

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6954123号
(P6954123)

(45) 発行日 令和3年10月27日 (2021. 10. 27)

(24) 登録日 令和3年10月4日 (2021. 10. 4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 233/65 (2006. 01)

C O 7 C 233/65 C S P

C O 7 C 231/02 (2006. 01)

C O 7 C 231/02

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

C O 9 K 11/06 6 9 0

C O 7 D 209/56 (2006. 01)

C O 7 D 209/56

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

H O 5 B 33/14

A

請求項の数 15 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-561119 (P2017-561119)

(86) (22) 出願日 平成29年1月11日 (2017. 1. 11)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2017/000545

(87) 国際公開番号 W02017/122649

(87) 国際公開日 平成29年7月20日 (2017. 7. 20)

審査請求日 令和1年11月22日 (2019. 11. 22)

(31) 優先権主張番号 特願2016-5375 (P2016-5375)

(32) 優先日 平成28年1月14日 (2016. 1. 14)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003986

日産化学株式会社

東京都中央区日本橋二丁目5番1号

(74) 代理人 110002240

特許業務法人英明国際特許事務所

(72) 発明者 中澤 太一

千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内

(72) 発明者 遠藤 歳幸

千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内

審査官 田ノ上 拓自

最終頁に続く

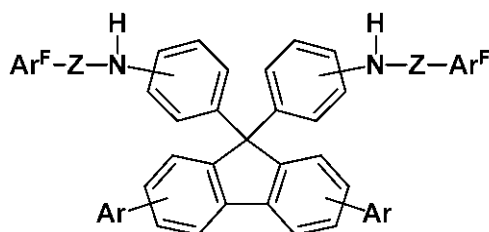
(54) 【発明の名称】 フッ素原子含有化合物及びその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表されるフッ素原子含有化合物。

【化1】



(1)

[式中、Zは、下記式(2)～(7)のいずれかで表される基を表し；

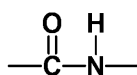
【化2】



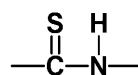
(2)



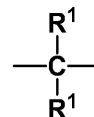
(3)



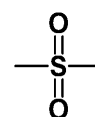
(4)



(5)



(6)

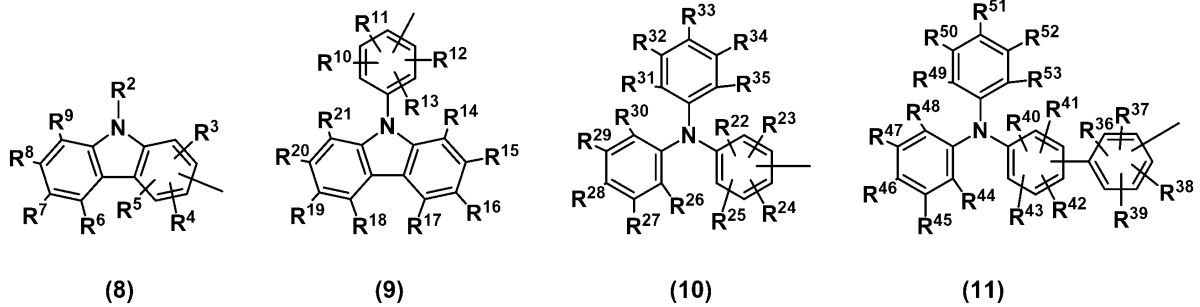


(7)

(式中、R¹は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。)

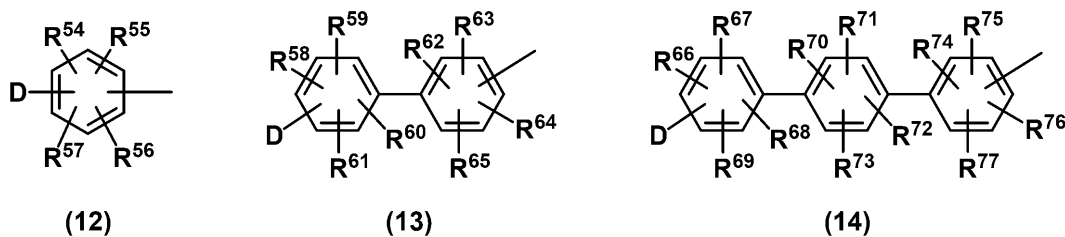
Arは、下記式(8)～(11)で表される基を表し；

【化 3】



(式 (8) 中、 R^2 は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基；シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基若しくは炭素数 1～20 のハロアルキル基が置換してもよい炭素数 6～20 のアリール基；又は下記式 (12)～(14)

【化 4】



で表される基を表し、式中、D は、各々のアリール基がそれぞれ独立に炭素数 6～20 のアリール基であるジアリールアミノ基を表し、式 (8)～(14) 中、 $R^3 \sim R^{77}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 1～20 のハロアルキル基を表す。)

Ar^F は、シアノ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のフルオロアルキル基若しくは炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数 6～20 のフルオロアリール基；炭素数 1～20 のフルオロアルキル基、炭素数 3～20 のフルオロシクロアルキル基、炭素数 4～20 のフルオロビシクロアルキル基、炭素数 2～20 のフルオロアルケニル基若しくは炭素数 2～20 のフルオロアルキニル基で置換されるとともに、シアノ基、ハロゲン原子若しくは炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数 6～20 のアリール基を表す。]

【請求項 2】

Ar^F が、シアノ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のフルオロアルキル基若しくは炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、3 以上のフッ素原子で置換されたフェニル基、又は 2-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-エトキシ-3-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2,4,6-トリ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(ペンタフルオロエチル)フェニル基、4-(3,3,3-トリフルオロプロピル)フェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、4-(パーフルオロビニル)フェニル基、4-(パーフルオロプロペニル)フェニル基若しくは 4-(パーフルオロブテニル)フェニル基である請求項 1 記載のフッ素原子含有化合物。

【請求項 3】

Z が、式 (2)～(5) 及び (7) のいずれかで表される基である請求項 1 又は 2 記載

10

20

30

40

50

のフッ素原子含有化合物。

【請求項 4】

Z が、式 (2) で表される基である請求項 3 記載のフッ素原子含有化合物。

【請求項 5】

R^2 が、フェニル基である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のフッ素原子含有化合物。

【請求項 6】

$R^3 \sim R^{77}$ が、水素原子である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載のフッ素原子含有化合物。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載のフッ素原子含有化合物からなる電荷輸送性物質。

10

【請求項 8】

請求項 7 記載の電荷輸送性物質及び有機溶媒を含む電荷輸送性ワニス。

【請求項 9】

更に、フッ素原子を含有しない電荷輸送性物質を含む請求項 8 記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 10】

更に、ドーパントを含む請求項 8 又は 9 記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 11】

請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項記載の電荷輸送性ワニスを用いて作製される電荷輸送性薄膜。

20

【請求項 12】

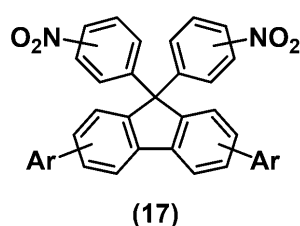
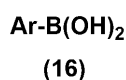
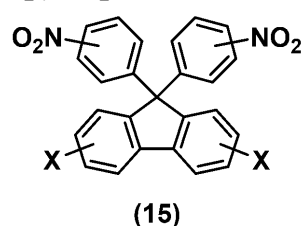
請求項 11 記載の電荷輸送性薄膜を備える有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】

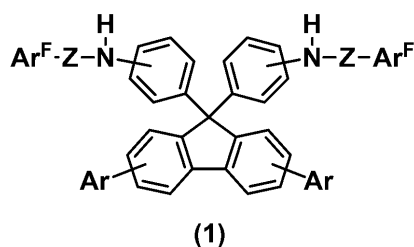
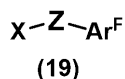
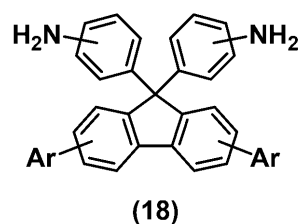
式 (15) で表される化合物及び式 (16) で表される化合物を反応させて式 (17) で表される中間体を得る工程、

式 (17) で表される中間体を還元して式 (18) で表される中間体を得る工程、及び式 (18) で表される中間体と式 (19) で表されるハロゲン化物とを反応させる工程を含む下記式 (1) で表されるフッ素原子含有化合物の製造方法。

【化 5】



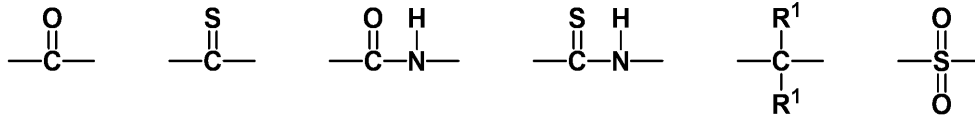
30



40

[式中、Z は、下記式 (2) ～ (7) のいずれかで表される基を表し；

【化 6】

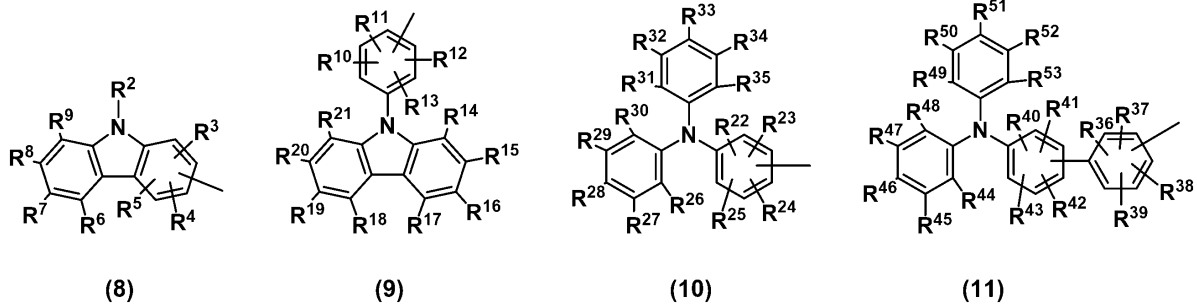


(2) (3) (4) (5) (6) (7)

(式中、 R^1 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。)

Ar は、下記式 (8) ～ (11) で表される基を表し；

【化 7】



(8)

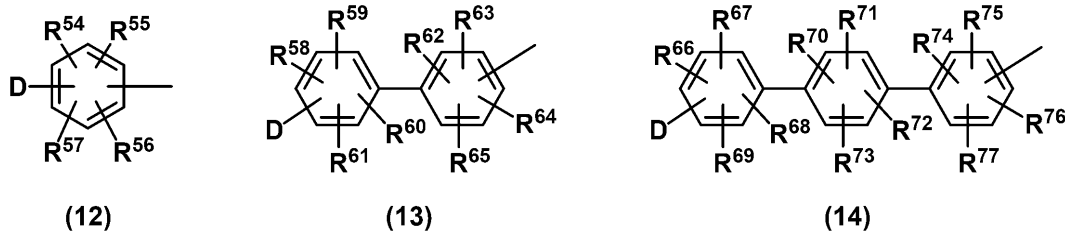
(9)

(10)

(11)

(式中、 R^2 は、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基；シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基若しくは炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基が置換してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基；又は下記式 (12) ～ (14)

【化 8】



(12)

(13)

(14)

で表される基を表し、式中、Dは、各々のアリール基がそれぞれ独立に炭素数 6 ～ 20 のアリール基であるジアリールアミノ基を表し、式 (8) ～ (14) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{77}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基を表す。)

Ar^Fは、シアノ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のフルオロアルキル基若しくは炭素数 1 ～ 20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数 6 ～ 20 のフルオロアリール基；炭素数 1 ～ 20 のフルオロアルキル基、炭素数 3 ～ 20 のフルオロシクロアルキル基、炭素数 4 ～ 20 のフルオロビシクロアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のフルオロアルケニル基若しくは炭素数 2 ～ 20 のフルオロアルキニル基で置換されとともに、シアノ基、ハロゲン原子若しくは炭素数 1 ～ 20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表し；

Xは、ハロゲン原子又は擬ハロゲン基を表す。]

【請求項 1 4】

Zが、式 (2) ～ (5) 及び (7) のいずれかで表される基である請求項 1 3 記載のフッ素原子含有化合物の製造方法。

【請求項 1 5】

Zが、式 (2) で表される基である請求項 1 4 記載のフッ素原子含有化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、フッ素原子含有化合物及びその利用に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、ディスプレイや照明といった分野での実用化が期待されており、低電圧駆動、高輝度、高寿命等を目的として材料や素子構造に関する様々な開発がなされている。

【0003】

有機EL素子の高機能化は、機能分離した機能層の多層積層構造により実現されており、前記機能層を機能別に大別すると、正孔注入・輸送層、発光層、電子注入・輸送層の3種である。これらのうち、正孔注入・輸送層が果たす最も重要な機能とは、外部電源から陽極を通じて注入された正孔キャリアを効率良く発光層に輸送することである。また、正孔キャリアと陰極側から注入された電子キャリアが発光層内で効率良く再結合するためには、発光層から正孔注入・輸送層へ電子キャリアが流れ出るのを防ぐ機能も求められる。

【0004】

有機機能層膜の形成方法は、蒸着法に代表されるドライプロセスとスピンコート法に代表されるウェットプロセスとに大別される。これらのプロセスを比べると、ウェットプロセスの方が大面積に平坦性の高い薄膜を製造可能であり、低コスト化、大面積化に優位性がある。特に、発光層の下層の共通層となり得る正孔注入・輸送層は、ウェットプロセスの実現が強く望まれている。

【0005】

このような事情に鑑み、本発明者らは、各種ウェットプロセスに適用可能であるとともに、有機EL素子の正孔注入層に適用した場合に優れた特性を実現できる薄膜を与える電荷輸送性材料や、それに用いる有機溶媒に対する溶解性の良好な化合物、及び電荷輸送性ワニスを開発してきている（特許文献1～4）。

【0006】

また、有機EL素子の輝度特性に寄与し得ることから、正孔注入層だけでなく正孔輸送層等にもより高い均一性が求められており（特許文献5）、平坦性に優れた電荷輸送性薄膜を与え、更に、その膜上にウェットプロセスによって形成される正孔輸送層や発光層の優れた塗布性をも実現できる材料が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2008/032616号

【特許文献2】国際公開第2008/129947号

【特許文献3】国際公開第2006/025342号

【特許文献4】国際公開第2010/058777号

【特許文献5】特開2008-27646号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、高い正孔輸送性及び高い電子ブロック性を有する薄膜を与え得る化合物及びその利用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】

【0009】

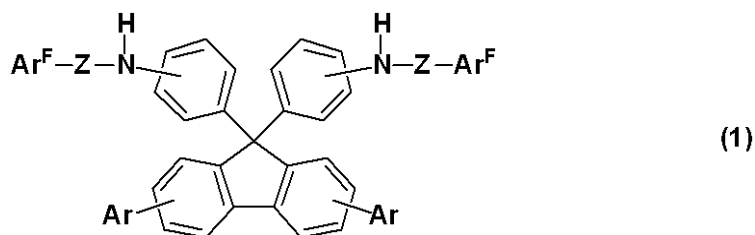
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、所定のフッ素原子含有化合物を用いて得られる薄膜が高い正孔輸送性及び高い電子ブロック性を有することを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

すなわち、本発明は、下記フッ素原子含有化合物及びその利用を提供する。

1. 下記式 (1) で表されるフッ素原子含有化合物。

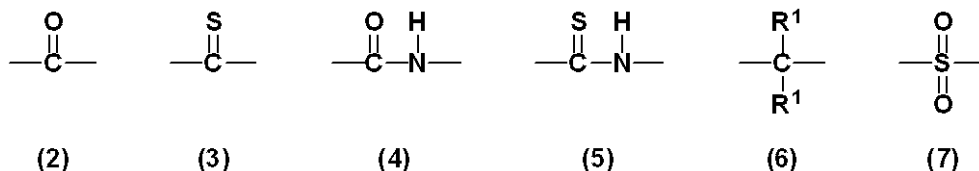
【化 1】



〔式中、Zは、下記式 (2) ~ (7) のいずれかで表される基を表し；

10

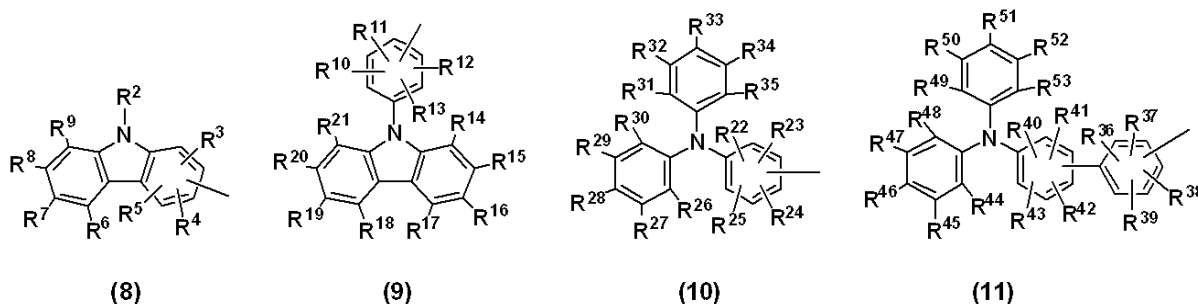
【化 2】



(式中、R¹は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。)

Ar は、それぞれ独立に、下記式 (8) ~ (11) で表される基を表し；

【化 3】

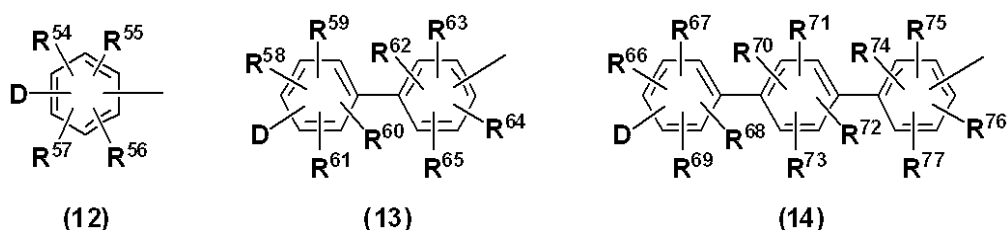


20

(式 (8) 中、R²は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基若しくは炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基が置換してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基；又は下記式 (12) ~ (14)

30

【化 4】



で表される基を表し、式中、Dは、各々のアリール基がそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 20 のアリール基であるジアリールアミノ基を表し、式 (8) ~ (14) 中、R³ ~ R⁷⁷は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基を表す。)

40

Ar^Fは、それぞれ独立に、シアノ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基若しくは炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数 6 ~ 20 のフルオロアリール基；炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のフルオロシクロアルキル基、炭素数 4 ~ 20 のフルオロビシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のフルオロアルケニル基若しくは炭素数 2 ~ 20 のフルオロアルキニル基で置換されるとともに、シアノ基、ハロゲン原子若しくは炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。]

2. Ar^Fが、それぞれ独立に、シアノ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基

50

、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のフルオロアルキル基若しくは炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、3 以上のフッ素原子で置換されたフェニル基、又は 2-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-エトキシ-3-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2,4,6-トリ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(ペンタフルオロエチル)フェニル基、4-(3,3,3-トリフルオロプロピル)フェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、4-(パーフルオロビニル)フェニル基、4-(パーフルオロプロペニル)フェニル基若しくは 4-(パーフルオロブテニル)フェニル基である 1 のフッ素原子含有化合物。

3. $A r^F$ が、同一の基である 1 又は 2 のフッ素原子含有化合物。

4. Z が、式 (2) で表される基である 1～3 のいずれかのフッ素原子含有化合物。

5. R^2 が、フェニル基である 1～4 のいずれかのフッ素原子含有化合物。

6. $R^3 \sim R^{77}$ が、水素原子である 1～5 のいずれかのフッ素原子含有化合物。

7. 1～6 のいずれかのフッ素原子含有化合物からなる電荷輸送性物質。

8. 7 の電荷輸送性物質及び有機溶媒を含む電荷輸送性ワニス。

9. 更に、フッ素原子を含有しない電荷輸送性物質を含む 8 の電荷輸送性ワニス。

10. 更に、ドーパントを含む 8 又は 9 の電荷輸送性ワニス。

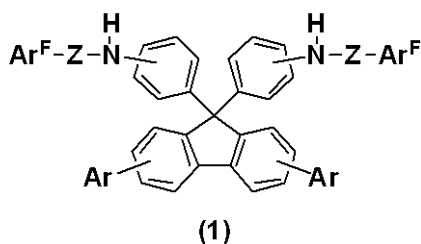
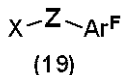
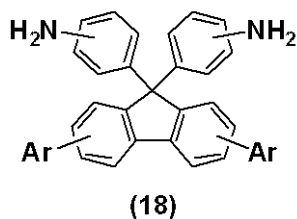
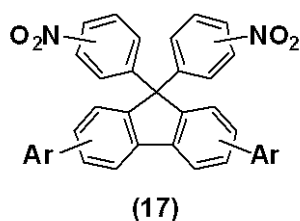
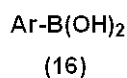
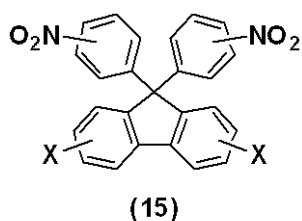
11. 8～10 のいずれかの電荷輸送性ワニスをを用いて作製される電荷輸送性薄膜。

12. 11 の電荷輸送性薄膜を備える有機 EL 素子。

13. 式 (15) で表される化合物及び式 (16) で表される化合物を反応させて式 (17) で表される中間体を得る工程、

式 (17) で表される中間体を還元して式 (18) で表される中間体を得る工程、及び式 (18) で表される中間体と式 (19) で表されるハロゲン化物とを反応させる工程を含む下記式 (1) で表されるフッ素原子含有化合物の製造方法。

