

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204268 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 209/86 (2006.01) H10K 50/17 (2023.01)
C07D 405/04 (2006.01) H10K 50/18 (2023.01)
C07D 405/12 (2006.01) H10K 59/10 (2023.01)
H10K 50/11 (2023.01) H10K 85/60 (2023.01)
H10K 50/15 (2023.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012082

(22) 国際出願日: 2024年3月26日(26.03.2024)

(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 2023-052571 2023年3月29日(29.03.2023) JP

(71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加瀬 幸喜(KASE, Kouki); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 裁建(LIM, Jae-Geon); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 崔 英太(CHOI, Young-Tae); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 申 興燮(SHIN, Heung-Seob); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 泉田 淳一(IZUMIDA, Junichi); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 秀一(HAYASHI,

Shuichi); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 翔和 国際 特許 事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 H F 溜池ビルディング2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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).

(54) Title: ARYLAMINE COMPOUND, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: アリールアミン化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子、および電子機器

(57) Abstract: The purpose of the present invention is: to provide an organic compound that is for use as a material for a highly efficient and durable organic EL element, that has excellent hole injection/transport performance, that has an electron-blocking ability, and that has high stability and excellent properties in a thin-film state; and to further provide a highly efficient and durable organic EL element using said compound. The specific arylamine compound of the present invention has excellent heat resistance and good hole transport capability. An organic EL element that uses said compound in a hole transport layer, an electron-blocking layer, a light-emitting layer, and a hole injection layer of the organic EL element exhibits good element characteristics.

(57) 要約: 本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機EL素子用材料として、正孔注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高い優れた特性を有する有機化合物を提供し、更にこの化合物を用いて、高効率、高耐久性の有機EL素子を提供することにある。本発明の特定のアリールアミン化合物は、耐熱性に優れ、且つ良好な正孔輸送能力を有する。有機EL素子の正孔輸送層、電子阻止層、発光層及び正孔注入層に当該化合物を用いた有機EL素子は良好な素子特性を示した。



規則4.17に規定する申立て：

- 一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て（規則4.17(ii)）

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

アリアルアミン化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子、および電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称する。）に適した化合物と素子に関するものであり、詳しくはアリアルアミン化合物と、該化合物を用いた有機EL素子に関するものである。

背景技術

[0002] 有機EL素子は自発光性素子であるため、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であることから、活発な研究がなされてきた。

[0003] 1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは、各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより、有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物を積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000 cd/m²以上の高輝度を得ている（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

[0004] 現在まで、有機EL素子の実用化のために多くの改良がなされ、積層構造の各種の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極を設けた電界発光素子によって高効率と耐久性が達成されるようになってきた（例えば、非特許文献1参照）。

[0005] また、発光効率の更なる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、燐光発光性化合物の利用が検討されている（例えば、非特許文献2参照）。さらに、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発

されており、2011年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって5.3%の外部量子効率を実現させた（例えば、非特許文献3参照）。

[0006] 発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光性化合物や燐光発光性化合物または遅延蛍光を放射する材料をドーピングして作製することもできる。前記非特許文献に記載されているように、有機EL素子における有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える（例えば、非特許文献1～3参照）。

[0007] 有機EL素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、正孔、電子の両電荷を如何に効率良く発光層に受け渡すかが重要であり、キャリアバランスに優れた素子とする必要がある。故に、陽極から注入された正孔を発光層に供給する正孔注入性を高め、陰極から注入された電子をブロックする電子阻止性を高める特性を有する材料を用いることによって、発光層内で正孔と電子が再結合する確率を向上させ、さらには発光層内で生成した励起子を閉じ込めることによって、高発光効率を得ることができる。そのためには、正孔輸送材料の果たす役割は重要であり、正孔注入性が高く、正孔の移動度が大きく、電子阻止性が高く、更には電子に対する耐久性が高い正孔輸送材料が求められている。

[0008] また、素子の寿命に関しては材料の耐熱性やアモルファス性も重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時に生じる熱により、低い温度でも熱分解が起こり、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料では、短い時間でも薄膜の結晶化が起こり、素子が劣化してしまう。そのため、使用する材料には耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

[0009] これまで有機EL素子に用いられてきた正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)ベンジジン(NPD)や種々の芳香族アミン誘導体がある（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。しかし、NPDは良好な正孔輸送能力を持っているが、耐熱性の指標となるガラス転移点(T_g)が96℃と低く、高温条件下では結晶化による素子

特性の低下が起こる（例えば、非特許文献4参照）。

[0010] また、前記特許文献に記載の芳香族アミン誘導体の中には、正孔の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上と優れた移動度を有する化合物があるが（例えば、特許文献1および特許文献2参照）、電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できないなど、更なる高効率化のためには、より電子阻止性が高く、薄膜がより安定で耐熱性の高い材料が求められていた。また、耐久性の高い芳香族アミン誘導体の報告があるが（例えば、特許文献3参照）、電子写真感光体に用いられる電荷輸送材料として用いたもので、有機EL素子として用いた例はなかった。

[0011] この問題点を解決すべく、耐熱性や正孔注入性などの特性を改良した化合物として、置換カルバゾール構造やアリールアミン化合物が提案されているが（例えば、特許文献4および特許文献5参照）、これらの化合物を正孔注入層または正孔輸送層に用いた素子では、素子寿命や発光効率などの改良はされているものの、未だ十分とはいえず、更なる低駆動電圧化や高発光効率化及び素子の長寿命化が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：米国特許第5792557号
特許文献2：米国特許第5639914号
特許文献3：米国特許第7759030号
特許文献4：特開2009-076817号
特許文献5：米国特許第10818844号
特許文献6：欧州特許第2684932号
特許文献7：米国特許第1046895号
特許文献8：韓国特許第10-2107875号

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：応用物理学会第9回講習会予稿集55～61ページ（2001）

非特許文献2：応用物理学会第9回講習会予稿集23～31ページ（2001）

非特許文献3：Appl. Phys. Lett., 98, 083302（2011）

非特許文献4：有機EL討論会第三回例会予稿集13～14ページ（2006）

非特許文献5：Chem. Rev., 116, 12564-12649（2016）

発明の概要

[0014] 本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機EL素子用の材料として、（1）正孔の注入・輸送性能に優れ、（2）電子阻止能力を有し、（3）薄膜状態での安定性が高く、（4）耐久性に優れた有機EL素子用の材料を提供することである。

[0015] また、本発明の材料を用いることによって、（1）発光効率および電力効率が大きく、（2）発光開始電圧および実用駆動電圧が低く、（3）長寿命である有機EL素子を提供することである。

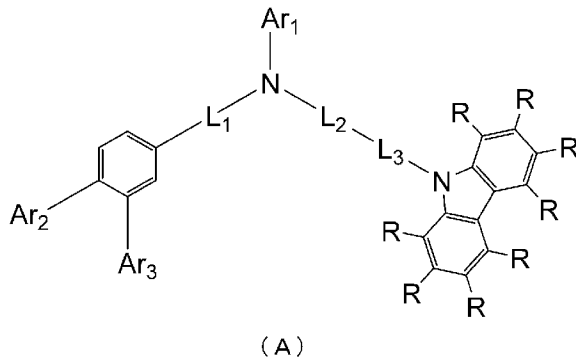
[0016] 本発明者らは上記の目的を達成するために、アリールアミン化合物が、正孔の注入・輸送能力、薄膜の安定性および耐久性に優れている点に着目し、カルバゾリル基の置換位置および置換基の最適化を追求することによって、材料の特性を飛躍的に向上させることができた。また、有機EL素子においても、発光効率および電力効率の性能が向上し、発光開始電圧および実用駆動電圧の抑制を可能とし、従来の寿命を上回る長寿命化を実現させることができ、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明によれば、以下のアリールアミン化合物およびそれを用いた有機EL素子と電子機器が提供される。

[0018] 1）下記一般式（A）で表される、アリールアミン化合物。

[0019]

[化1]



[0020] 式 (A) 中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ および $A r_3$ は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、

L_1 、 L_2 および L_3 は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは無置換の2価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の2価の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の2価の縮合多環芳香族基を表し、

R は、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。

[0021] 2) 前記一般式 (A) における R が、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、または置換もしくは無置換のフェニル基である 1) に記載のアリールアミン化合物。

[0022] 3) L_1 、 L_2 および L_3 が、それぞれ独立して、単結合、無置換の2価の芳香族炭化水素基、無置換の2価の芳香族複素環基、または無置換の2価の縮合多環芳香族基である 1) に記載のアリールアミン化合物。

[0023] 4) 前記一般式 (A) における L_1 、 L_2 および L_3 が、それぞれ独立して、単結合、無置換の2価のフェニレン基、無置換の2価のナフチレン基、または無置換の2価のジベンゾフラニル基である 3) に記載のアリールアミン化合物。

[0024] 5) 前記一般式 (A) における L_3 が、無置換の1, 2-フェニレン基、無

置換の1, 3-フェニレン基、無置換の1, 7-ジベンゾフラニル基、または無置換の2, 7-ジベンゾフラニル基である4)に記載のアリールアミン化合物。

[0025] 6) 前記一般式(A)における L_1 および L_2 が、それぞれ独立して、単結合または無置換の1, 4-フェニレン基である4)に記載のアリールアミン化合物。

[0026] 7) 前記一般式(A)における $A r_1$ 、 $A r_2$ および $A r_3$ の内、少なくとも1つは、置換もしくは無置換のフェニル基である1)に記載のアリールアミン化合物。

[0027] 8) 一对の電極とその間に挟まれた有機層を有する有機EL素子において、前記有機層が、1)~7)のいずれかに記載のアリールアミン化合物を含む有機EL素子。

[0028] 9) 前記有機層が、正孔輸送層、電子阻止層、正孔注入層または発光層である8)に記載の有機EL素子。

[0029] 10) 一对の電極とその間に挟まれた有機層とを有する素子を用いた電子機器において、前記有機層が、1)~7)のいずれかに記載のアリールアミン化合物を含む電子機器。

[0030] 一般式(A)中の $A r_1$ ~ $A r_3$ またはRで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」、または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」、または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、プレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾロピリジル基、オキサゾロピラジリル基、キ

ノキサリニル基、キナゾリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などの、炭素数6～30からなるアリール基、または炭素数2～20からなるヘテロアリール基から選択される基を挙げることができる。

[0031] 一般式(A)中の $L_1 \sim L_3$ で表される「置換もしくは無置換の2価の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の2価の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の2価の縮合多環芳香族基」における「2価の芳香族炭化水素基」、「2価の芳香族複素環基」または「2価の縮合多環芳香族基」としては、一般式(A)中の $A_{r_1} \sim A_{r_3}$ またはRで表される「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」から水素原子を1個除いた2価基、例えば、上記の具体的な基から水素原子を1個除いた2価基を挙げることができる。

[0032] 一般式(A)中の $A_{r_1} \sim A_{r_3}$ 、 $L_1 \sim L_3$ またはRで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノ

リル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基等を挙げることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基と該置換基で置換されているベンゼン環とが、または同一のベンゼン環に置換している複数個の置換基同士が、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0033] 一般式 (A) において、 L_1 が単結合または無置換の 1, 4-フェニレン基であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

[0034] 一般式 (A) において、 L_2 が単結合または無置換の 1, 4-フェニレン基であることが好ましい。

[0035] 一般式 (A) において、 L_3 が無置換の 1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基または 1, 7-ベンゾフラニル基であることが好ましく、1, 2-フェニレン基または 1, 3-フェニレン基であることがより好ましい。

[0036] 一般式 (A) において、 L_2 が無置換の 1, 4-フェニレン基であり、 L_3 が 1, 2-フェニレン基または 1, 3-フェニレン基であることが好ましい。また、 L_2 が単結合であり、 L_3 が 1, 7-ベンゾフラニル基であることが好ましい。

[0037] 一般式 (A) において、 $A r_1$ が置換フェニル基、置換もしくは無置換のビフェニリル基、またはベンゾフラニル基であることが好ましく、置換または無置換の 4-[1, 1'] ビフェニリル基であることがより好ましい。また、置換フェニル基の置換基は、ナフチル基であることが好ましい。

[0038] 一般式 (A) において、 $A r_2$ が無置換のフェニル基または無置換の 4-[1, 1'] ビフェニリル基であることが好ましい。

[0039] 一般式 (A) において、 $A r_3$ が無置換のフェニル基または無置換の 4-[1, 1'] ビフェニリル基であることが好ましく、無置換のフェニル基であ

ることがより好ましい。

- [0040] 一般式 (A) において、R が全て水素原子であることが好ましい。
- [0041] 本発明の有機 EL 素子に好適に用いられる、前記一般式 (A) で表されるアールアミン化合物は正孔の注入・輸送能力、薄膜の安定性および耐久性に優れている点から、有機 EL 素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層または発光層の構成材料として使用することが好ましく、正孔輸送層または電子阻止層の構成材料として使用することがより好ましい。
- [0042] また、本発明の前記一般式 (A) で表されるアールアミン化合物は、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する素子を用いた電子機器においても、前記有機層の構成材料として好ましく用いられる。
- [0043] 本発明の一般式 (A) で表されるアールアミン化合物は、従来の正孔輸送材料より、(1) 正孔の注入特性が良い、(2) 正孔の移動度が大きい、(3) 電子阻止能力に優れている、(4) 電子耐性が高い、(5) 薄膜状態が安定である、(6) 耐熱性に優れている、などの特性がある。
- [0044] 本発明の一般式 (A) で表されるアールアミン化合物を正孔注入材料および／または正孔輸送材料として用いて作製された、正孔注入層および／または正孔輸送層を有する有機 EL 素子は、発光層への正孔輸送効率が向上して、発光効率が向上するとともに、駆動電圧が低下することで素子の耐久性を向上させることができることにより、(1) 発光効率が低い、(2) 発光開始電圧が高い、(3) 実用駆動電圧が高い、(4) 長寿命である素子特性を得ることが可能となる。
- [0045] 本発明の一般式 (A) で表されるアールアミン化合物は、電子阻止能力に優れ、電子耐性が高く、かつ薄膜状態においても安定であり、発光層内で生成した励起子を閉じ込める特徴を有する。それにより、該化合物を電子阻止材料として用いて作製された電子阻止層を有する有機 EL 素子は、正孔と電子が再結合する確率が向上して熱失活が抑制されるため、高い発光効率を有し、駆動電圧が低下して電流耐性が改善されることで、最大発光輝度が向上する。

[0046] 本発明の一般式（A）で表されるアリールアミン化合物は、正孔輸送性に優れ、かつバンドギャップが広い。それにより、該化合物をホスト材料として用いて作製された発光層を有する有機EL素子は、ドーパントと呼ばれる蛍光発光体や燐光発光体、遅延蛍光発光体を担持させて発光層を形成することで、駆動電圧が低下し、発光効率が改善される。

[0047] よって、本発明の一般式（A）で表されるアリールアミン化合物は、有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層または発光層の構成材料として有用であり、従来の有機EL素子の発光効率および駆動電圧、そして耐久性を改良することができる。

[0048] その他、本発明の一般式（A）で表されるアリールアミン化合物は、有機EL素子への利用だけでなく、電子写真感光体、イメージセンサー、光電変換素子、太陽電池などの電子装置分野にも使用することができる。

図面の簡単な説明

[0049] [図1]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（1）～化合物（18）の構造を示す図である。

[図2]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（19）～化合物（33）の構造を示す図である。

[図3]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（34）～化合物（48）の構造を示す図である。

[図4]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（49）～化合物（63）の構造を示す図である。

[図5]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（64）～化合物（78）の構造を示す図である。

[図6]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（79）～化合物（90）の構造を示す図である。

[図7]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（91）～化合物（102）の構造を示す図である。

[図8]一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物（1

03) ~化合物(120)の構造を示す図である。

[図9]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(121) ~化合物(135)の構造を示す図である。

[図10]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(136) ~化合物(150)の構造を示す図である。

[図11]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(151) ~化合物(162)の構造を示す図である。

[図12]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(163) ~化合物(174)の構造を示す図である。

[図13]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(175) ~化合物(186)の構造を示す図である。

[図14]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(187) ~化合物(198)の構造を示す図である。

[図15]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(199) ~化合物(210)の構造を示す図である。

[図16]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(211) ~化合物(222)の構造を示す図である。

[図17]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(223) ~化合物(234)の構造を示す図である。

[図18]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(235) ~化合物(246)の構造を示す図である。

[図19]一般式(A)で表されるアリールアミン化合物の例として、化合物(247) ~化合物(258)の構造を示す図である。

[図20]本発明の有機EL素子の構成の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0050] 本発明の一般式(A)で表されるアリールアミン化合物は新規な化合物であるが、これら化合物は、それ自体公知の方法に準じて合成することができる。例えば、公知であるパラジウム触媒などによるカップリング反応で当該

化合物を合成することができる（例えば、非特許文献5参照）。

[0051] 本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の中で、好ましい化合物の具体例を図1～図19に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

[0052] 本発明の一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の精製は、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などの公知の方法で行うことができ、最終的には昇華精製法による精製を行うことが好ましい。化合物の同定は、NMR分析によって行った。

[0053] 本発明の有機EL素子に用いられるその他の化合物は、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土等による吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって精製を行った後、最後に昇華精製法によって精製したものをを用いた。

[0054] 本発明の一般式（A）で表されるアリールアミン化合物の物性値としては、融点とガラス転移点（T_g）、および仕事関数の測定を行った。融点は蒸着性の指標となるものであり、ガラス転移点（T_g）は薄膜状態の安定性の指標となるものであり、仕事関数は正孔注入性や正孔輸送性、または電子阻止性の指標となるものである。

[0055] 融点とガラス転移点（T_g）は、例えば、粉体を用いて高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA）によって測定することができる。

[0056] 仕事関数は、例えば、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社製、PYS-202）によって求めることができる。

[0057] 本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極及びキャッピング層からなるもの、また、正孔輸送層と発光層の間に電子阻止層を有するもの、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有するものが挙げられる。これら

の多層構造においては、1つの有機層が何層かの役割を兼ねることが可能であり、例えば1つの有機層が、正孔注入層と正孔輸送層を兼ねた構成とすること、電子注入層と電子輸送層を兼ねた構成とすること、などもできる。また、同一の機能を有する有機層を2層以上積層した構成とすることが可能であり、正孔輸送層を2層積層した構成、発光層を2層積層した構成、電子輸送層を2層積層した構成、などもできる。

