

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4957669号
(P4957669)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 61/12 (2006. 01)

C O 8 G 61/12

C O 7 D 333/76 (2006. 01)

C O 7 D 333/76

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 8 O

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

H O 5 B 33/14

B

請求項の数 17 (全 105 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-177645 (P2008-177645)

(22) 出願日 平成20年7月8日 (2008. 7. 8)

(62) 分割の表示 特願2003-53569 (P2003-53569)
の分割

原出願日 平成15年2月28日 (2003. 2. 28)

(65) 公開番号 特開2009-13413 (P2009-13413A)

(43) 公開日 平成21年1月22日 (2009. 1. 22)

審査請求日 平成20年7月15日 (2008. 7. 15)

(31) 優先権主張番号 特願2002-71629 (P2002-71629)

(32) 優先日 平成14年3月15日 (2002. 3. 15)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2002-114649 (P2002-114649)

(32) 優先日 平成14年4月17日 (2002. 4. 17)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(74) 代理人 100151909

弁理士 坂元 徹

(72) 発明者 小熊 潤

茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社
内

(72) 発明者 津幡 義昭

茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社
内

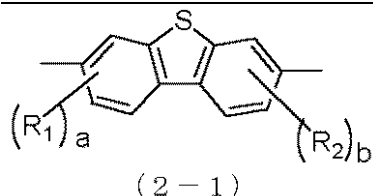
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (2 - 1) の繰り返し単位を含み、さらに、下記式 (1 3) で示される繰り返し単位を有し、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。



〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数 3 以上のアルキル基、炭素数 3 以上のアルコキシ基、炭素数 3 以上のアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、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、又は 1 個の複素環基を示す。a および b はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を示す。a + b は 1 以上である。 R_1 および R_2 がそれぞれ複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。〕



10

【請求項 3】

【請求項 4】

【請求項 5】

20

【請求項 6】

【請求項 7】

【請求項 8】

【請求項 9】

30

【請求項 10】

【請求項 1 1】

【請求項 1 1】

【請求項 1 2】

【請求項 13】

請求項 8 ~ 1

40

9

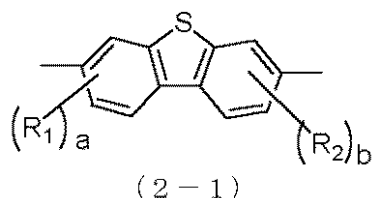
【請求項 15】

下記式(14)

(1 4)

50

ビニル基を示す。]
で示される化合物。



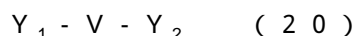
〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数3以上のアルキル基、炭素数3以上のアルコキシ基、炭素数3以上のアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、又は1価の複素環基を示す。 a および b はそれぞれ独立に0～3の整数を示す。 $a + b$ は1以上である。 R_1 および R_2 がそれぞれ複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

10

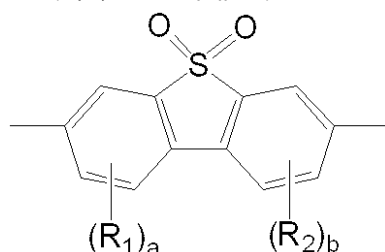
〔但し、 Y_1 および Y_2 がハロゲン原子であり、 R_1 および R_2 が炭素数3～10のアルキル基または炭素数3～10のアルコキシ基である場合を除く。〕

【請求項16】

下記式(20)



〔式中、Vは下記式：



20

〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数3以上のアルキル基、炭素数3以上のアルコキシ基、炭素数3以上のアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、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、又は1価の複素環基を示す。 a および b はそれぞれ独立に0～3の整数を示す。 $a + b$ は1以上である。 R_1 および R_2 がそれぞれ複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

30

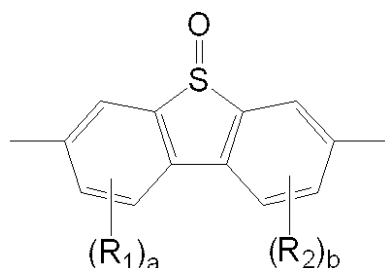
で示される繰り返し単位を示す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、シアノ基、またはビニル基を示す。〕
で示される化合物を、還元剤を用いて還元する請求項15に記載の化合物の製造方法。

【請求項17】

下記式(21)



〔式中、Wは下記式：



40

〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数3以上のアルキル基、炭素数3以上のアルコキシ基、炭素数3以上のアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、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、又は1価の複素環基を

50

示す。a および b はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を示す。a + b は 1 以上である。R₁ および R₂ がそれぞれ複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。)

で示されるチオフェンスルホキシド構造を有する繰り返し単位を示す。Y₁ および Y₂ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、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、ホウ酸基、ホルミル基、シアノ基、またはビニル基を表す。]

で示される化合物を、還元剤を用いて還元する請求項 1 5 に記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、高分子化合物とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高分子量の発光材料や電荷輸送材料は低分子量のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における有機層を形成できることから種々検討されている。発光材料や電荷輸送材料として高分子 LED 等の電子素子に用いることのできる高分子化合物としては、繰り返し単位として、フェニレンビニレン構造、フルオレン構造、フェニレン構造、ポリチオフェン構造を有するものが公知である。

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、発光材料や電荷輸送材料等として有用な新規な高分子化合物、その製造方法、該高分子化合物を用いた高分子発光素子(高分子 LED)を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

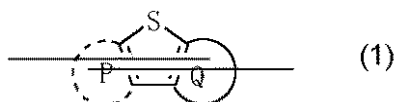
【0004】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、繰り返し単位としてチオフェン環に 1 個または 2 個の芳香環が縮環した構造を有する高分子化合物が、発光材料、電荷輸送材料等として有用であることを見出し本発明を完成した。

【0005】

30

即ち本発明は、繰り返し単位が、下記式 (1)



〔式中、P 環および Q 環はそれぞれ独立に芳香環を示すが、P 環は存在してもしなくてもよい。2つの結合手は、P 環が存在する場合は、それぞれ P 環及び/または Q 環上に存在し、P 環が存在しない場合は、それぞれチオフェン環上及び/または Q 環上に存在する。また、芳香環上及び/またはチオフェン環上にアルキル基、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。〕

40

で示される構造を含み、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に関するものである。

(以下、上記式 (1) で示される構造をチオフェン縮合環構造ということがある。また、上記式 (1) で示される構造を含む繰り返し単位をチオフェン縮合環単位ということがある)

【発明の効果】

【0006】

50

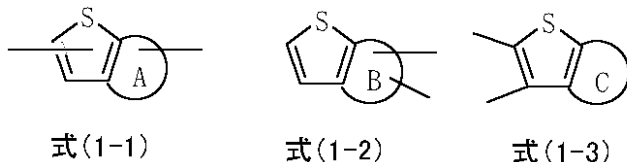
本発明のチオフェン縮合環単位を有する高分子化合物は発光材料や電荷輸送材料等として使用可能な新規な高分子化合物である。該高分子、それを含むインク組成物は、高分子発光素子とそれを用いた有機ELデバイス、有機FETデバイス等の材料として用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の高分子化合物としては、

式(1)で示される構造が、下記式(1-1)、(1-2)または(1-3)



10

〔式中、A環、B環、およびC環はそれぞれ独立に芳香環を示す。これらの繰り返し単位は、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。〕

20

である高分子化合物；

式(1)で示される構造が、下記式(1-4)または(1-5)



〔式中、D環、E環、F環およびG環はそれぞれ独立に芳香環を示す。これらの繰り返し単位は、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。〕

30

で示される構造である高分子化合物があげられる。

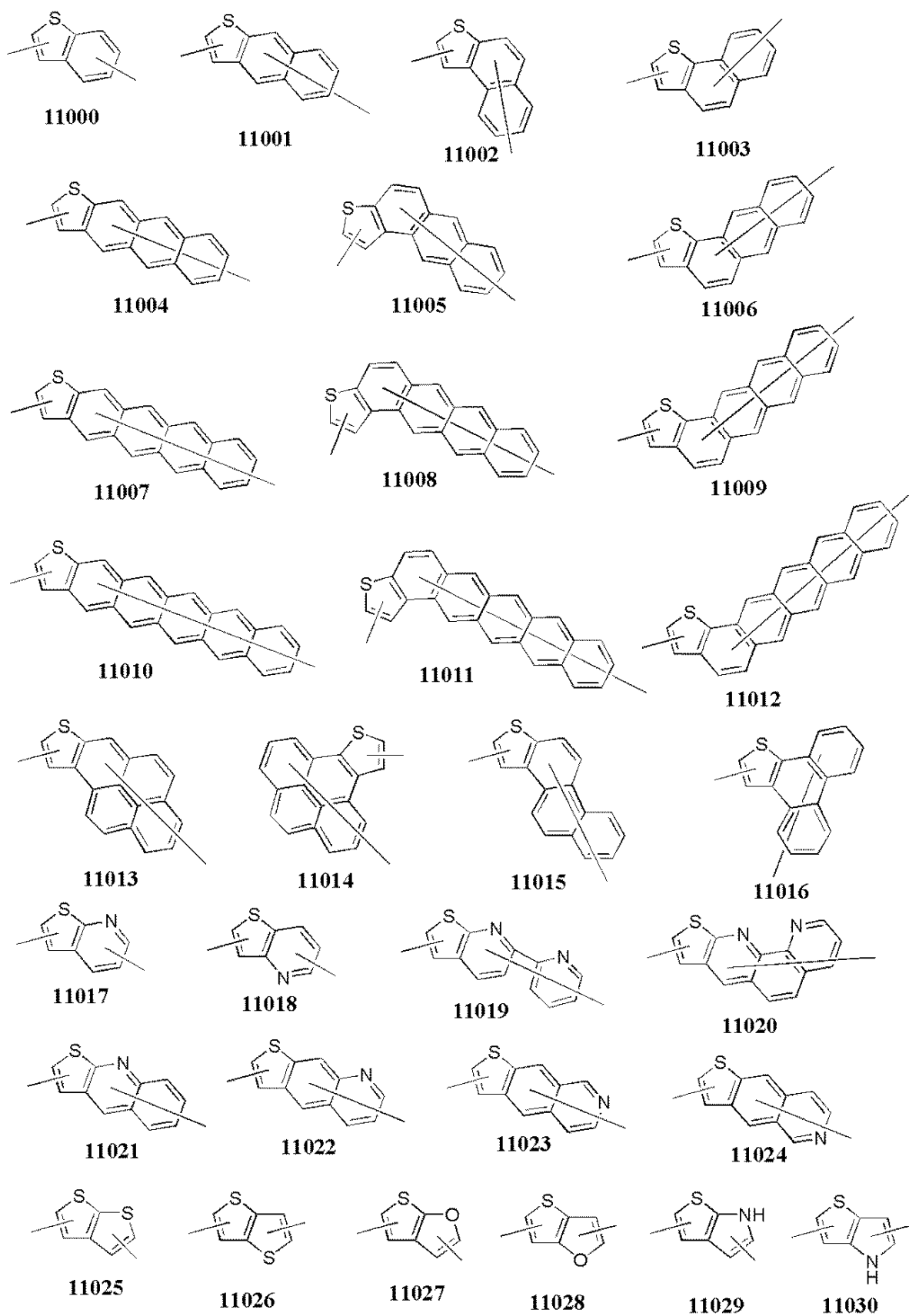
【0008】

上記式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)または(1-5)式中、P環、Q環、A環、B環、C環、D環、E環、F環およびG環はそれぞれ独立に芳香環を示す。該芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、ピ

40

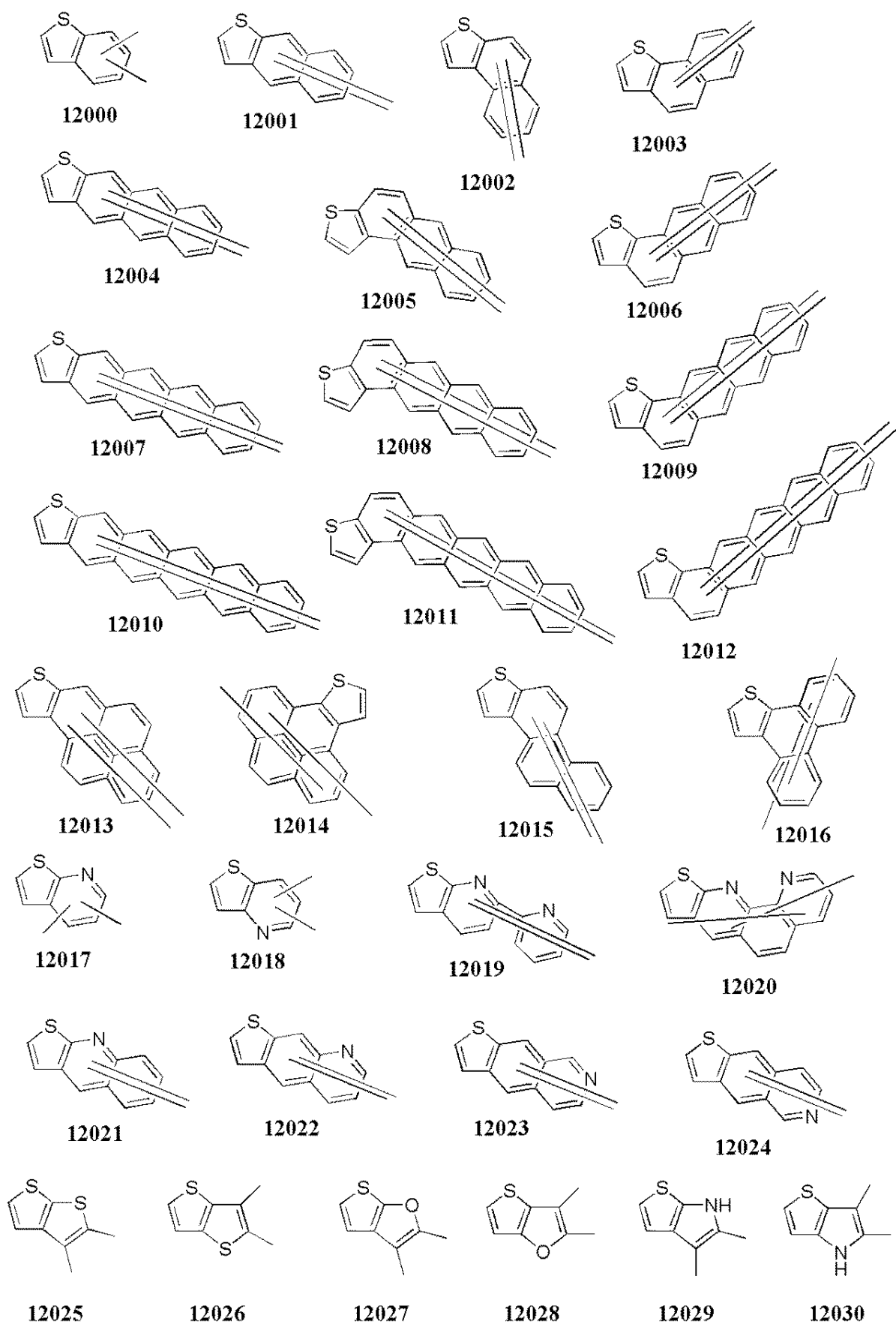
【0009】

式(1-1)の具体例としては、次のような例が挙げられる。



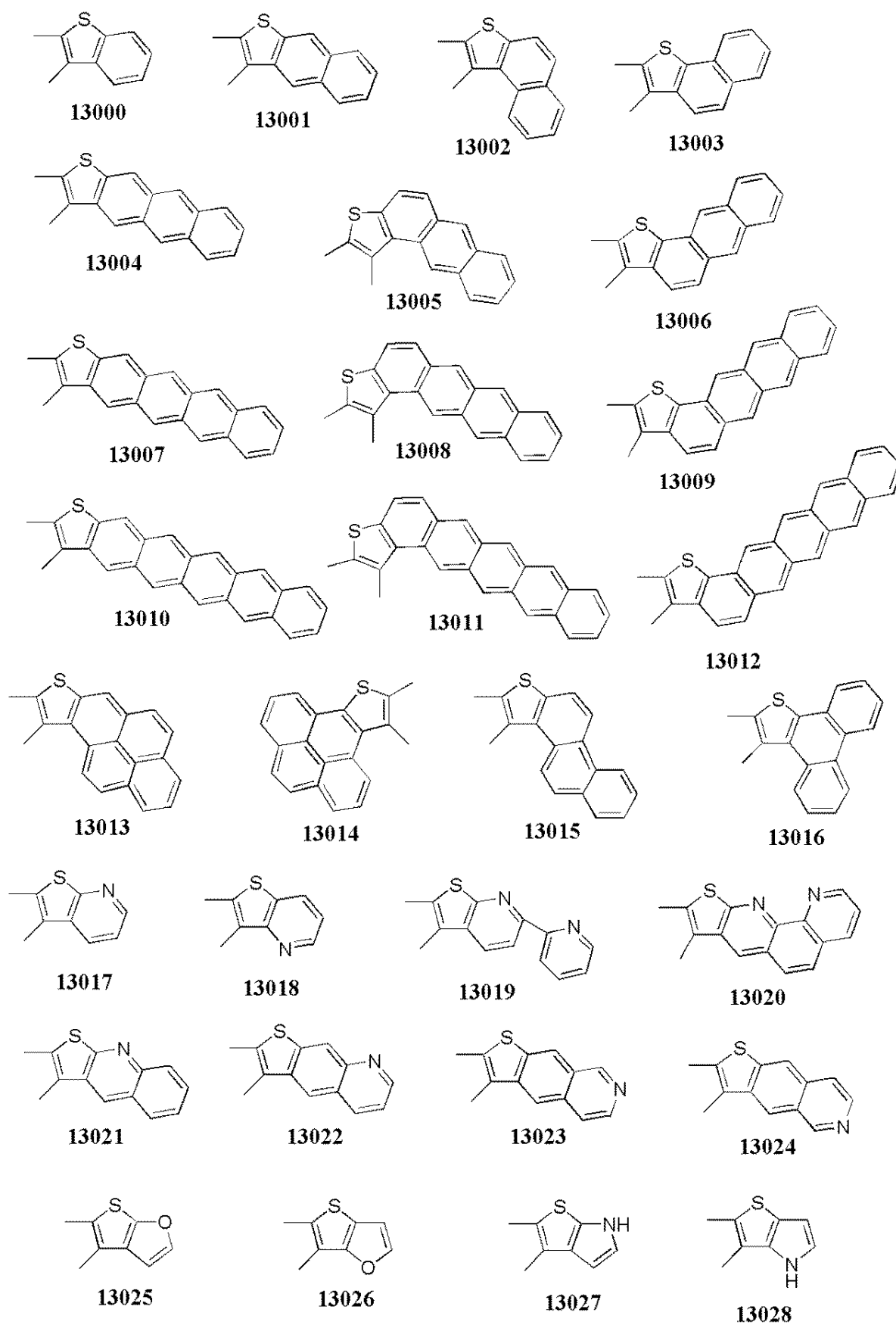
【 0 0 1 0 】

式 (1 - 2) の具体例としては、次のような例が挙げられる。



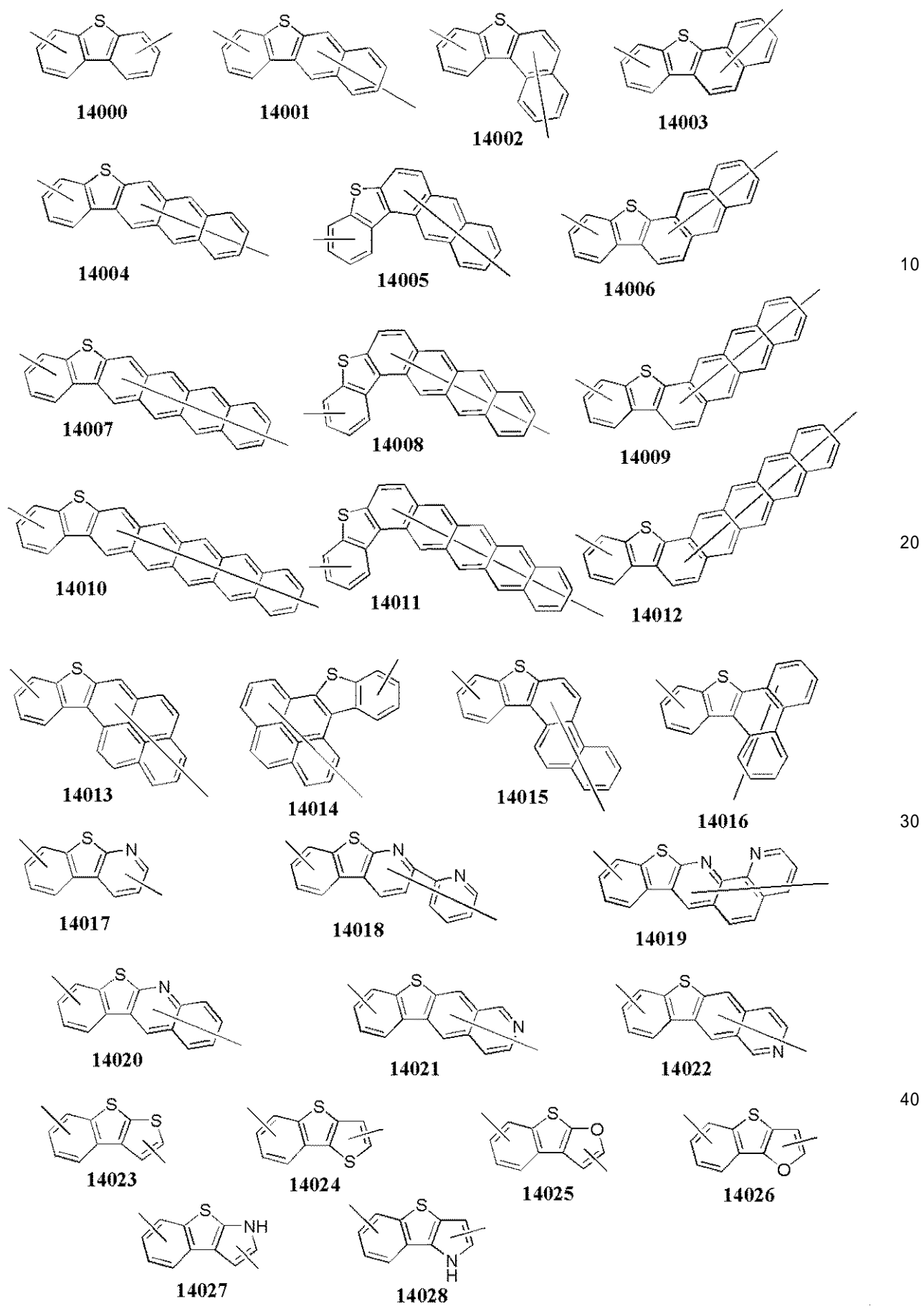
【 0 0 1 1 】

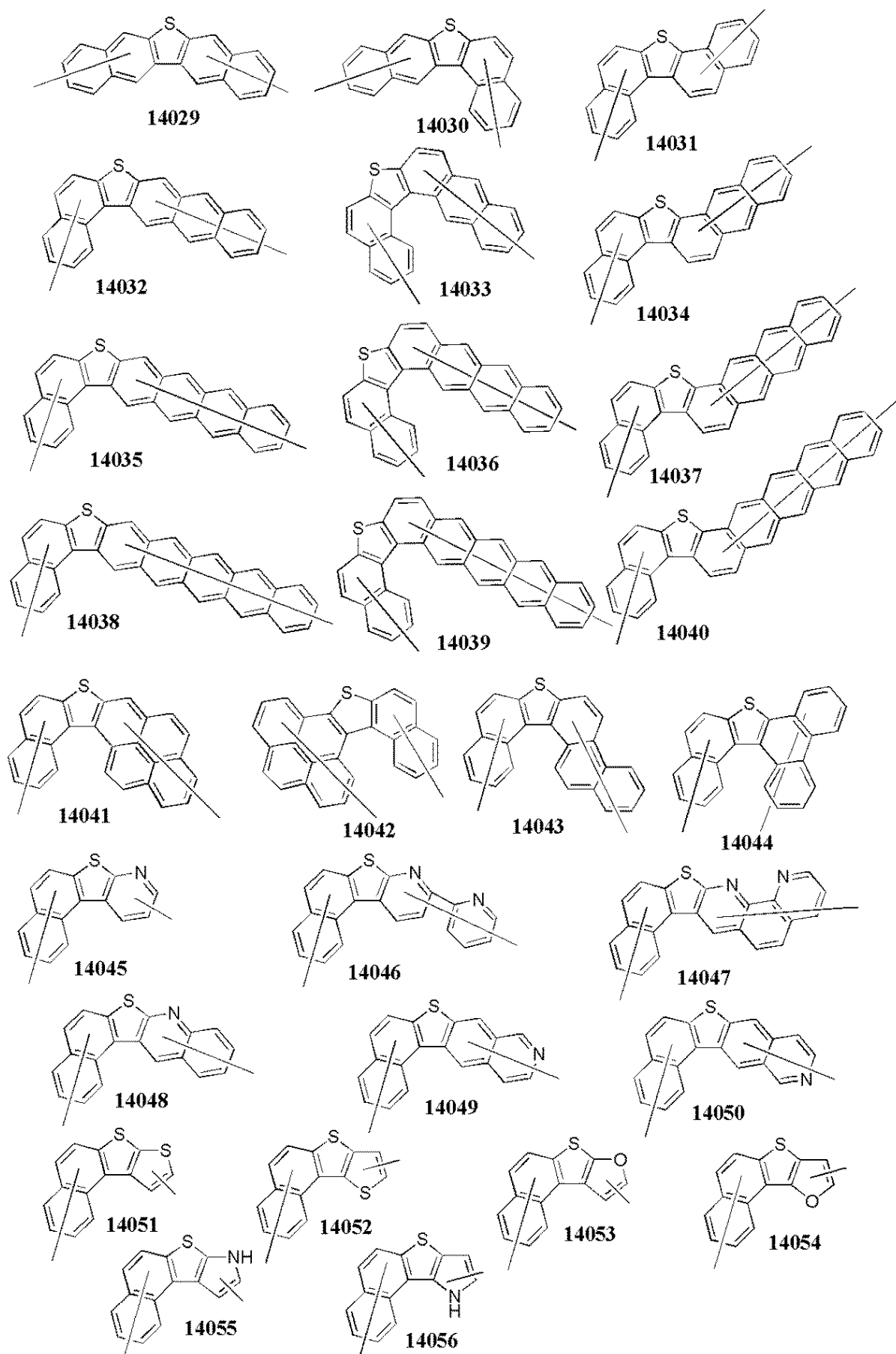
式(1-3)の具体例としては、次のような例が挙げられる。

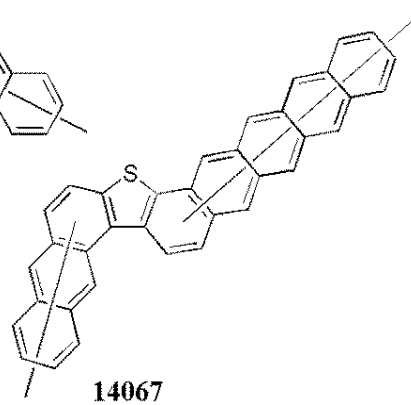
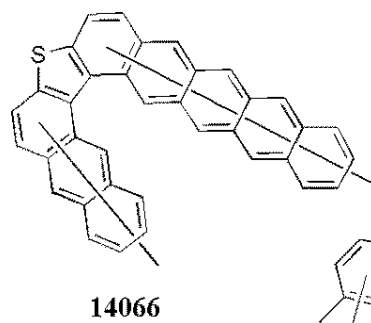
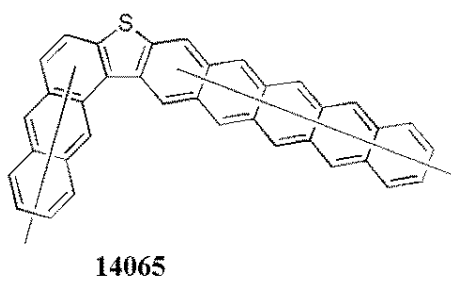
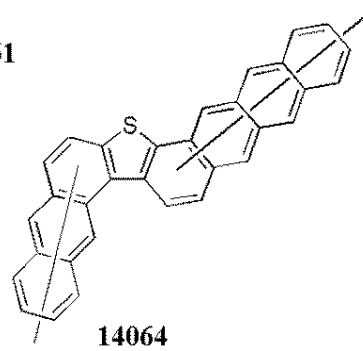
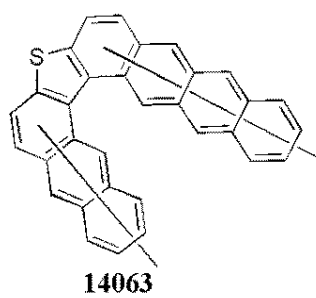
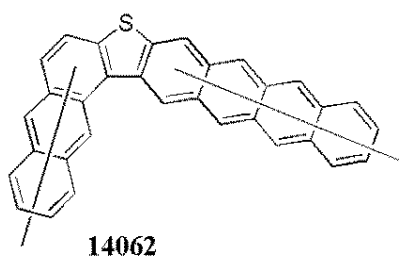
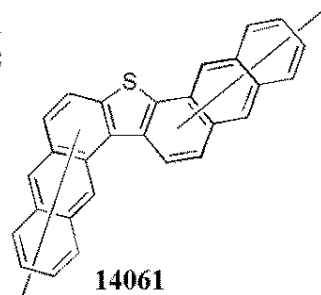
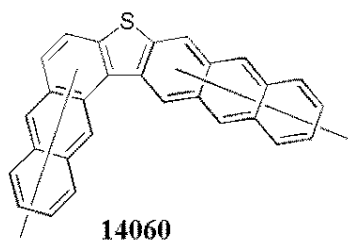
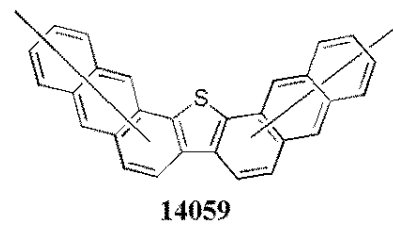
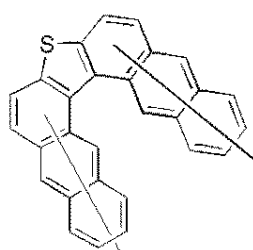
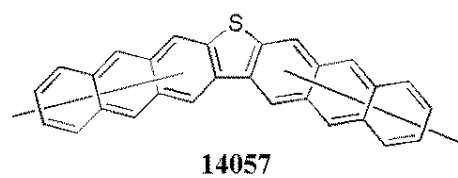


【 0 0 1 2 】

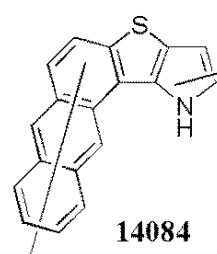
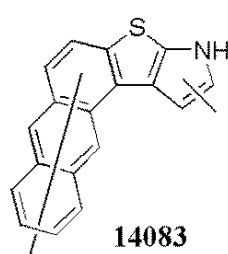
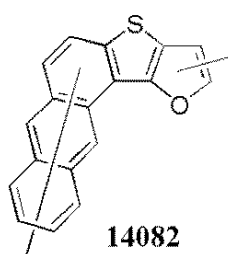
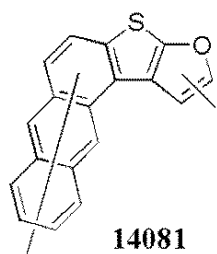
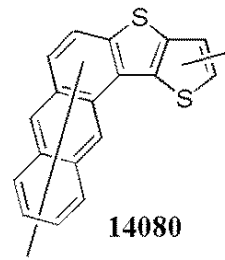
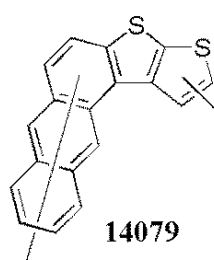
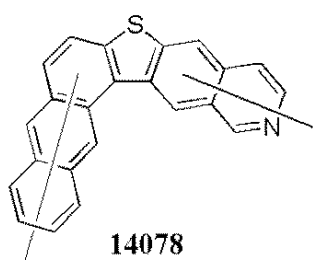
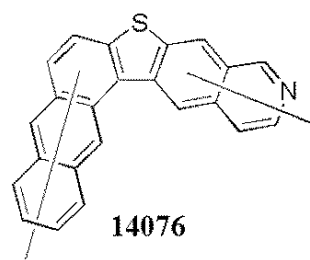
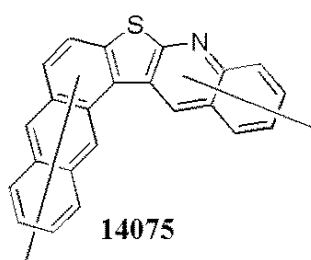
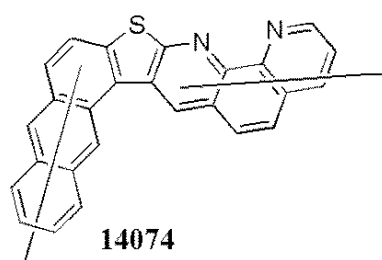
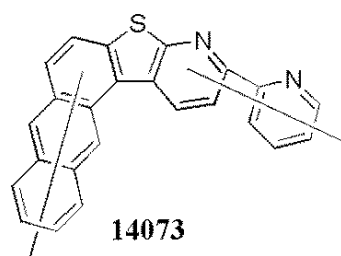
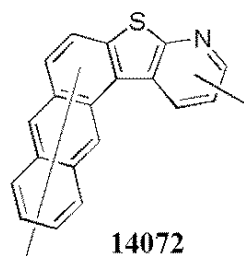
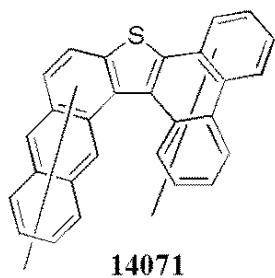
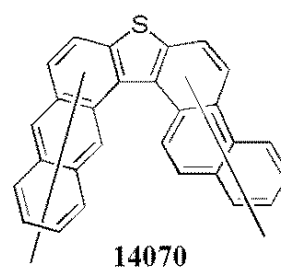
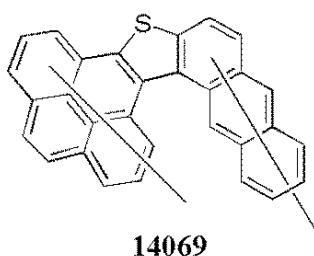
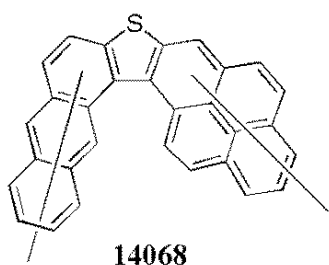
式(1-4)の具体例としては、次のような例が挙げられる。

