

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-33845

(P2012-33845A)

(43) 公開日 平成24年2月16日(2012.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	3K107
C08G 61/10 (2006.01)	C08G 61/10	4F100
B32B 27/06 (2006.01)	B32B 27/06	4J032
B32B 7/02 (2006.01)	B32B 7/02 104	5F151
H01L 51/42 (2006.01)	B32B 7/02 103	

審査請求 未請求 請求項の数 89 O L (全 161 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-216882 (P2010-216882)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成22年9月28日 (2010.9.28)	(74) 代理人	100084308 弁理士 岩見谷 周志
(31) 優先権主張番号	特願2009-226528 (P2009-226528)	(72) 発明者	田中 正信 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
(32) 優先日	平成21年9月30日 (2009.9.30)	(72) 発明者	田中 健太 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	東村 秀之 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社 内
(31) 優先権主張番号	特願2010-147686 (P2010-147686)		
(32) 優先日	平成22年6月29日 (2010.6.29)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造体、重合体、電界発光素子及び光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】高輝度で発光する電界発光素子及び高光電変換効率の光電変換素子を与える本発明の積層構造体を提供する。

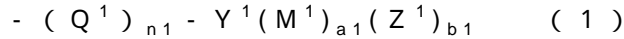
【解決手段】第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極と該第2の電極との間に位置する発光層若しくは電荷分離層と、該発光層若しくは該電荷分離層と該第1の電極との間に位置し、特定の2種の基から選ばれる1種以上のイオン性基と特定の1種以上の極性基を含む繰り返し単位を有する重合体を含む層と、を有する積層構造体；特定の2種の基から選ばれる1種以上のイオン性基と特定の1種以上の極性基とを含む繰り返し単位として、芳香族基を含む特定の4種の繰り返し単位から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する重合体；該積層構造体を含む電界発光素子；該積層構造体を含む光電変換素子。

【選択図】なし

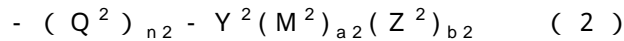
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極と、第 2 の電極と、該第 1 の電極と該第 2 の電極との間に位置する発光層若しくは電荷分離層と、該発光層若しくは該電荷分離層と該第 1 の電極との間に位置し、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位を有する重合体を含む層と、を有する積層構造体。



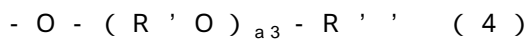
(式 (1) 中、 Q^1 は 2 価の有機基を表し、 Y^1 は、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 又は $-B(R^-)_3^-$ を表し、 M^1 は金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンを表し、 Z^1 は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- を表し、 $n1$ は 0 以上の整数を表し、 $a1$ は 1 以上の整数を表し、 $b1$ は 0 以上の整数を表し、ただし、 $a1$ 及び $b1$ は、式 (1) で表される基の電荷が 0 となるように選択され、 R^- は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 50 のアリール基を表し、 R^a は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 50 のアリール基を表し、 Q^1 、 M^1 及び Z^1 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。) 10 20



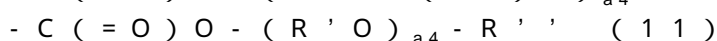
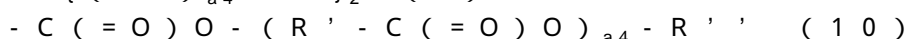
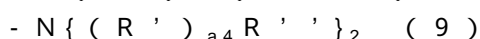
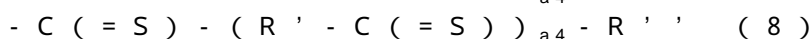
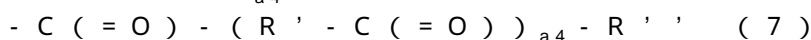
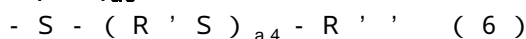
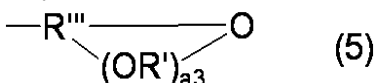
(式 (2) 中、 Q^2 は 2 価の有機基を表し、 Y^2 はカルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表し、 M^2 は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- を表し、 Z^2 は金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンを表し、 $n2$ は 0 以上の整数を表し、 $a2$ は 1 以上の整数を表し、 $b2$ は 0 以上の整数を表し、ただし、 $a2$ 及び $b2$ は、式 (2) で表される基の電荷が 0 となるように選択され、 R^b は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 50 のアリール基を表し、 Q^2 、 M^2 及び Z^2 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。) 30



(式 (3) 中、 Q^3 は 2 価の有機基を表し、 Y^3 は $-CN$ 又は式 (4) ~ (12) のいずれかで表される基を表し、 $n3$ は 0 以上の整数を表す。 40



【化 1】



(式(4)~(12)中、R'は置換基を有し又は有さない2価の炭化水素基を表し、R''は水素原子、置換基を有し若しくは有さない1価の炭化水素基、-COOH、-SO₃H、-OH、-SH、-NR^o₂、-CN又は-C(=O)NR^o₂を表し、R'''は置換基を有し若しくは有さない3価の炭化水素基を表し、a₃は1以上の整数を表し、a₄は0以上の整数を表し、R^oは置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~50のアリール基を表し、R'、R''及びR'''のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

【請求項2】

Q¹、Q²及びQ³が独立に置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50の2価の鎖状飽和炭化水素基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数2~50の2価の鎖状不飽和炭化水素基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数3~50の2価の環状飽和炭化水素基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~50のアリーレン基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基、炭素原子を含む置換基を有するイミノ基又は炭素原子を含む置換基を有するシリレン基を表し、

Q¹、Q²及びQ³の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、

該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

M¹が置換基を有する場合、該置換基は炭素原子数1~10のアルキル基であり、

R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g及びR^oの少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、

Z²が置換基を有する場合、該置換基は炭素原子数1~10のアルキル基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

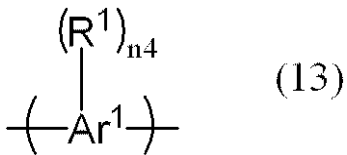
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項3】

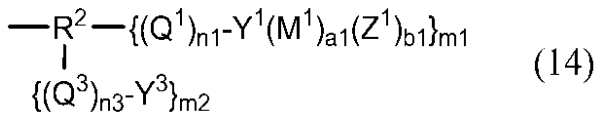
前記重合体が、式(13)で表される繰り返し単位、式(15)で表される繰り返し単位、式(17)で表される繰り返し単位及び式(20)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する請求項1に記載の積層構造体。

【化 2】



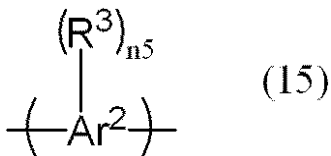
(式(13)中、 R^1 は式(14)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^1 は R^1 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n4)$ 価の芳香族基を表し、 $n4$ は1以上の整数を表し、 R^1 は複数個ある場合、同一でも異なってもよい。

【化 3】



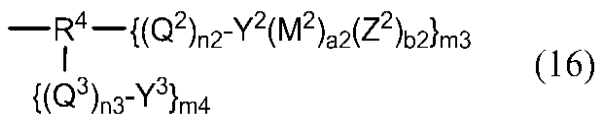
(式(14)中、 R^2 は $(1+m1+m2)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

【化 4】



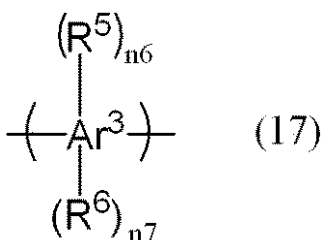
(式(15)中、 R^3 は式(16)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^2 は R^3 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n5)$ 価の芳香族基を表し、 $n5$ は1以上の整数を表し、 R^3 は複数個ある場合、同一でも異なってもよい。

【化 5】

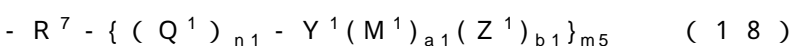


(式(16)中、 R^4 は $(1+m3+m4)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m3$ 及び $m4$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

【化 6】



(式(17)中、 R^5 は式(18)で表される基を含む1価の基であり、 R^6 は式(19)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^3 は R^5 及び R^6 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n6+n7)$ 価の芳香族基を表し、 $n6$ 及び $n7$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^5 及び R^6 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。



(式(18)中、 R^7 は単結合又は $(1+m5)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1

10

20

30

40

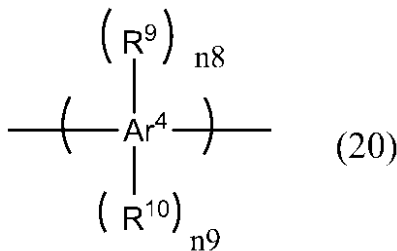
50

、 n_1 、 a_1 及び b_1 は前述と同じ意味を表し、 m_5 は1以上の整数を表し、ただし、 R^7 が単結合のとき m_5 は1を表し、 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 n_1 、 a_1 及び b_1 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

$$-R^8 - \{(Q^3)_{n_3} - Y^3\}_{m_6} \quad (19)$$

(式(19)中、 R^8 は単結合又は $(1+m_6)$ 価の有機基を表し、 Y^3 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_6 は1以上の整数を表し、ただし、 R^8 が単結合のとき m_6 は1を表し、 Q^3 、 Y^3 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【化7】



(式(20)中、 R^9 は式(21)で表される基を含む1価の基であり、 R^{10} は式(22)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^4 は R^9 及び R^{10} 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n_8+n_9)$ 価の芳香族基を表し、 n_8 及び n_9 はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^9 及び R^{10} のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。

$$-R^{11} - \{(Q^2)_{n_2} - Y^2(M^2)_{a_2}(Z^2)_{b_2}\}_{m_7} \quad (21)$$

(式(21)中、 R^{11} は単結合又は $(1+m_7)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 a_2 及び b_2 は前述と同じ意味を表し、 m_7 は1以上の整数を表し、ただし、 R^{11} が単結合のとき m_7 は1を表し、 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 a_2 及び b_2 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

$$-R^{12} - \{(Q^3)_{n_3} - Y^3\}_{m_8} \quad (22)$$

(式(22)中、 R^{12} は単結合又は $(1+m_8)$ 価の有機基を表し、 Y^3 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_8 は1以上の整数を表し、ただし、 R^{12} が単結合のとき m_8 は1を表し、 Q^3 、 Y^3 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項4】

R^1 が式(14)で表される基又は式： $-B^1 - A^1$ (式中、 A^1 は式(14)で表される基を表し、 B^1 は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルキレン基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基、置換基を有し若しくは有さないイミノ基、置換基を有し若しくは有さないシリレン基、置換基を有し若しくは有さないエテニレン基、エチニレン基又はヘテロ原子を表す)で表される基であり、

Ar^1 が R^1 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、

R^2 で表される $(1+m_1+m_2)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から (m_1+m_2) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から (m_1+m_2) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から (m_1+m_2) 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から (m_1+m_2)

10

20

30

40

50

)個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から ($m_1 + m_2$)
)個の水素原子を除いた基であり、

R^3 が式(16)で表される基又は式: $-B^2 - A^2$ (式中、 A^2 は式(16)で表される基を表し、 B^2 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

Ar^2 が R^3 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよく、

R^4 で表される ($1 + m_3 + m_4$) 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基であり、

R^5 が式(18)で表される基又は式: $-B^3 - A^3$ (式中、 A^3 は式(18)で表される基を表し、 B^3 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

R^6 が式(19)で表される基又は式: $-B^4 - A^4$ (式中、 A^4 は式(19)で表される基を表し、 B^4 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

Ar^3 が R^5 及び R^6 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよく、

R^7 で表される ($1 + m_5$) 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から m_5 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から m_5 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から m_5 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_5 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_5 個の水素原子を除いた基であり、

R^8 で表される ($1 + m_6$) 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から m_6 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から m_6 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から m_6 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_6 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_6 個の水素原子を除いた基であり、

R^9 が式(21)で表される基又は式: $-B^5 - A^5$ (式中、 A^5 は式(21)で表される基を表し、 B^5 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

R^{10} が式(22)で表される基又は式: $-B^6 - A^6$ (式中、 A^6 は式(22)で表される基を表し、 B^6 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

Ar^4 が R^9 及び R^{10} 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、

R^{11} で表される $(1 + m7)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m7$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m7$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m7$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m7$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m7$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{12} で表される $(1 + m8)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m8$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m8$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m8$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m8$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m8$ 個の水素原子を除いた基であり、

B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 、 B^5 及び B^6 の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、

R^2 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項3に記載の積層構造体。

【請求項5】

A^{r1} で表される $(2 + n4)$ 価の芳香族基が、式1~6、8、13、26、27、37又は41で表される環から水素原子を $(2 + n4)$ 個除いた基である請求項3に記載の積層構造体。

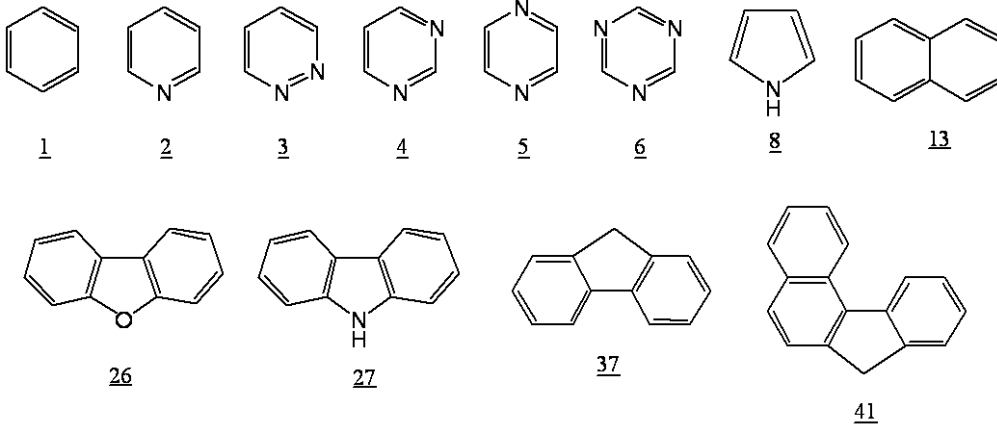
10

20

30

40

【化 8】

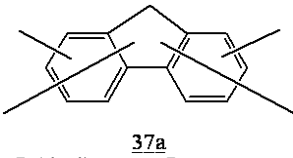


10

【請求項 6】

n_4 が 2 であり、 Ar^1 が式 37a で表される基である請求項 3 に記載の積層構造体。

【化 9】

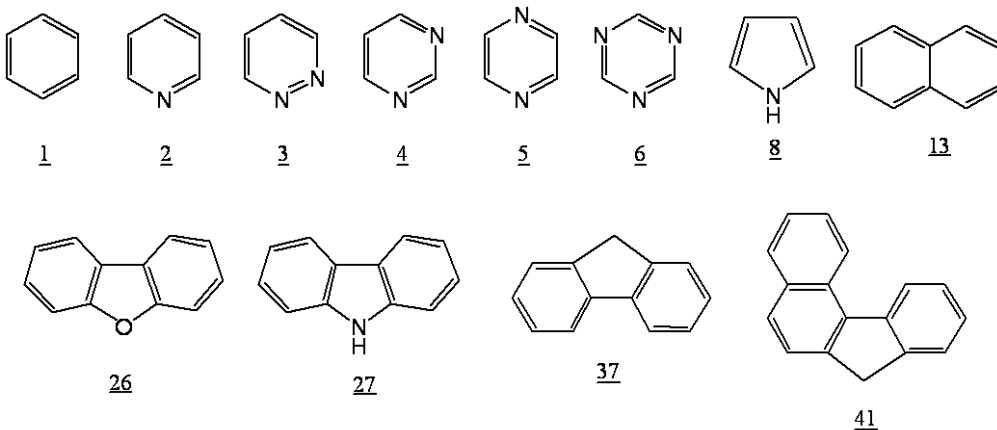


20

【請求項 7】

Ar^2 で表される $(2 + n_5)$ 個の芳香族基が、式 1 ~ 6、8、13、26、27、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n_5)$ 個除いた基である請求項 3 に記載の積層構造体。

【化 10】

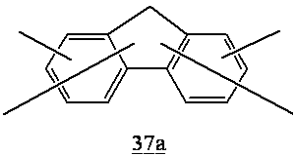


30

【請求項 8】

n_5 が 2 であり、 Ar^2 が式 37a で表される基である請求項 3 に記載の積層構造体。

【化 11】

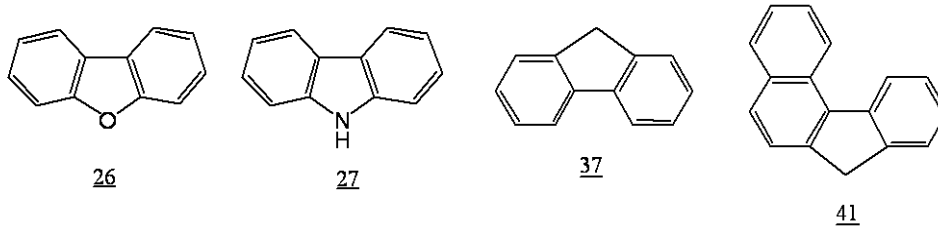
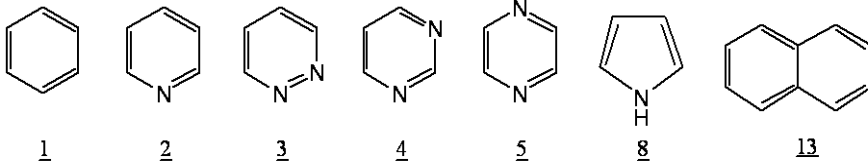


40

【請求項 9】

Ar^3 で表される $(2 + n_6 + n_7)$ 個の芳香族基が、式 1 ~ 5、8、13、26、27、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた基である請求項 3 に記載の積層構造体。

【化 1 2】

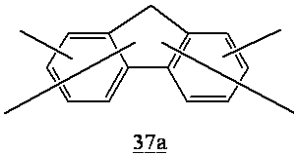


10

【請求項 1 0】

n_6 及び n_7 が 1 であり、 Ar^3 が式 3 7 a で表される基である請求項 3 に記載の積層構造体。

【化 1 3】

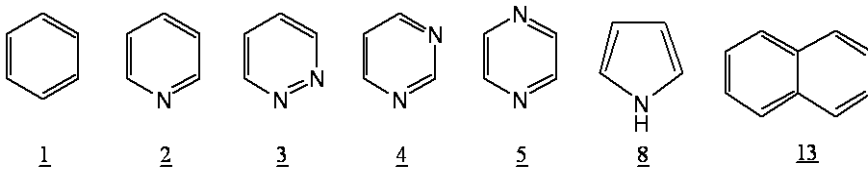


20

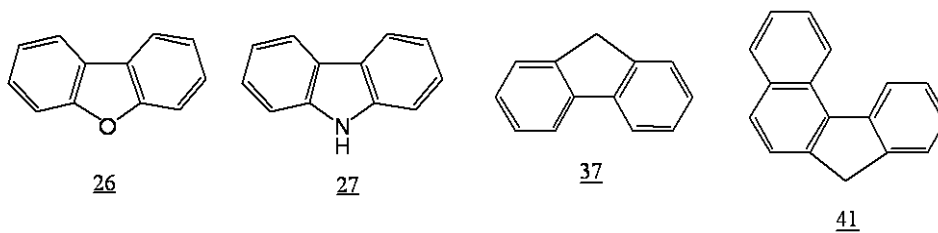
【請求項 1 1】

Ar^4 で表される $(2 + n_8 + n_9)$ 個の芳香族基が、式 1 ~ 5、8、13、26、27、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n_{10} + n_{11})$ 個除いた基である請求項 3 に記載の積層構造体。

【化 1 4】



30

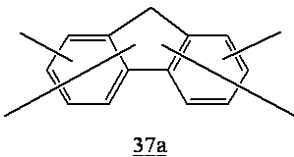


【請求項 1 2】

n_8 及び n_9 が 1 であり、 Ar^4 が式 3 7 a で表される基である請求項 3 に記載の積層構造体。

40

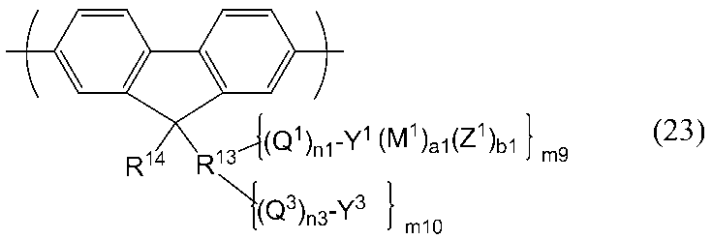
【化 1 5】



【請求項 1 3】

式 (1 3) で表される繰り返し単位が式 (2 3) で表される繰り返し単位である請求項 3 に記載の積層構造体。

【化 1 6】



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

10

【請求項14】

R^{13} で表される $(1 + m_9 + m_{10})$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{14} で表される1価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基であり、

R^{13} 及び R^{14} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

30

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

40

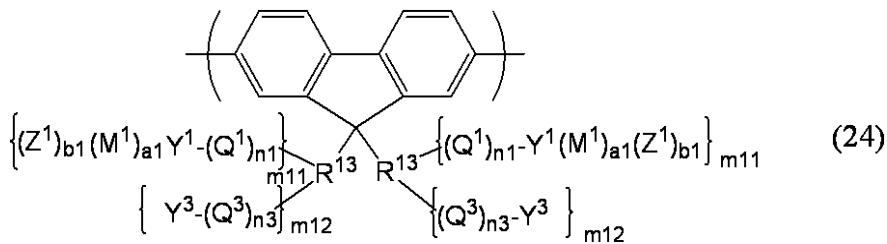
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項13に記載の積層構造体。

【請求項15】

式(13)で表される繰り返し単位が式(24)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化 17】



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

10

【請求項16】

R^{13} で表される $(1 + m11 + m12)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{13} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

30

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

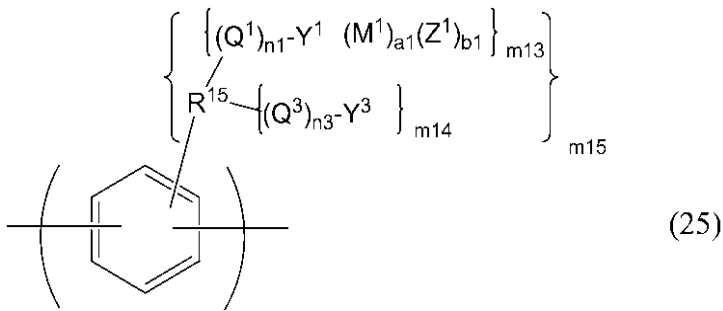
前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項15に記載の積層構造体。

40

【請求項17】

式(13)で表される繰り返し単位が式(25)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化 18】



(式(25)中、 R^{15} は $(1 + m_{13} + m_{14})$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_{13} 、 m_{14} 及び m_{15} はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{15} 、 m_{13} 、 m_{14} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項18】

R^{15} で表される $(1 + m_{13} + m_{14})$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{15} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

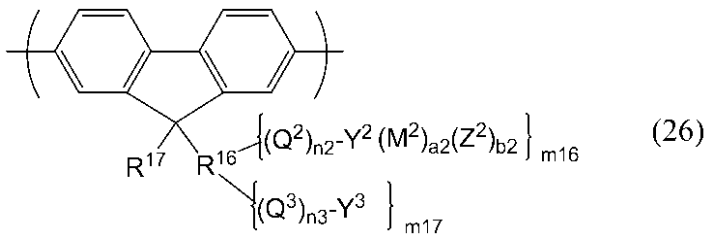
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項17に記載の積層構造体。

【請求項19】

式(15)で表される繰り返し単位が式(26)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化 19】



(式(26)中、 R^{16} は $(1 + m_{16} + m_{17})$ 価の有機基を表し、 R^{17} は1価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_{16} 及び m_{17} はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{14} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

10

【請求項20】

R^{16} で表される $(1 + m_{16} + m_{17})$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{17} で表される1価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基であり、

R^{16} 及び R^{17} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

30

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

40

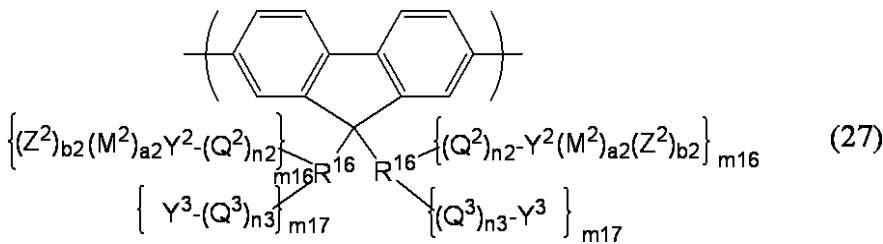
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項19に記載の積層構造体。

【請求項21】

式(15)で表される繰り返し単位が式(27)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化 2 0】



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

10

【請求項 2 2】

R^{16} で表される $(1+m16+m17)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{16} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

30

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

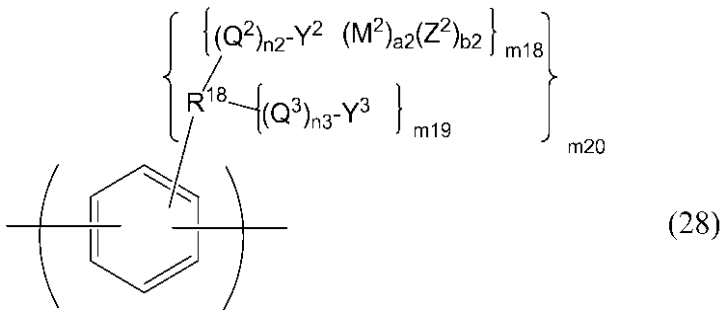
前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項21に記載の積層構造体。

40

【請求項 2 3】

式(15)で表される繰り返し単位が式(28)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化 2 1】



(式(28)中、 R^{18} は $(1 + m18 + m19)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m18$ 、 $m19$ 及び $m20$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{18} 、 $m18$ 、 $m19$ 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項 2 4】

R^{18} で表される $(1 + m18 + m19)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m18 + m19)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m18 + m19)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m18 + m19)$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m18 + m19)$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m18 + m19)$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{18} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

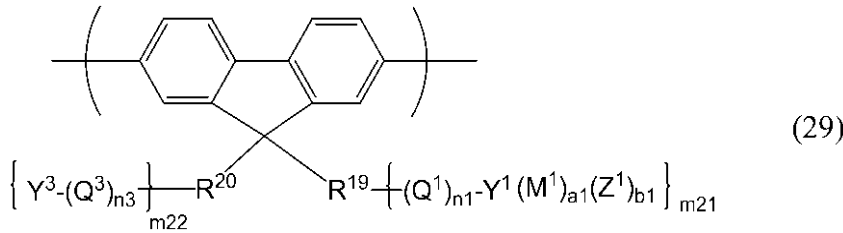
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項23に記載の積層構造体。

【請求項 2 5】

式(17)で表される繰り返し単位が式(29)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化 2 2】



(式(29)中、 R^{19} は単結合又は $(1+m21)$ 価の有機基を表し、 R^{20} は単結合又は $(1+m22)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m21$ 及び $m22$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、 R^{19} が単結合のとき $m21$ は1を表し、 R^{20} が単結合のとき $m22$ は1を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項 2 6】

R^{19} が $(1+m21)$ 価の有機基であり、 R^{20} が $(1+m22)$ 価の有機基である請求項 2 5 に記載の積層構造体。

【請求項 2 7】

R^{19} で表される $(1+m21)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m21$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m21$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m21$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m21$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m21$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{20} で表される $(1+m22)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m22$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m22$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m22$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m22$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m22$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{19} 及び R^{20} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項 2 5 に記

10

20

30

40

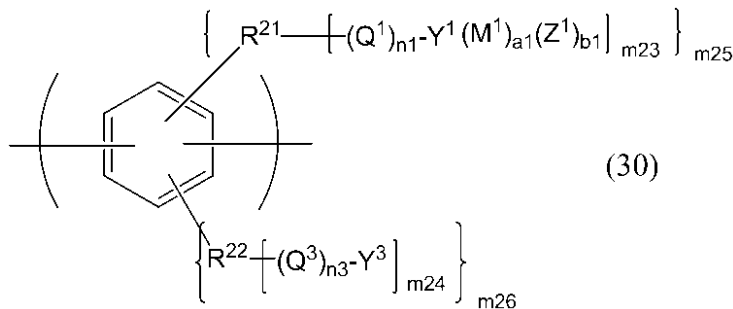
50

載の積層構造体。

【請求項 28】

式(17)で表される繰り返し単位が式(30)で表される繰り返し単位である3に記載の積層構造体。

【化 23】



(式(30)中、 R^{21} は単結合又は $(1+m23)$ 価の有機基を表し、 R^{22} は単結合又は $(1+m24)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m23$ 及び $m24$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、 R^{21} が単結合のとき $m23$ は1を表し、 R^{22} が単結合のとき $m24$ は1を表し、 $m25$ 及び $m26$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 $m23$ 、 $m24$ 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項 29】

R^{21} が $(1+m23)$ 価の有機基であり、 R^{22} が $(1+m24)$ 価の有機基である請求項28に記載の積層構造体。

【請求項 30】

R^{21} で表される $(1+m23)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m23$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m23$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{22} で表される $(1+m24)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m24$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m24$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m24$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m24$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m24$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{21} 及び R^{22} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基に

よって置換されたアミノ基であり、

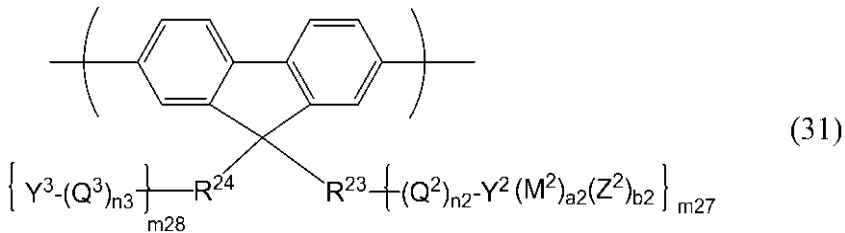
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1～3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシ基はカルボキシ基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシ基である請求項28に記載の積層構造体。

【請求項31】

式(20)で表される繰り返し単位が式(31)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化24】



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

【請求項32】

R^{23} が $(1+m27)$ 価の有機基であり、 R^{24} が $(1+m28)$ 価の有機基である請求項31に記載の積層構造体。

【請求項33】

R^{23} で表される $(1+m27)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリール基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m27$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m27$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{24} で表される $(1+m28)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m28$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリール基から $m28$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m28$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m28$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m28$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{23} 及び R^{24} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換

10

20

30

40

50

アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

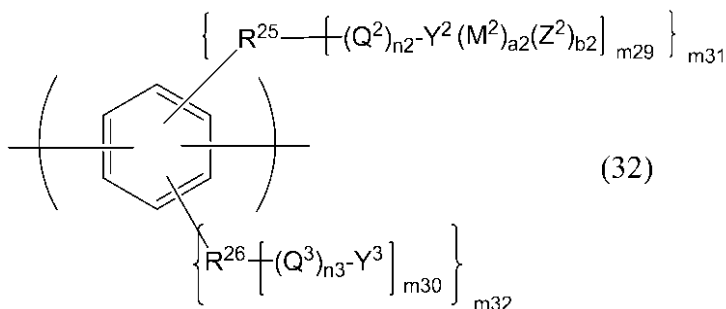
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1～3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項31に記載の積層構造体。

【請求項34】

式(20)で表される繰り返し単位が式(32)で表される繰り返し単位である請求項3に記載の積層構造体。

【化25】



(式(32)中、 R^{25} は単結合又は $(1+m29)$ 価の有機基を表し、 R^{26} は単結合又は $(1+m30)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m29$ 及び $m30$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、 R^{25} が単結合のとき $m29$ は1を表し、 R^{26} が単結合のとき $m30$ は1を表し、 $m31$ 及び $m32$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 $m29$ 、 $m30$ 、 R^{25} 、 R^{26} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項35】

R^{25} が $(1+m29)$ 価の有機基であり、 R^{26} が $(1+m30)$ 価の有機基である請求項34に記載の積層構造体。

【請求項36】

R^{25} で表される $(1+m29)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m29$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリアル基から $m29$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m29$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m29$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m29$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{26} で表される $(1+m30)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m30$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリアル基から $m30$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m30$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m30$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m30$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{25} 及び R^{26} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アリアルアルキルチオ基、アリアルアルケニル基、アリアルアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子

、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1～3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項34に記載の積層構造体。

【請求項37】

Y^1 が $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 又は $-PO_3^{2-}$ を表す請求項1に記載の積層構造体。

【請求項38】

Y^2 がカルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン又はスルホニウムカチオンを表す請求項1に記載の積層構造体。

【請求項39】

式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位を、全繰り返し単位中、15～100モル%有する請求項1に記載の積層構造体。

【請求項40】

Q^3 が式(38)で表される請求項1に記載の積層構造体。

【請求項41】

重合体が共役化合物である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項42】

重合体のポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 以上 1×10^8 以下である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項43】

重合体の最低非占有分子軌道(LUMO)の軌道エネルギーが -5.0 eV以上 -2.0 eV以下である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項44】

重合体の最高占有分子軌道(HOMO)の軌道エネルギーが -6.0 eV以上 -3.0 eV以下である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項45】

第1の電極が陰極である請求項1に記載の積層構造体。

【請求項46】

式(13)で表される繰り返し単位、式(15)で表される繰り返し単位、式(17)で表される繰り返し単位及び式(20)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する重合体。

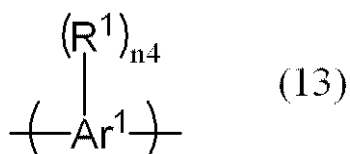
10

20

30

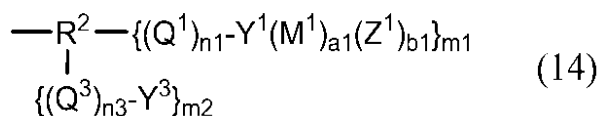
40

【化 2 6】



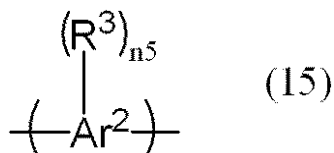
(式(13)中、 R^1 は式(14)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^1 は R^1 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n4)$ 価の芳香族基を表し、 $n4$ は1以上の整数を表し、 R^1 は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。

【化 2 7】



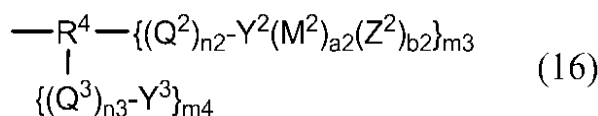
(式(14)中、 R^2 は $(1+m1+m2)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。))

【化 2 8】



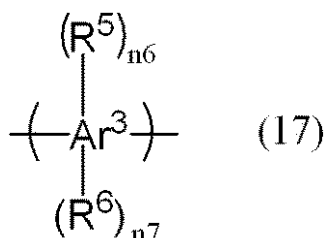
(式(15)中、 R^3 は式(16)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^2 は R^3 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n5)$ 価の芳香族基を表し、 $n5$ は1以上の整数を表し、 R^3 は複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。

【化 2 9】

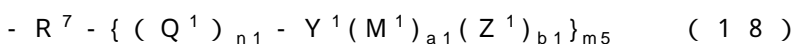


(式(16)中、 R^4 は $(1+m3+m4)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m3$ 及び $m4$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。))

【化 3 0】



(式(17)中、 R^5 は式(18)で表される基を含む1価の基であり、 R^6 は式(19)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^3 は R^5 及び R^6 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n6+n7)$ 価の芳香族基を表し、 $n6$ 及び $n7$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^5 及び R^6 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。



(式(18)中、 R^7 は単結合又は $(1+m5)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1

10

20

30

40

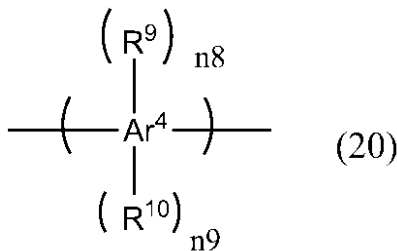
50

、 n_1 、 a_1 及び b_1 は前述と同じ意味を表し、 m_5 は1以上の整数を表し、ただし、 R^7 が単結合のとき m_5 は1を表し、 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 n_1 、 a_1 及び b_1 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

$$- R^8 - \{ (Q^3)_{n_3} - Y^3 \}_{m_6} \quad (19)$$

(式(19)中、 R^8 は単結合又は $(1+m_6)$ 価の有機基を表し、 Y^3 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_6 は1以上の整数を表し、ただし、 R^8 が単結合のとき m_6 は1を表し、 Q^3 、 Y^3 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

【化31】



(式(20)中、 R^9 は式(21)で表される基を含む1価の基であり、 R^{10} は式(22)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^4 は R^9 及び R^{10} 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n_8+n_9)$ 価の芳香族基を表し、 n_8 及び n_9 はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^9 及び R^{10} のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

$$- R^{11} - \{ (Q^2)_{n_2} - Y^2(M^2)_{a_2}(Z^2)_{b_2} \}_{m_7} \quad (21)$$

(式(21)中、 R^{11} は単結合又は $(1+m_7)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 a_2 及び b_2 は前述と同じ意味を表し、 m_7 は1以上の整数を表し、ただし、 R^{11} が単結合のとき m_7 は1を表し、 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 a_2 及び b_2 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

$$- R^{12} - \{ (Q^3)_{n_3} - Y^3 \}_{m_8} \quad (22)$$

(式(22)中、 R^{12} は単結合又は $(1+m_8)$ 価の有機基を表し、 Y^3 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_8 は1以上の整数を表し、ただし、 R^{12} が単結合のとき m_8 は1を表し、 Q^3 、 Y^3 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項47】

R^1 が式(14)で表される基又は式： $-B^1-A^1$ (式中、 A^1 は式(14)で表される基を表し、 B^1 は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルキレン基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基、置換基を有し若しくは有さないイミノ基、置換基を有し若しくは有さないシリレン基、置換基を有し若しくは有さないエテニレン基、エチニレン基又はヘテロ原子を表す)で表される基であり、

Ar^1 が R^1 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、

R^2 で表される $(1+m_1+m_2)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から (m_1+m_2) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から (m_1+m_2) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から (m_1+m_2) 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から (m_1+m_2)

10

20

30

40

50

)個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から ($m_1 + m_2$)
)個の水素原子を除いた基であり、

R^3 が式(16)で表される基又は式: $-B^2 - A^2$ (式中、 A^2 は式(16)で表される基を表し、 B^2 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

Ar^2 が R^3 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、

R^4 で表される ($1 + m_3 + m_4$) 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から ($m_3 + m_4$) 個の水素原子を除いた基であり、

R^5 が式(18)で表される基又は式: $-B^3 - A^3$ (式中、 A^3 は式(18)で表される基を表し、 B^3 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

R^6 が式(19)で表される基又は式: $-B^4 - A^4$ (式中、 A^4 は式(19)で表される基を表し、 B^4 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

Ar^3 が R^5 及び R^6 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、

R^7 で表される ($1 + m_5$) 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から m_5 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から m_5 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から m_5 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_5 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_5 個の水素原子を除いた基であり、

R^8 で表される ($1 + m_6$) 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基から m_6 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基から m_6 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から m_6 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_6 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_6 個の水素原子を除いた基であり、

R^9 が式(21)で表される基又は式: $-B^5 - A^5$ (式中、 A^5 は式(21)で表される基を表し、 B^5 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

R^{10} が式(22)で表される基又は式: $-B^6 - A^6$ (式中、 A^6 は式(22)で表される基を表し、 B^6 は B^1 と同じ意味を表す)で表される基であり、

Ar^4 が R^9 及び R^{10} 以外の置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよく、

R^{11} で表される $(1 + m7)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m7$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m7$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m7$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m7$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m7$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{12} で表される $(1 + m8)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m8$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m8$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m8$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m8$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m8$ 個の水素原子を除いた基であり、

B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 、 B^5 及び B^6 の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよく、

R^2 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

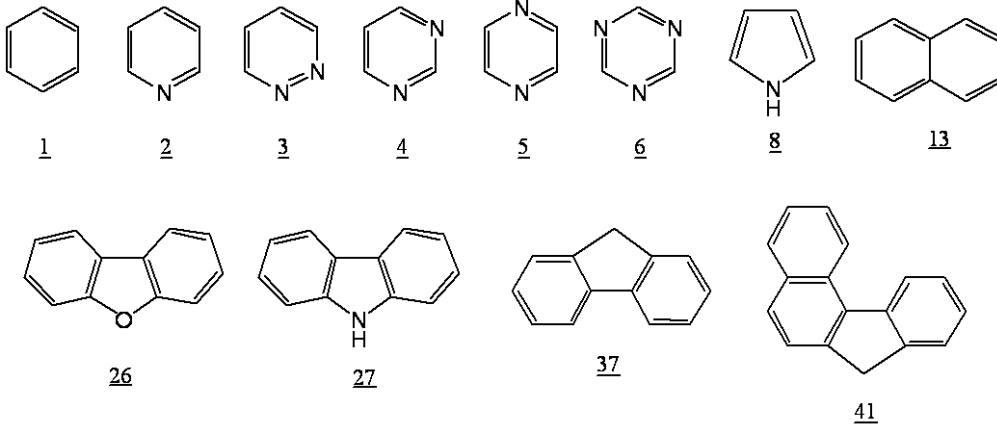
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項46に記載の重合体。

【請求項48】

$A r^1$ で表される $(2 + n4)$ 価の芳香族基が、式1~6、8、13、26、27、37又は41で表される環から水素原子を $(2 + n4)$ 個除いた基である請求項46に記載の重合体。

