

(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025290 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/12, C08K 5/3417, C09K 11/06, H05B 33/14 // C07D 209/82, 405/14, 409/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015606

(22) 国際出願日: 2005年8月23日 (23.08.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-251725 2004年8月31日 (31.08.2004) JP
特願2004-335575
2004年11月19日 (19.11.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上谷 保則 (UE-TANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園2-13-1-2-301 Ibaraki (JP). 白沢 信彦

(SHIRASAWA, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒2350045 神奈川県横浜市磯子区洋光台5-11-3-101 Kanagawa (JP). 中西 弘俊 (NAKANISHI, Hirotoishi) [JP/JP]; 〒6180001 大阪府三島郡島本町山崎1-8-14 Osaka (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

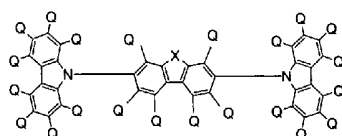
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

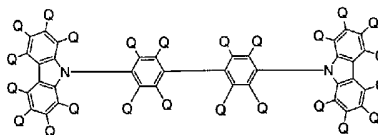
[続葉有]

(54) Title: HIGH-MOLECULAR LUMINESCENT MATERIAL COMPOSITION AND POLYMERIC LIGHT-EMITTING DEVICES

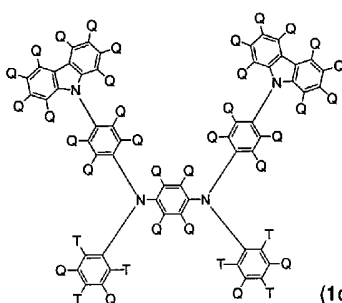
(54) 発明の名称: 高分子発光体組成物および高分子発光素子



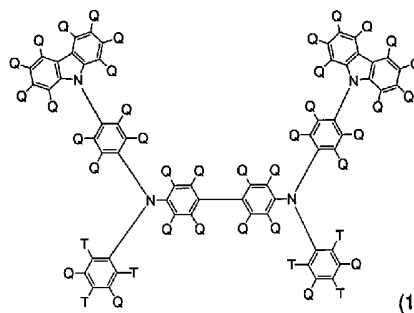
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

(57) Abstract: A high-molecular luminescent material composition characterized by comprising a high-molecular luminescent material and a compound selected from among compounds of the following general formulae (1a) to (1d): wherein X is an atom or atomic group forming, together with the four carbon atoms constituting the two benzene rings, a 5- or 6-membered ring; and Q and T are each independently hydrogen, halogeno, alkyl, alkyloxy, alkylthio, aryl, aryloxy, arylthio, arylalkyl, arylalkyloxy, arylalkylthio, alkenyl, alkynyl, arylalkenyl, arylalkynyl, substituted silyloxy, substituted silylthio, substituted silylamino, substituted amino, amido, an acid imide group, acyloxy, a monovalent heterocyclic group, heteroaryloxy, heteroarylthio, cyano, or nitro.

[続葉有]



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

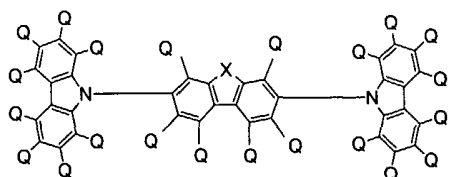
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

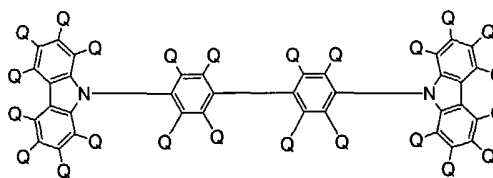
— 国際調査報告書

(57) 要約:

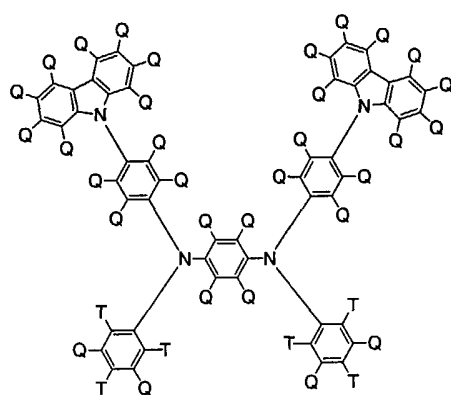
高分子発光体と、下記式 (1a) ~ (1d) から選ばれる化合物とを含有することを特徴とする高分子発光体組成物



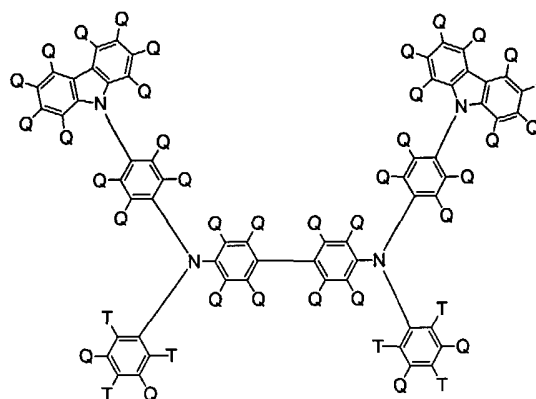
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

(Xは、式中の2個のベンゼン環上の4個の炭素原子と一緒になって5員環または6員環を形成する原子または原子群を表し、Q、Tはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換アミノ基、アミド基、酸イミド基、アシルオキシ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、シアノ基またはニトロ基を表す)。

明 細 書

高分子発光体組成物および高分子発光素子

5 技術分野

本発明は、高分子発光体組成物、高分子発光体溶液組成物およびそれを用いた高分子発光素子（高分子LED）に関する。

背景技術

10 高分子発光体（高分子量の発光材料）は低分子量のそれとは異なり溶媒に可溶であるため塗布法により発光素子における発光層を形成でき、素子の大面積化の要求に合致している。このため、近年種々の高分子発光材料が提案されている（例えば、Advanced Materials Vol.12 1737-1750（2000））。

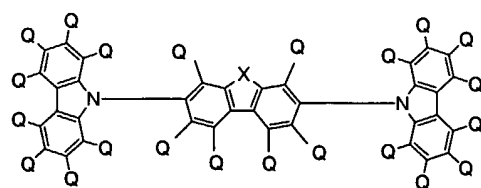
ところで、発光素子は、その発光効率が高い、すなわち電流あたりの発光輝度が高いことが望まれる。しかしながら、高分子発光体を用いたときに、その素子の効率は未だ
15 十分なものではなかった。

発明の開示

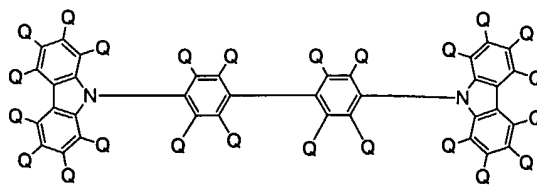
本発明の目的は、発光素子の発光層に用いたとき、効率の高い発光素子を与えることができる高分子発光体組成物を提供することにある。

20 本発明者等は、上記課題を解決すべく検討した結果、発光素子の発光層の材料として、高分子発光体に、特定の構造の化合物を含有させた組成物を用いると、効率の著しく向上した発光素子を与えることを見出し、本発明に至った。

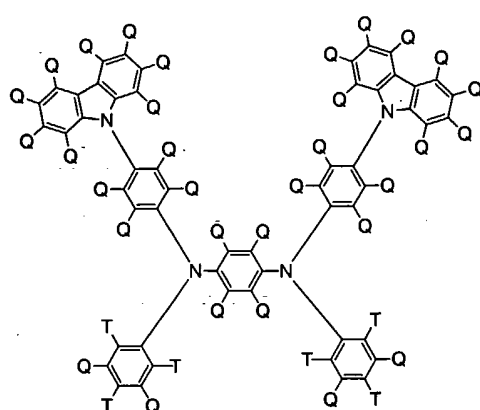
すなわち本発明は、高分子発光体と、下記式（1a）～（1d）から選ばれる化合物とを含有する高分子発光体組成物を提供するものである。



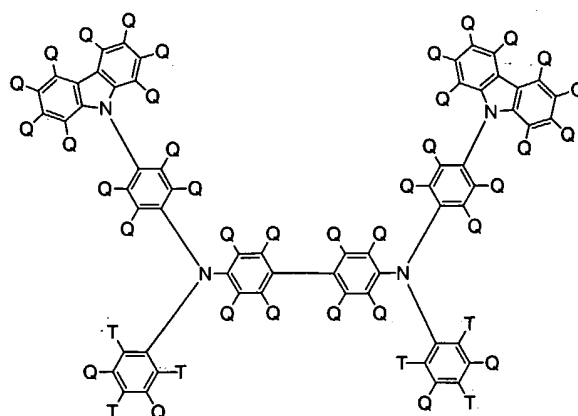
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

(式中、Xは、式中の2個のベンゼン環上の4個の炭素原子と一緒になって5員環または6員環を形成する原子または原子群を表し、Q、Tはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換アミノ基、アミド基、酸イミド基、アシルオキシ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらのうち隣接する炭素原子に結合する任意の2つは一緒になって環を形成していてもよい。)

また、本発明は、上記高分子発光体、上記式(1a)～(1d)から選ばれる化合物に加え、さらに溶媒を含有する高分子発光体溶液組成物に関する。また、本発明は上記式(1c)で示される化合物に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の組成物に用いる化合物は、上記式(1a)～(1d)で示される。

式(1a)～(1d)中のQ、Tにおける、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、よう素が例示される。

アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよく、全炭素数が通常1～20程度であり、その具体例としては、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例示される。置換基としては、ハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリジル基などが挙げられる。

アルキルオキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよく、全炭素数が通常1~20程度であり、その具体例としては、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例示される。置換基としてはハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリジル基などが挙げられる。

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよく、全炭素数が通常1~20程度であり、その具体例としては、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例示される。置換基としてはハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリジル基などが挙げられる。

アリール基は、置換基を有していてもよく、全炭素数が通常3~60程度であり、その具体例としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ 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、ペンタフルオロフェニル基などが例示される。置換基としてはハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリジル基などが挙げられる。

- 5 アリールオキシ基は、芳香環上に置換基を有していてもよく、全炭素数が通常3～60程度であり、その具体例としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示される。置換基としてはアルコキシ基、アルキル基、ハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリ
- 10 ジル基などが挙げられる。

- アリールチオ基は、芳香環上に置換基を有していてもよく、全炭素数が通常3～60程度であり、その具体例としては、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示される。置換基としてはアルコキシ基、アルキル基、ハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリ
- 15 ジル基などが挙げられる。

- アリールアルキル基は、置換基を有していてもよく、全炭素数が通常7～60程度であり、その具体例としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示される。
- 20

- 置換基としてはアルコキシ基、アルキル基、ハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリジル基などが挙げられる。
- 25

アリールアルキルオキシ基は、置換基を有していてもよく、全炭素数が通常7～60程度であり、その具体例としては、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る。置換基としてはアルコキシ基、アルキル基、ハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリジル基などが挙げられる。

アリールアルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、全炭素数が通常7~60程度であり、その具体例としては、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る。置換基としてはアルコキシ基、アルキル基、ハロゲン、オキセタン基、エポキシ基、オキセチジニル基、オキソリジニル基、オキソラニル基、オキサニル基、オキソナニル基、オキサチオラニル基、ピペリジル基などが挙げられる。

アルケニル基は、炭素数が通常2~20程度であり、その具体例としてはビニル基、1-プロピレニル基、2-プロピレニル基、3-プロピレニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、シクロヘキセニル基が挙げられる。

また、アルケニル基には1, 3-ブタジエニル基などのアルカジエニル基も含まれる。

アルキニル基は、炭素数が通常2~20程度であり、その具体例としてはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプテニル基、オクチニル基、シクロヘキシルエチニル基が挙げられる。また、アルキニル基には1, 3-ブタジイニル基などのアルキジエニル基も含まれる。

アリールアルケニル基は、炭素数が通常8~50程度であり、アリールアルケニルにおけるアリール基、アルケニル基としては、上記記載のアリール基、アルケニル基とそれぞれ同様のものが挙げられる。その具体例としては、1-アリールビニル基、2-アリールビニル基、1-アリール-1-プロピレニル基、2-アリール-1-プロピレニル基、2-アリール-2-プロピレニル基、3-アリール-2-プロピレニル基などが

挙げられる。また、4-アリール-1, 3-ブタジエニル基などのアリールアルカジエニル基も含まれる。

アリールアルキニル基は、炭素数が通常8～50程度であり、アリールアルキニル基におけるアリール基、アルキニル基としては、上記のアリール基、アルキニル基とそれぞれ同様である。その具体例としては、アリールエチニル基、3-アリール-1-プロピオニル基、3-アリール-2-プロピオニル基等が挙げられる。また、4-アリール-1, 3-ブタジニルなどのアリールアルカジニル基も含まれる。

置換シリルオキシ基における置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および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があげられ、炭素数は通常1～60程度であり、好ましくは炭素数3～30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。具体的にはトリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリー-n-プロピルシリルオキシ基、トリー-i-プロピルシリルオキシ基、t-ブチルシリルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリー-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、t-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基などが例示される。

置換シリルチオ基における置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および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があげられ、炭素数は通常1～60程度であり、好ましくは炭素数3～30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。具体的には、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリー-n-プロピルシリルチオ基、トリー-i-プロピルシリルチオ基、t-ブチルシリルジメチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、トリー-p-キシリルシリルチオ基、トリベンジルシリルチオ基、ジフェニルメチルシリルチオ基、t-ブチルジフェニルシリルチオ基、ジメチルフェニルシリルチオ基などが例示される。

置換シリルアミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1～6個の基で置換されたシリルアミノ基 (H_3SiNH

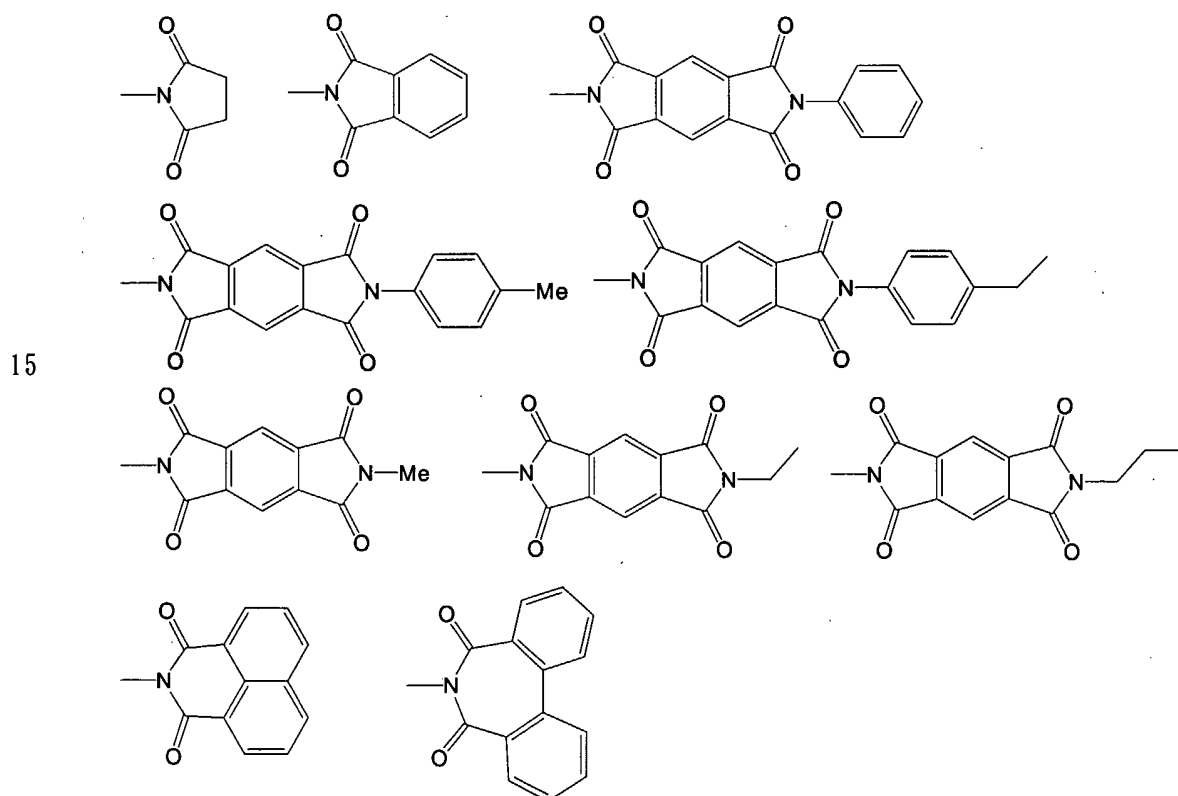
—または $(H_3Si)_2N-$ が挙げられ、炭素数は通常 1～120 であり、好ましくは炭素数 3～60 である。なお、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、1 価の複素環基は置換基を有していてもよい。具体的には、トリメチルシリルアミノ基、トリエチルシリルアミノ基、トリ-*n*-プロピルシリルアミノ基、トリ-*i*-プロピルシリルアミノ基、*t*-ブチルシリルジメチルシリルアミノ基、トリフェニルシリルアミノ基、トリ-*p*-キシリルシリルアミノ基、トリベンジルシリルアミノ基、ジフェニルメチルシリルアミノ基、*t*-ブチルジフェニルシリルアミノ基、ジメチルフェニルシリルアミノ基、ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(トリエチルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*n*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*i*-プロピルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルシリルジメチルシリル)アミノ基、ジ(トリフェニルシリル)アミノ基、ジ(トリ-*p*-キシリルシリル)アミノ基、ジ(トリベンジルシリル)アミノ基、ジ(ジフェニルメチルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルジフェニルシリル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルシリル)アミノ基などが例示される。

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および 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があげられ、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。炭素数は通常 1～40 程度であり、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、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*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。