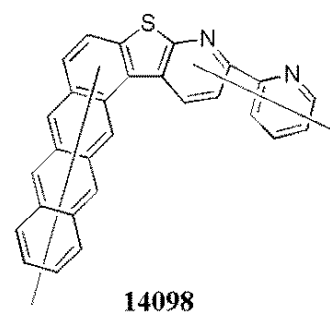
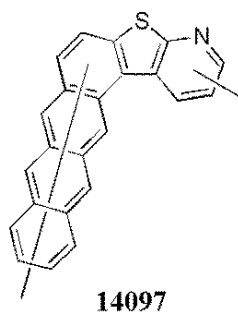
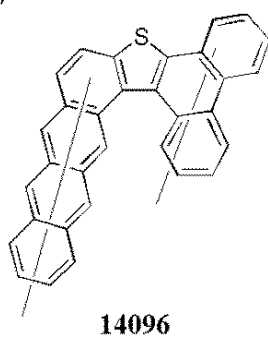
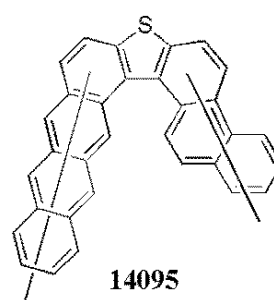
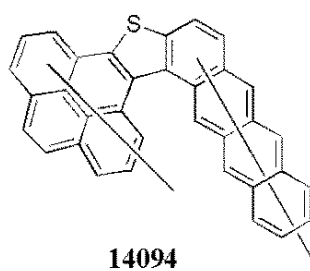
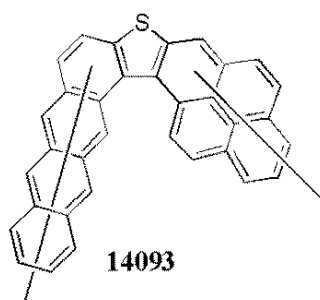
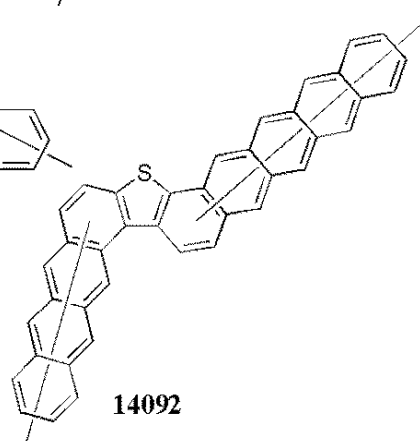
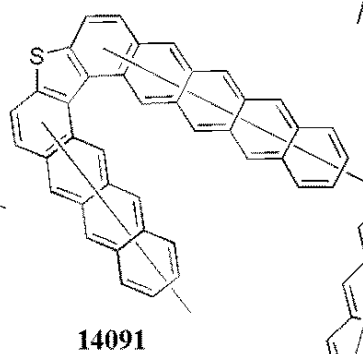
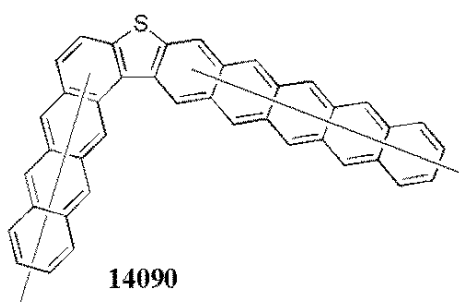
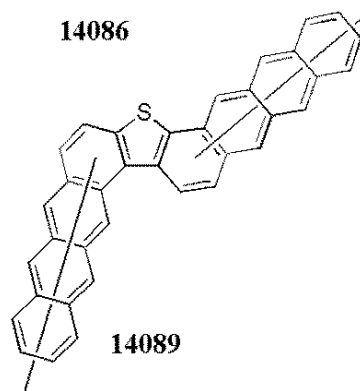
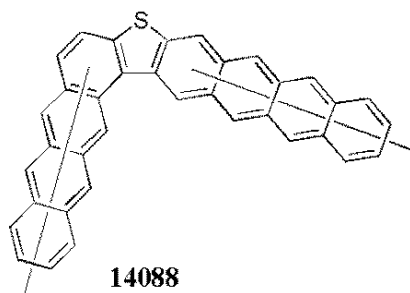
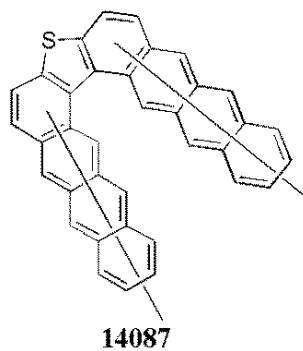
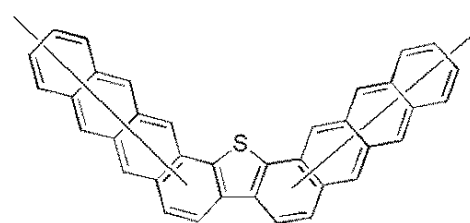
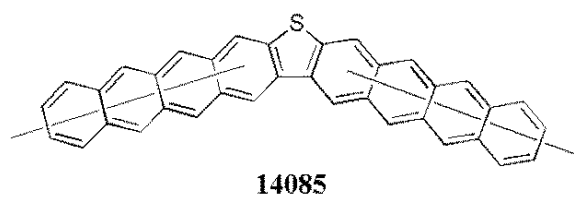




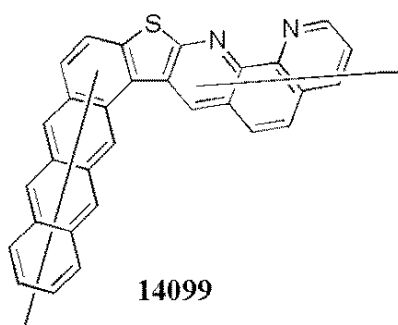


【 0 0 1 5 】

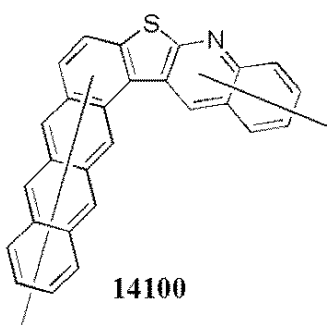




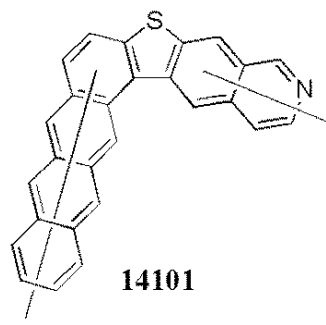
【 0 0 1 7 】



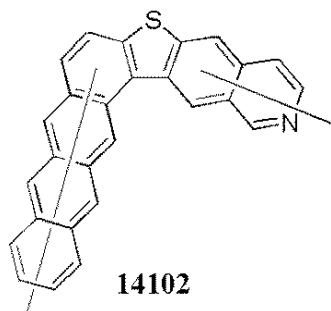
14099



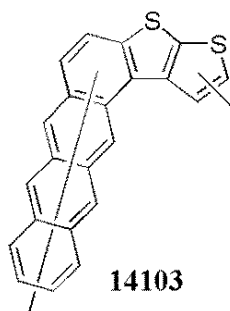
14100



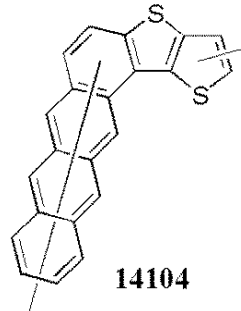
14101



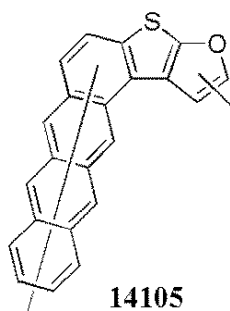
14102



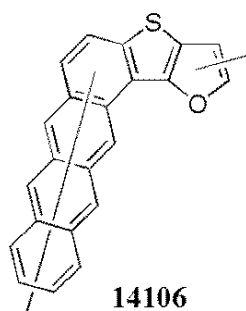
14103



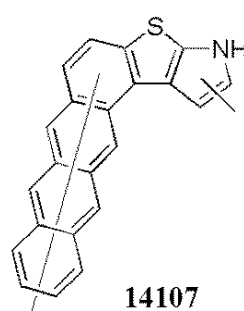
14104



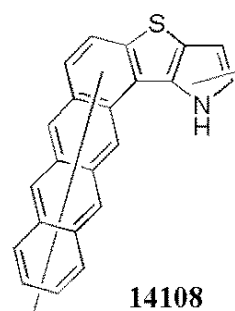
14105



14106



14107

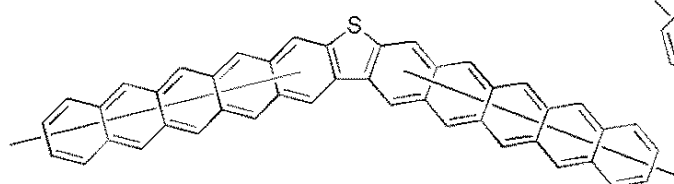


14108

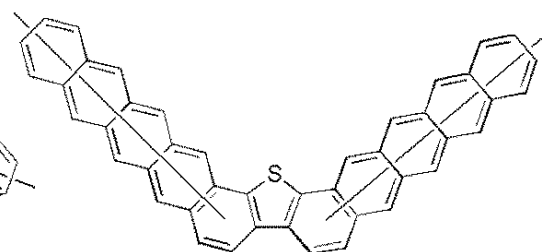
【 0 0 1 8 】

10

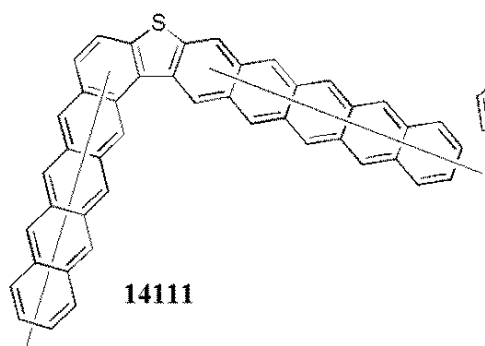
20



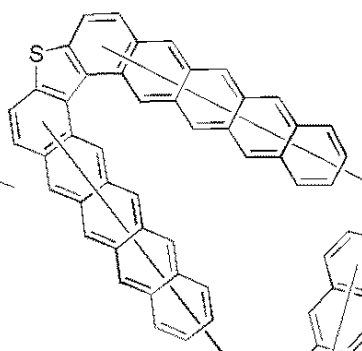
14109



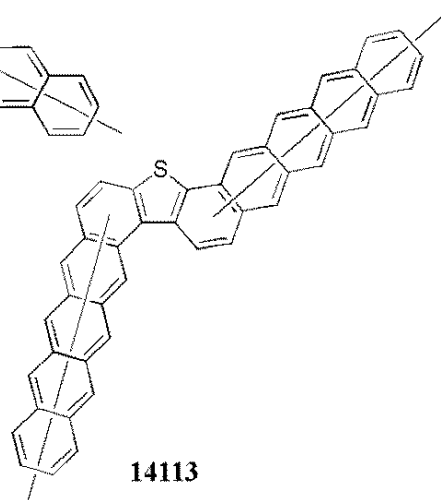
14110



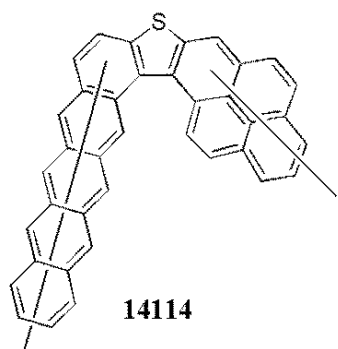
14111



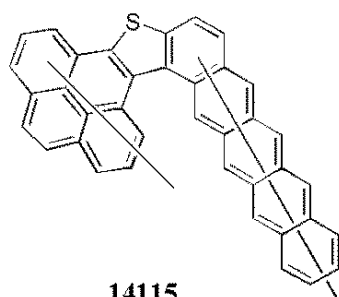
14112



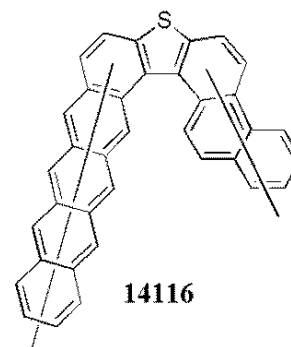
14113



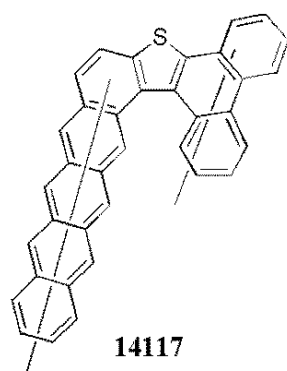
14114



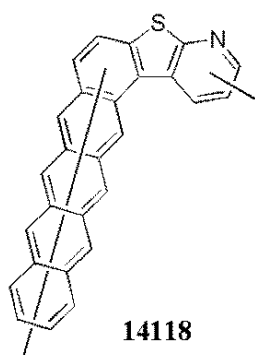
14115



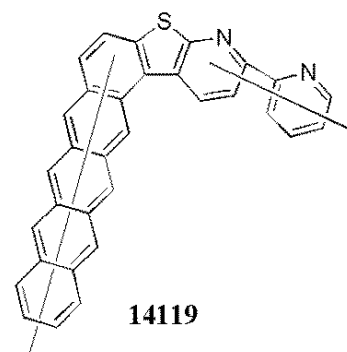
14116



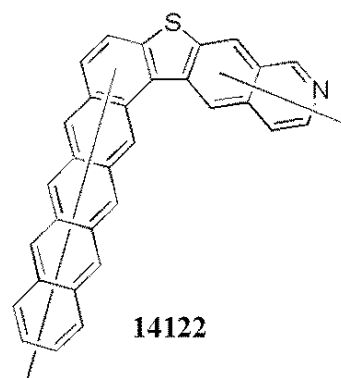
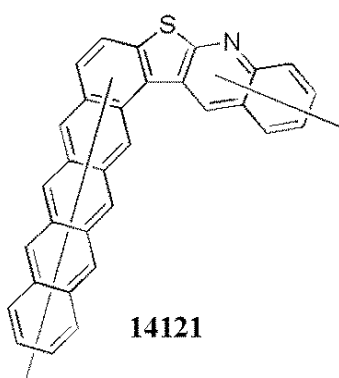
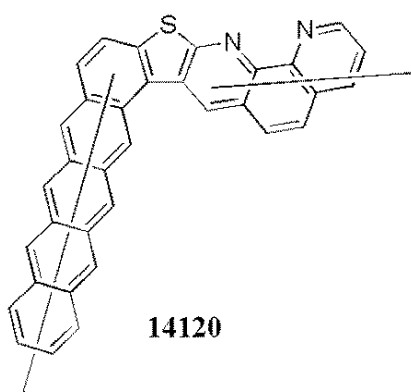
14117



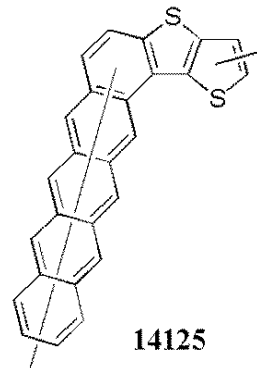
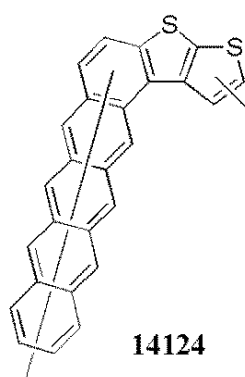
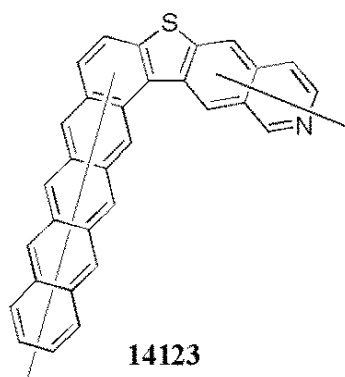
14118



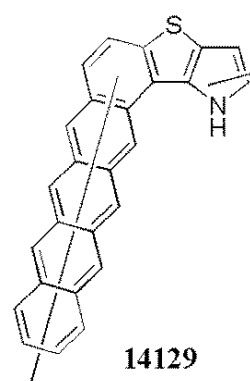
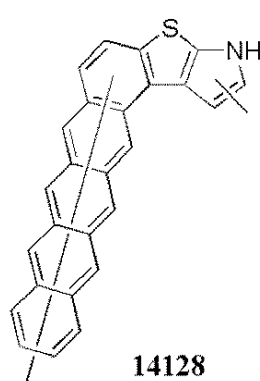
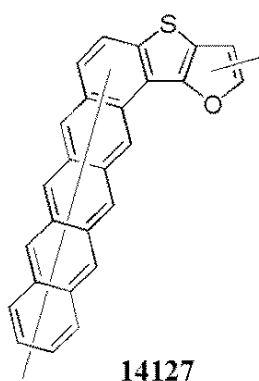
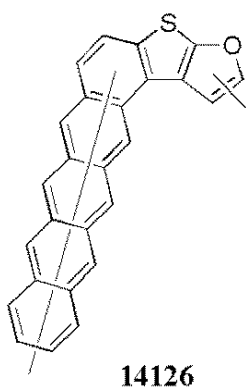
14119



10

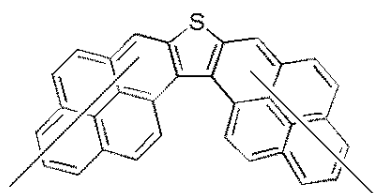


20

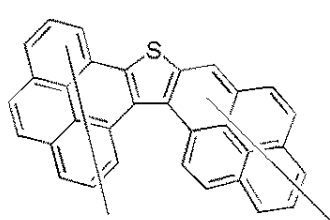


30

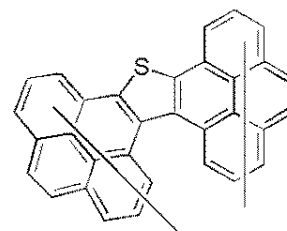
【 0 0 2 0 】



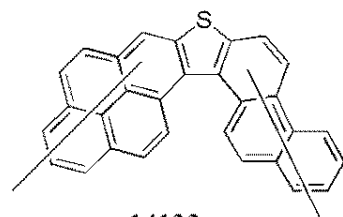
14130



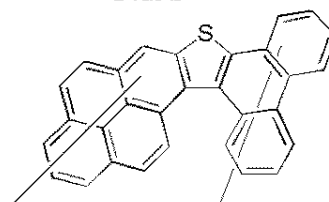
14131



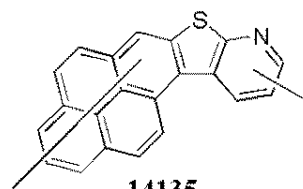
14132



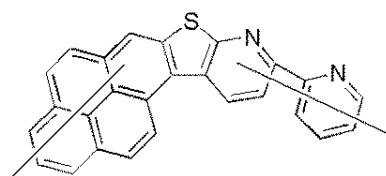
14133



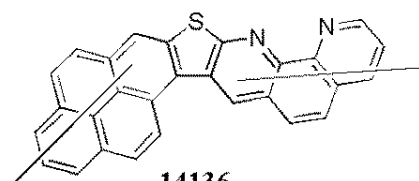
14134



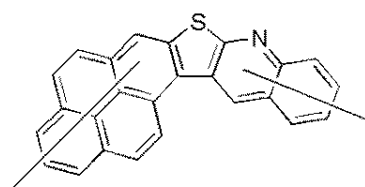
14135



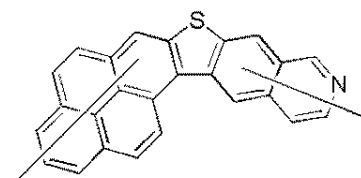
14135



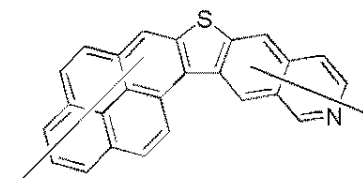
14136



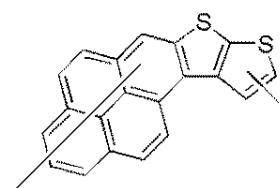
14137



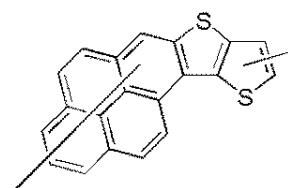
14138



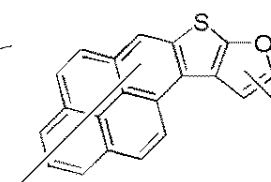
14139



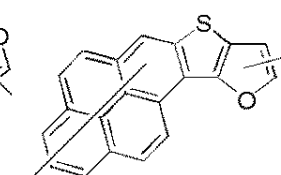
14140



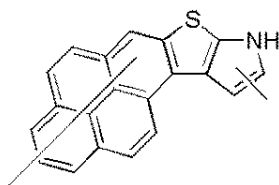
14141



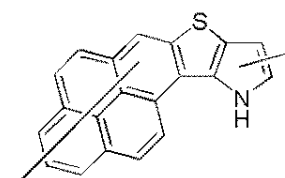
14142



14143



14144



14145

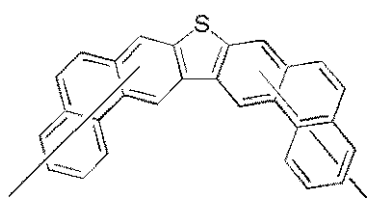
【 0 0 2 1 】

10

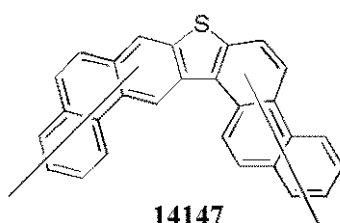
20

30

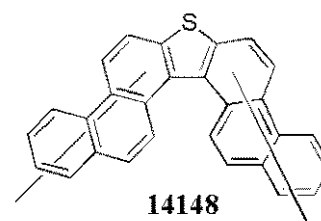
40



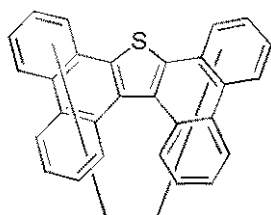
14146



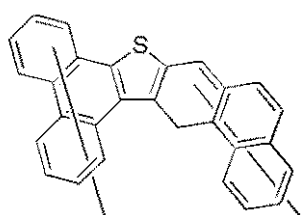
14147



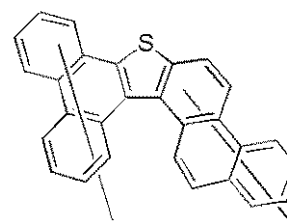
14148



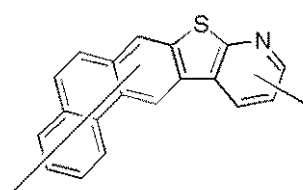
14149



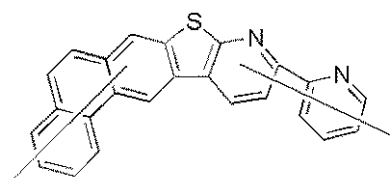
14150



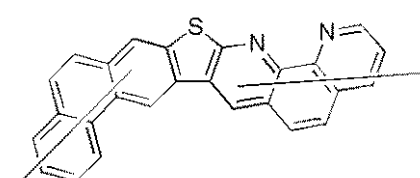
14151



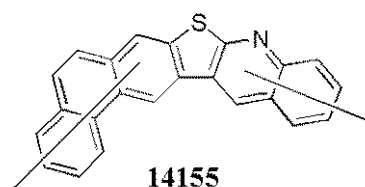
14152



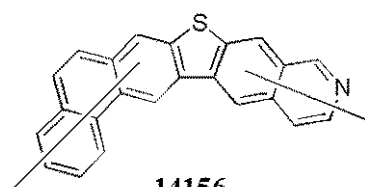
14153



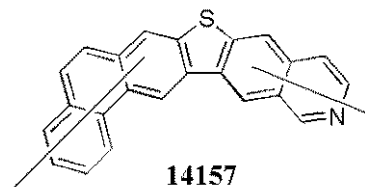
14154



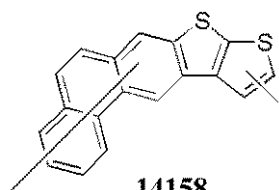
14155



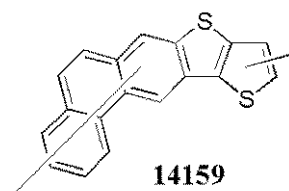
14156



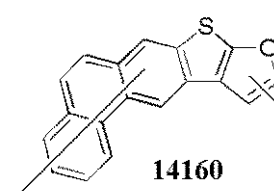
14157



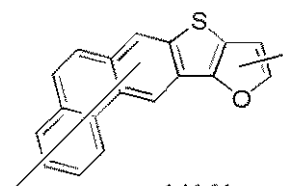
14158



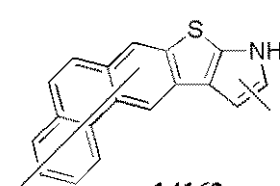
14159



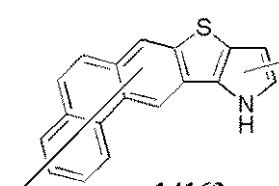
14160



14161



14162



14163

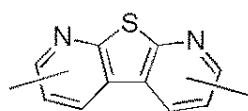
【 0 0 2 2 】

10

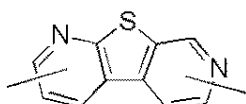
20

30

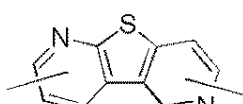
40



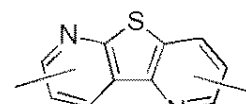
14164



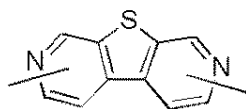
14165



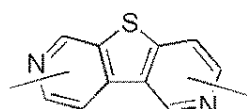
14166



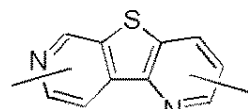
14167



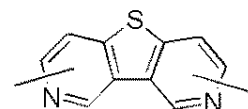
14168



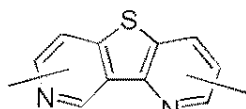
14169



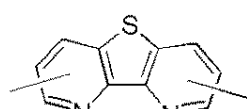
14170



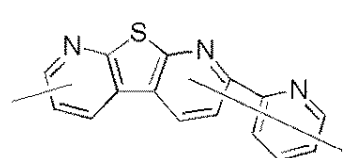
14171



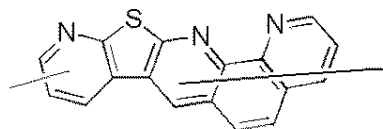
14172



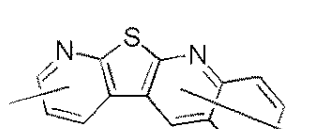
14173



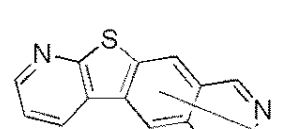
14174



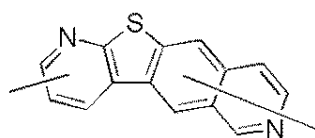
14175



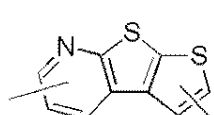
14176



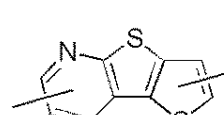
14177



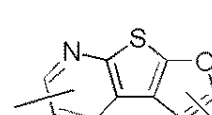
14178



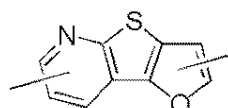
14179



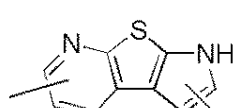
14180



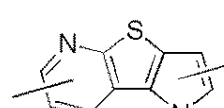
14181



14181



14182



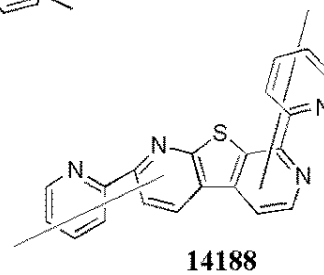
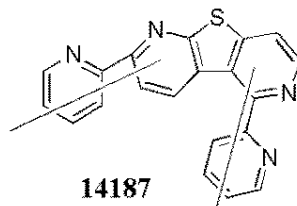
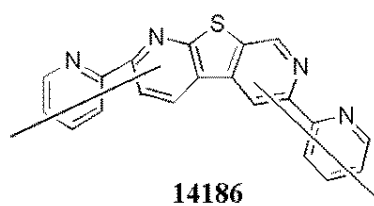
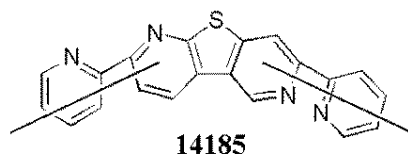
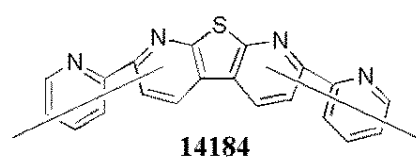
14183

【 0 0 2 3 】

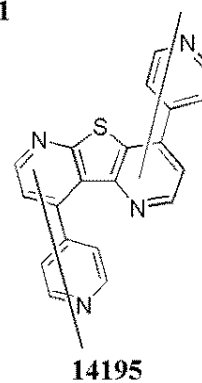
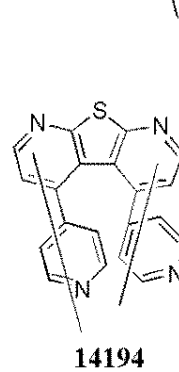
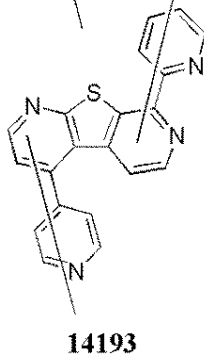
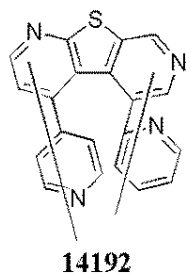
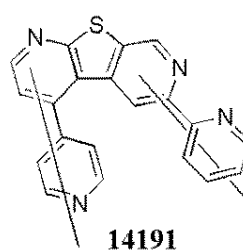
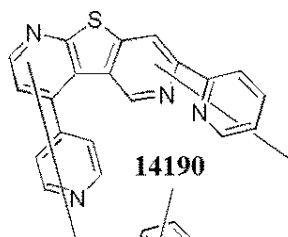
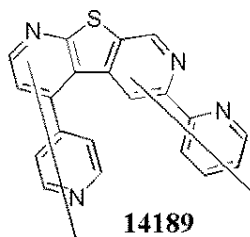
10

20

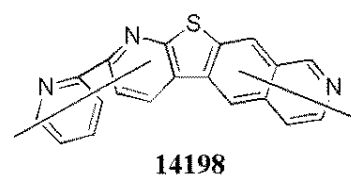
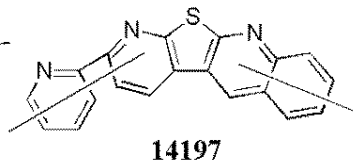
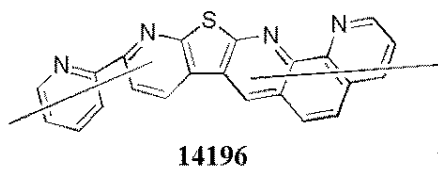
30



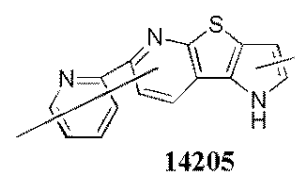
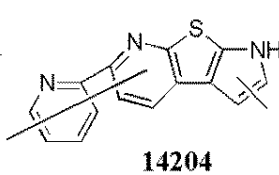
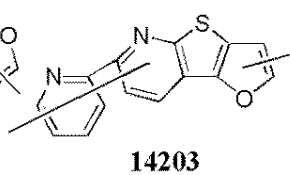
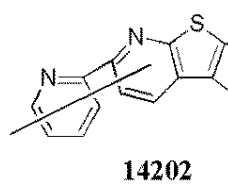
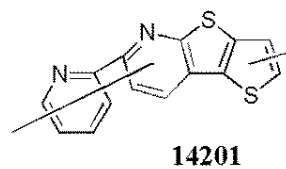
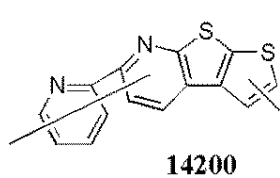
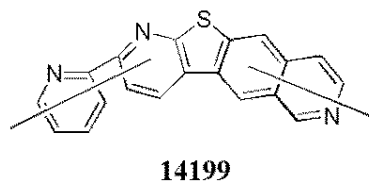
10



20

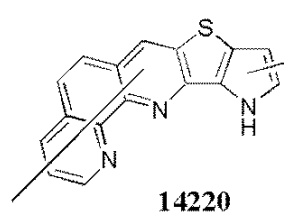
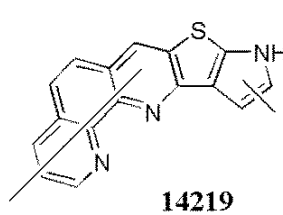
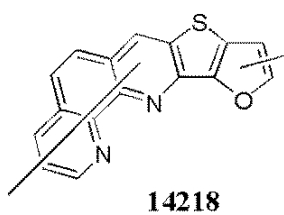
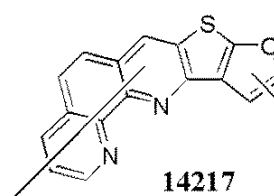
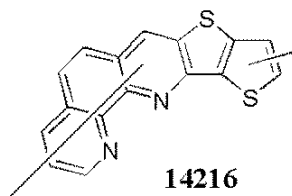
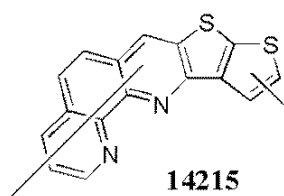
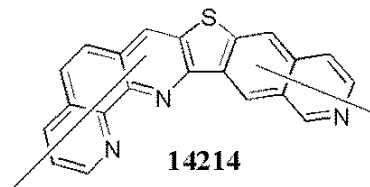
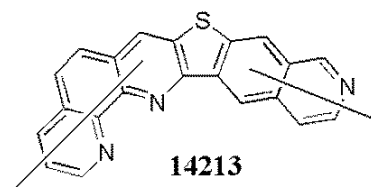
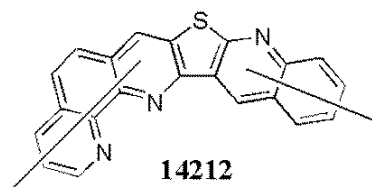
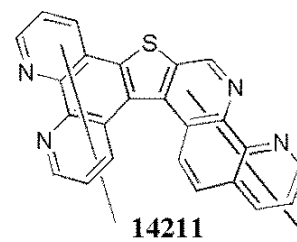
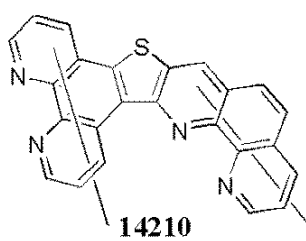
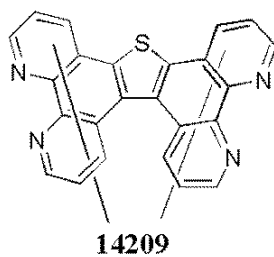
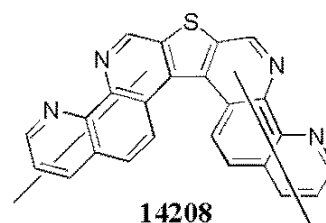
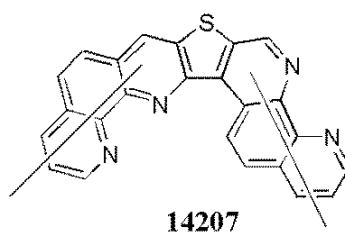
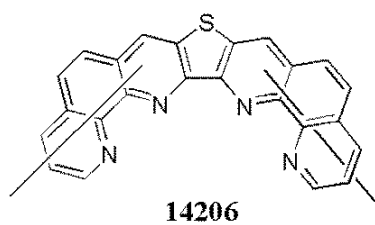


30



40

【 0 0 2 4 】

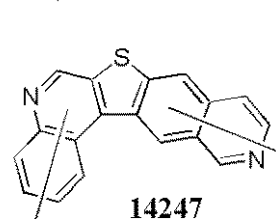
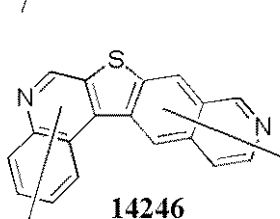
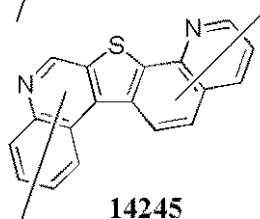
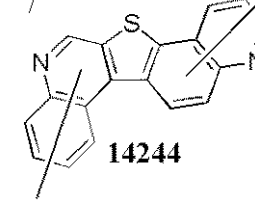
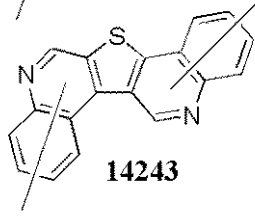
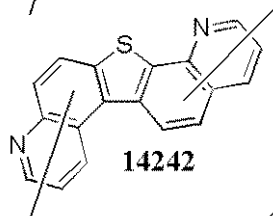
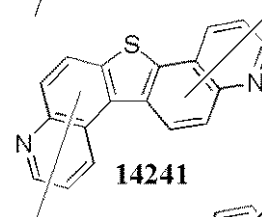
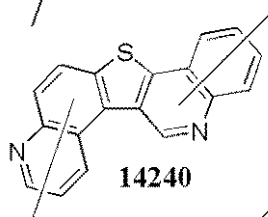
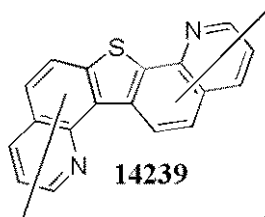
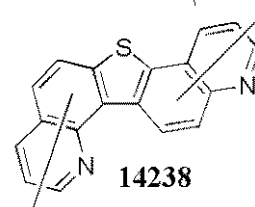
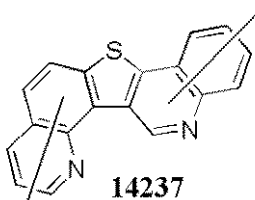
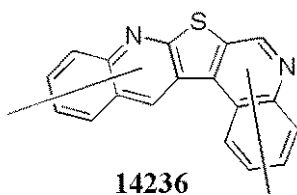
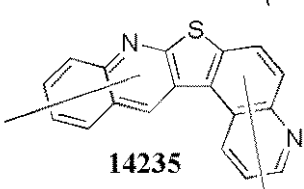
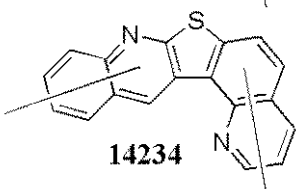
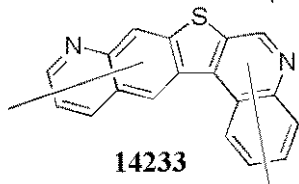
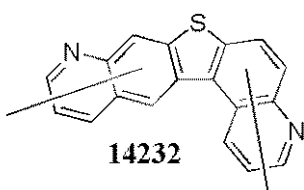
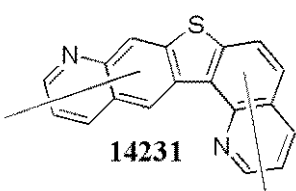
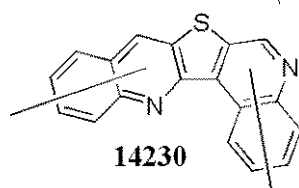
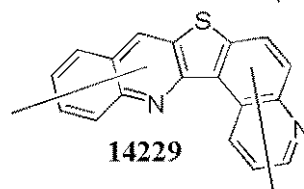
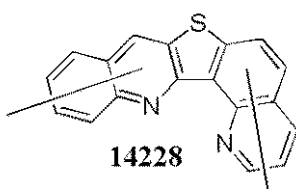
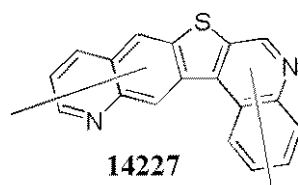
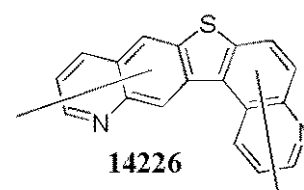
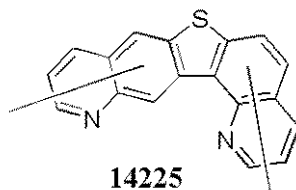
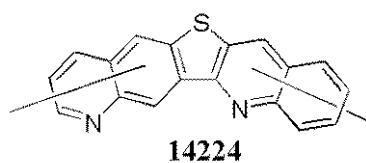
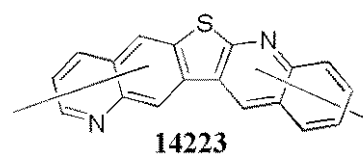
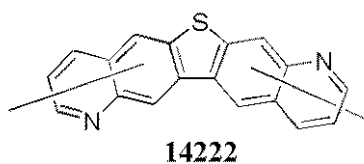
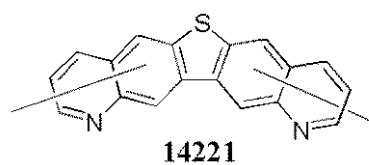