[0058] 本発明の有機EL素子の陽極として、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。

[0059] 本発明の有機EL素子の正孔注入層および正孔輸送層の材料として、本発明のアリールアミン化合物が用いられる他に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)-ベンジジン(NPD)、N, N', N'-テトラビフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1, 1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)および分子中にトリフェニルアミン構造またはカルバゾリル構造を2個以上有し、それぞれが単結合またはヘテロ原子を含まない2価基で連結した構造を有するアリールアミン化合物などを用いることができる。これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、またはこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。また、正孔の注入・輸送層の材料として、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)/ポリ(スチレンスルフォネート)(PSS)などの塗布型の高分子材料を用いることができる。これらの材料は、蒸着法、スピコート法およびインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0060] また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、これらの層に通常使用される材料に対して、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチ

モン、ラジアレン誘導体（例えば、特許文献6参照）などをPドーピングしたものが好ましい。また、TPDなどのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

[0061] 本発明の有機EL素子の電子阻止層の材料として、本発明のアリールアミン化合物が用いられる他に、4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、9, 9-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フルオレン、1, 3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(mCP)、2, 2-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(Ad-Cz)などのカルバゾール誘導体、9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物などの電子阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は正孔輸送層の材料を兼ねてもよい。これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、またはこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は、蒸着法、スピコート法およびインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0062] 本発明の有機EL素子の発光層の材料として、本発明のアリールアミン化合物が用いられる他に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体、各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、ホスト材料として、アントラセン誘導体が好ましく用いられるが、本発明のアリールアミン化合物をはじめとする前記発光材料に加え、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、カルバゾール環を縮合環の部分構造とし

て有する複素環化合物、カルバゾール誘導体、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体およびポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレ、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体およびアミノスチリル誘導体などを用いることができる。これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、またはこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は、蒸着法、スピコート法およびインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0063] また、発光材料として燐光発光体を使用することも可能である。燐光発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。例えば、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ などの緑色の燐光発光体、 Flrpic 、 Flr6 などの青色の燐光発光体、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ などの赤色の燐光発光体などを挙げることができ、このときのホスト材料としては、正孔注入・輸送性のホスト材料として、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(CBP)、TC TA、mCPなどのカルバゾール誘導体などに加え、本発明のアリールアミン化合物を挙げることができ、電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(UGH2)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)ートリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(TPBI)などを挙げることができる。このような材料を用いることで、高性能の有機EL素子を作製することができる。

[0064] 燐光性の発光材料のホスト材料へのドーブは、濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によって行うことが好ましい。

[0065] また、発光材料として、PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用す

ることも可能である（例えば、非特許文献3参照）。これらの材料は、蒸着法、スピコート法およびインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0066] 本発明の有機EL素子の正孔阻止層の材料として、バソクプロイン（BCP）などのフェナントロリン誘導体、ビス（2-メチル-8-キノリノレート）-4-（フェニルフェノラト）アルミニウム（BAIq）などのキノリノール誘導体の金属錯体、各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体およびトリアジン誘導体などの、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、またはこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は、蒸着法、スピコート法およびインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0067] 本発明の有機EL素子の電子輸送層の材料として、ベンゾイミダゾール誘導体やアントラセン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体を用いるのが好ましい。その他、Alq₃、BAIqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、ピリドインドール誘導体、フェナントロリン誘導体およびシロール誘導体などを用いることができる。これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、またはこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は、蒸着法、スピコート法およびインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

[0068] 本発明の有機EL素子の電子注入層の材料として、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、リチウムキノリノールなどのキノリノール誘導体の金属錯体、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、並びにイッテルビウム（Yb）、サマリウム（Sm）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）およびセシウム（Cs）などの金属などを用いることができる。電子注入層は、電子輸送層と陰極の好ましい選択により省略することができる。

[0069] さらに、電子注入層および電子輸送層には、これらの層に通常使用される材料に対してセシウムなどの金属をNドーピングしたものをを用いることができる。

[0070] 本発明の有機EL素子の陰極としては、アルミニウムのような仕事関数の低い金属、並びにマグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、およびアルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

[0071] 本発明の有機EL素子のキャッピング層の材料として、カルバゾリル基やベンゾオキサゾリル基等を置換基として有するアリールアミン誘導体、アリールジアミン誘導体およびカルバゾール誘導体などを用いることができる。これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、またはこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は、蒸着法、スピンコート法およびインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

実施例

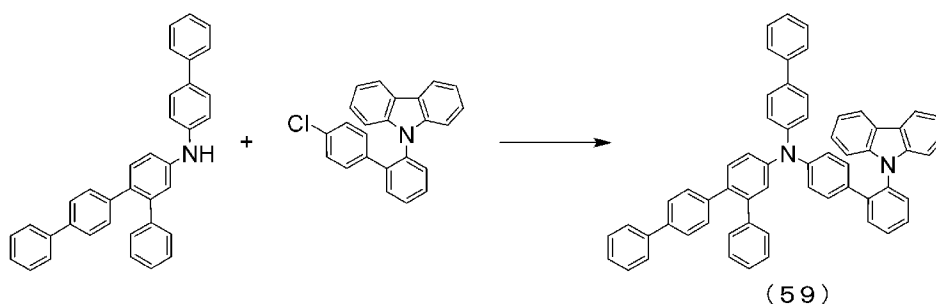
[0072] 以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0073] [実施例1]

<N-(2'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1'':4'',1'''-クォーターフェニル]-5'-アミン(化合物(59))の合成>

窒素置換した反応容器に、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1'':4'',1'''-クォーターフェニル]-5'-アミン:12.0g、9-(4'-クロロ-[1,1'-ビフェニル]-2-イル)-9H-カルバゾール:9.9g、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0):0.5g、トリ-tert-ブチルホスフィン:0.2g、tert-ブトキシナトリウム:2.9gを加え、キシレン溶媒中で一晩還流撹拌した。反応終了を確認した後、濾過した濾液を濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をトルエン溶媒による再結晶精製を行うことで、N-(2'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1'':4'',1'''-クォーターフェニル]-5'-アミン(化合物(59))の白色粉体14.5g(収率:72.3%)を得た。

[0074] [化2]



[0075] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) で以下の42個の水素シグナルを検出した。

。

δ (ppm) = 8.13 (2H), 7.75 (1H), 7.71-7.57 (7H), 7.50 (4H), 7.43 (4H), 7.33 (2H), 7.

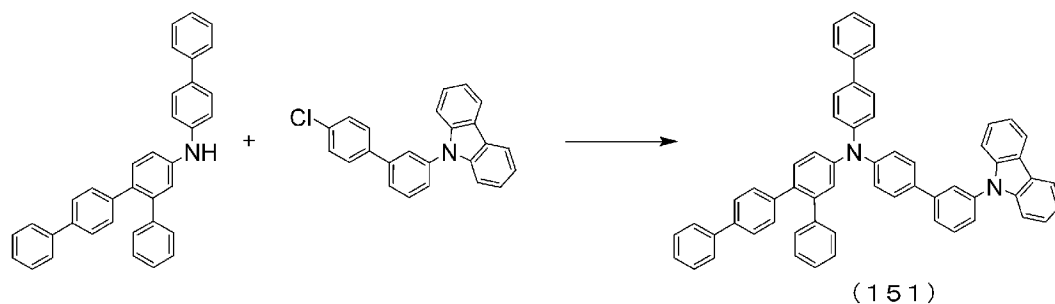
3.15 (8H), 7.13 (2H), 7.02 (4H), 6.80 (5H), 6.69 (1H), 6.65 (2H).

[0076] [実施例2]

<N- {3' - (9H-カルバゾール-9-イル) - [1, 1' -ビフェニル] -4-イル} -N- ([1, 1' -ビフェニル] -4-イル) - [1, 1' : 2', 1'' : 4'', 1''' -クォーターフェニル] -5' -アミン (化合物 (151)) の合成>

窒素置換した反応容器に、N- ([1, 1' -ビフェニル] -4-イル) - [1, 1' : 2', 1'' : 4'', 1''' -クォーターフェニル] -5' -アミン: 15.0 g、9- (4' -クロロ- [1, 1' -ビフェニル] -3-イル) -9H-カルバゾール: 12.3 g、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) : 0.6 g、トリ-tert-ブチルホスフィン: 0.3 g、tert-ブトキシナトリウム: 3.7 gを加え、キシレン溶媒中で一晩還流撹拌した。反応終了を確認した後、濾過した濾液を濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をトルエン/アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、N- {3' - (9H-カルバゾール-9-イル) - [1, 1' -ビフェニル] -4-イル} -N- ([1, 1' -ビフェニル] -4-イル) - [1, 1' : 2', 1'' : 4'', 1''' -クォーターフェニル] -5' -アミン (化合物 (151)) の白色粉体 17.3 g (収率: 69.1%) を得た。

[0077] [化3]



[0078] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) で以下の42個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.26 (2H), 7.84 (1H), 7.82 (1H), 7.75 (2H), 7.73 (1H), 7.64 (6H), 7.57 (1H), 7.53 (2H), 7.48–7.38 (9H), 7.37–7.27 (4H), 7.26–7.12 (10H), 7.10 (3H).

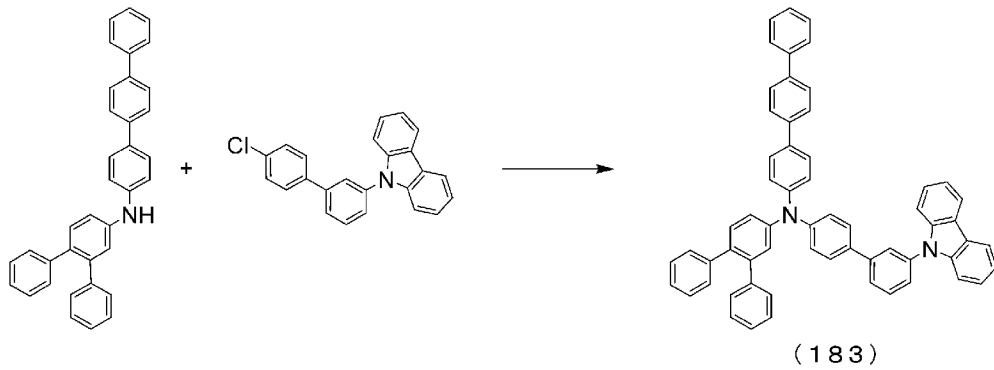
[0079] [実施例3]

<N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-([1,1':4',1''-ターフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(183))の合成>

窒素置換した反応容器に、N-([1,1':4',1''-ターフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン:10.0g、9-(4'-クロロ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)-9H-カルバゾール:8.2g、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0):0.4g、トリ-tert-ブチルホスフィン:0.2g、tert-ブトキシナトリウム:3.0gを加え、キシレン溶媒中で一晩還流攪拌した。反応終了を確認した後、濾過した濾液を濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をトルエン溶媒による再結晶精製を行うことで、N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-([1,1':4',1''-ターフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(183))の白色粉体15.1g(収率:90.4%)を得た。

[0080]

[化4]



[0081] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) で以下の42個の水素シグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.26 (2H), 7.84 (1H), 7.81 (1H), 7.76–7.66 (11H), 7.56 (1H), 7.47 (2H), 7.42 (4H), 7.37 (2H), 7.29 (2H), 7.25–7.11 (11H), 7.09 (3H), 7.04 (2H).

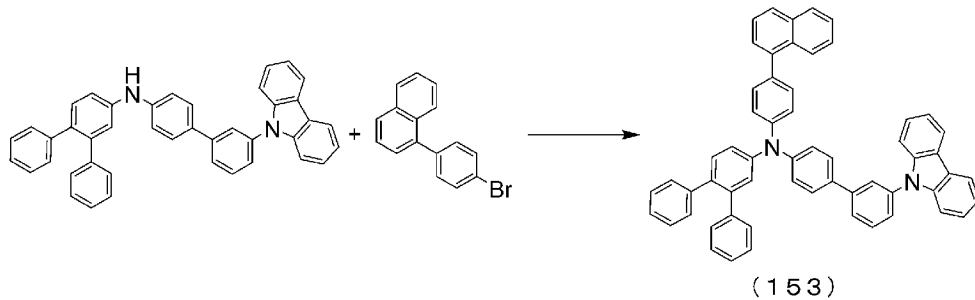
[0082] [実施例4]

<N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(1-(ナフタレン-1-イル)フェニル-4-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(153))の合成>

反応容器にN-[3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル]-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン:10.0g、1-(4-ブロモフェニル)ナフタレン:5.5g、tert-ブトキシナトリウム:3.4g、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0):0.3g、トリ-tert-ブチルホスフィン:0.1g、キシレン:100mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を確認後、反応混合物をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶離液:ジクロロメタン/n-ヘプタン)で分離させた。得られた粗生成

物に対してジクロロメタン／*n*-ヘプタン混合溶媒で晶析精製を行うことで、*N*-（3'-（9*H*-カルバゾール-9-イル）-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル）-*N*-（1-（ナフタレン-1-イル）フェニル-4-イル）-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4'-アミン（化合物（153））の白色粉体7.9g（収率：58.1%）を得た。

[0083] [化5]



[0084] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

¹H-NMR (CDCl₃) で以下の40個の水素のシグナルを検出した。
 δ (ppm) = 8.20 (2H), 8.07 (1H), 7.94 (1H),
 7.89-7.85 (2H), 7.75-7.68 (2H), 7.64 (2H),
 7.58-7.14 (30H).

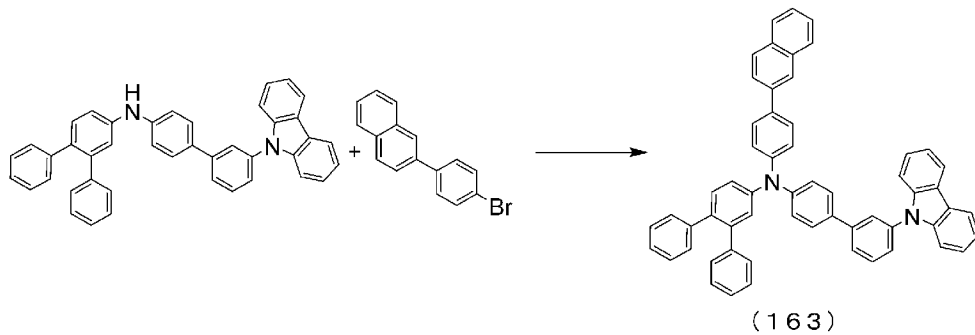
[0085] [実施例5]

<*N*-（3'-（9*H*-カルバゾール-9-イル）-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル）-*N*-（1-（ナフタレン-2-イル）フェニル-4-イル）-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4'-アミン（化合物（163））の合成>

反応容器に*N*-〔3'-（9*H*-カルバゾール-9-イル）〔1, 1'-ビフェニル〕-4-イル〕-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4'-アミン：8.6g、2-（4-ブロモフェニル）ナフタレン：4.8g、*tert*-ブトキシナトリウム：2.9g、トリス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）：0.3g、トリ-*tert*-ブチルホスフィン：0.1g、キシレン：86mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を

確認後、メタノールを添加して生じた沈殿を濾取して粗生成物を得た。得られた粗生成物に対してテトラヒドロフラン／酢酸エチル溶媒で晶析精製を行うことで、N-（3'-（9H-カルバゾール-9-イル）-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル）-N-（1-（ナフタレン-2-イル）フェニル-4-イル）-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4'-アミン（化合物（163））の白色粉体5.0g（収率：42.8%）を得た。

[0086] [化6]



[0087] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の40個の水素のシグナルを検出した。
 δ (ppm) = 8.20 (2H), 8.07 (1H), 7.95–7.88 (3H), 7.84 (1H), 7.79 (1H), 7.75–7.68 (4H), 7.62 (2H), 7.56–7.44 (7H), 7.40–7.13 (19H).

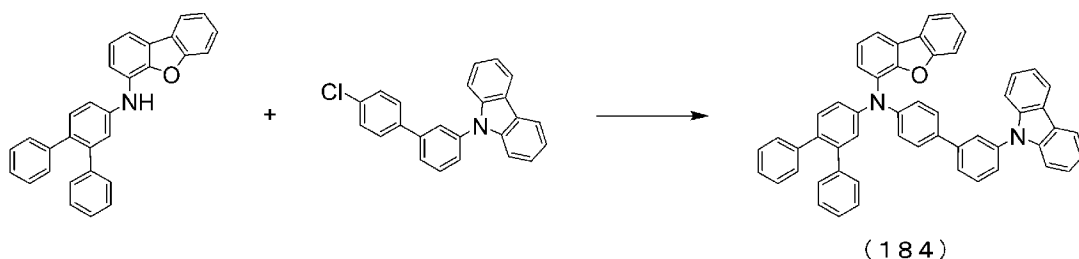
[0088] [実施例6]

<N-（3'-（9H-カルバゾール-9-イル）-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル）-N-（ジベンゾフラン-4-イル）-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4'-アミン（化合物（184））の合成>

反応容器にN-[ジベンゾフラン-4-イル]-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4'-アミン：15.0g、9-（4'-クロロ[1, 1'-ビフェニル]-3-イル-9H-カルバゾール：14.2g、tert-ブトキシナトリウム：5.3g、トリス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）：0.7g、トリ-tert-ブチルホスフィン：0.3g

、キシレン：150mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を確認後、反応混合物を加熱したトルエンに溶解させ、シリカゲルを添加し、30分間攪拌後、セライト濾過を行った。得られた粗生成物に対してトルエン／アセトン混合溶媒で晶析精製を行うことで、N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(ジベンゾフラン-4-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(184))の白色粉体6.3g(収率:23.7%)を得た。

[0089] [化7]



[0090] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) で以下の36個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.26 (2H), 8.19 (1H), 8.08 (1H), 7.86 (1H), 7.83 (1H), 7.77-7.72 (3H), 7.61 (1H), 7.57 (1H), 7.51-7.40 (8H), 7.37 (1H), 7.32-7.28 (2H), 7.24-7.16 (8H), 7.13-7.00 (6H).