【化 5】



(式中、Z、 $A r$ 、 $A r^F$ は、前記と同じ。X は、ハロゲン原子又は擬ハロゲン基を表す。)

【発明の効果】

【0011】

本発明のフッ素原子含有化合物を用いて得られる薄膜は、高い正孔輸送性及び高い電子ブロック性を有する。よって、有機 EL 素子をはじめとした電子デバイス用薄膜として好適に用いることができる。特に、この薄膜を有機 EL 素子の正孔注入層、正孔輸送層、正

10

20

30

40

50

孔注入輸送層に適用することで、輝度特性に優れた有機EL素子を得ることができる。また、本発明のフッ素原子含有化合物を含む電荷輸送性ワニスは、スピンコート法やスリットコート法等、大面積に成膜可能な各種ウェットプロセスを用いた場合でも電荷輸送性に優れた薄膜を再現性よく製造できること、更にその表面の上層材料に使用される溶媒の高い塗れ性を保持しており、近年の有機EL素子の分野における進展にも十分対応できる。

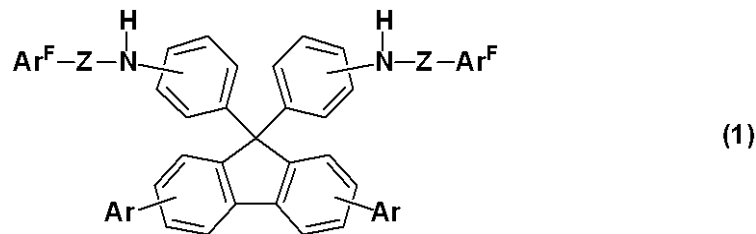
【発明を実施するための形態】

【0012】

[フッ素原子含有化合物]

本発明のフッ素原子含有化合物は、下記式(1)で表されるものである。

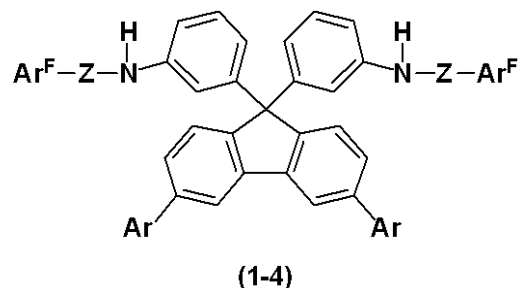
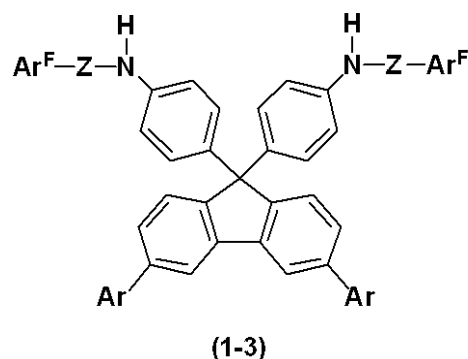
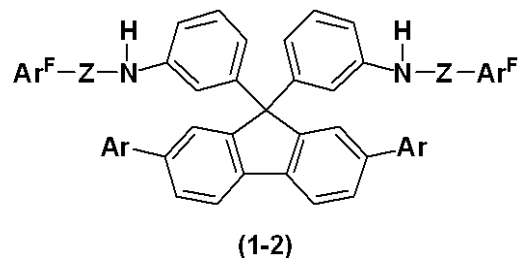
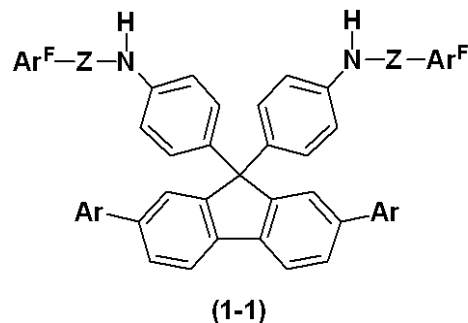
【化6】



【0013】

式(1)で表されるフッ素原子含有化合物としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

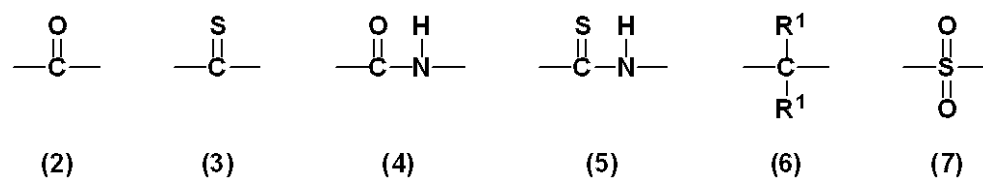
【化7】



【0014】

式(1)中、Zは、下記式(2)～(7)のいずれかで表される基を表す。なお、Zが式(4)又は(5)で表される基の場合、この基に含まれる炭素原子が、式(1)中の窒素原子に隣接する。

【化8】



10

20

30

40

50

【0015】

式(2)～(7)中、 R^1 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表すが、水素原子が好ましい。

【0016】

前記炭素数1～20のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等の炭素数3～20の環状アルキル基が挙げられる。

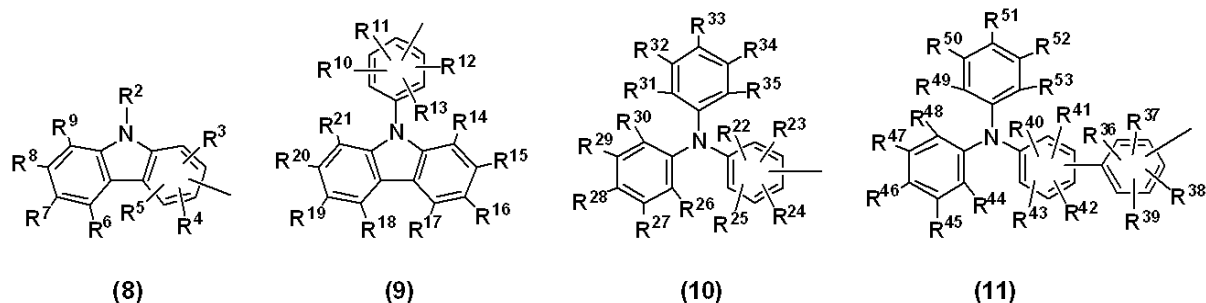
【0017】

Zとしては、式(2)、(3)、(4)、(5)又は(6)で表される基が好ましく、式(2)、(4)又は(6)で表される基がより好ましく、式(2)で表される基がより一層好ましい。

【0018】

式(1)中、Arは、それぞれ独立に、下記式(8)～(11)で表される基を表す。

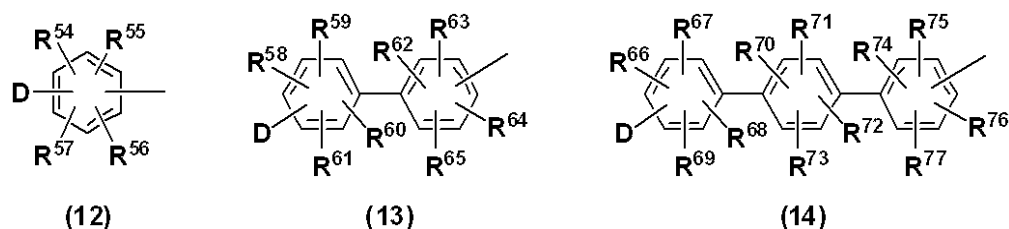
【化9】



【0019】

式(8)中、 R^2 は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基；シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基若しくは炭素数1～20のハロアルキル基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基；又は下記式(12)～(14)で表される基を表す。

【化10】



(式中、Dは、各々のアリール基がそれぞれ独立に炭素数6～20のアリール基であるジアリールアミノ基を表す。 $R^{54} \sim R^{77}$ については後述する。)

【0020】

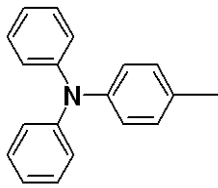
前記炭素数1～20のアルキル基としては、前述したものと同様のものが挙げられる。前記炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられる。前記ジアリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ジアントリルアミノ基、N-フェニル-N-ナフチルアミノ基、N-フェニル-N-アントリルアミノ基、N-ナフチル-N-アントリルアミノ基等が挙げられる。

。

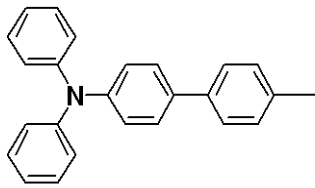
【0021】

式(12)～(14)で表される基としては、下記式(12-1)～(14-1)等で表されるものが好ましい。

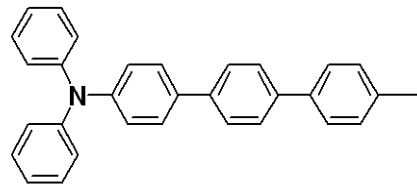
【化11】



(12-1)



(13-1)



(14-1)

10

【0022】

これらのうち、 R^2 としては、水素原子、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、式(12-1)で表される基、式(13-1)で表される基等が好ましく、式(12-1)で表される基、式(13-1)で表される基、フェニル基がより好ましく、フェニル基がより一層好ましい。

【0023】

式(8)～(14)中、 $R^3 \sim R^{77}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のハロアルキル基を表す。前記炭素数1～20のアルキル基としては、前述したものと同様のものが挙げられる。前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。前記ハロアルキル基としては、前記アルキル基の水素原子の一部又は全部が前記ハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。これらのうち、 $R^3 \sim R^{77}$ としては、水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロアルキル基が好ましく、水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基がより好ましく、全て水素原子であることがより一層好ましい。

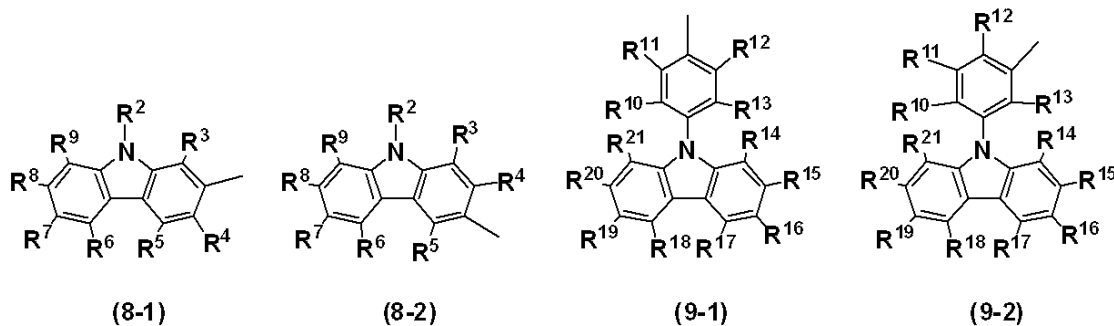
20

【0024】

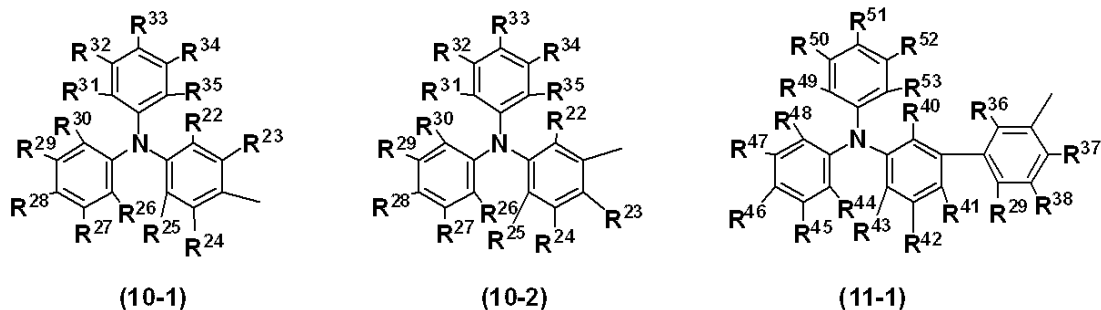
式(8)～(11)で表される基としては以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

30

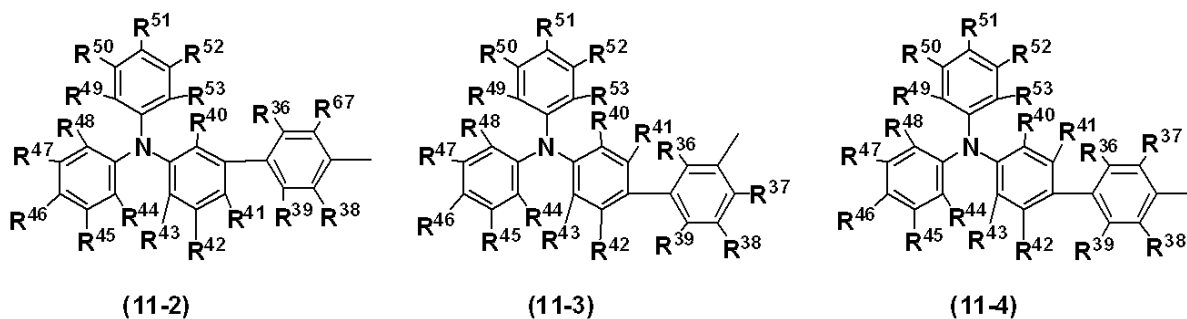
【化 1 2】



10



20

(式中、 $R^2 \sim R^{53}$ は、前記と同じ。)

30

【0025】

式(1)中、 Ar^F は、それぞれ独立に、シアノ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のフルオロアルキル基若しくは炭素数1~20のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数6~20のフルオロアリール基；炭素数1~20のフルオロアルキル基、炭素数3~20のフルオロシクロアルキル基、炭素数4~20のフルオロビシクロアルキル基、炭素数2~20のフルオロアルケニル基若しくは炭素数2~20のフルオロアルキニル基で置換されるとともに、シアノ基、ハロゲン原子若しくは炭素数1~20のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数6~20のアリール基を表す。

【0026】

40

前記フルオロアリール基は、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されたアリール基であれば特に限定されないが、例えば、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、2,3,4-トリフルオロフェニル基、2,3,5-トリフルオロフェニル基、2,3,6-トリフルオロフェニル基、2,4,5-トリフルオロフェニル基、2,4,6-トリフルオロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、2,3,4,5-テトラフルオロフェニル基、2,3,4,6-テトラフルオロフェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2-フルオロ-1-ナフチル基、3-フルオロ-1-ナフチル基、4-フルオロ

50

ー1-ナフチル基、6-フルオロ-1-ナフチル基、7-フルオロ-1-ナフチル基、8-フルオロ-1-ナフチル基、4,5-ジフルオロ-1-ナフチル基、5,7-ジフルオロ-1-ナフチル基、5,8-ジフルオロ-1-ナフチル基、5,6,7,8-テトラフルオロ-1-ナフチル基、ヘプタフルオロ-1-ナフチル基、1-フルオロ-2-ナフチル基、5-フルオロ-2-ナフチル基、6-フルオロ-2-ナフチル基、7-フルオロ-2-ナフチル基、5,7-ジフルオロ-2-ナフチル基、ヘプタフルオロ-2-ナフチル基、10-フルオロ-9-アントリル基、ノナフルオロ-1-アントリル基、ノナフルオロ-2-アントリル基、ノナフルオロ-9-アントリル基、9-フルオロ-1-フェナントリル基、1-フルオロ-9-フェナントリル基、2-フルオロ-9-フェナントリル基、ノナフルオロ-1-フェナントリル基、ノナフルオロ-2-フェナントリル基、ノナフルオロ-3-フェナントリル基、ノナフルオロ-9-フェナントリル基等が挙げられる。

10

【0027】

前記フルオロアリール基としては、前記フッ素原子含有化合物の有機溶媒への溶解性、前記フッ素原子含有化合物の原料の入手容易性等のバランスを考慮すると、シアノ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のフルオロアルキル基若しくは炭素数1~20のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、3以上のフッ素原子で置換されたフェニル基が好ましい。

【0028】

前記炭素数1~20のフルオロアルキル基、炭素数3~20のフルオロシクロアルキル基、炭素数4~20のフルオロビシクロアルキル基、炭素数2~20のフルオロアルケニル基若しくは炭素数2~20のフルオロアルキニル基で置換されるとともに、シアノ基、ハロゲン原子若しくは炭素数1~20のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよい、炭素数6~20のアリール基（以下、便宜上、置換されたアリール基ともいう）としては、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子が炭素数1~20のフルオロアルキル基、炭素数3~20のフルオロシクロアルキル基、炭素数4~20のフルオロビシクロアルキル基、炭素数2~20のフルオロアルケニル基又は炭素数2~20のフルオロアルキニル基で置換されたアリール基である限り特に限定されないが、例えば、2-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-エトキシ-3-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、4-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、2,4,6-トリ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(ペンタフルオロエチル)フェニル基、4-(3,3,3-トリフルオロプロピル)フェニル基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、4-(パーフルオロビニル)フェニル基、4-(パーフルオロプロペニル)フェニル基、4-(パーフルオロブテニル)フェニル基等が挙げられる。

20

30

【0029】

前記置換されたアリール基としては、前記フッ素原子含有化合物の有機溶媒への溶解性、前記フッ素原子含有化合物の原料の入手容易性等のバランスを考慮すると、炭素数3~20のフルオロシクロアルキル基、炭素数4~20のフルオロビシクロアルキル基、炭素数2~20のフルオロアルケニル基若しくは炭素数2~20のフルオロアルキニル基で置換されるとともに、シアノ基、ハロゲン原子若しくは炭素数1~20のフルオロアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基（以下、便宜上、置換されたフェニル基ともいう）が好ましく、1~3個のトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基がより好ましく、p-トリフルオロメチルフェニル基がより一層好ましい。

40

【0030】

前記フルオロアルキル基は、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐状のアルキル基であれば特に限定されないが、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、2-フ

50

ルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,2,2,2-テトラフルオロエチル基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、2,3-ジフルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,1,3-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3-トリフルオロプロピル基、2,3,3-トリフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,3-テトラフルオロプロピル基、1,2,2,3-テトラフルオロプロピル基、1,3,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロピル基、1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。

10

【0031】

前記フルオロアルコキシ基としては、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されたアルコキシ基であれば特に限定されないが、例えば、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、1-フルオロエトキシ基、2-フルオロエトキシ基、1,2-ジフルオロエトキシ基、1,1-ジフルオロエトキシ基、2,2-ジフルオロエトキシ基、1,1,2-トリフルオロエトキシ基、1,2,2-トリフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ基、1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ基、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエトキシ基、1-フルオロプロポキシ基、2-フルオロプロポキシ基、3-フルオロプロポキシ基、1,1-ジフルオロプロポキシ基、1,2-ジフルオロプロポキシ基、1,3-ジフルオロプロポキシ基、2,2-ジフルオロプロポキシ基、2,3-ジフルオロプロポキシ基、3,3-ジフルオロプロポキシ基、1,1,2-トリフルオロプロポキシ基、1,1,3-トリフルオロプロポキシ基、1,2,3-トリフルオロプロポキシ基、1,3,3-トリフルオロプロポキシ基、2,2,3-トリフルオロプロポキシ基、2,3,3-トリフルオロプロポキシ基、3,3,3-トリフルオロプロポキシ基、1,1,2,2-テトラフルオロプロポキシ基、1,1,2,3-テトラフルオロプロポキシ基、1,2,2,3-テトラフルオロプロポキシ基、1,3,3,3-テトラフルオロプロポキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ基、2,3,3,3-テトラフルオロプロポキシ基、1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロポキシ基、1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロポキシ基、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロポキシ基、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロポキシ基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロポキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基等が挙げられる。

20

30

【0032】

前記フルオロシクロアルキル基は、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基であれば特に限定されないが、例えば、1-フルオロシクロプロピル基、2-フルオロシクロプロピル基、2,2-ジフルオロシクロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロプロピル基、ペンタフルオロシクロプロピル基、2,2-ジフルオロシクロブチル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロブチル基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブチル基、ヘプタフルオロシクロブチル基、1-フルオロシクロペンチル基、3-フルオロシクロペンチル基、3,3-ジフルオロシクロペンチル基、3,3,4,4-テトラフルオロシクロペンチル基、ノナフルオロシクロペンチル基、1-フルオロシクロヘキシル基、2-フルオロシクロヘキシル基、4-フルオロシクロヘキシル基、4,4-ジフルオロシクロヘキシル基、2,2,3,3-テトラフルオロシクロヘキシル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロシクロヘキシル基、ウンデカフルオ

40

50

ロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0033】

前記フルオロビシクロアルキル基は、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されたビシクロアルキル基であれば特に限定されないが、例えば、3-フルオロビシクロ[1.1.0]ブタン-1-イル基、2,2,4,4-テトラフルオロビシクロ[1.1.0]ブタン-1-イル基、ペンタフルオロビシクロ[1.1.0]ブタン-1-イル基、3-フルオロビシクロ[1.1.1]ペンタン-1-イル基、2,2,4,4,5-ペンタフルオロビシクロ[1.1.1]ペンタン-1-イル基、2,2,4,4,5,5-ヘキサフルオロビシクロ[1.1.1]ペンタン-1-イル基、5-フルオロビシクロ[3.1.0]ヘキサン-6-イル基、6-フルオロビシクロ[3.1.0]ヘキサン-6-イル基、6,6-ジフルオロビシクロ[3.1.0]ヘキサン-2-イル基、2,2,3,3,5,5,6,6-オクタフルオロビシクロ[2.2.0]ヘキサン-1-イル基、1-フルオロビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、3-フルオロビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、4-フルオロビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル基、5-フルオロビシクロ[3.1.1]ヘプタン-1-イル基、1,3,3,4,5,5,6,6,7,7-デカフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、ウンデカフルオロビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、3-フルオロビシクロ[2.2.2]オクタン-1-イル基、4-フルオロビシクロ[2.2.2]オクタン-1-イル基等が挙げられる。