【化 3 2】

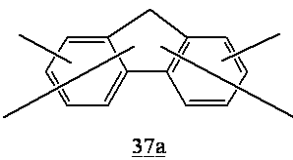


10

【請求項 4 9】

n_4 が 2 であり、 Ar^1 が式 3 7 a で表される基である請求項 4 6 に記載の重合体。

【化 3 3】

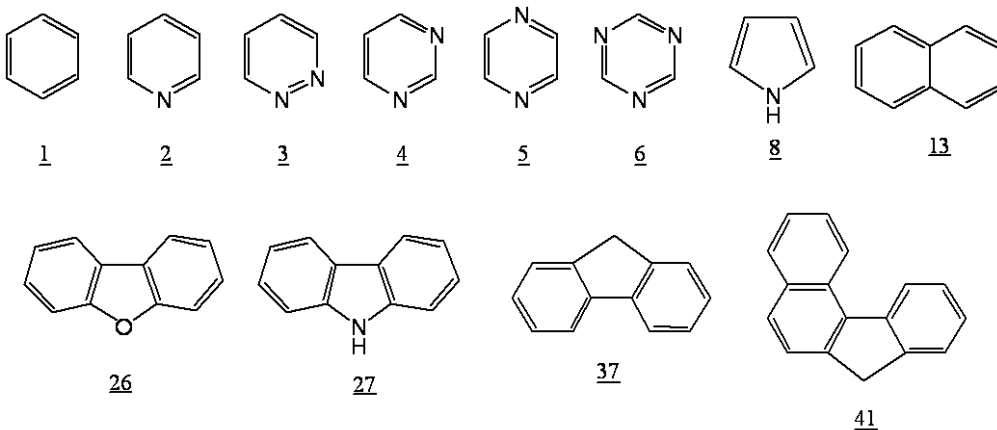


20

【請求項 5 0】

Ar^2 で表される $(2 + n_5)$ 個の芳香族基が、式 1 ~ 6、8、13、26、27、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n_5)$ 個除いた基である請求項 4 6 に記載の重合体。

【化 3 4】

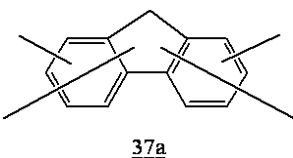


30

【請求項 5 1】

n_5 が 2 であり、 Ar^2 が式 3 7 a で表される基である請求項 4 6 に記載の重合体。

【化 3 5】

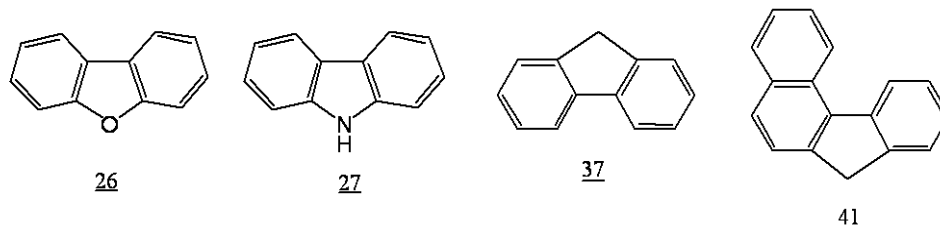
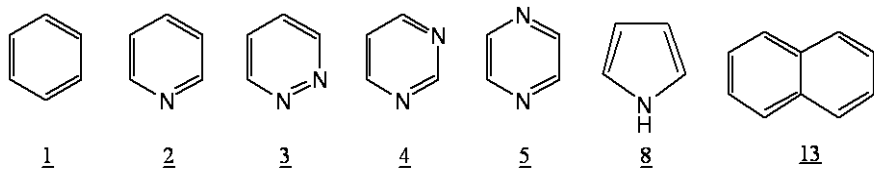


40

【請求項 5 2】

Ar^3 で表される $(2 + n_6 + n_7)$ 個の芳香族基が、式 1 ~ 5、8、13、26、27、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた基である請求項 4 6 に記載の重合体。

【化 3 6】

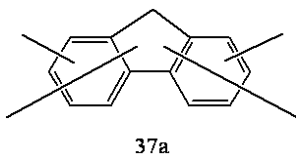


10

【請求項 5 3】

n_6 及び n_7 が 1 であり、 Ar^3 が式 3 7 a で表される基である請求項 4 6 に記載の重合体。

【化 3 7】

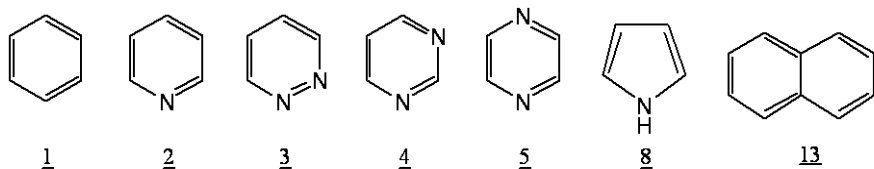


20

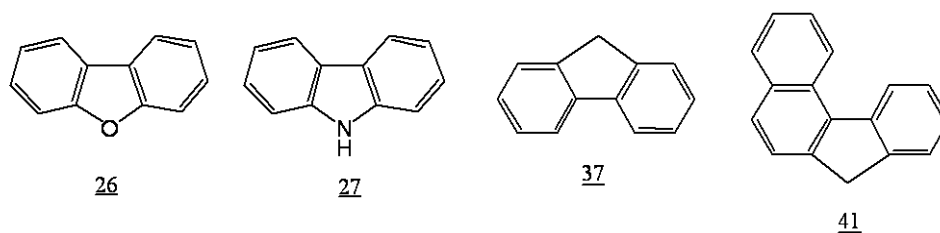
【請求項 5 4】

Ar^4 で表される $(2 + n_8 + n_9)$ 個の芳香族基が、式 1 ~ 5、8、13、26、27、37 又は 41 で表される環から水素原子を $(2 + n_{10} + n_{11})$ 個除いた基である請求項 4 6 に記載の重合体。

【化 3 8】



30

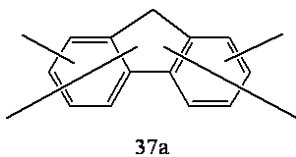


【請求項 5 5】

n_8 及び n_9 が 1 であり、 Ar^4 が式 3 7 a で表される基である請求項 4 6 に記載の重合体。

40

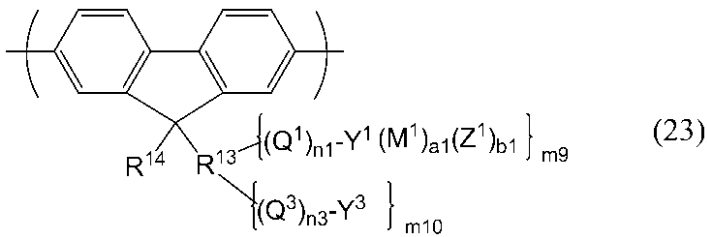
【化 3 9】



【請求項 5 6】

式 (1 3) で表される繰り返し単位が式 (2 3) で表される繰り返し単位である請求項 4 6 に記載の重合体。

【化 4 0】



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

10

【請求項57】

R^{13} で表される $(1 + m_9 + m_{10})$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{14} で表される1価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基であり、

R^{13} 及び R^{14} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

30

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

40

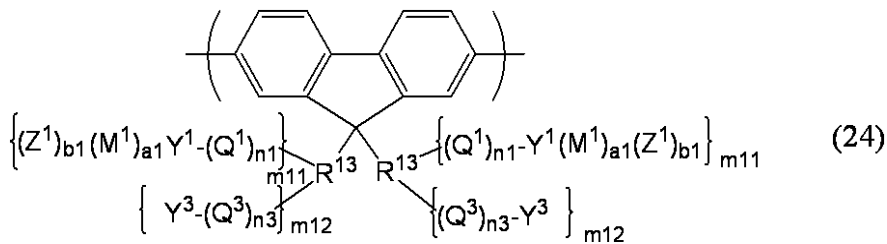
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項56に記載の重合体。

【請求項58】

式(13)で表される繰り返し単位が式(24)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

【化 4 1】



(式(24)中、 R^{13} は $(1 + m_{11} + m_{12})$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_{11} 及び m_{12} はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{13} 、 m_{11} 、 m_{12} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

10

【請求項 5 9】

R^{13} で表される $(1 + m_{11} + m_{12})$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_{11} + m_{12})$ 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{13} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

30

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

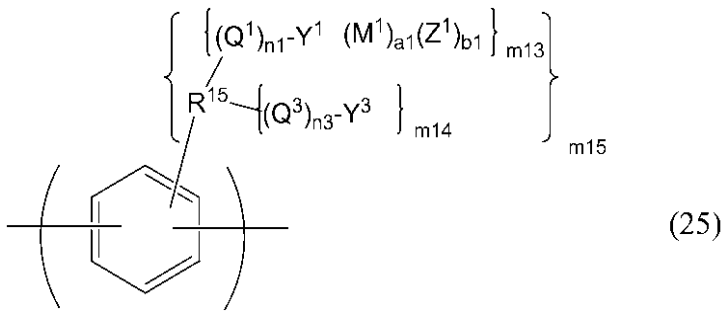
前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項58に記載の重合体。

40

【請求項 6 0】

式(13)で表される繰り返し単位が式(25)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

【化 4 2】



(25)

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

【請求項 6 1】

R^{15} で表される $(1 + m13 + m14)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m13 + m14)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m13 + m14)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m13 + m14)$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m13 + m14)$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m13 + m14)$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{15} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

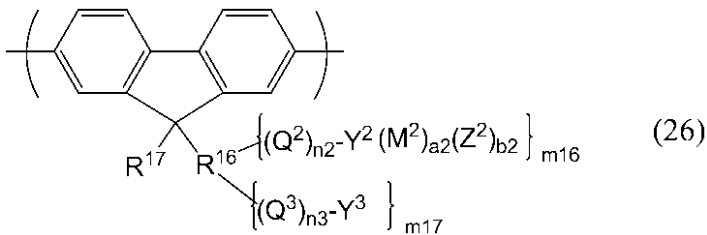
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項60に記載の重合体。

【請求項 6 2】

式(15)で表される繰り返し単位が式(26)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

【化 4 3】



(式(26)中、 R^{16} は $(1+m16+m17)$ 価の有機基を表し、 R^{17} は1価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m16$ 及び $m17$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{14} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項63】

R^{16} で表される $(1+m16+m17)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m16+m17)$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{17} で表される1価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基であり、

R^{16} 及び R^{17} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項62に記載の重合体。

【請求項64】

式(15)で表される繰り返し単位が式(27)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

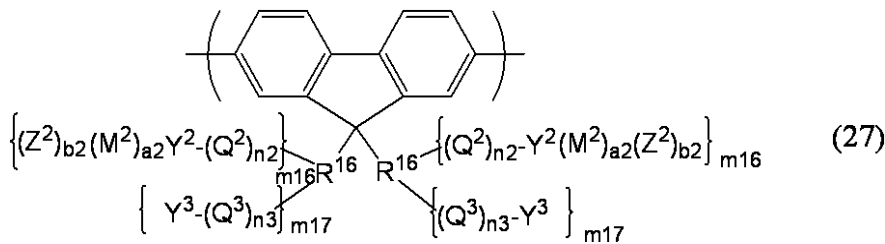
10

20

30

40

【化 4 4】



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

10

【請求項65】

R^{16} で表される $(1 + m16 + m17)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m16 + m17)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m16 + m17)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m16 + m17)$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m16 + m17)$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m16 + m17)$ 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{16} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

30

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

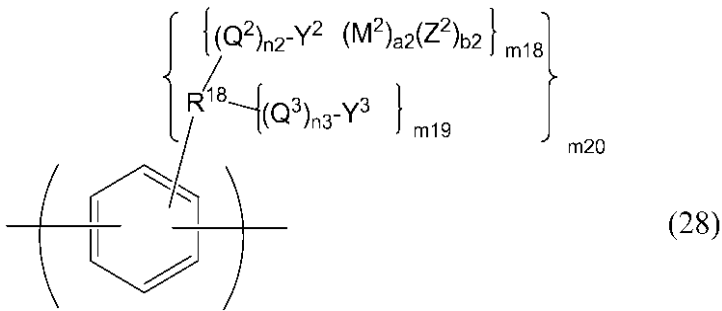
前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項64に記載の重合体。

40

【請求項66】

式(15)で表される繰り返し単位が式(28)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

【化 4 5】



(式(28)中、 R^{18} は $(1+m18+m19)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m18$ 、 $m19$ 及び $m20$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{18} 、 $m18$ 、 $m19$ 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項67】

R^{18} で表される $(1+m18+m19)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m18+m19)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m18+m19)$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m18+m19)$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m18+m19)$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m18+m19)$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{18} が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

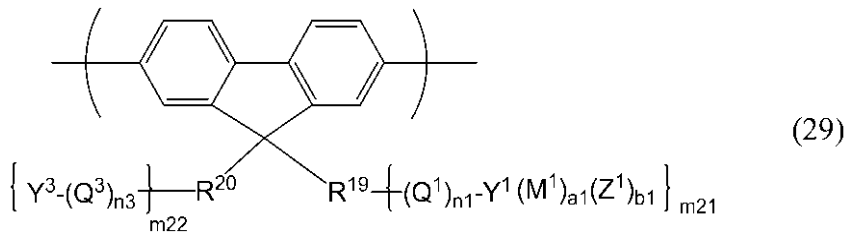
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項66に記載の重合体。

【請求項68】

式(17)で表される繰り返し単位が式(29)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

【化 4 6】



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

10

【請求項69】

R^{19} が $(1+m_{21})$ 価の有機基であり、 R^{20} が $(1+m_{22})$ 価の有機基である請求項68に記載の重合体。

【請求項70】

R^{19} で表される $(1+m_{21})$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から m_{21} 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から m_{21} 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から m_{21} 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_{21} 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_{21} 個の水素原子を除いた基であり、

20

R^{20} で表される $(1+m_{22})$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から m_{22} 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から m_{22} 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から m_{22} 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_{22} 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_{22} 個の水素原子を除いた基であり、

30

R^{19} 及び R^{20} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

40

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項68に記

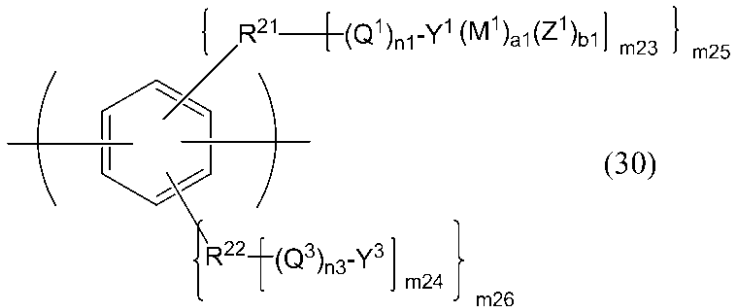
50

載の重合体。

【請求項 7 1】

式(17)で表される繰り返し単位が式(30)で表される繰り返し単位である請求項 4 6に記載の重合体。

【化 4 7】



(式(30)中、 R^{21} は単結合又は $(1+m23)$ 価の有機基を表し、 R^{22} は単結合又は $(1+m24)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m23$ 及び $m24$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、 R^{21} が単結合のとき $m23$ は1を表し、 R^{22} が単結合のとき $m24$ は1を表し、 $m25$ 及び $m26$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 $m23$ 、 $m24$ 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

10

20

【請求項 7 2】

R^{21} が $(1+m23)$ 価の有機基であり、 R^{22} が $(1+m24)$ 価の有機基である請求項 7 1に記載の重合体。

【請求項 7 3】

R^{21} で表される $(1+m23)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m23$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m23$ 個の水素原子を除いた基であり、

30

R^{22} で表される $(1+m24)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m24$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m24$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m24$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m24$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m24$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{21} 及び R^{22} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

40

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基に

50

よって置換されたアミノ基であり、

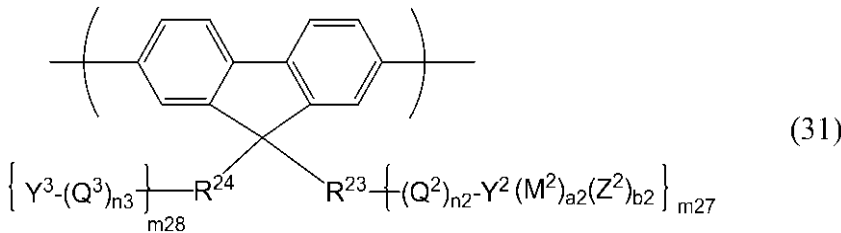
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1～3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシ基はカルボキシ基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシ基である請求項71に記載の重合体。

【請求項74】

式(20)で表される繰り返し単位が式(31)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

【化48】



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

【請求項75】

R^{23} が $(1+m27)$ 価の有機基であり、 R^{24} が $(1+m28)$ 価の有機基である請求項74に記載の重合体。

【請求項76】

R^{23} で表される $(1+m27)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリール基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m27$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m27$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{24} で表される $(1+m28)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m28$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリール基から $m28$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m28$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m28$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m28$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{23} 及び R^{24} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、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、置換

10

20

30

40

50

アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

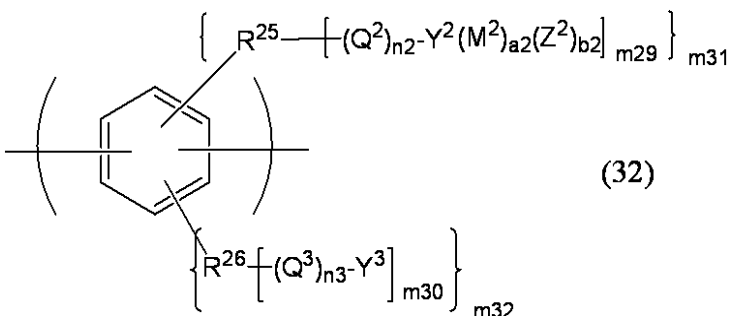
前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1～3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項74に記載の重合体。

【請求項77】

式(20)で表される繰り返し単位が式(32)で表される繰り返し単位である請求項46に記載の重合体。

【化49】



(式(32)中、 R^{25} は単結合又は $(1+m29)$ 価の有機基を表し、 R^{26} は単結合又は $(1+m30)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m29$ 及び $m30$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、 R^{25} が単結合のとき $m29$ は1を表し、 R^{26} が単結合のとき $m30$ は1を表し、 $m31$ 及び $m32$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 $m29$ 、 $m30$ 、 R^{25} 、 R^{26} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【請求項78】

R^{25} が $(1+m29)$ 価の有機基であり、 R^{26} が $(1+m30)$ 価の有機基である請求項77に記載の重合体。

【請求項79】

R^{25} で表される $(1+m29)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m29$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリアル基から $m29$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m29$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m29$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m29$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{26} で表される $(1+m30)$ 価の有機基が置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～20のアルキル基から $m30$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～30のアリアル基から $m30$ 個の水素原子を除いた基、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から $m30$ 個の水素原子を除いた基、炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m30$ 個の水素原子を除いた基又は炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m30$ 個の水素原子を除いた基であり、

R^{25} 及び R^{26} の少なくとも1種が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アリアルアルキルチオ基、アリアルアルケニル基、アリアルアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子

、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基又はニトロ基であり、該置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよく、ただし、該置換基は、炭素原子を含む置換基である場合、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、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、置換アミノ基、置換シリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基であり、

前記置換アミノ基はアミノ基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基であり、

前記置換シリル基はシリル基の中の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1～3個の基によって置換されたシリル基であり、

前記置換カルボキシル基はカルボキシル基中の水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシル基である請求項77に記載の重合体。

【請求項80】

Y^1 が $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 又は $-PO_3^{2-}$ を表す請求項46に記載の重合体。

【請求項81】

Y^2 がカルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン又はスルホニウムカチオンを表す請求項46に記載の重合体。

【請求項82】

式(13)で表される繰り返し単位、式(15)で表される繰り返し単位、式(17)で表される繰り返し単位及び式(20)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を、全繰り返し単位中、15～100モル%有する請求項46に記載の重合体。

【請求項83】

Q^3 が式(38)で表される請求項46に記載の重合体。

$-CH_2-$ (38)

【請求項84】

共役化合物である請求項46に記載の重合体。

【請求項85】

ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 以上 1×10^8 以下である請求項46に記載の重合体。

【請求項86】

最低非占有分子軌道(LUMO)の軌道エネルギーが $-5.0 eV$ 以上 $-2.0 eV$ 以下である請求項46に記載の重合体。

【請求項87】

最高占有分子軌道(HOMO)の軌道エネルギーが $-6.0 eV$ 以上 $-3.0 eV$ 以下である請求項46に記載の重合体。

【請求項88】

請求項1に記載の積層構造体を含む電界発光素子。

【請求項89】

請求項1に記載の積層構造体を含む光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は積層構造体、該積層構造体に用いられる重合体、並びに該積層構造体を含む電界発光素子及び光電変換素子に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特表2003-530676号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、上記電界発光素子の輝度は未だ十分なものではなかった。

本発明の目的は、高輝度で発光する電界発光素子を与える、又は、高光電変換効率の光電変換素子を与える積層構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

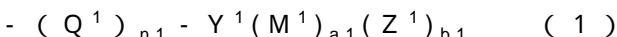
【0005】

本発明者らは、以下の積層構造体、重合体、電界発光素子及び光電変換素子によって上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】

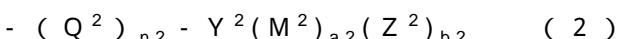
即ち、本発明は第一に、第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極と該第2の電極との間に位置する発光層若しくは電荷分離層と、該発光層若しくは該電荷分離層と該第1の電極との間に位置し、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位を有する重合体を含む層と、を有する積層構造体を提供する。

【0007】



(式(1)中、 Q^1 は2価の有機基を表し、 Y^1 は、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 又は $-B(R^1)_3^-$ を表し、 M^1 は金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンを表し、 Z^1 は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- を表し、 $n1$ は0以上の整数を表し、 $a1$ は1以上の整数を表し、 $b1$ は0以上の整数を表し、ただし、 $a1$ 及び $b1$ は、式(1)で表される基の電荷が0となるように選択され、 R^1 は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~50のアリール基を表し、 R^a は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~50のアリール基を表し、 Q^1 、 M^1 及び Z^1 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【0008】



(式(2)中、 Q^2 は2価の有機基を表し、 Y^2 はカルボカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表し、 M^2 は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- を表し、 Z^2 は金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンを表し、 $n2$ は0以上の整数を表し、 $a2$ は1以上の整数を表し、 $b2$ は0以上の整数を表し、ただし、 $a2$ 及び $b2$ は、式(2)で表され

10

20

30

40

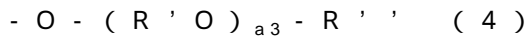
50

る基の電荷が0となるように選択され、R^bは置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～50のアリール基を表し、Q²、M²及びZ²のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。

【0009】



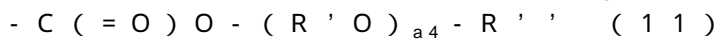
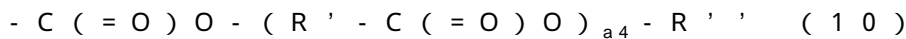
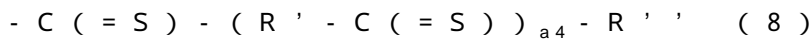
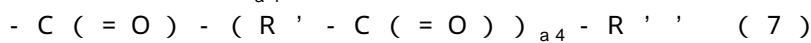
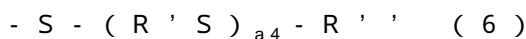
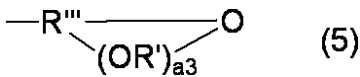
(式(3)中、Q³は2価の有機基を表し、Y³は-CN又は式(4)～(12)のいずれかで表される基を表し、n₃は0以上の整数を表す。



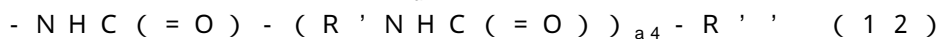
10

【0010】

【化1】



20



(式(4)～(12)中、R'は置換基を有し又は有さない2価の炭化水素基を表し、R''は水素原子、置換基を有し若しくは有さない1価の炭化水素基、-COOH、-SO₃H、-OH、-SH、-NR^o₂、-CN又は-C(=O)NR^o₂を表し、R'''は置換基を有し若しくは有さない3価の炭化水素基を表し、a₃は1以上の整数を表し、a₄は0以上の整数を表し、R^oは置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1～30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6～50のアリール基を表し、R'、R''及びR'''のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

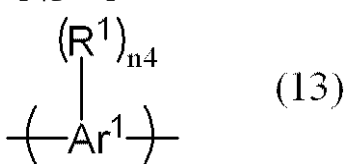
【0011】

本発明は第二に、式(13)で表される繰り返し単位、式(15)で表される繰り返し単位、式(17)で表される繰り返し単位及び式(20)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する重合体を提供する。

30

【0012】

【化2】

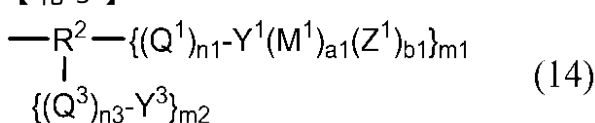


(式(13)中、R¹は式(14)で表される基を含む1価の基であり、Ar¹はR¹以外の置換基を有し又は有さない(2+n₄)価の芳香族基を表し、n₄は1以上の整数を表し、R¹は複数個ある場合、同一でも異なってもよい。

40

【0013】

【化3】



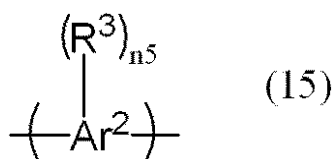
(式(14)中、R²は(1+m₁+m₂)価の有機基を表し、Q¹、Q³、Y¹、M¹、Z¹、Y³、n₁、a₁、b₁及びn₃は前述と同じ意味を表し、m₁及びm₂はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、Q¹、Q³、Y¹、M¹、Z¹、Y³、n₁、a₁、b₁及びn₃の

50

おのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

【0014】

【化4】

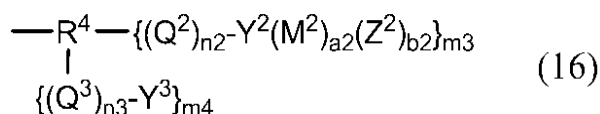


(式(15)中、 R^3 は式(16)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^2 は R^3 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n5)$ 価の芳香族基を表し、 $n5$ は1以上の整数を表し、 R^3 は複数個ある場合、同一でも異なってもよい。

10

【0015】

【化5】

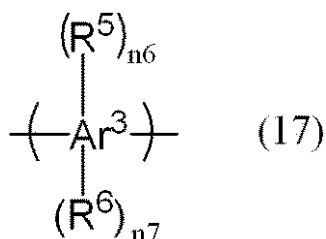


(式(16)中、 R^4 は $(1+m3+m4)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m3$ 及び $m4$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

20

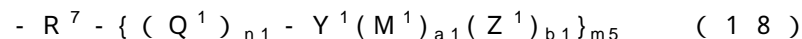
【0016】

【化6】



(式(17)中、 R^5 は式(18)で表される基を含む1価の基であり、 R^6 は式(19)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^3 は R^5 及び R^6 以外の置換基を有し又は有さない $(2+n6+n7)$ 価の芳香族基を表し、 $n6$ 及び $n7$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^5 及び R^6 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。

30



(式(18)中、 R^7 は単結合又は $(1+m5)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 及び $b1$ は前述と同じ意味を表し、 $m5$ は1以上の整数を表し、ただし、 R^7 が単結合のとき $m5$ は1を表し、 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 及び $b1$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

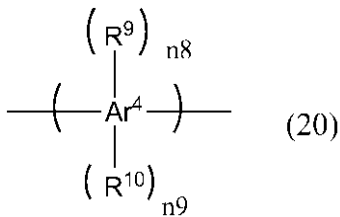
40



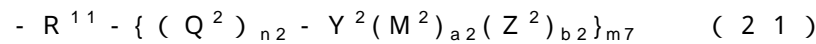
(式(19)中、 R^8 は単結合又は $(1+m6)$ 価の有機基を表し、 Y^3 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m6$ は1以上の整数を表し、ただし、 R^8 が単結合のとき $m6$ は1を表し、 Q^3 、 Y^3 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。))

【0017】

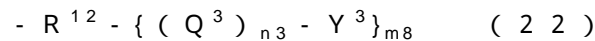
【化 7】



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



(式(21)中、 R^{11} は単結合又は $(1+m7)$ 価の有機基を表し、 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 及び $b2$ は前述と同じ意味を表し、 $m7$ は1以上の整数を表し、ただし、 R^{11} が単結合のとき $m7$ は1を表し、 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 及び $b2$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)



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

【0018】

本発明は第三に、前記積層構造体を含む電界発光素子を提供する。

【0019】

本発明は第四に、前記積層構造体を含む光電変換素子を提供する。

【発明の効果】

【0020】

本発明の積層構造体を用いれば、輝度が高い電界発光素子、高光電変換効率の光電変換素子を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】

<重合体>

本発明に用いられる重合体は、前記式(1)で表される基及び前記式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と前記式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位を有する。該重合体としては、式(1)で表される基と式(3)で表される基とを含む繰り返し単位を有する重合体；式(2)で表される基と式(3)で表される基とを含む繰り返し単位を有する重合体；式(1)で表される基及び式(2)で表される基と式(3)で表される基とを含む繰り返し単位を有する重合体等が挙げられる。該重合体は、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位を、全繰り返し単位中、15~100モル%有することが好ましい。

【0023】

前記重合体中の繰り返し単位は、式(1)で表される基を2種類以上含んでいてもよく、式(2)で表される基を2種類以上含んでいてもよく、式(3)で表される基を2種類以上含んでいてもよい。

【0024】

10

20

30

40

50

- 式(1)で表される基 -

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

【0025】

前記置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基及びニトロ基等が挙げられ、前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。これらのうち、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基及びニトロ基以外の置換基は炭素原子を含む。

【0026】

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

【0027】

アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基でもよい。アルキル基の炭素原子数は通常1~20であり、1~10が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等が挙げられる。前記アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アルキル基としては、トリフルオロ

メチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。なお、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基が挙げられる。

【0028】

アルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルオキシ基であってもよく、置換基を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は通常1~20であり、1~10が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘブチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基等が挙げられる。前記アルコキシ基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基等が挙げられる。また、該アルコキシ基には、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基も含まれる。なお、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘブチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基が挙げられる。

10

20

【0029】

アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルチオ基であってもよく、置換基を有していてもよい。アルキルチオ基の炭素原子数は通常1~20であり、1~10が好ましい。アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘブチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基等が挙げられる。前記アルキルチオ基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アルキルチオ基としては、トリフルオロメチルチオ基等が挙げられる。

30

40

【0030】

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

【0031】

前記アリール基のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基としては、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、イソプロピルオキシフェニル基、ブトキシフェニル基、イソブトキシフェニル基、*s*-ブトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェニル基、ペンチルオキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、ヘブチルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、2-エチルヘキシルオキシフェニル基、ノニルオキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェニル基、ラウリルオキシフェニル基等が挙げられる。

50

【0032】

前記アリール基のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基としては、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基等が挙げられる。

【0033】

アリールオキシ基は、炭素原子数が通常6～60であり、7～48であることが好ましい。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基の中では、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

10

【0034】

前記アリールオキシ基のうち、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基としては、メトキシフェノキシ基、エトキシフェノキシ基、プロピルオキシフェノキシ基、イソプロピルオキシフェノキシ基、ブトキシフェノキシ基、イソブトキシフェノキシ基、*s*-ブトキシフェノキシ基、*t*-ブトキシフェノキシ基、ペンチルオキシフェノキシ基、ヘキシルオキシフェノキシ基、シクロヘキシルオキシフェノキシ基、ヘプチルオキシフェノキシ基、オクチルオキシフェノキシ基、2-エチルヘキシルオキシフェノキシ基、ノニルオキシフェノキシ基、デシルオキシフェノキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェノキシ基、ラウリルオキシフェノキシ基等が挙げられる。

20

【0035】

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

30

【0036】

アリールチオ基は、例えば、前述のアリール基に硫黄元素が結合した基である。アリールチオ基は、前記アリール基の芳香環上に置換基を有していてもよい。アリールチオ基は、炭素原子数が通常6～60であり、6～30であることが好ましい。アリールチオ基としては、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基等が挙げられる。

【0037】

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

40

【0038】

アリールアルコキシ基は、例えば、前述のアリール基に前述のアルコキシ基が結合した基である。アリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよい。アリールアルコキシ基は、炭素原子数が通常7～60であり、7～30であることが好ましい。アリールアルコキシ基としては、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

50

チル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基等が挙げられる。

【0039】

アリールアルキルチオ基は、例えば、前述のアリール基に前述のアルキルチオ基が結合した基である。アリールアルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。アリールアルキルチオ基は、炭素原子数が通常7～60であり、7～30であることが好ましい。アリールアルキルチオ基としては、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 - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基等が挙げられる。

【0040】

アリールアルケニル基は、例えば、前述のアリール基にアルケニル基が結合した基である。アリールアルケニル基は、炭素原子数が通常8～60であり、8～30であることが好ましい。アリールアルケニル基としては、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 - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。なお、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基としては、例えば、ビニル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、1 - ペンテニル基、2 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、2 - ヘキセニル基、1 - オクテニル基が挙げられる。

【0041】

アリールアルキニル基は、例えば、前述のアリール基にアルキニル基が結合した基である。アリールアルキニル基は、炭素原子数が通常8～60であり、8～30であることが好ましい。アリールアルキニル基としては、フェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、2 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。なお、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1 - プロピニル基、2 - プロピニル基、1 - ブチニル基、2 - ブチニル基、1 - ペンチニル基、2 - ペンチニル基、1 - ヘキシニル基、2 - ヘキシニル基、1 - オクチニル基が挙げられる。

【0042】

置換アミノ基としては、アミノ基の中の少なくとも1個の水素原子が、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1個の複素環基からなる群から選択される1又は2個の基によって置換されたアミノ基が好ましい。該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1個の複素環基は置換基を有していてもよい。置換アミノ基の炭素原子数は、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1個の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数を含めないで通常1～60であり、2～48が好ましい。置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、s - ブチルアミノ基、t - ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7 - ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1 - ナフチルアミノ基、2 - ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジニルアミノ基、トリアジニルアミノ基、(フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基

10

20

30

40

50

、(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基等が挙げられる。

【0043】

置換シリル基としては、シリル基の中の少なくとも1個の水素原子が、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基からなる群から選択される1~3個の基によって置換されたシリル基が挙げられる。該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換シリル基の炭素原子数は、該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数を含めないで通常1~60であり、3~48が好ましい。なお、置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリスプロピルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、イソプロピルジエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、(フェニル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル)シリル基、(フェニル-C₁~C₁₂アルキル)ジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ(p-キシリル)シリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等が挙げられる。

【0044】

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

【0045】

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

【0046】

アシルオキシ基は、炭素原子数が通常2~20であり、2~18であることが好ましい。アシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

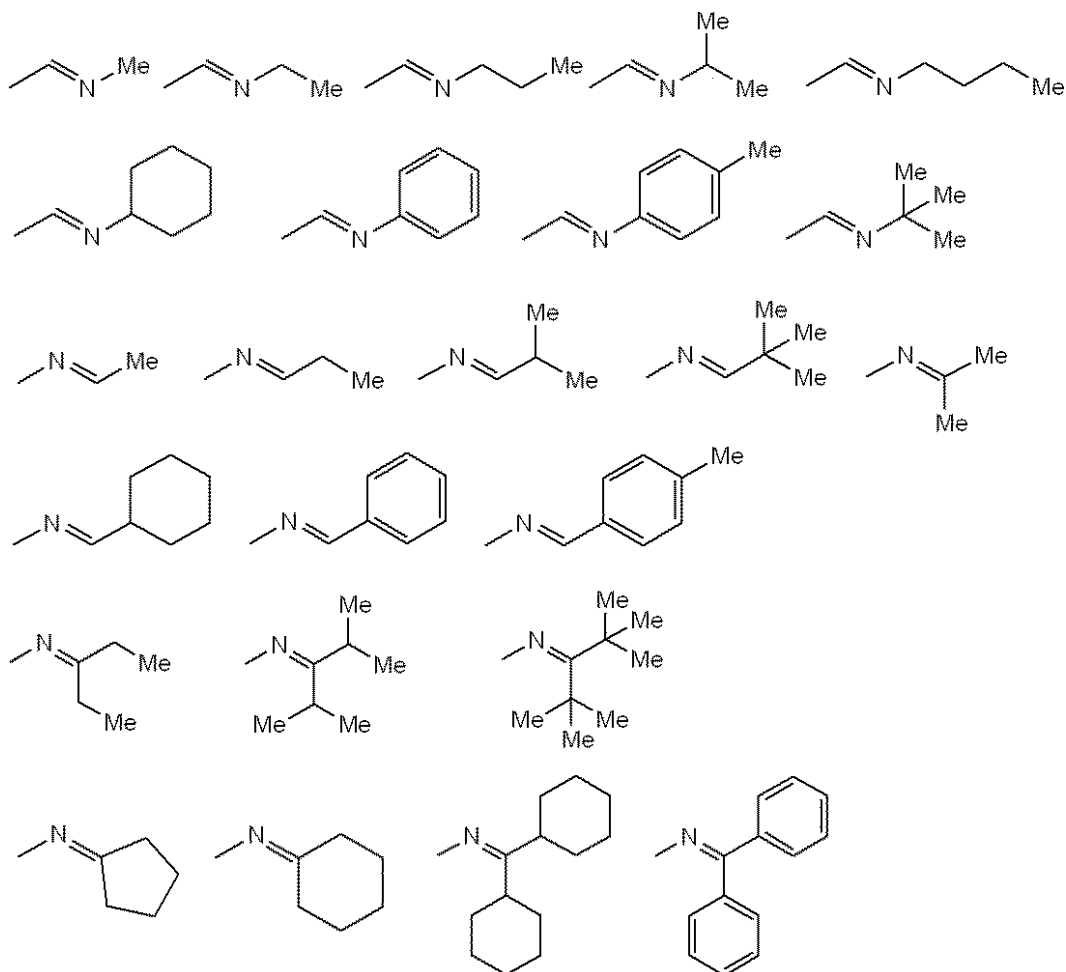
【0047】

イミン残基は、式：H-N=C<及び式：-N=CH-の少なくとも一方で表される構造を有するイミン化合物から、この構造中の水素原子1個を除いた残基を意味する。このようなイミン化合物としては、例えば、アルジミン、ケチミン及びアルジミン中の窒素原子に結合した水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基等で置換された化合物が挙げられる。イミン残基の炭素原子数は、通常2~20であり、2~18が好ましい。イミン残基としては、例えば、一般式：-CR₂=N-R又は一般式：-N=C(R)₂(式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、又はアリールアルキニル基を表し、Rは独立に、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、又はアリールアルキニル基を表し、ただし、Rが2個存在する場合、2個のRは相互に結合し一体となって2価の基、例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素原子数2~18のアル

キレン基として環を形成してもよい。) で表される基が挙げられる。イミン残基としては、以下の基が挙げられる。

【0048】

【化8】



10

20

30

(式中、Meはメチル基を示し、以下、同様である。)

【0049】

アミド基は、炭素原子数が通常1~20であり、2~18であることが好ましい。アミド基としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基等が挙げられる。

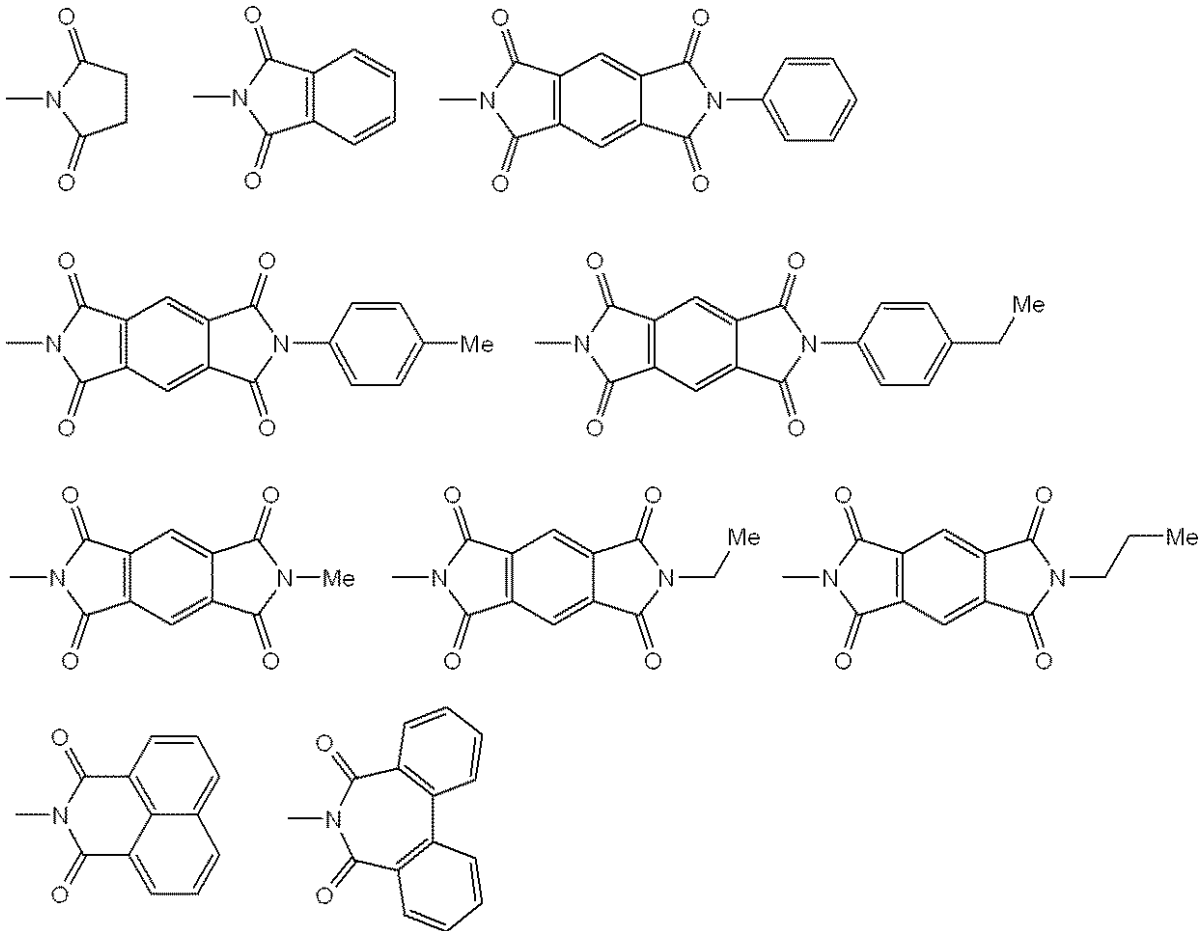
【0050】

酸イミド基は、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基であり、炭素原子数が通常4~20であり、4~18であることが好ましい。酸イミド基としては、以下の基が挙げられる。