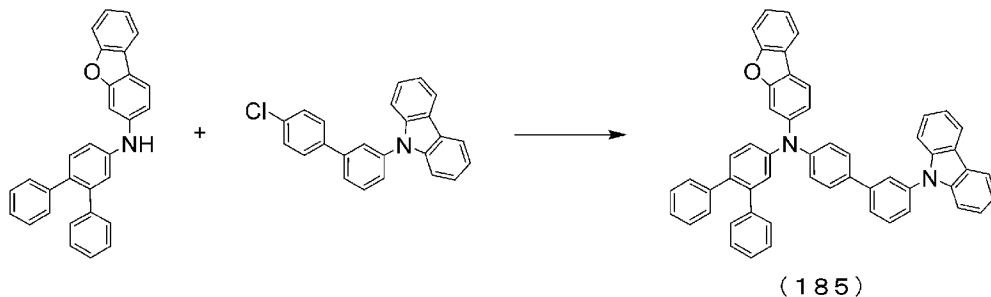
[0091] [実施例7]

<N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(ジベンゾフラン-3-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(185))の合成>

反応容器にN-[ジベンゾフラン-3-イル]-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン:14.0g、9-(4'-クロロ[1,

1'-ビフェニル]-3-イル-9H-カルバゾール：13.2g、tert-ブトキシナトリウム：4.9g、トリス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）：0.6g、トリ-tert-ブチルホスフィン：0.3g、キシレン：140mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を確認後、反応混合物を加熱したトルエンに溶解させ、シリカゲルを添加し、30分間攪拌後、セライト濾過を行った。得られた粗生成物に対してトルエン／アセトン混合溶媒で晶析精製を行うことで、N-（3'-（9H-カルバゾール-9-イル）-[1,1'-ビフェニル]-4-イル）-N-（ジベンゾフラン-3-イル）-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン（化合物（185））の白色粉体18.6g（収率：75.0%）を得た。

[0092] [化8]



[0093] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) で以下の36個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.27 (2H), 8.07 (2H), 7.89 (1H), 7.86 (1H), 7.81-7.74 (3H), 7.65 (1H), 7.59 (1H), 7.49-7.37 (8H), 7.33-7.17 (12H), 7.13-7.11 (3H), 7.07-7.05 (2H).

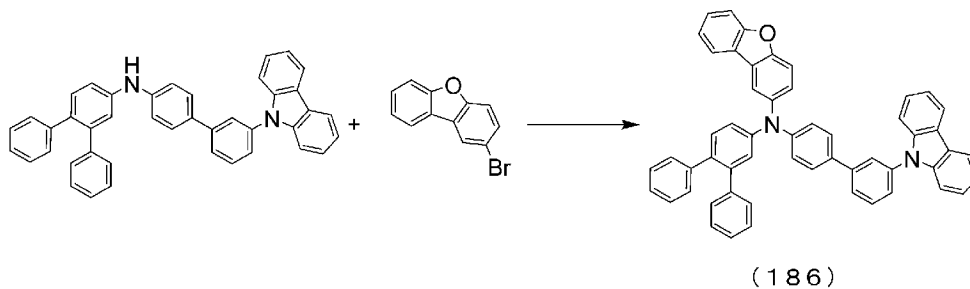
[0094] [実施例8]

<N-（3'-（9H-カルバゾール-9-イル）-[1,1'-ビフェニル]-4-イル）-N-（ジベンゾフラン-2-イル）-[1,1':2'

、1''-ターフェニル]-4'-アミン（化合物（186））の合成＞

反応容器にN-[3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル]-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン：10.0g、2-ブロモジベンゾフラン：4.8g、tert-ブトキシナトリウム：3.4g、トリス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）：0.3g、トリ-tert-ブチルホスフィン：0.1g、キシレン：100mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を確認後、メタノールを添加して生じた沈殿を濾取して粗生成物を得た。得られた粗生成物に対してトルエン溶媒で晶析精製を行うことで、N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(ジベンゾフラン-2-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン（化合物（186））の白色粉体9.0g（収率：69.5%）を得た。

[0095] [化9]



[0096] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

¹H-NMR（DMSO-d₆）で以下の36個の水素のシグナルを検出した。

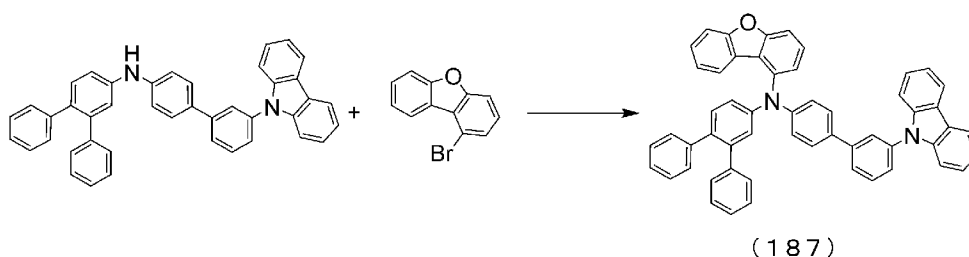
δ (ppm) = 8.27 (2H), 8.18 (1H), 8.14 (1H), 7.86 (1H), 7.82 (1H), 7.78-7.70 (5H), 7.59-7.51 (2H), 7.46-7.35 (7H), 7.32-7.28 (2H), 7.24-7.02 (14H).

[0097] [実施例9]

<N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(ジベンゾフラン-1-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(187))の合成>

反応容器にN-[3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル]-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン:10.0g、1-ブロモジベンゾフラン:4.8g、tert-ブトキシナトリウム:3.4g、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0):0.3g、トリ-tert-ブチルホスフィン:0.1g、キシレン:100mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を確認後、反応混合物をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶離液:ジクロロメタン/n-ヘプタン)で分離させ、N-(3'-(9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(ジベンゾフラン-1-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(187))の白色粉体9.0g(収率:69.5%)を得た。

[0098] [化10]



[0099] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) で以下の36個の水素のシグナルを検出した。

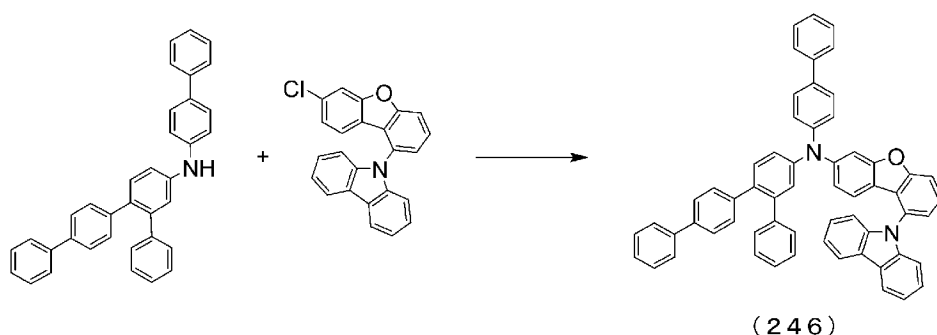
δ (ppm) = 8.26 (2H), 7.83 (1H), 7.77 (1H), 7.74-7.67 (5H), 7.63 (1H), 7.66 (1H), 7.49-7.40 (6H), 7.35 (1H), 7.30 (2H), 7.26-7.05 (14H), 6.96 (2H).

[0100] [実施例10]

<N-(1-(9H-カルバゾール-9-イル)ジベンゾフラン-7-イル)-N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1'' :4'',1'''-クォーターフェニル]-5'-アミン(化合物(246))の合成>

反応容器にN-[1,1'-ビフェニル]-4-イル-[1,1':2',1'' :4'',1'''-クォーターフェニル]-5'-アミン:10.2g、9-(7-クロロ-1-ジベンゾフラン-9H-カルバゾール):7.9g、tert-ブトキシナトリウム:4.1g、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0):0.4g、トリ-tert-ブチルホスフィン:0.2g、キシレン:102mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を確認後、メタノールを添加して生じた沈殿を濾取して粗生成物を得た。得られた粗生成物に対してアセトン分散洗浄を行うことで、N-(1-(9H-カルバゾール-9-イル)ジベンゾフラン-7-イル)-N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-[1,1':2',1'' :4'',1'''-クォーターフェニル]-5'-アミン(化合物(246))の白色粉末12.0g(収率:69.2%)を得た。

[0101] [化11]



[0102] 得られた白色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の40個の水素のシグナルを検出した。
 δ (ppm) = 8.24 (2H), 7.71 (1H), 7.64-7.57 (5H), 7.52-7.32 (17H), 7.25-7.09 (13H)

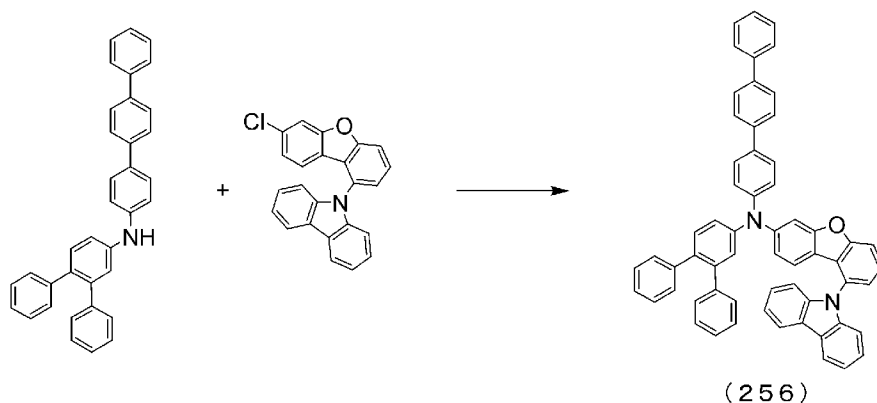
, 6.78 (1H), 6.28 (1H).

[0103] [実施例11]

<N-(1-(9H-カルバゾール-9-イル)ジベンゾフラン-7-イル)-N-([1,1':4',1''-ターフェニル]-4-イル)[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(256))の合成>

反応容器にN-[1,1':4',1''-ターフェニル]-4-イル[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン:9.0g、9-(7-クロロ-1-ジベンゾフラニル)-9H-カルバゾール:7.0g、tert-ブトキシナトリウム:3.7g、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0):0.4g、トリ-tert-ブチルホスフィン:0.2g、キシレン:90mlを加え、加熱還流下で攪拌した。反応終了を確認後、メタノールを添加して生じた沈殿を濾取して粗生成物を得た。得られた粗生成物に対してテトラヒドロフラン/酢酸エチル溶媒で晶析精製を行うことで、N-(1-(9H-カルバゾール-9-イル)ジベンゾフラン-7-イル)-N-([1,1':4',1''-ターフェニル]-4-イル)[1,1':2',1''-ターフェニル]-4'-アミン(化合物(256))の白色粉体10.0g(収率:65.4%)を得た。

[0104] [化12]



[0105] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の40個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.24 (2H), 7.71–7.60 (8H), 7.56–7.46 (5H), 7.42–7.31 (7H), 7.25–7.05 (16H), 6.78 (1H), 6.28 (1H).

[0106] [実施例 1 2]

前記実施例 1～11 で得たアリールアミン化合物について、高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA）によって融点とガラス転移点を測定した。測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0107] [表1]

	融点(°C)	ガラス転移点(°C)
化合物(59)	—	129
化合物(151)	—	132
化合物(183)	—	129
化合物(153)	—	125
化合物(163)	—	125
化合物(184)	—	126
化合物(185)	—	126
化合物(186)	—	128
化合物(187)	—	128
化合物(246)	—	146
化合物(256)	—	115

[0108] 表 1 に示した通り、実施例 1～11 で得たアリールアミン化合物は、100°C以上のガラス転移点を有しており、これらの結果は本発明の一般式（A）で表されるアリールアミン化合物は薄膜状態が安定であることを示すものである。

[0109] [実施例 1 3]

前記実施例 1～11 で得たアリールアミン化合物を用いて、ITO基板の上に膜厚 100 nm の蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社製、PYS-202）によって仕事関数（単位：e

V) を測定した。測定結果を表 2 にまとめて示した。

[0110] [表2]

	仕事関数(eV)
化合物(59)	5.72
化合物(151)	5.69
化合物(183)	5.65
化合物(153)	5.64
化合物(163)	5.67
化合物(184)	5.68
化合物(185)	5.73
化合物(186)	5.81
化合物(187)	5.77
化合物(246)	5.69
化合物(256)	5.72

[0111] 表 2 に示した通り、実施例 1 ~ 11 で得たアリアルアミン化合物は、NP D、TPD などの一般的な正孔輸送材料が有する仕事関数 5.4 eV と比較して、より良い好適なエネルギー準位を示しており、本発明の一般式 (A) で表されるアリアルアミン化合物が良好な正孔輸送能力を有し、優れた電子の阻止能力を有することが分かる。

[0112] [実施例 14]

前記実施例 1 ~ 11 で得たアリアルアミン化合物を用いて、図 20 に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として反射 ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、電子阻止層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8、陰極 9、キャッピング層 10 の順に蒸着して有機 EL 素子を作製した。

[0113] 具体的には、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として、膜厚 50 nm の ITO、膜厚 100 nm の銀合金の反射膜、膜厚 5 nm の ITO を順に成膜しイソプロピルアルコール中にて超音波洗浄を 20 分間行った後、250℃に加熱

したホットプレート上にて10分間乾燥を行った。その後、UVオゾン処理を2分間行った後、このITO付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け、0.001Pa以下まで減圧した。

続いて、透明陽極2を覆うように正孔注入層3として、下記構造式の電子アクセプター(Acceptor-1)と下記構造式の化合物(HTM-1)を、蒸着速度比がAcceptor-1:化合物(HTM-1)=3:97となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚10nmとなるように形成した。

この正孔注入層3の上に、正孔輸送層4として下記構造式の化合物(HTM-1)を膜厚140nmとなるように形成した。

この正孔輸送層4の上に、電子阻止層5として実施例1の化合物(59)を膜厚5nmとなるよう形成した。

この電子阻止層5の上に、発光層6として下記構造式の化合物(EMD-1)と下記構造式の化合物(EMH-1)を、蒸着速度比が化合物(EMD-1):化合物(EMH-1)=5:95となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚20nmとなるように形成した。

この発光層6の上に、電子輸送層7として下記構造式の化合物(ETM-1)と下記構造式の化合物(ETM-2)を、蒸着速度比が化合物(ETM-1):化合物(ETM-2)=50:50となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚30nmとなるように形成した。

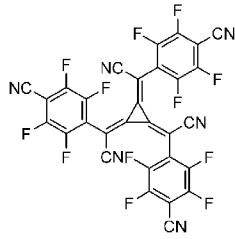
この電子輸送層7の上に、電子注入層8としてフッ化リチウムを膜厚1nmとなるように形成した。

この電子注入層8の上に、陰極9としてマグネシウム銀合金を膜厚12nmとなるように形成した。

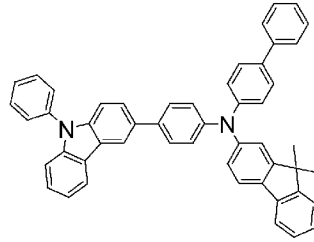
最後に、キャッピング層10として下記構造式の化合物(CPL-1)を膜厚60nmとなるように形成した。

[0114]

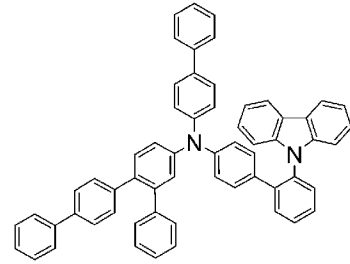
[化13]



(Acceptor-1)

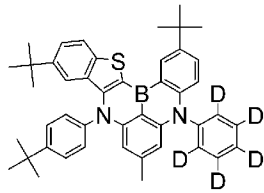


(HTM-1)

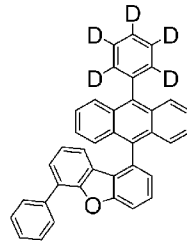


(59)

[0115] [化14]

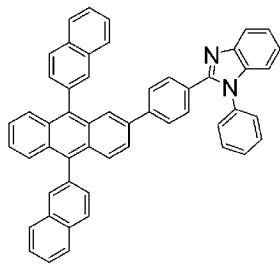


(EMD-1)

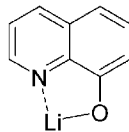


(EMH-1)

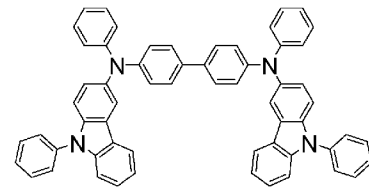
[0116] [化15]



(ETM-1)



(ETM-2)



(CPL-1)

[0117] [実施例 1 5 ~ 2 4]

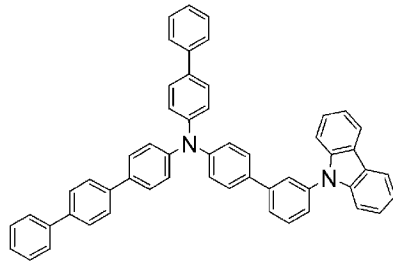
実施例 1 4 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 の化合物 (5 9) に代えてそれぞれ実施例 2 ~ 1 1 で得られた化合物を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[0118] [比較例 1]

比較のために、実施例 1 4 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 の化合物 (5 9) に代えて、下記構造式の化合物 (HTM-2) (例えば、特許文献 7 参照) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

。

[0119] [化16]



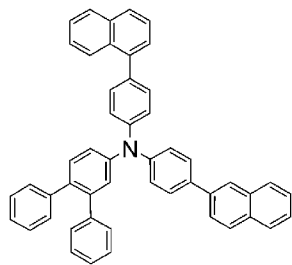
(HTM-2)

[0120] [比較例2]

比較のために、実施例14において、電子阻止層5の材料として、実施例1の化合物(59)に代えて、下記構造式の化合物(HTM-3)(例えば、特許文献8参照)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した

。

[0121] [化17]



(HTM-3)

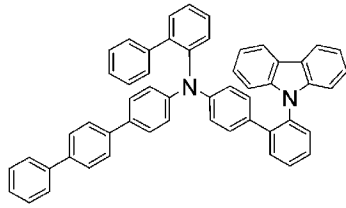
[0122] [比較例3]

比較のために、実施例14において、電子阻止層5の材料として、実施例1の化合物(59)に代えて、下記構造式の化合物(HTM-3)(例えば、特許文献9参照)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した

。

[0123]

[化18]



(HTM-4)

[0124] [評価]

実施例14～24および比較例1～3で作製した有機EL素子を用いて、大気中、常温で電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの電圧、輝度、発光効率および電力効率を測定した。また素子寿命を、発光開始時の発光輝度（初期輝度）を 1000 cd/m^2 として定電流駆動を行った時、発光輝度が 950 cd/m^2 （初期輝度を100%とした時の95%に相当：95%減衰）に減衰するまでの時間として測定した。結果を表3にまとめて示した。

[0125] [表3]

	電子阻止層	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率[lm/W] (@10mA/cm ²)	素子寿命 95%減衰
実施例14	化合物(59)	3.45	945	9.47	8.82	451時間
実施例15	化合物(151)	3.42	932	9.33	8.58	420時間
実施例16	化合物(183)	3.38	926	9.27	8.62	648時間
実施例17	化合物(153)	3.40	925	9.25	8.81	464時間
実施例18	化合物(163)	3.43	937	9.38	8.68	459時間
実施例19	化合物(184)	3.38	932	9.33	8.73	423時間
実施例20	化合物(185)	3.37	931	9.31	8.68	627時間
実施例21	化合物(186)	3.39	928	9.28	8.79	647時間
実施例22	化合物(187)	3.38	943	9.44	8.77	545時間
実施例23	化合物(246)	3.43	928	9.27	8.62	490時間
実施例24	化合物(256)	3.42	930	9.29	8.62	583時間
比較例1	HTM-2	3.50	908	9.11	8.33	408時間
比較例2	HTM-3	3.56	890	8.91	8.11	365時間
比較例3	HTM-4	3.53	869	8.73	8.29	386時間