10

【0034】

前記フルオロアルケニル基は、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されたアルケニル基であれば特に限定されないが、例えば、1-フルオロエテニル基、2-フルオロエテニル基、1,2-ジフルオロエテニル基、1,2,2-トリフルオロエテニル基、2,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル基、2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペニル基、ペンタフルオロ-1-プロペニル基、1-フルオロ-2-プロペニル基、1,1-ジフルオロ-2-プロペニル基、2,3-ジフルオロ-2-プロペニル基、3,3-ジフルオロ-2-プロペニル基、2,3,3-トリフルオロ-2-プロペニル基、1,2,3,3-テトラフルオロ-2-プロペニル基、ペンタフルオロ-2-プロペニル基等が挙げられる。

20

【0035】

前記フルオロアルキニル基は、炭素原子上の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換されたアルキニル基であれば特に限定されないが、例えば、フルオロエチニル基、3-フルオロ-1-プロピニル基、3,3-ジフルオロ-1-プロピニル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロピニル基、1-フルオロ-2-プロピニル基、1,1-ジフルオロ-2-プロピニル基等が挙げられる。

30

【0036】

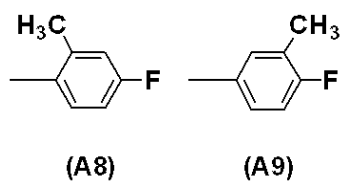
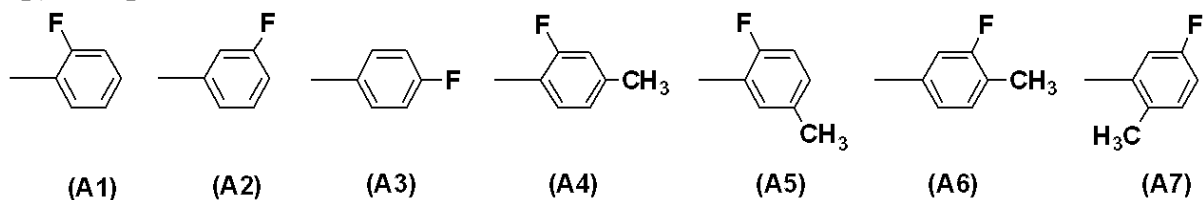
これらの中でも、 Ar^F は、前記置換されていてもよい炭素数6~20のフルオロアリール基又は前記置換されたアリール基が好ましく、前記置換されていてもよいフルオロフェニル基又は前記置換されたフェニル基がより好ましく、前記置換されていてもよいトリフルオロフェニル基、前記置換されていてもよいテトラフルオロフェニル基、前記置換されていてもよいペンタフルオロフェニル基又は1~3個のトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基がより一層好ましい。また、当該フッ素原子含有化合物の合成容易性の観点から、 Ar^F は、同一の基であることが好ましい。

40

【0037】

以下、 Ar^F として好適な基の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

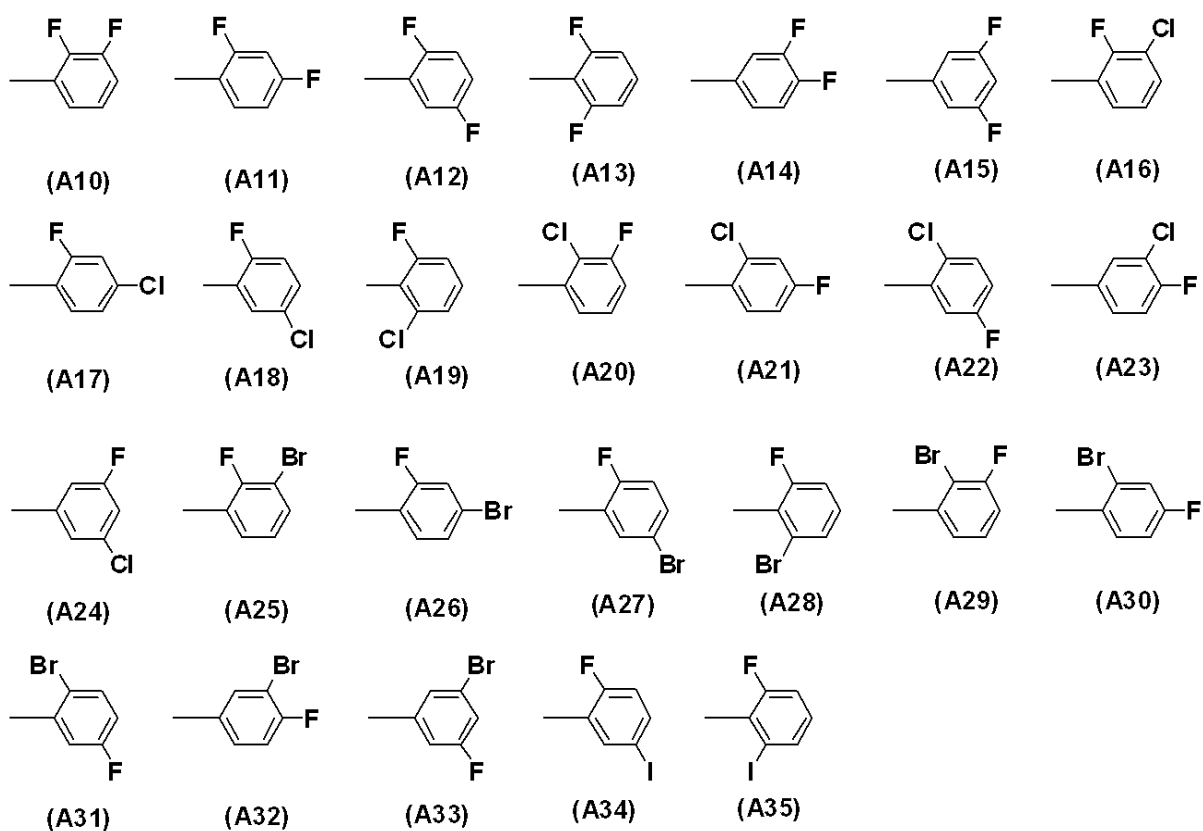
【化 1 3】



10

【 0 0 3 8】

【化 1 4】

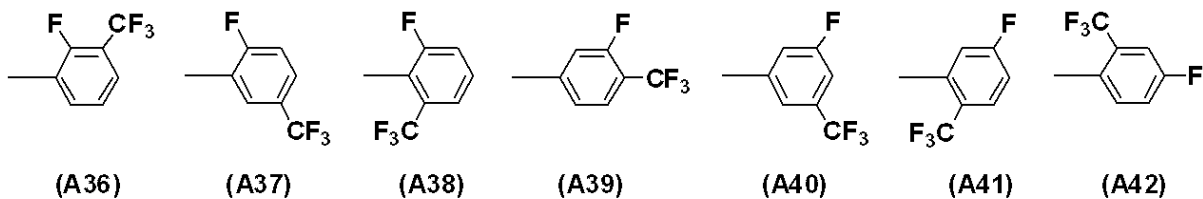


20

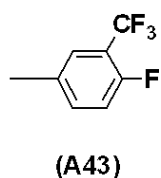
30

【 0 0 3 9】

【化 1 5】



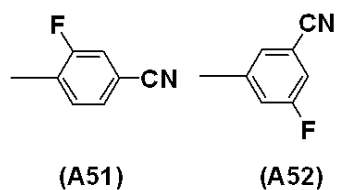
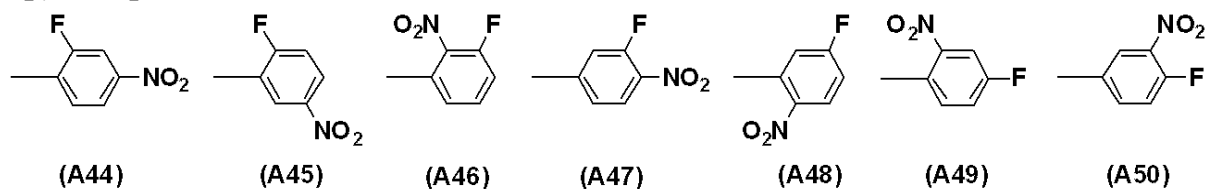
40



【 0 0 4 0】

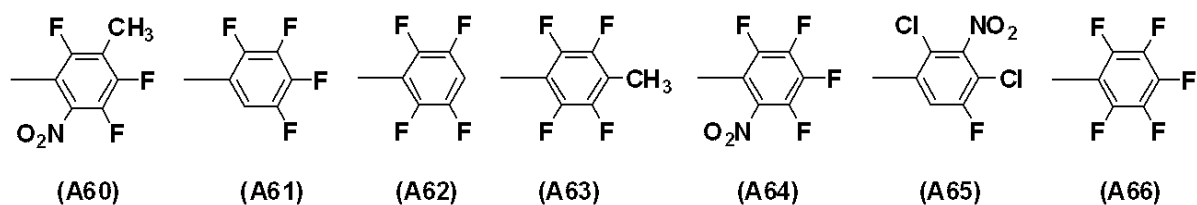
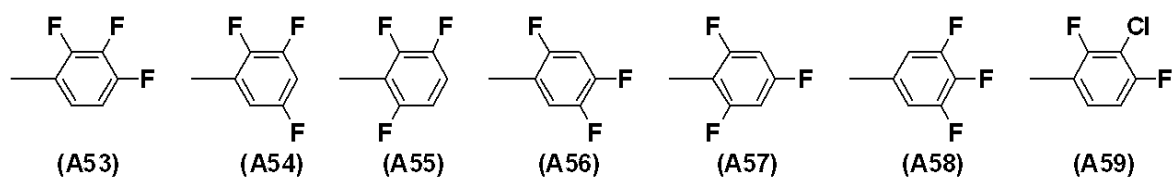
50

【化 1 6】



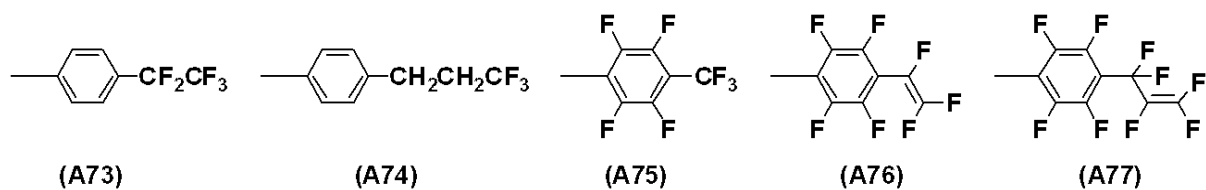
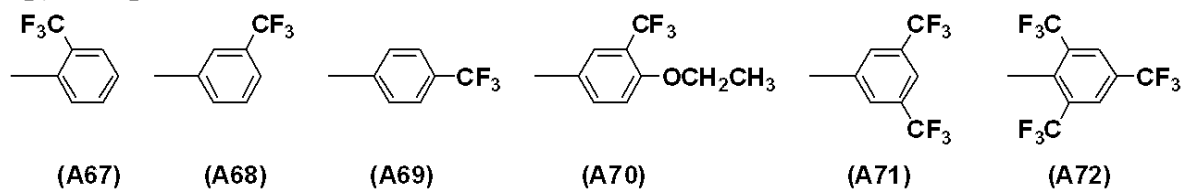
【 0 0 4 1】

【化 1 7】



【 0 0 4 2】

【化 1 8】



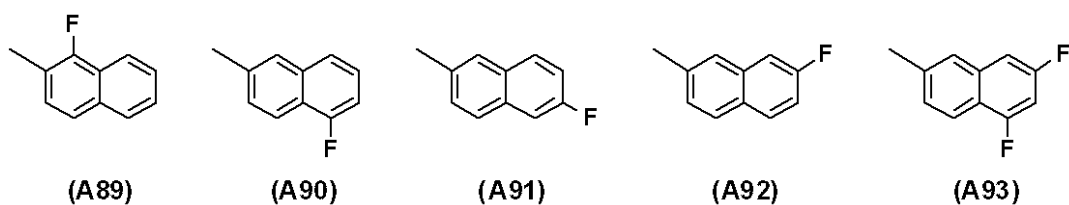
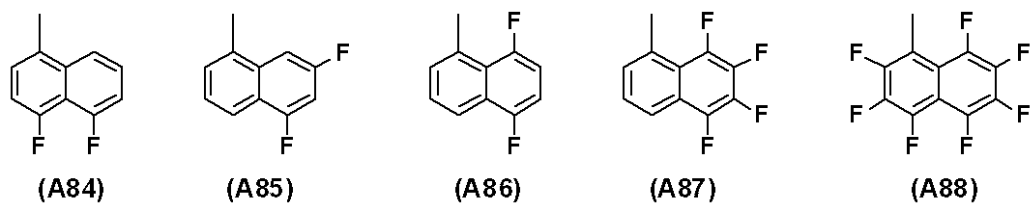
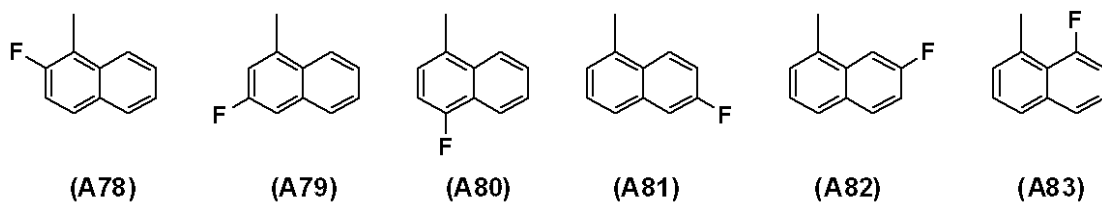
【 0 0 4 3】

10

20

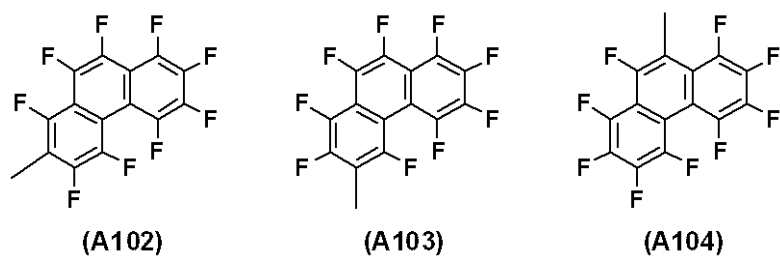
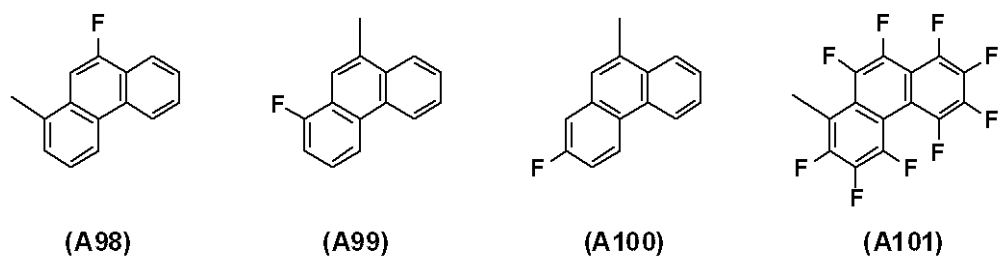
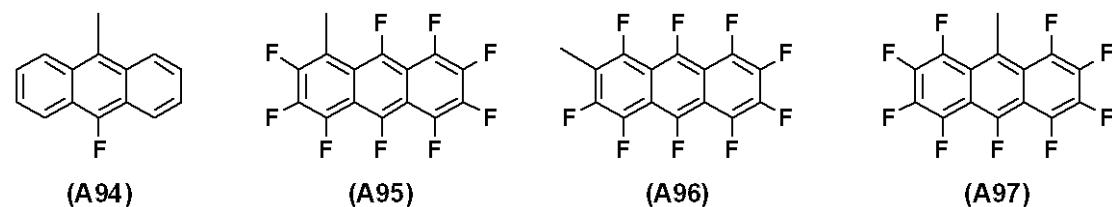
30

【化 1 9】



【 0 0 4 4 】

【化 2 0】



【 0 0 4 5 】

以下、式（1）で表されるフッ素原子含有化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 6 】

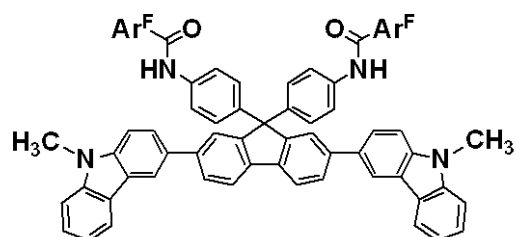
10

20

30

40

【表 1】



(B1)

化合物	Ar ^F
(B1-1)	(A1)
(B1-2)	(A2)
(B1-3)	(A3)
(B1-4)	(A4)
(B1-5)	(A5)
(B1-6)	(A6)
(B1-7)	(A7)
(B1-8)	(A8)
(B1-9)	(A9)
(B1-10)	(A10)
(B1-11)	(A11)
(B1-12)	(A12)
(B1-13)	(A13)
(B1-14)	(A14)
(B1-15)	(A15)
(B1-16)	(A16)
(B1-17)	(A17)
(B1-18)	(A18)
(B1-19)	(A19)
(B1-20)	(A20)
(B1-21)	(A21)
(B1-22)	(A22)
(B1-23)	(A23)
(B1-24)	(A24)
(B1-25)	(A25)
(B1-26)	(A26)
(B1-27)	(A27)
(B1-28)	(A28)
(B1-29)	(A29)
(B1-30)	(A30)
(B1-31)	(A31)
(B1-32)	(A32)
(B1-33)	(A33)
(B1-34)	(A34)
(B1-35)	(A35)

化合物	Ar ^F
(B1-36)	(A36)
(B1-37)	(A37)
(B1-38)	(A38)
(B1-39)	(A39)
(B1-40)	(A40)
(B1-41)	(A41)
(B1-42)	(A42)
(B1-43)	(A43)
(B1-44)	(A44)
(B1-45)	(A45)
(B1-46)	(A46)
(B1-47)	(A47)
(B1-48)	(A48)
(B1-49)	(A49)
(B1-50)	(A50)
(B1-51)	(A51)
(B1-52)	(A52)
(B1-53)	(A53)
(B1-54)	(A54)
(B1-55)	(A55)
(B1-56)	(A56)
(B1-57)	(A57)
(B1-58)	(A58)
(B1-59)	(A59)
(B1-60)	(A60)
(B1-61)	(A61)
(B1-62)	(A62)
(B1-63)	(A63)
(B1-64)	(A64)
(B1-65)	(A65)
(B1-66)	(A66)
(B1-67)	(A67)
(B1-68)	(A68)
(B1-69)	(A69)
(B1-70)	(A70)

化合物	Ar ^F
(B1-71)	(A71)
(B1-72)	(A72)
(B1-73)	(A73)
(B1-74)	(A74)
(B1-75)	(A75)
(B1-76)	(A76)
(B1-77)	(A77)
(B1-78)	(A78)
(B1-79)	(A79)
(B1-80)	(A80)
(B1-81)	(A81)
(B1-82)	(A82)
(B1-83)	(A83)
(B1-84)	(A84)
(B1-85)	(A85)
(B1-86)	(A86)
(B1-87)	(A87)
(B1-88)	(A88)
(B1-89)	(A89)
(B1-90)	(A90)
(B1-91)	(A91)
(B1-92)	(A92)
(B1-93)	(A93)
(B1-94)	(A94)
(B1-95)	(A95)
(B1-96)	(A96)
(B1-97)	(A97)
(B1-98)	(A98)
(B1-99)	(A99)
(B1-100)	(A100)
(B1-101)	(A101)
(B1-102)	(A102)
(B1-103)	(A103)
(B1-104)	(A104)

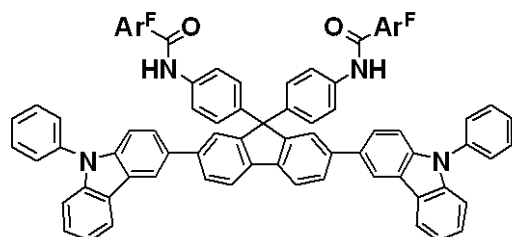
10

20

30

40

【表 2】



(B2)

化合物	Ar ^F
(B2-1)	(A1)
(B2-2)	(A2)
(B2-3)	(A3)
(B2-4)	(A4)
(B2-5)	(A5)
(B2-6)	(A6)
(B2-7)	(A7)
(B2-8)	(A8)
(B2-9)	(A9)
(B2-10)	(A10)
(B2-11)	(A11)
(B2-12)	(A12)
(B2-13)	(A13)
(B2-14)	(A14)
(B2-15)	(A15)
(B2-16)	(A16)
(B2-17)	(A17)
(B2-18)	(A18)
(B2-19)	(A19)
(B2-20)	(A20)
(B2-21)	(A21)
(B2-22)	(A22)
(B2-23)	(A23)
(B2-24)	(A24)
(B2-25)	(A25)
(B2-26)	(A26)
(B2-27)	(A27)
(B2-28)	(A28)
(B2-29)	(A29)
(B2-30)	(A30)
(B2-31)	(A31)
(B2-32)	(A32)
(B2-33)	(A33)
(B2-34)	(A34)
(B2-35)	(A35)

