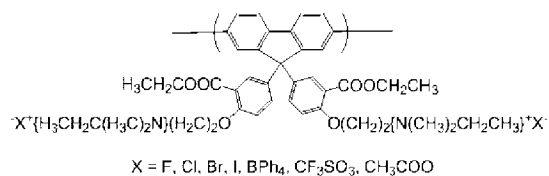
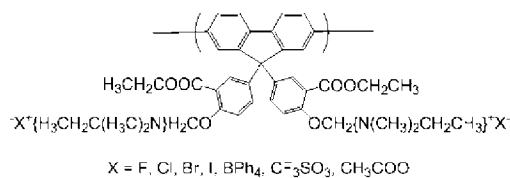
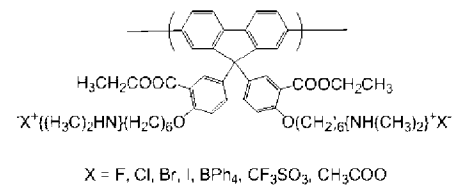
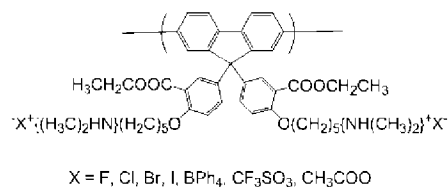
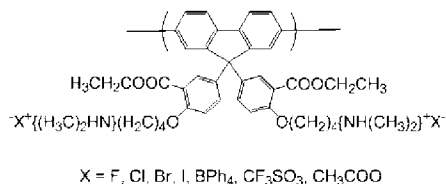
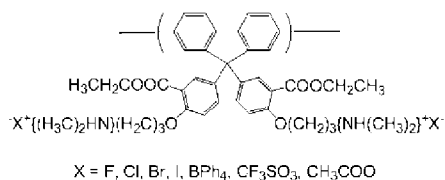
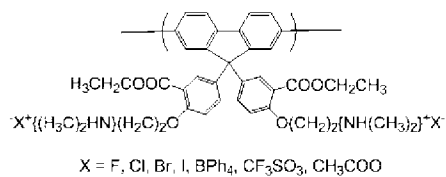
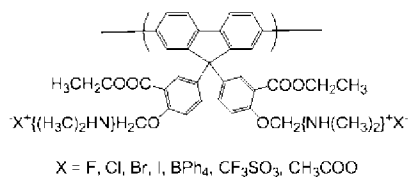
[0268] 式 (2 7) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

[化30]



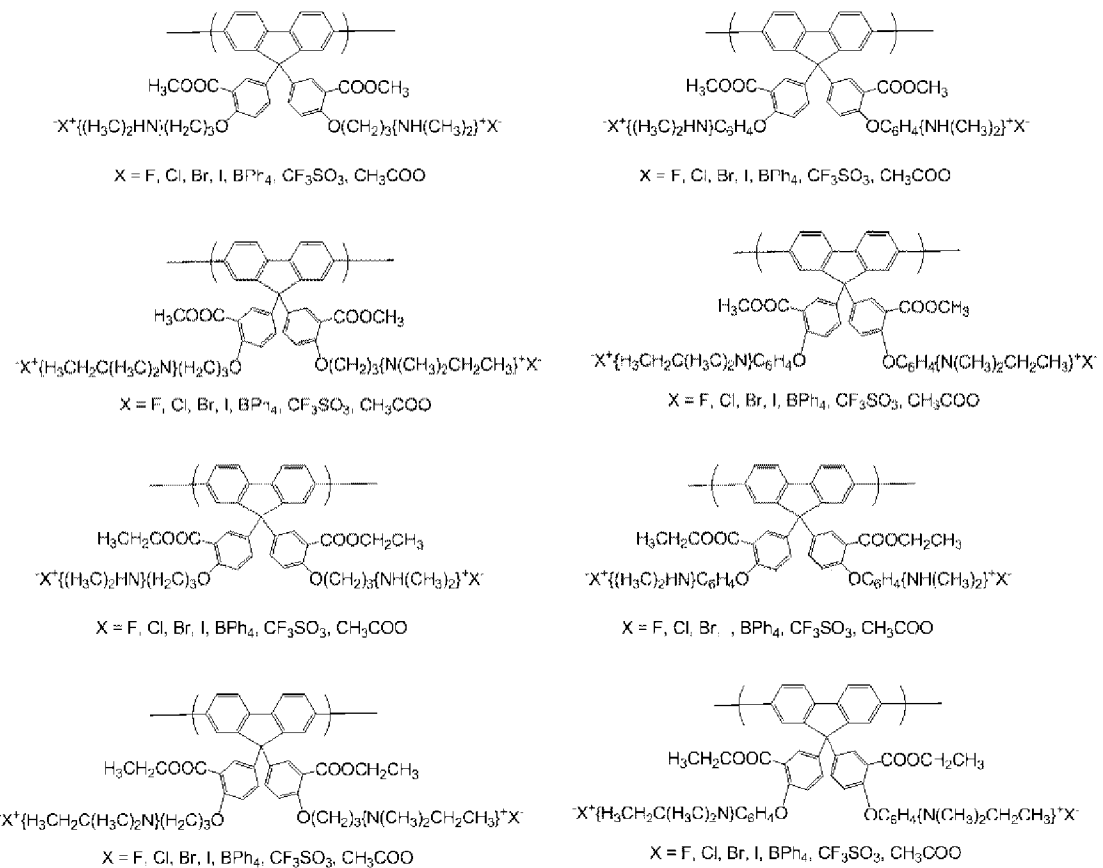
[0269]

[化31]



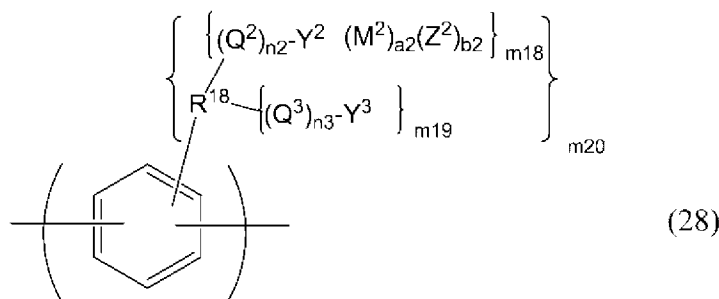
[0270]

[化32]



[0271] また、式（１５）で表される構造単位としては、得られるイオン性ポリマーの耐久性の観点からは、式（２８）で表される構造単位が好ましい。

[化33]



（式（２８）中、 R^{18} は、 $(1 + m18 + m19)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m18$ 、 $m19$ 及び $m20$ はそれぞれ独立に 1 以上の整数を表す。 R^{18} 、 $m18$ 、 $m19$ 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び

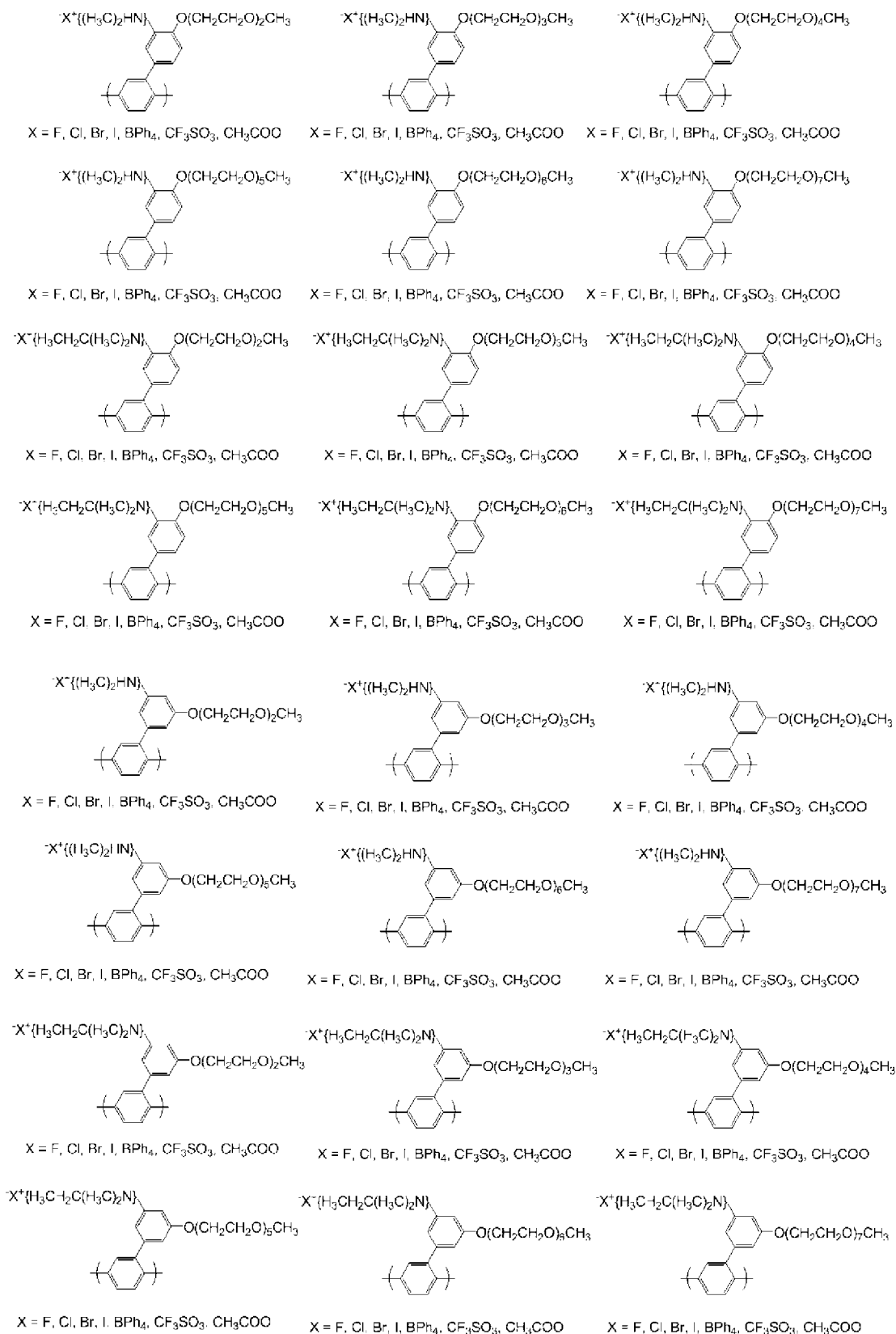
n 3 のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

)

[0272] 式 (28) 中、 R^{18} で表される $(1 + m_{18} + m_{19})$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から $(m_{18} + m_{19})$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から $(m_{18} + m_{19})$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から $(m_{18} + m_{19})$ 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 $(m_{18} + m_{19})$ 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 $(m_{18} + m_{19})$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 $(m_{18} + m_{19})$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_{18} + m_{19})$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_{18} + m_{19})$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0273] 式 (28) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

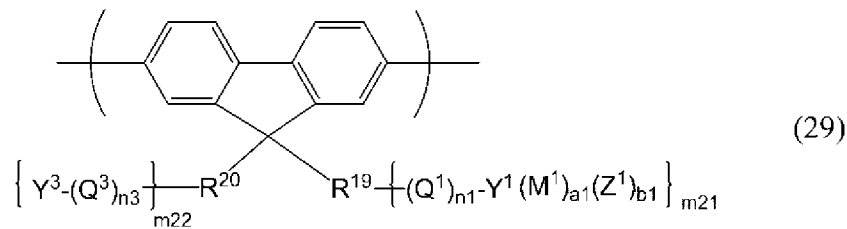
[化34]



[0274] (式(17)で表される構造単位の例)

式(17)で表される構造単位としては、得られるイオン性ポリマーの電子輸送性の観点からは、式(29)で表される構造単位が好ましい。

[化35]



(式(29)中、 R^{19} は、単結合又は $(1+m_{21})$ 価の有機基を表し、 R^{20} は、単結合又は $(1+m_{22})$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_{21} 及び m_{22} はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。ただし、 R^{19} が単結合のとき、 m_{21} は1を表し、 R^{20} が単結合のとき、 m_{22} は1を表す。 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0275] 式(29)中、 R^{19} で表される $(1+m_{21})$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から (m_{21}) 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から (m_{21}) 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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

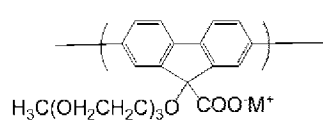
、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m+2-1)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m+2-1)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m+2-1)個の水素原子を除いた基が挙げられる。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m+2-1)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m+2-1)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m+2-1)個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0276] 式(29)中、 R^{20} で表される(1+m+2-2)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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～20のアルキル基から(m+2-2)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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6～30のアリール基から(m+2-2)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m+2-2)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+2-2)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有す

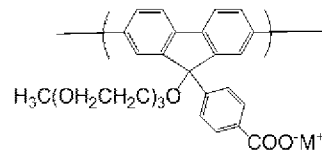
るシリル基から (m 2 2) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から (m 2 2) 個の水素原子を除いた基、アリール基から (m 2 2) 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から (m 2 2) 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0277] 式 (29) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

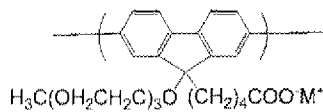
[化36]



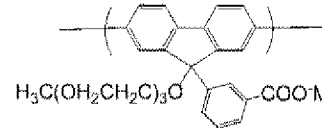
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



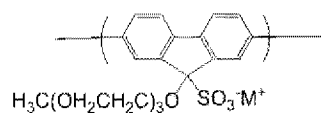
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



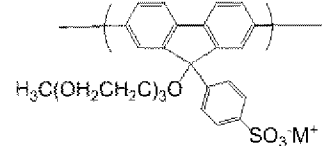
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



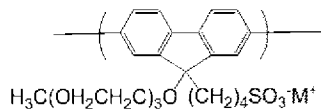
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



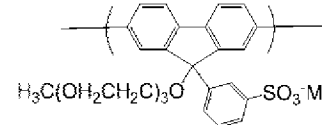
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



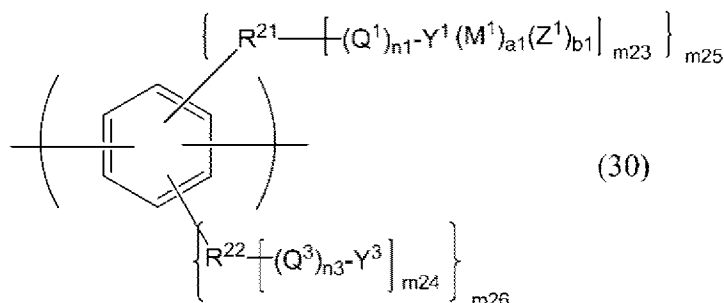
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

[0278] また、式 (17) で表される構造単位としては、得られるイオン性ポリマーの耐久性の観点からは、式 (30) で表される構造単位が好ましい。

[化37]



(式(30)中、 R^{21} は、単結合又は $(1+m_{23})$ 価の有機基を表し、 R^{22} は、単結合又は $(1+m_{24})$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_{23} 及び m_{24} はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。ただし、 R^{21} が単結合のとき、 m_{23} は1を表し、 R^{22} が単結合のとき、 m_{24} は1を表し、 m_{25} 及び m_{26} はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 m_{23} 、 m_{24} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0279] 式(30)中、 R^{21} で表される $(1+m_{23})$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から (m_{23}) 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から (m_{23}) 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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

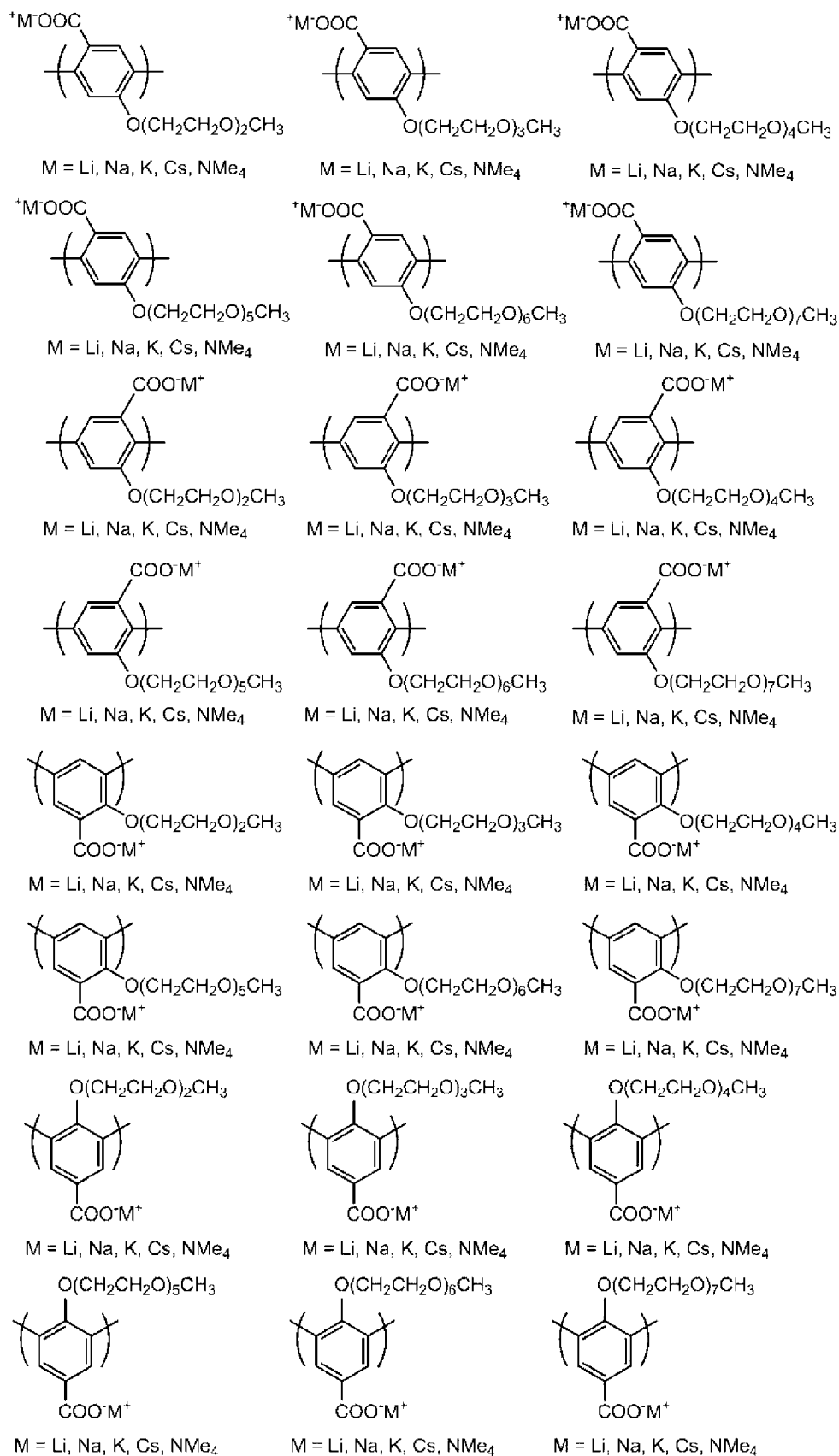
、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m+2+3)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m+2+3)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m+2+3)個の水素原子を除いた基が挙げられる。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m+2+3)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m+2+3)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m+2+3)個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0280] 式(30)中、 R^{22} で表される(1+m+2+4)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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～20のアルキル基から(m+2+4)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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6～30のアリール基から(m+2+4)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m+2+4)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+2+4)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 2 4) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 2 4) 個の水素原子を除いた基、アリール基から (m 2 4) 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から (m 2 4) 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0281] 式 (30) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

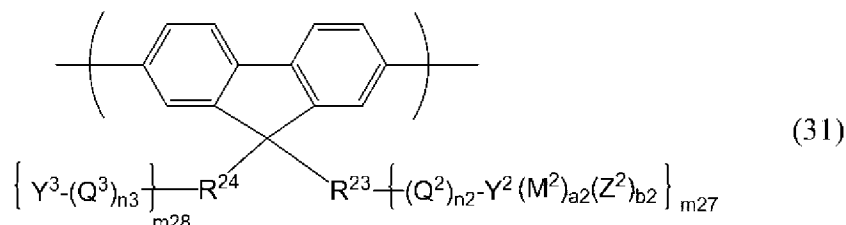
[化38]



[0282] (式(20)で表される構造単位の例)

式(20)で表される構造単位としては、得られる電子輸送性の観点からは、式(31)で表される構造単位が好ましい。

[化39]



(式(31)中、 R^{23} は、単結合又は $(1+m27)$ 価の有機基を表し、 R^{24} は、単結合又は $(1+m28)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m27$ 及び $m28$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。ただし、 R^{23} が単結合のとき、 $m27$ は1を表し、 R^{24} が単結合のとき、 $m28$ は1を表す。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

[0283] 式(31)中、 R^{23} で表される $(1+m27)$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m27)$ 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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m27)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、