[0126] 表3に示す様に、電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの発光効率は、比較例1～3の有機EL素子の $8.73 \sim 9.11 \text{ cd/A}$ に対し、実施例14～24の有機EL素子では $9.25 \sim 9.47 \text{ cd/A}$ と高効率であった。また、電力効率においても、比較例1～3の有機EL素子の $8.11 \sim 8.33 \text{ lm/W}$ に対し、実施例14～24の有機EL素子では $8.58 \sim 8.82 \text{ lm/W}$ と高効率であった。さらに、素子寿命（95%減衰）においては、比較例1～3の有機EL素子の365～408時間に対し、実施例14～24の有機EL素子では420～648時間と長寿命化していることが分かる。

[0127] 以上の結果から明らかなように、本発明の有機EL素子は、正孔の移動度が大きく、優れた電子の阻止能力を有するアリールアミン化合物を用いているため、従来の有機EL素子と比較して、高発光効率であって、かつ長寿命の有機EL素子を実現できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0128] 本発明のアリールアミン化合物を用いた有機EL素子は、発光効率が向上するとともに、有機EL素子の耐久性を改善させることができ、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

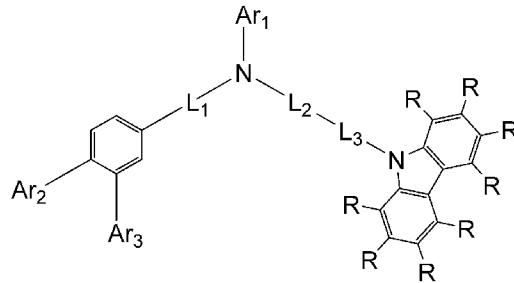
符号の説明

- [0129] 1 ガラス基板
2 透明陽極
3 正孔注入層
4 正孔輸送層
5 電子阻止層
6 発光層
7 電子輸送層
8 電子注入層
9 陰極
10 キャッピング層

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（A）で表されるアリールアミン化合物。

[化1]



(A)

（式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ および $A r_3$ は、それぞれ独立して、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、

L_1 、 L_2 および L_3 は、それぞれ独立して、単結合、置換もしくは無置換の2価の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の2価の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の2価の縮合多環芳香族基を表し、

R は、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。）

[請求項2] 前記一般式（A）における R が、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、または置換もしくは無置換のフェニル基である請求項1に記載のアリールアミン化合物。

[請求項3] 前記一般式（A）における L_1 、 L_2 および L_3 が、それぞれ独立して、単結合、無置換の2価の芳香族炭化水素基、無置換の2価の芳香族複素環基、または無置換の2価の縮合多環芳香族基である請求項1に記載のアリールアミン化合物。

[請求項4] 前記一般式（A）における L_1 、 L_2 および L_3 が、それぞれ独立して、単結合、無置換の2価のフェニレン基、無置換の2価のナフチレ

ン基、または無置換の2価のジベンゾフラニル基である請求項3に記載のアリールアミン化合物。

[請求項5] 前記一般式(A)における L_3 が、無置換の1,2-フェニレン基、無置換の1,3-フェニレン基、無置換の1,7-ジベンゾフラニル基、または無置換の2,7-ジベンゾフラニル基である請求項4に記載のアリールアミン化合物。

[請求項6] 前記一般式(A)における L_1 および L_2 が、それぞれ独立して、単結合または無置換の1,4-フェニレン基である請求項4に記載のアリールアミン化合物。

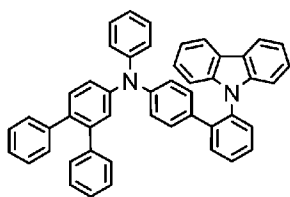
[請求項7] 前記一般式(A)における A_{r1} 、 A_{r2} および A_{r3} の内、少なくとも1つは、置換もしくは無置換のフェニル基である請求項1に記載のアリールアミン化合物。

[請求項8] 一对の電極と、その間に挟まれた有機層とを有する有機EL素子において、前記有機層が、請求項1~7のいずれか1項に記載のアリールアミン化合物を含む有機EL素子。

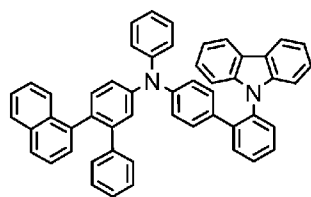
[請求項9] 前記有機層が、正孔輸送層、電子阻止層、正孔注入層または発光層である請求項8に記載の有機EL素子。

[請求項10] 一对の電極とその間に挟まれた有機層とを有する素子を用いた電子機器において、前記有機層が、請求項1~7のいずれか1項に記載のアリールアミン化合物を含む電子機器。

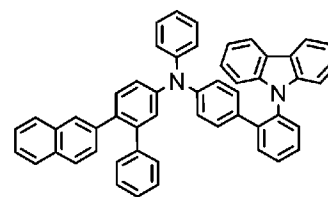
[図1]



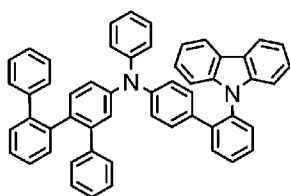
(1)



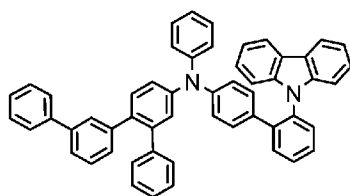
(2)



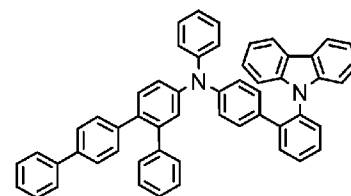
(3)



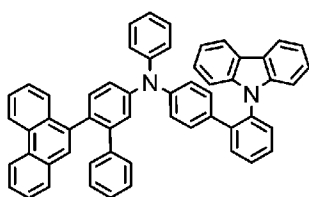
(4)



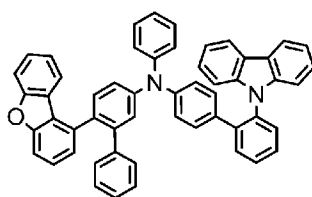
(5)



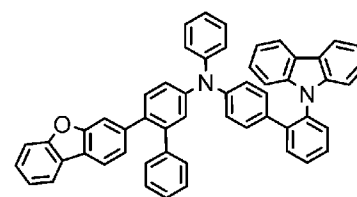
(6)



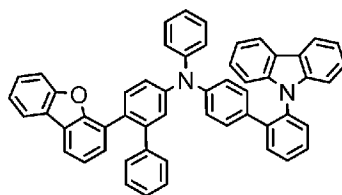
(7)



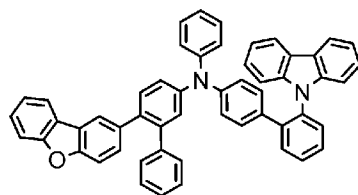
(8)



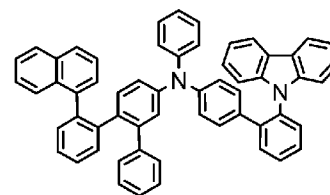
(9)



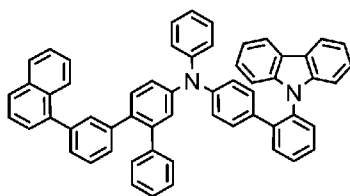
(10)



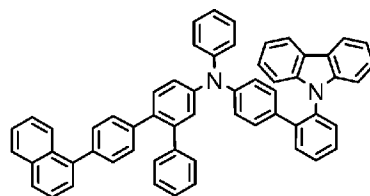
(11)



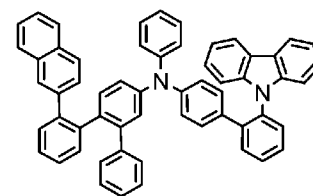
(12)



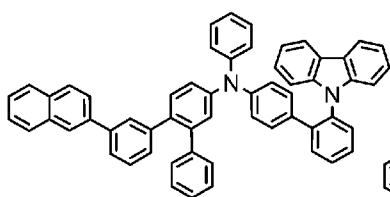
(13)



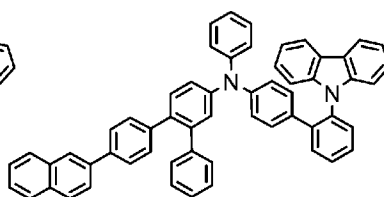
(14)



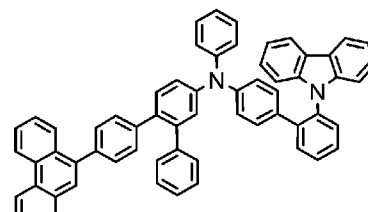
(15)



(16)

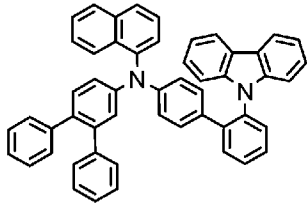


(17)

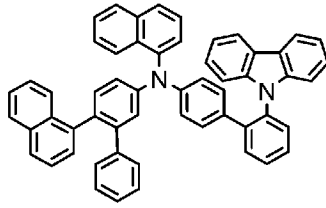


(18)

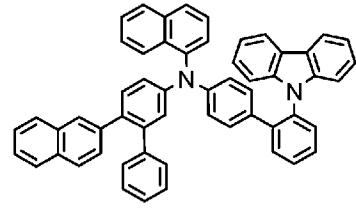
[図2]



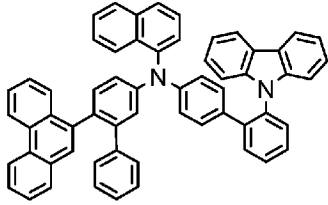
(19)



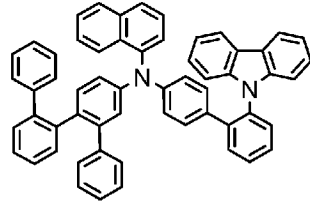
(20)



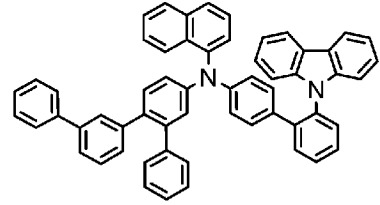
(21)



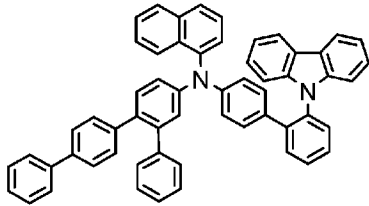
(22)



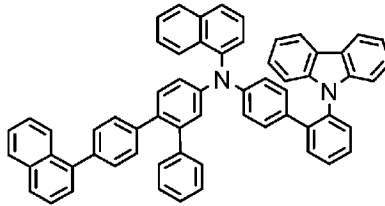
(23)



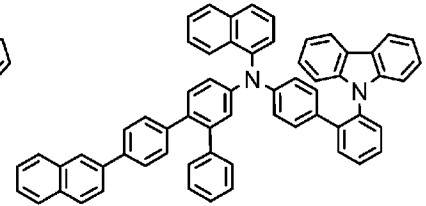
(24)



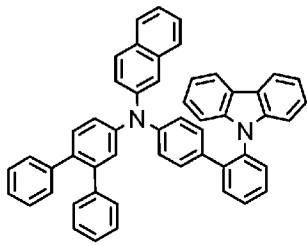
(25)



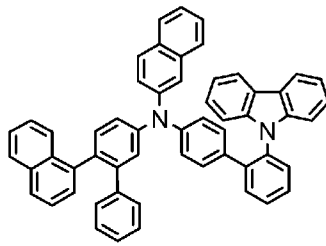
(26)



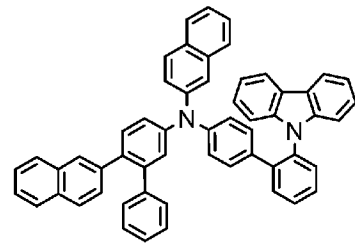
(27)



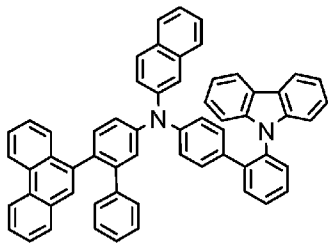
(28)



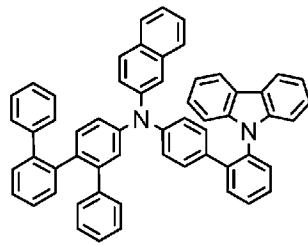
(29)



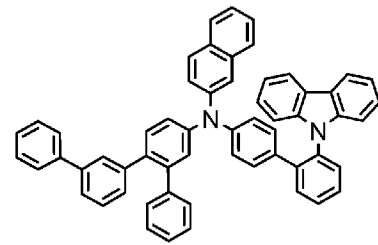
(30)



(31)

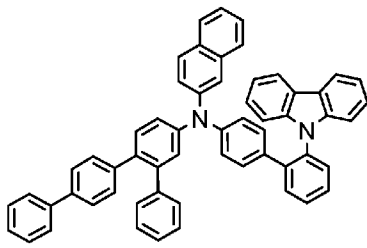


(32)

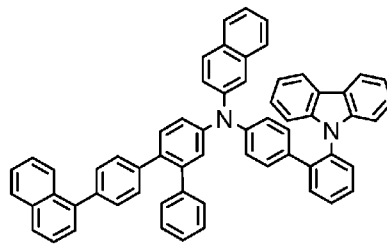


(33)

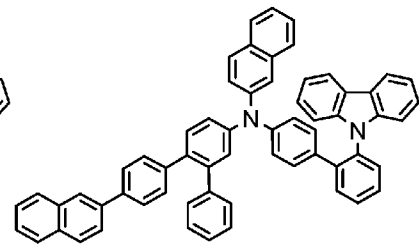
[図3]



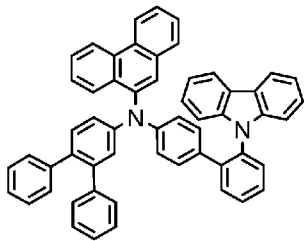
(34)



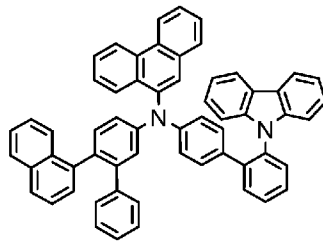
(35)



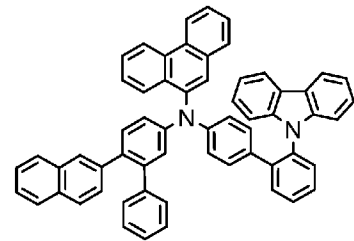
(36)



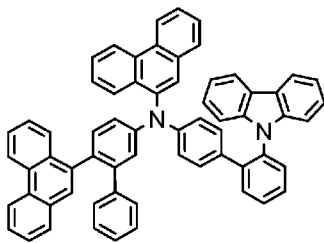
(37)



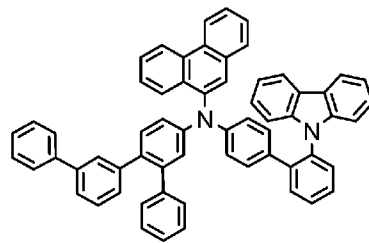
(38)



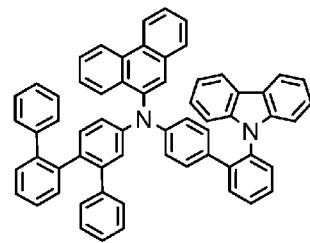
(39)



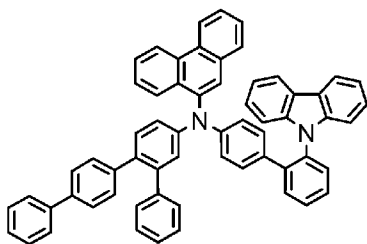
(40)



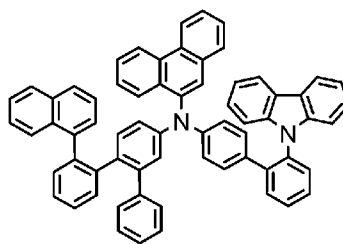
(41)



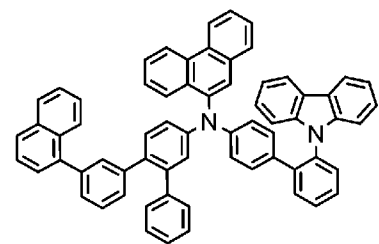
(42)



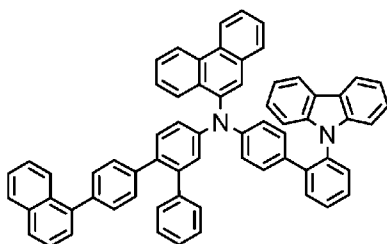
(43)



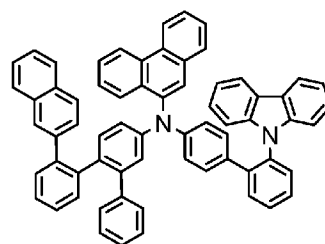
(44)



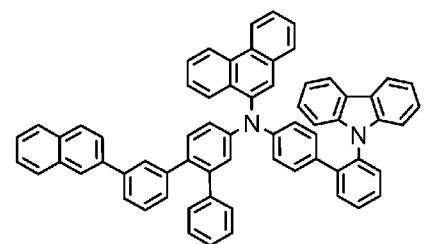
(45)



(46)

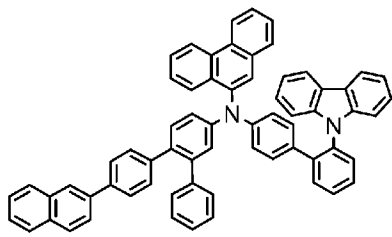


(47)

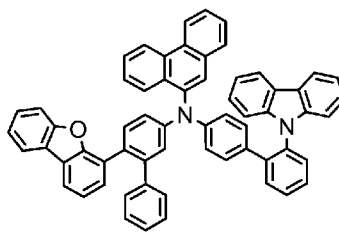


(48)

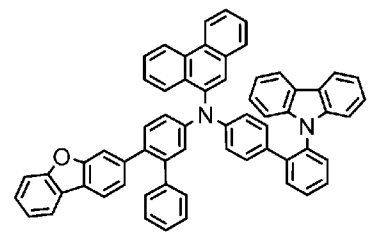
[圖4]