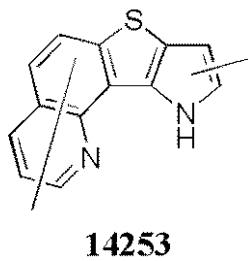
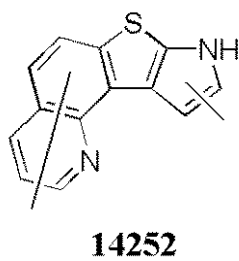
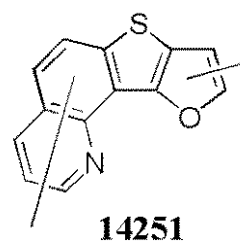
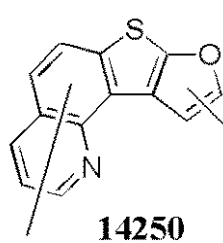
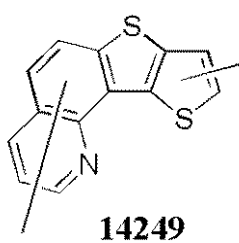
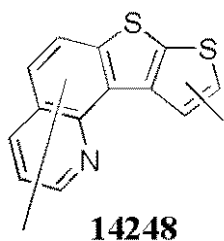
【 0 0 2 5 】

10

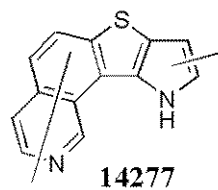
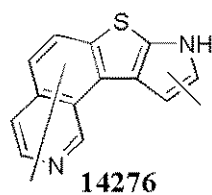
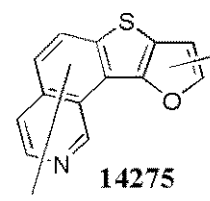
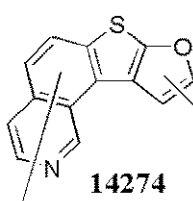
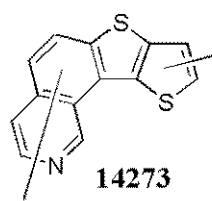
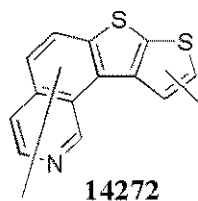
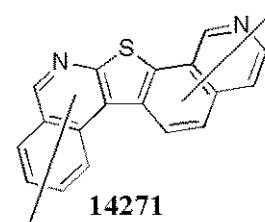
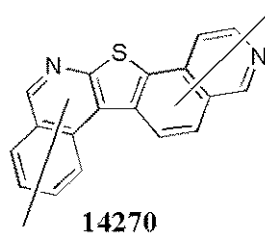
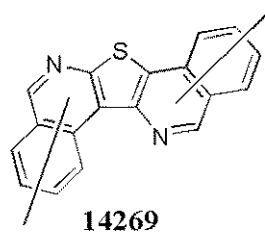
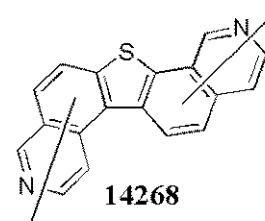
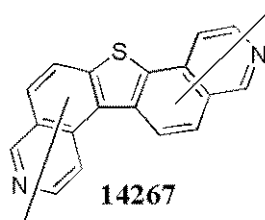
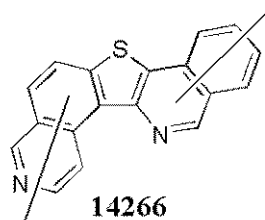
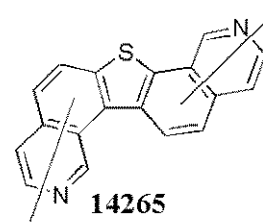
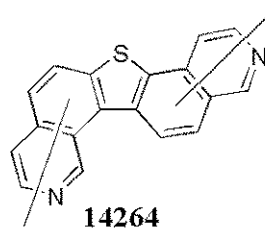
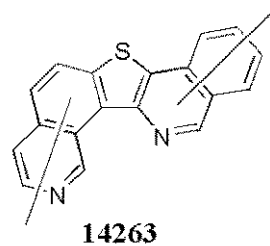
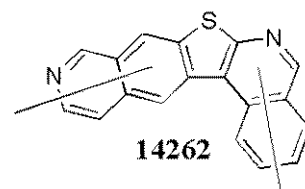
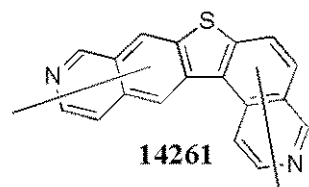
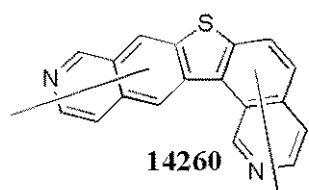
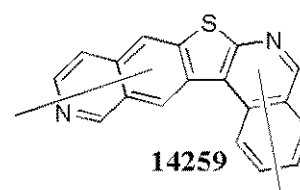
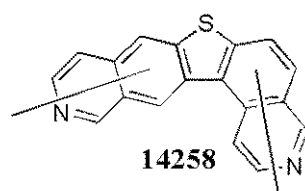
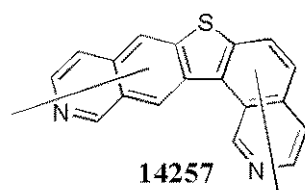
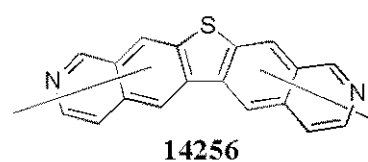
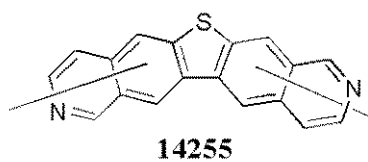
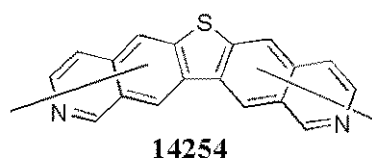
20

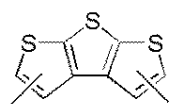
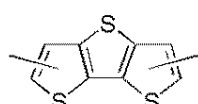
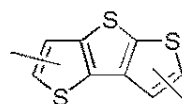
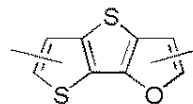
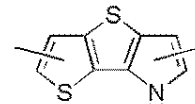
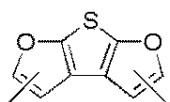
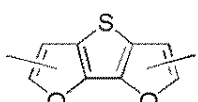
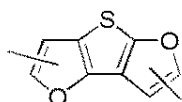
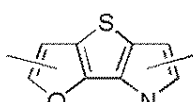
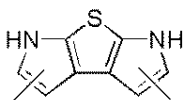
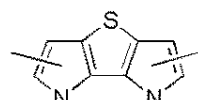
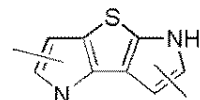
30



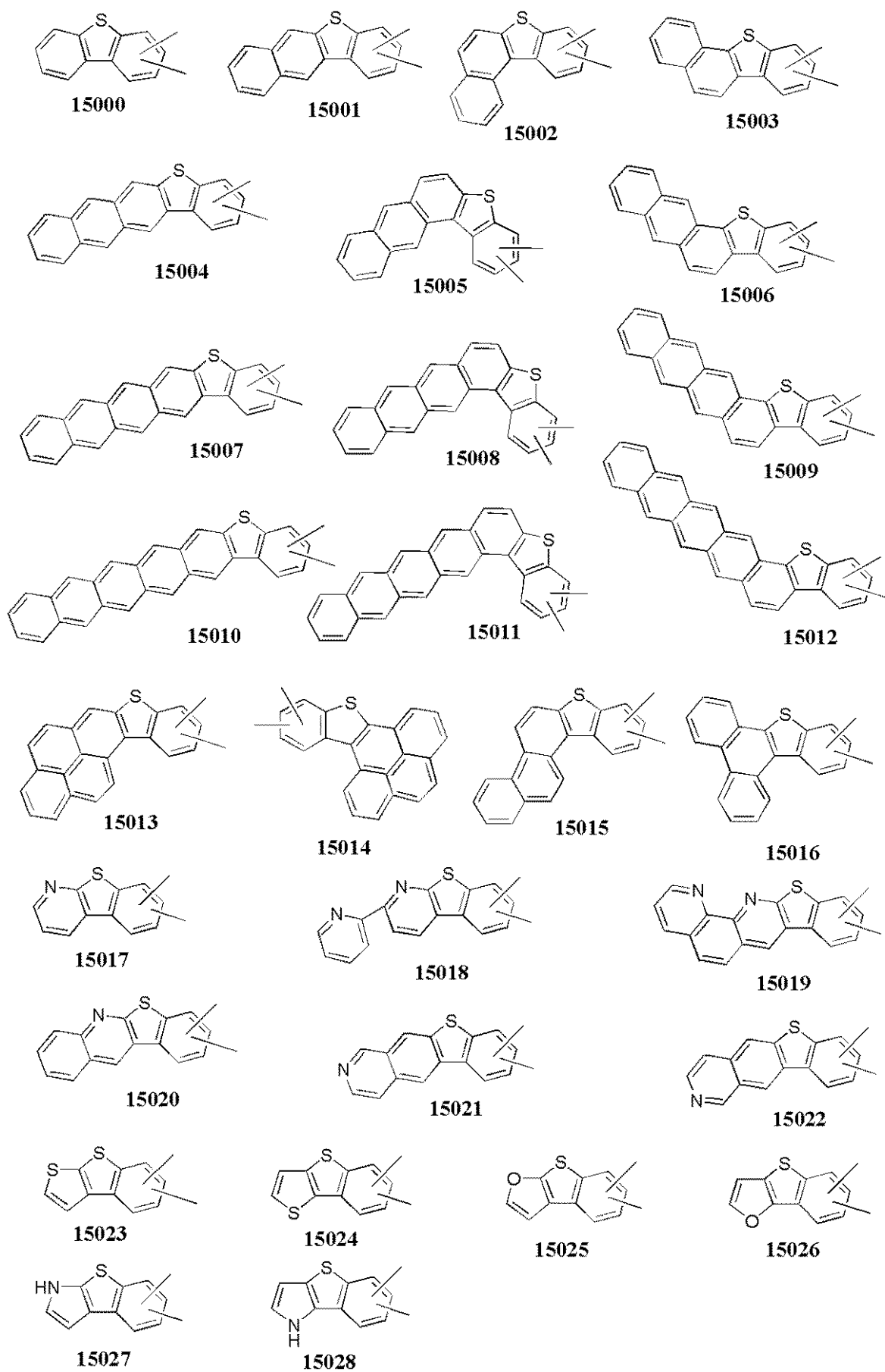


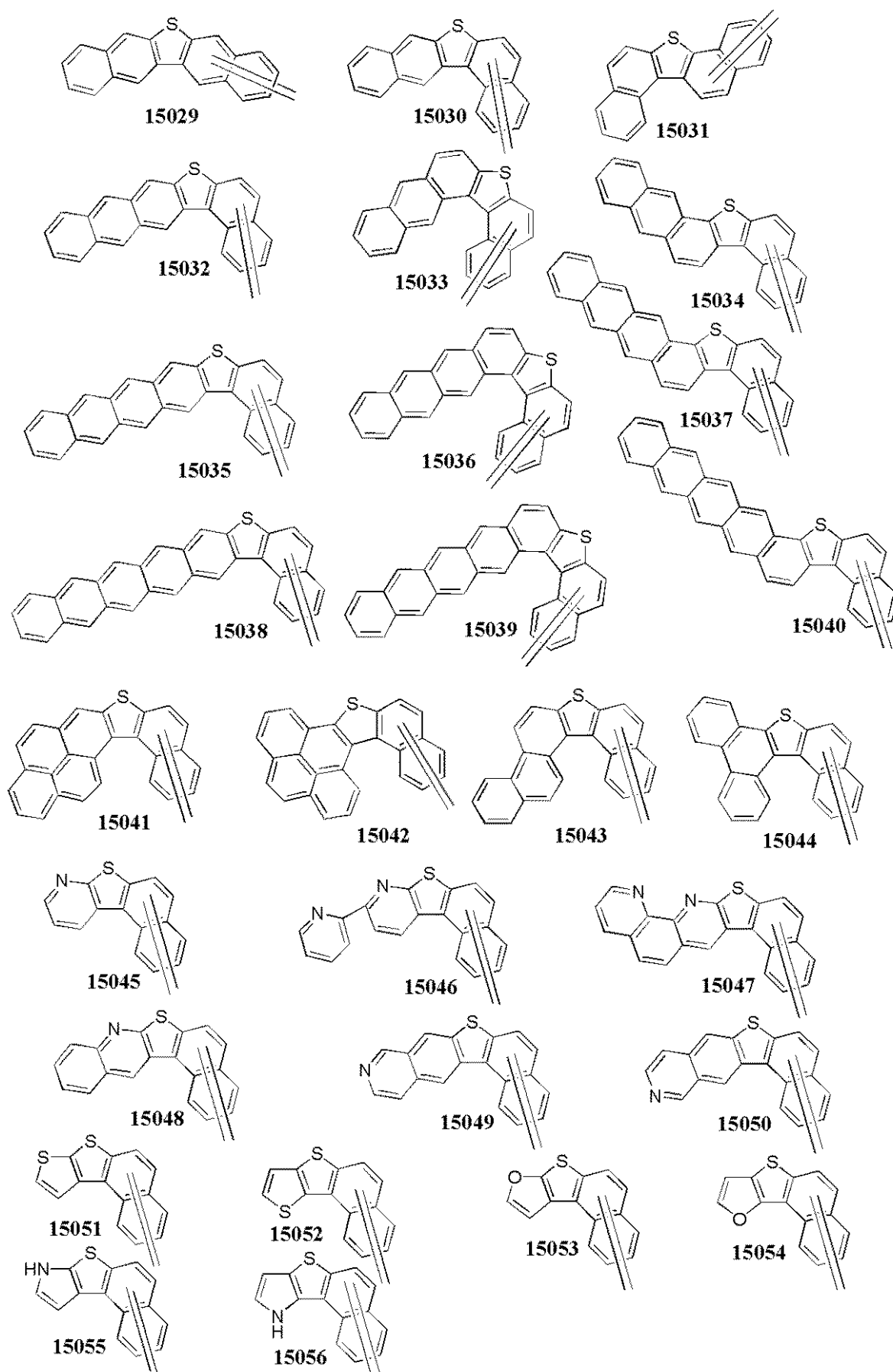
【 0 0 2 7 】

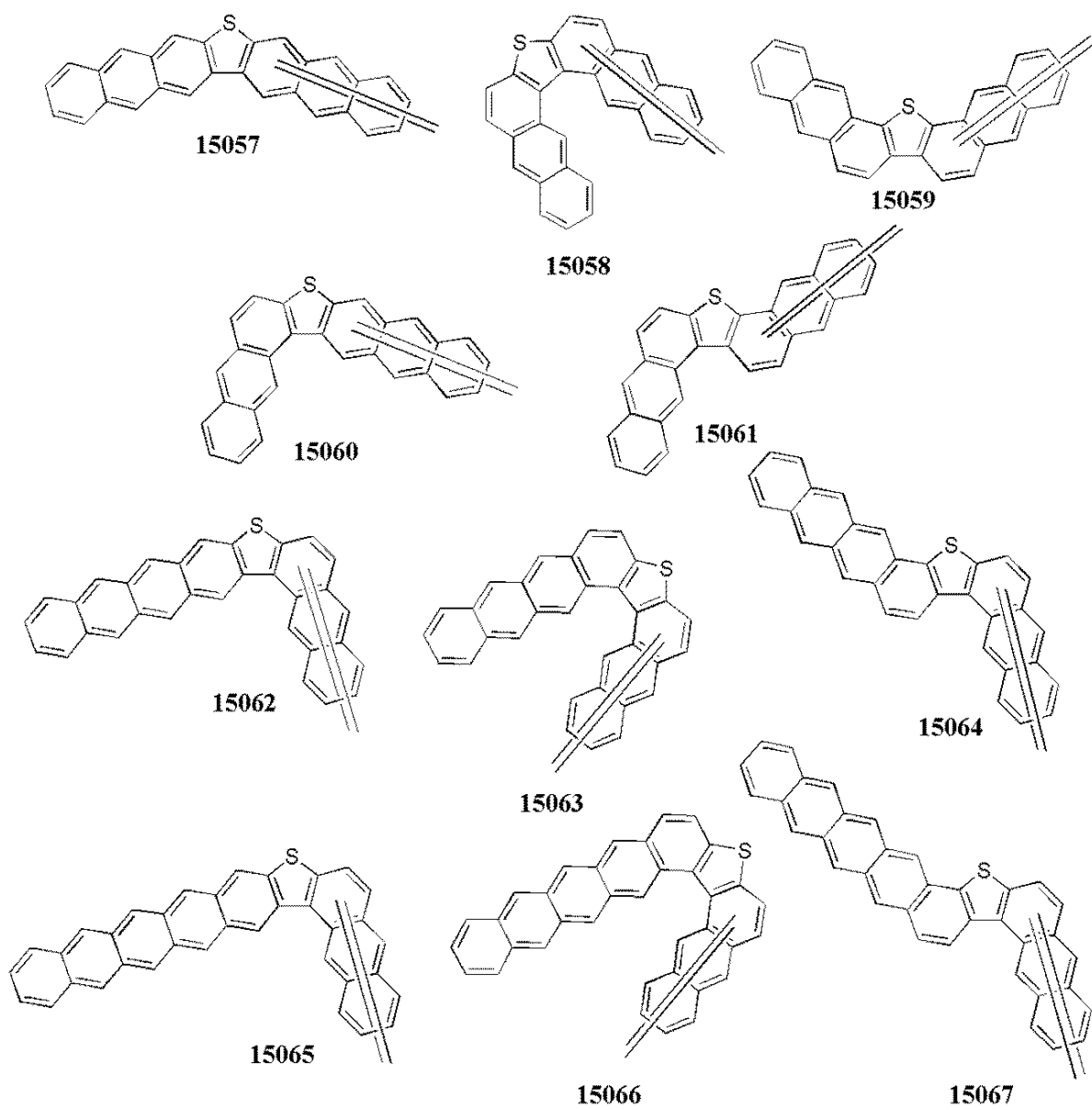


**14278****14279****14280****14281****14282****14283****14284****14285****14286****14287****14288****14289****【 0 0 2 9 】**

式（１－５）の具体例としては、次のような例が挙げられる。





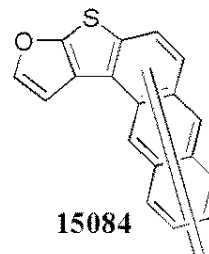
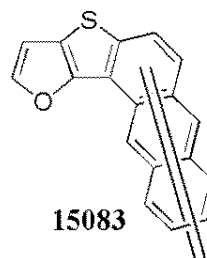
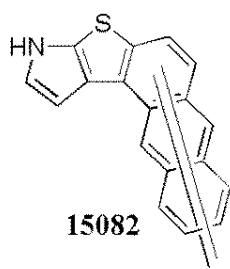
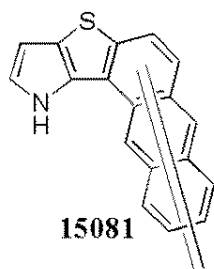
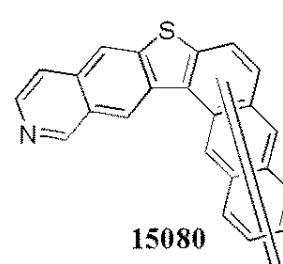
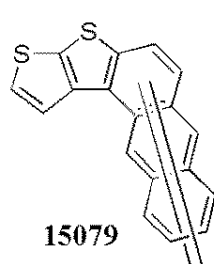
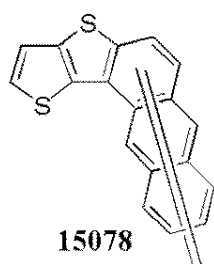
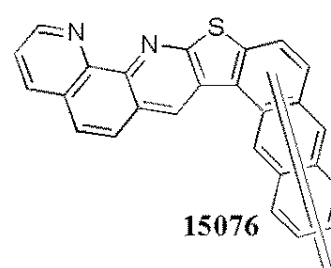
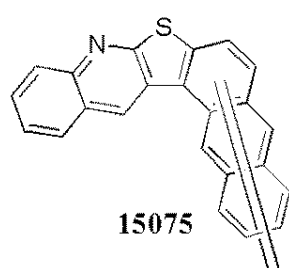
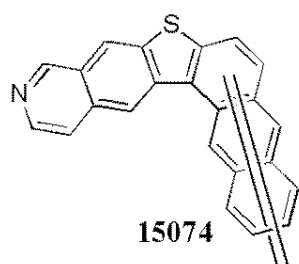
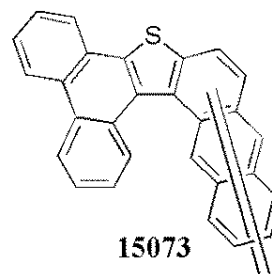
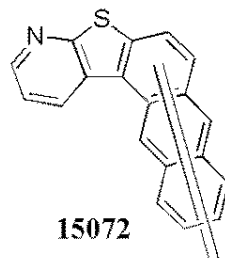
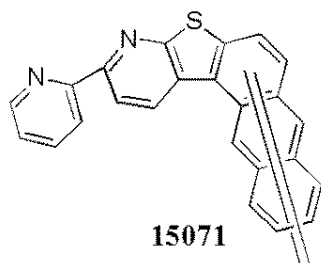
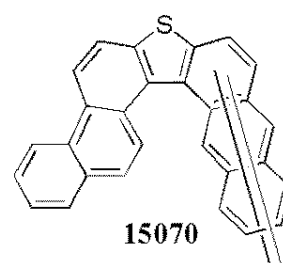
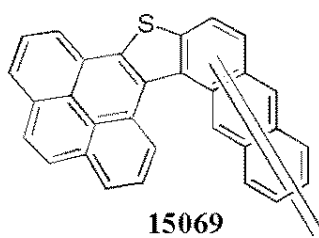
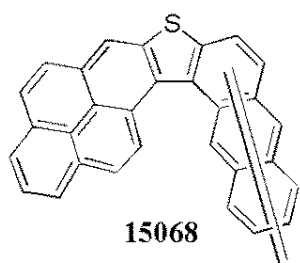


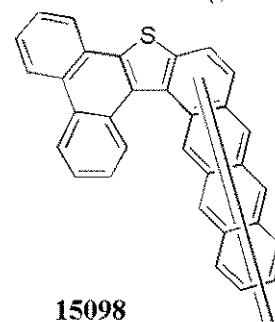
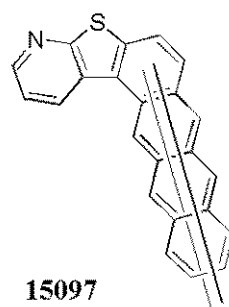
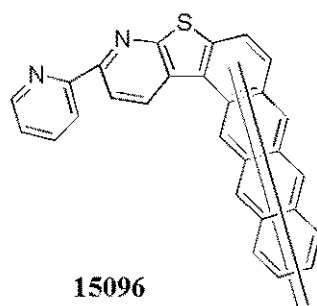
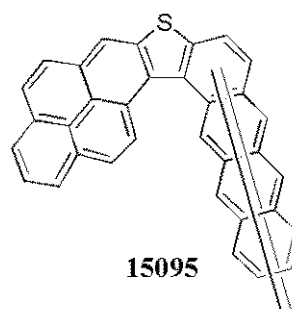
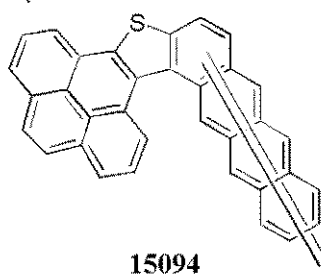
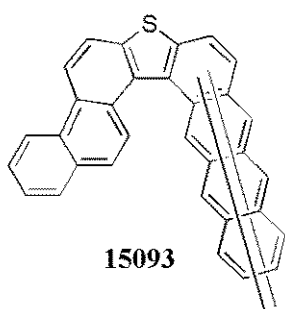
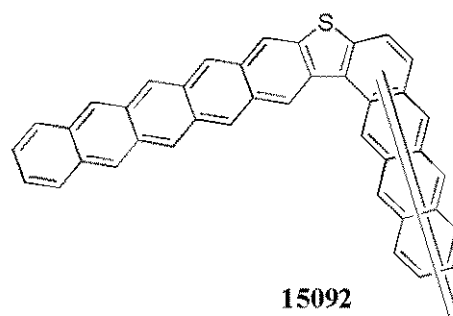
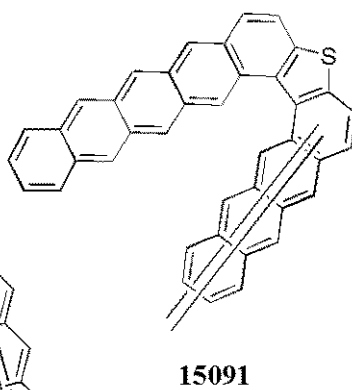
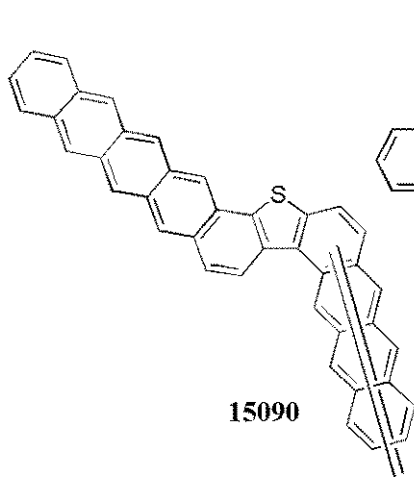
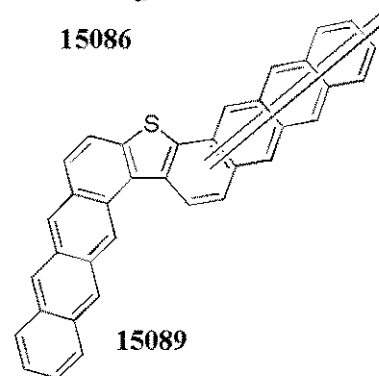
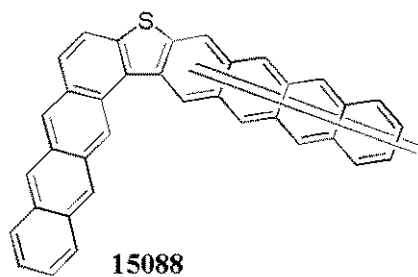
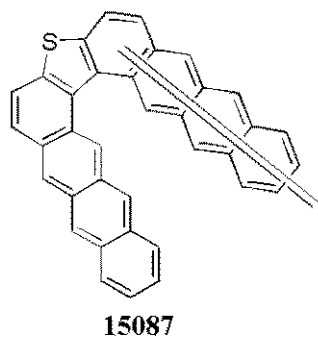
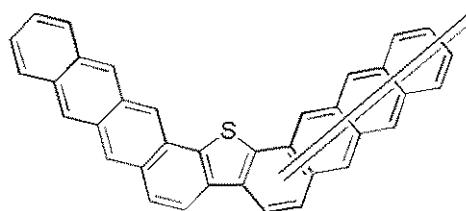
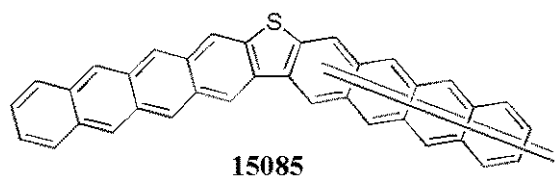
10

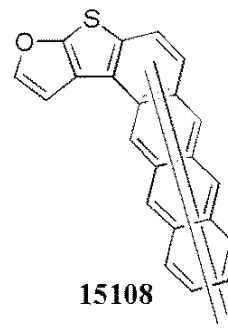
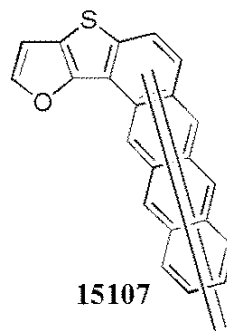
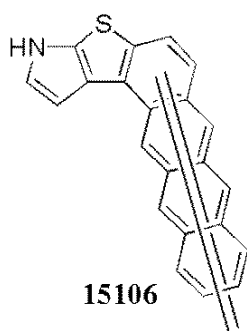
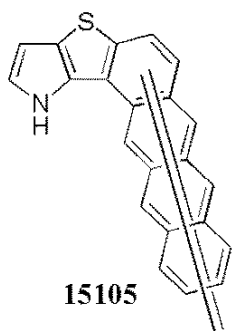
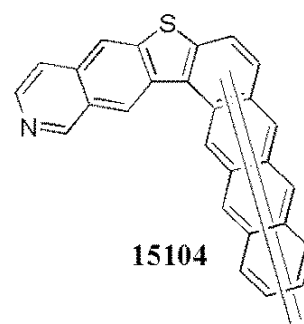
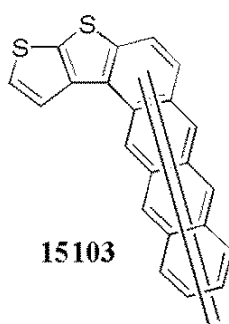
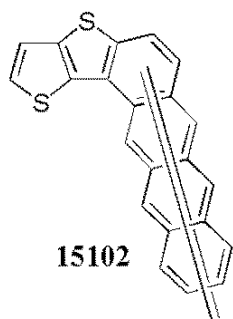
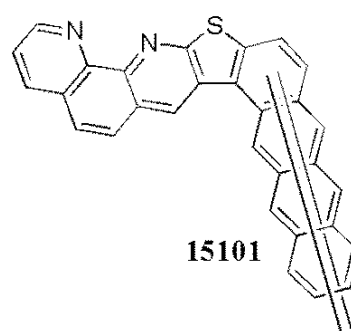
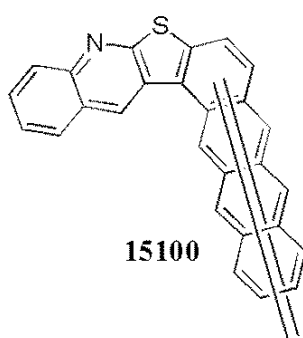
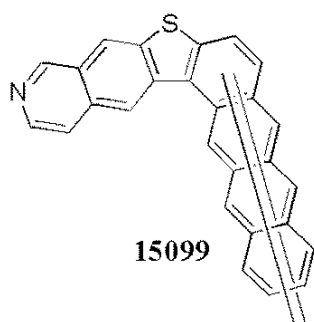
20

30

【 0 0 3 2 】





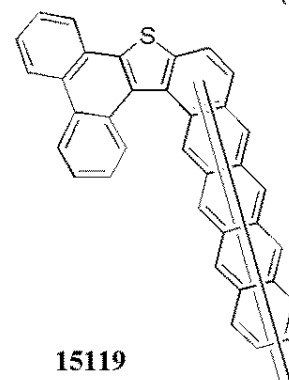
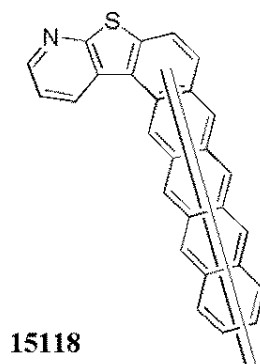
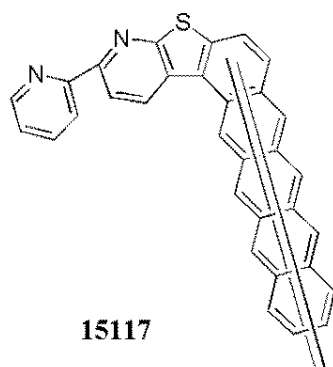
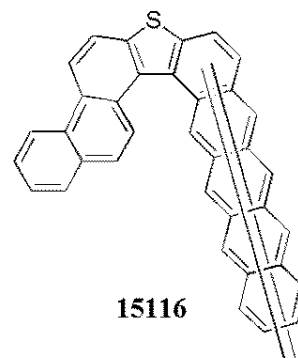
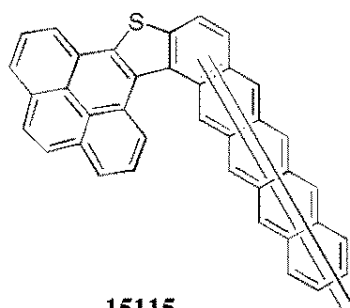
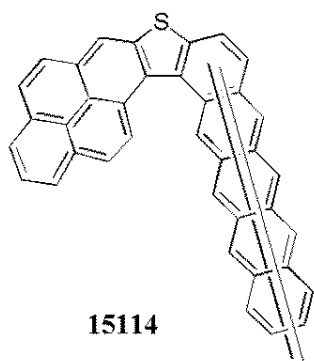
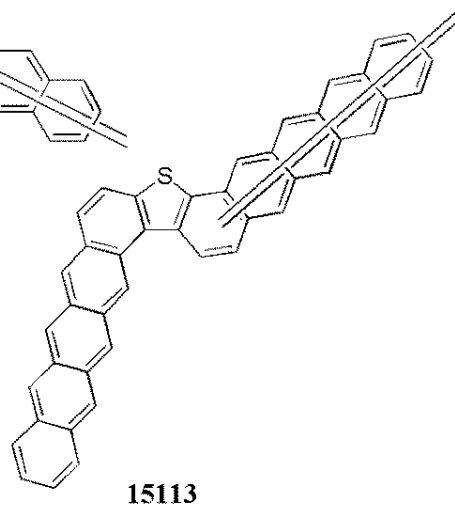
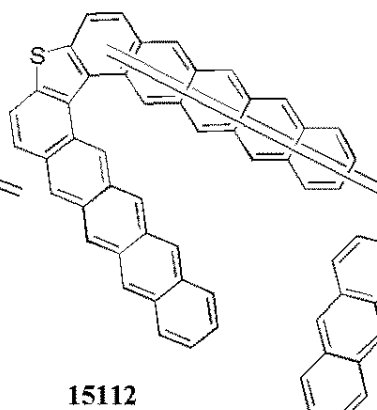
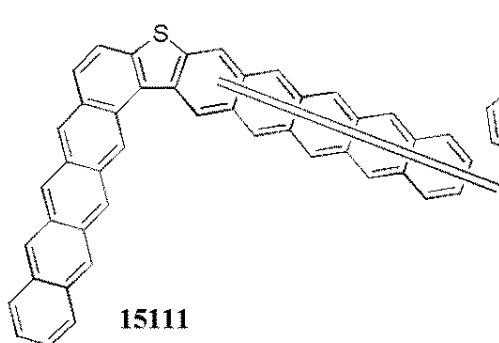
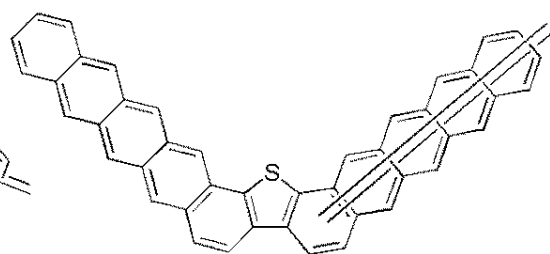
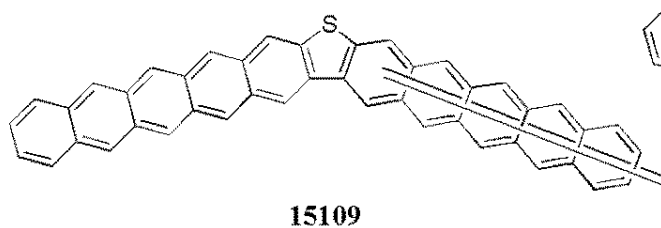