化合物	Ar ^F
(B2-36)	(A36)
(B2-37)	(A37)
(B2-38)	(A38)
(B2-39)	(A39)
(B2-40)	(A40)
(B2-41)	(A41)
(B2-42)	(A42)
(B2-43)	(A43)
(B2-44)	(A44)
(B2-45)	(A45)
(B2-46)	(A46)
(B2-47)	(A47)
(B2-48)	(A48)
(B2-49)	(A49)
(B2-50)	(A50)
(B2-51)	(A51)
(B2-52)	(A52)
(B2-53)	(A53)
(B2-54)	(A54)
(B2-55)	(A55)
(B2-56)	(A56)
(B2-57)	(A57)
(B2-58)	(A58)
(B2-59)	(A59)
(B2-60)	(A60)
(B2-61)	(A61)
(B2-62)	(A62)
(B2-63)	(A63)
(B2-64)	(A64)
(B2-65)	(A65)
(B2-66)	(A66)
(B2-67)	(A67)
(B2-68)	(A68)
(B2-69)	(A69)
(B2-70)	(A70)

化合物	Ar ^F
(B2-71)	(A71)
(B2-72)	(A72)
(B2-73)	(A73)
(B2-74)	(A74)
(B2-75)	(A75)
(B2-76)	(A76)
(B2-77)	(A77)
(B2-78)	(A78)
(B2-79)	(A79)
(B2-80)	(A80)
(B2-81)	(A81)
(B2-82)	(A82)
(B2-83)	(A83)
(B2-84)	(A84)
(B2-85)	(A85)
(B2-86)	(A86)
(B2-87)	(A87)
(B2-88)	(A88)
(B2-89)	(A89)
(B2-90)	(A90)
(B2-91)	(A91)
(B2-92)	(A92)
(B2-93)	(A93)
(B2-94)	(A94)
(B2-95)	(A95)
(B2-96)	(A96)
(B2-97)	(A97)
(B2-98)	(A98)
(B2-99)	(A99)
(B2-100)	(A100)
(B2-101)	(A101)
(B2-102)	(A102)
(B2-103)	(A103)
(B2-104)	(A104)

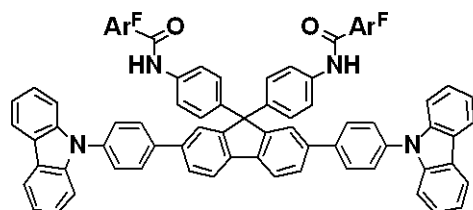
10

20

30

40

【表 3】



(B3)

化合物	Ar ^F	化合物	Ar ^F	化合物	Ar ^F
(B3-1)	(A1)	(B3-36)	(A36)	(B3-71)	(A71)
(B3-2)	(A2)	(B3-37)	(A37)	(B3-72)	(A72)
(B3-3)	(A3)	(B3-38)	(A38)	(B3-73)	(A73)
(B3-4)	(A4)	(B3-39)	(A39)	(B3-74)	(A74)
(B3-5)	(A5)	(B3-40)	(A40)	(B3-75)	(A75)
(B3-6)	(A6)	(B3-41)	(A41)	(B3-76)	(A76)
(B3-7)	(A7)	(B3-42)	(A42)	(B3-77)	(A77)
(B3-8)	(A8)	(B3-43)	(A43)	(B3-78)	(A78)
(B3-9)	(A9)	(B3-44)	(A44)	(B3-79)	(A79)
(B3-10)	(A10)	(B3-45)	(A45)	(B3-80)	(A80)
(B3-11)	(A11)	(B3-46)	(A46)	(B3-81)	(A81)
(B3-12)	(A12)	(B3-47)	(A47)	(B3-82)	(A82)
(B3-13)	(A13)	(B3-48)	(A48)	(B3-83)	(A83)
(B3-14)	(A14)	(B3-49)	(A49)	(B3-84)	(A84)
(B3-15)	(A15)	(B3-50)	(A50)	(B3-85)	(A85)
(B3-16)	(A16)	(B3-51)	(A51)	(B3-86)	(A86)
(B3-17)	(A17)	(B3-52)	(A52)	(B3-87)	(A87)
(B3-18)	(A18)	(B3-53)	(A53)	(B3-88)	(A88)
(B3-19)	(A19)	(B3-54)	(A54)	(B3-89)	(A89)
(B3-20)	(A20)	(B3-55)	(A55)	(B3-90)	(A90)
(B3-21)	(A21)	(B3-56)	(A56)	(B3-91)	(A91)
(B3-22)	(A22)	(B3-57)	(A57)	(B3-92)	(A92)
(B3-23)	(A23)	(B3-58)	(A58)	(B3-93)	(A93)
(B3-24)	(A24)	(B3-59)	(A59)	(B3-94)	(A94)
(B3-25)	(A25)	(B3-60)	(A60)	(B3-95)	(A95)
(B3-26)	(A26)	(B3-61)	(A61)	(B3-96)	(A96)
(B3-27)	(A27)	(B3-62)	(A62)	(B3-97)	(A97)
(B3-28)	(A28)	(B3-63)	(A63)	(B3-98)	(A98)
(B3-29)	(A29)	(B3-64)	(A64)	(B3-99)	(A99)
(B3-30)	(A30)	(B3-65)	(A65)	(B3-100)	(A100)
(B3-31)	(A31)	(B3-66)	(A66)	(B3-101)	(A101)
(B3-32)	(A32)	(B3-67)	(A67)	(B3-102)	(A102)
(B3-33)	(A33)	(B3-68)	(A68)	(B3-103)	(A103)
(B3-34)	(A34)	(B3-69)	(A69)	(B3-104)	(A104)
(B3-35)	(A35)	(B3-70)	(A70)		

【 0 0 4 9 】

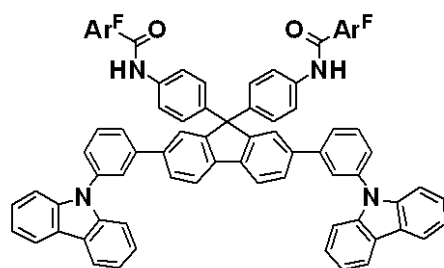
10

20

30

40

【表 4】

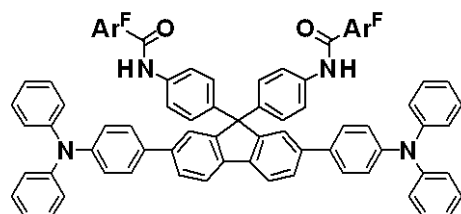


(B4)

化合物	Ar^{F}	化合物	Ar^{F}	化合物	Ar^{F}
(B4-1)	(A1)	(B4-36)	(A36)	(B4-71)	(A71)
(B4-2)	(A2)	(B4-37)	(A37)	(B4-72)	(A72)
(B4-3)	(A3)	(B4-38)	(A38)	(B4-73)	(A73)
(B4-4)	(A4)	(B4-39)	(A39)	(B4-74)	(A74)
(B4-5)	(A5)	(B4-40)	(A40)	(B4-75)	(A75)
(B4-6)	(A6)	(B4-41)	(A41)	(B4-76)	(A76)
(B4-7)	(A7)	(B4-42)	(A42)	(B4-77)	(A77)
(B4-8)	(A8)	(B4-43)	(A43)	(B4-78)	(A78)
(B4-9)	(A9)	(B4-44)	(A44)	(B4-79)	(A79)
(B4-10)	(A10)	(B4-45)	(A45)	(B4-80)	(A80)
(B4-11)	(A11)	(B4-46)	(A46)	(B4-81)	(A81)
(B4-12)	(A12)	(B4-47)	(A47)	(B4-82)	(A82)
(B4-13)	(A13)	(B4-48)	(A48)	(B4-83)	(A83)
(B4-14)	(A14)	(B4-49)	(A49)	(B4-84)	(A84)
(B4-15)	(A15)	(B4-50)	(A50)	(B4-85)	(A85)
(B4-16)	(A16)	(B4-51)	(A51)	(B4-86)	(A86)
(B4-17)	(A17)	(B4-52)	(A52)	(B4-87)	(A87)
(B4-18)	(A18)	(B4-53)	(A53)	(B4-88)	(A88)
(B4-19)	(A19)	(B4-54)	(A54)	(B4-89)	(A89)
(B4-20)	(A20)	(B4-55)	(A55)	(B4-90)	(A90)
(B4-21)	(A21)	(B4-56)	(A56)	(B4-91)	(A91)
(B4-22)	(A22)	(B4-57)	(A57)	(B4-92)	(A92)
(B4-23)	(A23)	(B4-58)	(A58)	(B4-93)	(A93)
(B4-24)	(A24)	(B4-59)	(A59)	(B4-94)	(A94)
(B4-25)	(A25)	(B4-60)	(A60)	(B4-95)	(A95)
(B4-26)	(A26)	(B4-61)	(A61)	(B4-96)	(A96)
(B4-27)	(A27)	(B4-62)	(A62)	(B4-97)	(A97)
(B4-28)	(A28)	(B4-63)	(A63)	(B4-98)	(A98)
(B4-29)	(A29)	(B4-64)	(A64)	(B4-99)	(A99)
(B4-30)	(A30)	(B4-65)	(A65)	(B4-100)	(A100)
(B4-31)	(A31)	(B4-66)	(A66)	(B4-101)	(A101)
(B4-32)	(A32)	(B4-67)	(A67)	(B4-102)	(A102)
(B4-33)	(A33)	(B4-68)	(A68)	(B4-103)	(A103)
(B4-34)	(A34)	(B4-69)	(A69)	(B4-104)	(A104)
(B4-35)	(A35)	(B4-70)	(A70)		

【 0 0 5 0 】

【表 5】



(B5)

化合物	Ar ^F	化合物	Ar ^F	化合物	Ar ^F
(B5-1)	(A1)	(B5-36)	(A36)	(B5-71)	(A71)
(B5-2)	(A2)	(B5-37)	(A37)	(B5-72)	(A72)
(B5-3)	(A3)	(B5-38)	(A38)	(B5-73)	(A73)
(B5-4)	(A4)	(B5-39)	(A39)	(B5-74)	(A74)
(B5-5)	(A5)	(B5-40)	(A40)	(B5-75)	(A75)
(B5-6)	(A6)	(B5-41)	(A41)	(B5-76)	(A76)
(B5-7)	(A7)	(B5-42)	(A42)	(B5-77)	(A77)
(B5-8)	(A8)	(B5-43)	(A43)	(B5-78)	(A78)
(B5-9)	(A9)	(B5-44)	(A44)	(B5-79)	(A79)
(B5-10)	(A10)	(B5-45)	(A45)	(B5-80)	(A80)
(B5-11)	(A11)	(B5-46)	(A46)	(B5-81)	(A81)
(B5-12)	(A12)	(B5-47)	(A47)	(B5-82)	(A82)
(B5-13)	(A13)	(B5-48)	(A48)	(B5-83)	(A83)
(B5-14)	(A14)	(B5-49)	(A49)	(B5-84)	(A84)
(B5-15)	(A15)	(B5-50)	(A50)	(B5-85)	(A85)
(B5-16)	(A16)	(B5-51)	(A51)	(B5-86)	(A86)
(B5-17)	(A17)	(B5-52)	(A52)	(B5-87)	(A87)
(B5-18)	(A18)	(B5-53)	(A53)	(B5-88)	(A88)
(B5-19)	(A19)	(B5-54)	(A54)	(B5-89)	(A89)
(B5-20)	(A20)	(B5-55)	(A55)	(B5-90)	(A90)
(B5-21)	(A21)	(B5-56)	(A56)	(B5-91)	(A91)
(B5-22)	(A22)	(B5-57)	(A57)	(B5-92)	(A92)
(B5-23)	(A23)	(B5-58)	(A58)	(B5-93)	(A93)
(B5-24)	(A24)	(B5-59)	(A59)	(B5-94)	(A94)
(B5-25)	(A25)	(B5-60)	(A60)	(B5-95)	(A95)
(B5-26)	(A26)	(B5-61)	(A61)	(B5-96)	(A96)
(B5-27)	(A27)	(B5-62)	(A62)	(B5-97)	(A97)
(B5-28)	(A28)	(B5-63)	(A63)	(B5-98)	(A98)
(B5-29)	(A29)	(B5-64)	(A64)	(B5-99)	(A99)
(B5-30)	(A30)	(B5-65)	(A65)	(B5-100)	(A100)
(B5-31)	(A31)	(B5-66)	(A66)	(B5-101)	(A101)
(B5-32)	(A32)	(B5-67)	(A67)	(B5-102)	(A102)
(B5-33)	(A33)	(B5-68)	(A68)	(B5-103)	(A103)
(B5-34)	(A34)	(B5-69)	(A69)	(B5-104)	(A104)
(B5-35)	(A35)	(B5-70)	(A70)		

【 0 0 5 1 】

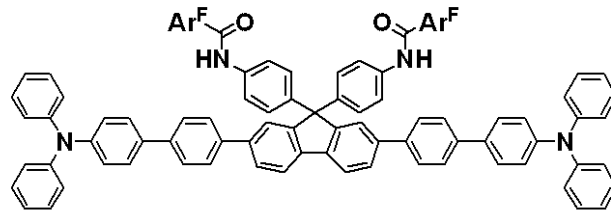
10

20

30

40

【表 6】



(B6)

化合物	Ar ^F	化合物	Ar ^F	化合物	Ar ^F
(B6-1)	(A1)	(B6-36)	(A36)	(B6-71)	(A71)
(B6-2)	(A2)	(B6-37)	(A37)	(B6-72)	(A72)
(B6-3)	(A3)	(B6-38)	(A38)	(B6-73)	(A73)
(B6-4)	(A4)	(B6-39)	(A39)	(B6-74)	(A74)
(B6-5)	(A5)	(B6-40)	(A40)	(B6-75)	(A75)
(B6-6)	(A6)	(B6-41)	(A41)	(B6-76)	(A76)
(B6-7)	(A7)	(B6-42)	(A42)	(B6-77)	(A77)
(B6-8)	(A8)	(B6-43)	(A43)	(B6-78)	(A78)
(B6-9)	(A9)	(B6-44)	(A44)	(B6-79)	(A79)
(B6-10)	(A10)	(B6-45)	(A45)	(B6-80)	(A80)
(B6-11)	(A11)	(B6-46)	(A46)	(B6-81)	(A81)
(B6-12)	(A12)	(B6-47)	(A47)	(B6-82)	(A82)
(B6-13)	(A13)	(B6-48)	(A48)	(B6-83)	(A83)
(B6-14)	(A14)	(B6-49)	(A49)	(B6-84)	(A84)
(B6-15)	(A15)	(B6-50)	(A50)	(B6-85)	(A85)
(B6-16)	(A16)	(B6-51)	(A51)	(B6-86)	(A86)
(B6-17)	(A17)	(B6-52)	(A52)	(B6-87)	(A87)
(B6-18)	(A18)	(B6-53)	(A53)	(B6-88)	(A88)
(B6-19)	(A19)	(B6-54)	(A54)	(B6-89)	(A89)
(B6-20)	(A20)	(B6-55)	(A55)	(B6-90)	(A90)
(B6-21)	(A21)	(B6-56)	(A56)	(B6-91)	(A91)
(B6-22)	(A22)	(B6-57)	(A57)	(B6-92)	(A92)
(B6-23)	(A23)	(B6-58)	(A58)	(B6-93)	(A93)
(B6-24)	(A24)	(B6-59)	(A59)	(B6-94)	(A94)
(B6-25)	(A25)	(B6-60)	(A60)	(B6-95)	(A95)
(B6-26)	(A26)	(B6-61)	(A61)	(B6-96)	(A96)
(B6-27)	(A27)	(B6-62)	(A62)	(B6-97)	(A97)
(B6-28)	(A28)	(B6-63)	(A63)	(B6-98)	(A98)
(B6-29)	(A29)	(B6-64)	(A64)	(B6-99)	(A99)
(B6-30)	(A30)	(B6-65)	(A65)	(B6-100)	(A100)
(B6-31)	(A31)	(B6-66)	(A66)	(B6-101)	(A101)
(B6-32)	(A32)	(B6-67)	(A67)	(B6-102)	(A102)
(B6-33)	(A33)	(B6-68)	(A68)	(B6-103)	(A103)
(B6-34)	(A34)	(B6-69)	(A69)	(B6-104)	(A104)
(B6-35)	(A35)	(B6-70)	(A70)		

10

20

30

40

【0052】

[フッ素原子含有化合物の合成方法]

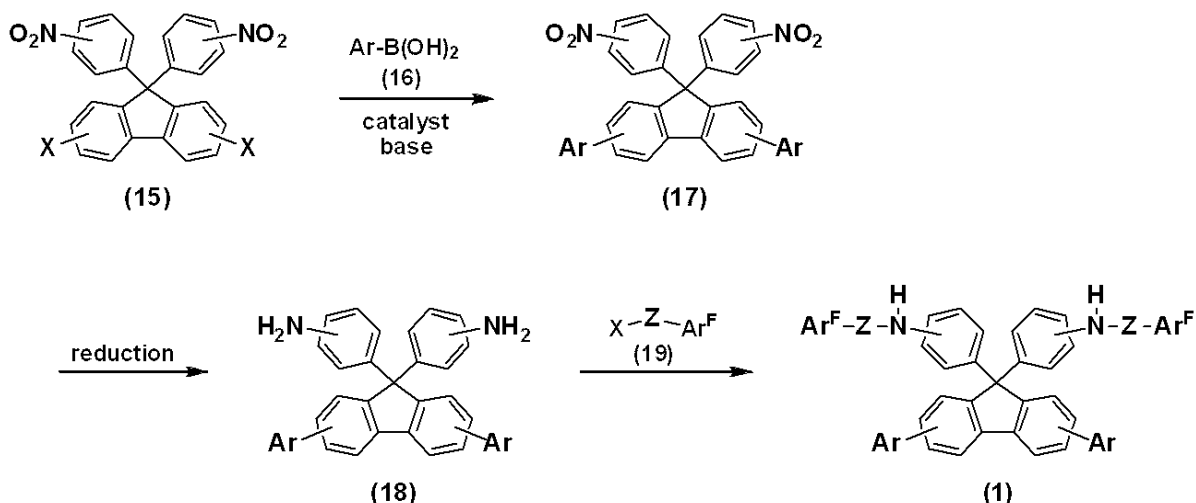
本発明のフッ素原子含有化合物は、下記スキームAに示される方法によって合成することができる。

【0053】

50

【化 2 1】

スキームA



(式中、Z、Ar及びAr^Fは、前記と同じ。Xは、ハロゲン原子又は擬ハロゲン基を表す。)

【0054】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。また、擬ハロゲン基としては、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、ノナフルオロブタンスルホニルオキシ基等のフルオロアルキルスルホニルオキシ基；ベンゼンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等の芳香族スルホニルオキシ基等が挙げられる。

【0055】

式(15)で表される化合物は、従来公知の方法で合成することができ、例えば、J. Mater. Chem. C, 2014, pp. 1068-1075に記載の方法に従って合成することができる。

【0056】

スキームA中、第1工程は、カップリング反応によって、式(15)で表される化合物及び式(16)で表される化合物から式(17)で表される中間体を得る工程である。なお、スキームAでは例として鈴木・宮浦カップリング反応を利用した合成方法を示しているが、他のカップリング反応を利用して合成することも可能である。

【0057】

鈴木・宮浦カップリング反応において用いる触媒としては、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリド(PdCl₂(dppf))、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム(Pd(PPh₃)₂Cl₂)、ビス(ベンジリデンアセトン)パラジウム(Pd(dba)₂)、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(Pd₂(dba)₃)、ビス(トリtert-ブチルホスフィン)パラジウム(Pd(P-t-Bu₃)₂)、酢酸パラジウム(Pd(OAc)₂)等のパラジウム触媒等が挙げられる。これらのうち、目的物を効率よく得る観点から、好ましい触媒は、PdCl₂(dppf)、Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂、Pd(P-t-Bu₃)₂であり、より好ましくはPd(PPh₃)₄、Pd(P-t-Bu₃)₂である。前記触媒の使用量は、式(15)で表される化合物に対して、通常0.1~50mol%程度であり、好ましくは0.1~30mol%、より好ましくは1~10mol%である。

【0058】

また、鈴木・宮浦カップリング反応においては塩基も使用されるが、前記塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等の水酸化物類、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム等のアルコキシド類；フッ化リチウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のフッ化物塩類；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩類；リン酸

10

20

30

40

50

カリウム等のリン酸塩類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のアミン類が挙げられる。これらのうち、目的物を効率よく得る観点から、好ましい塩基は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩類、リン酸カリウム等のリン酸塩類であり、より好ましくは炭酸カリウム、炭酸セシウムである。前記塩基の使用量は、式(15)で表される化合物に対して、通常2~20当量程度であり、好ましくは1~20当量、より好ましくは2~8当量である。

【0059】

第1工程において用いる溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に限定されないが、具体例としては、脂肪族炭化水素（ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、デカリン等）、ハロゲン化脂肪族炭化水素（クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等）、アミド（*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、*N,N*-ジメチルアセトアミド等）、ラクタム及びラクトン（*N*-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン等）、尿素誘導体（*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチルウレア等）、スルホキシド（ジメチルスルホキシド、スルホラン等）、ニトリル（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等）等が挙げられる。これらのうち、目的物を効率よく得る観点から、好ましい溶媒は、脂肪族炭化水素（ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、デカリン等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、THF、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等）であり、より好ましくは芳香族炭化水素（ベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、THF、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等）である。

【0060】

式(15)で表される化合物と式(16)で表される化合物との仕込み比は、式(15)で表される化合物に対して、式(16)で表される化合物が、2~6当量が好ましく、2~3当量がより好ましい。

【0061】

第1工程において、反応温度は、用いる原料化合物や触媒の種類や量を考慮しつつ、溶媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定されるが、通常0~200℃程度であり、好ましくは0~50℃である。また、反応時間は、用いる原料化合物や反応温度等に応じて異なるため一概に規定できないが、通常1~24時間程度である。