40

【0051】

【化 9】



10

20

【0052】

1 価の複素環基とは、複素環式化合物から水素原子 1 個を除いた残りの原子団をいう。ここで、複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素として、炭素原子だけでなく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子、ヒ素原子等のヘテロ原子を含む有機化合物をいう。1 価の複素環基は置換基を有していてもよい。1 価の複素環基は、炭素原子数が通常 3 ~ 6 0 であり、3 ~ 2 0 が好ましい。なお、1 価の複素環基の炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まないものとする。このような 1 価の複素環基としては、例えば、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジニル基、ピベリジニル基、キノリル基、イソキノリル基が挙げられ、中でも、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。なお、1 価の複素環基としては、1 価の芳香族複素環基が好ましい。

30

【0053】

置換カルボキシル基とは、カルボキシル基中の水素原子が、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は 1 価の複素環基で置換されたカルボキシル基、すなわち、式： $-C(=O)OR^*$ （式中、 R^* はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は 1 価の複素環基）で表される基である。置換オキシカルボニル基は、炭素原子数が通常 2 ~ 6 0 であり、2 ~ 4 8 であることが好ましい。前記アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は 1 価の複素環基は、置換基を有していてもよい。なお、上記炭素原子数には、前記アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は 1 価の複素環基が有していてもよい置換基の炭素原子数は含まないものとする。置換カルボキシル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*s*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘ

40

50

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、パーフルオロプトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0054】

式(1)中、 Y^1 は、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 又は $-B(R)_3^-$ を表す。 Y^1 としては、重合体の酸性度の観点からは $-CO_2^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ が好ましく、 $-CO_2^-$ がより好ましく、重合体の安定性の観点からは、 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 又は $-PO_3^{2-}$ が好ましい。 R は、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~50のアリール基を表すが、これらの基が有していてもよい置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。 R としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数1~20のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられる。

10

20

【0055】

式(1)中、 M^1 は金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンを表す。金属カチオンとしては、1価、2価又は3価のイオンが好ましく、Li、Na、K、Cs、Be、Mg、Ca、Ba、Ag、Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Mn、Pb、Sn、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zr等のイオンが挙げられ、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} が好ましい。また、アンモニウムイオンが有していてもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素原子数1~10のアルキル基が挙げられる。

30

【0056】

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

【0057】

式(1)中、 n_1 は0以上の整数を表し、原料モノマーの合成の観点から、好ましくは0から8の整数であり、より好ましくは0から2の整数である。

【0058】

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

【0059】

a_1 及び b_1 は、式(1)で表される基の電荷が0となるように選択される。例えば、 Y^1 が $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 又は $-B(R)_3^-$ であり、 M^1 が1価の金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンであり、 Z^1 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合は、 $a_1 = b_1 + 1$ を満たすように選択される。 Y^1 が $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 又は $-B(R)_3^-$ であり、 M^1 が2価の金属カチオンであり、 Z^1 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合は、 $b_1 = 2 \times a_1 - 1$ を満たすように選択される。 Y^1 が $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、又は $-PO_3^{2-}$ であり、 M^1 が3価の金属カチオンであり、

40

50

Z^1 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合は、 $b1 = 3 \times a1 - 1$ を満たすように選択される。 Y^1 が $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 又は $-B(R^a)_3^-$ であり、 M^1 が1価の金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンであり、 Z^1 が SO_4^{2-} 又は HPO_4^{2-} である場合には、 $a1 = 2 \times b1 + 1$ を満たすように選択される。 $a1$ と $b1$ との関係を表す上記のいずれの数式においても、 $a1$ は好ましくは1から5の整数であり、より好ましくは1又は2である。

【0060】

R^a は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~50のアリール基を表すが、これらの基が有していてもよい置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。 R^a としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数1~20のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられる。

10

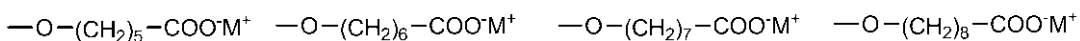
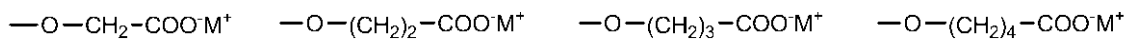
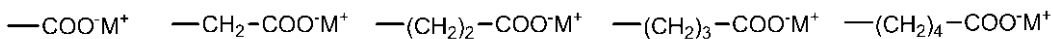
【0061】

前記式(1)で表される基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

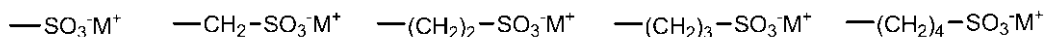
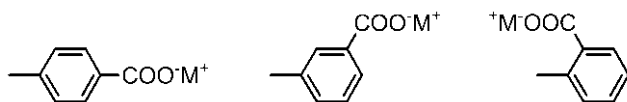
20

【0062】

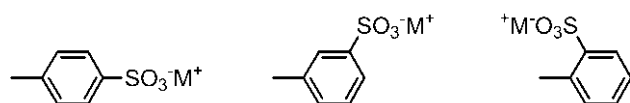
【化10】



30



40



$M = Li, Na, K, Cs, N(CH_3)_4$

【0063】

- 式(2)で表される基 -

50

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

【0064】

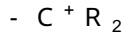
前記 Q^2 で表される2価の有機基の例として挙げた基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0065】

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

10

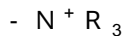
カルボカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)

で表される基が挙げられる。

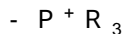
アンモニウムカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)

で表される基が挙げられる。

ホスホニウムカチオンとしては、例えば、

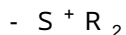


(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)

で表される基が挙げられる。

20

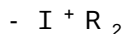
スルホニウムカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)

で表される基が挙げられる。

ヨードニウムカチオンとしては、例えば、



(式中、Rは、同一又は相異なり、アルキル基又はアリール基を表す。)

で表される基が挙げられる。

30

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

【0066】

式(2)中、 Z^2 は金属カチオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムカチオンを表す。金属カチオンとしては、1価、2価又は3価のイオンが好ましく、Li、Na、K、Cs、Be、Mg、Ca、Ba、Ag、Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Mn、Pb、Sn、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zr等のイオンが挙げられる。また、アンモニウムカチオンが有していてもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等の炭素原子数1~10のアルキル基が挙げられる。

40

【0067】

式(2)中、 M^2 は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2SO_4^-$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- を表す。

【0068】

式(2)中、 n_2 は0以上の整数を表し、好ましくは0から6の整数であり、より好ましくは0から2の整数である。

【0069】

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

50

【 0 0 7 0 】

a^2 及び b^2 は、式 (2) で表される基の電荷が 0 となるように選択される。例えば、 M^2 が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 又は PF_6^- である場合、 Z^2 が 1 価の金属イオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムイオンであれば、 $a^2 = b^2 + 1$ を満たすように選択され、 Z^2 が 2 価の金属イオンであれば、 $a^2 = 2 \times b^2 + 1$ を満たすように選択され、 Z^2 が 3 価の金属イオンであれば、 $a^2 = 3 \times b^2 + 1$ を満たすように選択される。 M^2 が SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} である場合、 Z^2 が 1 価の金属イオン又は置換基を有し若しくは有さないアンモニウムイオンであれば、 $b^2 = 2 \times a^2 - 1$ を満たすように選択され、 Z^2 が 3 価の金属イオンであれば、 $2 \times a^2 = 3 \times b^2 + 1$ の関係を満たすように選択される。 a^2 と b^2 との関係を表す上記のいずれの数式においても、 a^2 は好ましくは 1 から 3 の整数であり、より好ましくは 1 又は 2 である。

10

【 0 0 7 1 】

R^b は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数 6 ~ 50 のアリール基を表すが、これらの基が有していてもよい置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。 R^b としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基等の炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基等が挙げられる。

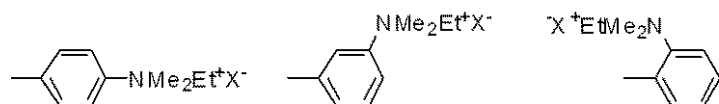
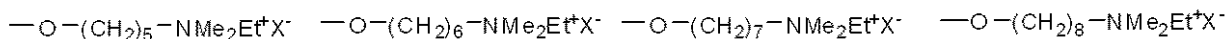
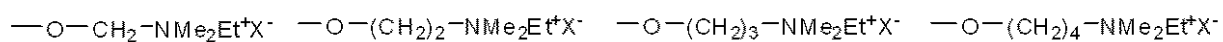
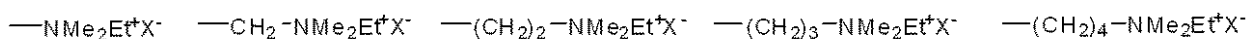
20

【 0 0 7 2 】

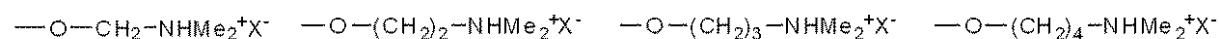
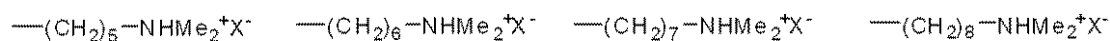
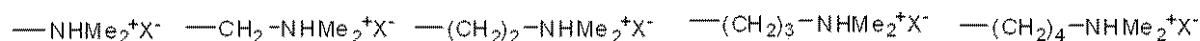
前記式 (2) で表される基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

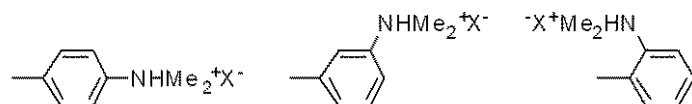
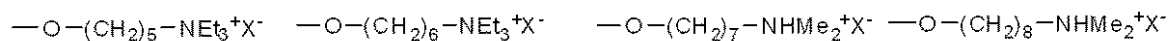
【化 1 1】



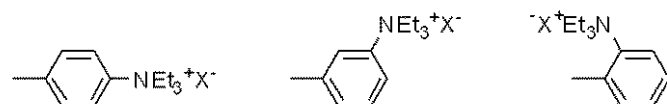
10



20



30

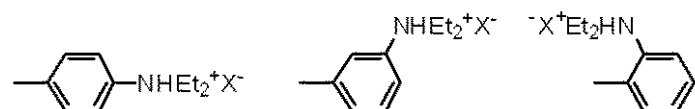
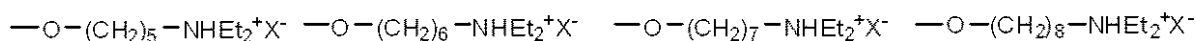
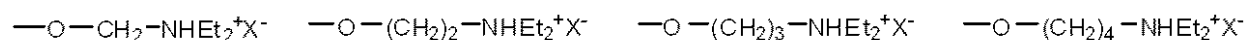
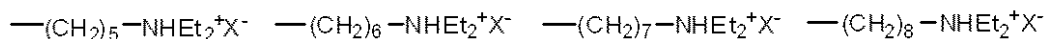


40

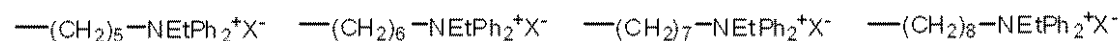
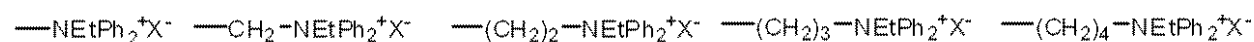
Me = CH₃Et = CH₂CH₃X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CH₃COO, CF₃SO₃

【 0 0 7 4 】

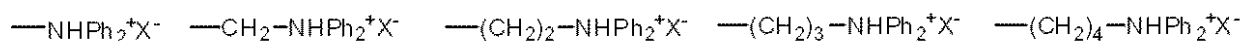
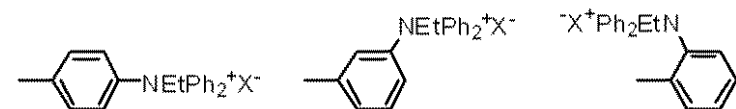
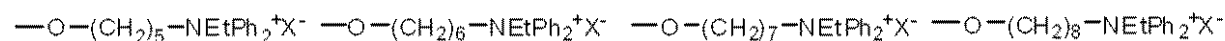
【化 1 2】



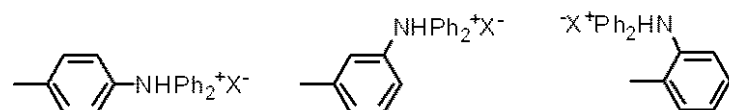
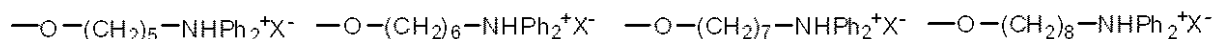
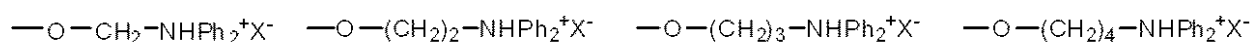
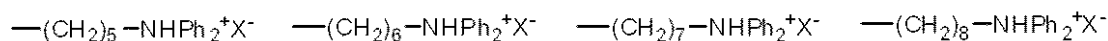
10



20



30



40



【0075】

- 式(3)で表される基 -

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

【0076】

前記 Q^3 で表される2価の有機基の例として挙げた基は置換基を有していてもよく、当

50

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

【0077】

前記 Q^3 で表される2価の有機基としては、式(38)で表される基であることがより好ましい。



【0078】

式(3)中、 n_3 は0以上の整数を表し、好ましくは0から20の整数であり、より好ましくは0から8の整数である。

【0079】

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

【0080】

式(4)~(12)中、 R' で表される2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、1,9-ノニレン基、1,12-ドデシレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50の2価の鎖状飽和炭化水素基；エチニレン基、プロペニレン基、3-ブテニレン基、2-ブテニレン基、2-ペンテニレン基、2-ヘキセニレン基、2-ノネニレン基、2-ドデセニレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数2~50のアルケニレン基、及び、エチニレン基を含む、置換基を有し又は有さない炭素原子数2~50の2価の鎖状不飽和炭化水素基；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数3~50の2価の環状飽和炭化水素基；1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、ピフェニル-4,4'-ジイル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~50のアリーレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基（即ち、式： $-R^e-O-$ （式中、 R^e はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基）で表される2価の有機基）等が挙げられる。

【0081】

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

【0082】

式(4)~(12)中、 R'' で表される1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられる。重合体の溶解性の観点からは、メチル基、エチル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様

10

20

30

40

50

の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0083】

式(5)中、R' ' 'で表される3価の炭化水素基としては、メタントリイル基、エタントリイル基、1,2,3-プロパントリイル基、1,2,4-ブタントリイル基、1,2,5-ペンタントリイル基、1,3,5-ペンタントリイル基、1,2,6-ヘキサントリイル基、1,3,6-ヘキサントリイル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルカントリイル基；1,2,3-ベンゼントリイル基、1,2,4-ベンゼントリイル基、1,3,5-ベンゼントリイル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアレーントリイル基等が挙げられる。重合体の溶解性の観点からは、メタントリイル基、エタントリイル基、1,2,4-ベンゼントリイル基、1,3,5-ベンゼントリイル基が好ましい。前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

10

【0084】

式(4)~(12)中、R^oは、置換基を有し若しくは有さない炭素原子数1~30のアルキル基又は置換基を有し若しくは有さない炭素原子数6~50のアリアル基を表し、前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。式(4)~(12)中、R^oとしては、重合体の溶解性の観点からは、メチル基、エチル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好ましい

20

【0085】

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

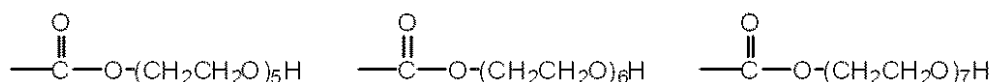
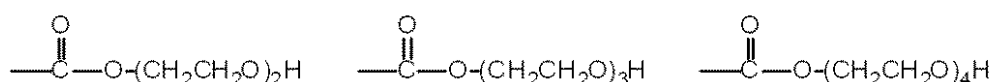
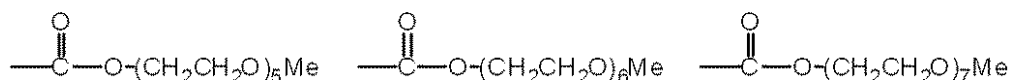
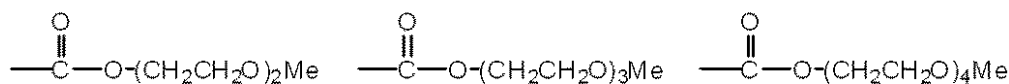
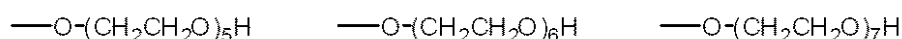
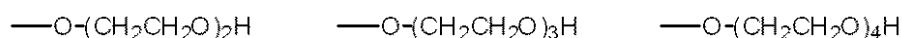
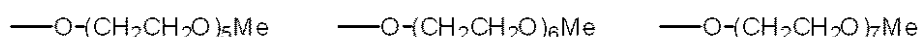
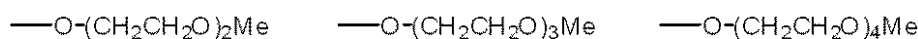
【0086】

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

30

【0087】

【化 1 3】



【 0 0 8 8 】

- 重合体中の繰り返し単位 -

本発明に用いられる重合体は、前記式(13)で表される繰り返し単位、前記式(15)で表される繰り返し単位、前記式(17)で表される繰り返し単位及び前記式(20)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有することが好ましく、前記1種以上の繰り返し単位を全繰り返し単位中、15~100モル%有する重合体であることがより好ましい。

【 0 0 8 9 】

・式(13)で表される繰り返し単位

式(13)中、 R^1 は式(14)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^1 は R^1 以外の置換基を有し又は有さない(2+n4)価の芳香族基を表し、n4は1以上の整数を表す。

【 0 0 9 0 】

式(14)で表される基は、 Ar^1 に直接結合していてもよく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、ノニレンオキシ基、ドデシレンオキシ基、シクロプロピレンオキシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボルニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基(即ち、式： $-R^f-O-$ (式中、 R^f はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基)で表される2価の有機基)；置換基を有し又は有さないイミノ基；置換基を有し又は有さないシリレン基；置換基を

10

20

30

40

50

有し又は有さないエチレン基；エチレン基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を介して $A r^1$ に結合していてもよい。即ち、 R^1 は式 (14) で表される基又は式： $-B^1-A^1$ (式中、 A^1 は式 (14) で表される基を表し、 B^1 は前記のアルキレン基、アルキレンオキシ基、イミノ基、シリレン基、エチレン基、エチレン基又はヘテロ原子を表す) で表される基である。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0091】

前記 $A r^1$ は R^1 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

10

【0092】

前記 $A r^1$ が有する R^1 以外の置換基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシル基又は置換カルボキシル基であることが好ましい。

【0093】

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

【0094】

式 (13) 中の $A r^1$ で表される $(2+n_4)$ 価の芳香族基としては、 $(2+n_4)$ 価の芳香族炭化水素基、 $(2+n_4)$ 価の芳香族複素環基が挙げられ、炭素原子のみ、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる 1 つ以上の原子とからなる $(2+n_4)$ 価の芳香族基が好ましい。該 $(2+n_4)$ 価の芳香族基としては、ベンゼン環、ピリジン環、1,2-ジアジン環、1,3-ジアジン環、1,4-ジアジン環、1,3,5-トリアジン環、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、アザジアゾール環等の単環式芳香環から水素原子を $(2+n_4)$ 個除いた $(2+n_4)$ 価の基；該単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を $(2+n_4)$ 個除いた $(2+n_4)$ 価の基；該単環式芳香環及び該縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる二つ以上の芳香環を、単結合、エチレン基又はエチレン基で連結してなる芳香環集合から水素原子を $(2+n_4)$ 個除いた $(2+n_4)$ 価の基；該縮合多環式芳香環又は該芳香環集合の隣り合う 2 つの芳香環をメチレン基、エチレン基、カルボニル基等の 2 価の基で橋かけした架橋を有する有橋多環式芳香環から水素原子を $(2+n_4)$ 個除いた $(2+n_4)$ 価の基等が挙げられる。

20

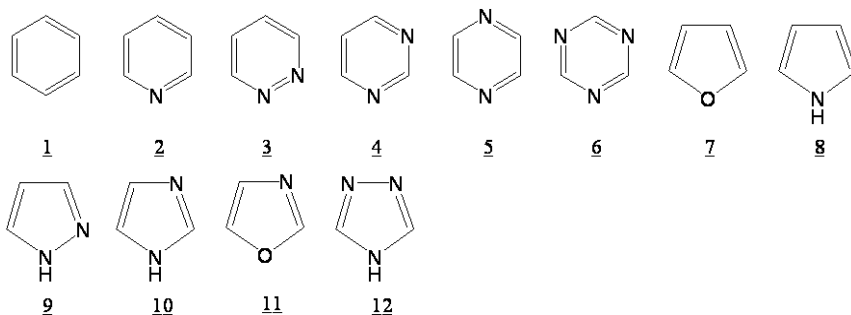
30

【0095】

単環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【0096】

【化14】



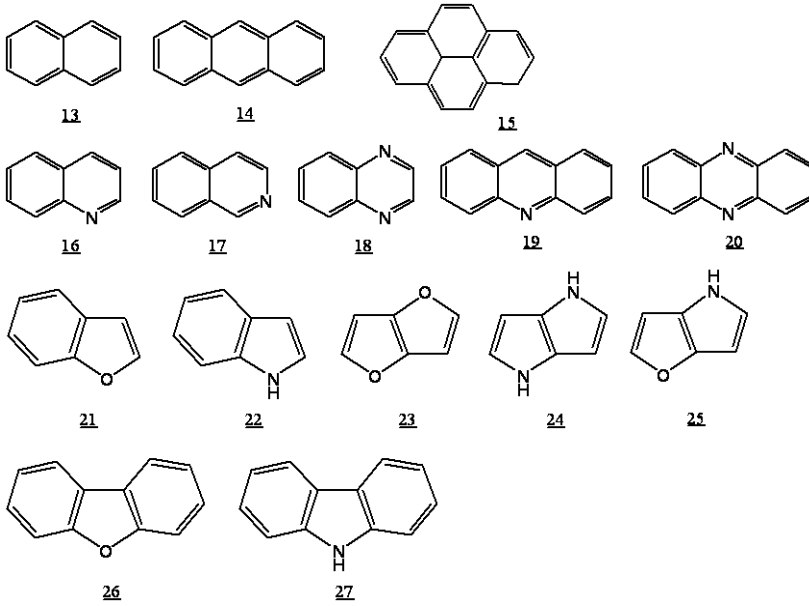
40

【0097】

縮合多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【0098】

【化 1 5】



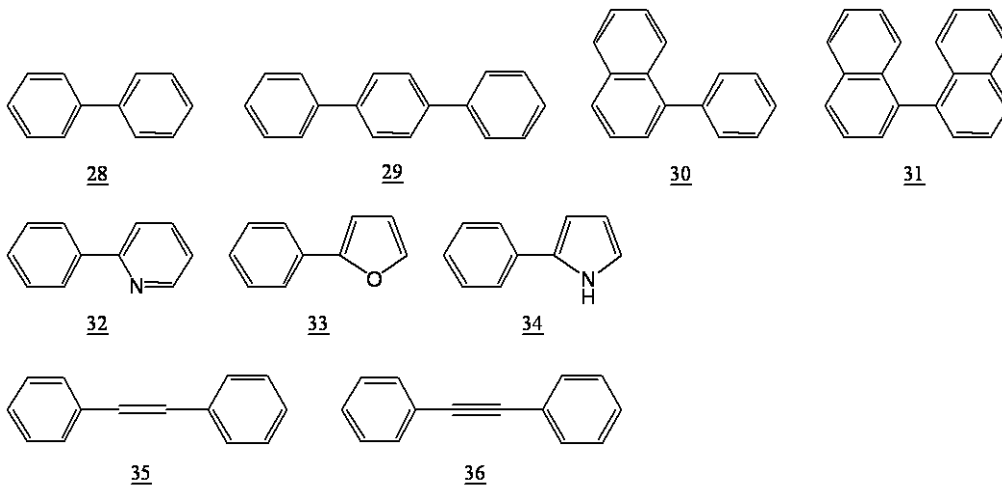
10

【0099】

芳香環集合としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【0100】

【化 1 6】



20

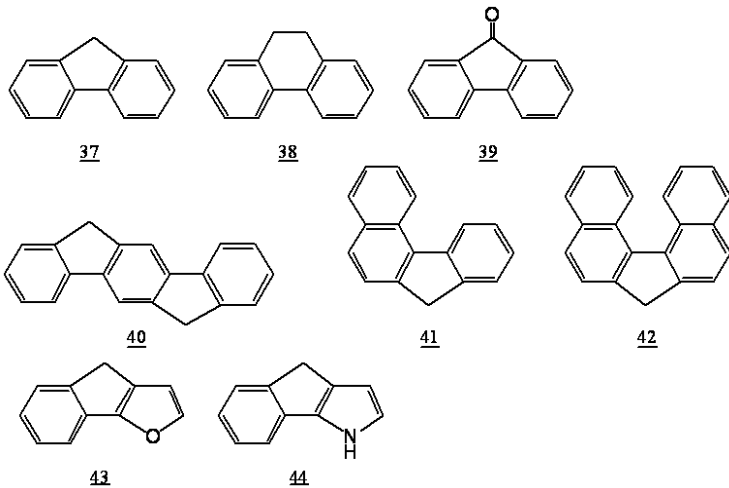
30

【0101】

有橋多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【0102】

【化 17】



10

【0103】

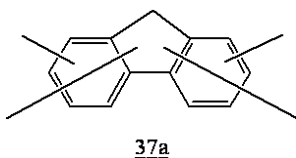
前記(2+n4)価の芳香族基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、式1~14、26~29、37~39又は41で表される環から水素原子を(2+n4)個除いた基が好ましく、式1~6、8、13、26、27、37又は41で表される環から水素原子を(2+n4)個除いた基がより好ましく、式1、37又は41で表される環から水素原子を(2+n4)個除いた基がさらに好ましい。

20

式(13)中、n4が2であり、Ar¹が式37aで表される基であることが好ましい。

【0104】

【化 18】



【0105】

式(14)中、R²で表される(1+m1+m2)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m1+m2)個の水素原子を除いた基が好ましい。

30

40

【0106】

50

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

【0107】

・式(15)で表される繰り返し単位

式(15)中、 R^3 は式(16)で表される基を含む1価の基であり、 Ar^2 は R^3 以外の置換基を有し又は有さない($2+n5$)価の芳香族基を表し、 $n5$ は1以上の整数を表す。

【0108】

式(16)で表される基は、 Ar^2 に直接結合していてもよく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、ノニレンオキシ基、ドデシレンオキシ基、シクロプロピレンオキシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボルニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基（即ち、式： $-R^9-O-$ （式中、 R^9 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基）で表される2価の有機基）；置換基を有し又は有さないイミノ基；置換基を有し又は有さないシリレン基；置換基を有し又は有さないエテニレン基；エチニレン基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を介して Ar^2 に結合していてもよい。即ち、 R^3 は式(16)で表される基又は式： $-B^2-A^2$ （式中、 A^2 は式(16)で表される基を表し、 B^2 は B^1 と同じ意味を表す）で表される基である。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0109】

前記 Ar^2 は R^3 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0110】

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

【0111】

式(15)中、 $n5$ は1以上の整数を表し、好ましくは1から4の整数であり、より好ましくは1から3の整数である。

【0112】

式(15)中の Ar^2 で表される($2+n5$)価の芳香族基としては、($2+n5$)価の芳香族炭化水素基、($2+n5$)価の芳香族複素環基が挙げられ、炭素原子のみ、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる1つ以上の原子とからなる($2+n5$)価の芳香族基が好ましい。該($2+n5$)価の芳香族基としては、ベンゼン環、ピリジン環、1,2-ジアジン環、1,3-ジアジン環、1,4-ジアジ

10

20

30

40

50

ン環、1, 3, 5-トリアジン環、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、アザジアゾール環等の単環式芳香環から水素原子を $(2 + n5)$ 個除いた $(2 + n5)$ 価の基；該単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を $(2 + n5)$ 個除いた $(2 + n5)$ 価の基；該単環式芳香環及び該縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる二つ以上の芳香環を、単結合、エチレン基又はエチニレン基で連結してなる芳香環集合から水素原子を $(2 + n5)$ 個除いた $(2 + n5)$ 価の基；該縮合多環式芳香環又は該芳香環集合の隣り合う2つの芳香環をメチレン基、エチレン基、カルボニル基等の2価の基で橋かけした架橋を有する有橋多環式芳香環から水素原子を $(2 + n5)$ 個除いた $(2 + n5)$ 価の基等が挙げられる。

【0113】

10

単環式芳香環としては、例えば、式(13)で表される繰り返し単位に関する説明中で例示した式1~12で表される環が挙げられる。

【0114】

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

【0115】

芳香環集合としては、例えば、式(13)で表される繰り返し単位に関する説明中で例示した式28~36で表される環が挙げられる。

【0116】

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

20

【0117】

前記 $(2 + n5)$ 価の芳香族基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、式1~14、26~29、37~39又は41で表される環から水素原子を $(2 + n5)$ 個除いた基が好ましく、式1~6、8、13、26、27、37又は41で表される環から水素原子を $(2 + n5)$ 個除いた基がより好ましく、式1、37又は42で表される環から水素原子を $(2 + n5)$ 個除いた基がさらに好ましい。

式(15)中、 $n5$ が2であり、 Ar^2 が式37aで表される基であることが好ましい。

【0118】

30

式(16)中、 $m3$ 及び $m4$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

【0119】

式(16)中、 R^4 で表される $(1 + m3 + m4)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m3 + m4)$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m3 + m4)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m3 + m4)$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m3 + m4)$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m3 + m4)$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $(m3 + m4)$ 個の水素原子を除いた基、アリール

40

50

基から $(m_3 + m_4)$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_3 + m_4)$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。

【0120】

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

【0121】

・式(17)で表される繰り返し単位

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

10

【0122】

式(18)で表される基及び式(19)で表される基は、 Ar^3 に直接結合していてもよく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、ノニレンオキシ基、ドデシレンオキシ基、シクロプロピレンオキシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボルニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基（即ち、式： $-R^h-O-$ （式中、 R^h はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基）で表される2価の有機基）；置換基を有し又は有さないイミノ基；置換基を有し又は有さないシリレン基；置換基を有し又は有さないエテニレン基；エチニレン基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を介して Ar^3 に結合していてもよい。即ち、 R^5 は式(18)で表される基又は式： $-B^3-A^3$ （式中、 A^3 は式(18)で表される基を表し、 B^3 は B^1 と同じ意味を表す）で表される基であり、 R^6 は式(19)で表される基又は式： $-B^4-A^4$ （式中、 A^4 は式(19)で表される基を表し、 B^4 は B^1 と同じ意味を表す）で表される基である。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

20

30

【0123】

前記 Ar^3 は R^5 及び R^6 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

40

【0124】

前記 Ar^3 が有する R^5 及び R^6 以外の置換基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシル基又は置換カルボキシル基であることが好ましい。

【0125】

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

50

【0126】

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

【0127】

式(17)中の Ar^3 で表される $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族基としては、 $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族炭化水素基、 $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族複素環基が挙げられ、炭素原子のみ、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる1つ以上の原子とからなる $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族基が好ましい。該 $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族基としては、ベンゼン環、ピリジン環、1,2-ジアジン環、1,3-ジアジン環、1,4-ジアジン環、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環等の単環式芳香環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた $(2 + n_6 + n_7)$ 価の基；該単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた $(2 + n_6 + n_7)$ 価の基；該単環式芳香環及び該縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる二つ以上の芳香環を、単結合、エチレン基又はエチニレン基で連結してなる芳香環集合から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた $(2 + n_6 + n_7)$ 価の基；該縮合多環式芳香環又は該芳香環集合の隣り合う2つの芳香環をメチレン基、エチレン基、カルボニル基等の2価の基で橋かけした架橋を有する有橋多環式芳香環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた $(2 + n_6 + n_7)$ 価の基等が挙げられる。

10

【0128】

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

20

【0129】

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

【0130】

芳香環集合としては、例えば、式(13)で表される繰り返し単位に関する説明中で例示した式28~36で表される環が挙げられる。

【0131】

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

30

【0132】

前記 $(2 + n_6 + n_7)$ 価の芳香族基としては、原料モノマーの合成の容易さの観点から、式1~5、7~10、13、14、26~29、37~39又は41で表される環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた基が好ましく、式1~5、8、13、26、27、37又は41で表される環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた基がより好ましく、式1、37又は41で表される環から水素原子を $(2 + n_6 + n_7)$ 個除いた基がさらに好ましい。

式(17)中、 n_6 及び n_7 が1であり、 Ar^3 が式37aで表される基であることが好ましい。

40

【0133】

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

【0134】

式(18)中、 R^7 で表される $(1 + m_5)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から m_5 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニ

50

ル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から m_5 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から m_5 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_5 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_5 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から m_5 個の水素原子を除いた基、アリール基から m_5 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から m_5 個の水素原子を除いた基が好ましい。

【0135】

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

【0136】

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

【0137】

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

【0138】

式(19)中、 R^8 で表される $(1+m_6)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から m_6 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から m_6 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から m_6 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m_6 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m_6 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から m_6 個の水素原子を除いた基、アリール基から m_6 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から m_6 個の水素原子を除いた基が好ましい。

【0139】

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

【0140】

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

10

20

30

40

50

【0141】

・式(20)で表される繰り返し単位

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

【0142】

式(21)で表される基及び式(22)で表される基は、 Ar^4 に直接結合していてもよく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基；メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、ノニレンオキシ基、ドデシレンオキシ基、シクロプロピレンオキシ基、シクロブチレンオキシ基、シクロペンチレンオキシ基、シクロヘキシレンオキシ基、シクロノニレンオキシ基、シクロドデシレンオキシ基、ノルボルニレンオキシ基、アダマンチレンオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基（即ち、式： $-R^i-O-$ （式中、 R^i はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、ドデシレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルキレン基）で表される2個の有機基）；置換基を有し又は有さないイミノ基；置換基を有し又は有さないシリレン基；置換基を有し又は有さないエテニレン基；エチニレン基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を介して Ar^4 に結合していてもよい。即ち、 R^9 は式(21)で表される基又は式： $-B^5-A^5$ （式中、 A^5 は式(21)で表される基を表し、 B^5 は B^1 と同じ意味を表す）で表される基であり、 R^{10} は式(22)で表される基又は式： $-B^6-A^6$ （式中、 A^6 は式(22)で表される基を表し、 B^6 は B^1 と同じ意味を表す）で表される基である。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0143】

前記 Ar^4 は R^9 及び R^{10} 以外の置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0144】

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

【0145】

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

【0146】

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

【0147】

式(20)中の Ar^4 で表される($2+n_8+n_9$)個の芳香族基としては、($2+n_8+n_9$)個の芳香族炭化水素基、($2+n_8+n_9$)個の芳香族複素環基が挙げられ、

10

20

30

40

50

炭素原子のみ、又は、炭素原子と、水素原子、窒素原子及び酸素原子からなる群から選ばれる1つ以上の原子とからなる $(2 + n_8 + n_9)$ 価の芳香族基が好ましい。該 $(2 + n_8 + n_9)$ 価の芳香族基としては、ベンゼン環、ピリジン環、1,2-ジアジン環、1,3-ジアジン環、1,4-ジアジン環、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環等の単環式芳香環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基；該単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上の環が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基；該単環式芳香環及び該縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる二つ以上の芳香環を、単結合、エチレン基又はエチニレン基で連結してなる芳香環集合から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基；該縮合多環式芳香環又は該芳香環集合の隣り合う2つの芳香環をメチレン基、エチレン基、カルボニル基等の2価の基で橋かけした架橋を有する有橋多環式芳香環から水素原子を $(2 + n_8 + n_9)$ 個除いた $(2 + n_8 + n_9)$ 価の基等が挙げられる。

10

【0148】

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

【0149】

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

20

【0150】

芳香環集合としては、例えば、式(13)で表される繰り返し単位に関する説明中で例示した式28~36で表される環が挙げられる。

【0151】

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

【0152】

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

30

式(20)中、 n_8 及び n_9 が1であり、 Ar^4 が式37aで表される基であることが好ましい。

【0153】

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

【0154】

式(21)中、 R^{11} で表される $(1 + m_7)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から m_7 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から m_7 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基

40

50

、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基からm7個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm7個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm7個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm7個の水素原子を除いた基、アリール基からm7個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm7個の水素原子を除いた基が好ましい。

【0155】

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

10

【0156】

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

【0157】

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

【0158】

式(22)中、R¹²で表される(1+m8)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1～20のアルキル基からm8個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6～30のアリール基からm8個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基からm8個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm8個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm8個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm8個の水素原子を除いた基、アリール基からm8個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm8個の水素原子を除いた基が好ましい。

20

30

【0159】

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

40

【0160】

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

【0161】

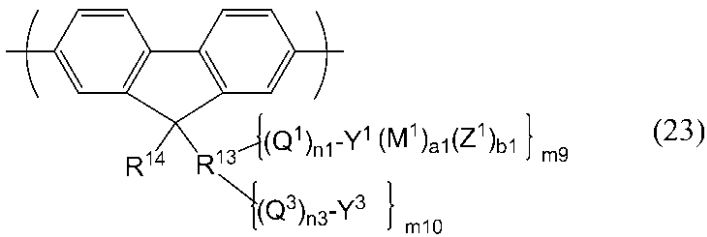
式(13)で表される繰り返し単位の例

式(13)で表される繰り返し単位としては、得られる重合体の電子輸送性の観点からは、式(23)で表される繰り返し単位、式(24)で表される繰り返し単位が好ましく、式(24)で表される繰り返し単位がより好ましい。

【0162】

50

【化 19】



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

10

【0163】

式(23)中、 R^{13} で表される $(1 + m_9 + m_{10})$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_9 + m_{10})$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

20

30

【0164】

式(23)中、 R^{14} で表される1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基；炭

40

50

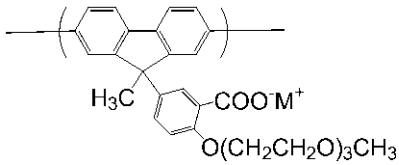
素原子を含む置換基を有するアミノ基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基が好ましい。前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0165】

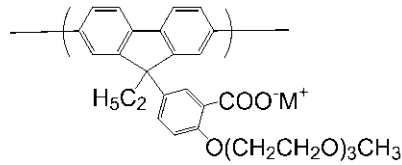
式(23)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0166】

【化20】

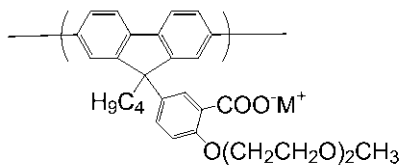


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

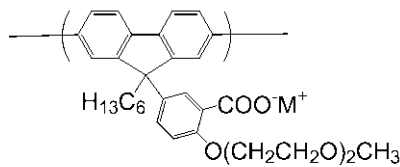


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

10

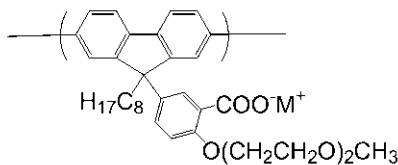


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

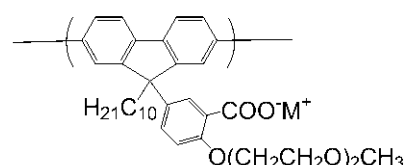


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

20

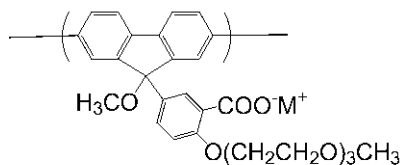


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

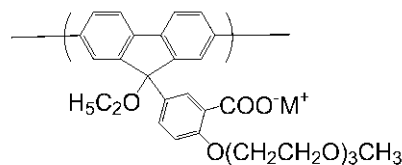


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

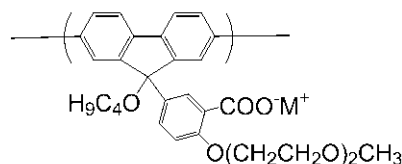
30



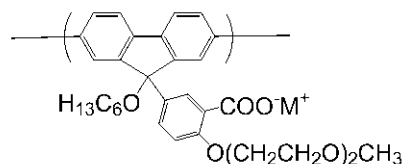
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

