

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月7日(07.01.2016)

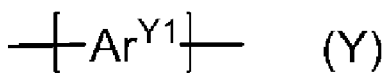
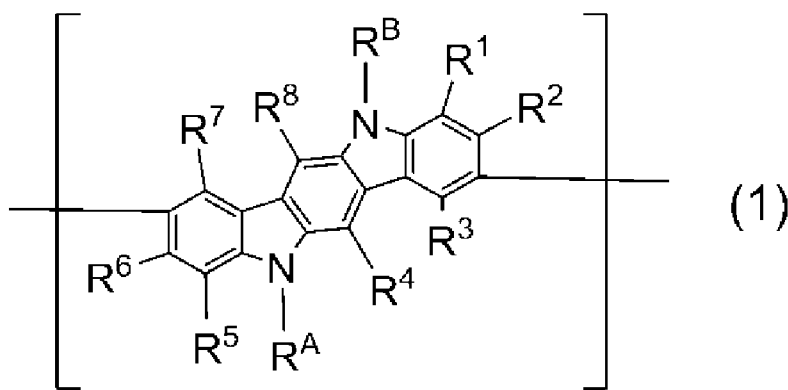


(10) 国際公開番号
WO 2016/002646 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068464
 - (22) 国際出願日: 2015年6月26日(26.06.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-137464 2014年7月3日(03.07.2014) JP
 - (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 臼井 元章(USUI, Motoaki); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 福島 大介(FUKUSHIMA, Daisuke); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 田中 慎也(TANAKA, Shin-ya); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
 - (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYMERIC COMPOUND AND LIGHT-EMITTING ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 高分子化合物およびそれを用いた発光素子



(57) Abstract: Disclosed is a polymeric compound useful in the production of a light-emitting element which has high luminous efficiency. A polymeric compound comprising a structural unit represented by formula (1) and further comprising a structural unit represented by formula (Y). [In formula (1), R¹ to R⁸ represent hydrogen atoms, alkyl groups, aryl groups or the like, and R^A and R^B represent aryl groups or monovalent heterocyclic groups.] [In formula (Y), Ar^{Y1} represents an arylene group or the like.]

(57) 要約: 発光効率に優れる発光素子の製造に有用な高分子化合物を提供する。式(1)で表される構成単位と、式(Y)で表される構成単位を含む、高分子化合物。[式(1)中、R¹~R⁸は、水素原子、アルキル基、アリアル基等を表す。R^AおよびR^Bは、アリアル基または1価の複素環基を表す。] [式(Y)中、Ar^{Y1}は、アリーレン基等を表す。]

WO 2016/002646 A1

明 細 書

発明の名称： 高分子化合物およびそれを用いた発光素子

技術分野

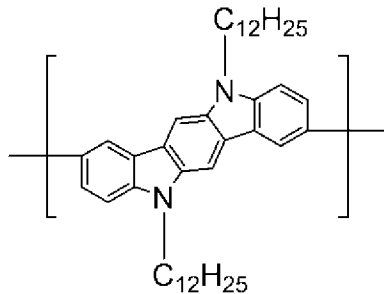
[0001] 本発明は、高分子化合物およびそれを用いた発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「発光素子」ともいう。）は、発光効率が高く、駆動電圧が低いことから、ディスプレイおよび照明の用途に好適に使用することが可能であり、近年注目されている。この発光素子は、発光層、電荷輸送層等の有機層を備える。高分子化合物を用いることで、インクジェット印刷法に代表される塗布法により有機層を形成することができるため、発光素子の製造に用いる高分子化合物が検討されている。

[0003] 発光素子の発光層に用いる材料として、例えば、下記式で表されるインドロカルバゾール構成単位と、アリーレン構成単位とを含む高分子化合物が検討されている（特許文献1）。

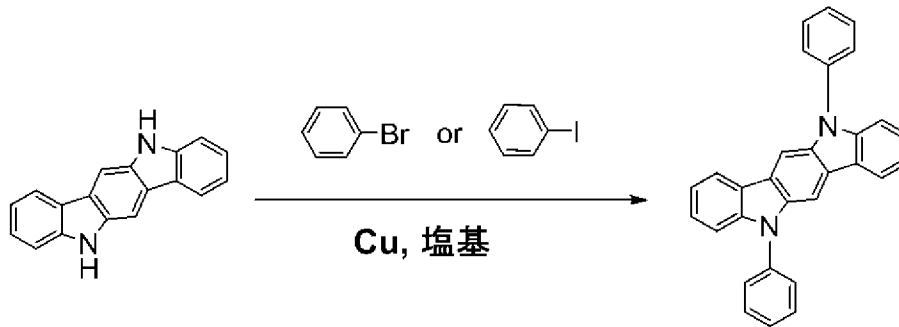
[0004] [化1]



[0005] また、インドロカルバゾール化合物を製造する方法としては、例えば、銅触媒、塩基および溶媒の存在下において、ハロゲン化アリール化合物と第二級アミン化合物とをウルマン反応させる方法（下記式で表される反応方法）が知られている（特許文献2）。インドロカルバゾール化合物は、高分子化合物の原料モノマーや、発光層の有機層に用いる材料として、好適に使用することができる。

[0006]

[化2]



先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許出願公開第2007/0112167号明細書

特許文献2：国際公開第2010/113761号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記の高分子化合物を用いて製造される発光素子は、その発光効率が必ずしも十分ではない。また、上記の製造方法は、得られるインドロカルバゾール化合物の収率が必ずしも十分ではない。

[0009] そこで、本発明は、発光効率に優れる発光素子の製造に有用な高分子化合物を提供することを目的とする。本発明はまた、該高分子化合物の製造に有用な化合物を提供することを目的とする。本発明はさらに、該高分子化合物を含有する組成物および該高分子化合物を用いて得られる発光素子を提供することを目的とする。

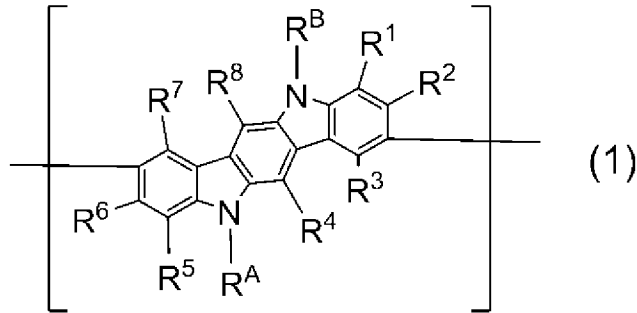
また、本発明は、インドロカルバゾール化合物の製造方法であって、収率に優れる製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の[1]～[13]を提供する。

[0011] [1] 下記式(1)で表される構成単位と、下記式(Y)で表される構成単位(式(1)で表される構成単位とは異なる。)を含む、高分子化合物。

[化3]

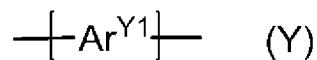


[式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R^AおよびR^Bは、それぞれ独立に、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

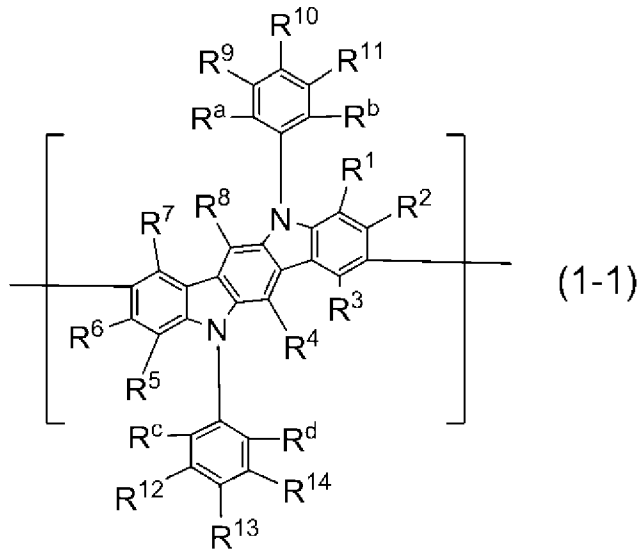
[化4]



[式中、Ar^{Y1}は、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[2] 前記式(1)で表される構成単位が、下記式(1-1)で表される構成単位である、[1]に記載の高分子化合物。

[化5]



[式中、

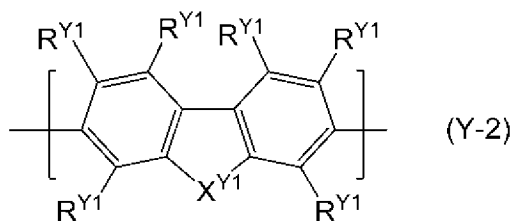
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、前記と同じ意味を表す。

R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R^a、R^b、R^cおよびR^dは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[3] 前記R^a、R^b、R^cおよびR^dが、置換基を有していてもよいアルキル基である、[2]に記載の高分子化合物。

[4] 前記式(Y)で表される構成単位が、下記式(Y-2)で表される構成単位である、[1]～[3]のいずれかに記載の高分子化合物。

[化6]



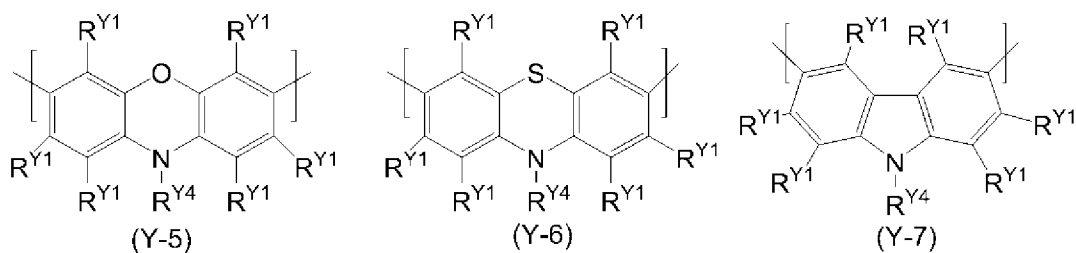
[式中、

R^{Y1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y1} は同一でも異なってもよく、隣接する R^{Y1} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

X^{Y1} は、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ で表される基または $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基を表す。 R^{Y2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y2} は、同一でも異なってもよく、 R^{Y2} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[5] 前記式(Y)で示される構成単位が、下記式(Y-5)、(Y-6)または(Y-7)で表される構成単位である、[1]~[3]のいずれかに記載の高分子化合物。

[化7]



[式中、

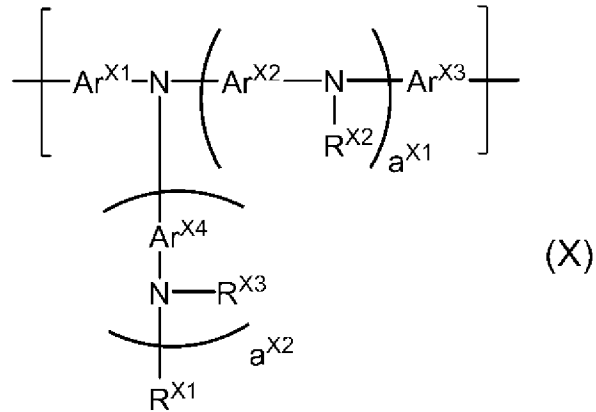
R^{Y1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y1} は同一でも異なってもよく、隣接する R^{Y1} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R^{Y4} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロ

アルコキシ基、アリアル基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[6] 更に、下記式 (X) で表される構成単位を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の高分子化合物。

[化8]



[式中、

a^{X1} および a^{X2} は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

Ar^{X1} および Ar^{X3} は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

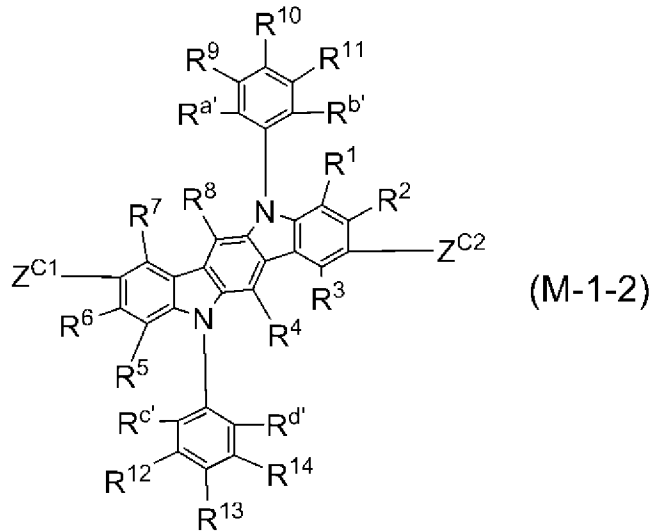
Ar^{X2} および Ar^{X4} は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^{X1} 、 R^{X2} および R^{X3} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[7] 前記式 (1) で表される構成単位の含有量が、高分子化合物に含まれる構成単位の合計含有量に対して、0.1~50モル%である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の高分子化合物。

[8] 下記式 (M-1-2) で表される化合物。

[化9]



[式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R^{a'}、R^{b'}、R^{c'}およびR^{d'}は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

Z^{C1}およびZ^{C2}は、それぞれ独立に、下記置換基A群および置換基B群から

なる群から選ばれる基を表す。

<置換基 A 群>

水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-O-S(=O)_2R^{C1}$ (式中、 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。) で表される基。

<置換基 B 群>

$-B(OR^{C2})_2$ (式中、 R^{C2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C2} は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する酸素原子と共に環構造を形成していてもよい。) で表される基；

$-BF_3Q'$ (式中、 Q' は、Li、Na、K、RbまたはCsを表す。) で表される基；

$-MgY'$ (式中、 Y' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される基；

$-ZnY''$ (式中、 Y'' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される基；および、

$-Sn(R^{C3})_3$ (式中、 R^{C3} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C3} は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合するスズ原子と共に環構造を形成していてもよい。) で表される基。]

[9] [1] ~ [7] のいずれかに記載の高分子化合物と、

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤および溶媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の材料を含有する組成物。

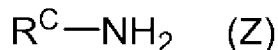
[10] [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の高分子化合物を用いて得られる発光素子。

[11] ホスフィン配位子を有する遷移金属錯体、塩基および溶媒の存在下において、

下記式（Z）で表される化合物と、下記式（2）で表される化合物とを、アミノ化反応させる工程を含む、

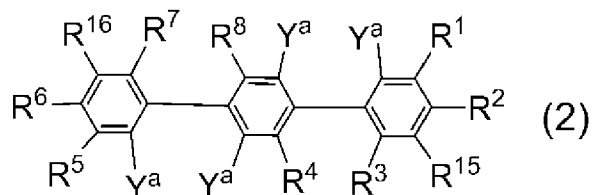
下記式（M-1'）で表される化合物の製造方法。

[化10]



[式中、 R^C は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[化11]



[式中、

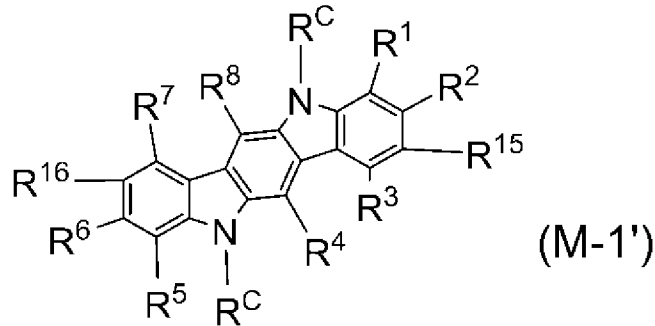
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基もしくは1価の複素環基、または、上記置換基A群および置換基B群からなる群から選ばれる基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^1 と R^2 、 R^2 と R^{15} 、 R^{15} と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^{16} 、 R^{16} と R^7 、 R^7 と R^8 は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

Y^a は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または $-O-S(=O)_2R^{C1}$ を表す。 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する Y^a は、同一でも異なってもよい。]

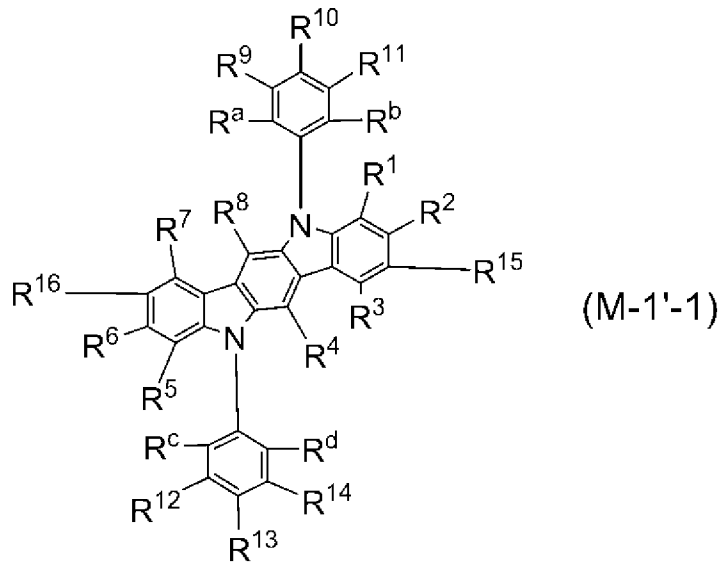
[化12]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{15} 、 R^{16} および R^C は、前記と同じ意味を表す。複数存在する R^C は、同一でも異なってもよい。]

[12] 前記式(M-1')で表される化合物が、下記式(M-1'-1)で表される化合物である、[11]に記載の化合物の製造方法。

[化13]



[式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{15} および R^{16} は、前記と同じ意味を表す。

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基または1価の複素環基を

表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[13] 前記R^a、R^b、R^cおよびR^dが、置換基を有していてもよいアルキル基である、[12]に記載の化合物の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、発光効率に優れる発光素子の製造に有用な高分子化合物を提供することができる。また、本発明によれば、該高分子化合物の製造に有用な化合物を提供することができる。さらに、本発明によれば、該高分子化合物を含有する組成物および該高分子化合物を用いて得られる発光素子を提供することができる。

また、本発明によれば、インドロカルバゾール化合物の製造方法であって、収率に優れる製造方法を提供することができる。さらに、本発明の好ましい実施形態によれば、インドロカルバゾール化合物の製造方法であって、反応速度に優れる製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0014] <共通する用語の説明>

本明細書で共通して用いられる用語は、特記しない限り、以下の意味である。

[0015] Meはメチル基、Etはエチル基、Buはブチル基、i-Prはイソプロピル基、t-Buはtert-ブチル基を表す。

[0016] 水素原子は、重水素原子であっても、軽水素原子であってもよい。

[0017] 金属錯体を表す式中、中心金属との結合を表す実線は、共有結合または配位結合を意味する。

[0018] 「高分子化合物」とは、分子量分布を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である重合体を意味する。

[0019] 「低分子化合物」とは、分子量分布を有さず、分子量が 1×10^4 以下の化合

物を意味する。

[0020] 「構成単位」とは、高分子化合物中に1個以上存在する単位を意味する。

[0021] 「アルキル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1~50であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~20である。分岐のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~50であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~20である。

アルキル基は、置換基を有していてもよく、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、tert-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、2-エチルブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-プロピルヘプチル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、ドデシル基、および、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられ、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、3-フェニルプロピル基、3-(4-メチルフェニル)プロピル基、3-(3,5-ジ-ヘキシルフェニル)プロピル基、6-エチルオキシヘキシル基が挙げられる。

「シクロアルキル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~50であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~20である。

シクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基が挙げられる。

[0022] 「アリール基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。アリール基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6~60であり、好ましくは6~20であり、より好ましくは6~10である。

アリール基は、置換基を有していてもよく、例えば、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、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、2-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

[0023] 「アルコキシ基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1~40であり、好ましくは4~10である。分岐のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~40であり、好ましくは4~10である。

アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、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、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、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、および、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

「シクロアルコキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~40であり、好ましくは4~10である。

シクロアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

[0024] 「アリールオキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6~60であり、好ましくは7~48である。

アリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、1-アントラセニルオキシ基、9-アントラセニルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアル

コキシ基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

[0025] 「 p 価の複素環基」（ p は、1 以上の整数を表す。）とは、複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち p 個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。 p 価の複素環基の中でも、芳香族複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち p 個の水素原子を除いた残りの原子団である「 p 価の芳香族複素環基」が好ましい。

「芳香族複素環式化合物」は、オキサジアゾール、チアジアゾール、チアゾール、オキサゾール、チオフェン、ピロール、ホスホール、フラン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、ジベンゾホスホール等の複素環自体が芳香族性を示す化合物、および、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾボロール、ジベンゾシロール、ベンゾピラン等の複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮環されている化合物を意味する。

[0026] 1 価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、2~60であり、好ましくは4~20である。

1 価の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ペペリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基等で置換された基が挙げられる。

[0027] 「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示す。

[0028] 「アミノ基」は、置換基を有していてもよく、置換アミノ基が好ましい。アミノ基が有する置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1 価の複素環基が好ましい。

置換アミノ基としては、例えば、ジアルキルアミノ基、ジシクロアルキルアミノ基およびジアリールアミノ基が挙げられる。

アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、ビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)アミノ基が挙げられる。

[0029] 「アルケニル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常2～30であり、好ましくは3～20である。分岐のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～30であり、好ましくは4～20である。

「シクロアルケニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～30であり、好ましくは4～20である。

アルケニル基およびシクロアルケニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、7-オクテニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

[0030] 「アルキニル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。アルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常2～20であり、好ましくは3～20である。分岐のアルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常4～30であり、好ましくは4～20である。

「シクロアルキニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常4～30であり、好ましくは4～20である。

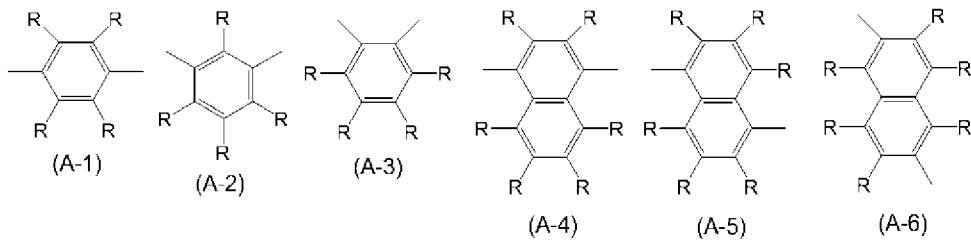
アルキニル基およびシクロアルキニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

[0031] 「アリーレン基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子2個を除いた残りの原子団を意味する。アリーレン基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、6～60であり、好まし

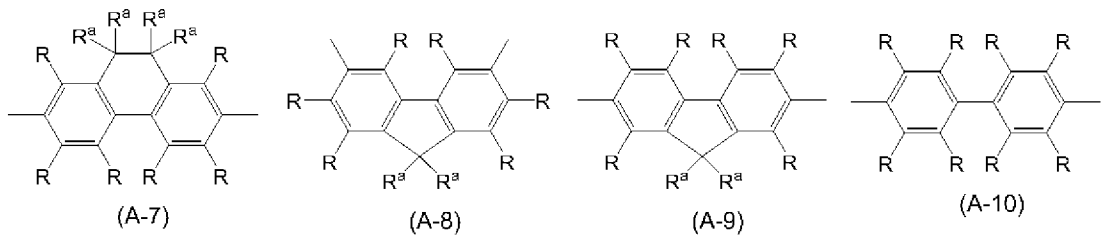
くは6~30であり、より好ましくは6~18である。

アリーレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、ナフタセンジイル基、フルオレンジイル基、ピレンジイル基、ペリレンジイル基、クリセンジイル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられ、好ましくは式(A-1)~式(A-20)で表される基である。アリーレン基は、これらの基が複数結合した基を含む。