【0062】

スキームA中、第2工程は、式(17)で表される中間体を還元して式(18)で表される中間体を得る工程である。還元方法としては、接触水素化、金属と酸による化学的還元等の公知の方法が挙げられる。

【0063】

接触水素化によって還元を行う場合は、パラジウム炭素、ラネーニッケル触媒、酸化白金、ルテニウム炭素、ロジウム炭素、白金炭素等の公知の触媒を用いて行えばよい。また、接触水素化の条件としては、例えば水素圧力1~10気圧、反応温度20~100℃、反応時間1~48時間が挙げられる。

【0064】

スキームA中、第3工程は、式(18)で表される中間体と式(19)で表される化合物とを反応させて、式(1)で表されるフッ素原子含有化合物を合成する工程である。

【0065】

式(19)で表される化合物のうち、Zが式(2)で表されるものとしては、2-フルオロベンゾイルクロリド、3-フルオロベンゾイルクロリド、4-フルオロベンゾイルクロリド、2-フルオロ-4-メチルベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-メチルベンゾイルクロリド、3-フルオロ-4-メチルベンゾイルクロリド、3-フルオロ-6-メチルベンゾイルクロリド、4-フルオロ-2-メチルベンゾイルクロリド、4-フルオロ-3-メチルベンゾイルクロリド、2,3-ジフルオロベンゾイルクロリド、2,4-ジフルオロベンゾイルクロリド、2,5-ジフルオロベンゾイルクロリド、2,6-ジフルオロベンゾイルクロリド、3,4-ジフルオロベンゾイルクロリド、3,5-ジフルオロベンゾイルクロリド、3-クロロ-2-フルオロベンゾイルクロリド、4-クロロ-2-フルオロベンゾイルクロリド、5-クロロ-2-フルオロベンゾイルクロリド、2-クロロ-6-フルオロベンゾイルクロリド、2-クロロ-3-フルオロベンゾイルクロリド、2-クロロ-4-フルオロベンゾイルクロリド、2-クロロ-5-フルオロベンゾイルクロリド、3-クロロ-4-フルオロベンゾイルクロリド、3-クロロ-5-フルオロベンゾイルクロリド、3-ブロモ-2-フルオロベンゾイルクロリド、4-ブロモ-2-フルオロベンゾイルクロリド、5-ブロモ-2-フルオロベンゾイルクロリド、2-ブロモ-6-フルオロベンゾイルクロリド、2-ブロモ-3-フルオロベンゾイルクロリド、2-ブロモ-4-フルオロベンゾイルクロリド、2-ブロモ-5-フルオロベンゾイルクロリド、3-ブロモ-4-フルオロベンゾイルクロリド、3-ブロモ-5-フルオロベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-ヨードベンゾイルクロリド、2-フルオロ-6-ヨードベンゾイルクロリド、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、3-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、4-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、2-フルオロ-4-ニトロベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-ニトロベンゾイルクロリド、3-フルオロ-2-ニトロベンゾイルクロリド、3-フルオロ-4-ニトロベンゾイルクロリド、3-フルオロ-6-ニトロベンゾイルクロリド、4-フルオロ-2-ニトロベンゾイルクロリド、4-フルオロ-3-ニトロベンゾイルクロリド、4-シアノ-2-フルオロベンゾイルクロリド、3-シアノ-5-フルオロベンゾイルクロリド、2,3,4-トリフルオロベンゾイルクロリド、2,3,5-トリフルオロベンゾイルクロリド、2,3,6-トリフルオロベンゾイルクロリド、2,4,5-トリフルオロベンゾイルクロリド、2,4,6-トリフルオロベンゾイルクロリド、3,4,5-トリフルオロベンゾイルクロリド、4-クロロ-2,4-ジフルオロベンゾイルクロリド、2,4-ジクロロ-5-フルオロ-4-ニトロベンゾイルクロリド、2,4,5-トリフルオロ-3-メチル-6-ニトロベンゾイルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチル-ベンゾイルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロ-6-ニトロベンゾイルクロリド、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゾイルクロリド、2-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、3-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、4-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、3-トリフルオロメチル-4-エトキシベンゾイルクロリド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、4-(ペンタフルオロエチル)ベンゾイルクロリド、4-(3-テトラフルオロプロピル)ベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロビニル)ベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ペンタフルオロアシル)ベンゾイルクロリド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0066】

式(19)で表される化合物のうち、Zが式(3)で表されるものとしては、2-フル

オロチオベンゾイルクロリド、3-フルオロチオベンゾイルクロリド、4-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-4-メチルチオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-メチルチオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-4-メチルチオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-6-メチルチオベンゾイルクロリド、4-フルオロ-2-メチルチオベンゾイルクロリド、4-フルオロ-3-メチルチオベンゾイルクロリド、2,3-ジフルオロチオベンゾイルクロリド、2,4-ジフルオロチオベンゾイルクロリド、2,5-ジフルオロチオベンゾイルクロリド、2,6-ジフルオロチオベンゾイルクロリド、3,4-ジフルオロチオベンゾイルクロリド、3,5-ジフルオロチオベンゾイルクロリド、3-クロロ-2-フルオロチオベンゾイルクロリド、4-クロロ-2-フルオロチオベンゾイルクロリド、5-クロロ-2-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-クロロ-6-フル
 10 オロチオベンゾイルクロリド、2-クロロ-3-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-クロロ-4-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-クロロ-5-フルオロチオベンゾイルクロリド、3-クロロ-4-フルオロチオベンゾイルクロリド、3-クロロ-5-フルオロチオベンゾイルクロリド、3-ブロモ-2-フルオロチオベンゾイルクロリド、4-ブロモ-2-フルオロチオベンゾイルクロリド、5-ブロモ-2-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-ブロモ-6-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-ブロモ-3-フル
 20 オロチオベンゾイルクロリド、2-ブロモ-4-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-ブロモ-5-フルオロチオベンゾイルクロリド、3-ブロモ-4-フルオロチオベンゾイルクロリド、3-ブロモ-5-フルオロチオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-ヨードチオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-6-ヨードチオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、4-フルオロ-2-(トリフルオ
 30 ロメチル)チオベンゾイルクロリド、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-4-ニトロチオベンゾイルクロリド、2-フルオロ-5-ニトロチオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-2-ニトロチオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-4-ニトロチオベンゾイルクロリド、3-フルオロ-6-ニトロチオベンゾイルクロリド、4-フルオロ-2-ニトロチオベンゾイルクロリド、4-フルオロ-3-ニトロチオベンゾイルクロリド、4-シアノ-2-フルオロチオベンゾイルクロリド、3-シアノ-5-フルオロチオベンゾイルクロリド、2,3,4-トリフルオロチオベンゾイルクロリド、2,3,5-トリフルオロチオベンゾイルクロリド、2,3,6-トリフルオ
 40 ロチオベンゾイルクロリド、2,4,5-トリフルオロチオベンゾイルクロリド、2,4,6-トリフルオロチオベンゾイルクロリド、3,4,5-トリフルオロチオベンゾイルクロリド、4-クロロ-2,4-ジフルオロチオベンゾイルクロリド、2,4-ジクロロ-5-フルオロ-4-ニトロチオベンゾイルクロリド、2,4,5-トリフルオロ-3-メチル-6-ニトロチオベンゾイルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロチオベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチル-チオベンゾイルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロ-6-ニトロ
 50 チオベンゾイルクロリド、2,3,4,5,6-ペンタフルオロチオベンゾイルクロリド、2-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、3-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、4-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、3-トリフルオロメチル-4-エトキシチオベンゾイルクロリド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、4-(ペンタフルオロエチル)チオベンゾイルクロリド、4-(3-テトラフルオロプロピル)チオベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)チオベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロビニル)チオベンゾイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ペンタフルオロアリル)チオベンゾイルクロリド等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

30

40

50

[illegible]

50

ートリフルオロメチル-4-エトキシフェニルカルバモイルクロリド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルカルバモイルクロリド、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニルカルバモイルクロリド、4-(ペンタフルオロエチル)フェニルカルバモイルクロリド、4-(3-テトラフルオロプロピル)フェニルカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロビニル)フェニルカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ペンタフルオロアリル)フェニルカルバモイルクロリド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0068】

式(19)で表される化合物のうち、Zが式(5)で表されるものとしては、2-フル
10
オロフェニルチオカルバモイルクロリド、3-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリ
ド、4-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2-フルオロ-4-メチルフェ
ニルチオカルバモイルクロリド、2-フルオロ-5-メチルフェニルチオカルバモイルクロ
リド、3-フルオロ-4-メチルフェニルチオカルバモイルクロリド、3-フルオロ-6
-メチルフェニルチオカルバモイルクロリド、4-フルオロ-2-メチルフェニルチオカ
ルバモイルクロリド、4-フルオロ-3-メチルフェニルチオカルバモイルクロリド、2
10
,3-ジフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,4-ジフルオロフェニルチオカ
ルバモイルクロリド、2,5-ジフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,6-ジ
フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、3,4-ジフルオロフェニルチオカルバモ
イルクロリド、3,5-ジフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、3-クロロ-2
20
-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、4-クロロ-2-フルオロフェニルチ
オカルバモイルクロリド、5-クロロ-2-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、
2-クロロ-6-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2-クロロ-3-フルオ
ロフェニルチオカルバモイルクロリド、2-クロロ-4-フルオロフェニルチオカルバモ
イルクロリド、2-クロロ-5-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、3-クロ
ロ-4-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、3-クロロ-5-フルオロフェニ
ルチオカルバモイルクロリド、3-ブロモ-2-フルオロフェニルチオカルバモイルクロ
リド、4-ブロモ-2-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、5-ブロモ-2-
フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2-ブロモ-6-フルオロフェニルチオカ
ルバモイルクロリド、2-ブロモ-3-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2
30
-ブロモ-4-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2-ブロモ-5-フルオロ
フェニルチオカルバモイルクロリド、3-ブロモ-4-フルオロフェニルチオカルバモ
イルクロリド、3-ブロモ-5-フルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2-フル
オロ-5-ヨードフェニルチオカルバモイルクロリド、2-フルオロ-6-ヨードフェニ
ルチオカルバモイルクロリド、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)フェニルチオカ
ルバモイルクロリド、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモ
イルクロリド、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロ
リド、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、3-フル
オロ-5-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、3-フルオロ-
6-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、4-フルオロ-2-(ト
40
リフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、4-フルオロ-3-(トリフル
オロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、2-フルオロ-4-ニトロフェニルチ
オカルバモイルクロリド、2-フルオロ-5-ニトロフェニルチオカルバモイルクロリド、
3-フルオロ-2-ニトロフェニルチオカルバモイルクロリド、3-フルオロ-4-ニト
ロフェニルチオカルバモイルクロリド、3-フルオロ-6-ニトロフェニルチオカルバモ
イルクロリド、4-フルオロ-2-ニトロフェニルチオカルバモイルクロリド、4-フル
オロ-3-ニトロフェニルチオカルバモイルクロリド、4-シアノ-2-フルオロフェニ
ルチオカルバモイルクロリド、3-シアノ-5-フルオロフェニルチオカルバモイルクロ
リド、2,3,4-トリフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,5-トリフル
50
オロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,6-トリフルオロフェニルチオカルバモ

イルクロリド、2,4,5-トリフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,4,6-トリフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、3,4,5-トリフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、4-クロロ-2,4-ジフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,4-ジクロロ-5-フルオロ-4-ニトロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,4,5-トリフルオロ-3-メチル-6-ニトロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチル-フェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロ-6-ニトロフェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルチオカルバモイルクロリド、2-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、3-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、4-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、3-トリフルオロメチル-4-エトキシフェニルチオカルバモイルクロリド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、4-(ペンタフルオロエチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、4-(3-テトラフルオロプロピル)フェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロビニル)フェニルチオカルバモイルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ペンタフルオロアリル)フェニルチオカルバモイルクロリド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0069】

式(19)で表される化合物のうち、Zが式(6)で表されるものとしては、2-フルオロベンジルクロリド、3-フルオロベンジルクロリド、4-フルオロベンジルクロリド、2-フルオロ-4-メチルベンジルクロリド、2-フルオロ-5-メチルベンジルクロリド、3-フルオロ-4-メチルベンジルクロリド、3-フルオロ-6-メチルベンジルクロリド、4-フルオロ-2-メチルベンジルクロリド、4-フルオロ-3-メチルベンジルクロリド、2,3-ジフルオロベンジルクロリド、2,4-ジフルオロベンジルクロリド、2,5-ジフルオロベンジルクロリド、2,6-ジフルオロベンジルクロリド、3,4-ジフルオロベンジルクロリド、3,5-ジフルオロベンジルクロリド、3-クロロ-2-フルオロベンジルクロリド、4-クロロ-2-フルオロベンジルクロリド、5-クロロ-2-フルオロベンジルクロリド、2-クロロ-6-フルオロベンジルクロリド、2-クロロ-3-フルオロベンジルクロリド、2-クロロ-4-フルオロベンジルクロリド、2-クロロ-5-フルオロベンジルクロリド、3-クロロ-4-フルオロベンジルクロリド、3-クロロ-5-フルオロベンジルクロリド、3-ブロモ-2-フルオロベンジルクロリド、4-ブロモ-2-フルオロベンジルクロリド、5-ブロモ-2-フルオロベンジルクロリド、2-ブロモ-6-フルオロベンジルクロリド、2-ブロモ-3-フルオロベンジルクロリド、2-ブロモ-4-フルオロベンジルクロリド、2-ブロモ-5-フルオロベンジルクロリド、3-ブロモ-4-フルオロベンジルクロリド、3-ブロモ-5-フルオロベンジルクロリド、2-フルオロ-5-ヨードベンジルクロリド、2-フルオロ-6-ヨードベンジルクロリド、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、3-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、4-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、2-フルオロ-4-ニトロベンジルクロリド、2-フルオロ-5-ニトロベンジルクロリド、3-フルオロ-2-ニトロベンジルクロリド、3-フルオロ-4-ニトロベンジルクロリド、3-フルオロ-6-ニトロベンジルクロリド、4-フルオロ-2-ニトロベンジルクロリド、4-フルオロ-3-ニトロベンジルクロリド、4-シアノ-2-フルオロベンジルクロリド、3-シアノ-5-フルオロベンジルクロリド、2,3,4-トリフルオロベ

10

20

30

40

50

ンジルクロリド、2,3,5-トリフルオロベンジルクロリド、2,3,6-トリフルオロベンジルクロリド、2,4,5-トリフルオロベンジルクロリド、2,4,6-トリフルオロベンジルクロリド、3,4,5-トリフルオロベンジルクロリド、4-クロロ-2,4-ジフルオロベンジルクロリド、2,4-ジクロロ-5-フルオロ-4-ニトロベンジルクロリド、2,4,5-トリフルオロ-3-メチル-6-ニトロベンジルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロベンジルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロベンジルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルベンジルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロ-6-ニトロベンジルクロリド、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジルクロリド、2-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、3-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、4-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、3-トリフルオロメチル-4-エトキシベンジルクロリド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、4-(ペンタフルオロエチル)ベンジルクロリド、4-(3-テトラフルオロプロピル)ベンジルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンジルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロビニル)ベンジルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ペンタフルオロアリル)ベンジルクロリド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0070】

式(19)で表される化合物のうち、Zが式(7)で表されるものとしては、2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-4-メチルベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-5-メチルベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-4-メチルベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-6-メチルベンゼンスルホニルクロリド、4-フルオロ-2-メチルベンゼンスルホニルクロリド、4-フルオロ-3-メチルベンゼンスルホニルクロリド、2,3-ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,4-ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,5-ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,6-ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、3,4-ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、3,5-ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-クロロ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、4-クロロ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、5-クロロ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-クロロ-6-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-クロロ-3-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-クロロ-4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-クロロ-5-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-クロロ-4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-クロロ-5-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-ブロモ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、4-ブロモ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、5-ブロモ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-ブロモ-6-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-ブロモ-3-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-ブロモ-4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-ブロモ-5-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-ブロモ-4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-ブロモ-5-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-5-ヨードベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-6-ヨードベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-6-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、4-フルオロ-2-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、4-フルオロ-3-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-4-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロ-5-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-2-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-4-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロ-6-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、4-フルオロ-2-ニトロベンゼン

10

20

30

40

50

スルホニルクロリド、4-フルオロ-3-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、4-シア
ノ-2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-シアノ-5-フルオロベンゼンスル
ホニルクロリド、2,3,4-トリフルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,3,5-トリ
フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,3,6-トリフルオロベンゼンスルホニルクロ
リド、2,4,5-トリフルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,4,6-トリフルオロベ
ンゼンスルホニルクロリド、3,4,5-トリフルオロベンゼンスルホニルクロリド、4-
クロロ-2,4-ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,4-ジクロロ-5-フルオ
ロ-4-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、2,4,5-トリフルオロ-3-メチル-6
-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、2,3,4,5-テトラフルオロベンゼンスルホニ
ルクロリド、2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンスルホニルクロリド、2,3,5,6-
テトラフルオロ-4-メチル-ベンゼンスルホニルクロリド、2,3,4,5-テトラフル
オロ-6-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼ
ンスルホニルクロリド、2-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、3-(
トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、4-(トリフルオロメチル)ベンゼ
ンスルホニルクロリド、3-トリフルオロメチル-4-エトキシベンゼンスルホニルクロ
リド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、2,4,6-トリス
(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリド、4-(ペンタフルオロエチル)ベン
ゼンスルホニルクロリド、4-(3-テトラフルオロプロピル)ベンゼンスルホニルクロ
リド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロ
リド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(トリフルオロビニル)ベンゼンスルホニルクロ
リド、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-(ペンタフルオロアリル)ベンゼンスルホニル
クロリド等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

【0071】

第3工程において、塩基を用いてもよい。前記塩基としては、第1工程において使用可
能なものと同様のものが挙げられる。これらのうち、特に取り扱いが容易であることから
、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミン等が好適である。

【0072】

反応溶媒は、非プロトン性有機溶媒が好ましく、例えば、N,N-ジメチルホルムアミ
ド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミ
ダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる
。反応後の反応溶媒の除去容易性の観点から、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジ
メチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン、メシチレ
ン等が好適である。

30

【0073】

式(18)で表される中間体と、式(19)で表される化合物との仕込み比は、式(1
8)で表される中間体に対して、式(19)で表される化合物が2~6当量が好ましく、
2~3当量がより好ましい。

【0074】

第3工程において、反応温度は、用いる原料化合物や触媒の種類や量を考慮しつつ、溶
媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定されるが、通常0~200℃程度であり、好まし
くは0~50℃である。また、反応時間は、用いる原料化合物や反応温度等に応じて異な
るため一概に規定できないが、通常1~24時間程度である。

40

【0075】

反応終了後は、常法に従って後処理をし、目的とするフッ素原子含有化合物を得ること
ができる。

【0076】

なお、式(19)で表される化合物は、公知の方法または市販品の入手によって得るこ
とができる。

【0077】

[電荷輸送性物質]

50

本発明のフッ素原子含有化合物は、電荷輸送性物質として、特に正孔輸送性物質として好適に使用できる。本発明において、電荷輸送性とは、導電性と同義である。電荷輸送性物質とは、それ自体に電荷輸送性があるものである。また、電荷輸送性ワニスとは、それ自体に電荷輸送性があるものでもよく、それにより得られる固形膜が電荷輸送性を有するものでもよい。

【0078】

[電荷輸送性ワニス]

本発明の電荷輸送性ワニスは、前記フッ素原子含有化合物からなる電荷輸送性物質、及び有機溶媒を含むものである。

【0079】

[有機溶媒]

本発明の電荷輸送性ワニスを調製する際に用いられる有機溶媒としては、前記フッ素原子含有化合物を良好に溶解し得る高溶解性溶媒を用いることができる。

【0080】

このような高溶解性溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系溶媒；トルエン、キシレン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、3-フェノキシトルエン等の芳香族炭化水素系溶媒；イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、安息香酸メチル等のエステル系溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコ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が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して用いることができ、その使用量は、ワニスに使用する全溶媒中5～100質量%とすることができる。

【0081】

なお、電荷輸送性物質は、いずれも前記溶媒に完全に溶解しているか、均一に分散している状態となっていることが好ましく、完全に溶解していることがより好ましい。

【0082】

また、本発明においては、ワニスに、25℃で10～200mPa・s、特に35～150mPa・sの粘度を有し、常圧（大気圧）で沸点50～300℃、特に150～250℃の高粘度有機溶媒を少なくとも1種含有させることができる。このような溶媒を加えることで、ワニスの粘度の調整が容易になり、平坦性の高い薄膜を再現性よく与える、用いる塗布方法に応じたワニス調製が可能となる。

【0083】

高粘度有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されない。高粘度有機溶媒は高溶解性溶媒を兼ねてもよく、これらはホストの種類によって定まる。

【0084】

本発明のワニスに使用する全溶媒中の高粘度有機溶媒の添加割合は、固体が析出しない範囲内であることが好ましく、固体が析出しない限りにおいて、添加割合は、5～90質量%が好ましい。

【0085】

更に、基板に対する濡れ性の向上、溶媒の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で、その他の溶媒を、ワニスに使用する全溶媒中1～90質量%、好ましくは1～50質量%の割合で混合することもできる。

【0086】

このような溶媒としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジアセトンアルコール、 γ -ブチロラクトン、エチルラクテート、*n*-ヘキシルアセテート等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの溶媒は、1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。これらの溶媒は高溶解性溶媒を兼ねてもよく、これらはホストの種類によって定まる。

10

【0087】

本発明においては、電荷輸送性ワニスは、より平坦性の高い薄膜を再現性よく得る観点から、電荷輸送性物質を有機溶媒に溶解させた後、サブマイクロオーダーのフィルター等を用いてろ過することが望ましい。