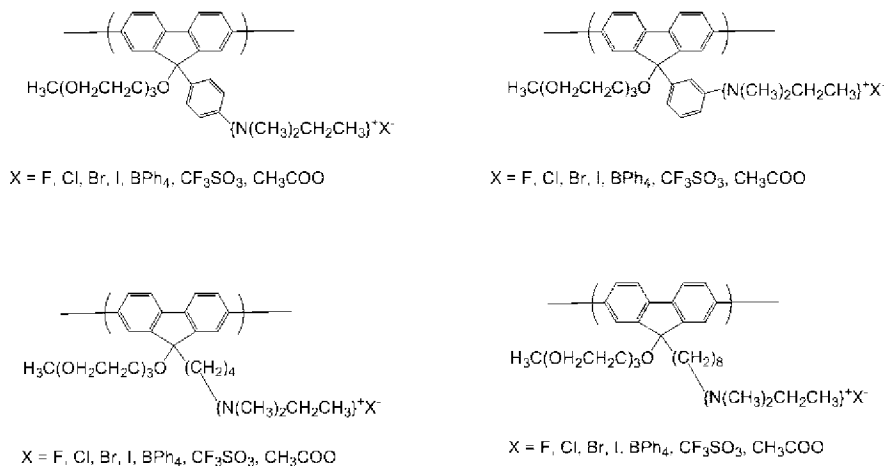
シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m 2 7)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m 2 7)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m 2 7)個の水素原子を除いた基が挙げられる。原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m 2 7)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m 2 7)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m 2 7)個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0284] 式(31)中、 R^{24} で表される(1+m 2 8)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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～20のアルキル基から(m 2 8)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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6～30のアリール基から(m 2 8)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m 2 8)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 2 8) 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 2 8) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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 2 8) 個の水素原子を除いた基、アリール基から (m 2 8) 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から (m 2 8) 個の水素原子を除いた基が好ましい。

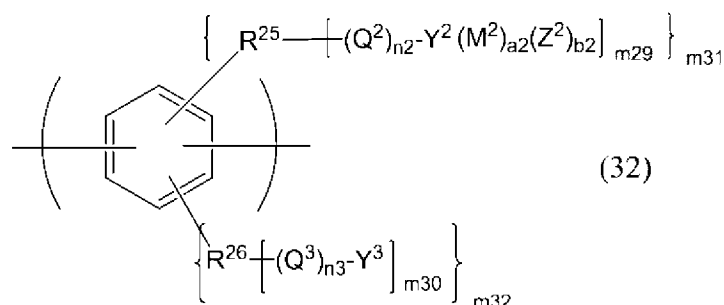
[0285] 式 (3 1) で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

[化40]



[0286] また、式 (2 0) で表される構造単位としては、得られるイオン性ポリマーの耐久性の観点からは、式 (3 2) で表される構造単位が好ましい。

[化41]



(式 (3 2) 中、R²⁵は、単結合又は (1 + m 2 9) 価の有機基を表し、R²⁶は、単結合又は (1 + m 3 0) 価の有機基を表し、Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n²、a²、b²及びn³は前述と同じ意味を表し、m 2 9及びm 3 0はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。ただし、R²⁵が単結合のとき、m 2 9は1を表し、R²⁶が単結合のとき、m 3 0は1を表す。m 3 1及びm

32はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 m_{29} 、 m_{30} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、それらは同一でも異なってもよい。）

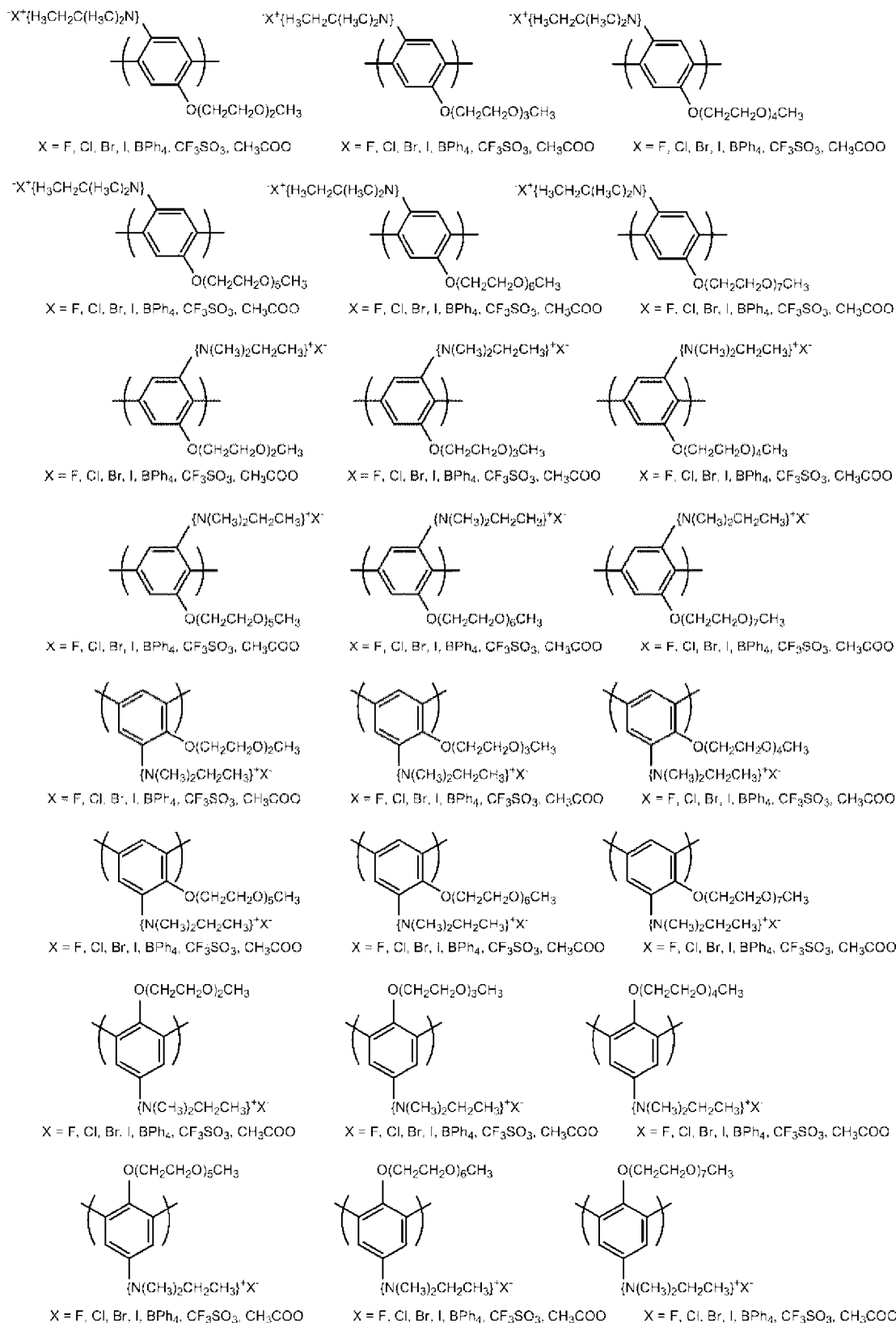
[0287] 式(32)中、 R^{25} で表される $(1+m_{29})$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から (m_{29}) 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、こ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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から (m_{29}) 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から (m_{29}) 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_{29}) 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_{29}) 個の水素原子を除いた基が挙げられる。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_{29}) 個の水素原子を除いた基、アリール基から (m_{29}) 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から (m_{29}) 個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0288] 式(32)中、 R^{26} で表される $(1+m_{30})$ 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、s-ブチル基、t-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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~20のアルキル基から(m30)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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数6~30のアリール基から(m30)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、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、置換基を有するか又は置換基を有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から(m30)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(m30)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(m30)個の水素原子を除いた基が挙げられる。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(m30)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m30)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m30)個の水素原子を除いた基が好ましい。

[0289] 式(32)で表される構造単位としては、以下の構造単位が挙げられる。

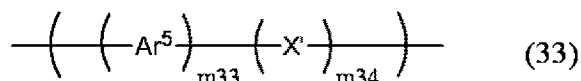
[化42]



[0290] (その他の構造単位)

本実施形態のイオン性ポリマーは、上述した式（１３）、（１５）、（１７）及び（２０）で表される構造単位のほかに、さらに式（３３）で表される１種以上の構造単位を有していてもよい。

[化43]



（式（３３）中、 Ar^5 は、置換基を有するか若しくは置換基を有さない２価の芳香族基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない２価の芳香族アミン残基を表し、 X' は、置換基を有するか若しくは置換基を有さないイミノ基、置換基を有するか若しくは置換基を有さないシリレン基、置換基を有するか若しくは置換基を有さないエテニレン基又はエチニレン基を表し、 $m33$ 及び $m34$ はそれぞれ独立に０又は１を表し、 $m33$ 及び $m34$ の少なくとも１つは１である。）

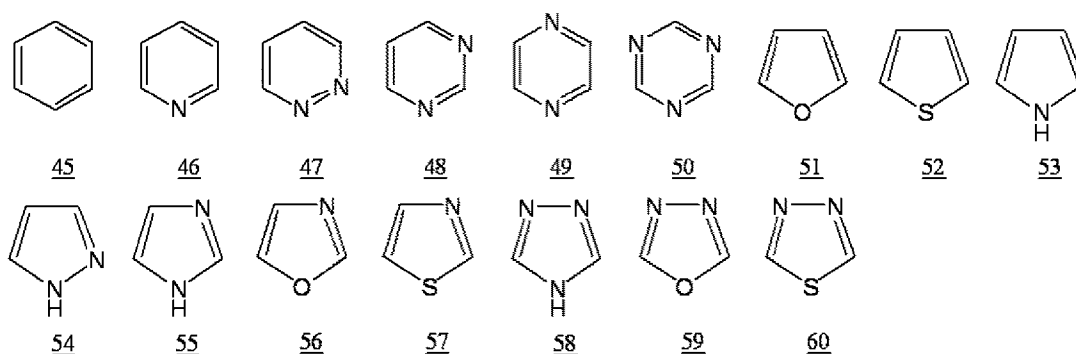
[0291] 式（３３）中の Ar^5 で表される２価の芳香族基としては、２価の芳香族炭化水素基、２価の芳香族複素環基が挙げられる。２価の芳香族基としては、ベンゼン環、ピリジン環、１，２－ジアジン環、１，３－ジアジン環、１，４－ジアジン環、１，３，５－トリアジン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、アザジアゾール環等の単環式芳香環から水素原子を２個除いた２価の基；単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を２個除いた２価の基；単環式芳香環及び縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる２つ以上の芳香環を、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の集合体から水素原子を２個除いた２価の基；縮合多環式芳香環又は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水素原子を２個除いた２価の基等が挙げられる。

[0292] 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、イオン性ポリマ

一の溶解性の観点からは、2～4が好ましく、2～3がより好ましく、2がさらに好ましい。芳香環の集合体において、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、2～3がより好ましく、2がさらに好ましい。有橋多環式芳香環において、橋かけされる芳香環の数は、イオン性ポリマーの溶解性の観点からは、2～4が好ましく、2～3がより好ましく、2がさらに好ましい。

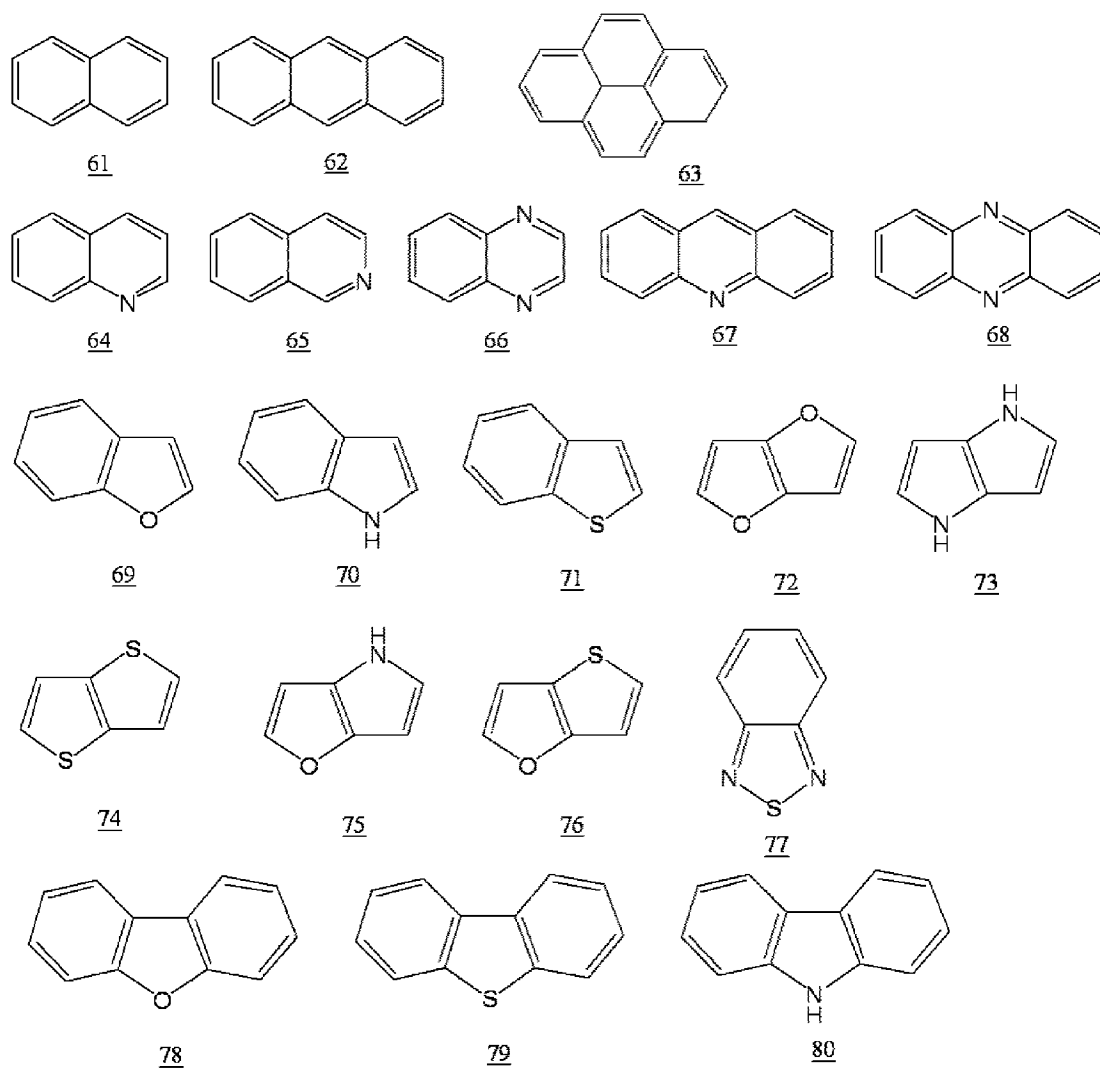
[0293] 単環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

[化44]



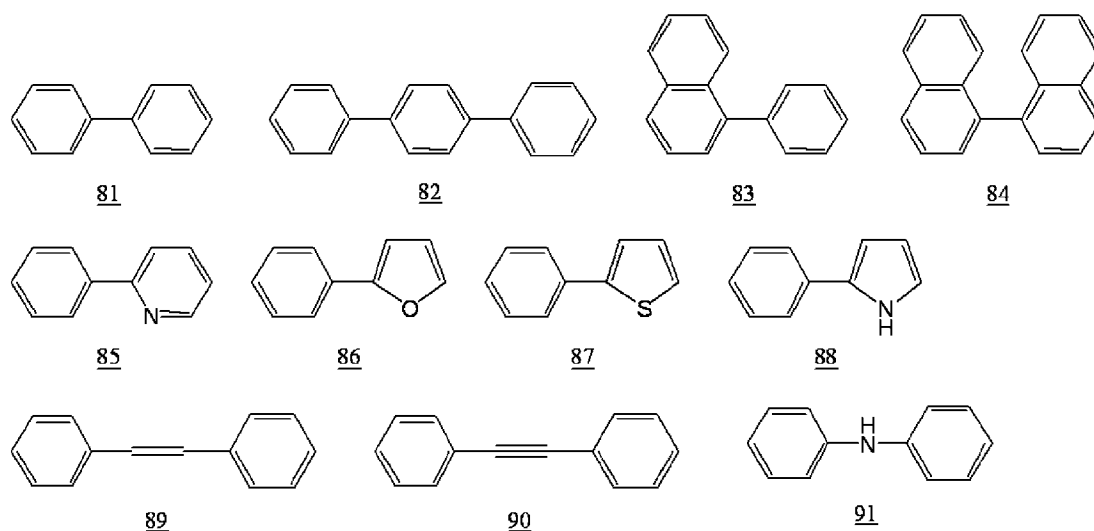
[0294] 縮合多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

[化45]



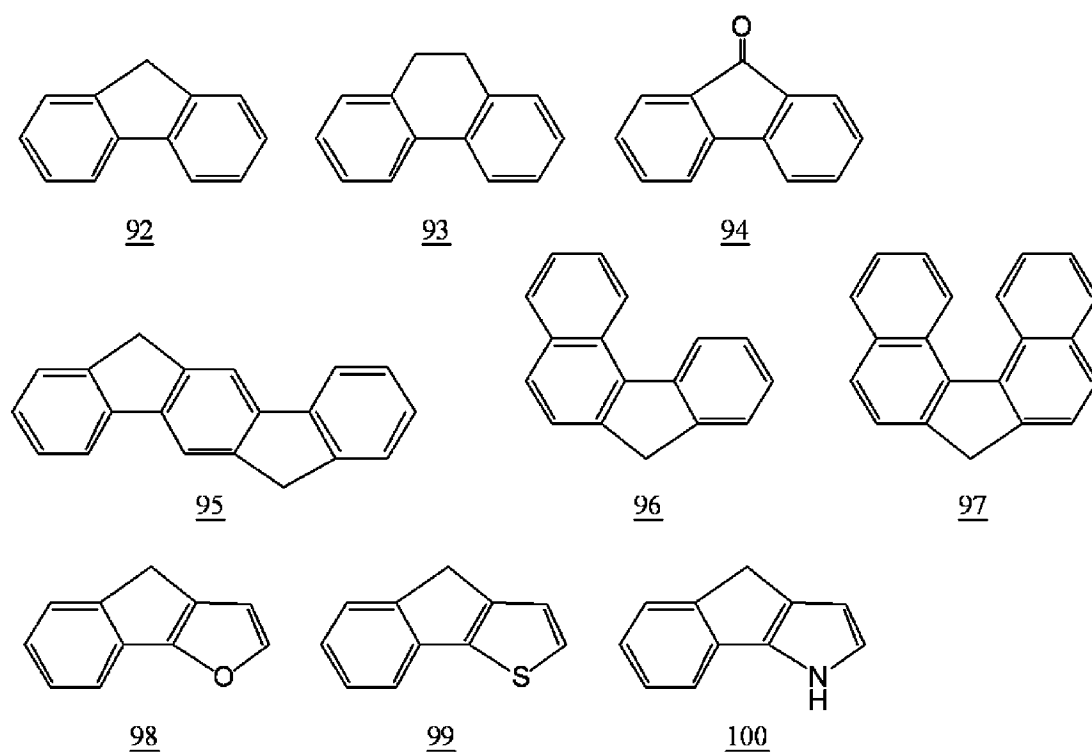
[0295] 芳香環の集合体としては、例えば、以下の環が挙げられる。

[化46]



[0296] 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。

[化47]



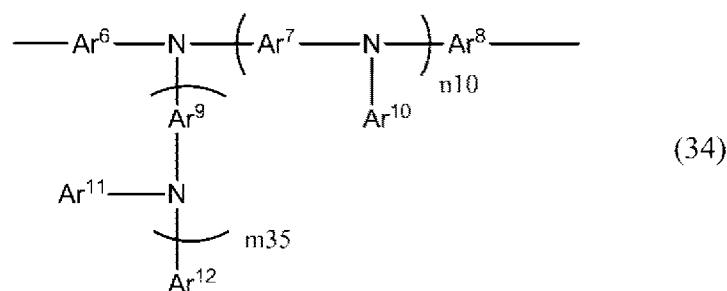
[0297] イオン性ポリマーの電子受容性及び正孔受容性のいずれか一方又は両方の観点からは、 Ar^5 で表される2価の芳香族基は式45～60、61～71、77～80、91、92、93又は96で表される環から水素原子を2個除いた2価の基が好ましく、式45～50、59、60、77、80、91、9

2又は96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。
。

[0298] 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、前述のQ¹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。

[0299] 式(33)中のAr⁵で表される2価の芳香族アミン残基としては、式(34)で表される基が挙げられる。

[化48]



(式(34)中、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸及びAr⁹は、それぞれ独立に、置換基を有するか若しくは置換基を有さないアリーレン基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない2価の複素環基を表し、Ar¹⁰、Ar¹¹及びAr¹²は、それぞれ独立に、置換基を有するか若しくは置換基を有さないアリアル基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さない1価の複素環基を表し、n10及びm35は、それぞれ独立に、0又は1を表す。)

[0300] アリーレン基、アリアル基、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、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、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルキルオキシ基、アリアルアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリアルアルケニル基、アリアルアルキニル基、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、ヘテロアリアルオキシ基、ヘテロアリアルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アリアルアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリアルオキシカ

ルボニル基及びカルボキシル基等が挙げられる。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ってもよい。

[0301] n 1 0 が 0 の場合、 $A r^6$ 中の炭素原子及び $A r^8$ 中の炭素原子は、それぞれ窒素原子に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。

[0302] $A r^{10}$ 、 $A r^{11}$ 、 $A r^{12}$ 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の基が挙げられる。