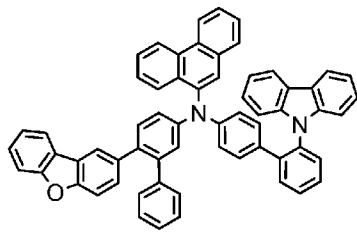
(49)



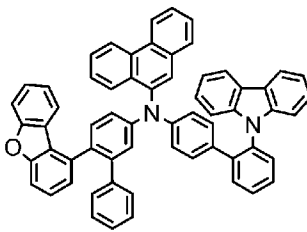
(50)



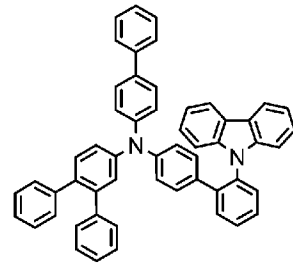
(51)



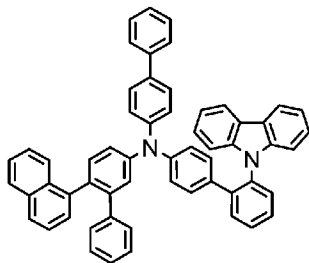
(52)



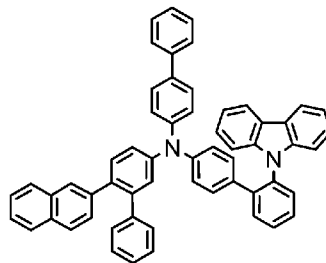
(53)



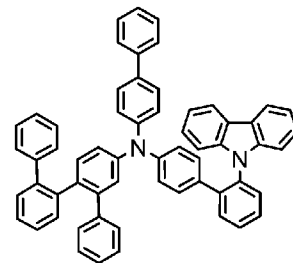
(54)



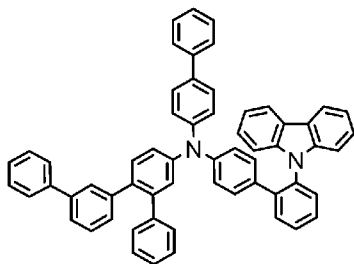
(55)



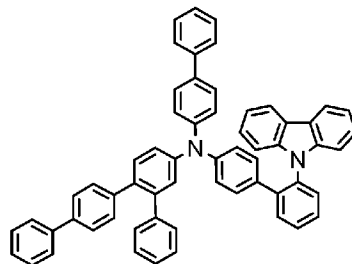
(56)



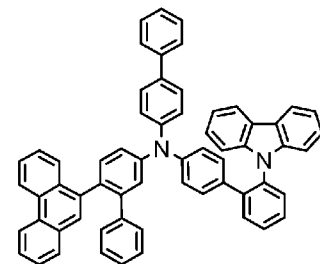
(57)



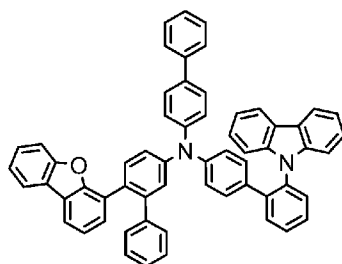
(58)



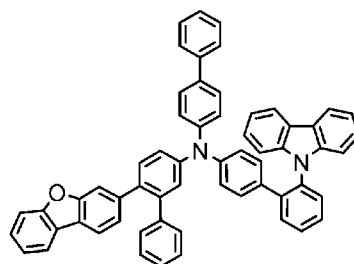
(59)



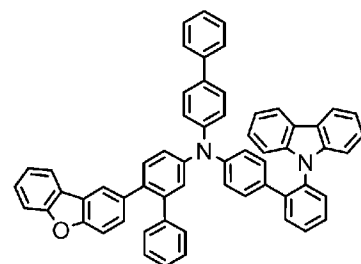
(60)



(61)

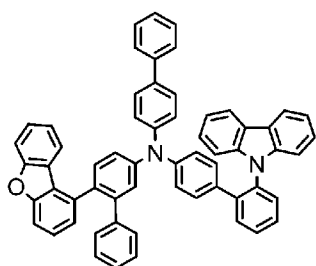


(62)

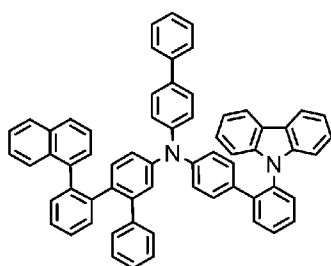


(63)

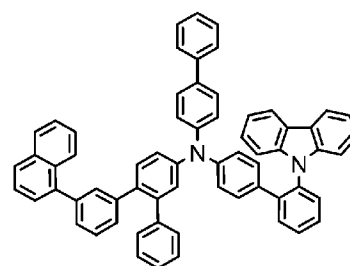
[圖5]



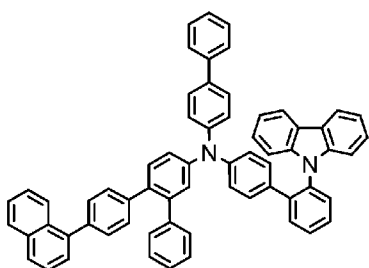
(64)



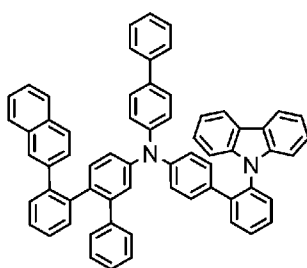
(65)



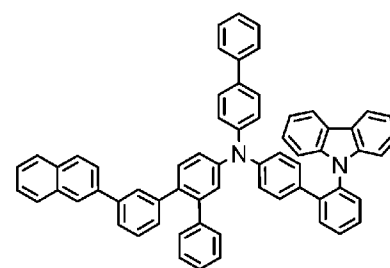
(66)



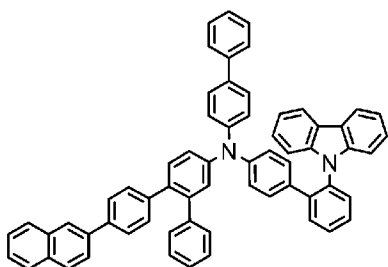
(67)



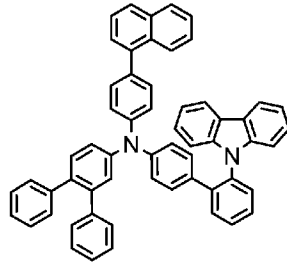
(68)



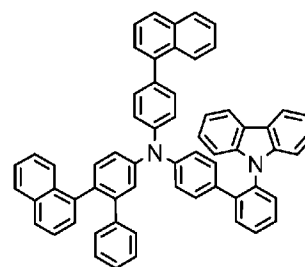
(69)



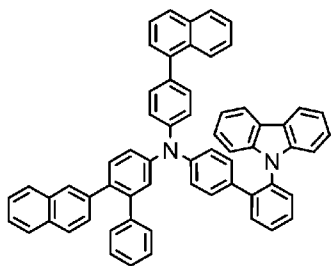
(70)



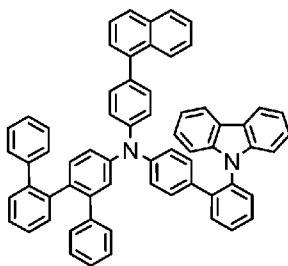
(71)



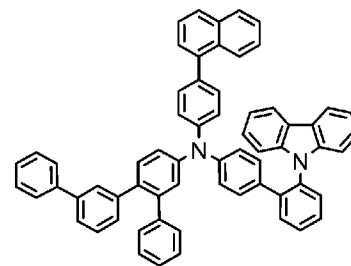
(72)



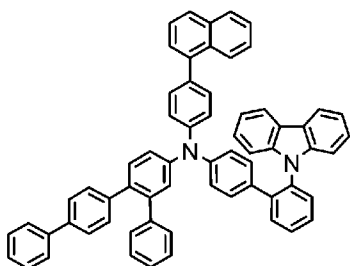
(73)



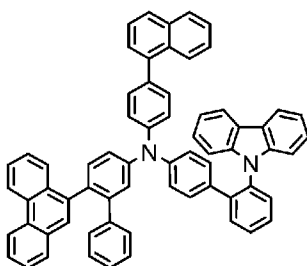
(74)



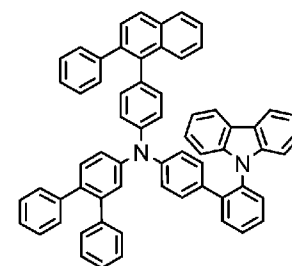
(75)



(76)

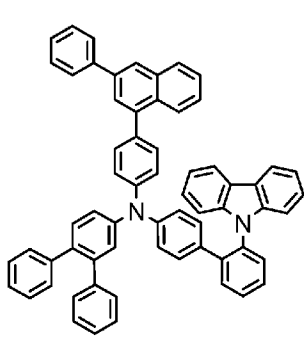


(77)

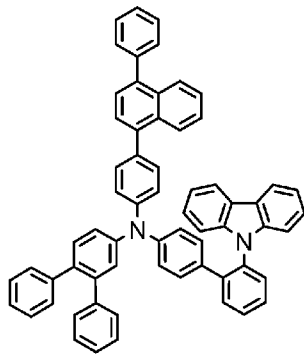


(78)

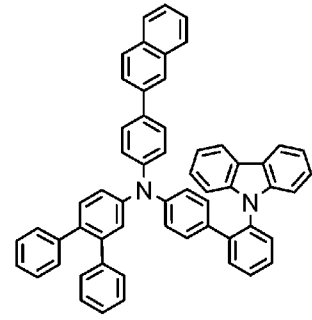
[図6]



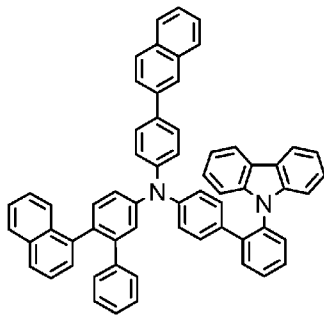
(79)



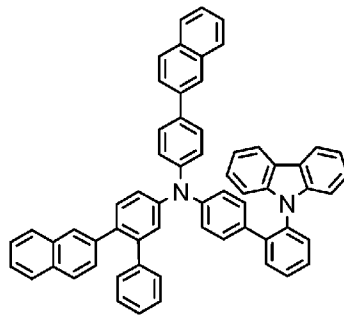
(80)



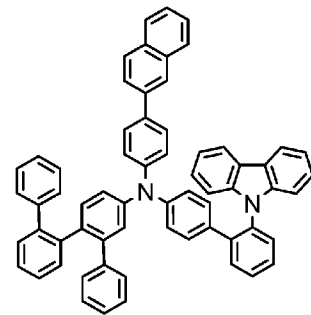
(81)



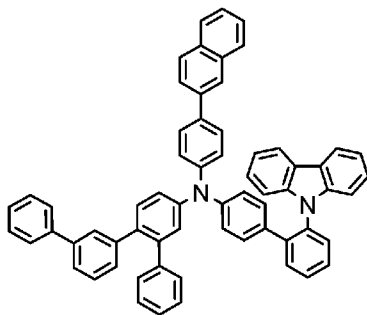
(82)



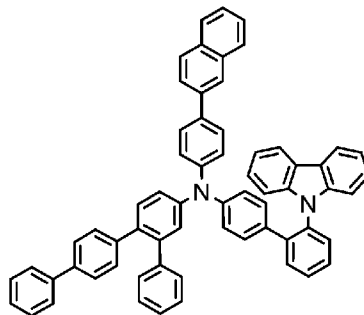
(83)



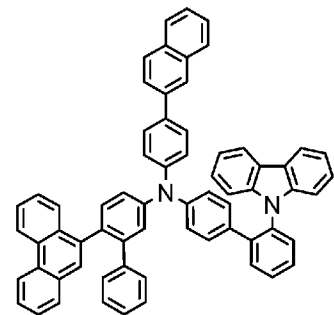
(84)



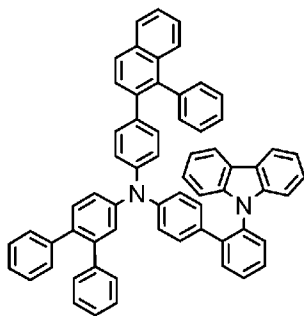
(85)



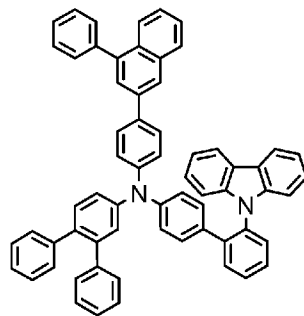
(86)



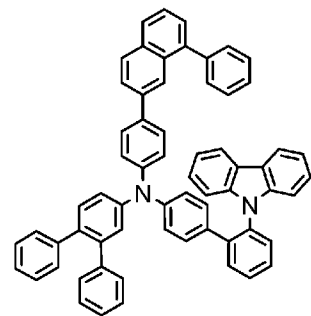
(87)



(88)

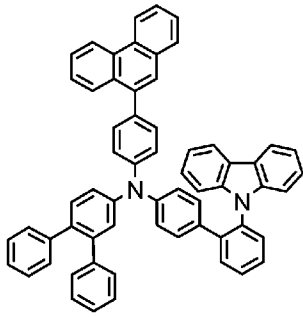


(89)

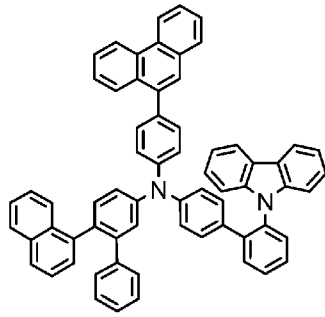


(90)

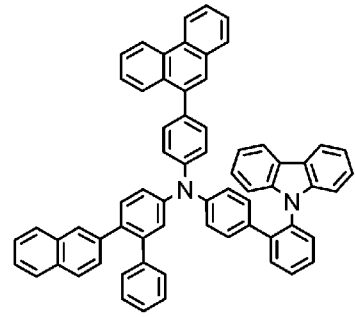
[図7]



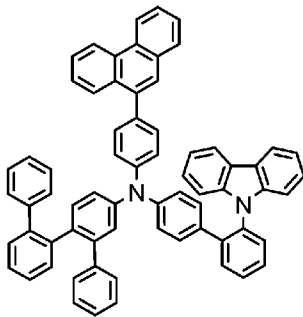
(91)



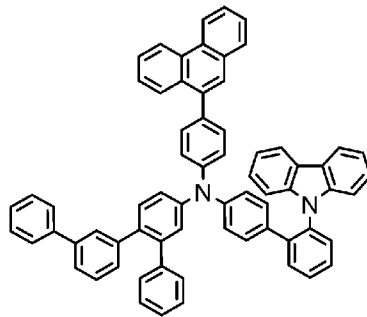
(92)



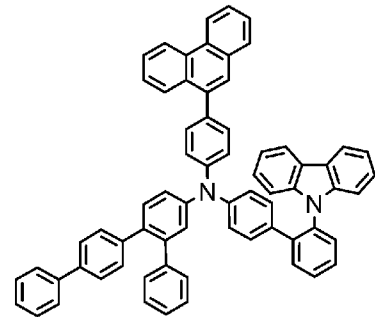
(93)



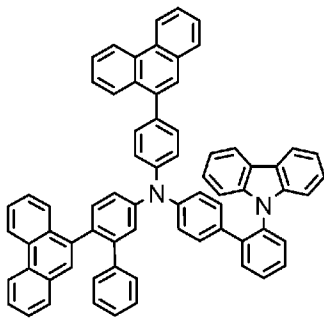
(94)



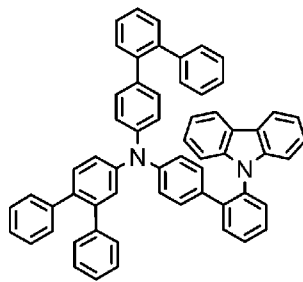
(95)



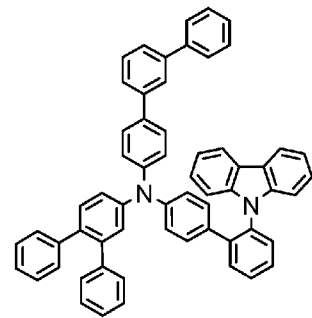
(96)



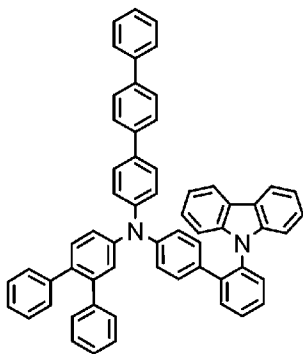
(97)



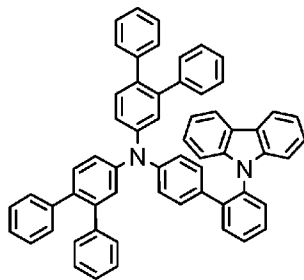
(98)



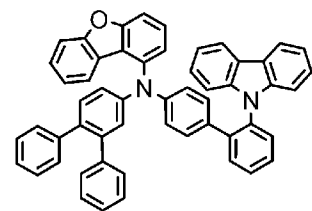
(99)



(100)

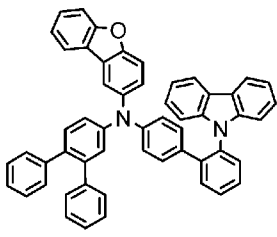


(101)

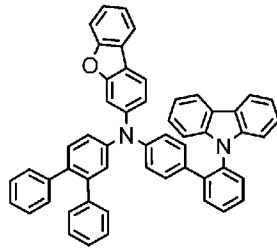


(102)

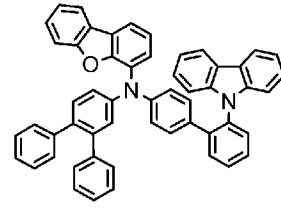
[圖8]



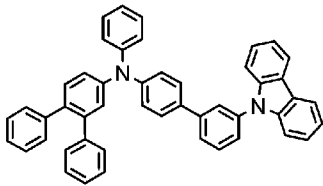
(103)



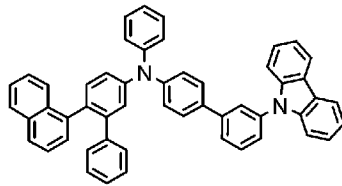
(104)



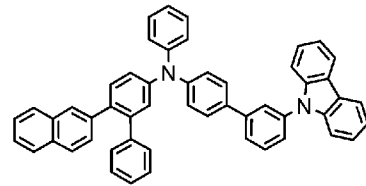
(105)



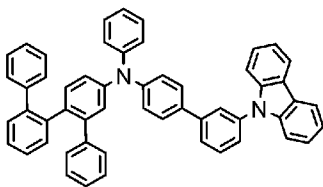
(106)