【0088】

本発明のワニス中の固形分濃度は、電荷輸送性物質の析出を抑制しつつ十分な膜厚を確保する観点から、通常0.1～20質量%程度、好ましくは0.5～10質量%である。なお、ここでの固形分とは、ワニスに含まれる成分から溶媒を除いて残る成分を意味する。本発明のワニスの粘度は、通常、25℃で1～50 mPa・sである。

20

【0089】

[フッ素原子を含有しない電荷輸送性物質]

本発明の電荷輸送性ワニスは、更に、フッ素原子を含有しない電荷輸送性物質を含んでもよい。このようなフッ素原子を含有しない電荷輸送性物質としては、アニリン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体等の電荷輸送性オリゴマーが挙げられる。前記フッ素原子を含有しない電荷輸送性オリゴマーの分子量は、通常200～8,000であるが、電荷輸送性の高い薄膜を与えるワニスを調製する観点から、好ましくは300以上、より好ましくは400以上、より一層好ましくは500以上であり、平坦性の高い薄膜を与える均一なワニスを調製する観点から、好ましくは6,000以下であり、より好ましくは5,000以下であり、より一層好ましくは4,000以下であり、更に好ましくは3,000以下である。

30

【0090】

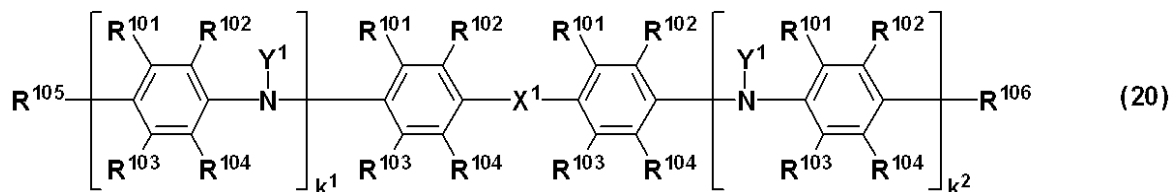
前記フッ素原子を含有しない電荷輸送性オリゴマーのうち、有機溶媒への溶解性と得られる薄膜の電荷輸送性のバランスとを考慮すると、アニリン誘導体が好ましい。アニリン誘導体としては、特開2002-151272号公報に記載のオリゴアニリン誘導体、国際公開第2004/105446号に記載のオリゴアニリン化合物、国際公開第2008/032617号に記載のオリゴアニリン化合物、国際公開第2008/032616号に記載のオリゴアニリン化合物、国際公開第2013/042623号に記載のアリールジアミン化合物等が挙げられる。

【0091】

また、下記式(20)で表されるアニリン誘導体も好適に使用できる。

40

【化22】



【0092】

式(20)中、 X^1 は、 $-\text{NY}^1-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CR}^{107}\text{R}^{108})_L-$ 又は単結合

50

を表すが、 k^1 又は k^2 が0であるときは、 $-NY^1-$ を表す。

【0093】

Y^1 は、それぞれ独立に、水素原子、 Z^{11} で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基若しくは炭素数2～20のアルキニル基、又は Z^{12} で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表す。

【0094】

炭素数1～20のアルキル基及び炭素数6～20のアリール基の具体例としては、前述したものと同様のものが挙げられる。

【0095】

炭素数2～20のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エテニル基、 $n-1$ -プロペニル基、 $n-2$ -プロペニル基、1-メチルエテニル基、 $n-1$ -ブテニル基、 $n-2$ -ブテニル基、 $n-3$ -ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、 $n-1$ -ペンテニル基、 $n-1$ -デセニル基、 $n-1$ -エイコセニル基等が挙げられる。

【0096】

炭素数2～20のアルキニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エチニル基、 $n-1$ -プロピニル基、 $n-2$ -プロピニル基、 $n-1$ -ブチニル基、 $n-2$ -ブチニル基、 $n-3$ -ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、 $n-1$ -ペンチニル基、 $n-2$ -ペンチニル基、 $n-3$ -ペンチニル基、 $n-4$ -ペンチニル基、1-メチル- n -ブチニル基、2-メチル- n -ブチニル基、3-メチル- n -ブチニル基、1,1-ジメチル- n -プロピニル基、 $n-1$ -ヘキシニル基、 $n-1$ -デシニル基、 $n-1$ -ペンタデシニル基、 $n-1$ -エイコシニル基等が挙げられる。

【0097】

炭素数2～20のヘテロアリール基の具体例としては、2-チエニル基、3-チエニル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、4-イソオキサゾリル基、5-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基、5-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基等が挙げられる。

【0098】

R^{107} 及び R^{108} は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、カルボキシ基、 Z^{11} で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基若しくは炭素数2～20のアルキニル基、 Z^{12} で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基、又は $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 若しくは $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基を表す。

【0099】

$Y^2 \sim Y^{13}$ は、それぞれ独立に、 Z^{11} で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基若しくは炭素数2～20のアルキニル基、又は Z^{12} で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表す。

【0100】

Z^{11} は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、カルボキシ基、又は Z^{13} で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表す。

【0101】

Z^{12} は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、カルボキシ基、又は Z^{13} で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基若しくは炭素数2～20のアルキニル基を表す。

【0102】

Z^{13} は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、又はカルボキシ基を表す。

【0103】

R^{107} 、 R^{108} 及び $Y^2 \sim Y^{13}$ のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びヘテロアリール基としては、前記と同様のものが挙げられる。

10

【0104】

これらの中でも、 R^{107} 及び R^{108} としては、水素原子又は Z^{11} で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基が好ましく、水素原子又は Z^{11} で置換されていてもよいメチル基がより好ましく、ともに水素原子が最適である。

【0105】

L は、 $-(CR^{107}R^{108})-$ で表される2価の基の数を表し、1～20の整数であるが、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1又は2がより一層好ましく、1が最適である。なお、 L が2以上である場合、複数の R^{107} は、互いに同一であっても異なってもよく、複数の R^{108} も、互いに同一であっても異なってもよい。

【0106】

20

とりわけ、 X^1 としては、 $-NY^1-$ 又は単結合が好ましい。また、 Y^1 としては、水素原子又は Z^{11} で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基が好ましく、水素原子又は Z^{11} で置換されていてもよいメチル基がより好ましく、水素原子が最適である。

【0107】

式(20)中、 $R^{101} \sim R^{106}$ は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、チオール基、スルホン酸基、カルボキシ基、 Z^{11} で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基若しくは炭素数2～20のアルキニル基、 Z^{12} で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基、又は $-NH Y^2$ 、 $-NY^3 Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3 Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NH Y^{11}$ 若しくは $-C(O)NY^{12} Y^{13}$ を表す($Y^2 \sim Y^{13}$ は、前記と同じ意味を表す。)。これらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びヘテロアリール基としては、前記と同様のものが挙げられる。

30

【0108】

特に、式(20)において、 $R^{101} \sim R^{104}$ としては、水素原子、ハロゲン原子、 Z^{11} で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、又は Z^{12} で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基が好ましく、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、全て水素原子が最適である。

【0109】

また、 R^{105} 及び R^{106} としては、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 Z^{11} で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、 Z^{12} で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基、又は Z^{12} で置換されていてもよいジフェニルアミノ基(Y^3 及び Y^4 が Z^{12} で置換されていてもよいフェニル基である $-NY^3 Y^4$ 基)が好ましく、水素原子、又はジフェニルアミノ基がより好ましく、同時に水素原子又はジフェニルアミノ基がより一層好ましい。

40

【0110】

これらの中でも、 $R^{101} \sim R^{104}$ が水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 R^{105} 及び R^{106} が水素原子又はジフェニルアミノ基、 X^1 が $-NY^1-$ 又は単結合、かつ、 Y^1 が水素原子又はメチル基の組み合わせが好ましく、 $R^{101} \sim R^{104}$ が水素原子、 R^{105} 及び R^{106} が同時に水素原子又はジフェニルアミノ基、 X^1 が $-NH-$ 又は単結合の組み合わせがよ

50

り好ましい。

【0111】

式(20)において、 k^1 及び k^2 は、それぞれ独立に、0以上の整数を表し、 $1 \leq k^1 + k^2 \leq 20$ を満たすが、得られる薄膜の電荷輸送性とアニリン誘導体の溶解性とのバランスを考慮すると、 $2 \leq k^1 + k^2 \leq 8$ を満たすことが好ましく、 $2 \leq k^1 + k^2 \leq 6$ を満たすことがより好ましく、 $2 \leq k^1 + k^2 \leq 4$ を満たすことがより一層好ましい。

【0112】

$Y^1 \sim Y^{13}$ 及び $R^{101} \sim R^{108}$ において、 Z^{11} は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は Z^{13} で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基が好ましく、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は Z^{13} で置換されていてもよいフェニル基がより好ましく、存在しないこと（すなわち、非置換であること）が最適である。

10

【0113】

Z^{12} は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は Z^{13} で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基が好ましく、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は Z^{13} で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、存在しないこと（すなわち、非置換であること）が最適である。

【0114】

Z^{13} は、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、存在しないこと（すなわち、非置換であること）が最適である。

【0115】

$Y^1 \sim Y^{13}$ 及び $R^{101} \sim R^{108}$ においては、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基の炭素数は、好ましくは10以下であり、より好ましくは6以下であり、より一層好ましくは4以下である。また、アリール基及びヘテロアリール基の炭素数は、好ましくは14以下であり、より好ましくは10以下であり、より一層好ましくは6以下である。

20

【0116】

なお、前記アニリン誘導体の合成法としては、特に限定されないが、Bulletin of Chemical Society of Japan, 67, pp. 1749-1752 (1994)、Synthetic Metals, 84, pp. 119-120 (1997)、Thin Solid Films, 520(24), pp. 7157-7163 (2012)、国際公開第2008/032617号、国際公開第2008/032616号、国際公開第2008/129947号、国際公開第2013/084664号等に記載の方法が挙げられる。

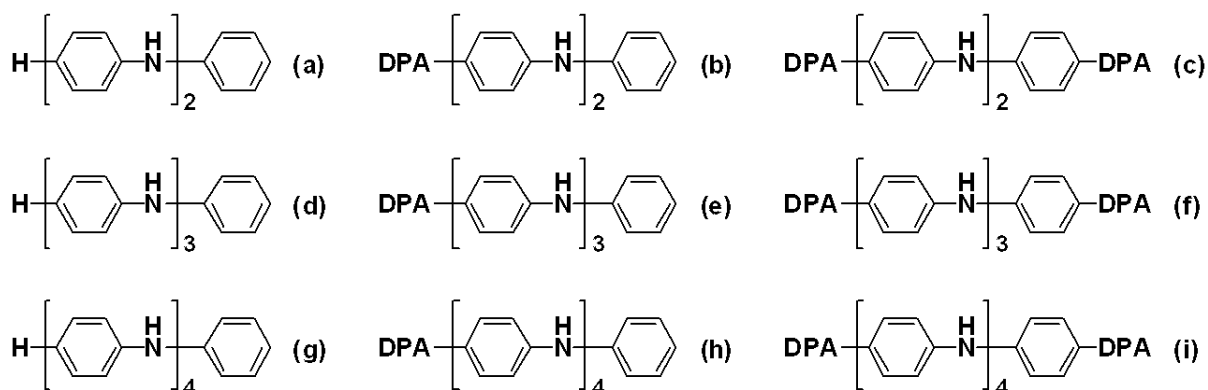
30

【0117】

式(20)で表されるアニリン誘導体の具体例として、下記式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中、DPAはジフェニルアミノ基を表し、Phはフェニル基を表し、TPAはp-(ジフェニルアミノ)フェニル基を表す。

【0118】

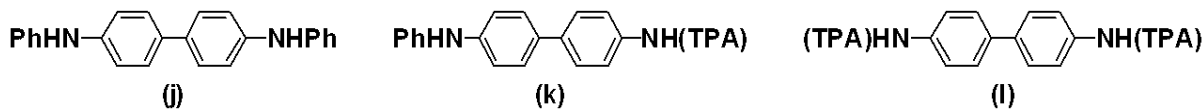
【化23】



40

【0119】

【化 2 4】



【0120】

[ドーパント]

本発明の電荷輸送性ワニスは、得られる薄膜の用途に応じ、その電荷輸送能の向上等を目的としてドーパントを含んでもよい。ドーパントは、ワニスに使用する少なくとも1種の溶媒に溶解するものであれば特に限定されず、無機系ドーパント、有機系ドーパントのいずれも使用できる。無機系及び有機系のドーパントは、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

10

【0121】

本発明の電荷輸送性ワニスにドーパントを含む場合、その含有量は、電荷輸送性物質に対して、モル比で、好ましくは0.01～20.0程度、より好ましくは0.4～5.0程度である。

【0122】

無機系ドーパントとしては、塩化水素、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸；塩化アルミニウム(III) (AlCl_3)、四塩化チタン(IV) (TiCl_4)、三臭化ホウ素 (BBr_3)、三フッ化ホウ素エーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)、塩化鉄(III) (FeCl_3)、塩化銅(II) (CuCl_2)、五塩化アンチモン(V) (SbCl_5)、五フッ化アンチモン(V) (SbF_5)、五フッ化ヒ素(V) (AsF_5)、五フッ化リン (PF_5)、トリス(4-ブロモフェニル)アルミニウムヘキサクロロアンチモナート (TBPAH) 等の金属ハロゲン化物； Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF_4 等のハロゲン；リンモリブデン酸、リンタングステン酸等のヘテロポリ酸等が挙げられる。これらのうち、リンモリブデン酸、リンタングステン酸等のヘテロポリ酸が好ましい。

20

【0123】

有機系ドーパントとしては、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、p-スチレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、p-ドデシルベンゼンスルホン酸、ジヘキシルベンゼンスルホン酸、2,5-ジヘキシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、6,7-ジブチル-2-ナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、3-ドデシル-2-ナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、4-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、2-オクチル-1-ナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、7-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、6-ヘキシル-2-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、2,7-ジノニル-4-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、2,7-ジノニル-4,5-ナフタレンジスルホン酸、国際公開第2005/000832号に記載されている1,4-ベンゾジオキサジスルホン酸化合物、国際公開第2006/025342号に記載されているアリールスルホン酸化合物、国際公開第2009/096352号に記載されているアリールスルホン酸化合物、ポリスチレンスルホン酸等のアリールスルホン化合物等が挙げられる。

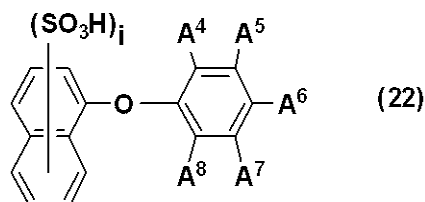
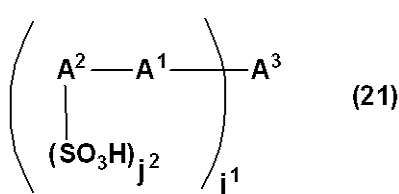
30

40

【0124】

また、下記式(21)又は(22)で表されるアリールスルホン酸化合物も、ドーパントとして好適に使用し得る。

【化 2 5】



50

【0125】

式(21)中、 A^1 は、 $-O-$ 又は $-S-$ を表すが、 $-O-$ が好ましい。 A^2 は、ナフタレン環又はアントラセン環を表すが、ナフタレン環が好ましい。 A^3 は、2～4価のパーフルオロビフェニル基を表す。 j^1 は、 A^1 と A^3 との結合数を表し、 $2 \leq j^1 \leq 4$ を満たす整数であるが、 A^3 が2価のパーフルオロビフェニル基であり、かつ、 j^1 が2であることが好ましい。 j^2 は、 A^2 に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq j^2 \leq 4$ を満たす整数であるが、2が好適である。

【0126】

式(22)中、 $A^4 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基又は炭素数2～20のハロゲン化アルケニル基を表すが、 $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つはハロゲン原子である。 i は、ナフタレン環に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq i \leq 4$ を満たす整数であるが、2～4が好ましく、2がより好ましい。

【0127】

炭素数1～20のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、4,4,4-トリフルオロブチル基、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル基、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、パーフルオロブチル基等が挙げられる。炭素数2～20のハロゲン化アルケニル基としては、パーフルオロエテニル基、1-パーフルオロプロペニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基等が挙げられる。

【0128】

ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基の例としては前記と同様のものが挙げられるが、ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

【0129】

これらの中でも、 $A^4 \sim A^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基又は炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基であり、かつ $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つはフッ素原子であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のフッ化アルキル基又は炭素数2～5のフッ化アルケニル基であり、かつ $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つはフッ素原子であることがより好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルケニル基であり、かつ A^4 、 A^5 及び A^8 がフッ素原子であることがより一層好ましい。

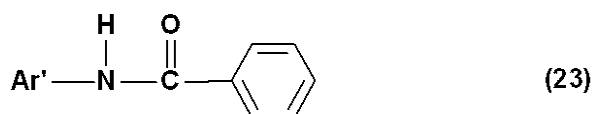
【0130】

なお、パーフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基であり、パーフルオロアルケニル基とは、アルケニル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基である。

【0131】

更に、下記式(23)で表されるアリアルスルホン酸化合物もドーパントとして好適に使用できる。

【化26】



[式中、 Ar' は、式(24)又は(25)で表される基である。

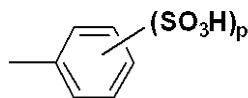
10

20

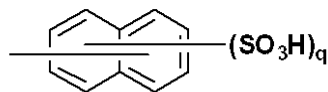
30

40

【化 2 7】



(24)



(25)

(式中、p は 1 ～ 5 の整数を表し、q は 1 ～ 7 の整数を表す。)

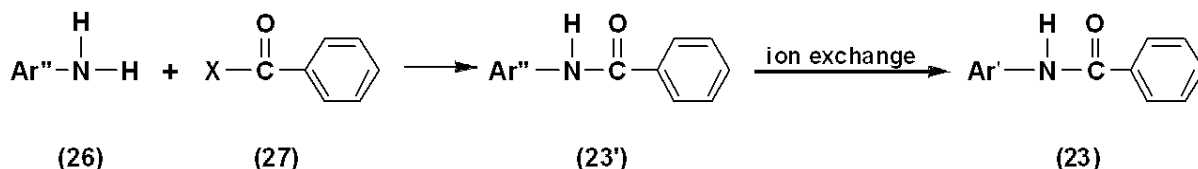
【0 1 3 2】

式 (2 3) で表されるアリールスルホン酸化合物は、式 (2 6) で表されるアミン化合物と式 (2 7) で表される酸ハロゲン化物とを反応させて式 (2 3') で表されるアリールスルホン酸塩を得、この塩をイオン交換処理することで得ることができる。

10

【0 1 3 3】

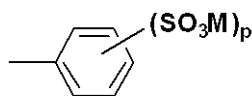
【化 2 8】



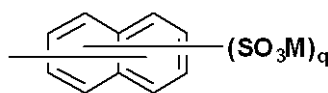
[式中、Ar' 及び X は、前記と同じ。Ar'' は、式 (2 4') 又は (2 5') で表される基を表す。]

20

【化 2 9】



(24')



(25')

(式中、p 及び q は、前記と同じ。M は、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子を表す。)

【0 1 3 4】

式 (2 6) で表されるアミン化合物としては、アニリン-2,4-ジスルホン酸二ナトリウム、アニリン-2,5-ジスルホン酸二ナトリウム、8-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸二ナトリウム、2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸二ナトリウム、2-アミノナフタレン-3,6-ジスルホン酸二ナトリウム、7-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸二ナトリウム、7-アミノナフタレン-2,4-ジスルホン酸二ナトリウム、7-アミノナフタレン-1,3-ジスルホン酸二ナトリウム等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、式 (2 6) で表されるアミン化合物は、水和物を用いてもよい。

30

【0 1 3 5】

式 (2 7) で表される酸ハロゲン化物としては、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルブロミド等が挙げられる。

40

【0 1 3 6】

反応溶媒は、非プロトン性極性有機溶媒が好ましく、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。反応後の反応溶媒の除去容易性の観点から、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が好適である。

【0 1 3 7】

反応温度は、通常、-50℃から使用する溶媒の沸点まで可能であるが、0～140℃の範囲が好ましい。反応時間は、通常、0.1～100時間である。

【0 1 3 8】

50

反応終了後、ろ過、反応溶媒の留去等によって式(23')で表されるアリールスルホン酸塩を回収した後、例えば、陽イオン交換樹脂によってスルホン酸塩をプロトン化することで、式(23)で表されるアリールスルホン酸化合物を製造することができる。