[0303] $A r^6$ 、 $A r^7$ 、 $A r^8$ 、 $A r^9$ で表されるアリーレン基としては、芳香族炭化水素から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が挙げられる。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。

[0304] アリーレン基は、炭素原子数が 6 ～ 6 0 であると好ましく、7 ～ 4 8 であることがより好ましい。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。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、テトラフルオロフェニレン基等が挙げられる。

[0305] 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ましい。

[0306] $A r^6$ 、 $A r^7$ 、 $A r^8$ 、 $A r^9$ で表される 2 価の複素環基としては、複素環式

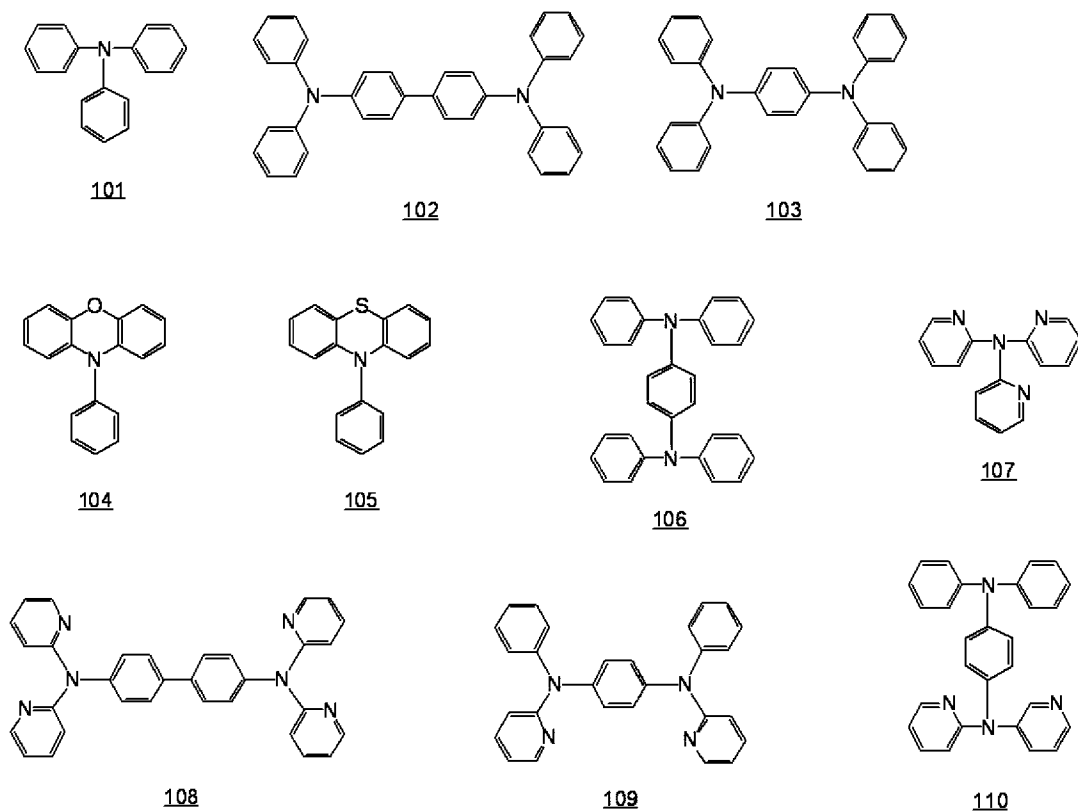
化合物から水素原子 2 個を除いた残りの原子団が挙げられる。ここで、複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素として、炭素原子だけでなく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子、ヒ素原子等のヘテロ原子を含む有機化合物をいう。2 価の複素環基は置換基を有していてもよい。2 価の複素環基は、炭素原子数が 4 ～ 60 であると好ましく、4 ～ 20 がより好ましい。なお、2 価の複素環基の炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まないものとする。

[0307] 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る。中でも、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、ピリジンジイル基及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジンジイル基がより好ましい。

[0308] 構造単位として 2 価の芳香族アミン残基を含むイオン性ポリマーは、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、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。なお、これらのイオン性ポリマーの中では、架橋基を含んでいるものが好ましい。

[0309] 式 (34) で表される 2 価の芳香族アミン残基としては、式 101 ～ 110 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る。

[化49]



[0310] 式 101～110 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い。この置換基としては、前述の Q¹ 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もよい。

[0311] 式 (33) 中、X' は、置換基を有するか若しくは置換基を有さないイミノ基、置換基を有するか若しくは置換基を有さないシリレン基、置換基を有するか若しくは置換基を有さないエテニレン基又はエチニレン基を表す。イミノ基、シリレン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、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、s-ブチル基、t-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もよい。

[0312] イオン性ポリマーの空気、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。

[0313] イオン性ポリマーの電子受容性、正孔受容性の観点からは、m33が1であり、m34が0であることが好ましい。

[0314] 式(33)で表される構造単位としては、イオン性ポリマーの電子受容性の観点からは、式(35)で表される構造単位が好ましい。

[化50]



(式(35)中、Ar¹³は、置換基を有するか若しくは置換基を有さないピリジンジイル基、置換基を有するか若しくは置換基を有さないピラジンジイル基、置換基を有するか若しくは置換基を有さないピリミジンジイル基、置換基を有するか若しくは置換基を有さないピリダジンジイル基又は置換基を有するか若しくは置換基を有さないトリアジンジイル基を表す。)

[0315] ピリジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0316] ピラジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0317] ピリミジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0318] ピリダジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0319] トリアジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹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もよい。

[0320] (構造単位の割合)

本実施形態のイオン性ポリマーに含まれる式(13)で表される構造単位、式(15)で表される構造単位、式(17)で表される構造単位、及び式(20)で表される構造単位の合計の割合は、有機EL素子の発光効率の観点からは、末端の構造単位を除くイオン性ポリマー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。

[0321] (末端の構造単位)

本実施形態のイオン性ポリマーの末端の構造単位(末端基)としては、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、s-ブチル基、t-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、s-ブトキシ基、t-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、s-ブチルチオ基、t-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、s-ブトキシフェニル基、t-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、メシチル基、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、*t*-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、*s*-ブチルアミノ基、*t*-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、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ 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- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ 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、

t-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-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(フェニル-C₁~C₁₂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、t-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、C₁~C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁~C₁₂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。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もよい。

[0322] イオン性ポリマーの特性

本実施形態のイオン性ポリマーは、好ましくは共役化合物である。イオン性ポリマーが共役化合物であるとは、このイオン性ポリマーが主鎖中に、多重結合（例えば、二重結合、三重結合）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を含むことを意味する。イオン性ポリマーは、共役化合物である場合、共役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% で計算される値（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

より好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。

[0323] また、本実施形態のイオン性ポリマーは、好ましくは高分子化合物であり、より好ましくは共役高分子化合物である。ここで、高分子化合物とは、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 以上である化合物をいう。また、イオン性ポリマーが共役高分子化合物であるとは、このイオン性ポリマーが共役化合物かつ高分子化合物であることを意味する。

[0324] 本実施形態のイオン性ポリマーの塗布による成膜性の観点から、イオン性ポリマーのポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましく、 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましく、 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることがさらに好ましい。また、イオン性ポリマーの純度の観点から、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^7$ であることが好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であることがさらに好ましい。また、イオン性ポリマーの溶解性の観点から、ポリスチレン換算の数平均分子量は $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ であることがさらに好ましい。イオン性ポリマー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。

[0325] 本実施形態のイオン性ポリマーの純度の観点から、末端構造単位を除くイオン性ポリマー中に含まれる全構造単位の数（即ち、重合度）は1以上20以下であることが好ましく、1以上10以下であることがより好ましく、1以上5以下であることがさらに好ましい。

[0326] 本実施形態のイオン性ポリマーの電子受容性、正孔受容性の観点からは、イオン性ポリマー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 -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、イオン性ポリマ

一の最高占有分子軌道（HOMO）の軌道エネルギーが、 -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。ただし、HOMOの軌道エネルギーはLUMOの軌道エネルギーよりも低い。

[0327] なお、イオン性ポリマーの最高占有分子軌道（HOMO）の軌道エネルギーは、イオン性ポリマー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軌道エネルギーとすることにより求める。一方、イオン性ポリマーの最低非占有分子軌道（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イオン性ポリマーの吸収スペクトルを測定し、その吸収末端より求める。

[0328] 本実施形態のイオン性ポリマーより構成される重合体は、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、ある重合体を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、ある重合体を含む層を有する電界発光素子Aを作製する。一方、重合体を含む層を有さない電界発光素子2を作製する。電界発光素子Aは重合体を含む層を有するが、電界発光素子2は重合体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2とは異なる。次に、電界発光素子A及び電界発光素子2に 10 V 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2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 λ を求める。波長 λ における発光強度を1として、電界発光素子2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_0 を計算する。一方、波長 λ 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。 $(S - S_0) / S_0 \times 100\%$ で計算される値が 30% 以下である場合、即ち、重合体を含む層を有さない電界発光素子2の規格化発光

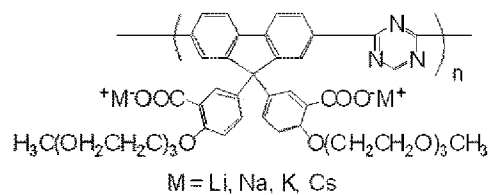
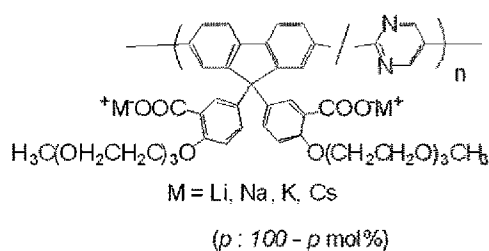
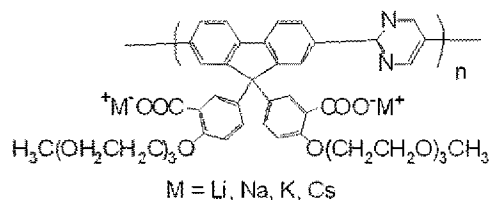
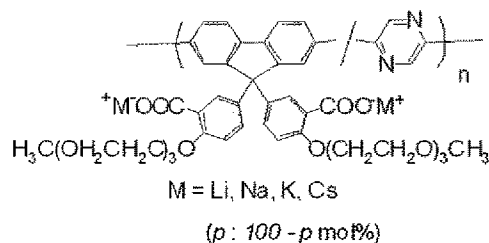
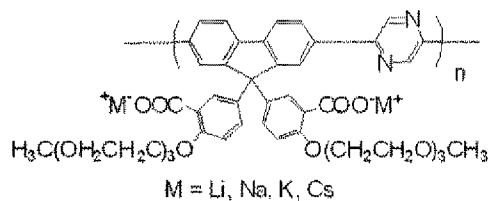
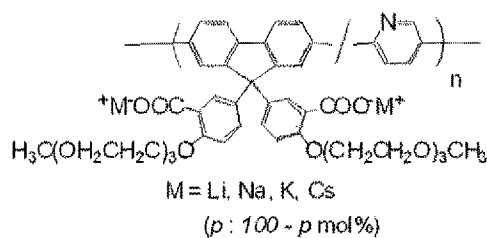
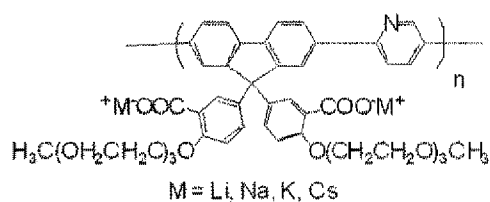
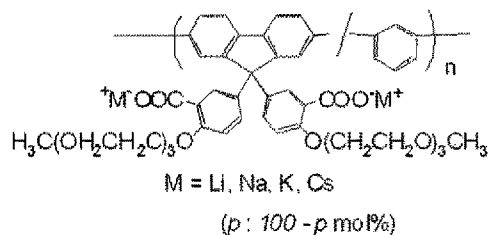
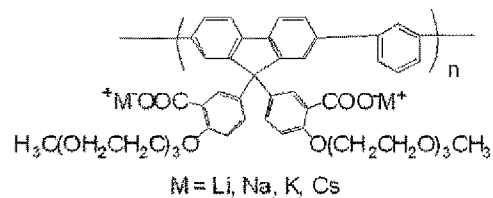
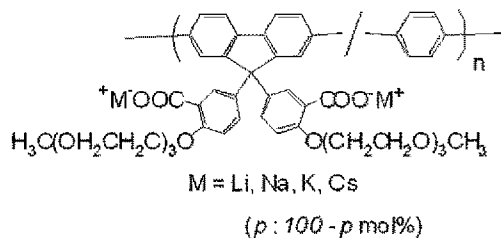
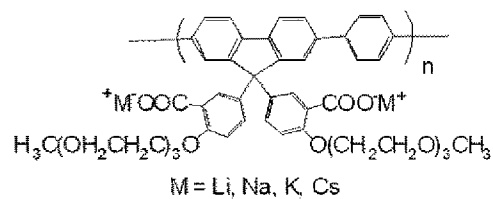
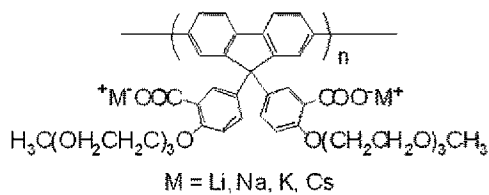
量に比べ、重合体を含む層を有する電界発光素子Aの規格化発光量の増加分が30%以下である場合に、用いた重合体は実質的に非発光性であるものとする。本実施形態における重合体は、 $(S - S_0) / S_0 \times 100$ で計算される値が15%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

[0329] 式(1)で表される基及び式(3)で表される基を含むイオン性ポリマーとしては、式(23)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(23)で表される基および式45~50、59、60、77、80、91、92、96、101~110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(24)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(24)で表される基および式45~50、59、60、77、80、91、92、96、101~110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(25)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(25)で表される基および式45~50、59、60、77、80、91、92、96、101~110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(29)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(29)で表される基および式45~50、59、60、77、80、91、92、96、101~110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(30)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(30)で表される基および式45~50、59、60、77、80、91、92、96、101~110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマーが挙げられる。

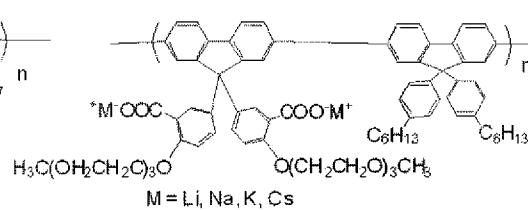
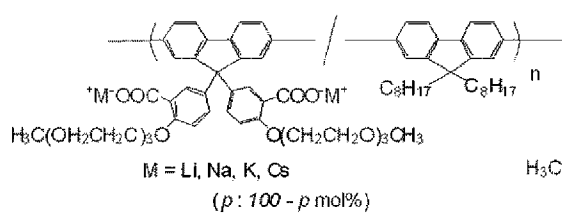
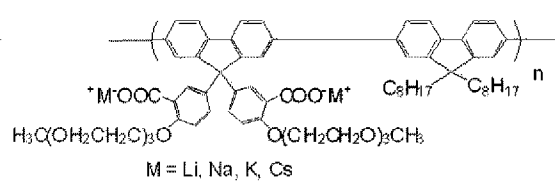
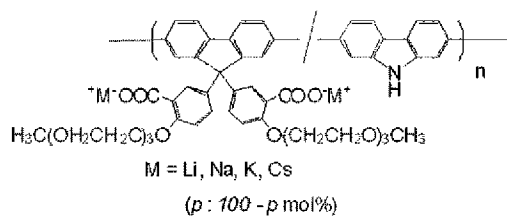
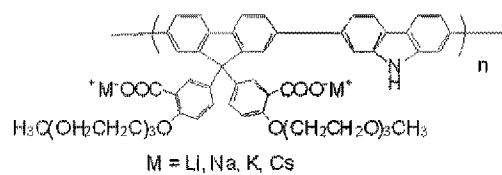
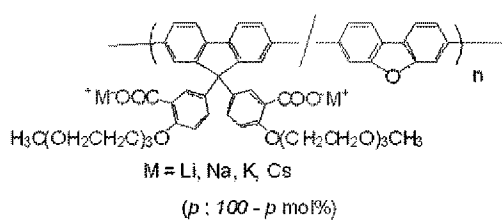
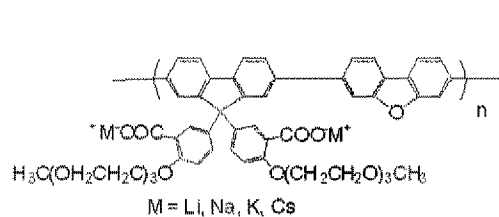
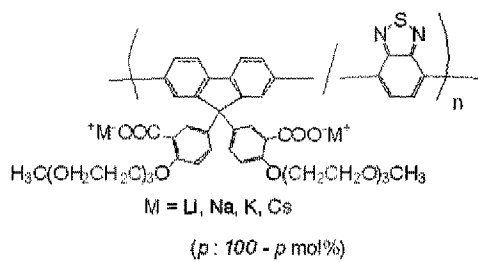
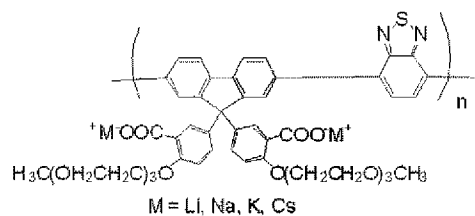
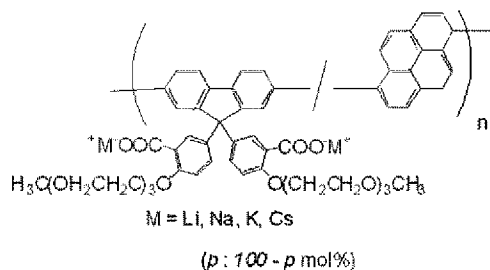
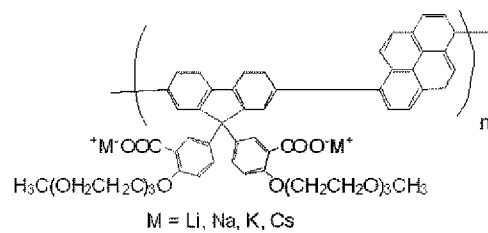
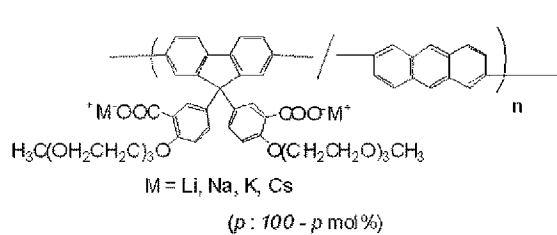
[0330] 式(1)で表される基及び式(3)で表される基を含むイオン性ポリマーとしては、以下の高分子化合物が挙げられる。これらのうち、2種の構造単位がスラッシュ「/」で区切られている式で表される高分子化合物では、左側

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、以下の式中、 n は重合度を表す。

[化51]

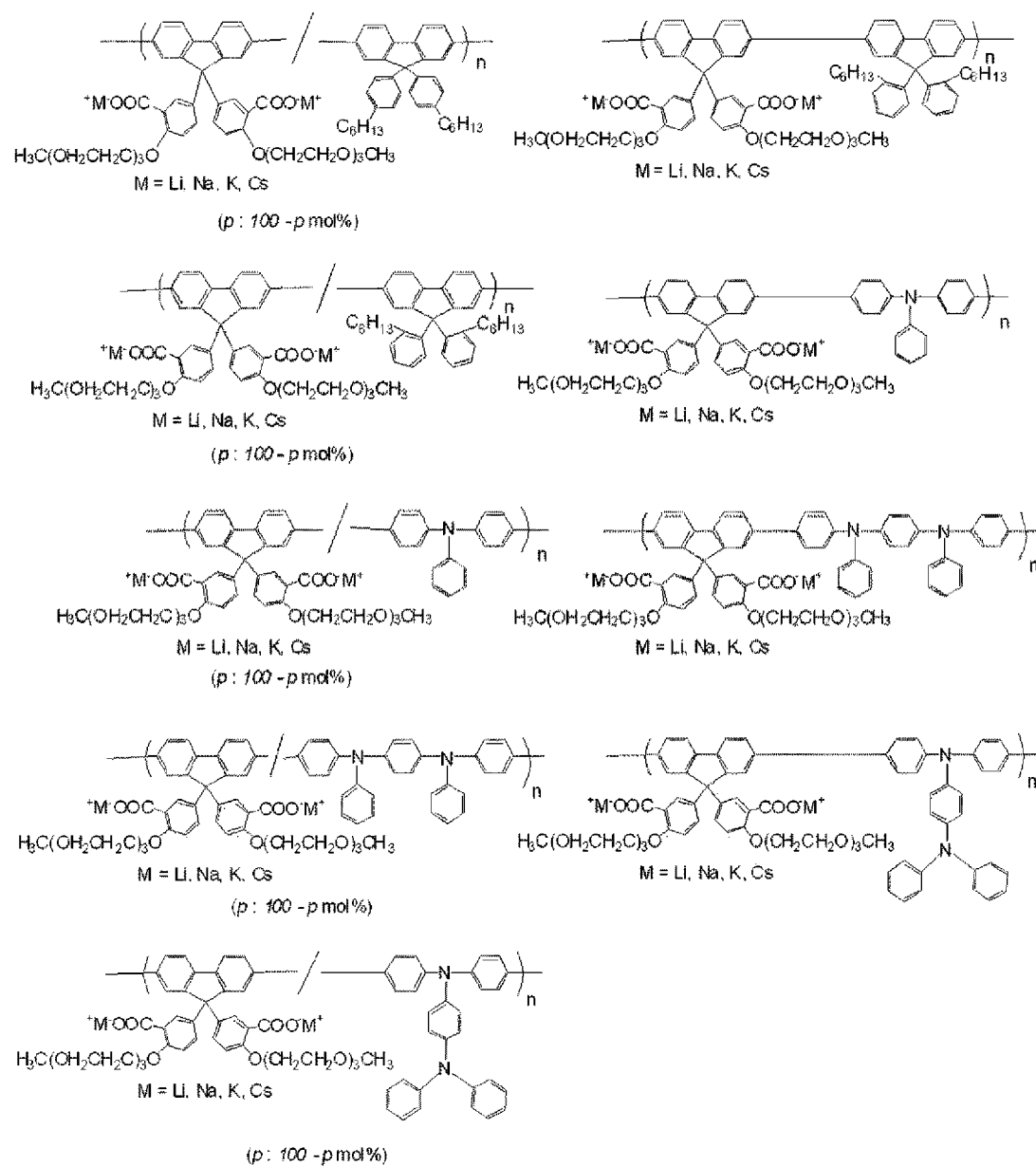


[化53]