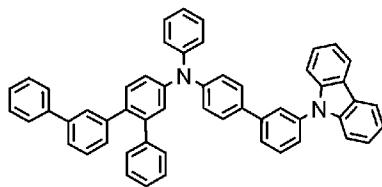
(107)



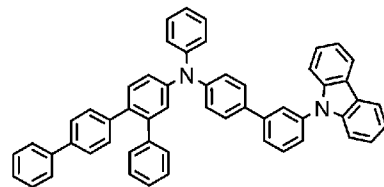
(108)



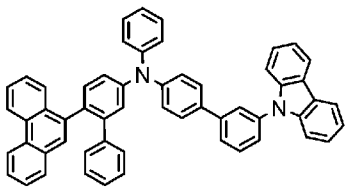
(109)



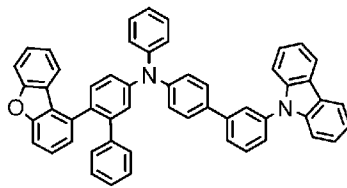
(110)



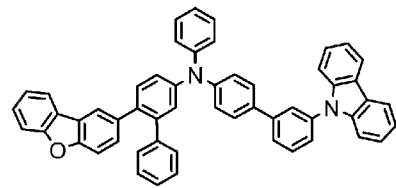
(111)



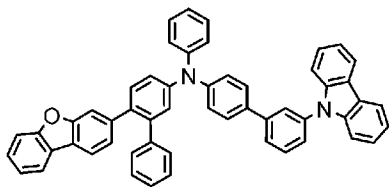
(112)



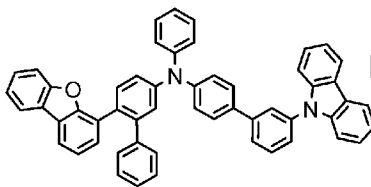
(113)



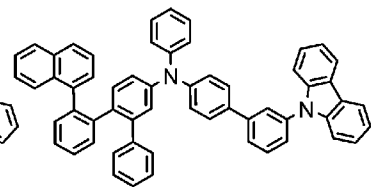
(114)



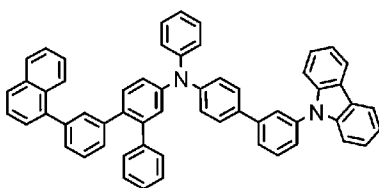
(115)



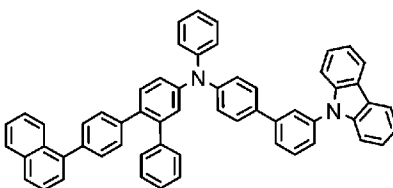
(116)



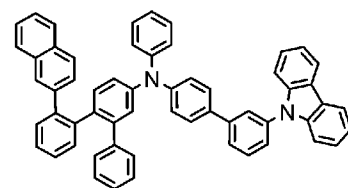
(117)



(118)

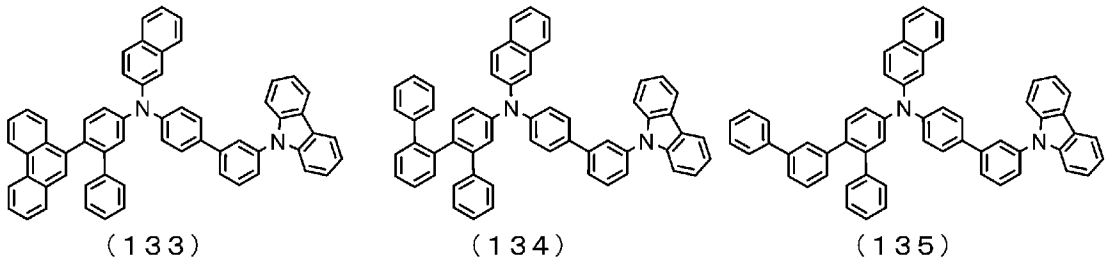
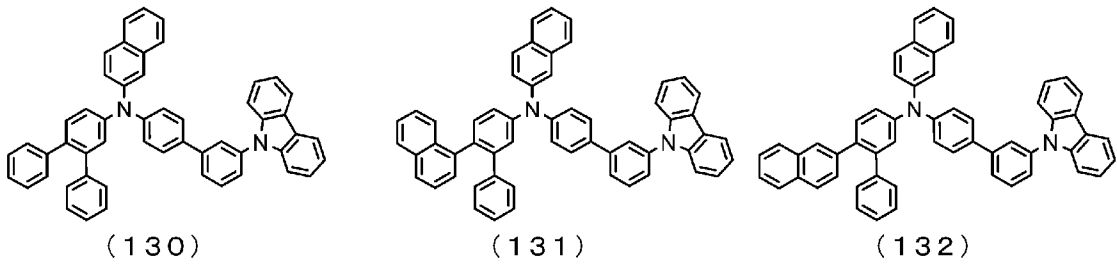
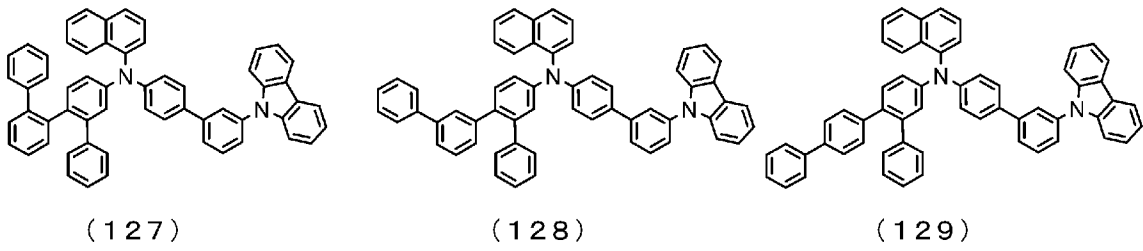
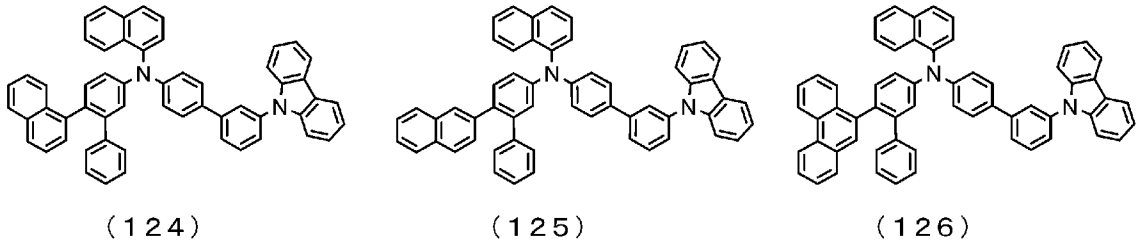
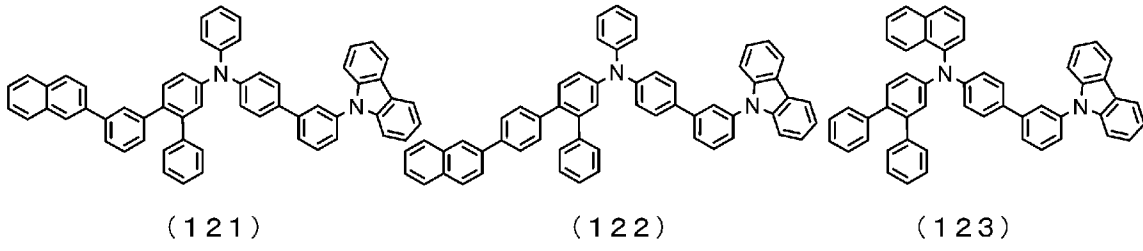


(119)

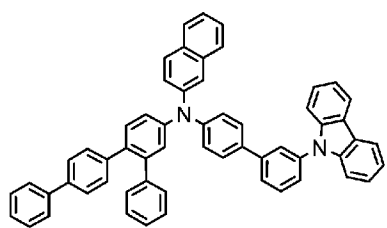


(120)

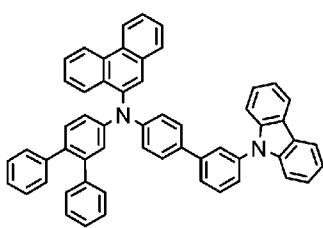
[図9]



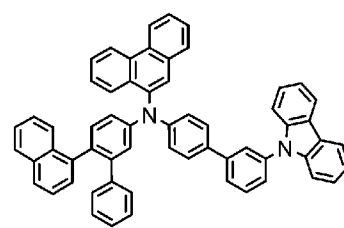
[圖10]



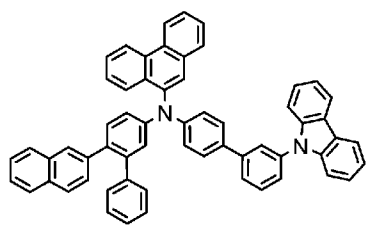
(136)



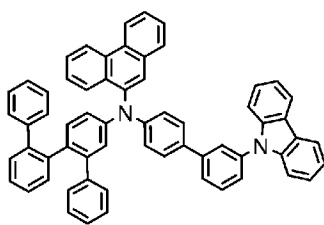
(137)



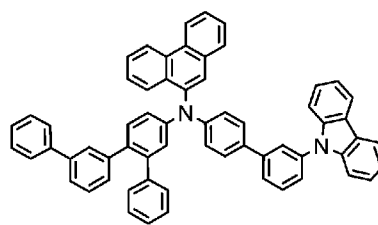
(138)



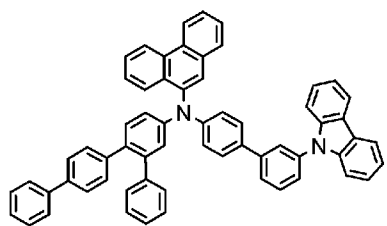
(139)



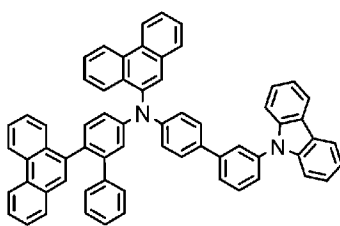
(140)



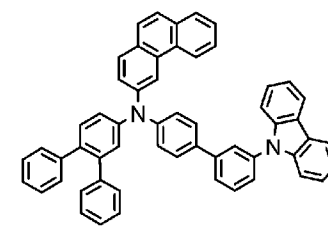
(141)



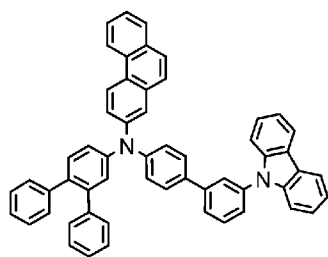
(142)



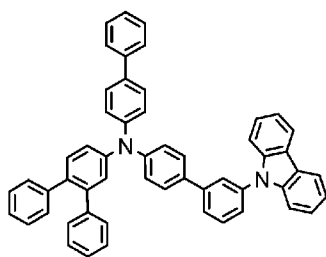
(143)



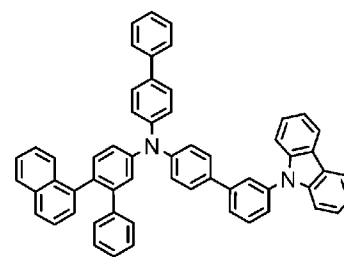
(144)



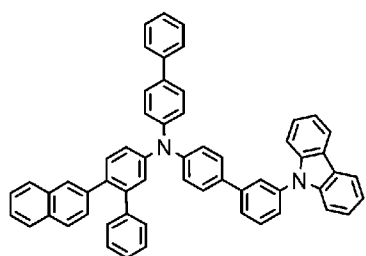
(145)



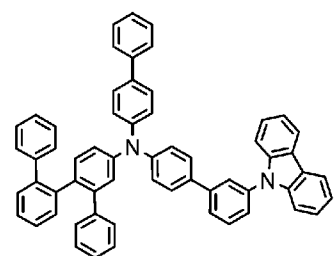
(146)



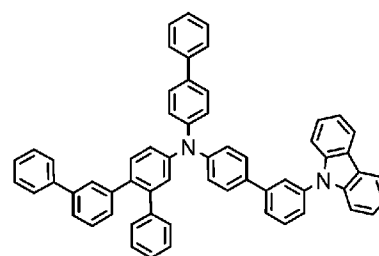
(147)



(148)

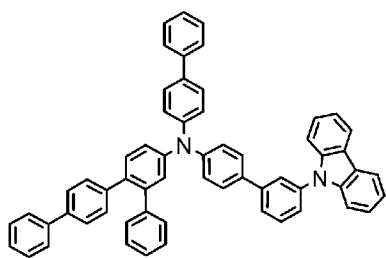


(149)

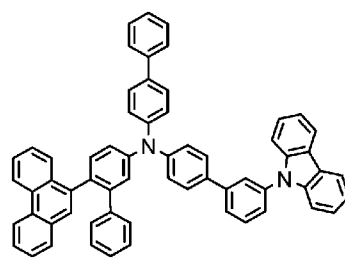


(150)

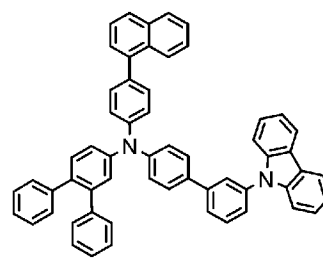
[図11]



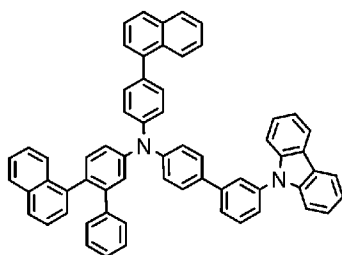
(151)



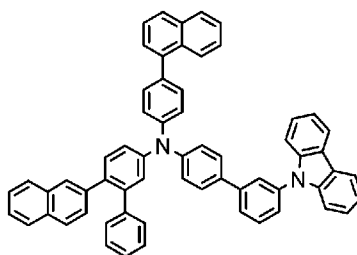
(152)



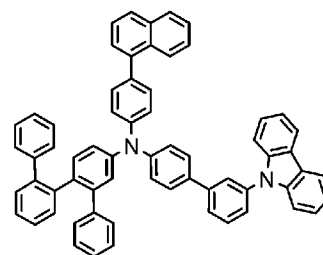
(153)



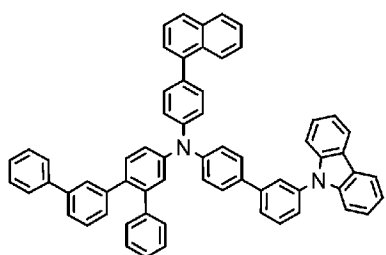
(154)



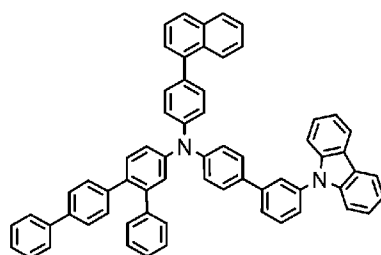
(155)



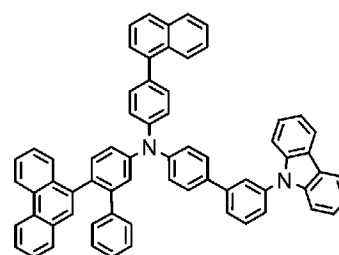
(156)



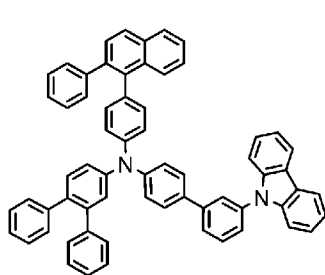
(157)



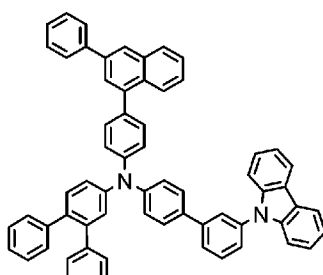
(158)



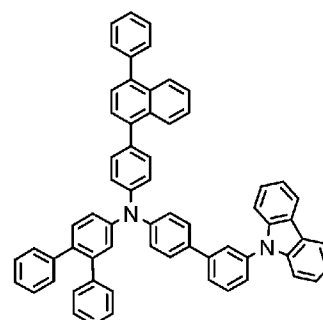
(159)



(160)

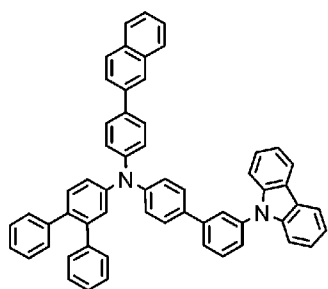


(161)

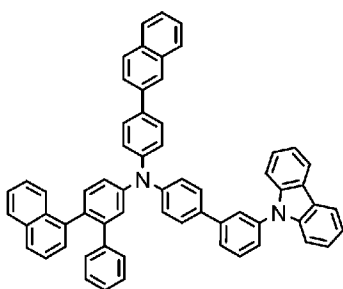


(162)

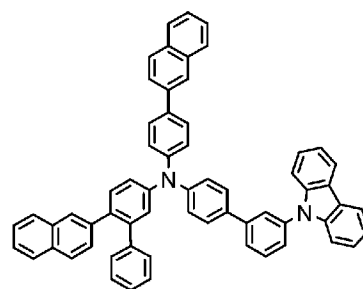
[圖12]



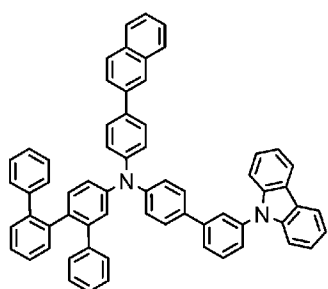
(163)



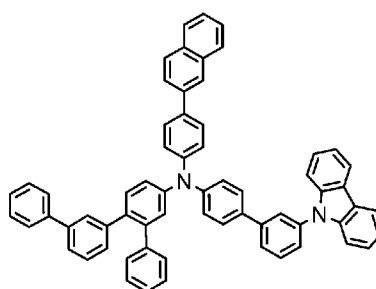
(164)



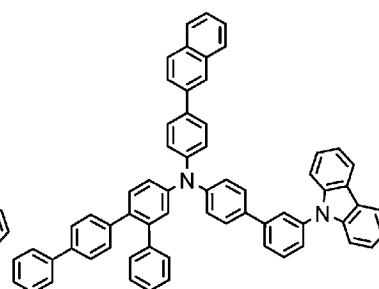
(165)



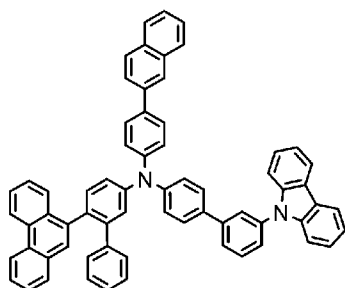
(166)