- アミド基は、炭素数が通常2~20程度であり、その具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

酸イミド基としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基があげられ、通常炭素数2~60程度であり、好ましくは炭素数2~20である。具体的には以下に示す基が例示される。



アシルオキシ基は、炭素数が通常2~20程度であり、その具体例としては、アセト

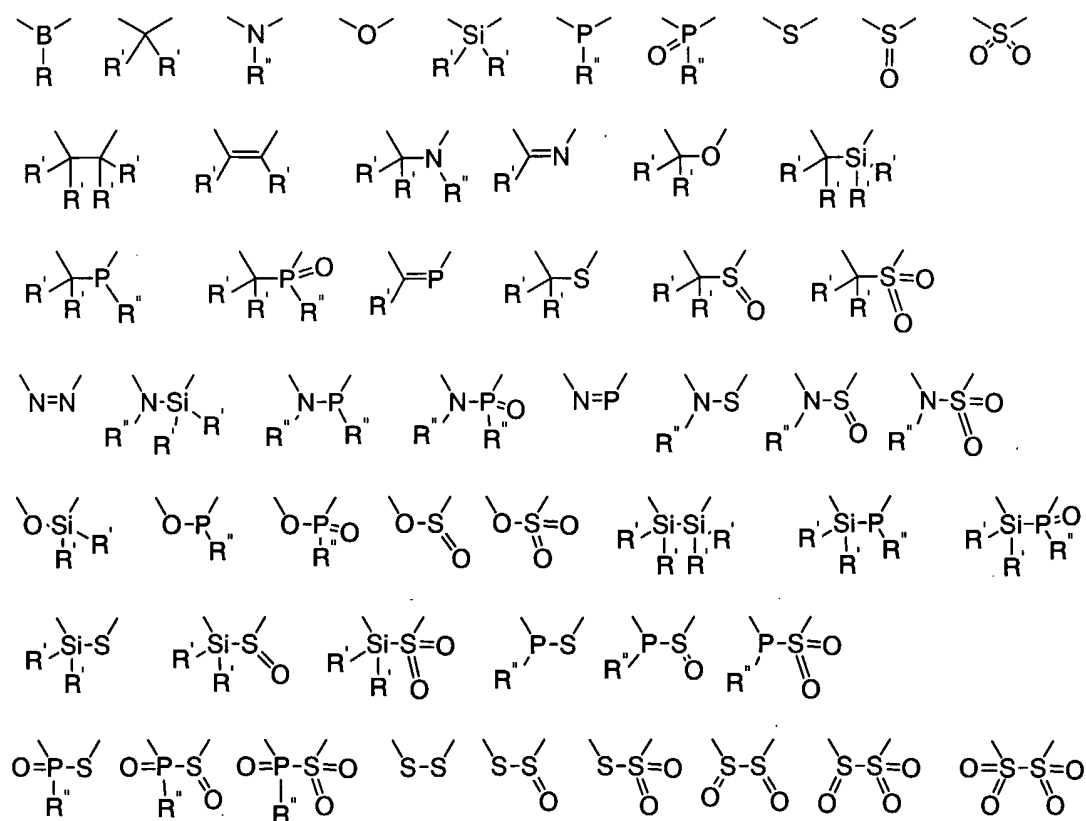
キシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

- 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、
- 5 炭素数は通常 2 ～ 60 程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾール基、チアジアゾール基などが例示される。

- ヘテロアリールオキシ基 (Q^4-O- で示される基、 Q^4 は1価の複素環基を表す) は、
- 10 炭素数が通常 2 ～ 60 程度であり、その具体例としては、チエニルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジルオキシ基、イミダゾリルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、トリアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ基、チアゾールオキシ基、チアジアゾールオキシ基などが例示される。

- 15 ヘテロアリールチオ基 (Q^5-S- で示される。 Q^5 は1価の複素環基を表す。) は、炭素数が、通常 2 ～ 60 程度で、その具体例としては、チエニルメルカプト基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニルメルカプト基、ピロリルメルカプト基、フリルメルカプト基、ピリジルメルカプト基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジルメルカプト基、イミダゾリルメルカプト基、ピラゾリルメルカプト基、トリアゾリルメルカプト基、オキサゾリルメルカプト基、チアゾールメルカプト基、チアジアゾールメルカプト基などが例示される。
- 20

Xは、式 (1 a) 中の 2 個のベンゼン環上の 4 個の炭素原子と一緒になって 5 員環または 6 員環を形成する原子または原子群を表し、具体例としては、下記に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。



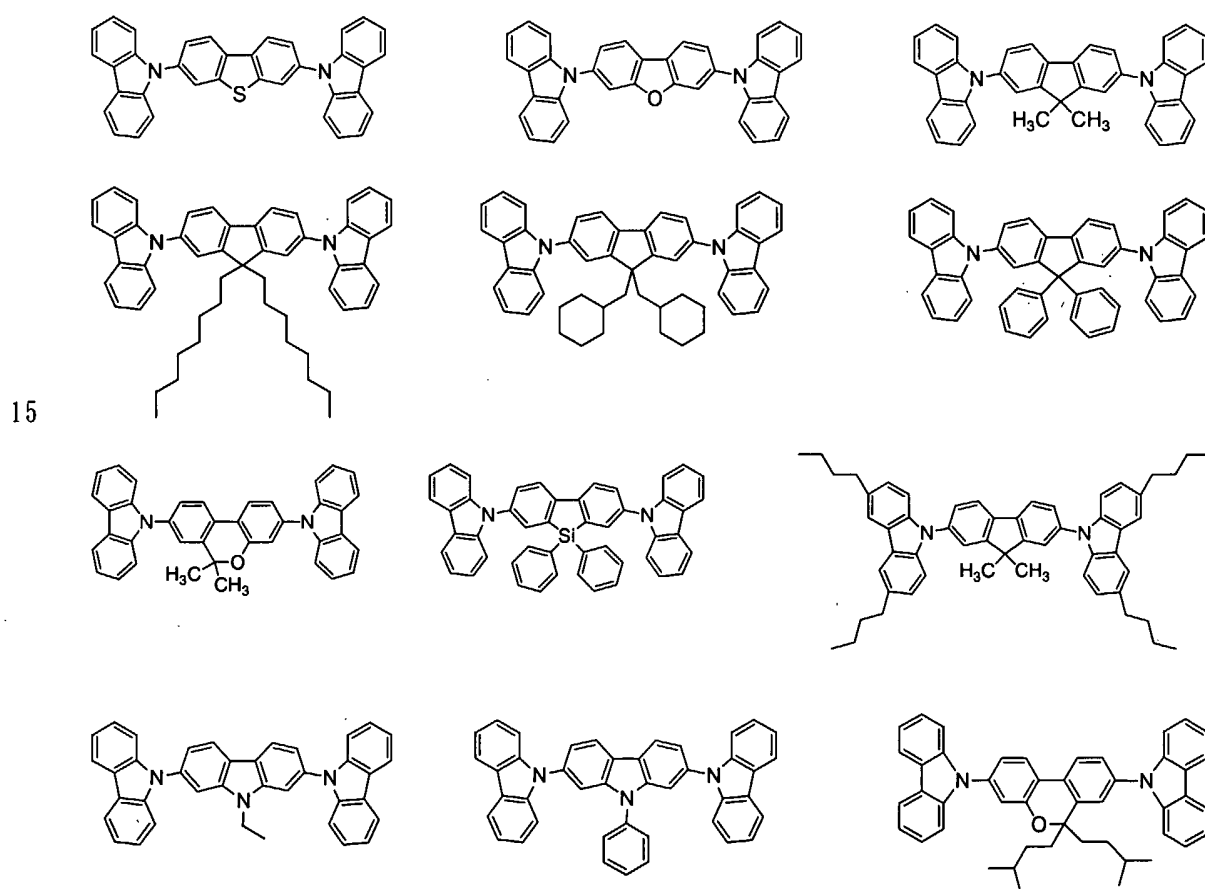
- 式中、Rはそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシルオキシ基、置換アミノ基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基または1価の複素環基を表す。R'はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基または1価の複素環基を表す。R''はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基または1価の複素環基を表す。

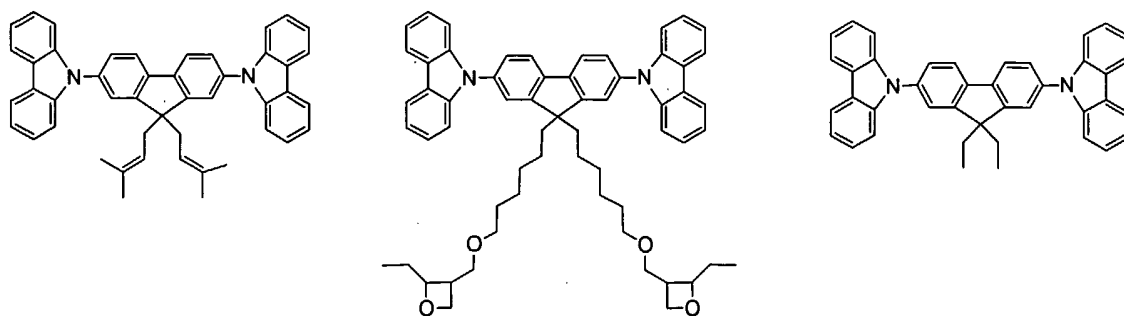
ールアルケニル基、アリーールアルキニル基、アシル基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基または1価の複素環基を表す。

- R、R'、R''におけるハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリーール基、アリーールオキシ基、アリーールチオ基、アリーールアルキル基、アリーールアルキルオキシ基、アリーールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリーールアルケニル基、アリーールアルキニル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換アミノ基、アミド基、酸イミド基、アシル基、アシルオキシ基、1価の複素環基の具体例としては、式(1a)～(1d)のQ、Tに例示のものが挙げられる。

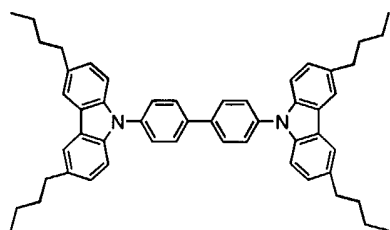
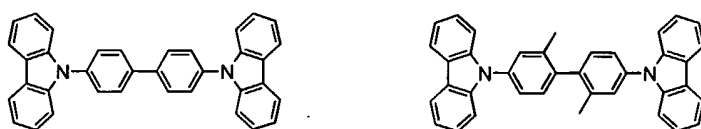
- 10 Xの中では、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR''-$ 、 $-CR'R'-$ または $-SiR'R'-$ が好ましく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR'R'-$ がより好ましい。

式(1a)で示される化合物として、具体的には、以下に示すものが挙げられる。





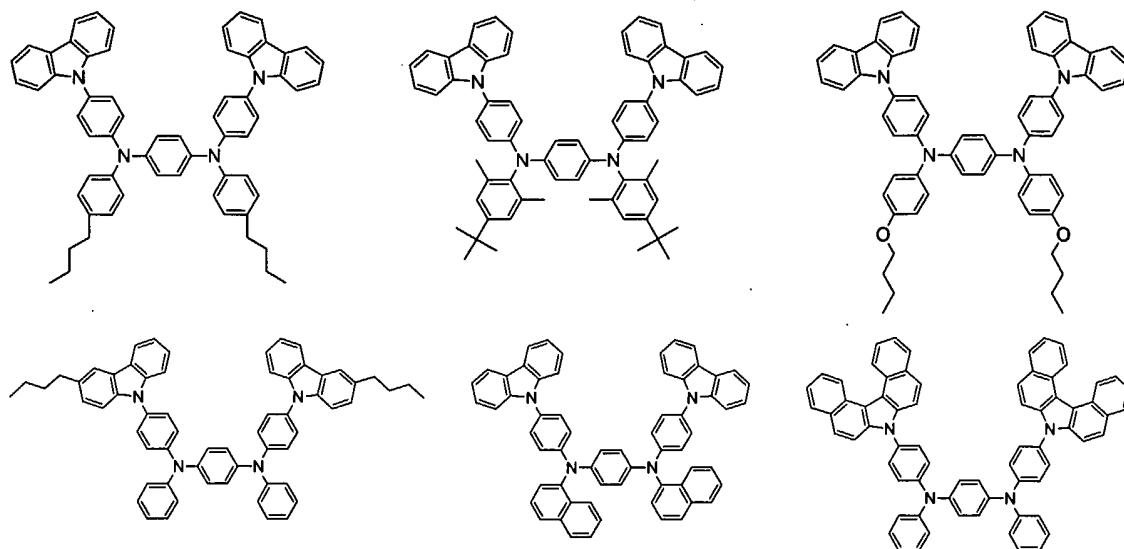
式(1b)で示される化合物として、具体的には、以下に示すものが挙げられる。



5

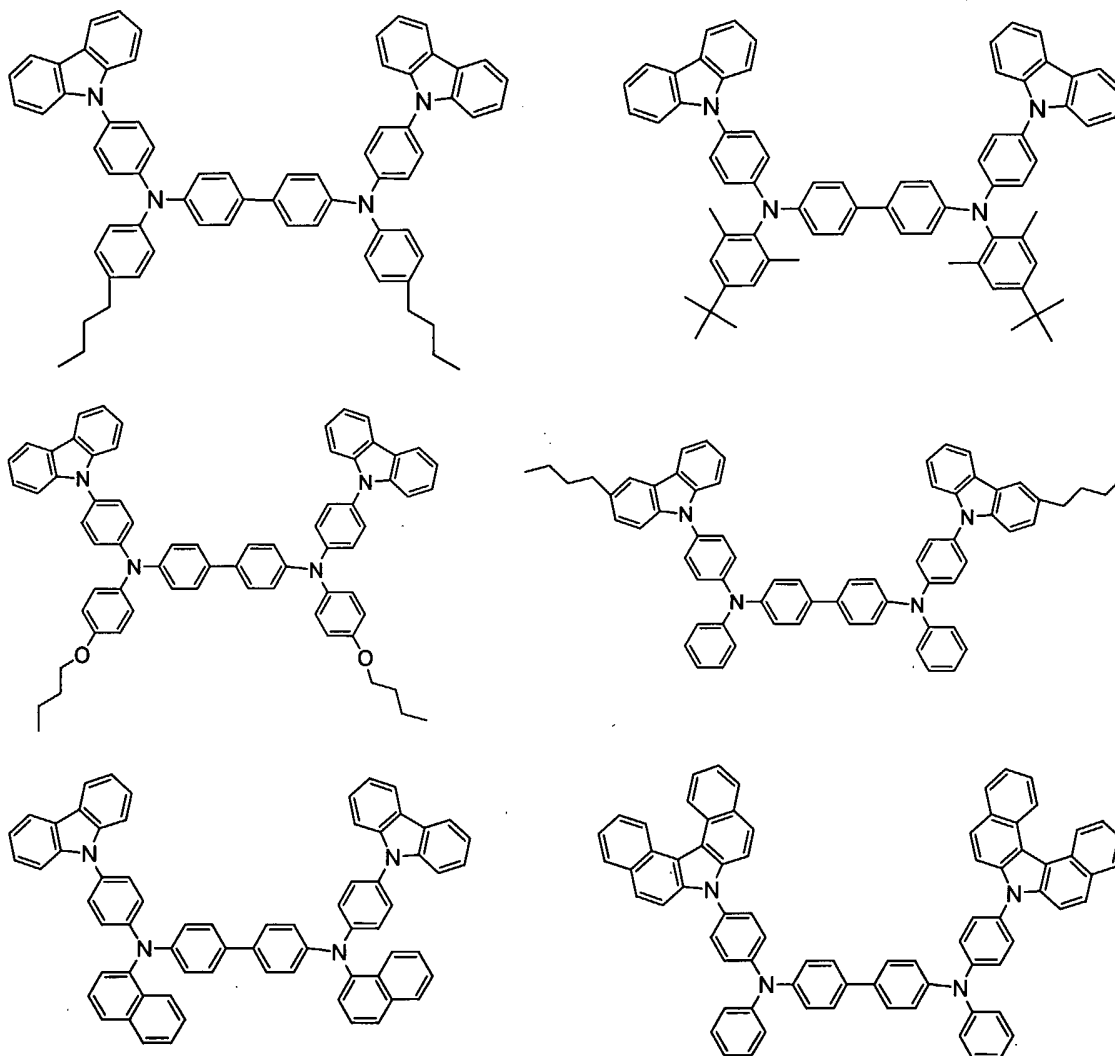
(1a)、(1b)の化合物のうち、式(1a)の化合物のほうが、溶媒溶解性の点で好ましい。

式(1c)で示される化合物として、具体的には、以下に示すものが挙げられる。



10

式（1 d）で示される化合物として、具体的には、以下に示すものが挙げられる。



5

（1 a）～（1 d）の化合物において、Tがハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換アミノ基、アミド基、酸イミド基、アシルオキシ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、シアノ基およびニトロ基から選ばれる（水素原子以外の）ものがより好ましい。

本発明に用いる式（1 a）～（1 c）の化合物の合成法としては、例えば パラジウム触媒を用いたカルバゾールとジブロモジアミン誘導体とのクロスカップリング或いは

ullmann反応によるカップリング等の方法などが例示される。

次に、本発明に用いる高分子発光体について説明する。

本発明に用いる高分子発光体は、特に限定されず、ポリスチレン換算の数平均分子量が通常 $10^3 \sim 10^8$ である。本発明に用いられる高分子発光体は、単独重合体であって
5 も共重合体でもよい。

本発明に用いる高分子発光体のなかでは、共役系高分子化合物であるものが好ましい。ここに、共役系高分子化合物とは高分子化合物の主鎖骨格に沿って非局在 π 電子対が存在している高分子化合物を意味する。この非局在電子としては、2 重結合のかわりに
不對電子または孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。