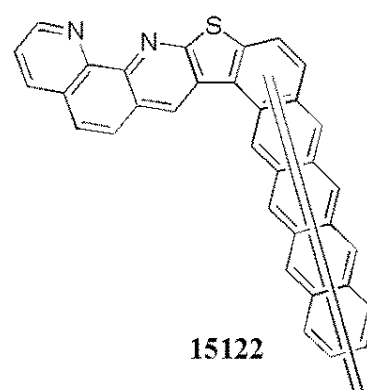
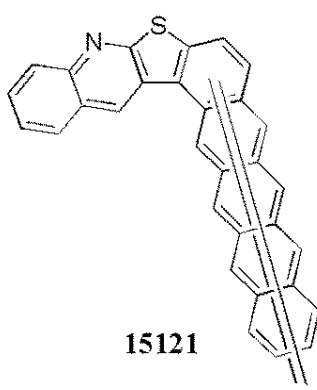
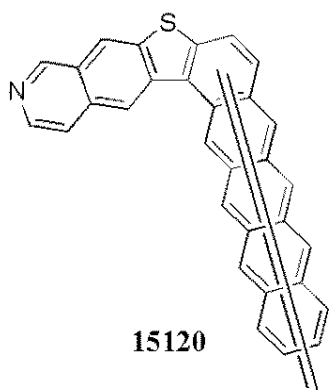
【 0 0 3 5 】

10

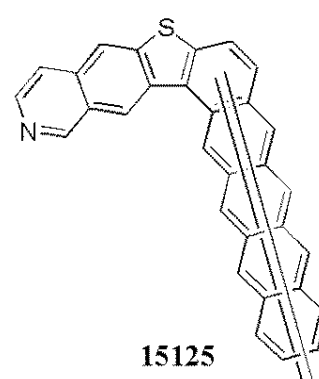
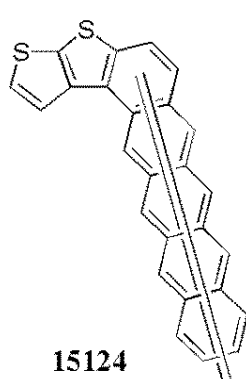
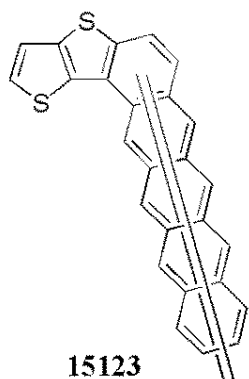
20

30

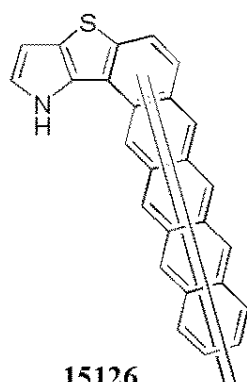




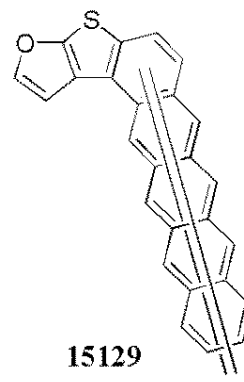
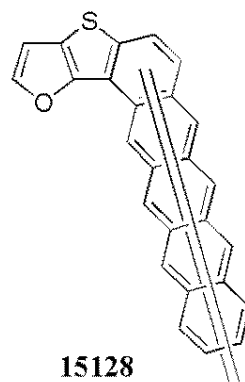
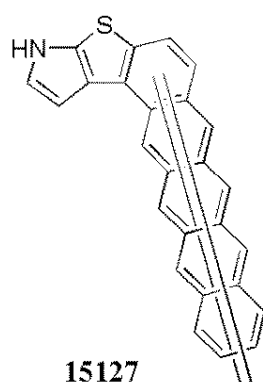
10



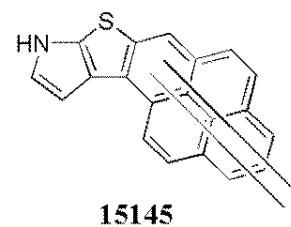
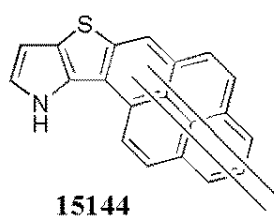
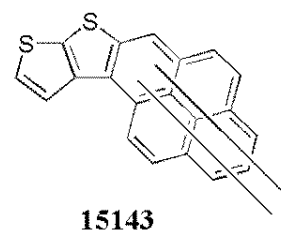
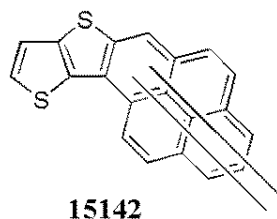
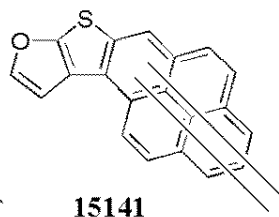
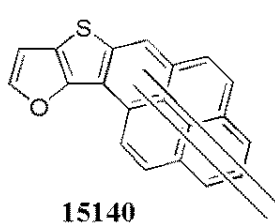
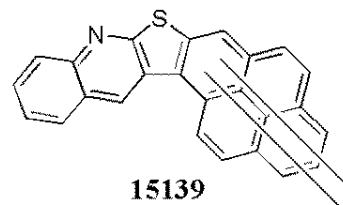
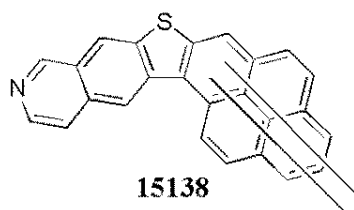
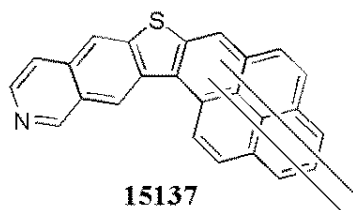
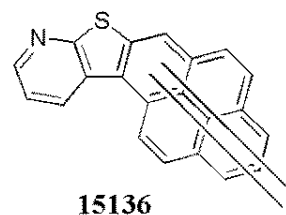
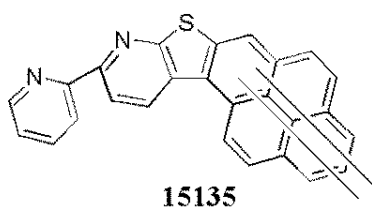
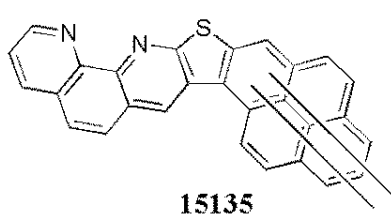
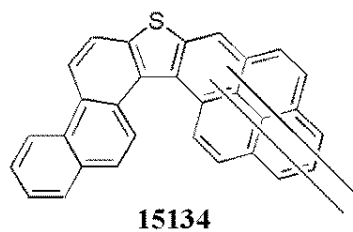
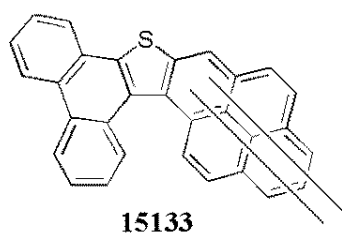
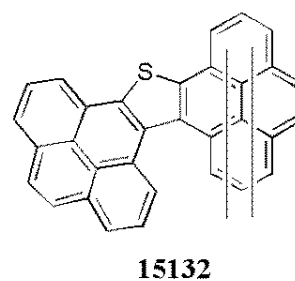
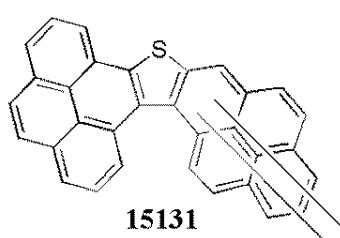
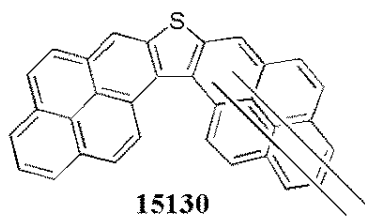
20

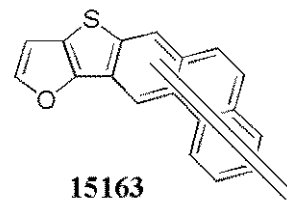
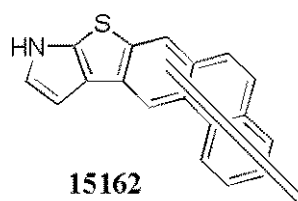
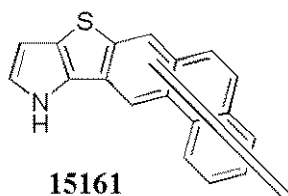
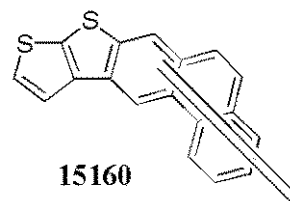
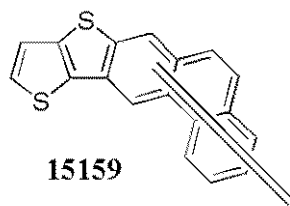
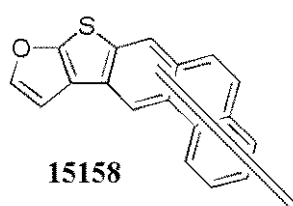
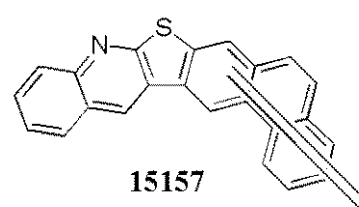
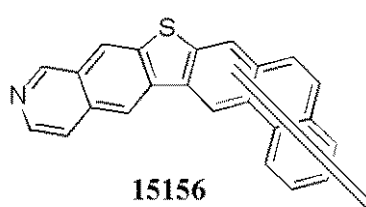
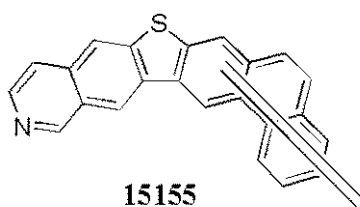
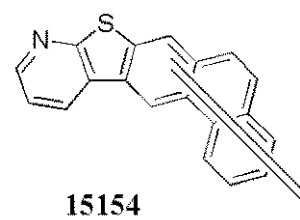
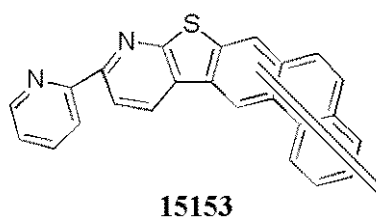
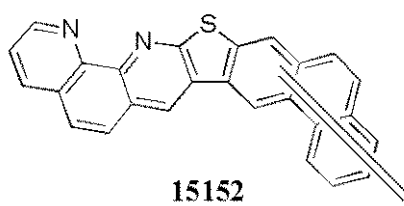
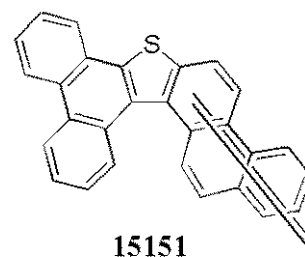
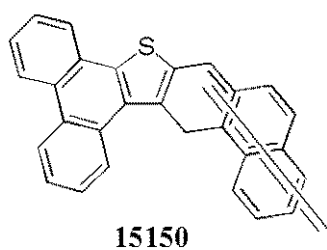
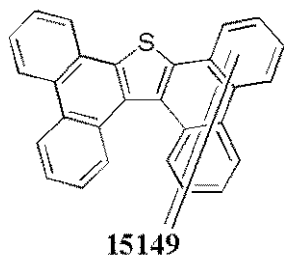
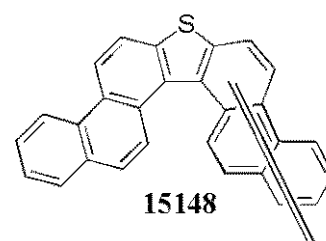
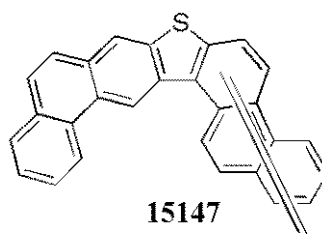
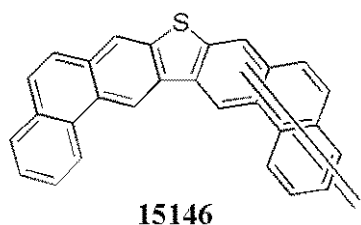


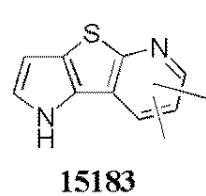
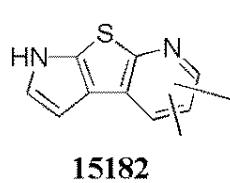
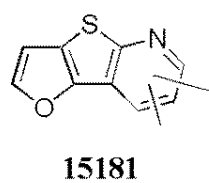
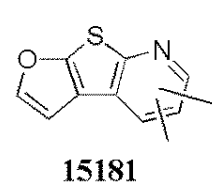
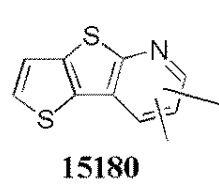
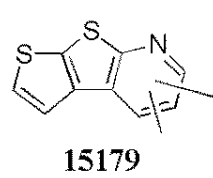
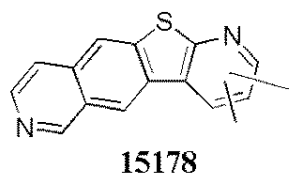
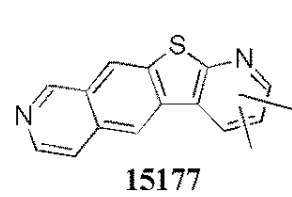
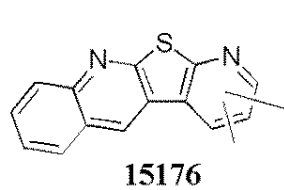
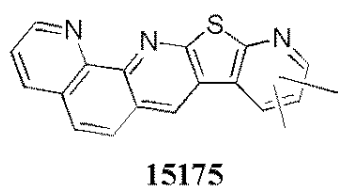
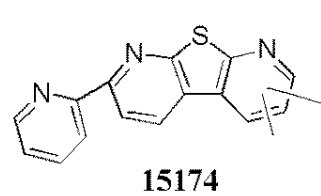
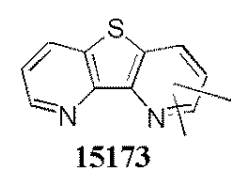
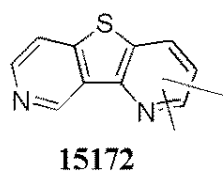
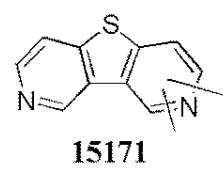
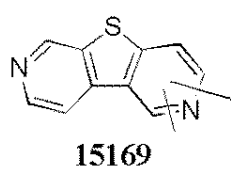
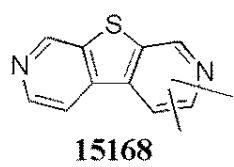
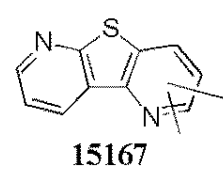
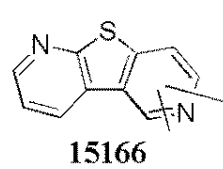
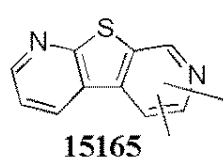
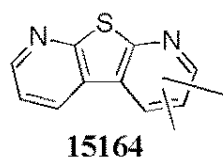
【 0 0 3 7 】



30





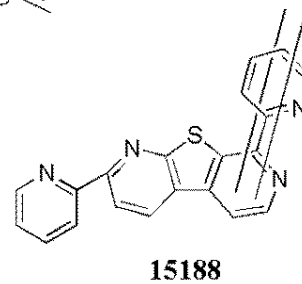
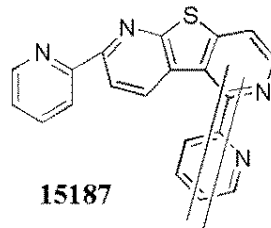
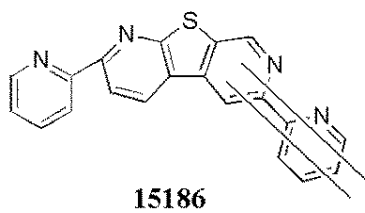
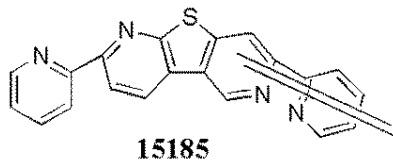
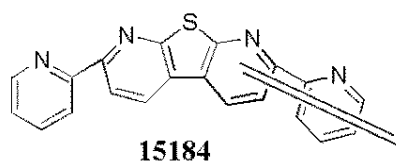


【 0 0 4 0 】

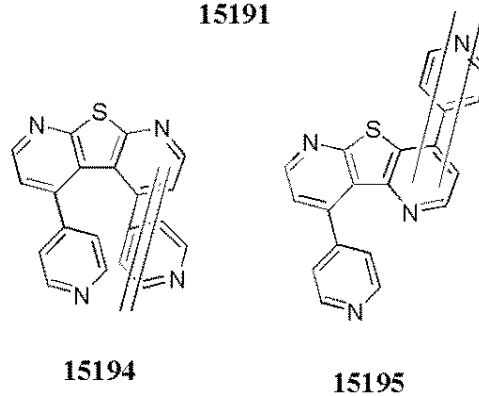
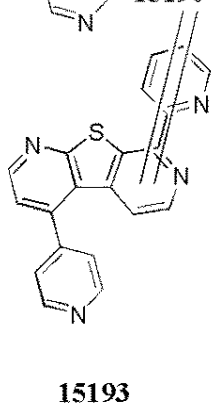
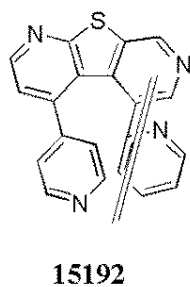
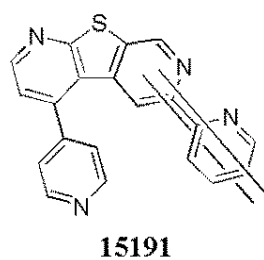
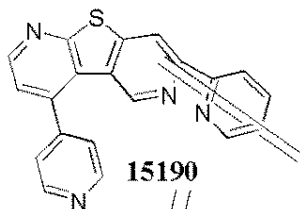
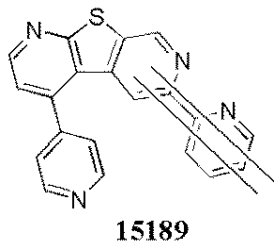
10

20

30

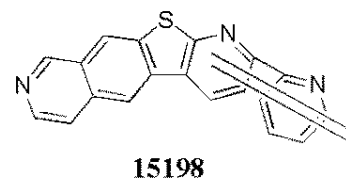
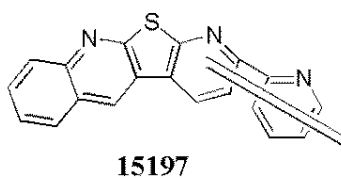
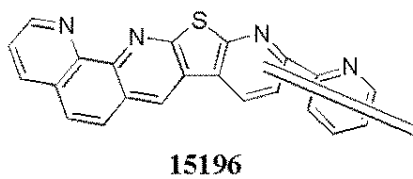


10

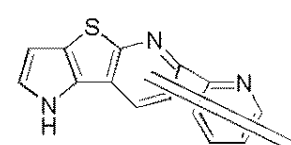
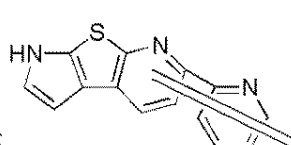
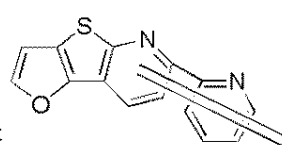
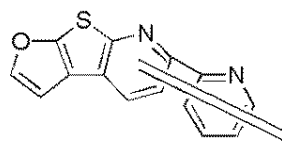
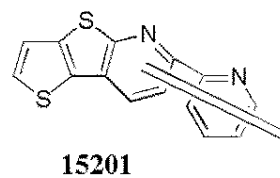
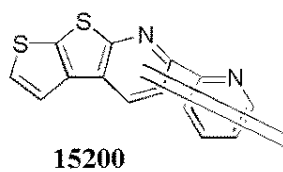
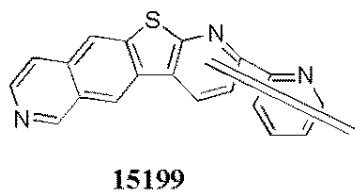


15195

20

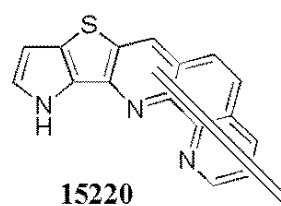
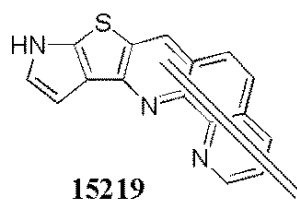
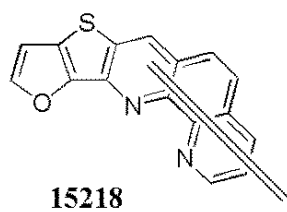
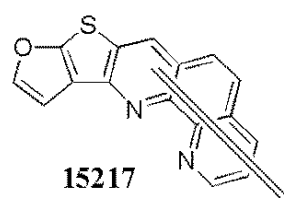
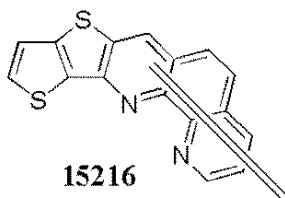
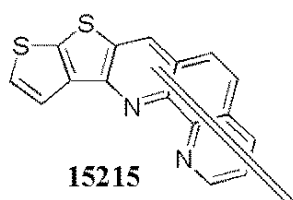
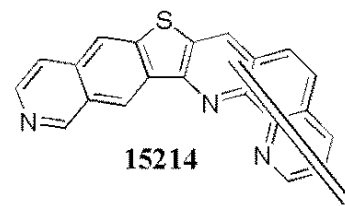
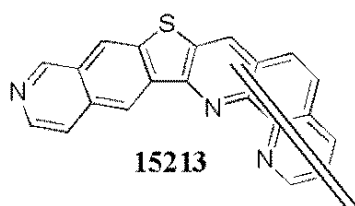
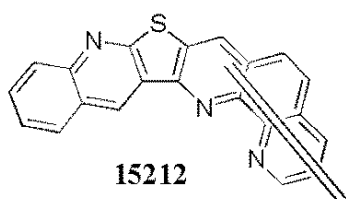
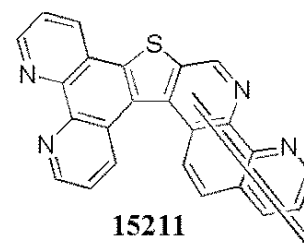
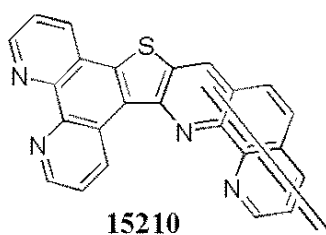
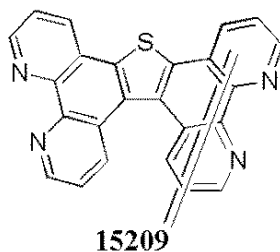
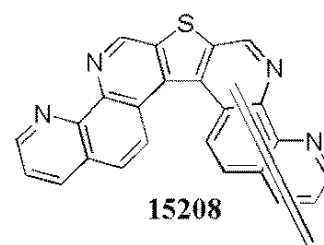
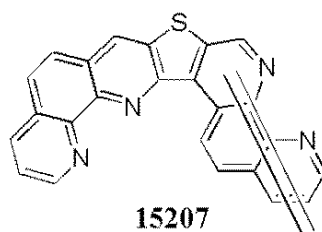
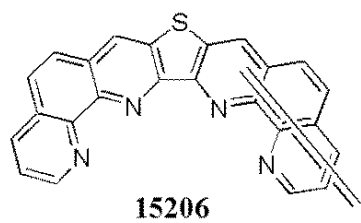


30



40

【 0 0 4 1 】

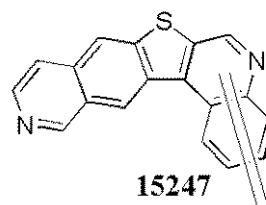
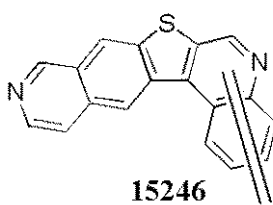
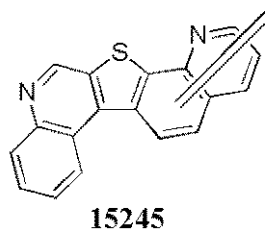
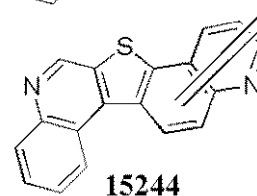
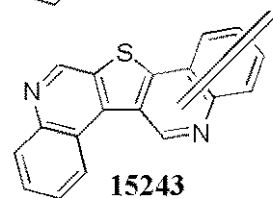
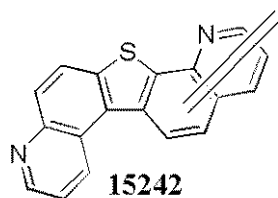
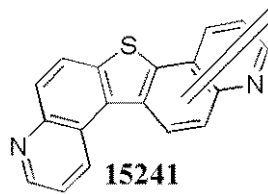
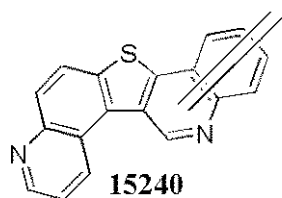
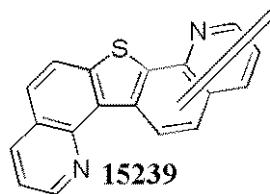
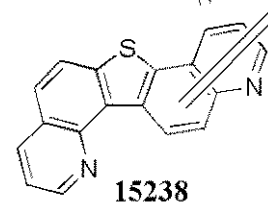
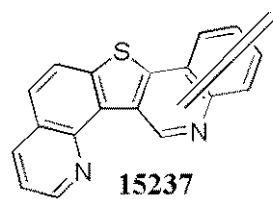
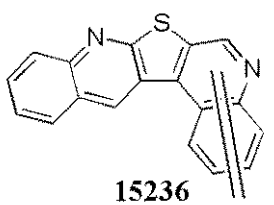
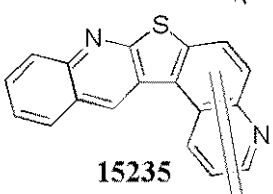
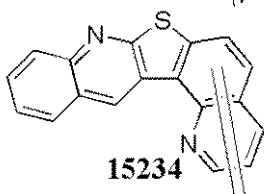
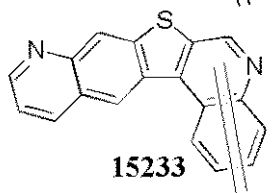
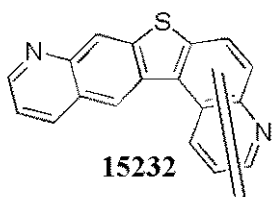
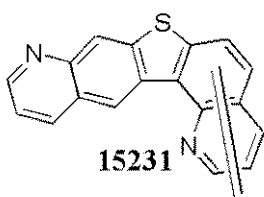
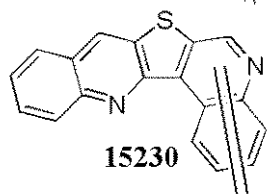
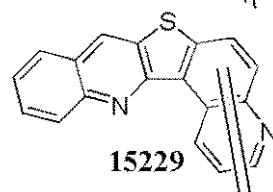
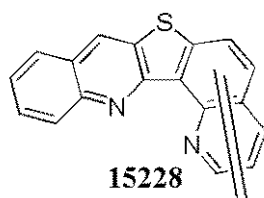
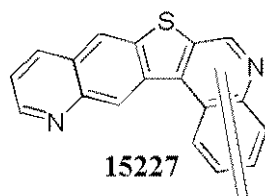
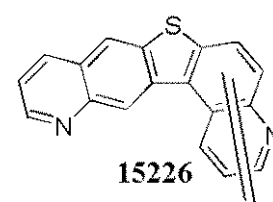
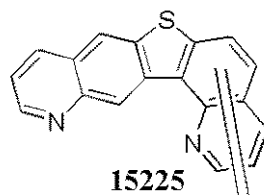
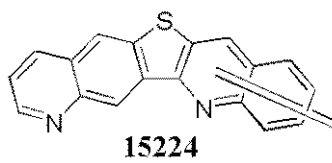
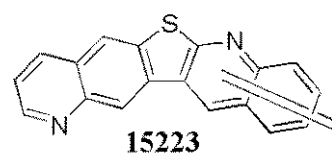
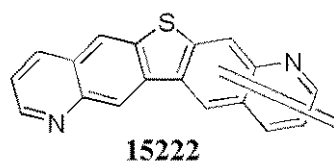
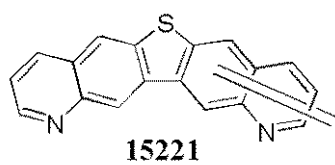


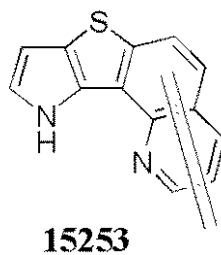
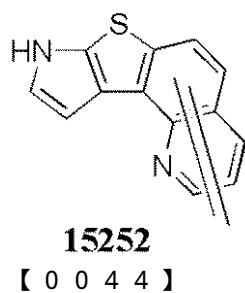
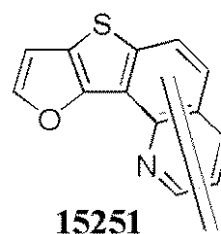
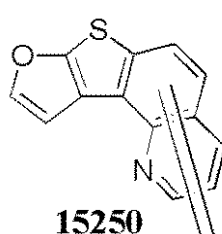
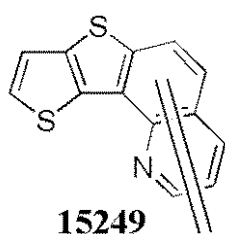
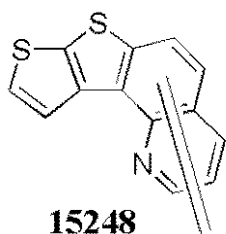
【 0 0 4 2 】

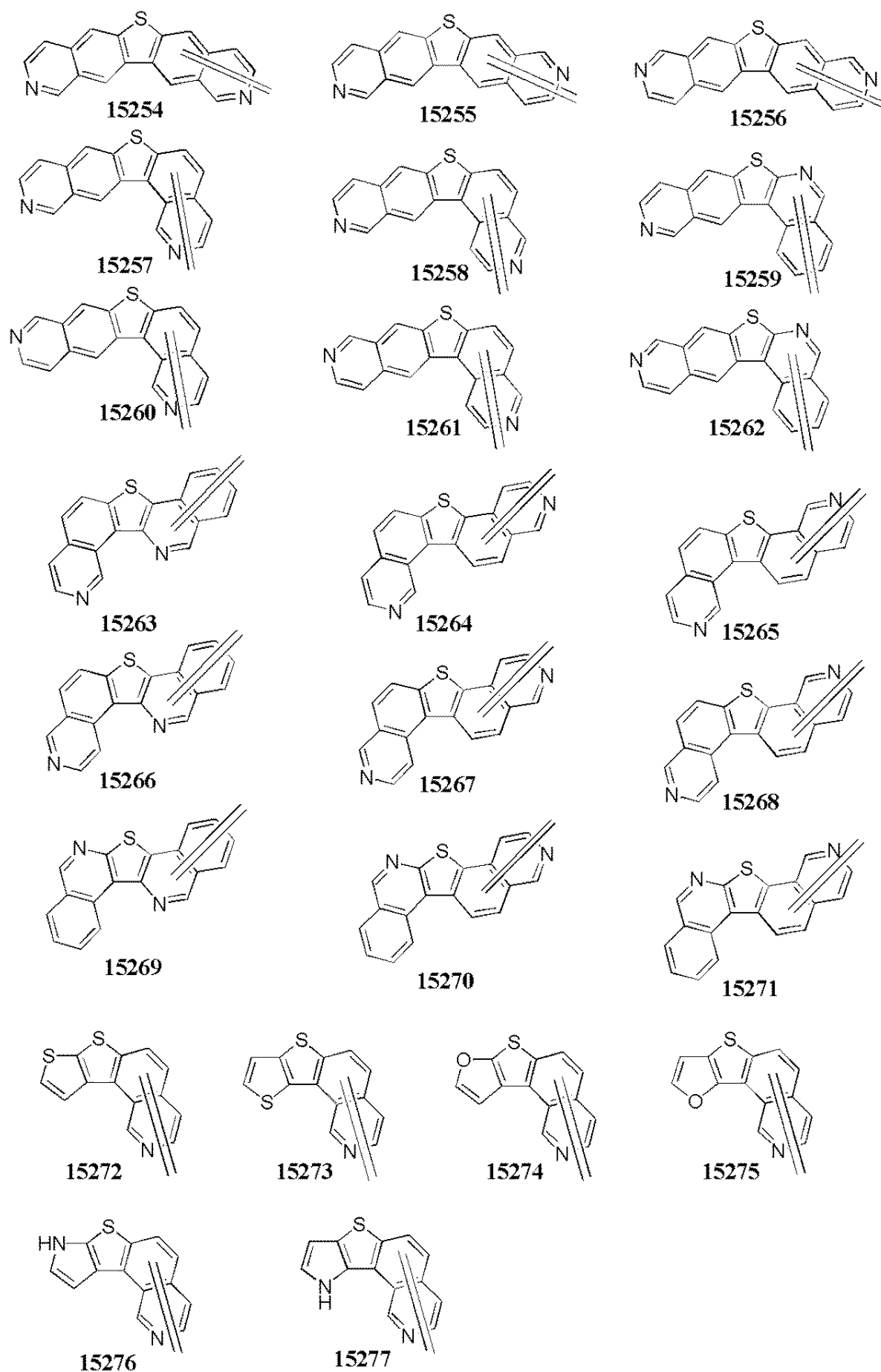
10

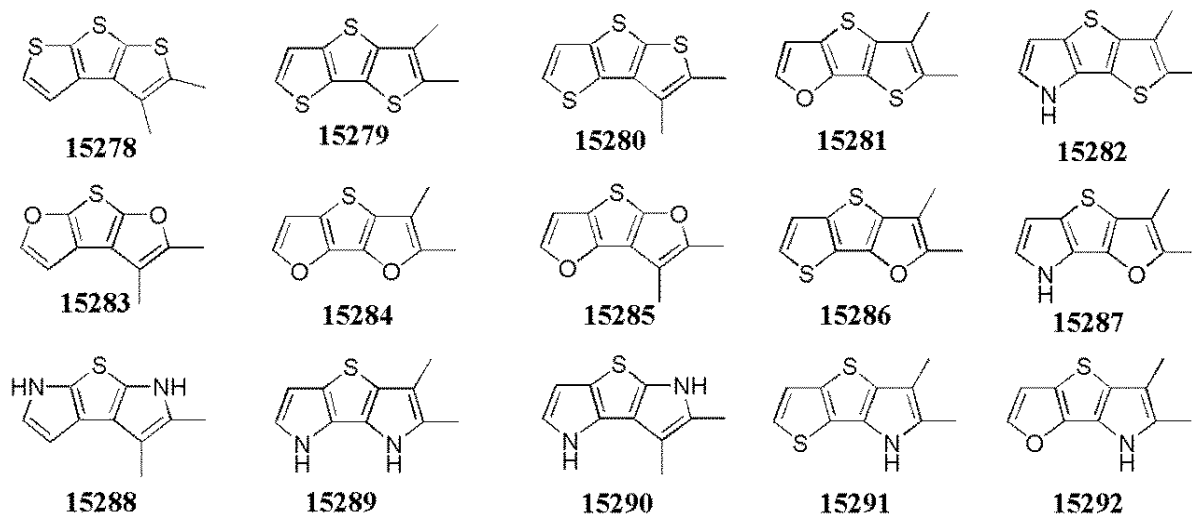
20

30









10

【 0 0 4 6 】

上記式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)または(1-5)で示される構造を含む繰り返し単位は、芳香環上及び/またはチオフェン環上にアルキル基、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよい。置換基はA環、B環、C環、D環、E環、F環およびG環上に有することができ、上記式(1-1)、(1-2)の場合にはチオフェン環上にも有することができる。また、置換基が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