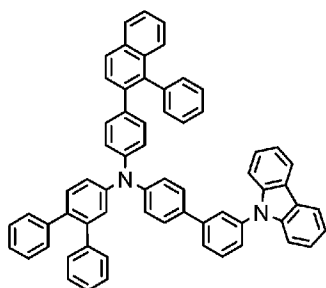
(167)



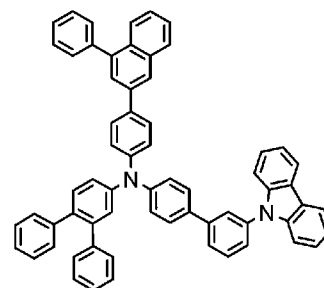
(168)



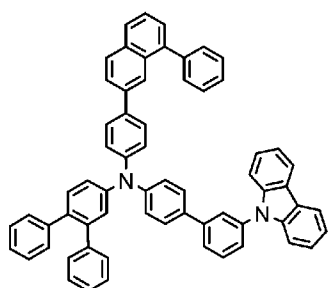
(169)



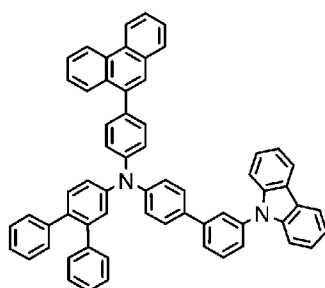
(170)



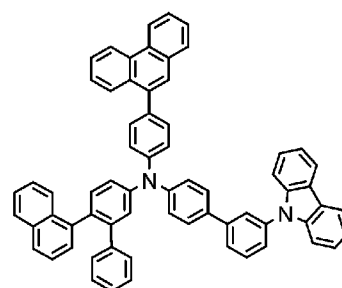
(171)



(172)

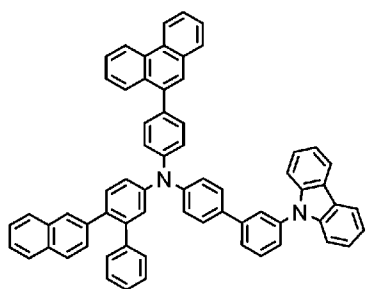


(173)

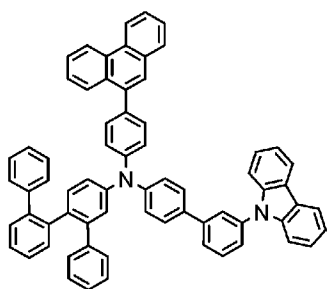


(174)

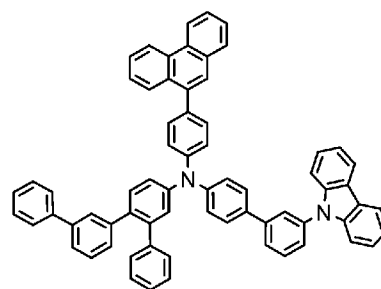
[圖13]



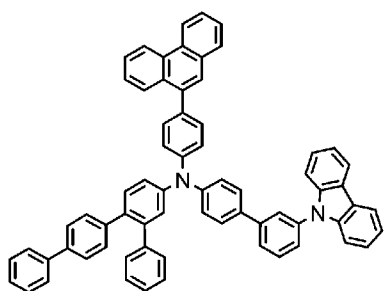
(175)



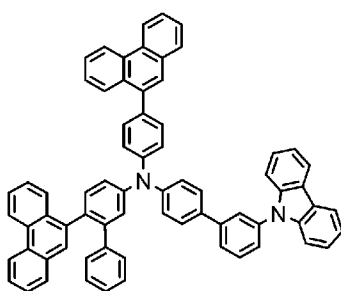
(176)



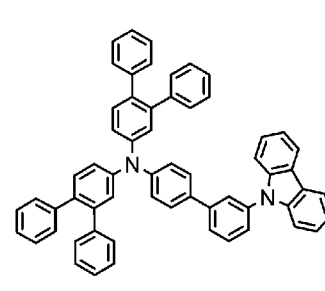
(177)



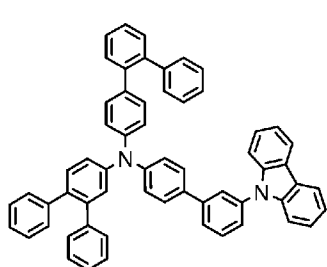
(178)



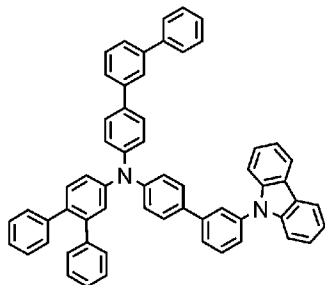
(179)



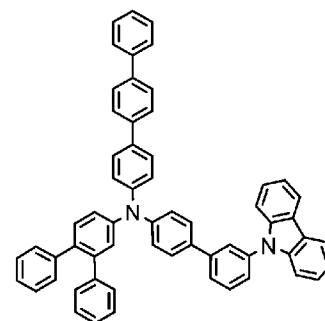
(180)



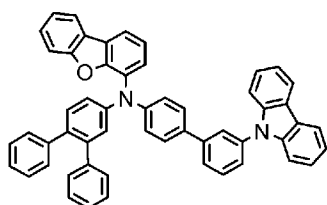
(181)



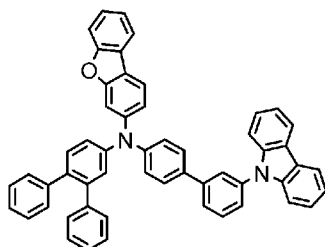
(182)



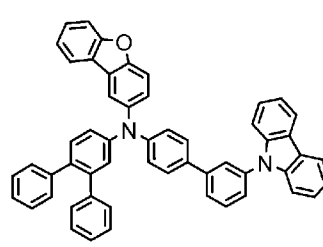
(183)



(184)

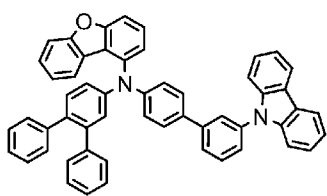


(185)

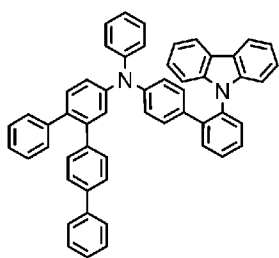


(186)

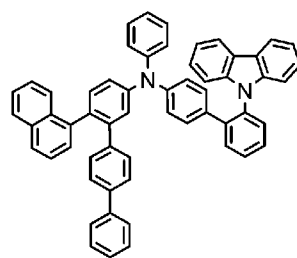
[図14]



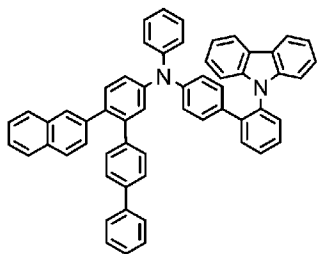
(187)



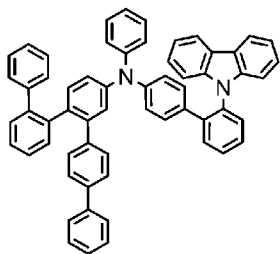
(188)



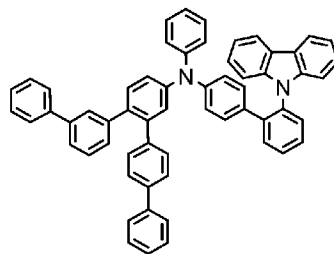
(189)



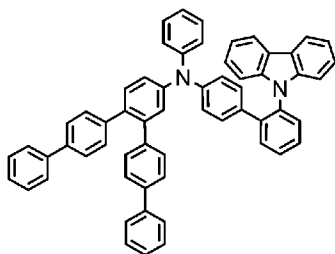
(190)



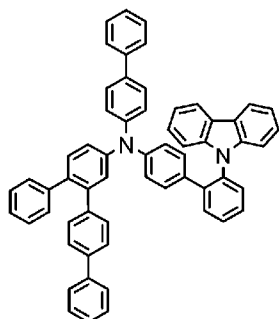
(191)



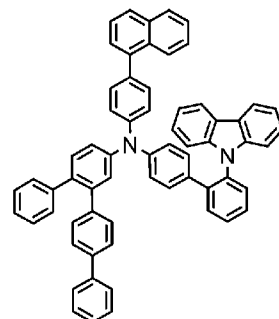
(192)



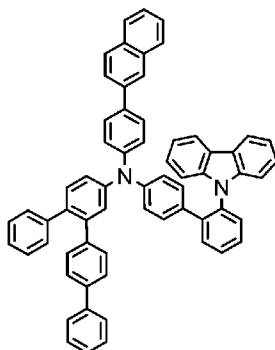
(193)



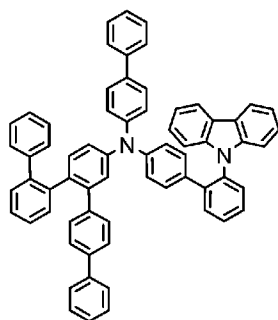
(194)



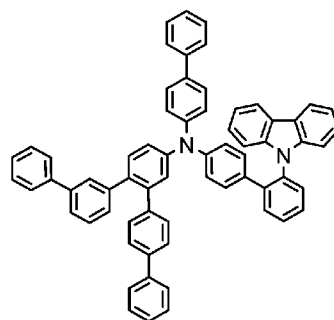
(195)



(196)

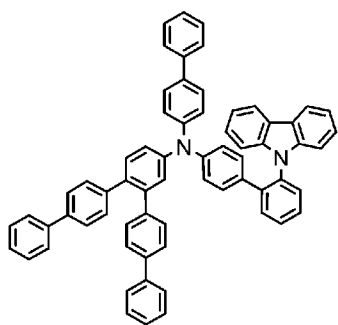


(197)

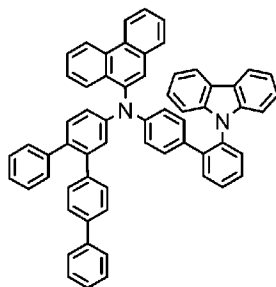


(198)

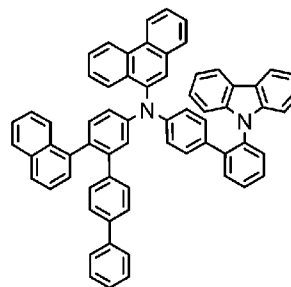
[圖15]



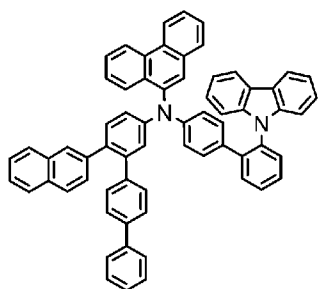
(199)



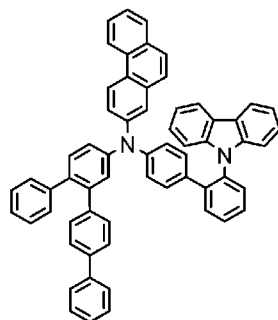
(200)



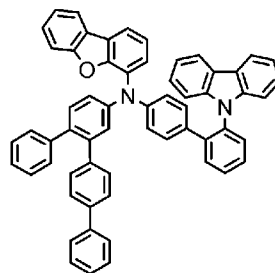
(201)



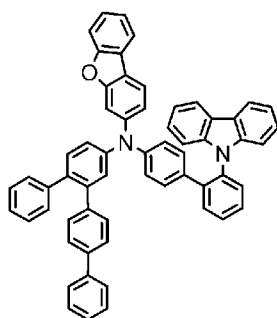
(202)



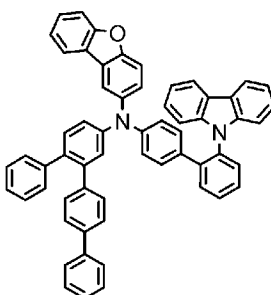
(203)



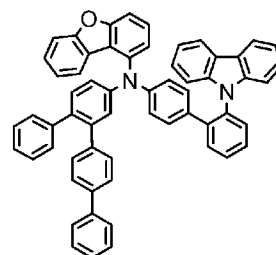
(204)



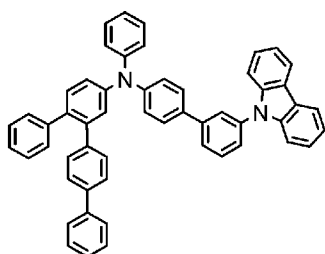
(205)



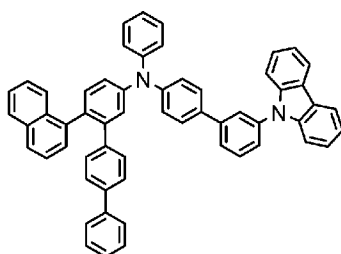
(206)



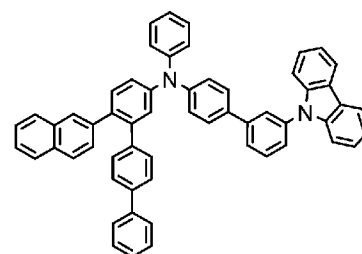
(207)



(208)

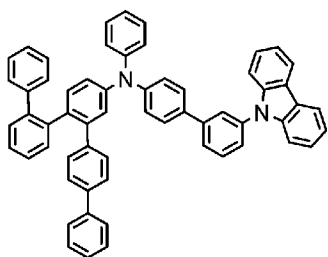


(209)

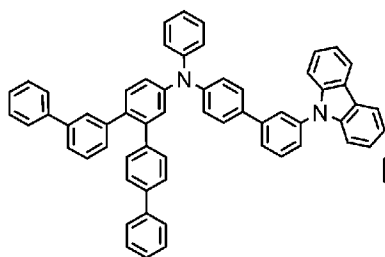


(210)

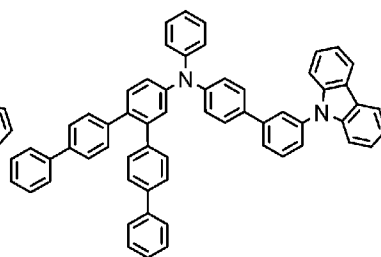
[圖16]



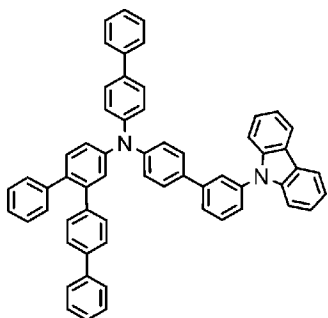
(211)



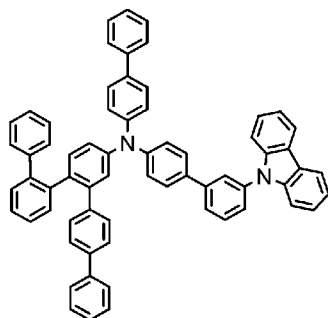
(212)



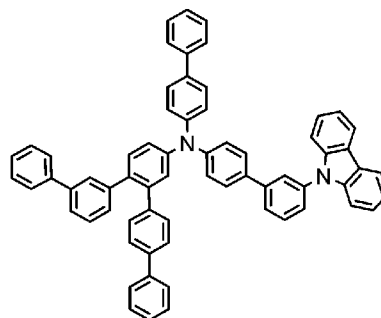
(213)



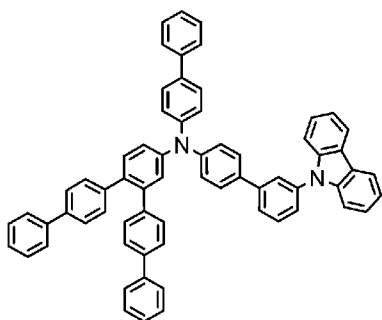
(214)



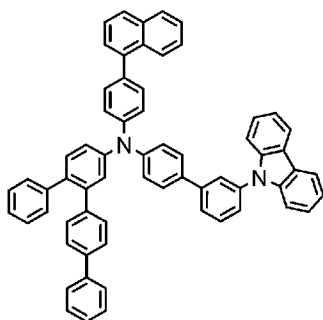
(215)



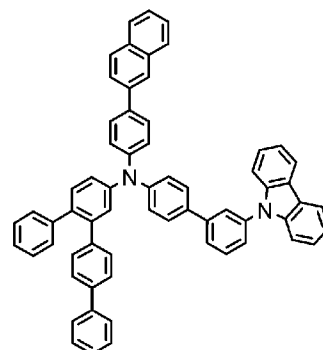
(216)



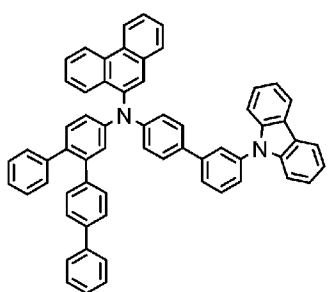
(217)



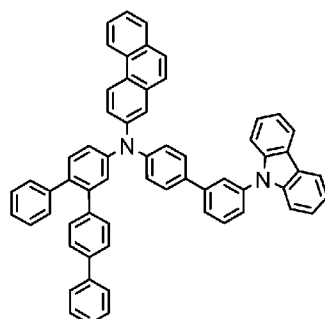
(218)



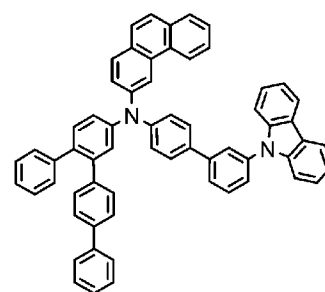
(219)



(220)

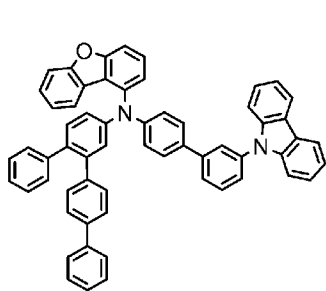


(221)

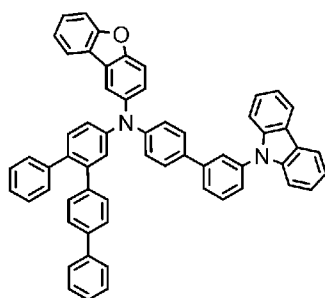


(222)

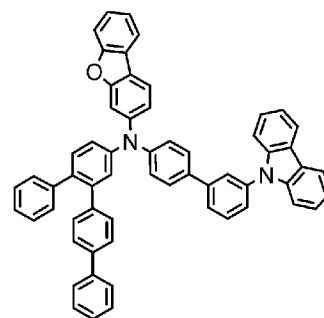
[圖17]