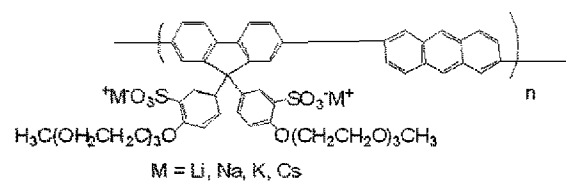
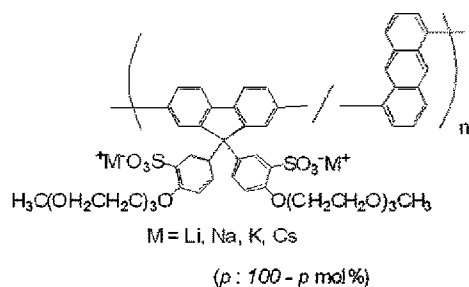
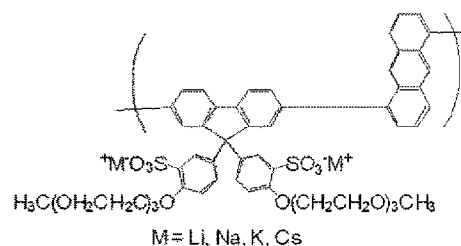
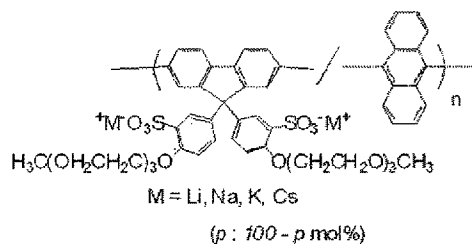
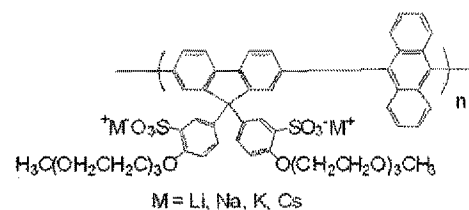
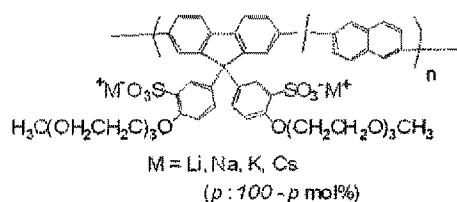
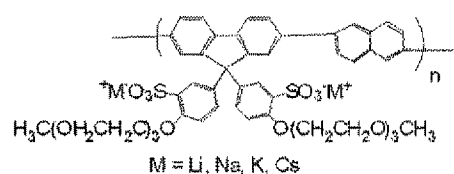
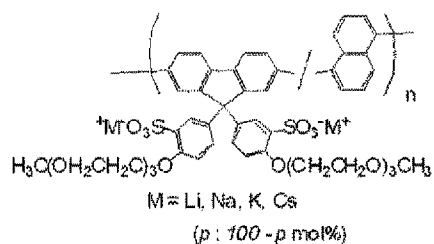
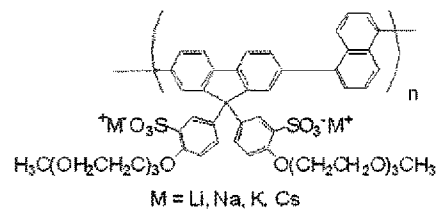
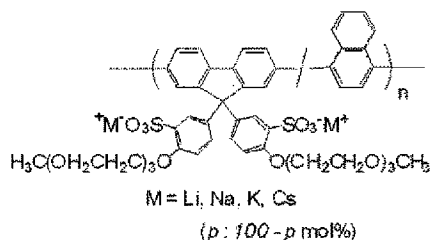
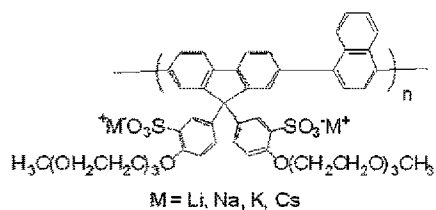
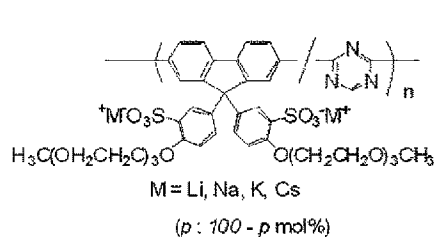
[0333]

[化54]



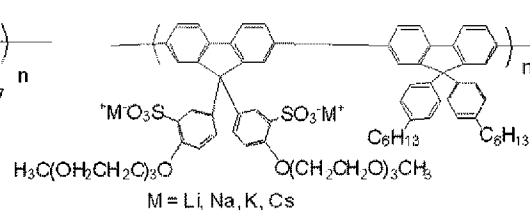
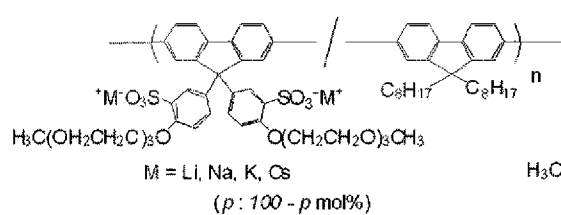
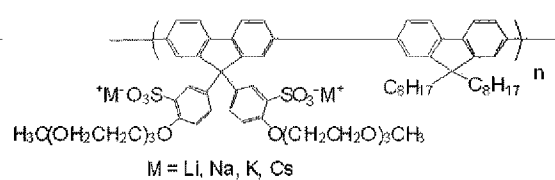
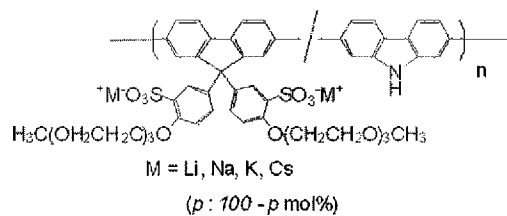
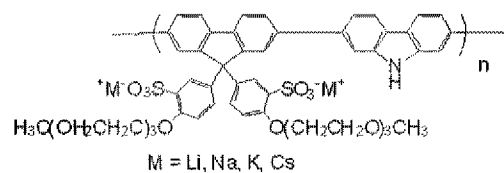
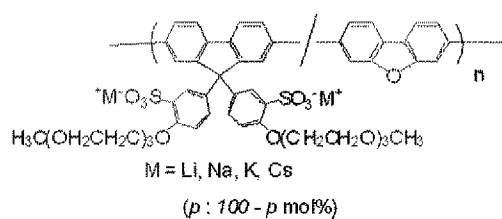
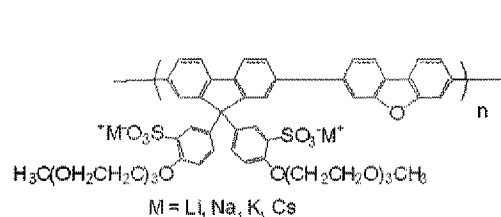
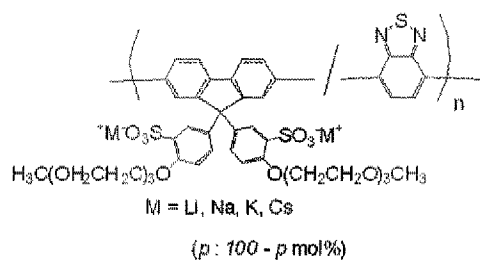
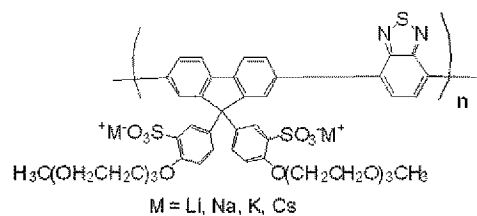
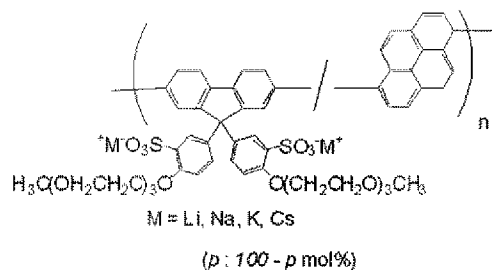
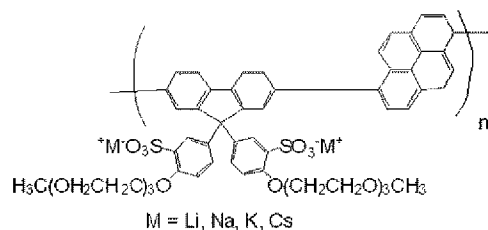
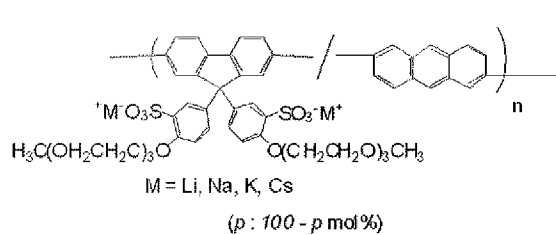
[0334]

[0335] [化56]



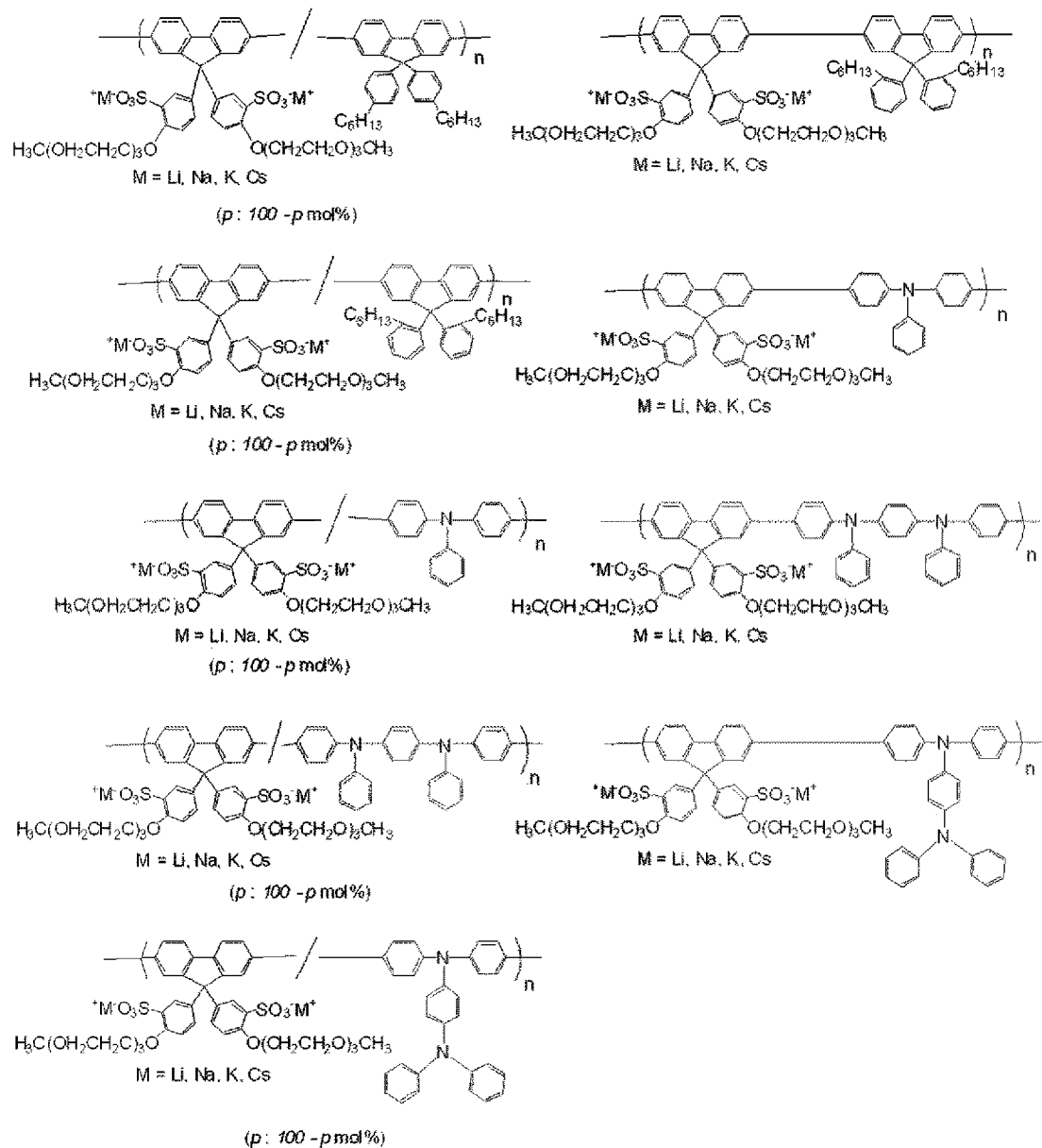
[0336]

[化57]



[0337]

[化58]

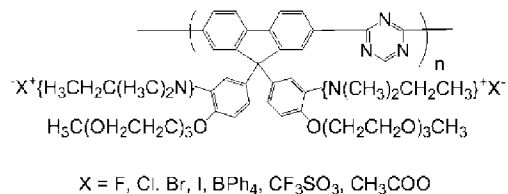
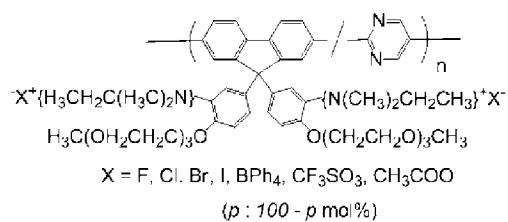
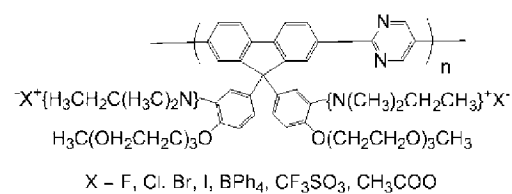
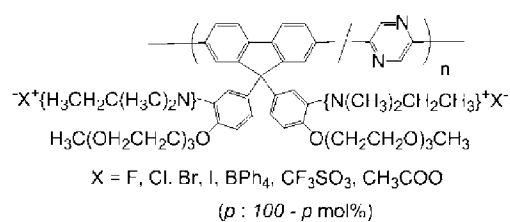
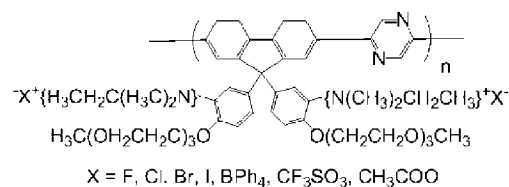
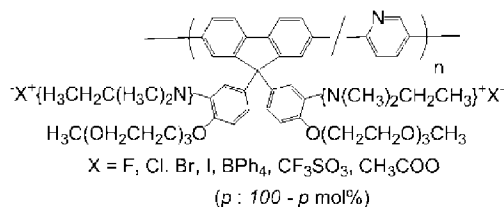
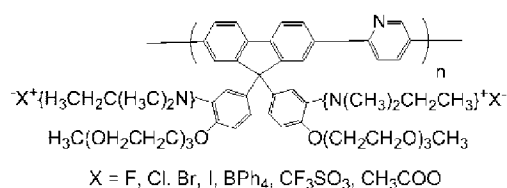
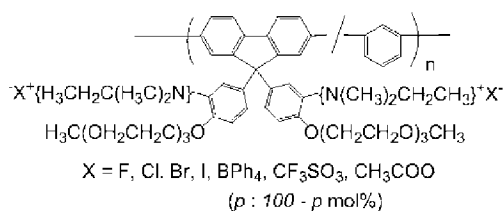
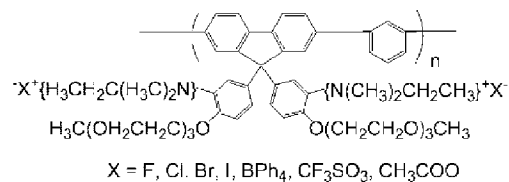
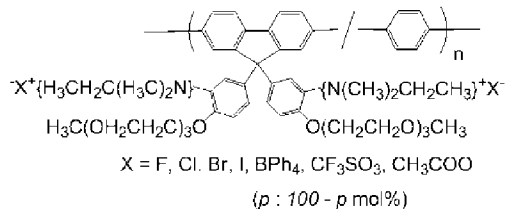
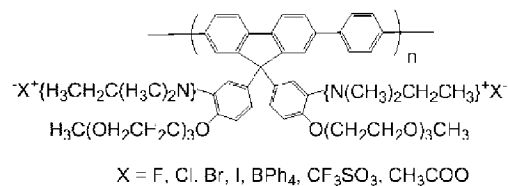
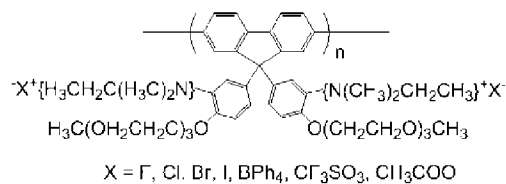
(式中、 p は15～100の数を表す。)

[0338] 式(2)で表される基及び前記式(3)で表される基を含むイオン性ポリマーとしては、式(26)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(26)で表される基および式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(27)で表

される基のみからなるイオン性ポリマー、式(27)で表される基および式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(28)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(28)で表される基および式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(31)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(31)で表される基および式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマー、式(32)で表される基のみからなるイオン性ポリマー、式(32)で表される基および式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される基から水素原子を2個除いた基からなる群から選ばれる1種以上の基からなるイオン性ポリマーが挙げられる。

[0339] 式(2)で表される基及び式(3)で表される基を含むイオン性ポリマーとしては、以下の高分子化合物が挙げられる。これらのうち、2種の構造単位がスラッシュ「/」で区切られている式で表され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、以下の式中、nは重合度を表す。

[化59]

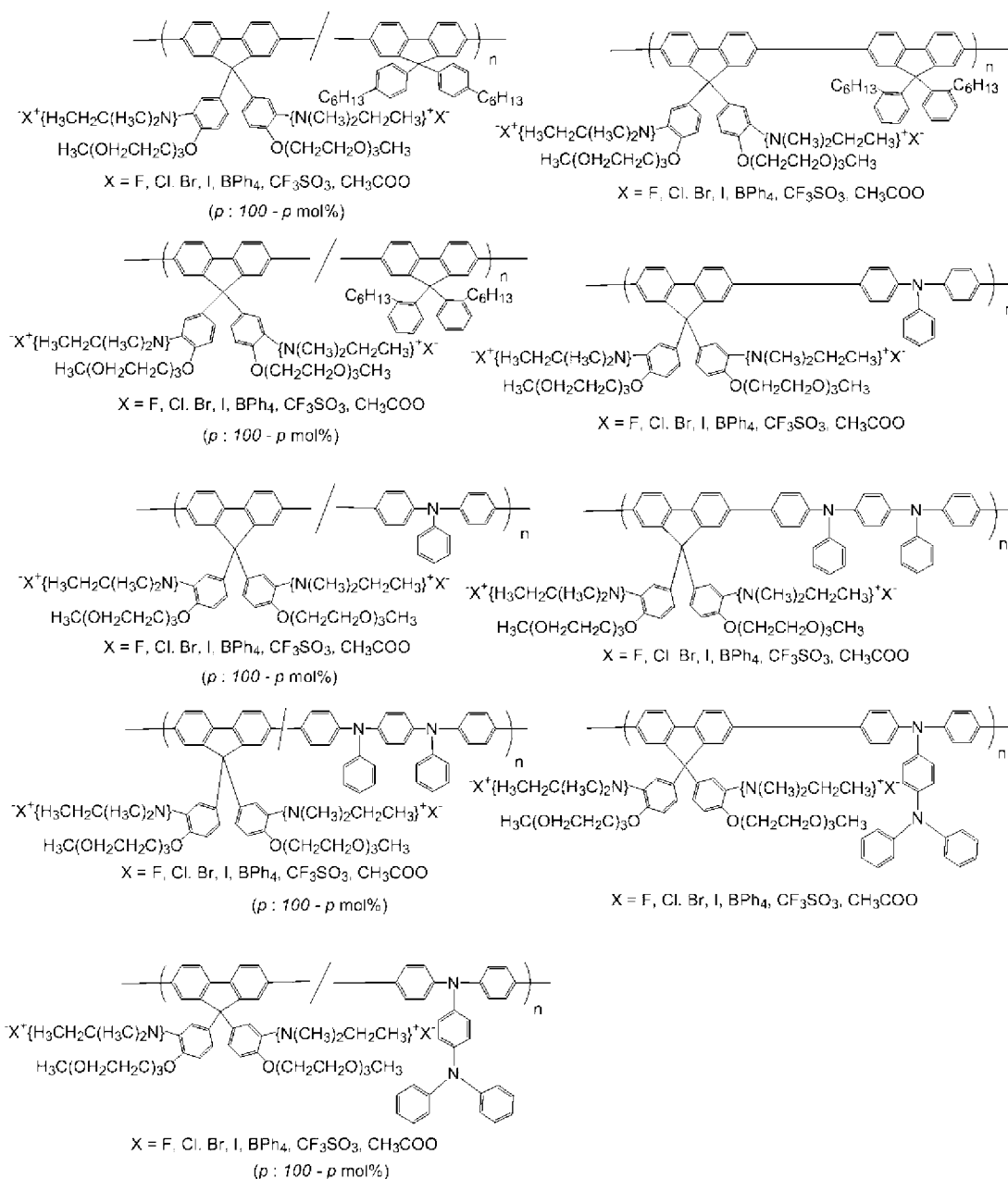


[0340]