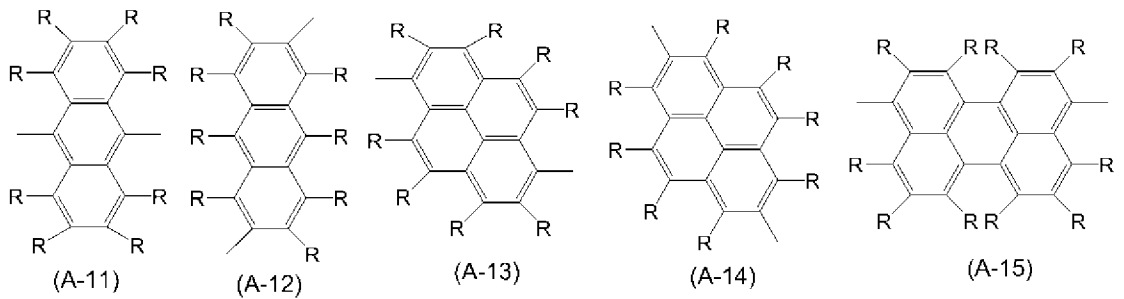
[0032] [化14]



[0033] [化15]

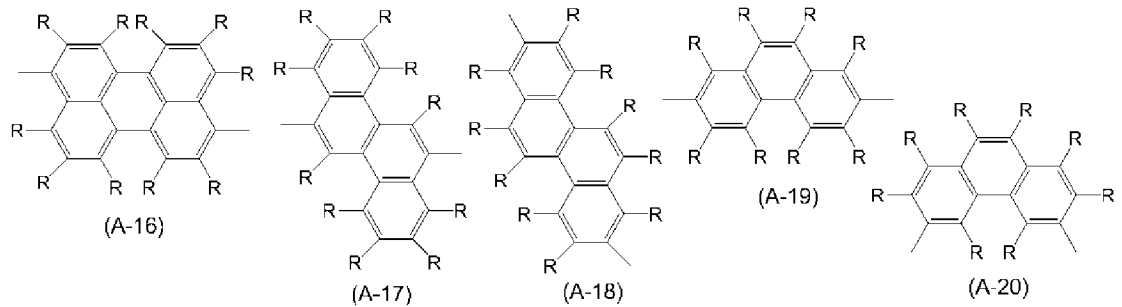


[0034] [化16]



[0035]

[化17]

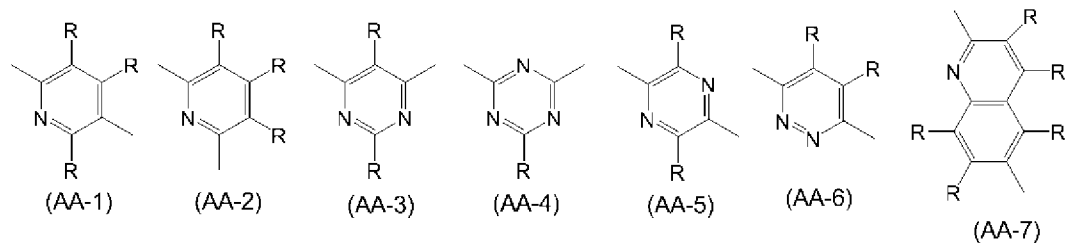


[式中、RおよびR^aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1個の複素環基を表す。複数存在するRおよびR^aは、各々、同一でも異なってもよく、R^a同士は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよい。]

[0036] 2個の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、2~60であり、好ましくは3~20であり、より好ましくは4~15である。

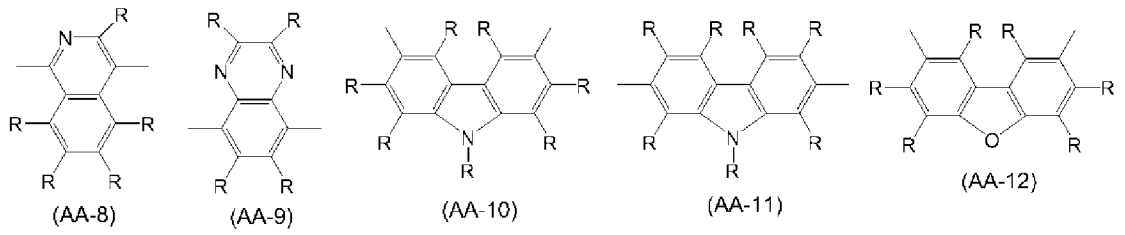
2個の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、ピリジン、ジアザベンゼン、トリアジン、アザナフタレン、ジアザナフタレン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾシロール、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジン、ジヒドロアクリジン、フラン、チオフェン、アゾール、ジアゾール、トリアゾールから、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち2個の水素原子を除いた2個の基が挙げられ、好ましくは式(AA-1)~式(AA-34)で表される基である。2個の複素環基は、これらの基が複数結合した基を含む。

[0037] [化18]

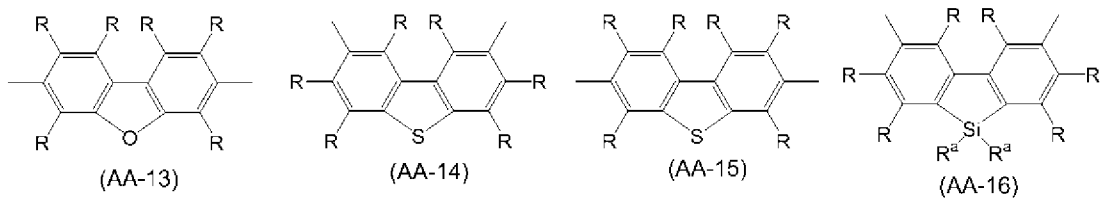


[0038]

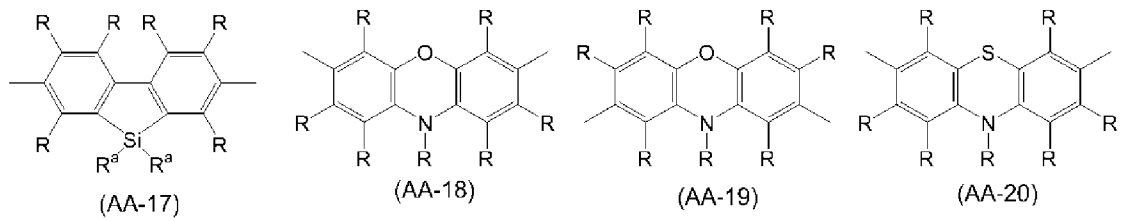
[化19]



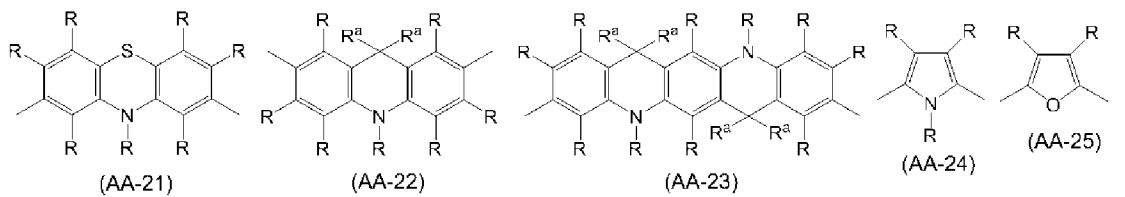
[0039] [化20]



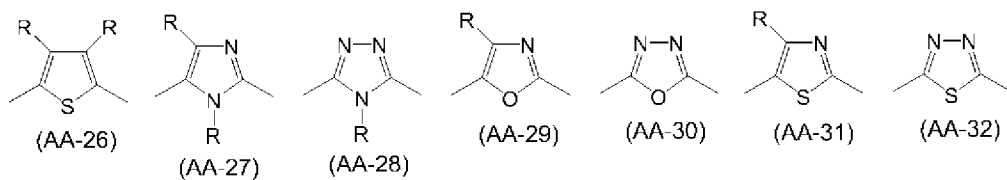
[0040] [化21]



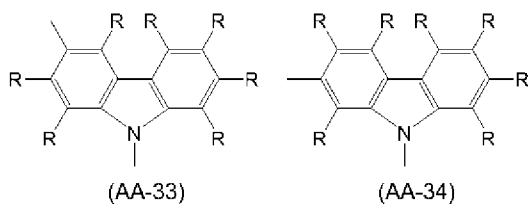
[0041] [化22]



[0042] [化23]



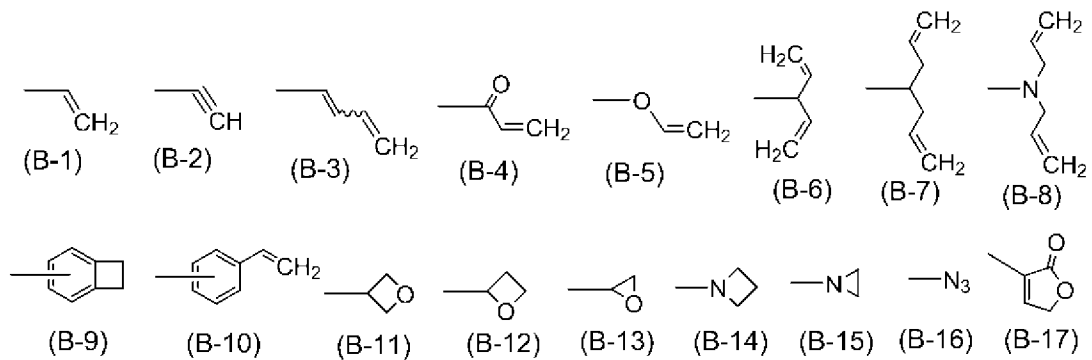
[0043] [化24]



[式中、RおよびR^aは、前記と同じ意味を表す。]

[0044] 「架橋基」とは、加熱処理、紫外線照射処理、ラジカル反応等に供することにより、新たな結合を生成することが可能な基であり、好ましくは、式(B-1)-(B-17)のいずれかで表される基である。これらの基は、置換基を有していてもよい。

[0045] [化25]



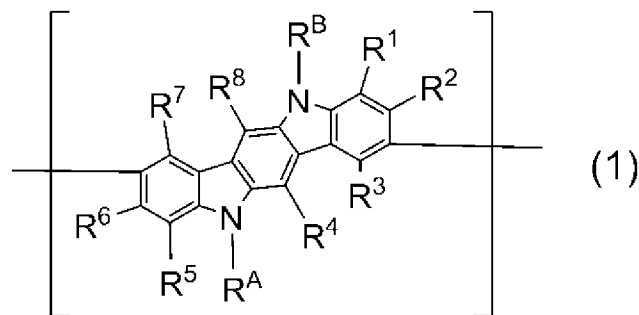
[0046] 「置換基」とは、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基またはシクロアルキニル基を表す。置換基は架橋基であってもよい。

[0047] <高分子化合物>

本発明の高分子化合物は、式(1)で表される構成単位と、式(Y)で表される構成単位とを含む高分子化合物である。

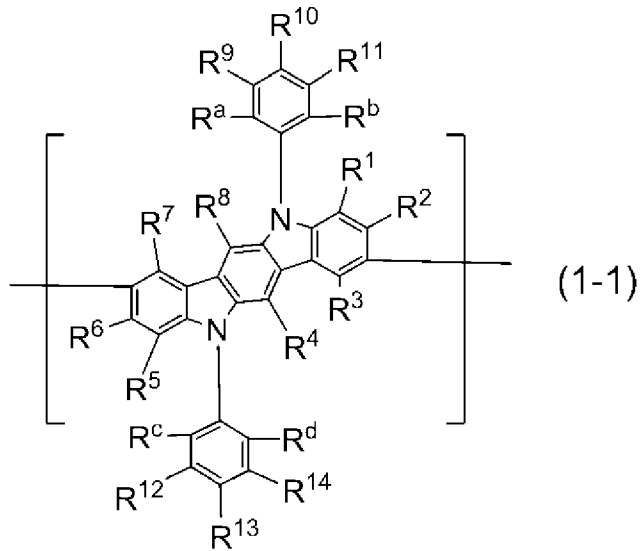
[0048] [式(1)で表される構成単位]

[0049] [化26]



- [0050] $R^1 \sim R^8$ は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率がより優れるので、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基であり、更に好ましくは水素原子であり、これらの基は置換基を有していてもよい。
- [0051] $R^1 \sim R^8$ で表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。
- [0052] R^A および R^B は、本発明の高分子化合物の安定性が優れるので、好ましくはアリール基であり、このアリール基は置換基を有していてもよい。
- [0053] R^A および R^B で表されるアリール基としては、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率がより優れるので、好ましくは置換基を有していてもよいフェニル基であり、より好ましくはアルキル基もしくはシクロアルキル基で置換されたフェニル基であり、さらに好ましくはアルキル基で置換されたフェニル基である。
- [0054] R^A および R^B で表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。
- [0055] 式(1)で表される構成単位は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率がより優れるので、式(1-1)で表される構成単位であることが好ましい。
- [0056]

[化27]



[0057] $R^9 \sim R^{14}$ は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率がより優れるので、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基であり、更に好ましくは水素原子であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0058] $R^9 \sim R^{14}$ で表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基である。

[0059] R^a 、 R^b 、 R^c および R^d は、本発明の高分子化合物の安定性が優れるので、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基であり、更に好ましくはアルキル基またはシクロアルキル基であり、特に好ましくはアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0060] R^a 、 R^b 、 R^c および R^d で表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基である。

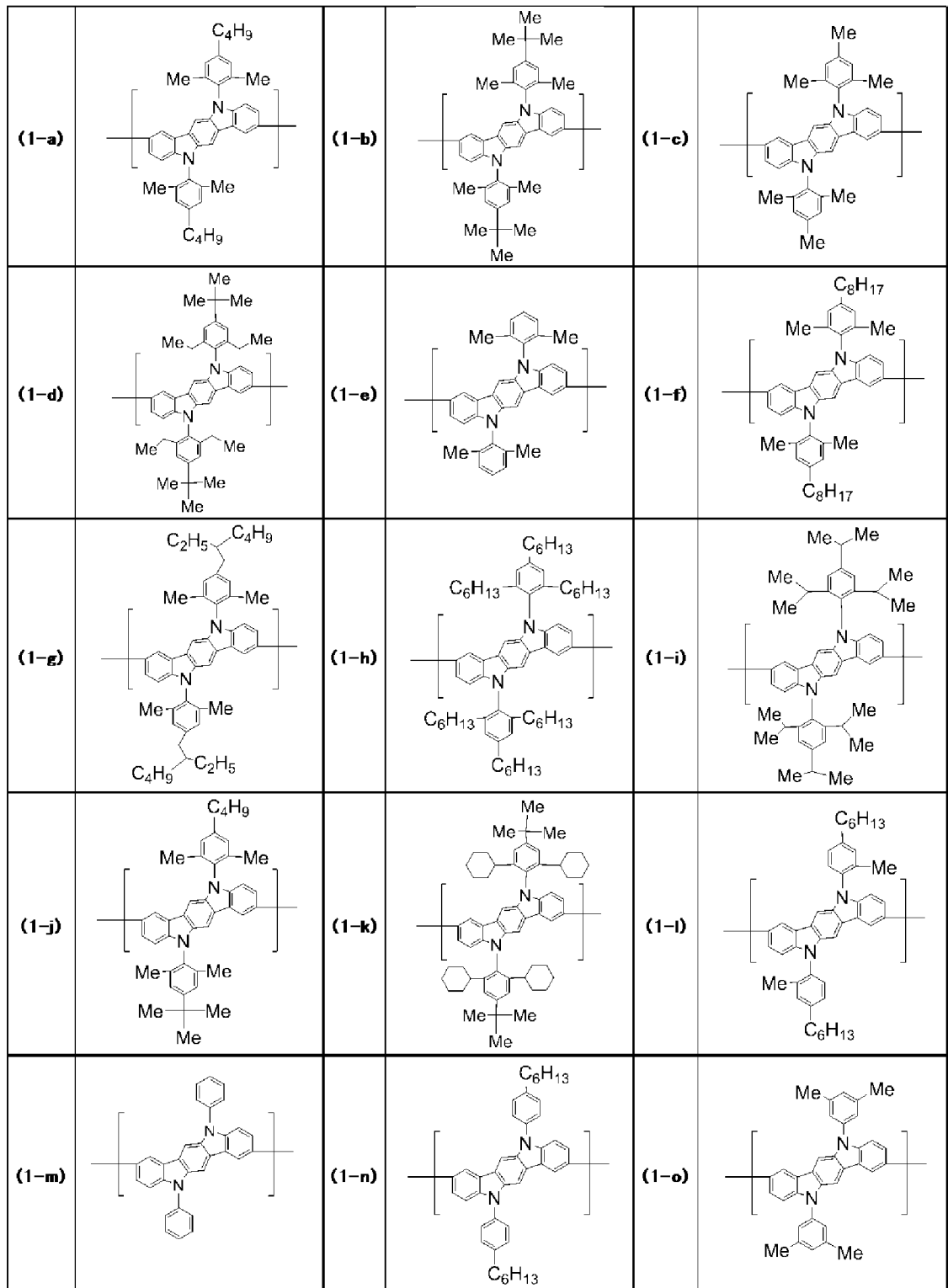
[0061] 式(1)で表される構成単位の合計量は、本発明の高分子化合物の安定性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計含有量に対して、好ましくは0.1～50モル%であり、より好ましくは1～30モル%であり

、更に好ましくは2～15モル%である。

[0062] 式(1)で表される構成単位としては、例えば、式(1-a)～式(1-z)、式(1-a a)～式(1-c c)で表される構成単位が挙げられ、式(1-a)～式(1-q)で表される構成単位が好ましく、式(1-a)～式(1-k)で表される構成単位がより好ましく、式(1-a)～式(1-i)で表される構成単位が更に好ましい。

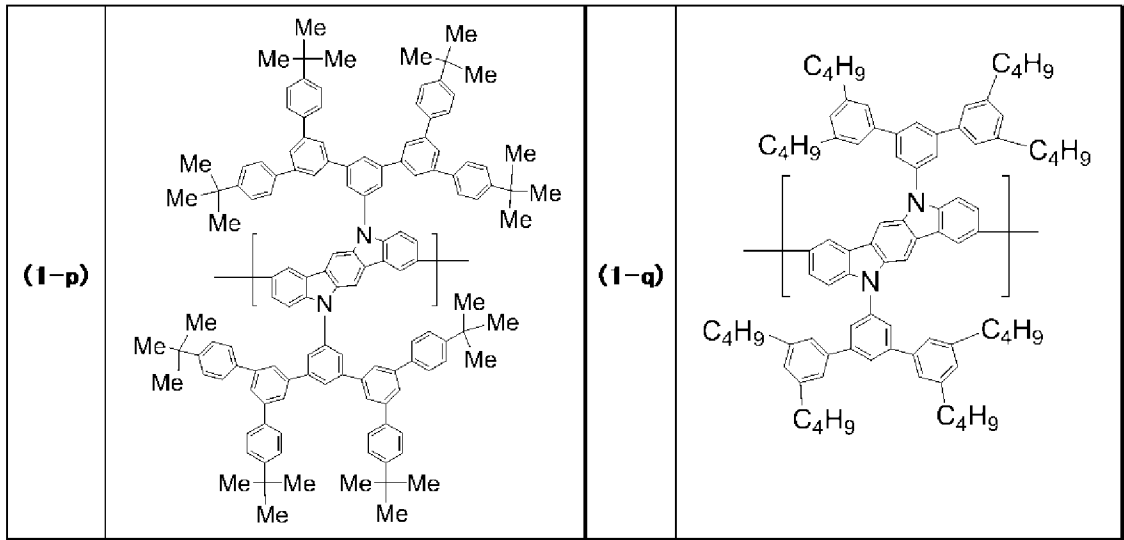
[0063]

[化28]

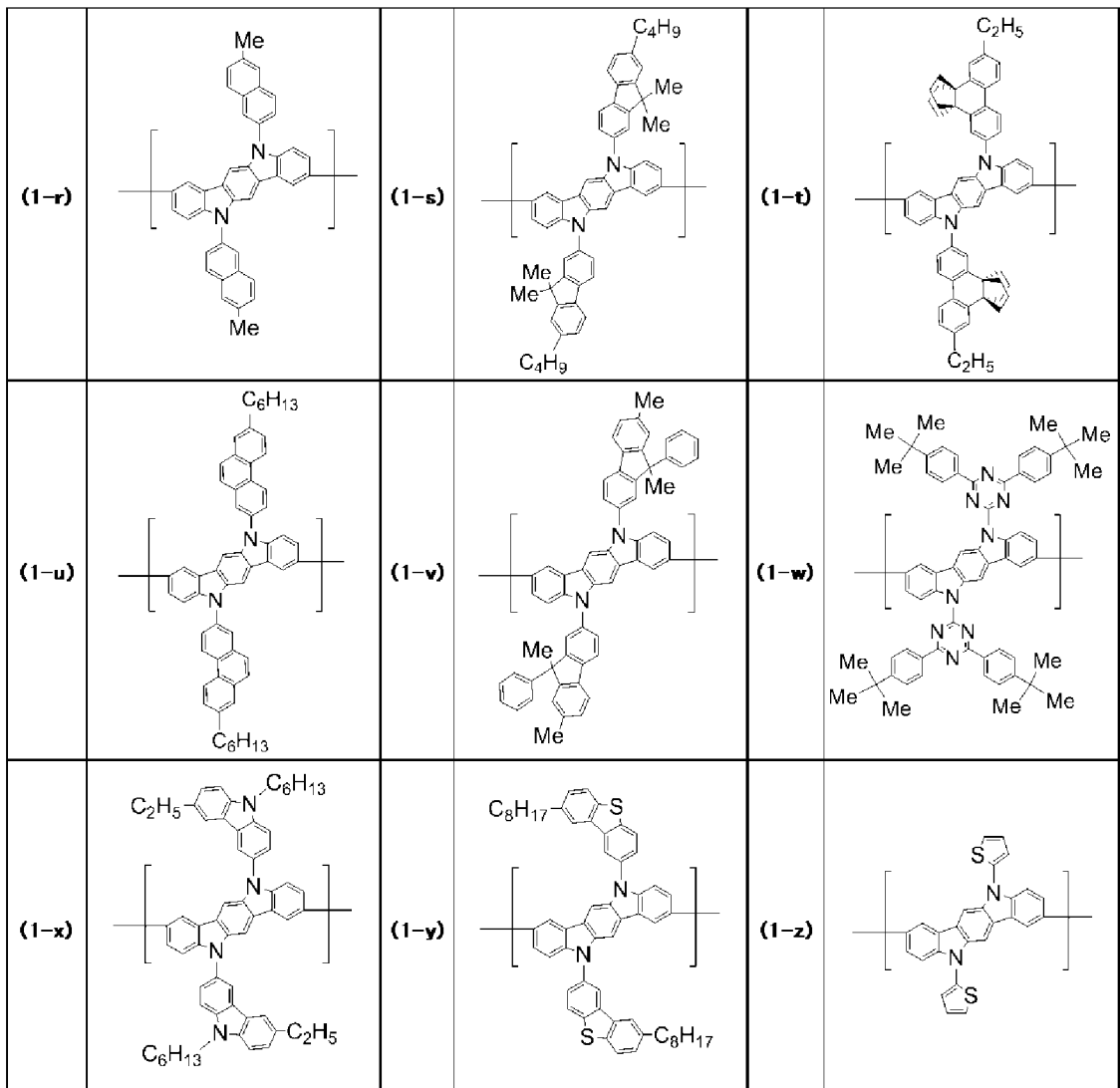


[0064]