20

【 0 0 4 7 】

ここに、アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1~20程度であり、好ましくは炭素数3~20である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-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、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などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

30

【 0 0 4 8 】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1~20程度であり、好ましくは炭素数3~20である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-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、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基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

40

【 0 0 4 9 】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1~20程度であり、好ましくは炭素数3~20である。具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-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

50

クチルチオ基、2 - エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7 - ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2 - エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7 - ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0050】

アリール基は、炭素数は通常6 ~ 60程度であり、好ましくは7 ~ 48である。具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1 ~ 12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ 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、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ 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。ここに、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。

10

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i - プロピルオキシ、ブトキシ、i - ブトキシ、t - ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7 - ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基として具体的に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、i - プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、i - 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などが例示される。

20

【0051】

アリールオキシ基としては、炭素数は通常6 ~ 60程度であり、好ましくは7 ~ 48である。具体的には、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などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ 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が好ましい。

30

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i - プロピルオキシ、ブトキシ、i - ブトキシ、t - ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7 - ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基として具体的に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、i - プロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、i - 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などが例示される。

40

【0052】

アリールチオ基としては、炭素数は通常6 ~ 60程度であり、好ましくは炭素数7 ~ 48である。具体的には、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などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ 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が好ましい。

【0053】

アリールアルキル基は、炭素数は通常7 ~ 60程度であり、好ましくは7 ~ 48である

50

。具体的には、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 - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ 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 - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0054】

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常 7 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 7 ~ 48 である。具体的には、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルブトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0055】

アリールアルキルチオ基は、炭素数は通常 7 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 7 ~ 48 である。具体的には、フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基が好ましい。

【0056】

アリールアルケニル基は、炭素数は通常 7 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 7 ~ 48 である。具体的には、フェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、1 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、2 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0057】

アリールアルキニル基は、炭素数は通常 7 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 7 ~ 48 である。具体的には、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 - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ 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。

【0058】

置換アミノ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基から選ばれる 1 または 2 個の基で置換されたアミノ基をいい、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基は置換基を有していてもよい。炭素数は該置換基の炭素数を含めないで通常 1 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 48 である。

【0059】

具体的には、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、i - 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、i - 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、ピロリジル基、ピペリジル基、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、ピラジルアミノ基、トリアジ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 - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示される。

【0060】

置換シリル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基をいい、炭素数は通常1～60程度であり、好ましくは炭素数3～48である。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

10

【0061】

具体的には、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 - i - プロピルシリル基、ジメチル - i - プロピルシリル基、ジエチル - i - プロピルシリル基、t - ブチルシリ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などが例示される。

20

【0062】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

【0063】

アシル基は、炭素数は通常2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18である。具体的には、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などが例示される。

30

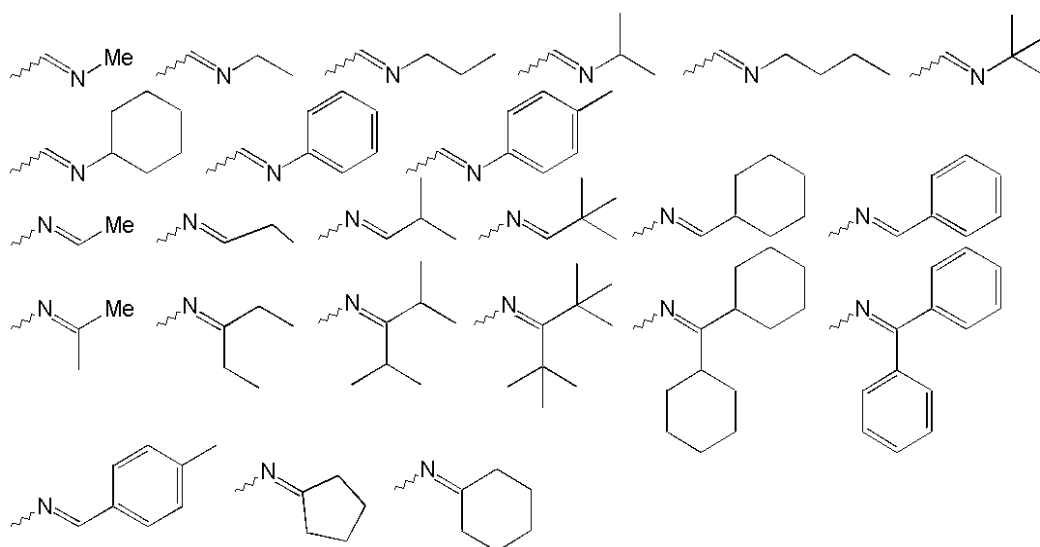
【0064】

アシルオキシ基は、炭素数は通常2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18である。具体的には、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などが例示される。

【0065】

イミノ基は、炭素数2～20程度であり、好ましくは炭素数2～18である。具体的には、以下の構造式で示される基などが例示される。

40



10

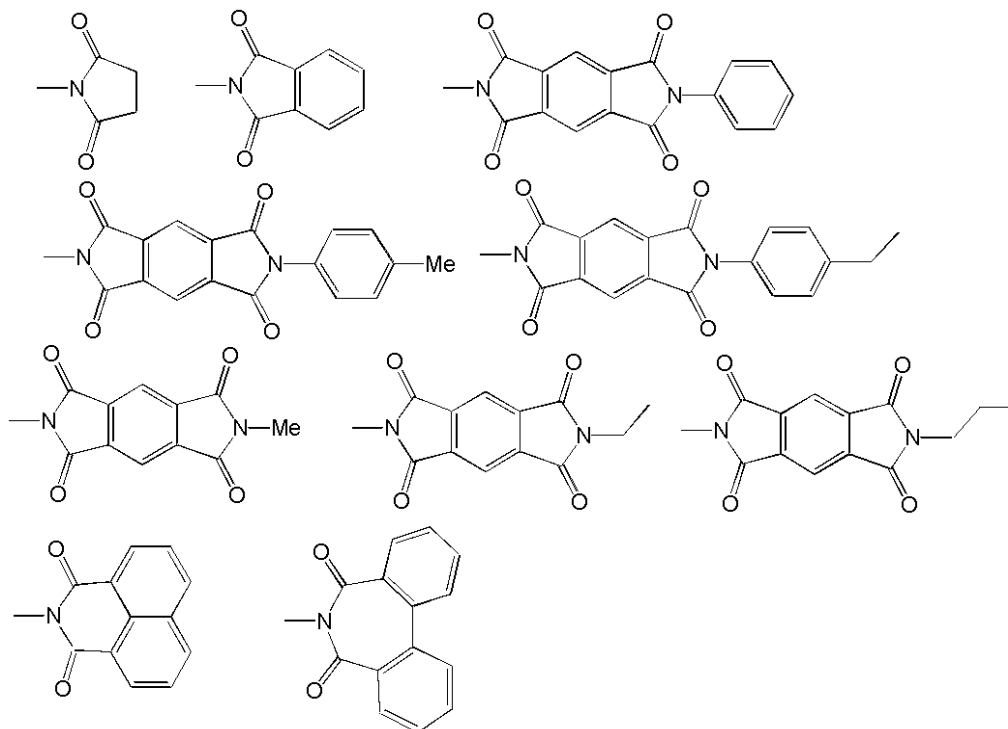
【 0 0 6 6 】

アミド基は、炭素数は通常 2 ~ 20 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 18 である。具体的には、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、などが例示される。

20

【 0 0 6 7 】

イミド基は通常炭素数 2 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 48 である。具体的には以下に示す基が例示される。



30

40

【 0 0 6 8 】

1 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 1 個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常 4 ~ 60 程度であり、好ましくは 4 ~ 20 である。なお、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、燐、硼素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニ

50

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、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0069】

置換カルボキシル基は、通常炭素数2～60程度であり、好ましくは炭素数2～48である。アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシル基をいい、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、*i*-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、*i*-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、ピリジリオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換カルボキシル基の炭素数には該置換基の炭素数は含まれない。

【0070】

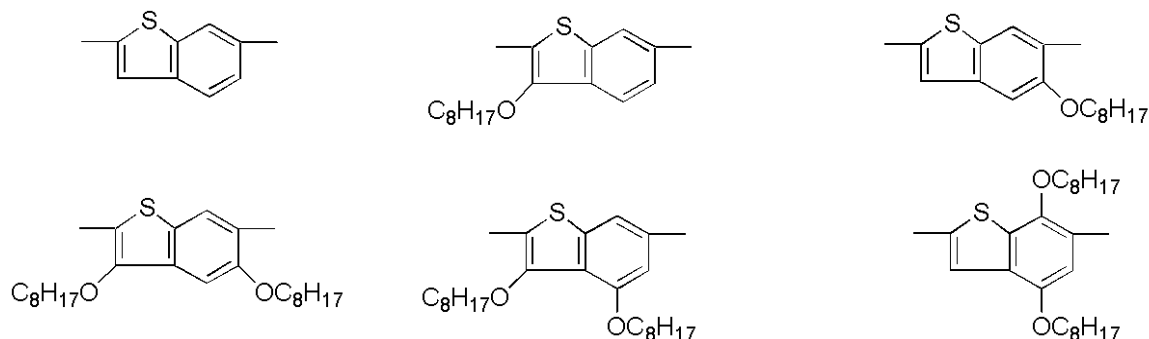
上記のうち、アルキル鎖を含む基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、 $4-C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。また、2つのアルキル鎖の先端が連結されて環を形成していても良い。さらに、アルキル鎖の一部のメチル基やメチレン基がヘテロ原子を含む基や一つ以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

【0071】

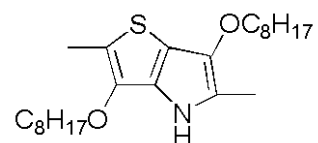
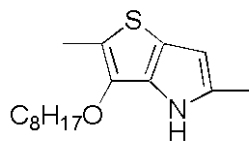
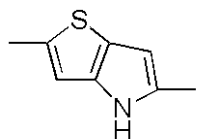
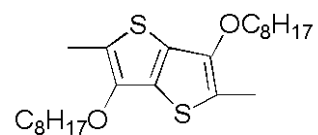
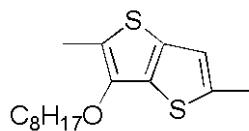
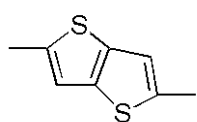
さらに、置換基の例のうち、アリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

【0072】

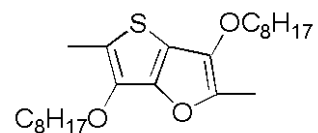
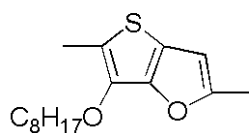
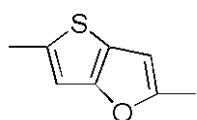
チオフェン縮合環単位のなかで、式(1-1)で示される構造を含むものの具体例としては、



【0073】



10

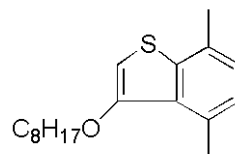
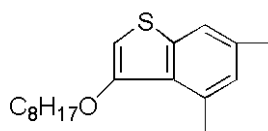
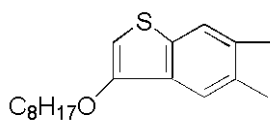
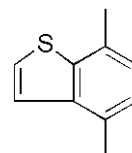
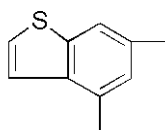
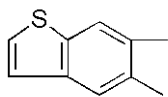


が挙げられる。

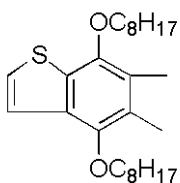
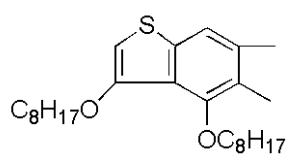
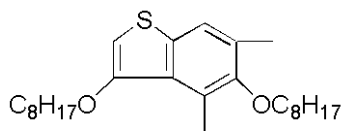
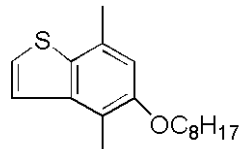
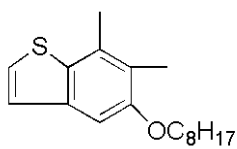
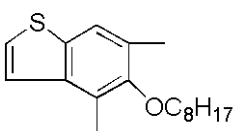
【 0 0 7 4 】

チオフエン縮合環単位のなかで、式 (1 - 2) で示される構造を含むものの具体例としては、

20

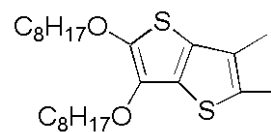
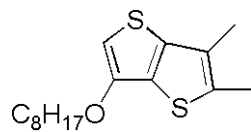
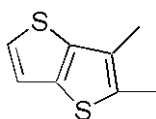
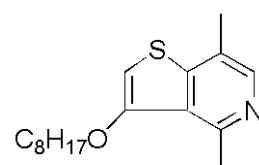
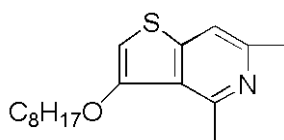
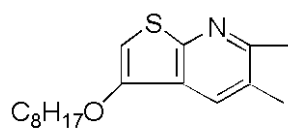


30

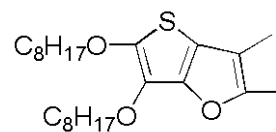
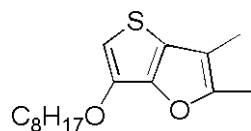
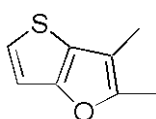
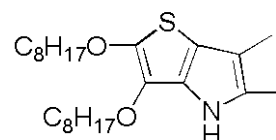
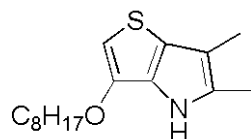
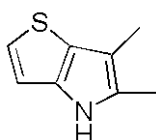


40

【 0 0 7 5 】



10

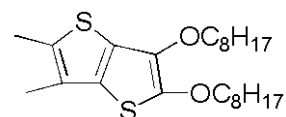
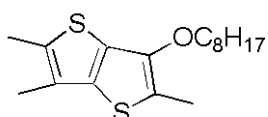
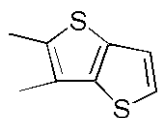


20

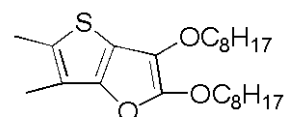
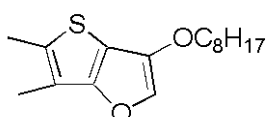
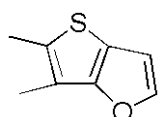
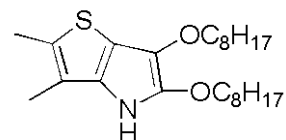
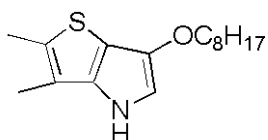
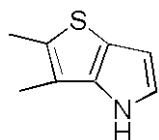
が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

チオフエン縮合環単位の中で、式 (1 - 3) で示される構造を含むものの具体例としては、



30

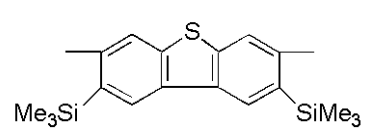
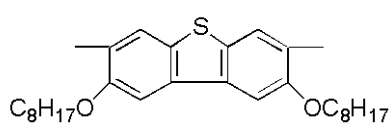
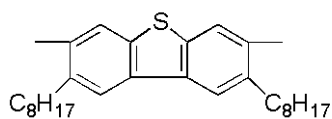
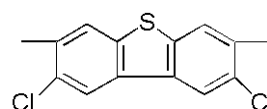
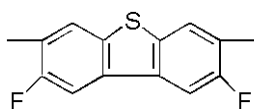
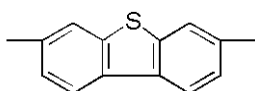


40

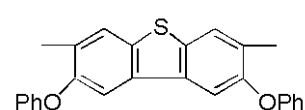
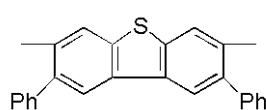
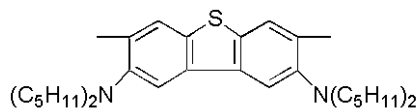
が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

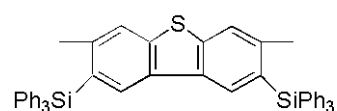
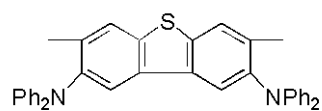
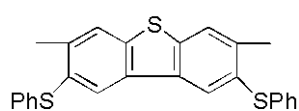
チオフエン縮合環単位の中で、式 (1 - 4) で示される構造を含むものの具体例としては、



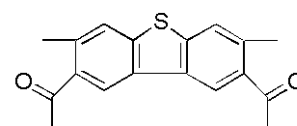
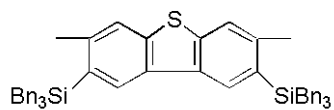
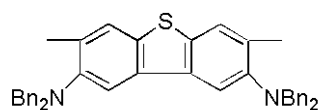
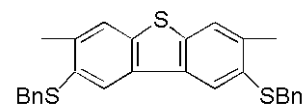
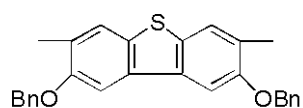
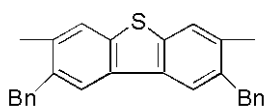
【 0 0 7 8 】



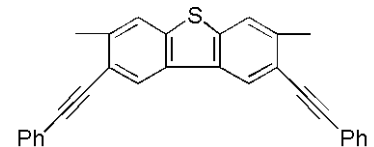
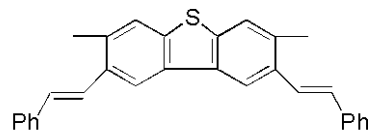
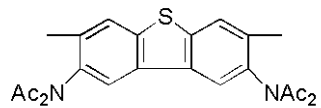
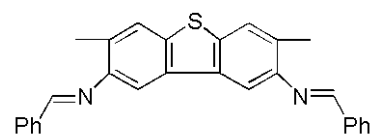
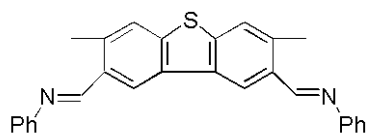
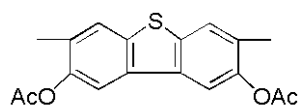
10



20

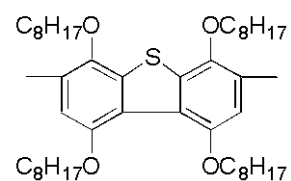
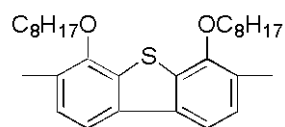
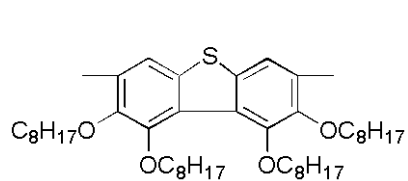
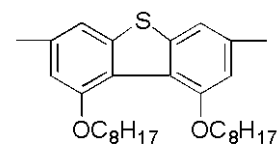
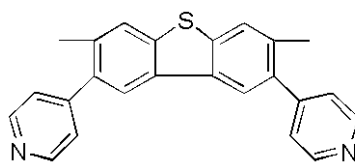
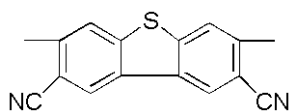


30



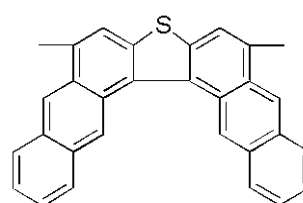
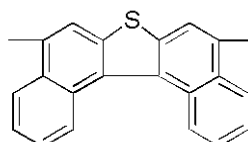
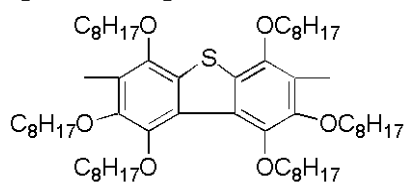
40

【 0 0 7 9 】



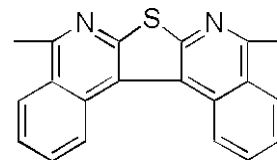
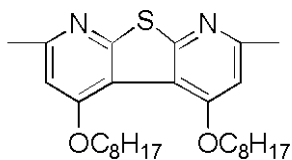
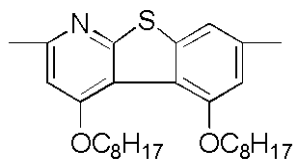
10

【 0 0 8 0 】

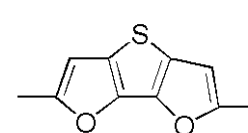
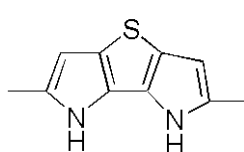
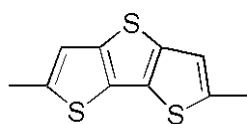


【 0 0 8 1 】

20



【 0 0 8 2 】

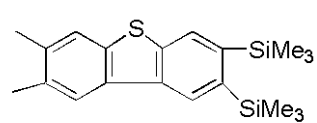
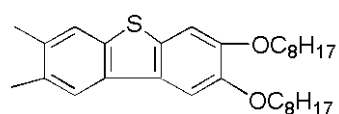
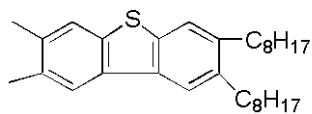
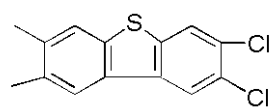
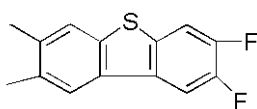
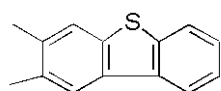


30

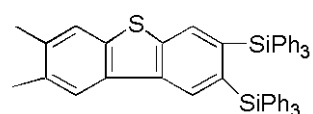
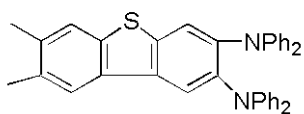
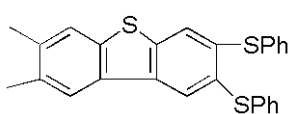
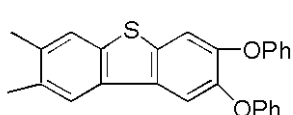
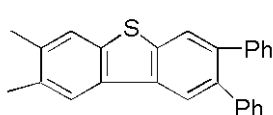
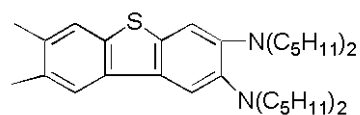
が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

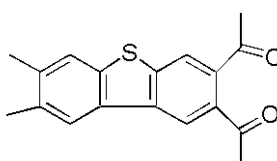
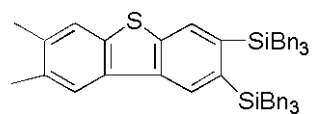
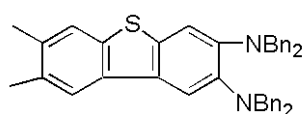
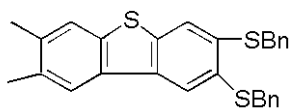
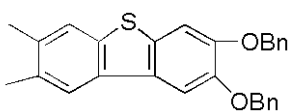
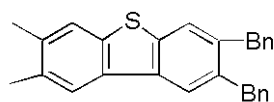
チオフェン縮合環単位のなかで、式(1-5)で示される構造を含むものの具体例としては、



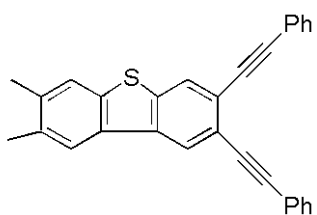
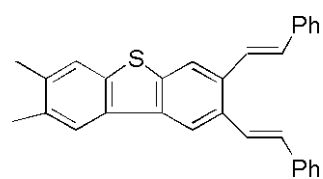
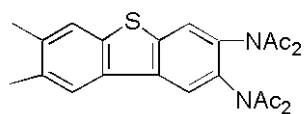
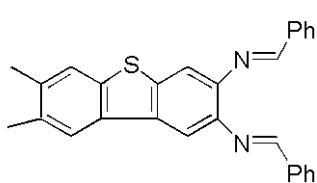
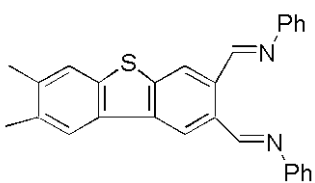
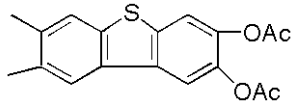
10



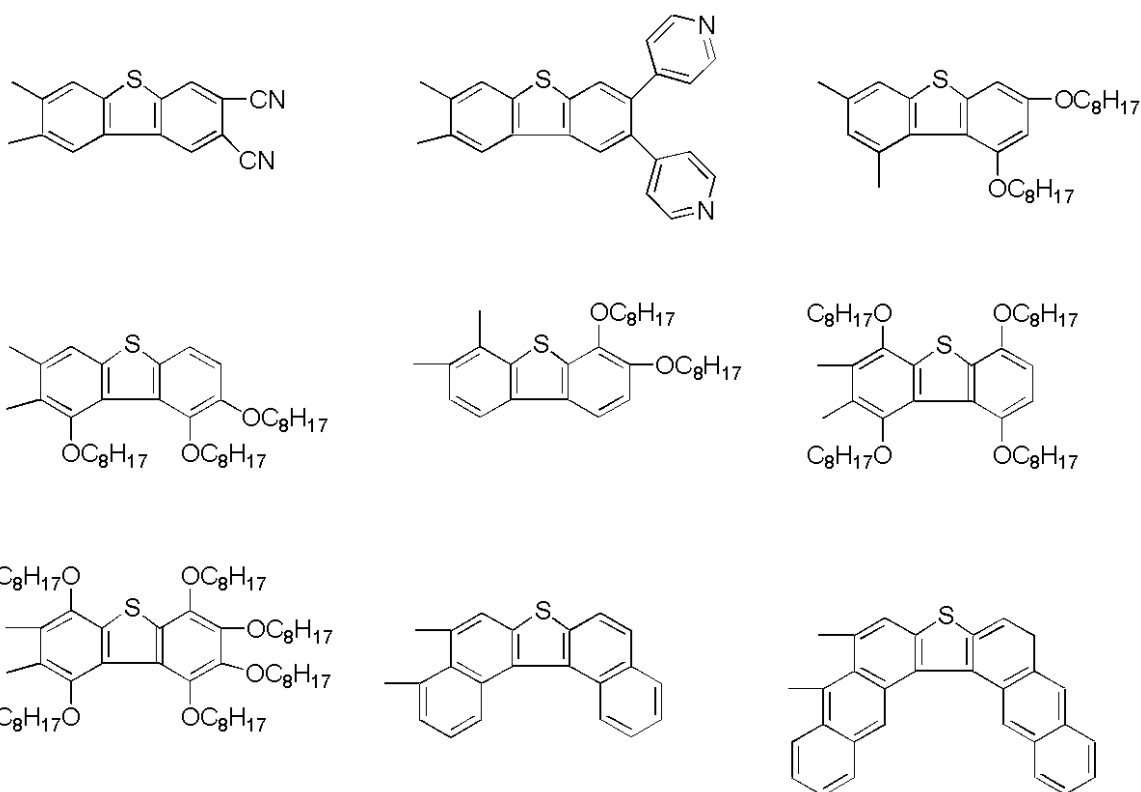
20



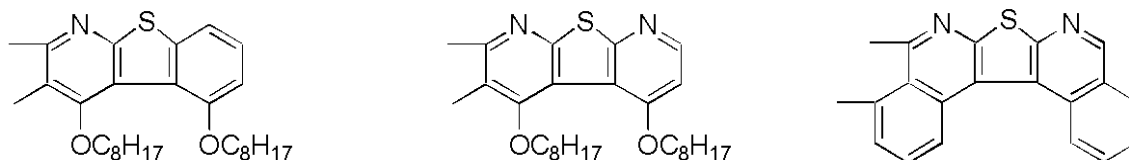
30



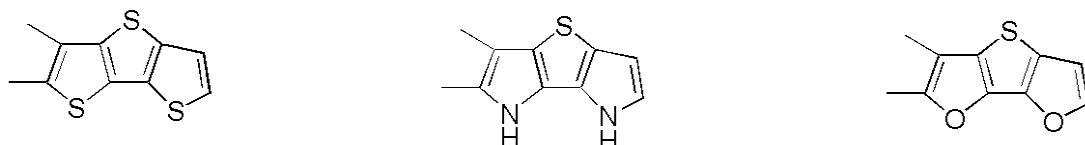
40



【 0 0 8 5 】



【 0 0 8 6 】



が挙げられる。

式中、Me はメチル基、Ph はフェニル基、Bn はベンジル基、Ac はアセチル基をそれぞれ表す。

【 0 0 8 7 】

上記式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)または(1-5)において、芳香環および/またはチオフェン環がアルキル基、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基およびシアノ基からなる群から選ばれる置換基を有していることが、高分子化合物の溶解性を高める観点、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点等から好ましい。

【 0 0 8 8 】

また該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、置換アミノ基、置換シリル基、フッ素原子、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基およびシアノ基が好ましく、中でもアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、

10

20

30

40

50

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がさらに好ましい。

【 0 0 8 9 】

具体的には上記式 (1 - 1) においては、A 環上および/またはチオフェン環上に、(1 - 2) においては、B 環上および/またはチオフェン環上に、(1 - 3) においてはC 環上に、(1 - 4) においては、D 環および/またはE 環上に (1 - 5) においては、F 環および/またはG 環上に有することが好ましい。

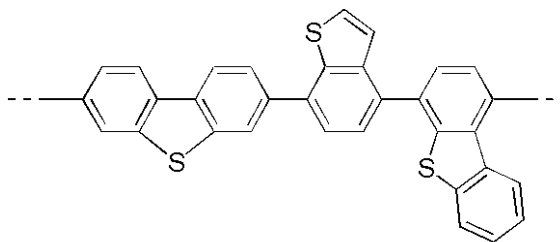
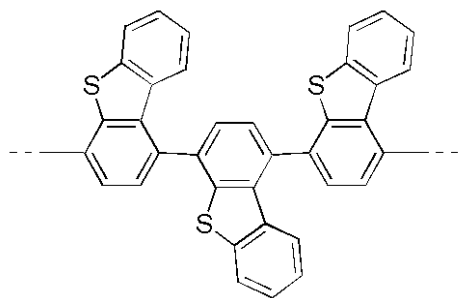
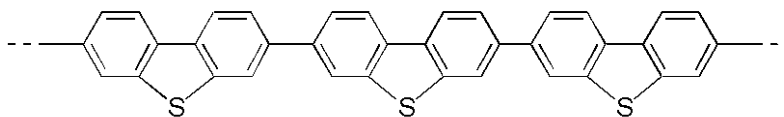
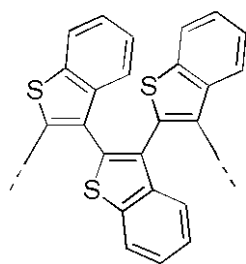
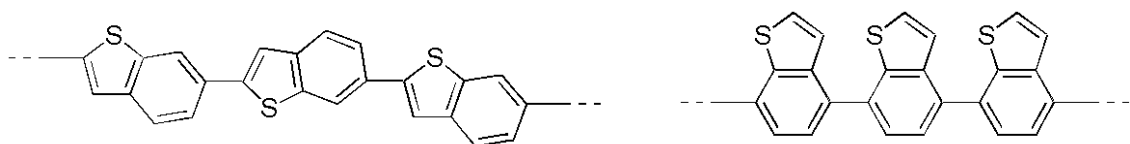
【 0 0 9 0 】

本発明の高分子化合物はチオフェン縮合環単位を 1 種または 2 種以上含む。

チオフェン縮合環単位において、チオフェン縮合環構造は、該単位を含む高分子化合物の主鎖となる部分にあってもよいし、側鎖となる部分にあってもよいが、主鎖となる部分にあることが好ましい。

【 0 0 9 1 】

チオフェン縮合環構造が主鎖にある場合の例としては、以下の構造が例示される。



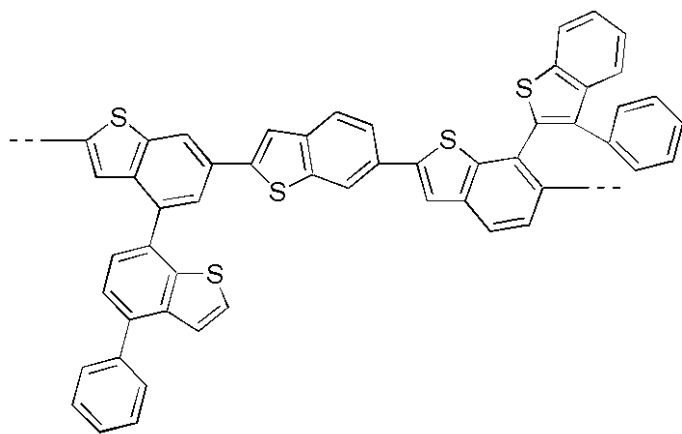
【 0 0 9 2 】

側鎖にある場合の例としては、以下の構造が例示される。

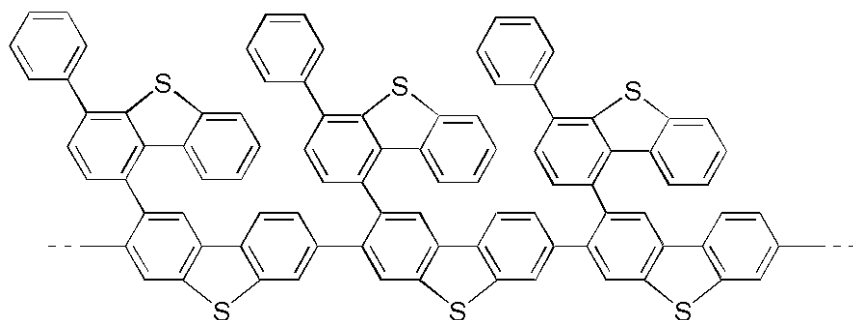
10

20

30



10



20

【0093】

またチオフエン縮合環単位のなかでは、チオフエン縮合構造のみからなる繰り返し構造単位が好ましい。

【0094】

本発明の高分子化合物のなかで、チオフエン縮合環単位が、式(1-1)または式(1-4)で示される構造を含む繰り返し単位であることが好ましい。

【0095】

また、P環、Q環、A環、B環、C環、D環、E環、F環およびG環として、芳香族炭化水素環のみを有するものが好ましい。

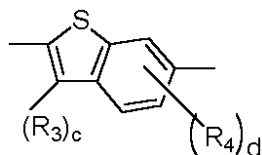
30

【0096】

中でも、チオフエン縮合環単位が、上記、式(1-1)または式(1-4)で示される構造を含み、かつA環、B環、C環、D環、E環、F環およびG環として、芳香族炭化水素環のみを有するものが好ましい。

【0097】

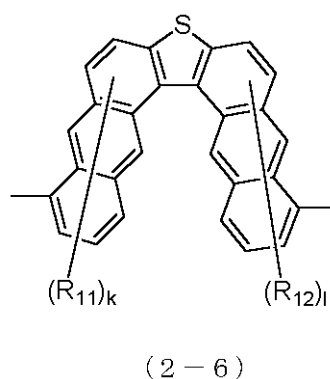
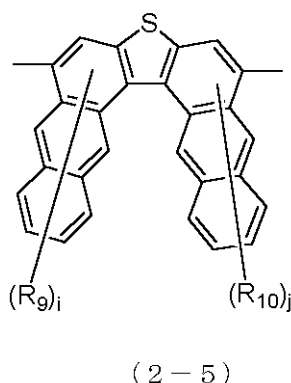
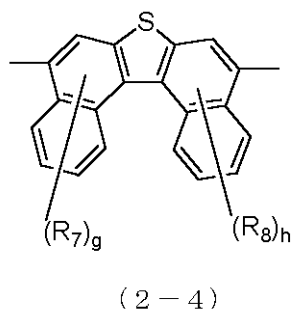
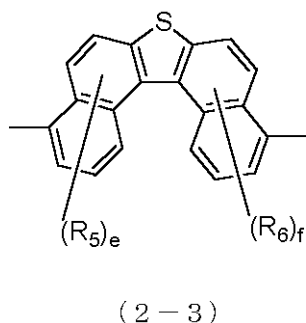
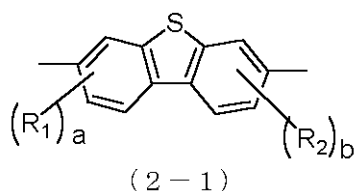
より好ましくは、式(1-1)の中では、



40

(2-2)

であり、式 1-4 の中では、



である。

【0098】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ独立に、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、または置換カルボキシル基を示す。 a および b はそれぞれ独立に0～3の整数を示す。 c は0または1を示す。 d は0～3の整数を示す。 e 、 f 、 g および h はそれぞれ独立に0～5の整数を示す。 i 、 j 、 k および l はそれぞれ独立に0～7の整数を示す。