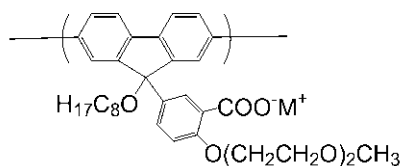


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

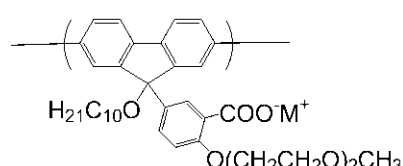


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

40



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

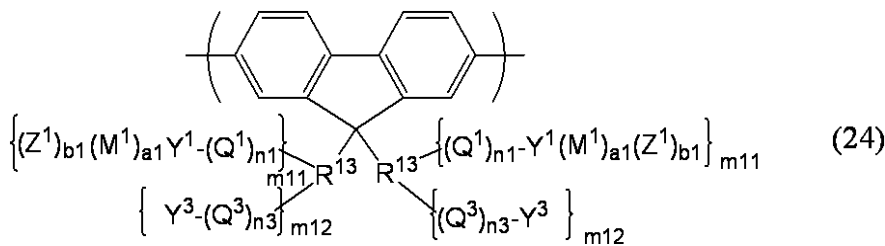


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

50

【 0 1 6 7 】

【 化 2 1 】



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

10

【 0 1 6 8 】

式(24)中、 R^{13} で表される $(1 + m11 + m12)$ 個の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m11 + m12)$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

20

30

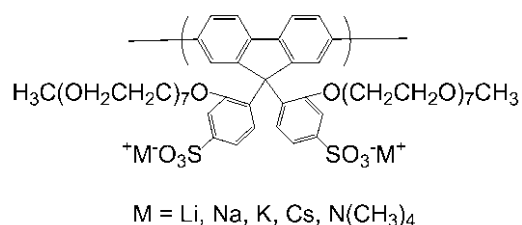
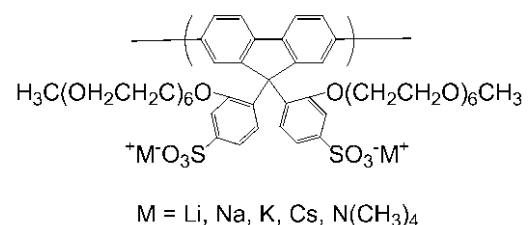
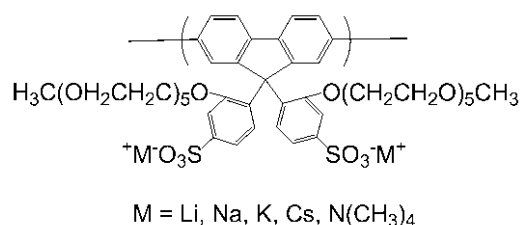
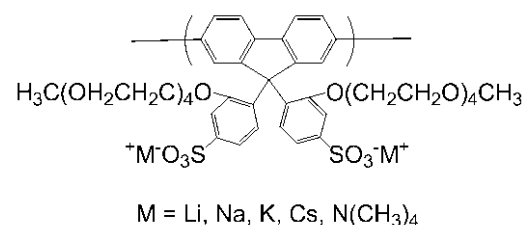
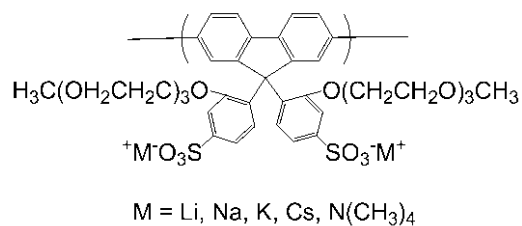
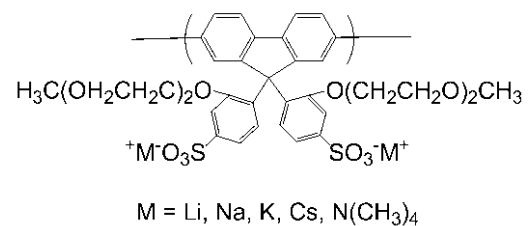
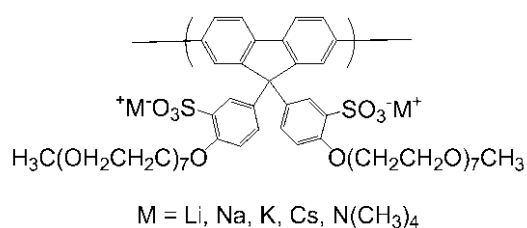
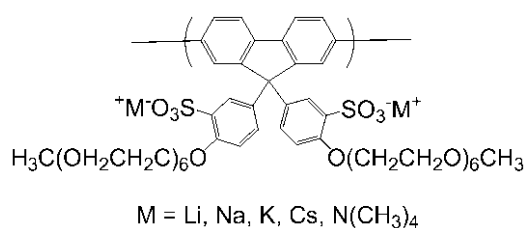
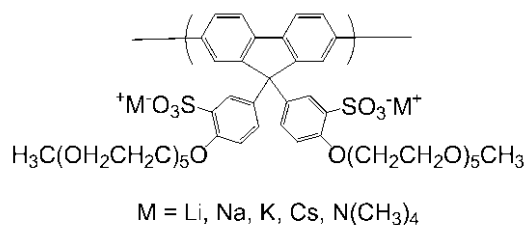
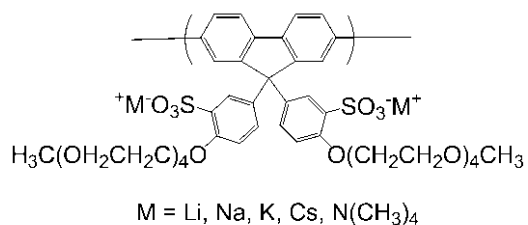
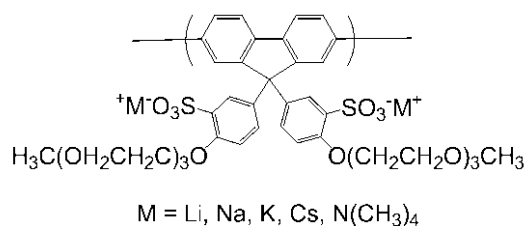
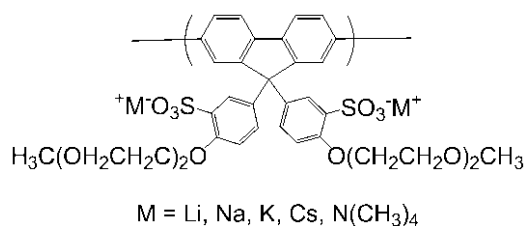
【 0 1 6 9 】

式(24)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【 0 1 7 0 】

40

【化 2 3】



【 0 1 7 2 】

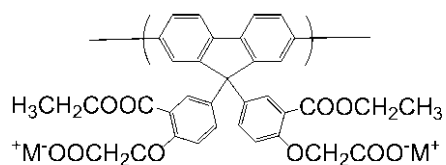
10

20

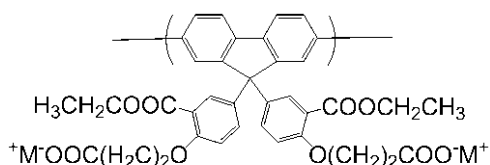
30

40

【化 2 4】

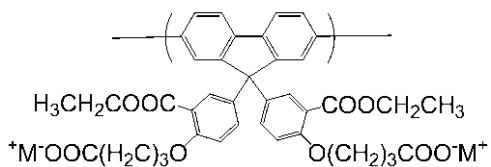


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

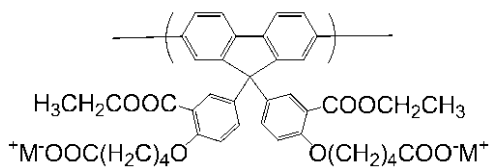


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

10

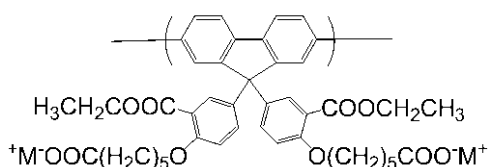


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

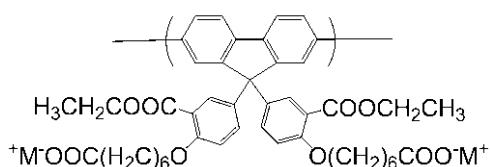


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

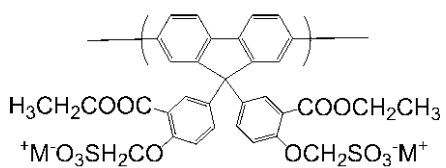
20



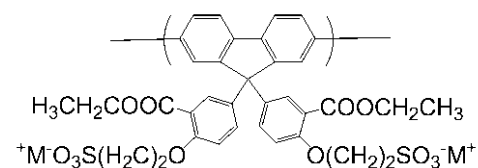
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

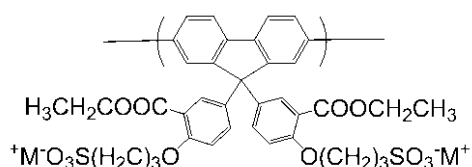


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

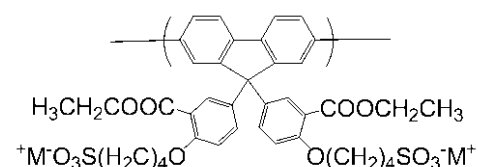


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

30

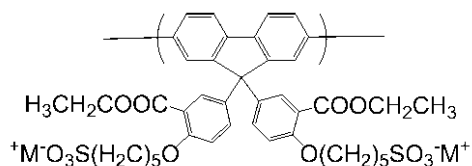


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

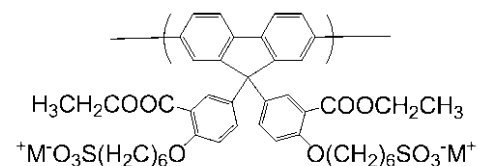


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

40



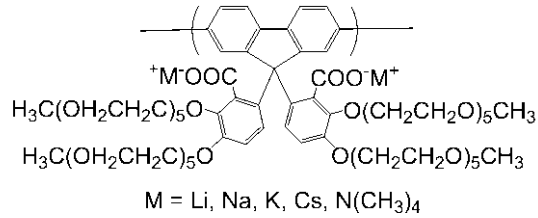
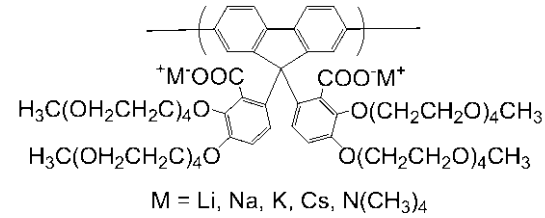
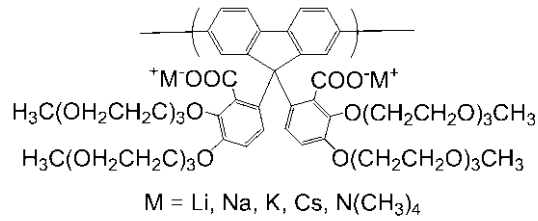
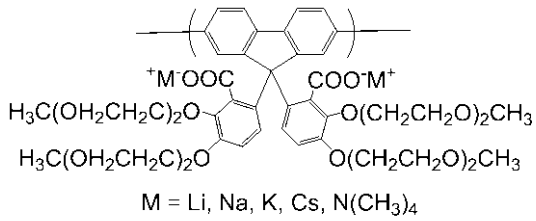
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



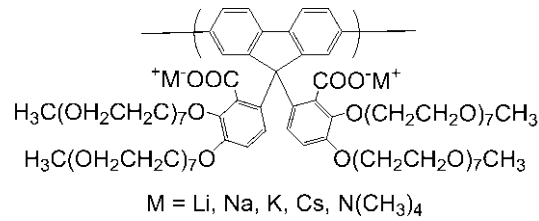
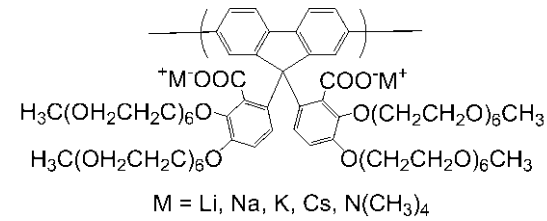
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

【 0 1 7 3 】

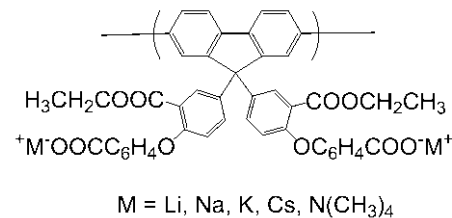
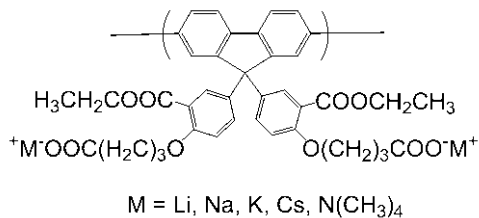
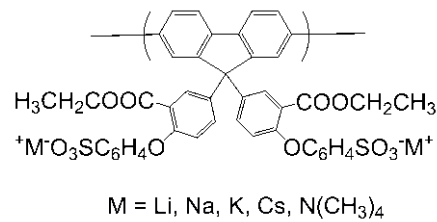
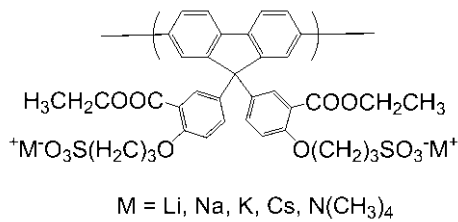
【化 2 5】



10



20



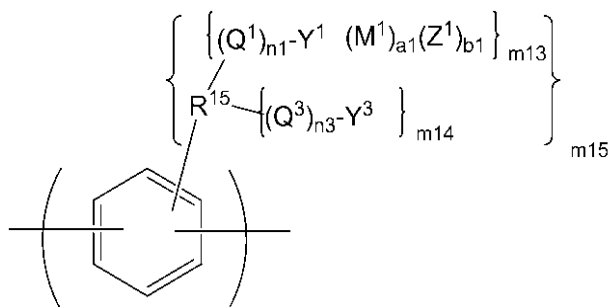
30

【 0 1 7 4】

式(13)で表される繰り返し単位としては、得られる重合体の耐久性の観点からは、式(25)で表される繰り返し単位が好ましい。

【 0 1 7 5】

【化 2 6】



(25)

(式(25)中、 R^{15} は $(1 + m_{13} + m_{14})$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_{13} 、 m_{14} 及び m_{15} はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{18} 、 m_{13} 、 m_{14} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1

40

50

、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【0176】

式(25)中、 R^{15} で表される $(1 + m_{13} + m_{14})$ 個の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_{13} + m_{14})$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

10

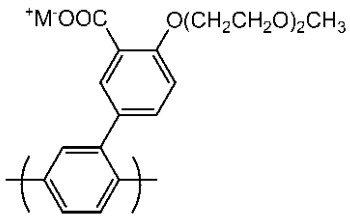
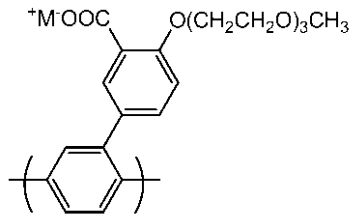
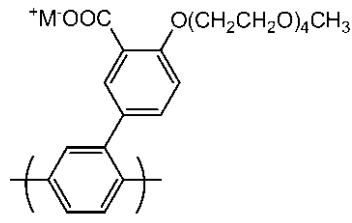
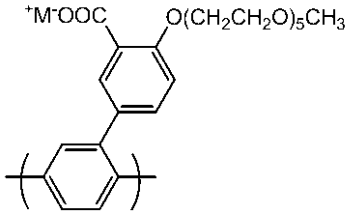
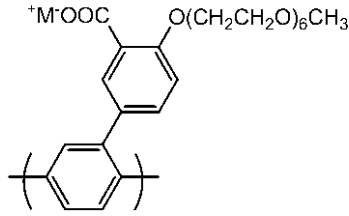
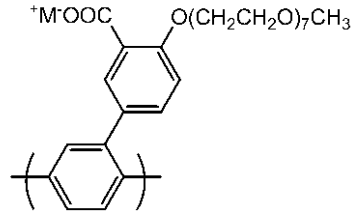
20

【0177】

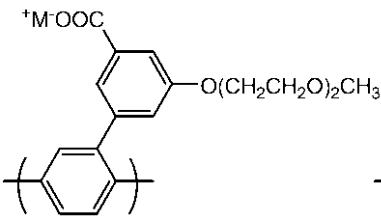
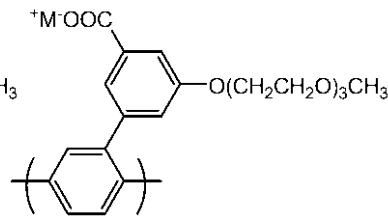
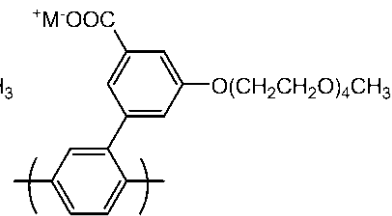
式(25)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0178】

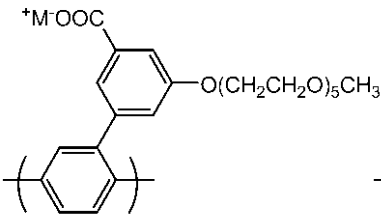
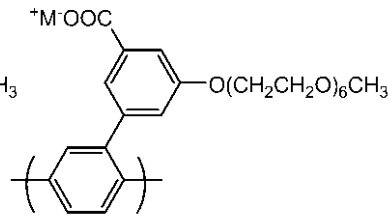
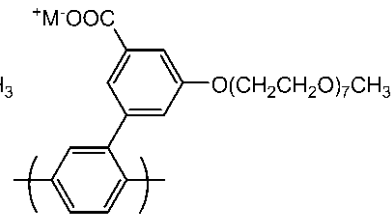
【化 2 7】

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

10

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

20

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

30

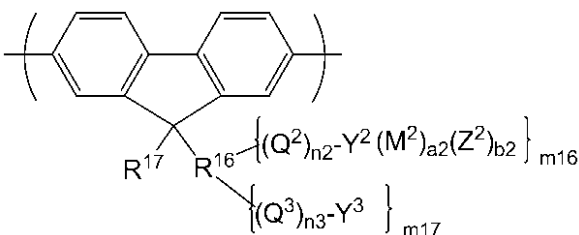
【 0 1 7 9】

式 (1 5) で表される繰り返し単位の例

式 (1 5) で表される繰り返し単位としては、得られる重合体の電子輸送性の観点からは、式 (2 6) で表される繰り返し単位、式 (2 7) で表される繰り返し単位が好ましく、式 (2 7) で表される繰り返し単位がより好ましい。

【 0 1 8 0】

【化 2 8】



40

(式 (2 6) 中、R¹⁶は (1 + m₁₆ + m₁₇) 価の有機基を表し、R¹⁷は 1 価の有機基を表し、Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n₂、a₂、b₂ 及び n₃ は前述と同じ意味を表し、m₁₆ 及び m₁₇ はそれぞれ独立に 1 以上の整数を表し、R¹⁴、Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n₂、a₂、b₂ 及び n₃ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なる

50

っていてもよい。)

【0181】

式(26)中、 R^{16} で表される(1 + m16 + m17)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m16 + m17)個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

10

20

【0182】

式(26)中、 R^{17} で表される1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

30

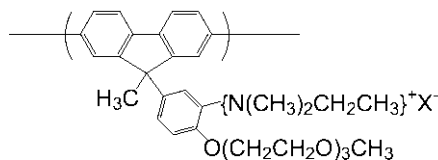
40

【0183】

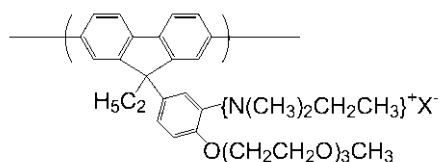
式(26)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0184】

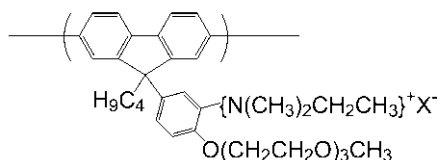
【化 2 9】



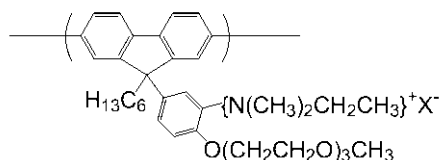
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



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

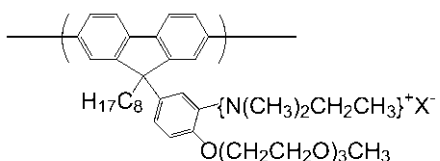


X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

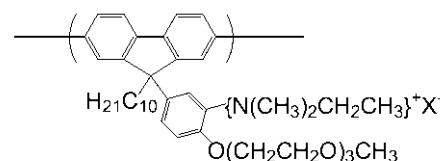


X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

10

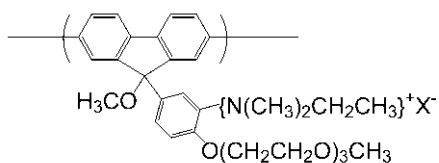


X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

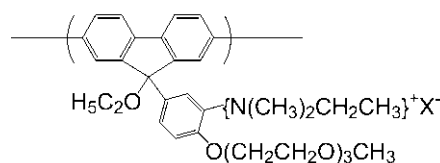


X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

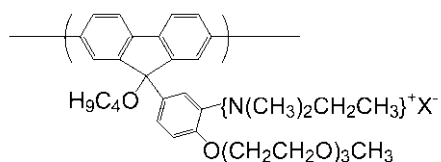
20



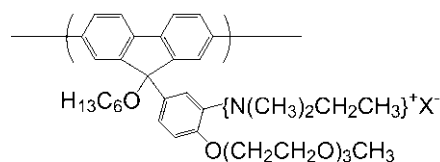
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



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

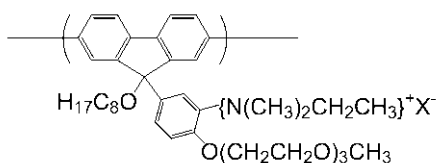


X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

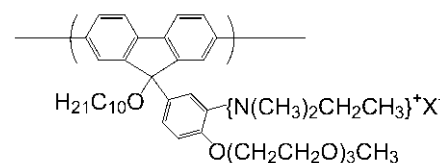


X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

30



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

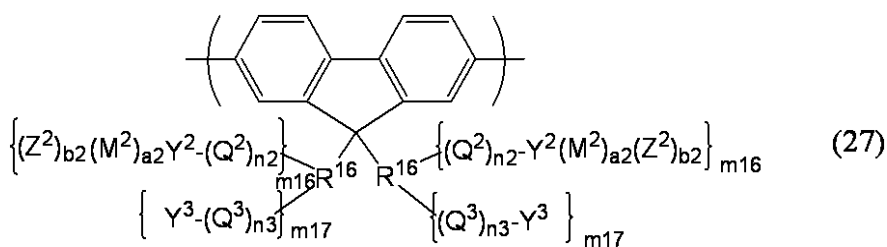


X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

40

【 0 1 8 5】

【化 3 0】



(27)

50

(式(27)中、 R^{16} は $(1 + m_{16} + m_{17})$ 個の有機基を表し、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及び n_3 は前述と同じ意味を表し、 m_{16} 及び m_{17} はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 R^{16} 、 m_{16} 、 m_{17} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及び n_3 のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【0186】

式(27)中、 R^{16} で表される $(1 + m_{16} + m_{17})$ 個の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $(m_{16} + m_{17})$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0187】

式(27)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

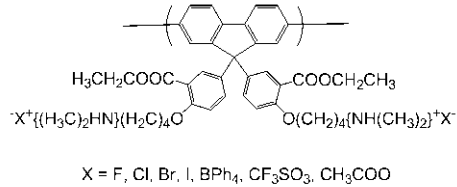
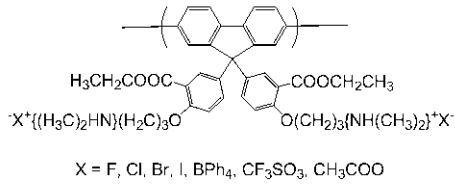
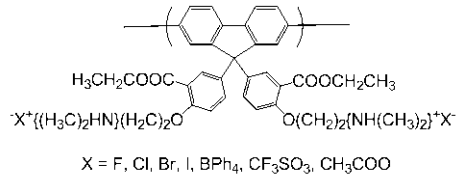
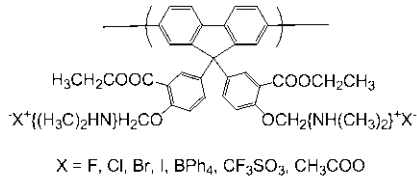
【0188】

10

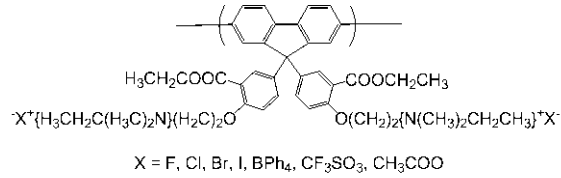
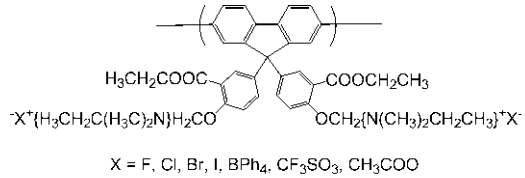
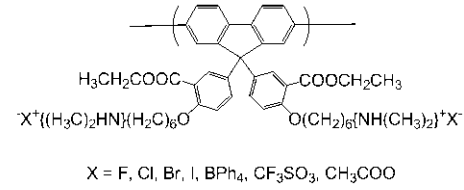
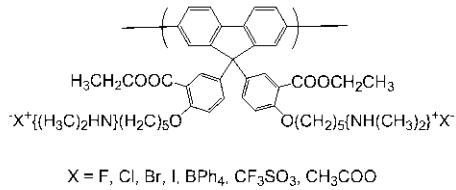
20

30

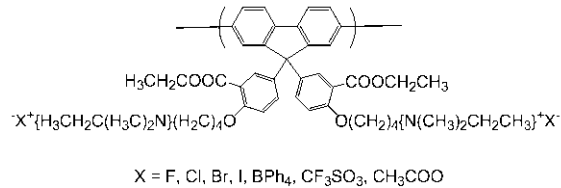
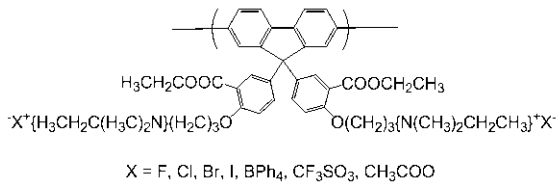
【化 3 2】



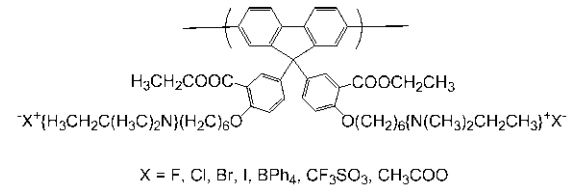
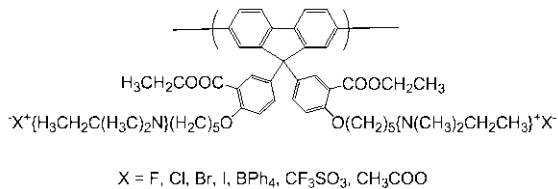
10



20

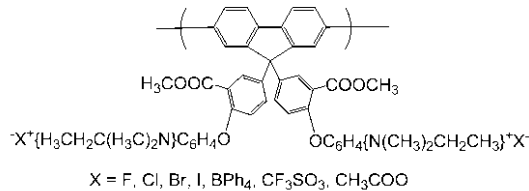
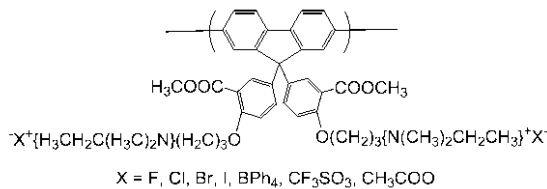
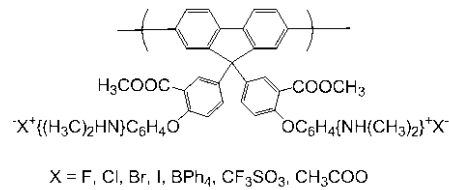
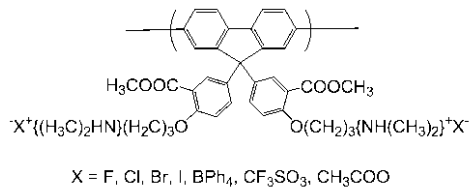


30

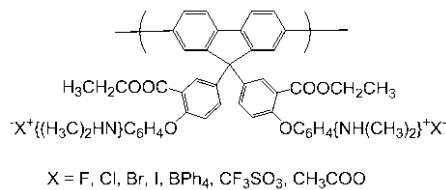
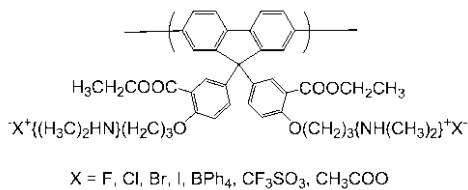


【 0 1 9 0 】

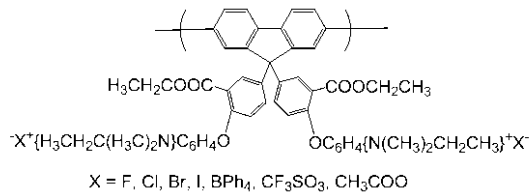
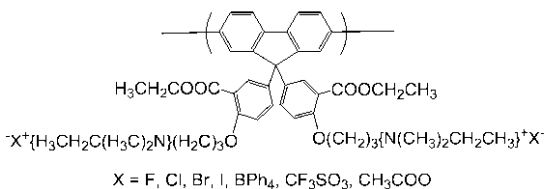
【化 3 3】



10



20

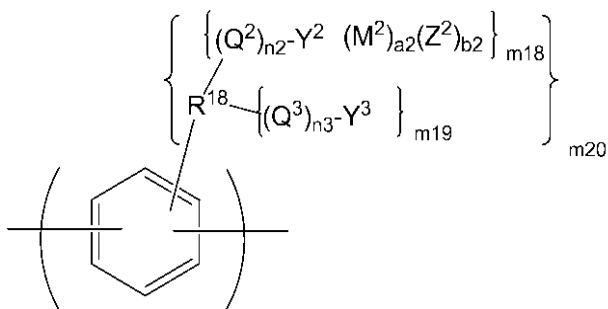


【 0 1 9 1】

式(15)で表される繰り返し単位としては、得られる重合体の耐久性の観点からは、式(28)で表される繰り返し単位が好ましい。

【 0 1 9 2】

【化 3 4】



30

(式(28)中、R¹⁸は(1+m₁₈+m₁₉)価の有機基を表し、Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n₂、a₂、b₂及びn₃は前述と同じ意味を表し、m₁₈、m₁₉及びm₂₀はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、R¹⁹、m₁₈、m₁₉、Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n₂、a₂、b₂及びn₃のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

40

【 0 1 9 3】

式(28)中、R¹⁸で表される(1+m₁₈+m₁₉)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から(m₁₈+m₁₉)個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これら

50

の基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6～30のアリール基から(m18+m19)個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基から(m18+m19)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から(m18+m19)個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から(m18+m19)個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から(m18+m19)個の水素原子を除いた基、アリール基から(m18+m19)個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から(m18+m19)個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

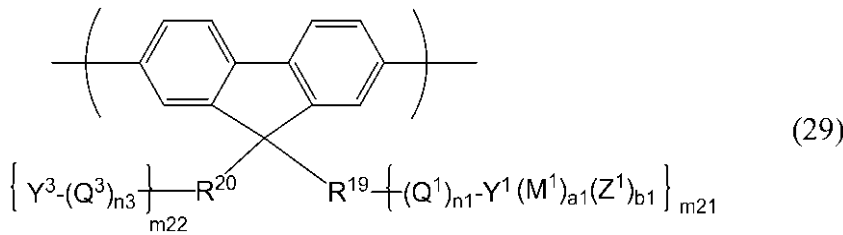
10

【0194】

式(28)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0195】

【化 3 6】



(式(29)中、 R^{19} は単結合又は $(1+m21)$ 価の有機基を表し、 R^{20} は単結合又は $(1+m22)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m21$ 及び $m22$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、 R^{19} が単結合のとき $m21$ は1を表し、 R^{20} が単結合のとき $m22$ は1を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【0198】

式(29)中、 R^{19} で表される $(1+m21)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m21$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m21$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m21$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m21$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m21$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $m21$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $m21$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $m21$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0199】

式(29)中、 R^{20} で表される $(1+m22)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m22$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m22$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で

置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数 1 ~ 50 のアルコキシ基から m 2 2 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から m 2 2 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から m 2 2 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から m 2 2 個の水素原子を除いた基、アリール基から m 2 2 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から m 2 2 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q¹ に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

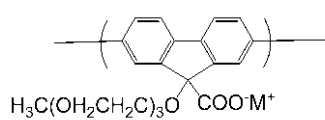
【0200】

式(29)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

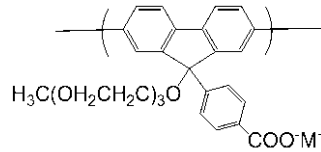
10

【0201】

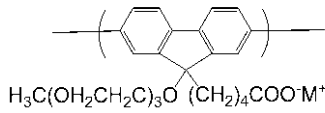
【化37】



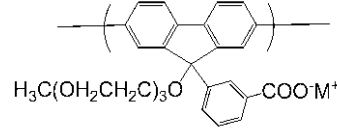
M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

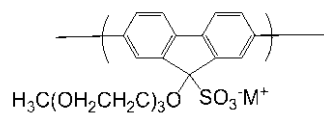


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

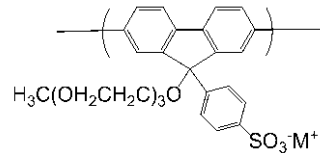


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

20

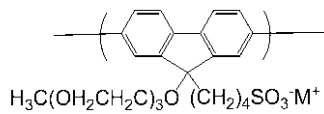


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

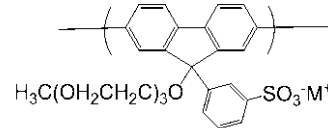


M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

30



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄



M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

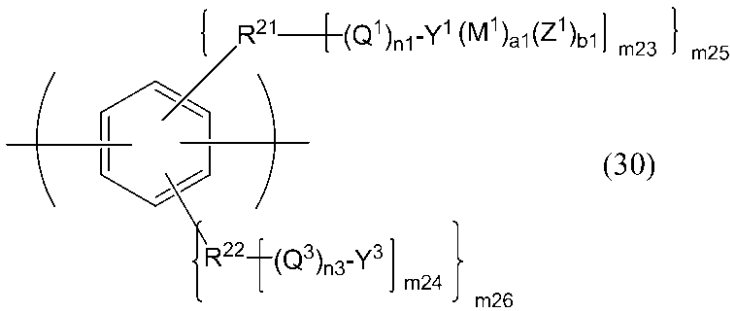
40

【0202】

式(17)で表される繰り返し単位としては、得られる重合体の耐久性の観点からは、式(30)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0203】

【化 3 8】



(式(30)中、 R^{21} は単結合又は $(1+m23)$ 価の有機基を表し、 R^{22} は単結合又は $(1+m24)$ 価の有機基を表し、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ は前述と同じ意味を表し、 $m23$ 及び $m24$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、 R^{21} が単結合のとき $m23$ は1を表し、 R^{22} が単結合のとき $m24$ は1を表し、 $m25$ 及び $m26$ はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、 $m23$ 、 $m24$ 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及び $n3$ のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なってもよい。)

【0204】

式(30)中、 R^{21} で表される $(1+m23)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m23$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m23$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m23$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m23$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m23$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $m23$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $m23$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0205】

式(30)中、 R^{22} で表される $(1+m24)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m24$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m24$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シ

クロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基からm24個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm24個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm24個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm24個の水素原子を除いた基、アリール基からm24個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm24個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

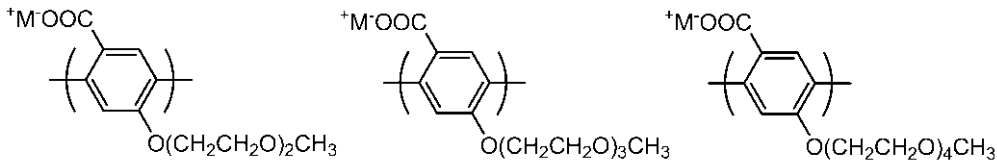
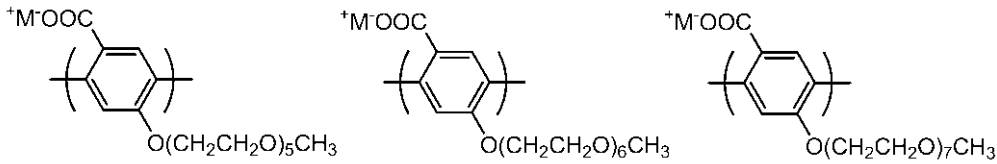
10

【0206】

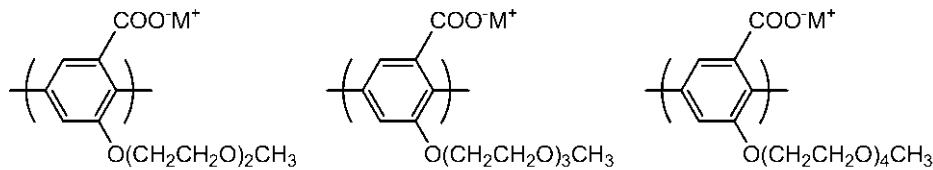
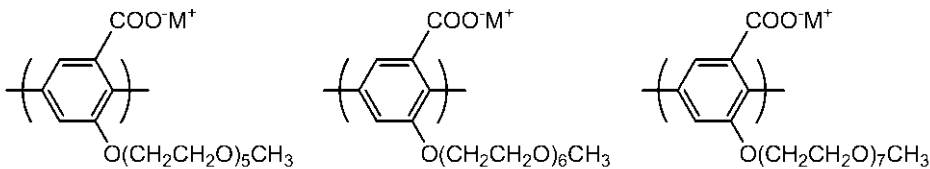
式(30)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0207】

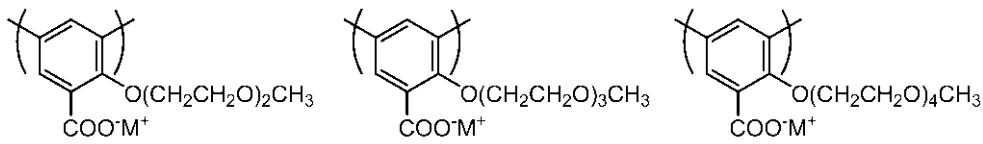
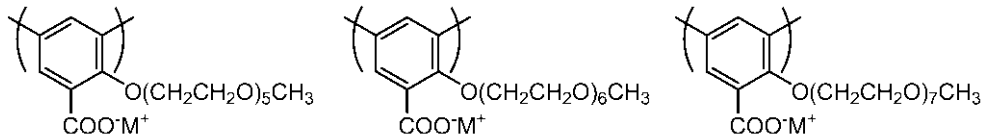
【化 3 9】

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

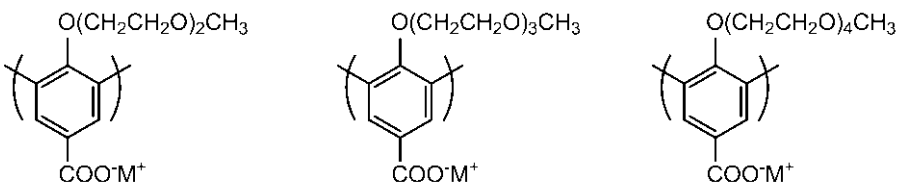
10

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

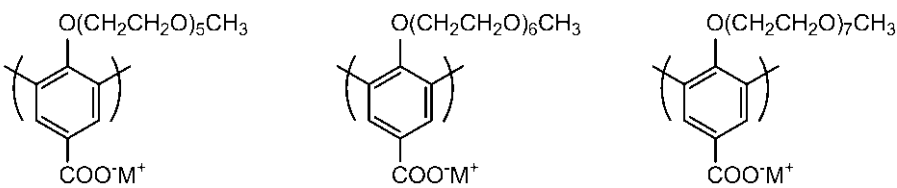
20

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

30

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

40

M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄M = Li, Na, K, Cs, NMe₄

【 0 2 0 8 】

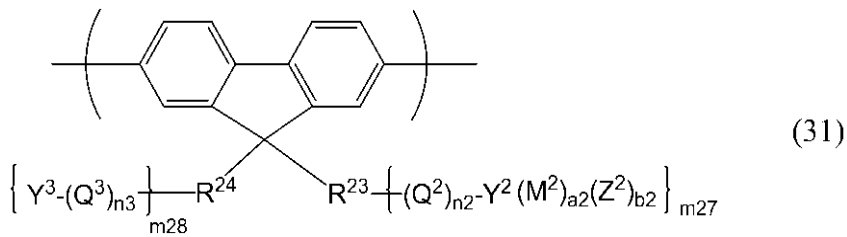
式 (2 0) で表される繰り返し単位の例

式 (2 0) で表される繰り返し単位としては、得られる重合体の電子輸送性の観点からは、式 (3 1) で表される繰り返し単位が好ましい。

50

【 0 2 0 9 】

【 化 4 0 】



(31)