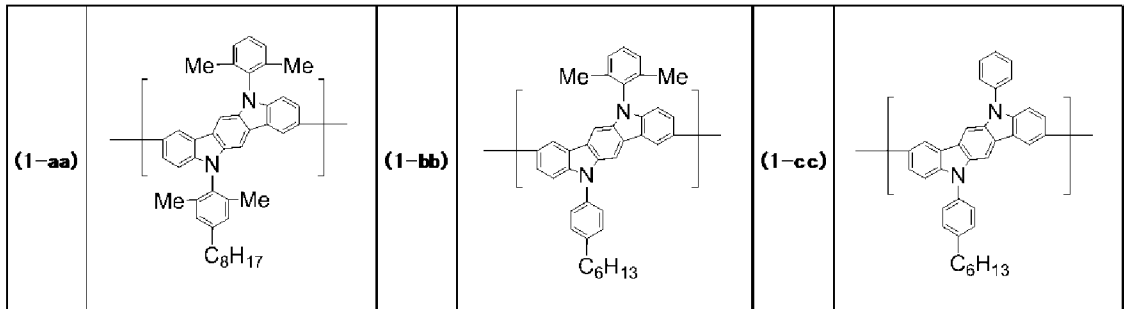
[化29]



[0065] [化30]



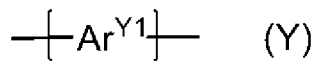
[0066] [化31]



[0067] 式(1)で表される構成単位は、高分子化合物中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

[0068] [式(Y)で表される構成単位]

[0069] [化32]



[0070] Ar^{Y1} で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-9)～式(A-11)、式(A-13)または式(A-19)で表される基であり、更に好ましくは式(A-1)、式(A-7)、式(A-9)または式(A-19)で表される基であり、特に好ましくは式(A-9)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

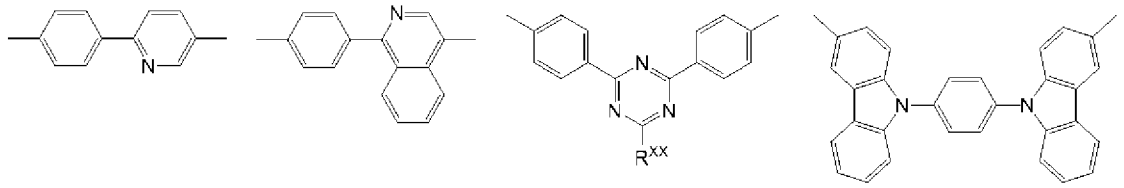
[0071] Ar^{Y1} で表される2価の複素環基は、より好ましくは式(AA-4)、式(AA-10)、式(AA-13)、式(AA-15)、式(AA-18)または式(AA-20)で表される基であり、更に好ましくは式(AA-4)、式(AA-10)、式(AA-18)または式(AA-20)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0072] Ar^{Y1} で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基における、アリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲、特に好ましい範囲は、それぞれ、前述の Ar^{Y1} で表されるアリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲、特に好ましい範囲と同様である。

[0073] Ar^{Y1} で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基としては、例えば、下記式で表される基

が挙げられ、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0074] [化33]



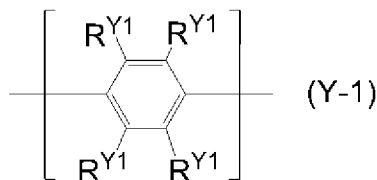
[式中、R^{XX}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0075] R^{XX}は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0076] A r^{Y1}で表される基が有してもよい置換基は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

[0077] 式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-1)~(Y-7)で表される構成単位が挙げられ、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命の観点からは、好ましくは(Y-1)または(Y-2)で表される構成単位であり、電子輸送性の観点からは、好ましくは式(Y-3)または(Y-4)で表される構成単位であり、正孔輸送性の観点からは、好ましくは式(Y-5)~(Y-7)で表される構成単位である。また、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率の観点からは、好ましくは式(Y-2)または式(Y-5)~(Y-7)で表される構成単位であり、より好ましくは式(Y-2)で表される構成単位である。

[0078] [化34]

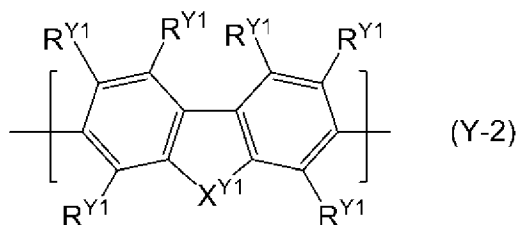


[式中、R^{Y1}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Y1}は、同一でも異なっても

よく、隣接する R^{Y1} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[0079] R^{Y1} は、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0080] [化35]



[0081] X^{Y1} で表される $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ で表される基および $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基における R^{Y2} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または 1 価の複素環基であり、より好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0082] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の 2 個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは双方がアルキル基もしくはシクロアルキル基、双方がアリール基、双方が 1 価の複素環基、または、一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基もしくは 1 価の複素環基であり、より好ましくは一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。2 個存在する R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基としては、好ましくは式(Y-A1)~(Y-A5)で表される基であり、より好ましくは式(Y-A4)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

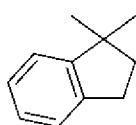
[0083] [化36]



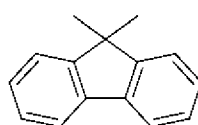
(Y-A1)



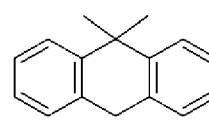
(Y-A2)



(Y-A3)



(Y-A4)

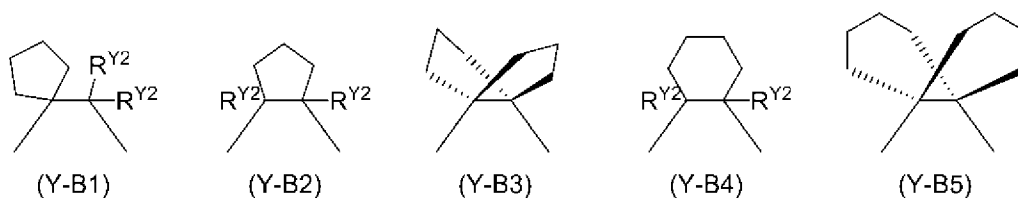


(Y-A5)

[0084] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ で表される基中の2個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは双方がアルキル基もしくはシクロアルキル基、または、一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

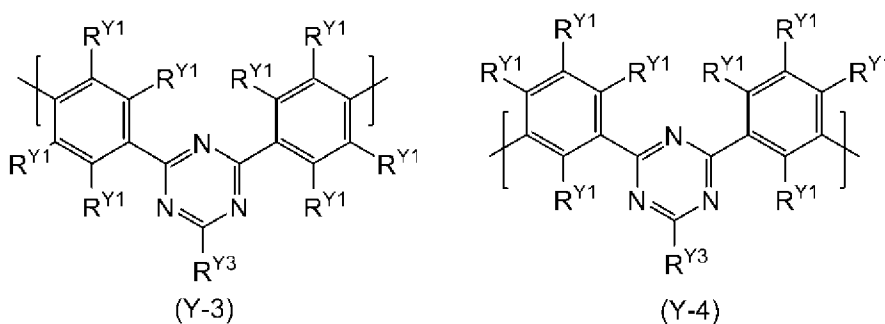
[0085] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の4個の R^{Y2} は、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいシクロアルキル基である。複数ある R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基は、好ましくは式(Y-B1)~(Y-B5)で表される基であり、より好ましくは式(Y-B3)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0086] [化37]



[式中、 R^{Y2} は前記と同じ意味を表す。]

[0087] [化38]



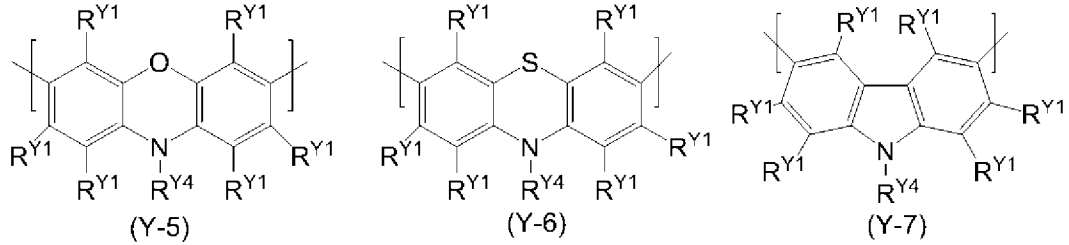
[式中、

R^{Y1} は前記と同じ意味を表す。

R^{Y3} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0088] R^{Y3} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1個の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

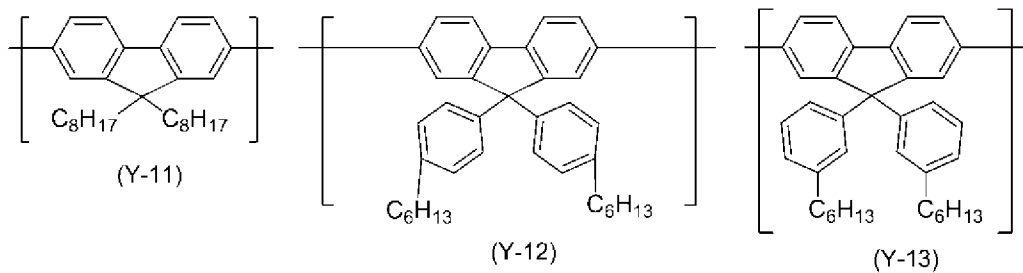
[0089] [化39]



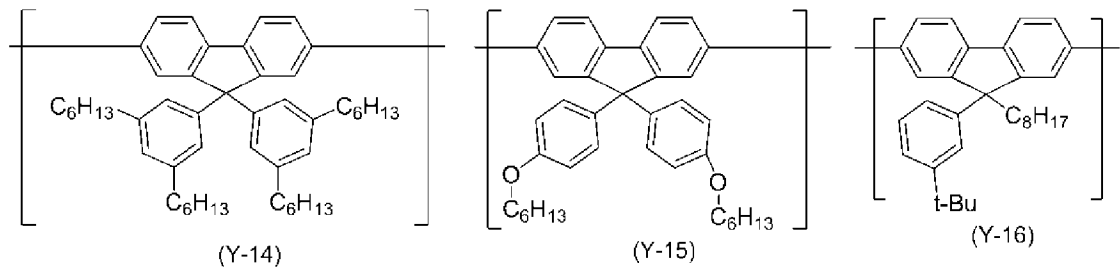
[0090] R^{Y4} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1個の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0091] 式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-11)~(Y-55)で表される構成単位が挙げられる。

[0092] [化40]

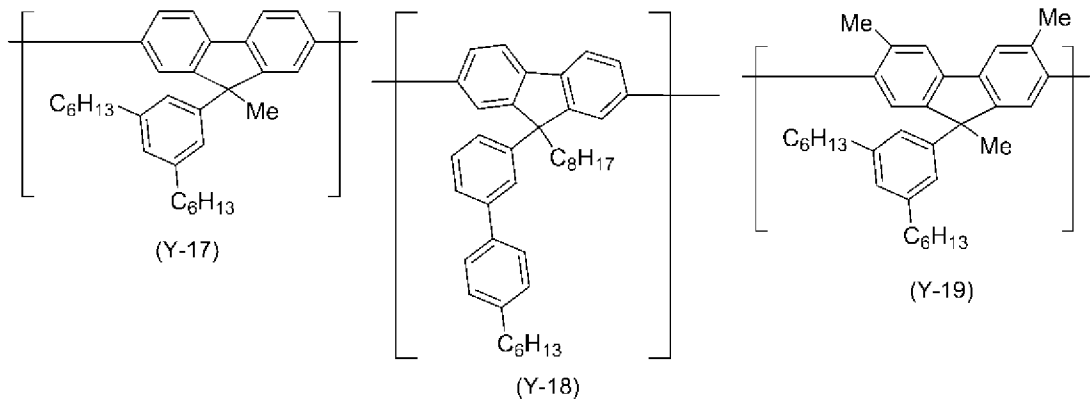


[0093] [化41]

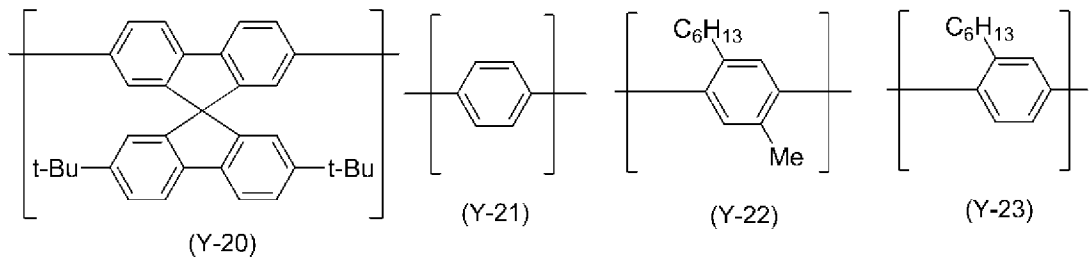


[0094]

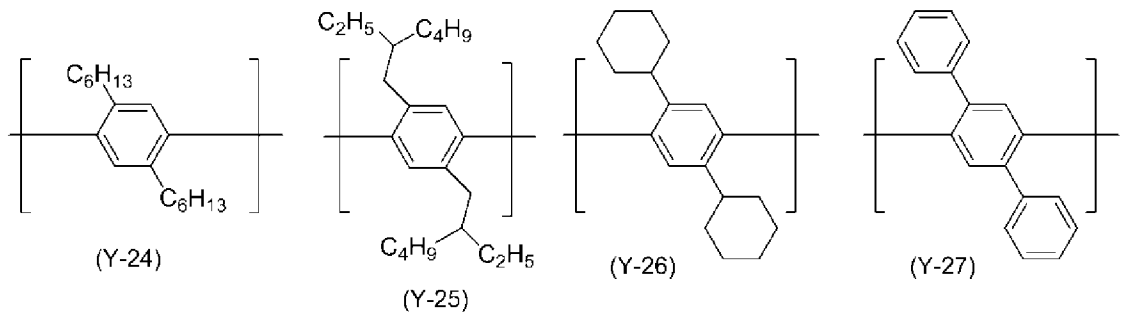
[化42]



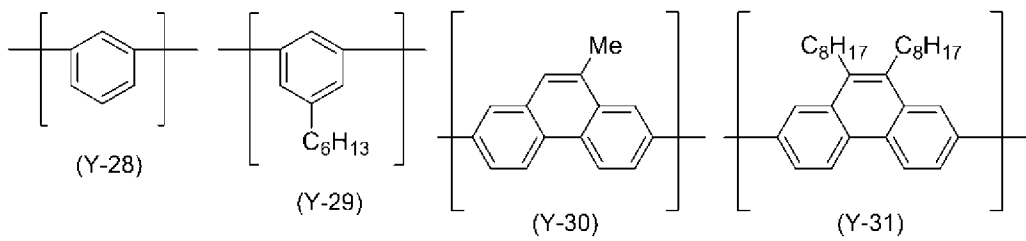
[0095] [化43]



[0096] [化44]

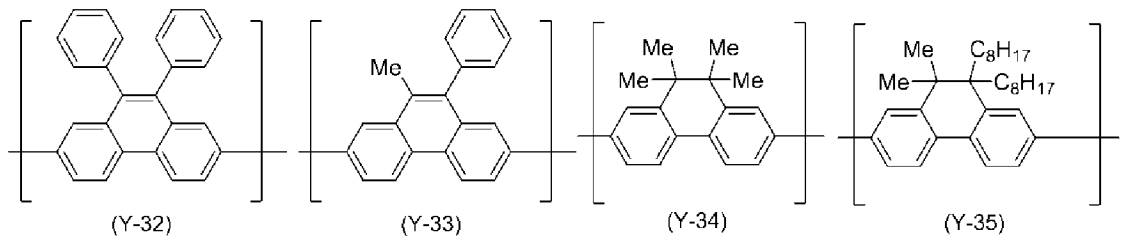


[0097] [化45]

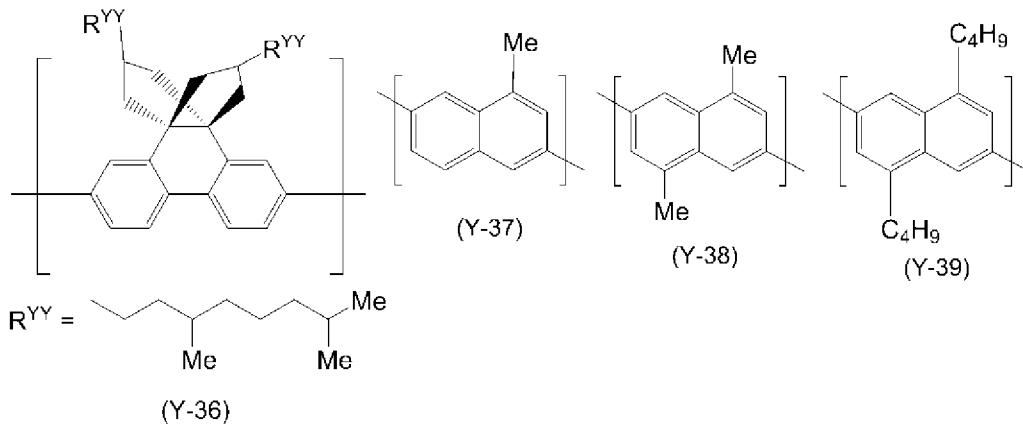


[0098]

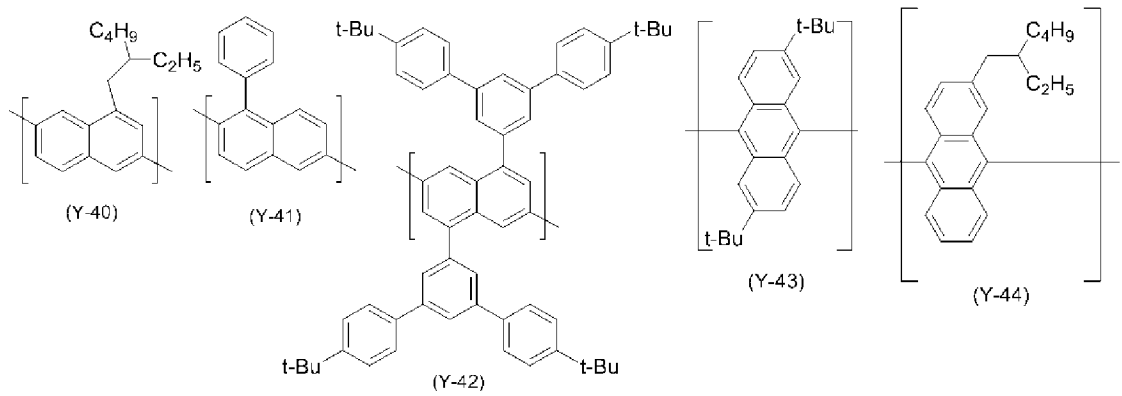
[化46]



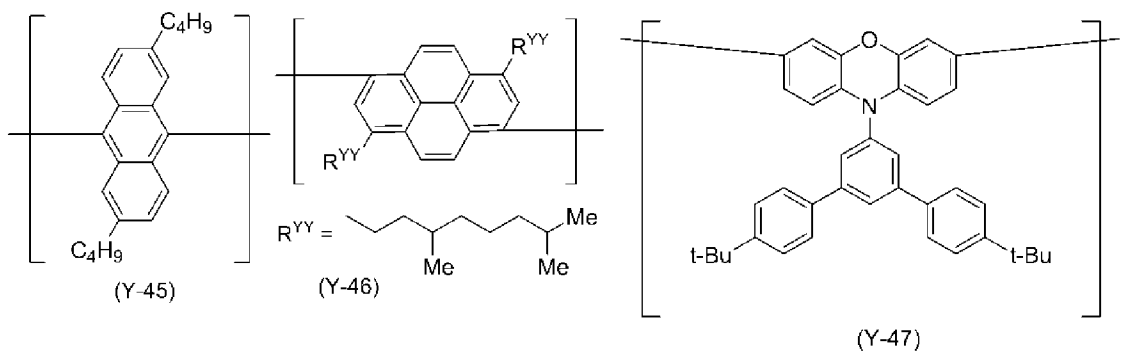
[0099] [化47]



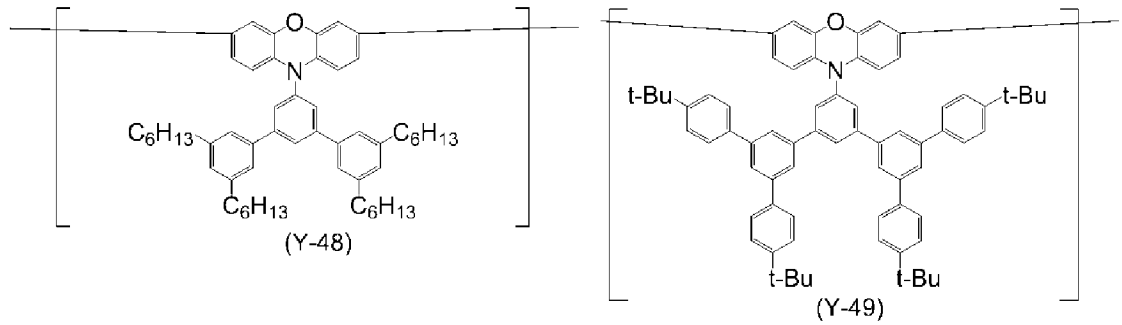
[0100] [化48]



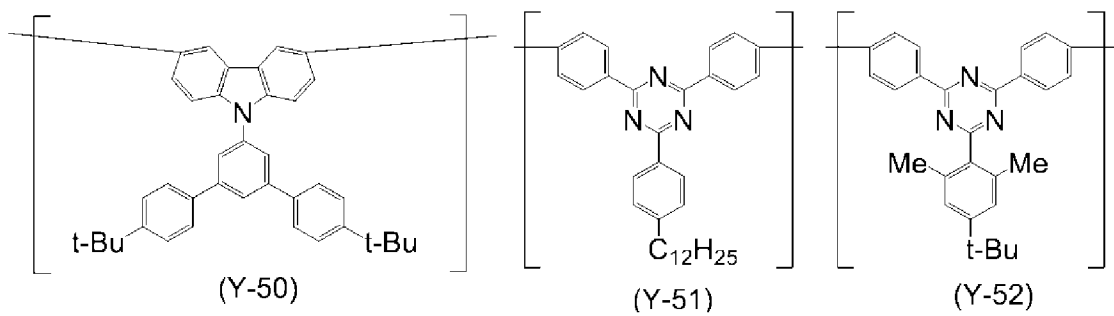
[0101] [化49]



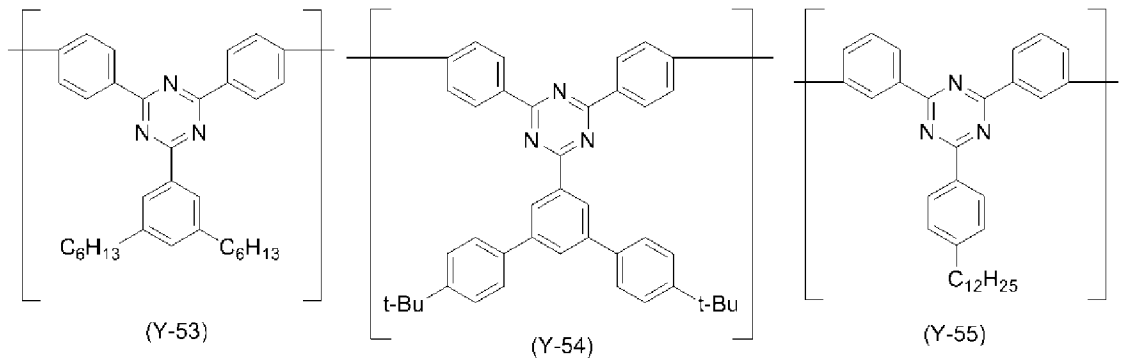
[0102] [化50]



[0103] [化51]



[0104] [化52]



[0105] 式(Y)で表される構成単位であって、 Ar^{Y1} がアリーレン基である構成単位は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率がより優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計含有量に対して、好ましくは0.5~80モル%であり、より好ましくは30~60モル%である。