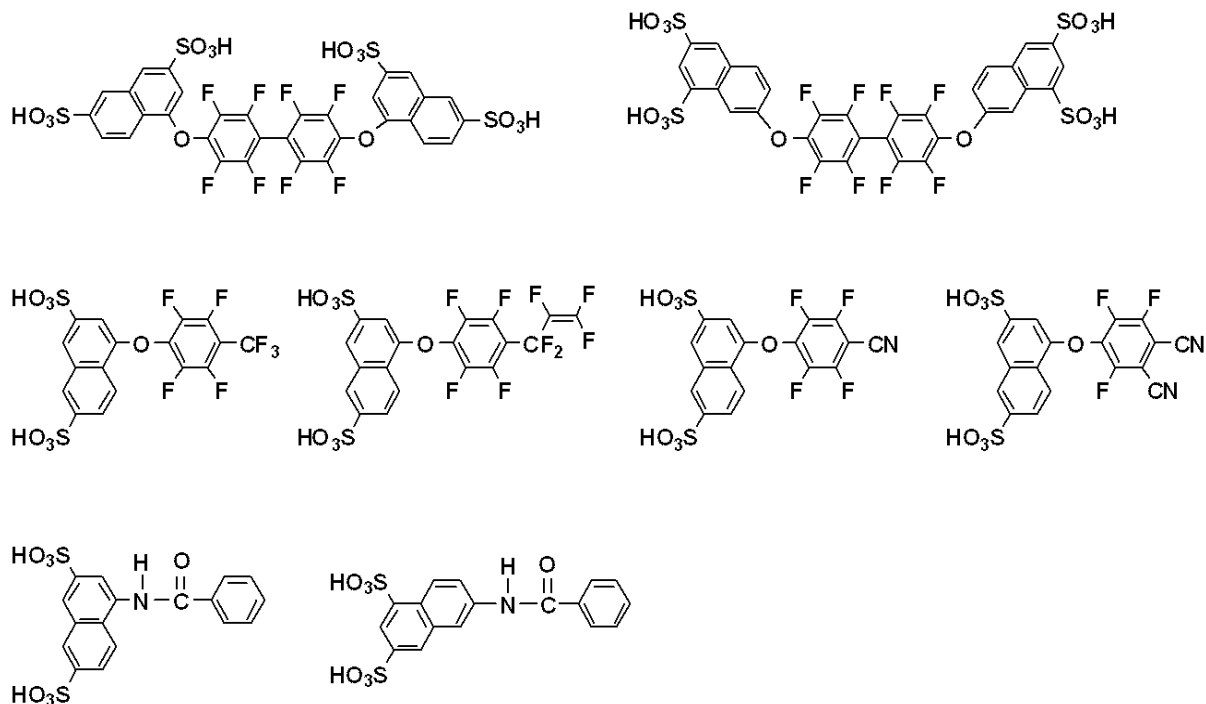
【0139】

なお、式(27)で表される酸ハロゲン化物は、安息香酸を、例えば、塩化チオニルや塩化オキサリル、塩化ホスホリル、塩化スルフリル、三塩化リン、五塩化リン等の求電子的ハロゲン化剤と反応させることによって得ることができる。

【0140】

好適なドーパントの具体例としては、リンモリブデン酸、リントングステン酸及び以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

【化30】



【0141】

前記フッ素原子含有化合物、フッ素原子を含有しない電荷輸送性物質、及びドーパントをともに含むワニスに用いる高溶解性溶媒としては、例えば、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の有機溶媒が挙げられるが、これらに限定されない。またフッ素原子含有化合物のみからなる電荷輸送性ワニスと同様に、ワニスの調整として前述した高粘度有機溶媒やその他の溶媒を含有することが可能であり、その溶媒種も前記と同様である。

【0142】

電荷輸送性ワニスの調製方法としては、特に限定されないが、例えば、本発明のフッ素原子含有化合物、フッ素原子を含有しない電荷輸送性物質、ドーパント等を高溶解性溶媒に溶解させ、そこへ高粘度有機溶媒を加える方法や、高溶解性溶媒と高粘度有機溶媒を混合し、そこへ本発明のフッ素原子含有化合物、フッ素原子を含有しない電荷輸送性物質、ドーパント等を溶解させる方法が挙げられる。

【0143】

[電荷輸送性薄膜]

本発明の電荷輸送性ワニスを基材上に塗布して乾燥させることで、基材上に電荷輸送性薄膜を形成させることができる。

【0144】

ワニスの塗布方法としては、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート

10

20

30

40

50

法、刷毛塗り、インクジェット法、スプレー法、スリットコート法等が挙げられるが、これらに限定されない。塗布方法に応じて、ワニスの粘度及び表面張力を調節することが好ましい。

【0145】

また、本発明のワニスを用いる場合、液膜の乾燥条件も特に限定されないが、例えばホットプレートを用いた加熱焼成がある。通常100～260℃程度の範囲内で1分間～1時間程度の加熱焼成により、乾燥膜が得られる。なお、焼成雰囲気も特に限定されない。

【0146】

電荷輸送性薄膜の膜厚は、特に限定されないが、有機EL素子の機能層として用いる場合、5～200nmが好ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度を

10

【0147】

[有機EL素子]

本発明の電荷輸送性薄膜を用いた有機EL素子とは、一対の電極を有し、これら電極の間に発光層を担う有機層を有し、さらに陽極と発光層の間に本発明の電荷輸送性薄膜を有するものである。有機EL素子の素子構造の一例としては、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極が挙げられるが、これに限定されない。

【0148】

本発明の電荷輸送性薄膜は、有機EL素子において、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入輸送層として好適に用いることができ、正孔輸送層としてより好適に用いることができる。なお「正孔注入層」、「正孔輸送層」及び「正孔注入輸送層」とは、発光層と陽極との間に形成される層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有するものである。発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が1層のみ設けられる場合、それが「正孔注入輸送層」であり、発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陽極に近い層が「正孔注入層」であり、それ以外の層が「正孔輸送層」である。特に、正孔注入層及び正孔注入輸送層は、陽極からの正孔受容性だけでなく、それぞれ正孔輸送層及び発光層への正孔注入性にも優れる薄膜が用いられる。

20

【0149】

本発明の電荷輸送性ワニスを用いて有機EL素子を作製する場合の使用材料は、特に限定されず、従来公知の各種材料から適宜選択して用いることができる。また、有機EL素子の製法についても特に限定されない。

30

【実施例】

【0150】

以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

(1) ¹H-NMR測定：Varian社製、NMR system 400NB、BRUKER社製、Ascend 500

(2) 基板洗浄：長州産業(株)製、基板洗浄装置（減圧プラズマ方式）

(3) ワニスの塗布：ミカサ(株)製、スピンコーターMS-A100

(4) 膜厚測定：(株)小坂研究所製、微細形状測定機サーフコーダET-4000

40

(5) 素子の作製：長州産業(株)製、多機能蒸着装置システムC-E2L1G1-N

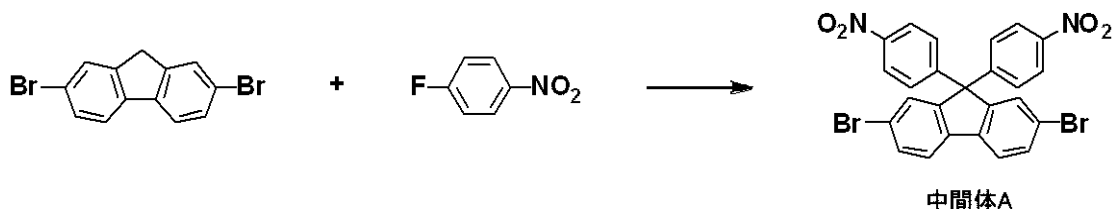
(6) 素子の電流密度の測定：(有)テック・ワールド製、I-V-L測定システム

【0151】

[1] 化合物の合成

[合成例1] 中間体Aの合成

【化 3 1】



【0 1 5 2】

J. Mater. Chem. C, 2014, pp.1068-1075の記載の方法に従って合成を実施し、中間体A（2,7-ジブromo-9,9-ビス(4-ニトロフェニル)-9H-フルオレン）を得た。

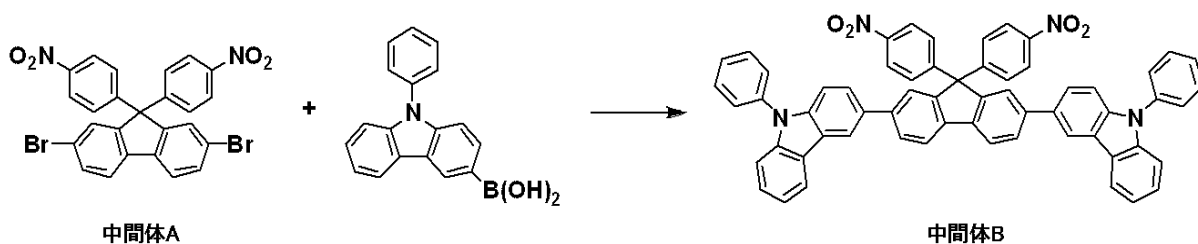
10

【0 1 5 3】

〔実施例 1〕 フッ素原子含有化合物 A の合成

〔実施例 1-1〕 中間体 B の合成

【化 3 2】



20

【0 1 5 4】

反応容器に、中間体 A 1.80 g、(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)ボロン酸 2.28 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.18 g、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド (Aliquat 336) 0.30 g、テトラヒドロフラン 18 mL、及び 2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 12 mL を入れ、窒素置換を行った後、60℃で 4.5 時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、トルエンと飽和食塩水を加え、分液を行った。得られた有機層の溶媒を減圧留去した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィー（クロロホルム／n-ヘキサン 70/30→90/10）にて精製を行い、目的物を含むフラクションを集めて溶媒を減圧留去した。濃縮残渣をクロロホルムに溶解させた後、n-ヘキサン中に滴下し、懸濁液をろ過した。ろ物を乾燥し、目的とする中間体 B（3,3'-（9,9-ビス(4-ニトロフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジイル）ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール)）を 2.44 g 得た（収率：86%）。¹H-NMR の測定結果を以下に示す。

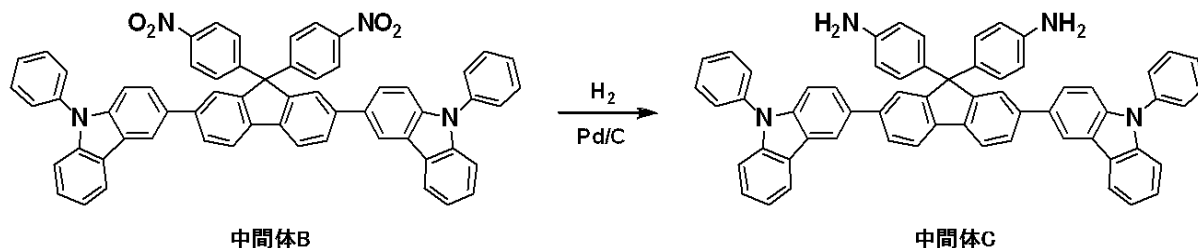
30

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 8.76(d, J=1.6Hz, 2H), 8.32(d, J=7.6Hz, 2H), 8.18-8.20(m, 4H), 8.14(d, J=8.0Hz, 2H), 7.89-7.94(m, 4H), 7.59-7.74(m, 14H), 7.52(t, J=7.2Hz, 2H), 7.35-7.44(m, 6H), 7.28(t, J=8.0Hz, 2H).

【0 1 5 5】

〔実施例 1-2〕 中間体 C の合成

【化 3 3】



40

【0 1 5 6】

反応容器に、中間体 B 1.80 g、5% パラジウムカーボン (NEケムキャット社製、AERタイプ、49%含水) 0.18 g、及びテトラヒドロフラン 18 mL を入れ、水素置換し

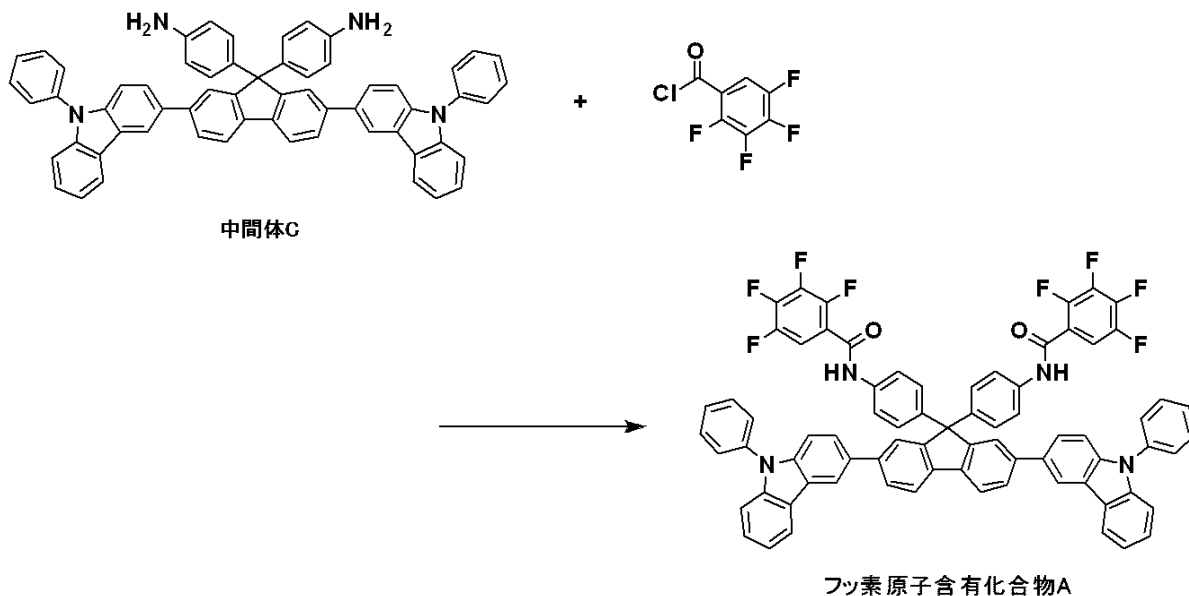
50

た後 50℃で 23 時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、テトラヒドロフランを加えて、ろ過を行った。ろ液を濃縮し、濃縮液を n-ヘキサンに滴下し、懸濁液を室温下攪拌した後、ろ過を行った。ろ物を乾燥し、目的とする中間体 C (4,4'-(2,7-ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ジアニリン)を含む混合物を 1.59 g 得た。なお、これ以上の精製は行わず、次工程の原料として用いた。

【0157】

[実施例 1-3] フッ素原子含有化合物 A の合成

【化 34】



【0158】

反応容器に、前記中間体 C を含む混合物 1.00 g、N,N-ジメチルホルムアミド 10 mL、及びトリメチルアミン 580 μ L を入れ窒素置換を行った後、氷浴で冷却しながら、2,3,4,5-テトラフルオロベンゾイルクロリド 0.96 g を滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水中に滴下した後、そのまま室温で 0.5 時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過した後、ろ物を 2-プロパノールに懸濁させろ過を行った。ろ物をクロロホルムに溶解させ、メタノール中に滴下し、懸濁液を室温下攪拌した。ろ過を行い、得られたろ物を乾燥し、目的とするフッ素原子含有化合物 A (N,N'-((2,7-ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(2,3,4,5-テトラフルオロベンズアミド))を 1.02 g 得た (収率: 72%)。¹H-NMR の測定結果を以下に示す。

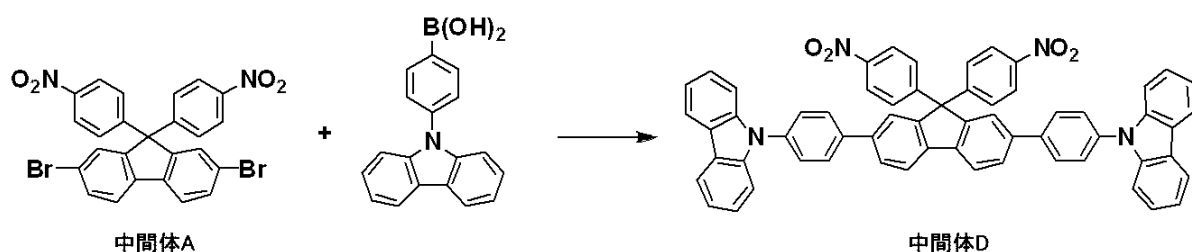
¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 8.63(d, J=1.6Hz, 2H), 8.39(d, J=8.0Hz, 2H), 8.12(d, J=8.0Hz, 2H), 7.92(dd, J=8.0, 1.6Hz, 2H), 7.88(s, 2H), 7.64-7.78(m, 16H), 7.54-7.58(m, 2H), 7.30-7.48(m, 12H)。

【0159】

[実施例 2] フッ素原子含有化合物 B の合成

[実施例 2-1] 中間体 D の合成

【化 35】



【0160】

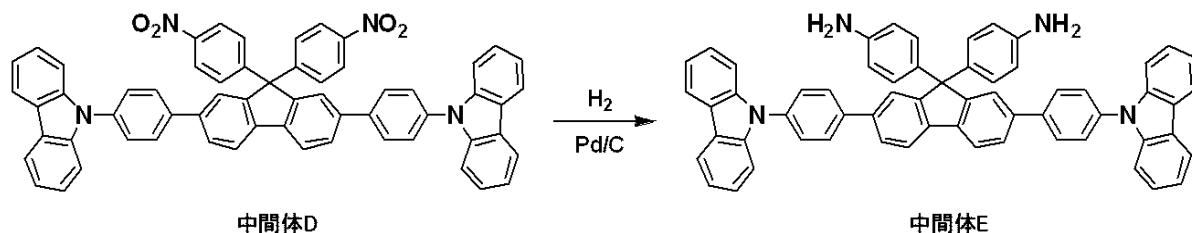
反応容器に、中間体A 1.81 g、(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)ボロン酸 2.28 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.18 g、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド (Aliquat 336) 0.30 g、テトラヒドロフラン 18 mL、及び 2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 12 mL を入れ、窒素置換を行った後、60℃で3時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、トルエンを加え、分液を行った。得られた有機層の溶媒を減圧留去した。濃縮残渣をクロロホルムとn-ヘキサンの混合溶媒に加え、暫く室温で放置し、得られた懸濁液をろ過した。ろ物を乾燥し、目的とする中間体D (9,9'-((9,9-ビス(4-ニトロフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(9H-カルバゾール)) を 2.46 g 得た (収率: 87%)。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (400MHz, THF-d8) δ [ppm]: 8.19(d, J=9.2Hz, 4H), 8.11-8.15(m, 6H), 7.90-7.95(m, 8H), 7.68(d, J=8.8Hz, 4H), 7.64(d, J=9.2Hz, 4H), 7.34-7.42(m, 8H), 7.21-7.25(m, 4H).

【0161】

[実施例2-2] 中間体Eの合成

【化36】



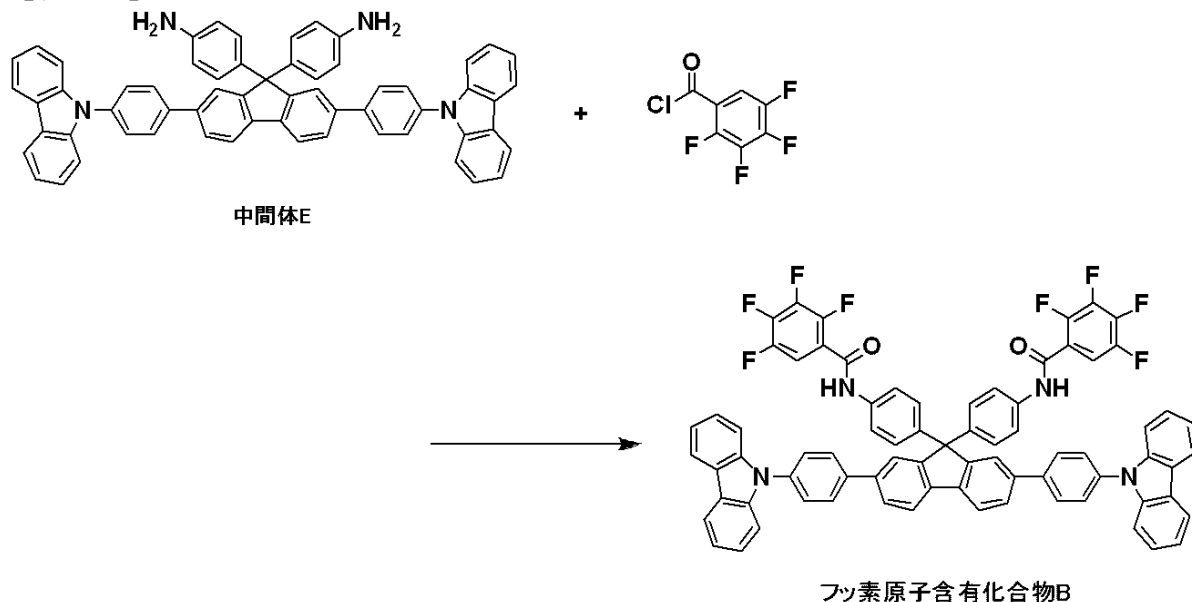
【0162】

反応容器に、中間体D 1.80 g、5%パラジウムカーボン (NEケムキャット社製、AERタイプ、49%含水) 0.31 g、及びテトラヒドロフラン 18 mL を入れ、水素置換した後50℃で53時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、テトラヒドロフランを加えて、ろ過を行った。ろ液を濃縮し、濃縮液をn-ヘキサンに滴下し、懸濁液を室温下攪拌した後、ろ過を行った。ろ物を乾燥し、目的とする中間体E (4,4'-((2,7-ビス(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ジアニリン)を含む混合物を 1.28 g 得た。なお、これ以上の精製は行わず、次工程の原料として用いた。

【0163】

[実施例2-3] フッ素原子含有化合物Bの合成

【化 3 7】



【0164】

反応容器に、前記中間体Eを含む混合物1.00g、N,N-ジメチルホルムアミド10mL、及びトリメチルアミン450 μ Lを入れ窒素置換を行った後、氷浴で冷却しながら、2,3,4,5-テトラフルオロベンゾイルクロリド0.62gを滴下した。滴下終了後、室温で0.5時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水中に滴下した後、そのまま室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過した後、ろ物をクロロホルムに溶解させ、n-ヘキサン中に滴下し、懸濁液を室温下攪拌した。ろ過を行い、得られたろ物をカラムクロマトグラフィーにて精製を行い、目的物を含むフラクションを集め、溶媒を減圧留去した。濃縮残渣をクロロホルムに溶解させ、メタノール中に滴下し、懸濁液を室温下0.5時間攪拌した。ろ過を行い、ろ物を乾燥し、目的とするフッ素原子含有化合物B（N,N'-((2,7-ビス(4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(2,3,4,5-テトラフルオロベンゾアミド))を0.88g得た（収率：62%）。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