10 本発明に用いる高分子発光体としては、例えば、ポリフルオレン〔例えば、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Jpn. J. Appl. Phys.) 第30巻、L1941頁 (1991年)〕、ポリパラフェニレン〔例えば、アドバンスト・マテリアルズ (Adv. Mater.) 第4巻、36頁 (1992年)〕、ポリピロール、ポリピリジン、ポリアニリン、ポリチオフェン等のポリアリーレン系；
15 ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン等のポリアリーレンビニレン系 (例えば、WO98/27136号公開明細書)；ポリフェニレンサルファイド、ポリカルバゾール等が挙げられる。〔総説としては、例えば「Advanced Materials Vol.12 1737-1750 (2000)」や、「有機ELディスプレイ技術 月刊ディスプレイ 12月号増刊 P68~73」〕 中でも、ポリアリーレン系の高分子発光体が好ましい。

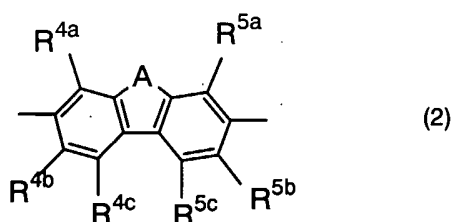
20 ポリアリーレン系の高分子発光体が含む繰り返し単位としては、アリーレン基、2 価の複素環基があげられる。

ここに、アリーレン基の環を構成する炭素数は通常 6 ~ 60 程度であり、その具体例として、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ペンタレンジイル基、インデンジイル
25 基、ヘプタレンジイル基、インダセンジイル基、トリフェニレンジイル基、ビナフチルジイル基、フェニルナフチレンジイル基、スチルベンジイル基、フルオレンジイル基 (例えば、下式 (2) で、 $A = -CR'R'-$ である場合) 等があげられる。

また、2 価の複素環基の環を構成する炭素数は通常 3 ~ 60 程度であり、具体例とし

ては、ピリジンジイル基、ジアザフェニレン基、キノリンジイル基、キノキサリンジイル基、アクリジンジイル基、ビピリジルジイル基、フェナントロリンジイル基、下式(2)で、 $A = -O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR''-$ 、または $-SiR'R'-$ である場合があげられる。

- 5 更に好ましくは、下記式(2)で示される繰返し単位を含む場合である。



- (式中、Aは、式中の2個のベンゼン環上の4個の炭素原子と一緒になって5員環または6員環を形成する原子または原子団を表し、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{5a} 、 R^{5b} および R^{5c} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはカルボキシル基を表し、 R^{4b} と R^{4c} 、および R^{5b} と R^{5c} は、それぞれ一緒になって環を形成していてもよい。)
- 10
- 15

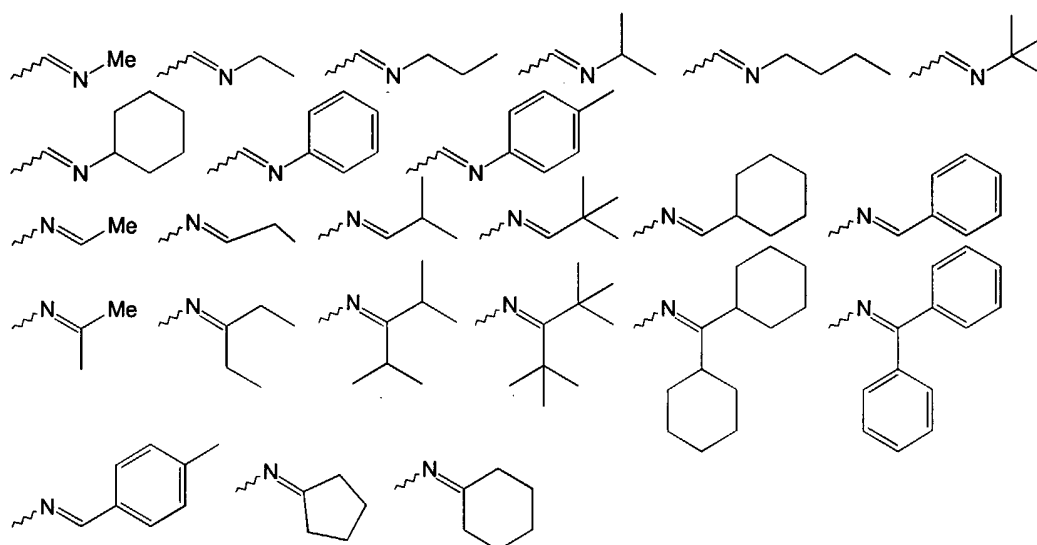
- 20 Aの具体例としては、式(1a)中のXの具体例として例示のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

Aの中では、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR''-$ 、 $-CR'R'-$ または $-SiR'R'-$ が好ましく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR'R'-$ がより好ましい。

- R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{5a} 、 R^{5b} および R^{5c} におけるハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル
- 25

基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、置換アミノ基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、及びカルボキシ基、は前記と同様である。

- 5 また、イミン残基は、イミン化合物（分子内に、 $-N=C-$ を持つ有機化合物のことをいう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物があげられる）から水素原子1 個を除いた残基があげられ、炭素数2 ～20 程度であり、具体的には、以下の基などが例示される。



- 10 アシル基は、炭素数が通常2 ～20 程度であり、その具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

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および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があげられる。置換シリル

- 15 基は、炭素数が通常1 ～60 程度であり、その具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-*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
- 20 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、

5 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、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロピルオキシシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、ジメチル-i-プロピルシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、などが例示される。

10 アルキルオキシカルボニル基におけるアルキルオキシ基は、炭素数が通常2~20程度であり、その具体例として、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。

アリールオキシカルボニル基におけるアリールオキシ基は、炭素数が通常6~60程度であり、その具体的例としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ 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。

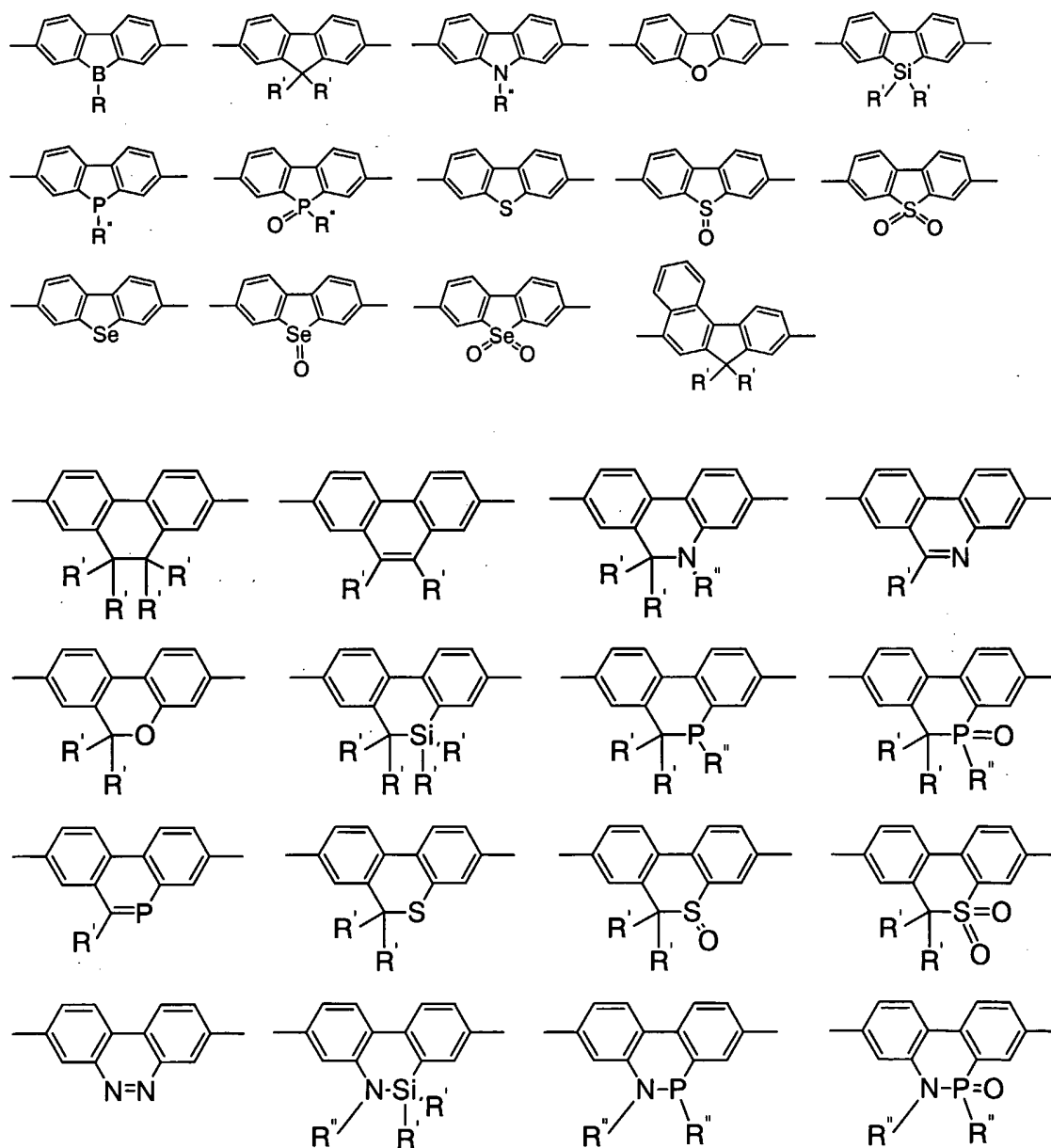
アリールアルキルオキシカルボニル基におけるアリールアルキル基は、炭素数が通常7~60程度であり、その具体例としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基などのフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ 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。

ヘテロアリールオキシカルボニル基におけるヘテロアリールオキシ基 (Q^6 -O-で示される基、 Q^6 は1価の複素環基を表す) は、炭素数が通常2~60程度であり、その

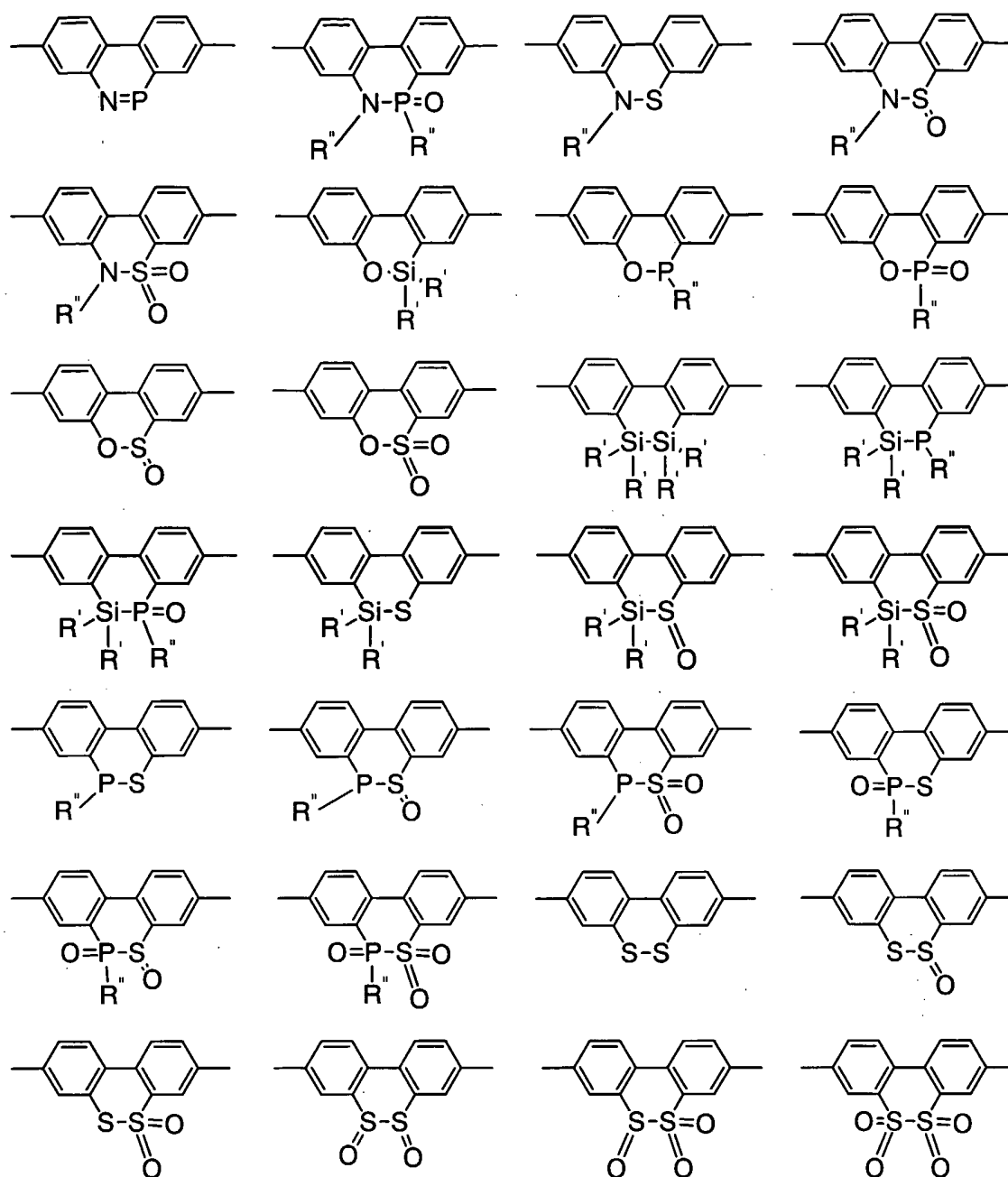
具体例としては、チエニルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジルオキシ基、イミダゾリルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、トリアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ基、チアゾールオキシ基、チアジアゾールオキシ基などが例示される。 Q^6 とし

5 ては1価の芳香族複素環基が好ましい。

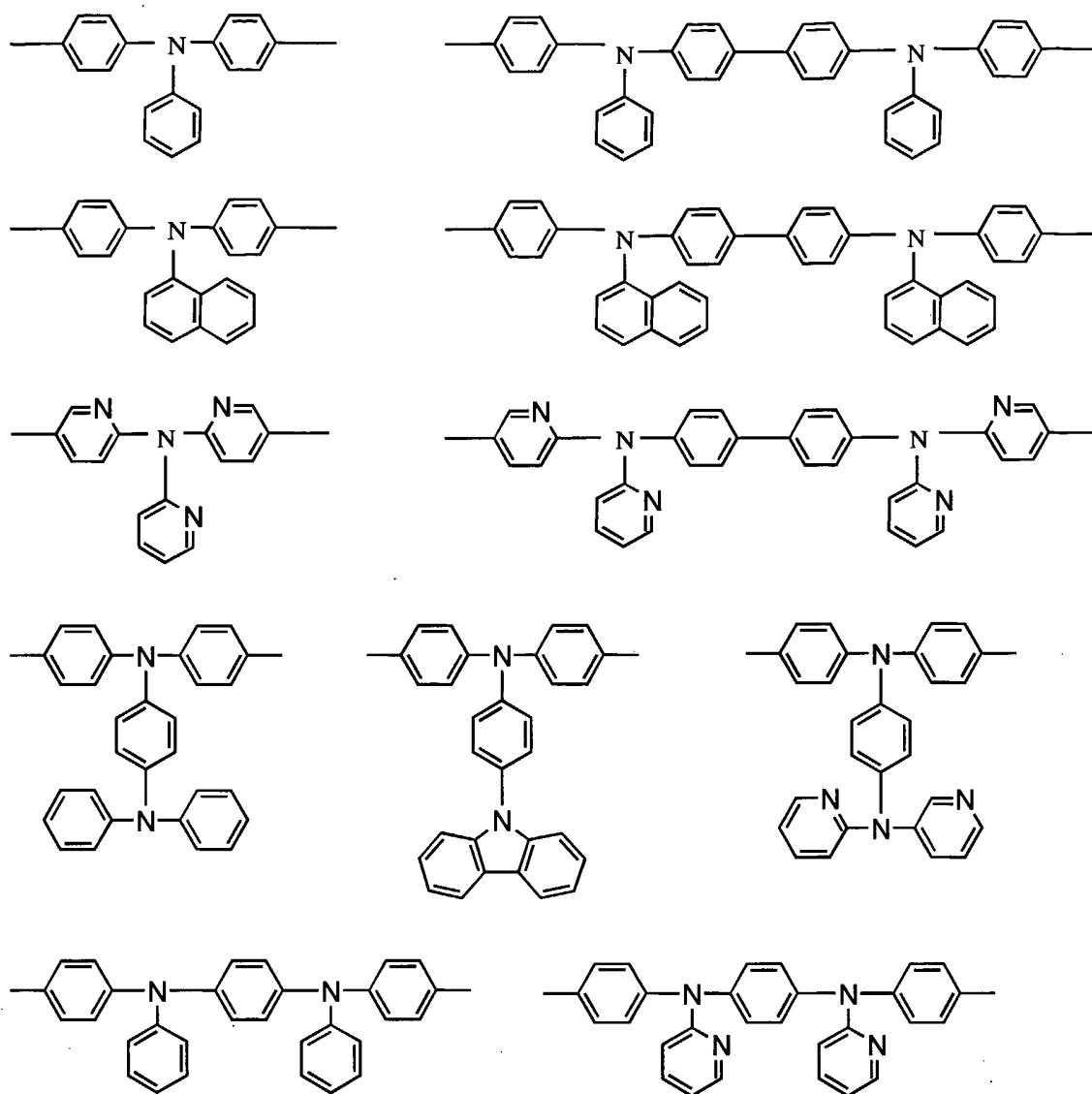
上記式(2)で示される繰返し単位としては、下記の構造が例示される。



5

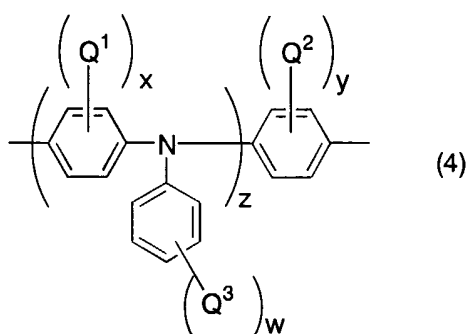


- 10 式中、ベンゼン環上の水素原子は、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基または1価の複素環基に