[0106] 式(Y)で表される構成単位であって、 Ar^{Y1} が2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基である構成単位は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の電荷輸送性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計含有量

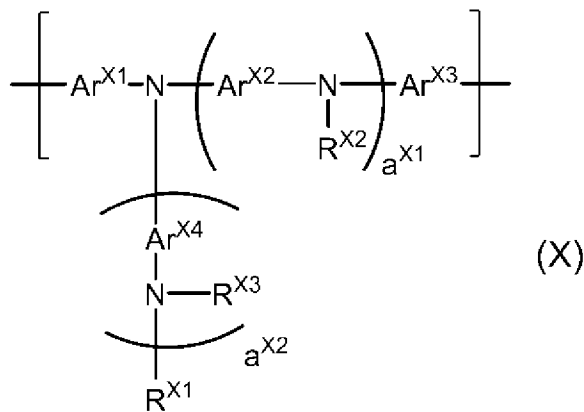
に対して、好ましくは0.5~30モル%であり、より好ましくは3~30モル%である。

[0107] 式(Y)で表される構成単位は、高分子化合物中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

[0108] [その他の構成単位]

本発明の高分子化合物は、正孔輸送性が優れるので、更に、式(X)で表される構成単位を含んでもよい。

[0109] [化53]



[0110] a^{X1} は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、好ましくは2以下であり、より好ましくは1である。

[0111] a^{X2} は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、好ましくは2以下であり、より好ましくは0である。

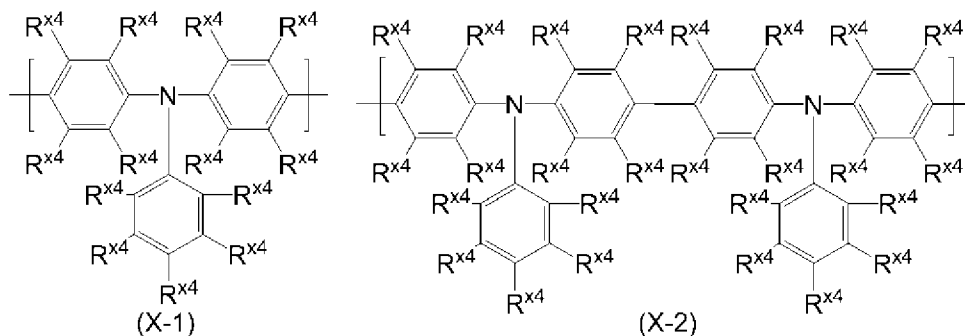
[0112] R^{X1} 、 R^{X2} および R^{X3} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリーール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリーール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0113] Ar^{X1} および Ar^{X3} で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)または式(A-9)で表される基であり、更に好ましくは式(A-1)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

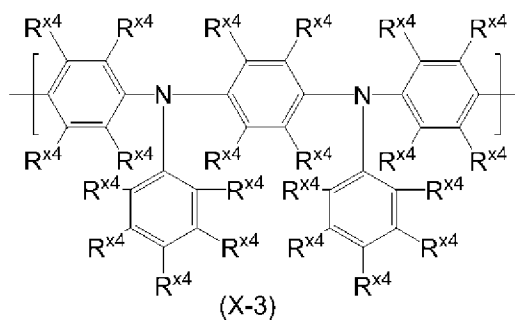
[0114] Ar^{X1} および Ar^{X3} で表される2価の複素環基は、より好ましくは式(AA-1)、式(AA-2)または式(AA-7)~式(AA-26)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

- [0115] $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。
- [0116] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-9)～式(A-11)または式(A-19)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。
- [0117] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表される2価の複素環基のより好ましい範囲は、 $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表される2価の複素環基のより好ましい範囲と同じである。
- [0118] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基における、アリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲は、それぞれ、 $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表されるアリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲と同じである。
- [0119] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基としては、式(Y)の $A r^{Y1}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基と同じものが挙げられる。
- [0120] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。
- [0121] $A r^{X1}$ ～ $A r^{X4}$ および R^{X1} ～ R^{X3} で表される基が有してもよい置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。
- [0122] 式(X)で表される構成単位としては、好ましくは式(X-1)～(X-7)で表される構成単位であり、より好ましくは式(X-3)～(X-7)で表される構成単位であり、更に好ましくは式(X-3)～(X-6)で表される構成単位である。
- [0123]

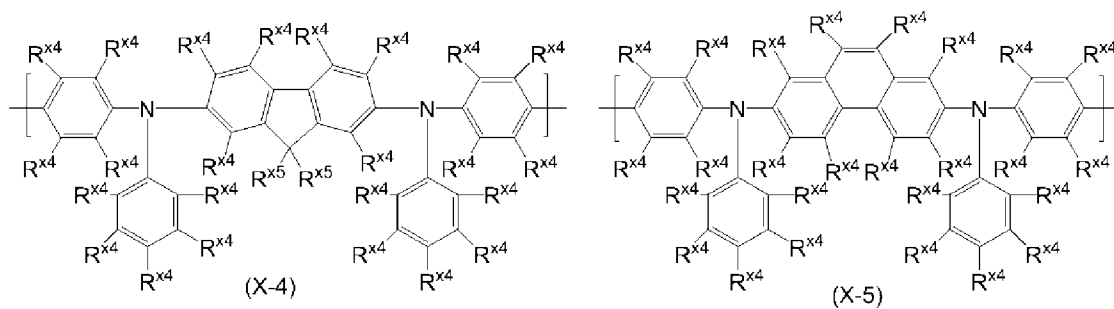
[化54]



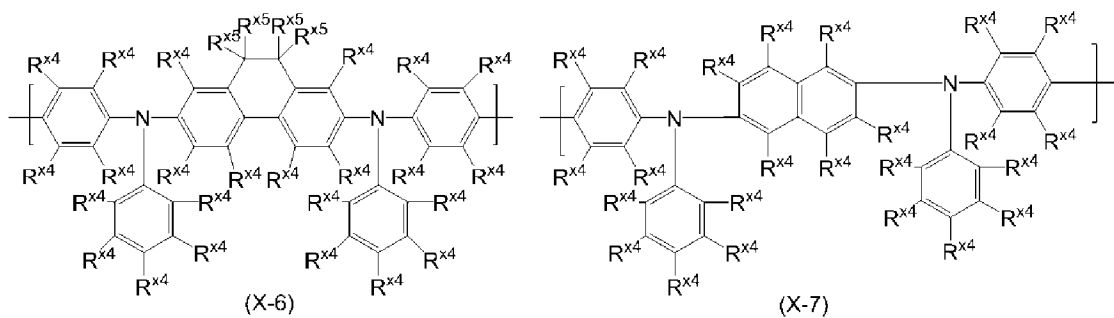
[0124] [化55]



[0125] [化56]



[0126] [化57]



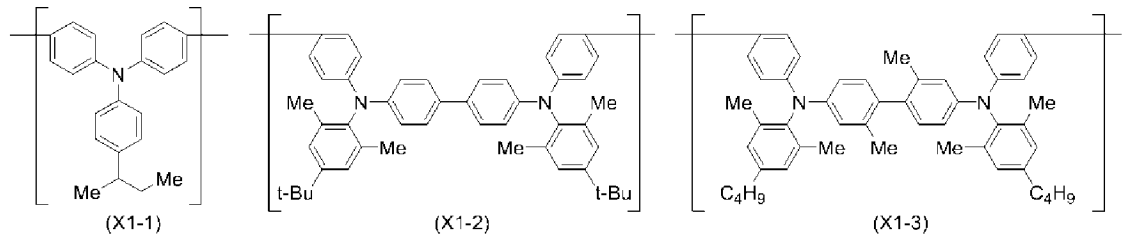
[式中、 R^{x4} および R^{x5} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロ

キシ基、ハロゲン原子、1価の複素環基またはシアノ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{X4}は、同一でも異なってもよい。複数存在するR^{X5}は、同一でも異なってもよく、隣接するR^{X5}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

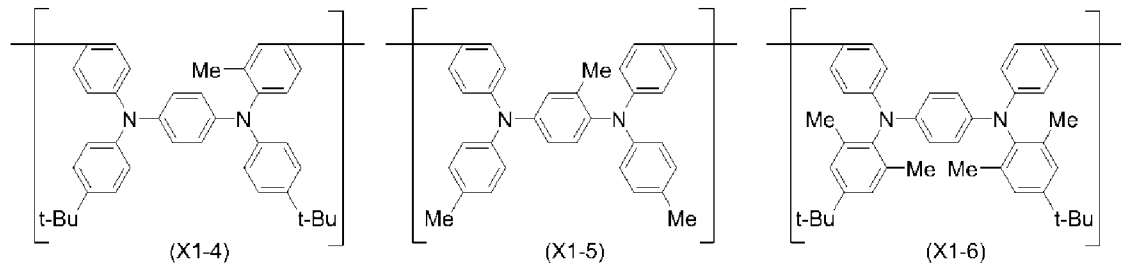
[0127] 式(X)で表される構成単位は、正孔輸送性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.1~50モル%であり、より好ましくは1~30モル%であり、更に好ましくは2~20モル%である。

[0128] 式(X)で表される構成単位としては、例えば、式(X1-1)~(X1-19)で表される構成単位が挙げられ、好ましくは式(X1-6)~(X1-14)で表される構成単位である。

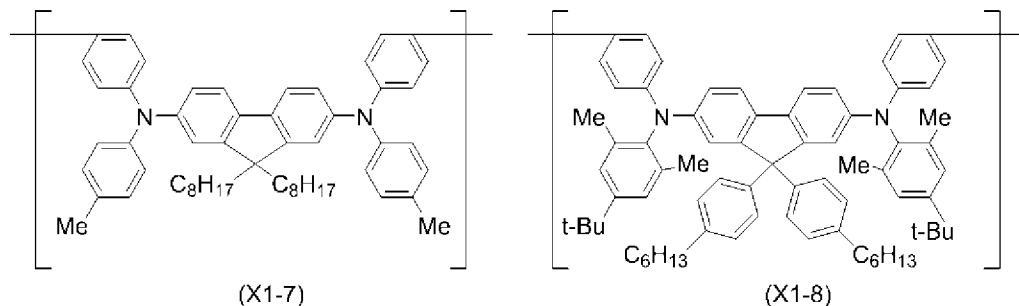
[0129] [化58]



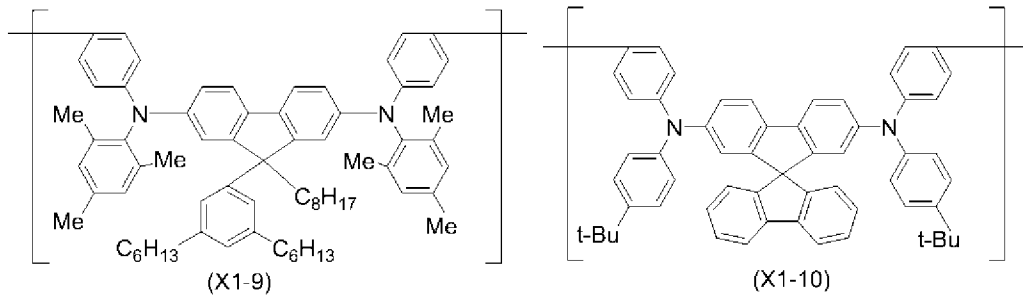
[0130] [化59]



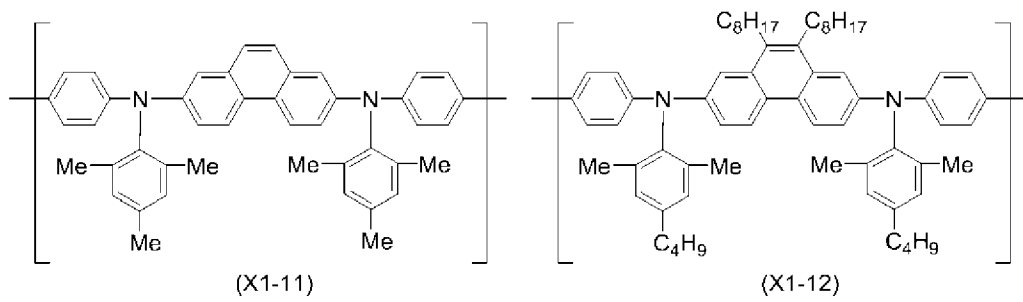
[0131] [化60]



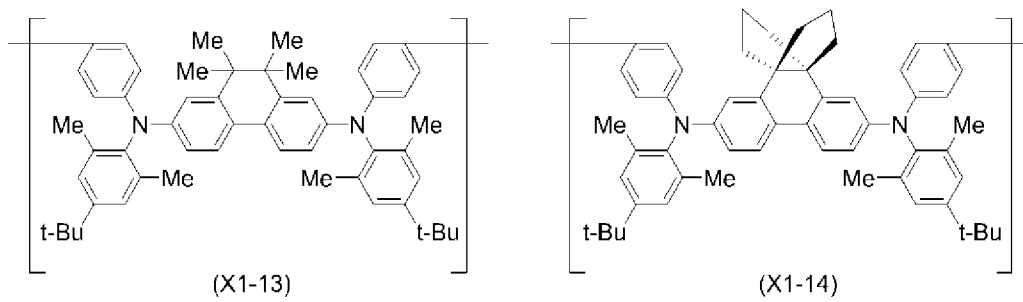
[0132] [化61]



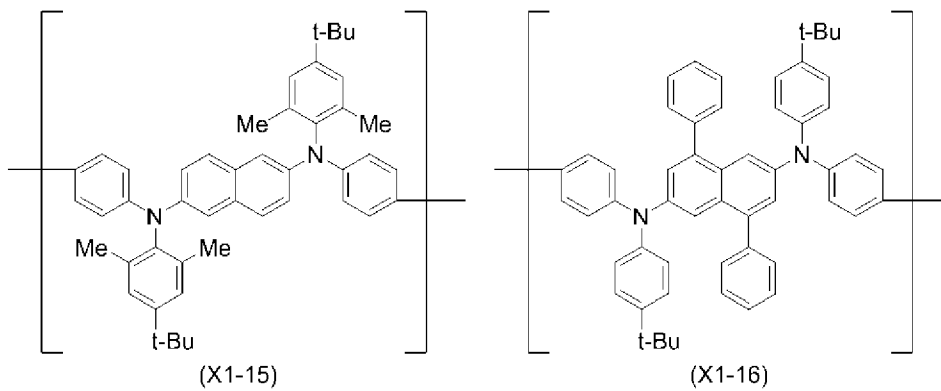
[0133] [化62]



[0134] [化63]

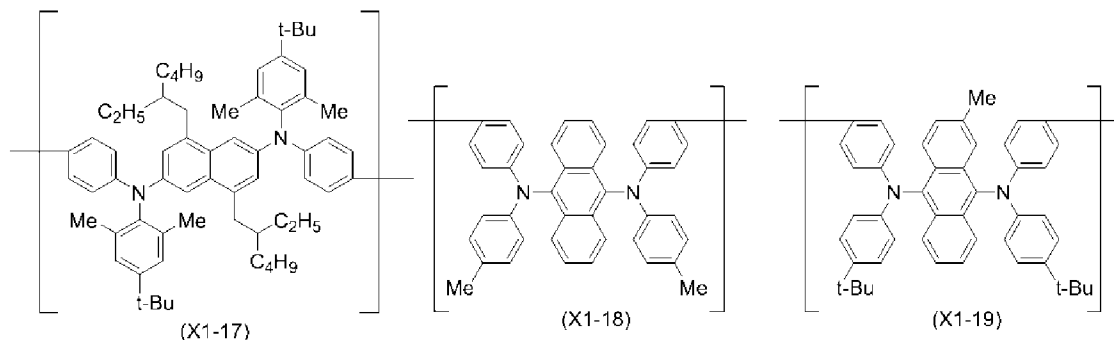


[0135] [化64]



[0136]

[化65]



[0137] 本発明の高分子化合物において、式(X)で表される構成単位は、1種のみ含まれていても、2種以上含まれていてもよい。

[0138] 本発明の高分子化合物としては、例えば、表1に示す高分子化合物P-1およびP-8が挙げられる。ここで、「その他の構成単位」とは、式(1)、式(Y-1)～式(Y-7)および式(X)で表される構成単位以外の構成単位を意味する。

[0139] [表1]

高分子化合物	構成単位とそのモル比率					
	式(1)	式(Y-1) ～式(Y-2)	式(Y-3) ～式(Y-4)	式(Y-5) ～式(Y-7)	式(X)	その他
	p	q	r	s	t	u
P-1	0.1 ～99.9	0.1 ～99.9	0	0	0	0 ～30
P-2	0.1 ～99.8	0.1 ～99.8	0	0	0.1 ～99.8	0 ～30
P-3	0.1 ～99.8	0	0.1 ～99.8	0	0.1 ～99.8	0 ～30
P-4	0.1 ～99.9	0	0	0.1 ～99.9	0	0 ～30
P-5	0.1 ～99.8	0.1 ～99.8	0	0.1 ～99.8	0	0 ～30
P-6	0.1 ～99.7	0.1 ～99.7	0	0.1 ～99.7	0.1 ～99.7	0 ～30
P-7	0.1 ～99.7	0.1 ～99.7	0.1 ～99.7	0.1 ～99.7	0	0 ～30
P-8	0.1 ～99.6	0.1 ～99.6	0.1 ～99.6	0.1 ～99.6	0.1 ～99.6	0 ～30

[表中、p、q、r、s、tおよびuは、各構成単位のモル比率を表す。p + q + r + s + t + u = 100であり、かつ、70 ≤ p + q + r + s + t ≤ 100で

ある。その他の構成単位とは、式(1)、式(Y-1)～式(Y-7)および式(X)で表される構成単位以外の構成単位を意味する。]

[0140] 高分子化合物P-1およびP-2における、式(1)、式(Y-1)～式(Y-7)および式(X)で表される構成単位の例および好ましい範囲は、上述のとおりである。

[0141] 本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、高分子化合物を発光素子の作製に用いた場合に発光特性や輝度寿命が低下する可能性があるため、好ましくは安定な基である。この末端基としては、主鎖と共役結合している基が好ましく、炭素-炭素結合を介してアリール基または1価の複素環基と結合している基が挙げられる。

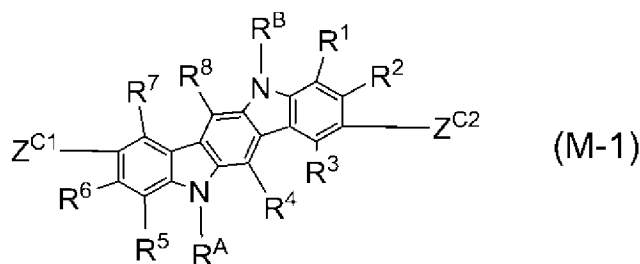
[0142] 本発明の高分子化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよいし、その他の態様であってもよいが、複数種の原料モノマーを共重合してなる共重合体であることが好ましい。

[0143] <高分子化合物の製造方法>

次に、本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

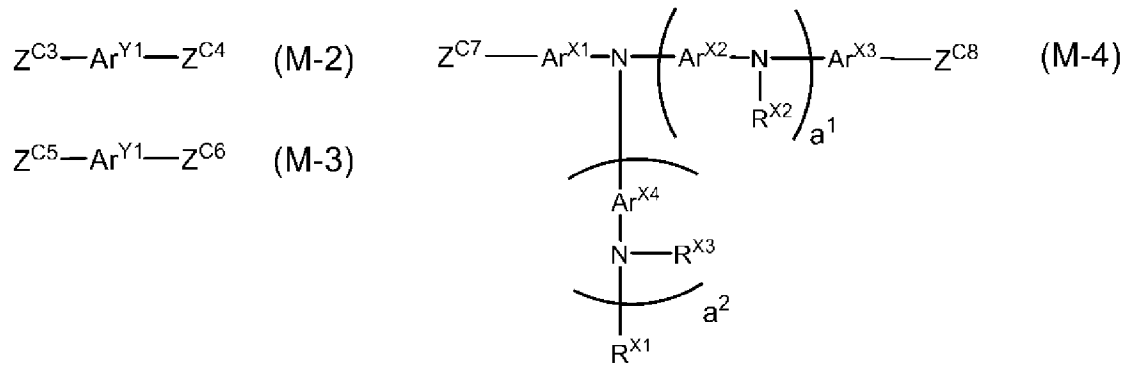
[0144] 本発明の高分子化合物は、例えば、式(M-1)で表される化合物と、式(M-2)で表される化合物と、他の化合物(例えば、式(M-3)で表される化合物および/または式(M-4)で表される化合物)を縮合重合させることにより製造することができる。本明細書において、本発明の高分子化合物の製造に使用される化合物を総称して、「原料モノマー」ということがある。

[0145] [化66]



[0146]

[化67]



[式中、

$R^1 \sim R^8$ 、 R^A 、 R^B 、 Ar^{Y1} 、 a^1 、 a^2 、 $Ar^{X1} \sim Ar^{X4}$ および $R^{X1} \sim R^{X3}$ は、前記と同じ意味を表す。

$Z^{C1} \sim Z^{C8}$ は、それぞれ独立に、置換基A群および置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

[0147] 例えば、 Z^{C1} 、 Z^{C2} および $Z^{C5} \sim Z^{C8}$ が置換基A群から選ばれる基である場合、 Z^{C3} および Z^{C4} は、置換基B群から選ばれる基を選択する。

[0148] 例えば、 Z^{C1} 、 Z^{C2} および $Z^{C5} \sim Z^{C8}$ が置換基B群から選ばれる基である場合、 Z^{C3} および Z^{C4} は、置換基A群から選ばれる基を選択する。

[0149] <置換基A群>

水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-O-S(=O)_2R^{C1}$ (式中、 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。) で表される基。

[0150] <置換基B群>

$-B(OR^{C2})_2$ (式中、 R^{C2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C2} は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する酸素原子と共に環構造を形成していてもよい。) で表される基；

$-BF_3Q'$ (式中、 Q' は、Li、Na、K、RbまたはCsを表す。) で表される基；

$-MgY'$ (式中、 Y' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

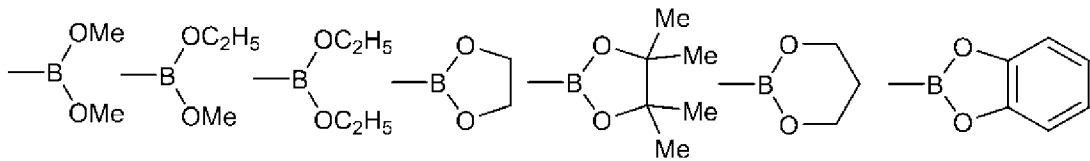
) で表される基；

—Z_nY'' (式中、Y''は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)
) で表される基；および、

—S_n(R⁰³)₃ (式中、R⁰³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR⁰³は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合するスズ原子と共に環構造を形成していてもよい。) で表される基。

[0151] —B(OR⁰²)₂で表される基としては、下記式で表される基が例示される。

[0152] [化68]



[0153] 置換基A群から選ばれる基を有する化合物と置換基B群から選ばれる基を有する化合物とは、公知のカップリング反応により縮合重合して、置換基A群から選ばれる基および置換基B群から選ばれる基と結合する炭素原子同士が結合する。そのため、置換基A群から選ばれる基を2個有する化合物と、置換基B群から選ばれる基を2個有する化合物を公知のカップリング反応に供すれば、縮合重合により、これらの化合物の縮合重合体を得ることができる。

[0154] 縮合重合は、通常、触媒、塩基および溶媒の存在下で行なわれるが、必要に応じて、相間移動触媒を共存させて行ってもよい。

[0155] 触媒としては、例えば、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、[トリス(ジベンジリデンアセトン)]ジパラジウム、パラジウムアセテート等のパラジウム錯体、ニッケル[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル、[ビス(1,4-シクロオクタジエン)]ニッケル等のニッケル錯体等の遷移金属錯体；これらの遷移金属錯体が、更にトリフ

エニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*tert*-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルホスフィノプロパン、ビピリジル等の配位子を有する錯体が挙げられる。触媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0156] 触媒の使用量は、原料モノマーのモル数の合計に対する遷移金属の量として、通常、0.00001～3モル当量である。

[0157] 塩基および相間移動触媒としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、リン酸三カリウム等の無機塩基；フッ化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の有機塩基；塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム等の相間移動触媒が挙げられる。塩基および相間移動触媒は、それぞれ、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0158] 塩基および相間移動触媒の使用量は、それぞれ、原料モノマーの合計モル数に対して、通常0.001～100モル当量である。

[0159] 溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒、水が挙げられる。溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0160] 溶媒の使用量は、通常、原料モノマーの合計100重量部に対して、10～1000重量部である。

[0161] 縮合重合の反応温度は、通常-100～200℃である。縮合重合の反応時間は、通常1時間以上である。

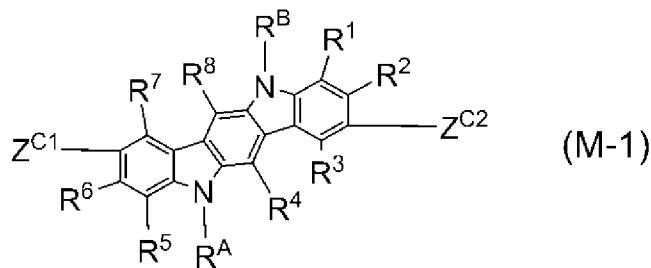
[0162] 重合反応の後処理は、公知の方法、例えば、分液により水溶性不純物を除去する方法、メタノール等の低級アルコールに重合反応後の反応液を加えて、析出させた沈殿を濾過した後、乾燥させる方法等を単独、または組み合わせて行う。高分子化合物の純度が低い場合、例えば、再結晶、再沈殿、ソックスレー抽出器による連続抽出、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法にて精製することができる。

[0163] <化合物>

次に、本発明の高分子化合物の原料モノマーである化合物について説明する。

[0164] 式 (M-1) で表される化合物は、本発明の高分子化合物の原料モノマーとして有用である。

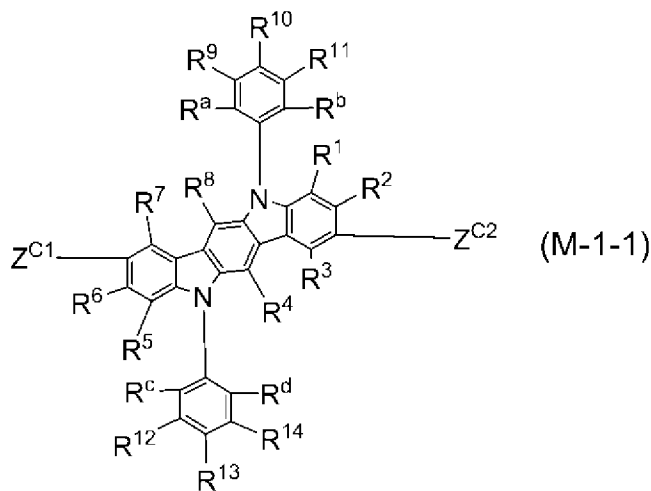
[0165] [化69]



[式中、R¹~R⁸、R^A、R^B、Z^{C1}およびZ^{C2}は、前記と同じ意味を表す。]

[0166] 式 (M-1) で表される化合物は、本発明の高分子化合物の製造に用いた場合に、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率がより優れるので、式 (M-1-1) で表される化合物であることが好ましく、式 (M-1-2) で表される化合物であることがより好ましい。

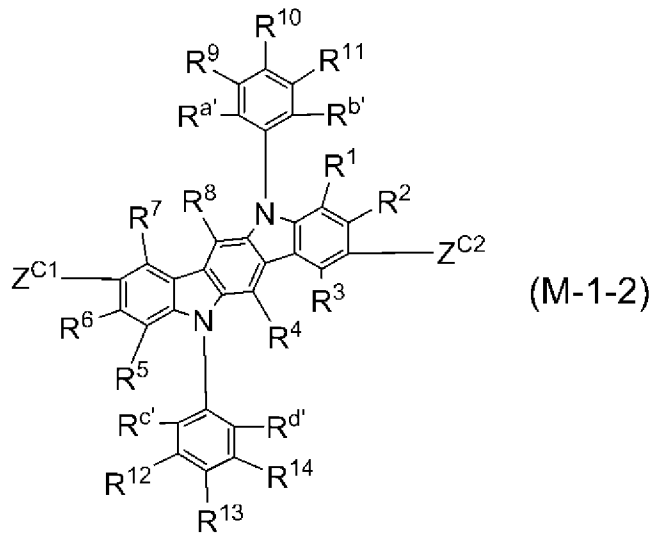
[0167] [化70]



[式中、R¹~R¹⁴、R^a、R^b、R^c、R^d、Z^{C1}およびZ^{C2}は、前記と同じ意味を表す。]

[0168]

[化71]



[0169] $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 、 $R^{c'}$ および $R^{d'}$ は、式 (M-1-2) で表される化合物を本発明の高分子化合物の製造に用いた場合に、本発明の高分子化合物の安定性が優れるので、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、より好ましくはアルキル基またはシクロアルキル基であり、特に好ましくはアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0170] $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 、 $R^{c'}$ および $R^{d'}$ で表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基である。

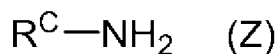
[0171] <化合物の製造方法>

次に、本発明の化合物の製造方法について説明する。

[0172] 本発明の化合物の製造方法は、ホスフィン配位子として有する遷移金属錯体、塩基および溶媒の存在下において、式 (Z) で表される化合物と、式 (2) で表される化合物とを、アミノ化反応させる工程を含む、式 (M-1') で表される化合物の製造方法である。

[0173] [式 (Z) で表される化合物]

[0174] [化72]



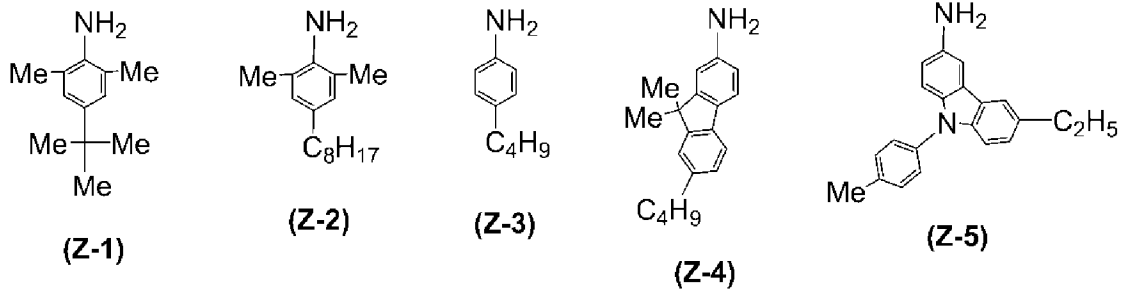
[0175] R^C は、本発明の製造方法により得られる化合物の収率がより優れるため、

好ましくはアリール基である。

[0176] R^oで表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくはアルキル基である。

[0177] 式 (Z) で表される化合物としては、例えば、式 (Z-1) ~ (Z-5) で表される化合物が挙げられる。

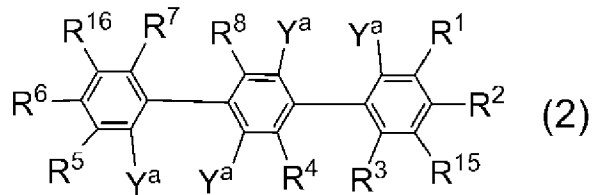
[0178] [化73]



[0179] 本発明の製造方において、式 (Z) で表される化合物は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0180] [式 (2) で表される化合物]

[0181] [化74]



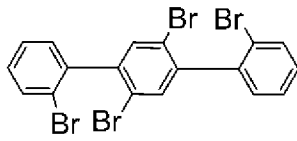
[0182] R¹⁵およびR¹⁶は、本発明の製造方法により得られる化合物の収率がより優れるため、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、より好ましくは水素原子またはアルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

[0183] R¹⁵およびR¹⁶で表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくはアルキル基である。

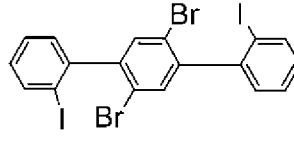
[0184] Y^aは、本発明の製造方法により得られる化合物の収率がより優れるため、好ましくは臭素原子またはヨウ素原子であり、より好ましくは臭素原子である。

[0185] 式(2)で表される化合物としては、例えば、式(2-1)～(2-4)で表される化合物が挙げられる。

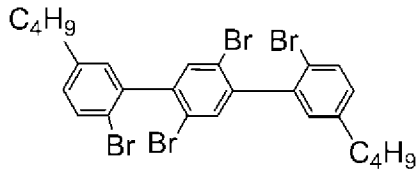
[0186] [化75]



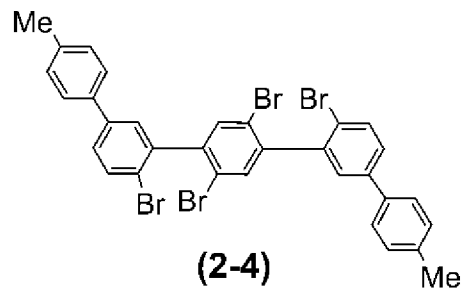
(2-1)



(2-2)



(2-3)

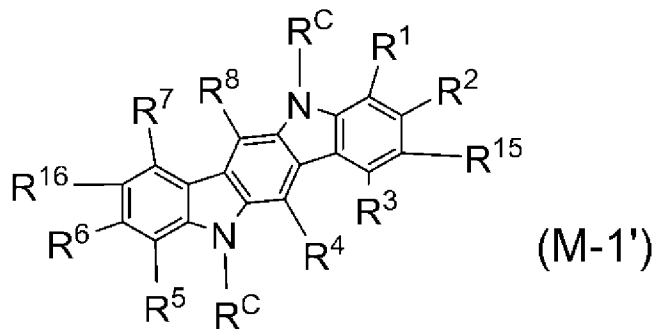


(2-4)

[0187] 本発明の製造方法において、式(2)で表される化合物は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0188] [式(M-1')]で表される化合物]

[0189] [化76]

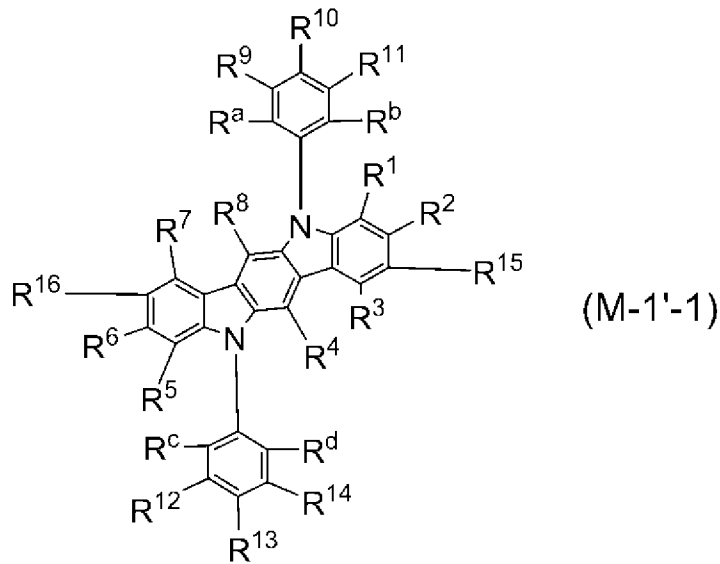


(M-1')

[0190] 式(M-1')で表される化合物は、本発明の製造方法により得られる化合物の収率がより優れるため、式(M-1'-1)で表される化合物であることが好ましい。

[0191]

[化77]



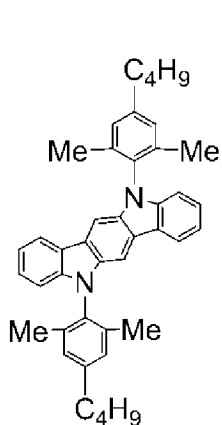
[0192] 式 (M-1'-1) で表される化合物における $R^9 \sim R^{14}$ 、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d の定義および例は、式 (1-1) で表される構成単位における $R^9 \sim R^{14}$ 、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d の定義および例と同じである。

[0193] 式 (M-1'-1) で表される化合物における R^a 、 R^b 、 R^c および R^d は、本発明の製造方法により得られる化合物の収率がより優れるため、置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましい。

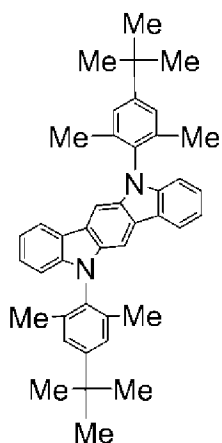
[0194] 式 (M-1') で表される化合物としては、例えば、式 (M-1'-1) \sim (M-1'-9) で表される化合物が挙げられる。

[0195]

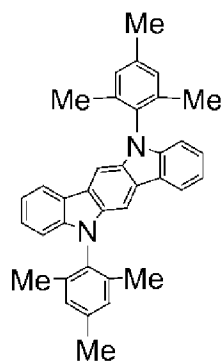
[化78]



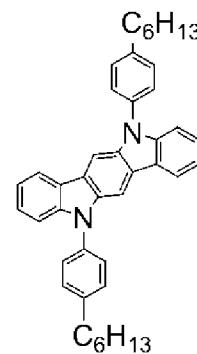
(M-1'-1)



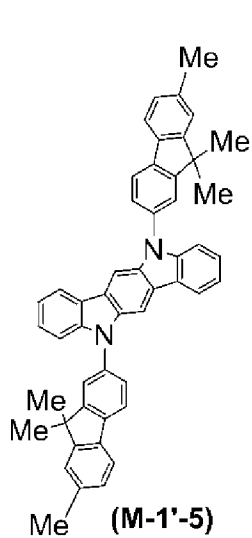
(M-1'-2)



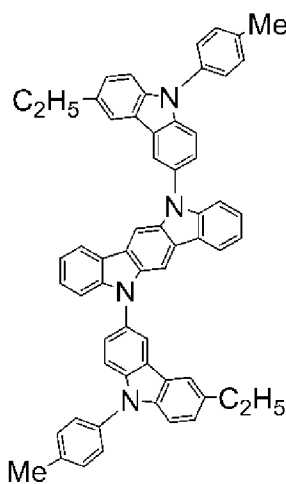
(M-1'-3)



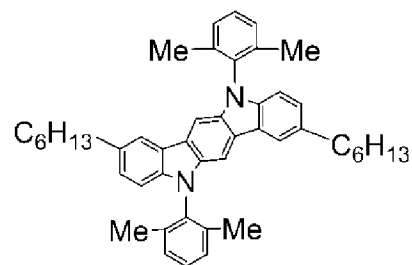
(M-1'-4)



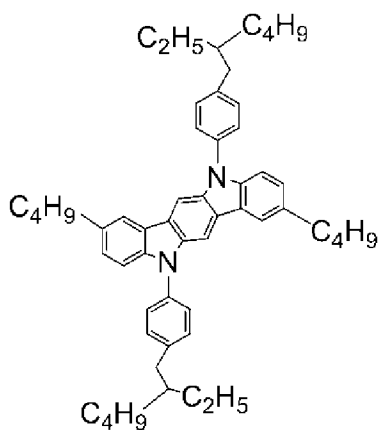
(M-1'-5)



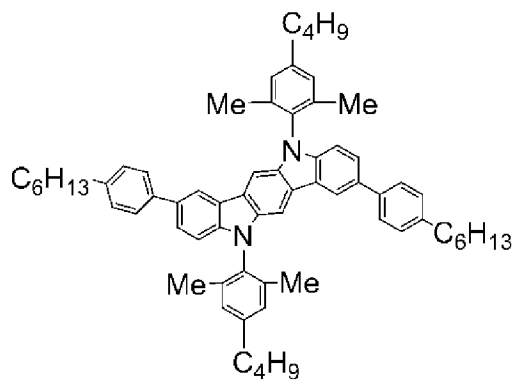
(M-1'-6)



(M-1'-7)



(M-1'-8)



(M-1'-9)

[0196] [ホスフィン配位子を有する遷移金属錯体]

ホスフィン配位子を有する遷移金属錯体としては、ホスフィン配位子を有するパラジウム錯体、ホスフィン配位子を有するニッケル錯体が挙げられ、本発明の製造方法により得られる化合物の収率がより優れるため、ホスフィン配位子を有するパラジウム錯体であることが好ましい。

[0197] ホスフィン配位子を有する遷移金属錯体としては、例えば、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン）パラジウム、パラジウム〔テトラキス（トリフェニルホスフィン）〕が挙げられる。

[0198] 本発明の製造方法で用いられるホスフィン配位子を有する遷移金属錯体は、ホスフィン配位子を有さない遷移金属錯体と、ホスフィン化合物とを別々に反応系中に加えて、反応系内で調製することが好ましい。

[0199] ホスフィン配位子を有さない遷移金属錯体としては、例えば、〔トリス（ジベンジリデンアセトン）〕ジパラジウム、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、ビス（ベンゾニトリル）ジクロロパラジウムが挙げられ、〔トリス（ジベンジリデンアセトン）〕ジパラジウム、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、塩化パラジウムまたは酢酸パラジウムが好ましく、〔トリス（ジベンジリデンアセトン）〕ジパラジウムまたは酢酸パラジウムがより好ましい。

[0200] ホスフィン化合物としては、例えば、アルキル基（該アルキル基は置換基を有していてもよい）およびアリール基（該アリール基は置換基を有していてもよい）からなる群から選ばれる少なくとも1つの基がリン原子に結合したホスフィン化合物が挙げられ、これらの中でも、3つのアルキル基がリン原子に結合したトリアルキルホスフィン化合物、または、アリールホスフィン化合物が好ましい。

[0201] ホスフィン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*tert*-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ-*tert*-ブチルフェニルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィンが挙げられ、トリ-*tert*-ブチルホスフィンまたはジ-*tert*-ブチルフェニルホスフ

インが好ましい。

[0202] 本発明の製造方法で用いられるホスフィン配位子を有する遷移金属錯体を、ホスフィン配位子を有さない遷移金属錯体と、ホスフィン化合物とを別々に反応系中に加えて、反応系内で調製する場合、ホスフィン化合物の使用量は、ホスフィン配位子を有さない遷移金属錯体のモル数の合計に対して、通常0.5～20モル当量であり、1～10モル当量であることが好ましく、1～5モル当量であることがより好ましい。

[0203] 本発明の製造方法で用いられるホスフィン配位子を有する遷移金属錯体を、ホスフィン配位子を有さない遷移金属錯体と、ホスフィン化合物とを別々に反応系中に加えて、反応系内で調製する場合、ホスフィン配位子を有さない遷移金属錯体の使用量は、式(2)で表される化合物のモル数の合計に対して、0.00001～3モル当量であることが好ましく、0.00005～1モル当量であることがより好ましく、0.0001～0.5モル当量であることが更に好ましい。

[0204] 本発明の製造方法において、ホスフィン配位子を有する遷移金属錯体は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0205] [塩基]

本発明の製造方法で用いられる塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、リン酸カリウム、ナトリウム *tert*-ブトキシド、リチウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシドが挙げられ、好ましくは、ナトリウム *tert*-ブトキシドである。

[0206] 塩基の使用量は、式(2)で表される化合物のモル数の合計に対して、0.1～30モル当量であることが好ましく、0.5～20モル当量であることがより好ましく、1～10モル当量であることが更に好ましい。

[0207] 本発明の製造方法において、塩基は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0208] [溶媒]

本発明の製造方法で用いられる溶媒は、有機溶媒であることが好ましい。有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン（*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、および、これらの混合物）、メシチレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0209] 溶媒の使用量は、式(2)で表される化合物を1重量部としたとき、通常0.1~100重量部であり、1~80重量部であることが好ましく、5~50重量部であることがより好ましい。

[0210] 本発明の製造方法において、溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0211] [反応温度]

本発明の製造方法において、反応温度は、通常0℃~200℃であり、50℃~150℃であることが好ましく、80℃~130℃であることがより好ましい。

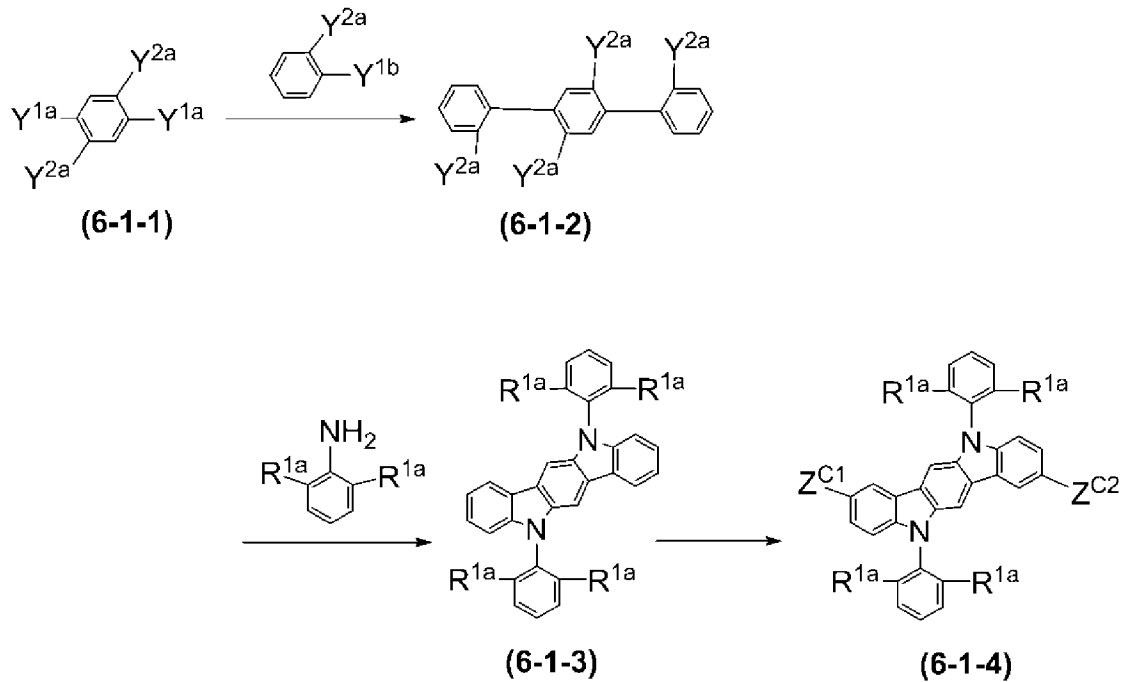
[0212] [反応時間]

本発明の製造方法において、反応時間は、通常0.5~24時間であり、1~12時間であることが好ましく、1~8時間であることがより好ましい。

[0213] 本発明の高分子化合物の原料モノマーである式(M-1-2)で表される化合物は、例えば、下記スキームで製造することができる。

[0214]

[化79]



[式中、

Z^{C1}およびZ^{C2}は、前記と同じ意味を表す。

Y^{1a}およびY^{2a}は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。但し、Y^{1a}はY^{2a}よりも原子番号が大きい原子である。

Y^{1b}は、置換基B群から選ばれる基を表す。

R^{1a}は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{1a}は、同一でも異なってもよい。]

[0215] Y^{1a}およびY^{2a}の組み合わせは、Y^{1a}がヨウ素原子であり、Y^{2a}が臭素原子の組み合わせが好ましい。

[0216] R^{1a}は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、より好ましくはアルキル基またはシクロアルキル基であり、更に好ましくはアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0217] R^{1a}で表される基は置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。