【0099】

溶解性を高める観点、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点などからは、繰り返し単位が、置換基を有すること、すなわち、式(2-1)の $a+b$ 、式(2-2)の $c+d$ 、式(2-3)の $e+f$ 、式(2-4)の $g+h$ 、式(2-5)の $i+j$ 、式(2-6)の $k+l$ は1以上であることが好ましい。

【0100】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、および R_{12} がそれぞれ複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

【0101】

上記(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(2-5)および(2-6)から選ばれる繰り返し単位の中では、式(2-1)で示される繰り返し単位が好ましく、式(2-1)において、 R_1 および/または R_2 が炭素数3以上のアルキル基、炭素数3以

10

20

30

40

50

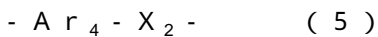
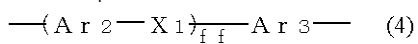
上のアルコキシ基、炭素数 3 以上のアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、1 価の複素環基の場合がより好ましい。

【0102】

チオフエン縮合環単位の量は、本発明の高分子化合物が有する全繰返し単位の合計の通常 1 モル % 以上 100 モル % 以下であり、20 モル % 以上であることが好ましく、30 モル % 以上 90 モル % 以下であることがさらに好ましい。

【0103】

本発明の高分子化合物は、蛍光強度を高める観点から、異なる置換基を有する、同じチオフエン縮合環構造を有するもの同士の共重合体、またはチオフエン縮合環単位と、それ以外の繰返し単位を、少なくとも 1 種類以上含む共重合体が好ましい。チオフエン縮合環単位以外繰返し単位としては、下記式 (3)、式 (4)、式 (5) または式 (6) で示される繰返し単位が好ましい。



【0104】

式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 はそれぞれ独立にアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $-CR_{13}=CR_{14}-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_{15})-$ 、または $-(SiR_{16}R_{17})_m-$ を示す。 R_{13} および R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、アリールアルキル基または置換アミノ基を示す。 ff は 0 ~ 2 の整数を示す。 m は 1 ~ 12 の整数を示す。 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【0105】

アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子 2 個を除いた原子団であり、通常炭素数は 6 ~ 60 程度であり、好ましくは 6 ~ 20 である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環 2 個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。

【0106】

アリーレン基としては、フェニレン基 (例えば、下図の式 1 ~ 3)、ナフタレンジイル基 (下図の式 4 ~ 13)、アントラセン - ジイル基 (下図の式 14 ~ 19)、ピフェニル - ジイル基 (下図の式 20 ~ 25)、フルオレン - ジイル基 (下図の式 36 ~ 38)、ターフェニル - ジイル基 (下図の式 26 ~ 28)、スチルベン - ジイル基 (下図の式 A ~ D)、ジスチルベン - ジイル基 (下図の式 E、F)、縮合環化合物基 (下図の式 29 ~ 38) などが例示される。中でもフェニレン基、ピフェニレン基、フルオレン - ジイル基、スチルベン - ジイル基が好ましい。

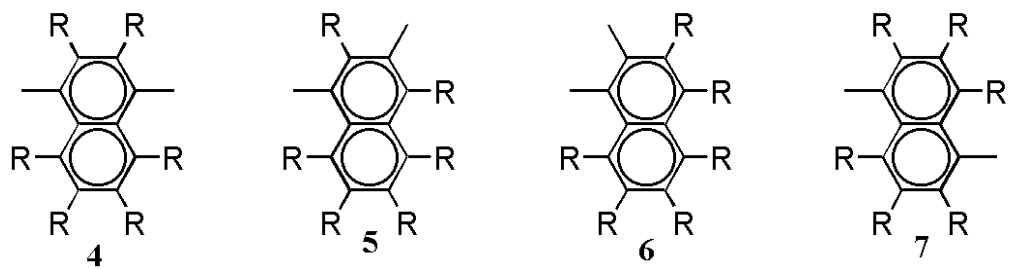
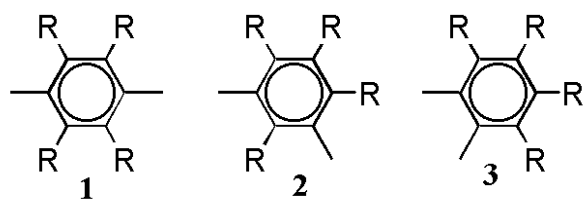
【0107】

10

20

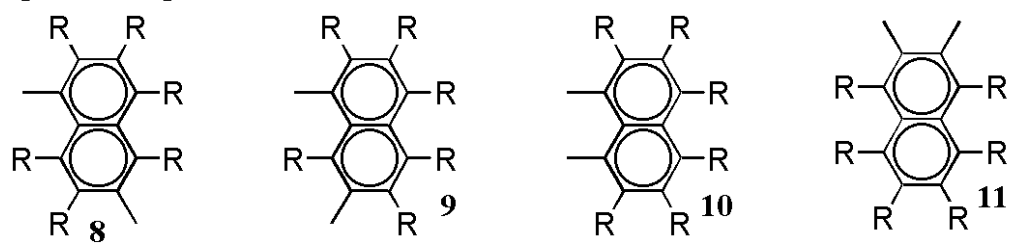
30

40

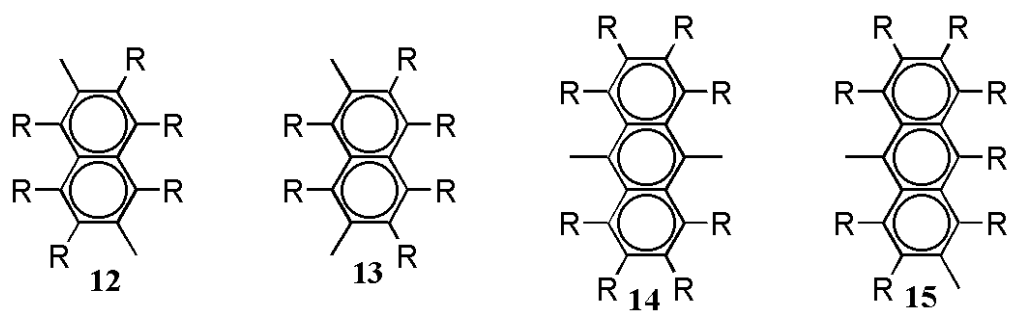


10

【 0 1 0 8 】

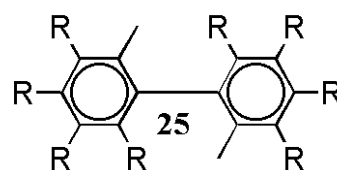
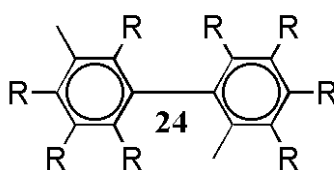
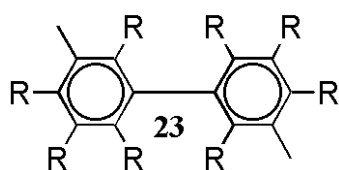
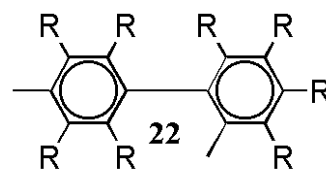
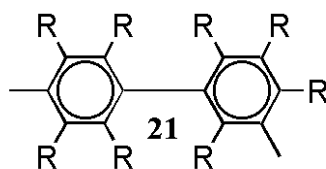
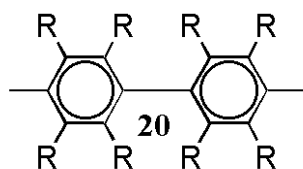
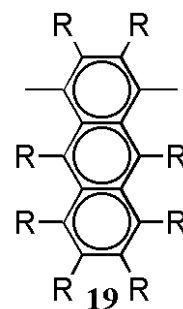
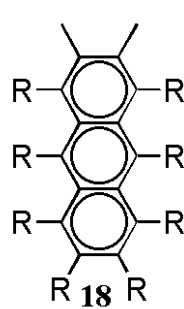
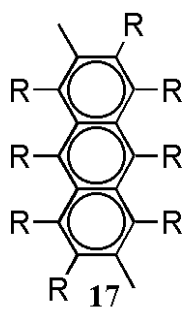
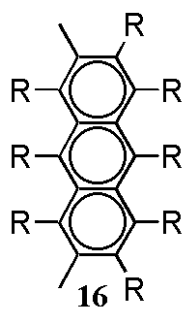


20

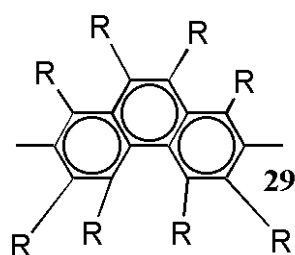
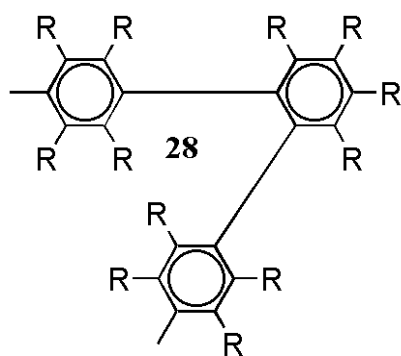
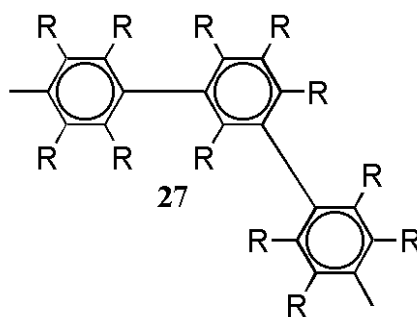
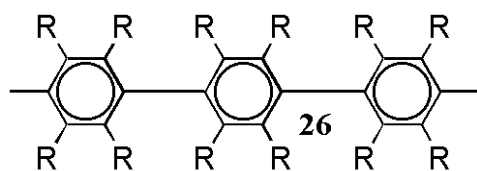


30

【 0 1 0 9 】



【 0 1 1 0 】

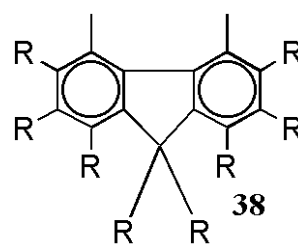
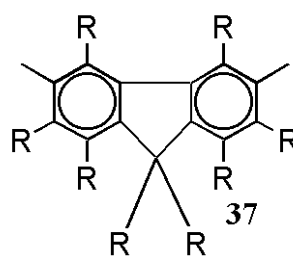
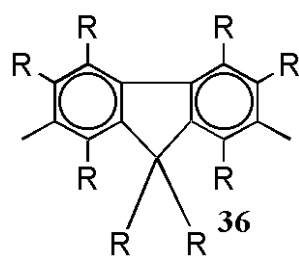
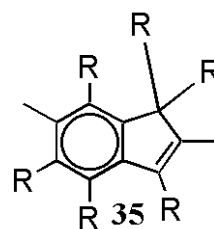
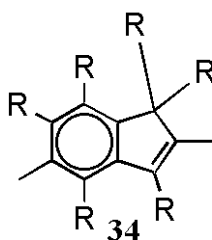
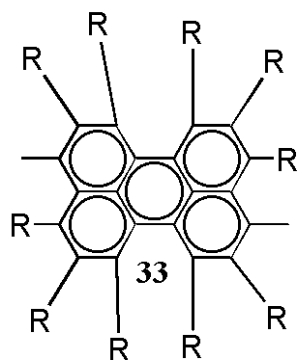
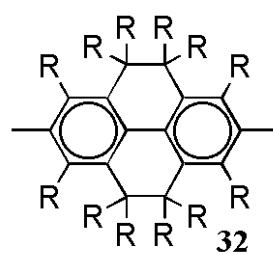
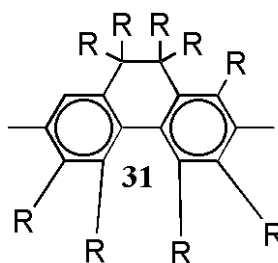
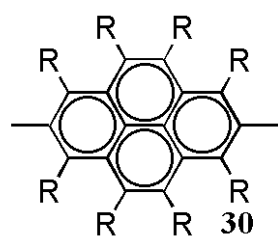


【 0 1 1 1 】

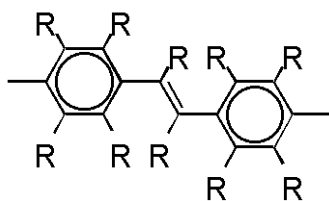
10

20

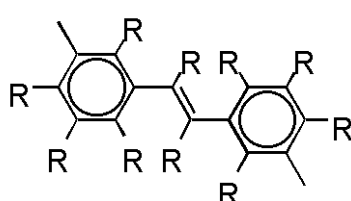
30



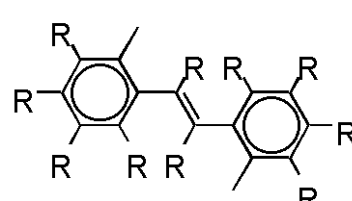
【 0 1 1 2 】



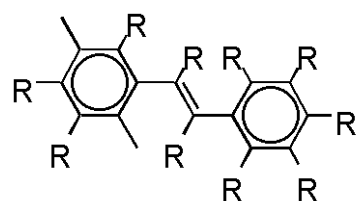
A



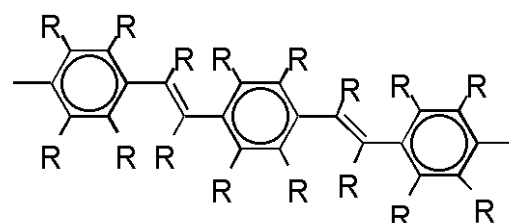
B



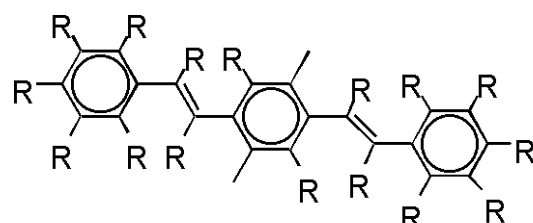
C



D



E



F

10

20

30

40

50

【 0 1 1 3 】

また、2 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 2 個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常 3 ~ 6 0 程度である。

【 0 1 1 4 】

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

【 0 1 1 5 】

2 価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む 2 価の複素環基；ピリジン—ジイル基（下図の式 3 9 ~ 4 4）、ジアザフェニレン基（下図の式 4 5 ~ 4 8）、キノリンジイル基（下図の式 4 9 ~ 6 3）、キノキサリンジイル基（下図の式 6 4 ~ 6 8）、アクリジンジイル基（下図の式 6 9 ~ 7 2）、ピピリジルジイル基（下図の式 7 3 ~ 7 5）、フェナントロリンジイル基（下図の式 7 6 ~ 7 8）、など。ヘテロ原子としてけい素、窒素、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式 7 9 ~ 9 3）。

10

【 0 1 1 6 】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基：（下図の式 9 4 ~ 9 8）が挙げられる。

【 0 1 1 7 】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、セレンなどを含む 5 員環縮合複素基：（下図の式 9 9 ~ 1 0 8）が挙げられる。

20

【 0 1 1 8 】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の 1 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基：（下図の式 1 0 9 ~ 1 1 3）が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

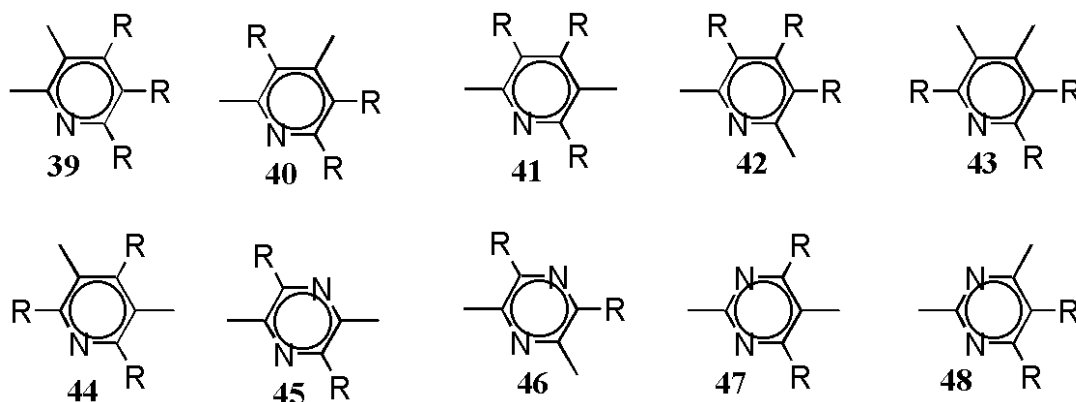
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の 1 位でフェニル基に結合している基：（下図の式 1 1 3 ~ 1 1 9）が挙げられる。

【 0 1 2 0 】

ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む 5 員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：（下図の式 1 2 0 ~ 1 2 5）が挙げられる。

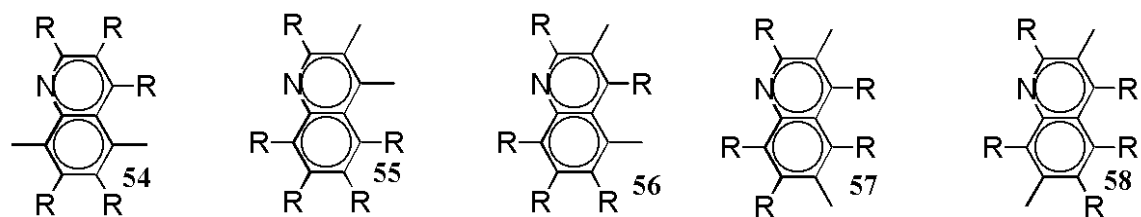
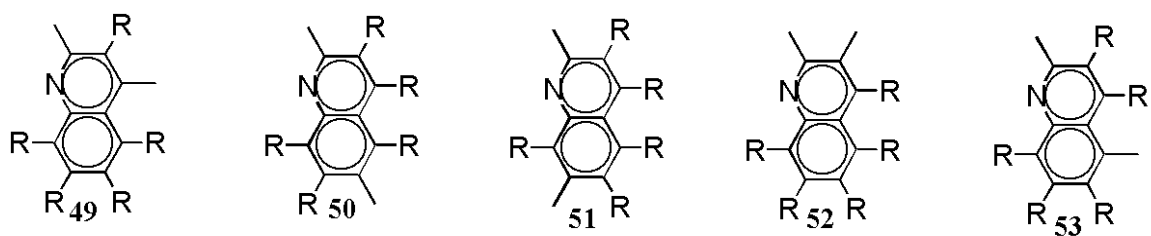
30

【 0 1 2 1 】

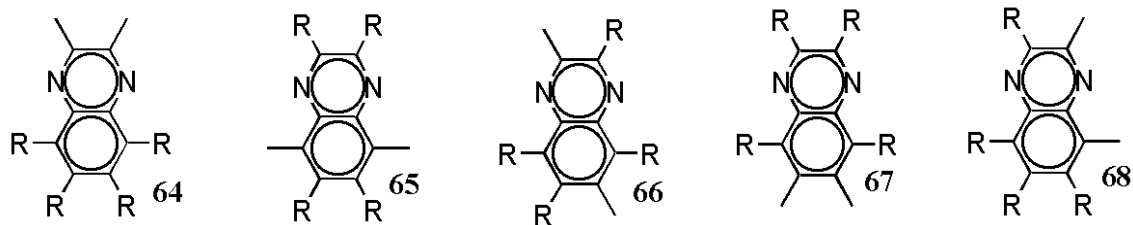
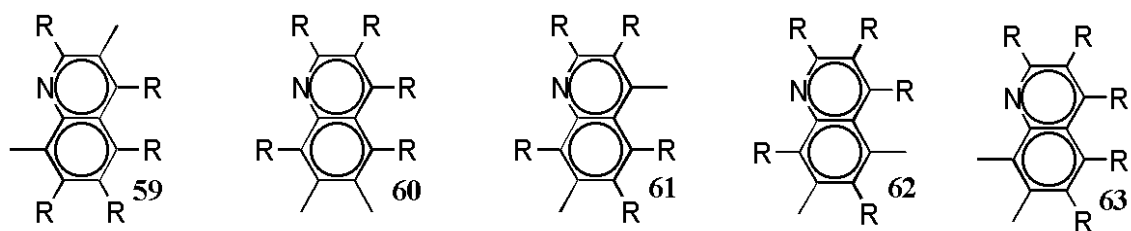


40

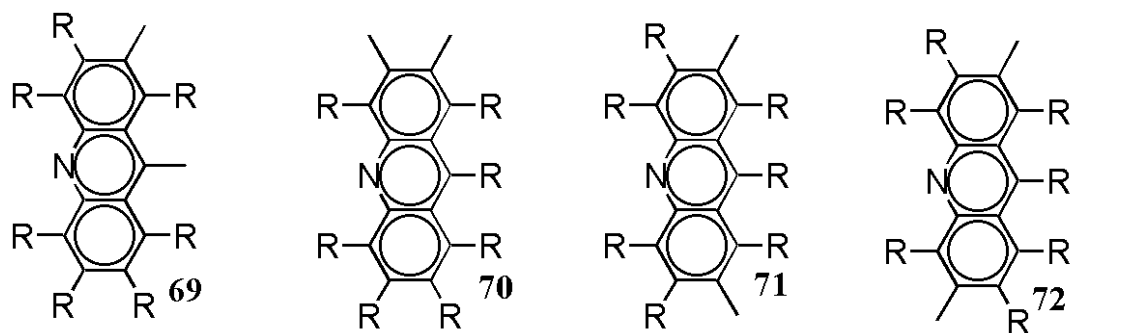
【 0 1 2 2 】



【 0 1 2 3 】



【 0 1 2 4 】

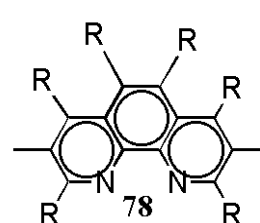
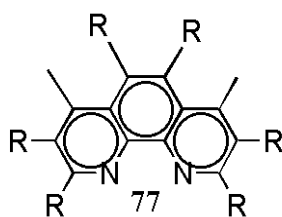
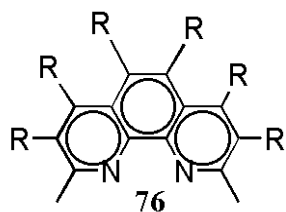
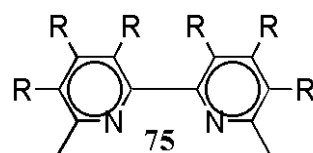
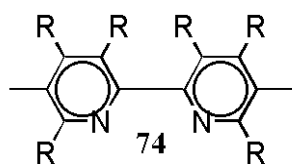
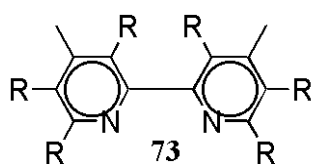


【 0 1 2 5 】

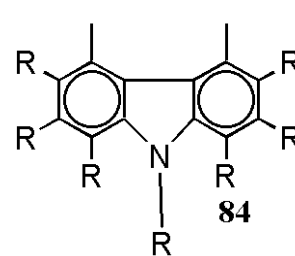
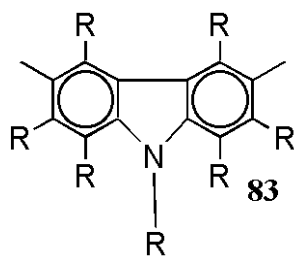
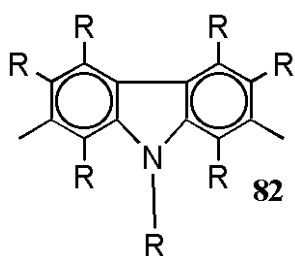
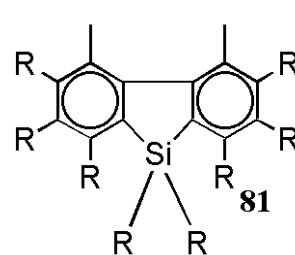
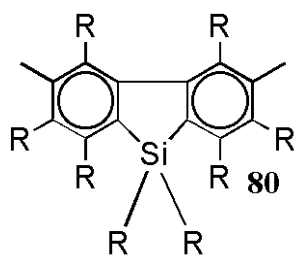
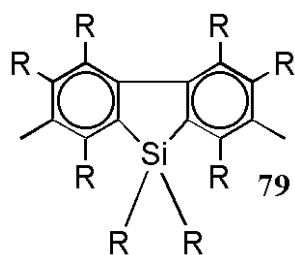
10

20

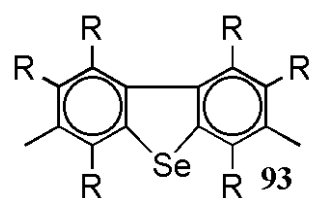
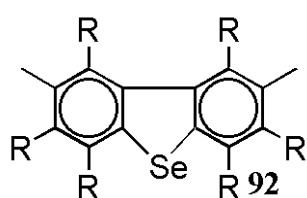
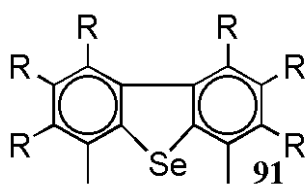
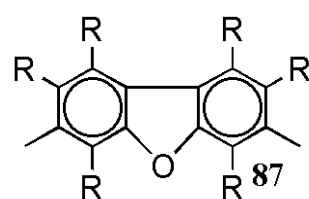
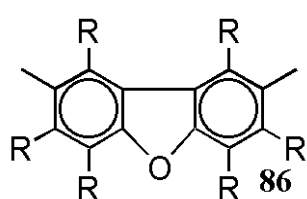
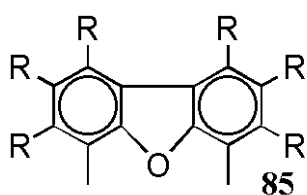
30



【 0 1 2 6 】



【 0 1 2 7 】



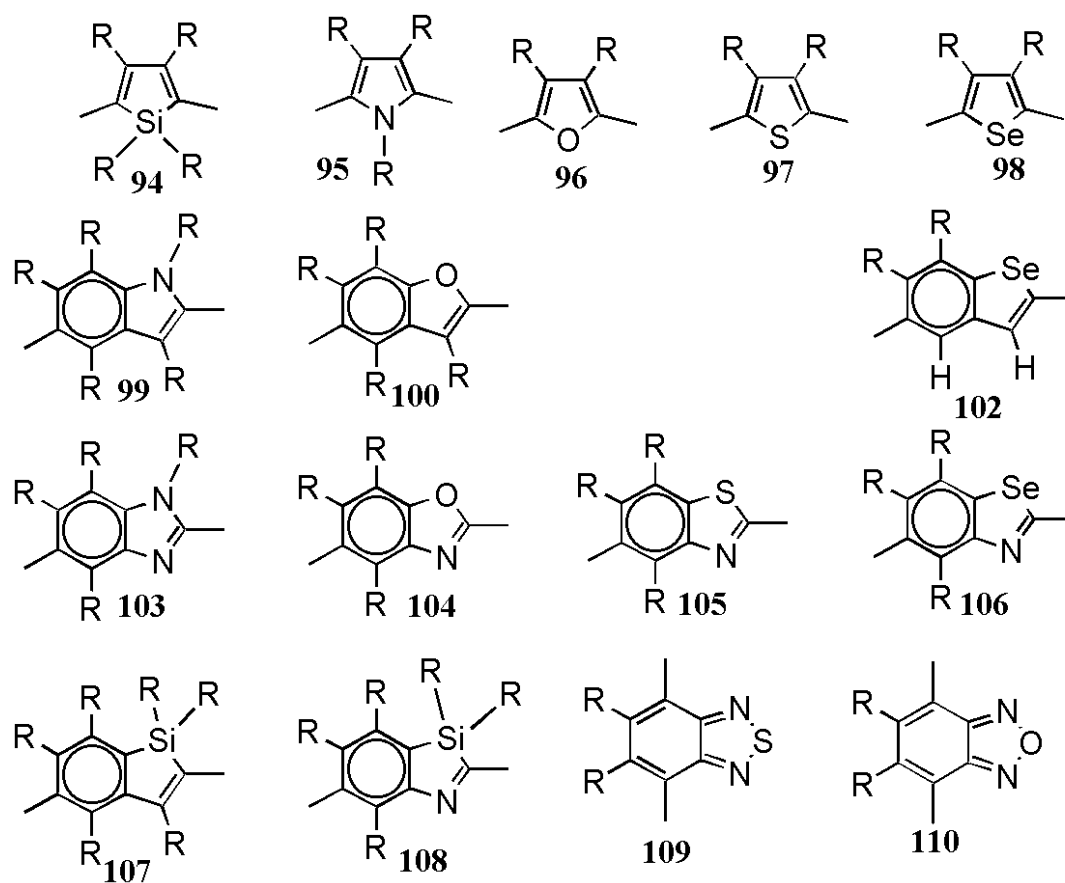
【 0 1 2 8 】

10

20

30

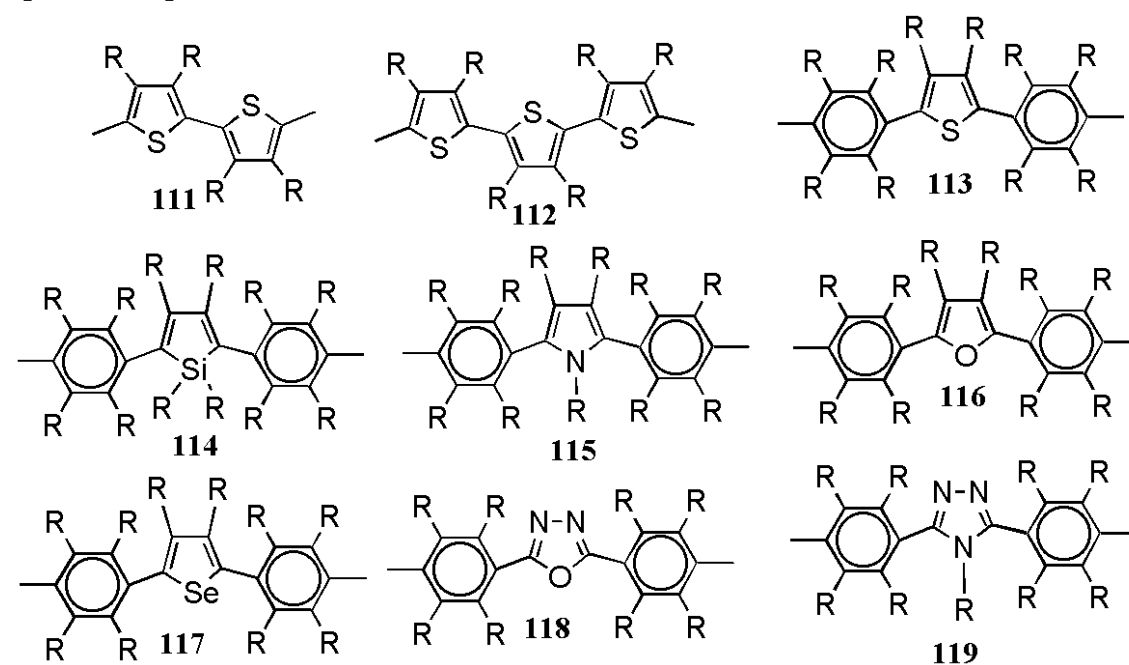
40



10

20

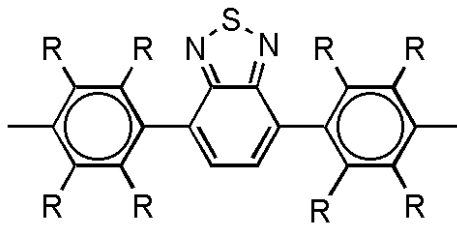
【 0 1 2 9 】



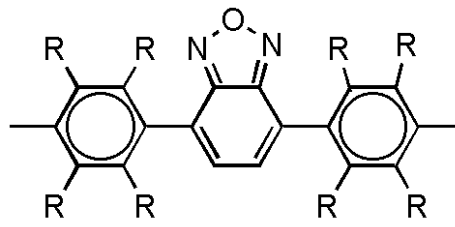
30

40

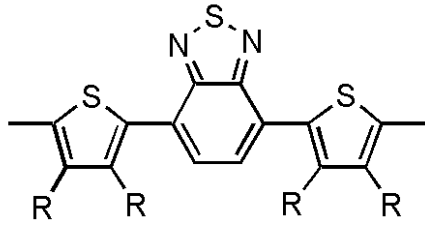
【 0 1 3 0 】



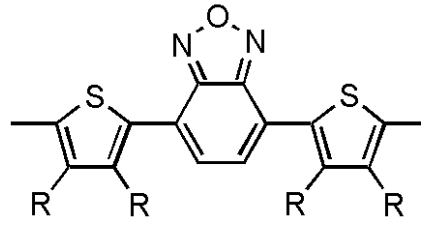
120



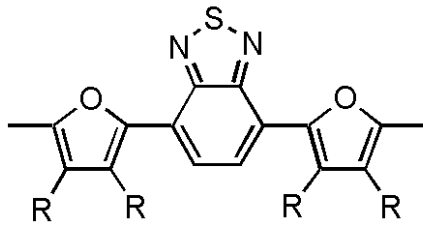
121



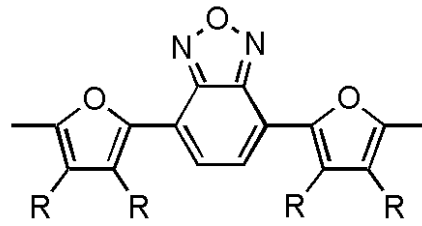
122



123



124



125

【 0 1 3 1 】

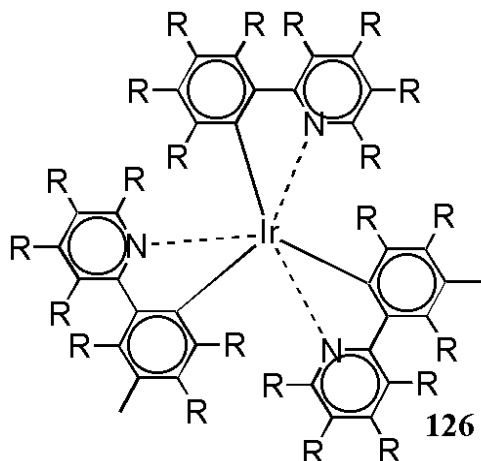
本発明において、金属錯体構造を有する２価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を２個除いた残りの２価の基である。該有機配位子の炭素数は、通常４～６０程度であり、例えば、８－キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、２－フェニル－ピリジンおよびその誘導体、２－フェニル－ベンゾチアゾールおよびその誘導体、２－フェニル－ベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