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

【 0 2 1 0 】

式(31)中、 R^{23} で表される $(1+m27)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m27$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m27$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基から $m27$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基から $m27$ 個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基から $m27$ 個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、アリール基から $m27$ 個の水素原子を除いた基、アルコキシ基から $m27$ 個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述の Q^1 に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【 0 2 1 1 】

式(31)中、 R^{24} で表される $(1+m28)$ 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基から $m28$ 個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基から $m28$ 個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオ

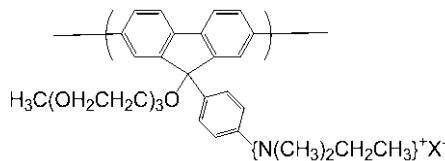
キシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1～50のアルコキシ基からm28個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm28個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm28個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm28個の水素原子を除いた基、アリール基からm28個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm28個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なっていてもよい。

【0212】

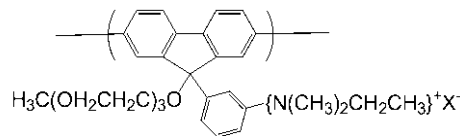
式(31)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0213】

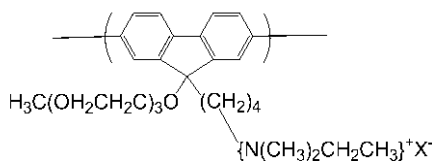
【化41】



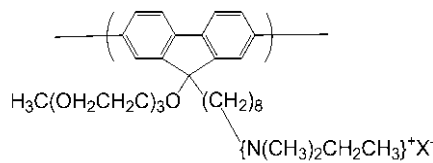
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



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



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



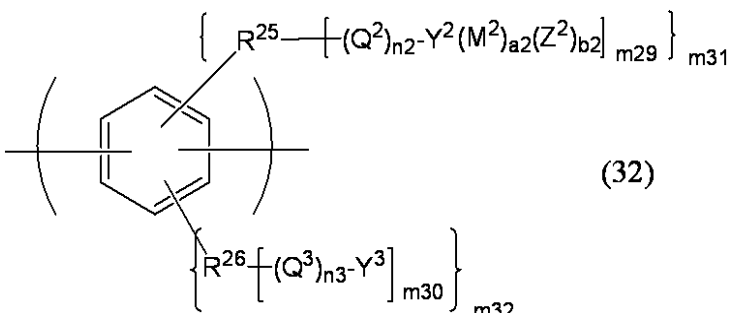
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

【0214】

式(20)で表される繰り返し単位としては、得られる重合体の耐久性の観点からは、式(32)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0215】

【化42】



(32)

(式(32)中、R²⁵は単結合又は(1+m29)価の有機基を表し、R²⁶は単結合又は(1+m30)価の有機基を表し、Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n2、a2、b2及びn3は前述と同じ意味を表し、m29及びm30はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、ただし、R²⁵が単結合のときm29は1を表し、R²⁶が単結合のときm30は1を表し、m31及びm32はそれぞれ独立に1以上の整数を表し、m29、m30、R²⁵、R²⁶、Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n2、a2、b2及びn3のおのおのは複数個ある場合、同一でも異なっていてもよい。)

【0216】

式(32)中、R²⁵で表される(1+m29)価の有機基としては、例えば、メチル基

10

20

30

40

50

、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基からm29個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基からm29個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基からm29個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm29個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm29個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm29個の水素原子を除いた基、アリール基からm29個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm29個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

10

20

【0217】

式(32)中、R²⁶で表される(1+m30)価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~20のアルキル基からm30個の水素原子を除いた基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数6~30のアリール基からm30個の水素原子を除いた基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロノニルオキシ基、シクロドデシルオキシ基、ノルボニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、これらの基の中の少なくとも1個の水素原子を置換基で置換した基等の、置換基を有し又は有さない炭素原子数1~50のアルコキシ基からm30個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するアミノ基からm30個の水素原子を除いた基；炭素原子を含む置換基を有するシリル基からm30個の水素原子を除いた基が挙げられ、原料モノマーの合成の容易さの観点からは、アルキル基からm30個の水素原子を除いた基、アリール基からm30個の水素原子を除いた基、アルコキシ基からm30個の水素原子を除いた基が好ましい。前記置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。前記置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

30

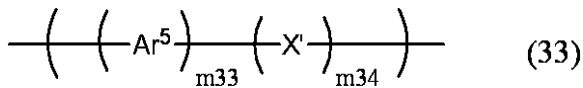
40

【0218】

式(32)で表される繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0219】

【化 4 4】



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

【0 2 2 2】

式(33)中の Ar^5 で表される2価の芳香族基としては、2価の芳香族炭化水素基、2価の芳香族複素環基が挙げられる。該2価の芳香族基としては、ベンゼン環、ピリジン環、1,2-ジアジン環、1,3-ジアジン環、1,4-ジアジン環、1,3,5-トリアジン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、アザジアゾール環等の単環式芳香環から水素原子を2個除いた2価の基；該単環式芳香環からなる群から選ばれる二つ以上が縮合した縮合多環式芳香環から水素原子を2個除いた2価の基；該単環式芳香環及び該縮合多環式芳香環からなる群より選ばれる2つ以上の芳香環を、単結合、エチレン基又はエチニレン基で連結してなる芳香環集合から水素原子を2個除いた2価の基；該縮合多環式芳香環又は該芳香環集合の隣り合う2つの芳香環をメチレン基、エチレン基、カルボニル基、イミノ基等の2価の基で橋かけした架橋を有する有橋多環式芳香環から水素原子を2個除いた2価の基等が挙げられる。

【0 2 2 3】

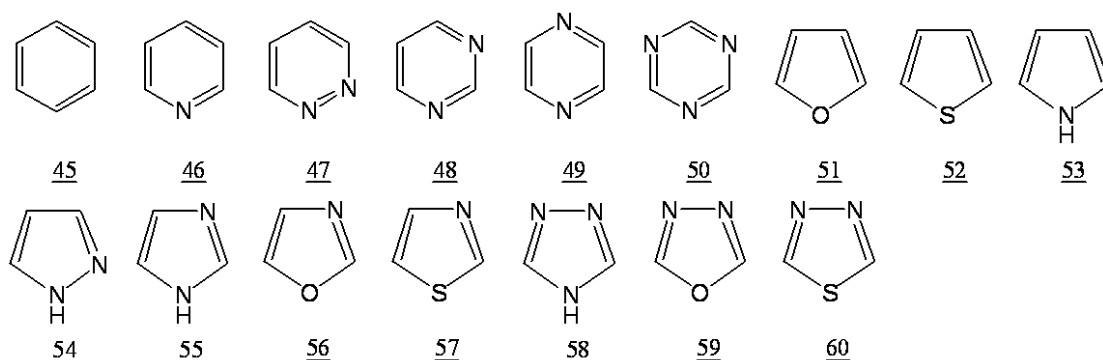
前記縮合多環式芳香環において、縮合する単環式芳香環の数は、重合体の溶解性の観点からは、2~4が好ましく、2~3がより好ましく、2がさらに好ましい。前記芳香環集合において、連結される芳香環の数は、溶解性の観点からは、2~4が好ましく、2~3がより好ましく、2がさらに好ましい。前記有橋多環式芳香環において、橋かけされる芳香環の数は、重合体の溶解性の観点からは、2~4が好ましく、2~3がより好ましく、2がさらに好ましい。

【0 2 2 4】

前記単環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【0 2 2 5】

【化 4 5】



【0 2 2 6】

前記縮合多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【0 2 2 7】

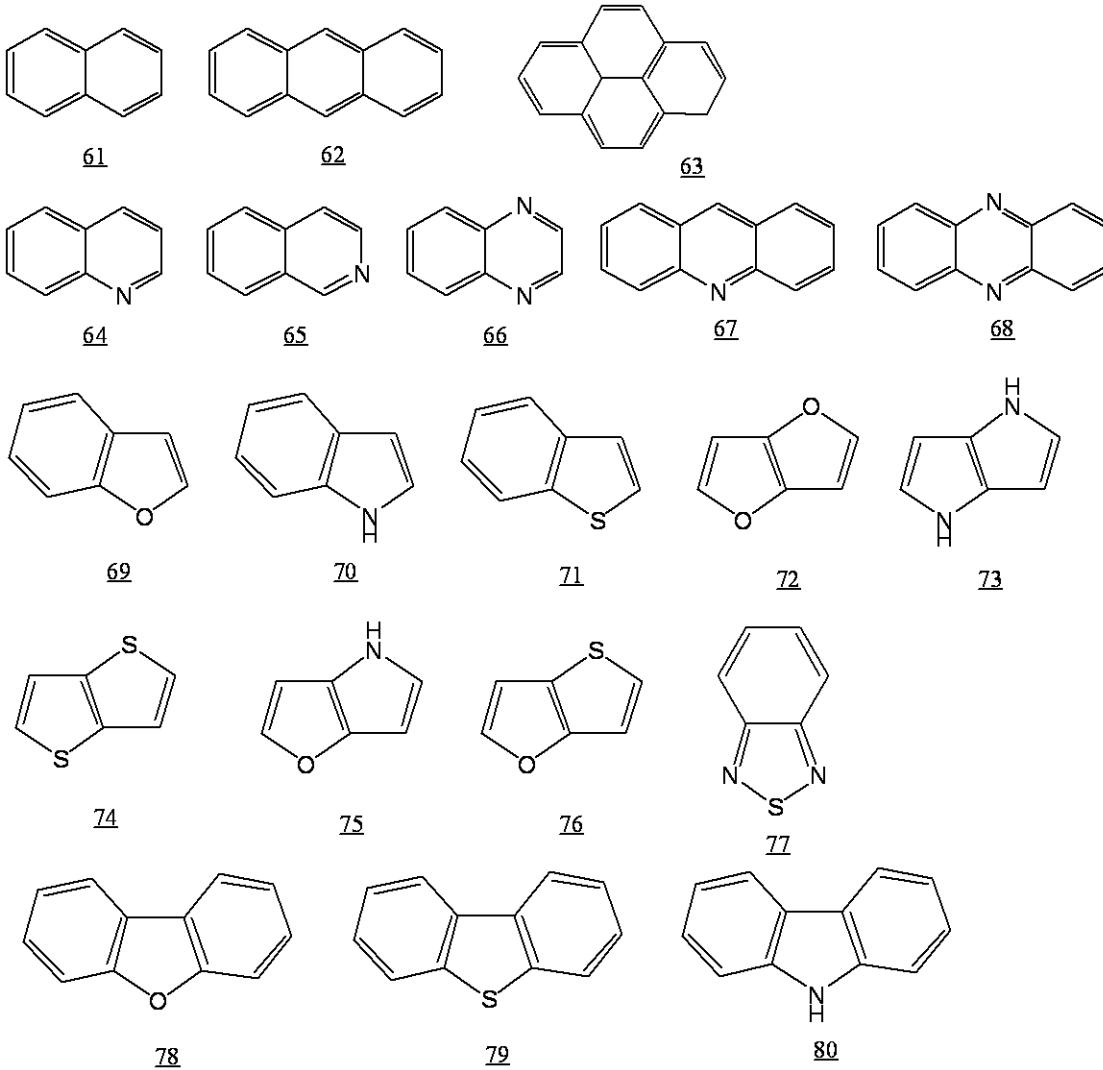
10

20

30

40

【化 4 6】



10

20

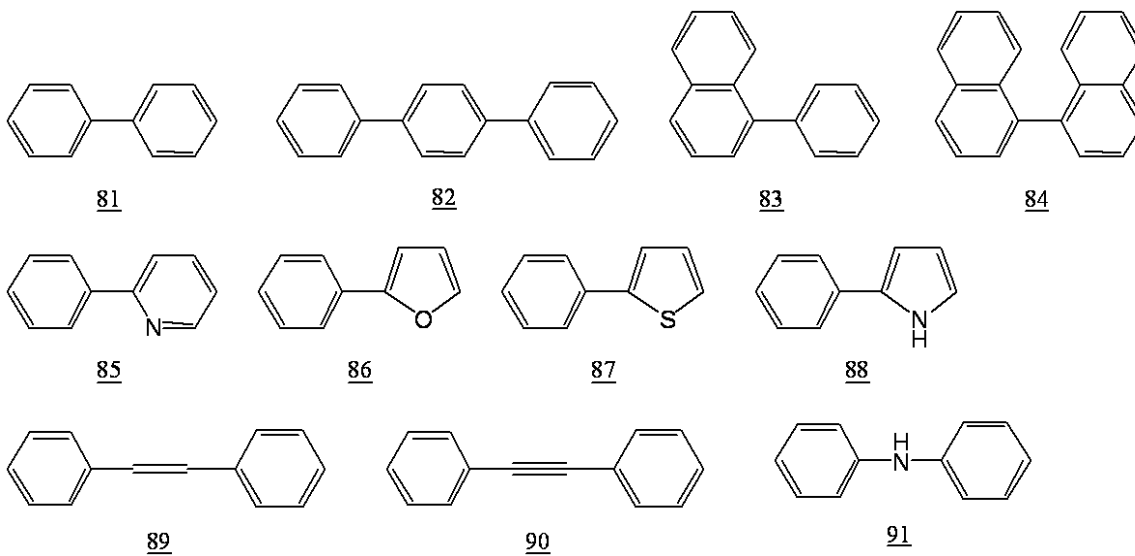
30

【0 2 2 8】

前記芳香環集合としては、例えば、以下の環が挙げられる。

【0 2 2 9】

【化 4 7】



40

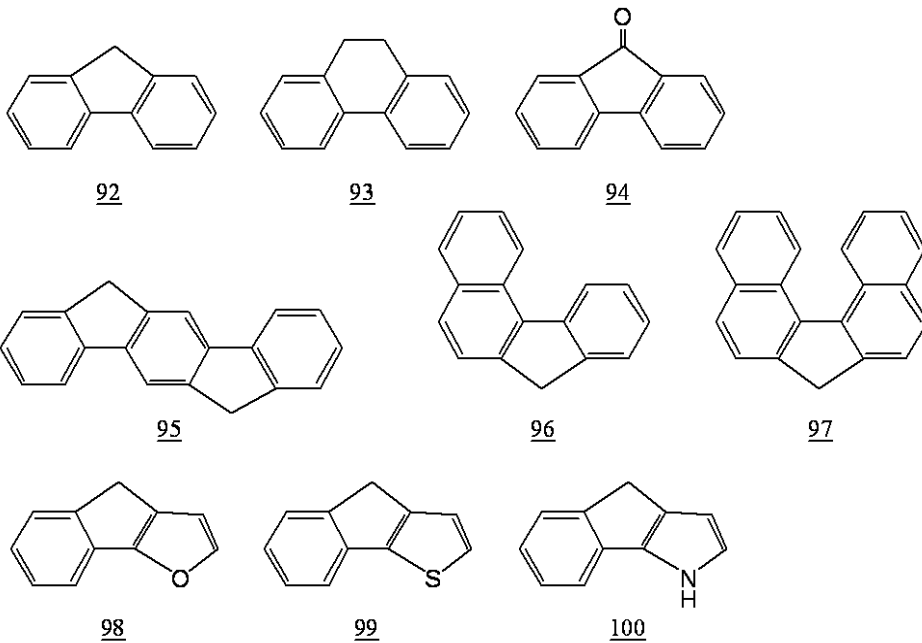
【0 2 3 0】

前記有橋多環式芳香環としては、例えば、以下の環が挙げられる。

50

【 0 2 3 1 】

【 化 4 8 】



10

【 0 2 3 2 】

20

前記重合体の電子受容性及び正孔受容性のいずれか一方又は両方の観点からは、 Ar^5 で表される2価の芳香族基は式45~60、61~71、77~80、91~93又は96で表される環から水素原子を2個除いた2価の基が好ましく、式45~50、59、60、77、80、91、92又は96で表される環から水素原子を2個除いた2価の基がより好ましい。

【 0 2 3 3 】

上記の2価の芳香族基は、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。

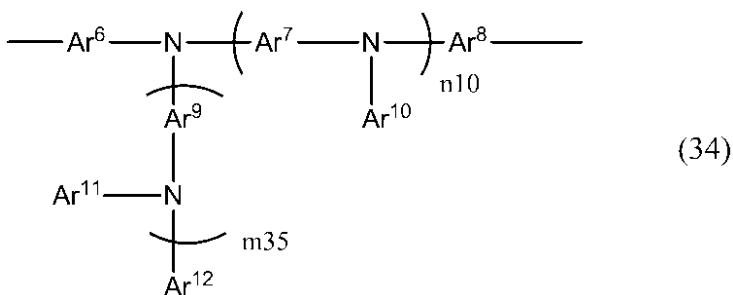
【 0 2 3 4 】

式(33)中の Ar^5 で表される2価の芳香族アミン残基としては、式(34)で表される基が挙げられる。

30

【 0 2 3 5 】

【 化 4 9 】



40

(式(34)中、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 及び Ar^9 は、それぞれ独立に、置換基を有し若しくは有さないアリーレン基又は置換基を有し若しくは有さない2価の複素環基を表し、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 及び Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有し若しくは有さないアリール基又は置換基を有し若しくは有さない1価の複素環基を表し、 $n10$ 及び $m35$ は、それぞれ独立に、0又は1を表す。)

【 0 2 3 6 】

前記アリーレン基、アリール基、2価の複素環基、1価の複素環基が有していてもよい置換基としては、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

50

キシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、1 価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールアルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基及びカルボキシ基等が挙げられる。該置換基は、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、小員環（シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エプスルフィド基等）を有する基、ラク

10

【0237】

$n10$ が 0 の場合、 Ar^6 中の炭素原子と Ar^8 中の炭素原子とが直接結合してもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 等の 2 価の基を介して結合していてもよい。

【0238】

Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} で表されるアリール基、1 価の複素環基としては、前記で置換基として説明し例示したアリール基、1 価の複素環基と同様である。

【0239】

Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 で表されるアリーレン基としては、芳香族炭化水素から芳香環を構成する炭素原子に結合した水素原子 2 個を除いた残りの原子団が挙げられ、ベンゼン環を持つ基、縮合環を持つ基、独立したベンゼン環又は縮合環 2 個以上が単結合又は 2 価の有機基、例えば、ビニレン基等のアルケニレン基を介して結合した基などが挙げられる。アリーレン基は、炭素原子数が通常 6 ~ 60 であり、7 ~ 48 であることが好ましい。アリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ピフェニレン基、 $C_1 \sim C_{17}$ アルコキシフェニレン基、 $C_1 \sim C_{17}$ アルキルフェニレン基、1 - ナフチレン基、2 - ナフチレン基、1 - アントラセニレン基、2 - アントラセニレン基、9 - アントラセニレン基が挙げられる。前記アリール基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当するフッ素原子置換アリール基としては、テトラフルオロフェニレン基等が挙げられる。アリール基の中では、フェニレン基、ピフェニレン基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニレン基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニレン基が好ましい。

20

30

【0240】

Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 で表される 2 価の複素環基としては、複素環式化合物から水素原子 2 個を除いた残りの原子団が挙げられる。ここで、複素環式化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素として、炭素原子だけでなく、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子、ヒ素原子等のヘテロ原子を含む有機化合物をいう。2 価の複素環基は置換基を有していてもよい。2 価の複素環基は、炭素原子数が通常 4 ~ 60 であり、4 ~ 20 が好ましい。なお、2 価の複素環基の炭素原子数には、置換基の炭素原子数は含まないものとする。このような 2 価の複素環基としては、例えば、チオフエンジイル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオフエンジイル基、ピロールジイル基、フランジイル基、ピリジンジイル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジンジイル基、ピリダジンジイル基、ピリミジンジイル基、ピラジンジイル基、トリアジンジイル基、ピロリジンジイル基、ペペリジンジイル基、キノリンジイル基、イソキノリンジイル基が挙げられ、中でも、チオフエンジイル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオフエンジイル基、ピリジンジイル基及び $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジンジイル基がより好ましい。

40

【0241】

繰り返し単位として 2 価の芳香族アミン残基を含む重合体は、さらに他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位としては、フェニレン基、フルオレンジル基等のアリーレン基等が挙げられる。なお、これらの重合体の中では、架橋基を含んでいるも

50

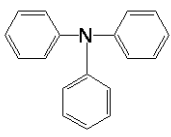
のが好ましい。

【0242】

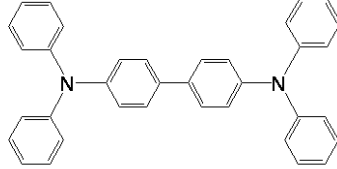
また、式(34)で表される2価の芳香族アミン残基としては、下記式101~110で表される芳香族アミンから水素原子を2個除いた基が例示される。

【0243】

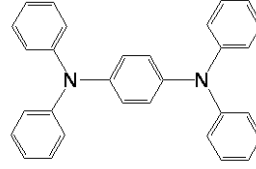
【化50】



101

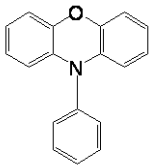


102

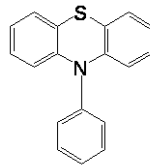


103

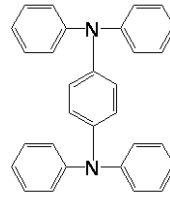
10



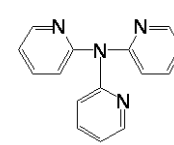
104



105

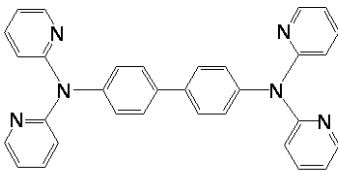


106

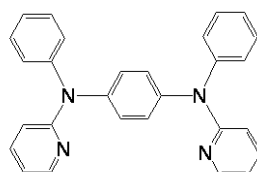


107

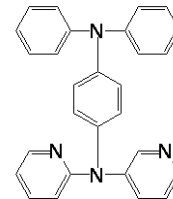
20



108



109



110

【0244】

式101~110で表される芳香族アミンは2価の芳香族アミン残基を生成しうる範囲で置換基を有していてもよく、該置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられ、置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

30

【0245】

式(33)中、X'は置換基を有し若しくは有さないイミノ基、置換基を有し若しくは有さないシリレン基、置換基を有し若しくは有さないエテニレン基又はエチニレン基を表す。イミノ基、シリル基若しくはエテニレン基が有していてもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基等の炭素原子数1~20のアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基等の炭素原子数6~30のアリール基等が挙げられ、置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

40

【0246】

前記重合体の空気、湿気又は熱に対する安定性の観点からは、X'はイミノ基、エテニレン基、エチニレン基が好ましい。

【0247】

前記重合体の電子受容性、正孔受容性の観点からは、m₃₃が1であり、m₃₄が0であることが好ましい。

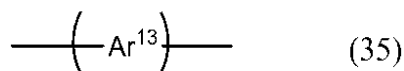
【0248】

50

式(33)で表される繰り返し単位としては、前記重合体の電子受容性の観点からは、式(35)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0249】

【化51】



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

【0250】

ピリジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

ピラジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

ピリミジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

ピリダジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

トリアジンジイル基が有していてもよい置換基としては、前述のQ¹に関する説明中で例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。置換基が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

【0251】

・繰り返し単位の割合

本発明に用いられる重合体に含まれる式(13)で表される繰り返し単位、式(15)で表される繰り返し単位、式(17)で表される繰り返し単位、及び式(20)で表される繰り返し単位の合計の割合は、電界発光素子の発光効率の観点からは、末端の構造単位を除く該重合体に含まれる全繰り返し単位中、30~100モル%であることがより好ましい。

【0252】

・末端の構造単位

なお、本発明に用いられる重合体の末端の構造単位(末端基)としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、s-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、イソプロピルオキシフェニル基、ブトキシフェニル基、イソブトキシフェニル基、s-ブトキシフェニル基、t-ブトキシフェニル基、ペンチルオキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、ヘプチルオキシフェニル基、オクチルオキシフェ

10

20

30

40

50

ニル基、2 - エチルヘキシルオキシフェニル基、ノニルオキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、3, 7 - ジメチルオクチルオキシフェニル基、ラウリルオキシフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*t* - ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*s* - ブチルアミノ基、*t* - ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7 - ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1 - ナフチルアミノ基、2 - ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジニルアミノ基、トリアジニルアミノ基、(フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、イソプロピルジエチルシリル基、*t* - ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2 - エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7 - ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、(フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ 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、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。前記末端の構造単位が複数個存在する場合には、それらは同一でも異なってもよい。

10

20

30

40

【0253】

- 重合体の特性 -

本発明で用いられる重合体は、好ましくは共役化合物である。本発明で用いられる重合体が共役化合物であるとは、該重合体が主鎖中に、多重結合（例えば、二重結合、三重結合）又は窒素原子、酸素原子等が有する非共有電子対が1つの単結合を挟んで連なっている領域を含むことを意味する。該重合体は、共役化合物である場合、共役化合物の電子輸送性の観点から、{ (多重結合又は窒素原子、酸素原子等が有する非共有電子対が1つの単結合を挟んで連なっている領域に含まれる主鎖上の原子の数) / (主鎖上の全原子の数) } × 100% で計算される比が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%以上であることが更に好ましく、80%以上であることが特に好ましく、90%以上であることがとりわけ好ましい。

50

【0254】

また、本発明で用いられる重合体は、好ましくは高分子化合物であり、より好ましくは共役高分子化合物である。ここで、高分子化合物とは、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 以上である化合物をいう。また、本発明で用いられる重合体が共役高分子化合物であるとは、該重合体が共役化合物かつ高分子化合物であることを意味する。

【0255】

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

10

20

【0256】

本発明に用いられる重合体の純度の観点から、末端の構造単位を除く該重合体中に含まれる全繰返し単位の数（即ち、重合度）は1以上20以下であることが好ましく、1以上10以下であることがより好ましく、1以上5以下であることがさらに好ましい。

【0257】

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

30

40

【0258】

なお、本発明に用いられる重合体は、電界発光素子で用いられた場合、実質的に非発光

50

性であることが好ましい。ここで、ある重合体を実質的に非発光性であるとは、以下のとおりの意味である。まず、下記の実施例 13 において、共役高分子化合物 1 の代わりに、対象となる重合体を用いる以外は実施例 13 と同様にして、電界発光素子 A を作製する。一方、下記の比較例 1 に記載のとおりにして電界発光素子 C 1 を作製する。電界発光素子 A は重合体を含む層を有するが、電界発光素子 C 1 は重合体を含む層を有さない点でのみ、電界発光素子 A と電界発光素子 C 1 とは異なる。次に、電界発光素子 A 及び電界発光素子 C 1 に 10 V の順方向電圧を印加して発光スペクトルを測定する。電界発光素子 C 1 について得られた発光スペクトルにおいて最大ピークを与える波長 λ_{max} を求める。波長 λ_{max} における発光強度を 1 として、電界発光素子 C 1 について得られた発光スペクトルを規格化し、波長 λ_{max} について積分して規格化発光量 S_0 を計算する。一方、波長 λ_{max} における発光強度を 1 として、電界発光素子 A について得られた発光スペクトルも規格化し、波長 λ_{max} について積分して規格化発光量 S を計算する。 $(S - S_0) / S_0 \times 100\%$ で計算される値が 30% 以下である場合、即ち、重合体を含む層を有さない電界発光素子 C 1 の規格化発光量に比べ、重合体を含む層を有する電界発光素子 A の規格化発光量の増加率が 30% 以下である場合に、用いた重合体は実質的に非発光性であるものとし、 $(S - S_0) / S_0 \times 100$ で計算される値が 15% 以下であることが好ましく、10% 以下であることがより好ましい。

10

【0259】

前記式 (1) で表される基及び前記式 (3) で表される基を含む重合体としては、式 (23) で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式 (23) で表される繰り返し単位及び式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 で表される化合物から水素原子を 2 個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位からなる重合体、式 (24) で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式 (24) で表される繰り返し単位及び式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 で表される化合物から水素原子を 2 個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位からなる重合体、式 (25) で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式 (25) で表される繰り返し単位及び式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 で表される化合物から水素原子を 2 個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位からなる重合体、式 (29) で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式 (29) で表される繰り返し単位及び式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 で表される化合物から水素原子を 2 個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位からなる重合体、式 (30) で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式 (30) で表される繰り返し単位及び式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 で表される化合物から水素原子を 2 個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位からなる重合体が挙げられる。

20

30

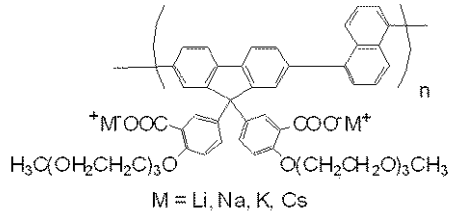
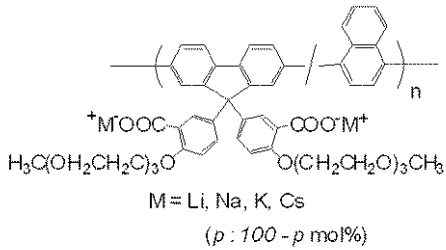
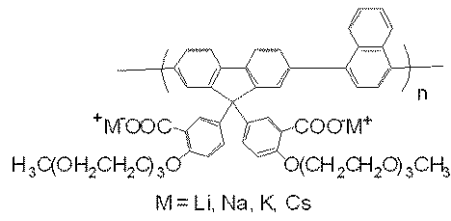
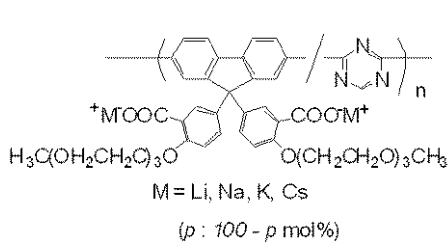
【0260】

前記式 (1) で表される基及び前記式 (3) で表される基を含む重合体としては、以下の高分子化合物が挙げられる。これらのうち、2 種の繰り返し単位がスラッシュ「/」で区切られている式で表される高分子化合物では、左側の繰り返し単位の割合が p モル%、右側の繰り返し単位の割合が (100 - p) モル% であり、これらの繰り返し単位はランダムに配列している。なお、以下の式中、n は重合度を表す。

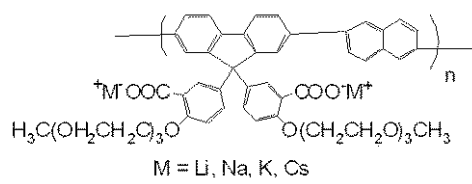
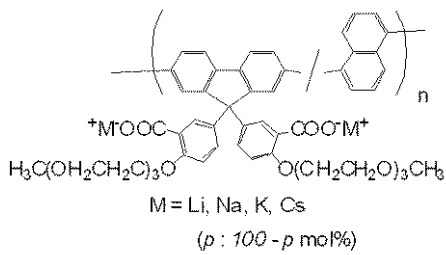
40

【0261】

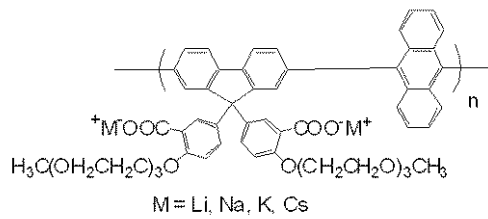
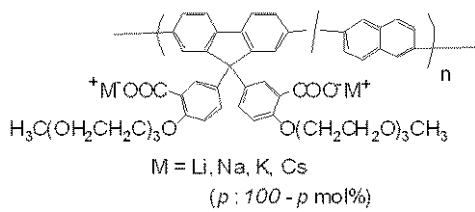
【化 5 3】



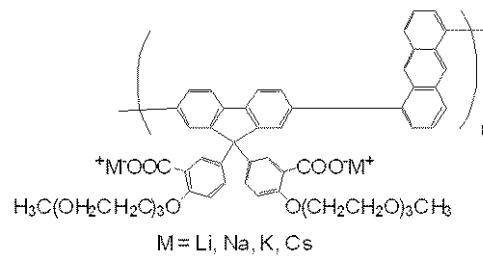
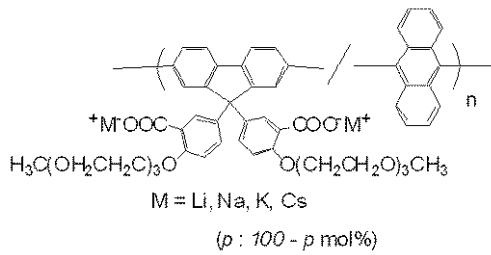
10



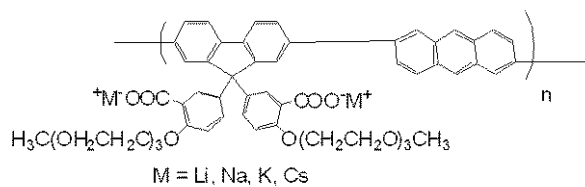
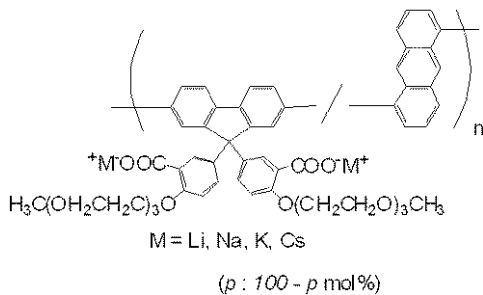
20



30

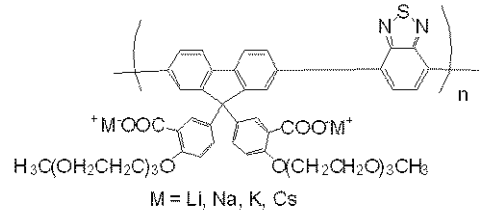
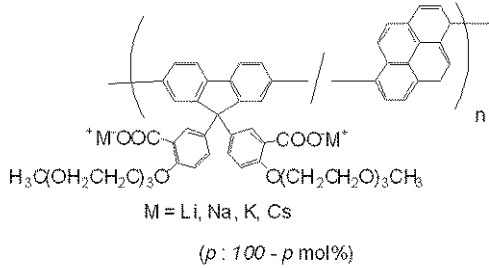
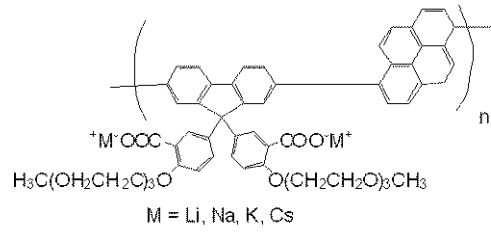
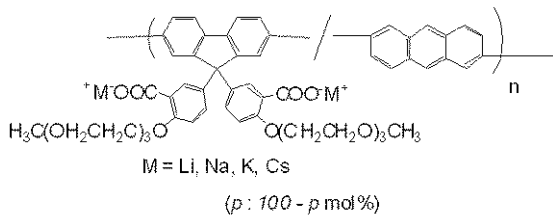


40

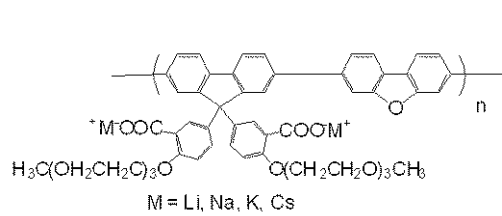
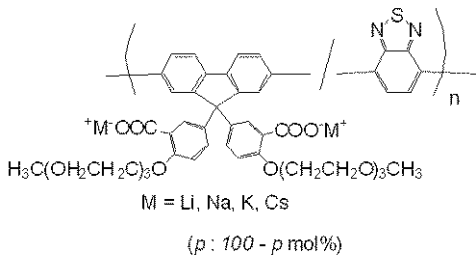


【 0 2 6 3 】

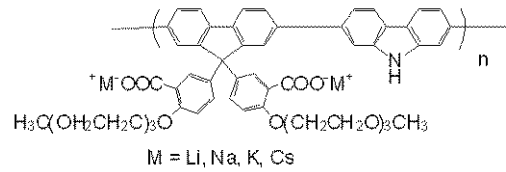
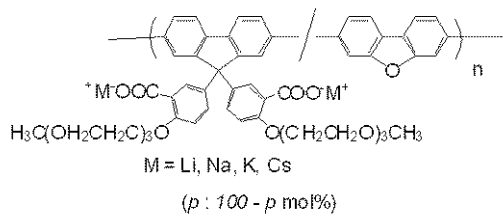
【化 5 4】



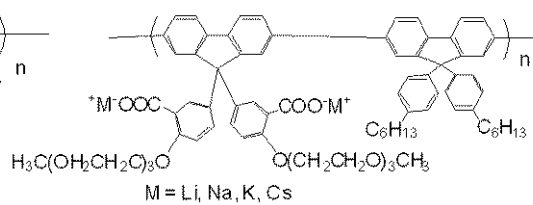
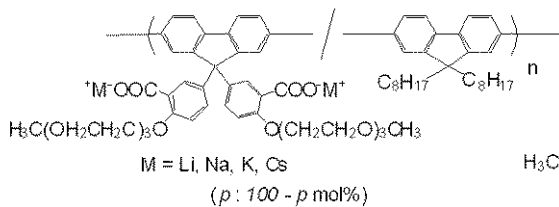
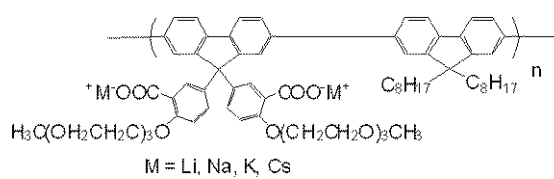
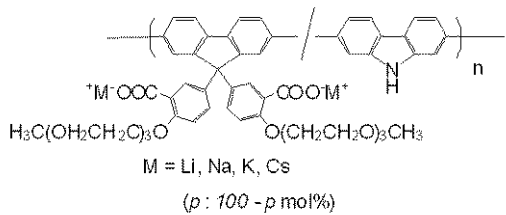
10



20



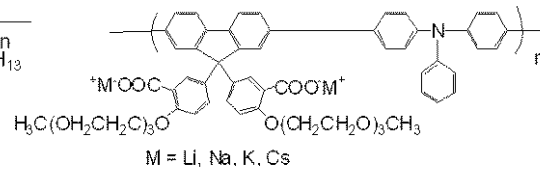
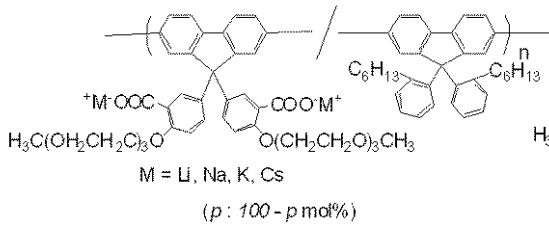
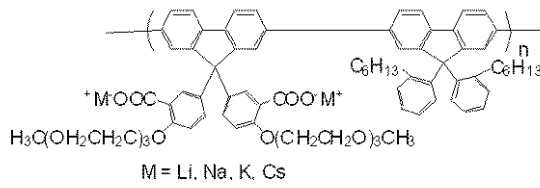
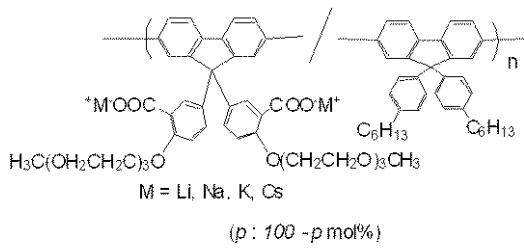
30



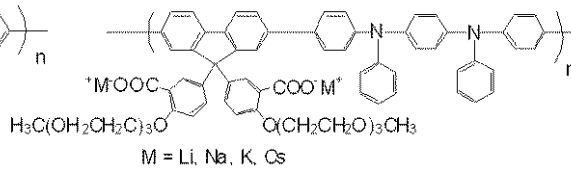
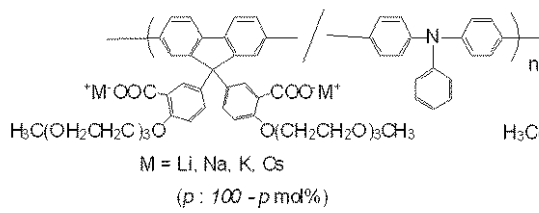
40

【 0 2 6 4 】

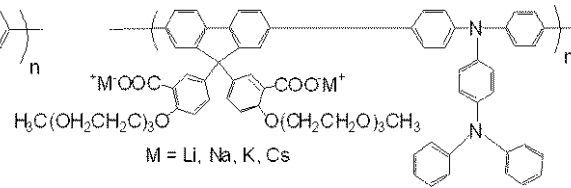
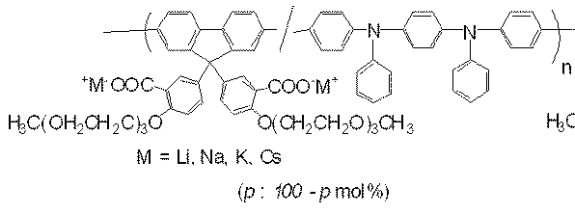
【化 5 5】



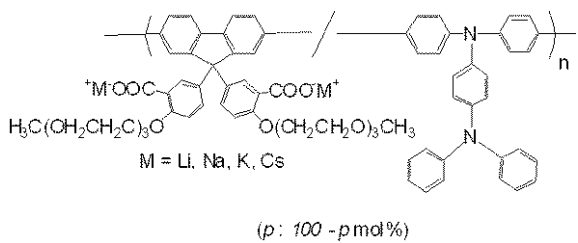
10



20

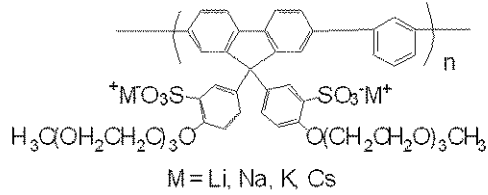
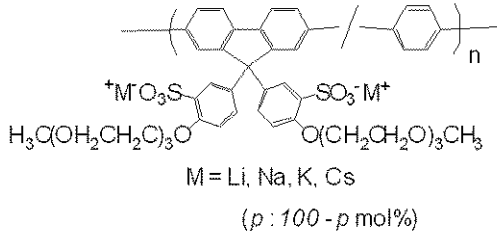
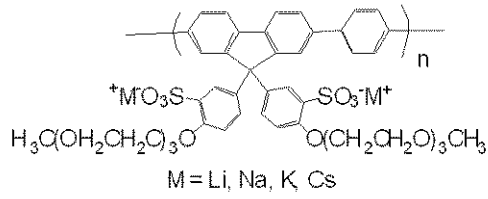
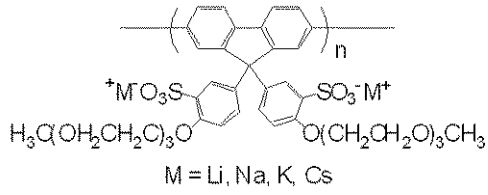