式中、芳香環上の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基およびカルボキシ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい。

上記式（３）で表される繰返し単位の中で、下式（４）で表される繰返し単位が特に好ましい。



式中、 Q^1 、 Q^2 および Q^3 は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルキル
 5 オキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリー
 ルアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、
 アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキ
 シ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリル
 オキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、1価の複素
 10 環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基
 、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリー
 ルオキシカルボニル基またはカルボキシル基を表す。 x および y はそれぞれ独立に0～
 4の整数を示す。 z は0～2の整数を示す。 w は0～5の整数を示す。

本発明に用いられる高分子発光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体で
 15 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。発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つ以上ある場合やデン
 ドリマーも含まれる。

20 本発明に用いられる高分子発光体の末端基は、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ため、安定な基で保護されて
 いても良い。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。

本発明に用いられる高分子発光体は、数平均分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^8$ 程度であることが好ましく、中でも、数平均分子量がポリスチレン換算で $10^4 \sim 10^6$ 程度である場合、更に好ましい。

また、薄膜からの発光を利用するので高分子発光体としては、固体状態で発光を有するものが好適に用いられる。

本発明に用いる高分子発光体の合成法としては、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)触媒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。これらのうち、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)触媒により重合する方法が、反応制御が容易であり、好ましい。

高分子発光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性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く、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。

本発明の高分子発光体組成物は高分子発光体と式(1a)～(1d)から選ばれる化合物とを含有することを特徴とするが、式(1a)～(1d)から選ばれる化合物の含有量が、高分子発光体を100重量部としたとき、通常0.1～10000重量部程度であり、好ましくは、1～1000重量部、より好ましくは5～500重量部、さらに好ましくは10～100重量部である。

また本発明の高分子発光体溶液組成物は、高分子発光体と、式(1a)～(1d)から選ばれる化合物と溶媒とを含有することを特徴とする。この溶液組成物を用いて、塗布法により、発光層を形成できる。この溶液組成物を用いて、製造された、発光層は通常は、本発明の高分子発光体組成物を含むものとなる。

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、デカリン、n-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子発光体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。

溶媒の量は、高分子発光体100重量部に対して、通常1000～100000重量部程度である。

5 本発明の高分子発光体組成物は、高分子発光体を2種以上含んでもよく、式(1a)～(1d)の化合物を2種以上含んでもよい。また、本発明の組成物は、必要に応じ、色素、電荷輸送材料等を含んでもよい。

本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層が本発明の高分子発光体組成物を含むことを特徴とする。また、本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層が本発明の溶液組成物を用いて形成されることを特徴とする。

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。

15 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

20 (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。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。

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。

25 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。

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。

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。

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。

例えば、具体的には、以下の e) ~ p) の構造が挙げられる。

- 10 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
- 15 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
- 20 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

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。

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、1

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。

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 S/cm 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。

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。

電荷注入層の膜厚としては、例えば 1 nm ～ 100 nm であり、 2 nm ～ 50 nm が好ましい。

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。

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。

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

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
- 5 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
- 10 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

- 発光層は、例えば、本発明の高分子発光体溶液組成物を用いて、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液
- 15 からの成膜方法としては、スピコート法、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、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。

- 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
- 20 適度な値となるように選択すればよいが、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。

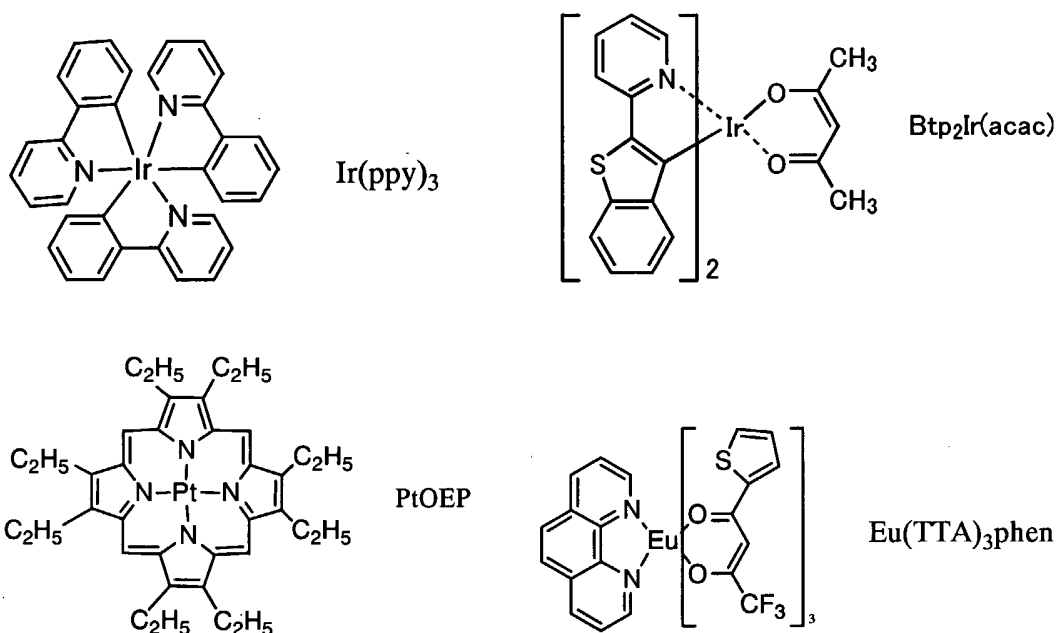
- 本発明の高分子 LED においては、発光層に上記高分子発光体以外の発光材料を混合して使用してもよい、上記高分子発光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子発光体を含む発光層と積層されていてもよい。

- 25 該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、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プタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

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。

- 5 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。



10

- 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。
- 15

- 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、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンも
- 20

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。

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。

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。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。

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。

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GB2300196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。

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。

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。

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。

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピコート法、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、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、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。

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。

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。

本発明の高分子LED組成物においては、とりわけ芳香族アミンから誘導される繰返し単位を有するポリアミンの正孔輸送層と組み合わせることでさらに高効率を得ることができる。ポリアミンとしては式(3)で表される繰返し単位を含むものが好ましく、さらに好ましくは式(4)で表される繰返し単位を含むものが良い。

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、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノ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。

- 5 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。

- これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノ
- 10 ラキノ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、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノ

- 15 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、高分子バインダーを併用してもよい。

- 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
- 20 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。

- 25 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。

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、またはポリシロキサンなどが例示される。

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 10 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 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。

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 15 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。

本発明の高分子LEDにおいて、通常は、陽極および陰極からなる電極の少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。陽 20 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・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NE SA など）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着 25 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。

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～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。

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。

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。

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～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。

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良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着してもよい。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。

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。

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等として用いることができる。

10 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発光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは発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良い。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。

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。

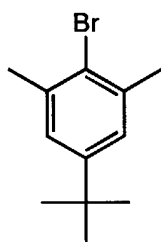
以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ポリスチレン換算の数平均分子量はSECにより求めた。

5 カラム： TOSOH TSKgel SuperHM-H (2本) + TSKgel SuperH2000 (4.6mm I.d. × 15cm)、検出器：RI (SHIMADZU RID-10A)を使用。移動相はテトラヒドロフラン (THF) を用いた。

合成例 1

<4-tert-ブチル-2,6-ジメチルプロモベンゼンの合成>



10 不活性雰囲気下で、500mlの3つ口フラスコに酢酸225gを入れ、5-tert-ブチル-m-キシレン24.3gを加えた。続いて臭素31.2gを加えた後、15~20℃で3時間反応させた。

反応液を水500mlに加え析出した沈殿をろ過した。水250mlで2回洗浄し、白色の固体34.2gを得た。

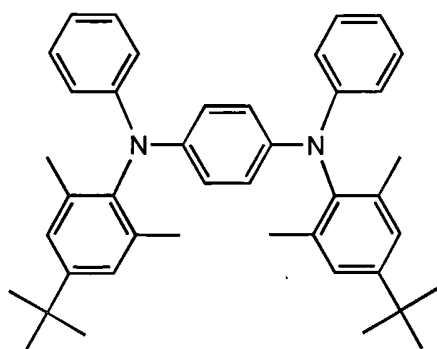
15 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.4 [s, 6H]、7.1 [s, 2H]

MS (FD $^+$) M^+ 241

合成例 2

20 <N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンの合成>

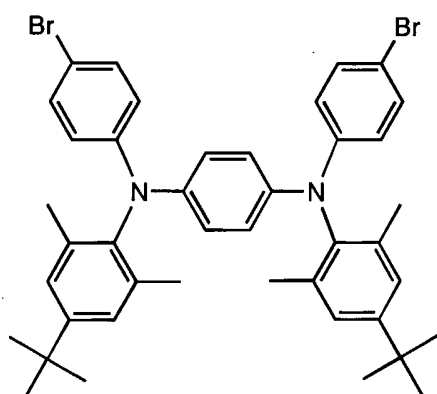


不活性雰囲気下で、100mlの3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン36mlを入れ、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン0.63gを加えた。続いてトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム0.41g、上記の4-*t*-ブチル-2,6-ジメチルプロモベンゼン9.6g、*t*-ブトキシナトリウム5.2g、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン4.7gを加えた後、100℃で3時間反応させた。

反応液を飽和食塩水300mlに加え、約50℃に温めたクロロホルム300mlで抽出した。溶媒を留去した後、トルエン100mlを加えて、固体が溶解するまで加熱、放冷した後、沈殿をろ過し、白色の固体9.9gを得た。

合成例3

<N,N'-ビス（4-ブロモフェニル）-N,N'-ビス（4-*t*-ブチル-2,6-ジメチルフェニル）-1,4-フェニレンジアミンの合成>



不活性雰囲気下で、1000mlの3つ口フラスコに脱水N,N-ジメチルホルムアミド350mlを入れ、上記のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（4-*t*-ブチ

ル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン5.2gを溶解した後、氷浴下でN-ブロモスクシンイミド3.5g/N, N-ジメチルホルムアミド溶液を滴下し、一昼夜反応させた。

反応液に水150mlを加え、析出した沈殿をろ過し、メタノール50mlで2回洗
5 浄し白色の固体4.4gを得た。

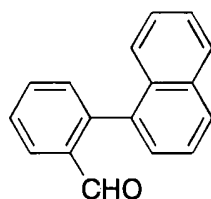
$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/THF-d8) :

δ (ppm) = 1.3 [s, 18H]、2.0 [s, 12H]、6.6~6.7 [d, 4H]、6.8~6.9 [br, 4H]、7.1 [s, 4H]、7.2~7.3 [d, 4H]

10 MS (FD⁺) M⁺ 738

合成例4

(化合物Aの合成)



化合物A

15

不活性雰囲気下、300ml三つ口フラスコに1-ナフタレンボロン酸5.00g (29mmol)、2-ブロモベンズアルデヒド6.46g (35mmol)、炭酸カリウム10.0g (73mmol)、トルエン36ml、イオン交換水36mlを入れ、室温で攪拌しつつ20分間アルゴンバブリングした。続いてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム16.8mg (0.15mmol)を入れ、さらに室温で攪拌しつつ10分間アルゴンバブリングした。100℃に昇温し、25時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。トルエン：シクロヘキサン=1：2混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムで生成することにより、化合物A 5.18g (収率86%)を白色結晶として得た。

25 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz/CDCl₃) :

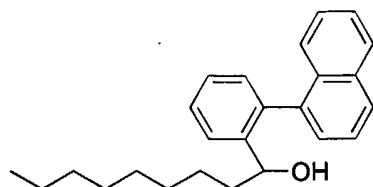
δ 7.39~7.62 (m, 5H)、7.70 (m, 2H)、7.94 (d, 2H)

、 8. 1 2 (d d、 2 H)、 9. 6 3 (s、 1 H)

MS (A P C I (+)) : (M+H)⁺ 2 3 3

合成例 5

5 (化合物 B の合成)

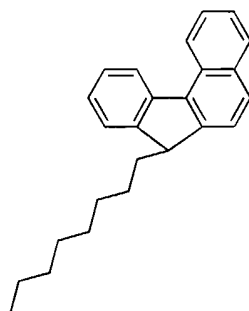


化合物 B

- 不活性雰囲気下で 3 0 0 m l の三つ口フラスコに化合物 A 8. 0 0 g (3 4. 4 m m o l) と脱水 T H F 4 6 m l を入れ、 -78°C まで冷却した。続いて n-オクチルマグネシウムブロミド (1. 0 m o l / l T H F 溶液) 5 2 m l を 3 0 分かけて滴下した。
- 滴下終了後 0°C まで昇温し、1 時間攪拌後、室温まで昇温して 4 5 分間攪拌した。氷浴して 1 N 塩酸 2 0 m l を加えて反応を終了させ、酢酸エチルで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後トルエン：ヘキサン = 1 0 : 1 混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 B 7. 6 4 g (収率 6 4 %)
- を淡黄色のオイルとして得た。H P L C 測定では 2 本のピークが見られたが、L C - M S 測定では同一の質量数であることから、異性体の混合物であると判断した。

合成例 6

(化合物 C の合成)



化合物 C

不活性雰囲気下、5 0 0 m l 三つ口フラスコに化合物 B (異性体の混合物) 5. 0 0

g (14.4 mmol) と脱水ジクロロメタン 74 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて、三フッ化ホウ素のエーテラート錯体を室温で1時間かけて滴下し、的か終了後室温で4時間攪拌した。攪拌しながらエタノール 125 ml をゆっくりと加え、発熱がおさまったらクロロホルムで有機層を抽出、2回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥
 5 した。溶媒を留去後、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 C 3.22 g (収率 68%) を無色のオイルとして得た。

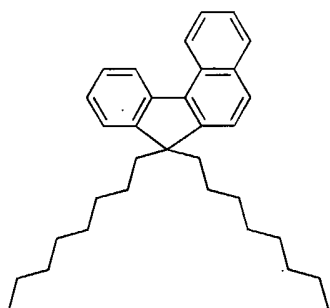
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 3H)、1.03~1.26 (m, 14H)、2.13 (m, 2H)
 10)、4.05 (t, 1H)、7.35 (dd, 1H)、7.46~7.50 (m, 2H)
)、7.59~7.65 (m, 3H)、7.82 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)
 、8.35 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 329

合成例 7

15 (化合物 D の合成)



化合物 D

不活性雰囲気下 200 ml 三つ口フラスコにイオン交換水 20 ml をいれ、攪拌しながら水酸化ナトリウム 18.9 g (0.47 mol) を少量ずつ加え、溶解させた。水
 20 溶液が室温まで冷却した後、トルエン 20 ml、化合物 C 5.17 g (15.7 mmol)、臭化トリブチルアンモニウム 1.52 g (4.72 mmol) を加え、50℃に昇温した。臭化 n-オクチルを滴下し、滴下終了後 50℃で9時間反応させた。反応終了後トルエンで有機層を抽出し、2回水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 D 5.13 g (収率 74

%)を黄色のオイルとして得た。

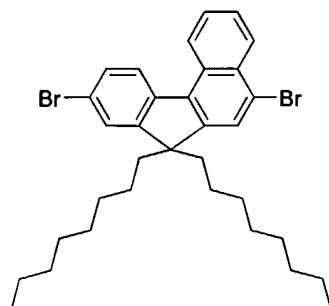
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.52 (m, 2H)、0.79 (t, 6H)、1.00~1.20 (m, 22H)
)、2.05 (t, 4H)、7.34 (d, 1H)、7.40~7.53 (m, 2H)
 5、7.63 (m, 3H)、7.83 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.31 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H) $^+$ 441

合成例 8

10 (化合物Eの合成)



化合物E

空気雰囲気下、50 ml の三口フラスコに化合物D 4.00 g (9.08 mmol) と酢酸：ジクロロメタン=1：1混合溶媒 5.7 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた
 15。続いて三臭化ベンジルトリメチルアンモニウム 7.79 g (20.0 mmol) を加えて攪拌しつつ、塩化亜鉛を三臭化ベンジルトリメチルアンモニウムが完溶するまで加えた。室温で20時間攪拌後、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液 10 ml を加えて反応を停止し、クロロホルムで有機層を抽出、炭酸カリウム水溶液で2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするフラッシュカラムで2回精製した後、エ
 20タノール：ヘキサン=1：1、続いて10：1混合溶媒で再結晶することにより、化合物E 4.13 g (収率76%)を白色結晶として得た。

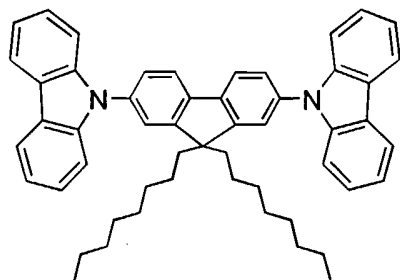
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.60 (m, 2H)、0.91 (t, 6H)、1.01~1.38 (m, 22H)
)、2.09 (t, 4H)、7.62~7.75 (m, 3H)、7.89 (s, 1H)

、 8. 2 0 (d、 1 H)、 8. 4 7 (d、 1 H)、 8. 7 2 (d、 1 H)

MS (APPI (+)) : (M+H)⁺ 598

化合物Fの合成実施例



5

100 mLの三口フラスコにPd(OAc)₂ (123 mg, 0.54 mmol)、P(t-Bu)₃・HBF₄ (476 mg, 16.4 mmol)、Cs₂CO₃ (2.67 g, 82.1 mmol)を秤り取り、アルゴン雰囲気にした。

脱水キシレン (50 mL)をシリンジで導入し、室温で2時間攪拌した。カルバゾール (2.74 g, 16.4 mmol)、2,7-dibromo-9,9-di-n-octylfluorene (3g, 5.47 mmol)をフラス