- [0218] 上記スキームにおいて、まず、式(6-1-1)で表される化合物(以下、「化合物(6-1-1)」という。)と所定のハロゲン化合物との鈴木カップリング反応により、式(6-1-2)で表される化合物(以下、「化合物(6-1-2)」という。)が得られる。
- [0219] 上記スキームにおいて、次に、化合物(6-1-2)と所定のアミン化合物とのカップリング反応により、式(6-1-3)で表される化合物(以下、「化合物(6-1-3)」という。)が得られる。
- [0220] 上記スキームにおいて、次に、化合物(6-1-3)をブロモ化反応等の反応に供することにより、炭素原子に直接結合する水素原子を置換基A群から選ばれる基に変換し、式(6-1-4)で表される化合物(以下、「化合物(6-1-4)」という。)が得られる。化合物(6-1-4)の炭素原子に直接結合するZ^{C1}およびZ^{C2}は、公知の反応を用いて、置換基B群から選ばれる基に変換することもできる。
- [0221] <組成物>
- 本発明の組成物は、本発明の高分子化合物と、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤および溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料とを含有する。
- [0222] 本発明の高分子化合物および溶媒を含有する組成物(以下、「インク」ということがある。)は、インクジェット印刷法、ノズル印刷法等の印刷法を用いた発光素子の作製に好適である。
- [0223] インクの粘度は、印刷法の種類によって調整すればよいが、インクジェット印刷法等の溶液が吐出装置を経由する印刷法に適用する場合には、吐出時の目づまりと飛行曲がりを防止するために、好ましくは25℃において1~20mPa・sである。
- [0224] インクに含まれる溶媒は、該インク中の固形分を溶解または均一に分散できる溶媒が好ましい。溶媒としては、例えば、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、4-メチルアニソール等のエ

ーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、n-ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ドデカン、ビスシクロヘキシル等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、酢酸フェニル等のエステル系溶媒；エチレングリコール、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコール系溶媒；イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が挙げられる。溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0225] インクにおいて、溶媒の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1000~100000重量部であり、好ましくは2000~20000重量部である。

[0226] [正孔輸送材料]

正孔輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類され、高分子化合物が好ましく、架橋基を有する高分子化合物がより好ましい。

[0227] 高分子化合物としては、例えば、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体；側鎖または主鎖に芳香族アミン構造を有するポリアリーレンおよびその誘導体が挙げられる。高分子化合物は、電子受容性部位が結合された化合物でもよい。電子受容性部位としては、例えば、フラーレン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロフルオレノン等が挙げられ、好ましくはフラーレンである。

[0228] 本発明の組成物において、正孔輸送材料の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1~400重量部であり、好ましくは5~150重量部である。

[0229] 正孔輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0230] [電子輸送材料]

電子輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。電子輸送材料は、架橋基を有していてもよい。

[0231] 低分子化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンを配位子とする金属錯体、オキサジアゾール、アントラキノジメタン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、テトラシアノアントラキノジメタン、フルオレノン、ジフェニルジシアノエチレン、および、ジフェノキノン、並びに、これらの誘導体が挙げられる。

[0232] 高分子化合物としては、例えば、ポリフェニレン、ポリフルオレン、および、これらの誘導体が挙げられる。高分子化合物は、金属でドーピングされていてもよい。

[0233] 本発明の組成物において、電子輸送材料の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1～400重量部であり、好ましくは5～150重量部である。

[0234] 電子輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0235] [正孔注入材料および電子注入材料]

正孔注入材料および電子注入材料は、各々、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。正孔注入材料および電子注入材料は、架橋基を有していてもよい。

[0236] 低分子化合物としては、例えば、銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン；カーボン；モリブデン、タングステン等の金属酸化物；フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、フッ化カリウム等の金属フッ化物が挙げられる。

[0237] 高分子化合物としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリキノリン、および、ポリキノキサリン、並びに、これらの誘導体；芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体等の導電性高分子が挙げられる。

[0238] 本発明の組成物において、正孔注入材料および電子注入材料の配合量は、

各々、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1～400重量部であり、好ましくは5～150重量部である。

[0239] 正孔注入材料および電子注入材料は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0240] [イオンドープ]

正孔注入材料または電子注入材料が導電性高分子を含む場合、導電性高分子の電気伝導度は、好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm} \sim 1 \times 10^3 \text{S/cm}$ である。導電性高分子の電気伝導度をかかえる範囲とするために、導電性高分子に適量のイオンをドープすることができる。

[0241] ドープするイオンの種類は、正孔注入材料であればアニオン、電子注入材料であればカチオンである。アニオンとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンが挙げられる。カチオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンが挙げられる。

[0242] ドープするイオンは、一種のみでも二種以上でもよい。

[0243] [発光材料]

発光材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。発光材料は、架橋基を有していてもよい。

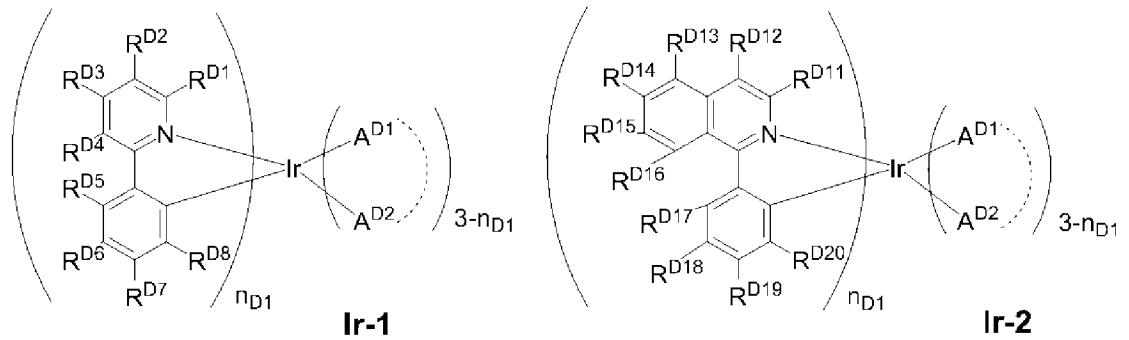
[0244] 低分子化合物としては、例えば、ナフタレンおよびその誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、並びに、イリジウム、白金またはユーロピウムを中心金属とする三重項発光錯体が挙げられる。

[0245] 高分子化合物としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、フルオレンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、式(X)で表される基、カルバゾールジイル基、フェノキサジンジイル基、フェノチアジンジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基等を含む高分子化合物が挙げられる。

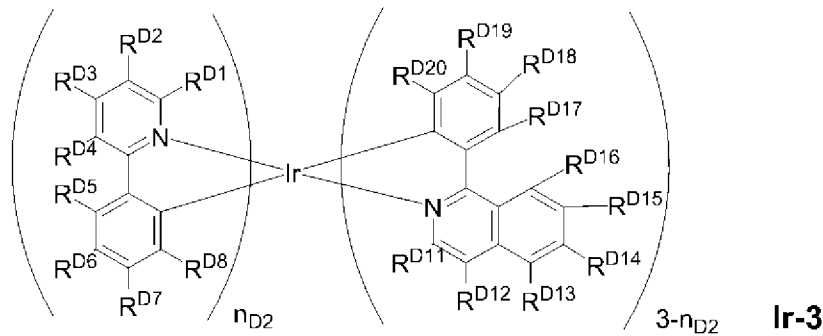
[0246] 発光材料は、低分子化合物および高分子化合物を含んでいてもよく、好ましくは、三重項発光錯体および高分子化合物を含む。

[0247] 三重項発光錯体としては、式Ir-1～Ir-3で表される金属錯体等のイリジウム錯体が好ましい。

[0248] [化80]



[0249] [化81]



[式中、

$R^{D1} \sim R^{D8}$ および $R^{D11} \sim R^{D20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $R^{D1} \sim R^{D8}$ および $R^{D11} \sim R^{D20}$ が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

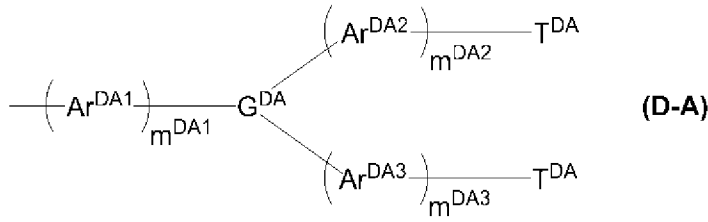
— A^{D1} — A^{D2} — は、アニオン性の2座配位子を表し、 A^{D1} および A^{D2} は、それぞれ独立に、イリジウム原子と結合する炭素原子、酸素原子または窒素原子を表し、これらの原子は環を構成する原子であってもよい。— A^{D1} — A^{D2} — が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

n_{D1} は、1、2または3を表し、 n_{D2} は、1または2を表す。]

[0250] 式Ir-1で表される三重項発光錯体において、 $R^{D1} \sim R^{D8}$ の少なくとも1つは

、好ましくは、式(D-A)で表される基である。

[0251] [化82]



[式中、

m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

G^{DA} は、窒素原子、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

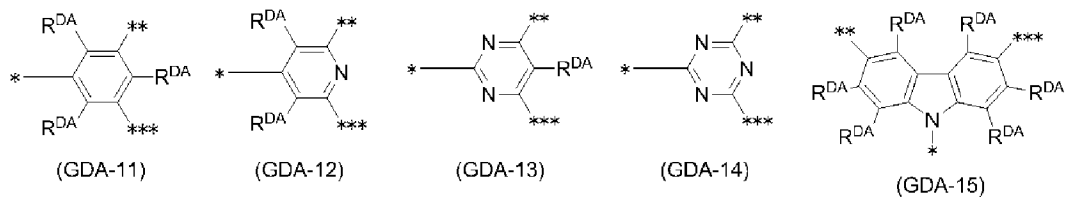
Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} および Ar^{DA3} は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} および Ar^{DA3} が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数ある T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

[0252] m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、通常10以下の整数であり、好ましくは5以下の整数であり、より好ましくは0または1である。 m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、同一の整数であることが好ましい。

[0253] G^{DA} は、好ましくは式(GDA-11)~(GDA-15)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0254] [化83]



[式中、

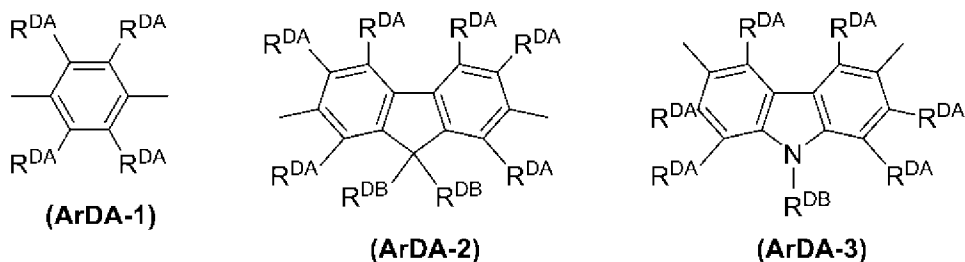
＊、＊＊および＊＊＊は、各々、 Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} 、 Ar^{DA3} との結合を表す。

R^{DA} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1個の複素環基を表し、これらの基は更に置換基を有していてもよい。 R^{DA} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0255] R^{DA} は、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0256] Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} および Ar^{DA3} は、好ましくは式(ArDA-1)~(ArDA-3)で表される基である。

[0257] [化84]



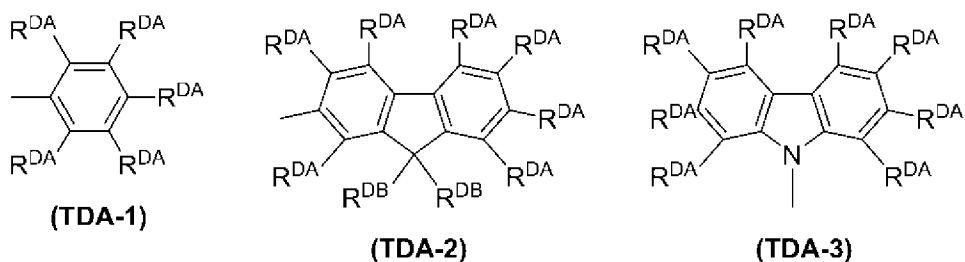
[式中、

R^{DA} は前記と同じ意味を表す。

R^{DB} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1個の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{DB} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0258] T^{DA} は、好ましくは式(TDA-1)~(TDA-3)で表される基である。

[0259] [化85]



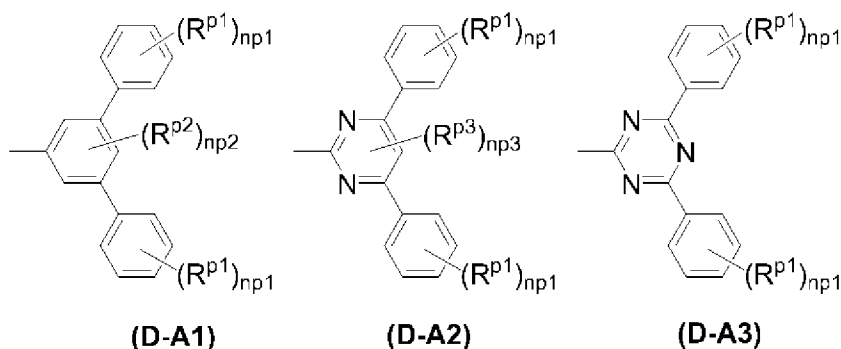
[式中、 R^{DA} および R^{DB} は前記と同じ意味を表す。]

[0260] 式Ir-2において、好ましくは $R^{D11} \sim R^{D20}$ の少なくとも1つは式(D-A)で表される基である。

[0261] 式Ir-3において、好ましくは $R^{D1} \sim R^{D8}$ および $R^{D11} \sim R^{D20}$ の少なくとも1つは式(D-A)で表される基である。

[0262] 式(D-A)で表される基は、好ましくは式(D-A1)～(D-A3)で表される基である。

[0263] [化86]



[式中、

R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはハロゲン原子を表す。 R^{p1} および R^{p2} が複数ある場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

n_{p1} は、0～5の整数を表し、 n_{p2} は0～3の整数を表し、 n_{p3} は0または1を表す。複数ある n_{p1} は、同一でも異なってもよい。]

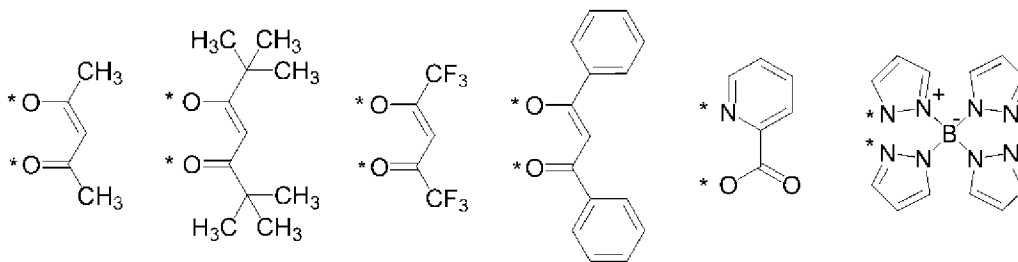
[0264] n_{p1} は、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 n_{p2} は、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。 n_{p3} は好ましくは0である。

[0265] R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、好ましくはアルキル基またはシクロアルキル基である。

[0266] $-A^{D1} \cdots A^{D2}-$ で表されるアニオン性の2座配位子としては、例えば、下記式で表される配位子が挙げられる。

[0267]

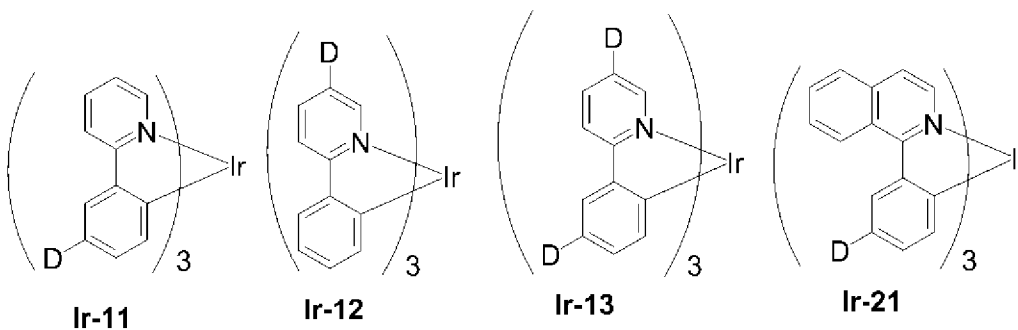
[化87]



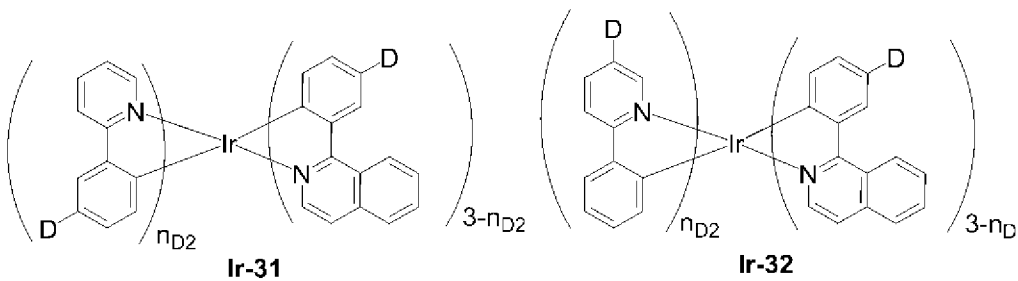
[式中、*は、Irと結合する部位を表す。]

[0268] 式Ir-1で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-11~Ir-13で表される金属錯体である。式Ir-2で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-21で表される金属錯体である。式Ir-3で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-31~Ir-33で表される金属錯体である。

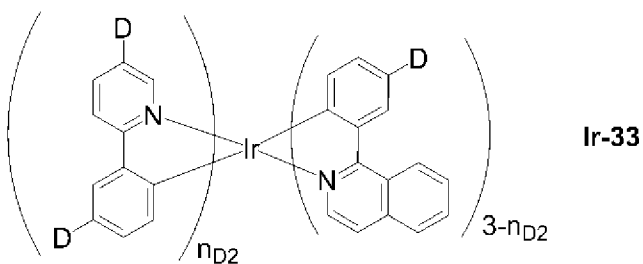
[0269] [化88]



[0270] [化89]



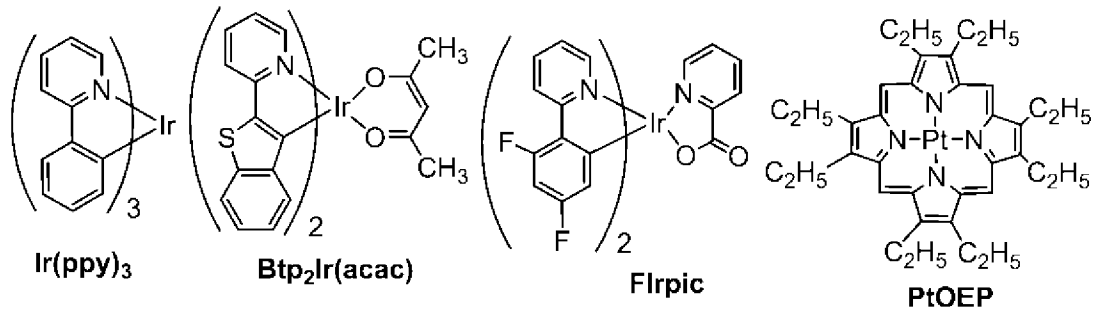
[0271] [化90]



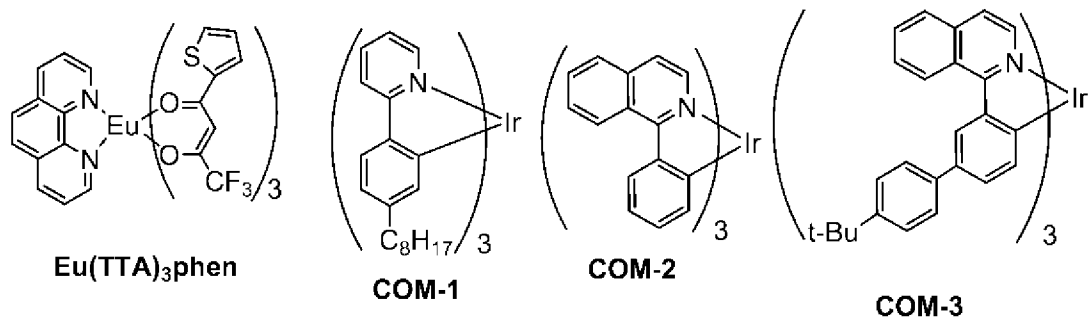
[式中、Dは、式(D-A)で表される基を表す。n_{D2}は、1または2を表す。]

[0272] 三重項発光錯体としては、例えば、以下に示す金属錯体が挙げられる。

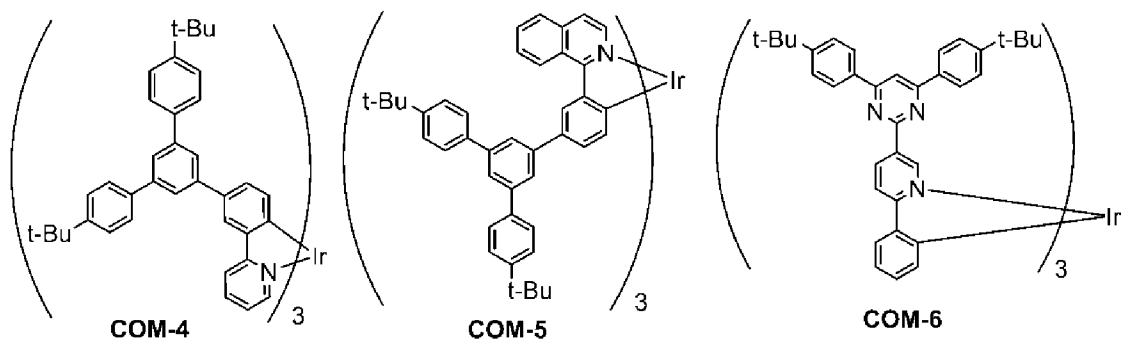
[0273] [化91]



[0274] [化92]

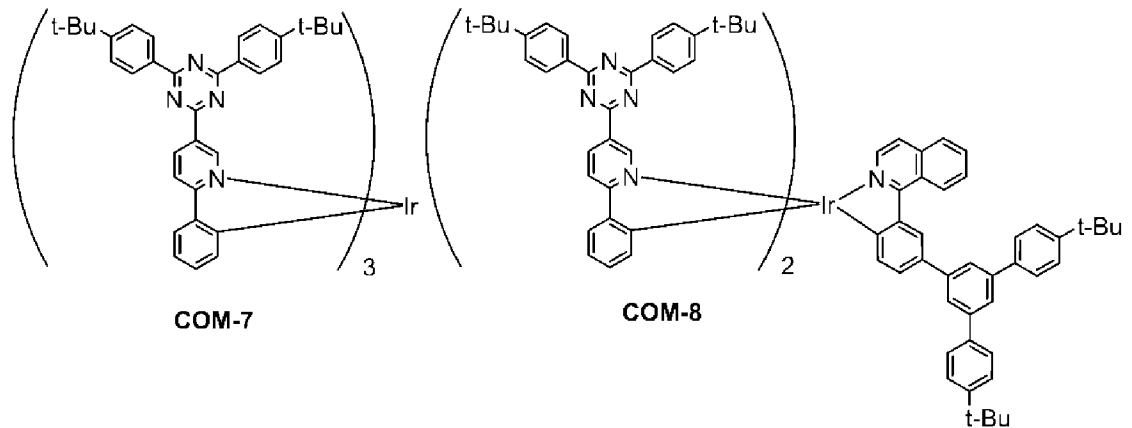


[0275] [化93]



[0276]

[化94]



[0277] 本発明の組成物において、発光材料の含有量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、0.1~400重量部である。