30

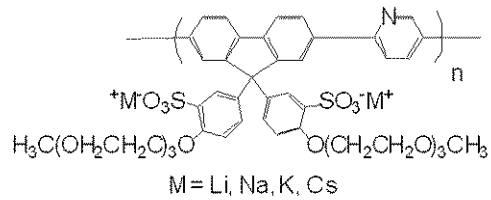
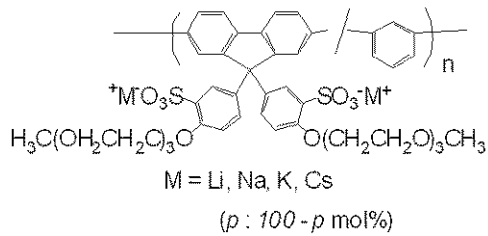


【 0 2 6 5 】

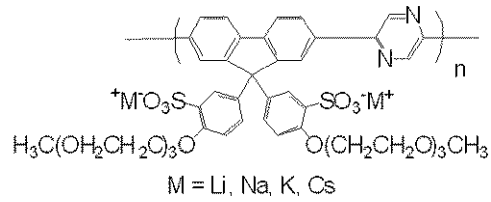
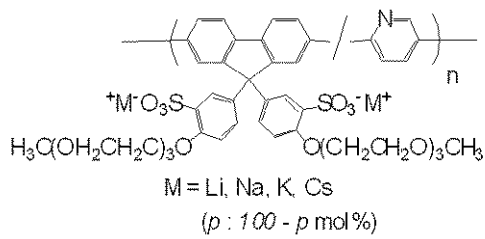
【化56】



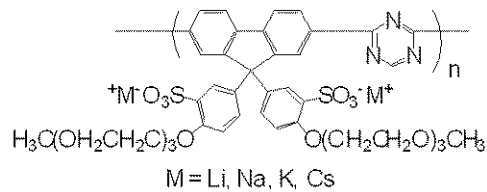
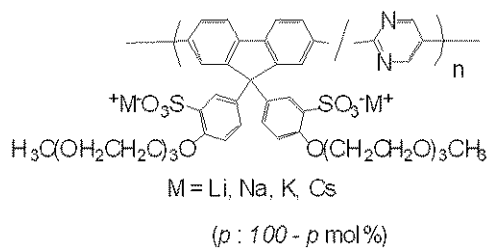
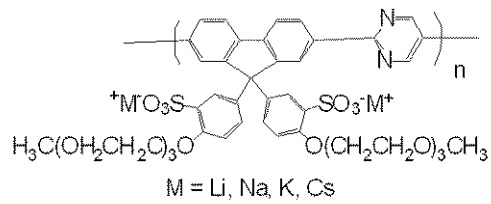
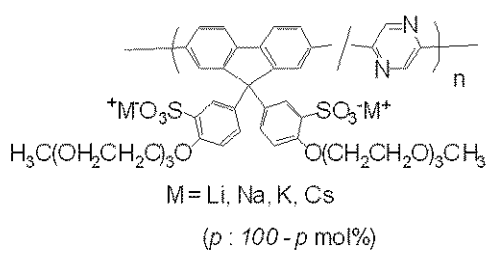
10



20



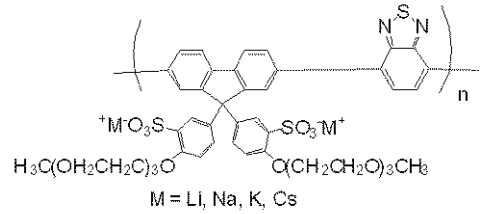
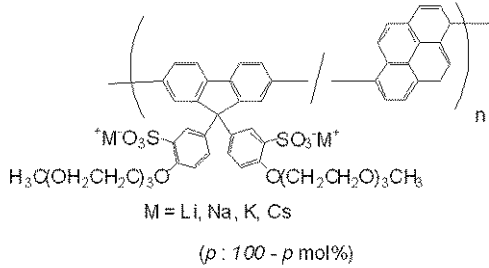
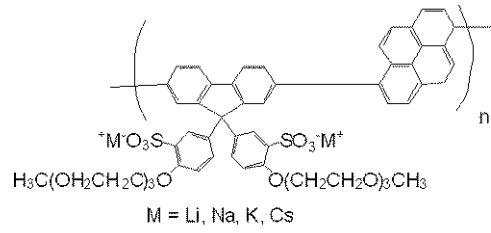
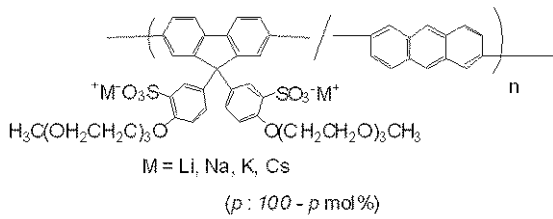
30



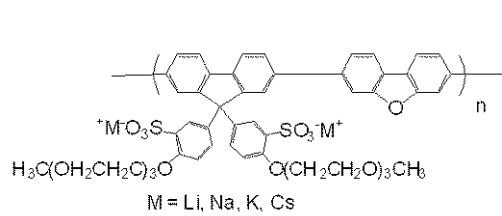
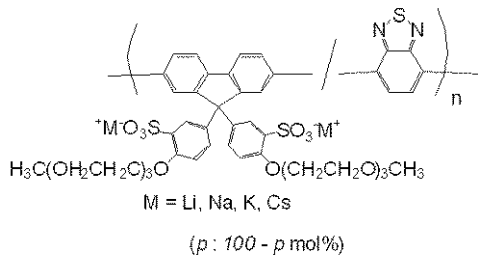
40

【0266】

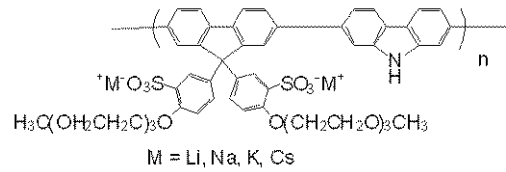
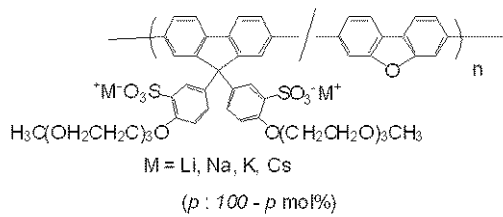
【化 5 8】



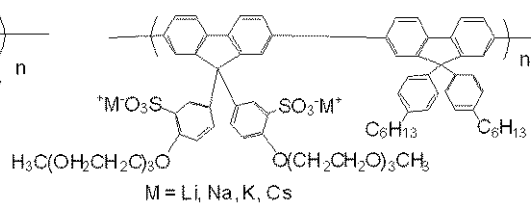
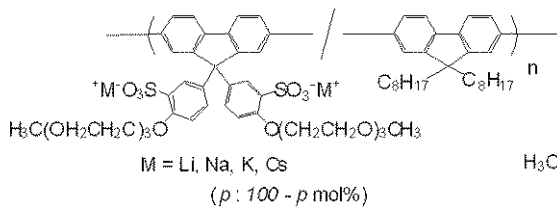
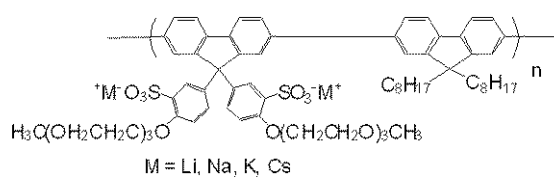
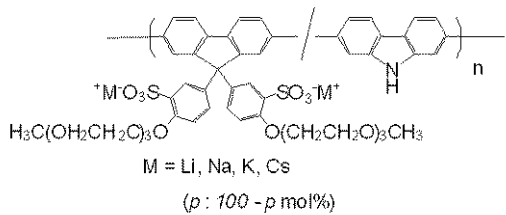
10



20



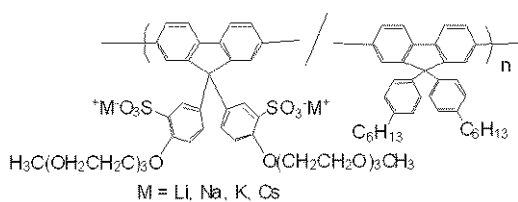
30



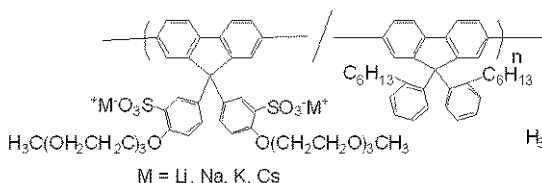
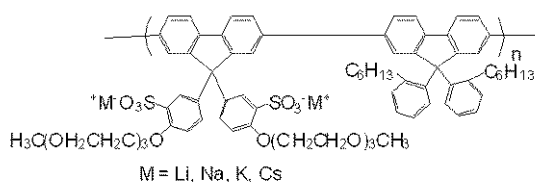
40

【 0 2 6 8】

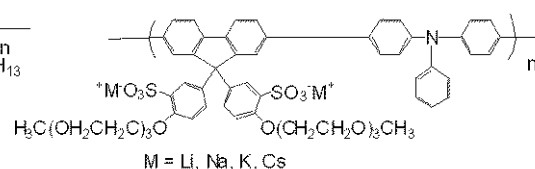
【化59】



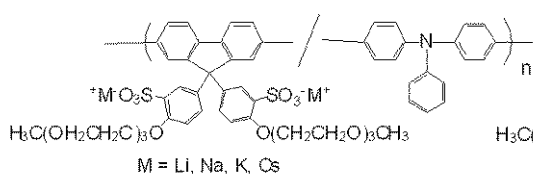
(p : 100 - p mol%)



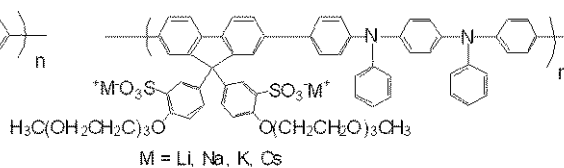
(p : 100 - p mol%)



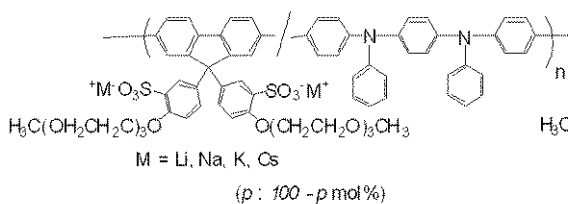
10



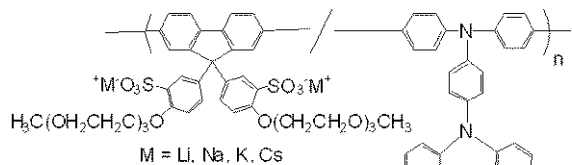
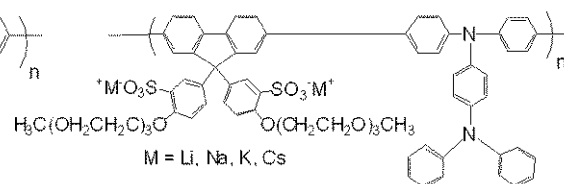
(p : 100 - p mol%)



20



(p : 100 - p mol%)



(p : 100 - p mol%)

30

(式中、pは15～100の数を表す。)

【0269】

前記式(2)で表される基及び前記式(3)で表される基を含む重合体としては、式(26)で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式(26)で表される繰り返し単位及び式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される化合物から水素原子を2個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位からなる重合体、式(27)で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式(27)で表される繰り返し単位及び式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される化合物から水素原子を2個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位からなる重合体、式(28)で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式(28)で表される繰り返し単位及び式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される化合物から水素原子を2個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位からなる重合体、式(31)で表される繰り返し単位のみからなる重合体、式(31)で表される繰り返し単位及び式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される化合物から水素原子を2個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位からなる重合体、式(32)で表される繰り返し

40

50

単位のみからなる重合体、式(32)で表される繰り返し単位及び式45～50、59、60、77、80、91、92、96、101～110で表される化合物から水素原子を2個除いてなる繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位からなる重合体が挙げられる。

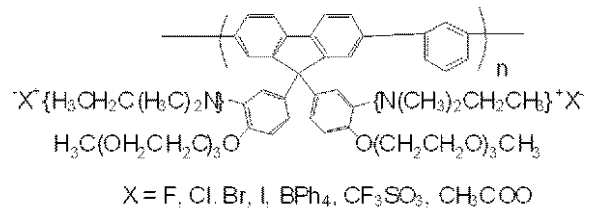
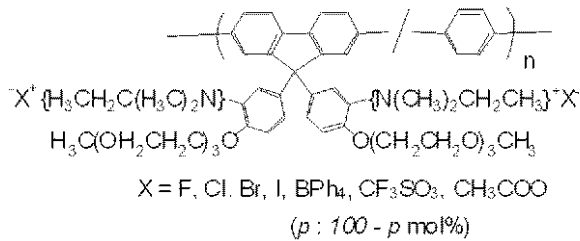
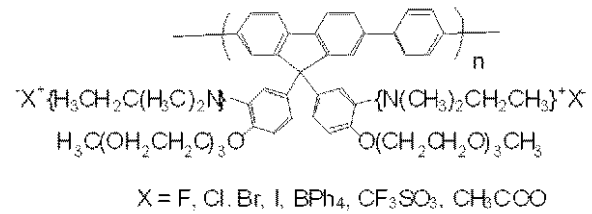
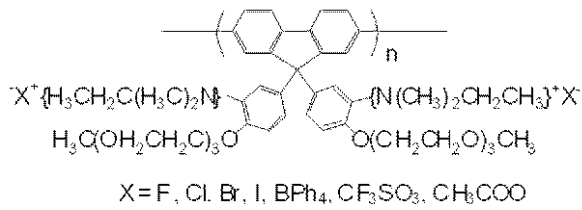
【0270】

前記式(2)で表される基及び前記式(3)で表される基を含む重合体としては、以下の高分子化合物が挙げられる。これらのうち、2種の繰り返し単位がスラッシュ「/」で区切られている式で表される高分子化合物では、左側の繰り返し単位の割合がpモル%、右側の繰り返し単位の割合が(100 - p)モル%であり、これらの繰り返し単位はランダムに配列している。なお、以下の式中、nは重合度を表す。

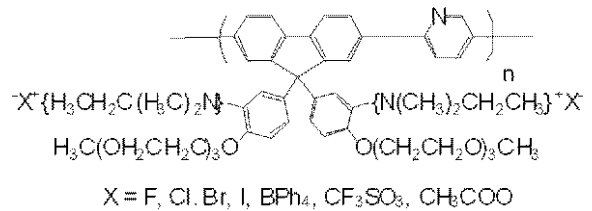
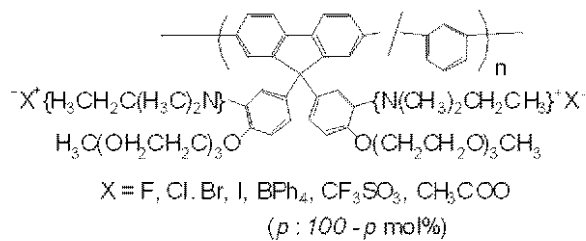
10

【0271】

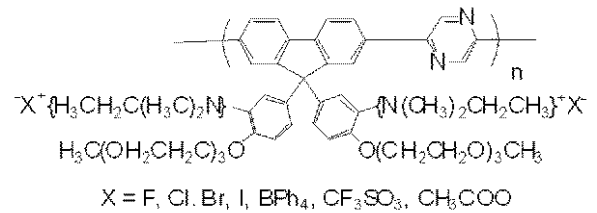
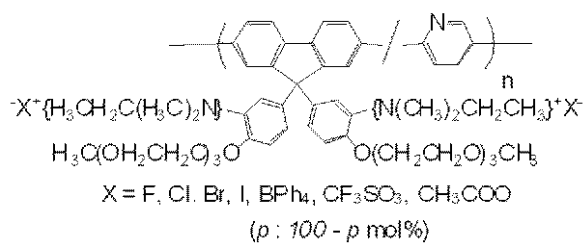
【化 6 0】



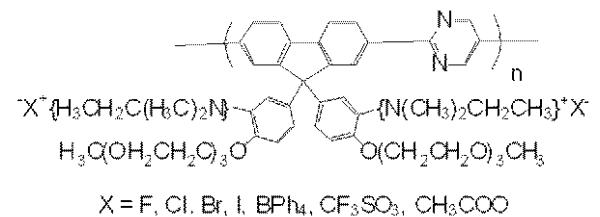
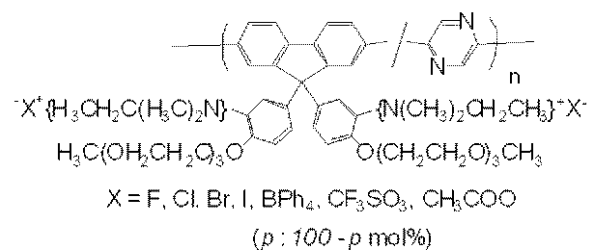
10



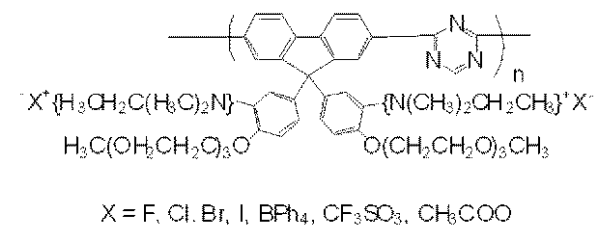
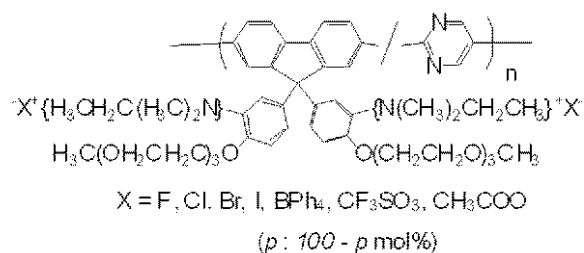
20



30

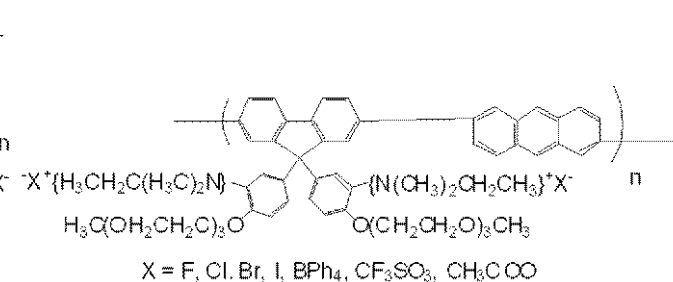
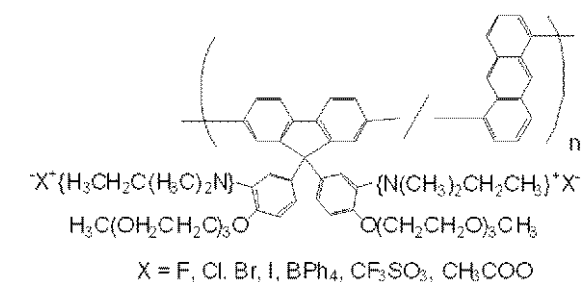
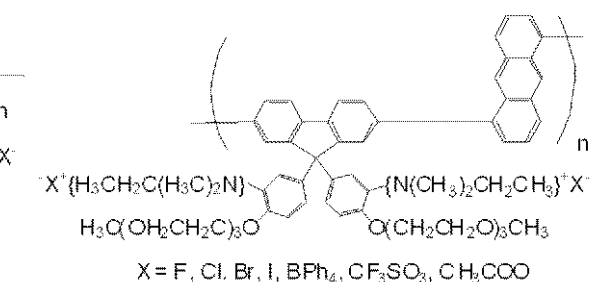
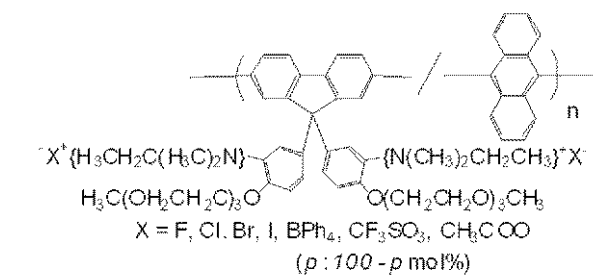
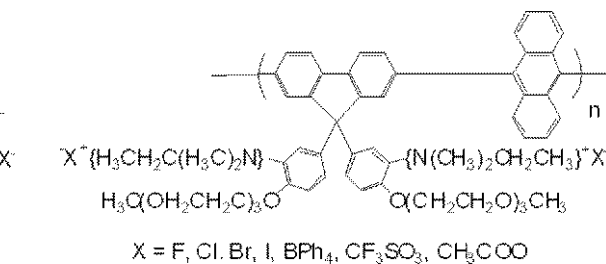
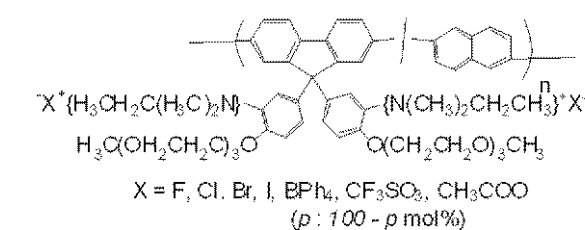
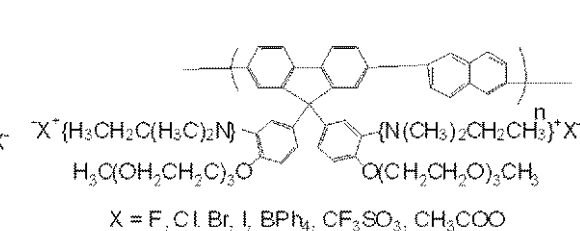
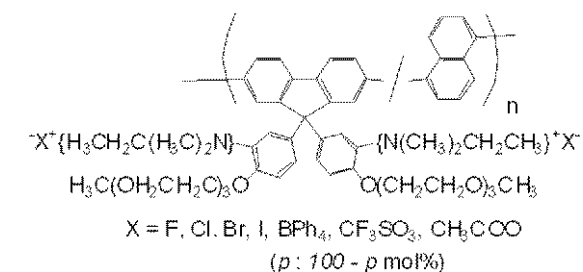
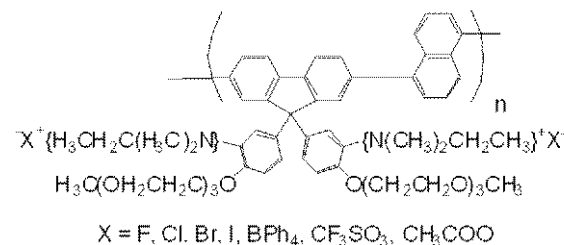
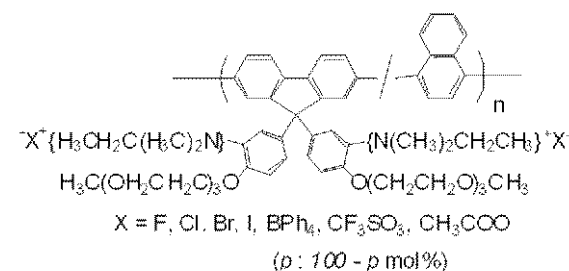
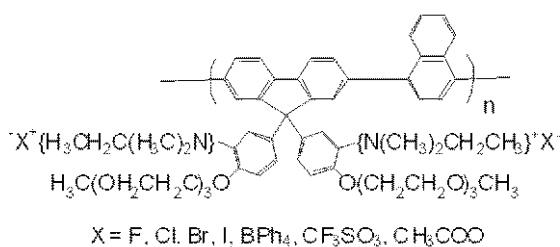
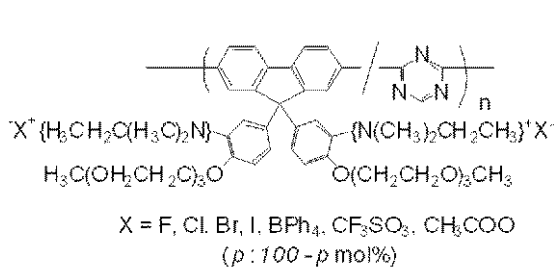


40



【 0 2 7 2】

【化 6 1】



【 0 2 7 3 】

10

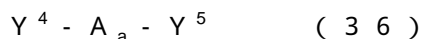
20

30

40

【化 6 2】





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

【0276】

また、本発明に用いられる重合体中に上記式(36)中の $-A_a-$ で表される繰り返し単位とともに、前記 $-A_a-$ 以外の他の繰り返し単位を含有させる場合には、前記 $-A_a-$ 以外の他の繰り返し単位となる、2個の縮合重合に関与する置換基を有する化合物を用い、これを前記式(36)で表される化合物とともに共存させて縮合重合させればよい。

10

【0277】

このような他の繰り返し単位を含有させるために用いられる2個の縮合重合可能な置換基を有する化合物としては、式(37)で表される化合物が例示される。このようにして、前記 $Y^4 - A_a - Y^5$ で表される化合物に加えて、式(37)で表される化合物を縮合重合させることで、 $-A_b-$ で表される繰り返し単位を更に有する本発明に用いられる重合体を製造することができる。



(式(37)中、 A_b は前記一般式(33)で表される繰り返し単位又は一般式(35)で表される繰り返し単位であり、 Y^6 及び Y^7 は、それぞれ独立に、縮合重合に関与する基を示す。)

20

【0278】

このような縮合重合に関与する基(Y^4 、 Y^5 、 Y^6 及び Y^7)としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル残基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、 $-B(OH)_2$ 、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等が挙げられる。

【0279】

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

30

【0280】

また、前記縮合重合に関与する基として選択され得るアルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基が例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、*p*-トルエンスルホネート基が例示される。

【0281】

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

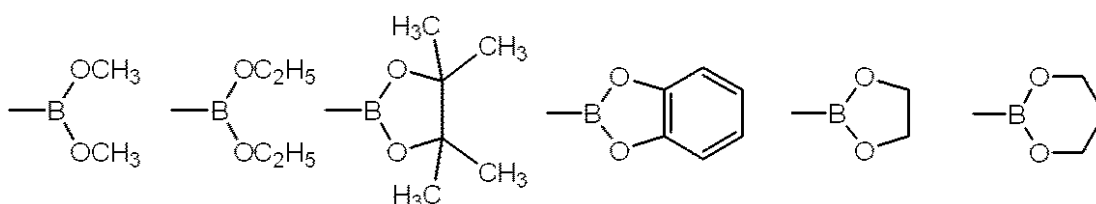
【0282】

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

40

【0283】

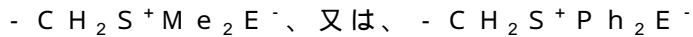
【化64】



【0284】

50

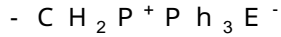
さらに、前記縮合重合に関与する基として選択され得るスルホニウムメチル基としては、下記式：



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

【0285】

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



(式中、Eはハロゲン原子を示す。)

で表される基が例示される。

【0286】

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



(式中、R^jはアルキル基、アリール基、又はアリールアルキル基を示す。)

で表される基が例示される。

【0287】

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

【0288】

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

【0289】

本発明に用いられる重合体を製造する際には、例えば、縮合重合に関与する基を複数有する前記一般式(36)又は(37)で表される化合物(モノマー)を、必要に応じて有機溶媒に溶解し、アルカリや適当な触媒を用いて、有機溶媒の融点以上沸点以下の温度で反応させる重合方法を採用してもよい。このような重合方法としては、例えば、“オルガニックリアクションズ(Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリーアンドサンズ(John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニックシンセシズ(Organic Syntheses)”，コレクティブ第6巻(Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリーアンドサンズ(John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカルレビュー(Chem. Rev.)，第95巻，2457頁(1995年)、ジャーナルオブオルガノメタリックケミストリー(J. Organomet. Chem.)，第576巻，147頁(1999年)、マクロモレキュラーケミストリーマクロモレキュラーシンポジウム(Macromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁(1987年)に記載の公知の方法を採用することができる。

【0290】

また、本発明に用いられる重合体を製造する際には、縮合重合に関与する基に応じて、既知の縮合重合反応を採用してもよい。このような重合方法としては、該当するモノマーを、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(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、適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による

10

20

30

40

50

方法等が挙げられる。このような重合反応の中でも、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、及びニッケルゼロ価錯体により重合する方法が、得られる重合体の構造制御がし易いので好ましい。

【0291】

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

10

【0292】

前記重合体の好ましい製造方法の他の態様は、縮合重合に関与する基として、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、 $-B(OH)_2$ 、及びホウ酸エステル残基からなる群から選ばれる基を有し、全原料モノマーが有する、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基及びアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計(J)と、 $-B(OH)_2$ 及びホウ酸エステル残基のモル数の合計(K)の比が実質的に1(通常 K/J は0.7~1.2の範囲)である原料モノマーを用いて、ニッケル触媒又はパラジウム触媒の存在下で縮合重合して、重合体を製造する方法である。

20

【0293】

前記有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために十分に脱酸素処理を施した有機溶媒を用いることが好ましい。重合体を製造する際には、このような有機溶媒を用いて不活性雰囲気下で反応を進行させることが好ましい。また、前記有機溶媒においては、前記脱酸素処理と同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応等の水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

30

【0294】

このような有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の不飽和炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、プロモブタン、クロロペンタン、プロモペンタン、クロロヘキサン、プロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、プロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等のエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジン等のアミン類、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチルモルホリンオキシド等のアミド類が例示される。これらの有機溶媒は1種を単独で、又は2種以上を混合して用いてもよい。また、このような有機溶媒の中でも、反応性の観点からはエーテル類がより好ましく、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルが更に好ましく、反応速度の観点からはトルエン、キシレンが好ましい。

40

【0295】

前記重合体を製造する際においては、原料モノマーを反応させるために、アルカリや適当な触媒を添加することが好ましい。このようなアルカリ又は触媒は、採用する重合方法

50

等に応じて選択すればよい。このようなアルカリ又は触媒としては、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。また、前記アルカリ又は触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素等の不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリ又は触媒の溶液を添加するか、アルカリ又は触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0296】

本発明に用いられる重合体においては、末端基に重合活性基がそのまま残っていると得られる発光素子の発光特性や寿命特性が低下する可能性があるため、末端基が安定な基で保護されていてもよい。このように安定な基で末端基が保護されている場合、本発明に用いられる重合体が共役化合物であるときには、該重合体の主鎖の共役構造と連続した共役結合を有していることが好ましく、その構造としては、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基又は複素環基と結合している構造が挙げられる。このような末端基を保護する安定な基としては、特開平9-45478号公報において化10の構造式で示される1価の芳香族化合物基等の置換基が挙げられる。

10

【0297】

式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体を製造する他の好ましい方法としては、第1工程でカチオンを有さない重合体を重合し、第2工程で該重合体からカチオンを含有する重合体を製造する方法が挙げられる。第1工程のカチオンを有さない重合体を重合する方法としては、前述の縮合重合反応が挙げられる。第2工程の反応としては、金属水酸化物、アルキルアンモニウムヒドロキシド等による加水分解反応等が挙げられる。

20

【0298】

式(2)で表される基を含む重合体を製造する他の好ましい方法としては、第1工程でイオンを有さない重合体を重合し、第2工程で該重合体からイオンを含有する重合体を製造する方法が挙げられる。第1工程のイオンを有さない重合体を重合する方法としては、前述の縮合重合反応が挙げられる。第2工程の反応としては、ハロゲン化アルキルを用いたアミンの4級アンモニウム塩化反応、 SbF_5 によるハロゲン引き抜き反応等が挙げられる。

【0299】

本発明に用いられる重合体は電荷の注入性や輸送性に優れるため、該重合体を含む層を電界発光素子に用いた場合、高輝度で発光する素子が得られる。また、該重合体を含む層を光電変換素子に用いた場合、光電変換効率が高い素子が得られる。

30

【0300】

<積層構造体>

次に、本発明の積層構造体について説明する。

本発明の積層構造体は、第1の電極と、第2の電極と、該第1の電極と該第2の電極との間に位置する発光層若しくは電荷分離層と、該発光層若しくは電荷分離層と該第1の電極との間に位置する重合体を含む層を有し、該重合体は式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位を有する。

【0301】

本発明の積層構造体は、電界発光素子、光電変換素子等に用いることができる。積層構造体を電界発光素子に用いる場合、該積層構造体は発光層を有している。積層構造体を光電変換素子に用いる場合、該積層構造体は電荷分離層を有している。

40

【0302】

<電界発光素子>

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

50

【0303】

本発明の電界発光素子の一態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に発光層が積層され、その上層に本発明に用いられる重合体を含む層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に本発明に用いられる重合体を含む層が積層され、発光層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に本発明に用いられる重合体を含む層が積層され、発光層が積層され、その上層に本発明に用いられる重合体を含む層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に本発明に用いられる重合体を含む層が積層され、その上層に発光層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に発光層が積層され、その上層に本発明に用いられる重合体を含む層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。さらに他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に本発明に用いられる重合体を含む層が積層され、その上層に発光層が積層される。また、これらの態様において、さらに、保護層、バッファ層、反射層等の他の機能を有する層を設けてもよい。なお、電界発光素子の構成については、下記にて別途詳述する。電界発光素子はさらに封止膜、或いは、封止基板が覆い被せられ、電界発光素子が外気と遮断された発光装置が形成される。

10

【0304】

本発明に用いられる重合体を含む層は、公知の高分子又は低分子の電荷輸送材料、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ等の導電性炭素、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物等の電気伝導性化合物、及びこれらの混合物等と混合されていてもよい。電荷輸送材料としては、以下の正孔輸送層や電子輸送層に用いられるものを用いてもよく、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物としては、以下の陽極又は陰極に用いられるものを用いてもよい。さらに、発光素子としての発光機能を損なわない範囲で、発光や電荷輸送機能を有していない有機材料又は金属ハロゲン化物、金属水酸化物、金属炭酸塩等の金属塩、及びこれらの混合物等の無機材料が混合されていてもよい。金属塩としては、仕事関数が3.5eV以下の金属の金属塩であることが好ましく、アルカリ金属、アルカリ土類金属の金属塩であることがより好ましい。

20

【0305】

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

30

【0306】

重合体を含む層を形成する方法としては、例えば、重合体を含む溶液を用いて成膜する方法が挙げられる。

【0307】

このような溶液からの成膜に用いる溶媒としては、アルコール類、エーテル類、エステル類、ニトリル化合物類、ニトロ化合物類、ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アリール類、チオール類、スルフィド類、スルホキシド類、チオケトン類、アミド類、カルボン酸類等の水を除く溶媒のうち、溶解度パラメーターが9.3以上の溶媒が好ましい。該溶媒の例（各括弧内の値は、各溶媒の溶解度パラメーターの値を表す）としては、メタノール（12.9）、エタノール（11.2）、2-プロパノール（11.5）、1-ブタノール（9.9）、t-ブチルアルコール（10.5）、アセトニトリル（11.8）、1,2-エタンジオール（14.7）、N,N-ジメチルホルムアミド（11.5）、ジメチルスルホキシド（12.8）、酢酸（12.4）、ニトロベンゼン（11.1）、ニトロメタン（11.0）、1,2-ジクロロエタン（9.7）、ジクロロメタン（9.6）、クロロベンゼン（9.6）、プロモベンゼン（9.9）、ジオキサソラン（9.8）、炭酸プロピレン（13.3）、ピリジン（10.4）、二硫化炭素（10.0）、及びこれらの溶媒の混合溶媒が挙げられる。ここで、2種の溶媒（溶媒1、溶媒2とする）を混合してなる

40

50

混合溶媒について説明すると、該混合溶媒の溶解度パラメーター(χ_m)は、 $\chi_m = \chi_1 \times v_1 + \chi_2 \times v_2$ により求めることとする(χ_1 は溶媒1の溶解度パラメーター、 v_1 は溶媒1の体積分率、 χ_2 は溶媒2の溶解度パラメーター、 v_2 は溶媒2の体積分率である。)

【0308】

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

【0309】

重合体を含む層の膜厚としては、用いる重合体によって最適値が異なるため、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、ピンホールが発生しない厚さが必要である。素子の駆動電圧を低くする観点からは、該膜厚は、1 nm ~ 1 μ mであることが好ましく、2 nm ~ 500 nmであることがより好ましく、2 nm ~ 200 nmであることがさらに好ましい。発光層を保護する観点からは、該膜厚は、5 nm ~ 1 μ mであることが好ましい。

【0310】

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

例えば、陽極と発光層との間には正孔注入層、インターレイヤー、正孔輸送層のうちの1層以上を有することができる。正孔注入層が存在する場合は、発光層と正孔注入層との間にインターレイヤー、正孔輸送層のうちの1層以上を有することができる。

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

本発明に用いられる重合体を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層等に用いることができる。重合体を含む層を正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤーとして用いる場合、第1の電極は陽極となり、第2の電極は陰極となる。重合体を含む層を電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層として用いる場合、第1の電極は陰極となり、第2の電極は陽極となる。

【0311】

ここで、陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、発光層等に正孔を供給する電極であり、陰極は、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層、発光層等に電子を供給する電極である。

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

電子注入層及び電子輸送層とは、陰極から電子を受け取る機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能、発光層へ電子を供給する機能のいずれかを有する層をいう。また、正孔ブロック層とは、主に陽極から注入された正孔を障壁する機能を有し、さらに必要に応じて陰極から電子を受け取る機能、電子を輸送する機能のいずれかを有する層をいう。

正孔注入層及び正孔輸送層とは、陽極から正孔を受け取る機能、正孔を輸送する機能、発光層へ正孔を供給する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有する層をいう。

インターレイヤーとは、陽極から正孔を受け取る機能、正孔を輸送する機能、発光層へ正孔を供給する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能の少なくとも1つ以上を有し、通常、発光層に隣接して配置され、発光層と陽極、又は発光層と正孔注入層若しくは正孔輸送層とを隔離する役割をもつ。

10

20

30

40

50

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

【0312】

即ち、本発明の電界発光素子は下記の層構成(a)を有することができ、又は、層構成(a)から、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層の1層以上を省略した層構成を有することもできる。層構成(a)において、本発明に用いられる重合体を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、電子注入層、電子輸送層及び正孔ブロック層からなる群から選ばれる1つ以上の層として用いることができる。

【0313】

(a) 陽極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層及び / 又はインターレイヤー) - 発光層 - (正孔ブロック層及び / 又は電子輸送層) - 電子注入層 - 陰極

【0314】

ここで、符号「-」は各層が隣接して積層されていることを示す。「(正孔輸送層及び / 又はインターレイヤー)」は、正孔輸送層のみからなる層、インターレイヤーのみからなる層、正孔輸送層 - インターレイヤーの層構成、インターレイヤー - 正孔輸送層の層構成、又はその他の、正孔輸送層及びインターレイヤーをそれぞれ1層以上含む層構成を示す。「(正孔ブロック層及び / 又は電子輸送層)」は、正孔ブロック層のみからなる層、電子輸送層のみからなる層、正孔ブロック層 - 電子輸送層の層構成、電子輸送層 - 正孔ブロック層の層構成、又はその他の、正孔ブロック層及び電子輸送層をそれぞれ1層以上含む層構成を示す。以下の層構成の説明においても同様である。

【0315】

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

【0316】

(b) 陽極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層及び / 又はインターレイヤー) - 発光層 - (正孔ブロック層及び / 又は電子輸送層) - 電子注入層 - 電極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層及び / 又はインターレイヤー) - 発光層 - (正孔ブロック層及び / 又は電子輸送層) - 電子注入層 - 陰極

【0317】

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

【0318】

(c) 陽極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層及び / 又はインターレイヤー) - 発光層 - (正孔ブロック層及び / 又は電子輸送層) - 電子注入層 - 繰返し単位 A - 繰返し単位 A . . . - 陰極

ここで、「繰返し単位 A」は、電極 - 正孔注入層 - (正孔輸送層及び / 又はインターレイヤー) - 発光層 - (正孔ブロック層及び / 又は電子輸送層) - 電子注入層の層構成の単位を示す。

【0319】

10

20

30

40

50

本発明の電界発光素子の好ましい層構成としては、下記の構成が挙げられる。下記層構成において、本発明に用いられる重合体を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、電子注入層、電子輸送層及び正孔ブロック層からなる群から選ばれる1つ以上の層として用いることができる。

- (d) 陽極 - 正孔輸送層 - 発光層 - 陰極
- (e) 陽極 - 発光層 - 電子輸送層 - 陰極
- (f) 陽極 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子輸送層 - 陰極

【0320】

また、これら構成の各一について、発光層と陽極との間に、発光層に隣接してインターレイヤーを設ける構成も例示される。すなわち、以下の(d') ~ (g')の構成が例示される。

- (d') 陽極 - インターレイヤー - 発光層 - 陰極
- (e') 陽極 - 正孔輸送層 - インターレイヤー - 発光層 - 陰極
- (f') 陽極 - インターレイヤー - 発光層 - 電子輸送層 - 陰極
- (g') 陽極 - 正孔輸送層 - インターレイヤー - 発光層 - 電子輸送層 - 陰極