10 コ内に加え、120℃で8時間加熱した。

反応終了後、反応液を室温まで冷却してから固体をろ別した。ろ液を濃縮乾固し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製 {展開溶媒：CHCl₃/hexane (1:3, v/v)} することにより、白色のフィルム状固体として化合物F (2.9 g, 74.4%)を得た。

¹H-NMR (300 MHz / CDCl₃) :

15 δ 0. 7 9 ~ 0. 8 9 (m、 1 0 H)、 1. 1 5 ~ 1. 2 7 (m、 2 0 H)、 2. 0 1 ~ 2. 0 7 (m、 4 H)、 7. 3 0 ~ 7. 3 5 (m、 4 H)、 7. 4 1 ~ 7. 4 9 (m、 8 H)、 7. 5 9 ~ 7. 6 2 (m、 4 H)、 7. 9 8 (d、 J = 7.5 Hz、 1 H)、 8. 1 9 (d、 J = 8.4 Hz、 4 H)

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 721

20

合成例9

<高分子化合物1の合成>

化合物E (8.0 g)、および2, 2'-ビピリジル (5.9 g)を脱水したテトラヒドロフラン300 mL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、この溶液を60℃まで昇温し、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (10.4 g, 0.038 mol) 加え、5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40 mL/メタノール300 mL/イオン交換水300 mL混合溶液中に滴下して
- 5 30分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン400 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、1 N塩酸約300 mLを加えて3時間攪拌し、水層を除去し、有機層に4%アンモニア水約300 mLを加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水約300 mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にメタノール約100 mLを滴下して1
- 10 時間攪拌し、続いて静置した後、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン100 mLに溶解して、メタノール約200 mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共重合体の収量は4.1 gであった(以後、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および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.5 \times 10^5$ 、 $M_w = 2.7 \times 10^5$ であった(移動
- 15 相: テトラヒドロフラン)。

合成例10

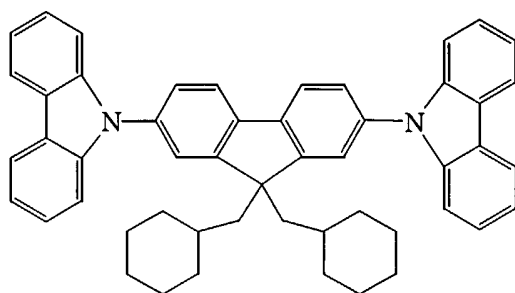
<高分子化合物2の合成>

- 化合物E (0.65 g)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス
- 20 (4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(0.34 g)および2,2'-ビピリジル(0.58 g)を脱水したテトラヒドロフラン100 mL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) $\{Ni(COD)_2\}$ (1.0 g) 加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら3時間反応させた。反応
- 25 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/メタノール約100 mL/イオン交換水約100 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3時間減圧乾燥し、その後、トルエン50 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、4%アンモニア水約50 mL

を加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水約50 mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層はメタノール約100 mLに滴下して1時間攪拌し、続いて静置した後、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン50 mLに溶解して、メタノール約200 mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共重合体の収量は390 mgであった（以後、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および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 7.4 \times 10^4$ であった（移動相：テトラヒドロフラン）。

10 合成例 11

化合物Gの合成



50 mLの三口フラスコにPd(OAc)₂ (0.007g, 0.03 mmol)、カルバゾール(0.75g, 4.5mmol)、2,7-ジブromo-9,9-ジ-シクロヘキシルメチルフルオレン (0.77g, 1.5mmol)、K₂CO₃ (1.24g, 9mmol)、を仕込み減圧でアルゴン置換を3度行った。次に脱水トルエン(16 mL)をシリンジで加え再度減圧でアルゴン置換を行った。このマスを70~75℃に加熱し(t-Bu)P (0.015 g、0.075mmolを加え昇温し105~107℃で9時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し固体をろ別した。濾紙上の残滓をクロロホルム(50mL)で洗浄し濾液を濃縮乾固した。シリカゲルクロマトグラフィーで精製 {展開媒：クロロホルム/ヘキサン(1:10, v/v)、0.1%トリエチルアミン添加} することにより、白色の固体として化合物G (0.6 g、収率 59.2%)を得た。

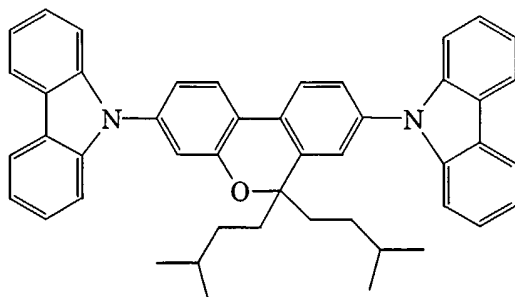
¹H-NMR (270 MHz / CDCl₃) :

δ 0.747 (m, 6H)、0.934 (m, 6H)、1.165 (m, 4H)、1.459 (m, 6H)、1.983 (d, 4H)、7.382 (m, 12H)、7.58

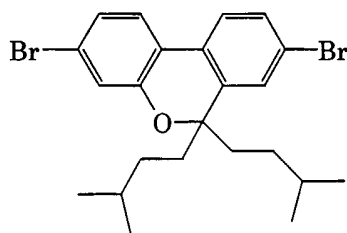
3 (m, 4 H)、8.006 (m, 2 H)、8.187 (d, 4 H)

合成例 12

化合物Hの合成



化合物H



化合物Hの前駆体

50 mLの三口フラスコにPd(OAc)₂ (0.007g, 0.03 mmol)、カルバゾール(0.80g, 4.8mmol)、特願2003-343244の記載に従って合成した上記前駆体 (0.77g, 1.6mmol)、K₂CO₃ (1.33g, 9.6mmol)、を仕込み減圧でアルゴン置換を3度行った。次に脱水トルエン(16 mL)をシリンジで加え再度減圧でアルゴン置換を行った。このマスを70~75℃に加熱し(t-Bu)P(0.016 g、0.08mmol)を加え昇温し105~107℃で6時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し固体をろ別した。濾紙上の残滓をクロロホルム(50mL)で洗浄し濾液を濃縮乾固した。シリカゲルクロマトグラフィーで精製 {展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン (1:10, v/v)、0.1%トリエチルアミン添加} することにより白色の固体1.05gを得た。この白色個体にメタノール30gを加え30分還流攪拌し室温へ冷却後濾過しケーキをメタノール20mL洗浄した。80℃で減圧乾燥し化合物H (0.87 g、収率 82.8%)を得た。

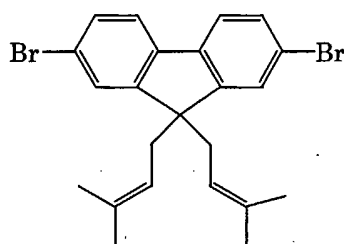
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz / CDCl_3) :

δ 0.882 (m, 12H) , 1.407 (m, 6H) , 1.992 (m, 4H) , 7.597 (m, 16H) , 8.069 (m, 2H) , 8.174 (m, 4H)

5 合成例 13

化合物 I の合成

(1) 前駆体の合成



化合物 I の前駆体

10

500 mLの三口フラスコにNaOH(48.0g, 1.2mol)、水(89.1)gを仕込みNaOHを溶解した。50℃に調温後2,7-ジブロモフルオレン(12.96g, 40mmol)、トルエン(74.8g)、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド(7.74g, 24mmol)を仕込んだ。

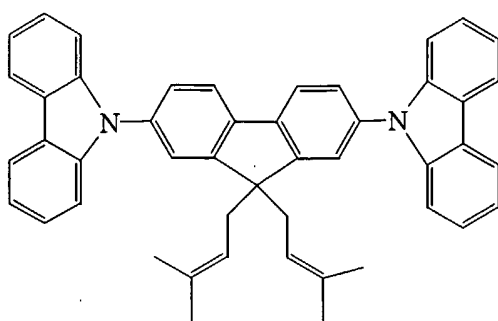
15 攪拌下1-クロロ-3-メチル-2-ブテン(12.55g, 120mmol)を52~55℃で40分で滴下した。その後50~55℃で3時間攪拌した。反応終了後室温まで冷却しトルエン(50mL)を加え水層を分離した。油層を水(100mL)で4回洗浄した後濃縮し19.0gの

固形物を得た。この固形物をエタノール(57g)に80℃で溶解、5℃以下で析出結晶を濾過、エタノール(30mL)で洗浄した後乾燥し乾燥ケーキ15.3gを得た。ケーキ/ヘキサン/エタノール=1/0.5/1.5(重量比)で更に2回再結晶を行ったのち乾燥し白色の前駆体
20 (10.3g、収率 55.9%)を得た。

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

δ 1.42 (s, 6H) , 1.48 (s, 6H) , 2.525 (d, 4H) , 4.625 (t, 2H) , 7.465 (m, 6H)

25 (2) 化合物 I の合成



化合物 I

5 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.045g, 0.2 mmol)、カルバゾール(5.02g, 30mmol)、前駆体 (4.60g, 10mmol)、 K_2CO_3 (8.29g, 60mmol)を仕込み減圧でアルゴン置換を3度行った。次に脱水トルエン(50mL)をシリンジで加え再度減圧でアルゴン置換を行った。

このマスを70~75℃に加熱し(t-Bu)P(0.10g、0.5mmol)を加え昇温し105~107℃で11時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し固体をろ別した。濾紙上の残滓をクロロホルム(100mL)で洗浄し濾液を濃縮乾固し固形分(8.6g)を得た。

10 固形分/クロロホルム/エタノール=1/5/5 (重量比)の条件で再結晶を行い乾燥ケーキ(6.04g)を得た。

シリカゲルクロマトグラフィーで精製 {展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン (1:10, v/v)、0.1%トリエチルアミン添加} することにより白色の固体(6.00)gを得た。更に、白色個体/クロロホルム/ヘキサン=1/3/10 (重量比)の条件で再結晶を2回行い80℃で減圧乾燥し化合物 I (5.10g、収率 80.5%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz/ CDCl_3):

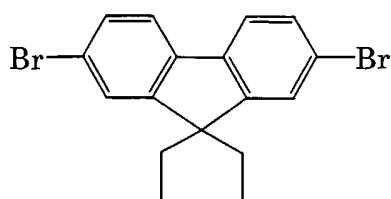
δ 1.513 (s、6H)、1.551 (s、6H)、2.730 (m、4H)、4.818 (m、2H)、7.314 (m、4H)、7.446 (m、8H)、7.586 (m、4H)、7.976 (d、2H)、8.185 (d、4H)

20

合成例 14

化合物 J の合成

(1) 前駆体の合成



化合物 J の前駆体

500 mLの三口フラスコにNaOH(48.0g、1.2mol)、水(89.1)gを仕込みNaOHを溶解した。
50℃に調温後2,7-ジブロモフル オレン (12.96g、40mmol)、トルエン(64.8g)、テト
5 ラ-n-ブチルアンモニウムブロミド(7.74g、24mmol)を仕込んだ。

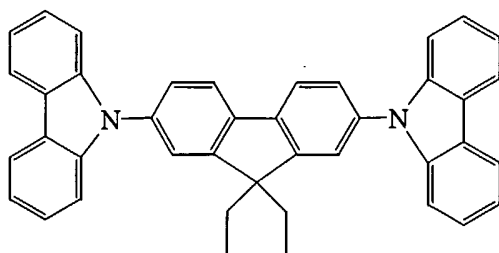
攪拌下エチルブロミド(6.54g、60mmol)を52~55℃で30分で滴下した。その後50~55
℃で7時間攪拌した。反応終了後室温まで冷却しトルエン(50mL)を加え水層を分離した。
油層を水(100mL)で4回洗浄した後濃縮し15.2gの 固形物を得た。この固形物をエタ
ノール(45g)で75~80℃で1時間洗浄し、室温に冷却後濾過、エタノール(30mL)で洗浄し
10 た。乾燥し乾燥ケーキ(15.2)gを得た。ケーキ/クロロホルム/ヘキサン=1/2/4(重量
比)で更に3回再結晶を行ったのち乾燥し白色の前駆体 (4.90 g、収率 32.2%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz/ CDCl_3) :

δ 0.317 (t、6H)、1.991 (q、4H)、7.493 (m、6H)

15

(2) 化合物 J の合成



化合物 J

20 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.045g、0.2 mmol)、カルバゾール(5.02g、30mmol)、 前駆体 (3.80g、10m
mol)、 K_2CO_3 (8.29g、60mmol)を仕込み減圧でアルゴン置換を3度行った。次に脱水トル
エン40mLをシリンジで加え再度減圧でアルゴン置換を行った。このマスを70~75℃に加
熱し(t-Bu)P(0.10 g、0.5mmol)を加え昇温し105~107℃で10.5時間加熱攪拌した。反応

終了後、反応液を室温まで冷却し固体をろ別した。濾紙上の残滓をクロロホルム(150mL)で洗浄し濾液を濃縮乾固し固形分(6.85g)た。

- 固形分/クロロホルム/エタノール=1/5/5 (重量比) の条件で再結晶を行い乾燥ケーキ(5.45g)を得た。このケーキを クロロホルム(24g)に溶解しヘキサン(36g)を加えて再結晶を行い乾燥ケーキ(5.00g)を得た。シリカゲルクロマトグフィー で精製 {展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン (1:5, v/v)、0.1%トリエチルアミン添加} することにより白色の固(5.00g)を得た。更に、白色個体をクロロホルム(24g)に溶解しヘキサン(36g)を加えて再結晶を行い化合物 J (4.55 g、収82.4%)を得た。

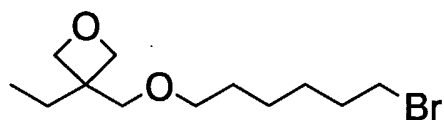
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz/ CDCl_3):

- 10 δ 0.559 (t, 6H)、2.101 (m, 4H)、7.334 (m, 4H)、7.456 (m, 8H)、7.594 (m, 4H)、8.087 (d, 2H)、8.185 (d, 4H)

合成例 15

- 15 化合物Kの合成

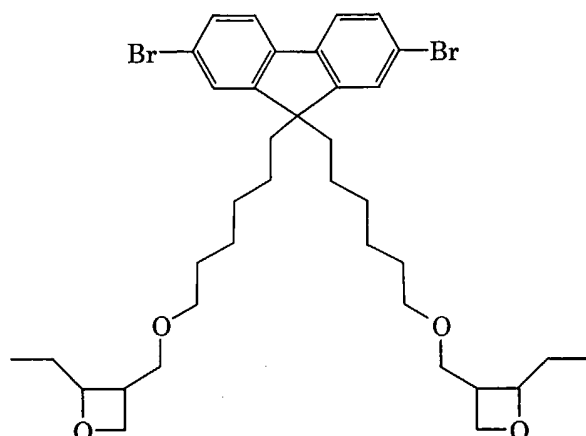
オキセタンユニットの合成



オキセタンユニット

- 20 アルゴン置換した11三つ口フラスコにイオン交換水163mLを入れ、水酸化ナトリウム85.2g (2.13mol)を少量ずつ加えて攪拌、溶解させた。続いて臭化テトラブチルアンモニウム12.5g (0.04mol)、を入れ、3-エチル-3-オキセタンメタノール15g (0.13mol)、1,6-ジブromoヘキサン94.5g (0.39mol)、およびヘキサン128mLを加え、室温で9時間反応後、80
- 25 °Cに昇温して1時間反応させた。室温まで冷却後、ヘキサンで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。減圧蒸留で精製することにより、無色透明なオイル状のオキセタンユニット32.4gを得た

(1) 前駆体の合成



化合物Kの前駆体

200 mLの三口フラスコにNaOH(12.0g、0.3mol)、水(22.3)gを仕込みNaOHを溶解した
5 。50℃に調温後2,7-ジブロモフル オレン (3.24g、10mmol)、トルエン(13.9g)、テト
ラ-n-ブチルアンモニウムブロミド(0.97g、3mmol)を仕込んだ。

攪拌下上記オキセタンユニット(6.98g、25mmol)をトルエン(7.0g)に溶解した液を52
～55℃で25分で滴下した。その後50～55℃で8時間攪拌した。反応終了後室温 まで冷却
しトルエン(100mL)を加え水層を分離した。油層を水(50mL)で4回洗浄した後濃

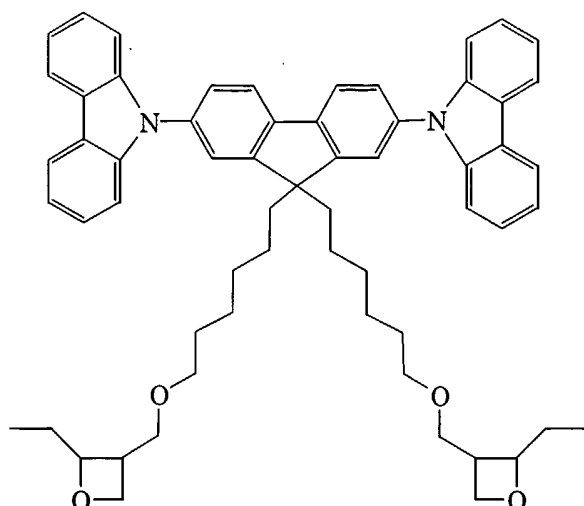
10 縮し9.0gの粘稠な油状物(一部結晶化)を得た。このマスにメタノール(20g)を加え結
晶を濾別した。濾液を濃縮し粘稠な油 状物(9.0g)を得た。シリカゲルクロマトグフィ
ーで精製 {展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン (1:1, v/v)、0.1%トリエチルアミン添
加} を3回繰り返すことにより前駆体(1.82g、収率 25.2%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz/ CDCl_3) :

15 δ 0.594 (m, 4H)、0.850 (t, 6H)、1.096 (m, 8H)、1.
380 (m, 4H)、1.693 (m, 4H)、1.914 (m, 4H)、3.332 (
t, 4H)、3.458 (s, 4H)、4.326 (d, 4H)、4.408 (d, 4H)
、7.486 (m, 6H)