【 0 1 3 2 】

また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯体、三重項発光錯体などが挙げられる。

【 0 1 3 3 】

金属錯体構造を有する２価の基としては、具体的には、以下の（１２６～１３２）が例示される。



126

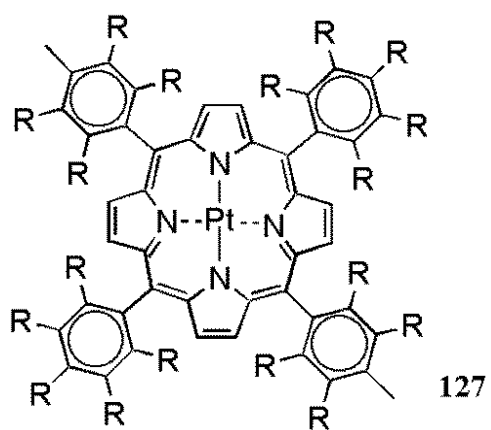
10

20

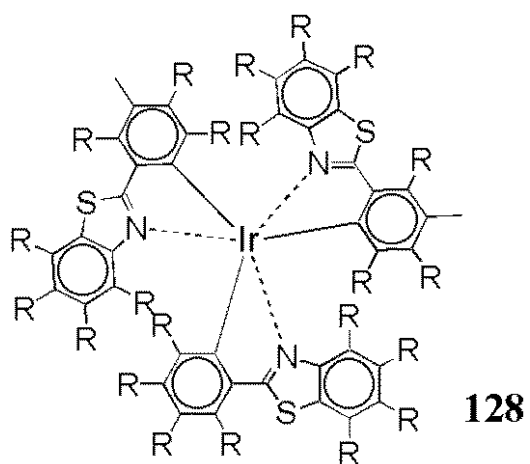
30

40

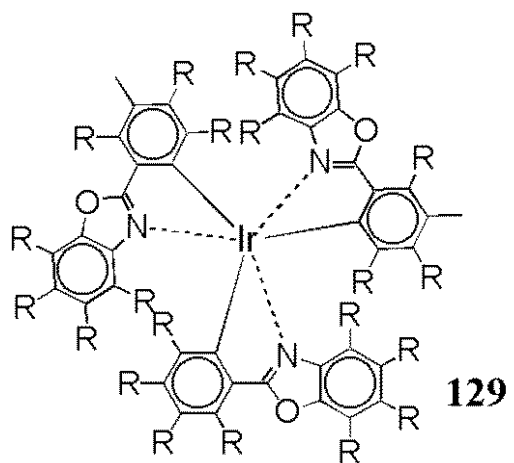
50



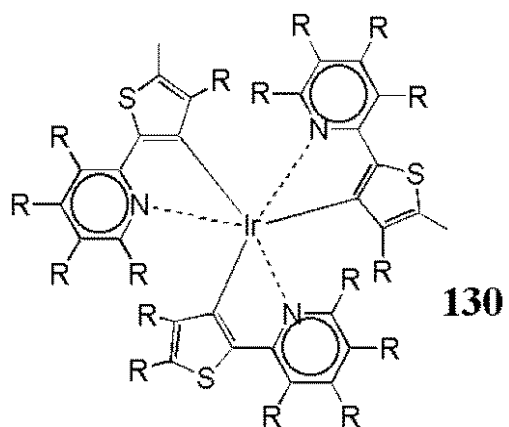
10



20

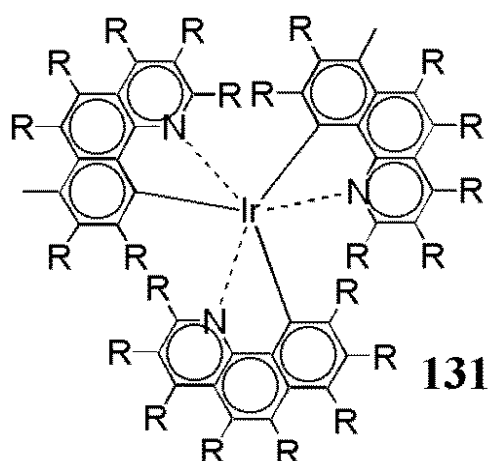


30

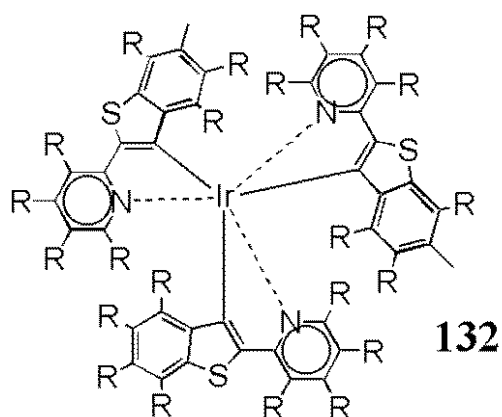


40

50



10



20

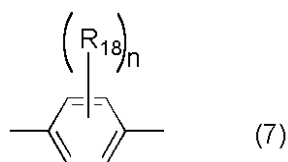
【 0 1 3 4 】

上記の式 1 ~ 1 3 2 で示した例において、R はそれぞれ独立に水素原子、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。また、式 1 ~ 1 3 2 の基が有する炭素原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

30

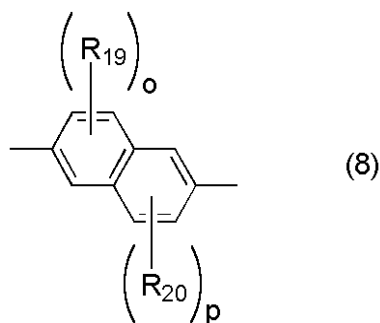
【 0 1 3 5 】

上記式 (3) で示される繰り返し単位の中では、下記式 (7)、式 (8)、式 (9)、式 (1 0)、式 (1 1)、または式 (1 2) で示される繰り返し単位が好ましい。

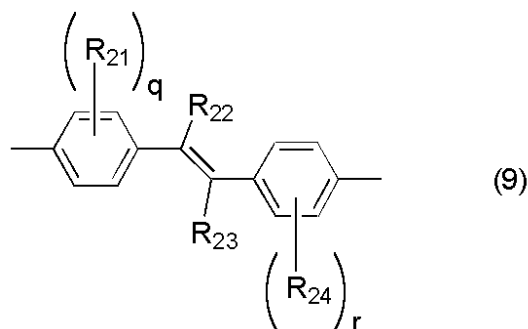


40

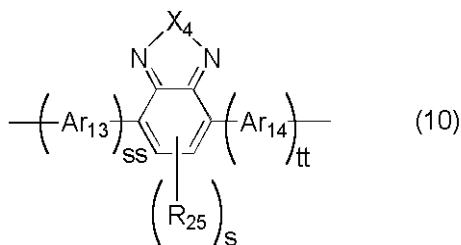
〔式中、 R_{18} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 n は 0 ~ 4 の整数を示す。 R_{18} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕



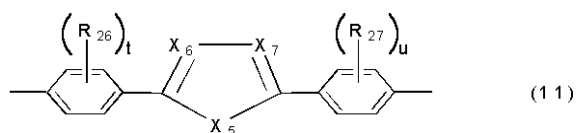
〔式中、 R_{19} および R_{20} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 o および p はそれぞれ独立に0～3の整数を示す。 R_{19} および R_{20} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕



〔式中、 R_{21} および R_{24} は、それぞれ独立にアルキル基、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 q および r はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。 R_{22} および R_{23} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 R_{21} および R_{24} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕



〔式中、 R_{25} 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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 s は0～2の整数を示す。 Ar_{13} および Ar_{14} はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 ss および tt はそれぞれ独立に0または1を示す。 X_4 は、O、S、SO、SO₂、Se、またはTeを示す。 R_{25} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕



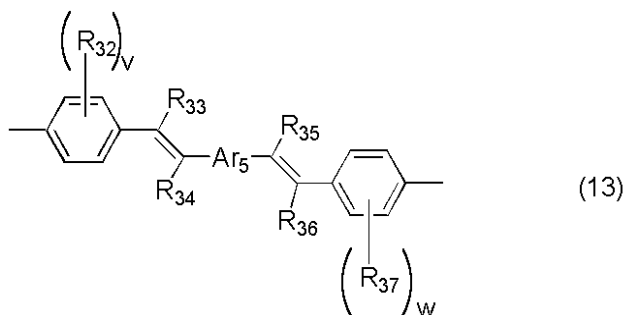
〔式中、 R_{26} および R_{27} は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 t および u はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。 X_5 は、
O、S、 SO_2 、Se、Te、N- R_{28} 、またはSi- R_{29} - R_{30} を示す。 X_6 および X_7 は、それぞれ独立にNまたはC- R_{31} を示す。 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} および R_{31} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基を示す。 R_{26} 、 R_{27} および R_{31} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

10

【0136】

式(11)で示される繰り返し単位の中央の5員環の例としては、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チオフエン、フラン、シロールなどが挙げられる。

【0137】



20

〔式中、 R_{32} および R_{37} は、それぞれ独立にアルキル基、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 v および w はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} および R_{36} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 Ar_5 はアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 R_{32} および R_{37} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

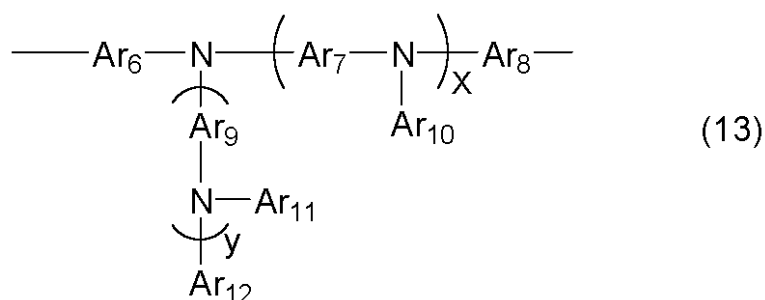
30

【0138】

また上記式(4)で示される繰り返し単位の中で、下記式(13)で示される繰り返し単位が好ましい。

40

式(13)



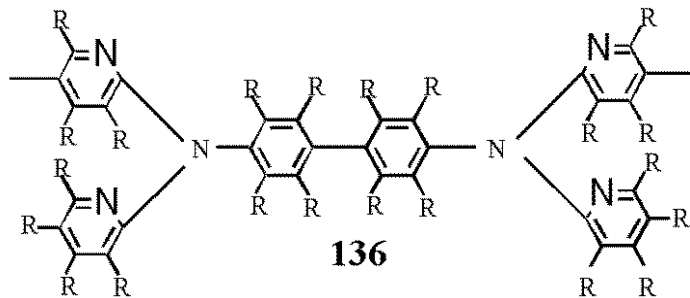
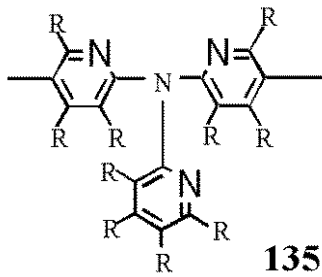
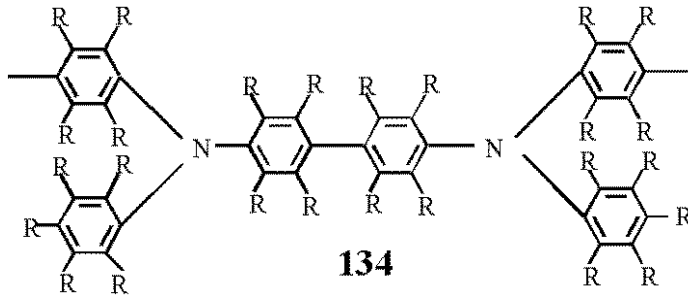
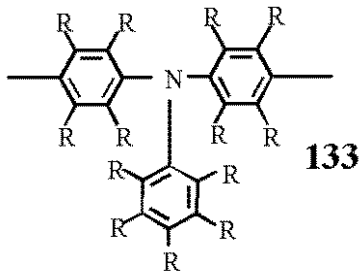
〔式中、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 および Ar_9 はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複

50

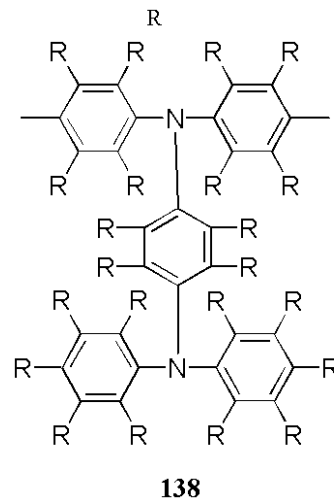
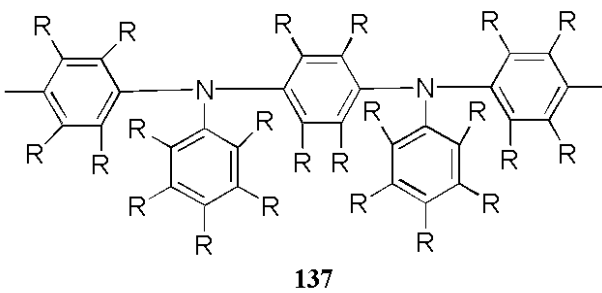
素環基を示す。Ar₁₀、Ar₁₁およびAr₁₂はそれぞれ独立にアリール基、または1価の複素環基を示す。Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉、およびAr₁₀は置換基を有していてもよい。xおよびyはそれぞれ独立に0または1を示し、0 ≤ x + y ≤ 1である。]

【0139】

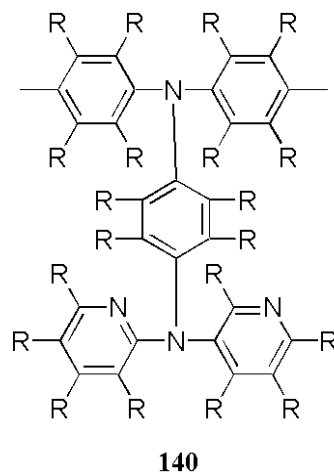
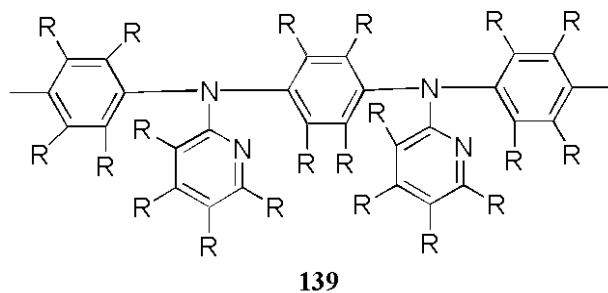
上記式(13)で示される繰り返し単位の実例としては、以下の(式133~140)で示されるものが挙げられる。



【0140】



【0141】



【 0 1 4 2 】

上記式においてRは、前記式1～132のそれと同じである。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子以外を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。さらに、上記式においてRがアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

【 0 1 4 3 】

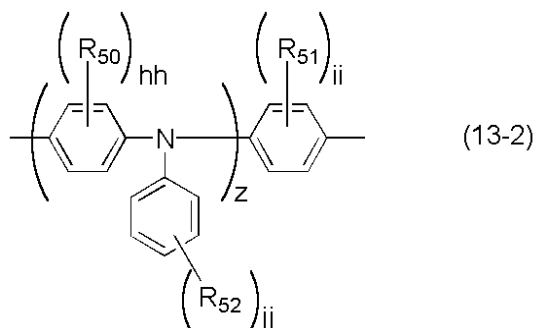
また、上記式においてRがアルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁～C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるためには、1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

【 0 1 4 4 】

また、複数のRが連結して環を形成していてもよい。さらに、Rがアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

【 0 1 4 5 】

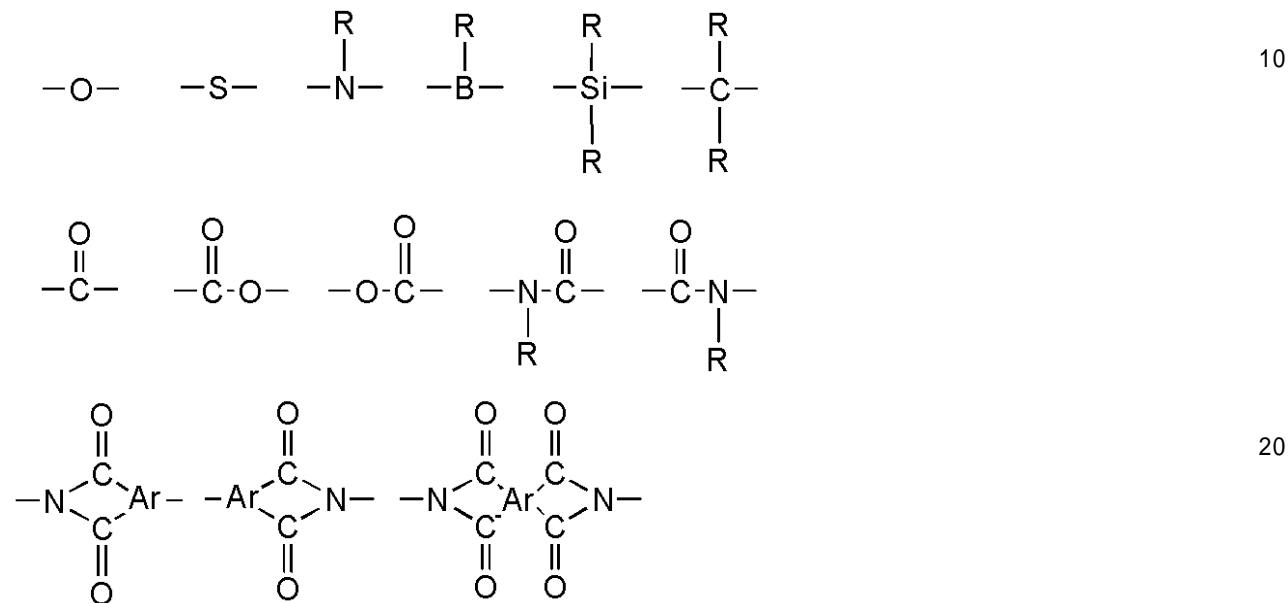
中でも下記式(13-2)で示される繰り返し単位が好ましい。



〔式中、R₅₀、R₅₁およびR₅₂は、それぞれ独立にアルキル基、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。hh、iiおよびjjはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。zは1～2の整数を示す。R₅₀、R₅₁およびR₅₂が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

【 0 1 4 6 】

なお、本発明の高分子化合物は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、チオフェン縮合環単位及び式(3)～式(13)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、これらの繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



【 0 1 4 7 】

本発明の高分子化合物の中では、実質的に上記式(1-1)および/または(1-2)および/または(1-3)および/または(1-4)および/または(1-5)で示される繰り返し単位からなるもの、実質的に上記式(1-1)および/または(1-2)および/または(1-3)および/または(1-4)および/または(1-5)と上記式(3)～(13)で示される繰り返し単位の1以上とからなるものが好ましい。

30

【 0 1 4 8 】

また、本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光またはりん光の量子収率の高い高分子発光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合や dendrimer も含まれる。

【 0 1 4 9 】

また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

40

【 0 1 5 0 】

本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ である。

【 0 1 5 1 】

本発明の高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリ

50

ン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0152】

次に本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

本発明の高分子化合物は、(方法A)チオフェン縮合環単位に対応する、2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物を縮合重合させる方法；(方法B)チオフェンスルホン単位(チオフェン縮合環単位のチオフェン構造がチオフェンスルホン構造になった単位)に対応し、2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物を縮合重合させて得られた重合体を還元する方法；(方法C)チオフェンスルホキシド単位(チオフェン縮合環単位のチオフェン構造がチオフェンスルホキシド構造になった単位)に対応する2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物を縮合重合させて得られた重合体を還元する方法等により製造することができる。

10

【0153】

例えば、本発明の高分子化合物は、

式(14)

$Y_1 - U - Y_2$

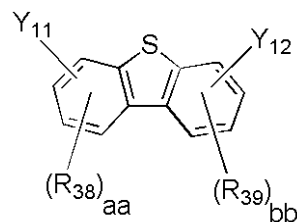
〔式中、Uは上記式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)または(1-5)で示される繰り返し単位を示す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立に縮合重合可能な置換基を表す。〕

で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることにより製造することができる(方法A)。

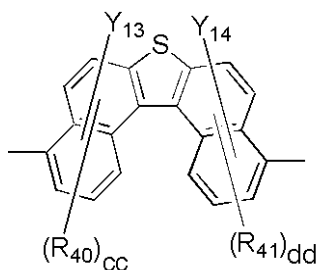
20

【0154】

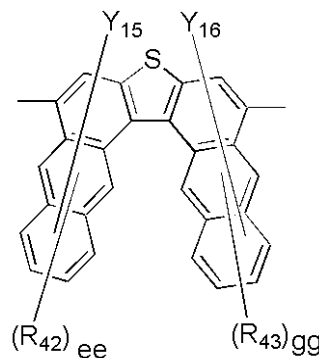
上記式(14)で示される化合物として、下記式(15-1)、(15-2)、(15-3)で示される化合物



(15-1)



(15-2)



(15-3)

30

式(15-1)

式(15-2)

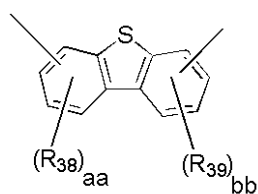
式(15-3)

〔式中、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} および Y_{16} はそれぞれ独立に縮合重合可能な置換基を示す。 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} および R_{43} はそれぞれ独立にアルキル基、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、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。*aa*、*bb*はそれぞれ独立に0~3の整数を示す。*cc*、*dd*はそれぞれ独立に0~5の整数を示す。*ee*、*gg*はそれぞれ独立に0~7の整数を示す。*aa*+*bb*、*cc*+*dd*および*ee*+*gg*はいずれも1以上である。 R_{38} 、 R_{39} 、 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} および R_{43} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。〕

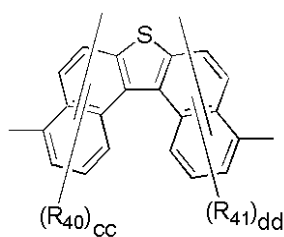
40

で示される化合物を用いることにより、それぞれ下記式(15-4)、(15-5)、(15-6)

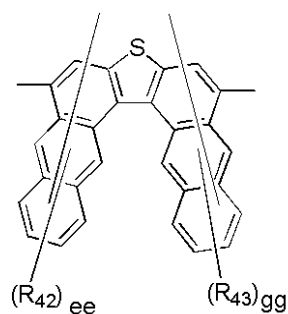
50



(15-4)



(15-5)

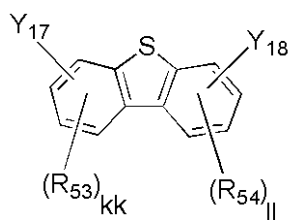


(15-6)

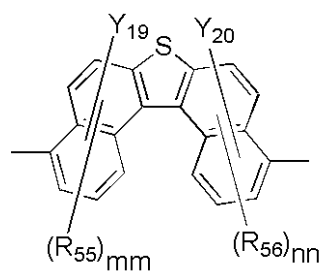
で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることができる。

【 0 1 5 5 】

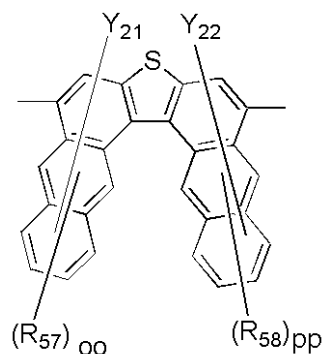
下記式 (1 5 - 1)、(1 5 - 2) または (1 5 - 3) で示される化合物として、好ましくは下記の (1 5 - 7)、(1 5 - 8) または (1 5 - 9) であり、



(15-7)



(15-8)



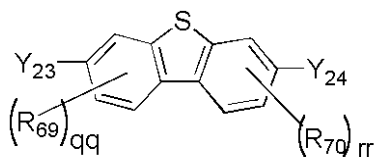
(15-9)

【 0 1 5 6 】

式中、 Y_{17} 、 Y_{18} 、 Y_{19} 、 Y_{20} 、 Y_{21} および Y_{22} は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、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、ホウ酸基、ホルミル基、シアノ基、ビニル基を示す。 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} および R_{58} は、それぞれ独立に炭素数 3 以上のアルキル基、炭素数 3 以上のアルコキシ基、炭素数 3 以上のアルキルチオ基、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、炭素数 4 以上の置換アミノ基、炭素数 6 以上の置換シリル基を示す。 kk および ll はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を示す。 mm および nn はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を示す。 oo および pp はそれぞれ独立に 0 ~ 7 の整数を示す。 $kk + ll$ 、 $mm + nn$ および $oo + pp$ はいずれも 1 以上である。 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} および R_{58} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【 0 1 5 7 】

さらに好ましくは下記式 (1 5 - 1 0) で示される化合物である。



(15-10)

〔 式中、 Y_{23} および Y_{24} は臭素原子、塩素原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、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、ホウ酸基、を示す。 R_{69} および R_{70} 〕

は、それぞれ独立に炭素数 3 以上のアルキル基、炭素数 3 以上のアルコキシ基、炭素数 3 以上のアルキルチオ基、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、炭素数 4 以上の置換アミノ基、炭素数 6 以上の置換シリル基を示す。q q および r r はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を示し、q q + r r は 1 以上である。R₆₉ および R₇₀ が複数存在する場合、それらは同一でも異なっているもよい。]

【 0 1 5 8 】

また本発明の高分子化合物は、下記式 (2 0) で示される化合物

式 (2 0)

Y₁ - V - Y₂

10

[式中、V は上記 U に対応するチオフェンスルホン構造を有する繰り返し単位を示す。Y₁ および Y₂ は前記のとおりである。]

で示される化合物を縮合重合した後、還元することによっても製造することができる (方法 B)。還元は、後述の式 (2 0) の化合物から (1 4) の化合物の製造方法における還元の方法に準じておこなうことができる。

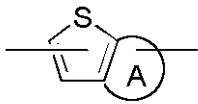
【 0 1 5 9 】

なおそれぞれの U に対応するチオフェンスルホン構造を有する繰り返し単位 V は下図のとおりである。

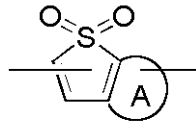
【 0 1 6 0 】

U

V

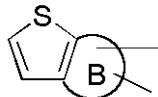


式(1-1)

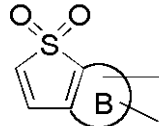


式(20-1)

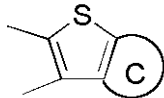
10



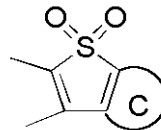
式(1-2)



式(20-2)

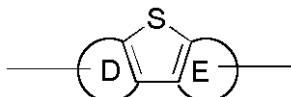


式(1-3)

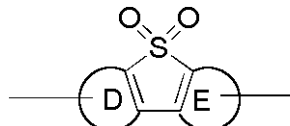


式(20-3)

20

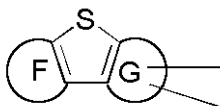


式(1-4)

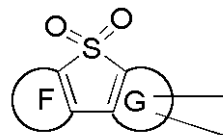


式(20-4)

30



式(1-5)

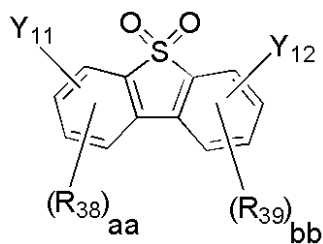


式(20-5)

【0161】

例えば、式(20-4)の化合物として、下記式(15-11)の化合物

40



式(15-11)

〔式中、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 aa および bb は前記の通りである。〕

を縮合重合した後、還元剤を用いて還元することにより、上記式(15-1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることができる。

50

【 0 1 6 2 】

また本発明の高分子化合物は、

式 (2 1)

$Y_1 - W - Y_2$

〔式中、Wは上記Uに対応するチオフェンスルホキシド構造を有する繰り返し単位を示す。Y₁およびY₂は前記のとおりである。〕

で示される化合物を縮合重合した後、還元することによっても製造することができる（方法C）。

【 0 1 6 3 】

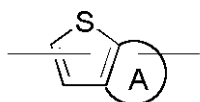
なおそれぞれのUに対応するチオフェン構造を有する繰り返し単位Wは下図のとおりである。

10

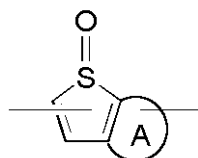
【 0 1 6 4 】

U

W

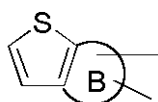


式(1-1)

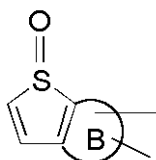


式(21-1)

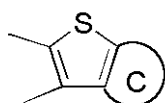
10



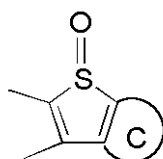
式(1-2)



式(21-2)

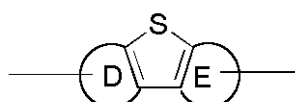


式(1-3)

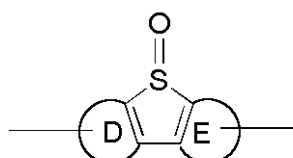


式(21-3)

20

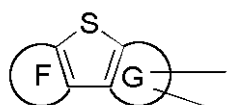


式(1-4)

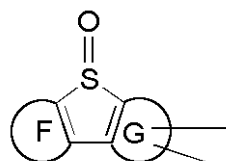


式(21-4)

30



式(1-5)

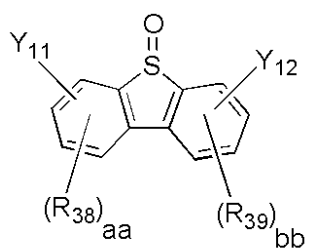


式(21-5)

【 0 1 6 5 】

40

例えば、式(21-4)の化合物として、下記式(15-12)の化合物



式(15-12)

〔式中、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 aa および bb は前記の通りである。〕

50

を縮合重合した後、還元剤を用いて還元することにより、上記式(15-1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることができる。

【0166】

本発明の製造方法において、縮合重合可能な置換基としては、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、ホウ酸エステル基、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、ホウ酸基、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等があげられる。

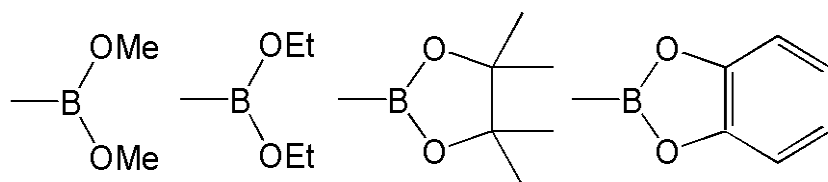
【0167】

ここで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などが例示され、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などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

10

【0168】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。

20

【0169】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(Xはハロゲン原子を示し、Phはフェニル基を示す。)

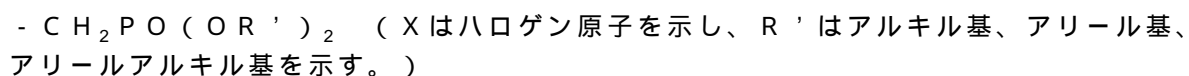
【0170】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0171】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



30

【0172】

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。

【0173】

縮合重合可能な置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えばYamamotoカップリング反応など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またはアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。またSuzukiカップリング反応などニッケル触媒あるい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、ホウ酸エステル基、ホウ酸基などが挙げられる。

40

【0174】

また、本発明の高分子化合物が、チオフェン縮合環単位以外の繰り返し単位を有する場合には、チオフェン縮合環単位以外の繰り返し単位となる、2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

【0175】

チオフェン縮合環単位以外の繰り返し単位となる、2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物としては、上記式(16)~(19)の化合物が例示される。

【0176】

上記式(15)で示される化合物に加えて、下記式(16)~(19)のいずれかで示

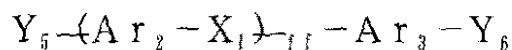
50

される化合物を縮合重合させることにより

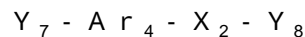
式 (1 6)



式 (1 7)

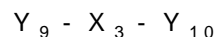


式 (1 8)



10

式 (1 9)



〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 ff 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じである。
 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} はそれぞれ独立に縮合重合可能な置換基を示す。〕

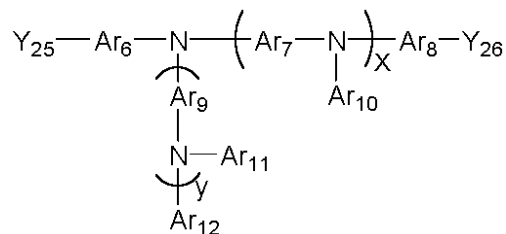
【 0 1 7 7 】

上記式 (1 - 1) ~ (1 - 5) で示される単位に加えて、順に (3)、(4)、(5) または (6) の単位を 1 つ以上有する高分子化合物を製造することができる。

【 0 1 7 8 】

20

チオフェン縮合環単位以外の繰り返し単位となる、2 個の縮合重合可能な置換基を有する化合物としては、好ましくは下記式 (2 2 - 1) で示される化合物である。



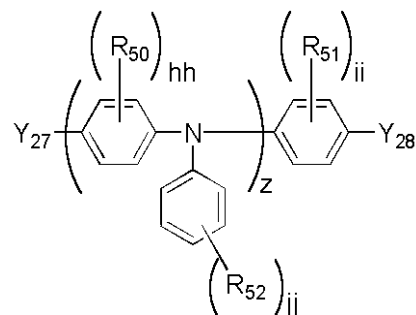
(22 - 1)

30

〔式中、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 x および y は前記と同じ。 Y_{25} および Y_{26} はそれぞれ独立に縮合重合可能な置換基を示す。〕

【 0 1 7 9 】

さらに好ましくは、式 (2 2 - 2) で示される化合物である。



(22 - 2)

40

〔式中、 R_{50} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 hh 、 ii 、 jj 、および z は前記と同じ。 Y_{27} および Y_{28} はそれぞれ独立に縮合重合可能な置換基を示す。〕

【 0 1 8 0 】

本発明の製造方法は、具体的には、モノマーとなる、反応性置換基を複数有する化合物を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で行うことができる。例えば、“オルガニック リアクションズ (Org

50

anic 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 (Makromol. Chem., Macromol. Symp.
) , 第12巻, 229頁 (1987年) などに記載の公知の方法を用いることができる。

10

【0181】

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる方法としては、上記式(14) ~ (22-2) で表される化合物の縮合重合可能な置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることにより製造できる。

【0182】

本発明の高分子化合物が縮合重合において、二重結合を生成する場合は、例えば特開5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物の Wittig 反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物との Heck 反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物との Knoevenagel 反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の McMurry 反応による重合などの方法が例示される。

20

【0183】

本発明の高分子化合物が縮合重合によって主鎖に三重結合を生成する場合には、例えば、Heck 反応が利用できる。

【0184】

また、二重結合や三重結合を生成しない場合には、例えば該当するモノマーから Suzuki カップリング反応により重合する方法、Grignard 反応により重合する方法、Ni(0) 錯体により重合する方法、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、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

30

【0185】

これらのうち、Wittig 反応による重合、Heck 反応による重合、Knoevenagel 反応による重合、および 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、ニッケルゼロ価錯体により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

【0186】

本発明の製造方法の中で、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅、Y₆、Y₇、Y₈、Y₉、Y₁₀、Y₁₁、およびY₁₂がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基であり、ニッケルゼロ価錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。

40

【0187】

原料化合物としては、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)化合物あるいはハロゲン-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、アリー

50

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。

【 0 1 8 8 】

また、本発明の製造方法の中で、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} 、 Y_{11} 、および Y_{12} がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸基、またはホウ酸エステル基であり、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およ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、ホウ酸基およびホウ酸エステル基のモル数の合計 (K) の比が実質的に 1 (通常 K/J は 0.7 ~ 1.2 の範囲) であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

【 0 1 8 9 】

具体的な原料化合物の組み合わせとしては、ジハロゲン化合物、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) 化合物またはビス (アリールアルキルスルホネート) 化合物とジホウ酸化合物またはジホウ酸エステル化合物との組み合わせが挙げられる。

【 0 1 9 0 】

また、ハロゲン - ホウ酸化合物、ハロゲン - ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート - ホウ酸化合物、アルキルスルホネート - ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート - ホウ酸化合物、アリールスルホネート - ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート - ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート - ホウ酸エステル化合物挙げられる。

【 0 1 9 1 】

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、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、*Suzuki* カップリング反応のような水との 2 相系での反応の場合にはその限りではない。

【 0 1 9 2 】

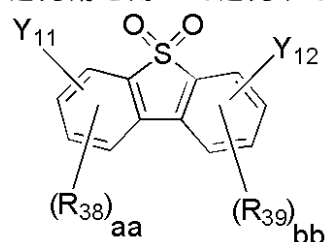
反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【 0 1 9 3 】

本発明の高分子化合物を高分子 LED 等に用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【 0 1 9 4 】

上記式 (14) で示される化合物は、上記式 (20) または (21) で示される化合物を、還元剤を用いて還元することにより製造することができる。例えば、上記式 (15 - 1) で示されるジベンゾチオフェン誘導体は、下記式 (15 - 11) で示される化合物を、還元剤を用いて還元することにより製造することができる。



式(15-11)

[式中、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 R_{38} 、 R_{39} 、 aa および bb は前記の通りである。]

【0195】

還元剤としては、特に限定されないが、三塩化チタンなどのチタン化合物、トリクロロシランなどのシラン化合物、水素化アルミニウム、水素化ジ*i*-ブチルアルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化トリメトキシアルミニウムリチウム、水素化トリ*t*-ブトキシアルミニウムリチウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化トリエトキシアルミニウムナトリウム、水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウムナトリウム、水素化ジエチルアルミニウムナトリウムなどの水素化アルミニウム化合物、ジボラン、ジクロロボラン、2,3-ジメチル-2-ブチルボラン、ビス-3-メチル-2-ブチルボラン、ジイソピノカンフェニルボラン、ジシクロヘキシルボラン、9-ボラピシクロ[3.3.1]ノナンなどのジボラン、置換ボラン化合物、水素化ホウ素リチウム、シアン化水素化ホウ素リチウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化*s*-ブチルホウ素リチウム、水素化*t*-ブチルホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリメトキシホウ素ナトリウム、硫化水素化ホウ素ナトリウムなどの水素化ホウ素金属化合物、およびテトラフルオロホウ酸トリメチルオキシニウム-水素化ホウ素ナトリウム系、水素化ホウ素ナトリウム-塩化コバルト系、フルオロスルホン酸メチル-シアン化水素化ホウ素ナトリウム系などの複合系などが例示される。中でも水素化アルミニウム化合物が好ましく、水素化アルミニウムリチウムが特に好ましい。

10

【0196】

還元反応は、窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気下、溶媒の存在下を実施することができる。反応の温度は、-80 から溶媒の沸点が望ましい。

20

【0197】

溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、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romobutan、クロロペンタン、ブromopentan、クロロヘキサン、ブromohexan、クロロシクロヘキサン、ブromocyclohexanなど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など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*-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、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、ジオキサンなどのエーテル類、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、ピリジンなどのアミン類、*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などのアミド類などが例示され、単一溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いてもよい。これらの中で、エーテル類が好ましく、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルがさらに好ましい。

30

【0198】

反応後は、例えば、水でクエンチした後に有機溶媒で抽出した後に、溶媒を留去するなど、通常の後処理で得ることができる。

【0199】

生成物の単離及び精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法によっておこなうことができる。

40

【0200】

次に本発明の高分子化合物の用途について説明する。本発明の高分子化合物は、固体状態で蛍光または燐光を有し、高分子発光体(高分子量の発光材料)として用いることができる。また、該高分子化合物は優れた電子輸送能を有しており、高分子LED用材料や電荷輸送材料として好適に用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイのバックライト、または照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく

50

使用できる。

【0201】

また、本発明の高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

【0202】

さらに、蛍光や燐光を発する発光性薄膜材料としても用いることができる。

【0203】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が本発明の高分子化合物を含むことを特徴とする。

10

【0204】

有機層は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、有機層が発光層であることが好ましい。

【0205】

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

20

【0206】

有機層が発光層である場合、有機層である発光層がさらに正孔輸送材料、電子輸送材料または発光材料を含んでいてもよい。ここで、発光材料とは、蛍光および/または燐光を示す材料のことをさす。

【0207】

本発明の高分子化合物と正孔輸送材料と混合する場合には、その混合物全体に対して、正孔輸送材料の混合割合は1wt%~80wt%であり、好ましくは5wt%~60wt%である。本発明の高分子材料と電子輸送材料を混合する場合には、その混合物全体に対して電子輸送性材料の混合割合は1wt%~80wt%であり、好ましくは5wt%~60wt%である。さらに、本発明の高分子化合物と発光材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光材料の混合割合は1wt%~80wt%であり、好ましくは5wt%~60wt%である。本発明の高分子化合物と発光材料、正孔輸送材料および/または電子輸送材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光材料の混合割合は1wt%~50wt%であり、好ましくは5wt%~40wt%であり、正孔輸送材料と電子輸送材料はそれらの合計で1wt%~50wt%であり、好ましくは5wt%~40wt%であり、本発明の高分子化合物の含有量は99wt%~20wt%である。

30

【0208】

混合する正孔輸送材料、電子輸送性材料、発光材料は公知の低分子化合物、三重項発光錯体、または高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。高分子化合物の正孔輸送材料、電子輸送材料および発光材料としては、WO99/13692、WO99/48160、GB2340304A、WO00/53656、WO01/19834、WO00/55927、GB2348316、WO00/46321、WO00/06665、WO99/54943、WO99/54385、US5777070、WO98/06773、WO97/05184、WO00/35987、WO00/53655、WO01/34722、WO99/24526、WO00/22027、WO00/22026、WO98/27136、US573636、WO98/21262、US5741921、WO97/09394、WO96/29356、WO96/10617、EP0707020、WO95/07955、特開平2001-181618、特開平2001-123156、特開平2001-3045、特開平2000-351967、特開平2000-303066、特開平2000-299189、特開平2000-252065、特開平2000-136379、特開平2000-104057、特開平2

40

50

000-80167、特開平10-324870、特開平10-114891、特開平9-111233、特開平9-45478等に開示されているポリフルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導体の(共)重合体が例示される。

【0209】

低分子化合物の蛍光性材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニル

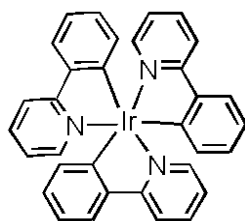
10

【0210】

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

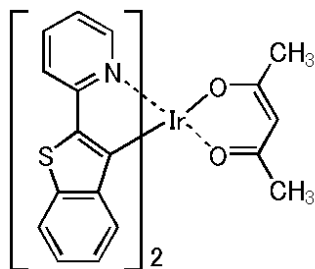
【0211】

三重項発光錯体としては、例えば、イリジウムを中心金属とするIr(ppy)₃、Btp₂Ir(acac)、白金を中心金属とするPtOEP、ユーロピウムを中心金属とするEu(TTA)₃phen等が挙げられる。



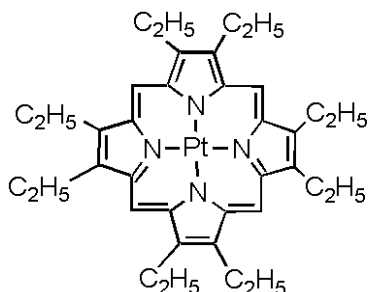
Ir(ppy)₃

20



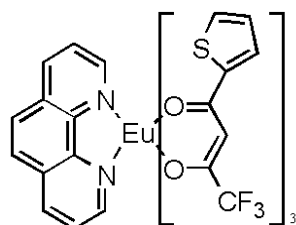
Btp₂Ir(acac)

30



PtOEP

40



Eu(TTA)₃phen

50

【 0 2 1 2 】

三重項発光錯体として具体的には、例えばNature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Jpn.J.Appl.Phys., 34, 1883 (1995)などに記載されている。

【 0 2 1 3 】

三重項発光錯体と混合する高分子化合物として、式(1-4)で示される構造のみを有するものを用いると、燐光を利用でき、発光の量子効率を向上させることができるので好ましい。

10

【 0 2 1 4 】

本発明の組成物は、正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物を含有し、発光材料や電荷輸送材料として用いることができる。

【 0 2 1 5 】

その正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物の含有比率は、用途に応じて決めればよいが、発光材料の用途の場合は、上記の発光層におけると同じ含有比率が好ましい。

【 0 2 1 6 】

20

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【 0 2 1 7 】

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、パーコート法、ロールコート法、ワイヤーパーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法が好ましい。

30

【 0 2 1 8 】

印刷法等で用いるインク組成物としては、少なくとも1種類の本発明の高分子化合物が含有されていればよく、また本発明の高分子化合物以外に正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

【 0 2 1 9 】

該インク組成物における本発明の高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して通常は20wt%~100wt%であり、好ましくは40wt%~100wt%である。

40

【 0 2 2 0 】

またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、組成物の全重量に対して1wt%~99.9wt%であり、好ましくは60wt%~99.5wt%であり、さらに好ましくは80wt%~99.0wt%である。インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などインク組成物中が吐出装置を経由する場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がり防止のために粘度が25において1~20mPa・sの範囲であることが好ましい。

【 0 2 2 1 】

インク組成物として用いる溶媒としては特に制限はないが、該インク組成物を構成する溶媒以外の材料を溶解または均一に分散できるものが好ましい。該インク組成物を構成す

50

る材料が非極性溶媒に可溶なものである場合に、該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0222】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

10

【0223】

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- c) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- d) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0224】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖も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、アリアルアミン誘導体、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、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

20

【0225】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

30

【0226】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖も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、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖も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。

【0227】

また、低分子化合物の正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。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。

40

【0228】

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が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、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、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

50

【 0 2 2 9 】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【 0 2 3 0 】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第 89 巻、1359 頁 (1989 年)、英国特許 GB 2300196 号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【 0 2 3 1 】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【 0 2 3 2 】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【 0 2 3 3 】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【 0 2 3 4 】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【 0 2 3 5 】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば 1 nm から 1 μ m 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。

【 0 2 3 6 】

本発明の高分子 LED が電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または 8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【 0 2 3 7 】

具体的には、特開昭 63 - 70257 号公報、同 63 - 175860 号公報、特開平 2 - 135359 号公報、同 2 - 135361 号公報、同 2 - 209988 号公報、同 3 - 37992 号公報、同 3 - 152184 号公報に記載されているもの等が例示される。

【 0 2 3 8 】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または 8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフル

10

20

30

40

50

オレンもしくはその誘導体が好ましく、2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、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。

【 0 2 3 9 】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

【 0 2 4 0 】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および / または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【 0 2 4 1 】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【 0 2 4 2 】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば 1 nm から 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。

【 0 2 4 3 】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層 (正孔注入層、電子注入層) と一般に呼ばれることがある。

【 0 2 4 4 】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【 0 2 4 5 】

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【 0 2 4 6 】

本発明において、電荷注入層 (電子注入層、正孔注入層) を設けた高分子 LED としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 LED が挙げられる。

【 0 2 4 7 】

例えば、具体的には、以下の e) ~ p) の構造が挙げられる。

e) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 陰極

f) 陽極 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極

g) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極

h) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

i) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極

j) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電荷注入層 / 陰極

k) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

- l) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- m) 陽極 / 電荷注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- n) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- o) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極
- p) 陽極 / 電荷注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電荷注入層 / 陰極

【0248】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

10

【0249】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

【0250】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

20

【0251】

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0252】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

30

【0253】

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

【0254】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

40

【0255】

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0256】

具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

- q) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 陰極
- r) 陽極 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極

50

- s) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- t) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- u) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- v) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- w) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- x) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- y) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- z) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- aa) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- ab) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極

【0257】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0258】

通常本発明の高分子LEDが有する陽極および陰極の少なくとも一方が透明または半透明である。陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキไซด์等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキไซด์、酸化スズが好ましい。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、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、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。

【0259】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μmであり、好ましくは20 nm~1 μmであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

【0260】

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

【0261】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。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。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0262】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば 10 nm から 10 μm であり、好ましくは 20 nm ~ 1 μm であり、さらに好ましくは 50 nm ~ 500 nm である。

【0263】

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等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着していてもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

10

【0264】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか 1 つ以上の方策をとることが好ましい。

20

【0265】

本発明の高分子 LED は面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

【0266】

本発明の高分子 LED を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に On / Off できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をとともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT などと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

30

【0267】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

40

【実施例】

【0268】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

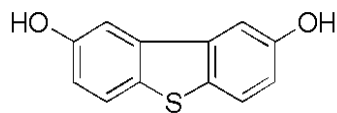
【0269】

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【0270】

50

合成例 1 (化合物 A の合成)



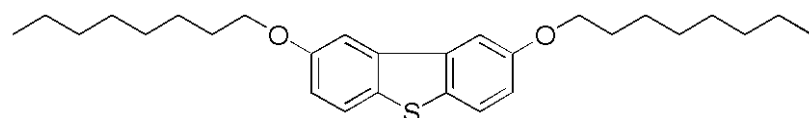
化合物 A

不活性雰囲気下 1 l の四つ口フラスコに 2, 8 - ジブロモジベンゾチオフェン 7 g と THF 280 ml を入れ、室温で攪拌、溶かした後、- 78 °C まで冷却した。n - ブチルリチウム 29 ml (1.6 モルヘキサン溶液) を滴下した。滴下終了後、温度を保持したまま 2 時間攪拌し、トリメトキシボロン酸 13 g を滴下した。滴下終了後、ゆっくり室温まで戻した。3 時間室温で攪拌後、TLC で原料の消失を確認した。5 % 硫酸 100 ml を加えて反応を終了させ、室温で 12 時間攪拌した。水を加えて洗浄し、有機層を抽出した。溶媒を酢酸エチルに置換した後、30 % 過酸化水素水 5 ml を加え、40 °C で 5 時間攪拌した。その後有機層を抽出し、10 % 硫酸アンモニウム鉄 (II) 水溶液で洗浄後乾燥、溶媒を除去することにより、茶色の固体 4.43 g を得た。LC - MS 測定からは二量体などの副生成物も生成しており、化合物 A の純度は 77 % であった (LC 面百)。

MS (APCI (-)) : (M - H)⁻ 215

【0271】

合成例 2 (化合物 B の合成)



化合物 B

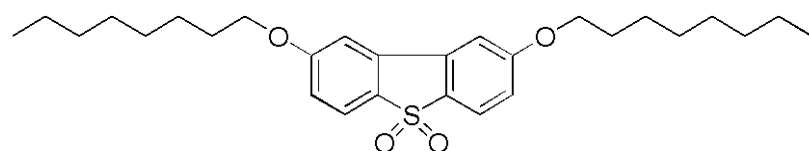
不活性雰囲気下で 200 ml の三つ口フラスコに化合物 A 4.43 g と臭化 n - オクチル 25.1 g、および炭酸カリウム 12.5 g (23.5 mmol) を入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン 50 ml を加えて 125 °C で 6 時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出し、さらに水で 2 回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (展開溶媒: トルエン / シクロヘキサン = 1 / 10) で精製することにより、8.49 g (LC 面百 97 %、収率 94 %) の化合物 B を得た。

¹H - NMR (300 MHz / CDCl₃) :

0.91 (t, 6H)、1.31 ~ 1.90 (m, 24H)、4.08 (t, 4H)、7.07 (dd, 2H)、7.55 (d, 2H)、7.68 (d, 2H)

【0272】

合成例 3 (化合物 C の合成)



化合物 C

100 ml 三つ口フラスコに化合物 B 6.67 g と酢酸 40 ml を入れ、オイルバスでバス温度 140 °C まで昇温した。続いて、30 % 過酸化水素水 13 ml を冷却管から加え、1 時間強く攪拌した後、冷水 180 ml に注いで反応を終了させた。クロロホルムで抽出、乾燥後溶媒を除去することによって、6.96 g (LC 面百 90 %、収率 97 %) の化合物 C を得た。

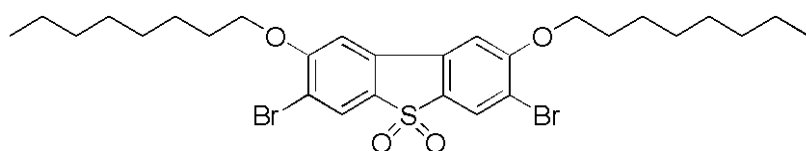
¹H - NMR (300 MHz / CDCl₃) :

0.90 (t, 6H)、1.26 ~ 1.87 (m, 24H)、4.06 (t, 4H)、7.19 (dd, 2H)、7.69 (d, 2H)、7.84 (d, 2H)

MS (APCI (+)) : (M + H)⁺ 473

【0273】

合成例4 (化合物Dの合成)



化合物D

不活性雰囲気下200ml四つ口フラスコに化合物C 3.96gと酢酸/クロロホルム = 1:1 混合液 15mlを加え、70℃で攪拌し、溶解させた。続いて、臭素 6.02gを上記の溶媒 3mlに溶かして加え、3時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて未反応の臭素を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出、乾燥した。溶媒を除去し、シリカゲルカラム(展開溶媒:クロロホルム/ヘキサン = 1/4)で精製することにより、4.46g(LC面百98%、収率84%)の化合物Dを得た。

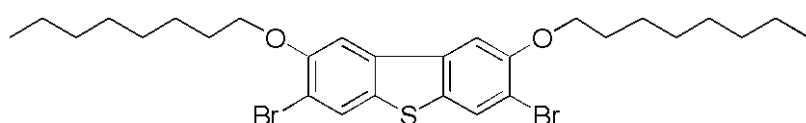
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3):

0.95 (t, 6H)、1.30 ~ 1.99 (m, 24H)、4.19 (t, 4H)、7.04 (s, 2H)、7.89 (s, 2H)

MS (FD⁺) M⁺ 630

【0274】

実施例1 (化合物Eの合成)



化合物E

不活性雰囲気下200ml三つ口フラスコに化合物D 3.9gとジエチルエーテル 50mlを入れ、40℃まで昇温、攪拌した。水素化アルミニウムリチウム 1.17gを少量ずつ加え、5時間反応させた。水を少量ずつ加えることによって過剰な水素化アルミニウムリチウムを分解し、36%塩酸 5.7mlで洗浄した。クロロホルム、水で分離、有機層を抽出後乾燥した。シリカゲルカラム(展開溶媒:クロロホルム/ヘキサン = 1/5)で精製することにより、1.8g(LC面百99%、収率49%)の化合物Eを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3):

0.90 (t, 6H)、1.26 ~ 1.97 (m, 24H)、4.15 (t, 4H)、7.45 (s, 2H)、7.94 (s, 2H)

MS (FD⁺) M⁺ 598

MS (APCI(+))法によれば、615、598にピークが検出された。

【0275】

実施例2

<高分子化合物1の合成>

化合物E 352mgおよび2,2'-ビピリジル 274mgを脱水したテトラヒドロフラン20mlに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0){Ni(COD)₂} 500mg加え、60℃まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水10ml/メタノール120ml/イオン交換水50ml混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mlに溶解させた。その後、1N塩酸30mlを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30mlを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール200mlに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mlに溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量5g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール

250 ml に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は46 mgであった。この重合体を高分子化合物1と呼ぶ。

高分子化合物1のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 2.1 \times 10^4$ 、 $M_w = 8.1 \times 10^4$ であった。

【0276】

実施例3

<高分子化合物2の合成>

化合物E 253 mg、とN, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン 125 mg および2,2'-ビ
 ピリジル 285 mg を脱水したテトラヒドロフラン 20 ml に溶解した後、窒素でバ
 プリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-
 シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ 500 mg を加え、60
 まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25)まで冷却し、2
 5%アンモニア水 10 ml / メタノール 120 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液中
 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時間減圧乾燥し、トルエン 3
 0 ml に溶解させた。その後、1N塩酸 30 ml を加えて1時間攪拌し、水層の除去し
 て有機層に4%アンモニア水 30 ml を加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有
 機層はメタノール 200 ml に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減
 圧乾燥し、トルエン 30 ml に溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 5 g
)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 250 ml に滴下して1時
 間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は
 127 mgであった。共重合体において、ジベンゾチオフェンとアミン誘導体の繰り返し
 単位の比は、70:30である。この共重合体を高分子化合物2と呼ぶ。

高分子化合物2のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 2.3 \times 10^4$ 、 $M_w = 5.8 \times 10^4$ であった。

【0277】

実施例4

<高分子化合物3の合成>

化合物E 296 mg、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N', N'-ジフェニル
 -1,4-フェニレンジアミン 144 mg および2,2'-ビ
 ピリジル 330 mg を
 脱水したテトラヒドロフラン 24 ml に溶解した後、窒素でバ
 プリングして系内を窒素置
 換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニ
 ッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ 600 mg 加え、60 まで昇温し、3時間反応させ
 た。反応後、この反応液を室温(約25)まで冷却し、25%アンモニア水 10 ml /
 メタノール 120 ml / イオン交換水 50 ml 混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、
 析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30 ml に溶解させた。その後、1
 N塩酸 30 ml を加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水 30 ml
 を加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 200 ml に滴下し
 て1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン 30 ml に溶解さ
 せた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 5 g)を通して精製を行い、回収したトル
 エン溶液をメタノール 250 ml に滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間
 減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は118 mgであった。モノマーの仕込み比よ
 り、共重合体において、ジベンゾチオフェンとアミン誘導体の繰り返し単位の比は、70
 :30である。この共重合体を高分子化合物3と呼ぶ。

高分子化合物3のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 2.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 8.9 \times 10^4$ であった。

【0278】

実施例5

<高分子化合物4の合成>

化合物E 6450 mg とN, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N-(4-(1-メチ

ルブチル)フェニル)アミン 2070 mg、および 2, 2' - ビピリジル 5500 mg をフラスコに入れ、系内を窒素置換した後、あらかじめアルゴンガスで脱気した脱水テトラヒドロフラン 400 mL に溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル(0) {Ni(COD)₂} 10000 mg 加え、60 まで昇温し、3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25% アンモニア水 100 mL / メタノール 500 mL / イオン交換水 100 mL を反応液に注ぎ、1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 40 mL に溶解させた。1 N 塩酸 40 mL を加えて 1 時間攪拌した後、水層を除去して有機層に 3% アンモニア水 40 mL を加えて 1 時間攪拌した後に水層を除去した。さらにイオン交換水 150 mL で洗浄し、メタノール 100 mL に洗浄した有機層を注ぎ、1 時間攪拌した。析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 40 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 20 g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 200 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は 4000 mg であった。共重合体において、ジベンゾチオフェン誘導体とアミン誘導体の繰り返し単位の比は、70 : 30 である。この共重合体を高分子化合物 4 と呼ぶ。

10

高分子化合物 4 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $M_n = 4.8 \times 10^4$ 、重量平均分子量は、 $M_w = 5.3 \times 10^5$ であった。

【0279】

実施例 6

20

< 高分子化合物 5 の合成 >

化合物 E 400 mg、N, N' - ビス(4 - ブロモフェニル) - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル)ジフェニルベンジジン 440 mg、および 2, 2' - ビピリジル 510 mg を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒) 40 mL を加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル(0)を 10000 mg 加え、60 で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25% アンモニア水 10 mL / メタノール 120 mL / イオン交換水 50 mL 混合溶液中にそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2 時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン 30 mL に溶解し、1 N 塩酸 30 mL を加えて 1 時間攪拌し、水層の除去して有機層に 4% アンモニア水 30 mL を加え、1 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 150 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 30 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 20 g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 100 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は 79 mg であった。共重合体において、ジベンゾチオフェン誘導体とアミン誘導体の繰り返し単位の比は 50 : 50 である。この共重合体を高分子化合物 5 と呼ぶ。

30

高分子化合物 5 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.0×10^3 であり、重量平均分子量は 3.4×10^4 であった。

40

【0280】

実施例 7

< 高分子化合物 6 の合成 >

化合物 E 400 mg、2, 3 - ジエチル - 5, 8 - ジブロモキノキサリン 97 mg および 2, 2' - ビピリジル 300 mg を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒) 20 mL を加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル(0)を 460 mg 加え、60 で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25% アンモニア水 10 mL / メタノール 120 mL / イオン交換水 50 mL 混合溶液中にそそぎ込み、約 1 時間

50

攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30 mLに溶解し、1 N塩酸30 mLを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4 %アンモニア水30 mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30 mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量20 g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール100 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は50 mgであった。共重合体において、ジベンゾチオフェン誘導体とキノキサリン誘導体の繰り返し単位の比は70 : 30である。この共重合体を高分子化合物6と呼ぶ。

10

高分子化合物6のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.5×10^4 であり、ポリスチレン換算重量平均分子量は 9.0×10^4 であった。

【0281】

実施例8

< 高分子化合物7の合成 >

化合物E 350 mg、N、N'-ビス（4 - プロモフェニル） - N、N' - ビス（4 - n - ブチルフェニル）1、4 - フェニレンジアミン（アミン誘導体1） 57 mg、N、N - ビス（4 - プロモフェニル） - N - （4 - （1 - メチルブチル）フェニル）アミン（アミン誘導体2） 78 mg、および2、2' - ビピリジル 330 mgを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）24 mLを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1，5 - シクロオクタジエン）ニッケル（0）を600 mg加え、60 で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25 %アンモニア水10 mL / メタノール120 mL / イオン交換水50 mL混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30 mLに溶解し、1 N塩酸30 mLを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4 %アンモニア水30 mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30 mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量20 g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール100 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は76 mgであった。共重合体において、ジベンゾチオフェン誘導体、アミン誘導体1、およびアミン誘導体2の繰り返し単位の比は、70 : 10 : 20である。この共重合体を高分子化合物7と呼ぶ。

20

30

高分子化合物7のポリスチレン換算の数平均分子量は、 7.4×10^4 であり、重量平均分子量は 2.4×10^5 であった。

【0282】

実施例9

< 高分子化合物8の合成 >

化合物E 310 mgとN，N'-ビス（4 - プロモフェニル） - N、N' - （4 - ブチルフェニル） - 1，4 - フェニレンジアミン 310 mg、ビス（4 - プロモフェニル）エーテル 170 mgおよび2，2' - ビピリジル 500 mgをフラスコに入れ、系内を窒素置換した後、あらかじめアルゴンガスで脱気した脱水テトラヒドロフラン70 mLに溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス（1，5 - シクロオクタジエン）ニッケル（0） $\{Ni(COD)_2\}$ 910 mg加え、60 まで昇温し、3時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25 %アンモニア水20 mL / メタノール100 mL / イオン交換水20 mLを反応液に注ぎ、1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン40 mLに溶解させた。1 N塩酸40 mLを加えて1時間攪拌した後、水層を除去して有機層に3 %アンモニア水40 mLを加えて1時

40

50

間攪拌した後に水層を除去した。さらにイオン交換水 30 mL で洗浄し、メタノール 100 mL に洗浄した有機層を注ぎ、1 時間攪拌した。析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 40 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量 20 g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 200 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は 130 mg であった。共重合体において、ジベンゾチオフェン誘導体、アミン誘導体、ジフェニルエーテルに対応する繰り返し単位の比は、35 : 30 : 35 である。

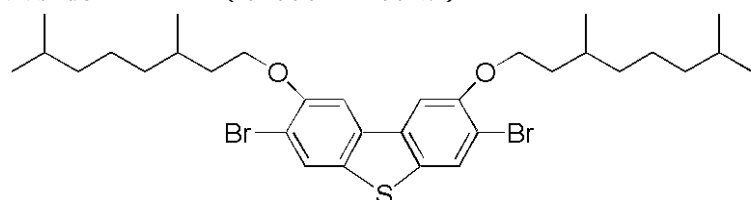
この共重合体を高分子化合物 8 と呼ぶ。

高分子化合物 8 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $M_n = 7.4 \times 10^3$ 、重量平均分子量は、 $M_w = 1.4 \times 10^4$ であった。

10

【0283】

実施例 10 （化合物 F の合成）



化合物 F

化合物 A から E を合成した手順に準じて合成した。収率 46 %、純度 96 %。

20

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

0.89 (dd, 12H)、1.01 (d, 6H)、1.17 ~ 2.01 (m, 20H) 4.18 (t, 4H)、7.42 (s, 2H)、7.92 (s, 2H)

MS (APCI (+)) 法によれば、671、654 にピークが検出された。

【0284】

実施例 11

< 高分子化合物 9 の合成 >

化合物 F 1000 mg と 2,2'-ビピリジル 830 mg をフラスコに入れ、系内を窒素置換した後、あらかじめアルゴンガスで脱気した脱水テトラヒドロフラン 60 mL に溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$ 1500 mg 加え、60 °C まで昇温し、3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25 % アンモニア水 15 mL / メタノール 75 mL / イオン交換水 150 mL を反応液に注ぎ、1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 40 mL に溶解させた。1 N 塩酸 40 mL を加えて 1 時間攪拌した後、水層を除去して有機層に 3 % アンモニア水 40 mL を加えて 1 時間攪拌した後に水層を除去した。さらにイオン交換水 60 mL で洗浄し、メタノール 100 mL に洗浄した有機層を注ぎ、1 時間攪拌した。析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 40 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量 10 g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 200 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 100 mg であった。この重合体を高分子化合物 9 と呼ぶ。

30

40

【0285】

高分子化合物 9 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $M_n = 5.0 \times 10^4$ 、重量平均分子量は、 $M_w = 1.1 \times 10^5$ であった。

【0286】

実施例 12

< 高分子化合物 10 の合成 >

化合物 F 320 mg、化合物 E 310 mg および 2,2'-ビピリジル 340 mg を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴン

50

ガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）24 mLを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を600 mg加え、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10 mL / メタノール120 mL / イオン交換水50 mL 混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30 mLに溶解し、1 N塩酸30 mLを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30 mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30 mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量20 g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール100 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は300 mgであった。共重合体において、化合物Fと化合物Eに対応する繰り返し単位の比は50 : 50である。この共重合体を高分子化合物10と呼ぶ。

高分子化合物10のポリスチレン換算の数平均分子量は、 8.8×10^4 であり、重量平均分子量は 3.0×10^5 であった。

10

【0287】

実施例13

<高分子化合物11の合成>

化合物F 320 mgとN、N'-ビス（4-ブロモフェニル）-N、N'-ビス（4-n-ブチルフェニル）1、4-フェニレンジアミン140 mgと2,2'-ビピリジル310 mgを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）22 mLを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を550 mg加え、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10 mL / メタノール120 mL / イオン交換水50 mL 混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30 mLに溶解し、1 N塩酸30 mLを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30 mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30 mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量20 g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール100 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は150 mgであった。共重合体において、ジベンゾチオフェン誘導体とアミン誘導体との繰り返し単位の比は70 : 30である。この共重合体を高分子化合物11と呼ぶ。

20

30

高分子化合物11のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.9×10^3 であり、重量平均分子量は 4.4×10^4 であった。

【0288】

40

実施例14

<高分子化合物12の合成>

化合物F 270 mg、化合物E 250 mg、N、N'-ビス（4-ブロモフェニル）-N、N'-ビス（4-n-ブチルフェニル）1、4-フェニレンジアミン240 mg、および2,2'-ビピリジル400 mgを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）28 mLを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を700 mg加え、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10 mL / メタノール120 mL / イオン交換水50 mL 混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪

50

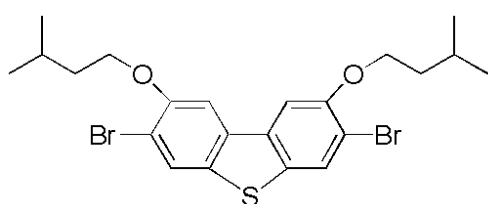
拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30mLに溶解し、1N塩酸30mLを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量20g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール100mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は190mgであった。共重合体において、化合物F、化合物E、およびアミン誘導体に対応する繰り返し単位の比は、35：35：30である。この共重合体を高分子化合物12と呼ぶ。

10

高分子化合物12のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.8×10^4 であり、重量平均分子量は 5.9×10^4 であった。

【0289】

実施例15 （化合物Gの合成）



化合物G

20

化合物AからEを合成合成する手順に準じて合成した。収率53%、純度100%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) :

1.00 (d、12H)、1.75 (dd、2H)、1.87 (m、4H) 4.11 (t、4H)、7.07 (dd、2H)、7.55 (d、2H)、7.68 (s、2H)

【0290】

実施例16

< 高分子化合物13の合成 >

化合物G 260mg、化合物E 300mg、および2,2'-ビピリジル 310mgを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）22mLを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を550mg加え、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10mL / メタノール120mL / イオン交換水50mL混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30mLに溶解し、1N塩酸30mLを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mLに溶解させた。その後、アルミナカラム（アルミナ量20g）を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール100mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は150mgであった。共重合体において、化合物Gと化合物Eに対応する繰り返し単位の比は50：50である。この共重合体を高分子化合物13と呼ぶ。

30

40

高分子化合物13のポリスチレン換算の数平均分子量は、 9.0×10^4 であり、重量平均分子量は 2.0×10^5 であった。

【0291】

実施例17

< 高分子化合物14の合成 >

化合物E 300mg、化合物G 64mg、N、N'-ビス（4-ブロモフェニル）-

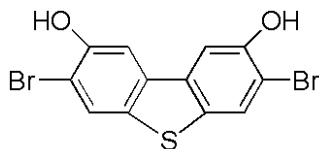
50

N、N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)1、4-フェニレンジアミン180mg、および2、2'-ビピリジル280mgを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒)20mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を500mg加え、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール120ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン30mlに溶解し、1N塩酸30mlを加えて1時間攪拌し、水層の除去して有機層に4%アンモニア水30mlを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール150mlに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mlに溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量20g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール100mlに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は80mgであった。共重合体において、化合物G、化合物E、およびアミン誘導体に対応する繰り返し単位の比は、56:14:30である。この共重合体を高分子化合物14と呼ぶ。

高分子化合物14のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.2×10^4 であり、重量平均分子量は 6.3×10^4 であった。

【0292】

合成例18 (化合物Hの合成)



化合物H

不活性雰囲気下で、化合物E 1.0gをジクロロメタン 11mlに溶かし、完全に溶解した後、三臭化ホウ素(1.0mol/lジクロロメタン溶液)3.5mlを滴下した。滴下終了後40℃に加温し、5時間攪拌した。0.1Nのイオン交換水に反応液を注ぎ、1時間攪拌した。析出した固体をろ過、真空乾燥することにより、目的物0.60gを得た(収率96%、純度99%)。

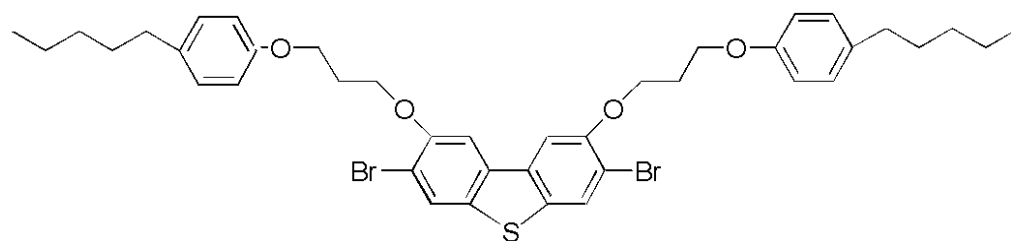
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) :

7.60 (s, 2H)、8.16 (s, 2H)、10.485 (br, 2H)

MS (APCI (-)) : $(\text{M}-\text{H})^-$ 373

【0293】

実施例19 (化合物Jの合成)



化合物J

反応容器に化合物H 5.00g、1-臭化(4-ペンチルフェノキシ)プロパン 11.4g、炭酸カリウム 9.24g、およびDMF 75mlを入れ、4.5時間加熱還流した。トルエンと水で分離、有機層を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を除去後、トルエンにてフラッシュカラムを行い、ヘキサンで2回加熱洗浄することによって目的物7.77gを得た。収率74%。純度100%。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) :

10

20

30

40

50

0.88 (t, 6H)、1.24 ~ 2.55 (m, 20H)、4.25 (t, 4H)、4.34 (t, 4H)、6.86 (dd, 4H)、7.07 (dd, 4H)、7.49 (s, 2H)、7.94 (s, 2H)

【0294】

実施例 20

< 高分子化合物 15 の合成 >

化合物 J 391 mg および 2, 2' - ビピリジル 130 mg を脱水したテトラヒドロフラン 14 mL に溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル(0) {Ni(COD)₂} 230 mg 加え、60 °C まで昇温し、3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25 % アンモニア水 7 mL / メタノール 80 mL / イオン交換水 40 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 20 mL に溶解させた。1 N 塩酸 20 mL を加えて 3 時間攪拌した後、水層を除去して有機層に 4 % アンモニア水 20 mL を加えて 3 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 100 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 20 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム (アルミナ量 10 g) を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 100 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 220 mg であった。この重合体を高分子化合物 15 と呼ぶ。

高分子化合物 15 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $M_n = 2.3 \times 10^5$ 、重量平均分子量は、 $M_w = 1.1 \times 10^6$ であった。

【0295】

実施例 21

< 高分子化合物 16 の合成 >

化合物 J 274 mg と N, N' - ビス(4 - ブロモフェニル) - N, N' - ビス(4 - n - ブチルフェニル) - 1, 4 - フェニレンジアミン 102 mg および 2, 2' - ビピリジル 160 mg を脱水したテトラヒドロフラン 14 mL に溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン)ニッケル(0) {Ni(COD)₂} 290 mg 加え、60 °C まで昇温し、3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温まで冷却し、25 % アンモニア水 7 mL / メタノール 80 mL / イオン交換水 40 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 20 mL に溶解させた。1 N 塩酸 20 mL を加えて 3 時間攪拌した後、水層を除去して有機層に 4 % アンモニア水 20 mL を加えて 3 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 100 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 20 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム (アルミナ量 10 g) を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 100 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は 50 mg であった。共重合体において、ジベンゾチオフェン誘導体とアミン誘導体の繰り返し単位の比は、70 : 30 である。この共重合体を高分子化合物 16 と呼ぶ。

高分子化合物 16 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $M_n = 8.1 \times 10^4$ 、重量平均分子量は、 $M_w = 5.6 \times 10^5$ であった。

【0296】

実施例 22

< 蛍光特性 >

高分子化合物 1 ~ 16 の 0.2 wt % クロロホルム溶液を石英上にスピンコートして高分子化合物の薄膜をそれぞれ作製した。これらの薄膜の蛍光スペクトルとを、蛍光分光光度計 (日立製作所 850) を用いて測定した。いずれも強い蛍光を有しており、それぞれ以下の表 1 に示す蛍光ピーク波長および蛍光強度を示した。

【0297】

【表 1】

高分子化合物	蛍光ピーク(nm)	蛍光強度
1	426	0.67
2	474	1.65
3	470	1.62
4	450	4.13
5	440	1.82
6	458	3.96
7	468	2.89
8	461	2.14
9	472	1.73
10	438	1.76
11	480	2.18
12	474	3.32
13	418	1.38
14	476	2.92
15	403	1.94
16	469	3.37

10

20

30

【0298】

実施例 23

< 素子特性 >

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、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の溶液(バイエル社、Baytron P)を用いてスピコートにより50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で200℃で10分間乾燥した。次に、上記で得た各種高分子化合物を1.5wt%となるように調製したトルエン溶液を用いてスピコートにより800rpmの回転速度で成膜した。膜厚は約60nmであった。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極バッファ

層として、LiFを約4nm、陰極として、カルシウムを約5nm、次いでアルミニウムを約80nm蒸着して、EL素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧を引加することにより、これらの素子から以下の表2に示すEL発光および最高EL発光効率が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

40

【0299】

【表 2】

高分子化合物	ELピーク(nm)	発光効率(cd/A)
2	480	0.12
4	452	0.55
5	428	0.02
6	472	0.03
7	460	0.07
9	460	0.36
10	412	0.31
11	492	0.37
12	472	0.60
13	436	0.37
14	468	0.28
15	428	0.50
16	480	1.85

10

20

【0300】

実施例 24

30

高分子化合物 13 2mg、Ir錯体 Btp₂Ir(acac) 0.1mgを0.2mlのトルエンに溶解し、スピンコートにより約200nmの厚みで成膜した。これを減圧下室温で1晩乾燥した。得られた薄膜の蛍光スペクトルを測定したところ、Ir錯体からの燐光発光が観測された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/22 B

(72)発明者 北野 真
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

(72)発明者 関根 千津
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 5 2 0 6 5 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 0 0 4 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 9 9 1 8 9 (J P , A)
国際公開第 0 0 / 0 1 0 9 9 0 (W O , A 1)
特開 2 0 0 2 - 2 5 5 9 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 6 1 / 1 2
C 0 7 D 3 3 3 / 0 0
C A / R E G I S T R Y (S T N)