【0321】

本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた電界発光素子としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた電界発光素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けた電界発光素子が挙げられる。この電界発光素子の層構成としては、以下の(h) ~ (s)の構成が挙げられる。

- (h) 陽極 - 電荷注入層 - 発光層 - 陰極
- (i) 陽極 - 発光層 - 電荷注入層 - 陰極
- (j) 陽極 - 電荷注入層 - 発光層 - 電荷注入層 - 陰極
- (k) 陽極 - 電荷注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 陰極
- (l) 陽極 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電荷注入層 - 陰極
- (m) 陽極 - 電荷注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電荷注入層 - 陰極
- (n) 陽極 - 電荷注入層 - 発光層 - 電子輸送層 - 陰極
- (o) 陽極 - 発光層 - 電子輸送層 - 電荷注入層 - 陰極
- (p) 陽極 - 電荷注入層 - 発光層 - 電子輸送層 - 電荷注入層 - 陰極
- (q) 陽極 - 電荷注入層 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子輸送層 - 陰極
- (r) 陽極 - 正孔輸送層 - 発光層 - 電子輸送層 - 電荷注入層 - 陰極
- (s) 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

また(d') ~ (g')に類似して、これらの構成の各一について、発光層と陽極との間に、発光層に隣接してインターレイヤーを設ける構成も例示される。なお、この場合、インターレイヤーが正孔注入層及び/又は正孔輸送層を兼ねてもよい。

【0322】

本発明に用いられる重合体を含む層は、電子注入層又は電子輸送層であることが好ましい。重合体を含む層が、電子注入層又は電子輸送層である場合、第1の電極は陰極である。

【0323】

本発明の電界発光素子は、さらに電極との密着性向上や電極からの電荷(即ち正孔又は電子)の注入の改善のために、電極に隣接して絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層(即ち正孔輸送層又は電子輸送層)又は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、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して用いることができる。

【0324】

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

【0325】

- 基板 -

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

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

Raは、日本工業規格JISのJIS - B0601 - 2001に基づいて、JIS - B0651からJIS - B0656及びJIS - B0671 - 1等を参考に計測できる。

【0326】

- 陽極 -

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

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

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

【0327】

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

【0328】

陽極の膜厚は、通常10nm~10 μ mであり、好ましくは50nm~500nmである。

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

【0329】

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

【0330】

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

このような陽極の構成としては、

(i) Ag - MoO₃

(ii) (Ag - Pd - Cu合金) - (ITO及び/又はIZO)

(iii) (Al - Nd合金) - (ITO及び/又はIZO)

(iv) (Mo - Cr合金) - (ITO及び/又はIZO)

(v) (Ag - Pd - Cu合金) - (ITO及び/又はIZO) - MoO₃

が例示される。十分な光反射率を得る為に、Al、Ag、Al合金、Ag合金、Cr合金等の高光反射性金属層の膜厚は50nm以上であることが好ましく、80nm以上であることがより好ましい。ITO、IZO、MoO₃等の高仕事関数材料層の膜厚は通常、5nm~500nmの範囲である。

10

20

30

40

50

【0331】

- 正孔注入層 -

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

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

【0332】

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

【0333】

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

【0334】

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

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

【0335】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔注入材料を溶解させることができる溶媒であればよい。該溶媒として、水、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の含塩素溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル溶媒が例示される。

10

20

30

40

50

【0336】

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、キャスト法、パーコート法、ロールコート法、ワイヤーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法等のコート法、マイクログラビア印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法等の塗布法を用いることができる。パターン形成が容易であるという点で、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法やノズルコート法が好ましい。

【0337】

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

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

【0338】

正孔注入層の膜厚としては、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、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、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、該正孔注入層の膜厚は、通常、1 nm ~ 1 μm であり、好ましくは2 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは10 nm ~ 100 nm である。

【0339】

- 正孔輸送層及びインターレイヤー -

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

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

【0340】

前記正孔輸送層及びインターレイヤーを構成する材料としては、特開昭63-70257号公報

10

20

30

40

50

、特開昭63-175860号公報、特開平2-135359号公報、特開平2-135361号公報、特開平2-209988号公報、特開平3-37992号公報、特開平3-152184号公報、特開平5-263073号公報、特開平6-1972号公報、WO2005/52027、特開2006-295203号公報等に掲載される化合物も有用であるが、これらの中でも、繰り返し単位として2価の芳香族アミン残基を含む重合体が、好適に用いられる。

【0341】

正孔輸送層及びインターレイヤーの成膜方法としては、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法が挙げられる。溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

10

【0342】

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

【0343】

正孔輸送層及びインターレイヤーの膜厚は、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、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、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、該正孔輸送層及びインターレイヤーの膜厚は、通常、1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 100 nmである。

20

【0344】

- 発光層 -

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

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

30

【0345】

また、本発明の電界発光素子が有する発光層は、非共役高分子化合物と前記有機色素や前記金属錯体等の発光性有機化合物との組成物から構成されてもよい。非共役高分子化合物としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂が挙げられる。前記の非共役高分子化合物は側鎖にカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、ス

40

50

チリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン化合物、ポルフィリン化合物、及び有機シラン誘導体からなる群から選ばれる1つ以上の誘導体若しくは化合物の構造を有していてもよい。

【0346】

発光層が低分子化合物を含む場合、該低分子化合物としては、ルブレン、ペリレン、9、10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルプタジエン、ナイルレッド、クマリン6、カルバゾール、キナクリドン等の低分子色素化合物、ナフタレン誘導体、アントラセン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系、インジゴ系等の色素類、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、フタロシアニン及びその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン及びその誘導体、並びにテトラフェニルプタジエン及びその誘導体等が挙げられる。

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

【0347】

発光層に用いられる高分子化合物としては、WO97/09394、WO98/27136、WO99/54385、WO00/22027、WO01/19834、GB2340304A、GB2348316、US573636、US5741921、US5777070、EP0707020、特開平9-111233号公報、特開平10-324870号公報、特開2000-80167号公報、特開2001-123156号公報、特開2004-168999号公報、特開2007-162009号公報、「有機EL素子の開発と構成材料」(シーエムシー出版、2006年発行)等が開示されているポリフルオレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体及び共重合体、芳香族アミン及びその誘導体の(共)重合体が例示される。

また、低分子化合物としては、特開昭57-51781号公報、「有機薄膜仕事関数データ集[第2版]」(シーエムシー出版、2006年発行)、「有機EL素子の開発と構成材料」(シーエムシー出版、2006年発行)等に記載されている化合物が例示される。

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

【0348】

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

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

【0349】

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

【0350】

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、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、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、発光層の膜厚は、通常、5nm~1µmであり、好ましくは10nm~500nmであり、さらに好ましくは30nm~200nmである。

10

20

30

40

50

【0351】

- 電子輸送層及び正孔ブロック層 -

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

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記電子輸送層及び正孔ブロック層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、電子注入層で用いることができる材料として例示する材料も電子輸送層及び正孔ブロック層で用いることができる。

【0352】

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

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

【0353】

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

【0354】

電子輸送層及び正孔ブロック層の膜厚としては、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、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、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、該電子輸送層及び正孔ブロック層の膜厚は、通常、1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 100 nmである。

【0355】

- 電子注入層 -

本発明の電界発光素子において、本発明に用いられる重合体以外の電子注入層を構成する材料としては、公知の化合物が使用でき、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘

導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体等が挙げられる。

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

【0356】

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

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

【0357】

電子注入層の膜厚としては、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、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、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、該電子注入層の膜厚は、通常、1 nm ~ 1 μm であり、好ましくは 2 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ~ 100 nm である。

【0358】

- 陰極 -

本発明の電界発光素子において、陰極は、単一の材料又は複数の材料からなる単層構造であってもよいし、複数層からなる多層構造であってもよい。陰極が単層構造である場合、陰極の材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛、ニッケル、チタン等の低抵抗金属及びこれらを含む合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、これらの導電性金属酸化物と金属との混合物が挙げられる。多層構造である場合、第1陰極層とカバー陰極層の2層構造、又は第1陰極層、第2陰極層及びカバー陰極層の3層構造が好ましい。ここで、第1陰極層は、陰極の中で最も発光層側にある層をいい、カバー陰極層は2層構造の場合は第1陰極層を、3層構造の場合は第1陰極層と第2陰極層を覆う層をいう。電子供給能の観点からは、第1陰極層の材料の仕事関数が3.5eV以下であることが好ましい。また、仕事関数が3.5eV以下の金属の酸化物、フッ化物、炭酸塩、複合酸化物等も第1陰極層材料として好適に用いられる。カバー陰極層の材料には、抵抗率が低く、水分への耐腐食性が高い金属、金属酸化物等が好適に用いられる。

【0359】

第1陰極層材料としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、前記金属を1種類以上含む合金、前記金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物、及びこれらの混合物からなる群より選択される1つ以上の材料等が挙げられる。アルカリ金属又はその酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、モリブデン酸カリウム、チタン酸カリウム、タングステン酸カリウム、モリブデン酸セシウムが挙げられる。アルカリ土類金属又はその酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物の例としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、炭酸マグネシウム

、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸化バリウム、モリブデン酸バリウム、タングステン酸バリウムが挙げられる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属を1種類以上含む合金の例としては、Li-Al合金、Mg-Ag合金、Al-Ba合金、Mg-Ba合金、Ba-Ag合金、Ca-Bi-Pb-Sn合金が挙げられる。また、第1陰極層材料として例示した材料と電子注入層を構成する材料として例示した材料との組成物も第1陰極層に使用できる。第2陰極層の材料としては、第1陰極層の材料と同様の材料が例示される。

【0360】

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

10

【0361】

陰極が多層構造である場合の例としては、Mg/Al、Ca/Al、Ba/Al、NaF/Al、KF/Al、RbF/Al、CsF/Al、Na₂CO₃/Al、K₂CO₃/Al、Cs₂CO₃/Al等の第1陰極層とカバー陰極層の2層構造、LiF/Ca/Al、NaF/Ca/Al、KF/Ca/Al、RbF/Ca/Al、CsF/Ca/Al、Ba/Al/Ag、KF/Al/Ag、KF/Ca/Ag、K₂CO₃/Ca/Ag等の第1陰極層、第2陰極層及びカバー陰極層の3層構造が挙げられる。ここで、符号「/」は各層が隣接していることを示す。なお、第2陰極層の材料が第1陰極層の材料に対して還元作用を有することが好ましい。ここで、材料間の還元作用の有無・程度は、例えば、化合物間の結合解離エネルギー(ΔH°)から見積もることができる。即ち、第2陰極層を構成する材料による、第1陰極層を構成する材料に対する還元反応において、結合解離エネルギーが正である組み合わせの場合、第2陰極層の材料が第1陰極層の材料に対して還元作用を有すると言える。結合解離エネルギーは、例えば「電気化学便覧第5版」(丸善、2000年発行)、「熱力学データベースMALT」(科学技術社、1992年発行)で参照できる。

20

【0362】

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

30

【0363】

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

40

【0364】

本発明の電界発光素子において陰極を光透過性電極として用いる場合には、カバー陰極層の可視光透過率が40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。この可視光透過率は、カバー陰極層材料として酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジ

50

ウム亜鉛 (IZO)、酸化モリブデン等の透明導電性金属酸化物を用いるか、或いは、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛等の低抵抗金属及びこれらを含む合金を用いたカバー陰極層の膜厚を30nm以下にすることで達成される。

【0365】

また、陰極側からの光透過率を向上させることを目的として、陰極のカバー陰極層上に反射防止層を設けることもできる。反射防止層に用いられる材料としては、屈折率が1.8 ~ 3.0であることが好ましく、この屈折率を満たす材料としては、例えば、ZnS、ZnSe、WO₃が挙げられる。反射防止層の膜厚は材料の組み合わせによって異なるが、通常10nm ~ 150nmである。

【0366】

- 絶縁層 -

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

【0367】

- その他の構成要素 -

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

【0368】

- 電界発光素子の製造方法 -

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

【0369】

- 電界発光素子の応用 -

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

【0370】

< 光電変換素子 >

本発明の積層構造体を用いた光電変換素子は、例えば、陰極、陽極、前記陰極と前記陽極との間に位置する電荷分離層、及び前記電荷分離層と前記陰極又は前記陽極との間に位置し、本発明で用いられる重合体を含む層を有する。本発明の光電変換素子は、任意の構成要素として基板を有することができ、かかる基板の面上に前記陰極、陽極、電荷分離層及び本発明で用いられる重合体を含む層、並びに任意の構成要素を設けた構成とすることができる。

10

20

30

40

50

【0371】

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

10

【0372】

本発明に用いられる重合体を含む層は、公知の電子供与性化合物及び/又は電子受容性化合物、金属ナノ粒子、金属酸化物ナノ粒子が混合されていてもよい。

20

【0373】

重合体を含む層を形成する方法としては、例えば、重合体を含有する溶液を用いて成膜する方法が挙げられる。

【0374】

このような溶液からの成膜に用いる溶媒としては、アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸、アルキルハロゲン化物、複素環芳香族化合物、チオール、スルフィド、チオケトン、スルホキシド、ニトロ化合物、ニトリル化合物、及びこれらの混合溶媒等の水を除く溶媒のうち、溶解度パラメーターが9.3以上の溶媒が好ましい。該溶媒の例（各括弧内の値は、各溶媒の溶解度パラメーターの値を表す）としては、メタノール（12.9）、エタノール（11.2）、2-プロパノール（11.5）、1-ブタノール（9.9）、*t*-ブチルアルコール（10.5）、アセトニトリル（11.8）、1,2-エタンジオール（14.7）、*N,N*-ジメチルホルムアミド（11.5）、ジメチルスルホキシド（12.8）、酢酸（12.4）、ニトロベンゼン（11.1）、ニトロメタン（11.0）、1,2-ジクロロエタン（9.7）、ジクロロメタン（9.6）、クロロベンゼン（9.6）、プロモベンゼン（9.9）、ジオキサン（9.8）、炭酸プロピレン（13.3）、ピリジン（10.4）、二硫化炭素（10.0）、及びこれらの溶媒の混合溶媒が挙げられる。ここで、2種の溶媒（溶媒1、溶媒2とする）を混合してなる混合溶媒について説明すると、該混合溶媒の溶解度パラメーター（ m ）は、 $m = m_1 \times V_1 + m_2 \times V_2$ により求めることとする（ m_1 は溶媒1の溶解度パラメーター、 V_1 は溶媒1の体積分率、 m_2 は溶媒2の溶解度パラメーター、 V_2 は溶媒2の体積分率である。）。

30

40

【0375】

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

【0376】

重合体を含む層の膜厚としては、用いる重合体によって最適値が異なるため、光電変換効率が適度な値となるように選択すればよく、該膜厚は、1 nm ~ 1 μmであることが好ましく、2 nm ~ 500 nmであることがより好ましく、2 nm ~ 200 nmであること

50

がさらに好ましい。

【0377】

本発明の光電変換素子は、陰極、陽極、及び陰極と陽極との間に位置する電荷分離層を有し、電荷分離層と陰極との間、及び電荷分離層と陽極との間のいずれか一方又は両方に本発明で用いられる重合体を含む層を有することが好ましく、陰極と電荷分離層との間に該重合体を含む層を有することがさらに好ましい。

【0378】

本発明の光電変換素子の電荷分離層には、電子供与性化合物と電子受容性化合物とが含まれていることが好ましい。

【0379】

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

【0380】

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

【0381】

前記電子受容性化合物としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、C₆₀等のフラレン類及びその誘導体、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体、酸化チタンなどの金属酸化物、カーボンナノチューブ等が挙げられる。電子受容性化合物としては、好ましくは酸化チタン、カーボンナノチューブ、フラレン、フラレン誘導体であり、特に好ましくはフラレン、フラレン誘導体である。

【0382】

電荷分離層の厚さは、通常、1 nm ~ 100 μmであり、より好ましくは2 nm ~ 1000 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 500 nmであり、より好ましくは20 nm ~ 200 nmである。

【0383】

<電荷分離層の製造方法>

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

【0384】

溶液からの成膜には、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、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を用いることができ、スピンコート法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

【0385】

本発明の光電変換素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、電極を形成し、有

10

20

30

40

50

機物の層を形成する際に変化しないものであればよい。基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン等が挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明又は半透明であることが好ましい。

前記の透明又は半透明の電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性材料を用いて作製された膜、NESEAや、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、電極材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。さらに電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができ、一对の電極のうち一方の電極は仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又はそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンゲステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物が用いられる。合金としては、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金、インジウム - 銀合金、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - マグネシウム合金、リチウム - インジウム合金、カルシウム - アルミニウム合金等が挙げられる。

【0386】

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

【0387】

<素子の用途>

本発明の光電変換素子は、透明又は半透明の電極から太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生し、有機薄膜太陽電池として動作させることができる。有機薄膜太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

【0388】

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

【0389】

<太陽電池モジュール>

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

10

20

30

40

50

【0390】

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

10

【0391】

ポリマーフィルム等のフレキシブル支持体を用いた太陽電池の場合、ロール状の支持体を送り出しながら順次セルを形成し、所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48,p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

20

【実施例】

【0392】

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

【0393】

重合体の重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（東ソー株式会社製：HLC-8220GPC）を用いて、ポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量として求めた。また、測定する試料は、約0.5重量%の濃度になるようにテトラヒドロフランに溶解させ、GPCに50 μ L注入した。更に、GPCの移動相としてはテトラヒドロフランを用い、0.5 mL / 分の流速で流した。重合体の構造分析はVarian社製300MHz NMRスペクトロメータを用いた、 $^1\text{H-NMR}$ 解析によって行った。また、測定は、20 mg/mLの濃度になるように試料を可溶性重溶媒（溶媒分子中の水素原子が重水素原子で置換された溶媒）に溶解させて行った。重合体の最高占有分子軌道（HOMO）の軌道エネルギーは、重合体のイオン化ポテンシャルを測定し、得られたイオン化ポテンシャルを該軌道エネルギーとすることにより求めた。一方、重合体の最低非占有分子軌道（LUMO）の軌道エネルギーは、HOMOとLUMOとのエネルギー差を求め、その値と前記で測定したイオン化ポテンシャルとの和を該軌道エネルギーとすることにより求めた。イオン化ポテンシャルの測定には光電子分光装置（理研計器株式会社製：AC-2）を用いた。また、HOMOとLUMOのエネルギー差は紫外・可視・近赤外分光光度計（Varian社製：Carry 5E）を用いて重合体の吸収スペクトルを測定し、その吸収末端より求めた。

30

40

【0394】

[参考例1]

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

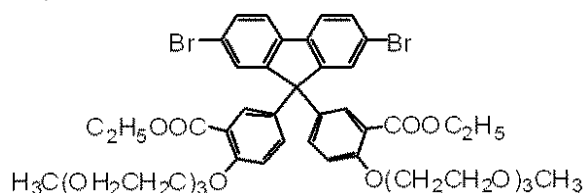
2,7-ジブromo-9-フルオレノン(52.5g)、サリチル酸エチル(154.8g)、及びメルカプト酢酸(1.4g)を300mLフラスコに入れ、窒素置換した。そこに、メタンスルホン酸(630mL)を添加し、混合物を75 で終夜攪拌した。混合物を放冷し、氷水に添加して1時間攪拌した。生じた固体をろ別し、加熱したアセトニト

50

リルで洗浄した。洗浄済みの該固体をアセトンに溶解させ、得られたアセトン溶液から固体を再結晶させ、ろ別した。得られた固体(62.7g)、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルp-トルエンスルホネート(86.3g)、炭酸カリウム(62.6g)、及び18-クラウン-6(7.2g)をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(670 mL)に溶解させ、溶液をフラスコへ移して105℃で終夜撹拌した。得られた混合物を室温まで放冷し、氷水へ加え、1時間撹拌した。反応液にクロロホルム(300 mL)を加えて分液抽出を行い、溶液を濃縮することで、2,7-ジブromo-9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物A)(51.2g)を得た。

【0395】

【化65】



化合物 A

【0396】

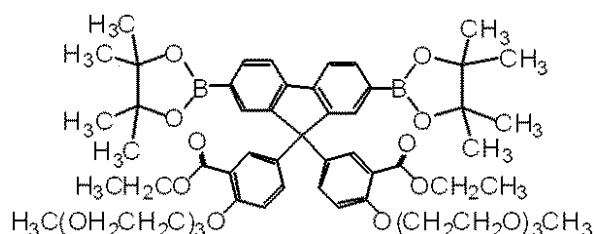
[参考例 2]

2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物B)の合成

窒素雰囲気下、化合物A(15g)、ビス(ピナコラート)ジボロン(8.9g)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体(0.8g)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(0.5g)、酢酸カリウム(9.4g)、ジオキササン(400 mL)を混合し、110℃に加熱し、10時間加熱還流させた。放冷後、反応液をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。反応混合物をメタノールで3回洗浄した。沈殿物をトルエンに溶解させ、溶液に活性炭を加えて撹拌した。その後、ろ過を行い、ろ液を減圧濃縮することで、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物B)(11.7g)を得た。

【0397】

【化66】



化合物 B

【0398】

[参考例 3]

鈴木カップリングによるポリ[9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン](重合体A)の合成
不活性雰囲気下、化合物A(0.55g)、化合物B(0.61g)、トリフェニルホスフィンパラジウム(0.01g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(アル

10

20

30

40

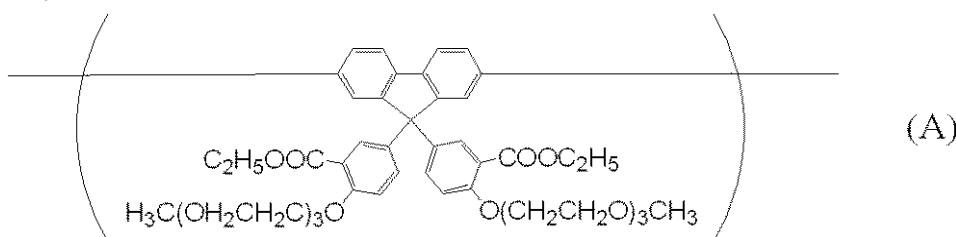
50

ドリッチ製、商品名 Aliquat 336 (登録商標) (0.20 g)、及びトルエン (10 mL) を混合し、105 に加熱した。この反応液に 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (6 mL) を滴下し、8 時間還流させた。反応液に 4 - t - ブチルフェニルボロン酸 (0.01 g) を加え、6 時間還流させた。次いで、ジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液 (10 mL、濃度: 0.05 g/mL) を加え、2 時間攪拌した。混合溶液をメタノール 300 mL 中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン 20 mL に溶解させた。得られた溶液をメタノール 120 mL、3 重量% 酢酸水溶液 50 mL の混合溶媒中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン 20 mL に溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール 200 mL に滴下して 30 分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール (200 mL) に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られたポリ[9, 9 - ビス[3 - エトキシカルボニル - 4 - ビス[2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ] エトキシ] フェニル] - フルオレン] (重合体 A) の収量は 520 mg であった。

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

【0399】

【化67】



【0400】

[参考例4]

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

不活性雰囲気下、化合物 A (1.31 g)、2, 2' - ビピリジン (0.48 g)、ビス(1, 5 - シクロオクタジエン) ニッケル (0.84 g)、テトラヒドロフラン (150 mL) を混合し、55 で 5 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶液をメタノール (200 mL)、水 (200 mL)、15 重量% アンモニア水 (50 mL) の混合液に滴下した。生じた沈殿物をろ過により収集し、減圧乾燥をした後、テトラヒドロフランに再溶解させた。溶液をセライトを用いてろ過した後、ろ液を減圧濃縮した。濃縮した溶液にメタノールを滴下し、生じた沈殿物をろ過により収集したのち減圧乾燥することで、重合体 A (970 mg) を得た。重合体 A のポリスチレン換算の数平均分子量は 1.5×10^5 であった。

【0401】

[実施例1]

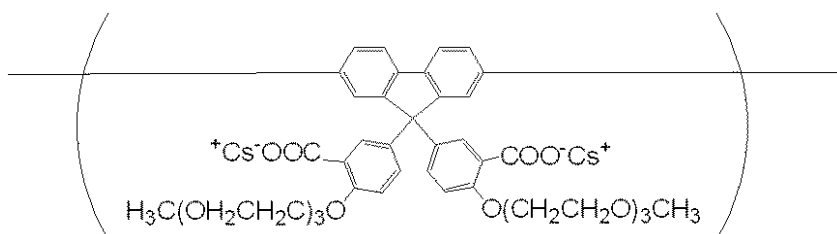
重合体 A のセシウム塩 (共役高分子化合物 1) の合成

参考例 3 に記載の方法で合成した重合体 A (200 mg) を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (20 mL)、及びエタノール (20 mL) を添加し、混合物を 55 に昇温した。そこに、水酸化セシウム (200 mg) を水 (2 mL) に溶解させた水溶液を添加し、55 で 6 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (150 mg) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 A 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 A のセシウム塩を共役高分子化合物 1 と呼ぶ。共役高分子化合物 1 は式 (B) で表される繰り返し単位か

らなる（「全繰り返し単位中の、式（１）で表される基及び式（２）で表される基からなる群から選ばれる１種以上の基と式（３）で表される１種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式（１３）、（１５）、（１７）、（２０）で表される繰り返し単位の割合」は、１００モル％である。）共役高分子化合物１のＨＯＭＯの軌道エネルギーは－５．５ e V、ＬＵＭＯの軌道エネルギーは－２．７ e Vであった。

【０４０２】

【化６８】



(B)

10

【０４０３】

[実施例２]

重合体Ａのカリウム塩（共役高分子化合物２）の合成

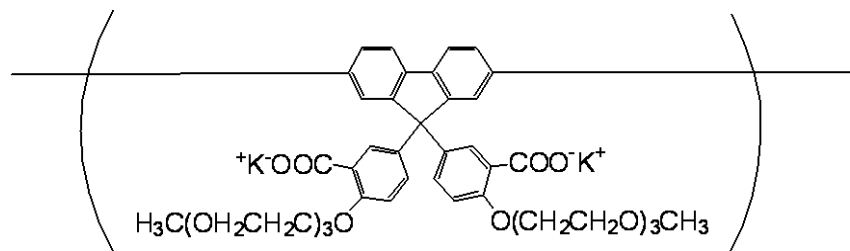
参考例３に記載の方法で合成した重合体Ａ（２００ m g）を１００ m L フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン（２０ m L）、及びメタノール（１０ m L）を混合し、混合溶液に、水酸化カリウム（４００ m g）を水（２ m L）に溶解させた水溶液を添加し、６５℃で１時間攪拌した。反応溶液にメタノール５０ m Lを加え、さらに６５℃で４時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（１３１ m g）を得た。NMRスペクトルにより、重合体Ａ内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Ａのカリウム塩を共役高分子化合物２と呼ぶ。共役高分子化合物２は式（Ｃ）で表される繰り返し単位からなる（「全繰り返し単位中の、式（１）で表される基及び式（２）で表される基からなる群から選ばれる１種以上の基と式（３）で表される１種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式（１３）、（１５）、（１７）、（２０）で表される繰り返し単位の割合」は、１００モル％である。）共役高分子化合物２のＨＯＭＯの軌道エネルギーは－５．５ e V、ＬＵ

20

30

【０４０４】

【化６９】



(C)

40

【０４０５】

[実施例３]

重合体Ａのナトリウム塩（共役高分子化合物３）の合成

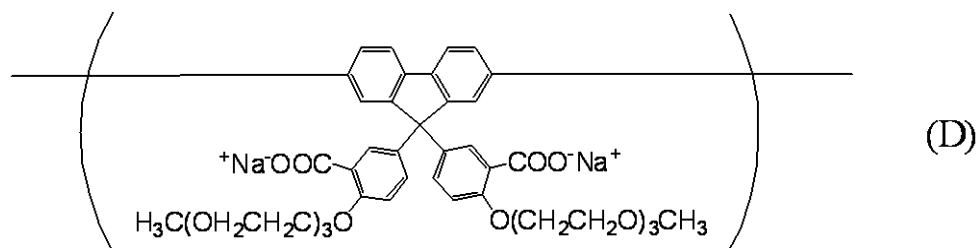
参考例３に記載の方法で合成した重合体Ａ（２００ m g）を１００ m L フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン（２０ m L）、及びメタノール（１０ m L）を混合し、混合溶液に、水酸化ナトリウム（２６０ m g）を水（２ m L）に溶解させた水溶液を添加し、６５℃で１時間攪拌した。反応溶液にメタノール３０ m Lを加え、さらに６５℃で４時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（１２３ m g）を得た。NMRスペクトルにより、重合体Ａ内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失してい

50

ることを確認した。得られた重合体 A のナトリウム塩を共役高分子化合物 3 と呼ぶ。共役高分子化合物 3 は式 (D) で表される繰り返し単位からなる (「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、100 モル%である。)。共役高分子化合物 3 の HOMO の軌道エネルギーは -5.6 eV 、LUMO の軌道エネルギーは -2.8 eV であった。

【0406】

【化70】



10

【0407】

[実施例4]

重合体 A のアンモニウム塩 (共役高分子化合物 4) の合成

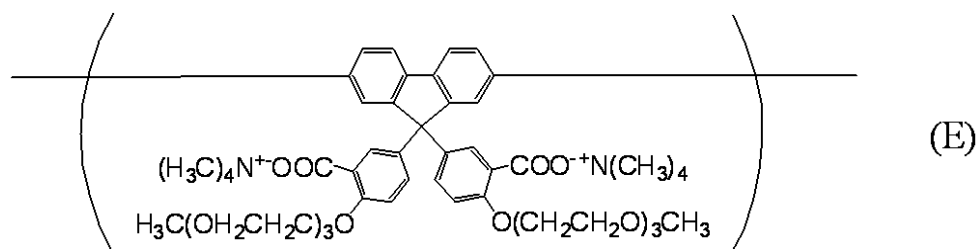
参考例 3 に記載の方法で合成した重合体 A (200 mg) を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (20 mL)、及びメタノール (15 mL) を混合し、混合溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (50 mg) を水 (1 mL) に溶解させた水溶液を添加し、65 で 6 時間攪拌した。反応溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (50 mg) を水 (1 mL) に溶解させた水溶液を加え、さらに 65 で 4 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (150 mg) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 A 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが 90% 消失していることを確認した。得られた重合体 A のアンモニウム塩を共役高分子化合物 4 と呼ぶ。共役高分子化合物 4 は式 (E) で表される繰り返し単位からなる (「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、90 モル%である。)。共役高分子化合物 4 の HOMO の軌道エネルギーは -5.6 eV 、LUMO の軌道エネルギーは -2.8 eV であった。

20

30

【0408】

【化71】



40

【0409】

[参考例5]

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

不活性雰囲気下、化合物 A (0.52 g)、2,7-ビス(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン (1.29 g)、トリフェニルホスフ

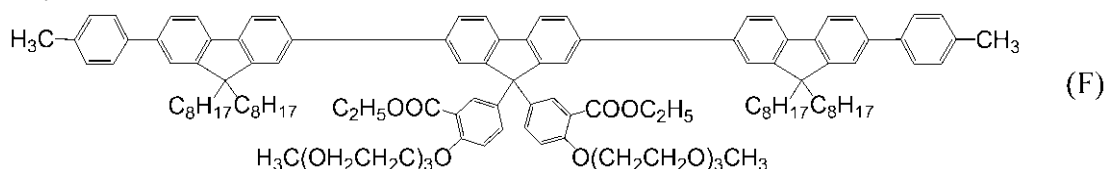
50

インパラジウム (0.0087 g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (アルドリッチ製、商品名 Aliquat 336 (登録商標)) (0.20 g)、トルエン (10 mL)、及び 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (10 mL) を混合し、80 に加熱した。反応液を 3.5 時間反応させた。その後、そこに、パラプロモトルエン (0.68 g) を加えて、更に 2.5 時間反応させた。反応後、反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル 50 mL / 蒸留水 50 mL を加えて水層を除去した。再び蒸留水 50 mL を加えて水層を除去した後、乾燥剤として硫酸マグネシウムを加えて、不溶物をろ過して、有機溶媒を除去した。その後、得られた残渣を再び THF 10 mL に溶かして、飽和ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水 2 mL を添加して、30 分間攪拌した後、有機溶媒を除去した。アルミナカラム (展開溶媒 ヘキサン : 酢酸エチル = 1 : 1, v/v) を通して精製を行い、析出した沈殿をろ過して 12 時間減圧乾燥させたところ、2,7-ビス[7-(4-メチルフェニル)-9,9-ジオクチルフルオレン-2-イル]-9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン (重合体 B) が 524 mg 得られた。

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

【0410】

【化72】



【0411】

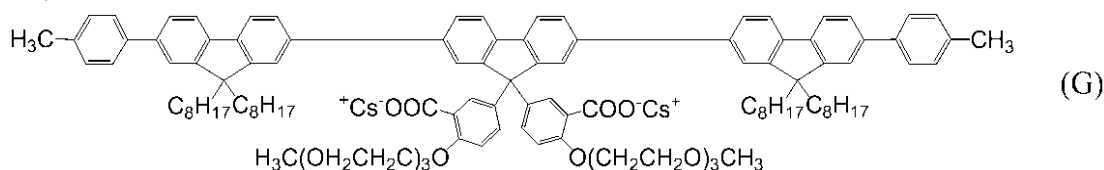
[実施例 5]

重合体 B のセシウム塩 (共役高分子化合物 5) の合成

重合体 B (262 mg) を 100 mL フラスコに入れ、アルゴン置換した。そこに、テトラヒドロフラン (10 mL)、及びメタノール (15 mL) を添加し、混合物を 55 に昇温した。そこに、水酸化セシウム (341 mg) を水 (1 mL) に溶かした水溶液を添加し、55 で 5 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (250 mg) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 B 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 B のセシウム塩を共役高分子化合物 5 と呼ぶ。共役高分子化合物 5 は、式 (G) で表される (「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、小数第二位で四捨五入して、33.3 モル%である。)。共役高分子化合物 5 の HOMO の軌道エネルギーは -5.6 eV であり、LUMO の軌道エネルギーは -2.6 eV であった。

【0412】

【化73】



【0413】

[参考例 6]

重合体 C の合成

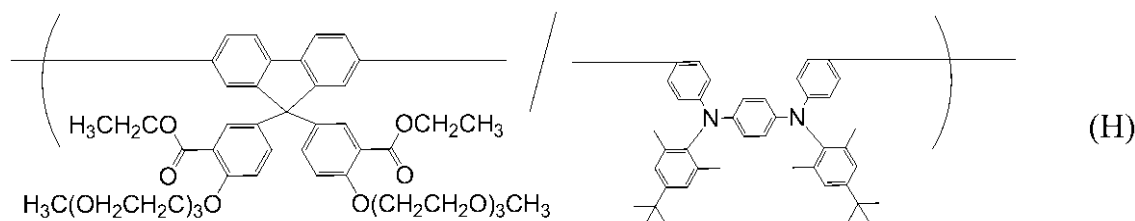
不活性雰囲気下、化合物 A (0 . 4 0 g)、化合物 B (0 . 4 9 g)、N,N'-ビス(4 - プロモフェニル) - N,N' - ビス(4 - t - ブチル - 2 , 6 - ジメチルフェニル) 1 , 4 - フェニレンジアミン (3 5 m g)、トリフェニルホスフィンパラジウム (8 m g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (アルドリッチ製、商品名 A l i q u a t 3 3 6 (登録商標)) (0 . 2 0 g)、及びトルエン (1 0 m L) を混合し、1 0 5 に加熱した。この反応液に 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (6 m L) を滴下し、8 時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸 (0 . 0 1 g) を加え、6 時間還流させた。次いで、ジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液 (1 0 m L、濃度 : 0 . 0 5 g / m L) を加え、2 時間攪拌した。混合溶液をメタノール 3 0 0 m L 中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン 2 0 m l に溶解させた。得られた溶液をメタノール 1 2 0 m l、3 重量 % 酢酸水溶液 5 0 m L の混合溶媒中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン 2 0 m l に溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール 2 0 0 m l に滴下して 3 0 分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール (2 0 0 m L) に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体 C の収量は 5 2 6 m g であった。

重合体 C のポリスチレン換算の数平均分子量は $3 . 6 \times 1 0 ^ 4$ であった。重合体 C は、式 (H) で表される繰り返し単位からなる。

なお、N,N'-ビス(4 - プロモフェニル) - N,N' - ビス(4 - t - ブチル - 2 , 6 - ジメチルフェニル) 1 , 4 - フェニレンジアミンは、例えば特開 2 0 0 8 - 7 4 0 1 7 号公報に記載されている方法で合成することができる。

【 0 4 1 4 】

【 化 7 4 】



(95:5 mol%)

【 0 4 1 5 】

[実施例 6]

重合体 C のセシウム塩 (共役高分子化合物 6) の合成

重合体 C (2 0 0 m g) を 1 0 0 m L フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (2 0 m L)、及びメタノール (2 0 m L) を添加し混合した。混合溶液に、水酸化セシウム (2 0 0 m g) を水 (2 m L) に溶解させた水溶液を添加し、6 5 で 1 時間攪拌した。反応溶液にメタノール 3 0 m L を加え、さらに 6 5 で 4 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (1 5 0 m g) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 C 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 C のセシウム塩を共役高分子化合物 6 と呼ぶ。共役高分子化合物 6 は式 (I) で表される繰り返し単位からなる (「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (1 3)、(1 5)、(1 7)、(2 0) で表される繰り返し単位の割合」は、9 5 モル % である。)。共役高分子化合物 6 の H O M O の軌道エネルギーは $- 5 . 3 e V$ 、L U M O の軌道エネルギーは $- 2 . 6 e V$ であった。

【 0 4 1 6 】

10

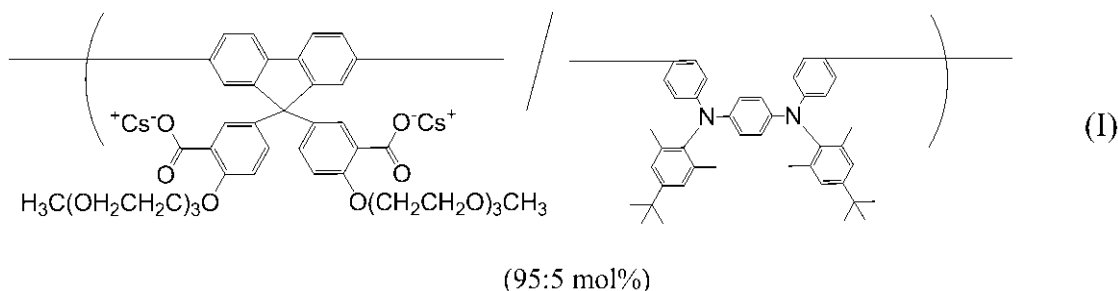
20

30

40

50

【化75】



【0417】

10

[参考例7]

重合体Dの合成

不活性雰囲気下、化合物A (0.55g)、化合物B (0.67g)、N,N'-ビス(4-プロモフェニル)-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(0.038g)、3,7-ジプロモ-N-(4-n-ブチルフェニル)フェノキサジン(0.009g)、トリフェニルホスフィンパラジウム(0.01g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(アルドリッチ製、商品名Aliquat 336(登録商標))(0.20g)、及びトルエン(10mL)を混合し、105℃に加熱した。この反応液に2M炭酸ナトリウム水溶液(6mL)を滴下し、2時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸(0.004g)を加え、6時間還流させた。次いで、ジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液(10mL、濃度:0.05g/mL)を加え、2時間攪拌した。混合溶液をメタノール300mL中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン20mLに溶解させた。得られた溶液をメタノール120mL、3重量%酢酸水溶液50mLの混合溶媒中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン20mLに溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール200mLに滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール(200mL)に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体Dの収量は590mgであった。

20

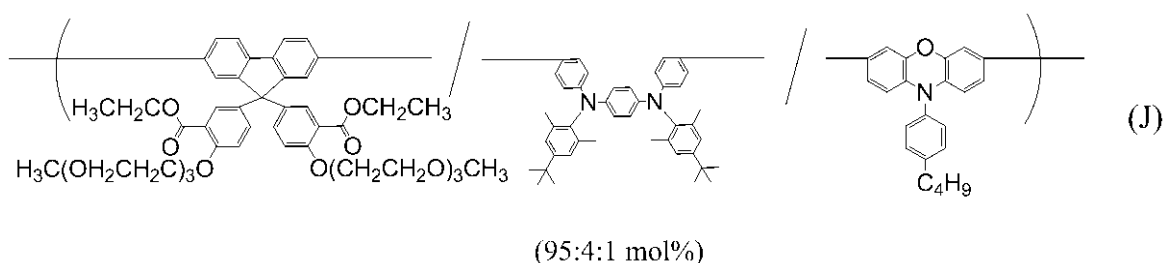
30

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

なお、3,7-ジプロモ-N-(4-n-ブチルフェニル)フェノキサジンは、特開2004-137456号公報に記載の方法で合成した。

【0418】

【化76】



40

【0419】

[実施例7]

重合体Dのセシウム塩(共役高分子化合物7)の合成

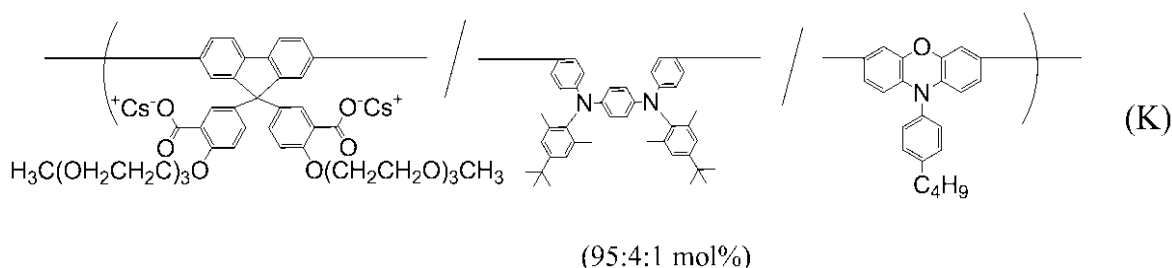
重合体D(200mg)を100mLフラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン(15mL)、及びメタノール(10mL)を混合した。混合溶液に、水酸化セシウム(360mg)を水(2mL)に溶解させた水溶液を添加し、65℃で3時間攪拌した。反応溶液にメタノール10mLを加え、さらに65℃で4時間攪拌した。混合物を室温ま