20 (2) 化合物Kの合成

50



化合物K

Pd(OAc)₂ (0.007g, 0.03 mmol)、カルバゾール(0.75g, 4.5mmol)、前駆体 (1.08g, 1.5mmol)、K₂CO₃ (1.24g, 9mmol)を仕込み減圧でアルゴン置換を3度行った。次に脱水トルエン(16mL)をシリンジで加え再度減圧でアルゴン置換を行った。

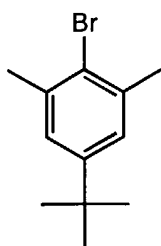
このマスを70~75℃に加熱し(t-Bu)P(0.015g、0.075mmol)を加え昇温し105~107℃で6時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し固体をろ別した。濾紙上の残滓をクロロホルム(50mL)で洗浄し濾液を濃縮乾固し固形分(1.95g)を得た。シリカゲルクロマトグラフィで2回精製〔展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン (1:2, v/v)、0.1%トリエチルアミンを添加〕することにより樹脂状固体の化合物K(0.92g、収率68.6%)を得た。

¹H-NMR (270MHz/CDCl₃) :

δ 0.809 (t, 4H)、0.901 (m, 6H)、1.194 (m, 8H)、1.446 (m, 4H)、1.658 (m, 4H)、2.089 (m, 4H)、3.338 (t, 4H)、3.442 (s, 4H)、4.299 (d, 4H)、4.367 (d, 4H)、7.366 (m, 4H)、7.456 (m, 8H)、7.608 (m, 4H)、7.992 (d, 2H)、8.187 (d, 4H)

合成例16

<4-tert-ブチル-2,6-ジメチルプロモベンゼンの合成>



不活性雰囲気下で、500mlの3つ口フラスコに酢酸225gを入れ、5-*t*-ブチル-*m*-キシレン24.3gを加えた。続いて臭素31.2gを加えた後、15~20℃で3時間反応させた。

- 5 反応液を水500mlに加え析出した沈殿をろ過した。水250mlで2回洗浄し、白色の固体34.2gを得た。

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

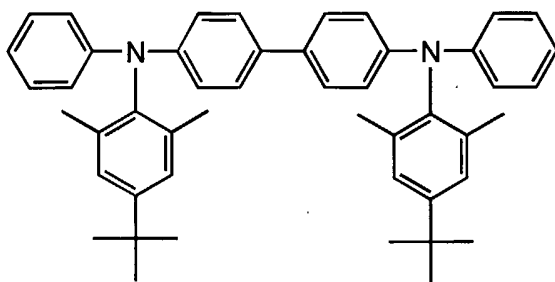
δ (ppm) = 1.3 [s, 9H], 2.4 [s, 6H], 7.1 [s, 2H]

MS (FD $^+$) M^+ 241

10

合成例17

<N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-*t*-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジンの合成>



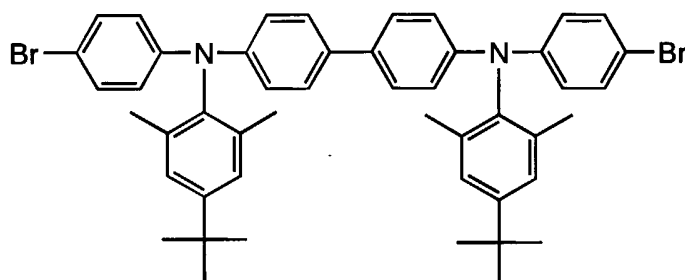
- 15 不活性雰囲気下で、300mlの3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン1660mlを入れ、N, N'-ジフェニルベンジジン275.0g、4-*t*-ブチル-2,6-ジメチルプロモベンゼン449.0gを加えた。続いてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム7.48g、*t*-ブトキシナトリウム196.4g、を加えた後、トリ(*t*-ブチル)ホスフィン5.0gを加えた。その後、105℃で7時間反応させた。
- 20

反応液にトルエン2000mlを加え、セライト濾過し、濾液を水1000mlで3

回洗浄した後、700mlまで濃縮した。これにトルエン/メタノール（1：1）溶液1600mlを加え、析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した。白色の固体479.4gを得た。

5 合成例18

＜N, N' - -ビス（4-ブロモフェニル）-N, N' -ビス（4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル）-ベンジジンの合成＞



不活性雰囲気下で、クロロホルム4730gに、上記N, N' -ジフェニル-N, N' -
10 ' -ビス（4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル）-ベンジジン472.8gを溶解した後、遮光および氷浴下でN-ブロモスクシンイミド281.8gを12分割で1時間かけて仕込み、3時間反応させた。

クロロホルム1439mlを反応液に加え、濾過し、濾液のクロロホルム溶液を5%チオ硫酸ナトリウム2159mlで洗浄し、トルエンを溶媒留去して白色結晶を得た。

15 得られた白色結晶をトルエン/エタノールで再結晶し、白色結晶678.7gを得た。

合成例19

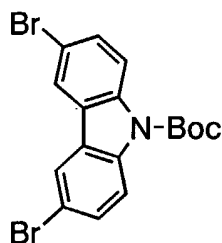
＜高分子化合物3の合成＞

化合物E（5.25g）、N, N' -ビス（4-ブロモフェニル）-N, N' -ビス
20 （4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル）-ベンジジン（3.06g）および2, 2'-ビピリジル（5.3g）を脱水したテトラヒドロフラン226mL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}（9.30g）を加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら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45 mL／メタノール約230 mL／イオン交換水約230 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、その後、トルエン400 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、5.2%塩酸水約400 mLを加え、3時間
- 5 攪拌した後に水層を除去した。次に4%アンモニア水約400 mLを加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約400 mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にトルエン80 mLを加え、デカンテーションで析出した沈殿物を捕集し、トルエン200 mLに溶かした後、これをメタノール約600 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共
- 10 重合体（以後、高分子化合物3と呼ぶ）の収量は4.25 gであった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 2.5 \times 10^4$ 、 $M_w = 8.0 \times 10^5$ であった（移動相：テトラヒドロフラン）。

合成例20

- 15 <3,6-ジブロモカルバゾールのアミノ基の保護>



- 窒素雰囲気下で、1 lの3つ口フラスコに3,6-ジブロモカルバゾール93.4 g、4-ジメチルアミノピリジン1.76 gを加え次に脱水テトラヒドロフラン467 mLを加え溶解した。ジ-*t*-ブチルジカーボネート69.0 gを滴下ロートに秤り取り
- 20 水冷下20～23℃で1.5時間かけ滴下した。同温度で1時間攪拌した。反応液を1 lナス型フラスコに移し減圧下60℃でエバポレータでテトラヒドロフランを留去した。濃縮途中で結晶が析出した。次に70℃、3 mmHgで結晶を乾燥し122.4 gの粗ケーキを得た。粗ケーキにエタノール250 gを加え還流下1時間攪拌し室温まで冷却後濾過した。ウェットケーキをエタノール150 gで2回洗浄した。このウェットケー
- 25 キにエタノール250 gを加え粗ケーキと同じ精製操作を再度行った後80℃、3 mm

Hgで乾燥した。僅かに黄色を帯びた乾燥ケーキ117.9gを得た。

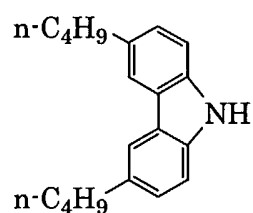
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 1.75 [s, 9H]、7.57 [d, 2H]、8.03 [s, 2H]、8.16 [d, 2H]

5

合成例21

<3, 6-ジ-n-ブチルカルバゾールの合成>



- アルゴン雰囲気下で、500mlの3つ口フラスコに合成例20で合成したBoc体2
- 10 5.5g、炭酸カリウム41.5g、n-ブチルボロン酸14.7g、イオン交換水96.7g、トルエン153gを加えた。室温下フラスコを40mmHgまで減圧にしアルゴンで復圧する操作を3回繰り返しフラスコ内をアルゴン置換した。65℃まで昇温しテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.35gを加えた。次にトリ-n-ブチルホスフィンの10%トルエン溶液2.7mlをシリンジで量りとり加えた。
- 15 た。昇温し84~85℃で3.5時間還流下反応させた。反応終了後65℃まで冷却し分液ロートに反応液を移し水層を分離した。60~65℃に保温したイオン交換水100mlで油層を2回洗浄した。中間層が生成したのため同温度で10%食塩水100mlで再度洗浄した。油層を室温まで冷却し無水硫酸ナトリウムを適量加え20~23℃で脱水した。
- 20 油層を濾別後濾紙上の無水硫酸ナトリウムを50mlのトルエンで洗浄した。濾洗液をエバポレータで濃縮し最終70℃、3mmHgで乾固した。オレンジ色のBoc体結晶23.4gを得た。

- アルゴン雰囲気下で、1lの3つ口フラスコにBoc体結晶23.4g、テトラブチルアンモニウムフロリドの1mol/Lテトラヒドロフラン溶液494mlを加えた。昇温し還
- 25 流下66時間反応させた。室温に冷却後反応マスを1lナス型フラスコに移し減圧下6

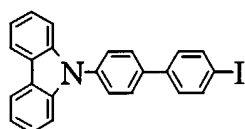
0℃でエバポレータで濃縮し濃縮物228.1gを得た。濃縮物にイオン交換水500mlを加え11分液ロートに移しクロロホルム200mlで2回抽出した。クロロホルム層を11ナス型フラスコに移し減圧下60℃でエバポレータで濃縮し濃縮物61.5gを得た。シリカゲルクロマトグラフィー[展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン=1/6(V/V)、トリエチルアミン0.1%添加]で精製し白色ケーキ13.4gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz/ CDCl_3) :

δ (ppm) = 0.95 [t, 6H]、1.40 [m, 4H]、1.69 [m, 4H]、2.77 [t, 4H]、7.25 [m, 4H]、7.85 [m, 3H]

10 合成例22

<N-ビフェニルカルバゾール体の合成>



21の3つ口フラスコに4,4'-ジヨードビフェニル97.4g、炭酸カリウム66.3g、カルバゾール13.4g、酢酸パラジウム0.36g、脱水トルエン780gを加えた。フラスコを40mmHgまで減圧にしアルゴンで復圧する操作を3回繰り返しアルゴン置換した。70~75℃まで昇温しトリ(tert-ブチル)ホスフィンの10%トルエン溶液11.6mlをシリンジで量り取りフラスコに加えた。105~107℃に昇温し還流下16時間反応させた。反応マスを室温に冷却後濾過しケーキをトルエン100mlで洗浄した。濾過ビンを変え次にイオン交換水150mlで3回洗浄した。ケーキを500mlナス型フラスコに移し80℃、3mmHgで乾燥し個体52.9gを得た。別途濾洗液を500mlナス型フラスコで濃縮し最終80℃、3mmHgで乾個し固体41.4gを得た。この個体にトルエン200gを加え還流下溶解した後室温まで冷却し結晶を析出させた。結晶を濾過しトルエン100mlで洗浄後80℃、3mmHgで乾燥し24.9gの結晶を得た。個体52.9gと結晶24.9gを合わせシリカゲルクロマトグラフィー[展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン=1/5(V/V)、トリエチルアミン0.1%添加]で2回精製し白色の個体22.4gを得た。この個体にク

クロロホルム 7.2 g、ヘキサン 7.2 g を加え還流下 1 時間攪拌し室温に冷却後濾過し、ケーキをヘキサン 50 ml で洗浄した。80℃、3 mmHg で乾燥し 21.3 g の結晶を得た。このケーキを 500 ml ナス型フラスコに移しトルエン 60 g を加え 80～85℃で 1 時間攪拌した。室温に冷却後濾過しケーキを 50 ml のトルエンで洗浄した。このケーキを 200 ml ナス型フラスコに移し 80～85℃、3 mmHg で乾燥し白色結晶 16.76 g を得た。

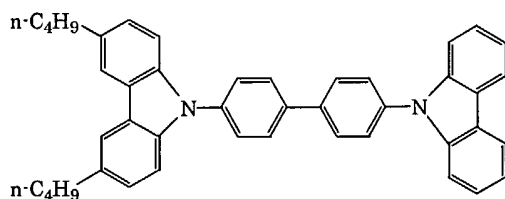
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz / THF d8) :

δ (ppm) = 7.22 [m, 2H]、7.37 [m, 4H]、7.53 [d, 2H]、7.68 [d, 2H]、7.86 [m, 4H]、8.12 [d, 2H]

10

合成例 23

<化合物 L の合成>



化合物 L

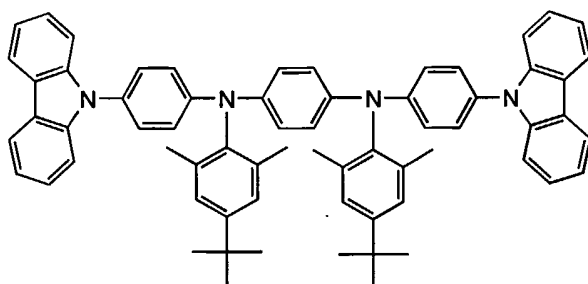
200 ml の 3 つ口フラスコに合成例 22 で合成したヨードビフェニル 8.02 g、炭酸カリウム 7.46 g、合成例 21 で合成した 3,6-ジ-n-ブチルカルバゾール 6.54 g、酢酸パラジウム 0.081 g、脱水トルエン 120 g を加えた。フラスコを 40 mmHg まで減圧にしアルゴンで復圧する操作を 3 回繰り返してアルゴン置換した。70～75℃まで昇温しトリ (t-ブチル) ホスフィンの 10% トルエン溶液 2 ml をシリンジで量り取りフラスコに加えた。105～107℃に昇温し還流下 16 時間反応させた。反応マスを室温に冷却後濾過しケーキをトルエン 100 ml で洗浄した。濾洗液を 500 ml ナス型フラスコで濃縮し最終 80℃、3 mmHg で乾燥し固体 12.54 g を得た。シリカゲルクロマトグラフィー〔展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン = 1/5 (V/V)、トリエチルアミン 0.1% 添加〕で精製し白色の個体 9.51 g を得た。これを化合物 L と呼ぶ。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz/ CDCl_3) :

$\delta(\text{ppm}) = 0.97 [\text{t}, 6\text{H}]$ 、 $1.44 [\text{m}, 4\text{H}]$ 、 $1.73 [\text{m}, 4\text{H}]$ 、 $2.82 [\text{t}, 4\text{H}]$ 、 $7.29 [\text{m}, 4\text{H}]$ 、 $7.47 [\text{m}, 6\text{H}]$ 、 $7.87 [\text{d}, 4\text{H}]$ 、 $7.92 [\text{m}, 6\text{H}]$ 、 $8.17 [\text{d}, 2\text{H}]$

5

実施例1 (化合物Mの合成)

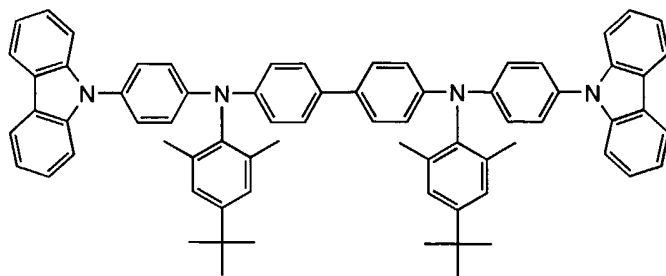


300mlの3つ口フラスコにN, N'-ビス(4-プロモフェニル)-N, N'-
 10 ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン1
 8.47g、炭酸カリウム20.73g、カルバゾール12.54g、酢酸パラジウム
 0.11g、脱水トルエン185gを加えた。フラスコを40mmHgまで減圧にしアル
 ギンで復圧する操作を3回繰り返しアルゴン置換した。70~75℃まで昇温しトリ
 (tert-ブチル)ホスフィンの10%トルエン溶液2.8mlをシリンジで量り取りフラ
 スコに加えた。105~107℃に昇温し還流下12時間反応させた。反応マスを室温
 15 に冷却後濾過しケーキをトルエン250mlで洗浄した。濾洗液を500mlナス型フ
 ラスコで濃縮し最終80℃、3mmHgで乾かし固体28.32gを得た。この個体を
 1Lナス型フラスコに移しトルエン100g、エタノール200gを加え還流下1時間
 攪拌した。次に室温まで冷却し濾過した。ケーキをエタノール50mlで洗浄した後2
 00mlナス型フラスコに移しエバポレータで乾燥した。乾燥ケーキ21.06gを得
 20 た。シリカゲルクロマトグラフィー[展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン=1/3(V/V)、
 トリエチルアミン0.1%添加]で精製し白色の個体15.75gを得た。

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

$\delta(\text{ppm}) = 1.35 [\text{s}, 18\text{H}]$ 、 $2.16 [\text{br s}, 12\text{H}]$ 、 $7.36 [\text{br s}, 28\text{H}]$ 、 $8.39 [\text{d}, 4\text{H}]$

合成例 24 (化合物Nの合成)



100 mLの三口フラスコをアルゴンで置換し、Pd(OAc)₂ (22 mg, 0.1 mmol)、カルバゾール(2.51 g, 15 mmol)、N, N' - ービス (4 - プロモフェニル) - N, N' - ービス
 5 (4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチルフェニル) - ベンジジン (4.07g, 5 mmol)、K₂CO₃
 (4.15 g, 30 mmol)を秤取り取った。 脱水トルエン (50 mL)をシリンジで導入し70
 ℃に昇温した。 P(t-Bu)₃ の10%ヘキサン溶液 (0.7ml, 0.25 mmol) をシリンジで導入
 後昇温し還流下17時間加熱した。

反応終了後、反応液を60℃まで冷却して固体を濾別した。 濾紙上の残渣をクロロホルム50mlで洗浄後ろ液と洗浄液を濃縮乾固した。濃縮固形分にクロロホルム50mlを加え
 10 還流下溶解した。 次にエタノール50mlを加え結晶を析出させた。室温に冷却後濾過し
 ケーキをエタノール30mlで洗浄した。 80℃減圧乾燥により灰白色の個体5.05gを得た