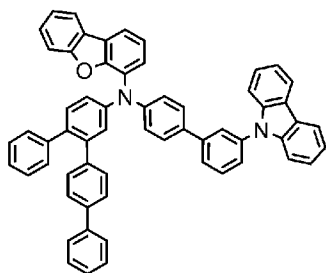
(223)



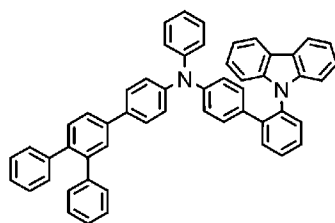
(224)



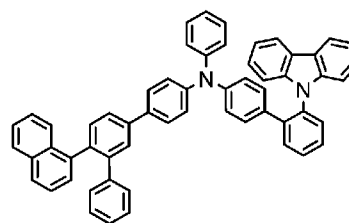
(225)



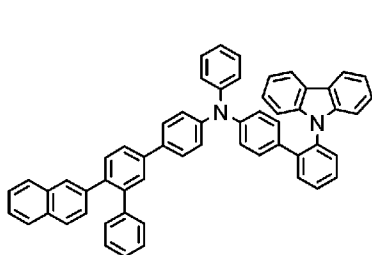
(226)



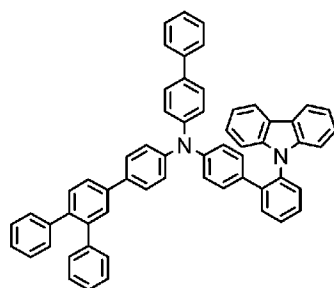
(227)



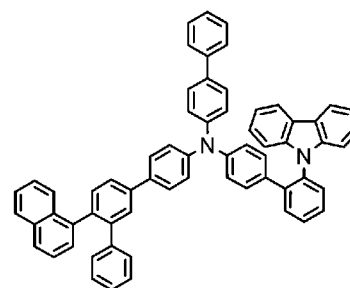
(228)



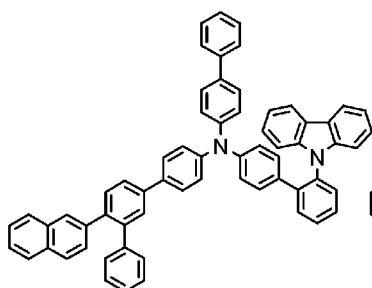
(229)



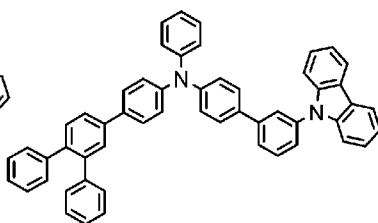
(230)



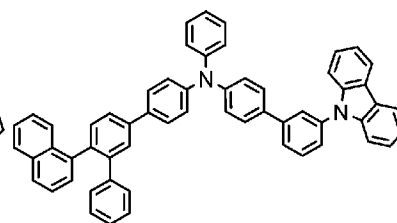
(231)



(232)

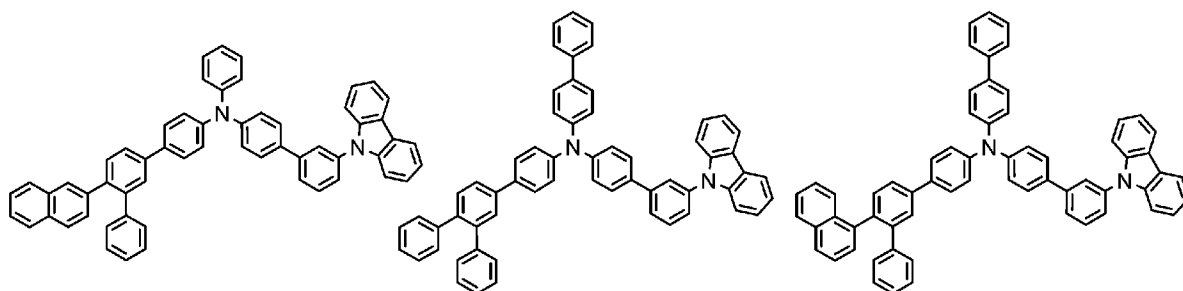


(233)



(234)

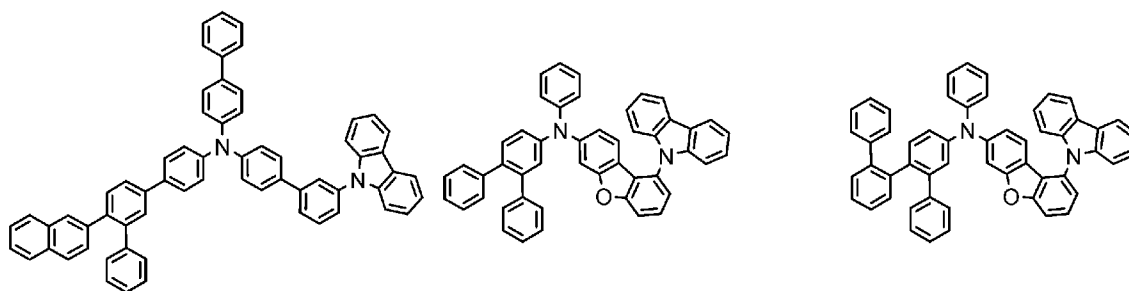
[圖18]



(235)

(236)

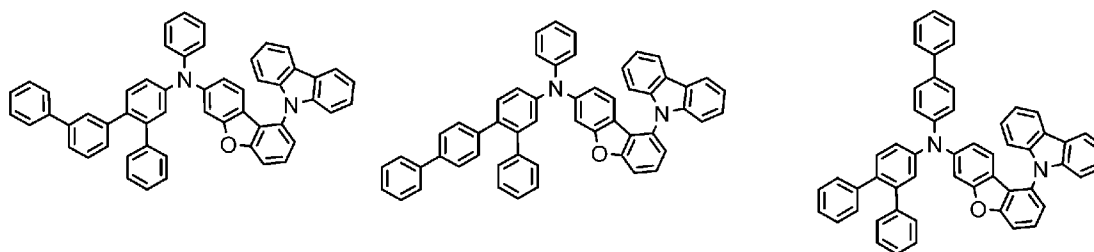
(237)



(238)

(239)

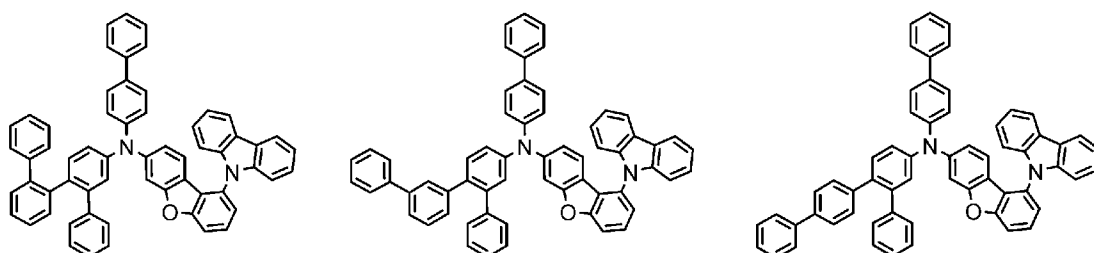
(240)



(241)

(242)

(243)

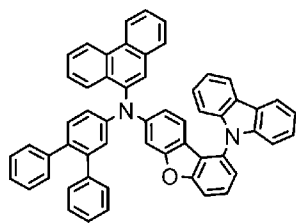


(244)

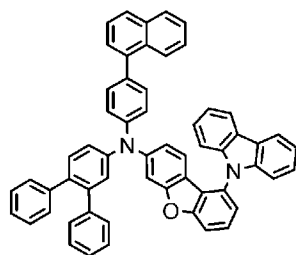
(245)

(246)

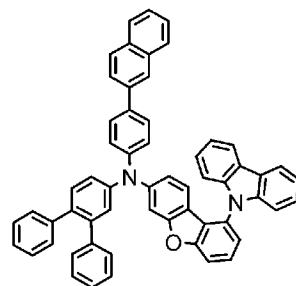
[圖19]



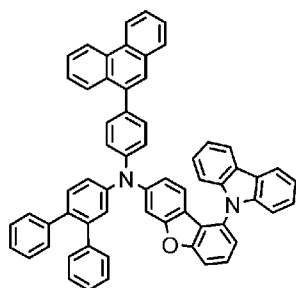
(247)



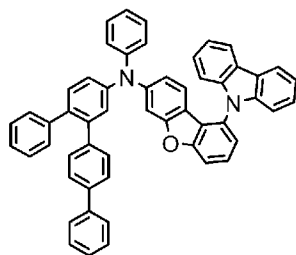
(248)



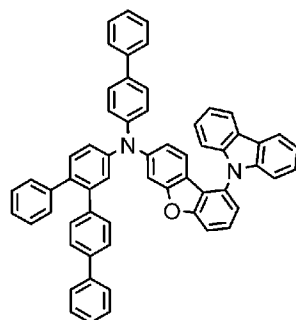
(249)



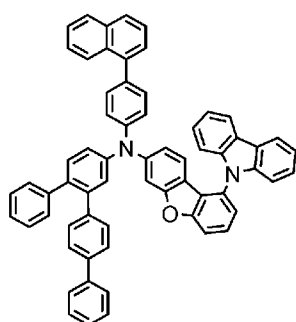
(250)



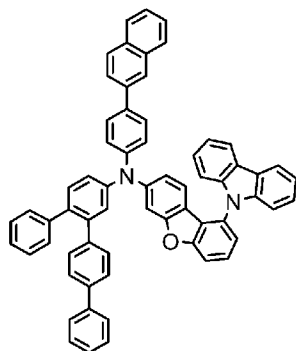
(251)



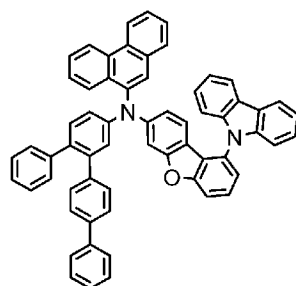
(252)



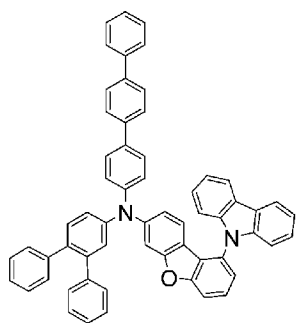
(253)



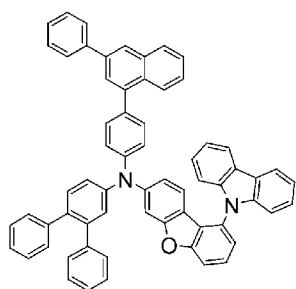
(254)



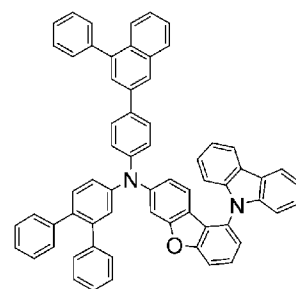
(255)



(256)

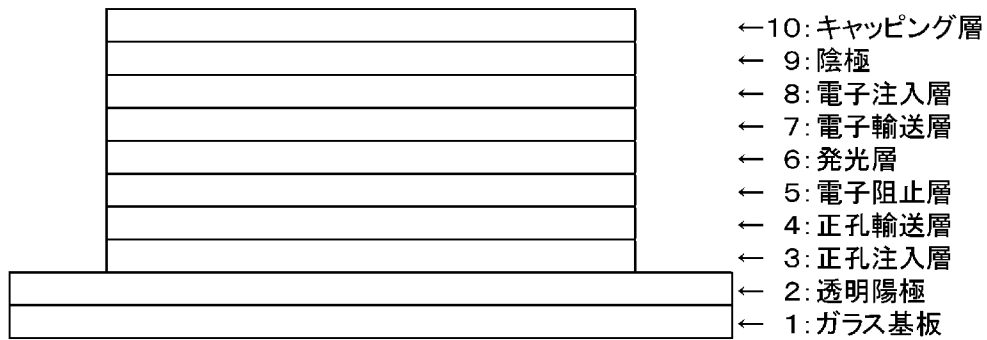


(257)



(258)

[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07D 209/86</i>(2006.01)i; <i>C07D 405/04</i>(2006.01)i; <i>C07D 405/12</i>(2006.01)i; <i>H10K 50/11</i>(2023.01)i; <i>H10K 50/15</i>(2023.01)i; <i>H10K 50/17</i>(2023.01)i; <i>H10K 50/18</i>(2023.01)i; <i>H10K 59/10</i>(2023.01)i; <i>H10K 85/60</i>(2023.01)i FI: C07D209/86 CSP; H10K50/11; H10K50/17; H10K50/18; H10K50/15; H10K59/10; H10K85/60; C07D405/12; C07D405/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D209/86; C07D405/04; C07D405/12; H10K50/11; H10K50/15; H10K50/17; H10K50/18; H10K59/10; H10K85/60		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
X	CN 115093402 A (JILIN OPTICAL AND ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 23 September 2022 (2022-09-23) claims, paragraphs [0001]-[0026], examples	1-10
X	KR 10-2017-0136842 A (LG CHEM, LTD.) 12 December 2017 (2017-12-12) claims, paragraphs [0001]-[0143], examples	1-10
X	CN 113563316 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 October 2021 (2021-10-29) claims, paragraphs [0001]-[0046], examples	1-10
X	CN 111675701 A (NANJING TOPTO SEMICONDUCTOR MATERIAL CO., LTD.) 18 September 2020 (2020-09-18) claims, paragraphs [0001]-[0043], examples	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 10 June 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012082

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113135903 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 July 2021 (2021-07-20) claims, paragraphs [0001]-[0051], examples	1-10
X	CN 115626915 A (JILIN OPTICAL AND ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 20 January 2023 (2023-01-20) claims, paragraphs [0001]-[0059], examples	1-10
X	CN 112552225 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 March 2021 (2021-03-26) claims, paragraphs [0001]-[0043], examples	1-10
X	CN 113416164 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 September 2021 (2021-09-21) claims, paragraphs [0001]-[0294], examples	1-10
X	CN 113563253 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 October 2021 (2021-10-29) claims, paragraphs [0001]-[0207], examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/012082

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 115093402	A 23 September 2022	(Family: none)	
KR 10-2017-0136842	A 12 December 2017	CN 107459478 A	
CN 113563316	A 29 October 2021	(Family: none)	
CN 111675701	A 18 September 2020	(Family: none)	
CN 113135903	A 20 July 2021	(Family: none)	
CN 115626915	A 20 January 2023	(Family: none)	
CN 112552225	A 26 March 2021	(Family: none)	
CN 113416164	A 21 September 2021	(Family: none)	
CN 113563253	A 29 October 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07D 209/86(2006.01)i; C07D 405/04(2006.01)i; C07D 405/12(2006.01)i; H10K 50/11(2023.01)i; H10K 50/15(2023.01)i; H10K 50/17(2023.01)i; H10K 50/18(2023.01)i; H10K 59/10(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i</p> <p>FI: C07D209/86 CSP; H10K50/11; H10K50/17; H10K50/18; H10K50/15; H10K59/10; H10K85/60; C07D405/12; C07D405/04</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07D209/86; C07D405/04; C07D405/12; H10K50/11; H10K50/15; H10K50/17; H10K50/18; H10K59/10; H10K85/60</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2024年	日本国実用新案登録公報	1996-2024年	日本国登録実用新案公報	1994-2024年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2024年																
日本国実用新案登録公報	1996-2024年																
日本国登録実用新案公報	1994-2024年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 115093402 A (JILIN OPTICAL AND ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 23.09.2022 (2022-09-23) 請求の範囲,段落[0001]-[0026],実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2017-0136842 A (LG CHEM, LTD.) 12.12.2017 (2017-12-12) 請求の範囲,段落[0001]-[0143],実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113563316 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 29.10.2021 (2021-10-29) 請求の範囲,段落[0001]-[0046],実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111675701 A (NANJING TOPTO SEMICONDUCTOR MATERIAL CO., LTD.) 18.09.2020 (2020-09-18) 請求の範囲,段落[0001]-[0043],実施例</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	X	CN 115093402 A (JILIN OPTICAL AND ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 23.09.2022 (2022-09-23) 請求の範囲,段落[0001]-[0026],実施例	1-10	X	KR 10-2017-0136842 A (LG CHEM, LTD.) 12.12.2017 (2017-12-12) 請求の範囲,段落[0001]-[0143],実施例	1-10	X	CN 113563316 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 29.10.2021 (2021-10-29) 請求の範囲,段落[0001]-[0046],実施例	1-10	X	CN 111675701 A (NANJING TOPTO SEMICONDUCTOR MATERIAL CO., LTD.) 18.09.2020 (2020-09-18) 請求の範囲,段落[0001]-[0043],実施例	1-10
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															
X	CN 115093402 A (JILIN OPTICAL AND ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 23.09.2022 (2022-09-23) 請求の範囲,段落[0001]-[0026],実施例	1-10															
X	KR 10-2017-0136842 A (LG CHEM, LTD.) 12.12.2017 (2017-12-12) 請求の範囲,段落[0001]-[0143],実施例	1-10															
X	CN 113563316 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 29.10.2021 (2021-10-29) 請求の範囲,段落[0001]-[0046],実施例	1-10															
X	CN 111675701 A (NANJING TOPTO SEMICONDUCTOR MATERIAL CO., LTD.) 18.09.2020 (2020-09-18) 請求の範囲,段落[0001]-[0043],実施例	1-10															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.06.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.06.2024</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>宮田 透 4P 4863</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3492</p>																

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
X	CN 113135903 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 20.07.2021 (2021 - 07 - 20) 請求の範囲,段落[0001]-[0051],実施例	1-10
X	CN 115626915 A (JILIN OPTICAL AND ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 20.01.2023 (2023 - 01 - 20) 請求の範囲,段落[0001]-[0059],実施例	1-10
X	CN 112552225 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 26.03.2021 (2021 - 03 - 26) 請求の範囲,段落[0001]-[0043],実施例	1-10
X	CN 113416164 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 21.09.2021 (2021 - 09 - 21) 請求の範囲,段落[0001]-[0294],実施例	1-10
X	CN 113563253 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 29.10.2021 (2021 - 10 - 29) 請求の範囲,段落[0001]-[0207],実施例	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/012082

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 115093402 A	23.09.2022	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
KR 10-2017-0136842 A	12.12.2017	CN 107459478 A	
-----	-----	-----	-----
CN 113563316 A	29.10.2021	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
CN 111675701 A	18.09.2020	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
CN 113135903 A	20.07.2021	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
CN 115626915 A	20.01.2023	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
CN 112552225 A	26.03.2021	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
CN 113416164 A	21.09.2021	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----
CN 113563253 A	29.10.2021	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----