[0278] [酸化防止剤]

酸化防止剤は、本発明の高分子化合物と同じ溶媒に可溶であり、発光および電荷輸送を阻害しない化合物であればよく、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。

[0279] 本発明の組成物において、酸化防止剤の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、0.001~10重量部である。

[0280] 酸化防止剤は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0281] <膜>

膜は、本発明の高分子化合物を含有する。

[0282] 膜には、本発明の高分子化合物を架橋により溶媒に対して不溶化させた、不溶化膜も含まれる。不溶化膜は、本発明の高分子化合物を加熱、光照射等の外部刺激により架橋させて得られる膜である。不溶化膜は、溶媒に実質的に不溶であるため、発光素子の積層化に好適に使用することができる。

[0283] 膜を架橋させるための加熱の温度は、通常、25~300℃であり、発光効率が良好になるので、好ましくは50~250℃であり、より好ましくは150~200℃である。

[0284] 膜を架橋させるための光照射に用いられる光の種類は、例えば、紫外光、近紫外光、可視光である。

[0285] 膜は、発光素子における発光層として好適である。

[0286] 膜は、インクを用いて、例えば、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、キャピラリーコート法、ノズルコート法により作製することができる。

[0287] 膜の厚さは、通常、1 nm～10 μmである。

[0288] <発光素子>

本発明の発光素子は、本発明の高分子化合物を用いて得られる有機エレクトロルミネッセンス等の発光素子である。該発光素子は、本発明の高分子化合物が架橋基を有する場合、例えば、本発明の高分子化合物を含む発光素子、本発明の高分子化合物が分子内、分子間、または、それらの両方で架橋した発光素子であり、本発明の高分子化合物が架橋基を有しない場合、例えば、本発明の高分子化合物を含む発光素子である。

本発明の発光素子の構成としては、例えば、陽極および陰極からなる電極と、該電極間に設けられた本発明の高分子化合物を用いて得られる層とを有する。

[0289] [層構成]

本発明の高分子化合物を用いて得られる層は、通常、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層の1種以上の層であり、好ましくは、発光層である。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を含む。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を、上述した溶媒に溶解させ、インクを調製して用い、上述した膜の作製と同じ方法を用いて形成することができる。

[0290] 発光素子は、陽極と陰極の間に発光層を有する。本発明の発光素子は、正孔注入性および正孔輸送性の観点からは、陽極と発光層との間に、正孔注入層および正孔輸送層の少なくとも1層を有することが好ましく、電子注入性

および電子輸送性の観点からは、陰極と発光層の間に、電子注入層および電子輸送層の少なくとも1層を有することが好ましい。

正孔輸送層、電子輸送層、発光層、正孔注入層、および、電子注入層の材料としては、本発明の高分子化合物の他、各々、上述した正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、正孔注入材料、および、電子注入材料が挙げられる。

[0291] 正孔輸送層の材料、電子輸送層の材料、および、発光層の材料は、発光素子の作製において、各々、正孔輸送層、電子輸送層、および、発光層に隣接する層の形成時に使用される溶媒に溶解する場合、該溶媒に該材料が溶解することを回避するために、該材料が架橋基を有することが好ましい。架橋基を有する材料を用いて各層を形成した後、該架橋基を架橋させることにより、該層を不溶化させることができる。

[0292] 本発明の発光素子において、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層等の各層の形成方法としては、低分子化合物を用いる場合、例えば、粉末からの真空蒸着法、溶液または熔融状態からの成膜による方法が挙げられ、高分子化合物を用いる場合、例えば、溶液または熔融状態からの成膜による方法が挙げられる。

[0293] 積層する層の順番、数、および、厚さは、発光効率および素子寿命を勘案して調整すればよい。

[0294] [基板/電極]

発光素子における基板は、電極を形成することができ、かつ、有機層を形成する際に化学的に変化しない基板であればよく、例えば、ガラス、プラスチック、シリコン等の材料からなる基板である。不透明な基板の場合には、基板から最も遠くにある電極が透明または半透明であることが好ましい。

[0295] 陽極の材料としては、例えば、導電性の金属酸化物、半透明の金属が挙げられ、好ましくは、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ；インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等の導電性化合物；銀とパラジウムと銅との複合体(APC)；NESA、金、白金、銀、銅である。

[0296] 陰極の材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム等の金属；それらのうち2種以上の合金；それらのうち1種以上と、銀、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1種以上との合金；並びに、グラファイトおよびグラファイト層間化合物が挙げられる。合金としては、例えば、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金が挙げられる。

陽極および陰極は、各々、2層以上の積層構造としてもよい。

[0297] [用途]

発光素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。パターン状の発光を得るためには、面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部にしたい層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極もしくは陰極、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字、文字等を表示できるセグメントタイプの表示装置が得られる。ドットマトリックス表示装置とするためには、陽極と陰極を共にストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子化合物を塗り分ける方法、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス表示装置は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT等と組み合わせてアクティブ駆動も可能である。これらの表示装置は、コンピュータ、テレビ、携帯端末等のディスプレイに用いることができる。面状の発光素子は、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、または、面状の照明用光源として好適に用いることができる。フレキシブルな基板を用い

れば、曲面状の光源、および、表示装置としても使用できる。

実施例

[0298] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0299] 実施例において、高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)およびポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー(SEC) (島津製作所製、商品名: LC-10Avp) により求めた。なお、SECの測定条件は、次のとおりである。

[0300] [測定条件]

測定する高分子化合物を約0.05重量%の濃度でTHFに溶解させ、SECに10 μ L注入した。SECの移動相としてTHFを用い、2.0mL/分の流量で流した。カラムとして、PLgel MIXED-B (ポリマーラボラトリーズ製) を用いた。検出器にはUV-VIS検出器 (島津製作所製、商品名: SPD-10Avp) を用いた。

[0301] 液体クロマトグラフ質量分析(LC-MS)は、下記の方法で行った。

測定試料を約2mg/mLの濃度になるようにクロロホルムまたはTHFに溶解させ、LC-MS (アジレントテクノロジー製、商品名: 1100LCMSD) に約1 μ L注入した。LC-MSの移動相には、アセトニトリルおよびTHFの比率を変化させながら用い、0.2mL/分の流量で流した。カラムは、L-column 2 ODS (3 μ m) (化学物質評価研究機構製、内径: 2.1mm、長さ: 100mm、粒径3 μ m) を用いた。

[0302] NMRの測定は、下記の方法で行った。

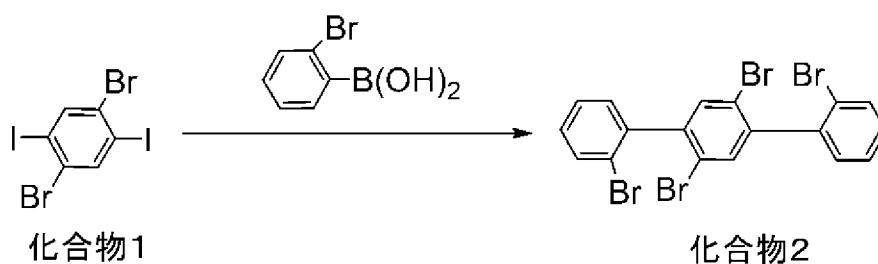
5~10mgの測定試料を約0.5mLの重クロロホルム(CDCl₃)、重テトラヒドロフラン(THF-d₈)、重塩化メチレン(CD₂Cl₂)または重ジメチルスルホキシド((CD₃)₂S)に溶解させ、NMR装置(Agilent製、商品名: INOVA300)を用いて測定した。

[0303] 化合物の純度の指標として、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)面積百分率の値を用いた。この値は、特に記載がない限り、HPLC (島津製作所製、商品名: LC-20A) での254nmにおける値とする。この際、測定する化合物は、0.01~0.2重量%の濃度になるようにTHFまたはクロロホルムに溶解させ、HPLC

に、濃度に応じて1~10 μ L注入した。HPLCの移動相には、アセトニトリルおよびTHFを用い、1 mL/分の流速で、アセトニトリル/THF=100/0~0/100（容積比）のグラジエント分析で流した。カラムは、Kaseisorb LC ODS 2000（東京化成工業製）または同等の性能を有するODSカラムを用いた。検出器には、フォトダイオードアレイ検出器（島津製作所製、商品名：SPD-M20A）を用いた。

[0304] <合成例1> 化合物2の合成

[0305] [化95]



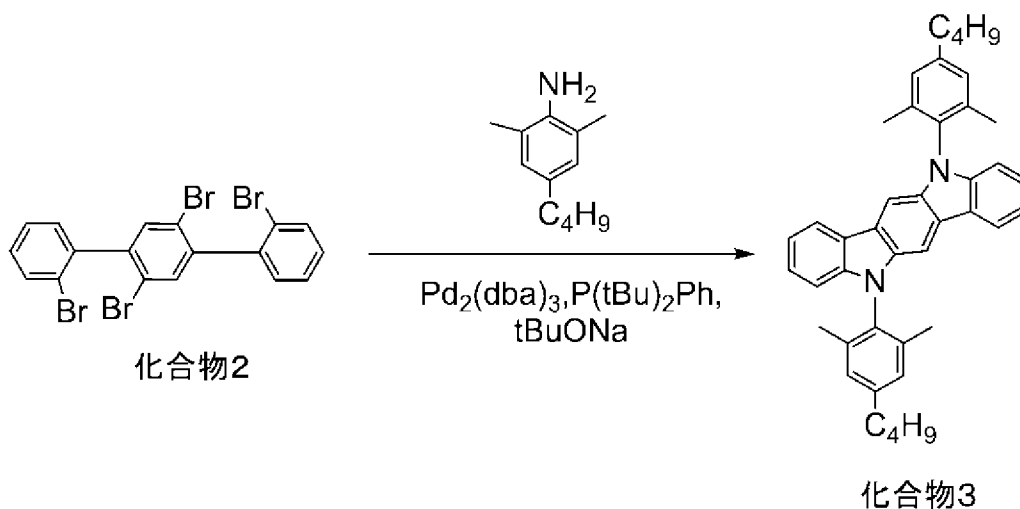
[0306] 攪拌器を備えた反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、化合物1（2.2.0 g）、2-ブロモフェニルボロン酸（19.1 g）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（2.43 g）およびテトラヒドロフラン（440 mL）を加え、45℃に加熱した。その後、そこへ、炭酸銀（47.2 g）を加え、3時間還流させた。得られた反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え、室温で攪拌した。その後、水層を分離し、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加えた後、ろ過し、濃縮することで粗生成物を得た。その後、そこへ、トルエンおよび活性炭を加え、70℃で1時間攪拌した。その後、セライトをプレコートしたろ過器によりろ過した。得られた残渣をトルエンで複数回洗浄した。得られた洗浄液を濃縮した後、トルエンを用いて再結晶することにより、白色固体として化合物2を17.9 g（収率74%、純度98.9%）得た。

[0307] $^1\text{H-NMR}$ （DMSO- d_6 、300MHz）： δ （ppm）=7.43（4H、t）、7.49（2H、t）、7.71（2H、d）、7.76（

2 H、d) .

[0308] <実施例 1> 化合物 3 の合成

[0309] [化96]



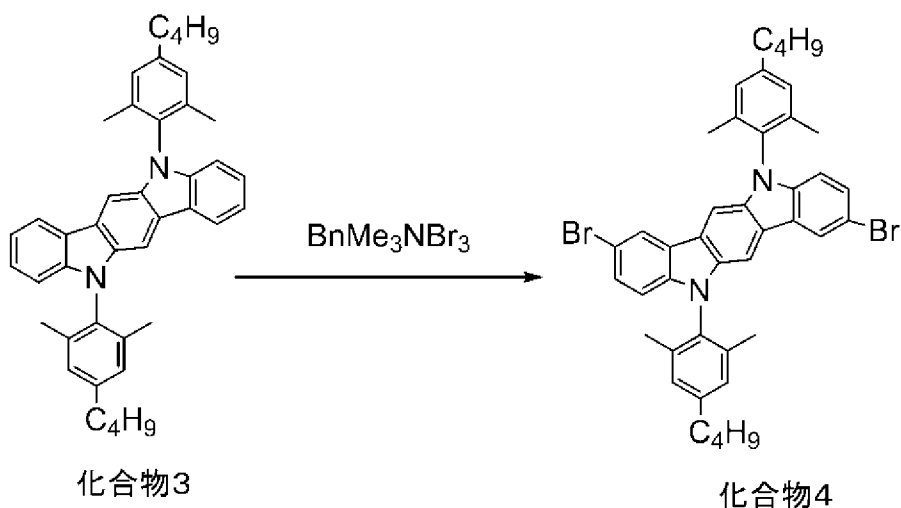
[0310] 攪拌器を備えた反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、2, 6-ジメチル-4-n-ブチルアニリン (3.8 g)、ナトリウムtert-ブトキシド (4.9 g) およびtert-ブタノール (3.3 ml) を加えた。その後、そこへ、トルエン (30 mL) を加え、105℃まで昇温した後、105℃で30分間攪拌した。その後、そこへ、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.40 g) およびtert-ブチルフェニルホスフィン (0.39 g) を加え、次いで、化合物2 (4.8 g) およびトルエン (80 mL) を加えた後、105℃で2.5時間攪拌した。得られた反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え、室温で攪拌した。有機層をHPLC (高速液体クロマトグラフィー) で分析した結果、目的物である化合物3が95%の収率で生成していた。その後、水層を分離し、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えた後、ろ過し、濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘプタンで複数回洗浄した後、トルエンを用いて再結晶することにより、白色固体として化合物3を3.8 g (収率77%、純度99.6%) 得た。

[0311] LC-MS (APCI, positive) : [M+H]⁺ 577

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300MHz) : δ (ppm) = 1.12 (6H, m)、1.57 (4H, m)、1.82 (4H, m)、1.95 (12H, s)、2.80 (4H, t)、6.92 (2H, d)、7.17 (2H, t)、7.25 (4H, s)、7.35 (2H, t)、7.73 (2H, s)、8.20 (4H, d) .

[0312] <実施例2> 化合物4の合成

[0313] [化97]



[0314] 攪拌器を備えた反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物3 (3.7 g)、クロロホルム (700 mL) およびピリジン (2.0 g) を加え、室温で30分間攪拌した。その後、反応容器全体を遮光し、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド (5.04 g) を加え、室温で5時間攪拌した。その後、そこへ、水を加え、次いで、飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を臭素の色が消えるまで加えた。その後、そこへ、クロロホルムを加え、室温で攪拌した。その後、水層を分離し、有機層を水で1回、飽和塩化ナトリウム水溶液で1回洗浄した。得られた洗浄液を濃縮することで粗生成物を得た。得られた組成物を、クロロホルムを用いて再結晶することにより、微黄色固体として化合物4を0.5 g (収率18%、純度99.3%) 得た。

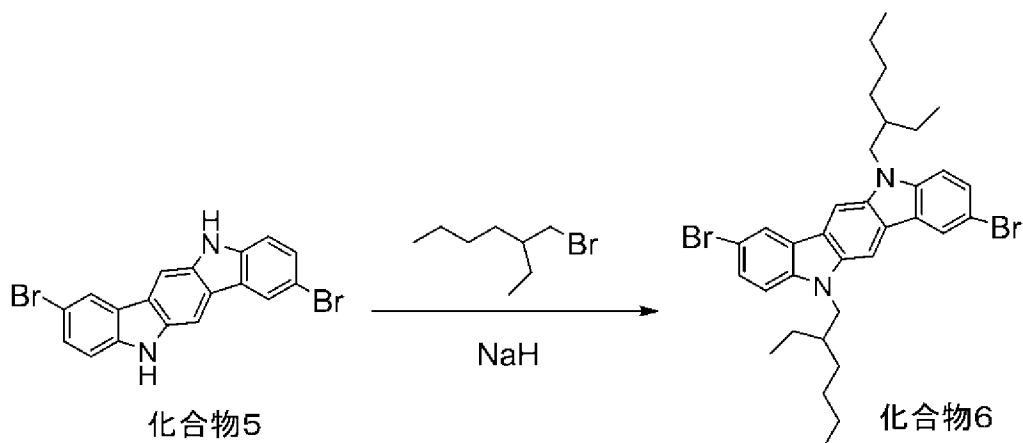
[0315] LC-MS (APCI, positive) : $[M+H]^+ 733$

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300MHz) : δ (ppm) = 0.95 (6H, m)、1.55 (4H, m)、1.85 (4H, m)、1.93 (1

2 H、s)、2.79 (4 H、t)、6.88 (2 H、d)、7.27 (4 H、s)、7.50 (2 H、d)、7.79 (2 H、s)、8.46 (2 H、s)。

[0316] <合成例 2> 化合物 6 の合成

[0317] [化98]



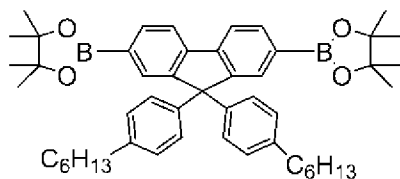
[0318] 攪拌器を備えた反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、「Tetrahedron 68 (2012) 9788_9794」に記載の方法に従って合成した化合物 5 (11.2 g) およびテトラヒドロフラン (250 mL) を加え、0℃に冷却した。その後、そこへ、水素化ナトリウム (2.6 g) を加え、0℃で30分間攪拌した。その後、そこへ、2-エチルヘキシルブロミド (20.7 g) を滴下し、発熱がおさまった後に50℃まで昇温し、50℃で24時間攪拌した。得られた反応液を0℃まで冷却し、塩酸水 (1 mol/L) を加え、0℃で30分間攪拌した。その後、セライトをプレコートしたろ過器によりろ過した。得られたろ液と、得られた残渣をトルエンで洗浄した洗浄液とを合一した後、水層を分離し、得られた有機層を水で洗浄した。得られた有機層を濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物をイソプロパノールで洗浄した後、イソプロパノールおよびトルエンの混合溶媒を用いて再結晶することにより、白色固体として化合物 6 を 6.9 g 得た。

[0319] LC-MS (APCI, positive) : [M+H]⁺ 637

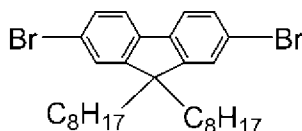
[0320] <実施例 3> 高分子化合物 1 の合成

[0321]

[化99]



化合物7



化合物8

[0322] 化合物7は、特開2011-174061号公報に記載の方法に従って合成した。

化合物8は、特開2006-257094号公報に記載の方法に従って合成した。

[0323] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物7 (1.081 g)、化合物8 (0.7666 g)、化合物4 (0.1111 g)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム (1.3 mg) およびトルエン (40 mL) を加え、105℃に加熱した。

(工程2) その後、そこに、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液 (5 mL) を滴下し、5時間還流させた。

(工程3) その後、そこに、フェニルボロン酸 (36.6 mg) およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム (1.3 mg) を加え、14時間還流させた。

(工程4) その後、そこに、ジエチルジチアカルバミン酸ナトリウム水溶液を加え、80℃で2時間攪拌した。冷却後、反応液を、水で2回、3重量%酢酸水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下した。得られた沈殿物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈殿物をろ取し、乾燥させることにより、高分子化合物1を1.12 g得た。高分子化合物1のMnは 1.1×10^5 であり、Mwは 2.7×10^5 であった。

[0324] 高分子化合物1は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物7から誘導される構成単位と、化合物8から誘導される構成単位と、化合物4から

誘導される構成単位とが、50 : 45 : 5 のモル比で構成されてなる共重合体である。

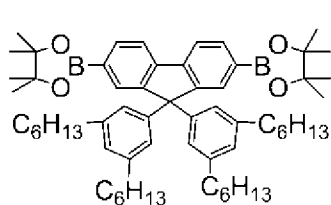
[0325] <比較例1> 高分子化合物2の合成

[0326] 高分子化合物1の合成における(工程1)を、「反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物7(1.0811g)、化合物8(0.7666g)、化合物6(0.0976g)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(1.3mg)およびトルエン(40ml)を加え、105℃に加熱した。」とする以外は、高分子化合物1の合成と同様にすることで、高分子化合物2を1.09g得た。高分子化合物2のMnは 1.0×10^5 であり、Mwは 2.8×10^5 であった。

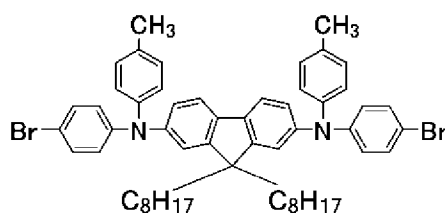
[0327] 高分子化合物2は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物7から誘導される構成単位と、化合物8から誘導される構成単位と、化合物6から誘導される構成単位とが、50 : 45 : 5 のモル比で構成されてなる共重合体である。

[0328] <合成例3> 高分子化合物3の合成

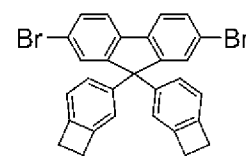
[0329] [化100]



化合物9



化合物10



化合物11

[0330] 化合物9は、特開2011-174062号公報に記載の方法に従って合成した。

化合物10は、特表2007-512249号公報に記載の方法に従って合成した。

化合物11は、特開2008-106241号公報に記載の方法に従って合成した。

[0331] 高分子化合物1の合成における(工程1)を、「反応容器内を不活性ガス

雰囲気とした後、化合物9 (2.7027 g)、化合物8 (0.2459 g)、化合物10 (1.6509 g)、化合物11 (0.2409 g)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (2.1 mg) およびトルエン (62 ml) を混合し、105°Cに加熱した。」とし、

高分子化合物1の合成における(工程2)を、「その後、そこに、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(10 mL)を滴下し、4.5時間還流させた。」とし、

高分子化合物1の合成における(工程3)を、「その後、そこに、フェニルボロン酸(36.6 mg)およびジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(2.1 mg)を加え、14時間還流させた。」とする以外は、高分子化合物1の合成と同様にすることで、高分子化合物3を3.12 g得た。高分子化合物3のMnは 7.8×10^4 であり、Mwは 2.6×10^5 であった。

[0332] 高分子化合物3は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物9から誘導される構成単位と、化合物8から誘導される構成単位と、化合物10から誘導される構成単位と、化合物11から誘導される構成単位とが、50 : 12.5 : 30 : 7.5のモル比で構成されてなる共重合体である。

[0333] <実施例D1> 発光素子D1の作製と評価

ガラス基板にスパッタ法により45 nmの厚さでITO膜を付けることにより陽極を形成した。該陽極上に、ポリチオフェン・スルホン酸系の正孔注入剤(商品名:AQ-1200、Plectronics社製)をスピコート法により35 nmの厚さで成膜し、大気雰囲気下において、ホットプレート上で170°C、15分間加熱することにより正孔注入層を形成した。

[0334] キシレンに高分子化合物3を0.7重量%の濃度で溶解させ、キシレン溶液を調製した。このキシレン溶液を用いて、正孔注入層の上にスピコート法により20 nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下において、ホットプレート上で180°C、60分間加熱することにより正孔輸送層を形成した。

[0335] キシレンに高分子化合物1を1.2重量%の濃度で溶解させ、キシレン溶

液を調製した。このキシレン溶液を用いて、正孔輸送層の上にスピコート法により60nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下において、150℃、10分間加熱させることにより発光層を形成した。

[0336] 発光層が形成された基板を蒸着機内に置いて、 1.0×10^{-4} Pa以下に減圧した後、陰極として、発光層の上にフッ化ナトリウムを約4nm、次いで、その上にアルミニウムを約80nm蒸着した。その後、ガラス基板を用いて封止することにより、発光素子D1を作製した。

[0337] 発光素子D1に電圧を印加することによりEL発光が観測され、 1000 cd/m^2 における発光効率 4.3 cd/A 、発光スペクトルピーク波長は450nm、CIE色度座標 $(x, y) = (0.16, 0.12)$ であった。