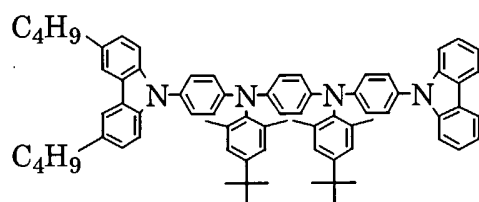
シリカゲルクロマトグラフィーで精製 {展開溶媒：クロロホルム/n-ヘキサン(1:2, v
 15 /v)、0.1%トリエチルアミン添加} することにより、白色の状固体5.50 gを得た。

得量よりクロロホルム残留の可能性があるので、60℃で白色個体をトルエン30 gに溶解
 し、70℃で減圧濃縮し白色の状固体5.30 gを得た。 更にこの個体を80℃でトルエン10
 0 gに溶解し、減圧下80℃でトルエン73gを留去した、留去中に結晶が析出した。80℃で
 留去残にn-ヘキサン90gを加え室温に冷却後濾過しケーキをn-ヘキサン30mlで洗浄した
 20 。 得られたケーキを80℃で減圧乾燥し白色固体(4.48 g, 収率90.6%)を得た。

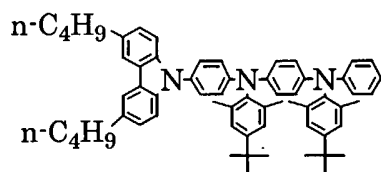
¹H-NMR (270 MHz / CDCl₃) :

δ 1. 3 6 3 (s, 18H)、2. 1 5 3 (s, 12H)、7. 2 9 7 (b r s、32
 H)、8. 1 3 2 (d、4H)

実施例 2 (化合物 O の合成)



(1) ジブチルカルバゾール体の合成



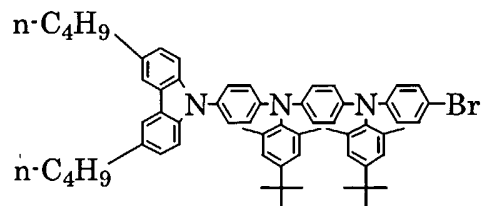
5

アルゴン雰囲気下で、200 ml の 3 つ口フラスコに合成例 21 で合成した 3, 6-ジ-n-ブチルカルバゾール 4.36 g、炭酸カリウム 4.98 g、N-フェニル, N'-4-ブロモフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン 7.92 g、酢酸パラジウム 0.054 g、脱水トルエン 79.2 g を加えた。フラスコを 40 mmHg まで減圧にしアルゴンで復圧する操作を 3 回繰り返しアルゴン置換した。70~75℃まで昇温しトリ(tert-ブチル)ホスフィンの 10%トルエン溶液 1.5 ml をシリンジで量り取りフラスコに加えた後 105~107℃で 13 時間反応させた。反応マスを室温に冷却後濾過しケーキをトルエン 30 ml で洗浄した。濾洗液を 80℃減圧下エバポレータで濃縮し樹脂状の個体 12.2 g を得た。シリカゲルクロマトグラフィー[展開溶媒:クロロホルム/ヘキサン=1/5 (V/V)、トリエチルアミン 0.1% 添加]で精製し僅かに黄色味を帯びた固体 9.60 g を得た。

10

15

(2) Br 体の合成



20

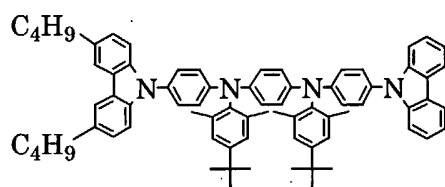
アルゴン雰囲気下で、200 ml の 3 つ口フラスコに (1) で合成したジブチルカル

バゾール体 9.60 g、脱水クロロホルム 96.0 g を加え室温で溶解後 -5°C に冷却した。 $-5 \sim -6^{\circ}\text{C}$ で N-プロモスクシンイミドを 6 分割で 0.34 g を 5 分おきに 5 回、6 回目は 0.39 g を添加した。 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ で 30 分攪拌後反応マスを濾過しケーキをクロロホルム 30 ml で洗浄した。濾洗液を 300 ml 分液ロートに移し 2 % チオ硫酸ナトリウム水 50 ml で洗浄した。油層をイオン交換水 50 ml で 2 回洗浄後 300 ml ナス型フラスコに移し減圧下エバポレータで濃縮した。最終的に 80°C 、3 mm Hg まで乾固し樹脂状個体 13.69 g を得た。シリカゲルクロマトグラフィー〔展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン = 1/5 (V/V)、トリエチルアミン 0.1 % 添加〕で精製し僅かに黄色味を帯びた個体 7.78 g を得た。個体にヘキサン 30 ml、エタノール 20 ml を加え還流下 1 時間攪拌し室温に冷却後濾過した。ウェットケーキをヘキサン/エタノール 30 ml で洗浄後 80°C 、3 mmHg で乾燥し乾燥ケーキ 7.77 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($270\text{MHz}/\text{THF-d}_8$) :

$\delta(\text{ppm}) = 0.91 [\text{t}, 6\text{H}]$ 、 $1.30 [\text{m}, 26\text{H}]$ 、 $1.57 [\text{m}, 12\text{H}]$ 、 $2.67 [\text{t}, 4\text{H}]$ 、 $6.67 [\text{d}, 2\text{H}]$ 、 $7.00 [\text{m}, 16\text{H}]$ 、 $7.50 [\text{d}, 2\text{H}]$ 、 $7.79 [\text{s}, 2\text{H}]$

(3) 化合物 O の合成



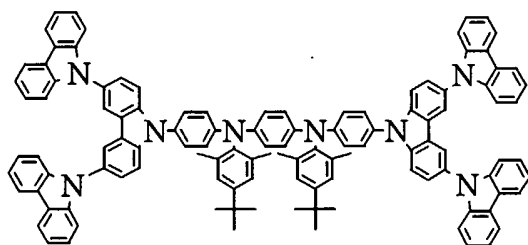
アルゴン雰囲気下で、200 ml の 3 つ口フラスコに (2) で合成した Br 体 7.50 g、炭酸カリウム 4.42 g、カルバゾール 2.68 g、酢酸パラジウム 0.036 g、脱水トルエン 75.0 g を加えた。フラスコを 40 mmHg まで減圧にしアルゴンで復圧する操作を 3 回繰り返しアルゴン置換した。 $70 \sim 75^{\circ}\text{C}$ まで昇温しトリ (t-ブチル) ホスフィンの 10 % トルエン溶液 1.0 ml をシリンジで量り取りフラスコに加えた後 $105 \sim 107^{\circ}\text{C}$ で 8 時間反応させた。反応マスを室温に冷却後濾過しケーキをトルエン 30 ml で洗浄した。濾洗液を 80°C 減圧下エバポレータで濃縮し樹脂状の個体 9.32 g を得た。シリカゲルクロマトグラフィー〔展開溶媒：クロロホルム/ヘキサ

ン＝1/5 (V/V)、トリエチルアミン0.1%添加]で精製し僅かに黄色味を帯びたケーキ7.19 gを得た。

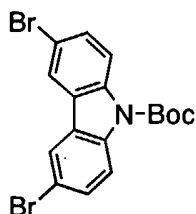
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz / THF- d_8) :

δ (ppm) = 0.82 [t, 6H]、1.23 [m, 26H]、1.57 [m, 12H]、2.67 [t, 4H]、7.05 [d, 18H]、7.50 [m, 8H]、7.79 [s, 2H]、7.99 [d, 2H]

実施例3 (化合物Pの合成)



10 (1) 3, 6-ジブロモカルバゾールのアミノ基の保護

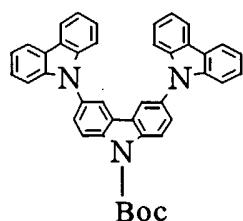


窒素雰囲気下で、11の3つ口フラスコに3, 6-ジブロモカルバゾール93.4 g、4-ジメチルアミノピリジン1.76 gを加え次に脱水テトラヒドロフラン467 mlを加え溶解した。ジ-*t*-ブチルジカーボネート69.0 gを滴下ロートに秤り取り
15 水冷下20～23℃で1.5時間かけ滴下した。同温度で1時間攪拌した。反応液を1 lナス型フラスコに移し減圧下60℃でエバポレータでテトラヒドロフランを留去した。濃縮途中で結晶が析出した。次に70℃、3 mmHgで結晶を乾燥し122.4 gの粗ケーキを得た。粗ケーキにエタノール250 gを加え還流下1時間攪拌し室温まで冷却後濾過した。ウェットケーキをエタノール150 gで2回洗浄した。このウェットケーキにエタノール250 gを加え粗ケーキと同じ精製操作を再度行った後80℃、3 mm
20 Hgで乾燥した。僅かに黄色を帯びた乾燥ケーキ117.9 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 1.75 [s, 9H]、7.57 [d, 2H]、8.03 [s, 2H]、8.16 [d, 2H]

(2) N-Boc 保護カルバゾール3核体の合成



5

アルゴン雰囲気下で、200 ml の3つ口フラスコに(1)で合成したBoc体8.50 g、炭酸カリウム16.58 g、カルバゾール10.03 g、酢酸パラジウム0.09 g、脱水トルエン85.0 gを加えた。フラスコを40 mmHgまで減圧にしアルゴンで復圧する操作を3回繰り返してアルゴン置換した。70~75℃まで昇温してトリ(10

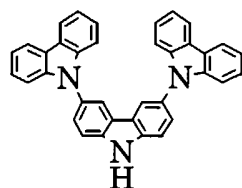
t-ブチル)ホスフィンの10%トルエン溶液を2.3 mlをシリンジで量り取りフラスコに加えた後105~107℃で36時間反応させた。反応液を濾過後ケーキをトルエン100 mlで洗浄し濾液を70℃減圧下エバポレータで濃縮した。樹脂状に固化した個体15.6 gを得た。シリカゲルクロマトグラフィー[展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン=1/5 (V/V)、トリエチルアミン0.1%添加]で2回精製し白色ケーキ4.94

15 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 1.86 [s, 9H]、7.29 [m, 4H]、7.39 [m, 8H]、7.71 [d, 2H]、8.15 [m, 6H]、8.60 [d, 2H]

20 (3) カルバゾール3核体保護基の脱離



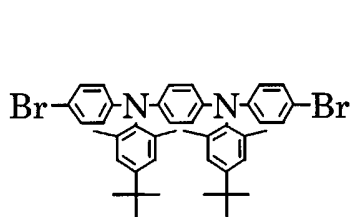
アルゴン雰囲気下で、100 ml の3つ口フラスコに(2)で合成したBoc体4.

90 g、テトラブチルアンモニウムフロリドの1mol/Lテトラヒドロフラン溶液66mlを加えた。昇温し還流下36時間反応させた。室温に冷却後反応マスを200mlナス型フラスコに移し減圧下60℃でエバポレータで濃縮し濃縮物37.5gを得た。シリカゲルクロマトグラフィー[展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン=1/2 (V/V)、トリエチルアミン0.1%添加]で精製し白色ケーキ4.37gを得た。ケーキにメタノール20gを加え還流下1時間攪拌し室温に冷却後濾過した。ウェットケーキをメタノール10mlで洗浄後80℃、3mmHgで乾燥し乾燥ケーキ3.86gを得た。

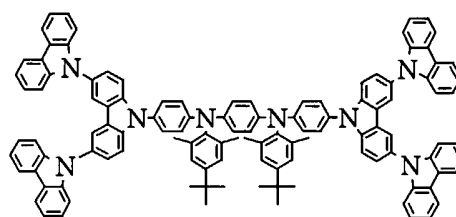
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 7.28 [m, 4H]、7.39 [m, 8H]、7.84 [m, 4H]、8.16 [m, 6H]、8.38 [brs, 1H]

(4) 化合物Pの合成



ジBr体



化合物P

アルゴン雰囲気下で、100mlの3つフラスコに(3)で合成したカルバゾール3核体2.49g、炭酸カリウム1.66g、ジBr体(N-フェニル, N'-4-プロモフェニル-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン)1.48g、酢酸パラジウム0.009g、脱水トルエン29.6gを加えた。フラスコを40mmHgまで減圧にしアルゴンで復圧する操作を3回繰り返しアルゴン置換した。70~75℃まで昇温しトリ(tert-ブチル)ホスフィンの5%トルエン溶液0.5mlをシリンジで量り取りフラスコに加えた後105~107℃で35時間反応させた。反応液を濾過後ケーキをクロロホルム50mlで洗浄し濾洗液を80℃減圧下エバポレータで濃縮した。樹脂状の個体4.03gを得た。シリカゲルクロマトグラフィー[展開溶媒：クロロホルム/ヘキサン=1/2 (V/V)、トリエチルアミン0.1%添加]で精製し僅かに黄色味を帯びたケーキ2.15gを得た。ケーキにヘキサン30gを加え還流下1時間攪拌し室温に冷却後濾過した。ウェットケーキをヘキ

サン10mlで洗浄後80℃、3mmHgで乾燥し化合物Pの乾燥ケーキ2.10gを得た。

¹H-NMR (270MHz/THF-d₈) :

δ(ppm) = 1.40 [s, 18H]、2.23 [s, 12H]、7.24 [m,
5 12H]、7.37 [m, 24H]、7.62 [m, 12H]、8.16 [d, 8H]
、8.47 [s, 4H]

合成例 25

<高分子化合物3の合成>

- 10 化合物E (5.25g)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス
(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (3.06g) および2
, 2'-ビピリジル (5.3g) を脱水したテトラヒドロフラン226mL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} (9.30
15 g) 加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら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45mL/メタノール約230mL
/イオン交換水約230mL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、その後、トルエン400mLに溶解させてからろ過を行い
、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、5.2%塩酸水約400mlを加え、3時間
20 攪拌した後に水層を除去した。次に4%アンモニア水約400mLを加え、2時間攪拌
した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約400mLを加え1時間攪拌
した後、水層を除去した。有機層にトルエン80mlを加え、デカンテーションで析出
した沈殿物を捕集し、トルエン200mlに溶かした後、これをメタノール約600m
Lに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共
25 重合体(以後、高分子化合物3と呼ぶ)の収量は4.25gであった。ポリスチレン換
算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれM_n=2.5×10⁴、M_w=8
.0×10⁵であった(移動相:テトラヒドロフラン)。

合成例 26

ポリアミン高分子化合物 4 の合成

不活性雰囲気下、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（1.911 g）、N、N'-ビス（4-
5 ブロモフェニル）フェニルアミン（0.484 g）、2,2'-ビピリジル（1.6
87 g）をあらかじめアルゴンでバブリングした、脱水テトラヒドロフラン109 mL
に溶解した。この溶液を60℃まで昇温後、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッ
ケル（0） $\{Ni(COD)_2\}$ （2.971 g）を加え、攪拌し、5時間反応させた。
この反応液を室温まで冷却し、25%アンモニア水14 mL／メタノール109 mL
10 /イオン交換水109 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
過して減圧乾燥し、トルエン120 mLに溶解させた。溶解後、ラヂオライト0.48
gを加えて30分攪拌し、不溶解物を濾過した。得られた濾液をアルミナカラムを通し
て精製を行った。次に4%アンモニア水236 mLを加え、2時間攪拌した後に水層を
除去した。さらに有機層にイオン交換水約236 mLを加え1時間攪拌した後、水層を
15 除去した。その後、有機層をメタノール376 mLに注加して0.5時間攪拌し、析出
した沈殿をろ過して減圧乾燥した。得られた重合体（以後、高分子化合物4と呼ぶ）の
収量は1.54 gであった。また、ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分
子量は、それぞれ $M_n=7.4 \times 10^3$ 、 $M_w=7.6 \times 10^4$ であった。

20 合成例 27

高分子化合物 5 の合成

化合物E 22.5 gと2,2'-ビピリジル17.6 gと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）1500 gを加えた。次に、この混合溶液に
25 、ビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）を31 g加え、室温で10分間
攪拌した後、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、この反応溶液を冷却した後、この溶液に、25%アンモニア水200 mL／
メタノール900 mL／イオン交換水900 mL混合溶液をそそぎ込み、約1時間攪拌
した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、トルエン

に溶解した。このトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、このトルエン溶液を、アルミナを充填したカラムを通過させることにより精製した。次に、このトルエン溶液を、1規定塩酸水溶液で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を、約3%アンモニア水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を、メタノール中にそそぎ込み、再沈生成した。

次に、生成した沈殿を回収し、メタノールで洗浄した後、この沈殿を減圧乾燥して、重合体6.0gを得た。この重合体を高分子化合物5と呼ぶ。得られた高分子化合物5のポリスチレン換算重量平均分子量は、 8.2×10^5 であり、数平均分子量は、 1.0×10^5 であった。

合成例28

高分子化合物6の合成

2,7-ジブromo-9,9-ジオクチルフルオレン(26g、0.047mol)、2,7-ジブromo-9,9-ジイソペンチルフルオレン(5.6g、0.012mol)および2,2'-ビピリジル(22g、0.141mol)を脱水したテトラヒドロフラン1600mL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) { $\text{Ni}(\text{COD})_2$ } (40g、0.15mol)を加え、60℃まで昇温し、8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200mL/メタノール1200mL/イオン交換水1200mL混合溶液中に滴下して30分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン1100mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をメタノール3300mLに滴下して30分間攪拌した。析出した沈殿をろ過し、メタノール1000mLで洗浄した後、5時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は20gであった。この重合体を高分子化合物6と呼ぶ。高分子化合物6のポリスチレン換算の平均分子量は、 $M_n = 4.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.1 \times 10^5$ であった。