50

で冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（210 mg）を得た。NMRスペクトルにより、重合体 D 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 D のセシウム塩を共役高分子化合物 7 と呼ぶ。共役高分子化合物 7 は式 (K) で表される繰り返し単位からなる（「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、90 mol% である。）。共役高分子化合物 7 の HOMO の軌道エネルギーは -5.3 eV 、LUMO の軌道エネルギーは -2.4 eV であった。

【0420】

【化77】



【0421】

[参考例 8]

重合体 E の合成

不活性雰囲気下、化合物 A (0.37 g)、化合物 B (0.82 g)、1,3-ジプロモベンゼン (0.09 g)、トリフェニルホスフィンパラジウム (0.01 g)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (アルドリッチ製、商品名 Aliquat 336 (登録商標)) (0.20 g)、及びトルエン (10 mL) を混合し、105 に加熱した。この反応液に 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (6 mL) を滴下し、7 時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸 (0.002 g) を加え、10 時間還流させた。次いで、ジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液 (10 mL、濃度: 0.05 g/mL) を加え、1 時間攪拌した。混合溶液をメタノール 300 mL 中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン 20 mL に溶解させた。得られた溶液をメタノール 120 mL、3 重量% 酢酸水溶液 50 mL の混合溶媒中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン 20 mL に溶解させた。こうして得られた溶液をメタノール 200 mL に滴下して 30 分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフランに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール (200 mL) に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体 E の収量は 293 mg であった。

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

【0422】

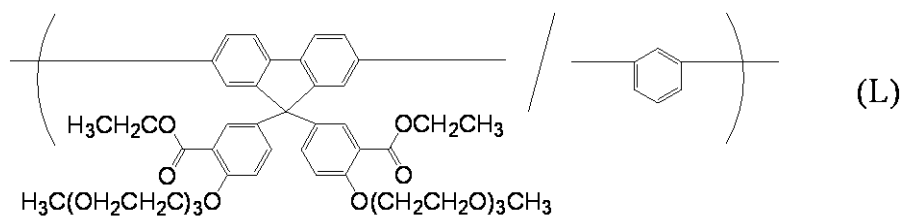
10

20

30

40

【化 7 8】



(75:25 mol%)

【 0 4 2 3】

10

[実施例 8]

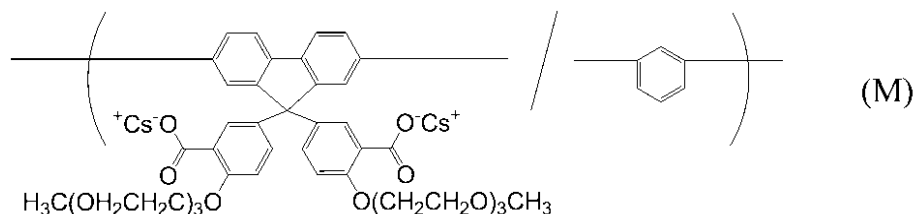
重合体 E のセシウム塩（共役高分子化合物 8）の合成

重合体 E（200 mg）を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン（10 mL）、及びメタノール（5 mL）を混合した。混合溶液に、水酸化セシウム（200 mg）を水（2 mL）に溶解させた水溶液を添加し、65 で 2 時間攪拌した。反応溶液にメタノール 10 mL を加え、さらに 65 で 5 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（170 mg）を得た。NMR スペクトルにより、重合体 E 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 E のセシウム塩を共役高分子化合物 8 と呼ぶ。共役高分子化合物 8 は式（M）で表される繰り返し単位からなる（「全繰り返し単位中の、式（1）で表される基及び式（2）で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式（3）で表される 1 種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式（13）、（15）、（17）、（20）で表される繰り返し単位の割合」は、75 モル%である。）。共役高分子化合物 8 の HOMO の軌道エネルギーは - 5 . 6 e V、LUMO の軌道エネルギーは - 2 . 6 e V であった。

20

【 0 4 2 4】

【化 7 9】



(75:25 mol%)

30

【 0 4 2 5】

[参考例 9]

重合体 F の合成

不活性雰囲気下、化合物 B（1.01 g）、1,4-ジブromo-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン（0.30 g）、トリフェニルホスフィンパラジウム（0.02 g）、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（アルドリッチ製、商品名 Aliquat 336（登録商標））（0.20 g）、及びトルエン（10 mL）を混合し、105 に加熱した。この反応液に 2 M 炭酸ナトリウム水溶液（6 mL）を滴下し、4 時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸（0.002 g）を加え、4 時間還流させた。次いで、ジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液（10 mL、濃度：0.05 g/mL）を加え、1 時間攪拌した。混合溶液をメタノール 300 mL 中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させ、テトラヒドロフラン 20 mL に溶解させた。得られた溶液をメタノール 120 mL、3 重量% 酢酸水溶液 50 mL の混合溶媒中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過し、テトラヒドロフラン 20 mL に溶解

40

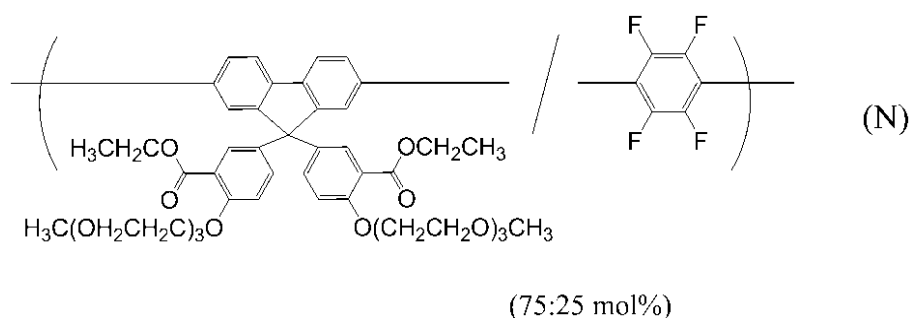
50

させた。こうして得られた溶液をメタノール 200 mL に滴下して 30 分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して固体を得た。得られた固体をテトラヒドロフラン/酢酸エチル (1/1 (体積比)) の混合溶媒に溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムから回収したテトラヒドロフラン溶液を濃縮した後、メタノール (200 mL) に滴下し、析出した固体をろ過し、乾燥させた。得られた重合体 F の収量は 343 mg であった。

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

【0426】

【化80】



10

【0427】

20

[実施例9]

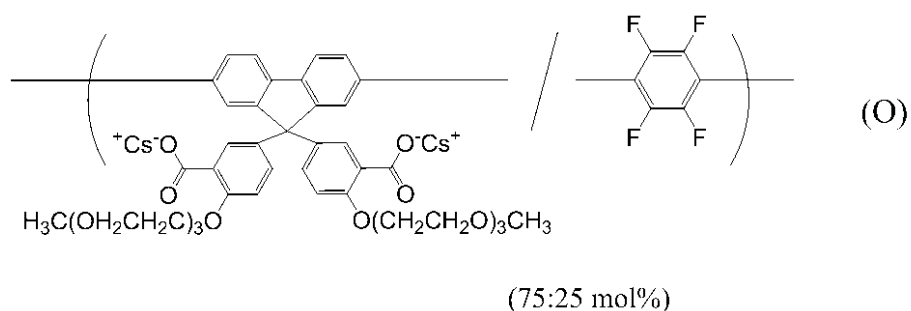
重合体 F のセシウム塩 (共役高分子化合物 9) の合成

重合体 F (150 mg) を 100 mL フラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン (10 mL)、及びメタノール (5 mL) を混合した。混合溶液に、水酸化セシウム (260 mg) を水 (2 mL) に溶解させた水溶液を添加し、65 °C で 2 時間攪拌した。反応溶液にメタノール 10 mL を加え、さらに 65 °C で 5 時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体 (130 mg) を得た。NMR スペクトルにより、重合体 F 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 F のセシウム塩を共役高分子化合物 9 と呼ぶ。共役高分子化合物 9 は式 (O) で表される繰り返し単位からなる (「全繰り返し単位中の、式 (1) で表される基及び式 (2) で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式 (3) で表される 1 種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式 (13)、(15)、(17)、(20) で表される繰り返し単位の割合」は、75 モル%である。)。共役高分子化合物 9 の HOMO の軌道エネルギーは -5.9 eV 、LUMO の軌道エネルギーは -2.8 eV であった。

30

【0428】

【化81】



40

【0429】

[参考例10]

不活性雰囲気下、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル p-トルエンスルホネート (11.0 g)、トリエチレングリコール (30.0 g)、水酸化カリウム (

50

3.3 g) を混合し、100 で18時間加熱攪拌した。放冷後、反応溶液を水(100 mL)に加え、クロロホルムで分液抽出を行い、溶液を濃縮した。濃縮した溶液を、クーゲルロー蒸留(10 mm Torr、180) することで、2-(2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)エタノール(6.1 g)を得た。

【0430】

[参考例11]

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

【0431】

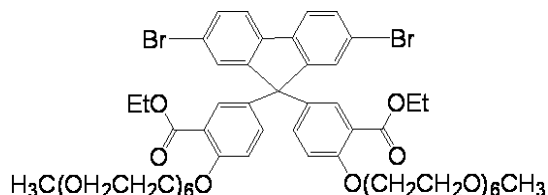
[参考例12]

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

2,7-ジブromo-9-フルオレノン(127.2 g)、サリチル酸エチル(375.2 g)、及びメルカプト酢酸(3.5 g)を300 mL フラスコに入れ、窒素置換した。そこに、メタンスルホン酸(1420 mL)を添加し、混合物を75 で終夜攪拌した。混合物を放冷し、氷水に添加して1時間攪拌した。生じた固体をろ別し、加熱したアセトニトリルで洗浄した。洗浄済みの該固体をアセトンに溶解させ、得られたアセトン溶液から固体を再結晶させ、ろ別し固体(167.8 g)を得た。得られた固体(5 g)、2-(2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)エチル p-トルエンスルホネート(10.4 g)、炭酸カリウム(5.3 g)、及び18-クラウン-6(0.6 g)をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(100 mL)に溶解させ、溶液をフラスコへ移して105 で4時間攪拌した。得られた混合物を室温まで放冷し、氷水へ加え、1時間攪拌した。反応液にクロロホルム(300 mL)を加えて分液抽出を行い、溶液を濃縮した。濃縮物を酢酸エチルに溶解させ、アルミナのカラムに通液し、溶液を濃縮することで、2,7-ジブromo-9,9-ビス[3-エトキシカルボニル-4-[2-(2-(2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)-エトキシ)エトキシ]フェニル]-フルオレン(化合物C)(4.5 g)を得た。

【0432】

【化82】



【0433】

[参考例13]

重合体Gの合成

不活性雰囲気下、化合物C(1.0 g)、4-t-ブチルフェニルプロミド(0.9 m

10

20

30

40

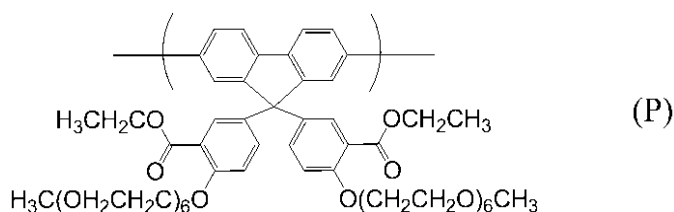
50

g)、2,2'-ピピリジン(0.3g)、脱水テトラヒドロフラン(50mL)を200mLフラスコに入れ混合した。混合物を55℃に昇温した後、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0.6g)を添加し、55℃で5時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶液をメタノール(200mL)、1N希塩酸(200mL)の混合液に滴下した。生じた沈殿物をろ過により収集した後、テトラヒドロフランに再溶解させた。メタノール(200mL)、15重量%アンモニア水(100mL)の混合液に滴下し、生じた沈殿物をろ過により収集した。沈殿物をテトラヒドロフランに再溶解させ、メタノール(200mL)、水(100mL)の混合液に滴下し、生じた沈殿物をろ過により収集した。収集した沈殿物を減圧乾燥することで重合体G(360mg)を得た。

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

【0434】

【化83】



【0435】

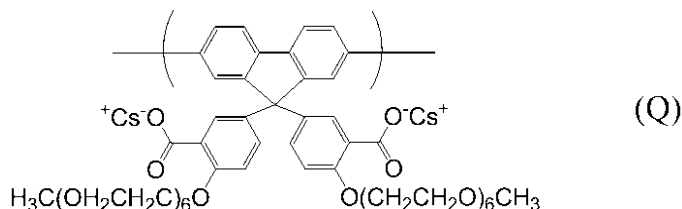
[実施例10]

重合体Gのセシウム塩(共役高分子化合物10)の合成

重合体G(150mg)を100mLフラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン(15mL)、及びメタノール(5mL)を混合した。混合溶液に、水酸化セシウム(170mg)を水(2mL)に溶解させた水溶液を添加し、65℃で6時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体(95)mgを得た。NMRスペクトルにより、重合体G内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Gのセシウム塩を共役高分子化合物10と呼ぶ。共役高分子化合物10は式(Q)で表される繰り返し単位からなる(「全繰り返し単位中の、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基とを含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式(13)、(15)、(17)、(20)で表される繰り返し単位の割合」は、100mol%である。)。共役高分子化合物10のHOMOの軌道エネルギーは -5.7 eV 、LUMOの軌道エネルギーは -2.9 eV であった。

【0436】

【化84】



【0437】

[参考例14]

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

不活性雰囲気下、3,5-ジプロモサリチル酸(20g)、エタノール(17mL)、濃硫酸(1.5mL)、トルエン(7mL)を混合し、130℃で20時間加熱攪拌した。放冷後、反応溶液を氷水(100mL)に加え、クロロホルムで分液抽出を行い、溶液

10

20

30

40

50

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

【0438】

[参考例15]

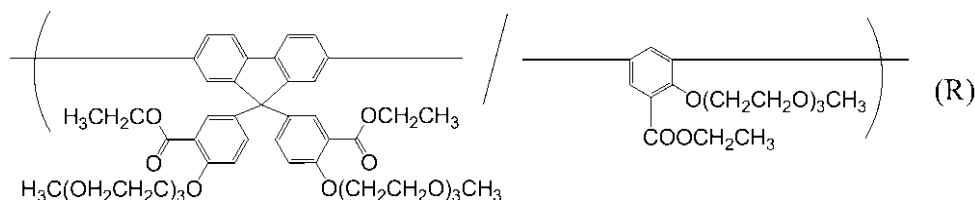
重合体Hの合成

不活性雰囲気下、化合物A(0.2 g)、化合物B(0.5 g)、1,3-ジブromo-5-エトキシカルボニル-6-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]ベンゼン(0.1 g)、トリフェニルホスフィンパラジウム(30 mg)、テトラブチルアンモニウムブロミド(4 mg)、及びトルエン(19 mL)を混合し、105に加熱した。この反応液に2M炭酸ナトリウム水溶液(5 mL)を滴下し、5時間還流させた。反応液にフェニルボロン酸(6 mg)を加え、14時間還流させた。次いで、ジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液(10 mL、濃度:0.05 g/mL)を加え、2時間攪拌した。水層を除去して有機層を蒸留水で洗浄し、濃縮して得られた固体をクロロホルムに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムからの溶出液を濃縮して乾燥させた。得られた重合体Hの収量は0.44 gであった。

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

【0439】

【化85】



(75:25 mol%)

【0440】

[実施例11]

重合体Hのセシウム塩(共役高分子化合物11)の合成

重合体H(200 mg)を100 mLフラスコに入れ、窒素置換した。テトラヒドロフラン(14 mL)、及びメタノール(7 mL)を添加し混合した。混合溶液に、水酸化セシウム(90 mg)を水(1 mL)に溶解させた水溶液を添加し、65で1時間攪拌した。反応溶液にメタノール5 mLを加え、さらに65で4時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体(190 mg)を得た。NMRスペクトルにより、重合体H内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体Hのセシウム塩を共役高分子化合物11と呼ぶ。共役高分子化合物11は式(S)で表される繰り返し単位からなる(「全繰り返し単位中の、式(1)で表される基及び式(2)で表される基からなる群から選ばれる1種以上の基と式(3)で表される1種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式(13)、(15)、(17)、(20)で表される繰り返し単位の割合」は、100モル%である。)。共役高分子化合物11のHOMOの軌道エネルギーは -5.6 eV 、LUMOの軌道エネルギーは -2.8 eV であった。

10

20

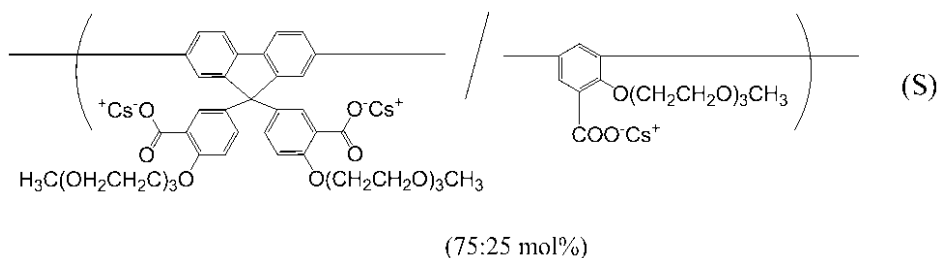
30

40

50

【0441】

【化86】



【0442】

10

[参考例16]

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

2,7-ジブromo-9-フルオレン(34.1g)、2,3-ジヒドロキシ安息香酸メチル(101.3g)、及びメルカプト酢酸(1.4g)を500mLフラスコに入れ、窒素置換した。そこに、メタンスルホン酸(350mL)を添加し、混合物を90

で19時間撹拌した。混合物を放冷し、氷水に添加して1時間撹拌した。生じた固体をろ別し、加熱したアセトニトリルで洗浄した。洗浄済みの該固体をアセトンに溶解させ、得られたアセトン溶液から固体を再結晶させ、ろ別した。得られた固体(16.3g)、2-

[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルp-トルエンスルホネート(60.3g)、炭酸カリウム(48.6g)、及び18-クラウン-6(2.4g)をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(500mL)に溶解させ、溶液をフラスコへ移して110

で15時間撹拌した。得られた混合物を室温まで放冷し、氷水へ加え、1時間撹拌した。反応液に酢酸エチル(300mL)を加えて分液抽出を行い、溶液を濃縮し、クロロホルム/メタノール(50/1(体積比))の混合溶媒に溶解させ、シリカゲルカラムを通すことにより精製した。カラムに通液した溶液を濃縮することで、2,7-ジブromo-9,9-

ビス[3,4-ビス[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]-5-メトシカルボニルフェニル]フルオレン(化合物D)(20.5g)を得た。

【0443】

[参考例17]

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

不活性雰囲気下、化合物D(0.70g)、2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,2,3-ジオキサボラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン(0.62g)、トリフェニルホスフィンパラジウム(0.019g)、ジオキサン(40mL)、水(6mL)及び炭酸カリウム水溶液(1.38g)を混合し、80

に加熱した。反応液を1時間反応させた。反応後、飽和ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水5mLを添加して、30分間撹拌した後、有機溶媒を除去した。得られた固体をアルミナカラム(展開溶媒ヘキサン:酢酸エチル=1:1(体積比))を通して精製を行い、溶液を濃縮することで、2,7-ビス[7-(4-メチルフェニル)-9,9-ジオクチルフルオレン-2-イル]-9,9-ビス[3-エトシカルボニル-4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニル]-フルオレン(重合体I)を660mg得た。

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

なお、2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,2,3-ジオキサボラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレンは、例えば特開2008-74017号公報に記載されている方法で合成することができる。

【0444】

【0444】

【0444】

【0444】

【0444】

【0444】

【0444】

【0444】

【0444】

【0444】

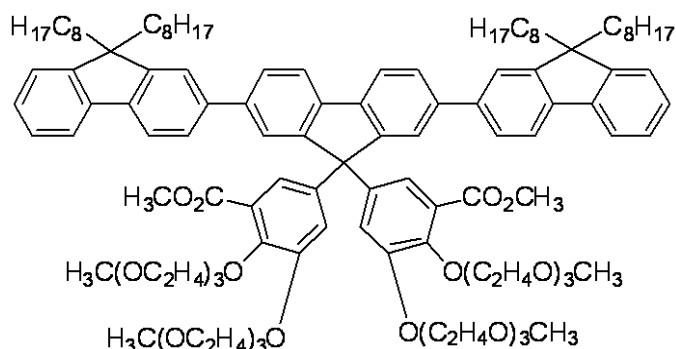
【0444】

20

30

40

【化 8 7】



10

【 0 4 4 5】

[実施例 1 2]

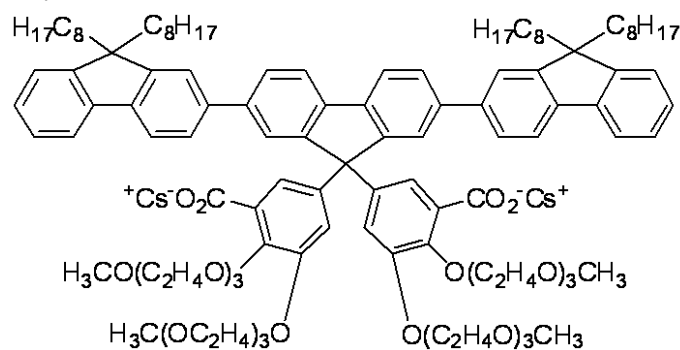
重合体 I のセシウム塩（共役高分子化合物 1 2）の合成

重合体 I（236 mg）を 100 mL フラスコに入れ、アルゴン置換した。そこに、テトラヒドロフラン（20 mL）、及びメタノール（10 mL）を添加し、混合物を 65 に昇温した。そこに、水酸化セシウム（240 mg）を水（2 mL）に溶かした水溶液を添加し、65 で 7 時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却した後、反応溶媒を減圧留去した。生じた固体を水で洗浄し、減圧乾燥させることで薄黄色の固体（190 mg）を得た。NMR スペクトルにより、重合体 I 内のエチルエステル部位のエチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。得られた重合体 I のセシウム塩を共役高分子化合物 1 2 と呼ぶ。共役高分子化合物 1 2 は、式（U）で表される（「全繰り返し単位中の、式（1）で表される基及び式（2）で表される基からなる群から選ばれる 1 種以上の基と式（3）で表される 1 種以上の基を含む繰り返し単位の割合」及び「全繰り返し単位中の、式（13）、（15）、（17）、（20）で表される繰り返し単位の割合」は、小数第二位で四捨五入して、33.3 モル%である。）。共役高分子化合物 1 2 の HOMO の軌道エネルギーは -5.6 eV であり、LUMO の軌道エネルギーは -2.8 eV であった。

20

【 0 4 4 6】

【化 8 8】



30

【 0 4 4 7】

[参考例 1 8]

ポリウレタンナトリウム塩（非共役高分子化合物 1）の合成

1, 3 - ブタンジオール（1.0 g）、ジブチルスズジラウレート（7.5 mg）、及びジメチルオールプロピオン酸（0.5 g）を 100 mL フラスコに入れ、DMF（50 mL）を添加し、90 で 30 分間攪拌した。イソホロンジイソシアネート（3.3 g）を加え、90 で 3 時間加熱した。この段階で得られた重合体を含む溶液について、前記方法に従って GPC 測定を行い、重合体の分子量を測定したところ、ポリスチレン換算の数平均分子量は 1.9×10^3 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は 3.0×10^3 であった。反応液を 60 まで温度を下げ、1 M 水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和した。60 でさらに 1 時間攪拌した後、反応液から溶媒を留去することで白色の固体（2.0 g）を得た。得られたポリウレタンナトリウム塩を非共役高分子化合物 1 と呼ぶ

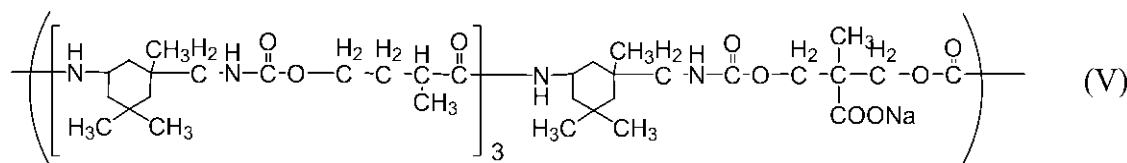
40

50

。なお、非共役高分子化合物 1 は、式 (V) で表される繰り返し単位からなる。

【0448】

【化89】



【0449】

[実施例13]

電界発光素子 1 の作製

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

【0450】

ここで正孔注入材料溶液には、スタルクヴィテック(株)製PEDOT:PSS溶液(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸、製品名:「Baytron」)を用いた。

【0451】

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

【0452】

ここで、正孔輸送高分子材料は、以下の方法で合成した。

還流冷却器及びオーバーヘッドスターを装備した1リットルの三口丸底フラスコに、2,7-ビス(1,3,2-ジオキシボロール)-9,9-ジ(1-オクチル)フルオレン(3.863g、7.283mmol)、N,N-ジ(p-プロモフェニル)-N-(4-(ブタン-2-イル)フェニル)アミン(3.177g、6.919mmol)及びジ(4-プロモフェニル)ベンゾシクロブタンアミン(156.3mg、0.364mmol)を添加した。次いで、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(アルドリッチ製、商品名Aliquat 336(登録商標))(2.29g)、続いてトルエン50mLを添加した。PdCl₂(PPh₃)₂(4.9mg)を添加した後、混合物を、105℃の油浴中で15分間攪拌した。炭酸ナトリウム水溶液(2.0M、14mL)を添加し、得られた混合物を105℃の油浴中、16.5時間攪拌した。次いで、フェニルボロン酸(0.5g)を添加し、得られた混合物を7時間攪拌した。水層を除去し、有機層を水50mLで洗浄した。有機層を反応フラスコに戻し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.75g及び水50mLを添加した。得られた混合物を85℃の油浴中、16時間攪拌した。水層を除去し、有機層を100mLの水で3回洗浄し、次いでシリカゲル及び塩基性アルミナのカラムに通した。溶離剤としてトルエンを用い、溶出してきたポリマーを含むトルエン溶液を回収した。次いで、回収した前記トルエン溶液をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを再度トルエンに溶解させ、得られたトルエン溶液をメタノールに注いでポリマーを再び沈殿させた。沈殿したポリマーを60℃で真空乾燥し、正孔輸送性高分子材料4.2gを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによれば、得られた正孔輸送性高分子材料のポリスチレン換算の重量平均分子量は1.24×10⁵であり、分子量分布指数(Mw/Mn)は2.8であった。

【0453】

上記で得た正孔注入層が形成された基板の正孔注入層の上に、正孔輸送層形成用組成物をスピコート法により塗布し、膜厚20nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下(窒素雰囲気下)、190℃で20分間加熱し、塗膜を不溶化させた後、室

10

20

30

40

50

温まで自然冷却させ、正孔輸送層が形成された基板を得た。

【0454】

次に、発光高分子材料（サメイション（株）製「Lumation BP361」）とキシレンとを混合し、1.4重量%の発光高分子材料を含む発光層形成用組成物を得た。上記で得た正孔輸送層が形成された基板の正孔輸送層の上に、発光層形成用組成物をスピンコート法により塗布し、膜厚80nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）、130℃で15分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、発光層が形成された基板を得た。

【0455】

メタノールと共役高分子化合物1とを混合し、0.2重量%の共役高分子化合物1を含む組成物を得た。上記で得た発光層が形成された基板の発光層の上に、前記組成物をスピンコート法により塗布し、膜厚10nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）、130℃で10分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、共役高分子化合物1を含む層が形成された基板を得た。

10

【0456】

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

【0457】

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

20

【0458】

[実施例14]

電界発光素子2の作製

実施例13において、共役高分子化合物1の代わりに共役高分子化合物2を用いた以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子2を得た。

【0459】

[実施例15]

電界発光素子3の作製

実施例13において、メタノールと共役高分子化合物1とを混合し、0.2重量%の共役高分子化合物1を含む組成物を得る代わりにメタノール、水及び共役高分子化合物3を混合し（メタノール/水の体積比=20/1）、0.2重量%の共役高分子化合物3を含む組成物を得た以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子3を得た。

30

【0460】

[実施例16]

電界発光素子4の作製

実施例13において、共役高分子化合物1の代わりに共役高分子化合物4を用いた以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子4を得た。

【0461】

[実施例17]

電界発光素子5の作製

実施例13において、共役高分子化合物1の代わりに共役高分子化合物5を用いた以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子5を得た。

40

【0462】

[実施例18]

電界発光素子6の作製

実施例13において、共役高分子化合物1の代わりに共役高分子化合物6を用いた以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子6を得た。

【0463】

[実施例19]

50

電界発光素子 7 の作製

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

【 0 4 6 4 】

[実施例 2 0]

電界発光素子 8 の作製

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

【 0 4 6 5 】

[実施例 2 1]

電界発光素子 9 の作製

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

【 0 4 6 6 】

[実施例 2 2]

電界発光素子 1 0 の作製

実施例 1 3 において、共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 1 0 を用いた以外は、実施例 1 3 と同様に操作し、電界発光素子 1 0 を得た。

【 0 4 6 7 】

[実施例 2 3]

電界発光素子 1 1 の作製

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

【 0 4 6 8 】

[実施例 2 4]

電界発光素子 1 2 の作製

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

【 0 4 6 9 】

[実施例 2 5]

電界発光素子 1 3 の作製

実施例 1 3 において、メタノールと共役高分子化合物 1 とを混合し、0.2 重量%の共役高分子化合物 1 を含む組成物を得る代わりにメタノール、共役高分子化合物 1、Alドープ ZnO ナノ粒子 (アルドリッチ製) を混合し、0.2 重量%の共役高分子化合物 1 及び 0.2 重量%の該 Alドープ ZnO ナノ粒子を含む組成物を得た以外は、実施例 1 3 と同様に操作し、電界発光素子 1 3 を得た。

【 0 4 7 0 】

[実施例 2 6]

電界発光素子 1 4 の作製

実施例 1 3 において、メタノールと共役高分子化合物 1 とを混合し、0.2 重量%の共役高分子化合物 1 を含む組成物を得る代わりにメタノール、共役高分子化合物 1、低分子化合物 (アルドリッチ製、3, 5 - ビス (4 - t - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール) を混合し、0.2 重量%の共役高分子化合物 1 及び 0.2 重量%の該低分子化合物を含む組成物を得た以外は、実施例 1 3 と同様に操作し、電界発光素子 1 4 を得た。

【 0 4 7 1 】

[実施例 2 7]

電界発光素子 1 5 の作製

実施例 1 3 において、Al の代わりに Ag を用いた以外は、実施例 1 3 と同様に操作し、電界発光素子 1 5 を得た。

10

20

30

40

50

【0472】

[実施例28]

電界発光素子16の作製

実施例13において、Alの代わりにAuを用いた以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子16を得た。

【0473】

[比較例1]

電界発光素子C1の作製

実施例13において、共役高分子化合物1を含む層を形成させずに発光層の上に直接陰極を形成させた以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子C1を得た。

10

【0474】

[比較例2]

電界発光素子C2の作製

実施例13において、共役高分子化合物1の代わりに非共役高分子化合物1を用いた以外は、実施例13と同様に操作し、電界発光素子C2を得た。

【0475】

[比較例3]

電界発光素子C3の作製

実施例27において、共役高分子化合物1を含む層を形成させずに発光層の上に直接陰極を形成させた以外は、実施例27と同様に操作し、電界発光素子C3を得た。

20

【0476】

[比較例4]

電界発光素子C4の作製

実施例28において、共役高分子化合物1を含む層を形成させずに発光層の上に直接陰極を形成させた以外は、実施例28と同様に操作し、電界発光素子C4を得た。

【0477】

[実施例29]

電界発光素子18の作製

メタノールと共役高分子化合物1とを混合し、0.2重量%の共役高分子化合物1を含む組成物を得た。ガラス基板表面に成膜パターンニングされたITO陰極(膜厚:45nm)上に、前記組成物をスピンコート法により塗布し、膜厚10nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下(窒素雰囲気下)、130℃で10分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、共役高分子化合物1を含む層が形成された基板を得た。

30

【0478】

次に、発光高分子材料(サメイション(株)製「Lumation BP361」とキシレンとを混合し、1.4重量%の発光高分子材料を含む発光層形成用組成物を得た。上記で得た共役高分子化合物1を含む層が形成された基板の共役高分子化合物1を含む層の上に、発光層形成用組成物をスピンコート法により塗布し、膜厚80nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下(窒素雰囲気下)、130℃で15分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、発光層が形成された基板を得た。

40

【0479】

次に、上記で得た発光層が形成された基板の発光層の上に、正孔注入材料溶液をスピンコート法により塗布し、膜厚60nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下(窒素雰囲気下)、130℃で15分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、正孔注入層が形成された基板を得た。ここで正孔注入材料溶液には、スタルクヴェイテック(株)製PEDOT:PSS溶液(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸、製品名:「Baytron」)を用いた。

【0480】

上記で得た正孔注入層が形成された基板を真空装置内に挿入し、真空蒸着法によって該

50

層の上にAuを80nm成膜し、陽極を形成させて、積層構造体2を製造した。

【0481】

上記で得た積層構造体2を真空装置より取り出し、不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）で、封止ガラスと2液混合型エポキシ樹脂にて封止し、電界発光素子17を得た。

【0482】

[比較例5]

電界発光素子C5の作製

実施例29において、共役高分子化合物1を含む層を形成させずに陰極の上に直接発光層を形成させた以外は、実施例29と同様に操作し、電界発光素子C5を得た。

【0483】

[実施例30]

両面発光型電界発光素子1の作製

実施例28において、Auの膜厚を20nmとした以外は、実施例28と同様に操作し、両面発光型電界発光素子1を得た。

【0484】

[比較例6]

両面発光型電界発光素子C1の作製

実施例30において、共役高分子化合物1を含む層を形成させずに発光層の上に直接陰極を形成させた以外は、実施例30と同様に操作し、両面発光型電界発光素子C1を得た。

【0485】

[測定]

上記で得られた電界発光素子1~17、C1~C4に10Vの順方向電圧を印加し、発光輝度と発光効率を測定した。結果を表1に示す。

【0486】

10

20

【表 1】

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

10

20

30

40

【0 4 8 7】

上記で得られた電界発光素子 1 8、C 5 に 1 5 V の順方向電圧を印加し、発光輝度と発光効率を測定した。結果を表 2 に示す。

【0 4 8 8】

50

【表 2】

	高分子化合物	陰極	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (cd/A)
実施例 29 (電界発光素子 18)	共役高分子化合物 1	ITO	1594	0.7
比較例 5 (電界発光素子 C5)	なし	ITO	発光せず	発光せず

【0489】

10

上記で得られた両面発光型電界発光素子 1、C1 に 15V の順方向電圧を印加し、発光輝度と発光効率を測定した。結果を表 3 に示す。

【0490】

【表 3】

	高分子化合物	陰極	発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (cd/A)
実施例 30 (両面発光型 電界発光素子 1)	共役高分子化合物 1	Au	上面側： 1091 下面側： 5341	上面側： 0.3 下面側： 1.1
比較例 6 (両面発光型 電界発光素子 C1)	なし	Au	発光せず	発光せず

20

【0491】

表 1 ~ 3 から明らかなように、本発明の積層構造体を含む電界発光素子は、前記積層構造体を含まない電界発光素子に比べ、発光輝度及び発光効率が優れる。

【0492】

[実施例 31]

有機薄膜太陽電池 1 の作製と評価

30

スパッタ法により 150nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板をオゾン UV 処理して表面処理を行った。その後、表面処理したガラス基板の上に PEDOT (スタルク社製、商品名 Bayton PAI4083) をスピンコート法により塗布した。その後、大気中で 200、20 分間乾燥を行った。次に、PEDOT からなる塗膜の上にポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)(メルク社製、商品名 Lissicon SP001) 及び [6,6]-フェニル C61 酪酸メチルエステル(PCBM)(フロンティアカーボン社製、商品名 E100) を含むオルトジクロロベンゼン溶液(P3HT/PCBM の重量比 = 1/1、P3HT と PCBM の合計の濃度 : 2 重量%) をスピンコート法により塗布して電荷分離層を作製した。その後、窒素ガス雰囲気下において、150 で 3 分間加熱処理を施した。加熱処理後の電荷分離層の膜厚は約 100nm であった。次に、メタノールと共役高分子化合物 1 とを混合し、0.2 重量% の共役高分子化合物 1 を含む組成物を得た。前記電荷分離層の上に前記組成物をスピンコート法により塗布して、共役高分子化合物 1 を含む層を有する基板を作製した。その後、真空蒸着機により該層の上に Al を厚さ 100nm 蒸着した。蒸着中の真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-4}$ Pa であった。また、得られた光電変換素子である有機薄膜太陽電池 1 の形状は、2mm x 2mm の正四角形であった。有機薄膜太陽電池 1 の光電変換効率をソーラシミュレーター(分光計器社製、商品名 CEP-2000) を使い、AM1.5G フィルターを通した放射照度 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光を照射し、得られた電流及び電圧を測定し、光電変換効率を求めた。Jsc (短絡電流密度) = $6.87 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、Voc (開放電圧) = 0.585V、ff (フィルファクター) = 0.519、(光電変換効率) = 2.08% であった。

40

50

【 0 4 9 3 】

[実施例 3 2]

有機薄膜太陽電池 2 の作製と評価

共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 7 を用いた以外は、実施例 3 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池 2 を作製し、評価した。その結果、 $J_{sc}=6.76\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{oc}=0.582\text{V}$ 、 $ff=0.531$ 、 $\eta=2.09\%$ であった。

【 0 4 9 4 】

[実施例 3 3]

有機薄膜太陽電池 3 の作製と評価

共役高分子化合物 1 の代わりに共役高分子化合物 9 を用いた以外は、実施例 3 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池 3 を作製し、評価した。その結果、 $J_{sc}=6.85\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{oc}=0.576\text{V}$ 、 $ff=0.464$ 、 $\eta=1.83\%$ であった。

10

【 0 4 9 5 】

[比較例 7]

有機薄膜太陽電池 C 1 の作製と評価

電荷分離層の上に共役高分子化合物 1 を含む層を形成させなかった以外は、実施例 3 1 と同様にして、有機薄膜太陽電池 C 1 を作製し、評価した。その結果、 $J_{sc}=6.78\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $V_{oc}=0.580\text{V}$ 、 $ff=0.415$ 、 $\eta=1.63\%$ であった。

【 0 4 9 6 】

評価結果から明らかなように、本発明の積層構造体を含む光電変換素子は、前記積層構造体を含まない光電変換素子に比べ、光電変換効率が優れる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	H 0 5 B 33/14	A
	H 0 1 L 31/04	D

(72)発明者 石川 壘
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

(72)発明者 榊原 顕
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC02 DD74 DD79 FF18 FF19
4F100 AK80E BA05 GB41 JD20D JG10A JG10B JG10C JG10D
4J032 CA54 CB01 CB12 CC04 CD02 CE03 CF03 CG03
5F151 AA11 FA04 FA06 GA03

专利名称(译)	层压结构，聚合物，电致发光元件和光电转换元件		
公开(公告)号	JP2012033845A	公开(公告)日	2012-02-16
申请号	JP2010216882	申请日	2010-09-28
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	田中正信 田中健太 東村秀之 石川 壘 榊原 顕		
发明人	田中 正信 田中 健太 東村 秀之 石川 壘 榊原 顕		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/10 B32B27/06 B32B7/02 H01L51/42		
CPC分类号	H01L51/0039 C08G61/02 C08G61/12 C08G61/122 C08G2261/1424 C08G2261/1426 C08G2261/146 C08G2261/312 C08G2261/3142 C08G2261/3162 C08G2261/344 C08G2261/91 C08G2261/95 H01L51/0038 H01L51/0043 H01L51/5056 H01L51/5072 Y02E10/549		
FI分类号	H05B33/22.B C08G61/10 B32B27/06 B32B7/02.104 B32B7/02.103 H05B33/14.A H01L31/04.D B32B7/023 B32B7/025 H01L31/04.152.G H01L31/04.152.H		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/FF18 3K107/FF19 4F100/AK80E 4F100/BA05 4F100/GB41 4F100/JD20D 4F100/JG10A 4F100/JG10B 4F100/JG10C 4F100/JG10D 4J032/CA54 4J032/CB01 4J032/CB12 4J032/CC04 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CF03 4J032/CG03 5F151/AA11 5F151/FA04 5F151/FA06 5F151/GA03		
优先权	2009226528 2009-09-30 JP 2010147686 2010-06-29 JP		
其他公开文献	JP5752381B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供用于实现以高亮度发光的电致发光元件的层压结构和具有高光电转换效率的光电转换元件。溶剂：层压结构包括第一电极，第二电极，发光层或者，位于第一电极和第二电极之间的电荷分离层，以及位于发光层或电荷分离层与第一电极之间的层，该层包括具有包含一个或多个离子基团的重复单元的聚合物选自特定的两个基团和特定的一个或多个极性基团。聚合物包含一种或多种选自特定四种重复单元的重复单元，所述重复单元包括芳族基团作为重复单元，所述重复单元包括一种或多种选自特定两个基团和特别是一个或多个极性基团电致发光元件包括层压结构，并且光电转换元件包括层压结构。