[illegible]

[0342]

[化62]

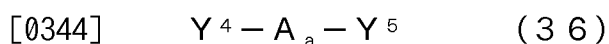


(式中、 p は15～100の数を表す。)

[0343] イオン性ポリマーの製造方法

次に、本実施形態のイオン性ポリマーを製造する方法について説明する。イオン性ポリマーを製造するための好適な方法としては、例えば、式(36)で表される化合物を必須の原料として含有させて、これを縮合重合させる方法を挙げることができる。中でも、式36で表される化合物として、 $-A_a-$ が式(13)で表される構造単位である化合物、 $-A_a-$ が式(15)で表

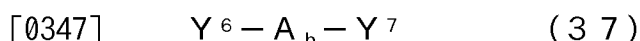
される構造単位である化合物、 $-A_a-$ が式(17)で表される構造単位である化合物及び $-A_a-$ が式(20)で表される構造単位である化合物の少なくとも1種を用いることが好ましい。



(式(36)中、 A_a は、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と、式(3)で表される1種以上の基を含む繰り返し単位を表し、 Y^4 及び Y^5 は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を示す。)

[0345] また、本実施形態のイオン性ポリマー中に、式(36)中の $-A_a-$ で表される構造単位とともに、 $-A_a-$ 以外の他の構造単位を含有させる場合には、 $-A_a-$ 以外の他の構造単位となる、2個の縮合重合に関与する置換基を有する化合物を用い、これを式(36)で表される化合物とともに共存させて縮合重合させればよい。

[0346] このような他の構造単位を含有させるために用いられる2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物としては、式(37)で表される化合物が例示される。このようにして、式(36)で表される化合物($Y^4 - A_a - Y^5$ で表される化合物)に加えて、式(37)で表される化合物を縮合重合させることで、 $-A_b-$ で表される構造単位を更に有するイオン性ポリマーを製造することができる。



(式(37)中、 A_b は式(33)で表される構造単位又は式(35)で表される構造単位であり、 Y^6 及び Y^7 は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を示す。)

[0348] このような縮合重合に関与する基(Y^4 、 Y^5 、 Y^6 及び Y^7)としては、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、ハウ酸エステル残基、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、 $-B(OH)_2$ 、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等が挙げられる。

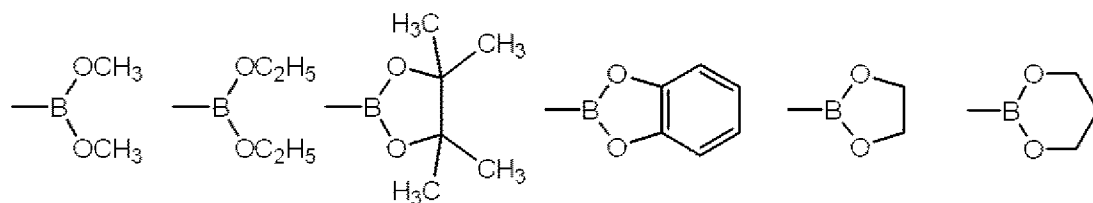
[0349] このような縮合重合に関与する基として選択され得るハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0350] また、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、メタンスルホネート基、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れ、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。

[0351] 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。

[0352] また、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。

[化63]



[0353] さらに、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。

[0354] また、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はハロゲン原子を示す。) で表される基が例示される。

[0355] また、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^d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。)

[0356] さらに、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。

[0357] さらに、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、Y a m a m o t o 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、S u z u k i 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、 $-B(OH)_2$ 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。

[0358] 本実施形態のイオン性ポリマーを製造する際には、例えば、縮合重合に関与する基を複数有する式(36)又は(37)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 シンセシス(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(1

987年)に記載の公知の方法を採用することができる。

[0359] また、イオン性ポリマーを製造する際には、縮合重合に関与する基に応じて、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、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(O)錯体により重合する方法、FeCl₃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、得られるイオン性ポリマーの構造制御がし易いので好ましい。

[0360] 本実施形態のイオン性ポリマーの好ましい製造方法の1つの態様は、縮合重合に関与する基として、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、イオン性ポリマーを製造する方法である。このような方法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。

[0361] イオン性ポリマーの好ましい製造方法の他の態様は、縮合重合に関与する基として、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、 $-B(OH)_2$ 、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、 $-B(OH)_2$ 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、イオン性ポリマーを製造する方法である。

[0362] 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。イオン性ポリマーを製造する際には、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、有機溶媒においては、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。

[0363] このような有機溶媒としては、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、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素、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、*t*-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-*t*-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。

[0364] イオン性ポリマー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ものが好ましい。また、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。

[0365] 本実施形態のイオン性ポリマーにおいては、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いてもよい。このように安定な基で末端基が保護されている場合、イオン性ポリマーが共役化合物であるときには、このイオン性ポリマー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、特開平9-45478号公報において化10の構造式で示される1価の芳香族化合物基等の置換基が挙げられる。

[0366] 式(1)で表される構造単位を含むイオン性ポリマーを製造する他の好ましい方法としては、第1工程でカチオンを有さないイオン性ポリマーを重合し、第2工程でこのイオン性ポリマーからカチオンを含有するイオン性ポリマーを製造する方法が挙げられる。第1工程のカチオンを有さないイオン性ポリマーを重合する方法としては、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、金属水酸化物、アルキルアンモニウムヒドロキシド等による加水分解反応等が挙げられる。

[0367] 式(2)で表される基を含むイオン性ポリマーを製造する他の好ましい方法としては、第1工程でイオンを有さないイオン性ポリマーを重合し、第2工程で該イオン性ポリマーからイオンを含有するイオン性ポリマーを製造する

方法が挙げられる。第1工程のイオンを有さないイオン性ポリマーを重合する方法としては、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、ハロゲン化アルキルを用いたアミンの4級アンモニウム塩化反応、 SbF_5 によるハロゲン引き抜き反応等が挙げられる。

[0368] 本実施形態のイオン性ポリマーは電荷の注入性や輸送性に優れるため、高輝度で発光する素子が得られる。

[0369] イオン性ポリマーを含む層を形成する方法としては、例えば、イオン性ポリマーを含有する溶液を用いて成膜する方法が挙げられる。

[0370] このような溶液を用いた成膜に用いる溶媒としては、水を除くアルコール類、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媒のうち、溶解度パラメーターが9.3以上の溶媒が好ましい。該溶媒の例（各括弧内の値は、各溶媒の溶解度パラメーターの値を表す）としては、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。

[0371] 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、混合溶媒の溶解度パラメーター（ δ_m ）は、 $\delta_m = \delta_1 \times \phi_1 + \delta_2 \times \phi_2$ により求めることとする（ δ_1 は溶媒1の溶解度パラメーター、 ϕ_1 は溶媒1の体積分率、 δ_2 は溶媒2の溶解度パラメーター、 ϕ_2 は溶媒2の体積分率である。）

[0372] 電子注入層の膜厚は、用いるイオン性ポリマー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いが、ピンホールが発生しない厚さが好ましい。素子の駆動電圧を低くする観点からは、膜厚は、1 nm～1 μ m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、膜厚は、5 nm～1 μ mであることが好ましい。

[0373] <陰極>

陰極の材料としては、仕事関数が小さく、発光層への電子注入が容易で、電気伝導度の高い材料が好ましい。またトップエミッション型の有機EL素子では、発光層から放射される光を陰極で陽極側に反射するために、陰極の材料としては可視光反射率の高い材料が好ましい。陰極には、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および周期表の13族金属などを用いることができる。陰極の材料としては、例えばベリリウム、マグネシウム、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、イッテルビウムなどの金属、これらの金属のうちの2種以上の合金、これらの金属のうちの1種以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうちの1種以上との合金、またはグラファイト若しくはグラファイト層間化合物などが用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、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－アルミニウム合金などが挙げられる。

[0374] また、陰極としては導電性金属酸化物および導電性有機物などから成る透明導電性電極を用いることができる。具体的には、導電性金属酸化物として酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、およびIZOを挙げることができる。また、導電性有機物としてポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などを挙げることができる。なお、陰極は、

2層以上を積層した積層体で構成されていてもよい。なお電子注入層が陰極として用いられる場合もある。

[0375] 陰極には、従来、陽極として使用されていた材料を用いてもよい。イオン性ポリマーからなる電子注入層を形成した場合において、たとえITOなどの陽極として使用されてきた材料によって陰極を形成しても、金属によって陰極を形成した場合よりも高い電圧を印加すれば陰極から電子が注入されるため、発光する有機EL素子が得られるからである。

[0376] 陰極の膜厚は、求められる特性および工程の簡易さなどを考慮して適宜設計される。例えば10nm～10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

[0377] 陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法などを挙げることができる。

実施例

[0378] 以下、実験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、本発明は以下の実験例に限定されるものではない。

[0379] [測定方法等]

重合体の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー株式会社製:HLCE-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。重合体の構造分析はVarian社製300MHzNMRスペクトロメーターを用いた、¹H-NMR解析によって行った。また、測定は、20mg/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。

[0380] 重合体の最高占有分子軌道(HOMO)の軌道エネルギーは、重合体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

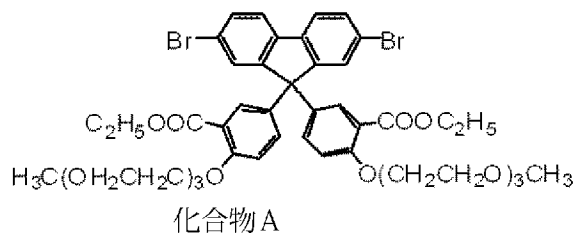
ギーとすることにより求めた。一方、重合体の最低非占有分子軌道（LUMO）の軌道エネルギーは、HOMOとLUMOとのエネルギー差を求め、その値と前記で測定したイオン化ポテンシャルとの和を該軌道エネルギーとすることにより求めた。イオン化ポテンシャルの測定には光電子分光装置（理研計器株式会社製：AC-2）を用いた。また、HOMOとLUMOのエネルギー差は紫外・可視・近赤外分光光度計（Varian社製：Cary 5E）を用いて重合体の吸収スペクトルを測定し、その吸収末端より求めた。

[0381] [参考例1]

（2，7-ジブロモ-9，9-ビス〔3-エトキシカルボニル-4-〔2-〔2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ〕エトキシ〕フェニル〕-フルオレン（化合物A）の合成）

2，7-ジブロモ-9-フルオレノン（52.5 g）、サリチル酸エチル（154.8 g）、及びメルカプト酢酸（1.4 g）を300 mLフラスコに入れ、窒素置換した。そこに、メタンスルホン酸（630 mL）を添加し、混合物を75℃で終夜撹拌した。混合物を放冷し、氷水に添加して1時間撹拌した。生じた固体をろ別し、加熱したアセトニトリルで洗浄した。洗浄済みの該固体をアセトンに溶解させ、得られたアセトン溶液から固体を再結晶させ、ろ別した。得られた固体（62.7 g）、2-〔2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ〕-p-トルエンスルホネート（86.3 g）、炭酸カリウム（62.6 g）、及び18-クラウン-6（7.2 g）をN、N-ジメチルホルムアミド（DMF）（670 mL）に溶解させ、溶液をフラスコへ移して105℃で終夜撹拌した。得られた混合物を室温まで放冷し、氷水へ加え、1時間撹拌した。反応液にクロロホルム（300 mL）を加えて分液抽出を行い、溶液を濃縮することで、2，7-ジブロモ-9，9-ビス〔3-エトキシカルボニル-4-〔2-〔2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ〕エトキシ〕フェニル〕-フルオレン（化合物A）（51.2 g）を得た。

[化64]

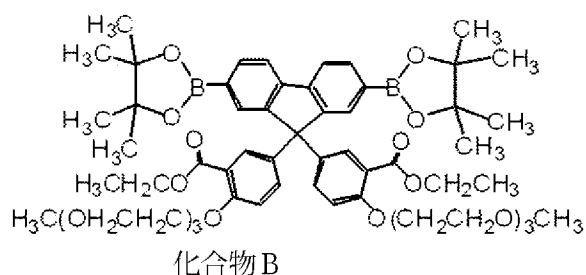


[0382] [参考例2]

(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-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物B)の合成)

窒素雰囲気下、化合物A(15g)、ビス(ピナコラート)ジボロン(8.9g)、[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(II)ジクロロメタン錯体(0.8g)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(0.5g)、酢酸カリウム(9.4g)、ジオキサン(400mL)を混合し、110℃に加熱し、10時間加熱還流させた。放冷後、反応液をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。反応混合物をメタノールで3回洗浄した。沈殿物をトルエンに溶解させ、溶液に活性炭を加えて攪拌した。その後、ろ過を行い、ろ液を減圧濃縮することで、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-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物B)(11.7g)を得た。

[化65]



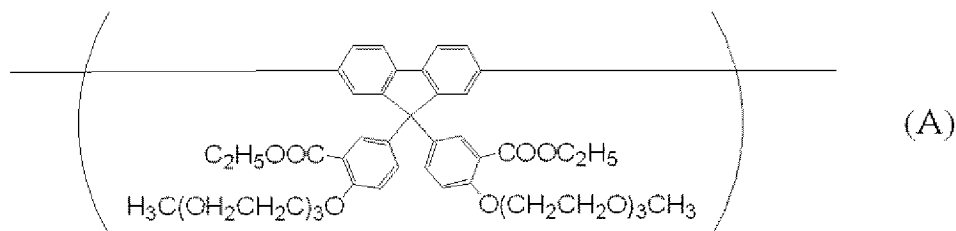
[0383] [参考例3]

(ポリ[9, 9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン])(重合体A)の合成)

不活性雰囲気下、化合物A(0.55g)、化合物B(0.61g)、トリフェニルホスフィンパラジウム(0.01g)、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))(0.20g)、及びトルエン(10mL)を混合し、105℃に加熱した。この反応液に2M炭酸ナトリウム水溶液(6mL)を滴下し、8時間還流させた。反応液に4-tert-ブチルフェニル硼酸(0.01g)を加え、6時間還流させた。次いで、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液(10mL、濃度:0.05g/mL)を加え、2時間攪拌した。混合溶液をメタノール300mL中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン20mLに溶解させた。得られた溶液をメタノール120mL、3重量%酢酸水溶液50mLの混合溶媒中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン20mLに溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール200mLに滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール(200mL)に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られたポリ[9, 9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-ビス[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン](重合体A(BSAFE GP))の収量は520mgであった。

[0384] 重合体Aのポリスチレン換算の数平均分子量は 5.2×10^4 であった。重合体Aは、式(A)で表される繰り返し単位からなる。

[化66]



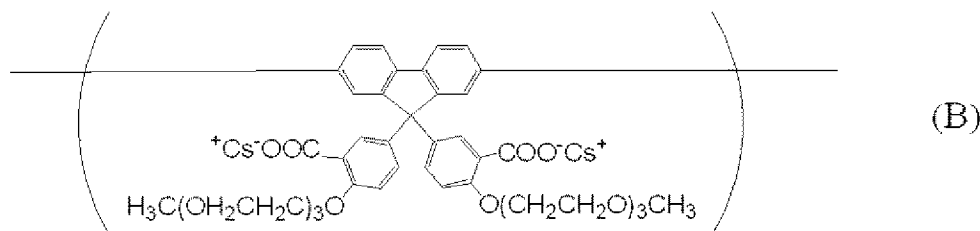
[0385] [実験例 1]

(重合体 A セシウム塩の合成)

重合体 A (200 mg) を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (20 mL)、及びエタノール (20 mL) を添加し、混合物を 55℃ に昇温した。そこに、水酸化セシウム (200 mg) を水 (2 mL) に溶解させた水溶液を添加し、55℃ で 6 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (150 mg) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 A 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 A のセシウム塩を共役高分子化合物 1 と呼ぶ。

[0386] 共役高分子化合物 1 は、式 (B) で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物 1 において、「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、100 モル%である。共役高分子化合物 1 の HOMO の軌道エネルギーは -5.5 eV、LUMO の軌道エネルギーは -2.7 eV であった。

[化67]



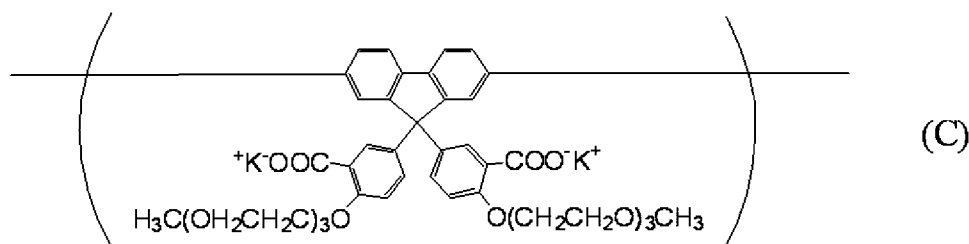
[0387] [実験例 2]

(重合体 A カリウム塩の合成)

重合体 A (200 mg) を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (20 mL)、及びメタノール (10 mL) を混合し、混合溶液に、水酸化カリウム (400 mg) を水 (2 mL) に溶解させた水溶液を添加し、65℃で1時間攪拌した。反応溶液にメタノール 50 mL を加え、さらに 65℃で4時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (131 mg) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 A 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 A のカリウム塩を共役高分子化合物 2 と呼ぶ。

[0388] 共役高分子化合物 2 は式 (C) で表される繰り返し単位からなる、共役高分子化合物 2 において、「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、100 モル%である。共役高分子化合物 2 の HOMO の軌道エネルギーは -5.5 eV、LUMO の軌道エネルギーは -2.7 eV であった。

[化68]



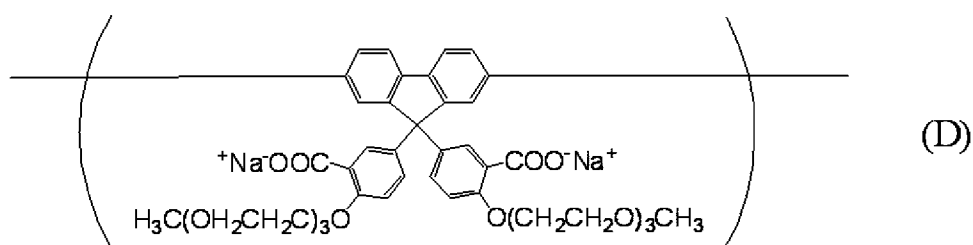
[0389] [実験例 3]

(重合体 A ナトリウム塩の合成)

重合体 A (200 mg) を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (20 mL)、及びメタノール (10 mL) を混合し、混合溶液に、水酸化ナトリウム (260 mg) を水 (2 mL) に溶解させた水溶液を添加し、65℃で1時間攪拌した。反応溶液にメタノール 30 mL を加え、さらに 65℃で4時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (123 mg) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 A 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 A のナトリウム塩を共役高分子化合物 3 と呼ぶ。

[0390] 共役高分子化合物 3 は式 (D) で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物 3 において、「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、100 モル%である。共役高分子化合物 3 の HOMO の軌道エネルギーは -5.6 eV 、LUMO の軌道エネルギーは -2.8 eV であった。

[化69]



[0391] [実験例 4]

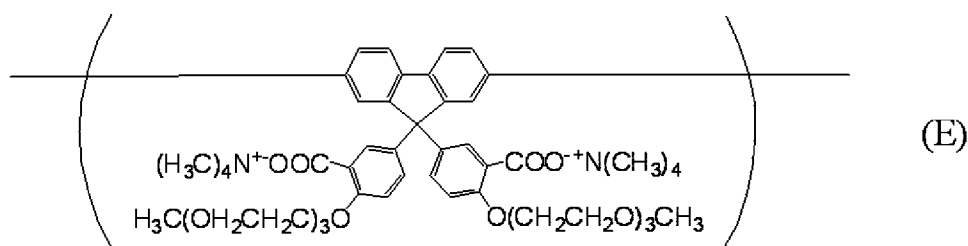
(重合体 A アンモニウム塩の合成)