〈高分子発光体溶液組成物の調製〉

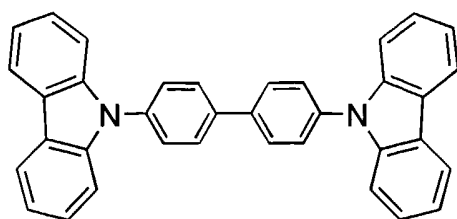
表 1 に示されるとおり高分子発光体の高分子化合物をトルエンに 1 w t %、さらに添加物を表 1 に示される種類と添加量で混合し溶解させた。完溶しなかった実施例 6 については溶媒としてクロロホルムを追加した。その後 0. 2 ミクロン径のテフロン（登録
5 商標）フィルターでろ過して塗布溶液を調整した。

[表 1]

	高分子発光体の組成	添加物種類	添加量 (重量部 * 1)	最大効率 (Cd/A)
実施例 4	高分子化合物1/2=50/50	化合物 F	4 0	4
実施例 5	高分子化合物1/2=50/50	化合物 F	1 0 0	3
実施例 6	高分子化合物1/2=50/50	D C B P (* 2)	1 0	2. 5
実施例 7	高分子化合物1/2=50/50	D C B P	2 0	3. 5
実施例 8	高分子化合物1/2=50/50	D C B P	4 0	4. 2
実施例 9	高分子化合物1/2=50/50	D C B P	1 0 0	3. 2
実施例 1 0	高分子化合物1/3=50/50	D C B P	4 0	2. 3
実施例 1 1	高分子化合物1/3=50/50	化合物 G	8 0	2
実施例 1 2	高分子化合物1/3=50/50	化合物 H	4 0	1. 7
実施例 1 3	高分子化合物1/3=50/50	化合物 I	4 0	2. 1
実施例 1 4	高分子化合物1/3=50/50	化合物 J	4 0	2. 4
実施例 1 5	高分子化合物1/3=50/50	化合物 K	4 0	2. 4
実施例 1 6	高分子化合物1/3=50/50	化合物 L	4 0	2. 4
実施例 1 7	高分子化合物1/3=50/50	化合物 M	4 0	1. 5
実施例 1 8	高分子化合物1/3=50/50	化合物 N	4 0	2. 0
実施例 1 9	高分子化合物1/3=50/50	化合物 O	4 0	2. 2
実施例 2 0	高分子化合物1/3=50/50	化合物 P	4 0	2. 8
実施例 2 1	高分子化合物1=100	化合物 N	4 0	1. 6
実施例 2 2	高分子化合物1=100	化合物 N	8 0	1. 6
比較例 1	高分子化合物1/2=50/50	—	0	2
比較例 2	高分子化合物1/3=50/50	—	0	1. 1
比較例 3	高分子化合物1=100	—	0	0. 2 5

* 1 高分子発光体の合計重量 1 0 0 重量部に対する添加物の添加量

* 2 D C B P : 下式4,4'-ビス (9-カルバゾイル) -ビフェニル ((株) 同仁化学
研究所製)



＜素子の作成および評価＞

スパッタ法により 150 nm 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）を用いてスピコートにより 70 nm 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、調製した高分子発光体塗布溶液を用いて 1400 rpm の回転数のスピコートにより約 70 nm の厚みで成膜した。さらに、これを減圧下 90℃で 1 時間乾燥した後、陰極バッファ層として、フッ化リチウムを 4 nm、陰極として、カルシウムを 5 nm、次いでアルミニウムを 100 nm 蒸着して、高分子 LED を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-5}$ Torr であった。得られた、発光部が 2 mm × 2 mm（面積 4 mm²）の素子に電圧を段階的に印加することにより、高分子発光体からの EL 発光の輝度を測定し、それより電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値を表 1 に示す。高分子発光体に高分子化合物 1 と高分子化合物 2 の 50／50 混合物を用いた素子は $\lambda_{\max} = 470$ nm の EL 発光を、高分子化合物 1 と高分子化合物 3 の 50／50 混合物を用いた素子は $\lambda_{\max} = 460$ nm の EL 発光であった。化合物 F～N、DCBP を含まない比較例の高分子発光素子に比べて、化合物 F～N、DCBP を含む実施例 4～22 の塗布溶液を用いて作成した高分子発光素子は、著しい効率の改善が見られた。

20

ポリアミン正孔輸送層 1 の作成

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、PEDOT：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（スタルクヴィテック社、Baytron）を用いてスピコートにより成膜し、ホットプレート上で 200℃で 10 分間乾燥して 50 nm の厚みで正孔注入層の PEDOT 層を形成した。次にポリ

25

アミン高分子化合物 4 の 1 重量%トルエン溶液を 5 0 0 rpm の回転数で塗布した。その後、基板を 2 0 0 °C で 1 0 分間窒素雰囲気下でベークしてポリアミン正孔輸送層 1 を作成した。

5 ポリアミン正孔輸送層 2 の作成

スパッタ法により 1 5 0 nm の厚みで I T O 膜を付けたガラス基板に、次にポリアミン高分子化合物 4 の 1 重量%トルエン溶液にジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬製 KAYARAD DPHA）を架橋剤として高分子化合物に対して 2 5 重量%混合し溶解させ、5 0 0 rpm の回転数で塗布した。その後、基板を 3 0 0 °C で 2 0 分間窒素
10 雰囲気下でベークして 5 0 nm の膜厚のポリアミン正孔輸送層 2 を作成した。

＜高分子発光体溶液組成物の調製＞

表 2 に示されるとおり高分子発光体の高分子化合物、さらに添加物と色素を表 2 に示される種類と添加量で混合しトルエンに溶解させた。その後 0. 2 ミクロン径のテフロン（登録商標）フィルターでろ過して塗布溶液を調整した。
15

＜素子の作成および評価＞

次に、調製した高分子発光体塗布溶液を用いてスピンコートにより約 7 0 nm の厚みで成膜した。さらに、これを減圧下 9 0 °C で 1 時間乾燥した後、陰極バッファ層として、フッ化リチウムを 4 nm、陰極として、カルシウムを 5 nm、次いでアルミニウムを 1 0 0 nm 蒸着して、高分子 L E D を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-5}$ T o r r であった。得られた、発光部が 2 mm × 2 mm（面積 4 mm²）の素子に電圧を段階的に印加することにより、高分子発光体からの E L 発光の輝度を測定し、それより電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値を表 2 に示す。
20

25

ポリアミン正孔輸送層 1 の作成

スパッタ法により 1 5 0 nm の厚みで I T O 膜を付けたガラス基板に、PEDOT：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（スタルクヴィテッ

ク社、Baytron)を用いてスピコートにより成膜し、ホットプレート上で200℃で10分間乾燥して50nmの厚みで正孔注入層のPEDOT層を形成した。次にポリアミン高分子化合物4の1重量%トルエン溶液を500rpmの回転数で塗布した。その後、基板を200℃で10分間窒素雰囲気下でベークしてポリアミン正孔輸送層1を作成した。

ポリアミン正孔輸送層2の作成

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、次にポリアミン高分子化合物4の1重量%トルエン溶液にジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬製KAYARAD DPHA)を架橋剤として高分子化合物に対して25重量%混合し溶解させ、500rpmの回転数で塗布した。その後、基板を300℃で20分間窒素雰囲気下でベークして50nmの膜厚のポリアミン正孔輸送層2を作成した。

＜高分子発光体溶液組成物の調製＞

表2に示されるとおり高分子発光体の高分子化合物、さらに添加物と色素を表2に示される種類と添加量で混合しトルエンに溶解させた。その後0.2ミクロン径のテフロン(登録商標)フィルターでろ過して塗布溶液を調整した。

＜素子の作成および評価＞

次に、調製した高分子発光体塗布溶液を用いてスピコートにより約70nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下90℃で1時間乾燥した後、陰極バッファ層として、フッ化リチウムを4nm、陰極として、カルシウムを5nm、次いでアルミニウムを100nm蒸着して、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-5}$ Torrであった。得られた、発光部が2mm×2mm(面積4mm²)の素子に電圧を段階的に印加することにより、高分子発光体からのEL発光の輝度を測定し、それより電流効率値を得た。得られた素子の電流効率の最大値を表2に示す。

[表2]

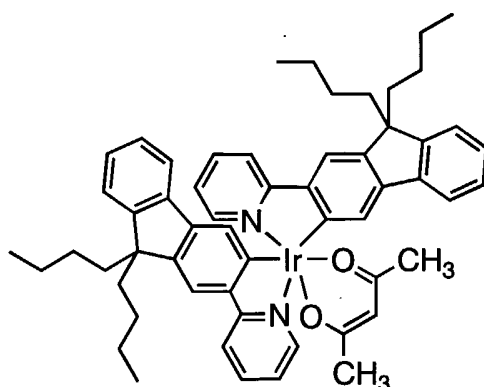
	ポリアミン正孔輸送層の種類	高分子発光体の組成	添加物種類	添加量(重量部*3)	色素種類	色素添加量(重量部*4)	最大効率(Cd/A)
実施例23	ポリアミン正孔輸送層1	高分子化合物1/3=75/25	DCBP	160	—	—	3.5
実施例24	ポリアミン正孔輸送層1	高分子化合物5=100	DCBP	160	—	—	4.5
実施例25	ポリアミン正孔輸送層1	高分子化合物5=100	化合物J	160	—	—	4.3
実施例26	ポリアミン正孔輸送層2	高分子化合物1/3=75/25	DCBP	160	—	—	4.9
実施例27	ポリアミン正孔輸送層2	高分子化合物5=100	DCBP	160	—	—	5.0
実施例28	ポリアミン正孔輸送層2	高分子化合物5=100	化合物L	160	—	—	4.6
実施例29	ポリアミン正孔輸送層2	高分子化合物5=100	化合物L	160	—	—	4.6
実施例30	ポリアミン正孔輸送層2	高分子化合物6=100	DCBP	160	ADS078GE	2	6.5
実施例31	ポリアミン正孔輸送層1	高分子化合物5=100	化合物N	160	—	—	4.5
実施例32	ポリアミン正孔輸送層2	高分子化合物5=100	化合物N	160	—	—	4.6
実施例33	ポリアミン正孔輸送層2	高分子化合物6=100	化合物N	160	ADS078GE	2	8.1
比較例4	ポリアミン正孔輸送層1	高分子化合物1/3=75/25	—	0	—	—	2.9
比較例5	PEDOTのみ	高分子化合物1/3=75/25	—	0	—	—	2.6

比較例 6	ポリミン正 孔輸送層 1	高分子化 合物 5 =100	—	0	—	—	2. 4
比較例 7	PEDOTの み	高分子化 合物 5 =100	—	0	—	—	0. 1
比較例 8	ポリミン正 孔輸送層 2	高分子化 合物 6 =100	—	0	ADS07 8GE	2	3

* 3 高分子発光体の合計重量 100 重量部に対する添加物の添加量

* 4 高分子発光体と添加物の合計重量 100 重量部に対する色素の添加量

ADS078GE：下式で示されるアメリカンダイソース社製のイリジウム錯体色素



- 5 高分子発光体塗布溶液に色素を含まない素子は $\lambda_{\max}=460\text{ nm}$ の青色EL発光を、色素を含んだ素子は $\lambda_{\max}=460\text{ nm}$ と $\lambda_{\max}=555\text{ nm}$ の二つのピークを持つ白色EL発光であった。化合物J、L、N、DCBPを含まない比較例の高分子発光素子に比べて、化合物J、L、N、DCBPを含む実施例23～33の塗布溶液を用いて作成した高分子発光素子は、著しい効率の改善が見られた。

10

産業上の利用可能性

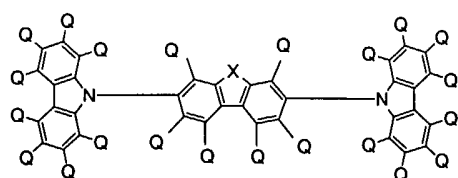
本発明の高分子発光体組成物を発光素子の発光層に含有させることにより、その素子の効率を高くすることができる。したがって、本発明の高分子発光体組成物を使用した高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

15

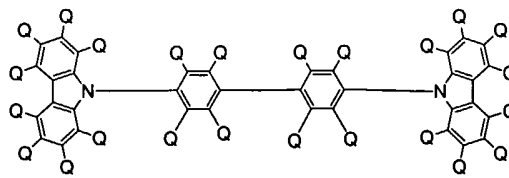
請求の範囲

1. 高分子発光体と、下記式下記式 (1 a) ~ (1 d) から選ばれる化合物とを含有することを特徴とする高分子発光体組成物

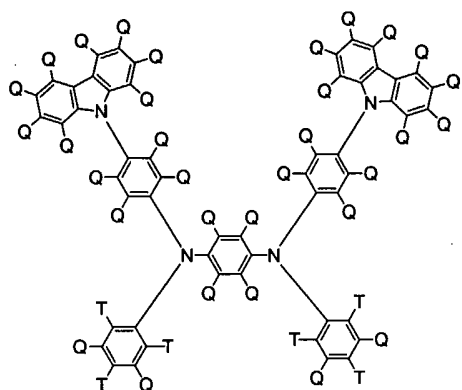
5



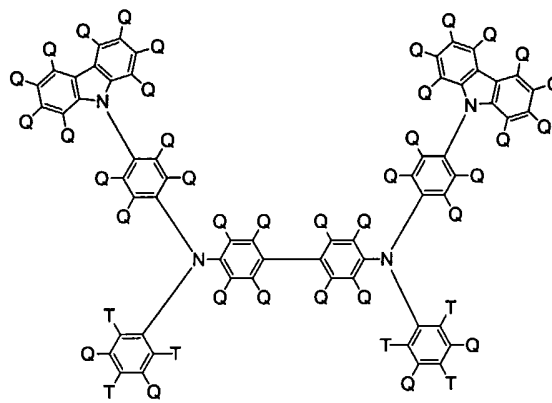
(1a)



(1b)



(1c)



(1d)

(Xは、式中の2個のベンゼン環上の4個の炭素原子と一緒に5員環または6員環を形成する原子または原子群を表し、Q、Tはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換アミノ基、アミド基、酸イミド基、アシルオキシ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、シアノ基またはニトロ基を表し、これらのうち隣接する炭素原子に結合する任意の2つは一緒になって環を形成していてもよい。複数のQ、Tはそれぞれ同一であっても異なってもよい)。

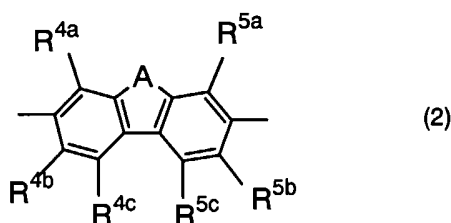
10

15

2. Q、Tがそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基であることを特徴とする請求

項 1 に記載の高分子発光体組成物。

3. T がハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、置換アミノ基、アミド基、酸イミド基、アシルオキシ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、シアノ基およびニトロ基から選ばれることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高分子発光体組成物。
4. 高分子発光体が、下式 (2) で表される繰返し単位を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の高分子発光体組成物



- (式中、A は、式中の 2 個のベンゼン環上の 4 個の炭素原子と一緒にあって 5 員環または 6 員環を形成する原子または原子群を表し、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{5a} 、 R^{5b} および R^{5c} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基またはカルボキシル基を表し、 R^{4b} と R^{4c} 、および R^{5b} と R^{5c} は、それぞれ一緒にあって環を形成していてもよい)。
5. 式 (1 a) ～ (1 d) から選ばれる化合物の含有量が、高分子発光体を 100 重量部としたとき、0.1 ～ 10000 重量部であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のい

ずれかに記載の高分子発光体組成物。

6. 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の高分子発光体組成物がさらに溶媒を含有することを特徴とする高分子発光体溶液組成物。
7. 陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層が請求項 1 ～ 5 のい
- 5 ずれかに記載の高分子発光体組成物を含むことを特徴とする高分子発光素子。
8. 陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層が請求項 6 記載の高分子発光体溶液組成物を用いて形成されることを特徴とする高分子発光素子。
9. 上記式 (1c) で表される化合物。
10. さらに陽極および陰極からなる電極間に、芳香族アミンから誘導される繰返し単位を有するポリアミンの正孔輸送層を有することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の高分子発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L101/12, C08K5/3417, C09K11/06, H05B33/14//C07D209/82,
405/14, 409/14

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K11/06, H05B33/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A.J. Makinen et al., Hole Injection Barriers at Polymer Anode/small Molecule Interfaces, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.79, No.5, 30 July, 2001 (30.07.01), pages 557 to 559	1-10
A	JP 2003-292948 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0047] to [0074], [0100] to [0101]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2001-247861 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Claims; Par. Nos. [0015] to [0067], [0073] to [0074]; examples & US 2004/234810 A1 & WO 02/102925 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2005 (26.09.05)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2005 (11.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-311785 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims; Par. Nos. [0010] to [0013], [0023] to [0029]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2000-303066 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims; Par. Nos. [0013] to [0034], [0041] to [0051], [0054] to [0055]; examples & US 6521359 B1 & EP 1043382 A2	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L101/12, C08K5/3417, C09K11/06, H05B33/14 // C07D209/82, 405/14, 409/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

WPI(DIALOG), JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	A. J. Makinen et al., Hole Injection Barriers at Polymer Anode/Small Molecule Interfaces, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 79, No. 5, 2001. 07. 30, P. 557-559	1-10
A	JP 2003-292948 A (日亜化学工業株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲, [0047]-[0074], [0100]-[0101], 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-247861 A (住友化学工業株式会社) 2001. 09. 14, 特許請求の範囲, [0015]-[0067], [0073]-[0074], 実施例 & US 2004/234810 A1	1-10

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 09. 2005

国際調査報告の発送日

11.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

8830

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& WO 02/102925 A1	
A	JP 2000-311785 A (住友化学工業株式会社) 2000.11.07, 特許請求の範囲, [0010]-[0013], [0023]-[0029], 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-303066 A (住友化学工業株式会社) 2000.10.31, 特許請求の範囲, [0013]-[0034], [0041]-[0051], [0054]-[0055], 実施例 & US 6521359 B1 & EP 1043382 A2	1-10