[0338] <比較例CD1> 発光素子CD1の作製と評価

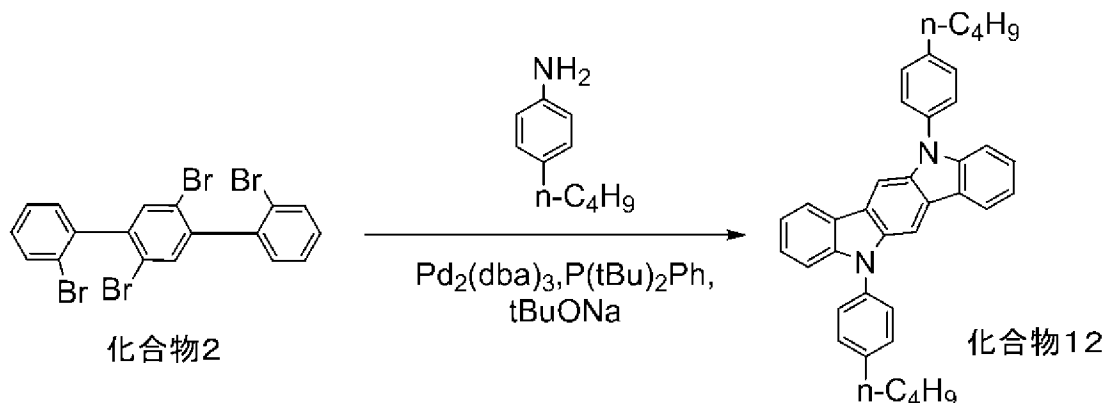
実施例D1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物2を用いた以外は実施例D1と同様にして、発光素子CD1を作製した。

[0339] 発光素子CD1に電圧を印加することによりEL発光が観測され、 1000 cd/m^2 における発光効率 3.8 cd/A 、発光スペクトルピーク波長は455nm、CIE色度座標 $(x, y) = (0.15, 0.13)$ であった。

[0340] 発光素子D1と、発光素子CD1との比較から、本発明の高分子化合物を用いて製造される発光素子の発光効率が優れていることが示された。

[0341] <実施例4> 化合物12の合成

[0342] [化101]

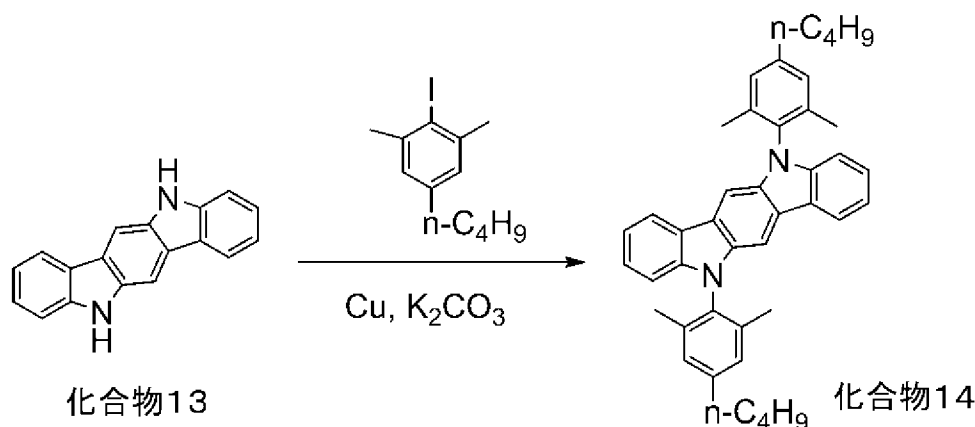


[0343] 攪拌器を備えた反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、4-n-ブチルアニリン (0.9 g)、ナトリウムtert-ブトキシド (1.5 g) およびtert-ブタノール (1.0 ml) を加えた。その後、そこへ、トルエン (7 mL) を加え、105℃まで昇温した後、105℃で30分間攪拌した。その後、そこへ、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (0.12 g) およびジ-tert-ブチルフェニルホスフィン (0.11 g) を加え、次いで、化合物2 (1.4 g) およびトルエン (28 mL) を加えた後、105℃で1.5時間攪拌した。得られた反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え、室温で攪拌した。有機層をHPLC (高速液体クロマトグラフィー) で分析した結果、目的物である化合物12が97%の収率で生成していた。その後、水層を分離し、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えた後、ろ過し、濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘプタンで複数回洗浄した後、トルエンを用いて再結晶することにより、白色固体として化合物12を1.0 g (収率75%、純度99.3%) 得た。

[0344] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz) : δ (ppm) = 1.08 (6H, m)、1.57 (4H, m)、1.85 (4H, m)、2.85 (4H, t)、7.21 (2H, m)、7.40 (4H, m)、7.58 (4H, d)、7.67 (4H, d)、8.19 (4H, m) .

[0345] <比較例2> 化合物14の合成

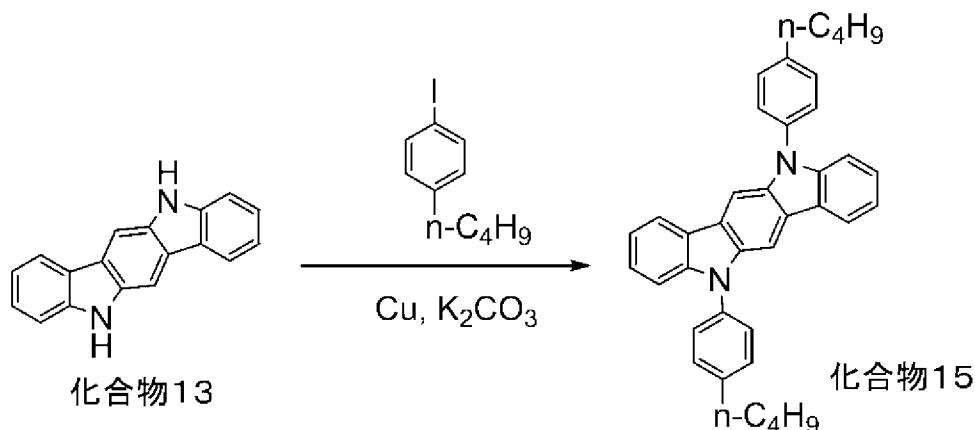
[0346] [化102]



[0347] 攪拌器を備えた反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、「特開2011-216484号公報」に記載の方法に従って合成した化合物13 (0.6g)、2,6-ジメチル-4-n-ブチルヨードベンゼン (2.1g)、銅 (1.3g)、炭酸カリウム (1.4g) およびテトラエチレングリコールジメチルエーテル (16ml) を加え、180℃で28時間攪拌した。得られた反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え、室温で攪拌した。有機層をHPLC (高速液体クロマトグラフィー) で分析した結果、目的物である化合物14は検出されなかった。

[0348] <比較例3> 化合物15の合成

[0349] [化103]



[0350] 攪拌器を備えた反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、「特開2011-216484号公報」に記載の方法に従って合成した化合物13 (0.8g)、4-n-ブチルヨードベンゼン (2.3g)、銅 (1.5g)、炭酸カリウム (1.6g) およびテトラエチレングリコールジメチルエーテル (19ml) を加え、180℃で31時間攪拌した。得られた反応液を室温まで冷却した後、水およびトルエンを加え、室温で攪拌した。得られた有機層をHPLC (高速液体クロマトグラフィー) で分析した結果、目的物である化合物15が85%の収率で生成していた。その後、水層を分離し、有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えた後、ろ過し、濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘプタンで複数回洗浄した後、トルエンを用いて再結晶することにより、白

色固体として化合物15を0.6g（収率35%、純度95.8%）得た。

[0351] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300MHz) : δ (ppm) = 1.08 (6H, m)、1.57 (4H, m)、1.85 (4H, m)、2.85 (4H, t)、7.21 (2H, m)、7.40 (4H, m)、7.58 (4H, d)、7.67 (4H, d)、8.19 (4H, m) .

[0352] [表2]

	目的物	反応時間	収率 (単離)
実施例1	化合物3	2.5時間	77%
実施例4	化合物12	1.5時間	75%
比較例2	化合物14	28時間	単離前工程で検出されず
比較例3	化合物15	31時間	35%

[0353] 実施例1および実施例4と、比較例2および比較例3との比較から、本発明の製造方法は、収率に優れる製造方法であることが示された。

産業上の利用可能性

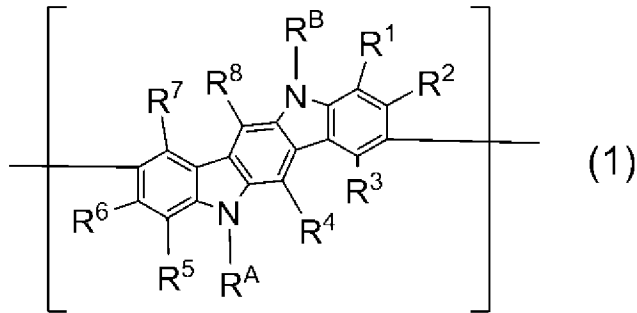
[0354] 本発明によれば、発光効率に優れる発光素子の製造に有用な高分子化合物を提供することができる。また、本発明によれば、該高分子化合物の製造に有用な化合物を提供することができる。さらに、本発明によれば、該高分子化合物を含有する組成物および該高分子化合物を用いて得られる発光素子を提供することができる。

また、本発明によれば、インドロカルバゾール化合物の製造方法であって、収率に優れる製造方法を提供することができる。さらに、本発明の好ましい実施形態によれば、インドロカルバゾール化合物の製造方法であって、反応速度に優れる製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される構成単位と、下記式(Y)で表される構成単位とを含む、高分子化合物。

[化1]

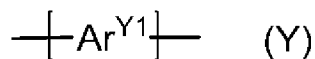


[式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R^A および R^B は、それぞれ独立に、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[化2]

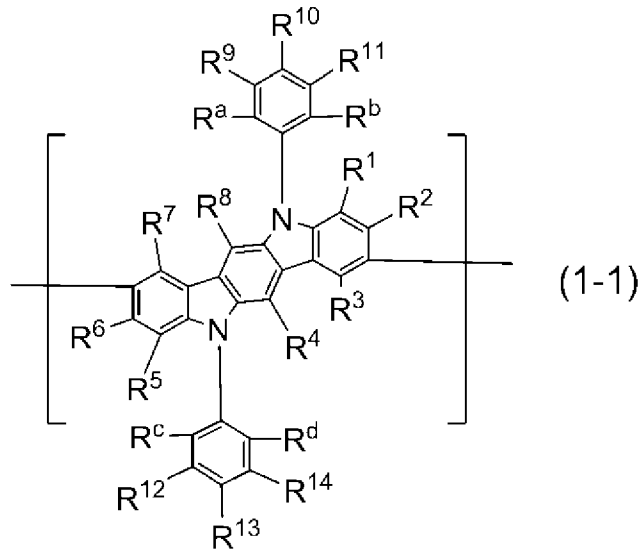


[式中、 Ar^{Y1} は、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

]

[請求項2] 前記式(1)で表される構成単位が、下記式(1-1)で表される構成単位である、請求項1に記載の高分子化合物。

[化3]



[式中、

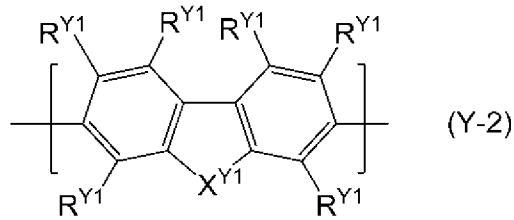
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、前記と同じ意味を表す。

R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R^a、R^b、R^cおよびR^dは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[請求項3] 前記R^a、R^b、R^cおよびR^dが、置換基を有していてもよいアルキル基である、請求項2に記載の高分子化合物。

[請求項4] 前記式(Y)で表される構成単位が、下記式(Y-2)で表される構成単位である、請求項1～3のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[化4]



[式中、

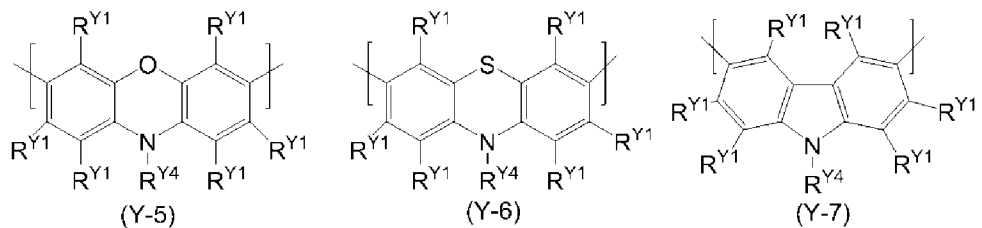
R^{Y1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y1} は同一でも異なってもよく、隣接する R^{Y1} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

X^{Y1} は、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ で表される基または $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基を表す。 R^{Y2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y2} は、同一でも異なってもよく、 R^{Y2} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[請求項5]

前記式(Y)で示される構成単位が、下記式(Y-5)、(Y-6)または(Y-7)で表される構成単位である、請求項1~3のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[化5]



[式中、

R^{Y1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基

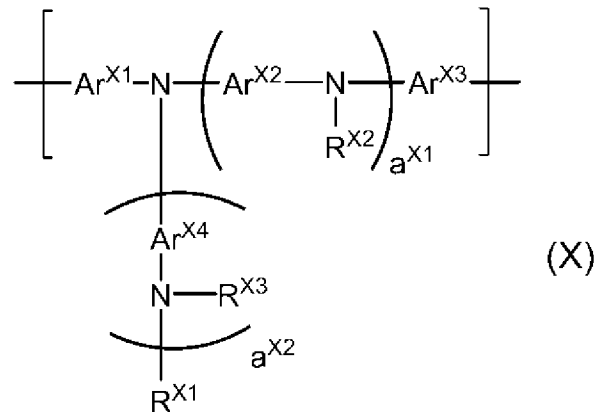
、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Y1}は同一でも異なってもよく、隣接するR^{Y1}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R^{Y4}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[請求項6]

更に、下記式(X)で表される構成単位を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[化6]



[式中、

a^{x1}およびa^{x2}は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

Ar^{x1}およびAr^{x3}は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

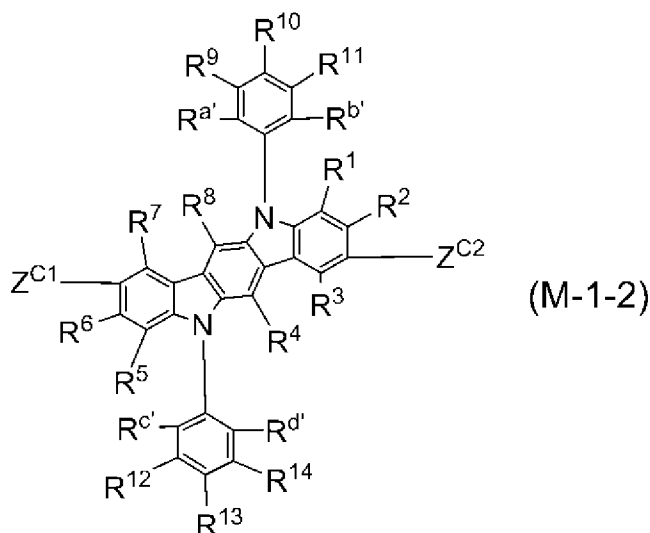
Ar^{x2}およびAr^{x4}は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^{x1}、R^{x2}およびR^{x3}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[請求項7] 前記式(1)で表される構成単位の含有量が、高分子化合物に含まれる構成単位の合計含有量に対して、0.1～50モル%である、請求項1～6のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[請求項8] 下記式(M-1-2)で表される化合物。

[化7]



[式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R¹とR²、R³とR⁴、R⁵とR⁶、R⁷とR⁸は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

R^{a'}、R^{b'}、R^{c'}およびR^{d'}は、それぞれ独立に、アルキル

基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

Z^{C1} および Z^{C2} は、それぞれ独立に、下記置換基A群および置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。

<置換基A群>

水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-O-S(=O)_2R^{C1}$ (式中、 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。) で表される基。

<置換基B群>

$-B(OR^{C2})_2$ (式中、 R^{C2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C2} は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する酸素原子と共に環構造を形成していてもよい。) で表される基；

$-BF_3Q'$ (式中、 Q' は、Li、Na、K、RbまたはCsを表す。) で表される基；

$-MgY'$ (式中、 Y' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される基；

$-ZnY''$ (式中、 Y'' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される基；および、

$-Sn(R^{C3})_3$ (式中、 R^{C3} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C3} は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合するスズ原子と共に環構造を形成していてもよい。) で表される基。]

[請求項9]

請求項1～7のいずれか一項に記載の高分子化合物と、

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光

材料、酸化防止剤および溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料を含有する組成物。

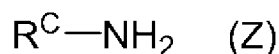
[請求項10] 請求項1～7のいずれか一項に記載の高分子化合物を用いて得られる発光素子。

[請求項11] ホスフィン配位子を有する遷移金属錯体、塩基および溶媒の存在下において、

下記式(Z)で表される化合物と、下記式(2)で表される化合物とを、アミノ化反応させる工程を含む、

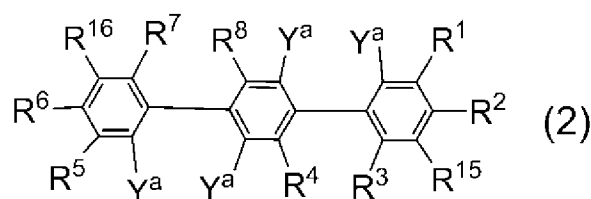
下記式(M-1')で表される化合物の製造方法。

[化8]



[式中、 R^C は、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[化9]



[式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基もしくは1価の複素環基、または、下記置換基A群および置換基B群からなる群から選ばれる基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^1 と R^2 、 R^2 と R^{15} 、 R^{15} と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^{16} 、 R^{16} と R^7 、 R^7 と R^8 は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

Y^a は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または $-O-S(=O)_2R^{C1}$ を表す。 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する Y^a は、同一でも異なってもよい。

<置換基A群>

水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-O-S(=O)_2R^{C1}$ （式中、 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。）で表される基。

<置換基B群>

$-B(OR^{C2})_2$ （式中、 R^{C2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C2} は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する酸素原子と共に環構造を形成していてもよい。）で表される基；

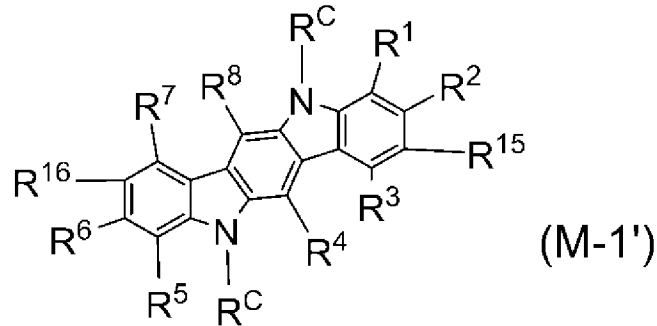
$-BF_3Q'$ （式中、 Q' は、Li、Na、K、RbまたはCsを表す。）で表される基；

$-MgY'$ （式中、 Y' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。）で表される基；

$-Z_nY''$ （式中、 Y'' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。）で表される基；および、

$-S_n(R^{C3})_3$ （式中、 R^{C3} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C3} は同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合するスズ原子と共に環構造を形成していてもよい。）で表される基。]

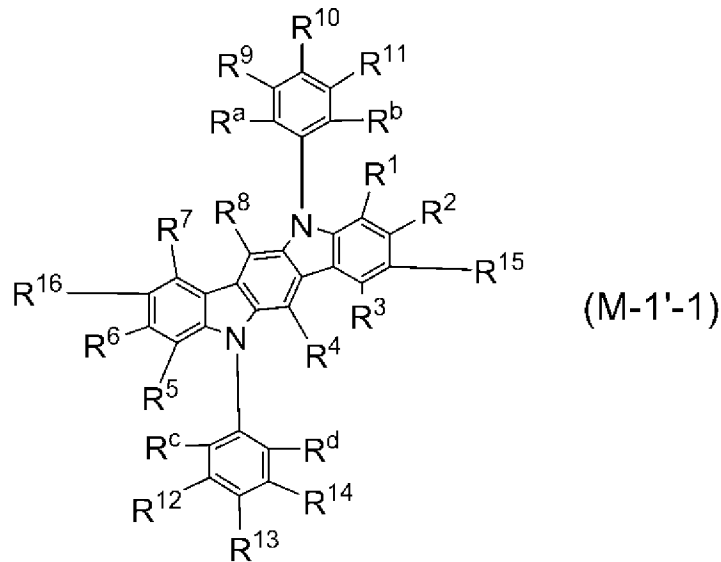
[化10]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{15} 、 R^{16} および R^C は、前記と同じ意味を表す。複数存在する R^C は、同一でも異なってもよい。]

[請求項12] 前記式(M-1')で表される化合物が、下記式(M-1'-1)で表される化合物である、請求項11に記載の化合物の製造方法。

[化11]



[式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{15} および R^{16} は、前記と同じ意味を表す。

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基ま

たは1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R⁹とR¹⁰、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[請求項13] 前記R^a、R^b、R^cおよびR^dが、置換基を有していてもよいアルキル基である、請求項12に記載の化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G61/12(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G61/00-61/12, C09K11/06, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-224216 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1 to 6 (Family: none)	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13
Y A	JP 2007-019294 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1 to 9; paragraph [0041] (Family: none)	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13
Y A	JP 2006-083386 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), claims 1 to 4, 9 to 10 & US 2006/0063033 A1 & KR 10-2006-0025933 A & CN 1749295 A	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 August 2015 (25.08.15)	Date of mailing of the international search report 08 September 2015 (08.09.15)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068464

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 8362275 B2 (E.I. du Pont de Nemours and Co.), 29 January 2013 (29.01.2013), claims; figures & US 2011/0060097 A1	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13
A	WO 2012/171609 A1 (MERCK PATENT GMBH), 20 December 2012 (20.12.2012), Tabelle1:V1 & JP 2014-519541 A & US 2014/0117289 A1 & EP 2721086 A1 & DE 102011104745 A	1-13
A	Indolo[3,2-b]carbazole derivatives as hole transporting materials for electrophotography, Synthetic Metals, 2009, 159(7-8), p654-658	1-13
A	WO 2011/025018 A1 (Fujifilm Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraph [0515], C-17 & JP 2011-91355 A & JP 2011-71460 A & US 2012/0153272 A1 & KR 10-1161598 B1 & TW 201114773 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G61/00-61/12, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2009-224216 A (新日鐵化学株式会社) 2009. 10. 01, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13
Y A	JP 2007-019294 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 01. 25, 請求項 1 - 9, [0041] (ファミリーなし)	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13
Y A	JP 2006-083386 A (三星エスディアイ株式会社) 2006. 03. 30, 請求項 1 - 4, 9 - 10 & US 2006/0063033 A1 & KR 10-2006-0025933 A & CN 1749295 A	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13

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

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 08. 2015	国際調査報告の発送日 08. 09. 2015
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井津 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	4 1 6 4
---	---	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	US 8362275 B2 (E. I. du Pont de Nemours and Company) 2013.01.29, 特許請求の範囲、F i g & US 2011/0060097 A1	1-2, 4-7, 9-10 3, 8, 11-13
A	WO 2012/171609 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2012.12.20, Tabelle1:V1 & JP 2014-519541 A & US 2014/0117289 A1 & EP 2721086 A1 & DE 102011104745 A	1-13
A	Indolo[3,2-b]carbazole derivatives as hole transporting materials for electrophotography, Synthetic Metals, 2009, 159(7-8), p654-658	1-13
A	WO 2011/025018 A1 (富士フイルム株式会社) 2011.03.03, [O 5 1 5]C - 1 7 & JP 2011-91355 A & JP 2011-71460 A & US 2012/0153272 A1 & KR 10-1161598 B1 & TW 201114773 A	1-13