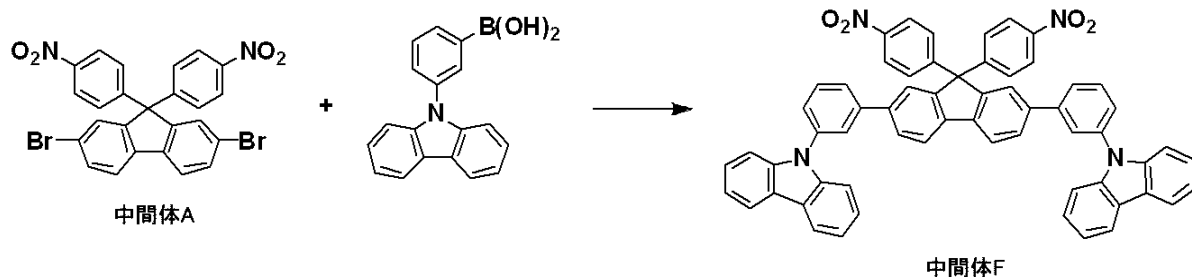
¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 10.63(s, 2H), 8.23(d, J=8.0Hz, 4H), 8.15(d, J=8.0Hz, 2H), 7.96(d, J=8.8Hz, 4H), 7.87-7.90(m, 4H), 7.69(d, J=8.8Hz, 6H), 7.64(d, J=8.8Hz, 4H), 7.39-7.44(m, 8H), 7.33(d, J=8.8Hz, 4H), 7.25-7.29(m, 4H)。

【0165】

〔実施例3〕 フッ素原子含有化合物Cの合成

〔実施例3-1〕 中間体Fの合成

【化 3 8】



【0166】

反応容器に、中間体A1.81g、(3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)ボロン酸2.28g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.18g、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド (Aliquat 336) 0.32g、テトラヒドロフラン18mL、及び2mol/L炭酸カリウム水溶液12mLを入れ、窒素置換を行った後、60℃で

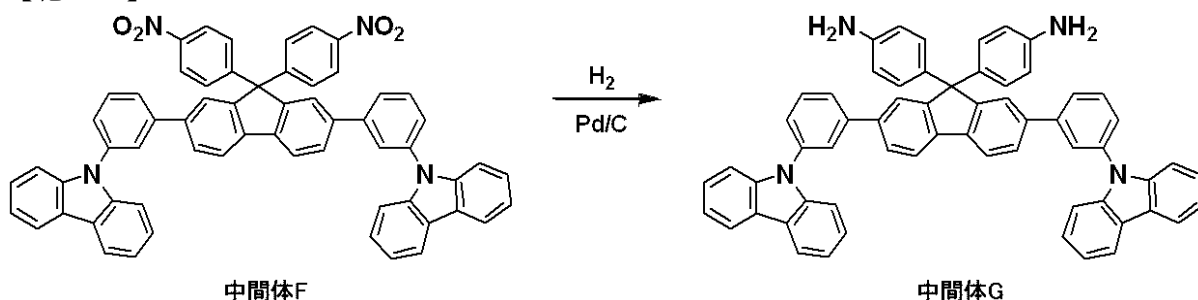
3時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、トルエンを加え、分液を行った。得られた有機層の溶媒を減圧留去した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィー（クロロホルム／*n*-ヘキサン70／30→95／5）にて精製を行い、目的物を含むフラクションを集めて溶媒を減圧留去した。濃縮残渣をクロロホルムに溶解させた後、*n*-ヘキサン中に滴下し、懸濁液をろ過した。ろ物を乾燥し、目的とする中間体F（9,9'-((9,9-ビス(4-ニトロフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(3,1-フェニレン))ビス(9H-カルバゾール))を2.28g得た（収率：80%）。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。
¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 8.26(d, J=8.0Hz, 4H), 8.18(d, J=8.4Hz, 2H), 8.14(d, J=8.8Hz, 4H), 7.94-7.96(m, 6H), 7.85(d, J=8.4Hz, 2H), 7.76(t, J=8.0Hz, 2H), 7.61-7.63(m, 2H), 7.57(d, J=8.8Hz, 4H), 7.41-7.44(m, 8H), 7.28-7.32(m, 4H).

10

【0167】

[実施例3-2] 中間体Gの合成

【化39】



20

【0168】

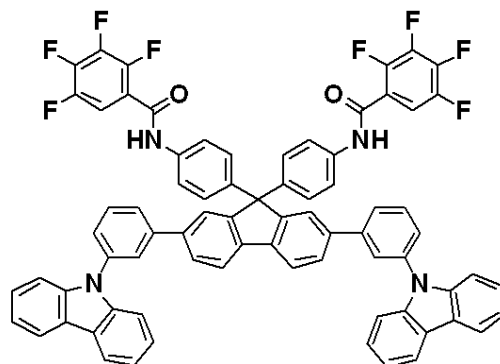
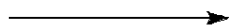
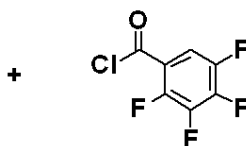
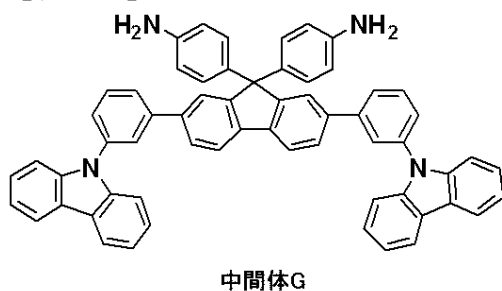
反応容器に、中間体F 1.81g、5%パラジウムカーボン（NEケムキャット社製、AERタイプ、49%含水）0.18g、及びテトラヒドロフラン18mLを入れ、水素置換した後50℃で33時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、テトラヒドロフランを加えて、ろ過を行った。ろ液を濃縮し、濃縮液を*n*-ヘキサンに滴下し、懸濁液を室温下攪拌した後、ろ過を行った。ろ物を乾燥し、目的とする中間体G（4,4'-((2,7-ビス(3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ジアニリン)を含む混合物を1.56g得た。なお、これ以上の精製は行わず、次工程の原料として用いた。

30

【0169】

[実施例3-3] フッ素原子含有化合物Cの合成

【化 4 0】



フッ素原子含有化合物C

【0170】

反応容器に、前記中間体Gを含む混合物1.00g、N,N-ジメチルホルムアミド10mL、及びトリメチルアミン450μLを入れ窒素置換を行った後、氷浴で冷却しながら、2,3,4,5-テトラフルオロベンゾイルクロリド0.62gを滴下した。滴下終了後、室温で2.5時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水中に滴下した後、そのまま室温で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過した後、ろ物をクロロホルムに溶解させ、メタノール中に滴下し、懸濁液を室温下攪拌した。ろ過を行い、得られたろ物を乾燥し、目的とするフッ素原子含有化合物C (N,N'-((2,7-ビス(3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(2,3,4,5-テトラフルオロベンズアミド))を1.18g得た(収率:83%)。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

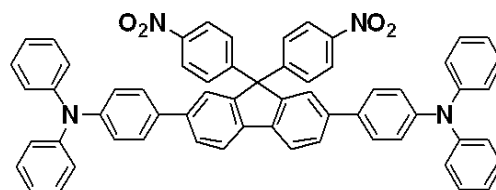
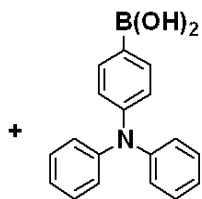
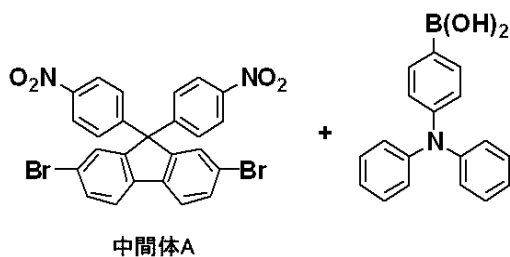
¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 10.59(s, 2H), 8.26(d, J=7.6Hz, 4H), 8.11(d, J=8.4Hz, 2H), 7.82-7.93(m, 8H), 7.76(t, J=7.6Hz, 2H), 7.66-7.73(m, 2H), 7.59-7.63(m, 6H), 7.42-7.47(m, 8H), 7.26-7.33(m, 8H).

【0171】

[実施例4] フッ素原子含有化合物Dの合成

[実施例4-1] 中間体Hの合成

【化 4 1】



中間体H

【0172】

反応容器に、中間体A1.80g、(4-ジフェニルアミノ)フェニルボロン酸2.30g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.18g、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド (Aliquat 336) 0.28g、テトラヒドロフラン18mL、及び2mol/L炭酸カリウム水溶液12mLを入れ、窒素置換を行った後、60℃で4.5時間攪拌

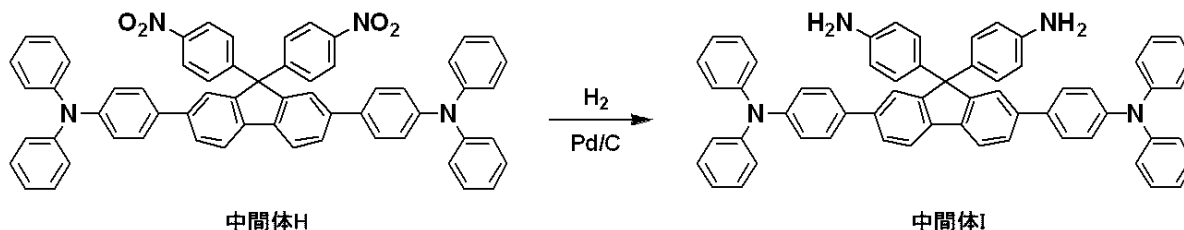
した。反応液を室温に戻した後、トルエンと飽和食塩水を加え、分液を行った。得られた有機層の溶媒を減圧留去し、懸濁液をろ過した。ろ物を乾燥し、目的とする中間体H（4,4'-(9,9-ビス(4-ニトロフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(N,N-ジフェニルアニリン)）を2.39 g得た（収率：84%）。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (400MHz, THF-d₈) δ [ppm]: 8.11(d, J=9.2Hz, 4H), 7.95(d, J=8.0Hz, 2H), 7.69-7.73(m, 4H), 7.54(d, J=8.8Hz, 4H), 7.47(d, J=8.8Hz, 4H), 7.20-7.25(m, 8H), 7.04-7.07(m, 12H), 6.99(t, J=7.2Hz, 4H).

【0173】

〔実施例4-2〕 中間体Iの合成

【化42】



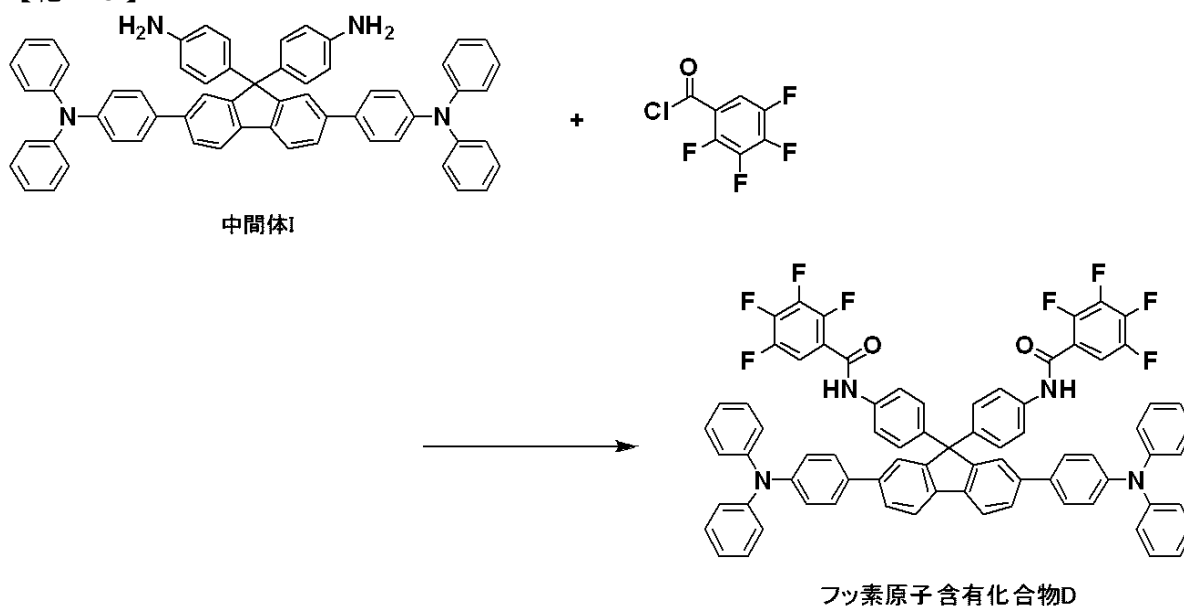
【0174】

反応容器に、中間体H 1.80 g、5%パラジウムカーボン（NEケムキャット社製、AERタイプ、49%含水）0.18 g、及び、テトラヒドロフラン18 mLを入れ、水素置換した後60℃で22.5時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、テトラヒドロフランを加えて、ろ過を行った。ろ液を濃縮し、濃縮液をn-ヘキサンに滴下し、懸濁液を室温下攪拌した後、ろ過を行った。ろ物を乾燥し、目的とする中間体I（4,4'-(9,9-ビス(4-アミノフェニル)-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(N,N-ジフェニルアミン)）を含む混合物を1.62 g得た。なお、これ以上の精製は行わず、次工程の原料として用いた。

【0175】

〔実施例4-3〕 フッ素原子含有化合物Dの合成

【化43】



【0176】

反応容器に、前記中間体Iを含む混合物0.50 g、N,N-ジメチルホルムアミド30 mL、及び、トリメチルアミン330 μLを入れ窒素置換を行った後、氷浴で冷却しながら、2,3,4,5-テトラフルオロベンゾイルクロリド0.47 gを滴下した。滴下終了後、室温で2.5時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水中に滴下した後、そのまま室温

で0.5時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過した後、ろ物をクロロホルムに溶解させ、イオン交換水を加えて分液を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。濃縮液をメタノールとn-ヘキサンの混合溶媒中に滴下し、懸濁液を室温下攪拌した。ろ過を行い、ろ物を乾燥し、目的とするフッ素原子含有化合物D (N,N'-((2,7-ビス(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)-9H-フルオレン-9,9-ジイル)ビス(4,1-フェニレン))ビス(2,3,4,5-テトラフルオロベンズアミド))を0.45g得た(収率:63%)。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(400MHz,DMSO-d₆) δ [ppm]: 10.59(s, 2H), 7.98(d, J=8.0Hz, 2H), 7.64-7.70(m, 6H), 7.55-7.58(m, 8H), 7.25-7.29(m, 8H), 7.21(d, J=8.8Hz, 4H), 6.98-7.04(m, 16H)。

10

【0177】

[2] 電荷輸送性ワニスの調製

[実施例5] 電荷輸送性ワニスAの調製

フッ素原子含有化合物A 150mgを、N,N-ジメチルイソブチルアミド(DMIB) 5gに溶解させて攪拌し、得られた溶液を孔径0.2 μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製フィルターを用いてろ過し、電荷輸送性ワニスAを得た。

【0178】

[実施例6] 電荷輸送性ワニスBの調製

フッ素原子含有化合物B 150mgを、DMIB 5gに溶解させて攪拌し、得られた溶液を孔径0.2 μmのPTFE製フィルターを用いてろ過し、電荷輸送性ワニスBを得た。

20

【0179】

[実施例7] 電荷輸送性ワニスCの調製

フッ素原子含有化合物C 100mgを、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI) 1.65g、2,3-ブタンジオール(2,3-BD) 2g及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM) 1.35gの混合溶媒に溶解させて攪拌し、得られた溶液を孔径0.2 μmのPTFE製フィルターを用いてろ過し、電荷輸送性ワニスCを得た。

【0180】

[実施例8] 電荷輸送性ワニスDの調製

フッ素原子含有化合物D 100mgを、DMI 1.65g、2,3-BD 2g及びDPM 1.35gの混合溶媒に溶解させて攪拌し、得られた溶液を孔径0.2 μmのPTFE製フィルターを用いてろ過し、電荷輸送性ワニスDを得た。

30

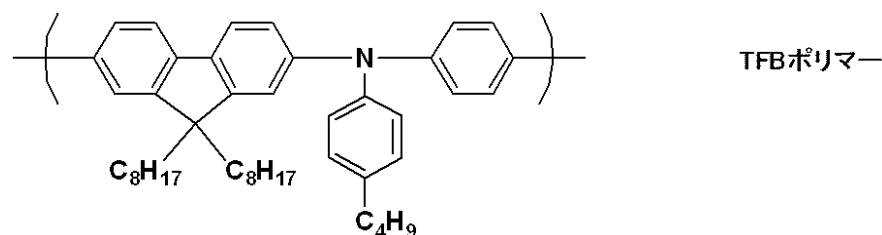
【0181】

[比較例1] 電荷輸送性ワニスEの調製

下記式で表されるTFBポリマー(Luminescence Technology社製LT-N148) 50mgを、3-フェノキシトルエン2.5g及びシクロヘキシルベンゼン2.5gの混合溶媒に溶解させて攪拌し、得られた溶液を孔径0.2 μmのPTFE製フィルターを用いてろ過し、電荷輸送性ワニスEを得た。

【化44】

40



【0182】

[3] 素子の作製及び特性評価

以下の実施例及び比較例において、ITO基板としては、ITOが表面上に膜厚150

50

nmでパターニングされた25mm×25mm×0.7tのガラス基板を用い、使用前にO₂プラズマ洗浄装置(150W、30秒間)によって表面上の不純物を除去したものを使用した。

【0183】

[3-1] ホールオンリー素子(HOD)の作製及び特性評価

[実施例9]

電荷輸送性ワニスAを、スピンコーターを用いてITO基板に塗布した後、大気下で、80℃で1分間仮焼成をし、次いで230℃で15分間本焼成をし、ITO基板上に30nmの薄膜を形成した。

その上に、蒸着装置(真空度 2.0×10^{-5} Pa)を用いてアルミニウムの薄膜を積層し、HODを得た。蒸着は、蒸着レート0.2nm/秒の条件で行った。アルミニウムの薄膜の膜厚は、80nmとした。

なお、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、HODは封止基板により封止した後、その特性を評価した。封止は、以下の手順で行った。

酸素濃度2ppm以下、露点-85℃以下の窒素雰囲気中で、SLDを封止基板の間に収め、封止基板を接着材((株)MORESCO製モレスコモイスチャーカットWB90US(P))により貼り合わせた。この際、捕水剤(ダイニク(株)製HD-071010W-40)をSLDと共に封止基板内に収めた。貼り合わせた封止基板に対し、UV光を照射(波長365nm、照射量 $6,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)した後、80℃で1時間、アニーリング処理して接着材を硬化させた。

【0184】

[実施例10~12]

電荷輸送性ワニスAのかわりに、それぞれ電荷輸送性ワニスB~Dを用いた以外は、実施例9と同様の方法でHODを作製した。

【0185】

[比較例2]

電荷輸送性ワニスAのかわりに電荷輸送性ワニスEを用いた以外は、実施例9と同様の方法でHODを作製した。

【0186】

[3-2] 電子オンリー素子(EOD)の作製及び特性評価

[実施例13]

Al/Nd基板として、Al/Ndが表面上に膜厚150nmでパターニングされた25mm×25mm×0.7tのガラス基板を用い、使用前にO₂プラズマ洗浄装置(150W、30秒間)によって表面上の不純物を除却した。続いて、電荷輸送性ワニスAを、スピンコーターを用いてAl/Nd基板に塗布した後、大気下で、80℃で1分間仮焼成をし、次いで230℃で15分間本焼成をし、Al/Nd基板上に30nmの薄膜を形成した。

その上に、蒸着装置(真空度 2.0×10^{-5} Pa)を用いてアルミニウムの薄膜を積層し、EODを得た。蒸着は、蒸着レート0.2nm/秒の条件で行った。アルミニウムの薄膜の膜厚は、80nmとした。

なお、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、EODは封止基板により封止した後、その特性を評価した。封止は前記と同様の方法で行った。

【0187】

[実施例14~16]

電荷輸送性ワニスAのかわりに、それぞれ電荷輸送性ワニスB~Dを用いた以外は、実施例13と同様の方法でEODを作製した。

【0188】

[比較例3]

電荷輸送性ワニスAのかわりに電荷輸送性ワニスEを用いた以外は、実施例13と同様の方法でEODを作製した。

【0189】

前記実施例及び比較例で作製した各HOD及びEODについて、駆動電圧3Vにおける電流密度を測定した。結果を表7に示す。

【0190】

【表7】

	電荷輸送性ワニス	電流密度 (mA/cm ²)	
		HOD	EOD
実施例 9,13	A	1.84×10^2	5.67×10^{-5}
実施例 10,14	B	1.92×10^2	6.94×10^{-3}
実施例 11,15	C	1.06×10^2	5.48×10^{-5}
実施例 12,16	D	1.37×10^2	1.09×10^{-5}
比較例 2,3	E	9.13×10^1	6.81×10^{-1}

10

【0191】

表7に示したように、本発明の電荷輸送性ワニスから作製した実施化合物は比較例のTFBポリマー以上の正孔輸送性を示し、かつ比較例のTFBポリマーよりも電子ブロック性に優れていた。

フロントページの続き

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

(56)参考文献 韓国公開特許第10-2014-0078096 (KR, A)
国際公開第2015/174682 (WO, A1)
国際公開第2015/041416 (WO, A1)
韓国公開特許第10-2014-0128878 (KR, A)
特開2017-153776 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 1/00-409/44
C 0 9 K 11/00-11/89
C 0 7 D 209/86
H 0 1 L 51/50
CAp l u s / R E G I S T R Y (S T N)