重合体 A (200 mg) を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (20 mL)、及びメタノール (15 mL) を混合し、混合溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (50 mg) を水 (1 mL

）に溶解させた水溶液を添加し、65℃で6時間攪拌した。反応溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（50mg）を水（1mL）に溶解させた水溶液を加え、さらに65℃で4時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（150mg）を得た。NMRスペクトルにより、重合体A内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが90%消失していることを確認した。得られた重合体Aのアンモニウム塩を共役高分子化合物4と呼ぶ。

[0392] 共役高分子化合物4は式（E）で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物4において、「全繰り返し単位中の、式（1）で表される基及び式（2）で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式（3）で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式（13）、（15）、（17）、（20）で表される繰り返し単位の割合」は、90モル%である。共役高分子化合物4のHOMOの軌道エネルギーは-5.6eV、LUMOの軌道エネルギーは-2.8eVであった。

[化70]



[0393] [参考例4]

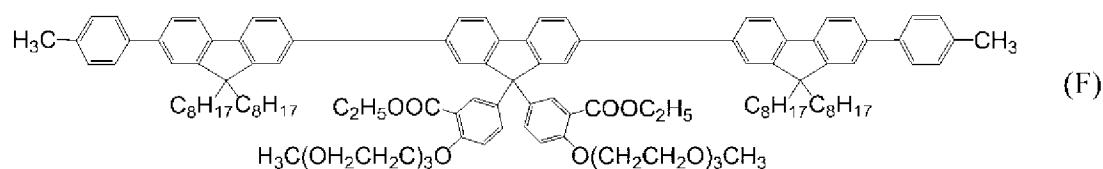
（2，7-ビス〔7-（4-メチルフェニル）-9，9-ジオクチルフルオレン-2-イル〕-9，9-ビス〔3-エトキシカルボニル-4-〔2-〔2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ〕エトキシ〕フェニル〕-フルオレン（重合体B）の合成）

不活性雰囲気下、化合物A（0.52g）、2，7-ビス（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（1.29g）、トリフェニルホスフィンパラジウム（0.0087g）、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））（0.20 g）、トルエン（10 mL）、及び 2 M 炭酸ナトリウム水溶液（10 mL）を混合し、80℃に加熱した。反応液を 3.5 時間反応させた。その後、そこに、パラブロモトルエン（0.68 g）を加えて、更に 2.5 時間反応させた。反応後、反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル 50 mL／蒸留水 50 mL を加えて水層を除去した。再び蒸留水 50 mL を加えて水層を除去した後、乾燥剤として硫酸マグネシウムを加えて、不溶物をろ過して、有機溶媒を除去した。その後、得られた残渣を再び THF 10 mL に溶かして、飽和ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水 2 mL を添加して、30 分間攪拌した後、有機溶媒を除去した。アルミナカラム（展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル＝1：1、v／v）を通して精製を行い、析出した沈殿をろ過して 12 時間減圧乾燥させたところ、2, 7-ビス[7-(4-メチルフェニル)-9, 9-ジオクチルフルオレン-2-イル]-9, 9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン（重合体 B）が 524 mg 得られた。

[0394] 重合体Bのポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.0×10^3 であった。なお、重合体Bは、式(F)で表される。

[化71]



「0395」 「実験例5」

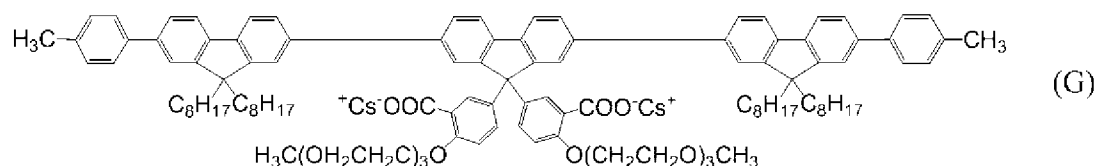
(重合体Bセシウム塩の合成)

重合体 B (262 mg) を 100 mL フラスコに入れ、アルゴン置換した。そこに、テトラヒドロフラン (10 mL)、及びメタノール (15 mL) を添加し、混合物を 55℃ に昇温した。そこに、水酸化セシウム (341 mg) を水 (1 mL) に溶かした水溶液を添加し、55℃ で 5 時間攪拌した。

得られた混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（250 mg）を得た。NMRスペクトルにより、エチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Bセシウム塩を共役高分子化合物5と呼ぶ。

[0396] 共役高分子化合物5は、式（G）で表される。共役高分子化合物5において、「全繰り返し単位中の、式（1）で表される基及び式（2）で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式（3）で表される1種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式（13）、（15）、（17）、（20）で表される繰り返し単位の割合」は、小数第二位で四捨五入して、33.3モル%である。）。共役高分子化合物5のHOMOの軌道エネルギーは−5.6 eVであり、LUMOの軌道エネルギーは−2.6 eVであった。

[化72]



[0397] [参考例5]

(重合体Cの合成)

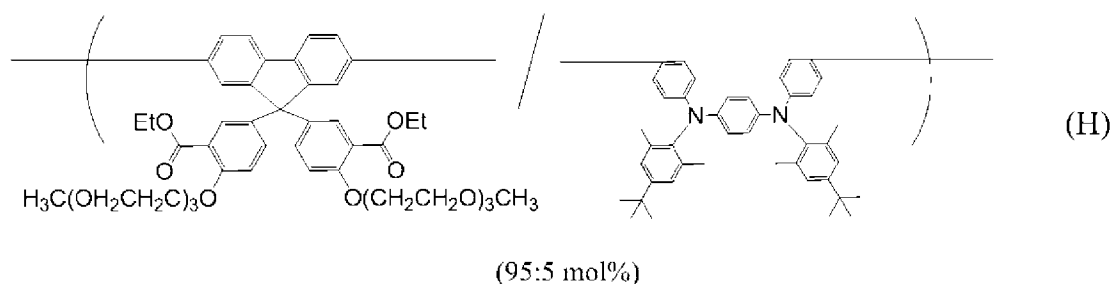
不活性雰囲気下、化合物A（0.40 g）、化合物B（0.49 g）、N,N'-ビス（4-ブロモフェニル）-N,N'-ビス（4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル）1,4-フェニレンジアミン（35 mg）、トリフェニルホスフィンパラジウム（8 mg）、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（アルドリッチ製、商品名Aliquat 336（登録商標））（0.20 g）、及びトルエン（10 mL）を混合し、105℃に加熱した。この反応液に2M 炭酸ナトリウム水溶液（6 mL）を滴下し、8時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸（0.01 g）を加え、6時間還流させた。次いで、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液（10 mL）

L、濃度：0.05 g/mL）を加え、2時間攪拌した。混合溶液をメタノール300 mL中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。得られた溶液をメタノール120 mL、3重量%酢酸水溶液50 mLの混合溶媒中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール200 mLに滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール（200 mL）に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体Cの収量は526 mgであった。

[0398] 重合体Cのポリスチレン換算の数平均分子量は 3.6×10^4 であった。重合体Cは、式（H）で表される繰り返し単位からなる。

[0399] なお、N, N' -ビス（4 - ブロモフェニル） - N, N' -ビス（4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチルフェニル）1, 4 - フェニレンジアミンは、例えば特開2008 - 74917号公報に記載されている方法で合成することができる。

[化73]



[0400] [実験例6]

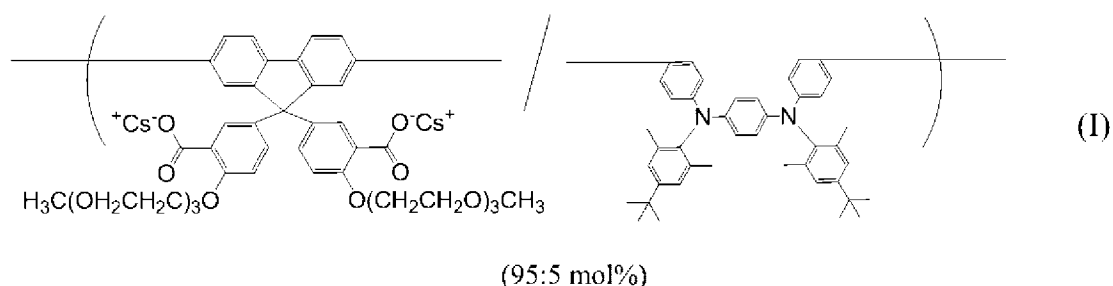
（重合体Cセシウム塩の合成）

重合体C（200 mg）を100 mLフラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン（20 mL）、及びメタノール（20 mL）を添加し混合した。混合溶液に、水酸化セシウム（200 mg）を水（2 mL）に溶解さ

せた水溶液を添加し、65℃で1時間攪拌した。反応溶液にメタノール30 mLを加え、さらに65℃で4時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体(150 mg)を得た。NMRスペクトルにより、重合体C内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Cのセシウム塩を共役高分子化合物6と呼ぶ。

[0401] 共役高分子化合物6は式(1)で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物6において、「全繰り返し単位中の、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式(13)、(15)、(17)、(20)で表される繰り返し単位の割合」は、95モル%である。共役高分子化合物6のHOMOの軌道エネルギーは-5.3 eV、LUMOの軌道エネルギーは-2.6 eVであった。

[化74]



[0402] [参考例6]

(重合体Dの合成)

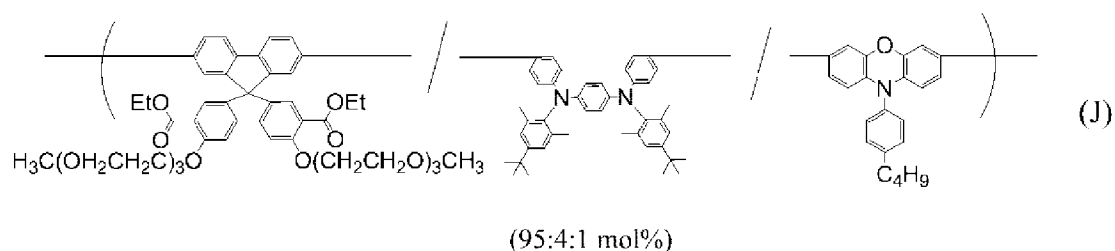
不活性雰囲気下、化合物A(0.55 g)、化合物B(0.67 g)、N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(0.038 g)、3,7-ジブロモ-N-(4-n-ブチルフェニル)フェノキサジン 0.009 g、トリフェニルホスフィンパラジウム(0.01 g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(アルドリッチ製、商品名Aliqua

t 3 3 6 (登録商標) (0.20 g)、及びトルエン (10 mL) を混合し、105℃に加熱した。この反応液に2M 炭酸ナトリウム水溶液 (6 mL) を滴下し、2時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸 (0.004 g) を加え、6時間還流させた。次いで、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液 (10 mL、濃度: 0.05 g/mL) を加え、2時間攪拌した。混合溶液をメタノール300 mL中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。得られた溶液をメタノール120 mL、3重量%酢酸水溶液50 mLの混合溶媒中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール200 mLに滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール (200 mL) に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体Dの収量は590 mgであった。

[0403] 重合体Dのポリスチレン換算の数平均分子量は 2.7×10^4 であった。重合体Dは、式(J)で表される繰り返し単位からなる。

[0404] なお、3,7-ジブロモ-N-(4-n-ブチルフェニル)フェノキサジンは、特開2007-70620号公報に記載の方法に基づいて(あるいは特開2004-137456号公報に記載の方法を参考にして)合成した。

[化75]

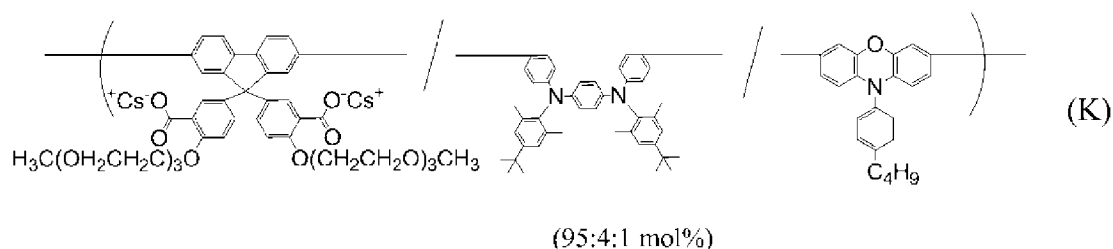


[0405] [実験例7]

(重合体Dセシウム塩の合成)

重合体D (200 mg) を100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (15 mL)、及びメタノール (10 mL) を混合した。混合溶液に、水酸化セシウム (360 mg) を水 (2 mL) に溶解させた水溶液を添加し、65℃で3時間攪拌した。反応溶液にメタノール10 mLを加え、さらに65℃で4時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (210 mg) を得た。NMRスペクトルにより、重合体D内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Dのセシウム塩を共役高分子化合物7と呼ぶ。共役高分子化合物7は式(K)で表される繰り返し単位からなる(「全繰り返し単位中の、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式(13)、(15)、(17)、(20)で表される繰り返し単位の割合」は、90モル%である。) 。共役高分子化合物7のHOMOの軌道エネルギーは−5.3 eV、LUMOの軌道エネルギーは−2.4 eVであった。

[化76]



[0406] [参考例7]

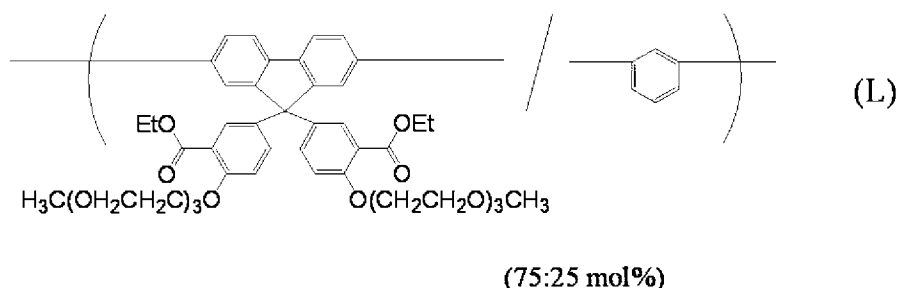
(重合体Eの合成)

不活性雰囲気下、化合物A (0.37 g)、化合物B (0.82 g)、1,3-ジブロモベンゼン (0.09 g)、トリフェニルホスフィンパラジウム (0.01 g)、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）（0.20 g）、及びトルエン（10 mL）を混合し、105℃に加熱した。この反応液に2 M炭酸ナトリウム水溶液（6 mL）を滴下し、7時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸（0.002 g）を加え、10時間還流させた。次いで、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液（10 mL、濃度：0.05 g/mL）を加え、1時間攪拌した。混合溶液をメタノール300 mL中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。得られた溶液をメタノール120 mL、3重量%酢酸水溶液50 mLの混合溶媒中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール200 mLに滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール（200 mL）に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体Eの収量は293 mgであった。

[0407] 重合体Eのポリスチレン換算の数平均分子量は 1.8×10^4 であった。重合体Eは、式（L）で表される繰り返し単位からなる。

[化77]



[0408] [実験例8]

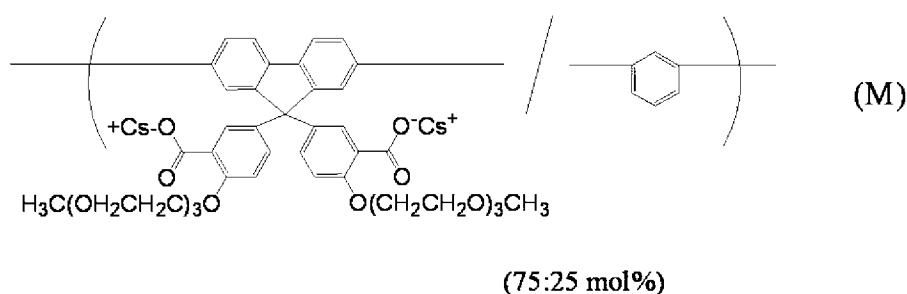
（重合体Eセシウム塩の合成）

重合体E（200 mg）を100 mLフラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン（10 mL）、及びメタノール（5 mL）を混合した。混

合溶液に、水酸化セシウム（200 mg）を水（2 mL）に溶解させた水溶液を添加し、65℃で2時間攪拌した。反応溶液にメタノール10 mLを加え、さらに65℃で5時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（170 mg）を得た。NMRスペクトルにより、重合体E内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Eのセシウム塩を共役高分子化合物8と呼ぶ。

[0409] 共役高分子化合物8は式（M）で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物8において、「全繰り返し単位中の、式（1）で表される基及び式（2）で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式（3）で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式（13）、（15）、（17）、（20）で表される繰り返し単位の割合」は、75モル%である。共役高分子化合物8のHOMOの軌道エネルギーは−5.6 eV、LUMOの軌道エネルギーは−2.6 eVであった。

[化78]



[0410] [参考例8]

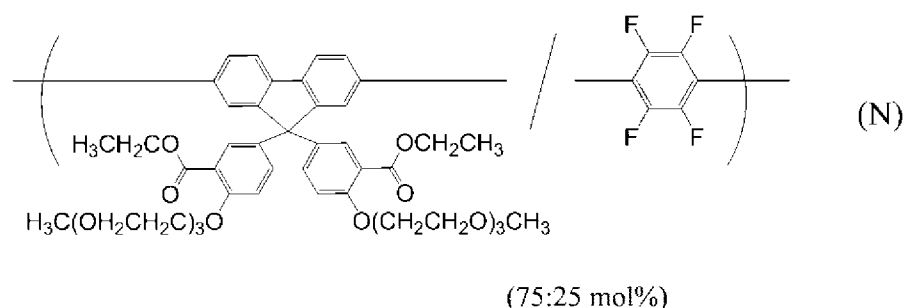
（重合体Fの合成）

不活性雰囲気下、化合物B（1.01 g）、1,4-ジブロモ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン（0.30 g）、トリフェニルホスフィンパラジウム（0.02 g）、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））（0.20 g）、及びトルエン（10 mL）を混合し、105℃に加熱した。この反応液に2 M炭酸ナトリウム水溶液（6 mL）を滴下し、4時間還流させた。反応

液にフェニルボロン酸（0.002 g）を加え、4時間還流させた。次いで、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液（10 mL、濃度：0.05 g/mL）を加え、1時間攪拌した。混合溶液をメタノール300 mL中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。得られた溶液をメタノール120 mL、3重量%酢酸水溶液50 mLの混合溶媒中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン20 mLに溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール200 mLに滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフラン／酢酸エチル（1／1（体積比））の混合溶媒に溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール（200 mL）に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体Eの収量は343 mgであった。

[0411] 重合体Fのポリスチレン換算の数平均分子量は 6.0×10^4 であった。重合体Fは、式（N）で表される繰り返し単位からなる。

[化79]



[0412] [実験例9]

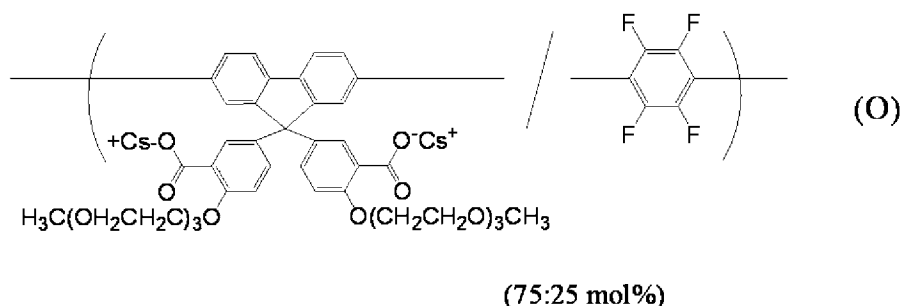
（重合体Fセシウム塩の合成）

重合体F（150 mg）を100 mLフラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン（10 mL）、及びメタノール（5 mL）を混合した。混合溶液に、水酸化セシウム（260 mg）を水（2 mL）に溶解させた水溶液を添加し、65℃で2時間攪拌した。反応溶液にメタノール10 mLを加

え、さらに65℃で5時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体(130mg)を得た。NMRスペクトルにより、重合体E内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Fのセシウム塩を共役高分子化合物9と呼ぶ。

[0413] 共役高分子化合物9は式(O)で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物9において、「全繰り返し単位中の、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式(13)、(15)、(17)、(20)で表される繰り返し単位の割合」は、75mol%である。共役高分子化合物9のHOMOの軌道エネルギーは-5.9eV、LUMOの軌道エネルギーは-2.8eVであった。

[化80]



[0414] [参考例9]

不活性雰囲気下、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-p-トルエンスルホネート(11.0g)、トリエチレングリコール(30.0g)、水酸化カリウム(3.3g)を混合し、100℃で18時間過熱攪拌した。放冷後、反応溶液を水(100mL)に加え、クロロホルムで分液抽出を行い、溶液を濃縮した。濃縮した溶液を、クーゲルロー蒸留(10mm Torr、180℃)することで、2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)エタノール(6.1g)を得た。

[0415] [参考例10]

不活性雰囲気下、2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)エタノール(8.0 g)、水酸化ナトリウム(1.4 g)、蒸留水(2 mL)、テトラヒドロフラン(2 mL)を混合し、氷冷した。混合溶液に、p-トシルクロリド(5.5 g)のテトラヒドロフラン(6.4 mL)溶液を30分かけて滴下し、滴下後反応溶液を室温に上げて15時間攪拌した。反応溶液に蒸留水(50 mL)を加え、6 M硫酸で反応溶液を中和した後、クロロホルムで分液抽出を行った。溶液を濃縮することで、2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)p-トルエンスルホネート(11.8 g)を得た。

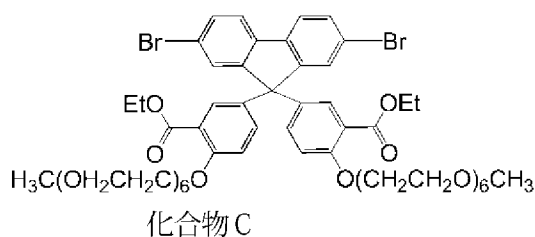
[0416] [参考例11]

(2,7-ジブロモ-9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物C)の合成)

2,7-ジブロモ-9-フルオレノン(127.2 g)、サリチル酸エチル(375.2 g)、及びメルカプト酢酸(3.5 g)を300 mL フラスコに入れ、窒素置換した。そこに、メタンスルホン酸(1420 mL)を添加し、混合物を75℃で終夜攪拌した。混合物を放冷し、氷水に添加して1時間攪拌した。生じた固体をろ別し、加熱したアセトニトリルで洗浄した。洗浄済みの該固体をアセトンに溶解させ、得られたアセトン溶液から固体を再結晶させ、ろ別し固体(167.8 g)を得た。得られた固体(5 g)、2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)p-トルエンスルホネート(10.4 g)、炭酸カリウム(5.3 g)、及び18-クラウン-6(0.6 g)をN、N-ジメチルホルムアミド(DMF)(100 mL)に溶解させ、溶液をフラスコへ移して105℃で4時間攪拌した。得られた混合物を室温まで放冷し、氷水へ加え、1時間攪拌した。反応液にクロロホルム(300 mL

）を加えて分液抽出を行い、溶液を濃縮した。濃縮物を酢酸エチルに溶解させ、アルミナのカラムに通液し、溶液を濃縮することで、2, 7-ジブromo-9, 9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物C)(4.5 g)を得た。

[化81]

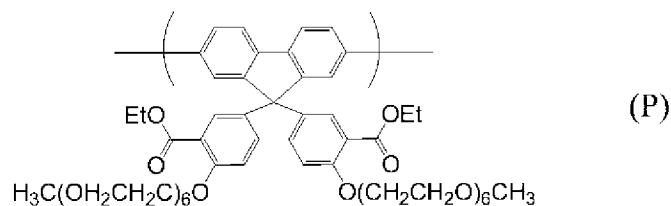


[0417] [参考例12]

(重合体Gの合成)

不活性雰囲気下、化合物C(1.0 g)、4-tert-ブチルフェニルブロミド(0.9 mg)、2,2'-ビピリジン(0.3 g)、脱水テトラヒドロフラン(50 mL)を200 mLフラスコに入れ混合した。混合物を55℃に昇温した後、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0.6 g)を添加し、55℃で5時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶液をメタノール(200 mL)、1 N希塩酸(200 mL)の混合液に滴下した。生じた沈殿物をろ過により収集した後、テトラヒドロフランに再溶解させた。メタノール(200 mL)、15%アンモニア水(100 mL)の混合液に滴下し、生じた沈殿物をろ過により収集した。沈殿物をテトラヒドロフランに再溶解させ、メタノール(200 mL)、水(100 mL)の混合液に滴下し、生じた沈殿物をろ過により収集した。収集した沈殿物を減圧乾燥することで重合体G(360 mg)を得た。重合体Gのポリスチレン換算の数平均分子量は 6.0×10^4 であった。重合体Gは、式(P)で表される繰り返し単位からなる。

[化82]



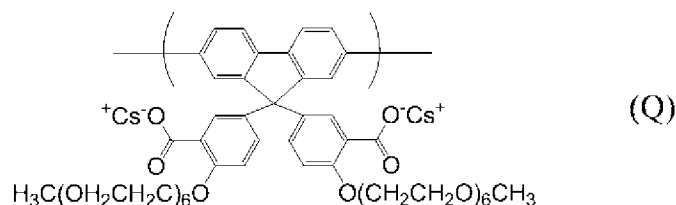
[0418] [実験例 10]

(重合体Gセシウム塩の合成)

重合体G (150 mg) を100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (15 mL)、及びメタノール (5 mL) を混合した。混合溶液に、水酸化セシウム (170 mg) を水 (2 mL) に溶解させた水溶液を添加し、65℃で6時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (95) mg) を得た。NMRスペクトルにより、重合体G内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Gのセシウム塩を共役高分子化合物10と呼ぶ。

[0419] 共役高分子化合物10は式(Q)で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物10において、「全繰り返し単位中の、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式(13)、(15)、(17)、(20)で表される繰り返し単位の割合」は、100モル%である。共役高分子化合物10のHOMOの軌道エネルギーは-5.7 eV、LUMOの軌道エネルギーは-2.9 eVであった。

[化83]



[0420] [参考例 1 3]

(1, 3-ジブロモ-5-エトキシカルボニル-6-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]ベンゼンの合成)

不活性雰囲気下、3, 5-ジブロモサリチル酸 (20 g)、エタノール (17 mL)、濃硫酸 (1.5 mL)、トルエン (7 mL) を混合し、130℃で20時間過熱攪拌した。放冷後、反応溶液を氷水 (100 mL) に加え、クロロホルムで分液抽出を行い、溶液を濃縮した。得られた固体を、イソプロパノールに溶解し、溶液を蒸留水に滴下した。得られた析出物をろ別することにより、固体 (18 g) を得た。不活性雰囲気下、得られた固体 (1 g)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-p-トルエンスルホネート (1.5 g)、炭酸カリウム (0.7 g)、DMF (15 mL) を混合し、100℃で4時間過熱攪拌した。放冷後、クロロホルムを加えて分液抽出し、溶液を濃縮した。濃縮物をクロロホルムに溶解させ、シリカゲルカラムに通液することにより精製した。溶液を濃縮することにより、1, 3-ジブロモ-5-エトキシカルボニル-6-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]ベンゼン (1.0 g) を得た。

[0421] [参考例 1 4]

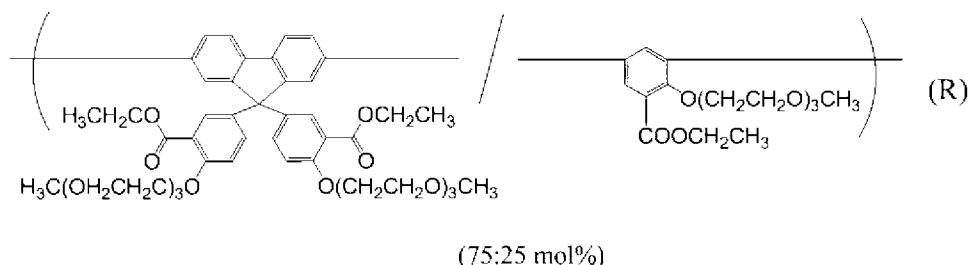
(重合体 H の合成)

不活性雰囲気下、化合物 A (0.2 g)、化合物 B (0.5 g)、1, 3-ジブロモ-5-エトキシカルボニル-6-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]ベンゼン (0.1 g)、トリフェニルホスフィンパラジウム (30 mg)、テトラブチルアンモニウムブロミド (4 mg)、及びトルエン (19 mL) を混合し、105℃に加熱した。この反応液に2M 炭酸ナトリウム水溶液 (5 mL) を滴下し、5時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸 (6 mg) を加え、14時間還流させた。次いで、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液 (10 mL、濃度: 0.05 g/mL) を加え、2時間攪拌した。水層を除去して有機層を蒸留水で洗浄し、濃縮して得られた固体をクロロホルムに溶解させ、アルミナカラム、シ

リカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムからの溶出液を濃縮して乾燥させた。得られた重合体Hの収量は0.44 gであった。

[0422] 重合体Hのポリスチレン換算の数平均分子量は 3.6×10^4 であった。重合体Hは、式(R)で表される繰り返し単位からなる。

[化84]



[0423] [実験例 1 1]

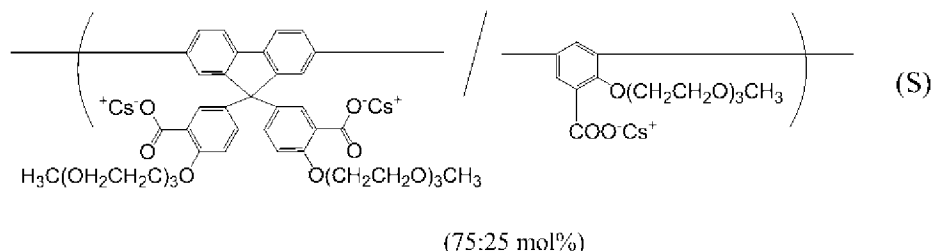
(重合体Hセシウム塩の合成)

重合体H (200 mg) を100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (14 mL)、及びメタノール (7 mL) を添加し混合した。混合溶液に、水酸化セシウム (90 mg) を水 (1 mL) に溶解させた水溶液を添加し、65℃で1時間攪拌した。反応溶液にメタノール5 mLを加え、さらに65℃で4時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (190 mg) を得た。NMRスペクトルにより、重合体H内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Hのセシウム塩を共役高分子化合物11と呼ぶ。

[0424] 共役高分子化合物11は式(S)で表される繰り返し単位からなる。共役高分子化合物11において、「全繰り返し単位中の、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式(13)、(15)、(17)、(20)で表される繰り返し単位の割合」は、100モル%である。共役高分子化合物11のHOMOの軌道エネルギーは-5.6 eV、LUMOの軌道エネルギーは-2.8 eVであ

った。

[化85]



[0425] [参考例 1 5]

(2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス[3, 4-ビス[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]-5-メトキシカルボニルフェニル]フルオレン(化合物D)の合成)

2, 7-ジブロモ-9-フルオレノン(34.1 g)、2, 3-ジヒドロキシ安息香酸メチル(101.3 g)、及びメルカプト酢酸(1.4 g)を500 mL フラスコに入れ、窒素置換した。そこに、メタンスルホン酸(350 mL)を添加し、混合物を90℃で19時間撹拌した。混合物を放冷し、氷水に添加して1時間撹拌した。生じた固体をろ別し、加熱したアセトニトリルで洗浄した。洗浄済みの該固体をアセトンに溶解させ、得られたアセトン溶液から固体を再結晶させ、ろ別した。得られた固体(16.3 g)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-p-トルエンスルホネート(60.3 g)、炭酸カリウム(48.6 g)、及び18-クラウン-6(2.4 g)をN、N-ジメチルホルムアミド(DMF)(500 mL)に溶解させ、溶液をフラスコへ移して110℃で15時間撹拌した。得られた混合物を室温まで放冷し、氷水へ加え、1時間撹拌した。反応液に酢酸エチル(300 mL)を加えて分液抽出を行い、溶液を濃縮し、クロロホルム/メタノール(50/1(体積比))の混合溶媒に溶解させ、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムに通液した溶液を濃縮することで、2, 7-ジブロモ-9, 9-ビス[3, 4-ビス[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]-5-メトキシカルボニルフェニル]フ

ルオレン（化合物D）（20.5 g）を得た。

[0426] [参考例16]

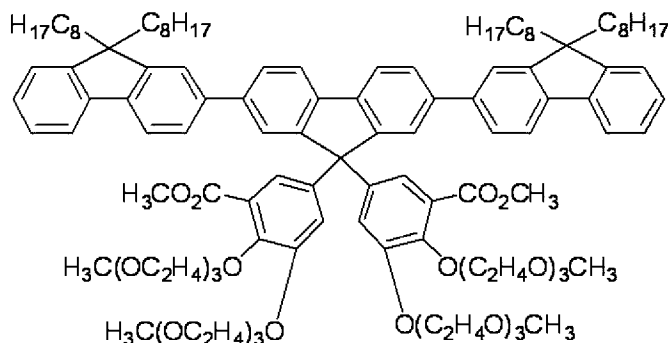
（2, 7-ビス[7-（4-メチルフェニル）-9, 9-ジオクチルフルオレン-2-イル]-9, 9-ビス[5-メトキシカルボニル-3, 4-ビス[2-[2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン（重合体I）の合成）

不活性雰囲気下、化合物D（0.70 g）、2-（4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 2, 3-ジオキサボラン-2-イル）-9, 9-ジオクチルフルオレン（0.62 g）、トリフェニルホスフィンパラジウム（0.019 g）、ジオキサン（40 mL）、水（6 mL）及び炭酸カリウム水溶液（1.38 g）を混合し、80℃に加熱した。反応液を1時間反応させた。反応後、飽和ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水5 mLを添加して、30分間攪拌した後、有機溶媒を除去した。得られた固体をアルミナカラム（展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル＝1：1（体積比））を通して精製を行い、溶液を濃縮することで、2, 7-ビス[7-（4-メチルフェニル）-9, 9-ジオクチルフルオレン-2-イル]-9, 9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン（重合体I）を660 mg得た。

[0427] 重合体Iのポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.0×10^3 であった。重合体Iは、式（T）で表される。

[0428] なお、2-（4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 2, 3-ジオキサボラン-2-イル）-9, 9-ジオクチルフルオレンは、例えばThe Journal of Physical Chemistry B 2000, 104, 9118-9125に記載されている方法で合成することができる。

[化86]



(T)

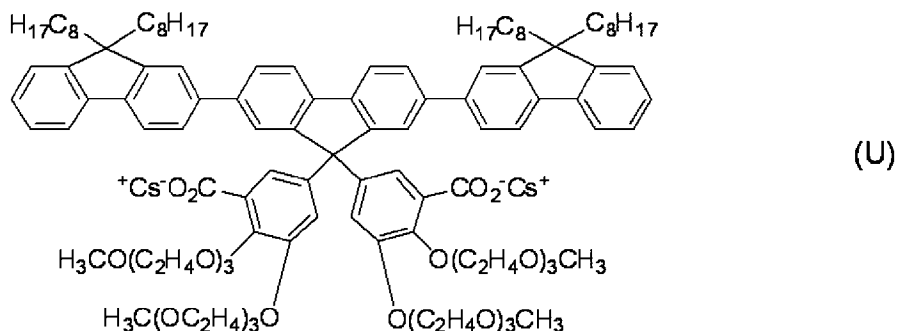
[0429] [実験例 1 2]

(重合体 I セシウム塩の合成)

重合体 I (236 mg) を 100 mL フラスコに入れ、アルゴン置換した。そこに、テトラヒドロフラン (20 mL)、及びメタノール (10 mL) を添加し、混合物を 65℃ に昇温した。そこに、水酸化セシウム (240 mg) を水 (2 mL) に溶かした水溶液を添加し、65℃ で 7 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (190 mg) を得た。NMR スペクトルにより、エチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 I セシウム塩を共役高分子化合物 12 と呼ぶ。

[0430] 共役高分子化合物 12 は、式 (U) で表される。共役高分子化合物 12 において、「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、小数第二位で四捨五入して、33.3 モル%である。共役高分子化合物 12 の HOMO の軌道エネルギーは -5.6 eV であり、LUMO の軌道エネルギーは -2.8 eV であった。

[化87]

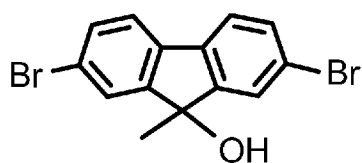


[0431] [実験例 1 3]

(化合物 E の合成)

窒素雰囲気下、2, 7-ジブromo-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。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 E (92.81 g、262 mmol、収率 96%) を得た。

[化88]

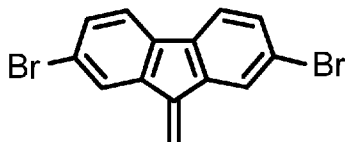


化合物 E

[0432] (化合物 F の合成)

窒素雰囲気下、化合物 E (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、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 F (73.6 g、219 mmol、収率 93%) を得た。

[化89]

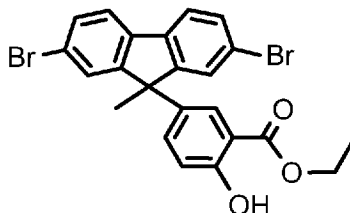


化合物F

[0433] (化合物Gの合成)

窒素雰囲気下、化合物F (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、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G (52.14 g、104 mmol、収率50%) を得た。

[化90]



化合物G

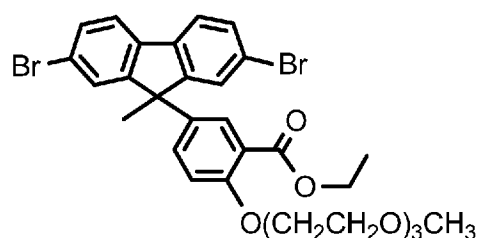
[0434] (化合物Hの合成)

窒素雰囲気下、化合物G (41.2 g、82.0 mmol)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]ーエチルーp-トルエンスルホネート (75.8 g、238 mmol)、ジメチルホルムアミド (214 g)、炭酸カリウム (54.4 g、394 mmol)、及び18-クラウン-6 (4.68 g、18 mmol) を105℃で2時間攪拌し、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H (40.2 g、62.0 mmol、収率76%) を得た。化合物Hの¹H NMRの測定結果は、以下の通りであった。

[0435] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, rt)

δ (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91]



化合物H

[0436] (化合物Iの合成)

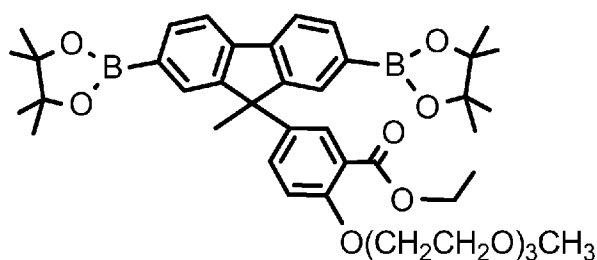
窒素雰囲気下、化合物H (28.4 g、43.8 mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン (24.30 g、95.7 mmol)、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物 (0.35 g、0.4 mmol)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン (0.24 g、0.4 mmol)、酢酸カリウム (25.60 g、260 mmol)、及び1, 4-ジオキサン (480 mL)を120℃で17時間攪拌し、反応混合物をろ過して酢酸エチルで洗浄した。ろ液を減圧濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、次いで再結晶で精製して化合物I (18.22 g、24.5 mmol、収率56%)を得た。化合物Iの¹H NMRの測定結果は、以下の通りであった。

[0437] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, rt)

δ (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), 7.58 (2H), 7.72–7.89 (

5 H) .

[化92]



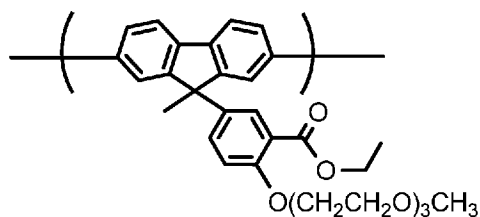
化合物 I

[0438] (重合体 J の合成)

アルゴン雰囲気下、化合物 H (0.47 g)、化合物 I (0.48 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 mg)、テトラブチルアンモニウムブロミド (6 mg)、トルエン (6 mL)、2 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 (2 mL) を 105℃ で 6 時間攪拌し、次いでフェニルボロン酸 (35 mg) を加え 105℃ で 14 時間攪拌した。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 (0.65 g) と水 (13 mL) 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。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、重合体 J (0.57 g) を得た。

[0439] 重合体 J のポリスチレン換算の数平均分子量は 2.0×10^4 であった。重合体 J は、式 (V) で表される構造単位からなる。

[化93]



(V)

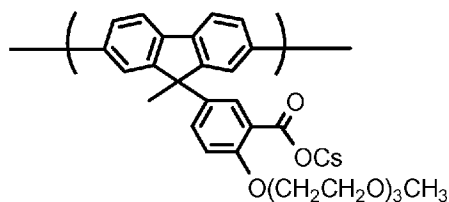
[0440] (重合体 J セシウム塩の合成)

アルゴン雰囲気下、重合体 J (0.20 g)、THF (18 mL)、メタ

ノール（9 mL）、水酸化セシウム一水和物（9.7 mg）、及び水（1 mL）を65℃で2時間攪拌し、次いでメタノール（52 mL）を加え65℃で6時間攪拌した。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、重合体Jセシウム塩（0.20 g）を得た。得られた重合体Jセシウム塩を共役高分子化合物13と呼ぶ。

[0441] 共役高分子化合物13は、式（W）で表される構造単位からなる。共役高分子化合物13のHOMOの軌道エネルギーは−5.51 eV、LUMOの軌道エネルギーは−2.64 eVであった。

[化94]



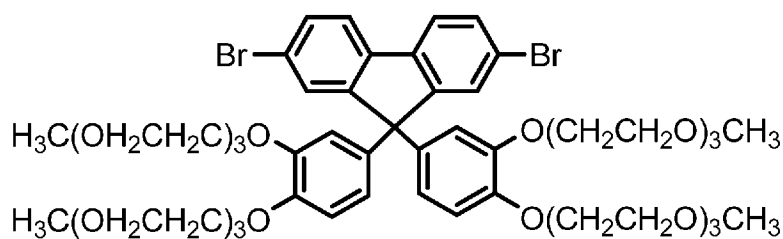
(W)

[0442] [実験例14]

（化合物Jの合成）

窒素気流下、2,7-ジブロモ-9,9-ビス（3,4-ジヒドロキシ）フルオレン（138.4 g）、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（408.6 g）、炭酸カリウム（358.5 g）及びアセトニトリル（2.5 L）を混合し、3時間加熱還流した。放冷後、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J（109.4）を得た。

[化95]

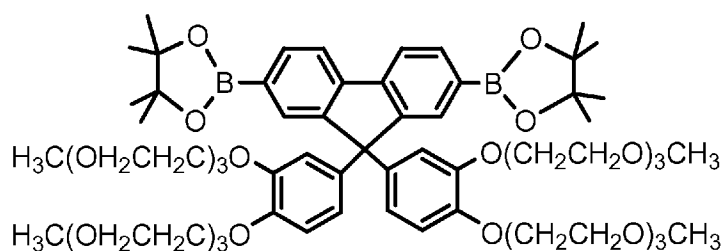


化合物J

[0443] (化合物Kの合成)

窒素雰囲気下、化合物J (101.2 g)、ビス(ピナコラト)ジボロン(53.1 g)、[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(II)ジクロロメタン錯体(3.7 g)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(5.4 g)、酢酸カリウム(90.6 g)及びジオキサン(900 mL)を混合し、110℃に加熱し、8時間加熱還流させた。放冷後、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て化合物K(51.4 g)を得た。

[化96]



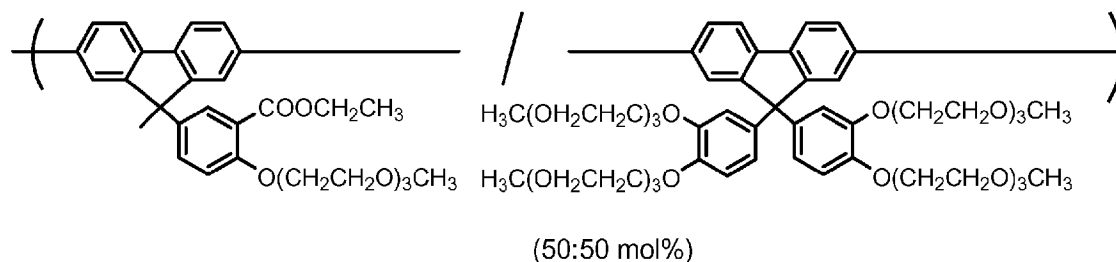
化合物K

[0444] (重合体Kの合成)

化合物K(0.715 g)、化合物J(0.426 g)、aliquot 336(6.60 mg)、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム(0.460 mg)、2 mol/L炭酸ナトリウム水溶液(10 mL)、トルエン(20 mL)を加えて、105℃で5時間攪拌し、次いでフェニルボロン酸(32 mg)を加え105℃で6時間攪拌した。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合物(0.72 g)と水(14 mL)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。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、溶出液を濃縮し乾燥させた。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、重合体K(0.55 g)を得た。

[0445] 重合体Kのポリスチレン換算の数平均分子量は 2.3×10^4 であった。重合体Kは、式(X)で表される構造単位からなる。

[化97]



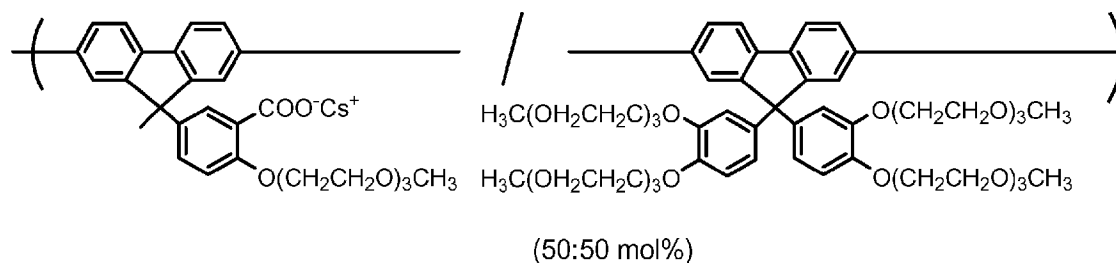
(X)

[0446] (重合体Kセシウム塩の合成)

アルゴン雰囲気下、重合体K (0.15 g)、THF (20 mL)、メタノール (10 mL)、水酸化セシウム一水和物 (103 mg)、及び水 (1 mL) を65℃で2時間攪拌し、次いでメタノール (20 mL) を加え65℃で2時間攪拌した。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、重合体Kのセシウム塩 (0.14 g) を得た。得られた重合体Kのセシウム塩を共役高分子化合物14と呼ぶ。

[0447] 共役高分子化合物14は、式(Y)で表される構造単位からなる。共役高分子化合物14のHOMOの軌道エネルギーは-5.56 eV、LUMOの軌道エネルギーは-2.67 eVであった。

[化98]



(Y)

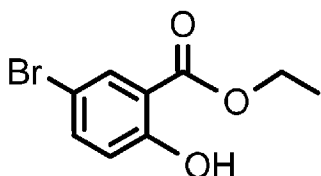
[0448] [実験例15]

(化合物Lの合成)

窒素雰囲気下、5-ブロモ-2-ヒドロキシ安息香酸 (92.85 g)、

エタノール（１１４０ｍＬ）、及び濃硫酸（４５ｍＬ）を４８時間還流し、減圧濃縮した後に酢酸エチル（１０００ｍＬ）を加え、水及び１０重量％炭酸ナトリウム水溶液で有機層を洗浄した。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Ｌ（９５．３８ｇ、収率９１％）を得た。

[化99]

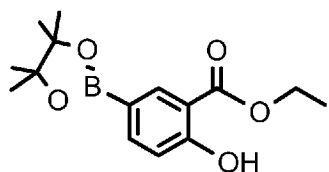


化合物L

[0449]（化合物Mの合成）

窒素雰囲気下、化合物Ｌ（９５．０ｇ）、ビス（ピナコラト）ジボロン（１０８．５ｇ）、〔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）ジクロリドのジクロロメタン付加物（３．３ｇ）、１，１′-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（２．２ｇ）、酢酸カリウム（１１７．２ｇ）、及び１，４-ジオキサン（１．３Ｌ）を１０５℃で２２時間攪拌し、反応混合物をろ過してジオキサン及びトルエンで洗浄した。ろ液を減圧濃縮して酢酸エチルを加え、飽和食塩水で洗浄し、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Ｍ（９０．１ｇ、３０８ｍｍｏｌ）を得た。

[化100]



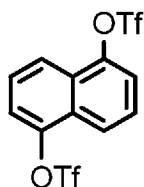
化合物M

[0450]（化合物Nの合成）

窒素雰囲気下、１，５-ジヒドロキシナフタレン（１５．０ｇ）、トリエ

チルアミン（２８．５ｇ）、及びクロロホルム（１５０ｍＬ）を混合して０℃に冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物（６８．７ｇ）を滴下して１時間攪拌した。反応混合物に水、及びクロロホルムを加えて水層を除去し、有機層を水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥して減圧濃縮し、得られた固体を再結晶で精製し、化合物Ｎ（３１．４６ｇ）を得た。下記式中、Ｔｆはトリフルオロメチルスルホニル基を示す。

[化101]

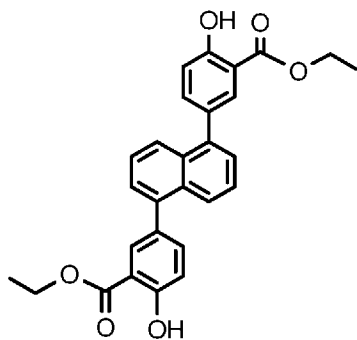


化合物N

[0451]（化合物Oの合成）

窒素雰囲気下、化合物N（１６．９０ｇ）、化合物M（２３．３０ｇ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（４．６０ｇ）、リン酸カリウム（４２．３０ｇ）、及び１，２－ジメトキシエタン（３４０ｍＬ）を８０℃で１４時間攪拌し、反応混合物をろ過してクロロホルム及びメタノールで洗浄した。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、化合物O（８．８５ｇ）を得た。

[化102]



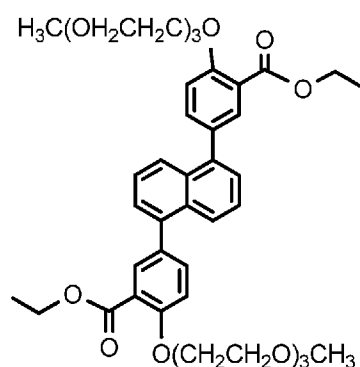
化合物O

[0452]（化合物Pの合成）

窒素雰囲気下、化合物O（８．８０ｇ）、２－〔２－（２－メトキシエト

キシ) エトキシ] -エチルー p-トルエンスルホネート (12.52 g)、ジメチルホルムアミド (380 mL)、炭酸カリウム (13.32 g)、及び 18-クラウン-6 (1.02 g) を 100℃ で 23 時間攪拌し、反応混合物を水に加え酢酸エチルで抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液で洗浄して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 P (7.38 g) を得た。

[化103]



化合物 P

[0453] (化合物 Q の合成)

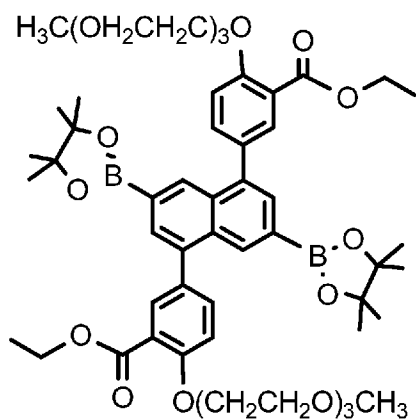
窒素雰囲気下、化合物 P (5.53 g)、ビス (ピナコラト) ジボロン (11.25 g)、(1,5-シクロオクタジエン) (メトキシ) イリジウム (I) 二量体 (0.15 g、シグマアルドリッチ社製)、4,4'-ジ tert-ブチルー 2,2'-ジピリジル (0.12 g、シグマアルドリッチ社製)、及び 1,4-ジオキサン (300 mL) を 110℃ で 19 時間攪拌し、反応混合物を減圧濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、次いで再結晶で精製して化合物 Q (5.81 g) を得た。化合物 Q の ^1H NMR の測定結果は、以下の通りであった。

[0454] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , rt)

δ (ppm) 1.27–1.41 (30H), 3.39 (6H), 3.57 (4H), 3.66–3.75 (8H), 3.83 (4H), 3.99 (4H), 4.27–4.42 (8H), 7.13 (2H), 7.60 (2H)

), 7.76 (2H), 7.93 (2H), 8.30 (2H).

[化104]



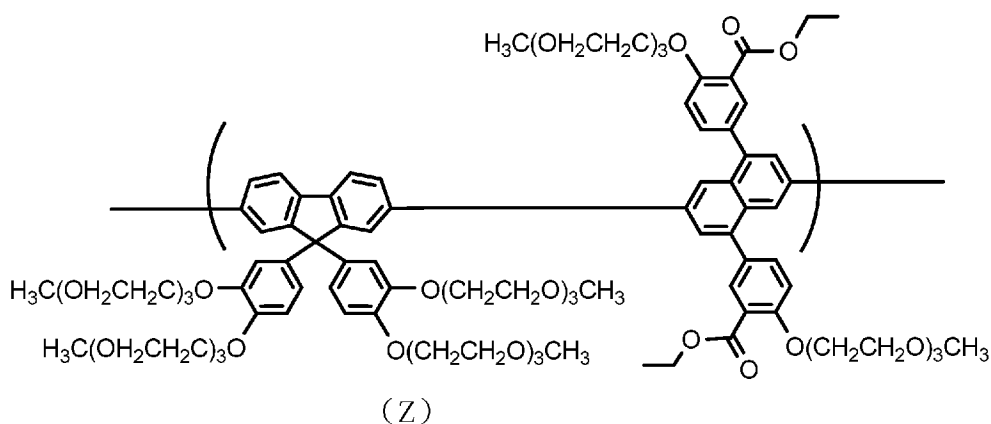
化合物Q

[0455] (重合体Lの合成)

アルゴン雰囲気下、化合物J (0.53 g)、化合物Q (0.43 g)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.3 mg)、Aliquat 336 (5 mg、シグマアルドリッチ社製)、トルエン (12 mL)、2 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 (1 mL) を 105℃ で 9 時間攪拌し、次いでフェニルボロン酸 (23 mg) を加え 105℃ で 14 時間攪拌した。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 (0.40 g) と水 (8 mL) 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。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、重合体L (0.56 g) を得た。

[0456] 重合体Lのポリスチレン換算の数平均分子量は 3.4×10^4 であった。重合体Lは、式(Z)で表される構造単位からなる。

[化105]

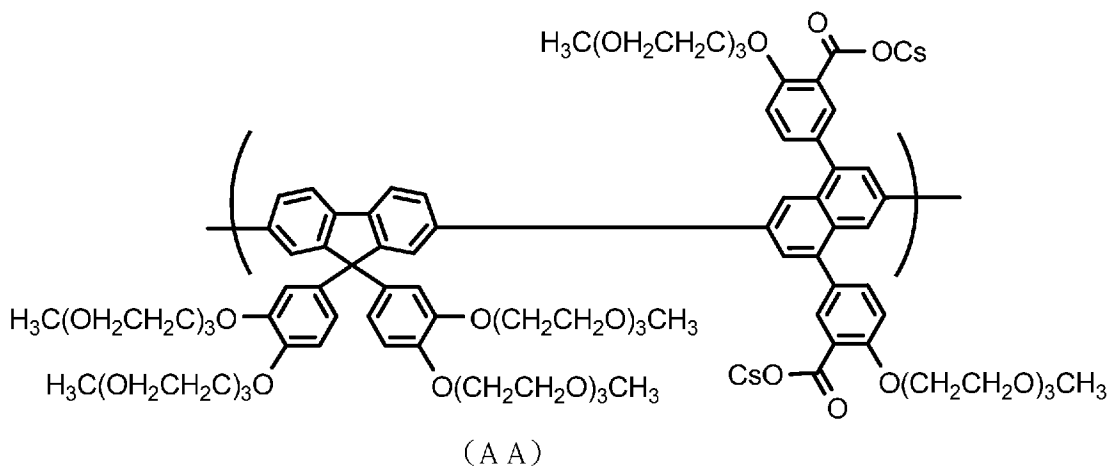


[0457] (重合体Lセシウム塩の合成)

アルゴン雰囲気下、重合体L (0.25 g)、THF (13 mL)、メタノール (6 mL)、水酸化セシウム一水和物 (69 mg)、及び水 (1 mL) を65℃で6時間攪拌し、反応混合物を濃縮して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た。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、重合体Lセシウム塩 (0.19 g) を得た。得られた重合体Lセシウム塩を共役高分子化合物15と呼ぶ。

[0458] 共役高分子化合物15は、式(AA)で表される構造単位からなる。共役高分子化合物15のHOMOの軌道エネルギーは-5.50 eV、LUMOの軌道エネルギーは-2.65 eVであった。

[化106]



[0459] [実験例 16]

(有機 EL 素子の作製及び評価)

メタノールと共役高分子化合物 1 とを混合し、0.2 重量%の共役高分子化合物 1 を含む組成物を得た。ガラス基板表面に成膜パターンニングされた ITO 陰極 (膜厚: 45 nm) 上に、前記組成物を大気中でスピコート法により塗布し、膜厚 10 nm 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)、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 を含む電子注入層が形成された基板を得た。

[0460] 次に、発光高分子材料 (サメイション (株) 製「Lumation BP361」) 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。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の共役高分子化合物 1 を含む層の上に、発光層形成用組成物を大気中でスピコート法により塗布し、膜厚 80 nm 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)、130℃で 15 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。

[0461] 次に、上記で得た発光層が形成された基板の発光層の上に、正孔注入材料溶液を大気中でスピコート法により塗布し、膜厚 60 nm 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)、130℃で 15 分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、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。ここで正孔注入材料溶液には、スタルクヴィテック (株) 製 PEDOT:PSS 溶液 (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、製品名:「Baytron」) を用いた。

[0462] 上記で得た正孔注入層が形成された基板を真空装置内に挿入し、真空蒸着法によって該層の上に Au を 80 nm 成膜し、陽極を形成させて、積層構造体 1 を製造した。

[0463] 上記で得た積層構造体 2 を真空装置より取り出し、不活性雰囲気下 (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、有機EL素子1を得た。

[0464] 上記で得られた有機EL素子1に10V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。

[表1]

	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (cd/A)
有機EL素子1	3580	3.1

[0465] [実験例17]

(両面発光型の有機EL素子の作製及び評価)

実験例13において、Auの膜厚を20nmとした以外は、実験例13と同様に操作して、両面発光型の有機EL素子2を得た。

[0466] 上記で得られた両面発光型の有機EL素子2に15V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2に示す。

[表2]

	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (cd/A)
有機EL素子2	上面側：1091 下面側：5341	上面側：0.3 下面側：1.1

[0467] 表1および2で示すように、大気中において塗布プロセスでイオン性ポリマーを成膜し、電子注入層を形成した逆積層の有機EL素子が、発光することを確認した。

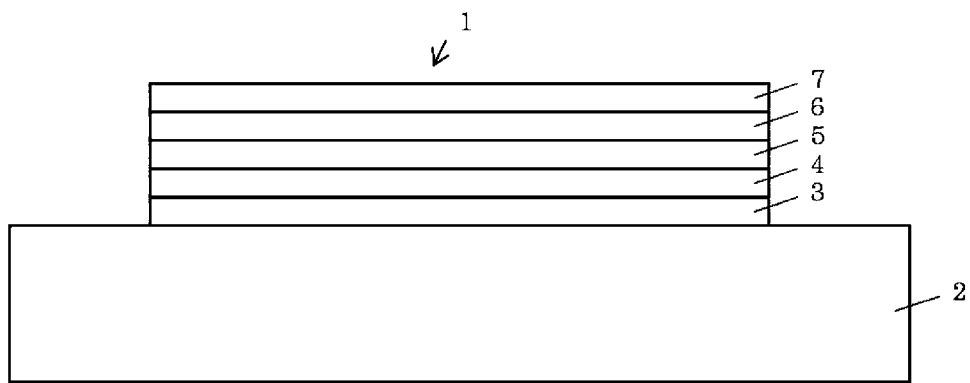
符号の説明

[0468] 1…有機EL素子、2…支持基板、3…陰極、4…電子注入層、5…発光層、6…正孔注入層、7…陽極、11…一方の巻き芯、12…他方の巻き芯、13、14、15、16…塗布装置。

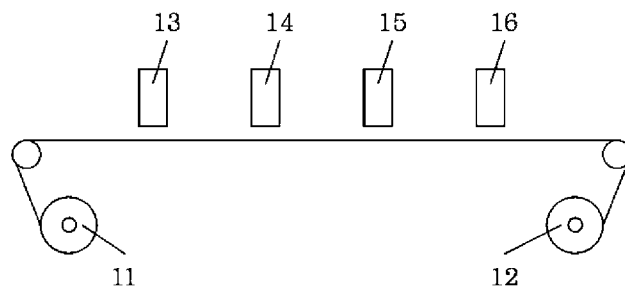
請求の範囲

- [請求項1] ロール・ツー・ロール法によって、支持基板上に、陰極、電子注入層、発光層及び陽極をこの順に積層して有機EL素子を作製する有機EL素子の製造方法であって、
- 陰極が形成された支持基板における陰極上に、イオン性ポリマーを含むインキを塗布して成膜することによって電子注入層を形成する工程と、
- 電子注入層上に発光層を形成する工程と、
- 発光層上に陽極を形成する工程と、を含む、方法。
- [請求項2] 支持基板が、金属薄板からなる、請求項1記載の方法。
- [請求項3] 電子注入層を形成する工程において、常圧の雰囲気下で前記インキを塗布する、請求項1又は2記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/10, H01L51/50, H05B33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-239279 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), paragraphs [0005] to [0006], [0015] to [0133], [0163] to [0167], [0188], [0219] to [0220] & US 2011/0006294 A & EP 2249411 A1 & WO 2009/110642 A1 & KR 10-2011-0000731 A & CN 102017219 A	1-3
Y	JP 2010-103040 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraphs [0172], [0208]; fig. 6 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 August, 2011 (30.08.11)

Date of mailing of the international search report
06 September, 2011 (06.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066494

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-123690 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraphs [0010], [0038], [0046], [0146] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-239279 A (住友化学株式会社) 2009. 10. 15, 段落【0005】-【0006】、【0015】-【0133】、【0163】-【0167】、【0188】、 【0219】-【0220】 & US 2011/0006294 A & EP 2249411 A1 & WO 2009/110642 A1 & KR 10-2011-0000731 A & CN 102017219 A	1-3
Y	JP 2010-103040 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010. 05. 06, 段落【0172】、【0208】、【図6】	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横川 美穂

2 0

4 7 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	(ファミリーなし) JP 2009-123690 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 06. 04, 段落【0010】 , 【0038】 , 【0046】 , 【0146】 (ファミリーなし)	1-3